

Fig. 5. Relation between temperature and adhesiveness.

数の温度との関係と逆の関係にある。こうした点から考えて、高温における塗膜の剝離の原因の一つには、鋼中炭素が鋼表面に拡散し耐火性膜中の酸素と反応してCOガスを発生し、塗膜を内から浮かび上がらせるという機構を考えることができる。

IV. 結 言

(1) 鋼中炭素の拡散恒数を H_2/H_2O 混合ガスによる脱炭量の測定から求めた。その結果 $Q=40.5 \text{ kcal/mol}$ $D_0=5.4 \text{ cm}^2/\text{sec}$ を得た。

(2) 塗膜を剝離するに要するトルクの対数値を塗膜の密着強さで表わすとき、セラミック質耐熱性塗膜の密着強さの対数はほぼ炭素含量に比例して減少する。

(3) また密着強さは温度に関してもほぼ直線的に減少し、拡散恒数の温度依存性と逆の関係にある。

(4) 以上のことから、高温において安定したセラミック質耐熱塗膜を得るためには、まず鋼中の炭素含量を下げる必要がある。

文 献

- 1) M. R. NOTIS: J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 9, p. 412
- 2) J. K. STANLEY: Iron Age, 151 (1943) 4, p. 36~39
- 3) D. J. BLICKWEDE: J. Metals, 13 (1961) 8, p. 548~554
- 4) W. A. PENNINGTON: Trans. Am. Soc. Metals, 37 (1946), p. 48~109
- 5) L. S. DARKEN & R. W. GURRY: Physical chemistry of Metals, (1953)

(125) 鉄鋼材料の熔融金属中への溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 袁輪 晋・○小坂岑雄・水田雅穂

On the Rate of Dissolution of Steel in the Molten Metals.

Dr. Susumu MINOWA and Mineo KOSAKA and Masao MIZUTA.

I. 結 言

著者らはさきに熔融アルミニウム合金¹⁾、熔融亜鉛²⁾に対する鉄鋼材料の溶解速度を測定して報告したが、今回は比較的大なる速度で鉄鋼材料と熔融金属が接触する場合の溶解速度を測定したので、以下その機構に関する簡単な考察とともに報告する。

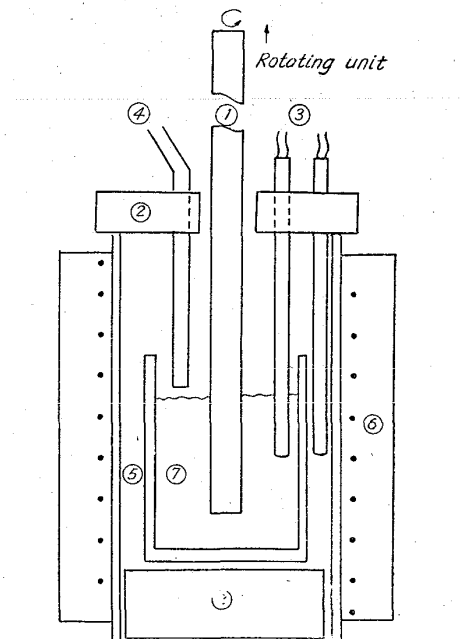
II. 供 試 材 料

供試材料の化学組成を Table 1 に示す。

鉄鋼材料はすべて長さ 25cm の丸棒であるが、熔融アルミニウムに対しては直径 1.0cm のもの、熔融亜鉛に対しては直径 0.6cm および 0.2cm のものをそれぞれ用いた。これら鉄鋼丸棒はエメリー紙による研磨、トリクレンによる脱脂、酸洗処理を行なつてから実験に供した。熔融金属として用いたアルミニウムと亜鉛はいずれも 99.99%以上の純度を持つ地金から切り出して使用した。

Table 1. Chemical composition of steel in w. t. %.

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.21	0.13	1.26	0.18	0.008	0.008	0.005



- | | |
|-----------------|------------------------------|
| ① Specimen | ⑤ MgO-Crucible |
| ② Refractory | ⑥ Electro-Resistance Furnace |
| ③ Thermo-Couple | ⑦ molten Metal (Al, Zn) |
| ④ Ar-Gas inlet | |

Fig. 1. Apparatus

III. 装 置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。

使用した MgO ルツボは外径 6.5 cm, 内径 5.3 cm, 高さ 10.0 cm であり, 一回当りの溶融金属重量はアルミニウムで 600 ± 10 g, 亜鉛では 800 ± 20 g であつた。

アルゴンの吹き込みは溶融金属の酸化防止のため, 脱酸素, 乾燥処理の後, 300 cm³/min で溶融金属面へ吹きつけた。温度の制御は A. C. 熱電対, 千野式調節器によつて所定温度で ± 2°C に制御した。

供試鉄鋼丸棒はチャックによつて回転装置へ連結する。回転装置は分析用のものを利用し, 電圧制御によつて回転速度を加減できるものである。

IV. 操 作

上述の装置を用い溶融金属中へ鉄鋼材料を, 所定の回転を与えながら浸漬し, 所定の時間後に引きあげて急冷する。溶解面に付着したアルミニウムまたは亜鉛を 3N-NaOH 熱水溶液中で溶解除去する。次に化学天秤およびマイクロメーターを用いて減少重量, 直径減少を測定した。重量測定結果から半径減少速度 (すなわち溶解速度) を計算する方法については前法¹⁾と同一の方法によつた。

V. 結 果

溶融亜鉛を用いた測定で, 温度を 600°C に一定として, 試料の回転速度を変化せしめた測定の結果を Table 2 (A), (A)' に示す。同様の測定で溶融アルミニウムを用い, 温度を 775°C に一定とした場合の結果を Table 2 (B) に示す。

次に試料の回転速度を一定とし, 測定温度を変化せしめた場合の結果を Arrhenius プロットにより Fig. 2 に示した。

VI. 考 察

本実験のごとく, 鉄鋼材料と溶融亜鉛または溶融アル

Table 2. Rate of solution of rotated specimen in molten Al, Zn.

(A)

R. P. M.	31	44	70	96	135	165	—	
Rate of soln.	2.1 ₆	2.8 ₂	4.7 ₈	4.8 ₇	5.1 ₄	5.6 ₅	—	× 10 ⁻⁵ cm/sec

in molten Zn. specimen 0.2 cmφ. temp. 600°C (A)'

R. P. M.	0	60	120	300	600	750	1000	
Rate of soln.	1.0 ₈	1.6 ₂	2.7 ₈	3.5 ₆	5.9 ₅	6.7 ₄	8.1 ₈	× 10 ⁻⁵ cm/sec

in molten Zn. specimen 0.6 cmφ. temp. 600°C (B)

R. P. M.	50	95	250	390	500	700	850	
Rate of soln.	0.9 ₂	1.6 ₁	3.6 ₆	5.0 ₆	6.9 ₁	7.6 ₈	8.9 ₅	× 10 ⁻⁵ cm/sec

in molten Al. specimen 1.0 cmφ. temp. 775°C

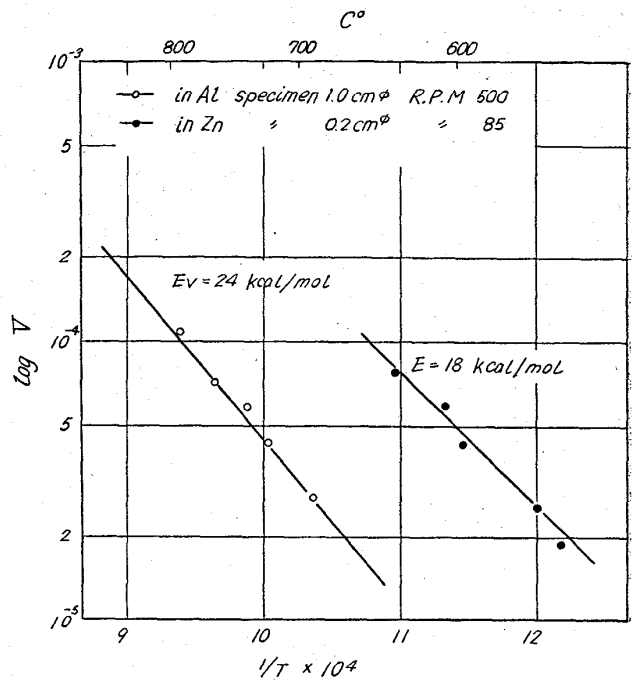


Fig. 2. Relation between Rate of solution and temperature.

ミニウムが接触するとき, 鉄鋼材料の表面にいろいろの合金組織が生成することは周知の通りである。合金層を通しての Fe 成分の移動を考へるとき次のような段階を考へることができる。

1. 合金層の生成
2. 合金層 (固相) 中を Fe 成分が拡散する。
3. 合金層 (固相) から溶融金属 (液相) へ Fe 成分が移動する。

4. 溶融金属 (液相) 中を Fe 成分が拡散する。
多くの過程において上述の段階 4. が律速段階となることが多いので, 以下検討を行なつた。

[a] 段階 4. が律速段階と仮定した場合。

i) 回転速度と溶解速度との関係

いま, 溶融金属 (液相) 中での拡散が律速であると仮定すると, 単位面積について次式が成立する。

$$j = D/\delta \cdot (n_s - n) \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \dots\dots\dots (1)$$

ここで,

j : 単位時間の溶質の flux

D : 拡散恒数 cm²/s

δ : 拡散層厚さ cm

n_s : 飽和濃度 g/cm³

n : 液相中での濃度 g/cm³

本実験のごとく溶解速度の次元を定めると,

$$V = j/\rho = D/\delta \cdot (n_s - n)/\rho \text{ cm/s} \dots\dots\dots (2)$$

ρ : 試料の密度 g/cm³

V : 溶解速度

さて, (2) 式における拡散層厚さ δ に関しては, これまで流体力学的立場から多くの研究があるが, 一般には次式のように表はされる。

$$\delta = f(d, Re, Sc) \dots\dots\dots (3)$$

ここで,

d : 試料の代表長 (たとへば直径)

Re: レイノルズ数 (dU/η)

Sc: シュミット数 (D/η)

たとへば EISENBERG³⁾らの安息香酸の水への溶解速度の測定では $Re=10^3\sim 10^5$ において、

$$\delta = 12.6d (Re)^{-0.7} (Sc)^{-0.356} \dots\dots\dots (4)$$

のごとくである。さらに SCHLICHTING⁴⁾による簡略化された結果にしたがえば、流体力学的境界層の厚さ δ^* は層流域で次式によつて表すことができる。

$$\delta^* = K_1 \cdot \eta^{1/2} \cdot d \cdot U^{-1/2} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、

K_1 : 定数

η : 液体の動粘度

U : 試料と液体の相対的速度

ところで、Table 2 に示された数値は温度一定の条件下で行なわれた測定の結果であるから (2) 式の δ 以外の項には変化がないとみなすことができる。よつて (4) および (5) 式から、相対速度以外の項を定数にまとめて

$$V = K_2 \cdot U^m \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 K_2 : 定数

$$\therefore \log V = \log K_2 + m \log U \dots\dots\dots (7)$$

とすることができ、Fig. 3 に $\log V \sim \log U$ をプロットして示した。ここでは相対速度 U は簡単に、

$$U = \pi d / 60 \times (\text{R. P. M.}) \text{ cm/s} \dots\dots\dots (8)$$

によつて計算した。Fig. 3 にみられるように $\log V$ と $\log U$ はかなりよい直線関係にあり、(7) 式によつて試算すれば各々の直線における m の数値はそれぞれ 0.64_5 , 0.63_8 , 0.55_4 と与えられる。これらの数値はさきに示した (4), (5) 式で指数がおのおの 0.7 , 0.5 であつたことと比較してよく近似した値であり、さらに Table 2 に示した試料の回転速度から実験条件における Re 数を計算するとほぼ $10^1 \sim 10^2$ の桁にあることが知られるので (4), (5) 式の条件と比較して、本実験の結果はほぼ妥当なものといえる。

ii) 試料の代表長 (直径) による効果

溶解速度に試料の代表長が関与することは (3) 式からも知られる通りであるが、本実験では溶融亜鉛に対して直径のことなる二種類の試料が使われている。いま Fig. 3 の破線 A, B で等しい相対速度における溶解速度の比をとるならばそれぞれ 2.6_3 (A), 2.5_4 (B) がえられる。

(6) 式と同様に考へて、

$$V = K_3 / d^n \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 K_3 : 定数

のごとく表わせば、供試鋼棒の直径が各々 0.6cm , 0.2cm であるから以下簡単に、

$$V_{0.2} / V_{0.6} = 2.6_3 \sim 2.5_4 = (0.6/0.2)^n \dots\dots (10)$$

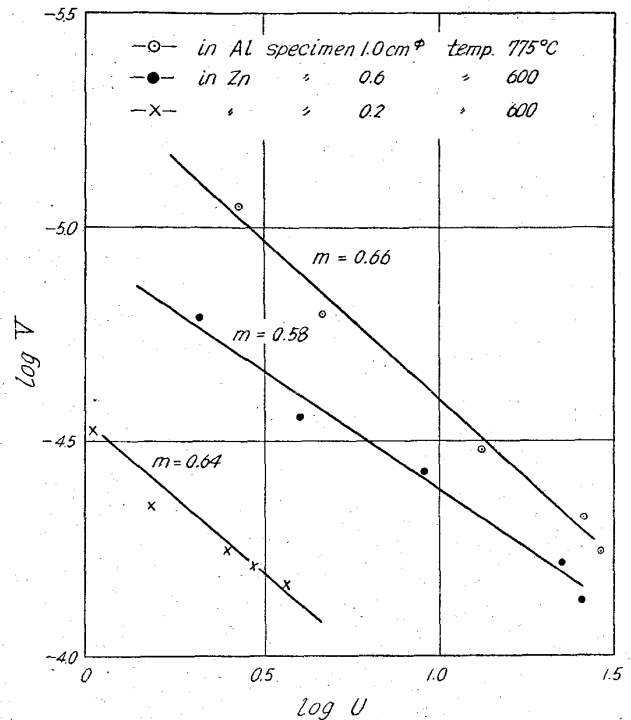


Fig. 3. Relation between $\log V$ and $\log U$
 V : Rate of solution
 U : Relative kinetic

よつて n の数値として $0.87_9 \sim 0.84_5$ がえられる。

この数値は (4), (5) 式で指数が 1.0 であることと比較すると多少小さいがかなりよく近似した数値である。

iii) 溶解速度の試算

既存の文献値を使つて (2) 式による溶解速度を試算すると Table 3 のごとくである。

ここで液相中濃度 n は非常に大量の溶融金属を仮定して近似的に $n=0$ とした。 δ については一般的な数値をとつて $3.0 \times 10^{-3}\text{cm}$ とした。Table 3 から知られるように本実験の結果は液相拡散律速を仮定してえられる最大の速度よりは小さいが、かなり近い値にあると考えられる。

iv) 溶解速度と温度との関係

Fig. 2 に温度と溶解速度が Arrhenius プロットによつて示されている。常法によつてこの二つの直線から溶解速度の活性化エネルギーを計算するとそれぞれ 24kcal/mol (in Al), 18kcal/mol (in Zn) がえられる。これらはいずれも試料に回転を与えないで測定された数値 $30 \sim 32\text{kcal/mol}^{1)}$ (in Al), $33\text{kcal/mol}^{2)}$ (in Zn) よりも低くなつている。

既報¹⁾²⁾において、筆者らは (1) 式を解析して予想さ

Table 3. Trial calculation of rate of solution with Eq. (2)

	Temp. °C	D. cm ² /sec	δ cm	ρ g/cm ³	n_s	n	Density of liq.	Rate of soln.
in Al	700	$1.4^3 \times 10^{-5}$	3×10^{-3} ⁶⁾	7.75	$2.55^7)$ w. t. %	0	2.37 g/cm ³ ⁸⁾	0.36×10^{-4}
	800	2.1×10^{-5}						2.35 "
in Zn	600	$3.4_9^2) \times 10^{-5}$	3×10^{-3}	7.75	1.7_2 "	0	6.8_1 "	$1.8_6 \times 10^{-4}$
	650	$5.0_4 \times 10^{-5}$						3.4_7 "

れる活性化エネルギーはさきあげた試料に回転を与ないで測定された場合の実測値とよく一致することを示した。本実験の結果はこのことを支持していない。すなわち温度との関係は単純に (1) 式で説明されえないことが知られる。

[b] 溶解面の観察

鉄鋼試料の溶解面に付着した亜鉛、アルミニウムを除去した後、その溶解面を観察すると高い回転数で浸漬した試料ではかなりはげしい凹凸がみられる。本実験の範囲では大部分のものが平滑であるが、この場合に生じた凹凸は表面反応律速⁹⁾において特徴的なものといわれている。

[c] 段階 (3), (4) の複合的な機構

上述した Fe 成分の移動で段階 (3) が (4) に比して、等しいか、かなりの程度まで遅いものとする。このとき固体表面の Fe 濃度 ((1) 式による n_s) はある程度下降すると考えた。J. H. LOMMEL¹⁰⁾らと同様に解析すればこの場合次式が成立する。

$$V = D/\delta \cdot \ln[1 + (C' - C_0)/(C_I - C')] \dots\dots (11)$$

C': 降下した濃度 Co: 液相中の濃度

C_I: 固相中での濃度

適当な仮定のもとに C' を計算し、さきに筆者らの報告した活性化エネルギー間の関係式をつかえば各々 21.9 kcal/mol (in Al) 19.5 kcal/mol (in Zn) がえられる。本実験の範囲での溶解機構は (2) 式よりはむしろ (11) 式で表されるようである。

VII. 結 言

上記の実験条件のもとに鉄鋼材の溶融 Al, Zn 中への溶解速度を測定して下記の諸点をあきらかにした。

1. 鉄鋼材料の溶解速度におよぼす鉄鋼と溶融金属間の相対速度、鉄鋼の代表長の影響は現在までに知られている液相拡散律速の溶解におけるそれとよく一致する。
2. 溶解速度と温度の関係、すなわち溶解の活性化エネルギーは液相拡散が律速の場合よりも小である。
3. Fe 原子が固相 (合金層) から液相 (溶融金属) へ移る過程と液相拡散の複合的な律速機構を考慮して導かれた (11) 式は本実験の温度との関係を比較的好く支持する。

文 献

- 1) 佐野, 蓑輪, 小坂: “学振 19 委資料 7263”(1963)
- 2) 小坂, 蓑輪: 鉄鋼協会北海道支部大会講演(1963, 12)
- 3) M. EISENBERG, C. TOBIAS, C. WILKE: Chem. Eng. prog. symposium Series 51 (1955) p. 1

- 4) H. SCHLICHTING: “Boundary Layertheory” Pergamon Press. N. Y. (1955) p. 152
- 5) 上村勝二: 鉄と鋼, 25 (1939) p. 24
- 6) 広田鋼蔵: “反応速度” 共立 (1957) p. 149
- 7) M. HANSEN: “Der Aufbau der Zweistofflegierungen” p. 168, 761
- 8) A. E. C. REP: “Liquid Metal Hand book” (1952) p. 42
- 9) W. D. KINGERY: “Kinetic of high temp. Processes” (1959) p. 92
- 10) J. M. LOMMEL, B. CHALMERS: Trans A.I.M. E. 215, June (1959) p. 499

(126) 低炭素鋼板の固溶 C 量におよぼすミクロ組織の影響について

八幡製鉄所, 技術研究所

清水峯男・中島浩衛・古賀武信

Influence of Microstructure on the Dissolved Carbon Content in Low Carbon Steel Sheets.

Mineo SHIMIZU, Koe NAKAJIMA and Takenobu KOGA.

I. 緒 言

低炭素リムド鋼板の歪時効性におよぼす固溶 NC 量の影響についてはすでに知られている。焼鈍後の固溶 C 量におよぼすいろいろの要因の効果については、P. STARK, B.L. AVERBACH & M. COHEN¹⁾ G. LARGERBERG²⁾ 周藤³⁾らによつても報告されている。固溶 C 量は焼鈍温度および析出したセメントタイトの分布、および結晶粒度などと密接な関係があることがみとめられている。全 C 量が約 0.03% 以下の場合にはセメントタイトの分布状況および固溶 C 量に全 C 量が大きな影響を与える。本実験は約 0.03% ~ 0.05% C の低炭素鋼を用いて焼鈍条件を変えた場合、析出するセメントタイト組織と固溶している C 量との関係について調べたものである。

Table 1. Chemical analysis of samples. (%)

Sample mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sol. N
A	0.048	0.01	0.39	0.007	0.014	0.08	0.0017
B	0.040	0.01	0.31	0.009	0.019	0.08	0.0020
C	0.027	0.01	0.30	0.009	0.019	0.07	0.0020

Table 2. Annealing conditions.

Mark	Annealing temperature (°C)	Cooling condition after soaking
a	690	Cooled very slowly (about 15°C/hr)
b	710	Cooled very slowly (about 15°C/hr)
c	710	Cooled slowly (about 65°C/hr)
d	710	After the same cooling as sample C, reheated 350°C×240min and cooled slowly
e	740	Cooled slowly (about 67°C/hr)
f	740	After the same cooling as sample e, reheated 350°C×240min and cooled slowly