

溶融 Al および溶融 Zn による鋼の溶解速度に およぼす攪拌の影響*

(溶融金属による鋼材の浸食の研究—III)

小坂 岑雄**・蓑輪 晋***

Effects of Stirring on the Rates of Dissolution of Steel in Liquid Al or Zn.

(Study on the corrosion of steel with liquid metals—III)

Mineo KOSAKA and Susumu MINOWA

Synopsis:

The rates of dissolution V of rotated steel rods (2~10mm ϕ) in molten Al (775°C), Zn (600°C) were measured.

Experimental results were examined in the light of diffusion theory and it was found as follows:

1) At the lower stirring speed ($Re < 5 \times 10^2$), the rate controlling mechanism of the dissolution is Fe-diffusion in liquid metals and the obtained data can be correlated to the formula:

$$V = 0.21 \left(\frac{D \cdot \rho'}{\rho} \right) (d)^{-1.5} (Re)^{0.62} (Sc)^{0.35} \left(\frac{[-Fe]_s - [Fe]_b}{100} \right)$$

2) At the higher stirring speed ($Re < 10^3$), the rate controlling mechanism of the dissolution depends on both processes i.e. Fe-transfer from solid alloy surface to liquid metal and Fe-diffusion in liquid metal, simultaneously.

So, above equation is not applicable to these high stirring conditions.

(Received 5 June 1964)

1. 緒 言

溶融金属が比較的に大なる速度をもつて鉄鋼材料と接触することは、各種の鑄造、鍍金工業において、きわめて多い事象であるが、この際に生ずる鉄鋼材料の溶融金属中への溶解速度およびその溶解機構については、これまであまりよく解明されていない。

著者らはさきに、溶融 Al¹⁾および溶融 Zn²⁾に対する鉄鋼材料の溶解速度を測定してその結果を報告したが、これらの場合、鉄鋼材料と溶融金属との相対的速度は一般に微小なものであつた。

本報では、試料鉄鋼棒に回転を与えることにより、比較的に大なる速度で鉄鋼材料と溶融金属が接触する場合の溶解速度を測定した結果について述べ、高回転速度における溶解機構に関する簡単な考察を付して報告する。

2. 供 試 材 料

供試鉄鋼材料および Al, Zn 地金の化学組成を Table 1 に示す、

鉄鋼材料はすべて長さ 25cm の丸棒であるが、溶融 Al に対しては直径 10mm および直径 6mm のものを使用し、溶融 Zn に対しては直径 6mm および直径 2

Table 1. Chemical composition of materials (wt. %)

(a) Steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	—
0.21	0.13	0.86	0.18	0.16	0.008	0.008	—

(b) Al

Al	Si	Fe	Cu	Ti	Mg
99.99 ₈	0.002	0.0001	0.003	0.001	0.0001

Zn

Zn	Cd	Fe	Sn	Cu	Pb
99.99 ₇	0.001	0.0003	0.0001	0.001	0.0002

mm のものを使用した。これら鉄鋼丸棒はエメリー紙による研磨を行ない、酸洗、トリクレンによる脱脂処理を行なつてから実験に供した。Al, Zn はいずれも上記の高純度地金から切り出して使用した。

* 昭和39年4月本会講演大会にて発表
昭和39年6月5日受付

** 名古屋工業技術試験所

*** 名古屋工業技術試験所 工博

3. 実験装置

用いた実験装置は既報¹⁾²⁾の場合と同一であるので、本報では詳述しない。本実験では MgO りつぼ (65(外)φ×53(内)φ×100mm) を用い、溶融金属重量は Zn で 800±20g, Al では 600±10g であった。また精製アルゴンを 300 cm³/min で溶融金属表面に吹きつけ、その酸化を防止しながら実験を行なった。温度制御は千野式調節器により、所定の温度で±2°C に制御した。本実験では、鉄鋼試料棒はチャックによつて回転装置に連結されており、任意の回転速度で回転できるようになっている。回転装置は分析用装置を改造したもので、電圧調節によつて回転速度を加減できるものである。回転速度は手持の回転計で測定したが電源電圧の変動により、回転速度には ±10% 程度の変動がみられた。

4. 実験操作および溶解速度の計算

上記の実験装置を用いて、溶融金属 (Al または Zn) の中へ所定の条件 (温度, 時間, 回転速度など) で浸漬を行ない水中に急冷する。次に 3N-KOH 熱溶液によつて鉄鋼材料の溶解面に付着した Al または Zn を溶解除去した。化学天秤およびマイクロメーターにより試料の重量減少, 直径減少を測定し、既報¹⁾²⁾と同一の方法で鉄鋼材料の溶解速度 V [cm/sec] を計算した。なお、実験数の少ない測定点については次式によつて計算を行ない、その算術平均をとつて溶解速度とした。

$$V = \frac{r_0}{t} (1 - \sqrt{1 - \Delta G / G_0}) \dots\dots\dots (1)$$

ここで V : 溶解速度 (cm/sec)

ΔG : 重量減少 (g)

r_0 : 試料の最初の半径 (cm)

G_0 : 浸漬部分の最初の重量 (g)

t : 浸漬時間 (sec)

5. 化学分析

本実験においては、溶融 Al-Fe 合金または Zn-Fe 合金中の Fe 濃度が鉄鋼材料の溶解速度におよぼす影響を検討するために、はあらかじめ Fe 濃度の知られている溶湯を、電解鉄を溶解させることによつて調製した。このとき溶湯の濃度は JIS H 1301 (1963), JIS-H1111 (1961) に準じて化学分析を行なった。ここでの化学分析値の誤差はほぼ ±5% 以内と考えられる。

6. 結果および考察

6.1 一般的考察

本実験のごとく、鉄鋼材料と溶融金属とが接触する場合、鉄鋼の表面にいろいろの合金組織が生成して、それを通して Fe 成分の移動 (溶解) が行なわれることはすでに周知のとおりであり、溶融 Al³⁾ または Zn⁴⁾ についても多くの研究がなされてきている。上記の考えにしたがうならば、Fe 成分の移動については、一般につぎのような逐次的段階を考慮することができる。

- 1) 合金層の生成
- 2) 合金層中での Fe 原子の拡散
- 3) 合金層 (固相) から溶融金属 (液相) への Fe-原子の移動
- 4) 溶融金属中での Fe 原子の拡散

著者らは、既報¹⁾²⁾において溶融金属 (Al または Zn) と鉄鋼材料の相対速度が小さいとき (試料を静置するか溶融金属をわずかに動揺させる程度) は上述の段階 4) が溶解速度の律速段階となることをあきらかにした。

いま、本実験の範囲でも、段階 4) が律速になると仮定するならば、試料の単位表面積について次式⁵⁾ が成立することになる。

$$J = \frac{D}{\delta} (n_s - n) \dots\dots\dots (2)$$

ここで

J : 単位時間当りの溶質の flux (g/cm²·sec)

D : 拡散係数 (cm²/sec)

n_s : 飽和濃度 (g/cm³)

δ : 拡散層厚さ (cm)

n : 溶液中の濃度 (g/cm³)

既報¹⁾²⁾の結果によれば、試料の溶解速度 V は (2) 式からつぎのように求めることができる。

$$V = \frac{D \rho'}{\delta \rho} \left(\frac{[\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b}{100} \right) \text{ (cm/sec)} \dots\dots (3)$$

ρ' : 溶融金属の密度 (g/cm³)

$[\text{Fe}]_s$: 飽和 Fe 濃度 (wt. %)

ρ : 鉄鋼試料の密度 (g/cm³)

$[\text{Fe}]_b$: 溶融金属の bulk の Fe 濃度 (wt. %)

さらに簡略化して考えるならば、一定の実験条件のもとでは

$$V = K_1 ([\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b) \dots\dots\dots (3)'$$

K_1 : 定数

のごとく考えることができ、溶解速度 V は濃度差 ($[\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b$) と直線的比例関係を示すことになる。

Fig. 1 はいろいろの Fe 濃度 ($[\text{Fe}]_b$) の溶融 Al-Fe 合金および Zn-Fe 合金に 500 r.p.m, 775~800°C (in Al) および 75 r.p.m 600°C (in Zn) の条件で試料を浸漬し測定を行なった結果を示したものであるが、濃度

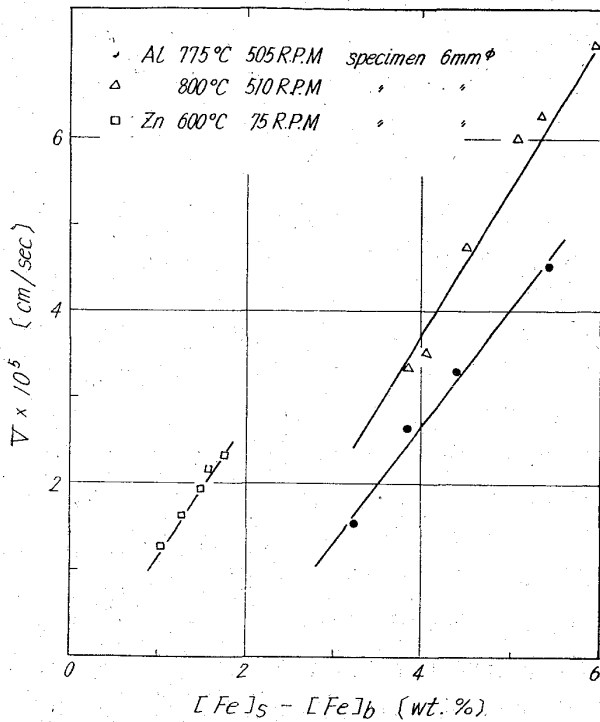


Fig. 1. Relation between the rate of dissolution V and concentration difference $[Fe]_s - [Fe]_b$.

差 $([Fe]_s - [Fe]_b)$ が大である範囲ではいずれの場合もかなりよい直線的相関を示している。さらに、試料に回転を与えた場合の溶解速度は、回転を与えない場合の溶解速度¹⁾²⁾に比較すると非常に大となっており、このことをあわせると本実験の範囲でも、上述のように、溶融金属中の Fe 原子の拡散を律速段階の一つに考えてさしつかえないことが知られる。

6.2 溶解速度と試料の回転速度との関係

(3)式における拡散層厚さ δ は実際には測定できない値であるが、これまでも流体力学的な立場から多くの研究がみられ、これらの結果は一般につきのように表わされている⁶⁾。

$$\delta = f(d, Re, Sc) \dots\dots\dots (4)$$

ここで

- d : 試料の直径
- U : 相対的速度
- Re : レイノズル数 (dU/η)
- η : 流体の動粘度
- Sc : シュミット数 (D/η)

たとえば M. EISENBERG⁷⁾らの測定による安息香酸(回転円柱試料)の水中之溶解速度は $Re = 10^3 \sim 10^5$ の範囲で

$$J = 0.079 \left(\frac{D}{d} \right) (Re)^{0.7} (Sc)^{0.356} (n_s - n) \dots (5)$$

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

のように表わされている。(4)式からも知られるように拡散層の厚さ δ (結局は溶解速度)は試料の直径、試料と

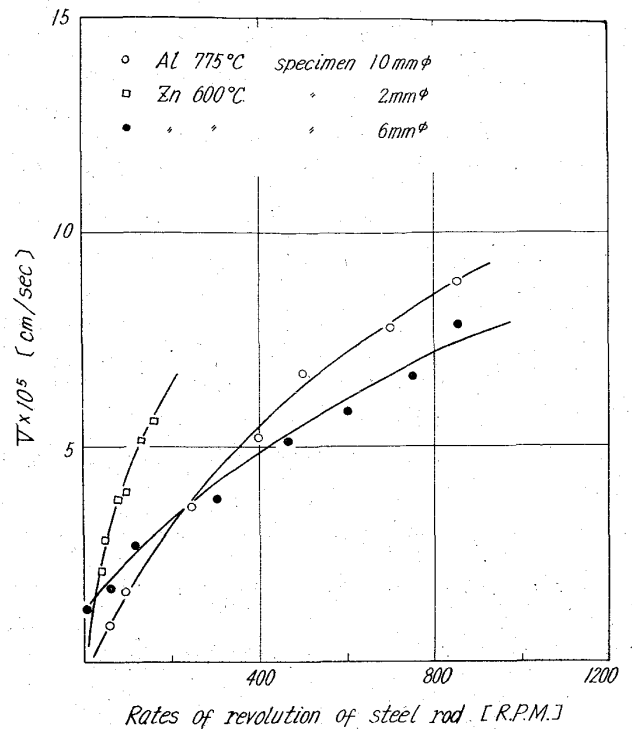


Fig. 2. Relation between the rate of dissolution V and the rate of rotation of steel rod specimen.

溶融金属の相対的速度、溶融金属の物理、化学的性質などの関数である。

本実験では、溶融 Al(775°C)、溶融 Zn(600°C) に鉄鋼試料をいろいろの回転速度で浸漬して溶解速度を求めたのであるが、それらの結果は Fig. 2 に示すように試料の直径、溶融金属の種類によつてかなりことなつた傾向を示しており、たとえば(5)式に示されるような関係が、本実験の場合にも成立することをうかがわせる。なお、Fig. 2 に示した実験においては、2項で述べた高純度 Al または Zn を測定ごとに溶解して、その Fe 濃度ができる限り小となるように注意して実験を行なつた。

ちなみに、試料の溶解量は最大でも 3 g (in Al), 1.2 g (in Zn) であり、そのとき溶湯中の Fe 濃度は 0.5 wt.%(in Al), 0.15 wt.%(in Zn) の程度であつた。

いま上述の(5)式にしたがつて δ が次式で表わせるものとする。

$$\delta = K_2 \cdot (d)^x \cdot (Re)^y \cdot (Sc)^z \dots\dots\dots (6)$$

ここで K_2, x, y, z : 定数

(6)式を(3)式に代入すれば次式のような関係をうる。

$$V = \frac{D \rho'}{K_2 \cdot \rho} (d)^{-x} (Re)^{-y} (Sc)^{-z}$$

$$\times \left(\frac{[\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b}{100} \right) \dots \dots \dots (7)$$

いま、一定の試料、実験条件のもとで測定を行ない、このとき溶融金属が十分多量に存在して $[\text{Fe}]_b$ が $[\text{Fe}]_s$ に対して無視できる程度であれば、(7)式によつて次式のように簡略化して考えることができる。

$$V = K_3 \cdot U^{-y}$$

$$\therefore \log V = \log K_3 - y \log U \dots \dots \dots (8)$$

ここで K_3 : 定数

(8)式によつて、Fig. 2の結果を $\log V$ と $\log U$ の関係にとりなおせば Fig. 3 がえられる。

ここで、相対的速度 U は次式によつて近似的に計算した値を用いてある。

$$U = \frac{\pi \bar{d}}{60} (\text{R.P.M.}) \quad [\text{cm/sec}] \dots \dots \dots (9)$$

ここで \bar{d} は測定前後の試料直径の算術平均である。

Fig. 3 では、相対速度 U の比較的小である範囲では、 $\log V$ と $\log U$ はかなりよい直線関係を示しており、直線の勾配から y の数値を求めることができる。

試算の結果によれば y の値は、Fig. 3 の直線群の勾配の算術平均をとつて、0.62 となる。

ところで、広田⁹⁾によれば固体物質が液体に溶解するとき、液体を攪拌すれば、一般に

$$(\text{溶解速度}) \propto (\text{攪拌速度})^S \dots \dots \dots (10)$$

の関係が成立するとしており、指数 S の値としては 4/5

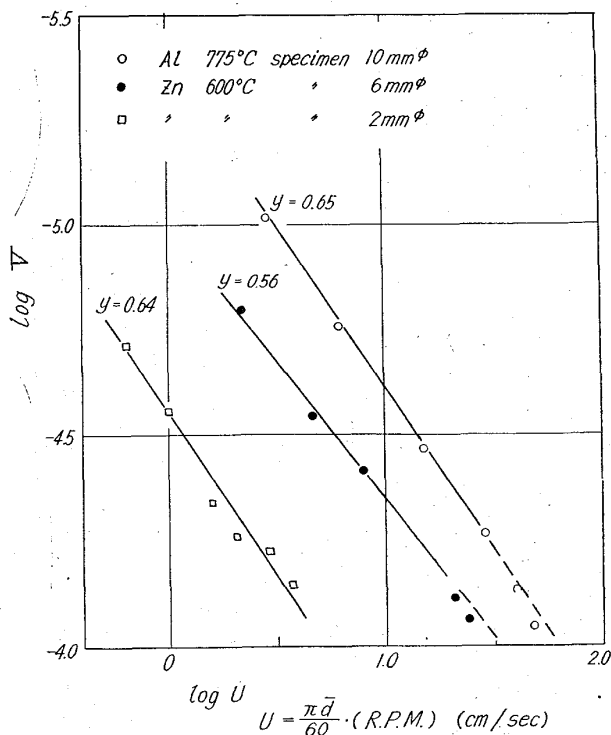


Fig. 3. Relation between stirring speed U and rate of dissolution V .

または 2/3 を示している。また(5)式によれば S に相当する数値は 0.7 となつていることから、本実験でえられた値 0.62 も上述の数値と比較してよく近似していると考えられる。

6.3 溶解速度と試料直径の関係

溶解速度と試料の直径とが関係のあることは(4)式からも知られるとおりであるが、本実験においては、溶融 Zn に対して、直径のことなる 2 種類の鋼棒を使用してこの関係を検討した。

すなわち、Fig. 3 で示した A および B で等しい相対速度 U における溶解速度 V の比をとり、上述した 6.2 項と同様に考えるならば、 Re 数に含まれる d を考慮して

$$V = K_4 \cdot d^{-(x+y)}$$

$$\therefore \log V = \log K_4 - (x+y) \log d \dots \dots \dots (11)$$

K_4 : 定数

とすることができる。(11)式にそれぞれの数値を代入すれば指数 $(x+y)$ の平均値として 0.88 がえられ、さらに 6.2 項で求めた y の数値をいれるならば x は約 1.50 となる。この数値は(5)式における指数 1.0 に比べると多少大となつているが、ここでは 2 種類のみの鋼棒で測定した結果であることを考慮すれば、かなり近似した値と考えてよいであろう。いずれにせよ、試料の直径がその溶解速度に大きく影響することは、以上の結果からもあきらかである。

6.4 実験式による試算とその検討

以上の考察の結果によれば、本実験の結果も、相対的速度 U があまり大きくない範囲でならば、拡散層厚さ δ に関する実験式にまとめることが可能であろうと考えられる。よつて、上述した 6.2 および 6.3 項の結果から鉄鋼材料の溶解速度を次式で表わされるものと考えた。

$$V = K_5 \cdot \left(\frac{D \rho'}{\rho} \right) (d)^{-1.5} (Re)^{0.62} (Sc)^{0.35} \left(\frac{[\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b}{100} \right) \dots \dots \dots (12)$$

(12)式における Sc 数の指数 0.35 は、本実験の範囲では、適当な検討の方法がえられないこと、および多くの物質についての Sc 数の変動はあまり大きくないことなどから(5)式の結果をそのまま利用したものである。

さらに、6.2 項で述べたように本実験条件では $[\text{Fe}]_b$ を $[\text{Fe}]_s$ に対して省略できるから、既存の文献による数値を代入して、(12)式の定数 K_5 以外の項を計算することができる。この結果を実測した溶解速度に対してプロットしたのが Fig. 4 である。

参考のため、ここで用いた各因子の数値を Table 2 にまとめておく。

Table 2. Employed values of terms in eq. (12) or Fig. 4.

Metals	D_{Fe} cm ² /sec	η sokes	[Fe] _s wt. %	ρ' g/cm ³	ρ g/cm ³	d cm
Liquid Al 775°C	1.71×10^{-5}	1.86×10^{-2}	6.45	2.37	7.8	1.0
Liquid Zn 600°C	3.50×10^{-5}	2.24×10^{-2}	1.70	6.81	7.8	0.6 or 0.2
References	2), 10)	11)	12), 13)	11)		

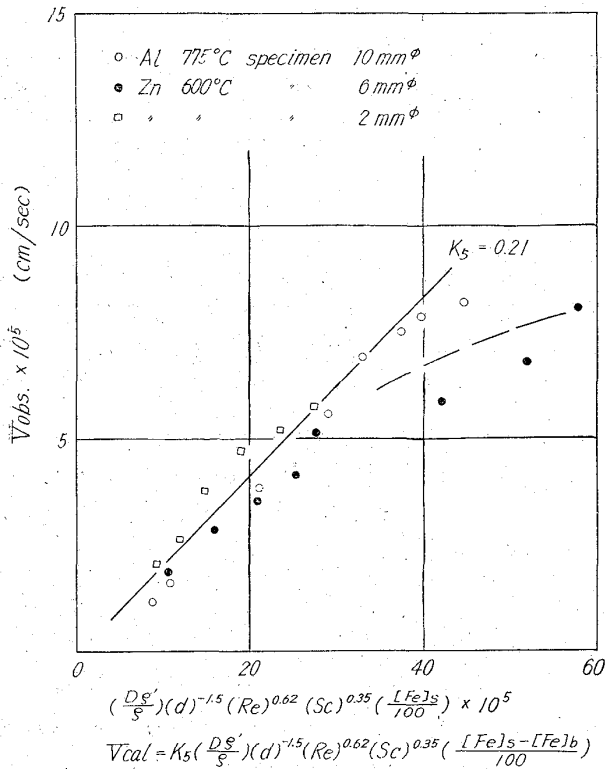


Fig. 4. Relation between calculated and observed values of the rate of dissolution.

Fig. 4 にみられるように、(12)式による計算結果と実測された溶解速度とは、溶解速度の比較的小さい範囲（結局は試料の回転速度が小さい範囲）では、かなりよい直線関係となっており、定数 K_5 を計算することができる。これに対して比較的に溶解速度が大である範囲では、上述の直線関係は成立せず、Fig. 4 に破線であらわしたように負に偏倚してきている。

ここで、Fig. 4 の直線から K_5 を求めると 0.21 であり、試料の回転もしくは試料と溶解金属との相対的速度を考慮する場合の溶解速度はつぎのような実験式で与えられることになる。

$$V = 0.21 \cdot \left(\frac{D \rho'}{\rho} \right) (d)^{-1.5} (Re)^{0.62} (Sc)^{0.35} \left(\frac{[Fe]_s - [Fe]_b}{100} \right) \dots \dots \dots (13)$$

$$\therefore \delta = 4.76 (d)^{1.5} (Re)^{-0.62} (Sc)^{0.35}$$

ただし $Re < 5 \times 10^2$

しかしながら、本実験の範囲ではまだ測定数も少なく Fig. 4 にみられるように数値のばらつきも大きいので、さらに、溶解金属の種類を加えて測定を行ない、その結果もあわせて(13)式を検討したいと考えている。

6.5 比較的に高い回転速度における溶解の機構について

さきに 6.4 項においては、試料の溶解速度は、その回転速度が非常に大である範囲で(13)式から偏倚していることを述べたが、この部分での溶解機構をさらに検討する目的で、つぎのような実験を行ない考察した。

6.5.1 溶解速度と Fe 濃度との関係

直径 6mm の試料を用い、これに比較的に大きな回転速度 (1500 r.p.m. in Al, 600 r.p.m. in Zn) を与えて Fe 濃度既知の溶解 Al-Fe 合金 (800°C) または溶解 Zn-Fe 合金 (600°C) に浸漬し測定を行なった結果を

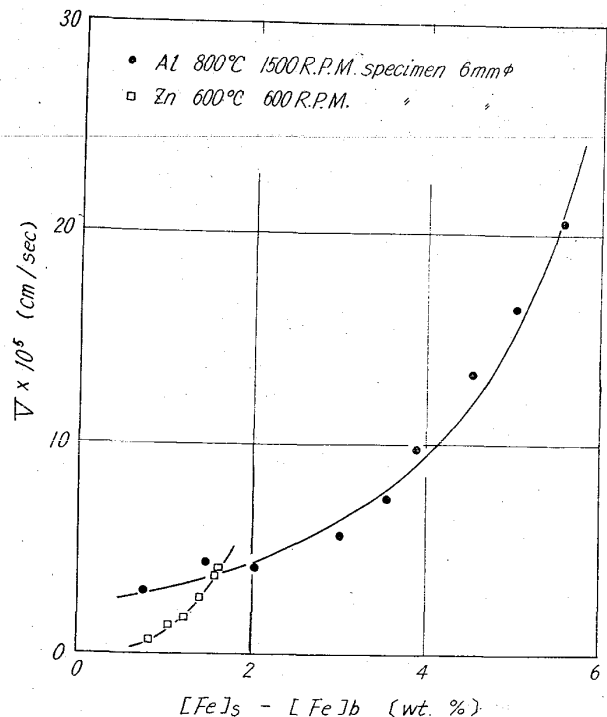


Fig. 5. Relation between the rate of dissolution V and Fe concentration difference of high stirring speed.

Fig. 5 に示す。

Fig. 5 によれば、さきに6.1項で述べたような $[\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b$ との直線的相関はもはや認められない。また、このような高回転速度の範囲では、試料の溶解速度は回転を与えない場合¹⁾²⁾ に比較すると非常に大きくなっている。

いまかりに、攪拌が十分激しい場合に拡散層厚さ δ の限界値¹⁴⁾ を $3.0 \times 10^{-3} \text{cm}$ になると仮定して、(3)式を用いて溶解速度を計算すると $10.1 \times 10^{-5} \text{cm/sec}$ (in Al, 800°C)、 $15.3 \times 10^{-5} \text{cm/sec}$ (in Zn, 600°C) のような数値がえられるが、Fig. 5 では上述よりも溶解速度の大きな範囲が存在する。

すなわち、このような高速度で鉄鋼材料と溶融金属が接触する場合には、6.1 項の段階4) で述べた溶融金属中の Fe 拡散のみを律速段階と考える仮定は成立していないのではないかと考えられる。

6.5.2 溶解速度と温度との関係

溶解の機構を検討するに、さらに一つの方法は試料の回転速度を一定として浸漬する溶融金属の温度を変化させて測定を行ない、溶解速度の温度依存性を検討することである。本報では溶融 Al に対して直径 10mm の試料を用い 600 r.p.m. $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で測定を行ない、溶融 Zn に対しては直径 6mm の試料を用いて 500 r.p.m. $550 \sim 650^\circ\text{C}$ で溶解速度の測定を行なった。

その結果を Fig. 6 に示す。

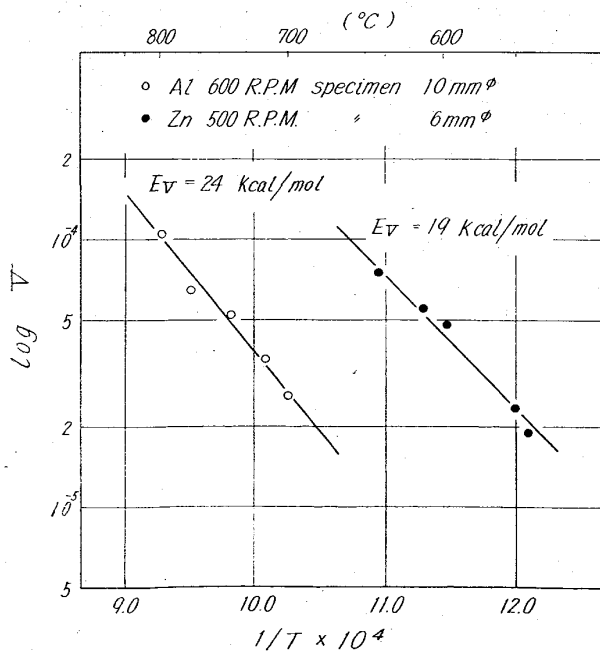


Fig. 6. Relation between the logarithm rate of dissolution and reciprocal temperature.

Fig. 6 は $\log V$ と $1/T$ の関係を示したものであるが、いずれも、かなりよい直線関係を示しており、ここで常法により溶解速度の見かけ活性化エネルギー E_v を計算すると、それぞれ、 24 kcal/mol (in Al)、 19 kcal/mol (in Zn) をうる。ところで著者らは、既報¹⁾²⁾において試料と溶融金属の相対的速度が非常に小である場合について測定を行ない、溶解速度の活性化エネルギーとして $30 \sim 32 \text{ kcal/mol}$ (in Al または Al-Si-Fe合金)、 33.3 kcal/mol (in Zn) などの結果をえているが本実験の結果は、既報の結果と比較してかなり小さい値であることがわかる。

既報の結果は(3)式を理論的に解析して予想できる活性化エネルギーの数値とよく近似していることを考慮すれば、本実験のように比較的大きな回転速度で浸漬を行なう場合には、(3)式導出の基礎となった段階4) の液相拡散のみを律速とする仮定が支持されていないことを、上述の温度と溶解速度との関係からも知ることができ

6.5.3 表面反応と液相拡散の複合的機構

以上の検討によれば、相対的速度 U が小さい範囲では6.1 項での段階4) を律速段階と考えてもよいのであるが、 U がかなり大である範囲では、このことが支持されていないことがわかる。

これについて J. M. LOMMEL¹⁵⁾ らは、段階3) (表面反応) と段階4) (液相拡散) が同時に律速段階を形成する場合を考えている。このとき固体表面上の溶質濃度 (たとえば $[\text{Fe}]_s$) は表面反応速度に支配され、いわゆる飽和濃度 n_s から相当に低下して、液相における溶質の拡散速度とバランスするものと考えられている。

ここで、上述の低下した表面濃度を C' で表わすと、上述の関係は近似的に次式で表わすことができる。

$$V = \frac{D_L}{\delta} \ln \left[1 + \frac{C' - C_0}{C_1 - C'} \right] \dots\dots\dots (14)$$

ここで D_L : 液相での拡散係数

C_1 : 固相中の溶質濃度

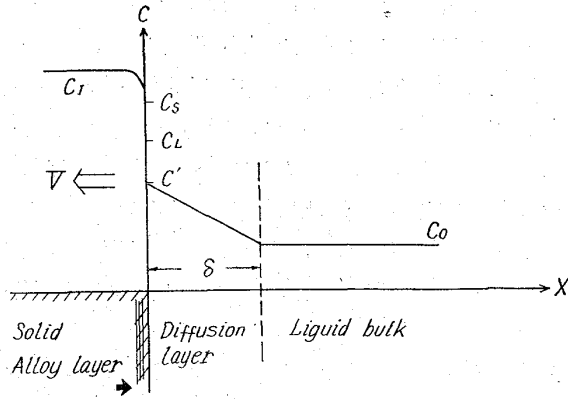
δ : 拡散層厚さ C_0 : 液相中の溶質濃度

C' : 固相表面の濃度 V : 溶解速度

上式の導出については別に後報で触れるはずなので、本報では詳述しないが、参考のため(14)式による固液接触面近傍の溶質濃度の変化を図式的に示すと Fig. 7 のようである。

(14)式によれば、溶解速度 V は濃度差に対して直線的に比例するのではなく、むしろその対数に比例することが知られる。

ここで、近似的に(14)式の C_0 以外の項を定数におけ



C_1 : initial concentration of solute in solid
 C_s : solidus concentration of solute
 C_L : liquidus concentration of solute
 C' : surface concentration of solute
 C_0 : bulk concentration of solute in liquid

Fig. 7. An explanatory diagram for the alternation of solute concentration near the solid-liquid interface.

ると考えるならば

$$V \approx K_6 \ln(C_1 - C_0) \approx K_7 \log([\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b) \dots \dots \dots (15)$$

K_6, K_7 : 定数

のように考えることができる。本実験におけるFig. 5の結果を利用して V と $\log([\text{Fe}]_s - [\text{Fe}]_b)$ の関係をプロットすると Fig. 8 に示すように良好な直線的相関をうることができる。このことから、相対的速度 U の大きな範囲では、上述した表面反応と液相拡散の複合した機構を考えることが適当であろうと考えられる。

6.5.4 (14)式による温度依存性の検討

(14)式における表面濃度 C' は、たとえば試料の回転、生成する合金層の物理化学的性質、熔融金属の物性など多くの因子の関数になると考えられるが、現在のところ C' を他の物理、化学的数値から推算する方法はえられていない。しかしながら(14)式に実測した溶解速度 V の数値を代入して、表面濃度 C' を試算することは可能と考えられるので、以下この方法で溶解速度と温度との関係を検討することとする。すなわち、さきに Fig. 6 で示した結果を(14)式に代入して、さらに拡散層厚さ δ を実験の範囲で $3.0 \times 10^{-3} \text{cm}$ に一定と仮定して C' を計算してみると、たとえば Fig. 9 に示すような温度との関係がえられる。

ここでえられた C' の数値はさきに Table 2 に示した $[\text{Fe}]_s$ などと比較するとかなり小さくなっているこ

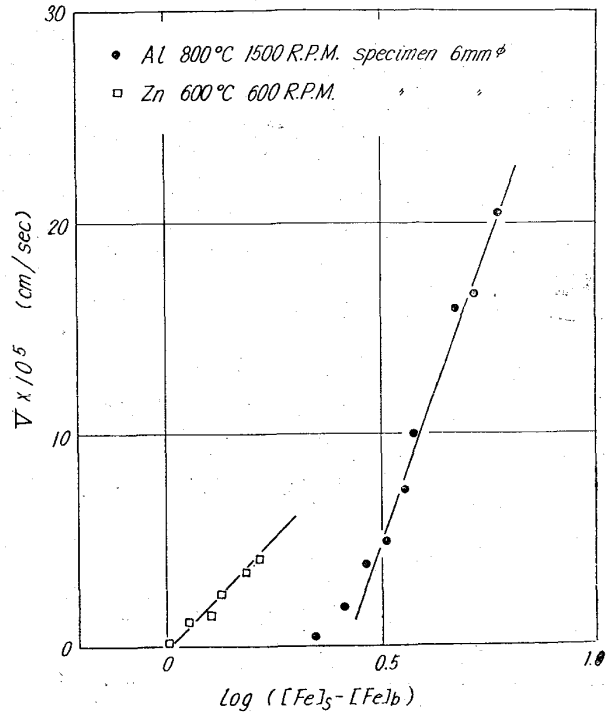


Fig. 8. Relation between the rate of dissolution V and the logarithm of Fe concentration difference at high stirring speed.

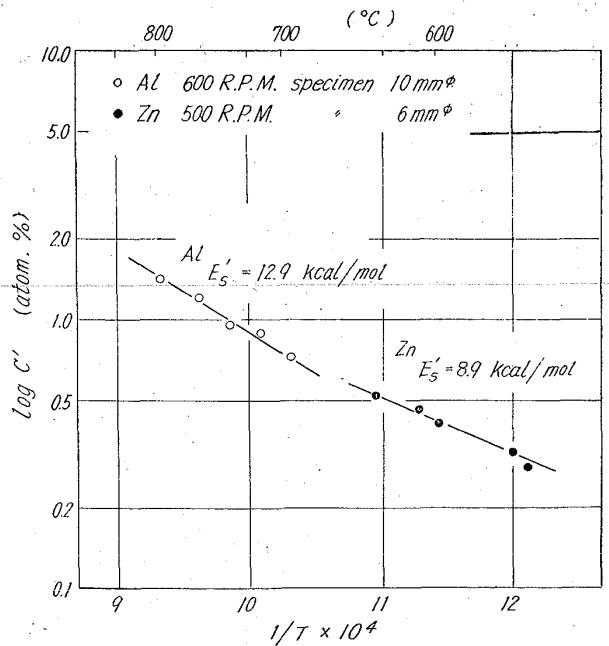


Fig. 9. Relation between reciprocal temperature and the logarithm of calculated surface concentration C' by eq.(14).

とは Fig. 7 によつても理解されたとおりである。Fig. 9 によれば $\log C'$ と $1/T$ がかなりよい直線関係にあることから、常法によつて見かけ溶解熱 E_s' を次式によつて計算した。

$$C' = K_8 \cdot e^{-E_s'/RT} \dots \dots \dots (16)$$

K_8 : 定数

試算の結果によれば E_s' の数値はそれぞれ 12.9 kcal/mol (in Al), 8.9 kcal/mol (in Zn) である。これらの数値は既報¹²⁾において状態図から求めた n_s による見かけ溶解熱 E_s の値が, それぞれ 19~20 kcal/mol (in Al), 22.5 kcal/mol であつたのと比較すれば, かなり小さい値であることがわかる。ところで, Fig. 7 から知られるように, 6.1 項の段階 3) によつて合金層表面の濃度が C' まで低下することを考慮した後でならば, Fe 原子の移動は一般的な拡散速度式にしたがうと考えられるから, 著者らが既報¹⁾において示した活性化エネルギーの間の関係式が本実験の結果にも適用できるものと考えられる。すなわち

$$E_V = E_S + E_D + 1/2 E_\eta \dots\dots\dots (17)$$

E_V : 溶解速度の活性化エネルギー

E_D : 拡散の活性化エネルギー

E_S : 見かけ溶解熱

E_η : 粘度の活性化エネルギー

いま, 既存の文献値および本実験の結果から

$$E_D = 7.0 [\text{kcal/mol}] \text{ in Al}$$

$$9.3 [\text{kcal/mol}] \text{ in Zn}^{2)}$$

$$E_\eta = 4.0 [\text{kcal/mol}] \text{ in Al}^{11)}$$

$$2.9 [\text{kcal/mol}] \text{ in Zn}^{11)}$$

$$E_s' = 12.9 [\text{kcal/mol}] \text{ in Al}$$

$$8.9 [\text{kcal/mol}] \text{ in Zn}$$

(Fig. 9)

とするならば, (17)式にしたがつて, 計算することにより

$$E_V = 21.9 [\text{kcal/mol}] \text{ in Al}$$

$$19.7 [\text{kcal/mol}] \text{ in Zn}$$

の数値をうる。これらの数値は, さきに Fig. 6 で求めた溶解速度の活性化エネルギーの数値とよく近似していると考えてよい。

結局, 上述のように高い (たとえば $Re > 10^3$ になるような) 相対的速度で鉄鋼材料と溶融金属とが接触する場合の溶解機構としては, 液相拡散を律速段階とした (3)式によつて考えるよりは, この上に合金層表面での Fe 原子が固相から液相へ移動するいわゆる表面反応をも律速段階に含めて考慮した (14)式を用いて考察することが適当と考えられる。

しかしながら, さきにも述べたように, 具体的に (14)式を溶解速度の計算に応用するためには表面濃度 C' を他の独立した物理, 化学の数値から推算することが必要であると考えられ, 今後はさらに上述の問題を解明してゆきたいと考えている。

7. ま と め

本報に述べられた範囲で, あきらかにされた事項をまとめると以下のものである。

1) 溶融 Al (775°C) および溶融 Zn (600°C) に鉄鋼材料の回転円柱試料を浸漬して, その溶解速度を測定した結果, 比較的低い相対的速度 (たとえば $Re < 5 \times 10^2$) では溶解の律速段階は溶融金属中での Fe 拡散にあると考えてよく, 溶解速度の測定値は次のような実験式にまとめることができる。

$$V = 0.21 \left(\frac{D \rho'}{\rho} \right) (d)^{-1.5} (Re)^{0.62} (Sc)^{0.35} \left(\frac{[Fe]_s - [Fe]_b}{100} \right)$$

2) これに対して比較的高い相対的速度 (たとえば $Re > 10^3$) では, 合金層表面で Fe の固相から液相への移動 (表面反応) と上述の溶融金属中での Fe 拡散が複合的な律速段階を形成する。

本実験の遂行に終始協力された名古屋工業技術試験所第二部水田雅穂技官に感謝いたします。

文 献

- 1) 養輪晋, 小坂岑雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 1, p. 56
- 2) 小坂岑雄, 養輪晋: 鉄と鋼, 50 (1964) 10, p. 1424
- 3) T. HEUMAN, S. DITRICH: Z. Metallk., 50 (1959), p. 617
- 4) E. SCHEIL, H. WURST: Z. Metallk., 29 (1937), p. 224
- 5) 広田鋼蔵: “反応速度” 東京 (1957), p. 148
- 6) たとえば H. SCHLICHTING: “Boundary Layer Theory” London (1955) Chap II, p. 23
- 7) M. EISENBERG, C. TOBIAS, C. WILKE: Chem. Eng. Prog. Symposium Series, 51 (1955), p. 1
- 8) 広田鋼蔵: “反応速度” 東京 (1957), p. 149
- 9) 化学工学会編: “化学工学便覧” 東京 (1936), p. 63
- 10) 上村勝二: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 24
- 11) A.E.C. REP: “Liquid Metal Handbook” Washington, (1952), p. 24
- 12) W. L. FRINK, L. A. WILLEY: “Metal Handbook” A.S.M., (1948), p. 1161
- 13) C. J. SMITHELS: “Metal Reference Book” London, (1949), p. 322
- 14) 渡辺元雄: “金属精錬総論” 東京 (1960), p. 132
- 15) J. M. LOMMEL, B. CHALMERS: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 499