

(197) 鋼と溶融 Al の界面反応速度

名古屋工業技術試験所

○小坂岑雄・工博 菱輪 晋

Rate of Interface Reaction between Steel and Liquid Al.

Mineo KOSAKA and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

溶融金属と鉄鋼材料が互いにある速度をもつて接触することは、工業においてかなり数多い現象であるが、この際におこる鉄鋼材料の溶融金属による溶食についてはその速度、機構ともに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 Al, Zn について鉄鋼材料が溶解侵食される場合の攪拌条件の影響について報告したが、このとき、攪拌が非常にはげしい条件のもとではその溶解速度を一般的な液相拡散を律速とする機構では記述できなくなることを認めた。

本報では、溶融 Al についてさらに激しい攪拌条件のもとで鉄鋼材料の溶食速度の測定を行ない、高攪拌条件下での溶解機構に関して基礎的な解明を試みた。

2. 供試材料および実験装置

2.1 供試材料

鉄鋼材料は極軟鋼丸棒 (1.0cm φ × 25cm) であり、その化学組成は Table 1 に示すとおりである。鉄鋼材料はすべて、エメリー紙 0 番まで研磨した後、酸洗、トリクレン脱脂を行なつてから実験に用いた。

Table 1. Chemical composition of steel.

C	P	S	Mn	Si	Cr	—
0.084	0.041	0.048	0.281	0.035	0.011	—

Table 2. Chemical composition of Al.

Si	Fe	Cu	Ti	Mg	Al	—
0.002	0.0001	0.003	0.001	0.0001	99.994	—

溶融金属として用いた Al は 99.99% 以上と称する地金からとり、毎回 350 ± 10 g を用いた。Al の化学組成を Table 2 に示す。

溶解用するつぼとしては高純度の MgO るつぼ (外径 63 mm × 内径 53 mm × 高さ 100 mm) のものを用いた。

2.2 実験装置

実験装置についてはすでに既報²⁾で詳述したので、本報では重ねて言及しない。

3. 実験操作および溶解速度の計算

実験操作としては、ほぼ既報²⁾と同様に行なつたが、本実験の場合、試料鋼棒に与へた回転は 1200 r.p.m (円周速度としては 62.8 cm/sec) に一定とした。また溶解による溶融 Al 中の Fe 濃度の変動をなるべく小さくするために浸漬時間を 5~10 min に短縮し、さらに予熱操作を 10 min 行なつて溶融金属の温度の変動をできるだけ小さくするように注意して実験を行なつた。なお実験を行なつたのは 660°C ~ 900°C の温度範囲である。

溶解速度は既報^{2,3)}と同様の重量測定法とマイクロメ

ータによる半径測定法を併用して計算したが、両者の結果は誤差の範囲で一致した。

4. 化学分析

試料鋼棒の浸漬を行なつた前後で、溶融 Al の少量を採取して化学分析用試料とした。

採取した Al-Fe 合金は酸洗、乾燥の後、JIS-H1301-3 で化学分析を行ない Fe 濃度を定量した。分析値の精度は ± 5% の誤差と考えられる。溶融 Al 中の Fe 濃度 C_0 (atom%) は上述した浸漬前後の試料の分析結果から、両者の算術平均をとつて表示したものである。

5. 実験結果とその考察

5.1 溶解速度式について

著者らは既報¹⁾において、鉄鋼材料の溶融 Al, Zn による溶解の速度を測定してきたが、比較的攪拌の激しい範囲 (たとえば $Re > 10^3$) では溶解速度は溶融金属中の Fe 拡散と固体(合金)表面から液相への Fe 原子の移動の両者に複合的に支配されるようになることを述べた。既報¹⁾ではこのような場合における溶解速度式¹⁾を示したがその導出については省略したので、ここで簡単に触れておきたい。

すなわち、Fig. 1 にみられるように、激しい攪拌条件のもとでは固相の表面における溶質の濃度が固~液界面における Fe 原子の移動がおそいために液相(Liquidus)濃度 C_L から見かけ上、 C' まで降下して液相での Fe 拡散とつり合うと考える。この界面 ($y=0$) の両側に Fick の第一則をつかうと次式をうる。溶解速度を V とするとき

$$D_L \cdot \partial^2 C / \partial y^2 + V \cdot \partial C / \partial y = \partial C / \partial t \quad y < 0 \dots (1)$$

$$D_S \cdot \partial^2 C / \partial y^2 + V \cdot \partial C / \partial y = \partial C / \partial t \quad y > 0 \dots (1')$$

ここで D_L , D_S はそれぞれ液相、固相における拡散係数。

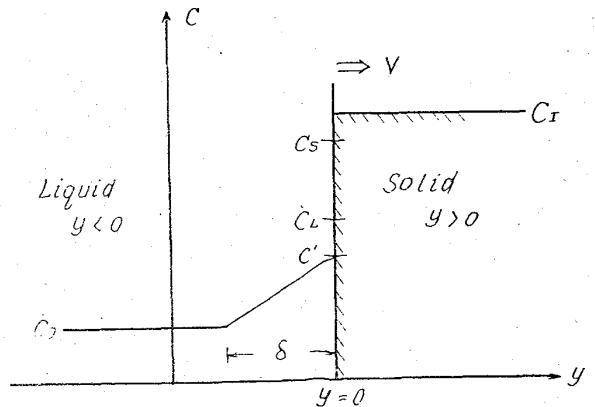
上式を Fig. 1 によつて

$$C(-\infty, t) = C_0 \quad C(\infty, t) = C_I$$

$$C(0_-, t) = C' \quad C(0_+, t) = C_S$$

の境界条件で解けば次式をうる。

$$C = C' + (C_0 - C') [1 - \exp(-V \cdot \delta / D_L)]^{-1} [1 - \exp(-V \cdot y / D_L)] \quad y < 0 \dots (2)$$



C_I : Initial concentration. C' : Interface concentration.
 C_S : Solidus " C_0 : Bulk "
 C_L : Liquidus "

Fig. 1. Model of interface between solid and liquid for eq. (4)

$C=C_I+(C_S-C_I)\exp(-V\cdot y/D_S) \quad y>0 \dots (2)'$
 一方, $y=0$ での連続の式は次式のようなである.

$$V\cdot C_{O_0}+D_L(\partial C/\partial y)_{O_0}=V\cdot C_I \dots (3)$$

ここで $D_L \gg D_S$ であるから (2) 式および (2)' 式を (3) 式にいれると次式をうる.

$$V=D/\delta \cdot \ln [1-(C'-C_0)/(C_I-C')] \dots (4)$$

(4) 式における C' は攪拌条件, 温度のほかにも C_0, C_I などの複雑な関数になると考えられ, 簡単に推定することはできないがいずれにせよ $C_0 < C' < C_L$ の関係があることは Fig. 1 から明らかである. いま測定を行なっている系の攪拌があまり激しくないとすれば近似的には $C'=C_L$ と考えてよいであろう. 上述の仮定のもとに (4) 式を変形すれば次式のようになる.

$$D_L/\delta = V/\ln [1-(C_L-C_0)/(C_I-C_L)] \dots (4)'$$

いま, 測定の温度範囲で (4)' 式の右辺の対数に対して $1/T$ を目盛るならば Arrhenius の関係によつて直線関係がえられ, その勾配から D_L/δ に相当する見掛け活性化エネルギーを計算することができるはずである. 本実験でえられた数値について上述の計算を行なつた結果は Fig. 2 のようである. この計算において, C_L は C. J. SMITHELS の状態図⁶⁾から計算を行ない, C_I は実験温度の範囲で液相と平衡すると考えられる金属間化合物 Al_3Fe から 0.25(atom fraction) として計算を行なつた.

Fig. 2 によれば比較的低温の低い範囲 (約 770°C 以下) ではかなりよい直線約相関がえられるが, これより高温の範囲ではもはや直線的相関はえられておらず, 数値のばらつきも非常に大となつている. すなわち, 上述の (4) 式によつても, 本実験の条件下で, 約 770°C 以上の鋼の溶解速度を記述することは困難であることがわかる. 一方, Fig. 2 で約 770°C 以下の直線的相関の示されている部分から見かけ活性化エネルギーを計算すると

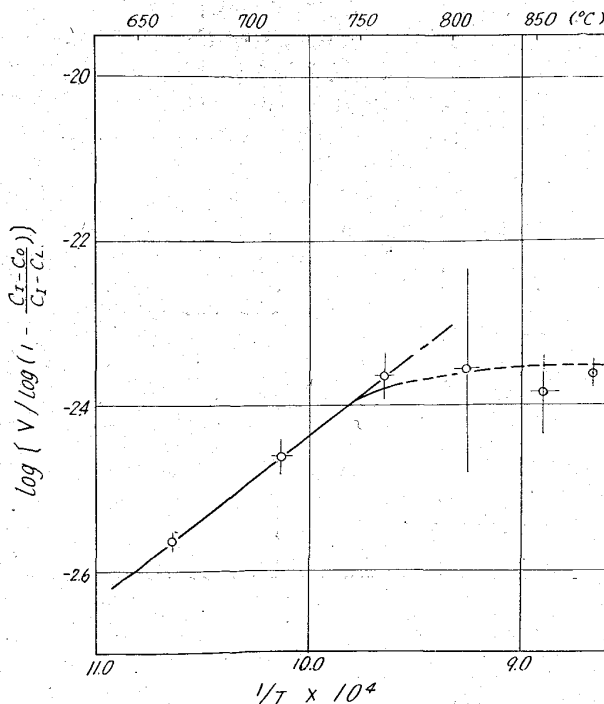


Fig. 2. Arrhenius relation after eq. (4)'

9.1 ± 2.2 kcal/mol となる. 他方, 著者らが既報²⁾で述べた方法により, この数値を推定すると文献値によれば 5~7 kcal/mol (拡散活性化エネルギー), -3~-5 kcal/mol (粘性活性化エネルギー) であるから, D/δ に対応する活性化エネルギー E_A は

$$E_A = E_D - 1/2 E_\eta \dots (5)$$

によつて 8.0 ± 1.5 kcal/mol 程度の値になると推定される. この値を上述した実測値と比較すると両者はかなりよく近似していると考えてよい.

5.2 表面反応について

固体と液体が接触する界面において, 溶質原子が固相表面から液相に移動する (表面反応) 速度は K. A. JACKSON⁵⁾によつて解析されたように溶質 (ここでは Fe) の固→液移動速度 R_M^{Fe} と液→固移動速度 R_F^{Fe} の差として与へられており, 非常に高攪拌条件のもとではこれが溶解の律速段階となるものと考えられる. すなわち,

$$V \approx R_M^{Fe} - R_F^{Fe} \dots (6)$$

上式を統計論的に解いてえられる結果は次式のように与へられている.

$$V = V_0 N_L \gamma_L A_F^{Fe} G_F^{Fe} [\exp(-Q_F/RT)] [C_I(C_L/C_S) - C'] \dots (7)$$

V_0 : 原子容

N_L : 固液界面単位面積当りの Fe 原子数

γ_L : 液相での Fe 原子の固有振動数

Q_F : 凝固に関する活性化エネルギー

A_F^{Fe} : 凝固に関する Accomodation factor

G_F^{Fe} : 凝固に関する Geometric factor

ところで, 実験温度範囲で上述の各因子に大きな変動がないとし, さらに $C_I=C_S$ と考えると上式を次のように簡略化することができる. すなわち K を定数とすると

$$V = K [\exp(-Q_F/RT)] (C_L - C') \dots (7)'$$

前項では $C'=C_L$ なる仮定を行なつたが, この仮定は比較的高温範囲では成立しなかつた. 熔融 Al 中における Fe の拡散係数は温度上昇とともに増大し, 粘度の低下とともに拡散層さ δ が減少するから液相 ($y < 0$) 中での Fe 移動速度は急速に増大する. このため界面における Fe 濃度 C' は高温範囲では C_L よりむしろ C_0 に近い値となると考えられる. 試みに (7) 式から高温範囲 (約 770°C 以上) の 2, 3 の測定点について溶解速度と $(C_L - C_0)$ の関係をプロットすると Fig. 3 のようになりよい直線的関係がえられるが同じ数値について $\log [1 - (C_L - C_0) / (C_I - C_L)]$ との相関を試みると Fig. 4 に示すようにその相関関係はあきらかではない.

結局, 約 770°C 以上で (4) 式が成立しなくなるのは, この範囲での溶解速度 V が界面における Fe の固液移動速度のみに支配されるようになったためと考えられる.

5.3 表面反応速度の活性化エネルギー

上述した $C'=C_0$ の仮定により (7)' 式を変形すると

$$V/(C_L - C_0) = K \exp(-Q_F/RT) \dots (8)$$

がえられる. 本実験の約 770°C 以上での測定点について計算して $\log [V/(C_L - C_0)]$ と $1/T$ をプロットすると Fig. 5 のようである. このようにプロットしてもな

