

- & Steel Inst. (U. K.), 192 (1959), p. 162~170
 K. KNAGGS and J. M. SLATER: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 193 (1959), p. 211~216
- 5) W. HEISCHKEIL and T. KOOTZ: Stahl u. Eisen 79 (1959), p. 205~210
- 6) L. A. BAKER, N. A. WARNER and A. E. JENKINS : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1228~1235
- 7) 森山昭, 鞭 巖: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1165~1171
- 8) H. RELLERMEYER and T. KOOTZ: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 381~395

固体金属円柱から熔融金属中への物質移動*

小坂 岑 雄**・蓑 輪 晋***

Mass-Transfer from Solid Metal Cylinder into Liquid Metal

Mineo KOSAKA and Susumu MINOWA

Synopsis:

1) Mass-transfer coefficient, k , from rotated or static solid metal cylinder surface into liquid metal, was measured chemically or gravimetrically.

In this report, steel-Al, steel-Zn, Cu-Pb, Zn-Hg and Sn-Hg were employed as the combination of solid metal cylinder-liquid metal bath.

Correlation of mass-transfer coeff. to the physical properties of liquid metal, diffusion coeff., characteristic length of the cylinder and experimental conditions (temperature, speed of rotation, etc.) was analysed non-dimensionally.

Results obtained are as follows:

$$Jd = (k/U)(Sc)^{2/3} = 0.065 (Re)^{-0.25}; \text{ rotated cylinder}$$

$$(Sh) = 0.124 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/3}; \text{ static cylinder}$$

2) These equations were rearranged to estimate the mass-transfer coeff. in the dissolution process of steel cylinder into liquid Fe-C alloy at about 1400°C.

$$k = 9 \cdot 14 \times 10^{-4} (L)^{-0.25} (U)^{0.75} \quad : \text{ rotated cylinder}$$

$$k = 1 \cdot 17 \times 10^{-2} (\Delta\rho)^{0.333} \quad : \text{ static cylinder}$$

Experimental results fairly agreed with the estimated values in the case of rotated cylinder but were about 30% lower than estimated values in the case of static cylinder, as averaged k .

3) It would be concluded that the non-dimensional correlation of mass-transfer, predicted in common fluid at lower temperature, holds fairly well even with high temperature liquid metal such as Fe-C alloy at 1400°C in spite of technical difficulties of experiment at high temperature (especially in free convection) and the lack of the fundamental data on physical properties, diffusion coeff. of liquid metals.

(Received 19 Apr. 1966)

1. 結 言

冶金反応を速度論的に考察する上で、物質移動に関する知識は平衡関係とともに主要な側面をなすものである。比較的高温度に達する製鋼反応においては、総括反応速度が物質移動に律速される例¹⁾が少なくない。

化学工学の分野では、常温付近の流体について物質移動の研究²⁾が進展しており、熱移動とのアナロジーによつてえられる無次元相関が各種の化学反応装置の設計にも有効に利用されている。

他方、冶金反応の研究においては、熔融金属の高温

に起因する実験上の困難さに加えて、とり扱う系(熔融金属, スラグ, 高温気体など)の基礎的物性定数, すなわち粘度, 密度, 表面張力, 熱伝導度および拡散係数などの数値の集積の不足が原因となり, 実験室的な研究においても単に反応速度定数を求め, その大きさを吟味するに止まる場合が多く, 反応系の物性定数, 幾何学的配置までも考慮して解析を行なった報告例³⁾は非常に

* 昭和41年4月本会講演大会にて発表

昭和41年4月19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

少ない。

本報において著者らは、静止または回転している固体金属の垂直な円柱表面から熔融金属中への物質移動(溶解)の速度を種々の物質系を用いて測定し、その結果から物質移動律速の冶金反応速度に関する基礎的な知見を得ようとした。

すなわち、本報では、固体金属-熔融金属の組み合わせとして鋼-Al, 鋼-Zn, Zn-Hg, Sn-Hg および Cu-Pb の各系を使用し、本報の実験条件下で熔融金属中の物質移動に関する無次元相関の成立を検討するとともに、この結果を利用して、上述に比較するとかなりの高温度に達する熔融 Fe-C 合金に対する鋼円柱の溶解過程に関する物質移動係数を推定して実測結果と比較することを試みた。

さきにも述べたように、熔融金属の基礎的物性定数の不備は、このような解析の上に非常な障害となるものであるが、定性的にみるならば、本報で行なうような模型の実験方法は、幾何学的配置のことなる他の反応系の速度論的研究の上にも有効に利用できるであろうと思われる。

2. 実験 I. 鋼-Al, 鋼-Zn, Zn-Hg, Sn-Hg および Cu-Pb 系間における物質移動

2.1 供試材料

2.1.1 固体金属円柱

鋼は直径 1.0, 0.6 および 0.2cm 長さ 20cm の極軟鋼 (C 0.11, Si 0.13, Mn 0.86, P 0.013, S 0.016 wt.%) を研磨, 脱脂処理して使用した。Zn, Sn および Cu は市販の 99.9% 以上の地金を高純度黒鉛るつぼを用いて溶解し, 金型に鑄造したのち, 施盤加工により直径約 1.0cm の丸棒を作製した。

2.1.2 熔融金属浴

Al, Zn および Pb は 99.9% 以上の市販地金をとり MgO または高純度黒鉛製のるつぼ (外径 6.3 × 内径 5.3 × 高さ 10.0cm) で溶解した。Hg は特級試薬を用い, 上記のるつぼとほぼ同寸法のガラス器に入れて金属浴とした。

2.2 実験装置

鋼-Al, 鋼-Zn および Cu-Pb の実験に使用した装置はカンタル線抵抗炉と試料の固定(回転装置)を組み合わせたもので、詳細は既報⁵⁾でのべたから、ここでは省略する。この装置による温度制御は実験の範囲で ±3°C 以内の誤差であるが、試料の回転速度は低速側の誤差が大であり、平均値として ±4% の誤差を含む。

なお、静止試料を用いる実験では炉内の温度分布が測

定結果に大きく影響すると考えられたので、温度分布に留意して炉を作製するとともに、るつぼに熱伝導性のよい黒鉛を使用し、さらに黒鉛るつぼの上下に炉の内径に合わせた黒鉛ブロックを置いて炉内温度分布の均一化をはかった。ただし炉内に精製 Ar を 400cc/min で流入させて黒鉛の酸化を防止した。Hg 浴を使用する実験ではガラス器を水恒温槽にいれ、±0.01°C の範囲で保持した。

2.3 物質移動係数の測定方法

いわゆる境膜説⁶⁾の一般的定義に従えば、固体 A と液体 B の界面の近傍で溶質 A の flux を N_A 、界面からの距離を x とすると

$$N_A = -D(dC_A/dx)_{x=0} = k(C_s - C_b) \dots\dots\dots (1)$$

$k = D/\delta$: 物質移動係数

ここで D : 拡散係数, cm^2/sec

C_s : 飽和 A 濃度, g/cm^3

δ : 境膜厚さ, cm

C_b : 液中の A 濃度, g/cm^3

の関係がある。

物質移動係数 k の測定方法は数多いが、本報では次の 2 通りの方法を用いた。

2.3.1 化学分析による方法

いま、固体金属と熔融金属の界面に一次反応および物質移動による抵抗が存在すると考えると熔融金属中の A 濃度 C_b は時間に対して、次式

$$C_b = C_s [1 - e^{-[k_s/(1+k_s \cdot \delta/D)](A/V) \cdot t}] \dots\dots\dots (2)$$

k_s : 一次反応速度係数

A : 接触界面積 cm^2

V : 熔融金属の体積, cm^3

のように変化する⁷⁾。(2)式を整理すると

$$(2.303)(V/A) \cdot \log(C_s/C_s - C_b) = K_A \cdot t \dots (3)$$

K_A : 見かけ定数

の関係がえられるが、ここで界面における一次反応を律速段階とすると $K_A = k_s$ となり、物質移動律速の場合は $K_A = D/\delta = k$ となつて(3)式から物質移動係数 k の数値を求めることができる。本報で実験を行なつた範囲ではここで用いた固体金属-熔融金属の組み合わせでの溶解の機構は物質移動律速と考えることが可能である⁸⁾。

参考のため、このような方法で行なつた測定の一例を示すと次のようになる。すなわち、

回転円柱を用いた場合、円柱と熔融金属との接触界面積 A は浸漬深さによつて定められるが、溶解の進行によつて A が減少するのを防ぐため、1 回の浸漬時間を最大でも 5 min として円柱試料をとりかえ、同時に熔融金属浴から化学分析用の少量を採取して実験を続けると、

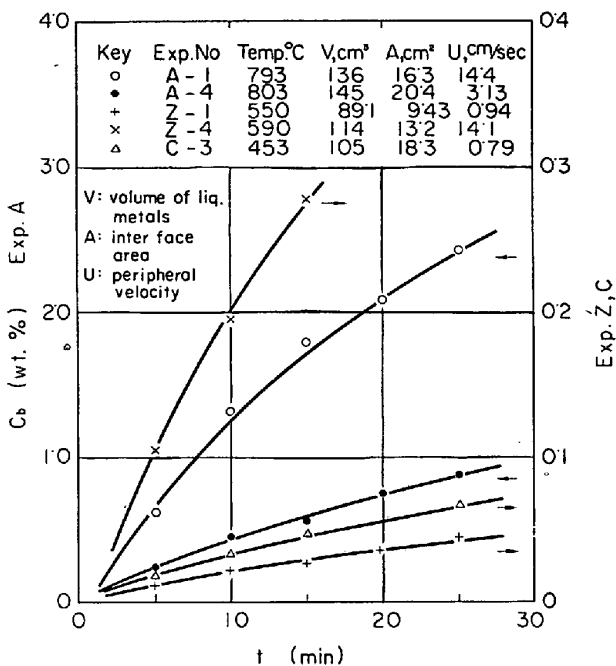


Fig. 1. Typical relation between solute(bulk) concentration, C_b , and immersed time, t .

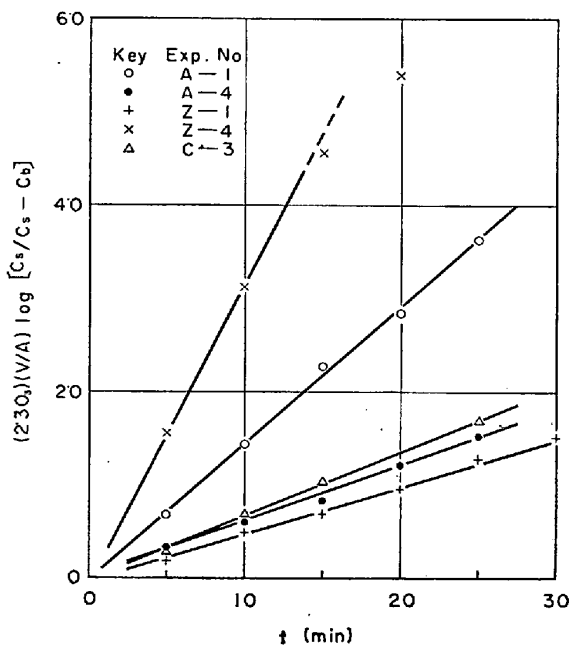


Fig. 2. Typical relation between $(2.303)(V/A) \log [C_s/C_s - C_b]$ and immersed time, t .

浸漬時間 t に対する溶融金属中の溶質濃度 C_b はたとえ Fig. 1 のように増加している。

さらに、飽和濃度 C_s に状態図⁹⁾の液相線上の数値を採用して(3)式の計算をすると Fig. 1 から Fig. 2 がえられる。

ただし、ここでは簡略のため、溶質の濃度による溶融合金の密度の変化を無視して濃度には wt% を使用し

た。

図にみられるように、Fig. 2 にはかなり良好な直線関係が得られるので、最小二乗法により計算すれば k の数値を求めることができる。後述するように、物質移動係数 k は(3)式の A や V の他にも試料の回転速度(本報では円周速度, peripheral velocity, で代表させた)、代表長、物質系の物性定数などの関係において定まるので実験を行なった条件を図中に付記した。

2.3.2 重量減少の測定による方法

試料の半径の減少速度 V_r を試料の重量減少を測定することによって求め、この結果から物質移動係数 k を計算することもまた可能である。すなわち、浸漬時間 t と円柱試料の重量減少量 ΔG の間に近似的に次の関係が成立する¹⁰⁾。

$$Y = (d_0 \cdot \Delta G) / (4G_0 t) = V_r - (V_r^2 t) / d_0 \quad \dots\dots (4)$$

d_0 : 試料の原直径, cm

G_0 : 試料の浸漬部の原重量, g

ΔG : 重量減少, g, V_r : 溶解速度, cm/sec

(4)式の左辺は容易に測定できるから、 Y 値に対して t を目盛ると、実験時間中に C_b が極端に大きく変化しない限り、 V_r は一定値となり、したがって直線関係がえられるはずである。ここで $t \rightarrow 0$ に外挿すれば(4)式の関係から $Y \rightarrow V_r$ になる。

ところで、近似的には

$$V_r = N_A / \rho_s = k (C_s - C_b) / \rho_s \quad \dots\dots\dots (5)$$

ρ_s : 固体金属の密度

と考えることができるから、 C_s を前項と同じく状態図⁹⁾からとり、 C_b は化学分析によって求めるならば、簡単な計算により、物質移動係数 k を求めることができる。ただし(5)式における濃度の次元は g/cm^3 であるから、後述する液体純金属の密度を代用して換算を行なった¹¹⁾。

参考のため、静止円柱を用いて行なった測定の一例を示すとつぎのようである。所定温度で所定時間溶融金属浴で浸漬を行なった円柱試料を秤量して(この場合、試料の表面に付着した溶融金属は化学的もしくは機械的方法によって除去する¹²⁾重量減少量 ΔG を求め、 ΔG と浸漬時間との関係を示すと Fig. 3 のようである。

さらに(4)式の関係を用いて Y 値を計算すると Fig. 4 の直線関係が得られる。ここで G_0 の計算には浸漬深さ L と後述する固体金属の密度 ρ_s を使用した。

Fig. 4 の関係を最小二乗法を用いて整理し、 $t \rightarrow 0$ に外挿すると V_r の値が得られ、さらに(5)式の関係を用いることによって物質移動係数 k の数値を計算することができる。

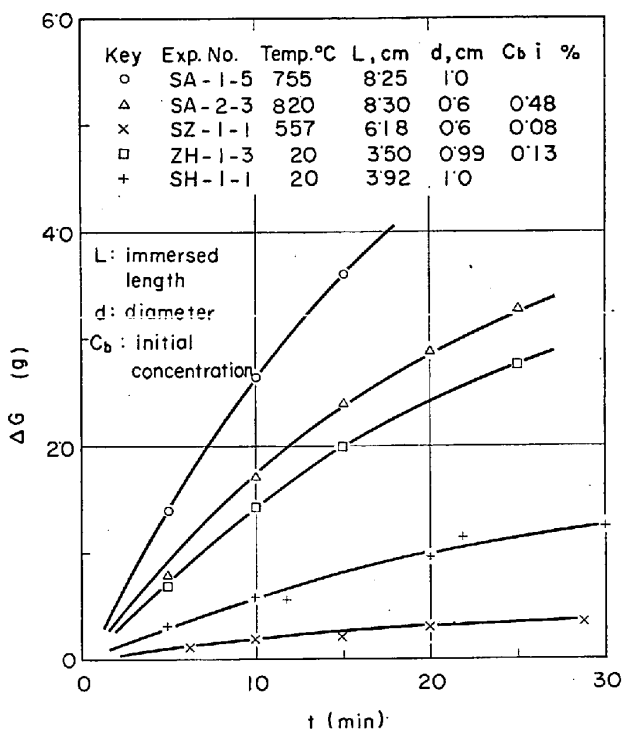


Fig. 3. Typical relation between the weight loss of solid metal cylinder, ΔG , and immersed time, t .

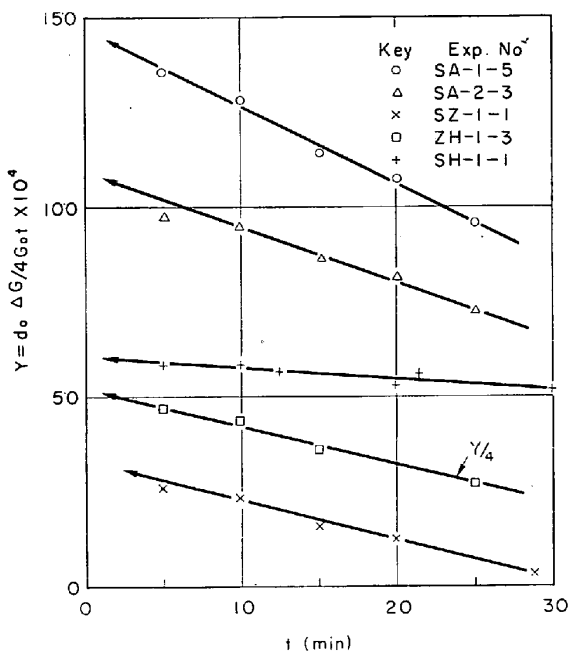


Fig. 4. Typical relation between Y value and immersed time, t —see eq. (3).

2.4 化学分析

以上の実験において、Al 中の Fe は JIS Al 線還元法、Zn 中の Fe はスルホサリチル酸比色法、Pb 中の Cu はジェチルチオカルバミン酸比色法、Hg 中の Zn、Sn は定電位電解キレート滴定および重量法によつてそ

れぞれ定量を行なつた。分析誤差は±4%以内である。

2.5 物質移動の無次元相関

移動現象を境膜説による無次元相関式を用いて記述することは主として熱移動の研究において発展したと言われるが、物質移動と熱移動の相似的な関係から、物質移動についても熱移動と同型の無次元式が使用できる。物質移動については、すでに数多くの理論的もしくは実験的研究がなされて来ている¹¹⁾が、ここでは本報の内容と関連する範囲で簡単に述べる。

2.5.1 強制対流 (回転円柱の場合)

強制対流条件下で固体と流体間の物質移動に関しては一般に、次のような無次元相関が用いられている。

$$k(L/\mu) = C \cdot (\text{Re})^a (\text{Sc})^b \dots\dots\dots (6)-1$$

$$k/U = C \cdot (\text{Re})^{a-1} (\text{Sc})^b \dots\dots\dots (6)-2$$

$$k(L/D) = C \cdot (\text{Re})^a (\text{Sc})^{b+1} \dots\dots\dots (6)-3$$

ここで Re: Reynold's 数 $\text{Re} = LU\rho/\mu$

Sc: Schmidt's 数 $\text{Sc} = \mu/\rho D$

L: 代表長 U: 相対速度 a, b, c: 定数

μ : 粘度 ρ : 密度

(6)-2 式を変形すると、化学工学の分野では慣用されている J_D 因子 (J-factor 添字 D は拡散を示す) が得られる。

$$J_D = (k/U) (\text{Sc})^{-b} = C \cdot (\text{Re})^{a-1} \dots\dots\dots (7)$$

たとえば「平板、円柱および壁面に対する平行流」では

$$J_D = C_f/2 = 0.664 (\text{Re})^{-0.5}: \text{層流} \dots\dots\dots (8)-1$$

$$J_D = C_f/2 = 0.037 (\text{Re})^{-0.2}: \text{乱流} \dots\dots\dots (8)-2$$

C_f : まさつ係数

なる関係²⁾が成立するが、このような無次元式は系の化学種がことなつても、それに対応する物性定数値が正確に知られている限り、多くの物質についてよく成立することが確かめられている。なお(7)式の Sc 数のべき数 $-b$ は多くの物質について $2/3 \sim 1/3$ の数値がとられているが、簡略のため、本報においてはすべて $2/3$ として計算した。

「流体中の垂直な回転円柱」に関する実験的研究は M. EISENBERG et al.¹²⁾によつてなされている。彼らは安息香酸で作製した直径 0.4~2.34 in の円柱を用い、水—グリセリン溶液に対する物質移動係数を測定して

$$J_D = (k/U) (\text{Sc})^{0.644} = 0.0791 (\text{Re})^{-0.3} \dots\dots\dots (9)$$

ただし $\text{Sc} = 835 \sim 1100$, $\text{Re} = 150 \sim 5.2 \times 10^4$

なる結果を得ている。この結果は前述の(8)-1式に近いが、同じく安息香酸—水溶液系で行なつた T. K. SHERWOOD et al.¹³⁾ および J. R. BENNET et al.¹⁴⁾ の測定結果は(9)式とよく近似している。

2.5.2 自然対流 (静止円柱の場合)

いま, 固体金属が A なる接触面積で, 深さ L の熔融金属と接触していると考え. この場合, 液側には全く流動がなく, 固体の溶解は静的な拡散によつてのみ進行すると考えるならば, 時間 t までに液側に移る固体金属の重量¹⁵⁾ W は

$$W/C_sAL = 1 - 8/\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 Dt / 4L^2] \dots (10)$$

W: 溶解重量, g L: 熔融金属の深さ, cm
 C_s: 飽和濃度, g/cm³ D: 拡散係数, cm²/sec
 A: 接触界面積, cm²

となり, 一般的な境界説は適用できない. しかしながら実在の物質系では“全く流動がない”ことはまれで, 生成した溶液と原液の間の密度差, もしくは溶解熱の発生による温度差が原因となつて液側にある程度の自然対流が発生する場合が多い. このような自然対流の存在は当然ながら, 物質移動係数を増大させるから, 多くの場合, 固体金属の溶解量は (10) 式で計算されるよりも大になると考えられる.

自然対流条件下での物質移動に関しても, 多くの幾何学的な系の配置が考えられるが, 一般には次の無次元式が成立する. すなわち, 熱対流とのアナロジーから

$$(Sh) = C(Gr \cdot m \times Sc)^a$$

Sh: Sherwood 数 Sh = k(L/D)
 Gr·m: Grasshof 数 Gr·m = gL³Δρ ρ²/μ²
 Sc: Schmidt 数 Sc = μ/ρD
 g: 重力加速度 a, c: 定数

Δρ: 浮力係数 Δρ = (ρ₀ - ρ) / ρ
 ρ₀: 溶質飽和溶液 (溶融合金) の密度
 L: 代表長 μ: 粘度 ρ: 密度

たとえば, 「垂直な平板, 円柱, 壁面に平行な自然対流」¹⁶⁾については

$$Sh = 0.555(Gr \cdot m \times Sc)^{1/4} \dots (12)-1$$

$$10^4 < (Gr \cdot m \times Sc) < 10^9$$

$$Sh = 0.129(Gr \cdot m \times Sc)^{1/3} \dots (12)-2$$

$$10^9 < (Gr \cdot m \times Sc) < 10^{12}$$

なる関係が成立することが知られている. また「水平円柱に直交する自然対流」¹⁷⁾では

$$Sh = 0.53(Gr \cdot m \times Sc)^{1/4} \dots (13)$$

となるが, Hg 浴中で Pb, Cd, Sn などの水平円柱の溶解を測定した W. E. DUNN et al.¹⁸⁾の結果は (13) 式とよく近似している. ただし垂直円柱について熔融金属による実験的研究は見当らない.

2.6 実験条件の設定

上述した無次元相関から, 物質移動係数 k に影響する因子 (factor) は非常に多数であることがわかるが, 本項では, 本報での実験条件をまとめて示し, 次項でそれと対応する熔融金属の物性定数の取扱いについて言及する. 本報で行なつた実験条件 (実験の内容) は Table 1 のようである.

本報では, Table 1 のように実験条件を設定して実験を行ない, それぞれの条件に対応する物質移動係数 k を求めたが, 既報⁸⁾の結果から知られるように鋼-Al, 鋼-Zn 系では界面付近で金属間化合物を生成するため, あ

Table 1. Experimental conditions in this work.

(A) rotated cylinder

Systems solid-liquid	Exp. No.	Temp. °C	Peripheral velocity U, cm/sec	Method
Steel (1.0 cm φ) -Al	A-1~12	800±5	3.10~47.4	chemical analysis
Steel (0.6 cm φ) -Zn	Z-1~7	476~560	0.94~37.0	
Cu (1.0 cm φ) -Pb	C-1~5	450±5	2.51~13.2	

(B) static cylinder

Systems solid-liquid	Exp. No.	Temp. °C	Immersed length L, cm	Method
Steel (1.0 cm φ) -Al	S A-1-1~8	710~800	4.10~6.35	weight loss measurement
Steel (0.6 cm φ) -Al	S A-2-1~5	700~820	5.45~8.35	
Steel (0.6 cm φ) -Zn	S Z-1-1~10	488~600	4.50~9.20	
Steel (0.2 cm φ) -Zn	S Z-2-1~5	550~650	4.80~5.47	
Sn (1.0 cm φ) -Hg	S H-1-1~4	20	2.93~5.21	
"	S H-2-1~5	30	3.39~9.05	
Zn (0.99 cm φ) -Hg	Z H-1-1~4	20	2.34~5.00	
"	Z H-2-1~5	30	2.99~8.61	

まりに高回転速度の条件では、界面反応速度の影響により、物質移動係数 k が相対的に低下するので、本報における試料の回転速度は比較的小さく選んである。

2.7 基礎的物性定数値および拡散係数

すでに述べたように、熔融金属の物性定数、拡散係数などはこれまで測定値にとぼしく、精度の点からも全面的に信頼をおきがたい。したがって熔融金属系では上述の無次元相関を正確に解析するには不十分の感は否めない。とくに解析上必要なのは固液界面の状態（言い換えれば溶質を飽和した溶媒）に対応する境膜基準の物性定数であるが、現在までのところこのような溶融合金系の物性定数値はほとんど測定されていない。このため、本報では内・外挿法を用いる他、かなり近似的な方法で既存の数値から、計算に必要な数値を取出して使用した。以下は本報で行なった近似法を説明しながら熔融金属の物性定数値および拡散係数について考察する。なお以下の表には、本報の実験には含まれない熔融金属も含まれるが、これは後述する参考文献値の再計算に使用したものであるから、参考のため掲げておいた。

2.7.1 密度、粘度（表面張力）

上述したように、溶融合金系の物性定数値が得られないので、本報では密度および粘度については、近似的に熔融純金属の数値を採用し、密度については直線型、粘度についてはアレニウス型の温度関係の成立を仮定して内外挿により必要な数値を求めた。ただし、アマルガム系については少ないけれども実測値²²⁾があるので、できるだけ、これを採用した。代表的な数値を Table 2 に

示す。表の測定値はかなり古いもので、なお検討の余地があり、たとえば最近の E. ROTHWELL²¹⁾による熔融 Al の粘度測定結果は表の数値よりもわずかに小さい結果を与えている。

2.7.2 浮力係数 $\Delta\rho$ の推定

(11) 式によると、熔融金属中に発生する密度差による自然対流を起こす力を表わす項として浮力係数 $\Delta\rho = (\rho_0 - \rho) / \rho$ がはいつているが、實際上、飽和濃度の溶融合金の密度 ρ_0 についての実測値はほとんど見当らない。そこで本報では、非常に大きい近似法ではあるが、固体および熔融金属の比容について加成性の成立を仮定することにより、次式を用いて推算を行なった。

$$100/\rho_0 = x_0/\rho_s + (100 - x_0)/\rho \dots\dots\dots (14)$$

x_0 : 飽和濃度, wt.% ρ_0 : 飽和濃度における密度
 ρ_s : 固体金属の密度 ρ : 熔融金属の密度

上式において ρ_s には、 x_0 があまり大でない限り、常温付近の数値を使用した。ただしアマルガム系については実測値²²⁾を飽和濃度まで外挿して ρ_0 を求めた。

推定結果の 1 例を Table 3 に示す。

本報では Table 3 のような推定値を使用して、以下の計算を行なったのであるが、表中において $\Delta\rho$ の符号は溶解によつて生成する溶融合金の密度が純金属のそれよりも大（正号）であるか小（負号）であるかを示すためのものであり、Gr·m の計算ではその絶対値を採用する。

2.7.3 拡散係数

熔融金属中の各成分の拡散係数は、現在までに測定された系も少なく、実験上の困難さ、拡散係数におよぼす

Table 2. Typical value of physical properties of liquid pure metals¹⁹⁾.

Pure metals	Viscosity, μ , cp.	Density, ρ , g/cm ³	Surface tension, σ , dyne/cm
Al	670°C 6.555 ²⁰⁾	660°C 2.380	750°C 520
	700 2.890	700 2.369	
	730 2.105	900 2.315	
	765 1.865		
	800 1.418		
Zn	450°C 3.17	420°C 6.92	510°C 785
	500 2.78	600 6.81	550 778
	600 2.24	800 6.57	600 768
	700 1.88		
Hg	20°C 1.577	20°C 13.545	20°C 465
	30 1.547	30 13.542	112 454
Pb	441°C 2.166	400°C 10.51	350°C 442
	456 2.059	500 10.39	400 438
	551 1.700	600 10.27	500 431
Bi	304°C 1.662	300°C 10.03	300°C 376
	451 1.280	400 9.99	400 370
	600 0.966	600 9.66	500 363

Table 3. Typical buoyancy factor, $\Delta\rho$, in liquid metals: *estimated by eq. (14).
** extrapolated from ref. 22)

Systems	Solid liquid	* steel Al	* steel Zn	* Cu Pb	** Zn Hg	** Sn Hg
Density of solid, ρ_s , at room temp. Temp. °C, t.		7.87	7.87	8.96	7.15	7.29
Density of liquid, ρ , at t°C		2.369	6.846	9.91	13.545	13.545
Solubility of solid, x_0 wt %, at t°C		2.54	0.18	0.16	2.00	0.64
Density of liquid alloy, ρ_0 , at t°C		2.411	6.851	9.906	13.378	13.505
$\Delta\rho = (\rho_0 - \rho) / \rho \times 10^3$		+17.4	+1.46	-0.4	-12.5	-2.96

Table 4. Diffusion coefficient in liquid metal. (observed and estimated)

Systems	Observed, [C] : initial concentration, wt %	Estimated, $D = KT/4\pi r\mu^{25)}$
Fe in Al	KATO, MINOWA ²⁷⁾ $D = 3.7 \times 10^{-3} \exp(-4,000/RT)$ [1.4] $D = 2.7 \times 10^{-3} \exp(-6,000/RT)$ [4.1] * Uemura ²⁸⁾ [4.5] Temp. °C 700 800 900 $D \times 10^5$ 1.4 2.1 6.9	Temp. °C 700 765 800 $D \times 10^5$ 5.5 ₂ 9.1 ₃ 12.4 Fe^{3+} , $r = 0.67 \text{ \AA}$
Fe in Zn	KATO, MINOWA ²⁷⁾ $D = 2.7 \times 10^{-2} \exp(-8,700/RT)$ [0.18] $D = 1.0 \times 10^{-2} \exp(-6,500/RT)$ [1.84]	*Temp. °C 500 600 700 $D \times 10^5$ 4.5 ₆ 6.3 ₉ 8.4 ₅ Fe^{3+} , $r = 0.67 \text{ \AA}$
Zn in Hg	*FURMAN, COOPER ²⁹⁾ [1.5] Temp. °C 20 30 $D \times 10^5$ 1.27 1.37	
Sn in Hg	*FURMAN, COOPER ²⁹⁾ [0.6] Temp. °C 20 30 $D \times 10^5$ 1.30 1.38	
Cu in Pb	*GORMAN, PRECKSHOT ³⁰⁾ [Saturated] $D = 2.69 \times 10^{-4} \exp(-2,963/RT)$	Temp. °C 441 456 551 $D \times 10^5$ 3.8 ₆ 4.0 ₅ 5.5 ₅ Cu^+ , $r = 0.96 \text{ \AA}$
Ni in Pb		*Temp. °C 456 $D \times 10^5$ 4.9 ₈ Ni^{2+} , $r = 0.78 \text{ \AA}$
Cu in Bi		*Temp. °C 451 $D \times 10^5$ 6.4 ₅ Cu^+ , $r = 0.96 \text{ \AA}$

* employed in this rep.

成分の活量の影響などの原因から、これまで得られている実測値相互の差異も非常に大きい。このため、基礎数値の中では拡散係数に最大の問題を残しているが、本報に関連する範囲で実測結果の1例をTable 4にまとめてみた。また、拡散係数についてすでに2, 3の推算式が提唱されているが、ここでは熔融金属中の実測結果と比較的よく一致すると言われている²⁴⁾ Sutherland の推算式²⁵⁾,

$D = KT/4\pi r\mu$ に goldschmidt²⁶⁾ のイオン半径を代入して計算した結果をTable 4にあわせて示した。ここで、 K はボルツマン定数、 r は移動単位半径を示す。

Table 4からも知られるように、拡散係数は溶質濃度の影響をつよくうけているが、本報の実験条件では界面付近の溶質は飽和と考えられるから、なるべく高濃度における拡散係数を採用する必要がある。本報では検討の結果、Fe in Al は上村²⁸⁾, Cu in Pb は J. W. GORMAN et al.³⁰⁾ アマルガム系に N. H. FURMAN et al.²⁹⁾ のそれぞれの実測結果をとつた他は、Sutherland 式の推定結果を採用して以下の計算を進めた。この場合、溶質の活量による D 値の補正³¹⁾ は行なわなかつた。

2.7.4 熔融金属の Schmidt 数

以上に示した熔融金属の基礎数値から Sc 数 ($Sc = \mu /$

Table 5. Typical value of Schmidt's No., $Sc = \mu/\rho D$, calculated from Table 2, 4.

Fe in Al		Fe in Zn		Cu in Pb		Zn in Hg		Sn in Hg	
700°C	872	500°C	90.3	400°C	66.1	20°C	99.4	20°C	91.7
750	480	550	67.7	450	50.3	30	90.8	30	83.7
800	288	600	52.0	500	37.4				
850	158	650	41.2						

ρD)を計算することができる。計算結果の1例をTable 5に示す。常温付近の水溶液で各溶質の Sc 数は数百~千数百の程度³²⁾であるから、熔融金属においては比較的に小さいことが知られる。ところで、上述したように近似的な取扱いにより、熔融純金属と溶質飽和の溶融合金との物性値の相違を無視した場合または拡散係数の活量補正を無視した場合に、どの程度の誤差を生ずるかを検討しておくことは、非常に重要なことと考えられる。

ここでは比較的良好な物性値、拡散係数、活量係数の知られている Zn-Hg アマルガムについて試算した結果について述べる。すなわち 20°C (カッコ内は 30°C)において溶質濃度が 0.0 と 1.0 wt% の場合を比較すると密度について $\rho_{1.0}/\rho_{0.0} = 0.993_7 (0.993_7)$, 粘度について $\mu_{1.0}/\mu_{0.0} = 1.064 (1.06_8)$, 拡散係数について $D_{0.0}/D_{1.0} = 0.865_2 (0.865_9)$, Sc 数については $(Sc)_{0.0}/(Sc)_{1.0} = 1.23_8 (1.24_1)$ のような比率が得られる。この数値から考えるに、密度と粘度については純金属の値を採用しても、たかだか数%の誤差しか生じないことと比較すると、拡散係数の誤差が支配的に大きいことが知られ、拡散係数に適切な条件で測定された数値を選ぶこともしくは活量による補正を加えることが是非とも必要であることがわかる。Table 5の数値についても、拡散係数について適当な実測値が得られた場合は $\pm 10\%$ 程度の誤差であろうが、Sutherland 式による推定値を補正なしで使用した場合には、やはり $\pm 20\%$ に近い誤差を見込まねばならないと考えられる。

2.8 測定結果の1例

2.8.1 回転円柱を用いた実験

回転円柱を用いて測定された物質移動係数 k およびこれに対応する Re 数の1例を Table 6 に示す。 Re 数中の代表長 L は、この場合、円柱試料の直径をとつて計算した。

ところで、Table 6 に示した結果のうち実験Aの系列は約 800°C の定温度で測定されたものであるが、定温度では Sc 数は一定値であるから、これを定数項に含めると (6)-2 式から近似的に

$$k/U = K_1(Re)^{a-1} \quad K_1: \text{定数} \dots\dots\dots (15)-1$$

さらに、本実験では代表長 L も一定値と考えられるから

Table 6. Typical value of mass-transfer coeff., k , and corresponding Reynold's No., Re , in rotated cylinder.

Systems solid-liquid	Exp. No.	Temp. °C	$k \times 10^3$, cm/sec	$Re \times 10^{-3}$
Steel-Al	A-1	793	2.45	1.33
	A-2	803	1.58	0.466
	A-3	803	1.00	0.290
	A-8	800	5.78	4.38
Steel-Zn	Z-1	550	0.82	0.155
	Z-2	560	1.93	0.88
	Z-4	590	5.46	2.52
	Z-6	475	6.11	4.84
Cu-Pb	C-2	450	2.30	1.11
	C-3	453	1.06	0.361

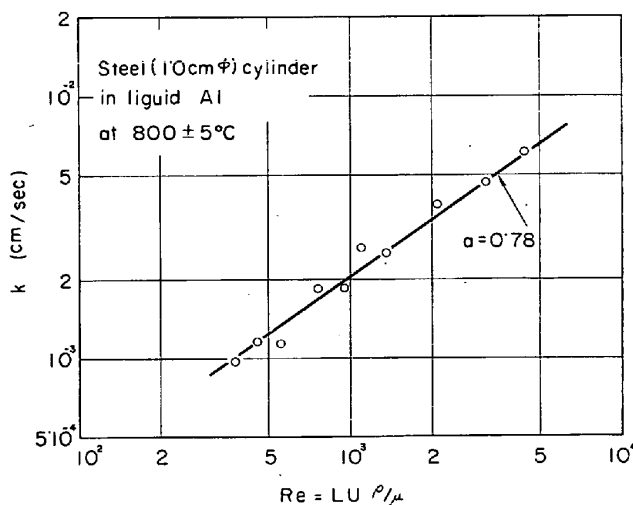


Fig. 5. Relation between observed mass-transfer coeff., k and corresponding Reynold's No., Re , exp. No. A series.

$$k \approx K_2(Re)^a \quad K_2: \text{定数} \dots\dots\dots (15)-2$$

と考えることができる。

いま試みに、実験A系列の全測定点について $\log k$ と $\log(Re)$ との関係を示すと Fig. 5 が得られる。得られた直線関係の勾配から $a \approx 0.78$, したがって $a-1 = -0.22$ なる数値が求められる。この値はさきに示した (8)-2 式の -0.2 または (9) 式の -0.3 によく近似した値であり、実験の範囲で、溶解が物質移動律速となつてゐることがうかがわれる。

2-8-2 静止円柱を用いた実験

静止円柱を用いる実験では、自然対流の影響が重大であることはすでに述べたとおりであるが、熔融金属に浸漬した後の円柱試料の形状を詳細に観察すると、溶食の程度は試料の全表面で決して一様ではなく、たとえば、鋼-Al系では円柱試料の上部（熔融金属の自由表面に近い側）での溶食が大きく、逆に Zn-Hg系では下部（容器の底に近い側）での溶食が大であることが知られる。

参考のため、種々の実験条件で浸漬を行なったあとで円柱試料の直径をマイクロメータを用いて測定し、原寸法との比をとつて示すと Fig. 6 のようである。

Fig. 6の直線の傾きは Table 3 に示された $d\rho$ の符号の正負、すなわち、熔融金属中に密度差を起因として発生する自然対流の方向と定性的な対応があり、溶質飽和の合金の密度が純金属のそれよりも小のとき、上向対流が発生し、それと対応して円柱の下部の溶食が大きくなる。これと逆に生成する溶融合金の密度が大のとき、下向対流によつて、試料の上部で溶食が大きくなつていくことが知られる。ちなみに、後述する鋼円柱の溶融 Fe-C 合金への溶解においては、静止円柱の場合、試料上部での溶食が大となつて、あきらかに自然対流の影響がみとめられた。

以上のことから、重量測定法で求められた本報での物質移動係数 k は試料の全表面での平均値として与えられ

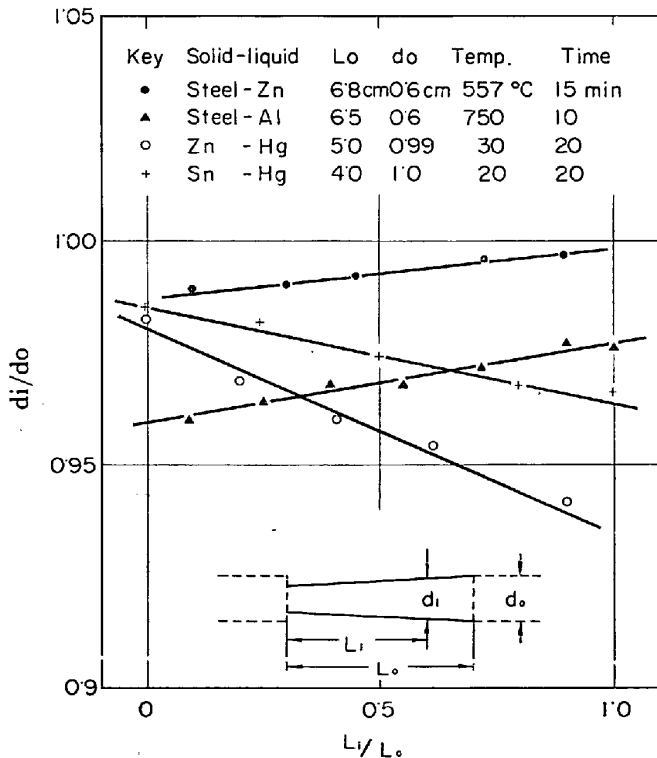


Fig. 6. Non-uniformity of corrosion of solid metal cylinder (static).

Table 7. Typical value of mass-transfer coeff., k , and corresponding Grashof's No., Gr·m, in static cylinder.

Systems solid-liquid	Exp. No.	Temp. °C	Immersed length L, cm	$k \times 10^3$, cm/sec	Gr·m $\times 10^{-8}$
Steel-Al	S A-1-2	800	5.45	0.93	0.54
	S A-1-5	755	8.25	1.02	0.68
	S A-2-3	820	8.30	2.59	0.26
Steel-Zn	S Z-1-1	557	6.81	1.70	0.13
	S Z-1-5	540	5.00	1.55	0.10
	S Z-2-3	600	5.25	1.69	0.50
Zn-Hg	Z H-1-3	20	3.50	1.16	2.52
	Z H-2-3	30	2.99	1.17	1.59
Sn-Hg	S H-1-1	20	3.92	0.84	1.84
	S H-2-2	30	9.05	0.94	30.3

たことになるが、本報で静止円柱を用いて測定された物質移動係数 k の結果とそれに対応する Gr·m の計算結果を Table 7 にまとめて示す。ただし静止円柱における代表長 L は円柱の高さ、(浸漬深さ)を採用して計算を行なつてある。

Table 6 および Table 7 の k 値を比較すると、自然対流による物質移動係数 k もかなりの大きさに達しており、回転円柱の低い Re 数におけるそれと大きな差はなくなつていくことが知られる。

2.9 実験 I の結果のまとめ、および考察

2.9.1 回転円柱

本報で回転円柱を用いて行なつた物質移動係数 k の測定結果に、上述した熔融金属の物性定数値、拡散係数などをあわせて計算を行ない、(7)式の形に整理すると、Fig. 7 が得られる。

Fig. 7 には著者らの既報¹⁰⁾の結果、および物質移動係数を測定したまま、無次元解析の行なわれていない文献値³³⁾³⁴⁾³⁵⁾を、同様に再計算して示した。

ただし A. G. WARD et al.³³⁾の数値は非常に細い溶融金属の容器を用いて測定されており、壁の影響によつてこの場合の J_D は回転円柱としては異常な高値になつている。この1例を除けば、Fig. 7 の関係は、非常に数値のばらつきが大であるけれども、かなり明確に一定の関係を示していると考えることが可能であり、特に用いた物性定数値の誤差、さらには円柱試料の表面曲率の影響³⁶⁾、界面濃度差³⁷⁾、拡散係数に対する補正の省略などの点を考慮すれば、本報のように溶融金属を用いても、物質移動律速である限りは、(7)式のような無次元相関が成立することを認めるには十分であろう。

(8)-2 式または (9) 式を参考として本実験結果を整

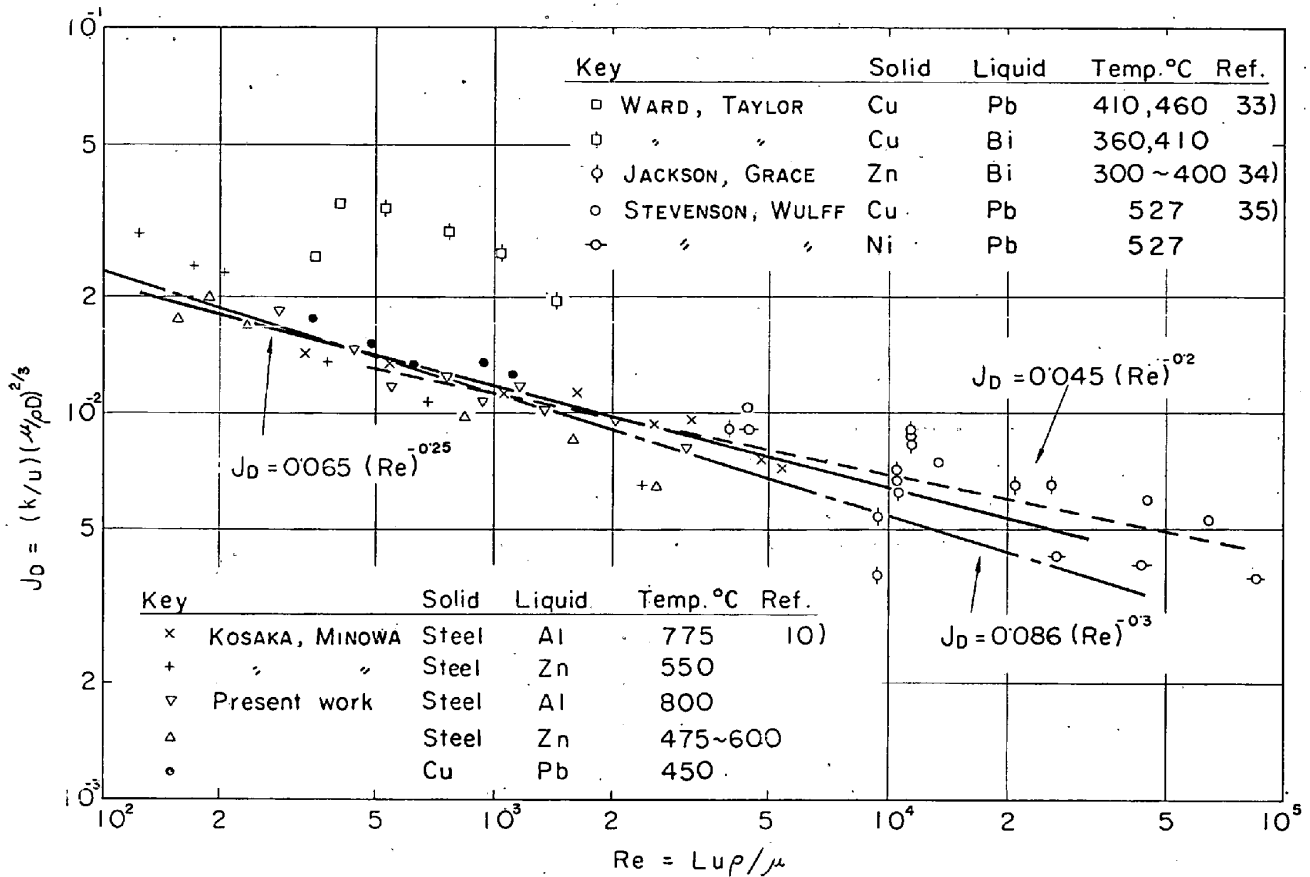


Fig. 7. Non-dimensional correlation of mass-transfer from rotated solid metal cylinder into liquid metal bath.

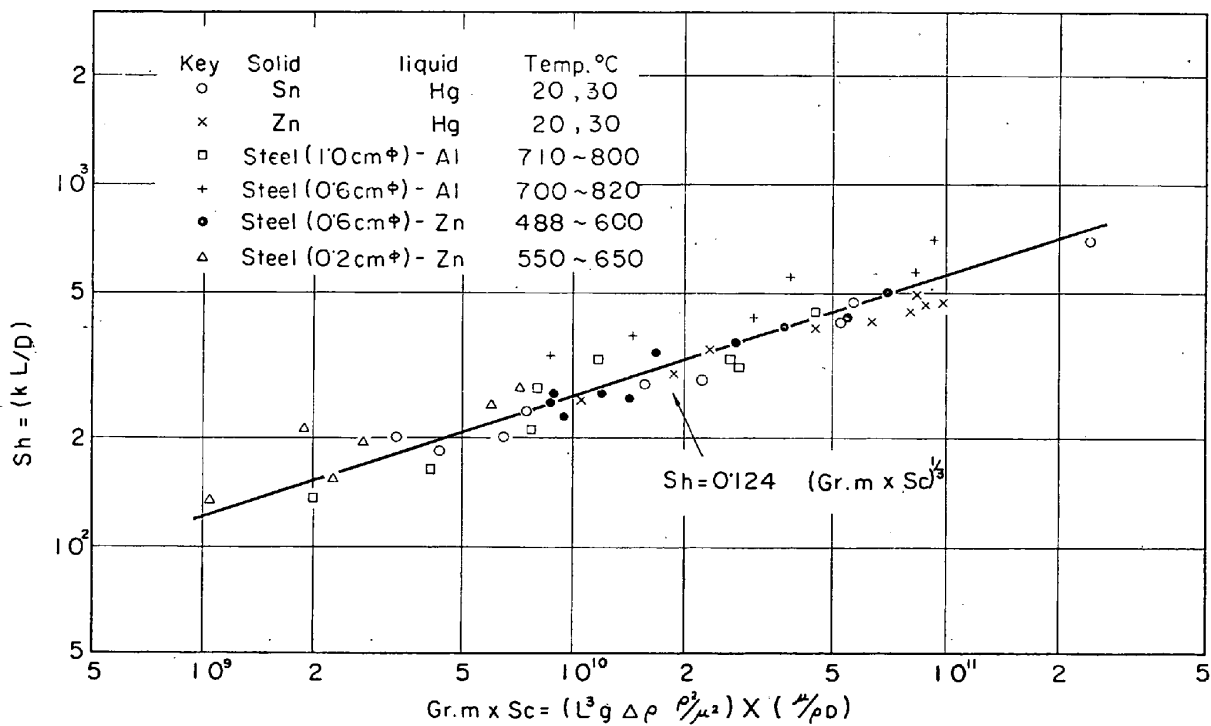


Fig. 8. Non-dimensional correlation of mass-transfer from static solid metal cylinder into liquid metal bath.

理すると,

$$J_D = 0.086(Re)^{-0.3} \quad 2 \times 10^2 < Re < 5 \times 10^3 \dots (16)-1$$

$$J_D = 0.045(Re)^{-0.2} \quad 5 \times 10^2 < Re < 1 \times 10^4 \dots (16)-2$$

が得られ, 上述の (8)-2 式または (9) 式よりも 10~20% 高い結果を与えている. これは本報で Sc 数のベキ数を簡単に 2/3 と仮定したことによる主原因があると考えられるが, 用いた基礎物性値そのものにもかなりの誤差が含まれるため, 本報における実験の範囲からは明らかにしえなかつた.

(16)式における中間のベキ数を採用すると

$$J_D = 0.065(Re)^{-0.25} \dots (17)$$

が得られるが $2 \times 10^2 < Re < 1 \times 10^4$ において, (17)式に対する実験値の平均誤差は約 $\pm 16\%$ である.

また低 Re 数域における誤差が特に大きくなる傾向があるが, これは次に述べる自然対流の影響があらわれるためと考えられる.

2.9.2 静止円柱

静止円柱を用いた測定によつて得られた結果を上述と同様に計算して示すと, Fig. 8 のようである.

浮力係数 4ρ について非常に大きな近似的推算を行なつたにもかかわらず, 本報の結果は (12)-2 式と非常によく近似しており,

$$Sh = 0.124(Gr \cdot m \times Sc)^{1/3} \quad 10^9 < (Gr \cdot m \times Sc) < 10^{11} \dots (18)$$

のようにまとめることができる. (18)式に対する実験値の平均誤差は約 $\pm 13\%$ になる. ここで, $(Gr \cdot m \times Sc)$ のベキ数が 1/3 であることから, 結局代表長 L は (18)式から除くことができ, 物質移動係数 k とは無関係になる. さらに $(Gr \cdot m \times Sc)$ の大きさからすると固液界面付近の対流はいわゆる乱流と考えられ溶融金属では自然対流がかなり容易に引き起こされることが知られる.

2.9.3 その他

以上述べた結果から, 本報のような固体金属-溶融金属の組み合わせによる反応系においても, 過程が物質移動律速である限りは, 常温付近の通常の流体で成立した無次元相関が, 定性的にはあるが, ほぼそのままの形で成立することが明らかとなつた.

ところで, 逆にこのことからすれば, とり扱う系の物性定数, 拡散係数がある程度まで正確に知られているならば, 本報で得たような無次元相関を利用することによつて, 物質移動律速の過程の任意の条件における物質移動係数 k を推定によつて求めることは, 当然, 可能のほゞである.

本報では次に述べる鋼円柱の溶融 Fe-C 合金中への溶解速度の測定から, 上述した点について検討を行なうこ

ととした.

3. 実験 II. 鋼-溶融 Fe-C 合金系における物質移動

3.1 供試材料, 実験装置

鋼は直径 1.0cm, 長さ 20cm の炭素鋼丸棒 (C 0.32 Si 0.14, Mn 0.88, P 0.011, S 0.013 wt.%) を研磨, 脱脂処理して使用した. Fe-C 合金は電解鉄と高純度黒鉛粉末を用いて, あらかじめ溶製した母合金を使用し, 外径 5.5×内径 4.5×高さ 15cm の高 Al₂O₃ 質のつぼで溶解した. 1 回あたりの溶鉄量は約 650g である.

溶解炉には比較的溫度分布の良好な SiC 管状発熱体の抵抗炉を用い, 溶鉄中に Pt-Rh(20)~Pt-Rh(40) 熱電対を浸漬して溫度測定を行なつた. 実験に際しては炉内の溫度分布に留意し, 均熱部を求めてるつぼを配置した.

円柱試料の固定 (回転) 装置は前段と同じものを使用した. 伝熱防止のため, 円柱試料と回転装置の間は外径約 1.2cm の不透明白石英管で連結した.

3.2 実験操作

Fe-C 合金を溶解後, 約 1400°C に保持し, 所定速度の回転円柱もしくは静止円柱を所定の時間, 溶鉄に浸漬したあと, 急速に引きあげて水中に急冷した.

本実験において, 鋼円柱の表面に付着した Fe-C 合金の厚さは最大でも数 μ 程度であり, 円柱の表面は平滑であつたから溶解速度の測定は主としてマイクロメータにより, 試料の半径を直接測定することにより行なつた.

すなわち, 時間を変えて浸漬を行なつた円柱試料の半径を試料の数個所で測定し, その平均値を求めて表示した. 静止試料では, 上述したように溶食が不均一になるので重量減少の測定から相当半径を計算する方法を併用したが, 両者の結果は誤差の範囲で一致した.

溶鉄の炭素濃度は実験時間中, 数回にわたつて溶鉄の 1 部を直径 4mm の石英管に吸いあげて採取し, 高周波燃焼容量法で分析を行ない, その平均値で表示した.

円柱試料は溶鉄の直上で約 5min 保持し, 予熱を行なつてから溶鉄に浸漬したが, なお溶鉄に 10~20°C の溫度降下が発生するのを避けられなかつた. 溶鉄の溫度はこのような降下後の指示を読みとつて表示したが, 数値には 1400°C 近傍で $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度の誤差が含まれる.

3.3 実験結果の一例および観察結果

浸漬時間 t に対して, 鋼円柱の直径 d (平均値) を測定した結果の 1 例を示せば Fig. 9 のようである.

図からも知られるように, 鋼の溶融 Fe-C 合金に対する溶解速度は実験 I で使用した各系での場合と比較する

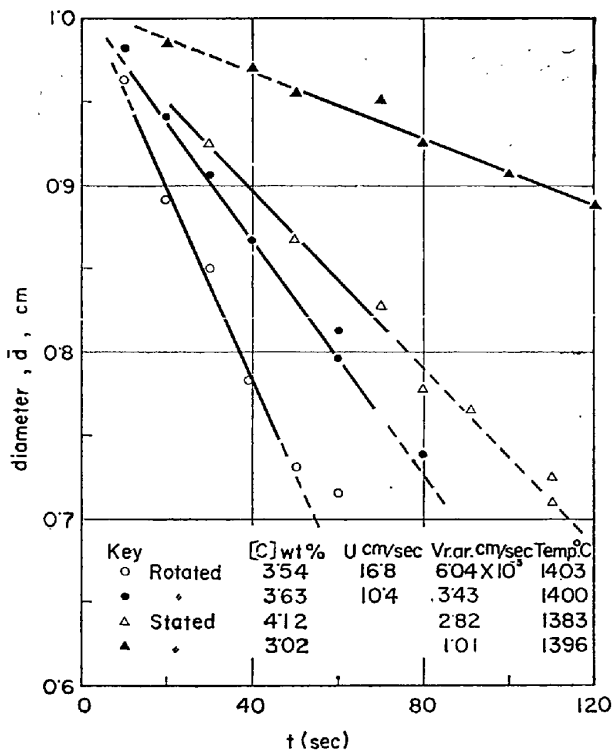


Fig. 9. Typical relation between averaged diameter of steel cylinder, \bar{d} , and immersed time, t , in liquid Fe-C alloy.

と非常に大きく、直径 1.0cm 程度の試料では浸漬時間は最大でも 7min を越えなかつた。

Fig. 9 の勾配から試料の溶解（半径減少）速度 V_r が求められるが、上述の理由から V_r の測定誤差はかなり大きく再現精度として $\pm 8\%$ 程度の誤差となつた。

Fig. 9 によれば回転円柱においては、時間の経過（すなわち、試料の直径の減少）とともにわずかに溶解速度が減る傾向がみとめられるのに対し、静止円柱ではほぼ一定値をとっている。回転円柱に関する(17), (18)式

Table 8. Typical value of the rate of dissolution of steel cylinder in liquid Fe-C alloy, initial dia. = 1.0cm.

Note	Temp. °C	Carbon-concentration in the melt C_m , wt%	Peripheral velocity U , cm/sec	Characteristic length L , cm	Rate of dissolution $V_r \times 10^3$, cm/sec	
Rotated	1403	3.54	16.8	0.966	6.04	
	1405	4.82	40.8	0.707	10.8	
	1393	4.38	35.9	0.906	16.4	
	1398	4.28	12.9	0.918	5.36	
	1415	3.97	18.4	0.837	6.71	
	1395	3.34	4.94	0.957	2.02	
Static	1385	4.12		9.75	av.	max.
	1395	3.94		4.43	3.42	4.06
	1394	3.58		5.60	2.47	3.05
	1402	3.02		7.15	1.63	1.95
	1397	4.58		5.35	1.43	1.46
	1410	4.13		6.60	3.65	4.85
					2.88	3.43

によれば物質移動係数 k は代表長 L (この場合直径) に逆比例し、相対速度 U に比例するが、 U のべき数の方が大きく、ここでは時間の経過と共に U が減少する効果が表われていると考えられる。

さらに詳細に浸漬後の試料を観察すると、回転円柱の溶食は試料の上・下部ではほぼ均等に進行しているが、わずかながら下部の溶食が大である。これは円柱からの温度冷却、回転させた場合のわずかな“振れ”の影響によると考えられる。他方、静止円柱の場合は試料の上部の溶食があきらかに大（約20~30%）であり、自然対流による物質移動の特徴が表われている。

このため、本実験においては静止円柱の試料全表面に平均した溶解速度を $V_{r,av}$ で表わし、試料の上部で最大溶食を示した部分での溶解速度を局所値 $V_{r,max}$ と表わして、これらを別々に測定して記録した。

鋼円柱と熔融 Fe-C 合金による測定は回転、静止の場合ともに 12 回ずつ行なつたのであるが、Table 8 にはその 1 部をまとめて示す。ただし代表長 L は回転円柱の場合、時間と共に L が変化するので、Fig. 9 において V_r を計算した部分（実線）の平均値で表示し、静止円柱では試料の高さ（浸漬深さ）をとつて示してある。

3.4 物質移動係数の推定および熔融 Fe-C 合金 (1400°C) の物性定数

熔融 Fe-C 合金に対する鋼の溶解は平炉もしくは転炉に投入されたスクラップの溶解に関連して研究³⁵⁾されているが、この過程は物質移動律速であることが知られている。Fe-C 系状態図から知られるように、鋼と Fe-C 合金の界面における C 濃度は、液相線上にひとしく、温度によつて一義的に定まると考えてよい。この場合、鋼の溶解速度は熔融合金中から界面への C の拡散による到達速度に支配されることになつて、さきに実験 I で扱つ

た各系とはかなり機構がことなる。

このような機構による溶解速度は J. M. LOMMEL et al.³⁹⁾ によつて厳密解が与えられたが、近似的には次式によつて示すことができる。

$$V_r = k \ln[1 + (C_m - C_L / C_L - C_I)] \dots \dots \dots (19)$$

ここで

C_L : liquidus C濃度 C_I : 鋼中のC濃度

C_m : melt 中の " k : 物質移動係数

(19) 式を用いて計算することにより、Table 8 に示した結果から物質移動係数 k の数値を求めることができる。本報では簡略のため、濃度項には wt.% を採用した。この場合、mol % で計算しても k の数値はほとんど変化しない。

ところで、実験 I における結果から (17), (18) 式を変形すると

$$k = (0.065)(L)^{-0.25}(U)^{0.75}(\mu/\rho)^{-0.416}(D)^{0.666}$$

: 回転円柱..... (20)

$$k = (0.124)(g \Delta\rho \rho/\mu)^{0.333}(D)^{0.666}$$

: 静止円柱..... (21)

Table 9. Physical properties, diffusion coeff. and liquidus concentration of Carbon in Fe-C melt at 1400°C.

Liquidus concentration C_L , wt %	Density at C_L ρ , g/cm ³	Viscosity at C_L μ , cp.	Effective diffusion coeff. $D \times 10^5$, cm ² /sec
1.83	7.03	7.62	9.70

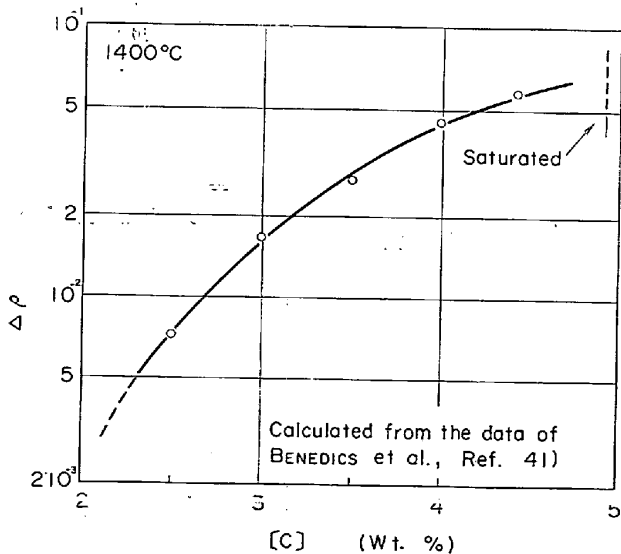


Fig. 10. Relation between buoyancy factor $\Delta\rho$ and carbon concentration of Fe-C melt at 1400°C.

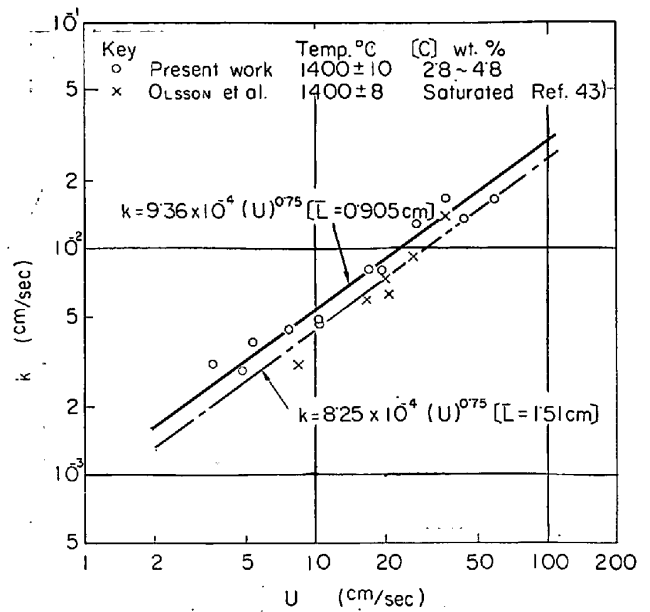


Fig. 11. Comparison of measured mass-transfer coeff., k , (calculated from the rate of dissolution of rotated steel cylinder into Liquid Fe-C alloy) with estimated curve.

の関係が導かれるが、いま本報の実験 II における実験温度を平均して 1400°C とすると Fe-C 溶鉄の C_L に対応する物性定数および拡散係数は Table 9 に示すとおりであるから、これらを代入すれば (20), (21) 式は次のようになる。

$$k = 9.14 \times 10^{-4} (L)^{-0.25} (U)^{0.75} \text{ : 回転円柱} \dots \dots \dots (22)$$

$$k = 1.17 \times 10^{-2} (\Delta\rho)^{0.333} \text{ : 静止円柱} \dots \dots \dots (23)$$

(22) 式において代表長 L を適当にとれば k は相対速度 U のみの関係として計算できることになる。

Table 9 の諸数値は粘度⁴⁰⁾、密度⁴¹⁾の実測値を C_L に対応するように内外挿して求めたものであり、拡散係数は Li-Chang の推算式による数値を C の活量で補正し、さらに R. G. OLSSON et al.⁴³⁾ の溶解実験の結果と比較して決定した数値であるが、これらの詳細は別報⁴²⁾ により報告するはずである。

次に、溶融 Fe-C 合金の密度測定値⁴¹⁾ から浮力係数 $\Delta\rho$ を 1400°C において計算すると Fig. 10 の結果が得られた。すなわち、溶融 Fe-C 系では C 濃度の増加と共に密度が低下するので、浮力係数 $\Delta\rho$ が急速に増大している。

このため、(23) 式からも知られるように、物質移動係数に対して、溶融 Fe-C 合金の C 濃度の影響があることが予想できる。

3.5 物質移動係数 k の実測値と推定結果の比較 およびその考察

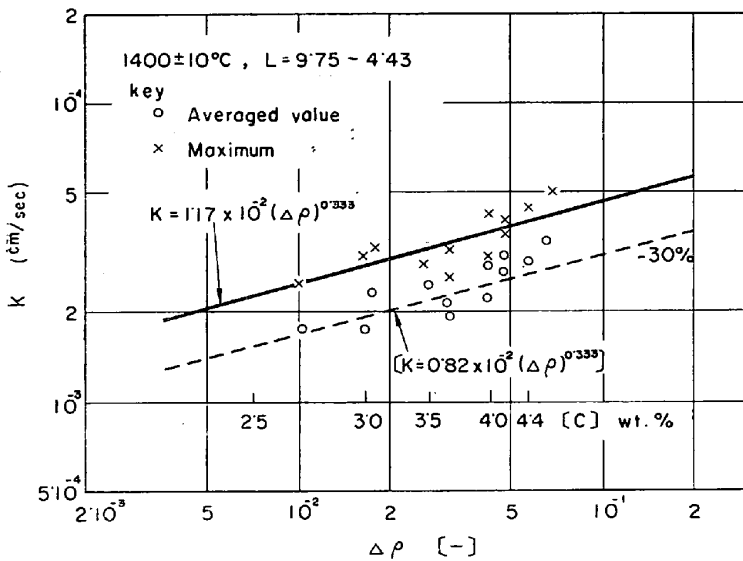


Fig. 12. Comparison of measured mass-transfer coeff., k with estimated curve.

3.5.1 回転円柱

実験Ⅱにおいて回転円柱を用いて実測した物質移動係数 k と (22) 式からの推定線を比較して Fig. 11 に示す。ただし、(22) 式において代表長 L のべき数が小さいので L の変動を近似的に無視し、実験結果の算術平均値 $L = 0.91 \text{ cm}$ を代入することにより、(22) 式を次のように簡略化して推定線を引いた。

$$k = 9.36 \times 10^{-4} (U)^{0.75} \dots\dots\dots (24)-1$$

また、Fig. 11 には純鉄円柱と炭素飽和溶鉄を用いた R. G. OLSSON et al.⁴³⁾ の測定結果から、1400°C 付近の数値を選んで、あわせて示した。彼らの場合、用いた円柱の直径が本報よりも多少大きく、代表長 L の平均値は 1.51 cm であるから、(22) 式に代入すると

$$k = 8.25 \times 10^{-4} (U)^{0.75} \dots\dots\dots (24)-2$$

になる。図にみられるように、回転円柱における実測値と推定線の一致は概して良好であり、平均誤差は ±15% 程度である。なお比較的高速側 ($U > 40, \text{ cm/sec}$) と低速側 ($U < 5$) では多少誤差が大きくなる傾向がみられるが、前者では試料の表面にいくつかの条痕があらわれておりある程度は界面反応速度の影響¹⁰⁾をうけているのではないかと考えられた。後者ではやはり自然対流の影響によると考えられる。

3.5.2 静止円柱

実験Ⅱで、静止円柱を用いた実測結果と (23) 式による推定線を比較して Fig. 12 に示す。

図にみられるように、本実験においては、局所値 k_{max} は推定線とほぼ一致するが、平均値 k_{av} は推定線よりも約 30% 低い結果を与えている。しかしながら、 k に

対する $\Delta\rho$ の効果はべき数 0.333 の (23) 式による推定線に対応しており、 k 値に対して溶鉄中の C 濃度が影響することをあきらかにみとめることができる。

このように推定線と差異を生じたのは、上述したように鋼-溶融 Fe-C 合金の系では、浸漬時間が短く、試料からの温度冷却もあつて、自然対流が定常化しないことが主たる原因と考えられる。さらにこの場合、C の拡散係数が比較的大であるため融体中で生成した密度差が比較的急速に解消されることも考えられるが、本報の範囲からはあきらかではない。しかしながら 1400°C のような高温における自然対流の実験においては、上述の他にも数多く実験上の困難が伴うので、Fig. 12 に示した程度の結果でも推定結果とかなりよい一致をみたものと考えるべきであろう。Fig. 12 の点線に対して k_{av} の実測値のばらつきは ±23% 程度である。

4. ま と め

(1) 鋼-Al, 鋼-Zn, Cu-Pb, Zn-Hg, Sn-Hg などの組み合わせにより、回転または静止する固体金属円柱から熔融金属中への物質移動係数を測定し、熔融金属の物性定数、拡散係数、試料の代表長との無次元相関を解析して次の関係を得た。

$$J_D = (k/U) (Sc)^{2/3} = 0.065 (Re)^{-0.25}; \text{ 回転円柱}$$

$$Sh = 0.124 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/3}; \text{ 静止円柱}$$

(2) この関係から、鋼円柱の溶融 Fe-C 合金中への溶解に関する物質移動係数を 1400°C において次のように推定した。

$$k = 9.14 \times 10^{-4} (L)^{-0.25} (U)^{0.75} \quad : \text{ 回転円柱}$$

$$k = 1.17 \times 10^{-2} (\Delta\rho)^{0.333} \quad : \text{ 静止円柱}$$

実測の結果、回転円柱では実測値と推定線の一致は概して良好であつたが、静止円柱では、最大の溶解速度に対応する局所値のみが推定線とほぼ一致し、平均値では推定線よりも約 30% 低い結果を与えた。

(3) 熔融金属の基礎的物性定数、拡散係数の不足、さらに高温における実験上の困難が大きな障害となるが、物質移動律速の過程では熔融金属中の反応でも、常温付近の流体で確かめられた無次元相関が成立し、低融点金属を用いてかなり高温における物質移動過程の模型実験が可能であることを明らかにした。

(本報における測定、化学分析の一部を担当された名古屋工大、金属工学科、山田研究室の方々に感謝いたし

ます)

文 献

- 1) 満尾, 高見, 伊東: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1860
塩見, 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1828
- 2) 平田ほか: 化学工学, 26 (1962), p. 709
- 3) 鞭, 森山: 鉄鋼協会・金属学会, 東海支部講演会 (昭和40年5月17日)
- 4) P. ROQUET and G. A. GIROMME: Rev. Met., 57 (1960), p. 1081
- 5) 蓑輪, 小坂: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 56
- 6) 化学工学協会編: “化学工学便覧” 丸善, 東京 (1958), p. 386
- 7) J. R. WEEKS and D. H. GRINSKY: “Liquidmetals, Solidification” A. S. M., N. Y. (1958), p. 107
- 8) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 218
- 9) M. Hansen. “Construction of Binary Alloy” McGraw-Hill. N.Y. (1958) p. 90, 737, 609, 353.
- 10) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1424
- 11) 化学工学協会編: “最近の化学工学”, 丸善東京 (1964), p. 105
- 12) M. EISENBERG. et al.: C. E. P. Symp. Ser, 51 (1955), p. 1
- 13) T. K. SHERWOOD and J. M. RYAN: C. E. S., 11 (1959), p. 81
- 14) J. R. BENNETT and J. B. LEWIS: A. I. Ch. E. 4 (1958), p. 418
- 15) O. SCOTT, H. G. DRICKAMER and O. Tung: J. Chem. Phys., 19 (1951), p. 1075
- 16) 化学工学協会編: “化学工学便覧”, 丸善・東京 (1958), p. 186
- 17) S. C. HYMAN, C. F. BONILLA and S. W. EHRLICH: C. E. P. Symp. Ser, 49 (1953), p. 21
- 18) W. E. DUNN, C. F. BONILLA, C. FERSTENBERG and B. GROSS: A. I. Ch. E. Journal, 2 (1956), p. 184
- 19) A. E. C. ed. “Liquid Metals Hand Book” Wash. D. C. (1952), p. 40
- 20) C. J. SMITHELS “Metals Reference Book” Butterworth, London, (1949), p. 415
- 21) E. Rothwell: J. Inst. Metals. 90 (1961), p. 389
- 22) T. W. RICHARDS: Carnegie Inst. Pab. No. 118 (1909)
- 23) Ref. 20), p. 413
- 24) 丹羽, 門, 伊藤, 土屋: 金属学会誌, 26(1962), p. 718
- 25) W. SUTHERLAND: Phil. Mag., 9 (1905), p. 781
- 26) Ref. 20) p. 165
- 27) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 32
- 28) 上村: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 24
- 29) N. H. FURMAN and W. C. COOPER: J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950), p. 5667, 74 (1952), p. 1683
- 30) J. W. GORMAN and G. W. PRECKSHOT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 214 (1958), p. 367
- 31) L. S. DARKEN and R. W. GURRY “Physical Chemistry of Metals” McGraw-Hill. N. Y., (1953), p. 463
- 32) Ref. 6), p. 63
- 33) A. G. WARD and T. W. TAYLOR: J. Inst. Metals, 85 (1956), p. 145
- 34) J. A. JACKSON and R. E. GRACE: “Phys. chem. of Process Metallurgy” I. Int. Sci. Press, N. Y. (1959), p. 633
- 35) D. A. STEVENSON and J. WULFF.: Trans. Met. soc., Amer. Inst. Min., Met. & pet. Eng., 221 (1961), p. 279
- 36) W. J. CHRISTIAN and P. S. KEZIOS: A. I. Ch. E. Journal, 5 (1959), p. 61
- 37) W. E. RANZ and P. F. DICKSON: I & CE. (fundamental), 4 (1965), p. 345
- 38) R. D. PEHLKE, P. D. GOODWELL and R. W. DUNLAP: Trams. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1420
- 39) J. M. LOMMEL and B. CHALMARS: ibid, 215 (1959), p. 499
- 40) N. V. VATOLIN et al.: Phys. Met., Metallography (Eng. trans.), 15 Feb. (1963), p. 53
- 41) C. BENEDICS and N. G. ERICSON: Arch. Eisenhüttenw., 7 (1930), p. 473
- 42) 小坂, 蓑輪: 未発表
- 43) R. G. OLSSON, V. KOUMP and T. F. PERZAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & pet. Eng., 233 (1965), p. 1654