

Fig. 1. Change of area proportion of inclusion by a cold drawing.

Table 2. Area proportion of inclusion of each samples.

Steel	Rod size (mm)	Area proportion of inclusion (%)		(A)/(B)
		Rod (A)	1 mm ϕ Wire (B)	
A	7	0.048	0.043	0.90
B	7	0.072	0.061	0.85
C	8	0.115	0.058	0.50
D	8	0.048	0.013	0.27
E	8	0.067	0.021	0.31
F	8	0.084	0.039	0.47
G	7	0.035	0.022	0.63
H	7	0.058	0.027	0.47
I	7	0.117	0.042	0.36

4) T. MALKIEWICZ: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), (1963), p. 33

5) 内山, 角田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1462; 50 (1964) p. 496; 51 (1965), p. 1624

(108) 溶融 Al または Zn 中で回転する鋼円柱表面からの物質移動 (溶融金属中の物質移動-I)

名古屋工業技術試験所

○小坂 岑雄・工博 蓑輪 晋

Mass-Transfer from the Surface of Rotating Steel Cylinder into Liquid Al or Zn.

(Mass-transfer in liquid metals-I)

Mineo KOSAKA and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 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値とともに主要な側面をなすものである。製鋼反応においても、総括反応速度が溶鉄中の物質移動に律速される例は少なくない。化学工学の分野では常温付近の流体について物質移動がよく研究²⁾され、熱移動とのアナロジーによつて無次元的に解析された結果が各種反装置の設計にも有効に利用されている。冶金反応の研究では高温度における実験上の困難、さらに溶融金属の諸物性値、拡散係数などの集積が不足しているなどの理由から、単に物質移動係数を求めるに止まる場合が多く、幾何学的な因子(geometric factor)まで含めて無次元解析された例^{3,4)}は非常に少ない。本研究は上述の基礎的な段階として、比較的低融点の溶融金属中における物質移動をとり扱ひ、冶金反応速度に関する基礎的な知見をえようとしたものである。とくに本報では溶融金属鍍金とも関連のある溶融 Al および Zn をとりあげこれに対する鋼の回転円柱表面からの物質移動速度を測定し、他種金属により同様の実験を行なつた文献例の結果とあわせて考察した。

2. 供 試 材 料

鋼棒は外径 1.0 および 0.6 cm の市販極軟鋼 (長さ 25cm) を研磨、脱脂処理して用いた。Al, Zn は 99.99% 以上と称する市販地金からとつた。溶解するつばは MgO 製 (6.3cm OD×5.3cm ID×10cm H) を使用した。材料の化学組成を Table 1 に示す。

3. 実 験 装 置

装置はカンタル線抵抗炉と試料固定(回転)装置を組み合わせたもので詳細は既報⁵⁾にのべたから省略する。

4. 実 験 操 作

鋼棒を所定時間、所定温度の溶融金属に既知の回転速度を与えながら浸漬したのち引きあげる。浸漬時間は平均 5min とし、鋼棒を新しくとりかえた。この後、溶融金属浴を耐火物棒を用いてよく攪拌したのち、その少量を採取して分析用試料とした。上記の操作をくり返して 20~30min の実験を行ない、溶融金属中の Fe 濃度の変化をしらべた。Fe 分析法は Al は JIS (Al線還元) 法、Zn はスルホサリチル酸比色法を用い、分析値の相対誤

Table 1. Chemical composition of steel, Al and Zn, wt%.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Steel	0.11	0.13	0.86	0.03	0.16	0.008	0.008
Al	Si	Fe	Cu	Ti	Pb		
	0.002	0.0001	0.003	0.001	0.0002		
Zn	Cd	Fe	Sn	Cu	Pb		
	0.001	0.0003	0.0001	0.001	0.0020		

Table 2. Experimental variables.

Materials	exp. No.	Temp. °C	Volume of liquid metal V, cm ³	Interface area between steel bar and liquid metal A cm ²	Peripheral velocity of specimen U, cm/sec
Steel cylinder 110 cm φ } liquid Al	A-1	793	136	16.3	14.4
	A-2	803	134	21.1	5.91
	A-3	800	151	21.4	10.2
	A-4	803	145	20.4	3.14
	A-5	800	143	19.2	22.9
	A-6	803	154	19.9	47.4
Steel cylinder 0.6 cm φ } liquid Zn	Z-1	550	89.1	9.43	0.943
	Z-2	560	91.5	6.63	1.75
	Z-3	579	102	11.3	5.67
	Z-4	590	114	13.2	14.1
	Z-5	525	124	13.5	4.65
	Z-6	475	101	10.4	35.0

差は ±3.0% 以内であった。実験条件として試料の回転速度、鋼棒の浸漬深さ(すなわち Steel~Al 間の接触面積)、溶融金属の温度を変化させることにより、Table 2 のように実験を行なった。

5. 実験結果

浸漬時間 t に対して溶融金属中の Fe 濃度は、たとえば Fig. 1 のように増加する。ここで溶融金属と鋼の接触界面積は実験時間中変化しないものとし、界面において一次反応および物質移動による抵抗が直列に存在するとすると Fe 濃度の変化は一般に次式⁶⁾によつて示される。

$$C_b = C_s [1 - e^{-(k_s/l + k_s \delta / D) (A/V)t}] \quad (\text{記号末尾}) \quad (1)$$

$$\therefore (V/A)(2.3) \log(C_s/C_s - C_b) = K_A \cdot t \dots\dots (2)$$

ここで、 $K_A = k_s$ のとき界面反応が律速段階となり、 $K_A = D/\delta = k$ のとき実質移動が律速段階となる。既報⁵⁾の結果からすると、本報の実験条件範囲では Z-4、Z-6

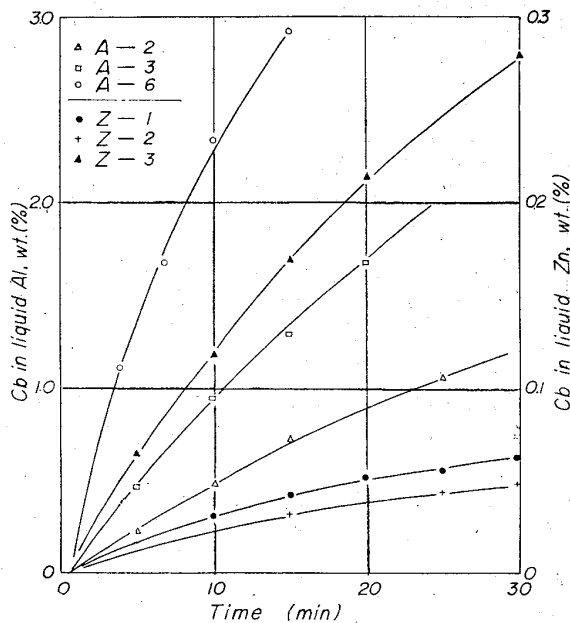


Fig. 1. Relation between Fe concentration in bulk liquid Al or Zn, C_b and immersed time, t.

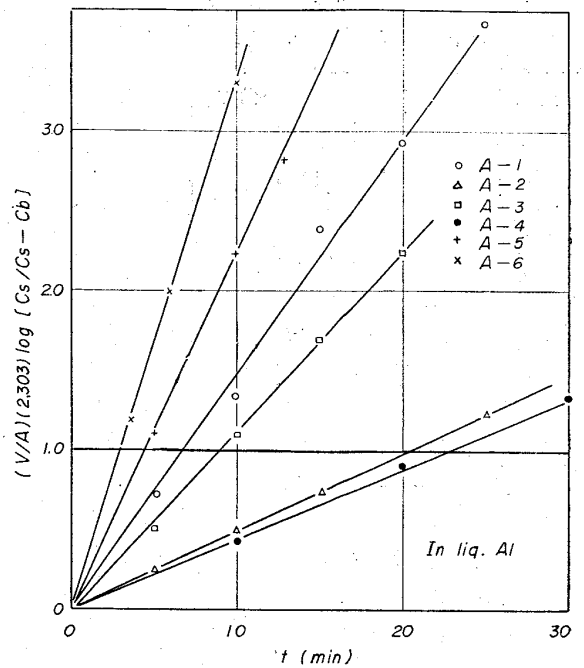


Fig. 2. Calculation of mass-transfer coeff., k in liquid aluminium.

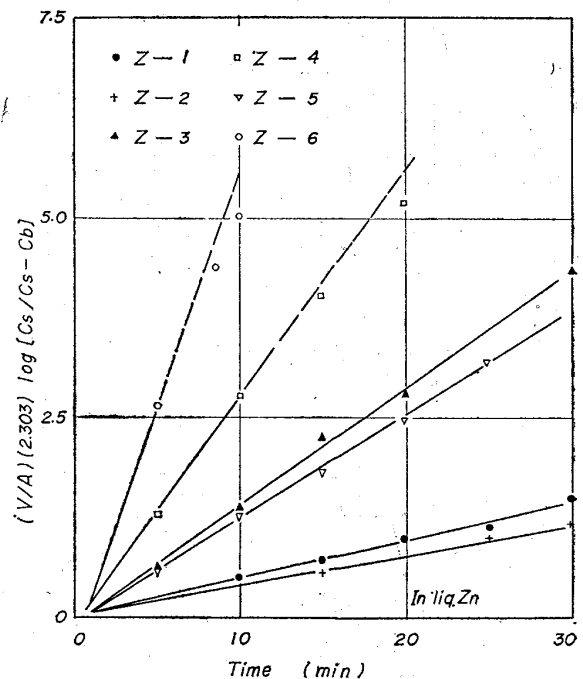


Fig. 3. Calculation of mass-transfer coeff., k, in liquid zinc.

は界面反応が総括溶解速度に影響するが、他はすべて物質移動が律速となる過程と考えてよく $K_A = k$ として大きな誤差を生じないであろう。C_s を状態図⁷⁾から求め、濃度に近似的に wt.% を採用して(2)式の左辺を計算すると Table 2 に示した実験条件に対応して Fig. 2 および Fig. 3 をうる。これらの直線関係が示す勾配から物質移動係数 k が容易に求められるが、この数値を対応する溶融金属の攪拌条件レイノルズ数、 $Re = LU\rho/\mu$ とともに Table 3 にまとめた

Table 3. Mass-transfer coeff., k and corresponding reynolds No., Re .

exp. No.	k cm/sec $\times 10^3$	$Re \times 10^{-2}$
A-1	2.4 ₅	13.3
A-2	1.0 ₈	4.46
A-3	1.8 ₉	9.43
A-4	1.0 ₀	2.90
A-5	3.7 ₁	21.1
A-6	5.7 ₇	43.8
Z-1	0.8 ₂	1.55
Z-2	0.9 ₃	8.80
Z-3	2.6 ₇	15.8
Z-4	5.4 ₆	25.2
Z-5	2.1 ₁	12.2
Z-6	4.1 ₂	48.4

6. 考 察

常温付近の流体に関する物質移動(強制対流)は一般に次式で扱われている。

$$k(L/\mu) = C \cdot (Re)^a (Sc)^b \dots\dots\dots (3)$$

$$k/U = C \cdot (Re)^{a-1} (Sc)^b \dots\dots\dots (4)$$

$$k(L/D) = C \cdot (Re)^a (Sc)^{b+1} \dots\dots\dots (5)$$

本報で A-1~A-6 ほぼ定温度の実験とみなせるから、この場合 Sc 数は一定値となるので(3)式から近似的には $k \approx k_b \cdot (Re)^a$ の関係がえられる。試みに $\log k$ と $\log(Re)$ の関係を示すと Fig. 4 のようであり、 $a \approx 0.78$ であることがわかる。また、(4)式を変形すると化学工学の分野でよく用いられる次式をうる。

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

$$\therefore J_D = C_f/2 = (k/U)(\mu/\rho D) = C \cdot (LU\rho/\mu)^{a-1} \dots\dots\dots (6')$$

多くの物質系において $b = -2/3 \sim -1/3$ とされているが、本報では $b = -2/3$ と仮定して議論を進める。Table 3 に示した本実験の結果および他種の金属系を用いて物質移動係数のみを求めてある文献例⁵⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾について同様に(6)式の計算を行なつて Fig. 5 をえた。ただし(6)式の計算にあつて、下記のように近似的取扱いを行なつた。

1) 溶融金属の物性値 μ , ρ などは(境界基準の場合本来は溶融合金のそれをとらねばならぬが)純金属¹¹⁾のそれで代用してある。

2) Cu in Pb¹²⁾ Fe in Al¹³⁾ 以外の D 値は Sutherland¹⁴⁾ の式 $D = KT/4\pi\mu\gamma$ により推定した。Fe in Zn は著者らの測定¹⁷⁾があるが、これによる検討は別にのべることとし、ここでは Fe^{3+} ion 半径を用いて推定した。ion 半径は goldschmidt¹⁵⁾の値をとり、活量による補正を行なっていない。

3) 円柱の表面曲率の影響¹⁸⁾を無視した。

以上の大きな近似のために、Fig. 5 のばらつきは非常に大となつたが、定性的に(3)~(5)式の相関をみとめるには十分である。平田¹⁹⁾によれば、一般の流体において

$$J_D = C_f/2 = 0.664(Re)^{-0.5} : \text{層流} \dots\dots (7)$$

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

が成立するとされるが、Fig. 5 では、ほぼ

$$J_D = 0.045(Re)^{-0.2} 10^3 < Re < 10^5 \dots\dots (9)$$

となり、(8)式に近い結果となつた。ただし $Re < 10^3$ の層流域では Cu-Pb, Cu-Bi 系の結果は(7)式にかなり近いが、本報の Steel-Al, Steel-Zn 系は(7)式とかなり大きな差異を生じている。この差異の原因についてはさらに検討を要するが、以上の結果からすると溶融金属中の物質移動も一般の流体と大差ない機構によつており、たとえば(9)式のような無次元式で扱うことが可能と考えられる。この結果は回転円柱を用いた他の文献結果²⁰⁾²¹⁾ともよく近似しており、溶融金属の物性値、拡散係数についてさらに正確な値がえられるなら、よりばらつきの少ない結果がえられるものと思われる。

記号凡例 (CGS unit)

k : 物質移動係数, Re : レイノルズ数 $LU\rho/\mu$

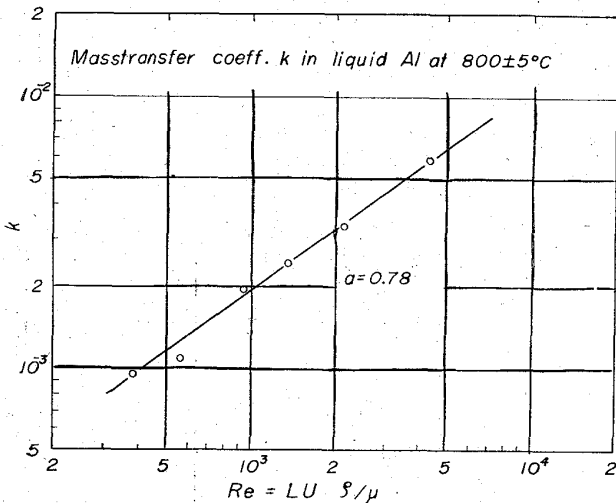


Fig. 4. Relation between mass-transfer coeff., k in liquid Al and corresponding Reynolds No. Re .

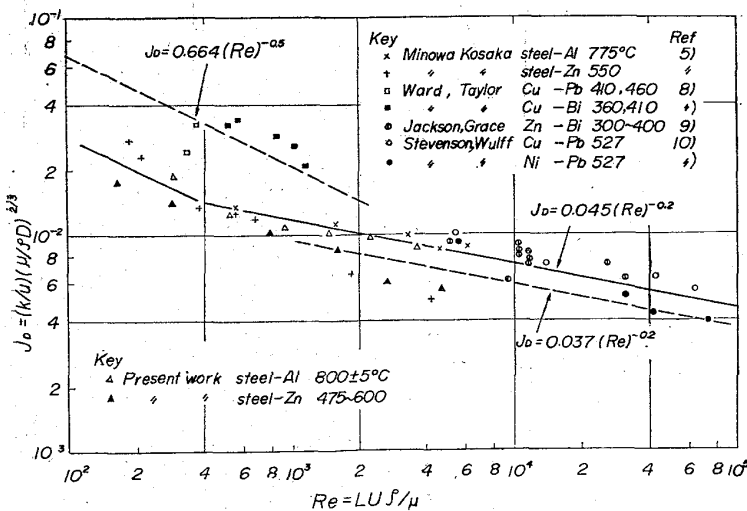


Fig. 5. Non-dimensional correlation between J_D factor and Reynolds No. Re .

γ : ion 半径, A: 接触界面積,
 S_c : シュミット数 $\mu/\rho D$, J_D : J_M 因子,
 V : 溶融金属体積, L: 代表長(直径) $(k/U)(S_c)^{2/3}$
 C_s : 飽和濃度, U: 相对(円周)速度,
 C_f : まさつ係数, C_b : 濃度, ρ : 溶融金属密度,
 k_s : 界面反応速度係数, K: ボルツマン定数,
 μ : 溶融金属粘度, δ : 境界膜厚さ, T: 絶対温度,
 K_A : 見かけ速度定数, a, b, c, K_b : 定数

文 献

- 1) たとえば満尾, 高見, 伊東: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1862
- 2) 平田, ほか: 化学工学, 26 (1962), p. 709
- 3) 鞭, 森山: 日本鉄鋼協会東海支部講演会発表, (昭和40年6月16日)
- 4) P. ROQUET, G. A. GIROMME: Rev. de Met., 57 (1960), p. 1081
- 5) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 218
- 6) J. R. WEEKS, D. H. GRINSKY: "Liquid metals and Solidification" A.S.M., (1958), p. 107
- 7) 金属学会: "金属便覧"丸善, (1964), p. 1184
- 8) A. G. WARD, J. W. TAYLOR: J. Metals, 85 (1956), p. 145
- 9) J. A. JACKSON, R. E. GRACE: Phys. Chem. of Process Metallurgy" I AIME, (1959), p. 633
- 10) D. A. STEVENSON, J. WULFF: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Met & Pet. Eng., 221 (1961) p. 279
- 11) A.E.C.: "Liquid metal Hand Book" Wash. D.C., (1952), p. 34
- 12) J. W. GORMAN, G. W. PRECKSHOT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1958), p. 367
- 13) 上村: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 24; 26 (1940), p. 813
- 14) W. SATHERLAND: Phil. Mag., 9 (1905), p. 784
- 15) 千谷: "無機物理化学" F, 工学図書, (1955), p. 609
- 16) 丹羽, 他: 金属学会誌, 26 (1962), p. 725
- 17) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2083
- 18) W. J. CHRISTIAN, P. S. KEZIOS: A.I.Ch.E.J., 5 (1959), p. 61
- 19) 平田: 化学工学, 28 (1964), p. 528
- 20) M. EISENBERG et ali.: C.E.P. Symp. Ser., 5 (1955), p. 1
- 21) J. A. BENETT, J. B. LEWIS: A.I.Ch.E.J., 4 (1958), p. 418

(109) 溶融 Al または Zn 中で静止した鋼円柱表面からの物質移動
 (溶融金属中の物質移動—II)

名古屋工業技術試験所

○小坂 岑雄・工博 蓑輪 晋

Mass-Transfer from the Surface of Stating Steel Cylinder into Liquid Al or Zn.

(Mass-transfer in liquid metals—I)

Mineo KOSAKA and Dr. Susumu MINOWA.

1. 緒 言

前報¹⁾においては回転円柱表面からの物質移動を測定し検討を行なったが, 比較的低 Re 数(層流)側では常温付近の流体についてえられた相関とはかなり大きな差異を生ずる結果となつた. この差異の原因についてさらに詳細に調べる目的で, 本報においては, 静止した円柱試料表面からの物質移動を測定したので, 結果の概要を報告する. なお, 本報では物性値²⁾の比較的良好に知られているアマルガム系についても参考のため, 同様の実験を行なつて比較した.

2. 溶融金属中に発生する密度差について

固体金属円柱を静止のまま溶融金属に垂直に浸漬したのち観察すると, 多くの場合, 試料の上方と下方で溶蝕の程度がことなつていることが観察される³⁾. Fig. 1 は Steel-Al, Steel-Zn, Zn-Hg, Sn-Hg (固体-液体)の組み合わせで円柱試料を種々の条件で浸漬したのち, 直径方向の減少をマイクロ・メータで測定した結果を示したものであるが, あきらかに, Steel-Al, Steel-Zn では試料の上方が, これとは逆に Zn-Hg, Sn-Hg では試料の下方が溶蝕が大きいことが知られる. このような現象は固体金属が溶解して生ずる溶質飽和の溶融合金と溶融純金

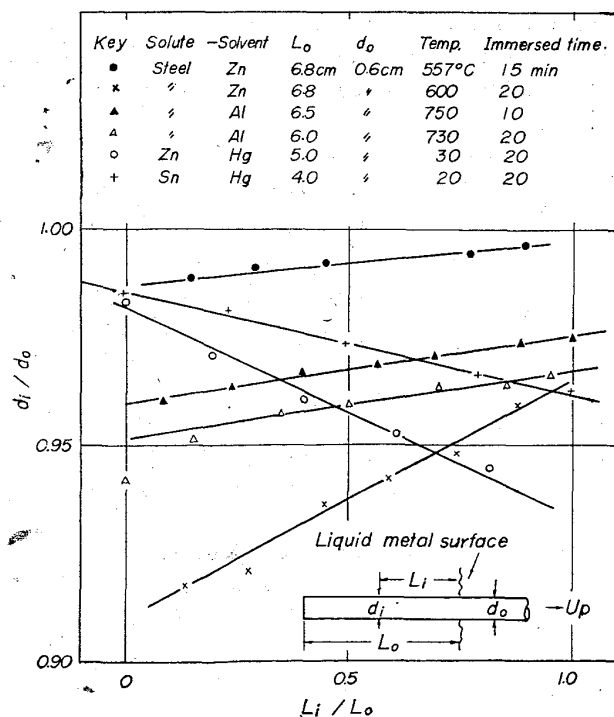


Fig. 1. Non-uniformity of corrosion of solid metal cylinder in liquid metal bath.