

$\gamma$ : 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,  $\rho$ : 溶融金属密度,  
 $k_s$ : 界面反応速度係数, K: ボルツマン定数,  
 $\mu$ : 溶融金属粘度,  $\delta$ : 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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>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ことが観察される<sup>3)</sup>. 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

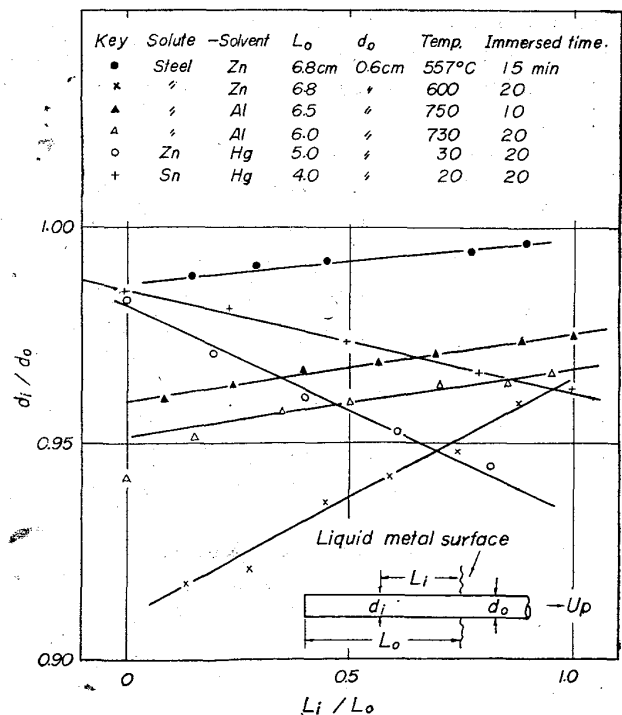


Fig. 1. Non-uniformity of corrosion of solid metal cylinder in liquid metal bath.

Table 1. Density of liquid pure metals and liquid alloy.

(Solid-liquid)→	Fe-Al	Fe-Zn	Zn-Hg	Sn-Hg	Cu-Bi	Cu-Pb
Density of solid, $\rho_S$ at 20°C	7.87	7.87	7.13 <sub>8</sub>	7.28 <sub>9</sub>	8.96	8.96
Thermal expansion coeff. of solid $\times 10^6$	11.3	11.3	39.7	0.16	16.5	16.5
Temperature °C T.	700	500	30	30	400	500
Density of liquid, $\rho_L$ , at T.	2.36 <sub>9</sub>	6.84 <sub>6</sub>	13.54 <sub>5</sub>	13.54 <sub>5</sub>	9.91	10.39
Solubility of solid, Cs wt. %	2.54	0.18	2.00	0.64	1.04	0.38
Density of alloy, $\rho_A$	2.41	6.85 <sub>8</sub>	13.37 <sub>8</sub>	13.50 <sub>5</sub>	9.90 <sub>6</sub>	10.38 <sub>1</sub>
$\rho_A - \rho_L$	+0.042	0.011	-0.167	-0.040	-0.004	0.009
$\Delta\rho = \rho_A - \rho_L / \rho_L \times 10^3$	+17.6	+1.8	-12.3	-3.2	-0.4	-0.9

属との間の密度差を起因とする自然対流の影響によるものと考えられる。アマルガム系<sup>2)</sup>を除けば、溶融合金の密度の実測はほとんど行なわれていないが、固体・液体面成分の比容が変化しないことを仮定すると、近似的にはあるが、次式により合金の密度を推定することができる。

$$100/\rho_A = C_S/\rho_S + (100 - C_S)/\rho_L \text{ (記号末尾)} \dots (1)$$

飽和溶解度  $C_S$  を状態図から求めて(1)式の計算を行なうときあげた金属系についてたとえばTable 1のような結果をうる。

Table 1の ( $\rho_A - \rho_L$ ) の符号から Steel-Al または Zn とアマルガム系とでは溶蝕の傾向が逆になることが説明できる。また自然対流の発生は  $\Delta\rho$  に比例すると言われるが、Cu-Bi, Cu-Pb では他に比較して  $\Delta\rho$  が小であり、自然対流の発生は少ないであろうことが予想できる。すなわち前報<sup>1)</sup> Fig. 5 において Cu-Bi, Cu-Pb の系は一般の流体における相関とよく一致するに反して、Steel-Al, Steel-Zn では低 Re 数域の結果が大きく差異を生じたことは、上述したように自然対流の発生が物質移動係数に影響をおよぼすためと考えられる。

### 3. 供試材料

Hg は市販特級品, Sn は 99.8% の地金からとつた。その他の材料は前報<sup>1)</sup> と同一である。Zn と Zn は黒鉛るつばに溶解し、金型に鑄造したあと旋盤DDI, エメリ一紙研磨によつて約 1.0cm 直径, 15 cm 長さの円柱とし、表面アマルガム化処理してから実験に用いた。鋼試料は静止するため、溶融金属とのぬれが悪かつたが、ZnCl<sub>2</sub> 濃溶液をうすく塗布すると好結果をえた。

### 4. 実験装置

Zn-Hg, Sn-Hg 系の実験は恒温水槽中でガラス容器を用い 20 および 30°C で実験した。Steel-Al, および Steel-Zn は前報<sup>1)</sup> と同じ装置を用いたがこの場合、温度分布の不均一による熱対流の発生をできるだけ防止するため、るつばには熱伝導性のよい黒鉛を用い、炉内温度分布に注意して実験した。さらに試料の長さを 20cm とし、全長を炉内にいれて試料からの温度冷却を防止した。

### 5. 実験操作および実験条件

前報<sup>1)</sup> で化学分析値を用いた計算と既報<sup>2)</sup> で重量測定から求めた  $k$  値がよく一致していることから、本報では主として重量測定法を採用し、補足的に化学分析の結果を利用した。すなわち、試料をできるだけ静かに浸漬したのち、所定時間後に引きあげ、溶融金属から分析試料を採取する。円柱試料表面に付着した溶融金属を除き、秤量を行なつて重量減少量  $\Delta G$  を測定する。上述したよ

うに、試料の溶蝕は不均一となるが、初期値として全表面積で平均すると、試料の溶解速度,  $V_A$  は

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

のごとく示される。(2)式の左辺を計算してY値を求め  $t \rightarrow 0$  に外挿すると  $V_A$  を定めることができる。

浸漬時間  $t$  に対して  $\Delta G$  の増加の関係の一例を示すと、Fig. 2 のようであり、これを(2)式により計算することにより、たとえば Fig. 3 および Fig. 4 に示すような直線関係がえられる。ここで  $t \rightarrow 0$  の値は最初に設定した条件に対応する  $V_A$  値である。ところで溶解速度  $V_A$  について、近似的に次式が成立する。

$$V_A = J / \rho_S = \bar{k} (C_S - C_b) / \rho_S \dots \dots \dots (3)$$

$C_S$  は状態図<sup>4)</sup>,  $C_b$  は化学分析結果から知られるので試料の全表面で平均した物質移動係数  $\bar{k}$  が求められる。なお化学分析方法は前報と同一である。

本報では実験条件として、試料の直径  $d_0$ , 浸漬深さ  $L_0$  溶融金属の温度および初期値に対応する  $C_b$  を変化させて Table 2 のように実験を行なつた。

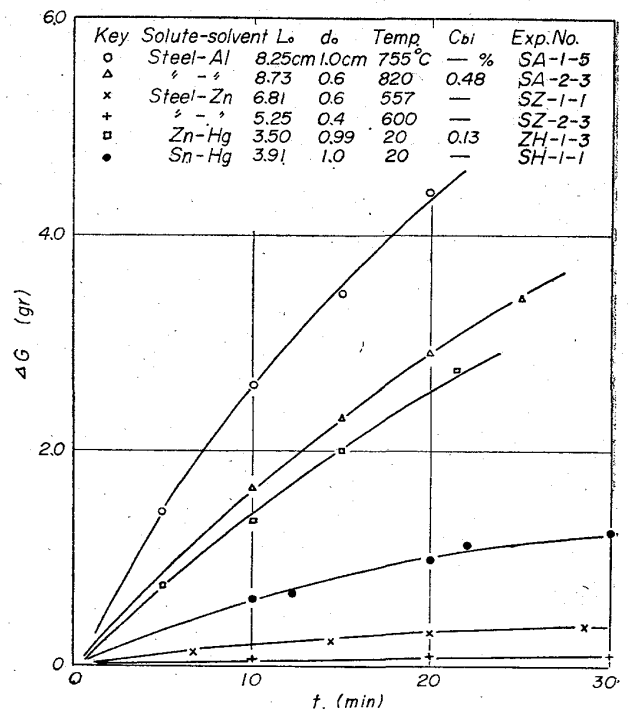


Fig. 2. Typical relationship between weight loss  $\Delta G$ , and immersed time,  $t$ .

Table 2 Experimental variables.

Solid~liquid	exp. No.	Temperature °C	Immersed depth L <sub>0</sub> , cm	Diameter of cylinder d <sub>0</sub> , cm	Initial concentration of solute, C <sub>b</sub> wt.% (g/cm <sup>3</sup> × 10 <sup>2</sup> )
Sn~Hg	SH-1-1~4	20	2.93~5.21	1.00	(0.0~2.91)
	SH-2-1~5	30	3.39~9.05	1.00	(0.22~4.53)
Zn~Hg	ZH-1-1~4	20	2.34~5.00	0.99	(0.64~8.41)
	ZH-2-1~5	30	2.99~8.61	0.99	(0.91~17.5)
Steel~Al	SA-1-1~8	710~800	4.10~6.35	1.00	0.23~1.21
	SA-2-1~5	700~820	5.45~8.35	0.60	0.18~0.91
Steel~Zn	SZ-1-1~10	488~600	4.50~9.20	0.60	0.03~0.18
	SZ-2-1~5	500~650	4.80~5.47	0.40	0.00~0.08

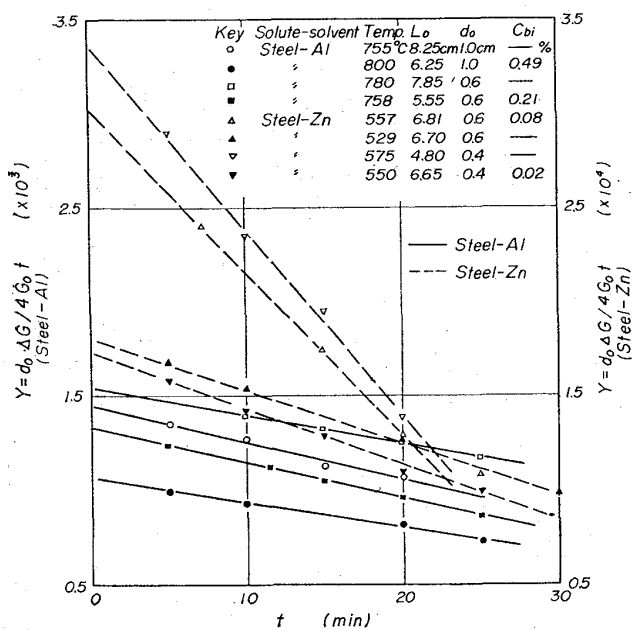


Fig. 3. Typical relationship between Y. value and immersed time, t. [see eq.(2)]

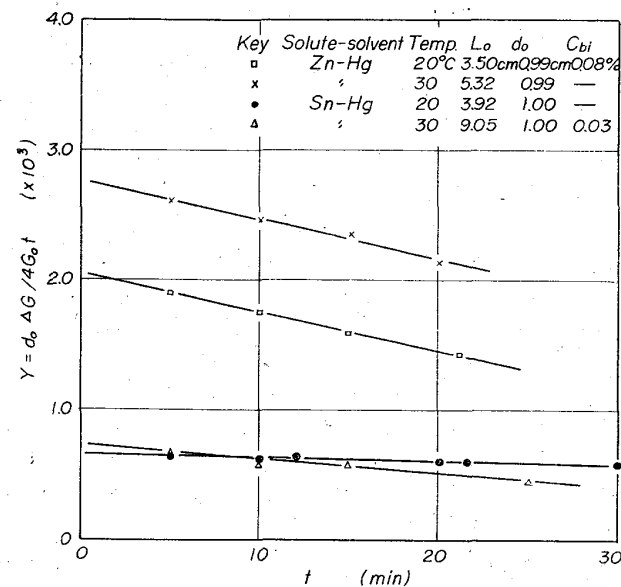


Fig. 4. Relation between Y, value and immersed time, t. in amalgam systems Zn-Hg, Sn-Hg.

Table 3. Mass-transfer coeff.  $\bar{k}$  and corresponding non-dimensional terms.

exp. No.	L, cm	Temp. °C	$\bar{k}$ , cm/S × 10 <sup>3</sup>	Sh × 10 <sup>-2</sup>	Gr · m × 10 <sup>-8</sup>	Sc × 10 <sup>-2</sup>
SA-1-5	8.25	755	1.02	4.76	0.68	6.58
SA-2-3	7.85	780	2.59	5.68	2.36	4.00
SZ-1-1	6.81	557	1.70	3.53	0.13	12.9
SZ-2-3	5.25	600	1.69	2.82	0.50	13.5
ZH-1-3	3.50	20	1.16	3.11	2.52	0.79
SH-1-1	3.92	20	0.84	1.77	1.84	0.89

6. 考 察

自然対流条件での熱移動は一般に

$$Nu = C \cdot (Gr \times Pr)^a \dots\dots\dots (4)$$

のような無次元式で扱われるが、物質移動についても同様に

$$Sh = C \cdot C (Gr \cdot m \times Sc)^a \dots\dots\dots (5)$$

$$\therefore kL/D = C \cdot [gL^3 \Delta \rho \rho^2 / \mu^2 \times \mu / \rho D]^a \dots\dots (5)'$$

なる相関があるとされている。森, 吉田<sup>5)</sup>によると一般に垂直の平板, 円柱においては代表長を高さにとると

$$Nu = 0.59 (Gr \times Pr)^{1/4}$$

$$10^9 > Gr \times Pr > 10^4 \text{ (層流)} \dots\dots\dots (6)$$

$$Nu = 0.13 (Gr \times Pr)^{1/3}$$

$$10^{12} > Gr \times Pr > 10^9 \text{ (乱流)} \dots\dots\dots (6)'$$

が成立すると言われるので、試みに本報で Fig. 2 に示した実験について (4)' 式を計算すると Table 3 のようである。

ここで溶融金属の物性値, 拡散係数は前報と同様に扱いかい,  $\Delta \rho$  は Table 1 に示した方法で推定した。アマルガム系は実測値を使用して以下の, Table 2 のすべての実験結果について計算を進めると Fig. 5 をうる。上述の大きな近似のため結果のばらつきは大 (約±20%) であるが、本報の結果は

$$Sh = 0.125 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/3} \quad 10^{11} > Gr \cdot m \times Sc > 10^9 \dots\dots\dots (7)$$

となり (6)' 式によく近似している。他方, W. E. DUNN らは Hg 中の水平円柱表面の物質移動を測定して、一般の流体に関する式

$$Sh = 0.52 \sim 0.53 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/4} \dots\dots\dots (8)$$

をよく満足する結果をえている。以上からすれば溶融金属中においても、密度差を起因とする自然対流がたしか

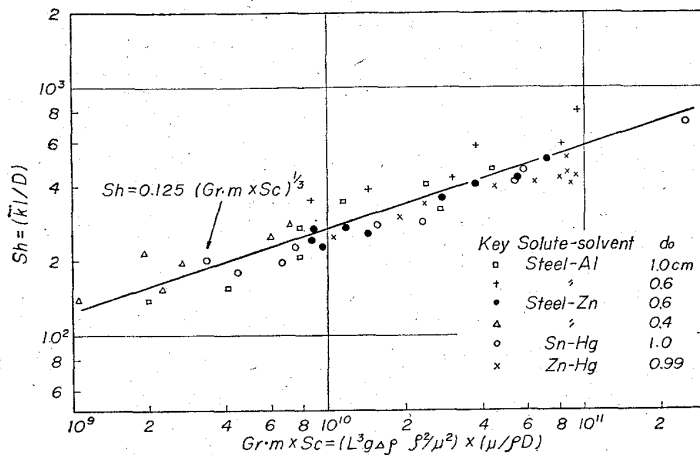


Fig. 5. Non-dimensional correlation between  $Sh$  and  $Gr \cdot m \times Sc$ .

に存在しており、かなり大きく物質移動に影響をおよぼしているものと考えてよい。

とくに本報の場合、円柱試料を数 cm 程度垂直に浸漬するのみで、自然対流により、試料表面に乱流境界層が形成される結果となっており、興味ぶかい点である。

記号凡例 (C.G.S. unit)

- $\rho_s$ : 固体金属の密度
- $\rho_L$ : 液体 " "
- $\rho_A$ : 液体合金の " "
- $d_0$ : 試料の最初の直径
- $\Delta G$ : 重量減少量
- $G_0$ : 円柱浸漬部の重量
- $V_A$ : 溶解 (半径減少) 速度
- $t$ : 浸漬時間
- $J$ : 溶質の flux [ $g/cm^2 \cdot s$ ]
- $\bar{k}$ : 平均物質移動係数
- $C_s$ : 飽和濃度 [ $g/cm^3$ ]
- $C_b$ : bulk の濃度
- $C_{bi}$ : 初期における濃度
- $Sh$ : シャーウッド数  $kL/D$
- $Sc$ : シュミット数  $\mu/\rho D$
- $Gr$ : グラシヨフ数 (熱移動)
- $Gr \cdot m$ : " (物質移動)  $gL^3(\Delta\rho)\rho^2/\mu^2$
- $Nu$ : ヌッセルト数
- $Pr$ : プラントル数
- $g$ : 重力加速度
- $L, L_0$ : 代表長 (浸漬深さ)
- $\rho$ : 密度,  $\mu$ : 粘度,  $\Delta\rho = \rho_A - \rho_L/\rho_L$ : 浮力係数
- $a, c$ : 定数

## 文 献

- 1) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52(1966)4, p.536
- 2) a) N. H. FURMAN, W. C. COOPER: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 5667; 74 (1952), p. 6183
- b) A.E.C. "Liquid Metal Hand Book" wash. D.C, (1952), p. 32
- 3) 蓑輪, 小坂: 鉄と鋼, 50(1964), p. 36
- 4) a) 金属学会: "金属便覧"丸善, 東京, (1964)

p. 1184

b) H. HANSEN: "Der Aufbau der Zweistofflegierungen" Julius Sp. Bedin (1936)

5) 森, 吉田編: "詳論化学工学" 朝倉, 東京 (1962), p. 589

6) W. E. DUNN, C.F. BONILLA, C. FERSTENBERG, B. GROSS: A.I.Ch. E. J., 2 (1959), p. 184

## (110) Distorted Iron Chromite におよぼす 酸化物 ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ と $Cr_2O_3$ ) の Melt への添加の影響 (Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—Ⅶ)

大阪大学, 工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・北村雅司

The Influence of Oxides ( $FeO \cdot Cr_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ ) Addition to the Melt on the Distorted Iron Chromite.

(Fundamental studies on the non-metallic inclusions in steels of Fe-Cr-O system—Ⅶ)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Masaji KITAMURA.

### 1. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成せられる酸化物介在物を詳しく研究することは、複合脱酸剤をもちいる場合の介在物の構成挙動をつかむ基本となる。われわれの一連の研究で、以前の研究者による結果と一致する点・不一致の点について考察を加え、今後の研究の問題点をしぼってきたり、その不明瞭な事項の一つとして、溶鉄への添加クロム量を増大していった場合に生成される介在物の格子定数の増大化の傾向が、いかなる原因で導かれるかということがある。生成介在物が固溶体として構成されていると考えた場合、その構成体(end member)が何と何かということが求められなければならない。

溶鉄中には wustite が存在すると一般に承認されているが、熔融クロム中においても、クロムと酸素の何らかの結合体が存在するものと考えてよい。先の研究で<sup>2)3)</sup> 本系鋼に生成される介在物の構成体として妥当と考えた  $FeO \cdot Cr_2O_3$  または  $Cr_2O_3$  を強制的に、熔融したクロムならびに鉄中に添加せしめた場合介在物の形態がいかなる変化をこうむるかということを知ることは重要と考えられたので追求した。

さらに本報告では、distorted iron chromite の生成因子として

(1) 共存元素の影響