

# 論 文

669,046,512; 669,18,046.5; 669,187,2; 661,666,2-434  
 黒鉛円柱から炭素を含む溶鉄中への物質移動\*

小坂 岑 雄\*\*・蓑 輪 晋\*\*\*

## Mass-Transfer from Graphite Cylinder into Liquid Fe-C Alloy

Mineo KOSAKA and Susumu MINOWA

### Synopsis:

The rates of dissolution of carbon from the rotating or stationary graphite rods into liquid Fe-C alloy were studied in the temperature range 1270~1550°C.

It was concluded that the dissolution process was controlled by mass-transfer in the liquid.

Applying non-dimensional correlation of mass-transfer under the forced convection to the experimental results on the rotating rods, the effective interdiffusivity  $D_e$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) in liquid Fe-C alloy were estimated. In other hand, mass-transfer coefficient  $k$  ( $\text{cm}/\text{sec}$ ) on the stationary rods were estimated by using non-dimensional correlation under the free convection and compared with the experimental results.

Employing effective interdiffusivity  $D_e$ , experimental results on the stationary rods can be summarized as follows:

$$(\text{Sh}) = 0.115(\text{Gr} \cdot \text{m} \times \text{Sc})^{1/3}$$

Furthermore, effects of the heat of solution of carbon and the rates of heat-transfer on the dissolution process were briefly discussed.

(Received 20 June 1967)

## 1. 緒 言

炭素を含む溶鉄への炭素の溶解は高炉やキューボラ炉での溶鉄に対する“加炭現象”と関連した基礎的な課題であるが、これまで定量的な研究は比較的少ない。

V. O. DAHLKE et al.<sup>1)</sup>は低炭素濃度の溶鉄に黒鉛棒を浸漬して溶解速度を測定し、この溶解がいわゆる物質移動律速の過程であることを述べたが、彼らの実験では、はげしい CO 反応 (bubbling) によつて溶鉄の流動状態は正確に規定できなかつた。P. M. SHURYGIN et al.<sup>2)</sup>は溶融 Fe-C, Fe-Si, Fe-P および Fe-Ni 合金に対する黒鉛回転円板の溶解速度を測定しており、LEVICH<sup>3)</sup>の式が概略ながら成立することをみとめている。また R. G. OLSSON et al.<sup>4)</sup>は黒鉛回転円柱から溶鉄中への物質移動を取扱い、M. EISENBERG et al.<sup>5)</sup>が安息香酸-水系溶媒で得た物質移動の無次元相関が溶鉄の場合にもほぼ適用できることを示した。

本報は物質移動に関する無次元相関の成立を利用して、黒鉛回転円柱の溶解速度 (物質移動) の測定結果から、炭素の溶鉄中における有効拡散係数の概略値を推定しようと試みたもので、ここに得られた数値を用いて、

黒鉛静止円柱による自然対流下の物質移動係数を推定したところ、実測値との間によい一致がみられた。

以下の諸解析に使用した溶鉄の物性定数値があまり精度よくないこと、物質移動係数は平均値としてしか得られないなどの点から、本報の結果もまだ定性的の域を出ないのであるが、工業的見地からすると、炭素材の溶鉄中への溶解はほとんどの場合試料が静止の状態すなわち自然対流下で行なわれることが多い。それゆえ自然対流下の溶解現象は強制対流下でのそれよりもむしろ重要な意義を持つと考えられるので以下に結果の概要を報告する。

## 2. 予 備 実 験

### 2.1 装置および実験操作

真空管式 500 kc および SCR 式 3.2 kc の高周波装置 2 種類を使用して予備的な実験を行なつた。著者らの既報<sup>6)</sup>によれば、溶鉄のうける電磁的な攪拌の強度はこ

\* 昭和 42 年 4 月本会講演大会にて発表  
 昭和 42 年 6 月 20 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

これらの高周波装置で大幅に異なり、SCR 式では真空管式に比較すると 6~7 倍程度も強い攪拌をうけている。実験装置は既報<sup>6)</sup> とほぼ同様であるから図を省略する。溶鉄原料は電解鉄と高純度の黒鉛粉末を使用し、MgO するつぼ (外径 6.3×内径 5.3×高さ 10.0cm) に約 1.0 kg を溶解した。炉内に精製 Ar を送入し、溶鉄と試料の酸化を防止した。測温は熱電対と光高温計を用いて行ない、測定精度は±5°C 以内の誤差であつた。

炭素材試料としては日本カーボン K.K. 製人造黒鉛電極 (灰分 0.06%, カサ密度 1.61<sub>g/cm<sup>3</sup></sub>) を加工し、直径 1.0 および 1.5cm 長さ約 18cm の円柱型として使用した。試料はその内径が試料の外径と一致する不透明石英管と連結して炉内に昇降できるようになつており、溶鉄の直上で 5~10 min 予熱してから溶鉄中に垂直に浸漬を行なつた。所定時間後急速に引きあげ、炉外で Ar を吹きつけながら冷却させたが、この間の空気による試料の酸化減量は溶解減量に対して十分に無視できる量であつた。実験終了後の試料表面は一般に平滑であつたが、約 1270°C 以下の低温度では試料の表面に溶鉄の小粒がしみついて残ることがあつた。なお、この実験で試料の浸漬長 (深さ) は平均 8cm となつた。

浸漬前後で溶鉄の一部を採取し高周波燃焼容量法による炭素分析を行ない、さらに試料の溶解減量 ΔG, 直径減少などを測定した。予備実験における測定結果の一例を Fig. 1 に示す。

2.2 物質移動係数 k の算出

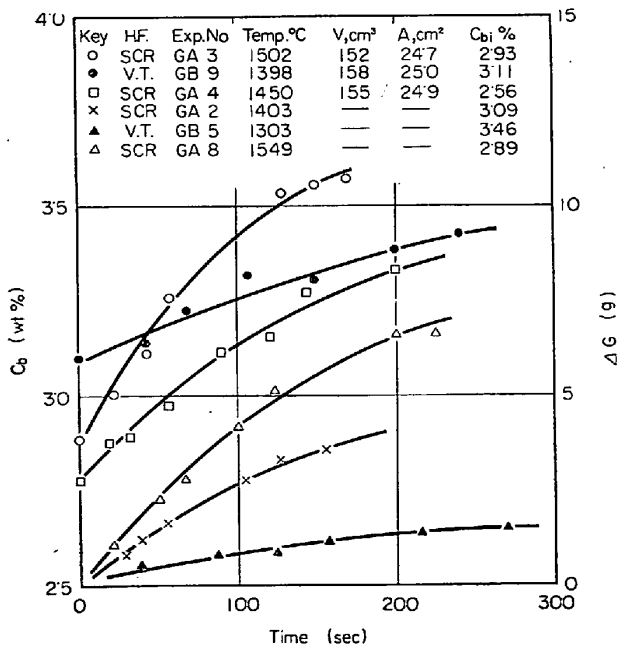


Fig. 1. Variation of the carbon concentration in liquid alloy, C<sub>b</sub>, and the weight loss of graphite rods, ΔG, with immersed time, t.

黒鉛の溶解が物質移動律速であるとして、溶鉄中の炭素濃度の変化に着目すると、一般に次式が成立する。

$$dC_b/dt = k \cdot A/V \cdot [C_s - C_b] \dots\dots\dots (1)$$

積分すれば

$$\ln [(C_s - C_{bi}) / (C_s - C_{bt})] = k \cdot A/V \cdot t \dots\dots (2)$$

$$\therefore k = (V/At) \ln [(C_s - C_{bi}) / (C_s - C_{bt})] \dots\dots (2)'$$

ここに k : 物質移動係数 t : 時間

A : 接触界面積 C<sub>s</sub> : 飽和濃度 wt%

V : 溶鉄体積

C<sub>bi</sub>, C<sub>bt</sub> : t=0, t=t における溶鉄中の濃度となり、(2)' 式から物質移動係数 k の値を計算できる。

以上に対して、試料の溶解減量に着目すると、試料の半径減少速度 V<sub>r</sub> は溶解減量 ΔG との間に

$$Y = d_0 \Delta G / 4G_0 t = V_r - V_r^2 t / d_0 \dots\dots\dots (3)$$

d<sub>0</sub> : 試料の最初の直径 ΔG : 溶解減量

G<sub>0</sub> : 試料浸漬部分の最初の重量

の関係が成立し、t→0 のとき Y→V<sub>r</sub> であるから、V<sub>r</sub> を ΔG の測定から求めることができる<sup>6)</sup>。ところで濃度を重量分率にとると、単位の界面積について

$$dw/dt = \rho_s V_r = \rho_L k (C_s - \bar{C}_b) \dots\dots\dots (4)$$

ρ<sub>s</sub>, ρ<sub>L</sub> : 試料(固体)および溶鉄(液体)の密度

dw/dt = 重量溶解速度 g/cm<sup>2</sup>·sec

$\bar{C}_b$  : C<sub>b</sub> の平均値(この場合重量分率をとる)

C<sub>s</sub> : 飽和濃度 ( " " )

の関係が成立するから(3), (4)式によつても物質移動係数 k の数値を求めることが可能である。

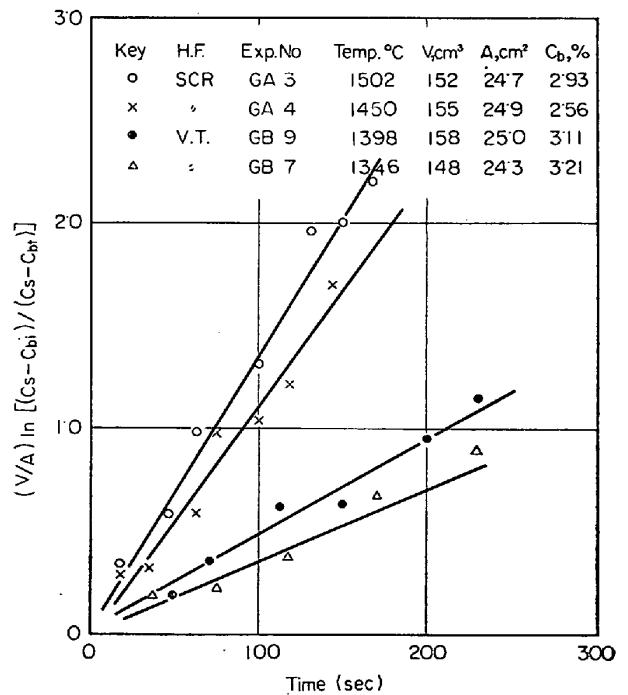


Fig. 2. Relation between (V/A) ln[(C<sub>s</sub> - C<sub>bi</sub>) / (C<sub>s</sub> - C<sub>bt</sub>)] and time, t.

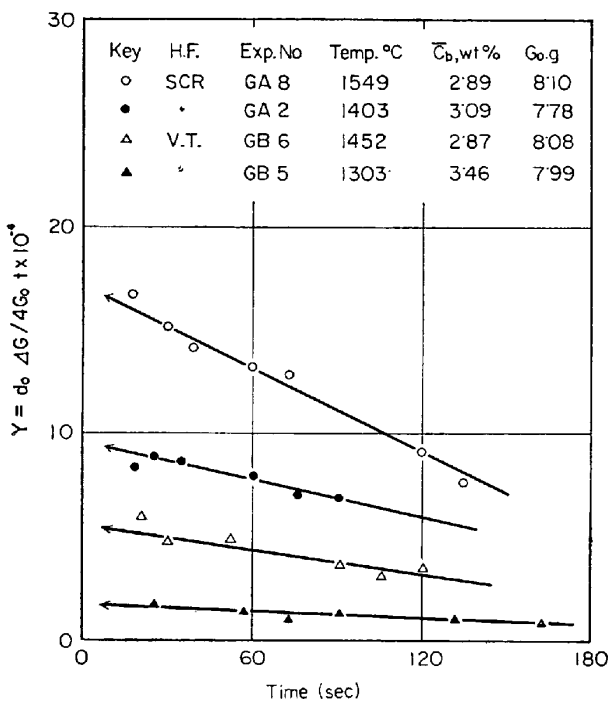


Fig. 3. Calculation of the rates of dissolution, Vr, from the weight loss of specimen by eq.(3).

さて、(1), (2)式を用いて行なつた計算結果の一例を Fig. 2 に示す. ここに  $C_s$  の数値は J. CHIPMAN et al.<sup>7)</sup>による次式を用いて算出した.

$$[\%C_s] = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} \times ^\circ C \dots\dots\dots (5)$$

このような方法によつた場合、固体試料では界面積 A を長い時間一定に保つことは困難で、浸漬時間をなるべく短かくし、試料を新しく取替へるなど A をできるだけ一定とする必要がある. しかるに短い時間内では  $C_b$  の変化量も小さいので分析精度が  $k$  の精度に大きく影響することになる. 高炭素濃度での分析精度からしても、( $C_s - C_b$ )の有効数字は時として 1~2 けたになるから、この方法では  $k$  の誤差が比較的が大きくなることは避け

られないことになる.

これに対して(3)式による重量測定の方法は分析値に比較するとかなり有効数字を多くとれる上に A の変動を考慮しなくてもよい利点がある. (3)式による計算結果の一例を Fig. 3 に示す. 図からも明らかのように、重量測定からの計算は化学分析値を用いるよりはるかに再現性もよい. 実験数の少ない測定点では(3)式を変形して

$$Vr = [1 - [(G_0 - \Delta G) / G_0]^{1/2}] d_0 / 2t \dots\dots\dots (6)$$

として Vr を求め、その平均値で Vr を表わしても大きな誤差にならないと考えられる. Fig. 3 でえられた Vr 値を(4)式に代入し、 $C_b$  に実験時間中の平均値を採用して計算すれば容易に  $k$  値を計算することができる. なお  $\rho_L$  は C. BENEDICS et al.<sup>11)</sup>の測定値を  $C_s$  と  $C_b$  で算術平均した値を代入した.

以上、検討を行なつた結果から、以下では物質移動係数  $k$  の算出方法としては主として(3), (4)式による重量測定の方法を採用し、たとえば溶鉄の小粒が試料に固着して  $\Delta G$  の測定が困難になつた場合などには(1)式による計算を行なうことにした. なお、必要に応じてマイクロメータによる直接測定の結果をも採用した.

2.3 予備実験結果

上述した予備実験で、えられた物質移動係数  $k$  の代表的な数値を Table 1 に示す. 一例に示すように  $k$  の算出方法としていずれの方法を用いても大きな差異はない. 一般に、攪拌強度の大きい SCR 式高周波炉の方が真空管式と比較して  $k$  値が大である上に、 $k$  値の温度による変化はそれほど大きくないから、上述の諸文献<sup>12)24)</sup>のように、炭素の Fe-C 溶鉄への溶解を物質移動律速であると考えてよいであろう. また Table 1 の  $k$  値は著者らがさきに同様の装置で測定した鋼円柱-Fe-C 溶鉄の場合と比較するとかなり大であるが、これは高炭素濃度

Table 1. Mass-transfer coefficients,  $k$  (cm/sec), obtained by two H. F. furnaces as a preliminary experiment.

H. F. furnace	Exp. No.	Temp. °C	$\bar{C}_b, C_{bi}$ wt. %	* $k \times 10^2$ , eq.(1)	$k \times 10^2$ , eq.(3)
SCR 3.2 Kc	GA 8	1549	2.89	—	1.8 <sub>5</sub>
	GA 3	1502	2.93	1.7 <sub>3</sub>	—
	GA 4	1450	2.59	1.4 <sub>1</sub>	—
	GA 2	1403	3.09	—	1.3 <sub>1</sub>
	GA 9	1350 ± 3	3.25	0.93 <sub>1</sub>	0.87 <sub>8</sub>
Vac. Tube 500 Kc	GB 2	1502 ± 4	2.96	0.59 <sub>4</sub>	0.62 <sub>1</sub>
	GB 6	1452	2.89	—	0.56 <sub>4</sub>
	GB 9	1398	3.11	0.46 <sub>7</sub>	—
	GB 7	1346	3.21	0.38 <sub>3</sub>	—
	GB 5	1303	3.46	—	0.22 <sub>5</sub>

\*  $V = 146 \sim 161 \text{ cm}^3, A = 24.0 \sim 26.5 \text{ cm}^2$

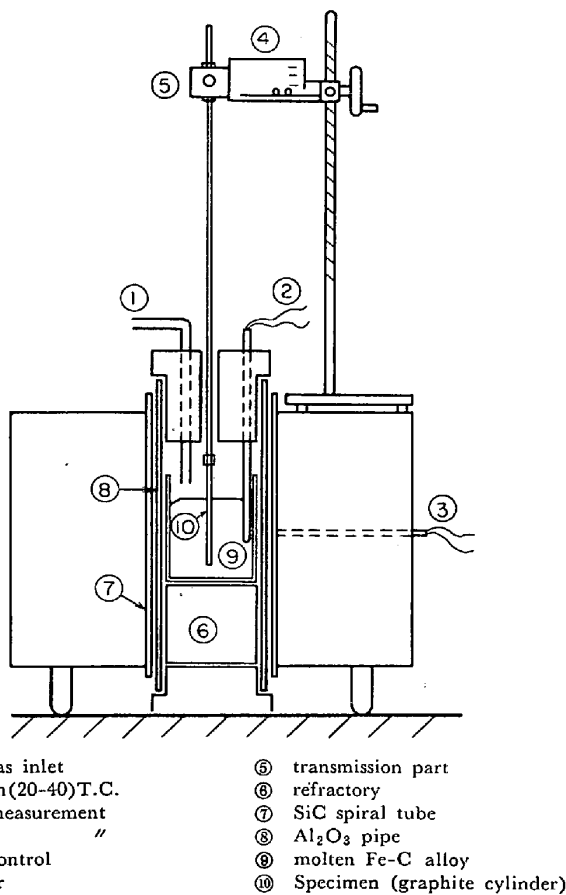


Fig. 4. Schematic representation of apparatus.

の溶鉄中では、炭素の拡散係数が低炭素濃度におけるそれよりも一般に大であることによると考えられる。

### 3. 実験装置、実験操作

本報で用いた実験装置の概要を Fig. 4 に示す。電気炉は SiC 発熱体を用いて作製したもので、その均熱部は約 8cm 長さ (1400°C にて  $\pm 4^\circ\text{C}$ ) である。つぼは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  質 (内径 4.5cm 高さ 12cm) を用い Fe-C 合金約 700g を溶解した。温度制御は Pt:Rh(20-40) 熱電対と電子管式調節器で行ない、溶鉄に浸漬した同種の熱電対で測温を行なった。黒鉛試料は石英ガラス棒を経て速度可変の回転装置に連結しており、60~1400 rpm で回転させながら溶鉄に浸漬した。炉内には Ar 500cc/min を送入して試料と溶鉄の酸化を防止した。黒鉛試料の寸法、品質、溶鉄の原料などは予備実験と同一であり、実験操作もさきに予備実験の項で説明したのと同様であるから、くり返しては述べないが、本実験の場合、試料の代表長さとして、回転円柱では直径を、静止円柱では浸漬長(深さ)をそれぞれ測定して記録した。なお、試料の浸漬時間中に 8~14°C 程度の温度降下がみとめられたので溶鉄の温度はこのような降下後の指示を読み

Table 2. Typical values of mass-transfer coefficient,  $k$  (cm/sec), on the rotating graphite rods at the various experimental conditions.

Exp. No.	Temp. °C	$\bar{C}_b, C_{bi}$ , wt%	*L, cm	U, cm/sec	$k \times 10^2$ cm/sec
GC 15	1502	4.12	1.22	48.0	3.0 <sub>2</sub>
GC 8	1470	4.08	0.973	19.1	1.4 <sub>2</sub>
GC 3	1451	3.86	1.03	65.5	3.6 <sub>9</sub>
GC 2	1448	3.47	1.34	32.2	2.0 <sub>4</sub>
GC 11	1405	3.53	0.988	36.1	1.9 <sub>4</sub>
GC 14	1399	3.12	0.865	25.4	1.5 <sub>4</sub>
GC 13	1351	3.48	0.884	37.5	1.6 <sub>9</sub>
GC 18	1353	3.84	1.31	46.1	1.8 <sub>5</sub>
GC 9	1302	3.74	0.913	21.2	0.86 <sub>4</sub>
GC 22	1297	3.85	1.27	56.2	1.5 <sub>9</sub>

\* averaged diameter

Table 3. Typical values of mass-transfer coefficient,  $k$  (cm/sec), on the stationary graphite rods at the various experimental conditions.

Exp. No.	Temp. °C	$\bar{C}_b, C_{bi}$ , wt%	*L, cm	$\Delta\rho \times 10^2$	$k \times 10^3$ , cm/sec
GD 21	1548	4.28	5.25	3.28	8.1 <sub>8</sub>
GD 17	1503	4.04	6.00	3.73	6.4 <sub>1</sub>
GD 9	1495	3.52	4.45	5.23	7.9 <sub>3</sub>
GD 11	1453	2.57	7.21	6.64	7.1 <sub>4</sub>
GD 16	1451	3.06	6.78	5.71	7.0 <sub>2</sub>
GD 5	1406	2.30	7.35	6.50	6.1 <sub>0</sub>
GD 6	1398	2.93	5.33	5.42	5.6 <sub>4</sub>
GD 23	1361	3.91	4.29	2.43	4.1 <sub>8</sub>
GD 19	1303	3.29	6.78	4.08	3.3 <sub>3</sub>
GD 14	1297	4.04	8.12	2.13	2.7 <sub>1</sub>

\* immersed length

とつて表示してある。これは予熱操作の不足もしくは炭素の溶解熱による温度降下と考えられるが、予熱時間を延長してもあまり効果がなかつた。溶解熱の影響については後章で検討を行なった。

### 4. 実験結果の一例

#### 4.1 回転円柱

後述する熱移動速度の検討から、試料の回転速度が小さく、かつ単位時間当りの溶解量が大きい場合(溶鉄の炭素濃度が非常に小さい場合など)には炭素の溶解熱が実験結果に大きく影響をおよぼすと考えられたので、本報では溶鉄の炭素濃度を高くとり、比較的の高い回転数を与えて実験を行なった。回転円柱を用いて行なった実験の代表的な結果を Table 2 にまとめて示す。ここに代表長  $L$  は試料の直径であり、浸漬前後の平均値で表示した。また試料の回転速度はその円周速度  $U$  で代表させる。上述の  $L$  を用うれば  $U$  は次式から計算できる数値

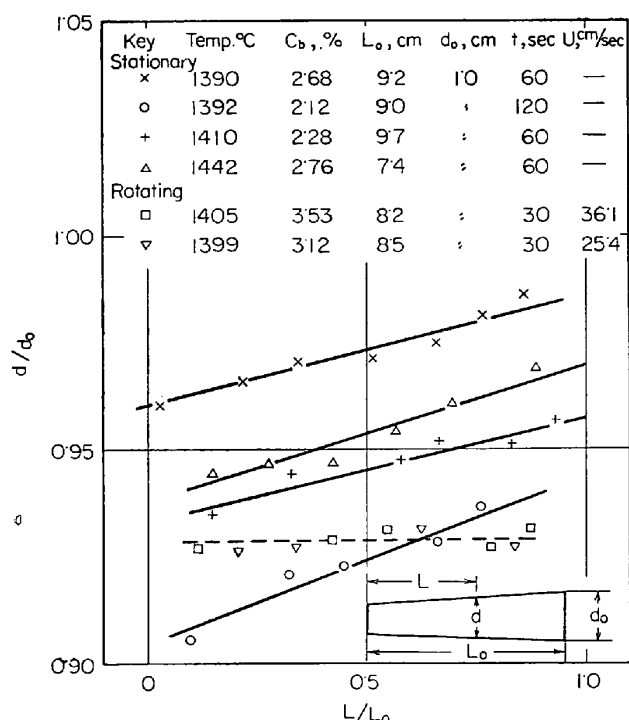


Fig. 5. Shape of corrosion on the stationary graphite rods in compared with that on the rotating graphite rods.

である。

$$U = \pi L \times (\text{rpm}) / 60, \text{ cm/sec} \dots\dots\dots (7)$$

#### 4.2 静止円柱

黒鉛試料を全く回転させないで静止のまま測定を行なった場合の代表的な結果を Table 3 に示す。この場合には、代表長  $L$  として試料の浸漬長(深さ)を表示してある。また Table 3 中の  $d\rho$  は溶鉄中に発生する密度差から生ずる自然対流の強さを表わす指数であるが、このことは後に説明する。表からわかるように物質移動係数  $k$  は温度のほかにも  $L$ ,  $d\rho$  などによつて変化する。

#### 4.3 その他

試料に全く回転を与えないで、静止のまま溶鉄に浸漬し、後で試料の直径をマイクロメータで直接測定してみると Fig. 5 に示すような結果を得た。この結果によれば静止円柱での溶食は下方(溶鉄の自由表面に近い側)で大きく、逆に上方(溶鉄の自由表面に近い側)では小となつており、あきらかに自然対流が存在すると思われる。比較のため、試料を回転させた場合の一例を図中に示す。このように回転円柱での溶解は試料の全長でほぼ均一に進行していることがわかる。ただし非常に高速度で回転させたときには試料のわずかな“振れ”により下方での溶食が多少大となる場合があり、さらに高速度では試料先端にみぞ状の溶食を生ずることがあつた<sup>9)</sup>。上述のように黒鉛試料の溶解速度は実際には局所的に異なる

場合があるのであるが、上述したように物質移動係数  $k$  の計算にはこれらのことは考慮されていないから、前掲した Table 1~3 の  $k$  値は試料の全表面における平均値として与えられている点を付言しておく。

## 5. 考 察

### 5.1 溶鉄の物性定数値と拡散係数について

後述するように、物質移動の無次元解析には溶媒の物性定数値(密度  $\rho$ , 粘度  $\mu$  など)と溶質の拡散係数  $D$  その他の基礎数値が必要となるが、溶鉄に関する物性定数値<sup>10)</sup>は最近かなり数多くの測定値が集積されつつあるけれども、まだ測定者間の差異も大きいので、さらに数多い測定がのぞまれている。とくに本報の場合に必要なとされるのは黒鉛と溶鉄との界面での状態、すなわち炭素飽和溶鉄に対応する諸物性定数値であるが、これまでのところ炭素飽和溶鉄を対象とする測定例は非常に少ない。

前述した P. M. SHURYGIN et al. および R. G. OLSSON et al.<sup>4)</sup> はいずれも溶鉄の物性定数値を使用して計算を行なつていのであるが、具体的にどのような数値を使用したかは、かならずしも明らかにしていない上に、彼らの使用した拡散係数の選定には、実測例の現況からしても、かなり任意性をともなうように考えられる。

そこで本報においては、既存の文献値から密度  $\rho$  について C. BENEDICS et al. の測定値をとり、粘度  $\mu$  について N. V. VATOLIN et al.<sup>12)</sup> の測定値と最近の川合ら<sup>13)</sup> の測定結果をも参考として採用して、それぞれを炭素飽和濃度まで外挿して使用することにした。J. A. CHAHILL<sup>14)</sup> によれば炭素飽和の状態では物性定数が急激に変化を示すようなことはなかつたとされているので、上述のような外挿値を使用しても実用上は大きな誤差を招かないものと考えられる。

ところで、Fe-C 溶鉄中の炭素の拡散係数については、すでに 2, 3 の報告がみられるが、後に Fig. 9 に示すように測定者間の差異が非常に大きく一けた位違うので現在までの測定例はそのいずれも全面的な信頼を置き難い。

熔融金属中の拡散係数の精密な測定は溶融凝固時の膨脹収縮が誤差を与えるほかにも、この場合には  $C$  の活量変化が大きいので、測定技術上の困難さは密度や粘度の場合と比較すると格段に大きいであろうと考えられる。

そこで本報では炭素の拡散係数値を一たん未知数として取扱かうことにより、上述した密度、粘度の数値を基準とした炭素の有効拡散係数(effective interdiffusivity)を、回転円柱を用いた実験結果から逆に推定する方向に検討を進めることにした。

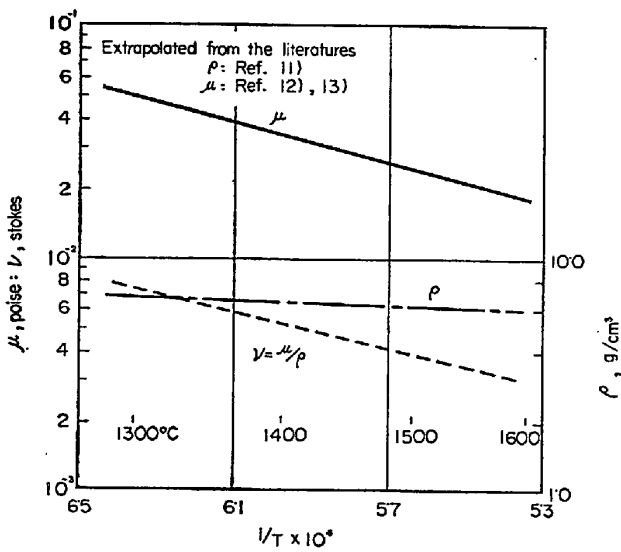


Fig. 6. Physical properties : viscosity  $\mu$ , kinematic viscosity  $\nu$ , and density  $\rho$  employed in this report.

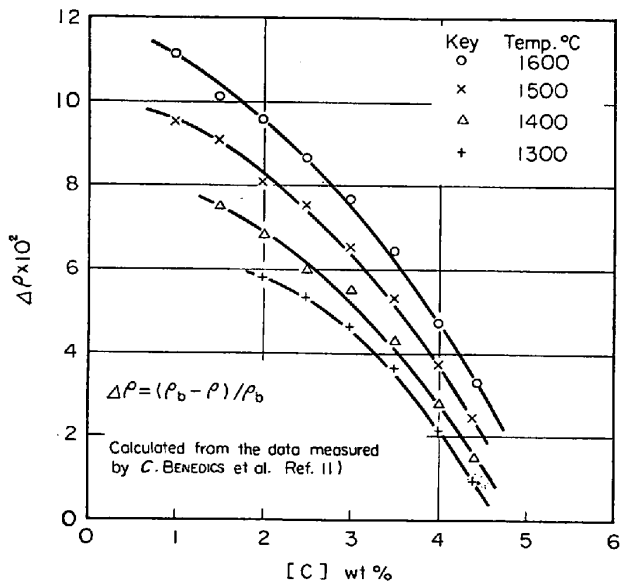


Fig. 7. Relation between buoyancy factor,  $\Delta\rho$ , and carbon concentration of Fe-C melt.

本報で以下の諸計算に使用した溶鉄の密度  $\rho$ 、粘度  $\mu$  およびこれから計算した動粘度  $\nu = \mu/\rho$  の数値を Fig. 6 にまとめて示す。上述のように Fig. 6 は炭素飽和溶鉄に対応するもので、今後実測値の集積されるにともない多少修正されることがあつても拡散係数値のように一けたにおよぶような差異はなくほぼ妥当な数値と考えることができる。なお、Table 3 に示した  $\Delta\rho$  は C. BENEDICS et al.<sup>11)</sup> の測定値と Fig. 6 の  $\rho$  から次式により計算できる数値である。

$$\Delta\rho = (\rho_b - \rho) / \rho_b \dots\dots\dots (8)$$

ここに  $\rho_b$  : 溶鉄本体における密度  
 $\rho$  : 炭素飽和条件 //

参考のための、 $\Delta\rho$  の計算結果の一例を Fig. 7 に示しておく。Fig. 7 の  $\Delta\rho$  は著者らが既報<sup>6)</sup>で示した鋼と高炭素溶鉄の組合せにおける  $\Delta\rho$  より大となつており、本報の場合は上述よりも自然対流を起しやすいことを示している。

5.2 有効拡散係数  $D_e$  の推定

M. EISENBERG et al.<sup>5)</sup> は安息香酸回転円柱と水系溶媒を使用して実験を行ない、物質移動について次の無次元相関式を提出している。

$$J_D = (St)(Sc)^{0.644} = 0.0791(Re)^{-0.3} \dots\dots\dots (9)$$

$$\therefore (k/U)(\mu/\rho D)^{0.644} = 0.0791(LU\rho/\mu)^{-0.3} \dots\dots\dots (9)'$$

St : スタントン数,  $k/U$

Re : レイノルズ数,  $LU\rho/\mu$

Sc : シュミット数,  $\mu/\rho D$

著者らは既報<sup>15)</sup>においていくつかの固体金属-熔融金属の組み合わせを用いて実験し次式のような相関をえた。

$$J_D = (k/U)(Sc)^{2/3} = 0.065(Re)^{-0.25} \dots\dots\dots (10)$$

(10)式は(9)式と比較すると少しく大であるが、Scのベキ数が異なるほかに熔融金属浴ではるつば直径(容器の径)を大きくとれないため、物質移動係数  $k$  によるつば壁の影響があることも考えられる。

上述の無次元式によれば、温度一定のとき  $(Sc) = \text{const}$  と考えられるから(10)式を次のように変形できる。

$$\log(k/U) = \log K - 0.25 \log(LU\rho/\mu) \dots\dots\dots (11)$$

K : 定数

本実験で実験温度を  $1400 \pm 6^\circ\text{C}$  (実験番号 GK 5~24) および  $1300 \pm 5^\circ\text{C}$  (実験番号 GH 3~21) にほぼ一定として、相対速度  $U$  だけを変化させて行なつた測定結果を(11)式のように整理してみると Fig. 8 に示すような関

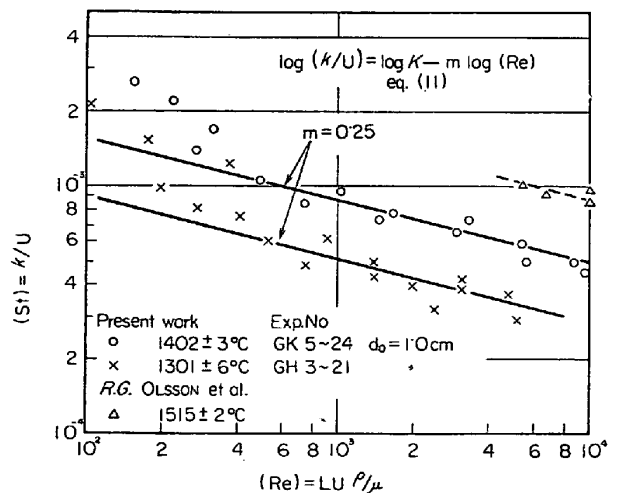


Fig. 8. Relation between  $(Re)$  and  $(St)$  : rotating rods.

係がえられた。

図にみるように、実験結果は比較的の高い Re 数の範囲では (11) 式を支持するが、 $Re < 5 \times 10^2$  の範囲では  $(k/U)$  が図中の直線 (ベキ数  $-0.25$  を示す) よりも次第に高くなり同時に数値のばらつきが急激に大きくなる傾向がみられる。

いまかりにこのような偏倚が炭素の溶解熱 (吸熱) により、試料と溶鉄の界面における温度が溶鉄本体よりもかなり大幅に降下していることによるとすれば、(1)、(4) 式の  $C_s$  に現実よりは高い数値を代入したことにより  $k$  の数値は見かけ上小さく与えられるはずであり、このような仮定では Fig. 8 の偏倚を説明することができない。

ところで、前述のように黒鉛と Fe-C 溶鉄の組み合わせでは  $\Delta\rho$  が比較的に大であり自然対流を起しやすいと考えられるので、低 Re 数範囲の実験では試料を回転させた効果と自然対流の効果が重複することになり、結局  $(k/U)$  の数値としては Re に対して過大に与えられるのであろうと考えられる。試算した結果では  $Re < 2 \times 10^2$  では  $C_b$  の小なるほど直線からのずれが大となっており、上述の一証拠と考えられる。ここで  $Re > 10^3$  による実験結果をとつて最小二乗法により (10)、(11) 式から  $(Sc)$  を計算し、さらに Fig. 6 の数値を使つて  $(Sc)$  中の  $D$  値を求めることが可能である。以下本報ではこのようにして求めた  $D$  値を有効拡散係数  $D_e$  と呼ぶことにす

る。

本報で回転円柱を使用した全測定結果から  $D_e$  を計算してみると Fig. 9 に示す結果が得られた。なお R. G. OLSSON et al. による測定結果からも同様に Fig. 6 の数値を用いて  $D_e$  を計算して Fig. 9 に示す。ただし、彼らが測定に用いたるつぼ径は本報に比較してかなり大きいので、計算式としては (9) 式をそのまま使用してある。

図からわかるように、本実験は R. G. OLSSON et al.<sup>4)</sup> よりも低い温度範囲で行なわれ、用いた溶鉄の炭素濃度は比較的高いものであるが、両者を通じて  $\log D_e$  と  $1/T$  の間にはほぼ直線的相関が成立することをみとめることができる。なお、R. G. OLSSON et al.<sup>4)</sup> は彼らの実験温度範囲で拡散係数を一定値として解析したが、本報の範囲と合せれば  $D_e$  は温度によつて明らかに変化している。

言うまでもなく、有効拡散係数  $D_e$  の考えは、物質移動における定常状態の仮定や物性定数値に準拠した便宜的なものであり、厳密に物理的意味での拡散係数とは意義の異なるものであるが、溶鉄中炭素の拡散係数の実測値が非常に乏しい現在では比較的正確な物性定数値に対して拡散係数の概略値を知る意味で十分に意義をもつものと考えられる。そこで、R. E. GRACE et al.<sup>16)</sup> および D. W. MORGAN et al.<sup>17)</sup> による拡散係数の実測例を図中に示す。本報でえられた有効拡散係数  $D_e$  は上述した両者のほぼ中間の値となつていことがわかる。

ところで、溶融金属中溶質の拡散係数について、これまでいくつかの推算式が提唱されてきている<sup>18)</sup>。たとえば、

$$\text{Stokes-Einstein} \quad D = KT/6\pi\mu r \dots\dots\dots(12)-1$$

$$\text{Sutherland} \quad D = KT/4\pi\mu r \dots\dots\dots(12)-2$$

$$\text{Li-Chang} \quad D = KT/8\mu r \dots\dots\dots(12)-3$$

$$\text{Eyring} \quad D = KT/2\mu r \dots\dots\dots(12)-4$$

$K$  : ボルツマン定数     $T$  : 絶対温度

$r$  : 拡散粒子半径

試みに Fig. 6 の  $\mu$  と炭素の原子半径を使用して (12) 式を計算した結果を Fig. 9 にあわせて示す。本報の範囲では Li-Chang 式がもつとも  $D_e$  に近似するようであるが、ちなみに P. M. SHURYGIN et al.<sup>2)</sup> では Stokes-Einstein 式を推奨している。

Fig. 9 から求められる有効拡散係数  $D_e$  およびこれから計算した  $(Sc)$  値を Table 4 に示す。通常の水溶液系では  $(Sc)$  は数 100~千数 100 の値をとるが高温度の溶鉄ではかなり小さい数値となつていことがわかる。これは高温度における密度もしくは粘度に対して拡散係数値が比較的大きいことによると考へられる。ここに、上

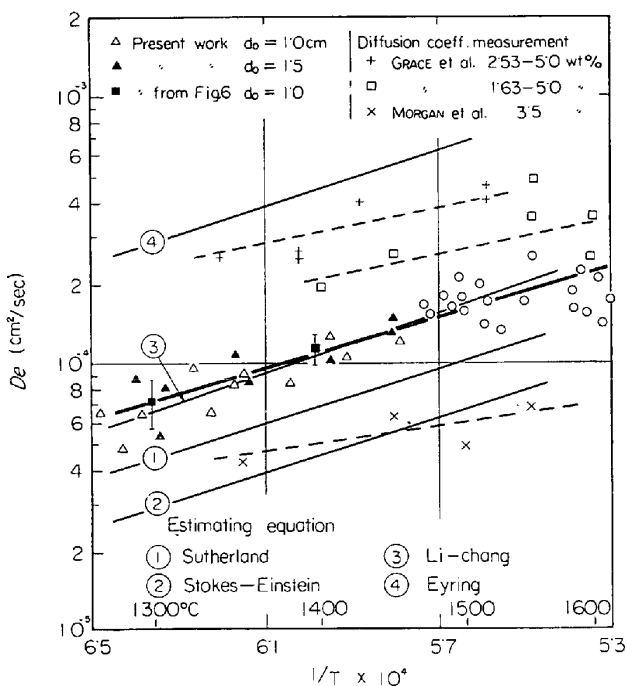


Fig. 9. Estimated values of effective inter diffusivity of carbon in the melt from the data on rotating rods.

Table 4. Effective diffusion coefficient,  $D_e$ (cm<sup>2</sup>/sec), estimated from Fig. 9 and Schmidt's Number, (Sc).corresponded to this coefficient.

Temp. °C	1300	1400	1500	1600
$D_e \times 10^5$ cm <sup>2</sup> /sec	7.1 <sub>3</sub>	10.9	16.0	22.4
(Sc) = $\mu/\rho D_e$	10 <sub>8</sub>	49.7	24.7	13.3

述したような有効拡散係数  $D_e$  の性格からして、著者らはTable 4 の数値に厳密な意味を持たせるつもりはないことをお断りしておく。

5.3 静止円柱における物質移動係数  $k$  の推定

炭素材試料を全く静止したままで溶鉄に浸漬した場合、炭素の溶解によつて生ずる高炭素濃度の溶鉄の密度は通常溶鉄本体の密度よりも小であるから、周囲からの浮力により上方に押し上げられて自然対流を発生することになる。既報<sup>4)</sup>の鋼と Fe-C 溶鉄の組合せでは上述と逆に上方から下方に向う対流を生じている。このような自然対流の強さは当然のように物質移動係数の大きさに影響するが、熱移動とのアナロジー<sup>10)</sup>によれば  $k$  の平均値について次のような無次元相関が知られている。

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

$$10^4 < (Gr \cdot m \times Sc) < 10^5 \dots \dots \dots (13)$$

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

$$10^5 < (Gr \cdot m \times Sc) < 10^{12} \dots \dots \dots (13)'$$

Sh : シャーウッド数,  $kL/D$   
 Gr·m : グラシヨフ数(物質移動),  $gL^3 \Delta \rho \rho^2 / \mu^2$   
 $\Delta \rho$  : 浮力係数

著者らがさきに鋼円柱と Fe-C 溶鉄を用いて行なつた実験結果<sup>8)</sup>は

$$(Sh) = 0.11 (Gr \cdot m \times Sc)^{1/3} \dots \dots \dots (14)$$

となり (13)' 式より約 17% 低い結果を与えた。この差異の原因としては試料からの冷却、加熱炉の特性などいくつかの要因が考へられるが、現在までのところ明確になつていない。とくに本実験の場合、 $\Delta \rho$  が大きくかつ実験を行なつた炭素濃度付近での  $\Delta \rho$  の変化が大きいため、溶鉄の密度  $\rho$  の炭素濃度による変化はさらに検討する必要があるように思われる。

ここで、(13)' 式および(14)式から  $k$  を導けば、近似的に

$$k \doteq (0.11 \sim 0.13)(g \Delta \rho \rho / \mu)^{0.333} (D)^{0.666} \dots (15)$$

が成立する。(15)式の  $D$  に前項で求めた  $D_e$  を代入し、さらに Fig. 6 と Fig. 7 の数値をいれて計算すれば静止円柱における物質移動係数値を概略推定できることになる。

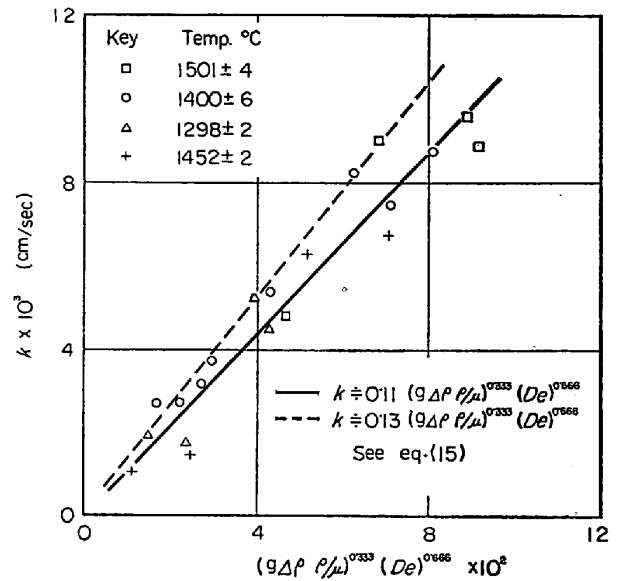


Fig. 10. Experimental results of mass-transfer coefficient,  $k$ , on the stationary graphite rods in comparison with estimated curves from nondimensional correlation of mass-transfer under the free convection by eq. (15).

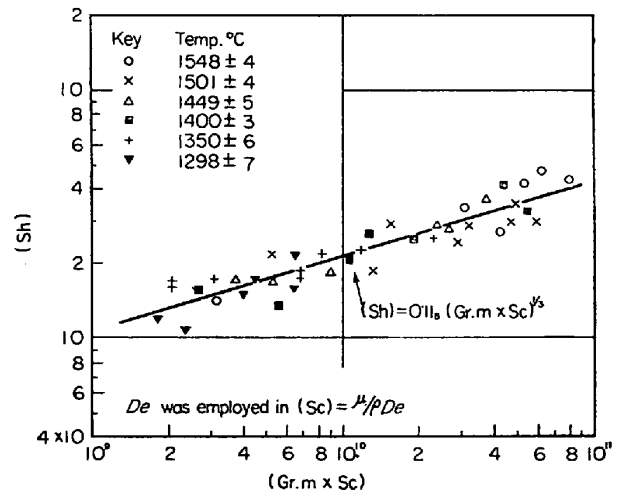


Fig. 11. Nondimensional correlation of mass-transfer on the stationary graphite ds.

本実験結果と(15)式による推定線とを比較してFig. 10に示す。図にみるように実測結果のばらつきは大きい、明らかに(15)式の関係が支持されており、前項で求めた  $D_e$  値は静止円柱の溶解における物質移動係数を推定するのに使用しても大きな誤差を招かないことがわかる。

そこで、本報で静止溶鉄を用いた全測定結果をあらためて(13)' の関係にとりなおすと Fig. 11 のような無次元相関がえられた。高温領域における自然対流の実験は非常に困難であり、結果のばらつきは平均して±21%程度になるが、最小二乗法により次式がえられた。



$$(Sh) = 0.115(G_{r,m} \times Sc)^{1/3} \dots\dots\dots (16)$$

以上の結果からすれば、本報で求めた有効拡散係数  $D_e$  の値は粘度  $\mu$  や密度  $\rho$  を基準とする便宜的な値であるにかかわらず、自然対流下の物質移動係数を推定するのに用いても実用上さしつかえないものであることがわかる。

5.4 予備実験の結果について

高周波炉中での溶鉄の流動は非常に複雑な要因に支配されており、その流速を簡単に規定することはできないが、ここに非常に簡単にはあるが、著者らが既報<sup>6)8)</sup>で行なつた推定の結果から、SCR 式高周波炉での有効な流速  $U_e$  を 35cm/sec、真空管式高周波炉中でのそれを 4.3cm/sec と考えることにする。いま、試料に対する平行流に関する物質移動については

$$J_D = (k/U)(Sc)^{2/3} = 0.037(Re)^{-0.2} : \text{乱流} \dots (17)$$

の無次元相関が知られているので上式を変形すれば

$$k \doteq (0.037)(Re)^{-0.2}(Sc)^{-2/3}(U) \dots\dots\dots (18)$$

の関係がえられる。

既報<sup>9)</sup>で検討した内容から、代表長  $L$  を約 4cm (浸漬長の約 1/2 に相当する) として Fig. 6 の物性定数値および Table 4 の有効拡散係数値  $D_e$  を用いて (18) 式を計算すると Fig. 12 に直線で示したようである。比較のため Table 1 の予備実験結果をもあわせて示す。

すなわち、SCR 式高周波炉ではほぼ (18) 式による推定値と近似しているが、真空管式高周波炉でえられた  $k$  値は推定線よりも大となる傾向がみられる。これは真空

管式高周波炉での電磁的攪拌が非常に弱いために相対的に自然対流の影響が大きく表われて実測値の方が推定線より大となるのであろうと考えられる。

そこで溶鉄の炭素濃度を变化させて追実験をしたところ、図中にあわせて示したように低炭素濃度における測定値ほど推定線からのずれが大きくなつたので、上述の一証拠と考えてよいであろう。上述したように、予備実験結果の検討からも本報で求めた  $D_e$  値がほぼ妥当なものであることが知られる。

5.5 炭素の溶解熱による影響について

順序にしたがえば、本報における実験条件を定めるに先立つて以下の内容を検討し、炭素の溶解熱の影響ができるだけ小さくなるように実験の条件を選んだのであるが、整理の都合上ここにその概要をまとめておく。

すでに周知のように炭素の溶鉄中への溶解は吸熱の過程であり、溶解熱  $\Delta H$  は次式<sup>20)</sup>のように与えられている。

$$C(\text{gr}) \rightarrow \underline{C} \text{ sat.} \dots\dots\dots (19)$$

$$\Delta H = 5400 + 5810[1 - N_{Fe}^2] \text{ cal/mol} \dots\dots\dots (19)'$$

(19)' 式によれば炭素 3wt% の溶鉄で  $\Delta H$  は約 6140 cal/mol の程度である。炭素材試料の溶解が進行している時間中、試料と溶鉄の界面では上述の大きさの吸熱が起るわけで全体としてはこれも溶鉄の温度降下の原因となる。

いま、溶鉄本体の温度を  $T_b$ 、界面の温度を  $T_s$  として非常に単純にはあるが、試料と溶鉄の界面に温度境膜の存在を仮定する。単位時間内に境膜を通過する熱量を  $Q$  とすれば、一般に次の関係が成立する。

$$Q = h(T_b - T_s) \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec} \dots\dots\dots (20)$$

$h$  : 境膜伝熱係数

ところで  $Q$  を単位時間当りの  $\Delta H$  に等置すると

$$Q \doteq (\Delta H)(1/12)(dw/dt) \doteq (\Delta H)(1/12)(\rho_s V_T) \doteq h \cdot \Delta T \dots\dots\dots (21)$$

ここで  $\Delta T = T_b - T_s$  : 界面での温度差

の関係がえられる。(21)式の  $h$  は実験系の物性定数値、攪拌状態、系の幾何的配置などで種々変化するが、伝熱に関する無次元相関を利用すれば  $h$  の概略値を計算することは可能である。回転円柱を用いた伝熱の実測例は少ないが、諸家<sup>21)~23)</sup>の差異は小さいのでここでは泉<sup>23)</sup>の結果を利用することにする。

$$(Nu) = 0.152(Re)^{0.64} \quad 10^3 < Re < 2 \times 10^5 \dots (22)$$

(Nu) : ヌッセルト数,  $hL/k_H$

$k_H$  : 熱伝導率

Fe-C 溶鉄の  $k_H$  は知られていないが、熔融金属の  $k_H$  はよく似たものなので、近似的に  $k_H = 0.036 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  (熔融鉛, 850°C の数値)<sup>24)</sup>を代入し、 $L = 1.0 \text{ cm}$

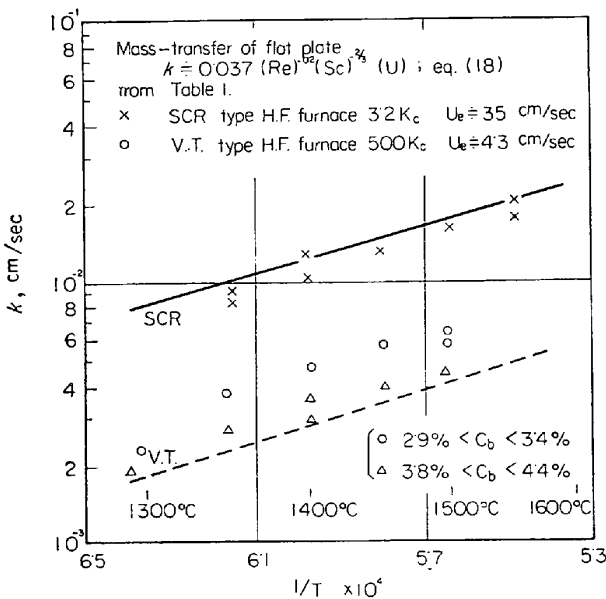


Fig. 12. Mass transfer coefficient,  $k$ , obtained by preliminary test using high frequency induction furnace (H.F.) in comparison with estimated curves by eq. (18).

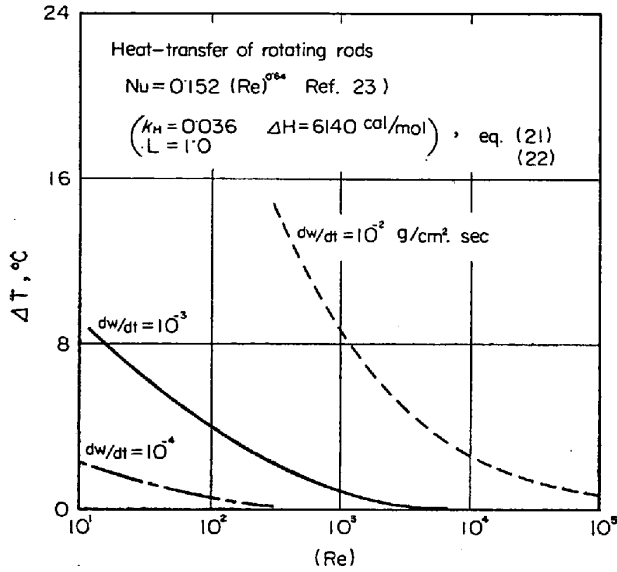


Fig. 13. Estimated temperature drop,  $\Delta T$ , at the solid-liquid interface on the rotating graphite rods by eq. (21), (22).

として(22)式から  $h$  を求め、さらに(21)式から  $\Delta T$  を計算すると Fig. 13 の関係がえられた。ただし  $\Delta H = 6140$  cal/mol とした。

管内流動伝熱で熔融金属を用いた測定で、通常流体の相関よりも 20~30% も低い結果がえられた例<sup>25)</sup>があるので、Fig. 13 は概略の関係を与えているに過ぎないが實際上、 $Re > 10^3$  および  $dw/dt < 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·sec になるような条件で実験を行なえば、界面付近の温度が溶鉄本体よりも大幅に低下して、測定値に大きな誤差を与えるようなことはないものと考えてよいであろう。以上の検討から本報での回転円柱を用いた測定では溶鉄の炭素濃度を比較的によくとつて  $dw/dt$  を小さく押え、かつ試料の回転数を上げることによつて  $Re$  数を大として上述の条件が保たれるように実験条件を設定したのである。しかしながら、低  $Re$  数域での  $k$  値の誤差は、すでに 5.2 項で述べたように、溶解熱によるよりはむしろ自然対流の発生に起因しており、このように自然対流と強制対流が重複する場合の伝熱は次式の方がよく適合すると言われている。

$$(Nu) = 0.11 [(0.5R_0^2 + Gr \cdot h) \times Pr] \dots\dots\dots (23)$$

( $Gr \cdot h$ ) : グラシヨフ数(伝熱)

( $Pr$ ) : プラントル数,  $C_p \mu / k_H$

次に全く自然対流のみによる伝熱<sup>19)</sup>を考えると、

$$(Nu) = 0.555 (Gr \cdot h \times Pr)^{1/4} \dots\dots\dots (24)$$

$$10^4 < (Gr \cdot h \times Pr) < 10^5$$

$$(Nu) = 0.129 (Gr \cdot h \times Pr)^{1/3} \dots\dots\dots (24)'$$

$$10^3 < (Gr \cdot h \times Pr) < 10^{12}$$

なお、熔融金属では層流域では(25)式の方がよく適合す

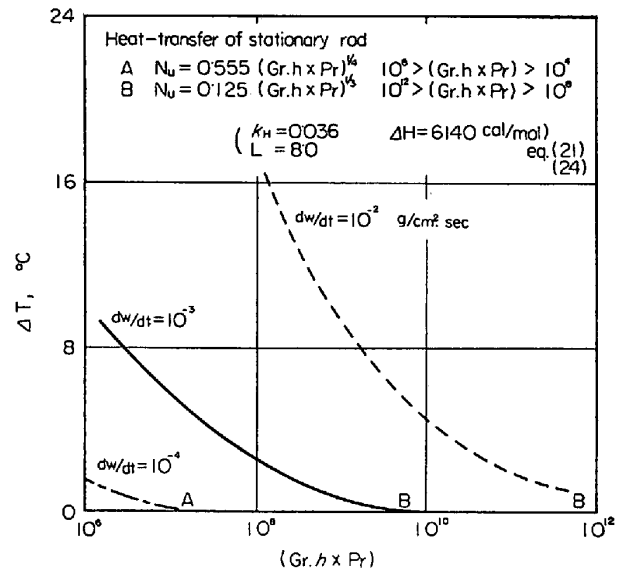


Fig. 14. Estimated temperature drop,  $\Delta T$ , at the solid-liquid interface on the stationary graphite rods by eq. (21), (24).

るとも言われている。

$$(Nu) = 0.677 (Pr)^{1/3} (Pr + 0.952)^{-1/4} (Gr \cdot h)^{1/4} \dots\dots\dots (25)$$

ここでは(24), (24)' 式を使用し前述と同様に  $k_H = 0.036$  cal/cm·sec·°C,  $L = 8.0$  cm として計算すると Fig. 14 の関係がえられる。

熔融全属の  $Pr$  はほとんど 0.1 のけたであるから ( $Gr \cdot h \times Pr$ ) は本報の範囲では  $10^6 \sim 10^8$  程度と考えてよく、 $dw/dt$  は炭素濃度から  $10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>·sec 以下に押えられているから、 $\Delta T$  は最大でも 7°C の程度と考えられる。

以上の結果からすれば、炭素の溶解熱はかなり大きいものであるとは言え、本報の範囲でならば溶鉄本体と固液界面の間で非常に大きな温度差を生じるようなことはないので、本報における温度測定の精度からしても、あらためて  $C_s$  および  $\rho$ ,  $\mu$  などの数値を修正する必要はないものと考えられた。

しかしながら、極端に低炭素濃度の溶鉄に高速度で炭素を溶解させている場合には、当然溶解熱の影響が大きく表われてくるであろうことが予想される。

冒頭に述べた P. M. SHURYGIN et al.<sup>2)</sup> および R. G. OLSSON et al.<sup>4)</sup> の実験では、上述した溶解熱の影響に対する考慮がほとんどなされていないので蛇足ながら付言させていただいた。

### 6. 総 括

静止または回転する黒鉛円柱表面からの物質移動係数を 1270~1550°C で測定した。回転円柱に関する物質移

動の無次元相関を利用して溶鉄中炭素の有効な拡散係数を推定した。

上述の有効拡散係数を用いて静止円柱の自然対流下における物質移動係数を推定したところ実測値とよい一致がみられた。静止円柱からの物質移動は次式のようにまとめられる。

$$(Sh) = 0.115(Gr \cdot m \times Sc)^{1/3}$$

なお、炭素の溶解熱が物質移動におよぼす影響についても簡単に考察した。

### 文 献

- 1) V. O. DAHLKE and O. KNACKE: Archv. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 373
- 2) P. M. SHURYGIN and V. I. KRYK: Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Chernaya Met., 6 Dec. (1963), p. 14
- 3) V. G. LEVICH: "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice-Hall, N.Y. (1962), p. 69
- 4) R. G. OLSSON, V. KOUMP and T. F. PERZAK: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 236 (1966), p. 426
- 5) M. EISENBERG, C. TOBIAS and C. WILKE: CEP Symp. Ser., 51 (1955), p. 1
- 6) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1429
- 7) J. CHIPMAN, R. A. ALFRED, L. W. GOTT, R. B. SMALL, D. M. WILSON, C. N. THOMSON, D. L. GUERNISKY and J. C. FULTON: Trans. ASM., 44 (1952), p. 1215
- 8) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 53 (1967) 8, 掲載予定
- 9) G. I. TAYLOR: Phil. Trans. Roy. Soc., London, 233 (1923), p. 289
- 10) 日本鉄鋼協会: 溶鋼溶滓部会編 "溶鉄と溶滓の粘度および密度" (1966)
- 11) C. BENEDICS, N. ERICSON and G. ERICSON: Archv. Eisenhüttenw., 7 (1930), p. 473
- 12) a. N. V. VATOLIN, A. A. VOSTRYAKOV and O. A. YESIN: Phys. Met., Metallography, 15 Feb. (1963), p. 53 (USSR Eng. tr.)  
b. A. A. VOSTRYAKOV, N. V. VATOLIN and O. A. YESIN: Fiz. Metal Metalloved. 16 (1953), p. 6 75
- 13) 川合, 辻, 渡辺: Ref. 10) p. 65
- 14) J. A. CHAHILL: Trans. ASM., 57 (1964), p. 147
- 15) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1748
- 16) R. E. GRACE, G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212(1958), p. 331
- 17) D. W. MORGAN and J. A. KITCHNER: Trans. Faraday Soc., 50 A (1964), p. 51
- 18) たとえば加藤, 小坂, 高柳, 山田, 蓑輪: 名工試験報, 15 (1966), p. 301
- 19) 化学工学協会編 "化学工学便覧" 丸善, 東京, (1965), p. 186
- 20) J. F. ELLIOTT, M. GESER and V. RAMAKRISHNA: "Thermo Chemistry for Steel making" I. Addison-Wisley, London, (1963), p. 500
- 21) G. A. ETEMAD: Trans. ASME., 77 (1955), p. 1283
- 22) D. DROPKIN, A. CARM: Trans. ASME., 79 (1957), p. 741
- 23) 泉: 日機論文集, 17 (1951), p. 95
- 24) AEC. "Liquid Metal Hand Book" Wash. D.C. (1952), p. 40
- 25) R. C. MARTINELLI: Trans. ASME., 69 (1947), p. 947

## 大型鋼塊負偏析部(通称沈殿晶部)の生成機構と この部分に発現する酸化物系大型介在物の成因について\*

中川 義隆\*\*・百瀬 昭次\*\*\*

On Mechanism of Formation of Negative Segregation Zone  
(alias 'Settling Crystal Zone') in Large Steel Ingot and  
Origin of (Macroscopic Oxide) Inclusions Appeared in This Zone.

Yoshitaka NAKAGAWA and Akitsugu MOMOSE

\* 昭和41年4月, 昭和42年4月本会講演大会にて発表 昭和42年7月3日受付

\*\* (株)日本製鋼所室蘭製作所 理博 \*\*\* (株)日本製鋼所室蘭製作所