

本実験で得られた式と従来の数値およびその精度を比較考察するとき、本実験結果の式は Ta_2O_5 の場合を除いて実際にすぐ使用してよいと考えられる。

終りにあたり本実験遂行に種々御協力を下さつた東京大学工学部冶金学科松下研究室の諸氏に深く感謝する次第です。

文 献

- 1) K. KIUKKOLA and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 379
- 2) R. A. RAPP and F. MAAK: 未発表
- 3) 後藤和弘, G. R. ST PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 413
- 4) 後藤和弘, G. R. ST PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 414
- 5) J. WEISSBURT and R. RUKE: Scientific Instruments, 32 (1961), p. 593
- 6) J. FOSTER: 未発表 1962 年度オハイオ州立大学金属工学科修士論文
- 7) C. B. ALCOCK: Physical Chemistry and Technology of the Steelmaking Conference to Commemorate the Career of John Chipman Boston, June (1962)
- 8) B. C. WEBER: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 612
- 9) H. SCHMIDZRIED: Z. Elektrochem. 66 (1961) p. 572
- 10) W. D. KINGERY et al.: J. Am. Chem. Soc., 42 (1959), p. 394
- 11) F. HUND: Z. Phys. Chem., 199 (1952), p. 142
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Co. (1960)
- 13) G. L. HUMPHREY, E. G. KING, and K. K. KELLOG: Bur. Mines. Rept. Investigations 4870 (1952)
- 14) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) p. 1398
- 15) R. SCHENEK, Th. DINGMANN, P. H. KIRSCH, and H. WESSELKOCK: Z. anorg. allgen. chem., 182 (1929), p. 97
- 16) N. A. GOKCEN: J. of Metals, 8(1956), p. 1558
- 17) J. P. COUGHLIN, E. G. KING, and K. R. BONNICKSON: J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) p. 3891
- 18) W. A. ROTH and F. WEINERT: Arch. Eisenhüttenwesen, 7 (1934), p. 460
- 19) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 799

SiC 焼結体の溶鉄中への溶解速度*

蓑 輪 晋**・小 坂 岳 雄***

The Rate of Solution of Sintered SiC by Liquid Iron.

Susumu MINOWA and Mineo KOSAKA

The rates of solution of the cylindrical sintered silicon carbides by liquid iron that were melted in various furnaces (Tammann furnace and two high-frequency furnaces of different cycles) were measured at temperatures from 1400°C to 1600°C.

It was found that the rates of solution of SiC bars in liquid iron were markedly influenced by the concentration of carbon and silicon in the metal and the stirring action of melts. The diffusion process controls the rate of solution of SiC. When the sintered SiC sample was immersed in carbon saturated liquid iron and Fe-C-Si melt ($C=1\cdot5\%$, $Si=3\cdot0\%$), the activation energy of solution was as follows,

49~86 Kcal/mol in carbon saturated liquid iron,
53~72 Kcal/mol in Fe-C-Si melt.

(Received 13 Nov. 1963)

I. 緒 言

炭化けい素（以下 SiC と記す）それ自体は、いわゆる硬物質であり、その持つ特性によって多くの用途を有する。たとえば、SiC れんがを考えるとき、他種のもの

に比して、耐熱衝撃性、耐溼性がすぐれていることから

* 昭和38年11月本会北海道支部講演大会にて発表
昭和38年11月13日受付

** 名古屋工業試験所、工博

*** 名古屋工業試験所

れんがとしての利用面も可成りある。しかしながら、SiC が、一般の溶鉄にさらされるときには、溶鉄中の成分含量から考えて、容易に溶解するであろうと推察できる。そこで筆者らは、実際的に溶鉄に対し重要と思われる、SiC 焼結体(もしくはれんが)の溶鉄への溶解速度を測定し、その溶解の機構を明らかにするための基礎的な実験を行なつた。以下その結果を報告する。

II. 実験方法

1. 装置

溶解装置として次の3種類の加熱形式を採用した。

装置1. タンマン炉 8kVA

装置2. 真空管式高周波誘導炉 450KC

装置3. 水銀ギャップ式高周波誘導炉 30KC

誘導炉を使用した場合の実験装置を Fig. 1 に示した。誘導炉では MgO るつぼを、タンマン炉では高アルミナ質タンマン管を使用した。

MgO るつぼは、外径 5.0cm、内径 3.8cm、高さ 6.1cm であり、タンマン管は外径 3.4cm、内径 3.0cm、高さ 7.0cm であり、1回の溶鉄量は装置1では 100±5g、装置2、3では 200±10g であった。SiC 試料棒の溶鉄中への浸漬深さはいずれも 4.0cm である。溶鉄表面には Ar ガスを吹きつけ、溶鉄の酸化防止をした。吹込み速度は 200 cm³/min とし、石英細管を通して溶鉄表面に吹きつけた。

溶鉄の測温には、電解鉄の融点および Pt-Pt/Rh 13% 熱電対で補正した光高温計を用いた。溶鉄は所定温度で ±10°C 以内に保持した。

2. 供試材料

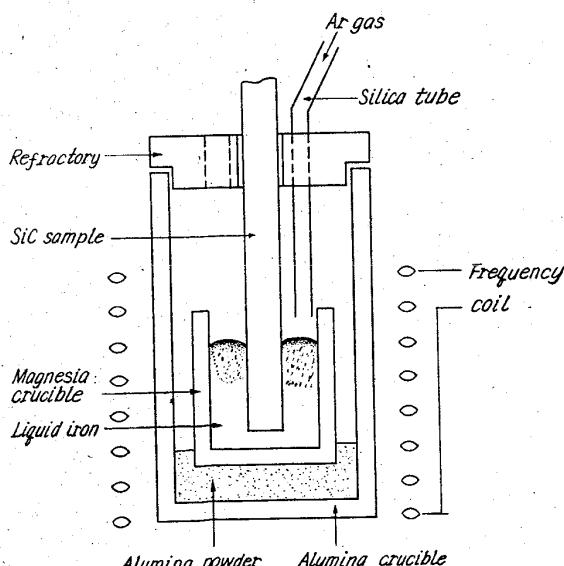


Fig. 1. Apparatus for solution of SiC in liquid iron.

Table 1. Chemical composition and other properties of SiC samples.

Composition	SiC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
wt%	>97.8	0.7	1.0	0.6

Specific gravity: Apparent 2.81,
Bulk 2.12 g/cm³

溶鉄試料は、あらかじめ Ar 気流中で MgO るつぼを用いて、電解鉄、分析用黒鉛、高純度けい素を用いて溶製した。

SiC 供試棒は、200~150 メッシュの緑色カーボランダム粉末に 3% (重量) 以下の粘土系粘結剤を用いて、押し出し成型後、焼成したものである。焼結 SiC 棒は、直径 10mm、長さ 250mm の円柱型である。化学組成などを Table 1 に示す。

3. 測定法

鉄試料をるつぼに入れ、それぞれの溶解装置に収め、Ar ガスを吹き込んで酸化を防止しながら加熱溶融した。

所定の温度で均一に溶解してから 10 min 間放置し、次いで SiC 棒を上方からおろし、溶湯直上で 5~10 min 間保ち、SiC 試料を予熱した。さらに SiC 試料を溶湯に浸漬し、所定の時間経過後、引き上げ、炉外に取り出して放冷した。試料が冷却してから、マイクロメータを用いて SiC 試料直径を測定した。測定は同一試料について 4 回行ない、その平均値と、浸漬前の測定値との差から溶解量を求めた。

筆者らは既報¹⁾において、重量測定により溶解速度 (cm/sec) を算出する方法を述べたが、本実験では、SiC 棒が溶鉄に殆んど濡らされることなく、また溶解面も平滑であつたので、単にマイクロメータによる直径の測定のみとした。しかし試料は完全な円柱型ではなく、多少の不均一な侵食も起るため、測定値の誤差は ±10% であった。

III. 実験結果

SiC 試料の半径減少量 Δr (cm) を浸漬時間 t (min) に対してプロットすると Fig. 2 のようにほぼ直線的な関係がえられた。すなわち、SiC 試料の溶解速度は、温度、溶解炉形式ごとにほぼ一定値をとることがわかる。よつて以下は、浸漬時間を 1 ないし 15 min と変化させ、直径減少量から溶解速度 V (cm/min) に換算した数値を採ることとする。

装置1により、Fe-C 系 (C% = 0.7~5.0) の溶鉄への溶解速度を 1600°C, 1550°C で測定した結果を Fig.

3に示した。同様に Fe-Si 系 ($Si\% = 1\sim 16\%$) 溶鉄の場合の結果を Fig. 4 に示した。

Fig. 5 は、炭素飽和溶鉄における SiC 試料の溶解速度を示した。同図には、タンマン炉、高周波炉の結果を示した。Fig. 6 は Fe-C-Si 系 ($C\% = 1\cdot 5\%$, $Si\% = 3\cdot 0\%$) 溶鉄の場合の結果である。Fig. 5, Fig. 6 の実験温度範

囲はいずれも $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ である。

IV. 結果の考察

一般に固体の液体に対する溶解速度は、1) 拡散律速、2) 表面反応律速のいずれかと考えられる。溶解の機構を考察する上で、もつとも簡単な方法は以上の実験結果を、現在まで比較的よく解明されている拡散律速の場合にあてはめて考察してみることであろう。

W. NERNST の古典的な説によれば、溶解速度は溶質

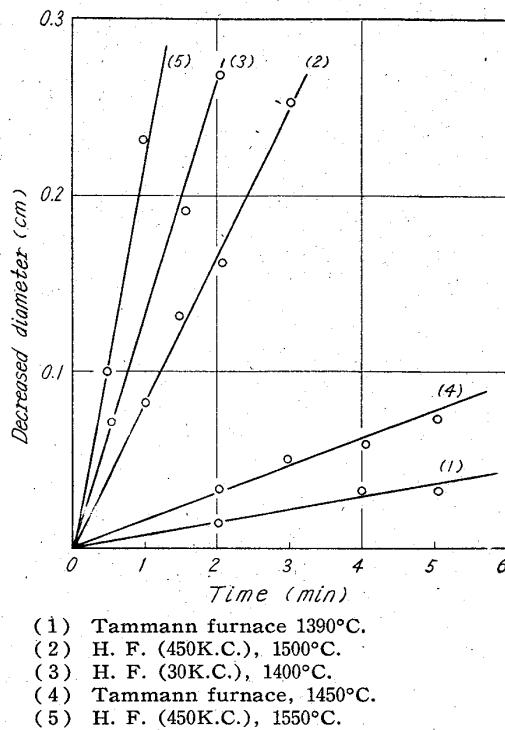


Fig. 2. The relation between dipped time in liquid Fe-C-Si alloy ($C=1\cdot 5\%$, $Si=3\cdot 0\%$) and decreased diameter of SiC sample.

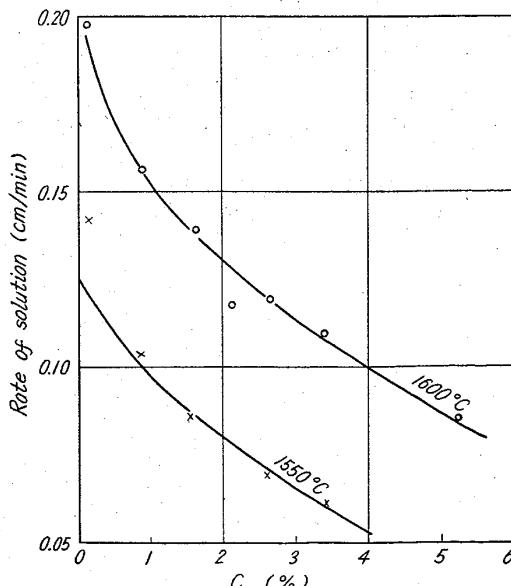


Fig. 3. Effect of carbon concentration in liquid iron on the rate of solution of SiC sample.

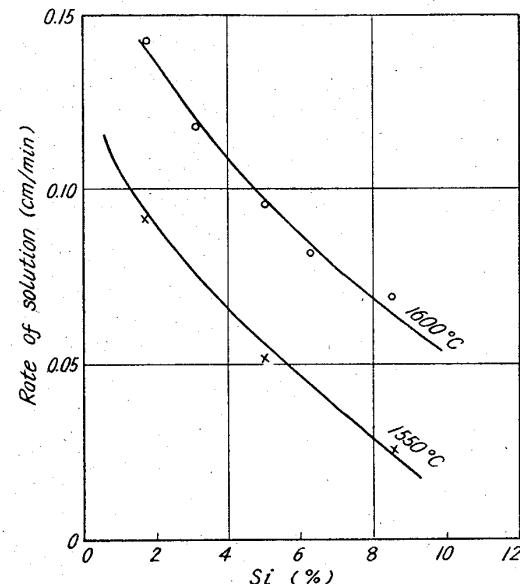


Fig. 4. Effect of silicon concentration in liquid iron on the rate of solution of SiC sample.

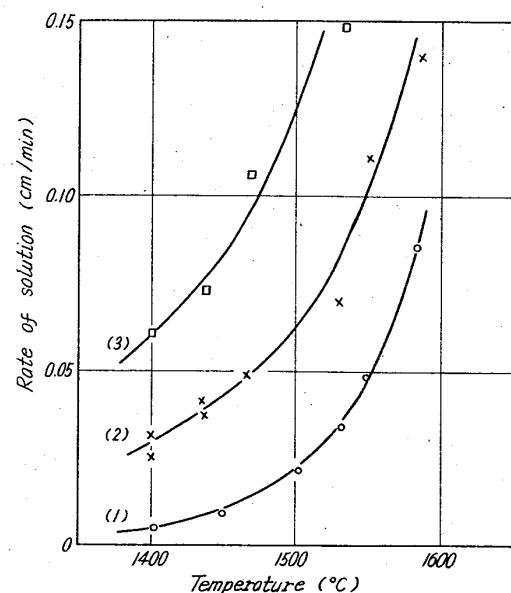


Fig. 5. The relation between temperature of carbon saturated liquid iron and rate of solution of SiC sample.

$$P = (31 \cdot 6 / \sqrt{\rho + f}) (W / \pi \cdot d \cdot l) \dots\dots\dots(7)$$

ここに, ρ は溶湯の比重, f は印加した周波数, W は入力(kW), d はるつぼ内径で l は溶湯の深さである。ところで, 溶湯と SiC 試料の相対速度 U は正確には知り得ないが, 簡単には $U \propto P$ と考えてよいであろう。すなわち, 用いた溶鉄の重量, るつぼ寸法が同一であれば, 近似的に $U \approx K/\sqrt{f}$ (8) としてよい, K は一定値である。

装置3の誘導炉は、 $f = 30\text{KC}$ であり、装置2の真空管式では $f = 450\text{KC}$ であるから、その攪拌の速度（相対速度）の比は次のようになる。

$$U_2 : U_3 = 1/\sqrt{450} : 1/\sqrt{30} = 5.5 : 21 \quad \dots\dots (9)$$

なお、溶解速度と攪拌速度との関係は一般に、

で表わされる。指数Sについては、 $S = 4/5 \sim 2/3$ の範囲にあるといわれている¹¹⁾。すでに前述した(5)式から本報では $S = 0.7$ として、本実験の溶解速度の比を示すと、

となる。以上は近似的な取り扱いをしているが、Fig. 5-6 によって計算すると Table 2 のようになる。

これらの値は(11)式で求めた値と大差ないと考えられる。タンマン炉による結果については、攪拌が非常に小さいかほとんど行なわれないので、上述の解析を適用し得ないが、以上の検討からも知られるようにSiC試料の溶鉄中の溶解速度は攪拌により著しく増加する。よつ

Table 2. The ratio of the rate of solution of SiC.

Temp. °C R	1500	1550	1600	Liquid iron
V_2	0·066	0·101	0·154	Fe-C _{sat.}
V_3	0·148	0·198*	0·312*	
V_3/V_2	2·44	1·97	2·08	
V_2	0·063	0·107	0·174	Fe-Si-C
V_3	0·171	0·288*	0·413*	
V_3/V_2	2·71	2·69	2·37	

R: Rate of solution.

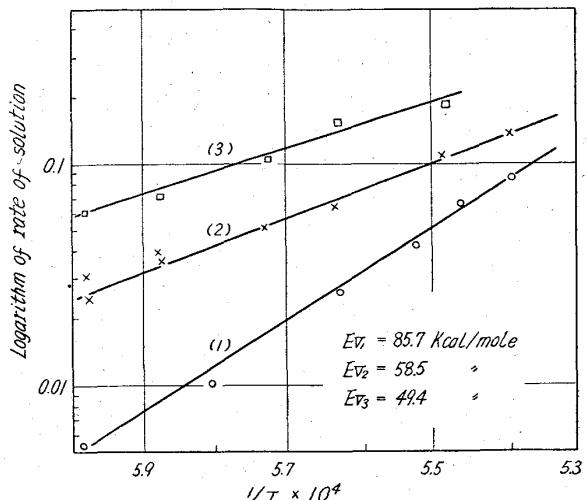
*印の値はFig. 8, 9 から外挿した。

V_2 , V_3 の単位は cm/min である.

て前述したa)の項は満足されるものとしてよい。

ii) 溶解速度と温度との関係

固体の液体への溶解速度 V については、一般に Arrhenius 型の温度関係が成立する。



(1) Tammann furnace, (2) H. F. (450K.C.)
 (3) H. F. (30K.C.)
 E_A is activation energy of solution at various
 furnace.

Fig. 8. The relation between logarithm of rate of solution and temperature of carbon saturated liquid iron.

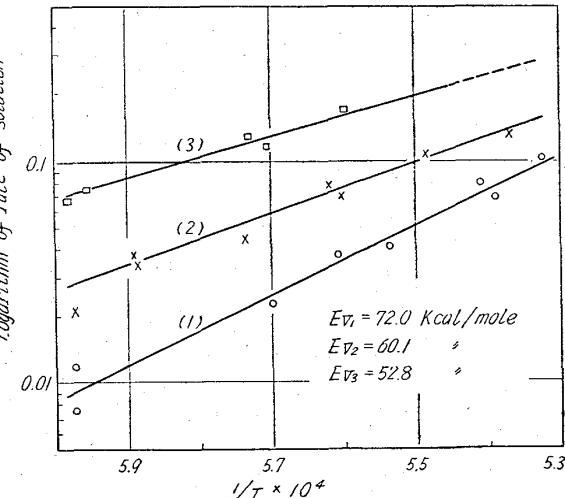


Fig. 9. The relation between logarithm of rate of solution and temperature of Fe-C-Si ($C=1.5\%$, $Si=3.0\%$) alloy.

Table 3. Activation energy for solution
(kcal/mole)

Liquid iron	Apparatus 1	Apparatus 2	Apparatus 3
Fe-C _{sat.}	85.7	58.5	49.4
Fe-Si-C	72.0	60.1	52.8

$$V = K \cdot e(-E_V/RT)$$

$$\log V = \log K - E_V/2 \cdot 303RT \quad \dots \dots \dots (12)$$

ここで E_V は溶解の活性化エネルギーである。Fig. 5, 6 を (12) 式によつて計算をして図示すると Fig. 8, 9 が得られる。これらの図から判るように比較的よい直線的関係が得られ、常法にしたがつて、それぞれの直線から溶解の活性化エネルギーを求めるとき、Table 3 のようになる。

Table 3 から知られるように攪拌の大なる程、その活性化エネルギー E_V が小となる傾向にある。このことは、攪拌が強くなるにしたがつて、溶解の機構に多少の変化があるのではないかと推察できる。

筆者らは既報⁵⁾において、溶融 Al による鉄鋼の溶解について DARBY¹³⁾らと同様に、溶解が拡散律速の場合における温度との関係を解析して

$$E_V = E_D + E_S + 1/2 E_y \quad \dots \dots \dots (13)$$

E_D : 拡散の活性化エネルギー

E_S : 溶解熱

E_y : 粘性の活性化エネルギー

が成立することを明らかにした。

いま本実験の場合について考えると Fe-Si 系状態図¹³⁾ Fe-Si-C 系状態図¹⁴⁾および J. CHIPMAN¹⁵⁾ らの活量の測定結果などから、溶鉄と平衡して SiC 表面に ϵ -Fe-Si の相が生成すると考えることができる。よつて、近似的に Fe-Si 系状態図から ϵ -Fe-Si 共晶点近傍(Si=45~50 At%, 1380~1410°C)で E_S を試算すると、 $E_S = 28.2 \text{ Kcal/mole}$ が得られる。ここでは上述の数値を本実験の温度範囲まで適用できるものと考えた。次ぎに (13)式における他の所用な数値を既存の文献から求めると、

$$E_{D,Si} = 7.6^{14)} \quad E_{D,C} = 14 \sim 16^{14)}$$

$$E_{S,Si} = 28.2 \quad E_{S,C} = 9.0^{16)}$$

$$E_y = 14.3 \sim 12.4^{17)}$$

いずれも単位は Kcal/mole である。 $(E_{D,Si})$ あるのは溶鉄中の Si の拡散のための活性化エネルギーを意味する。以下も同じような意味を示す。) E_y は C, Si の溶鉄中の含有量によって左右されるが、ここでは純鉄と炭素飽和鉄の値を示す。これらの数値を (13) 式に代入すると

$$E_V = 42.5 \sim 30.2 \text{ Kcal/mole} \quad \dots \dots \dots (14)$$

がえられる。Table 3 の値は (14) 式からの計算値と比較して多少大きいのであるが、攪拌の大なる装置の値ほど (14) 式の計算値に近づく傾向が認められる。とくに本実験条件下では後述するように、炭素の溶解はほとんど考慮する必要がないので、さらに十分な攪拌をするな

らば、実測値と計算値はさらによく一致すると考えられる。すなわち、攪拌の十分大なる場合には、前述の判定条件 b) も満足されると考えてさしつかえない。

iii) 黒鉛の析出について

金属炭化物 MC の金属元素 M、および炭素 C が溶鉄中に同時に溶解する場合には、各々の溶解度が相互に影響をおよぼすので、溶解速度の解析は複雑となる。J. CHIPMAN¹⁸⁾によれば、黒鉛および SiC (正確には β -SiC) と平衡する溶鉄組成は Table 4 のごとくで、SiC が溶鉄中へ溶解するときの Si の溶解度は C のそれに比して著しく大である。

(J. CHIPMAN は β -SiC と α -SiC との物理化学的性質の差は僅少であるとしており、本実験では SiC の結晶型の差は考慮しなかつた。) 本実験で用いた Fe-C (飽和)、Fe-Si-C 系の溶鉄では SiC 試料の溶解面近傍では C が飽和に達し、さらに過飽和の状態すなわち黒鉛の析出が起ると考えられる。J. CHIPMAN らも前述の Table 4 に示した溶鉄を急冷して検鏡を行ない、黒鉛、 β -SiC、 ϵ -Fe-Si などの存在を認めている。本実験でも装置 1 による実験試料を急冷し、SiC 試料の溶解面を検鏡すると、黒鉛の存在は容易に認めることができた。このように溶鉄中に新しい固相 (析出黒鉛) の生成は、当然に溶湯の粘度を増加させることとなる。かかる状態にある層中の拡散速度は小であり、その活性化エネルギーは大となると考えられる。本実験の場合にも、装置 1, 2, 3 の順に溶湯の攪拌が大となり溶解速度も増加し、その活性化エネルギーが小となつてることは、攪拌による拡散境界膜厚さ δ の減少の外に、析出黒鉛が運び去られることにより、拡散層近傍の粘度が低下することに原因すると考えられる。一方、溶解速度の低下の原因には、SiC の酸化による SiO_2 皮膜の形成、SiC 試料が微少結晶の集合体であることなどをあげることができる。いずれにせよ、本実験における実測値は、たとえば (2) 式による計算値よりは相当に小さいことが容易に予想される。いま、Table 4 から知られるように溶解するのは、ほとんど Si 成分のみとみなしてよく、析出黒鉛の SiC 試料表面からの離脱が十分に早いときには、溶鉄中の Si についてのみ考慮すればよいといいうる。

Table 4. Composition in equilibrium with graphite and β -SiC.

Comp. wt%	Temp. °C	1420	1490	1600	1690
		C	Si	Si	Si
		0.28 21.9	0.33 22.4	0.41 23.1	0.49 23.7

既存の文献によつて、Fe-Si-C 溶湯について

$$D_{Si} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ at } 1550^\circ\text{C}$$

$$n_S = 22.8 \%$$

$n = 3.0$ % in Fe-Si-C alloy

$n = 0$ % in Fe-C sat.

溶鉄の密度 = 6.9 g/cm³ 20)

SiC 試料のカサ比重 = 2.12 g/cm³ (from Table 1)

を得て、さらに $\delta = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ とすると

(2) 式によつて

がえられる。

この値は Table 2 に示した数値と比較的よく一致すると考えられる。ところで、SKOLNICK²¹⁾は WC の溶融 Co 中への溶解速度を測定し、これが表面反応律速であるとしているが、彼の場合、その活性化エネルギーは 175 ± 45 Kcal/mole と大きく、さらに攪拌の効果も認められなかつたとしている。拡散律速と仮定して計算を行なつた場合、SKOLNICK らの結果は、計算値と実測値との間に 2 衍以上の差を認めていた。本実験では (15) 式の値と Table 2 に示した値との差は 1 衍以内にあり、実測値と計算値とは比較的よく一致していることが知られる。

2. 考察のまとめ

以上の考察をまとめると、a)攪拌の効果は大である。b)活性化エネルギー E_V は攪拌を大とするにつれて理論的に計算される値に近づく。c)拡散律速と仮定して計算した値と実測値とは最大 1 衍の差しかない。

V. 結言

以上の結果をまとめると次のようになる。

1) 円柱型 SiC 焼結体試料の溶鉄中への溶解速度 [cm/min] を 1400~1600°C タンマン炉, 誘導炉などを用いて測定した。その結果, 誘導炉の周波数によって SiC の溶解速度は著しく左右されることを知つた。

2) SiC 焼結体試料を炭素飽和溶鉄、および Fe-C-Si (C=1.5%, Si=3.0%) 溶湯に浸漬し、溶解の活性化エネルギーを求めると、炭素飽和溶鉄では 49~86 Kcal/mole, Fe-C-Si 溶湯では 53~72 Kcal/mole の値を得た。

3) 溶鉄中のC, Si 含量の小なる程、SiC の溶解速

度は大となる。

4) 拡散理論と比較、考察して、SiC の溶鉄中への溶解は拡散律速に近い。ただし、高C溶鉄の場合には析出黒鉛の影響が大である。

文 献

- 1) 萩輪, 小坂, 加藤, 水田: 名工試報告, 12(1963)
p. 289
 - 2) H. SCHLICHTING: "Boundary Layer Theory"
(1955), 2nd
 - 3) T. H. KARMANN: Trans. A.S.M.E., 61(1939)
p. 705
 - 4) M. EISENBERG, etc: Chem. Eng. Prog.
Symposium Series, 51 (1955) 16, p. 1
 - 5) 佐野, 萩輪, 小坂: 学振19委資料(反応 118)
(昭和38年7月)
 - 6) 萩輪, 小坂: 発表予定
 - 7) A. WARD & J. TAYLOR: J. Inst. Metals, 86
(1957), p. 35
 - 8) C. CRAIGHEAD, etc.: Trans. Met. Soc. Amer.
Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1956)
p. 81
 - 9) J. WERNIK: J. Chem. Phys., 25 (1956), p. 47
 - 10) J. M. LOMMEL & B. CHALMERS: Trans. Met.
Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,
215 (1959), p. 499
 - 11) 広田鋼藏: "反応速度" (1957), p. 149
 - 12) K. H. BROKMEIER: Electrowärme, 18 (1960)
p. 13
 - 13) J. B. DARBY & D. B. TUGLE, etc: Trans.
Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet.
Eng., 227 (1963), p. 179
 - 14) R. E. GACE & G. DERGY: Trans. Met. Soc.
Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212
(1958), p. 331
 - 15) J. CHIPMAN & N. J. GRANT: Trans. Met.
Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,
31 (1943), p. 365
 - 16) A.I.M.E.: "Basic Open Hearth Steel-
making" (1951), p. 646
 - 17) H. SCHENCK, etc: Archiv. Eisenhüttenw., 34
(1963), p. 93
 - 18) J. CHIPMAN, & J. C. FULTON, etc: Acta.
Metallugica, 2 (1954) p. 439
 - 19) 日本金属学会: "冶金物理化学" (1957), p. 93
 - 20) C. J. SMITHHELLS: "Metals Reference Book"
(1949), p. 564
 - 21) W. D. KINGERY: "Kinetics of High Tem-
perature Process" (1959), p. 92