

620.193.4:666.76; 546.284/171  
: 669.11-154

層部に限定する,

ii) Silicate の侵入に対してこれを防止する.

iii) 原煉瓦組織をさらに強固なクリスタル結合となし, マグネシヤ粒の細粒化, 溶損を防止し, 耐食性の向上に対して, 顕著な効果を把握した.

マグネシヤ煉瓦に対し酸化クロームを合添せしめた場合について述べたが, 各種耐火物に対し, それぞれ使用条件, 母体耐火物の材質によつて合添酸化物を選定し, これを実施する場合はおのおのその特徴を發揮するものと考え, さらに検討を進めている.

### (108) 市販窒化珪素耐火物の溶鉄中への溶解速度

名古屋工業技術試験所

工博 藁輪 晋・○小坂岑雄・加藤 誠

#### The Rate of Dissolution of Commercial Silicon Nitride Refractory by Liquid Iron.

Dr. Susumu MINOWA, Mineo KOSAKA and Makoto KATŌ.

#### 1. 緒言

最近, 次第に窒化物質耐火物とくに窒化珪素に対する関心が高まりつつある. 窒化珪素は耐火材料としてかなり古くから着目されており, その性質については最近では野口ら<sup>1)</sup>の解説があるが, 本邦において工業的に窒化珪素が生産され市販されるようになったのはごく最近のことであり, その利用もまだ限られている現状である. 一方, 窒化珪素(この場合とくに  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ )の熱力学的数値, および溶鉄の性質から考えるに, いわゆる溶鋼温度の範囲で, 溶鉄と窒化珪素質耐火物が接触するときは, 窒化珪素がかなり急速に溶食をうけるのではないかと考えられるが, この場合の溶解速度, 反応機構などについては, これまでに報告例をみない. そこで著者らは, 市販窒化珪素原料粒子について, 溶鉄と接触した場合の溶解速度を測定し, その溶解機構の一端を明らかにしようと試みた. 以下, その結果を述べる.

#### 2. 供試材料

##### 2.1 市販窒化珪素

本実験で用いた窒化珪素はすべて国内 S 社製造のものである. X線回折によつて調べた結果では, この原料は単一鉱物組成とは言い難く,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Si}_2\text{ON}$  ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$  とする文献<sup>2)</sup>もある)の混合物である. 不純物について通常の JIS 珪酸塩分析を行ない,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Si}_2\text{ON}$  ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ )について X線回折強度から半定量を行なつた結果を Table 1 に示す. なおここで金属 Si は原試料を 3N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液で煮沸し, 炉液についてモリブデン青比色法で定量した結果である.

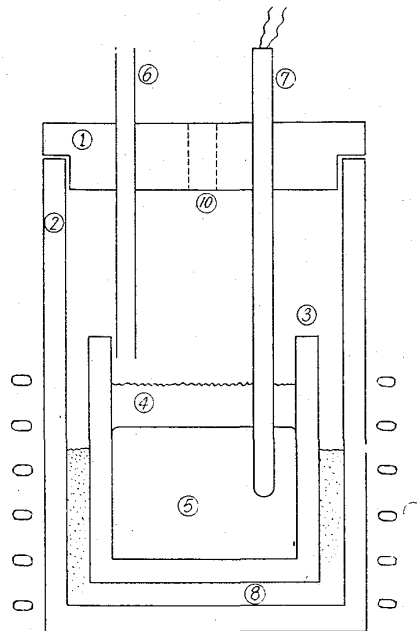
上記の原料を 10~15 mesh に整粒し, 乾燥を行なつてから実験に供した. (窒化珪素は焼結により成型できない)

##### 2.2 溶鉄その他の材料

本実験で溶鉄にはすべて電解鉄を使用した. 溶解用ろつぼとして高純度の MgO と黒鉛の二種類を用いた.

Table 1. Chemical composition of commercial silicon nitride.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_2\text{ON}$ ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	Met. Si
71.2	24.8	0.95	0.14	0.52	1.36	0.18



- ① Refractory
- ②  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible
- ③ MgO or graphyte crucible
- ④ Silicon nitride powder
- ⑤ Molten iron
- ⑥  $\text{N}_2$  or Ar gas inlet
- ⑦ Thermo-couple
- ⑧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder
- ⑨ Induction coil
- ⑩ Sampling (temp. measuring) half

Fig. 1. Apparatus.

るつぼの寸法はいずれも外径 63mm 内径 53mm 高さ 100mm のものである.  $\text{N}_2$  または Ar ガスは市販ボンベからとり, 精製, 乾燥処理してから実験に用いた.

#### 3. 実験装置および実験操作

実験装置の主要部を Fig. 1 に示した. 上記のろつぼに電解鉄 470g をとり, 高周波炉 (水銀ギャップ式, 30 kw) にいれて  $\text{N}_2$  または Ar ガスを 400 cc/min で吹きつけながら加熱して所定温度に溶解した. 温度測定には光高温計と熱電対を併用したがその誤差は  $\pm 10^\circ\text{C}$  と考えられる. 溶解後 30 min 放置して温度が均一となつてから上述の窒化珪素粒を溶鉄の表面に約 2 cm の厚さとなるように投入して浮べた. このあと所定時間ごとに溶鉄の一部を採取して分析用試料とした. なお溶鉄の採取は注射器の先につけた内径 4 mm の石英管に吸いあげ, 水中に急冷する方法によつた. 採取した試料について [Si] をモリブデン青比色法により, [C] を高周波燃焼法により, それぞれ定量を行なつて接触時間との関係をしらべた.

#### 4. 実験結果とその考察

窒化珪素と溶鉄を接触せしめた場合, 溶鉄中の [C], [N] の変動もちろん重要と考えられるが, 本報では主として [Si] を問題として窒化珪素の溶解速度を考察するものとする.

##### 4.1 $\text{N}_2$ ふん囲気での測定

実験装置に  $\text{N}_2$  ガス (400 cc/min) を流入させなが

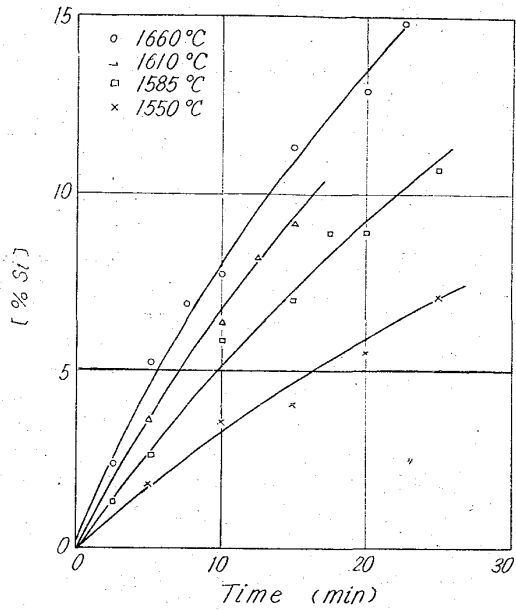


Fig. 2. Relation between Si concentration in molten pure iron and reaction time.

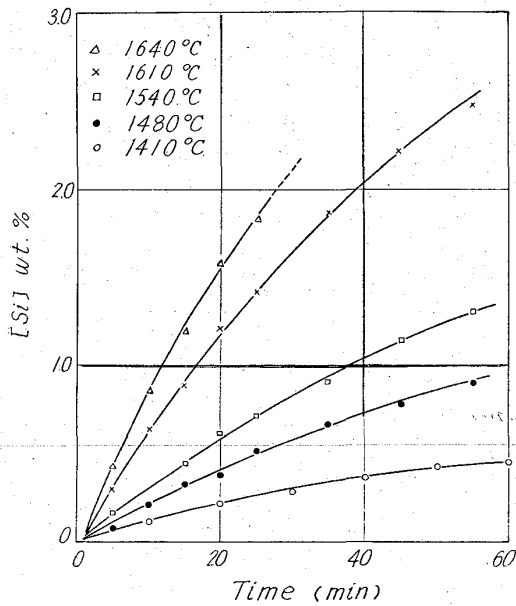


Fig. 3. Relation between Si concentration in molten Csat iron and reaction time.

ら、溶鉄と窒化珪素粒を接触させた場合、接触時間と溶鉄中の Si 濃度の関係を Fig. 2, Fig. 3 に示す。この結果によれば、電解鉄溶湯 (MgO るつばを用いた場合) と炭素飽和溶湯 (純黒鉛るつばを用いた場合) とでは Si 濃度の増加速度にかなり大きな差があることが知られる。

一般に、固体の液体中への溶解速度はその接触界面で近似的に一次反応として記述できる場合が多い。本実験の場合、窒化珪素は粒子を用いているが、溶鉄表面を接触界面と考えるならば、溶鉄の [Si] について一次反応に近似できるのではないかと考えられる。すなわち

$$d[\text{Si}]/dt = k \cdot A/V \cdot ([\text{Si}]_s - [\text{Si}]_b) \quad (1)$$

k: 見かけの一次反応速度定数 cm/s

A: 接触界面積 cm<sup>2</sup> [Si]<sub>s</sub>: 飽和 Si 濃度 g/cm<sup>3</sup>

V: 溶鉄体積 cm<sup>3</sup> [Si]<sub>b</sub>: 溶鉄 Si 濃度 g/cm<sup>3</sup>  
ここで濃度に一般的な wt. % を採用すれば、近似的に次式が導かれる。

$$d[\% \text{Si}]/dt = k \cdot A/V \cdot \rho / 100 \cdot ([\% \text{Si}]_s - [\% \text{Si}]_b) \quad (2)$$

ρ: 溶鉄密度 g/cm<sup>3</sup> [%Si]: wt. % で表示した Si 濃度

(2) 式を積分し、さらに濃度以外の項を定数とみなせば近似的に次式をうる。

$$\log [\% \text{Si}]_s / [\% \text{Si}]_s - [\% \text{Si}]_b = K \cdot t \quad (3)$$

ここに  $K = A \cdot \rho \cdot k / (2 \cdot 303 \cdot V \cdot 100)$  (g/cm<sup>3</sup>·s)

ところで (3) 式における飽和濃度 [%Si]<sub>s</sub> については、これまで N 飽和溶鉄<sup>3)</sup>、C 飽和溶鉄<sup>4)</sup> に対する測定例がみられるが、本実験のごとく C および N が飽和した溶鉄に対する Si の溶解度については報告例にとほしい。

しかしながら、溶鉄に対する N の溶解度は一般に微少なものであるから、本実験の炭素飽和溶鉄の Si 溶解度に上述の文献値を採用しても大きな誤差は生じないであろうと考えられる。文献値により [%Si]<sub>s</sub> の値を (3) 式に代入して行なつた計算結果の一例を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 によれば、いずれもかなりよい直線関係を示しており、近似的に一次反応を仮定した上述の考察と一致する。Fig. 4 から (3) 式の定数 K を求めることができ、さらに (2) 式の定数 k を計算によつて求めることができるが、本実験では、固体物質が粒子であるから、粒径の相違による有効界面積への補正係数が必要と考えられる。本報では一応この補正係数を無視した計算結果を Table 2 に示した。

ここで (2) 式に代入した数値をあげると、A: 22 cm<sup>2</sup> (るつば断面積), V: 67.1 cm<sup>3</sup>, ρ: 7.0 g/cm<sup>3</sup> などである。

#### 4.2 Ar ふん囲気での測定

窒化珪素の溶解速度におよぼすふん囲気の影響を知る

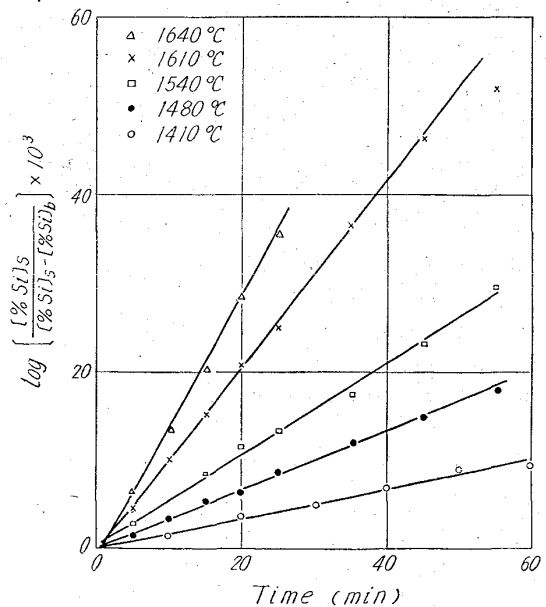


Fig. 4. Relation between  $\log [\% \text{Si}]_s / [\% \text{Si}]_s - [\% \text{Si}]_b$  and reaction time.

Table 2. Values of the rate constant K and k.

(A) in molten pure iron					
Temp. °C	1550	1580	1610	1660	—
K eq. (3)	$1.47 \times 10^{-4}$	$1.66 \times 10^{-4}$	$1.96 \times 10^{-4}$	$2.34 \times 10^{-4}$	—
k eq. (2)	$1.48 \times 10^{-2}$	$1.66 \times 10^{-2}$	$1.97 \times 10^{-2}$	$2.35 \times 10^{-2}$	—
(B) in molten C sat. iron					
Temp. °C	1400	1480	1540	1610	1640
K eq. (3)	$2.82 \times 10^{-6}$	$6.38 \times 10^{-6}$	$9.98 \times 10^{-6}$	$16.68 \times 10^{-6}$	$24.83 \times 10^{-6}$
k eq. (2)	$2.82 \times 10^{-4}$	$6.39 \times 10^{-4}$	$10.01 \times 10^{-4}$	$16.80 \times 10^{-4}$	$24.90 \times 10^{-4}$

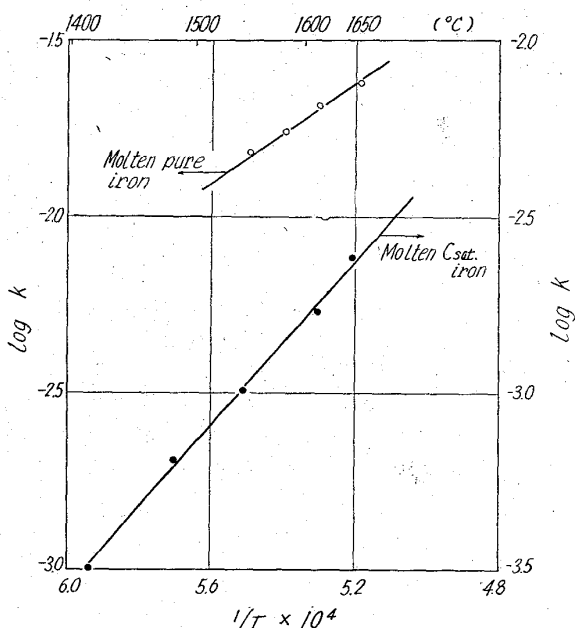


Fig. 5. Relation between log k and 1/T.

ため、装置に Ar ガス (400 cc/min) を流入させて、上述と全く同一の実験を行なった結果によれば、電解鉄溶湯を用いる場合の k 値は上述 N<sub>2</sub> ふん囲気の場合とはほぼ一致したが、炭素飽和溶湯の場合は多少、上述よりも高い値をえた。また炭素飽和溶湯について、窒化珪素の粒径をかえて実験を行い、有効接触面積に関する補正係数を求めた。これらの結果はさらに後報でまとめるはずである。

4.3 実験温度と速度定数 k の関係

Table 2 でまとめた速度定数 k と温度との関係を Arrhenius の関係にしたがつて Fig. 5 に示した。常法により Fig. 5 から溶解速度の見掛け活性化エネルギーを求めると、それぞれ 29.4 kcal/mol (電解鉄溶湯), 62.8 kcal/mol (炭素飽和溶湯) がえられた。

4.4. その他

いま、窒化珪素粒の溶解速度が溶鉄中の Si 拡散に律速されるものと考え、(1)式における k 値は拡散溶解速度式<sup>9)</sup>の D/δ の項と一致しなければならない。ここに D: 拡散係数, δ: 拡散層厚さ, である。本実験の温度範囲で溶鉄中の D<sub>Si</sub><sup>10)</sup> は 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s のけたと考えられ、高周波溶解では δ は 10<sup>-3</sup> cm のけたと考えてきしつかえない。よつて D/δ の数値は 10<sup>-1</sup>~

10<sup>-2</sup> の範囲となることが予想される。一方、著者らが既報<sup>7)</sup>で報告した活性化エネルギー間の関係式をつかえば、本実験の場合に予想される見掛け活性化エネルギーは E<sub>D</sub>+1/2 E<sub>η</sub> に等しくなることが予想される。ここで E<sub>D</sub>: Si の拡散活性化エネルギー, E<sub>η</sub>: 溶鉄の粘性活性化エネルギーである。文献値によれば E<sub>D</sub>=7.2 kcal/mol<sup>6)</sup>, E<sub>η</sub>=12~14 kcal/mol<sup>8)</sup> であるから、上記の関係により活性化エネルギーの数値として 13~14 kcal/mol となるであろうことが予想される。

ここで、Table 2 および Fig. 5 に示した実測値と上述の考察結果を比較すると、電解鉄溶湯でえた k の数値は、それから計算した見掛け活性化エネルギーは予想される数値よりも大きい、その数値の大きさ(けた数)は上述した予想とよく一致している。

一方、炭素飽和溶湯を用いてえた k 値は、その大きさ(けた数)、見掛け活性化エネルギーともに、上述の考察による予想とは大きな差異があると考えられる。

なお、炭素飽和溶湯と接触せしめた窒化珪素粒の表面には緑色のもろい物質が生成していることが認められ、この物質は X線回折により β-SiC と同定された。なお、試料にかなり多量に含まれる Si<sub>2</sub>ON (Si<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>) については、現在まで、その物理化学的諸数値も明らかでなく、溶鉄に対する挙動も簡単に推断できない。本実験の結果にもこのものの存在がかなり大きく影響しているものと考えられるので、今後さらに実験を重ねて検討したいと考えている。

文 献

- 1) 野口, 高瀬: 新金属, (1963) 12, p. 34.
- 2) M. E. WASHBURN: Refractory Journal (1963) 10. p. 412.
- 3) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, J. F. BEISLER: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min & Pet. Eng. 227. (1963). p. 1258.
- 4) J. CHIPMAN, J. C. FULTON et. alii: Acta. Met. 2 (1954), p. 439.
- 5) 広田鋼蔵: “反応速度”共立 (1957), p. 149.
- 6) R. E. GRACE, G. DERGE: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. & Pet. Eng. 212 (1958), p. 331.
- 7) 養輪, 小坂: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 56.
- 8) H. SCHENCK, et. alii: Archiv. Eisenhüttenw. 34 (1963), p. 63.