

541.12.012.4 : 546.72 : 546.28

固体鉄への Si の溶解について*

久保 昭夫**・坂尾 弘***

On the Dissolution of Silicon into Solid Iron

Akio KUBO and Hiroshi SAKAO

The dissolution of silicon into the solid iron was studied at $P_{H_2}=1$ atm, 1150~1300°C by the aid of silicon monoxide gas.

The results obtained are as follows:

- 1) Unlike siliconization with silicon halide atmospheres, the weight of specimen after the present siliconizing treatment increased and the siliconized layer obtained was free from holes.
- 2) In this siliconizing method, the rate of dissolution of silicon was mainly controlled by the transportation of $SiO(g)$ in gas diffusion layer.
- 3) An apparent activation energy obtained from the temperature dependence of the mass transfer coefficient, k_G was 16 kcal/mol.

(Received 20 Jan. 1969)

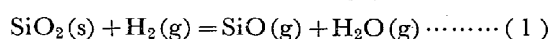
1. 緒 言

溶融 Fe-Si 合金の熱力学的関係については従来より多くの研究者により種々の方法で研究されてきたが、固体鉄に関するものは少ない。それゆえ本研究では、最終的には固体 Fe-Si 合金の熱力学的関係を求めようとするものであるが、その前にまず SiO ガスを媒体として固体鉄へ Si が溶解する際その溶解を主として支配するものはなにか、また溶解した Si の濃度プロファイルおよび浸珪層組織はどのようなものかなどについて 1150~1300°C, $P_{H_2}=1$ atm の条件で研究したものである。

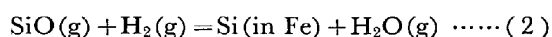
なお $SiO(g)$ を媒体として固体鉄へ Si を溶解させる方法は従来の浸珪法と異なつた新しい浸珪法として利用される可能性を持つものと思われる。

2. 溶 解 反 応 式

前報¹⁾では、一定の Si ポテンシャルを持つガス相、すなわち H_2 , H_2O , SiO 混合ガスを溶鉄と平衡させることにより Si の活量を測定したが、その同じガス相を固体鉄と接触させて Si の溶解挙動を調べようとしたのが本研究である。したがつて利用する反応としてはガス中の Si ポテンシャルを一定にする反応



およびその一定ポテンシャルのもとで Si が固体鉄へ溶解する反応



がある。

(1)式の平衡に関する研究は少なく、本実験温度範囲

ではわずかに N. C. TOMBS および A. J. E. WELCH²⁾ならびに G. GRUBE および H. SPEIDEL³⁾によつて測定されているにすぎない。しかも両者の平衡定数より計算した P_{SiO} は、1250°C, $P_{H_2}=1$ atm の条件でそれぞれ 0.3 mmHg および 0.05 mmHg と非常に異なつており、したがつて本実験で生成される P_{SiO} の値も正確には不明である。しかしながら H. F. RAMSTAD および F. D. RICHARDSON⁴⁾の高温での研究はかなり信頼されており、彼らの値と GRUBE および SPEIDEL の高温部分での値は比較的よく一致する。このことより(1)式で生成される P_{SiO} は GRUBE および SPEIDEL の平衡定数より計算された程度のものであろう。なお実際の計算には、H. F. RAMSTAD および F. D. RICHARDSON の結果を外挿して用いた。

3. 実 験

3.1 実験装置

装置は、 H_2 ガス精製装置およびカンタル線反応炉よりなり、反応炉の内部を Fig. 1 に示す。

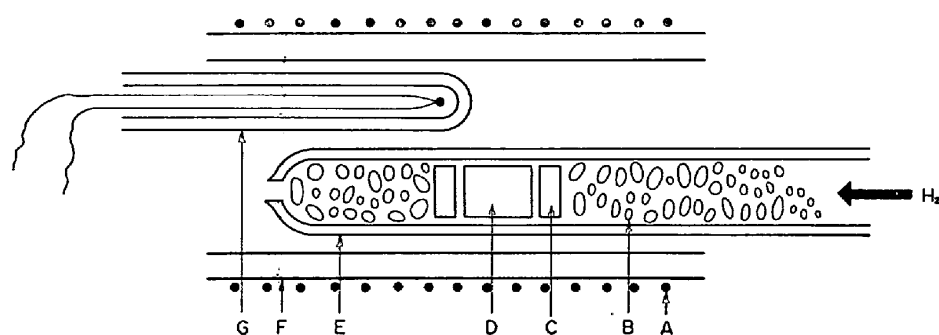
炉内には内径 9 mm の石英反応管(E)および熱電対用保護管(G)が挿入されている。反応管内には、シリカ(B)、純鉄試料(D)および試料を固定し、シリカと試料の接触を防ぐためのアルミナリング(C)がある。

$H_2(g)$ は流量調節器および流量計にて正確な流速と

* 昭和43年9月本会講演大会にて発表
昭和44年1月20日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博



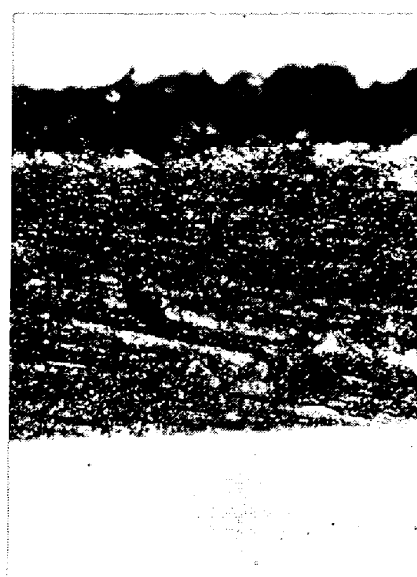
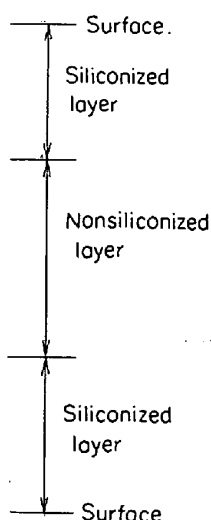
A : Kanthal coil B : Granulated silica C : Alumina ring D : Sample
E : Silica tube F : Alumina tube G : Thermocouple

Fig. 1. Reaction chamber.



a) $\times 60$ (1/2)

Treating condition : 1250°C 7hr 5·2cm/sec
Etching condition : 10% nital



b) $\times 280$ (1/2)

Treating condition : 1200°C 5hr 5·2cm/sec
Etching condition : HF 1, H₂O 1, alcohol 2

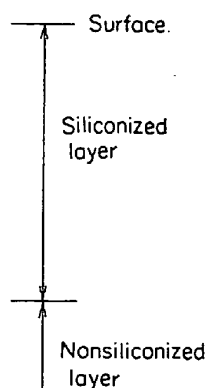


Photo. 1. Microstructure of siliconized steel.

したのち、白金触媒で酸素を除去し、シリカゲルおよび P_2O_5 で乾燥して反応管内に送る。本実験条件では、(1) 式によつて生ずる P_{SiO} および P_{H_2O} は非常に低く、したがつて $H_2(g)$ 中の微量の水蒸気が結果に重大な影響をおよぼす。それゆゑ P_2O_5 は各実験ごとに交換して行なつた。

反応温度は Ag の融点で補正した Pt-Pt·Rh(13%) 熱電対を用いて測定し、温度調節は $\pm 1^\circ C$ まで制御できる自動温度調節記録計にて行なつた。水平方向の温度分布は 1250°C の場合 60 mm の範囲で $3^\circ C$ 以内である。

3.2 使用材料

純鉄試料は、Johnson Matthey (99.99% Fe) の直径 5 mm の丸棒を適当な厚さに圧延したままのものおよび 0/6 のエメリー紙で表面を磨いたものの両方を用いたが結果に対する差異は認められなかつた。

SiO_2 は、石英を最大径 3 mm 程度に粉碎し、洗滌、乾燥したものを用いた。

3.3 実験方法

石英反応管の所定の位置に試料、アルミナリングおよび SiO_2 を入れ炉内にセットする。炉内は精製した 1 atm の $H_2(g)$ で十分置換し流速を調節して昇温を開始する。所定温度で一定時間処理したのち炉の電源を切り 1 l/min の $H_2(g)$ で冷却する。所定温度から 800°C までの冷却速度は $100^\circ C/min$ 程度であり、一方所定温度付近の昇温速度は約 $50^\circ C/min$ である。室温に冷却したのち試料を取り出し重量変化を測定する。その後試料は断面方向を 0/0~0/6 のエメリー紙で磨き、 $\gamma-Al_2O_3$ を用いてバフ仕上をして、X線マイクロアナライザーおよび顕微鏡観察に供する。浸珪厚さの測定はフッ化水素酸 1, アルコール 2, 水 1 または 10% nital にて腐食

し、顕微鏡に接眼移動測微計を取りつけて行なう。

4. 実験結果および考察

4.1 浸珪層の顕微鏡組織

試料にハロゲン化珪素を作用させる従法の浸珪法では浸珪層に多くの空孔および Kirkendall 移動の結果としての孔列が現われ、無孔の浸珪層を得ることは比較的困難であるとされている。三谷、大西⁵⁾は浸珪用ガスとして四塩化珪素に用いて一連の実験を行ない、その結果炭素濃度が増加すれば効果的に無孔の浸珪層が得られることを報告し、その範囲を炭素濃度と処理温度の関係で決定している。

本実験で得られた浸珪層はすべて無孔のものであり、一例を Photo. 1 に示す。a) は厚さ 0.7 mm の試料の断面を 10% nital で腐食した写真である。写真中の 2 本の水平線は γ - α 相境界であり、それらの線にはさまれた部分はまだ浸珪されてなく、上の線の上側および下の線の下側は浸珪層である。また線上の黒い点はその線が相境界であるかどうかを X 線マイクロアナライザーで確かめるためにつけたマイクロビッカースの跡である。b) はフッ化水素酸を含む液で腐食し、浸珪層の部分を拡大したものである。下側の白い部分はまだ浸珪されていない層、中央の部分は浸珪層である。上側の黒い部分は試料と試料ホルダーの空間である。 γ - α 相境界はすべての試料について平坦であり、また浸珪厚さの測定場所による違いは $\pm 5\%$ 程度であった。

4.2 Si の溶解速度

(1) 式により生成された等モルの $\text{SiO}(\text{g})$ および H_2O

(g) が $\text{H}_2(\text{g})$ とともに試料表面に運ばれ、表面で $\text{SiO}(\text{g})$ が活性化吸着し、(2) 式によつて還元されて固体鉄中へ Si が溶解していくものと考えられる。そのさい主として Si の溶解を支配する因子は、ガス境膜中での $\text{SiO}(\text{g})$ の拡散、(2) 式の反応速度および固体鉄中での Si の拡散などがある。

従来のハロゲン化珪素による浸珪では、試料表面でハロゲン化鉄が生成しその化合物が蒸発することによつて処理後試料の重量は減少する。しかしながら本実験では処理後試料重量は増加する傾向を示した。しかも Si 分析の結果によれば試料の重量増加はすべて Si の溶解量に相当する。このことより本実験条件では鉄の蒸発および反応による鉄の損失は無視してよい。

まず処理後の試料の重量増加量および浸珪厚さにおよぼすガス流速の影響を調べるために、 1250°C 、3 hr、試料重量 0.2500 g、試料サイズ $0.85 \times 0.87 \times 0.043 \text{ cm}$ の条件でガス流速 $3.9 \sim 13 \text{ cm/sec}$ (N.T.P) の範囲で実験を行なった。Fig. 2 にその結果を示す。たて軸は表面積当たりの重量増加量および浸珪厚さ、よこ軸はガス流速を表わす。この図より明らかなように流速の増加とともに試料重量および浸珪厚さは増加している。このことよりガス側が物質移動の抵抗になる可能性があるといえる。また 2 つの曲線が類似していることは溶解した Si はほとんど浸珪厚さを増加させるように移動していることを示すものである。

つぎに試料の重量増加量および浸珪厚さにおよぼす処理時間の影響を調べるために、 $1150^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で、ガス流線速 5.2 cm/sec の条件で実験を行なった。

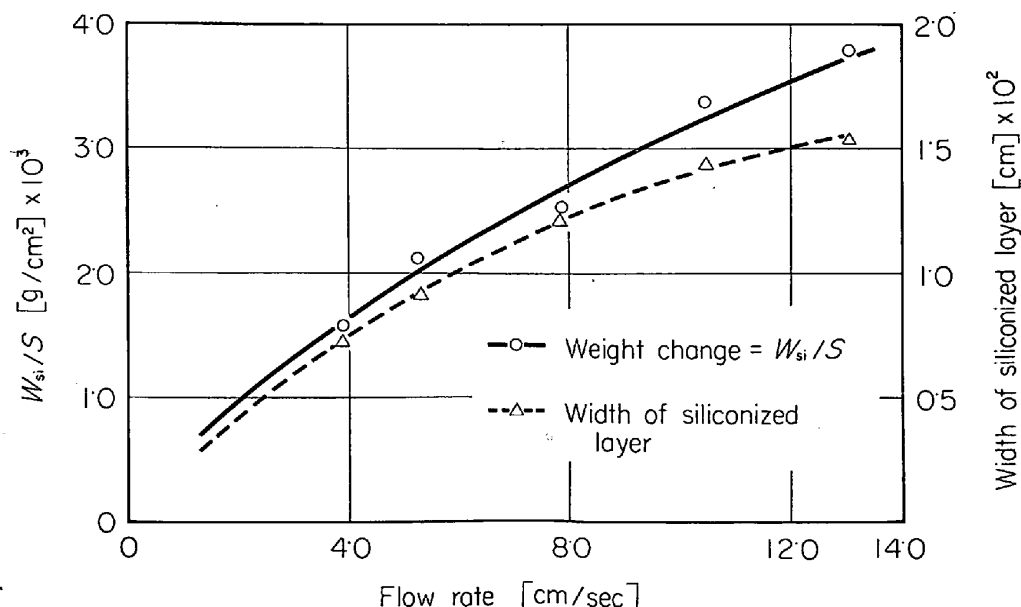


Fig. 2. Effect of blow rate on weight change per surface of specimen and width of siliconized layer at 1250°C , $P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$.

その結果各温度における表面積当たりの重量増加量および浸珪厚さについては Fig. 3 に、1150°C および 1250°C における試料の断面方向の濃度プロファイルについては Fig. 4 に示す。Fig. 3 より明らかなように各温度におけ

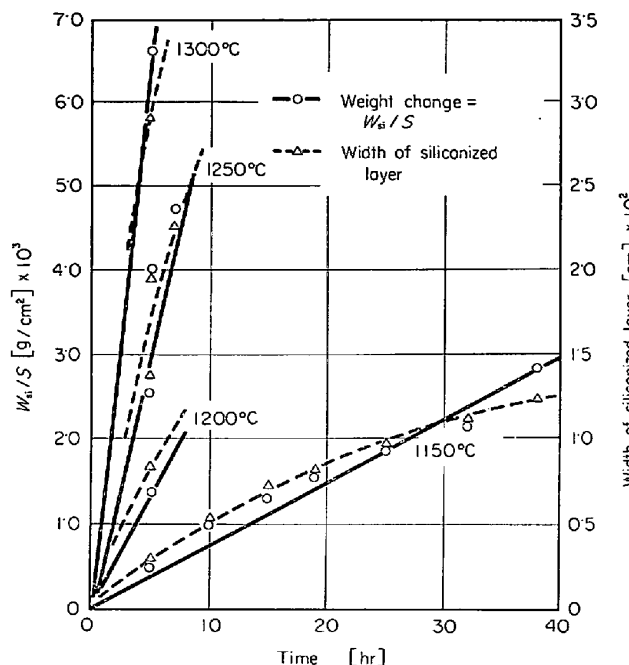


Fig. 3. Effect of the treating time on weight change per surface of specimen and width of siliconized layer at various temperature under the condition of constant flow rate, 5.2 cm/sec and $P_{H_2} = 1$ atm.

る Si の溶解速度は本実験程度の浸珪厚さでは一定であり、また Fig. 4 より明らかなように、1150°C および 1250°C における試料表面の Si 濃度は近似的に一定値を示す。このことは表面に吸着した Si はほとんど γ - α 相変態により試料内部へ移動していくことを意味する。したがって本実験条件では固体鉄中での Si の拡散はほとんど律速段階になつていないことを示している。また Fig. 4 における C'_α および C'_γ の点における平均 Si 濃度は X 線マイクロアナライザーの分析結果によれば、1150°C で 2.3%, 1.8%, 1250°C で 2.0%, 1.6% Si であり、これらの Si 濃度は状態図における平衡濃度にかかなり近い。しかしながら移動している相境界が真の平衡濃度を示すかどうかは疑問である。実際 J. R. EIFERT⁶⁾らは Al-Cu 系の couple を用いて拡散実験を行ない、相境界が移動している間はいずれの相も真の平衡濃度よりも高い値を示すとのべている。

二相が共存する場合の表面 Si 濃度は近似的に一定値を示すが、試料全体が α 相になれば均一濃度を保つて時間の経過とともに Si 濃度は上昇する。このことから二相が共存する場合の表面 Si 濃度は、ガスバルクと平衡する濃度でないことがわかる。また以上に述べたことより二相が存在する場合の固体鉄への Si の移動は定常流れであるといえる。ここで表面での化学反応、つまり (2) 式の反応が十分速いとすれば残る律速過程はガス境膜中の $SiO(g)$ の拡散となる。Fig. 5 に Si の溶解過程をガス境膜中の SiO の移動が律速段階であるとしてモデル

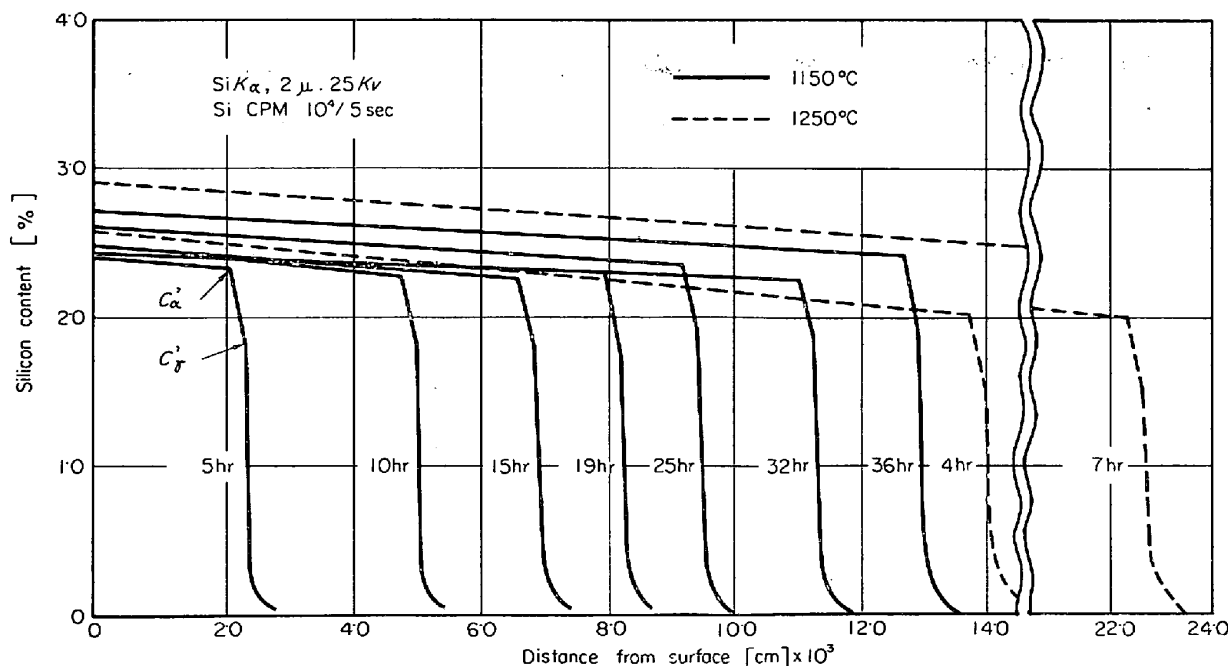


Fig. 4. Results of line scanning by XMA at various time in constant flow rate, 5.2 cm/sec and $P_{H_2} = 1$ atm. C'_α and C'_γ represent apparent equilibrium content in α and γ phase.

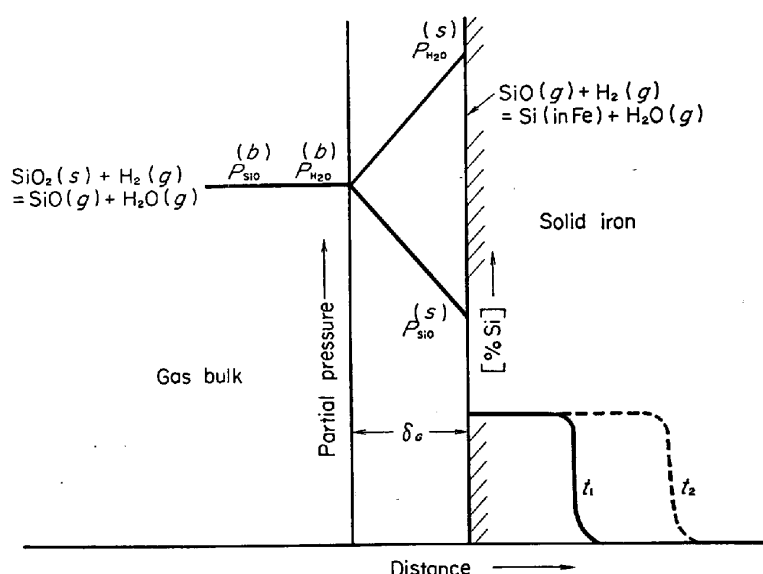


Fig. 5. Model of gas diffusion.

$P_{\text{SiO}}^{(b)}$ and $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$ represent partial pressure in gas bulk.

$P_{\text{SiO}}^{(s)}$ and $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(s)}$ represent partial pressure in surface of solid iron. δ_G represents diffusion layer.

的に示す。ここで注目すべきことはガスバルクでは同じ分圧であつた。 $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ および $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$ が固体鉄表面では(2)式の反応により $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ の低下した圧力に等しい圧力だけ $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(s)}$ が増加する。すなわち表面とバルクでは次の関係が成り立っている。

$$P_{\text{SiO}}^{(b)} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)} = P_{\text{SiO}}^{(s)} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{(s)} = 2 P_{\text{SiO}}^{(b)} \dots (3)$$

ここで、 $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ および $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$ はガスバルクでの SiO(g) および $\text{H}_2\text{O(g)}$ の分圧、 $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ および $P_{\text{H}_2\text{O}}^{(s)}$ は固体鉄表面での SiO(g) および $\text{H}_2\text{O(g)}$ の分圧を表わす。

ガス境膜中での単位時間当たりの Si の移動量 $\dot{n}_{\text{Si}}$ は

$$\dot{n}_{\text{Si}} = k_G S (C_{\text{SiO}}^{(b)} - C_{\text{SiO}}^{(s)}) \dots (4)$$

と表わされる。ここで

$\dot{n}_{\text{Si}}$: Si の移動速度 (mol/sec)

k_G : ガス境膜中での SiO(g) の物質移動係数 (cm/sec)

S : 試料の表面積 (cm^2)

$C_{\text{SiO}}^{(b)}$, $C_{\text{SiO}}^{(s)}$: ガスバルクおよび試料表面での SiO(g) の濃度 (mol/ cm^3)

(4) 式を SiO(g) 分圧およびある時間内に溶解した Si の重量 W_{Si} を用いて書き換えると

$$\frac{dW_{\text{Si}}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = k_G \cdot \frac{M_{\text{Si}}}{RT} (P_{\text{SiO}}^{(b)} - P_{\text{SiO}}^{(s)}) \dots (5)$$

ここで

dW_{Si}/dt : Si の溶解速度 (g/sec)

M_{Si} : Si 原子量

(4) 式の左辺は Fig. 3 の重量増加に関するプロットの勾配に等しい。したがって物質移動係数 k_G を求めるためには、 $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ および $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ を見積る必要がある。H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON⁴⁾ は、(1) 式の標準自由エネルギーの温度関数として次の式を求めている。

$$\Delta F^0 = 127100 - 45.07T \quad (1700 \sim 1900^\circ\text{K}) \dots (6)$$

この式を低温に外挿することにより $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ を求めることができる。一方 $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ は(2)式の平衡定数および固体鉄表面での Si の活量よりつぎのようにして求めることができる。(2) 式の標準自由エネルギーの温度関数は P. J. BOWLES⁵⁾ らによれば

$$\Delta F^0 = -20400 + 25.01T \quad (1700 \sim 1900^\circ\text{K}) \dots (7)$$

で与えられ、一方、 $\text{Si(s)} = \text{Si(l)}$ 反応の温度関数は

$$\Delta F^0 = 12100 - 7.18T \dots (8)$$

で与えられている。したがって(7)および(8)式より Si(s) を基準にした(2)式の平衡定数 k_2 が求まる。一方固体鉄表面の活量は各温度で次のように与えられる⁹⁾。

$$\left. \begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 1.7 \times 10^{-5} \quad (1150^\circ\text{C}) \\ a_{\text{Si}} &= 2.4 \times 10^{-5} \quad (1200^\circ\text{C}) \\ a_{\text{Si}} &= 3.6 \times 10^{-5} \quad (1250^\circ\text{C}) \\ a_{\text{Si}} &= 5.3 \times 10^{-5} \quad (1300^\circ\text{C}) \end{aligned} \right\} \dots (9)$$

なお表面 Si 濃度は X 線マイクロアナライザーの分析結果を用いた。 $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ の条件で(3)式、(9)式および K_2 を用いると $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ と $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ の関係は

$$P_{\text{SiO}}^{(s)} = 2 P_{\text{SiO}}^{(b)} a_{\text{Si}} / (K_2 + a_{\text{Si}}) \dots (10)$$

で表わされる。(6)および(10)式より計算される $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ 、 $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ の値、それらの値を用いて Fig. 3 および(5)式より計算される k_G の値を各温度について示したのが Table 1 である。Table 1 より明らかなように、本実験温度範囲では $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ は $P_{\text{SiO}}^{(b)}$ に比して非常に小さく十分無視しうる値である。したがって Si の溶解速度は一定温度では $k_G \cdot P_{\text{SiO}}^{(b)}$ に比例することになる。なお k_G の温度依存性より求めた見かけの活性化エネルギーはガス流速 5.2 cm/sec の場合 16 kcal/mole となる。律速段階が気相内の物質移動過程にある場合は、 k_G がガス流速によつて変化するために活性化エネルギーはそのガス流速での活性化エネルギーということになる。たとえば郡司ら¹⁰⁾は脱炭の場合のガス流速と活性化エネルギーの関係を指摘している。

Table 1. Calculated results on $P_{\text{SiO}}^{(b)}$, $P_{\text{SiO}}^{(s)}$ and k_G .

Temperature (°C)	$P_{\text{SiO}}^{(b)}$ (atm)	$P_{\text{SiO}}^{(s)}$ (atm)	k_G (cm/sec)
1150°C	1.5×10^{-5}	5.5×10^{-8}	5.8
1200°C	3.1×10^{-5}	2.7×10^{-7}	10.3
1250°C	6.5×10^{-5}	1.1×10^{-6}	11.9
1300°C	1.3×10^{-4}	4.3×10^{-6}	13.3

5. 総 括

SiO(g) を媒体として固体鉄へ Si が溶解する挙動を $P_{\text{H}_2} = 1$ atm, 1150°C ~ 1300°C の範囲で研究した. その結果を要約すると

1) ハロゲン化珪素を用いる従来の浸珪法と異なり, 処理後試料の重量は増加し, 得られた浸珪層は無孔であった.

2) 本方法で浸珪する場合, 二相共存のもとで Si の溶解を律速するものはガス境膜内の Si の移動速度であり, しかもその速度は一定温度では $k_G \cdot P_{\text{SiO}}^{(b)}$ に比例する.

3) 物質移動係数の温度依存性より求めた見かけの活

性化エネルギーは 16 kcal/mole であった.

4) 最終的には本方法を用いて固体 Fe-Si 合金の熱力学的関係を明らかにしようとするものであるが, 試料を薄くし $k_G \cdot P_{\text{SiO}}^{(b)}$ を大きくするように工夫すれば十分それらの関係を求めることができるものと考えられる.

文 献

- 1) 久保, 坂尾: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 314
- 2) N. C. TOMBS and A. J. E. WELCH: J. Iron Steel Inst., 172 (1952), p. 69
- 3) G. GRUBE and H. SPEDEL: Z. Electrochem., 339 (1948), p. 53
- 4) H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1021
- 5) 三谷, 大西: 金属学会誌, 29(1962), p. 161
- 6) J. R. EIFERT, D. A. CHATFIELD, G. W. POWELL and J. W. SPRETNAK: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 66
- 7) P. J. BOWLES, H. F. RAMSTAD and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 202 (1964), p. 113
- 8) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, vol I, (1960), Addison-Wesley Pub. Co.
- 9) H. SAKAO and J. F. ELLIOTT: Private Communication
- 10) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828