論文・Paper

Si₃N₄-Al₂O₃ 焼結体の溶鋼による侵食

前田 榮造・新谷 宏隆・川上 辰男*・岸 高 寿

(川崎製鉄 (株) 技術研究所)
(* 川崎炉材 (株) 技術研究所)

反応焼結 Si₃N₄ 及び Si₃N₄-Al₂O₃ 焼結体の溶鋼による侵食をアルゴンふん囲気中 1600°C で回転円筒法により測定し、その反応を考察した。

反応焼結 Si₃N₄ の侵食量は大きかったが、Si₃N₄-Al₂O₃ 焼結体では、径の減少はほとんどなかった。しかし、試料中の Si と N 成分の減少によるかなりの重量減少があり、表面は α-Al₂O₃ になっていた。この Si と N の減少は、蒸発したガスが試料中の気孔を通じて拡散し、溶鋼中に溶け込むことにより起こると説明できる。

試料から Si と N 成分が減少する反応は以下の 2 種類の反応が起こっているものと推定される。一つは分解蒸発反応であり、

もう一つは酸化反応である。

酸素分圧、窒素分圧及び sialon 化合物の活動度により、いずれの反応が起こるかが決まるものと考えられる。

(1979 年 10 月 9 日受付)

Erosion of Si₃N₄-Al₂O₃ Sintered Articles by Molten Steel

Eizo MAEDA, Koryu ARATANI, Tatsuo KAWAKAMI* and Hisashi KISHIDAKA

(Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba-shi 260
(* Research Laboratories, Kawasaki Refractories Corp., Ako-shi 678-02)

Erosion of sintered Si₃N₄ and Si₃N₄-Al₂O₃ by molten steel at 1600°C in an argon atmosphere was studied by rotating cylinder method, and the reaction mechanisms were discussed.

Reaction-bonded Si₃N₄ showed poor erosion resistance.

In case of Si₃N₄-Al₂O₃ sintered articles, although radius change was small after erosion test for 2 hours, relatively large weight loss and increase of porosity were observed. And the surface of the material turned into α-Al₂O₃. Permeation of molten steel into these pores was not observed.

The weight loss was caused by transpotation of Si and N from the material into molten steel. The weight loss mechanisms are explained by vapor phase diffusion of evaporated species through pores in the material and their solution into molten steel.

The reactions, by which vapor species containing Si or N are formed, are inferred to be following two different reactions. The one is thermal decomposition-evaporation reaction of sialons, that is,

or

And the other is oxidation reaction of sialons,

Which reaction is predominant is determined by nitrogen partial pressure, oxygen partial pressure, and activities in sialons. Every reaction which was considered to occur in this experiment is explained by combination of these reactions.

[Received October 9, 1979]

Key-words : High temperature material, Refractories, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintered articles, Erosion, Molten steel, Thermal decomposition, Evaporation, Vapor phase diffusion

1. 緒 言

現在、製鉄において多種類の耐火物が使用されているが、その寿命は満足できるほど長くはなく、新しい耐火物の開発が必要となっている。現状で使用されている耐火物は、炭素と炭化ケイ素を除けばほとんどが酸化物である。しかし、種々ある非酸化物高温材料を、その高温での特性を生かして耐火物として使用するという考え方は以前からなされている。特に窒化物、そのなかでも窒化ケイ素及び窒化ケイ素を主成分とする化合物は、高温材料として優れた性質をもち、また原料が豊富であり、かつ比較的廉価であることから、最も注目されている材料の一つである。

ある材料を製鉄用耐火物として使用するときには、機械的性質が重要であると同時に、化学的性質、例えば耐酸化抵抗や溶鉄及び溶融スラグとの反応などが問題となる。窒化ケイ素及びその化合物においては、前者の性質の報告は数多くあるが、その化学的性質についての報告はあまり多くない。溶鉄との反応についてみれば、窒化ケイ素と溶鉄との反応は報告も幾つかあり^{1),2)}、また熱力学データ^{3),4)}からも類推でき、溶鉄にかなりの量が溶け出すことが知られている。一方、その化合物と溶鉄との反応は、わずかに Si-Al-O-N の4成分からなる化合物固溶体 (sialon) についての報告^{5),6)}があるのみであり、その報告は必ずしも明確なものではない。すなわち Jack⁵⁾ によれば、sialon るつぽ中に溶鉄を溶かしたとき、るつぽにも溶鉄にも侵食の形跡は見られなかったとしているが、Arrol⁶⁾ は溶鉄中に浸漬した sialon 試料から少量の重量減少があったと報告している。しかし、いずれもその実験方法、反応機構等の詳細は明らかでない。

そこで著者らは、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体に注目し、それを製鉄用耐火物として利用するための研究の一環として、この焼結体が溶鋼によってどのようにどの程度侵食されるのかを測定し、その結果からその侵食反応の機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

Si_3N_4 と Al_2O_3 との焼結体において、その組成によって溶鋼による侵食量がどのように変化するかを調べるために、 Al_2O_3 を 20, 40, 60 当量パーセント含む3種類の試料を合成した。窒化ケイ素 (電気化学工業製) 325 メッシュ以下の微粉と、仮焼アルミナ (昭和電工製) 微粉をそれぞれひよ

う量後、アルミナ製ボールミル中でエチルアルコールを用いて湿式混合並びに粉碎を 24 時間行った。その後、乾燥させ、有機物バインダーを数% 加えて 300 kgf/cm^2 の圧力で成形した。これを窒素ガス中 1700°C で 2 時間焼成し、更に微粉碎したのち同一条件で成形、焼成し試料とした。焼成時には約 1% の重量減少がみられた。

得られた試料の粉末 X 線回折分析の結果及び気孔率と密度を表 1 に示す。図 1 の $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の相図⁷⁾⁻⁹⁾上にそれぞれの焼結体の位置を示す。それによれば、 β' 相と X 相が主成分であるが、反応は完了しておらず未反応の Si_3N_4 あるいは Al_2O_3 が若干残っている。

また、比較のために反応焼結 Si_3N_4 試料を合成した。 Si 粉末 (和光純薬製、純度 98%) をアルミナ製ボールミルでエチルアルコールを用いて湿式粉碎し、前述と同様の方法で成形した後、窒素中で反応焼結法により合成したものである。X 線分析結果では、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Fig. 1. The isothermal section of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system at 1750°C ⁽⁶⁾⁻⁹⁾.

Table 1. Composition, porosity and density of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintered articles.

Material	NB0	NB2	NB4	NB6
Al_2O_3 eq %	0	20	40	60
Si_3N_4 eq %	100	80	60	40
Composition*	α, β	β, β'_1	$\beta'_2, \beta'_3, X, \text{AO}$	$\beta'_3, \beta'_4, X, \text{AO}$
Apparent porosity %	28.9	16.5	24.3	9.0
Apparent density/ g cm^{-3}	3.13	2.99	3.07	3.13
Bulk density/ g cm^{-3}	2.20	2.49	2.33	2.85

* α : $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, β : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, β'_1 : $\beta'\text{-sialon}$ with $z=2.2$, β'_2 : $\beta'\text{-sialon}$ with $z=2.8$, β'_3 : $\beta'\text{-sialon}$ with $z=4$, X : $X\text{-sialon}$ ⁽⁶⁾⁻⁹⁾, β'_4 : $\beta'\text{-sialon}$ second phase¹⁰⁾, AO : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 2. Schematic cross section of apparatus.

からなっており、未反応の Si は存在しなかった。しかし、試料中にはボールミルからのアルミナ及び Si の酸化によるシリカが数%含まれるものと考えられる。

2.2 侵食試験

侵食試験は回転円筒法¹⁾によって行った。装置の概略を図 2 に示す。鋼約 1 kg をタンマン炉中に設置したアルミナのつぼ中で溶融させ、1600°C で保持した。タンマン炉中には下方からアルゴンガスを 3 l/min 流し、炉内をアルゴンガスふん囲気とした。また、炉内の温度制御はアルミナのつぼのすぐ上方においた熱電対によって行い、実験の始めと終わりには石英ガラス保護管中に入れた別の熱電対を溶鋼中に浸漬し、溶鋼温度を制御した。

合成した試料から切り出した直径約 15 mm、長さ約 60 mm の円柱状の試験片を黒鉛製のホルダーに取り付け、試験片の先端約 25~35 mm を溶鋼中に浸漬し 300

rpm で回転させた。原則として 2 時間後に試験片を溶鋼から取り出し、侵食試験を終わった。その間、溶鋼約 10 g ずつを一定時間ごとに採取し、溶鋼中の Si, Al, O, N 成分の経時変化を調べた。一方、同一条件でアルミナの円柱を回転させ、同じ時間で溶鋼を採取し、ブランクとして比較した。

溶鋼中の Si 及び Al 成分が侵食量に及ぼす影響を調べるために、表 2 に示すような 3 種類の鋼を調製した。これらの鋼は真空溶融炉中で作ったもので、鋼 A を基本の組成とし、B は Si の量だけを A の約 10 倍にしたものであり、C は Al の量だけを 10 倍にすることを目的として作ったものである。これらの鋼を用いて侵食試験を行った。

侵食試験後の試料については、外観の観察、径変化及び重量変化等を測定して、侵食量を決定した。また、顕微鏡観察、X 線回折分析、EPMA により侵食試験後試料の断面についての反応層、組成などの解析を行った。

3. 結果と考察

3.1 径及び重量の変化

侵食試験後の試料の径の変化を表 3 に示し、また、外観を図 3 に示す。

NB 0 つまり反応焼結 Si_3N_4 については侵食量が大きいため、20 分で溶鋼中への浸漬を終えた。先端はやせ細っており、径の測定は行わなかった。

他の試料については表面に付着物がついており、見掛けの径は大きくなっている。しかし、その付着物を取り去ったあとの径は NB 2 で 3% 減少し、NB 4 では 2% 減少しているが、 Al_2O_3 成分の多い NB 6 では径の変化はみられない。溶鋼中の Si, Al 成分の影響をみると、Al 成分の多い鋼 C では径の変化はみられず、Al 成分の多い方が侵食されにくい。一方、Si 成分の多い B では 2% の径の減少があり、これは溶鋼 A と同じであるから、侵食量が溶鋼中の Si 成分によらないことを示している。

Table 2. Chemical composition of steel in wt%.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al
A	0.18	0.12	0.73	0.003	0.007	0.008
B	0.20	0.99	0.72	0.003	0.004	0.008
C	0.21	0.14	0.75	0.004	0.003	0.056

Table 3. Radius changes of material after erosion test for 2 h at 1600°C.

Run number	Material	Steel	Initial radius r_i / mm	Apparent radius*	Mean radius** r_m / mm	Radius change r_m / r_i
A - 2	NB2	A	14.50	15.2	14.05	0.97
A - 4	NB4	A	14.20	15.2	13.85	0.98
A - 6	NB6	A	14.20	15.4	14.20	1.00
B - 4	NB4	B	14.20	15.6	13.90	0.98
C - 4	NB4	C	14.20	15.6	14.20	1.00

* This involves sticked substance.

** Sticked substance are removed.

Fig. 3. Appearance and cross section of materials after erosion test for 2 h at 1600°C. In cross section pictures, stuck substance is removed and material is buried in plastic.

重量は NB 2 で 15%, NB 6 で 5% 減少していた。試料により溶鋼中に浸漬した深さが異なるために、ただ単に重量減少だけの比較はできない。そこで、溶鋼に接した単位表面積当たりの重量減少を求め、図 4 に示す。これは侵食試験後の付着物を含めた重量の減少量を溶鋼と接した部分の試料の表面積で割った値であるが、侵食に伴う表面積の変化は無視した。NB 0 では前述のとおり侵食量が大きく、図に示した値は同様にして得られた値を 6 倍、つまり浸漬時間の長さ倍して求めた値である。条件の違いによる変化をみると、まず溶鋼 A で NB 2 から NB 6 へと試料中の Al_2O_3 が多くなるほど、単位表面積当たりの重量減少は小さくなる (図 4, a)。また、試料 NB 4 の侵食をみると、鋼中の Si 成分の影響はほとんどみられない (図 4, b) が、Al 成分については、Al 成分の多い方が重量減少は少ない (図 4, c)。これらの重量減少と径の変化は同様の傾向を示している。

3.2 試料断面の観察

侵食試験後の試料の断面は、図 3 に示すように

いずれも表面から何層かの層をなしている。径の変化は伴わないけれど重量変化を伴う変化によって、この層状組織は形成されたと考えられる。

そこで、それぞれの層の組成を知るために、試料を中心部からそれぞれの層の厚さに応じて削り出し、各層の X 線回折分析を行った。結果を表 4 に示す。A-4, C-4, は B-4 とほとんど同様であった。また、その結果より得られた各層の主構成相と、各層の厚さを併せて表 5 に示す。ただし、各層の境界は必ずしも明確でなく、 ± 0.2 mm 程度の誤差を含んでいる。それをみると、いずれの試料においても内部から表面に向かって Si 成分の少ない層に変化しており、表面では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成がみられる。また、付着物はいずれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった。

各層の厚みをみると、重量減少の多かった NB 2, NB 4 でも反応層全体の厚みは余り変わらない。言い換えれば、 Si_3N_4 の減少により重量減少が決まるといえる。

一方、試験後試料の断面について、EPMA による Si,

Table 4. Compounds detected in reaction layers of material after testing.

Run number	Layer number	Compounds detected by X-ray diffraction*
A - 2	original layer	$\beta_1^1 = \beta > X >> \text{AO} > \text{M}(\text{tr})^{**}$
	4th layer	$\beta_1^1 > \beta > X >> \text{AO} > \text{M}(\text{tr})$
	3rd layer	$\beta_1^1 > \beta_3^1 > \beta > X > \text{AO} = \text{M}$
	2nd layer	$15\text{R} > \text{AO} > \text{M} >> \beta_3^1(\text{tr})$
	1st layer	$\text{AO} >>> 15\text{R} = \beta_3^1 = \text{M}$
B - 4	original layer	$\beta_2^1 > X >> \text{AO} > \beta_s^1 > \beta > \text{M}(\text{tr})$
	4th layer	$\beta_2^1 >> X > \text{AO} > \beta_s^1(\text{tr}) > \text{M}(\text{tr})$
	3rd layer	$\beta_2^1 = \beta_3^1 > \text{AO} >> \text{M}$
	2nd layer	$\text{AO} > 15\text{R} > \beta_3^1 >> \text{M}$
	1st layer	$\text{AO} >>> \text{M}(\text{tr}) = 15\text{R}(\text{tr})$
A - 6	original layer	$\beta_3^1 > X = \text{AO} > \beta_s^1 >> \text{M}(\text{tr})$
	3rd layer	$\beta_3^1 = \text{AO} > X > \beta_s^1 >> \text{M}(\text{tr})$
	2nd layer	$\text{AO} >> \beta_3^1 > 15\text{R} >> \text{M}(\text{tr}) = \text{X}(\text{tr})$
	1st layer	$\text{AO} >>> \beta_3^1(\text{tr}) = 15\text{R}(\text{tr})$

* M:mullite, 15R:15R-sialon or AlN poly types⁽⁶⁾⁻⁹⁾. The others are same as Table 1.

** tr: trace.

Fig. 4. Change of weight loss per unit area of the surface contacted with molten steel. (a) Effect of Al_2O_3 content in material for steel A, (b) Effect of Si content in molten steel for NB 4, (c) Effect of Al content in molten steel for NB 4.

Table 5. Compounds* and thickness** of reaction layer in material after testing.

Run number	Sticked substance	1st layer	2nd layer	3rd layer	4th layer	5th layer
A - 2	AO (0.63)	AO (0.96)	15R, AO (0.32)	$\beta_1', \beta_3', \text{AO}, \text{M}$ (0.70)	$\beta_1', \beta, \text{X}$ (1.20)	$\beta_1', \beta, \text{X}$ (orig.)***
A - 4	AO (0.68)	AO (1.10)	AO, 15R (0.63)	$\beta_2', \beta_3', \text{AO}$ (1.15)	$\beta_2', \text{X}, \text{AO}$ (0.30)	β_2', X (orig.)
A - 6	AO (0.60)	AO (1.10)	AO, $\beta_3', 15\text{R}$ (0.48)	$\beta_3', \text{AO}, \text{X}$ (0.28)	$\beta_3', \text{X}, \text{AO}$ (orig.)	
B - 4	AO (0.80)	AO (1.30)	AO, 15R (0.62)	$\beta_2', \beta_3', \text{AO}$ (1.10)	$\beta_2', \text{X}, \text{AO}$ (0.40)	β_2', X (orig.)
C - 4	AO (0.70)	AO (0.33)	AO, 15R (0.65)	$\beta_2', \beta_3', \text{AO}$ (1.17)	$\beta_2', \text{X}, \text{AO}$ (1.40)	β_2', X (orig.)

* Notations are same as table 4.

** Thickness/mm data are indicated in brackets.

*** orig.: original material.

Al, Fe, O, N 成分の線分析を試料の任意の直径に沿って行った。気孔率がかなり大きく、得られたピークの高さにばらつきを生じたが、それを平均化してグラフにした。グラフはいずれも同様の様相を示しており、その例を図5に示す。Al と O の量については各層に応じて変化はあるが、気孔の影響で顕著な変化は観測されなかった。Si と N の変化は顕著であり、内部から表面に向かって階段状に減じていき、表面では Al と O からなる相になっている。この結果はX線分析の結果と一致する。

また、EPMA による A-4 試料の SEM 像及び Al, Fe の特性X線像を図6に示す。位置はそれぞれ表面から 0.5, 2.5 mm のところを撮影してある。内部から表面へ向かって、Si, N の減少によるものと考えられる気孔の拡大がみられる。付着物、及び表面層の気孔中への溶鋼の侵入は認められず、わずかに小さい球状の鋼が付着物中に取り込まれているのがみられるだけであった。線分析の結果においても Fe の侵入は認められなかった。

3.3 溶鋼中の成分の経時変化

侵食試験中の溶鋼の Si, Al, O, N 成分の経時変化を図7に示し、それぞれの濃度を [Si], [Al] 等と記す。縦軸はそれぞれ濃度を示すが、[Si] についてのみ初期値からの増加量 $\Delta[\text{Si}]$ を示してある。他の場合もこれらとほぼ同様の結果を得た。図7(a)に示すブランクテストの結果と比べて、いずれも $\Delta[\text{Si}]$ は連続的に増加している。また [Al] は急速に減少したのち一定値に達している。

侵食試験は非平衡状態で行われているとはいえ、反応の移動方向は平衡の方向である。ここで行われた実験を考

Fig. 5. EPMA line analysis of Si and N for A-4 and C-4. **Fig. 6.** Scanning X-ray microprobe pictures of the material after erosion test (A-4) at depths of 0.5 and 2.5 mm from the surface.

Fig. 7. Variation of Si, Al, O and N content in molten steel with time.

(a) blank test, (b) A-4, and (c) C-4.

えると、溶鋼中の [Si], [Al], [O], [N] 間には与えられた温度での平衡関係がある。と同時に、侵食試験試料、ふん囲気、るつぼ等とはそれぞれ互いに平衡関係がある。したがって、溶鋼中の各成分の経時変化を試料と溶鋼との平衡関係だけから論ずることはできない。すなわち、ブランクにおける [Al] の減少は溶鋼中の Al がふん囲気に含まれる微量の酸素によって酸化されるために起こると考えられるし、すべての結果に現れている [O], [N] の増加して減少するという変化もふん囲気に関連していると考えられる。

3.4 Si, N 成分の輸送

以上に得られたいずれの結果も、重量減少は試料中の Si 及び N 原子が溶鋼中へ輸送されることにより起こっていることを示している。Si と N が減少を始める部分は侵食試験の終わりの時点で、図 5 に示したように表面から 2~3 mm 以上入ったところである。ここで、これだけの距離を比較的多量の Si と N がどのような経路で試料中を輸送されるのが問題となる。

β - Si_3N_4 , β' -sialon, 及び α - Al_2O_3 は焼結しにくく、固体拡散は小さい^{(12), (13)}ことから、この Si と N が固体拡散によって輸送されるものとは考えられない。

液相拡散の可能性を否定することはできないが、この Si と N の輸送は気体を通じての輸送であることが最も妥当であると考えられる。すなわち、試料内部の気孔中では気相-固相平衡が成立して蒸気は飽和している。蒸気種としては $\text{SiO}(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ ^{(6), (7), (14)~(20)}などが考えられ、その蒸気圧はかなり大きいと評価される。一方、NB 0 でみられるように Si_3N_4 は急速に溶鋼中に溶け出す。NB 2 から NB 6 においても同様に表面にある Si 成分は溶け出すであろう。Al 成分は溶け出さないために試料表面には α - Al_2O_3 層が形成され、溶鋼と Si を含む層とは隔離される。しかし、溶鋼と接する気孔中では

は溶鋼中の Si の活動度が極めて小さい⁽²¹⁾ため、気孔中の Si を含む蒸気は溶鋼中に溶け込み、蒸気圧は小さくなる。 O_2 , N_2 についても図 7 より溶鋼中へ溶け込んでいることが分る。これによりガス濃度にこう配を生じ、気相を通じた拡散が起こる。つまり、試料内部で蒸発し気孔中に飽和した Si あるいは N 原子を含む蒸気が気相を通じて拡散し溶鋼中へ溶け込むことにより、Si 及び N 成分が試料の内部から溶鋼中へ輸送されるものと考えられる。

この蒸気-拡散機構による侵食において溶鋼の存在は必ずしも必要ではない。というのは、試料表面で気孔中のガス濃度が減少するように蒸気を取り去られればよく、例えばそれがふん囲気ガスによってでもよい。この例は侵食試験後の試料の溶鋼に接しなかった部分において見る事ができた。すなわち、その断面は層状の構造をしており、X線分析でも同じ結果が得られ、この部分でも同様の機構により重量減少が起こったと考えられる。だが、層は薄くなっており、測定値として得られた重量減少のほとんどは溶鋼に接した部分からのものであると考えて大きな誤りはない。この層の厚さの相違は試料表面から蒸気を取り去られる速度の違いによるものと考えられる。

反応層の厚さには、また、気孔率が関与すると考えられ、もし極めて気孔率の小さい試料があれば、反応層は薄くなるものと推定される。ここで用いた試料において、気孔率の影響はさほど大きくないと考えられる。

3.5 反応の機構

以上に述べてきたように試料中から Si と N 成分が気相を介して減少する反応を考えると、得られた結果と熱力学データ⁽⁹⁾を参考にして、以下の 2 種類の反応が推定される。

一つは分解蒸発反応である。Si-Al-O-N 系における

分解蒸発反応は酸素分圧 $p(\text{O}_2)$ 、窒素分圧 $p(\text{N}_2)$ 及び sialon 化合物の活動度の関数であり、蒸気種としては、 SiO_2 , SiO , Si , O_2 , N_2 , Al_2O_3 , AlO , $\text{Al}^{20)}$ などが考えられる。得られた結果からみて起こった反応は Al 成分の多いものへの変化であることから、これらの蒸気種のうち Al 原子を含むものはあったとしても少なく、除外できる。また、 $\text{SiO}_2(\text{g})$ は酸素分圧の高いところでは主蒸気種となり得るが、ここでは比較的 $p(\text{O}_2)$ が小さいのでこれも除外できる。残ったもののなかで、Gauckler⁶⁾あるいはその他の研究者らの報告^{7), 14) ~ 20)}では、蒸気種を $\text{SiO}(\text{g})$ と $\text{N}_2(\text{g})$ に限定しているが、 $\text{Si}(\text{g})$ 及び $\text{O}_2(\text{g})$ の生成をも考えた方がここで起こった現象を説明しやすい。ただし、猪股ら¹⁷⁾の主張するように蒸気種のアニオンとカチオンの当量は等しくなければならず、それを考慮して推定される分解蒸発反応を式で示すと、

及び

である。ただし、Si-Al-O-N 系等温図に入る酸化物、窒化物を含んだすべての化合物を sialon 1, 2 等と記している。つまり、sialon 化合物中の SiO_2 成分ないしは、 Si_3N_4 成分が蒸発する反応である。(1), (2) 式の反応のいずれの反応が起こるか、あるいは x の値がどうなるかは、 $p(\text{O}_2)$, $p(\text{N}_2)$ 及び sialon 化合物中の SiO_2 ないしは Si_3N_4 の活動度によって決まる。しかし現状では sialon の活動度は不明であり、詳細を論ずることはできない。(1) 式の $x=1$ のときに SiO_2 成分の蒸発であり、 $x=0$ のときには、蒸気種は $\text{SiO}(\text{g})$ と $\text{N}_2(\text{g})$ のみとなる。また、(2) 式は Si_3N_4 成分の蒸発である。三友らの報告²⁰⁾では X 相を含む異なる成分の sialon の分解反応によって、 $(\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{SiO}_2)$ と $(\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{SiO}_2)$ が減少するとしているが、これは (1) 式の $x=0$ の反応と、(1) 式と (2) 式の反応が起こっているものと解釈できる。

もう一つの反応は酸化反応である。すなわち、

つまり、ふん囲気中の酸素により sialon が酸化され、N が減少する反応である。このとき sialon 6 は酸化物であってもよい。

この実験において、 $p(\text{O}_2)$, $p(\text{N}_2)$ は図 7 からみて試料内部が最も高く、そこから表面の溶鋼と接する面へ向かって減少していると考えられる。上記の分解蒸発反応あるいは酸化反応は $p(\text{O}_2)$ ないしは $p(\text{N}_2)$ の減少によって引き起こされるものと考えられ、これを基にすると、ここで起こった反応は上記の 2 種類の反応の組み合わせにより説明できる。以下にその反応式を示すが、係

数の不明なものについてはそれを省いた。また、実験に用いた試料自体が多くの相を含む焼結体であることから、一部の反応式については後述のように推察の域を脱しないものもある。更に、固相反応が起こる可能性を否定できないが、ここではあえてそれを無視することにする。

まず、試料内部の第 4 層で X 相の減少が起きる。X 相の分解による ムライトの生成^{17), 18)}はこの実験結果からはないと考えられる。また、X 相の減少により Al_2O_3 の増加がみられた。これより、X 相の組成^{6), 7), 19)}を考えて X 相が減少する反応は以下のように推定される。

これは (1) 式の反応であり、 $p(\text{O}_2)$, $p(\text{N}_2)$ の減少により分解反応が起こったものと考えられる。ただし、X 相から β' -sialon の生成する反応も可能かもしれない。

次いで第 3 層において、NB 2 と NB 4 で β_3' -sialon ($z=4$) の生成がみられるが、それぞれ β_1' -sialon ($z=2.2$), β_2' -sialon ($z=2.8$) の減少を伴っているから、

という反応が考えられる。これは (2) 式の反応であり、 $p(\text{N}_2)$ の減少により引き起こされたものと考えられる。

更に、第 2 層では 15 R-sialon の生成があるが、その生成量は NB 2 と NB 4 で多く、 β_1' あるいは β_2' の分解により生成したものであろう。

β_1' -sialon or β_2' -sialon

これは (1) 式の反応である。 β_1' あるいは β_2' -sialon は $p(\text{O}_2)$ の高いときには β_3' -sialon に分解するが、 $p(\text{O}_2)$ が減少すると 15 R-sialon に分解するものと解釈される。

一方で、 β_3' -sialon は分解して Al_2O_3 を生成する。これは分解反応と酸化反応の組み合わせと考えられる。

また、ムライトの生成もみられ、

(7) 式、(8) 式の反応は $p(\text{O}_2)$ の上昇によって起こったとは考えられないことから、 $p(\text{N}_2)$ の減少によって起こったものと考えられる。

表面層では 15 R-sialon も同様に酸化反応と分解蒸発反応が同時に起こり、 Al_2O_3 を生成する。

NB 4 において溶鋼成分をかえたときの反応生成層の厚さの変化は、それぞれの反応の $p(\text{O}_2)$ あるいは $p(\text{N}_2)$ 依存性の指標を与えてくれる。表 5 において、C-4 と A-4, B-4 を比べると、C-4 では Al_2O_3 層の厚さが 1/3 以下になっている。この Al_2O_3 層の生成反応は (9) 式で示されるから、その厚さは $p(\text{O}_2)$, $p(\text{N}_2)$ に依存し、

Table 6. Equilibrium pressure of O_2 and N_2 determined by oxidation and nitridation reaction of Al and Si in molten steel at 1873 K.

Reaction	$G^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	Equilibrium pressure / atm		
		Steel A	Steel B	Steel C
$4/3\text{Al} + O_2(g) = 2/3\text{Al}_2O_3(s)$	-171.55	4.4×10^{-14}	4.4×10^{-14}	3.2×10^{-15}
$\text{Si} + O_2(g) = \text{SiO}_2(s)$	-137.70	1.95×10^{-11}	1.87×10^{-12}	1.65×10^{-11}
$2\text{Al} + N_2(g) = 2\text{AlN}(s)$	-52.82	6.6×10^3	6.6×10^3	1.32×10^2
$3/2\text{Si} + N_2(g) = 1/2\text{Si}_3\text{N}_4(s)$	-13.46	2.9×10^6	8.6×10^4	2.3×10^6

$p(O_2)$ が小さいか、 $p(N_2)$ が大きければ反応は抑制される。この反応が起こるのは溶鋼との界面に近いところであるから、 $p(O_2)$ 、 $p(N_2)$ は溶鋼との平衡値により類推できる。[Al]、[Si] は表 2 の値を用い、生成する酸化物、窒化物の活動度を 1 とおいて、熱力学データ^{23), 21)}を基にそれぞれの溶鋼の [Al]、[Si] と平衡する $p(O_2)$ 、 $p(N_2)$ を求め、表 6 に示す。これによれば、(9) 式の反応は溶鋼中の Al の酸化による酸素分圧により決まり、Al 成分の多い溶鋼 C では反応が抑制されたものと考えられる。また、C-4 では第 4 層が大きい。これは (4) 式の反応において $p(O_2)$ が小さいために分解が促進されたものと理解できる。

表面層においてはムライトの減少もみられる。これは、ムライト中から SiO_2 成分が選択的に蒸発して Al_2O_3 が残存する反応によるものと考えられる。

これは (1) 式の $x=1$ の反応である。

(10) 式の反応は複酸化物からの不均一蒸発であり、 Al_2O_3 の蒸発に対し SiO_2 の蒸発が大きいことから当然予想されるものである。不均一蒸発の例としては、例えば、 LaCrO_3 多結晶体からの Cr_2O_3 ²³⁾、あるいは MgAl_2O_4 - Al_2O_3 固溶体からの MgO の優先的な蒸発²⁴⁾ などがある。この反応を確かめるために、ほぼ同一条件でムライト焼結体を高温中で加熱しその蒸発を調べた。ムライト焼結体は日本化学陶業製 KM である。Ar ガスを 3 l/min 流しながら、試料を 1600°C で 2 時間タンマン炉中に保持し、その重量変化を調べたところ、数 mg/cm² の重量減少がみられた。また、試料表面の X 線回折分析を行ったところ、加熱前の試料はムライトの焼結体であったが、加熱後には表面にアルミナの生成がみられ、ムライトとアルミナの混合物となっていた。このことから、(10) 式の反応が起こっていると考えてよいであろう。

以上のように、分解蒸発反応と酸化反応とにより試料は最終的には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ になる。一方、試料から蒸発したガスが気孔を通して拡散し、溶鋼中へ溶け込む。溶鋼中の成分をそれぞれ Si 、 N 等と記すと、

更に溶鋼中へ溶け込んだものの一部はふん囲気中へ放出

される。

また、蒸気中に含まれる酸素は溶鋼中の Al と反応して Al_2O_3 を形成する。

この Al_2O_3 が表面付着物であり、図 7 によれば、この反応は実験の初期に起こっている。

4. 総 括

反応焼結 Si_3N_4 及び Si_3N_4 - Al_2O_3 焼結体の溶鋼による侵食をアルゴンふん囲気中 1600°C で回転円筒法により測定し、その結果から侵食の機構を考察した。結果は以下のように要約できる。

(1) 反応焼結 Si_3N_4 の溶鋼による侵食量は大きい。 Si_3N_4 - Al_2O_3 焼結体では 2 時間の侵食試験後、試料の表面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の付着物が付いており、見掛けの径は増大していた。付着物を取り去ったあとの径の減少は全くないか、あるいはわずかであった。しかし、かなりの量の重量減少があり、 Si_3N_4 成分の多いものほど径と重量の減少は大きかった。

(2) 試験後の試料は層状の構造をしていた。それらの層を構成しているのは内部から表面へ順に Si 及び N 成分のぬけた相であり、表面では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となっていた。それに伴い、表面に近いほど気孔率の増大がみられた。

(3) 径の減少は少ないがかなりの重量減少を伴う変化は、蒸発-拡散機構により試料内部の Si と N 成分が試料外部へ気相を通じて輸送されることにより起こると説明できる。この機構では、侵食速度はそれぞれの蒸気分圧と、気相拡散及び試料表面から蒸気を取り去られる速度によって決まると考えられる。

(4) 試料から Si と N の減少する反応には次の 2 種類の反応が考えられ、すべての反応をその式の組み合わせで説明することができた。一つは分解蒸発反応

であり、もう一つは酸化反応、

である。このいずれの反応が起こるかあるいは同時に起こるかは酸素分圧 $p(O_2)$ 、窒素分圧 $p(N_2)$ 及び sialon 化合物の活動度によって決まるものと考えられる。

文 献

- 1) 荻輪 晋, 小坂孝雄, 加藤 誠, 鉄と鋼, 51, 863-65 (1965).
- 2) W.J. Arrol, Ceramics for High-Performance Applications, Proceedings of the Second Army Materials

- Technology Conference at Hyannis, November 1973, Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts (1974) p. 729-38.
- 3) D.S. Stull, H. Prophet, Jr., "JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed.", Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.A.), 37-1141 (1971).
 - 4) H.L. Schick, "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds", Academic Press, New York (1966).
 - 5) K.H. Jack, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **72**, 376-84 (1973).
 - 6) L.J. Gauckler, H.L. Lukas and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 346-47 (1975).
 - 7) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
 - 8) P.L. Land, J.M. Wimmer, R.W. Burns and N.S. Choudhury, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 56-60 (1978).
 - 9) I.K. Naik, L.J. Gauckler, and T.Y. Tien, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 332-35 (1978).
 - 10) E. Gugel, I. Petzenhauser and A. Fickel, *Powder Metal. Int.*, **7**, 66-67 (1975).
 - 11) 大井 浩, 小口征男, 南 参, 鉄と鋼, **56**, 991-97 (1970).
 - 12) S. Boskovic, L.J. Gauckler, G. Petzow and T.Y. Tien, *Powder Metal. Int.*, **9**, 185-89 (1977).
 - 13) W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics 2nd ed.", John Wiley & Sons, New York (1976) p. 240.
 - 14) 猪股吉三, 窯協, **82**, 522-26 (1974).
 - 15) D.R. Messier, and G.E. Gazza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 538-40 (1975).
 - 16) Y. Inomata, K. Yukino and T. Wada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 254 (1976).
 - 17) Y. Inomata and H. Tanaka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 435-36 (1978).
 - 18) 梅林正気, 小林和夫, 森光穂積, 中村光徳, 窯協, **87**, 365-71 (1979).
 - 19) Y. Inomata, A. Ono, Y. Hasegawa and Y. Yajima, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**, 371-74 (1979).
 - 20) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 41-46 (1980).
 - 21) L.S. Darken, *Trans. Metal. Soc. AIME*, **239**, 80-89 (1967).
 - 22) 例えば, a) M.S. Chandrasekharaiah, "The Characterization of High-Temperature Vapors", J.L. Margrave ed., Appendix B, John Wiley & Sons, New York (1967) p. 495-507.
b) 佐多敏之, "化学総説 9, 固体の関与する無機反応", 日本化学会編, 6.2, 東京大学出版会 (1975) p. 127-35.
 - 23) 笹本 忠, 佐多敏之, 窯協, **79**, 408-18 (1971).
 - 24) T. Sata and T. Yokoyama, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **81**, 170-77 (1973).

論文・Paper

アルミナの焼結に対する Er_2O_3 添加の影響

太田 滋俊・浜野 健也・中川善兵衛

(東京工業大学 工業材料研究所)

アルミナに Er_2O_3 を微量添加して, アルミナの焼結, 特に初期焼結に与える影響を検討した。

硝酸塩溶液混合と酸化物混合とを行い比較した結果, 昇温収縮曲線が大きく異なったが, この違いは Er_2O_3 の分散性の違いによるものと考えられた。特に硝酸塩溶液混合では, 収縮開始温度はアルミナ単味より高温になるが, 収縮速度が速くなることが認められた。

Er_2O_3 の添加量を 0.05~2.00 wt% と変えた結果, 0.50 wt% まではち密化を促進するが, それ以上では顕著な効果は認められなかった。

初期焼結は等温収縮の測定から, Er_2O_3 を添加するとアルミナ単味の粒界拡散から体積拡散に支配的な拡散機構が変わることが分った。これはアルミナと Er_2O_3 との固相反応に伴うイオン拡散に関連しているものと推察した。また, 収縮速度の温度依存性は添加量の増加に伴って, 0.50 wt% まで大きくなり, 見掛けの活性化エネルギー値がアルミナ単味試料の 140 kcal/mol から, 0.50 wt% 添加試料の 230 kcal/mol まで大きくなることが分った。

Er_2O_3 は焼成に伴ってアルミナと反応して複酸化物を作るが, これらは第2相成分として試験体中に分散しており, ち密化に伴って合体成長することが認められた。 (1979年11月6日受付)

Effects of Er_2O_3 Addition on Sintering of Alumina

Shigetoshi OHTA, Kenya HAMANO and Zenbe-e NAKAGAWA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama-shi 227)