論文・Paper

サイアロンのステンレス鋼に対する耐食性

寺尾 公一・鈴木 隆夫・荒堀 忠久

(住友金属工業(株) 中央技術研究所)

固溶値の異なる β -サイアロン及び Si_3N_4 のステンレス鋼に対する耐食性を回転侵食法により調査した。

Si_3N_4 に比べサイアロンの耐食性は著しく向上し、固溶値の増大にともないさらに改善された。サイアロンの溶損はSi及びNの溶解により進行するが、最終的に表面層は溶鋼中で安定な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を形成し、内部の溶損を抑制することが判明した。

鋼中のCrは侵食界面に高濃度となり、またN溶解度を増すために、高Cr含有のステンレス鋼ほど侵食が激しくなった。

(1985年8月1日受付)

Erosion Resistance of Sialon to Stainless Steel

Koichi TERAOKA, Takao SUZUKI and Tadahisa ARAHORI

(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
1-3 Nishinagasu-hondori, Amagasaki-shi 660

The erosion resistance of β -sialon with different z values and Si_3N_4 against stainless steel was studied by the rotation erosion method. Compared with Si_3N_4 , the erosion resistance of sialon increased remarkably with increasing z value of sialon. Erosion of sialon was caused by solution of Si and N into molten steel. However, the final surface layer turned into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ which was very stable in molten steel, and prevented the inner layer from solution. Erosion increased with increasing Cr content in steel, since Cr accumulated at the interface and increased the solubility of nitrogen.

[Received August 1, 1985]

Key-words: Sialon, Si_3N_4 , Erosion resistance, Solubility product, Stainless steel, N solubility

1. 緒 言

近年、省エネルギーの観点から鉄鋼設備へのセラミックスの利用が盛んに研究されており、溶鋼との接触部材においても新プロセスの開発や新合金の開発にともない従来の酸化物系耐火物に代わって、機械的・熱的特性に優れた非酸化物系セラミックスの活用の動きが大きくなってきている。

このような状況下で、 β -サイアロン($\text{Si}_{8-2z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2z}$)は Si_3N_4 、SiCと並んで構造用セラミックスとして盛んに研究がなされている。その機械的特性としての代表値である強度特性は高温域まで強度劣下が認められないことが従来より知られており、また近年の報告では炭化物の添加¹⁾やアルコキシドからの粉末合成²⁾により、常温強度も Si_3N_4 に匹敵するものが得られるようになった。また熱的な特性は、低熱膨張係数³⁾、高熱伝導率⁴⁾を有

することから耐熱衝撃性に優れた材料であることが知られている。

このような高特性を有する β -サイアロンを、新しい耐火材料として利用するには、溶鋼に対する耐食性についての検討も必要となる。 Si_3N_4 と溶鉄との反応については、養輪ら⁵⁾により溶解速度の測定がなされ、溶鉄中には容易に溶解することが認められた。サイアロンについては、Jack⁶⁾により溶鉄とは反応しないことが示された。また前田ら⁷⁾は Si_3N_4 に20~60当量パーセントの Al_2O_3 を含有する焼結体の炭素鋼に対する耐食性を調査し、試料寸法の減少がほとんど認められないことを示した。またArrol⁸⁾は炭素鋼、ステンレス鋼に対する Si_3N_4 とサイアロンの耐食性を調査し、サイアロンの重量減少は Si_3N_4 に比較し非常に少ないことを示した。

このように、サイアロンは Si_3N_4 に比べ溶鋼に対し

ぐれた耐食性を示すことが知られているが、ステンレス鋼に対する耐食性の報告例は非常に少ない。そこで本報ではサイアロンの固溶値が熔融ステンレス鋼に対する耐食性に及ぼす影響につき調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験に用いた試料の特性を表1に示す。試料①及び②は比較材として用いた反応焼結 Si_3N_4 と常圧焼結 Si_3N_4 である。試料③、④及び⑤は Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN を原料とし、 1700°C 、 N_2 雰囲気中で焼成した固溶値の異なる β -サイアロンが主成分となっている。各サイアロンの試料には、X線回折分析より未反応物としての β - Si_3N_4 、X相サイアロン、 α - Al_2O_3 が若干残存していた。侵食試験には $20 \times 20 \times 100 \text{ mm}$ の寸法の試料を用いた。

2.2 侵食試験

侵食試験は図1に示す回転侵食法により行った。高周波誘導加熱により、 MgO のつぼ中で鋼塊3kgを溶解し、 1500°C で保持した。つぼ内には Ar を 5 l/min 流した。試料は回転機に取り付け、溶鋼上で20分予熱した後、先端から60mm溶鋼中に浸し、 100 rpm で2時間保持した。この間20分ごとに溶鋼を石英管にて採取し、鋼中の Si 、 Al 、 O 及び N の分析を行った。 Si は吸光光度法、 Al は原子吸光法、 O 、 N はガス分析法により行った。

溶解母材には、表2の成分を有する SUS 304 と SUS 310 とを用いた。2材質の最も大きな違いは Cr と Ni の含有量にあるが、後に述べる溶鋼中の飽和 N 溶解度を変えたものである。侵食試験は SUS 304 については全試

Table 2. Chemical composition of stainless steel.

Steel	Chemical composition (wt%)							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	O	N
SUS304	0.062	0.52	1.41	9.19	18.59	<0.001	0.002	0.0453
SUS310	0.059	0.48	1.57	19.98	24.80	<0.001	0.006	0.0648

料、SUS 310 については試料④のみ行った。

侵食試験後の試料については侵食量の測定と顕微鏡観察、X線回折分析、EPMA による反応層の解析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 侵食量

溶解母材として SUS 304 を用い侵食試験を行った時の試料外観を図2に示す。試料①の反応焼結 Si_3N_4 は最も侵食が激しく、他の試料の2時間の試験時間に対し、30分で実験を中止した。試料②は2時間の侵食で明らかな寸法の減少が認められたが、試料③～⑤については若干の寸法減少が見られるだけで、また表面には付着物があり茶褐色となっていた。

これらの試料の長手方向を切断し、その断面を投影機にて10倍に拡大し、試験前の試料からの寸法減少量を試料先端部の平均値として求めた。これらの結果をもとに図3に1時間あたりの各試料の侵食速度を示した。但し試料①は侵食時間が30分であったため、侵食量を2倍に外そうした値である。試料①の侵食速度は試料②より大きく、同じ Si_3N_4 でも焼結法により耐食性は変わってくる。両者の気孔率を比較すると、明らかに常圧焼結品は低気孔率で、溶鋼との接触面積の違いが差として表れてくると考えられる。サイアロンは試料②と比較し、

Table 1. Properties of specimens.

Specimen	Apparent porosity (%)	Bulk density (g/cm^3)	Crystalline phases
① (RBSN)	23.1	2.34	α - Si_3N_4 > β - Si_3N_4
② (SSN)	0.4	3.20	β - Si_3N_4
③ (Sialon)	4.4	2.83	$Z^* = 1.2 \times \beta$ - Si_3N_4
④ (Sialon)	1.3	2.86	$Z^* = 2.5 \times \text{X-sialon}$
⑤ (Sialon)	14.6	2.66	$Z^* = 2.9 \times \alpha$ - Al_2O_3

Z^* : Z value of $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$

Fig. 1. Experimental apparatus.

Fig. 2. Appearance of specimens after erosion test.

いずれ也多気孔率であるが、溶損速度は固溶値の増大につれ低下した。

3.2 鋼中成分の変化

ブランクテストによる [Si], [Al], [O], [N] の分析を行ったところ (鋼中での重量濃度を [] で示す) 図4に示す変化を得た。このような鋼中成分の変化はるつばあるいは雰囲気との平衡関係からくると考えられるが、このブランクテストの結果をもとに、試料を用いたときの鋼中成分の変化を評価した。なお、[Al] については常に 10 ppm 以下であった。

試料②～⑤の侵食試験での鋼中成分の変化は、[Si], [Al], [O] についてはブランクテストと有為な差が見られなかったが、[N] は図5に示すように時間の経過とともに増加するのが認められた。またその増加量は、 Si_3N_4 と比ベサイアロンの方が少なく、更に固溶量の増加に伴って減少しており、図3の侵食量とよく対応した。

侵食の激しかった試料①では [N] の大きな増加だけでなく、約 0.4% の [Si] の増加も認められた。更にスラッグの生成も著しく、これをX線回折にて分析したと

ころクリストバライトが生成していた。これは Si の溶解とともに、鋼中の O との平衡関係から Si が酸化されたためと思われる。

Fig. 4. Variation of Si, O and N content in molten steel with time by blank test.

Fig. 3. Dependence of erosion rate on $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlN}$ contents of specimens.

Fig. 5. Variation of N content in molten steel with time.

Fig. 6. Cross section of specimens after erosion test (bar=100 μm).

このような [N] 及び試料①に見られた [Si] の増加は、試料からの鋼中への溶解を意味している。また Al, O は安定な化合物を形成するため、鋼中成分の変化にあらわれてこないと考えられる。

3.3 反応層の解析

図 6 に試料②及び④の侵食断面の顕微鏡写真を示す。試料②の界面には反応層らしきものは認められないが、試料④には 100~200 μm の反応層が見られる。この反応層は試料③, ⑤にも同様に見られた。各試料の侵食面及び試料③~⑤については反応層を除去した内面について X 線回折分析を行った結果を表 3 に示す。試料①, ②の表面は Si_3N_4 が主成分であるのに対し、試料③~⑤は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主成分となっている。また、内面層について

Table 3. Crystalline phases after erosion test.

Specimen	Position	Crystalline phases
①	Surface	α , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, UK
②	"	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, UK
③	Surface Inside	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ > $\beta\text{-sialon}$ > $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, UK $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-sialon}$, UK
④	Surface Inside	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-sialon}$, UK
⑤	Surface Inside	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 $\beta\text{-sialon}$ > $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

UK: unknown phase

も $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められるが、母相であるサイアロンも表面層に比較して強度比を増してくる。

図 7 に試料④の反応層界面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像及び各元素の特性 X 線像を示す。Si 及び N の特性 X 線像はよく対応しており、反応層では内部層に比べその濃度が著しく減少している。ところが Al, O については反応層にも残存している。O は反応層での濃度が増しているが、これは付着金属が酸化したためと考えられる。このように EPMA による分析結果からも、反応層は Al, O に富んだ相になっていることが確かめられた。また、反応層中の金属は Cr, Mn の付着が特徴的で、Fe 及び図には示していないが Ni は非常に少なかった。溶損には Cr, Mn の寄与が大きいと考えられる。

3.4 溶鋼成分の影響

溶解母材として SUS 310 を用い、試料④につき同様の侵食試験を行った。SUS 310 は SUS 304 と比較し、表 2 に示したように Cr 及び Ni 含有量が増加している。特に Cr 含有量の増加は鋼中飽和 N 溶解度を増大させる。溶鋼中での平衡窒素濃度は $P_{\text{N}_2}=1 \text{ atm}$ のとき次式により得られる。

$$1/2 \text{N}_2 = \text{N} \quad (1)$$

$$\log K (=a_{\text{N}}/P_{\text{N}_2}^{1/2}) = -188/T - 1.248 \quad (2)$$

$$\log [\text{N}]_e = -188/T - 1.248 - \log f_{\text{N}} \quad (3)$$

$$\log f_{\text{N}} = \sum_i e_{\text{N}}^i [i] \quad (4)$$

ここで $[\text{N}]_e$: 飽和 N 溶解度, f_{N} : 活量係数, e_{N}^i : 相互作用助係数, T : 絶対温度。

ここで $e_{\text{N}}^{\text{O}}=0.13$, $e_{\text{N}}^{\text{Si}}=0.065$, $e_{\text{N}}^{\text{Mn}}=-0.020$, $e_{\text{N}}^{\text{Cr}}=-0.040$, $e_{\text{N}}^{\text{Ni}}=0.010$ を用いると⁹⁾, $T=1773 \text{ K}$ の時の N 溶解度は次式により求めることができる。

Fig. 7. X-ray image of reaction layer of specimen ④, $z=2.5$ (bar=100 μm).

Fig. 8. Relation between erosion rate and N solubility.

$$\begin{aligned} \log [N]_e = & -1.352 - 0.13[C] - 0.065[Si] \\ & - 0.010[Ni] + 0.020[Mn] \\ & + 0.040[Cr] \end{aligned} \quad (5)$$

SUS 304 及び SUS 310 の $[N]_e$ を求めるとそれぞれ約 0.20%, 0.27% となる。

図 8 に溶損量と $[N]$ の変化量を比較した。これから N 溶解度の高い SUS 310 で溶損が大きくなり、また $[N]$ の増加量も多くなっている。二つのステンレス鋼を比較し、飽和 N 溶解度を増加させる元素は (5) 式から明らかに、主として Cr に起因する。この Cr は先にも示したように侵食試料界面に多く付着していた。この Cr と N の親和力が、サイアロンの溶解速度を加速したのではないかと考えられる。

3.5 サイアロンの溶鋼中での安定性

サイアロンの溶解速度は Si_3N_4 に比較して非常に小さいことを示した。その理由は、X 線回折分析や EPMA により示したように、表面層に $\alpha-Al_2O_3$ が生成することにより内部の溶損を抑制すると考えられる。サイアロンの原料である Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN の溶鋼中での安定性をそれぞれの溶解度積から比較すると次のようになる。

Si_3N_4 の生成自由エネルギー¹⁰⁾は、

Si 及び N が溶鉄中の希薄溶液になる場合の自由エネルギー変化は⁹⁾、

(6), (7), (8) 式より

Table 4. Calculated solubility product of Si_3N_4 , AlN and Al_2O_3 in molten steel at 1500°C.

Reaction	Solubility product
$Si_3N_4 = 3\underline{Si} + 4\underline{N}$	$[Si]^3[N]^4 = 3.22 \times 10^{-4}$
$AlN = \underline{Al} + \underline{N}$	$[Al][N] = 9.37 \times 10^{-4}$
$Al_2O_3 = 2\underline{Al} + 3\underline{O}$	$[Al]^2[O]^3 = 1.55 \times 10^{-16}$

一方、平衡定数との関係から、

$$\begin{aligned} \Delta G_4 &= -RT \ln a_{Si}^3 \cdot a_N^4 / a_{Si_3N_4} \\ &= -RT \ln [Si]^3 [N]^4 \end{aligned} \quad (10)$$

(9), (10) 式より

$$[Si]^3 [N]^4 = 3.22 \times 10^{-4}$$

となる。

同様に Al_2O_3 、 AlN の溶解度積を求めると表 4 に示ようになる。これらを比較すると明らかに Si_3N_4 は溶鋼中に溶解しやすく、サイアロンの侵食界面に生成する $\alpha-Al_2O_3$ は保護膜として安定に溶鋼中に存在することが分かる。

4. 総 括

サイアロンの溶融ステンレス鋼に対する耐食性を回転侵食法により調査した結果、次のことが判明した。

(1) Si_3N_4 に比較し、サイアロンの溶融ステンレス鋼に対する耐食性は大きく優れており、またサイアロンの固溶値の増大につれ耐食性が増す傾向にある。

(2) サイアロンの侵食界面には鋼中で安定な $\alpha-Al_2O_3$ に富んだ反応層が形成され、これが保護膜として働き、内部の溶損を抑制している。

(3) N 溶解度の大きい組成のステンレス鋼ほど、サイアロンは侵食されやすくなる。これは N との親和力の強い Cr 濃度に起因すると考えられる。

謝 辞 本研究の発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長・西岡邦夫博士、並びに終始御指導いただいた同研究所次長・池田隆果博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 梅林正気, 中村 浩, 谷 英治, 岸 和司, 小林和夫, 窯協, 93, 162-63 (1985).
- 2) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 窯業協会昭和 60 年年会講演予稿集, 417-18 (1985).
- 3) 梅林正気, 岸 和司, 小林和夫, 吉永英雄, 窯協, 90, 275-79 (1982).
- 4) 小林和夫, 機能材料, 3 [6] 1-9 (1983).
- 5) 養輪 晋, 小坂孝雄, 加藤 誠, 鉄と鋼, 51, 863-65 (1965).
- 6) K. H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11, 1135-58 (1976).
- 7) 前田榮造, 新谷宏隆, 川上辰男, 岸高 寿, 窯協, 88, 523-31 (1980).
- 8) W. J. Arrol, *Ceramics for High-Performance Applications*, Proceedings of the Second Army Materials Technology Conference at Hyannia, November 1973, Brook Hill, Chestnut Hill, Massachusetts (1974) p. 729-38.
- 9) 大谷正康, “鉄冶金熱力学”, 日刊工業新聞 (1971) p. 218-21.
- 10) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, “*Metalurgical Thermochemistry*”, Pergamon Press (1979) p. 378-84.