Si₃N₄ 反応焼結体と溶鉄との反応における 溶鉄中の溶解酸素の影響

高橋 達人・西 正明

(日本鋼管(株) 福山研究所)

Influence of Dissolved Oxygen on the Reaction between Molten Iron and Reaction-Bonded Si₃N₄

Tatsuhito TAKAHASHI and Masaaki NISHI

(Fukuyama Research Laboratories, Nippon Kokan K. K.)
1, Kokan-cho, Fukuyama-shi 721

Fundamental investigations of the reaction between Si₃N₄ and molten iron have shown that Si₃N₄ material is desirable in steelmaking process. This paper describes the influence of dissolved oxygen in iron on the corrosion of reaction-bonded Si₃N₄. The results are as follows :

Si₃N₄ specimens dipped into iron containing more-than-300-ppm dissolved oxygen for 30 minutes at 1630°C and rotated at 300 rpm were not attacked. However, molten iron of less-than-300-ppm oxygen attacked Si₃N₄ as oxygen contents decreased. Optical microscope and EPMA observations showed the formation of 50-150-μm thick SiO₂ layer on the Si₃N₄ surface which did not corrode. Otherwise, there was none of the thick layer on specimens dipped in below-300-ppm-oxygen iron. This reaction mechanism was discussed thermodynamically. Iron with a high dissolved oxygen level forms a large amount of SiO₂ at the beginning of the reaction, which acts as a protection layer on the Si₃N₄ surface. On the other hand, a low dissolved oxygen level iron causes the Si of Si₃N₄ to dissolve into iron without SiO₂ formation.

[Received July 7, 1986 ; Accepted July 16, 1987]

Key-words : Silicon nitride, Si₃N₄, Molten iron, Dissolved oxygen, Corrosion, SiO₂ layer

1. 緒 言

窒化ケイ素 (Si₃N₄) は、炭化ケイ素 (SiC) やサイアロンと同様に、非酸化物系の高温構造材料の一つであり、既にエンジン用部品をはじめとして、種々の応用が試みられている。また、鉄鋼用の耐火物として、凝固シェルの生成点にあたる水平連続鋳造のブレードリング¹⁾に Si₃N₄ 反応焼結体を用いられはじめた。

一方、耐火物と熔融スラグ、あるいは溶鉄との反応に関しては、過去、数多くの報告がなされているが、その報告は主に酸化物系材料のものであり、非酸化物系材料と溶鉄との反応になるとほとんど報告されていない現状である。その中で養輪ら^{2), 3)}は、Si₃N₄ と溶鉄との反応を主に速度論的観点から明らかにしており、また前田ら⁴⁾も、溶鉄による Si₃N₄ の浸食について報告している。また一方で、SiC などの非酸化物系材料の損耗は、雰囲気中の酸素濃度に大きく依存することが知られている^{5), 6)}。溶鉄においては前述の養輪らが、炭素飽和鉄及び未脱酸溶鉄において、Si₃N₄ の反応速度が低下する傾向を観察しているものの、具体的な溶鉄中の溶解酸素濃度との関係については明らかにされていない。

そこで、ここでは、Si₃N₄ 材料を鉄鋼用耐火材料とし

て使用するための基礎的な検討として、溶解酸素濃度を 37 ppm から 942 ppm までの広い範囲にわたって変化させた溶鉄に、Si₃N₄ 反応焼結体を回転浸漬させ、試験した。更に、浸漬試料の微構造観察を行い、検討を加えることにより、Si₃N₄ と溶鉄との反応機構について考察した。

2. 試料及び試験方法

2.1 試 料

試料は、浸漬試験用に 20 mmφ×150 mmL の形状に研削加工した表 1 に示す Si₃N₄ 反応焼結体を用いた。

2.2 試験方法

実験には図 1 に示す管状炉を用いた。試験方法は、まずこの管状炉内に設置した Al₂O₃ のつぼ内で約 3 kg の純鉄 (C : 0.004%, Si : ≤0.01%, Mn : 0.03%, P : 0.003%, S : 0.002%) を溶解し、溶解後、溶鉄中の溶解酸素量を 37 ppm から 942 ppm の範囲で変化させた。溶解酸素量の制御にはカーボン及び酸化第二鉄 (Fe₂O₃) 試薬を用いた。溶鉄を 1630°C の温度に保持した後、るつぼの直上で溶鉄とほぼ同じ温度に予熱してある試料を 300 rpm の速さで回転させながら溶鉄中に 50 mm 浸漬

Table 1. Properties of reaction-bonded Si_3N_4 .

Chemical Composition (%)	
Si_3N_4	96
SiO_2	3
Apparent Porosity (%)	
	15-18
Bulk Density (g/cm^3)	
	2.54-2.60
Cold M.O.R. (kg/mm^2)	
	15-19
Young's Modulus (kg/mm^2)	
	$1.8-2.0 \times 10^4$
Thermal Expansion ($1/^\circ\text{C}$)	
	2.5×10^{-6}
Thermal Conductivity ($\text{kcal}/\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)	
	5.04

Fig. 1. Experimental equipment.

1: Specimen, 2: Molten iron, 3: Crucible, 4: Holder, 5: Rod, 6: Al_2O_3 pipe, 7: Heater, 8: Thermocouple, 9: Injection nozzle for $\text{Ar}-3\%\text{H}_2$.

し、30分間、回転保持した。この間、必要に応じ溶鉄のサンプリングと酸素プローブにより溶鉄中の溶解酸素量を測定した。実験中、雰囲気気を制御するため、管内に $\text{Ar}-3\%\text{H}_2$ ガスを吹き込み、更に溶鉄表面にも同じガスを吹き付けた。30分後、試料を引き上げ炉内で放冷し、試験前後の試料の半径の差から損耗量を求めた。また、試験後の試料について、稼働面近傍の顕微鏡及び EPMA 観察を行った。

3. 結果

3.1 浸漬試験結果

図2に、溶鉄中の溶解酸素量を変化させたときの Si_3N_4 反応焼結体の損耗量の変化を示す。溶鉄中の溶解酸素濃度は酸素プローブを使って測定した値で、溶解酸素 Q の活量係数を1としてある ($a_Q = [\text{wt}\%]$)。溶鉄温度: 1630°C , 回転数: 300 rpm, 浸漬時間: 30分の場合

Fig. 2. Wear of reaction-bonded Si_3N_4 vs. dissolved oxygen content.

下では、300 ppm 以上の高酸素領域において、 Si_3N_4 の損耗はほとんどなく、逆に 300 ppm 以下の低酸素領域において溶解酸素量の低下とともに損耗が極端に大きくなる傾向が明らかに認められる。更に、損耗の大きいものについては、浸漬中に溶鉄からの気泡の生成が観察された。いずれの場合も Si_3N_4 反応焼結体を溶鉄に浸漬すると、溶鉄中の溶解酸素量の減少が認められた。また、浸漬後の溶鉄中の Si の増加は、浸漬前の溶解酸素量が 300 ppm 以下の溶鉄においてのみ認められ、溶解酸素量が低下するにしたがって増加する傾向が見られた。

3.2 微構造観察と EPMA

溶解酸素量が 522 ppm (図2中の A) のときの試料稼働面の顕微鏡写真を図3、図4に、溶解酸素量が 131 ppm (図2中の B) のときの試料稼働面の顕微鏡写真を図5、図6に示す。

損耗の少ない試料 (A) の稼働面には気泡や地金を巻込んだ厚さ $50\sim 150\ \mu\text{m}$ の比較的均質な付着層が観察される。この付着層は EPMA による分析結果からほぼ 100% に近い SiO_2 であることが確認された。一方、損耗の大きい試料 (B) の稼働面には母材とは異なった相が一部で認められるものの、ある厚さをもった付着層は観察されない。この母材とは異なった相は同じく EPMA による分析から SiO_2 であることが分かった。また、いずれの場合も試料中への溶鉄侵入は認められなかった。なお、試料内部に見られる白色部分は、EPMA による分析結果より、未窒化の Si であることを確認した。

以上より、溶解酸素量が高い場合、溶鉄中の酸素と Si_3N_4 中の Si とが反応して SiO_2 を生成し、これが試料表面を覆い、その結果、この Si_3N_4 層が溶鉄と試料との接触を妨げ Si_3N_4 反応焼結体の損耗を抑制したものと考えられる。

4. 考察

浸漬試験結果及び観察を基に Si_3N_4 と溶鉄との反応機構を主に、熱力学的考察を用いて明らかにする。なお、

Fig. 3. Reaction-bonded Si_3N_4 at hot face dipped in iron with 522-ppm dissolved oxygen.

Fig. 4. Reaction-bonded Si_3N_4 at hot face dipped in iron with 522-ppm dissolved oxygen (the portion in the circle in Fig. 3).

検討に際しては、浸漬温度を 1627°C (1900 K) とし、浸漬前の溶鉄中の Si 濃度 (分析値 $\leq 0.01\%$) を 0 と仮定し行った。

4.1 溶鉄に対する Si_3N_4 の安定性

1627°C (1900 K) における、酸素分圧 P_{O_2} 、窒素分圧 P_{N_2} を変化させたときの Si-O-N 系の各凝縮相の安定領域を図 7 に示す。なお、図上部及び右側に、酸素分圧及び窒素分圧に平衡する溶鉄中の溶解酸素濃度及び窒素濃度を合わせて示した。この図 7 に、試験に用いた溶鉄の溶解酸素濃度及び窒素濃度をプロットした。これより実験に用いた溶鉄は、 Si_3N_4 が安定な領域より高酸素側及び低窒素側に位置していることが分かる。ただし、浸漬前の溶鉄中の酸素濃度が溶鉄中の Si 濃度 ($\text{Si} \leq 0.01\%$) によって決まっていないことから、溶鉄中の酸素濃度及

び窒素濃度を示す値が SiO_2 が安定な領域にあっても、このことが直ちに SiO_2 の生成を意味せず、次節の検討が必要となる。

4.2 反応の量的検討

(1) $\text{SiO}_2(\text{s})$ に平衡する溶鉄中 Si 濃度と溶解酸素 $\underline{Q}$

$\text{SiO}_2(\text{s})$ に平衡する溶鉄中の Si と溶解酸素 $\underline{Q}$ の関係は (1) 式で表せる。ここで Si_3N_4 表面に生成した SiO_2 を純物質 ($a_{\text{SiO}_2}=1$) であるとし、以下検討する。

図 8 にこの $\text{SiO}_2(\text{s})$ と平衡する溶鉄中の Si 濃度と溶解酸素 $\underline{Q}$ の関係を示す。図中の曲線は SiO_2 の飽和溶解度曲線に相当する。 Si レベルの低い領域において $\underline{Q}$ の量的変化が大きく、逆に高い領域においては、 $\underline{Q}$ の量的

Fig. 5. Reaction-bonded Si_3N_4 at hot face dipped in iron with 131-ppm dissolved oxygen.

FIG. 6. Reaction-bonded Si_3N_4 at hot face dipped in iron with 131-ppm dissolved oxygen (the portion in the circle in Fig. 5).

Fig. 7. Stability diagram^{7),8)} in the system Si-O-N, and oxygen and nitrogen partial pressure in equilibrium with molten iron⁹⁾ (1627°C), --- : metastable equilibrium.

変化が小さいことが分かる。図中の曲線の左側の領域及び下部は、(1)式によつては、溶鉄中の溶解酸素は決

Fig. 8. The relation between dissolved oxygen and silicon in equilibrium with solid silica (1627°C).

まらない。言い換えると、この部分では、脱酸反応は起こらず、Siは単に溶鉄中に溶解し、 SiO_2 は生成しない。なお、曲線の右側及び上部は Si 及び Q の過飽和の領域

Fig. 9. Reaction paths between molten iron and Si_3N_4 .

となる。

(2) 反応における量的変化

ここでは、図8の低Siレベルの部分拡大した図9を使い、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ のX重量部が、溶解酸素濃度522 ppm (A) 及び131 ppm (B) の溶鉄の100重量部と反応した場合について考察する。なお、522 ppm (A) 及び131 ppm (B) は酸素プローブで測定した活量であるが、ここではそのまま反応前の溶解酸素の重量濃度として以下検討する。

① 522 ppm の溶鉄と Si_3N_4 との反応

溶解酸素量が522 ppmの溶鉄に $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ が接触すると(a点)、まずこの酸素レベルで $\text{SiO}_2(\text{s})$ に平衡するSi濃度0.014% (b点) まで $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成なしに $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ のSiが溶鉄に溶解する(Step 1)。このときまで(a点→b点)に消費される Si_3N_4 量は、0.023重量部である。溶鉄中のSi濃度が0.014%になると $\text{SiO}_2(\text{s})$ を生成し、それ以降、(1)式の平衡を保ちながら、つまり図9中の曲線にしたがってQが減少する(b点→e点)(Step 2)。このことは、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ 中のSiの一部は溶鉄の脱酸に使われ、残りは酸素レベルをSi-O平衡を維持するために溶解することを意味する。

このとき生成する $\text{SiO}_2(\text{s})$ の量は(1)式にしたがって変化する溶解酸素の変化量 ΔO により決まる。量的な変化を把握するために Si_3N_4 の重量部にして200倍の溶鉄(Q=522 ppm)が反応したと仮定すると、つまりX=0.5重量部であるとき $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ は0.265% Siのところとなり、このときのQは117 ppmになる。522 ppmと117 ppmとの差から0.076重量部の $\text{SiO}_2(\text{s})$ が生成する。

② 131 ppm の溶鉄と Si_3N_4 との反応

一方、溶鉄中の溶解酸素量が131 ppmの場合(c点)、0.213% Si (d点) まで溶解酸素量の変化及び $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成なしに $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ 中のSiは溶鉄に溶解し、Siが0.213%まで溶解すると初めて $\text{SiO}_2(\text{s})$ が生成する。

それ以降は、図9の曲線にしたがって $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成とSiの溶解が同時に起こり反応していく(d点→e点)。Xを同じく0.5重量部とした場合、 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ は0.300% Siのところとなり、このときのQは110 ppmとなる。131 ppmと110 ppmとの差から0.004重量部の $\text{SiO}_2(\text{s})$ が生成する。

③ Si_3N_4 との反応における522 ppmと131 ppmの溶鉄との差

Si_3N_4 と溶鉄が反応した場合、溶解酸素量が522 ppmの溶鉄では、Step 1の Si_3N_4 の溶解反応がほとんどなく、ほぼ Si_3N_4 の浸漬と同時に、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ が生成するStep 2の反応になり、かつ反応は大きな溶解酸素量の減少を伴い、このとき多量の SiO_2 を生成する。一方、溶解酸素量が131 ppmの溶鉄の場合、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成しないStep 1の反応が長く、 $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成はある程度反応が進んでからになる。また、生成しても溶解酸素量の減少からみて SiO_2 の生成量は522 ppmの溶鉄に比べるとわずかである。

以上の検討から、溶解酸素量が522 ppmの溶鉄の場合、試料表面に観察された $\text{SiO}_2(\text{s})$ 層は、 Si_3N_4 焼結体の溶鉄への浸漬とほぼ同時に生成した多量の $\text{SiO}_2(\text{s})$ によりできたものと推察される。一般に、反応生成物を介して行われる反応では、反応速度は、反応生成物内の拡散速度及び厚さに依存し¹⁰⁾、特に Si_3N_4 表面に生成した SiO_2 層のように反応生成物が固相である場合、その反応速度は極端に低下する。したがって、いったんできた $\text{SiO}_2(\text{s})$ 層は見掛け上 Si_3N_4 の保護層として働いたもの⁵⁾と考えられる。事実、酸素プローブで測定した実験後の溶解酸素量は522 ppmから393 ppmに減少しており、このとき生成した $\text{SiO}_2(\text{s})$ 量から、 Si_3N_4 焼結体表面の SiO_2 の厚さを計算すると99 μm となる。この値は、顕微鏡観察結果と良く一致する。このときの試験後の溶鉄中のSiの増加は分析限界ぎりぎりであり、分析結果からはSiの増加は認められない。

一方、溶解酸素量が131 ppmの溶鉄に浸漬した場合、試料表面に SiO_2 層が認められなかった理由は、この低酸素レベルでは、 SiO_2 の生成なしにSiが溶解し、生成してもごくわずかであることより説明できる。試料の損耗量から、計算したSi量の増加(浸漬後のSi濃度)は0.17%と、吸い上げサンプルによる溶鉄の分析結果の0.14%とほぼ一致する。この段階では、先に検討したようにStep 1の反応による領域で、 SiO_2 の生成はないことになる。

4.3 溶解酸素量の変化

$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ に平衡する溶鉄中のSiと溶解酸素Nの関係は(4)式で表せる。

この $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ が存在するときのSiとNの溶解度積は

熱力学データから計算すると、 $[\% \text{Si}]^3 \cdot [\% \text{N}]^4 = 0.2723 \times 10^6$ となる。この溶解度積の値は、非常に大きな値であり、実験の条件である大気圧下では $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ が溶鉄中に平衡下で存在できないことを示している。

このことは、 Si_3N_4 焼結体を浸漬したとき Si_3N_4 中の窒素は、一部は溶鉄に吸窒され、残りは気泡となって溶鉄表面から放出されることを意味する。その結果、溶鉄中の溶解窒素濃度は増加し、動的平衡として 1 atm の N_2 分圧に平衡な溶解窒素濃度である 471 ppm に近づく。溶鉄の分析結果では、低酸素レベルの溶鉄に 30 分間浸漬した後のトータル N 濃度は 40~60 ppm のレベルから 250~350 ppm に増加している。

4.4 SiO_2 保護層

以上検討してきたように、溶解酸素量が高い溶鉄の場合、反応により Si_3N_4 焼結体表面に生成する SiO_2 層が保護層として働くことを見てきた。しかし、この SiO_2 層において、熱履歴等によるき裂が発生した場合には、 SiO_2 層は、もはや保護層として働かず、溶鉄と内部の Si_3N_4 焼結体との間で、気相を介した反応が進行する^{4),6)}ものと考えられる。一方、外来性のアルカリ酸化物、例えば精錬用あるいは鑄造用フラックスからの Na_2O などによる SiO_2 層のガラス化は、反応生成物層内の拡散速度を増加させ、この場合も結果として、保護層としての役割を低下させる⁵⁾と考えられる。

5. 総 括

Si_3N_4 反応焼結体と溶鉄との反応における溶鉄中の溶解酸素量の影響について、実験炉による Si_3N_4 焼結体の浸漬試験、それに続く顕微鏡及び EPMA 観察、更に熱

力学的な検討を行った。

その結果、 Si_3N_4 の損耗は、溶鉄中の溶解酸素量に大きく影響され、酸素量が多いほど損耗が小さく、酸素量が少ないほど損耗が大きくなることが明らかになった。522 ppm に代表される高酸素レベルにおいては、溶鉄と $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ の反応は試料の浸漬とほぼ同時に多量の $\text{SiO}_2(\text{s})$ を生成することから、表面に溶鉄との接触を妨げる保護層を作り、結果的に Si_3N_4 焼結体の損耗を抑制する。一方、131 ppm に代表される低酸素レベルでは、当初、反応は $\text{SiO}_2(\text{s})$ の生成なしに Si の溶解が起こり、その後 $\text{SiO}_2(\text{s})$ が生成しても量的にわずかであることから保護層を形成できず、結果的に反応は起こり続け Si_3N_4 焼結体は損耗する。

文 献

- 1) 石沢健喜, 白仁田 昭, 石原 剛, 品川技報, 24, 91-98 (1980).
- 2) 養輪 晋, 小坂岑雄, 名古屋工業技術試験所報告, 15, 131-37 (1966).
- 3) 小坂岑雄, 加藤 誠, 山田 守, 高柳 猛, 養輪 晋, 名古屋工業技術試験所報告, 16, 72-79 (1967).
- 4) 前田榮造, 新谷宏隆, 川上辰男, 岸高 寿, 窯協, 88, 523-31 (1980).
- 5) G. Ervin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 347-52 (1958).
- 6) E. A. Gulbransen and S. A. Jansson, *Oxid. Metals*, 4, 181-201 (1972).
- 7) D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables, Second Edition" (1971).
- 8) W. R. Ryall and A. Muan, *Science*, 165, 1363-64 (1969).
- 9) 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編, "製鋼反応の推奨平衡値, 改定増補" (1984).
- 10) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics, 2nd ed.", John Wiley & Sons, Inc., New York (1976).