

|||||  
 論 文  
 |||||

## 鉄鋼スラグ及びその主成分に対する $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の耐腐食性に及ぼす雰囲気の影響

劉 権栄・森 利之\*・小林秀彦・三田村 孝

( 埼玉大学工学部応用化学科, 338 埼玉県浦和市下大久保 255 )  
 (\* 東ソー(株)新材料研究所, 252 神奈川県綾瀬市早川 2743-1 )

### Influence of Various Atmospheres on the Corrosion Resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4$ Sintered Bodies against Steel Making Slag and Its Main Components

Chyuan R. LIOU, Toshiyuki MORI\*, Hidehiko KOBAYASHI and Takashi MITAMURA

( Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338 )  
 (\* Advanced Materials Research Laboratory, TOSOH Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252 )

*Corrosion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered bodies against blast furnace slags, converter slags and main components of these slags such as CaO, FeO and  $\text{MnO}_2$  has been studied at 1200°-1400°C for 1-12 h in air, Ar,  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  atmospheres. For  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered bodies containing small amounts of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additives, the corrosion rate increased with increasing pores and glass phase in sintered bodies. The corrosion behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered bodies against the various salts in Ar,  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  atmospheres, except for FeO salt, was very stable. In case of less corrosive salts such as blast furnace slag and CaO, the corrosion rate of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered bodies in  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  atmospheres increased with increasing  $\text{O}_2$  partial pressure up to the air composition, the corrosion rate decreased extremely then above the air composition. In the corrosion of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sintered bodies against the various salts, the oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  seems to have occurred, and the corrosion proceeded continually by the reaction of  $\text{SiO}_2$  with the salts.*

[Received August 4, 1989; Accepted December 11, 1989]

**Key-words** : Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Corrosion, Blast furnace slag, Converter slag,  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  atmosphere

#### 1. 緒 言

$\text{Si}_3\text{N}_4$  は高温強度、耐腐食性及び耐熱衝撃性等の優れた特性を持つため、高温構造材料として注目されている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は共有結合性の高い物質であるため、緻密な焼結体を作製するには、一般に焼結助剤の添加を必要とする。しかし、この焼結助剤は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末表面のシリカと反応して、低融点の非晶質あるいは結晶質の形で粒界に偏析することが知られている<sup>1)-3)</sup>。また、この粒界相が高温で軟化して塑性変形を生じ、焼結体の高温特性を低下させることについても検討されている<sup>4)</sup>。

一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食のメカニズム及び雰囲気の相違による影響については、佐藤ら<sup>5),6)</sup>は空気中及び  $\text{N}_2$  雰囲気中で 900°-1200°C に溶融した  $\text{K}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{K}_2\text{SO}_4$  における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiC}$  焼結体の腐食試験を行い、空気中では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  はシリカ被膜を生成するために、 $\text{N}_2$  中よりも  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食反応率が小さくなること、及び溶融した  $\text{K}_2\text{CO}_3$  中での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食速度は試料中の Al と Y イオン濃度の増加に伴い減少することを報告している。また、Jacobson と Fox ら<sup>7)-9)</sup>は溶融した  $\text{K}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{K}_2\text{CO}_3$

における酸素雰囲気中での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及び  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  雰囲気中での  $\text{SiC}$  の腐食機構を検討している。このようにこれまでの研究では、鉄鋼スラグにおける  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の高温腐食に関するメカニズム及び雰囲気の影響はあまり調査されていない。

そこで本研究では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の高温での耐腐食性が添加された焼結助剤と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体との微構造によって複雑な挙動を示すと考えられることから、助剤の添加効果について若干の検討を加えたが、主に鉄鋼スラグ成分中での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の高温耐腐食性に対する種々の雰囲気の影響を調べた。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料の調製

$\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を所定量添加してエタノール中ボールミルを用いて 24 h 混合後、ロータリーエバポレーターを用いて粉末の乾燥を行った。得られた粉末を 25 mmφ の金型を用いて 500 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で予備成形した後、1.5 t/cm<sup>2</sup> の圧力でラバープレスを行い

成形体を得た。この成形体は、BN 粉末中において  $\text{N}_2$  ガス加圧雰囲気中  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $1850^\circ\text{C}$  ~  $1950^\circ\text{C}$  で 4 h 焼結を行った。

作製した焼結体はアルキメデス法によりかさ密度を測定した後、#140 のラップ盤を用いて表面を研削し、腐食試験片とした。ピッカース硬度の測定には、#600 以上のラップ盤を用いて試験片を鏡面に仕上げた後、ピッカース圧子を 30 kg の荷重、10 s 間試験片に圧入し、発生した圧こんの大きさよりピッカース硬度値を算出した。また破壊靱性値は硬度値測定と同じ条件で発生した圧こんの大きさと亀裂の長さより新原の式<sup>10)</sup>を用いて算出した。表 1 に焼結体の特性をまとめて示す。

出発原料には市販の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (東ソー製, TS-10 級,  $\alpha$  相 96%,  $\text{SiO}_2 < 1.0 \text{ wt}\%$ , 粒子径  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (高純度化学研究所製, 純度 99.99%, 粒子径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ) 及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (高純度化学研究所製, 純度 99.9%, 300 メッシュ) を用いた。

## 2.2 腐食試験

アルミナるつばに 2.1 節で作製した腐食試験片の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体を入れ、腐食性を有する塩で覆った。その塩としては、高炉スラグ、転炉スラグ (組成を表 2 に示す) とそれらの主成分の  $\text{CaO}$  (関東化学製, 鹿特級),  $\text{FeO}$  (寺田薬泉工業製, 特級), 及び  $\text{MnO}_2$  (関東化学製, 特級) を使用し、いずれも高炉スラグの場合と同体積量とした。これらの試験片を空気中で所定時間 (1~12 h) 加熱 ( $1200^\circ\text{C}$  ~  $1400^\circ\text{C}$ ) した後室温まで炉冷した。

## 2.3 種々の雰囲気中での腐食試験

雰囲気の影響は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  6 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 wt% を助剤として添加した焼結体について調査した。試験片をアルミナるつばに入れ、転炉スラグの主成分であり、

高炉スラグの成分でもある  $\text{CaO}$  及び  $\text{FeO}$  で覆った。Ar,  $\text{N}_2$ , 及び  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  雰囲気中にて  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $1400^\circ\text{C}$  まで加熱し、2 h 保持した後、昇温時と同一の速度で室温まで降温した。 $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$  雰囲気はガス全体の圧力を一定 (1.14 atm) に保持しながら、それぞれの流量をコントロールすることにより  $\text{O}_2$  の分圧を調整した。

## 2.4 腐食試験片の評価

腐食試験後の試験片表面上の熔融塩を取り除き、更に表面に残留した塩を塩酸水溶液 (1+1) で十分に洗浄し、水洗したものを乾燥した後試験片の重量を測定した。こ

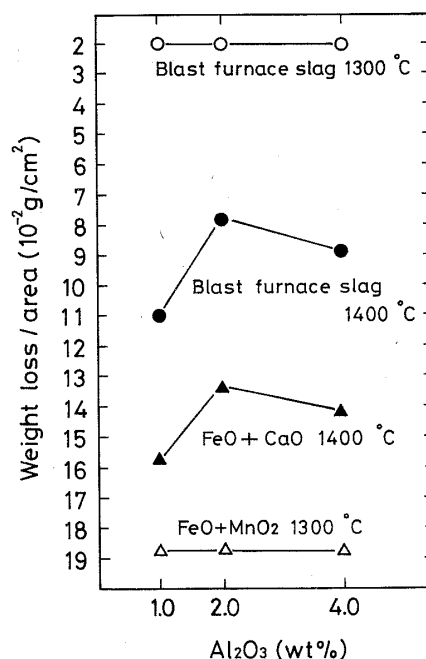


Fig. 1. Relationship between weight loss and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content for corrosion in air for 2 h.

Table 1. Physical property of specimen.

No.	Additives (wt%)		Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness ( $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ )	Sintering condition		
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$				Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time (h)	Press. ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
6, 1	6	1	2.89	7.2	—	1950	4	9
6, 2	6	2	3.15	15.1	6.77	1850	4	9
6, 4	6	4	3.24	15.2	6.80	1850	4	9

Table 2. Chemical composition of blast furnace slag and converter slag.

	FeO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{CaF}_2$	$\text{MnO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S
Blast furnace slag	0.47	0	34.4	13.4	41.2	7.74	<0.5	0.68	<0.11	0.58
Converter slag	12.7	7.33	19.9	4.13	40.6	6.55	0.62	6.39	1.72	0.62

(wt%)

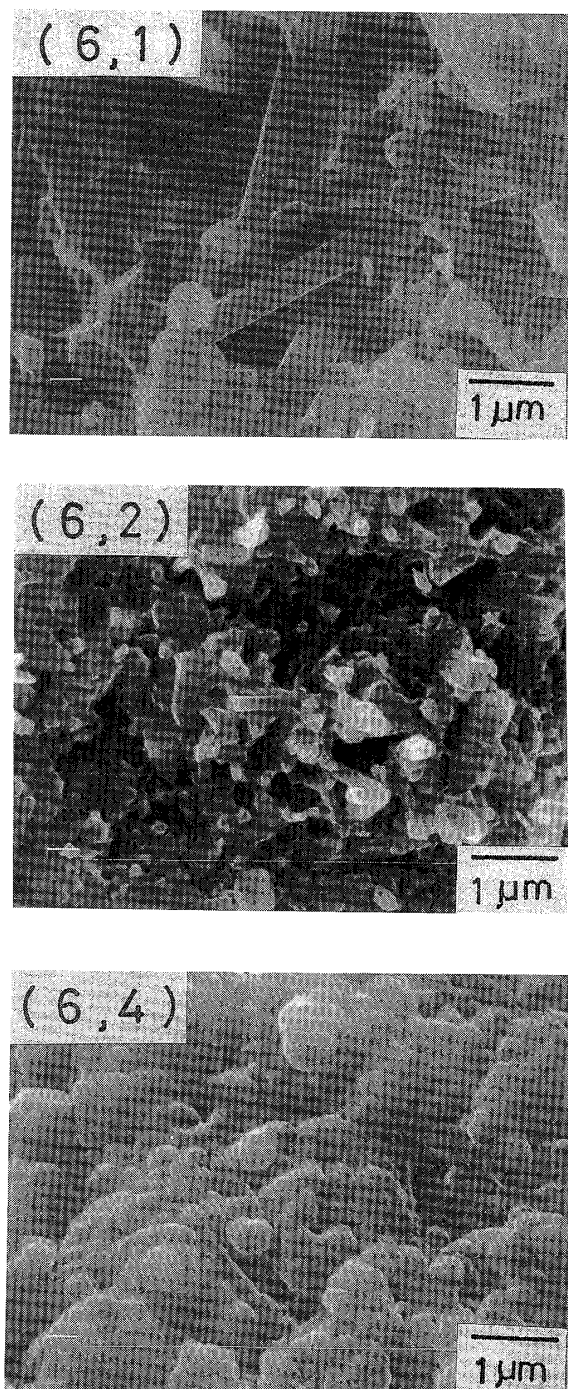


Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of the specimens with  $Y_2O_3-Al_2O_3$  additives.

これらの操作により、腐食性を有する塩の酸化重量変化の影響を無視できるようにした。重量変化は腐食試験前後の試験片の重量差からとめた。

試験片表面の結晶相の同定、微細構造の観察及び各成分の定性分析には XRD, EPMA 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 等を使用した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 $Si_3N_4$ 焼結体の腐食量に及ぼす焼結助剤とその添加量の影響

作製した  $Si_3N_4$  焼結体の試験片について  $1300^\circ C$  と  $1400^\circ C$ , 2 h の条件で転炉スラグ, 高炉スラグ,  $FeO+MnO_2$  及び  $FeO+CaO$  (何れも 1:1 wt%) を用いて腐食試験を行った。この際、転炉スラグを用いた  $Si_3N_4$  焼結体の腐食試験では、 $1300^\circ C$ , 2 h の条件において、転炉スラグが  $Si_3N_4$  を著しく溶解させてしまうほど腐食が激しく進行したため、実験例には高炉スラグの場合を選んだ。このような転炉スラグによる  $Si_3N_4$  の激しい腐食挙動は、その主成分である  $CaO$ ,  $FeO$  に起因するものと考え、この 2 種類の塩を腐食試験に使用した。また  $FeO+MnO_2$  系の  $MnO_2$  は  $FeO$  の融点を低下させるために用いており、 $MnO_2$  自身は  $Si_3N_4$  の腐食をほとんど進行させないことを確認して使用した。

図 1 には  $Y_2O_3-Al_2O_3$  を添加した試験片 (表 1 中の No. (6,1)~(6,4)) の腐食に及ぼす  $Al_2O_3$  焼結助剤の添加量と温度の関係を示す。 $1300^\circ C$ , 2 h の腐食条件では、 $Si_3N_4$  焼結体の腐食量は高炉スラグ及び  $FeO+MnO_2$  とも助剤添加量の影響をほとんど受けないが、 $1400^\circ C$ , 2 h の条件では試験片 (6,1) と (6,4) において、 $Si_3N_4$  焼結体の腐食量がそれぞれ増加することが分かった。

これらの試験片の破断面を SEM により観察した写真を図 2 に示す。これらの写真から、(6,1) 試験片の場合には  $Si_3N_4$  の柱状粒子がよく成長しており、結晶粒の寸法も大きい。これに対して、試験片 (6,4) では空孔も  $Si_3N_4$  の柱状粒子も見られず、粒子の周りにシリカ膜がみられる。また試験片 (6,2) では焼結体中に空孔がほとんど存在せず、異常粒成長もないことが分かった。このように、焼結助剤の  $Al_2O_3$  を 1 wt% 添加した試験片 (6,1) の場合には  $Si_3N_4$  焼結体の結晶中に異常粒成長

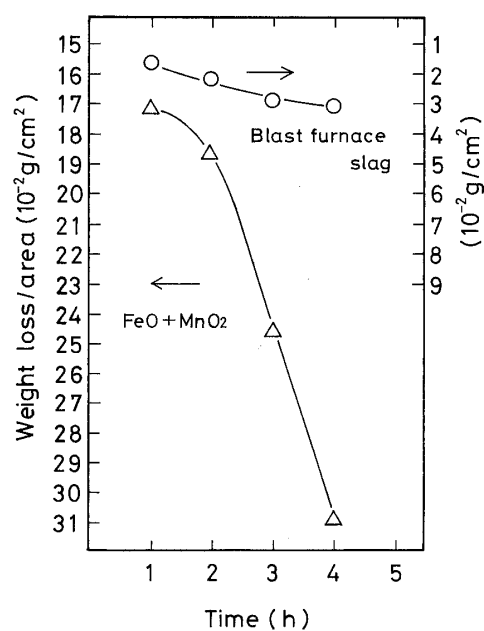


Fig. 3. Relationship between weight loss and time for corrosion of the (6,2) specimen held at  $1300^\circ C$  in air.

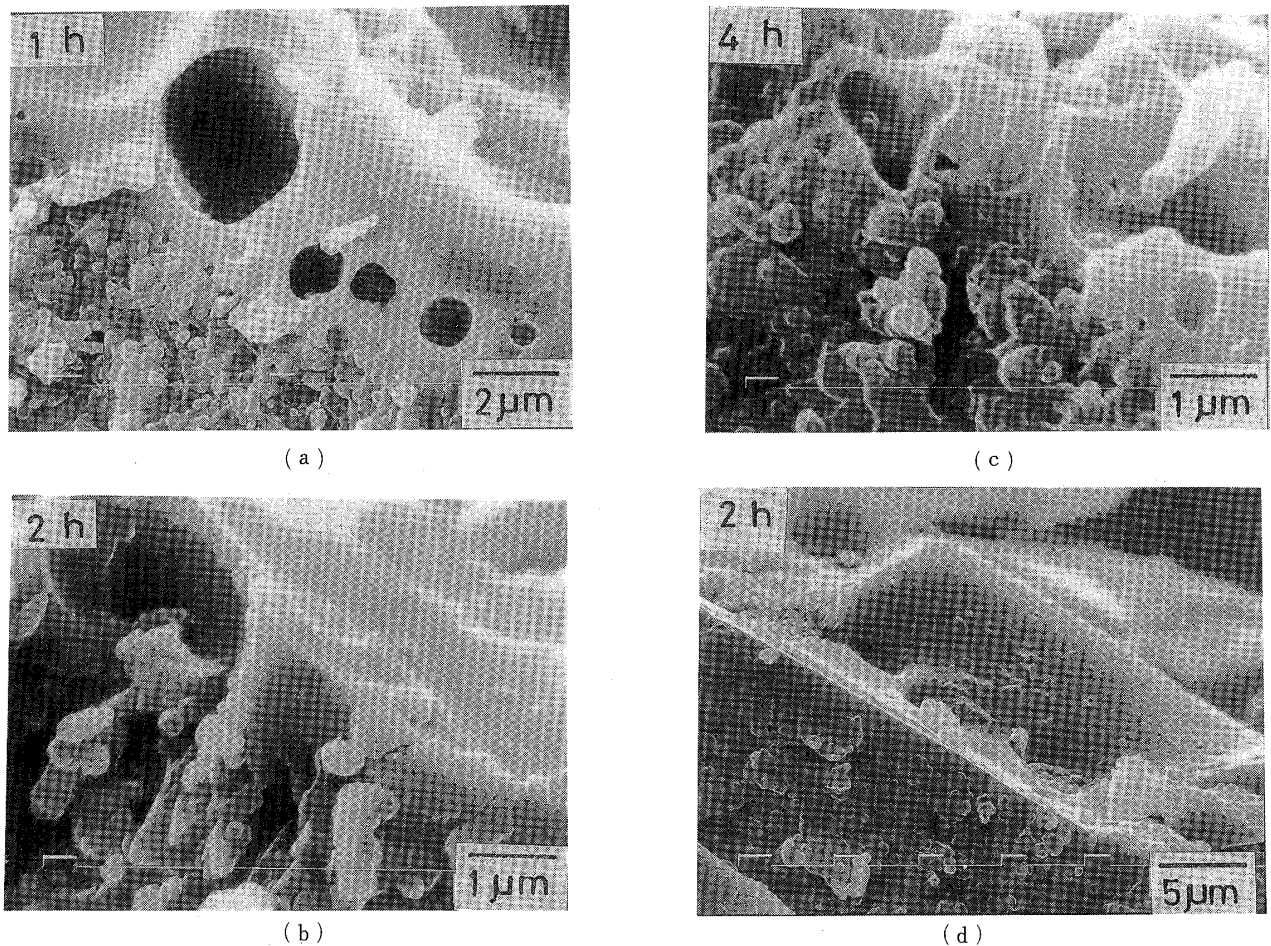


Fig. 4. SEM photographs of fracture surface of the (6,2) specimens corroded by  $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  at  $1300^\circ\text{C}$  for (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 4 h and by blast furnace slag at  $1300^\circ\text{C}$  for (d) 2 h in air.

が起り、これに伴い多くの空孔が生成することが、また 4 wt% 添加した試験片 (6,4) の場合には粒界に非晶質が生成することが、それぞれ  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の腐食量を増加させる原因と考えられる。したがって、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の高温耐腐食性を向上させるためには最適な助剤添加量を選択し、微構造を制御することが必要であると推察される。

図 3 には  $1300^\circ\text{C}$ , 1~4 h の条件で高炉スラグ及び  $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  を用いて試験片 (6,2) の腐食試験を行った結果を示す。 $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の腐食量は初期の 2 h 以内で緩やかな増加挙動を示した後、腐食時間の経過とともに急激に増加する。これに対して、高炉スラグの場合には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の腐食量は最初から緩やかな増加挙動を示すが、最終的には腐食が抑制されるような傾向を示している。

$\text{FeO}+\text{MnO}_2$  では  $1300^\circ\text{C}$ , 1, 2 及び 4 h, また高炉スラグでは  $1300^\circ\text{C}$ , 2 h の条件で腐食させた試験片 (6,2) の破断面を SEM により観察した写真の一例を図 4 に示す。写真 (a~c) より、 $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  の場合には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体表面にシリカ膜が生成していることが分かった。このことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の高温耐腐食過程では、まず  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の酸化反応が優先的に起り、試験片の表面に緻

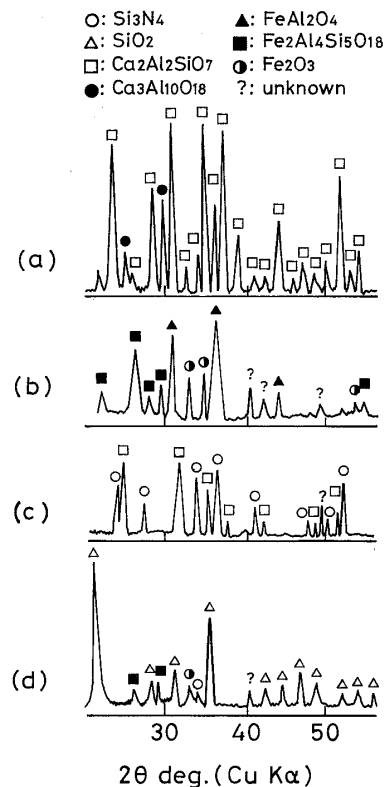


Fig. 5. XRD patterns of (a) CaO (b) FeO salts and the (6,2) specimens corroded by (c) CaO (d) FeO at  $1400^\circ\text{C}$  for 2 h in air.

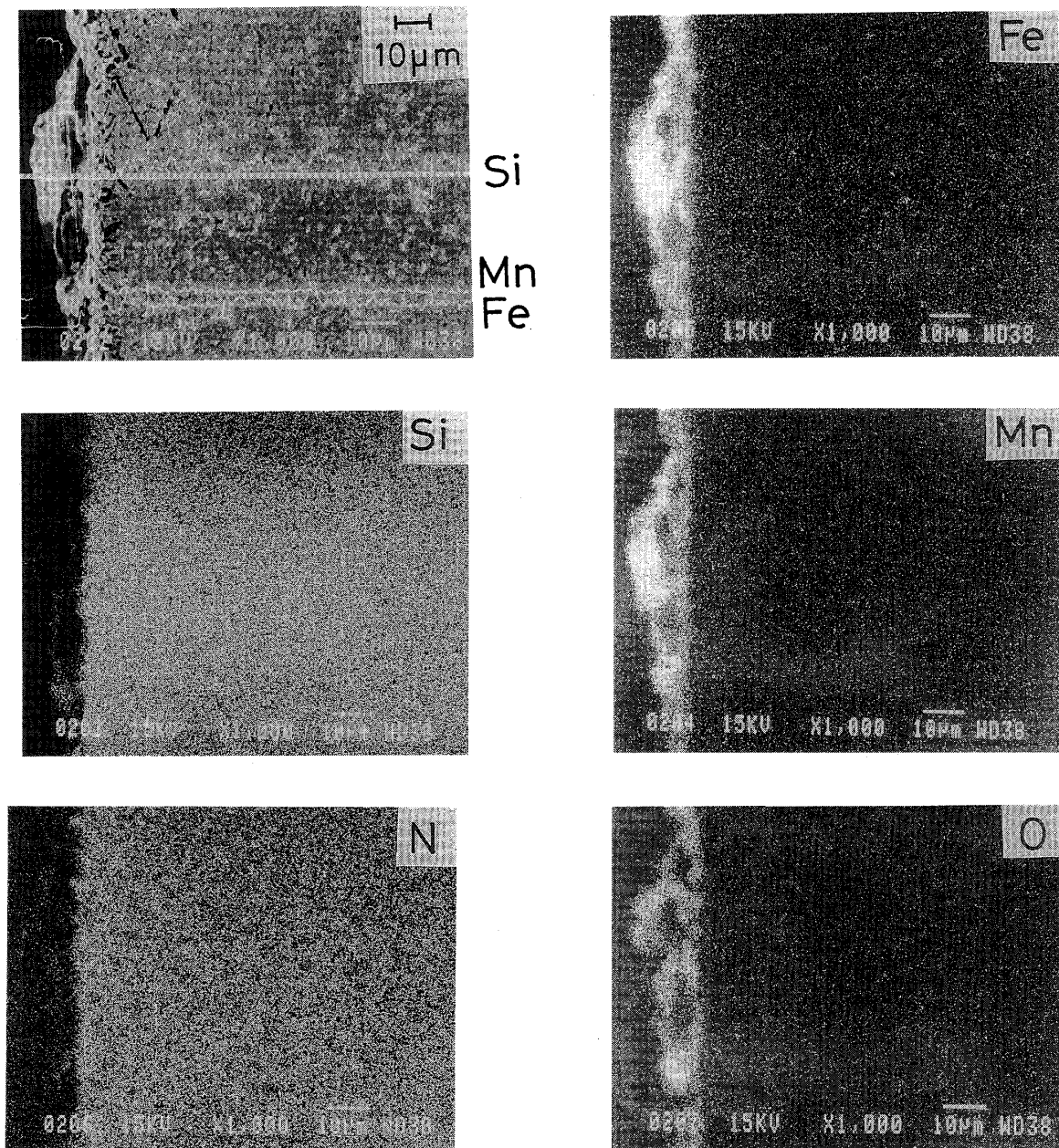


Fig. 6. Secondary electron image and characteristic X-ray images of the specimen corroded by  $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  at  $1300^\circ\text{C}$  for 2 h in air.

密なシリカ膜を生成する。次いで腐食時間の経過とともに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面に生成したシリカ膜が  $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  によって容易に破壊され、塩の侵入を引き起こすことによって  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食が進行するものと考えられる。これに対して、高炉スラグでは、図4中の (d) から明らかのように、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面に生成したシリカ膜は破壊されておらず、このために  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食反応は抑えられるものと推察される。更に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の保護層としてのシリカの役割<sup>(11), (12)</sup>を考慮すると、 $\text{FeO}+\text{MnO}_2$  は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面にシリカ膜が新たに生成するよりも容易にシリカ層を侵食していくために、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食反応を抑制することができない。一方、高炉スラグの場合には新しいシリカ層が、その侵食を抑制することにより  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食反応を抑えるものと考えられる。

### 3.2 反応生成物の同定

X線回折試験による  $\text{FeO}$  及び  $\text{CaO}$  中、 $1400^\circ\text{C}$ 、2 h の腐食条件で腐食させた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の試験片の表面及びその近傍に存在する反応生成物のX線回折パターンの一例を図5に示す。これらの回折パターンから、 $\text{FeO}$  を用いた場合には  $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 、 $\text{CaO}$  の場合には  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  が反応生成物として同定された。ただし、各反応生成物中の Al 成分の多くは使用した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  りっぱからのものであることを、ブランク試験として塩のみをるつぽに入れて同様な試験を行って確認した。しかしながら、これらの実験及び蛍光X線分析試験からは、測定誤差を考慮すると、反応生成物中の Al 成分に助剤からの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が関与しているかどうかは判断できなかった。

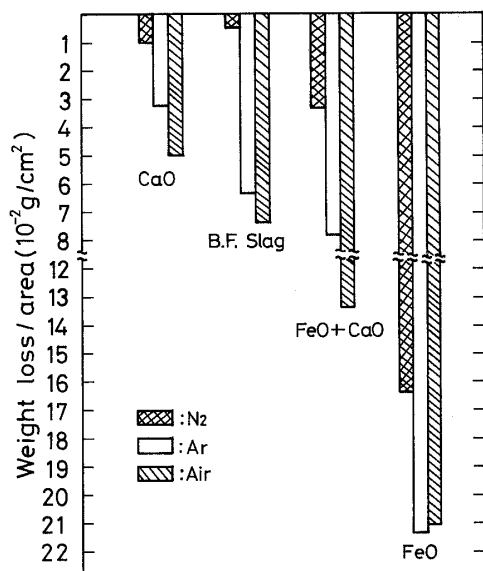


Fig. 7. Corrosion degree of the (6,2) specimen by molten salts in various atmospheres at 1400°C for 2 h.

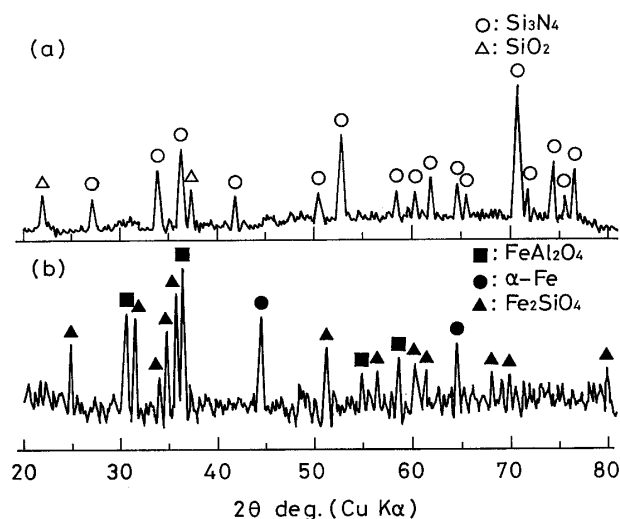


Fig. 8. XRD patterns of the (6,2) specimen corroded by FeO at 1400°C for 2 h in Ar. (a) sintered body surface and (b) FeO salt.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体表面を FeO で腐食させた試験片では  $\text{SiO}_2$  の回折ピークが現れているのに対して、CaO の場合にはこの回折ピークは現れていないが、腐食させた試験片の表面を SEM により観察したところ、いずれもシリカの皮膜がみられた。このことから、CaO を用いて腐食させた試験片表面に生成するシリカは非晶質の形で存在しているため、X 線回折パターンに  $\text{SiO}_2$  の回折ピークが現れなかったものと考えられる。この非晶質シリカの  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面での生成が腐食反応に重要な役割を果たすことも指摘されている<sup>6)</sup>。また、1200°C、12 h と 1300°C、2 h の条件で  $\text{FeO} + \text{MnO}_2$  を、そして 1400°C、2 h の条件で  $\text{FeO} + \text{CaO}$  をそれぞれ用いて腐食させた試験片の切断面を SEM を内蔵する EPMA により観察し、定性分析を行った。一例として図 6 には 1300°C、2 h の結果を示す。各塩の成分はいずれも試験片内部へは

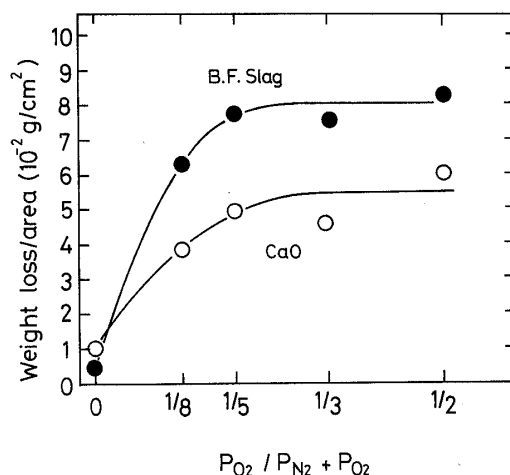
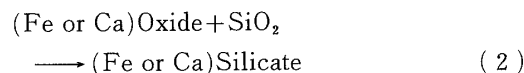
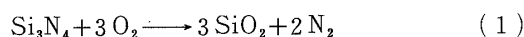


Fig. 9. Weight loss of the (6,2) specimen vs. various partial pressures of  $\text{O}_2$  at 1400°C for 2 h.

侵入していないことが分かった。

以上のことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の空気中での高温腐食反応は次の式に従うことが示唆される。



### 3.3 各種雰囲気中での $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体の腐食量の変化

1 気圧の  $\text{N}_2$ 、Ar 及び大気中、1400°C、2 h における各種塩に対する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体 (6,2) の腐食量を図 7 に示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食量は使用する塩の組成に顕著に影響される一方、 $\text{N}_2$  雰囲気中では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体はどの塩組成に対しても良好な耐腐食性を示している。このことより、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の酸化反応は、 $\text{N}_2$  分圧が高まることにより抑制されるため、腐食反応が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の酸化により開始することが分かる。

図 8 には FeO を用い、Ar 雰囲気中、1400°C、2 h の条件で腐食試験を行った後の FeO 成分と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体表面の X 線回折試験の結果を示す。ここで、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体表面の X 線回折試験は FeO を取り除いた表面について行った。FeO 成分には  $\alpha\text{-Fe}$  が、焼結体表面には  $\text{SiO}_2$  がそれぞれ観察されたことから、FeO は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を酸化させる作用があることが分かった。また腐食試験後、試験片 (6,2) は大きな重量減少を示したことから、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の一部は溶出し、助剤成分の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の一部も FeO 及び  $\text{SiO}_2$  と反応しているものと考えられるが、FeO、Fe と酸化物による反応生成物は認められなかった。

### 3.4 酸素分圧の影響

$\text{O}_2\text{-N}_2$  雰囲気中における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の腐食量と酸素分圧の関係を図 9 に示す。高炉スラグ及び CaO の場合には、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食量は酸素分圧の増加に伴い増加傾向を示すことが分かった。

また、 $\text{O}_2$  分圧がほぼ空気組成 (1/5) 以上になると、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  の腐食量は  $\text{O}_2$  の分圧増加にそれほど影響されていない。これらのことから、高炉スラグ及び CaO の

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体を酸化させる能力は極めて小さく、雰囲気中の O<sub>2</sub> による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の酸化と用いた塩による酸化とにより生成するシリカと塩の反応が腐食を進行させる要因であると考えられる。

#### 4. 結 論

空気中での高炉スラグ、転炉スラグ及びそれらの主成分に対する Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の高温耐腐食性について腐食試験を行い、また一部の腐食性を有する塩について Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の腐食に与える雰囲気の影響について調査したところ、Ar, N<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 雰囲気中における Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の腐食挙動について以下のことが分かった。

(1) FeO 以外の塩では、N<sub>2</sub>(1 atm) 雰囲気下で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の腐食が極めて緩やかであったことから、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の塩による酸化が腐食の引金となっていると考えられる。

(2) 高炉スラグ及び CaO では、O<sub>2</sub> 分圧の増加とともに Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の腐食が進行するが、ほぼ空気組成の O<sub>2</sub> 分圧以上になると、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の腐食はそれほど進行しなくなった。このことから、高炉スラグ及び CaO の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体を酸化する能力は極めて小さく、雰囲気中の O<sub>2</sub> による Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の酸化とこの酸化により生成する

SiO<sub>2</sub> と塩の反応とが、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体の腐食を進行させる要因であると考えられる。

(3) FeO は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を酸化する作用があるためか、N<sub>2</sub>(1 atm) 雰囲気下においても腐食は進行した。

(1989年5月 日本セラミックス協会年会で一部発表)

#### 文 献

- 1) D. R. Clarke and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 491-95 (1977).
- 2) D. R. Clarke and G. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 114-18 (1978).
- 3) L. K. V. Lou, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 392-96 (1978).
- 4) 井関孝善, セラミックス, **16**, 457-61 (1981).
- 5) 佐藤次雄, 菅野佳実, 遠藤 忠, 島田昌彦, 窯協, **94**, 123-28 (1986).
- 6) 佐藤次雄, 小池義昌, 遠藤 忠, 島田昌彦, 材料, **38**, 39-43 (1989).
- 7) N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 74-82 (1986).
- 8) D. S. Fox and N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 128-38 (1988).
- 9) N. S. Jacobson and D. S. Fox, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 139-48 (1988).
- 10) 新原皓一, セラミックス, **20**, 12-18 (1985).
- 11) G. Ervin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 347-52 (1958).
- 12) 高橋達人, 西 正明, 窯協, **95**, 1047-52 (1987).