

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

品川ファインセラミックス株式会社
「窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックスの
耐食性改善とアトマイズノズルへの適用」

Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

“Improvement in Corrosion Resistance of Silicon
Nitride / Boron Nitride Composite Ceramics and
Application to Atomizing Spray Nozzle”

大 塚 展 浩
Nobuhiro OTSUKA

牧 谷 敦
Atsushi MAKIYA

品川技報

品川ファインセラミックス株式会社
「窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックスの耐食性改善と
アトマイズノズルへの適用」

Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

“Improvement in Corrosion Resistance of Silicon Nitride / Boron Nitride
Composite Ceramics and Application to Atomizing Spray Nozzle”

大 塚 展 浩^{*1} 牧 谷 敦^{*2}
Nobuhiro OTSUKA Atsushi MAKIYA

要 旨

当社は、アトマイズノズルとして、窒化珪素 (Si_3N_4) と窒化ホウ素 (h-BN) の複合セラミックス (SNB) の適用を提案している。SNBは、h-BN (以下、BNと称す) に由来する優れた耐熱衝撃性を有し、混合比率を変えることで特性を自由にコントロールすることができる。

このSNBにジルコニア (ZrO_2) を添加することで、金属に対する耐食性が向上し、アトマイズノズルとして使用時に発生する溶損を低減することが可能になる。

また、ジルコニアに変えて窒化物Xを使用した場合、ジルコニア添加時と同等の耐食性を示す上、アトマイズノズル使用時にノズルの下端部 (溶融金属の出口部分) に金属が付着し発生する「つらら」を低減させる効果が期待できる。

Abstract

Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd (SIFCE) have been recommending SNB, which is a composite ceramic material consisting of silicon nitride (Si_3N_4) and boron nitride (h-BN), as a material for metal atomizing spray nozzles.

SNB has excellent thermal shock resistance depending on the property of h-BN, and it is possible to control the characteristics by changing the amount of h-BN.

By adding zirconia (ZrO_2) to SNB, corrosion resistance against molten metal is improved, and it is possible to reduce the corrosion damage during use as an atomizing nozzle.

In the case of using nitride X instead of zirconia, the corrosion resistance is equivalent. Also, it is expected that the occurrence of “icicle” where the metal adheres to the lower end position (outlet position of molten metal) of the nozzle during atomization is reduced.

1. はじめに

金属微粉末は、古くから粉末冶金用原料として用いられ、特に高純度で微細な貴金属粉末は、半

1. Introduction

Fine metallic powder has been used as a raw material for powder metallurgy.

*1 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

*2 品川ファインセラミックス株式会社 岡山事業所 開発室長 Assistant Manager, Okayama Works, Shinagawa Fine Ceramics Co., Ltd.

導体デバイスの微細配線形成のためのターゲット材に活用されている。近年では、三次元金属造形用の原料としても注目を集めている¹⁾。

各用途の出発原料となる金属微粉末は、微細で均一な粒径であること、高純度であることが重要である。

金属微粉末はアトマイズ法と呼ばれる溶融金属を噴霧・凝固させる方法により製造されている。この方法は、金属を坩堝中で溶融し、耐熱セラミックス製のノズルから噴霧し急速凝固するものである。金属粉末の粒径はセラミックスノズルの口径に依存するが、ノズル自体は使用中に溶融金属からの侵食を受けて口径が拡大し、狙いとする粉末粒径にならないという技術課題が存在する。その為、アトマイズノズルには溶融金属に対する高い耐食性が要求されている。

一方で、アトマイズノズルは、高温で使用するため耐熱衝撃性と、微細な液滴形成のため溶融金属に対する難濡れ性も求められている。そこで、当社はアトマイズノズル用材料として窒化ケイ素/窒化ホウ素複合セラミックス (SNB) を提案してきた (Fig.1)。本材料は、窒化ケイ素と窒化ホウ素の最適な複合化により、要求された強度及び耐熱衝撃性を満足することが出来る²⁾。また、溶融金属に対して濡れ難く、取り扱い易い材料としてユーザーから好評であるが、溶融金属侵食によるノズル口径拡大については課題が残っていた。



Fig. 1 SNB products.

High purity and fine precious metal powder is utilized as a target material for forming fine wiring in semiconductor devices. In recent years, it has also gained attention as a raw material for three-dimensional metal molding¹⁾.

It is important that the fine metal powders as the starting materials for various application have fine, uniform particle size and high purity.

Fine metallic powders are produced by an atomization method. With this method, metal is melted in a crucible, sprayed from a nozzle made of heat-resistant ceramics, and rapidly solidified. The particle size of the fine metallic powders depends on the diameter of the ceramic nozzle. But there is a technical problem of the nozzle itself being subject to corrosion from the molten metal during use, the diameter is enlarged, and the desired powder particle size is not obtained. Therefore, the atomizing nozzles are required to have high corrosion resistance against molten metal.

Atomizing nozzles are also required to have both thermal shock resistance because they are used at high temperatures, and non-wettability to molten metal in order to form fine droplets.

Therefore, we have been offered silicon nitride / boron nitride composite ceramics (SNB) as an atomizing spray nozzle material (Fig. 1). This material can satisfy the required strength and thermal shock resistance by proper combination of silicon nitride and boron nitride²⁾. In addition, it has been well accepted by users as a material which has a non-wetting with molten metal property and is easy to handle.

Suppression at nozzle diameter expansion due to corrosion by molten metal was still insufficient.

Alumina and zirconia are known to have high resistance to molten metal. In particular, zirconia has excellent corrosion resistance to molten metals other than alkali and alkaline

セラミックスの熔融金属に対する耐食性は、アルミナとジルコニアが高い耐食性を示すことが知られており、特にジルコニアは、アルカリ及びアルカリ土類金属以外の熔融金属に対して、優れた耐食性を有する³⁾。また、窒化物は熔融金属に対して優れた難濡れ性を示すことが知られている。

本報告では、アトマイズノズルの耐食性改善を目的として、ジルコニアを添加したSNB (SNBZ) 及び窒化物Xを添加したSNB (SNBX) について検討した結果について報告する。

2. 試料作製及び評価方法

本報告に用いた全ての試料は、次の手順で調製した。所定配合に調合した原料混合粉体に溶媒、バインダーを添加し、ボールミルで混合した。得られたスラリーは乾燥後、CIP成形した。成形体は脱脂後窒素雰囲気中で焼成を行い、所定形状に機械加工した。また、BN添加量は25mass%で固定し、ジルコニアおよび窒化物Xの添加量を0, 0.75 α , α , 1.5 α , 2 α , 2.5 α , 3 α mass%と変化させた。

密度及び開気孔率測定はJIS R 1634により行い、強度はJIS R 1601の3点曲げ試験により評価した。耐熱衝撃性はJIS R 1676に準拠し、試験片に水中急冷による熱衝撃を加え、強度劣化を示さない熱衝撃温度差を求めた。

濡れ性評価は静滴法、耐食性評価は坩堝法とアトマイズ実機評価を用いた。このうち坩堝法は、内径20mm、深さ35mmの坩堝形状とし、侵食剤にFe-Co合金を用いて、Ar雰囲気中、1720℃×4hの条件で熔融した。試験後、坩堝を2分割し、試験前後の断面積変化量を計測した。比較評価には、添加量0 mass%の試料の侵食面積を100とする侵食指数を用いた。

3. SNBセラミックスへのジルコニア添加効果 (SNBZ)

Table 1に得られたSNBZ焼結体の材料特性を示す。ジルコニア添加の増加と共にかさ密度は増加するが、開気孔率が増加し曲げ強度は低下した。ジルコニアの添加による気孔率増加は、焼結時に

earth metals³⁾。It is also known that nitrides are excellent in non-wettability with molten metal.

This paper reports the results of studies on SNB with zirconia added (SNBZ) and SNB with nitride X added (SNBX) for improving the corrosion resistance of the atomizing nozzle.

2. Sample Preparation and Evaluation Method

All the samples used in this study were prepared by the following procedure. The solvent and the binder were added to the raw powder blended to a predetermined amount, and mixed by a ball mill. The slurry was dried and then CIP molded. The molded body was fired in a nitrogen atmosphere after degreasing and machined into a predetermined shape. The amount of h-BN added was fixed at 25 mass percent, and the addition amounts of zirconia and nitride X were changed to 0, 0.75 α , α , 1.5 α , 2 α , 2.5 α , 3 α mass percent.

The density and the open porosity were measured according to JIS R 1634, and the strength was evaluated by the three-point bending test in JIS R 1601. The thermal shock resistance conformed to JIS R 1676. The test piece was subjected to thermal shock by rapid quenching in water to obtain a temperature difference that did not show strength deterioration.

For the wettability evaluation, the stationary droplet method was applied. The corrosion resistance evaluation was performed by the crucible method and actual atomization equipment. In the crucible method, a crucible with an inner diameter of 20 mm and depth of 35 mm was used. A Fe-Co alloy was used as the corrosive agent and melted in an Ar atmosphere at 1720℃×4h. Thereafter, the crucible was cut into two, and the change in the cross-sectional area was measured before and after the test. As a comparative evaluation, a corrosion index was used, assuming that the corrosion area of

Table 1 Material properties of ZrO₂ added SNB

ZrO ₂	BN	Bulk density	Open porosity	Flexural strength	Thermal Shock resistance ΔT_c
mass%	mass%	g•cm ⁻³	%	MPa	K
0	25	1.95	23	127	850
0.75 α	25	1.92	32	92	850
α	25	1.98	35	83	750
1.5 α	25	2.05	34	67	700
2 α	25	2.12	37	53	700
2.5 α	25	2.23	37	41	550
3 α	25	2.33	34	34	550

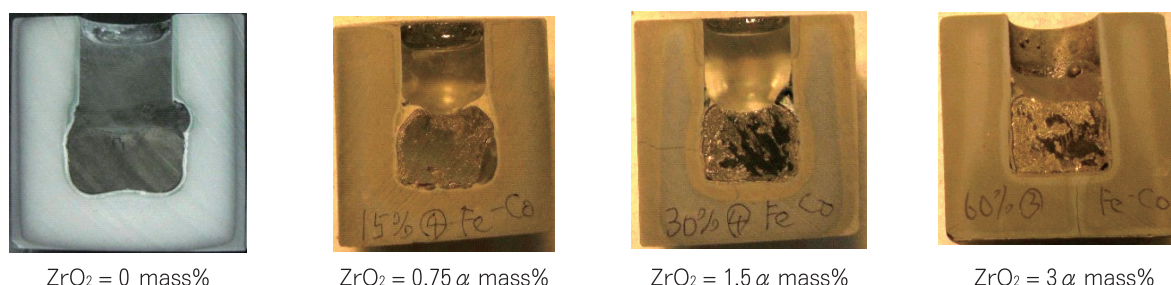


Fig. 2 Post corrosion test cut section.

におけるジルコニアと窒化ケイ素の化学反応が原因と考えられる。Weissらは、1600℃を超えるとジルコニアと窒化ケイ素の反応が、下記の反応式に従って進行することを報告している⁴⁾。



つまり、ジルコニア粒子と窒化ケイ素粒子の接触界面で窒化ケイ素が分解し、SiOとN₂の気体が生じる。これにより窒化ジルコニウムが生成すると共に、窒化ケイ素が消失する為、気孔率が増加したと考える。

また、耐熱衝撃性は、ジルコニア添加量が0 mass%では $\Delta T_c = 850^\circ\text{C}$ であったが、1.5 α mass%では $\Delta T_c = 700^\circ\text{C}$ 、2.5 α mass%では $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$ まで低下した。これらの結果より、機械的強度と耐熱衝撃性維持の観点から、ジルコニア添加量は2 α mass%以下が好適である。

Fig.2に侵食剤にFe-Coを用いた坩堝法による耐食試験の結果を示す。何れの試料も合金による

the sample with an addition amount of 0 mass percent was 100.

3. Effect of Adding Zirconia to SNB Ceramics (SNBZ)

Table 1 shows the material properties of SNBZ. The bulk density increased with the increase in zirconia content, but the open porosity increased and the bending strength decreased. The increase in porosity accompanying the increase in the amount of zirconia is considered to be due to the chemical reaction between zirconia and silicon nitride during sintering. Weiss et al. have reported that the reaction of zirconia and silicon nitride proceeds according to the following reaction equation when the temperature exceeds 1600 °C⁴⁾.



That is, the silicon nitride is decomposed

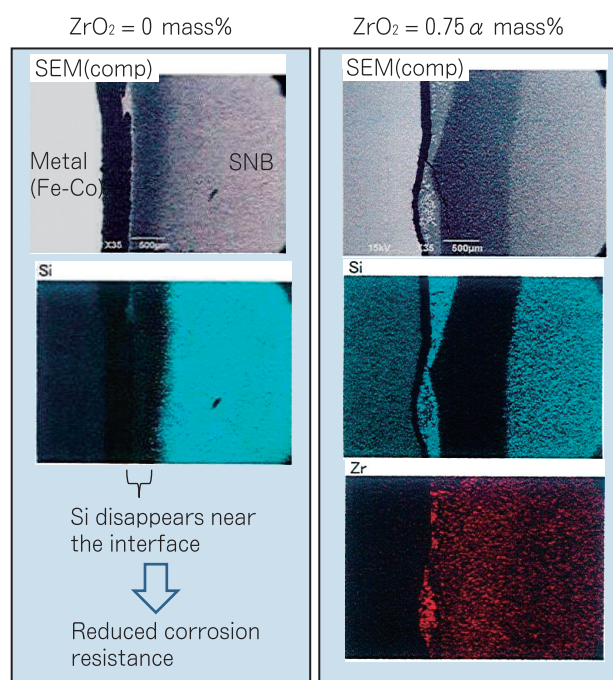


Fig. 3 Element distribution of corrosion interface.

侵食を受けて溶損したが、ジルコニア添加量の増加と共に溶損量は減少した。Fig.3に合金/試料界面の元素分布を示す。ジルコニア 0 mass%, 0.75 α mass%の試料ともに界面反応相においてSi濃度が減少した。一方、ジルコニア0.75 α mass%では、界面反応相においてZrの濃縮が確認された。このことから、SNBZはジルコニア添加により、耐食性の高いZr濃縮相が形成される為、Fe-Co合金に対する耐食性を高めた可能性がある。

Fig.4にジルコニア添加量と侵食指数の関係を示す。侵食指数は、ジルコニア含有量増加と共に低下し、耐食性が向上した。但し、ジルコニア添加量1.5 α mass%未満では、急激に耐食性は向上するが、1.5 α mass%以上ではその変化は僅かであった。

4. アトマイズ実機評価

耐熱衝撃性や材料強度の観点からジルコニア含有量は2 α mass%以下が、耐食性の観点から1.5 α mass%以上がそれぞれ好適であることが分かった。これより、ジルコニア添加量0.75 α mass%

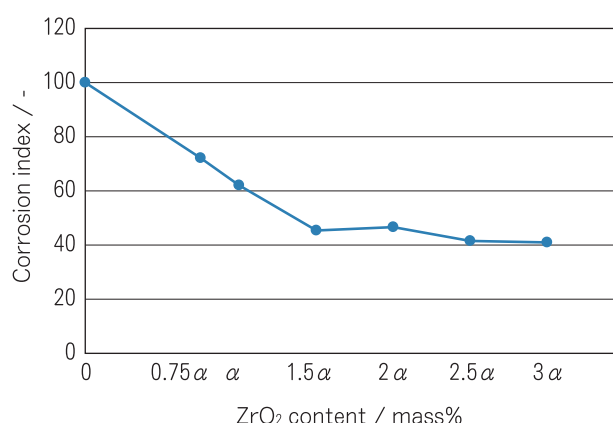


Fig. 4 Index of corrosion by Fe-Co.

at the contact interface between the zirconia particles and silicon nitride particles, and SiO₂ gas and N₂ gas are generated. By this reaction, zirconium nitride is formed and silicon nitride disappears. As a result, the porosity may be increased.

The thermal shock resistance was $\Delta T_c = 850^\circ\text{C}$ when the addition amount of zirconia was 0 mass percent. But decreased to $\Delta T_c = 700^\circ\text{C}$ at 1.5 α mass percent and $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$ at 2.5 α mass percent. From these results, from the viewpoint of mechanical strength and thermal shock resistance, the amount of zirconia added is preferably 2 α mass percent or less.

Fig. 2 shows the results of the corrosion test by the crucible method using Fe-Co as the corrosion agent. All the samples were corroded due to corrosion by the alloy, but the melted amount decreased with the increase in zirconia addition content.

Fig. 3 shows the element distribution at the alloy / sample interface. The Si content in the interfacial reaction phase for both zirconia 0 mass percent and 0.75 α mass percent sample decreased. On the other hand, in the zirconia 0.75 α mass percent sample, the existence of Zr in the interface reaction phase was confirmed. According to this element distribution, since Zr

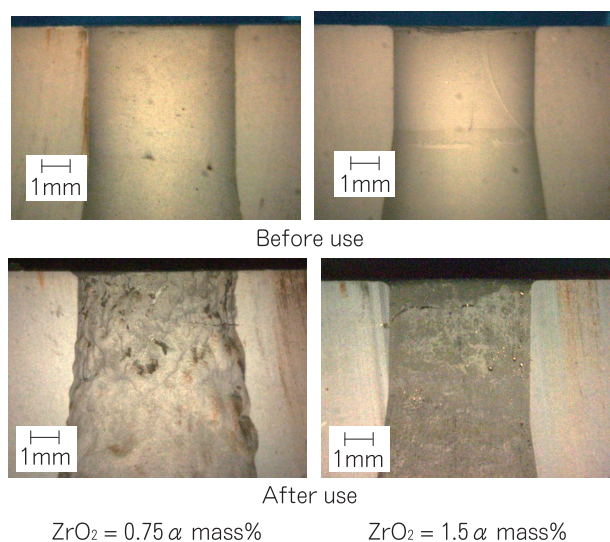


Fig. 5 Photomicrographs of nozzle before and after actual use.

concentrated phase having high corrosion resistance is formed by the addition of zirconia in SNBZ, the corrosion resistance to Fe-Co alloy may be enhanced.

Fig. 4 shows the relationship between zirconia addition amount and corrosion index. The corrosion index decreased with the increase in zirconia content, and corrosion resistance improved. When the addition amount of zirconia is less than 1.5α mass percent, the corrosion resistance abruptly improves, but at 1.5α mass percent or more the change was small.

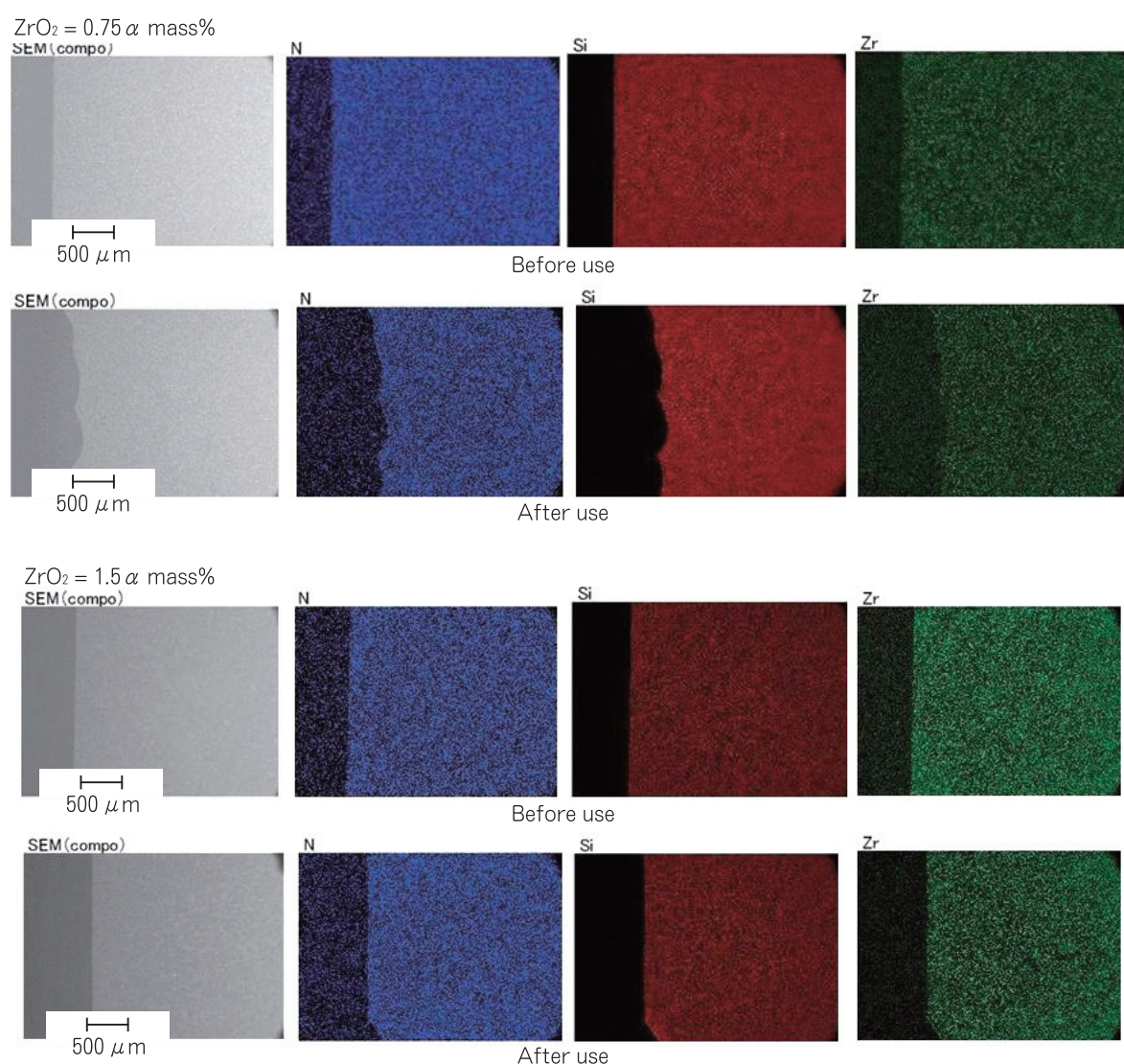


Fig. 6 Element distribution of nozzle before and after actual use.

と1.5 α mass%のアトマイズノズルを作製し実機評価を行った。

Fig.5に0.75 α mass%品と1.5 α mass%品の実機使用前後のノズル断面像を示す。0.75 α mass%品は浸食による内径拡大が生じているのに対して、1.5 α mass%品の変化は僅かであった。浸食部断面の元素分布をFig.6に示す。合金反応層近傍では窒化ケイ素の消失によりSi濃度、N濃度が減少するが、ジルコニア含有量0.75 α mass%品よりも1.5 α mass%品は濃度変化が極めて少ないことが確認出来た。

以上の事から、ジルコニアの添加により耐食性は改善され、実機使用においても内径拡大を抑制できることを確認した。しかしながら、長時間の噴霧を行うとノズルの出口付近に熔融金属が付着する「つらら」を発生するが判明。これが製品に混入すると金属微粉末の品質が低下することから、「つらら」解消が実用上での新たな課題となった。

5. SNBセラミックスへの窒化物X添加効果 (SNBX)

5. 1 窒化物X添加系評価

長時間の噴霧が可能なアトマイズノズルは、熔融金属に対する高耐食性を有することに加えて、前述の「つらら」を生じない難濡れ性を具備することが望ましい。一般的にジルコニアは酸化物で有る為、熔融金属に対する濡れ性が高い。一方、窒化物は酸化物よりも難濡れ性を有する。そこで、ジルコニアに代わる添加物として窒化物Xに着目し、その添加効果について検討した。

Fig.7にSNBX (2 α mass%)とSNBZ (1.5 α mass%)の金属濡れ性評価結果を示す。Fe-Co合金の静滴は、SNBZよりもSNBXにおいて、球体に近く、セラミックスとの接触面積も小さい。このことから、SNBZよりもSNBXはFe-Co合金に対し難濡れ性であることが判明した。SNBXを適用すれば「つらら」の形成を抑制するノズルを作製できる可能性が高い。

Table 2に窒化物Xを添加したSNBXの材料特性を示す。SNBXは窒化物X添加量の増加と共に密

4. Actual Evaluation of Atomization

From the viewpoint of thermal shock and material strength, it was found that a zirconia content of 2 α mass percent or less, and from the viewpoint of corrosion resistance, 1.5 α mass percent or more is preferable. From this result, atomization nozzles with zirconia contents of 0.75 α mass percent and 1.5 α mass percent were prepared and evaluated with an actual machine.

Fig. 5 shows a cross-section images of 0.75 α mass percent and 1.5 α mass percent nozzle before and after use in an actual machine. Inner diameter expansion due to corrosion occurred with 0.75 α mass percent, whereas the change of 1.5 α mass percent was slight. The element distribution of the corroded part cross-section is shown in Fig. 6. In the vicinity of the alloy reaction layer, Si concentration and N concentration decreased due to the disappearance of silicon nitride, but the concentration change was found to be extremely smaller for 1.5 α mass percent than for 0.75 α mass percent.

From the above, it was confirmed that the corrosion resistance was improved by adding zirconia, and the expansion of the inner diameter could be suppressed even when used in actual equipment. However, when spraying for long periods, molten steel “icicles” adhered near the outlet of the nozzle. When this occurs, the quality of the fine metal powder decreases, so the prevention of “icicles” has become a new problem in practical use.

5. Effect of Adding Nitride X to SNB Ceramics (SNBX)

5. 1 Evaluation of addition of nitride X

In order to use the atomization nozzle for a long time, in addition to having high corrosion resistance against molten metal, it is desirable to have non-wetting so as not to generate

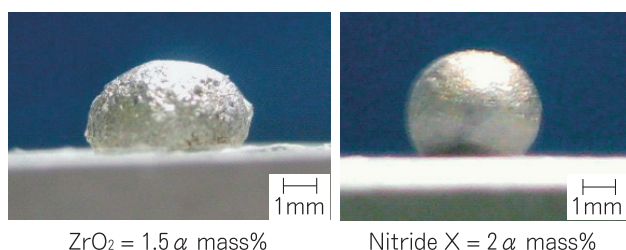


Fig. 7 Metal wetting comparison of ZrO_2 content 1.5α mass percent product and nitride X content 2α mass percent product.

度と曲げ強度が低下し、開気孔率が増加した。特に α mass% の添加で曲げ強度は 50 MPa 以下となり、更に 3α mass% の添加では 20 MPa まで低下する。この結果は、窒化物 X の添加が SNBX の緻密化を阻害することを示唆している。また、窒化物 X の添加により SNBX の耐熱衝撃性 (ΔT_c) は低下し、 0.75α mass% の添加で $\Delta T_c = 600^\circ\text{C}$ 、 α mass% の添加で $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$ となった。このことから、この窒化物 X の添加は、SNBX の難濡れ性を高めるが、一方で耐熱衝撃材料として重要な材料強度や耐熱衝撃性を低下させることが判明した。

Fig.8 に侵食剤に Fe-Co を用いた坩堝法による耐食試験の結果を示す。比較のため同様に計測した SNBZ の結果も付記した。SNBX への窒化物 X 添加量が増すと、侵食指数が低下し耐食性は向上した。特に 2α mass% では、SNBZ と同等の高い耐食性を示した。しかし、添加量が 2.5α mass% を超えると、侵食指数は上昇し耐食性は低下した。これは、窒化物 X の過剰添加により気孔率が増加した

“icicles”. Zirconia is an oxide. Oxides are generally highly wettable with molten metal. On the other hand, nitrides are harder to wet than oxides. Therefore, we focused on nitride X as an additive to replace zirconia and examined the effect of adding it.

Fig. 7 shows the metal wettability evaluation results of SNBX (2α mass percent) and SNBZ (1.5α mass percent). The static droplet of the Fe-Co alloy is closer to the sphere at the SNBX than in the case of the SNBZ, and the contact area with the ceramics is also small. These results prove that SNBX is superior to SNBZ in non-wetting property for the Fe-Co alloy. By using SNBX, there is a high possibility of producing a nozzle that suppress the occurrence of “icicles”.

Table 2 shows the material properties of SNBX with nitride X added. SNBX decreased density and bending strength and increased open porosity as the amount of nitride X addition increased. Especially, when α mass percent was added, the bending strength became 50 MPa or less, and further addition of 3α mass percent drops to 20 MPa. The result suggests that the addition of nitride X inhibits the densification of SNBX. In addition, the addition of nitride X reduced the thermal shock resistance (ΔT_c) of SNBX, $\Delta T_c = 600^\circ\text{C}$ with the addition of 0.75α mass percent, $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$ with the addition

Table 2 Additive amount of nitride and material properties

Nitride X	BN	Bulk density	Open porosity	Flexural strength	Thermal Shock resistance ΔT_c
mass%	mass%	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	%	MPa	K
0.75α	25	1.95	29	104	600
α	25	1.84	30	47	550
1.5α	25	1.84	32	31	550
2α	25	1.83	31	30	550
2.5α	25	1.86	35	32	500
3α	25	1.86	36	20	500

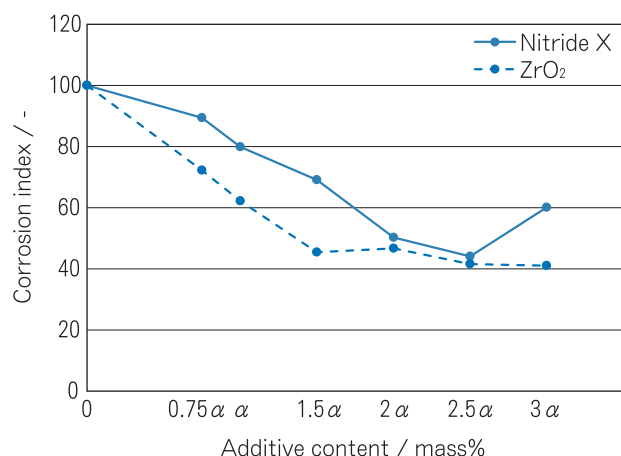


Fig. 8 Relationship between nitride X content and corrosion index.

為、熔融金属が気孔内部に侵入し、侵食が容易に進行するものと考える。

5. 2 SNBXセラミックスへの焼結助剤添加効果

SNBXに高耐食性と難濡れ性を付与するため、窒化物Xは 2α mass%以上添加することが望ましいが、アトマイズノズルとして実用化する上では、材料強度や耐熱衝撃性を更に高める必要がある。そこで、この窒化物Xに適切な焼結助剤を選定し、窒化物Xの 2α mass%添加系の焼結促進について検討した。

Fig.9にSNBX (2α mass%) に加えた助剤添加量 ($0 \sim 4\beta$ mass%) とかさ密度および曲げ強度の関係を示す。助剤添加量の増加と共にかさ密度は向上し、 2β mass%以上の添加において、かさ密度は $1.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上となり、曲げ強度は70MPa以上まで改善した。残念ながら、焼結助剤添加による耐熱衝撃性の改善は認められなかったが、実用上必要な $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$ を維持することが出来た。

以上を総合すると、SNBXへの焼結助剤の添加量は 2β mass%程度が妥当と思われる。今回開発した材料については、アトマイズノズルを試作し、実機評価を進めている。

of α mass percent. From this fact, it was found that the addition of nitride X enhances the non-wetting property of SNBX, but on the other hand, it lowers the material strength and thermal shock resistance which are important as a thermal shock resistant material.

Fig.8 shows the results of the corrosion test by the crucible method using Fe-Co as a corrosion agent. For comparison, the results of SNBZ measured in the same way are also added. As the amount of nitride X added to SNBX increased, the corrosion index decreased and corrosion resistance improved. Especially 2α mass percent showed high corrosion resistance equivalent to SNBZ. However, when the addition amount exceeded 2.5α mass percent, the corrosion index increased and the corrosion resistance decreased. It is considered that since the porosity increased due to the excessive addition of nitride X, molten metal intruded into the inside of the pores and corrosion easily progressed.

5. 2 Effect of sintering aid addition to SNBX ceramics

In order to give high corrosion resistance and non-wettability to SNBX, it is preferable to add 2α mass percent or more of nitride X. However, in order to put it into practical use as an atomizing nozzle, it is necessary to further enhance material strength and thermal shock resistance. Therefore, an appropriate sintering aid was investigated for nitride X in 2α mass percent addition of nitride X.

Fig.9 shows the relationship between the amount of sintering aid (0 mass percent to 4β mass percent) added to SNBX (2α mass percent) and the bulk density, bending strength. The bulk density increased with an increase in the amount of sintering aid. When 2β mass percent or more was added, the bulk density increased to $1.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ or more and the bending strength improved to 70 MPa or more.

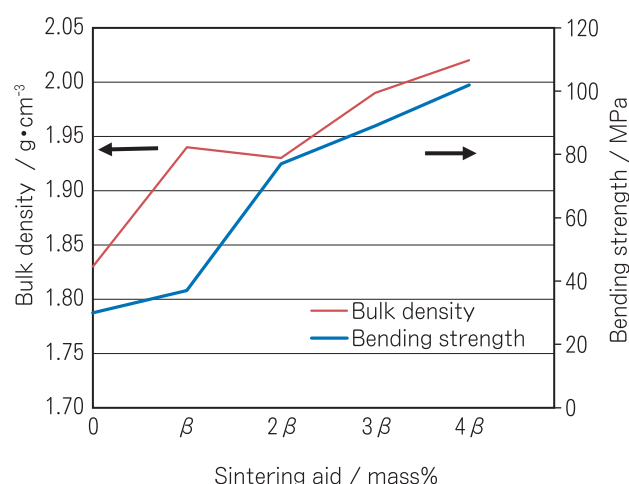


Fig. 9 Relationship between sintering aid amount, bulk density and bending strength.

6. まとめ

当社は、優れた耐熱衝撃性を有するSNBセラミックスを各種耐熱部材として提供してきた。本報では、アトマイズノズルへの適用をターゲットにして、ジルコニアおよび窒化物Xを添加することによるSNB材料の耐食性改良を試みた。

- (1) SNBセラミックスにジルコニアを添加することにより、SNBセラミックスの耐熱衝撃性を維持したまま、Fe-Co合金に対する耐食性を向上させることができた。
- (2) SNBセラミックスに窒化物Xと焼結助剤を加えることで、Fe-Co合金に対する高耐食性に加え、低濡れ性を実現し、アトマイズ実機で発生する「つらら」を抑えることも大いに期待できる。

References

- 1) A. Yanagitani : The Special Steel, **65** 2-5 (2016).
- 2) A. Makiya, M. Yoshikawa and K. Sasaki : Shinagawa Technical Report, [56] 125-129 (2013).
- 3) K. Komeya and K. Nishida : Boshoku Gijyutu, **35** [11] 646-655 (1986).
- 4) J. Weiss, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, G. Petzow, and T.Y. Tien : J. Mater. Sci., **16**, 2997-3005 (1981).

Unfortunately, although improvement of thermal shock resistance by addition of sintering aid was not observed, it was possible to maintain $\Delta T_c = 550^\circ\text{C}$, which is necessary for practical use.

Taken together, it seems appropriate that the amount of sintering aid added to SNBX is about 2β mass percent. Regarding the materials developed this time, we made the prototype atomizing nozzles and we are presently evaluating actual equipment.

6. Summary

We have been providing SNB ceramics as heat-resistant materials, which show excellent thermal shock resistance. In this paper, we tried to improve the corrosion resistance of SNB material by adding zirconia and nitride X, targeting application to atomizing nozzles.

- (1) By adding zirconia to SNB ceramics, corrosion resistance to Fe-Co alloy could be improved while maintaining the thermal shock resistance of SNB ceramics.
- (2) By adding nitride X and the sintering aid to SNB ceramics, realizing high corrosion resistance to Fe-Co alloy, as well as non-wetting property, suppressing “icicles” generated in actual atomizing machines is highly anticipated.