窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験 (第2報)

——煮沸硫酸中における重量減少と曲げ強さ——

岡田 明・飯尾 聡*・浅野鐵夫**・吉村昌弘***

日産自動車(株)中央研究所, 237 神奈川県横須賀市夏島町 1

*日本特殊陶業(株)総合研究所, 485 愛知県小牧市大字岩崎 2808

**住金テクノリサーチ(株)受託研究部, 660 尼崎市扶桑町 1-8

***東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259

Corrosion Behavior of Silicon Nitride Ceramics in Aqueous Solutions (Part 2)

——Weight Loss and Bending Strength Tested in Boiling Sulfuric Acid——

Akira OKADA, Satoshi IIO*, Tetsuo ASANO** and Masahiro YOSHIMURA***

Central Engineering Laboratories, Nissan Motor Co., Ltd., 1, Natsushima-cho, Yokosuka-shi 237

*Research & Develop Center, NGK Spark Plug Co., Ltd., 2808, Iwasaki, Komaki-shi, Aichi 485

**SMI Techno-Research Ltd., 1-8, Fuso-cho, Amagasaki-shi 660

***Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology,
4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227

[Received April 20, 1991; Accepted September 19, 1991]

Corrosion behavior of gas-pressure sintered silicon nitride with the additions of yttria and alumina was investigated in boiling sulfuric acid. In the corrosion test ranging from 3 to 12 N for 1 h, the maximum weight loss was found at the concentration of 3 N. The weight and strength of the specimens gradually decreased with time exposed for the corrosion test, although a rapid decrease in strength occurred in the initial stage of corrosion. A gradual decrease in strength with time could be attributed to the growth of corroded layer. The strength was approximately held constant when the corroded layer thickness, which was determined from the depth of the layer with a different color, was less than 100 μm ; the strength was strongly dependent on the thickness of the corroded layer beyond 100 μm .

Key-words: Corrosion, Sulfuric acid, Silicon nitride, Weight loss, Strength degradation, Corroded layer

1. 緒 言

窒化ケイ素は代表的な構造用セラミックスであり、ターボチャージャロータを始めとするエンジン部品への応用が進められている¹⁾。このような構造部品へのセラミックスの応用を進めるためには、使用環境のもとでの材料強度の経時変化を把握する必要がある。なぜなら、脆性的なセラミックスでは機械的強度が欠陥寸法に強く依存するため、負荷応力と使用環境との相互作用によって材料に欠陥の形成または亀裂の伝播が生ずると破壊応力の低下が起こるからである。

セラミックスにおける機械的強度の代表的な劣化機構としては、(1)製造時に形成された欠陥からのゆっくりとした亀裂の伝播によるものと、(2)使用時における新たな欠陥形成の二つに大別される²⁾。このうち、第一の機構については水分による応力腐食割れ機構を中心に研究が進めら

れ、応力拡大係数によって亀裂伝播速度を記述することにより、遅れ破壊時間の予測が可能な段階にまで達している^{3)~6)}。第二の機構として、高速回転体への飛来粒子の衝突による表面亀裂導入のような機械的損傷機構を取り上げると、それが偶発的な欠陥形成によるものであるので強さの低下を時間の関数として表すことは容易ではない。しかし、腐食や酸化に代表される化学的な機構による欠陥形成については比較的均一な変質層を形成する場合があります、その厚みの時間変化によって機械的強度の低下を予測することが可能と思われる。

セラミックスの耐食性試験については、従来から、(1)溶融金属、スラグ及び溶融塩などの高温融液^{7)~22)}、(2)高温蒸気及び腐食性ガス^{23),24)}、(3)酸アルカリ等の水溶液^{25),26)}及び水熱条件下^{27)~31)}での研究が行われてきた。しかし、これらの研究は、主に腐食による重量減少あるいは溶出量に着目して行われることが多く、機械的特性に及ぼす腐食の影響に関する研究は少ない。しかし、セラミックスを腐食性環境下で構造部材として用いる試みが漸増しつつある状況を鑑みると、機械的特性の劣化に着目した耐食性の評価手法の確立が望まれる。

本研究は、窒化ケイ素セラミックスの水溶液中における腐食挙動の評価試験方法の研究の一環として行った。既に第1報³²⁾では、試験片の保持方法や加熱状態による影響を調べ、更に、曲げ強さに及ぼす影響を腐食による重量減少量が比較的小さい領域において調査した。本報では、煮沸硫酸中における窒化ケイ素セラミックスの腐食挙動を重量減少と曲げ強さの変化に着目して調べた結果を報告する。

2. 実験方法

窒化ケイ素の曲げ試験片を煮沸硫酸中に一定時間浸漬し、取り出して重量変化と3点曲げ強さの測定を行った。

試験片は焼結助材としてイットリアとアルミナを添加したガス圧焼結窒化ケイ素であり、JIS R1601に準じて、 $4 \times 3 \times 40$ mmの寸法に研削加工したものをを用いた。

試験に用いた腐食液は、3規定、6規定、9規定、及び12規定の硫酸であり、腐食時間は1, 24, 72時間と変化した。腐食温度としては、それぞれの液の煮沸温度であり、試験片の数はそれぞれの試験条件について各々5本とした。なお、腐食試験を行った煮沸硫酸の温度は、3規定の硫酸で 104°C 、6規定の硫酸で 105°C 、9規定の硫酸で 110°C 、12規定の硫酸では 120°C であった。

図1には、摺り合わせガラス器具を用いて組み立てた腐食試験装置の概略図を示す。腐食液を保持するセパラルフラスコは容量1000 mlの円筒型平底タイプであり、グラハム氏冷却器を接続した2ロセパラルカバーと組み合

Fig. 1. Schematic illustration of apparatus for corrosion test of silicon nitride in boiling sulfuric acid.

わせて液の蒸発による濃度変化を防いだ。セパラルカバーのもう一方の口は平栓で封じ、随時、栓を開けて水銀温度計で腐食液温度を測定した。冷却器の先端には平栓を差し込み、その隙間に紙を挿入してわずかに間隙があくようにした。これは内圧を大気圧と等しく保ち、かつ液の蒸発を最小限に抑えるためである。加熱はホットプレートを用いて行い、穏やかな沸騰状態を保つように出力を調節した。

腐食試験の具体的手順としては次のようである。試験片の洗浄は、アセトンを用いた10分間、及びそれに続く蒸留水中での2分間の超音波洗浄によった。これを 105°C に保った乾燥器で1時間の乾燥を行った後、取り出して直ちにデシケータに移した。重量測定は電子分析天秤を用いて行い、0.01 mgのけたまで読みとった。

セパラルフラスコに入れた所定の濃度の500 mlの腐食液が沸騰してから試験を開始した。セパラルフラスコカバーの平栓を開き、試験片をピンセットでつかんで静かに腐食液に浸漬し、腐食液の沸騰を所定の時間保ったのち、ホットプレートの電源を切り、約15分後に試験片を取り出した。

腐食試験を行った試験片は蒸留水で約10分間の超音波洗浄を行い、乾燥器で乾燥したのち、重量測定を行った。

機械的強度については、JIS R1601に準拠した3点曲げによって行い、スパン30 mm、クロスヘッド速度 0.5 mm/min の条件で測定した。

腐食後の組織については、試験片をダイヤモンドカッターを用いて切断し、実体顕微鏡を用いてその断面を観察した。

3. 結果と考察

図2に硫酸濃度と重量変化量の関係、図3に硫酸濃度と曲げ強さの関係を示す。腐食時間はいずれも1時間である。硫酸濃度が3 Nのときに重量減少量と試験後の強さの低下が著しいことが認められる。腐食前の曲げ強さが $888 \pm 57 \text{ MPa}$ であるのに対し、3規定の硫酸溶液中での腐食試験では、 $1.18 \pm 0.14 \text{ mg/cm}^2$ の重量減少が認めら

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 2. Weight change of silicon nitride during corrosion test of 1 h in various concentration of boiling sulfuric acid.

Fig. 3. Bending strength of silicon nitride after corrosion test of 1 h in various concentration of boiling sulfuric acid. Values of bending strength before corrosion test are plotted in 0N H₂SO₄.

Fig. 4. Weight change of silicon nitride during corrosion test in 6N H₂SO₄ as a function of time.

れ、曲げ強さも 663 ± 73 MPa と約25%低下した。6 N, 9 N, 12 N では重量減少量はそれぞれ 0.61 ± 0.06 mg/cm², 0.37 ± 0.06 mg/cm², 0.56 ± 0.07 mg/cm² であり、9 N のときに重量減少量が最も小さかった。一方、曲げ強さについては、6 N で 722 ± 40 MPa, 9 N で 704 ± 45 MPa, 12 N で 681 ± 36 MPa であり、ほとんど一定であった。フッ酸²⁵⁾及び塩酸²⁶⁾を腐食液に用いたときには、濃度が高くなると窒化ケイ素焼結体の腐食量が増大すると報告されているが、硫酸を腐食液に用いた本研究ではむしろ低濃度のときに腐食が激しく起こった。これは、希硫酸と濃硫酸の酸としての作用の相違を反映した現象とも考えられる。

図4には煮沸した6規定の硫酸に浸漬した時間と重量変化量を示す。1時間の浸漬では 0.61 ± 0.06 mg/cm², 24時間では 1.45 ± 0.10 mg/cm², 72時間の浸漬では 2.80 ± 0.19 mg/cm²の重量減少が認められた。図5には、煮沸した6規定の硫酸に浸漬した時間と曲げ強さの変化を示す。1時間の浸漬後の試験では 722 ± 40 MPa, 24時間では 566 ± 78 MPa, 72時間では 445 ± 45 MPaの曲げ強さが測定された。浸漬時間の影響としては、曲げ強さ、重量

Fig. 5. Bending strength of silicon nitride after corrosion test in 6N H₂SO₄ as a function of time.

のいずれも時間の経過に伴い単調に減少する傾向が認められた。

腐食試験後の窒化ケイ素試験片には、表面の色調の変化が起こり、暗灰色から明灰色へと変化した。この変色領域は浸漬時間の増加とともに厚くなるのが肉眼でも認められた。図6には切断面の実体顕微鏡写真を示す。腐食によって試料表面層の色が暗灰色から、明灰色に変化したことが認められる。

図7には重量減少量と明灰色を呈する腐食層の厚みの関係を示した。変色層厚みは重量減と原点を通る線形関係にある。変色層の中で重量減少が均一に起こったとすると、約4%が腐食によって溶出した計算になる。

図8には腐食時間と明灰色を呈する腐食層の厚みの関係を示した。腐食時間が増すと、この明灰色を呈する層の厚みは単調に増加し、約3 μm/hの速度で腐食層の厚みは増加するが、この腐食速度から0時間に外挿した腐食量は49 μmであった。すなわち、極めて短い時間に約50 μmの変色層が形成され、その後ゆっくりと厚みを増したと考えられる。

図9に明灰色を呈する腐食層の厚み(d)と曲げ強さ(σ)の関係を示した。ここで、曲げ強さは5本の測定結果の平均値を示したが、腐食層厚みについては1本の代表的部分を測定した結果である。腐食層厚みが100 μm以下では曲げ強さは腐食層厚みによらずほぼ一定値を示したが、100 μm以上の腐食層の領域では腐食層が厚くなるにつれて曲げ強さは低下し、その領域では、 $\sigma = Ad^{-1/2}$ 、ここで $A = 7 \times 10^6$ MPa $\cdot$ m^{1/2}の関係にあった。破壊靱性(K_{IC})を6 MPa $\cdot$ m^{1/2}、形状因子を $Y = 1.2$ とすると、亀裂寸法(a)は $a = (K_{IC}/Y\sigma)^2$ の関係から、 $a = d/2$ と計算される。すなわち、100 μm以上の腐食層の領域では腐食層寸法に相当した直径を有するペニーシェイプ状の亀裂が

Fig. 6. Photographs for cross section of silicon nitride after corrosion test under various conditions, indicating color changes of surface layer due to corrosion. Bar indicates 500 μm.

(a) 3N H₂SO₄, 1 h, (b) 6N H₂SO₄, 1 h, (c) 9N H₂SO₄, 1 h, (d) 12N H₂SO₄, 1 h, (e) 6N H₂SO₄, 24 h, (f) 6N H₂SO₄, 72 h

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Relationship between thickness of corroded layer and weight loss during corrosion test.

Fig. 8. Relationship between thickness of corroded layer and corrosion testing time.

Fig. 9. Relationship between thickness of corroded layer and bending strength after corrosion test. Dependence on corroded layer thickness approximately changes at 100 μm . It is noteworthy that bending strength before corrosion test is 888 MPa, which is much higher than that for the constant strength region.

破壊強度を支配すると考えられる。

ただし、腐食層厚みが100 μm 以下のときの曲げ強さは、腐食試験前の曲げ強さに比べて約20%小さく、腐食の初期段階ではその後の段階に比べて急速な強度低下が起こったと推定される。このような腐食の初期段階における急激な強度低下は既報³²⁾に述べたように、0.1 mg/cm² 程度以下の重量減少の領域で生じたものであろう。

4. 総 括

窒化ケイ素の腐食試験を煮沸硫酸中で行い、硫酸濃度と腐食時間の影響を調べた。硫酸濃度を3 N から12 N に変化したときの1時間の腐食試験では、硫酸濃度の低いときに曲げ強さが小さく、重量減少も大きい傾向が認められた。最大72時間まで行った6 N 硫酸中での腐食試験では、腐食時間が長くなると重量減少量は大きくなり、曲げ強さは低下した。本試験では、試料表面層が明灰色への変色を伴う多孔質化により、重量減少と曲げ強さの低下が生じたと考えられ、変色層の厚みが100 μm を越えたときには、その厚さと破壊強度が関係づけられた。すなわち、明灰色の部分のみが重量減少に関与するならば、この領域の約4%が腐食によって除去されたことになるが、この多孔質層の厚みは破壊強度から推定される欠陥寸法に一致した。

謝 辞 本研究は、通商産業省工業技術院からの委託研究「石油代替用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究」の一部として行われた。調査研究の実施を各委員の所属する会社内で行うに当たり、多くの関係者各位の御協力を賜った。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 例えば、岡田 明、安藤元英、自動車技術、41, 710-15 (1987)。
- 岡田 明、秋宗淑雄、自動車技術、43, 38-43 (1989)。
- A. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, 7, 1137-46 (1972)。
- A. G. Evans and E. R. Fuller, *Metal. Trans.*, 5, 27-33 (1974)。
- A. G. Evans, *Int. J. Fracture*, 10, 251-59 (1974)。
- S. W. Wiedernhorn, E. R. Fuller, Jr., J. Mandel and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 403-11 (1976)。
- R. R. Will, I. Sekercioglu and D. E. Niesz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 401-03 (1980)。
- W. A. Zdaniewski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C309-12 (1985)。
- 寺尾公一、鈴木隆夫、荒堀忠久、窯協、94, 111-15 (1986)。
- R. Sangiorigi, A. Bellosi, M. L. Muolo and G. N. Babino, *J. Mater. Sci.*, 24, 4080-87 (1989)。
- T. Sato, S. Terauchi, T. Endo and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, 25, 1231-36 (1990)。
- R. E. Tressler, M. D. Meiser and T. Yonushonis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 278-79 (1976)。
- D. W. McKee and D. Chatterji, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 441-44 (1976)。
- M. Levy and J. J. Falco, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 457-58 (1978)。
- W. C. Bourne and R. E. Tressler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 443-46, 52 (1980)。
- P. F. Becher, *J. Mater. Sci.*, 19, 2805-14 (1984)。
- M. K. Ferber, J. Ogle, V. J. Tennery and T. Henton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 191-97 (1985)。
- N. S. Jacobson and J. L. Smialek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 432-39 (1985)。
- N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 74-82 (1986)。
- J. L. Smialek and N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 741-52 (1986)。
- D. P. Butt and J. J. Mecholsky, Jr. and V. Goldfrab, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1628-35 (1989)。
- D. S. Fox and J. L. Smialek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 303-11 (1990)。
- H. Kim and A. J. Moorhead, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 694-99 (1990)。
- D. S. Park, M. J. McNallan, C. Park and W. W. Liang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1323-29 (1990)。
- T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, K. Nishida, M. Komatsu and T. Kameda, *J. Mater. Sci.*, 23, 3440-46 (1988)。
- T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, K. Nishida, M. Komatsu and T. Kameda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 1074-79 (1988)。
- 吉尾哲夫、小田喜一、大岡一夫、小田耕平、窯協、94, 116-22 (1986)。
- 吉尾哲夫、小田耕平、小田喜一、窯協、95, 435-41 (1987)。
- 吉尾哲夫、小田耕平、窯協、95, 730-35 (1987)。
- 川久保 隆、平山秀雄、後藤 昭、金子 正、材料、38, 300-06 (1989)。
- H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto and T. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 2049-53 (1989)。
- 岡田 明、飯尾 聡、浅野鐵夫、小梶 彰、高橋秀雄、吉村昌弘、セラミックス論文誌、99, 1260-64 (1991)。