窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験 (第3報)

—加熱硫酸中における腐食挙動と腐食層の組織—

飯尾 聡・岡田 明*・浅野鐵夫**・吉村昌弘***

日本特殊陶業(株)中央研究所, 485 小牧市大字岩崎 2808

*日産自動車(株)総合研究所, 237 横須賀市夏島町 1

**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 3)

—Corrosion Behavior in Hot Sulfuric Acid and Microstructure of Corroded Layer—

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

Research and Development Center, NGK Spark Plug Co., Ltd., 2808, Iwasaki, Komaki-shi 485

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

**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 January 6, 1992; Accepted March 27, 1992]

Corrosion behavior of gas pressure sintered silicon nitride ceramics was investigated in sulfuric acid solution with respect to the effect of solution temperature and to the microstructure of corroded layer. Weight loss of samples after corrosion test was severe in boiling solution as compared with in 90°C solution. Nevertheless strength degradation occurred similarly in each solution. The gradual growth of corrosion is considered to be controlled by the dissolution reaction of grain boundary phase of silicon nitride ceramics in sulfuric acid solution. The drastic strength degradation at initial stage is considered to be ascribed to the relaxation of the residual compressive stress during corrosion which was introduced on surfaces of specimens by machining.

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

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、エンジン部品、産業用部品などへの応用が積極的に進められている^{1),2)}。このような構造部品にセラミックスを応用するためには、腐食雰囲気、酸化雰囲気などの使用環境のもとでの材料強度の経時変化を把握することが信頼性、耐久性を考える上で重要である。セラミックスの腐食挙動については、従来(1)熔融金属、スラグ及び熔融塩などの高温融液、(2)高温蒸気及び腐食性ガス、(3)酸アルカリ等の水溶液及び水熱条件下での研究が行われてきた^{3)~6)}。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ていることが多く、腐食の機械的特性に及ぼす影響についての研究は少ない。窒化ケイ素の水溶液中における腐食に関しては、イットリアとアルミナを焼結助剤として含む焼結体のフッ酸と塩酸中での腐食試験が報告され、その溶出挙動が腐食液によって異なることが

報告されている^{5),6)}。

著者らはこれまでに、ガス圧焼結窒化ケイ素を試料として、水溶液中の腐食挙動に及ぼす試料保持方法、加熱方法、溶液の種類、煮沸硫酸中での硫酸濃度と腐食時間の影響などを調査した^{7),8)}。その結果、加熱した硫酸溶液中における窒化ケイ素焼結体の腐食は、極めて短い時間に50 µm 程度の厚さの変質層が形成され、その後、ゆっくりとその厚さが増加することが認められた。また、1時間の腐食試験では煮沸溶液と90°C溶液では温度が十数°C異なるにもかかわらず、腐食量の顕著な差は認められず、初期の腐食層形成に関しては温度依存性が比較的小さいことを示唆しているようにみえる。

そこで、本研究では、硫酸溶液中におけるガス圧焼結窒化ケイ素の腐食挙動に関して、溶液温度の影響と腐食層の組織を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試 料

実験に供した窒化ケイ素は、焼結助剤として Al₂O₃ 及び Y₂O₃ を添加したガス圧焼結窒化ケイ素であり、その特性を表1に示す。

上記窒化ケイ素をダイヤモンド砥石を用いて研削加工することにより、JIS R1601 に基づく形状 (3×4×40 mm) の試験片を作製した。

Table 1. Properties of gas pressure sintered silicon nitride ceramics.

Density (g/cm ³)	Young's Modulus (GPa)	Vickers Hardness (GPa)	Fracture Toughness by SEPB (MPa·m ^{1/2})	Thermal Expansion Coefficient (/K)	Thermal Conductivity (W/m·K)
3.23	320	14.3	6.0	2.8×10 ⁻⁶ (r.t.-800°C)	27

2.2 腐食試験

腐食試験条件としては、煮沸硫酸溶液による腐食試験の結果⁸⁾と比較するために溶液濃度(6規定)と腐食時間(1~72時間)は同一条件とし、溶液温度のみを90°Cとした。試験容器には容積1000 mlの三角フラスコを用い、500 mlの腐食溶液を入れ、冷却器付の栓をして腐食溶液の蒸発を防いだ。マントルヒーターを用いて腐食溶液を90°Cに加熱し、腐食処理前後に水銀温度計で溶液温度を測定して安定性を確認した。試験片の数はそれぞれの試験条件について各5本とした。

2.3 評価手順

試験片を蒸留水及びアセトンで洗浄し、乾燥器を用いて乾燥させた後、取り出して直ちにデシケータに移して冷却した。それらの試料の重量を電子天秤を用いて測定した。腐食液の温度が所定の温度に達してから試験片を溶液中にピンセットを用いて静かに浸漬し、所定時間保持した。腐食試験後、試験片を蒸留水及びアセトンで洗浄し、乾燥後重量測定を行い腐食前後の重量変化を求めた。

腐食試験前後の試験片の曲げ強度をJIS R1601に準拠して測定し、腐食による強度変化を調べた。

腐食試験した試験片の一部について、ダイヤモンド砥石を用いて切断、研削加工を施した後、その断面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察を行った。

3. 結果及び考察

図1に6N、90°Cの硫酸溶液中で種々の時間腐食処理を行ったときの浸漬時間と重量変化の関係を、煮沸溶液を用いた結果⁸⁾と比較して示す。いずれの溶液温度においても1時間浸漬したときにかかなりの重量減少が生じ、その後時間とともに徐々に重量が減少していく傾向が認められるが、90°C溶液に比べ煮沸溶液の方が重量減少の程度が激しいことが分かる。一方、そのときの曲げ強度は図2に示したように重量変化と同様の傾向を示しているものの、溶液温度による強度低下の差は重量変化の差ほどは明確に現れていない。

腐食試験後の窒化ケイ素試験片には、既に報告⁸⁾したように表面の色調が外観上灰色に変化した腐食層が観察さ

Fig. 1. Weight change of silicon nitride ceramics during corrosion test in 6N H₂SO₄ as a function of time.

れ、その厚さは重量減少の増加とともに増加することが認められた。図3に、種々の時間腐食処理を施した試料の断

Fig. 2. Bend strength of silicon nitride ceramics after corrosion test in 6N H₂SO₄ as a function of time.

Fig. 3. Scanning electron micrographs (back scattering images) for cross section of silicon nitride ceramics after corrosion test with various exposure time: (A) 1 h, (B) 24 h, (C) 72 h.

面の SEM による反射電子像写真を示す。色調の変化した部分に対応する腐食層が明らかに観察される。更に高倍率で腐食層と未腐食の部分の界面を観察したところ、図 4 に示したように、電子の反射率の違いにより明るく見える粒界相が、腐食層部分では消失していることが認められた。この結果から、粒界相の硫酸溶液中への溶出反応によって腐食の進行が律速されていることが示唆された。

図 5 に腐食時間と腐食層の厚みの関係を示す。腐食時間の増加に伴って腐食層の厚みは単調に増加し、90°C では約 1.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、煮沸条件下では約 3 $\mu\text{m}/\text{h}$ の速度で増加するが、この腐食速度から 0 時間に外挿した腐食量はいずれの条件でも約 40~50 μm であった。すなわち、極めて短時間に 40 μm 程度の腐食層が形成され、その後ゆっくりと一定速度で厚みが増加して行ったものと考えられる。これらの腐食進展速度の温度依存性から腐食の活性化エネルギーを大まかに見積もると約 50 kJ/mol となった。

腐食層厚みの増加に伴って曲げ強度の劣化が生じる原因としては、腐食層の厚みが 100 μm 以上では腐食層厚みに

Fig. 4. A scanning electron micrograph of interface between corroded layer and un-corroded silicon nitride ceramic with exposure time of 1 h.

Fig. 5. Thickness of corroded layer for the silicon nitride ceramics tested in 6N H_2SO_4 as a function of time.

相当する直径を有するペニーシェイブ状のき裂が破壊強度を支配するものと考えられることを前報⁸⁾で報告した。しかし、腐食の初期段階においては、それ以外の要因も考える必要があり、試験片の加工時に導入された圧縮残留応力の腐食による緩和が生じている可能性のあることを報告した。そこで、X 線残留応力測定法により試験片の表面及び研磨により表面層を除去しながら残留応力の深さ方向の分布を測定した結果⁹⁾、試験片の表面には約 70 MPa の圧縮残留応力が存在しており、50 μm 以上の深さまで残留圧縮応力が存在していることが認められた。ここで測定に用いた X 線は V-K α 線で、窒化ケイ素に対しては約 6 μm の侵入深さを有しているため、得られた残留応力値はその部分の平均値であって、最表面には更に大きな残留応力が存在しているものと考えられる。この結果から、腐食初期の強度劣化は腐食により試験片表面に存在していた残留圧縮応力が開放されることにより生じていることが示唆された。

4. 結 言

硫酸溶液中における窒化ケイ素セラミックスの腐食挙動に関し、溶液温度の影響と腐食層の組織に着目して調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) 溶液温度が高いほど重量減少が激しかったが、強度劣化には顕著な差が認められなかった。
- (2) 時間とともに徐々に腐食が進行して行く現象は窒化ケイ素の粒界相が溶出していく反応で律速されていると考えられた。
- (3) 初期の激しい重量減少及び強度劣化は、試験片の加工時に発生した圧縮残留応力が腐食の進行に伴って開放されることにより生じているものと考えられた。

謝 辞 本研究は、通産省工業技術院から日本ファインセラミックス協会が委託を受けた「石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究」の一環として行われたものであり、実施に当たり、多くの関係者に御協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) 岡田 明, 安藤元英, 自動車技術, 41, 710-15 (1987).
- 2) 服部善憲, 機能材料, 9, 32-42 (1989).
- 3) L. A. Lay (井関孝善訳), “セラミックスの耐食性ハンドブック”, 共立出版 (1985).
- 4) 吉村昌弘, ニューセラミックス, 3, 1-10 (1990).
- 5) T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, K. Nishida, M. Komatsu and T. Kameda, *J. Mater. Sci.*, 23, 3440-46 (1988).
- 6) 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).
- 7) 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).
- 8) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 吉村昌弘, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 80-83 (1992).
- 9) 飯尾 聡, 未発表データ.