β -SIALON の酸化銅による溶損侵食に及ぼす粒界相の影響

久留島豊一・石崎幸三*・濱崎豊弘**

(株)INAX 中央研究所, 479 常滑市久米字鎗場 36

*長岡技術科学大学機械系材料設計大講座, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

**長岡技術科学大学大学院材料工学専攻, 940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Effects of Grain Boundary Phases on the Corrosion of β -SIALON in Molten Copper Oxide

Toyokazu KURUSHIMA, Kozo ISHIZAKI* and Toyohiro HAMASAKI**

Central Research Laboratory, INAX Corporation, 36, Kume-aza-Yariba, Tokoname-shi, Aichi 479

*Department of Materials Science and Engineering, School of Mechanical Engineering,

Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, 940-21

**Materials Science Course, Graduate School, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, 940-21

[Received May 22, 1992; Accepted August 21, 1992]

The present investigation reveals that grain boundaries of β -SIALON are corroded selectively by molten copper oxide. β -SIALON ceramics become more vulnerable as the amount of grain boundary phase, mainly glass, increases. High density β -SIALON ceramics (fraction to the theoretical density from 0.9 to 1) were heated with CuO powder at 1200 °C for 1 h in air. The HIPped sample which had the highest density was corroded most severely, in contradiction to the general relationship between density and corrosion of refractories. Cryogenic specific heat measurements showed that the HIPped sample contained the largest amount of grain boundary phases. Among the normally sintered samples, one with larger amount of grain boundary phases was corroded most severely. The difference of the amount of grain boundary phases may have been attributed to the thermal treatment conditions, especially to the cooling rate and the highest temperature attained. The corrosion behavior of β -SIALON ceramics in molten copper oxide coincided well with the results of SEM observations and the data of phase diagrams. Also, the cryogenic specific heat is a sensitive property, with which slight differences of the amount of grain boundary phases can be detected. These small differences can not be distinguished by means of SEM observations or XRD analysis.

Key-words : SIALON, Corrosion, Copper oxide, Grain boundary, Glassy phase, HIP, Density, Cryogenic specific heat

1. 緒 言

SIALON は熔融金属との濡れ性が悪く、比較的熱衝撃に強く、高温強度も大きく、 Si_3N_4 よりも高温酸化に強いことから、新しい高性能耐火物として期待されている¹⁾。しかしながら、熔融金属に伴う高温ガス、スラグによる酸化反応と溶損侵食が問題となり、熔融温度の低いアルミニウム以外では実用化されていない。鉄鋼分野では熔融鋼中の SIALON や Si_3N_4 の寿命を調べるために、回転侵食法を用いた実験が行われており、 Si_3N_4 よりも SIALON の方が高寿命であり、その理由は表面にアルミナ被膜を形成するからであると結論づけている^{2)~4)}。

ところで著者らは、窒化物セラミックスと銅、酸化銅の反応を調べ、熔融銅合金中での窒化物セラミックスの溶損侵食が熔融酸化銅によって起こり、熔融銅合金の場合は、SIALON より Si_3N_4 の方が高寿命であると予測した⁵⁾。原藤らは、 β -SIALON がアルミニウムには溶損侵食されないが銅には侵食されることを指摘し、その原因は β -SIALON の表面酸化物と熔融金属酸化物の反応で説明できるとしている⁶⁾。

著者らは、熔融鋼には溶損侵食されにくい SIALON が熔融銅合金に溶損侵食されやすい原因の一つは確かに酸化銅であるが、一方 SIALON セラミックスの側の粒界相の影響があると考えている。セラミックスの粒界相を評価する方法として、渡利らは Si_3N_4 焼結体を用い、低温比熱の温度依存性を比較することを提案し⁷⁾、確かめられた⁸⁾。また、濱崎らは低温比熱測定装置を作製し、 Si_3N_4 焼結体の粒界ガラス相の定量化を行った^{9),10)}。本研究では、濱崎らが作製した低温比熱測定装置^{9),10)}により β -SIALON の粒界相量の比較を行い、焼成温度、密度と粒界相量の関係、及びこれらと溶損侵食量の関係について実験と考察を行った。その結果いくつかの新知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 SIALON セラミックスの作製

市販の β -SIALON ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$) 粉末 99 wt% (平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$) に Y_2O_3 粉末 1 wt% (平均粒径 $3\ \mu\text{m}$) を添加し、これらをアルミナボール、エタノールとともにナイロンポットに入れ、24時間の湿式混合を行った。乾燥はホットプレート上で急速に行い、 $0.5\ \text{mm}$ のふるいを通して造粒した。造粒後は調合物を $50\ \text{g}$ ずつ秤量し、 $\phi 60$ の金型に詰めて、単軸プレス装置を用い $20\ \text{MPa}$ でプレス成形し、その後、成形体をゴムチューブに真空脱気して詰め、 $100\ \text{MPa}$ で CIP 処理した。

焼成は小型雰囲気炉を用い、窒素雰囲気中で、表 1 に示す 1600°C から 1750°C の温度で行った (表 1 の No. 1~5)。昇温は室温から 1600°C までを $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 1600°C から 1750°C までを $3^\circ\text{C}/\text{min}$ で行い、保持時間は 2 時間とした。

Table 1. Sintering conditions. Sample No. 6 was HIP treated after normal sintering.

Sample No.	Sintering		HIP Treatment		
	Temp. / °C	Time / hr	Temp. / °C	Press. / MPa	Time / hr
1	1600	2	-	-	-
2	1650	2	-	-	-
3	1680	2	-	-	-
4	1700	2	-	-	-
5	1750	2	-	-	-
6	1750	2	1600	100	1

降温は最高温度から1000°Cまでを10°C/min, 1000°Cから室温までを自然冷却により約6時間で行った。

1750°Cで焼成した試料の一部は, 100 MPaの窒素ガス中でカプセルフリーHIP処理を行った(表1のNo. 6)。その際の昇温は10°C/min, 保持時間は1時間で, 降温は自然冷却により約1時間で室温まで冷却した。

それぞれの焼成体は, ダイヤモンドカッターで10×10×7 mmの直方体に切断加工して供試体とした。

2.2 溶損侵食試験とその評価

β -SIALON 供試体の密度をアルキメデス法により測定した後, アルミナるつぼ中に試料1個とCuO粉末10 gを入れ, 大気中1200°Cで1時間加熱することにより, 溶損侵食試験を行った。評価は溶損による3辺の長さの平均減量と重量減量を測定することにより行った。

2.3 低温比熱測定

濱崎らの開発した低温比熱測定装置^{9),10)}を用い, 表1のNo. 1, 5, 6の3試料について, 10 Kから40 Kの温度で比熱を測定し, その結果を比較することで粒界相の比較評価を行った。

2.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察及びXRD分析

溶損侵食試験前後に, 試料のSEM観察及びXRD分析を行い, 溶損侵食試験結果や低温比熱測定結果との比較を行った。

3. 結 果

β -SIALONの焼成温度と理論密度比, ρ (密度を理論密度で割った値) の関係を図1に示す。 β -SIALONの理論密度比は, 1680°Cで0.99以上に達し, 1680°Cから1750°Cの間は焼成温度を上げてほとんど増加しなかった。1750°Cで焼成した試料を更に1600°CでHIP処理すると, 理論密度比1に達した。

図2には β -SIALONの理論密度比と溶損侵食試験による重量減量及び寸法減量の関係を示した。重量減量は密度の違いを考慮した比で, 寸法減量は3辺の長さの違いを考慮して実寸法で示したが, 両者の傾向はよく似た結果となった。いずれの試料も溶損侵食が著しいが, HIP処理した試料が特に激しく侵食されている。また常圧焼成の試料においては, わずかではあるが理論密度比が高いほど侵

Fig. 1. Fraction to the theoretical density, ρ as a function of sintering temperature, T . The HIPped sample was normally sintered at 1750°C first, and capsule-free-HIPped at 1600°C under 100 MPa of nitrogen. ρ of β -SIALON reached above 0.99 at 1680°C, hardly increased at the sintering temperatures between 1680°C and 1750°C, and fully densified by HIPping.

Fig. 2. The reduction of sample in weight ratio and size by corrosion as a function of fraction to the theoretical density, ρ . The circles and triangles indicate the corroded quantities in weight ratio and size respectively. Both of them indicate similar tendency. All samples were remarkably corroded by copper oxide at 1200°C in air. A sample with the higher ρ corroded more than lower ones. The HIPped sample was remarkably more corroded than non HIPped ones.

食されやすい傾向を示している。

図3には表1中の β -SIALON試料No. 1, 5, 6の温度と比熱の関係を示した。参考のために, 渡利らが Si_3N_4 に関して求めたデバイ温度1100 Kという値⁷⁾を用いて計算した, 温度と比熱の関係も示した。三つの試料の比熱の違いは, 粒界にある相 (主としてガラス相やデバイ温度の低い結晶相)の量の違いによるもので, 理由は考察で述べるが, HIP処理した試料 (No. 6) が最も多くの粒界相を含んでいることになる。またNo. 1と5にも明らかな差が確認できる。

Fig. 3. Specific heat as a function of temperature, T . Squares, triangles and circles represent samples No. 1, 5 and 6 respectively as listed in Table 1. For reference, the solid line indicates the calculated specific heat of silicon nitride ceramics which has a Debye temperature of 1100 K.⁷⁾ The difference of the cryogenic specific heats among three samples is due to the difference of quantities of grain boundary phases. Because of the fast cooling rate, the HIPped sample (No. 6) contains more grain boundary glassy phases than the normally sintered samples. The cryogenic specific heat measurement is a sensitive factor for evaluating grain boundary phases of ceramics.

4. 考 察

4.1 密度と溶損侵食量の関係

図2によると、 β -SIALONの密度が高いほど溶損侵食量が多いことが分かる。この現象は、耐火物に関して一般にいわれている「気孔率の増加は耐溶損侵食性を低下させる」という説¹¹⁾のまったく逆の傾向を示している。その原因としては、回転侵食法を用いていないために反応が緩慢となり、密度差による影響が出にくくなったことも考えられるが、主原因は次の項で説明する粒界相の量の違いによるものである。Samaddarらは、40CaO-20Al₂O₃-40SiO₂スラグ中での多結晶Al₂O₃の溶損侵食が、単結晶Al₂O₃のそれよりも大きいことを確かめ、高密度の単相のセラミックスでは溶損侵食が粒界で最も激しいと考えている¹²⁾。本研究の β -SIALONも、粒界相が選択的に溶損侵食されたと考えられるが、とにかく焼成温度が低く、密度

の低い β -SIALON試料の方が酸化銅による溶損侵食に強いという事実は新しい発見であり、工業的にも注意を要する結果である。

4.2 粒界相量と溶損侵食量の関係

図3は β -SIALON試料の温度と比熱の関係を示しているが、比熱の大小は粒界にある低温比熱の高い相（ガラス相とデバイ温度の低い結晶相）の量に関係している^{7),8)}。また、図3において比熱の温度依存性が試料により異なることから、低温比熱の高い相としては、ガラス相だけでなくガラス相が結晶化した相も含まれていると考えられる。というのは、本研究のような10 Kから40 Kの温度範囲における比熱異常は、たとえばSiO₂ガラスと α -quartzのように、ガラス相だけでなく結晶相でも見られる¹³⁾が、両者のデバイ理論からの逸脱挙動が異なるからである。なお、 β -SIALONそのもののデバイ温度ははっきりとは分からないが、Si₃N₄（デバイ温度1100 K）⁸⁾より低いとしても、約1000 Kはあると考えられる。SiO₂ガラス（デバイ温度500 K）は、比熱の異常性が100 K程度より確認される¹³⁾ことから、今回の β -SIALONの場合は、200 K程度よりその異常性が確認でき、10 Kから40 Kの温度では、十分にデバイ理論に従うと考えられる。したがって、図3において、粒界相の量はHIP処理した試料が最も多く、常圧焼成した試料では焼成温度が高い方が多くなっている。これらの違いはそれぞれの熱処理条件の違いによると考えられる。HIP処理した試料の室温までの冷却時間約1時間は、常圧焼成した試料の約6時間に比べて極端に短いため、これによって多くのガラス相が生成されたのであろう。また常圧焼成した試料（No. 1と5）間の差は、一つは最高温度が低い方が液相があまりできず、急冷しても粒界相が少ししかできないこと、もう一つはNo. 5はNo. 1に比べて1750°C→1600°C間の冷却を余分に経ているため、この間の急冷で粒界相が多くできたことにより、恐らく両方が関係していると考えられる。図4は試料No. 5の溶損侵食試験前後のSEM写真で、すべて研磨した表面の状態を示している。(a)と(b)を比べると、酸化銅による溶損侵食が焼結体内部まで進み、多数の欠陥部分が生じていることが分かる。(c)は(b)を拡大した写真

Fig. 4. SEM micrographs of polished surfaces of sample No. 5 (a) before and (b) after the corrosion test. The voids on the surface became larger by the corrosion test. The scale markers indicate 20 μ m. (c) Magnified SEM micrograph of (b). The pores (black areas) are located around the grains (white portions). The grain boundary phases are corroded by copper oxide selectively. The scale marker indicates 5 μ m.

Fig. 5. Phase diagrams of (a) CuO-SiO_2 and (b) $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems drawn using data from Ust'yantsev, Sudakova and Besonov (1966),¹⁴⁾ and Phillips and Muan (1959)¹⁵⁾ respectively. At 1200°C , the SiO_2 component has liquid phase, when it is in contact with copper oxide, but does not with iron oxide.

であるが、これによると欠陥部分(黒い部分)は結晶粒(白い部分)の周りにそって生じていることが分かる。つまり溶損侵食は粒界を選択的に伝って進んでいるのである。このことは、先にも述べた Samaddar らの $40\text{CaO-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{SiO}_2$ スラグ中での多結晶 Al_2O_3 の結果¹²⁾と一致している。

以上のことから、粒界にガラス相を多く含む $\beta\text{-SIALON}$ 試料は、酸化銅による溶損侵食を受けやすく、粒界のガラス相の量は焼成温度が高く、冷却速度が速いほど多くなることが言え、改めて本研究の $\beta\text{-SIALON}$ は「気孔率の増加は耐溶損侵食性を低下させる」という一般論には当てはまらない理由が確認された。

ところで、本研究ではすべての試料について SEM 観察と XRD 分析を行ったが、原料粉末に最初から $\beta\text{-SIALON}$ を用いたこともあり、これらによっては粒界相量や侵食挙動の違いを見いだすことができなかった。ところが、低温比熱測定においては明らかな粒界相量の違いが見いだせた。低温比熱はセラミックスの粒界相を評価するための、非常に敏感で有益な要因であり、これによってあらかじめ非破壊で $\beta\text{-SIALON}$ の酸化銅による耐溶損侵食性を評価することもできる。

4.3 酸化銅による溶損侵食原因

図 5 は Ust'yantsev ら (1966)¹⁴⁾ と Phillips と Muan (1959)¹⁵⁾ の報告を用いて描いた CuO-SiO_2 系と $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の状態図である。溶損侵食試験を行った 1200°C では、 SiO_2 成分は常に酸化銅と接触していると液相になるが、酸化鉄と接触しても液相にはならない。

一方、図 4 において酸化銅が $\beta\text{-SIALON}$ の粒界相を選択的に溶損侵食することを示した。 $\beta\text{-SIALON}$ の粒界には当然ケイ酸質のガラス相ないし、それから結晶化した相が生成されていると考えられる。

状態図と SEM 写真の内容は、 $\beta\text{-SIALON}$ が熔融銅中で

溶損侵食されにくいのに、熔融銅合金中で激しく溶損侵食される現象によく一致しており、その原因はスラグの主成分である酸化銅が粒界にあるケイ酸質のガラス相を液化するためであると言える。したがって、耐溶損侵食性を増加させるには粒界にガラス相を生成させないことが重要となる。

5. 結 論

$\beta\text{-SIALON}$ ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$) の酸化銅による溶損侵食試験を大気中 1200°C で 1 時間行うこと、及び 10 K から 40 K の温度で低温比熱を測定して粒界の結晶度の低い相量を比較することにより次の結論を得た。

(1) 本研究の $\beta\text{-SIALON}$ は、耐火物に関して従来から言われている、「気孔率の増加は耐溶損侵食性を低下させる」という説には当てはまらない。

(2) $\beta\text{-SIALON}$ の酸化銅による溶損侵食量は、粒界の主としてガラス相の量に大きく影響される。したがって冷却速度の速かった HIP 処理試料は、冷却速度の遅かった常圧焼成試料に比べて密度が高いにもかかわらず、溶損侵食量が著しく多かった。また常圧焼成のみの試料においても、焼成温度が高く高密度の試料の方が粒界相を多く含み、よって溶損侵食量も多かった。

(3) $\beta\text{-SIALON}$ は熔融銅及びそのスラグには溶損侵食されにくいことが知られているが、熔融酸化銅には激しく溶損侵食される。これは、粒界のケイ酸質ガラス相、又はそれが結晶化した相が酸化銅と反応し、熔融することが原因であることが判明した。そして、このことは状態図から導かれる二酸化ケイ素と酸化銅の反応と一致する。

(4) 低温比熱測定による粒界の結晶度の低い相量の比較は非常に敏感にでき、SEM 観察や XRD で比較不可能な差でも比較することができる。またこれにより、あらかじめ非破壊で酸化銅による耐溶損侵食性を評価することも

できる。

(5) 粒界ガラス相と考えられる部分が選択的に溶損侵食されていることが、SEM 観察により確認できた。

文 献

- 1) 菅野 武, “サイアロンセラミックスの使い勝手”, 日経ニューマテリアル, 12, 日経 BP (1987) pp. 24-35.
- 2) 前田榮三, 新谷宏隆, 川上辰男, 岸 高寿, 窯協, 88, 523-31 (1980).
- 3) 寺尾公一, 鈴木隆夫, 荒堀忠久, 窯協, 94, 111-15 (1986).
- 4) M. B. Trigg, D. B. Ellson and W. Sinclair, *Br. Ceram. Trans. J.*, 87, 153-57 (1988).
- 5) 久留島豊一, 石崎幸三, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 955-59 (1992).
- 6) 原藤和敬, 古島清史, 森永健次, 日本鋳物協会全国講演大会講演概要集, 111 (1987) p. 56.
- 7) 渡利広司, 関 喜幸, 石崎幸三, セラミックス論文誌, 97, 174-81 (1989).
- 8) K. Watari, K. Ishizaki and K. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 244-46 (1991).
- 9) 濱崎豊弘, 石崎幸三, 森 克徳, 日本セラミックス協会第4回秋季シンポジウム講演予稿集 (1991) p. 166.
- 10) T. Hamasaki and K. Ishizaki, Proc. of the Int. Workshop on Fine Ceram., “Materials Processing and Design Through Better Control of Grain Boundary Properties: Emphasizing Fine Ceramics”, Ed. by K. Ishizaki, K. Niihara, M. Isotani and R. Ford, Elsevier Sci. Pub., London (1992) in press.
- 11) 例えば, 吉木文平, “耐火物工学”, 技報堂出版 (1962) p. 144.
- 12) B. N. Samaddar, W. D. Kingery and A. R. Cooper, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 249-54 (1964).
- 13) R. C. Zeller and R. O. Pohl, “Amorphous Solids”, Ed. by W. A. Phillips, Springer Verlag, Berlin (1981) pp. 27-52.
- 14) V. M. Ust'yantsev, L. P. Sudakova and A. F. Bessonov, *Zh. Neorgan. Khim.*, 11, 1177 (1966).
- 15) B. Phillips and A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 415 (1959).