炭化ケイ素セラミックスの耐酸化性評価

前田 穰・中村和雄・東 伸行

(名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1)

Evaluation of the Oxidation Resistance of Silicon Carbide Ceramics

Minoru MAEDA, Kazuo NAKAMURA and Nobuyuki AZUMA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462)

Five kinds of silicon carbide ceramics were oxidized in flowing dry air at 1300°C for 360 h and 1000 h, and oxidation behaviour was studied by measuring the weight gain and thickness of oxide layer and of unoxidized substrate, in which the weight loss by evaporation of some species from the oxide layer during oxidation was taken into account. The change of thickness of substrate was complicated, and some samples expanded during oxidation. Therefore, no direct correlation is possible between evaporation and dimensional change of substrate. To evaluate the oxidation resistance correctly, the thickness, density and texture of the oxide layer must be examined together with the weight gain.

[Received November 4, 1987; Accepted March 24, 1988]

Key-words : Silicon carbide, Engineering ceramics, Oxidation, Evaluation, Oxide layer, Weight gain

1. 緒 言

炭化ケイ素は高温強度が大きく、高い熱伝導率、低い熱膨張率、耐酸化性に優れているなどの特徴を有し、耐熱構造材料として期待される。したがって炭化ケイ素焼結体についての高温における酸化挙動に関しては多くの報告がある^{1)~3)}。

SiC, Si₃N₄などの共有結合性の高い材料は難焼結性であるため、緻密な焼結体を得るために、一般に焼結助剤が使われている。これにより粒界での拡散を促進し、液相焼結あるいは固相焼結を進行させる。

助剤としては Al₂O₃, Y₂O₃, MgO, B, C などが使われ、これらを単独あるいは複数の組み合わせで添加されている^{4)~6)}。

耐酸化性評価は、SiC, Si₃N₄, サイアロンなどの酸化が重量増加を示すことから、その変化を調べることが簡単でもあり一般的である⁷⁾。しかしながら、前述のように添加剤の種類によっては、酸化生成物中に B₂O₃ などのように蒸発するものがあり、重量変化がそのまま正しく耐酸化性を反映せず、酸化初期に重量減少が観察される場合もあるので留意する必要がある^{8), 9)}。

本法は、実際には大きい酸化が起こっているにもかかわらず、蒸発による減量も大きいと、酸化重量増としては見掛け上小さい値を示すであろう特異な酸化過程を想定して、酸化重量増と酸化生成物の膜厚測定の外に、表面酸化膜の厚さを除いた未酸化部分(基体)の厚さを酸化処理後に測定して、酸化処理前の基体厚さと比較し、酸化過程における試料表面からの反応生成物等の蒸発による減量の影響も考慮に入れた耐酸化性評価を試みた。

2. 実 験

用いた試料は、助剤として Al₂O₃ を使ったもの A-1, A-2 の 2 種, B と C を助剤とした BC-1, BC-2, BC-3 の 3 種の計 5 種である。

試料の諸性質を表 1 に示す。

試料形状は JIS R 1601 のファインセラミックスの曲げ試験法に準じて、3×4×40 mm の角棒状とし、表面粗さは最大高さ 0.8 μm 以下に研磨した。

試料は高純度アルミナ製セッター上に並べ、これを高アルミナ質マツフルの中に入れて、箱形電気炉により耐酸化性評価試験を行った。

試験温度は 1300°C、酸化時間は 360 h 及び 1000 h の 2 通り、酸化雰囲気はシリカゲル及びモレキュラーシーブで乾燥した空気流中である(毎分 1.07 L)。

各試料ごとに 3 本をテストし、その中の 1 本は標準長さ 40 mm の 1 端から 3×4×4 mm の試験片(これを小試片、残りの約 3×4×36 mm の長い方を大試片と呼称)を切り出し、これを基体厚さの変化を測定する際の酸化処理前の標準試料片とした。

これは、標準長さ試料の長手方向の平行度の偏倚による誤差をさけるため、酸化処理前後の基体厚さの測定は、この切断面の両面を使って比較するためである。ただし、大小両試片とも走査型電子顕微鏡(SEM)観察するため、この切断面を鏡面研磨した。

研磨後、この両試片を SEM の試料載台に平行に並置し、始めに小試片及び大試片の一方の端の表面に焦点をあて拡大写真を取り(1000×を標準とした)、次に SEM 鏡下でステージを移動して他端の拡大写真を撮

Table 1. Properties of silicon carbide ceramics.

specimen	A-1	A-2	BC-1	BC-2	BC-3
sintering aid	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B+C	B+C	B+C
sintering process	HIP	pressure-less	pressure-less	pressure-less	pressure-less
chemical analysis (wt%)	Al	2.45	2.44	0.02	0.05
	B	0.006	0.001	0.25	0.57
	free C	0.18	0.05	0.25	2.85
	total C	27.2	27.0	29.7	30.2
bulk density	3.193	3.188	3.036	3.075	3.000
porosity(%)	0.112	0.096	0.262	0.166	0.319

た.このようにすることにより,平行移動を同一ストロークにして,大小試片を別々に走査する場合に入る送り誤差の介入をさけた。

ステージ移動の前には,ステージ付属のコンピューター制御によるマイクロメーターの指示値を読み取った。拡大写真を撮る場合,同一視野に大小両試片の端面を撮影することはできないから,ステージを X 軸方向に移動させて,大小いずれか一つずつ試片の端面を視野に入れて撮影することになる。

かくして写真上で試料の酸化膜の厚さ,基体の厚さを測定し,また天秤により酸化重量増を測定した。

3. 結果と考察

5 種の炭化ケイ素の酸化試験結果を図 1 に示す。

360 h 酸化では,いずれの試料も基体の厚さは減少を

Fig. 1. Thickness change of substrate and oxide layer and weight gain by oxidation.

示し,酸化膜を生成し,酸化による重量増加を示した。酸化増量と酸化膜厚はほぼ比例関係にある。

表 1 から, A-1, A-2 試料は分析値, かさ比重, 気孔率いずれも極めて近似した値を示すが, 360 h 酸化による基体の厚さの変化は A-1 試料に比べて A-2 試料が大きい変化を示した。しかしながら, 酸化膜厚は両者同程度であり, 酸化増量は A-1 試料の方が大きい値を示した。

これらの現象の相関は現在明確にできないが, 酸化現象に対する出発物質, 製法等の違いによる特性要因が複雑に関与しているものと思われる³⁾。

BC-1, BC-2, BC-3 試料はいずれも常圧焼結体であり, A-1, A-2 試料に比べてかさ比重は小さく, 気孔率は大きくて組織が粗であることが認められた。

また BC-1, BC-2, BC-3 試料間では, ボロン (B), フリーカーボン, トータルカーボン量に差が認められた。

360 h 酸化では, BC-1, BC-2, BC-3 試料中, かさ比重が最も大きく, 気孔率が最も小さい, したがって組織が最も緻密な BC-2 試料が, 3 者中最も粗な組織を有する BC-3 試料と同程度の酸化挙動を示したのに対して, 中間の密度をもつ BC-1 試料は, BC-2, BC-3 試料に比べて酸化増量は小さく, 基体厚さの変化は大きい値を示した。

この例が示すように, 単純にかさ比重, 気孔率等だけの比較から耐酸化性を推論するのは妥当ではない。組織の粗密は耐酸化性に対して一つの要因にすぎない。

1000 h 酸化では, 酸化増量と酸化膜厚との間に, 360 h 酸化で見られたような比例関係は認められない。

A-1, A-2 試料間では, 基体厚さの変化, 酸化膜厚の差はいずれも小さく, 酸化増量は A-1 が A-2 よりも大きい値を示した。

BC-1, BC-2, BC-3 試料間では, 酸化増量に関しては 3 者ともほとんど同じ値を示したが, 基体厚さの変化及び酸化膜厚には大きな差が認められた。この中,

BC-2, BC-3 試料では基体が酸化処理前よりも膨張している。すなわち組織が粗になる傾向が認められた。

酸化増量値の小さいものが、必ずしも酸化膜厚が小さいとはかぎらない。BC-1 試料は酸化増量値が小さいにもかかわらず酸化膜厚が大きく、基体厚さは大きく減少している。BC-3 試料は酸化膜厚が大きくて、しかも酸化処理前よりも基体が膨張している。

基体厚さの変化及び酸化膜厚が小さい点から、3 者中最も緻密な組織の BC-2 試料が、酸化に対して最も安定な結果を示した。

360 h と 1000 h 酸化を比較すると、いずれの試料も酸化増量はほぼ酸化時間に比例して増加しているが、酸化膜厚及び基体厚さの変化は必ずしも酸化時間に対して各試料とも規則性は認められない。

酸化により表面に生成する酸化膜は、その組織が酸化時間の経過とともに変化する（酸化生成物である気泡の発生とその成長、無定形酸化生成物からの各種結晶の析出とその成長、結晶の転移、ガラスの粘性の変化、ガラスと結晶の相対量の変化等）^{11), 2), 10), 11)}、基体内部においても粒境界を通して物質の移動・拡散が進行するために組織の経時的変化がおこる^{12)~14)}。

前述の酸化膜厚及び基体厚さの酸化時間に対する各試料ごとの特異な変化挙動は、助剤の種類と量、試料中の不純物の種類と量、製造方法等の違いが、各試料の酸化過程に複雑に関与している結果である。

通常の蒸発が少ない酸化過程では、酸化が進行するにしたがって酸化重量が増加し、それにつれて酸化膜厚は成長し、基体は表面から内部にむけて酸化が進行するに従って徐々に厚さを減じていくと推定される。

蒸発が大きく関与する酸化では、酸化重量の増加が、基体厚さの減少及び酸化膜厚の増加の割合よりも相対的に小さい値を示しながら進行することを想定したのであるが、本実験の結果では酸化の過程で基体自体が膨張することが認められたので、基体厚さの変化が小さくても、

このことが蒸発が起こらなかった根拠にはならないことが分かった。

したがって、酸化に付随する蒸発減量の現象を基体厚さの変化からとらえることは困難である。

一方、酸化過程における蒸発物質としては、助剤として添加される B や C などが主なるもので、酸化膜の主成分である SiO_2 の蒸発は、本実験のごとく高酸化雰囲気では極めて小さい^{11), 12)~14)}。したがって前述したように、蒸発物質の含有が少ない試料では酸化が進行するにつれて、酸化重量が増加するとともに酸化膜厚が増加するが、酸化条件、試料の種類によって生成する酸化膜の組織は異なる。すなわち、極めて緻密な組織のものからポーラスな組織の酸化膜まで多種多様なものが生成する可能性がある。そのために酸化増量が同値を示しても酸化膜厚には差がある¹⁸⁾。

BC-1 試料については、前述のように基体厚さの変化が必ずしも蒸発現象を明確に反映していることにはならないが、実験値から判断すれば典型的な蒸発を伴った酸化が進行した試料であることを示唆している。SEM 観察によるとこの酸化膜の組織は粗であった。

BC-3 試料は酸化膜厚が大きい値を示すのに対して、その酸化増量は相対的に小さいが、この試料の酸化にも蒸発が付随していると推定される。

1300°C、1000 h 酸化後の BC-3 試料の断面の SEM 写真（図 2 (a)）を示す。

酸化膜は厚いが、大きい気泡を含み組織は粗である。生成した酸化膜から概算した酸化増量値と実測値を対比すると、本試料では蒸発による減量がないとすれば、酸化増量は実測値よりも大きい値を示さねばならぬと推論される。

これに対して、助剤が Al_2O_3 である A-1 試料の SEM 写真を図 2 (b) に示す（1300°C-1000 h、断面）。酸化膜厚は BC-3 よりはるかに小さいが、酸化増量は大きい値を示している。すなわち、本試料では蒸発による減

Fig. 2. SEM micrograph of cross-section (1300°C, 1000 h, same magnifications). (a) BC-3, (b) A-1

量は極めて少ないと考えられる。

耐酸化性評価において、酸化中に成分の1部が蒸発するような試料については、酸化重量の測定だけでは誤った判定をする恐れがある。そこで酸化重量及び酸化膜厚の測定に加えて基体厚さの変化を併行して測定を行なったが、基体厚さの変化が必ずしも蒸発減量の現象を反映しないことが分かった。したがって耐酸化性評価において、蒸発減量による酸化増量への影響を検討するには、酸化膜の微構造、特にその組織の粗密を解明することが必要である。酸化増量値に対して酸化膜厚が異常に大きい試料については、酸化の進行に伴う重量増加と同時に、酸化生成物の蒸発による減量の可能性も想定して耐酸化性を評価すべきである。

文 献

- 1) S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, 11, 1246-53 (1976).
- 2) J. A. Costello and R. E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 327-31 (1981).
- 3) 長谷川安利, 広田和士, セラミックス, 18, 580-85 (1983)
- 4) 米屋勝利, セラミックス, 10, 145-50 (1975).
- 5) 鈴木弘茂, セラミックス, 18, 3-9 (1983).
- 6) 猪股吉三, 化学と工業, 36, 284-87 (1983).
- 7) 鈴木弘茂監修, “エンジニアリングセラミックス”, シーエムシー (1983) p.166.
- 8) J. Schlichtung and J. Kriesemann, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 56, 72-75 (1979).
- 9) 阿部 弘, 川合 実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎, “エンジニアリングセラミックス”, 技報堂 (1984) p.161.
- 10) D. M. Mieskowsky, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C-17-18 (1984).
- 11) J. W. Hinze, W. C. Tripp and H. C. Graham, in “Mass Transport Phenomena in Ceramics”, Edited by A. R. Cooper and A. H. Heuer, Plenum Press, New York (1975) p.409.
- 12) J. A. Costello, R. E. Tressler and I. S. T. Tsong, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 332-35 (1981).
- 13) M. H. Lewis and P. Barnard, *J. Mater. Sci.*, 15, 443-48 (1980).
- 14) D. Cubicciotti and K. H. Lau, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 512-17 (1978).
- 15) S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, 11, 500-09 (1976).
- 16) J. E. Sheehan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C-111-13 (1982).
- 17) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C-120-21 (1982).
- 18) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友 護, 鈴木弘茂, 窯協, 89, 144-56 (1981).

訂 正

日本セラミックス協会学術論文誌 96 [6] 694-97 (1988) 掲載の, 金 豪健・小久保 正 “ Bi_2O_3 (Nb_2O_5)-6 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系凝固物のキャッツ・アイ効果” の本文中, p. 697 の Fig. 8 と Fig. 9 の図が替わっていますので, 下記のように訂正します。

Fig. 8. Relations between chatoyancy and fiber diameter (d), interfiber spacing (λ) or cell diameter (s). Chatoyancy, ○; not observed, ●; observed but not clearly, ⊙; clearly observed.

Fig. 9. Origin of chatoyancy of cat's eye stone.