窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験 (第1報)

—試験方法と腐食液の種類の影響—

岡田 明・飯尾 聡*・浅野鐵夫**・小梶 彰***・高橋秀雄****・吉村昌弘*****

日産自動車(株)中央研究所, 237 横須賀市夏島町 1

*日本特殊陶業(株)総合研究所, 485 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

***京セラ(株)総合研究所, 899-43 国分市山下町 1-4

****旭硝子(株)中央研究所, 221 横浜市神奈川区羽沢町松原 1150

*****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 1)

—Effects of Testing Condition and Various Corrosive Solutions—

Akira OKADA, Satoshi IIO*, Tetsuo ASANO**, Akira KOKAJI***,
Hideo TAKAHASHI**** and Masahiro YOSHIMURA*****

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

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

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

***Central Research Laboratory, Kyocera Corp., 1-4, Yamashita-cho, Kokubu-shi 899-43

****Research and Development Division, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

*****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 test of gas-pressure sintered silicon nitride with the additions of yttria and alumina was carried out under various testing conditions. As a result compared with specimens sustained in 6N-H₂SO₄ and those placed at the bottom of glass containers, no significant differences were observed in weight and bending strength. Also, there was no distinctive observation in the test at 90°C and boiling sulfuric acid. Silicon nitride was found to be corroded more severely in H₂SO₄ and H₃PO₄ than NaOH and H₂O. In addition, the test in boiling water resulted in strength degradation of the specimens, while weight change was not detected through corrosion. Relationship between bending strength and weight loss indicated that the rapid decrease of the strength has taken place at below 0.1 mg/cm² of weight loss.

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

1. 緒 言

現代の代表的な構造材料が鉄鋼であることには異論がないが、セラミックスには耐熱性、耐摩耗性、軽量性及び耐食性に優れる特長があり、この利点を生かして構造材料への展開が図られている。例えば、自動車用エンジン部品としての応用を取り上げると、ターボチャージャロータはセラミックスの耐熱性と軽量性を生かした応用分野であり、ロッカアームチップはその耐摩耗性の応用である¹⁾。セラミックスの耐食性に優れる性質は、古くから金属溶解に用いるつばや化学分析用の磁器製器具への応用に生かされていたが、薬液輸送用のバルブ²⁾等への新たな応用分野も広まりつつある。しかし、薬液成分によってはセラミック

スが侵されることがあり、材料の種類や純度の選定に留意する必要があるとされる。このように、鉄鋼に替わる材料としてセラミックスを使用する場合には、過酷な条件で用いられることが多く、セラミックスといえども環境による材質劣化をあらかじめ考慮する必要がある。

セラミックスの腐食については、高温融液、腐食性ガス、水溶液等による影響が調べられている。例えば、海上を飛行する航空機のエンジンとしてセラミックスガスタービンを用いる場合には、燃焼ガス中の硫黄成分が海水の飛沫と反応して形成される硫酸ソーダの付着による腐食の懸念から、熔融塩腐食の研究が行われている^{3)~6)}。また、アルミニウムの電気分解による製造においては、電極材料の要件が熔融アルミニウムに侵食されないことであるので、熔融金属に対するセラミックスの耐食性評価の研究も報告されている⁷⁾。このように耐食性の要求される分野にセラミックスを応用する試みは今後も増大するであろうが、構造用セラミックスとしての耐食性評価手法の規格化は遅れており、溶出量^{8)~15)}、寸法変化¹⁶⁾及び曲げ強さの変化^{17)~20)}等による方法が目的に応じて試みられているのが現状である。腐食試験方法に関する規格を定め、材料データベース化を図ることが、将来の姿として望まれるが、そのためには耐食性評価試験方法の確立が前提となる。

水溶液中における窒化ケイ素の耐食性に関しては、フッ酸と塩酸中での腐食試験が報告されている^{9),10)}。これらは、いずれもイットリアとアルミナを焼結助剤として含む焼結体を試料として用いたものであり、フッ酸中の腐食試験では、ケイ素とアルミニウムイオンの選択的な溶出によって大きなピットが形成され、表面粗さが増大したと報告されている⁹⁾。他方、塩酸中では主に粒界に存在するイッ

トリウムとアルミニウムの選択的な溶出が生じたと報告されている¹⁰⁾。

本研究では腐食試験方法を確立するために、窒化ケイ素セラミックスの溶液中における耐食性の評価を腐食による重量変化の比較的小さい領域で行い、その試験片の保持方法や加熱状態による影響を調べ、更にいくつかの腐食性溶液中での腐食挙動についても調査した。

2. 実験方法

酸及びアルカリ等の水溶液中における窒化ケイ素の耐食性の評価を試みた。試験は、腐食性溶液に試験片を一定時間浸漬したときの重量変化と3点曲げ強さの測定によったが、このときの試験片の支持方法による影響や煮沸の効果についても調査した。

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、4×3×40 mmの寸法に研削加工したものをを用いた。

腐食液には、6規定の硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム及び蒸留水を用い、試験条件としては室温24時間、90℃1時間、煮沸1時間の3条件を選定した。

試験片の設置方法の影響を本実験に先立ち検討した。6規定の硫酸を腐食液として用い、平底のガラス容器下面においたものと容器下面から3~4 cm浮かせて設置したものとの比較を行った。ガラス容器としては容量1000 mlのものをを用い、腐食液の量は500 mlとしたが、そのときの液面の高さは約6 cmであった。容器の底から浮かして設置する方法としては、ガラス管を螺旋状に曲げた器具を自

作して行う方法、白金線で吊るす方法、テフロン線で吊るす方法の3通りの方法を検討した。ガラスによる保持方法については、室温及び90℃での試験ではそのガラス器具の上に試験片を静置したが、煮沸したときには試験片が動くので、試験片を2枚のガラス器具の間に挟んで固定した。

洗浄と乾燥を施した試験片の重量をあらかじめ測定してから、腐食液に一定時間浸漬する試験を行い、再び洗浄と乾燥を行って重量を測定した。

腐食試験後の曲げ強さの測定については、JIS R1601に準拠した3点曲げで行い、スパンは30 mm、クロスヘッド速度は0.5 mm/minとした。また、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて破面の観察を行った。

3. 結 果

表1に種々の試験片保持方法で6規定硫酸に浸漬したときの重量減少量と腐食試験後の曲げ強さを示す。腐食条件としては、室温24時間、90℃1時間の煮沸の3条件を選定した。測定は各々の条件で5点の試験片について測定し、その平均値と標準偏差を算出した。下置きと吊るし置きの違いによる腐食挙動への影響は認め難い。図1(a)に下置きと吊るし置きの重量減少量の比較を、図1(b)には曲げ強さの比較を示した。下置きと吊るし置きの測定結果には強い相関があり、今回の試験条件では重量減少と曲げ強さのいずれについても、試験片の設置方法による影響はほとんど認められなかった。また、90℃と煮沸の違いについても、約15℃の温度差があり腐食液の流動状態に

Table 1. Weight loss during corrosion test and bending strength after corrosion test under various suspending methods. (a) Pt wire, (b) teflon string, and (c) glass holder.

(a)

Conditions for Corrosion Test	Pt wire		at the bottom	
	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)
R.T., 24hr	0.092±0.005	773±99	0.098±0.012	802±54
90℃, 1hr	0.622±0.012	727±53	0.591±0.021	736±61
boiling, 1hr	0.563±0.007	712±91	0.563±0.017	730±27

*Bending strength for the same lot of specimens before corrosion test was 1060±42MPa.

(b)

Conditions for Corrosion test	Teflon String		at the bottom	
	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)
R.T., 24hr	0.065±0.019	816±88	0.059±0.019	860±44
90℃, 1hr	0.61±0.21	729±44	0.67±0.22	743±62
boiling, 1hr	0.99±0.06	717±60	1.18±0.10	742±68

*Bending strength for the same lot of specimens before corrosion test was 955±122MPa.

(c)

Conditions for Corrosion test	Glass Holder		at the bottom	
	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)
R.T., 24hr	0.067±0.014	801±102	0.077±0.019	811±72
90℃, 1hr	0.632±0.027	761±49	0.659±0.024	815±75
boiling, 1hr	0.568±0.108	803±22	0.491±0.132	718±87

*Bending strength for the same lot of specimens before corrosion test was 1056±95MPa.

Fig. 1. Comparison of corrosion behavior of silicon nitride between suspended specimens and those placed at the bottom of glass containers. (a) Results of weight loss; ΔW_S denotes weight loss for a suspending specimen and ΔW_B denotes weight loss for that placed at the bottom of a glass container. (b) Results of bending strength; σ_r^S denotes relative bending strength of a specimen after corrosion in suspended state, and σ_r^B denotes relative bending strength of a specimen after corrosion placed at the bottom of a glass container. The bending strength was normalized by the strength before corrosion test.

も大きな相違があるにもかかわらず、重量減少量と曲げ強さについての有意な差異は認められなかった。

そこで、試験片を下置きとして、各種腐食溶液中での腐食挙動の評価を行った。腐食液としては6規定の硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム及び蒸留水を用い、室温24時間と煮沸1時間の2条件について、腐食による重量減少と曲げ強さを測定した。表2にその評価結果をまとめた。室温24時間では、いずれの腐食液でもほとんど重量減少は認められなかったが、煮沸したときには硫酸とリン酸が溶液中での腐食が最も激しく、続いて水酸化ナトリウム、蒸

Fig. 2. Relationship between weight loss during corrosion test and bending strength after corrosion test. The bending strength was normalized by the strength before corrosion test. (a) Data from Table 1. (b) Data from Table 2. ○: strength before corrosion test.

留水の順であった。各々の腐食液はその沸点が異なるため温度の影響も考えられるが、90℃と煮沸した硫酸中における腐食挙動の相違が小さかったことから、この結果は腐食液の種類による影響を反映したものと考えられる。なお、各々の腐食液の沸点の高さは、水酸化ナトリウム、硫酸、リン酸、蒸留水の順であった。図2(a)には表1、図2(b)には表2に示したデータについて、重量減少に対する曲げ強さのプロットを示す。いずれについても重量減少が小さい領域(0.1 mg/cm² 付近以下)では重量が減少すると曲げ強さは急激に低下するが、重量が更に減少したときには、それに相当する曲げ強さの低下はわずかであった。

図3に典型的な破断面を示す。腐食試験を行った試験片、行わなかった試験片のいずれも、表面付近から破壊が

Table 2. Results of corrosion test for silicon nitride in various solutions.

Testing Conditions	Weight Loss (mg/cm ²)	Bending Strength (MPa)
6N-H ₂ SO ₄ , R.T., 24hr	0.108±0.031	749±85
6N-H ₂ SO ₄ , boiling, 1hr	0.524±0.036	740±67
6N-H ₃ PO ₄ , R.T., 24hr	0.115±0.034	795±68
6N-H ₃ PO ₄ , boiling, 1hr	0.551±0.051	714±40
6N-NaOH, R.T., 24hr	0.024±0.015	923±93
6N-NaOH, boiling, 1hr	0.092±0.017	804±95
H ₂ O, R.T., 24hr	0.010±0.017	914±116
H ₂ O, boiling, 1hr	0.005±0.007	889±148

*Bending strength before corrosion test was 927±68MPa.

Fig. 3. Scanning electron micrographs for typical failure origins of silicon nitride. (a) After corrosion test in boiling 6N-H₂SO₄ for 1 h. (b) Before corrosion test.

生じていることは認められるが、破壊の起点となる欠陥の検出は困難であった。

4. 考 察

セラミックスの腐食については多くの研究がなされているが、その大部分は耐火物としての応用の観点であるから、侵食による寸法変化を評価したものが中心である。例えば、熔融ガラスに対する耐火物の耐食性評価方法についての ASTM 規格²¹⁾では、試験片の半ばまで熔融ガラスに浸漬し、その液面と融液中での侵食深さを寸法変化によって評価することを規定している。

腐食による強度低下に関しては窒化ケイ素の熔融塩腐食試験が報告¹⁷⁾されている。しかし、熔融 NaCl 及び NaCl-Na₂SO₄ の共融組成で 1000°C、144 時間の腐食試験を行った後の 4 点曲げ強さと破壊靱性が報告されているものの、腐食量との関係についての報告はされてない。また、この報告では、腐食前の破壊靱性が 4.95 MPa・m^{1/2} であったものが、NaCl による腐食では 3.95 MPa・m^{1/2}、NaCl-Na₂SO₄ の共融組成によるものでは 4.20 MPa・m^{1/2} と腐食試験前に比べるといずれも約 20% の低下が生じたのに対し、4 点曲げ強さについても腐食によって低下するが、熔融 NaCl による腐食では 540 MPa、NaCl-Na₂SO₄ の共融組成では 305 MPa であり、腐食前の値である 820 MPa に比べて著しく小さく、一定値に収束する徴候は認められない。すなわち、腐食によって曲げ強さの低下は生ずるが、破壊靱性については腐食の初期に急激に低下して一定値に達するように見える。Smialek ら⁶⁾の炭化ケイ素の熔融塩腐食の研究では、重量変化と曲げ強さの変化が報告され、曲げ強さはピット深さの -1/2 乗に比例すると報告されている。すな

わち、この報告では重量減少量が増加すると曲げ強さは低下する傾向にある。このような従来の報告に比べると、今回の研究の特徴は腐食量の小さい領域についての調査であることであり、重量減少量が微小な領域でも強度の急激な低下があり得ることを示したことである。極めて微小な損傷が曲げ強さの大幅な低下を招く現象は、酸化試験²²⁾でも報告されている。すなわち、窒化ケイ素を 1200°C で大気中 24 時間又は 100 時間保持したときの重量増加と曲げ強さの関係 (図 4) から、重量増加が 0.2 mg/cm² 以下の領域で急激な曲げ強さの低下が生ずることが認められる。窒化ケイ素の腐食試験では重量減少が認められ、酸化試験では重量増加が生じた点に相違があるが、いずれも微小な重量変化が数十%にも及ぶ曲げ強さの変化をもたらしたことで共通した現象である。なお、塩酸中¹⁰⁾における窒化ケイ素焼結体の腐食試験では、腐食の進行に伴って曲げ強さが単調に低下し、フッ酸⁹⁾中ではその低下が著しいことが報告されている。しかし、これらの報告では腐食量の大きい領域を中心に研究が行われたので、腐食の初期段階における強度低下の有無を判定して、本研究との比較検討を行うことは困難である。

腐食試験の初期段階における急激な曲げ強さ低下の原因としては、腐食を被った表面の粒界ガラス相が溶出^{9),23),24)}したために生ずる機構が考えられる。多孔質化に伴って弾性率の低下が生じ、それによって破壊源近傍の破壊靱性が低下することが考えられる。表面に形成された腐食層によって表面層の気孔率が 4% 増加²³⁾するならば、ヤング率は約 15% 低下し^{25)~27)}、破壊靱性及び曲げ強さは 8% 減少すると予測される。しかも、非酸化物系セラミックスの水溶液中の腐食過程では試験表面の酸化による重量増加の可能性も考えられるから、実際の気孔率の増加は更に大きく、したがって、更に大きな曲げ強さの低下も推測される。更に、粒界の第 2 相が選択的に腐食されているところから、腐食によって粒子架橋効果^{28),29)}による高靱性化への寄与の一部が失われた可能性も考えられる。また、セラミックスの研削加工では 100 MPa 程度の残留圧縮応力が表面に残留することが報告^{30),31)}されているから、

Fig. 4. Relationship between weight gain during oxidation test and bending strength after oxidation for silicon nitride at 1200°C in air.²²⁾

○: strength before oxidation test.

残留応力による応力腐食割れが水に接した試料表面部で促進されることによる破壊強度の低下も示唆される。しかし、いずれにしても腐食の初期段階における急激な曲げ強さの低下については仮説の域を出ず、今後の研究が必要であらうと考えられる。

5. 総 括

窒化ケイ素の溶液腐食試験における試験片の設置方法及び溶液加熱方法 (90°C及び煮沸) の及ぼす影響を、6 規定の硫酸を用いた加熱 1 時間及び室温 24 時間の条件で調査したが、それによる顕著な影響は認められなかった。

そこで、窒化ケイ素の腐食試験を各種の液中で行い、窒化ケイ素の腐食が、硫酸及びリン酸中、水酸化ナトリウム、蒸留水の順に強く起こることを見いだした。重量減少と曲げ強さの関係については、0.1 mg/cm² 以下の重量減少量の領域で急激な低下が認められたが、それ以上の重量減少が起こったときにはその低下は緩やかとなった。急激な曲げ強さ低下の理由としては、表面付近の領域での破壊靱性の低下、水による応力腐食割れの進行等の機構により、強度低下が生じたものと考えられた。

謝 辞 本研究は、通産省工業技術院からの委託研究「ファインセラミックスの標準化に関する調査研究」及び「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)。
- 園田芳輝，機械設計，32, 41-46 (1988)。
- M. Levy and J. J. Falco, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 457-58 (1978)。
- 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)。
- W. A. Zdaniewski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C309-12 (1985)。
- R. E. Tressler, M. D. Meiser and T. Yonushonis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 278-79 (1976)。
- 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)。
- 寺尾公一，鈴木隆夫，荒堀忠久，窯協，94, 111-15 (1986)。
- 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)。
- J. L. Smialek and N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 741-52 (1986)。
- ASTM C621-84。
- 日本ファインセラミックス協会，“昭和62年度ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書”(1988) pp. 5-56。
- 岡田 明，飯尾 聡，浅野鐵夫，吉村昌弘，セラミックス論文誌 (印刷中)。
- 飯尾 聡，岡田 明，浅野鐵夫，吉村昌弘，未発表。
- K. K. Phiani and S. K. Niyogi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 511-15 (1987)。
- S. K. Dutta, A. K. Mukhopadhyay and D. Chakraborty, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 942-47 (1988)。
- S. K. Dutta, A. K. Mukhopadhyay and D. Chakraborty, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68, 2098-102 (1989)。
- P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 255-69 (1991)。
- A. Okada and N. Hirotsaki, *J. Mater. Sci.*, 25, 1656-61 (1990)。
- F. F. Lange, M. R. James and D. J. Green, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C16-17 (1983)。
- D. Johnson-Walls, A. G. Evans, D. B. Marshall and M. R. James, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 44-47 (1986)。