酸性及びアルカリ性水溶液中における窒化ケイ素 セラミックスの腐食劣化挙動*

荒井雅嗣**, 河野顕臣**

** 株式会社日立製作所機械研究所

Corrosion Behavior of Sintered Silicon Nitride Ceramics in Acid and Alkaline Solutions*

Masatsugu Arai** and Akiomi Kohno**

** Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Silicon nitride ceramics were corroded in boiling 35wt% HCl and boiling 30wt% NaOH aqueous solutions. The corrosion resistance was evaluated by measuring weight loss and bending strength of the specimens before and after corrosion. The corroded and fractured surfaces of specimens were observed by SEM. When soaked in 35wt% HCl solutions, the corroded layer where the grain boundary was dissolved grew with soaking time. Bending strength dropped with soaking time. When soaked in 30wt% NaOH solutions, grain boundaries were dissolved slightly, and Si_3N_4 particles were dissolved and then dropped out. Close agreement was obtained between the measured bending strength and the bending strength predicted with the K_{Ic} of the silicon nitride ceramics and crack length. In this prediction the corroded layer thickness of the specimens soaked in 35wt% HCl solutions was considered to be the diameter of the semi-circular surface crack, and that of the 30 wt% NaOH solutions was considered to be the maximum depth of surface edge crack.

Key Words : corrosion, silicon nitride ceramics, HCl aqueous solution, NaOH aqueous solutions, bending strength, weight loss, corroded layer

1. 緒 言

一般に、セラミックスは金属材料に比べて、耐熱性、耐摩耗性及び耐食性に優れた材料である。特に非酸化物系の窒化ケイ素は線膨張係数が低く、かつ、熱伝導率が高いので耐熱衝撃性に優れており、高温環境下の構造材料として活用されている。例えば、自動車用エンジン部品のターボチャージャーロータやロッカームチップへの適用が図られている¹⁾。しかし、窒化ケイ素は、高温水中や酸性水溶液中で腐食することが報告されており^{2)~6)}、腐食環境下での構造材料として適用するためには、使用環境における耐食性及び機械的性質の変化を把握することが重要な課題となっている。

セラミックスの耐食性に関する研究は、高温融液、腐食性ガス、酸・アルカリ等の水溶液、高温水中等の環境下を対象として行われてきた^{2)~6)}。これらの研究では、

腐食形態に着目した研究がほとんどであったが、近年の研究ではセラミックスの構造部材への適用を目的として強度変化に着目した研究も報告されている^{7)~9)}。また、耐食性評価試験方法の確立も試みられており⁷⁾、セラミックスの耐食性は金属材料のようにデータベース化が図られるものと期待されている。例えば、佐藤らは1 M 塩酸水溶液中における窒化ケイ素の腐食について報告している⁵⁾。また、岡田らは3~12 規定の硫酸水溶液中における窒化ケイ素の腐食について報告している⁸⁾。しかし、窒化ケイ素が高濃度の酸性及びアルカリ性水溶液中にさらされた場合の強度変化に関する研究はきわめて少ない。そこで、本研究は耐熱衝撃性に優れた窒化ケイ素を高濃度の酸性及びアルカリ性水溶液中での構造部材として適用を図るために、35wt% 塩酸水溶液及び30wt% 水酸化ナトリウム水溶液中での耐食性を評価した。さらに、構造部材として最も重要な強度変化に着目し、腐食挙動と曲げ強さの関係についても検討した。

* 腐食防食'93 (東京) で発表

** 〒300 茨城県土浦市神立町 502 (502, Kandatu-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki-ken, 300 Japan)

Table 1 Chemical composition of silicon nitride ceramics.

Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	CuO	MnO	TiO ₂	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄
5.10	0.20	0.23	0.01	0.043	0.012	0.013	3.67	90.72

(wt%)

Table 2 Properties of silicon nitride ceramics.

Bending Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	K _{IC} (MPa m ^{1/2})	Poisson's ratio	Density (g/cm ³)	Thermal-expansion coefficient (/deg)
570	294	4.4	0.28	3.20	3.2×10 ⁻⁶

Fig.1 Weight loss of silicon nitride ceramics corroded in 35 wt% HCl and 30 wt% NaOH as a function of time.

2. 実験方法

供試材は常圧焼結の窒化ケイ素で、Table 1 及び Table 2 にそれぞれ供試材の化学組成及び物理的特性を示す。なお、Table 1 に示す化学組成は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（以下 ICP と記述）を用いて分析した結果で、各検出成分を酸化物として換算したものである。また、曲げ強度及び破壊靱性値はそれぞれ実測値で、曲げ強度は 4 点曲げ方式及び破壊靱性値はビッカースの圧痕き裂長さ（IF 法）より求めた。腐食試験片は、3×4×40 mm の JIS R 1601 に準拠した曲げ試験片で、すべての面はラッピング加工を施してある。

腐食試験は、試験片を酸性水溶液（35wt%塩酸水溶液）及びアルカリ性水溶液（30wt%水酸化ナトリウム水溶液）に所定時間浸漬して行った。腐食液の濃度が変化しないように冷却器を取り付けた 500 ml のフラスコに腐食液を 250ml 入れた後、試験片を静かに浸漬しヒータを用いて穏やかな沸騰状態を保つように加熱した。加熱条件は腐食液を 8 時間煮沸した後、室温まで空冷するサイクルを 1 サイクルとし、本実験では最大 40 回繰り返した。なお、フラスコ中には 20 本の試験片を

Fig.2 Bending strenght of silicon nitride ceramics corroded in 35 wt% HCl and 30 wt% NaOH as a function of time.

入れ所定の回数で腐食液から取り出す試験片の個数を 4 個とし、煮沸した時間（8 時間）の累積を浸漬時間と定義した。

耐食性は、それぞれの腐食液に浸漬後の試験片すべてについて重量変化及び曲げ強度を測定して評価した。曲げ試験は、JIS R 1601 に準拠した 4 点曲げ方式で、クロスヘッド速度を 0.5 mm/min として室温大気で行った。一部の試験片については曲げ試験後に走査型電子顕微鏡（以下 SEM と記述）を用いて表面及び破断面を観察し耐食性を評価した。また、溶出成分を把握するために ICP 及び電子プローブ微小部分分析装置（以下 EPMA と記述）で分析した。

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食減量と曲げ強度の変化

Fig. 1 に腐食減量に及ぼす浸漬時間の影響を示す。同図は各条件下で 4 本の試験片それぞれすべてについて記述したものである。同図より、腐食減量は試験片ごとのばらつきが小さく、35 wt%塩酸水溶液に浸漬した場合、腐食減量は浸漬時間とともに増加するが、160 時間以上ではほぼ一定の腐食減量となる。一方、30 wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合、腐食減量は浸漬時間が 100 時間以上になると急激に増加する傾向が認められる。

Fig. 2 に曲げ強度に及ぼす浸漬時間の影響を示す。35 wt%塩酸水溶液に浸漬した場合、曲げ強度も腐食減量と同様の傾向を示し、浸漬時間が長くなるに伴って低下するが 160 時間以上では約 180 MPa とほぼ一定となる。一方、30 wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合、浸漬時間が長くなるに伴って低下し 240 時間以上で約 390 MPa とほぼ一定になるが、35 wt%塩酸水溶液に浸漬した場合に比べて腐食減量が大きいのにもかかわらずその強度低下量は小さい。

Fig.3 Silicon nitride ceramics surface before and after corrosion in 35 wt% HCl for 80 h, 240 h and 320 h respectively.

Fig.5 Fractured surface of silicon nitride ceramics before and after corrosion in 35 wt% HCl for 80 h, 240 h and 320 h respectively.

Fig.4 Fractured surface of silicon nitride ceramics after corrosion in 35 wt% HCl for 240 h.

3.2 塩酸水溶液に浸漬後の腐食形態

Fig. 3 に 35 wt% 塩酸水溶液に浸漬後の窒化ケイ素表面を示す。浸漬後の表面は浸漬時間が長くなるに伴って、長さ $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の柱状の窒化ケイ素の粒子が鮮明に観察され、さらに、長時間浸漬後では平滑な様相に変化する。Fig. 4 に 240 時間浸漬後の破断面の外観を示す。破断面では浸漬時間が長くなるに伴って表面から試験片の内部にむかって変色した層（以下腐食層と記述）が $400 \mu\text{m}$ 幅で均一に観察される。この腐食層は 320 時間浸漬後には $500 \mu\text{m}$ にも達した。また、破断面の様相を高倍率で観察すると破壊の起点は明確に判定できなかったが腐食層を境に破面様相が変化しているのが認められた。この腐食層を SEM で観察した結果を Fig. 5 に示

す。腐食層は浸漬時間が長くなるに伴って柱状の窒化ケイ素粒子がより鮮明に観察され、粒界が浸漬時間とともに顕著に溶出したことがわかる。ここで、320 時間浸漬後の腐食液中には約 $0.1 \mu\text{m}$ の球状の沈殿物が観察され、沈殿物を EPMA で分析した結果、Si, Fe, O が検出された。これは、粒界中のガラス成分が沈殿していたと考えている。また、320 時間浸漬後の腐食液を ICP で分析した結果、焼結助剤として添加された Al, Y の溶出が認められ、特に Y の溶出量が Al に比べ顕著であった。さらに、240 時間浸漬以降の試験片表面を X 線回折装置で分析したところ、同定不可能なピーク (Si_2W , Si, $\text{Li}_{0.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ などと同等のピークパターンを有する) が得られた。このことより、240 時間以降の表面が平滑になっているのは腐食生成物が試験片表面に沈着したためと考えている。そのため、この腐食生成物の保護効果の作用で 160 時間以降の曲げ強度に変化が認められなくなったと推測している。これらのことから、35 wt% 塩酸水溶液中に浸漬した場合の腐食挙動は、粒界が選択的に溶出して著しい腐食層を形成するものと考えられる。

3.3 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の腐食形態

Fig. 6 に 30 wt% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後の窒化ケイ素表面を示す。表面は浸漬時間が長くなるに伴って窒化ケイ素の粒子がより顕著に観察され、35 wt% 塩酸水溶液中での長時間浸漬の場合のように平滑な様相は認められない。Fig. 7 に 240 時間浸漬後の破断面の外観を示す。破断面には 35 wt% 塩酸水溶液に浸漬した場合のように表面から試験片の内部にむかって顕著な腐食層は観察されず、その厚さは浸漬時間が 320 時間で最大 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ と薄かった。また、破断面の様相を SEM で観察すると破壊の起点が特定でき、その場所は

Fig.6 Silicon nitride ceramics surface before and after corrosion in 30 wt% NaOH for 80 h, 240 h and 320 h respectively.

Fig.7 Fractured surface of silicon nitride ceramics after corrosion in 30 wt% NaOH for 240 h.

顕著に腐食された表面部であることがわかった。Fig. 8 に表面近傍の腐食層部の破断面を示す。マクロ観察では 35 wt% 塩酸水溶液中では顕著な腐食層は認められなかったが、高倍率の観察では浸漬時間の影響が認められる。すなわち、浸漬時間が長くなるに伴って腐食層部の窒化ケイ素粒子はより鮮明に観察され、粒界が溶出した様相を示す。また、浸漬前の粒子の大きさに比べ小さい粒子が数多く観察され、粒子自体が腐食している。一方、浸漬後の溶液中には多量の沈殿物（窒化ケイ素粒子）が観察された。これらのことから、30 wt% 水酸化ナトリウム水溶液中の腐食挙動は、粒界が溶出すると共に窒化ケイ素粒子自体が腐食し、順次窒化ケイ素の粒子が離脱したものと考えられる。そのため、35 wt% 塩酸水溶液中に浸漬した場合に比べ腐食層が薄いものと考えられる。

3.4 腐食形態と強度の関係

破断面観察により、粒界が顕著に溶出した腐食層が強度を低下させる欠陥と考えられ、腐食層の厚さと曲げ強度とを対応づけてみた。Fig. 9 に腐食層の厚さと浸漬時間との関係を示す。同図より、35 wt% 塩酸水溶液に

Fig.8 Fractured surface of silicon nitride ceramics before and after corrosion in 30 wt% NaOH for 80 h, 240 h and 320 h respectively.

Fig.9 Thickness of corroded layer of silicon nitride ceramics corroded in 35 wt% HCl and 30 wt% NaOH as a function of time.

浸漬した場合の腐食層の厚さは、腐食減量と同様な傾向を示し、浸漬時間が長くなるに伴って増加するが 160 時間以上ではほぼ一定となる。一方、30 wt% 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合、35 wt% 塩酸水溶液に浸漬した場合に比べ腐食層は 30~50 μm と薄い。そこで、この腐食層を表面欠陥とみなして腐食試験後の曲げ強度と供試材の破壊靱性値から求められる破壊強度とを比較してみた。Fig.10 に曲げ強度と腐食層を表面き裂とみなして整理した関係を示す。腐食層のモデル化には、a) 腐食層を表面縁き裂（深さ a ）と仮定する場合と、b) 腐食層内の最弱部が強度を支配することを想定し⁸⁾、最弱部を腐食層厚さと等しい深さをもつ表面半円き裂（直径 D ）を仮定する場合の 2 種類について行った。また、横軸の等価き裂長さ（ $2a_e$ ）とは、表面縁き裂、表面半円き裂を破壊力学的に等価な無限板中の貫通き裂に換算した場合の寸法を意味し、3 者の間にはほぼ、 $a_e \approx 1.26a \approx 0.25D$ の関係が成立する^{10)~12)}。試験結果は曲げ強度及び腐食層厚さ測定結果の平均値を用い、35

Fig.10 Relationship between thickness of corroded layer and bending strength after corrosion test.

wt%塩酸水溶液に浸漬した場合を丸印, 30wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合を四角印で示した。また, 腐食層を表面縁き裂として整理した結果を白抜きで, 表面半円き裂として整理した結果を黒塗りで示した。なお, 図中の実線は破壊靱性値 ($4.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) より求めた本供試材の破壊強度とき裂寸法の関係を示している。同図より, 35 wt%塩酸水溶液に浸漬した場合は腐食層を表面半円き裂の直径, 30 wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合は腐食層を表面縁き裂として整理することにより, 窒化ケイ素母材の破壊強度特性と良く一致することがわかる。塩酸中における窒化ケイ素の腐食に関して岡田らは, 浸漬時間とともに腐食厚さが増大し, 腐食層が $100 \mu\text{m}$ 以上ではその腐食層の寸法に相当した直径を有するペニーシェイプ状のき裂が破壊強度を支配すると報告している⁹⁾。本研究においても, 35 wt%塩酸水溶液に浸漬後の破壊の起点は明確に特定できなかったが, 時間とともに厚さが増大する腐食層を表面半円き裂の寸法として整理すれば, 岡田らの報告とほぼ同様な結果となった。このことより, Fig. 4 に示すように平均的に広い領域に生じるポーラスな構造体の腐食層を有する試験片の破壊強度は, 腐食層内の最も弱い部分に支配されると推測される。一方, 30 wt%水酸化ナトリウム水溶液の場合は, 腐食層を表面半円き裂としてみなすよりも縁き裂とみなす方が窒化ケイ素の破壊強度特性と一致した。これは腐食形態の差によるものと考えられる。すなわち, 腐食形態は Fig. 6 に示すように時間に依存して顕著な腐食層の増大は認められず, ま

た, その腐食面の表面粗さは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ と試験前の $0.1 \mu\text{m}$ 以下に比べ非常に粗くなっていた。さらに, 腐食は窒化ケイ素粒子自体及び離脱の形態を示し, 試験片の全表面にわたって腐食損傷が激しかった。したがって, 腐食層を縁き裂とみなすことでよく整理されたものと推測している。

4. 結 言

煮沸した酸性溶液 (35 wt%塩酸水溶液) 及びアルカリ性水溶液 (30 wt%水酸化ナトリウム水溶液) における窒化ケイ素の腐食劣化挙動を検討し次の結論を得た。

(1) 酸性溶液に浸漬した場合, 粒界が選択的に溶出して著しい腐食層を形成する。

(2) アルカリ性溶液に浸漬した場合, 腐食形態は酸性溶液に浸漬した場合と異なり, 粒界が溶出するとともに窒化ケイ素粒子自体が腐食し, 浸漬時間とともに順次窒化ケイ素粒子の離脱が起こる。

(3) 曲げ強度は腐食層の厚さの増加に伴って低下し, 35 wt%塩酸水溶液及び 30 wt%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した場合のそれぞれの腐食層を表面半円き裂及び表面縁き裂とみなして整理すれば, 窒化ケイ素母材の破壊強度特性とほぼ一致することがわかった。

(Manuscript received September 22, 1994 ; in final form January 17, 1995)

文 献

- 1) 岡田 明, 安藤元英: 自動車技術, **41**, 710, (1987).
- 2) L. A. レイ (井関孝善訳): 「セラミックスの耐食性ハンドブック」, p.55-76, 共立出版 (1985).
- 3) 吉村昌弘: 月刊ニューセラミックス, **3** [1], (1989).
- 4) 吉尾哲夫明, 小田耕平: 材料と環境, **40**, 96, (1991).
- 5) T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [12] 1074 (1988).
- 6) T. Sato, Y. Tokunaga, T. Endo, M. Shimada: *J. Mater. Sci.*, **23**, 3440 (1988).
- 7) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 小梶 明, 高橋秀雄, 吉村昌弘: *J. Cera. Soc. Japan*, **99** [12] 1260 (1991).
- 8) 岡田 明, 飯尾 聡, 浅野鐵夫, 吉村昌弘: *J. Cera. Soc. Japan*, **100** [1] 80 (1992).
- 9) 飯尾 聡, 岡田 明, 浅野鐵夫, 吉村昌弘: *J. Cera. Soc. Japan*, **100** [7] 965 (1992).
- 10) 高橋一郎, 宇佐美三郎, 中門公明, 宮田 寛, 志田 茂: 窯業協会誌, **93** [4] 186, (1985).
- 11) I. N. Sneddon: *Proc. Phys. Soc. London*, **187**, 229 (1946).
- 12) 小林英男: 「破壊力学」, p.61-87, 共立出版 (1993).