超耐熱セラミックス焼結材料 — とくに高温ガスタービン用窒化けい素焼結体について —

田 中 広 吉*

1. セラミックスへの期待

セラミックス(非金属無機材料)は一般に耐熱性にすぐれ、2273 K 以上の高融点を示す化合物は 100 を越えている。このため製鉄・冶金用の耐火レンガをはじめ、各種の高温工業において耐火、耐熱材料として昔から広く利用されてきた。しかし、動的応力のかかる機械部品あるいは金属に代る構造材料としては、その“もろさ”のためにほとんどかえりみられなかった。

一方、石油ショック以来、世界はエネルギー革新に対して重大な関心を払わざるを得なくなり、その一環として効率のよい高温ガスタービンの発電や自動車への利用が、1980 年代におけるニーズとして大きく浮び上り、このためには極めてユニークな新耐熱材料の開発が要求されている。一般にガスタービンでは、タービン入口のガス温度の上昇に伴ってエンジンの出力、エネルギーの消費効率率は飛躍的に向上する。現在のガスタービン用耐熱合金も、その耐用温度は図 1 のように今後さらに上昇すると考えられるが、特殊のものを除く一般産業用ガスタービンでは、冷却方式などを採用しても 1400 K の壁を突破することはなかなか困難であると考えられている⁽¹⁾。

図 1 ガスタービン材料の推移

* 科学技術庁無機材質研究所総合研究官
Super Refractory Ceramics (Sintered). On the Silicon Nitride for High-temperature Gas-turbine Components;
Hirokichi Tanaka (National Institute for Researches in Inorganic Materials, Niihari-gun, Ibaraki)
1978 年 1 月 17 日受理

そこで、新しいタービン材料として、セラミックスにスポットを当て、1400~1600 K の作動温度に挑戦しようとする試みが世界各国において開始されたわけである。その成否に関しては、楽観論と悲観論の 2 つがあるが、アメリカの National Academy of Science の最近の報告⁽²⁾によれば、セラミック製ガスタービンは 1980 年代中頃までには量産が可能となるのではないかという強気の予測をだしている。

2. 有望なセラミックスの種類

ガスタービン材料は極めて苛酷な環境下で作動されるので、その候補セラミックスとしては、(1)高い常温ならびに高温強度および耐クリープ性、(2)優秀な耐熱衝撃性と耐機械衝撃性、(3)優れた耐食性などが要求される。そこで、この条件にかなうセラミック材料の探索は、従来までの地道な研究の成果であるセラミック材質の特性データを吟味することからはじまった。とくに熱衝撃に対する抵抗性を考慮して、熱膨張率が小さく、熱伝導率の大きいセラミックスに焦点を当て、その結果窒化けい素(Si_3N_4)と炭化けい素(SiC)が選ばれた。いずれがタービン材として最適であるか、あるいは両者を目的によって使いわけるとについては目下試験中である。しかし現状では、強度の強い焼結体を得やすいという点から Si_3N_4 が最有力候補とみなされている。

Si_3N_4 には低温型の α と高温型の β の 2 つの多型があり、 α は約 1770 K 以上で β に不可逆的に転移する。 β - Si_3N_4 は密度 3.18、モース硬度 9 以上、熱膨張係数約 $3.0 \sim 3.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、1 気圧の窒素雰囲気中では融解することなしに約 2113 K 付近で分解する物質である。

3. 世界における開発の現状

開発に対する基礎的研究に関しては日本、イギリス、西ドイツなどで熱心に行なわれているが、実用的開発を大規模に行っているのはアメリカである。現在 Ford 社と Westinghouse 社が、アメリカ政府から 1500 万ドルの研究委託費を受けてセラミック製ガスタービンの開発を行っており、最近では G.E. 社も参加している。

Ford 社で開発中の自動車用ガスタービン(約 200 HP)の略図は図 2 に示す構造⁽¹⁾で、コンプレッサーから取り入

れた空気を回転型熱交換器で予熱して燃焼室に入れ、1643 K の高温ガスで第 1 段および第 2 段のローターを回転し、熱交換器を経て排気されるものである。このエンジンのノズルコーン、ステーター、ローターを Si_3N_4 で、熱交換器をハニカム構造の結晶化ガラスで、燃焼室を SiC で試作している。最近の報告⁽³⁾では 1.5 時間の試運転に成功した様子である。

図2 セラミック製自動車用ガスタービン・エンジン

Westinghouse 社および G.E. 社ではそれぞれ、1643 K および 1773 K で稼動する 3 万 kW 級および 18 万 kW 級の発電用ガスタービンの開発を分担している。これは、まずガスタービンで発電し、つぎにその余熱でスチームタービンによる発電を行い、燃料の消費効率を上げ、省エネルギーを計る目的で計画されたもので、タービン翼をはじめ高温部分を窒化けい素などで試作している。

4. Si_3N_4 粉末の合成

Si_3N_4 は地殻中には存在しない物質であるので、人工的に合成しなければならない。主な合成方法として下記が挙げられる。

(1) シリコンを窒化する方法

シリコン粉末を窒素またはアンモニアガス中で、1470 ~ 1700 K に加熱し、 $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ の発熱反応を利用するもので、工業的に広く用いられている。この場合鉄分などが共存すると窒化反応は著しく促進される。生成物は α と β の混合物がえられる。

(2) けい石と炭素混合物を窒素中で加熱する方法

これは、 $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ の反応を利用するもので、この場合 1800 K 以上になると SiC も生成する。低コストであるが不純物を含みやすい。

(3) 熱分解および気相反応による方法

223 K 付近に冷却した SiCl_4 中に NH_3 を吹きこんでシリコンジイミド $[\text{Si}(\text{NH}_2)_2]_n$ を合成し、これを段階的に約 1670 K まで加熱し、 NH_3 をとばして $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の微粉末をうる方法や、 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ 系のガスを 1670 ~ 1770 K に加熱した基板(黒鉛など)上に送り、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 微粉末を析出させる方法などがある。高純度のものがえやすいが収率があまり良くない。

5. Si_3N_4 の焼結

一般にセラミックスの焼結体の強度は、気孔率(p)と粒子径(G)によって、 $S = KG^{-a}e^{-bp}$ または $S = Ke^{-bp}G^{-a+cp}$ (S は強度、 K, a, b, c は定数)で関係づけられ、粒子径が小さく、気孔率の少ない即ち焼結密度が大きい程強度は強くなる。 Si_3N_4 焼結体の強度と焼結密度の関係を図 3⁽⁴⁾に示す。

図3 Si_3N_4 焼結体の密度と曲げ強度
($1\text{Mg}/\text{m}^3 = 1\text{g}/\text{cm}^3$)。

Si_3N_4 は SiC と同様共有結合性の強い物質で、純粋のものは構成元素イオンの自己拡散速度が非常に小さく、単独組成で高密度に焼結させることは困難である。そのため

(1) Si の窒化反応を利用する反応焼結法

(2) Si_3N_4 粉末に焼結助剤を加えた成形体を常圧下で焼結させる常圧焼結法、あるいは N_2 雰囲気圧を 10 気圧程度に加圧して焼結中の分解を押える雰囲気加圧焼結法

(3) ホットプレス法

(4) Si 含有気体による化学気相析出法

などがある。現在工業的には、低・中密度焼結体には反応焼結法を用い、高密度焼結体にはホットプレス法を用いるのが一般的である。

(1) 反応焼結法

Si 粉末に適当なバインダーを加えて希望の形状に成形し、これを 1 気圧の窒素雰囲気中で、1720 K 付近まで加熱し、窒化反応と焼結を同時に行う方法で、わざわざ Si_3N_4 粉末を合成する必要がない。

本法は焼結理論上、気孔率を零にすることができないので、強度は図 3 に見られるようにホットプレス品より低い。しかし次に記するような特長をもっているため、現在自動車用小型ガスタービンのノズルコーン、ステーター、ローター(除デスク)など高温であるが、比較的応力の小さい部品の製造に広く採用されている。

特長としては、

(1) ホットプレス法のように焼結助剤を添加する必要がないので Si_3N_4 単独成分で焼結する。そのため高温における強度の低下がほとんどなく、また耐クリープ性も

すぐれている。

(2) シリコン粉末に少量の熱可塑性や熱硬化性樹脂を加え、スリップ・キャスト、ラバー・プレス、インジェクション・モールドなどの各種成形法により複雑な形状のものを精度よくしかも多量生産することができる。

(3) 窒化反応中に殆んど寸法変化が起らないので、仕上寸法は末窒化のシリコン成形体と同一である。もし厳密な公差が必要ならば、窒化前または部分窒化後の成形品を高速度鋼などで精密に加工しておけばよい。

(4) 焼結した 2 個の部品を本方法で接合させることが可能である。

反応焼結体の密度は、はじめ 2.2、強度は 117.6 MPa 程度であったが、最近では密度 2.7、1643 K における強度約 219.6 MPa 程度のものもえられている⁽³⁾。

(2) ホットプレス法

大型ガスタービン部品は作用する応力も格段に大きいので、理論密度(3.18)に近い、強度の強いホットプレス製品が必要となる。前記したように高純度 Si_3N_4 粉末は、単独成分では焼結しないので焼結助剤が必要となる。助剤を添加すると、これと Si_3N_4 または Si_3N_4 中の不純物とが反応して、高温で塑性化したりあるいは液相(ガラス相)を形成することによって焼結が促進される。しかしこの現象は逆に高温下での塑性変形を許すことになり、高温強度を低下させる。このため、ホットプレスにおいては、焼結を促進するが高温での性能を低下させないような焼結助剤の探索が鍵となっている。

(i) Si_3N_4 -MgO 系

本系の焼結機構は、助剤として添加された MgO が、 Si_3N_4 それ自体および不純物として存在する SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 などと反応してエンスタタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)に近い組成のガラス相をつくり、これが Si_3N_4 粒子の結合材となり焼結を促進するもので、現在常温曲げ強さ約 980 MPa 程度の高強度焼結体がえられている。しかし高温強度は粒界に存在するガラス質相の軟化に直接影響され、1473 K では 294~392 MPa 程度まで低下し、耐クリープ性もよくない。現在原料 Si_3N_4 粉末の純度の向上や MgO 添加量の減少などの対策によって高温強度の低下もかなり改善されている。

(ii) Si_3N_4 - Al_2O_3 系(Sialon 系)

最近 Si_3N_4 中に Al_2O_3 が 60~70 wt% まで固溶する現象が日本およびイギリスにおいて殆んど同時に見いだされた^{(5)~(7)}。この固溶体は Si_3N_4 構造中の Si および N 原子の一部がそれぞれ Al および O 原子によって置換されたもので、Si-Al-O-N 系であるので、これを続けて Sialon と称している。その一般式は $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ (x は最大 4.2) で表わされる。またこの固溶体の結晶構

造は β - Si_3N_4 と全く同様で、ただ結晶格子が幾分膨張しているだけであるので、 β' - Si_3N_4 ともいわれている。

ある種の Sialon(たとえば $x=3$)は、熱膨張率が β - Si_3N_4 より小さく耐熱衝撃性にすぐれ⁽⁸⁾、また耐酸化性も MgO 添加物にくらべ格段にすぐれている⁽⁸⁾。したがって Sialon 単成分で焼結が可能となれば、ガラス相の存在しない焼結体がえられることになり、世界的に注目された。

しかし実際に Si_3N_4 - Al_2O_3 系を 1973 K 付近でホットプレスした焼結体は、高温で強度が低下しました X 線的にも β' 相以外の各種の未知相の存在が認められ、 β' 単相の焼結体の製造は簡単でないことがわかってきた。そこでこれらの関係を明らかにするために状態図の研究が進められ、現在その 1 つとして図 4 に示す相図が発表されている⁽⁸⁾。

図 4 Si_3N_4 - Al_2O_3 -AlN-SiO₂ 系状態図(2033 K)。

これで見ると、 β' 相は Si_3N_4 と $\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を結ぶ直線上の非常に狭い領域でしか存在しないことが明らかとなった。X 相はまだはっきりしないが、 N_2 を含んだ化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ に近い化合物と考えられ、約 1923 K では液相として存在する。O' は酸窒化けい素(Si_2ON_2)の Si 原子の一部が Al 原子で置換された固溶体であり、2H, 2F, 2R, 15R, 12H, 27R などは AlN の原子の一部が Si, O 原子で置換された AlN 型構造の多形群の 1 つであると考えられている。

現在この相図に基づき、できるだけ X 相を含まない β' 単独相または β' と AlN 型多形群よりなる各種の Sialon が試作され、室温曲げ強さ約 823.7 MPa, 1673 K で約 490 MPa 程度のものがえられている。

(iii) Si_3N_4 - Y_2O_3 系

きわめて最近、 Y_2O_3 の添加が高温強度の改善に非常に有効であることが、日本およびアメリカで見いだされた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。添加された Y_2O_3 は約 1973 K 付近で、 Si_3N_4 や不純物として含まれている SiO_2 と反応して、 Y_2O_3 -Silicate 系、 $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ 系、 $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ON}_2$ 系など窒素を含む複雑なガラス相を形成して Si_3N_4 粒子を焼結

する。そして冷却中にこのガラス相は、2123 K 以上の融点を有する $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ として Si_3N_4 粒界に結晶化してくる。したがって、この結晶化を上手にコントロールすると、ガラス相の非常に少ない焼結体がえられる。その 1 例を図 5 に示した⁽¹¹⁾。

本系は常温および高温強度が他の系より格段にすぐれ、世界的に注目されている。ただ、 $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ は空气中で 1273 K 付近から酸化され $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ に変化するため酸化抵抗性が若干劣るといわれている⁽¹²⁾。

図 5 Si_3N_4 - Y_2O_3 系ホットプレス焼結体の粒界相の高温強度に与える影響。

6. 焼結体の強度

(1) 強度

脆性破壊をおこすセラミックスの破壊強度は Griffith の理論にもとづき次式で示される。

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2\gamma_i E}{\pi C}}$$

σ_f : 破壊強度, Y : 幾何的定数, γ_i : 破壊により新しい単位表面を作るに必要なエネルギー, E : ヤング率, C : flaw size (crack size)

$\sqrt{2\gamma_i E}$ は破壊靱性値ともいわれ、脆さの程度を数量的に表現するパラメーターとして使用される。また C の flaw size は、焼結体の粒子径、気孔の大きさに関係する値をもつと考えられている。

Si_3N_4 焼結体の強度は一般に曲げ強さで示されるが、最近このような E , γ_i , C などの材料定数を取り入れた強度測定へのアプローチもとられている。

(2) 強度のバラツキ

一方、焼結体の製造面から強度におよぼす影響をみると、材料の組織に起因する固有因子と表面加工などに起因する外来因子の 2 つがある。

固有因子: 気孔、結晶粒子径、粒子の結合形式、添加物、粒界析出物、固溶、配向など

外来因子: 表面粗度、加工傷、加工硬化、雰囲気との反応、測定方法および条件など

一般にセラミックス焼結体は、原料の純度、添加物の種類、焼成条件などによって内部因子が複雑に変化し、同一条件で焼結したつもりでも強度は相当バラツキやすい。このバラツキの幅が大きければ、機械部品としての信頼性がないことになる。したがって、できるだけバラツキ幅の狭い製品の製造技術の確立がまず第 1 に大切な点である。

つぎに設計上強度計算を行う場合には、多数の試料についての統計的取り扱いが必要となる。このためには、脆性破壊の確率論的取り扱い方法として下記の Weibull 分布関数が適用されている。

$$P_s = \exp \left\{ - \int_{vol} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dv \right\}$$

P_s : 応力 σ のもとで破壊しない確率, σ : 応力, σ_u : 材料が絶対に破壊しない応力, セラミックスでは零と置く, σ_0 : 尺度パラメーター, v : 試片容積, m : Weibull の均一性係数

Weibull 係数 (m) は強度のバラツキと直接関係する値で、定性的にはこの値が大きいくほどバラツキは少ないと解釈してよい。実際に m を求めるためには、観測値からの値をワイブル確率紙上にプロットし、紙上で求める方法が便利である⁽¹³⁾。

(3) その他の強度

その他高温強度、クリープ性状、耐熱衝撃性、耐機械的衝撃性、熱疲労など、耐熱構造材料の材料評価として避けることのできない問題が山積している。しかもこれらは、セラミックスでは最もおこなわれている分野である。このセラミックスの破壊力学に関しても、最近世界各国において、理論的にもまた材料試験的にも意欲的に研究が開始されている。

7. 今後の問題

以上のように Si_3N_4 焼結体は著しい発展をみせているが、ガスタービン用などの耐熱構造材料として実用化するためには、解決しなければならない問題が多い。その主なものは次のようである。

(1) 信頼度の高い焼結体をうるための材料科学および技術

(2) 脆性材料に対する応力上の設計技術

(3) 上記二者の橋渡しとしての、材料評価法および脆性材料の破壊挙動の解明

ともあれ“もろさ”のためにすてられていたセラミックスを金属に代る耐熱構造材料として開発することに対して、現在世界的努力が払われている事実は、材料に関心をもつ者として注目すべきであり、その過程でえられた知識は他の材料分野にも広く貢献するものと信じられる。

文 献

- (1) J.J.Burke, A.E.Gorum and R.N.Katz : *Ceramics for High-Performance Application*, Brook Hill Pub. Co., Massachusetts, (1974), p.15, p.47.
- (2) *Report of the Committee on Motor Vehicle Emissions*, Washington D. C. National Academy of Science, (1973).
- (3) Victor de Biasi : *Gas Turbine World*, July, (1977), 12.
- (4) L.F.Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth : *Engineering Properties of Ceramics*, Battelle Memorial Inst., U.S.A., (1966).
- (5) Y.Oyama and O.Kamigaito : *Japan.J.Appl. Phys.*, **10**(1971), 1637.
- (6) 柘植章彦, 井上 寛, 米屋勝利 : 窯業基礎討論会要旨集, (1972).
- (7) K.H.Jack : *Trans. & Jour. British Ceram. Soc.*, **72**(1972), 376.
- (8) K.H.Jack : *J.Mater. Sci.*, **11**(1976), 1135.
- (9) 米屋勝利, 柘植章彦, 井上 寛 : 特公報 49-21091.
- (10) G.E.Gazza : *J.Amer. Ceram. Soc.*, **56**(1973), 662.
- (11) 東芝レビュー, **30**(1975), 8, 580.
- (12) F.F.Lange, S.C.Singhal and R.C.Kuznicki : *J.Amer. Ceram. Soc.*, **60**(1977), 249.
- (13) 日科技連ライブラリー⑫, 信頼性データの解析—日科技連ワイブルの確率紙の使い方—, 日科技連出版社, (1971).

「ノート」から

不老長寿薬の処法

孫 思邈^{シバク} 「丹経要訣による」

金粉8両(1両=14g)と水銀8両を1晩混合してアマルガムとし, 雄黄(鶏冠石)1斤(1斤=16両=223g)と雌黄(Ag_2S_3)1斤をこれに加えて9日間焙焼し, 2日間かけて冷却してから精をとり出す。この精と酸を筒に入れて銅の蓋をし, 封泥で固め, 大地から2~3寸離し, 筒の底がかすかに温くなる程度に60~70日間加熱し, 中味が辰砂(丹)のごとく赤くなれば完成である。これを砕いてなつめの実と混ぜて丸薬とし, 毎朝起きがけに太陽に向って立ち, 井戸水で1服飲む。

7日にして玉女現われて侍り, 200日で自由がきき, 300日たてば不老不死の生命をうる。そうです。