

Si₃N₄ セラミックスのアルカリ溶融塩腐食による強度劣化

佐藤 次雄* 小池 義昌*
遠藤 忠* 島田 昌彦**

Degradation in Fracture Strength of Si₃N₄-Based Ceramics by Corrosion in Molten Alkali Salts

by

Tsugio SATO*, Yoshimasa KOIKE*, Tadashi ENDO* and Masahiko SHIMADA**

Si₃N₄-based ceramics such as hot isostatically pressed Si₃N₄, hot pressed Si₃N₄, and hot pressed sialons containing 0, 30, 60 and 100 % of α phase were corroded by K₂SO₄ and K₂CO₃ melts at 1150~1300°C and 925~1150°C, respectively. The surface reaction-controlled shrinking core model adequately described the relationship between the weight loss of the specimen and the time for the corrosion reactions in both K₂SO₄ and K₂CO₃ melts. The corrosion rate in K₂CO₃ melts decreased with increasing the content of Al and Y ions in the specimens. The fracture strength of the specimens corroded by K₂SO₄ and K₂CO₃ melts degraded to 2/3-2/5 of the original values before losing 2 % of its weight, and then became almost constant up to 30 % of weight loss.

Key words : Si₃N₄, Sialon, Corrosion, K₂SO₄ melt, K₂CO₃ melt, Strength degradation, Time prediction of rupture, Kinetics

1 緒 言

近年、エネルギー変換効率の向上を目的として、高温ガスタービンやMHD発電システム等、セラミックスを精密構造材料として用い、金属材料が使用できない高温で作動するエネルギー変換システムを確立しようとする研究が多く行なわれている。しかしMHD発電システムでは、燃焼ガスプラズマの電導度を高める目的で燃焼器へK₂CO₃やK₂SO₄がシード剤として添加され、これらのカリウム塩が器壁に凝結し、非常に強い腐食性を示す。また高温ガスタービンシステムでは、燃焼排ガス中に含まれるNaCl, Na₂SO₄, 重金属塩等の凝縮に伴う装置腐食が問題となる。したがってこのような高効率エネルギー変換システム用構造材料としては熱的、機械的特性に優れていることはもとより、腐食性雰囲気下で安定であることが必要である。Si₃N₄やSiC等の非酸化物セラミックスは高温での破壊強度や破壊じん性に優れて、大きな熱衝撃抵抗を有することから高温構造材料としての利用が期待されている。しかしこれらの非酸化物セラミックスは本質的には酸化性雰囲気下で不安定であり、熱交換器、高温ガスタービン、MHD発電のような高温構造物へ適用するためには、これらの非酸化物セラミックスの機械的性質に及ぼす高温腐食の影響を調べることが重要である。非酸化物セラミックスの溶融塩腐食に

ついてはMackeeら¹⁾による種々のガス雰囲気下でのナトリウム溶融塩によるSiCの腐食、Tresslerら^{2),3)}によるSiCとSi₃N₄のNaCl-Na₂SO₄溶融塩による腐食、Becher⁴⁾によるSiCとSi₃N₄の石炭スラグによる腐食、Satoら⁵⁾⁻⁷⁾によるSi₃N₄, SiCおよびAlNのK₂SO₄-K₂CO₃溶融塩による腐食、等の報告があり、腐食挙動は化学的環境に著しく支配されることが報告されている。例えば、Si₃N₄の溶融塩腐食について、Tresslerら^{2),3)}はNaCl-Na₂SO₄溶融塩による腐食速度は溶融塩中の遊離のO²⁻イオン濃度に依存し、き裂の伸長により強度が劣化することを報告している。Becher⁴⁾はSi₃N₄を高温の石炭スラグにさらした場合の腐食速度と強度劣化はスラグの化学組成に依存し、酸性スラグでは反応速度が遅いが、破壊強度が著しく低下し、塩基性スラグでは逆に反応速度は速いが大きな破壊強度の低下は生じないことを報告した。一般にSi₃N₄基セラミックスはMgO, Y₂O₃, Al₂O₃, AlN等が焼結助剤として添加されており、これらの助剤はSi₃N₄粒界で粒界相を形成する。これらの粒界相はSi₃N₄セラミックスの物理化学的性質に大きな影響を及ぼすが、溶融塩腐食反応に及ぼす添加剤の影響については詳細な研究は行なわれていない。そこで本研究ではSi₃N₄基セラミックスのK₂SO₄およびK₂CO₃溶融塩中における耐食性を調べるとともにSi₃N₄基セ

† 原稿受理 昭和63年3月11日 Received Mar. 11, 1988

* 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai

** 正会員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai

Table I. Crystalline phase and chemical composition of the sample used.

Sample	Phase	Chemical compositions (at. %)				
		Si	N	Y	Al	O
HIP-Si ₃ N ₄	β	42.9	57.1	0	0	0
HP-Si ₃ N ₄	β	41.2	54.8	0.86	0.76	2.44
SiAlON-0	β	38.5	52.4	0.86	3.51	4.77
SiAlON-30	α+β	41.2	56.4	0.34	1.58	0.51
SiAlON-60	α+β	37.6	55.0	1.06	4.77	1.59
SiAlON-100	α+β	34.2	53.5	1.74	7.94	2.65

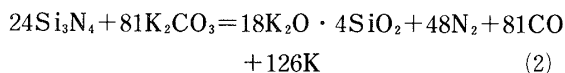
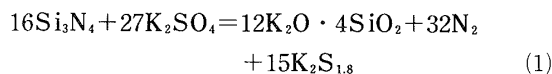
α : α-Si₃N₄ phase, β : β-Si₃N₄ phase

ラミックス腐食速度および強度劣化に及ぼす添加物の影響について検討した。

2 実験方法

助剤無添加熱間静水圧加圧 Si₃N₄, ホットプレス Si₃N₄ および α 相割合 0, 30, 60, 100 % のホットプレスサイアロンをダイヤモンドカッターで約 4×5×8-15 mm の形状に切断し研磨したものを腐食試験試料として用い, それぞれ HIP-Si₃N₄, HP-Si₃N₄, SiAlON-0, SiAlON-30, SiAlON-60, SiAlON-100 と略記した. 各々の試料の組成と結晶相を Table I に示す. 腐食実験では直径 16 mm, 長さ 105 mm のアルミナチューブに試料と式(1)および式(2)の化学量論数の 5 倍量の K₂SO₄ あるいは K₂CO₃ 粉末を入れ, 所定温度の電気炉中に設置し, 窒素ガス流通下あるいは空气中で反応を行わせ, 所定時間ごとにチューブを電気炉より取り出し, 空气中で急冷した後, 温水で試料を洗浄し, 乾燥後, 秤量した. 試料中の結晶相および微細構造については粉末 X 線回折, 赤外分光および走査型電子顕微鏡で調べ, α 相および β 相の存在割合は

Gazzara と Meissier の方法⁸⁾により求めた. 破壊強度はクロスヘッド速度 0.5 mm/min, スパン長さ 10 mm での 3 点曲げ試験により測定した.



3 結果および考察

3・1 Si₃N₄ の K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩腐食速度

窒素雰囲気下 1200~1300°C の K₂SO₄ および 975~1150°C の K₂CO₃ 溶融塩中で SiAlON-60 の腐食速度を調べた結果を Fig. 1 に示す. SiAlON-60 の K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩中での腐食による重量減少は, それぞれ 1200°C および 975°C 以上の温度で認められた. 固相-液相のような不均一系反応における反応では未反応芯モデルが適用でき, 表面化学反応が律速の場合には, 反応率 α と時間 t の関係は式(3)で表わされる.⁹⁾

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt/r_0 \quad (3)$$

ここで r₀ は試料半径であり, 本実験では板状試料を用いたので, 試料の幅, 厚さおよび長さが a, b, c の場合の r₀ を $3abc/2(ab+bc+ca)$ と定義した. Fig. 2 に示されるように, 窒素雰囲気下での K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩による SiAlON-60 の腐食反応率と時間の関係は式(3)に良く適合した.

同様の実験を種々の Si₃N₄ 基セラミックスについて行い, Arrhenius 式における見掛けの活性化エネルギーおよび頻度因子を求めた結果を Table II に示す.

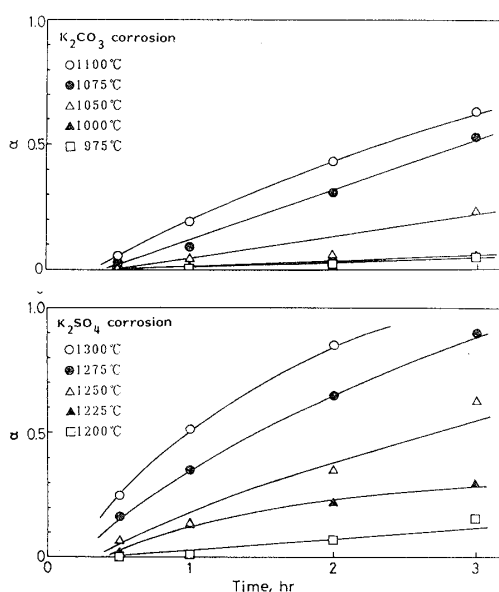


Fig. 1. Time dependence of weight loss for SiAlON-60 specimens in K₂SO₄ and K₂CO₃ melts at various temperatures.

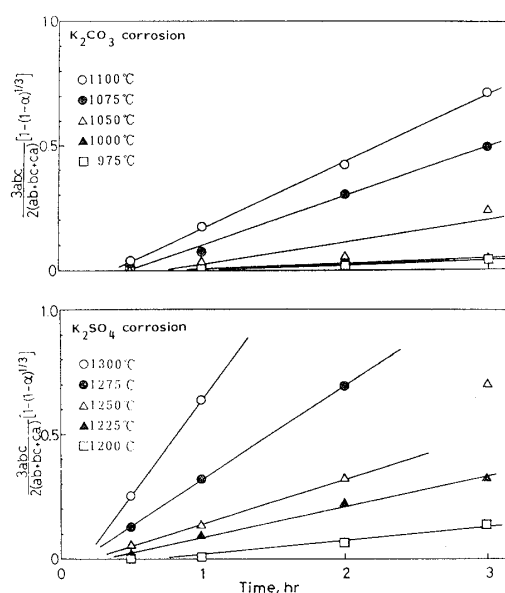


Fig. 2. Plots of corrosion data of SiAlON-60 in K₂SO₄ and K₂CO₃ melts according to shrinking core model with surface chemical reaction control kinetics.

Table II. Frequency factors, A, and apparent activation energies, ΔE , for the oxidation of various Si₃N₄-based ceramics in K₂SO₄ and K₂CO₃ melts.

Sample	K ₂ SO ₄ corrosion		K ₂ CO ₃ corrosion	
	A (mm/hr)	ΔE (kJ/mol)	A (mm/hr)	ΔE (kJ/mol)
HIP-Si ₃ N ₄	1.01×10^{15}	447	3.27×10^6	157
HP-Si ₃ N ₄	7.66×10^{13}	424	3.75×10^{11}	320
SiAlON-0	1.54×10^{18}	548	1.25×10^9	257
SiAlON-30	2.46×10^{12}	380	8.00×10^8	250
SiAlON-60	1.60×10^{16}	493	3.32×10^{12}	344
SiAlON-100	4.21×10^{20}	608	2.85×10^9	275

Si₃N₄ およびサイアロンの腐食反応に対する見掛けの活性化エネルギーは K₂SO₄ 熔融塩中で 380-608 kJ/mol, K₂CO₃ 熔融塩中で 157-344 kJ/mol であり, 腐食速度は添加物含量に依存しているようにみえた. 1250°C の K₂SO₄ および 1000°C の K₂CO₃ 熔融塩における各々の試料の腐食速度定数を Al と Y イオンの含有量に対してプロットしたのが Fig. 3 である. 助剤無添加の HIP-Si₃N₄ の腐食速度はいずれの熔融塩中에서도非常に速いことがわかる. また K₂CO₃ 熔融塩中での腐食速度は (Al+Y) 含有量の増加とともに減少し,

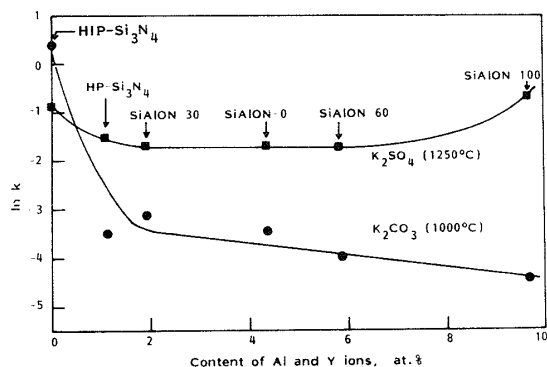


Fig. 3. Relationship between the corrosion rate constants and the content of aluminium and yttrium ions for Si₃N₄-based ceramics in K₂SO₄ and K₂CO₃ melts.

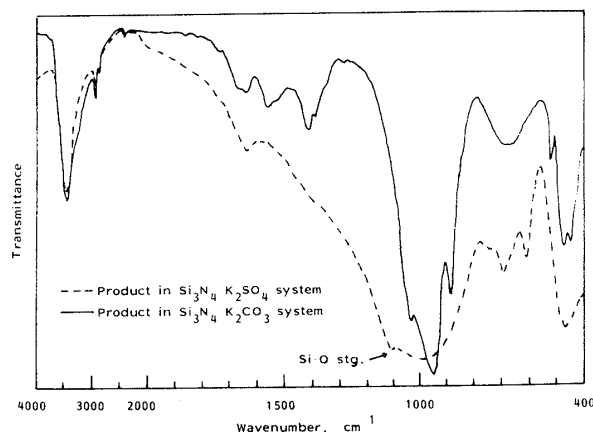
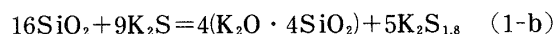
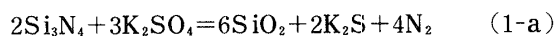


Fig. 4. Infrared spectra of HIP-Si₃N₄ corroded in K₂SO₄ and K₂CO₃ melts.

腐食速度は HIP-Si₃N₄ ≫ HP-Si₃N₄ > SiAlON-30 > SiAlON-0 > SiAlON-60 > SiAlON-100 の順であった. これらの結果より Al₂O₃ や Y₂O₃ のような酸化物の存在により Si₃N₄ の K₂CO₃ による酸化腐食反応が抑制されることがわかる. これは Al₂O₃ や Y₂O₃ の K₂CO₃ 熔融塩への溶解速度が極めて遅いためと思われる. 一方, K₂SO₄ 熔融塩での腐食速度は (Al+Y) 含有量 2 at. % までは含有量の増加とともに減少し, その後 6 at. % まではほとんど一定で, 9.7 at. % 以上で再び増加しており, 腐食速度は HIP-Si₃N₄ > SiAlON-100 > SiAlON-60 = SiAlON-0 = SiAlON-30 = HP-Si₃N₄ の順序であった. いずれの試料でも, XRD では腐食生成物に相当する回折ピークは認められなかったが, Fig. 4 に示されるように IR スペクトルでは K₂SO₄ 熔融塩で腐食した試料にのみ Si-O 伸縮振動に相当する 1100 cm⁻¹ の吸収ピークが観察された. これらのことから K₂SO₄ 熔融塩腐食では, Si₃N₄ の溶解とともに, 非晶質シリカの生成も起こり, 試料表面に生成された非晶質シリカが, 腐食反応に重要な役割を果たすと推察される. これは式(1)の反応は, (1-a) および (1-b) の2段階で進行し, (1-a) の反応で生成する SiO₂ の性状が全体の反応速度に影響を及ぼすためと考えられる. すなわち SiO₂ は中性塩である K₂SO₄ とは反応しないので Si₃N₄ の腐食を抑制するが, (1-a) の反応で同時に生成される K₂S は強塩基性であり, (1-b) の反応により SiO₂ 被膜を溶解し, 反応を推進することから, 腐食速度は (1-b) の反応が律速となるため, SiO₂ と K₂S の反応性が重要になると思われる. 一般に高温酸化により Si₃N₄ 表面に生成される緻密な非晶質シリカは, 試料にドーブされている MgO や Y₂O₃ との反応により結晶化され, ポーラスになることが報告されている.^{10),11)} これより Y₂O₃ を多く含んだ試料では表面に生成した非晶質シリカの結晶化が急激に進行し, クラックを生成するため腐食速度が増加したと思われる.



3・2 Si₃N₄ 基セラミックスの強度劣化

K₂SO₄ および K₂CO₃ 熔融塩による Si₃N₄ 基セラミックスの腐食により, 試料表面が荒れ, 破壊強度が劣化した. 1150°C の K₂SO₄ および 925°C の K₂CO₃ 熔融塩中に浸した各々の試料の破壊強度を試料重量減少量の関数として Fig. 5 および 6 に示す. なお試料強度は 3点曲げ試験により式(4)により求めた.

$$\sigma_{3b} = 3PL/2ab^2 \quad (4)$$

ここで P は使用した荷重で, L はスパン長さであり, 試料サイズ a と b は腐食後の試料について研磨することなく測定した. Fig. 5 および 6 より K₂SO₄ およ

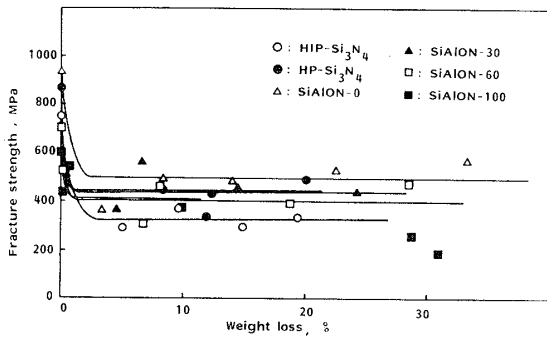


Fig. 5. Relationship between the bending strength and the weight loss for Si₃N₄-based ceramics corroded in K₂SO₄ melts.

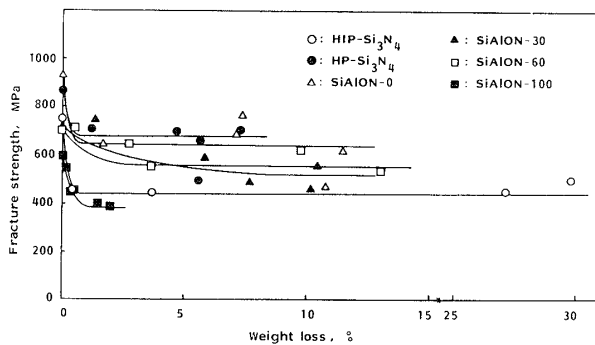


Fig. 6. Relationship between the bending strength and the weight loss for Si₃N₄-based ceramics corroded in K₂CO₃ melts.

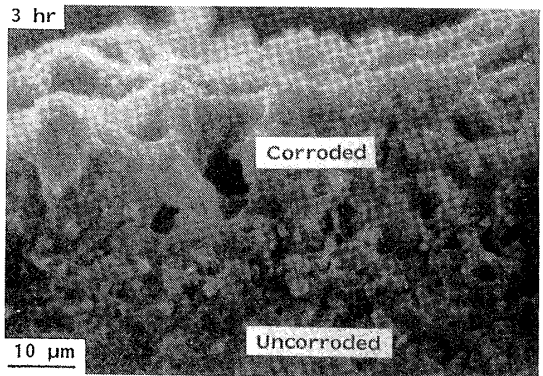
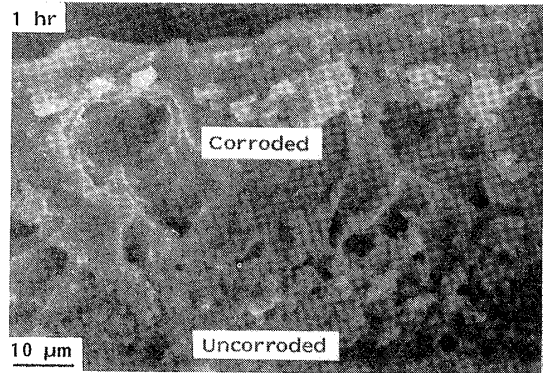


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the cross sections of SiAlON-60 corroded in K₂SO₄ melts at 1150°C for 1 and 3 hr.

び K₂CO₃ 溶融塩で腐食した全ての試料の曲げ強度は重量減が 2% に達するまでの反応の初期段階に最初の値の 2/3-2/5 まで劣化し、それ以後 30% の重量減までほぼ一定であった。これらの結果は重量減 2% 以内の腐食反応の初期段階において試料の臨界き裂長さが未腐食試料の 2-6 倍の大きさまで拡大され、それ以後ほぼ一定であることを示唆している。K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩腐食後の Si₃N₄ 基セラミックスの臨界き裂長さを式(5)により求めた結果を Table III に示す。

$$C = K_{IC}^2 / \pi \sigma_{3b}^2 \quad (5)$$

Table III. Fracture strength, σ_{3b} , and fracture toughness, K_{IC} , of the original samples and the critical flaw length, C, in original samples and corroded samples in K₂SO₄ melts at 1150°C and K₂CO₃ melts at 925°C.

Sample	σ_{3b} (MPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	C (μm)		
			Before corrosion	After corrosion (μm)	
				in K ₂ SO ₄	in K ₂ CO ₃
HIP-Si ₃ N ₄	753	3.98	8.67	48.0	24.4
HP-Si ₃ N ₄	870	5.29	11.8	44.0	19.2
SiAlON-0	935	3.60	4.72	16.5	9.76
SiAlON-30	717	4.31	11.5	30.5	21.9
SiAlON-60	702	5.01	16.2	47.5	25.5
SiAlON-100	552	4.94	25.5	44.0	53.5

ここで K_{IC} は試料の破壊じん性であり、腐食反応により変化しないと仮定した。1150°C の K₂SO₄ 溶融塩中で 1 および 3 時間反応した後の SiAlON-60 の切断面の SEM 写真を Fig. 7 に示す。腐食による表面の荒れと大きなピットの生成が確認された。腐食層の厚さは反応時間 1 および 3 時間でほとんど差が無く、約 40 μm であり、Table III に示された臨界き裂長さとほぼ一致した。

腐食反応により試料が等方収縮すると仮定すると、式(4)より式(6)が導かれる。

$$\sigma_{3b} = 3PL / 2a_0 b_0^2 (1-x)^3 = 3PL / a_0 b_0^2 (1-\alpha) \quad (6)$$

ここで a_0 , b_0 は試料の最初の幅および厚さで、 x は試料の収縮割合、 α は反応率である。本実験結果より所定温度の K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩に所定時間浸した Si₃N₄ 基セラミックスの腐食割合 α を推測できるので、表面粗さが温度に依存せず一定と仮定すれば、腐食試料の寿命予測が可能である。Table III のき裂長さ、式(4)と式(6)および Arrhenius 式、 $k = A \exp(\Delta E / RT)$ を用いることにより、50 mm × 50 mm × 50 mm の初期形状で破壊荷重 P_0 の試料について 0.3 P_0 の荷重を加えながら 1100°-1200°C の K₂SO₄ および 1000°-1100°C の K₂CO₃ 溶融塩中で腐食した場合の試料が破壊に至るまでの時間の推算結果を Table IV に示す。Si₃N₄ 基セラミックスの腐食抵抗力が

Table IV. The time prediction of rupture for various Si₃N₄-based ceramics of 50 mm×50 mm×50 mm in K₂SO₄ melts at 1100, 1150 and 1200°C and K₂CO₃ melts at 1000, 1050 and 1100°C

Sample	In K ₂ SO ₄			In K ₂ CO ₃		
	1100°C	1150°C	1200°C	1000°C	1050°C	1100°C
HIP-Si ₃ N ₄	273 hr	69 hr	19 hr	4 hr	2 hr	1 hr
HP-Si ₃ N ₄	729	198	58	245	78	27
SiAlON-0	1991	369	76	170	68	29
SiAlON-30	616	191	64	144	59	26
SiAlON-60	1765	387	94	272	80	25
SiAlON-100	2127	328	57	407	152	61

Al₂O₃ および Y₂O₃ の添加により改善されることは顕著であり, SiAlON-60 や SiAlON-100 が K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩腐食に対して特に優れた耐食性を示すことが予想される. なお Table IV の計算では表面粗さの温度依存性を考慮しておらず, 詳細についてはさらに検討が必要である.

4 結 論

本実験結果より次のような結論が導かれた.

(1) Si₃N₄ 基セラミックスの K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩における腐食速度は未反応芯モデルにおける表面化学反応律速の速度式に良く適合し, 見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ 380-608 kJ/mol および 157-344 kJ/mol である.

(2) Si₃N₄ 基セラミックスの K₂CO₃ 溶融塩腐食速度は試料中の Al および Y イオン濃度の増加に伴い減少する.

(3) Si₃N₄ 基セラミックスの K₂SO₄ および K₂CO₃ 溶融塩腐食では, 試料の破壊強度は重量減少割合 2% 以下の初期過程において 2/3-2/5 に急激に劣化し, その後はほぼ一定である.

(昭和63年2月10日 第39回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) D. W. Mackee and D. Chatterji, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 441 (1976).
- 2) R. E. Tressler, M. D. Meiser and T. Yonushonis, J. Amer. Ceram. Soc., **59**, 278 (1976).
- 3) W. C. Bourne and R. E. Tressler, Amer. Ceram. Soc. Bull., **59**, 443 (1980).
- 4) P. F. Becher, J. Mater. Sci., **19**, 2805 (1984).
- 5) T. Sato, Y. Kanno, T. Endo and M. Shimada, Int. J. High Technol. Ceram., **2**, 279 (1986).
- 6) 佐藤次雄, 菅野佳実, 遠藤 忠, 島田昌彦, 窯業協会誌, **94**, 123 (1986).
- 7) T. Sato, Y. Kanno, T. Endo and M. Shimada, Adv. Ceram. Mater., **2**, 228 (1987).
- 8) O. P. Gazzara and D. R. Meissier, Amer. Ceram. Soc. Bull., **56**, 777 (1977).
- 9) F. Habashi, "Principle of Extractive Metallurgy" vol. 1 (1969) Gordon and Breach Science Publishers.
- 10) D. Cubicciotti and K. H. Lace, J. Amer. Ceram. Soc., **61**, 512 (1978).
- 11) D. Cubicciotti and K. H. Lace, J. Electrochem Soc., **126**, 1273 (1979).