

氏 名	小 田 耕 平
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 7 年 3 月 15 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 49 年 3 月 岡山大学工学部工業化学科卒業
学位論文題目	構造用セラミックスの高温高压水腐食に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 島田 昌彦    東北大学教授 平井 敏雄 東北大学教授 井口 泰孝

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 言

構造用セラミックス材料は、温度、応力や雰囲気等の苛酷な環境下での構造用部材としての高付加価値用途が期待されている。苛酷な環境下での構造用セラミックス材料の適用に際しては、使用環境を想定した耐環境性、腐食・防食等の材料評価に関するデータの蓄積が急務の重要研究課題となる。

構造用セラミックスの腐食挙動に関しては、ガスタービン、エンジン、熱交換器などの使用環境を想定した高温燃焼環境下での高温腐食に関する多くの研究が行われている。一方、構造用セラミックスは耐食・耐摩耗性が要求されるメカニカルシール、ポンプ、バルブなどの化学装置への適用もメンテナンス期間の延長や高効率化の面から期待されている。しかし、構造用セラミックスの優れた機械的特性を利用するこれら化学装置の使用環境を想定したセラミックスの水溶液腐食に関する研究例は極めて少ない。特に、オートクレーブを用いた水環境に対する腐食反応の加速試験、あるいは化学装置等の実環境にも相当する高温高压の純水中での構造用セラミックス材料の腐食挙動に関する系統的な研究はほとんど行われていないのが現状である。

本研究は、水環境が大きく関与する化学装置への構造用セラミックスの適用の観点から、その候補材料としての窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、サイアロン、窒化ホウ素 (BN)、ムライト、アルミナセラミックスの高温高压水下における腐食挙動の解明と材料評価を目的に、オートクレーブによる高温高压水腐食の系統的な実験を行い、原料粉体合成法、焼結方法、焼結助剤および焼結体の純度等の製造プロセス上の諸因子および構成成分の溶出特性に着目した検討を行い、腐食反応、腐食形態、強度劣化などの基本的な腐食挙動と材料の耐食性を明らかにした。本論文は緒言である本章を含め

全編6章から構成されている。

## 第2章 実験方法

第2章では、構造用セラミックスの高温高压水下での腐食試験方法と評価方法およびセラミックスの粒界相を構成する成分の溶出特性に着目した模擬粒界ガラスの溶出試験方法と評価方法について概略を述べている。

構造用セラミックスの高温高压水下での腐食実験では、オートクレーブを用いた高温高压水腐食試験を行い、試料の重量変化、ICP-AESによる溶出液の化学分析、腐食生成物層のX線回折(XRD)、赤外吸収(IR)スペクトルの測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、X線マイクロアナライザー(EPMA)分析と腐食前後での試料の室温3点曲げ強度測定を行った。模擬粒界ガラスの高温高压水下での溶出実験では、構造用セラミックスと同様の高温高压水腐食試験を行い、ICP-AESによる成分溶出率の測定を行った。供試試料はすべて各素材製造専門企業で作製された市販品を用いた。焼結体試料は、すべてJIS-R 1601規格に準拠して加工された形状のものを用いた。

## 第3章 窒化物セラミックスの高温高压水腐食

第3章では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 基( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , サイアロン)、BNセラミックスの高温高压水下での腐食挙動を検討し、その結果に基づいて焼結方法および焼結助剤に起因する腐食形態によって分類し得る材料評価について述べている。

### (1) $\text{Si}_3\text{N}_4$ 基セラミックスの高温高压水腐食

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 基セラミックスの $300^\circ\text{C}$ 、 $8.6\text{MPa}$ の高温高压水中での腐食反応は、基本的には以下の反応式により、



$\text{SiO}_2$ の溶出による減量を伴う腐食が進行し、焼結方法、焼結助剤に起因する微細構造を反映して基質よりも耐食性の低い粒界相の化学組成により耐食性が異なることが判明した。緻密な焼結体で腐食による試料の表面積の変化が無視できる試料において、腐食初期での重量変化が放物線則に従っていることより、腐食反応は拡散律速で進行すると考えられた。

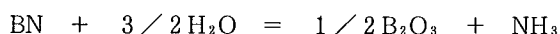
助剤添加 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体では、助剤成分が $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ では保護膜的な薄い腐食生成物層、 $\text{MgO}$ では非保護膜的な厚い腐食生成物層が形成され、基質表面にはピットを形成する孔食が生じ、助剤成分の溶出特性の違いにより耐食性が異なることが分かった。助剤無添加HIP- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体では、粒界相のシリカの選択的な溶出と、それに伴う $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の剥落が引き起こされる粒界腐食が進行し、反応焼結 $\text{Si}_3\text{N}_4$ では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子間直接結合骨格の元の形状は保持され、開気孔に沿ったすきま腐食が進行することが分かった。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ などの副成分が主成分である $\text{Si}_3\text{N}_4$ と固溶体を形成することにより、粒界相の影響を非常に小さくするサイアロンセラミックスの特徴を反映して、単相の $\alpha$ -サイアロンでは均一腐食の腐食形態を示し、最も高い耐食性を示すことが判明した。他のサイアロンセラミックスや $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加 $\text{Si}_3\text{N}_4$ が腐食の程度に差はあってもいずれも孔食を示す(強度劣化:約60%)の

に対し、単相の $\alpha$ -サイアロンが均一腐食の形態を示すことは、初期強度は低いものの実用上では強度劣化が小さく（強度劣化：約85%）、破壊源となるピットが高温高压水腐食によって生成しない点で注目すべき有利な結果が明かとなった。

#### (2)六方晶BNセラミックスの高温高压水腐食

BNセラミックスの150°C、0.48MPaの高温高压水中での腐食反応は、基本的には以下の反応式により、



$\text{B}_2\text{O}_3$ の溶出による減量を伴い、試料表面には腐食生成物層を形成しない腐食が進行することが判明した。その腐食反応速度は、直線則に従い表面化学反応律速の板状モデルの速度式によく適合することが明らかになった。

耐食性の程度は、助剤添加ホットプレス法<<助剤無添加ホットプレス法<熱分解法の順に優れており、焼結方法、焼結助剤に起因する粒界相の組織、化学組成を反映して、主に焼結体の純度に依存することが判明した。

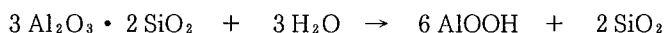
ホットプレス法の試料では焼結助剤等の不純物からなるホウ酸塩ガラス相で構成された粒界相の選択的な溶出による粒界腐食が、高純度な熱分解法の試料では粒界構造を反映して均一腐食が起きることが明らかになった。

### 第4章 AI系セラミックスの高温高压水腐食

第4章では、酸化物セラミックスであるムライト、アルミナセラミックスの高温高压水下での腐食挙動を調べ、その結果に基づいて原料粉体合成法、焼結体の純度の観点からの材料評価について述べている。

#### (1)ムライトセラミックスの高温高压水腐食

ムライトセラミックスの300°C、8.6MPaの高温高压水中における腐食反応は、基本的には以下の反応式により、



腐食生成物層として残留するペーサイト（AlOOH）の生成と $\text{SiO}_2$ の溶出による減量を伴った腐食反応が進行することが判明した。その腐食反応は、放物線則に従い腐食生成物層中での $\text{H}_2\text{O}$ の拡散が律速過程であることが明らかになった。

耐食性の程度は、ムライト単一組成（74wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）>ムライト理論組成（72wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の順に優れており、原料粉体合成法（共沈法、アルコキッド法、固相反応法）よりも、化学組成に依存する結果となった。また、固相反応にもかかわらず、副成分として $\text{ZrO}_2$ を添加した焼結体が高い耐食性を示した。腐食による強度変化は、腐食の程度には関係なく腐食初期に大きく低下し、以後は初期強度の60~70%程度の一定の値が維持される前章の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 基セラミックスと同様の傾向が見いだされた。

#### (2)アルミナセラミックスの高温高压水腐食

アルミナセラミックスは、300°C、8.6MPaの高温高压水に対して極めて安定であるが、腐食は

主に粒界相に存在する不純物成分である  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Na}_2\text{O}$  の溶出による粒界腐食が進行するため、その耐食性は高純度の焼結体ほど優れることが分かった。腐食による強度変化は、腐食初期に大きく低下し、その後はほぼ一定となる傾向を示し、その強度劣化の割合は高純度な焼結体ほど小さいことが分かった。

## 第5章 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの腐食現象を応用した高耐食性ガラス

第5章では、本研究により得られた高温高压水下的腐食現象に関する知見に基づいて、腐食現象を応用した防食、改質技術への展開の可能性を検討した結果について述べている。

助剤添加  $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの高温高压水下的耐食性に関する実験結果に基づいて、高耐食性を示した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加  $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの模擬粒界ガラス相としての  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ 系ガラスを作製し、そのガラスの基本的な物性と耐高温高压水特性を検討した。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ 系ガラスは、いずれも均一で透明であり、高弾性、高硬度の優れた機械的特性を有するガラスであることが判明した。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ 系ガラスの高温高压水下的耐食性は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加常圧焼結  $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスや石英ガラスに比べ著しく高いことが判明した。本実験により、高温高压水容器の窓用材料等への応用が可能な数少ない候補材料として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ 系で有用なガラス組成を見いだすことに成功した。

## 第6章 総括

本研究は、構造用セラミックスの適用が期待される化学装置の苛酷環境としての高温高压水環境における構造用セラミックスの腐食現象の解明と材料評価を目的として、その候補材料としての  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、サイアロン、BN、ムライト、アルミナセラミックスのオートクレーブを用いた高温高压の純水中での系統的な腐食試験を行い、その耐食性について、製造プロセス上の因子（原料粉体合成法、焼結方法、焼結助剤、純度）および構成成分の観点から統一的な解釈を提示した。高温高压水下的腐食は、セラミックス材料の主成分と水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) との腐食反応にしたがって進行するが、材料の耐食性を支配する主たる因子は、製造プロセス上の因子に起因する粒界相の問題に帰することが判明した。その耐食性は材料の化学組成を尺度として、水熱合成条件を基準に精度よく判定できることを明らかにした。さらに、高温高压水腐食による材料評価の結果として、構造用セラミックスの製造プロセス上の諸因子に起因する腐食挙動、強度劣化と密接に関連する普遍的な因子として重要な腐食形態による分類、差別化の方法を提示し、構造用セラミックスの高温高压水下的腐食挙動を明らかにすることができた。

## 審査結果の要旨

構造用セラミックス材料は耐熱性や耐食性に優れ、腐食環境下での構造用部材としての用途が期待され、腐食・防食等の材料評価に関する研究が重要課題となっている。構造用セラミックスの腐食挙動に関しては、高温燃焼環境下での腐食の研究は多いが、高温高圧水腐食に関する研究は極めて少ない。本論文は、構造用セラミックスの高温高圧水下的における腐食挙動の解明と材料の耐食性を明らかにしたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒言である。

第2章は実験方法であり、高温高圧水下的での腐食試験方法と評価方法を述べている。

第3章では、窒化ケイ素、サイアロン、窒化ホウ素セラミックスについて、8.6MPa、300℃の高温高圧水中での腐食挙動を検討している。窒化ケイ素とサイアロンセラミックスの腐食反応は拡散律速で進行し、焼結助剤の違いによって、基質表面にピットを形成する孔食、粒界相の溶出による粒界腐食、開気孔に沿ったすきま腐食等の腐食形態を見出している。窒化ホウ素セラミックスの腐食反応は、水との反応で生成する酸化ホウ素の溶出による表面化学反応律速で腐食が進行することを明らかにしている。腐食反応にともなう強度劣化は腐食反応の初期に起こり、腐食反応前の破壊強度の60～85%に劣化し、腐食反応の進行においても破壊強度は一定に保持されることを明らかにしている。

第4章では、ムライトとアルミナセラミックスについて、8.6MPa、300℃の高温高圧水中での腐食挙動を検討し、ムライトセラミックスの腐食反応は腐食生成物であるペーサイト層中の水の拡散律速過程であり、アルミナセラミックスは不純物成分の溶出による粒界腐食で腐食反応が進行することを明らかにしている。

第5章では、イットリア・アルミナ・シリカ系ガラスを作製し、高温高圧水中ではシリカガラスに比べ著しく高い耐食性を示すことを明らかにし、高温高圧水容器の窓用材料の可能性を指摘している。

第6章では、本研究の成果をまとめ、総括としている。

以上要するに、本論文は、構造用セラミックスの高温高圧水中での腐食反応、腐食形態、腐食反応にともなう強度劣化に関する多くの知見を得るとともに、高温高圧水環境下での新しい高耐食性ガラスの作製について検討したもので、セラミックス材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。