非酸化物セラミックスの高温水蒸気酸化[†]

佐藤 次雄* 針 生 清 高*

遠 藤 忠* 島 田 昌 彦**

Oxidation of Nonoxide Ceramics by Water Vapor at High Temperatures

by

Tsugio SATO*, Kiyotaka HARYU*, Tadashi ENDO*

and Masahiko SHIMADA**

Nonoxide ceramics of hot-pressed AlN, hot-pressed Si₃N₄, sintered Si₃N₄, hot-pressed sialon and hot-pressed B₄C were oxidized in wet nitrogen and/or wet air atmosphere at 1.5 to 20 kPa of water vapor pressure and in dry air at 900-1400°C. All specimens were oxidized by both dry air and water vapor at high temperatures. AlN formed α-Al₂O₃ film on the surface above 1150°C. The oxidation rate of AlN increased with increasing water vapor pressure. The oxidation rate of AlN in wet nitrogen was much greater than that in wet air. Si₃N₄ and sialon formed oxide films consisting of SiO₂, Y₂Si₂O₇ and YAlO₃. The oxidation kinetics obeyed the usual parabolic law. The oxidation rate in wet nitrogen, however, was unaffected by water vapor pressure and increased with increasing Y₂O₃ content. The apparent activation energy for the oxidation of Si₃N₄ based ceramics was about 800 kJ/mol. On the other hand, since the oxidation of B₄C by water vapor and dry air above 900°C resulted in weight loss, the formation of BO or HBO₂ seemed to be the main reaction. The oxidation rate of B₄C by water vapor above 900°C could be expressed by the surface chemical reaction controlled kinetics with the apparent activation energy of 200 kJ/mol.

Key words: Water vapor oxidation, AlN, Si₃N₄, Sialon, B₄C

1 緒 言

Si₃N₄, AlN 等の非酸化物セラミックスは優れた耐摩耗性、熱衝撃抵抗、高温強度等を有することからエレクトロニクス部品、放熱基板や種々の高温構造材料としての利用が期待されている。しかし非酸化物セラミックスでは高温酸化雰囲気中での酸化腐食による強度劣化が問題となる。Si₃N₄^{1)~6)}やAlN^{7)~12)}の高温空気中における酸化腐食についてはこれまで多くの研究が行われ、反応は700-1000°C付近より起こり、表面にSiO₂やAl₂O₃あるいは焼結助剤に起因する種々の酸化物皮膜を形成することが知られている。しかし報告されているこれらセラミックス材料の腐食挙動は互いに大変異なる点が多い。これは試料の腐食挙動は酸化物皮膜の性状や焼結体の粒径、空孔率、助剤添加量、湿度等により異なるためである。LongとFoster⁷⁾やSinghal¹⁾はそれぞれAlNとSi₃N₄の空気酸化が水分の存在下で促進されることを報告しているが、水蒸気によるこれら非酸化物セラミックス材料の腐食反応挙動の詳細については不明である。B₄Cの酸化についてはLaverenko¹³⁾らが粉末B₄Cの酸素酸化について研究し、1100°C以下では酸化生成物のB₂O₃層内の拡散律速

であり、1200°C以上ではB₂O₃の蒸発を伴いB₄CとO₂の化学反応律速であると報告しているが水蒸気の影響については不明である。そこで本研究では代表的な非酸化物セラミックスであるSi₃N₄, AlNおよびB₄Cの高温水蒸気酸化反応について検討した。

2 実験方法

試料としてホットプレス助剤無添加AlN (HP-AlNと略記)、ホットプレスSi₃N₄ (HP-Si₃N₄と略記)、常圧焼結Si₃N₄ (S-Si₃N₄と略記)、α相割合が0、30および60%のサイアロン(SiAlON-0, SiAlON-30, SiAlON-60と略記)およびホットプレスB₄C (HP-B₄Cと略記)を用いた。各々の組成をTable Iに示す。2種類のSi₃N₄およびSiAlON-0はいずれもβ相の単一相であった。反応装置は前報¹⁴⁾のものと同様である。各々の試験片を所定温度の雰囲気制御型横型管状炉に設置し、所定水蒸気分圧の窒素ガスまたは空気を送入し、反応を行わせた後、試料の重量変化を測定するとともに、粉末X線回折法による生成物の同定および走査型電子顕微鏡による微細構造変化の観察を行った。なおガス流量は20 mm/minであり、ガスはそれぞれ25°CのCa(NO₃)₂・4H₂O飽和水溶液、

† 原稿受理 昭和62年3月23日 Received Mar. 23, 1987

* 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. Characteristics of the samples.

Sample		Composition (wt %)								Density (g/cm ³)	Size (mm)
		Al	N	Si	Y	O	B	C			
HP-AlN	Hot-pressed	65.9	34.1							3.25	2×10×10
HP-Si ₃ N ₄	Hot-pressed	1.0	37.3	56.2	3.7	1.9				3.20	2×12×12
S-Si ₃ N ₄	Sintered	3.6	36.1	52.9	3.5	3.1				3.21	2×12×12
SiAlON-0	Hot-pressed	4.6	35.6	52.4	3.7	3.7				3.19	2×10×10
SiAlON-30	Hot-pressed	2.1	38.9	57.0	1.5	0.4				3.22	2×10×10
SiAlON-60	Hot-pressed	4.2	38.0	53.9	3.0	0.8				3.22	2×10×10
HP-B ₄ C	Sintered						76.7	21.3		2.46	3×7×7

あるいは 33, 46 および 60°C の蒸留水中でバブリングし水蒸気分圧を 1.5, 5, 10, 20 kPa に調整した。また Si₃N₄ 基セラミックスにおける α 相割合は Gaz-zara と Messier の方法¹⁵⁾により求めた。

3 結果および考察

3・1 種々の温度の水蒸気雰囲気における試料の重量変化

Fig. 1 に各々の試料を 1100-1400°C, 水蒸気分圧 20 kPa の窒素雰囲気中で 25 hr 反応させたときの重量変化を示す。AlN, Si₃N₄ およびサイアロンは 1100°C までは重量変化を示さなかったが, 1150°C 付近から酸化が進行し, 酸化量は温度の上昇とともに増加した。Si₃N₄ 基セラミックスの酸化腐食速度は SiAlON-60 > SiAlON-30 > 0 $\geq$ S-Si₃N₄ > HP-Si₃N₄ の順番であった。AlN は Si₃N₄ やサイアロンと比較し著しく大きな重量増加を示したが, 1350°C 以上で再び重量増加量が減少した。一方, B₄C では, 1100°C で既に酸化腐食反応が進行し, 酸化腐食反応の進行にともない重量減少を示した。

Fig. 2 に反応後の HP-AlN, S-Si₃N₄ および HP-B₄C の試料表面の粉末 X 線回折図を示す。HP-AlN

Fig. 1. Weight change of the specimens oxidized by water vapor of 20 kPa at various temperatures for 25hr.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the oxidized surface of HP-AlN, S-Si₃N₄ and HP-B₄C oxidized by water vapor.

では α -Al₂O₃ のみが生成し, S-Si₃N₄ では, α -クリストバライト (SiO₂), Si₂N₂O および焼結助剤に起因する YAlO₃ と Y₂Si₂O₇ が生成し, HP-B₄C では B₂O₃ とカーボンの生成が認められた。

AlN, Si₃N₄ および B₄C と水蒸気の反応において想定される主な反応の自由エネルギー変化と温度の関係を Fig. 3 に示す。なお計算の便宜上窒素および水蒸気分圧を 0.1 および 0.01 MPa, 反応生成物である H₂, NH₃, NO, NO₂, CO, SiO および BO の分圧をすべて 10⁻⁴ MPa とした。これより種々の反応が熱力学的には進行可能であり, AlN と水蒸気の反応では低温度では α -Al₂O₃ と NH₃ の生成反応がエネルギー的に有利となるが, 本実験条件のような高温度では α -Al₂O₃, N₂ および H₂ の生成反応が最も有利であることがわかる。Si₃N₄ と水蒸気の反応についても同様であり, 低温度では SiO₂ と NH₃, 高温度では SiO₂, N₂ および H₂ の生成反応が最も有利である。一方, B₄C と水蒸

Fig. 3. Chemical free energy changes of possible oxidation reaction for AlN, Si_3N_4 and B_4C by water vapor.

気の反応では、低温度では B_2O_3 、 H_2 および CO_2 または CO の生成が有利であり、高温度では BO 、 CO および H_2 の生成が有利になる。Fig. 1, 2 および 3 の結果より本実験条件下では、AlN と水蒸気の反応では式(1)の反応が進行したと考えられる。

また Si_3N_4 と水蒸気の反応では式(2)の反応が主に進行し、わずかに $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の生成も認められたことから、

一部式(3)の反応も進行したと思われる。

一方、 B_4C と水蒸気の反応では、粉末 X 線回折により B_2O_3 の生成が確認されたが、重量減少が観察されたことから、式(4)および(5)の反応が考えられる。

なお寺井らは¹⁶⁾ B_2O_3 の揮発速度が水蒸気の下で著しく促進されること、および Meshi らが高温における¹⁷⁾ B_2O_3 - H_2O 系の反応の質量分析の研究により気相中に H_3O^+ 、 HBO_2^+ 、 H_3BO_3^+ および $(\text{HBO}_2)_3^+$ イオンの存在を確認したことから、式(6)~(8)の反応が進行すると考察している。

これより B_4C の重量減少は式(5)の反応によるものではなく、式(4)、(6)~(8)の反応の進行に基づくものと考えられることもでき、反応機構の解明のためには生成ガス種の同定が必要である。

3・2 AlN の酸化腐食

反応温度1150~1400°C、水蒸気分圧 20 kPa の窒素中における HP-AlN 重量の時間変化を Fig. 4 に示す。

Fig. 4. Time dependence of weight gain of AlN in wet nitrogen atmospheres at 20 kPa of water vapor pressure and various temperatures.

1250°C 以下の温度では重量増加量が時間に対して直線的に増加し、板状試料における表面化学反応律速の速度式(式(9))に適合した。

$$\Delta W = kt \quad (9)$$

一方、1350°C 以上では重量増加量の 2 乗が時間とともに直線的に増加し、生成物層内拡散律速の速度式(式(10))によく適合した。

$$\Delta W^2 = k't \quad (10)$$

Fig. 5 に 1250、1350 および 1400°C で 48 時間反応し生成した α - Al_2O_3 被膜の破断面の SEM 写真を示す。1250°C での生成物には 20-100 μm の大きさの空孔が多く存在していたが、反応温度の上昇にともない空孔量が減少し、ち密化が進行していることが認められる。これより反応生成物である α - Al_2O_3 被膜のち密化の進まない 1250°C 以下の低温度では表面の AlN と H_2O との化学反応が律速となり、ち密化の進行する 1350°C 以上の高温度では、 α - Al_2O_3 層中の細孔内の H_2O の拡散が律速となると考えられる。また 1400°C で著しく反応速度が低下したのは、極めてち密な α - Al_2O_3 被膜が生成し、水蒸気の拡散が抑制されたためと思われる。なお反応が表面化学反応律速で進行した 1250°C 以下の反応における見掛けの活性化エネルギーは 250 kJ/mol であり、水蒸気分圧が変化しても一定であった。1250°C および 1350°C において水蒸気分圧 0.15-20 kPa の窒素中で反応を行わせ、式(9)お

Fig. 5. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the Al_2O_3 films formed by the reaction between AlN and water vapor.

よび(10)により求めた速度定数と水蒸気分圧の関係を Fig. 6 に示す。1350°C における拡散律速の場合の速度定数 k' は水蒸気分圧に比例したが、1250°C における表面化学反応律速の場合の速度定数 k は水蒸気分圧が高くなると頭打ちになる傾向が認められ、Fig. 6 に示されるように $1/k$ 対 $1/P$ のプロット (Langmuir プロット) が直線となった。これより、1250°C での反応では表面吸着した H_2O と AlN の反応が律速となっていると思われる。

Fig. 6. Relation between the water vapor pressure and the linear rate constant at 1250 °C and the parabolic rate constant at 1350 °C.

1250°C の乾燥空気、加湿空気および加湿窒素中において AlN の酸化を行わせた時の試料重量の経時変化を Fig. 7 に示す。前記のように加湿窒素中での反応は表面化学律速で進行するが、空気中での反応は拡散律速の速度式に適合し、水蒸気分圧が等しい場合について比較すると、空気中のほうが窒素中よりも著しく反応速度が遅かった。これは AlN の空気酸化では水蒸気酸化の場合よりもち密な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 被膜が生成されるためと思われる。

3・3 Si_3N_4 基セラミックスの酸化腐食

Fig. 7. Time dependence of the weight gain of AlN oxidized in dry air, wet air and wet nitrogen atmospheres.

Si_3N_4 基セラミックスの水蒸気酸化では、いずれも試料重量増加量の 2 乗が時間に対して直線的に増加し拡散律速の速度式 (式(10)) に適合した。S- Si_3N_4 および 3 種類のサイアロンの酸化速度におよぼす水蒸気分圧の影響を 1250 °C の窒素雰囲気下で調べた結果を Fig. 8 に示す。水蒸気分圧を 1.5 kPa から 20 kPa まで変化させたが、いずれの試料においても酸化速度の変化は認められず、乾燥空気中での酸化速度と等しかった。これより、 H_2O 、 OH^- あるいは O^{2-} 等の拡

Fig. 8. Humidity dependence of the parabolic rate constants of S- Si_3N_4 , SiAlON-0, SiAlON-30 and SiAlON-60 in wet nitrogen at 1250 °C.

散が律速とは考えられない。

水蒸気分圧 20 kPa の窒素雰囲気下で酸化速度におよぼす温度の影響を調べた結果を Fig. 9 に示す。いずれの試料でも見掛けの活性化エネルギーは約 800 kJ/mol であり、 Y_2O_3 を添加した Si_3N_4 の空気酸化における活性化エネルギーと等しかった。 Si_3N_4 セラミックスの酸素酸化では表面に緻密な非晶質 SiO_2 被膜の生成により反応が抑制され、酸化反応は SiO_2 被膜が試料に含まれる MgO や Y_2O_3 との反応により結晶化され、微小き裂が生成される過程が律速となることが報告されており、 Si_3N_4 基セラミックスの水蒸気酸化においても同様の反応機構が考えられる。予想される反応機構は Fig. 10 のように表され、反応は Y^{3+} イオンの内部から非晶質 SiO_2 層への拡散が律速となる。

Fig. 9 の速度定数と α 相割合の関係を Fig. 11 に示す。これより酸化速度は α 相割合の多いものほど早いことがわかる。また Fig. 1 および Fig. 11 の結果より β 相の単一相組成である試料の酸化速度は

Fig. 9. Arrhenius plots of the parabolic rate constants for $S-Si_3N_4$, $SiAlON-0$, $SiAlON-30$ and $SiAlON-60$ in wet nitrogen at 20 kPa.

Fig. 10. Reaction scheme expected for the oxidation of Si_3N_4 based ceramics by water vapor.

Fig. 11. Relation between the parabolic rate constants and the α phase content for $S-Si_3N_4$, $SiAlON-0$, $SiAlON-30$ and $SiAlON-60$ in wet nitrogen at 20 kPa.

$SiAlON-0 > S-Si_3N_4 > HP-Si_3N_4$ の順であり、 Y_2O_3 の含有量の多いものほど速かった。 α 相および β 相 $SiAlON$ の一般式はそれぞれ $M_x(Si, Al)_2(O, N)_6$ および $Si_{6-z}Al_zO_{2N_{8-z}}$ のように表される。したがって試料に添加されている Y_2O_3 は α 相サイアロンではマトリックスに均一固溶しており、 β 相サイアロンでは粒界に偏析していると思われる。また Table I の結果より、 α 相割合の多いものほどマトリックス中の Y_2O_3 固溶量も多いことが予想される。これより α 相の割合の多いサイアロンほど SiO_2 被膜の結晶化が促進されやすいことより、酸化が促進されるものと思われる。

3.4 B₄C の酸化腐食

乾燥空気、水蒸気分圧 10 kPa の空気および 10 kPa の窒素雰囲気下、1100-1300°C で 10 時間反応した後の $HP-B_4C$ の重量減少量を Fig. 12 に示す。いずれの雰囲気でも温度の上昇により反応が促進された。空気中での反応では水蒸気分圧の増加により反応量も増加し、水蒸気分圧 10 kPa の空気と窒素中での反応率はほぼ等しかった。したがって本実験条件下では B_4C の酸化腐食は酸素酸化よりも水蒸気酸化のほう

Fig. 12. Degree of weight loss of $HP-B_4C$ oxidized by dry air, wet air and wet nitrogen at various temperatures for 10 hr.

が速やかに進行することがわかった。

3・1節に示したように HP-B₄C の水蒸気酸化では式(4)および式(5)あるいは式(6)~(8)の反応が併発しているものと思われる。915~1034°C、10 kPa の窒素中での反応による試料重量の経時変化を Fig. 13 に示す。いずれも重量減少量は時間とともに直線的に増加したことから、本実験条件下における反応では B₂O₃ 被膜の生成による酸化の抑制は無視でき表面化学反応律速となったものと思われる。また Fig. 13 の直線の傾きから求められた反応速度定数のアレニウスプロットもよい直線性を示し、求められた見掛けの活性化エネルギーは 200 kJ/mol であった。

Fig. 13. Time dependence of the weight loss of HP-B₄C in wet nitrogen atmosphere at 10 kPa and various temperatures.

4 結 論

AlN, Si₃N₄, サイアロンおよび B₄C の高温水蒸気酸化について調べ、以下の所見を得た。

(1) AlN の水蒸気酸化では α -Al₂O₃ が生成し、反応は 1250°C 以下の低温度では化学反応律速、1350°C 以上の高温度では α -Al₂O₃ 層中の細孔内の拡散律速となった。このような反応機構の違いは、AlN 表面に生成する α -Al₂O₃ 被膜の性状によるものと考えられる。

(2) AlN の酸化速度は水蒸気分圧の増加により増加し、同じ水蒸気分圧の下では窒素中のほうが空気中よりも著しく酸化速度が速い。

(3) Si₃N₄ およびサイアロンの水蒸気酸化速度は拡散律速の速度式に良く適合し、水蒸気分圧 1.5 kPa 以上では乾燥空気中の速度と等しかった。

(4) Si₃N₄ 基セラミックスの水蒸気酸化速度は

SiAlON-60 > SiAlON-30 > SiAlON-0 > S-Si₃N₄ > HP-Si₃N₄ の順番であり、 α 相割合および Y₂O₃ 含有量の多いものほど速かった。

(5) B₄C の水蒸気酸化は 900°C 以上の高温度では重量減少を伴い BO あるいは HBO₂ 等の生成反応が進行しているものと思われ、表面化学反応律速で進行した。

(昭和62年2月10日 第34回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) S. C. Singhal, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 81(1976).
- 2) A. Bouarroudj, P. Goursat and J. L. Besson, J. Mater. Sci., **20**, 1150 (1985).
- 3) S. C. Singhal and F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., **60**, 190 (1977).
- 4) D. Cubicciotti and K. H. Lace, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 512 (1978).
- 5) D. Cubicciotti and K. H. Lace, J. Electrochem. Soc., **126**, 1723 (1979).
- 6) D. R. Clarke and F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., **63**, 586 (1980).
- 7) G. Long and M. Foster, J. Am. Ceram. Soc., **42**, 53 (1959).
- 8) T. Renner, Z. anorg. allgem. Chem., **298**, 22 (1952).
- 9) K. M. Taylor and C. Lenie, J. Electrochem. Soc., **107**, 308 (1960).
- 10) N. G. Coles, D. R. Glasson and S. A. A. Jayaweera, J. Appl. Chem., **19**, 178 (1969).
- 11) P. Boch, J. C. Galindus, J. P. Lecompte and J. Mexmain, Ceramics Int., **8**, 34 (1982).
- 12) V. A. Laverenko and A. F. Alexeev, Ceramics Int., **8**, 34 (1983).
- 13) V. A. Laverenko and Yu. G. Gogotsi, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **275**, 114 (1984).
- 14) 佐藤次雄, 大滝史郎, 遠藤 忠, 島田昌彦, 材料, **36**, 7 (1987).
- 15) C. P. Gazzara and D. R. Meissner, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**, 777 (1977).
- 16) 寺井良平, 江口清久, 大工試季報, **28**, 2 (1977).
- 17) D. J. Meshi, W. A. Chupa and J. Berkowitz, J. Chem. Phys., **33**, 530 (1960).