Si_3N_4 焼結体の高温酸化に及ぼす焼結助剤と不純物の影響†

石川 誠* 竹内 信行* 石田 信伍**
若松 盈*** 渡部 公士****

Effects of Sintering Additives and Impurities on the High Temperature Oxidation of Si_3N_4

by

Makoto ISHIKAWA*, Nobuyuki TAKEUCHI*, Shingo ISHIDA**
Mitsuru WAKAMATSU*** and Koji WATANABE****

The high temperature oxidation behaviors of gas-pressure-sintered (GPS) Si_3N_4 containing small amounts of impurities in addition to 5 wt% Y_2O_3 and 0, 2 or 5wt% Al_2O_3 (A0, A2, A5) as the sintering aids were examined at 1400°C for 15 h in pure oxygen. For comparison, the GPS Si_3N_4 obtained from highly pure Si_3N_4 powder (B5) was examined. The oxidation reaction was followed every minute by measuring the evolved N_2 and NO using a quadrupole mass spectrometer. The weight changes of the bodies before and after the oxidation were measured and their oxidized surfaces were analyzed by SEM and EDX.

The oxidation behavior of GPS Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 additives obeyed an asymptotic kinetics possibly due to the formation of protective scales. The N_2 evolution rate, the parabolic rate constant of the initial oxidation stage, the amount of N_2 evolved, and the weight gain increased with an increase in the amount of Al_2O_3 . The SEM observation of the oxidized surface revealed that the proportion of a crystalline phase identified as $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ decreased and a glassy phase increased with increasing Al_2O_3 content.

The oxidation behavior of B5 was fairly fitted with two stage parabolic kinetics. B5 exhibited a larger amount of N_2 evolved and larger weight gain than A5.

Key words: Si_3N_4 , Oxidation, Mass spectrometer, Al_2O_3 , Fe_2O_3

1 緒 言

Si_3N_4 焼結体は、高熱伝導率、低熱膨張率などの優れた特性をもつ代表的な非酸化物セラミックスであり、構造用セラミックスとして広く使われている。しかし非酸化物セラミックスの大きな欠点は、高温酸化雰囲気において酸化されやすいことである。このため従来から Si_3N_4 の酸化反応についての研究は数多くなされてきた。その中でも MgO などの焼結助剤の影響については、焼結温度を下げる反面、熱間強度の低下が激しいだけでなく、また耐酸化性も著しく劣化することが報告されている¹⁾。

一方、 Al_2O_3 を焼結助剤として使った場合、SIALON 組成になって酸化をむしろ抑えるという報告がある²⁾。同じシリコン系非酸化物である SiC では逆に酸化が促進されるという報告もある³⁾。近年は、熱間強度を下

げずに焼結させようという研究が進み Y_2O_3 や CeO_2 系の希土類助剤の使用が一般的になりつつある。このような希土類助剤は、 MgO などに比べて酸化にあまり影響を与えないといわれている。しかし、柘植らも述べているように Y_2O_3 だけでは焼結し難いので熱間強度の低下も伴うが Al_2O_3 との併用が通常である。しかし、このアルミナ添加量が酸化に及ぼす影響についてはこれまであまり報告がない。

また焼結体中に含まれる不純物については、助剤と同じくカチオンの状態で拡散移動しながら酸化層表面に集積することが多くの研究者によって報告されている^{4),5)}。このカチオンの表面方向への拡散と酸化層中の酸素の内部方向への拡散が律速過程となる保護酸化が一般的に高酸素濃度で起こることが報告されている^{6),7)}。カチオンの拡散が律速過程であり、粒界に不純物が集

† 原稿受理 平成4年7月2日 Received July 2, 1992

* 正会員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

** 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

*** 正会員 大光炉材(株) 〒804 北九州市戸畑区牧山新町, Taiko Refractories Co. Ltd., Tobata-ku, Kitakyusyu, 804

**** 大光炉材(株) 〒804 北九州市戸畑区牧山新町, Taiko Refractories Co. Ltd., Tobata-ku, Kitakyusyu, 804

積していることから、不純物濃度が高くなるほど酸化速度が促進されることが予想される。また表面に集積した低融点不純物が、酸化層内の O₂ などの拡散を促進することも考えられる。^{(9), (10)} Ca については、酸化を促進するという報告が多い。しかし、Fe の影響については表面に集積することは確認されているが、酸化速度に対する影響については十分に解明されたとはいえない。

著者らは、^{(11), (12)} 前報でも示したように、従来の重量評価法ではなく、酸化に伴って発生するガスを四重極型質量分析計によって定量的に測定することでその酸化挙動を検討してきた。

本報告では、ガス圧焼結 Si₃N₄ 焼結体の酸化挙動に対する Al₂O₃-Y₂O₃ 系焼結助剤および不純物、特に Fe 分の影響について検討した。

2 実 験

実験に使った試料は、標準純度 Si₃N₄ 粉末と高純度な Y₂O₃ および Al₂O₃ を助剤として Al₂O₃ 添加量を変えながらガス圧焼結した Si₃N₄ 焼結体 A0, A2, A5 および高純度 Si₃N₄ 粉末および高純度な Y₂O₃ および Al₂O₃ を助剤としてガス圧焼結した Si₃N₄ 焼結体 B5 である。焼結温度は 1750°C、窒素ガス圧は 0.85 MPa である。

Table I に各焼結体試料の助剤添加量および焼結体中に含まれる代表的な不純物として K₂O, CaO, Fe₂O₃ のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による化学分析値を示す。酸化試験装置および方法は、前報と同様であるので省略する。⁽¹¹⁾ 酸化試験終了後の試料は、重量測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、EDX 測定を行った。

Table I. Chemical compositions of Si₃N₄ sample.

	Starting additive composition (wt. %)		Impurity concentration (wt. %)*		
	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
A0	0	5	0.06	0.10	0.33
A2	2	5	0.07	0.16	0.33
A5	5	5	0.08	0.12	0.34
B5	5	5	0.06	0.15	0.02

* EDX analysis.

3 結果と考察

3・1 助剤添加量の影響

すべての試料で主として N₂ ガスの発生が確認された。⁽¹¹⁾ また前報でも示したようにわずかの NO ガスが同時に発生した。酸素中での酸化であることからこれらのガス発生は次の式 (1), 式 (2) に従って生じたものと考えられる。

Fig. 1. N₂ evolution rate during oxidation of Si₃N₄ at 1400°C in O₂.

Fig. 1 に A0, A2, A5 各試料の N₂ ガス発生速度曲線を示す。すべての試料で酸化直後に急激な酸化による最大 N₂ ガス発生速度を示したのち徐々に低下していくことが認められる。このことから保護的酸化反応が起こっていることが分かる。

酸化直後の最大 N₂ ガス発生速度は、Al₂O₃ 添加量が 0, 2, 5% と多くなるにつれて 0.17, 0.5, 1.5 l/m² · min と急激に高くなっている。酸化直後の低下も Al₂O₃ 添加量が増加するにつれてゆるやかに低下していくようになっている。酸化層の成長速度を評価するために重量増加などで行われている積算曲線を Fig. 2 に示した。

一般的に保護的酸化が進行する場合、酸化層成長速

Fig. 2. Amount of N₂ evolved during oxidation of Si₃N₄ in O₂.

Fig. 3. Parabolic plots for oxidation of A-type Si_3N_4 in O_2 .

度は、拡散律速によって Fig. 2 のように積算曲線をとると放物線状になるといわれている。

$$W^2 = K_p \times t + C$$

W : 重量, K_p : 放物線速度定数, C : 定数

これは、式 (1) の保護酸化反応によってシリカ保護膜が生成し、酸化層中を内側に向かって拡散する酸化ガスが律速するという考えかた¹³⁾、助剤や不純物カチオンなどの外部への拡散が律速するという考えかたもある^{6), 8), 9)}。現在は、どちらも正しく助剤や不純物によってその律速過程が変わりうるという考えかたが一般的になりつつある。窒素ガス発生量を parabolic plot したのが Fig. 3 である。いずれの場合も、単純な直線にならず、酸化初期の数時間は比較的急こう配でその後ゆるやかになる。このようにこう配 (放物線速度定数, K_p) が一定にならず酸化実験途中で変化することについては、いままでも報告例はある。長谷川らは、酸化初期は内部気孔の酸化が進行し、後期には表面酸化が進行するとしている。Porz らは多孔質 Si_3N_4 で初期に内部気孔をうめる反応が起こる漸近線則 (asymptotic law) を提示している¹⁵⁾。Narushima らは、 SiC の酸化においてシリカ層が非晶質からクリストバライト結晶に変化することが原因としている。しかし、最近では Y_2O_3 を助剤とする窒化ケイ素は、 MgO などとは異なって単純な放物線則ではなく、酸化初期は放物線則にしたがうが、後期は急激な保護酸化に移る漸近線則が多孔質ではないにもかかわらず生じることが報告されている¹⁷⁾。

本実験でのパラボリックプロットをみると、2 段階に放物線則が変化しているというよりも、初期は放物線則に従って後期は急速に反応が停止する漸近線則に従っているといえる。そして放物線則から移行する時間は、酸化開始後 2 時間 30 分から 3 時間であること

Fig. 4. Weight gain, parabolic rate constants and amounts of N_2 and NO evolved in oxidation test for 15 h at 1400°C in O_2 .

が分かる。数時間経過後に試料表面や粒界相が非常に保護性の強い膜で覆われるものと考えられる。

Fig. 4 には、各試料の酸化初期の放物線則に従った部分の放物線速度定数, K_p および N_2 と NO ガスの総発生量, および重量増加値を示す。アルミナ添加量が 0% のときと 5% の時では K_p で約 200 倍, ガス量や重量増加では約 13~14 倍も増加を示している。アルミナ添加によって酸化反応が加速されていることが分かる。変節点以降の酸化反応量はわずかであることから、アルミナ添加量による酸化反応の加速は、強固な保護膜生成までの拡散律速部によるものが主であると考えられる。

酸化試験後の重量増加値は、式 (1) の保護酸化反応が起こったと考えて得たシリカと N_2 の計算値とよく一致していた。 N_2 は酸化膜中にとらわれることなく、酸化膜にガス孔を生成しながら進行していると考えられる^{7), 18)}。

Fig. 5 には、酸化後の試料表面の SEM 観察結果を示す。アルミナ量が少ない A0 では角柱状結晶が主体であり、そのまわりをわずかにガラス相が取りかこんでいる。アルミナ添加量が增大するにつれて、結晶相の割合が減少してガラス相主体となっている。この角柱結晶は、XRD 結果や EDX 分析より $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ であることが判明した。またこの $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 結晶

Table II. Impurity concentrations of glassy phase in oxide scale formed on Si_3N_4 samples by oxidation at 1400°C for 15 h in O_2 .

	K_2O	CaO	Fe_2O_3
A0	2.42 (40)	4.36 (44)	2.06 (6)
A2	3.01 (43)	2.48 (16)	2.31 (7)
A5	3.06 (38)	1.65 (14)	1.32 (4)
B5	2.13 (35)	0.16 (1.1)	0.21 (10)

() = After oxidation/Before oxidation.

Fig. 5. Scanning electron micrographs of the surfaces of Si₃N₄ oxidized for 15 h at 1400°C in O₂.

は板状であり、Babini らが示しているように酸化反応中に成長したものと考えられる。ガラス相の EDX 分析結果を Table II に示す。この Table II から Fe, K, Ca などの低融点不純物が未酸化時に比べて 10 倍以上も高濃度に集積されていることがわかる。

助剤として Y₂O₃ だけよりも Al₂O₃ を同時に添加した場合、Al₂O₃ 添加量の増加が粒界相の低融点化、熱間強度の低下を著しくすることは報告されている^{4),5),19)}。Y₂O₃ 助剤のみでは耐酸化性の良い Y₂O₃ · 2SiO₂ を含み、Y₂O₃ - Al₂O₃ 系助剤では、Al₂O₃ の存在がガラス転移温度を下げ、O₂ の拡散および酸化を促進していることも報告されている^{19),20)}。

以上の結果から、Al₂O₃ 添加量を増加させていくと Y₂O₃ · 2SiO₂ 結晶主体の酸化層から、低融点不純物 Ca, K, Fe および Al などを含むシリケートガラス主体の酸化層へと徐々に変化し、同時にガラス転移温度を下げ酸化層中の O₂ の拡散速度を増加させたものと推定した。

3・2 不純物濃度の影響

試料 B5 は、A5 に比べて高純度の Si₃N₄ 原料を使っている。特に Fe 分は B5 は A5 に比べて非常に低濃度である。従来不純物として Ca に関しては Mg

と同じ様に低融点シリケート化合物を作りやすいことから酸化にたいする悪影響が指摘されている。しかし、同じように低融点化合物を生成する不純物である Fe の影響についてはあまり報告がない。A5 と B5 を比較した場合、酸化開始直後の最大 N₂ 発生速度は 1.5 と 2.0 l/m² · min とそれほど極端な差はない。Fig. 2 の積算曲線や Fig. 6 の parabolic plot をみても、初期

Fig. 6. Parabolic plots for oxidation of A5 and B5-Si₃N₄ samples in O₂.

2時間前後の酸化にはほとんど差が見られず、ともに酸化直後の10数分に直線則にしたがったのちは、放物線則にしたがっている。このときの放物線速度定数にも大きな差はない。すなわち、酸化初期の拡散律速に従うステージは助剤の種類や添加量に依存するものと推定された。

B5の試料においては、酸化初期の数時間の放物

線則部以降も積分曲線とパラボリックプロットからみても不純物量(Fe分)が多いAタイプの試料のような漸近線則的な挙動を示さず、後半部もこう配をやや小さくしながらやはり放物線則に従っているといえる。

Fig. 7にA5とB5のSEM断面観察を示す。B5の試料においては酸化層が非常に厚くなっており、組織もporousで窒化ケイ素との密着性もあまりよくないことが分かる。さらに酸化層表面での結晶相とガラス相の割合は、Aタイプとほとんど変わらないにもかかわらず、EDX分析結果からガラス相には高濃度の不純物集積が認められないことが明らかとなった。

焼結助剤の種類および添加量が等しいA5とB5の試料において、Feの含有量の少ないB5試料に保護性の強くない酸化層が生成し、Feの含有量の多いA5試料にち密な保護膜が生成したことから、酸化反応速度を抑えるには、 Y_2O_3 系助剤を用いることよりもむしろFeを適度に含有する原料を用いることが必要ではないかと考えられる。これはBillyらの報告している漸近線則的な挙動の Y_2O_3 添加試料のFe分が著者らの試料よりもさらに高濃度であることとも一致している。またB5試料では、A5に比べて全ガス発生量も重量増加も非常に多くなり、酸化反応が激しくなったことは以上の考察を裏付けるものといえる。

4 ま と め

焼結助剤として $Y_2O_3-Al_2O_3$ を添加したガス圧法 Si_3N_4 焼結体の酸素雰囲気中の酸化反応に対するアルミナ添加量および不純物成分(Fe)の影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系助剤を含む窒化ケイ素焼結体の酸化挙動は、放物線則よりも漸近線則に従っていた。このとき焼結助剤としてのアルミナ添加量が増大するほど、初期の放物線速度定数やガス発生量、重量増加値が増大した。アルミナ添加によって、酸化層中の拡

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the cross sections of A5 and B5- Si_3N_4 samples oxidized for 15 h at 1400°C in O_2 .

散速度を増加させ、酸化を促進させたものである。

(2) 不純物(Fe分)の少ない高純度 Si_3N_4 焼結体では、2段階的な放物線則に従っていた。ち密な保護膜が生成しないため、酸化が促進された。Feの適度な含有は、酸化膜をち密にし、漸近線則的な酸化挙動を示すことと密接な関係があることが示唆された。

(平成4年4月21日 日本材料学会第60回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) C. M. Wu, K. R. McKinney, R. W. Rice, W. J. McDonough and S. W. Freiman, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3099 (1981).
- 2) S. C. Singhal, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 190 (1977).
- 3) S. C. Singhal and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 433 (1975).
- 4) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323 (1975).
- 5) A. Tsuge and K. Nishida, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 424 (1975).
- 6) S. C. Singhal, *J. Mater. Sci.*, 500 (1976).
- 7) 長谷川安利, 山根典子, 広田和士, 堤 正幸, 鈴木弘茂, 窯業協会誌, **89**, 59 (1981).
- 8) D. Cubicciotti and K. H. Lau, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 512 (1978).
- 9) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 38 (1980).
- 10) A. J. Kiehle, L. K. Heung, P. J. Giellise and T. J. Tockett, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 17 (1976).
- 11) 石川 誠, 若松 盈, 竹内信行, 服部哲幸, 河波利夫, 渡部公士, 材料, **40**, 390 (1991).
- 12) 石川 誠, 竹内信行, 石田信伍, 若松 盈, 渡部公士, 材料, **41**, 547 (1991).
- 13) W. C. Tripp and H. C. Graham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 399 (1976).
- 14) P. Andrews and F. L. Riley, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 125 (1991).
- 15) F. Porz and F. Thümmeler, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1283 (1984).
- 16) T. Narushima, T. Goto and T. Hirai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1386 (1989).
- 17) M. Desmaison-Brut and M. Billy, "High temperature corrosion of Technical Ceramics", Ed. R. J. Fordham, 131 (1990).
- 18) G. N. Babini, A. Bellosi and P. Vincenzini, *J. Mater. Sci.*, **18**, 231 (1983).
- 19) C. L. Quackenbush and J. T. Smith, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 533 (1980).
- 20) C. L. Quackenbush, J. T. Smith, J. T. Neil and K. W. French, "Progress in Nitrogen Ceramics", Ed. F. L. Riley, 669 (1983).