低酸素分圧下における窒化ケイ素焼結体の酸化挙動[†]

南 里 隼 人* 石 田 信 伍** 竹 内 信 行*
渡 部 公 士*** 若 松 盈****

Oxidation Behavior of Si_3N_4 at Low Oxygen Partial Pressures

by

Hayato NANRI*, Shingo ISHIDA**, Nobuyuki TAKEUCHI*

Koji WATANABE*** and Mitsuru WAKAMATSU****

The oxidation behavior of Si_3N_4 containing small amounts of impurities in addition to 5 mass% Y_2O_3 and 5 mass% Al_2O_3 used as the sintering aids were examined at 1400°C for 15 h at low oxygen partial pressures ($P_{\text{O}_2}=0.2\sim 1\text{ kPa}$). The oxidation reaction was followed by measuring the O_2 consumption caused by oxidation every minute using a quadrupole mass spectrometer. The weight change of the bodies before and after the oxidation was measured and their oxidized surfaces were analyzed by SEM and EDX.

α -cristobalite and $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ were formed as the crystalline oxidation products and an apparently homogeneous protective layer was also formed on the oxidized surface after the oxidation at 1400°C for 15 h at low oxygen partial pressures ($P_{\text{O}_2}=0.2\sim 1\text{ kPa}$).

In the case of the oxygen partial pressure of 1 kPa, the passive oxidation accompanied by weight gain and the active oxidation accompanied by weight loss were considered to be concurrent. In the cases of 0.5 and 0.2 kPa, the passive oxidation was observed and any sign of the active oxidation could not be detected.

These facts, contradictory to the generally accepted concept that lowering of oxygen pressure favors the active oxidation mechanism, indicate the marked depression of oxygen partial pressure in the flowing gas contacting with the sample surface at the downstream side in the case of 1 kPa.

Key words: Si_3N_4 , Oxidation, Mass spectrometer, O_2 consumption

1 緒 言

窒化ケイ素は、その高強度、高じん性、高耐磨耗性、高耐熱衝撃性といったバランスの優れた特性から、非酸化物セラミックスの中で高温構造材料として実用化が最も期待されており、一部は既に実用化もされている。著者らは、窒化ケイ素焼結体（主として Al_2O_3 - Y_2O_3 を焼結助剤とする）の酸化挙動を四重極型質量分析計を用いて追跡し報告してきた^{2),3)}。窒化ケイ素の酸化挙動は、高い酸素分圧では式(1)の反応に従って酸化保護膜を形成する保護酸化となり、それ以後の酸化は保護膜を介する拡散律速となることが知られている。⁴⁾

一方、低い酸素分圧では式(2)、(3)に従って SiO を発生し保護膜を生じることはなく継続的な酸化つまり活性酸化が起こるといわれている。⁴⁾

本報告では、 Al_2O_3 - Y_2O_3 系助剤を添加した焼結体を用いて、活性酸化を起こすと考えられる $P_{\text{O}_2}=1$

kPa(0.01 atm)以下の酸素分圧での酸化挙動を明確にするために、四重極型質量分析計を用いて排ガス中のガス濃度の定量分析を行った。これまで、著者らは、 N_2 ガス発生量を測定することにより窒化ケイ素の酸化挙動を追跡してきた^{2),3)}。

しかし、 N_2 - O_2 雰囲気中、低酸素分圧下すなわち高酸素分圧下での酸化反応によって発生する N_2 ガスを正確に定量することは困難である。従って、本報告では、酸化反応によって消費される O_2 ガスを正確に定量分析することにより酸化挙動を追跡した。

2 実 験

実験に用いた試片は、昭和電工製 Si_3N_4 粉末 (NU-10) に昭和電工製 Al_2O_3 (UA5105) 5 mass%, 信越化学製 Y_2O_3 5 mass% を添加して 0.85 MPa の N_2 雰囲気中で 1750°C で 4 時間焼成したものである。焼結体のかさ密度は 3.22 g/cm^3 、見掛け気孔率は 0 % であった。Table I に出発原料の Si_3N_4 の特性値を示す。不純物として、遊離 Si, Fe, Al, Ca, O そして C を含んでいる。試片の形状は $3\times 4\times 35\text{ mm}$ であり、JIS-R1601 に

[†] 原稿受理 平成 7 年 9 月 4 日 Received Sep. 4, 1995

* 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御所海道町, 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御所海道町, Dept. of Chem. & Mat. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606

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

**** 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, Kitakyushu, 804

Table I. Characterized data of Si_3N_4 raw powder.

α -phase content (%)	92
Specific surface area (m^2/g)	9.5
Chemical composition (wt %)	
N	38.0
Free-Si	0.2
Fe	0.4
Al	0.2
Ca	0.05
O	1.8
C	0.1

準抛した試験片である。試験片を#800の炭化ケイ素研磨紙で表面を研磨した後、アセトン中で超音波洗浄して酸化実験供試体とした。酸化ガスとして $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガス($\text{Po}_2=1.0, 0.5, 0.2 \text{ kPa}$)を 50 ml/min の流量で電気炉内に流入した。供試体を内径 6 mm 長さ 50 mm のムライト管に挿入し、さらにそのムライト管を内径 11 mm 長さ 1000 mm のムライト管に挿入した。長さ 1000 mm のムライト管中に設置された供試体は昇温中は電気炉の低温部に保持し、炉内が 1400°C になると同時に高温中央部に挿入して 15 時間保持した。発生するガス濃度は濃度既知の標準ガスを用いて連続的に定量分析した²⁾。

酸化試験前後の重量を測定し、試片の単位表面積当たりの重量変化として評価した。試験後の試料表面のXRD分析、SEM観察を行った。また、一部の試料表面のEDX分析も行なった。

3 結果と考察

3・1 酸素消費

Fig. 1に、酸化反応中における排ガス中の酸素の濃度変化を示す。酸素分圧 1 kPa 、 0.5 kPa 、 0.2 kPa いずれの場合も 1400°C 保持と同時に酸素濃度は大きく減少

し、酸素を消費する激しい反応が起こっていることがわかる。 1 kPa の場合、約 5 時間で所定の酸素濃度に復帰した。 0.5 kPa の場合、約 1 時間で所定の酸素濃度に復帰し、 0.2 kPa の場合、約 2 時間で所定の濃度に復帰した。 0.5 kPa や 0.2 kPa の場合よりも、 1 kPa の場合が酸素を消費する反応が長時間続いたことがわかる。

Fig. 2に酸素消費量の積算曲線を示す。酸素分圧 1 kPa の場合、 1400°C 保持から 5 時間はほぼ直線的に酸素を消費し、その後消費は急激に停止に向かった。 0.5 kPa 、 0.2 kPa の場合は、それぞれ保持後 1 時間、 2 時間の間酸素を激しく消費して、その後消費反応は停止に向かった。 0.5 kPa および 0.2 kPa の酸素消費曲線は、保護的な酸化反応による重量変化曲線によく見られる放物線に類似していた。

Fig. 3に 15 時間の酸化反応によって消費された O_2 ガスの消費量と酸化前後の重量変化を示す。重量変化は 1 kPa 、 0.5 kPa 、 0.2 kPa ともに増加を示し、その増加量は酸素分圧が高くなるに従って大きくなった。保護酸化反応を表す式(1)を用いて、消費された O_2 ガス量から重量増加量を計算した結果をFig. 3に×印で示した。 1 kPa の場合は実測値が計算値の約 $1/5$ となり、重量減少を伴う反応が起こったものと推定できる。 0.5 kPa と 0.2 kPa の場合は、実測値が計算値よりわずかに大きかった。これは重量減少を伴う反応がほとんど起こらなかったことを示す。また、実測値が計算値より大きかった理由として、試料中に含まれていた遊離 Si などのような、ガス発生を伴わずに重量増加を示す不純物が酸化されたためと考えられる。

次に、酸素分圧 1 kPa の場合の酸素消費量と重量変化量から活性酸化の割合を見積もる。

酸化反応が式(1)に従えば、 1 mol の O_2 消費により、 13.3 g の重量増加となり、式(3)に従えば、 93.3 g の重量減少となる。実測された O_2 消費量は 0.469 mmol/cm^2

Fig. 1. Change in oxygen concentration during oxidation at 1400°C in $\text{N}_2\text{-O}_2$.

Fig. 2. Amount of oxygen consumed during oxidation at 1400°C in $\text{N}_2\text{-O}_2$.

Fig. 3. Amount of O₂ consumed and weight change after oxidation of Si₃N₄ for 15h.

である。この酸素が式(1)と式(3)の反応にそれぞれ 9 : 1 で消費されたとすると、重量変化は、

$$13.3 \times 0.469 \times 0.9 - 93.3 \times 0.469 \times 0.1 = 1.24 \text{ mg/cm}^2$$

となり、実測された重量変化 1.25 mg/cm² にほぼ一致する。従って、活性酸化反応に消費された酸素の割合は 10 % であると推定できる。この結果から、式(3)を用いて Si₃N₄ の割合を求めると、酸素分圧 1 kPa では、重量減少を伴う活性酸化が約 20 % 生じたものと推定できる。

Si₃N₄ の保護酸化から活性酸化への遷移酸素分圧に関する研究としては、Singhal⁵⁾, Tripp and Graham⁶⁾, Sheehan⁷⁾, Vaughn and Maahs⁸⁾ などの報告があるが、遷移酸素分圧は、焼結助剤の種類と量⁷⁾、試料形状、酸化ガスの流量²⁾、試料の表面状態⁶⁾などの条件の差によって異なるために単純に比較することはできないが、1400°C 酸素分圧 1 kPa で活性酸化を生じるという報告は見当たらない。例えば、Singhal⁵⁾ は理論計算によって保護酸化から活性酸化への遷移酸素分圧を 1400°C で 223 Pa と報告している。また、Vaughn and Maahs⁸⁾ は Y₂O₃ を助剤とする Si₃N₄ を試料として、1446°C で 28.5 Pa という低い遷移酸素分圧を報告している。

今回のような、1 kPa という比較的高い酸素分圧で活性酸化が生じた理由については次の様に考えられる。

試験片は内径 6 mm と内径 11 mm の二重のムライト管にセットされている。試験片が挿入されている内側の管におけるガス通路の断面積と外側のそれはほぼ等しい。このことと、Fig. 1 に示したように、1400°C 保持後約 1 時間排ガス中の酸素分圧が 0.5 kPa と導入ガス中の酸素分圧 (1 kPa) の 1/2 になっていたことから、内側に入った酸素が急速な酸化反応によってほとんどすべて消費されたと考えることができる。従って、試験片の下流部での酸素分圧は活性酸化を起こしうる程度まで低

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Si₃N₄ after oxidation at 1400°C in N₂-O₂.

下したものと推定される。

一方、0.5 kPa, 0.2 kPa では酸素の消費速度が 1 kPa よりも遅いため、1 kPa の場合のような酸素分圧の著しい低下は起こらなかったものと考えられる。

3・2 酸化生成物

Fig. 4 に酸化後の試料表面の X 線回折パターンを示す。本実験では、試料表面に直接 X 線を照射することにより、酸化膜が試料表面に固着したままの状態での X 線回折を行った。いずれの酸素分圧でも、Veyret⁹⁾ や Babin¹⁰⁾ らが指摘しているように、結晶性酸化生成物としては、α-クリストバライトとイットリウムシリケート (Y₂O₃ · 2SiO₂) が認められた。

Fig. 5 に酸化生成物である α-クリストバライトの (101) 面とイットリウムシリケートの (110) 面の X 線強度の変化を示す。α-クリストバライトは酸素分圧が増加するに従って大きくなる傾向を示した。これは重量変化の傾向と一致している。一方、イットリウムシリケートは酸素分圧が増加するに従って減少する傾向を示した。これは、SiO₂ 分が多くなるにつれ、ガラス相の Y 濃度が低下し、イットリウムシリケートの晶出が困難になったか、あるいは再溶解したかいずれかによるものであろう。試料の下流部では、上流部に比較して α-クリストバライト、イットリウムシリケートともに X 線強度は低かった。この結果は、下流部分の酸化層が上流部分より薄いことを示している。この理由として、下流部分における酸素分圧が上流部分より低下したためと推定した。特に酸素分圧 1 kPa の場合、下流部でイットリウムシリケートの生成が認められず、上流部との違いが明白であった。

Fig. 6 に酸化後の試料表面の SEM 写真を示す。0.2 → 0.5 → 1 kPa と酸素分圧が高くなるにつれてイットリウムシリケートの結晶が大きく成長していることがわ

Fig. 5. X-ray intensities of α -cristobalite (101) and yttrium silicate (110).

かる。結晶の形状は長柱状であり、これは Babini¹⁰⁾の指摘によれば高温での酸化反応中に生成したものである。また、東らは Y₂O₃ · 2SiO₂ は生成初期には丸い形状であり、酸化時間の経過に伴って柱状になり、この柱状晶への変化は液相が関与すると報告している¹³⁾。

これらの組織変化の原因を考察するために、酸化後の試料表面の EDX 分析を行なった。この結果を Table II に示す。イットリウムシリケート中の CaO, K₂O の量は酸素分圧による変化は認められない。Fe₂O₃ は 1 kPa の酸素分圧で少なくなるのが見られた。また、Al₂O₃ が酸素分圧の増加に従って急激に減少する傾向が見られた。酸化後の試料表面の観察で、焼結体のアルミナ添加量が増大するにつれてイットリウムシリケートの割合が減少してガラス相主体になるという報告³⁾があるが、ここでも Al₂O₃ の含有量の減少と結晶成長との相関性が推測される。マトリックス部分は結晶部分に比較して CaO, K₂O, Fe₂O₃ の量が約 5 倍程度多くっており不純物の集積がみられた。また、Al₂O₃, Y₂O₃ の量も添加量の 2 ~ 3 倍と多くなっていることがわかる。焼結体中に含まれる不純物については、焼結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), 11), 12)}。

イットリウムシリケートが 1 kPa でその生成量が少なく、しかし結晶成長が認められたことから、次のことが推定される。高酸素分圧下では O²⁻ の侵入量が多く、電荷間の相互作用でより多くの Y³⁺ を表面酸化層に吸引するはずである。この結果、イットリウムシリケート結晶が低酸素分圧のときより、多く生成するはずであるが、量的に少ないのは、マトリックス相にその一部が再溶解したことによると考えられる。結晶成長は小さな結晶が溶解して大きな結晶が成長する機構で進行したものと考えられる。上述のイットリウムシリケートの結晶成長と

Fig. 6. Scanning electron micrographs of the oxidized surface of Si₃N₄.

酸化挙動との関連性は推測の域を出ない。

Fig. 7 に 1 kPa で酸化後の試料の下流部分の SEM 写真を示す。試料表面に揮発性ガスが飛散した跡と思われる最大直径約 280 μm の気孔がみられた。穴の部分を EDX 分析した結果、Si 以外では Fe=0.32 mass%, Ca=1.06 mass%, K=0.27 mass% であった。上流の試料表面のマトリックス部分の分析値に比較して不純物の集積は非常に少なかった。この穴は、膜が破壊されて母材が露出したものと考えられる。また、穴の内部は高温の雰囲気中にさらされたような溶融状態を一部呈していることから、膜の破壊が膜形成直後に起こったものと推察される。このような酸化膜の破壊は活性酸化によって

Table II. Chemical composition of the oxidized surface of Si_3N_4 samples obtained by oxidation at 1400°C for 15 h in $\text{N}_2\text{-O}_2$.

kPa		SiO_2 (mass %)	Y_2O_3 (mass %)	Al_2O_3 (mass %)	CaO (mass %)	Fe_2O_3 (mass %)	K_2O (mass %)
1	Crystal	39.45	58.30	1.51	0.22	0.22	0.31
	Matrix	67.31	10.49	13.38	2.48	3.81	2.52
0.5	Crystal	39.04	57.66	1.94	0.31	0.72	0.33
	Matrix	67.59	9.87	12.65	3.29	3.90	2.70
0.2	Crystal	40.04	55.58	2.94	0.41	0.74	0.29
	Matrix	63.79	15.49	13.76	2.21	3.07	1.68

120 μm Fig. 7. Scanning electron micrograph of the oxidized surface of Si_3N_4 ($\text{Po}_2=1$ kPa, downstream side).

生じる現象であることから、酸素分圧 1 kPa の下流部分で活性酸化が一部生じていたものと推定される。

4 ま と め

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ を焼結助剤とする窒化ケイ素焼結体を $\text{N}_2\text{-O}_2$ ($\text{Po}_2=0.2, 0.5, 1$ kPa) 雰囲気中で 1400°C , 15 時間酸化させながら、質量分析計により酸素消費量を測定した結果次のことが明らかになった。

(1) $\text{Po}_2=0.2\sim 1$ kPa いずれの酸素分圧でも、試料表面に酸化生成物として α -クリストバライトと、イットリウムシリケート ($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) が認められた。

(2) $\text{Po}_2=1$ kPa の酸素分圧では、重量増加を伴う保護酸化と、重量減少を伴う活性酸化が一部生じていた。酸素消費量と重量増加量の値を用いて化学量論的な計算

を行なうことによって、活性酸化の割合は約 20 % であると推定された。

(3) $\text{Po}_2=0.5, 0.2$ kPa の酸素分圧では、重量減少を伴う活性酸化はほとんど起こらず、重量増加を伴う保護酸化が支配的であった。

(平成 7 年 7 月 18 日 日本材料学会第 76 回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 多島 容, Fine Ceramics Report, **12**, 111 (1994).
- 2) 石川 誠, 竹内信行, 石田信伍, 若松 盈, 渡部公士, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1124 (1991).
- 3) 石川 誠, 竹内信行, 石田信伍, 若松 盈, 渡部公士, 材料, **42**, 512 (1993).
- 4) S. C. Singhal, J. Mater. Sci., **11**, 500 (1976).
- 5) S. C. Singhal, "Properties of High Temperature Alloys", p. 697 (1976) The Electrochemical Society.
- 6) W. C. Tripp and H. C. Graham, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 399 (1976).
- 7) J. E. Sheehan, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C111 (1982).
- 8) W. L. Vaughn and H. G. Maahs, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 1540 (1990).
- 9) J. B. Veyret, M. V. Voorde and M. Billy, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 3289 (1992).
- 10) G. N. Babini, A. Bellosi and P. Vincenzini, J. Mater. Sci., **18**, 231 (1983).
- 11) 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**, 46 (1981).
- 12) D. Cubicciotti and K. H. Lau, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 512 (1978).
- 13) 東 伸行, 前田 穰, 中村和雄, 山田 守, 窯業協会誌, **95**, 459 (1987).
- 14) S. C. Singhal, "Nitrogen Ceramics", p. 607 (1977) NOOR-DHOFF-LEYDEN.