



Title	窒化ケイ素セラミックスの高温酸化挙動に及ぼす焼結助剤の影響
Author(s)	黒川, 一哉; Kurokawa, Kazuya; 長崎, 隆吉 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 143, 51-59
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42139
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_51-60.pdf



窒化ケイ素セラミックスの高温酸化挙動に 及ぼす焼結助剤の影響

黒川 一哉 長崎 隆吉 高橋 忠義

(昭和63年 6月30日受理)

Effect of Additives on the High Temperature Oxidation of Silicon Nitride

Kazuya KUROKAWA, Ryukichi NAGASAKI and Tadayoshi TAKAHASHI

(Received June 30, 1988)

Abstract

In order to clarify the effect of additives (Al_2O_3 and Y_2O_3) on the oxidation behavior of sintered silicon nitride, the scaling kinetics and scale morphologies of two kinds of Si_3N_4 ceramics and SiC ceramic in air at temperatures ranging from 1573 K to 1873 K were investigated.

The oxide layers formed on the pressure-less sintered SiC ceramic which contains little additives were substantially amorphous silica over the entire temperature region. The amorphous silica remarkably protected the ceramic from a further oxidation. On the other hand, the two ceramics, the pressure-less sintered (PLS) Si_3N_4 ceramic which contains about 4 mass% Al_2O_3 and 4 mass% Y_2O_3 and the gas pressure sintered (PS) Si_3N_4 ceramic which contains about 2 mass% Al_2O_3 and 2 mass% Y_2O_3 , behaved in a similar manner exhibiting high oxidation rates for short times followed by decreasing rates for longer times. However, the oxidation resistance for the PLS- Si_3N_4 were lower than for the PS- Si_3N_4 at all temperatures studied, and the resistivity was closely associated with the formation of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. It was suggested that the oxidation resistivity of Si_3N_4 ceramic was improved by lowering the additive concentration.

1. ま え が き

近年高温用部材の使用環境はより苛酷な方向へと進み、金属材料ではカバーし難い状況になってきている。そこで加工性、熱衝撃性等に弱点を有するものの高温強度、耐熱性、化学的安定性等に優れた窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC) などのエンジニアリングセラミックスが新し

い耐熱構造材料として期待されている。しかしこれらのセラミックスは共有結合性の強い物質であり、粉末系の表面エネルギーの総和から粒界形成に伴う粒界エネルギーの総和を差し引いて表現される焼結の駆動力は小さく、また構成元素の拡散係数も小さい。このため Al_2O_3 や ZrO_2 などの酸化物と異なり、それ単独では高密度焼結体を得ることが難しく、一般的には焼結助剤を添加することが不可欠になっている。このような焼結助剤としては、 Si_3N_4 の場合 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 などの酸化物が一般的であり、数%から十数%含有されている。これらの酸化物は Si_3N_4 粒子表面の SiO_2 と反応し液相形成によって焼結を進行させるが、融点及び軟化点の低いガラス相が粒界に残り高温強度を低下させる原因となるため、ガラス相を残さずに粒界の結晶化を促す助剤として $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系¹⁾⁻³⁾ が主流になってきている。一方、 SiC の焼結助剤濃度は Si_3N_4 と比較して極めて低く、B と C を合わせて 1%程度含んでいるのが一般的である。

非酸化物系セラミックスである Si_3N_4 を高温構造材料として使用する場合、酸化は避けることができない問題であり、シリケートガラス、クリストバライト等が形成される⁴⁾⁵⁾。しかし Si_3N_4 焼結体には上述したように助剤が相当量含まれており、これが酸化皮膜の構造ひいては酸化動力学に影響を及ぼすであろうことは想像に難くないが、それについての詳細は明かではない。そこで本研究では、同種の助剤を含有しているが、その濃度の異なる 2 種の Si_3N_4 焼結体を用いて酸化実験を行い、酸化挙動に及ぼす焼結助剤の影響について検討を行った。また焼結助剤をほとんど含まない Si_3N_4 焼結体を得ることができなかったため、それと基本的には酸化機構が同様であると考えられる SiC の酸化実験も行い比較した。

2. 実験方法

使用したセラミックスは焼結助剤濃度の異なる 2 種の Si_3N_4 と SiC の 3 種類である。 Si_3N_4 焼結体はいわゆる常圧焼結 (Pressure-less sintered Si_3N_4 , 以下 PLS- Si_3N_4 と略す) と雰囲気窒素圧を数気圧程度に高めた加圧焼結 (Gas pressure sintered Si_3N_4 , 以下 PS- Si_3N_4 と略す) によるもので、いずれも焼結助剤の主成分は Al_2O_3 と Y_2O_3 、その他 TiN を少量含んでいる。なお、加圧焼結による方法では Si_3N_4 の熱分解を抑制できるため、高温での焼結が可能となり助剤の濃度を低下させることができる。Table 1 には EPMA による両焼結体の測定場所 10 点における Al, Y および Ti の点分析結果の平均値を夫々純 Al, 純 Y_2O_3 および純 Ti に対する相対値で示した。この結果から PLS- Si_3N_4 には Al_2O_3 と Y_2O_3 が夫々約 4 mass%, TiN が約 1 mass% 含まれていると見積ることができ、一方 PS- Si_3N_4 のそれらは PLS- Si_3N_4 のおよそ半分である。 SiC は常圧焼結体 (以下 PLS- SiC と略す) を使用した。なお、特に酸化初期の挙動に大きな影響を及ぼすであろうことが予想される開気孔率をアルキメデス法によって測定したところ、各焼

Table 1 The analytical values of Al, Y and Ti measured by EPMA, where the values are relative intensities to pure Al, Y_2O_3 and pure Ti, respectively.

	PLS- Si_3N_4	PS- Si_3N_4
Al	2.8×10^{-2} /pure Al	1.5×10^{-2} /pure Al
Y	4.4×10^{-2} /pure Y_2O_3	1.4×10^{-2} /pure Y_2O_3
Ti	6.5×10^{-3} /pure Ti	3.6×10^{-3} /pure Ti

結体とも1%以下と求められ、開気孔の存在は無視できるものと考えられた。

試料は、PS-Si₃N₄ および PLS-Si₃N₄ では直径 1×10^{-2} m, 厚さ 3×10^{-3} m の disk 状のもの、PLS-SiC では直径 1.5×10^{-2} m, 厚さ 4×10^{-3} m のものを用いた。各試料は#1000のエメリー紙で研磨した後、1ミクロンのダイヤモンドペーストでバフ研磨、アセトン浴中での超音波洗浄、乾燥を経て酸化実験に供した。酸化実験前には試料の表面積および質量の測定を行った。

酸化実験は試料をアルミナボートに乗せ、それを所定の温度に保持した電気炉内に挿入することによって開始した。酸化雰囲気は空气中とし、所定の時間後取り出し空冷した。酸化温度は、試料によって質量増加量が大きく異なるため統一した条件では行わずに、PLS-Si₃N₄ では1573K, 1673K, 1773K, PS-Si₃N₄ と PLS-SiC では1673K, 1773K, 1873Kとした。

Si₃N₄ と SiC の酸化では生成ガス(例えば N₂, CO)は異なるが、いずれも酸化によって質量は増加(SiO₂になるとして Si₃N₄ では約30%, SiC では50%増加する)するため、酸化前後の質量差から単位面積当りの質量増加量を求め、酸化の動力学的挙動を得た。また酸化後の試料表面からのX線回折により生成物を同定し、酸化皮膜の表面および断面構造の観察と濃度分布の測定にはSEM-EDX と EPMA を用いた。

3. 結果および考察

3.1 酸化動力学

Fig. 1 は各セラミックスの1673Kでの酸化による質量増加量を時間の平方根に対して示している。酸化による質量増加はセラミックス間で大きな差があることが認められる。特に焼結助剤濃度の高い PLS-Si₃N₄ に比較して、SiC の酸化抵抗は極めて大きいことがわかる。また、PLS-SiC を除き酸化の進行は単純な放物線則には従っておらず、反応初期における質量増加量が大きく、その後次第に質量増加速度が減少してゆくことが認められる。酸化動力学におけるこのような初期における急激な立ち上がりは、SiC では本実験温度域にわたって認められなかったが、PS-Si₃N₄ の1773K以上、PLS-Si₃N₄ の1673K以上でしかも酸化温度が高いほど顕著であった。反応初期の急激な質量増加をもたらす原因として試料の開気孔率の大きさが挙げられるが、

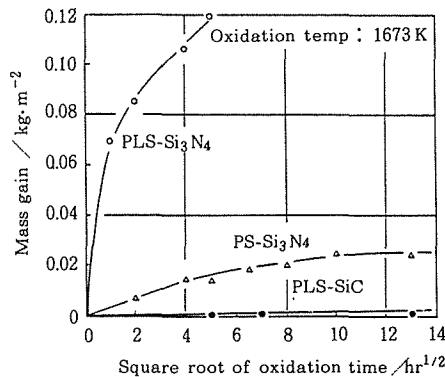


Fig. 1 Typical mass gain curves of PLS-Si₃N₄, PS-Si₃N₄ and PLS-SiC oxidized at 1673 K in air.

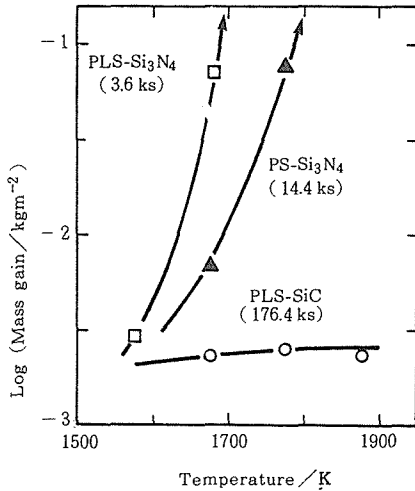


Fig. 2 Variations of mass gains with oxidation temperature.

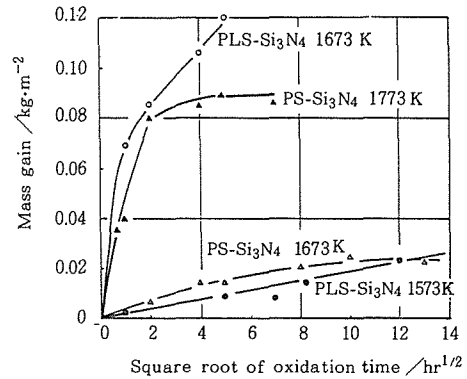


Fig. 3 Mass gain curves of PLS-Si₃N₄ and PS-Si₃N₄ oxidized in air.

アルキメデス法によって測定した値はいずれのセラミックスにおいても1%以下と小さな値で無視できるほどであり、焼結体本来の性質に由来した結果であると考えられる。

Fig. 2は各セラミックスの質量増加量と温度の関係を示している。ここで質量増加量はセラミックス間で非常に大きな差があるため、同一の酸化時間ではなく、便宜的に図中に表示した酸化時間を用いて示した。この図から約1600K以下の温度ではすべてのセラミックスはほぼ同程度の酸化抵抗を有することが推察されるが、それ以上の温度域ではSiCの温度依存性が極めて小さいのに対し、PLS-Si₃N₄およびPS-Si₃N₄の温度依存性は著しく大きいことがわかる。特に、PLS-Si₃N₄では1673K以上の温度で酸化抵抗は小さく、1773Kにおける酸化では短時間でも原型をとどめないほど激しく腐食されることが認められた。PS-Si₃N₄においてもこのような傾向は同様であり、Fig. 3にも示したようにPLS-Si₃N₄とPS-Si₃N₄の酸化動力学は100Kに相当する温度差でおおよそ同一であった。すなわちPLS-Si₃N₄の1573KとPS-Si₃N₄の1673Kではほぼ同様な酸化挙動を示しており、また夫々100K高い温度においても長時間側では酸化量の差は大きくなっているが類似した挙動を示しているといえる。後述するように酸化皮膜の性状もこのような動力学的挙動と良い一致を示すことが認められた。

以上、Si₃N₄の酸化挙動を要約すると、低い温度域では放物線則に近似できる高い酸化抵抗を示すが、温度増加とともに特に酸化初期における質量増加が著しく大きくなることが明かとなった。またこのような温度依存性は焼結助剤濃度に強い影響を受けることがわかった。

3. 2 酸化皮膜の性状

上述した酸化動力学におけるセラミックス間の差異がどのような原因によって生じるのかを明かにするため、酸化皮膜性状の観察を行った結果について以下に述べる。

Fig. 4には各セラミックスの1673K、25時間の酸化によって形成された皮膜の表面状態を示した。X線回折によれば全てのセラミックスにおいてクリストバライトの形成が認められ、またSi₃N₄ではその他Y₂Si₂O₇が同定された。PS-Si₃N₄の最表面に見られる板状の細長い結晶がY₂Si₂O₇であることがEDX分析により確認された。PLS-SiCの酸化表面は多くの細かな気孔(CO

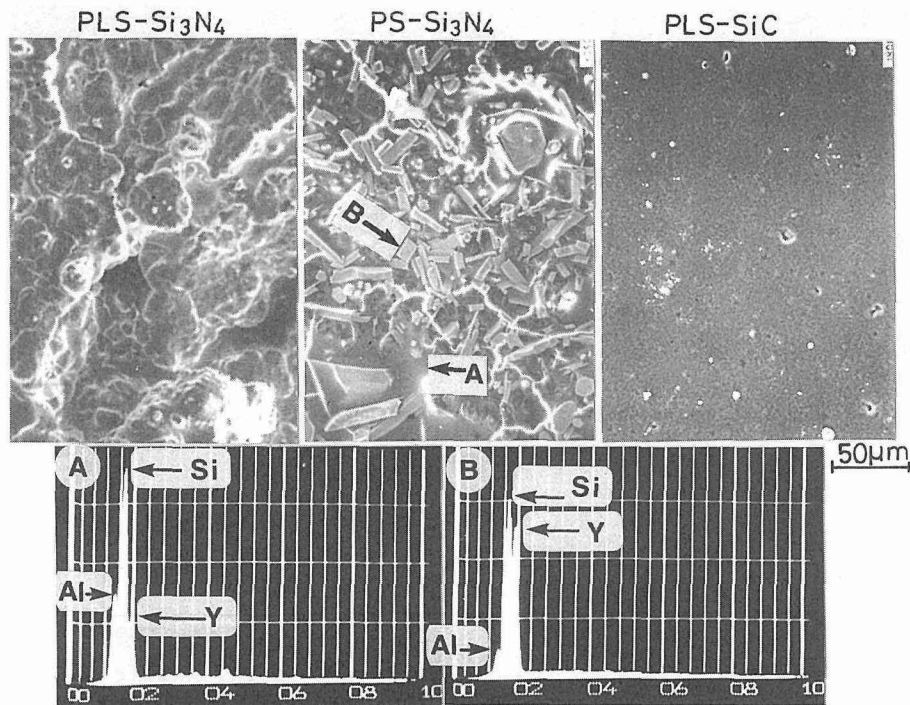


Fig. 4 Scanning electron micrographs of the external surfaces of the oxide layers formed on PLS-Si₃N₄, PS-Si₃N₄ and PLS-SiC at 1673 K for 90.0 ks in air.

ガスの抜け道と考えられる) を含んではいるがなめらかな状態を呈しており、またX線回折ピークの様子からも主としてガラス相を形成しているものと考えられた。このようなガラス相はSiCのみならずSi₃N₄においても形成されており、Y₂Si₂O₇結晶を除く表面はガラス相を主体とした酸化物となっている。しかしPLS-Si₃N₄の表面状態からはこのようなガラス相の存在は観察できず、X線回折においてもクリストバライトの鋭いピークを示していた。Fig. 1に示した酸化の動力学的挙動におけるセラミックス間の差異はこのようなガラス相の形成と良く対応しているものと考えられる。

Fig. 5はPS-Si₃N₄の1673Kにおいて形成された酸化膜の表面性状の時間的変化を示している。短時間からY₂Si₂O₇の結晶が表面で板状に形成されているが、これはほとんど時間的な成長は認められない。さらに酸化時間が長くなるにつれて表面は次第にガラス相で覆われてくる様子がわかる。酸化の動力学はFig. 1およびFig. 3において見られるように、一般に初期の立ち上がりが大きく次第に酸化速度は減少してゆく傾向にあり、皮膜性状の変化すなわちY₂Si₂O₇およびガラス相の形成挙動と良い一致を示しているといえる。また温度が高くなるほど酸化初期の皮膜性状はガラス相主体ではなくむしろY₂Si₂O₇を主体とした構造になっていた。またこのような皮膜構造を呈する場合には質量増加量も極めて大きくなった。

PLS-Si₃N₄においても酸化温度が低い場合にはガラス相の形成が顕著に認められるようになる。これを示したのがFig. 6である。PLS-Si₃N₄の1573Kでの酸化膜表面性状とPS-Si₃N₄の1673Kでのそれは非常に類似していることがわかり、Fig. 3に示した動力学的挙動とも良い一致

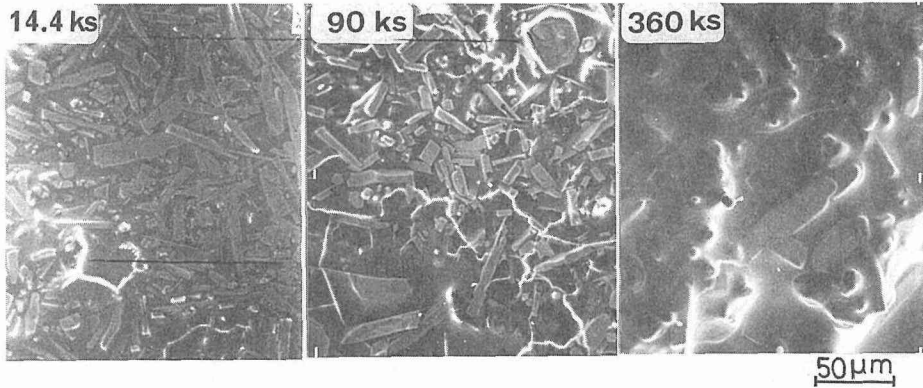


Fig. 5 Scanning electron micrographs of the external surfaces of the oxide layers formed on PS-Si₃N₄ at 1673 K for various times in air.

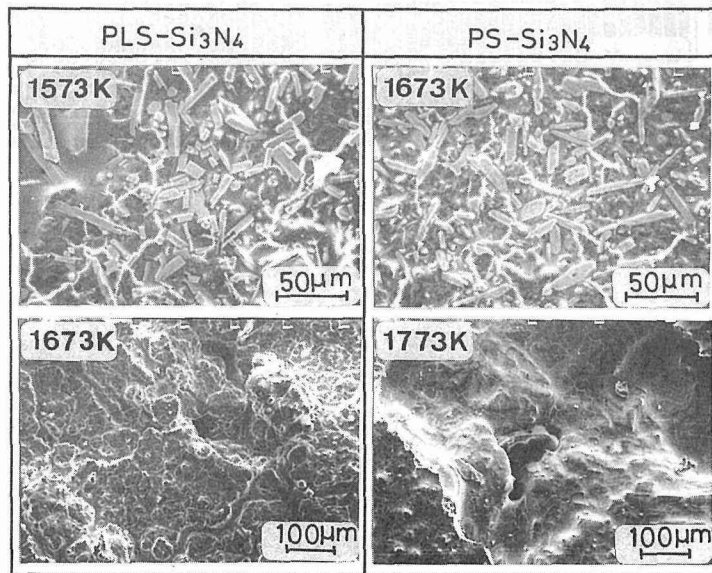


Fig. 6 Scanning electron micrographs of the external surfaces of the oxide layers formed on PLS-Si₃N₄ and PS-Si₃N₄ at various temperatures for 90.0 ks in air.

を示している。また Fig. 7 は PLS-Si₃N₄ の 1573K で形成された酸化皮膜の断面構造と特性 X 線像である。酸化皮膜は二層になっているが、最表層の Y₂Si₂O₇ は前述したように小さな板状になっており表面全体にわたって連続的に形成されているのではない。その下層はシリコン酸化物（ガラス相が主体となっている）であり、この層には Y, Al の他に不純物元素である Na, Ca なども濃化していた。また皮膜中に見られる析出物はムライト (3Al₂O₃・2SiO₂) であると推定される。PLS-Si₃N₄ の 1573K での高い酸化抵抗はこのようなガラス相の形成によっているものと考えられる。

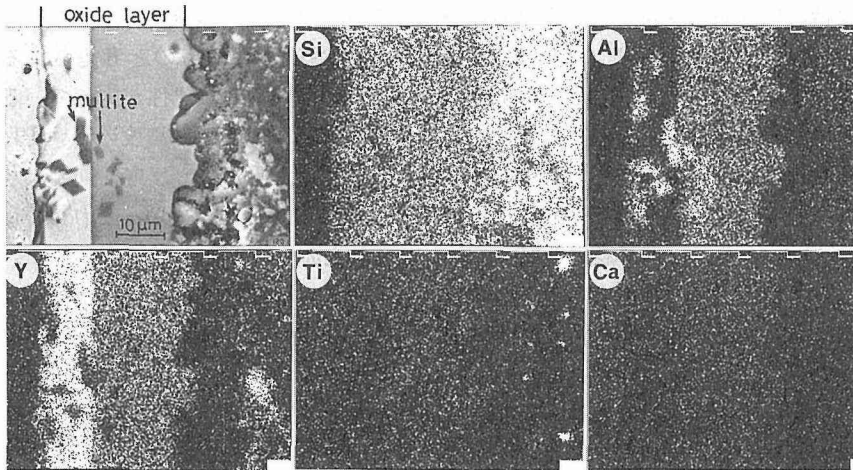


Fig. 7 Cross-sectional micrograph and characteristic X-ray images of the oxide layer formed on PLS-Si₃N₄ at 1573 K for 1404 ks in air.

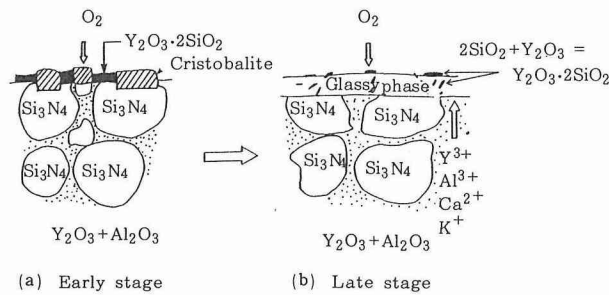


Fig. 8 Schematic structure of oxide layer formed on Si₃N₄ ceramic.

3. 3 酸化皮膜の成長機構

Si₃N₄ の酸化反応が Kainasskii⁶⁾ によって次式のように示され、生成した SiO₂ 皮膜を通過しての

$$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 \uparrow$$

酸素イオンあるいは酸素ガス分子のセラミック側への拡散が酸化の律速になっていると一般に考えられている⁷⁾。このような酸化機構は SiC の場合にも成立することは既に報告されている⁸⁾⁹⁾。従って、酸化皮膜の成長挙動に及ぼす焼結助剤の影響を考える上で、SiC を焼結助剤を含んでいないものとして取扱い Si₃N₄ と比較してみた。

Fig. 8 は Si₃N₄ の高温酸化において形成される皮膜の成長挙動を模式的に示している。酸化初期段階においては、クリストバライトが形成されるが、この時同時にセラミックス母相からの Na⁺、Ca²⁺ などの不純物イオンの拡散によりクリストバライト相はシリケートガラスに変化する。ところが、SiC ではこのガラス相が継続的に形成されるのに対し、Si₃N₄ では Y³⁺ および Al³⁺ イオンの拡散に伴って主に Y₂Si₂O₇ を皮膜中に形成しガラス相を結晶質に変化させる {Fig. 8 (a)}。この Y₂Si₂O₇ の形成による結晶質への変化は、酸化温度が高いほどまた助剤濃度が高いほど顕著であった。ここで、酸化皮膜の成長は酸素イオンあるいは分子の内方への拡散によって進行するが、SiC のようにガラス相を形成する場合には極めて高い酸化抵抗を示すことを考慮すると、

このような結晶化は酸化皮膜中のマクロあるいはミクロなクラックの発生をもたらし、酸素を分子の形で内方へ侵入させることによって酸化速度を増大させているものと考えられる。従って Fig. 1 および Fig. 3 に示したように、 Si_3N_4 の酸化初期における耐酸化性が劣っているのはこのような皮膜の結晶化に起因したものと考えられる。この時特に焼結助剤濃度の高い PLS- Si_3N_4 で結晶化が著しく酸化抵抗は小さくなったものと考えられる。しかし、反応初期の大きな質量増加は時間的に長くは継続せず次第に酸化抵抗は高くなっていく {Fig. 8(b)}。これは Fig. 5 に示した例からも認められるように、酸化皮膜の成長とともに表面での $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の成長は認められなくなり次第にガラス相で覆われてくるようになるためと考えられる。この時焼結助剤濃度が高くかつ酸化温度が高いほど Fig. 8(a) に示した初期段階が長く維持され、結果的に低い酸化抵抗を示したものと考えられる。

以上のことから酸化皮膜の成長は、初期には皮膜のマикроクラック等を通っての酸素分子の内方への侵入が大きな成長速度をもたらす結果となるが、皮膜の成長とともにガラス相の形成が主体となることによって、その中の酸素イオンとしての拡散が酸化反応を律速するようになり、酸化速度も減少してくるものと考えられる。換言すると、酸化による質量増加は特に反応初期において大きく、このことはガラス相から結晶質への移行に導く Y^{3+} イオンの外方への拡散が耐酸化性に大きな影響を及ぼしているといえ、焼結助剤濃度の低下が酸化抵抗向上のために必要であると考えられた。

4. 結 論

焼結助剤濃度の異なる二種の Si_3N_4 と SiC のセラミックスを用いて 1573K から 1873K の温度域で酸化実験を行い以下に示した結論が得られた。

- (1) 耐酸化性は PLS- Si_3N_4 , PS- Si_3N_4 , PLS- SiC の順で向上し、PS- Si_3N_4 と PLS- Si_3N_4 の間には酸化挙動において約 100K に相当する温度差のあることが認められた。
- (2) 焼結助剤のほとんど含まれていない SiC では、ガラス相が形成され本実験温度域にわたって良好な耐酸化性を示した。一方、 Si_3N_4 では Y^{3+} イオンの外向拡散に伴うガラス相の $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ への変化が特に酸化初期における耐酸化性を低下させるものと考えられた。上述の耐酸化性における順序はこのような酸化皮膜性状と密接な関係を有していた。
- (3) 耐酸化性の向上のためには焼結助剤濃度を低下させる必要があると考えられた。

本研究の実験に協力された昭和 62 年度卒業浜田竜次君、また実験に関し種々の点でお世話していただいた菅原健治技官に感謝申し上げます。また、セラミック試料を御恵与下された日本特殊陶業(株)および EPMA 測定の便宜を与えられた本学全自動微小部分分析室の関係各位に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Gazza G.H. : J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973), p. 662
- 2) Weaver G.Q. and Lucek J.W. : J. Am. Ceram. Soc. Bull., 57 (1978), p. 1131
- 3) Tsuge A., Nishida K., and Komeya K. : J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975), p. 323
- 4) 科学技術広報財団編：金属・無機材料，第 4 集 (1984)，p. 659
- 5) Lindberg L.J., Richerdson D.W., Corruthers W.D., and Gersh H.M. : J. Am. Ceram. Soc. Bull., 61 (1982),

p. 574

- 6) Kainasskii I.S. and Degtyareva E.V. : *Ogneupory*, 25 (1960), p. 175
- 7) Tetard D., Lortholary P., Goursat P., and Billy M. : *Rev. int Htes. et Refract.*, 10 (1973), p. 153
- 8) Adamsky R.F. : *J. Phys. Chem.*, 63 (1959), p. 305
- 9) Costello J.A. and Tressler R.E. : *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981), p. 327