

気相反応の穴場

Prosperous Application of Gaseous Reaction to Ceramic Processes

Key-words: Ellingham diagram, Equilibrium constants, Gaseous reactinos, Supersaturation

沢井 裕一・安富 義幸

Yuichi SAWAI and Yoshiyuki YASUTOMI*

(Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramics Research Association)

(*Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center)

1. はじめに

Si₃N₄ や SiC の粉末又はウイスキアの合成法は各種あるが、低価格の SiO₂ を還元窒化又は炭化する方法がよく用いられる。AlN や TiN の粉末やウイスキーもまた、Al₂O₃ や TiO₂ を還元窒化することにより得られる。還元窒化法による粉末の合成反応は、必ず N₂ や CO が関与する気相反応である。気相反応による固相の生成は、非平衡で過剰に存在する気相が平衡状態に近づくために起こる現象であり、非平衡の度合いに応じて、生成物の形態が薄膜、ウイスキー、バルク結晶や微粒子のように変化する^{1),2)}。したがって固相を生成する気相反応での固相・気相間の平衡条件に基づき、焼結プロセスでの熱力学変数を制御することにより、生成する固相の形態を制御することが可能である。ここでは気相反応による生成物の形態制御法について実用的なプロセス条件を計算する方法を詳述する。

2. 固相-気相間の平衡

第2章では固相と気相の平衡関係が一目でわかるエリಂಗム図 (Ellingham diagram) について、また固相と平衡状態にある気相の分圧の計算法について解説する。

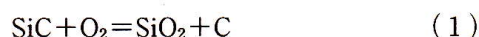
2.1 酸化物の平衡

例えば工業的に SiC ウイスキーを生産する場合、SiO₂+C の反応により発生するガス SiO+CO から反応、析出させる方法がある^{3)~5)}。この時 SiO₂+C から発生する SiO+CO の量 (平衡分圧) を計算することは重要であり、それは

与えられた条件にて安定な固相と平衡状態にある気相の分圧を考えることにより議論できる。このような酸化物が安定に存在する条件を知るにはエリಂಗム図が便利である。

2.1.1 エリングム図

酸化物のエリングム図とは温度に対して、1 mol の O₂ に対する酸化物生成反応の標準ギブズエネルギー変化 ΔG° をプロットしたものである^{6),7)}。例えば反応



の左右の項のギブズエネルギー G の和が等しいことが平衡条件である。圧力による凝集相の G の変化はガスのそれに比べて無視でき、またガスの G の圧力依存項は $RT \ln P$ であるから平衡条件は

$$\begin{aligned} G^\circ_{\text{SiC}} + G^\circ_{\text{O}_2} + RT \ln P_{\text{O}_2} &= G^\circ_{\text{SiO}_2} + G^\circ_{\text{C}} \\ \Delta G^\circ &= RT \ln P_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。 G° は標準生成ギブズエネルギーと呼ばれ、標準状態と物質を指定することにより定まる温度の関数であり、JANAF の熱力学表により求められる⁸⁾。 P_{O_2} は O₂ の分圧、 R はガス定数、 T は絶対温度である (凝集相の活動度は 1 としている)。 ΔG° は反応の右辺と左辺の G° の差を表し、(2) の等式が成り立つ T , P_{O_2} の状態で反応 (1) は平衡を保つ。この反応のエリングム図は図1の A-A 線のように与えられる。図中の一点鎖線は $RT \ln P_{\text{O}_2}$ の値を P_{O_2} をパラメーターとして描いた等 P_{O_2} 線である。ここで $RT \ln P$ の式での P の単位は atm である。

2.1.2 エリングム図の図式的解釈

例えば 1300°C での反応 (1) の平衡 O₂ 分圧は (2) 式により、点 O で交わっている一点

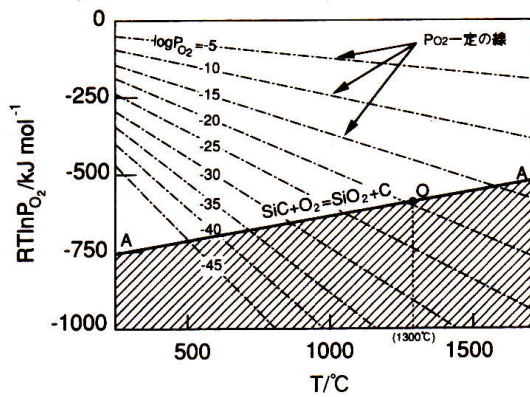


図1 SiCの酸化に関するエリンガム図

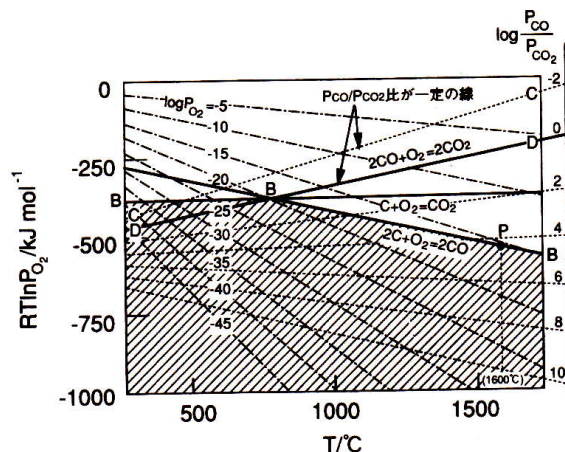


図2 Cの酸化に関するエリンガム図

鎖線で示され、約 10^{-20} atm である。また同温度にて A-A 線より下側の P_{O_2} はすべて $\Delta G^\circ > RT \ln P_{O_2}$ を満たし、A-A 線より上側の P_{O_2} はすべて $\Delta G^\circ < RT \ln P_{O_2}$ を満たしている。他の温度でも同様のことが言えるので、これは A-A 線より下側の領域（ハッチング部）では SiC が安定な凝集相（反応は左側へ進行）で、上側では $SiO_2 + C$ が安定な凝集相（反応は右側へ進行）であることを意味する^{*1}。

図2には同様に求められる C や CO の酸化に関するエリンガム図を示す^{6), 7)}。C と O_2 が共存する系では任意の状態でも CO, CO_2 , O_2 が存在し、



の平衡が成り立っていることから、

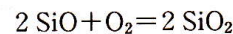
*1ハッチング部での状態変数の自由度は2であり、成分の数は3であるからギブズの相律 $F = C + 2 - P$ によれば、ハッチング部では SiC と気相以外にもう1相の存在が許される。これは系に存在する Si 及び C の量比に応じて、 $SiC + C$, $SiC + SiO_2$ 又は $Si + SiC$ の場合が考えられる。

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} + 2 RT \ln (P_{CO} / P_{CO_2}) \quad (4)$$

により、系の P_{CO} / P_{CO_2} 比が P_{O_2} の関数として与えられる。 P_{CO} / P_{CO_2} 比一定の線は図2の C-C 線や D-D 線のようになり、その値は右端のスケールで与えられる。例えば 1600°C での系の状態は点 P で表され、 $P_{CO} / P_{CO_2} = 2.0 \times 10^{-4}$, $P_{O_2} = 4.4 \times 10^{-16}$ atm となり、系に存在するガスの大部分が CO となる。

2.2 固相と平衡に存在する気相

SiO_2 の還元により Si_3N_4 や SiC を合成する反応には SiO が関与する。固相と平衡状態にある SiO の分圧 P_{SiO} の計算は重要であり、以下に詳述する。SiO は考えている条件で安定な凝集相（ SiO_2 又は SiC）と平衡を保つまで生成する⁷⁾。したがって図1中 A-A 線より上側の条件では、次の平衡を考えることにより p_{SiO} がわかる。



$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} + 2 RT \ln P_{SiO}$$

この反応の平衡条件を整理すると

$$P_{SiO} = \exp(\Delta G^\circ / 2RT) \times P_{O_2}^{-1/2} \quad (5)$$

として P_{SiO} が計算できる。 P_{SiO} 一定の線をエリンガム図上に示すと、図3の E-E 線や F-F 線のようになる。一方 A-A 線より下側の条件では、SiC と SiO 間の平衡計算により同じく

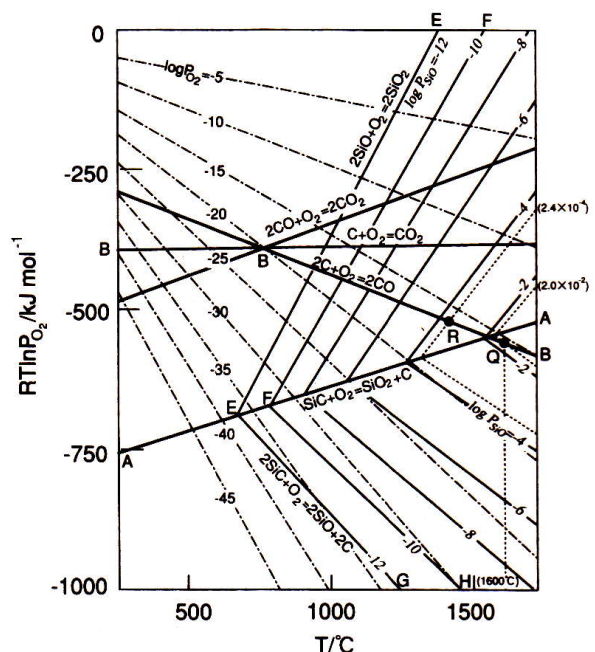


図3 Si-C-O系の気相間の平衡

P_{SiO} を計算でき、同様に図3のE-G線やF-H線等で示す。二つの方法で求めた等 P_{SiO} 線はA-A線上でつながる。

Si-C-O系のエリンガム図はIshizakiによって詳細にまとめられており、Cが存在する系での炉内条件は、図2又は3中B-B-B線に沿う^{9),10)}。例えば1600°Cでの炉内条件は図3の点Qで与えられ、 $\text{SiO}_2 + \text{C}$ から発生する P_{SiO} は0.02 atm, 2.1.1項により $P_{\text{CO}} \div 1 - P_{\text{SiO}} = 0.98$ となる。同様に1400°Cでの炉内条件は点Rで与えられ、 $P_{\text{SiO}} = 2.4 \times 10^{-4}$ atmである。したがって $\text{SiO}_2 + \text{C}$ を1600°Cで保持後1400°Cまで冷却することにより、1600°Cの保持中に発生したSiOの大部分が固相として析出する。

3. 過飽和度による固相析出現象の体系化

気相反応による固相の合成プロセスでは、温度変化や外部からのガスの供給により気相を非平衡状態にし、固相として合成する。第3章では合成する固相の形態を制御するために、変化させるべき温度や供給すべきガスの分圧などの計算法を述べる。

3.1 過飽和度

3.1.1 平衡定数

$\text{SiO}_2 + \text{C}$ からSiCを1 mol合成する反応は(6)式で与えられる。以下に反応(6)により生成するSiCの形態を推測する指標、過飽和度について述べる。



反応(6)の平衡条件は

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{SiO}} - RT \ln P_{\text{CO}} = -RT \ln K \quad (7)$$

となる。ここで

$$K = P_{\text{CO}} / P_{\text{SiO}} \quad (8)$$

と定義する。 K は P_{CO} や P_{SiO} の値によらない定数で、平衡定数と呼ばれている。また(8)式は質量作用の法則と言われている。 K の値はJANAFの熱力学表を用いて(7)式により求められる⁸⁾。

3.1.2 過飽和度

実験条件でのCOやSiOの分圧を、平衡分圧と区別するため小文字の p で p_{CO} , p_{SiO} のよう

に表現し、反応(6)が進行する条件を考える。実際の分圧 p_{CO} , p_{SiO} を用いて、(8)式と同様に計算した $p_{\text{CO}}/p_{\text{SiO}}$ の値(以後便宜上 K' と表現する)が K より小さい場合に反応(6)によりSiCが生成する。気相の化学反応によって固相が析出する場合の過飽和度 Σ は、反応の平衡定数 K に比例し¹⁾,

$$\Sigma = K/K' \quad (9)$$

のように定義され、 $K' < K$, すなわち $\Sigma > 1$ の時に反応(6)によりSiCが生成する。 Σ 値の大きさは、対象にしている系が平衡状態からずれている度合いを示し、析出反応により生成する固相の形態と Σ 値とは対応する¹¹⁾。筆者の調査による結論を述べれば、気相反応によりウイスカーが生成するための Σ は1以上数十程度以下であり、また微粒子を合成する場合の Σ は数百程度以上となった。以下に具体例を紹介する。

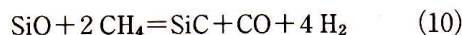
3.2 SiC ウイスカーの合成

3.2.1 SiO_2 の還元による SiC ウイスカーの合成

SiC ウイスカーを合成する方法の一つは反応(6)を利用しており、製造方法の一例は次のようである。すなわち、約1600°Cで $\text{SiO}_2 + \text{C}$ を反応させてSiO+COを生成し、それを約1400°Cのグラファイト基板上に導きSiC ウイスカーを析出させるものである³⁾⁻⁵⁾。1600°Cで発生したSiO+COが1400°Cの基板に導かれるため、基板付近ではSiO+COが過飽和状態(1600°Cでの平衡分圧程度)になる。2.2節で求めた1600°Cでの P_{SiO} , P_{CO} により K' を求め、1400°Cでの $K=167.0$ を(9)式に代入すると、基板上での反応(6)に関する Σ は3.4となる。

3.2.2 SiO_2 の還元により CH_4 を用いた場合

Milewskiらは $\text{SiO}_2 + \text{C}$ の反応によりSiC ウイスカーを作製する際、雰囲気ガスに80% H_2 + 10% CO + 9% N_2 + 1% CH_4 の混合ガスを用い、1400°Cで熱処理することによりSiC ウイスカーを得ている¹²⁾。この場合の反応は



であり、平衡条件は

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= RT \ln P_{\text{SiO}} + 2 RT \ln P_{\text{CH}_4} \\ &\quad - RT \ln P_{\text{CO}} - 4 RT \ln P_{\text{H}_2} \\ &= -RT \ln K\end{aligned}$$

であるから、平衡定数 K は、

$$K = (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^4) / (P_{\text{SiO}} P_{\text{CH}_4}^2)$$

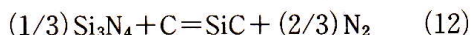
で与えられ、 Σ は

$$\Sigma = K / (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^4 / p_{\text{SiO}} p_{\text{CH}_4}^2) \quad (11)$$

となる。1400°Cでの反応 (10) の K は 9.3×10^7 であり、また 2.2 節により 1400°Cでの P_{SiO} は 2.4×10^{-4} atm である。実験条件である $p_{\text{H}_2} = 0.8$, $p_{\text{CO}} = 0.1$, $p_{\text{CH}_4} = 0.01$ を (11) 式に代入すると $\Sigma = 55$ 程度となる。雰囲気ガスの組成をこのように調節することによっても、反応の Σ を調節できる。

3.2.3 Si_3N_4 の還元による SiC ウィスカーの合成

SiC ウィスカーは Ar 中で $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ 混合粉末を反応させることによって合成が可能である^{13)~15)}。 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ を出発原料として 1 mol の SiC を生成する反応は、



となり、反応 (12) の平衡 N_2 分圧を P_{N_2} 、実際の N_2 分圧を p_{N_2} とすると Σ は

$$\Sigma = (P_{\text{N}_2} / p_{\text{N}_2})^{-2/3} \quad (13)$$

となる*2。図 4 は窒化反応に関するエリンガム図であり、図 4 中 A-A 線は SiC と Si_3N_4 が、また B-B 線は Si と Si_3N_4 が平衡を保つ条件を表す。したがって Ar 中で Si_3N_4 が存在する場合の系の p_{N_2} は B-B 線以上になるべきであり、筆者の実験によれば系の p_{N_2} はほぼ B-B 線に一致する。また反応 (12) の P_{N_2} は A-A 線と与えられるので、A-A 線から読み取った P_{N_2} 及び B-B 線から読み取った p_{N_2} を (13) 式に代入すれば、 Σ を図 5 のように計算できる。1600°C から 1800°C の範囲で Σ は最低の値となっており、反応 (12) による SiC ウィスカーの合成が容易であることを示す。ここで系の温度を上記範囲内で低く保つことにより Si_3N_4 をマトリッ

*2 この反応は厳密には、 Si_3N_4 の分解により生じた Si ガスと C の反応であり、 $\text{Si (g)} + \text{C} = \text{SiC}$ の反応に基づいて Σ を計算する方がよい。ここでは計算の便宜上、Si ガスと Si_3N_4 が平衡を保っていると仮定したが、支障はなかった。

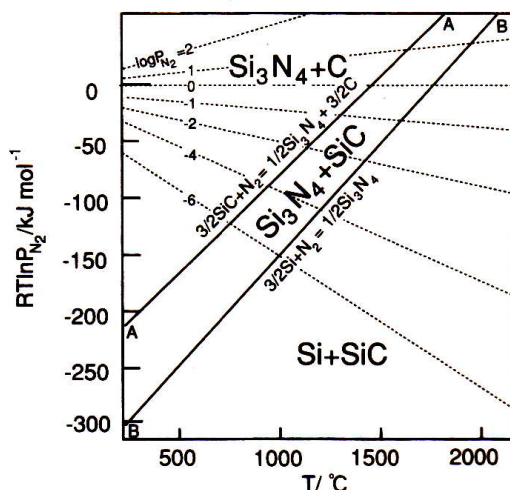
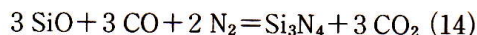
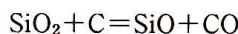


図 4 Si, SiC の窒化に関するエリンガム図

クスとしたまま一部を SiC ウィスカーに変化させることが可能であり、反応 (12) は in-situ 複合材料の作製に適する反応の一つと言える。

3.3 Si_3N_4 の合成

Si_3N_4 粒子又はウィスカーの作製方法の一つに SiO_2 の還元窒化法がある。この方法は $\text{SiO}_2 + \text{C}$ を 1 atm の N_2 中で反応させるものであり、 Si_3N_4 粒子は 1200°C から 1500°C で^{16)~18)}、 Si_3N_4 ウィスカーは 1300°C から 1450°C で^{19), 20)} 合成されるとされている。この反応は



で与えられ、 K 及び Σ は次のように与えられる。

$$K = P_{\text{CO}_2}^3 / (P_{\text{SiO}}^3 P_{\text{CO}}^3 P_{\text{N}_2}^3)$$

$$\Sigma = K / (p_{\text{CO}_2}^3 / (p_{\text{SiO}}^3 p_{\text{CO}}^3 p_{\text{N}_2}^2)) \quad (15)$$

筆者の実験によれば、この系では SiO_2 , C, Si_3N_4 に加えて SiC が共存しており、反応 (14) は図 3 の B-B-B 線よりも、むしろ A-A 線に近

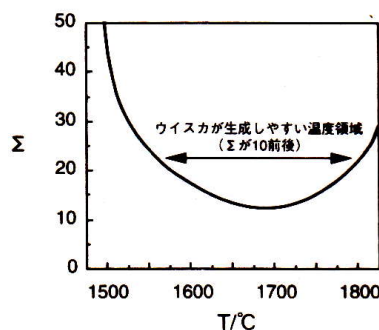


図 5 1 atm Ar 中での Σ と SiC の生成形態の関係

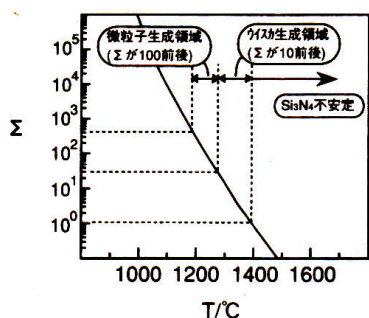
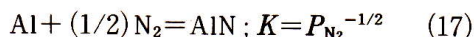
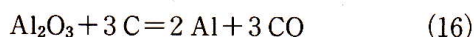


図6 1 atm N₂ 中での Σ と Si₃N₄ 生成形態の関係

い条件で進行すると考えられる。したがって近似的に図3のA-A線上の p_{SiO} 及び $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ を読みとり、 $p_{\text{N}_2}=1$ atmとして(15)式に代入すると、Σは図6のようになる。1300°Cから1400°C程度の条件にて、Σは数十程度の値となりSi₃N₄ ウィスカーが生成しやすくなると考えられ、これは文献の温度条件に一致する^{19),20)}。ところでSi₃N₄粉末を工業的に製造する場合、その信頼性を高めるためにはSi₃N₄ ウィスカーの生成は好ましくない¹⁴⁾。図6によれば1250°C程度以下の温度ではウィスカーが生成しにくい、そのような低温ではSiO₂の還元窒化が完了するには膨大な時間を要する。したがって通常ではウィスカー生成の可能性が高くなる高温で処理したり、何らかの触媒を添加する方法がとられている¹⁶⁾。ウィスカーを生成させないためには反応(14)のΣ値を大きくすればよいと考え、(15)式により、系の p_{N_2} を高めたり、系にCOを供給する方法によっても、高温でのSi₃N₄ ウィスカーの生成を抑制できると思われる。

3.4 AINの合成

AINの粒子又はウィスカーを作製する方法として、Al₂O₃+CをN₂中で反応させる方法がある。1 atmのN₂中、1600°Cから2000°Cの温度条件で上記反応を進行させるとAIN粒子が得られると報告されており¹⁹⁾、また同反応を2000°Cから2200°Cで熱処理することによりAIN ウィスカーが得られると報告されている²⁾。この反応は次のように表すことができる。



JANAFの熱力学表により反応(17)のKを求

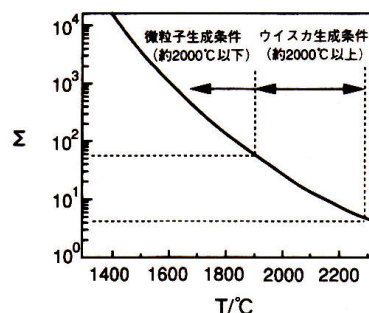


図7 1 atm N₂ 中での Σ と AIN の生成形態の関係

め、実際の p_{N_2} は1 atmであるからK'を1としてΣを求めると図7のようになる。約2000°Cを境界とし、それより低温では反応(17)によりAIN粒子が、高温ではAIN ウィスカーが生成されるようであり、文献の条件と一致する。

4. おわりに

気相反応には過飽和度という概念があり、その反応によって析出する固相の形態と過飽和度の関係を紹介した。気相反応によるウィスカー生成条件はΣ<数十程度、微粒子生成条件はΣ>数百程度と言える。目的とする形態の粒子を合成する際には、熱力学計算によりΣが適当な値となるよう条件を見いだすことが効率よい実験方法となる。ここでウィスカー／微粒子間のΣの境界値は厳密にはわからず、反応に応じてある程度の試行が必要と思われる。この方法は例えばシナジーセラミックスの高次構造制御法の一つとして有効であると考え、筆者はこの種の研究に携わってからの日が浅いためほとんどの内容が舌足らずな表現であると思うが、お気づきの際は御指摘いただければ幸いです。

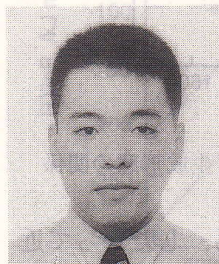
文 献

- 1) 金子 聡, “ひげ結晶”, 共立出版(1993) pp.5-15.
- 2) 藤木良規, 三友 護, “ウィスカー”, 産業図書(1993) pp.36-44.
- 3) H.J. Choi and J.G. Lee, *J. Mater. Sci.*, 30, 1982-86 (1995).
- 4) C.K. Hua, P. Dan and X.Z. Qiang, *Brit. Ceram. Trans.*, 94, 118-22 (1995).
- 5) A. Chrysanthou, P. Grieveson and A. Jha, *J. Mater. Sci.*, 26, 3463-76 (1991).

- 6) D.R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics", Hemisphere Publishing Co., U.S.A. (1981) pp.261-315.
- 7) 山口明良, "すぐ使える熱力学", 耐火物技術協会編 (1988) pp.3-44.
- 8) M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald and A.N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables Third Edition", American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1985).
- 9) K. Ishizaki, *Acta. Metall. Mater.*, 38, 2059-66 (1990).
- 10) K. Ishizaki, "Hot Isostatic Pressing: Theory and Applications", Ed. by R.J. Schaefer and M. Linzer, ASM International (1991) pp.129-38.
- 11) A.P. Levitt, "Whisker Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York (1970) pp.35-45.
- 12) J.V. Milewski, F.D. Gac, J.J. Petrovic and S.R. Skaggs, *J. Mater. Sci.*, 20, 1160-66 (1985).
- 13) S. Yamada, S. Kimura, E. Yasuda, Y. Tanabe and Y. Asami, *J. Mater. Res.*, 3, 538-44 (1988).
- 14) H. Wang and G.S. Fishman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1519-22 (1991).
- 15) R.V. Krishna Rao and M.M. Godkhindi, *J. Mater. Sci.*, 27, 2726-30 (1992).
- 16) 進藤敏彦, 本多立也, 工業材料, 43, 70-75 (1995).
- 17) "ニューセラミックス粉体ハンドブック", サイエンスフォーラム社 (1983) pp.230-33.
- 18) M.J. Wang and H. Wada, *J. Mater. Sci.*, 25, 1690-98 (1990).
- 19) S.C. Zhang and W.R. Cannon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 691-95 (1984).

- 20) 斉藤 肇, 林 卓, 三浦一則, 日本化学会誌, 9, 1371-77 (1981).
- 21) 酒井利和, 岩田 稔, 窯協, 82, 181-83 (1974).

[筆者紹介]



沢井 裕一 (さわい ゆういち)
1994年長岡技術科学大学大学院
後期博士課程材料工学専攻修了(工
学博士). 同年(株)日立製作所に入
社. 日立研究所にてin-situ ウイ
スカー複合セラミックスの研究に従
事. 1997年7月よりFC技術研究
組合シナジーセラミックス研究所に
出向. 専門分野: 工業材料の熱力学.
日本機械学会島山賞受賞(1989年).

[連絡先] 〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1 (財) ファ
インセラミックスセンター内 FC技術研究組合シナジーセ
ラミックス研究所



安富 義幸 (やすとみ よしゆき)
1983年長岡技術科学大学大学院
工学研究科機械システム工学専攻修
士課程修了. 同年(株)日立製作所
に入社. 日立研究所にて窒化ケイ素,
炭化ケイ素のプロセス微構造, 応用
の研究に従事. 1992年度日本セラ
ミックス協会賞(進歩賞), 1992年
度ファインセラミックス協会賞(技
術振興賞)等受賞. 1991年工学博
士(東京大学), 1997年9月より(財) ファ
インセラミックスセンターに派遣中,
主席研究員.

[連絡先] 〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1 (財) ファ
インセラミックスセンター 試験研究所基盤研究室