

Si₃N₄+C の反応による SiC ウィスカー生成条件に関する考察

沢井裕一・宮田素之・千葉秋雄・安富義幸[†]・金井恒行

(株)日立製作所日立研究所エネルギー素子研究部, 319-1292 日立市大みか町 7-1-1

Discussion of the Whiskerizing Condition of SiC from Si₃N₄ and Carbon

Yuichi SAWAI, Motoyuki MIYATA, Akio CHIBA, Yoshiyuki YASUTOMI[†] and Tsuneyuki KANAI

Department of Energy Devices, Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi 319-1292

In order to obtain SiC whisker dispersed Si₃N₄, the reaction mechanism and the condition of SiC whiskerizing through the reaction between Si₃N₄+C was studied thermodynamically. In this work, Si₃N₄+C mixture was heat treated in 0.1 MPa of Ar at temperatures from 1350 to 1750°C. SiC whiskers were obtained in the powder mixture heated above 1600°C. By using the Si₃N₄ powder heat treated at 1100°C for 24h in air, however, no SiC whiskers were obtained in the carbon mixed powder, indicating that the surface oxide of Si₃N₄ powder does not take part in the SiC whisker formation reaction. The experimentally measured nitrogen partial pressure during SiC whiskerizing was in good agreement with the equilibrium nitrogen partial pressure between Si and Si₃N₄, and it suggests that Si vapour is in equilibrium with Si₃N₄. Supersaturation for the carbothermal reduction of Si₃N₄ was calculated as a function of temperature. Supersaturation took value 10 to 20 during SiC whiskerizing. [Received January 22, 1998; Accepted April 17, 1998]

Key-words: Silicon carbide, Whisker, Thermodynamics, Supersaturation, in-situ method

1. 緒 言

近年 Si₃N₄ や SiC を高剛性化し信頼性の高い構造材料として実用化するため、マトリックス中にウィスカーや繊維を均一に混合した複合材料の研究開発が進められている¹⁾。しかしながら、マトリックスとなる成分の粉末と、大きさも形状も異なるウィスカーや繊維を均一に混合することは困難である²⁾。そこで、複合材料の製造プロセスの過程でウィスカーを in-situ で原料粉末中に成長させることができれば、均一な混合が期待できる。

SiC ウィスカーの工業的生産に多く用いられている方法の一つとして、SiO₂+C の分解反応（シリカ還元反応）により発生する SiO ガスと、CO 又は CH₄ とを反応させ SiC ウィスカーを生成するものがある^{3)~5)}。この方法の原理は、温度勾配を設けた炉内の高温部に配置した SiO₂+C から発生する SiO+CO を低温部に導き、グラファイト基板上に SiC ウィスカーとして析出させるものである。Hua らは Ar 又は CO を含む Ar 雰囲気中、1500°C で SiO₂+C を反応させ、多孔質カーボン中に SiC ウィスカーを生成させた⁶⁾。しかしながら化学輸送の原理に基づくこれらの方法では、一般に SiO+C O が発生する場所と SiC が析出する場所が異なり、in-situ でウィスカーを生成させる複合材料の作製法として応用することはむずかしい。一方、Wang と Fishman⁷⁾ や Rao と Godkhindi⁸⁾ は、Si₃N₄+C の混合粉末を Ar 中で反応させることにより、SiC ウィスカーを合成した。この方法は、Si₃N₄ の炭素還元反応により SiC ウィスカーを生成させるものであり、Si₃N₄ の分解と SiC の生成が同じ場所で起こるため、in-situ ウィスカー生成複合材料の作製法としての応用が期待できる。Yamada らは、Si₃N₄+SiO₂+C 又は Si₃N₄+C の反応を応用することにより、Si₃N₄ 粉末中に SiC ウィスカーを生成させ⁹⁾、また、SiC ウィスカー生成に対する NaCl の添加効果に関しても報告している¹⁰⁾。

本研究では、Si₃N₄+C の反応により SiC ウィスカー分散 Si₃N₄ 複合材を作製する際、反応により SiC が生成する条件、及び SiC がウィスカー状に成長する条件を熱力学的に表現することを試みた。具体的には、Si₃N₄+SiC が共存する条件を熱力学的に検討し、Si₃N₄+C から SiC ウィスカーが生成しやすい条件を反応の過飽和度により評価した。

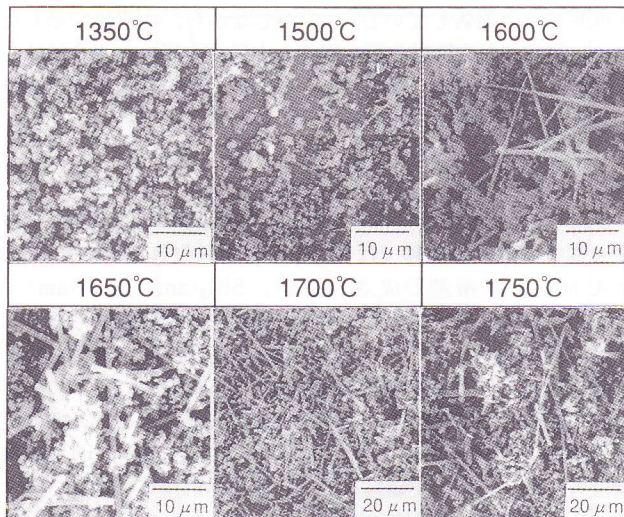
2. 実験方法

本実験では、Si₃N₄+C による SiC ウィスカー生成反応を利用して、SiC ウィスカー分散 Si₃N₄ を作製した。実験に用いた粉末は、Si₃N₄ (宇部興産製, UBE SN-E10, 粒径 0.3 μm)、カーボンブラック (東海カーボン製, トーカブラック #3885, 粒径 15 nm) である。Si₃N₄ にカーボン粉末を 10 mass% 添加し、エタノール及び SiC 製ボールとともにポリエチレン製ポットにて 48h 混合し、これを乾燥後 300 μm 以下に整粒し、粉末試料とした。混合粉末 2 g を粉末の状態にて内径 200 mm の黒鉛容器中に置き、カーボンヒーターによる抵抗加熱炉により熱処理した。熱処理では、まず炉内を油拡散ポンプを用いて 0.01 Pa に減圧した後、0.1 MPa の Ar を導入し、600°C/h の昇温速度にて所定温度まで加熱した。最高温度での保持時間はすべて 2h とした。炉の処理室内容積は約 6.7×10⁻³ m³ である。熱処理温度は 1350, 1500, 1600, 1650, 1700, 1750°C とした。熱処理後の粉末試料内部に生成したウィスカーを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて確認し、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) によりウィスカーの構成元素を同定した。また、X 線回折パターンによりウィスカーの構成相を同定した。更に、熱処理前後の粉末試料の重量変化を測定し、試料の重量減少は Si₃N₄ の分解による N₂ の気散によるものとし、熱処理温度と炉内容積を考慮して、SiC ウィスカー生成反応時の炉内窒素分圧を計算した。

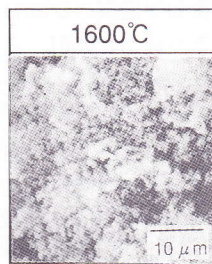
また、Si₃N₄+C の反応により SiC ウィスカーが生成する際、Si₃N₄ の表面酸化層がかかわっているか否かを確認するため、Si₃N₄ の表面を酸化処理した粉末も用いた。Si₃N₄ 粉末を空气中 1100°C で 24h 酸化処理することにより、SiO₂ に換算して約 10 mass% の表面酸化層を有する Si₃N₄ 粉末を得た。この

[†] 現在: (財)ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

Now with Japan Fine Ceramic Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587



(a)



(b)

 Fig. 1. Formation of SiC whisker in the powder mixture of (a) $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C}$ and (b) surface oxidized $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C}$ heat-treated in 0.1 MPa of Ar.

表面酸化 Si_3N_4 粉末に10 mass%のカーボン粉末を添加し、前記と同様の手順にて1600°Cで熱処理した。

3. 実験結果

図1(a)は、粉末試料を0.1 MPaのAr中で熱処理した後のSEM像を示す。1600°C以上で熱処理したいずれの試料にも、ウィスカーが生成していた。生成したウィスカーの直径は0.3~1 μm 程度、長さは10~40 μm 程度であり、熱処理温度が高くなるほど、ウィスカーの量が多く、また直径も太くなった。表1に、X線回折パターンから求めた熱処理条件と生成相の対応関係をまとめる。1500°C以下の温度で熱処理した試料の組成は $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C}$ であり、SiCの生成は認められなかった。また1600°Cで熱処理した試料では、添加したCと Si_3N_4 が反応してSiCを生成し、余剰の Si_3N_4 と共存した組成になっていた。熱処理温度が1750°Cの試料では、 Si_3N_4 はすべて分解し、

Table 1. Relationship between Heat Treating Temperature and Phase Stability

Temperature/°C	1350	1500	1600	1650	1700	1750
Phases	○	○	●	●	●	▲

○: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C}$, ●: $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}$, ▲: SiC
atmosphere: Ar, 0.1 MPa, holding time: 2h

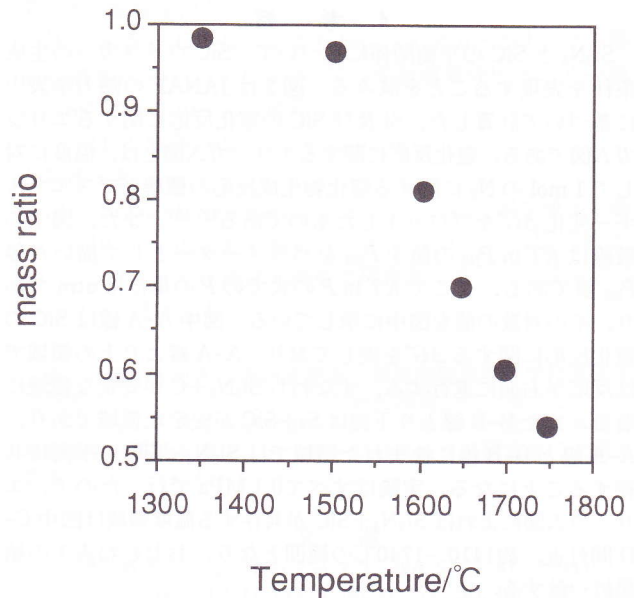


Fig. 2. Mass ratio of the powder mixture before and after heat treatment.

SiCの存在のみが確認された。いずれの試料にも $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在は確認されなかった。熱処理により生成したウィスカーをEDX分析した結果、SiCの組成を示した。図1(b)は表面酸化した Si_3N_4 とカーボンの混合粉末を0.1 MPaのAr中1600°Cで熱処理した後のSEM像である。X線回折パターンによれば、表面酸化後の Si_3N_4 にはアモルファス状 SiO_2 の生成が確認されたものの、この混合粉末中にはSiCウィスカーは全く生成しなかった。

図2は、表面酸化処理をしなかった試料を、各温度で熱処理した際の、熱処理前後の質量比を示す。1500°C以上の温度では、試料の質量は熱処理温度の上昇に伴い線形に減少している。低温での外挿線からのずれは、反応速度が遅いためと考えられる。

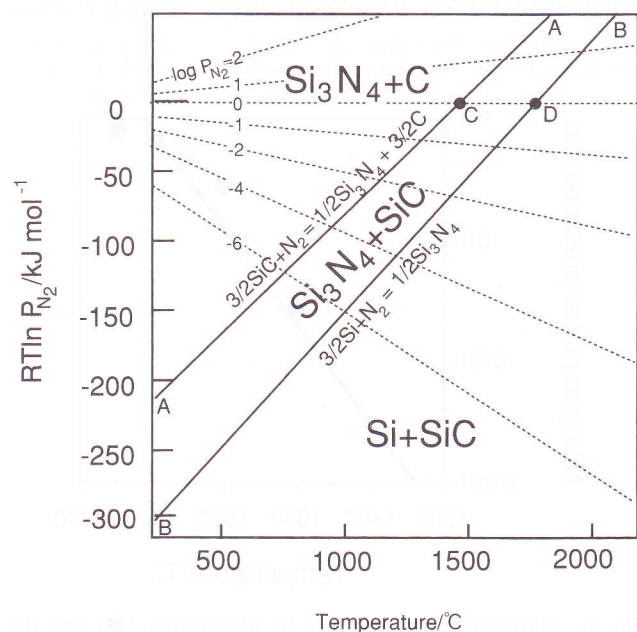


Fig. 3. Ellingham diagram in Si-C-N system.

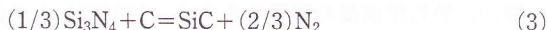
4. 考 察

Si₃N₄ と SiC の平衡関係に基づいて、SiC ウィスカーの生成条件を表現することを試みる。図 3 は JANAF の熱力学表¹¹⁾ に基づいて計算した、Si 及び SiC の窒化反応に関するエリンガム図である。窒化反応に関するエリンガム図とは、温度に対して 1 mol の N₂ に関する窒化物生成反応の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° をプロットしたものである^{12),13)}。また、図中の破線は $RT \ln P_{N_2}$ の値を P_{N_2} をパラメーターとして描いた等 P_{N_2} 線である。ここで $RT \ln P$ の式での P の単位は atm であり、その対数の値を図中に示している。図中 A-A 線は SiC の窒化反応に関する ΔG° を表しており、A-A 線より上の領域では反応が右側に進行する、すなわち Si₃N₄+C が安定な領域になる。また B-B 線より下側は Si+SiC が安定な領域であり、A-A 線と B-B 線に挟まれた領域では Si₃N₄+SiC が平衡に共存することになる。実験はすべて 0.1 MPa で行ったので、エリンガム図によれば Si₃N₄+SiC が共存する温度領域は図中 C-D 間付近、約 1410~1740°C の範囲となり、おおむね表 1 の結果に一致する。

図 2 から求められる炉内の窒素分圧と、図 3 の B-B 線から求められる Si, Si₃N₄ 間の平衡窒素分圧を図 4 にまとめる。炉内の窒素分圧（実測値）の対数は、温度に対してほぼ線形に増加していることが分かる。実験中の炉内の窒素分圧は、図 3 の B-B 線より求められる窒素分圧とおおむね一致している。したがって Si₃N₄+C の反応により SiC ウィスカーが生成する際、Si と Si₃N₄ が平衡を保っていると考えられ、SiC ウィスカー生成反応は、



と表すことができる。ここで Si(g) は Si の蒸気を表す。反応 (1) と (2) が平衡状態にあると仮定すれば、SiC ウィスカー生成反応は次のように記述できる。



ただし、反応 (3) は SiC を 1 mol 生成する反応として係数を求めた。この反応は、Wang と Fishman が報告している反応と一致する⁷⁾。一方 Rao と Godkhindi は、Si₃N₄+C の反応により SiC ウィスカーが生成する際、Si₃N₄ の表面酸化層と C の反応により発生した CO ガスが Si(g) と反応し、SiC ウィスカー

が成長すると報告している⁸⁾。しかしながら、本実験で示したように意図的に表面酸化層を増やした粉末を用いた場合には、SiC ウィスカーは全く生成しなかったが、この理由は次のように考えられる。SiO₂+C による SiC の生成反応は



のように表現でき、この反応の ΔG° は図 5 のようになる。

反応 (4) は低温では進行せず、1600°C 程度以上の温度でようやく進行する。本実験では Si₃N₄ の表面酸化処理により Si-O アモルファス相が形成されたが、SiO₂(am), Si₂O₃(am) や SiO(am) のようなアモルファス相の ΔG° は SiO₂ 結晶のそれよりも大きくなるため¹⁴⁾、反応 (4) はより高温でしか進行しなくなる。したがって本実験では反応 (4) により SiC ウィスカーが生成しなかったと考えられる。以上のことから Si₃N₄+C の反応による SiC ウィスカーの生成に関しては、Rao らの反応機構は考えにくく、本実験結果は、Wang らの反応機構を支持する。次に反応 (3) の過飽和度を用い、SiC の生成反応が進行した場合の、生成 SiC の形態と過飽和度の関係について考察する。析出反応の平衡定数を K 、実際の実験条件を K' と同様の表現式で計算した値を K' とすれば、析出反応の過飽和度 Σ は K に比例し^{15),16)}、

$$\Sigma = K/K' \quad (5)$$

のように定義され、 $K' < K$ 、すなわち $\Sigma > 1$ のときに反応 (3) により SiC が生成する。 Σ 値の大きさは、系がいかに平衡状態からずれているかを示す目安となり、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¹³⁾ と言われている。Si₃N₄+C を出発原料として 1 mol の SiC を生成する反応は、

$$\Delta G^\circ = -2/3 RT \ln P_{N_2}; K = (P_{N_2})^{-2/3} \quad (6)$$

となり、反応 (3) の平衡 N₂ 分圧を P_{N_2} 、実験条件での N₂ 分圧を P_{N_2}' とすると Σ は

$$\Sigma = (P_{N_2}/P_{N_2}')^{-2/3} \quad (7)$$

となる。ここで P_{N_2} は図 3 中 A-A 線と与えられる。SiC ウィスカー生成反応時の炉内の P_{N_2} は図 4 で与えられるとして、(7) 式を用いて反応 (3) に関する Σ を計算すると図 6 のようになる。また P_{N_2}' の実測値に基づいて計算した Σ を図中の■で

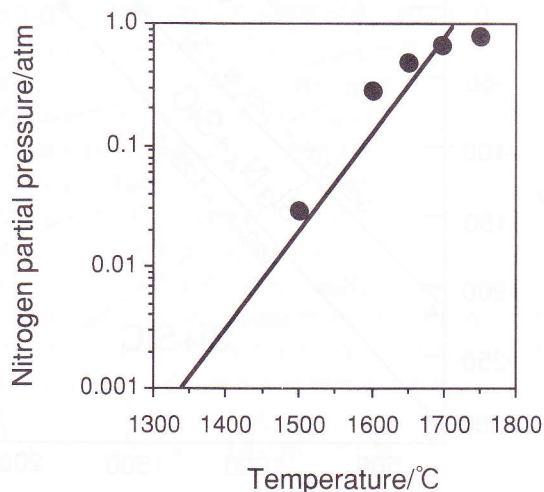


Fig. 4. Nitrogen partial pressure by observation (●) and the equilibrium nitrogen partial pressure between Si and Si₃N₄ (solid line).

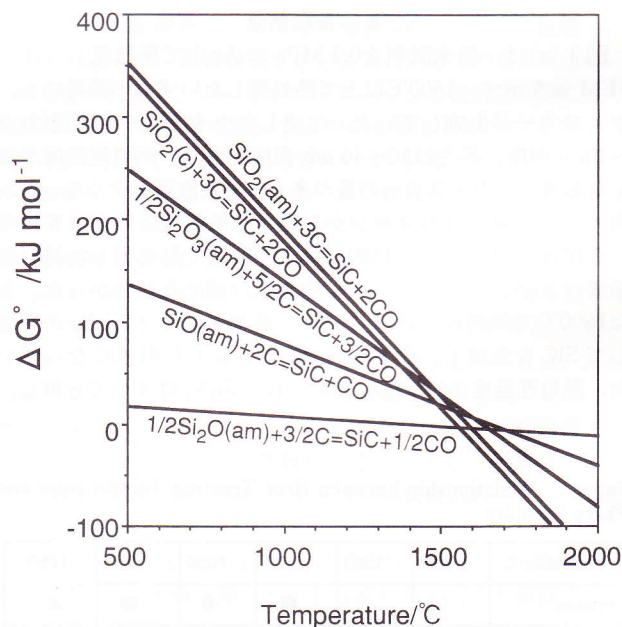


Fig. 5. Gibbs energy change for SiC formation from amorphous Si-O and carbon.

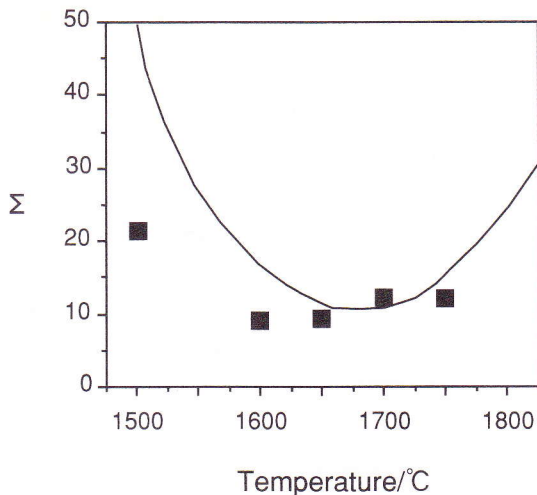


Fig. 6. Supersaturation by observation (■) and the theoretical one (solid line).

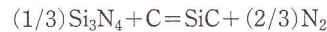
表す。1600°Cから1750°Cの範囲では実測値による Σ は計算値とよく一致している。1500°Cにおいて、実測値による Σ が計算値より小さくなっている理由は次のように考えられる。本実験では粉末試料の熱処理前後の質量減少により炉内窒素分圧を推定しているが、厳密には Si_3N_4 の分解による質量減少分に加えて、カーボンによる表面酸化層の気化による減少分が含まれる。1500°Cでは Si_3N_4 の分解による質量減少量が相対的に小さく、それに対する表面酸化層の気化による寄与が無視できないため、実際の P_{N_2} を大きく見積もった結果、 Σ が小さくなったと考えられる。以上のことから、SiC ウィスカーが生成する温度条件である1600°Cから1800°Cの範囲にて、生成反応に関する Σ の値は10から20となる。一方 Hua らは、本実験とは生成反応の異なる $\text{SiO}_2 + \text{C}$ の反応でのSiC ウィスカーの生成条件を同様の Σ で表現し、 $\text{SiO}_2 + \text{C}$ の反応によりSiC ウィスカーが生成する条件は、 $\Sigma = 20$ 程度であることを報告している⁶⁾。これらのことから、SiCの生成反応系が、 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ あるいは $\text{SiO}_2 + \text{C}$ のように異なっても、ウィスカー状のSiCが生成するための Σ の条件は10から20程度であることが分かった。

5. 結 言

SiC ウィスカー分散 Si_3N_4 の作製に当たり、SiCと Si_3N_4 の平衡関係の検討及び、SiC ウィスカーの生成条件を検討した結

果、次の結論を得た。

(1) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ の反応によりSiC ウィスカーが生成する際の系の窒素分圧は、Siと Si_3N_4 間の平衡窒素分圧とよく一致した。SiC ウィスカーの生成反応は、



と記述できる。

(2) $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$ の反応によりSiC ウィスカーが生成する条件は $\Sigma = 10$ から20前後である。これは $\text{SiO}_2 + \text{C}$ の反応によりSiC ウィスカーが生成する条件と同程度であり、生成反応に依存しないと考えられる。

謝 辞 本研究は通商産業省工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発」の一環として、ファインセラミックス技術研究組合が新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受け、シナジーセラミックス研究体に所属する著者らによって行われたものである。

文 献

- 1) 和田重孝, ニューセラミックス, No. 5, 67-81 (1994).
- 2) H. J. Choi and J. G. Lee, *J. Mater. Sci.*, **30**, 1982-86 (1995).
- 3) J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic and S. R. Skaggs, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1160-66 (1985).
- 4) H. Wada and L. Wang, *J. Mater. Sci.*, **27**, 1528-36 (1992).
- 5) A. Chrysanthou, P. Grieveson and A. Jha, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3463-76 (1991).
- 6) C. K. Hua, P. Dan and X. Z. Qiang, *British Ceramic Transactions*, **94**, 118-22 (1995).
- 7) H. Wang and G. S. Fishman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1519-22 (1991).
- 8) R. V. K. Rao and M. M. Godkhindi, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2726-30 (1992).
- 9) S. Yamada, S. Kimura, E. Yasuda, Y. Tanabe and Y. Asami, *J. Mater. Res.*, **3**, 538-44 (1988).
- 10) 山田恵彦, 小山裕太郎, 多田 匠, 安田榮一, 赤津 隆, 日本セラミックス協会1996年年会講演予稿集 (1996) p. 406.
- 11) 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 ed.," American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1985).
- 12) D. R. Gaskell, "Introduction to Metallurgical Thermodynamics," Hemisphere, USA (1981) pp. 261-315.
- 13) 山口明良, "すぐ使える熱力学", 耐火物技術協会編 (1988) pp. 3-44.
- 14) M. Nagamori, J. A. Boivin and A. Claveau, *J. Non-Cryst. Solids*, **189**, 270-76 (1995).
- 15) 金子 聡, "ひげ結晶", 共立出版 (1993) pp. 5-15.
- 16) A. P. Levitt, "Whisker Technology," John Wiley & Sons, New York (1970) pp. 35-45.