珪藻土からの窒化ケイ素ウイスカの合成における酸化物添加効果

水原由加子・小野浩司・野口雅朗・石原達己・滝田祐作

大分大学工学部応用化学科, 870-11 大分市旦野原 700

The Effects of Metal Oxides on the Synthesis of Si_3N_4 Whiskers from Diatomaceous Earth

Yukako MIZUHARA, Hiroshi ONO, Masao NOGUCHI, Tatsumi ISHIHARA and Yusaku TAKITA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University, 700, Dannoharu, Oita-shi 870-11

[Received February 10, 1994; Accepted March 16, 1994]

Two types of Si_3N_4 whisker and a Si_3N_4 powder were obtained by the reduction and nitridation of diatomaceous earth in a flowing mixture of nitrogen and ammonia at 1350°C . It is revealed that the addition of 2 wt% various metal oxides brought about remarkable effects on the shape and the yield of Si_3N_4 . Addition of either vanadium, manganese, yttrium or cobalt oxide increased the yield of inside whiskers which have a needle-like shape and form on the Si_3N_4 powder. Addition of manganese oxide promoted the formation of outside whiskers significantly, which have a wool-like shape and form on the wall at the lower part of the reactor tube. Most of the outside whiskers produced in the presence of metal oxide had droplets on their top, which were mainly composed of Si and Fe. These results indicate that the outside whiskers have grown by the vapor-liquid-solid (VLS) mechanism and that Fe is necessary for the growth of the outside whiskers. During the reaction, most of the added metal oxides seem to be reduced to the corresponding metals. The melting point of metallic manganese is the lowest among the added metals. Moreover, manganese has a strong affinity to nitrogen. Therefore, it is estimated that manganese and iron oxides in diatomaceous earth are reduced to metallic Mn and Fe. Then the metallic Mn and Fe evaporate and migrate to the position where the outside whiskers are produced, and whereupon the vapor condenses to droplets of Fe-Mn alloy. Incorporation of nitrogen into the droplets will be augmented by the Mn contained in the droplets. This may account for the enhanced formation of the outside whiskers.

Key-words: Silicon nitride, Whisker, Diatomaceous earth, Silicon dioxide reduction, Nitridation, Metal oxide

1. 緒 言

窒化ケイ素は金属にかわる高温構造材料として非常に注目されている非酸化物系セラミックスの一つである。窒化ケイ素は耐熱性に優れているが、そのためにかえって焼結が進行しにくいという欠点にもつながっている。窒化ケイ素の焼結性を向上させるためには、まず窒化ケイ素の微細な粉末を合成する必要がある。そのため窒化ケイ素粉末合成については数多くの報告がなされ、反応機構についての総説¹⁾なども見られる。一方、窒化ケイ素は炭化ケイ素と並んで、それらのウイスカを分散剤として応用できる点で

期待されている。現在までのところ、窒化ケイ素ウイスカの合成法としては、主にシリコンの窒化²⁾や SiO_2 の還元・窒化³⁾、またイミド前駆体を用いる方法⁴⁾などが知られている。しかしこれらはいずれも原料に高純度の Si 源を用いており、このためにウイスカの製造コストは非常に高くなっている。

そこで大分県に豊富に産出する安価な珪藻土を原料に用いることを検討し、かなり高い収率で窒化ケイ素のウイスカを合成することに成功した⁵⁾。また大分県は珪藻土のほかにもけい石や酸性白土など SiO_2 含有率の高い天然資源を産出する。そこで珪藻土の場合と同様の手法でこれらの原料を還元、窒化したところ、これらの天然鉱物からも特徴ある窒化ケイ素ウイスカが得られることを見いだした⁶⁾。これらの天然鉱物は、構成成分の約 90 wt% が SiO_2 であるが、残りの部分は Fe, Al, アルカリ金属, アルカリ土類金属などの酸化物で構成されている。還元、窒化反応後に得られたウイスカの形態は原料ごとに異なっており、それは原料中に含まれる微量成分の影響によるものと推定した⁶⁾。そこで本研究では原料の珪藻土及び対照としての高純度 SiO_2 に各種金属酸化物を添加して、それらの添加物がウイスカの形状や収率に与える影響を調べることで、微量成分の役割について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 原料の調製

表 1 に原料に用いた珪藻土焼成品並びに高純度 SiO_2 (日東化学工業製, シリカエース E, SK-7) の化学組成及び表面積を示す。珪藻土及び高純度 SiO_2 への金属酸化物の担持には, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた。またバナジウムは V_2O_5 を硝酸に溶解したものを用いた (試薬はいずれも和光純薬工業製, 特級)。これらの試薬の水溶液に珪藻土又は高純度 SiO_2 を分散させ、ロータリーエバポレータで分散媒を減圧留去して担持した。このようにして得られた粉末を空气中 550°C で 10 時間焼成して還元・窒化原料とした。

2.2 還元・窒化反応

還元・窒化反応は、前報^{6), 7)}に詳細に示した方法で行っ

Table 1. Chemical Properties of the Diatomaceous Earth Occurred in Oita Prefecture and High Purity SiO₂

Chemical composition(wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MgO CaO	TiO ₂	Na ₂ O K ₂ O	Surface area(m ² /g)
diatomaceous earth ^{a)}	89.2	5.70	1.76	0.011	0.20 0.87	0.25	0.46 0.23	7.1
SiO ₂ ^{b)}	>99.9999							

a) calcined at 1000-1200°C in air

b) Nitto Chemical Industry Co. Ltd., SILICA-ACE-E, SK-7

た. 反応条件は, 特にことわらないかぎり反応温度1350°C, 保持時間24時間で, 昇降温速度は室温から1000 °Cまでを325 °C/h, 1000 °Cから1350 °Cまでを185 °C/h とした. 2.1節で調製した出発原料約 0.5 g を炭素プレートにのせ, 内直径28 mm, 長さ1000 mm の Al₂O₃ 管の中央において, 雰囲気ガス NH₃:N₂=30:10 (cm³(STP)/min, 入口速度)を流通して反応させた. 反応後, カーボンプレート上に灰白色の粉体 (パウダーとする) が生成し, それを覆うように無色針状で長さが数 mm のウイスカ (これを内部ウイスカとする) が生成していた. カーボンプレートの末端から下流側10~13 cm の Al₂O₃ の内壁に無色綿状で長さが数 cm のウイスカ (これを外部ウイスカとする) が生成していた.

生成物の同定は X 線粉末回折 (XRD; 理学電機製, CN-2013) を用い, Cu K α 線で行った. 生成した Si₃N₄ 結晶相の生成率は, α -Si₃N₄(210) 及び β -Si₃N₄(210) のピークを標準物質のピークと比較する Gazzara と Messier⁸⁾の方法で算出した. 各生成物の収率は原料中に含まれる SiO₂ 基準のモル収率で示した. なお, Si の一部は SiO(g) として反応中に系外に流出するので, パウダーとウイスカ収率の合計は必ずしも100%にはならない⁹⁾. 生成物の形態観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JES-840) を, また組成の分析には EDX (Tracor Northern 製, TN5500) を用いた.

3. 結果と考察

3.1 各種金属酸化物添加による Si₃N₄ 収率の変化

各種金属酸化物を珪藻土に添加して反応を行ったときのウイスカの収率に及ぼす影響を表 2 に示す. まず, 1350°C で行った反応 (run 1~10) についてみると, 無添加の珪藻土の反応 (run 1) では, 内部ウイスカが4.90%, 外部ウイスカが1.1%の収率で生成した. 内部ウイスカの収率が明確に増大したものは V₂O₅ (run 4) と MnO₂ (run 6) で, わずかに増大したものは Y₂O₃ (run 3) と Co₃O₄ (run 8) であった. CaO (run 2), Cr₂O₃ (run 5), NiO (run 9) を添加した試料では内部ウイスカの収率は珪藻土単独の場合 (run 1) とほとんど変化が見られなかった. 逆に Fe₂O₃ (run 7) と CuO (run 10) ではかなりの収率の減少が見られた. 珪藻土はもともと1.5 wt% の Fe₂O₃ を含有しているので, 更に 2 wt% 添加すると収率が低下したことより, 1.5~3.5 wt% の間に内部ウイスカ合成の最適値があることが分かる.

Table 2. Effects of Metal Oxide Addition on the Si₃N₄ Synthesis from Diatomaceous Earth

run	Additive	Temperature	Yield (%) ^{a)}		
			Powder	Whisker Inside	Whisker Outside
1	none	1350°C	70.8	4.9	1.1
2	CaO		[75.7]	4.7	0.4
3	Y ₂ O ₃		[98.3]	6.8	0.5
4	V ₂ O ₅		[75.1]	12.4	0.5
5	Cr ₂ O ₃		[38.5]	3.2	0.2
6	MnO ₂		79.2	10.0	2.9
7	Fe ₂ O ₃		[50.3]	0.7	0.1
8	Co ₃ O ₄		93.1	6.2	0.2
9	NiO		[52.6]	4.6	0.2
10	CuO		72.6	1.3	0.5
11	none	1370°C	[81.2]	15.1	3.3
12	Cr ₂ O ₃		68.7	[96.8]	[84.9]
13	MnO ₂		[25.7]	9.6	2.8
14	Co ₃ O ₄		74.2	[94.9]	[80.9]
15	NiO		[61.2]	14.4	6.1
			63.4	[96.7]	[97.3]

Metal oxide:2 wt% added, gas flow rate:NH₃ 30, N₂ 10 cm³(STP)/min, reaction time : 24h.a) numbers in parentheses indicate the contents of α -Si₃N₄

外部ウイスカに対する効果は内部ウイスカに対する効果と大きく異なった. MnO₂ (run 6) では外部ウイスカの収率が無添加 (run 1) の約 3 倍に増大した. しかしそのほかの金属では減少した. CaO (run 2), Y₂O₃ (run 3), V₂O₅ (run 4), CuO (run 10) の添加では約 1/2 に減少し, Cr₂O₃ (run 5) と 8 族の Fe₂O₃ (run 7), Co₃O₄ (run 8), NiO (run 9) の添加では相当に低下した. 以上の結果より外部ウイスカ収率増大の観点からは, アルカリ金属やアルカリ土類金属の添加は好ましくなく, MnO₂ の添加が最も好ましいことが分かった. MnO₂ の添加が外部ウイスカの収率を増大させる理由についての考察は後述する.

さてパウダーの収率であるが, Cr₂O₃ (run 5) と Co₃O₄ (run 8) を添加したときに収率が90%以上となった. これは SiO₂ の還元により生じた SiO(g) がほとんどその場で反応して Si₃N₄ となり, 下流へ移動した量が少なかったためと考えられる. 表 2 の中で, パウダー中の α -Si₃N₄ 生成率 [$\{\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4+\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)\} \times 100\%$] をみると, 金属酸化物を何も添加していない珪藻土の場合 (run 1) では α 生成率は75.7%であり, これに Fe₂O₃ を 2 wt% 添加

した原料を用いた場合 (run 7) の α 生成率は81.3%であったことから、 Fe_2O_3 の添加量が増加すると α 体が生成しやすいことが分かる。これは元井と佐々木¹⁰⁾の結果ともその傾向が一致する。元井と佐々木は SiO_2 に各種金属又は金属酸化物を2 wt%添加して炭素還元、窒化反応を行って Si_3N_4 の粉体を合成しており、その中で金属 Fe を加えると α 生成率が增大するという結果を得ている。また Siddiqi と Hendry¹¹⁾ は、 SiO_2 粉末にモル比で4倍のカーボン粉末と2 wt%又は5 wt%の金属 Fe を添加して、1300°C以上の窒素雰囲気中で還元・窒化反応を行っている。彼らの場合は副生成物として SiC が一部生成するので、必ずしもそのまま本研究の結果と比較することはできないが、生成した Si_3N_4 のうちの α 生成率は、2 wt%の Fe を添加した試料よりも5 wt%添加の場合の方が、5~35%高い値を示している¹¹⁾。金属 Si の直接窒化による Si_3N_4 の合成過程では、 NH_3 雰囲気中に Fe が共存すると α 生成率が低下することが報告されている¹²⁾。この理由として Fe の触媒効果で NH_3 が分解するとき、分子状窒素から生じる窒素種とは異なる活性窒素種が生成し、これが β 型の Si_3N_4 の生成を促すためとされている¹²⁾。本実験及び元井と佐々木¹⁰⁾や Siddiqi と Hendry¹¹⁾の実験においては SiO_2 に対する Fe_2O_3 の添加により α - Si_3N_4 生成率が增大している。したがって、 SiO_2 が Si にまで還元され、加えた Fe により活性窒素種が生成したとすると、 β 型が増大しなければならないので、そのような状況にはないことを示している。実際に Miller ら¹³⁾は SiO_2 とカーボン粉末との混合物を Fe 共存下及び非共存下で加熱、反応させて各反応温度における SiO(g) の生成速度のアレニウスプロットから $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO(g)}$ への還元反応の活性化エネルギーを算出している。これによると Fe が存在しない場合の活性化エネルギーは106 kcal/mol であるのに対し、Fe を添加すると86 kcal/mol まで低下している。この実験結果より彼らは Fe が SiO_2 の還元反応に触媒効果を示すことを明らかにしている。したがって、 Fe_2O_3 を添加した場合は無添加の場合に比べて低い温度で還元反応が進行し始めるので、低温でより生成しやすい α - Si_3N_4 が優先的に生成したものと推定される。また後述するように、高純度 SiO_2 に全く金属酸化物を添加しないと SiO_2 の還元がほとんど進行しないが、 Fe_2O_3 を添加すると SiO_2 はすべて Si_3N_4 に転化される (表4 run 16) という本研究の結果もこれを支持している。

そのほかの興味ある現象としては、CaO (run 2) を添加したときにパウダーはほとんど α 型の Si_3N_4 となり、 Y_2O_3 (run 3)、 MnO_2 (run 6)、CuO (run 10) の場合には β - Si_3N_4 の生成率が增大したことが挙げられる。元井と佐々木¹⁰⁾の場合にはアルカリ土類金属添加で α 生成率が增大しており、これは著者らの結果と一致しているが、 Y_2O_3 、 MnO_2 、CuO では著者らの結果とは逆に α 生成率が増加した。元井と佐々木¹⁰⁾の反応は1500°Cで行われており、著者らの1350°Cと比較してかなり高温であるし、著者らの用いた原料珪藻土は、添加した金属のほかにも多種の微量

の金属酸化物を含んでいるので、添加した元素の効果を単純に比較することはできない。しかしながら微量の添加金属種が Si_3N_4 の結晶生成機構に大きな影響を及ぼしていることは確かである。 Cr_2O_3 (run 5)、 Co_3O_4 (run 8) においてパウダーが高い収率で得られたことは、これらの金属の添加により SiO(g) の蒸散が減少したことを意味している。すなわちこれらの金属が、生成した SiO(g) の逐次的な反応すなわち還元及び窒化を促進しているであろう。

さて、1350°Cでの反応 (run 1~10) において、外部ウイスカ収率の高かった Mn_2O_3 、及びそのほかの数種類の金属酸化物を用いて、反応温度の影響について調べた。 SiO_2 を原料とする Si_3N_4 合成はいくつかの素反応によって構成されると考えられるが、Gibbs の生成自由エネルギーの変化量 ΔG^0 値から、 SiO_2 からの SiO(g) の生成反応が律速であると予想される⁹⁾。ここでは反応温度の上昇により SiO(g) の生成濃度の増大を期待した。ただし反応温度が高すぎると SiC が副生するので¹¹⁾、ここでは1370°Cとした。その結果を表1 (run 11~15) に示す。生成したパウダー中の Si_3N_4 の α 生成率は、無添加及び他の金属酸化物の添加により反応温度の上昇に伴っていずれの金属の場合も低下した。一方、ウイスカの収量についてみると、無添加の場合 (run 11) には反応温度の上昇により内部、外部とも収量は増大した。内部ウイスカの収率は Co_3O_4 添加の場合 (run 14) が、無添加の場合 (run 11) より高く、添加の効果が観察された。一方、 Cr_2O_3 (run 12) と NiO (run 15) 添加の場合は明らかに収率は減少した。外部ウイスカの収率は、1350°Cでの反応の場合と同様に MnO_2 添加の場合 (run 13) に明らかな増大が認められた。そのほかの金属酸化物の添加では無添加の場合との間で著しい差異は認められなかった。ところで MnO_2 添加 (run 13) の反応後には他の場合と異なって、外部ウイスカの生成位置よりも7~8 cm 下流に黒色の物質が付着していた。これは EDX による組成分析より Mn を含む物質であった。以上の実験結果から、 MnO_2 添加による外部ウイスカ収率の向上は次のように説明できる。すなわち添加した MnO_2 は高温、水素気流中で金属 Mn に還元されるが、金属 Mn の融点は1244°Cで本反応温度よりも100°C以上も低いため容易に融解し、蒸気となって下流に移動するであろう。計算により求めた1370°Cでの金属 Mn の蒸気圧は、Cr, Co, Ni などと比較すると数けた高いという結果もこれを支持している¹⁴⁾。これに加えて、金属 Mn は窒素雰囲気中高温では極めて N_2 と結合しやすいことも一般的に知られている¹⁵⁾。本反応条件下では原料中から蒸散した Mn が下流の Fe のドロップレットに溶け込み、これが N_2 の捕集効果を高めて外部ウイスカの成長を促進したと推定される。 MnO_2 添加時の外部ウイスカ生成領域の反応管の温度は1200~1300°Cであるので、反応時間の経過とともに Mn は更に下流に移動し、840~850°C付近で析出したと考えている。

3.2 各種金属酸化物によるウイスカ形状の変化

次に、これらの添加金属がウイスカの形状に及ぼす影響

について調べた。各種金属を添加したときのウイスカの SEM 写真を図 1～図 8 に、またウイスカの長さ及び径を表 3 に示す。まずウイスカの長さについてであるが、 MnO_2 添加の場合に内部ウイスカは長くなった。しかしそれ以外では内部ウイスカ、外部ウイスカともに大きな変化は見られなかった。ところがウイスカの径については添加金属種の特徴が大きく現れた。内部ウイスカの径は Y_2O_3 を除くすべての元素の添加でおおむね増大した。特に Cr_2O_3 , Co_3O_4 , CuO の添加で、ウイスカの断面の長辺は最

Table 3. Effects of Metal Oxide Addition on the Si_3N_4 Whiskers Obtained from Diatomaceous Earth

run	Metal oxide	Inside Whisker		Outside Whisker	
		diameter (μm)	length (mm)	diameter (μm)	length (mm)
1	none	0.5~1.0	1~5	0.5~1.0	10~30
3	Y_2O_3	0.7~0.8	1~5	0.2~1.3	10~30
4	V_2O_5	0.3~2.0	1~5	0.1~0.7	≤ 30
5	Cr_2O_3	≈ 2.5	1~6	0.6~2.0	15~25
6	MnO_2	0.1~2.0	1~10	0.2~0.5	≤ 30
7	Fe_2O_3	0.7~1.5	1~5	0.2~1.0	≤ 30
8	Co_3O_4	1.0~2.5	1~7	0.2~0.7	≤ 30
9	NiO	0.5~2.0	1~4	0.6~0.8	≤ 30
10	CuO	1.5~2.5	1~5	0.5~1.5	10~15

Metal oxide: 2 wt% added, gas flow rate: NH_3 30, N_2 10 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$, reaction temperature: 1350°C , reaction time: 24h.

大 $2.5\mu\text{m}$ となった。更に Y_2O_3 , Cr_2O_3 では太さの均一なものを得られた。したがって、内部ウイスカの太くて長いものを得るためには Cr_2O_3 の添加が有効であることが分かった。外部ウイスカについては、 Cr_2O_3 添加の場合に他の金属よりも比較的太いものが見られ、 MnO_2 で細いものが見られた。長さについては CuO を添加したものが短かった以外は、金属の種類にあまり影響されないことが分かった。

ウイスカの形状についてもいくつかの興味深い特徴が観察された。添加物を何も添加していない珪藻土から生成した内部ウイスカは表面のなめらかな円柱であった。ただし、この外部ウイスカを高分解能 SEM で観察すると、実際は六角柱状であることは既に報告している¹⁶⁾。まず、 Y_2O_3 (図 1), V_2O_5 (図 2), Fe_2O_3 (図 5), Co_3O_4 (図 6) 添加では、生成したウイスカの形状は基本的には無添加の珪藻土から生成したウイスカと同じであった。内部ウイスカでは Cr_2O_3 , NiO , CuO , そして外部ウイスカでは Cr_2O_3 , MnO_2 , NiO , CuO を添加したときに形状の変化が認められた。まず Cr_2O_3 を添加したときの内部ウイスカは、四角柱状であった (図 3 (A))。外部ウイスカは円柱状が大部分を占めていたが、一部に連続した円錐台状 (そろばん玉状) のものが観察された (図 3 (B))。このウイスカは EDX より Al が主成分であり、 AlN ウイスカであるものと推察される。

MnO_2 を添加したときの外部ウイスカは円柱状のほかに

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% Y_2O_3 .

(A) inside whisker, (B) outside whisker.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% V_2O_5 .

(A) inside whisker, (B) outside whisker.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% Cr_2O_3 .

(A) inside whisker, (B) outside whisker, (C) EDX analysis of the whisker (A).

Fig. 4. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% MnO_2 . (A) inside whisker, (B) outside whisker, (C) EDX analysis of the whisker (A).

四角柱のものも存在した (図 4 (B)). この四角柱状のウイスカは, Si が主成分で微量の Al が含まれていることから (図 4 (C)), サイアロンであると考えられる. NiO を添加したときは内部ウイスカは図 7 に示したように非常に薄い板状で, ねじれが多く観察された. 外部ウイスカについては無添加の場合と比べて形状に変化は見られなかったが, 非常に多くのドロップレットが存在した (図 7 (B)). また CuO の添加では, 内部ウイスカはのこぎり歯状, ねじれたりボン状及び四角柱状の混合物であった (図 8 (A)). 外部ウイスカはサイズも形状も不規則で, かなり多数のドロップレットが存在していた. 倍率を上げて観察すると, 2 種類の大きさのドロップレットが存在していた. 一つはウイスカが成長している小さなドロップレットで, もう一つはウイスカをもたない大きなドロップレットであった (図 8 (B)). EDX 分析を行ったところ, 大きいドロップレットは Cu と Si だけを含んでおり, 小さいドロップレットは Fe と Si だけを含んでいた (図 8 (C), (D)). Cu のドロップレットの内部方向の組成についての情報は, 不規則な形のウイスカの生成機構を説明する可能性がある. これについての詳細な検討は前報⁶⁾の方法に準じて現在進行中である.

3.3 高純度 SiO_2 への 2 成分金属酸化物添加効果

前節で述べたように, 珪藻土に各種の金属酸化物を添加すると, ウイスカ, パウダーの収率及びウイスカの形状に影響を与えることが明らかとなった. しかしながら珪藻土は多種類の微量成分を含むため (表 1), 添加金属種の効果は必ずしも明確ではない. そこで 3.1 節でウイスカ収率向上の見られた数種類の金属酸化物を高純度 SiO_2 に

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

- Fig. 5. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% Fe_2O_3 . (A) inside whisker, (B) outside whisker.
- Fig. 6. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% Co_3O_4 . (A) inside whisker, (B) outside whisker.
- Fig. 7. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% NiO . (A) inside whisker, (B) outside whisker.

Fig. 8. Scanning electron micrographs of Si_3N_4 whiskers obtained from diatomaceous earth contained 2 wt% CuO . (A) inside whisker, (B) outside whisker, (C) EDX analysis of the whisker (A), (D) EDX analysis of the droplet (B).

2 wt%添加して、還元・窒化反応を行い、金属の添加効果について検討した。3.1節で述べたように、外部ウイスカには必ずドロプレットが見られその主成分はFeであったことから、外部ウイスカの生成及び成長にはFeが必須であると考えられる。そこでここでは必須成分の Fe_2O_3 と Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 又は NiO の2成分添加系(SiO_2 に対しておのおの2 wt%)について調べた。その結果を表4に示す。まず金属酸化物無添加(run 16)では SiO_2 の還元はほとんど進行しなかったが、 Fe_2O_3 を2 wt%添加すると(run 17)反応は完全に進行し SiO_2 はすべて Si_3N_4 となった。表4(run 17~21)を表2(run 11~15)と比較すると、パウダーの収率が非常に高くウイスカの収率が低いことが分かる。また、回収した Si_3N_4 収率の和は珪藻土の場合よりも高いことから、未反応 SiO(g) の系外への移動があまり起こっていないことが分かる。これはすなわち、珪藻土の場合には共存するアルカリ金属及びアルカリ土類金属が SiO_2 の融剤として作用し、 SiO_2 とカーボ

Table 4. Reduction and Nitridation of High Purity SiO_2 with the Addition of Two Kinds of Metal Oxides

run	Additive	Si_3N_4 yield (%) ^{a)}		
		Powder	Whisker Inside	Whisker Outside
16 ^{b)}	none	92.0 ^{c)}	0	0
17	Fe_2O_3	82.8 [96.9]	6.6 [100]	1.7 [91.9]
18	Fe_2O_3 + Cr_2O_3	74.4 [94.1]	9.9 [100]	1.9 [88.2]
19	Fe_2O_3 + MnO_2	82.4 [96.3]	4.7 [100]	3.6 [100]
20	Fe_2O_3 + Co_3O_4	82.4 [88.7]	7.0 [100]	1.1 [94.6]
21	Fe_2O_3 + NiO	81.0 [94.0]	6.2 [100]	0.4 [77.7]

Metal oxide : 2 wt% added, gas flow rate : NH_3 30, N_2 10 $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$, reaction temperature : 1370°C, reaction time : 24h.
a) numbers in parentheses indicate the contents of α - Si_3N_4 , b) SiO_2 purity >99.9999%, c) remained SiO_2 , no reduction took place.

ンとの反応性を高めたために SiO(g) の生成量が急増して系外に流出されやすいが、高純度 SiO_2 の場合にはこのような融剤の役割を果たす金属がないために SiO(g) 生成量が少なく、その結果系外に流出する SiO(g) が減少してパウダーが増加したものと考えている。林¹⁷⁾らは SiO_2 に NaF を添加した原料を用いて粉末の Si_3N_4 を合成しているが、この中で NaF は融剤として働くことと結論しており、これは本実験結果と一致する。

一方、パウダーの α - Si_3N_4 生成率はほとんどが90%以上で、珪藻土の場合の18~61%と比べると極めて高い値であることが分かる。珪藻土には今回実験を行った金属種のほかに Al_2O_3 も5.7 wt%含まれているので、一つの原因としてはこの Al_2O_3 の効果で α - Si_3N_4 の生成率が高純度 SiO_2 の場合よりも小さくなったと考えることができる。たとえば元井と佐々木¹⁰⁾の実験でも、 Al_2O_3 を添加すると無添加の SiO_2 のみを原料とした場合よりも β 型の割合が増大する結果が得られている。また島田¹⁸⁾はシラスから得られた火山ガラスを原料にカーボンブラックを還元剤として、1300~1450°C窒素気流中で反応させて各種の窒化物を合成している。シラスには主成分の SiO_2 のほかに13.36 wt%の Al_2O_3 が共存する。彼らの得た反応生成物は α - Si_3N_4 , β - SiC , AlN のほかに Si_2ON_2^* , β' - Si_3N_4 であった。 Si_2ON_2^* は Si_2ON_2 と同様の構造を有しながらわずかにAlを含む構造であり、 β' - Si_3N_4 は β - Si_3N_4 と同様の構造でその中にわずかにAlを含む構造である。 β' - Si_3N_4 の格子定数は $a_0=0.7632\pm0.0005$ nm, $c_0=0.2916\pm0.0004$ nmで、 β - Si_3N_4 の $a_0=0.7603$, $c_0=0.2909$ (JCPDS 1979, No. 9-259)よりもわずかに大きい値である。彼らは反応時間及び反応温度の変化に伴うそれぞれの生成物の生成量の変化から、原料中に Al_2O_3 が存在するとまず Si_2ON_2^* が生成し、その後 β' - Si_3N_4 が生成すると推定している。著者らの実験で見られたような、 Al_2O_3 を含む珪藻土を用いた反応(run 11~15)では、いずれの場合も高純度 SiO_2 を用いた反応(run 17~21)より α 生成率が小さ

かったという結果も、島田ら¹⁸⁾の推論でうまく説明できる。また著者らの結果で生成物に AlN が見られなかったのは、珪藻土中の Al₂O₃ の存在率が小さいためと、Al₂O₃ が珪藻土中に高度に分散しているためではないかと考えている。

以上のように、高純度 SiO₂ に Fe₂O₃ とそのほかの金属酸化物の2成分を同時に添加した場合に比べて、珪藻土に各種金属酸化物を添加した場合では、共存するそのほかの金属酸化物成分の影響のため、生成物の収量や結晶性に若干の違いが見られることが分かった。パウダー部と外部ウイスカについては、各種金属酸化物の効果は珪藻土と高純度 SiO₂ とではほぼ一致した傾向が得られたが、内部ウイスカではその傾向はあまり一致しなかった。珪藻土では各種の金属酸化物の添加によって内部ウイスカの収量は大きく変化した。高純度 SiO₂ ではあまり効果が見られなかった。先に述べたような共存金属酸化物の影響に加えて、各種金属酸化物の担持の様子の違いが考えられる。本実験のような反応温度や雰囲気では SiO₂ 上の金属酸化物は各種固溶体を生成するであろうが、珪藻土の場合、Fe₂O₃ は珪藻土の主成分である SiO₂ の内部に、いわば取り込まれる形で高分散されていると考えられる。これに対して、高純度 SiO₂ に人為的に担持した各種金属酸化物は外表面に付着しているのみなので、珪藻土中の Fe₂O₃ と比較してその分散状態はそれほど良好ではないであろう。そのため反応の早い時期に凝集し、金属酸化物の担持効果が珪藻土ほど大きく現れなかったと考えている。しかしながら Fe₂O₃ が Si₃N₄ の結晶生成にどのように関与して、その結晶形の決定に影響を与えているのかを明らかにするのは今後の課題である。

4. 結 論

珪藻土へ2 wt%各種酸化物を添加した場合、

(1) V₂O₅, MnO₂, Y₂O₃, Co₃O₄ の添加は、内部ウイスカの収率を増大させ、CuO の添加は減少させる。また CaO, Cr₂O₃, NiO の添加は収量に影響を与えない。

(2) 外部ウイスカの収率は MnO₂ の添加によって著しく増大するが、そのほかの金属 (CaO, Y₂O₃, V₂O₅, CuO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄) では低下する。特に、Cr₂O₃, Fe₂O₃, Co₃O₄ での低下が著しい。

(3) 外部ウイスカの径は Cr₂O₃ の添加によってやや増大するが、そのほかの化合物ではあまり変化は見られない。

(4) 内部ウイスカの形は Y₂O₃ の添加によって減少するが、そのほかの化合物では増大する。

(5) 珪藻土に CuO を添加すると Cu-Si, Fe-Si の2種類のドロップレットが観察される。

(6) 外部ウイスカを高収率で得るための Fe₂O₃ の添加量は珪藻土に含まれる1.7 wt%程度が適当であり、それより高濃度では逆に阻害作用を生じる。

(1993年10月日本セラミックス協会第6回秋季シンポジウムにて発表)

謝 辞 走査型電子顕微鏡観察に関しましては、大分県工業試験場の佐藤 孝氏にご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。また、本研究の一部は(財)日産科学振興財団及び(財)マツダ財団からの研究助成のもとに行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば, A. Hendry and K. H. Jack, "Special Ceramics 6", Ed. by P. Popper, Stoke-on-Trent, British Ceramic Research Association (1975) pp. 199-208.
- 2) 例えば, A. L. Cuninghame and L. G. Davis, *SAMPE Q.*, 15, 120-26 (1969).
- 3) 例えば, R. C. Johnson et al., U. S. Pat., 3244480 (1966).
- 4) 例えば, 神徳泰彦, 橋永勝朗, 公開特許公報, 昭61-275199 (1986).
- 5) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, A. Satoh, K. Hiramatsu and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 846-48 (1991).
- 6) 水原由加子, 小野浩司, 石原達己, 瀧田祐作, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 488-93 (1994).
- 7) 水原由加子, 野口雅朗, 石原達己, 瀧田祐作, *J. Ceram. Soc. Japan*, 投稿中.
- 8) C. P. Gazzara and D. R. Messier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 777-80 (1973).
- 9) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 10) 元井操一郎, 佐々木伸一, 窯協, 85, 537-42 (1977).
- 11) S. A. Siddiqi and A. Hendry, *J. Mater. Sci.*, 20, 3230-38 (1985).
- 12) H. M. Jennings, *J. Mater. Sci.*, 18, 951-67 (1983).
- 13) P. D. Miller, J. G. Lee and I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62, 147-49 (1979).
- 14) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1967) pp. 409-20.
- 15) 実験化学講座 (第4版) 16巻, 無機化合物, 日本化学会 (1993) p. 274.
- 16) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y. Takita, T. Shiomitsu and H. Arai, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 12, 111-16 (1993).
- 17) 林 卓, 牛田 弘, 斎藤 肇, 平野真一, 窯協, 95, 140-45 (1987).
- 18) 島田欣二, 福重安雄, 平田好洋, 窯協, 86, 5-8 (1978).