高温で SiC-TiN 混合粉末に起こる SiC の 6H→3C 転移

田中英彦・竹川俊二・堤 正幸

無機材質研究所, 305 茨城県つくば市並木 1-1

6H→3C-SiC Transformation in SiC-TiN Powder Mixture at High Temperature

Hidehiko TANAKA, Shunji TAKEKAWA and Masuyuki TSUTSUMI

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

[Received October 3, 1990; Accepted January 24, 1991]

A 6H→3C transformation, which does not commonly occur at high temperatures, was observed in SiC. A 6H-SiC and TiN powder mixture was hot-pressed in a flowing Ar atmosphere. The starting 6H-SiC powder was completely transformed to 3C polytype above 2200°C, although 3C-SiC was not stable at this temperature. It was found that coexistence of N was essential for this 6H→3C transformation, and a small amount of Ti was detected in the transformed SiC grain. The results suggest that a solution of N or TiN in the SiC grain would transform the 6H-SiC to the 3C form.

Key-words: Silicon carbide, Titanium nitride, Transformation, 6H-SiC, 3C-SiC

1. 緒 言

SiC の結晶には多形 (polymorphism) 現象のあることが知られており、今までに50を超える多形が発見されている。SiC 焼結体によく見いだされるものは、立方晶の 3C、六方晶の 2H、4H、6H と 15R (菱面体晶) である。3C を β 、六方晶のすべてを α 型と呼んでいる。 α 型は約 2000°C 以上で安定である。3C はそれより低温で出現し、高温では安定相でない。そのため、3C-SiC は高温で α 型へ転移する。

焼結体の原料として用いる SiC 粉末にも 6H (α 型) と 3C (β 型) がある。低温安定の 3C-SiC 粉末から得られた SiC 焼結体は板 (棒) 状でアスペクト比の大きい粒子から構成される。6H-SiC 焼結体は球状粒子からなり、機械的強度は前者でいくぶん大きい^{1), 2)}。しかし、3C-SiC 粉末は高温の焼結で α 型へ転移を起こしやすい。この転移は異常な粒成長を随伴し、粉末の焼結性をそこない、密度と強度を特性を低下させる³⁾。高温で発生する 3C→ α 転移は高性能の SiC を製造するときに注意して制御しなければならない現象である。

今回、6H-SiC 粉末に金属窒化物を混合して 2200°C 前後の高温で加熱したところ SiC が 3C に転移することが見いだされた。これは SiC の多形間の熱安定性とは逆の相転移である⁴⁾。また、この相転移現象は焼結体の組織制御に利用できる可能性もあって興味もたれる。今回の実験でわかった 6H→3C 転移を促す金属窒化物は TiN、ZrN や VN である。本報告は其中で TiN を混合した 6H-SiC 粉

末を例にとって、高温で生ずる 3C への逆の転移現象について報告する。

2. 実験方法

用いた原料粉末は焼結用 6H-SiC 粉末 (昭和電工 DU, A-1) と TiN 粉末 (日本新金属) である。SiC 粉末は平均粒径が 0.43 μm で、不純物として 0.35 wt% C, 0.44 wt% SiO₂, 0.02 wt% Fe と 0.01 wt% Al を含んでいる。同様に TiN 粉末は、平均粒径 1~1.5 μm , C, O と Fe を各々 2.0, 2.5 と 0.1 wt% 以下含んでいる (分析は粉末の製造者による)。これらの粉末を SiC 製ボールミルでよく混合し、黒鉛ダイスを用いてホットプレスした。ホットプレスの圧力は 20 MPa, 雰囲気は Ar, 温度は 1900° から 2300°C とした。

SiC-TiN 焼結体について、粉末 X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による組織の観察及び EPMA による SiC 粒子中の固溶元素の分析を行った。粉末 X 線回折では、転移した 3C-SiC の精密格子定数測定と 6H から 3C への転移の定量解析を行った。SiC と TiN の格子定数測定は 40 kV・50 mA の CuK α 線を用い、0.01°・4 秒間隔で 30° から 150° までをステップスキャンして行った。格子定数は、3C-SiC と TiN の各々 10 個の面間隔を内部標準の Si で補正して求め、これから最小二乗法によって計算した。なお、3C-SiC はジंकブレンド形、TiN は岩塩形の立方晶である。また、同一条件の X 線回折図形から Ruska の方法⁵⁾によって試料中の 4H、6H と 15R と 3C-SiC の定量を行って、 β 型への転移量を決定した。Ruska の方法は、3C、4H、6H と 15R-SiC の各々の粉末 X 線回折ピークの理論強度を実験値で補正して求め、これから試料中のポリタイプの含有割合を定量するものである。本実験では、4H は出現しなく、15R は無視できる程度であった。

3. 結 果

3.1 6H-SiC の 3C 転移

用いた SiC 粉末は粉末 X 線回折では 6H の回折線のみを示して、他の α 型を含まなかった。3C の回折線は 6H に重なるが、Ruska の方法によるとこの SiC 粉末の 6H と 3C の含有割合は各々 91 と 9% であった。

Fig. 1. 6H to 3C-SiC transformation in SiC-TiN powder mixture. The X-ray diffraction patterns of the hot-pressed powder (SiC 80 vol%-TiN 20 vol%) show that the 6H-SiC transformed completely to the 3C form at 2200°C.

Fig. 2. Time and temperature dependence of 6H→3C-SiC transformation in SiC-TiN powder.

6H-SiC 粉末に 5~80 mol% の TiN 粉末を加えてホットプレスした。ホットプレスによる加熱処理では、約 1600°C から収縮が現れたが、2300°C に処理しても試料は完全に緻密化することにはなかった。最終密度は理論値の 70% 前後であった。

6H-SiC 粉末は 2200°C 以上で加熱処理すると完全に 3C に転移した。図 1 は原料の 6H-SiC 粉末及び SiC と 20 mol% TiN 混合粉末を 2000°C と 2200°C に熱処理したものである。2000°C では転移はあまり生じていないが、2200°C に試料を処理すると 6H-SiC は消滅し、完全に 3C に転移した。

SiC の 6H→3C 転移は処理温度に強く依存した。図 2 はホットプレスした試料の転移量の時間依存を調べたものである。試料は昇温速度 53°C/min で加熱し所定時間保持した。転移は 2200°C で急速に起こり、2100°C では緩慢、2000°C 及び 1900°C では転移の速度は遅かった。図 2 から、転移速度の活性化エネルギーを求めたが、1373 kJ/mol と算定された。

3.2 熱処理中の SiC と TiN の格子定数の変化

SiC の相転移は不純物にも敏感に影響される。そこで、Ti の固溶による格子定数の変化の有無について調べた。図 3 に SiC と TiN の格子定数 a_0 を示した。格子定数の測定精度は SiC の場合、純粋な 3C-SiC の $a_0 = 4.3589 \text{ \AA}$

Fig. 3. Lattice parameters, a_0 , of the transformed 3C-SiC and Ti (N, C) in hot-pressed SiC-TiN powders. The powders were hot-pressed at 2300°C. The lattice parameter of 3C-SiC, a_0 , decreased very slightly with the increase in the content of TiN. The a_0 of TiN increased with the increase in the SiC content. The Ti (N, C) solid solution was formed by the reaction of SiC and TiN. In the sample 95%SiC-5%TiN (● in the figure), the transformation was not completed.

(ASTM29-1129) に対して $0.0001 \text{ \AA}$ 程度である。ホットプレスによる熱処理後に転移した 3C-SiC はほとんど単相の SiC と同一の格子定数を示した。ただし、わずかに TiN の混合量が増えると格子が縮む傾向があるが、これが他元素の固溶によると判断するのは難しい。

一方、TiN は SiC の存在によって格子定数は大きく伸長した。TiN の格子定数は $a_0 = 4.2417 \text{ \AA}$ であるが、95% SiC と 5% TiN の試料では TiN の格子定数は TiC の値 $a_0 = 4.3274 \text{ \AA}$ にまで近づいた。これは後に述べるように C の固溶のためである。

3.3 組織と SiC 粒子中への Ti の固溶

図 4 に試料の研磨表面と破面の様子を示す。試料は SiC-20 mol% TiN 混合粉末を 2300°C・15 分処理したもので、SiC は完全に 3C に転移している。SEM による EDS 分析の結果、図 4(a) 中の灰色の粒子が SiC であることがわかった。また、白色に観察される部分は 2 種の粒子からなっていた。より明るく観察された粒子は TiSi_2 であった。それ以外の粒子には Ti と C, N が検出された。TiN 中へ C が固溶したものと解釈した。TiN と TiC の全域固溶関係は既に知られている⁶⁾。

3C へ転移した SiC には Ti と N の固溶が考えられる。図 5 は試料の 3C-SiC 粒子内部の Ti の有無を EDS によって分析したものである。SiC の破面を分析した結果、少量の Ti が検出された。このことは EPMA でも確認された。すなわち、熱処理した試料中の 18 個の 3C-SiC 粒子を分析したが、含有される Ti の平均値は 0.2 wt% であった。

また、図 1 の X 線回折に示されているが、加熱処理すると試料に TiSi_2 が生成されることもわかった。SiC と

Fig. 4. Microstructure of SiC-TiN (20%), which was hot-pressed at 2300°C, (a) polished surface and (b) fracture surface. EDS analysis revealed that the sample consisted of 3C-SiC, Ti (N, C) and TiSi₂ grains.

TiN が加熱中に反応してできたものである。

4. 考 察

SiC 多形間の熱的な安定性はかなりよく調べられている。Knippenberg⁷⁾によれば、3C は準安定相であり、低温で 2H が、2000°C 以上の高温で主に 6H が安定であるとされている。また、猪股ら⁸⁾は詳細な実験結果から 1700°C 以下では 3C が生成しやすく、温度が高くなるに従い 4H と周期の長い 9T や 21R-SiC などが出現して、2000°C 以上では 6H と 15R が安定相となることを明らかにしている。これ以外にも、昇華法^{9),10)}、熔融 Si からの析出^{8),11),12)}や CVD¹³⁾などによる SiC 単結晶の合成の実験は多くなされているが、多形の熱安定性に関しては上記と同じ結果が得られている。3C-SiC は 2000°C 以上で安定相でなく、この温度に加熱すれば主に 6H に転移する¹⁴⁾。

また、多形の熱安定性は不純物にも敏感に影響される。Al は 4H^{15)~17)}を安定化させる。B を含む焼結体では 3C は粒成長を伴って α 型（主に 6H と 15R）に転移する^{16),18)}。SiC 中へ窒素原子が固溶することによって高温でも 3C が出現しやすいこと、及び、6H→3C 転移が起こりうることも知られている^{19)~22)}。Kieffer ら²¹⁾は 6H-SiC を 30 気圧の N₂ 下、2500°C で加熱すると 3C に転移することを見いだした。3C に転移した SiC には N が固溶していることも明らかにした。Jepps ら²²⁾は Si を含む 6H-SiC 焼結体（反応焼結 SiC）を 30 気圧の N₂ 下、2250°C で処理すると 6H→3C 転移が起こることを報告している。このように 6H→3C 転移は高圧の N₂ を必要とする。

この実験で認められた 6H→3C 転移も同様に N の影響

Fig. 5. EDS analysis of Ti solution in the 3C-SiC grain. Ti was detected on the fracture surface of SiC (position A). The average amount of the Ti solution in SiC was 0.2 wt%. The SiC-TiN (20%) sample was hot-pressed at 2300°C.

によるものと思われる。Kieffer や Jepps らの結果と異なるところは、N を金属化合物の形で加えた点と加熱雰囲気 が 1 気圧の Ar であることである。加熱後の試料に TiSi₂ が生成していることから、TiN は SiC と例えば、

のような反応により N₂ を生成し、その一部は SiC に固溶したと考えられる。

N の影響を調べるために表 1 に示すような実験を行った。すなわち、6H-SiC 粉末及び 6H-SiC と TiSi₂ の混合物を Ar 又は N₂ 雰囲気下で加熱処理した。処理後の多形を X 線回折から求めた。

その結果、6H-SiC 粉末は Ar 雰囲気下では転移を起こさないこと、N₂ 雰囲気下では 3C への転移が少量起こること、及び、TiSi₂ が存在すれば 1 気圧の N₂ 雰囲気下で完全な転移を起こすことが明らかとなった。N の SiC への固溶は直接的には証明されていないが、N が高温で 3C-SiC を 6H に転移させたことは明らかと思われる。更

Table 1. 6H→3C-SiC transformation induced in hot-pressed 6H-SiC and 6H-SiC + TiSi₂ powder.

Sample powder	Hot-Pressing		Atmosphere	3C	Content of polytypes(%)		
	Temp. (°C)	Time (min)			6H	15R	
6H-SiC as received			-	9	91	0	
6H-SiC	2300	x 15	Ar	12	80	8	
6H-SiC	2300	x 15	N ₂	38	56	6	
6H-SiC+TiSi ₂	2300	x 15	Ar	19	81	0	
6H-SiC+TiSi ₂	2300	x 15	N ₂	98	2	0	

に、EDS と EPMA による分析では、Ti が SiC 粒に固溶していることがわかっている。これらのことを考え合わせると、6H-SiC と TiN 混合粉末の約2200°Cで起こる 3C への転移は、N の SiC への固溶によるものであると思われる。また、このときに Ti も固溶しているから、SiC に少量の TiN が固溶し、これが 3C を転移させたとも考えられる。Ti の SiC への固溶量は多くなく、EPMA の分析では 0.2 wt% であった。このため SiC の格子間隔は顕著に変化することはなかった。

SiC の転移は固相拡散による積層面の再配列、積層面の部分転移によるスリップ、昇華再結晶、溶液を通じた溶解析出によって起こる⁴⁾。既に述べたが、6H-3C 転移の温度と時間依存からは活性化エネルギーとして 1373 kJ/mol が求められた。SiC の固相拡散係数の活性化エネルギーの値は既によく測られている。例えば、SiC 中の Si の値は 697~912 kJ/mol²³⁾、C の値は 715~814²³⁾ 又は 592 あるいは 1266 kJ/mol²⁴⁾ である。最後者の値は N を 100 ppm 含んだ SiC で測られた値である。SiC の昇華の活性化エネルギーは 553~610 kJ/mol^{10), 14), 25)} であり、3C→6H 転移のエネルギーは 495~661 kJ/mol^{4), 14), 26), 27)} と報告されている。ここで測られた転移の活性化エネルギーはこれらの値よりかなり大きく、これから転移のメカニズムを推定することは困難であった。しかしながら、求められた活性化エネルギーが大きいことは転移が固相を通じた原子の組み替えなどの機構に律速されていること⁴⁾を示唆している。詳細については更に検討が必要である。

5. 総 括

6H-SiC 粉末に 10~60 mol% の TiN 粉末を加えたものを、2200°C 以上にホットプレスで加熱処理したところ、6H-SiC が 3C に転移した。

多形間の熱安定性とは逆の 6H→3C 転移は従来は高圧の N₂ 雰囲気下で起こることが報告されている。本実験では、SiC と TiN の混合粉末中でこの転移が Ar 1 気圧下で起こったことが特徴である。6H→3C 転移は TiN が少量の SiC に固溶するか、あるいは、TiN の N が SiC に固溶したために発生したと判断した。

なお、同様な 6H-SiC の 3C への転移は TiN の混合粉末ばかりで起こるのではなく、ZrN や VN の金属窒化物を混合したときにも生じることを確認している。

文 献

- 1) G. Orange, H. Tanaka and G. Fantozzi, *Ceram. Int.*, **13**, 159-65 (1987).
- 2) 山田興一, 毛利正英, 「炭化珪素セラミックス」, 宗宮重行, 猪股吉三編, 内田老鶴園 (1988) pp. 9-29.
- 3) 田中英彦, 猪股吉三, 佃 一志, 萩村 厚, 窯協, **92**, 461-65 (1984).
- 4) N. W. Jepps and T. F. Page, *J. Cryst. Growth Charac.*, **7**, 259-307 (1983).
- 5) J. Ruska, L. J. Gauckler, J. Lorenz and H. U. Rexer, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2013-17 (1979).
- 6) L. Aggour, E. Fitzer and W. Weisweiler, *High Temp.-High Press.*, **6**, 73-84 (1974).
- 7) W. F. Knippenberg, *Philips Res. Rep.*, **18**, 161-237 (1963).
- 8) 猪股吉三, 三友 護, 井上善三郎, 田中広吉, 窯協, **77**, 130-35 (1969).
- 9) D. R. Hamilton, "Silicon Carbide", Ed. by J. R. O'Corner and J. Smiltens, Pergamon Press (1960) pp. 43-52.
- 10) L. J. Kroko, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 801-08 (1966).
- 11) F. A. Halden, "Silicon Carbide", Ed. by J. R. O'Corner and J. Smiltens, Pergamon Press (1960) pp. 115-23.
- 12) R. C. Marshall, *Mater. Res. Bull.*, **4**, S73-S84 (1969).
- 13) K. M. Merz, "Silicon Carbide", Ed. by J. R. O'Corner and J. Smiltens, Pergamon Press (1960) pp. 73-83.
- 14) 猪股吉三, 井上善三郎, 木島式倫, 窯協, **77**, 313-18 (1969).
- 15) 三友 護, 猪股吉三, 熊埜御堂真士, 窯協, **78**, 224-28 (1970).
- 16) D. H. Stutz, S. Prochazka and J. Lorenz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 479-82 (1985).
- 17) R. M. William, B. N. Juterbock, S. S. Shinozaki, C. R. Peters and T. J. Whalen, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1385-89 (1985).
- 18) S. Prochazka, "Special Ceramics 6", Brit. Ceram. Res. Assoc. (1975) pp. 171-81.
- 19) T. Kawamura, *Mineralogical J.*, **4**, 335-55 (1965).
- 20) A. Addamiano and L. S. Staikoff, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 669-72 (1965).
- 21) R. Kieffer, E. Gugel, P. Ettmayer and A. Schmidt, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **43**, 621-23 (1966).
- 22) N. W. Jepps and T. F. Page, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C177-78 (1981).
- 23) J. D. Hong, M. H. Hon and R. F. Davis, *Ceramurgia Int.*, **5**, 155-60 (1979).
- 24) R. N. Ghoshtagore and R. L. Coble, *Phys. Rev.*, **143**, 623-26 (1966).
- 25) J. Drowart, G. De. Maria and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1015-21 (1958).
- 26) G. A. Bootsma, W. F. Knippenberg and G. Verspui, *J. Cryst. Growth*, **8**, 341-53 (1971).
- 27) E. D. Whitney, *Nature*, **199**, 278-80 (1963).