四塩化珪素のクロムに対する反応*

笹原 経夫** 染 野 檀*** 長崎 久弥***

Tsuneo Sasahara, Mayumi Someno and Kyuya Nagasaki: Reaction of Chromium with Silicon Tetrachloride. The conditions of formation of silicides, when chromium powder or mixed powders of chromium and silicon were reacted with silicon tetrachloride gas in hydrogen, argon and nitrogen atmospheres at 800°C to 1300°C, were examined by weight changes and X-ray analysis. In hydrogen and argon atmosphere, the chromium silicides were easily produced. On the other hand, in nitrogen atmosphere, X-ray analysis showed the formation of chromium nitrides other than chromium silicides below 1000°C, and showed alone the formation of silicon nitride higher than 1200°C. A mechanism of formation of silicon nitride, when chromium powder was reacted with silicon tetrachloride in nitrogen atmosphere, was discussed.

(Received September 16, 1959)

I. 緒 言

クロム珪化物は耐酸化性がかかなり強く、性質はモリブデン、タングステンの珪化物とかなり類似している。著者らは金属に四塩化珪素を作用させた場合の金属珪化物の生成反応について研究^{(1)~(4)}を進めてきたが、このクロム珪化物も金属クロムに四塩化珪素を高温度で作用させれば生成すると思われる。しかしその化学反応はモリブデン⁽²⁾⁽³⁾、タングステン⁽⁴⁾の場合とかなり相違することが熱力学的数値より予想されるのでこれについて実験した。その結果、クロムと四塩化珪素の反応は鉄⁽¹⁾と四塩化珪素の場合と同様に中性雰囲気ではクロムによる四塩化珪素の金属置換反応、水素雰囲気ではさらに水素による還元反応でクロム珪化物が生成することがわかった。また四塩化珪素を窒素中でクロムに作用させる場合、反応温度 1000° 以下ではクロム珪化物、クロム窒化物を生成するが、1100° 以上では白色粉末状の珪素窒化物が生成することがわかった。本報ではこれらの結果および窒化珪素生成機構の考察についてのべる。

II. 実験 方 法

** 東芝タンガロイ株式会社 *** 東京工業大学

* 1959 年 11 月本会大阪大会に発表

(1) 染野：本誌，21(1957)，490.

(2) 染野，青木：本誌，21(1957)，579.

(3) 染野，長崎：本誌，22(1958)，528.

(4) 染野，笹原，長崎：本誌，23(1959)，30.

実験方法は前報と同じでクロム粉末およびクロム-珪素混合粉末に四塩化珪素を水素，アルゴン，窒素気流中で 800~1300° で作用させて重量変化，X線回折により反応の進行を調べた。

III. Cr-Si 系 状 態 図 と 結 晶 構 造

Cr-Si 系⁽⁵⁾には Cr₃Si, Cr₅Si₃⁽⁶⁾, CrSi, CrSi₂ があり、その結晶系と格子常数は次の如く報告されている。

Cr₃Si cubic $a = 4.55 \text{ \AA}$

Cr₅Si₃ tetragonal $a = 9.18 \text{ \AA}, c = 4.65 \text{ \AA} \quad c/a = 0.507$

CrSi cubic $a = 4.62 \text{ \AA}$

CrSi₂ hexagonal $a = 4.42 \text{ \AA}, c = 6.53 \text{ \AA} \quad c/a = 1.48$

IV. 実 験 結 果

1. H₂+SiCl₄ 雰 囲 気 の 場 合

10% SiCl₄ を含んだ水素気流中でクロム粉末を 800~1300° で 1.5 時間加熱した場合の重量変化を，アルゴン，窒素を使用した場合と共に Fig. 1 に示す。水素雰囲気中では SiCl₄ はクロムと作用して重量増加を示すが，W, Mo の場合と異なり 900° と 1200° に極大点を有する複雑な形であり，鉄の場合の反応に類似することがわかる。反応生

(5) R. Kieffer, F. Benesovsky, H. Schroth : Z. Metallk., 44(1953), 437.

(6) E. Parthé, H. Nowotny, H. Schmid : Mh. Chem., 86(1955), 385; E. Parthé, H. Schachner, H. Nowotny : Mh. Chem., 86(1955), 182.

成物は灰色を呈し 1000° 以上では粗粒化している。X線回折の結果 Table 1 に示すように高温では高級珪化物を生成している。Cr

-Si 混合粉末では CrSi_2 などの珪化物の生成はさらに容易である。

2. A + SiCl_4 雰囲気の場合

この場合の重量変化は Fig. 1 に示してある。

温度上昇につれて著しい重量減

Fig. 1 Effect of temperature on weight change of Cr powder, heated in SiCl_4 -containing atmospheres.

Table 1 Products of Cr powder, reacted with SiCl_4 vapor in hydrogen and argon atmosphere.

Temp. (°C)	H_2 atmosphere	A atmosphere
800	residual Cr, Cr_3Si	residual Cr, Cr_3Si
900	mainly Cr_5Si_3	residual Cr, Cr_3Si
1000	CrSi_2 , Cr_5Si_3	mainly Cr_3Si
1100	CrSi_2 , Cr_5Si_3	mainly Cr_3Si
1200	CrSi_2 , CrSi	Cr_3Si ; Cr_5Si_3
1300	CrSi_2 , CrSi	Cr_5Si_3 , CrSi

少を来す。X線回折の結果を Table 1 に示す。水素を使用する場合と異なる点は CrSi_2 を生成しないことである。Cr-Si 混合粉末では $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ の場合に比し CrSi_2 の生成はやや困難であるが、珪化物生成は Cr 単独の場合より容易である。

3. $\text{N}_2 + \text{SiCl}_4$ 中加熱と窒化物の生成

この場合の重量変化も Fig. 1 に示した。A の場合と同様に温度上昇につれて著しい重量減少を示す。しかし反応生成物の色は高温では全く異なっている。すなわち 1000° 以下では灰黒色、1100° を越えると白色を呈し 1200° では純白色である。X線回折の結果もクロム珪化物以外の化合物の生成を示している。

クロムは窒化物を作るのでクロム窒化物の生成が考えられる。クロム窒化物には $\alpha\text{-Cr}_2\text{N}$, $\gamma\text{-CrN}$ があり、その格子常数は次の如く報告されている⁽⁷⁾。

$\alpha\text{-Cr}_2\text{N}$ hexagonal close-packed $a = 4.806 \sim 4.760 \text{ \AA}$
 $c = 4.479 \sim 4.438 \text{ \AA}$

$\gamma\text{-CrN}$ cubic B 1 type $a = 4.148 \text{ \AA}$

900° で前記の三通りの雰囲気中で加熱した場合の回折線を Fig. 2 に示す。水素では主に Cr_5Si_3 、アルゴンでは Cr_3Si を生成しているが窒素の場合はこの他に $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$, $\gamma\text{-CrN}$ の生成が認められる。Fig. 3 は 1100° の場合で窒

素の場合クロム珪化物の生成は全く認められず、 $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ と共に大量の不明の線が存在する。これらの不明の線が微

Fig. 2 X-ray diffraction lines of Cr powder, reacted with SiCl_4 in hydrogen (a), argon (b) and nitrogen (c)-atmosphere at 900° 1.5 hr. ($\text{Cu-K}\alpha$).

Fig. 3 X-ray diffraction lines of Cr powder, reacted with SiCl_4 in Hydrogen (a), argon (b) and nitrogen (c) atmosphere at 1100° 1.5hr ($\text{Cu-K}\alpha$).

(7) Kieffer-Schwarzkopf: *Hartstoffe und Hartmetalle*, 1953. p. 230; R. Kiessling, Y. H. Liu: *J. Metals*, **3**(1951), 639.

量の酸素の混入によるクロム、珪素の酸化物の生成によるかも知れぬと考えたが、該当する酸化物は見当らなかった。従つて考えられるものとしては珪素窒化物以外にな

い。

珪素-窒素化合物には SiN , Si_3N_4 , Si_2N_3 が報告されていたが⁽⁸⁾, 最近 Si_3N_4 の存在のみが確認⁽⁹⁾されている。この Si_3N_4 には α , β の同素態があり, また酸素の侵入で Si_2ON に相当する Oxynitride を生じ, またこれらの結晶型は次の如く報告されている。

α - Si_3N_4 hexagonal $a=7.758$, $c=5.623$ Å, $c/a=0.725$

β - Si_3N_4 hexagonal $a=7.603$, $c=2.909$ Å, $c/a=0.333$

Si_2ON orthorhombic $a=5.498$, $b=8.877$, $c=4.853$ Å

Table 2 は 1300° の場合の回折線の面間隔と強度比を

Table 2 X-ray diffraction lines of Cr powder, reacted with SiCl_4 in nitrogen atmosphere at 1300° 1.5hr(Cu- K_α).

$d(\text{obs})$ (Å)	Int. (%)	α - Si_3N_4		β - Si_3N_4		Si_2ON	
		α (Å)	Int. (%)	α (Å)	Int. (%)	α (Å)	Int. (%)
6.7	18	6.69	8				
6.66	14			6.63	12		
4.72	3					4.46	55
4.48	4					4.44	95
4.33	100	4.32	50				
4.08	2						
3.90	54	3.88	30				
3.818	20			3.82	15		
3.52	8						
3.38	43	3.37	30			3.38	100
3.31	48			3.31	60		
2.90	100	2.893	85				
2.82	10	2.823	5				
2.67	40			2.668	70		
2.60	87	2.599	75			2.611	40
2.58	17						
2.55	90	2.547	100				
2.50	43			2.492	70		
2.42	2					2.429	40
2.39	3					2.394	40
2.32	57	2.320	60	2.312	6		
2.28	14	2.283	8				
2.24	7	2.244	5				
2.19	14			2.180	25		
2.16	27	2.158	30				
2.08	43	2.083	55				
1.940	5	1.937	2				
1.888	8	1.884	8				
1.866	7	1.864	8				
1.830	5			1.827	15		
1.807	10	1.806	12				

示し, α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 の他にわずかの Si_2ON の存在が認められる。これより 1100° 以上で生成する白色粉末は窒化珪素であることは明らかである。Table 3 は各温度での

Table 3 Products of Cr powder, reacted with SiCl_4 vapor in nitrogen atmosphere.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Products	Apperance
800	residual Cr, Cr_3Si , β - Cr_2N	dark gray
900	Cr_3Si , β - Cr_2N , γ -CrN	dark gray
1000	β - Cr_2N , α - Si_3N_4 , Cr_3Si , γ -CrN	dark gray
1100	α - Si_3N_4 , β - Cr_2N	gray
1200	α - Si_3N_4	white
1300	α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , (+ Si_2ON)	white

(8) Leslie, Carroll, Fischer: J. Metals, Trans. AIME, 194(1952), 204.

(9) W.D. Forgeng, B.F. Decker: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), 343.

反応生成物を示す。

Cr-Si 混合粉末に N_2 中で SiCl_4 を作用させる場合の反応の進行は, Cr 粉末単独の場合よりさらに速やかで

Photo.1

Photo.2

Photo.1 and 2 Electron microphotograph of silicon nitride powders, produced by reacting SiCl_4 on Cr powder(Photo.1) and CrSi_2 powder (Photo.2) at 1200° 1.5 hr. ($\times 20,000 \times 3/5$)

ある。窒化珪素は通常珪素粉末を窒素またはアンモニアで窒化して得られる。すなわち $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ は $1200\sim 1300^\circ$ の窒化で得られ羊毛状白色または黄色の扁平な針状晶をなし、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は 1450° 以上で生成し緻密な灰白色粉末である。著者らが得た窒化珪素は白色または灰白色粉末でその電子顕微鏡写真を **Photo. 1~2** に示す。Photo. 1 はクロム粉末に $\text{N}_2 + \text{SiCl}_4$ を 1200° で作用させて得た $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ で、Photo. 2 は Cr-Si 合金粉末に $\text{N}_2 + \text{SiCl}_4$ を 1200° で作用させて得た $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ であり、両者は著しく異なった形状を示している。

V. 実験結果の考察

1. クロム珪化物生成反応

Cr と SiCl_4 の反応は Mo, W よりむしろ Fe に類似することは熱力学的数値より予想される。クロム、鉄塩化物の 1000° における標準生成自由エネルギー ($-\Delta F$) は

であり、クロム塩化物は鉄塩化物よりさらに安定であるので、次の 2 式の反応はいずれも起り得ることがわかる。

2. 窒化クロムの生成

金属クロム粉末を窒素中で $800\sim 1200^\circ$ で 1.5 時間加熱して X 線で調べたが、この場合生成する窒化クロムの線は diffuse したものであったが $\text{N}_2 + \text{SiCl}_4$ 中で $800\sim 1100^\circ$ で生成するクロム窒化物の線は sharp であった。これは後者ではクロムが SiCl_4 により微細化され内部への窒素の滲入が迅速に行われるためと思われる。

3. 窒化珪素の生成

Cr 粉末を窒素中で SiCl_4 に作用させると 1100° 以上で窒化珪素を生成する。この反応の機構について考察してみよう。

まず珪素粉末を $\text{N}_2 + \text{SiCl}_4$ 中で加熱してみた。Fig. 4(a) は 1300° の場合の X 線回折で大部分珪素の線で、他に少量の $\alpha\text{-quartz}$, Si_2ON が生成している。一方この温度で Cr 粉末の場合窒化珪素を生成するから (Fig. 4(b)), Cr がその生成に重要な役割をなしていることがわかる。

次に如何なる金属が Cr と同様の作用を有するかを調べた結果、Mn が Cr 同様の作用を有し、Fe, Ti, Al などはそれぞれの珪化物または窒化物を生成し窒化珪素を生成しないことがわかった。Fig. 5 は各種窒化物の標準生成自由エネルギーを示したものであるが、これによるとマンガンはクロムと近似した値を有していることがわかる。また非常に安定な窒化物または珪化物を生成する金属、例えば Ti の如きは安定な TiN を生成するので、これは SiCl_4 と作用しても窒化珪素を生成しないものと思われる。

上記の事項を総合すれば Cr を窒素中で SiCl_4 に作用させる場合、窒化珪素は次の反応の結果生成するものと思われる。

Fig. 4 X-ray diffraction lines of; (a): Si powder, and (b): Cr powder, reacted with SiCl_4 vapor in nitrogen atmosphere at 1300° 1.5hr. (Cu-K α) Products (a): Residual Si, (α -quartz, Si_2ON) (b): $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, (Si_2ON).

Fig. 5 Standard free energy of formation for nitrides (Pearson-Ende).

または

これらの反応のうち (A), (C) の反応が進行することは前に述べた。(B) 反応も同じく進行する。(D) 反応は Cr-Si 合金の窒素による窒化反応である。これを調べるため CrSi_2 粉末を窒素中で 1200° , 1.5 時間加熱してみた。Fig. 6 はこの結果を示し、(a) は窒素を作用させる前の CrSi_2 の回折線であり、(b) は加熱後のもので窒化珪素の生成と同時に CrSi_2 の他に、低級珪化物である Cr_5Si_3 が生成しており、(D) 式の反応が進行することを示している。

VI. 総 括

クロム粉末およびクロムと珪素の混合粉末を水素、アル

Fig.6 X-ray diffraction lines of ; (a): $CrSi_2$ and (b): the powder, heated in nitrogen at 1200° 1.5 hr, showing the production of silicon nitrides and Cr_5Si_3 .

ゴンまたは窒素に四塩化珪素ガスを混じた雰囲気中で 800

～ 1300° に加熱し珪化物の生成条件を重量変化、X線分析で調べた結果を得た。

(1) 水素雰囲気の場合はクロムと四塩化珪素との反応の進行につれ重量増加を示し、一定時間では高温になるにつれて高級のクロム珪化物を生成する。例えば 1200° 以上で $CrSi$ と $CrSi_2$ を生成している。

(2) アルゴン雰囲気の場合は反応の進行につれて著しい重量減少を示す。この場合も高温ほど高級珪化物を生成するが、水素雰囲気の場合よりやや反応が困難である。

(3) 窒素雰囲気の場合はアルゴン雰囲気の場合と同じように反応が進行するにつれて重量減少を示すが反応生成物は異なっていて、 1000° 以下でクロム珪化物の他にクロム窒化物を生成しており、 1200° 以上では窒化珪素のみが生成していた。

(4) 窒素雰囲気中でクロム粉末に四塩化珪素が作用して窒化珪素を生成する一機構について論じた。

終りに種々御助言を戴いた河上益夫博士、防衛庁技術研究所内田莊祐博士に御礼申し上げます。またX線回折については神奈川工業試験所滝島延雄氏、東京工業大学加藤誠軌氏にお世話になりました。深謝します。