研 究

水蒸気濃度の異なる窒素水素混合ガス雰囲気中で焼成したケイ素粉末成形体の組織と結晶

安藤 汀

日本特殊陶業(株), 〒485-8510 小牧市大字岩崎 2808.

Effect of Water Vapor Content in a N_2/H_2 firing Atmosphere on the Micro Structure of fired Silicon Powder Compact

Minato Ando

NGK Spark Plug Co., Ltd., 2808 Iwasaki, Komaki 485-8510.

Received August 20, 1997

SYNOPSIS

The objective of this work is to investigate the effect of water vapor content in a mixed gas consisting of nitrogen and hydrogen for firing atmosphere on the micro structure and crystal phase of fired silicon powder compact. In consequence of the firing test, crystal of α -silicon nitride, α -cristobalite and α -quartz were formed in order as water vapor content grows higher and fibrous or network shaped micro structures were formed in all range. From XRD and SEM observations of the fired specimens and from phase diagram of Si-SiO₂ system, the following mechanism of silicon oxide formation was suggested. At the time of the firing, first melted layer consisting of silicon and oxygen was formed on the surface of the specimen. Secondly an oxygen content of the melted layer increased further. Lastly an amorphous silicon oxide precipitated from there. By keeping on the specimen at the firing temperature, precipitation of amorphous silicon oxide and dissolution of silicon and oxygen proceeded concurrently in the melted layer. Finally silicon was completely transformed into silicon oxide.

KEY WORDS

silicon powder, water vapor, phase diagram, silicon oxide, melted layer

1 緒 言

ケイ素粉末,あるいはケイ素と2酸化ケイ素,2酸化ケイ素と炭素の混合粉末を出発物質とした窒化ケイ素の合成に関しては,反応雰囲気組成,反応温度,ケイ素の不純物成分などの影響について多くの研究報告がなされている¹⁻⁵⁾.

しかし,これら窒化ケイ素の合成を念頭においた試験では,ケイ素の酸化因子となる雰囲気中の水蒸気の影響については,その広い濃度範囲での検討はなされていない.本研究では,ケイ素粉末を出発物質に選び,窒素3モル水素1モルの比率のアンモニア分解ガスを基本焼成雰囲気とし,水蒸気の濃度を広範囲に変化させた場合の焼成物の形態と結晶相を調べた.

2 試料および実験方法

2.1 試料の調製

ケイ素は,純度5Nの高純度シリコンクラップを使用した.このケイ素塊0.15Kgにテレピン油0.13Kgを加え,0.52Kgのア

ルミナ磁器球石で96時間ボールミル粉碎した.得られた懸濁液のケイ素の平均粒子径は約 $1.5 \times 10^{-6}m$ であった.この懸濁液をバットに移して送風乾燥し,厚さ約 $3 \times 10^{-3}m$ の乾燥体試料を得た.

2.2 焼成

焼成試験には,内径0.08mのアルミナ磁器製炉芯管にヒータ用モリブデン線を巻きつけた雰囲気焼成炉を使用した.試料をアルミナ磁器板に乗せて炉芯管内に挿入し,毎時200℃の速さで1300℃まで昇温して1時間保持した後,毎時500℃の速さで降温した.送入ガスの水蒸気濃度は,流量 $4.4 \times 10^{-4}m^3/s$ のアンモニア分解ガスの一部を,温度27℃の水槽へ導入してバブリングさせた後,再び元のガスと合流させて炉芯管内に導入する方法で調節した.尚,試料の温度計測には,光高温計を使用した.

2.3 焼成体の評価

得られた焼成体について走査型電子顕微鏡で組織を観察し,X線回折装置で結晶相の分析を行った.

Fig.1 SEM micrographs of the fired silicon powder compacts.

3 実験結果および考察

3.1 焼成体の組織と結晶相

焼成体の組織をFig.1に示す。左端に、送入ガスの水蒸気濃度と結晶相を示した。試験を行った水蒸気濃度範囲では、全て繊維状の組織となった。水蒸気濃度の増加に対応して結晶相は α -窒化ケイ素から α -クリストバライトそして α -クォーツへと変化した。水蒸気濃度4400PPMでは、 α -クリストバライトと α -クォーツの両方が確認された。

3.2 繊維状シリカの生成機構

焼成雰囲気中の水蒸気は、その一部が解離し酸素を生成し、試料表面のケイ素粒子群を酸化してゆく。R.B.Sosmanが提案した低圧でのケイ素と酸素の2成分系状態図⁶⁾が、概ね本焼成雰囲気に適用できるとすれば、純ケイ素の融点1420℃から、酸化の進行と共に液相温度は低下してゆき、酸素濃度が約17Atom%になると、本試験の焼成温度1300℃で溶融が起こる。そしてさらに酸化が進展すると、液相温度は上昇に転じ、酸素濃度約26Atom%で酸化ケイ素の析出が起こる。Fig.2に、送入ガスの水蒸気濃度が1960ppmの条件で1300℃に昇温して10分間保持した試料表面の走査型電子顕微鏡組織を示す。網目状組織と共に、溶融後に固化したと思われる膜状のものが認められる。この試料のX線回折分析の結果、Fig.3に示すブロードな非晶質ピークとケイ素のピークが確認された。こうした事実から網目状のものは、1300℃の試料表面に形成された、ケイ素と酸素から成る液相膜から析出した非晶質酸化ケイ素であり、膜状固化物は、その液相が冷却されて生成したケイ素と非晶質酸化ケイ素との混合物と推定される。網目構造は、試料面にほぼ平行に展開されているが、これは液相膜での酸化ケイ素の析出、成長が膜面方向になされた結果の反映と考えられる。試料が1300℃に保持された状態では、液相膜からの非晶質酸化ケイ素の析出と並行して、雰囲気中の酸素の液相内部への溶解拡散によって下地ケイ素の溶解が進行する。こうして液相膜は、下地ケイ素を逐次溶解しつつ、酸化ケイ素を析出しながらケイ素側へ移動してゆき、最終的にケイ素は全て酸化ケイ素に転換される。この網目状非晶質酸化ケイ素は1300℃の温度保持段階で結晶質に変化してゆき、冷却過程を経て α -クリストバライトになったと考えられる。 α -クォーツ繊維の場合も、その形成の基本的メカニズムは α -クリストバライトの場合と同様と考えられるが、形態は α -クリストバライトとかなり異なっている。今回の試験では、水蒸気濃度によりシリカ結晶相が異なってくる原因、1300℃から室温に至る冷却過程での結晶の転移挙動、そして組織が繊維状あるいは網目状に成長する機構については明らかにできなかった。

4 ま と め

ケイ素粉末成形体試料を炉芯管内にセットし、水蒸気濃度の異なるアンモニア分解ガスを送入しながら1300℃で焼成し、以下の結果を得た。

1) 焼成体は全て繊維状組織となった。

Fig.2 SEM micrographs of the surface of the silicon powder compact fired for 10 minutes.

- 2) 送入ガスの水蒸気濃度の増加に伴って、焼成体は α -窒化ケイ素から α -クリストバライトそして、 α -クォーツへと変化した。
- 3) 繊維状酸化ケイ素は、最初、試料表面でのケイ素の酸化の進展で形成された(ケイ素-酸素)2成分液相膜の、さらなる酸素濃度の増加による酸化ケイ素の析出を契機に連続的に形成されたと考えられる。
- 4) 酸化ケイ素の相転移挙動については、1300℃の焼成温度で雰囲気の水蒸気濃度に対応した形態の非晶質体が液相から析出した後に結晶化に向かい、冷却過程でそれぞれの転移ルートを辿って常温の結晶相に至ったと考える。

Fig.3 X-ray diffraction pattern of the silicon powder compact fired for 10 minutes.

謝 辞

本試験を進めるにあたり，ケイ素粉末や焼成体の電子顕微鏡観察，X線回折測定などで援助を頂きました野呂一彦，伊藤広良，佐藤松博，渡辺憲治，林るみこ，卯之原みゆき，中田奈緒子の各氏に感謝します。

文 献

- 1) D.R.Messier and P.Wong: J. Am. Ceram.Soc., 56(1973)480.
- 2) G.A.Rossetti and R.P.Denkewicz: J. Mat. Sci., 25(1989)3081.
- 3) M.Barsoum, P.Kangutkar and M.J.Kocza: J. Am. Ceram. Soc., 74(1991)1248.
- 4) Y.Mizuhara, M.Noguchi, T.Ishihara and Y.Takita: J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)109.
- 5) D.Lin and S.Kimura: J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)2947.
- 6) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, (1964)41.