

JAERI-M
82-090

セラミックスの化学的研究の現状・I
— Si_3N_4 と SiC の化学—

1982年7月

広岡 慶彦・今井 久

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 山 田 軽 印 刷 所

セラミックスの化学的研究の現状・I

— Si_3N_4 と SiC の化学 —

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

広岡 慶彦・今井 久

(1982年6月30日受理)

シリコン基セラミックスのうち、最近、特に、耐熱構造材として注目されている Si_3N_4 及び SiC について、現在までに報告されている結果を中心に、共通の酸化物である SiO_2 についての結果も併せて材料化学的立場から系統的に整理し検討した。

PRESENT STATUS OF CHEMICAL RESEARCH PROGRESS ON CERAMICS - I

- some chemical aspects of Si_3N_4 and SiC -

Yoshihiko HIROOKA and Hisashi IMAI

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 30, 1982)

Among silicon-based ceramics, silicon nitride and silicon carbide have generated considerable interest in recent years as potential materials for many high temperature engineering applications. Particularly in their dense high-strength forms, these materials are being proposed for use as structural materials, for instance, in HTGRs and in CTRs. Their potential usefulness and the maximum use temperature absolutely depend upon their chemical characteristics such as thermal stability and chemical reactivity against high temperature environment. There still remains, however, much room to investigate in chemistry of ceramics both in technological and academic aspects. From this point of view some chemical works mainly on silicon nitride, silicon carbide and supplementarily on their common oxide, silicon dioxide, are systematically reviewed and a prospect of the direction to which future research on these ceramics shall proceed is implied in this document.

KEYWORDS; Ceramics, Silicon Nitride, Silicon Carbide, Silicon Dioxide, Thermodynamics, Reaction Kinetics, Preparation

目 次

1. 緒 論	1
2. 合 成 方 法	1
3. 相組成及び変態	3
4. 焼 結 方 法	4
5. 熱化学的安定性	5
6. 気体との反応性	7
7. 固体との反応性	9
8. 総 括	10
謝 辞	11
参 考 文 献	12

CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. PREPARATION	1
3. PHASE COMPOSITION AND TRANSFORMATION	3
4. SINTERING	4
5. THERMOCHEMICAL STABILITY	5
6. REACTIVITY WITH GASES	7
7. REACTIVITY WITH SOLIDS	9
8. CONCLUDING REMARKS	10
ACKNOWLEDGEMENT	11
REFERENCES	12

1. 緒 論

従来から、シリコン基セラミックスは、広範囲な分野で利用されているが、そのうち、 Si_3N_4 、 SiC は、最近、特に、耐熱構造材として注目されている^{1, 2)}。それらの高密度焼結体の強度等の物理的性質については、かなりのデータが集積され製造プロセスにも反映されて来ている³⁾。しかしながら、 Si_3N_4 、 SiC の構造材としての優れた特徴は、とりも直さず、それらの材料化学的諸性質に基づくものであることを銘記しておかなければならない。実際、これらの材料が使用される環境は、従来の金属や合金では満す事の出来なかった諸特性を要求するものである場合が多いが、この要求に応ずるのは、セラミックス材料の物理的特性より、むしろ、本来、備えているはずの熱化学的特性であろう。高温ガス炉炉床部環境のような高温酸化雰囲気、或は、核融合炉真空壁環境のような高温還元雰囲気中でのセラミックス材料の使用が検討されているのは、その代表例である^{4, 5)}。しかるに、 Si-N 、 Si-C 化合物に関しては、現在まで、完全な状態図すら報告されておらず、それらの熱化学的諸性質の検討の余地は、むしろ基礎的研究分野に多く残されていると言えよう。

このような観点から、本稿は、これまでに発表されている Si_3N_4 、 SiC 及び SiO_2 に関する研究結果のうち、主として、化学的諸性質を取扱ったものを系統的に整理し今後のこの分野の研究に何らかの指針を与えるものである。

2. 合 成 方 法

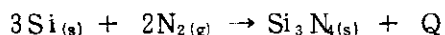
窒化珪素 (Si_3N_4) 粉末は、大別して次の3つの方法で合成される。

- 1) Siメタル窒化法
- 2) SiO_2 還元法
- 3) Siハロゲン化物を用いる気相反応法

以下、夫々について簡単に説明する。

- 1) Siメタル窒化法

Si粉末を窒素又は、アンモニア中で、 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$ に加熱し、



なる化学反応を利用するもので最も一般的に用いられる手法である。この反応は、Siの酸化と同じく強い発熱反応 ($\text{Q} = -724 \text{ kJ/mol}$) で、粉末試料の温度制御が困難である為、後述べる α 、 β -型 Si_3N_4 が混成してしまう。

一方、窒化の反応速度は、上述の温度の問題だけでなくSi素材中、或は、反応系雰囲気中の微量不純物、特に、鉄及び酸素等の影響を強く受ける為、Table 1⁶⁾に挙げたように速度論

1. 緒 論

従来から、シリコン基セラミックスは、広範囲な分野で利用されているが、そのうち、 Si_3N_4 、 SiC は、最近、特に、耐熱構造材として注目されている^{1, 2)}。それらの高密度焼結体の強度等の物理的性質については、かなりのデータが集積され製造プロセスにも反映されて来ている³⁾。しかしながら、 Si_3N_4 、 SiC の構造材としての優れた特徴は、とりも直さず、それらの材料化学的諸性質に基づくものであることを銘記しておかなければならない。実際、これらの材料が使用される環境は、従来の金属や合金では満す事の出来なかった諸特性を要求するものである場合が多いが、この要求に応ずるのは、セラミックス材料の物理的特性より、むしろ、本来、備えているはずの熱化学的特性であろう。高温ガス炉炉床部環境のような高温酸化雰囲気、或は、核融合炉真空壁環境のような高温還元雰囲気中でのセラミックス材料の使用が検討されているのは、その代表例である^{4, 5)}。しかるに、 Si-N 、 Si-C 化合物に関しては、現在まで、完全な状態図すら報告されておらず、それらの熱化学的諸性質の検討の余地は、むしろ基礎的研究分野に多く残されていると言えよう。

このような観点から、本稿は、これまでに発表されている Si_3N_4 、 SiC 及び SiO_2 に関する研究結果のうち、主として、化学的諸性質を取扱ったものを系統的に整理し今後のこの分野の研究に何らかの指針を与えるものである。

2. 合 成 方 法

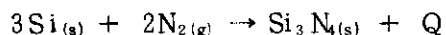
窒化珪素 (Si_3N_4) 粉末は、大別して次の3つの方法で合成される。

- 1) Siメタル窒化法
- 2) SiO_2 還元法
- 3) Siハロゲン化物を用いる気相反応法

以下、夫々について簡単に説明する。

- 1) Siメタル窒化法

Si粉末を窒素又は、アンモニア中で、 $1200 \sim 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、



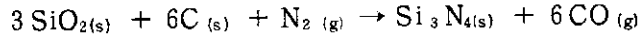
なる化学反応を利用するもので最も一般的に用いられる手法である。この反応は、Siの酸化と同じく強い発熱反応 ($\text{Q} = -724 \text{ kJ/mol}$) で、粉末試料の温度制御が困難である為、後述べる α 、 β -型 Si_3N_4 が混成してしまう。

一方、窒化の反応速度は、上述の温度の問題だけでなくSi素材中、或は、反応系雰囲気中の微量不純物、特に、鉄及び酸素等の影響を強く受ける為、Table 1⁶⁾に挙げたように速度論

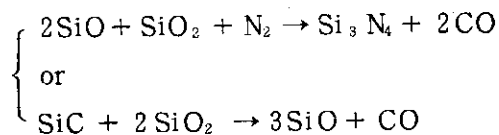
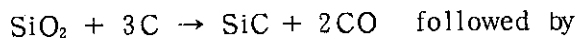
的データにはかなりの差異がある。

2) SiO₂還元法

これは、

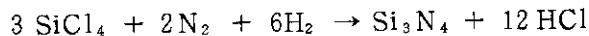


なる反応を利用する方法で 1550 °C 以上では、SiO₂-C-N₂系で熱力学的に安定な SiC が生成するので、これを抑制する為 Fe₂O₃ 等を添加する事もある。しかし、Lee と Cutler⁷⁾ は、この系の反応速度論的考察から実際には、1400 ~ 1550 °C でも SiC の方が、Si₃N₄ より速く形成され C/SiO₂ 比が 3 以下の条件下で、逆に 1550 °C 以上でも SiC は次のプロセスで Si₃N₄ に転換される事を見出した。



3) 気相反応法

- 50 °C 程度に冷却した SiCl₄ 中に NH₃ を吹き込み先づシリコンジアミド [Si(NH₂)₂]_n を合成し、これを 1400 °C まで段階的に加熱して α-型 Si₃N₄ 微粉末を作る方法や、1400 ~ 1500 °C に加熱した基板 (例えば、黒鉛) 上で、



なる反応を行い化学蒸着する方法がある。一般に、この方法によれば、高純度、高密度の Si₃N₄ が得られる。Niihira と Hirai⁸⁾ は、この方法で得られた Si₃N₄ の結晶性等の性質と蒸着条件との関連及びその表面状態について、夫々、Fig. 1.2 に挙げた結果を得ている。

SiC については、一般に、次のような合成法がある。

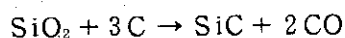
1) SiO₂ と炭素の反応

2) Si ハロゲン化物を用いる化学蒸着法

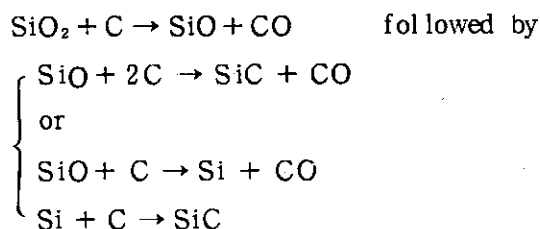
以下、夫々について簡単に述べる。

1) SiO₂-C 反応法

これは、基本的には、



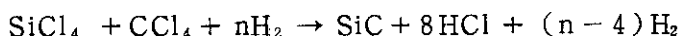
なる反応によるものであるが、熱力学的には、むしろ、次の 2 段階の反応の結果であると考えられる。



即ち、 β -SiCは、SiO或はSiから直接、生成するが、後述のように高温での蒸気圧は、SiOの方がSiより高いので実際には、SiOから得られるSiOの方が支配的であると考えられる。市販SiCは原理的には上記の反応を用いるが、食塩及び、鋸屑が不純物やCOガス除去の為にプロセスに添加される (Fig. 3)⁹⁾。

2) 化学蒸着

これは、高温 (1300 ~ 2400 °C) に保たれた炭素材料上に、水素等の還元性気体と共にSiハロゲン化物を接触させ、炭素材上で直接、SiCを合成 (蒸着) するか、又は、炭素供給物質と反応させて、何らかの母材上に蒸着する方法で、 Si_3N_4 の場合同様、この方法によると高純度高密度のものが得られる。例えば、PampuchとStobierski¹⁰⁾は、



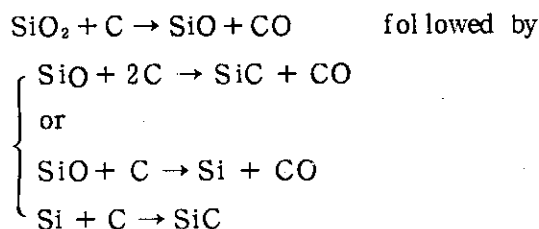
なる反応を利用して、グラファイト及びモリブデン上にSiCを蒸着しFig. 4に示すような表面観察の結果を得ている。

3. 相組成及び変態

1) Si_3N_4

窒化珪素には、 α 型、 β 型があるが、両方共、結晶構造は所謂、六方晶で、夫々、異なるa, c-格子定数を持つものと考えられている [Fig. 5¹¹⁾ 参照]。当初、Wild等¹²⁾によって、 α 相は、比較的、酸素ポテンシャル (後述) の高い条件で生成するのでSiの酸窒化物であると考えられたが、現在では、熱力学的理由からこの酸窒化物説は否定され酸素は微量不純物として考えられている。

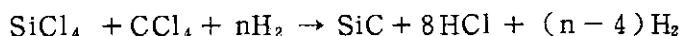
ところで、 β 型窒化珪素は α 型より一般に、高温で形成されるがCampos-LorizとRiley¹³⁾は反応焼結の際の α 、 β 相の生成速度を検討しFig. 6に示すような結果を得ている。これによれば、 α 型は反応初期、 β 型は、主として、中期以降に生成されること、及び、結果的に得られた焼結体中の α/β 相組成比は、ほぼ、一定になることが判る。一方、MessierとRiley¹⁴⁾は、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態の速度論についての検討を行いFig. 7のような結果を得ており、MgOの添加が変態を促進する事を見出した。しかしながら、現在まで、Si-N系の状態図の報告例は見当たらないので、今後、更に、基礎的研究が必要である。



即ち、 β -SiCは、SiO或はSiから直接、生成するが、後述のように高温での蒸気圧は、SiOの方がSiより高いので実際には、SiOから得られるSiOの方が支配的であると考えられる。市販SiCは原理的には上記の反応を用いるが、食塩及び、鋸屑が不純物やCOガス除去の為にプロセスに添加される (Fig. 3)⁹⁾。

2) 化学蒸着

これは、高温 (1300 ~ 2400 °C) に保たれた炭素材料上に、水素等の還元性気体と共にSiハロゲン化物を接触させ、炭素材上で直接、SiCを合成 (蒸着) するか、又は、炭素供給物質と反応させて、何らかの母材上に蒸着する方法で、 Si_3N_4 の場合同様、この方法によると高純度高密度のものが得られる。例えば、PampuchとStobierski¹⁰⁾は、



なる反応を利用して、グラファイト及びモリブデン上にSiCを蒸着しFig. 4に示すような表面観察の結果を得ている。

3. 相組成及び変態

1) Si_3N_4

窒化珪素には、 α 型、 β 型があるが、両方共、結晶構造は所謂、六方晶で、夫々、異なるa, c-格子定数を持つものと考えられている [Fig. 5¹¹⁾参照]。当初、Wild等¹²⁾によって、 α 相は、比較的、酸素ポテンシャル (後述) の高い条件で生成するのでSiの酸窒化物であると考えられたが、現在では、熱力学的理由からこの酸窒化物説は否定され酸素は微量不純物として考えられている。

ところで、 β 型窒化珪素は α 型より一般に、高温で形成されるがCampos-LorizとRiley¹³⁾は反応焼結の際の α 、 β 相の生成速度を検討しFig. 6に示すような結果を得ている。これによれば、 α 型は反応初期、 β 型は、主として、中期以降に生成されること、及び、結果的に得られた焼結体中の α/β 相組成比は、ほぼ、一定になることが判る。一方、MessierとRiley¹⁴⁾は、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態の速度論についての検討を行いFig. 7のような結果を得ており、MgOの添加が変態を促進する事を見出した。しかしながら、現在まで、Si-N系の状態図の報告例は見当たらないので、今後、更に、基礎的研究が必要である。

2) SiC

Si-C系の状態図に関する研究も非常に困難で、現在までFig. 8¹⁵⁾に示した数例しか報告されていない。というのは、熔融珪素が、非常に反応性に富み、しかも、SiC自身に次に述べるように非常に多くの結晶系が存在するからである。SiCには、六方晶又は菱面体型の α 型と立方晶の β 型があり、 β -SiCは、2000°C以上で不安定になり α -SiCに変態するが、正確な変態温度は明らかではない。この α 型には、c軸方向の格子定数が10種以上(Table 2¹⁶⁾参照)あるが、この内、6H型 α -SiCが最も一般的である。

4. 焼 結 方 法

Si₃N₄ およびSiC焼結法には、大別して次のような方法が挙げられる。

- 1) 反応焼結
- 2) ホットプレス
- 3) 加圧、常圧焼結

以下、夫々の手法及び得られる焼結体の性質をSi₃N₄を例にとって簡単に述べる。

1) 反応焼結

Si微粉末に適当なバインダーを少量加えて成形し、これを先づ、数百度で焼成しバインダーを除去し、次に、これを窒素雰囲気中で1450°C程度に加熱し窒化及び焼結を同時に行うものである。

この方法は、先づ、Si成形体を作るので複雑な形状の焼結体でも作成可能であるが、一般に、次に述べるホットプレス法で得られる焼結体より低密度のものしか得られない欠点がある。又、先に述べたようにSiの窒化反応が強い発熱反応であるためSi成形体の表面-内部に温度差が生じ、必然的に α - β 混相体になってしまう。

2) ホットプレス

これは、高純度のSi₃N₄粉末を1700°C程度で高圧でプレスして焼結体を作成する方法である。この手法で得られる焼結体は、一般に、高密度、高強度ではあるが、複雑な形状のものは出来ない。又、MgO等の焼結促進剤を添加する事が多いので、これがSiO₂等の表面酸化物と反応してSiO₂・MgOのようなガラス相を形成し、焼結体自身の表面耐食性や高温強度に影響を与える場合がある。

3) 加圧、常圧焼結

加圧焼結の場合は、焼結雰囲気窒素圧を上げてSi₃N₄粉末の分解を防ぎながら高温(1700°C)で焼結を行う。一方、常圧焼結の場合は、ホットプレス同様に焼結促進剤を添加してSi₃N₄固溶体を用いて焼結を行うが、比較的低コストではあるが、低密度の焼結体しか得られない。

2) SiC

Si-C系の状態図に関する研究も非常に困難で、現在までFig. 8¹⁵⁾に示した数例しか報告されていない。というのは、熔融珪素が、非常に反応性に富み、しかも、SiC自身に次に述べるように非常に多くの結晶系が存在するからである。SiCには、六方晶又は菱面体型の α 型と立方晶の β 型があり、 β -SiCは、2000°C以上で不安定になり α -SiCに変態するが、正確な変態温度は明らかではない。この α 型には、c軸方向の格子定数が10種以上(Table 2¹⁶⁾参照)あるが、この内、6H型 α -SiCが最も一般的である。

4. 焼 結 方 法

Si₃N₄ およびSiC焼結法には、大別して次のような方法が挙げられる。

- 1) 反応焼結
- 2) ホットプレス
- 3) 加圧、常圧焼結

以下、夫々の手法及び得られる焼結体の性質をSi₃N₄を例にとって簡単に述べる。

1) 反応焼結

Si微粉末に適当なバインダーを少量加えて成形し、これを先づ、数百度で焼成しバインダーを除去し、次に、これを窒素雰囲気中で1450°C程度に加熱し窒化及び焼結を同時に行うものである。

この方法は、先づ、Si成形体を作るので複雑な形状の焼結体でも作成可能であるが、一般に、次に述べるホットプレス法で得られる焼結体より低密度のものしか得られない欠点がある。又、先に述べたようにSiの窒化反応が強い発熱反応であるためSi成形体の表面-内部に温度差が生じ、必然的に α - β 混相体になってしまう。

2) ホットプレス

これは、高純度のSi₃N₄粉末を1700°C程度で高圧でプレスして焼結体を作成する方法である。この手法で得られる焼結体は、一般に、高密度、高強度ではあるが、複雑な形状のものは出来ない。又、MgO等の焼結促進剤を添加する事が多いので、これがSiO₂等の表面酸化物と反応してSiO₂・MgOのようなガラス相を形成し、焼結体自身の表面耐食性や高温強度に影響を与える場合がある。

3) 加圧、常圧焼結

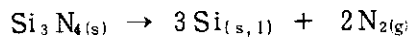
加圧焼結の場合は、焼結雰囲気窒素圧を上げてSi₃N₄粉末の分解を防ぎながら高温(1700°C)で焼結を行う。一方、常圧焼結の場合は、ホットプレス同様に焼結促進剤を添加してSi₃N₄固溶体を用いて焼結を行う為、比較的低コストではあるが、低密度の焼結体しか得られない。

5. 熱化学的安定性

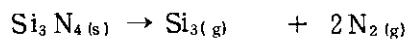
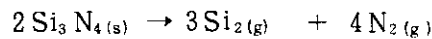
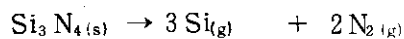
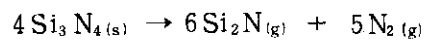
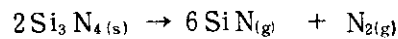
セラミックス材料は、一般に、比較的高融点ではあるが、高温での熱化学的挙動—分解、蒸発—についての基礎データを検討する事は材料の耐熱性を評価する上で不可欠である。

1) Si_3N_4

前述のように Si_3N_4 には、 α 、 β 型があるが、Singhal¹⁷⁾は、 β - Si_3N_4 について、JANAF Table等の文献値を用いて分解、



及び、蒸発



の各反応の標準自由エネルギー ΔG° を次式

$$\Delta G^\circ(\text{reaction}) = \sum \Delta G^\circ(\text{products}) - \sum \Delta G^\circ(\text{reactants})$$

から求め、一方、平衡状態($\Delta G = 0$)での良く知られた関係式、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

から K_p を算出(但し、蒸発については、 N_2 分圧を1 atmに固定している)し、Fig. 9~11に示すような結果を得ている。これから例えば、1000°Cでの N_2 の解離圧は、 10^{-7} atm、又、この時の SiN 分圧は 10^{-8} atm程度である事が判る。

一方、BathaとWhitney¹⁸⁾は、粉末 Si_3N_4 の1490~1750°Cに於ける熱分解挙動の速度論的研究を閉鎖反応系を用いて行った。彼らは、先づ、得られた結果Fig. 12を一次反応則、即ち、

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) \quad \text{但し、}\alpha\text{は分解分率}$$

を適用してFig. 13, 14に示す結果を得た。次に、Janderの速度式¹⁹⁾、即ち、

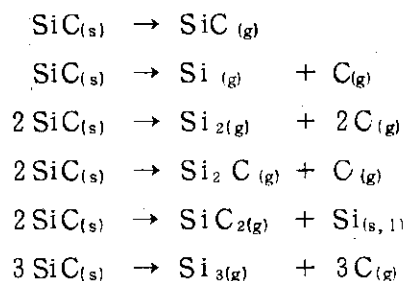
$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k_1 t$$

を適用してFig. 15, 16に示す結果を得た。これから、彼等は、 Si_3N_4 の熱分解挙動の初期過程は、先の一次反応則、以降はJanderの速度則に従うのが妥当であるとした。又、遊離珪素を含む試料($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$)、或は、過剰 N_2 分圧雰囲気中での熱分解速度についても言及されており、

いずれも分解速度を抑制するという結果が見出されている。

2) SiC

先の Singhal¹⁷⁾ は β -SiC についても、同様に次の反応



について、熱力学的計算を実行し Fig. 17, 18 に示す結果を得ている。但し、これらの結果の横軸は炭素ポテンシャルである。例えば、



なる反応の平衡状態では

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{SiC}}}{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{C}}} \quad \text{但し、} a \text{ は活動度}$$

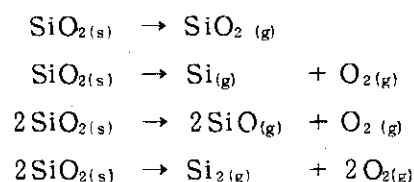
が成り立ち、炭素ポテンシャルは、

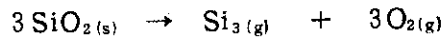
$$RT \ln P_c = \Delta G^\circ - RT \ln \frac{a_{\text{SiC}}}{a_{\text{Si}}}$$

で与えられる。なお Fig. 17, 18 の横軸の左端は Si/SiC 相境界、右端は SiC/C 相境界に対応する炭素ポテンシャルである。例えば、Si の SiC 上の蒸気圧は、1600K で、最高 10^{-7} atm 程度であるのでほとんどの工学的応用に対して問題にならないと考えられる。

3) SiO₂, Si₂ON₂

Fig. 19²⁰⁾ に示すように Si の固体酸化物は、熱力学的に安定で先に挙げた Si₃N₄, SiC を通常の（特に強い還元雰囲気でない）環境で使用する場合、その表面は、SiO₂ 或は、Si₂ON₂（SiC の場合は、SiO₂ のみ）等の酸化物層で覆われていると考えてよい。これらの酸化物に対しても Fig. 20¹⁷⁾ に挙げるような Si-O-N 系の熱化学ダイアグラムが得られている。但し、これらの表面酸化物層はバルク材料の過剰な酸化の進行を妨げる不動態的な働きがある事は、逆に、工学的に注目すべきである。そこで、SiO₂ は SiC, Si₃N₄ に共通する酸化物であるので次のような蒸発反応、





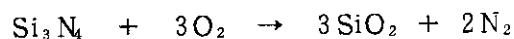
についてSinghal¹⁷⁾が得た結果をFig. 21～24に示す。但し、Fig. 23, 24の左端の酸素分圧は、各温度でSiO₂が熱力学的に不安定になる限界に対応している。

6. 気体との反応性

セラミックスを高温で使用する場合には、雰囲気中にある気体による化学的腐食挙動も検討する必要がある。以下、Si₃N₄、SiCに共通する腐食として、主に、酸化について述べる。

1) Si₃N₄

TrippとGraham²¹⁾は、1300～1500℃での市販のホットプレスSi₃N₄の酸化反応、即ち、

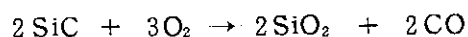


の速度論的研究を重量法によって行いFig. 25～27に示す結果を得ている。通常、このような反応を解析する場合、Nの拡散放出過程とOの溶解拡散過程の両方を考慮すべきであるが、彼等は、後者の過程が支配的な反応で、しかも、その速度は、1450℃付近以上で表面酸化層(SiO₂)が不安定になる為、増大する事、又、1400℃では、酸化速度の酸素分圧依存性が無い事等の基礎的な知見を得たと同時に、ホットプレス時に添加されるMg、Ca等の微量成分が表面酸化層内で、CaMgSiO₂、CaMg(SiO₃)₂等の化合物を形成し酸化層の性格をより複雑なものにしている事を指摘した。一方、拡散放出されるはずのN₂は、酸化層、或は、その近傍のバルク中の細孔等に捕獲され充分な圧力になるまで、或は、酸化層に開孔が生じるまで放出されないという機構を提唱しているが、これについては今後、更に検討が必要であろう。

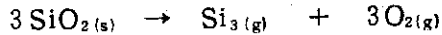
Hirai等²²⁾は、上記のようなホットプレス、反応焼結試料の酸化反応で、しばしば問題となる細孔や、微量添加元素の影響を除いて、Si₃N₄本来の酸化挙動を調べる為、化学蒸着法で得られた多結晶及び非晶質試料の1550～1650℃での酸化挙動をやはり重量法を用いて検討した。一般CVD-Si₃N₄は、HP、RS-Si₃N₄より耐酸化性に優れているとされている(Fig. 28²³⁾)が、彼等は、更に、多結晶CVD-Si₃N₄より非晶質CVD-Si₃N₄の方が酸化速度が小さい(Fig. 29, 30)事、又、非晶質試料の酸化挙動は、高温側で放物線則からずれて、むしろ、一次則に近い挙動を示すことを見出し(Fig. 31)、形成された酸化層の気孔がその原因ではないかと推論している(Fig. 32)。

2) SiC

Si₃N₄の場合と同様にSiCの酸化、即ち、一般に



の反応速度は、表明の酸化層の状態に左右される。酸化層SiO₂は、1450℃以上で不安定で亀裂が入りやすくなるが、それ以下の温度では反応の進行は、この酸化層中の炭素或は酸素の拡散により律速されると考えられる。又、雰囲気中に、酸素以外に水蒸気や水素が存在する



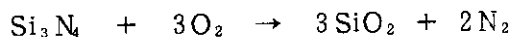
についてSinghal¹⁷⁾が得た結果をFig. 21～24に示す。但し、Fig. 23, 24の左端の酸素分圧は、各温度でSiO₂が熱力学的に不安定になる限界に対応している。

6. 気体との反応性

セラミックスを高温で使用する場合には、雰囲気中にある気体による化学的腐食挙動も検討する必要がある。以下、Si₃N₄、SiCに共通する腐食として、主に、酸化について述べる。

1) Si₃N₄

TrippとGraham²¹⁾は、1300～1500℃での市販のホットプレスSi₃N₄の酸化反応、即ち、

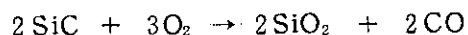


の速度論的研究を重量法によって行いFig. 25～27に示す結果を得ている。通常、このような反応を解析する場合、Nの拡散放出過程とOの溶解拡散過程の両方を考慮すべきであるが、彼等は、後者の過程が支配的な反応で、しかも、その速度は、1450℃付近以上で表面酸化物層(SiO₂)が不安定になる為、増大する事、又、1400℃では、酸化速度の酸素分圧依存性が無い事等の基礎的な知見を得たと同時に、ホットプレス時に添加されるMg、Ca等の微量成分が表面酸化物層内で、CaMgSiO₂、CaMg(SiO₃)₂等の化合物を形成し酸化物層の性格をより複雑なものにしている事を指摘した。一方、拡散放出されるはずのN₂は、酸化物層、或は、その近傍のバルク中の細孔等に捕獲され十分な圧力になるまで、或は、酸化物に開孔が生じるまで放出されないという機構を提唱しているが、これについては今後、更に検討が必要であろう。

Hirai等²²⁾は、上記のようなホットプレス、反応焼結試料の酸化反応で、しばしば問題となる細孔や、微量添加元素の影響を除いて、Si₃N₄本来の酸化挙動を調べる為、化学蒸着法で得られた多結晶及び非晶質試料の1550～1650℃での酸化挙動をやはり重量法を用いて検討した。一般CVD-Si₃N₄は、HP、RS-Si₃N₄より耐酸化性に優れているとされている(Fig. 28²³⁾)が、彼等は、更に、多結晶CVD-Si₃N₄より非晶質CVD-Si₃N₄の方が酸化速度が小さい(Fig. 29, 30)事、又、非晶質試料の酸化挙動は、高温側で放物線則からずれて、むしろ、一次則に近い挙動を示すことを見出し(Fig. 31)、形成された酸化層の気孔がその原因ではないかと推論している(Fig. 32)。

2) SiC

Si₃N₄の場合と同様にSiCの酸化、即ち、一般に



の反応速度は、表面の酸化層の状態に左右される。酸化層SiO₂は、1450℃以上で不安定で亀裂が入りやすくなるが、それ以下の温度では反応の進行は、この酸化物層中の炭素或は酸素の拡散により律速されると考えられる。又、雰囲気中に、酸素以外に水蒸気や水素が存在する

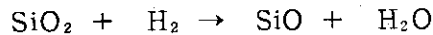
と酸化速度は著しく増大する場合が多い。一般に、粉末 SiC の酸化速度は、Fig. 33²⁴⁾ に示すように

$$\{ R_0 (1 - \sqrt{1-x}) \}^N = kt$$

但し、 R_0 は、粒子半径、 x は反応率
という前出の Jander の反応則に従うとされている。なお、 N は雰囲気条件（水蒸気等）により異なる。

3) SiO₂

SiO₂ と水素の反応：



の速度論的研究は、Gardner²⁵⁾ によって行われた。彼は先づ反応の機構を調べる為、測定結果に Johnson と Mehl の式²⁶⁾：

$$\alpha = 1 - \exp(-\beta t^m)$$

即ち、

$$-\ln \ln(1-\alpha) = \ln \beta + m \ln t$$

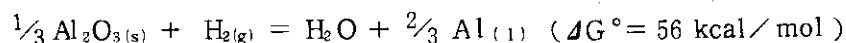
但し、 α ：反応分率、 β , m ：定数

を適用し、Fig. 34 に示す結果を得、これから上記の定数 β , m を求め Hancock と Sharp²⁷⁾ の議論を用いて SiO₂ の還元反応が測定温度範囲では、一定速度で反応面が移動するような固一気相反応に対する速度式：

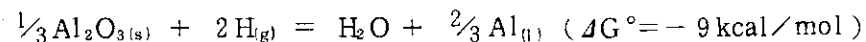
$$1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$$

で表わされるとして、これを測定結果に適用して Fig. 35, 36 を得た。又、水蒸気を添加した水素についても同様な解析を行い Fig. 37, 38 を得ており、この場合は、水蒸気を添加しない場合よりも速度が小さい事を見出している。これについて Gardner²⁵⁾ は、試料表面に水酸化物 Si-OH が表面に形成される為であるとしているが、先に述べたように水蒸気の添加により反応系の酸素ポテンシャルが上がる為 SiO₂ が安定化されるというような熱力学的議論の方が適切であると思われる。

一方、Hoffman²⁸⁾ は、SiO₂ をはじめ、BeO, Al₂O₃ 等の酸化物セラミックスの水素雰囲気中での熱力学的安定性を検討し、例えば、Al₂O₃ の場合に、1500 K での反応



は、熱力学的には起りにくいが、同様な反応を原子状水素について考え：

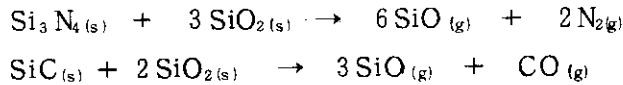


の場合には、反応は進行するとし、原子状水素のような還元能力の強い気体を含むような核融合炉環境では、上記の Al_2O_3 だけでなく SiO_2 も分解すると指摘している。

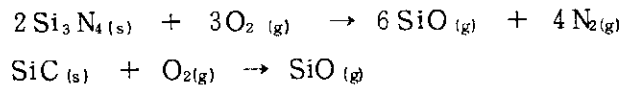
7. 固体との反応性

1) 酸化物との両立性

先に述べたように Si_3N_4 、 SiC 表面には、 SiO_2 表面層の状態が問題になる場合が多い。Singhal¹⁷⁾は、母体-表面層間の反応、即ち、

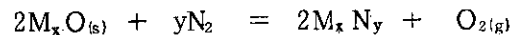


を考え、 $\text{SiO}(\text{g})$ の平衡蒸気圧をJANAF table等の文献値から計算しFig. 39.40に示すような結果を得ている。しかし、左辺の気体生成物の圧力が、酸化層-母体界面で上昇すると、遂には表面層に亀裂が生じ事実上、母体が雰囲気露出される事になり、この部分は非常に酸化されやすくなる。従って、必ずしも熱力学的検討結果だけでは不充分であると思われる。又、雰囲気酸素ポテンシャルが非常に低い場合は、上記の露出部の母体は、



なる反応により酸化される。

一般に、窒化物の酸化物に対する熱力学的安定性を評価する場合、夫々の生成の標準自由エネルギーの差 $\Delta(\Delta G^\circ)$ を用いることが多い。例えば、



のような反応を考え、 $\Delta(\Delta G^\circ)$ を

$$\Delta(\Delta G^\circ) = \Delta G^\circ_{\text{nitride}} - \Delta G^\circ_{\text{oxide}}$$

とおくと、 $\Delta(\Delta G^\circ)$ の値が小さい程、上記の反応は左から右辺へ進みやすい。この $\Delta(\Delta G^\circ)$ を図示したのがFig. 41²⁹⁾である。今、反応系の酸素、窒素分圧の比、即ち、酸素、窒素ポテンシャルの差を考えると、

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{oxide}} &= RT \ln P_{\text{O}_2} \\ \Delta G^\circ_{\text{nitride}} &= RT \ln (P_{\text{N}_2})\end{aligned}$$

従って、

$$\Delta(\Delta G^\circ) = RT \ln \left\{ (P_{\text{N}_2})^y / (P_{\text{O}_2}) \right\}$$

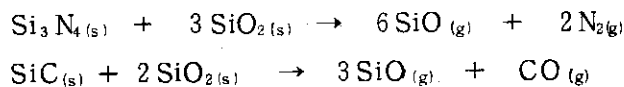
となる。この議論を Si_3N_4 - SiO_2 系に適用すれば、

の場合には、反応は進行するとし、原子状水素のような還元能力の強い気体を含むような核融合炉環境では、上記の Al_2O_3 だけでなく SiO_2 も分解すると指摘している。

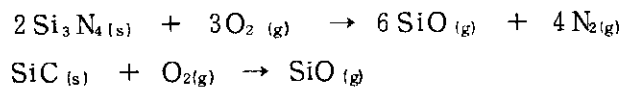
7. 固体との反応性

1) 酸化物との両立性

先に述べたように Si_3N_4 、 SiC 表面には、 SiO_2 表面層の状態が問題になる場合が多い。Singhal¹⁷⁾は、母体-表面層間の反応、即ち、

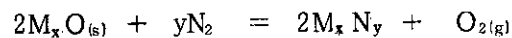


を考え、 $\text{SiO}(\text{g})$ の平衡蒸気圧をJANAF table等の文献値から計算しFig. 39, 40に示すような結果を得ている。しかし、左辺の気体生成物の圧力が、酸化層-母体界面で上昇すると、遂には表面層に亀裂が生じ事実上、母体が雰囲気露出される事になり、この部分は非常に酸化されやすくなる。従って、必ずしも熱力学的検討結果だけでは不充分であると思われる。又、雰囲気酸素ポテンシャルが非常に低い場合は、上記の露出部の母体は、



なる反応により酸化される。

一般に、窒化物の酸化物に対する熱力学的安定性を評価する場合、夫々の生成の標準自由エネルギーの差 Δ (ΔG°)を用いることが多い。例えば、



のような反応を考え、 Δ (ΔG°)を

$$\Delta (\Delta G^\circ) = \Delta G^\circ_{\text{nitride}} - \Delta G^\circ_{\text{oxide}}$$

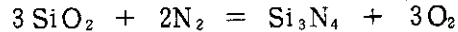
とおくと、 Δ (ΔG°)の値が小さい程、上記の反応は左から右辺へ進みやすい。この Δ (ΔG°)を図示したのがFig. 41²⁹⁾である。今、反応系の酸素、窒素分圧の比、即ち、酸素、窒素ポテンシャルの差を考えると、

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{oxide}} &= RT \ln P_{\text{O}_2} \\ \Delta G^\circ_{\text{nitride}} &= RT \ln (P_{\text{N}_2})\end{aligned}$$

従って、

$$\Delta (\Delta G^\circ) = RT \ln \{ (P_{\text{N}_2})^y / (P_{\text{O}_2}) \}$$

となる。この議論を Si_3N_4 - SiO_2 系に適用すれば、



の反応に於いて、JANAF tableより1300Kでは、

$$\Delta(\Delta G^\circ) = 159 \text{ [kcal]} = RT \ln \{ (P_{\text{N}_2})^2 / (P_{\text{O}_2})^3 \}$$

が得られる。これから Si_3N_4 を安定化するには、

$$P_{\text{N}_2} \geq P_{\text{O}_2}^{3/2} \cdot 10^{13}$$

となり、前に述べたように現実的に不可能な雰囲気条件を必要とする事になる。

2) 金属、金属化合物との両立性

Si_3N_4 の金属窒化物、或は、金属珪化物との両立性についてもFig. 42, 43²⁹⁾に示した生成の標準エネルギー曲線から基礎的検討を行う事が出来る。例えば、Fig. 42から1100°C以下の温度では、Ca, Maの窒化物(Ca, Maは、ホットプレス時に添加される場合が多い)の方が Si_3N_4 より安定である事、又、Alと共存すれば、 Si_3N_4 は分解し、AlNが形成されるであろう事等が判る。

一方、 Si_3N_4 の生成標準自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ = N_{\text{Si}} RT \ln a_{\text{Si}} + N_{\text{N}} RT \ln a_{\text{N}}$$

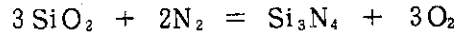
但し、Nはモル分率、 a は活量

で与えられる。これから明らかにどの温度でも系の窒素ポテンシャルが下れば、それに対応して、珪素活量 a_{Si} 、即ち、珪化物生成反応性が増加する事が推察出来る。例えば、Fig. 43から、雰囲気の窒素分圧を1 atm \rightarrow 10^{-3} atm \rightarrow 10^{-6} atmと減少させるにつれて、 Si_3N_4 がFeNより安定であるような最高温度(Si_3N_4 , FeNの生成標準エネルギー曲線の交点での温度)は、1250°C \rightarrow 1100°C \rightarrow 900°Cへ降下していく事が判る。

8. 総 括

以上のように Si_3N_4 , SiCを中心に SiO_2 も併せて、その化学的諸性質を述べてきたが、やはり、基礎的知見が、不十分な為、これらのセラミックス材料の工学的応用に影響している可能性があると思われる。最後に、今後の研究の課題とすべき問題点を材料化学の観点から列挙しておく。

- 1) 中性子照射損傷挙動
- 2) 応力下での腐食挙動
- 3) 焼結体中の添加物とバルクの相互作用
- 4) 腐食挙動(酸化, 還元)と上記添加物との相関
- 5) 状態図等の熱力学的基礎データ
- 6) 化学蒸着法の確立



の反応に於いて、JANAF tableより1300Kでは、

$$\Delta(\Delta G^\circ) = 159 \text{ [kcal]} = RT \ln \{ (P_{\text{N}_2})^2 / (P_{\text{O}_2})^3 \}$$

が得られる。これから Si_3N_4 を安定化するには、

$$P_{\text{N}_2} \geq P_{\text{O}_2}^{3/2} \cdot 10^{13}$$

となり、前に述べたように現実的に不可能な雰囲気条件を必要とする事になる。

2) 金属、金属化合物との両立性

Si_3N_4 の金属窒化物、或は、金属珪化物との両立性についてもFig. 42, 43²⁹⁾に示した生成の標準エネルギー曲線から基礎的検討を行う事が出来る。例えば、Fig. 42から1100°C以下の温度では、Ca, Maの窒化物(Ca, Maは、ホットプレス時に添加される場合が多い)の方が Si_3N_4 より安定である事、又、Alと共存すれば、 Si_3N_4 は分解し、AlNが形成されるであろう事等が判る。

一方、 Si_3N_4 の生成標準自由エネルギーは

$$\Delta G^\circ = N_{\text{Si}} RT \ln a_{\text{Si}} + N_{\text{N}} RT \ln a_{\text{N}}$$

但し、Nはモル分率、 a は活量

で与えられる。これから明らかにどの温度でも系の窒素ポテンシャルが下れば、それに対応して、珪素活量 a_{Si} 、即ち、珪化物生成反応性が増加する事が推察出来る。例えば、Fig. 43から、雰囲気の窒素分圧を1 atm \rightarrow 10^{-3} atm \rightarrow 10^{-6} atmと減少させるにつれて、 Si_3N_4 がFeNより安定であるような最高温度(Si_3N_4 , FeNの生成標準エネルギー曲線の交点での温度)は、1250°C \rightarrow 1100°C \rightarrow 900°Cへ降下していく事が判る。

8. 総 括

以上のように Si_3N_4 , SiCを中心に SiO_2 も併せて、その化学的諸性質を述べてきたが、やはり、基礎的知見が、不十分な為、これらのセラミックス材料の工学的応用に影響している可能性があると思われる。最後に、今後の研究の課題とすべき問題点を材料化学の観点から列挙しておく。

- 1) 中性子照射損傷挙動
- 2) 応力下での腐食挙動
- 3) 焼結体中の添加物とバルクの相互作用
- 4) 腐食挙動(酸化, 還元)と上記添加物との相関
- 5) 状態図等の熱力学的基礎データ
- 6) 化学蒸着法の確立

謝 辞

本稿を作成する間、終始、適切な助言を頂きました燃料工学部長 下川純一博士に深く感謝します。又、黒鉛材料研究室の方々の御協力に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- [1] J. J. Burke et al, Ceramics for High Performance Applications, Brookhill Pub. Co., Chestnut Hill, MA(1974)
- [2] M. L. Torti, Power Met. Internat. 6(1974)186
- [3] A. F. McLean et al, Brittle Materials Design, High Temperature Gas Turbin, AMMRC Rpt. CRT-72-19(1972)
- [4] H. Imai et al, Private communication
- [5] L. H. Rovner and G. R. Hopkins, Nucl. Technol., 29(1976)274
- [6] F. L. Riley, Nitrogen Ceramics, Noordhoff Int. Pub.(1977), p.265
- [7] J. G. Lee and Ivan B. Cutler, ibid, p.175
- [8] K. Niihira and T. Hirai, J. Mat. Sci.,11(1976)593
- [9] 今井勇之進, 河嶋千尋, 耐熱材料ハンドブック, 朝倉書店, (1965), p.749
- [10] R. Pampuch and L. Stobierski, Ceramur. Int., 3(1977)43
- [11] K. H. Jack, Nitrogen Ceramics, Noordhoff Int. Pub.(1977), p.109
- [12] S. Wild et al, Special Ceramics, 4(1968)237
- [13] D. Campos-Loriz and F. L. Riley, J. Mat. Sci., 11(1976)195
- [14] D. R. Messier and F. L. Riley, Nitrogen Ceramics, Noordhoff Int. Pub. (1977), p.141
- [15] T. Ya. Kosolapova, Carbides, Plenum Press New York-London(1971), p.192
- [16] 素木洋一, 築炉用セラミックス材料, 技報堂, (1973), p.791
- [17] S. C. Singhal, Ceramur. Int., 2(1976)123
- [18] H. D. Batha and E. D. Whitney, J. Amer. Ceram. Soc., 56(1973)365
- [19] W. Jander, Z. Anorg. Allgem. Chem., 163(1927)1
- [20] D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill Kogakusha(1973), p.269
- [21] W. C. Tripp and H. C. Graham, J. Amer. Ceram. Soc., 59(1976)399

- [22] T. Hirai et al, *ibid*, 63(1980)419
- [23] S. C. Singhal, *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff Int. Pub.(1977), p.607
- [24] 今井勇之進, 河嶋千尋, *耐熱材料ハンドブック*, 朝倉書店, (1965), p. 749
- [25] R. A. Gardner, *J. Solid State Chem.*, 9(1974)336
- [26] W. A. Johnson and R. F. Mehl, *Trans. AIME*, 135(1939)416
- [27] J. D. Hancock and J. H. Sharp, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55(1972)74
- [28] J. G. Hoffman, *Rev. Int. Hautes Temper. Refract.,Fr*, 16(1979)245
- [29] P. Grieveson, *Nitrogen Ceramics*, Noordhoff Int. Pub. (1977), p.153
- [30] C. D. Greskovich et al, *Ceramic Sintering*, GE Co., Rpt. SRD-75-084(1975)
- [31] P. Goursat et al, *Silicon nitride and oxynitride stability in oxygen atmosphere at high temperatures*, in: *Proc. 7th Int. Sym. Reactivity of Solids*, London(1972)
- [32] R. M. Horton, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52(1969)121
- [33] E. Fitzer and R. Ebi, *Kinetic studies on the oxidation of silicon carbide*, in: *Silicon carbide-1973*, Univ. South Carolina Press, CL(1974)
- [34] S. C. Singhal, *J. Mat. Sci.*, 11(1976)500
- [35] W. C. Tripp et al, *Internal Structure and Properties of Ceramic at High Temperatures*, Aerospace Res. Lab. Rpt ARL TR 75-0130(1975)
- [36] I. Franz and W. Langheinrich, *Solid-state Electronics*, 14(1971)499

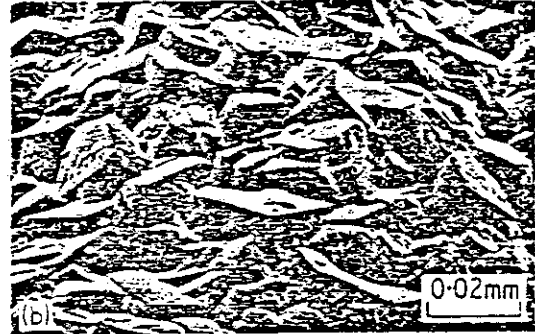
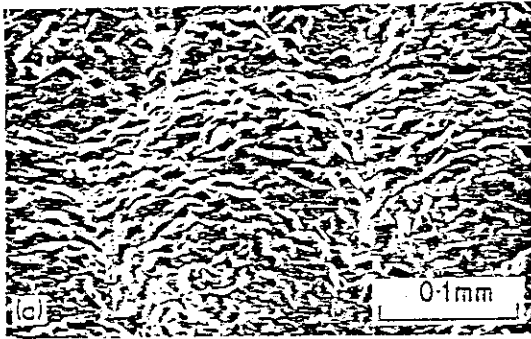
Table 1 Kinetic data on the reaction of silicon with nitrogen⁶⁾.

Silicon stated purity/%	Temp./°C	Special Conditions	Law
99.95 (cast bar)	1200-1410	0.2% N ₂ /argon	Logarithmic
99.5	1315-1385	-	Logarithmic } Linear }
	1385-1410	-	
-	1240-1420	-	'Approximately' parabolic
98	1050-1350	-	Logarithmic
>99	1200-1500	-	Linear
'Semi-conductor' disc	1250-1360	-	Linear (oxide product)
98.5-99.75	1250-1450	-	Parabolic
98.5-99.5	1350-1450	To 25% 25-100%	"Complex" } Jander }
99.999	1290-1410	-	Linear (corrected for particle size)
'Semi-conductor'	1370	Low pressure (first stage)	Linear
		Low pressure (second stage)	Asymptotic

Purity/%	Conditions	$\Delta E/kJ mol^{-1}$
99	1314-1415°C	652
98.5-99.5	1250-1450°C	547
98	0-50% conversion	419
	40-70% conversion	837
99.999	1290-1410°C	661

Table 2 Crystalline structures of various forms of silicon carbide¹⁶⁾.

多型名	結晶構造	格子定数 (Å)		密度 (g/cm ³)	色
		a ₀	c ₀		
β-SiC	面心立方型 (wurtzite型)	4.3590			
α-SiC	六方	3.5617	5.0394	3.210	
4H-SiC (Ⅲ)	"	3.579	10.254		
6H " (Ⅲ)	"	3.5817	15.1183	3.208	
8H " "	"	3.579	20.146		淡緑色
16R " (Ⅰ)	菱面体	3.579	37.75		?
21R " (Ⅱ)	"	3.579	52.58		黒色
27R " "	"	3.579	67.995		
33R " (Ⅳ)	"	3.579	83.10		
51R " (Ⅴ)	"	3.579	128.434		
75R " "	"	3.579	188.867		
84R " "	"	3.579	211.539		
97R " "	"	3.579	219.094		

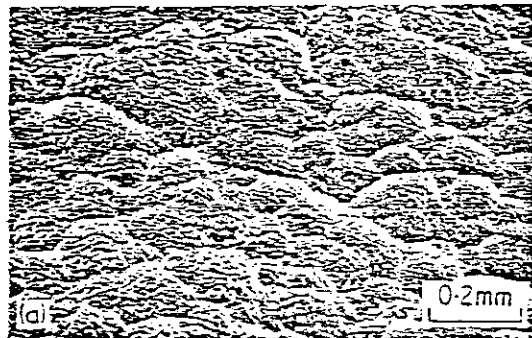


(a) Scanning electron micrograph of the surface of $\text{Py-Si}_3\text{N}_4$ prepared at $T_{\text{dep}} = 1400^\circ\text{C}$ and $P_{\text{tot}} = 20$ Torr.
 (b) Higher magnification of (a).



Scanning electron micrograph of the surface of $\text{Py-Si}_3\text{N}_4$ prepared at $T_{\text{dep}} = 1400^\circ\text{C}$ and $P_{\text{tot}} = 50$ Torr.

Scanning electron micrograph of the surface of $\text{Py-Si}_3\text{N}_4$ prepared at $T_{\text{dep}} = 1400^\circ\text{C}$ and $P_{\text{tot}} = 50$ Torr.



(a) Scanning electron micrograph of the surface of $\text{Py-Si}_3\text{N}_4$ prepared at $T_{\text{dep}} = 1500^\circ\text{C}$ and $P_{\text{tot}} = 10$ Torr.
 (b) Higher magnification of (a).



Cross-sectional structure of the crystalline deposit prepared at $T_{\text{dep}} = 1400^\circ\text{C}$ and $P_{\text{tot}} = 50$ Torr.

Fig.1 Surface morphologies of chemically deposited silicon nitride⁸⁾.

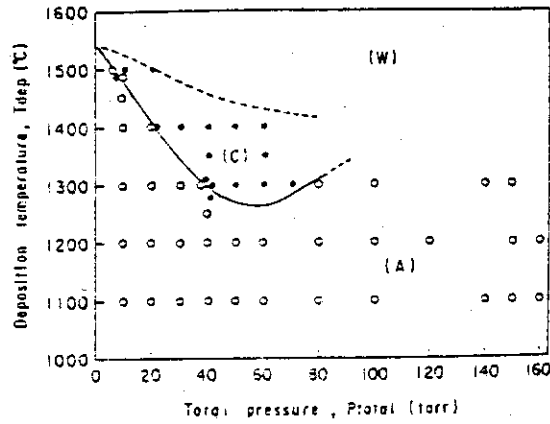


Fig. 2 Effect of the deposition temperature and the total pressure on the CVD-Si₄N₃⁸⁾. [(A):amorphous, (C):crystalline, (W):whisker]

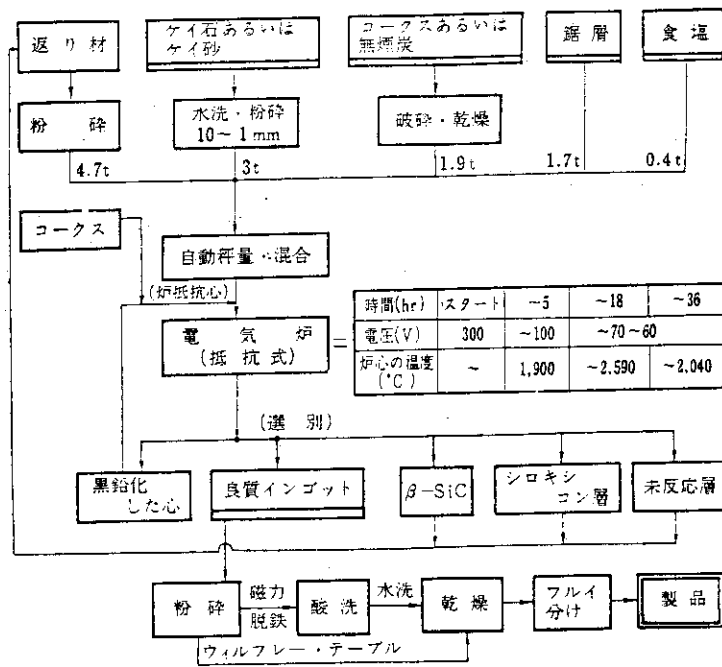


Fig. 3 An example of industrial process of producing silicon carbide⁹⁾.

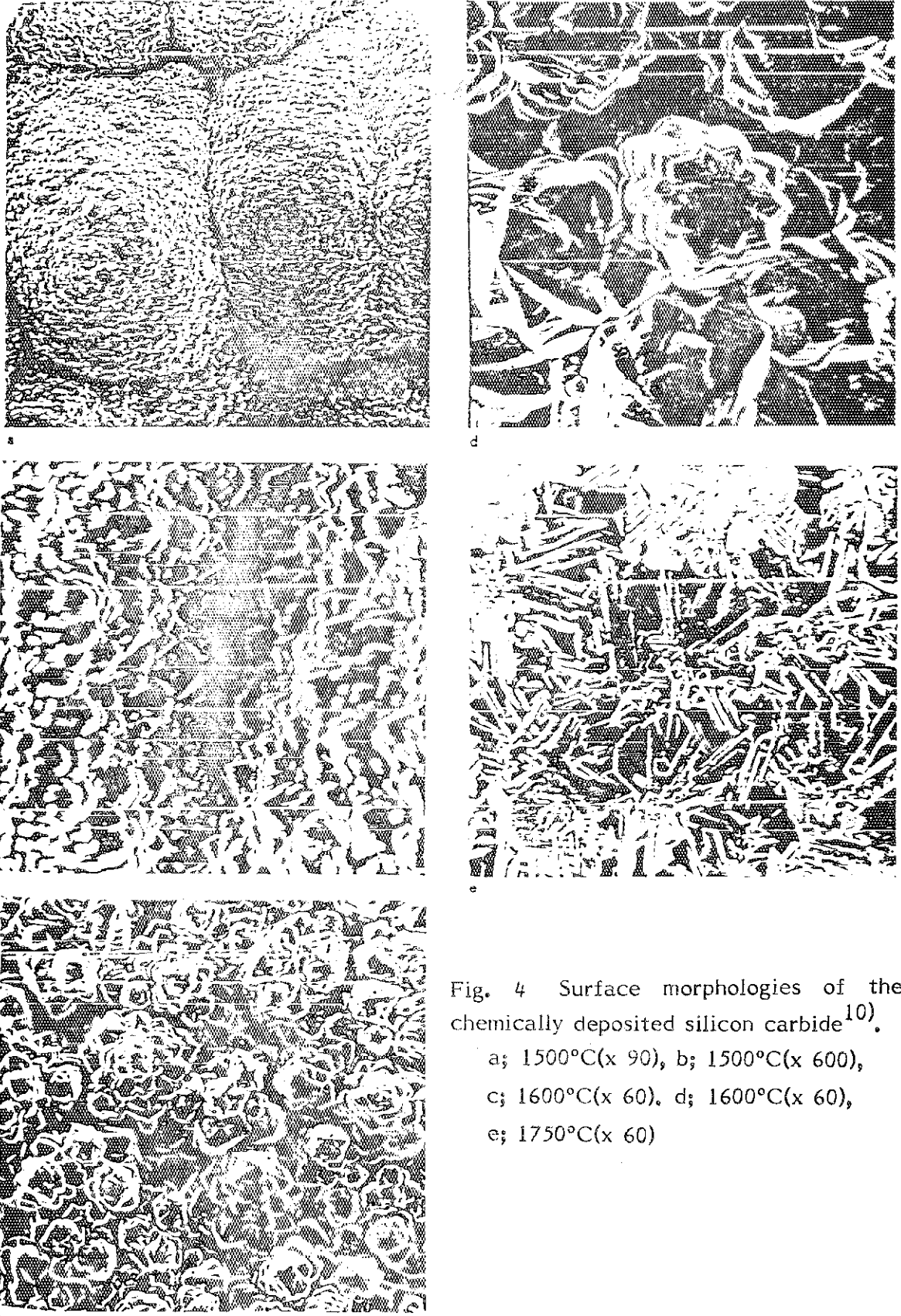


Fig. 4 Surface morphologies of the chemically deposited silicon carbide¹⁰⁾.
a; 1500°C(x 90), b; 1500°C(x 600),
c; 1600°C(x 60). d; 1600°C(x 60),
e; 1750°C(x 60)

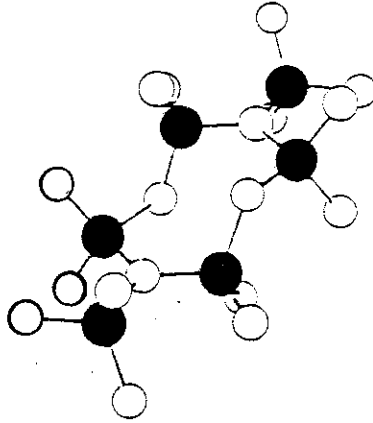


Fig. 5 The beta-silicon nitride structure¹¹⁾. [●;Si, ○;N]

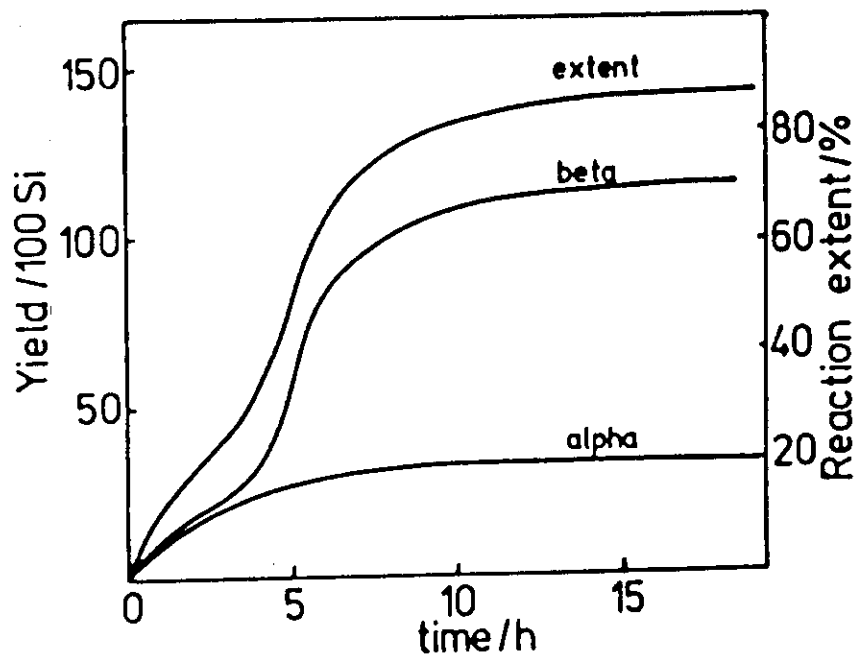


Fig. 6 Alpha and beta- Si_3N_4 yields in the nitridation process at 1365°C ¹³⁾.

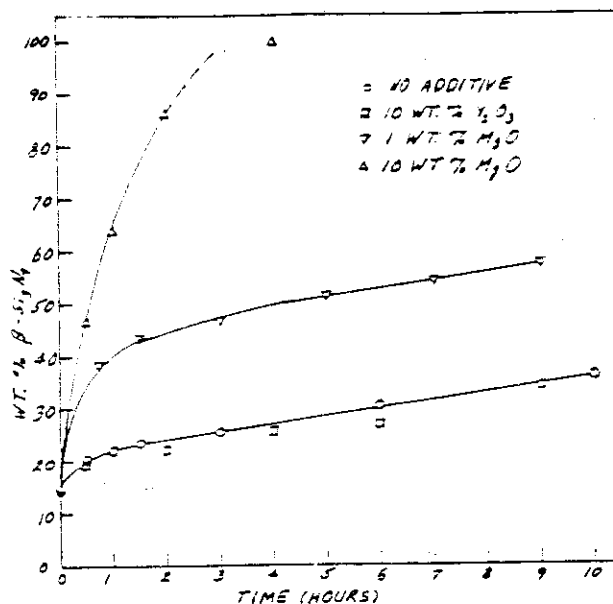


Fig. 7 Effects of additives on the rate of transformation of commercial purity 85% alpha powder to beta at 1600°C in flowing nitrogen¹⁴⁾.

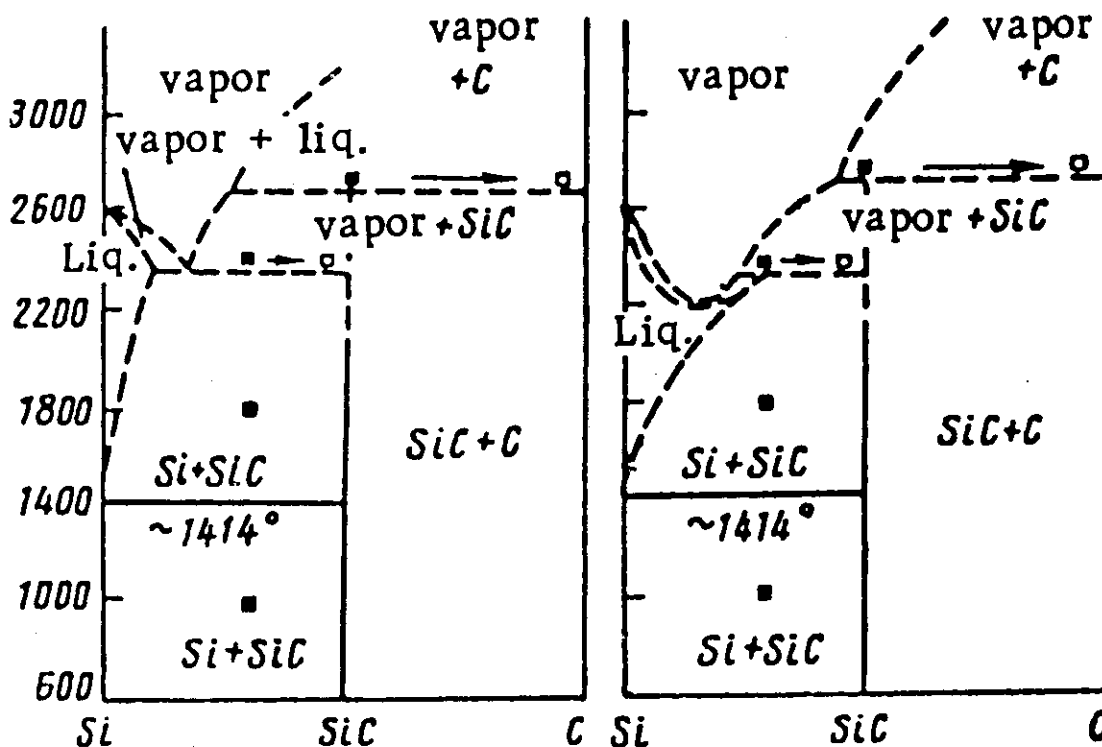


Fig. 8 Possible phase diagrams of the Si-C system¹⁵⁾.

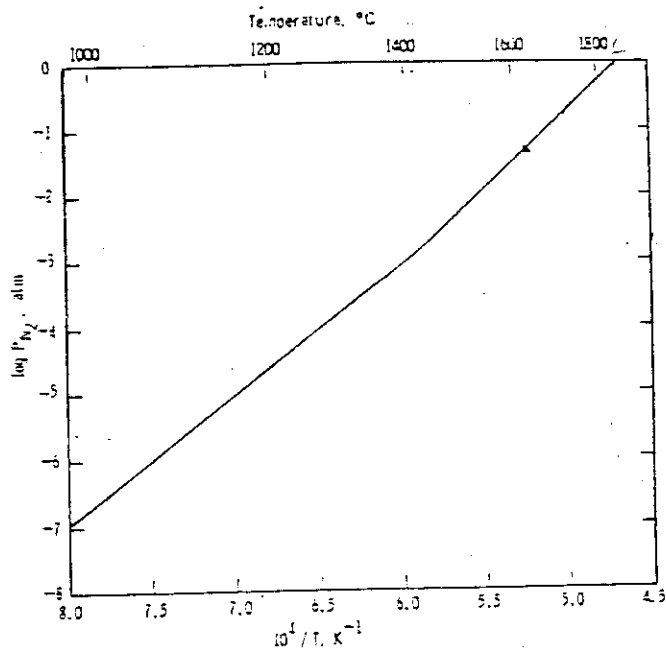


Fig. 9 Dissociation pressure of N_2 over Si_3N_4 ¹⁷⁾.

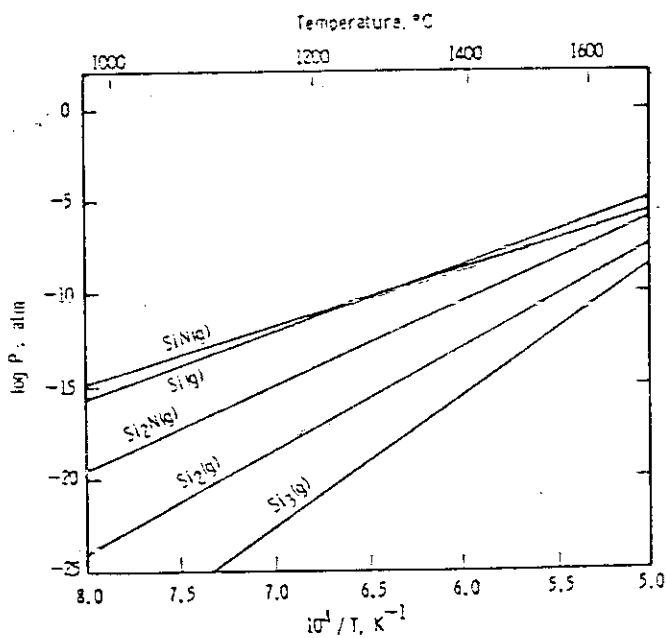


Fig. 10 Partial pressures of various volatile species over $Si_3N_4(s)$ in 1 atm pressure N_2 environment¹⁷⁾.

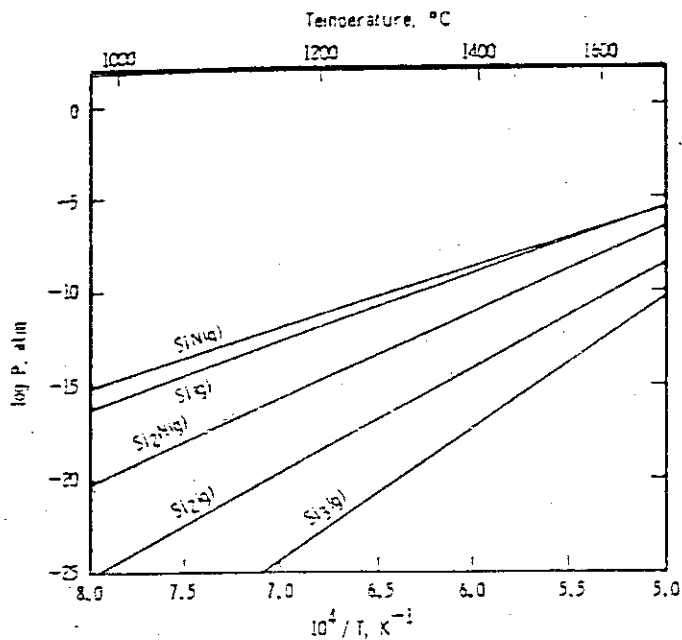


Fig. 11 Partial pressures of various volatile species over $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ in 7.75 atm pressure N_2 environment¹⁷⁾.

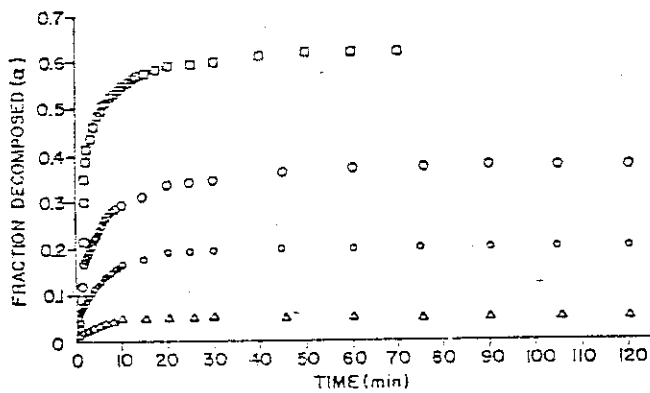


Fig. 12 Fractional decomposition of Si_3N_4 as a function of time at $(\Delta)1510^\circ$, $(\circ)1625^\circ$, $(\diamond)1675^\circ$, and $(\square)1740^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾.

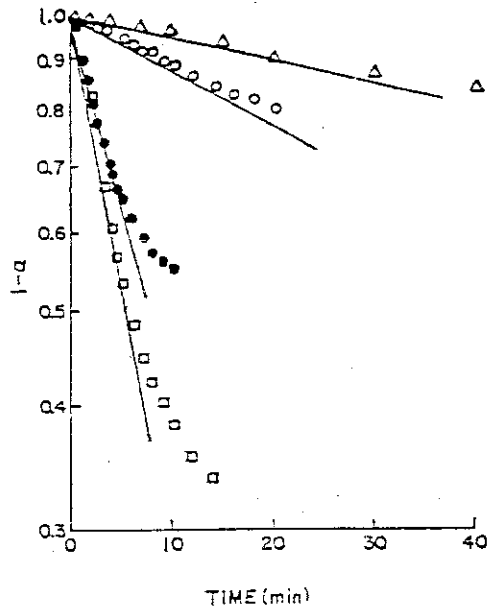


Fig. 13 First order rate law plots for thermal decomposition of Si_3N_4 at (Δ)1510°, (\circ)1625°, (\square)1675°, and (\square)1740°C¹⁸⁾.

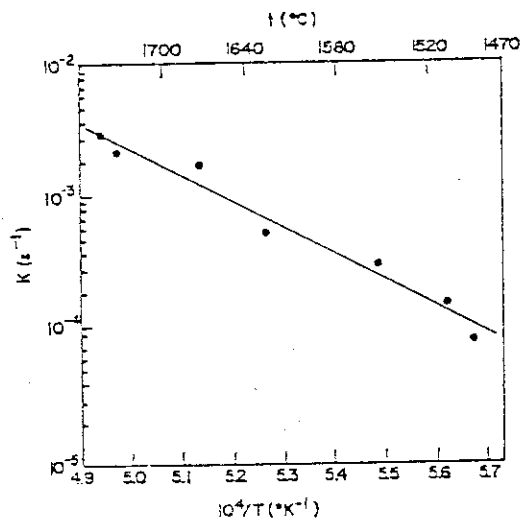


Fig. 14 Arrhenius plot of first order rate constants for thermal decomposition of Si_3N_4 ¹⁸⁾.

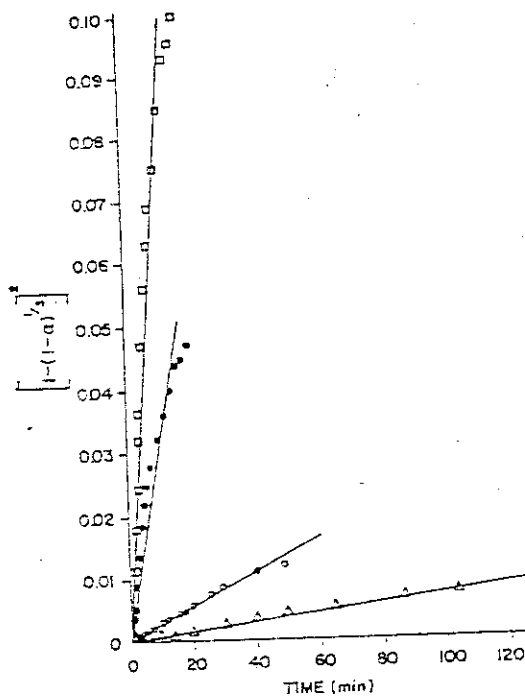


Fig. 15 Jander kinetic plots for thermal decomposition of Si_3N_4 at (Δ)1510°, (\circ)1625°, (\square)1675°, and (\square)1740°C¹⁸.

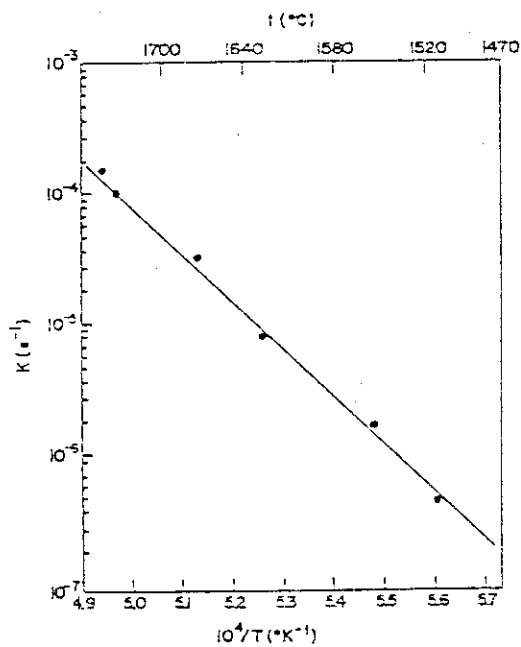


Fig. 16 Arrhenius plot of Jander kinetic rate constants for thermal decomposition of Si_3N_4 ¹⁸.

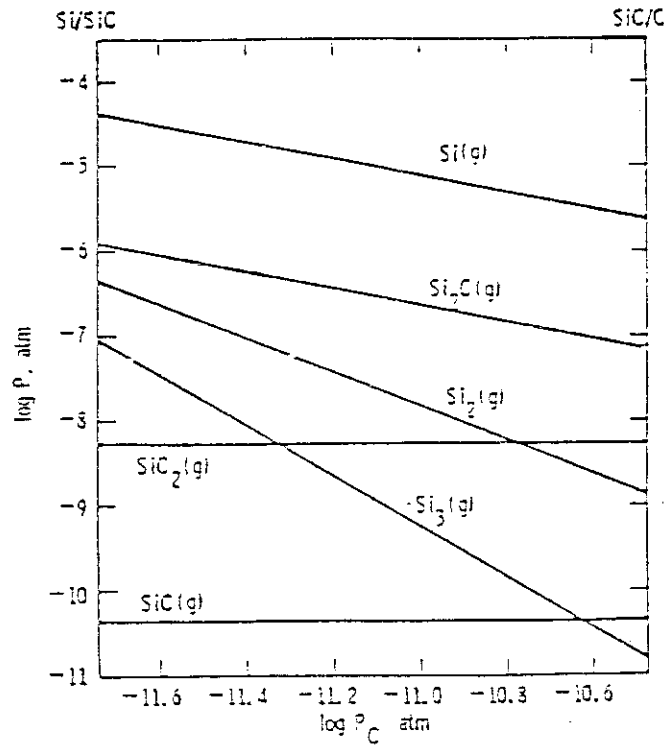


Fig. 17 Partial pressures of various volatile species over $\text{SiC}_{(s)}$ at 2000K ¹⁷⁾.

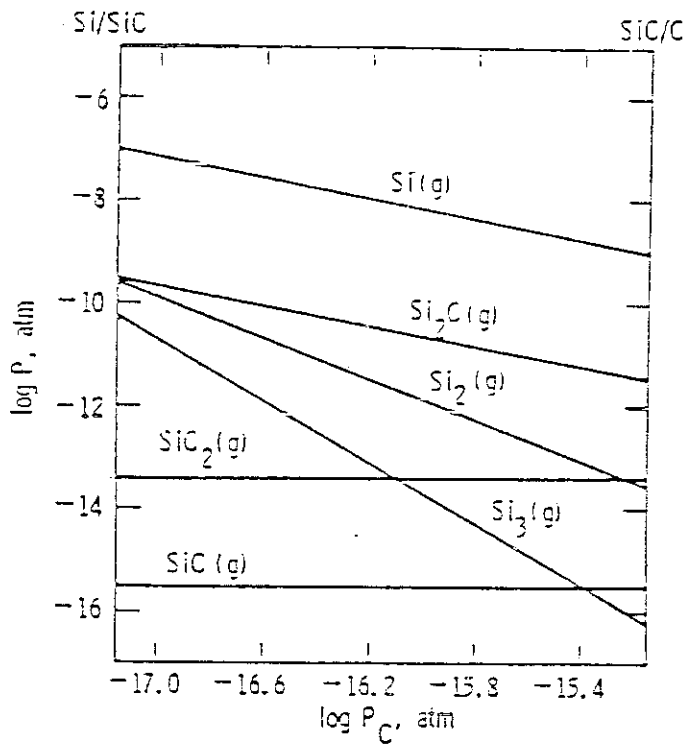


Fig. 18 Partial pressures of various volatile species over $\text{SiC}_{(s)}$ at 1600K ¹⁷⁾.

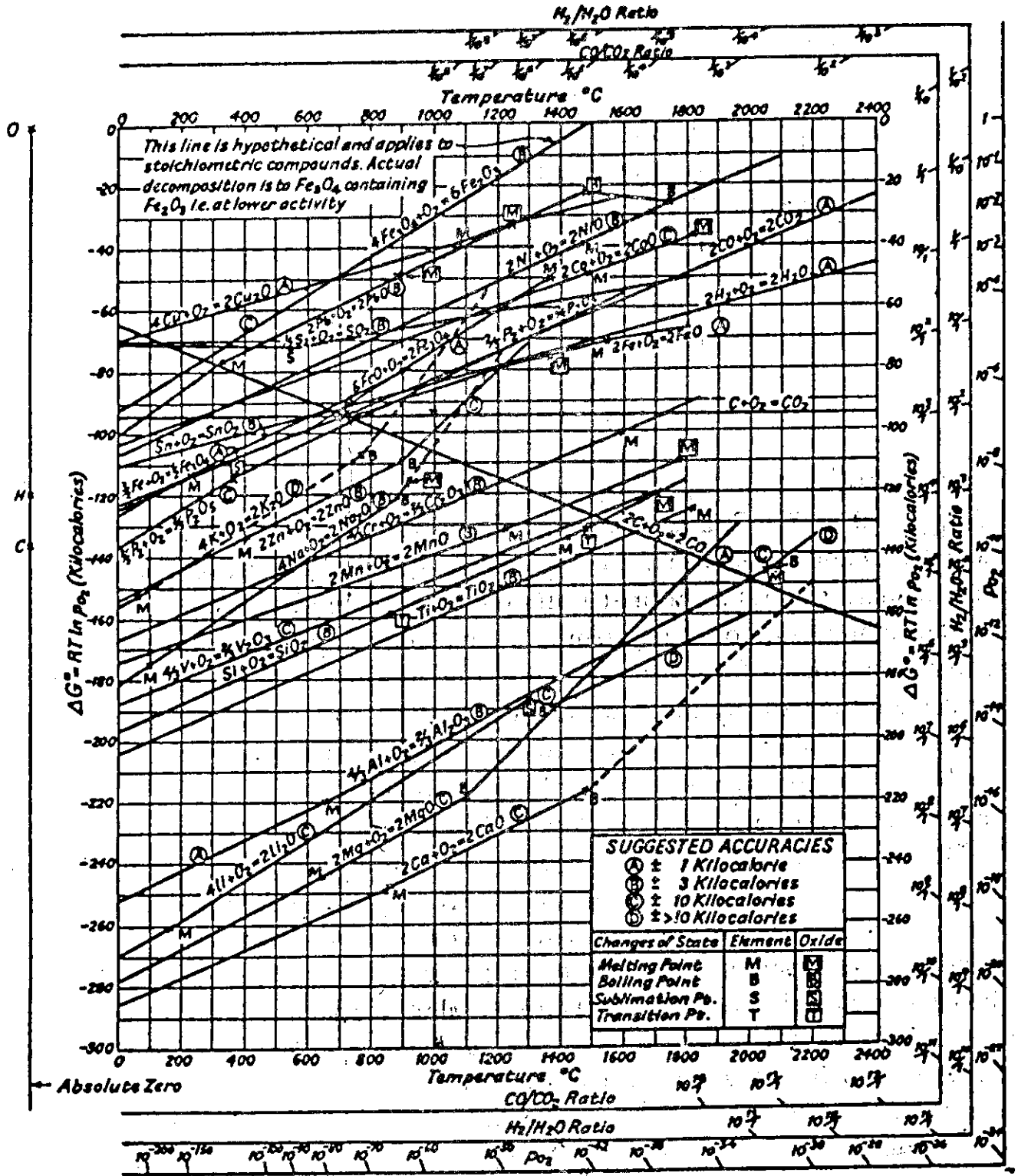


Fig. 19 The Ellingham diagram for metallurgically important oxides²⁰⁾.

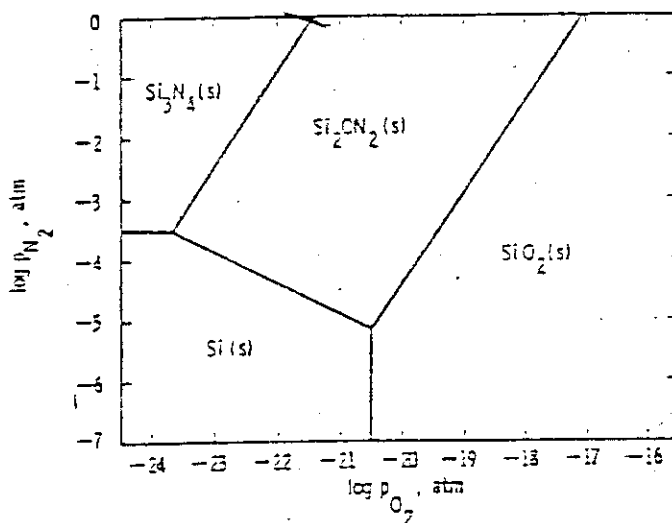


Fig. 20 Thermochemical diagram for the Si-O-N system at 1600K¹⁷⁾.

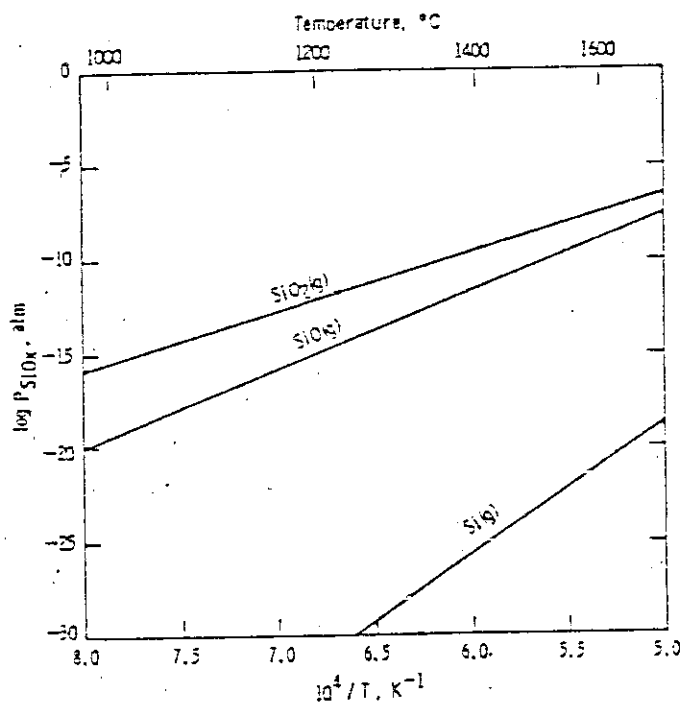


Fig. 21 Partial pressures of various volatile species over $SiO_2(s,l)$ in 1 atm pressure O_2 environment¹⁷⁾.

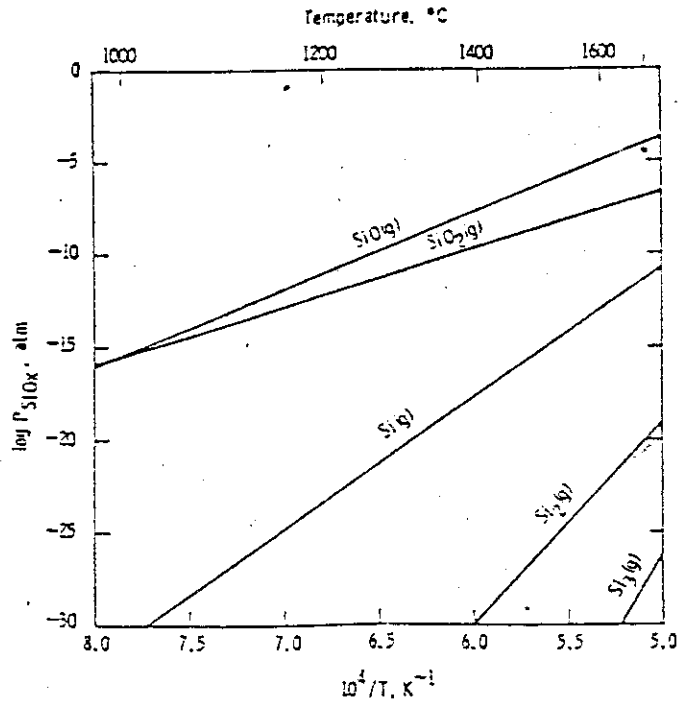


Fig. 22 Partial pressures of various volatile species over $\text{SiO}_{2(s,l)}$ in 10^{-1} atm pressure O_2 environment ¹⁷⁾

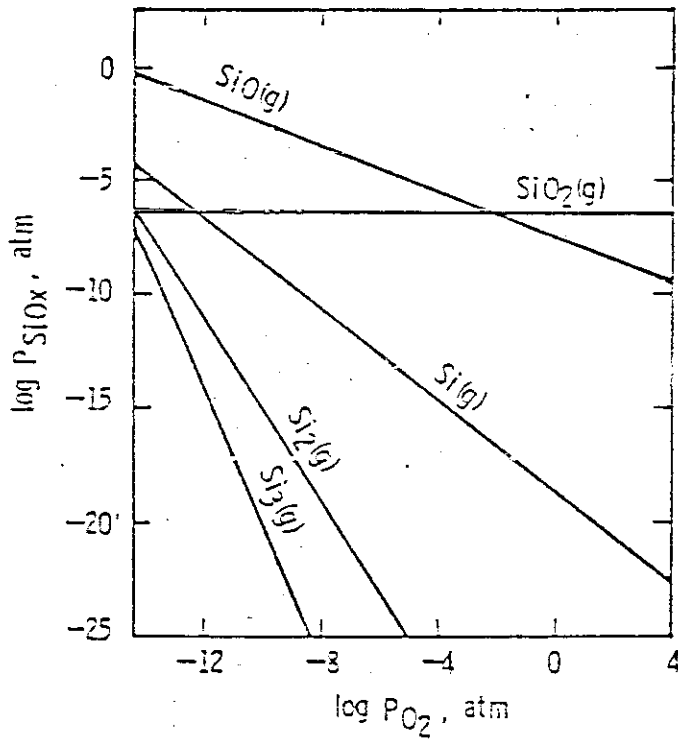


Fig. 23 Partial pressures of various volatile species over $\text{SiO}_{2(l)}$ at 2000K ¹⁷⁾.

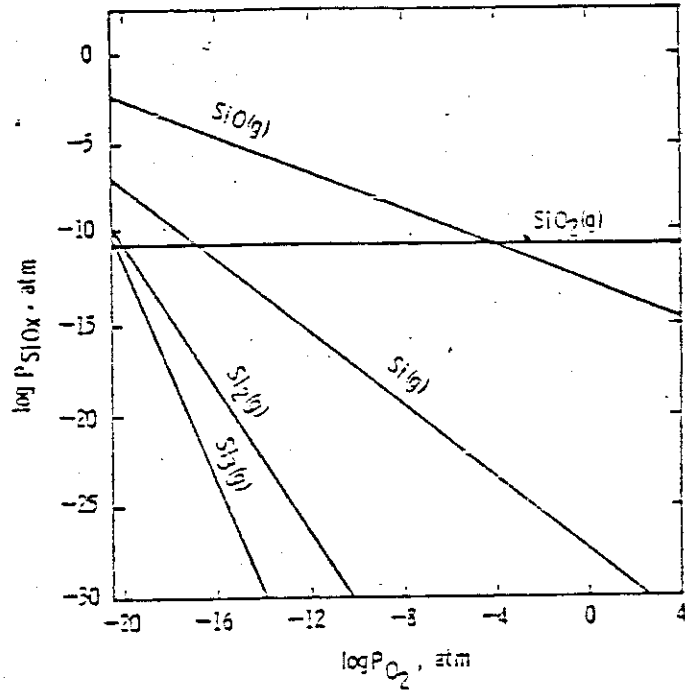


Fig. 24 Partial pressures of volatile species over $\text{SiO}_2(\text{s})$ at 1600K ¹⁷⁾.

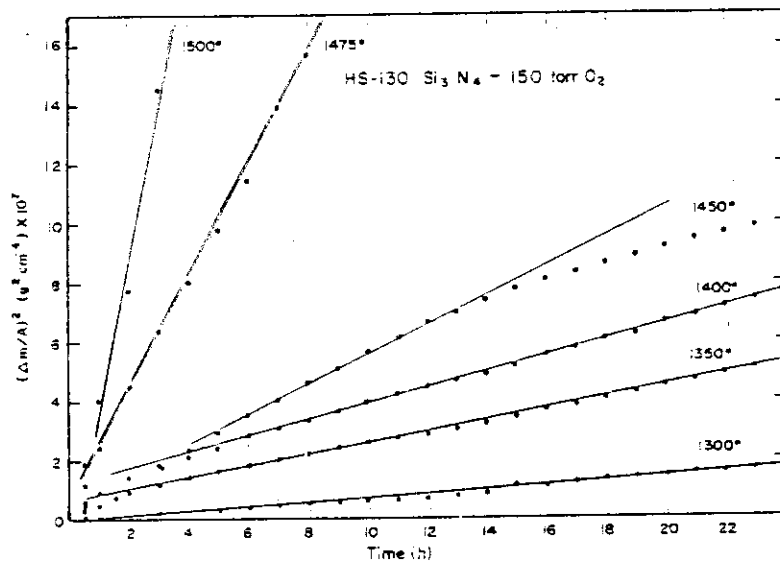


Fig. 25 Parabolic plot of weight change of Si_3N_4 in the range 1300° to 1500° in 150 torr dry O_2 ²¹⁾.

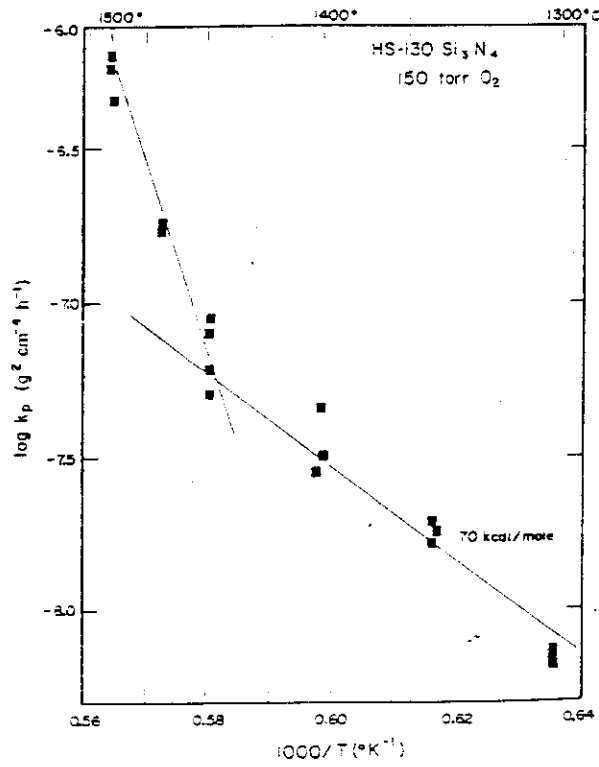


Fig. 26 Arrhenius plot of parabolic rate constants for oxidation of Si₃N₄ in 150 torr dry O₂ (21).

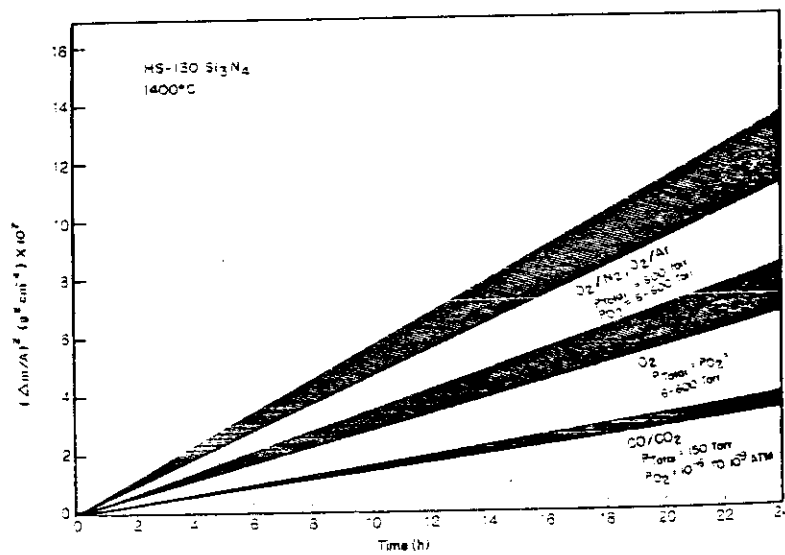


Fig. 27 Change in reaction rates for Si₃N₄ reacted in O₂/N₂, O₂/Ar, O₂ and CO/CO₂ gas mixtures at 1400°C (21).

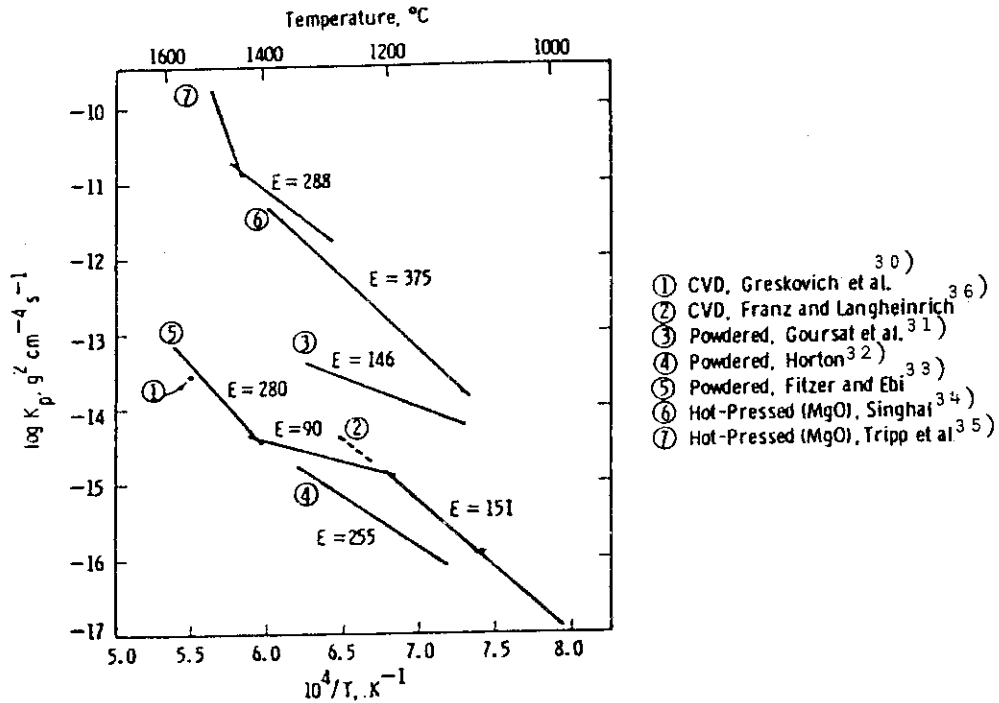


Fig. 28 Arrhenius plot of parabolic rate constants for oxidation of Si_3N_4 in various forms. E indicates activation energy in kJ/mol²³⁾.

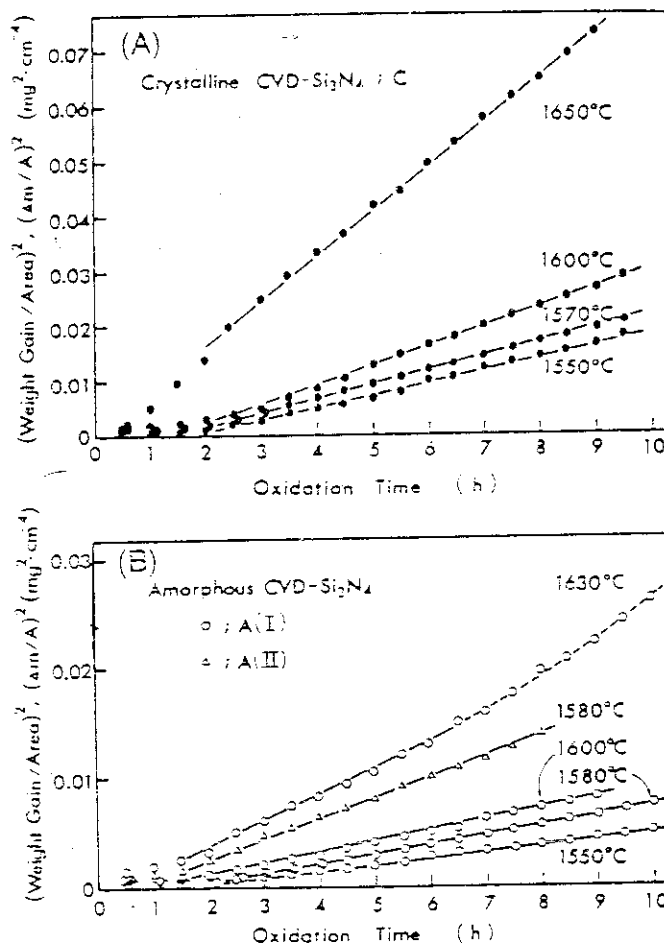


Fig. 29 Parabolic plot of weight gain for (A) crystalline and (B) amorphous CVD- Si_3N_4 ²²⁾.

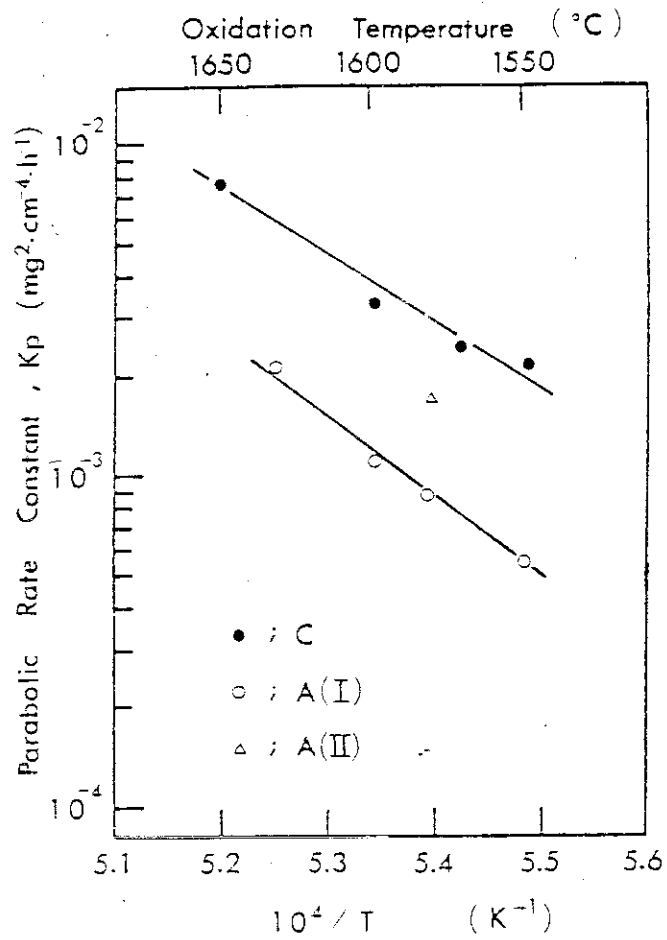


Fig. 30 Arrhenius plot of parabolic rate constants for oxidation of crystalline and amorphous CVD- Si_3N_4 (22).

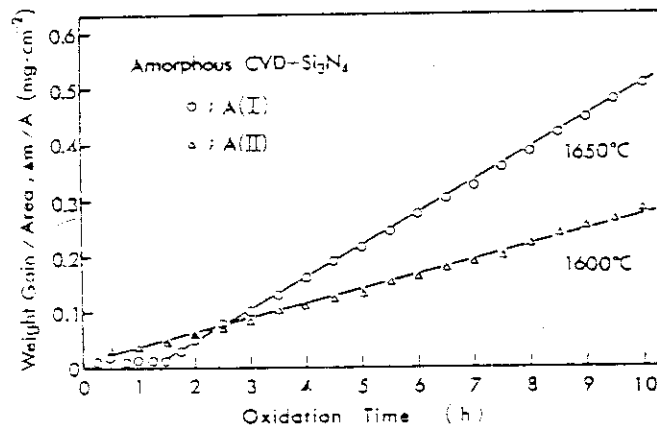


Fig. 31 Linear plot of weight gain for amorphous CVD- Si_3N_4 (22).

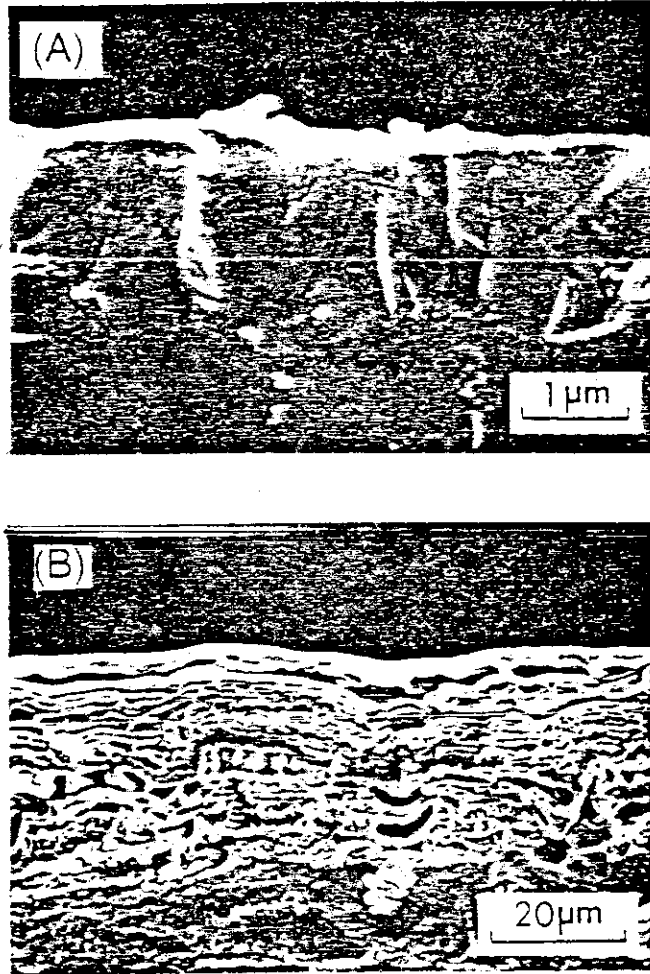


Fig. 32 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of amorphous Si_3N_4 oxidized at (A) 1600°, and (B) 1650°C²²⁾.

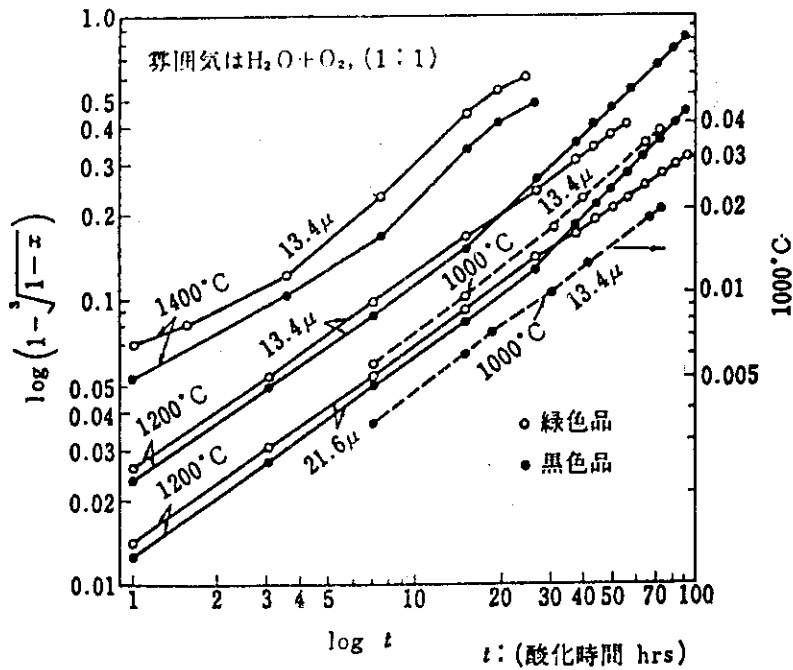


Fig. 33 Oxidation kinetics of SiC in wet oxygen environment²⁴⁾.

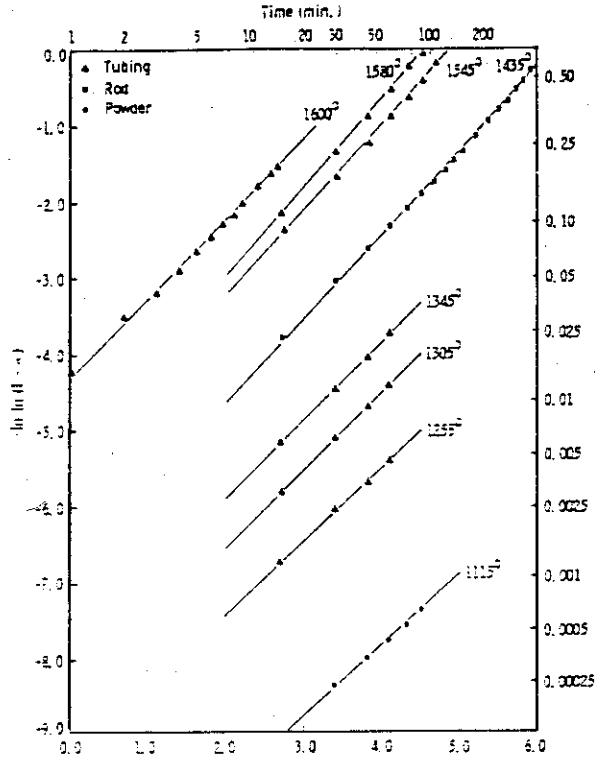


Fig. 34 Plots of $-\ln(1-\alpha)$ vs. $\ln t$ for reduction of SiO_2 in dry hydrogen²⁵⁾.

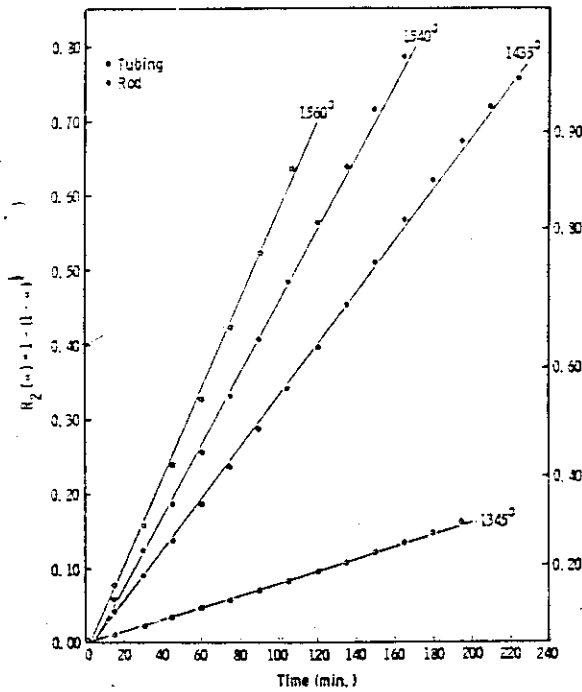


Fig. 35 $1-(1-\alpha)^{1/2}$ vs. t plots for SiO_2 reduction in dry hydrogen²⁵⁾.

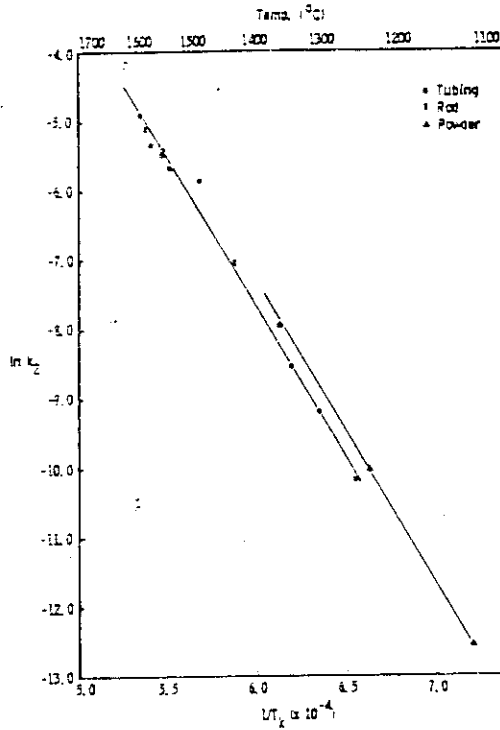


Fig. 36 Arrhenius diagram of the reduction rate constants in dry hydrogen²⁵⁾.

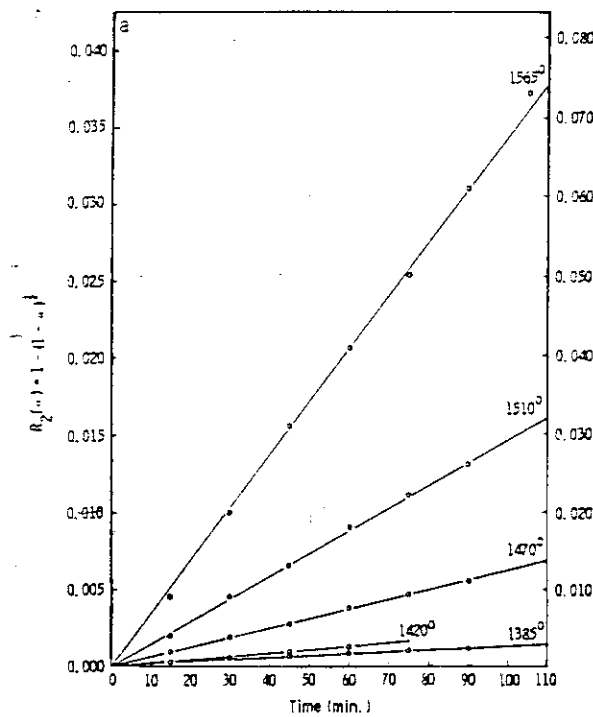


Fig. 37 $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ vs. t plot for SiO_2 reduction in wet hydrogen²⁵⁾.

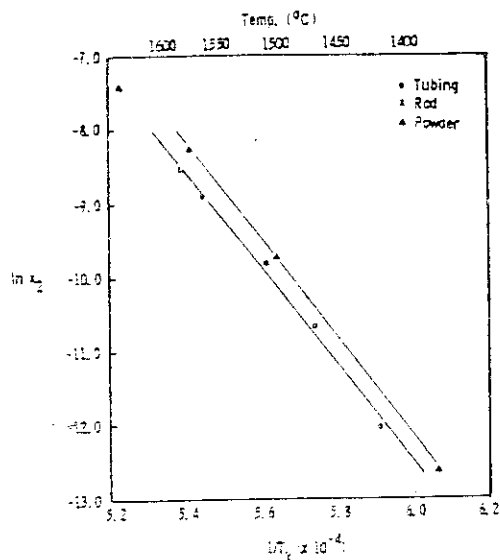


Fig. 38 Arrhenius diagram for the reduction rate constants in wet hydrogen²⁵⁾.

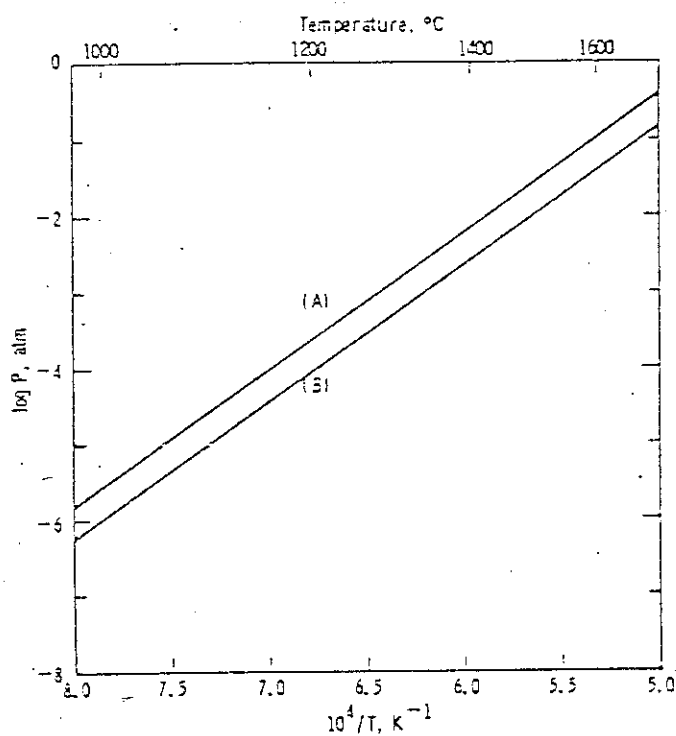


Fig. 39 Equilibrium pressures of $\text{SiO}_2(\text{g})$ at the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$ interface (A) and the O_2 partial pressures above which a protective layer should be maintained on Si_3N_4 (B)¹⁷⁾.

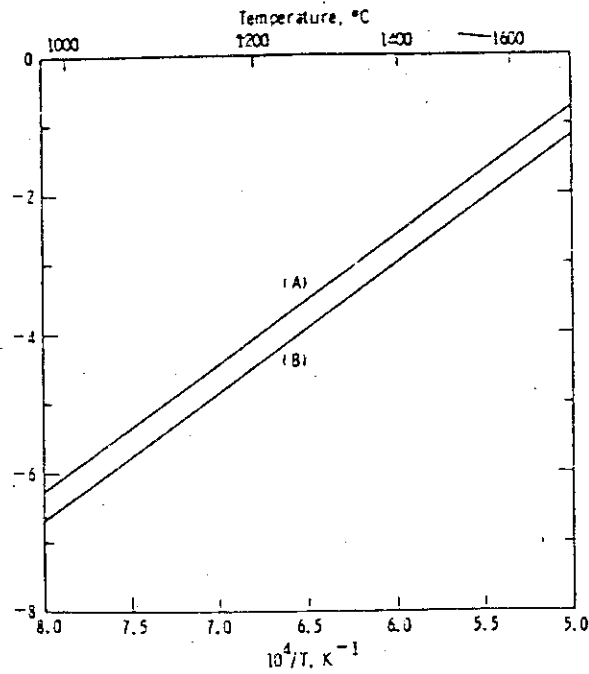


Fig. 40 Equilibrium pressures of $\text{SiO}_{(g)}$ at the SiO-SiO_2 interface (A) and the O_2 partial pressure above which a protective layer should be maintained on SiC (B)¹⁷⁾.

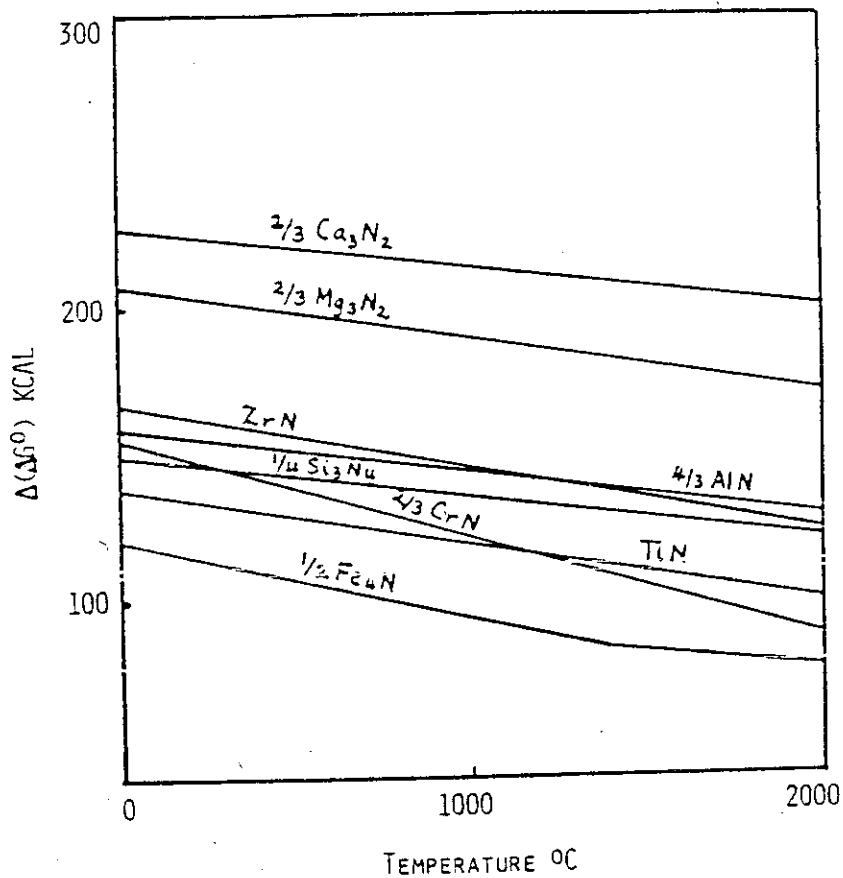


Fig. 41 Difference in free energies of formation between nitrides and corresponding oxides²⁹⁾.

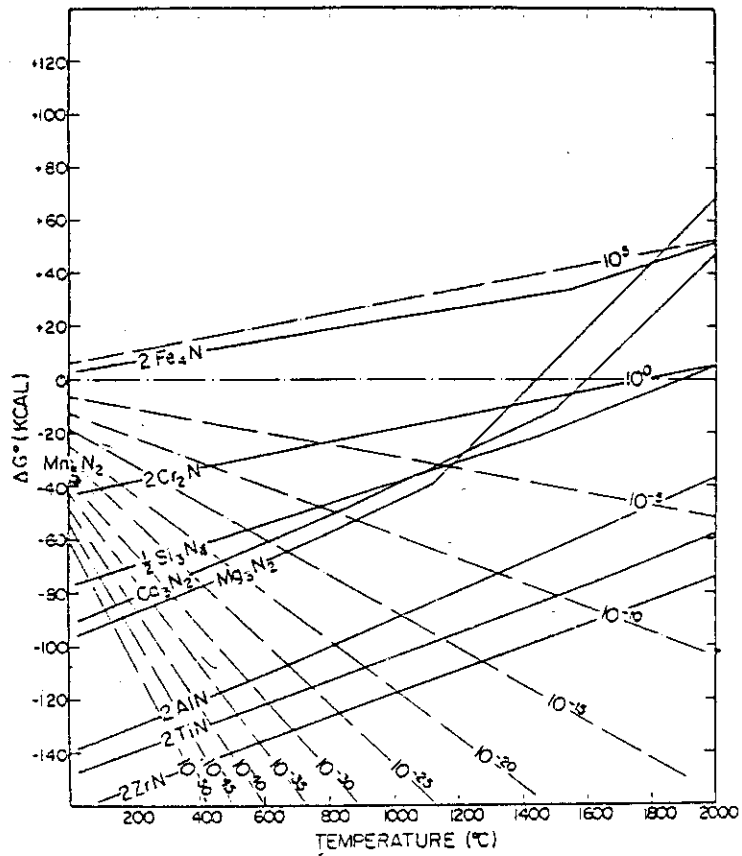


Fig. 42 Standard free energies of formation of nitrides from the elements as a function of temperature²⁹⁾.

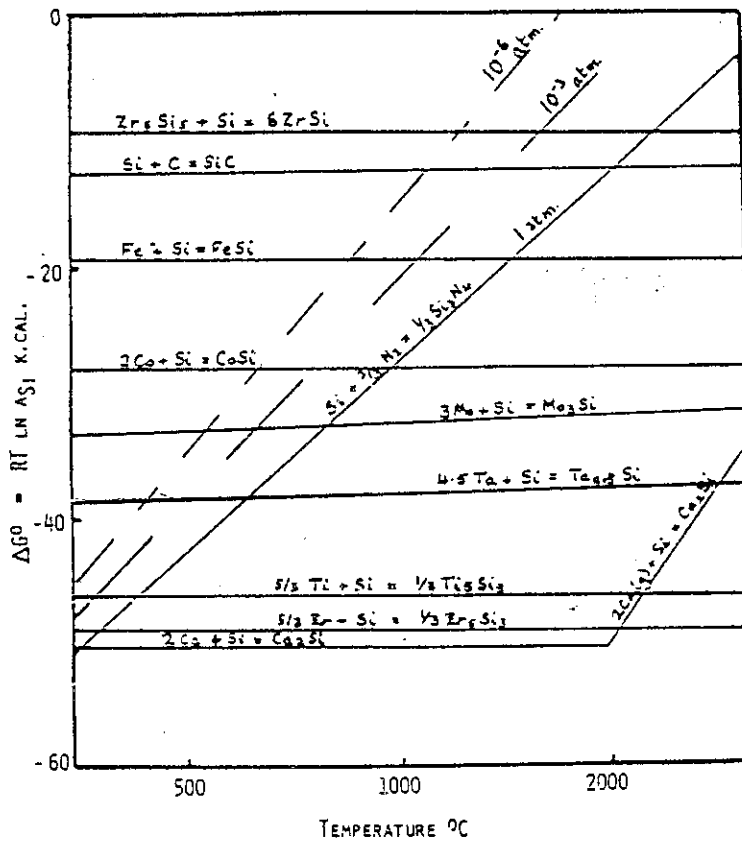


Fig. 43 Standard free energies of formation of metal silicides compared with silicon nitride at various pressures²⁹⁾.