

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04228

研究課題名(和文)非酸化物焼結助剤による新規な窒化ケイ素セラミックスの創製と構造・機能材料への展開

研究課題名(英文)Preparation of Novel Silicon Nitride Ceramics Using Non-oxide Sintering Agents and Their Applications for Structural/Functional Materials

研究代表者

橋田 俊之 (Hashida, Toshiyuki)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40180814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温強度特性等に優れた窒化ケイ素の創製を目的として、非酸化物焼結助剤に関する物質探査と特性評価を行い、イットリウム系材料(Y₂Si₄N₆C)を焼結助剤とする窒化ケイ素を世界に先駆けて作製することに成功した。1500℃までの曲げ強度を測定することにより、非酸化物焼結助剤を用いて焼結した窒化ケイ素セラミックスは酸化物焼結助剤(イットリア)におけるものより高温特性に優れることを明らかにし、粒界に存在する助剤の結晶性が非酸化物焼結助剤の場合の方が高いことが原因であることを示唆した。さらに、用いた非酸化物焼結助剤は熱伝導特性を低下させないこと、また水中での摩擦特性が良好であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化ケイ素において非酸化物焼結助剤を利用することで緻密な焼結体が得られること、ならびに高温強度特性が向上することを示したことは、世界で初めての試みであり、かつセラミックス科学の分野で重要な学術的知見を提供するものである。従来の窒化ケイ素焼結で用いられてきた酸化物焼結助剤では、高温領域で強度が著しく低下していた。本研究の成果は、この課題を克服するルートを提供するもので、高温セラミックス構造材料ならびに高温パワー半導体材料等への適用を大きく前進させるものである。また、開発された窒化ケイ素は良好な摩擦特性が得られていることから、高温摺動材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The use of non-oxide sintering agents was investigated to prepare silicon nitride ceramics with enhanced high-temperature properties. A non-oxide sintering agent containing yttrium was selected and silicon nitride samples were successfully sintered with a full density utilizing the agent. Three-point bending tests conducted at argon gas environment revealed that the silicon nitride prepared with the non-oxide sintering agent maintained higher flexural strength at high temperatures compared with that for an oxide sintering agent, yttria. The phases of the non-oxide, and oxide sintering agents in the sintered condition were shown to be crystal and amorphous, respectively. The crystal phase may be a plausible reason for the improved high-temperature strength in the non-oxide sintering. Furthermore, the addition of the non-oxide agent caused no deterioration in the thermal conductivity measured with a laser flash method, and led to excellent tribological characteristics in water.

研究分野：材料強度学

キーワード：材料設計 プロセス 物性 評価 セラミックス 焼結 高温特性 トライボロジー特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、超高温材料の開発のために、マトリックスとして強度特性や耐酸化性に優れた窒化ケイ素系セラミックス(Si_3N_4)が注目されている。窒化ケイ素は、機械的特性や熱伝導性においても優れた特徴を有しており、さらなる開発が期待されている素材である。従来、難焼結性の窒化ケイ素を作製するためには、焼結助剤として酸化物焼結助剤を添加して焼結体の緻密化を図ってきた。一方で、酸化物焼結助剤は作製された焼結体の粒界に存在し、窒化ケイ素との反応生成物が高温で軟化することにより窒化ケイ素の強度低下を引き起こしてしまうことが既に知られている。さらに、耐酸化性および熱伝導特性も低減することが報告されている。しかしながら、本研究の開始時点においては、高温特性を向上するための方法を含めて知見がなかった状況であった。

2. 研究の目的

非酸化物焼結助剤を用いた窒化ケイ素セラミックスの創製に関する研究を展開する。上述したように、窒化ケイ素は優れた強度、靱性、熱伝導性等の特性を有するものの極めて難焼結であるため、従来、 Y_2O_3 や Al_2O_3 等の酸化物焼結助剤を添加することにより緻密化を図っている。しかしながら、この酸化物焼結助剤の添加によって、高温での機械的特性や熱伝導特性が低下してしまうという難点がある。

本研究では、非酸化物焼結助剤に着目し、焼結助剤の最適化、焼結法の確立、基礎特性評価に関する研究を行い、高温強度、熱伝導特性ならびにトライボロジー特性に優れた窒化ケイ素系セラミックスの創製および工学的応用のための研究を推進する。これにより、広範な構造・機器要素の高温化、高効率化、省エネルギー化に貢献する。

3. 研究の方法

原料の窒化ケイ素には、高純度化学研究所社製の窒化ケイ素粉末(純度 99.9% , 粒径 0.5 μm)を使用した。また、焼結助剤には、酸化物焼結助剤としてイットリア(高純度化学研究所社製, 純度 99.99% , 粒径 7 μm) および非酸化物焼結助剤として $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ (高純度化学研究所社製)を使用した。窒化ケイ素粉末と焼結助剤の混同には遊星ボールミル(株式会社シンキー, ARE250)を用いた。窒化ケイ素粉末、焼結助剤(添加量 10 wt.%), エタノールおよび窒化ケイ素製ボール(日本セラテック社製, 直径 0.28 mm)を窒化ケイ素るつぼに投入して攪拌した。攪拌時間および回転速度は、それぞれ 10 mins と 400 rpm である。粉末混合により得られたスラリーを 80 °C に保持した電気炉にて乾燥させることでエタノールを蒸発させた。

窒化ケイ素粉末の焼結には放電プラズマ焼結法 (SPS-1050, 住友石炭鉱業株式会社および Dr. Sinter SPS-725K, 富士電波工機株式会社)を用いた。焼結雰囲気、加圧力および温度は、それぞれアルゴン気流中、94 MPa と 1750 °C とし、所定の温度で数秒間保持した後に炉内冷却した。焼結体の組織観察は、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL, JSM-6610 および JSM-7100) および透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL, JEM-2100F)を用いて行った。試料の厚みが 50 μm 程度となるように機械研磨を行った後、イオンミリング(Gatan Inc., Precision Ion Polishing System, Model691)を用いて試料の上下面を加工することで薄片試料を作製した。

焼結体の機械的強度を評価するために3点曲げ試験法により曲げ強度を測定した。得られた焼結体を平面研削盤で幅 2 mm, 厚さ 1.5 mm および長さ 30 mm の短冊状試験片に研削加工し、#1800 および #1000 の研磨盤と 3.0 μm および 1.0 μm のダイヤモンドスラリーを用いて順次研磨した。酸化物および非酸化物焼結助剤を添加した窒化ケイ素の高温域までの3点曲げ試験を行

った。3点曲げ試験には、環境制御型高温特性試験機(東栄科学産業, TG28574)を使用した。試験はAr雰囲気下にて行った。支点間距離は15mmであり、クロスヘッドスピードは83.3 μm/sである。試験片の寸法は幅2mm, 厚さ1.5mm。試験温度は室温, 500°C, 1000°C, 1350°C および1500°C, 試験片は1つの温度条件につき2~4本用いた。焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

焼結体の熱伝導率はレーザーフラッシュ法により評価した。供試体は、円盤状試験片をダイヤモンド製の研削盤を用いて機械加工することで作製した。供試体の寸法は、直径10mm, 厚さ1.50~1.70mmである。パルス加熱光の吸収性を高めるためにカーボンプレーを用いて試料表面に黒化処理を行った。その後、パルス加熱光を試料表面に照射し、温度履歴曲線を得た。熱拡散率 α は次式のように表される。

$$\alpha = \frac{0.1388L^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

ここで、 L は試料の厚さ、 t はパルス照射の瞬間からの時間、 $t_{1/2}$ は最大温度の1/2の温度となる時間である。このようにして求められた熱拡散率 α と密度 ρ , 比熱 C を用いて熱伝導率 κ を次式を用いて計算した。

$$\kappa = \rho C \alpha \quad (2)$$

焼結体の密度は3.3 g/cm³, 比熱は0.68 J/(g・K)とした。

また、窒化ケイ素焼結体のトライボ特性を評価することを目的として、ボールオンディスク試験法を実施した。測定は室温にて大気中と水環境中で行った。

4. 研究成果

非酸化物系焼結助剤の物質探索のために、LnN, SiC, ならびにSi₃N₄の出発化合物の反応生成物に関する化学量論的考察に基づき、非酸化物焼結助剤のみの焼結実験を行うことにより最適材料を選択するも方法を考案した。ここで、LnはYおよびScを表記している。まず、化学量論的組成を満足するように秤量したLnN, SiC, ならびにSi₃N₄の混合物を、アルゴンガス雰囲気において、1900°Cまでの温度域で焼結実験を行った。多くの混合物で1800°Cを超えた温度域で反応ガスの生成したことに基づき、1750°Cを焼結温度とする評価実験が妥当であることを見出した。また粒径は100μm以下に調整できることを示している。以上の検討結果に基づき、La₂Si₄N₆C ならびに Y₂Si₄N₆C を対象とした放電プラズマ焼結法を用いた作製条件の最適化を行い、La₂Si₄N₆C については温度・圧力条件を系統的に変化させても2層に分離した固化体が作製されるのみで、X線解析においてもLa₂Si₄N₆Cの形成には至らなかったことが示されている。一方、Y₂Si₄N₆Cについては放電プラズマ焼結法により均質な固化体を作製することができ、X線解析によってY₂Si₄N₆Cの生成を確認することができた。これに基づき、本研究では、非酸化物焼結助剤としてY₂Si₄N₆Cに焦点を当てた検討を行った。なお、酸化物焼結助剤としてY₂O₃を用いた焼結実験と特性評価を行い、比較検討のための参照データとした。

非酸化物焼結助剤(Y₂Si₄N₆C)と酸化物焼結助剤(Y₂O₃)を用いて焼結した窒化ケイ素の反射電子像を図1に示す。いずれの焼結助剤を添加した窒化ケイ素においても空隙等は認められず緻密な組織を有していることがわかった。相対密度は98.5%以上であった。また、結晶の大きさにも明瞭な違いは認められなかった。以上のことから、非酸化物焼結助剤を用いて、従来の酸化物焼結助剤と同様の緻密な組織を有する窒化ケイ素の焼結に世界で初めて成功している。試料中にはコントラストの異なる組織が認められた。エネルギー分散型X線分析(EDX)の結果、図中の暗めのコントラストの領域では母材の窒化ケイ素、明るいコントラストの領域では助剤が

分布していることがわかった。両焼結助剤とも、焼結体はほぼ柱状形状の粒子から構成されており、焼結助剤のタイプによらず、最大結晶粒は長さが $3\ \mu\text{m}$ 程度、幅が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下で、最小結晶粒は長さが $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度、幅が $0.3\ \mu\text{m}$ であり、この中間の種々の大きさの結晶と絡み合った組織をしている。結晶の大きさに関しては、焼結助剤の違いは認められなかった。

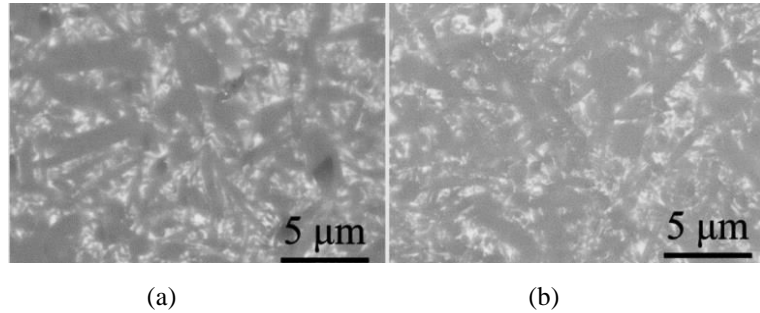


図 1 焼結した窒化ケイ素組織の SEM 像；焼結助剤

(a) $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$; (b) Y_2O_3

次に、TEM による組織観察を行った。図 2 に窒化ケイ素の TEM 像を示す。 Y_2O_3 を添加した窒化ケイ素の場合、助剤が分布している領域においては明視野像では干渉縞が確認できないことに加え、電子回折像の明瞭なパターンが認められなかった。この観察結果から、従来の酸化物焼結助剤を添加した窒化ケイ素と同様に、 Y_2O_3 は非晶質であるということが考えられる。一方、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ を添加した窒化ケイ素の場合、助剤が分布している領域で干渉縞が確認されることに加え、電子線の回折像が結晶特有のパターンを示した。したがって、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ は結晶質であることが示唆された。以上の結果から、非酸化物焼結助剤を添加した窒化ケイ素では、焼結助剤は非晶質ではなく結晶化した状態で焼結されることがわかった。

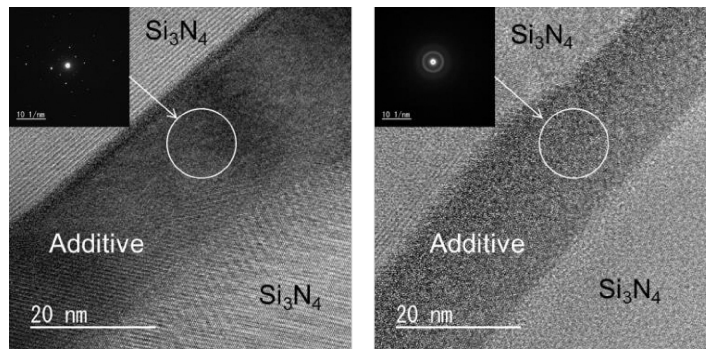


図 2 焼結した窒化ケイ素組織の TEM 像；焼結助剤

(a) $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$; (b) Y_2O_3

$\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ と Y_2O_3 を用いて焼結した窒化ケイ素の 3 点曲げ試験の結果を図 3 に示す。焼結助剤の添加重量比は、いずれも 10 wt.% である。各温度で評価された曲げ強度を、室温で得られた曲げ強度で除した強度比で示している。室温で得られた曲げ強度は、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 焼結助剤については約 1030 MPa であり、 Y_2O_3 においては約 1250 MPa である。 Y_2O_3 を添加した窒化ケイ素の室温と $1500\ ^\circ\text{C}$ の強度を比較すると約 60 % 低下した。それに対し、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ を添加した窒化ケイ素の強度は約 30 % の低下であり、 Y_2O_3 を添加した窒化ケイ素の強度の低下率と比較して顕著に小さいことがわかった。これは、上述したように、焼結層の組織の差異によるものと考えられ、焼結

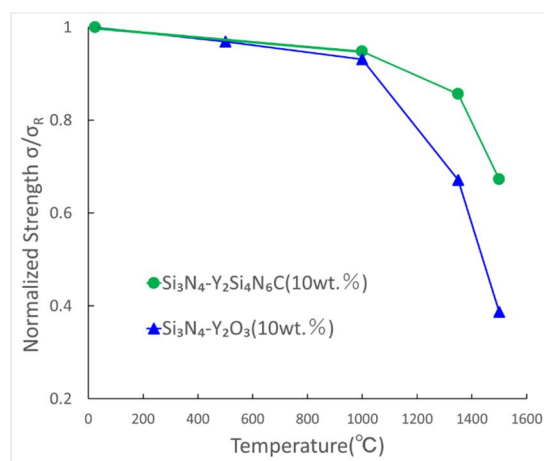


図 3 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ と Y_2O_3 を焼結助剤とする窒化ケイ素焼結体の曲げ強度比の温度変化

助剤が非酸化物の場合には、形成されるガラス相の融点が酸化物の場合よりも高く、高温強度がより維持されたためであると推察される。非酸化物焼結助剤（本研究では $Y_2Si_4N_6C$ ）を用いることにより、室温強度に対する高温での強度比の低下を大きく改善できることに成功しているが、強度の絶対値の観点からは改善を図る必要があり、今後の検討課題になっている。また、焼結体の化学成分分析に基づき、粉体混合や焼結過程において酸素が若干混入している可能性があり、合成法のさらなる検討が求められる。

焼結体の熱伝導率の室温での評価結果を、バルク密度ならびに相対密度とともに表 1 に示す。熱伝導率に関しては、いずれの焼結体でも大きな差はなく、助剤の種類による明瞭な差異は認められなかった。従って、 $Y_2Si_4N_6C$ の添加は、 Y_2O_3 を用いる場合と比較して、顕著に熱伝導率を低下させることはないといえる。今後、高温での熱伝導率の測定が検討課題になっている。

表 1 $Y_2Si_4N_6C$ と Y_2O_3 を焼結助剤とする窒化ケイ素焼結体の熱伝導率（室温値）

Additive type	Bulk density (g/cm ³)	Relative density (%)	Thermal conductivity (W/(K/m))
$Y_2Si_4N_6C$ (5 wt.%)	3.27±0.0	89.3±0.6	32.0±1.8
$Y_2Si_4N_6C$ (10 wt.%)	3.27±0.0	96.3	35.0
Y_2O_3 (5 wt.%)	3.30±0.0	93.0±0.2	34.6±0.3
Y_2O_3 (10 wt.%)	3.30±0.0	99.4±0.5	34.7±2.1

さらに、本研究により試作した装置を用いて、ボールオンディスク試験法を実施することにより窒化ケイ素焼結体のトライボ特性を評価した。これにより、10 wt.% $Y_2Si_4N_6C$ を助剤とする焼結体を対象として、大気中ならびに水中におけるストライベック線図を構築した。広範な接触圧力条件に対して良好な低摩擦特性を示すことを見出している。特に、水環境下において、通常のセラミックスに対して評価されている摩擦係数よりも比較的小さい 0.05 程度の値を示すことを明らかにしている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 白須 圭一, 宮浦 拓人, 山本 剛, 橋田俊之	4. 巻 -
2. 論文標題 水潤滑環境下におけるCNT/アルミナ複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすCNT表面修飾の影響に関する研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本機械学会第26回機械材料・材料加工技術講演会論文集	6. 最初と最後の頁 in CD ROM
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xu Jingxiang, Higuchi Yuji, Ozawa Nobuki, Sato Kazuhisa, Hashida Toshiyuki, Kubo Momoji	4. 巻 9
2. 論文標題 Parallel Large-Scale Molecular Dynamics Simulation Opens New Perspective to Clarify the Effect of a Porous Structure on the Sintering Process of Ni/YSZ Multiparticles	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31816 ~ 31824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.7b07737	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Keiichi Shirasu, Takuto Miyaura, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida	4. 巻 -
2. 論文標題 Friction and wear properties of carbon nanotube/alumina composites under water lubricated conditions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of the 21th International Conference on Composite Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirofumi Sumi, Hiroyuki Shimada, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida,	4. 巻 3
2. 論文標題 Estimation of micro-size defects in electrolyte thin-film by X-ray stress measurement for anode-supported solid oxide fuel cells	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI: 10.1299/mej.16-00177	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 白須 圭一, 宮浦 拓人, 山本 剛, 橋田俊之
2. 発表標題 水潤滑環境下におけるCNT/アルミナ複合材料の摩擦摩耗特性に及ぼすCNT表面修飾の影響に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会第26回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiichi Shirasu, Takuto Miyaura, Go Yamamoto and Toshiyuki Hashida
2. 発表標題 Friction and wear properties of carbon nanotube/alumina composites under water lubricated conditions,
3. 学会等名 21th International Conference on Composite Materials, Xi ' an, China, August 21-25, 2017. (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Naoki Yoshida, Tadashi Sakamoto, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida
2. 発表標題 In situ evaluation of mechanical and electrochemical degradation in silicon negative electrode for lithium-ion secondary batteries
3. 学会等名 The 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE Nano 2016) (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 剛 (Yamamoto Go) (30436159)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	