

平成22年 6月 4日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560684

研究課題名（和文）窒化ケイ素－粒界相界面における希土類イオン偏析現象の解明

研究課題名（英文）Investigation on the segregation behavior of rare-earth ions at the silicon nitride-grain boundary phase interface

研究代表者

北山 幹人 (KITAYAMA MIKITO)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：10330945

研究成果の概要（和文）：焼結助剤としてランタノイド中最もイオン半径の大きなLaと最も小さなLuの酸化物を選択し、 $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Lu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$)の混合比で窒化ケイ素焼結体を作製し、その・・・転移の活性化エネルギーを決定した。その結果、 $x = 0.3$ で $x = 1$ の値にほぼ等しくなった。このことは、イオン半径の小さな希土類元素が、より強く窒化ケイ素粒界界面に結合することを強く示唆する。

研究成果の概要（英文）：As the sintering additive, La and Lu oxides that have the largest and the smallest, respectively, ionic radii among the lanthanide were selected. Silicon nitride sintered bodies were fabricated using the compositions of $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Lu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$), and their activation energies of the・・・transformation were determined. It was found that the energy value of $x = 0.3$ was close to the one of $x = 1$, which strongly suggests that rare-earth elements with small ionic radii would bond more strongly at the silicon nitride grain boundary interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2008年度	100,000	30,000	130,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学－無機材料・物性

キーワード：窒化ケイ素、粒界、界面、希土類イオン、偏析

1. 研究開始当初の背景

(1) 窒化ケイ素セラミックスについて

・ $\text{-Si}_3\text{N}_4$ セラミックスは、高い強度と耐熱衝撃性を有する代表的なエンジニアリングセラミックスである。 Si_3N_4 は、共有結合性の

高い化合物であるため拡散係数が低く、緻密化には高温下 Si_3N_4 と反応して液相を生成する焼結助剤の添加が必須である。また、その原料粉末は主に低温相である $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ (等方性結晶形態) より成り、高温で液相中に溶解し、原料粉末に微量に存在する高温相の $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ (六角針状の異方性結晶形態) へ再析出する、いわゆる、 $\cdot\cdot\cdot$ 転移が焼結中に起こることが知られている。焼結後、成長した針状の $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子はお互いに絡み合い、その優れた機械的特性、特に高い破壊靱性をもたらす要因となっている。そのため、その結晶形態、特に針状粒子のアスペクト比と、粒界相であるオキシナイトライドガラスとの界面における結合状態に起因する破壊挙動の違い (界面破壊 or 粒内破壊) が重要である。

(2) 希土類焼結助剤の効果

Si_3N_4 の焼結助剤としては、希土類元素 (RE = Sc, Y and lanthanide) がしばしば用いられるが、最近、そのイオン半径が上記の特性に大きな影響を与えることが報告された (M. Kanamaru, Ph.D. Thesis, 1994)。イオン半径と $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子のアスペクト比の間に明らかな正の相関関係が観察されたが (右図)、そのメカニズムの解明がその後十年あまりのこの分野における中心的な研究課題となった。DV-X α 法によるクラスター分子軌道計算は、希土類元素のイオン半径が小さい程、 $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶のプリズム (100) 面との相互作用が大きくなる、すなわち、イオン半径が小さい希土類元素ほど界面に偏析し易いことを予測した (T. Nakayasu *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 565 (1998))。

また、別の第一原理による計算は、 $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶成長時、プリズム (100) 面において Si^{4+} と RE^{3+} が競合し、イオン半径の大きな RE^{3+} は、

Si^{4+} よりも強く界面に結合するため [100] 方向の成長を阻害するが、イオン半径の小さな RE^{3+} は Si^{4+} よりも弱く界面に結合するため阻害しないことを示した (poisoning 説: G. S. Painter *et al.*, *Phys. Rev. B*, 70, 144108 (2004))。

(3) $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶界面への希土類イオン偏析の直接的証拠

透過型電子顕微鏡 (TEM) の長足の進歩によって、遂に、 $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶界面に偏析している希土類イオンを直接観察することが可能となった。米 LBNL のグループは、STEM の Z-contrast を用いることにより、イオン半径の最も大きな La^{3+} は界面の特定位置への結合が認められなかったが、それ以外のイオンはイオン半径が小さくなると共に、より多く特定位置に周期構造を伴って結合するという観察結果を得た (A. Ziegler, *et al.*, *Science*, 306, 1768 (2004))。この観察結果は、Nakayasu 等の計算結果を支持する。これに対し、英 Oxford 大と米 ORNL のグループは、同じ手法を用い、イオン半径の大きな La^{3+} も小さな Lu^{3+} も界面の特定位置に結合するが、その位置と周期構造が異なるという観察結果を得た (G. B. Winkelman *et al.*, *Phil. Mag. Lett.*, 84 [12] 755 (2004))。

(4) 本研究代表者による最新の研究結果

本研究代表者は、希土類酸化物を焼結助剤とした Si_3N_4 の $\cdot\cdot\cdot$ 転移速度を調査し、希土類イオン半径が大きくなるほど活性化エネルギーが大きくなることを見出した (M. Kitayama *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [8] 2612 (2006))。次頁の図に示すように、 $\cdot\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子が成長する際、(100) 面への核生成のエネルギー障壁が希土類イオンの結合によって緩和されていると考え、イオン半径が小さいほど強く結合し活性化

エネルギーが低くなると説明される（核生成エネルギー障壁説）。

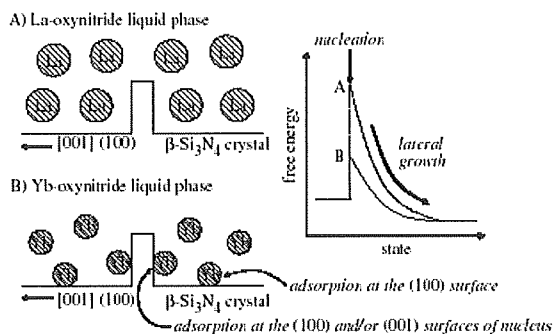


Fig. 1 Schematics for expressing that The adsorption of rare-earth ions could drastically decrease the free energy for nucleation.

2. 研究の目的

下表に示すように、現状では、仮説、理論計算結果、TEMの観察結果、共に全く相反する2つの結果が得られている。本研究が明らかにしようとしていることは、半径の大きな希土類イオンと小さな希土類イオンのどちらがより強く β - Si_3N_4 結晶界面に吸着するかということである。

仮説	核生成エネルギー障壁説 (研究代表者)	Poisoning説 (ORNL、他)
理論計算結果	RE^{3+} イオン半径が小さいほど強く結合	RE^{3+} イオン半径が大きいほど強く結合
TEM観察結果	RE^{3+} イオン半径が小さいほど強く結合	RE^{3+} イオン半径に関わらず結合

3. 研究の方法

(1) 研究方法の独自性

TEM観察では相反する結果が得られているが、これは、TEMで観察できる試料が熱処理

後冷却したものであり、試料の熱履歴が異なっていることが一因であると思われる。また、粒界相が、冷却後ガラス化しているか、結晶化しているかも、界面への化学結合に大きく影響するであろう。

半径の大きな希土類イオンと小さな希土類イオンのどちらがより強く β - Si_3N_4 結晶一粒界相界面に結合するかを決定するため、本研究では、従来のTEM観察といった「静的な方法」とは全く異なる「動的な手法」、すわなち、 \dots 転移速度を用いる。もし、イオン半径の小さなLuが、より強く界面に結合するのであれば、Laに少量のLuを混合するだけで、 \dots 転移の活性化エネルギーは、LaからLuの値に近づいていくはずであるという基本的な考え方に沿って、以下の実験を行った。

(2) 実験方法

上記2種類の希土類元素の酸化物を $(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + x\text{Lu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1$)の組成で混合したものを焼結助剤として用いた。 α 型窒化ケイ素微粉末(宇部興産社製E-10)と焼結助剤を20:1のモル比で、メタノールを溶媒として湿式混合し、溶媒除去後60 μm のナイロン篩で解砕した粉体をグラファイト型に充填し、 N_2 雰囲気下1800 $^\circ\text{C}$ でホットプレスすることにより、主に α 相より成る緻密な窒化ケイ素焼結体を作製した。本焼結体を、窒素雰囲気下、種々の温度と時間で熱処理を行い、WCミルで粉碎後、X線回折法により β 相の割合を決定した。各熱処理温度における \dots 転移速度定数を求め、各焼結助剤組成の焼結体について、 \dots 転移の活性化エネルギーをアレニウス・プロットから決定した。

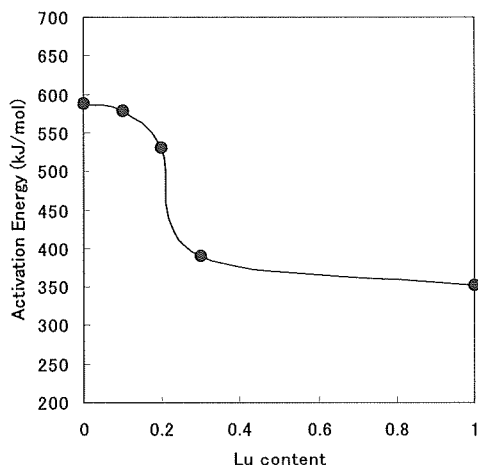


Fig. 2 Effect of the Lu content in the La-Lu mixed oxide additives on the activation energy for the phase transformation.

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

上図に、La に対する Lu の量を変化させた際の・・・転移の活性化エネルギーの変化を示す。図より明らかなように、少量の Lu の添加により、活性化エネルギーは La の値である 587 kJ/mol から急速に低下し、 $x=0.3$ で Lu の値である 353 kJ/mol にほぼ等しくなった。本実験事実、イオン半径の小さな希土類元素が、イオン半径の大きな希土類元素より強く窒化ケイ素粒界面に結合し、 β 型窒化ケイ素の(100)結晶面における核生成のエネルギー障壁を低下させているという、本研究代表者が主張する「核生成エネルギー障壁説」が正しいことを強く示唆している。

(2) 成果のインパクト

セラミックスの焼結には必ずといってよいほど焼結助剤が使用されるが、これまでは試行錯誤で適切な焼結助剤の探索が行われてきた。現実的に工業的に用いられている焼結助剤でさえも、その効果が何故発現するか未だに判っていない例が多い。焼結助剤は、そ

のほとんどがセラミックス粒子間の粒界に偏析しており、粒子界面におけるセラミックス粒子と焼結助剤との相互作用がセラミックスの諸特性、及び、諸機能を決定しているといっても過言ではない。従って、理論計算による粒界偏析の予測に関する研究も数多い。Si₃N₄ は、Al₂O₃ と共にこの分野の研究のモデル的役割があり、世界中の研究者の興味を集めているため、本研究成果は、学術的、産業的インパクトが極めて大きい。今後は、本研究成果を元に、より詳細な理論計算が近い将来行われると思われる。

(3) 今後の研究計画

今後は、TEM-EDX を用いて、本実験で得られた一連の試料の界面の化学組成を分析し、希土類イオンの偏析を直接的に観測する予定であり、既に、九州大学・超高压電顕室へ薄片試料を送付済みである。

TEM データが得られた後、「Poisoning 説」を主張する米 ORNL の P. Becher 博士と、本結果について研究打ち合わせを行い、また、速やかに学術雑誌へ論文投稿を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① 北山幹人、 “Anisotropic Ostwald Ripening in Silicon Nitride: On the Reaction-Controlled Kinetics,” *Materials Science Forum*, 638-642, pp. 2598-2603 (2010)、査読有
- ② 松岡剛、白石諒、太田能生、北山幹人、 “Development of Porous Silicon Nitride with Tailor-made Pore Structure for Bio-Filter: II. Development of Tape Casting Process and Strength of Porous Body,” *J. MMIJ*, 125, 502-6 (2009)、査読有

③ 阿南努、太田能生、北山幹人、
“Development of Porous Silicon Nitride
with Tailor-Made Pore Structure for
Bio-Filter: I. Search of Sintering Aids,”
J. MMIJ, 124, 245-48 (2008)、査読有

[学会発表] (計3件)

① 北山幹人、“Anisotropic Ostwald
Ripening in Silicon Nitride: On the
Reaction-Controlled Kinetics”、
International Conference on Processing &
Manufacturing of Advanced Materials、
2009年8月29日、ベルリン

② 松岡剛、白石諒、太田能生、北山幹人、“ナ
ノーマイクロ複合細孔構造を有する窒化ケイ
素多孔体の開発”、日本セラミックス協会第22
回秋季シンポジウム、2009年9月18日、愛媛大
学

③ 阿南努、松岡剛、太田能生、北山幹人、“ナ
ノーマイクロ細孔構造を有する窒化ケイ素多
孔体の開発”、日本セラミックス協会第21回秋
季シンポジウム、2008年9月19日、北九州国際
会議場

[図書] (計1件)

① 北山幹人、Science&Technology Co., Ltd.、
“熱伝導率・熱拡散率の制御と測定評価方法
第2章第2節〔3〕 Si_3N_4 セラミックスの高熱
伝導率化”、2009年、pp. 124-133

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北山 幹人 (KITAYAMA MIKITO)

福岡工業大学・工学部・教授

研究者番号：10330945