

窒化ケイ素ウイスキーの合成と繊維強化複合セラミックスの合成及びその特性

Preparation of silicon nitride whisker from diatomaceous earth and its application for fiber reinforced ceramics

代表研究者 大分大学工学部応用化学科助手 水原由加子
Res. Assoc., Dept. of Appl. Chem., Faculty of Enging., Oita Univ.
Yukako MIZUHARA

Silicon nitride whisker was prepared by the carbothermal reduction and nitridation of diatomaceous earth at 1350°C under the presence of nitrogen and ammonia. The diatomaceous earth, produced in Oita prefecture, is composed of 82.5 wt% SiO₂, 5.69 wt% Al₂O₃, and a very small amount of metal oxides (K₂O, CaO, and Fe₂O₃). Two types of Si₃N₄ whisker, short needlelike whisker and woollike whisker with Fe droplets, were obtained in the range of 1300° to 1450°C.

The effects of iron and other metal additives on the formation of Si₃N₄ whisker were investigated. The addition of a small amount of Fe accelerated whisker formation, however, the yield of Si₃N₄ whiskers was decreased when 2 wt% of Fe was added to diatomaceous earth. SEM studies indicated that the whiskers was quite straight in shape and hexagonal in cross section. The obtained whisker was characterized to be extreme crystallography by TEM analysis. Stereographic analysis indicated that the [101] crystallographic direction coincided with the needlelike whisker axis, the other [001] with woollike whisker axis.

研究目的

窒化ケイ素ウイスキーは、窒化ケイ素自身の有する高い耐熱衝撃性と耐摩耗性に加え、ウイスキーの有する理論強度に近い引張り強度とを有しており、繊維強化セラミックスへの応用が期待されている。しかしながらこれまで主として行われている窒化ケイ素の合成法では、高純度の金属ケイ素、あるいはケイ酸を必要とすること、ウイスキーの合成には原料のケイ素、ケイ酸にウイスキー成長促進剤として微量の金属を添加することが必要で、その混合比の決定が困難であること、かつ反応収率が低く大量合成が困難であることなどの問題点がある。

本研究者は、大分県から大量に算出される珪藻土を原料として窒化反応を行ったところ、全長10 mm以上の長い窒化ケイ素ウイスキーが容易に得られることを初めて見いだした。これほどの長い繊維状の単結晶が得られた報告はこれまでの

ところ見られない。本研究では、反応条件を種々検討して、天然資源である珪藻土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成手法を確立することを目的とする。さらに得られたウイスキーを分散剤に用いて繊維強化セラミックスを合成しその物性評価を行う。

研究経過

大分県産珪藻土は淡水性ケイソウから成り、ケイ酸分は約82 wt%で、還元窒化反応にはこの原土を空气中1200~1300°Cで焼成したもの(ケイ酸分は約89 wt%)を用いた。これまでの研究で、前焼成した珪藻土約0.5 gを炭素プレートにのせて、窒素-アンモニア混合ガス中で所定時間反応させると、反応後炭素プレート上に繊維を含む粉体と、その上部の針状結晶(Inside Whisker: I.W.), 反応管下流管壁に長繊維(Outside Whisker: O.W.)が生成することが明らかになっている。X線回折より、繊維を含む粉体のほとんどは窒化ケ

イ素でその組成は α 型が主であった。また、I.W., O.W. はともに窒化ケイ素以外の成分は見られず、粉体と同様 α 型が主であった。また SEM 観察より I.W. は板状結晶で、繊維径 1~10 μm と太く、径のバラツキも大きい、繊維長は 1 mm 程度と比較的長さのそろった直線状の繊維であった。一方 O.W. は繊維径 0.1~2.0 μm , 繊維長は 10 mm 以上のきわめて細長い繊維で、ファイバの先端にドロップレットが観察された。これらの観察結果より、I.W. は気相から固相へ直接析出する vapor-solid (VS) 機構で、また、O.W. は気相から液滴を介して固体が析出する vapor-liquid-solid (VLS) 機構で成長していると考えられた。

以上の結果に基づき、本年度は以下の (a)~(c) のように反応条件を変化させてウイスキーを合成し、反応収率、 α 生成率を求めるとともに生成したウイスキーを SEM 観察して、種々の反応条件がウイスキー生成に及ぼす影響について考察した。また得られたウイスキーの結晶性を TEM 観察、および電子線回折により調べた。

a) 反応温度、反応時間、雰囲気ガス組成、ガス流量の影響

b) 金属酸化物および炭素の添加効果

c) ウイスキーの結晶性および成長方向の検討

これらに加えて、合成したウイスキーを Al_2O_3 に分散させてホットプレス法により成型し、得られた繊維複合セラミックスの強度を 3 点曲げ法により評価した。

研究成果

a)-1. 反応温度の ($\text{N}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 3$, 全流量 40 ml/min, ホールド 24 h)

1000 $^{\circ}\text{C}$ から 1450 $^{\circ}\text{C}$ の範囲でホールド温度を変化させたところ、原料珪藻土中の SiO_2 は約 1200 $^{\circ}\text{C}$ から減少し始めた。中心の粉体部分についてみると、 SiO_2 は 1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上ですべて Si_3N_4 に変換された。しかしながら反応温度の上昇とともに Si_3N_4 生成量は減少し、さらに 1360 $^{\circ}\text{C}$ を越えると SiC の生成が見られるようになった。I.W. の主成分は 1340 $^{\circ}\text{C}$ 未満では $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ で、1340 $^{\circ}\text{C}$ を越えると Si_3N_4 が徐々に見られるようになり、1350 $^{\circ}\text{C}$ で収量は最大となった。O.W. についてみ

ると、測定温度範囲では収量は温度とともに増加した。すべての生成物について反応温度が高くなるほどより高温で安定な $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の含有率が增大した。

a)-2. 反応時間の検討 ($\text{N}_2 : \text{NH}_3 = 3 : 1$, 全流量 200 ml/min, 1350 $^{\circ}\text{C}$)

珪藻土中の原料 SiO_2 は、1350 $^{\circ}\text{C}$ ホールド 8 時間で XRD 上完全に消失した。I.W., O.W. はともに 8 時間後から生成しはじめた。I.W. は 36 時間まで収量は増加したが、それ以降は一定となった。これに対して O.W. は 36 時間以降も時間とともにわずかではあるが収量が増加した。この現象の説明としては、雰囲気ガス中に含まれる微量の酸素もしくは水蒸気による、 Si_3N_4 の再酸化という仮定を立てて、現在水蒸気効果、酸素分圧依存性を調べている。

a)-3 雰囲気ガス組成の影響 (全流量 200 ml/min, 1350 $^{\circ}\text{C}$, ホールド 24 h)

ガス全流量を 200 ml/min と一定にし、 NH_3 流量を 0~200 ml/min の範囲で変化させたところ、 $\text{NH}_3 = 0$ では窒化は全く進行せず、 NH_3 流量の増加とともに窒化反応は進行した。I.W. は NH_3 50 ml/min, O.W. は NH_3 150 ml/min で最大の収量を示した。これは NH_3 の流量が少なく SiO_2 から SiO への還元速度が小さい時は、生成した SiO ガスが直ちに N_2 より窒化されるため炭素プレート上に I.W. が生成しやすく、逆に NH_3 が増加して還元速度が大きくなると、多量に発生した SiO ガスの一部が反応管下流に移動してから窒化するため、O.W. が生成しやすくなると考えられる。

a)-4 ガス流量の検討 ($\text{N}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 3$, 1350 $^{\circ}\text{C}$, ホールド 24 h)

ガス全流量を 40~200 ml/min の範囲で変化させて反応を行ったところ、ガス流速が小さいほど I.W., O.W. とも収量は増加した。流量を 200 ml/min 付近まで大きくすると粉体生成量が激減するため、全体としての Si 回収率が低下した。これとは反対に流量が 40 ml/min 未満になると多量に生成した O.W. が反応管を塞ぎ、流量が安定しなかった。さらに O.W. には $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ が混在していた。現在、反応中のガス組成を分析して機構

の解明を行っている。

b)1 金属酸化物添加効果 ($N_2:NH_3=1:3$, 全流量 40 ml/min , 1350°C , ホールド 24 h , 金属酸化物添加量 $2\text{ wt}\%$)

Y_2O_3 , V_2O_5 , MnO_2 の添加により I.W. の収量は増加した。特に MnO_2 では I.W., O.W. とともに著しく収量が増大した。また添加した金属酸化物によってウイスキーの形状は大きく変化した。 Cr_2O_3 では正方柱状, NiO では薄板状, CoO ではリボン状のねじれた I.W. の生成が SEM によって観察された。O.W. についてみると, Cr_2O_3 添加ではアルミを主成分とするそろばん玉状, MnO_2 ではサイアロンと思われる柱状ウイスキーが生成した。

金属酸化物を全く添加していない珪藻土から得られる O.W. の先端には, Fe を主成分とするドロップレットが観察されることから, Fe はウイスキー成長を大きく促進する働きがあると考えられる。そこで珪藻土に Fe_2O_3 を添加したところ, I.W., O.W. とともに無添加のものより収量が減少した。 $2\text{ wt}\%$ では過剰であり, 現在 Fe の最適値について検討している。

b)2 炭素添加効果 ($N_2:NH_3=1:3$, 全流量 40 ml/min , 1350°C , ホールド 24 h)

SiO_2 の還元剤である炭素粉末を $0\sim 20\text{ wt}\%$ 添加して, 炭素プレート上で還元窒化したところ I.W. は炭素添加量の増大とともに収量が増加した。しかしながら O.W. は $4\text{ wt}\%$ 付近で極大を示した。また炭素を添加して得られた生成物の中には, コイル上に曲った繊維が含まれていた。ところで窒化ケイ素ファイバに関して, $SiCl_4$ を原料として気相合成により得られるコイル状繊維が非晶質であった, という報告もなされている。本研究で得られたこのコイル状繊維はウイスキー全体に比べて存在量が少ないので, その化合物組成や結晶性についてはまだ検討を行っていない。

c) ウイスキーの結晶性および成長方向の検討
通常の反応条件 ($N_2:NH_3=3:1$, 全流量 200 ml/min , 1350°C , ホールド 24 h) で得られた, I.W., O.W. について TEM による構造解析を行ったところ, O.W. は $[001]$ 方向へ成長していることが

わかった。さらに高分解能 SEM で観察したところ, O.W. は六角柱状の繊維に成長しており, また TEM 明視野像においては I.W., O.W. とともに転移などの結晶欠陥が認められなかったことから, 本研究で得られるウイスキーは極めて結晶性に優れた Si_3N_4 繊維であると考えられる。TEM (200) 面の格子像から格子定数を求めたところ a 軸長は 7.77 \AA となり, $\alpha\text{-}Si_3N_4$ の報告値および XRD の格子定数 $a=7.758\text{ \AA}$ とよく一致した。一方 I.W. は $[101]$ 方向に成長しており, 外部ファイバと同様良好な単結晶であることがわかった。

d) 繊維複合セラミックの合成とその評価

本合成法によって得られたウイスキーのうち I.W. を市販の Al_2O_3 に分散させた。また比較実験として市販 (東ソー, タテホ, 宇部興産) のウイスキーを用いて, 同様の手法で分散強化セラミックスを作製し, それらの強度を評価した。

まず Al_2O_3 粉末へのウイスキーの分散方法としては, 分散媒にエタノールを使用し湿式ボールミル法を用いた。水を分散媒に用いると, ホットプレス前の乾燥過程でディスクに割れやそりが生じやすいことが分かった。次にナノコンポジットの合成を意識して Si_3N_4 ウイスキーと Si_3N_4 微粒子粉末を, それぞれ全量に対して $0.5\sim 2.5\text{ wt}\%$, $10\sim 40\text{ wt}\%$ ずつ Al_2O_3 に分散させてホットプレスし, 得られた試料を 3 点曲げ法およびビッカース硬度法により評価した。その結果, 珪藻土から得られたウイスキーを用いた試料は, 他の市販のウイスキーを用いた試料と比較してほぼ平均的な値の強度を示した。これより, 本ウイスキーが分散強化セラミックの構成材料に使用可能であるといえる。ただし, 今回の分散方法では, 同一組成の試料でもロットによって強度のバラツキがかなり大きいので, 今後は実験回数を大幅に増やすと同時に分散の方法についても検討する必要がある。

今後の課題と発展

本年度の結果より, 比較的純度の低い珪藻土のような天然資源からも, 結晶性の極めて優れた Si_3N_4 が得られることが明らかになったので, 今後は珪藻土以外の天然鉱物にも着目することを予

定している。またウイスキーを高収率で得るための合成条件もかなり明らかになっており、現在の合成装置をスケールアップしてウイスキーの大量合成を行いたいと考えている。これにより次は複合強化材料の合成と物性評価に力を入れる予定である。一方、得られたウイスキーの評価方法としては、今回は電子顕微鏡を用いた微細構造の観察を中心に行ってきたが、引張り強度などの力学的評価も行いたいと考えている。数本のI.W.についてはTMAを用いて引っぱり強度を測定してみたところ、理論強度の約25~30%の値が得られた。さらに多くの試料について測定する予定である。

目的の項でも述べたように、ウイスキーの合成には原料にウイスキー成長促進剤が不可欠であるが、これらの促進剤が不純物としてウイスキーに残留すると結晶欠陥の原因となるので極力取り除かなければならない。このようにVLS機構による単結晶合成は相反する必要条件を複数満たさなければならず、また分散媒であるウイスキーの結晶性は、そのまま複合材料の特性へとつながることを考慮すると、これらの問題の解決は今後最も重要な課題の一つであるといえる。以上のような課題の遂行に当たっては、結晶成長機構を支配する要因、およびその詳細な成長機構についての説明が必須である。本年度は種々反応条件をかえて合成を行い、それぞれにおいて多くの関連性を見いだしたものの、その理由については不明瞭な部分も多い。そこで今後はTG-DTA、ガスクロマトグラフによる反応中のガス組成分析など反応機構の考察を中心に行い、実験結果の裏付けを行いたいと考えている。

発表論文リスト

- 1) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y. Takita, T. Shiomitsu, and H. Arai: *J. Eur. Ceram. Soc.*, submitted. Microstructure of Si_3N_4 Whisker Prepared from Diatomaceous Earth.
- 2) T. Imamura, Y. Abe, Y. Mizuhara, T. Ishihara, and Y. Takita: Selective HCN Synthesis from CFC12 and NH_3 over Metal Catalysts Supported on LaF_3 and Activated Charcoal. *Appl. Catal.*, B: Environmental, **1**, 79 (1992).

- 3) T. Imamura, Y. Mizuhara, and T. Ishihara, and Y. Takita: HCN Formation from CCl_2F_2 (CFC 12) over Iron Group Metal Catalysts, *J. Catalysis* **136**, 617 (1992).
- 4) T. Ishihara, K. Sato, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Oxygen Ion Conductivity of Yttria-Niobia Mixed Oxide with Fluorite Related Structure. *Solid State Ionics*, **50**, 227 (1992).
- 5) Y. Mizuhara, K. Hachimura, T. Ishihara, N. Kubota, T. Hano, F. Hori, and Y. Takita: Ion-Exchange Properties of Li Ion Conductor, $\text{LiTi}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. *Chem. Lett.*, **1992**, 1271 (1992).
- 6) 滝田祐作, 菊川伸午, 阿部由美, 水原由加子, 石原達己: V-P-O触媒上でのプロパンの部分酸化と助触媒. *日本化学会誌*, **1992** (4), 354 (1992).
- 7) T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaTiO_3 as a New Type CO_2 Gas Sensor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (3), 613 (1992).
- 8) 滝田祐作, 山田啓司, 吉田浩二, 水原由加子, 石原達己: フッ化物担持金属触媒によるCFC113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$) の脱塩素水素化反応. *日本化学会誌*, **1992** (1), 9-16 (1992).
- 9) T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and T. Takita: A New Type of CO_2 Gas Sensor Based on Capacitance Changes. *Sensors and Actuators B*, **5**, 97 (1991).
- 10) Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, A. Sato, K. Hiramatsu, and Y. Takita: Preparation of Fiber-like Silicon Nitride from Diatomaceous Earth. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **74** (4), 846 (1991).
- 11) T. Ishihara, T. Fujita, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Catalytic Reduction of Carbon Dioxide to Carbon and Carbon Monoxide. Proc. of Intern. Symposium of CO_2 Fixation, Dec. 2-4 (1991), Nagoya Japan, B7.
- 12) T. Ishihara, T. Fujita, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Fixation of Carbon Dioxide to Carbon by Catalytic Reduction over Metal Oxide. *Chem. Lett.*, **1991**, 2237 (1991).
- 13) T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaSnO_3 as a Sensor for CO_2 Detection over a Wide Range of Concentration. *Chem. Lett.*, **1991**, 1711 (1991).
- 14) T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara, and Y. Takita: Application of Mixed Oxide Capacitor to the Carbon Dioxide Sensor, Japanese Sensor Newsletter. **5** (3), 15 (1991).

学会発表リスト

- 1) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 後藤文治, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土から合成した窒化ケイ

- 素ウイスキー上のドロップレットの組成とその評価. 日本セラミックス協会第5回秋季シンポジウム 1-2B31 (1992. 10. 14~16).
- 2) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 滝田祐作: 窒化ケイ素ウイスキー生成に及ぼす遷移金属添加効果. 日本セラミックス協会 1992 年年会 3B29 (1992. 5. 20~22).
 - 3) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 佐藤 巻, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成 IV—金属酸化物及び炭素の添加効果一. 日本化学会第 63 春季年会 1F834 (1992. 3. 28~31).
 - 4) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成 III—アンモニア分圧の影響—. 日本化学会第 62 秋季年会 1D516 (1991. 9. 22~25).
 - 5) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 佐藤 巻, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土を原料とする窒化ケイ素ファイバの合成 II—反応条件の検討—. 化学関連合同九州支部大会 H-5 (1991. 7. 12).
 - 6) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 佐藤 巻, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土を用いた窒化ケイ素ファイバの合成. 日本セラミックス協会 1991 年年会 3A18 (1991. 5. 22~24).
 - 7) 野口雅朗, 水原由加子, 石原達己, 佐藤 巻, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土を原料とする窒化ケイ素ファイバの合成. 日本化学会第 61 春季年会 1D338 (1991. 3. 29~4. 1).
 - 8) 石原達己, 野口雅朗, 水原由加子, 佐藤 巻, 平松勝登, 滝田祐作: 珪藻土を原料とする繊維状窒化ケイ素の合成. 29 回セラミックス基礎科学討論会 2C06 (1991. 1. 24~25).