N85-35242

L-TM-77906
(L910-70)

実験・技術・調査報告・Report

Si_3N_4 原料粉体の表面活性測定法

FILE COPY

管野善則・今井久雄*

(名古屋工業技術試験所
*東京工業大学工業材料研究所)

非晶質 (Am)-, α-, β-Si_3N_4 を用い，蒸留精製メタノールを媒液とした湿式粉砕により粉体の活性化処理を行った．ガスクロマトグラフィーを利用した Temperature-Programmed Desorption (昇温脱離) 法により，アンモニアを吸着分子として処理された粉体の表面活性を測定した．Am-Si_3N_4 においては，ピーク頂出現位置温度 T_p に相当するポテンシャルエネルギーをもつ活性点の濃度が粉砕処理により著しく増加した．α- 及び β-Si_3N_4 においても新しい活性点の出現が認められた．これらの活性点の濃度は粉砕処理時間が長くなるにつれて増加した．TPD によるセラミックス原料粉体の表面活性測定法が提案された．

(1983年11月18日受付)

Method for Measuring Surface Activity of Silicon Nitride Powder

Yoshinori KANNO and Hisao IMAI*

(Government Industrial Research Institute, Nagoya
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462
* Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)

Amorphous, α-, and β-Si_3N_4 powders were activated by the vibration ball-mill in purified methanol, and the surface activity of ground powders has been determined by Temperature-Programmed Desorption method (TPD) using ammonia gas. The concentration of active site with a potential energy equivalent to peak temperature (T_p) in spectrum increased remarkably by the ball-milling treatment of amorphous-Si_3N_4. α- and β-Si_3N_4 also had the active sites produced by the ball-milling treatment. The concentration of active site increased with increasing of ball-milling time. A method for measuring surface activity of ceramic raw materials by Temperature-Programmed Desorption has been proposed. [Received November 18, 1983]

Key-words: Silicon nitride, Vibration milling, Ammonia, Surface activity, Temperature-Programmed Desorption

1. 緒　言

耐熱構造材料，耐摩耗材料及び耐食材料として Si_3N_4 (窒化ケイ素) 焼結体が取り上げられ，焼結体作製工程に関する研究，すなわち助剤探索[1]，ホットプレス[2]，高圧焼結[3]，更に破壊靭性や高温酸化の研究[4]が各方面で行われている．また製造プロセスにおける最初の工程である Si_3N_4 原料粉末調製に関する研究[5]も報告され，原料粉体の組成 (成分，結晶相)，純度 (不純物種類，含有量)，粒子 (粒度，分布，形状)，比表面積等を代表とする特性評価が盛んに行われている．

しかし，広範多岐にわたるセラミックスの性能を飛躍的に向上させ，高性能材料の開発に資するためには，一般に高度に精選・管理された原料粉体を使用する必要がある．すなわち，原料粉体の持っている特性の認識がなされ，製造プロセスを通してこれらの特性がどのように変化するか，そしてその結果としてどのような微構造の焼成体となるかを理解することはセラミックスの性能及び信頼性の向上に対して重要な課題である．

セラミックス原料粉体処理工程においては，粉体を粉砕し，あるいは爆発衝撃処理を施して活性化することにより，その焼結特性を改善し，焼結体の性能を向上させる手法がしばしば用いられる．その活性化度の評価法としては結晶学的方法と熱力学的方法とに大別され，粉末X線回折法によって得られる回折ピーク強度より導出さ

れる結晶格子のひずみ
剰エンタルピー（蓄積
な評価パラメーターとし
料粉体の表面活性評価法
を利用した昇温脱離法か
ので報告する．

2.

あるガスを吸着してい
せると，吸着物質の脱
$V_d = -v_m d\theta/dt =$
ここに，E_d：脱離の活性
θ：被覆率，k_0：脱離速
T：温度，R：気体定数
今，試料を不活性ガスの
せ，流れの下流に検出器
離気体の濃度に応じた
論文では，このスペクト
Desorption すなわち TI
得られたスペクトルは
きは一個のピークを形
試料上に何種類の吸着
る．

3.

3.1 試料

Si_3N_4 は非晶質 (Am)
窒素ガス吸着による BE
それぞれ 318 m²/g，13
れらの特性に関する詳
化処理は蒸留精製メタ
により行った．その際，
製であり操作法につい
処理された Si_3N_4 は媒液
で加圧成形し，更に 32
供した．キャリヤーガス
リウム，アンモニアは
い，純度はそれぞれ 99.

3.2 装置と操作法

試作した装置の概要
性化処理された Si_3N_4
すなわち，四方コック
150°C，30 分処理し，
400°C まで昇温し，更
に室温まで冷却した後
アガスを六方コック切
上に吸着させた．その
ヤーガス流通下で記録

れる結晶格子のひずみ（ε）や熱測定から求められる過剰エンタルピー（蓄積エネルギー）ΔH^* などをその主な評価パラメーターとしている．しかしセラミックス原料粉体の表面活性評価法としてガスクロマトグラフィーを利用した昇温脱離法が有効な手段であると考えられたので報告する．

2. 理　　論

あるガスを吸着している試料の温度を連続的に上昇させると，吸着物質の脱離速度 V_d は，

$$V_d = -v_m \mathrm{d}\theta/\mathrm{d}t = k_0\theta \exp(-E_d/RT)$$

ここに，E_d：脱離の活性化エネルギー，v_m：飽和吸着量，θ：被覆率，k_0：脱離速度定数の頻度因子，t：時間，T：温度，R：気体定数．

今，試料を不活性ガスの流れの中において温度を上昇させ，流れの下流に検出器（熱伝導度セル）を置くと，脱離気体の濃度に応じたスペクトルが得られる．以後，本論文では，このスペクトルを Temperature-Programmed Desorption すなわち TPD クロマトグラムと略記する．得られたスペクトルは E_d が等しい1種類の収着種のときは一個のピークを形成する．したがって TPD により試料上に何種類の吸着種あるいは活性点があるかが分る．

3. 実　　験

3.1 試料

Si_3N_4 は非晶質（Am)-，α-，β-Si_3N_4 の3種類を用い，窒素ガス吸着による BET 法で算出された比表面積は，それぞれ 318 m^2/g，13 m^2/g，2 m^2/g である．また，それらの特性に関する詳細は前報[6]に記した．粉体の活性化処理は蒸留精製メタノールを媒液とした湿式粉砕処理により行った．その際，使用した振動ボールミルは Si_3N_4 製であり操作法については前報[6]で詳細に記した．粉砕処理された Si_3N_4 は媒液を真空乾燥した後，150 kg/cm^2 で加圧成形し，更に 32～60 メッシュに調整して実験に供した．キャリヤーガス及び吸着ガスとして使用したヘリウム，アンモニアは高千穂化学製の最高純度ガスを用い，純度はそれぞれ 99.999% 及び 99.998% である．

3.2 装置と操作法

試作した装置の概要を図1に示す．図1の試料管に活性化処理された Si_3N_4 を充てんし次の前処理を行った．すなわち，四方コック切り換えによりヘリウム気流中 150°C，30 分処理し，続いて 10°C/min の昇温速度で 400°C まで昇温し，更に 400°C で1時間処理した．次に室温まで冷却した後，既知量（2.62 ml）のアンモニアガスを六方コック切り換えにより試料管に通し，Si_3N_4 上に吸着させた．その後，10 ml/min のヘリウムキャリヤーガス流通下で記録計の基線が安定する時間，約 25 分間室温に保持した後，アンモニアを吸着している試料の温度を連続的に上昇させた．この際，一定の昇温速度 10°C/min で室温から 400°C まで昇温した．プログラム昇温には大倉電気製の PG 3001 型プログラム信号発生器と EC 5000 温度調節計を用いて PID 制御を行った．なお，ガスクロマトグラフィーを用いて 110°C に保持した Chromosorb 103 及び PEG 1000 カラムにより脱離ガスを適宜分析した結果，アンモニアのみが検出された．

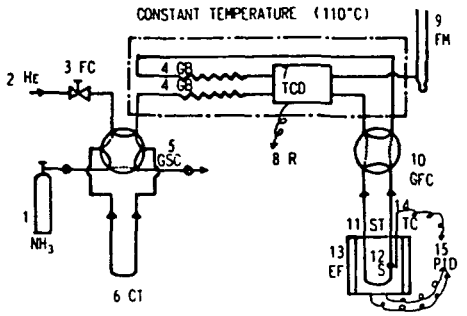


Fig. 1. Apparatus for Temperature-Programmed Desorption.
1：NH_3 gas, 99.998% pure；2：He carrier gas, 99.999% pure；3：Flow controller；4：Column packed with glass beads, 32-60 mesh；5：Greaseless six-way cock；6：Calibration tube, 2.62 ml；7：Thermal conductivity detector；8：Recorder；9：Flow meter；10：Greaseless four-way cock；11：Sample tube；12：Sample；13：Electric furnace；14：Thermocouple；15：PID controller

4. 結果及び考察

4.1 Si_3N_4 の結晶形と TPD クロマトグラム

200 時間湿式粉砕処理した Am-，α-，β-Si_3N_4 の TPD クロマトグラムをそれぞれの粉砕処理前（original）のスペクトルと比較して図2に示す．図2において，低温側のピークはピーク頂出現位置温度が 40°C 付近に見られ，3種類の Si_3N_4 においてほぼ同一の値を示し，脱離の活性化エネルギーがほぼ等しいと考えられる．したがってこのピークは弱吸着したアンモニアに帰属される．また，高温側のピークは粉砕により出現した活性点と考えられ，Am-Si_3N_4 においては著しく増加し，α-Si_3N_4 においてもかなりの程度認められた．また，β-Si_3N_4 でも少量ながら新たな活性点の出現が認められた．

種々の含水率のメタノール媒液を用いた Si_3N_4 の湿式粉砕の実験を行い，その結果，粉砕によって生じた高いポテンシャル場をもつサイト上においてメカノケミカル反応が誘起され，アンモニアが生成し，その生成速度は Am-＞α-＞β-Si_3N_4 の序列になることを明らかにした[6,7]．図2の結果は，この事実を裏付けたものであり，アンモニア生成が新たに生じた活性点上において進行し，その活性点の濃度の増加とともにメカノケミカル反

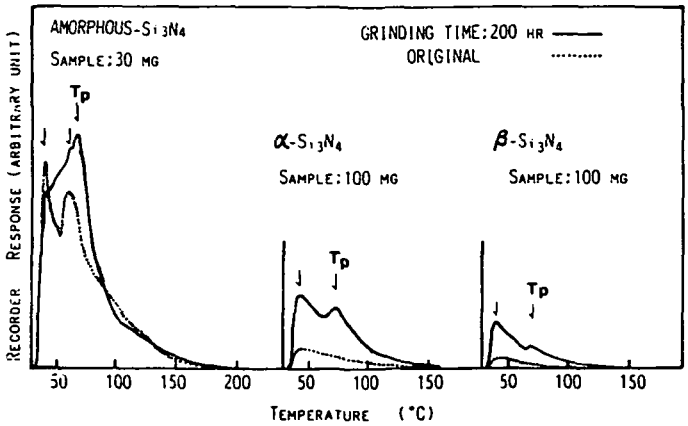


Fig. 2. TPD chromatogram of three types of silicon nitride.

応が進行すると考えられる．

一方，ピーク頂出現位置温度は活性点と吸着分子との結合エネルギーを表す尺度と考えられ，高温側にシフトするほど高活性を意味する．高温側のピーク頂出現位置温度 T_p は Am-，α-，β-Si_3N_4 ともにほぼ70°C付近であり，新たに生成した活性点と probe（アンモニア）分子との結合エネルギーが等しいと推察される．このことは3種類の Si_3N_4 の活性点のエネルギーレベルがほぼ等しいと考えられ，α-，β-Si_3N_4 の表面層が粉砕により，非晶質化した可能性を暗示している．

4.2 粉砕時間によるスペクトル変化

α- 及び Am-Si_3N_4 を用いて，粉砕処理時間（20 h，100 h，200 h）による TPD クロマトグラムの変化を測定し，その結果を図3に示す．α-，Am-Si_3N_4 ともに粉砕処理時間が長くなるにつれて，ピーク頂出現位置温度 T_p をなすスペクトル量が徐々に増加する傾向が見られる．特に Am-Si_3N_4 においては，高温側のピーク面積の増大が著しく，粉砕処理時間の増加につれて，活性サイトが著しく増加することが判明した．すなわち，TPD クロマトグラムの変化は粉砕処理により Si_3N_4 表面の活性点分布が徐々に変化していることを示している．

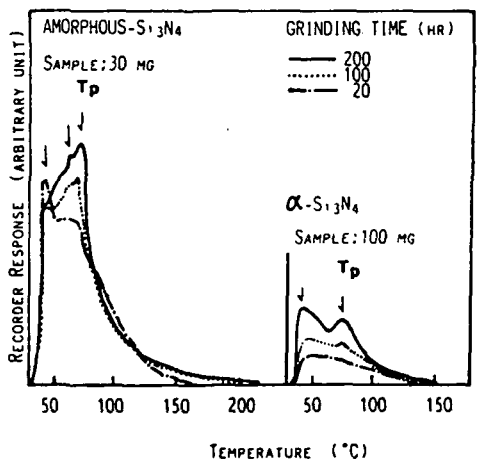


Fig. 3. Grinding-time variation of TPD chromatogram for amorphous- and α-Si_3N_4.

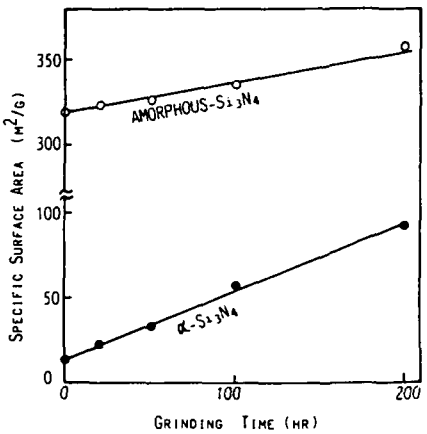
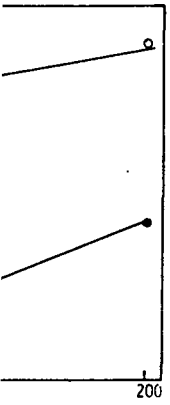


Fig. 4. Influence of grinding time on specific surface area of amorphous- and α-Si_3N_4.

一方，粉砕時間による TPD クロマトグラムのピーク面積の変化を把握するために，処理された Si_3N_4 の比表面積を測定し，その結果を図4に示す．α- 及び Am-Si_3N_4 ともに粉砕処理時間が長くなるにつれて，比表面積は単調に増加する傾向を示した．したがって，図3及び図4より粉砕処理時間が長くなるにつれて TPD クロマトグラムのピーク面積が増加するのは，処理時間の増加につれて比表面積が増加するためであることが推察される．

5. 結　　言

セラミックス原料粉体の表面活性の評価法としてガスクロマトグラフィーを利用した昇温脱離法（TPD）が考えられる．粉体の活性化については，装置や操作条件の違いに伴う活性化度の大小に関する研究は多く見られるが，活性化度の分布の差異については十分に知られていない．そこで本手法を駆使することにより広く一般の



me on specific surface

した．すなわち，TPD
理により Si_3N_4 表面の活
とを示している．
ロマトグラムのピーク
処理された Si_3N_4 の比表
示す．α- 及び Am-Si_3N_4
つれて，比表面積は単
がって，図3及び図4
れて TPD クロマトグ
，処理時間の増加につ
ることが推察される．

言
性の評価法としてガス
昇温脱離法（TPD）が
ては，装置や操作条件
する研究は多く見られ
いては十分に知られて
ことにより広く一般の

セラミックス原料粉体の表面活性の評価が可能となり，活性化度の分布の差異についての情報が得られる．

本研究で用いた Si_3N_4 はヘリウム気流中 400°C で処理したものであり，活性点が 400°C 処理までは存在し得ることが判明した．しかし，より高温においても活性点が存在し得るかどうかに関しては更に検討を要する．

謝　辞　本研究を進めるに際し，実験上諸々の御便宜を図って頂いた当所五部・水野正雄主任研究官に感謝の意を表します．

文　献

1) J. A. Mangels and G. J. Tennenhouse, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 1306-10 (1981).
2) J. A. Palm and C. D. Greskovich, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 59, 447-52 (1980).
3) T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60, 1225-28 (1981).
4) G. Grathwohl, S. B. Hanna and F. Thummler, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 81, 193-96 (1982).
5) M. Mitomo, H. Tanaka and J. Tanaka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 82, 144-45 (1974).
6) 菅野善則，鈴木和夫，桑原好孝，窯協，91，386-88 (1983).
7) 菅野善則，鈴木和夫，石塚紀夫，桑原好孝，日化，1984，808.

訂　正

窯業協会誌 92 [9] 510-19 (1984) 掲載の，小川敏夫・脇野喜久男“弾性表面波フィルター用ポアフリー Pb $(Sn_{1/2}Sb_{1/2})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$-MnO_2 系圧電セラミックスの研究”の本文中に誤りがありましたので，お詫びして下記のように訂正致します．

項　目	誤	正
本文 511 ページ		
右段 30 行め	3 kV/cm	30 kV/cm
本文 514 ページ		
右段図 10 キャプション	(llft)	(the left hand)
〃	(right)	(the right hand)
本文 519 ページ		
左段 3 行め	λ/D-1	$\lambda/D \simeq 1$

窯業協会誌 92 [9] 535 (1984) 掲載の標題は“猪股氏の討論への返答”の誤りにつき，訂正致します．