α -Si₃N₄ 粉末の低温熱容量

山下 勲・川路 均・阿竹 徹・山田哲夫*・岡田 清**

東京工業大学応用セラミックス研究所, 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

*宇部興産(株)宇部研究所, 755-8633 山口県宇部市大字小串 1978-5

**東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Heat Capacity of α -Si₃N₄ Powders at Low Temperatures

Isao YAMASHITA, Hitoshi KAWAJI, Tooru ATAKE, Tetsuo YAMADA* and Kiyoshi OKADA**

Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 226-8503

*Ube Research Laboratories, UBE Industries, Ltd., 1978-5, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8633

**Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Thermodynamic properties of highly pure α -Si₃N₄ powders were studied on the samples with different specific surface area ($0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $11.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) prepared by imide decomposition method. The heat capacity was measured by an adiabatic calorimeter between 13 and 300 K, and an anomalous excess heat capacity was observed at about 18 K for the sample with high specific surface area ($11.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). ^1H -NMR was also measured at room temperature, and a peak was observed at 3.7 ppm for the sample with high specific surface area. On the sample, surface $-\text{OH}$ and $-\text{NH}_2$ groups were detected by IR measurements. The excess heat capacity was possible to be attributed to the rotational motion about C_2 axis of $-\text{NH}_2$ group.

[Received December 24, 1998; Accepted February 19, 1999]

Key-words: Heat capacity, α -Si₃N₄, ^1H -NMR, Surface state of powder

1. 序 言

Si₃N₄ 材料は耐熱性, 耐摩耗性に優れ, 高強度, 高靱性のエンジニアリングセラミックスとして熱機関用の高温部材や機械部品などへの応用が期待されている。Si₃N₄ 部材の製造においては原料粉末の物理的, 化学的性質がスラリー特性や成形, 焼結挙動に大きな影響を与えるため, 粉末特性の制御が大きな問題となっている。一般に Si₃N₄ 粒子の表層部には SiO₂, Si₂ON₂ などの酸化物, 酸窒化合物が, 最表面にはアミド基 (Si-NH₂) やシラノール基 (Si-OH) などの表面官能基¹⁾が存在し, それらがスラリー特性や焼結挙動を左右する要因の一つと考えられている。したがってこの粒子表面の状態を物理化学的に解明してゆくことが重要である。本研究では, イミド熱分解法で合成された比表面積の異なる高純度 α -Si₃N₄ 粉末の低温熱容量測定を行い, 粒子表面の化学種が熱容量に与える影響を考察した。また粒子表面の化学種を調べる目的で ^1H -NMR 測定及び IR 測定を行った。

2. 実 験

2.1 試料調製

本研究に用いた試料は, イミド熱分解法²⁾により宇部興産にて合成されたものである。本研究では比表面積の異なる2種類の α -Si₃N₄ 粉末を用いた。以下, これらを試料 A, B と記す。

試料 A, B の比表面積, 平均粒径, 不純物酸素量を表1に示す。ここで比表面積は BET1 点法, 平均粒径は遠心沈降法により測定した。また不純物酸素量は, 不活性ガス溶融法で試料を分解し, 発生した CO₂ を赤外線検出法で定量して求めた (LECO 法)。

2.2 熱容量測定

試料 A, B について, 研究室既設の断熱型熱量計³⁾を使用し, 13~300 K の温度領域で熱容量を測定した。いずれの試料も熱容量測定に先立ち, ロータリーポンプ, 液体窒素トラップを用いた真空ライン中で200°Cまで昇温し, 24 h の乾燥を行った。

熱容量測定に用いた試料量は, それぞれ試料 A : 0.075258 mol (10.557 g), 試料 B : 0.043581 mol (6.1136 g) である。いずれの試料についても熱容量測定用セルに入れ, 室温で2~3 h 真空排気した後, 熱交換用のヘリウムガス約 8 kPa を導入して封じた。

2.3 ^1H -NMR 測定及び IR 測定

試料 A, B に含まれると考えられる水素原子について調べる目的で, 室温で ^1H -NMR 測定を行った。測定は Bruker DSX300を用い, 積算回数: 1000, 積算時の繰り返し時間: 1 s, 90°パルス幅: 2.00 μs の条件で行った。化学シフトの基準物質にはテトラメチルシラン (TMS) を用いた。

用いた試料量は, それぞれ試料 A : 0.20 g, 試料 B : 0.47 g である。

試料 B の表面官能基について情報を得るために, 室温で拡散反射法による IR 測定を行った。測定は FT-IR8600PC (島津製作所) を用い, 積算回数: 40, 波数分解能: 4.0 cm^{-1} , 測定範囲: 400 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} の条件で行った。試料 B と KBr 粉末を約 1 : 5 の割合で混合し, 乾燥窒素ガス雰囲気中で測定を行った。

Table 1. Characteristics of the α -Si₃N₄ Powders

Sample	Specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Mean particle size / μm	Oxygen content / mass %
A	0.33	10	0.36
B	11.2	0.6	1.26

3. 結 果

3.1 熱容量測定

試料 A, B の熱容量測定の結果を図 1 に示す。Si₃N₄ の化学式量 1 mol 当たり $7N_A$ の原子が含まれるので、格子振動の自由度は $3 \times 7N_A = 21N_A$ である。したがって、Dulong-Petit の古典論から求められる Si₃N₄ の熱容量は $21R = 174.6 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。しかし室温における熱容量の実測値は約 $92 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、 $21R$ よりもかなり小さい。図 2 には、これまでに報告されている高温領域のデータ⁴⁾とを併せて示した。図 2 を見ると熱容量は約 2000 K 付近で古典値に飽和していることが分かる。つまりこの物質は原子間の力定数の大きな非常に硬い結晶であると言える。

試料 A, B の熱容量は、全体的にはほぼ一致している。しか

しながら図 3 に示すように低温領域を拡大すると、高比表面積の試料 B では 25 K 以下にごぶ状の過剰熱容量があることが分かる。試料 B の熱容量から試料 A の熱容量を差し引くと図 4 が得られる。18 K 付近に過剰熱容量のピークがあり、更にその高温側では、温度とともに熱容量の差が増加する傾向にあることが分かる。この詳細については 4 章で考察する。この熱容量測定の結果、高比表面積の試料 B で低温に大きな熱異常が観測されたが、これは粒子表面の不純物、吸着種などによるものと考えられることから、以下の測定を行った。

3.2 ¹H-NMR 測定

試料 A, B についての ¹H-NMR 測定の結果を図 5 に示す。比較のため縦軸の強度は、単位重量で換算してある。高比表面積の試料 B では、3.7 ppm 付近に鋭いピークが観測された。こ

Fig. 1. Heat capacity of Si₃N₄ powders (○ Sample A ($0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ● Sample B ($11.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)).

Fig. 2. Heat capacity of Si₃N₄ (○ Sample A ($0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ■ M. W. Chase et al.⁴⁾).

Fig. 3. Heat capacity of Si₃N₄ powders in the low temperature region (○ Sample A ($0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ● Sample B ($11.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)).

Fig. 4. Heat capacity difference between Sample B ($11.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and Sample A ($0.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Fig. 5. ^1H -NMR spectra of Si_3N_4 powders.Table 2. Ratios of ^1H -NMR Peak Intensity at 3.7 ppm and Specific Surface Area of α - Si_3N_4 Powders

Sample	A	B
^1H -NMR peak intensity	1	22.7
Specific surface area	1	33.9

れに対して低比表面積の試料 A では、このピークは小さくなっている。これらのピーク強度と比表面積の比を表 2 に示す。なお試料 B の 15 ppm 付近に現れた小さなピークは、3.7 ppm のスピニングサイドバンドである。また試料 A, B の両者とも -5.2 ppm 付近にピークが現れているが、これらはほぼ同じ強度であるので、測定上の問題によるものと考えられる。

3.7 ppm に観測されたピークの強度比と比表面積の比がほぼ対応していることと、Yeu ら⁵⁾ による ^1H -NMR を用いた Si_3N_4 粒子表面の研究報告を考え併せると、このピークは粒子表面上に存在する表面官能基に含まれる水素原子によるものと考えられる。すなわち粒子表面には比表面積に比例した一定割合の含水素化合物が存在しており、3.7 ppm に吸収ピークを持つものと考えられる。

3.3 IR 測定

^1H -NMR 測定から、粉末試料には水素原子が含まれることが確認された。そこで、粒子表面に存在する表面官能基を同定するために、室温で試料 B の IR 測定を行った。測定結果を図 6 に示す。

Ramis ら⁶⁾ は、 Si_3N_4 微粉末 (比表面積 $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) の IR 測定を行い、さまざまな表面官能基の吸収特性を報告している。それによると 3740 cm^{-1} 付近のバンドは -OH 基の伸縮振動によるものであり、 1560 cm^{-1} 付近のものは $-\text{NH}_2$ 基の変角振動によるものである。また 3450 cm^{-1} 付近に現れるブロードなバンドは、 $-\text{NH}_2$ 基の伸縮振動によるものと考えられる。以上から粒子表面には $-\text{NH}_2$ 基、-OH 基などが存在し、これらの表面官能基の水素原子が ^1H -NMR で検出されたものと考えられる。また $800 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 領域の強い吸収は、Si-N-

Fig. 6. IR spectrum of Sample B.

Si 結合の伸縮振動及び Si-N-H 結合の変角振動によるものである。なお、 2300 cm^{-1} 付近の吸収は、測定雰囲気中の CO_2 ガスによるものである。

4. 考 察

比表面積の異なる 2 種類の Si_3N_4 粉末の熱容量測定を行った結果、高比表面積の試料 B では、25 K 以下にこぶ状の過剰熱容量が観測された。一般に結晶の格子振動による熱容量は Debye の T^3 則からの予測と同様、試料 A の熱容量のように温度の低下とともに単調に減少し、滑らかに 0 に向かう。試料 B にあらわれた過剰な熱容量は Si_3N_4 結晶の格子振動以外の寄与によるものと考えられる。Markichev ら^{7,8)} は、さまざまな方法で合成された Si_3N_4 粉末と、バルクの Si_3N_4 結晶の中性子非弾性散乱実験を行い、両者から粒子表面部分の振動の状態密度を算出している。その結果、 SiCl_4 - NH_3 系の反応生成物を分解する方法で合成された Si_3N_4 粉末には、 400 cm^{-1} 付近に $-\text{NH}_2$ 基の運動によるピークが現れることを示している。今回測定した試料は、イミド熱分解法で合成しており、Si- NH_2 結合を有する前駆体を經由していることから、粒子表面に $-\text{NH}_2$ 基などの表面官能基が存在するものと考えられる。また前述の ^1H -NMR 測定及び IR 測定からも粒子表面に $-\text{NH}_2$ 基が存在することが支持されている。この $-\text{NH}_2$ 基の運動が過剰熱容量の原因となっている可能性が考えられる。Markichev らの報告した状態密度を表面の $-\text{NH}_2$ 基によるものと仮定して熱容量を計算すると 300 K で飽和せず温度とともに増加する傾向を示し、図 4 に示す過剰熱容量が 30 K 以上で温度とともに増加する傾向と一致する。しかしながら低温で観測されたこぶ状の過剰熱容量は再現できない。そこで $-\text{NH}_2$ 基が表面で C_2 軸まわりに自由回転しているというモデルを仮定した。 $-\text{NH}_2$ 基による熱容量 $C_{-\text{NH}_2}$ は C_2 軸まわりの自由回転による熱容量 C_{rot} と Markichev の報告した振動の状態密度から計算される熱容量 C の和として以下のように計算される。

$$C_{-\text{NH}_2} = C_{\text{rot}} + 8C \quad (1)$$

ここで、 $-\text{NH}_2$ 基の水素原子の状態が、回転量子数の偶奇にもかかわらずつねに平衡状態であるとする、回転運動による熱容量 C_{rot} は、

$$C_{\text{rot}} = \frac{d}{dT} \left[RT^2 \frac{d}{dT} \ln (3z_{\text{odd}} + z_{\text{even}}) \right] \quad (2)$$

となる。回転量子数の奇及び偶数に対応する分配関数 Z_{odd} , Z_{even} は、それぞれ

$$z_{\text{odd}} = \sum_{j=1, 3, 5, \dots} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{\Theta_r}{T} \right] \quad (3)$$

$$z_{\text{even}} = \sum_{j=0, 2, 4, \dots} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{\Theta_r}{T} \right] \quad (4)$$

である。ここで Θ_r は、慣性モーメントによって決まる $-\text{NH}_2$ 基の回転運動の特性温度であり、N-H 結合距離を 0.1024 nm, $\angle \text{HNH}$ 結合角度を 103.3° と仮定した結果、この場合は約 28 K である。

粒子表面の振動の状態密度から計算される熱容量 C は、 $G(\omega)$ を表面部分の状態密度として、以下のように計算される。

$$C = R \int x^2 \frac{e^x G(\omega)}{(e^x - 1)^2} d\omega \quad (5)$$

ここで、

$$x = \frac{h\omega}{k_B T}$$

Fig. 7. Calculated heat capacity of $-\text{NH}_2$ group.

このようにして熱容量を計算した結果を図 7 に示す。回転運動による熱容量は、17 K 付近にピークを持つカーブとなり、100 K 付近で古典値の $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ に飽和した。それに対し、状態密度から求めた振動による熱容量は、300 K では飽和せず温度とともに増加した。これら両者の熱容量を足し合わせた $C_{-\text{NH}_2}$ は、17 K 付近にこぶ状のピークを持ち、温度とともに増加するカーブとなった。これを、実測した過剰熱容量に合わせるようにスケリングしたものが図 4 に示した実線である。両者は良く一致しており、これから粒子表面には約 1.5 mol% の $-\text{NH}_2$ 基が存在すると仮定すると過剰熱容量を再現することになる。

5. 結 論

イミド熱分解法で合成された比表面積の異なる高純度 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の低温熱容量測定を行った結果、高比表面積の試料 B には、18 K 付近にこぶ状の過剰熱容量が観測された。 $^1\text{H-NMR}$ 測定及び IR 測定から Si_3N_4 粒子表面上には、 $-\text{NH}_2$ 基や $-\text{OH}$ 基などの表面官能基が存在することが示唆されたので表面 $-\text{NH}_2$ 基の自由回転運動を考慮に入れたモデルの熱容量を計算し、実験結果を再現することができた。

表面官能基の運動を、回転運動を考慮に入れて計算すると実測した熱容量をうまく説明することができる。しかしながら、熱交換用の He などのガスが粒子表面に吸着しても同様な振る舞いをすることから、これら吸着ガスによる過剰熱容量である可能性も考えられる。表面の結合状態に関する更に詳細な研究が必要である。

文 献

- 1) L. Bergstrom, *Ceram. Trans.*, **44**, 77-87 (1994).
- 2) T. Yamada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 99-106 (1993).
- 3) T. Atake, H. Kawaji, A. Hamono and Y. Saito, *Report Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol.*, **15**, 13 (1990).
- 4) M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, A. R. McDonal and A. N. Syverd, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Supp. 1 (1985).
- 5) Y. Yue, D. Li and C. Ye, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1079-80 (1996).
- 6) G. Ramis, G. Busca and V. Lorenzelli, *NATO ASI Ser., Ser. E: Appl. Sci.*, **173**, 173-84 (1989).
- 7) I. Markichev, E. Sheka, N. Goncharova, I. Natkainec, A. Muzychka, V. Chukalin, V. Khavryutchenko and E. Nikitina, *Physica B*, **198**, 200-02 (1994).
- 8) E. Sheka, V. Khavryutchenko, E. Nikitina, I. Natkaniec, I. Markichev, N. Goncharova and V. Chukalin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **67**, 133-39 (1994).