The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Morphology Development of Silicon Nitride-based Ceramics and Nanofibers under Various Reaction Environments
Author(s)	馬場, 創太郎
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/70756
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（馬場　創太郎）	
論文題名	Morphology Development of Silicon Nitride-based Ceramics and Nanofibers under Various Reaction Environments （多様な反応環境における窒化ケイ素基セラミックスおよびナノファイバーの形態発達）

論文内容の要旨

機械的，熱的および熱機械的特性に優れる窒化ケイ素（Si_3N_4）セラミックスは重要なエンジニアセラミックスのひとつである．窒化ケイ素は多様なセラミックスの中では比較的高い靭性を持つが，より広い分野で利用・応用するためには力学的信頼性の向上が課題となっている．これまでに焼結体の組織制御や複合化といった手法により窒化ケイ素セラミックスの信頼性向上が試みられてきた．窒化ケイ素セラミックスのさらなる高信頼化のためにはより精密な微細組織制御が求められ，そのためには従来よりも微細かつ多様に形態制御された窒化ケイ素基複合材料や窒化ケイ素粉末の創製が必要である．本論文では，窒化ケイ素基複合材料のひとつである窒化ケイ素/窒化チタン（Si_3N_4/TiN）複合材料に着目し，焼結反応中に生成されるTiN粒子の構造解析と諸性質に及ぼす影響を調査した．また，形態制御された窒化ケイ素原料粉末の合成を目的とし，粉末合成時の熱処理環境が生成物の形態に及ぼす影響を調査した．

第1章では，窒化ケイ素セラミックスの開発の経緯と高信頼化のための課題を調査してまとめ，本論文の目的と各章の概要を述べた．

第2章では，Si_3N_4/TiN複合材料のさらなる高性能化のために，in-situ窒化プロセスにおける焼結時のTi粒子の形態変化に着目し，昇温速度がTiN粒子形態および焼結体の物理特性に及ぼす影響を調査した．観察のために粗大なTi粒子を混合した原料粉末をホットプレス焼結した結果，粗大で多孔質なTiN粒子がSi_3N_4基材中に分散した特異な構造を持つ焼結体が得られた．このTiN粒子はSi_3N_4や焼結助剤がTi粒子内および粒界に侵入した事により形成されたことが示唆された．粗大な多孔質2次粒子が分散しているにも関わらず，焼結体の物理的性質は従来の緻密なTiN粒子分散複合材料と比較しても良好であった．これはin-situな窒化反応を利用したことによりSi_3N_4基材とTiN粒子の結合状強度が改善されたためであることが示唆された．

第3章では，Si_3N_4焼結体のより精密な組織制御による高機能化のためにはSi_3N_4繊維の微細化が有効であることに着想し，Si_3N_4繊維の形態制御を目的に，ゾルゲル合成したシリカ前駆体からシリカ還元窒化法により合成されるSi_3N_4繊維の形態及び結晶相に及ぼす窒素雰囲気条件の影響を調査した．その結果，窒素圧力の上昇と共に生成される繊維直径は減少し，窒素圧力0.5 MPaにおいて直径200 nm程度のSi_3N_4ナノ繊維を取得することができた．このナノ繊維は平滑な表面を持つ繊維と荒い表面を持つ繊維が混在しており，平滑な表面を持つ繊維はα-Si_3N_4相の単結晶状繊維であり，荒い表面を持つ繊維はシリカ還元窒化法による合成例の少ないβ-Si_3N_4相を含む多結晶状繊維であることを発見した．繊維内から微量なアルミニウムが検出されたことから，熱処理に用いたアルミナ製ルツボよりアルミニウム及び酸素がSi_3N_4中に固溶したβ-SiAlONライクな結晶相であり，これは高窒素圧およびアルミナの存在の効果により生成しやすい酸窒化物であるSi_2N_2O及びO'-SiAlONをテンプレートとして繊維が成長したことを明らかとした．

第4章では，前節までに得られた微量なアルミナ添加と高い窒素圧力が生成物の形態及び結晶相に影響するとの知見に基づき，シリカ前駆体に微量なアルミナを添加し，還元窒化法により生成される窒化ケイ素の形態及び結晶相に及ぼす影響を調べた．その結果，アルミナ無添加時に得られたα-Si_3N_4繊維はアルミナの微量添加により減少し，アルミニウムをAl/Siモル比で0.2添加した条件では粒子状β-SiAlONのみが生成することを明らかとし，この粒子状生成物はナノサイズの超微細粒子からなるスポンジ状構造を形成していることがわかった．前駆体に直接添加されたアルミナはシリカとの反応性が高く，熱処理時に固相反応で酸窒化ケイ素が生成し，更に窒化されたことでβ-SiAlONが生成する機構であると考察し，微量のアルミナ添加によりβ型窒化ケイ素微粒子の還元窒化プロセスでの合成に成功した．

第5章では，本研究を通して得られた知見をまとめ，研究の総括を行った．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　馬場　創太郎　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	関野　徹
	副 査	教授	山下　弘巳
	副 査	教授	内藤　牧男
	副 査	准教授	多根　正和

論文審査の結果の要旨

本論文は、エンジニアセラミックスとして重要な窒化ケイ素（Si_3N_4）セラミックスの力学的信頼性向上や、更なる機能向上を目的とした精緻な組織制御ならびに形態制御法に着目してその手法を提案し、これに基づいて作製された窒化ケイ素材料について構造や特性を調べている。窒化ケイ素に金属チタニウム（Ti）を添加してその場反応法で窒化ケイ素／窒化チタン（Si_3N_4/TiN）複合材料を得ることで、生成する TiN 粒子の構造が諸性質に与える影響を考察している。また、窒化ケイ素粒子そのものの結晶構造や形態を制御できる気相成長法を用い、窒化ケイ素繊維やナノ粒子を合成し、構造・形態ならびに生成機構について考察している。得られた結果は以下の通りである。

1. その場（in-situ）窒化プロセスに基づく Si_3N_4/TiN 複合材料の焼結体作製時における Ti 粒子形態変化に着目し、粗大な Ti 粒子と Si_3N_4 を混合した原料粉末を加圧焼結し、焼結条件、特に昇温速度が生成する TiN 粒子形態および得られた複合焼結体の物理および力学特性に及ぼす影響について調査している。昇温速度の上昇により粗大で多孔質な TiN 粒子が Si_3N_4 基材中に分散した特異な構造を持つ Si_3N_4/TiN 複合材料を作製することに成功している。この TiN 粒子は Si_3N_4 や焼結助剤が Ti 粒子内および粒界に侵入した事により形成されたことを明らかにすると共に、本複合体では粗大かつ多孔質な TiN 粒子が分散しているにも関わらず、焼結体の物理的性質は従来の緻密な TiN 粒子分散複合材料と比較して同等であることを見いだし、in-situ 窒化反応を利用することで Si_3N_4 基材と TiN 粒子の強固な結合が形成されたためであることを明らかにしている。
2. Si_3N_4 焼結体のより精密な組織制御による強靭化・高機能化のためには Si_3N_4 繊維の微細化が有効であることに着想し、ゾルゲル合成したシリカ前駆体からシリカ還元窒化法により Si_3N_4 繊維を合成し、その形態及び結晶相に及ぼす窒素雰囲気条件の影響について調査している。高い窒素圧力下では生成される繊維直径が減少し、Si_3N_4 ナノ繊維が合成されることを解明している。さらに、得られたナノ繊維は単結晶状のα型窒化ケイ素繊維とβ型窒化ケイ素の多結晶状繊維が混在することを明らかにしている。熱処理環境下に存在するアルミナに由来したアルミニウム及び酸素が Si_3N_4 繊維成長下において固溶することでβ型窒化ケイ素相が形成されることを考察しており、従来合成例の少ないβ型窒化ケイ素ナノ繊維の合成に成功し、その作製指針を提案している。
3. 微量なアルミナを添加したシリカ前駆体をゾルゲル法により合成し、これに還元窒化法を摘要することで生成される窒化ケイ素の形態及び結晶相に及ぼす影響を検討し、その機構を考察している。前駆体に直接添加されたアルミナはシリカとの反応性が高く、微量なアルミナ添加により粒子状β-SiAlON が生成することを明らかにすると共に、この粒子状β-SiAlON は超微細粒子からなるスポンジ状構造を形成しており、簡便な手法によるβ型窒化ケイ素ナノ粒子の合成に成功している。

以上のように、本論文は Si_3N_4 セラミックス複合材料の組織制御および Si_3N_4 粉末の形態制御について重要な知見を得ており、材料科学・工学分野の発展に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。