

学 位 論 文 題 名

Fabrication of highly electroconductive ceramics
from Si_3N_4 -based particles coated
with nano-sized TiN through chemical process

(化学的手法により調製したナノサイズ TiN 被覆 Si_3N_4 基粒子からの
高導電性セラミックスの作製)

学位論文内容の要旨

窒化ケイ素基材料である窒化ケイ素(Si_3N_4)やサイアロン(sialon; $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$)は高強度、高硬度を示す高温構造材料である。通常、セラミックスは機械的に加工されるが、窒化ケイ素基材料は、高硬度のため機械加工が難しい欠点がある。窒化チタン(TiN)は高硬度だけではなく、金属に匹敵する高い電気伝導性を持っている。従って、この2つの複合化により、セラミックスの中に TiN ネットワークを形成し高導電性を付与することができれば、放電加工により容易に複雑形状に精密加工することができ、 Si_3N_4 や sialon の用途拡大が期待できる。しかし、TiN は 600°C で酸化され、性能の劣化が報告されているため、TiN 添加量の減少が望まれている。

一般に、TiN/ Si_3N_4 複合セラミックスは原料の機械混合粉末に助剤を添加し、高温焼結($>1800^\circ\text{C}$)して作製されているが、機械混合では不均一な領域が生じてしまうため、30vol.%以上の TiN を添加しなければ Si_3N_4 に導電性を付与できないことが報告されている。もし、 Si_3N_4 を TiN 粒子で被覆した複合粒子を作製できれば、複合セラミックス中の不均一性が改善され、導電性ネットワークに必要な TiN 量が減少できると考えられる。しかし、大気中で安定な TiN 前駆体を合成することが難いため、高純度の TiN を均一に被覆した Si_3N_4 粒子は合成されていない。

そこで、本研究では、化学的手法による TiO_2 被覆と NH_3 ガスによる窒化反応を組み合わせ、簡便に高純度のナノサイズ TiN を被覆する方法の確立を目的とした。さらに、この複合粒子を粒成長の制御が可能な放電プラズマ焼結(SPS)で緻密な焼結体を作製した。TiN 添加量による焼結体の相対密度、微細構造、電気抵抗率への影響を検討した結果、ナノサイズ TiN 被覆 Si_3N_4 基粒子から、少量の TiN 添加量でも導電性を有する緻密な Si_3N_4 基セラミックスを作製できることが明らかとなった。

第一章では、序論として本研究に至る過程を述べている。

第二章では、 Si_3N_4 の HCl 懸濁液中における TiCl_4 と尿素の加熱加水分解反応から、 Si_3N_4 粒子上に

TiO₂を被覆した後、NH₃ガス中 1000℃ で窒化することで 10-20 nm の TiN で被覆された Si₃N₄ 複合粒子が合成可能であることを初めて明らかにした。TiN 被覆の均一性は TiO₂ の被覆状態に影響され、Si₃N₄ の濃度や加熱時間により制御することができた。TiO₂ の被覆は、pH=4 付近で起こることが Si₃N₄ と TiO₂ のと電位測定の結果から示唆された。

第三章では、Ti(O-i-C₃H₇)₄ (TiO₂ 前駆体溶液)の加水分解反応を制御し、Si₃N₄ に TiO₂ と引き続き TiN の被覆を行った。最初に、H₂O 量と pH を制御した Si₃N₄ 懸濁液に安定化剤を加えた前駆体溶液を滴下したが(滴下法)、凝集した TiO₂ が不均一に Si₃N₄ を被覆した粒子しか得られなかった。TiO₂ の均一被覆は、Si₃N₄ を 1.0 vol.% H₂O を含む 2-プロパノール(IPA)中に分散させ、15℃ に冷却しながら TiO₂ の析出を抑制した前駆体溶液含有 Si₃N₄ 懸濁液を調製した後、40℃ に加熱することで達成できた(含有法)。被覆には、Si₃N₄ 粒子表面とアルコキシドの加水分解生成物(TiO₂²⁻)の反応が関与していることがラマン分光の結果から示された。TiO₂/Si₃N₄ 複合粒子を NH₃ ガス中、800 °C で加熱したところ、10-20 nm の TiN 被覆 Si₃N₄ 粒子が生成した。TiN の被覆量は、TiCl₄ および Ti(O-i-C₃H₇)₄ を原料とした場合、仕込み量 25vol.%において、それぞれ 21±11、24±4 vol.%であった。以上の結果から、Ti(O-i-C₃H₇)₄ からの TiO₂ 被覆と NH₃ ガスによる窒化を組み合わせることで、容易にナノサイズ TiN の Si₃N₄ への均一被覆が可能であることが明らかとなった。

第四章では、Ti(O-i-C₃H₇)₄ からの含有法による TiN 被覆方法をβ-sialon (z=2)に適用した。sialon においても、第三章の Si₃N₄ と同様に 10-20 nm の TiN を被覆できた。第三、四章の結果から、本研究で確立した TiN 被覆方法は汎用性があることが示された。

第五章では、ナノサイズの TiN を SPS により焼結した。TiN は TiCl₄ と Ti(O-i-C₃H₇)₄ の加水分解により合成した微細な TiO₂ 粒子を NH₃ ガス中で窒化して得た。これまで報告されている TiN 焼結体は、不純物を含んでいるか、数 GPa、>2000 °C といった過酷な環境で合成されている。本研究では、1600 °C、39 MPa、保持時間 0 min という低温かつ短時間の SPS で緻密な単一相 TiN 焼結体(~98 %)を初めて作製できた。

第六章では、調製した TiN/Si₃N₄ および TiN/sialon 複合粒子を SPS により焼結した。TiN/Si₃N₄ および TiN/sialon 焼結体は焼結助剤無添加にもかかわらず、それぞれ、25 vol.%、10 vol.% TiN 添加量で >95 %の相対密度を示した。緻密化に関与する因子として、TiN/Si₃N₄ においては、TiN 格子中の残余酸素と Si₃N₄ の反応によるガラス相と TiN 同士の直接結合、TiN/sialon では、TiN と sialon 中の Al と O の反応によるガラス相が推測された。放電加工可能な低抵抗率化(~10⁻³ Ω cm)に必要な TiN 添加量は、TiCl₄ と Ti(O-i-C₃H₇)₄ からの TiN/Si₃N₄ では、それぞれ、23、17.5 vol.%、TiN/sialon では 25 vol.%となり、機械混合粉末の場合(ca. 30 vol.%)と比較して 5~13 vol.%もの TiN 量が減少可能であることが明らかとなった。実際に 25vol.% TiN/Si₃N₄ 焼結体は、放電加工によりφ0.5 mm の穴を形成できた。以上より、本研究で確立した TiN 被覆粒子の調製および焼結方法は、少ない TiN 添加量で導電性を示す複合材料

を合成できる新規な方法であることが明らかとなった。

第七章は、本研究の総括であり、本研究の複合材料作製法の有効性が示されている。

学位論文審査の要旨

主査	教授	嶋田志郎
副査	教授	小平紘平
副査	教授	金野英隆
副査	教授	吉川信一
副査	助教授	高橋順一

学位論文題名

Fabrication of highly electroconductive ceramics from Si_3N_4 -based particles coated with nano-sized TiN through chemical process

(化学的手法により調製したナノサイズ TiN 被覆 Si_3N_4 基粒子からの
高導電性セラミックスの作製)

現在、高強度、高硬度を示す高温構造材料である窒化ケイ素基材料（窒化ケイ素(Si_3N_4)やサイアロン(sialon; $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-2}$))は機械加工が難しいことから、その用途拡大が遅れている。しかし、これらマトリックス中に金属に匹敵する高電気伝導性 TiN ネットワークを形成できれば、放電加工により容易に複雑形状に精密加工が可能となる。しかし、TiN/ Si_3N_4 複合セラミックスは原料の機械混合粉末に助剤を添加し、高温焼結(>1800 °C)で作製されているのが現状である。機械混合では不均一な領域が生じてしまうため、30 vol.%以上の TiN を添加しなければ Si_3N_4 に導電性を付与できない。そこで、 Si_3N_4 を TiN 粒子で被覆した複合粒子を作製できれば、複合セラミックス中の不均一性が改善され、導電性ネットワークに必要な TiN 量が大幅に減少できる。しかし、大気中で安定な TiN 前駆体を合成することが困難なため、高純度の TiN を均一に被覆した Si_3N_4 粒子は合成されていない。

本論文では、化学的手法による TiO_2 被覆と NH_3 ガスによる窒化反応を組み合わせ、簡便に高純度のナノサイズ TiN を被覆する方法を確立し、さらに、放電プラズマ焼結(SPS)によってこの複合粒子の粒成長を制御して緻密な焼結体を作製した。TiN 添加量による焼結体の相対密度、微細構造、電気抵抗率への影響を検討した結果、出発試料としてナノサイズ TiN 被覆 Si_3N_4 基粒子を用いると、少量の TiN 添加量でも導電性を有する緻密な Si_3N_4 基セラミックスを作製でき、放電加工が可能であることを示した。

第一章では、序論として本研究に至る過程を述べている。

第二章では、 Si_3N_4 の HCl 懸濁液中における TiCl_4 と尿素の加熱加水分解反応から、 Si_3N_4 粒子上に

TiO₂を被覆した後、NH₃ガス中1000℃で窒化することで10 - 20 nmのTiNで被覆されたSi₃N₄複合粒子が合成可能であることを初めて明らかにした。TiN被覆の均一性はTiO₂の被覆状態に影響され、Si₃N₄の濃度や加熱時間により制御することができた。

第三章では、Ti(O-i-C₃H₇)₄ (TiO₂前駆体溶液)の加水分解反応を制御し、最初にSi₃N₄にTiO₂を被覆し、引き続き、窒化反応を利用してTiNの被覆を行った。Si₃N₄を1.0 vol.% H₂Oを含む2-プロパノール中に分散させ、15℃に冷却しながら前駆体溶液含有Si₃N₄懸濁液を調製した後、40℃に加熱することでTiO₂をSi₃N₄粒子表面に均一被覆した(含有法)。TiO₂/Si₃N₄複合粒子をNH₃ガス中、800℃で加熱したところ、10 - 20 nmのTiN被覆Si₃N₄粒子が生成した。TiNの被覆量は、TiCl₄およびTi(O-i-C₃H₇)₄を原料とした場合、仕込み量25 vol.%において、それぞれ21±11、24±4 vol.%であった。以上の結果から、Ti(O-i-C₃H₇)₄からのTiO₂被覆とNH₃ガスによる窒化を組み合わせることで、容易にナノサイズTiNのSi₃N₄への均一被覆が可能であることを明らかにした。

第四章では、Ti(O-i-C₃H₇)₄からの含有法によるTiN被覆方法をβ-sialon (z = 2)に適用した。sialonにおいても、第三章のSi₃N₄と同様に10 - 20 nmのTiNを被覆できた。第三、四章の結果から、本研究で確立したTiN被覆方法は汎用性があることが示された。

第五章では、ナノサイズのTiNをSPSにより焼結した。TiNはTiCl₄とTi(O-i-C₃H₇)₄の加水分解により合成したナノサイズTiO₂粒子をNH₃ガス中で窒化して得た。これまで報告されているTiN焼結体は、不純物を含んでいるか、数GPaの圧力下、温度> 2000℃といった過酷な環境で合成されている。本研究では、1600℃、圧力39 MPa、保持時間0 minという低温かつ短時間のSPS焼結で緻密な単一相TiN焼結体(~98%)を初めて作製できた。

第六章では、調製したTiN/Si₃N₄およびTiN/sialon複合粒子をSPS焼結した。TiN/Si₃N₄およびTiN/sialon焼結体は焼結助剤無添加にもかかわらず、それぞれ、25 vol.%、10 vol.% TiN添加量で>95%の相対密度を示した。緻密化に関与する因子として、TiN/Si₃N₄においては、TiN格子中の残余酸素とSi₃N₄の反応によるガラス相とTiN同士の直接結合、TiN/sialonでは、TiNとsialon中のAlとOの反応によるガラス相が推測された。放電加工可能な低抵抗率化(~10³ Ω cm)に必要なTiN添加量は、TiCl₄とTi(O-i-C₃H₇)₄からのTiN/Si₃N₄では、それぞれ、23、17.5 vol.%、TiN/sialonでは25 vol.%となり、機械混合粉末の場合(ca. 30 vol.%)と比較して5~13 vol.%ものTiN量が減少可能であることが明らかとなった。実際に25 vol.% TiN/Si₃N₄焼結体は、放電加工によりφ0.5 mmの精密な穴を形成できた。以上より、本研究で確立したTiN被覆粒子の調製および焼結方法は、少量のTiN添加量で高導電性を示す複合材料を合成できる新規な方法であることを明らかにした。

第七章は、本研究の総括であり、本研究のSi₃N₄基複合材料作製法の有効性が示されている。

これを要するに、著者は、化学的ルートによってナノサイズTiNを窒化ケイ素、サイアロン粒子表面に均一に被覆する手法を新たに開発し、その複合粒子を放電プラズマ焼結することによって、低温でかつ少量のTiN量で放電加工が可能なTiN/Si₃N₄焼結体の作製に成功したもので、機能性セラミックス

材料工学の発展に貢献すること大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。