

論文の内容の要旨

論文題目 Microstructure Control of Si-based Non-Oxide Ceramics through Precursor Design

プレカーサーの化学構造設計を利用したケイ素基非酸化物セラミックスの組織制御

氏名 岩本雄二

ケイ素系金属有機ポリマーを前駆体として用いたセラミック材料の合成は、1970年代にその有効性が示された後、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC) などのケイ素基非酸化物セラミックスの合成研究が活発化している。しかし、前駆体の化学組成や構造とセラミックスの組織形成の関係、あるいは前駆体とセラミック粉末の複合粉末からの組織形成についての詳細な議論を行った研究例は極めて少ない。本論文は、 Si_3N_4 系セラミックスを対象とした前駆体の化学組成、構造制御による新たな微構造制御技術、および SiC 系セラミックスを対象とした前駆体の成形バインダとしての応用と微構造制御技術の開発により、これらのセラミックスの高温構造用部材としての応用をはじめ、より広範囲な分野での応用に寄与することを目的とした研究成果をまとめたものである。

本論文は8章からなり、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、金属有機ポリマーを利用した Si_3N_4 系および SiC 系セラミックスの合成手法についてレビューを行い、本研究の背景と目的について述べた。

第2章は、 SiC ナノ/マイクロ粒子分散 Si_3N_4 - Y_2O_3 セラミックスを対象として、 Si_3N_4 マトリックス、 SiC 分散粒子そして焼結助剤として機能する Y_2O_3 を含有する前駆体 (Y-DEOPHS) の設計と合成、および Y-DEOPHS を熱分解して得られる多元素系アモル

ファスセラミックスの結晶化挙動と組織形成についての研究結果を記している。Y-DEOPHPS は、パーヒドロポリシラザン (PHPS) を $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 、および $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ で化学修飾して合成した。FT-IR および NMR スペクトル解析より、PHPS と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ は Si-O-C 結合、PHPS と $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ は N-Y 結合をそれぞれ形成していることを確認した。Y-DEOPHPS を窒素中、 1000°C で熱分解して得られた [Si-Y-O-C-N] アモルファス粉末を成形後、窒素中で 1800°C まで加熱すると、 Si_3N_4 マトリックスが微細なウイスカ状に成長した特異な繊維状組織を有する多孔体が合成できることを見出した。このような組織形成は、加熱中に生成した SiO や CO 等のガスによって成形体中に形成された空間内で、アモルファス相より生成した Si_3N_4 結晶粒子が、立体障害を受けることなく成長できたためと推察された。

第3章では、SiC ナノ/マイクロ粒子分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ セラミックスを対象に、前駆体の化学構造と SiC の分散状態の関係についての研究結果を述べている。PHPS、ポリカルボシランヒドロオキシド (PCS-OH)、および $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ より新たに前駆体、Y-PCSOPHPS を合成した。FT-IR、NMR スペクトル解析と分子量分布評価により、PHPS と PCS-OH は、Si-O-Si 結合を介して共重合体を形成していることを確認した。Y-PCSOPHPS および Y-DEOPHPS を窒素中で熱分解した後、 1800°C でホットプレス焼結した結果、理論密度まで緻密化した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$ セラミックスを合成できた。TEM 観察により、いずれの焼結体の場合も、SiC は粒径 $10\sim 600\text{nm}$ で粒子分散していることを確認した。さらに、二次イオン質量分析 (SIMS) で SiC 粒子の分散状態を評価した結果、Y-PCSOPHPS を用いると、 $\text{SiC-Y}_2\text{O}_3$ と SiC ナノ/マイクロ粒子分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ で構成されたユニークな二相系コンポジットが合成できること、一方、Y-DEOPHPS では均一な SiC ナノ/マイクロ粒子分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ が合成できることを明らかとした。以上の結果より、SiC ナノ/マイクロ粒子分散 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ を対象とした前駆体の化学構造制御により、SiC 粒子の分散状態をナノ/マイクロサイズレベルで制御できることを明らかとした。

第4章は、TiN、あるいは Ti(C,N) ナノ/マイクロ粒子分散 Si_3N_4 セラミックスを対象とした前駆体の合成と、 Si_3N_4 系セラミックスの結晶化および組織形成についての研究結果を記している。前駆体は、PHPS を TiX_4 ($\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}, \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) で化学修飾して合成した。FT-IR、NMR スペクトル解析より、前駆体には N-Ti 結合が生成していることを確認できた。前駆体のアモルファス相への変換を種々検討した結果、 $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ を用いた前駆体 (TNPHPS) が、アモルファス相中の不純物酸素の低減に最も有効であること

が分かった。そこで TNPHPS より合成した [Si-Ti-O-C-N] アモルファス相の結晶化挙動を、PHPS から合成した [Si-N] アモルファス相と比較して詳しく調べた。XRD 解析および TEM 観察により、[Si-N] アモルファス相からの Si_3N_4 の結晶化は 1200°C で開始するが、[Si-Ti-O-C-N] アモルファス相では 1400°C まで TiN ナノ粒子が分散した [Si-Ti-O-C-N] アモルファスとなり、Ti 原子は Si_3N_4 の結晶化を著しく抑制することを明らかとした。また、 $1600\sim 1800^\circ\text{C}$ では、 100nm 以下の Ti (C, N) ナノ粒子が分散した Si_3N_4 が生成することを確認した。以上より、TNPHPS は TiN、あるいは Ti (C, N) ナノ/マイクロ粒子分散 Si_3N_4 セラミックスの合成に有用であることを明らかとした。

第 5 章では、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti (C, N)-Y}_2\text{O}_3$ を対象に、Ti 原子が Si_3N_4 系セラミックスの組織形成に及ぼす影響に関する研究結果を記している。TNPHPS を $\text{Y(OCH(CH}_3)_2)_3$ で化学修飾して前駆体 (Y-Ti-PHPS) を合成した。Y-Ti-PHPS は、 1000°C で熱分解した後、窒素中で 1800°C まで加熱して結晶化挙動を調べるとともに、ホットプレス焼結して組織形成挙動を調べた。その結果、Ti 元素は 1400°C までは Si_3N_4 の結晶化を抑制するが、 1600°C より高温では Si-Y-Ti-O-N 系の液相を生成して、 Si_3N_4 相の $\alpha\text{-}/\beta\text{-}$ 相転移を促進すると考察された。また、ホットプレス焼結体の微構造組織評価より、非常に微細で均一な組織を有する Si_3N_4 系セラミックスが得られることを確認した。さらに TEM を用いた解析により、粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の Ti (C, N) 粒子は Si_3N_4 マトリックス粒界に分散していることを確認した。以上の結果より、Ti 原子は 1600°C より高温における $\alpha\text{-}/\beta\text{-}\text{Si}_3\text{N}_4$ 相転移を促進するとともに、 Si_3N_4 マトリックス粒子の粒成長を抑制する Ti (C, N) 分散粒子をその場生成させる前駆体として機能して、非常に微細で均一な組織を有する Si_3N_4 系セラミックスが生成したと結論づけられた。

第 6 章は、SiC セラミックスを対象に、粉末冶金法による合成プロセスへの前駆体の応用と新たな微構造制御技術の開発を目的として、SiC の前駆体として有用なポリカルボシラン (PCS) に $\text{CF}_2\text{H(CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}$ 基を導入して成型助剤としての機能を高めるとともに、焼結過程で SiC に変換可能な自己バインダ (PCSO CF1) の合成と評価に関する研究結果を記している。PCSO CF1 の化学構造は FT-IR で確認し、PCSO CF1 をコートした SiC 複合粉末では、成形性が明らかに向上することを確認した。また、複合粉末の熱分解挙動を示唆熱天秤とガスクロマトグラフィーおよび質量分析で解析して、PCSO CF1 の有機フッ素基は $300\sim 500^\circ\text{C}$ で熱分解して消失することを確認した。さらに複合粉末の TEM 観察により、PCSO CF1 は 1000°C で SiC ナノ粒子を生成することを確認して、自己バインダとし

での基本的な機能を有することを明らかとした。

第7章では、自己バインダを応用した SiC セラミックスの合成と、機械的特性および微構造組織形成に関する研究結果を述べている。ここでは、より分子量の大きい PCS とシランカップリング剤、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ より、新たな自己バインダ (PCSOCF2) を合成した。PCSOCF2 は、 1000°C の加熱により、75% の高収率で SiC セラミックスへ変換できることを確認した。また、PCSOCF2 を 5% コートした SiC 複合粉末では、室温での飽和水蒸気下における耐酸化特性と成形性が向上し、PCSOCF2 の粉末成形バインダとしての有用性を確認できた。PCSOCF2 を 1~10% コートした SiC 複合粉末のホットプレス焼結体を合成して評価した結果、比較的少量 (3~5%) の PCSOCF2 をコートした SiC 複合粉末の焼結体では、強度のばらつきが大幅に低減されて、通常フェノールを添加した焼結体と比較して約 50MPa 高い平均強度、550MPa に向上できることを見出した。また焼結体の微構造組織も、特に PCSOCF2 のコート量が 3~5% で均一性に優れることが分かった。これらの結果より、PCSOCF2 は SiC セラミックスの微構造組織の均一性と強度特性の向上に有効な自己バインダとして有用であることを明らかとした。

第8章は結論であり、本研究の各章での結果をまとめ、本研究成果を基にした今後のケイ素基非酸化物セラミック部材の開発展望について述べた。

以上のように、本研究内容は、前駆体の化学、セラミックスの組織形成に関する学術的研究のみならず、 Si_3N_4 および SiC セラミックスの高温構造用部材としての応用をはじめ、より広範囲な分野での応用につながる工業技術を提供している。