HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Combustion Synthesis of SiAlON Powders [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	牛, 晶
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11564号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57191
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Niu_Jing_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士 (工学)　氏名　牛 晶

審査担当者　主　査　教　授　秋山 友宏
副　査　教　授　松浦 清隆
副　査　教　授　三浦 誠司

学位論文題名

Combustion Synthesis of SiAlON Powders
(サイアロン粉末の燃焼合成)

サイアロン (SiAlON) は窒化ケイ素 (Si_3N_4) の一部を Al および O で置換することにより得られるエンジニアリング・セラミックスの総称である。サイアロンは窒化ケイ素よりも高温環境下での機械的強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性、耐食性に優れている。その実用例として、アルミ鋳造器具、自動車部品、切削工具用焼結品の他に Eu 等をドープした LED 用蛍光体粉体がある。

燃焼合成法は自己伝播型発熱を利用する無機化合物の合成法で、短時間、省エネルギーで高純度製品の合成が可能であり、200 種類以上の化合物の合成が報告されている。サイアロンの燃焼合成は、原料粉末である Si、Al、SiO_2 混合物の一端を着火すると外部からの加熱無しで合成できるため、省エネルギー製造法として有望である。通常のサイアロンの燃焼合成では燃焼温度が 2300 K 超の高温に達するため Si 粒子が融着し Si 内部への窒素の浸透が阻害され、未反応 Si が残留する。そのため一般には燃焼温度を低下させるための希釈材としてサイアロン自身を原料の 50 mass% 程度添加する必要があった。その結果、時間当たりの生産効率が低下し、製造コストの増大を招く可能性がある。そこで本研究ではこの問題点を解決するために、1) カオリン添加法による β-SiAlON の燃焼合成 (第二章)、2) 塩補助法による α および β-SiAlON の燃焼合成 (第三章、第四章)、および 3) 塩補助燃焼合成法の β-SiAlON 蛍光体製造への応用 (第五章) を提案し、実験的に調査した。

第一章では、本研究の背景および目的を述べた。

第二章では、カオリン添加法による β-SiAlON の燃焼合成について述べた。カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) に含まれる結晶水の脱水反応 (吸熱反応) により反応温度が低下した。Si、Al およびカオリンを原料とし、組成 β-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$(z=1) の化学量論比の原料粉末をボールミルにより混合後、1 MPa 窒素下で燃焼合成したところ、未反応 Si を含まない高純度 β-SiAlON (z=1) が得られた。一方、カオリンに変えて脱水カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) を用いて燃焼合成したところ、未反応 Si が検出された。以上の結果から、燃焼合成の反応熱がカオリンの結晶水の脱水反応 (吸熱) に消費されることにより反応系の温度が適度に低下し、生成物の純度向上に成功した。

第三章では、各種塩 ($NaCl$、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$) の顕熱および潜熱を利用した燃焼合成法による β-SiAlON (z=0.25-3) の製造について述べた。第 1 節では原料 Si、Al、SiO_2 に助剤として少量の NaCl を混合し燃焼合成した。NaCl の添加により、未反応 Si が減少し、燃焼合成後の粒子が細粒化した。これらの結果は、NaCl 添加が (i) 融解 (1073 K, δH= - 82.1 kJ/mol) および蒸発 (1686 K, δH= - 202.1 kJ/mol) に伴うエンタルピー変化が β-SiAlON の燃焼合成に伴う反応熱を吸収し、(ii) 液相および気相の NaCl が Si 粒子間に侵入することで Si 粒子の融着を防止し、β-SiAlON 粒子が

微細化することを明らかにした。一方、NaCl を過剰添加すると燃焼温度が低下し過ぎたため、反応が伝播しなかった。また z 値が増加すると、高純度生成物を得るための NaCl の添加量は増加した。第 2 節では塩の種類 (KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$) が β-SiAlON (z=1) の燃焼合成に及ぼす影響を調査した。これらの塩化物の相変化潜熱量の差により、単相 β-SiAlON を合成するための各塩の最適添加量は異なることが明らかになった。また、塩の化学組成の違いが結晶成長に影響し、生成した β-SiAlON の結晶形状を変化させた。第 3 節では NaCl と β-SiAlON (z=1) 希釈材が燃焼合成プロセスに及ぼす影響を比較した。従来の β-SiAlON 希釈材の添加量に比べ NaCl 添加量は減少し、時間当たりの生産効率は増加した。また、微粉末を得るための複雑な粉砕工程が簡略化され、製造コストの低下が期待できる。

第四章では塩補助燃焼合成法による α/β 複合サイアロンおよび α-SiAlON の製造について述べた。α-SiAlON 粒子は等軸晶で高硬度、耐酸化、耐摩耗等に優れ、β-SiAlON は高強度、高靭性の特徴を有している。α/β 複合サイアロンの焼結体は単独の場合よりも優れた特性を示すことが知られているため、本研究では、α/β 複合サイアロンおよび α-SiAlON を注目し、塩 ($NaCl$ および $MgCl_2$) を助剤として原料に混合して燃焼合成した。結果として残留 Si なしの高純度 α/β 複合サイアロンの合成に成功した。また、複合サイアロンの α/β 比率と生成物の形状の関係を明らかにした。

第五章では塩補助燃焼合成法による β-SiAlON 蛍光体合成の応用について述べた。Eu^{2+} ドープしたサイアロンは高温安定性に優れる蛍光体として注目されている。従来の合成法は原料が高価、製造工程が複雑、エネルギー多消費の問題がある。そこで本研究では塩補助燃焼合成法を Eu^{2+} ドープした β-SiAlON 蛍光体合成にはじめて適用し、その妥当性を実験的に検証した。出発原料を Si、Al、SiO_2、Eu_2O_3、$NaCl$ として合成した Eu^{2+} ドープした β-SiAlON 蛍光体は、405 nm の励起光照射において 526〜537 nm のピークを持つブロードな緑色発光を示した。また合成した β-SiAlON 蛍光体は市販蛍光体より高温安定性に優れた特性を示した。

第六章では一般的な結論として本研究の主要な成果を総括した。

本研究は高純度サイアロン合成に注目し、これまでの顕熱利用型希釈材添加に代えて、潜熱を利用する新たな燃焼合成法 1) カオリン添加法による β-SiAlON の燃焼合成、2) 塩補助法による α および β-SiAlON の燃焼合成、および　3) 塩補助燃焼合成法の β-SiAlON 蛍光体製造への応用を提案し、それらの応用可能性を材料工学および反応工学の観点から明らかにした。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があるものと認める。