

氏 名	Li 李	Jing 敬	Feng 鋒
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	平成 3 年 3 月 28 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	SiC-AlN 系複合セラミックスの焼結合成と その機械的性質に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三	東北大学教授 平井 敏雄	
	東北大学教授 田谷 稔		

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

一般にファインセラミックス材料は低比重, 高耐食・耐酸化性, 高耐熱性および高硬度などの優れた特長を有し, エネルギーの有効利用および宇宙開発などの多くの先端技術の領域において大いに注目されている新素材である。特に炭化ケイ素 (SiC) 焼結体は 1773K 以上の高温においても高い強度を示し, ガスタービンエンジンなどの高温構造用部材への適用が期待されている。しかしながら, 現状では室温強度と破壊靱性はまだ充分に高くないことが SiC の最大の欠点として挙げられている。近年, その他のセラミックスの場合と同様に, 主として粒子分散強化などのメカニズムにより, SiC の強靱化を図る研究が進んでいるが, まだ SiC の優れた高温特性を犠牲しない有効な強靱化法は開発されていない。金属材料の強靱化によく用いられている合金化 (アロイング) の手法はセラミックス材料の強靱化にも適用できることが期待されているが, これまでにセラミックス材料の状態図の研究不足と様々な製造上の制約のため, それはあまり試みられていない。

一方, 高温構造用セラミックスの用途を拡大するために, 物性値の幅広い制御も望まれている。本研究は, セラミックスアロイングの可能な SiC-AlN 系について, 全組成範囲にわたる複合セラミックスの焼結合成プロセスおよび 1773K に至る機械的性質と変形挙動を明らかにし, 現行の構造部材あるいは多様な組成制御と機能制御が要求される超耐熱傾斜機能材料への応用を検討することを目的として行ったものである。

第2章 SiC-AIN アロイおよび in-situ 複合粉体の反応合成

これまで、SiCとAINの間に広い組成範囲で固溶体（アロイ）が生じると報告されているが、拡散係数が小さいSiCとAINの素粉末混合物を固相焼結するだけでは、均一な組成の固溶体を合成するためにはかなり困難であることが分かってきた。そこで、本章では、反応焼結法によるSiC-AIN アロイおよび in-situ 複合体の合成プロセスを明らかにした。すなわち、少量のCaOを混合添加したSi₃N₄微粉、AIN微粉および炭素粉の原料粉末を約1973Kにおいて焼結させると、サブミクロンの微細粒のSiC-AIN粉体が形成される。その粉体は、35mol%まではSiC-AIN固溶体であり、その組成以上ではin-situ複合体となる。合成したSiC-AIN固溶体は原料粉末よりも1/3程度微細で、0.3μmの平均粒径をもつ。さらに、これまで不明確であった反応過程を調べた結果、合成反応は、約1873K付近におけるCaO系α-サイアロンの形成と約1973K以上におけるα-サイアロンの炭素による還元の2段階にわけて進行することが分かった。図1のような反応過程のモデルが考えられ、また、その反応式は次のように推定された。

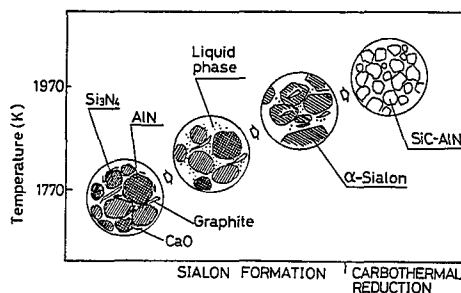
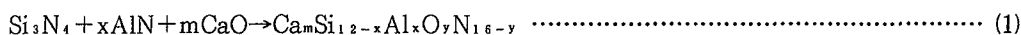


図1 SiC-AIN アロイの合成反応過程の模式図。



第3章 SiC-AIN アロイ粉体、in-situ 複合粉体および素粉末混合物の HIP 焼結

本章では、熱間等方圧成形（HIP）法による本系複合セラミックスの作製について述べている。

まず、2073Kの高温HIP焼結により合成したSiC-AINアロイ粉および in-situ 複合粉体を緻密化させ、SiCの焼結性に対するAIN固溶効果を調べた。その結果、同じ圧力下で通常のSiC市販粉末は2223Kでも緻密化しなかったが、合成したSiC-AINアロイ粉末はよい焼結性を示し、より低温（約2173K以下）でも密度100%に緻密化した（図2）。この結果はAINによるセラミックアロイングによりSiCの難焼結性を改善できることを示す。

また、本セラミックス系の幅広い応用のため、SiCとAINの市販粉末を機械的に混合した素粉末混合物から、SiC-AIN複合セラミックスのHIP焼結合成を行い、全組成範囲にわたる混合複合体を作製した。この場合においても、AIN粒子添加がSiC

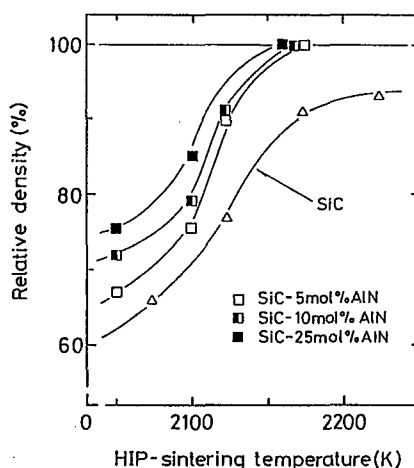


図2 HIP焼結体の密度と焼結温度との関係。

の緻密化を促進するので、比較的低い温度で緻密な複合焼結体を得られた。さらに、焼結体のミクロ構造と組成分布を調べ、SiCの緻密化に対するAlN固溶および添加効果について考察した。

第4章 室温におけるSiC-AlN系複合セラミックスの機械的性質

以上に作製したSiC-AlNアロイ、in-situ複合体および素粉末混合複合体について、室温における弾性率、ビッカース硬度、4点曲げ強度と破壊靱性を測定し、強靱化へのアロイングと2相複合効果について考察を行った。

まず、本系においては、組成および製造プロセスを制御することにより、材料設計に要求される幅広い弾性率および硬度値をもち、しかも比較的高強度と高靱性のセラミックスを作製することができる特長があることを示した。

図3に室温強度および破壊靱性をまとめた。通常のSiC単体焼結体とそのコンポジットに比べ、単相固溶体であるSiC-AlNアロイは高い曲げ強度を示し、特にSiC-5mol%AlN固溶体では、SiCの2倍程度高い曲げ強度が得られた。また、強度の向上と同時にAlN固溶による破壊靱性値の向上も見られた。一方、SiCとAlNの素粉末混合粉をHIP焼結して作製した2相複合複合体においては、5~25mol%AlN組成範囲では強度はAlN添加量の増加とともに高くなり、SiC単体の平均曲げ強度が約500MPaであることに對して、25mol%では約625MPa以上の平均曲げ強度値が得られた。さらに2相混合複合体においては、固溶効果の他に粒子分散効果がかなり靱化に寄与するため、単相アロイよりも破壊靱性値は大きく、SiC単体の2倍程度大きい靱性値をもつ2相複合体が得られた。

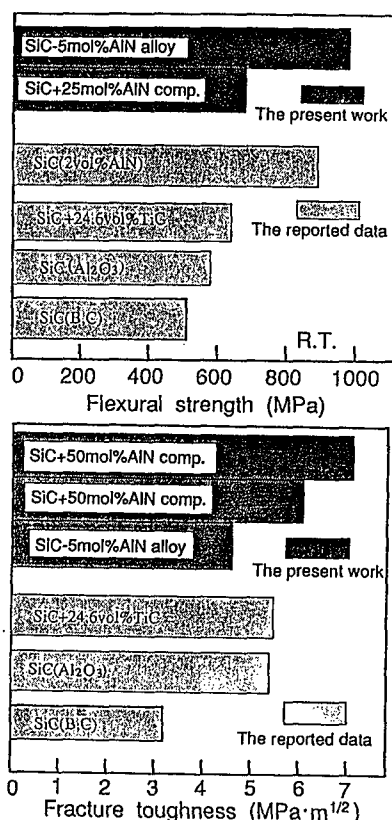


図3 通常材との強度および靱性の比較。

第5章 高温におけるSiC-AlN系複合セラミックスの機械的性質

SiC, AlNおよびSi₃N₄などの非酸化物セラミックスは高温で使用されるケースが今後益々増えるため、高温の機械的特性は非常に重要となってきた。本章では、最近開発された改良型の小型パンチ(MSP)試験により、SiC-AlN系複合セラミックスの高温強度および高温変形挙動を調べた。その結果、焼結条件を制御した単相SiC-AlNアロイ、特に緻密化に必要とされる最低温度(2173K)でHIP焼結したSiC-25mol%AlN組成において、1773Kといった比較的低温で塑性変形挙動が観察された(図4)。破面および結晶粒径などの組織観察結果に基づく考察により、その塑

性変形は、サブミクロンの微細粒組織に起因する粒界すべり変形によるものと推定された。一方、上記条件以外組織のSiC-AlNアロイ、複合組織を示すSiC-50, 70molAlN組成のin-situ複合体およびSiC>25mol%AlN組成の素粉末混合複合体は1773K以上の高温においても高い強度を保つ。

第6章 SiC-AlN系複合セラミックスの応用

まず、通常のSiCとその複合セラミックスに比べ、優れた高温強度と耐酸化性、さらに高強度および高靱性を有する本SiC-AlN系複合セラミックスは、SiCベースの高温構造用セラミックスとして有望であることを示した。さらに具体的な応用例として、超耐熱傾斜機能材料の高温側のセラミックス材料が考えられる。そのため、設計に必要な熱伝導率および熱膨張係数などの物性値を測定した。その結果、図5に示すように、本系においては熱伝導率を幅広く制御することができることがわかった。特にAlNの固溶は、SiCの熱伝導率を大きく低減し、耐熱傾斜機能材料にとって重要な遮熱性を確保できる。また、本研究結果に基づくSiC-AlN/Mo, W系の超耐熱傾斜機能材料の設計と試作について述べた。

第7章 総括

本章では本研究で得られた結果を要約して記述した。

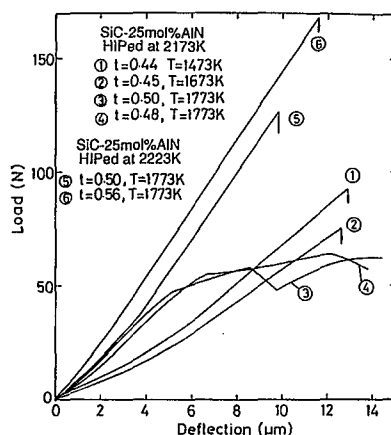


図4 SiC-25mol%アロイの高温MSP試験曲線。
(t: 試料厚さ, T: 試験温度)

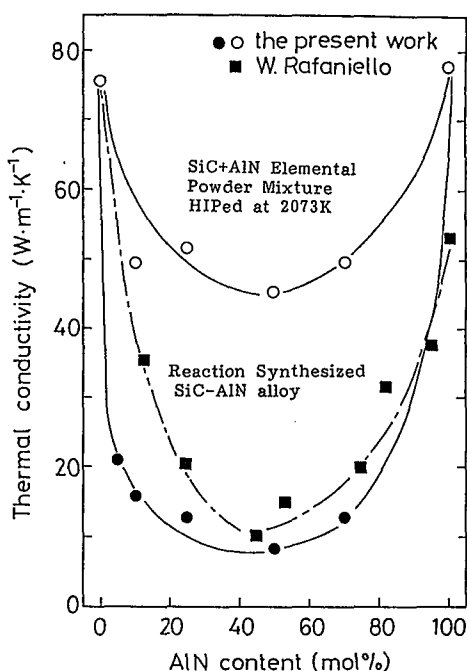


図5 SiC-AlN系の熱伝導率の組成依存性。

審 査 結 果 の 要 旨

高温構造用セラミックスの用途を拡大するために、物性値の幅広い制御が望まれている。本論文は、セラミックスアロイングの可能な SiC-AlN 系について、全組成範囲にわたる複合セラミックスの焼結合成プロセスおよび 1773K に至る機械的性質および変形挙動を明らかにし、現行の構造部材あるいは多様な組成制御と機能制御が要求される超耐熱傾斜機能材料への応用を検討することを目的として行った研究の経緯をまとめたものであり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の意義と目的とを述べている。

第 2 章では、微細粒の SiC-AlN アロイおよび in-situ 複合粉体の合成について述べ、また、これまで不明確であった反応過程を明らかにしている。

第 3 章では、SiC-AlN アロイ粉、in-situ 複合粉および SiC と AlN の素粉末混合粉の HIP 焼結による、SiC-AlN 複合セラミックスの作製について述べている。AlN の添加による焼結促進、完全緻密化条件および複合組織形成条件を明らかにしている。

第 4 章では、反応合成粉および素粉末混合粉より作製した SiC-AlN アロイおよび多相複合セラミックスの室温における機械的性質について述べ、固溶および 2 相複合化による強靱化メカニズムについて考察している。固溶体形成および 2 相複合化は、強度および靱性を向上させ、特に固溶化は強度向上に、2 相複合化は靱性向上に有効であることを明らかにしている。

第 5 章では、室温から 1773K の温度範囲における本系セラミックスの強度変化の測定および高温における変形挙動について述べている。一般に、本系セラミックスにおいては 1770K まで高温強度が維持されるが、焼結条件を制御した SiC-25mol%AlN 固溶体においては、微細粒組織に起因すると推定される塑性変形が起こることを明らかにしている。

第 6 章では、高温構造用セラミックスおよび超耐熱傾斜機能材料を例としてとりあげ、本系材料の具体的応用についての展望を述べている。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、SiC-AlN 系複合セラミックスの熱機械的性質の幅広い制御条件を明らかにし、本系セラミックスの特性向上および具体的応用への指針を与えたものであり、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。