

氏名	しげがきやすひろ 茂垣康弘
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月10日
学位授与の法的根拠	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和63年3月 東京工業大学理工学研究科化学工学専攻修士修了
学位論文題目	積層構造を有する窒化ケイ素系セラミックスの作製と 機械的特性
論文審査委員	主査 東北大学教授 島田 昌彦 東北大学教授 平井敏雄 東北大学教授 川崎 亮

論文内容要旨

第1章 緒言

構造用セラミックスの中で、窒化ケイ素は強度、靱性、耐熱衝撃性等の優れた特性をバランス良く有しており、機械構造部品としての適用が広範囲で進みつつある。機械構造部品として窒化ケイ素に要求される特性は年々高度化しつつあり、強度の向上を始めとして、長時間の安定性、破壊靱性を含む損傷許容性等多岐にわたる諸物性を同時に兼ね備えた材料が望まれている。構造材料としてセラミックスを用いる場合、金属系の材料との組み合わせ構造が必要となる。このような組み合わせ構造のシステムではセラミックスと金属系材料との熱的、機械的性質の違いからひずみ差が発生する。特に、拘束条件の厳しい静止部品等に負荷される応力およびそれに起因する破壊は、このひずみ差が原因となる。この種のセラミックスの破壊の回避には、材料の破断ひずみの増大が必要である。

従来、窒化ケイ素の破断ひずみの向上は強度の向上によって行われてきた。微構造を制御し強度を向上させる研究が、様々な方法で行われており、1600 MPa以上の強度も報告されている。一方、高強度化とは違う観点から破断ひずみを考えると、強度を維持しつつ弾性率を低下させることができれば、結果的に破断ひずみの増大を達成させることができる。この考え方は極めて単純であるが、低弾性による破断ひずみの増大の観点での研究は今までに例がない。低弾性特性は、内部の温度差に起因する熱応力に代表される内部応力の低減にも有効であり、熱衝撃特性の向上も期待できる。しかしながら、低弾性率相の複合を考えた場合、低弾性率相は低強度であるため、一般的な複合則を強度に適用すれば複合体の弾性率の低下とともに強度も低下してしまうことになる。低弾性率相の複合化による破断ひずみの増大を図るためには、強度の劣化を防ぎつつ低弾性率相を複合化する新しい製造技術を開発することが重要な課題となる。

本研究では、層状に低弾性率層を複合化することによって、従来注目されていなかった複合体の低弾性率化による破断ひずみの向上を目指した。積層構造では、高靱性化を含む損傷許容性の向上を目指した研究は多いが、低弾性率層の複合化による破断ひずみの変化の観点からの研究は前例が無い。そこで、低弾性率層としてβサイアロンと多孔質窒化ケイ素を用いて、緻密な窒化ケイ素との積層体を作製した。得られた積層体の、弾性率、強度を詳細に評価し、積層体の破断ひずみを単層の強度向上の観点から考察した。さらに、緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体に関しては破壊靱性の評価を行い、積層体構造とき裂進展挙動との関係を明らかにした。

第2章 β サイアロン/窒化ケイ素積層体の作製と微構造

β サイアロンは、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で表される窒化ケイ素系の固溶体であり、弾性率は z 値の増加とともにほぼ直線的に減少する。本章では、 $z=3$ 組成の β サイアロン層を低弾性率層として用いて、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体を作製し、微構造、焼結体特性を評価することを目的とした。一方、 β サイアロンは、窒化ケイ素の組成から直線的に固溶域を持つ固溶体であるため、相互の拡散を抑制しつつ緻密化を促進させる目的で、焼結反応はホットプレスにより行い、比較的低温短時間の処理に留めることとした。さらに、ホットプレス後の積層体では、界面付近での固溶成分や焼結助剤の拡散、およびサイアロン層の固溶量を調べ、 β サイアロンと窒化ケイ素の共存状態を詳細に検討した。

テープ成形/グリーンテープ積層/ホットプレスの製造プロセスにより明瞭な2層構造を作製することができた。積層比と体積分率は比例関係にあり、かさ密度にも複合則が成立した。一方、界面付近では Y と Al の局所的な相互拡散が認められ、その濃度勾配は直線的であった。 β サイアロン層の格子定数から求めた固溶量は、仕込み組成の $z=3$ 付近であった。これらのことから、2層はマクロ的には共存しているが、界面では組成が傾斜した中間組成の β サイアロンが生成していると考えられた。 β サイアロンは、低温 (1400°C) から緻密化に先駆けて固溶反応が進行するとされており、このことが2層共存に貢献していると考えられた。

第3章 緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体の作製と微構造

セラミックス多孔体は、気孔率、気孔形状によってヤング率が大きく変化する。本章では、緻密層と多孔質層が交互に積み重なった積層体の作製方法の検討を行った。多孔質層に焼結を阻害する β 型窒化ケイ素ウイスカを添加し、さらに添加する焼結助剤の差別化を行い、これら作製条件が積層構造、多孔質層中の微構造に及ぼす影響を検討した。

多孔質原料として α 型の窒化ケイ素粉末を原料に用いて、焼結助剤を多孔質層には添加しない系では、ガス圧焼結後焼結助剤成分の拡散により2層構造は得られなかった。一方、多孔質層原料として体積分率にして30vol%以上のウイスカを添加することにより、緻密質/多孔質の積層体を得ることができた。緻密質層は、ほぼ理論密度まで緻密化しており、界面と層内に割れ、はく離は認められなかった。また、多孔質層中のウイスカは、テープ成形方向に配向していた。多孔質層の気孔率はウイスカ30vol%の添加で30%に上昇し、その後はウイスカの添加量が増加してもほとんど変化がなかった。焼結中には、多孔質層中のウイスカの配向により顕著な収縮異方性が認められた。多孔質層単層の焼結体は、柱状粒子が一方向に配向し、その間隙に異方性気孔が存在する配向組織多孔体となった。画像処理から求めた気孔の見かけのアスペクト比は7付近まで分散しており、気孔の異方性が確認された。

第4章 窒化ケイ素系積層体の強度特性

β サイアロン/窒化ケイ素積層体と緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体のヤング率と即時破壊強度を測定し、積層体破断ひずみの評価を行った。低弾性率層である β サイアロン層及び多孔質層の体積分率に従ってヤング率は低下した。構成層の破断ひずみの違いから、緻密質/多孔質窒化ケイ素では緻密質層から、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体では β サイアロン層から、それぞれ破壊が進行した。積層体の破断ひずみは、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体では窒化ケイ素モノリシック焼結体と比較して低下したが、緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体では向上していた。一方、両積層体とも破壊した層の見かけの強度が、大幅に向上していることが確認された。

配向組織窒化ケイ素多孔体は、気孔率が高いにも関わらず、高い強度を維持し、低い弾性特性と相まって、極めて高い破断ひずみを有することがわかった。配向した気孔は、応力に対して垂直な断面では小さい相当径を持っており、尚かつ均一に分散していることから、高気孔率高強度特性は気孔が破壊の欠陥として作用しないことに起因していると考えられた。

第5章 緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体の破壊靱性特性

セラミックスが組み込まれた機械構造システムの信頼性向上には、許容ひずみの増大に加え、損傷許容性等を含めたセラミックス部材の靱性の向上が不可欠である。従来のセラミックス積層体の研究は破壊靱性の向上を目指した研究が多く、その高靱化機構は、残留応力の導入と界面層でのき裂進展の制御に分けることができる。本章では、緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体の破壊靱性特性を評価し、き裂進展挙動と積層構造との関係を検討した。シェブロンノッチとストレートノッチを導入した試験片の安定き裂成長の評価を行い、き裂長さに対するき裂進展抵抗の変化を測定した。荷重変位曲線は、階段状のジグザグな曲線となった。き裂長さと荷重から算出されるき裂進展抵抗は、き裂が多孔質層中を進行する際に顕著に増加した。このき裂進展抵抗の増加は、多孔質層の低弾性率による応力拡大係数の低下、および多孔質層中のウィスカのプルアウトによる強化機構によることがわかった。

第6章 窒化ケイ素系積層体の積層構造設計

β サイアロン/窒化ケイ素積層体と緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体のヤング率と強度の結果から、交互積層体中で β サイアロン層および緻密質層の単層強度が向上していることが示唆された。従来の積層構造に関する研究では、 ZrO_2/Al_2O_3 系での残留応力の影響による単層強度の変化が論じられている。残留応力の効果以外の高強度化に寄与する積層構造のパラメータが明らかになれば、破断ひずみの観点から最適な積層構造を設計することも可能になると考えられる。本章では、単層の強度の向上を定量的に明らかにするとともに、高強度化に寄与したと考えられるメカニズムについて考察を行った。

理想的な張り合わせ積層材料の観点から交互積層体中の単層強度を計算し、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体では β サイアロン層の強度が、緻密質/多孔質窒化ケイ素積層体では緻密質層の強度が、モノリシック焼結体の強度と比較すると、それぞれ向上していることがわかった。また強度向上は、緻密質/多孔質積層体と比較して、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体が大きかった。

交互積層体中の単層の強度向上は、有効体積による効果、破壊する層が相対的に小さい熱膨張係数を持っていた場合の残留圧縮応力による効果、局所的な応力拡大係数の低下による効果、の3つの効果の和として表現した。それぞれの強度向上効果は、層の厚み比、層に含まれる欠陥サイズと層の厚みの比、熱膨張係数、層の弾性率の4つのパラメータの関数となっていると考えた。実験結果と照らし合わせると、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体の場合、3つの効果がどれもプラスに働き、全体として強度が大きく向上していると理解できた。一方、緻密質/多孔質積層体の場合、応力拡大係数の効果がマイナスに働き、 β サイアロン/窒化ケイ素積層体の強度向上と比較すると、強度の向上は小さいと考えることができた。

一方、何れのモデルも層の厚み比、および層に含まれる欠陥サイズと層の厚みの比の2つのパラメータの関数となっており、積層体中の層の厚みが重要な役割をしていると考えられた。緻密質/多孔質積層体における緻密質層の厚みと強度の依存性から、層の厚みが積層構造と積層体強度との関係を考える上で、最も重要なパラメータであると結論できた。

第7章 総括

低弾性率層を複合化した積層体では、積層体全体の弾性率は減少し、積層構造化による高強度化により破壊する層の見かけの強度が向上することが明らかになった。結果として、本研究で目的とした低弾性率化による破断ひずみの向上が、積層構造を制御することにより可能となった。今後は、積層構造と機械的特性との定量的な関係を明らかにするとともに、他の材料への構造制御技術の適用と単純形状部品への本材料構造の適用を検討していきたい。

審査結果の要旨

構造用セラミックスの中で、窒化ケイ素は強度、靱性、耐熱衝撃性等の優れた特性を有し、機械構造部品としての適用が広範囲に進む中で、要求される特性は益々高度化しつつあり、損傷許容性に優れた材料が望まれている。特に、拘束条件の厳しい構造部材におけるセラミックスの破壊の回避には、材料の破断ひずみの増大が必要であるが、高強度で高い破断ひずみを有するセラミックス材料の開発研究はほとんど行われていない。本論文は、緻密質窒化ケイ素と低弾性率層との積層体を作製し、積層体の破断ひずみを単層の強度向上の観点から考察し、積層体構造とき裂進展挙動との関係を明らかにしたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒言であり、従来の研究と本研究の目的について述べている。

第2章では、ベーターサイアロンと窒化ケイ素積層体をホットプレス法で作製し、微構造評価から2層共存条件を明らかにしている。

第3章では、窒化ケイ素ウイスカ多孔質層と緻密質窒化ケイ素積層体をガス圧焼結法で作製し、緻密化の異方性と多孔質層中の気孔率、異方性気孔等配向組織を詳細に検討している。

第4章では、積層体の破壊強度特性を評価し、破壊した層の見かけの強度が大幅に向上し、多孔質窒化ケイ素と緻密質窒化ケイ素積層体では破断ひずみが向上し、配向組織窒化ケイ素多孔体は、高強度・低弾性率でかつ極めて高い破断ひずみを有することを明らかにしている。

第5章では、多孔質窒化ケイ素と緻密質窒化ケイ素積層体の破壊靱性特性を評価し、き裂進展抵抗の顕著な増加は、多孔質層の低弾性率による応力拡大係数の低下とウイスカのプルアウトによる強化機構によることを明らかにしている。

第6章では、窒化ケイ素積層体の積層構造設計に関連し、層の厚みが高強度高破断ひずみを考える上で最も重要な要素であることを見出している。

第7章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめている。

以上要するに本論文は窒化ケイ素系積層体の積層構造と機械的特性の関係を明らかにし、高強度高破断ひずみ窒化ケイ素系積層体を開発した研究をまとめたものであり、材料物性学ならびにセラミックス材料学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。