

論文の内容の要旨

論文題目 「セラミックスの耐高温クリープ特性に関する研究」

氏名 吉田 英弘

セラミック材料は一般の金属材料と比較して比重が小さく、高硬度、高耐摩耗性、高融点等の長を有していることから、特に耐熱構造材料としての実用化が期待されてきた。中でも Al_2O_3 (アルミナ) セラミックスや Si_3N_4 (窒化ケイ素) セラミックスについては研究開発が盛んに行われ、代表的なエンジニアリングセラミックスとなっている。 Al_2O_3 セラミックスは、機械的特性はそれほど高くはないものの、電気絶縁性に優れ、特に化学的に安定であり高温酸化雰囲気に耐えることから、酸化物セラミックスの中で最も汎用性が高い材料であり、工業的規模での実績も多く積まれている。また、 Al_2O_3 の機械的特性の改善には TiC や ZrO_2 といった第二相粒子の分散が有効であることが知られており、切削工具材料として実用化されている。一方、 Si_3N_4 セラミックスは耐食性・耐酸化性に問題があるものの、その焼結体はセラミックスの中でも高温強度や靱性といった機械的特性に優れるため、高温構造材料としてかなり以前から有望視されてきた。 Si_3N_4 は一般に難焼結性材料とされてきたが、近年の焼結技術の進歩に伴って十分緻密で高強度・高靱性の材料が得られるようになってきた。材料の耐熱性を評価するためには高温クリープ特性に関する基礎データが不可欠である。セラミックス材料の高温クリープ変形に関する研究は数多くなされているものの、セラミックスの高温クリープ特性を支配する要因については未だ解明されていない。そのため、高温機械的特性改善のための理論的指針は得られておらず、材料開発には技術者個人の経験則に大きく依存しているのが現状である。そこで本研究では、代表的なエンジニアリングセラミックスである多結晶 Al_2O_3 および Si_3N_4 セラミックスの高温クリープ特性の向上を図るとともに、その高温特性向上のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

(1) 単相 Al₂O₃ 多結晶体の粒界すべりに伴う遷移クリープ

高純度 Al₂O₃ 多結晶体の高温クリープ変形についてはこれまでに数多くの研究がなされてきたが、遷移クリープに関する知見は殆ど得られていなかった。本研究では、平均粒径約 1 μ m の単相 Al₂O₃ 多結晶体における遷移クリープの変形挙動を、1150~1250 $^{\circ}$ C の温度範囲で調べ、遷移クリープの持続時間および遷移クリープに伴うひずみ量に注目してについて解析を行った。高純度 Al₂O₃ 多結晶体におけるクリープ曲線の一例を図 1 に示す。□のデータが実験値であり、遷移クリープとそれに続く定常クリープが認められた。実験的に認められたクリープひずみの時間変化を説明するため、粒界すべりに伴う遷移クリープの 2 次元モデルを提案した。粒界面上での転位のすべり運動と上昇による緩和により進行する粒界すべりを仮定すると、クリープひずみ ϵ の時間関数は次のような形で表される。

$$\epsilon = a_1 + a_2 (1 - \exp(-a_3 t))$$

これは金属材料のクリープ曲線を表す経験式と同様の式である。得られたクリープひずみの時間関数から、遷移クリープ変形に伴うひずみと持続時間が定義する事ができ、遷移クリープに伴うひずみ量 ϵ_T は応力にはほぼ比例し、遷移クリープの持続時間 t_T は応力に反比例することが予想される。図 1 にはクリープ曲線の時間関数を実線で示した。この図に示すように、得られた時間関数で実際のクリープ曲線を良く表すことが出来、また遷移クリープの応力・温度依存性は時間関数からの予測とよく一致した。この結果から、微細結晶粒を有する単相セラミックスにおいては、粒界すべりに基づく解析により遷移クリープおよび定常クリープについての解析が可能であり、その変形挙動は緩和過程である拡散過程に依存していることが示された。またこの解析から、クリープ速度の時間依存性に基づいて定常クリープ速度を定義することが可能であることが確認された。

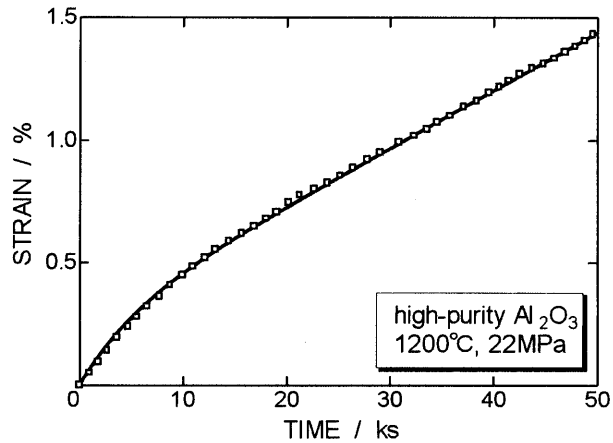


図 1 高純度 Al₂O₃ 多結晶体の温度 1200 $^{\circ}$ C、応力 22MPa におけるクリープ曲線 (□のデータ)。2 次元モデルから得られたクリープ曲線の時間関数を実線で示す。

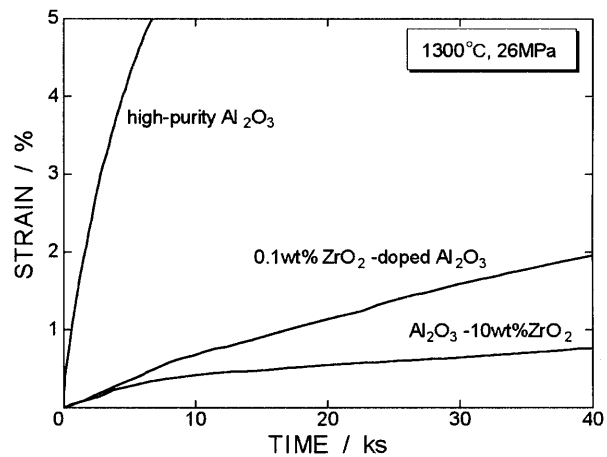


図 2 高純度 Al₂O₃、0.1wt%ZrO₂ 添加 Al₂O₃ および Al₂O₃-10wt%ZrO₂ の温度 1300 $^{\circ}$ C、応力 26MPa におけるクリープ曲線。

(2) 微量酸化物添加による Al₂O₃ の高温クリープ特性向上

従来、Al₂O₃ 多結晶体の強度特性を改善させるために通常、組織を緻密化・微細化とともに

に ZrO_2 粒子の分散が有効であることが知られており、この機械的特性向上の機構については分散効果の観点から議論がなされてきた。本研究では、多結晶 Al_2O_3 の高温クリープ特性の改善には、極微量の ZrO_2 の添加が第二相分散効果に比べて極めて有効であることを見出した。高純度 Al_2O_3 、0.1wt% ZrO_2 添加 Al_2O_3 および Al_2O_3 -10wt% ZrO_2 のクリープ曲線の一例を図 2 に示す。 ZrO_2 微量添加の効果が顕著であり、温度 1250°C における高純度 Al_2O_3 の定常クリープ速度は、僅か 0.1wt% の ZrO_2 の添加によって約 20 分の 1 に抑制された。高分解能透過型電子顕微鏡を用いた微細組織観察の結果、0.1wt% ZrO_2 添加 Al_2O_3 においては粒界アモルファス相や第二相粒子は認められず、単相を呈していることが分かった。さらに電子顕微鏡に付属の EDS による分析の結果、添加した Zr^{4+} イオンは Al_2O_3 粒界に偏析していることが明らかになった。高純度 Al_2O_3 および ZrO_2 添加 Al_2O_3

のいずれも、粒界拡散律速の粒界すべりを主体として変形が進行していると考えられる。 ZrO_2 極微量添加による Al_2O_3 の高温クリープ特性の向上には、 Zr^{4+} イオンの粒界偏析に伴う、 Al_2O_3 粒界拡散の抑制が関連していることを見出した。換言すれば、 Al_2O_3 多結晶の高温機械的特性の向上には従来、第二相分散効果が有効であるとされてきたのに対し、むしろ極微量の添加元素の粒界偏析が高温クリープ特性の向上に支配的に寄与していたことが示された。

さらに極微量の酸化物添加による Al_2O_3 多結晶の高温クリープ特性向上の効果は、イオン価数 3+ を取る元素の酸化物、すなわち Sm_2O_3 や Y_2O_3 、 Lu_2O_3 等の希土類酸化物を微量添加した Al_2O_3 についても認められることが分かった。例えば、 Al_2O_3 焼結体の高温クリープ特性は、わずか 0.05mol% という極微量の添加物により大幅に改善され、その変形に対する抵抗は $Sm_2O_3 < Tm_2O_3 < Eu_2O_3 < Y_2O_3 < Lu_2O_3$ の順で改善された。添加したランタノイドは、いずれも Al_2O_3 粒界において第二相粒子やガラス相を形成することなく、粒界偏析を起こしていることが確認された。 Al_2O_3 焼結体におけるクリープ変形の活性化エネルギーは約 410kJ/mol であり、一方ランタノイド微量添加試料においては約 800kJ/mol となった。 Al_2O_3 における粒界拡散係数が、ドーパントの粒界偏析によって抑制されていると考えられる。

この粒界拡散抑制の原因を調べるため、化学結合状態に敏感であるとされている EELS 測定を試みた。その結果、例えば Lu_2O_3 を微量添加した Al_2O_3 の粒界直上においてのみ、EELS の微細構造すなわち ELNES に変化が認められた。この ELNES の変化は、 Lu_2O_3 の偏析に伴う粒界での原子間結合状態の変化に対応していると考えられる。そこで DV-X α 法による第一原理分子軌道計算の結果、 Lu_2O_3 の添加に伴う Al_2O_3 中の状態密度の変化は、実測された ELNES の変化にほぼ対応していることが分かった。また、このときの原子間結合力を共有結合性の指標である bond overlap population とイオン価数に相当する net charge に基づいて検討した。その結果、希土類元素の添加に伴って net charge が増加する傾向が認められ、イオン結合力が向上することを示唆する結果を得た。イオン結合力は陽イオン・陰イオンの net charge の積から見積もることができる。図 3 にイオン結合力に対する各材料のクリープ速度の変化を示す。この図に示す様に、イオン結合性の上昇は耐高温クリープ特性の改

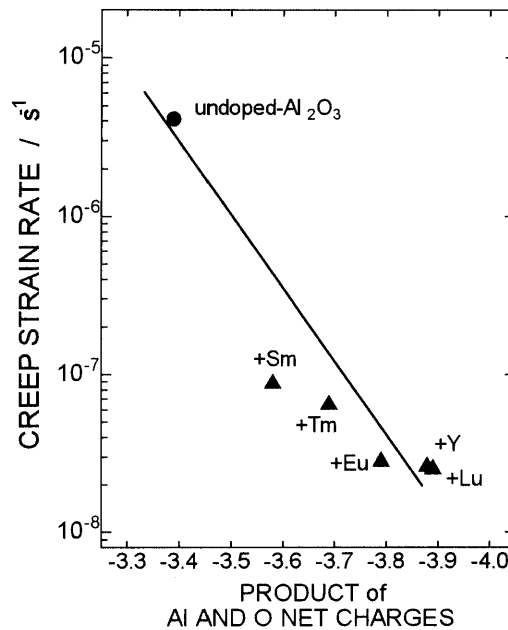


図 3 Al イオンおよび O イオンの net charge 積とクリープ速度との関係. net charge 積が増加するに従い、材料のクリープ速度が低下することが分かる。

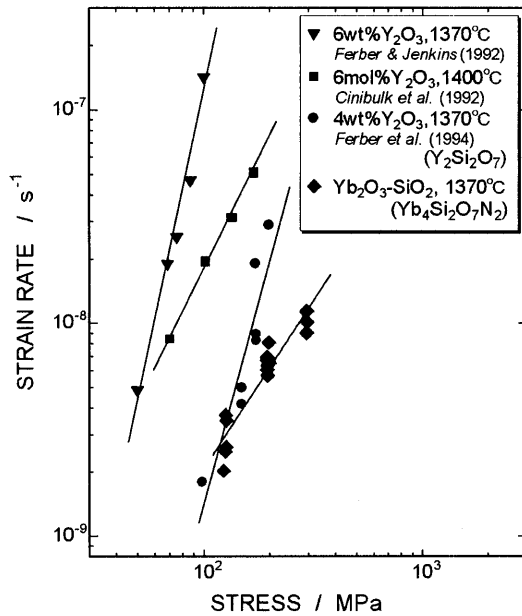


図4 Yb₂O₃添加 Si₃N₄の応力とクリープ速度との両対数プロット. Y₂O₃を添加し Y₂Si₂O₇を粒界結晶相として結晶化させた Si₃N₄における報告値を併せて示す.

の高温クリープ特性を調べた。その結果、Yb₄Si₂O₇N₂を結晶化させた Si₃N₄焼結体は図4に示す様に極めて高い耐クリープ性を示し、高温下で長時間の十分な熱処理を施して Y₂Si₂O₇を結晶化させた Si₃N₄と同等もしくはそれ以上の高温クリープ特性を有することが分かった。この高温クリープ特性の向上には、高融点である粒界結晶相が容易に結晶化すること、また Yb₄Si₂O₇N₂が Si₃N₄結晶粒と粒界ガラス相を介さず直接結合しており、このことが高温機械的特性の向上に寄与していると考えられる。これに対し、1mol%という微量の Al₂O₃を添加することで、Si₃N₄焼結体の高温クリープ特性は著しく劣化した。このとき、Yb₄Si₂O₇N₂粒界結晶相を含む Si₃N₄焼結体の微細構造は、Al₂O₃の微量添加によっても殆ど変化しなかった。しかしながら、粒界アモルファス相中において EELS 測定を行った結果、Al₂O₃の添加によって化学結合状態に変化が生じていることが分かった。これらの結果から、Al₂O₃の微量添加に伴う、粒界ガラス相中での物質移動の促進が高温クリープ特性の変化をもたらしたと考えられる。

本研究により、極微量の希土類酸化物等を添加することによって Al₂O₃多結晶体の高温クリープ特性が大幅に改善されることが明らかとなった。また Si₃N₄に Yb₂O₃を焼結助剤として添加することで焼結後の熱処理無しに Yb₄Si₂O₇N₂が容易に結晶化し、高温クリープ特性の向上が図られることが示された。またいずれの材料においても、その耐高温クリープ特性は粒界における微細構造や原子間化学結合状態と密接に関連しており、特に Al₂O₃多結晶体では粒界近傍のイオン結合力が高温クリープ特性と相関があることが初めて明らかになった。これらの結論は実用上極めて有益な成果であり、セラミックスの応用に新たな展開をもたらすことが期待される。

善と対応しており、このことから、微量添加元素の粒界偏析に伴う粒界での化学結合状態の変化が、Al₂O₃における高温クリープ特性の向上の支配的要因であると考えられる。

(3) Yb₂O₃添加 Si₃N₄の高温クリープ特性

Si₃N₄焼結体には通常、粒界ガラス相が残留しており、これが材料の高温での機械的特性を著しく劣化させる要因となっている。Si₃N₄焼結体の高温機械的特性を向上させるためには粒界ガラス相の結晶化が必要であり、通常は Y₂O₃等を焼結助剤として添加し、焼結後に熱処理を施すことで粒界ガラス相を結晶化させる努力が払われてきた。これに対し、Yb₂O₃を適量添加することで焼結後の熱処理無しに高融点相である Yb₄Si₂O₇N₂を粒界相として結晶化させることが可能である。そこで Yb₄Si₂O₇N₂を粒界結晶相として持つ Si₃N₄焼結体を作製し、そ