

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 吉田 英弘

セラミックス材料は高温耐熱材料としての用途開発に期待がかけられている。耐熱セラミックスにおいては、しばしば粒界結晶相制御あるいは第二相粒子の分散等の手法によって、高温における機械的特性の向上が図られている。しかしながら耐熱性の評価の指標である耐高温クリープ特性の理解は不十分であり、耐熱セラミックス設計の指導原理が見出されるに至っていない。本論文は、代表的なエンジニアリングセラミックスである多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスについて、粒界構造制御という観点から高温クリープ特性を理解すると共に、新しい設計指針を見出すことを目的としたものであり、全6章より成る。

第1章は序論であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの構造や物性の特徴を述べた後、結晶材料における高温クリープ変形の概要を述べた。また、セラミックスにおける高温クリープ変形の機構や、機械的特性向上の従来手法など、本研究の背景となるこれまでの研究の進展を要約するとともに本研究の目的について述べている。

第2章では、単相組織を有する多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のクリープ挙動を調べ、 $1150^\circ\text{C} - 1250^\circ\text{C}$  の温度範囲で変形初期段階に遷移クリープが現れること、その後ひずみ速度が一定となる定常変形が起こることを明らかにしている。多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のクリープ変形が粒界すべりによって生じているものと仮定して、現象論的解析によりクリープ曲線の時間関数を導出した。その結果、実測された遷移クリープおよび定常クリープ挙動が、理論式の予測と良く一致することを明らかにしている。これは、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の遷移クリープおよび定常クリープ変形を説明する新しいモデルである。

第3章では、 $\text{ZrO}_2$  添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温クリープ特性向上の効果について述べている。従来、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  多結晶体の高温機械的特性は、 $\text{ZrO}_2$  第二相粒子の分散効果により改善が図られるとされてきた。しかしながら本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温クリープ特性は僅か  $0.1\text{wt}\%$  の  $\text{ZrO}_2$  添加によって大幅に向上することを見出している。高分解能透過型電子顕微鏡を用いた微細組織観察および EDS による局所分析の結果、 $0.1\text{wt}\%\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては、粒界アモルファス相や第二相粒子は存在せず、 $\text{Zr}^{4+}$  イオンは粒界偏析していることを明らかにしている。 $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては、従来の一般的な認識とは異なり、第二相粒子の分散効果よりもむしろ微量添加元素の粒界偏析が高温クリープ特性の向上に寄与していることを示した新しい知見である。

第4章は、希土類酸化物微量添加による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温クリープ改善について述べている。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  や  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  などを僅か  $0.05\text{mol}\%$  添加すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  のクリープ速度は約 200 分の 1 にまで低減すること、これが添加陽イオンの粒界偏析に起因するものであることを示している。また、第一原理分子軌道計算の結果、これら陽イオンの粒界偏析によって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  中のイオン結合力が向上する

ことを見出すと共に、このイオン結合性の上昇が高温クリープ速度と良い相関関係を有することを明らかにしている。この結果は、多結晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の高温クリープ特性の向上に粒界の化学結合状態が寄与していることを明確に示したものであり、耐熱セラミックス材料設計に向けた新しい指針を与えている。この解析は、世界的に見ても例を見ない斬新なアプローチである。

第5章は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの高温クリープ特性に及ぼす粒界相結晶化の効果を調べた結果である。本研究では、添加剤としてもっとも一般的に使われている  $\text{Y}_2\text{O}_3$  に替えて、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  を助剤とした  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の耐クリープ特性を調べた。その結果、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  を添加した場合は、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  が結晶化し、優れた耐クリープ性を示すことが明らかにされている。このクリープ特性は従来の  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  結晶化  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結体の最高レベルのものと同程度である。また、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  に比べて  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  は結晶化が容易であり、焼結後の結晶化熱処理が不要であることを示している。また、クリープ特性向上の効果は、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶粒と整合関係をもって生成し、ガラス相を含まない界面が増すためであることを示した。

第6章は本論文の総括である。

以上要するに、本論文は、セラミックスの耐高温クリープ性の向上に関して、粒界構造および粒界相制御という立場から新しい解析を行ったものである。この中でも高温クリープ特性と粒界における原子間化学結合状態との相関を明らかにしたことは特筆されることであり、耐熱セラミックス材料開発の進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）学位請求論文として合格と認められる。