

論文の内容の要旨

論文題目 High-Temperature Mechanical Properties in Rare-Earth Densified Silicon Nitride Ceramics

(和訳 希土類元素添加窒化珪素セラミックスの高温機械的特性)

氏名 Hong Zhanglian
洪 樟連

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。中でも窒化珪素 (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、その焼結体は室温から高温にわたり高強度を示し、また他のセラミックスと比較して靱性に優れるといった機械的特性を有することから、高温構造材料として実用化が以前から有望視されてきた。窒化珪素セラミックスは一般に難焼結性材料とされてきたが、適切な焼結助剤を添加し、ホットプレスもしくは HIP 焼結によ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いる。この焼結過程においては、 SiO_2 を主成分とするガラス相を生成させ、窒化珪素粒子間の物質移動を促進させる液相焼結と呼ばれる過程が必要であるとされている。液相焼結は緻密な焼結体を得るためには有効な手法であるが、一方、窒化珪素粒界にはガラス相が焼結後も残留するため、窒化珪素セラミックスの高温における機械的特性を著しく劣化させる原因となっている。高温強度特性を要求される窒化珪素セラミックスの製造手法においては、粒界のガラス相の量を焼結後いかに低減するが重要となる。近年では、希土類酸化物(Re_2O_3)を焼結助剤とし、焼結後に適切な熱処理を施すことで、粒界ガラス相を Re-Si-O 化合物へと結晶化させる手法が注目されており、1400°Cまでの高温強度・耐酸化性及びクリープ特性において他の焼結助剤を添加した窒化珪素と比較して優れた値を示すことが知られている。しかしながら、その材料製造プロセスは経験則に依存しているのが現状であり、高温機械的特性および焼結過程に及ぼす希土類元素の影響については未だ解明されていない点が多い。そのため、機械的特性を記述する一般的なパラメータも得られておらず、その高温機械的特性を制御することは困難であるのが現状である。そこで本研究では、高温耐熱材料として期待される窒化珪素セラミックスの焼結や高温機械的特性に及ぼす希土類元素の影響を解明するとともに、その高温機械的特性評価のため

のパラメータを見出し、材料設計の為の基礎的知見を得ることを目的としている。

(1) 希土類元素を添加した窒化珪素の焼結過程

高温高強度窒化珪素の製造の為には、通常焼結助剤として Y_2O_3 が選択され、更に粒界結晶相として $Y_2Si_2O_7$ の結晶化を図る努力がなされて来た。しかしながら、その焼結過程並びに粒界ガラス相の結晶化過程について調べた詳細な報告は少ない。また窒化珪素の焼結過程は高温機械的特性との相関があると考えられるため、高温機械的特性の評価解析の為の基礎データとなると考えられる。そこで本章では、異なるイオン半径を持つ希土類元素(Nd, Sm, Y, Yb)を系統的に助剤として添加し、焼結における収縮挙動と形成相を調べるとともに、焼結過程における希土類元素の影響について基礎的知見を得ることを目的としている。

本研究では、原料粉末 85mol% Si_3N_4 -5mol% Re_2O_3 -10mol% SiO_2 の組成で混合し、 N_2 雰囲気中 1750°C×2h で 20MPa の圧力ホットプレスにより焼結し、その後、1450°C の高温で 20MPa の圧力をかけて 4h 熱処理することにより、高融点相である $Re_2Si_2O_7$ を粒界結晶相としてほぼ完全に結晶化させることができた。昇温速度 10°C/min で、 N_2 雰囲気中、20MPa の圧力下でホットプレス焼結を行った場合の各試料の収縮速度を時間に対してプロットしたものを図 1 に示す。いずれの助剤に対しても、急激に

収縮速度が上昇する段階が三箇所認められる。最も顕著な収縮過程を示す最終段階においては、Si-Re-O-N 系の液相が生成していると考えられ、収縮の開始点温度を液相生成温度とみなすことができる。この液相生成温度は添加元素によって異なるが、その変化は添加元素のイオン半径等の従来のパラメータでは整理できず、むしろシリカガラス中の不純物陽

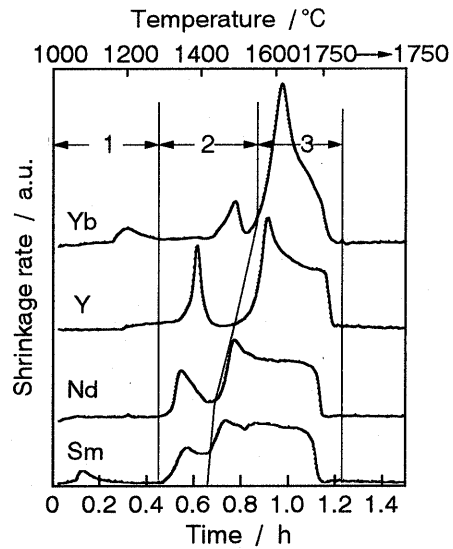


図 1 希土類元素を焼結助剤として添加した $Si_3N_4-Re_2Si_2O_7$ (Re: Nd, Sm, Y, Yb) の昇温中における収縮速度曲線。

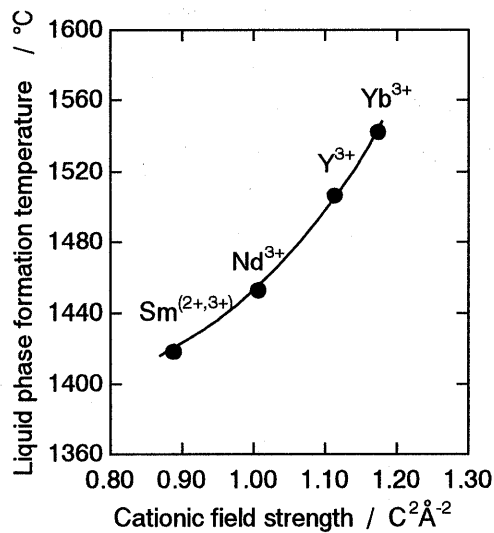


図 2 液相生成温度と Re-O 結合の Field strength の関係(Re: Nd, Sm, Y, Yb)。

イオン周囲での化学結合力に対応すると考えられる Field strength と相関が認められた。Sm において Field strength が小さな値をとることは、Sm が窒素雰囲気中で+2価をとることに依るものであり、これは XPS 分析により確認されている。図 2 に示すように、液相生成温度は Field strength の増加と共に上昇しており、ガラス中の Re-O イオン間結合力が強いほど、シリカの網目構造を維持する力が高く、その結果ガラス相の融点が高くなると考えられる。即ち、焼結過程における希土類助剤 Re_2O_3 の影響は、Re-O の化学結合力と相関があると考えられる。

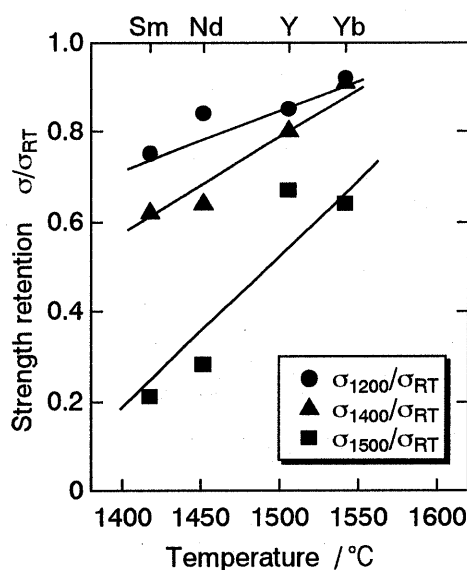


図3 希土類元素を添加した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Re: Nd, Sm, Y, Yb) 各試料の高温曲げ強度と室温曲げ強度の比と液相生成温度の関係。

(2) 窒化珪素の高温曲げ強度に及ぼす添加元素の影響

希土類元素を助剤として添加し、粒界ガラス相を結晶化させた窒化珪素セラミックスにおいて、高温強度の向上の機構については、助剤として添加した希土類を含む粒界シリカガラス中の融点及び粘性の観点から議論がなされてきた。本章では、焼結助剤として希土類元素(Nd, Sm, Y, Yb)を添加した窒化珪素を用い、高温機械的特性を曲げ強度試験によって調べるとともに、高温曲げ強度に及ぼす添加元素の効果を明らかにすることを目的としている。

高分解能透過型電子顕微鏡を用いた微細組織観察の結果、二粒子界面には約 1nm 厚のガラス相が残留するものの、粒界多重点の大部分は高融点相である $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ へと結晶化していることが確認された。また、焼結温度を 1725°C-1750°C に変化させることで結晶粒径がいずれの添加元素についてもほぼ同じ試料を作製した。

室温-1600°Cにおける曲げ強度の結果は、室温付近では各試料とも約 800MPa 程度の強度を示すものの、1600°Cの高温では約 200MPa 強度が低下することがわかった。ただし、高温での強度には添加元素依存性が認められ、 $\text{Y} > \text{Yb} > \text{Nd} > \text{Sm}$ の順で大きな高温強度を示した。液相生成温度が高い材料であるほど各試験温度での高温強度が維持することが明らかになった。このことは、窒化珪素セラミックスの高温強度と焼結中の液相生成温度が相関性を持つことを示唆しており、高い高温強度もつ窒化珪素セラミックスの開発の重要な要因と考えられる。

高温曲げ試験後の破壊面の観察結果から、高温の破壊は粒界破壊を主体として進行していると考えられる。これらの結果から、高温曲げ強度は粒界ガラス相の強度により決まる

ものと考えられる。図3に、1200°C、1400°C及び1500°Cにおける曲げ強度を室温曲げ強度で規格化した値 σ/σ_{RT} を、各試料の液相生成温度に対して、プロットしたものを示す。液相生成温度が高い、 σ/σ_{RT} が大きい値を示しており、さらに、液相生成温度と助剤のRe-O強度の相関性から、粒界ガラス相の機械的特性が粒界ガラス相中のRe-O結合強度に支配されると考えられる。換言すれば、希土類元素を添加した窒化珪素セラミックスにおいて、粒界ガラス相のRe-Oイオン結合力が高温強度の向上に重要な因子であると結論できる。

(3) 希土類元素添加窒化珪素セラミックスの高温クリープ特性

材料の高温における機械的特性評価には、高温クリープ特性に関する知見が重要である。窒化珪素セラミックスにおいては、粒界の残留ガラス相が、高温クリープ特性を支配していると考えられる。本章では、高融点もつ $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界結晶相として有する窒化珪素セラミックスの高温クリープ特性を調べ、その特性に及ぼす添加元素の影響を明らかにすることを目的としている。その結果、 $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を結晶化させた窒化珪素セラミックスは、1400°Cで応力200MPa定常クリープひずみ速度が約 $1\text{-}5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 程度と、いずれの添加希土類元素においても極めて高いクリープ特性を示したが、この変形速度は添加元素によって大きく異なった。図4にクリープ変形初期からのひずみ速度をひずみに対して両対数プロットしたものを示す。今回調べた希土類元素では、特にY添加窒化珪素セラミックスが高温クリープ特性の向上に有効であり、ひずみ0.2%における変形速度は $7 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ にまで抑制されている。

また、いずれの材料においても、希土類元素添加窒化珪素セラミックスにおける粒界ガラス相の見かけ上の粘性は、粒界ガラス相の厚さを考慮すると $10^{14} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度と見積もられる。応力付加とともに、圧縮応力下の粒界ガラス相が、引っ張り応力下の粒界への流動する挙動が遷移クリープ段階に対応するとしたモデルに基づき、ガラス相の厚さが0に近づいていくと仮定すると、見かけ上の粘性増大によって、ひずみ速度が変形とともに急激に低下する理論曲線を描くことができる。変形前のガラス相厚さとガラス相の粘性を用いて描いた、各試料における遷移クリープ理論曲線を図4に実線で示す。理論曲線と実験結果とがよく一致することがわかった。つまり、粒界ガラスの粘性と厚さが分かれば、遷移クリープ特性を予測することが可能となる。

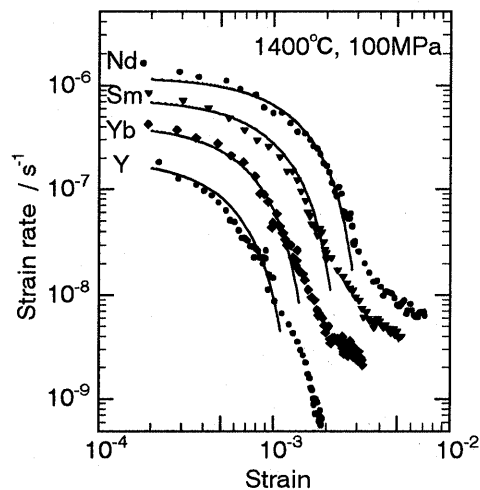


図4 希土類元素を添加した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Re: Nd, Sm, Y, Yb)各試料の高温クリープ曲線と材料の粒界ガラス特性から得られたクリープ理論曲線との比較。

(4) 窒化ケイ素における応力緩和の解析と高温二次クリープ変形速度の予測

試験時間が短時間で済む応力緩和試験は、従来ガラス材料の高温変形挙動の研究によく使われてきたが、窒化珪素セラミックスに対して適用された解析は少ない。本研究では、応力緩和試験を行って、窒化珪素セラミックスにおいて新しい解析方法に基づき、その高温変形挙動を解明することを目的とする。窒化珪素セラミックスの応力緩和は、残留ガラス相における粘性緩和(viscoelastic)と粒界における拡散緩和(plastic)によって進行すると考えられることから、通常ガラス材料において適用される時間関数 $\sigma/\sigma_0 = \exp(-(t/\tau)^b)$ と粒界における拡散緩和を表す時間関数 $\sigma/\sigma_0 = \exp(-(t/\tau))$ の

線形和として、 $\sigma/\sigma_0 = a \exp(-(t/\tau)) + (1-a) \exp(-(t/\tau)^b)$ なる応力緩和方程式を提案した。この式により、0.2%変形後の拡散緩和における粘性が求められる。二次クリープが粒界を拡散経路とする拡散クリープであると仮定すれば、この粘性から二次クリープのひずみ速度が見積もられる。このひずみ速度は、高温クリープ試験から得られた値とよく一致する。また、応力緩和試験から求められるガラスにおける粘性は $10^{15} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度で遷移段階の粘性が一致することがわかった。応力緩和試験より窒化珪素セラミックスの高温クリープ変形挙動を記述するのに有効なパラメータを評価できることがわかった。

本研究で、窒化珪素セラミックスに各種希土類元素を系統的に添加し、 $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界結晶相とする材料を作製した。焼結過程で生成するガラス相の生成温度と高温曲げ強度がガラス相中の Re-O 結合力と相関性が認められた。また、従来のガラス材料の応力緩和方程式に基づいて、窒化珪素セラミックスの粒界における緩和機構を考慮した応力緩和方程式を提案した。短時間で二次クリープに対応する粒界におけるひずみ速度が求められることが可能であり、さらに、一次クリープ変形挙動は粒界ガラス相の粘性と厚さの変化から予測することができる。こうした基礎データをもとに、長時間にわたる高温変形挙動を現象論的に予測することが可能となる。窒化珪素セラミックスの高温機械的特性は粒界における微細構造や特性に関連しており、これらの結論は実用上有益な成果であり、窒化珪素セラミックスの高温機械的特性を制御するための新たな指針をもたらすことが期待される。

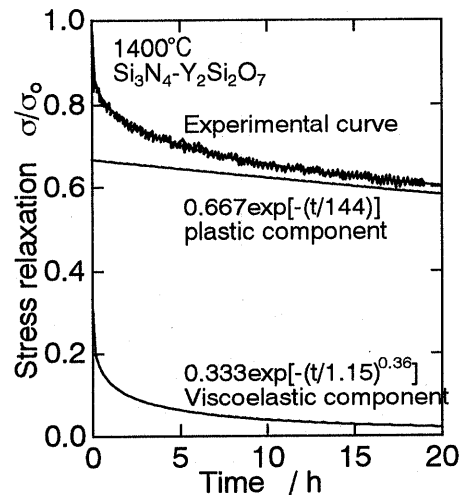


図5 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の 1400°C 、初期応力 50MPa 応力緩和曲線。粘性緩和(viscoelastic)及び粒界における拡散緩和(plastic)に基づく応力緩和方程式を用いたフィッティング曲線を併せて示す。