

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 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、高融点等の特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、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代表的なエンジニアリングセラミックスとなっており、高温耐熱材料としての実用化が期待されている。しかしながら、窒化珪素は難焼結性であるため、液相焼結による製造が主であり、焼結後に残留する粒界ガラス相が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。そこで、希土類酸化物(Re_2O_3)を添加し、焼結後適切な熱処理条件を行うことにより粒界ガラス相を結晶化させる技術が利用されている。このようにして得られた窒化珪素は、優れた高温強度・耐酸化性及びクリープ特性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助剤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パラメータも十分に把握されておらず、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。本論文では、窒化珪素セラミックスについて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、全6章より成る。

序論である第1章では、窒化珪素セラミックスの構造や物性の特徴、多結晶材料における高温クリープ変形について概説した。また、窒化珪素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、異なるイオン半径を持つ希土類元素(Nd, Sm, Y, Yb, Lu)を系統的に添加し、焼結過程に及ぼす希土類元素の影響について述べている。いずれの助剤に対しても、昇温中急激に収縮速度が上昇する三つの段階からなることを見出している。このうちの第一及び第二段階は化合物相の生成に起因するものであり、一方第三段階は最も顕著な収縮を伴う、液相生成温度であることを見出している。この液相生成温度は添加元素によって異なり、シリカガラス中の不純物陽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。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 の化学結合力によって記述できることを明らかにしている。

第3章では、窒化珪素の高温曲げ強度に及ぼす添加元素の影響について述べている。従来、高温強度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ガラス相の粘性という観点から議論がなされてきた。本研究では、高温での曲げ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すことがわかり、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されることが明らかになった。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には粒界における液相生成温度が重要な要因であることを示している。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を支配する重要な因子であることが述べられている。

第4章では、高融点の $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 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、特にクリープの遷移段階特性に及ぼす添加元素の影響について述べている。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、高温での遷移段階の変形速度は添加元素によって大きく異なることがわかった。また、応力指数と活性化エネルギーの結果から、高温クリープの遷移段階挙動が粒界の残留アモルファス相に起因するものであることを示している。実際に応力付加とともに圧縮応力下の粒界から、引っ張り応力下の粒界へのガラス相の流動が遷移クリープ段階に対応するモデルに基づき、アモルファス粒界相の厚さ及び遷移クリープ挙動をうまく記述できる。換言すれば、粒界ガラス相の厚さ、粘性と平均粒径が分かれば、窒化珪素の遷移クリープ挙動を予測することが可能である。

第5章は、応力緩和試験により、高融点の $\text{Re}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界結晶相として有する窒化珪素セラミックスの粘弾性挙動を調べた結果である。本研究で新たな窒化ケイ素の応力緩和挙動の解析方法を考案すると共に二次クリープ変形速度の予測について述べている。窒化珪素の応力緩和は、粒界における拡散緩和と残留ガラス相における粘性緩和によって進行すると考えられる。本研究で提案した新しい応力緩和方程式は、粒界における拡散緩和を表す時間関数と通常のガラス材料において適用される時間関数の線形和として応力緩和を記述するものである。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、この粘性から計算したひずみ速度は高温定荷重クリープ試験から得られた値とよく一致した。また、応力緩和試験から求められる残留ガラスにおける粘性は $10^{15}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度であり、遷移段階で得られるガラスの粘性と一致し、合理的なガラス粘性挙動を記述出来る。本研究結果は、応力緩和試験によって窒化珪素の高温変形挙動を有効に評価できることが明らかにされた。

第6章は本論文の総括である。

以上、本論文は、窒化珪素セラミックスの高温機械特性の向上に関して、粒界構造という立場から実験と解析を行ったものである。中でも、各種希土類元素を系統的に添加し作製した窒化珪素セラミックスの高温曲げ強度ならびに焼結過程で生成するガラス相の生成温度がガラス相中の Re-O 結合力和相関性をもつことが初めて明らかにされている。また、粒界ガラス相の流動を仮定したモデルを用い、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とを示している。さらに、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新しい応力緩和方程式を提案した。これにより、短時間で二次クリープに対応するひずみ速度を見積ることが可能であることが示された。これらの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った。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。

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。