

論文の内容の要旨

論文題目 SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性
氏 名 池上 将英

本論文は、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性に関する知見を得ることを目的としたものである。この目的のために、(1) 高密度 SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の作製、(2) SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の赤外域反射率測定、(3) SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導特性測定を行ない、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性に SiC 粒子分散複合化が及ぼす影響について検討した。

第 1 章

ZrB₂ は 3518 K の高融点を有する材料であり、超高温セラミックスとして研究が行なわれている。ZrB₂ は難焼結性であるため、焼結性改善および耐酸化特性改善を目的として SiC を粒子分散複合化させた SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料がホットプレス焼結法や放電プラズマ焼結法などの加圧焼結法により作製されている。

高温での使用を目的とする場合、伝熱における輻射の寄与が大きくなるため、材料の熱伝導特性と同様に熱輻射特性が重要となる。SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱輻射特性については、相対密度 54.8 % の ZrB₂ 単体の赤外域反射率が報告されているのみであり、相対密度 90 % 以上の ZrB₂ 単体および SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱輻射特性に関する報告例はない。一方、熱伝導特性に関しては、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導率は、SiC 粒子分散により熱伝導率が 53.0~83.8 W/(m·K) から 62.0~103.8 W/(m·K) へと向上するとされている。また、ZrB₂ 結晶粒径が熱伝導率に影響を及ぼすことが示唆されている。しかし、分散粒子である SiC の体積率および寸法が及ぼす影響に関する知見はない。

第 1 章では、これら SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料に関する現状を踏まえ、既存の研究を整理し、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性に関する問題点と本論文の目的について明確にした。

第 2 章

SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性へ SiC 分散粒子が及ぼす影響を調べるためには分散粒子である SiC の結晶粒径および体積率が異なる SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の作製が必要である。第 2 章では本研究を通じて用いる SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の作製方法について検討した。

平均粒径が異なる SiC 粉末を用いて、放電プラズマ焼結法により SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を作製した。密度測定および微細組織観察により作製した複合材料の空孔率、ZrB₂ および SiC の体積率、平均粒径、粒径分布を明らかにした。放電プラズマ焼結法による作製では 3 μm 以下の ZrB₂ および SiC 結晶粒からなる微細な組織の報告が多いのに対し、本研究では、分散粒子である SiC の平均粒径が 0.4~8.9 μm の範囲で、体積率が 0.1~0.3 の範囲で異なる SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を作製することができた。また、全ての SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料について 99.4 % を超える相対密度を有する焼結体を得た。

第3章

第3章では、第2章で作製した SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を用いて熱輻射特性である赤外域の反射率を調べた。ZrB₂ および SiC 単体の波長範囲 1~20 μm における垂直反射率の測定を行うとともに、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の反射率を明らかにした。また、SiC の平均粒径および体積率が SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の赤外域反射率および熱輻射エネルギー反射率に及ぼす影響について検討した。

SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の反射率は、SiC 体積率増大および平均粒径増大に伴い、低下する傾向であった。波長 10 μm のとき、ZrB₂ 単体で反射率が 99.3 %であったのに対し、最も反射率が低下した複合材料で反射率が 58.7 %であった。特に波長範囲 1~10 μm における反射率低下の SiC 平均粒径依存性が大きいことが明らかになった。さらに、熱輻射エネルギー反射率も反射率と同様の傾向を示し、SiC 体積率増大および平均粒径増大に伴い、熱輻射エネルギー反射率は低下する傾向を示すことが明らかになった。熱源温度が 1273 K の場合の熱輻射エネルギー反射率は ZrB₂ 単体では 86.2 %であったのに対し、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料では 54.6 %まで低下することが明らかになった。以上の結果より、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱輻射特性を明らかにすると共に、SiC 粒子の体積率と平均粒径が影響を及ぼすことを明らかにした。

第4章

第4章では、ZrB₂系複合材料の熱暴露試験を行い、熱暴露前後の反射率測定を行なうことにより、熱暴露条件が反射率に及ぼす影響について検討した。

ZrB₂系複合材料を大気中 1073 K で熱暴露試験を行なった。熱暴露前後の反射率の測定を行った結果、周期的な反射挙動を示すとともに、反射率が低下した。そこで、熱暴露後の ZrB₂系複合材料について、組織観察および結晶相同定を行なった結果、熱暴露に伴い、試料最表面に立方晶の ZrO₂ と B₂O₃ からなる 1~2 μm 程度の均一な酸化膜が生成しており、熱暴露時間の増加と共に酸化膜の膜厚が増大していることが明らかになった。さらに、周期的な反射挙動は酸化膜による干渉効果に起因していることがわかり、反射率の低下は熱暴露による酸化膜生成に起因していることが明らかになった。熱暴露時間の増大に伴い、熱輻射エネルギー反射率は低下する傾向を示し、熱源温度が 1273 K の場合の熱輻射エネルギー反射率は熱暴露前では 74.9 %であったのに対し、180 分間の熱暴露により 20.6 %まで低下することが明らかになった。以上の結果より、熱暴露に伴う酸化膜生成により反射率が低下することを明らかにした。

第5章

第5章では、第2章で作製した SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導率を測定することにより、熱伝導率に SiC の平均粒径および体積率が及ぼす影響を調べた。レーザーフラッシュ法により、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱拡散率、比熱および熱伝導率を求めた。

SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の比熱は SiC 体積率および SiC 平均粒径には依存することなく、0.51~0.58 J/(g·K)で一定であった。それに対し、熱拡散率および熱伝導率には SiC 体積率および SiC 平均粒径依存性がみられた。SiC 平均粒径が大きくなるに伴い、熱伝導率も大きくなる傾向がみら

れた。また、SiC 平均粒径が 8.9 μm の場合では、SiC 体積率増大に伴い、複合材料の熱伝導率が 113.1 W/(m·K)から 138.2 W/(m·K)まで増加したのに対し、SiC 平均粒径が 1.3 μm 以下では、SiC 体積率増大に伴い熱伝導率は低下し、SiC 平均粒径 1.3 μm の場合、94.2 W/(m·K)まで低下することが明らかになった。ZrB₂単体の場合、熱伝導率は 113.1 W/(m·K)であったのに対し、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導率は 94.2~138.2 W/(m·K)で分布していることが明らかになった。これまでに報告されている SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導率の中で最も高い熱伝導率を実現した。

第 6 章

第 6 章では、第 2 章で作製した SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を加熱環境下に曝した際の SiC 複合化の違いによる温度の差異を実験的に明らかにした。ついで、第 2 章から第 5 章で得られた知見を基に、本研究で得られた SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性を整理し、超高温材料の中における特徴を明確にした。

赤外イメージ炉を用い、一定の熱輻射により標準試料と SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を加熱し、定常状態の温度を測定した。標準試料を~873 K に保持した場合、SiC 粒子分散複合化の違いにより、定常状態の複合材料の温度にも違いがみられ、ZrB₂ 単体と比較して最大で~17 K 高かった。実験結果より、SiC 粒子分散複合化の違いに起因した熱輻射特性および熱伝導特性の違いが、加熱環境下における SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の温度に影響を及ぼすことを実験的に示した。

SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性に SiC 粒子分散複合化が及ぼす影響として、SiC 粒子の体積率増加により、熱輻射エネルギー放射率は高くなる傾向であった。また、SiC 平均粒径を大きくすることにより、熱輻射エネルギー放射率は高くなる傾向を示し、熱伝導率も高くなる傾向が明らかになった。また、本研究で得られた SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料は、超高温セラミックスの中でも高い熱伝導率を有し、比較的低い熱輻射エネルギー放射率であることが明らかになった。

第 7 章

本論文の結果を総括し、以下の結論を得た。

- (1) 分散粒子の平均粒径が 0.4~8.9 μm の範囲で、体積率 0.1~0.3 の範囲で異なる、相対密度 99.4 % 以上の SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料を得た。
- (2) SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱輻射特性について明らかにした。SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料赤外域の反射率は分散粒子である SiC の体積率依存性だけでなく、SiC の平均粒径依存性を示すことが明らかになった。
- (3) SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱伝導特性について明らかにした。SiC 粒子分散複合化の影響についての知見を得るとともに、ZrB₂ への SiC 粒子分散複合化により、138.2 W/(m·K) の高い熱伝導率を得た。

以上のように、本論文は ZrB₂ へ SiC 粒子を分散複合化し、熱輻射特性および熱伝導特性についての知見を得ることで、SiC 粒子分散 ZrB₂ 複合材料の熱的特性に SiC 粒子分散複合化が及ぼす影響について示したものである。