

学位論文題名

Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering of
 β -SiAlONs

(ベータサイアロンの燃焼合成と放電プラズマ焼結)

学位論文内容の要旨

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は高強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性など優れた特性を有する信頼性の高い構造材料である。サイアロン (SiAlON) はこの Si_3N_4 の一部の Si を Al、N を O で置換することにより得られ、 Si_3N_4 よりも耐熱性、高温環境下での機械的強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性に優れる。しかし、製造工程が複雑、エネルギー多消費であるなどその製造工程に問題があるため「幻のセラミックス」と呼ばれていた。そこで本論文では、上記問題点を解決するために新たな製造方法を提案し研究した。すなわち、高圧窒素雰囲気中で原料粉末 (主成分 Si、Al、 SiO_2) の一端を加熱し着火することにより自己伝播発熱現象 (燃焼合成、以下 CS と略) を生じさせ製品を得た後、放電プラズマ焼結 (以下 SPS と略) により緻密化しその物理特性および腐食特性を調査している。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本論文の背景と目的を述べた。

第 2 章では、第一節において種々の窒素圧力下で、異なる時間で機械的に活性化した原料粉末を使用して $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ ($z=1$) の燃焼合成を実施している。その結果、ミル時間増加とともにサイアロンの合成率は増加するものの、逆に長すぎるミル時間は燃焼温度を 1800K 以下に低下させたため、反応が自己伝播しなかった。ミルを使った機械的活性化は $\beta\text{-SiAlON}$ の燃焼合成に必要な最低窒素圧力を低下させるのに効果があり、わずか 0.7MPa の窒素圧力下で自己伝播現象を生じさせた。第二節では燃焼合成と放電プラズマ焼結の組合せにより緻密な $\beta\text{-SiAlON}$ 製造を試みている。希釈剤 $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1$) を使用して、1MPa 窒素下で $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1-3$) を燃焼合成したところ、生成物の純度は 86% に留まったが、この粉末を 1600℃、12 分間、荷重圧 50MPa で助焼結剤無しで SPS したところ、高純度で緻密な製品を得るのに成功した。

第 3 章では、透過電子顕微鏡 (TEM) により燃焼合成した $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1$) 粉末を観察し、リートベルト解析により生成物の原子構造を考察している。TEM 解析によると、粒子状、ロッド状、ファイバー状生成物はいずれも $\beta\text{-SiAlON}$ であり、主たる相は $z=0.998$ の六方晶系 $\beta\text{-SiAlON}$ (空間群 P63m/176、格子パラメータ $a=b=7.6346(14)$ Å、 $c=2.9307(4)$ Å) であった。

第 4 章では燃焼合成と SPS を組み合わせて製造した $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1-3$) の Vickers 硬度と熱伝導率について研究している。室温で Vickers マイクロ硬さ試験機により Vickers 硬度を測定したところ、各サンプルの圧痕サイズ効果 (ISE: Indentation Size Effect) が顕著にみられた。荷重圧

$F \geq 4.903\text{N}$ 時、 z 値 1、2 のサンプルの Vickers 硬度は一定値に達したが、 z 値 3 の時は Vickers 硬度は減少した。これは粒子サイズの増加と Si を Al で置換することにより生じた膨張に起因している。さらにレーザーフラッシュ法で室温から 800°C の範囲の熱伝導率を測定したところ、室温下で z 値 1 の試料は最高値 $9.45\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ を示し、その値は z 値とともに減少した。 $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ では z 値が増加するとともに、より多くの Si^{4+} と N^{3-} イオンは Al^{3+} 、 O^{2-} イオンで置換され、それゆえ多くの格子欠陥が形成される。これらの欠陥はフォノン散乱を引き起こし、結果として熱伝導率を低下させたと推察される。

第 5 章では CS-SPS で得られた $\beta\text{-SiAlON}(z=1-3)$ の腐食特性に関して調査している。第 1 節では高温空气中で 1000°C 、 1200°C 、 1400°C にて 100 時間保持し腐食挙動を観察した。 $\beta\text{-SiAlON}$ の酸化の速度論は z 値 3 の時放物線速度則によく従ったが、 z 値 1、2 ではわずかに外れ、そのずれは z 値の減少とともに増加した。 z 値 1、2 の時の酸化スケールはシリカとムライトの混合物であったが、 z 値の増加とともにムライトの割合が増加し、 z 値 3 の時ではスケールはほぼムライトであった。シリカの大部分はアモルファス、ムライトは結晶性であった。同時に z 値の増加に伴い、酸化スケールに多くの気孔が観察された。気孔形成は結晶性ムライトから成るスケールでトラップされた窒素ガスが原因で、窒素ガスが通過できないほど硬いスケールが存在していたことを示唆した。第 2 節では 400°C 、一定圧力 35MPa 下、超臨界水中で 100 時間保持し腐食特性を調査した。実験後全ての $\beta\text{-SiAlON}$ は質量減少を示し、その減少量は z 値の増加とともに減少した。酸化スケールは Al_2SiO_5 単体であり、その厚みは z 値の増加とともに薄くなり、下地から遊離して多孔質となった。これはシリカが超臨界水とともに流出したためであり、結果として Al_2SiO_5 結晶のみが残存したと推察される。

第 6 章では $\beta\text{-SiAlON}$ 燃焼合成の数学的モデルを開発するために多くのパラメータが必要なことから、反応機構に関して考察した。その結果、二つの大きな発熱ピークが約 800°C と約 1350°C に現れ、いくつかの発熱、吸熱反応が複雑に絡み合って合成反応が進行することを発見した。この時の着火温度は約 1350°C であった。

第 7 章では一般的な結論として本研究の主要な成果を総括している。

本研究では燃焼合成と SPS を結びつけ、焼結助剤なしで、はじめて純粋で緻密な $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ ($z=1, 2, 3$) を合成するのに成功した。さらに高温構造材料として適用するために、その物理特性および異なる雰囲気での腐食特性を研究した。結論として本研究は高純度で緻密な $\beta\text{-SiAlON}$ を製造するための有効な合成法を確立し、多くの有益な物性値を明らかにした。これら成果は燃焼工学、材料工学の観点から新規性があり、かつベータサイアロンが構造材料として社会的に利用されるための重要な基礎的データを提供しており有益である。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	秋 山 友 宏
副 査	教 授	松 浦 清 隆
副 査	教 授	黒 川 一 哉
副 査	教 授	吉 川 信 一

学 位 論 文 題 名

Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering of β -SiAlONs

(ベータサイアロンの燃焼合成と放電プラズマ焼結)

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は高強度、耐熱性、耐熱衝撃性、耐食性など優れた特性を有する信頼性の高い構造材料である。サイアロン (SiAlON) はこの Si_3N_4 の一部の Si を Al、N を O で置換することにより得られ、 Si_3N_4 よりも耐熱性、高温環境下での機械的強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性に優れる。しかし、製造工程が複雑、エネルギー多消費であるなどその製造工程に問題があるため「幻のセラミックス」と呼ばれていた。そこで本論文では、上記問題点を解決するために新たな製造方法を提案し述べた。すなわち、高压窒素雰囲気中で原料粉末 (主成分 Si、Al、 SiO_2) の一端を加熱し着火することにより自己伝播発熱現象 (燃焼合成、以下 CS と略) を生じさせ製品を得た後、放電プラズマ焼結 (以下 SPS と略) により緻密化しその物理特性および腐食特性を調査している。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本論文の背景と目的を述べた。

第 2 章では、第一節において種々の窒素圧力下で、異なる時間で機械的に活性化した原料粉末を使用して $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=1$) の燃焼合成を実施している。その結果、ミル時間増加とともにサイアロンの合成率は増加するものの、逆に長すぎるミル時間は燃焼温度を 1800K 以下に低下させたため、反応が自己伝播しなかった。ミルを使った機械的活性化は $\beta\text{-SiAlON}$ の燃焼合成に必要な最低窒素圧力を低下させるのに効果があり、わずか 0.7MPa の窒素圧力下で自己伝播現象を生じさせた。第二節では燃焼合成と放電プラズマ焼結の組合せにより緻密な $\beta\text{-SiAlON}$ 製造を試みている。希釈剤 $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1$) を使用して、1MPa 窒素下で $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1-3$) を燃焼合成したところ、生成物の純度は 86% に留まったが、この粉末を 1600℃、12 分間、荷重圧 50MPa で助焼結剤無しで SPS したところ、高純度で緻密な製品を得るのに成功した。

第 3 章では、透過電子顕微鏡 (TEM) により燃焼合成した $\beta\text{-SiAlON}$ ($z=1$) 粉末を観察し、リートベルト法により生成物の X 線回折パターンを対象として格子定数を精密化した。TEM 解析によると、粒子状、ロッド状、ファイバー状生成物はいずれも $\beta\text{-SiAlON}$ であり、主たる相は $z=0.998$ の六方晶系 $\beta\text{-SiAlON}$ (空間群 P63m/176、格子パラメータ $a=b=7.6346(14)$ Å、 $c=2.9307(4)$ Å) であった。

第4章では燃焼合成とSPSを組み合わせ製造した β -SiAlON($z=1-3$)のVickers硬度と熱伝導率について研究している。室温でVickersマイクロ硬さ試験機によりVickers硬度を測定したところ、各サンプルの圧痕サイズ効果(ISE:Indentation Size Effect)が顕著にみられた。荷重圧 $F \geq 4.903\text{N}$ 時、 z 値1、2のサンプルのVickers硬度は一定値に達したが、 z 値3の時はVickers硬度は減少した。これは粒子サイズの増加と Si を Al で置換することにより生じた膨張に起因している。さらにレーザーフラッシュ法で室温から800℃の範囲の熱伝導率を測定したところ、室温下で z 値1の試料は最高値 $9.45\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示し、その値は z 値とともに減少した。 β - $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$ では z 値が増加するとともに、より多くの Si^{4+} と N^{3-} イオンは Al^{3+} 、 O^{2-} イオンで置換され、それゆえ多くの格子欠陥が形成される。これらの欠陥はフォノン散乱を引き起こし、結果として熱伝導率を低下させたと推察される。

第5章ではCS-SPSで得られた β -SiAlON($z=1-3$)の腐食特性に関して調査している。第1節では高温空气中で1000℃、1200℃、1400℃にて100時間保持し腐食挙動を観察した。 β -SiAlONの酸化の速度論は z 値3の時放物線速度則によく従ったが、 z 値1、2ではわずかに外れ、そのずれは z 値の減少とともに増加した。 z 値1、2の時の酸化スケールはシリカとムライトの混合物であったが、 z 値の増加とともにムライトの割合が増加し、 z 値3の時ではスケールはほぼムライトであった。シリカの大部分はアモルファス、ムライトは結晶性であった。同時に z 値の増加に伴い、酸化スケールに多くの気孔が観察された。気孔形成は結晶性ムライトから成るスケールでトラップされた窒素ガスが原因で、窒素ガスが通過できないほど硬いスケールが存在していたことを示唆した。第2節では400℃、一定圧力35MPa下、超臨界水中で100時間保持し腐食特性を調査した。実験後全ての β -SiAlONは質量減少を示し、その減少量は z 値の増加とともに減少した。酸化スケールは Al_2SiO_5 単体であり、その厚みは z 値の増加とともに薄くなり、下地から遊離して多孔質となった。これはシリカが超臨界水とともに流出したためであり、結果として Al_2SiO_5 結晶のみが残存したと推察される。

第6章では β -SiAlON燃焼合成の数学的モデルを開発するために多くのパラメータが必要なことから、反応機構に関して考察した。その結果、二つの大きな発熱ピークが約800℃と約1350℃に現れ、いくつかの発熱、吸熱反応が複雑に絡み合って合成反応が進行することを発見した。この時の着火温度は約1350℃であった。

第7章では一般的な結論として本研究の主要な成果を総括している。

本研究では燃焼合成とSPSを結びつけ、焼結助剤なしで、はじめて純粋で緻密な β - $Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$ ($z=1, 2, 3$)を合成するのに成功した。さらに高温構造材料として適用するために、その物理特性および異なる雰囲気での腐食特性を研究した。結論として本研究は高純度で緻密な β -SiAlONを製造するための有効な合成法を確立し、多くの有益な物性値を明らかにした。これら成果は燃焼工学、材料工学の観点から新規性があり、かつベータサイアロンが構造材料として社会的に利用されるための重要な基礎的データを提供しており有益である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。