

Title	大出力ミリ波加熱法による窒化珪素の低温焼結に関する研究
Author(s)	上野, 敏之
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43430
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	上野敏之
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17019 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学位論文名	大出力ミリ波加熱法による窒化珪素の低温焼結に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 三宅 正司 (副査) 教授 松尾 伸也 教授 永井 宏 助教授 巻野勇喜雄

論文内容の要旨

近年、省エネルギー対応の高効率内燃機関の開発が望まれており、脆性を克服した耐熱構造用セラミックスである Si_3N_4 焼結体は、その構築に適した有力な候補材である。しかしながら、 Si_3N_4 の焼結性の低さが汎用化を阻害する大きな要因となっており、より低温、短時間かつ低加圧で Si_3N_4 を焼結できるプロセスが望まれている。

そこで、本論文では、省エネルギープロセスであると共に、種々のセラミックスに対して緻密化促進効果と機械的特性向上効果を有するといわれるミリ波加熱法を用いて、 Si_3N_4 の低温焼結実験を行った。 Si_3N_4 は酸化物助剤の添加による液相焼結により緻密化するため、まず、 Si_3N_4 用助剤の代表的成分であり、焼結挙動の良く知られている Al_2O_3 について、ミリ波加熱法による拡散促進機構を検討した。続いて、強度向上の期待される Yb_2O_3 - Al_2O_3 系助剤および汎用の Y_2O_3 - Al_2O_3 系助剤を添加した Si_3N_4 を焼結し、その緻密化挙動の検討を行った。さらに、電気炉加熱法と比較して低温で焼結された Yb_2O_3 - Al_2O_3 系助剤添加 Si_3N_4 について、機械的特性の評価を行った。

第1章では、本研究の背景について述べた。

第2章では、本研究で使用した装置等、実験方法について述べた。

第3章では、 Si_3N_4 焼結体の代表的な助剤成分である Al_2O_3 単体を用いて、ミリ波加熱法における種々の拡散挙動を検討した。ミリ波加熱法による高純度 Al_2O_3 焼結体は、75~90%TD (TD: 理論密度) の焼結中期においては電気炉加熱法に比べて400℃程度、90%TD 以上の焼結後期においては200℃程度低温で同等の密度に達することを明らかにした。そして、拡散挙動観察の指示剤として Cr_2O_3 を添加し、その光学吸収挙動からミリ波加熱法による拡散挙動を電気炉加熱法によるものと比較した。その結果、 Al_2O_3 中の Cr^{3+} イオンの拡散を基準とすると、ミリ波加熱法の方が粒界拡散に律速される中期の緻密化をより促進していることが明らかとなった。以上の結果より、 Si_3N_4 用助剤の主要成分である Al_2O_3 においては、ミリ波による拡散促進が粒界に代表される欠陥密度の高い部位へ強く作用していると考察された。

第4章では、ミリ波加熱法による Si_3N_4 焼結体の緻密化挙動の助剤依存性を検討した。その結果 Yb_2O_3 - Al_2O_3 系助剤は Y_2O_3 - Al_2O_3 系助剤と比較して電気炉加熱法においては焼結性を低下させるにもかかわらず、ミリ波加熱法では大幅に焼結性を改善させることを明らかにした。さらに、 Yb_2O_3 - Al_2O_3 系助剤について、ミリ波加熱法による緻密化挙動の組成比依存性を観察した結果、電気炉加熱法において1850℃でも緻密体の得られなかった高濃度 Yb_2O_3 添加 Si_3N_4 焼結体を、1600℃程度で緻密化できることを明らかにした。以上の結果から、 Si_3N_4 母相よりもミリ波吸収率の高

い酸化物助剤、とりわけ $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤の、選択加熱による速やかな液相生成によって緻密化が促進されていることが明らかとなった。

第5章では、ミリ波加熱法による $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤添加 Si_3N_4 焼結体の、曲げ強度および破壊靱性値について電気炉加熱法によるものと比較を行うと共に、微細組織および助剤相の結晶構造の解析から、ミリ波焼結体の強化機構の検討を行った。その結果、ミリ波焼結体は電気炉焼結体より50%程度高い900MPa程度の高い曲げ強度と、6~7 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度の高い破壊靱性値を示したが、両者のSEMによる微細組織およびTEMによる助剤相の構造に大差は認められなかった。そして、ミリ波加熱法による Si_3N_4 焼結体の強化は、気孔分布もしくは Si_3N_4 粒子間のフィルム状層構造の相違によるものと推察された。

第6章では、本研究で得られた結果のまとめを行い、総括とした。

論文審査の結果の要旨

Si_3N_4 セラミックスは高い破壊靱性値を有する耐熱構造材料であり、省エネルギー対応の高効率内燃機関への使用が期待されている。しかし、難焼結性であることから、多くは加圧焼結法により緻密化されているため、生産性が非常に低い。このため、より低温かつ低加圧下で Si_3N_4 セラミックスを焼結できるプロセスが望まれている。本論文では、種々のセラミックスに対して緻密化促進効果と機械的特性向上効果を有するといわれているミリ波加熱法を Si_3N_4 の焼結に適用し、助剤として添加する酸化物の拡散挙動およびミリ波吸収と緻密化促進効果の相関を明らかにしている。さらにミリ波加熱法による Si_3N_4 焼結体の機械的特性が、電気炉加熱法の場合に比べ向上することを明らかにしている。

本論文の成果を要約すると以下のとおりである。

- (1)まず Si_3N_4 用焼結助剤の代表的成分である Al_2O_3 について、その緻密化挙動および拡散指示剤として添加した Cr_2O_3 の光学吸収挙動を電気炉加熱法の場合と比較し、ミリ波加熱法による拡散促進効果は、粒界に代表される欠陥密度の高い部位に強く作用することを明らかにしている。
- (2)上記の Al_2O_3 を一成分とする $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤を添加した Si_3N_4 のミリ波加熱法による緻密化促進効果は、 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤の場合の方がより高く、1600°C程度の低い焼結温度で緻密化できることを明らかにしている。
- (3) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤の組成を変化させて焼結した Si_3N_4 について、相対密度96%に達する緻密化温度は、電気炉加熱法ではいずれも1850°C以上となり、 Yb_2O_3 組成比の増加により単純増加を示した。それに対してミリ波加熱法の場合は、1550°Cから1750°Cの間で $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図の液相線の変化に対応した傾向を示すことをはじめて明らかにしている。
- (4)(2)および(3)で明らかにされたミリ波加熱法による Si_3N_4 の緻密化温度低下が、主として助剤酸化物のミリ波優先吸収によることを、 Si_3N_4 単体および助剤単体のミリ波吸収率の実験から明らかにしている。
- (5)ミリ波加熱法により低温で焼結された $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系助剤添加 Si_3N_4 は、高い曲げ強度と破壊靱性値を兼備しているが、同じ密度での微細組織ならびに助剤相の結晶性は、電気炉焼結の場合と比較して大きな差は認められないことを明らかにしている。それと共に、ミリ波加熱法による強化は気孔分布ないしは Si_3N_4 粒子間のフィルム状層の構造に由来していると推論している。

以上のように、本論文はミリ波加熱法という斬新なプロセスの適用とそれに応じた粉体材料組合せの最適化により、高機能 Si_3N_4 の低温焼結が可能であることを明らかにしている。そして、このような新しい知見は構造材料である Si_3N_4 のみならず、他の構造用および機能性セラミックスの合成・加工にも応用できるため、工学的に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。