

博士學位論文審査要旨

2010年2月12日

論文題目: Synthesis and Densification of Nitride, Boride, and Carbide by High-Pressure Technology (高压技術による窒化物、ホウ化物、炭化物の合成と焼結)

学位申請者: 中根 慎護

審査委員:

主査:	同志社大学	工学研究科	教授	廣田 健
副査:	同志社大学	工学研究科	教授	田坂 明政
副査:	大阪大学		名誉教授	宮本 欽生

要 旨:

非酸化セラミックスは、酸化物に比べて強い共有結合性を示し、高融点、高硬度、高化学的耐久性などの優れた特性を有することで知られている。しかし、非酸化物は強い共有結合を持つが故に難焼結性であり、緻密化が困難という欠点を持つ。また、機械的特性の改善のため、微細構造制御や他材料との複合化などの多くの研究がなされているが、未だ強度や靱性が不足しているのが現状である。これら課題を解決するため、非酸化物の粉体合成や焼結法の開発に関する研究を行った。

本論文は9章から構成されており、第1章では本研究の背景と機械的特性の向上の改善方法についてまとめている。

第2章および第3章では、Ti および Zr 粉末を出発原料として、高压窒素ガス下での自己燃焼合成法 (SHS) による窒化物の合成同時焼結を試みた。試料中の窒素含有量を変化させた緻密体を得ることに成功し、従来に無い非常にシンプルなプロセスで合成と同時に焼結が可能であることを明らかにした。

第4章と第5章では、高強度化を目的に第2章および第3章の系に B を添加した。ホウ化物が均質に分散した窒化物の緻密体を得ることができ、それら機械的特性は ZrO_2 で分散強化した Al_2O_3 セラミックスと同程度の高い強度を有することがわかった。

第6章では、SHS を用いて Al が Ti に均質分散した Ti-Al-N の粉末を作製し、それをパルス通電加圧法で焼結して $(Ti_{1-x}Al_x)N_y$ ($0 \leq x \leq 0.10$, $0.8 < y < 1.0$) および Ti_2AlN が均質分散した $(Ti_{1-x}Al_x)N_y$ 緻密体を作製した。Al の添加量の増加に従い最適焼結温度は低下し、それに伴い、結晶粒径が小さくなり微細な構造を持つ試料が作製できることを明らかにした。

第7章では、 ZrB_2 への W 添加による機械的特性の向上を試みた。 $ZrB_2(ss) [(Zr_{1-x}W_x)B_2$ ($0 < x \leq 0.12$)] および $ZrB_2(ss)$ と WB_2 の緻密な複合体が作製でき、それら材料は $1600^\circ C$ でも強度低下は確認されず、優れた高温強度を有することが分かった。

第8章では、 B_4C にカーボンナノファイバを強化繊維材として添加することで、 B_4C の靱性向上に成功した。

第9章では、高压空気下で SHS することで、オキシナイトライドガラスを比較的簡便に合成できることを見出した。

本研究で得られたこれらの成果は、非酸化物材料の合成方法と焼結方法に関する基礎的なデータとして活用され、新しい構造用および機能性材料の作製に大きく寄与することが期待できる。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値を有するものと認める。

学力確認結果の要旨

2010年2月12日

論文題目: Synthesis and Densification of Nitride, Boride, and Carbide by High-Pressure Technology (高压技術による窒化物、ホウ化物、炭化物の合成と焼結)

学位申請者: 中根 慎護

審査委員:

主査:	同志社大学	工学研究科	教授	廣田 健
副査:	同志社大学	工学研究科	教授	田坂 明政
副査:	大阪大学		名誉教授	宮本 欽生

要 旨:

本論文提出者は、同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻博士課程（前期課程）を1999年に修了し、同年、日本電気硝子株式会社に入社し、この間、一貫して技術・開発業務に就き、現在、主任研究員を務めている。

本論文の主たる内容は、*J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [12] 3221-24 (1997), *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [6] 1627-28 (1999), *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 363-65 (1999), *Solid State Comm.*, 110, 447-50 (1999), *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 7 [1] 188-94 (1999), *高圧力の科学と技術*, 10, 319-25 (2000), *J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 10 [3], 345-58 (2001), *Mater. Res. Bull.*, 42 [1] 46-55 (2007), *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 [2] 175-83 (2007), *粉体および粉末冶金*, 54 [8] 601-05 (2007), *粉体および粉末冶金*, 55 [8] 582-87 (2008), *Ceram. Int.*, 35 [6] 2145-49 (2009), *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6 [5] 607-16 (2009)に掲載され、十分な評価を受けている。

本年1月16日午前10時から約2時間にわたり、提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、講演会終了後、審査委員により学位論文に関連した諸問題について口頭試問を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。また、英語、ドイツ語についても十分な能力を有していると認められる。以上より、本論文提出者の専門分野に関する学力ならびに語学力は十分なものであると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： Synthesis and Densification of Nitride, Boride, and Carbide by
High-Pressure Technology
(高圧技術による窒化物、ホウ化物、炭化物の合成と焼結)

氏 名： 中根 慎護

要 旨：

窒化物やホウ化物および炭化物に代表される非酸化物セラミックスは、酸化物に比べて強い共有結合を持つことから、高融点、高硬度、高化学耐久性などの優れた特性を有することで知られている。それらの特長を活かし、航空宇宙や精密加工などの先端産業において構造材料などに用いられるとともに、一般的な工業用部材としての実用も拡がりつつある。しかし、構造材料として用いるには高密度化が必須となるが、非酸化物は強い共有結合を持つが故に、緻密化が困難であるという欠点を持つ。その課題を克服するため、1980年代頃から、国内外において焼結助剤に関する精力的な調査が行われた。しかし、それらの努力にも関わらず、現時点で緻密化プロセスが確立して商業的に成功している材料は Si_3N_4 や SiC に限られ、その他の非酸化物セラミックスについては、発展途上の段階にある。また、機械的特性の改善のため、微細構造制御や他材料との複合化などの多くの研究がなされているが、未だ強度や靱性が不足しているのが現状である。それら課題を解決するため、非酸化物の合成や焼結の手法に関する基礎的な研究を行った。

本論文は9章から構成されている。

第1章では、本研究の背景と機械的特性の向上の改善方法および論文の構成について記述した。セラミックスの機械的強度を向上させるには、焼結体の高密度化と微細構造をコントロールする必要がある。そのためには原料粉末と焼結方法が重要な要因となる。一般的に構造用セラミックスは、微細な構造を持つほど強度や破壊靱性が向上することが知られる。そのため、原料粉末には粒度分布が狭く微細なものを選択するのが良い。しかし、非酸化物セラミックスは、高硬度のため粉砕が困難であることに加え、酸化物の微粉体作製で一般的に用いる液相合成による粉体合成プロセスが確立されていないことから、粒度の小さい粉体を容易に得ることができない。そこで、本研究では、主に元素粉末を出発原料として合成と同時に焼結を行う手法を選択した。

焼結方法として、従来は常圧焼結が主体であり、難焼結材料への応用として、ホットプレス法 (Hot pressing : HP) や熱間静水圧プレス (Hot Isostatic Press : HIP) が用いられてきた。しかし、微細な構造を持つ高強度の材料を得るには、粒成長が起らないよう短時間の焼結プロセスが必要となる。そこで、近年注目されている自己燃焼合成法 (Self-propagating High-temperature Synthesis : SHS) および、パルス通電加圧焼結法 (Pulsed electric-current pressure sintering : PECPS) に着目した。SHS は通常の粉末冶金法では調製が困難な金属間化合物、炭化物、窒化物、ケイ化物などの高融点化合物を容易に調製できることで知られる。強い生成反応熱を伴うため、反応時の最高温度は2000~4000Kに達し、かつ極めて短時間で昇温 ($10^3 \sim 10^6$ K/s) する特長を持つ。一方、PECPSは低電圧でパルス状大電流を投入し、粒界などで生じる火花放電現象やジュール熱の高エネルギーを焼結などへ効果的に応用したもので、短時間で均一・緻密な焼結体が作製できるという特長を持つ。

第2章および第3章では、金属 Ti 粉末および金属 Zr 粉末を出発原料として、高圧窒素ガス下での SHS による窒化物の合成同時焼結を試みた。第2章では、金属 Ti 粉末成形体の成形圧および窒素圧を変化させて SHS することで、窒素含有量を 17.4 at% から 23.1 at% に変化させた $\alpha\text{-Ti(N)}$ の緻密体を得ることに成功した。最も緻密化した試料は相対密度が 99.3% に達し、曲げ強度は ~ 300 MPa であった。第3章では、第2章と同様の手法を用いて、 $\alpha\text{-Zr(N)}$ 緻密体を得た。最も緻密化した試料は、相対密度 99.0% で、曲げ強度 ~ 200 MPa であった。高圧窒素ガスと SHS を組み合わせることで、従来に無い非常にシン

プルなプロセスで合成と同時に焼結が可能であることを明らかにした。

しかしながら、 α -Ti(N)と α -Zr(N)の曲げ強度は低く、構造材料として使用するには十分な強度特性を持たない。そこで、第4章と第5章では、高強度化を目的として第2章および第3章に述べた物質系にBの添加を行った。第4章では、金属Ti粉体と金属B粉体を混合して圧粉体を作製し、高圧窒素ガス下でSHSすることで、緻密なTiB/ α -Ti(N)の合成同時焼結に成功した。相対密度は97.5%で、曲げ強度は640 MPaに達した。これは、ZrO₂で分散強化したAl₂O₃セラミックスと同程度の強度である。また、第5章では、金属Zrと金属Bの混合圧粉体を高圧窒素ガス下でSHSすることで、緻密なZrB₂/ α -Zr(N)を得た。曲げ強度は560 MPaであり、第3章のZr-N系に比べて大幅な強度の改善が認められた。作製したTi-B-N系およびZr-B-N系の試料の強度と微細構造の関係について議論を行った。

第6章では、Ti-N系の材料にAlの添加を行った。AlとTiの原子半径は近いことから、TiNにAlが固溶して特性や焼結性が変化すると予想できる。しかし、TiとAlの比重や融点の差が大きいことから、高温で熱処理するとTiとAlが分離して均質な材料を作製することが困難であった。本研究では、急速加熱(>1000°C/sec)短時間が特長のSHSを用いて、金属Tiと金属Alを高圧窒素ガス圧下で反応させることでAlがTiに均質分散したTi-Al-Nの粉末を作製し、それをPECPSで焼結して(Ti_{1-x}Al_x)N_y(0≤x≤0.10, 0.8<y<1.0)およびTi₂AlNが均質分散した(Ti_{1-x}Al_x)N_y緻密体を作製した。相対密度97%以上の材料を得ることができ、曲げ強度は最高890 MPaに達した。最適焼結条件はAlの添加量に従い低下し、それに伴って、結晶粒径が小さくなり微細な構造を持つ試料が作製できることが明らかになった。Al添加量と機械的特性に関して詳細に調査を行い、議論を行った。

第7章では、近年航空宇宙産業で注目される超高温耐熱材料(Ultra High Temperature Ceramics : UHTC)であるZrB₂の焼結および高温強度向上を検討した。WB₂がZrB₂と同様の結晶構造を持つことに着目し、ZrB₂へのW添加による特性向上を試みた。金属Zrと金属Bと金属Wの粉末を混合してPECPSで合成同時焼結することで、ZrB₂(ss) [(Zr_{1-x}W_x)B₂ (0<x≤0.12)]およびZrB₂(ss)とWB₂の複合体の緻密体の作製に成功した。ここで、ZrB₂(ss)はWが固溶したZrB₂を表す。高温強度を評価すると、ZrB₂では1500°Cから強度が低下するのに対し、ZrB₂(ss)およびその複合体は1600°Cでも強度低下は確認されず、優れた高温強度を有することが分かった。

第8章では、B₄Cの高靱性化を検討した。B₄Cは、軽量、高融点、高硬度で熱伝導性や電気伝導性が良好である特長を持つ。軽量耐熱材料として有望視されているが、非常に脆いという問題を有する。本研究では、高い強度(~2.20 GPa, 弾性率 100-300 GPa)を有するカーボンナノファイバ(Carbon Nano-Fiber : CNF)を強化繊維材として用いた。出発原料として金属B粉体、非晶質C粉体、CNF、焼結助剤としてAl₂O₃を2.5vol%添加し、超音波ホモジナイザーで分散混合してPECPSで合成同時焼結したところ、CNFが均質に分散した緻密なB₄C焼結体を得ることができた。機械的特性はCNF15vol%添加で最高値を示し、三点曲げ強度(は710 MPa、ビッカース硬度は36 GPa、破壊靱性値(K_{IC})は7.6 MPa・m^{1/2}で、CNF無添加に比べて強度特性の向上が認められた。過去に取組まれたセラミックスへのCNF添加の試みでは、強度が向上しない場合がほとんどであった。マトリックスとCNF界面での結合を詳細に分析し、強度が向上した原因を考察した。

非酸化物はセラミックスのみならず、同じ無機材料のガラスでも着目されている。ガラスは脆性材料の代表であり、通常の酸化物ガラスの酸素の一部を窒素に置換することで強度が向上することが知られているが、合成方法が複雑であるため実用化には至っていない。第9章では、高圧空気下でSHSすることでオキシナイトライドガラスを比較的簡便に合成できることを見出した研究について述べる。金属B粉体、金属Al粉体、炭酸カルシウムの混合粉末を、SHSすることで、B-Al-Ca-O-Nガラスが作製できることが分かり、このガラスの生成機構について詳細な議論を行った。

本研究で得られた結果は、将来、新しい構造用材料や機能性材料の作製のために、非酸化物の合成や焼結の手法に関する基礎的な知識として活用されることが期待される。