

報告番号	甲 第 11518 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体の  
開発とその応用に関する研究

氏 名 樋本 伊織

## 論 文 内 容 の 要 旨

窒化ケイ素（Silicon nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）や炭化ケイ素（Silicon carbide,  $\text{SiC}$ ）に代表される非酸化物系ケイ素基セラミックスは共有結合性が強く、優れた高温強度や耐熱衝撃性を有するため、ガスタービンや熔融金属用部材、工業炉用部材といった高温用途に適する。しかし、その製造プロセスでは、原料粉末の成形、焼成、加工と多段階の工程を経るため、資源・エネルギー消費が多く、高コストが指摘されている。特に焼成工程では、難焼結性のため、焼結助剤としてイットリア（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）等の希土類元素を用いて約  $2000^\circ\text{C}$  の高温で焼結させる必要があり、多大な熱エネルギーを消費する。また、焼結に伴う収縮や変形は寸法精度や賦形性の低下の原因となり、精密部材や複雑形状部材の製造では切削加工が必須となる上、焼結体は難削性であり、成形・加工工程でも余分な原料やエネルギーを消費している。さらに高温用途の部材はその使用においても加熱・放熱の繰り返しにより、多くの熱エネルギーを消費するため、熱効率の向上が要求される。

一方、意図的に多量の気孔を材料中に導入した多孔質セラミックスは軽量・低熱容量であるため、省資源・省エネルギーで製造することができ、また気孔構造の制御により多様な機能を付与することができるため、断熱材、熱交換器、排ガス用フィルターや触媒担体といった機能部材として広く利用されており、近年、益々深刻化するエネルギー・環境問題の解決に貢献し得るキーマテリアルとして注目を集めている。しかし、低強度であることから構造材料としての認識は薄く、強度・信頼性に関する研究は十分とは言えない。

そこで本研究では、セラミックス製品の製造から使用、廃棄に至るライフサイクルを通じ、一貫して合理化を行い、省資源、省エネルギーおよび環境負荷低減に資する材料を開発するとともにその製造プロセスを確立することを目的とした。具体的には、原料としてクラーク数が高く、元素戦略上、有意な元素であるケイ素（ $\text{Si}$ ）を主成分とし、希土類元素

を使用せず、普遍的な元素で構成された焼結助剤を用いて二種類の非酸化物系ケイ素セラミックス多孔体 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si-SiC}$ ) の開発を行い、それぞれスリップキャスト法やゲルキャスト法といった賦形性の高いスラリープロセスによるニアネット成形技術、ならびに  $\text{Si}$  の窒化や炭化といった反応を利用した  $1500^\circ\text{C}$  前後での低温焼結技術に基づき、省資源かつ省エネルギー、すなわち低コストで生産効率が高い製造プロセスの確立を試みた。また開発材の応用により、熔融金属の搬送工程や工業炉における焼成工程といった高温プロセスで使用する生産部材を対象とし、それぞれ要求特性に応じて中空構造化、高気孔率化および薄肉化を行い、大幅な熱容量低減と熱効率向上による資源・エネルギー消費の削減と生産効率の向上を図った。また、開発材について有限要素法や統計的手法に基づく破壊挙動の解析を行い、部材設計の基盤となる強度・信頼性の評価技術に関する検討・考察を行った。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景と課題を明らかにするとともに、目的ならびに意義を述べた。

第 2 章「中空構造を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体の開発」では、熔融アルミニウムの搬送に使用される容器を一例とする高温断熱部材の熱容量低減と断熱性向上を目的とし、容器の内壁部（従来は中実構造、 $\text{SiC}$  質キャスト製等）の中空構造化を試みた。主原料として  $\text{Si}$  粉末を、焼結助剤としてムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) およびアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粉末を用いて  $\text{N}_2$  雰囲気中、 $1450^\circ\text{C}$  で焼成を行い、反応焼結法 ( $3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ ) により、低熱伝導性の多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料（熱伝導率  $6.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、気孔率 18%）を開発した。 $\text{Si}$  粉末は水和反応により凝集しやすく、安定的に水に分散させたスラリーを得ることは困難であったが、 $\text{Si}$  粉末とムライト粉末の異種混合スラリーにおいて、 $\text{Si}$  粒子とムライト粒子の個数比が 1 : 1 のとき、良好な分散効果と流動性が得られることを見出した。これによってスリップキャスト法（排泥鑄込み製法）により中空構造を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製部材（中空ユニット）を、焼結体の加工を行うことなく、高精度にニアネットで作製することが可能となった。

また中空ユニットの伝熱解析を実施し、熱容量低減（軽量化）と断熱性向上を両立し得る熱制御構造を見出し、開発品である  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製中空ユニットは従来の  $\text{SiC}$  質キャスト製に比べ、低熱容量で断熱性が高いことを明らかにした。さらに中空ユニットを立体的に組み上げて一体化し、内壁部を構成した実用サイズの 1/4 スケールの球状容器（直径 250 mm 程度）は同等の内容積を有する従来容器に比べ、内壁部の重量が 59–64%、収容した蓄熱材の温度低下量が 28–32% 低減し、容器の大幅な熱容量低減と保温性を向上させることができた。

第 3 章「中空構造を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔体の破壊挙動解析」では、第 2 章で開発した熱制御構造を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製中空ユニットで内壁部を構成した実用サイズの 1/4 スケールの球状容器の三次元モデルを設計し、熔融アルミニウムの搬送工程（予熱および自然冷却）を想定した二段階の非定常伝熱解析を行い、中空ユニット（内壁部）に発生する熱応力および放熱量を解析した。また開発した低熱伝導性の多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料に比べ、より断熱性に優れる反面、低強度なチタン酸アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 、AT) を用いて同構造の中空ユニットを作

製した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ユニットのみで内壁部を構成した場合、発生応力は多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料の強度を下回ったが、AT 製ユニットのみで構成した場合、溶湯接触部を含む内壁部全体で破壊が生じる可能性が示唆された。溶湯接触部を  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ユニットで、非接触部を AT ユニットで構成した場合には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ユニットのみで構成した場合に比べ、1 時間の自然冷却における容器の積算放熱量が 4.5% 低減し、溶湯の温度低下が  $1^\circ\text{C}$  小さくなった。また AT ユニットのみで構成した場合に比べ、溶湯接触部の信頼性が向上した。すなわち、ユニットを組み合わせることで一体化するプロセスにより部位ごとに異なる要求特性に応じて特定の機能を賦与できる、いわば適材適所配置が可能となり、従来困難であった容器の保温性と軽量性、そして信頼性を鼎立し得ることを示した。

第 4 章「異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の開発」では、小型電子部品の焼成に使用される敷板（ $150\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 、厚さ  $2\text{ mm}$  程度）を一例とする工業炉用部材の熱容量低減と急速焼成時の均熱性、温度追従性の向上を目的とし、高熱伝導性の Si-SiC 骨格で形成された三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の適用により敷板（従来は緻密質、SiC、Si-SiC 製等）の高気孔率化を試みた。しかし、従来の Si-SiC 多孔体では骨格の断面が円形で、数百  $\mu\text{m}$  と太く、気孔径が数  $\text{mm}$  程度と粗大であり、厚さ  $2\text{ mm}$  程度の薄肉部材への応用は困難であった。そこで原料粉末から微細化を図り、サブミクロンの SiC 超微粉を主原料とし、C ナノ粒子を焼結助剤として有機溶剤に分散させた異種混合スラリーを用い、硬化剤として柔軟かつ熱硬化性の樹脂を用いたゲルキャスト法の適用によりレプリカ法と熱プレス法と統合した新規な成形方法（一軸加圧製法）を確立した。次いで  $1500^\circ\text{C}$  程度の低温焼成での熔融 Si 含浸および反応焼結法（ $\text{Si}+\text{C}\rightarrow\text{SiC}$ ）により、異方性三次元網目構造を有する気孔率 80–95% 程度の高気孔率な Si-SiC 多孔体を開発した。開発材の Si-SiC 骨格は余分な Si-SiC 層の除去により外径が従来の 1/10 オーダー（約  $80\text{ }\mu\text{m}$  程度）まで細径化され、三角形の断面を有しており、Si-SiC 骨格レベルでの熱容量低減に成功した。また柔軟な SiC-C 骨格（成形体）は一軸加圧製法により破損することなく撓み変形でき、Si-SiC 多孔体の薄肉部材化が可能となった。

第 5 章「異方性三次元網目構造を有する Si-SiC 多孔体の破壊挙動解析」では、第 4 章で確立した一軸加圧製法において圧縮比を変え、気孔率が 70–95% の範囲で異なる Si-SiC 多孔体を作製した。それぞれ曲げ強さ試験を行い、緻密質セラミックスや低気孔率の多孔質セラミックスの強度・信頼性の評価手法として支持されるワイブル分布を用いた統計的解析手法の適用可能性を検討した。開発材の荷重変位曲線は、線形性を示す緻密質セラミックスと異なり、いずれも特徴的な鋸刃状のピーク（非線形性）を示し、破壊初期のピークはワイブル分布に従わず、最終破断ピークはワイブル分布に従う傾向が認められた。

ハイスピードカメラと X 線 CT を用いて曲げ強さ試験における破壊挙動のその場観察と試験後の非破壊検査によるクラック分布の調査を行い、破壊挙動の解明を試みた。その結果、破壊初期には上部支柱の近傍で圧縮座屈によるひずみ変形が生じた後、徐々に試験片全体において離散的なひずみ変形と微視的な Si-SiC 骨格の破壊が生じ、最終的に緻密質セ

ラミックスの脆性破壊に巨視的に類似な開口モードによる最終破断が生じることを明らかにした。すなわち最終破断については統計学上は最弱リンクモデルに基づくワイブル分布で整理できる可能性を見出したが、微視的な Si-SiC 骨格の破壊を伴って巨視的な最終破断に至る過程は、鋸刃状ピークに象徴されるように、緻密質セラミックスあるいは低気孔率な多孔質セラミックスの破壊挙動とは全く異なっており、最弱リンクモデルで十分説明できるとは言えない。

第 6 章「結論」では、本論文の全体を総括し、得られた成果に関する結論ならびに今後の課題について述べた。

本研究を通じて、普遍的な元素のみで構成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と Si-SiC の二種類の非酸化物系ケイ素基セラミックス多孔体、ならびに中空構造あるいは異方性三次元網目構造といった複雑形状を有する部材を開発した。いずれも賦形性の高いスラリープロセスによりニアネット成形が可能であり、焼成体の加工を必要とせず、Si の窒化や炭化といった反応を利用して  $1500^\circ\text{C}$  以下の低温で焼結させることが可能である。

すなわち、セラミックスの普及の障壁とされる資源・エネルギー消費、高コストといった課題解決に取り組み、ライフサイクルを通じて省資源、省エネルギーおよび環境負荷低減に資する材料とプロセスの方向性を見出すことができた。