

氏 名	いし かわ まこと 石 川 誠
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 11 号
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工学科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	窒化ケイ素及び炭化ケイ素の高温酸化反応に関する機構論的研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 石 田 信 伍 教 授 西 川 友 三 教 授 木 島 弐 倫

論 文 内 容 の 要 旨

窒化ケイ素や炭化ケイ素（以下 Si_3N_4 や SiC と記す）は高い熱伝導性及び低い熱膨張率を示し、従って高い熱衝撃抵抗性を有している。また、共有結合で結合している化合物なので、高い高温強度を持つ。そこで、高温構造材料として、ガスタービン部品、切削工具及び製鋼用機械部品などへの応用が考えられ一部は実用化されている。しかし、 Si_3N_4 や SiC には大きな弱点がある。それは酸化雰囲気下で腐食が進行することである。ただし、金属の場合と同じ様に、酸化腐食性雰囲気下でも表面に保護膜が生成すると以降の酸化が進行しないか、酸化速度が著しく低下する場合もある。 Si_3N_4 や SiC が酸化雰囲気下でどのような挙動をするかはまだ充分に解明されていない。

ところで、これら非酸化物セラミックスは CO_2 （中性）や CO （還元性）雰囲気下でも腐食劣化する。この問題はガスタービン部品として使用された場合、重要な問題となるが、これに関連した研究はほとんどなされていない。本研究は Si_3N_4 及び SiC セラミックスが実際に使用している時遭遇するであろう雰囲気下での腐食挙動を詳細に検討したものである。

本論文の第 1 章では従来の研究報告をほとんど洩れなく集めかつ概観した上で、問題点とこれを解明するための方策を述べている。

第 2 章では、従来定性的な用途に限定されていた四重極型質量分析計（QMS）を定量分析に使用する方法を述べている。一般に、QMS による測定の場合時間と共に対象成分のピークは変動するが、これを本研究における主要成分である酸素ピークを基準に取って補正すれば、定量精度が著しく向上することを見出した。これによって、従来の一般的な研究手法であった酸化に伴う重量変化による反応追跡から、生成ガスの精密分析による反応追跡へと手法をグレードアップすることができた。

第 3 章では、市販 Si_3N_4 焼結体の焼結法と耐酸化性の関係を調べ、焼結体特性や焼結体中の不純物と酸化され易さとの関係を述べている。

第4章では、実用上遭遇するであろう、CO、CO₂ 及び H₂O 雰囲気の影響を調べた。CO 雰囲気下では、Si₃N₄ は、SiO を生成し、保護膜は破壊される。一方 CO₂ 雰囲気下では、SiO₂ 膜が生成する。O₂ に H₂O が共存すると、酸化速度は著しく促進される。これは SiO₂ ガラス保護膜が H₂O の作用によって、クリストバライト結晶になり、その際に発生した亀裂等により、O₂ との接触機会が増大したことによると推定している。重量変化を追跡して反応の速度や機構を調べる従来法では、本章のように SiO 生成反応が併起する場合は無力である。QMS を定量精度を上げて用いる本研究の手法でこの種の酸化機構が初めて明確になった。

第5章では、Si₃N₄ 中の焼結助剤の種類と量が耐酸化性とどの様に関係するか調べている。本章の研究は従来法でも可能であるが、ほぼ連続的に反応を追跡できるのでデーターの信頼性は高い。速度式と SEM 観察を結び付けて焼結助剤の役割を考察したのは面白い。

第6章は、O₂-N₂ 混合ガスの流速と Si₃N₄ 焼結体の酸化挙動の関係について検討したものである。Si₃N₄ による O₂ 消費速度が大であると、ガス流れの下流では O₂ 濃度が低下し、上流側と下流側では別種の反応機構で酸化が進行する。この様に複雑な場合でも、主として本研究の手法で反応を解明できることを示した。

第7章では、試料を SiC に代えて、その酸化挙動を追跡したものである。O₂ に水蒸気が共存すると酸化が加速される。Ar と水蒸気混在系では、水蒸気濃度が低い場合、継続酸化が起こった。SiC 中には未反応の C (フリーカーボン) が存在する。SiC の C が酸化されたのか、フリーカーボンが酸化されたのかは本研究の手法で明らかにできた。また、継続酸化が起こった場合その確認が容易にできることは、今迄と同じであった。

論文審査結果の要旨

石川誠君の研究により、従来法では追跡すらが極めて困難であった継続酸化時の非酸化物セラミックスの挙動を解明できた。この QMS による手法は、今後理学的には反応中の固体内ガス拡散速度測定、工学的には雰囲気ガス急変時の非酸化物セラミックスの劣化機構解明に応用できると思われる。研究開始からわずか2年半に過ぎない期間にこの様な少なからぬ成果を上げ、また将来の研究に多大の可能性を与えた石川誠君の研究は高く評価でき、学位授与に充分に値する内容を持つと判断できる。