

氏 名	なん り はや と 南 里 隼 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 135 号
学位授与の日付	平成 9 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	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	非酸化物セラミックスの耐酸化性とシリカ保護膜の構造に関する研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 石 田 信 伍 教 授 林 國 郎 教 授 今村成一郎

論文内容の要旨

代表的な非酸化物セラミックス材料である炭化ケイ素や窒化ケイ素は、高温強度、耐クリープ性、耐熱衝撃性に優れていることから、高温タービン、MHD 発電、水冷却型原子炉等の熱機関において、金属材料が利用できない高温あるいは腐蝕性の条件下で作動する機械構造材料として利用しようとする開発研究が行われて来ている。しかしながら、非酸化物セラミックス材料は、本質的には酸化雰囲気では不安定であることから、高温での酸化腐蝕によって材料本来の性能が著しく低下することがある。従って、非酸化物セラミックス材料の酸化挙動についての研究は非常に重要なことであると思われる。

非酸化物セラミックスの酸化挙動は、高い酸素分圧では SiO_2 を生成して酸化保護膜を形成する保護酸化となり、それ以後の酸化は保護膜を介する拡散律速となることが知られている。一方、低い酸素分圧では揮発性の SiO を発生し保護膜を生じることはなく継続的な酸化つまり活性酸化が起こるといわれている。

窒化ケイ素及び炭化ケイ素の酸化に関する過去の研究において不十分な点や、残された問題点として次のことが挙げられる。

- (1) 低酸素分圧下での酸化、つまり活性酸化を起こす雰囲気での報告例が少ない。
- (2) 焼結助剤や不純物を含まない高純度試料の例としてはほとんど CVD に限定されたものであり、CVD の特性上試料形状が小さいものに限定されている。
- (3) 緻密質焼結体に関する報告がほとんどであり、気孔を含む多孔質焼結体についての報告は非常に少ない。
- (4) 酸化挙動を決定する重要な因子であるシリカ保護膜の性状と酸化速度の関係に関する報告がほとんど見当たらない。

これら(1)―(3)は研究し易い条件での、つまり研究のための研究で、実用的な立場を無視したものである。(4)はこれも学術的立場を優先して不純物を少なくして研究するか、特定の添加物に限定されていることが根底にある。本研究は、実用上重要な問題である低酸素分圧下の酸化挙動、多孔質体や複合体の酸化機構、及び非酸化物セラミックス上に生成したシリカ保護膜の構造を耐酸化性と関連させて調べたものである。以下に内容を簡単に要約する。

第 1 章は、研究の背景と目的を述べたものである。

第 2 章は、窒化ケイ素焼結体の低酸素分圧下での酸化挙動を明らかにしている。

第 3 章では、高純度多孔質炭化ケイ素の酸化挙動を調べ、保護膜を形成するとされる酸素分圧下でも孔

内では SiO を生成する活性酸化が併起することを示した。

第4章では、Si-SiC 複合体の高温酸化反応機構や複合化に伴う耐酸化性の向上を原子レベルから明らかにしている。酸化に伴って C が遊離されるが、これを Si が捕捉することにより酸化保護膜の SiO₂ と C の反応を抑制し、SiO₂ の保護性を高めているとする仮説を提唱した。

第5章では、β-SiC の表面に生成した SiO₂ の結晶化によって、以後の酸化が抑制されることを明らかにした。

第6章では、多孔質 SiC に Fe をドーピングすることにより、耐酸化性が著しく向上することを発見しこの原因を推測している。Fe はアモルファス SiO₂ のクリストバライトへの結晶化を促進していた。

第7章は、アモルファス SiO₂ の結晶化における Fe の作用を調べたものである。Fe²⁺ として存在する酸素分圧下では石英に、また、Fe²⁺、Fe³⁺ 共存条件ではクリストバライトへ結晶化させることを明らかにした。さらに、石英及びクリストバライトの結晶化機構についての仮説を提案した。

第8章は以上の総括である。

論文審査の結果の要旨

実用材料は価数の変動する不純物（例えば Fe）を含む他に、SiC-Si₃N₄ や SiC-Si などの様な複合系が多い。この様な系では、通常の重量法では反応の追跡は困難である。南里氏は四重極型質量分析計で、毎分発生するガスを分析する方法と重量測定法を組み合わせ、上記非純系での反応を解明した。また、多孔質体において活性酸化（SiO として揮発、重量減少）と保護酸化（SiO₂ 膜生成、重量増加）が共存する複雑系でも反応を追跡することに成功した。反応を解明できたことにより、保護膜の性状と耐酸化性の因果関係を把握できたと言える。論文の後半は、いかにして強力な酸化保護膜を非酸化物セラミックスの上に作るかという課題を解決したものである。Fe の意図的添加によって、ほとんど酸素を透過しない膜が生成できたが、この種の報告はこれが最初のものである。もちろん Fe 以外にもシリカの結晶化に有効な元素はあると思われる。この種の研究は今後大きく発展する分野であると思われる。

本研究のオリジナリティーと基礎及び応用分野への波及効果は高く、研究成果の及ぼす範囲は大きいと思われる。