

論文名

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの諸特性および耐酸化性に及ぼす酸素導入の効果に関する研究

長崎大学大学院 生産科学研究科 物質科学専攻  
永野 光芳

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスは、セラミックスの中でも曲げ強度・硬度が高く、耐熱性・韌性に優れているため、切削工具、金型、自動車用エンジン部品などの耐摩耗部材などに幅広く応用されてきた。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>自体は共有結合性が強く自己拡散係数が小さいため、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末は単体では焼結できず、種々の焼結助剤を添加することにより粒界相を形成させて緻密化されている。上述のようにSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスは優れた特性を有するが、大気雰囲気下、1000°C以上の高温域では酸化の問題があり、耐酸化性を改善する必要がある。本研究では、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスに酸素を固溶させると耐酸化性が向上することが実験で認められたことに着目し、3種類の酸素導入方法を用いて積極的に酸素を導入したβ型のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（以降、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とする）セラミックスを作製し、酸素量が機械的性質、内部組織、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶相、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶以外の相（以降、粒界相とする）などの構造および耐酸化性に及ぼす影響を解析し、さらに用途のひとつである切削工具としての性能を評価して酸素導入の効果を検討した。得られた結果をもとに酸化挙動のメカニズムを解明し、最も耐酸化性に優れるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックス創製の可能性を検討して最終的に最適酸素量を提言することを本研究の目的とした。

第1章では、焼結助剤の種類と量によって形成されるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの内部構造とそれが変化するについてまとめ、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの開発から実用化にいたるこれまでの研究の歴史や応用用途について述べた。また、実用段階でのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの問題点や技術的な課題を示した。さらに、耐酸化性改善の必要性の背景と本研究の目的を示し、研究意義および耐酸化性改善が及ぼす工業分野への貢献の可能性について言及した。

第2章では、酸素導入法として、酸化物焼結助剤量を変える方法、原料粉末を酸化する方法および酸素を含む雰囲気下で焼結する方法の3つの方法によって酸素を導入した焼結体を作製して焼結性を確認し、調製粉末の酸素量や焼結体のβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶相および粒界相に含まれる酸素量を解析した。すべての焼結体で99.4%以上の相対密度を示し、酸素導入法が焼結密度に影響を及ぼすことはないことを示した。調製粉末の酸素量を分析した結果、酸素導入法により酸素増加量が異なることを述べた。焼結体では、焼結体中の全酸素量が多いほど粒界相の酸素量が多く、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶相の酸素量は少ないことを述べた。また、酸素導入方法に依存して焼結体中のβ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶相と粒界相の酸素量が異なることを利用すれば、β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶相と粒界相の酸素量をコントロールできることを示した。さらに、粉末を酸化して得られた酸化生成物を同定した結果、

酸素導入によって  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末粒子の表面に  $\text{SiO}_2$  が生成していることを述べた。

第3章では、酸素量が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの機械的性質や内部組織に及ぼす影響について解析した。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相あるいは粒界相の酸素量が増加すると、いずれの場合にも結晶粒成長が起こり、曲げ強度や硬さが低下することを示した。酸素導入で生成した  $\text{SiO}_2$  が  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量に及ぼす影響について検討した結果、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相あるいは粒界相の酸素量をコントロールすることで、同じ組成でありながら  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の構造が異なる  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスができる可能性について述べた。

第4章では、酸化実験を行い、酸素を導入した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス焼結体の酸化挙動を解明した。重量変化測定では酸化開始温度の判別が困難であったため、AFM や XPS を用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス焼結体の微小酸化挙動を検討した。その結果、粒界相の酸素量を多くすることによって酸化開始温度を  $100^\circ\text{C}$  以上改善できることを示した。また、表面粗化に関しては、金型や加熱圧着ツールの実使用温度域で表面粗化を抑制できることを明らかにした。酸化開始温度の改善については、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量と相変化や起こった反応に着目して考察を進め、酸化物皮膜による耐酸化性改善の可能性について述べた。

第5章では、酸素量が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの切削性能に及ぼす影響について述べた。低負荷切削時には  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量が切削摩耗に及ぼす影響は少なかったが、高負荷切削では酸素量が切削摩耗に及ぼす影響は大きくなり、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量が多いと切削摩耗量が多いことを示した。また、この原因が酸素量増加による機械的性質、特に硬さと曲げ強度の低下であることを考察した。

第6章では、第5章までの本研究の総括を述べた。これまでの研究で行われてきた結晶相と粒界相単独の研究では得られなかった  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量の相互作用が本研究では判明した。酸素導入方法を選ぶことにより、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量をコントロールできることを述べた。本研究の知見をもとに、酸素量をコントロールできれば、実用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス中の最適酸素量を明確にできる可能性がある。

酸素量と特性や構造に関して得られた知見をもとに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの実使用温度域ごとに最適酸素量と内部構造を提言した。すなわち、切削工具やロールなどの高温域の用途に対しては耐摩耗性を重視した  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相と粒界相の酸素量が少ない材料、 $700^\circ\text{C}$  以下の低温域では粒界の酸素量を増やして酸化開始温度を改善する材料を提言した。さらに、粒界相の粗大粒成長を抑制する方法として  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相の結晶間空隙に  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶相を形成させ、高い硬さや曲げ強度を有する材料を提言した。