

氏名(本籍・生年月日) 徐 国勝 (中国 昭和44年7月26日)
学位の種類 博士(工学)
学位記番号 甲 第634号
学位授与の日付 平成27年3月20日
学位授与の要件 信州大学学位規程 第5条第1項該当
学位論文題目 常圧焼成したカーボンナノファイバー複合炭化ケイ素
セラミックスの微構造および機械的性質
論文審査委員 主査 教授 樽田誠一 教授 三島彰司
教授 新井 進 准教授 山口朋浩
准教授 安田公一 (東京工業大学大学院)

論文内容の要旨

炭化ケイ素 (SiC) セラミックスは、耐食性、耐熱性および耐摩耗性に優れ、高剛性、高熱伝導、低熱膨張および低比重など優れた特性を持つことから、広い分野で応用されている。特に、SiCセラミックスの熱膨張係数はシリコンと近いため、高純度化・大型化したシリコン半導体の熱処理工程における支持部材として用いられている。しかし、このような部材に使われるSiCセラミックスは少量の焼結助剤を添加して常圧焼結したもので、破壊靱性が低く、精密加工の際にあるいは使用時にクラックやチッピングを発生することが問題となり、その改善にはSiCセラミックスの破壊靱性を増加することが必要とされている。

一方、カーボンナノチューブ (CNTs) は極めて高い引張り強度や弾性率、そして、高いアスペクト比を有するため、セラミックスへの強化材として注目されている。このようなCNTsをSiCセラミックスへ複合化して、SiC系セラミックスの高靱化が達成されるならば、加工時に発生するクラックやチッピングを防ぐことができ、さらにその複合体の高強度化も得られることが期待される。また、複雑形状で大型の複合体を作製するには、ゲルキャスト法による成形および常圧焼成が有効である。しかし、CNTsとSiCセラミックスとの複合化に関する研究例は少なく、しかもその常圧焼成法による複合化の研究例はない。

本研究では、低不純物で高強度および高靱性を有する大型のSiC系セラミックスを製造することを目的に、多層カーボンナノチューブの一種であるカーボンナノファイバー (CNFs) をB-C系焼結助剤とともにSiC粉末へ添加し、ゲルキャスト法で成形し、常圧焼成によってCNFs/SiC複合体を作製した。複合体の緻密化条件、焼結挙動、微細構造、機械的性質、CNFsの表面改質および界面強度の増加について検

討した。

第1章では、本研究の背景、SiCセラミックス、CNTsおよびCNTs/SiC複合体の既往の研究・知見について概説し、固相焼結として得られたCNTs/SiC複合体の機械的性質、特に破壊靱性の向上の必要性を明らかとし、本論文の目的を述べた。

第2章では、流動性の高いCNFs/SiCスラリーおよび高充填率を有する成形体が得られるゲルキャスト法の調製条件を検討した。その調製条件は、NaClO₃水溶液で酸化処理したCNFsを用い、界面活性剤をCNFsに対して10wt%添加したpH11の水溶液に分散させ、スラリー中の固体濃度を75wt%としたことであった。

第3章では、ゲルキャスト法で成形した1~3wt%-CNFs/SiC複合粉末成形体を常圧焼結して複合体を作製した。2150℃で焼成すると、複合体の相対密度が98%以上にまで緻密化した。CNFsの添加により、SiCの粒成長が顕著に抑制され、粒子形状は板状から等軸状へ変化した。3wt%-CNFs/SiC複合体が最大の破壊靱性(5.0 MPa·m^{0.5})を示し、これはSiCセラミックス単体と比べ52%向上した。その向上した破壊靱性は、化学結合を伴ってSiC粒子と密着したCNFsのブリッジング効果やプルアウト効果によるものと考えられた。SiCセラミックス単体で精密加工プロセス中に発生したチッピングは3wt%のCNFs添加によってほぼなくなった。これは複合体の微構造の微細化および破壊靱性の向上によるものと考えられた。

第4章では、CNFsと母相のSiC粒子との間の界面結合強度を向上させるため、SiCをCNFs表面へコーティングすることを試みた。シリコン源としてのSiO₂粉末、SiおよびSiO₂の混合粉末あるいはSiO粉末とともにCNFsをアルゴン雰囲気中1600-1800℃で加熱すると、β-SiC粒子がCNFs表面に生成した。生成したSiCの量は、SiO粉末とともに1600℃で加熱したCNFsの表面で最も多かった。SiCコーティングしたCNFsは、水中における分散性が向上した。

第5章では、第4章でシリコン源としてSiO₂粉末を用いてSiCをコーティングしたCNFsを、SiCセラミックスへ複合化した。緻密化した複合体中の平均SiC粒径およびCNFsと残留カーボンからなるカーボン凝集体のサイズは、SiCのコーティング量が多いほど小さくなった。SiCコーティングしたCNFsを用いた複合体の破壊靱性は4.5-5.0 MPa·m^{0.5}であり、SiCコーティングしてないCNFsを用いた複合体と同等であった。これはCNFsへSiCをコーティングすると、CNFsとマトリクスSiC粒子との密着性が高まる一方で、CNFsの欠陥が増加してCNFsの強度が低下したためと考えられた。また、SiCのコーティング量が最も多いCNFsを用いた複合体は最大の曲げ強度(554 MPa)を示し、SiCセラミックス単体と比べ39%、SiCをコーティングしていないCNFs/SiC複合体と比べ32%向上した。この曲げ強度の向上は、SiCコーティングしたCNFsを用いることで、複合体の微構造が微細化するだけでなく、破壊源となる未焼結部分や研磨傷のサイズがより小さくなったためと考えられた。

第6章では、CNFs/SiC複合体の微構造と機械的性質に関して明らかになった点をまとめ、総括とした。