

## 論文の要旨

2020年 12月 10日

氏名 薄川 隆太郎  印

論文題名

前駆体法による高純度炭化ケイ素粉末の合成と固相焼結現象付与に関する研究

---

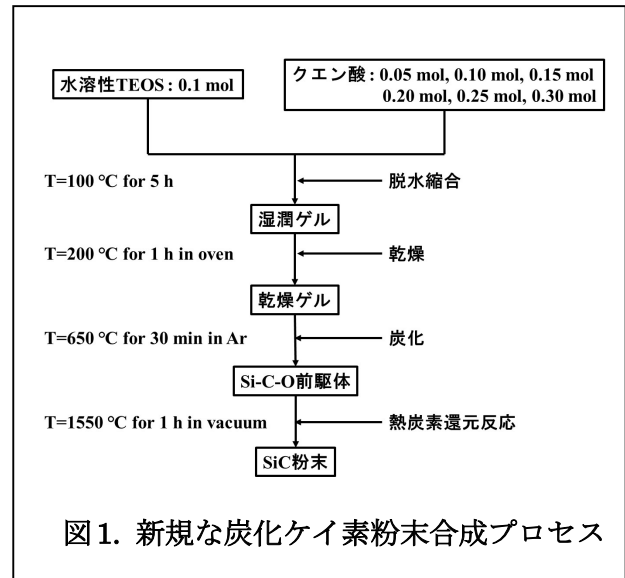
炭化ケイ素焼結体は、耐環境性、耐熱性等、優れた特性を有することから、高温構造部材や耐摩耗部材として原子力、ガスタービン、航空宇宙分野等、広範な領域への適用化研究が進められており、より一層緻密で高強度・高靱性の成形体を得る簡便な製造方法が望まれている。従来の粉末混合プロセスによる固相焼結法や液相焼結法並びにホットプレス等を用いた加圧焼結法に比べて高性能化を狙った製造法として、反応焼結法やスパークプラズマ焼結法等の手法が開発・報告されているが、焼結助剤成分の混合プロセスが主な原因で何らかの不純物成分の残存が問題となり、高純度な炭化ケイ素焼結体を得るには大きな課題を抱えていた。

そこで本研究では、焼結助剤成分の機械的混合プロセスを必要としないで、しかも高温使用時に軟化するような粒界第2相を形成しない状態で常圧固相焼結現象を発現する「アルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素粉末の合成」を課題として設定し達成した。また、これまで明らかにされていなかった常圧焼結時のアルミニウム（固相焼結助剤）の挙動についても詳細な検討をおこない、1700℃での粒界析出現象についても明らかにさせた。更に、得られたアルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素粉末（SiC-Al）の常圧焼結体が得られる可能性についても実証した。

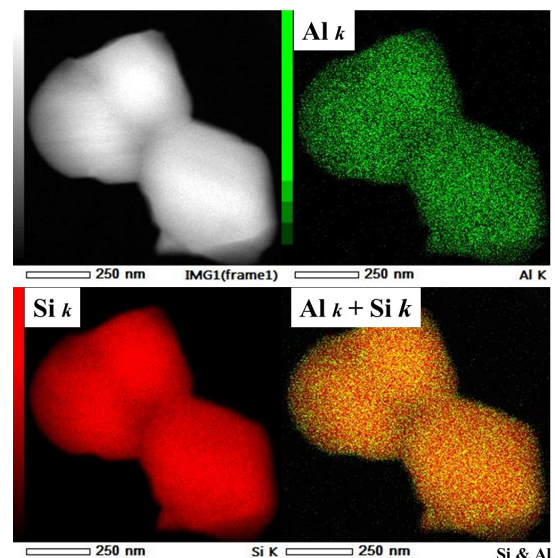
第1章では、炭化ケイ素の基本的な情報を述べた上で、本研究をはじめた背景ならびに目的、概要を述べた。また、これまで我々が研究してきた結晶質炭化ケイ素繊維の内部で起こっていた化学変化ならびに緻密化現象を、高純度炭化ケイ素粉末の合成に展開させた本研究の意義についても述べた。

第 2 章では、本研究と密接に関連する結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行させた結晶粒径制御技術について詳細に述べた。本研究で開発した高純度で固相焼結特性を有する炭化ケイ素粉末の合成過程では、前述の結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた現象を炭化ケイ素粉末の合成段階で進行させる必要が在り、熱分解（熱炭素還元反応）の厳密な制御が必要となる。そこで本章では、前駆体繊維の分解条件を意図的に変えた時の繊維構造の変化について調べた詳細な検討結果について述べた。

第 3 章では、従来の炭化ケイ素粉末の合成プロセス（ゾルゲル法等）に比べて、極めて短時間で容易な「本研究で開発した新たな水溶性原料を用いた前駆体法（図 1）」による高純度炭化ケイ素粉末の合成について詳細に検討した結果について述べた。また、得られた炭化ケイ素粉末の組成と結晶粒径の関係についても述べた。



第 4 章では、第 3 章で述べた新しい合成手法（錯体重合法）にて得られた高純度炭化ケイ素粉末に固相焼結特性の付与を目的として、アルミニウムが均一に固溶した炭化ケイ素粉末の合成プロセスと得られた炭化ケイ素粉末の微細構造等について述べた。図 2 には、アルミニウムが偏在することなく結晶内部に均一に分布した炭化ケイ素結晶（SiC-Al）粉末の EDS 分析結果を示す。



第 5 章では、前駆体法により合成したアルミニウムを含有する炭化ケイ素物質 (SiC-Al) の緻密化過程で、SiC 結晶中に固溶体として存在しているアルミニウムの挙動について詳細な検討結果について述べた。本研究で合成された SiC-Al 結晶中に固溶体として含まれるアルミニウム (0.5wt%) の一部は、1700°Cの熱処理過程に SiC 結晶の粒界に移動・析出することを示した (図 3)。この現象は、石川教授等が以前 Nature で報告しているように、

物資をある一定の条件下で加熱処理した際に、物質中に含まれている不純物が一種の相分離現象 (Bleed out) を起こして系外に押し出され、物質の純度を上げようとする自然現象が起こることと類似していることを示した。このアルミニウムの粒界析出現象 (粒界拡散移動現象) は、SiC 結晶の粒界エネルギーを低下させるうえで極めて重要で、結果としてある程度の粒成長を伴った粒界での緻密化現象 (固相焼結現象) を起こす駆動力となっていることを示した。また、

更なる高温 (~1900°C) での熱処理を行った際には、粒界に偏析していたアルミニウムは気体物質 (Al<sub>2</sub>O(g)) として脱離し、残存した少量のアルミニウム (0.15wt%) は SiC 結晶中に固溶体として均一に分布しており、結晶粒界には顕著な第二相 (異相) としては存在して

いないことも示した。更に、本研究で合成した SiC-Al 粉末の常圧焼結特性についても述べた (図 4)。

第 6 章では、本論文の全体を総括した。

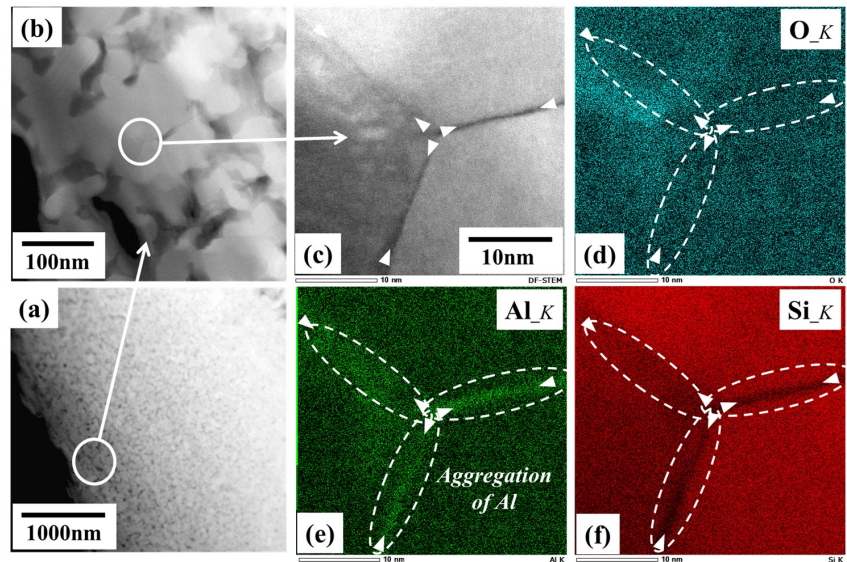


図 3. 1700°Cでの SiC-Al 結晶粒界への Al 析出現象 (焼結過程)

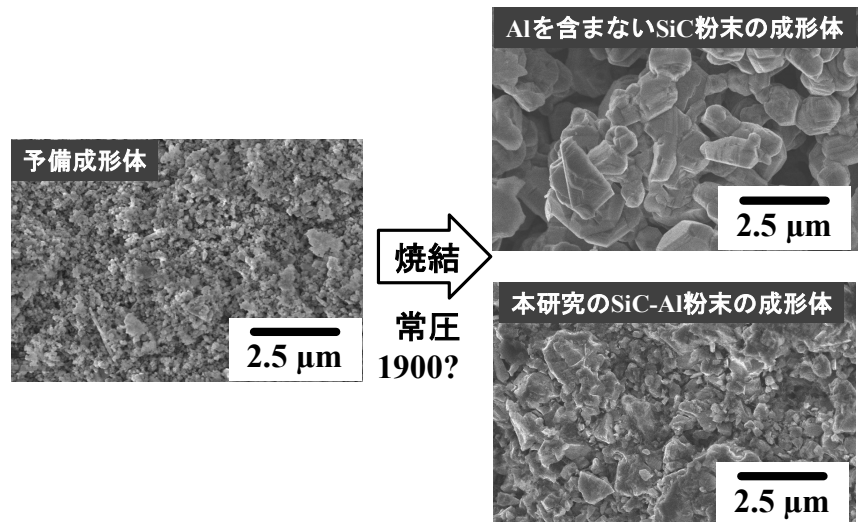


図 4. 本研究で得られた SiC-Al 粉末の常圧焼結現象

(別紙 2)

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 薄川 隆太郎

本論文は、「前駆体法による高純度炭化ケイ素粉末の合成と固相焼結現象付与に関する研究」と題し、全 6 章よりなっている。

本研究では、焼結助剤成分の機械的混合プロセスを必要としないで、しかも高温使用時に軟化するような粒界第 2 相を形成しない状態で常圧固相焼結現象を発現する「アルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素粉末の合成」を課題として設定し達成した。また、これまで明らかにされていなかった常圧焼結時のアルミニウム(固相焼結助剤)の挙動についても詳細な検討をおこない、1700 °C での粒界析出現象についても明らかにした。更に、得られたアルミニウムを固溶させた高純度炭化ケイ素(SiC-Al)粉末の常圧焼結体が得られる可能性についても実証した。

第 1 章では、炭化ケイ素の基本的な情報を述べた上で、本研究をはじめた背景ならびに目的、概要を述べた。また、これまで当研究室にて検討してきた結晶質炭化ケイ素繊維の内部で起こっていた化学変化ならびに緻密化現象を、高純度炭化ケイ素粉末の合成に展開させた本研究の意義についても述べた。

第 2 章では、本研究と密接に関連する結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行させた結晶粒径制御技術について詳細に述べた。本研究で開発した高純度で固相焼結特性を有する炭化ケイ素粉末の合成過程では、前述の結晶質炭化ケイ素繊維の内部で進行していた現象を炭化ケイ素粉末の合成段階で進行させる必要があり、熱分解(熱炭素還元反応)の厳密な制御が必要となる。そこで本章では、前駆体繊維の分解条件を意図的に変えた時の繊維構造の変化について調べた詳細な検討結果について述べた。

第 3 章では、従来の炭化ケイ素粉末の合成プロセス(ゾルゲル法等)に比べて、極めて短時間で容易な「本研究で開発した新たな水溶性原料を用いた前駆体法」による高純度炭化ケイ素粉末の合成について詳細に検討した結果について述べた。また、得られた炭化ケイ素粉末の組成と結晶粒径の関係についても述べた。

第 4 章では、第 3 章で述べた合成手法にて得られた高純度炭化ケイ素粉末に固相焼結特性の付与を目的として、アルミニウムが均一に固溶した炭化ケイ素粉末の合成プロセスと得られた炭化ケイ素粉末の微細構造等について述べた。

第 5 章では、前駆体法により合成したアルミニウムを含有する炭化ケイ素物質(SiC-Al)の緻密化過程で、SiC 結晶中に固溶体として存在しているアルミニウムの挙動に関する詳細な検討結果に

ついて述べた。本研究で合成された SiC-Al 結晶中に固溶体として含まれるアルミニウム(0.5 wt%)の一部は、1700 °C の熱処理過程に SiC 結晶の粒界に移動・析出することを示した。この現象は、当研究室で報告しているように、物質をある一定の条件下で加熱処理した際に、物質中に含まれている不純物が一種の相分離現象(Bleed out)を起こして系外に押し出され、物質の純度を上げようとする自然現象が起こることと類似していることを示した。このアルミニウムの粒界析出現象(粒界拡散移動現象)は、SiC 結晶の粒界エネルギーを低下させるうえで極めて重要で、結果としてある程度の粒成長を伴った粒界での緻密化現象(固相焼結現象)を起こす駆動力となっていることを示した。また、更なる高温(~1900 °C)での熱処理を行った際には、粒界に偏析していたアルミニウムは気体物質( $Al_2O(g)$ )として脱離し、残存した少量のアルミニウム(0.15 wt%)は SiC 結晶中に固溶体として均一に分布しており、結晶粒界には顕著な第二相(異相)としては存在していないことも示した。更に、本研究で合成した SiC-Al 粉末の常圧焼結特性についても述べた。

第 6 章では、本論文の全体を総括した。

このように、論文提出者は、これまで結晶質炭化ケイ素繊維材の合成を行う際に、直径約 10  $\mu$  m の一本一本の繊維内部で起こさせてきた現象を、炭化ケイ素粉末同士の粒界で効果的に進行させて、粒界第 2 相を含まない高純度炭化ケイ素焼結体を常圧で合成できる「常圧焼結プロセス」を開発した。加えて、このような常圧焼結特性を有する炭化ケイ素粉末を簡便な方法(取り扱いが容易な水溶性原料を用いた手法)で合成でき、その固相焼結メカニズムも明らかにした。これにより、従来は必要不可欠であったホットプレス等の加圧焼結技術、反応焼結技術、スパークプラズマ焼結技術のような「比較的高価で大型の装置、あるいは加圧を必要とする装置を用いなくても、緻密な炭化ケイ素焼結体が得られる」と言った学術的価値の高い手法(難焼結性セラミックス材料の新しい常圧固相焼結法)を確立した。論文提出者の研究成果により、炭化ケイ素成形体製造における高純度化と革新的省エネルギーに資するだけでなく、各種複雑成形体開発への適用と実用化も期待できるようになった。

以上のように、論文提出者は、取り扱いが容易な水溶性原料を用いた新しい合成法で高純度炭化ケイ素粉末を合成し、その炭化ケイ素粉末に常圧固相焼結現象を付与するとともに、はじめて固相焼結時の助剤成分(アルミニウム)の挙動を明らかにさせるとともに、緻密な炭化ケイ素固相焼結体生成の可能性を見出した。これらの研究成果は、海外の国際学会で発表(7 回)されるとともに、論文提出者が第一著者である査読付き学術論文(関連論文 1 報を含む)として 4 報が公表されており、さらに共著者(但し、主体的な研究実施者)としても 2 報公表されている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。