

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760525

研究課題名（和文） 精密温度制御を用いた共晶複合セラミックスの組織制御による  
高温極限環境用材料の創製研究課題名（英文） Fabrication of ultra high-temperature materials using  
microstructural control of eutectic ceramic composites by precise  
temperature-control process

研究代表者

堀田 幹則 (HOTTA MIKINORI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号：30431604

研究成果の概要（和文）：ラメラ組織を有する  $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末を合成し、これを原料として急速加熱焼結で焼成させることで、ラメラ組織からなる緻密な  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスが作製できることを明らかとした。この  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスの機械的性質や耐酸化性は、一般的な  $ZrB_2$ -SiC 複合セラミックスとほぼ同等であった。以上のように、粉末焼結法を利用することで、共晶複合セラミックスの微細組織を制御でき、かつ共晶複合セラミックスの大型化や形状付与が可能である指針を得た。

研究成果の概要（英文）： $ZrB_2$ -SiC eutectic powders with a lamellar texture was prepared, and then the powders were sintered without sintering additive by spark plasma sintering. Dense  $ZrB_2$ -SiC eutectic composites with the lamellar texture were successfully fabricated. The  $ZrB_2$ -SiC eutectic composites had similar mechanical properties and oxidation resistance to typical  $ZrB_2$ -SiC composites.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料、物性

キーワード：複合セラミックス、共晶、焼結、粉末、ラメラ組織

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 地球環境問題の観点から、エネルギー機器関連の  $CO_2$  排出量削減がより一層求められる。それらの高性能化・高効率化を達成するため、近年、高融点を有する SiC などの炭化物や  $ZrB_2$  などのホウ化物を始めとした非酸化物セラミックスを複合化させた超高温

セラミックス材料の開発が行われている。これらの材料は難焼結性であるため、一般に金属や金属酸化物の焼結助剤を使用する。しかし、これら焼結助剤は、焼結後にアモルファス相や析出物として残留しやすいため、材料の高温特性を低下させる。また、反応焼結によっても、非酸化物複合セラミックスは作製

されているが、相反応を生じるため、組織制御が困難であることから、材料の機械的強度や破壊靱性の向上には限界がある。

(2) 酸化物セラミックスの共晶組成を溶解し、一方向凝固法により三次元的に連続して絡み合った組織構造（三次元ネットワーク構造）を持つ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) などの酸化物共晶複合セラミックスが開発され、融点（約  $1800^\circ\text{C}$ ）直下まで室温強度を保持する高温強度特性を有することが報告された。以来、国内外で様々な研究が行われているが、酸化物セラミックスは非酸化物と比較して融点や硬度、耐熱衝撃性が低いために、用途が限られる。

(3)  $\text{ZrB}_2$ -SiC系を始めとする炭化物やホウ化物を含む非酸化物セラミックスにも共晶組成が存在する。非酸化物共晶セラミックスは高融点であるため溶解凝固法で作製されているが、製品の大型化や他の材料との複合化が困難であり、実用化には非現実的である。粉末焼結法は精密な温度制御によって微細組織制御が容易に可能であることから、適用範囲の拡大が期待される。

## 2. 研究の目的

(1) これまでに著者らは、 $\text{ZrB}_2$ -SiC系や  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC系、 $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$ -SiC系などで、溶解凝固法によって作製された共晶複合セラミックスは、微細なラメラ組織を示し、亀裂進展の偏向により靱性が高くなることを明らかにした（図1）。また、 $\text{ZrB}_2$ -SiC系における粉末焼結法での融点直下では、組織全体でのラメラ組織の形成は観察されなかった（図2）。ラメラ組織を有する微細な共晶粉末を用いて、粉末焼結法による精密温度制御を駆使して共晶粉末を緻密化させ、微細な三次元ネットワーク構造を有する共晶複合セラミックスが作製できれば、高強度および高靱性を具備するセラミックスの創製が可能である。さらに、非酸化物系共晶粉末を微細化することで、焼結助剤を添加せずに緻密化できれば、アモルファス相や析出物を極力低減させ、非酸化物セラミックスが本来有する優れた耐熱性や耐腐食性などの諸特性の発現が期待される。極限環境に耐えうるセラミックス材料には、優れた硬度と耐熱性に加え、高強度と高靱性が望まれる。これら要求に対応するために、非酸化物セラミックス同士の複合化および微細な三次元ネットワーク構造を有する共晶複合セラミックスの創製が最適であると考えた。

(2) そこで本研究では、ラメラ組織を有する  $\text{ZrB}_2$ -SiC系共晶セラミックス粉末を用いて、焼結助剤無添加で難焼結性物質同士を焼結させ、高純度で、高硬度、高耐熱性、高耐食性を有する緻密な  $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶複合セラミックスの創製を行い、その粉末焼結法によ

る精密温度制御を駆使したラメラ組織と三次元構造の制御を施すことによって、高強度化と高靱性化を同時に達成させることで、過酷な極限環境に耐えうる超高温セラミックス材料の創製を目的とした。

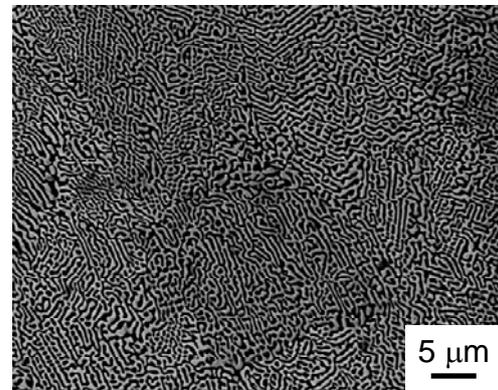


図1. 溶解凝固法による  $\text{ZrB}_2$ -SiC 共晶体のラメラ組織

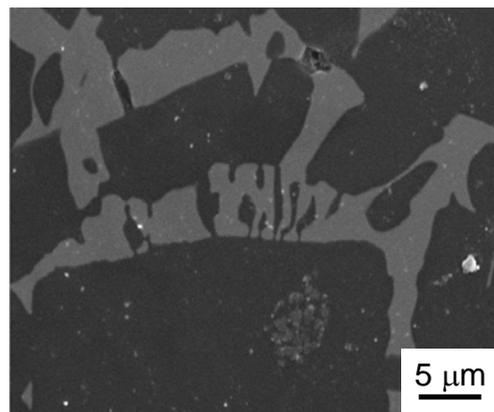


図2. 粉末焼結法による  $\text{ZrB}_2$ -SiC 焼結体におけるラメラ組織

## 3. 研究の方法

(1) アーク溶解法を用いて、 $\text{ZrB}_2$ -SiCにおいて、種々の組成比の共晶体を作製した。 $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶体の構造解析をX線回折で、組織観察および組成分析には走査型電子顕微鏡で調べた。得られた  $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶体を遊星ボールミルにより粉砕、分級して、微細な  $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶セラミックス粉末を作製した。

(2) 上記(1)で得られた  $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶粉末を原料として用いて、焼結助剤を添加せずに、急速加熱焼結により共晶粉末の緻密化挙動を解析した。また、一般的な  $\text{ZrB}_2$ -SiC混合粉末からの緻密化挙動と比較した。得られた緻密質  $\text{ZrB}_2$ -SiC共晶複合セラミックスの結晶相同定をX線回折により行った。また、微

細組織の観察を行い、ラメラ組織および三次元ネットワーク構造形成と粒成長過程を解析した。組織観察については、得られた焼結体を鏡面研磨した試料に対して、走査型電子顕微鏡を使用した。

(3) 上記(2)で作製した緻密質  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスの機械的性質と耐酸化性を調査した。機械的性質については、ビッカース硬さ、破壊靱性を測定した。硬さおよび破壊靱性の測定については、鏡面研磨した試料表面に対するビッカース圧子圧入法で評価するとともに、亀裂進展の観察を行った。耐酸化性については、焼結体から試験片を切り出し、高温での酸化雰囲気中で酸化試験を行った。高温酸化に伴う試験片の重量変化を測定し、試験前後の微細組織を電子顕微鏡で観察した。さらに、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末から作製した一般的な緻密質  $ZrB_2$ -SiC 複合セラミックスの微構造を観察し、諸性質を評価することで、共晶粉末からの共晶複合セラミックスの特異性を調査した。

#### 4. 研究成果

(1)  $ZrB_2$ -SiC の共晶組成で混合した粉末を成形し、アーク溶解法に溶解して  $ZrB_2$ -SiC 共晶体を作製した。図3のSEM写真に示すように、得られた  $ZrB_2$ -SiC 共晶体において、ラメラ組織の形成が観察された。なお、このラメラ組織は共晶体全体に形成されていなかった。ラメラ組織部分における  $ZrB_2$  および SiC 粒子の粒径は  $1\mu\text{m}$  以下であった。

(2) 上記(1)で得られた共晶体を粉砕し、分級することで、 $10\mu\text{m}$  以下の粒径からなる  $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末を作製した。この共晶粉末を原料として、急速加熱焼結法を用いて、 $2000^\circ\text{C}$ 、保持 3 min、真空中、加圧力 20 MPa、昇温速度  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で焼成した。得られた試料の相対密度は約 95% であり、緻密な  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスを作製できた。なお、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末での緻密化挙動と比較したところ、 $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末の方がより低温で緻密化が達成することを明らかとした。共晶粉末を放電プラズマ焼結法で緻密化させた  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスの組織を図4に示す。共晶粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスはラメラ組織を有していることが観察され、 $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末でのラメラ組織を保持していることがわかった。このラメラ組織は、 $2000^\circ\text{C}$  での焼結で粒成長している様子が観察された。また、このラメラ組織は全体で形成されていなかった。これは、原料として用いた  $ZrB_2$ -SiC 共晶体において、全体にラメラ組織が形成されていなかったためであると考えられる。なお、緻密質  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスにおけるラメラ組織部分以外の  $ZrB_2$  および SiC 粒子の粒径は、 $ZrB_2$ -SiC 共晶体に比べて小さく

なった。これは、アーク溶解法で作製した  $ZrB_2$ -SiC における  $ZrB_2$  および SiC 粒子部分が粉砕によって微細化されたためであると考えられる。なお、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC 複合セラミックスは、ラメラ組織は観察されず、 $ZrB_2$  粒子と SiC 粒子からなる典型的な複合組織を形成していた。

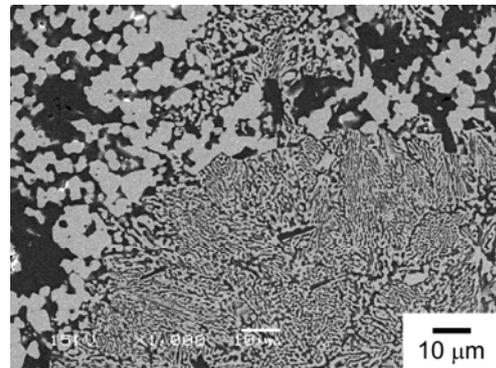


図3. アーク溶解法で作製した  $ZrB_2$ -SiC 共晶体の SEM 写真

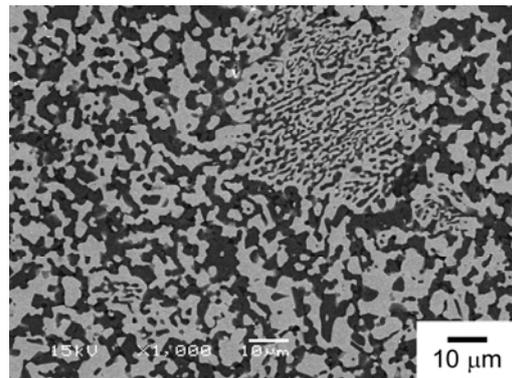


図4.  $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末から得られた緻密質  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスの SEM 写真

(3)  $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末から得られた緻密質  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスのビッカース硬さは 16 GPa を示した。この値は、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末から得られた  $ZrB_2$ -SiC 複合セラミックスよりも低くなった。この理由としては、 $ZrB_2$ -SiC 共晶体の粉砕において、 $ZrB_2$ -SiC 共晶粉末の粒子表面の酸素量が増加した結果、緻密化して得られた  $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックス中の酸素量が増加したためであると考えられる。破壊靱性は、 $ZrB_2$ -SiC 混合粉末からの  $ZrB_2$ -SiC 複合セラミックスに比べて、 $ZrB_2$ -SiC 共晶複合セラミックスの方が高

くなり、その値は  $3.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  であった。これは、緻密質  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスにおけるラメラ組織が亀裂の進展を偏向させることで靱性が向上したと考えられる。耐酸化性については、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶粉末から得られた緻密質  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスでの重量増加がわずかに高くなり、耐酸化性が低いことをわかった。これは、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶粉末から得られた緻密質  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスでの酸素量が多いためであると推察される。なお、前に述べた  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶粉末の緻密化について、混合粉末に比べて共晶粉末の方が低温で緻密化した理由は、共晶粉末における粒子の表面酸素が多いため、この酸素が液相を形成することで、緻密化が促進されたものと推察される。よって、共晶粉末における酸素量が抑制されれば、混合粉末と類似した緻密化挙動を示すものと考えられる。

$\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶粉末を作製するための共晶体の粉碎工程において、遊星ボールミル等による粉碎時間、メディア種類、雰囲気などの粉碎条件を最適化することで、共晶粉末における酸素量の増加を抑制することは可能であると考えている。原料粉末における酸素量の増加を抑制することができれば、酸素量を増加させずに、緻密な  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスを作製することが可能となる。その結果、硬さや耐酸化性を低下させることなく、機械的強度や破壊靱性を向上させた  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスの作製が期待される。(4) また、他の共晶系として、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  においても、上記と同様に、アーク溶解法で  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶体を作製し、これを粉碎、分級することで  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶粉末を得た (図 5)。これを原料として  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスの作製を行った。その結果、ラメラ組織を有する、相対密度 96% の緻密な  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスを作製できた。

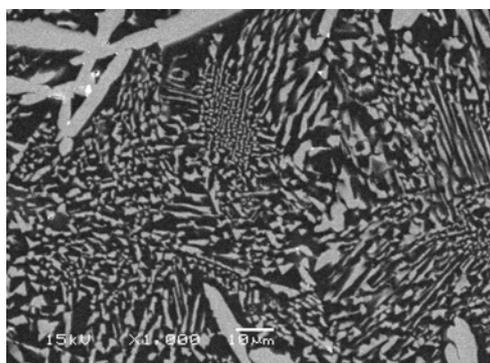


図 5. アーク溶解法で作製した  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶体の SEM 写真

得られた緻密質  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスの機械的性質および耐酸化性について評価した。ビッカース硬さは、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  混合粉末から得られた一般的な  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  複合セラミックスに比べて低かった。破壊靱性は、一般的な  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  複合セラミックスよりも  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスの方が高い値を示した。なお、ビッカース圧子圧入による亀裂進展の観察を行ったところ、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスにおけるラメラ組織によって亀裂進展の偏向が見られた。この偏向によって、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスの破壊靱性が高くなったと考えられる。耐酸化性については、一般的な  $\text{B}_4\text{C-SiC}$  複合セラミックスに比べて、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスの重量増加が高かった。これは耐酸化性が低いことを示している。以上のように、 $\text{B}_4\text{C-SiC}$  共晶複合セラミックスにおける機械的性質や耐酸化性に関して、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  共晶複合セラミックスにおける結果とほぼ同様の傾向であることがわかった。

(5) 以上のように、共晶粉末から作製した非酸化物系の共晶複合セラミックスの諸特性は、一般的な複合セラミックスとほぼ同等であるという結果が得られ、本研究では共晶複合セラミックスの特異性を見出すところまでには至らなかった。しかしながら、粉末焼結法を利用することで、緻密な非酸化物系共晶複合セラミックスにおける微細組織を制御でき、かつ共晶複合セラミックスの大型化や形状付与が可能となる指針を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

堀田幹則、北英紀、北條純一、Nanostructured Silicon Carbide Ceramics Fabricated through Liquid-Phase Sintering by Spark Plasma Sintering, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有、Vol. 119, No. 2、2011, pp. 129-132、DOI:10.2109/jcersj2.119.129

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堀田 幹則 (HOTTA MIKINORI)

独立行政法人産業技術総合研究所・先進製造プロセス研究部門・研究員

研究者番号：30431604