氏　　名	してぃ　じれった SCITI　DILETTA
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博乙第　154　号
学位授与の日付	平成 19 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 4 項該当
学位論文題目	Chemical and mechanical mechanisms behind strengthening and toughening of MoSi2－reinforced non oxide ceramics （MoSi2-強化非酸化セラミックスの強度と靭性に基づく化学的・物理的メカニズム）
審査委員	(主査) 教授　PEZZOTTI　Giuseppe 教授　荒木栄敏 教授　岡本泰則

論文内容の要旨

本研究の目的は，非酸化物セラミックス複合材料において $MoSi_2$ 粒子の強化相としての役割を調査することであり，Si_3N_4-$MoSi_2$，SiC-$MoSi_2$，AlN-SiC-$MoSi_2$，ZrB_2-$MoSi_2$ を対象とした．

$MoSi_2$ は，セラミックスに見られるような高温時の耐酸化性と，金属のような伝導率(21×10^{-6} Ω·cm)を持つものであり，セラミックと金属との境界に位置するような化合物と見なすことができる．さらに，これら以外の重要な特性としては，比較的低密度(6.31 g/cm^3)であること，融点が高い(2030°C)こと，そして高温時においても高弾性率を有すること，などがある．また，複合材料中の第２相としての $MoSi_2$ は，微粒子強化材として働く，熱伝導率を上げる，保護シリカ薄膜形成時においてその複合材の高温特性を改善する，焼結しにくい材料の補助・充填相として働く，などの特徴がある．しかしながら，$MoSi_2$ 粉末がアモルファスシリコンの層によって覆われることは避けられないので，この金属間化合物の添加によって，最終的な化合物の粒界相の親和力は改善されるものの，複合材料としての性能は改善される場合だけではなく，逆にこれを低下させる可能性がある．

本研究で用いた Si_3N_4-$MoSi_2$, SiC-$MoSi_2$ と三成分系 AlN-SiC-$MoSi_2$ の複合材料については，$MoSi_2$ の添加量を 10vol%から 40vol%まで変化させた．その際の基本的な考え方は，約 10^{-2}～10^{-3} Ω·cm の抵抗値を持ち，導電性を有する複合材料を得るのに十分な体積量の $MoSi_2$ 粒子を添加することと，強化されていない材料（Si_3N_4，SiC，AlN-SiC）と比較して機械特性を改善するためである．これらの複合材料は 1700～1900°C でホットプレスを行い，緻密化した．また，これらの複合材料と非強化材の微細構造は，Ｘ線回折（XRD），走査型電子顕微鏡とエネルギー分散分光分析法（SEM-EDS）などの従来の方法を用いて解析した．さらに，$MoSi_2$ 粒子を添加したときの複合材料の微細構造と緻密化の挙動についても考察した．さらに，作成した複合材料とその参考試料である非強化材料に対して，熱機械特性と電気特性を実験的に評価した．評価した項目は，ヴィッカース硬度，共振周波数法によるヤング率，たわみを用いたシェブロン・ノッチ・ビーム法による破壊靭性値，空気中での四点曲げ試験による室温と高温時の曲げ強度，熱膨張係数，室温における電気抵抗である．

第４章と第５章では，得られた結果から，複合材料の微細構造と熱機械特性に $MoSi_2$ 粒子が及

ぼす影響を考察した．まず，$MoSi_2$ 強化複合材料の硬さとヤング率の実験値は，標準材料から求めた基準となる測定値を用いた場合の複合材料の理論予測モデルと比較し，実験値と理論値の相違について吟味した．（Si_3N_4-，SiC-，AlN-SiC）-$MoSi_2$ 系強化複合材料における破壊靭性値の上昇をクラック偏向と残留応力機構の観点から議論した．このために，これらの導電性複合材料に対して，$MoSi_2$ 粒子の導入により生じた残留応力を XRD によって測定した．この結果から，$MoSi_2$ 強化複合材料の強度を議論し，靭性値の上昇と関連付けることができた．

第６章では，SiC-$MoSi_2$ と AlN-SiC-$MoSi_2$ において，$MoSi_2$ 粒子の添加によって生じる残留応力をラマンピエゾスペクトロスコピック法によって評価した．実験結果はすでに XRD によって求められたものと比較し，残留応力の理論モデルを参照して議論した．

第７章と第８章では，SiC-$MoSi_2$ 複合材料の別種のものとして，$MoSi_2$ と ZrB_2 粒子を同時に添加した三成分 SiC 系導電性複合材料を検討した．この複合材料は，ホットプレスで十分に緻密化し，その微細構造を XRD と SEM-EDS で解析した．この三成分系複合材料の微細構造と機械特性は，基準となる SiC 材料と比較して評価した．SiC 母相の電気伝導率を増加させる働きを有する $MoSi_2$ と ZrB_2 粒子は，材料の強化材としても働くことがあることがわかった．さらに，いくつかの機械特性に対して実験値を三成分系複合材料の理論限界と比較した．ZrB_2 系の複合材料においては，緻密化を改善するために $MoSi_2$ の添加量は 3vol%から 20vol%に設定した．ZrB_2 は超高温セラミックスと呼ばれる部類に分類され，極めて高い融点(3200°C) を持つという重要な特性がある．従来から，ZrB_2 粉末の緻密化は，高温(2100-2300°C)と高圧が必要であり，それゆえに完全な緻密体を得ることは大きな課題である．現在では適切な焼結補助剤を使用することで 2000℃以下においても高密度の ZrB_2 系材料を得られることが確認されている．ZrB_2-$MoSi_2$ 系の緻密体は，ホットプレスと常圧の 2000℃以下の焼結温度で得られた．また，その微細構造は XRD と SEM-EDS で解析した．さらに，ヴィッカース硬度，ヤング率，直接き裂評価法による破壊靭性，空気中の四点曲げによる室温と 1500℃においての曲げ強度，熱膨張係数という熱機械特性を実験的に評価した．ホットプレスした材料については，機械特性における $MoSi_2$（3vol%から 20vol%）の影響を調査し，複合材料の理論モデルと比較して議論した．また，1850℃で常圧焼結によって得た完全緻密化 $ZrB_2$20vol%$MoSi_2$ の微細構造と機械特性についても議論している．

最後の第９章では，AlN-SiC-$MoSi_2$ 系の積層複合材料の特性に注目した．薄層構造は２つの異なる AlN/SiC/$MoSi_2$ 体積比の層を堆積させて製作した．異なる熱膨張係数を持つ２つの材料を組み合わせることで生じる残留応力は，インデンテーション法とラマンピエゾスペクトロスコピック法の異なる方法で測定し，積層理論による予測と比較した．そして積層とその構成層の破壊特性値を評価した．構成層の積層材料では，破壊特性をたわみを用いたシェブロン・ノッチ・ビーム法（CNB）で測定した．また，多層材料の破壊靭性値はこれとは異なりシングル・エッジ・V ノッチ・ビーム法（SEVNB）で測定した．これにより，積層試料とその構成材料の曲げ強度は四点曲げ試験で測定した．積層複合材料構造から得ることのできる破壊靭性と強度の潜在的な改善の可能性について議論した．

論文審査の結果の要旨

本論文は，非酸化物系セラミックス複合材料（Si_3N_4-$MoSi_2$, SiC-$MoSi_2$, AlN-SiC-$MoSi_2$, ZrB_2-$MoSi_2$）

に対して，$MoSi_2$ 粒子の強化相としての役割を詳細に解析した．$MoSi_2$ はセラミックスのような高温時の耐酸化性と，金属のような伝導率を持つセラミックと金属の境に位置するような化合物である．第二相としての $MoSi_2$ は，微粒子強化材として働くとともに，伝導率を上げ，保護シリカ薄膜形成時において複合材の高温特性を改善し，さらに焼結しにくい材料の補助・充填相として働くなどの優れた特性を有する．しかし，$MoSi_2$ 粉末がアモルファスシリコンの層によって覆われることは避けられないので，この金属間化合物の添加によって化合物の粒界相の親和力は改善されるものの，複合材料としての性能は逆に低下させる可能性がある．本論文では複合材料の性能を評価する方法として，複合材料と参考試料である非強化材料（Si_3N_4，SiC，AlN−SiC）について，機械特性については，ヴィッカース硬度，共振周波数法によるヤング率，たわみを用いたシェブロン・ノッチ・ビーム方法による破壊靭性値，空気中で四点曲げ試験による室温と高温時の曲げ強度，熱膨張係数を求めている．また，電気的特性については室温における電気抵抗を求めている．さらに，ZrB_2−$MoSi_2$ についてはヴィッカース硬度，ヤング率，直接き裂評価法による破壊靭性，空気中の四点曲げによる室温と 1500℃における曲げ強度，熱膨張係数という機械的特性の評価を行っている．SiC−$MoSi_2$ 及び AlN−SiC−$MoSi_2$ については，$MoSi_2$ 粒子の添加によって生じる残留応力をラマンピエゾスペクトロスコピック法により定量的に解析し，XRD によって求めたものと比較するとともに，既存の残留応力の理論モデルを参照して議論している．本論文で得られた結果は，工業的に有用で高く評価できる．本論文の基礎となった学術論文 11 編のうち 10 編はレフェリー制度を有する学術論文誌に掲載されており，また全 11 編中 10 編までは申請者が筆頭著者である．参考論文は 14 編，そのうち 10 編が筆頭著者である．

【学位論文基礎となった論文リスト】

1. D. Sciti, S. Guicciardi, G. Celotti, S. Tochino, G. Pezzotti, “Analysis of residual stresses in ternary electroconductive composites”, Appl. Phys. A 82 [2] 317-24 (2006)
2. D. Sciti, M. Nagliati, S. Tochino, G. Pezzotti, S. Guicciardi: “Fabrication and residual stresses characterization of novel non-oxide multilayer composites” J. Eur. Ceram. Soc. 26, [15] 3415-3423 (2006)
3. D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, G. Pezzotti: ”Properties of a pressureless sintered ZrB_2-$MoSi_2$ ceramic composite”, J. Am. Ceram. Soc., 89 [7] 2320-2322 (2006)
4. D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi, G. Pezzotti, A. Bellosi: “Microstructure and mechanical properties of ZrB_2-$MoSi_2$ ceramic composites produced by different sintering techniques”, Mat. Sci. Eng. A 434 [1-2] 303-309 (2006)
5. D. Sciti, M. Nagliati, L. Silvestroni, S. Guicciardi, G. Pezzotti, “Microstructure and mechanical properties of non-oxide laminated composites”, published by the American Ceramic Society on the CD proceedings of 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, US, January 22-27, (2006)
6. D. Sciti, L. Silvestroni, A. Balbo, S. Guicciardi, G. Pezzotti, ”High-strength and -toughness electroconductive SiC-based composites”, Adv. Eng. Mater., 8 [10] 997-1001 (2006)
7. D. Sciti, A. Balbo, C. Melandri, G. Pezzotti, “Microstructure and properties of an electroconductive SiC-based composite”, accepted for publication in Journal of Materials Science.
8. D. Sciti, G. Celotti, G. Pezzotti, S. Guicciardi: “On the toughening mechanisms of $MoSi_2$-reinforced Si_3N_4 ceramics”, in press on Applied Physics A. Currently published on line (2006) DOI: 10.1007/s00339-006-3572-4
9. D. Sciti, S. Guicciardi, G. Celotti, M. Deluca, G. Pezzotti,” Residual stress investigations in SiC matrix-$MoSi_2$ reinforced composites”, accepted for publication on Advanced Engineering Materials
10. S. Guicciardi, M. Nagliati, C. Melandri, G. Pezzotti, D. Sciti: “Effect of residual stresses on the fracture properties of non oxide laminated composites”, J. Eur. Ceram. Soc. 27 [1], 351-356 (2007)
11. D. Sciti, G. Celotti, G. Pezzotti, S. Guicciardi: “Effect of $MoSi_2$ particles on the fracture toughness of AlN, SiC, Si_3N_4-based ceramics”, submitted to J. Composite Materials

【参考論文】

1. D. Sciti, A. Bellosi, “Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide”, J. Mat. Sci. 35, 3849-3855 (2000)
2. D. Sciti, A. Bellosi, “Influence of annealing treatment on microstructure and toughness of liquid phase sintered silicon carbide", J. Mat. Res., 16 [3] 806-816 (2001)
3. D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, “Microstructure and Properties of Si_3N_4-$MoSi_2$ Composites”, J. Ceram. Proc. Res., 3 [3] 87-95 (2002)
4. D. Sciti, S. Guicciardi, C. Melandri, A. Bellosi, “High Temperature Resistant Composites in the AlN-SiC-$MoSi_2$ system”, J. Am. Ceram. Soc., 86 [10] 1720-26 (2003)
5. K. Krnel, D. Sciti, A. Bellosi, “Influence of long term oxidation on microstructure, mechanical and electrical properties of pressureless sintered AlN-SiC-$MoSi_2$ ceramic composites”, J. Eur. Ceram. Soc., 23, 3135-3146 (2003)
6. K. Krnel, D. Sciti, E. Landi, A. Bellosi, “Surface modification and oxidation kinetics of hot pressed AlN-SiC-MoSi2 electroconductive ceramic composite”, Appl. Surf. Sci., 210 274-285 (2003)

7. E. Roncari, P. Pinasco, M.Nagliati, D. Sciti, “Tape Casting of AlN-SiC-$MoSi_2$ composites”, J. Eur. Ceram. Soc., 24, 2303-2311 (2004)
8. D. Sciti, S. Guicciardi, “Microstructure and mechanical properties of novel ternary electroconductive ceramics”, J. Mat. Res., 19 [11] 3343-3352 (2004)
9. D. Sciti, F. Winterhalter, A. Bellosi, “Oxidation behaviour of a pressureless sintered AlN-SiC composite”, J. Mat. Sci. 30, 6965-6973 (2004)
10. D. Sciti, M. Brach, A. Bellosi, “Oxidation behaviour of a pressureless sintered ZrB_2-$MoSi_2$ composite”, J. Mat. Res., 20 [4] 922-930 (2005)
11. D. Sciti, M. Brach, A. Bellosi, “Long term Oxidation behaviour and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2-$MoSi_2$ ceramic”, Scripta Mater., 53, 1297-1302 (2005)
12. A. Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti, “Fast densification of ultra high temperature ceramics by spark plasma sintering”, Appl. Ceram. Tech., 3 [1] 32-40 (2006)
13. D. Sciti. L. Silvestroni, A Bellosi, ”Fabrication and properties of HfB_2-$MoSi_2$ composites produced by hot pressing and spark plasma sintering”, J. Mat. Res., 21 [6] 1460-1466 (2006)
14. D. Sciti, L. Silvestroni, A Bellosi, “High density pressureless sintered HfC-based composites”, J. Am. Ceram. Soc. 89 [8] 2668-2670 (2006)