

2024 年度 学位論文

宇宙往還機の再突入時における セラミックス熱防御材料の開発

主査：中島 達人 教授

副査：桃沢 愛 准教授

小林 亮太 准教授

丸山 恵史 准教授

東京都市大学大学院 総合理工学研究科

電気・化学専攻 医用材料工学研究室

2291205 森下 穂香

目次

図目次	4
表目次	6
第1章 緒論	7
1.1 研究背景	7
1.1.1 宇宙環境	7
1.2 宇宙往還機の課題	10
1.3 先行研究	13
1.3.1 熱防御システムとして着目されている炭化ケイ素	13
1.3.2 超高温セラミックス	15
1.3.3 焼結法	16
1.3.4 酸化試験	18
1.4 試料選定	22
1.5 研究目的	23
第2章 試料の作製方法および評価方法	25
2.1 試料の作製方法	25
2.2 試料の評価方法	29
2.2.1 構成相の同定	29
2.2.2 微細構造の観察および解析	32
2.2.3 ビッカース硬度の測定	38
2.3 酸化試験の方法	40
2.4 実験条件	41
第3章 構造材料としての評価	43
3.1 焼結プロセスにおける収縮曲線の結果	43
3.2 異なる混合比の比較と評価	46
3.2.1 構成相の同定結果	46
3.2.2 微細構造の観察結果	50
3.2.3 異なる混合比のビッカース硬度の測定	53
3.3 異なる焼結条件の比較と評価	55
3.3.1 異なる保持時間の微細構造	55
3.3.2 異なる焼結温度の微細構造	60
3.3.3 異なる焼結条件のビッカース硬度	65
3.4 最適な混合比および焼結条件	67
第4章 酸化挙動の考察	68
4.1 酸化試験後のサンプル	68

4.2	耐酸化性の評価.....	70
4.2.1	TiC-ZrC 複合材料	70
4.2.2	TiB ₂ -SiC 複合材料	74
4.2.3	ZrB ₂ -SiC 複合材料.....	78
4.3	本研究結果における耐酸化材料.....	84
第 5 章	TPS 材料としての評価.....	85
5.1	EDS による分析	85
5.2	TPS 材料の提案.....	87
第 6 章	結論	88
謝辞		89
参考文献		90

图目录

Fig. 1.1	Temperature distribution in each layer ^[3] .	8
Fig. 1.2	Density of atmospheric components versus altitude ^[5] .	9
Fig. 1.3	Mechanism of high-temperature airflow generation.	11
Fig. 1.4	Oxidation behavior of SiC.	14
Fig. 1.5	Mechanism of sintering process.	17
Fig. 1.6	Diagram of thermobalance.	19
Fig. 1.7	Mass changes Δm of ZrB ₂ -SiC samples during oxidation	20
Fig. 1.8	A/P transition boundary under different oxidation conditions ^[38] .	21
Fig. 1.9	Research flow.	24
Fig. 2.1	Sample preparation process.	26
Fig. 2.2	Filling Method.	26
Fig. 2.3	Spark Plasma Sintering.	27
Fig. 2.4	Mechanism of Spark Plasma Sintering.	28
Fig. 2.5	Fabricated sample.	28
Fig. 2.6	X-ray diffraction equipment.	30
Fig. 2.7	X-ray diffraction.	31
Fig. 2.8	Mechanism of Scanning Electron Microscope.	33
Fig. 2.9	Mechanism of Energy Dispersive X-ray Spectrometer.	35
Fig. 2.10	Image Processing and Analysis Methods Using ImageJ and Python.	37
Fig. 2.11	Vickers hardness tester.	39
Fig. 2.12	Vickers hardness measurement method.	39
Fig. 2.13	Elevating type high-temperature electric furnace.	40
Fig. 3.1	Shrink curves for different material compositions and mixing ratios.	44
Fig. 3.2	Shrink curves at different sintering temperatures in TiB ₂ -15SiC.	45
Fig. 3.3	XRD Analysis of ZrB ₂ -SiC at different mixing ratios.	47
Fig. 3.4	XRD Analysis of TiB ₂ -SiC at different mixing ratios.	48
Fig. 3.5	XRD Analysis of TiC-ZrC at different mixing ratios.	49
Fig. 3.6	SEM images of ZrB ₂ -SiC at different mixing ratios.	51
Fig. 3.7	SEM images of TiB ₂ -SiC at different mixing ratios.	51
Fig. 3.8	SEM images of TiC-ZrC at different mixing ratios.	52
Fig. 3.9	Vickers hardness at the different mixing ratios.	54
Fig. 3.10	SEM image of ZrB ₂ -30SiC at different keeping times during sintering.	56
Fig. 3.11	SEM image of TiB ₂ -15SiC at different keeping times during sintering.	56
Fig. 3.12	SEM image of TiC-25ZrC at different keeping times during sintering.	57

Fig. 3.13	ImageJ analysis of pore ratio and void ratio at different keeping times during sintering.	59
Fig. 3.14	SEM image of $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ at different sintering temperatures.	61
Fig. 3.15	SEM image of $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ at different sintering temperatures.	61
Fig. 3.16	SEM image of TiC-25ZrC at different sintering temperatures.	62
Fig. 3.17	ImageJ analysis of pore ratio and void ratio at different sintering temperatures.	64
Fig. 3.18	Vickers hardness under different sintering conditions.	66
Fig. 4.1	Sample after oxidation tests.	69
Fig. 4.2	XRD of TiC-ZrC samples after oxidation tests.	71
Fig. 4.3	SEM images of TiC-ZrC after oxidation test.	73
Fig. 4.4	XRD of $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ samples after oxidation tests.	75
Fig. 4.5	Cross sectional SEM images of $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ after oxidation test.	77
Fig. 4.6	XRD of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ samples after oxidation tests.	80
Fig. 4.7	Cross sectional SEM images of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ after oxidation test.	83
Fig. 5.1	Cross sectional images after the oxidation test with EDS analysis.	86

表目次

Table 1.1	Speed range definition ^[8]	12
Table 1.2	Material properties ^{[22]-[33]}	15
Table 2.1	Mixture ratios of composites.....	41
Table 2.2	Condition of oxidation test.....	42

第1章 緒論

1.1 研究背景

1.1.1 宇宙環境

現在、人類の活動領域が宇宙空間に拡大するとともに宇宙システムが地上システムと一体となって地球上の様々な課題の解決に貢献し、より豊かな経済・社会活動を実現することが期待されている^[1]。特に、安全保障環境が複雑で厳しいものとなっており、宇宙空間の利用が加速し、宇宙活動を支える総合的基盤の強化が求められている。このため、他国に依存することなく宇宙へのアクセスを確保し、自立した宇宙活動を実現することが求められている。具体的には、基幹ロケットの継続的な運用と打上げの高頻度化などによる強化、民間ロケットの開発・事業支援、新たな宇宙輸送システムの構築、宇宙輸送に関わる制度環境の整備などである。この中でも打ち上げの高頻度化に向けて、再使用型の宇宙往還機は経済性や環境適合性に優れており、宇宙輸送コストを大幅に削減できることに期待されている。このため、再使用型宇宙往還機の開発が盛んに進められている^[2]。しかし、宇宙空間は真空、低温、高温および放射線が発生するため、非常に過酷な環境である。Fig. 1.1 に各層の温度分布を示す^[3]。地球を取り巻く大気圏は層に分かれており、地上に近いほうから、対流圏 (troposphere, 高度: 0~10 km)、成層圏 (stratosphere, 高度: 10~50 km)、中間圏 (mesosphere, 高度: 50~80 km)、熱圏 (thermosphere, 高度: 100~200 km)、外気圏 (exosphere, 高度: 200 km 以上) である。大気圏再突入は高度約 120 km から始まるため、Fig. 1.1 より熱圏に位置している^[4]。Fig. 1.2 に高度に対する大気成分の密度を示す^[5]。宇宙往還機の代表であるスペースシャトルは高度 200~300 km を飛行するが、この高度域における地球大気の主成分は酸素分子が太陽紫外線により解離して生成した原子状酸素である^[6]。高度や太陽活動等によっても異なるが、原子状酸素の密度はFig. 1.2 より約 $10^7 \sim 10^{11}$ atoms/cm³ である。この原子状酸素の存在する軌道上を宇宙往還機は 8 km/s の速度で飛行するため、宇宙機の進行方向に対して垂直な面には $10^{13} \sim 10^{15}$ atoms/cm²/s で原子状酸素が衝突する。このため、宇宙往還機は酸化による損耗に耐えなければならない。

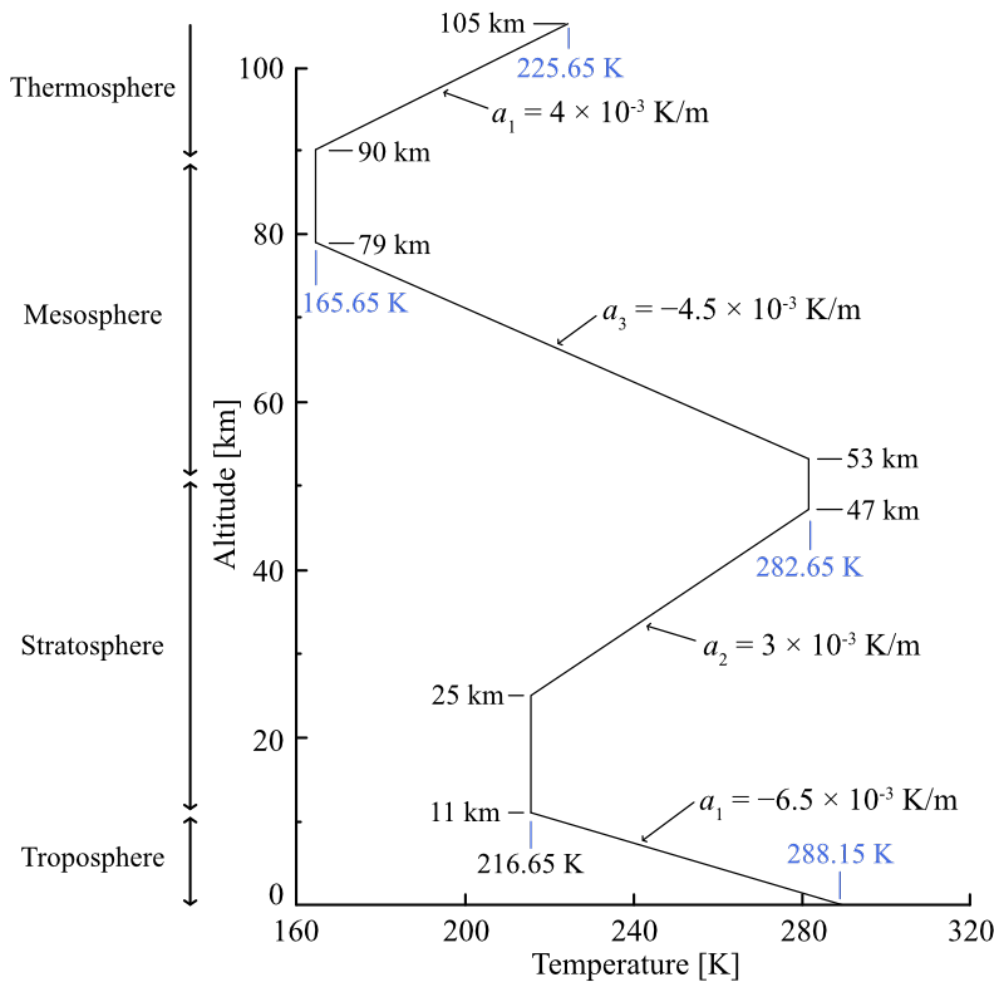


Fig. 1.1 Temperature distribution in each layer ^[3].

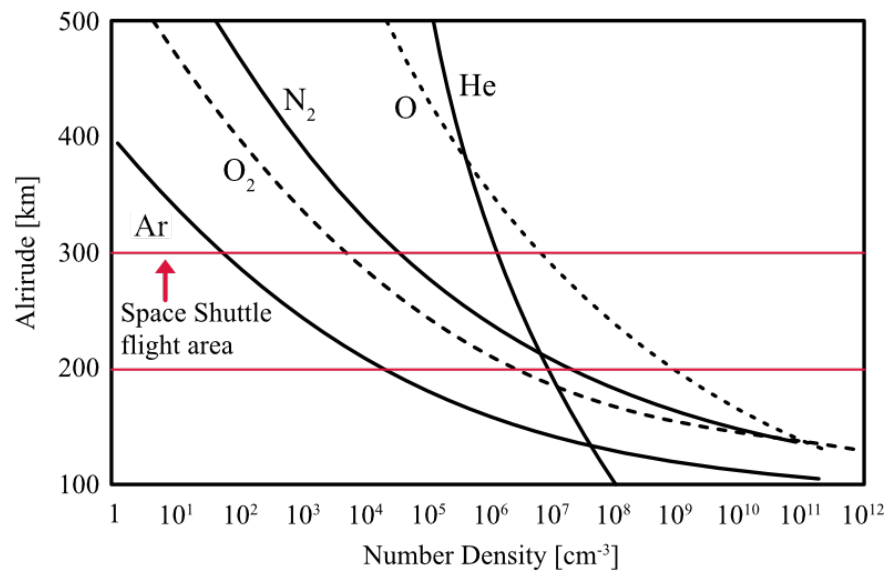


Fig. 1.2 Density of atmospheric components versus altitude [5].

1.2 宇宙往還機の課題

地上に帰還する際の大気圏再突入環境は約 10000 K の高温気流が発生するため極めて過酷な状態となる。高温気流が発生するメカニズムを Fig. 1.3 に示す。宇宙往還機はマッハ 25 以上の極超音速 ($M > 5$) で大気圏に再突入する^[7]。高速度で移動する飛行体の速度は音速を 1 としたマッハ数で示し、速度によって定義されている。速度域の定義を Table 1.1 に示す^[8]。極超音速 (hypersonic) は最速の速度域であり、マッハ 1 以上の超音速 (supersonic) で衝撃波が発生する。衝撃波は気体分子が過密になり集中するために生じる。マッハ数がさらに大きくなると衝撃波により流れがせき止められ、衝撃波の後ろの圧力が高くなり、亜音速 (subsonic) 領域が発生する。この際に、気体分子が原子に解離し電離を起こすため、大気圏再突入時の宇宙往還機はマッハ 25 以上で約 10000 K の高温によって加熱される。このように加熱されることを空力加熱 (aerodynamic heating) とよび、高温気流は 10000 K となっているためプラズマ化されている^[9]。さらに、宇宙往還機の先端に生じるよどみ点 (stagnation point) という流速が 0 になる箇所は約 20000 K にまで到達する。約 10000 K の高温気流によって機体表面は約 2000 K まで上昇するため、原子状酸素による激しい酸化に加え、空力加熱による高温にも耐えられなければならない。

そのため、過酷な環境から機体を保護するために熱防御システム (Thermal Protection System: TPS) を考慮した熱防御 (TPS) 材料の開発が課題となっている。

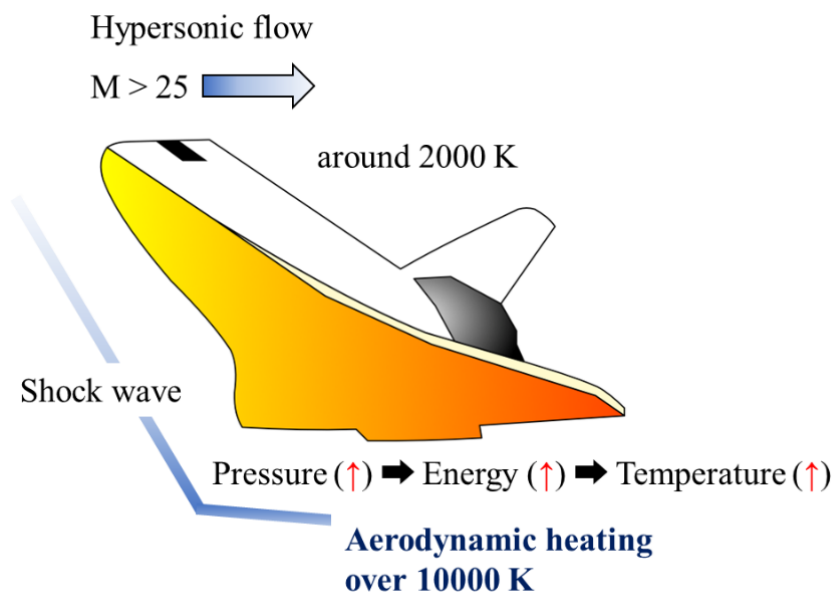


Fig. 1.3 Mechanism of high-temperature airflow generation.

Table 1.1 Speed range definition ^[8].

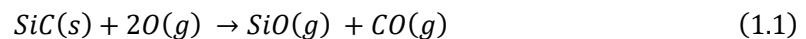
	Subsonic	Transonic	Supersonic	Hypersonic
Speed v [m/s]	0~270	270~340	340~1700	1700~
Mach number M	0~0.8	0.8~1.0	1.0~5	5~

1.3 先行研究

1.3.1 熱防御システムとして着目されている炭化ケイ素

宇宙空間は非常に過酷な環境であるため TPS 材料は耐熱酸化性に優れている必要があり，新しい TPS 材料の開発が課題となっている．工業材料の中で，金属，高分子そしてセラミックスに大別することができ，特にセラミックスが TPS 材料として研究が進められてきた．セラミックスは，金属元素と非金属元素の組み合わせからなり，ホウ化物，炭化物，窒化物および酸化物などの多くの種類がある無機固体材料である^[10]．また，耐熱性・耐摩耗性・耐腐食性に優れていながらも密度が低く軽い点から，航空宇宙分野で期待されている．その中でも炭化ケイ素(SiC)は耐酸化性がある点から，機体を保護する材料として着目されている．SiC の酸化挙動を Fig. 1.4 に示す．SiC の酸化が生じている時の化学反応式を Eq. (1.1)と Eq. (1.2)に示す．

- Active 酸化



- Passive 酸化

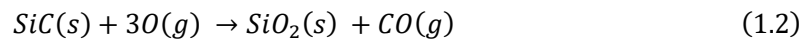


Fig. 1.4 より，SiC には Active 酸化 (active oxidation) と Passive 酸化 (passive oxidation) の 2 つの酸化挙動が発生する．Active 酸化は低酸素分圧・高温下で起こり，Eq. (1.1)の化学反応により気体として一酸化ケイ素(SiO)が発生し，SiC の欠乏層が生じる．Passive 酸化は高酸素分圧・低温下で起こり，Eq. (1.2) より SiO₂ の耐酸化保護膜が生じる．耐酸化保護膜がヒートシールドとなり損耗を抑制できる Passive 酸化が生じるため，SiC が TPS 材料として期待されている．しかし，SiC のみでは構造材料として不十分であるため，SiC にホウ化物，炭化物および窒化物を加えて機械的特性を高めた超高温セラミックス(Ultra-High Temperature Ceramics: UHTC)が新たな TPS 材料として注目されている^{[11]-[13]}．

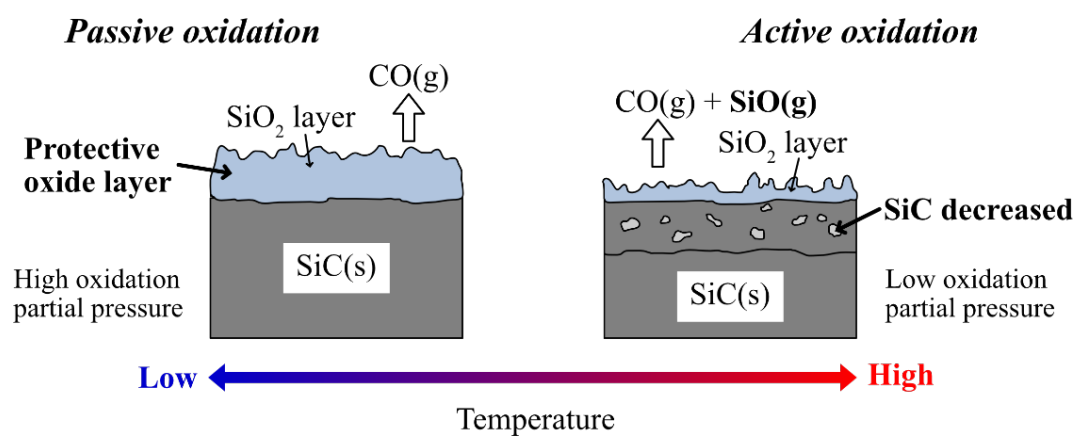


Fig. 1.4 Oxidation behavior of SiC.

1.3.2 超高温セラミックス

UHTC は一般的に遷移金属のホウ化物、炭化物および窒化物の 2 元化合物であり、UHTC を構成する材料として、二ホウ化ジルコニウム(ZrB_2)、二ホウ化チタン(TiB_2)、炭化ジルコニウム(ZrC)および炭化チタン(TiC)などが挙げられる^{[14]-[17]}。UHTC は高融点(3000℃以上)、高硬度、高熱伝導性、曲げ強度、破壊靱性などの優れた特性がある^{[18]-[21]}。Table 1.2 に UHTC 複合材料となる材料特性を示す^{[22]-[33]}。

UHTC は機械的特性がよく、構造材料として優れている。用途に適した特徴のある材料を組み合わせ、最適な条件で加工することにより UHTC は作製されている。UHTC はセラミックスであるため、セラミックス製品の一般的な加工方法である焼結法 (sintering) が用いられている。

Table 1.2 Material properties^{[22]-[33]}.

	ZrB_2	TiB_2	ZrC	TiC
Melting Point [°C]	3000	2600	3420	3067
Hardness [Hv.kgf/mm ²]	2200	3400	2700	2900
Thermal conductivity [W/mK]	58	64.5	20.5	16
Density [g/cm ³]	6.09	4.51	6.54	4.91

1.3.3 焼結法

焼結とは、充填した粉末を加熱することで緻密化させる加工方法である^[34]。セラミックスの作製工程は「原料粉末の調製」、「成形」、「焼成・焼結」、「加工」、「製品検査」が一般的であるが、焼結はセラミックスの製造プロセスの中で最も重要な工程である。焼結の方法・条件によってセラミックスの硬度、破壊強度、破壊靱性、熱衝撃破壊等の機械的特性を支配する微細構造が強く変化するためである。

Fig. 1.5 に焼結過程のメカニズムを示す。(a)は初期段階、(b)は中期段階、(c)は後期段階を示す^[35]。初期段階は、粉末を加熱すると粒子間の接触点に物質移動が起こり、ネック(neck)が形成される。この段階までを焼結初期段階と呼ぶ。相対密度(焼結体密度の理論密度に対する比)は 50~60%程度であり、成形体に対する収縮率は 4~5%程度と小さく粒子間に隙間が生じている。この隙間のことを気孔(pore)といい、焼結が進むと気孔が小さくなる。中期段階は、気孔がしだいに小さくなり、粒界面(grain boundary surface)が増加し相対密度は 90~95%程度まで上昇する。そして、気孔が孤立して閉気孔(closed pore)になった段階で中期段階とは区別して後期段階とされ、相対密度は 95%以上になる。閉気孔の収縮・消滅によって緻密化される。焼結の中期から後期段階では粒界が移動し粒成長が起こる。

TPS 材料として期待されている UHTC は、高融点(約 3000℃)のため難焼結性のある緻密化させにくい材料である。緻密化させにくい材料の場合には、原料粉末を型に詰め上下方向から加圧しながら焼結する方法で作製する。この方法にはホットプレス法(Hot-pressing: HP)や放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)が挙げられる。先行研究では、焼結法によって作製されたサンプルを用いて TPS 材料の酸化試験が行われている。

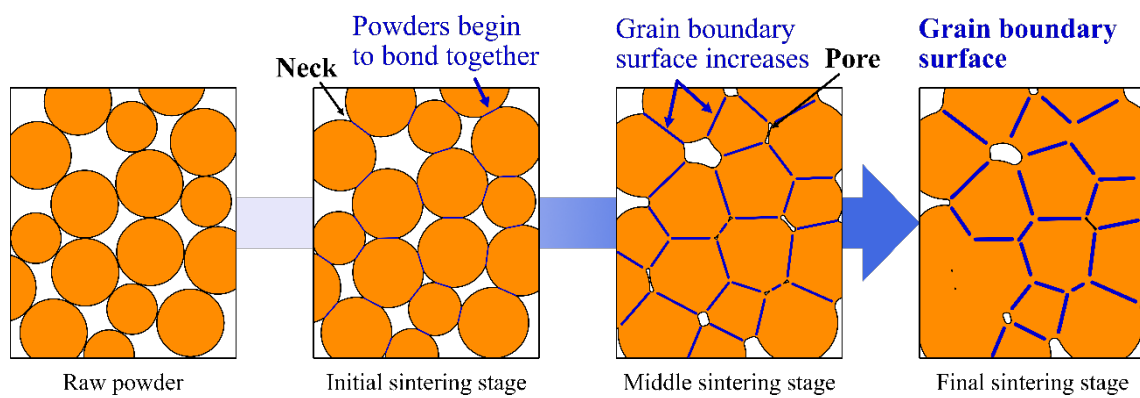


Fig. 1.5 Mechanism of sintering process.

1.3.4 酸化試験

焼結法によって作製された試料を用いて酸化試験が行われている。桃沢氏らは、SPS で作製した $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ のサンプルで酸化試験を行った^[36]。Fig. 1.6 に実験機器である熱天秤のイメージ図を示す。1673 K と 1923 K の酸化温度で約 5 時間酸化し続け、酸化試験中のサンプルの質量変化の測定をするために熱天秤を用いた。Fig. 1.7 に酸素分圧 57 Pa の条件下での酸化中における $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の質量変化を示す。結果として、酸化条件と材料の混合比が異なると質量の増減も変化した。低温条件（1673 K 以下）かつ高酸素分圧下では酸化層が形成され質量が増加し、高温条件（1923 K）かつ低酸素分圧下では質量が減少した。Fig. 1.4 より、高温条件かつ低酸素分圧下において、質量が減少した時は Active 酸化が生じるため、材料が酷く損耗したことが示唆される。しかし、この先行研究より、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ は長時間の試験においても質量変化がわずか 20 mg に留まり、耐酸化性のある安定した材料であることが確認された。

また、Passive 酸化と Active 酸化は酸化条件の違いによって異なることが実験からも報告されており、この 2 つの酸化挙動の境界を示す Active/Passive 遷移（A/P 遷移）を解明することも求められている^[37]。Fig. 1.8 に酸化条件が異なるときの A/P 遷移境界を示す^[38]。この先行研究は SiC にカーボンコーティングをした試料を用いて静的酸化試験をした。結果として、A, B, C, D, X と異なる 5 パターンの酸化表面の凹凸が観察された。D が最も粗い凹凸面となり、B と D は表面が損耗していたため Active 酸化であった。A と C は細かい凹凸面となり表面が損耗していなかったため Passive 酸化であった。X は一部の場所で損耗していたため Active 酸化挙動と Passive 酸化挙動の中間にあたる A/P 遷移境界に近い酸化挙動であった。Active 酸化と Passive 酸化は酸化後の表面が大きく異なり、耐久性にも違いが生じる可能性があることから、A/P 遷移境界を観察するための実験も求められている。

酸化試験の結果とその酸化挙動の観察は TPS 材料の耐酸化性の評価に繋がり、再使用型宇宙往還機の開発に貢献できるものである。本研究では先行研究を踏まえ、材料選定を行った上で放電プラズマ焼結法を用いて試料作製を行い、その中でも優れたサンプルを酸化試験に用いることとした。

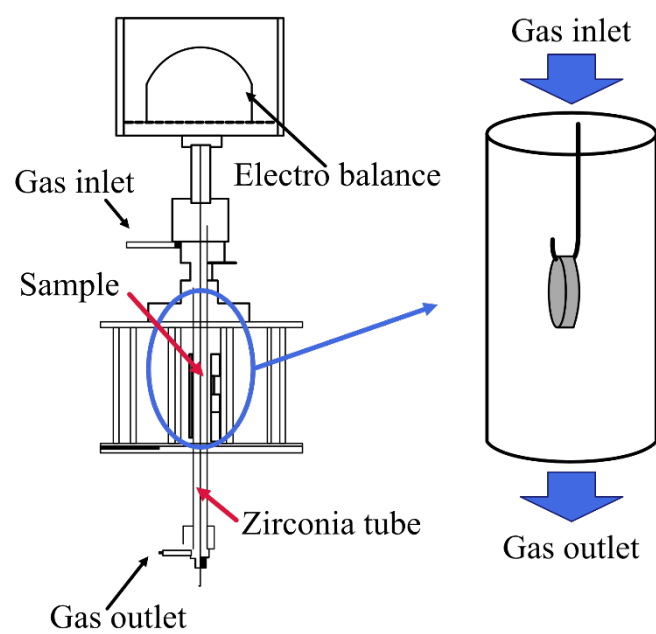


Fig. 1.6 Diagram of thermobalance.

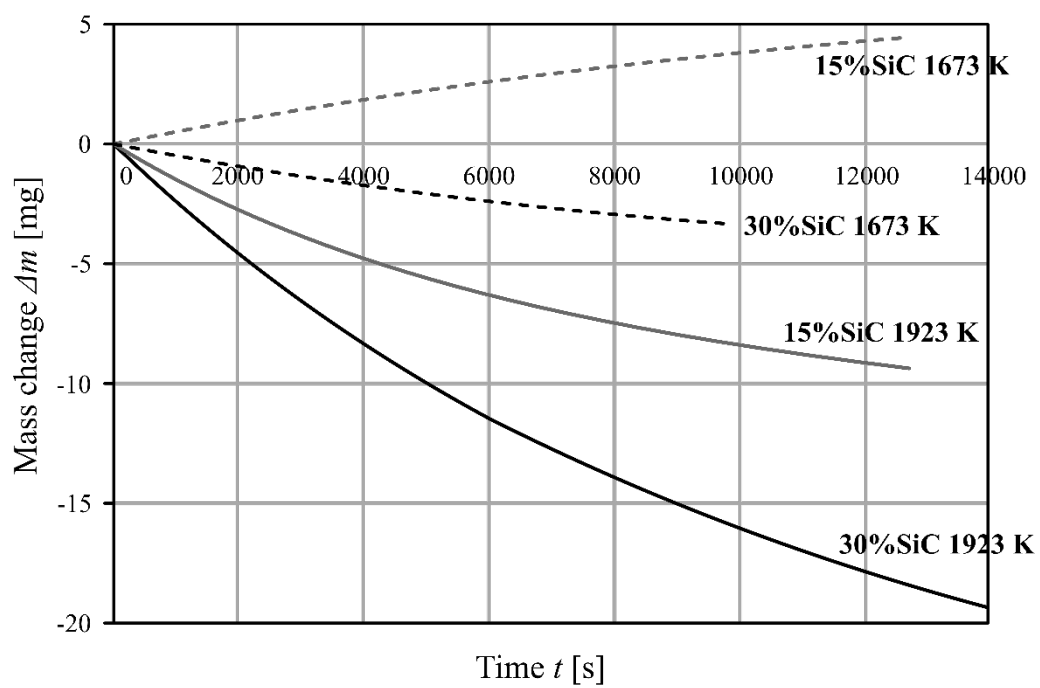
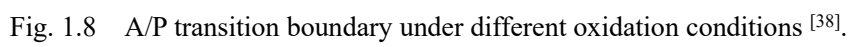


Fig. 1.7 Mass changes Δm of ZrB_2 -SiC samples during oxidation under 57 Pa oxygen partial pressure ^[36].



1.4 試料選定

本研究では $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ および TiC-ZrC 複合材料を作製した. 具体的な選定理由を以下に示す.

- $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

1.3.4 項より, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ は長年にわたり酸化試験が行われており, TPS 材料の主要候補とされているため作製試料として選定した. 特に ZrB_2 は 3000°C を超える高融点であり, 密度は 6.09 g/cm^3 と比較的に低い材料である^{[39][40]}. 先行研究では, ZrB_2 に SiC を加えると, 焼結中に原料粉末の粒成長が抑制され, 耐酸化性が向上したという報告がされている^{[41][42]}. しかし, 一軸方向の加圧をして雰囲気加熱をするホットプレス法 (HP) での試料作製が主であり, 本研究で使用する放電プラズマ焼結 (SPS) で作製した試料の評価および考察は不十分である.

- $\text{TiB}_2\text{-SiC}$

1.3.2 項の Table 1.2 より, TiB_2 は ZrB_2 以上に優れた機械的特性を持っているため作製試料として選定した. 軽量 (4.51 g/cm^3) かつ高硬度 ($HV=3400\text{ kgf/mm}^2$) であり, 高い融点 (2600°C) をもつ材料であるため航空宇宙で使用するためには充分である. また, TiB_2 ベースの材料は, 先行研究より, 高融点 (3225°C), 高硬度 (約 32 GPa), 良好な耐摩耗性, 熱伝導性, 良好な耐熱衝撃性, 化学的安定性などの優れた特性があるとされている. て確立されている^{[43][44]}.

- TiC-ZrC

TiC-ZrC の試料の作製及び耐酸化性に関する研究はほとんど行われていないため作製試料として選定した. ZrC は高融点 (3420°C), 良好な耐熱衝撃性, および比較的低い密度 (6.54 g/cm^3) などの優れた特性を持つ^{[45][46]}. TiC の酸化により生成される TiO_2 は, 蒸発速度 (0.23 mm/s) が非常に低く, 超高温での TiO_2 の保護持続時間が SiC の酸化物である SiO_2 よりも長いとされている^[47].

以上より, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ および TiC-ZrC を作製する UHTC 複合材料として選定しを放電プラズマ焼結を用いて試料を作製した.

1.5 研究目的

これまで、TPS 材料の開発に向けて酸化試験が行われてきた。しかしながら、TPS 材料としての実用化を考慮した際に、セラミック材料工学の観点からの改良が不十分である。具体的には、構造材料としての評価が必要であり、構造材料は、強度、耐久性、加工性などの特性が求められ、外的要因である大気圏再突入環境に耐えられることが重要である。さらに、工業的に利用するためには開発・製造コストを減らす必要があり、宇宙往還機を再使用化することが課題となっている。このため、過酷な再突入環境に耐え得る、宇宙往還機を防御する TPS 材料の開発が求められている。

以上より、本研究の目的は、宇宙往還機の再突入時におけるセラミックス熱防御材料の開発である。Fig. 1.9 に研究フローを示す。この目的の達成のために、構造材料としての評価および耐酸化性の評価を行い、セラミック熱防御材料の提案をすることで、工業的なフィードバックをする。具体的には、微細構造と機械的特性の主要因である硬さに着目して作製方法の確立をし、構造材料として優れている試料の選定をした。そして、その試料を使用して酸化試験を行い、酸化挙動の観察結果から考察をした。

セラミックス熱防御材料の開発は、大気圏再突入環境による宇宙往還機の損傷の抑制に繋がり、工業利用に向けた課題である再使用化に貢献できるものである。このため、本研究は宇宙産業の促進へと繋がる意義なものである。

Research objective

Development of Ceramic Thermal Protection Materials for Space Vehicle Re-entry

But...

Insufficient evaluation as *structural materials*

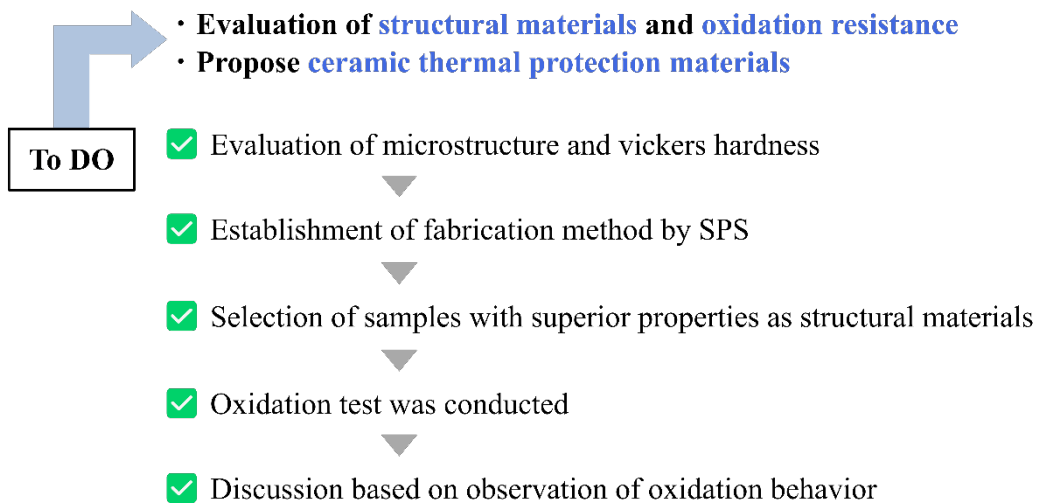


Fig. 1.9 Research flow.

第2章 試料の作製方法および評価方法

2.1 試料の作製方法

試料作製の工程を Fig. 2.1 に示す。原料粉を秤量し、メノウ乳鉢と乳鉢で混合をした。乾式混合した後にアセトン分散媒として 60 分間の湿式混合を行った。十分に乾燥させた混合粉末を、内径 15.5 mm で高さ 30 mm のグラファイト製のダイに充填した。充填方法を Fig. 2.2 に示す。焼結後に試料を剥がしやすくするためにカーボンシートでダイを覆った。ダイの上下から径 15 mm で高さ 20 mm のパンチを挿入し、放電プラズマ焼結 (SPS) 装置 (SPS2000, 株式会社菅製作所) を用いて焼結を行った。

SPS の外観とメカニズムを Fig. 2.3 と Fig. 2.4 に示す。SPS は試料粉末に上下一軸方向で加圧しながら直流パルス電流を印加することで、加熱し焼結する装置である。印加される電流は数百～数千 A であり、この電流により試料およびダイ・パンチがジュール加熱される。試料粉末の反応による自己発熱が昇温や焼結を促進させる。これらの効果により SPS を使用することで、難焼結性材料の焼結や緻密な焼結体を得ることが可能となる^[48]。従来の焼結法であるホットプレス法 (Hot-pressing: HP) は雰囲気加熱による昇温のため加熱に長い時間を要していたが、SPS では試料とダイ・パンチが直接加熱されるため 100°C/min 以上の高速昇温が可能である。このため、短時間焼結が可能であり、高効率、焼結が技術的に容易、低温での処理が可能といったメリットがある。また、詳細なメカニズムは不明であるが、粉末粒子間での放電効果により反応や拡散の促進が可能である。

作製したサンプルを Fig. 2.5 に示す。左のサンプルは研磨前であり、右のサンプルは研磨後のものである。研磨機 (ドクターラップ ML-182, 株式会社マルトー) を用いて表面を鏡面研磨する。これは、評価をするために、平面かつ鏡面に仕上げる必要がある。

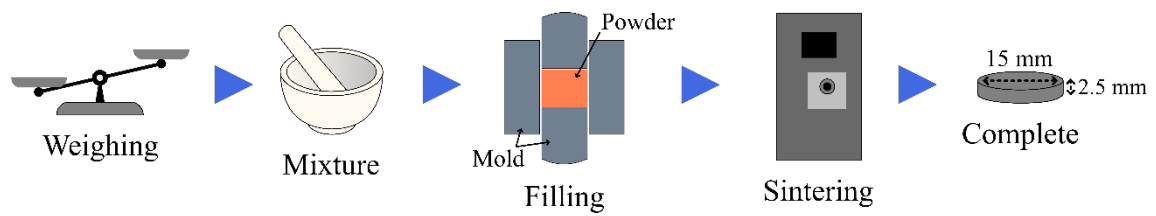


Fig. 2.1 Sample preparation process.

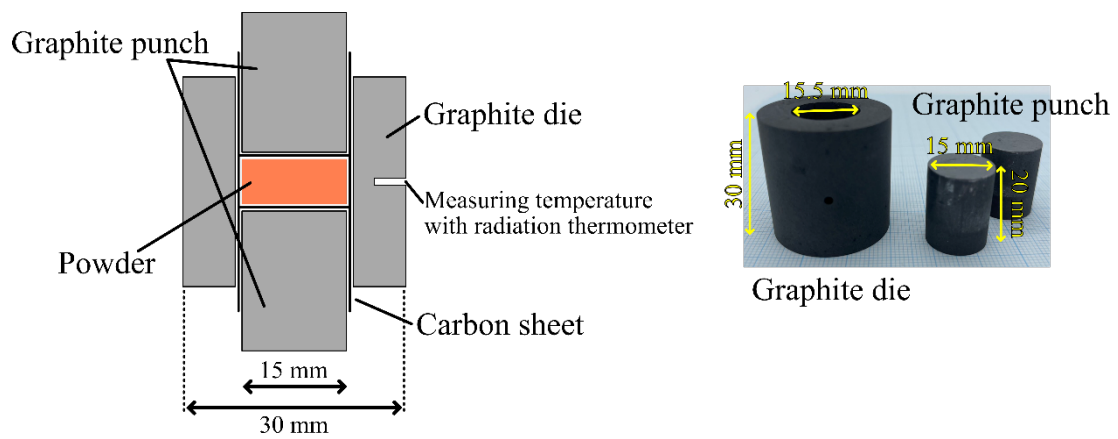


Fig. 2.2 Filling Method.



Fig. 2.3 Spark Plasma Sintering.

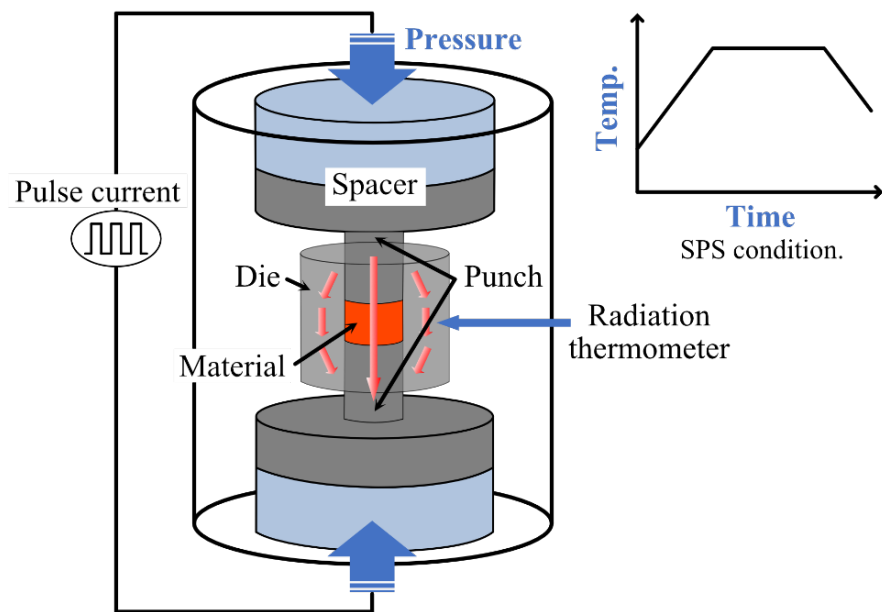


Fig. 2.4 Mechanism of Spark Plasma Sintering.



Fig. 2.5 Fabricated sample.

2.2 試料の評価方法

2.2.1 構成相の同定

X 線回折装置 (MiniFlex600, Rigaku) を用いて組成の同定を行った. Fig. 2.6 に使用した X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 装置を示す. X 線が結晶格子に入射した際に発生する回折現象により組成の同定や, 格子定数, 結晶構造の情報を得ることができる装置である. XRD は固体または粉末試料に X 線を照射し Eq. (2.1) が成り立つ場合に回折された X 線が測定されるものである. XRD の原理を Fig. 2.7 に示す.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

具体的なメカニズムは, 原子が規則正しく配列している (配列面を格子面という) 物質に, 原子の間隔と同程度の波長 ($0.5 \sim 3\text{\AA}$) を持つ X 線が入射すると, 各原子で散乱された X 線がある特定の方向で干渉し合い, 強い X 線が生じる. これが X 線の回折現象である. X 線回折が起こる条件が Eq. (2.1) のブラッグの公式で示される. d は格子面間隔, λ は入射 X 線の波長, θ はブラッグ角 (bragg angle), 2θ (入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角度) は回折角 (diffraction angle) である. 第 1 格子面で散乱される X 線と第 2 格子面で散乱される X 線の行路差は, $2d\sin\theta$ になるため, この行路差が λ の整数(n)倍のときに波の位相が干渉し, 強い回折 X 線となる. 既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し, 回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって, X 線回折のプロファイル図形を得ることができ, 2θ から物質の格子面間隔 d を知ることができる. このため, X 線の回折パターンは各物質で固有であり, 既知物質と比較することで, 未知物質の同定を行うことが可能となっている. 本研究では, $\text{CuK}\alpha$ 線で組成の同定をした.

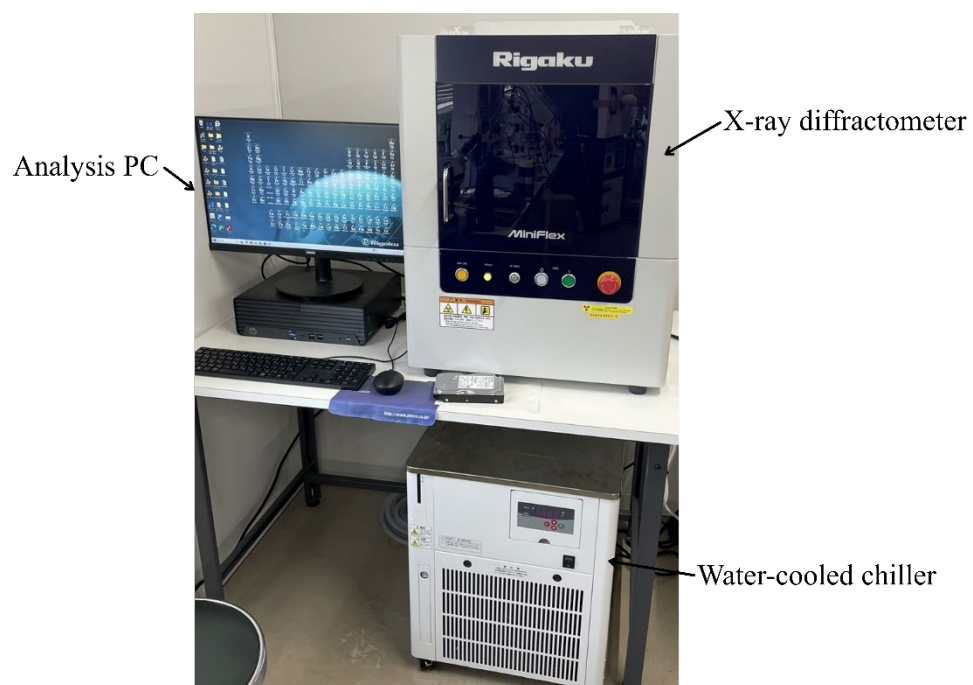


Fig. 2.6 X-ray diffraction equipment.

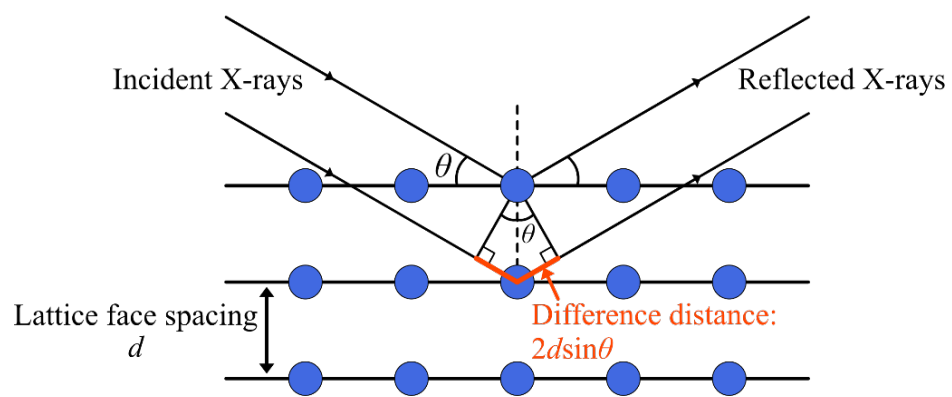


Fig. 2.7 X-ray diffraction.

2.2.2 微細構造の観察および解析

- 走査型電子顕微鏡

本研究では焼結した試料の表面を作製した試料の表面観察を行うために走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）を用いた。Fig. 2.8 に SEM のメカニズムを示す。SEM は試料表面に電子をあてて、そこから反射，または発生した二次電子を検出器に補足して像を検出する。二次電子（Secondary electron: SE）像はエッジ効果により，凸部やエッジ部からは多く凹部からは少ないため，凹凸を反映した像を得られる。また，反射電子（BSE: Backscattered electron）の量は原子番号に依存し，軽元素の多い部分では暗く，重元素の多い部分では明るい像が得られる。

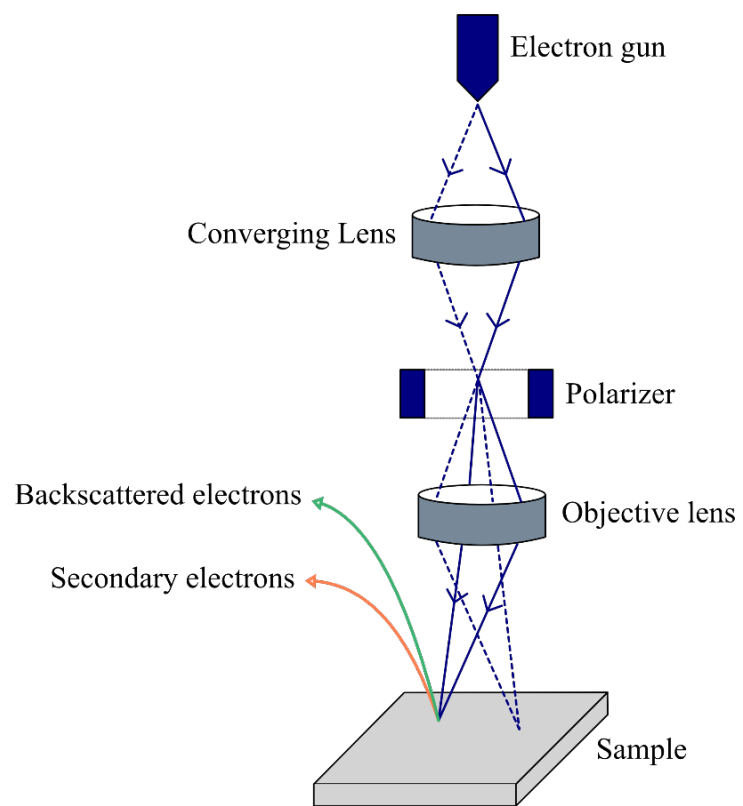


Fig. 2.8 Mechanism of Scanning Electron Microscope.

- エネルギー分散型 X 線分光器

本研究では酸化後のサンプルの分析を行うためにエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS) を用いた。Fig. 2.9 に EDS のメカニズムを示す。試料表面に電子線をあてて、X 線のエネルギーを検出・分離することにより元素分析を行う。検出する特性 X 線は元素固有の値であるため、元素分析を行うことができる。

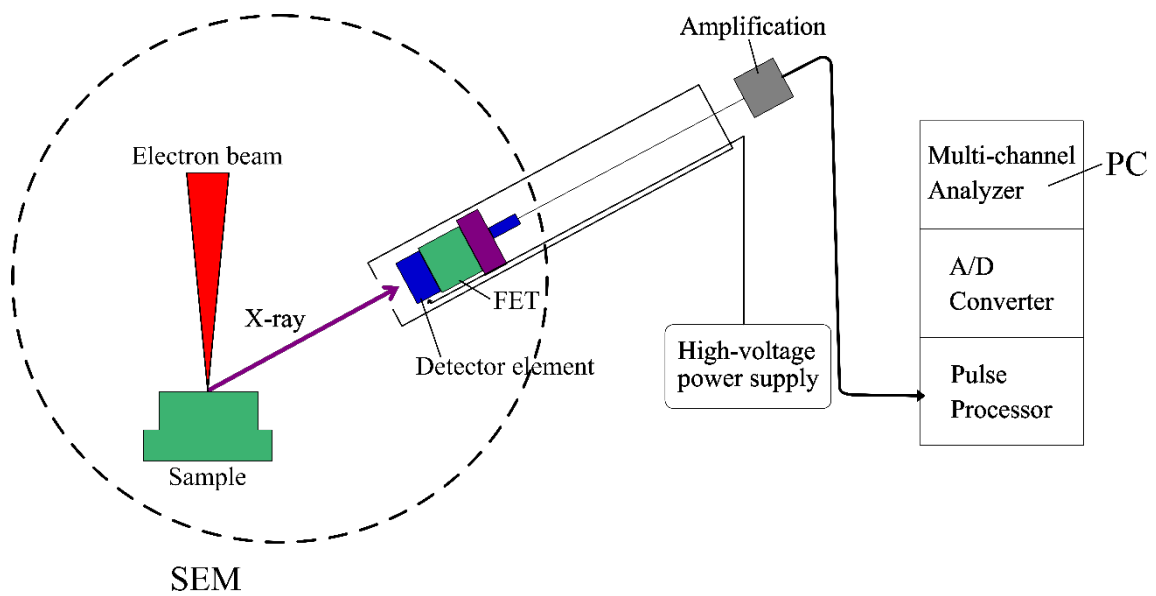


Fig. 2.9 Mechanism of Energy Dispersive X-ray Spectrometer.

- ImageJ による解析

観察した SEM 画像を用いて気孔率 (porosity), 気孔形状, 空隙率および粒子のサイズの解析を ImageJ や Python で行った. ImageJ は画像処理ソフトウェアであり Java プログラミング言語で開発されたものである. Fig. 2.10 に ImageJ と Python による画像処理および解析方法を示す. 画像処理する SEM 画像を選定し, ImageJ または Python を用いてコントラストの調整とノイズ除去をし, 二値化をする. その後, ImageJ の Analyze particle ツールを用いて, 解析する気孔, 空隙および粒子サイズの条件付けをし解析を行った.

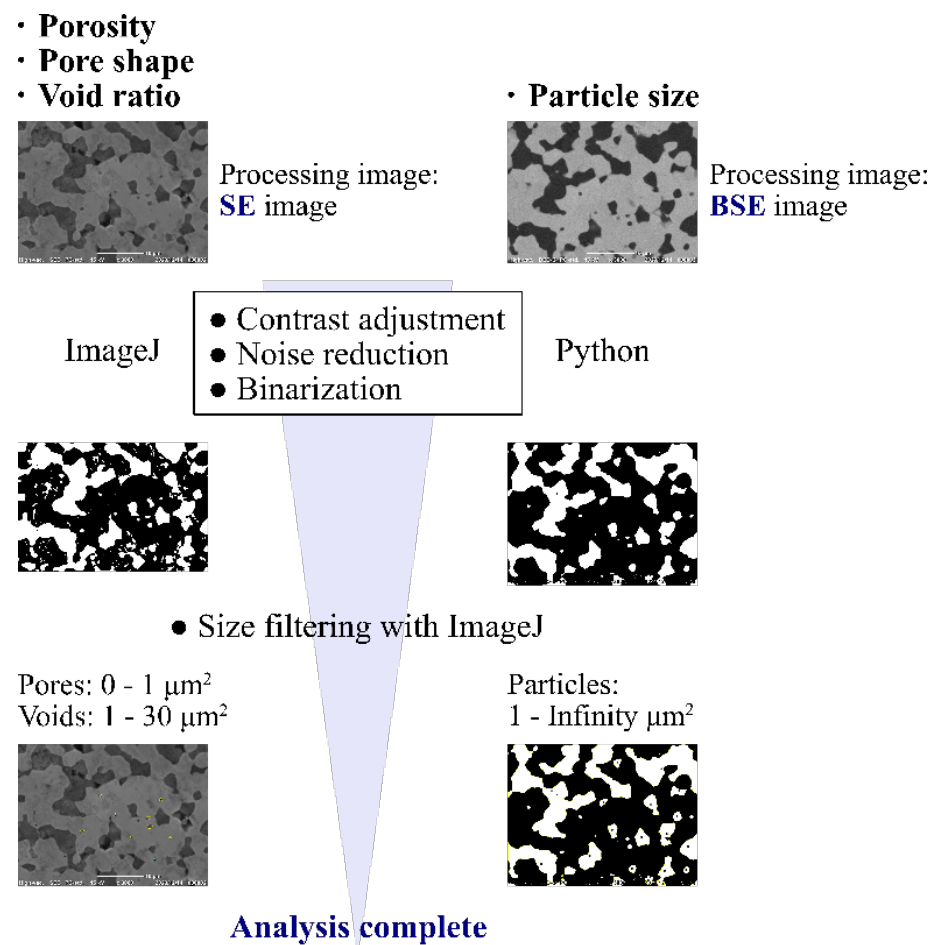


Fig. 2.10 Image Processing and Analysis Methods Using ImageJ and Python.

2.2.3 ビッカース硬度の測定

ビッカース硬度計 (FV-300, FUTURE-TECH) を用いて作製した試料のビッカース硬度 (Vickers hardness) を算出した。使用したビッカース硬度計を Fig. 2.11 に示す。ビッカース硬度の測定方法について Fig. 2.12 に示す。ビッカース硬度は硬さを表す尺度の 1 つであり、押し込み硬度試験法が多く用いられる。対面角 136° のダイヤモンド圧子を試験片に押し付けたときの試験力を、試験面に生じたピラミッド型の圧痕の表面積で除した値で示される^[49]。試験力 F [N] により対角線長さ d [mm] の正方形の圧痕が生じたとすると、ビッカース硬度 HV は

$$HV = 0.102 \frac{2F \sin 68^\circ}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

となる。0.102 は SI 単位を工学単位に換算するための係数である。 ($1 \text{ MPa} = 0.102 \text{ kgf/mm}^2$) 硬度はセラミックスにおいて、その他の機械的特性である強度、破壊靱性、摩耗耐性および熱衝撃に関係するため、計測を行った。

本研究では、研磨面に対して試験を行い、試験力は 5 kgf の力で実行した。圧痕の対角線は顕微鏡を用いて手動で測定した。作製した試料ごとに試験を 5 回実施した。



Fig. 2.11 Vickers hardness tester.

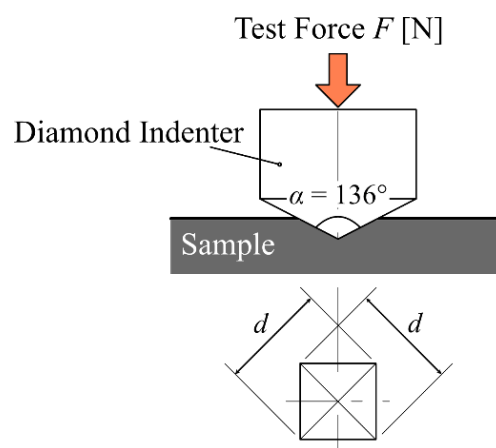


Fig. 2.12 Vickers hardness measurement method.

2.3 酸化試験の方法

サンプルの酸化挙動を観察するために、昇降式高温電気炉（OSK 93TI123，オガワ精機株式会社）を用いて酸化試験を行った。使用した電気炉を Fig. 2.13 に示す。サンプルは大気圧下で酸化試験をした。昇温速度は 15°C/min で行った。

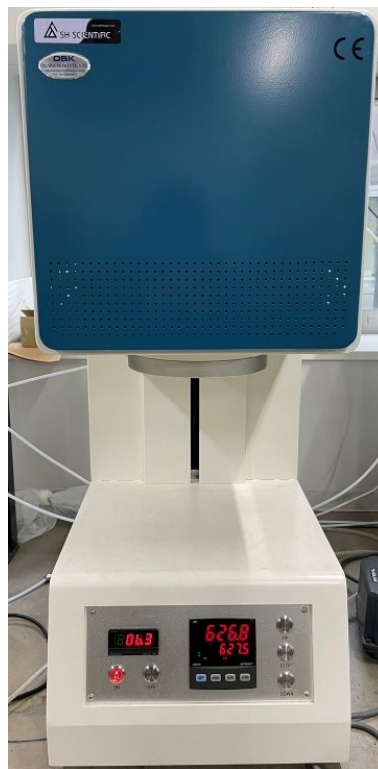


Fig. 2.13 Elevating type high-temperature electric furnace.

2.4 実験条件

試料の作製には ZrB_2 , TiB_2 , ZrC , TiC (日本新金属), SiC (abcr GmbH) を原料粉末として用いた. 原料粉末の混合比を Table 2.1 に示す. ZrB_2 - SiC , TiB_2 - SiC および TiC - ZrC の複合材料の作製をセラミックスの一般的な作製方法である焼結法で行った. 焼結条件は, 真空雰囲気下で焼結温度を 1800, 1850, 1900 および 1950°C で, 保持時間を 3~16 分, 加圧力を 50 MPa で行った. 焼結時の温度は放射温度計で測定した.

Table 2.2 に酸化試験の条件を示す. 酸化試験を行う中で, 複合材料によって酸化条件を変更しながら試験を行った.

Table 2.1 Mixture ratios of composites.

Material 1 [vol.%]		Material 2 [vol.%]	
ZrB_2	85	SiC	15
	80		20
	75		25
	70		30
TiB_2	85	SiC	15
	80		20
	75		25
	70		30
TiC	85	ZrC	15
	75		25
	65		35

Table 2.2 Condition of oxidation test.

Composite	Oxidation Temp. [°C]	Keeping time [min]
ZrB ₂ -SiC	1650	20
		60
		120
	1250	60
		120
TiB ₂ -SiC	1250	10
		30
		60
		120
	1650	60
TiC-ZrC	1250	10
		30
		60
		120
	1650	60

第3章 構造材料としての評価

3.1 焼結プロセスにおける収縮曲線の結果

Fig. 3.1 に材料および混合比が異なる時の収縮曲線を示す(焼結条件は 1900°C, 10 min, 50 MPa). 黒線が収縮曲線, 灰色の線は試料作製時の温度を示している. 試料作製過程において約 2000°Cの高温を加えて焼結するため, 試料材料が熱膨張し収縮することで焼結体を形成する. 全ての複合材料において焼結が開始してから約 12 分かけて材料が熱膨張し, 約 17 分までで収縮した. $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ が最も収縮率が大きかった. これは, TiB_2 の材料特性が影響している. 全ての複合材料における収縮曲線が 1900°Cかつ約 17 分で変化がなくなり, 焼結が完了した.

Fig. 3.2 に $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ における焼結温度が異なる時の収縮曲線を示す. 焼結条件として温度と時間をパラメータとしているが, 作製した試料の精度において支配的な要因は温度であるとされている. Fig.3.2 は同じ材料であるため, Fig.3.1 ほど収縮率に違いが見られなかった. 全ての温度条件において焼結開始から約 12 分で収縮が開始し, 約 17 分以降で焼結体が形成された. 1800°Cのみ収縮曲線の傾向が異なっており, 1850°Cや 1900°Cと比較して, 一定になるまでの勾配が異なっていた. これは, 焼結温度が低すぎると緻密化されている完全な焼結体が形成されない可能性があるため, 1800°Cは焼結温度が十分でない可能性が示唆される.

以上より, 収縮曲線の観察によって焼結条件が適切であるか否か確認できることが示された. 焼結条件を大まかに選定するために収縮率及び勾配の観察は重要であるため, これらのデータを基に焼結条件を選定し, 試料作製を進めた.

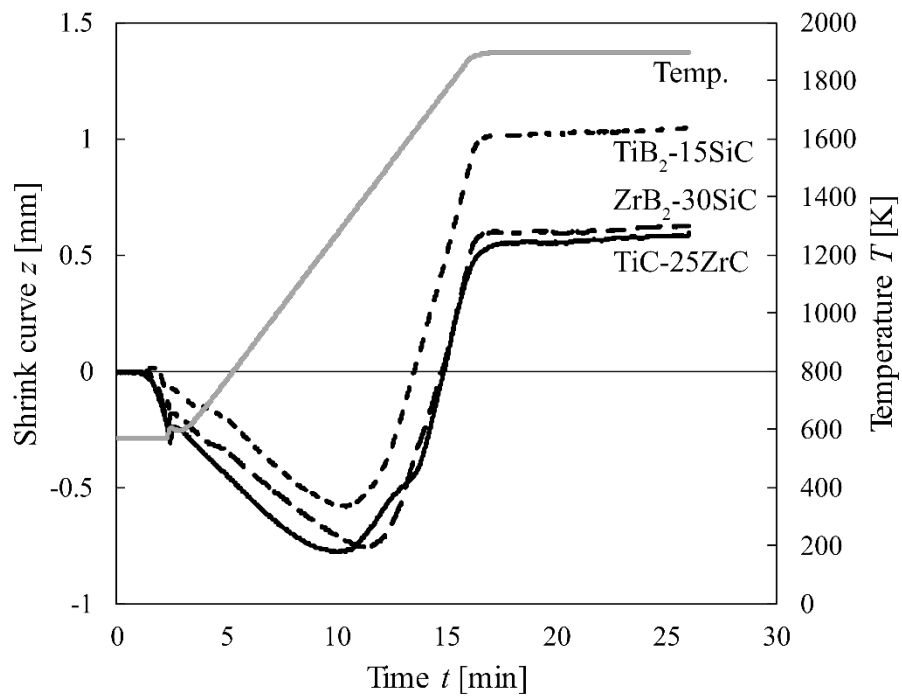


Fig. 3.1 Shrink curves for different material compositions and mixing ratios.
(SPS condition: 1900°C, 10 min, 50 MPa)

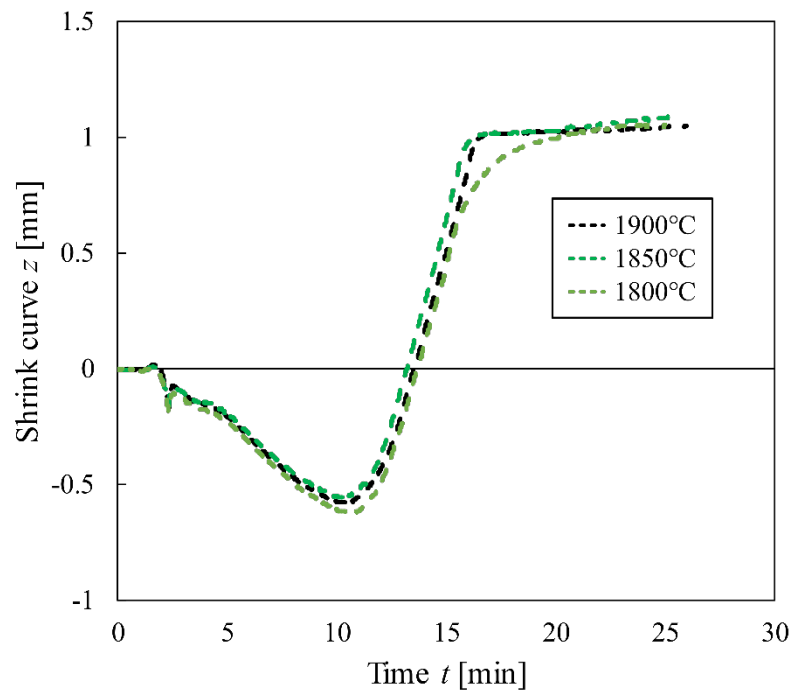


Fig. 3.2 Shrink curves at different sintering temperatures in TiB₂-15SiC.

3.2 異なる混合比の比較と評価

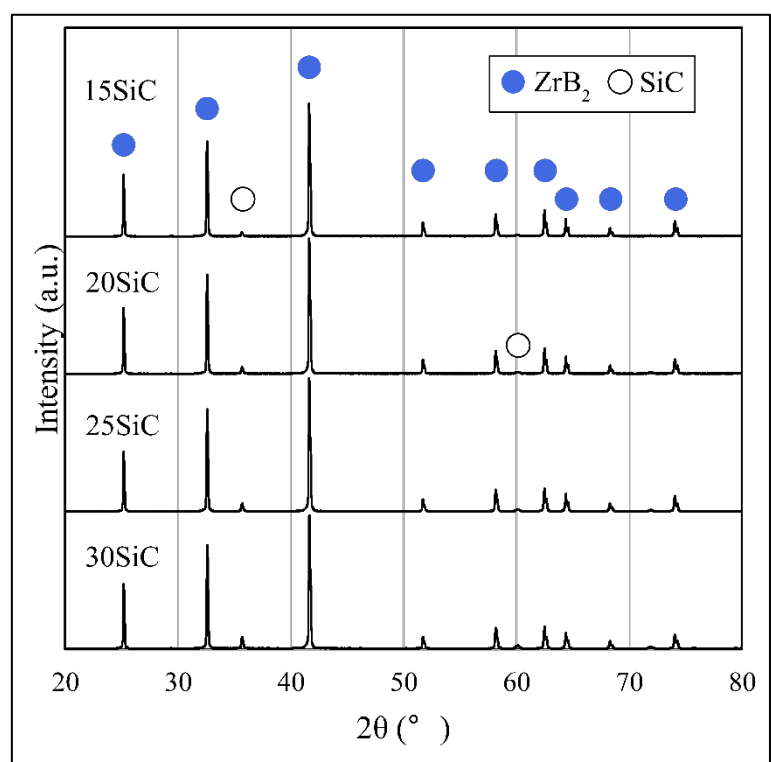
3.2.1 構成相の同定結果

Fig. 3.3～Fig. 3.5 に異なる混合比における XRD を示す。Fig. 3.3 は $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 、Fig. 3.4 は $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ と Fig. 3.5 は TiC-ZrC の XRD を示す。Fig. 3.3 と Fig. 3.4 は SiC の混合比を 15, 20, 25, 30 vol.% で変化させた XRD の結果を示す。SiC の混合量が増加するほど SiC のピークが大きくなった。 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ において $32\sim 38^\circ$ の結果を Fig. 3.3 の(b)に示す。SiC の混合量を増やすと ZrB_2 のピーク位置が高角側に移動した。

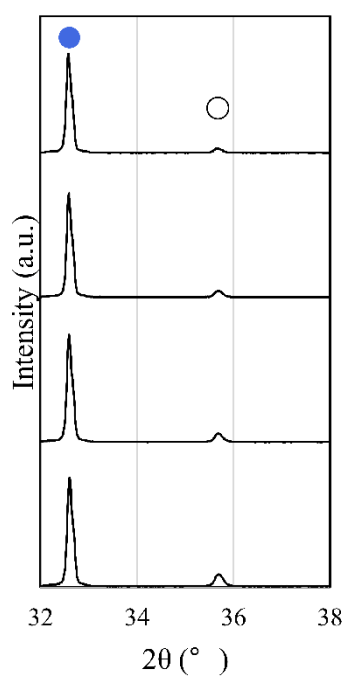
Fig. 3.5 に ZrC の混合比を 15, 25, 35 vol.% で変えた XRD の結果を示す。 ZrC の混合量が増加するほど ZrC のピークが大きくなった。混合比を変えることによって、ピークの強度も同様に变化したため、混合量比に基づく試料作製ができた。

しかし、Fig. 3.3 および Fig. 3.4 と、Fig. 3.5 の XRD ピークの様子は大きく異なった。Fig. 3.3 および Fig. 3.4 はどの混合比でも鋭く半値幅の小さいピークが見られた。対して Fig. 3.5 は、 ZrC の混合比を増加させるとピークの半値幅が増加した。これは原子間距離にばらつきが生じたためであり、結晶性が崩れたことが示唆される。

以上より、すべての複合材料において混合比を変えることで、ピークの強度もそれに準じて变化したため、混合比に基づく試料作製を行うことができた。



(a) 20–80° Range.



(b) 32–38° Range.

Fig. 3.3 XRD Analysis of ZrB₂-SiC at different mixing ratios.

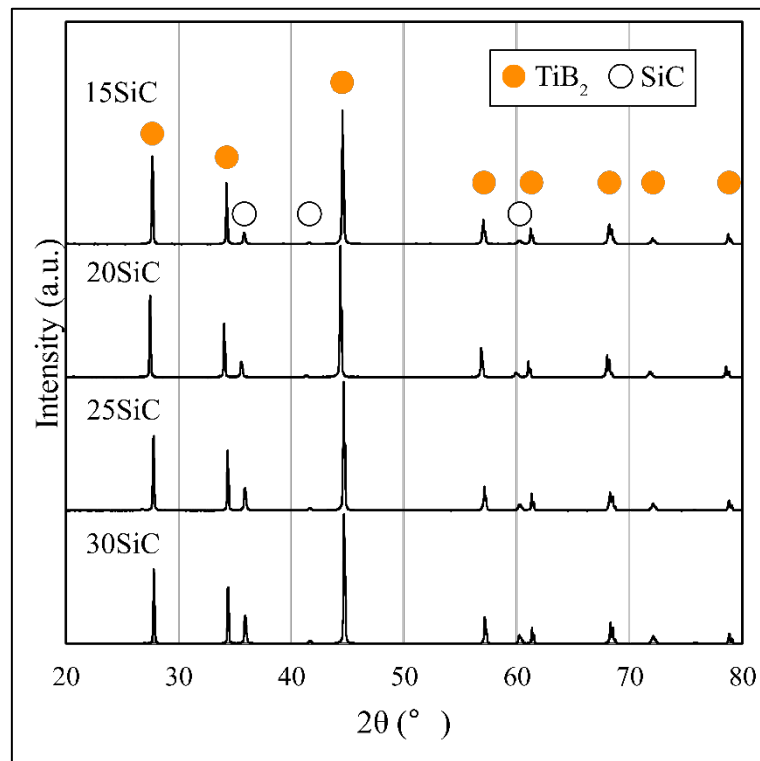


Fig. 3.4 XRD Analysis of TiB₂-SiC at different mixing ratios.

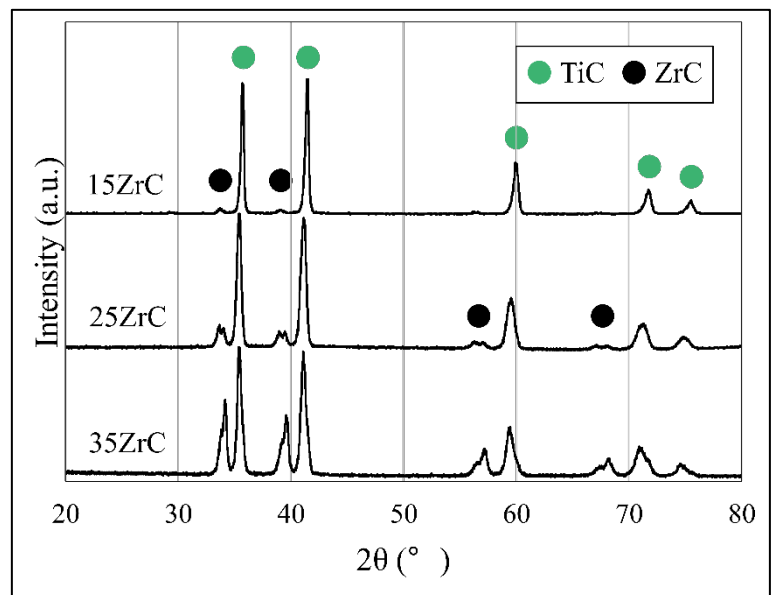


Fig. 3.5 XRD Analysis of TiC-ZrC at different mixing ratios.

3.2.2 微細構造の観察結果

Fig. 3.6～Fig. 3.8 に異なる混合比における SEM 画像を示す。上段は凹凸を示す SE 像、下段は組成の違いを示す BSE 像である。Fig. 3.6 は $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の SEM 画像を示す。(a)は $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$, (c)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ である。焼結条件は温度が 1900°C 、保持時間が 10 分、加圧力が 50 MPa である。BSE 像より、 ZrB_2 より SiC のほうが軽元素であるため、明色相は ZrB_2 、暗色相は SiC を示す。 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ は SiC の混合量が多いため、暗色相の領域が最も多いことが定性的に示された。約 $1\ \mu\text{m}^2$ 以下の円形の隙間を気孔 (pore) とし、約 $1\ \mu\text{m}^2$ 以上の隙間を空隙 (void) とした。気孔は粉末から焼結体となる過程で小さくなっていくものである。空隙は焼結体となる過程における気孔の前段階か、粒成長や酸化などの外的要因によって生じる。SiC の混合比が増加すると気孔が減少し、空隙率が減少した。Fig. 3.6 より、15 vol.% から 30 vol.% で、SiC の混合比が増加するほど緻密な微細構造が生じることが示された。

Fig. 3.7 は $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ の SEM 画像を示す。(a)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{TiB}_2\text{-20SiC}$, (c)は $\text{TiB}_2\text{-25SiC}$, (d)は $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ の SE 像と BSE 像を示す。焼結条件は温度が 1900°C 、保持時間が 10 分、加圧力が 50 MPa である。BSE 像より、 TiB_2 より SiC のほうが軽元素であるため、明色相は TiB_2 、暗色相は SiC を示す。SE 像において、(a)より(b),(c),(d)は試料表面に凹凸が生じていたため、 $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ が最も緻密化されたことが示された。

Fig. 3.8 は TiC-ZrC の SEM 画像を示す。(a)は TiC-15ZrC , (b)は TiC-25ZrC , (c)は TiC-35ZrC の SE 像と BSE 像を示す。焼結条件は温度が 1900°C 、保持時間が 7 分、加圧力が 50 MPa である。BSE 像より、 ZrC より TiC のほうが軽元素であるため、明色相は ZrC 、暗色相は TiC を示す。 TiC-ZrC は $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ や $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ とは異なり粒界面が鮮明に表示されていなかった。Fig. 3.5 より推測されていた通り結晶性が崩れたためである。SE 像より、 TiC-25ZrC が約 $1\ \mu\text{m}^2$ 以上の隙間である空隙が多く存在していた (黄色の円)。

以上より、 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ および TiC-ZrC 複合材料において、 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, TiC-25ZrC が緻密化された混合比であった。

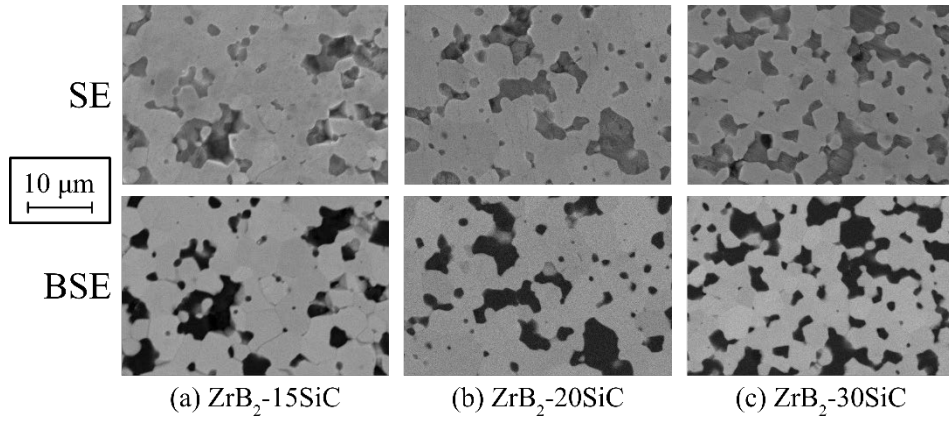


Fig. 3.6 SEM images of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ at different mixing ratios.

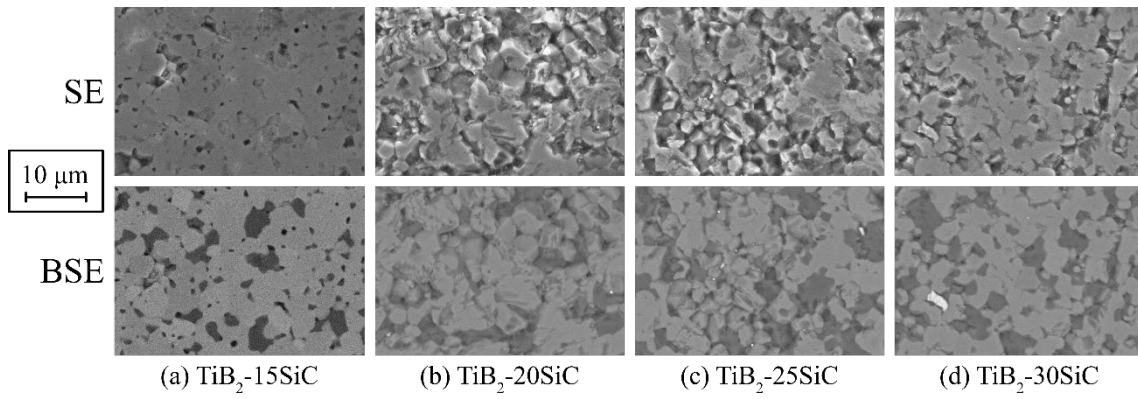


Fig. 3.7 SEM images of $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ at different mixing ratios.

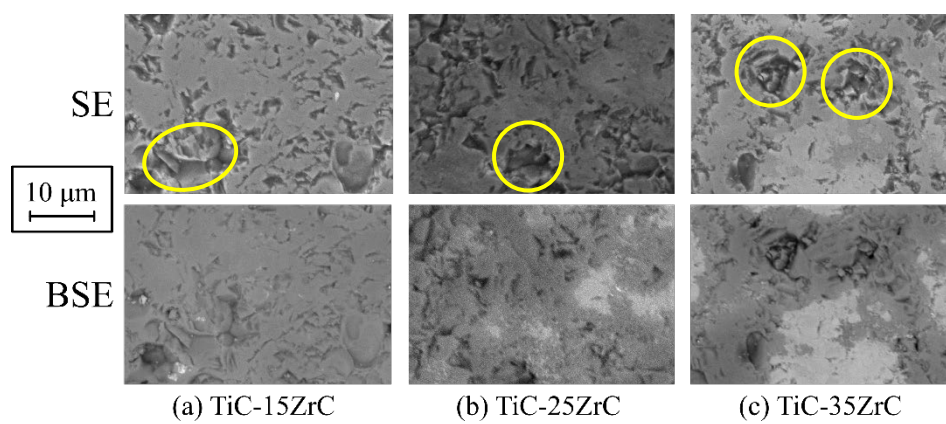


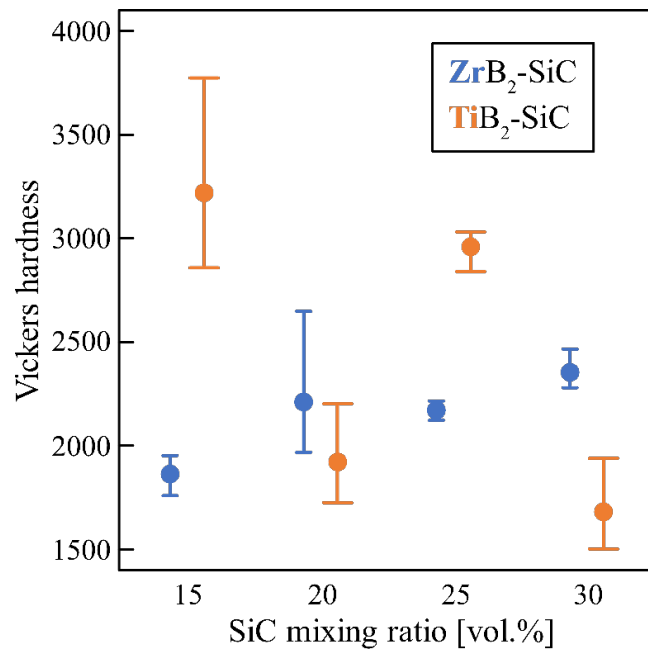
Fig. 3.8 SEM images of TiC-ZrC at different mixing ratios.

3.2.3 異なる混合比のビッカース硬度の測定

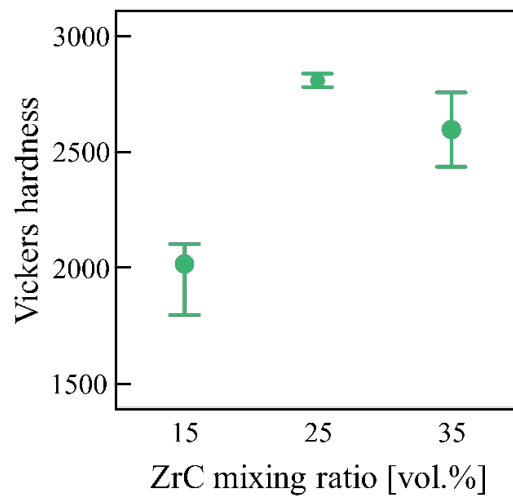
Fig. 3.9 に異なる混合比におけるビッカース硬度を示す。試料表面の 5 か所をダイヤモンド圧子で押し付けて、平均ビッカース硬度の算出をした。(a)は $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ と $\text{TiB}_2\text{-SiC}$, (b)は TiC-ZrC の結果を示す。焼結条件は(a)は 1900°C で 10 分, (b)は 1900°C で 7 分である。全ての混合比においてビッカース硬度のばらつきが生じた。これは焼結法では完全に均一な試料を作製するのが困難であり、場所によってビッカース硬度が異なるためである。(a)より ZrB_2 では $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$, TiB_2 では $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の混合比で最も高い平均硬度を示した。 SiC が 15~30 vol.% の混合比の中で, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ は SiC の混合量が多いほど, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ は SiC の混合量が少ないほど硬度が高くなる傾向にあった。 $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の硬度は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と比較して硬度が高かった。これは, TiB_2 の材料特性に起因するものである。(ビッカース硬度 HV TiB_2 : 3400 ZrB_2 : 2200 [22]) また, 3.2.2 項より, $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ は最も緻密化されていた混合比であるため, 緻密化されているほど高硬度であることが明らかとなった。

(b)より TiC-25ZrC が最も高硬度であり, TiC-15ZrC が最も低硬度であった。また, 3.2.2 項より, TiC-ZrC 複合材料においても緻密化されているほど硬度が高いという結果となった。

以上より, それぞれの複合材料の中で $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ および TiC-25ZrC が高硬度であり, $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ および TiC-15ZrC が低硬度であった。また, 緻密化されているほど高硬度となることが明らかとなった。



(a) ZrB₂-SiC and TiB₂-SiC (SPS condition: 1900°C, 10 min, 50 MPa)



(b) TiC-ZrC (SPS condition: 1900°C, 7 min, 50 MPa)

Fig. 3.9 Vickers hardness at the different mixing ratios.

3.3 異なる焼結条件の比較と評価

3.3.1 異なる保持時間の微細構造

Fig. 3.10～3.12 に焼結時の保持時間が異なるときの SEM 画像を示す。上段は SE 像，下段は BSE 像である。Fig. 3.10 は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ の SEM 画像であり，焼結時の保持時間が(a)は 7 分，(b)は 10 分，(c)は 13 分，(d)は 19 分である。明色相は ZrB_2 ，暗色相は SiC を示す。保持時間が長くなるにつれて，混合した材料の粒子径が大きくなった。気孔の大きさが小さくなり，気孔の形状がいびつな円からより整った円に近づいた（白色の円）。気孔は粉末から焼結体へと変更する過程で徐々に小さくなるため，保持時間が長いほど焼結が進む傾向にあることが示された。

Fig. 3.11 は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の SEM 画像であり，焼結時の保持時間が(a)は 7 分，(b)は 10 分，(c)は 13 分である。明色相は TiB_2 ，暗色相は SiC を示す。 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と同様に，保持時間が長くなるほど気孔の大きさが小さくなる傾向が示された（白色の円）。また，保持時間が長くなるほど空隙が増加し大きくなった（黄色の円）。特に， $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の 13 分において大きな空隙が生じた。Fig. 3.10 と 3.11 において，明色相（ ZrB_2 ， TiB_2 ）と暗色相（ SiC ）のコントラストが鮮明であり，粒界面の観察が行えた。

Fig. 3.12 は TiC-25ZrC の SEM 画像であり，焼結時の保持時間が(a)は 4 分，(b)は 7 分，(c)は 10 分である。明色相は ZrC ，暗色相は TiC を示す。Fig. 3.10 と 3.11 とは異なり粒界面が明白でなく，クラック（crack）に近い $1\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上の大きさの空隙が生じた。

以上より，SEM 画像による気孔や空隙の観察を行ったが，より定量的に緻密度を判断するために ImageJ による気孔率と空隙率の解析を行った。解析結果を Fig. 3.13 に示す。(a)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ ，(b)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ ，(c)は TiC-25ZrC の気孔率および空隙率を示す。全ての複合材料において，気孔率は保持時間が長くなるほど減少傾向であり，空隙率は保持時間が長くなるほど増加した。空隙が生じた要因として，異常な粒成長によることが示唆される（Fig. 3.11(c)参照）。空隙の増加によって緻密度は低下するため，本研究において保持時間は 10 分以下が適切であることが示された。

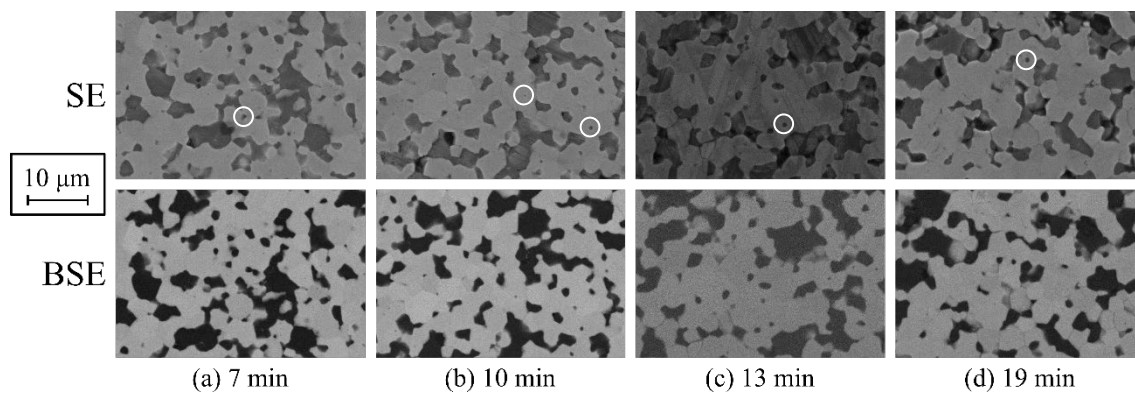


Fig. 3.10 SEM image of ZrB₂-30SiC at different keeping times during sintering.
(SPS conditions: 1900°C, 50MPa)

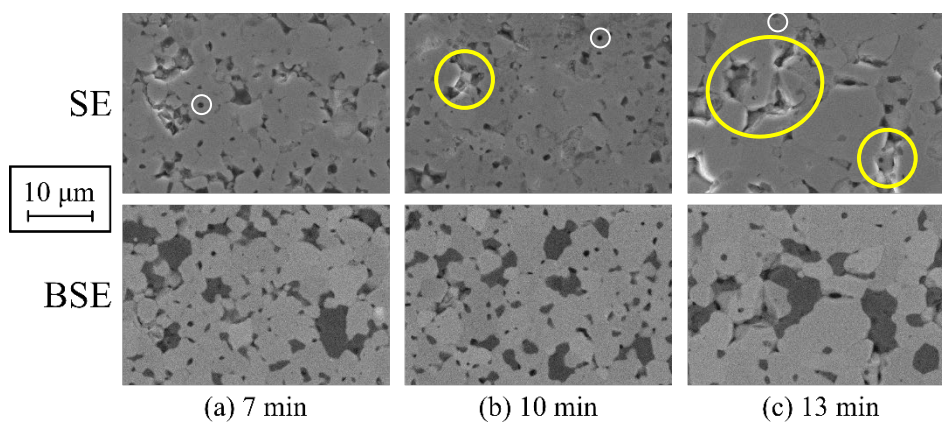


Fig. 3.11 SEM image of TiB₂-15SiC at different keeping times during sintering.
(SPS conditions: 1900°C, 50MPa)

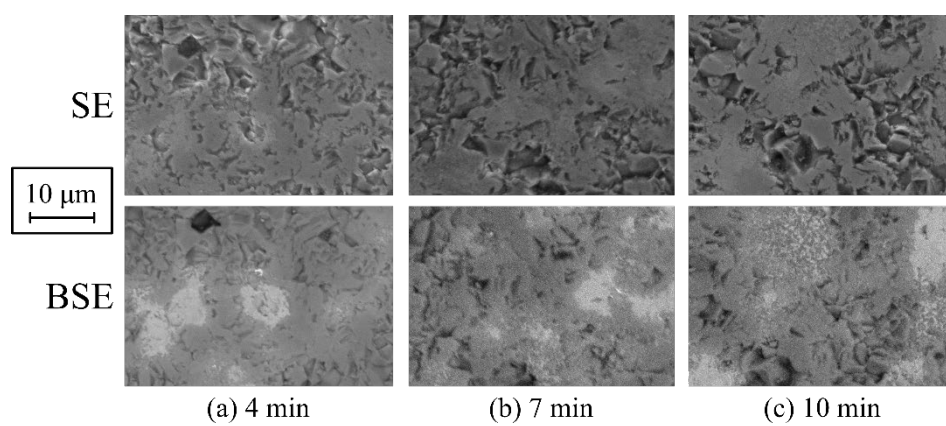
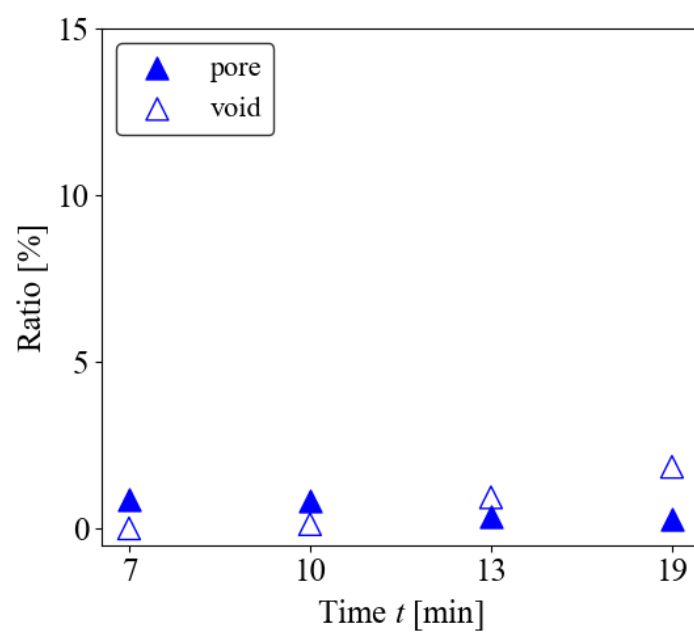
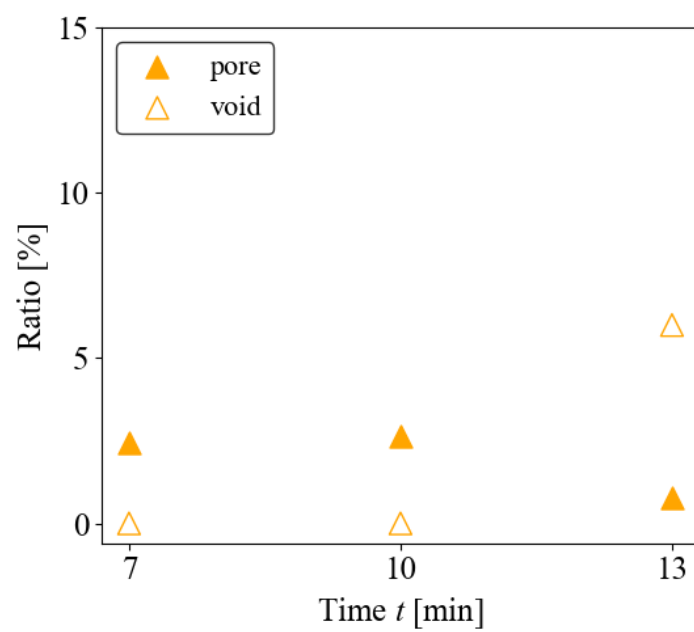


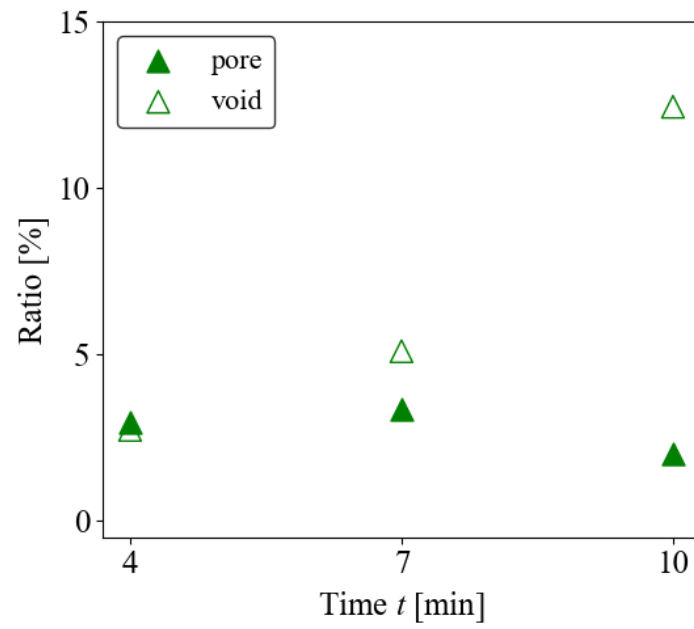
Fig. 3.12 SEM image of TiC-25ZrC at different keeping times during sintering.
(SPS conditions: 1900°C, 50MPa)



(a) $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ (SPS condition: 1900°C, 50 MPa)



(b) $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ (SPS condition: 1900°C, 50 MPa)



(c) TiC-25ZrC (SPS condition: 1900°C, 50 MPa)

Fig. 3.13 ImageJ analysis of pore ratio and void ratio at different keeping times during sintering.

3.3.2 異なる焼結温度の微細構造

Fig. 3.14～3.16 に焼結温度が異なるときの SEM 画像を示す。Fig. 3.14 は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ の SEM 画像であり、焼結温度が(a)は 1800°C, (b)は 1900°C, (c)は 1950°Cである。焼結温度が高くなるにつれて、混合した材料の粒子径が大きくなった。気孔の大きさが小さく気孔の数が減少した。また、気孔の形状がいびつな円からより整った円に近づいた。焼結温度が高いほど焼結が進む傾向にあることが示された。

Fig. 3.15 は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の SEM 画像であり、焼結温度が(a)は 1800°C, (b)は 1850°C, (c)は 1900°C, (d)は 1950°Cである。 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と同様に、焼結温度が高くなるほど気孔の大きさが小さくなり、気孔の数が減少する傾向が示された。また、焼結温度が高くなるほど空隙が増加し大きくなった (Fig. 3.15 (d)黄色の円)。

Fig. 3.16 は TiC-25ZrC の SEM 画像であり、焼結温度が(a)は 1850°C, (b)は 1900°Cである。Fig. 3.14 と 3.15 とは異なり粒界面が明白でなく、クラック (crack) に近い $1\text{ }\mu\text{m}^2$ 以上の大きさの空隙が生じた。

また、定量的に緻密度を判断するために ImageJ による気孔率と空隙率の解析を行った。解析結果を Fig. 3.17 に示す。(a)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$, (b)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (c)は TiC-25ZrC の気孔率を示す。気孔率は焼結温度が高くなるほど減少傾向であり、空隙率は焼結温度が高くなるほど増加傾向であった。空隙が生じた要因として、異常な粒成長によることが示唆される (Fig. 3.15(d)参照)。(b)の $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ の 1850°Cにおいて、気孔率が急激に減少し空隙率が急激に増加した要因としては、一般的に焼結法では完全に均一な試料を作製するのが困難であるためである。空隙の増加によって緻密度は低下するため、本研究において焼結温度は 1900°C以下が適切であることが示された。

以上より、全ての複合材料において 1900°Cが最適な焼結温度であったことが示された。

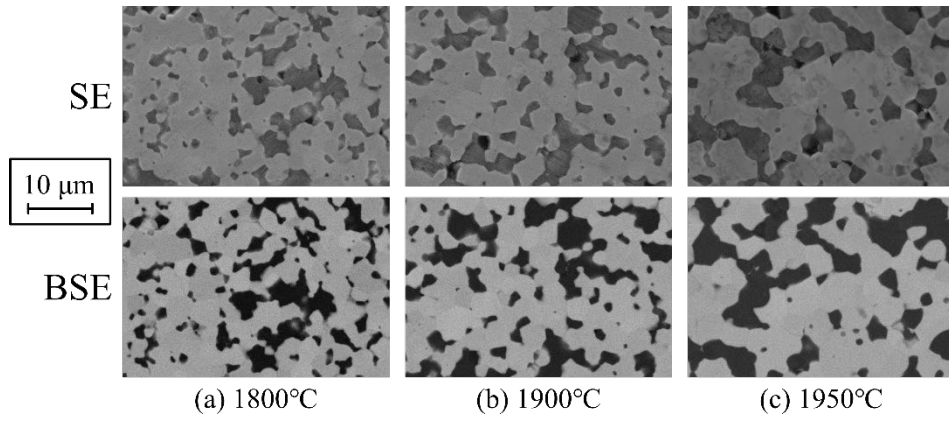


Fig. 3.14 SEM image of ZrB₂-30SiC at different sintering temperatures.
(SPS conditions: 10 min, 50MPa)

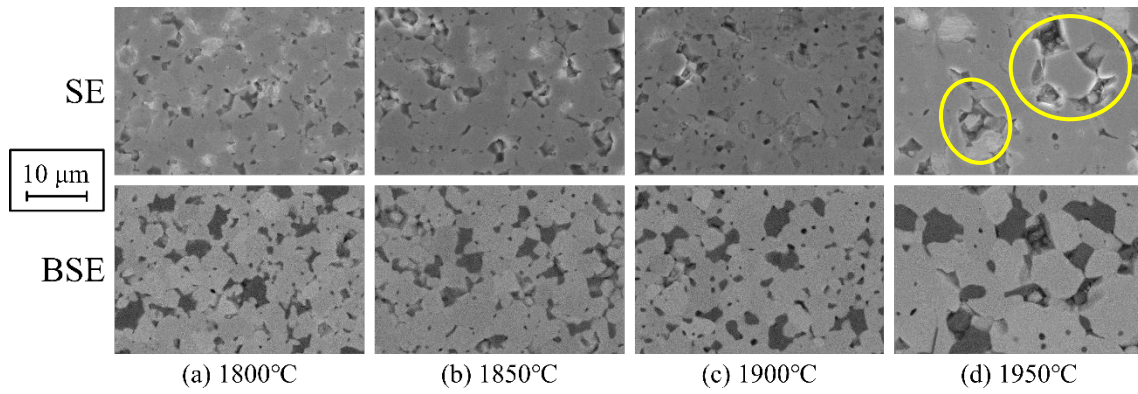


Fig. 3.15 SEM image of TiB₂-15SiC at different sintering temperatures.
(SPS conditions: 10 min, 50MPa)

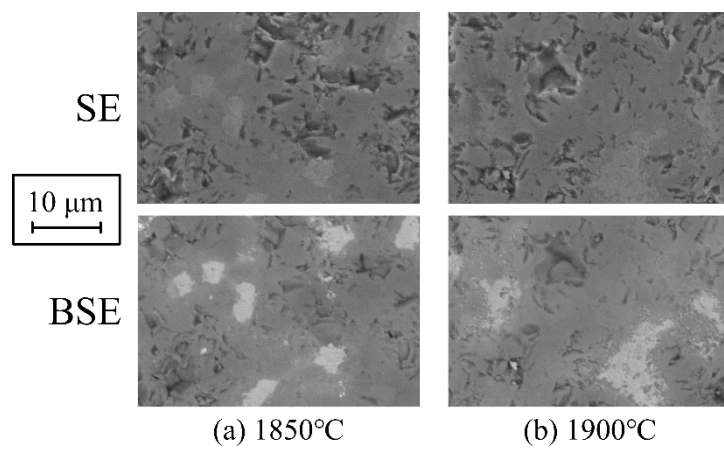
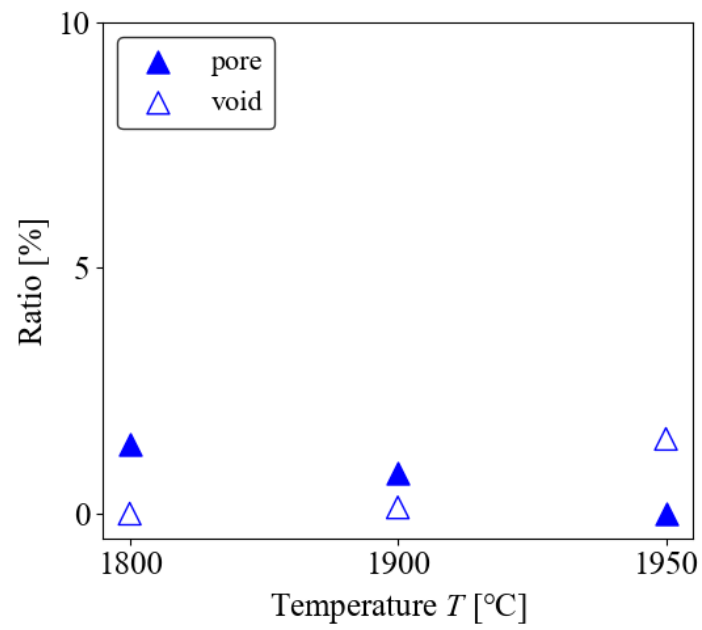
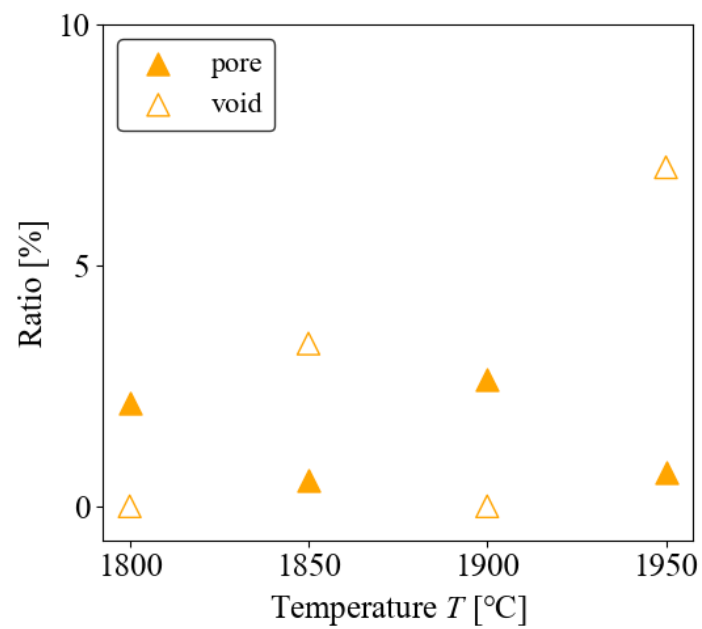


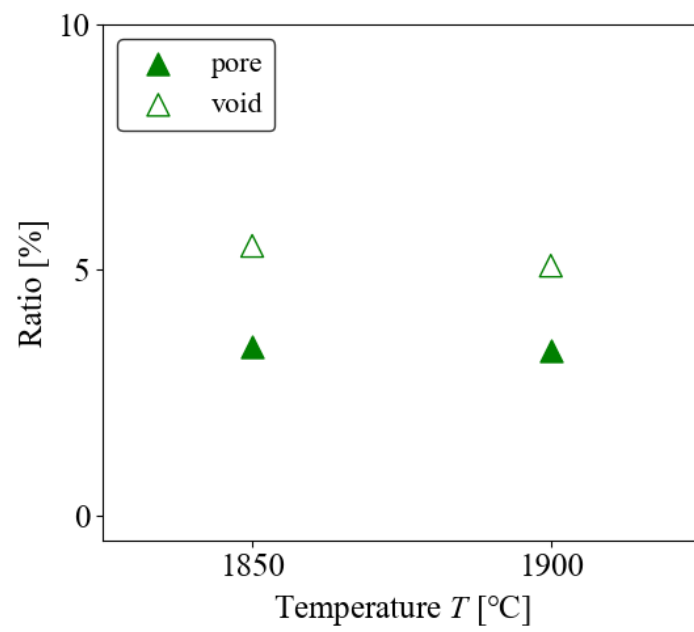
Fig. 3.16 SEM image of TiC-25ZrC at different sintering temperatures.
(SPS conditions: 10 min, 50MPa)



(a) ZrB₂-30SiC (SPS condition: 10 min, 50 MPa)



(b) TiB₂-15SiC (SPS condition: 10 min, 50 MPa)



(c) TiC-25ZrC (SPS condition: 10 min, 50 MPa)

Fig. 3.17 ImageJ analysis of pore ratio and void ratio at different sintering temperatures.

3.3.3 異なる焼結条件のビッカース硬度

Fig. 3.18 に異なる焼結条件におけるビッカース硬度を示す。試料表面の5か所をダイヤモンド圧子で押し付けて、平均ビッカース硬度の算出をした。(a)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$, (b)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (c)は TiC-25ZrC の結果を示す。 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ は 1900°C で 10 分, TiC-25ZrC は 1900°C で 7 分の焼結条件において最も高硬度であった。また, 3.3.2 項より, これらの結果は最も緻密化されていた焼結条件であった。焼結条件が異なる場合においても緻密化されているほど硬度が高いことが明らかとなった。

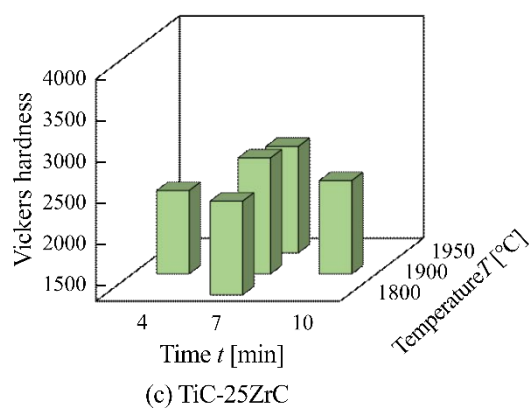
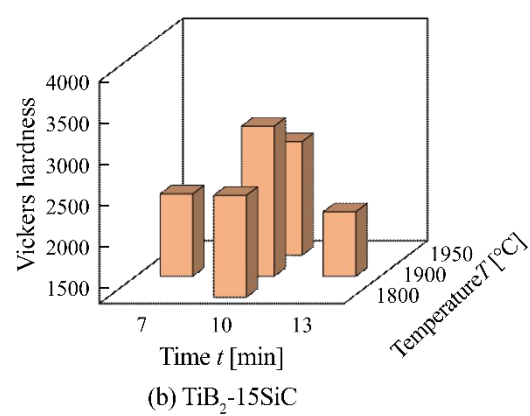
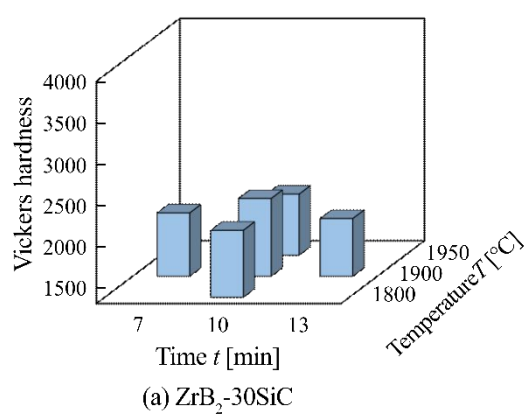


Fig. 3.18 Vickers hardness under different sintering conditions.

3.4 最適な混合比および焼結条件

3.2 節と 3.3 節における、微細構造の観察とビッカース硬度の測定結果を基に、最適な混合比および焼結条件の考察をした。

3.2 節において、異なる混合比の比較と評価を示した。SEM 画像による微細構造の観察において $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ 、 TiC-25ZrC が最も緻密化されていた。ビッカース硬度の測定においては、 $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ 、 TiC-25ZrC が最も高硬度であり、 $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ 、 TiC-15ZrC が最も低硬度であった。緻密化されているほど高硬度であることが明らかとなった。

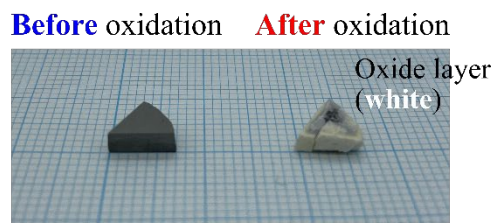
3.3 節において、異なる焼結条件の比較と評価を示した。SEM 画像による微細構造の観察と ImageJ による気孔率と空隙率の解析において、焼結条件が 10 分以下 1900°C の時に緻密化されていた。ビッカース硬度の測定においては $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ と $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ は 1900°C で 10 分、 TiC-25ZrC は 1900°C で 7 分の焼結条件において最も高硬度であった。焼結条件が異なる場合においても緻密化されているほど硬度が高いことが明らかとなった。

以上より、本研究において複合材料の混合比や焼結条件が異なると微細構造の緻密度が変化することが示された。緻密度は機械的特性の中で主要な特性である硬度にも影響を及ぼすことが明らかとなった。緻密化されている方が耐酸化性に優れているか評価を行うため、作製した試料の中で最も緻密化された試料 ($\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ 、 TiC-25ZrC) と緻密化されていない試料 ($\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$ 、 $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ 、 TiC-15ZrC) を酸化試験用のサンプルとして選定し、耐酸化性の評価をした。

第4章 酸化挙動の考察

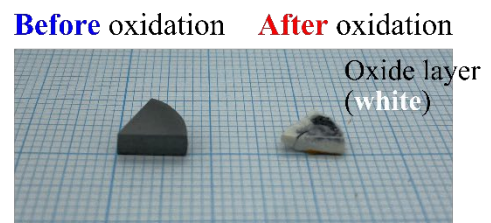
4.1 酸化試験後のサンプル

Fig. 4.1 に酸化試験後のサンプルを示す. (a)は $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{ZrB}_2\text{-30 SiC}$, (c)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (d)は $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ のサンプルを示す. 昇降式高温電気炉により大気圧下での静的酸化試験を行った. $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ は 1650°C の酸化温度に耐えられず, TiC-ZrC は 1250°C の温度に耐えられずになってしまった. このため, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 複合材料と $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ 複合材料の酸化結果を示す. 酸化後のサンプルは酸化試験をしていないサンプルと比較して, 酸化層に覆われていた. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ は白色の酸化層, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ は黄土色の酸化層が生じた. これは生じた酸化層の組成が異なることが示唆されるため, XRD による構成相の同定, SEM による観察, EDS 分析をして酸化層の分析および酸化挙動の考察を示す.



(a) $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$

(Oxidation condition: 1650°C, 120 min)



(a) $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$

(Oxidation condition: 1650°C, 120 min)



(c) $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$

(Oxidation condition: 1250°C, 120 min)



(d) $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$

(Oxidation condition: 1250°C, 120 min)

Fig. 4.1 Sample after oxidation tests.

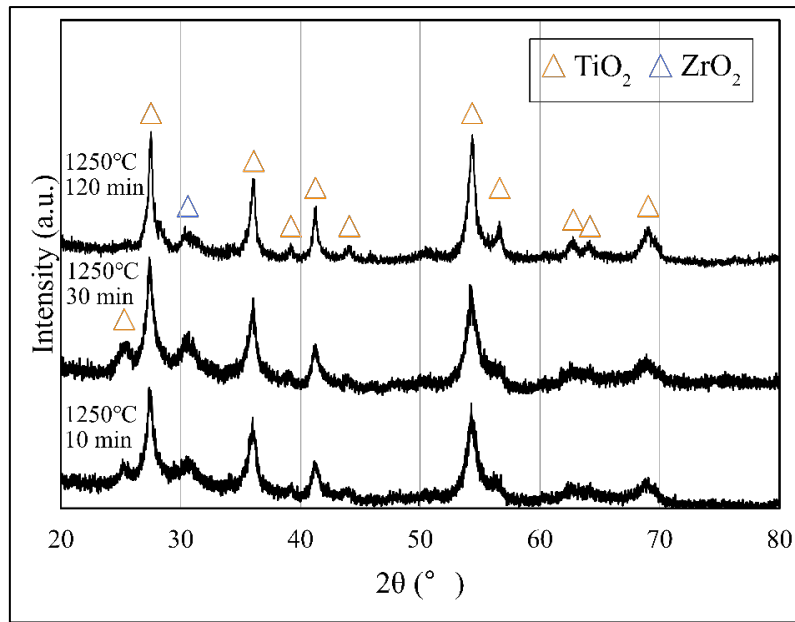
4.2 耐酸化性の評価

4.2.1 TiC-ZrC 複合材料

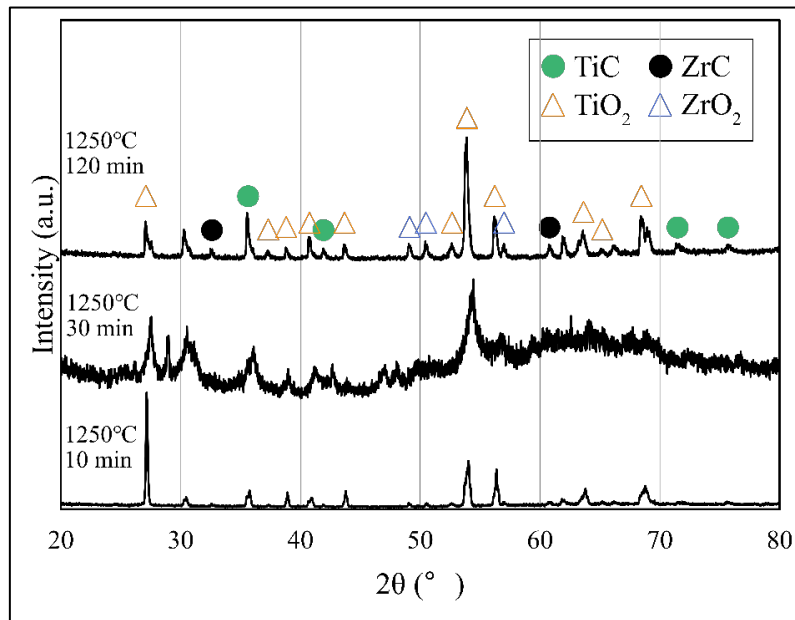
- 酸化層の構成相の同定

酸化中に粉砕され全体像を撮影できなかった TiC-ZrC サンプルにおける酸化試験後の XRD を Fig. 4.2 に示す. (a)は TiC-15ZrC, (b)は TiC-25ZrC を示す. 3.4 節より TiC-25ZrC のほうが緻密化されていた. 酸化温度が 1650℃のサンプルは蒸発してしまったため, 評価が行えなかった. (a)と(b)における全ての酸化条件において TiO_2 を主としたピーク強度が生じた. (a)は全ての酸化条件において, 半値幅が大きくノイズが入ったような形状のピークとなった. これは, TiO_2 がアモルファスであることが示唆される. 酸化時間が長くなるにつれて酸化物である TiO_2 と ZrO_2 のピーク強度が高くなった. これは, 酸化時間が長くなってことでより酸化反応が進んだためである. (b)は(a)とは異なり, 全ての酸化条件において異なる形状のピークとなった. 特に酸化条件が 1250℃の 120 分において, 試料粉末である TiC と ZrC のピークが計測されたため, (a)よりも耐酸化性があることが示唆される.

以上より, TiC-25ZrC は TiC-15ZrC よりも酸化物のピークが強く生じていなかった. TiC-25ZrC のほうが緻密化された試料のため, TiC-ZrC においては緻密化されたほうが耐酸化性が高いことが示唆される.



(a) TiC-15ZrC



(b) TiC-25ZrC

Fig. 4.2 XRD of TiC-ZrC samples after oxidation tests.

- 酸化層の観察

Fig. 4.3 に酸化試験後の TiC-ZrC サンプルの SEM 画像を示す. (a)は TiC-15ZrC, (b)は TiC-25ZrC であり BSE 像で示す. 3.4 節より $\text{TiB}_2\text{-25ZrC}$ のほうが緻密化されていた. 全ての酸化条件において, 試料が蒸発して壊れてしまったため断面の観察ができなかった. このため, 表面の観察を行った. (a)は全ての酸化条件において表面に凹凸が生じ, 特に, 1250°C の 30 分の酸化条件において最も凹凸が生じていた. (b)は 1250°C の 10 分の酸化条件において, 凹凸面が生じながらも結晶が見受けられた. (a)は酸化時間が 10 分の条件において, 既にクラックが入っていたため, (b)のほうが耐酸化性があることが示唆される. 更に高い酸化温度で実験を行うと, クラックサイズが大きくなった.

以上より, TiC-ZrC サンプルにおいて, 酸化時間が長いほどサンプル表面に酸化による凹凸やクラックが生じた. TiC-25ZrC のほうが酸化されなかったため, 十分に緻密化されたサンプルのほうが耐酸化性があることが定性的に示された. しかし, 1650°C の高温での大気圧下での酸化に耐えられなかったため, TPS 材料としては適切ではないことが明らかとなった.

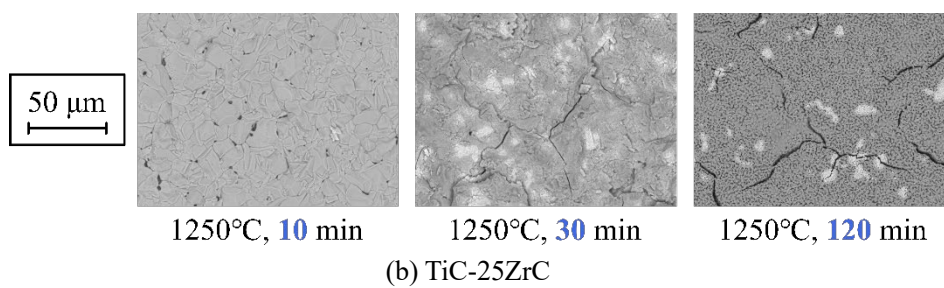
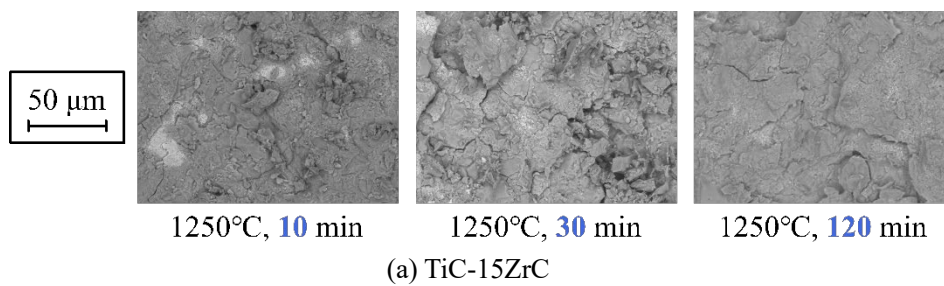


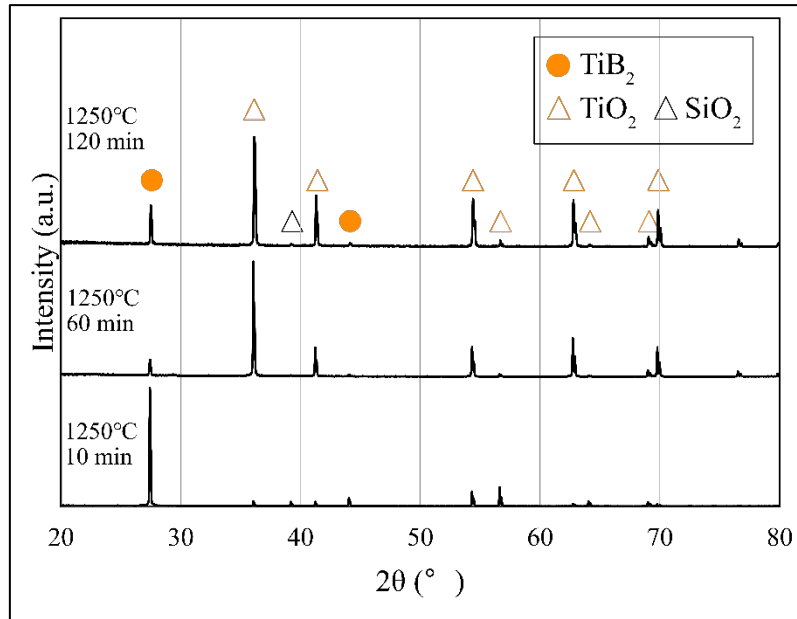
Fig. 4.3 SEM images of TiC-ZrC after oxidation test.

4.2.2 TiB₂-SiC 複合材料

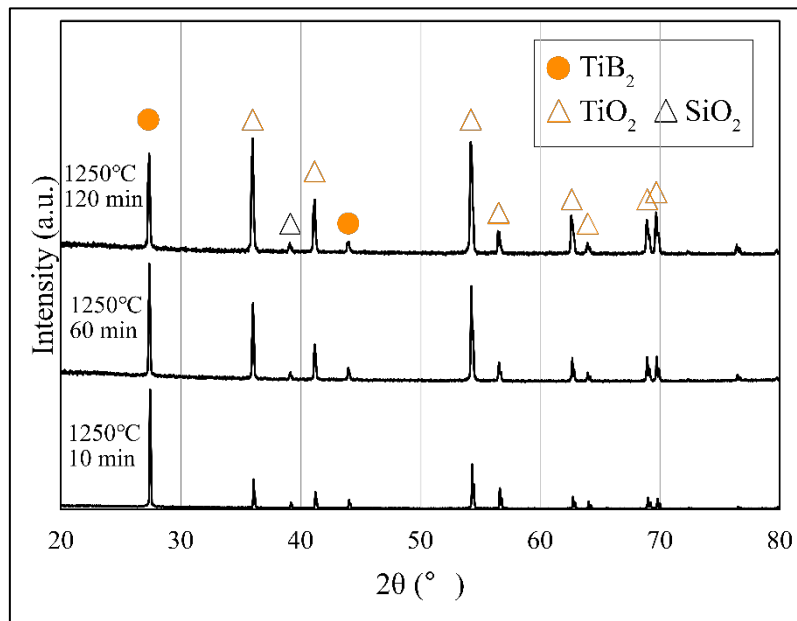
- 酸化層の構成相の同定

Fig. 4.4 に TiB₂-SiC の試料における酸化試験後の XRD を示す。(a)は TiB₂-15SiC, (b)は TiB₂-30SiC を示す。3.4 節より TiB₂-15SiC のほうが緻密化されていた。酸化温度が 1650℃のサンプルは蒸発してしまったため、評価が行えなかった。(a)と(b)における全ての酸化条件において二酸化チタン(TiO₂)を主としたピーク強度が生じた。(a)と(b)ともに、酸化時間が長くなるにつれて酸化物である TiO₂ と SiO₂ のピーク強度が高くなった。これは、酸化時間が長くなってことでより酸化反応が進んだためであることが示唆される。(a)と(b)を比較して(b)のほうが酸化時間の変化を通して、ピーク強度に違いが見受けられなかった。特に、酸化条件が 1250℃の 10 分において、(b)のほうが TiO₂ と SiO₂ のピーク強度が強かった。これは、(b)のほうが酸化しやすいサンプルであったことが示唆される。

以上より、TiB₂-15SiC は TiB₂-30SiC よりも酸化物のピークが強く生じていなかった。TiB₂-15SiC のほうが緻密化されていた試料のため、TiB₂-SiC は緻密化されたほうが耐酸化性が高いことが示唆された。



(a) $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$



(b) $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$

Fig. 4.4 XRD of $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ samples after oxidation tests.

- 酸化層の観察

Fig. 4.5 に酸化試験後の $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ サンプルの SEM の断面図を示す. (a)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{TiB}_2\text{-30SiC}$ であり BSE 像で示す. 3.4 節より $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$ のほうが緻密化されていた. (a)と(b)ともに全ての酸化条件で, サンプルの断面は2層に分かれた. 2層目は TiB_2 の明色相と SiC の暗色相の $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ の層が生じた. 酸化層において SiC の欠乏が生じた (白色の円). (a)より酸化時間が長いほど SiC の欠乏箇所が深くなっていることが定性的に示された.

以上より, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ サンプルにおいて, 全ての酸化条件でサンプルの断面が2層に分かれ, 緻密度の違いは酸化挙動へ影響を及ぼさなかった. また, 1650°C の高温での大気圧下での酸化に耐えられなかったため, TPS 材料としては適切ではないことが明らかとなった.

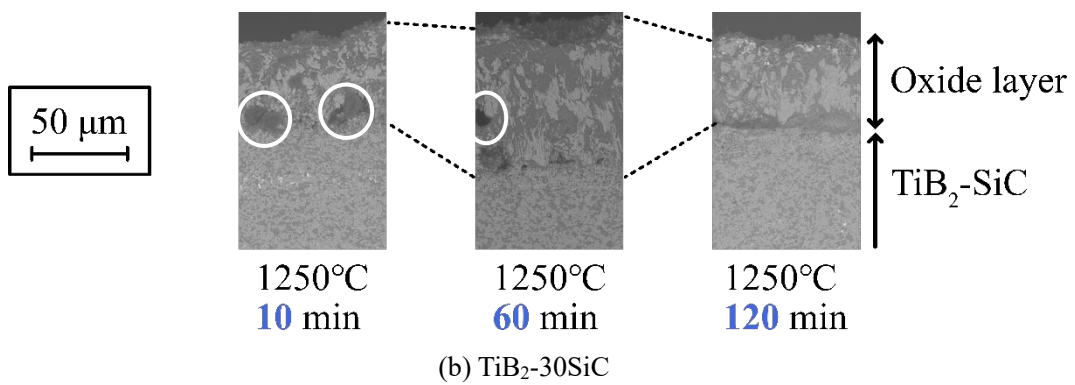
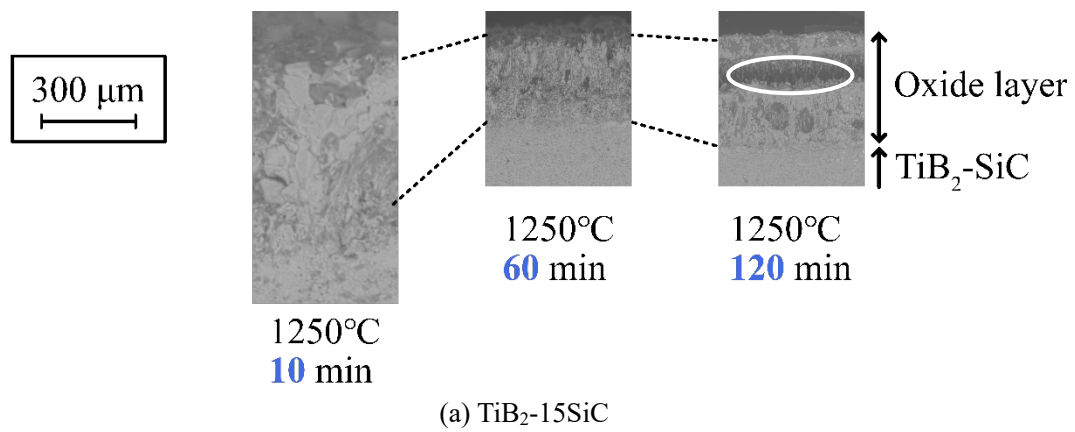


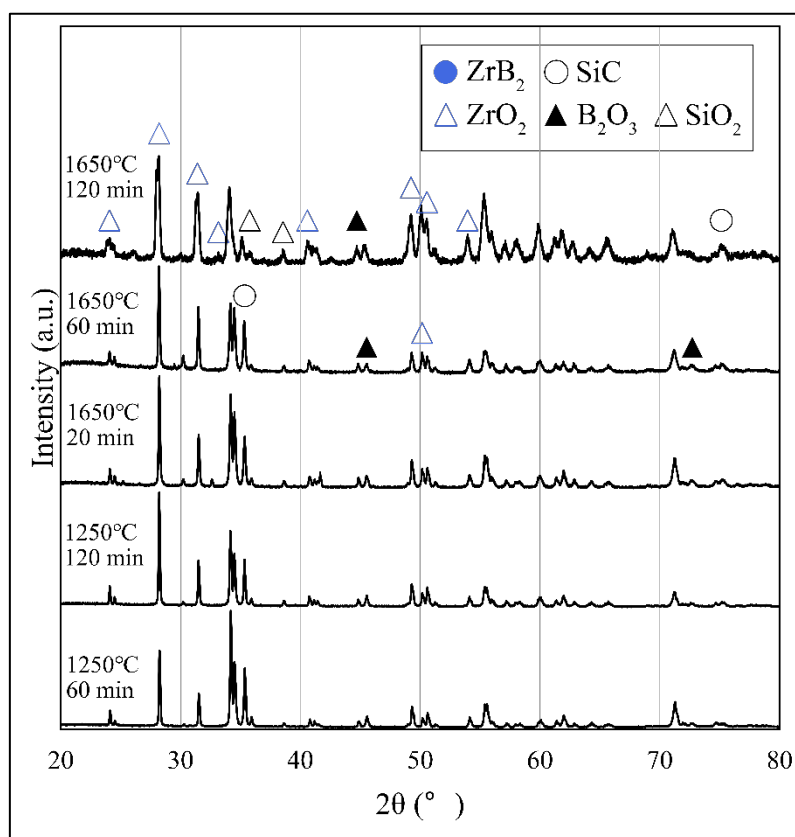
Fig. 4.5 Cross sectional SEM images of TiB₂-SiC after oxidation test.

4.2.3 ZrB₂-SiC 複合材料

- 酸化層の構成相の同定

Fig. 4.6 に ZrB₂-SiC の試料における酸化試験後の XRD を示す. (a)は ZrB₂-15SiC, (b)は ZrB₂-30SiC を示す. 3.4 節より ZrB₂-30SiC のほうが緻密化されていた. (a)と(b)における全ての酸化条件において二酸化ジルコニウム(ZrO₂)を主としたピーク強度が生じた. (a)と(b)ともに, 酸化温度が高く, 酸化時間が長くなるにつれて酸化物である ZrO₂ と SiO₂ および三酸化二ホウ素(B₂O₃)のピーク強度が高くなり, ノイズが入ったようなピークとなり半値幅が増加した. これは, 酸化試験により生じた二酸化ケイ素(SiO₂)は非晶質 (アモルファス) となることがあり, 原子や分子が規則正しい配列を取らず不規則な配列をしているためである. (a)と(b)を比較して(a)のほうが酸化条件の変化を通して, ピークの強度に違いが見受けられなかった. (a)のほうが酸化しやすいサンプルであったことが示唆される. (a)は全ての酸化条件において, 約 28°の特徴ある ZrO₂ のピーク強度が生じていたが, 酸化温度が 1250°Cのときの(b)は強いピークが見受けられず, 約 35° の SiC のほうが強いピークとして生じていた.

以上より, ZrB₂-3SiC は ZrB₂-15SiC よりも酸化物のピークが強く生じていなかった. ZrB₂-30SiC のほうが緻密化されていた試料のため, ZrB₂-SiC は緻密化されたほうが耐酸化性が高いことが示唆された.



(a) ZrB₂-15SiC

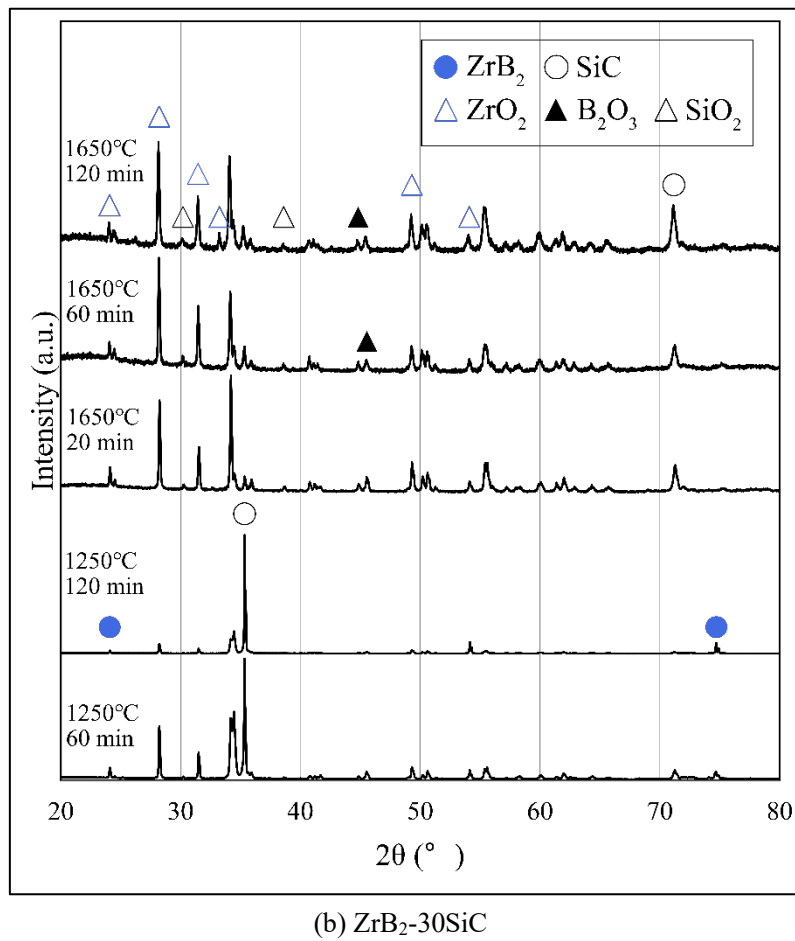


Fig. 4.6 XRD of ZrB₂-SiC samples after oxidation tests.

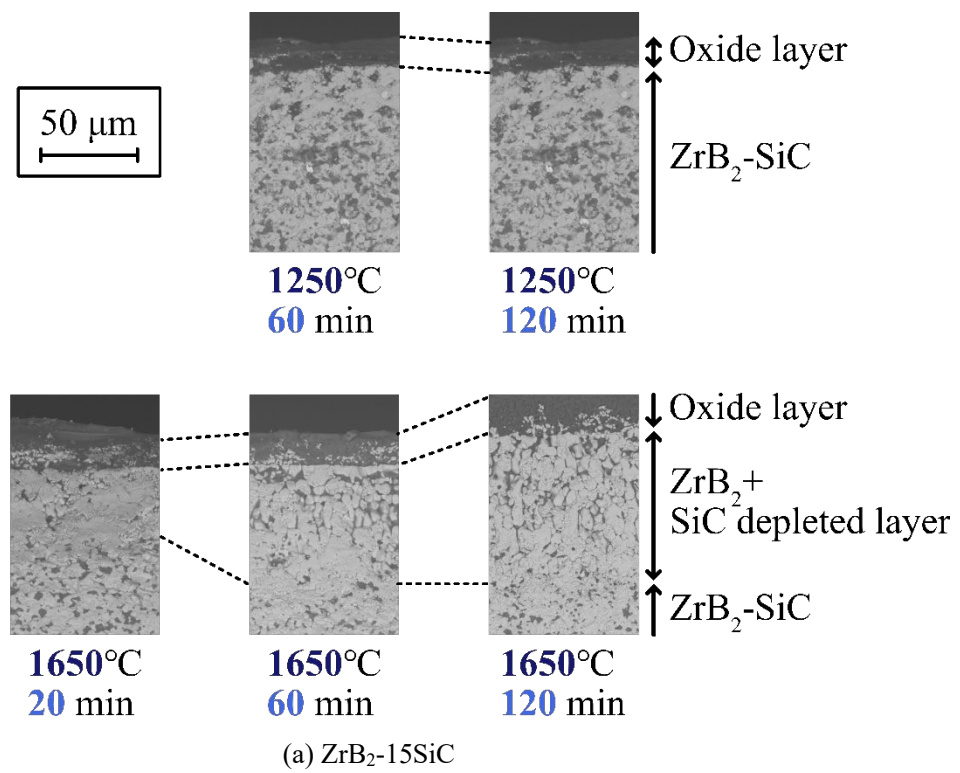
- 酸化層の観察

Fig. 4.7 に酸化試験後の $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ サンプルの SEM の断面図を示す. (a)は $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ であり BSE 像で示す. 3.4 節より $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ のほうが緻密化されていた. 全ての酸化条件で, サンプルの断面は 2 層または 3 層に分かれて生じたことが明らかとなった.

酸化後のサンプルが 2 層に分かれた酸化条件は, 酸化温度が 1250°C , (b)より酸化条件が 1650°C の 20 分の時である. 2 層目は ZrB_2 の明色相と SiC の暗色相の $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ の層が生じた. これは, 1.3.4 項より Eq. (1.2)で示した化学反応により酸化層が耐酸化保護膜として生じる Passive 酸化が起きたためである. このとき酸化層は(a)のほうが厚かった.

3 層に分かれた酸化条件は, (a)より酸化温度が 1650°C , (b)より酸化条件が 1650°C の 60 分と 120 分の時である. 2 層目は明色相のみであったため SiC が欠乏した ZrB_2 層が生じた. これは Eq. (1.1)より, Active 酸化により SiC が一酸化ケイ素(SiO)となる化学反応が生じ, SiC 欠乏層となるためである. 高温かつ長時間の酸化条件になると ZrB_2 と SiC の欠乏層の厚さが増加した.

以上より, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ サンプルにおいて, 酸化温度が 1250°C では Passive 酸化, 1650°C は Active 酸化となる傾向が生じた. (b)は酸化条件が 1650°C の 20 分でも Passive 酸化が生じた. $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ は $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$ よりも Passive 酸化が生じたため, 十分に緻密化されたサンプルは耐酸化性が高いことが示された.



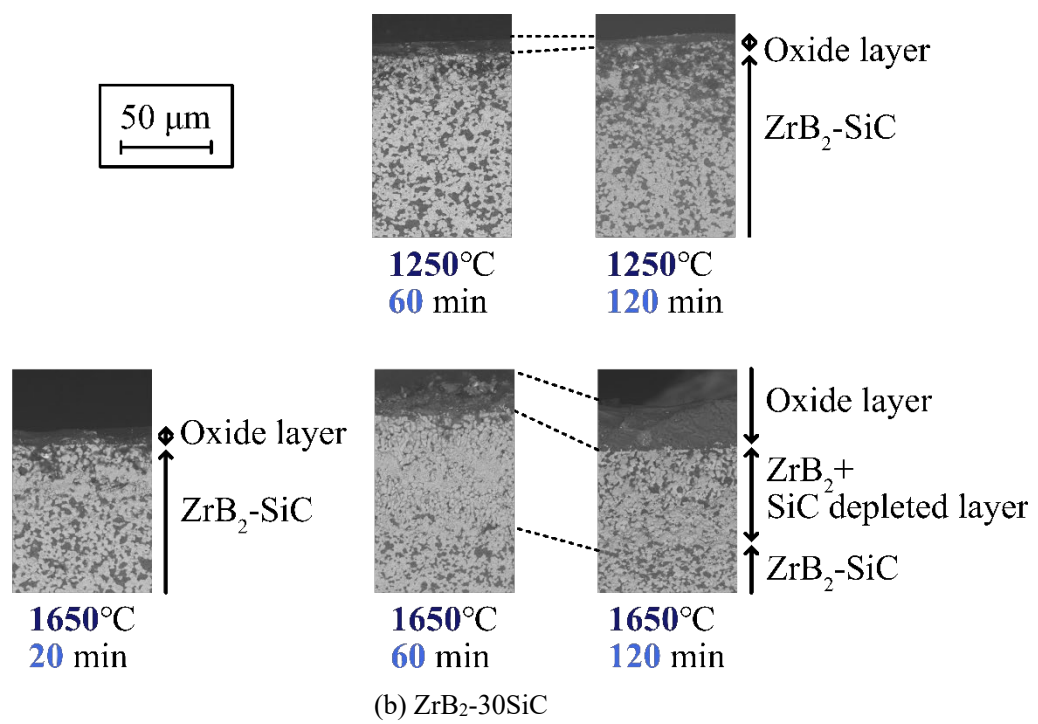


Fig. 4.7 Cross sectional SEM images of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ after oxidation test.

4.3 本研究結果における耐酸化材料

4.2 節における、酸化試験結果に本研究結果における耐酸化性のある材料を示す。XRD による構成相の同定と SEM の観察を行い、耐酸化性の評価を行った。TiC-ZrC サンプルにおいて、酸化時間が長いほどサンプル表面に酸化による凹凸やクラックが生じた。TiC-25ZrC のほうが酸化されなかったため、十分に緻密化されたサンプルのほうが耐酸化性があることが定性的に示された。しかし、1650°C の高温での大気圧下での酸化に耐えられなかったため、TPS 材料としては適切ではないことが明らかとなった。

TiB₂-SiC は全ての酸化条件でサンプルの断面が 2 層に分かれ、緻密度の違いは酸化挙動へ影響を及ぼさなかった。また、1650°C の高温での大気圧下での酸化に耐えられなかったため、TPS 材料としては適切ではないことが明らかとなった。

ZrB₂-SiC は酸化温度が 1250°C では Passive 酸化、1650°C は Active 酸化となる傾向が生じた。(b) は酸化条件が 1650°C の 20 分でも Passive 酸化が生じた。このため、ZrB₂-30SiC は ZrB₂-15SiC よりも Passive 酸化が生じやすかったため、十分に緻密化されたサンプルでは耐酸化性が高いことが示された。

以上より、緻密なサンプルのほうが耐酸化性が向上した傾向にあった。これらサンプルの中で ZrB₂-SiC 複合材料は唯一 1650°C の高温下での酸化に耐えられた。その中でも ZrB₂-30SiC の方が酸化層が小さく Active 酸化であっても安定した酸化挙動を示した。

第5章 TPS 材料としての評価

5.1 EDS による分析

Fig. 5.1 に EDS 分析した酸化後の SEM の断面図を示す. 詳細な酸化挙動を観察し TPS 材料としての評価をするために EDS 分析を行った. (a)は $\text{TiB}_2\text{-15SiC}$, (b)は $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ であり SE 像で示す. 酸化条件は, (a)は 1250°C で 120 分, (b)は 1650°C で 60 分である. (a)と(b)を比較すると, (a)の方が酸化層が大きく, クラックが生じていた. (b)は(a)ほど目立ったクラックは生じず, Active 酸化であるが安定した酸化挙動を示していた. 材料によって異なる酸化挙動を示したのは, 酸化層の生じ方に違いがあるためである. (a)は最上層が酸化反応により損耗したが, (b)は ZrO_2 が酸化層として生じたため安定した酸化挙動であったことが EDS による分析により明らかとなった.

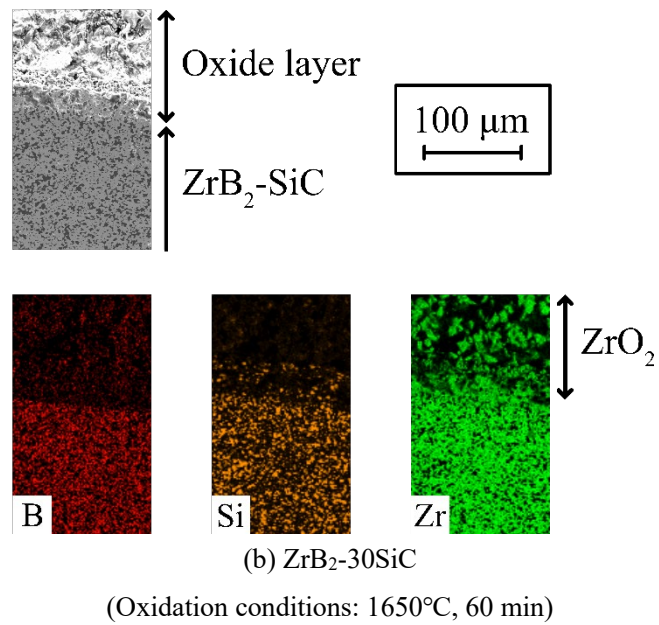
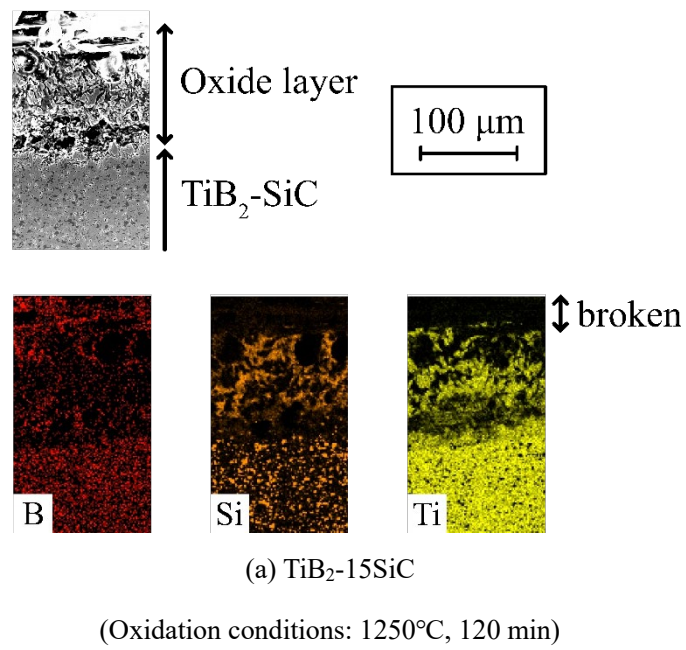


Fig. 5.1 Cross sectional images after the oxidation test with EDS analysis.

5.2 TPS 材料の提案

Fig. 5.1 より $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ は最上層が ZrO_2 の酸化層となり，これが酸化保護膜となるため安定した酸化挙動を示すことが明らかとなった．この ZrO_2 層の厚さは約 $150\text{ }\mu\text{m}$ であった．この ZrO_2 層が一度の飛行で損耗する耐熱タイルの厚さと仮定した場合に，再使用回数分（25～50 回）の飛行すると酸化層率は耐熱タイル（厚さ：2.5～12.7 cm）の 6～30% にあたる．この酸化層率は再使用型宇宙往還機として十分であるため，本研究により TPS 材料の提案ができたことが示された．

第6章 結論

本研究では、宇宙往還機の再突入時におけるセラミックス熱防御材料の開発を行った。このために、SPS を用いて試料作製を行い、構造材料としての TPS 材料における試料作製プロセスの最適化をした。以下に、主な結果を示す。

- (1) 緻密化かつ高硬度となる焼結条件は、 ZrB_2 -30 vol.%SiC と TiB_2 -15 vol.%SiC は 1900°C で 10 分、 ZrC -25 vol.%SiC は 1900°C で 7 分であった。
- (2) 硬度と微細構造の緻密化は一部複合材料において関係があることが明らかとなり、最適な焼結条件によって作製された試料は、緻密な微細構造となり高硬度であることが示された。
- (3) 酸化試験により、 TiB_2 -SiC と TiC -ZrC は、酸化温度が 1650°C では酸化に耐えられず蒸発したため、TPS 材料として適切でないことが明らかとなった。
- (4) ZrB_2 -SiC は、酸化温度が 1250°C は Passive 酸化、 1650°C は Active 酸化となる傾向があったが、緻密な微細構造であった ZrB_2 -30 vol.%SiC は 1650°C でも Passive 酸化が生じたため、十分に緻密なサンプルでは耐酸化性が高いことが示された。
- (5) EDS 分析により ZrB_2 -30 vol.%SiC は 1650°C で 60 分の酸化条件で Active 酸化であるが安定した酸化挙動を示していた。これは ZrO_2 が酸化層として生じ酸化保護膜となるためである。
- (6) ZrO_2 層の厚さは約 $150\text{ }\mu\text{m}$ であり、この ZrO_2 層が一度の飛行で損耗する耐熱タイルの厚さと仮定した場合、再使用回数分の飛行をすると、酸化層率は耐熱タイルにおける 6~30%にあたる。この酸化層率は再使用型宇宙往還機として十分である。

以上より、宇宙往還機の再突入時におけるセラミックス熱防御材料の開発を行い、作製した試料の中で ZrB_2 -30 vol.%SiC が最も高い耐酸化性を示した。これは、高温の酸化条件下において安定した酸化挙動を示したため、TPS 材料として適切であることが明らかとなった。本研究結果は、TPS 材料開発の効率化に繋がり、宇宙往還機の工業利用に貢献することができる。

謝辞

本論文の執筆に際し、多くの方々からご支援とご協力を賜りました。この場をお借りして心より感謝申し上げます。

学部生の頃からご厚意にして頂き、研究室に所属する際には暖かく向かい入れてくださった桃沢愛准教授に心より感謝申し上げます。研究への取り組み方の御指導にとどまらず、他大学や海外留学生との交流の機会を沢山与えてくださり、自身の視野を広げることができました。これまでの研究室生活において最も意義のあり充実した時間であったと実感しています。

本研究における研究発表の場において的確な御助言や御示唆をいただいた、中島達人教授、小林亮太准教授、丸山恵史准教授に心から感謝いたします。また、固体材料科学研究室（無機材料化学）と機械材料研究室の皆様には機器操作の補助をしていただき、誠にありがとうございました。

研究室生活を送るうえで助力いただいた、医用材料工学研究室の皆様には深く感謝いたします。特に宇宙班の皆様には研究活動をする上で多大なるサポートをしていただき、誠にありがとうございました。

8年間という長い大学生活を送るにあたり、様々な面で多大な支援をしてくださった両親、家族に心から感謝いたします。大学で学んだことを活かし、衣錦還郷果たせるよう、今後も努力していきます。

最後に、研究活動を送るにあたり、お世話になった全ての方々に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] 経済産業省：国内外の宇宙産業の動向を踏まえた経済産業省の取組と今後について (2024).
- [2] 沖田耕一：JAXA における宇宙輸送に関わる取り組み (2020).
- [3] 李家賢一，新井隆景，浅井圭一：空気力学入門，6，丸善出版株式会社 (2024), p.127.
- [4] 新田慶治：特集 宇宙 - 新たなフロンティアを求めて，23 (1984), pp.141-146.
- [5] B. Jeffrey Anderson and Robert E. Smith: NASA Technical Memorandum, 4527 (1994).
- [6] 田川雅人：J. Vac. Soc. Jpn., 44 (2001), pp.26-31.
- [7] 板倉嘉哉：千葉大学教育学部研究紀要，52 (2004), pp.399-407.
- [8] 飯野明：航空力学の基本，2，株式会社平河工業社 (2009), p.274.
- [9] 李家賢一，新井隆景，浅井圭一：空気力学入門，6，丸善出版株式会社 (2024), p.58.
- [10] 新原皓一：日本結晶学会誌，31 (1989), p.82-88.
- [11] E. Padovano, C. Badini, K. Mergia, J. Barcena: Ceram Int, 44 (2018), pp.15050-15057.
- [12] Raffaele Savino, Mario De Stefano Fumo, Laura Silvestroni, Diletta Sciti: J. Eur. Ceram. Soc., 28 (2008), pp.1899-1907.
- [13] T.H. Squire, J Marschall: J. Eur. Ceram. Soc., 30 (2010), pp.2239-2251.
- [14] M. Shojaie-bahaabad, M. Bozorg, M. Najafizadeh, P. Cavaliere: Ceram Int., 50 (2024), pp.9937-9951.
- [15] R.B. Acicbe, G. Goller: J Mater Sci, 48 (2013), pp.2388-2393.
- [16] Z. Yua, Y. Pei, S. Lai, S. Li, Y. Feng, X. Liu: Ceram Int, 43 (2017), pp.5949-5956.
- [17] Mark M. Opeka, Inna G. Talmy, Eric J. Wuchina, James A. Zaykoski and Samuel J. Causey: Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999), pp.2405-2414.
- [18] D.D. Jayaseelan, Y. Xin, L. Vandeperre, P. Brown, W.E. Lee: Composites, Part B, 79 (2015), pp.392-405.
- [19] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas: SCMA, 129 (2017), pp.94-99.
- [20] D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi, G. Pezzotti, A. Bellosi: Composites, Part A, 434 (2006), pp.303-309.
- [21] J. Cook, A. Khan, E. Leean, R. Mahapatra: Composites, Part A, 155 (1992), pp.183-198.
- [22] 今中治：セラミックス加工ハンドブック，初版，日刊工業新聞社 (1987), p.94.
- [23] Samsonov G.V., Bolgar A.S., Guseva E.A., Klochkov L.A., Kovenskaya B.A., Serebryakova T.I., Timofeeva I.I., Turchanin A.G., Fesenko V.V: High Temperatures - High Pressures, 5 (1972), pp.29-33.
- [24] E.A. Knyshev, V.M. Novgorodtsev, U.S. Plyshevski, V.A. Kobaykov, Z.G. Stepanova, V.V. Svistunov, A.R. Becketov: Journal of the Less Common Metals, 47 (1976), pp.273-278.
- [25] Lars Bsenko, Torsten Lundström: Journal of the Less Common Metals, 34 (1974), pp.273-278.

- [26] 今中治：セラミックス加工ハンドブック，初版，日刊工業新聞社（1987），p.47.
- [27] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth: *Journal of Alloys and Compounds*, 217 (1995), pp.137-147.
- [28] Ivanov O.S., Alekseeva Z.M.: *Alloys Certain Systems Cont.* (1963), pp.419-429.
- [29] N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena, R. Ahuja, B. Johansson: *Journal of Alloys and Compounds*, 289 (1999), pp.24-27.
- [30] A. Norlund Christensen, *Acta Chemica Scandinavica*, 44 (1989), pp.851-852.
- [31] J. A. Van Vechten: *Phys. Rev. Lett*, 29 (1972), pp.769-772.
- [32] 今中治：セラミックス加工ハンドブック，初版，日刊工業新聞社（1987），p.76.
- [33] 今中治：セラミックス加工ハンドブック，初版，日刊工業新聞社（1987），p.75.
- [34] 佐久間健人：セラミック材料学，5，海文堂出版株式会社（2007），p.125.
- [35] 吉田英弘：まてりあ，58 (2019)，pp.677-683.
- [36] A. Momozawa, Y. Kubota, R. Tu, T. Goto, K. Takagi, K. Komurasaki, et al.: *Key Eng Materials*, 484 (2011), p.21-25.
- [37] Ai Momozawa, Norihiro Yokote, Daigo Terutsuki, Kimiya Komurasaki: *Vacuum*, 185 (2021).
- [38] Y. Morino, T. Yoshinaka, M. Auweter-kurtz, G. Hilfer, H. -D. Speckmann, A. Sakai: *Acta Astronautica*, 50 (2002), pp.149-158.
- [39] A. Momozawa: *Vacuum*, 94 (2017), 81-85.
- [40] O. Imanaka: *Seramikkusu Kakou Handobukku* (in Japanese), 1st, THE NIKKAN KOGYO SHIMBUN, LTD. (1987), 47.
- [41] F. Monteverde, A. Bellosi, L. Scatteia: *Composites, Part A*, 485 (2008), pp.415-421.
- [42] F. Monteverde, A. Bellosi: *Ceramics Int.*, 7 (2005), pp.622-630.
- [43] H. Chen, Z. Wang, Z. Wu: *Mater. Des.*, 64 (2014), pp.10550-10557.
- [44] B.R. Golla, T. Bhandari, A. Mukhopadhyay, B. Basu, *Titanium diboride: Ultra-High Temperature Ceramics*, 1st, John Wiley & Sons Inc. (2014), pp. 316-320.
- [45] R.W. Harrison, W.E. Lee: *Adv. Appl. Ceram.*, 115 (2016), pp.294-307.
- [46] H.F. Jackson, D.D. Jayaseelan, D. Manara, C.P. Casoni, W.E. Lee: *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011), pp.3561-3569.
- [47] A. Bronson, J. Chessa: *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008), pp.1448-1452.
- [48] 吉田英弘：まてりあ，58 (2019)，pp.570-575.
- [49] 井英雄，中佐啓治郎，篠崎賢二：機械材料学，2，オーム社 開発局（2014），p.71.