

窒化けい素に関する研究

1 9 9 7

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第96号

目 次

第1章 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の概要	1
1.3 研究構成員	1
1.4 耐熱材料研究会	2
1.5 執筆分担	2
第2章 粒成長に影響する因子の定量化に関する研究	4
2.1 窒化けい素の粒成長に関する問題点	4
2.2 微細・均一な β 粒子の粒成長挙動	4
2.3 相転移の影響	6
2.4 β 粉末焼結法の応用	7
2.5 炭化けい素焼結への適用	9
第3章 自己複合化組織の発現に関する研究	12
3.1 自己複合化組織の微構造設計	12
3.2 自己複合化組織の定量的評価法	12
3.3 自己複合化組織の制御法	13
第4章 耐熱性窒化けい素の作製に関する研究	23
4.1 目的	23
4.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ の相関係	23
4.3 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の作製	25
4.4 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の高温強度	27
4.5 結言	28
第5章 炭化けい素系材料の組織と機械的性質に関する研究	31
5.1 緒言	31
5.2 X粉末回折法によるSiCの多形分析方法	31
5.3 SiCの粒子形状と破壊靱性値	33
5.4 金属ほう化物を分散したSiC複合材料の合成と破壊靱性値	35
5.5 自由エネルギー理論による新しい初期焼結と粒成長速度式	38
第6章 窒化けい素の粒界組成に関する研究	44
6.1 はじめに	44
6.2 実験方法	44
6.3 結果と考察	44

第7章 共有結合性結晶の破壊に関する研究	50
7.1 はじめに	50
7.2 計算モデル	50
7.3 計算結果	51
7.4 まとめ	55
第8章 微構造と機械的性質の関連に関する研究	57
8.1 機械的性質と粒子の関係	57
8.2 自己複合化の効果	58
第9章 残された問題と将来の展望	61
第10章 研究成果	62
10.1 発表論文	62
10.2 編著書	67
10.3 特許出願	67
10.4 受賞・表彰等	68

第1章 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

本報告は、第3研究グループが平成4年4月から平成9年3月まで行った、窒化けい素および関連物質に関する研究の成果をまとめたものである。関係各方面の参考になることを願っている。詳細について興味のある方は、発表論文を参照するか担当者に問い合わせして下さい。

1. 2 研究の概要

窒化けい素の焼結体(セラミックス)は強度、破壊靱性、耐食性、耐摩耗性等の機械的性質に優れ、熱膨張率が低いため熱衝撃にも強い、等の構造材料として優れた性質を持っている。1970年代の世界的な高温用構造材料研究のブームによって多くの成果が上げられ、一部では自動車エンジン部品や精密機械部品として実用化されている。しかし、その波及効果は期待されたほどではない。我々は、その原因は構造材料の微構造と機械的特性の相互関係についての学問的理解が不足しているためと考え、本グループ研究において重点的に研究を行った。研究したテーマは大きく、「高靱性セラミックスの合成」、「微構造の評価」、「破壊機構の検討」、に分けることができる。

「高靱性セラミックスの合成」についての研究においては、まず組織制御法について検討した。構造材料の機械的性質の内、最も重要なのが強度である。高強度化の方法は数多く検討されているが、強度が大きくなればその分布が大きくなり材料としての信頼性が低下する問題がある。そこで、本グループでは基本に立ち帰って組織を再現性よく発現させる手法を検討し、学問的アプローチによって材料の高信頼性を達成することを目標とした。まず第1に、異常粒成長を示さない高温安定型の β 粉末の焼結性と焼結体の微構造安定性を検討した。これらの成果は、超塑性材料の創製や炭化けい素の組織制御にも有効であることを示した。そして、微細な粒子中に柱状粒子の発達した自己複合化組織の発現に影響する因子を定量的に評価した。これらの情報を基に、自己複合化組織の制御法を検討した。その結果は、第2章と第3章で示してある。

本課題の関連として窒化けい素や炭化けい素の化学組成や微構造と機械的性質の関係も検討した。窒化け

い素においては、耐熱性が高くしかも熱的性質が窒化けい素に近い酸窒化けい素を粒界に析出できる系を検討し、高温強度を測定した。この材料は耐クリープ性が特に優れ、界面構造の制御により高温特性が大きく異なる証拠が得られた(第4章)。炭化けい素においては、粒子形状と破壊靱性値を引き抜けモデルで理論的に考察し、金属ほう化物を分散した複合材料系においてその妥当性を検討した。また、自由エネルギー理論に基づき初期焼結や粒成長についての計算を行った(第5章)。

「微構造の評価」に関する研究においては、粒界組成の決定が重要である。電界放射型の高性能分析電子顕微鏡を開発し、微小領域の化学組成の決定を試みた。その結果、1 nm程度の厚さの2粒子界面に偏析する粒界相の組成が決定できた。また、従来組成が一定と考えられていた粒界のガラス相にも、場所により分布が存在することも明かになった(第6章)。なお、粒径の分布や粒子形状に関する研究は画像処理を用いて統計的・定量的に行ったが、その結果は第2および第3章の関連する項目の中で述べてある。

「破壊機構の検討」においては、外部応力に対する共有結合性結晶の挙動についてのモデルを構築した。破壊のシミュレーションを行い、引っ張りと圧縮では異なる原子プロセスによることと、破壊挙動が内部の欠陥構造に大きく依存する結果が得られた(第7章)。本研究で開発した液相焼結過程での非酸化物の組織制御の効果の理論的予測と実際に得られた効果を第8章にまとめた。

本研究で得られた自己複合化を目的とする組織制御は、材料の信頼性を粒成長理論と結び付けて検討できる理論的背景を提供するものと言える。この考え方は非酸化物だけでなく、広く他の材料開発に応用できるものと期待される。

1. 3 研究構成員

総合研究官 三友 護(平成4年4月～平成9年3月)
主任研究官 井上善三郎(平成4年4月～平成6年1月、
平成7年4月～平成9年3月)
板東 義雄(平成4年4月～平成8年3月)
上村揚一郎(平成4年4月～平成9年3月)

田中 英彦(平成4年4月～平成9年3月)
研 究 員 西村 聡之(平成6年4月～平成9年3月)
重点研究支援協力員

雪野 健(平成7年10月～平成8年3月)
石田 明(平成8年6月～平成9年3月)
客員研究官 石田 洋一(平成4年4月～平成8年3月)
堀内 弘之(平成4年4月～平成8年3月)
長谷川安利(平成4年4月～平成6年3月)
広崎 尚登(平成6年4月～平成9年3月)
佐久間健人(平成8年4月～平成9年3月)
平井 伸治(平成8年4月～平成9年3月)

科学技術特別研究員

末松 久幸(平成5年10月～平成7年2月)
李 春飛(平成7年4月～平成8年3月)

STA フェロー

M.A. Einarsrud(平成4年4月～平成4年8月)
C.M. Wang(平成8年2月～平成9年2月)

1. 4 耐熱材料研究会

1992年10月22日

講演者 T.Rouxel(フランス)
演 題 Nitrogen glasses: their role on the mechanical
behaviour of silicon nitride based ceramics

1993年7月14日

講演者 市野瀬秀樹(東京大学)
演 題 高分解能電子顕微鏡による無機材料の界面
構造解析について

1994年3月16日

講演者 平井伸治(室蘭工業大学)
演 題 サファイア単結晶の還元窒化によるAINの
合成

1994年3月16日

講演者 D.L.Jiang(中国)
演 題 Structural ceramics R & D in Shanghai
Institute of Ceramics

1994年5月24日

講演者 M.Ruhle(ドイツ)
演 題 Structure and composition of grain bound-
aries in ceramics

1995年1月26日

講演者 E.Traversa(イタリア)
演 題 Design of intelligent ceramic materials for
chemical sensors

1995年3月14日

講演者 平井伸治(室蘭工業大学)

演 題 酸窒化アルミニウムの生成機構

1996年2月29日

講演者 Yi-Bing Cheng(オーストラリア)

演 題 α to β -sialon phase transformations in
post-sintering heat treatment

1996年3月7日

講演者 G.N.Babini(イタリア)

演 題 Activities and perspective on advanced
ceramics in Italy

1996年3月13日

講演者 T.-J.Chuang(アメリカ)

演 題 Creep crack growth at a bi-materials inter-
face

1996年3月26日

講演者 T.Rouxel(フランス)

演 題 Structure and properties of oxynitride
glasses

1997年3月17日

講演者 S.S.Shinozaki(アメリカ)

演 題 高強度・高靱性のSiCの電子顕微鏡による
微構造解析

1. 5 執筆分担

第1章 三友 護

第2章 三友 護

第3章 三友 護

第4章 西村聡之

第5章 田中英彦

第6章 板東義雄

第7章 上村揚一郎

第8章 三友 護

第9章 三友 護

謝 辞

本グループの研究の遂行において、客員研究官の先生方からの種々のご指導をいただき深く感謝します。

上記の構成員のリストには加えていないが、内外からの外来研究員はきわめて大きな貢献をしている。詳しくは巻末の研究成果の論文リストを参照して下さい。研究員の派遣や受け入れについては、科学技術振興事業団、科学技術国際交流センター、日韓財団、韓国科学財団、電気化学工業(株)、TDK、(株)トクヤマ、にご協力をいただいた。また、日産自動車(株)、三菱ガス化学(株)、科学技術振興事業団、との共同研究は多くの成果を上げた。

Abstract

This report describes the results of 3rd Research Group on silicon nitride ceramics from April, 1992 to March, 1997.

Silicon nitride ceramics have been investigated as a candidate for high temperature engineering materials. However, the relation between processings, microstructures and mechanical properties is not well understood yet.

Present work has been carried out to control the microstructures during sintering to optimize mechanical properties and reliability of silicon nitride ceramics. We have proposed an idea for the control of bi-modal microstructures, i.e. in-situ composites. The processing parameters were evaluated quantitatively by an image analysis of the microstructures. The advantage of in-situ composites for the control of mechanical properties is also shown in Chapter 2, 3 and 8.

The improvement of high temperature strength by crystallizing refractory oxynitride phase will be shown in Chapter 4. The effect of second particle on the toughness of silicon carbide based composites was also investigated theoretically and experimentally. The result is shown in Chapter 5.

The analysis of grain boundary phase in silicon nitride ceramics has been one of the most important topics. The determination of chemical composition in 1 nm scale was performed by 300 KV analytical transmission electron microscope (Chapter 6).

The fracture behavior of non-oxide crystals have been simulated using an atomic model. The effect of vacancies on elastic and fracture behavior has been predicted and shown in Chapter 7.

Present work performed in the past 5 years on silicon nitride shows that mechanical properties of ceramics can be controlled in relation to grain growth theory and grain boundary chemistry.

第2章 粒成長に影響する因子の定量化に関する研究

2.1 窒化けい素の粒成長に関する問題点

窒化けい素焼結体は機械的および熱的特性に優れており、自動車エンジンを中心とする機械部品への応用が進展している^{1,2)}。これは主に高純度で微細な粉末の合成と製造条件の精密な制御によって材料の高性能化が可能になったことによる。具体的には、細かい粒子の中に大きな粒子が成長した微構造(自己複合組織)により粒子の二重分布が実現し、高靱性化と亀裂抵抗性が増大したことが理由である^{3,4)}。特に、当研究所で開発したガス圧焼結は世界的に広く普及し、自己複合化発現に基づく部品の高性能化や高信頼性化に寄与している。これらの成果は製造プロセス、特に焼結条件、の確立によるもので、粒成長や微構造発現についての学術的な解明が進展した訳ではない。

そこで、更に機械的特性や信頼性の向上を達成するには、科学的背景に基づいた材料開発が必要となる。破壊靱性に寄与する因子を解明する必要から、破壊の理論的取扱いが行われた^{5,6)}。焼結体の組織と破壊靱性の測定結果から、「架橋」が最も高靱性化により有効な機構であると推定されている^{4,6)}。この結果に基づき、組織の最適化が検討され、信頼性確保への理論的背景が確立されつつある^{7,8)}。これは、我々が世界に先駆けて提唱した自己複合化の概念であり、詳細は第3章および第8章で述べる。この手法は、焼結過程で設計した複合組織を発現させる手法である。この方法をさらに押し進めるには、粒成長に影響する因子の定量的把握が不可欠となる。そこで、微細で均一な組織から出発して、粒度分布と相転移の効果を検討した。その結果、相転移の影響を除去できれば再現性よく組織制御が可能となることが明らかとなったので、他の焼結法への応用についても研究した。

粒成長の実験においては、複雑な要因が関与する。特に、気孔の量と分布が大きな影響を及ぼす。本研究では粒度分布と相転移を単独で評価するために、微細な粒子から成る高密度の β または α 焼結体を得るために、低温でホットプレスした。そして、その焼結体を高温で保持し、粒成長挙動を観察した。粒径の変化は、多数の粒子を画像解析で統計処理し、定量的に評価した。

2.2 微細・均一な β 粒子の粒成長挙動

窒化けい素の焼結には、一般的に α 率の高い粉末が使用されている。これは、経済性の要求から原料粉末を低温で合成すると必然的に α 率が高くなることと、高靱性の焼結体が得られることが理由である⁹⁾。ところが、 α 粉末の焼結では $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移、焼結および粒成長が同時に進行し、組織発達過程には複雑なパラメーターが関与する。そこで、正常粒成長することが明きらかとなっている β 粉末¹⁰⁾の粒成長から検討した。

粒成長への粒度分布の影響を除くために、サブミクロンの β 粉末から遠心分級で微細で均一な留分を分離した¹¹⁾。この操作により平均粒径は0.5ミクロンから0.3ミクロンに低下した。さらに、重要なことはこの分級操作により0.5ミクロン以上の粒子が除去できたことである。二種類の粉末のSEM写真と粒度分布をそれぞれ図2.1と図2.2に示す。図2.2では細かい粒子にも0.5

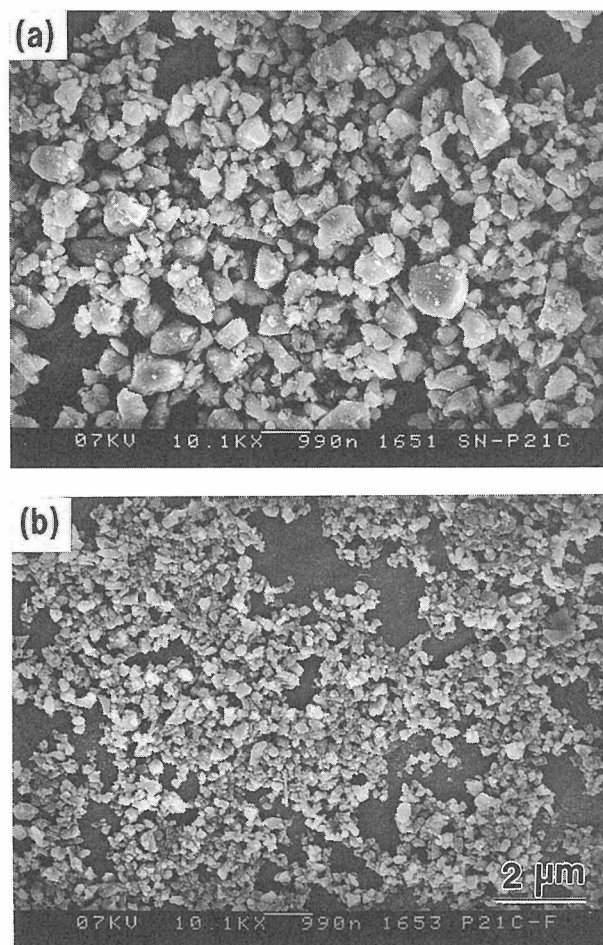


Fig.2.1 Starting powder of silicon nitride, (a) submicron β powder, and (b) fine β powder.

ミクロン以上の粒子が測定されているが、これは分散が不十分であったためである。

この二種類の粉末に焼結助剤として5重量%の Y_2O_3 と2重量%の MgO を混合し、窒素雰囲気中、圧力20MPaを加えて30℃/分の昇温速度で加熱した。粒成長を抑制するために、高密度に到達後温度を保持せずに冷却した。加熱中の焼結挙動は図2.3のように、サブミクロンの粉末では1800℃に加熱しても相対密度が93%までしか到達しないが、微細粉末では1700℃で理論密度に達した。焼結体を切断・研磨後、プラズマエッチングしてSEM観察したのが、図2.4である。画像解析で500個以上の粒子の直径を測定した結果、平均粒径は0.68ミクロンと0.21ミクロンであった。焼結

過程では小さな粒子が溶解し、大きな粒子に析出するので粒成長が進行する。微細な焼結体において実測した粒径が原料の平均粒径より小さいのは、測定方法の違いによる。原料の平均粒径は累積体積が1/2の粒度であり、焼結体では個数平均である。細かく均一な粉末はあまり粒成長せずに緻密になるのに対し、粒度分布の広い粉末では粒成長速度が大きくなる。

微細で粒度が均一な β 粒子から成る焼結体を、1800℃で1、4時間加熱して粒成長させた結果は図2.5である。さわめて粒成長速度(静的粒成長速度)が小さいことが示され、微細な粒子でも組織安定性が高いことがわかった。

そこで、粒度分布の影響を調べるために図2.4(b)の組織に、平均粒径1.01ミクロンの β 粒子を核として3重量%添加した。1800℃で1時間熱処理後の組織は図2.6である。核の粒子のみ優先的に成長した¹⁴⁻¹⁷⁾。図2.7は画像処理で得られた粒径の分布であり、核を添加しない均一組織(BF1)と核を添加した試料(BFC1)の差が明確となっている。興味ある事実、核の成長は

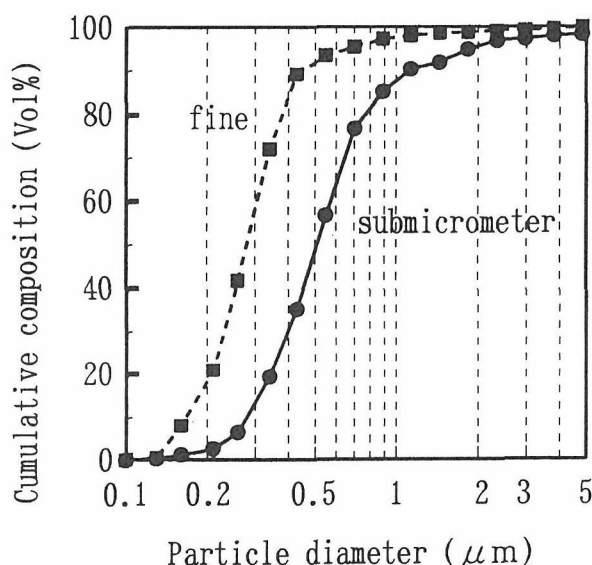


Fig.2.2 Size distribution of silicon nitride powders.

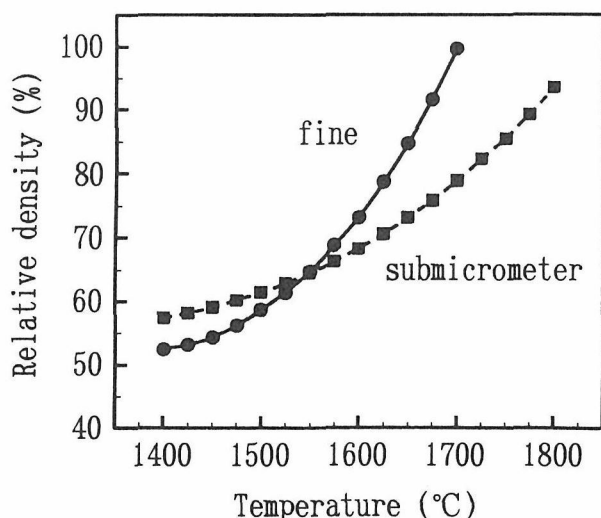


Fig.2.3 Densification behavior during hot-pressing at a heating rate of 30℃/min.

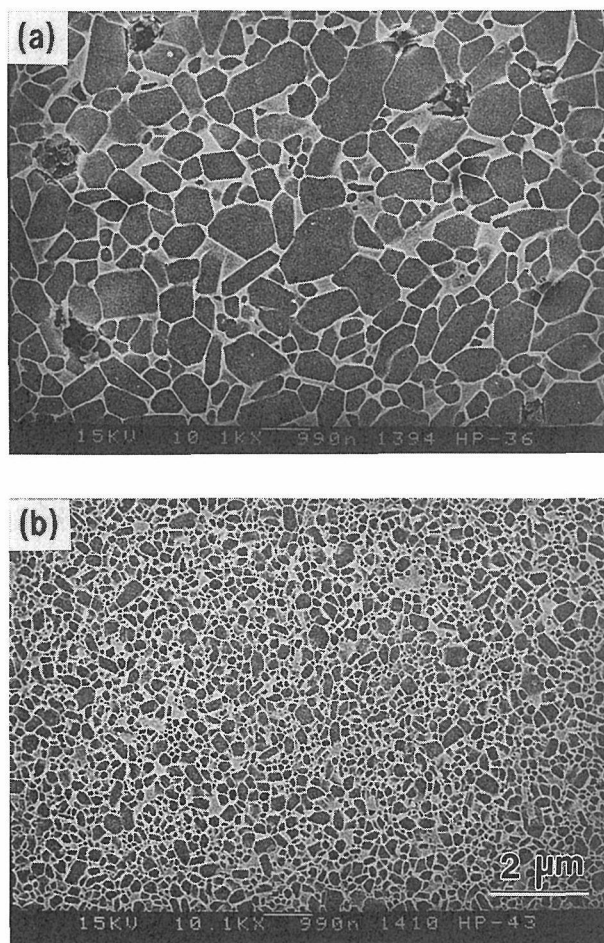


Fig.2.4 SEM micrograph of sintered silicon nitride from, (a) submicron powder, and (b) fine powder.

マトリックス粒子に全く影響を及ぼさないことである。また、核添加の試料では二重の粒度分布を示すので、それぞれの分布に属する粒子ごとに平均粒径や平均アスペクト比(長軸/短軸比)が評価できる。平均粒径の変化を示したのが図2.8でマトリックスの粒子径は核の有無に関係なく一定である。この結果は、原料粉末中の粒径分布を制御し、焼結および熱処理条件を

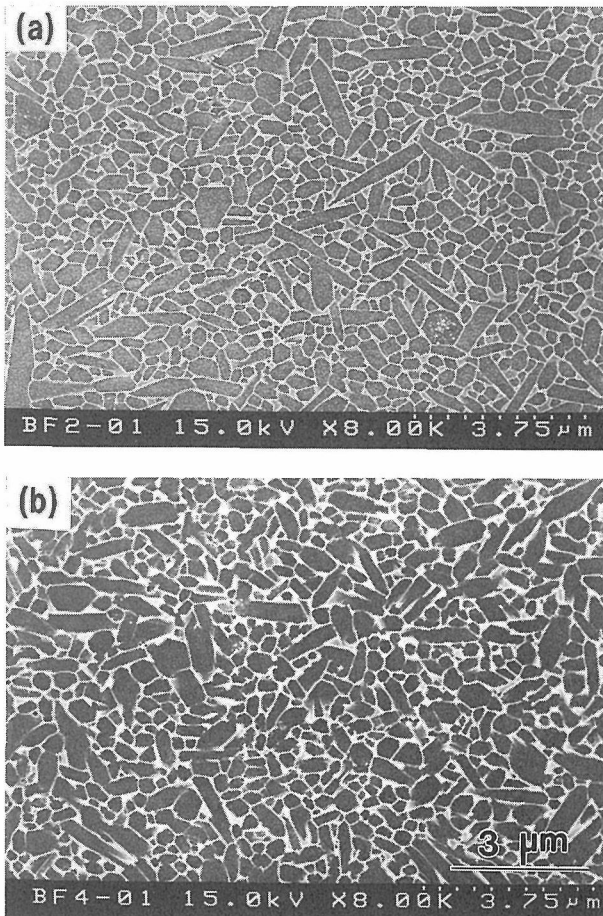


Fig.2.5 SEM micrograph of fine-grained materials after heating at 1800°C for (a) 1 h, and (b) 4h.

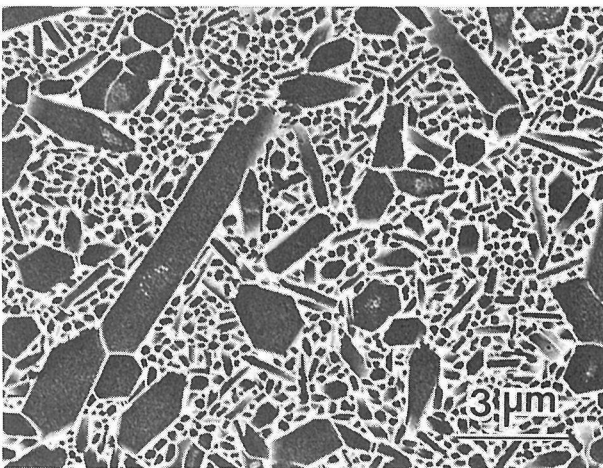


Fig.2.6 SEM micrograph of sintered silicon nitride with nuclei.

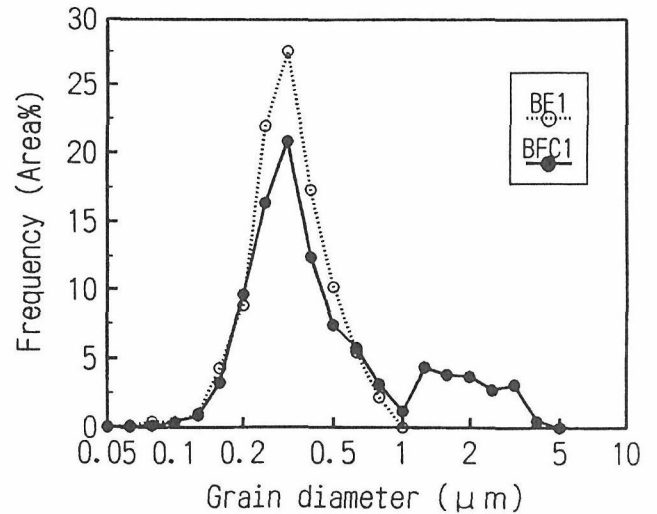


Fig.2.7 Grain size distribution of materials with and without nuclei as revealed by an image analysis.

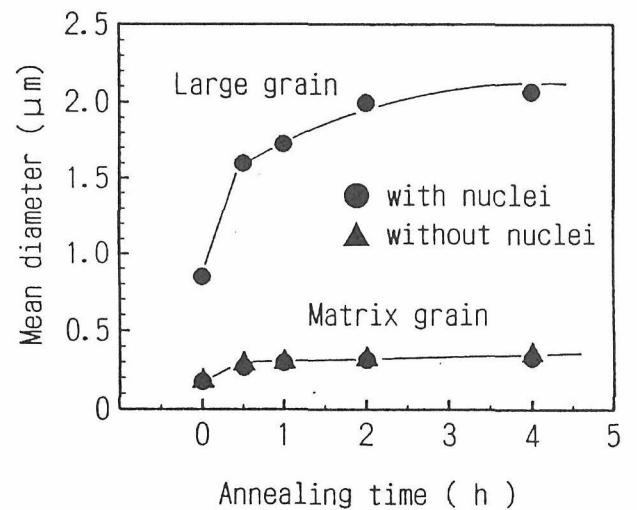


Fig.2.8 Change of average grain diameter with annealing time at 1800°C.

制御すれば再現性よく二重粒度分布型の組織を制御できることを意味する。これは、粒成長の観点からは、正常粒成長するマトリックス粒子に異常成長する粒子を分散したことになる。異常成長粒子の大きさは粒成長理論に従い、全拡散量と核の量に依存する。本研究で示した組織制御法は、セラミックスの機械的性質やその分布を焼結理論からのアプローチによって解決するもので、材料の信頼性を上げる研究の理論的背景となる。この方法の有効性については第3章と第8章でさらに詳細に述べる。

2.3 相転移の影響

市販の高純度 α 粉末は α 率93%, 平均粒径が0.81ミクロンであった。この粉末を2.2で示した条件でホットプレスすると、1800°Cで相対密度99.8%に達する。

焼結過程でかなりの粒子が相転移し、 α 率は63%に低下する。この焼結体は図2.9のように微細な粒子の中に一部の大きな粒子が分散した組織である¹¹⁾。この大きな粒子は以後の加熱によりさらに異常成長し、粒子の二重分布が更に顕著となる。しかし、この実験や従来の研究結果からは、異常粒子の核が原料中に存在した β 粒子なのか、相転移過程での一時的な過飽和度起因した均一核形成に基づくものか不明である。

そこで β 粉末の場合と同様に、粒成長の核となる大きな粒子を遠心分級で除去した。平均粒径は0.37ミクロンに低下した。この粉末は1700℃までの加熱で、相対密度98.0%になる^{15,18)}。このように、粉末をサブミクロンのものから0.5ミクロン以上の分布を除去すると緻密化する温度が約100℃低下する。この現象は結晶形に依存しないことが明らかである。従来焼結性の点から高 α 率の粉末が望ましいとされていたが、これは粉末の性状の差に起因するもので、副次的なものと解釈すべきである。事実、この粉末を焼結した組織は図2.10のように、微細で均一であり異常成長粒子のた

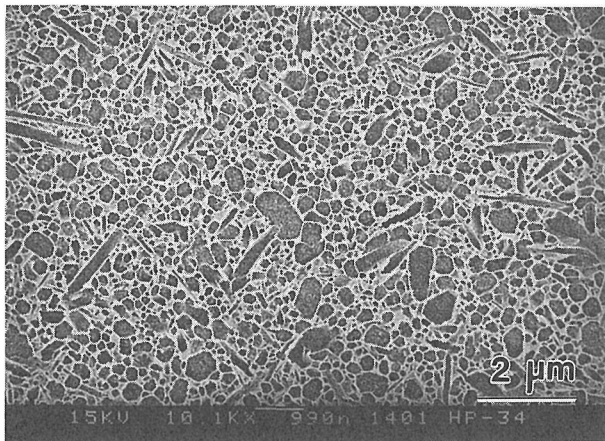


Fig.2.9 SEM micrograph of hot-pressed materials from submicron α powder.

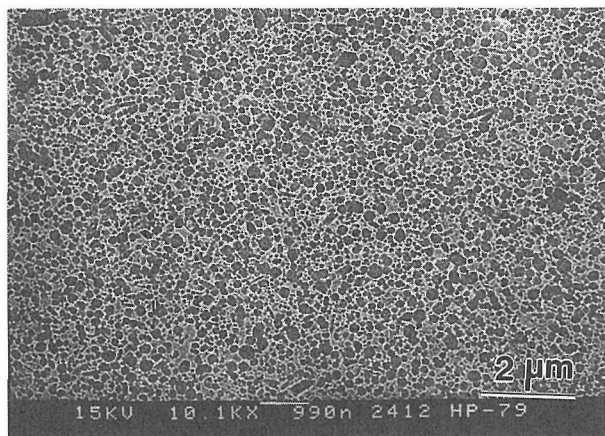


Fig.2.10 SEM micrograph of hot-pressed materials from fine α powder.

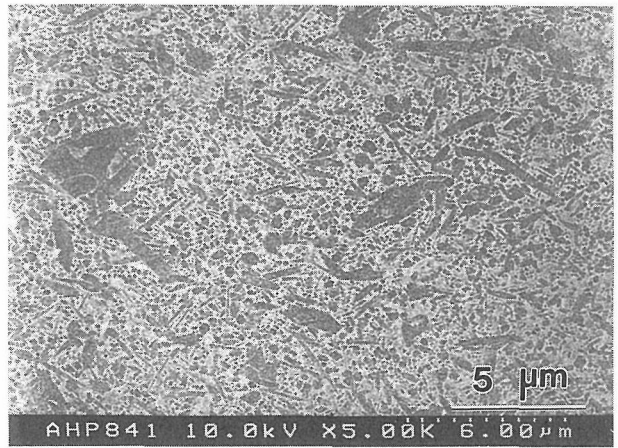


Fig.2.11 SEM micrograph of annealed fine-grained α material at 1800℃ for 1h.

めの核は含まれていない。この状態での α 率は79%であり、相転移がすでに進行している。従って、原料に β 粒子が存在することや相転移がすぐに異常粒成長に直結するのではないことは明らかである。

この焼結体を1800℃で1時間熱処理すると完全に β 化し、組織は図2.11になる。大部分の粒子は正常粒成長するが、一部の粒子が異常に成長し二重の粒度分布となる。現在までに明らかになっている相転移と粒成長に関する事実は¹⁹⁾、

- 1) 相転移によってマトリックス粒子の粒径は小さくなる
- 2) α 粒子は β より溶解度が高い
- 3) 相転移の進行は上記の2つの因子により過飽和度の高い条件を出現させるが、焼結過程の中では初期にのみ現われる
- 4) この過飽和度の高い条件は空間的にも一部であり、一部の粒子が確率的に成長して異常成長粒子の核となる
- 5) 異常成長粒子はマトリックス粒子に比べ、直径のみでなくアスペクト比も大きくなる。

このため組織制御の目的で α 粉末に核として β 粒子を添加する場合には、 β 粉末におけるより粒径を大きくしなくては優先的な粒成長は行えない。

これらの実験事実は、粒度分布や相転移に代表される粒成長に影響する因子を単独で制御できる手法が開発できれば、組織制御の更なる精密化が可能であることを示唆する。

2.4 β 粉末焼結法の応用

2.4.1 超塑性焼結体の作製

当研究所の研究で得られた大きな成果は、従来焼結原料として不適当とみなされていた β 粉末でも本質的

な問題点はないことを指摘したことである。特に、微細で均一な β 焼結体の微構造安定性は今後の材料開発のヒントとなる。その一例として超塑性焼結体を示す。

超塑性とは、材料を高温で引っ張ると大きく伸びる現象であり、粒子が細かくなると起こる。金属では材料の加工法としてすでに工業的に利用されている。しかし、ジルコニア・セラミックスで超塑性が発見されたのは10年程前に過ぎない²⁰⁾。また、窒化けい素系複合材料でも見いだされたのは、つい最近である²¹⁾。

我々が β 粉末から作製した焼結体は微細で均一な粒子から成る。そこで40MPaの圧縮応力、1500℃で試験したところ 1.8×10^{-4} /秒ときわめて大きな変形速度を示した^{12,13,22)}。しかも、変形後の粒度分布を画像解析したところ、図2.12のように加工前とほとんど同じであった。この事実は、この焼結体は静的粒成長速度のみでなく、動的粒成長速度も小さいことを意味する。塑性変形速度は粒径の1-3乗に反比例する。従って、動的粒成長速度が大きいと(組織が不安定であると)変形中に変形速度が低下してしまう。これが加工硬化と呼ばれる現象である。本研究で得られた材料の加工性の良さは、組織安定性が高いことに起因する。

従来の窒化けい素系焼結体が超塑性変形を示すのは1600℃以上であった^{21,23)}。超塑性を利用した材料の塑性加工では、加工温度がきわめて重要である。焼結温度に比べ低温で加工できるほど有利である。本研究で得られた材料は従来材料より100℃以上低温化が可能であり、実用に近いと言える。円柱状の焼結体(図の左側)をBNを塗布したカーボン型の中で試験的に変形

させた例(図の右側)が図2.13である。かなり複雑な形状でも成形できる。

構造用セラミックス、特に精密な部品、では加工コストが高いことが問題となっている。焼結でセラミックス部品を製造する場合に、原料成形体は15→20%の線収縮を示す。また、収縮には多少とも方向性がある。これらの理由で焼結のみでは寸法精度の高いものは作れないので、表面加工が必要となる。この種の材料は高硬度なため、切削は不可能である。このため、ダイヤモンド工具を利用した研削や研磨が利用されるが、必然的にコストを引き上げる。超塑性は目的とする形状に塑性変形で成形する方法(ニアネットシェイプ成形)を提供するもので、今後の学問的・技術的發展が期待されている。

2. 4. 2 低純度粉末の焼結

セラミックスを機械部品に適用するには、性能上の問題より価格が重要となってきた。部品として実用化されている窒化けい素焼結体は、高純度粉末を、精密な成形法を利用し、最新の焼結法、を駆使して得られたもので、必然的に低コスト化に限界がある。価格を下げセラミックスの利用領域を拡大する努力が多方面から払われている。我々は耐火物用の低級粉末は金属不純物が多いが完全な β 粉末であることに着目し、焼結や焼結体の機械的性質について検討した²⁴⁻²⁷⁾。

原料粉末の平均粒径は1ミクロンであるが、20ミクロンまでの粒子を含む広い粒度分布を持つ。また金属不純物として、Fe:0.99wt%, Al:0.34wt%, Ca:0.32wt%, 等がある。焼結助剤として等モルの Y_2O_3 と Nd_2O_3 を用いた。これは高純度の β 粉末の焼結に利用したもので²⁸⁾、粒度や不純物の効果を比較検討できる。焼結条件も同様に設定し、10MPaの窒素圧下、100-1900℃に4時間とした。

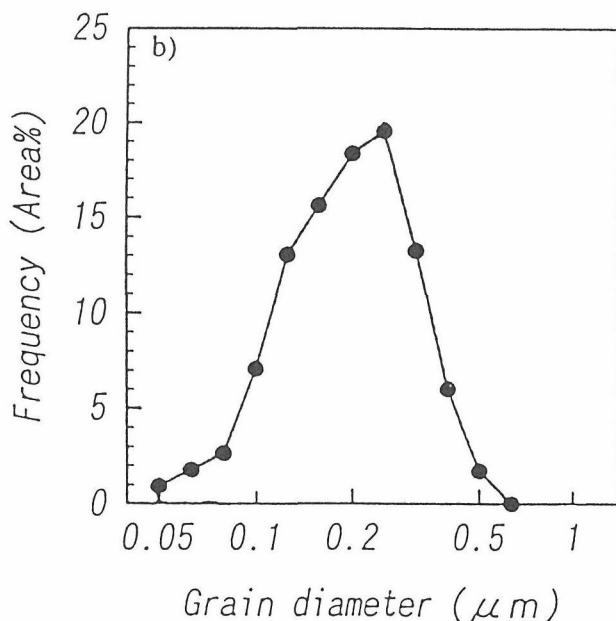


Fig.2.12 Size distribution after superplastic deformation.

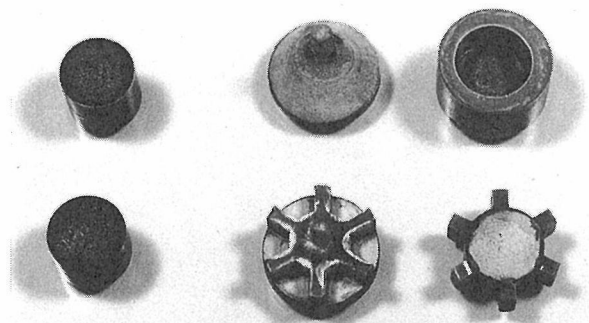


Fig.2.13 Hot-pressed materials (left) and superplastically shaped specimens (right).

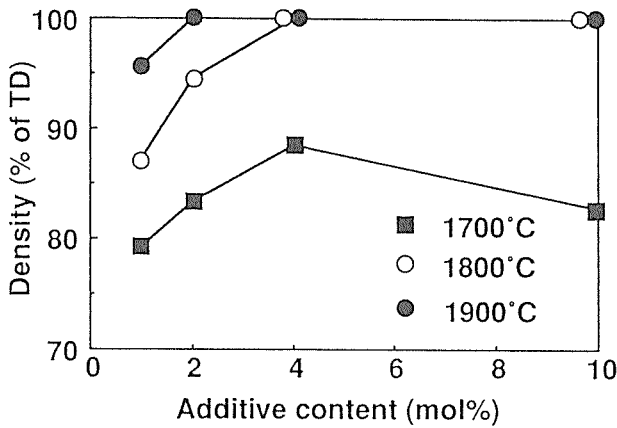


Fig.2.14 Relative density of gas-pressure sintered materials from impure β powder.

焼結の結果は図2.14であり、1800℃以上の温度であれば焼結助剤の量にもよるが理論密度に達する。助剤が4モル%以上あれば、広い範囲で高密度焼結体を得ることができる。驚くべきことに、この焼結性の結果は高純度のサブミクロン粉末とほぼ同じである。焼結性の点から見ると、大きな粒子の存在はあまり障害にならず、細かい粒度がある程度存在すれば十分であることが解った。焼結助剤を2および4モル%加え、1900℃で焼結した試料の3点曲げ強度は図2.15である。平均強度はそれぞれ600, 536MPaであった。同じ条件で作製した高純度焼結体の強度がそれぞれ783, 719MPaであるのに比べ25%程度に低下しているが、原料の性状の差に比較するときわめて小さいと言える。セラミックス部品の中には耐摩耗部材のように圧縮応力下で利用する例も多いので、この研究結果は実

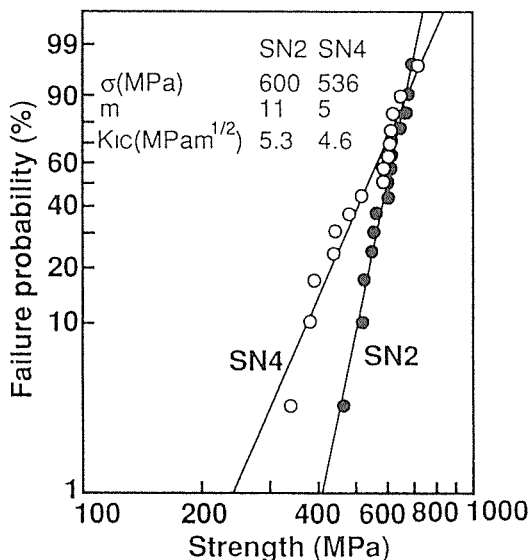


Fig.2.15 Weibull plot of strength distribution. Strength, fracture toughness and Weibull modulus are also shown.

際の部品製造にも利用できると考えられる。

セラミックスの機械的特性においては、強度そのものより強度分布が問題となる。強度分布が広いことは、材料としての信頼性が低いことである。分布を定量的に示すために、強度をワイブルプロットし、その傾きからワイブル係数(m)を算出する。不純な粉末の場合は図2.15に示したように5-10程度である。高純度原料の場合は適当な焼結条件を選択すれば、容易に20-30と信頼性の高い材料が得られる²⁶⁾。焼結体の破面を観察すると金属光沢を持つ粒子が破壊源であることが分かる。これをエネルギー分散型X線分析器で測定したのが図2.16である。Fe不純物が粒子と反応し、FeSi_xで示されるけい化合物を生成した。この粒子の大きさはFe粒子よりも大きいので強度低下の原因となる。従って、不純物の内でも特にFeに着目して高純度化処理を行えば、焼結体の強度および分布の向上を図ることができる²⁷⁾。

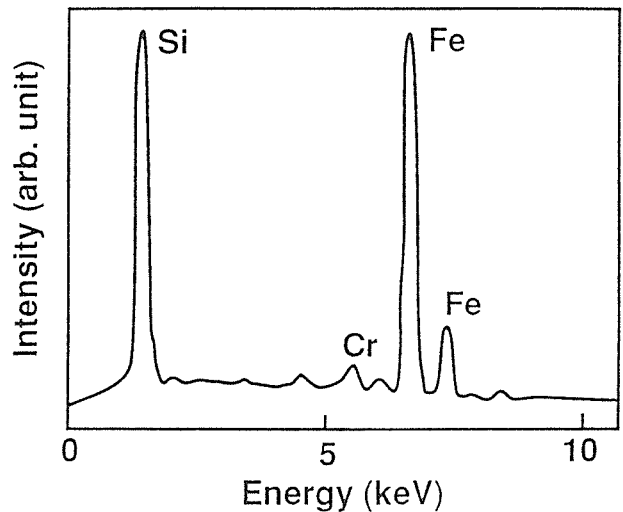


Fig.2.16 Energy dispersive X-ray spectrum of metallic inclusions.

2.5 炭化けい素焼結への適用

炭化けい素の液相焼結においても、低温安定型の β 粉末が利用される。焼結過程では β 粒子の溶解と α 粒子の柱状への成長が起こり、強度や破壊靱性が向上する²⁹⁾。しかし、窒化けい素の場合と同様に、相転移に依存した組織発現では再現性よく組織制御できない。そこで我々は、超微細な β 粉末を相転移が進行しない温度で焼結させ、さらに相転移を抑制できる条件下で粒成長実験を行った^{30,31)}。

超微細な β 粉末(F)の性状を市販のサブミクロンの β 粉末(S)と比較して表2.1に示す。平均粒径は90nmときわめて微細であり、図2.17のように粒度も均一で

ある。この粉末に Al_2O_3 :7wt%, Y_2O_3 :2wt%, CaO :1wt%加え, 20MPaの加圧下, アルゴン雰囲気でホットプレスした。相対密度が95%以上に達するのに必要な条件は表2.2である。1750℃, 15分で相対密度97.2%に達した。サブミクロン粉末が1900℃, 30分を必要とするのに比べ, 150℃も低温である。

焼結体の微構造は図2.18のようにきわめて微細のままである。面積平均による平均粒径は表2.2のように原料の90nmから110nmに増加した。そして, 焼結体中

の α (4H)率は原料とほぼ同じで7%であった。緻密に達するまでの粒成長速度がきわめて低かったのは, 焼結過程における相転移温度が一般に1900℃以上であり, 本実験ではそれよりかなり低温だったためと考えられる。一般の焼結体は平均粒径が5ミクロンがそれ以上である。1900℃で超塑性を示すと報告されている材料も平均粒径が2ミクロン程度であり³²⁾, この焼結体より1桁大きい。従って, 超塑性変形速度の下限值と言われる 10^{-4} /秒を得るには, 最低温度でも1900℃

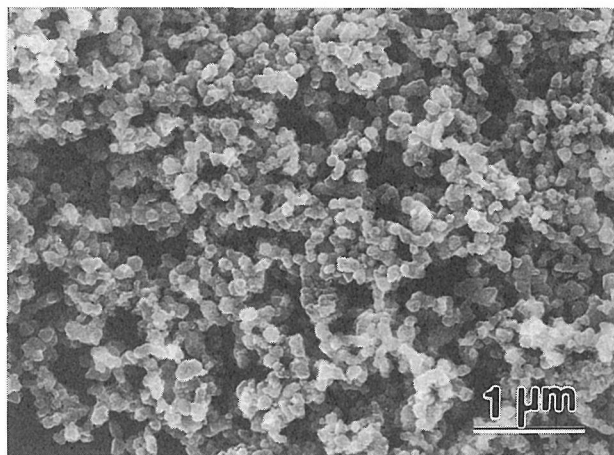


Fig.2.17 SEM micrograph of ultra-fine β silicon carbide powder.

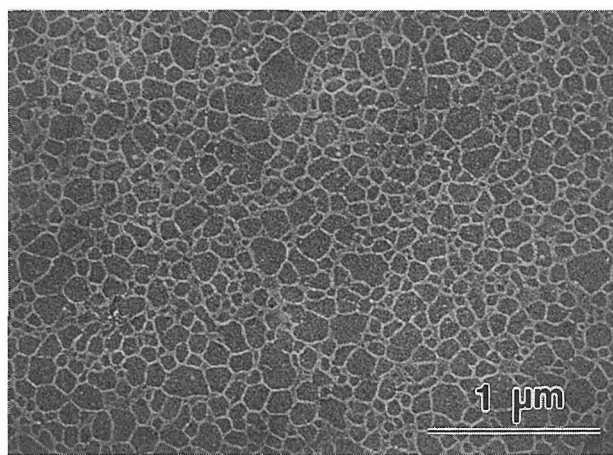


Fig.2.18 SEM micrograph of hot-pressed fine-grained silicon carbide.

Table 2.1 Powder characteristics of ultra-fine silicon carbide as compared with those of submicron powder.

Powder	F	S
Average particle size (nm)	90	280
β content (wt. %)	98	97
Oxygen content (wt. %)	1.00	0.18
Free carbon (wt. %)	1.88	0.16

Table 2.2 Fabrication conditions and characteristics of sintered materials.

Powder	F	S
Hot-pressing		
temperature (°C)	1750	1900
time (min)	15	30
Relative density (%)	97.2	99.0
Average grain size (nm)		
Area base (d_s)	110	510
Number base (d_n)	70	200

と焼結温度に匹敵する高温が必要であり、加工法としては意味がない。低温で測定されている各種のクリープのデータと比較すると、単に高温への延長線上にあり材料としては同等のものであると言える。本研究で得られ材料は1700℃と低温で超塑性変形を示し³⁰⁾、最初の超塑性炭化けい素と呼ぶことができる。

参考文献

- 1) M.Mitomo and Y.Tajima, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 1014 (1991).
- 2) M.Mitomo and G.Petzow, MRS Bulletin 20, 19(1995).
- 3) C.W.Li and J.Yamanis, Ceram. Eng. Sci. Proc. 10, 632 (1989).
- 4) M.Mitomo and S.Uenosono, J. Am. Ceram. Soc. 75, 103 (1992).
- 5) K.T.Feber and A.G.Evans, Acta Metall. 31, 565 (1983).
- 6) P.F.Becher, C.Hsueh, P.Angelini and T.N.Tiegs, J. Am. Ceram. Soc. 71, 1050 (1988).
- 7) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).
- 8) M. Mitomo, N. Hirosaki and H. Hirottsuru, MRS Bulletin 20, 38 (1995).
- 9) F.F.Lange, J. Am. Ceram. Soc. 62, 428 (1979).
- 10) M.Mitomo, M.Tsutsumi, H.Tanaka, S.Uenosono and F.Saito, J. Am. Ceram. Soc. 73, 2441 (1990).
- 11) 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之, セラミックス論文誌 103, 464(1995).
- 12) M.Mitomo, H.Hirottsuru, H.Suematsu and T.Nishimura, J. Am. Ceram. Soc. 78, 211 (1995).
- 13) 西村聡之, 三友護, 広津留秀樹, 粉体および粉末冶金 42, 1457(1995).
- 14) H.Hirottsuru, M.Mitomo and T.Nishimura, Mater. Sci. Forum. 204, 204 (1996).
- 15) M.Mitomo, T.Nishimura and H.Hirottsuru, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 32, 693 (1995).
- 16) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- 17) 広崎尚登, 谷本誠, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 102, 875(1994).
- 18) 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之, セラミックス論文誌 104, 23(1996).
- 19) H.Emoto and M.Mitomo, J. Eur. Ceram. Soc. 17, 797 (1997).
- 20) F.Wakai, S.Sakaguchi and Y.Matsuno, Adv. Ceram. Mater. 1, 259 (1986).
- 21) F.Wakai, Y.Kodama, S.Sakaguchi, M.Murayama, K.Izaki and K.Niihara, Nature 344, 421 (1990).
- 22) T.Nishimura, Y.Bando, M.Mitomo and H.Suematsu, Fourth Euro Ceramics 4, 265 (1995).
- 23) X.Wu and I.W.Chen, J. Am. Ceram. Soc. 75, 2733 (1992).
- 24) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 100, 1366 (1992).
- 25) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287, 405 (1993).
- 26) 岡本祐介, 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 103, 720 (1995).
- 27) 広崎尚登, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 磯崎啓, 三友護, セラミックス論文誌 103, 639 (1995).
- 28) 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 100, 826 (1992).
- 29) M.A.Mulla and V.D.Kristic, Acta Metall. Mater. 42, 303 (1994).
- 30) M.Mitomo, Y.W.Kim and H.Hirottsuru, J. Mater. Res. 11, 1601 (1996).
- 31) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirottsuru, J. Am. Ceram. Soc. 78, 3145 (1995).
- 32) C.Carry and A.Mocellin, Mater. Sci. Res. 18, 391 (1984).

第3章 自己複合化組織の発現に関する研究

セラミックス構造材料の問題点として重要なのは、破壊靱性が低く強度分布が大きいことである。このため、窒化けい素の中に強化材として他のセラミックスの粒子、ウィスカー、繊維を複合化させる研究が進められている。ところが、目的通りの成果は上げられていない。これは、耐熱性が高く機械的特性に優れた強化材としては炭化けい素が主になり、マトリックスの窒化けい素と機械的および熱的性質が近く、応力の転移が行われないためと考えられている。また、複合材を焼結する場合に強化材は焼結を阻害するのでホットプレスやHIPを使用しないと高密度焼結体が得られず、実用面の展開に限界がある。そこで、我々は焼結過程で複合組織を発現させる自己複合化の手法を提唱している^{1)~4)}。

3.1 自己複合化組織の微構造設計

自己複合化の定義は、

- (1) 焼結または製造過程で複合材料または複合組織が発現する
- (2) 強化材は原料中には存在せず、製造プロセス中に生成する
- (3) 目的とする組織や組み合わせの発現には各種の手法が可能
 - a) 化学反応を利用する
 - b) 相平衡を利用する
 - c) 粒成長を制御する
- (4) 強化材の量や形状が制御可能

である。この結果、通常の焼結法を利用しながらも複合材料に期待されるのと同様の効果が得られる。この手法をまず窒化けい素の焼結に適用し、ついで他の系や他の材料への応用を検討した。

セラミックスの科学は均一組織を前提に発展してきた。例えば、焼結過程や焼結体の強度は拡散や平均粒径との関係で記述されてきた。これは、図3.1(a)に示す組織に相当する。実際の焼結においても、細かく球状に近い原料粉末を粒成長を抑制しながら加熱すれば、高密度が達成されることはよく知られている。しかし、これでは高靱性化の機構が寄与せず、破壊靱性が低い⁵⁾。そこで、そのような細かい粒子をマトリックスとしながら、少数の粒子が柱状に異常成長した図

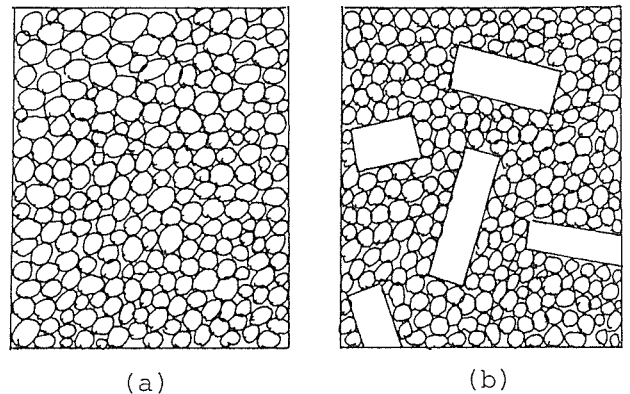


Fig.3.1 Designed microstructure (a) uniform microstructure, and (b) in-situ composite microstructure.

3.1(b)のような組織が必要である。これはウィスカー強化複合材料と同様であるが、マトリックスも強化粒子も共に窒化けい素である点が異なる。このような組織では大きな粒子が破壊源(欠陥)となるので、その大きさと分布を粒成長の観点から制御できれば、焼結体強度の分布を狭くすることができる。このように従来の構造材料開発では確率的な問題であり、プロセス制御の方向で解決が図られてきた信頼性の問題が、科学的に取り扱えるようになった。ここで述べる構造材料の科学は、欠陥の生成と制御という不均一に関するものであり“不均一の科学”，また全体のごく一部が全体の性質を規定するという意味で“微小領域の科学”と呼ぶことができる。

3.2 自己複合化組織の定量的評価法

高靱性化モデルに基づく焼結体の破壊靱性や強度の理論的な値と現実の材料の特性を比較し、高性能化の研究方向を設定するには焼結体組織の定量化が重要となる。当所では、窒化けい素粒子は六方晶系の結晶構造を反映して図3.2のように、六角柱状である点に着目して、組織の定量化を検討した。試料を切断・研磨して観察した二次元の組織は実際の三次元組織の切片である。従って、観察した最短の直径(d)は粒子直径とみなしてよい。測定した最長の直径(L)は実際の粒子の長さと同じか短い。そこで、見かけ上の粒子長さを直径で割った見かけ上のアスペクト比(L/d)を測定する。そして、測定した多くの粒子のアスペクト比の

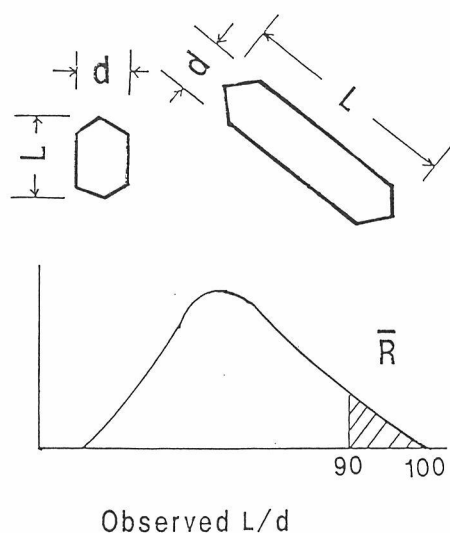


Fig.3.2 Image analysis of grain intersection and the evaluation of average aspect ratio.

値の上位10%の平均を平均のアスペクト比と定義する(図3.2)。第2章で述べたように、均一組織では300–500個の粒子を統計的に処理することにより、定量化した平均粒径と平均のアスペクト比が組織の代表値として得られる^{6,7)}。

セラミックスの組織は窒化けい素粒子と粒界のガラス相から成る。CF₄を主成分とするガスのプラズマを利用したプラズマエッチングでは窒化けい素粒子が薄く除去され、ガラス相が残る。従って、組織をSEMやTEMで観察可能となる^{8,9)}。自己複合化組織の例を図3.3に示す。これは広い粒度範囲に対応して、3段階の倍率で撮影してある。各倍率で図3.4のように焼結時間を変えた3種類の試料について所定の範囲の測定を行った。ここで縦軸には粒子数を取ってある。この総計を単位面積当たりに換算してプロットしたのが図3.5である。これでは粒子が二重に分布しているのが明確ではない。そこで、同じデータを累積面積として表示すると図3.6になる。二重の粒度分布が明確になり、マトリックス粒子と強化粒子の境界値が示される。また、二種類の分布の面積比は直接それぞれの粒子量の比となり、強化粒子の容積%が容易に計算できる。さらには、マトリックス粒子と強化粒子それぞれの平均粒径と平均のアスペクト比が算出できる。このように自己複合化組織が定量化できると、組織と機械的性質の相関性を定量的に議論できる。このため高強度化や高靱性化をめざした研究を進める際に、制御すべき微構造パラメーターと目標値を予め設定することができる。

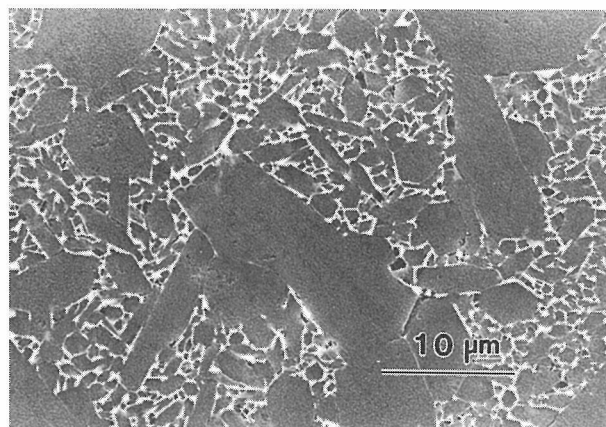
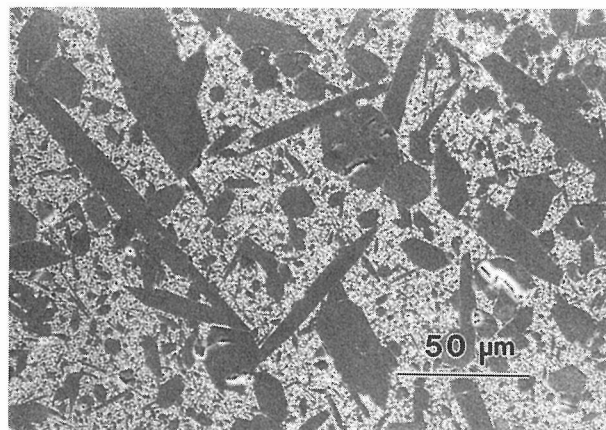
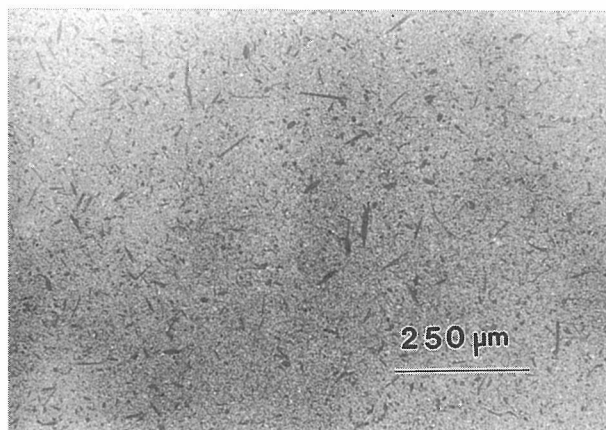


Fig.3.3 Microstructure of a specimen as revealed by three different magnifications.

3.3 自己複合化組織の制御法

3.3.1 自己複合化窒化けい素

窒化けい素焼結体の自己複合化組織発現には多くの因子が影響する。そこで、正常粒成長することが明かとなっているβ-粉末¹³⁾を用いたモデル実験を行い、強化材粒子の量、大きさ、分布、等が制御可能であるかどうかを検討した。マトリックス粒子および強化材(異常成長粒子)用原料として図3.7に示す粉末を用いた。平均粒径はそれぞれ0.20, 0.83ミクロンであった。マトリックス用に用いた微粉末は焼結体中で粒成長の駆動力が小さいことが確認されているものである^{6,7,14-17)}。

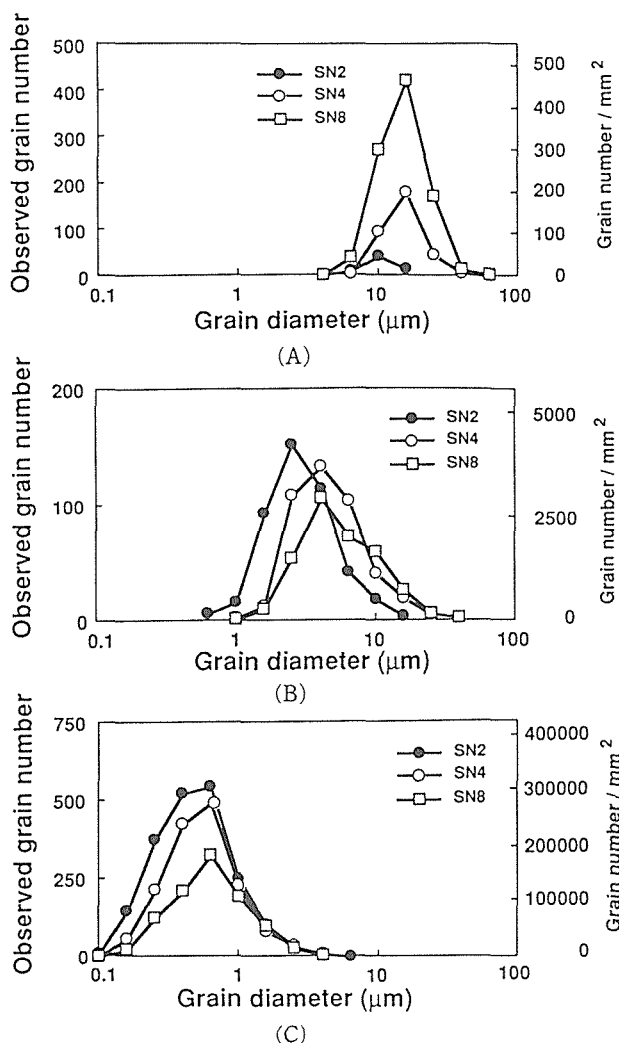


Fig.3.4 The result of image analysis of the microstructures shown in Fig. 3.3.

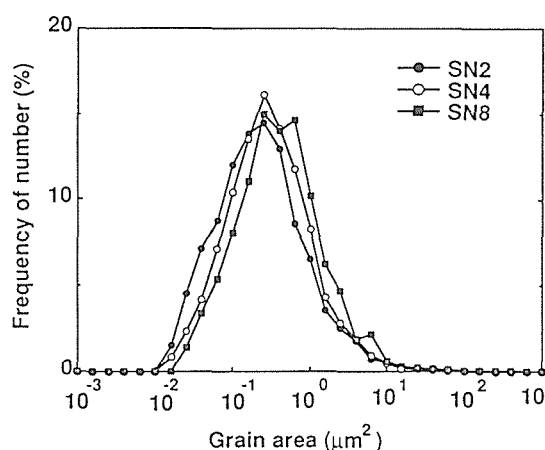


Fig.3.5 Grain size distribution in number base.

マトリックス用微粉末に0-30wt%の間に7段階の核を加え、5wt%イットリアと2wt%のマグネシアを焼結助剤として混合した。この粉末をホットプレス(20MPaの圧力下)を用いて30℃/分で昇温し、理論密度近くまで到達後、保持せずに冷却した。この操作に

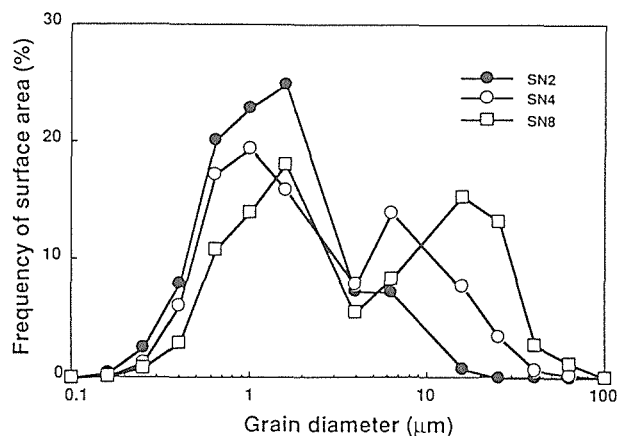


Fig.3.6 Grain size distribution as revealed by area fraction.

よって粒子をあまり成長させずに高密度の焼結体が得られる。この焼結体を1800℃で1時間加熱し、粒成長挙動をマトリックスと強化材粒子(異常成長粒子)に分けて定量的に評価した¹⁸⁾。

核粒子を0.1, 0.3, 1.0, 10wt%加えたものは無添加と同じ収縮曲線を示し、1700℃でほぼ理論密度に達した。30wt%加えた系は1750℃まで加熱する必要があった。1時間熱処理後の微構造は図3.8である。0.1wt%の核添加がすでに不均一組織発現の原因になっていることが示されている。このことは重要な事実で、不均一性の制御が $1/10^3$ のオーダーでも可能であることを示す世界で最初の成果である。この事実は逆にマトリックス粒子の分布がきわめて精密に制御されたことを証明する。市販されている粉末から製造した焼結体では、いかに努力してもこのような組織制御が不可能であった理由でもある。

画像解析で得られたマトリックスと異常成長粒子の平均粒径の核添加量依存性は図3.9である。マトリックス粒子と異常成長粒子の大きさは添加量0.1-10%の範囲内で一定である。30%で異なっているのは、すべての粒子が単一分布になるためである。このプロットの30%添加試料では、すべての粒子が核から成長したので異常成長粒子として表示してある。アスペクト比の変化は図3.10のようにマトリックス粒子はほぼ4と一定である。これはこの条件下での窒化けい素の安定な形状であると推定される。異常粒子のアスペクト比は核添加量が0.1-1の範囲内では5程度とマトリックスより高いが、添加量の増加と共にマトリックス粒子の値に近づく。単位面積当たりの異常粒子の数は図3.11のように核添加量に比例する。これは添加した核が全て異常成長し、しかも核以外は成長しなかった事実を表す。従って、本研究の方法は二重粒度分布

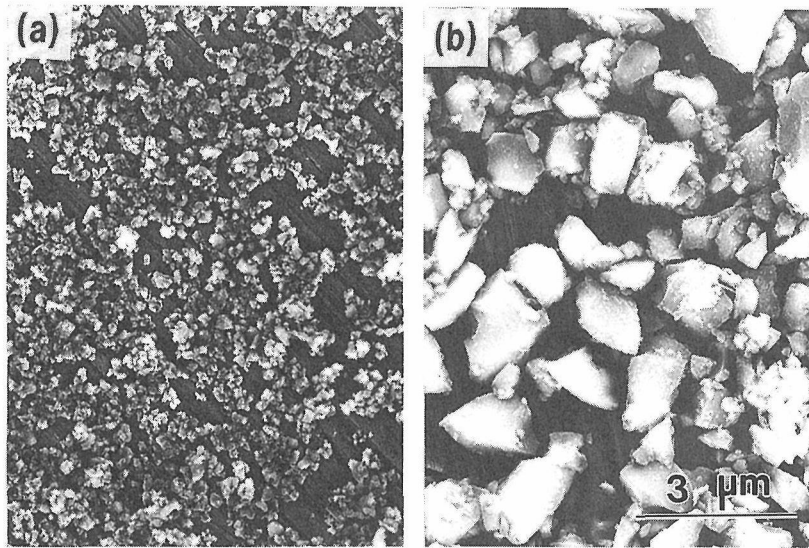


Fig.3.7 Starting powder for developing (a) matrix, and (b) abnormal grains, in in-situ composites.

型の自己複合化材料の組織制御に有効である。粒子の量に関するプロットは図3.12になる。これは、異常成長粒子の全粒子に対する面積% (容積%と等価) である。10重量%以上の添加では直線からはずれ、粒子1個当たりの粒子の体積が減少したことを示す。

異常粒子の成長はマトリックス粒子からの物質輸送 (拡散) に基づく。小さなマトリックス粒子の平衡溶解度は核より大きいいため、加熱過程で小さな粒子の溶解と大きな粒子への析出が進行する^{19,20)}。界面における拡散が律速の場合には粒界における単位面積当たりの拡散量は、

$$J = -D_{gb} \frac{dC}{dx} \quad (3.1)$$

となる。ここで、 D_{gb} 、 dx 、 dC はそれぞれ粒界拡散定数、拡散距離、溶解する粒子と成長する粒子の平衡溶解度差、である。窒化けい素における溶解度差は次式で示される。

$$dC = \Delta C_r + \Delta C_p + \Delta C_i \quad (3.2)$$

ここで、 ΔC_r は粒径差による溶解度差、 ΔC_i は同じ大きさの粒子で形状の異なる粒子の溶解度差である。安定形状はアスペクト比4の六角柱状である。球状粒子やアスペクト比が4以上の粒子の溶解度は高い。 ΔC_p は同じ大きさの α と β の粒子の結晶構造に差に起因する溶解度差である。 β 型の粒成長の駆動力となる溶解度の粒径依存性は図3.13になると推定される。原料の球状粒子は短時間に安定形に変化するので、アスペク

ト比の差を無視すれば粒径差だけが粒成長の駆動力になる。この場合の粒成長速度は、

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma\Omega^2}{RT} DC_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \frac{1}{x} \quad (3.3)$$

ここで γ 、 Ω 、 D 、 C_0 はそれぞれ界面自由エネルギー、溶質 (窒化けい素) のモル容積、界面拡散係数、平面固体の溶解度である。 r と r_0 はそれぞれ成長する異常粒子とマトリックス粒子の粒径である。 x は粒子の平均距離である。このオストワルド成長の式によれば、異常粒子は同一条件下にあるので同様の成長速度が期待できる。粒成長の中期または終期過程ではアスペクト比4のマトリックス粒子とそれより大きなアスペクト比5の粒子が共存する。この場合には、図から予想されるように溶解度差はきわめて小さくなる。これが、大きな粒子と小さな粒子が共存できる理由である。

本研究の結果、異常成長粒子の量、分布、大きさは粒成長理論に基づき制御可能であることが示された。このため特性向上や信頼性向上を学問的にアプローチする道が開かれたと言える。実際の観察から得られた事実から、図3.14のように二重粒度分布の制御可能である範囲は核添加0.1–10wt%の間であることが分かる。

これら実験事実から現実に部品製造に利用されている α 粉末において、組織制御が単に焼結条件の制御に過ぎないことがよく説明できる。 α の焼結過程では、異常成長粒子の核形成や粒成長の位置や時間が制御で

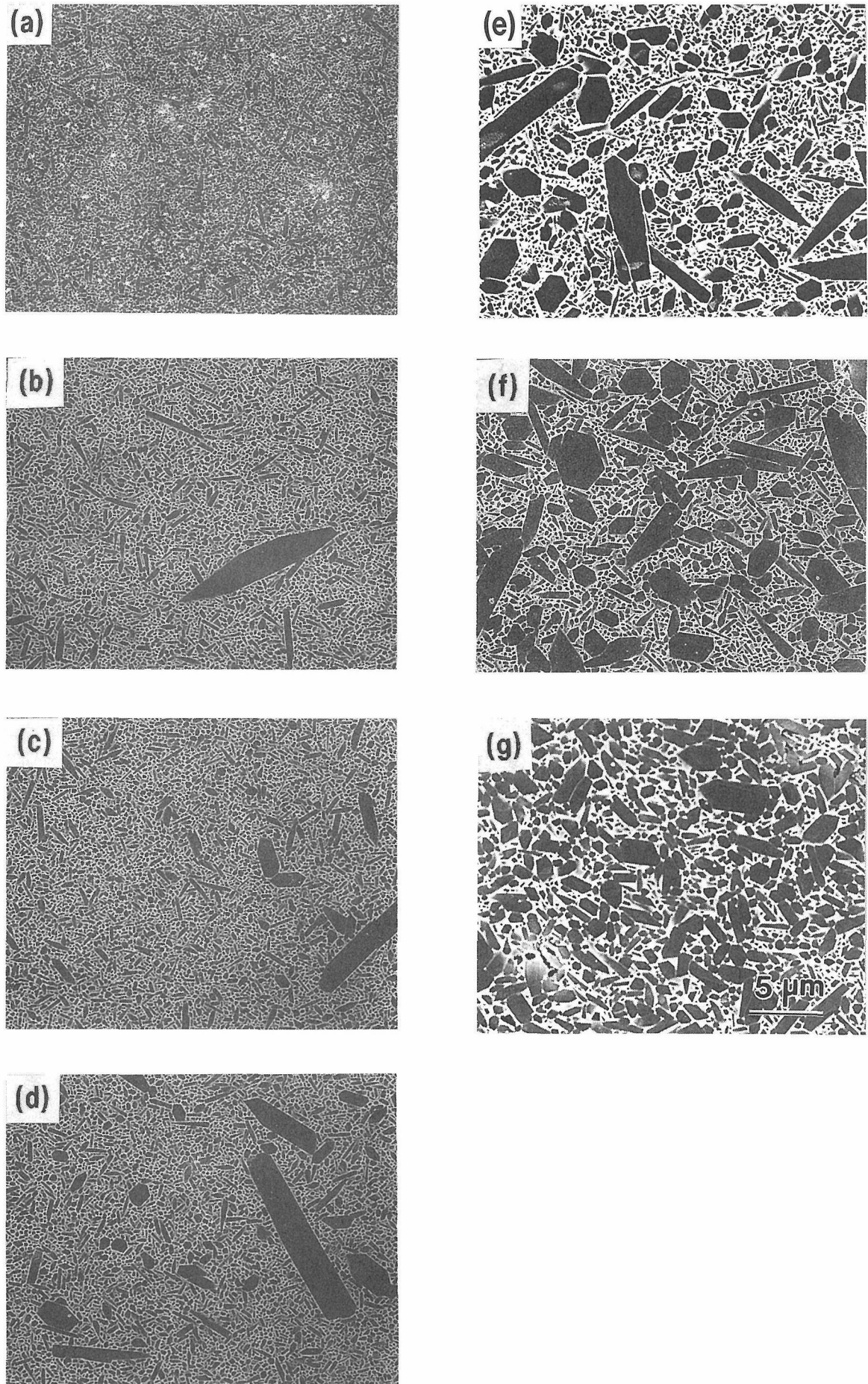


Fig.3.8 Microstructure of annealed materials with (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.3%, (d) 1.0%, (e) 3.0%, (f) 10.0%, and (g) 30.0% nuclei.

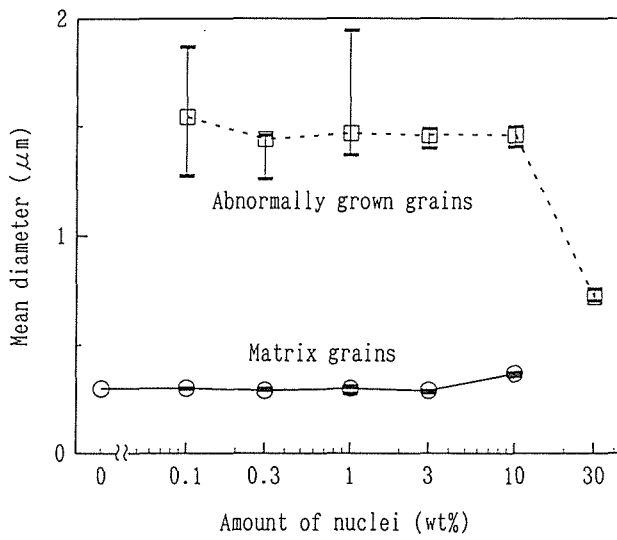


Fig.3.9 The change of average diameter of matrix and abnormal grain with the amount of nuclei.

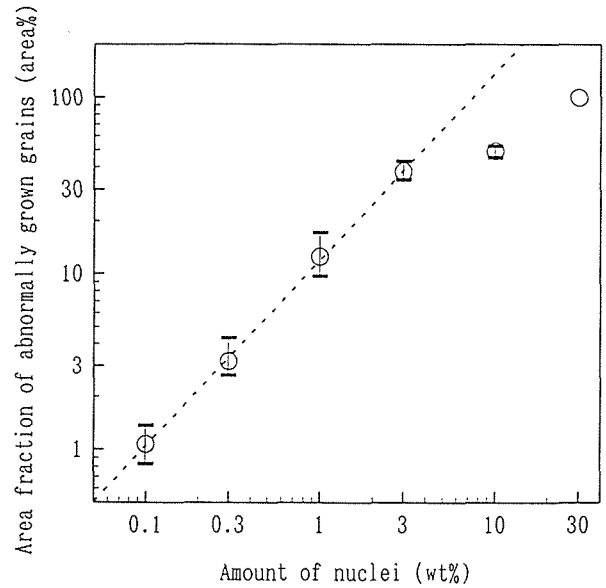


Fig.3.12 The relation between the nuclei amount and the volume fraction of abnormal grains.

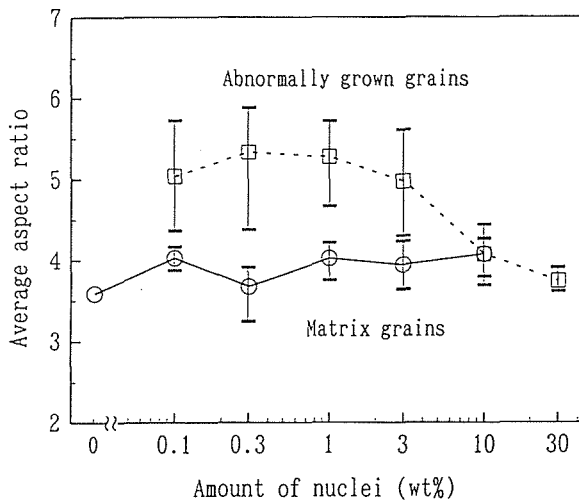


Fig.3.10 The change of average aspect ratio of matrix and abnormal grain with the amount of nuclei.

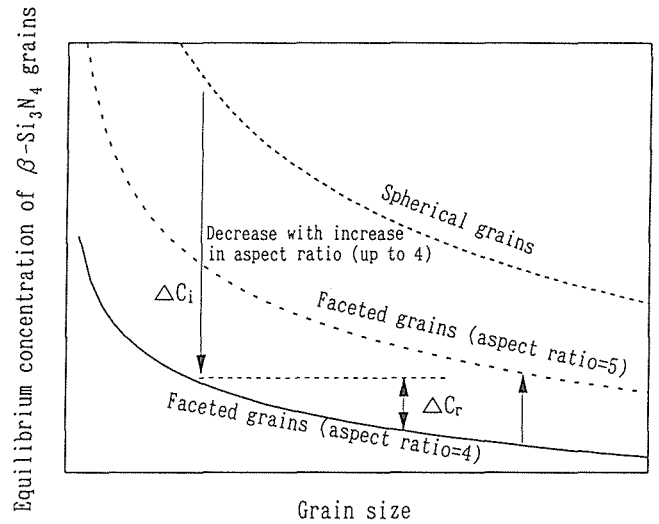


Fig.3.13 The effect of grain size and shape on equilibrium concentration.

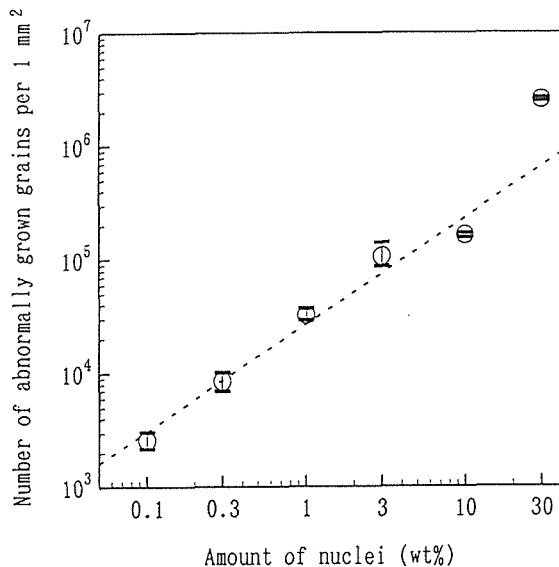


Fig.3.11 The relation between the nuclei amount and the number of abnormal grains.

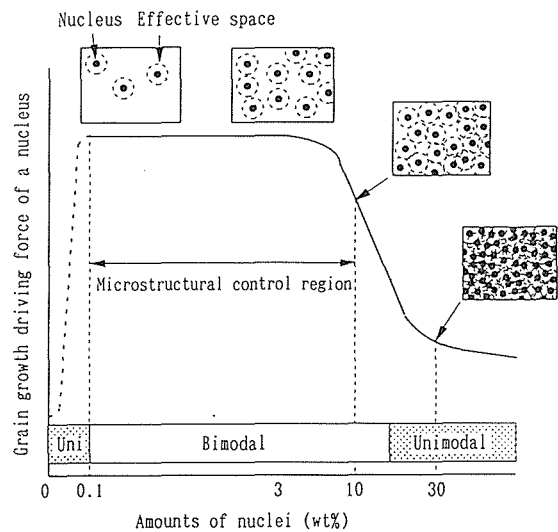


Fig.3.14 The controllable region of in-situ composite microstructure.

きない。このため異常成長粒子の量や分布は単に確率的なものとなる。そこで、 α 粉末を焼結する際に組織制御を行うには自然発生的な核よりかなり大きな核を添加するか²²⁾、高温で長時間加熱して異常粒子のみを大きくしその過程で少数粒子が選択的に成長させる^{23, 24)}、のどちらかとなる。これでは高靱性化は達成できるが、異常成長粒子が大きくなり強度は低下する。従って、強度と靱性は両立できないことになる。

3. 3. 2 部分安定化 α -サイアロン

α -サイアロンは α 型窒化けい素の固溶体であり、一般式 $M_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ で示される。この式は特定の金属(M : Li, Ca, Mg, Y, LaとCeを除くランタニド金属)が格子間に進入型固溶し、中性を保つためにSiの位置の一部がAlに、N位置の一部がOで置換されたことを意味する。しかし、Oの固溶量はわずかで、近似的にはSi-N結合がAl-N結合で置換されたものである。原料はランタニド系の場合、 $\text{Si}_3\text{N}_4-n(\text{Ln}_2\text{O}_3+9\text{AlN})$ 、となる。最近の相図は Si_3N_4 付近の相関係に注目が集まり、図3.15のように α 単相領域と $\alpha+\beta$ -サイアロンの二相領域が示されている²⁵⁾。世界的に見ると、 $\alpha+\beta$ -サイアロンの二相領域に研究が集中している。相図から明かなように、焼結体の α/β 比は $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で制御できる。

我々は α 単相と Si_3N_4 を結んだ線上の組成に注目した。 Si_3N_4 は β が高温安定なのでこの組成では $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ と α -サイアロン($x=0.3$ の組成)の二相からなるセラミックスが得られる。 $(\text{Ln}_2\text{O}_3+9\text{AlN})$ の添加量に応じて α -サイアロンの量が増加する。このような二相の出現は $\alpha+\beta$ -サイアロンとは基本的に異なる。一方は化学組成の分配に基づき、この材料は安定化剤の量による。これは部分安定化ジルコニアと全く同じ原理であり、我々は部分安定化 α -サイアロンと呼んでいる²⁶⁻²⁸⁾。

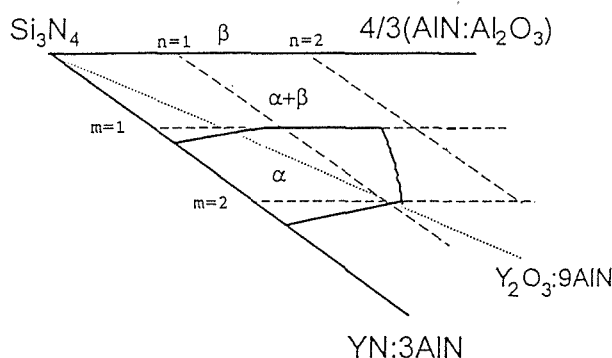


Fig.3.15 Phase relation containing α -sialon at Si_3N_4 corner.

部分安定化 α -サイアロンの微構造の特徴は、等軸状の α -サイアロン粒子の間に柱状の $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が発達することである。自己複合化組織であるが、出発原料の組成に応じて組織が制御できる。 Yb_2O_3 を用い、一般式で $x=0.2$ の組成の粉末を1700℃で予備焼結した。引き続きHIP装置を利用し、10または200MPaの窒素中で1600–1900℃で2時間処理した。3点曲げ強度とヴィッカース圧子法による破壊靱性は図3.16になる。破壊靱性は5.5–7.5MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度である。強度は低温処理程大きくなり、1.5GPa近いきわめて高強度の材料が得られた。高温で熱処理した試料ほど微構造は $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子が柱状に大きく成長した。しかしながら、破壊靱性と粒子の直径およびアスペクト比の関係は図3.17のように、従来の高靱性化理論とは逆に粒子の直径およびアスペクト比が小さい程高くなっている。亀裂進展挙動の観察すると柱状粒子は粒内破壊をしている。これは、粒界に圧縮応力が働き、粒界での破壊が起こらないことに起因すると推定される。このように、組織設計を考える場合に粒子の形状や分布のみでなく、残留応力の影響も考慮する必要があるが、これらの因子の寄与の定量的評価は今後の課題である。

3. 3. 3 炭化けい素への適用

炭化けい素の焼結は、ほう素と炭素系を中心とする焼結助剤を用いた固相焼結が有名である。焼結体は1500℃程度まで強度低下がなく、酸化性雰囲気でも使用できる数少ない高温材料である。しかし、この微構造のため粒内破壊を起こし、破壊靱性や強度値が低い問題がある。このため、使用できる応力範囲がきわめ

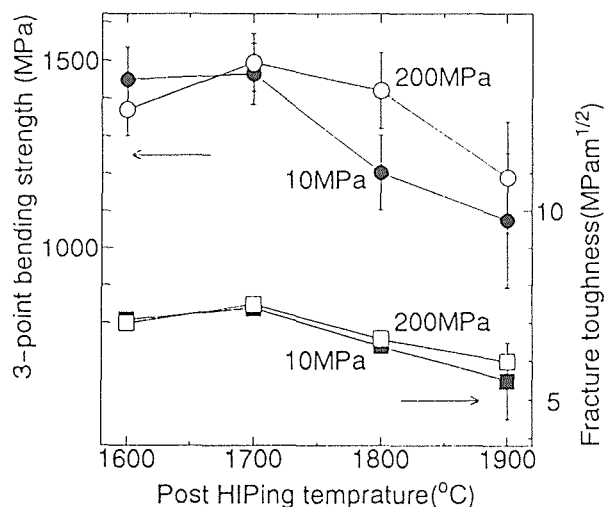


Fig.3.16 Effect of HIP treatment temperature on bending strength and fracture toughness.

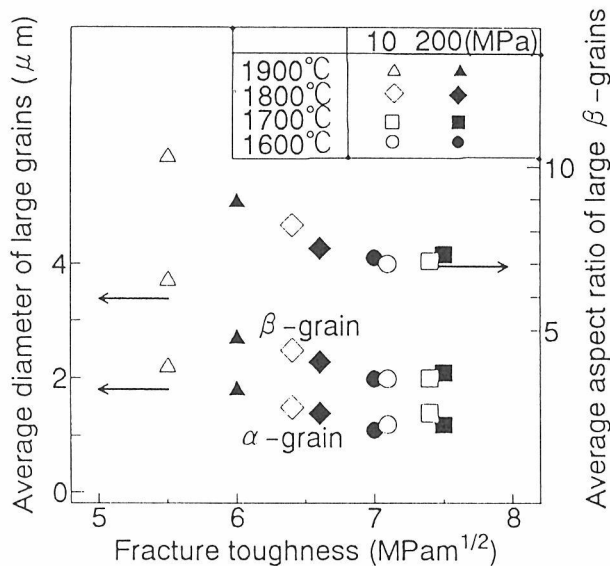


Fig.3.17 The relation between fracture toughness and average diameter or average aspect ratio of grain.

て低い上に、亀裂敏感性が大きいので使用中の強度低下が顕著である。従って、実際に炭化ケイ素が実用化されているのは、高温材料としてはでなく高硬度を利用した耐摩耗性・耐食性の分野である。このような用途では、圧縮応力下で使用されるので、上記の欠点は問題にならない。

そこで、高温強度を犠牲にしても破壊靱性や強度を向上させる研究が進められている。これは窒化ケイ素と同じように、酸化物を用いた液相焼結である²⁹⁻³¹⁾。焼結過程で原料の低温安定型の β は高温安定型の α に相転移する。窒化けい素の場合と同じで、この相転移とともに柱状粒子の発達が起こる。焼結後、粒界相はガラスとして固化する。亀裂がこの粒界を進行することによって破壊が起こるので、破壊靱性や強度は微構造に大きく影響される。最近では窒化けい素に相当する高靱性材料も開発されている。

我々はこの液相焼結に着目し、かつ窒化けい素で開発した相転移に依存しない組織制御法の適用を検討した。従来の研究では、焼結温度が1900°C以上になってしまうために相転移を避けることができなかった。そこで、原料の粒径と焼結助剤の両面から焼結の低温化を検討した^{32,33)}。その結果、平均粒径が90nmの超微粉末を7wt% Al_2O_3 、2wt% Y_2O_3 、1wt% CaO を加えてアルゴン中でホットプレスすれば、低温で相転移を起こさずに高密度に焼結することを見いだした。市販されているサブミクロン(平均粒径280nm)の場合と比較した結果は第2章(表2.2)に示してあり、その微構造は図3.18である。サブミクロンの粉末を高密度化するに

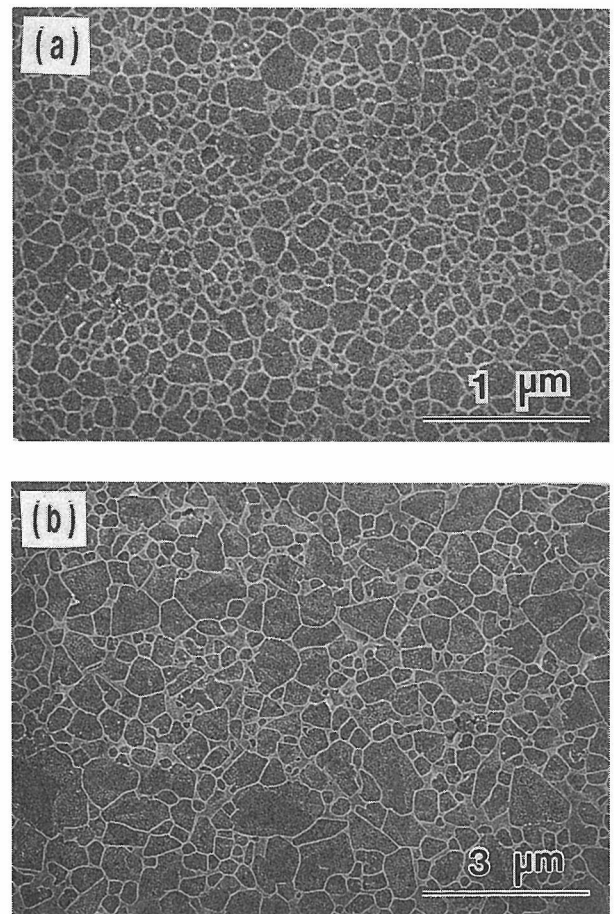


Fig.3.18 Microstructure of sintered material from (a) ultrafine, and (b) submicron powder.

は1900°Cで30分の加熱が必要であったが、この超微粉末では1750°C、15分の加熱で十分であった。加熱中に生じた α 粒子はわずか7%であり、相転移なしに焼結が進行したことがわかる。個数平均の粒径は70nmとキワめて微細であり、超塑性変形性を示した³²⁾。従来材料では最小でも2ミクロン程度の粒径であるのに対し、本研究で得られた粒子は一桁小さい。

この微細な焼結体の微構造安定性を検討するために、1850°Cで6、12時間熱処理した。加熱後の微構造は図3.19のように大きく成長し、二重の粒度分布を示した。これは画像処理で得られた粒度分布(図3.20)からもよく分かる。この熱処理に伴う相転移は12時間後でも5%であり、キワめてわずかであった。荷重を変えて圧子圧入法で測定した破壊抵抗の変化は図3.21になる。微細な試料では破壊靱性が亀裂の大きさに関係なく低い値であるのに対し、柱状組織が発達するとR曲線挙動を示し高靱性となる。亀裂進展挙動を観察したのが図3.22であり、粒子の形状に応じて複雑な破壊挙動となったのが高靱性の理由であることが明かである。

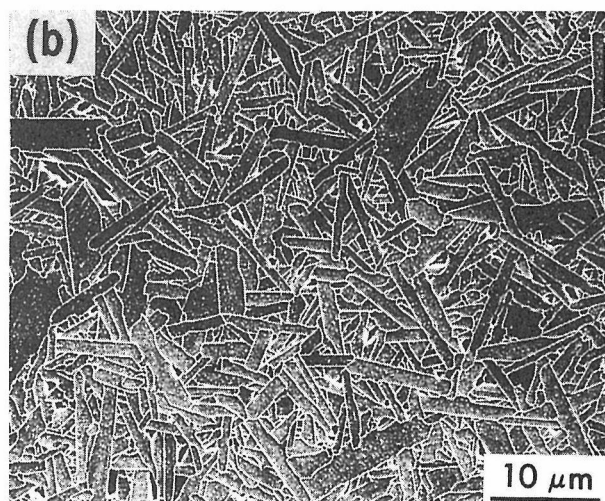
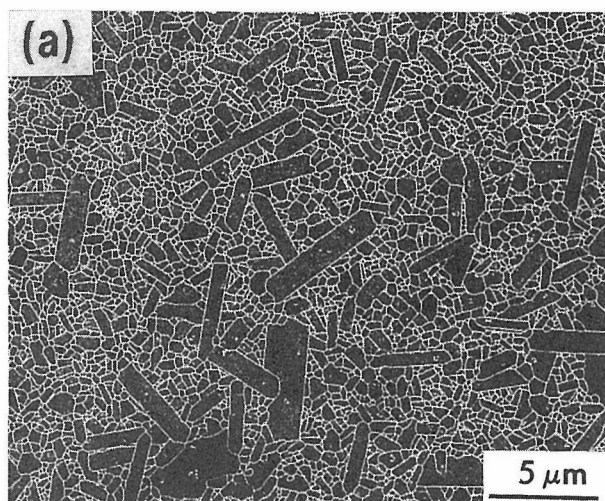


Fig.3.19 Microstructure of annealed material from ultrafine powder for (a) 6h, and (b) 12h.

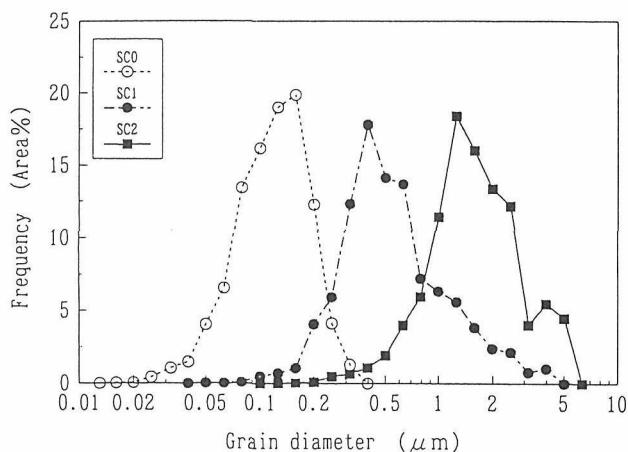


Fig.3.20 The change of grain size distribution by annealing at 1850°C.

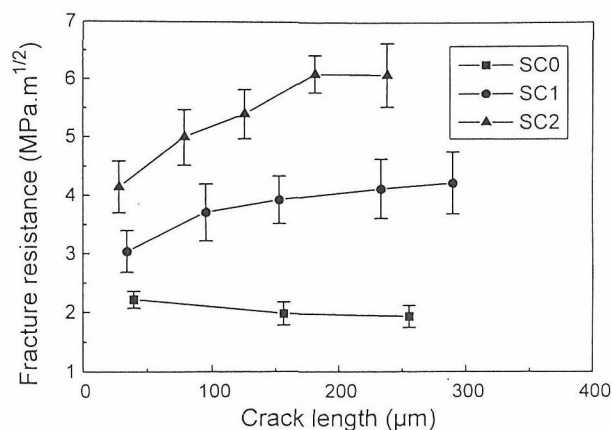


Fig.3.21 Effect of crack size on fracture resistance.

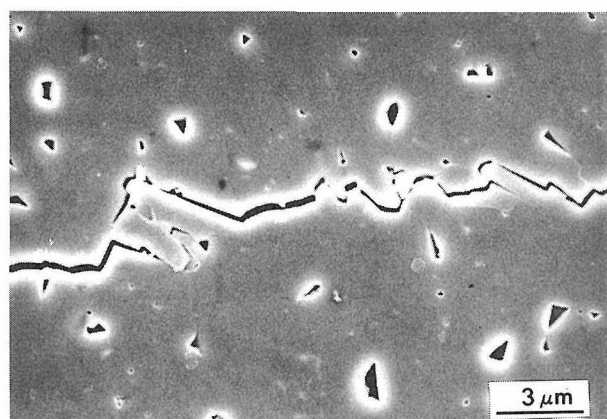


Fig.3.22 Crack growth behavior in tough SiC.

しかし、このような自然発生的な核では組織制御が不可能である。そこで、この超微細な焼結体に核としてサブミクロンの α または β 粉末を3wt%加えて焼結体を作製した。これを1850°Cに加熱すると無添加に比べ短時間で異常粒成長が進行する。例として4時間後の微構造を図3.23に示す。 α を核とした場合には多くの粒子が成長し均一な柱状粒子からなる。 β を核とした場合は異常成長粒子の数は少ない。両方とも相転移が進んでいないので、基本的には β の成長に基づく組織発現であるが、粒内における α/β 界面が粒成長を促進していると推定される³⁴⁾。このため α 粒子は小さいものも粒成長の核として有効に働く。 β の場合は一定寸法以上の粒子のみ核として有効である。一定温度では拡散による物質輸送は一定であり、核の数によって異常成長粒子の大きさが決まる。この粒成長挙動の違いは、画像解析による粒度分布の時間変化によく現れている(図3.24)。粒子内で α (6H)と β が共存することを示す格子像は図3.25である。この事実は粒子の大きさのみでなく核と成長粒子の界面構造も粒成長挙動に大きな影響を持つ事を示すもので、今後の組織制御における新しい展開の可能性を示唆する。

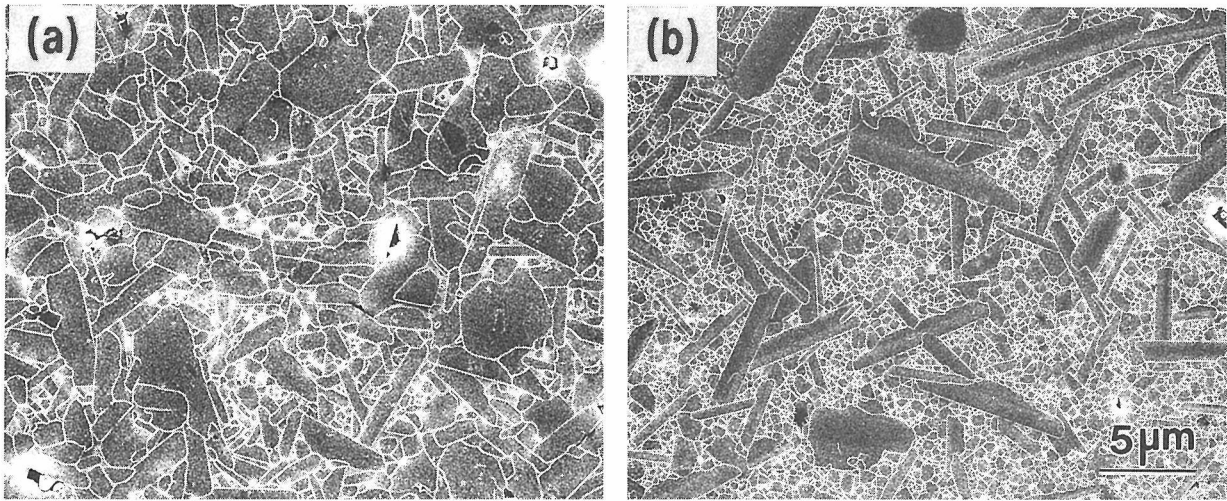


Fig.3.23 The microstructure of annealed material with 3% nuclei of (a) α , and (b) β .

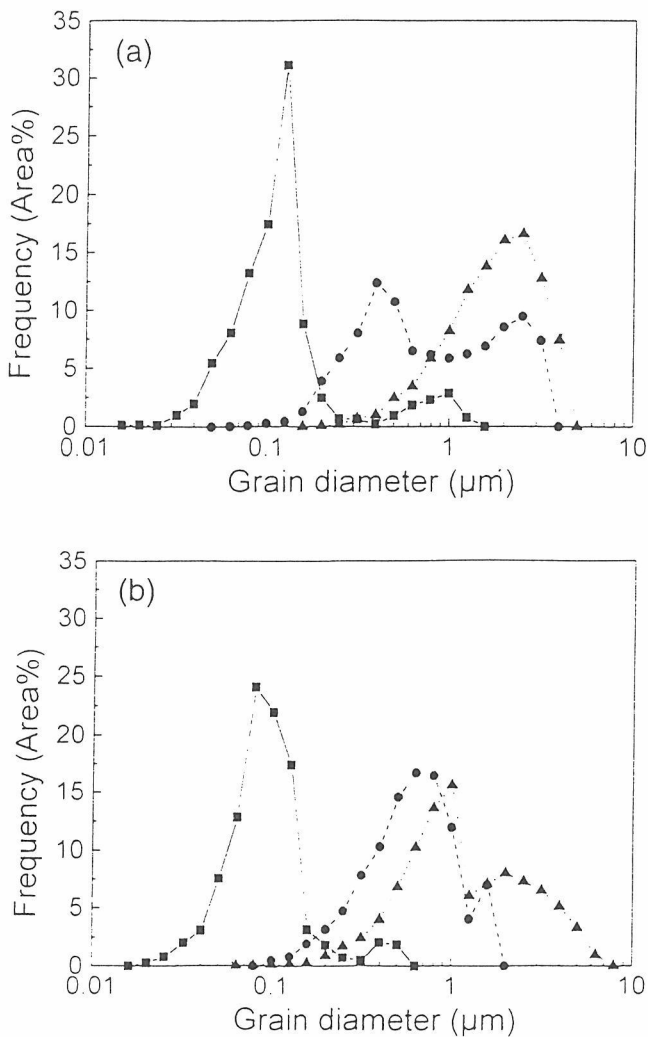


Fig.3.24 The change of grain size distribution during annealing of material with (a) α , and (b) β .

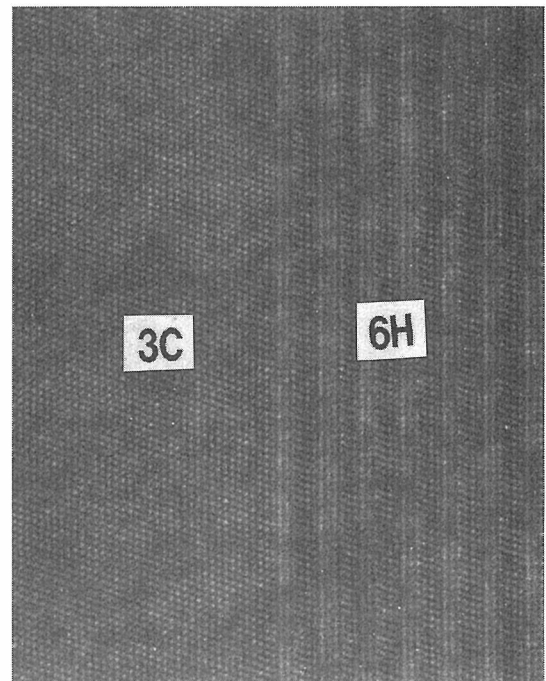


Fig.3.25 Lattice image of a boundary between 3C and 6H structure.

参考文献

- 1) N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287, 405 (1993).
- 2) M. Mitomo and N. Hirosaki, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 863 (1994).
- 3) 三友護, ニューセラミックス 7, 33 (1994).
- 4) M. Mitomo, N. Hirosaki and H. Hirotsumi, MRS Bull. 20, 38 (1995).
- 5) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, J. Am. Ceram. Soc. 71, 1050 (1988).
- 6) M. Mitomo, H. Hirotsumi, H. Suematsu and T. Nishimura, J. Am. Ceram. Soc. 78, 211 (1995).
- 7) 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之, 日本セラミックス協会論文誌 103, 464 (1995).

- 8) 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, 日本セラミックス協会論文誌 101, 1239 (1993).
- 9) H.Suematsu, Y.Bando and M.Mitomo, J. Electron Microsc. 44, 159 (1995).
- 10) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).
- 11) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- 12) 広崎尚登, 谷本誠, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 三友護, 日本セラミックス協会論文誌 102, 875 (1994).
- 13) M.Mitomo and S.Uenosono, J. Mater. Sci. 26, 3940 (1991).
- 14) M.Mitomo, T.Nishimura and H.Hirotsuru, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 32, 693 (1995).
- 15) H.Hirotsuru, M.Mitomo and T.Nishimura, Mater. Sci. Forum. 204, 515 (1996).
- 16) T.Nishimura, Y.Bando, M.Mitomo and H.Suematsu, Fourth Euro Ceramics 4, 265 (1995).
- 17) 西村聡之, 三友護, 広津留秀樹, 粉体および粉末冶金 42, 1457 (1995).
- 18) H.Emoto and M.Mitomo, J. Eur. Ceram. Soc. 17, 797 (1997).
- 19) R.Warren and M.B.Waldron, Powder Metall. 15, 166 (1972).
- 20) M.Schreiner, Th.Schmitt, E.Lassner and B.Lux, Powder Metall. Int. 16, 180 (1984).
- 21) S.Sarian and H.W.Weart, J. Appl. Phys. 37, 1675 (1966).
- 22) K.Hirao, M.Ohashi, M.E.Brito, and S.Kanzaki, J. Am. Ceram. Soc. 78, 1687 (1995).
- 23) C-W.Li and J.Yamanis, Ceram. Eng. Sci. Proc. 10, 632 (1989).
- 24) T.Kawashima, H.Okamoto, H.Yamamoto and A.Kitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 320 (1991).
- 25) A.Bartek, T.Ekstroem, H.Herbertsson and T.Johansson, J. Am. Ceram. Soc. 75, 432 (1992).
- 26) 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政, 三友護, 窯協誌 94, 193 (1986).
- 27) K.Ishizawa, N.Ayuzawa, A.Shiranita, M.Takai, N.Uchida and M.Mitomo, Ceramic Materials and Components for Engines (1986) p.511.
- 28) A.Shiranita, K.Ishizawa, N.Ayuzawa, M.Takai, M.Yoshikawa and M.Mitomo, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 907 (1994).
- 29) M.Omori and H.Takei, J. Am. Ceram. Soc. 65, C-92 (1982).
- 30) M.A.Mulla and V.D.Kristic, Am. Ceram. Soc. Bull. 70, 439 (1991).
- 31) N.P.Padture, J. Am. Ceram. Soc. 77, 519 (1994).
- 32) M.Mitomo, Y.W.Kim and H.Hirotsuru, J. Mater. Res. 11, 1601 (1996).
- 33) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 78, 3145 (1995).
- 34) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, Korean J. Ceram. 2, 152 (1996).
- 35) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 80, 99 (1997).

第4章 耐熱性窒化けい素の作製に関する研究

4.1 目的

窒化けい素は靱性が高く、高温で高い強度を維持することから高温構造材料として実用化が進められている。その高温特性は粒界相の特性に大きく影響される。粒界相は焼結助剤として添加した成分が窒化けい素粒子間に固化したもので、高温で軟化したり、物質移動の経路となるため、高温強度、クリープ特性を支配する。 Y_2O_3 を添加して焼結した材料は粒界相の粘度が高く、高温強度が高い¹⁾。近年、粒界相に融点が高い希土類けい酸化物(RE_2SiO_5 あるいは $RE_2Si_2O_7$: REは希土類元素)を結晶化させる試みがなされている²⁻⁴⁾。これらの材料は高い耐熱性を持つが、焼結が難しく^{1,2,4)}、粒界相を結晶化する場合に長時間の熱処理を要する^{2,4)}。また結晶化後も粒界相と窒化けい素粒子間に軟化点の低い非晶質相が残存し逆に高温特性が低下したり⁴⁾、窒化けい素と粒界相の熱膨張係数の差から、結晶化処理後に残留応力や微小亀裂が発生し、常温強度が低下する場合もある^{4,5)}。このような希土類けい酸化物を粒界相とする窒化けい素の問題点の一因として、窒化けい素と粒界の希土類けい酸化物の化学組成が大きく異なることがあげられる。希土類けい素酸窒化物は窒素を含むため、希土類けい酸化物と比較すると化学組成が窒化けい素に近く、粒界相として望ましいと考えられる。そこで本章では、希土類けい素酸窒化物を粒界相とする窒化けい素を作製し、高温特性を検討する。

4.2 Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 の相関係

4.2.1 緒言

窒化けい素原料の粒子の表面には SiO_2 が存在する。したがって、希土類酸化物 RE_2O_3 を添加して作製した窒化けい素の粒界相の組成は Si_3N_4 - SiO_2 - RE_2O_3 系の3成分系の状態図上にあらわされる。高い高温強度が得られるとして広く用いられている Y_2O_3 を単独添加あるいは SiO_2 と同時添加する場合^{1,2,6)}、粒界の組成は Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 系の状態図(図4.1(a))上にあらわされる⁷⁾。この状態図上にはY-Si-O-Nから成るイットリウムけい素酸窒化物が4種類ある。 $Y_2Si_3O_3N_4$ は耐酸化性が低く⁸⁾、 $YSiO_2N$ は熱分解温度が約1400℃と低いため、粒界相としては不適である。 $Y_4Si_2O_7N_2$ は平衡状態

では Si_3N_4 とは共存できない。 $Y_2Si_2O_7$ は融点が高く、耐酸化性に優れているため、 $Y_2Si_2O_7$ と Si_3N_4 を結ぶ線上あるい $Y_2Si_2O_7$ - Si_3N_4 - Si_2N_2O の三角形内の組成で窒化けい素の合成が行われてきた^{2,6)}。一方、 Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 系の状態図(図4.1(b))では、 $YSiO_2N$ 型、 $Y_{10}(SiO_4)_6N_2$ 型の化合物は存在しない⁴⁾。従って $Yb_4Si_2O_7N_2$ は平衡状態において窒化けい素と共存できる。しかし、 $Yb_2Si_3O_3N_4$ については、Hoffmannらの報告している状態図上にはこの化合物は存在しないが⁴⁾、Willsらは粉末X線回折データを報告しており⁹⁾、 Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 系の状態図はいまだ確定していない。そこで、本節では Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 系の状態図を検討する¹⁰⁾。

4.2.2 実験方法

窒化けい素(SN-E10, 宇部興産製)、 Yb_2O_3 (純度99.9%, 信越化学製)、 SiO_2 (特級, 和光純薬製)を、組成が $YbSiO_2N$ 、 $Yb_2Si_3O_3N_4$ 、 $Yb_4Si_2O_7N_2$ 、 $Yb_{10}(SiO_4)_6N_4$ となるように秤量し、窒化けい素のポットとボールを用いヘキサン中で、遊星ミルにて2時間混合した。乾燥後、乳鉢にて解砕し原料粉とした。焼結はホットプレス法を用いた。内径10mmの黒鉛製の円筒型を用い、窒素気流中、圧力20MPa、昇温速度10℃/分、最高温度1750℃にて1時間保持した後、加熱を止め炉冷した。焼結体を粉碎し、粉末X線回折法(APD1700, Philips, Eindhoven, The Netherlands)により結晶相の同定を行った。格子定数の測定には標準試料としてけい素を用いた。

4.2.3 実験結果と考察

焼結後の $Yb_4Si_2O_7N_2$ の粉末X線回折チャートを、 $La_4Si_2O_7N_2$ の結晶構造データを基に指数付けした¹¹⁾。格子定数の計算には最小二乗法を用いた。得られた $Yb_4Si_2O_7N_2$ の粉末X線回折データを表4.1に示す。格子定数はMarchandらの報告¹²⁾とほぼ一致し、Willsらの報告⁹⁾よりも小さな値となった。

$Yb_2Si_3O_3N_4$ のチャートの形はWillsらの報告⁹⁾とは異なり、 $Y_2Si_3O_3N_4$ に類似していた¹³⁾。 $Y_2Si_3O_3N_4$ の結晶構造は高分解能電子顕微鏡を用いて決定されている¹⁴⁾。これらのデータを基に $Yb_2Si_3O_3N_4$ のチャートの指数付けを行った。結果を表4.2に示す。得られた格子定数

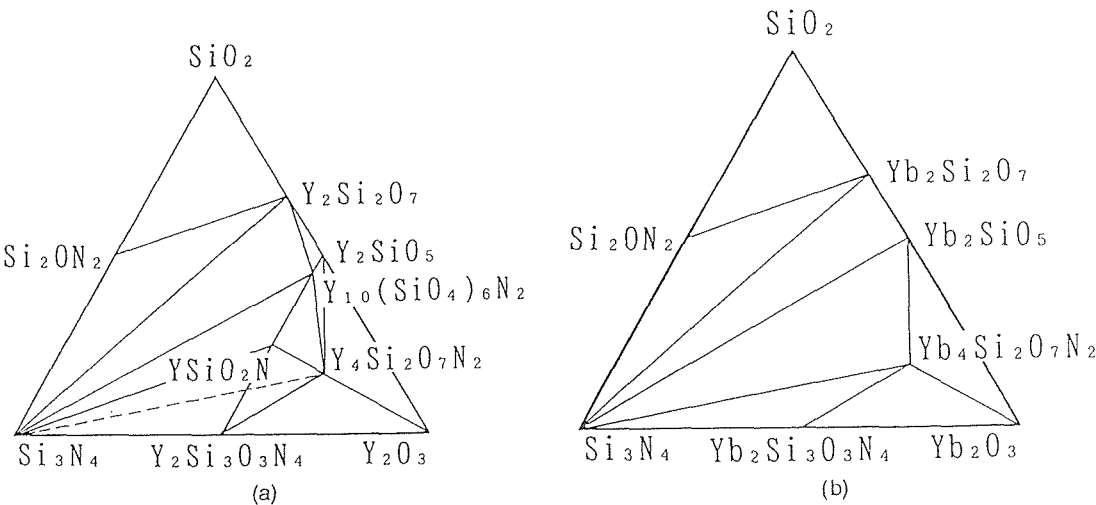


Fig.4.1 Phase relationships in the system (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and (b) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ at 1750°C .

Table 4.1 X-ray powder diffraction data of $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} /nm	<i>d</i> _{cal} /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
020	0.5095	0.5150	1
200	0.4971	0.5033	2
$\bar{1}20$	0.4544	0.4584	4
210	0.4476	0.4522	19
$\bar{2}11$	0.4430	0.4478	1
$\bar{2}20$	0.3571	0.3599	2
$\bar{1}12$	0.3487	0.3505	<1
012	0.3300	0.3316	2
130	0.3229	0.3249	2
310	0.3165	0.3190	21
$\bar{1}22$	0.3004	0.3020	100
022	0.2872	0.2896	19
112	0.2848	0.2884	13
$\bar{2}30$	0.2821	0.2836	34
$\bar{3}20$	0.2792	0.2811	68
040	0.2565	0.2575	12
400	0.2493	0.2516	17
$\bar{4}02$	0.2485	0.2486	8
$\bar{2}03$	0.2468	0.2465	17
$\bar{2}32$	0.2444	0.2447	3
410	0.2422	0.2444	4
$\bar{1}13$	0.2401	0.2400	4
321	0.2387	0.2383	1
$\bar{3}32$	0.2255	0.2253	6
$\bar{4}22$	0.2242	0.2239	6
$\bar{1}42$	0.2112	0.2119	3
241	0.2081	0.2085	<1
312	0.2034	0.2050	<1
$\bar{4}32$	0.2016	0.2014	8
$\bar{2}33$	0.2003	0.2002	7
123	0.1965	0.1961	15
$\bar{4}23$	0.1950	0.1952	3
$\bar{3}42$	0.1942	0.1950	2
$\bar{2}04$	0.1860	0.1864	14
341	0.1858	0.1860	15

Monoclinic, $P2_1/m$, $a = 1.0712$ nm, $b = 1.0299$ nm, $c = 0.7456$ nm, and $\beta = 110.56^\circ$.

Table 4.2 X-ray powder diffraction data of $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$.

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs} /nm	<i>d</i> _{cal} /nm	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
110	0.5329	0.5340	5
001	0.4865	0.4874	18
200	0.3774	0.3777	7
111	0.3596	0.3600	10
210	0.3376	0.3378	22
201	0.2986	0.2985	21
211	0.2775	0.2776	100
220	0.2670	0.2670	4
300	0.2505	0.2518	4
002	0.2437	0.2437	15
310	0.2388	0.2388	19
221	0.2342	0.2342	1
102	0.2319	0.2319	2
301	0.2236	0.2237	1
112	0.2217	0.2217	2
311	0.2145	0.2145	8
202	0.2049	0.2048	4
212	0.1977	0.1976	26
321	0.1925	0.1925	1
400	0.1889	0.1888	7
410	0.1832	0.1832	8

Tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, $a = 0.7553$ nm, and $c = 0.4874$ nm.

はMarchandらの報告¹²⁾とほぼ一致する。Willsらの報告⁹⁾と比較すると、*a*, *c*軸とも約半分の値となっている。

YbSiO_2N , $\text{Yb}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$ 組成の粉末を焼結した試料は、いずれも Si_3N_4 , Yb_2SiO_5 , $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ から成ることがわかった。以上の結果から、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の 1750°C における相関係は図4.1(b)のようになることが確認された。

ホットプレス法にて焼結を行う場合と同様に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 組成の混合粉体を加熱し続け、急激に収縮が始まる温度を測定することにより、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の融点を求めたところ、 1870°C となった。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系の化合物の融点を表4.3にまとめた。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の融

Table 4.3 List of melting or decomposition temperature of compounds in the system Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 .

Compounds	Temperature / °C
Si_3N_4	~1900
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	~1900
$\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$	>1900
$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	1870
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1850
Yb_2SiO_5	1950
Yb_2O_3	~2250
SiO_2	1720

点は1870℃であり、 Yb_2SiO_5 の1950℃よりも低いが、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の1850℃よりもわずかに高い。 $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ の融点は1900℃以上と高いが、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ は耐酸化性が低く⁸⁾、 $\text{Yb}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ も同様に耐酸化性は高くないと推測される。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は Si_3N_4 と平衡状態で共存可能であり、融点も高いことから、窒化けい素材料の粒界相として望ましい化合物であるといえる。

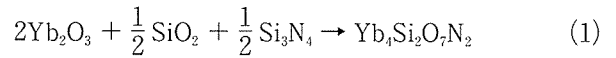
4.3 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の作製

4.3.1 緒言

前節では $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は Si_3N_4 と平衡状態で共存可能であり、融点は1870℃と高く、窒化けい素の粒界相として望ましいことが示唆された。これまで希土類けい素酸窒化物を粒界相とする窒化けい素は、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ を粒界相とする材料のみ報告されており、すぐれた高温特性を示すが^{8,15)}、焼結が難しく、1000℃付近での耐酸化性に問題がある¹⁶⁾。そこで本節では $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の作製を試み、焼結性、粒界相の結晶化を検討した。さらに常温での機械的性質を測定した^{10,17)}。

4.3.2 実験方法

Yb_2O_3 (純度99.9%, 信越化学製) と SiO_2 (特級, 和光純薬製) のモル比が $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 4$ となり、窒化けい素(SN-E10, 宇部興産製)の割合が50.0~97.0mol%となるように粉末を秤量した。この組成は図4.1(b)で Si_3N_4 と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を結ぶ線上の組成になる。これらの粉末を窒化けい素のポットとボールを用い、ヘキサン中で、遊星ミルにて2時間混合した。乾燥後、乳鉢にて解砕し原料粉とした(以下Yb系と記す)。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ は(1)式の反応により生成する。



焼結はホットプレス法を用いた。内径10mmの黒鉛製の円筒型を用い、窒素気流中、圧力20MPa、昇温速度10℃毎分、最高温度1750℃にて1時間保持した後、加熱を止め炉冷した。加熱中の加圧ロッドの変位から緻密化挙動を測定した。焼結体を粉砕し、粉末X線回折法(APD1700, Philips, Eindhoven, The Netherlands)により結晶相の同定を行った。比較のため、 Yb_2O_3 に替えて、 Y_2O_3 (純度99.9%, 信越化学)を用いて同様の実験を行った。組成は図4.1(a)で Si_3N_4 と $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を結ぶ点線上の組成になる(以下Y系と記す)。

曲げ試験用の試験片は以下のように作製した。窒化けい素97.6mol%, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が2.4mol%となるように秤量した粉末をホットプレス法にて焼結し、直径33mm、厚さ約3.5mmの焼結体を得た。焼結条件は緻密化挙動の測定と同様だが、十分緻密化を進めるため保持時間を4時間とした。この焼結体から角柱状の試験片を切り出し、JIS-R-1601¹⁸⁾に準拠した研削加工を施し、3×3×25mmの試験片とした。曲げ強度は材料試験機(Instron社製1123)を用い、大気中で測定した。スパン10mm-20mmの4点曲げ、クロスヘッドスピードは0.5mm毎分とした。5試験片の強度を測定し、平均値と標準偏差を求めた。弾性率の測定にはパルスエコー法(Explorer 9000, Matec Instrument, Inc.)を用いた。ビッカース硬さは圧入荷重9.8Nの条件で測定した。Indentation Fracture法(IF法)を用いて破壊靱性 K_{IC} [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$] を測定した。鏡面研磨面にビッカース圧子を圧入してメジアン亀裂を発生させ、圧痕の大きさと亀裂長さ C [m] から(2)式を用いて算出した。

$$K_{IC} = 0.018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (2)$$

ただし E [GPa]:弾性率, HV [GPa]:ビッカース硬さ, P [N]:圧入荷重である¹⁹⁾。

焼結体の一部を鏡面研磨し、 $\text{CF}_4+7.8\%\text{O}_2$ ガスを用いてプラズマエッチングを施し、走査型電子顕微鏡(JSM-6400, 日本電子, 東京)により微構造の観察を行った。

4.3.3 結果と考察

粉末X線回折法によりホットプレス後の焼結体の結晶相を同定したところ、Yb系ではいずれの組成の試料にも Si_3N_4 と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が、Y系では Si_3N_4 、 YSiO_2N 、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ が存在し、図4.1(a), (b)と一致することが

確認された。原料組成が94.1mol%窒化けい素、4.7mol% Yb_2O_3 あるいは Y_2O_3 、1.2mol% SiO_2 の場合のホットプレス時の緻密化曲線を図4.2に示す。各化合物の理論密度は Si_3N_4 が3.21, $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が7.66, YSiO_2N が4.28, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ が4.28(単位は Mgm^{-3})として計算した。Yb系の場合、1550℃から徐々に緻密化が開始し、1650℃を超えると緻密化が加速され、1750℃30分保持以降、緻密化速度は低下した。最終密度は約94%であった。Y系の場合、全体的に緻密化の進行が遅く、最終到達密度は約72%と低かった。図4.3にホットプレス後の焼結体の密度と原料粉体中の窒化けい素の割合の関係を示す。Yb系では窒化けい素量が89.1%までは焼結体密度は98%以上であるが、さらに窒化けい素の割合が増加すると密度は低下する。Y系の場合、窒化けい素量が72.2%を超えると密度は急激に低下する。Y系と比較するとYb系の方が焼結性が高いことがわかる。Yb系の材料の焼結温度は1750℃と

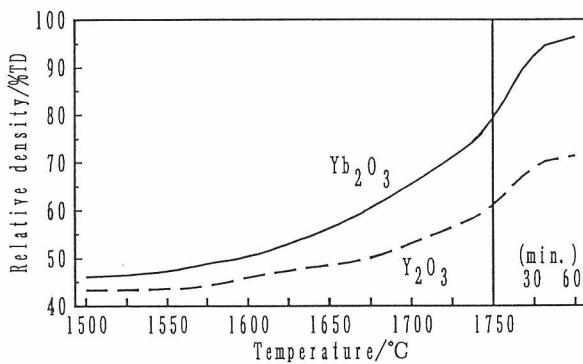


Fig.4.2 Densification behavior of silicon nitride with 4.7mol% Yb_2O_3 or Y_2O_3 and 1.2mol% SiO_2 during hot-pressing.

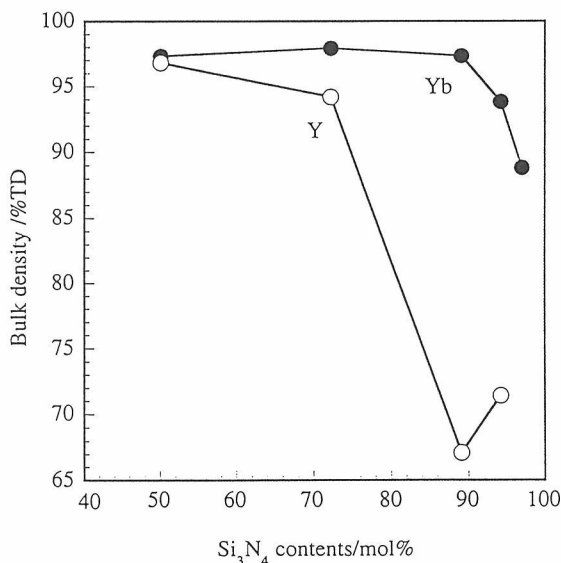


Fig.4.3 Dependence of bulk density of hot-pressed silicon nitride at 1750℃ on silicon nitride content in starting powders.

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の融点1870℃よりも低い、緻密化の機構は液相焼結であると考えられる。 Yb_2O_3 - SiO_2 系の液相生成の最低温度は1650℃である²⁰⁾。図4.2で急激な緻密化が1650℃付近から開始したことから、本実験で作製した Yb_2O_3 と SiO_2 を同時添加した材料は、1650℃で液相を生成したと考えられる。液相生成後は緻密化が進み、最終的に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする緻密な窒化けい素が生成した。Y系の場合、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ が生成したが、この化合物の生成が緻密化の進行が遅い理由と考えられる。

曲げ試験用試験片のかさ密度は98.3%, 粉末X線回折法による同定では β 型の Si_3N_4 と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が検出された。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相に結晶化させる場合、ガス圧焼結後、文献2では1400℃24時間²⁾、文献4では1250℃12時間⁴⁾の熱処理を行っている。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の場合はホットプレス中に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の結晶化が進行しており、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料よりも粒界相の結晶化が容易であることがわかる。

曲げ試験用試験片から小片を切り出し、鏡面研磨した後、プラズマエッチングを施した面の走査型電子顕微鏡写真を図4.4に示す。大粒径の棒状の長く成長した粒子と、針状の小粒径の粒子から成る自己複合化組織である。

表4.4に機械的性質をまとめた。ビッカース硬さ15.7GPa、弾性率303GPaは従来報告されているホットプレス焼結窒化けい素とほぼ同等の値である^{21,22)}。IF法により測定した破壊靱性 $5.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ は自己複合化組織をもつ窒化けい素の典型的な値である。平均曲げ強度977MPaも従来報告されているホットプレス焼結窒化けい素の強度とほぼ同等である^{6,15)}。

以上の結果から、ホットプレス法を用いて作製した

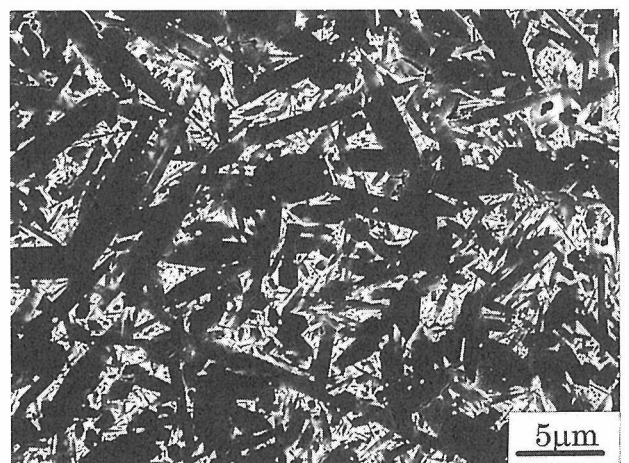


Fig.4.4 Microstructure of silicon nitride with 2.4mol% $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

Table 4.4 Mechanical properties of silicon nitride with 2.4mol% $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$.

Vickers hardness	15.7 GPa
Elastic Modulus	303 GPa
Fracture toughness	5.9 MPam ^{1/2}
Bending strength	977 ± 67 MPa

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素は、粒界相の結晶化が容易であり、自己複合化組織を持ち、室温の機械的性質は従来報告されているホットプレス窒化けい素とほぼ同等であることがわかった。

4.4 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の

高温強度

4.4.1 緒言

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の粒界相の結晶化はホットプレス焼結中に進行することが前節でわかった。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の融点は1870℃と高いため、前節で作製した窒化けい素は高い高温強度を持つことが期待される。そこで本節では高温強度を測定した¹⁷⁾。

4.4.2 実験方法

前節で作製した曲げ試験片の高温強度を測定した。材料試験機(1123, Instron社製)にモリブデンを発熱体とした炉を組み込み、窒素気流中1200, 1350, 1500℃にて曲げ強度を測定した。曲げ治具は黒鉛製、支点は炭化けい素製である。スパン10mm-20mmの4点曲げ、クロスヘッドスピードは0.5mm毎分とした。各温度、5試験片の強度を測定し、平均値と標準偏差を求めた。試験後の破面を走査型電子顕微鏡(JSM-6400, 日本電子)を用いて観察した。また透過型電子顕微鏡(JEM2000EX, 日本電子)を用いて粒界相の観察を行った。

4.4.3 結果と考察

図4.5(a)に $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の曲げ強度と温度の関係を示す。比較のため、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料の強度を併せて記した^{3,4)}。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の強度は、室温の977MPaから測定温度の上昇に伴い、1200℃で775MPa、1350℃で728MPaと徐々に低下する。1500℃では急激に減少するが、484MPaと高い強度を維持している。窒化けい素の1500℃での強度はSmithが Y_2O_3 を6mass%あるいは13mass%添加し、ホットプレスにより作製した材料について報告しており、強度はそれ

ぞれ380MPa、500MPaであった⁶⁾。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする材料の強度はこれらの値と同等である。

図4.5(b)に常温強度に対する相対強度を温度に対してプロットした。11.82mol% SiO_2 , 5.91mol% Yb_2O_3 を添加しガス圧焼結後、1400℃24時間結晶化処理を行うことにより得られた $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料(図4.5中では $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (3)と表示)は1300℃で相対強度0.91と高い値を示すが、図4.5(a)から明かなように全体的に強度値は低い。1.6mass% SiO_2 , 13.14mass% Yb_2O_3 を添加し、ガス圧焼結後、1250℃12時間結晶化処理を行うことにより得られた $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料(図4.5中では $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (4)と表示)と比較すると、温度上昇に伴う強度低下は $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする材料の方が緩やかである。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (4)の1200℃での相対強度は約0.5であり、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする材料の1500℃での相対強度とほぼ等しい。以上の比較から、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の高温での強度は、耐熱性が高い $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素と同等であり、本材料は高い耐熱性を有していることがわかる。

図4.5で $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の強度

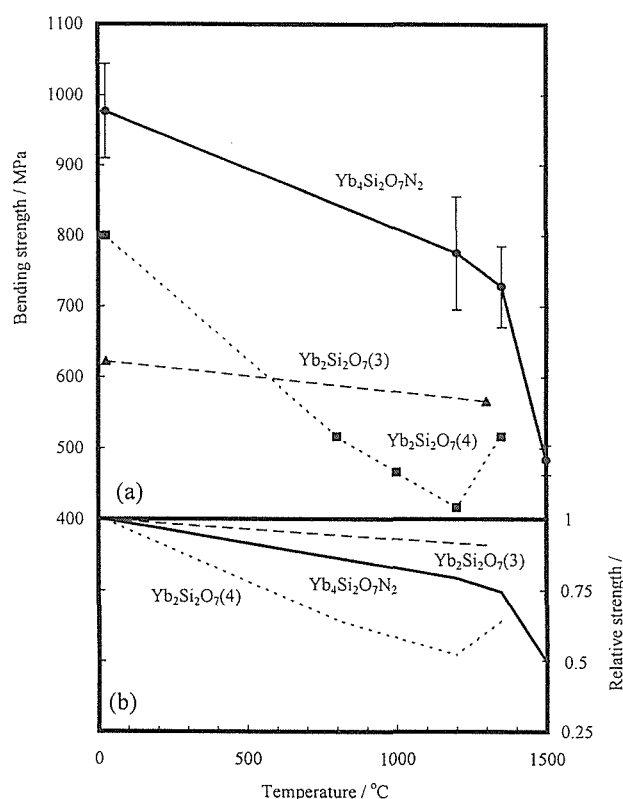


Fig.4.5 High temperature strength of silicon nitride with $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^{3,4)}. (a) Absolute value of strength and (b) Relative strength for room temperature strength. $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (3) and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (4) means strength data from reference 3 and 4, respectively.

は1350℃から1500℃の間で急激に低下した。窒化けい素材料の高温強度が粒界相の軟化により低下した場合、曲げ試験時の荷重－変位の関係が線形ではなく上に凸の曲線になり、破壊時の歪が大きくなる⁶⁾。この急激な強度低下の原因を明らかにするために、1200、1350、1500℃での曲げ試験時の荷重－変位線図を検討した(図4.6)。いずれの温度においても荷重－変位線図は直線で、破壊時の変位もほぼ同じであり、1500℃においても粒界相の軟化は起こっていないと考えられる。

次に曲げ試験後の各破面を検討した。各試料の破面を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察したが、破壊源を特定することは難しかった。室温、1200、1350℃の破面は全体的に凹凸が激しく(図4.7(a))、1500℃での破面は全体的に平坦である(図4.7(b))。さらに高倍率で観察した結果を図4.8に示す。室温、1200、1350℃の破面上の粒子の角部は鋭いが、1500℃の粒子の角部は丸みを帯びている。これらの破面観察の結果から、1500℃では粒界の軟化が起こり、低速亀裂進展が起こっている可能性が示唆される。荷重－変位線図に非線形挙動は見られないが、この材料の1500℃での破壊には低速亀裂進展の影響が大きいものと考えられる。

透過型電子顕微鏡による粒界相の観察結果を図4.9に示す。図4.9(a)で、右上の暗い部分が $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、左上と下方が Si_3N_4 である。 Si_3N_4 と $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の間に2.5-3.0nmの非晶質相が存在している。図4.9(b)に他の視野の粒界相を示す。右上が $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 、左上と下が Si_3N_4 である。この視野では(a)で見られた非晶質相

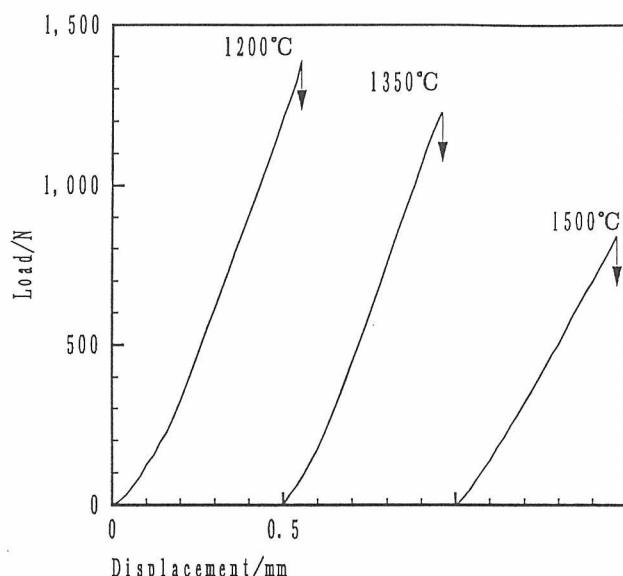


Fig.4.6 Load-displacement curves of bending test at high temperature.

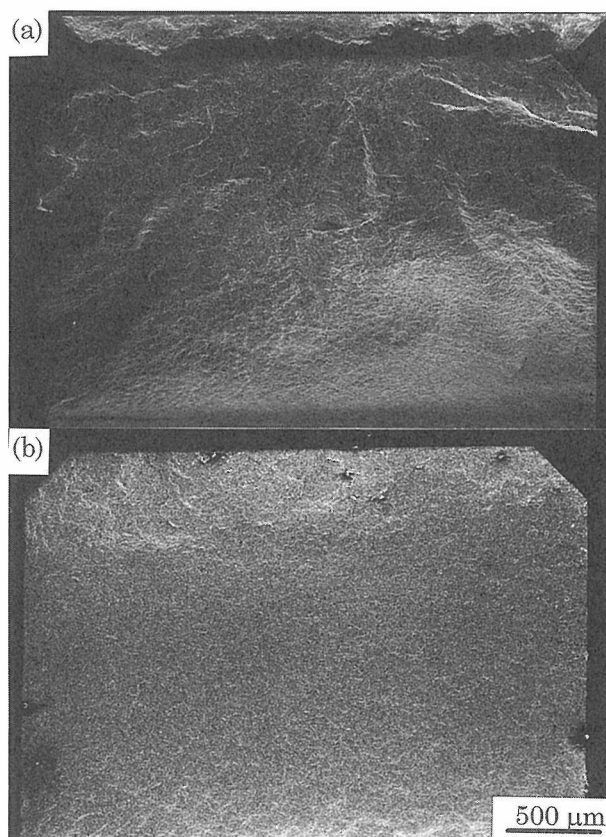


Fig.4.7 Typical fractured surfaces of silicon nitride with $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ after bending test at (a) room temperature and (b) 1500℃.

は観察されない。しかしこの粒界相に10分間電子線を照射したところ、非晶質相が生成した。したがって図4.9(a)の非晶質相はこの電子線照射による非晶質化により生成した可能性が考えられる。文献2の $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料では1400℃で24時間結晶化処理を行った後も完全には結晶化していない粒界三重点が観察された²⁾。文献4の $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする窒化けい素の場合、粒界の結晶化のため1250℃で12時間結晶化処理を行ったが、粒界相中の約30vol%がガラス相として残存していることが電子顕微鏡を用いて確認されている⁴⁾。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素の場合はホットプレス焼結中に結晶化が起っており、非晶質相が存在しない Si_3N_4 - $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 界面が観察されたことから、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料と比較すると結晶化が容易であることがわかる。また高融点の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ が粒界に結晶化しているため、 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素が1500℃においても高い強度を維持しているものと考えられる。

4.5 結言

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ を粒界相とする窒化けい素を作製し、耐熱性を検討した。粒界相の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ はホットプレス

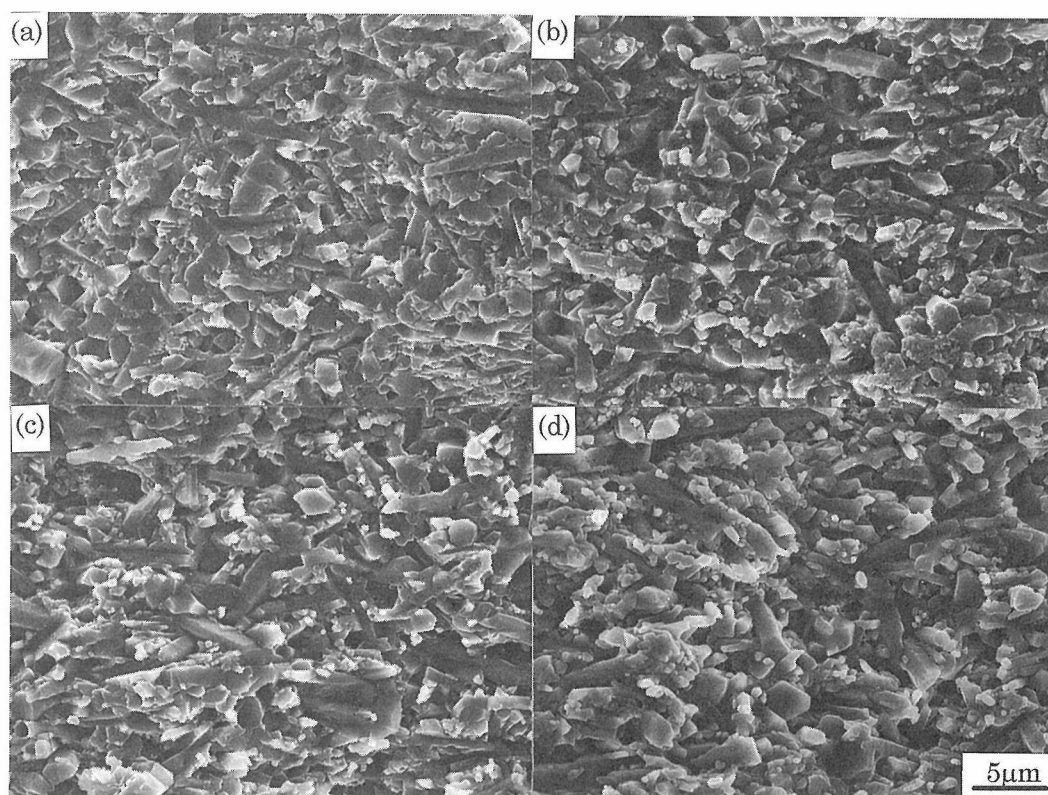


Fig.4.8 Microstructures on fractured surfaces of silicon nitride with $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ after bending test at (a) room temperature, (b) 1200°C, (c) 1350°C, and (d) 1500°C.

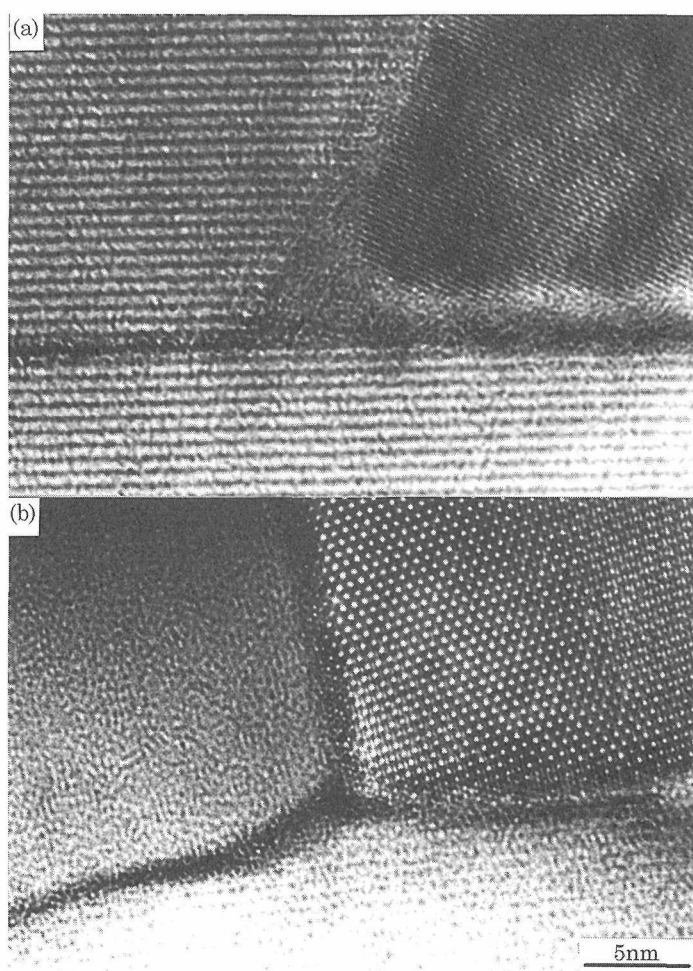


Fig.4.9 TEM micrographs of multigrain junction of silicon nitride with $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ (a) with a thin amorphous layer between $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and Si_3N_4 , and (b) without an amorphous layer between $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and Si_3N_4 .

焼結中に結晶化し、結晶化のための熱処理を必要としなかった。高温での強度の低下は高耐熱性の希土類けい酸化物を粒界相とする材料と同程度であり、本材料は高い耐熱性をもつことがわかった。窒化けい素の1500℃での強度は報告が少ないが、本材料では484MPaと高い値となった。この高い耐熱性は粒界に結晶化した高融点(1870℃)の $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ によるものと考えられた。 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の結晶化が容易であり、非晶質相が存在しない Si_3N_4 - $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 界面が存在する理由は、この化合物がNを含み、 Si_3N_4 と化学組成が近いためと推察される。

現在、窒化けい素はガスタービンの主要部材への使用が検討されており、使用温度は1200あるいは1350℃と想定されている。熱効率の点からは最高運転温度が高いほど有利である。本研究結果により、窒化けい素部材の使用限界温度が高められれば、タービンの高効率化につながるとともに、さらに窒化けい素材料の応用範囲が広がるものと期待される。

参考文献

- 1) G.E.Gazza, J.Am.Ceram.Soc. 56, 662 (1973).
- 2) M.K.Cinibulk, G.Thomas, and S.M.Johnson, J.Am.Ceram.Soc. 75, 2037 (1992).
- 3) M.K.Cinibulk, G.Thomas, and S.M.Johnson, J.Am.Ceram.Soc. 75, 2050 (1992).
- 4) M.J.Hoffmann, in Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics, edited by M.J.Hoffmann and G.Petzow (Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1994, p.233.
- 5) M.H.Lewis, in Silicon Nitride Ceramics: Scientific and Technological Advances, edited I-W.Chen, P.F.Becher, M.Mitomo, G.Petzow, and T-S, Yen (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287, Pittsburgh, PA, 1993), p.159.
- 6) J.T.Smith, C.L.Quackenbush, Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 529, 537 (1980).
- 7) L.J.Gauckler, H.Hohnke, T.Y.Tien, J.Am.Ceram.Soc. 63, 35 (1980).
- 8) F.F.Lange, S.C.Singhal, and R.C.Kuznicki, J.Am.Ceram.Soc. 60, 249 (1977).
- 9) R.R.Wills, R.W.Stewart, J.A.Cunningham, and J.M.Wimmer, J.Mat.Sci. 11, 749 (1976).
- 10) T.Nishimura and M.Mitomo, J.Mater.Res., 10, 240 (1995).
- 11) M.Mitomo, F.Izumi, S.Horiuchi, and Y.Matsui, J.Mater.Sci. 17, 2359 (1982).
- 12) R.Marchand, A.Jayaweera, P.Verdier, and J.Lang, C.R.Acad. Sci.Paris, Ser. C283, 675 (1976).
- 13) A.Tsuge, H.Kudo, and K.Komeya, J.Am.Ceram.Soc. 57, 269 (1974).
- 14) S.Horiuchi and M.Mitomo, J.Mater.Sci. 14, 2543 (1979).
- 15) A.Tsuge, K.Nishida, and M.Komatsu, J.Am.Ceram.Soc. 58, 323 (1975).
- 16) K.H.Jack, in Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, edited by S.Hampshire (Elsevier Applied Science, London, UK, 1986), P.1.
- 17) T.Nishimura, M.Mitomo, and H.Suematsu, J.Mater.Res., 12, 203 (1997).
- 18) JIS R 1601 ファインセラミックスの曲げ強さ試験方法.
- 19) G.R.Anstis, P.Chantikul, B.R.Lawn, and D.B.Marshall, J.Am. Ceram.Soc. 64, 533 (1981).
- 20) E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie, Phase diagram for Ceramists 1969 Supplement (The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1969), p.108.
- 21) R.W.Rice, K.R.McKinney, C.Cm.Wu, S.W.Freiman, and W.J. M.Donough, J.Mater.Sci. 20 1392 (1985).
- 22) R.W.Rice, C.Cm.Wu, and F.Borchelt, J.Am.Ceram.Soc. 77, 2359 (1994).

第5章 炭化けい素系材料の組織と機械的性質に関する研究

5.1 緒言

炭化けい素(SiC)は共有結合性物質で難焼結性であるが、焼結技術はかなり確立し、焼結体が高温構造材料や耐磨耗材料として広く応用されてきた。しかし、SiC焼結体は破壊靱性値が小さく、脆性的に破壊することが欠点で、しばしば、応用の障害になっている。この脆性を克服するために、複合材料を含めて機械的性質を向上させる研究が活発に行われている。SiC焼結体の機械的性質は、他のセラミックスと同様に、粒径、粒子の形や粒界相などの微細組織に深く関連している。組織制御による材料開発は現在最も重要な研究課題である。これは、任意に粒の径や形状を制御しようとするもので、組織制御の基本的プロセスは焼結による緻密化と粒成長である。このとき、原料粉末の粒径・結晶構造・純度、焼結助剤の融点・含有量・粒子とのぬれ・固溶関係、焼結温度などが重要な支配因子となる。

SiCは多数の結晶構造を持っており、各多形はそれぞれ安定な温度域がある。また、多形の安定な温度域は不純物にも依存する。1800℃以下では2H、1800—2000℃で4H、2000℃以上では6Hと15R等の長周期の多形が安定と言われる。多形によって炭化けい素本来(単結晶)の機械的性質が大きく異なることはない。しかし、安定でない多形は焼結等の熱処理中に転移をおこし、焼結や粒成長挙動および粒子の形状に影響を与えている。SiCの多形によって焼結体の組織は変化する。焼結および粒成長速度と、SiCの多形は組織と機械的性質を制御する上で重要な因子である。これらのことをふまえて行った研究の概要は以下のとおりである。

- (1) SiCの焼結や組織に影響を与える多形の粉末X線分析方法を開発し、SiC-AlNの転移と組織変化を分析した(5.2節)。
- (2) SiC焼結体の機械的性質に影響する粒径と粒子の形状について、粒子の引き抜けが破壊靱性値を向上させるという概念から検討を加えた(5.3節)。
- (3) 金属ほう化物を分散したSiC焼結体複合材料を合成した。金属ほう化物はSiCの多形と組織に影響を与え、機械的性質(破壊靱性値)を向上させた。(1)の結果を利用して緻密化に伴う多形の転移を解析した。粒径、粒子の形状(アスペクト比)およ

び破壊靱性値を測定し、粒径とアスペクト比が増加すると破壊靱性値が増加することを見いだした。(2)の検討結果を考慮して焼結体の破壊靱性向上の機構に関して考察した(5.4節)。

- (4) SiC等のセラミックスの組織制御を支配する重要な過程である粉末の焼結(緻密化)と粒成長に関する新しいモデルおよび速度式を提示し、表面・粒界エネルギーや粒径などの影響を考察した(5.5節)。

5.2 X粉末回折法によるSiCの多形分析方法¹⁾

5.2.1 多数のX線粉末回折ピークを利用した多形の含有量の分析方法

SiCには50を超える多形が報告されているが、SiC粉末や焼結体に現れる重要な多形は2H、3C、4H、6Hと15Rである。これら5種の多形の分析は粉末X線回折方法によって簡単に行われていたが、あまり発達していない²⁾。多形の分析をより精度よく行うために、X線粉末回折法によって統計的に分析する方法を開発した。

回折X線の理論強度は

$$I = K I_0 |F|^2 MLP V_s / V^2 \quad (5.1)$$

である。Kは定数、 I_0 は入射X線強度、Fは構造因子、Mは多重度、L、Pはローレンツおよび偏り因子、 V_s とVは結晶の総体積と単位胞体積である³⁾。SiCの各多形の原子の位置や各因子はすでに分かっている^{4,5)}、(5.1)式によって、SiCの回折強度を計算した。その結果が表5.1である。

ここで、試料に2H、3C、4H、6Hと15Rが各々 a_1, a_2, \dots, a_5 モル含まれているとする。 x_{ij} を多形i($i = 1 \sim 5$)のj番目の理論反射強度とすると、測定されるn本の回折ピークの強度、 y_1, y_2, \dots, y_n は、

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 + a_1 x_{11} + a_2 x_{21} + \dots + a_5 x_{51} \\ y_2 &= a_0 + a_1 x_{12} + a_2 x_{22} + \dots + a_5 x_{52} \\ &\dots \\ y_n &= \sum a_i x_{in} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Table 5.1 Calculated diffraction intensities of 2H, 3C, 4H, 6H and 15R.

Peak	d (nm)	CuK α 2 θ (deg)	Intensity(LP·M·I/F ² /V ²)(10 ⁻⁶ nm ⁻⁶)				
			2H	3C	4H	6H	15R
1	0.267	33.5	14.565		3.641		
2	0.264	33.6					5.282
3	0.262	34.1				8.066	
4	0.257	34.8			14.358		
5	0.256	34.9					9.574
6	0.251	35.7	9.174	36.690	9.175	22.939	13.577
7	0.239	37.5					6.448
8	0.236	38.1	16.697		12.523	7.423	
9	0.232	38.7					4.342
10	0.217	41.4		5.488		2.744	0.878
11	0.211	42.9					1.493
12	0.209	43.3			2.175		
13	0.199	45.3				1.179	
14	0.196	46.2					0.609
15	0.190	47.9					0.186
16	0.183	49.8	4.841		1.211		
17	0.177	51.7					0.211
18	0.171	53.7					0.808
19	0.168	54.7				1.670	
20	0.161	57.3			3.484		
21	0.159	57.8					0.241
22	0.154	60.0	8.135	16.264	8.132	12.197	9.433

となる。

試料の粉末X線回折図形から n 本の回折ピークを測定すると、それらの強度は(5.2)式で含有量 a_i と理論強度 x_{ij} に対応するから、5つの未知数 a_i に対して n 個 ($a_i < n$) の式が得られる。これらの式を最も良く近似する未知数 a_i は多重回帰法で計算することができる。多重回帰法は目的変数(回折ピークの強度 y_i) の偏差の平方和を最小にする説明変数(多形の含有量 a_i) を決めるものである。多重回帰分析は統計的推定方法としてしばしば使われている。パーソナルコンピュータで動く汎用の解析プログラムが簡単に利用できる⁶⁾。

5. 2. 2 X粉末回折法による SiC の多形分析例

3C(β)-SiC微粉末を0.5wt%の硼素(B)と2wt%の炭素(C)で2250℃までの温度で焼結し、それらに現れ

Table 5.2 Contents of polytypes in sintered SiC materials.>

Sample	Sintering Temperature (°C)	Polytype (%)				
		2H	3C	4H	6H	15R
SiC raw powder	---	2	98	0	0	0
SiC(+B,C)	1950	2	97	0	0	1
"	2150	3	0	4	37	56
"	2250	3	5	0	35	57

る多形をこの方法で分析した。その結果は表5.2と図5.1のようになった。3C-SiC粉末は焼結によって緻密化するとともにより安定な6Hと15Rに転移したことがこの解析方法でわかった。

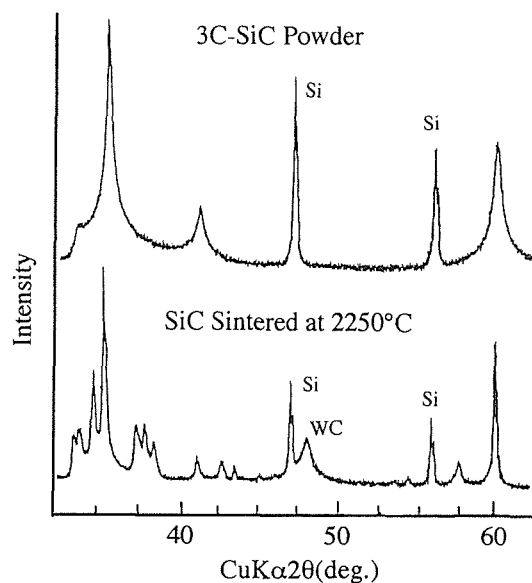


Fig.5.1 X-ray diffraction profiles of 3C-powder and sintered SiC. Peaks from NIST standard Si and WC from milling materials appeared in the diffraction profiles. They were subtracted when intensities of SiC peaks were calculated.

本方法は多くの回折ピークを利用し、統計的に推定することから、簡便で信頼性の高い定量分析ができることが特徴である。しかしながら、完全な結晶の強度から推定するので、試料に無定形の成分や積層欠陥が含まれていたりすると精度が落ちることがある。

5. 2. 3 SiC-AIN 焼結体の転移と多形分析

3C-SiCと6H(α)-SiC粉末にAlN粉末を、0, 30, 50, 70%混合し、 Al_2O_3 - Y_2O_3 (5 : 3 モル)10%添加して、1850℃で焼結させた。AlNは2H型であり、SiCとは全域で固溶する。焼結中に起こるSiCとAlNの多形間の転移を上記の方法で分析した。焼結体の組織を図5.2と図5.3に、多形分析の結果を表5.3に示した。単体のSiCは6Hと3Cとも焼結すると6Hおよび4Hになった。SiC-AIN混合粉末は出発原料のSiCが6Hのときは6H, 4Hと2H固溶体に、SiCが3Cのときは3C, 6Hと4Hおよびに2H固溶体になった。転移の様子まとめると図5.4のようになる。SiCが4Hに転移したのは微量のAlが固溶したためである。また、AlNがSiCに固溶すると2Hの多形になる。

6H-SiCを単体で焼結すると1 μm 程度の球状組織になるが、AlNを混合すると組織が微細化された。

3C-SiCの単体は長短比の大きい粒子に焼結したが、SiC-AIN焼結体では3Cは6Hと4H固溶体になり、粒

子は著しく微細化された。焼結体中の3C-SiCは棒あるいは板状に、2H, 4H固溶体、6Hは球状になる傾向が認められた。

SiCの粒径や形状はその多形によって変化する。ここで開発した多形分析法と組織観察からSiC焼結体の組織変化を定量化できると考えられる。

5.3 SiC の粒子形状と破壊靱性値

5. 3. 1 粒子の引き抜けモデル

SiCの破壊靱性値は粒径とその形状に依存する。一般に粒径が大きくなり、柱状の粒子形状になると破壊靱性値も大きくなる。亀裂が進展あるいは開口するときに、亀裂の後方で粒子の引き抜けがおこり、破壊エネルギーを上昇させるからである。従って、粒径と粒子の長短比(アスペクト比)が破壊靱性値向上の重要な因子になる。図5.5は多結晶体に起こる引き抜け(グレイブリッジング)機構のモデルである^{7,8)}。モデルは引き抜ける粒子を断面が1 x 1, 長さが α_L の角柱とし、2 dの間隔で引き抜けると仮定する。

粒子が引き抜ける抵抗 $P(u)$ は引き抜け面積 $2\lambda(u_* - u)$ に摩擦抵抗 τ を乗じ、引き抜け断面積 $2d^2$ で割ったものである。

$$P(u) = \tau \lambda (u_* - u) / 2d^2 \quad (5.3)$$

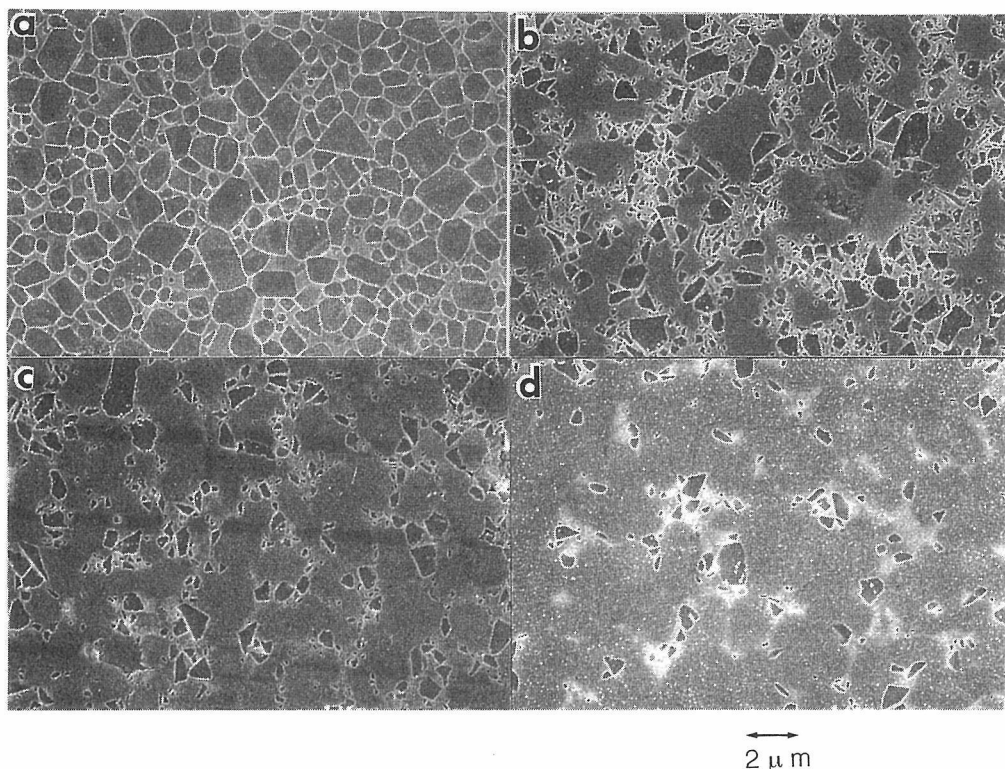


Fig.5.2 Microstructure of sintered 6H-SiC-AIN. (a)100%SiC, (b)70%SiC-30%AlN, (c)50%SiC-50%SiC and (d)30%SiC-70%AlN.

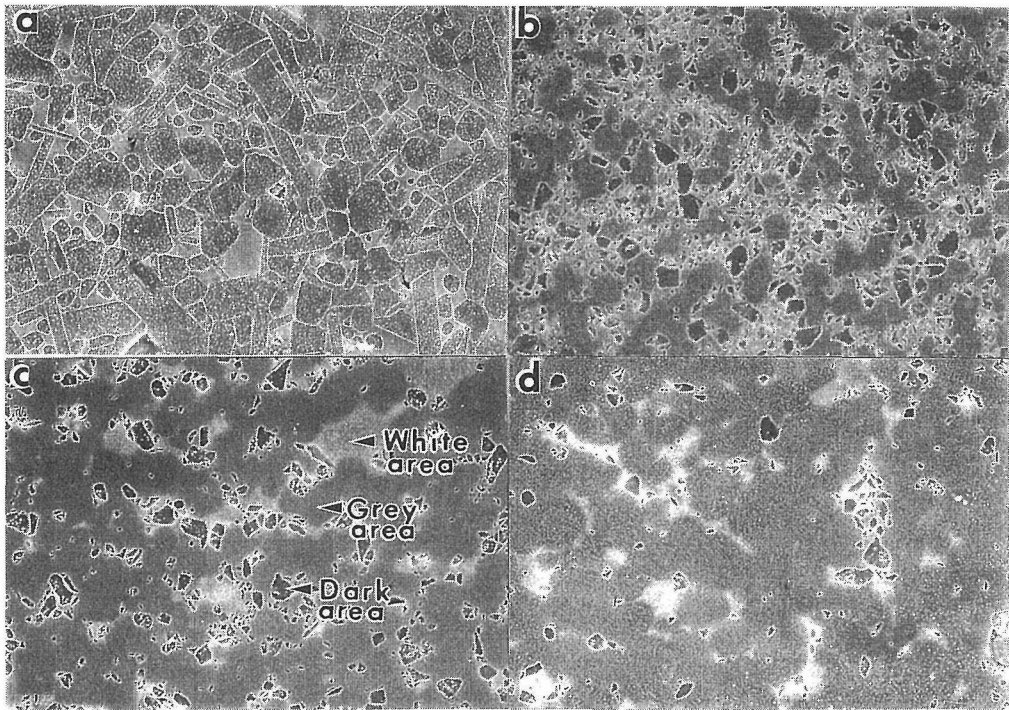


Fig.5.3 Microstructure of sintered 3C-SiC-AlN. (a)100%SiC, (b)70%SiC-30%AlN, (d)50%SiC-50%SiC and (e)30%SiC-70%AlN. White, gray and dark areas indicate AlN, SiC-AlN solid solution and SiC.

Table 5.3 Phase analysis of SiC particles in sintered SiC-AlN.

Specimen	Sintering condition	
	1850°C for 0.5h	1950°C for 0.5h
A-S	6H***,4H*,15R*	6H***,15R*,4H*
A-S7A3	6H****,4H*,15R*,2Hss	6H***,4H*,2Hss
A-S5A5	6H***,15R**,2Hss	6H***,4H*,15R*,2Hss
A-S3A7	6H***,15R***,2Hss	6H***,4H*,15R*,2Hss
B-S	3C***,15R*,6H*,4H*	4H***,6H**,3C*
B-S7A3	3C***,6H***,15R*,2Hss	6H***,3C***,4H*,15R*,2Hss
B-S5A5	6H***,3C**,4H*,2Hss	6H***,3C*,4H*,15R*,2Hss
B-S3A7	6H***,15R**,3C*,2Hss	6H**, 3C*, 15R*,2Hss

A-; 6H-SiC, B-; 3C-SiC,
S7A3; 70%SiC and 30%AlN, S5A5; 50%SiC and 50%AlN,
S3A5; 50%SiC and 50%AlN
*; very small(<20%), **; small(20-50%), ***; main(50-80%)
****; almost single phase

ここで、 λ は粒子の周の長さ(ペリメーター)、 u と u_* は粒子引き抜きの亀裂開口変異とその最大値、 d は引き抜けが起こっている範囲である。粒子が残留応力 σ_R で締め付けられているとすると、その摩擦抵抗は $\tau = \mu \sigma_R$ で、 μ は摩擦係数である。 τ が亀裂開口の抵抗になり、破壊靱性値を増加させる。

5. 3. 2 粒子の大きさ、形状と破壊靱性値¹⁰⁾

亀裂開口に伴って、消費されるエネルギーは亀裂先端のJ積分で見積もられる。 J_0 を材料本来の破壊エネルギー、 J_A を引き抜けがあるときのそれとすると、破壊靱性値とは以下の関係がある⁷⁻⁹⁾。

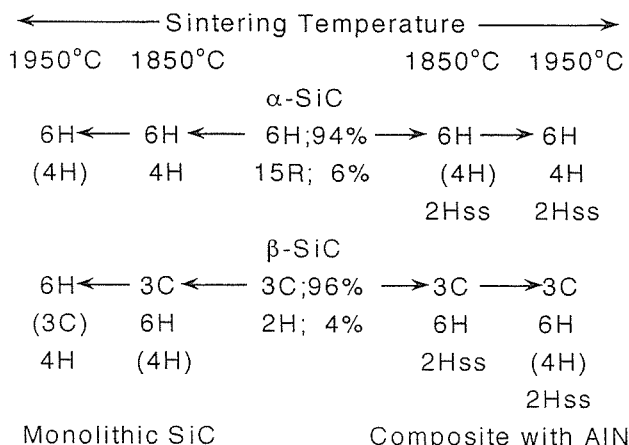


Fig.5.4 Transformation of 6H and 3C-SiC in sintered SiC-AlN.

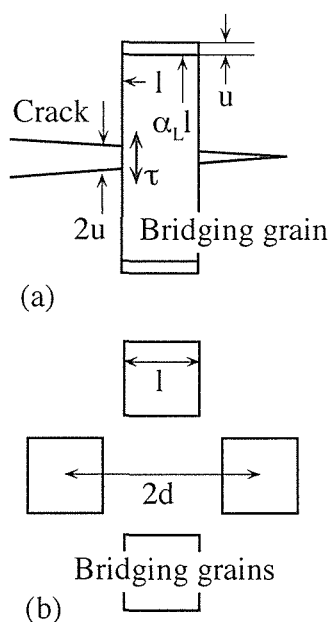


Fig.5.5 Grain bridging model for increasing fracture toughness.

(a) The $l \times \alpha l$ rectangular grains are spaced at a distance of $2d$ and bridge the crack opening at the tip. u and u_* are pull out length and its maximum which yield frictional strength τ .

(b) Spacing of bridging grains at a distance of $2d$.

$$\begin{aligned}
 J_0 &= 2 \int_0^u P_0 du \\
 &= T_0^2 / E' \\
 J_A &= 2 \int_0^u (P_0 + P(u)) du \\
 &= (T_0 + T_\mu)^2 / E' = K_A^2 / E' \\
 K_A^2 &= T_0^2 + 2E' \int_0^u P(u) du
 \end{aligned} \quad (5.4)$$

E' は材料の弾性率, K_A は亀裂の応力拡大係数で測定される破壊靱性値, P_0 は亀裂開口の抵抗応力, T_0 と T_μ は材料固有の破壊靱性値と引き抜きのそれである。(5.4)

式は u_* まで積分する。ここで, l を粒子の径, $2d$ を引き抜け粒子の間隔, ペリメーターと粒径の比を $\alpha_s (= \lambda / l)$, $\alpha_d (= d / l)$ を引き抜きの起こる間隔, α_L をアスペクト比, ϵ_L を引き抜けひずみとすると, (5.4) 式の積分は以下の結果となる。

$$K_A^2 = T_0^2 + (1/2) \mu \sigma_R (1 - 1/2 \alpha_d^2) \alpha_s \alpha_L^2 \epsilon_L^2 E' l \quad (5.5)$$

粒子の引き抜けは粒子相互に起こるとして $\alpha_d = 1 (l = d)$, α_s は長方形の粒子から類推して 4 と近似する。さらに, 粒径 G_s とアスペクト比 α_L は $G_s = (\pi / 6)^{-1/3} \alpha_L^{1/3} l$ の関係にあるから (5.5) 式は

$$K_A^2 = T_0^2 + (\pi / 6)^{1/3} E' \tau \epsilon_L^2 \alpha_L^{5/3} G_s \quad (5.6)$$

となる。焼結体のような多粒子からなる材料の破壊靱性値は本来の値(単結晶の値)に加えて, 粒子の引き抜けによる増加がある。後者は粒子の形状である粒径, アスペクト比, 弾性率, 引き抜け摩擦とひずみの関数であることが示された。また, (5.6) 式より, 破壊靱性値の 2 乗は粒径とアスペクト比の 5/3 乗に比例して増加する。

以上から, SiC 焼結体の破壊靱性の向上には, 粒径と粒子の形の制御が重要であり, 粒径とアスペクト比は大きい方がよいことがわかった。ただし, 一般に強さは粒径が大きくなると小さくなる。SiC 材料の固有の破壊靱性値 T_0 は $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, E' は 400 GPa 前後である。 ϵ_L は E' と粒径 l や界面のせん断強度に依存し, τ は未知である。粒子が破断せずに引き抜けを起こす限り τ は大きい方がよいことが分る。

5.4 金属ほう化物を分散した SiC 複合材料の合成と破壊靱性値¹⁰⁾

5.4.1 金属ほう化物を分散した SiC 複合材料の合成

SiC 焼結体に他の粒子を分散させて強化することができる¹¹⁾。SiC の最も優れた焼結助剤は B, C であり, 多くの SiC 焼結体はこれらの元素を添加して製造する。分散する粒子と SiC とが反応してはならないことから, 金属ほう化物は最も適した分散粒子である。そこで, NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 と ZrB_2 を 15% 添加した SiC 複合材料を合成した。

SiC の出発原料は, 3C-SiC 微粉末(三井東圧化学(株))と上記 4 種の金属ほう化物(日本新金属(株))とした。これに 0.5 重量% の B と 2 重量% の C を添加した。C は

フェノール樹脂で加えた。原料粉末を混合、静水圧成形し、1500℃まで真空、1500℃から2150℃までをAr雰囲気中で焼結した。複合材料はほぼ理論密度まで緻密化した。焼結体のいずれでもSiC粒子の間に数 μm の金属ほう化物が分散していた。SiC粒子は総じて細長い粒子になったが、分散したほう化物の種類によってその形が異なった。組織観察の例を図5.6に示した。組織観察から粒子の平均粒径とアスペクト比を画像解析装置で解析した。

5. 4. 3 焼結中におこる SiC の転移と粒成長

原料粉末の3C-SiC粒子は焼結中に六方晶の4H、6Hと15R(α 相)に転移した。焼結体が含有する多形を5.3節で述べた方法で定量分析した。その結果を図5.7に示した。TaB₂分散SiC複合材料では3Cが安定化され、粒成長が起こりにくかった。NbB₂分散では6H-SiCが安定化した。複合材料中のSiC粒子は焼結によって緻密化し、転移、粒成長をした。その粒子形状は金属ほう化物あるいは転移に影響を受けて変化し

た。緻密化後は2次粒成長をおこし、粒子が粗大化した。一方、分散したほう化物では、その粒径はあまり変化しなかった。

金属ほう化物を分散したSiC焼結体のSiCの多形と組織の変化は、金属ほう化物から一部の金属がSiCに固溶し、SiCの多形の熱安定性に変化を与えたためと考えられた。実際に焼結体中のSiCをEDSで分析すると微量の分散した金属が検出された。図5.8にその例を示した。

5. 4. 4 複合材料の弾性率¹²⁾

2150℃まで焼結した複合材料の弾性率をパルスエコー法で測定した。ポアッソン比とヤング率の変化を気孔率で整理し図5.9に示した。ポアッソン比は約1.8程度で気孔率に依存しないが、ヤング率は気孔率とともに低下した。ヤング率と気孔率の関係はDeweyやKernerによって解析されている¹³⁾。前者は均一な気孔分散を仮定し、後者は任意の気孔分布を仮定した弾性体による計算値で、剛性率G、ポアッソン比 ν 、体積

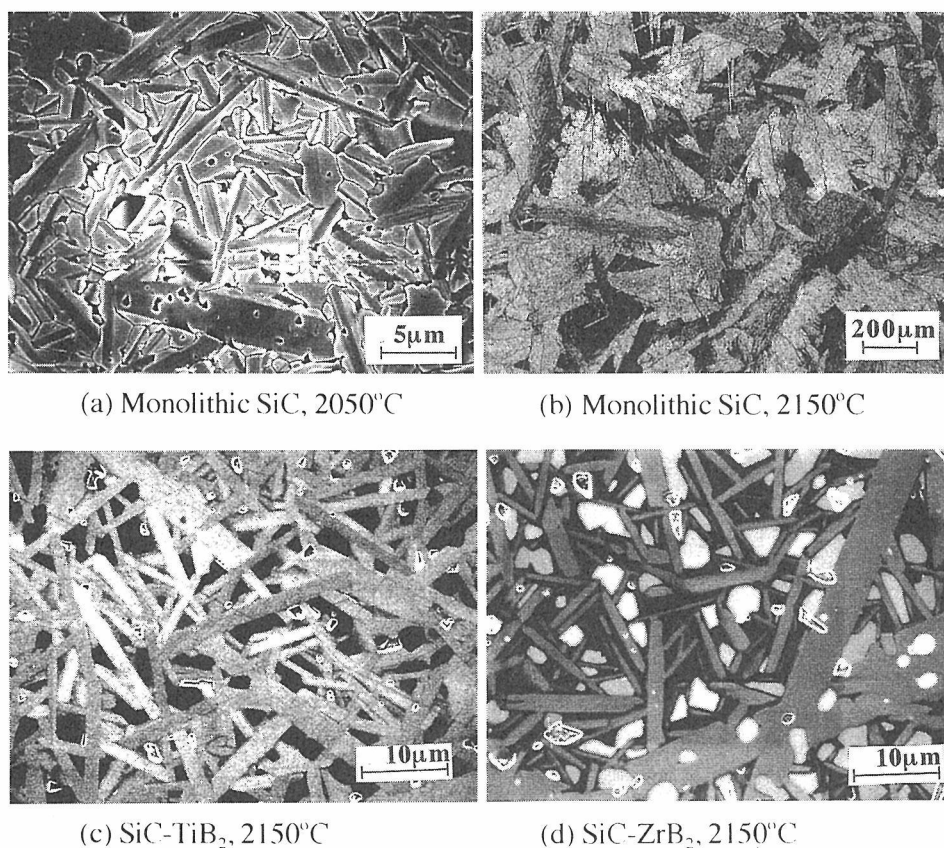


Fig.5.6 Microstructure of metal boride particulate SiC composites.

(a) SiC monolithic material sintered at 2050℃. (b) SiC monolithic material sintered at 2150℃. The exaggerated growth occurred after densification. (c) 15vol% TiB₂ particulate SiC sintered at 2150℃. (d) 15vol% ZrB₂ particulate SiC sintered at 2150℃.

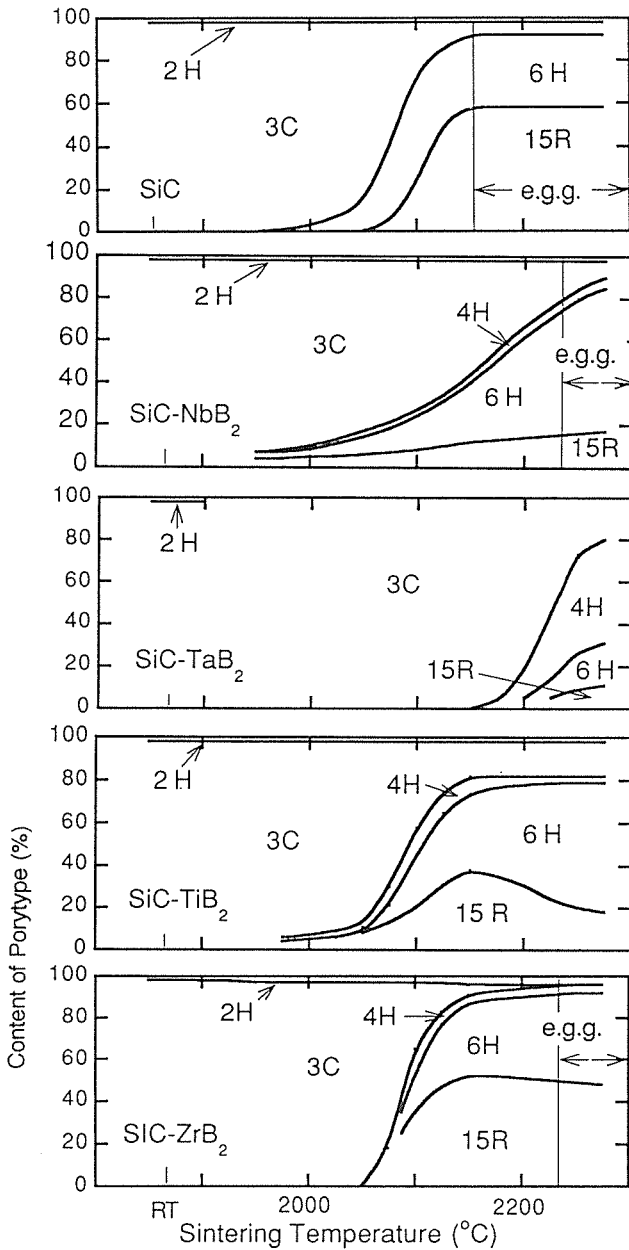


Fig.5.7 SiC polytypes which appeared in the composites after sintering. The "e.g.g." shows the temperature at which large-scale exaggerate grain growth took place.

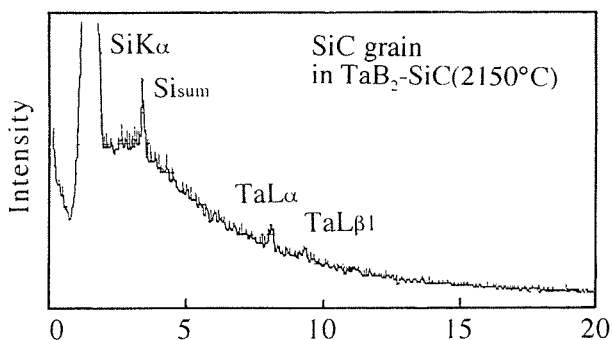


Fig.5.8 Metal solution into SiC grain. EDS analysis shows very small amount of metal in SiC grain in the SiC-TaB₂ composite.

弾性率 K と気孔率 P は気孔率 0 に対して各々,

$$G = G_0 \{1 - 15(1 - \nu_0)P / (7 - \nu_0)\}$$

$$K = K_0 \{1 - 3(1 - \nu_0)P / 2(1 - 2\nu_0)\} \quad (\text{Dewey}) \quad (5.7)$$

と

$$G = G_0(1 - P)(7 - 5\nu_0) / \{P(8 - 10\nu_0) + (7 - 5\nu_0)\}$$

$$K = 4K_0G_0(1 - P) / (4G_0 + 3PK_0) \quad (\text{Kerner}) \quad (5.8)$$

である。図5.6に(5.7)と(5.8)式から求めたヤング率 $E (=3K(1-2\nu), 2G(1+\nu))$ をプロットした。測定されたヤング率 E の変化は上記の2式とあまり一致しない。むしろ、2次の多項式で表せる簡単な実験式、

$$E/E_0 = 0.98 - 3.1P + 2.5P^2 \quad (5.9)$$

の方が良く一致した。

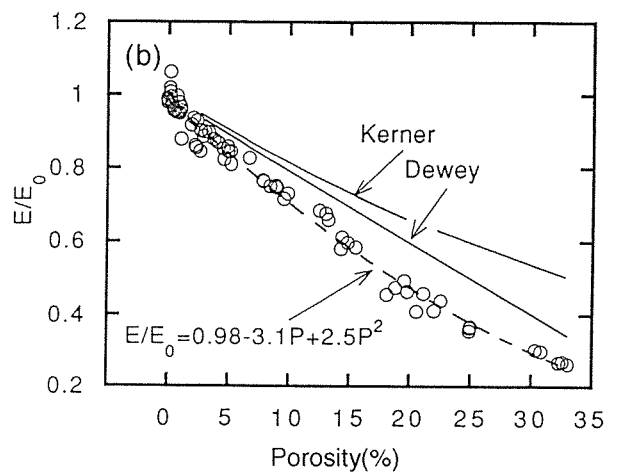
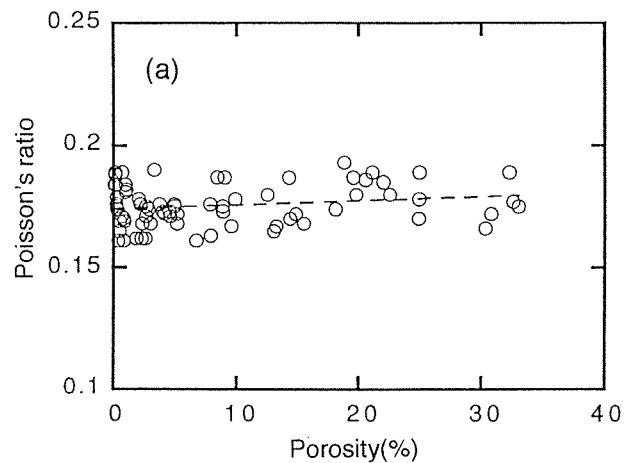


Fig.5.9 Elastic moduli of metal boride particulate SiC composites. (a) Poisson's ratios and (b) Young's moduli are normalized by the values at zero porosity and plotted against porosity.

5. 4. 5 複合材料の破壊靱性値

複合材料の破壊靱性値 K_{IC} をSEPB法(JIS-R1607)で測定した。測定した K_{IC} を分散した金属ほう化物の粒子形状とSiCの粒子形状で整理し図5.10に示した。図中の数字が K_{IC} で $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で表している。焼結体に分散した金属ほう化物の大きさは $1 \sim 3 \mu\text{m}$ で、アスペクト比は1.5前後でどの焼結体も同様であった。一方、母相のSiC粒子は平均粒径が1から $10 \mu\text{m}$ 以上に変化し、アスペクト比は粒径とともに増加した。図5.7の結果と合わせると、SiCは焼結中に転移を伴って柱状の粒子に成長する傾向があると判断された。また、 K_{IC} は分散した金属ほう化物粒子ではなく、母相のSiCの粒子形状によって変化する、粒径とアスペクト比が大きくなると K_{IC} が増加することがわかった。

5.3節では焼結体粒子の粒径とアスペクト比の関係を検討し(5.6)式を導いた。その結果を考慮して、破壊靱性値(K_{IC})の測定値の2乗を(粒径) \times (アスペクト比) $^{5/3}$ で整理し、図5.11に示した。破壊靱性値はほぼ(5.6)式に従って粒径とアスペクト比に比例して増加していることが分かった。従って、金属ほう化物分散

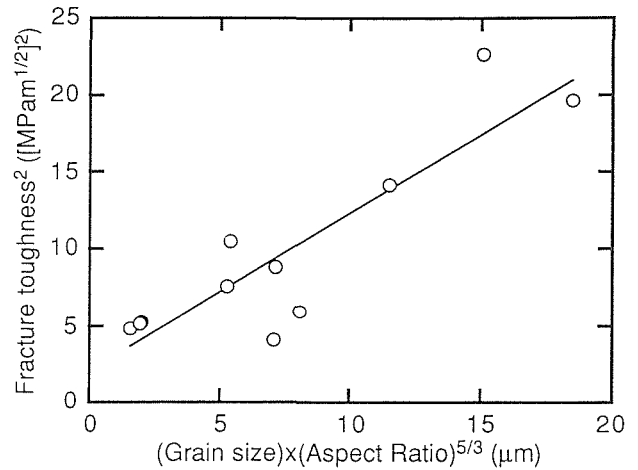


Fig.5.11 Linear increase of (fracture toughness) 2 with (grain size) \times (aspect ratio) $^{5/3}$.

SiC複合材料の破壊靱性値の増加は粒子の引き抜け効果によって実現されたと判断した。

図5.11の K_{IC} の増加の傾きから、 $\tau \epsilon_L^2 = 2.7 \text{ MPa}$ と計算された。セラミックスでは、 $\mu = 1.6$, $\epsilon_L = 0.04 - 0.14$ と $\sigma_R = 380 \text{ MPa}$ 程度の値が計られている^{8,9)}。この値からは $\tau \epsilon_L^2 = 1 \sim 5 \text{ MPa}$ が予想される。図5.11から得られた値はこれと一致する。

5.5 自由エネルギー理論による新しい初期焼結と粒成長速度式

5.5.1 初期の焼結と粒成長のモデル

SiCのような典型的な共有結合性固相物質の焼結は、固相あるいは液層を介する焼結であれ、焼結助剤が必須である。焼結は粒界で接合して行く過程で、表面・界面の総エネルギーは減少する。SiCでは粒界形成による表面エネルギーの緩和は小さく、焼結の駆動力を欠いている。そのため、助剤なしでは焼結しなく、焼結助剤が必要である。助剤は粒界エネルギーを緩和する。一方、粒成長は表面・界面を減少させる過程で、粒子はその径が系全体の平均粒径より大きければ成長し、小さければ収縮し、系のエネルギーは減少する。

焼結と粒成長に関しては多くの研究が積み重ねられてきた¹⁴⁻¹⁷⁾。従来の焼結理論は、粒子の接合にネックを仮定する。焼結の駆動力が表面や界面とネックの曲率の差によるポテンシャル差として、Thomson-Freundlichの関係を適用し、焼結速度を導いている。しかし、この議論が誤りであることはすでに指摘されている¹⁸⁾。さらに、理論は拡散経路を厳密に評価していない、また、粒界エネルギーを焼結速度式に正しく組み入れることはできていない。粒成長理論についても同様のことが言える。そこで、新しい初期焼結と粒成長のモデル

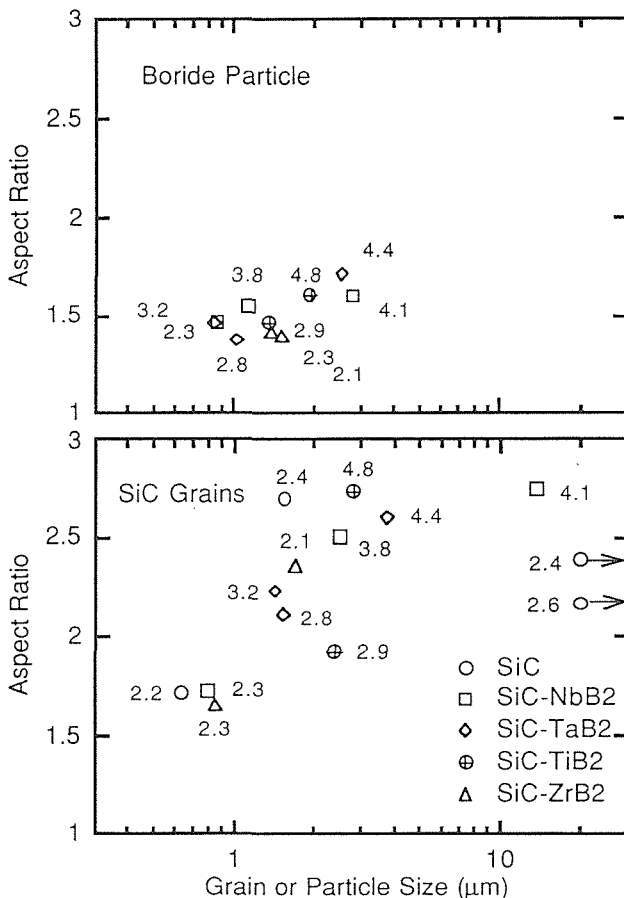


Fig.5.10 Relation among fracture toughness, grain size and aspect ratio. The numbers near the plots are fracture toughness of the composites in $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

ルを提案し¹⁹⁾、猪股による物質移動の自由エネルギー理論²⁰⁾と田中による拡散経路の定義²¹⁾を用いて、緻密化初期におこる焼結と粒成長速度式を計算した。

粉末の初期焼結を図5.12に示す接合する2球粒子でモデル化する¹⁹⁾。粒径の異なる2つの球粒子が接触し、粒界を形成して接合する。ここで、 $r_{01,02}$ は粒子1, 2と体積の等しい球の半径、 $r_{1,2}$ は接合する球の半径、 $x_{1,2}$ は球の中心と粒界の距離、 $\epsilon_{s,gb}$ は表面と界面エネルギー、 $S_{1,2,gb}$ は各々球1, 2と粒界の面積である。焼結は、2つの粒子の体積が一定で、粒子間距離が減少(緻密化)して粒界が拡大して行く過程と定義される。 $-d(\Delta L/L_0)/dt = -d(x_1 + x_2)/(x_1 + x_2)dt$ が焼結速度である(図5.12(a))。一方、粒成長は粒界面積が一定で大粒子が成長し、小粒子が収縮する過程と定義され、 $(dr_{01,02}/r_{01,02}dt)$ が粒成長(収縮)速度になる(図5.12(b))。焼結と粒成長は同時に進行し、系全体の表面・界面エネルギーは減少する。

5. 5. 2 焼結と粒成長の駆動力

2球粒子からなる系の総表面・界面エネルギー E_{sys} は焼結過程で減少し、このエネルギーが焼結の物質移動を促している。 E_{sys} と、これを初期の値で無次元化した値 Ψ は

$$\begin{aligned} E_{sys} &= \epsilon_s (S_1 + S_2) + 2 \epsilon_{gb} S_{gb} \\ \Psi &= \frac{E_{sys}}{4 \pi \epsilon_s (r_{01}^2 + r_{02}^2)} \\ &= \frac{R_1^2 (1 + X_1) + R_0^2 R_2^2 (1 + X_2) + \alpha R_1^2 (1 - X_1^2)}{2 (1 + R_0^2)} \end{aligned} \quad (5.10)$$

となる。ここで、

$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{r_{02}}{r_{01}}, \quad R_1 = \frac{r_1}{r_{01}}, \quad R_2 = \frac{r_2}{r_{02}}, \quad X_1 = \frac{x_1}{r_1}, \quad X_2 = \frac{x_2}{r_2} \\ \text{and } \alpha &= \frac{\epsilon_{gb}}{\epsilon_s} \end{aligned} \quad (5.11)$$

である。 R_0 は粒径比、 α は界面と表面エネルギーの比で、粒子1が大きいとして $0 < R_0 \leq 1$ 、また、2面ある粒界は表面エネルギーを緩和するとして $0 \leq 2\alpha \leq 1$ である。これらのパラメーターには

$$\begin{aligned} X_2 &= 1 - \left(1 - \frac{1}{t+1}\right)^{1/3} \left[\left\{1 - \left(\frac{1}{t+1}\right)^{1/2}\right\}^{1/3} \right. \\ &\quad \left. + \left\{1 + \left(\frac{1}{t+1}\right)^{1/2}\right\}^{1/3} \right] \\ t &= \frac{(1 - X_1)^3}{R_0^6 (1 + X_1) (2 - X_1)^2} \end{aligned}$$

$$R_{1,2} = \left\{ \frac{1}{4} (1 + X_{1,2})^2 (2 - X_{1,2}) \right\}^{-1/3} \quad (5.12)$$

の関係がある。

焼結は粉末が点接触($X_{1,2} = 1$)した状態から始まり、焼結が進行すると S_{gb} が増加し、 $X_{1,2}$ は減少する。このとき Ψ も1から減少し、極小値 Ψ_{min} を経て増加する。その様子を図5.13に示す。 Ψ は下に凸の曲線で、系は Ψ_{min} で疑平衡状態に達する。疑平衡状態との差 $\Delta\Psi = \Psi - \Psi_{min}$ は焼結によって緩和される自由エネルギーあるいは系の保有する過剰な自由エネルギーで、これが焼結に関わる物質移動を駆動する。 $\Delta\Psi$ は焼結初期($X_{1,2} = 1$)ほど、球粒子が等粒($R_0 = 1$)に近いほど、粒界エネルギーが小さく粒界で表面エネルギーが緩和される($\alpha = 0$)ほど大きい。また、 $\Delta\Psi$ は焼結初期で大きく、焼結が進むと小さくなる。ここで、 Ψ を X_1 で微分すると

$$\frac{d\Psi}{dX_1} = \frac{2^{1/3} (1 + X_1)^{-4/3} (2 - X_1)^{-5/3} (X_1 + X_2 - 2\alpha)}{(1 + R_0^2)} \quad (5.13)$$

である。 $\Delta\Psi = 0$ で、系が疑平衡の時、 $X_1 + X_2 = 2\alpha$ が成立する。これは、液滴の表面張力の釣り合いに関するYoung-Dupréの関係 $\epsilon_s (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) = 2\epsilon_{gb}$ である。系のエネルギーが最小のときに2球粒子の界面にYoung-Dupréの関係が成立している。

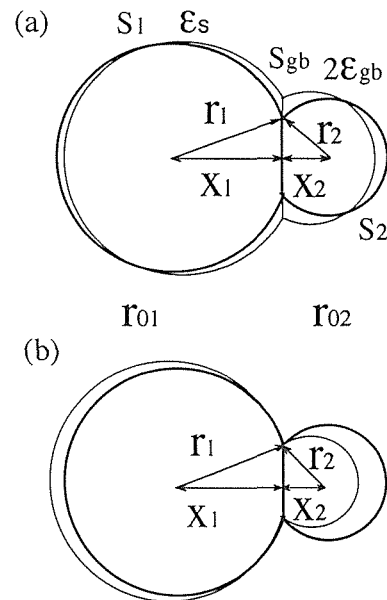


Fig.5.12 Two-sphere model for (a) initial-stage sintering and (b) grain growth model. Two grains 1 and 2 with different radii are in contact at the grain boundary.

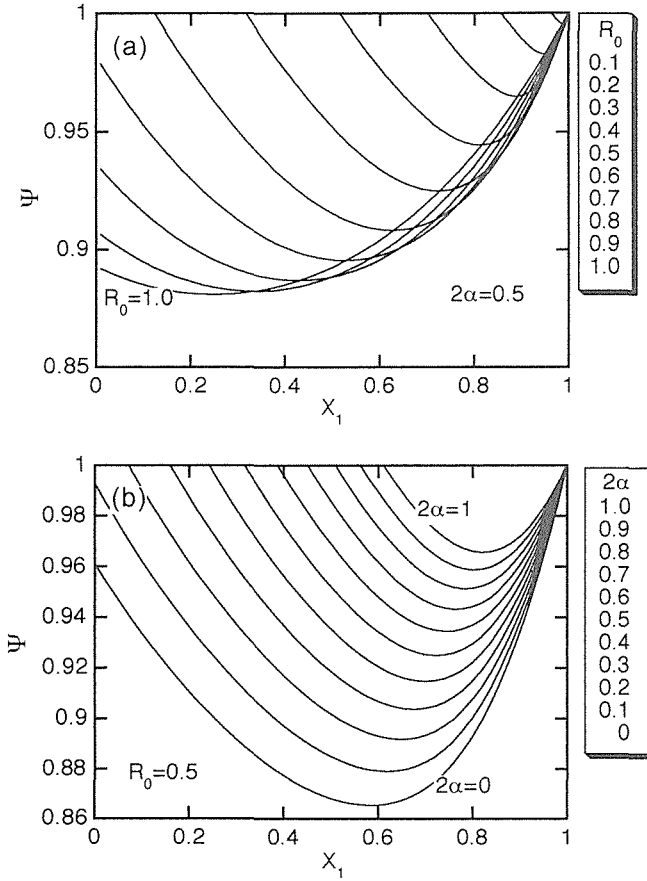


Fig.5.13 Change in total surface and grain boundary energy Ψ of contacting two spheres. Ψ is plotted against contacting parameter X_1 . (a) 2α was held constant at 0.5 and R_0 was varied from 0.1 to 1, and (b) R_0 was held constant at 0.5 and 2α was varied from 0 to 1.

一方、粒成長は粒子1, 2の過剰な表面と界面エネルギーの差によって駆動される。粒成長の駆動エネルギーは粒子1, 2について(5.14)式である。

$$\Phi_1 = \frac{\{\epsilon_s(S_1+S_2)+2\epsilon_{gb}S_{gb}\}}{m_{sys}} - \frac{(\epsilon_s S_1 + \epsilon_{gb} S_{gb})}{m_1}$$

$$\Phi_2 = \frac{(\epsilon_s S_2 + \epsilon_{gb} S_{gb})}{m_2} - \frac{\{\epsilon_s(S_1+S_2)+2\epsilon_{gb}S_{gb}\}}{m_{sys}} \quad (5.14)$$

m は各々のモル数。系全体の物質移動の駆動エネルギー ΔG_{sk} はその体積平均で(2)式である。

$$\Delta G_{sk} = \frac{r_{01}^3}{r_{01}^3 + r_{02}^3} \Phi_1 + \frac{r_{02}^3}{r_{01}^3 + r_{02}^3} \Phi_2 = \frac{3\epsilon_s V_m}{r_{01}} f_g(X_1, X_2)$$

$$f_g(X_1, X_2) = -\frac{1}{(1+R_0^3)} \left[-\left\{ \frac{1-R_0^3}{2(1+R_0^3)} \right\} \right. \\ \times \{R_1^2(1+X_1) + R_0^2 R_2^2(1+X_2) + \alpha R_1^2(1-X_1^2)\} \\ \left. + \left\{ \frac{R_1^2}{4} \{2(1+X_1) + \alpha(1-X_1^2)\} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{R_0^2 R_2^2}{4} \{2(1+X_2) + \alpha(1-X_2^2)\} \right\} \right] \quad (5.15)$$

$f_g(X_1, X_2)$ の変化を図5.14に示す。粒成長の駆動エネルギーは焼結が進んだ状態の(X_1 が小さい)とき、粒径の差が大きい(R_0 が小さい)とき、および粒界エネルギーが大きい(α が大きい)ときに大きい値となる。

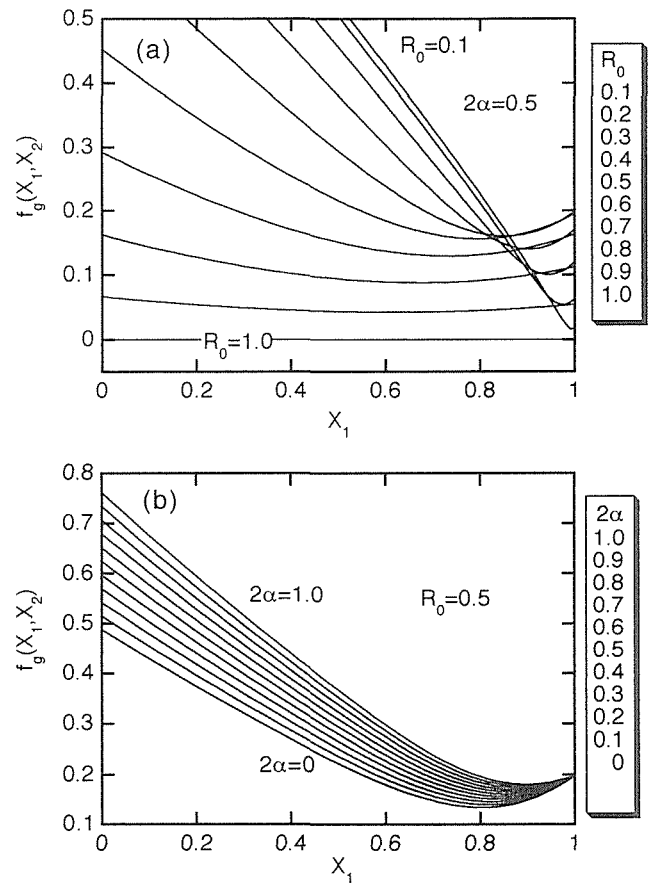


Fig.5.14 Change of difference in surface and boundary energy $f_g(X_1, X_2)$ of contacting two spheres. $f_g(X_1, X_2)$ is plotted against contacting parameter X_1 . (a) 2α was held constant at 0.5 and R_0 was varied from 0.1 to 1, and (b) R_0 was held constant at 0.5 and 2α was varied from 0 to 1.

5. 5. 3 焼結と粒成長の物質移動と自由エネルギー理論

系が過剰な自由エネルギー ΔG を持つと、系は物質移動(拡散)を駆動して、 ΔG を減少させる。 ΔG による物質移動の速度式は、猪股²⁰⁾と田中²¹⁾により、次式で与えられる。

$$\frac{dv}{dt} = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \right\} \approx D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (5.16)$$

$$\frac{1}{\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)} = \frac{\int_{\text{system}} \frac{1}{\left(\frac{a_m(x)}{\lambda_x} \right)} dv}{\int_{\text{system}} dv} \quad (5.17)$$

D_x は拡散係数、 R と T はガス定数と温度である。系全体の物質移動速度 dv/dt は拡散係数 D_x 、拡散経路 (a_x/λ_x) と駆動エネルギーの ΔG に比例する。 a_x は拡散面積、 λ_x は拡散距離であり、拡散経路 (a_x/λ_x) は、ある体積の持つ平均有効断面面積 $a_m(x)$ を拡散距離 λ_x で割って、それを系の体積に関して調和平均して得られ、(5.17) 式で定義される(図5.15)。ここでは、 $a_m(x)$ はある体積 dv の拡散の出発点の面積 $a(x)$ と出口の面積 $a(0)$ の積の平均、

$$a_m(x) = \{a(x)a(0)\}^{1/2} \quad (5.18)$$

で計算できる。系に濃度差があるとするなら、これに沿って物質は移動するが、その場合 ΔG を濃度と取ると、(5.16)、(5.17) 式はそのまま Fick の拡散第一方程式である。

図5.9のモデルに関する(5.17)式の積分は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) &= 16 \pi r_{01} g_d(X_1, X_2) \\ g_d(X_1, X_2) &= (1+R_0^3) \left[\frac{R_1^2}{(1-X_1^2)^{1/2}} \left\{ 4(1-X_1^2)^{3/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6X_1^2(1-X_1^2)^{1/2} + 6X_1 \arcsin X_1 + 3\pi X_1 \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{R_0^2 R_2^2}{(1-X_2^2)^{1/2}} \left\{ 4(1-X_2^2)^{3/2} + 6X_2^2(1-X_2^2)^{1/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6X_2 \arcsin X_2 + 3\pi X_2 \right\} \right]^{-1} \quad (5.19) \end{aligned}$$

5. 5. 4 焼結と粒成長の速度式

焼結では、粒子の体積が不変であり、速度粒界の拡大に必要な体積と焼結速度は以下の関係にある。

$$\begin{aligned} \text{Sintering rate} &= \frac{d(\Delta L/L)}{dt} = - \frac{d(x_1+x_2)}{(r_{01}+r_{02})dt} \\ dv &= - \{ \pi(r_1^2-x_1^2)dx_1 + \pi(r_2^2-x_2^2)dx_2 \} \\ (r_{1,2}+x_{1,2})^2(2r_{1,2}-x_{1,2}) &= \text{constant} \quad (5.20) \end{aligned}$$

また、粒成長では、粒界が不変であり、系の粒成長に必要な体積と粒成長速度は以下の関係にある。

$$\begin{aligned} \text{Grain growth rate} &= \frac{1}{r_{01,02}} \frac{dr_{01,02}}{dt} \\ dv &= 8\pi r_{01,02}^2 dr_{01,02} \\ r_1^2-x_1^2 &= r_2^2-x_2^2 \quad (5.21) \end{aligned}$$

(5.10)～(5.21)式より、焼結速度と粒子1の粒成長速度は各々、

$$\frac{d(\frac{\Delta L}{L})}{dt} = \left(\frac{\epsilon_s D_x V_m}{RT} \right) \frac{48}{r_{01}^3} \frac{(1+R_0^2)(\Psi-\Psi_{\min})g_d(X_1, X_2)}{(1+R_0)(1+R_0^3)R_1^2(1-X_1^2)} \quad (5.22)$$

$$\frac{1}{r_{01}} \frac{dr_{01}}{dt} = \left(\frac{\epsilon_s D_x V_m}{RT} \right) \frac{6}{r_{01}^3} f_g(X_1, X_2) g_d(X_1, X_2) \quad (5.23)$$

と計算される。粒子2の粒成長速度は X_1 、 R_1 と R_0 を X_2 、 R_2 と $1/R_0$ に入れ代えて得られる。

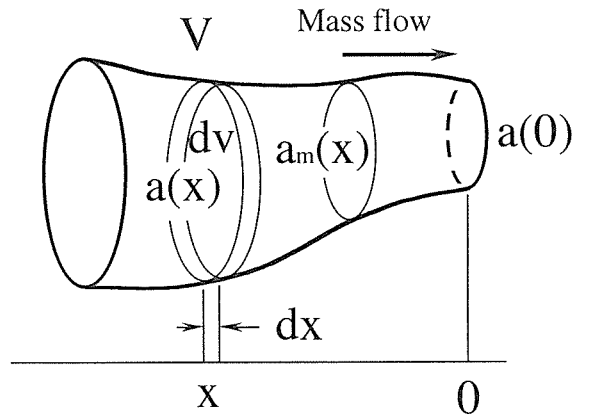


Fig.5.15 Mass flow in the volume V. The term of diffusion path (a_x/λ_x) is given by harmonic average of mean diffusion area divided by diffusion length which small volume dv has.

5. 5. 5 焼結と粒成長速度

(5.22)と(5.23)式から焼結速度および粒成長速度を計算した。速度は $B = \epsilon D_x V_m / R T r_{01}^3$ で規格化し、粒界の接合のパラメーター X_1 に対して図5.16と図5.17にプロットした。計算では粒径比 R_0 と表面・界面エネルギーの比 2α を0.1または0から1まで変化させた。

焼結速度は、焼結の初期($X_{1,2} \approx 1$)のとき速いことがわかった。焼結が進むと速度は減少し、擬平衡状態では0になった。また、 $\Delta\Psi = 0$ の擬平衡状態より粒子の接合が進んでいると、焼結速度は負になり、2粒子が分離することも示された。 R_0 が1に近く2粒子の粒径が等しいほど、 α が0に近く粒界エネルギーが小さいほど、焼結速度は速くなった。一方、粒成長速度は焼結速度の $X_{1,2}$ 、 R_0 と α の依存傾向とまったく逆であった。すなわち、焼結のごく初期では粒成長は0に近く、焼結が支配的に起こる。焼結すなわち粒子の接合が進むと焼結速度は急激に減少し、粒成長速度が増加する。また、粒径の差が大きく、粒界エネルギーが大きいと粒成長速度は大きくなる。

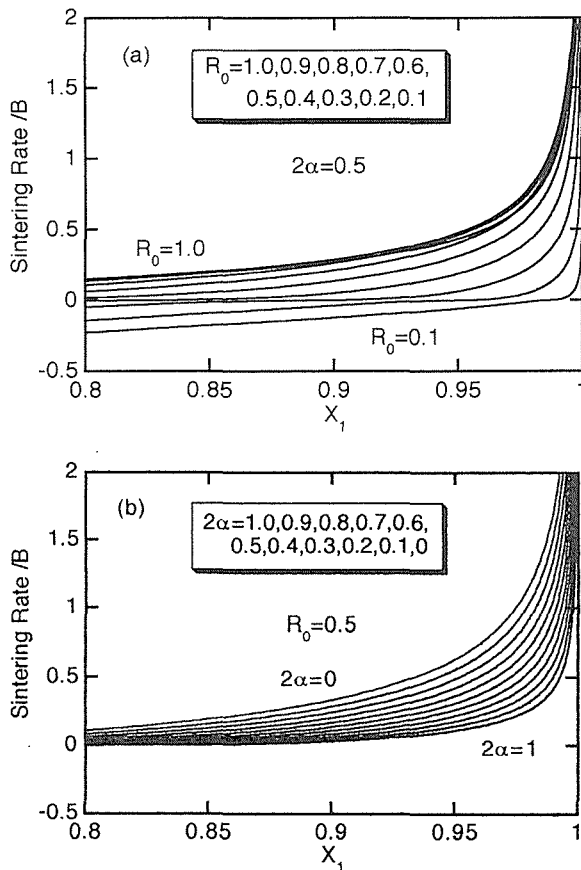


Fig.5.16 Sintering rate as a function of contacting parameter X_1 . (a) 2α was held constant at 0.5 and R_0 was varied from 0.1 to 1, and (b) R_0 was held constant at 0.5 and 2α was varied from 0 to 1.

以上の検討結果から焼結と粒成長に関して次のことが予測できた。

- (1) 焼結速度 $d(\Delta L/L)/dt$ と粒成長速度 $dr_0/r_0 dt$ は粒径の-3乗に比例する。
- (2) 焼結の初期で、粉末が接合し始めたときは、焼結過程が優先して起こり、焼結が進むと粒成長過程が優先する。
- (3) 粒子に粒径の差があるときは、粒成長が起こりやすくなる。焼結速度は等粒子ほど速い。
- (4) 粒界エネルギーが小さいと、焼結が促進され、粒成長が抑制される。焼結助剤は粒界エネルギーを緩和して、初期に焼結を促進する役目をすると考えられる。

以上に、セラミックの機械的性質の向上に重要な組織制御に関連して、焼結と粒成長を新しい概念で検討した。系の過剰なエネルギーと拡散経路が物質移動の速度を決定するとして、新しい焼結速度と粒成長速度式を導出した。速度式から、粒界エネルギーや粒径の及ぼす影響が厳密に議論できるようになった。このよ

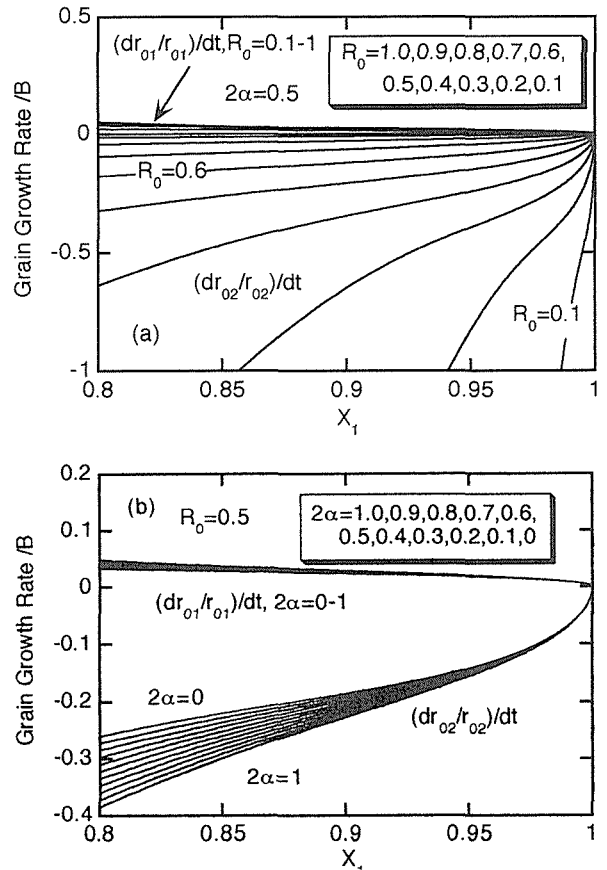


Fig.5.17 Grain growth rate as a function of contacting parameter X_1 . (a) 2α was held constant at 0.5 and R_0 was varied from 0.1 to 1, and (b) R_0 was held constant at 0.5 and 2α was varied from 0 to 1.

うな取り扱いが固体の関与する多くの拡散現象に適用可能な新しい研究領域である。

参考文献

- 1) 田中英彦, 井伊信夫, 日セラ論文誌, 101, 1313 (1993).
- 2) J.Ruska, L.I.Gauckler, J.Lorenz and H.U.Rexer, J. Mat. Sci., 14, 2013 (1979).
- 3) アザロフ, “X線結晶学の基礎” p196(丸善, 東京, 1979).
- 4) P.T.B.Shaffer, Acta Cryst., B25, 477 (1969).
- 5) C.H.Macgillavry et al., “International Table for X-ray Crystallography, Vol.III”, (Kynoch Press, England, 1962).
- 6) P.R.Bevington, “Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences”, p164 (McGraw-Hill, New York, 1969).
- 7) Y.W.May and B.R.Lawn, J.Amer.Ceram.Soc., 70, 289 (1987).
- 8) S.J.Bennison and B.R.Lawn, Acta Metall., 37, 2659 (1989).
- 9) P. Chantikul, S.J.Bennison and B.R.Lawn, J. Amer. Ceram. Soc. 73, 2419 (1990).
- 10) H.Tanaka, N.Iyi, J.Amer.Ceram.Soc., 78, 1223 (1995).
- 11) G.C.Wei and P.F.Becher, J. Am. Ceram. Soc., 67, 571 (1984).
- 12) H.Tanaka and Y.Hasegawa, “Pro. 1st. Int. Symp. Sci. Engineering Ceramics, Koda Japan”, p75-79 (The Ceramic Society of Japan, Tokyo, 1991).
- 13) R.W.Rice, “Treaties on Mat. Sci. Tech. vol 11”, p199 (Academic Press, New York, 1977).
- 14) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, “Introduction to Ceramics, Second Edition”, p448 (John Wiley and Sons, New York, 1960).
- 15) M.F.Ashby, Acta Metall., 22, 275 (1974).
- 16) J. E. Burke, “Ceramic Microstructures”, p681 (J. Wiley & Sons, New York, 1968).
- 17) R.M.German, “Sintering Theory and Practice”, p1 (John Wiley and Sons, New York, 1996).
- 18) Y.Inomata, “Sintering’87, vol.1”, p328 (Elsevier Applied Science, London, 1988).
- 19) 田中英彦, 日セラ論文誌, 103, 138 (1995).
- 20) 猪股吉三, 窯協, 90, 527 (1982).
- 21) H.Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 253 (1996).

第6章 窒化けい素の粒界組成に関する研究

6.1 はじめに

窒化けい素の高温での強度の低下は粒界でのガラス相成分などの塑性変形によると考えられており、粒界構造や粒界組成の解明が強く求められている。分析電子顕微鏡は電子線を細く絞り、試料から発生した特性X線や非弾性散乱電子を検出することにより、局所領域の組成や構造を観察することができ、窒化けい素などの焼結体の微構造解析には最も有効な観察手段である。これまで電子顕微鏡を用いた窒化けい素の粒界研究は数多い¹⁻⁶⁾。しかし、従来型の電子顕微鏡はLaB₆のエミッターを用いた熱電子銃であるため、細くて強い電子ビームを形成することが難しく、このため1ナノ幅以下の微細な粒界層を観察する事が困難であった。多くの研究は数ナノから数十ナノ程度の大きさを持つ粒界3重点の組成分析に限定されていた。当研究所では、1ナノ程度の超微細な領域の分析を可能とする300kVの加速電圧を持つ電界放射型の電子銃を搭載した高性能分析電子顕微鏡を開発した⁷⁻⁹⁾。本装置では電子ビームを最小で0.4nmφにまで細く収束し、しかも0.1nAと言った強いビーム強度を持つ電子ビームを形成することが出来ることから、粒界の精密分析が可能となる。

本章では、これまで測定が困難とされていた1nm程度の厚さを持つ粒界層の組成分析の結果を示し、粒界組成の新しいモデルを提唱する^{10,11)}。また、分析電子顕微鏡を用いて粒界の精密な組成分析を行うには最適な薄膜試料作成法の確立が必要であるが、ここではプラズマエッチングを用いた新しいTEM試料作成法の結果についても述べる¹²⁾。

6.2 実験方法

焼結助剤量の異なる2種類の窒化けい素焼結体を作成した¹³⁾。窒化けい素の粉末原料はStarch社製のH1級を用い、焼結助剤としてはY₂O₃とNd₂O₃を当モルでそれぞれ1mol% (ここではSN1試料と呼ぶ)と10mol% (SN10試料)を添加した。焼結条件は1900度Cで4時間、窒素ガス中で10MPaの圧力下で処理した。SEM観察から焼結体の平均粒径は約0.6ミクロン、化学分析から約0.43wt%のカーボンと1.37wt%の酸素が不純物として含まれていた。

TEM観察用の薄片試料はバルクな焼結体を切断後、機械研磨により約30-50ミクロンの厚さにまで鏡面研磨した。その後、アルゴンのイオンミリング装置を用いて、TEM試料とした。イオンミリングの加速電圧は約4kV、傾斜角度は10-20度であった。窒化けい素は電子線によりチャージアップするので、試料の片面に厚さ数十ナノのカーボン膜を蒸着した。

プラズマエッチングは約1Paの圧力の真空中に7.8%の酸素を含むCF₄ガスを導入した。CF₄とO₂の混合ガスは約100Paの圧力であった。混合ガスをグロー放電するため、13.56MHzの周波数の高周波電力40Wを電極に導入し、プラズマを発生させた。TEM観察用の薄片を約30秒から128分の間、プラズマエッチングした。プラズマエッチングしたTEM試料はカーボンコーティングをして観察した。また、各種材料のプラズマエッチング速度を調べるため、Si₃N₄、SiC、Si、SiO₂、AlN、Al₂O₃、MgO・3Al₂O₃のバルク結晶をプラズマエッチングし、エッチング深さを表面荒さ計(SE-3C)で測定した。深さ方向測定の検出限界は約0.1ミクロンであった。

用いた電子顕微鏡は300kVの電界放射型分析電子顕微鏡(JEM-3000F)で、分析時にはビーム径を0.5nmφ、ビーム電流強度0.1nAを用いた。特性X線の検出はエネルギー分散型X線分光法(EDS法、X線の検出立体角は0.2ステラジアン、X線取りだし角度26度)を用い、観測時間は約10から30秒の範囲であった。

6.3 結果と考察

6.3.1 窒化けい素の粒界分析

図6.1の(a)と(b)は2種類の焼結体(SN1とSN10)の微細構造を示すTEM写真である。2つの試料ともにサブミクロンの大きさの六角形状をしたマトリックス粒子が黒いコントラストの粒界相によって囲まれた組織をしている。粒界層のコントラストと3重点からの電子回折像から、粒界相はガラス(非晶質)であると確認できた。SN1とSN10の微構造の違いは、3重点の粒界層の厚みと量で、SN10で極めて多い点である。SN10ではマトリックス粒子と同程度の大きさの粒界3重点のガラス相の析出が観察された。

次に、2粒子粒界の構造と組成を調べるために、格子像観察を行った。図6.2(a)と(b)はSN1, SN10の格子像でともに粒界層が電子ビームに対してほぼ平行に位置している。図6.2(a)では(100)面に平行な粒界層が、図6.2(b)では(100)面から約30度傾いた粒界層が観察される。粒界層の厚みはともに約1 nmで、像のコントラストからガラス状であることが分る。本試料では焼結助剤の添加量によらず粒界ガラス層の厚みはほぼ一定であった。

図6.3は図6.2(b)の約1 nmの粒界層から観測したEDSスペクトルである。SiとNの特性X線ピークの他に焼結助剤に起因したYとNdの特性X線のピークが微弱ではあるが明瞭に観察されている。本データは従来型の分析電子顕微鏡では観測不可能で、本装置を用いて初めて観察された結果であることを強調したい。

表6.1はSN10試料の1 nm粒界相と3重点(中央部)のEDSスペクトルの強度比を比較したものである。Y/SiとNd/SiのX線強度比は2粒子粒界で約0.2, 0.4 3重

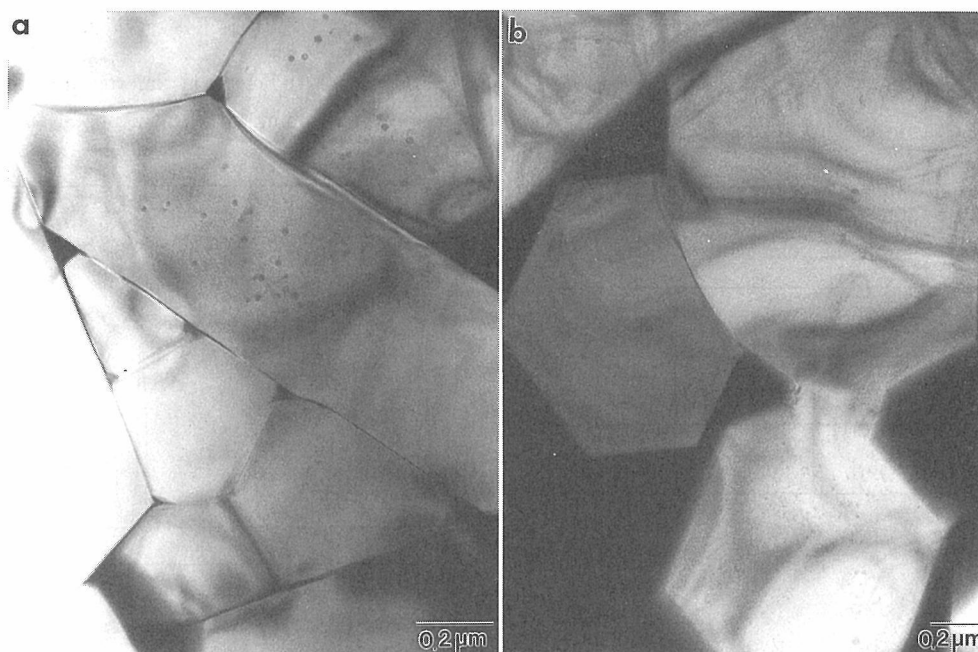


Fig.6.1 The microstructures of silicon nitride ceramics containing 1mol% (SN1) (a) and 10mol% (SN10) (b) of equi-molar Y_2O_3 and Nd_2O_3 additives.

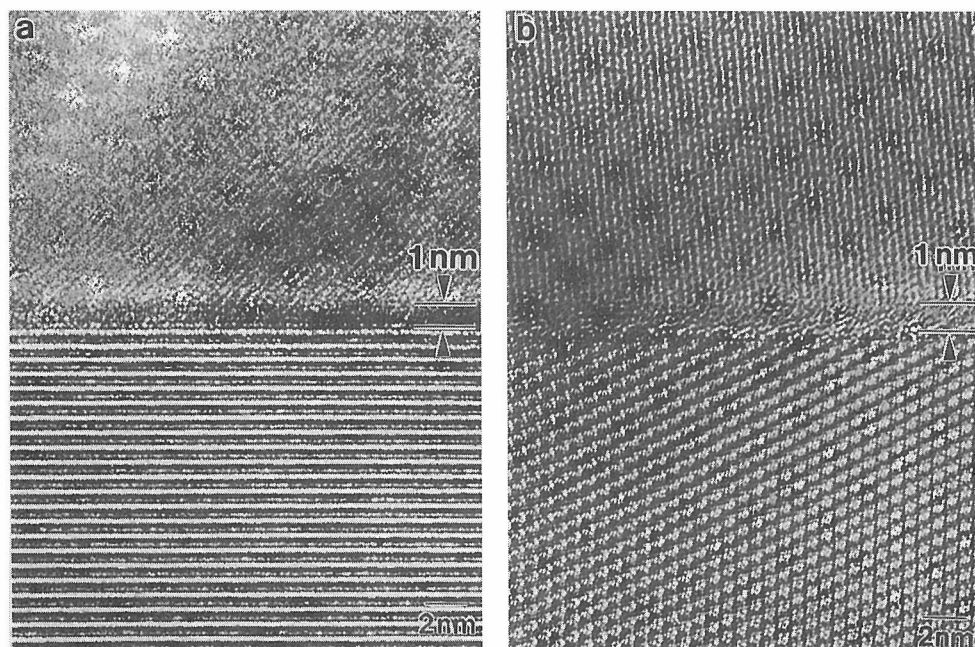


Fig.6.2 High resolution electron micrographs of the two-grain boundaries for the samples SN1(a) and SN (b). The thickness of the amorphous thin films are about 1 nm in (a) and (b).

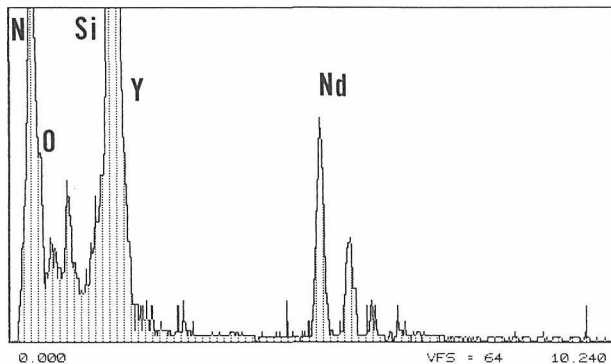


Fig.6.3 An EDS spectrum obtained from the amorphous thin film of about 1 nm thick as shown in Fig.6.2(b). The minor elements of Y and Nd atoms are clearly detected in the spectrum

Table 6.1 EDS analysis for two grain boundary and triple point (inner part).

	Y / Si	Nd / Si	
Two grain boundary	~0.2	~0.4	SiO ₂ -rich (Y+Nd - poor)
Triple points (central region)	~0.3	~0.7	SiO ₂ -poor (Y+Nd - rich)

点粒界で約0.3, 0.7で, 焼結助剤成分が明らかに2粒子粒界で少ないことが分る。

さらに, 3重点粒界でのガラス組成の不均一性を調べるために, 3重点の各部の組成を詳細に検討した。図6.4はSN10試料の粒界3重点の拡大写真, 図6.5(a)と(b)は図6.4の3重点内の領域a(3重点の中央部)と領域b(3重点のエッジ部)からのEDSスペクトルである。3重点は約50nmの三角柱の形状をしたガラス相である。3重点の中央部とエッジ部から観測したスペクトルとを比較すると, 中央部において明らかにYやNdなどの焼結助剤成分のX線強度が強く観測されている。

上記の窒化けい素の粒界組成分析から, 図6.6のような粒界組成モデルを導くことができる。窒化けい素のガラス相粒界の組成はこれまで考えられていたように均一で一定組成を持つのではなく, 場所により不均質で濃度に大きな揺らぎが生じていることが明かとなった。即ち, 図に示されているように, 添加した焼結助剤成分は3重点の粒界により多く偏析し(Y+Nd-rich), 逆に2粒子粒界ではその偏析量が少ない(Y+Nd-poor(II))。これは窒化けい素粒子の表面に酸素が不純物として含有され, SiO₂成分に粒子表面が囲まれている為と考えられる。一方, 3重点の内部では中央部ほど焼

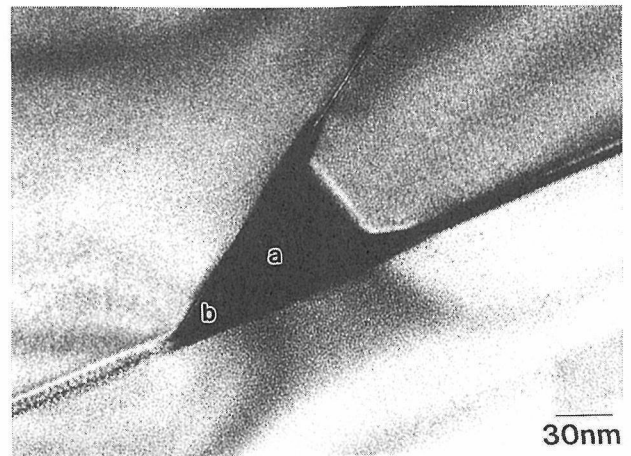


Fig.6.4 An electron micrograph of the triple point for the sample SN10.

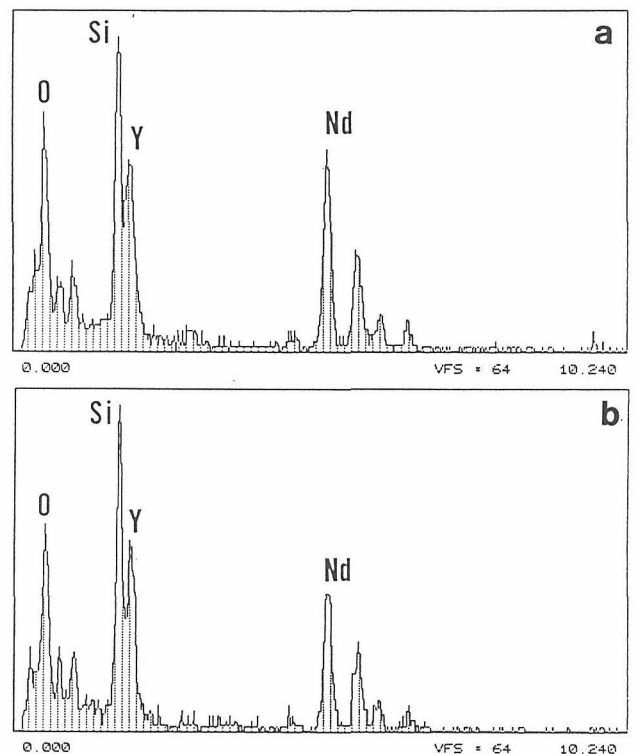


Fig.6.5 EDS spectra obtained from the inner (a) and the outer part(b) of the triple point, which are marked as a and b in Fig.6.4, respectively.

結助剤成分が多く, 3重点のエッジ部にそってその助剤濃度が減少していく(Y+Nd-poor(I))。このような3重点内のガラス成分の不均質は焼結体の冷却過程により生じたと思われる。

Kleebe¹⁴⁾らは最近CaOを助剤に添加した窒化けい素の粒界相の厚みと粒界組成について報告している。2粒子粒界の厚みは一様でなく, 助剤成分の増加と共に増大する事を見いだしている。また, 3重点と2粒子の粒界組成について, 助剤成分のCaが3重点では

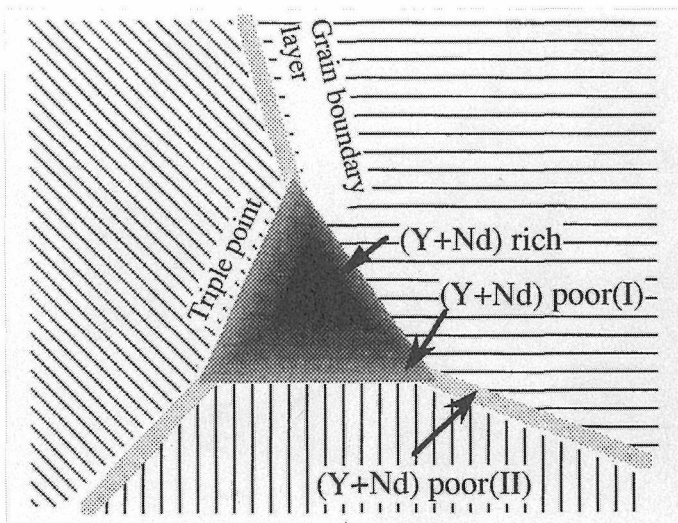


Fig. 6.6 A schematic illustration of the grain boundary structure. The amorphous grain boundary compositions are not the same, where the additive of Y_2O_3 - Nd_2O_3 are highly enriched at the center of the triple point as indicated (Y+Nd-rich), while those are poor at the two grain boundary as (Y+Nd-poor) (II).

なく2粒子粒界に多く偏析していると報告しており、我々の実験結果と異なっている。これは窒化けい素粒子表面の SiO_2 が CaO と反応しやすく、その結果2粒子粒界に CaO が多く偏析したものと理解できる。従って、焼結助剤成分が3重点か2粒子粒界かのいずれにより偏析しやすいかは、添加成分と SiO_2 との反応性によって決まると思われる。

6. 3. 2 プラズマエッチング法による粒界分析

図6.7はSN10試料のプラズマエッチング前後の粒界組織のTEM像である。プラズマエッチング前(a) (図6.1(b)の写真と同じ組織)の粒界組織は黒い領域の粒界のガラス相と明るいコントラストの窒化けい素の粒子からなっている。同じ領域をプラズマエッチングすると、図6.7(b)のように窒化けい素の粒子のみが選択的にエッチングされ、焼結助剤を含んだ酸化物ガラス相はほとんどエッチングされずに残っていることがわかる。

図6.8はSN1試料のプラズマエッチング後の粒界の組織を示す。SN1試料では助剤添加量が少ないことから、粒界3重点のガラス相が僅かにしか観察されず、その形態は丁度蜂の巣の様な特徴的な形を示す。蜂の巣模様の約1 nm幅の2粒子粒界相もエッチングされずに残っている。これらの観察結果は、窒化けい素が選択的にエッチングされやすく、逆に粒界ガラス相が

エッチングされにくい事を示す。

図6.9は各種材料のプラズマエッチング率を調べた結果である。窒化けい素は単結晶と多結晶とも、7.8nm/分とエッチング速度が最も早いことが分る。 SiC は Si_3N_4 の約10分の一程度であった。一方、 Si , SiO_2 , AlN , Al_2O_3 , $Mg_{0.3}Al_2O_3$ などではほとんどエッチングされず、窒化けい素と比較すると約100分の一以下であった。粒界ガラス相は SiO_2 などの酸化物を主成分としているためプラズマエッチングされにくく、図6.7と6.8のように粒界層のみが蜂の巣の様に残骸として残ったと考えられる。

図6.10はプラズマエッチングによる窒化けい素の Si と F との反応を示したものである。プラズマ中の F ラジカルは Si と容易に反応し、気体状の SiF_4 分子を形成し、 SiN_4 を表面から徐々にエッチングしてゆく。この際、共有結合性の強い $Si-Si$ や $Si-N$ 結合は F ラジカルと反応しやすく、逆にイオン性の強い $Si-O$ は反応しにくいと考えられている¹⁵⁻²⁰⁾。この結果、窒化けい素粒子が選択的にエッチングされたと理解できる。

図6.11はSN1試料のプラズマエッチング後の3重点の粒界ガラス相(a)とそのEDSスペクトル(b), (c)である。プラズマエッチングすると、図6.6と異なり、 F と Mo のX線ピークがノイズとして僅かに観察される。 F はプラズマガス成分が試料中に注入された為、また Mo はTEM試料グリッドがエッチングされそれが試料に付着した為である。図6.11の(b)中の Y や Nd の特性X線強度の強度は明らかに(c)のそれよりを大きく、3重点中央部で焼結助剤成分がより多く偏析していることを示す。この結果は、プラズマエッチングしなかった図6.5の結果と一致する。

今回適用したプラズマエッチングの目的は約1 nm幅の2粒子粒界の組成を精密に分析する事であった。何故なら、電子ビームを例え0.5nm ϕ に絞っても、試料中で電子は入射径の約2-3倍程度広がり、その結果周りの窒化けい素マトリックスからのX線の発生を避けることができないからである。もし、プラズマエッチングで2粒子粒界層のみを残してTEM試料が出来れば、正確な粒界組成を求めることが出来ると期待される。しかし、今回開発したプラズマエッチング法では F が粒界層に多く注入されてしまい、その結果2粒子粒界層のガラス組成が変化していた。今後の課題として、プラズマのガス種の検討やプラズマ発生条件の最適化等を行い、プラズマエッチングにより組成や構造の変質を受けないTEM試料作成法の確立が必要である。

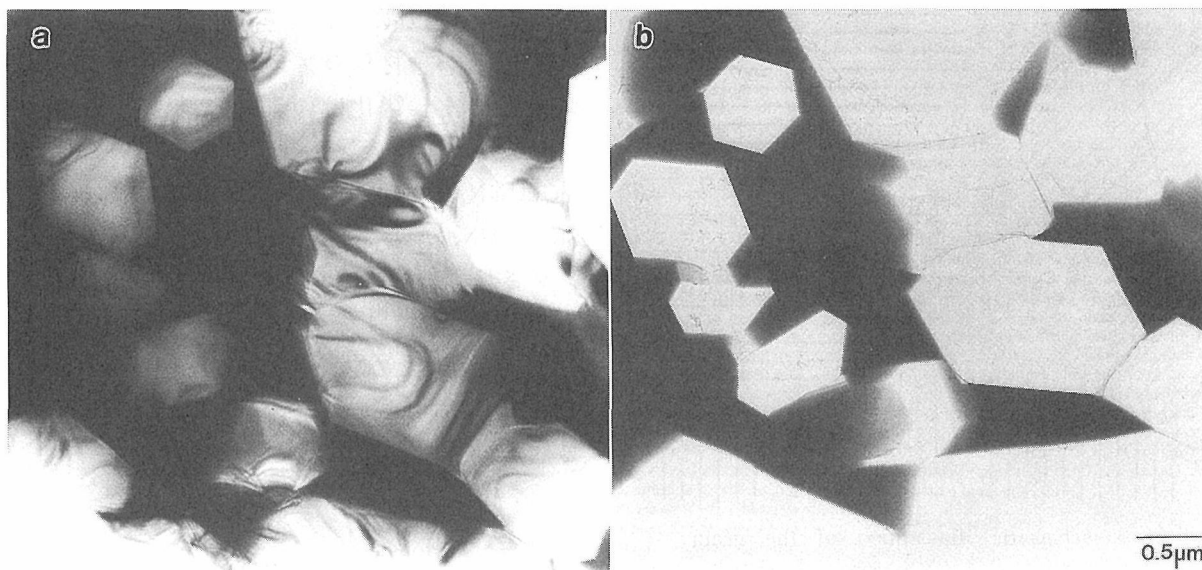


Fig.6.7 Bright field images of SN10 before (a) and after (b) plasma etching for 35 min.

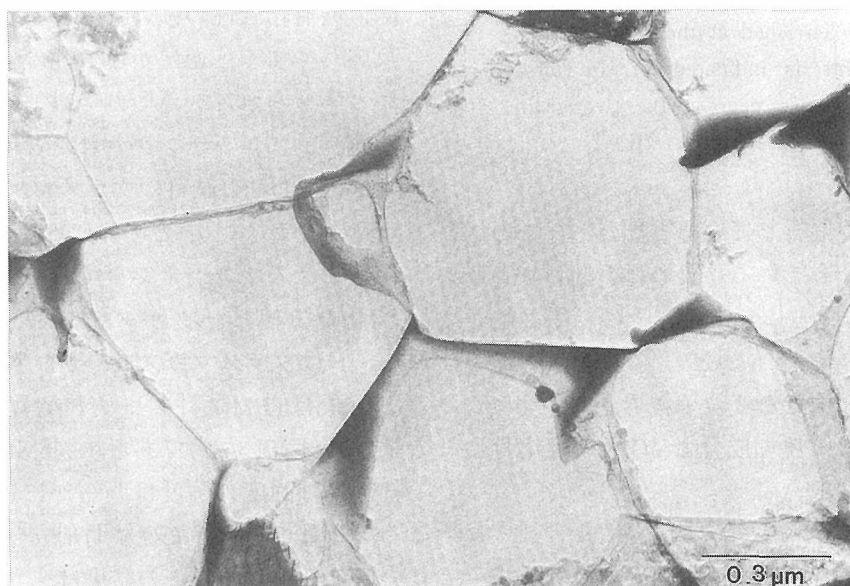


Fig.6.8 Bright field image of the plasma etched SN1 sample for 2 min.

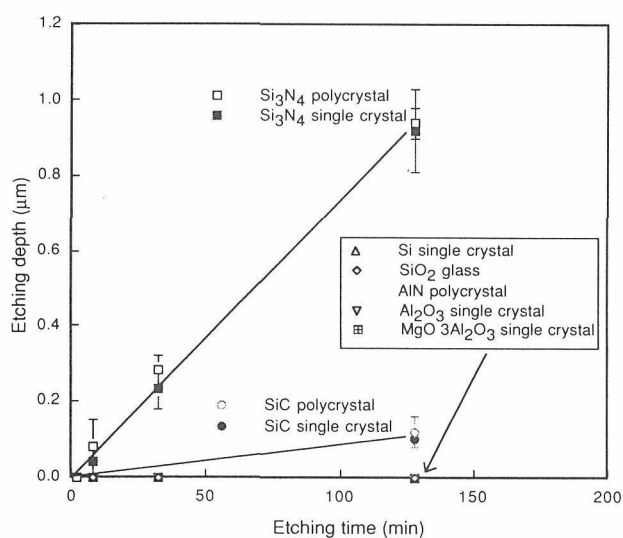


Fig.6.9 Etching rates of various materials in $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ plasma.

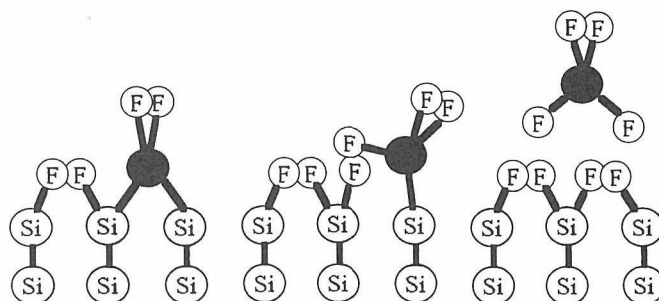


Fig.6.10 F radicals reacting on Si_3N_4 surface.

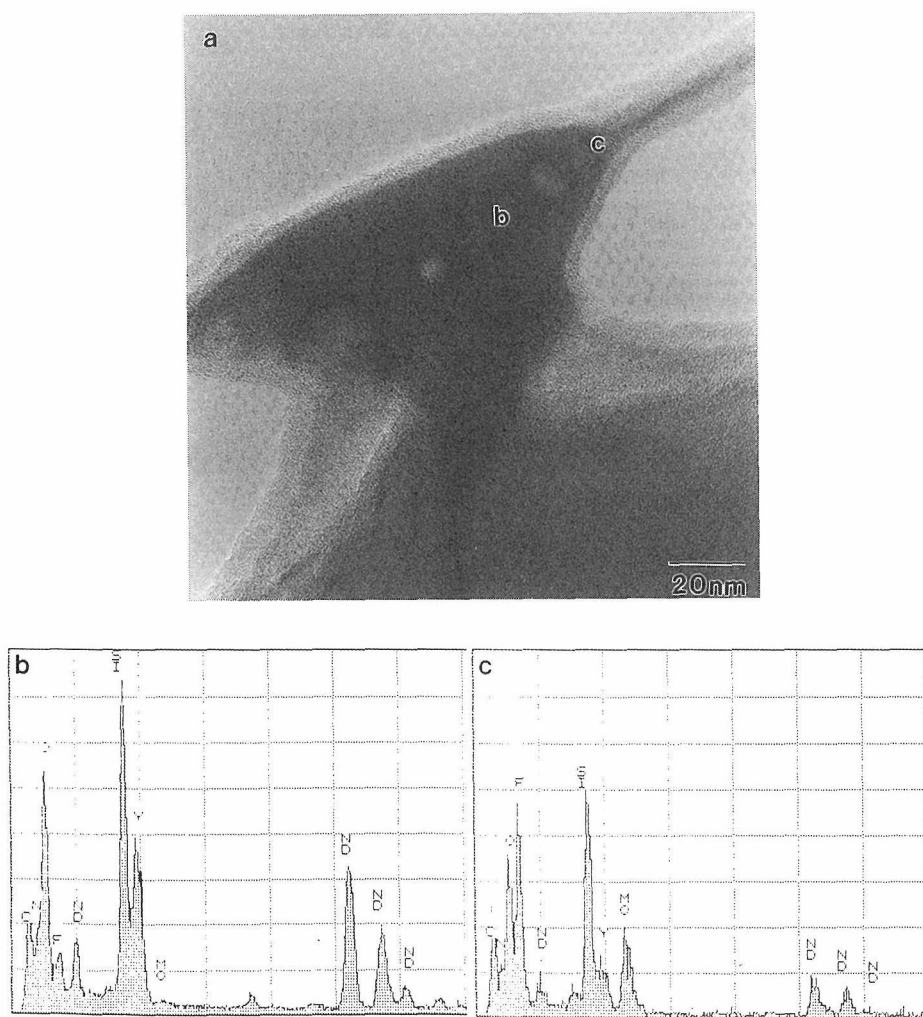


Fig.6.11 Bright field image of the grain boundary triple point in SN1 (a) and corresponding EDS spectra, obtained from the area b (b) and c (c), respectively.

参考文献

- 1) F.F.Lange, J. Am. Ceram. Soc., 65, C23(1982)
- 2) Y.Bando, M.Mitomo and Y.Kitami, J. Electron Microsc., 35, 371 (1986)
- 3) D.R.Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 70, 15, (1987)
- 4) D.A.Bonnel, T.Y.Tien and M.Ruhle, J.Am. Ceram. Soc., 70, 460 (1987)
- 5) I.Tanaka, G.Pezooti, Y.Miyamoto and M.Koizumi, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1656 (1989)
- 6) M.K.Cinibulk, G.Thomas and S.M.Jonson, J.Am. Ceram. Soc., 73, 1606 (1990)
- 7) Y.Bando, Y.Kitami, K.Kurashima, T.Tomita, T.Honda and Y.Ishida, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1704 (1993)
- 8) Y.Bando, Y.Kitami and K.Kurashima, JEOL News, 316, 17 (1994)
- 9) Y.Bando, Y.Kitami, K.Kurashima, T.Tomita, T.Honda and Y.Ishida, Microbeam Analysis, 3, 279 (1994)
- 10) Y.Bando, H.Suematsu and M.Mitomo, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol.346, 733(1993)
- 11) 板東義雄, セラミックス, 31, 89(1996)
- 12) H.Suematsu, Y.Bando and M.Mitomo, J. Electron Microsc., 44, 159 (1995)
- 13) N.Hirosaki, Y.Inoue and Y.Akimune, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 720 (1992)
- 14) H.J.Kleebe, M.K.Cinibulk, I.Tanaka, J.Brueley, R.M.Cannon, D.R.Clarke, M.J.Hoffmann and M.Ruhle, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol.287, 96 (1993)
- 15) H.F.Winters, J.W.Coburn and T.J.Chung, J. Vac. Sci. Technol., B1, 469 (1983)
- 16) C.J.Mogab, A.C.Adams and D.L.Flamm, J. Appl. Phys. 48, 3796 (1978)
- 17) R.D'Agostino, F.Gramarossa, S. DeBenedicis and G.Ferraro, J. Appl Phys. 52, 1259 (1981)
- 18) C.H.Seinbruchelt, L.W.Lehman and K.Frick, J. Electronchem. Soc., 132, 180 (1985)
- 19) C.Chatfield and H.Norstrom, J. Am. Ceram. Soc., C-168 (1983)
- 20) M.Mitomo, Y.Sato, N.Ayuzawa and I.Yamashita, J. Am. Ceram. Soc., 74, 856 (1991)

第7章 共有結合性結晶の破壊に関する研究

7.1 はじめに

窒化珪素を初め、構造材料として期待されているセラミックスは強い共有結合性を示すのが特徴的である。これらは従来利用されてきた金属よりも、固さ、強さ、耐高温性、耐腐食性等の面で優れた性質を備える一方で、材料としての利用において幾つかの欠点も有している。そのうちで最も決定的に利用を制限されているのがいわゆる脆さであり、それに伴う信頼性であろう。セラミックスの場合多くは微結晶を焼結したものであり、結晶自体の割れ(劈開等)に加えて粒界での破壊の問題がある。この現象の複雑さが、セラミックスの基礎的研究の発展において大きな妨げとなっていた。しかし今後の材料開発において、この破壊現象の基本的な理解は避けて通れないものであり、そのためには原子論的立場に立った具体的な現象の解析が必要となってくる。さらに結晶の破壊現象が、その不完全性に強く影響されると考えられることから、結晶内に存在する欠陥と破壊の関係の検討等も視野に納めた議論を展開する必要がある。

本章では、構造材料として有望な共有結合性物質に対して、その破壊現象を含む基本的な機械的性質を原子レベルで理解するための理論モデルを構築すること、及びその方法を結晶の破壊等の機械的性質に関係した具体的な問題に適用することによりこのモデルの評価を行うと共に、格子欠陥と破壊現象の関連を明らかにすることを目的として行った研究について報告する。

物質の亀裂破壊に関する理論的取り扱い是有名なGriffith¹⁾の熱力学を基本とした考察から始まった。当初は対象物質を連続弾性体とみなしてのマクロな取り扱いが主であったが、中には原子レベルでの議論を行った報告もある^{2,3)}。その後のダイヤモンドやシリコン等の共有結合性結晶に関する研究ではこれらの物質は劈開により亀裂が進展し脆性的に結晶が破断すると報告されている^{4,5)}。さらに共有結合性結晶の破壊過程の分子動力的取り扱いとしては種々の二体間ポテンシャルを使って劈開亀裂の先端近傍の原子構造をシミュレーションした研究もある^{6,7)}。

共有結合性結晶の原子論的取扱いは非常な進歩を見せているがテーマによりまた研究目的により適合性の良い方法論を採用するための選択肢が幾つか存在す

る。我々の研究目的は外部応力下における結晶全体の原子構造の安定性を結晶の欠陥構造との関連で議論するものであることから、計算領域を出来るだけ大きく取る必要がある。そのため緩和法に関しては実時間を考慮しない静的な方法を採用し、二体間ポテンシャルとしては原子の結合角に依存した最もポピュラーな強結合軌道モデル^{8,9,10)}によるものを用いた。

ここではまず我々が提案した計算モデルを簡単に紹介し、次に典型的な共有結合性物質であるダイヤモンドに一軸性の外部力が加わった場合の原子の振る舞いに対する計算結果について述べる。また欠陥としては空孔を内包した場合及び双晶面をも含む場合について、それらが結晶の破壊過程に及ぼす影響について概括する。

7.2 計算モデル

我々が提案したモデルには三つの大きな特徴がある。一つは一般的に用いられている強結合近似における二体間ポテンシャルに有限の原子間距離と結合角で不對結合手を生成するための項を付加したことである。二つ目は緩和計算において、各原子上のSP³混成軌道が作る正四面体を剛体として固定し、それらを三次元の空間運動と三次元の回転運動により、エネルギー緩和を行おうとするものである。紙面の都合によりこれらの項目については文献^{11,12)}を参考にして頂くことにするが、ここで注意しておきたいことは、ポテンシャルは二体間相互作用だけを含んでいるが、固定四面体法による緩和を行うことから間接的に三体近似を取り入れていることである。

三つ目が境界条件及び初期条件の設定法に関するものである。この境界条件及び初期条件について述べる前に、まず計算対象領域の三次元直交座標軸の方向をダイヤモンド型構造の結晶軸の方向と対応させておくのが便利である。ここではZ軸をダイヤモンド型構造の[111]方向に取りこれを一軸性の外部応力がかかる方向とし、X軸、Y軸はそれぞれ[11 $\bar{2}$]、[$\bar{1}$ 10]方向とした。図7.1にXZ面内の計算領域と結晶軸の関係を示した。

この図には一軸性の外部応力の計算パラメーターとして与えられる初期歪み量 Δ あるいはそれに対応した初

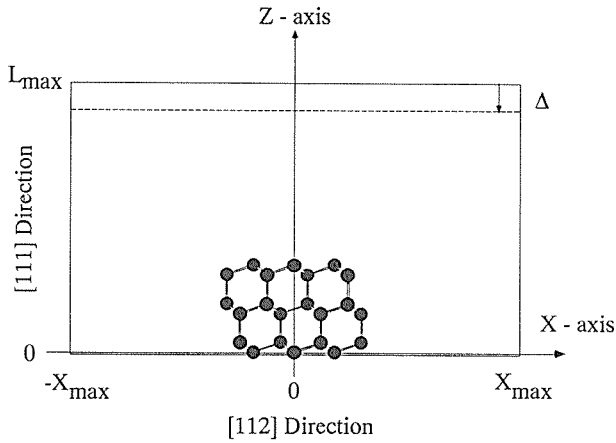


Fig.7.1 Relationship between the X, Z axes and crystal principal axes, and the calculation region in XZ plane.

期応力の方角も示した。結晶のZ軸方向の厚み即ち L_{\max} 上の原子のZ座標を、歪を与える前と後でそれぞれ Z_0 及び Z とし、初期歪み量 Δ は

$$\Delta = (Z - Z_0) / Z_0$$

で定義した。慣例に従い引っ張り応力下での歪み量をプラス、圧縮応力下でのそれをマイナスとした。

原子レベルでのシミュレーションにおいては、取り扱うことが出来る原子の個数は有限であり、従って対象とする領域の境界条件の設定は重要な課題である。分子動力学的な取り扱いにおいてはあまり大きくない計算領域を一種の単位胞とみなし、三次元方向に仮想的な周期境界条件を設定するのが一般的である。また従来の共有結合性結晶の破壊についての原子モデルでのシミュレーションでは原子を個々に取り扱う領域と連続体として近似する領域を設けてそれらを種々の接合法で繋ぐ試みもなされてきた。我々のばあいはいはそれらの方法を採用しないで、境界条件が計算結果にどのような影響を与えるかについても検討を加えた。即ち外部応力のかかるZ軸方向の境界原子は固定とし、X軸方向の境界上にある原子を完全に固定するかあるいは自由にするか両極端の状態を設定しそれぞれの条件下で計算を行った。

図7.2に(111)面内(Z面内)での原子配置と座標軸の関係を示した。この(111)面内での最近接原子間距離を1単位としてここでの計算の際の原子間距離を測る単位とした。図7.2からY軸方向には結晶の周期性が存在することが明らかであり、従ってこの方向には周期境界条件を採用しその周期を1とした。

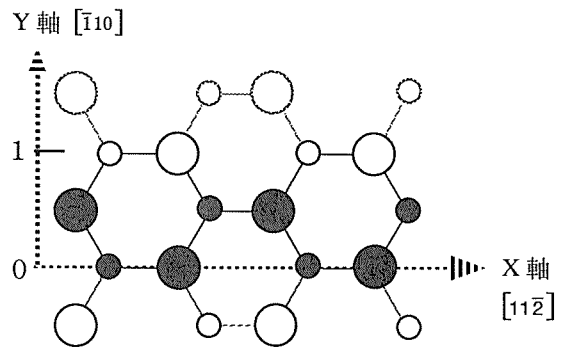


Fig.7.2 Relationship between Cartesian coordinates and crystal axes, and atomic configurations in (111) plane.

7.3 計算結果

計算の当所において、各原子に一樣な初期歪みを与えることから、計算を開始する。初期条件として与えられるこの歪み量 Δ がある臨界値 Δ_c よりも小さいときは、有限回数の緩和計算によって[111]方向の界面上の固定された原子を除く全ての原子に働く力は殆ど零になり、結晶は平衡状態に達する。境界面上の原子は固定されているため緩和出来ないことから、有限の力を残存することになる。これらの力の[111]方向の成分は、初期歪みを与えるために外部から加えられた力とバランスしているものと考えられることができる。したがって、種々の初期歪み量に対してこの力を求めることで、応力と歪みの関係を得る事が出来る。

7.3.1 応力-歪み関係

上で述べたように結晶内部の全ての原子に働く力が小さくなくても、Z軸方向の境界層上にある原子には有限の力が残留する。そこで面内にある全ての原子についてそれらの力のZ成分の和をとりZ軸方向と直角な面の面積で除することにより初期歪みに対応した外部応力を求めることが出来る。即ち[111]方向の仮想的な外部応力を σ とすれば

$$\sigma = \Sigma F_z' / (N \times S_z)$$

となる。ここで N はZ軸方向に固定された境界面上にある原子の個数、 S_z はZ面内における単位胞の面積を表している。この σ は繰り返し計算によって系が平衡状態に近付くとともに、ある一定値 σ^* に収束する。

次に初期歪み Δ の値を変化させると、 σ の収束値 σ^* が変化することから[111]方向での一軸性応力と歪みの関係を求めることが出来る。図7.3に引っ張り・圧縮応力下での結果を示した(ただし圧縮応力での結果

は歪み、応力共に負であるため第一象限に移行した)。

これらの計算結果を多項式の最適曲線で近似するといずれのばあいも3次曲線で非常に良く再現することが出来る(図7.3における実線)。

それらは引っ張り応力下では

$$\sigma^* = 5.0 \Delta (1 - 1.3 \Delta)^2$$

また圧縮応力下では

$$\sigma^* = 5.0 \Delta (1 + 2.45 \Delta + 0.85 \Delta^2)$$

であった。一次の係数は同じであり外部応力が小さいときは弾性的に振舞っているのがわかる。

一方X軸方向の境界条件として境界上の原子が固定されているばあいについても同じように応力と歪みの関係を得ることが出来る。そのばあいの最適曲線としては自由境界条件のばあいと較べ各係数の値における差はほんの僅かであり実質的にはこの方向の境界条件による応力、歪み関係に与える影響は認められなかった。

次に破壊強度について考える。初期歪み量がある値 Δ_c を越えると、結合が切れて不對結合手を持った原子が出現し始め平衡状態が得られなくなる。このときの外部応力の値をその結晶の臨界強度と考えることができる。この値は結晶がどのような空孔クラスターを含むかによって異なる。図7.3に C_h 、 C_p 、 C_d で示した

点はそれぞれ完全結晶、点空孔及び対空孔を含む結晶における臨界強度に対応している。ここで対空孔というのは、2個の空孔がX軸方向に対になって存在している結晶である。図から空孔の増加に伴い強度が減少しているのがわかる。 $[11\bar{2}]$ 方向の空孔領域の長さを亀裂の長さと考えれば、これは亀裂長さの増加と共に結晶の強度が減少するとした有名なGriffithの関係¹⁾と定性的には一致している。

物質の機械的強度の巨視的取り扱いにおいてはヤング率とともに重要な定数としてポワソン比と呼ばれる量がある。物質に一軸性の外部応力による歪みをあたえたときそれと垂直方向に歪みが生じるが、それらの比としてポワソン比は定義されている。このような巨視的な量がどのような微視的要素から構成されているのかを検討し認識することは興味もあり必要なことであろう。

我々の計算で圧縮応力下においてZ軸方向での結晶の中心部のX軸方向の歪み量からポアソン比を求め、初期歪み量に対応した応力の値との関係を示したのが図7.4である。ここでは勿論X軸方向の境界条件を自由端としている。図から明らかなようにポアソン比は外部力に大きく依存する結果となっており、その最大値は約0.02であった。また引っ張り応力下におけるポアソン比の値はそれより一桁以上小さく殆ど計算誤差に含まれるオーダーであった。

ダイヤモンドに対するポワソン比の値については比較的古い文献では約0.2程度とされているが¹³⁾、最近のCVD法により合成された単結晶膜での研究で¹⁴⁾ポ

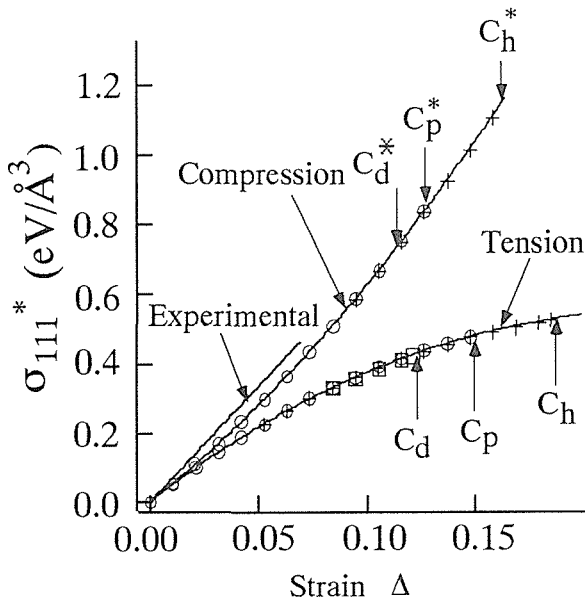


Fig.7.3 Relationship between strain and stress of diamond under free boundary condition.

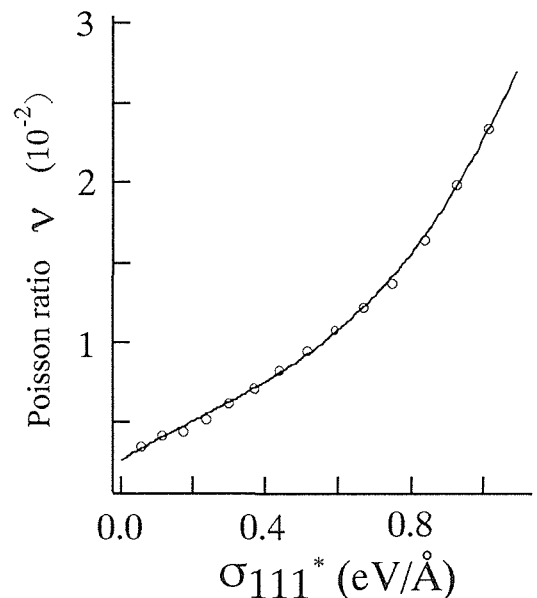


Fig.7.4 Relationship between Poisson ratio and external compression.

ワッソン比は結晶の方位に依存することが報告されており ν_{111} は0.079程度とされている。また第一原理によるエネルギー計算により求めた弾性定数の値を用いた弾性理論により ν_{111} の値を約0.05とした報告もある¹⁵⁾。ダイヤモンドに関しては高純度で高品質の単結晶を得ることが困難なためその強度や機械的性質について、報告された実験データのばらつきは大きい。しかし最近CVD合成法に種々の改良を加えることにより高品質の薄膜が得られるようになってきており、マイクロインデント技術の発達¹⁶⁾やダイヤモンドアンビルセルを用いた高压実験の進歩¹⁷⁾とあいまって、我々の理想的な結晶状態における計算結果と実験結果が比較しうる状況が近い将来に達成されるのではないかと期待している。

7. 3. 2 引っ張り応力下での破壊過程

初期歪みがある値を越えると、もはや結晶は単調には平衡状態に落ち着くことが出来ずに不對結合手の生成が開始される。さらに繰り返し計算を続行させると不對結合手を持つ原子の数が増加しついには結晶の破断に達する。破壊現象に関しては引っ張り応力下でと圧縮応力下で非常に異なった振る舞いを示すのでそれぞれを個別に述べることにする。

図7.5に内部に空孔を含まない完全結晶に $\Delta = 0.263$ を与えた場合、計算回数の増加に伴い破壊がどのように進行するかをシミュレートした結果を示した。図7.5の(a), (b), (c)はそれぞれ繰り返し計算回数が500, 1,000, 1,500回での原子位置を示している。計算領域は X_{\max} の値として17をZ軸方向の層の数を48とし、X軸方向には自由境界条件を採用している。図の原子の直径の大きさはその原子の持っているエネルギーの大きさに対応しており最も大きな円は不對結合手を2個以上持ったエネルギー状態を示している。ただしエネルギーの値は完全結晶の結合状態での値との差をとっている。またこの図でX軸方向の境界上の原子が大きなエネルギーを持っているのは自由境界条件により当初から不對結合手を有しているためであり、この事情は緩和計算が進んでも変わらない。ここでの取り扱いが分子動力学的手法ではないため、繰り返し計算の回数が実際の時間軸には対応していないが、定性的には計算回数の増加は時間経過を反映しているものと思われる。今までの例はX軸方向の境界条件が自由端のばあいであったが、完全結晶のばあい境界が一種の欠陥構造を構成すると考えられるため固定境界条件のばあいには異なった結果が得られた。即ち固定境

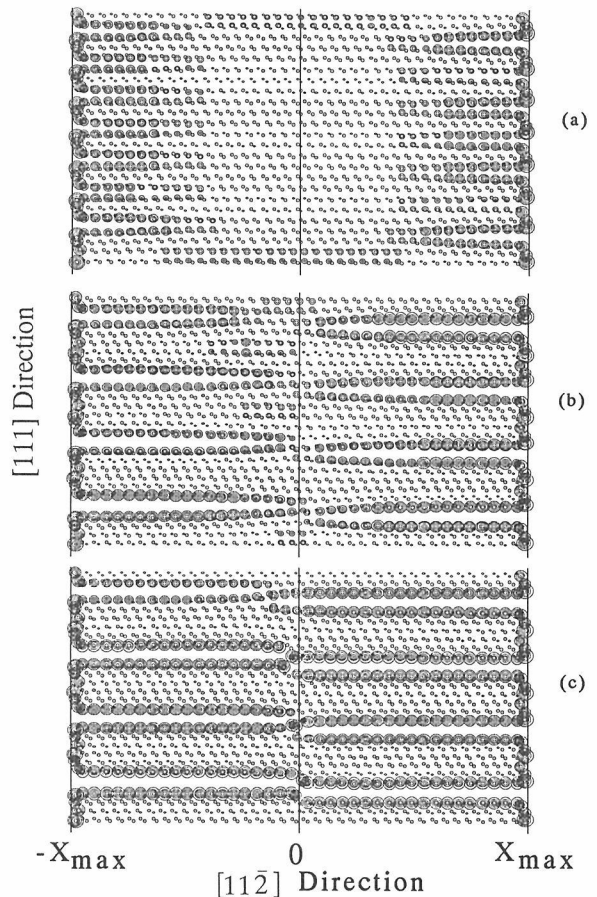


Fig.7.5 Atomic positions and their energies of cleavage fracture under large tensile stress. Each calculation time at (a), (b), and (c) is 500, 1000, and 1500.

界条件下においては結晶の破壊強度に対応する臨界歪みの値が自由端の場合より大きいこと、及び固定境界条件のためX軸方向の境界上の原子が動けないことから、亀裂は閉口型であったことなどである。

点空孔を含む結晶ではこの空孔近傍とX軸方向の境界近傍とでどちらが破壊の起点となるかは一概には言えない問題である。我々の計算結果では空孔が存在する場合はそこを起点として破壊が始まり、境界での条件にほとんど依存しないことが確かめられた。

7. 3. 3 圧縮応力下での破壊過程

圧縮応力下では引っ張り応力のばあいと比較し臨界歪み量は小さいが、臨界応力すなわち結晶の破壊強度は約2倍程の大きさであった。圧縮応力下において内部に点欠陥を含む結晶に初期歪みとして $\Delta = -0.137$ を与たときの結晶破壊の進展状況を図7.6に示した。これはX軸方向の境界条件を自由端としたばあいの結果であり、各原子の半径の大きさは、図7.5と同様の意味を持っている。この図に示された(a), (b), (c)

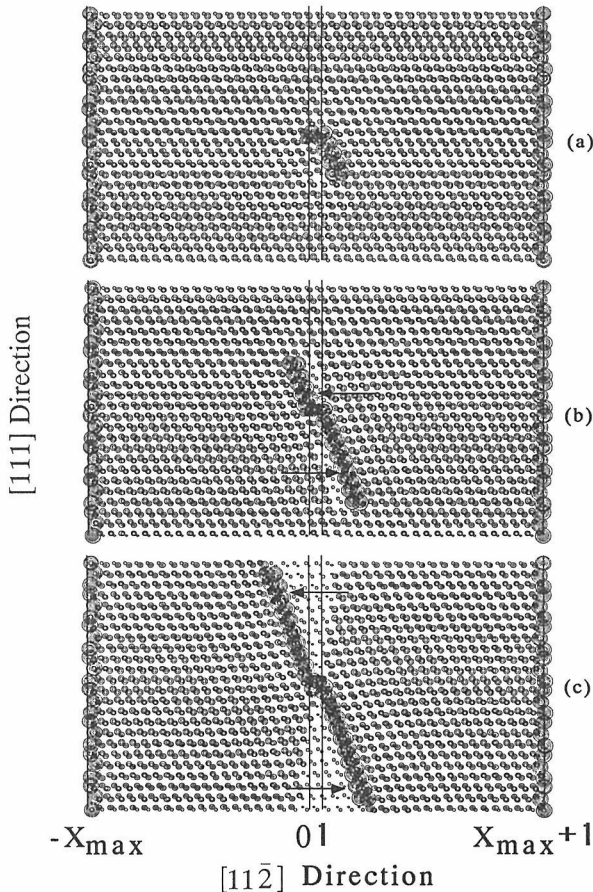


Fig.7.6 Atomic positions and their energies of slip-like fracture under large compression stress. Each calculation time at (a), (b), and (c) is 2000, 4000 and 8000. The arrows indicate the edge dislocation positions.

は計算回数がそれぞれ2,000, 4,000, 8,000回での原子配置に対応している。

空孔近傍から発生した大きなエネルギーを持つ原子群が計算の進捗とともに応力方向に対して約70度傾いた(111)面で亀裂を構成して $[112]$ 及び $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ 方向にむかって進行している。図7.6中に示された亀裂端の近傍の矢印は刃状転位の場所を示しており、引っ張り応力のばあいと違って圧縮応力においてはこの転位が移動して $\bar{2}$ 面を形成し破壊を先導しているように見える。

次に圧縮応力下で特異な現象が応力方向に並んだ対空孔を含む結晶において見られた。それは自由境界条件での臨界歪みが完全結晶のばあいと同じ大きさを持ち、点空孔を含む結晶に対するものより大きかったことである。即ち圧縮応力下では外部応力の働く方向に空孔が並ぶと結晶強度が点空孔のそれよりも増加するといった結果になっている。ここでの取り扱いではまだ空孔の絶対数も少なく、計算領域としての結晶の大きさも極く小さいことから細部での定量的な議論を行

うには問題がある。ただここで言えることは結晶の破壊に関しては空孔の数ばかりでなくその分布状況が大きく影響しているらしいということである。

7. 3. 4 (111) 双晶面を含む結晶の破壊過程

ダイヤモンド構造において(111)双晶面は対称面であり天然ダイヤモンドばかりでなく減圧下で合成された薄膜ダイヤモンドにおいてもよく観察されるものであることから¹⁸⁾、実際のダイヤモンドの機械的性質を議論するときは重要な検討課題となる。そこでダイヤモンドの完全結晶あるいは点空孔を含む結晶中に(111)双晶面が存在するときに $[111]$ 方向に外部応力をかけた状況下でそれが機械的性質にどのような影響を及ぼすかを検討した結果について述べる。

ここでは一例として双晶面と点空孔が互いに異なる層に存在する結晶に圧縮応力を加えたときの結果を紹介する。このような結晶に初期歪み $\Delta = -0.148$ を与えたばあいの繰り返し計算回数が5,500回での原子配置を図7.7に示した。この図の(a)における原子位置の半径の大きさはその原子の持つエネルギーに対応している。また(b)における半径の大きさはその原子に作用する力の大きさに対応しており、大きいほど不安定状態にあることを示している。これらの図に見られるように結晶の下方に向かっては点空孔から出発した亀裂が進行しほぼ境界に達しているが、上方に進んだ亀裂が双晶面に達して停止しているのがわかる。また(b)

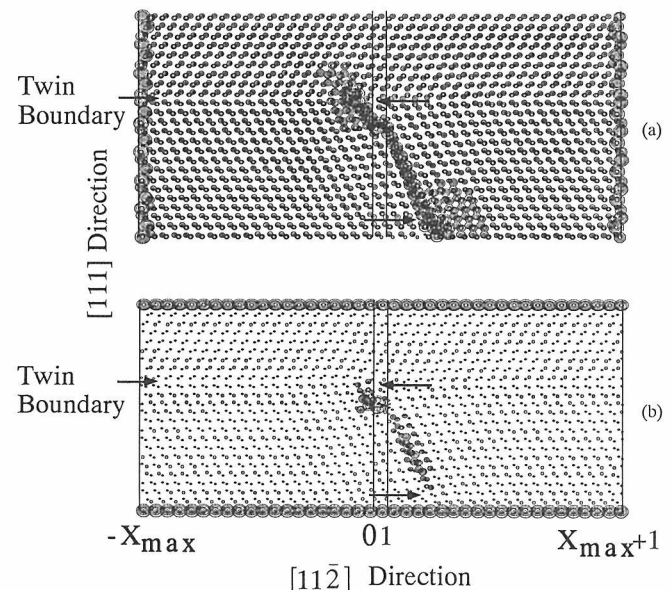


Fig.7.7 Fracture state of the crystal including point vacancy and twin boundary under large compression. (a) and (b) correspond to the energies and force distribution, respectively.

図に見られるように各原子に働く力は亀裂近傍のもの以外では既に小さくなっている。特に双晶面を越えた領域では殆ど全ての原子が平衡状態に落ち着いていることからこれ以上の計算によっても緩和は進行しないことが予想される。このことは劈開による亀裂の進展が双晶面によって停止させられており、その結果として破壊強度が双晶を持たない結晶よりも増加したように見える。ここでは双晶面が一枚だけ存在するばあいを検討したが複数の双晶面が存在するばあい、あるいは積層不正がある結晶等も興味ある対象である。またこの計算モデルの延長には積層周期の多様性から発生すると見られる種々の多型を持つ炭化珪素があるが、これについては文献^{19,20)}を参照されたい。

計算領域の大きさ即ち対象とする原子の数が今までの計算結果にどのような影響を及ぼすかについても検討した。現実の問題と比較する際には対象とする結晶は出来るだけ大きく、原子の数が多くの方が有利なのは言うまでもない。しかし計算機的能力、計算時間、モデルの近似の度合等により計算領域に制限を受けるのもまた止むを得ないことではある。

いままでの取り扱いでの計算領域はX軸方向に34単位プラス空孔領域分、Y軸方向には1単位と周期境界条件分としてさらに1単位、Z軸方向は48層でありこの領域に含まれる原子数は約4,000個であった。そこで計算領域をY軸方向はそのままX軸方向に64単位、Z軸方向には60層と96層の二通りの拡大化した計算領域を設定して計算を行った。それぞれ約9,000個と15,000個の原子を含んだこれらの計算領域に対して、計算時間はほぼ原子数に比例して増加し、前者で約2倍強、後者では約5倍程であった。その結果得られた破壊強度等の値や破壊過程には計算領域の影響は殆ど見られなかった。

しかしながら今後大きな空孔クラスターとか、あるいはクラスターを形成しないで分散した点空孔が結晶の破壊に及ぼす影響を検討するためには大きな計算領域が必要である。

7.4 まとめ

本章においては非常に硬くかつ脆性破壊を引き起こす典型的な物質群である共有結合性結晶の機械的性質を論じるための原子モデルを提案し、それによるダイヤモンドの破壊挙動をシミュレートした結果を報告した。ここで提案した方法では大きな計算領域を確保し多くの原子を対象とすることを目的としたため思いきった簡略化が行われている。その方法の基本は二体

間相互作用でありモデルの特徴はポテンシャル関数におけるカットオフと緩和過程における固定四面体法と名づけた条件設定法にある。このような大胆な近似を行うことで大きな原子集団を必要とする結晶の破断といったマクロな現象を取り扱うことを可能にした。結合の方向性が強く原子的取り扱いがいくぶん厄介だと思われる共有性結晶であるがゆえに、このような簡単化が必要であると共にまたこの簡単化によりその機械的性質に関してはかなり良くシミュレート出来たのではないかと考えている。我々の計算の結果として非常に大きな一軸性応力下での応力-歪み曲線が3次元の多項式で表わされること、破壊強度が結晶の内部欠陥分布の状態に依存していること、また破断過程が引っ張り応力と圧縮応力ではかなり異なることなどの結果が得られたが、これらはまだ実験事実によって確認されているわけではない。現状では外部応力が大きくなり非線形的振る舞いが予想される段階においては、連続体非線形モデルで報告された結果^{21,22,23)}とある程度の一致を確認できていること、また圧縮応力下での実験としては圧痕によるスリップ状痕の検知とか、欠陥層による転位の移動の停止とかが報告されておりわれわれの計算結果と定性的な一致を見ている程度である。ただしダイヤモンドのばあいシリコンに比較して高純度、高品質の単結晶を得ること及びその固さゆえの実験の困難さがあり引っ張り条件でのダイヤモンドの破壊実験に到っては、ほとんど報告が見られない。このように残念ながら理想結晶に近いモデルでの計算結果を実験結果との対応で議論できる現状ではないが、近い将来それらが可能になるものと期待している。

非常に硬くて脆いといわれている物質に一種の粘りともいえる靱性を持たせるためには、何らかの欠陥の導入が必要不可欠であろう。そのためにはどのような欠陥をどのような形で導入するのかの具体的な予測を行う必要があるがそれは今後に残された課題である。

参考文献

- 1) A.A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A221, 163 (1921)
- 2) W.R. Tyson, Phil.Mag., 14, 925 (1966)
- 3) A. Kelly, W.R. Tyson and A.H. Cottrell, Phil.Mag., 15, 567 (1967)
- 4) J.R. Rice and R. Thomson, Phil.Mag., 29, 73 (1974)
- 5) J.E. Sinclair and B.R. Lawn, Proc. Roy.Soc.London, A329, 83 (1972)
- 6) J.E. Sinclair, Phil.Mag., 31, 647 (1975)
- 7) A. Sawamura, Y. Watanabe and R. Yamamoto, in Com-

- puter Aided Innovation of New Materials edited by M. Doyama et al (North-Holland) 335 (1991)
- 8) W.A. Harrison, Phys. Rev. B, 24, 5835 (1981)
- 9) M. Lannoo, J de Physique, 34, 869 (1973)
- 10) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, phys. stat. sol.(b), 136, 31 (1986)
- 11) Y. Uemura, phys. stat. sol.(b), 167, 51 (1991)
- 12) 上村揚一郎「無機材質研究所研究報告書第71号」p49 (1992)
- 13) J.E. Field, in The properties of diamond, edited by J.E. Field, 285 (1979) Academic Press London・New york・San Francisco
- 14) C.A. Klein and G.F. Cardinal, Diamond and Related Materials, 2, 918 (1993)
- 15) A. Fukumoto, Phys. Rev., B42, 7462 (1990)
- 16) C.A. Brookes, V.R. Howes and A.R. Parry, Nature, 332, 139 (1988)
- 17) A.L. Rouff, H. Xia, H. Luo and Y.K. Vohra, Rev.Sci. Instrum., 61, 3830 (1990)
- 18) P.S.Nielsen, K.Madsen, P.Balslev and P.L.Hansen, in "Diamond and Diamond-like Films and Coatings" Eds. R.E. Clausing, L.L.Horton, J.C.Angus and P.Koidl, (Plenum, New York) pp745(1991)
- 19) 上村揚一郎「無機材質研究所研究報告書第94号」p13 (1996)
- 20) 上村揚一郎 ニューセラミックス, 10, 1 (1997)
- 21) A.L. Rouff, J.Appl.Phys., 49, 197 (1978)
- 22) D.A. Nelson, Jr and A.L. Rouff, J.Appl.Phys., 50, 2763 (1979)
- 23) J. Whitlock and A.L. Rouff, Scri.Metallur., 15, 525 (1981)

第8章 微構造と機械的性質の関連に関する研究

8.1 機械的性質と粒子の関係

液相焼結で得た窒化けい素や炭化けい素の焼結体は粒子と粒界相から成る。粒界相の主成分は焼結助剤を含む酸化物で少量の窒素や炭素が含まれる。このような組織に外部から応力が加わると、最大の欠陥部分から亀裂が進行し破壊が始まる。破壊強度は

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{(\pi c)^{1/2}} \quad (8.1)$$

で示される。ここで、 K_{Ic} は破壊靱性、 c は半円形の欠陥の半径、である。亀裂先端における応力集中(破壊抵抗)が亀裂依存性のない、図8.1のグリフィス材料では(8.1)式は実際上常に成立するので、破壊靱性は一定と考えてよい。従って、図8.2のように破壊強度は欠陥(亀裂)寸法に大きく依存する¹⁾。典型的なグリフィス材料は単結晶やガラスで低靱性である。焼結体では、第3章の図3.1(a)に相当する材料である。高靱性化機構が存在しないので、破壊靱性が低い。このためプロセスに依存する欠陥寸法の分布を小さくしても、強度の分布を小さくするのは困難となる。その上、同一条件下で作製した試料でも各種の欠陥が共存し、それぞれに独自の分布がある(図8.3の上の図)^{1,2)}。そして、高い応力下にある部分に存在する最大の欠陥から亀裂が成長する。各種の欠陥、例えば気孔、異常粒子、異物、加工キズ、等は生成原因が異なるの

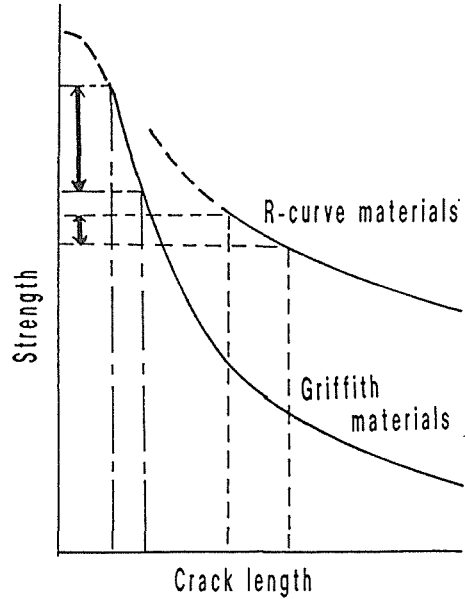


Fig.8.2 Change of strength with crack size in Griffith and R-curve materials.

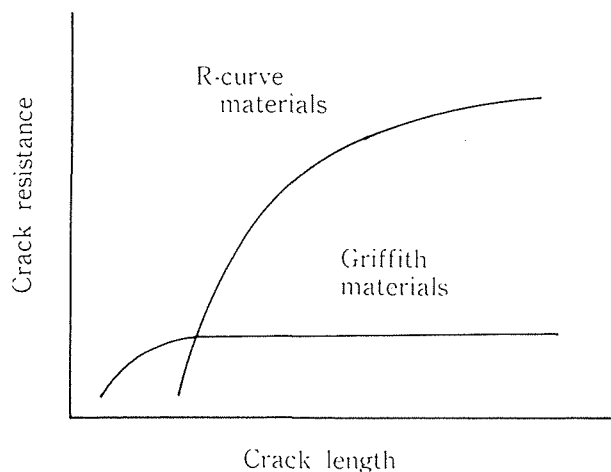


Fig.8.1 Change of fracture resistance with crack growth in Griffith and R-curve materials.

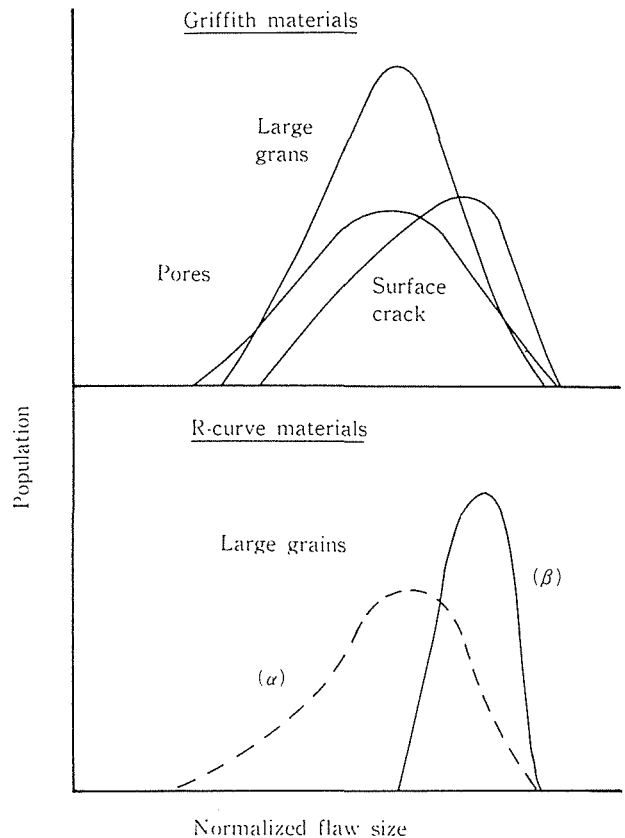


Fig.8.3 The distribution of defect size in a specimen.

で、最適化の条件は異なる。しかも、使用中に応力や摩耗等の作用で亀裂が成長すると急激に強度は低下する。これが低靱性材料の信頼性が低い原因である。

そこで、これらの問題を克服し材料の破壊に対する信頼性を向上させるために、高靱化の研究が進められている。目標組織は第3章の図3.2(b)で示した自己複合材料である。亀裂が粒界を進行すると、大きな異常成長粒子が亀裂偏向や架橋機構によって破壊に対する抵抗を示す。架橋の機構は図8.4である。亀裂が引張り応力により進行すると、異常成長粒子は亀裂先端付近では架橋して亀裂進展の抵抗となる(図のXで示す領域)。亀裂のさらに後方では粒子が破壊され抵抗とならない。このため亀裂の開始時点での破壊抵抗は小さいが、亀裂が進行するに従い破壊抵抗が増大するR曲線を示す(図8.1)。このようにR曲線を持つ材料では破壊抵抗が亀裂寸法に依存し、亀裂の進行と共に増大する。このため図8.2のように、潜在亀裂が大きくその分布が広くても強度の分布は狭くなる。これが高靱性材料の信頼性が高い理由である³⁻⁶⁾。ただし、破壊靱性値は大きな人工亀裂から破壊が進行する場合の値である。従って、実際の破壊に対する臨界の破壊抵抗はその値より小さい。今後はR曲線の形状の制御まで踏み込んだ研究が必要となる。

高靱性である自己複合材料では、破壊源は異常成長粒子のみである(図8.3の下の方)。強化材である異常成長粒子を第3章で述べたように核添加によって発現させれば、信頼性確保が粒成長の制御によって達成できる。このような組織制御では組織の再現性が高いので、機械的性質の制御も容易となる。このように自己複合材料では破壊挙動とプロセス制御の両面から、材料の信頼性向上が期待できる。

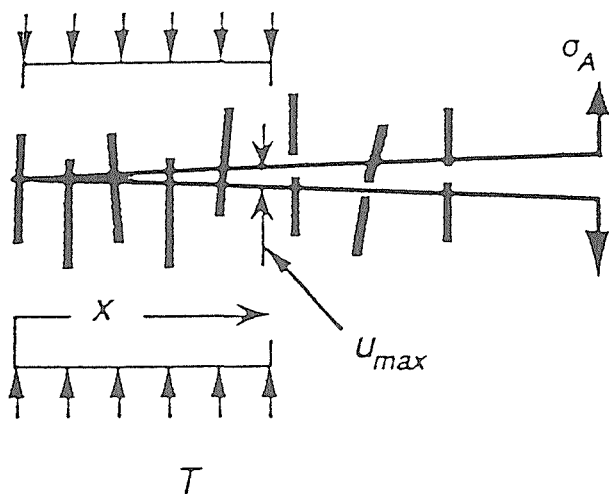


Fig.8.4 Toughening by crack bridging (bridging zone is shown by x).

8.2 自己複合化の効果

8.2.1 強度の亀裂敏感性

グリフィス材料として微細で均一な粒子から成るアルミナを、R曲線材料として自己複合化窒化けい素を試料とした。粒度分布の広い β 粉末を使用すると、核を添加しなくても高温で焼結すると、大きな粒子が優先的に成長し複合組織となる^{8,9)}。材料の亀裂敏感性は、試料に人工亀裂を導入して強度低下を測定することにより知ることができる。図8.5はヴィッカース圧子の圧入圧と強度低下の関係である。アルミナは小さな亀裂で強度低下を示す。一方、窒化けい素はある圧力まで(ある亀裂寸法まで)強度低下を示さない。この臨界の亀裂寸法はほぼ自己複合化組織の異常成長粒子に相当する。また、低下の傾きもアルミナに比べると小さい。このことは、自己複合化材料は使用中に亀裂が成長しても、強度低下が小さいので疲労に強いことを意味する。

8.2.2 強度分布

β 粉末にイットリアとネオジウムを0.5モルずつ焼結助剤として混合し、金型プレスと静水圧プレスで成形した。柱状試料をガス圧焼結装置で、10MPaの窒素中で1900℃で2時間予備焼結した。この試料を粒成長させる目的で、2000℃で2時間、4時間および8時間加熱し、試料をそれぞれSN2, SN4, SN8とした。試料を3点曲げで測定した強度のワイブル分布は図8.6である^{10,11)}。焼結時間が短い方が高強度であり、強度の

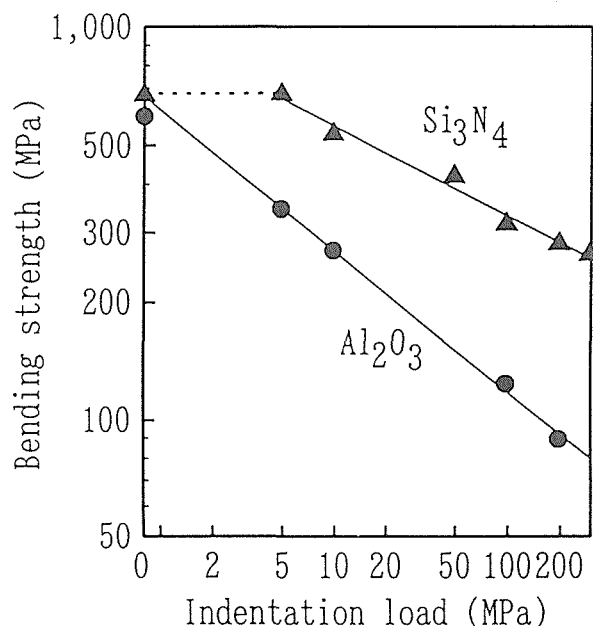


Fig.8.5 Strength degradation by vicker's indentation. Bending strength is shown as a function of indentation load.

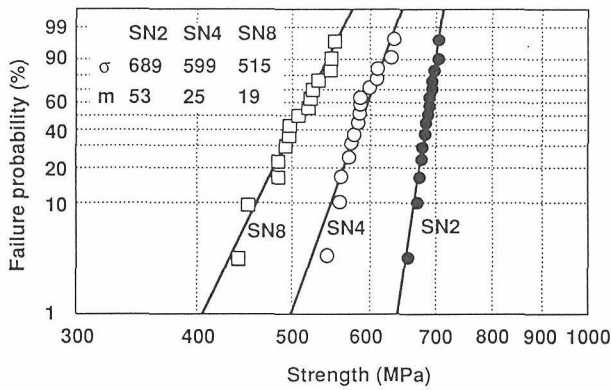


Fig.8.6 Weibull distribution of bending strength.
SN2 shows the highest Weibull modulus of 53.

分布も狭くなっている。特にSN2はワイブル係数53と従来にない高信頼性材料となっている。SEPB法で測定した破壊靱性はSN2, SN4, SN8で, 8.5, 10.3, 8.8MPa・m^{1/2}といずれも高靱性ながらSN4が最も高かった。3種類の試料の破面は図8.7である。異常成長粒子の数と大きさは焼結時間と共に増大している。これが, 焼結時間と共に強度が低下した原因である。また, 破壊靱性は異常成長粒子の大きさに単に比例せず, その分布にも依存する。図8.7(c)では異常粒子の相互作用のため靱性が低下したものと考えられる。この結果から, 異常成長粒子を比較的小さい状態で均一に分散した微構造が強度や強度分布の最適化には有利であることが示された。また, 破壊靱性を高めるには粒子をさらに成長させる必要があり, 高強度の要請とは両立しないことが明かとなった。

材料についての基礎研究段階では, 3x4x40mm程度のJIS標準寸法で強度測定をする。実際のセラミックス部品はそれよりかなり寸法が大きくなる。セラミックスの特徴である脆性破壊では, 試料が大きくなるほど強度が低下することが知られている。これは最弱リンク説でうまく説明できる。試料の強度は広い強度分布をもつ単位体積の集合体の強度と考える。大きな部品では, その部品中の最小強度の部分から破壊が始まる。その部品を小さい単位に分割すると, 大きな部品の強度は多数の試料の内の1個のみであり, 他は必ずそれより大きくなる。このため, 同じ集合体から成る試料でも, 測定単位が小さくなる程平均強度は大きくなる。強度と測定(有効)体積の関係は,

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \left(\frac{V_1}{V_0} \right)^{-1/m} \quad (8.2)$$

ここで, σ_1 , V_1 は大きな部品の強度と有効体積, σ_0 ,

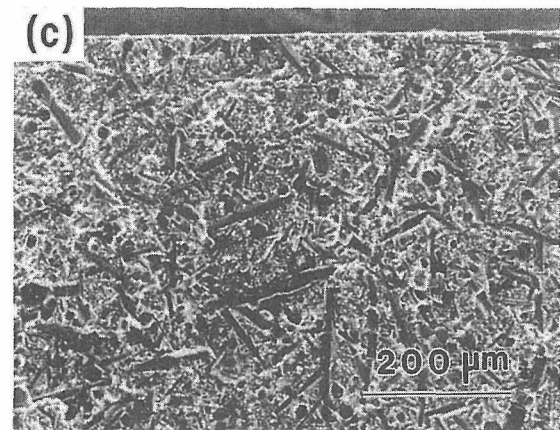
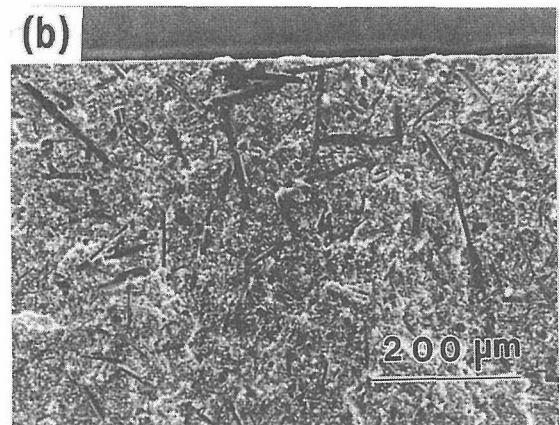
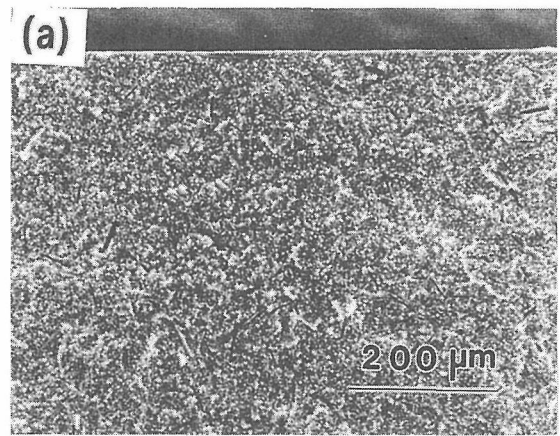


Fig.8.7 SEM micrograph of (a) SN2, (b) SN4, and (c) SN8.

V_0 はテストピースの強度と有効体積である。強度比と有効体積比を両対数プロットすると直線が得られ, その傾きは $(-1/m)$ となる。つまり, ワイブル係数が大きい程強度低下が小さいことを意味する。逆に言えば, いかにテストピースで高強度が得られてもその分布が大きいと, 実際の部品には高強度が生かせない。ワイブル係数が20, 50の場合の強度変化と部品の寸法の関係の計算値は図8.8となる。テストピース段階で強度のみでなく, 強度分布も検討する必要がある

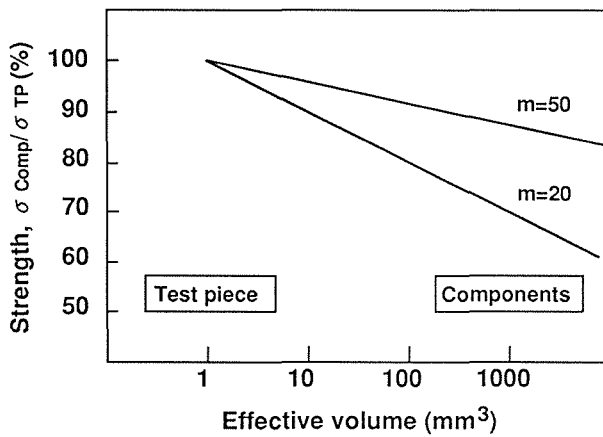


Fig.8.8 Calculated decrease of strength with the size of component.

ことがわかる。本研究はこのような高信頼性を粒成長理論との関連で学問的に解決できる可能性を示した。今後はさらに、自己複合化組織を微細化して強度と破壊靱性を両立させるための研究が重要になると考えられる。

参考文献

- 1) 三友護, “セラミックデータブック'93”, p.39(工業製品技術協会, 1993)
- 2) A.G.Evans, J. Am. Ceram. Soc. 65, 127 (1982).
- 3) M.Mitomo and N.Hirosaki, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 863 (1994).
- 4) Y.W.Kim, M.Mitomo and N.Hirosaki, J. Mater. Sci. 30, 4043 (1995).
- 5) Y.W.Kim, M.Mitomo and N.Hirosaki, J. Mater. Sci. 30, 5178 (1995).
- 6) M. Mitomo, N. Hirosaki and H. Hirosaki, MRS Bulletin 20, 38 (1995).
- 7) M.Mitomo, T.Nishimura and M.Tsutsumi, J. Mater. Sci. Lett. 15, 1976 (1996).
- 8) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- 9) 広崎尚登, 谷本誠, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 三友護, セラミックス論文誌 102, 875 (1994).
- 10) N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287, 405 (1993).
- 11) N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).

第9章 残された問題と将来の展望

本研究において窒化けい素と炭化けい素の粒成長制御による自己複合化については大きな成果が上げられた。しかし、それは主に粒径の分布に関するもので粒子の形状の制御までは検討できなかった。また、大きな問題としては粒界相の組成(1 nmオーダーの分布まで考慮した)制御はやっと研究の手がかりが得られた段階であった。これらの問題は機械的性質の制御に大きく影響するので、今後とも研究を続ける必要があると考える。また、複合についても物性予測で効果の期待される系にしばった探索が有効と考えられ、今後の課題である。

我々が提案した自己複合化は焼結過程で複合組織または複合材料を発現させるというものである。独自の観点として、(1)強化材は原料中に存在せず焼結過程で生成する、(2)焼結過程で意図した組織や組み合わせを実現する、(3)この結果、通常の焼結と同じ操作で複合材料に期待される性能が得られる。この自己複合化の概念は、酸化物や金属系にも適用可能であるが、マンパワーの不足のために手をつけることができなかった。

粒界のガラス相や結晶相の組成決定は、破壊挙動や高温特性を理解する上から重要な課題であった。特に、1 nm前後の2粒子界面の組成制御はクリープや超塑性のような高温変形を定量的に理解するには不可

欠であった。本研究期間中に開発した高分解能分析電顕は金属組成の決定にはきわめて有効であることを実証した。今後は金属のみでなく、非金属(酸素と窒素)の微小部分における定量化が重要な課題である。

破壊のシミュレーションは、理想結晶に点欠陥や線欠陥を導入したモデルまでは現実に近い。今後は実際の単結晶の破壊挙動との対比でモデルをさらに実際に近づけ、機械的特性発現に影響する因子を定量化する必要がある。

我々の提案した組織制御の研究においては組織と、強度、強度分布(ワイブル係数)、破壊靱性、との相互関係を定量的に評価することが重要であるが、研究期間内には十分のデータを蓄積することができなかった。特に、粒界相組成の相違による残留応力の破壊靱性への影響については今後の課題として残った。また、粒界相と高温での機械的性質(高温強度、クリープ、超塑性)については、一部の成果が得られた段階であり、今後継続して行う予定である。

結論として、セラミックス材料の機械的特性を学問的に解決するためのアプローチとその有効性は証明できたと考える。今後、さらにこの方面の研究が進展し、構造用セラミックスの科学と技術が進展することを期待する。

第10章 研究成果

10. 1 発表論文

- 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友護, “ Y_2O_3 と Nd_2O_3 を添加した β 窒化けい素のガス圧焼結”, 日本セラミックス協会論文誌 100, 826 (1992).
- 広崎尚登, 安藤元英, 秋宗淑雄, 三友護, “低純度 β 型窒化けい素粉末のガス圧焼結”, 日本セラミックス協会論文誌 100, 1366 (1992).
- N. Hirosaki, Y. Akimune and M. Mitomo, “Microstructural design by selective grain growth of β - Si_3N_4 ”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 287, 405 (1993).
- M.A.Einarsrud and M.Mitomo, “Mechanism of grain growth of β -sialon”, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1624 (1993).
- N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, “Effect of grain growth of β -silicon nitride on strength, Weibull modulus and fracture toughness”, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1892 (1993).
- 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, “自己複合化窒化ケイ素焼結体の微構造の定量的評価”, 日本セラミックス協会論文誌 101, 1239 (1993).
- M.Mitomo, S.Saito, T.Matsuda and T.Yonezawa, “Sintering anisotropy in slip-cast SiC-whisker/ Si_3N_4 -powder compacts”, J. Mater. Sci. 28, 5548 (1993).
- N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, “Microstructure characterization of gas-pressure-sintered β -silicon nitride containing large β -silicon nitride seeds”, J. Am. Ceram. Soc. 77, 1093 (1994).
- 広崎尚登, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 三友護, “ Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加した β - Si_3N_4 粉末の焼結と機械特性”, 日本セラミックス協会論文誌 102, 790 (1994).
- 広崎尚登, 谷本誠, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 三友護, “ β 型窒化ケイ素焼結体のコア/リム構造の電子顕微鏡観察”, 日本セラミックス協会論文誌 102, 875 (1994).
- M.A.Einarsrud and M.Mitomo, “Grain growth mechanism of β -sialon”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 837 (1994).
- M.Mitomo and N.Hirosaki, “Processing design for the fabrication of high-performance silicon nitride ceramics”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 863 (1994).
- A.Shiranita, K.Ishizawa, N.Ayuzawa, M.Takai, M.Yoshikawa and M.Mitomo, “Microstructural characterization of Yb- α -sialon prepared by post sintering HIP”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14A, 907 (1994).
- M.Mitomo, H.Hirotsuru, H.Suematsu and T.Nishimura, “Fine-grained silicon nitride ceramics prepared from β -powder”, J. Am. Ceram. Soc. 78, 211 (1995).
- M.Mitomo, T.Nishimura and Y.W.Kim, “Fracture resistance of engineering ceramics”, Extended abstracts of the 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials, p.19 (1995).
- 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之, “窒化ケイ素の相転移と粒成長の関係”, 日本セラミックス協会論文誌 103, 464 (1995).
- 広崎尚登, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 磯崎啓, 三友護, “ β 型窒化ケイ素粉末の高純度化処理が焼結体強度に及ぼす影響”, 日本セラミックス協会論文誌 103, 639 (1995).
- 岡本祐介, 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, “低純度 β 型窒化ケイ素焼結体の機械特性と耐酸化性”, 日本セラミックス協会論文誌 103, 720 (1995).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and N.Hirosaki, “R-curve behaviour of sintered silicon nitride”, J. Mater. Sci. 30, 4043 (1995).
- 広崎尚登, 岡本祐介, 秋宗淑雄, 山田哲夫, 三友護, “イミド熱分解法で合成した β 型窒化ケイ素粉末の焼結”, 日本セラミックス協会論文誌 103, 977 (1995).
- J.M.Min and M.Mitomo, “Preparation of Y- α -sialon with glassy or crystalline phases at grain boundaries”, Ceram. Int. 21, 427 (1995).
- M.Mitomo, T.Nishimura and H.Hirotsuru, “Fabrication and grain growth behavior of fine-grained silicon nitride ceramics”, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 32, 693 (1995).

- Y.W.Kim, M.Mitomo and N.Hirosaki, "R-curve behaviour and microstructure of sintered silicon nitride", *J. Mater. Sci.* 30, 5178 (1995).
- M.Mitomo, H.Hirotsuru and Y.W.Kim, "Effect of seed grains on the microstructural development of silicon carbide", *Proceeding of 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics*, p. 348 (1995).
- N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, "Sintering and microstructural control of β -Si₃N₄", *Proceeding of 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics*, p. 353 (1995).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, "Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 3145 (1995).
- 広津留秀樹, 三友護, 西村聡之, "窒化ケイ素微粉末の緻密化挙動及び粒成長に及ぼす相転移の影響", *日本セラミックス協会論文誌* 104, 23 (1996).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and J.G.Lee, "Influence of silica content on liquid phase sintering of silicon carbide with yttrium-aluminum garnet". *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104, 816 (1996).
- M.Mitomo, Y.W.Kim and H.Hirotsuru, "Fabrication of silicon carbide nanoceramics". *J. Mater. Res.* 11, 1601 (1996).
- H.Hirotsuru, M.Mitomo and T.Nishimura, "Grain growth behavior of fine-grained silicon nitride ceramics", *Mater. Sci. Forum.* 204, 515 (1996).
- M.Mitomo, T.Nishimura and M.Tsutsumi, "Crack healing in silicon nitride and alumina ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1976 (1996).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, "Microstructure and polytype of in situ-toughened silicon carbide", *Korean J. Ceram.* 2, 152 (1996).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, "Microstructural development of silicon carbide containing large seed grains", *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 99 (1997).
- M.Mitomo, "Crack healing, an innovative approach for improving the reliability of ceramics", *Mater.Tech.* 12, 10 (1997).
- H.Suematsu, M.Mitomo, T.E.Mitchell, J.J.Petrovic, O. Fukunaga and N. Ohashi, "The α - β transformation in silicon nitride single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 615 (1997).
- H.Emoto and M.Mitomo, "Control and characterization of abnormally grown grains in silicon nitride", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 797 (1997).
- Y.Okamoto, N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, "Effect of α to β phase transformation on grain growth rate of silicon nitride", *J. Ceram. Soc. Jpn.* in print.
- C.M.Wang, M.Mitomo, T.Nishimura and Y.Bando, "Grain boundary film thickness in superplastically deformed silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* in print.
- C.M.Wang, M.Mitomo and H.Emoto, "Microstructure of liquid phase sintered superplastic silicon carbide ceramics", *J. Mater. Res.* in print.
- 三友護, "窒化けい素の焼結と粒成長", *炭化ケイ素と窒化ケイ素及びセラミックス繊維強化(ティー・アイ・シー, 1992)* p. 229.
- 三友護, "サイアロン", 「構造用セラミックスの新展開」(東レリサーチセンター, 1992) p. 172.
- 三友護, 米屋勝利, "ケイ素系セラミックス", *工業材料* 41, 101 (1993).
- 三友護, "セラミックス材料(窒化けい素)の開発状況", *最近のセラミックス材料とセラミックス遮熱型エンジンの開発・展望(応用技術出版, 1993)* p. 145.
- 三友護, "構造用セラミックスの組織制御", *セラミックデータブック(工業製品技術協会, 1993)* p. 39.
- 三友護, 池上隆康, "インテリジェント構造材料", *セラミックス* 28, 554 (1993).
- 三友護, "構造用セラミックスの高信頼性化", *先端技術ハイライト* 124, 4 (1994).
- 三友護, "焼結と微構造制御", *先進セラミックス(日本学術振興会第124委員会編, 日刊工業, 1994)* p. 82.
- 三友護, "亀裂診断型インテリジェント材料", *セラミックス* 29, 341 (1994).
- 三友護, "窒化珪素系セラミックスの現状と展望", *熱処理* 34, 119 (1994).
- 三友護, "自己複合化材料創製のための科学", *ニューセラミックス* 7, 33 (1994).
- 三友護, "窒化ケイ素セラミックスの組織制御", *FCレポート* 12, 310 (1994).
- M.Mitomo and G.Petzow, "Recent progress in silicon nitride and silicon carbide ceramics", *MRS Bulletin* 20, 19 (1995).
- M.Mitomo, N.Hirosaki and H.Hirotsuru, "Microstructural design and control of silicon nitride ceramics",

- MRS Bulletin 20, 38 (1995).
- 三友護, “セラミックスの高強度化”, 科学技術ジャーナル 3月号, p.19 (1995).
- 三友護, “耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性—窒化けい素”, 耐火物 47, 100 (1995).
- 三友護, “耐火物の基礎科学: 構成成分の結晶化学と物性—サイアロン”, 耐火物 47, 149 (1995).
- 三友護, “ガス圧焼結による窒化ケイ素材料”, OHM 4月号, p. 85 (1995).
- 三友護, “窒化ケイ素の液相焼結”, セラミックス 30, 395 (1995).
- 三友護, “自己修復材料の現状と将来”, 科学技術ジャーナル 3月号, p. 18 (1996).
- C.M.Wang, X.Q.Pan, M.Ruehle, F.L.Riley and M. Mitomo, “Review-Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects”, J. Mater. Sci. 31, 5281 (1996).
- 三友護, “炭化ケイ素の液相焼結”, セラミックス 31, 563 (1996).
- 三友護, “初心者にもよくわかるエンジニアリングセラミックスの基礎知識”, 機械設計 40, 76 (1996).
- 西村聡之, 松尾陽太郎, 神保勝久, 木村脩七, “サイクリック CIP によるセラミック粉体の成形—ち密化の定量的評価”, 日本セラミックス協会論文誌 101, 985 (1993).
- 木村脩七, 西村聡之, 安田公一, 松尾陽太郎, “サイクリック CIP による炭素粉の成形とち密化挙動の解析”, 日本セラミックス協会論文誌 102, 280 (1994).
- T.Nishimura and M.Mitomo, “Phase relationships in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ ”, J. Mater. Res. 10, 240 (1995).
- T.Nishimura, M.Mitomo and H.Hirotsuru, “Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering”, J. Mater. Sci. Lett. 14, 1046 (1995).
- T.Nishimura, Y.Bando, M.Mitomo and H.Suematsu, “Microstructures of superplastic silicon nitride ceramics”, Fourth Euro Ceramics 4, 265 (1995).
- 西村聡之, 三友護, 広津留秀樹, “超塑性窒化けい素の作製”, 粉体および粉末冶金 42, 1457 (1995).
- T.Nishimura, M.Mitomo and Y.W.Kim, “Crack healing of silicon nitride ceramics”, Extended Abstracts of UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, p.44 (1996).
- T.Nishimura, M.Mitomo and H.Suematsu, “High temperature strength of silicon nitride ceramics with yttrium silicon oxynitride”, J. Mater. Res. 12, 203 (1997).
- 松尾陽太郎, 西村聡之, 木村脩七, “サイクリック CIP によるセラミックス粉体の成形と焼結体の性質”, セラミックデータブック'93 (工業製品技術協会, 1993) p.235.
- 松尾陽太郎, 北村正, 西村聡之, 安田公一, 林剛, “滑剤を添加したアルミナ粉体のサイクリック CIP 成形”, 材料システム 13, 105 (1994).
- 田中英彦, 板東義雄, 猪股吉三, “破壊機構の解明”, ファインセラミックス次世代研究開発の軌跡と成果, p.1277 (ファインセラミックス技術研究組合, 1993).
- 田中英彦, 井伊伸夫, “粉末 X 線回折図形による SiC 多形含有量の簡単な計算方法”, 日本セラミックス協会論文誌, 101, 1313 (1993).
- K.Hirota, K.Nishihara and H.Tanaka, “Pressure Sintering of Apatite-collagen Composite”, Bio-Medical Materials & Engineering. 3, 147 (1993).
- D.W.Shin and H.Tanaka, “Low-Temperature Processing of Ceramic Woven Fabric/Ceramic Matrix Composites”, J. Am. Ceram. Soc. 77, 97 (1994).
- 田中英彦, “径の異なる 2 球粒子の焼結と粒成長速度”, 日本セラミックス協会論文誌, 103, 138 (1995).
- Y.W.Kim, H.Tanaka, M.Mitomo and S.Otani, “Influence of powder characteristics on liquid phase sintering of silicon carbide”, J. Ceram. Soc. Jpn. 103, 257 (1995).
- H.Tanaka and N.Iyi, “Polytypes, grain growth, and fracture toughness of metal boride particulate SiC composites”, J. Am. Ceram. Soc. 78, 1223 (1995).
- H.Schneider, C.Jaeger, A.Mosset and H.Tanaka, “Structural evolution of non-crystalline SiC precursors prepared from tetra-methoxysilane (TIMOS) and phenol resin”, J. Euro. Ceram. Soc. 15, 675 (1995).
- J.K.Lee, H.Tanaka and S.Otani, “Preparation of SiC-AlN composites by liquid-phase sintering and their microstructure”, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 873 (1995).
- J.K.Lee and H.Tanaka, “Microstructural variation between surface and inside of liquid-phase sintered β -SiC”, J. Ceram. Soc. Jpn., 103, 1193 (1995).

- D.W.Shin, H.Auh, H.Tanaka, "Tensile properties of ceramic matrix fiber composites", J. Am. Ceram. Soc. 78, 3137 (1995).
- H.Tanaka, "Rate equation for grain growth with two-sphere model", Materials Science Forum Vol. 204-206, 349 (1996).
- H.Tanaka, "Normal and abnormal grain growth rate in spherical grain matrix", J. Ceram. Soc. Jpn., 104, 253 (1996).
- J.K.Lee, H.Tanaka and H.Kim, "Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of β -SiC with an additive of yttrium aluminium garnet", J. Mater. Sci. Lett., 15, 409 (1996).
- J.K.Lee, H.Tanaka and H.Kim, "Formation of solid solutions between SiC and AlN during liquid-phase sintering", Mater. Lett., 29, 1 (1996).
- 田中英彦, 板東義雄, "原子レベルまで鋭いセラミックスの亀裂先端", セラミックス, 27, 305 (1992).
- 田中英彦, "ファインセラミックスの試験法規格の現状", 工業材料 41, 17 (1993).
- 田中英彦, "SiC・金属ほう化物焼結体", 先端技術ハイライト 129, 1 (1994).
- 田中英彦, "SiC (最近の研究開発動向)", FC レポート 14, 62 (1996).
- 田中英彦, "炭化ケイ素の多形と積層欠陥", セラミックス 31, 555 (1996).
- 田中英彦, "科学技術庁のセラミックスに関するプロジェクト", セラミックス 31, 985 (1996).
- M.Neo, S.Kotani, T.Nakamura, T.Yamamoto, C.Ohtsuki, T.Kokubo and Y.Bando, "A comparative study of ultrastructure of the interfaces between four kinds of surface-active ceramic and bone", J. Biomedical Mater. Research. 26, 1419 (1992).
- M.Neo, S.Kotani, Y.Fujita, T.Nakamura, T.Yamamoto, Y.Bando, C.Ohtani and T.Kokubo, "Differences in ceramic-bone interfaces between surface active ceramics and resorbable ceramics: A study by scanning and transmission electron microscopy", J. Biomedical Mater. Research. 26, 255 (1992).
- C.Ohtsuki, Y.Aoki, T.Kokubo, Y.Bando, M.Neo, T.Yamamura and T.Nakamura, "Characterization of apatite layer formed on bioactive glass-ceramic", Bioceramics. 5, 87 (1992).
- T.Onda, Y.Aoki, T.Ohba and T.Otsuka, "Electron microscopy study of twins in martensite in a Ti-50.0 at. % Ni alloy", Mater. Trans. JIM. 33, 354 (1992).
- H.Shimomura, Y.Okada, H.Matsumoto, M.Kawabe, Y.Kitami and Y.Bando, "Reduction mechanism of dislocation density in GaAs films on Si substrates", Jpn. J. Appl. Phys. 32, 632 (1993).
- H.Shimomura, J.Koizumi, K.Saito, T.Suzuki, K.Daifuka, K.Mizukami and Y.Bando, "Fine structural and morphometric investigations of muscle mitochondria in a case of mitochondrial encephalomyopathy", J. Clinical Electron Microscopy. 25, 9 (1992).
- Y.Bando, Y.Kitami, K.Tomita, T.Honda and Y.Ishida, "A newly developed 300kV field emission analytical transmission electron microscope", Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1704 (1993).
- Y.Bando, Y.Kitami, K.Kurashima, "Ultra high spatial resolution analysis with a 300kV field emission analytical transmission electron microscope", JEOL News, 316, 17 (1994).
- Y.Bando, "Subnanometer level analysis of 300kV FE-ATEM", Proc. ICEM 13-Paris, p.591 (1994).
- Y.Bando, Y.Kitami, K.Kurashima, T.Tomita, T.Honda, Y.Ishida, "Development and application of a 300kV field emission analytical transmission electron microscope", Microbeam Analysis, 3, 279 (1994).
- N.Uchida, Y.Bando, M.Nakamura, N.Kimizuka, "High resolution electron microscopy of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", J. Electron Microsc., 43, 146 (1994).
- N.Uchida, Y.Bando, M.Nakamura, N.Kimizuka, "Structure determination of homologous compounds $\text{InFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ", Proc. ICEM 13-Paris, p.891 (1994).
- T.Onda, M.Piao, Y.Bando, K.Otsuka, "Chemical analysis of $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$ eutectic alloy by analytical electron microscopy", Trans. Mat. Res. Soc. 18B, 1089 (1993).
- B.Cao, H.Ichinose, M.Mori, Y.Ishida and Y.Bando, "Observation of defects in deformed and hydrogen-charged iron by electron microscopy", Phys. Rev. B50, 5886 (1994).
- Y.Bando, H.Suematsu and M.Mitomo, "Grain boundary phase analysis of silicon nitride by a newly developed 300KV field-emission electron microscope", Mater. Res. Soc. Symp. 346, 733 (1994).

- M.E.Brito, Y.Bando, M.Mitomo and S.Saito, "Microstructural features of sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -whiskers composites: mechanical integrity of whiskers", J. Mater. Sci. 29, 250 (1994).
- T.Onda, M.Piao, Y.Bando, H.Ichinose and K.Otsuka, "Electron microscopy study of the eutectic structure in $\text{Ti}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{20}$ alloy", Mater. Trans., JIM, 36, 23 (1995)
- Y.Bando, "Ultra high spatial resolution analysis by a 300kV field emission analytical electron microscope", Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials, p. 39 (1995)
- M.Tarutani, Y.Takai, R.Shimizu, T.Ando, M.Kamo and Y.Bando, "Characterization of defect structure of homoepitaxial diamond by cross-sectional TEM", Proc. 2nd Int. Symp. on Advanced Materials, p. 261 (1995)
- C.Ohtsuki, Y.Aoki, T.kokubo, Y.Bando, M.Neo and T. Nakamura, "Transmission electron microscopic observation of glass-ceramic A-W and apatite layer formed on its surface in a simulated body fluid", J. Ceram. Soc. Jpn, 103, 449 (1995)
- H.Suematsu, Y.Bando, K.Kurashima and M.Mitomo, "Plasma etching technique for TEM observation of grain boundary phase in silicon nitride", Proceedings of the 2nd NIRIM International Symposium on Advanced Materials, Edited by Y.Bando, M.Kamo, H.Haneda and T.Aizawa, p. 131 (1995).
- H.Suematsu, Y.Bando and M.Mitomo, "Plasma etching of TEM samples for observing grain boundaries in silicon nitride" J. Electron Microsc. 44, 159 (1995).
- Y.Bando, "Microstructural analysis of advanced ceramics by high-resolution analytical electron microscopy", J. Electron Microscopy, 44, 115 (1995)
- Y.Bando, K.Kurashima & S.Nakano, "Modern applications of a new 300kV field emission transmission electron microscope to the study of advanced materials", J. Euro. Ceram. Soc. 16, 379 (1996)
- Y.Bando, S.Nakano & K.Kurashima, "A new cubic B-C-N compound revealed by high-resolution analytical electron microscopy", J. Electron Microscopy, 45, 135 (1996)
- C.Li, Y.Bando, M.Nakamura and N.Kimizuka, "Vacancy ordering in Zn_2TiO_4 spinel as revealed by high-resolution analytical electron microscopy", Pro. Inter. Workshop on Advanced Ceramics '96, p.127 (1996)
- Y.Bando, "Ultimate elemental analysis of advanced materials with a 300kV FE-ATEM", Pro. Inter. 6th Beijing Conf. on Instrumental Analysis, A27 (1995)
- Y.Bando, "Microstructure analysis of advanced ceramics by high resolution analytical electron microscopy", J. Electron Microsc., in press
- 板東義雄, "粒界の組成を分析する一分析電子顕微鏡の最新の進歩", セラミックス. 27, 1183 (1992)
- 板東義雄, "ナノ領域での分析化学の新展開: 超伝導材料セラミックス", ぶんせき. 10, 809 (1994)
- 板東義雄, "電子ビーム励起X線分光法: エネルギー分散型X線分光法", 半導体測定評価辞典, p.105 (1994)
- 板東義雄, "超微細領域の分析のポイント", 電子顕微鏡, 基礎技術と応用1994, 第5回電子顕微鏡サマースクール実行委員会編, p.180 (1994)
- 板東義雄, 透過電子顕微鏡, 表面分析図鑑, 表面化学会編(共立出版) p.10 (1994)
- 板東義雄, "電子顕微鏡による局所構造解析", 材料科学31, 205 (1995)
- 板東義雄, "電子顕微鏡で元素を見る—300kV 電界放射型分析電子顕微鏡の応用", セラミックス, 31, 89 (1996)
- 平井伸治, 小澤正義, 片山博, 上村揚一郎, "サファイア基板の還元窒化に関する組織学的研究", 日本金属学会誌 59, 541 (1992).
- Y.Uemura, "Atomistic model for the evaluation of diamond under uniaxial tensile force", Phys. Rev. B49, 10, 6528 (1994).
- 平井伸治, 村上英明, 片山博, 上村揚一郎, 三友護, "アルミナと窒化アルミニウムからの酸窒化アルミニウムスピネルの生成", 日本金属学会誌 58, 648 (1994).
- 平井伸治, 片山博, 上村揚一郎, 三友護, "AIN 粉末の水和反応に及ぼす温度の影響", 日本金属学会誌 59, 1143 (1995).
- Y.Uemura, "Atomistic simulation of the behavior of diamond under compressive stress", Phys. Rev. B51, 10, 6704 (1995).
- 上村揚一郎, "第2回先端材料国際シンポジウム", 表面科学 16, 49 (1995).
- 上村揚一郎, "炭化ケイ素セラミックスの原子論的破

壊モデル”, ニューセラミックス 10, 1 (1997).

10. 2 編著書

河村英男, 三友護ほか(著): 「最近のセラミックス材料とセラミックス遮熱形エンジンの開発・展望」(応用技術出版, 1993)

I.W.Chen, P.Becher, M.Mitomo, G.Petzow and T.S.Yen (編): “Silicon nitride ceramics-scientific and technological advances”, Mater. Res. Soc., U.S.A. (1993).

藤木良規, 三友護(著): 「ウイスキー」(産業図書, 1994)

N.Mizutani, M.Mitomo et al (編): “Ceramics, powders, corrosion and advanced processing”, Elsevier, Netherlands (1994).

M.Mitomo and G.Petzow (編): “Silicon-based ceramics”, MRS Bulletin Vol.20, No.2, Mater. Res. Soc., U.S.A. (1995).

10. 3 特許出願

(1) 国内特許

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「高信頼性窒化ケイ素焼結体およびその製造方法」特願平4-50993 (平成4年3月10日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素原料粉末の高純度化処理および窒化ケイ素粉末」特願平4-318651 (平成4年11月27日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素焼結体およびその製造方法」特願平5-55792 (平成5年3月16日)

三友護, 馬淵豊, 広崎尚登: 「高強度高信頼性窒化ケイ素焼結体およびその製造方法」特願平5-247073 (平成5年10月1日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」特願平5-247123 (平成5年10月1日)

三友護, 広津留秀樹: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造法」特願平6-92957 (平成6年4月5日)

三友護, 広津留秀樹: 「窒化ケイ素微粉末およびその製造法」特願平6-92998 (平成6年4月5日)

三友護, 西村聡之: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造法」特願平6-93102 (平成6年4月5日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」特願平6-118967 (平成6年5月31日)

三友護, 広津留秀樹, 末松久幸, 西村聡之: 「超塑性

窒化ケイ素焼結体」特願平6-173189 (平成6年6月30日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」特願平6-174517 (平成6年7月26日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素質複合材料およびその製造方法」特願平6-174521 (平成6年7月26日)

三友護, 広崎尚登, 安藤元英: 「窒化ケイ素質焼結体の製造方法」特願平6-174547 (平成6年7月26日)

三友護, 広津留秀樹, 西村聡之: 「超塑性窒化ケイ素焼結体およびその製造方法」特願平6-300247 (平成6年11月9日)

三友護, 広津留秀樹, Y.W.Kim: 「超塑性炭化ケイ素焼結体およびその製造方法」特願平7-70609 (平成7年3月3日)

三友護: 「 α -サイアロン質焼結体およびその製造方法」特願平7-100296 (平成7年3月31日)

三友護, C.M.Wang: 「炭化ケイ素ナノ粒子内包型カーボン粒子構造物」特願平8-277537 (平成8年9月27日)

三友護, 江本秀幸: 「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」特願平9-20967 (平成9年1月20日)

三友護, 佐藤秀樹, 江本秀幸: 「窒化ケイ素焼結体の熱処理法」特願平9-87668 (平成9年3月22日)

西村聡之, 三友護, 広津留秀樹: 「窒化ケイ素系超塑性焼結体の製造方法」特願平7-27497 (平成7年1月24日)

田中英彦: 「SiC 焼結体とその製造方法」特願平5-277477 (平成5年10月8日)

広田和士, 末次寧, 田中英彦: 「インプラント用材料」特願平6-256194 (平成6年9月26日)

田中英彦: 「高温で安定な立方晶炭化けい素」特公平-277477 (平成7年7月25日)

(2) 外国特許

三友護, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政: “高硬度 α -サイアロン含有セラミックス”, PCT 特許 No. 250593B1 (1993.9.18)

三友護, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政: “高硬度 α -サイアロン含有セラミックス”, フィンランド特許 No. 89705 (1993.11.10)

三友護, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政: “ α -サイアロン含有セラミックス”, フィンランド特許 No. 89706 (1993.11.10)

M.Mitomo, N.Hirosaki and M.Ando: "Beta-silicon nitride sintered body and method of producing same", U. S. Patent No. 5401450 (1995. 3. 25)

M.Mitomo, N.Hirosaki and M.Ando: " β -silicon nitride sintered body", U. S. Patent No. 5472919 (1995.12. 5)

M.Mitomo, H.Hirotsuru, H.Suematsu and T.Nishimura: "Superplastic silicon nitride sintered body", U.S. Patent App. No. 08/669690 (1995. 8. 15)

M.Mitomo, H.Hirotsuru and Y.W.Kim: "Superplastic silicon carbide sintered body", U.S. Patent No. 5591685 (1997. 1. 7)

10. 4 受賞・表彰

三友護：日経 BP 技術賞(日経 BP 社)平成 5 年 4 月

三友護：セラモグラフィック賞銀賞(日本セラミックス協会)平成 8 年 4 月

M. Mitomo : Academician of the Ceramic Academy (国際セラミックスアカデミー会員) 1996.7.

西村聡之, 三友護：セラモグラフィック賞銀賞(日本セラミックス協会) 平成 7 年 4 月

板東義雄：日本金属学会論文賞 平成 4 年10月

板東義雄：セラモグラフィック賞銀賞(日本セラミックス協会)平成 6 年 5 月

板東義雄：科学技術庁長官賞(業績表彰) 平成 6 年 5 月

板東義雄：瀬藤賞(日本電子顕微鏡学会賞) 平成 6 年 5 月

発 行 日 平成9年10月31日

無機材質研究所研究報告書第96号
窒化けい素に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
