

セラミックスの塑性加工に関する研究

2001

無機材質研究所研究報告書第116号

目 次

要旨（和文、英文）

1. 研究概要および構成	1
1. 1. はじめに	1
1. 2. 研究概要	1
1. 3. 研究グループの構成員	1
1. 4. 執筆担当	1
1. 5. 謝辞	2
2. ナノセラミックスの作製	3
2. 1. はじめに	3
2. 2. 窒化ケイ素ナノセラミックス	3
2. 2. 1 異常粒成長の駆動力	3
2. 2. 2 β 粉末の分級	4
2. 2. 3 ナノセラミックスの作製	5
2. 3 炭化ケイ素ナノセラミックス	5
2. 3. 1 超微粉末の低温焼結	5
2. 3. 2 ナノセラミックスの組織安定性	5
2. 3. 3 雰囲気制御による組織安定化	6
2. 3. 4 酸窒化物助剤添加によるナノセラミックスの作製	6
3. 窒化ケイ素の超塑性変形	9
3. 1 はじめに	9
3. 2. 圧縮による超塑性変形	9
3. 2. 1 試験方法	9
3. 2. 2 塑性変形挙動	10
3. 2. 3 粒形の影響	11
3. 3 変形に伴う微構造変化	11
3. 3. 1 組織変化	11
3. 3. 2 粒界相分布の変化	13
4. 炭化ケイ素の超塑性変形	16
4. 1 酸化物助剤によるナノセラミックスの変形	16
4. 2 酸窒化物助剤によるナノセラミックスの変形	18
4. 3 変形過程における組織変化	19

5. 超塑性の応用	21
5. 1 超塑性加工による自己複合化材料の創製	21
5. 2 窒化ケイ素セラミックスにおける延性－脆性転移	23
5. 3 窒化ケイ素セラミックスの接合	25
6. 残された問題と将来の展望	27
7. 研究成果	28
7. 1 発表論文	28
7. 2 レビュー	30
7. 3 特許および特許申請	30
7. 4 受賞・表彰等.....	30

要 旨

本報告書は、塑性加工可能な超塑性窒化ケイ素および炭化ケイ素を開発するために、平成8年4月から平成13年3月まで行った特別研究「セラミックスの塑性加工に関する研究」の成果をまとめたものである。

微細原料の調製と低温・短時間焼結を検討してナノセラミックスを作製した。窒化ケイ素は市販のサブミクロン級の β 型粉末から、0.5ミクロン以上の粒子を除去した。炭化ケイ素では、市販の超微粉末から加熱処理でカーボンを除去し、表面に生成した酸化層は化学的に除去した。これら粉末に各種酸化物を添加し、焼結法および焼結条件の検討により低温で高密度化する系を探索した。得られたセラミックスの平均粒径は、窒化ケイ素で210ナノメートル、炭化ケイ素で110ナノメートルであった。焼結温度や塑性変形温度より高い温度で熱処理（静的粒成長）し、粒成長挙動を画像解析により定量的に把握し、組織安定性の高い系を選んで超塑性変形試験を行った。

窒化ケイ素は圧縮で試験し、1550°Cで 7×10^{-4} /秒、

1450°Cでも 2×10^{-4} /秒の変形速度を持つ材料を開発した。この材料は、加工過程での組織が安定で、加工硬化現象を示さない特徴がある。塑性変形の機構は1550°C以上では粒界拡散、1550°C以下では塑性流動が主であった。超塑性変形前後の粒界相の厚さ変化を、加圧方向とそれに垂直方向で測定し、粒界相の再分布が変形に大きな寄与をすることを確認した。

炭化ケイ素では、酸化物添加で圧縮応力下、1750°Cで 10^{-3} /秒の大きな加工速度が得られた。ただし、引張り応力下では熱力学的および組織的安定性が低く、キャビテーションが起これば小さな伸びで破断した。酸窒化物助剤で作製した材料を窒素中で試験することにより、最高170%と大きな伸びを示す材料の開発に成功した。

さらには、超塑性材料の実用化に関連する研究を行うために窒化ケイ素系を検討し、塑性加工による複合材料の創製、延性—脆性転移、セラミックスの接合についての知見を得た。

ABSTRACT

Present report describes the result of a Special Research Project, "Investigation on plastic shaping of ceramics" which was carried out from April 1996 to March 2001 to realize superplastic silicon nitride and silicon carbide for the production of ceramic components.

Nanoceramics were fabricated by low temperature and short time sintering of fine powders. Fine silicon nitride powder was prepared by eliminating larger grains than 0.5 micrometer from commercial submicron β powder. Fine silicon carbide powder was decarbonized in air and then chemically treated to clean oxidized surface layers. The liquid phase sintering with oxide additives was optimized to densify at low temperature. The average grain size in silicon nitride and silicon carbide nanoceramics was 210 and 110 nm, respectively. Microstructural stability was examined by image analyzing grain size distribution after annealing at higher temperature than sintering temperature, i.e. static grain growth. Superplastic deformation was investigated in fine-grained ceramics with stable microstructures.

Superplastic deformation tests of silicon nitride was attained the deformation rate of 7×10^{-4} /sec at

1550°C and 2×10^{-4} /sec at 1450°C under compression. The materials have stable microstructure under deformation and therefore caused no strain hardening. The deformation mechanism was mainly due to grain boundary diffusion at $> 1550^\circ\text{C}$ and viscous flow at $< 1550^\circ\text{C}$. Grain boundary film thickness was evaluated by high resolution TEM before and after the deformation in perpendicular and parallel directions against pressing direction. The result indicated that the redistribution of grain boundary glassy phase significantly contributed to the deformation.

Silicon carbide nanoceramics with oxide additives showed the maximum deformation rate of 10^{-3} /sec at 1750°C under compression. However, they broke at a small strain because of cavitation due to low thermodynamic and microstructural stability. The materials with an oxynitride additive revealed the highest elongation of 170 %.

Finally, some technical topics which are directly related to the application of superplastic ceramics, like fabrication of composite ceramics by superplastic deformation, ductile-brittle transition or bonding of ceramics, were investigated in silicon nitride materials.

第1章 研究概要および構成

1.1 はじめに

セラミックス（多結晶体）は高強度や高硬度の特徴があるが、その反面塑性加工が困難である。現状では、原料粉末の成形体を焼結して部品を製造するため、15%程度の焼成収縮がある。精密な部品を作るには、ダイヤモンドによる研磨が不可欠であり、部品の価格が高くなり応用が限られている。

セラミックスが高温の引張り試験で大きな伸びを持つ超塑性変形を示すことが見出されたのは比較的最近で、ジルコニアで1985年、窒化ケイ素では1990年である。その後、多くの研究が行われて来たが、塑性加工材料が実用化された例はない。従来材料では、加工温度および加工速度が十分でない事が実用化を妨げていると推定される。事実、窒化ケイ素で超塑性変形(10^{-4} /秒以上)が観察されたのは、1600°C以上である。また、従来報告されている窒化ケイ素の超塑性変形では、変形の進行と共に加工圧が上昇する加工硬化現象が常に観察されている。これは、微細粒子を実現するため低温で焼結し、結果的に不安定な微構造で止まった状態だったため、加工工程で顕著な粒成長を示したものと推定される。

我々は窒化ケイ素や炭化ケイ素の焼結や粒成長挙動の研究を続けてきた。そこで、それら非酸化物を対象に微細粒子から成るナノセラミックスを作製し、超塑性変形挙動を研究するため本特別研究を開始した。本研究においては、粒子の微細化のみでなく微構造の安定化を重視した。研究期間は平成8年4月から平成13年3月の5年間であった。目標としては、通常の焼結温度より200°C以上低い温度および通常の加工圧(50–100MPa)で、超塑性変形を示す材料の開発である。具体的には窒化ケイ素で1550°C以下、炭化ケイ素で1800°C以下で 10^{-4} /秒以上の変形速度とする。工業的には、塑性加工は主に圧縮応力下で行われているので、本研究では圧縮下における超塑性変形試験を優先的に行う。また、超塑性材料の実用化に関連した課題についても研究する。

1.2 研究概要

本プロジェクトは、ナノセラミックスの作製とその高温変形挙動の相互関係を研究し、塑性加工に実用化

できる超塑性窒化ケイ素と炭化ケイ素の開発を目標とした。

ナノセラミックスの作製においては、まず微細で粒度分布の狭い原料粉末の調製と評価から開始した。粗大粒子の評価と除去には特に注意を払った。焼結は酸化物添加による液相焼結を行うが、助剤の種類は焼結温度の低下と粒成長の抑制の観点から選定した。ナノセラミックスの微構造安定性は、焼結温度より高温で熱処理し、粒成長挙動（静的粒成長）を評価して検討した。

高温における変形挙動は、微細で組織安定性の高いナノセラミックスについて測定した。窒化ケイ素では、50–100MPaの圧縮応力下、1350–1700°Cの温度範囲で測定した。変形速度の温度や応力依存性を解析し、塑性変形機構を解析した。また、微構造安定性を評価するために走査型および透過型電子顕微鏡で変形前後の微構造を観察した。粒界のガラス相の塑性変形への寄与を調べるため、高分解能電顕で1ナノメートル前後の粒界厚さの変化を統計的に評価した。炭化ケイ素は圧縮および引張りの両方で試験したが、主に引張りを採用した。測定は1700–1800°Cと炭化ケイ素としては低温にねらいを絞って行った。炭化ケイ素の塑性変形過程では、熱分解と粒成長（動的粒成長）が顕著であり、高温における熱力学および微構造安定性を検討した。引張り応力下でのセラミックスの伸びには、微小亀裂の生成（キャビテーション）が大きな寄与をすることが知られている。そこで、微構造安定性の高い材料として酸窒化ケイ素助剤で焼結した炭化ケイ素ナノセラミックスを開発し、キャビテーションを抑制して大きな伸びを示す条件を研究した。

1.3 研究グループの構成員

課題責任者：

総合研究官 三友 護(平成8年4月–平成13年3月)

課題担当者：

主任研究官 田中英彦(平成8年4月–平成13年3月)

同 西村聡之(平成8年4月–平成13年3月)

研究員 G.D.ツアン(平成11年4月–平成12年12月)

1.4 執筆担当

- 第1章 三友
- 第2章 三友
- 第3章 ツアン (三友訳)
- 第4章 三友
- 第5章 三友
- 第6章 三友

1. 5 謝辞

研究成果のリストに示されるように、以下の3名のSTAフェローの協力がなければ本研究の遂行は困難であった。

C.M. ワン (平成8年3月－平成9年2月)

G.D. ツアン (平成9年3月－平成11年3月)

R.J. シェ (平成10年10月－平成12年12月)

炭化ケイ素の変形試験は高温が必要で、当所の装置では不可能であったため、科学技術振興事業団の日独国際共同研究「セラミックス超塑性」の研究グループ

(リーダー：若井史博教授、研究員：永野孝幸、金子賢治、H.Gu、篠田豊の各氏)と共同研究を行った。永野氏の協力と討論は特に本研究の進展に役だった。

東京大学の佐久間健人教授と幾原雄一助教授には変形機構の検討と電子顕微鏡による微構造評価について、懇切な指導を受けた。

電気化学工業㈱の広津留秀樹、江本秀幸両博士は外来研究員として当所に滞在中に本研究課題の一部を担当した。総合研究所に帰ってからも、微細な β 型窒化ケイ素の提供や炭化ケイ素超微粉末の化学処理に協力を依頼した。

当所の超微細構造解析ステーションの板東義雄総合研究官には、微小領域での構造解析や組成分析について協力や助言を受けた。

このように、本研究は多くの方々の指導や協力によって進められたもので、深く感謝する。

第2章 ナノセラミックスの作製

2.1 はじめに

窒化ケイ素を中心とする非酸化物セラミックスの研究は、高強度・高靱性および高信頼性を達成することを目標に進められている。このため、微細粒子の中に異常粒子を成長させ複合組織を発現する手法が注目されている。無機材質研究所でもこの組織がウィスカー強化複合セラミックスと同様に取り扱える点に着目し、構造用セラミックスの組織制御を目的に自己複合化の概念を世界に先駆けて提唱した¹⁾。そのために、画像処理を利用して組織を定量的・統計的に評価する手法を確立した。そして、異常粒子の核形成や成長のメカニズムが明らかにし、その知見から均一かつ微細な粒子から成るナノセラミックスの作製法を見出した²⁾。

2.2 窒化ケイ素ナノセラミックス

2.2.1 異常粒成長の駆動力

自己複合化窒化ケイ素の微構造の例を Fig. 2.1 に示す。柱状に異常成長した粒子の間に多数の微細粒子が残っている。1950°C と高温で焼結しても、原料粉末の粒度に近い 1 ミクロン以下の粒子が残留する。この事実、異常成長の駆動力を除けば組織が安定なナノセラミックスが得られる可能性を示唆する。

一般の焼結体は、 α 型粒子を主とする原料粉末を焼結して作製する。市販のサブミクロン級の α 粉末（宇部興産製，S N-E10）に MgO 5 重量%， Y_2O_3 2 重量% を焼結助剤として加え、40MPa の圧力下でホット

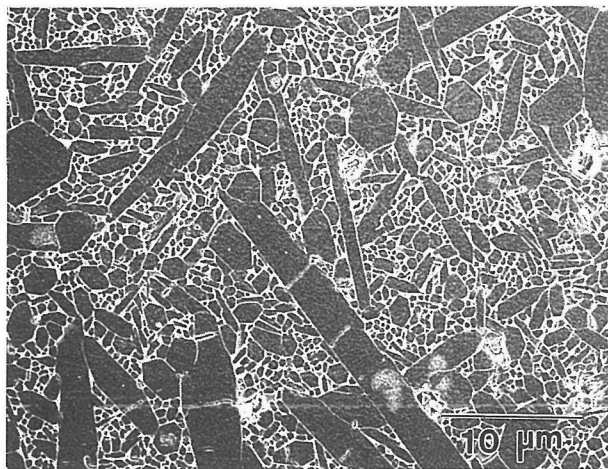


Fig. 2.1 SEM micrograph of in-situ reinforced silicon nitride ceramics fabricated at 1950°C.

プレスした。粒成長を抑制するため、高密度化に必要な最低の温度（1600°C）と最短の時間（2 分）焼結した。微構造は Fig. 2.2(a) のように、微細で均一であった。この条件下ではほとんど相転移が進まないで、焼結体は主に α 粒子から成る。粒成長挙動（静的粒成長）は 1800°C に 1 時間熱処理することにより調べ、Fig. 2.2(b) の微構造が得られた。この過程で完全に相転移が進行し、すべての粒子は β 化している。図のように少数の粒子が異常成長しており、相転移に伴う遷移的

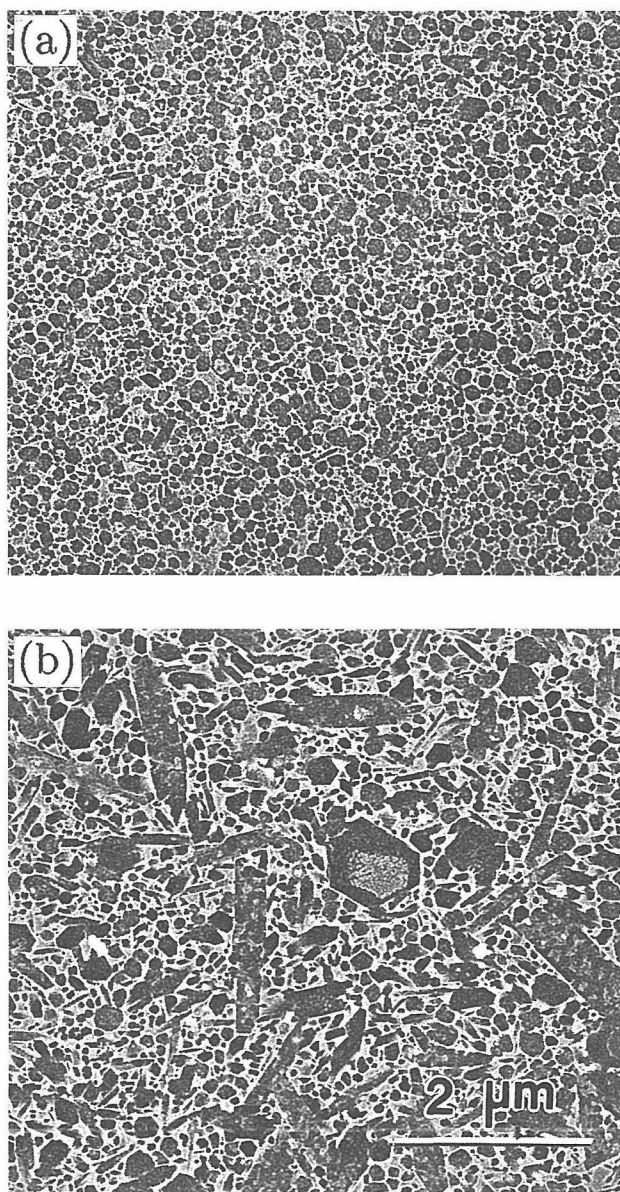


Fig. 2.2 SEM micrograph of (a) α - Si_3N_4 nanoceramics, and (b) after annealing at 1800°C for 1 h.

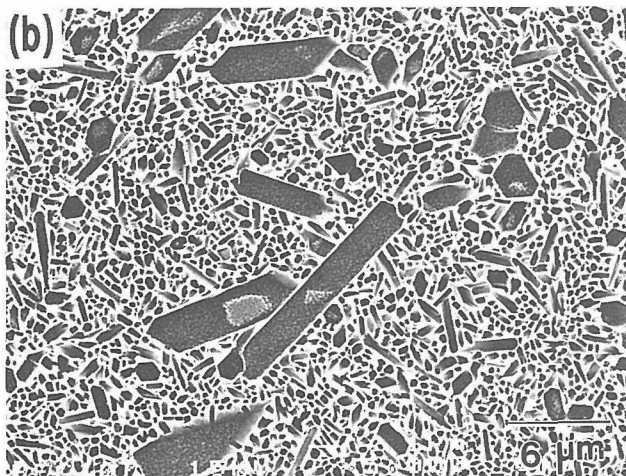
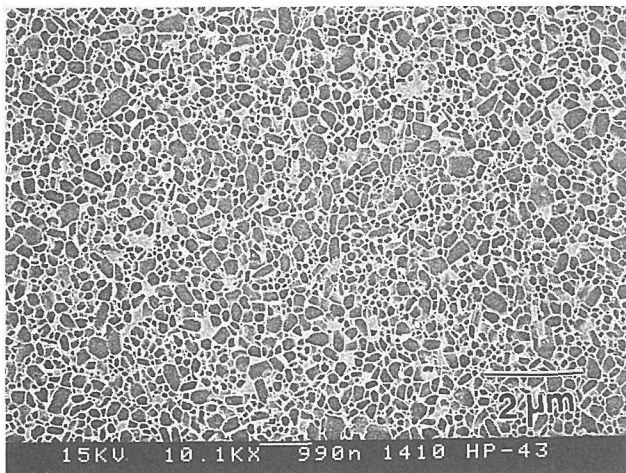


Fig. 2.3 SEM micrograph of (a) β - Si_3N_4 nanoceramics, and (b) after annealing at 1800°C for 1 h with 3 % nuclei addition.

(一時的) な高過飽和度が異常成長の原因と推定される³⁾。

相転移のない β 型の微細な粒子を同様な条件で焼結すると Fig. 2.3(a) のような微細・均一粒子から成るナノセラミックスが得られる。これに 3 重量% の大きな β 型粒子を混合し、ホットプレスで焼結後、1800°C に 1 時間熱処理して静的粒成長を調べた結果が Fig. 2.3(b) である⁴⁾。異常成長粒子の量が増加しているが、その個数は粒成長の過程で変わらないことが画像処理の結果明らかとなり、添加した核粒子が優先的に成長したことが分かった。

2. 2. 2 β 粉末の分級

上記静的粒成長の結果、相転移と粒度分布の存在が異常粒成長の駆動力であることが明確になった。この事実、微細で均一な β 粉末を粒成長を抑制した条件下で焼結すればナノセラミックスが得られることを意

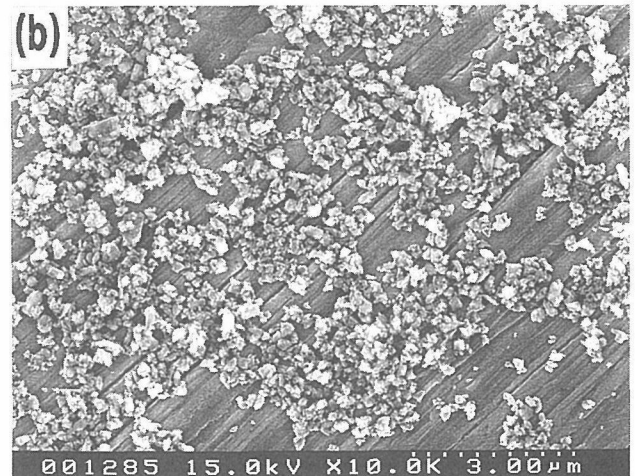
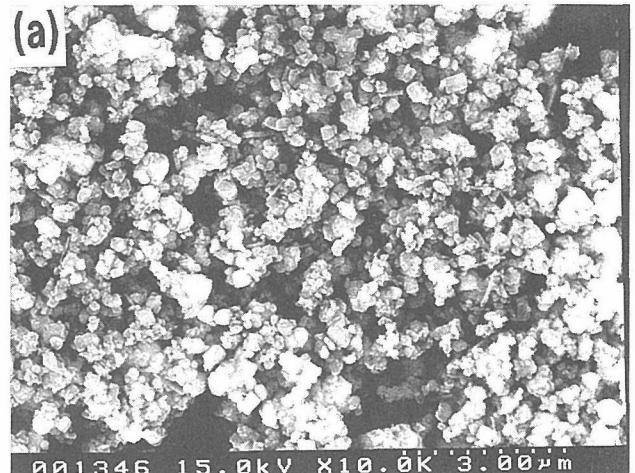


Fig. 2.4 SEM micrograph of (a) as-received β - Si_3N_4 powder, and (b) centrifugally sedimented fine β - Si_3N_4 powder.

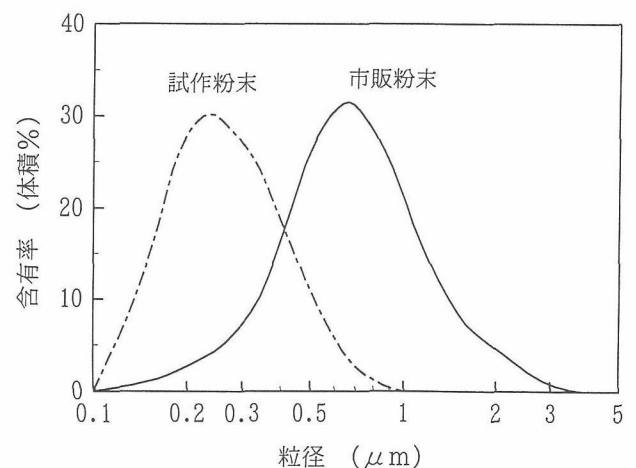


Fig. 2.5 Particle size distribution of as-received or fine β - Si_3N_4 powder.

味する。また、このセラミックスは、微細粒子から成るものでも組織安定性が高いと考えられる。

試験的に作製されているサブミクロン級の β 粉末(電気化学製, SN-P21FC, Fig. 2.4(a))を用いた。こ

の粉末を水中に分散し、自然沈降後、遠心沈降を繰り返して、0.5ミクロン以上の粒子を除去した。回収された粉末は Fig. 2.4(b) のように平均粒径が280ナノメートルと微細で均一な粒度であった。分級で得た粉末と原料の粒度分布を比較したのが Fig. 2.5である。0.5ミクロン以上でも少量の粒子が認められるが、これは数個の粒子が結合した2次粒子である。液相焼結過程では粒子間に液相が浸透して1次粒子に分解するため、ナノセラミックスの作製には障害とはならない。

2. 2. 3 ナノセラミックスの作製

分級で得た微細な β 粉末に種々の組成の焼結助剤を7重量%加え、ホットプレスを用いて30°C/分で昇温する間の収縮をプロットしたのが Fig. 2.6である。前記の MgO 重量%および Y_2O_3 2重量%の添加がもっとも焼結温度の低温化に有効であることが示されている。Fig. 2.3(a)のナノセラミックスは1600°Cで保持時間0の低温・短時間の焼結で得られた。

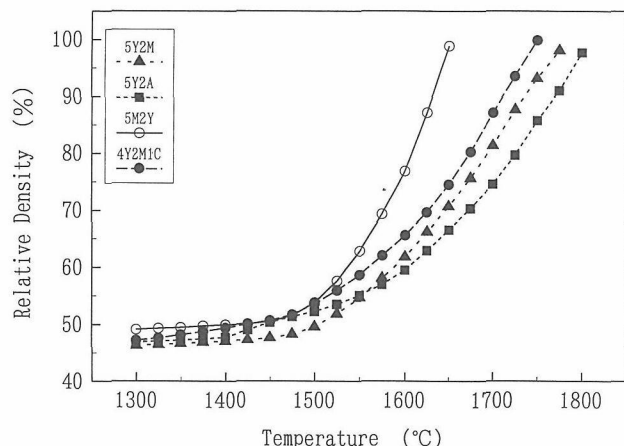


Fig. 2.6 Densification behavior of fine β Si_3N_4 powder with various additives under hot-pressing.

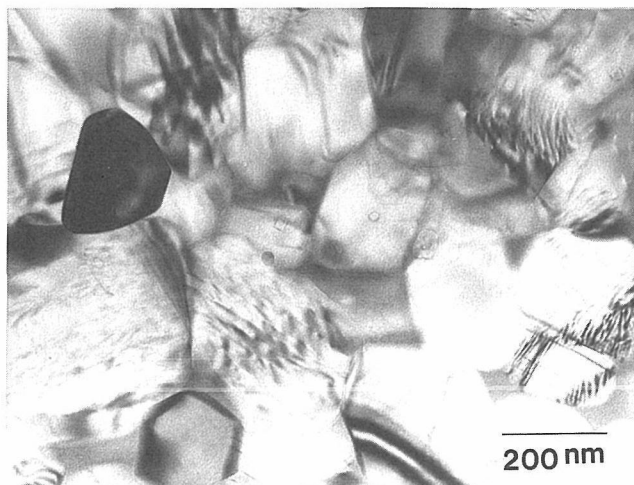


Fig. 2.7 TEM micrograph of silicon nitride nanoceramics.

焼結体を高分解能電顕で観察したものが Fig. 2.7であり、平均粒径は210ナノメートルであった^{5,6)}。原料の平均粒径より小さいのは、測定法の違いによる。いずれにしても、焼結過程で粒成長が抑制されていることを示している。窒化ケイ素粒子間には、約1ナノメートルの厚さのガラス相が粒界に存在する^{7,8)}。また、多粒子界面には多量のガラスが認められる。

2. 3 炭化ケイ素ナノセラミックス

2. 3. 1 超微粉末の低温焼結

炭化ケイ素を低温で焼結するため、窒化ケイ素と同様に酸化物を焼結助剤として液相焼結が検討されたのは比較的最近である⁹⁾。その後、粒子を異常成長させて破壊靱性の高いセラミックスが得られ、耐摩耗性の高い特徴と合わせて実用的な材料となってきた^{10,11)}。製造法として最も一般的なのは、 β 型の微粉末を原料とし焼結過程で $\beta \rightarrow \alpha$ と高温安定型に相転移させる方法である。この相転移に伴い、柱状に発達した粒子が成長し、亀裂進展抵抗となるため高靱性となる。このように、窒化ケイ素と同様に相転移は異常粒成長の駆動力となる。炭化ケイ素の場合、高温安定型の α 型粉末で、0.3ミクロン以下の微細なものは得られない。そこで、超微細な β 粉末を用い、相転移が起こらない低温で焼結することを検討した¹²⁾。

2. 3. 2 ナノセラミックスの組織安定性

CVD法で得た超微細炭化ケイ素（住友大阪セメント、T-1）を酸化して脱炭素処理後、表面の酸化層を化学的に除去して高純度で平均粒径90ナノメートルの超微粉を得た。この粉末に Al_2O_3 7重量%、 Y_2O_3 2重量%、 CaO 1重量%を焼結助剤として加え、20MPaの圧力下、1750°Cで15分加熱して相対密度97%以上の焼結体を得た。焼結体は球状の平均粒径が110ナノメートルの粒子から構成され、X線回折から β 含有率が93%と相転移がほとんど進行していないことが分かった^{12,13)}。この微構造を Fig. 2.8(a)に示す。また、透過型電顕写真を Fig. 2.9に示す¹⁴⁾。粒界付近の高分解能写真で、粒界には窒化ケイ素と同じように厚さ約1ナノメートルのガラス相の存在が確認された。市販されているサブミクロンの β 粉末を同じ条件下で焼結すると、高密度化するのに1900°Cで30分の加熱が必要であった。その結果、得られた焼結体粒子は平均粒径510ナノメートルと大きくなった。

Fig. 2.8(a)のナノセラミックスを1850°Cで6時間加熱すると、 β 含有率が90%と相転移はわずかでも平均粒

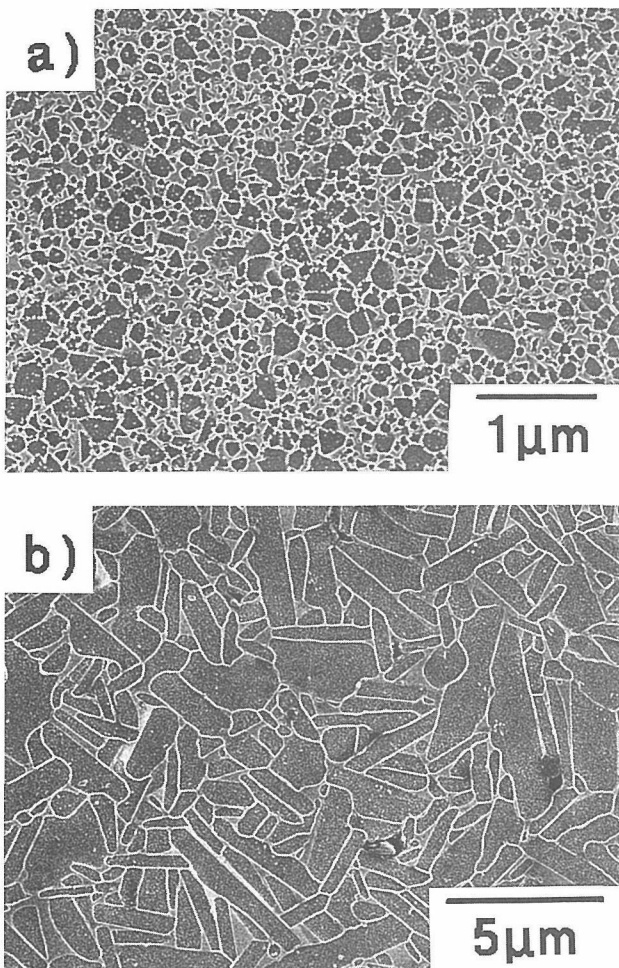


Fig. 2.8 SEM micrograph of silicon carbide ceramics (a) nanoceramics, and (b) after annealing at 1850°C for 4 h with 3% α nuclei addition.

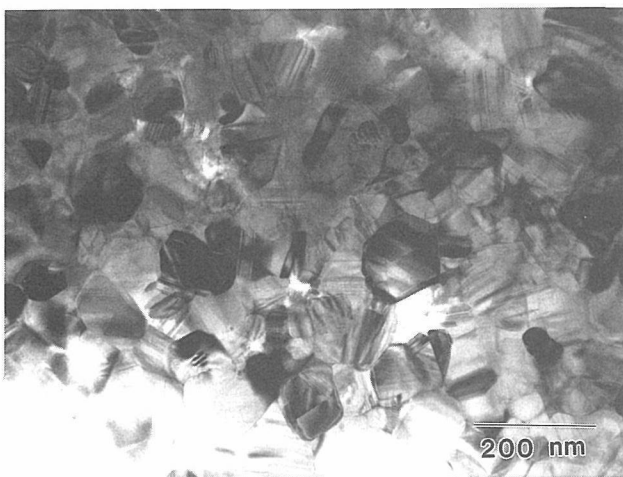


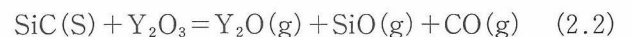
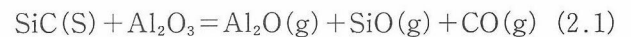
Fig. 2.9 TEM micrograph of silicon carbide nanoceramics.

径は400ナノメートルとなっており、一部に異常成長粒子が観察される¹³⁾。そこで、サブミクロンの α 粉末(6 H型)を3重量%加えて得た焼結体を、1850°Cで4時間熱処理した後の微構造は図2.8 (b) のように大きく

柱状に粒成長している。しかも、加熱後 α 率が35重量%(6 H:25%, 4 H:10%)と大きく増加している。これらの事実は、加熱処理中に起こる相転移が大きく異常成長を促進することを意味する¹⁵⁾。従って、相転移を抑制できれば、ナノセラミックスの組織安定性を維持できると考えられる。

2. 3. 3 雰囲気制御による組織安定化

上記助剤による焼結体(SiC (AYC)), YAG 組成の焼結助剤によるもの(SiC (YAG))をAlを加えたもの(SiC (Al))およびBとCを加えたもの(SiC (BC))と共に各温度に1時間加熱して重量減少を調べた結果、アルゴン中では窒素中より大きな値を示した¹⁶⁾。酸化物の助剤量は9重量%であるが、アルゴン中での減少は最高で15%と酸化物の添加量より大きくなった。このことから、アルゴン中では



一方、窒素中ではそれらの反応と共に、



と窒化物が生成する反応が起き、重量減少が抑制されたものと考えられる。このことから焼結助剤に酸窒化物を用いれば、組織安定性を増すことができると推定される。

2. 3. 4 酸窒化物助剤添加によるナノセラミックスの作製

2種類の酸窒化物ガラスを検討するためG1(SiO₂:3.78%, MgO:0.98%, Al₂O₃:1.17%, Y₂O₃:2.13%, AlN:0.94%およびG2(Al₂O₃:5.02%, Y₂O₃:3.32%, AlN:0.66%)と共に9重量%の組成の異なる助剤を添加し、30MPaの圧力下、1800°Cにそれぞれ20および15分ホットプレス焼結して高密度焼結体を得た。G1助剤で焼結後、アルゴンおよび窒素中で1900°Cで熱処理して安定性を検討した。Fig. 2.10のように、アルゴン中では熱分解が起こり相対密度が低下するが、窒素中では安定であった¹⁷⁾。得られたナノセラミックスおよびそれを窒素中で1900—2000°Cに熱処理した後の

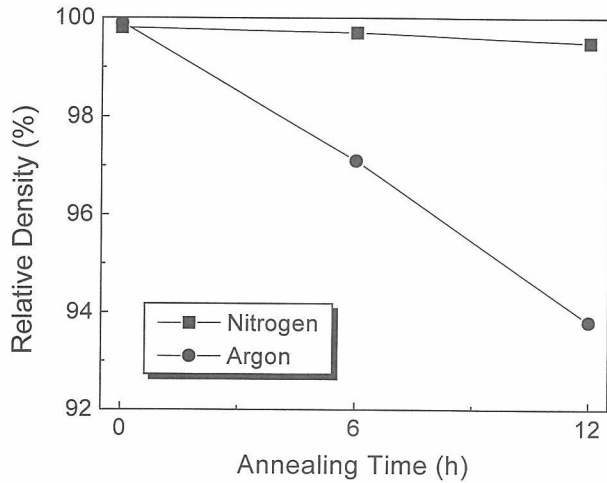


Fig. 2.10 The change of relative density of silicon carbide ceramics with oxynitride glass.

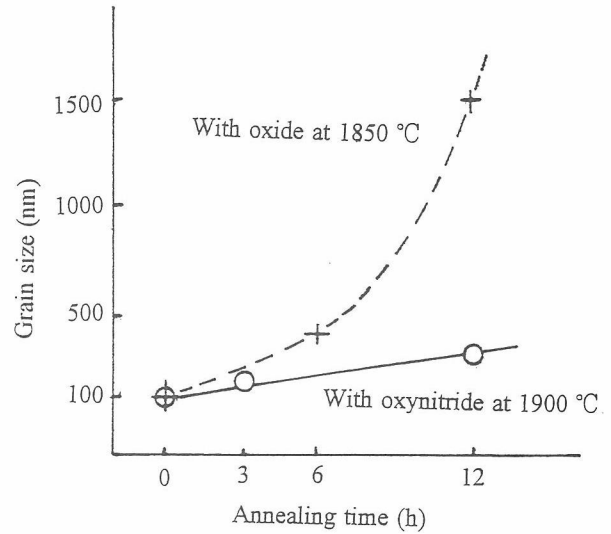


Fig. 2.12 Grain growth behavior of silicon carbide with oxide at 1850°C in Ar, and with oxynitride at 1900°C in N₂.

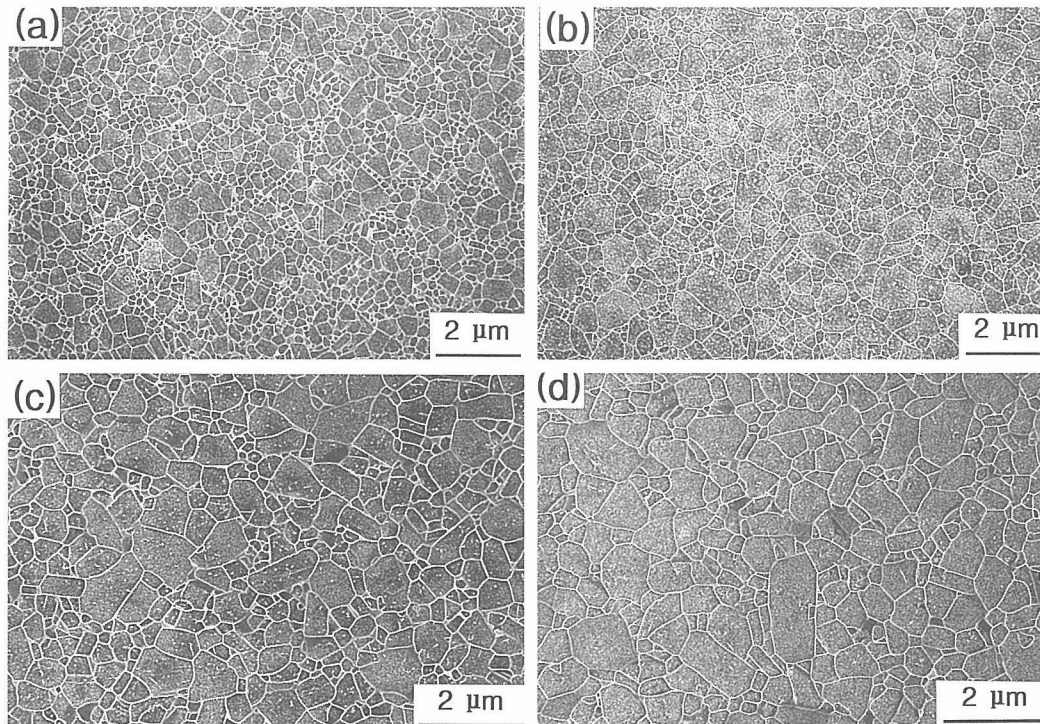


Fig. 2.11 Microstructure of silicon carbide with oxynitride, (a) as-sintered, (b) annealed at 1900°C for 3 h, (c) annealed at 1900°C for 12 h, and (d) annealed at 2000°C for 3 h.

微構造を Fig. 2.11 に示す。2000°C に 3 時間加熱した Fig. 2.11 (d) でも平均粒径は 408 ナノメートルであった。これは、窒素の共存下で β 相が安定化され、相転移が抑制された結果である。酸化物添加ナノセラミックスと酸化物添加の高温安定性を比較したのが Fig. 2.12 で、前者はアルゴン中で 1850°C、後者は窒素中で 1900°C に加熱した結果である。重量減少は表面からの熱分解が原因であり¹⁶⁾、塑性変形過程においては気孔生成(キ

ャビテーション) が起こるため破壊の原因となる。このように炭化ケイ素の高温安定性には、相転移と熱分解の抑制が重要である。

酸化物ガラスの存在下での炭化ケイ素の粒成長は、界面拡散が律速のオストワルド成長であるため¹⁸⁾、粒径分布が小さい場合は粒成長の駆動力が小さく、結果的に微細でも組織安定性が高い。しかし、1725°C で引張り試験後の組織を観察すると、G1 添加材料では 74% の

伸びが達成され、平均粒径は直径350ナノメートル、長さ500ナノメートルとなった。一方、G2 添加材料では153%と大きな伸びを示し、粒径は300ナノメートル、長さ430ナノメートルであった。いずれにしても、動的粒成長による加工硬化現象が起こった。

参考文献

- 1) M.Mitomo, "Advanced Ceramics-II", edited by S. Somiya, P.147(Elsevier Applied Science, London, 1988).
- 2) M.Mitomo, H.Hirotsuru, H.Suematsu and T.Nishimura, J. Am. Ceram. Soc. 78, 211(1995).
- 3) 江本秀幸, 広津留秀樹, 三友護, J. Ceram. Soc. Jpn. 106, 488(1998).
- 4) H.Hirotsuru, M.Mitomo and T.Nishimura, Mater. Sci. Forum 204-206, 515(1996).
- 5) C.M.Wang, M.Mitomo, T.Nishimura and Y.Bando, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1213 (1997).
- 6) G.D.Zhan, M.Mitomo, T.Nishimura, R.J.Xie, T.Sakuma and Y.Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc. 83, 841 (2000).
- 7) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, Acta Mater. 48, 2373 (2000).
- 8) G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, J. Mater. Res. 15, 1551 (2000).
- 9) M.Omori and H.Takei, J. Am. Ceram. Soc. 65, C-92 (1982).
- 10) M.A.Mulla and V.D.Kristic, Am. Ceram. Soc. Bull. 70, 439 (1991).
- 11) N.P.Padture, J. Am. Ceram. Soc. 77, 519 (1994).
- 12) M.Mitomo, Y.W.Kim and H.Hirotsuru, J. Mater. Res. 11, 1601 (1996).
- 13) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 78, 3145 (1995).
- 14) C.M.Wang, M.Mitomo and H.Emoto, J. Mater. Res. 12, 3266 (1997).
- 15) Y.W.Kim, M.Mitomo and H.Hirotsuru, J. Am. Ceram. Soc. 80, 99 (1997).
- 16) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2781 (2000).
- 17) Y.W.Kim and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 82, 2731 (1999).
- 18) Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, J. Mater. Res. 14, 4291 (1999).
- 19) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan, Mitomo and Y.W.Kim, J. Eur. Ceram. Soc. 22, 237 (2002).
- 20) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2497 (2000).

第3章 窒化ケイ素の超塑性変形

3.1 はじめに

セラミックスの超塑性は粒子が微細な場合にのみ発現する。そこで、窒化ケイ素系材料では、市販の α 粉末を用いて粒成長を抑制できる条件下で焼結する方法が検討されて来た。最初に報告されたのは、SiC 微粉末の複合化による粒成長抑制法である¹⁾。ついで、遷移的液相を利用して低温で焼結できるサイアロン系が検討された^{2,3)}。最近では、窒化ケイ素を低温焼結するためにプラズマ焼結を利用することも試みられている⁴⁾。従来の研究では、粒成長を抑制して高密度化することのみを目的としていた。従って、組織が不安定な状態で止まっていたため、超塑性変形中に粒成長が起こる。事実、多くの引張り試験で、試験後引張り方向に大きく伸びた組織が観察されている。この動的粒成長が起こると、変形抵抗が大きくなる加工硬化が生じ、加工性が低下する。

そこで、本研究では前章で述べたように微細な β 粉末を低温で焼結してナノセラミックスを作製した⁵⁾。このナノセラミックスは微細であるにもかかわらず、組織の安定性が高い特徴がある。

3.2 圧縮による超塑性変形

3.2.1 試験方法

平均粒径200ナノメートルの β 型窒化ケイ素粉末に5重量%の Y_2O_3 と2重量%の Al_2O_3 を添加し、20MPaの圧力下ホットプレスで1700°Cまで加熱し、保持時間なしで高密度焼結体を得た。塑性変形の手続きや変形機構への粒子形状の影響を検討するために、試料の一部は1700–1800°Cで熱処理して粒成長させた。ナノセラミックスおよび熱処理後の試料の、微構造パラメータ(平均直径、アスペクト比(長軸/短軸比))と機械的性質をTable3.1に示す。熱処理による粒子の直径の成長は小さいが柱状に成長が起こり、試料の破壊靱性や強度が増加した。

曲げ強度試験後の試料を切断し、約 $3 \times 2.5 \times 5$ mmの柱状試料を作った。これを窒素気流中で、1350–1700°Cに加熱し、一定のクロスヘッド速度で変位を測定した。一定速度での真応力/真歪みに換算するために、データの補正を行った⁶⁾。真の応力(σ)と見掛け応力(P)の関係は

$$\sigma = (P/A_0) \exp(\varepsilon) \quad (3.1)$$

Table 3.1 Microstructure characteristics and mechanical properties of as-sintered and annealed silicon nitride ceramics.

Materials	Annealing Conditions (K, min)	Microstructural Parameters		Mechanical Properties	
		Diameter / μ m	Aspect ratio	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)	σ (MPa)
HPSN		0.18	2.3	2.8 $\pm$ 0.20	677 $\pm$ 119
ANSN1	(1973, 30)*	0.19	3.0	3.8 $\pm$ 0.15	764 $\pm$ 61
ANSN2	(1973, 60)**	0.21	3.4	3.8 $\pm$ 0.08	821 $\pm$ 95
ANSN3	(2073, 60)**	0.27	3.6	4.3 $\pm$ 0.09	1046 $\pm$ 67

* Treated under 0.1 MPa N_2

** Treated under 1 MPa N_2

ここで A_0 は試料の初期断面積, ε は真歪みであり

$$\varepsilon = \ln(h/h_0) = \ln(1 - \Delta h/h_0) \quad (3.2)$$

となる。ただし, h_0 は試料の初期高さ, Δh は変位量である。変位速度を s (つまり $\Delta h/\text{sec}$) とすると, 初期歪み速度 ($\dot{\varepsilon}_0$)

$$\dot{\varepsilon}_0 = S/h_0 \quad (3.3)$$

なので, 変形途中では

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(-\varepsilon) \quad (3.4)$$

歪み速度は $\dot{\varepsilon} = A\sigma^n$ で表されるので, 歪み速度と真応力の測定値の両対数プロットから n 値が求まる。従って補正された応力 (σ) は

$$\sigma = \sigma_0 [\exp(\varepsilon)]^{1/n} \quad (3.5)$$

となる。ここで, σ_0 は補正前の見掛け上の応力である。1550°C, 初期歪み速度 $3 \times 10^{-4}/\text{s}$ の場合の実測値と補正後の真応力/真歪みのプロットを Fig. 3.1 に示す。実測値は塑性変形が進むに従い加工の応力が増加したように見えるが, 補正後の値から広い領域で一定応力下で変形が進行していることが示されている。加工硬化を示さない窒化ケイ素材料としては最初の報告となった。

3. 2. 2 塑性変形挙動

1550°C, 種々の初期歪み速度下での真応力/真歪みの関係は Fig. 3.2 である。広い範囲で平坦であり, 一定の応力で塑性変形が進行したことを示している。これ

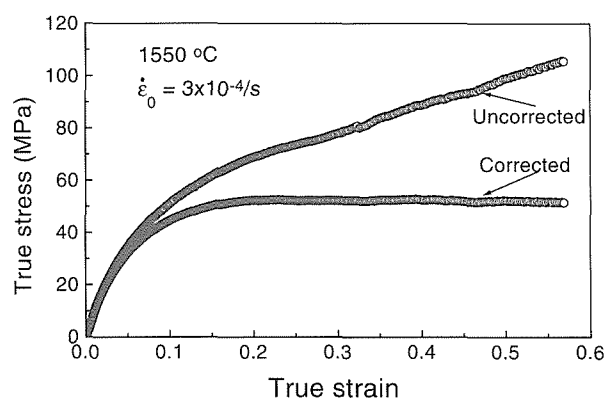


Fig. 3.1 Correction of observed stress-strain curve into real one at 1550 °C under an initial strain rate of $3 \times 10^{-4}/\text{s}$.

は従来材料が常に加工硬化, つまり歪みの増大に従って応力が増大する現象を伴うのと大きく異なる挙動である。本研究の第一の目標として, 窒化ケイ素では1550°Cで変形速度 $1 \times 10^{-4}/\text{s}$ としたが, 通常の加工条件 (30–100MPa) でも達成されたことが分かる。各温度の測定データをプロットすると, Fig. 3.3 のように傾き (n 値, 応力係数) がほぼ 1 の直線となる。目標の最低加工速度は1450°Cでも得られた。これは従来材料に比べきわめて低温であり, 超塑性加工への応用を考える上で有利である。

100MPa の応力下における歪み速度の温度の関係 (Fig. 3.4) から, 1550°C以上の温度では塑性変形の見かけ上の活性化エネルギーは547KJ/mol であり, それ以下では298KJ/mol であった。粒界のガラス相の融点が1570°C以下であることを考慮すると, 高温では粒界の拡散 (溶解-再析出過程) が律速であり, 低温では塑性流動 (ニュートン流動) が変形機構であると推定さ

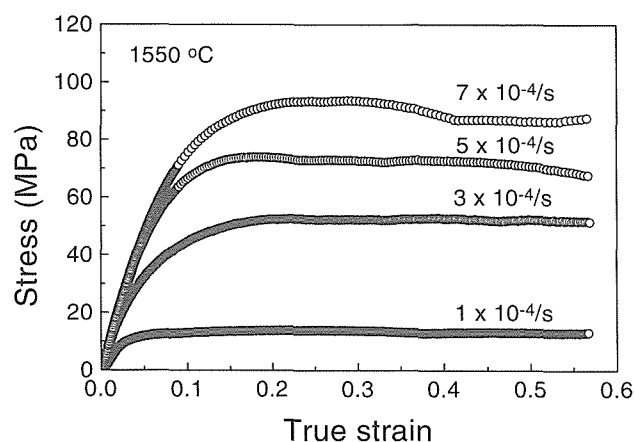


Fig. 3.2 Compressive stress-strain curves under various rates at 1550°C.

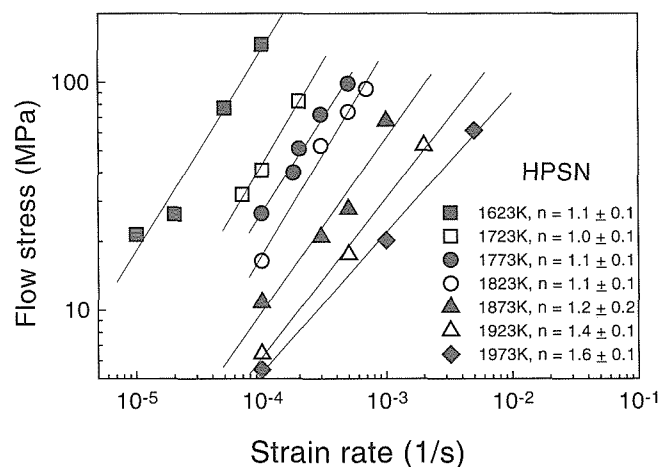


Fig. 3.3 Log-Log plots of strain rate and flow stress to obtain n values.

れる⁸⁾。従来、クリープや超塑性変形の活性化エネルギーとして340–1000KJ/mol と大きな分布が報告されている。これは塑性変形と同時に相転移や粒成長が進行する場合は、複合したプロセスに対応する大きな見掛け

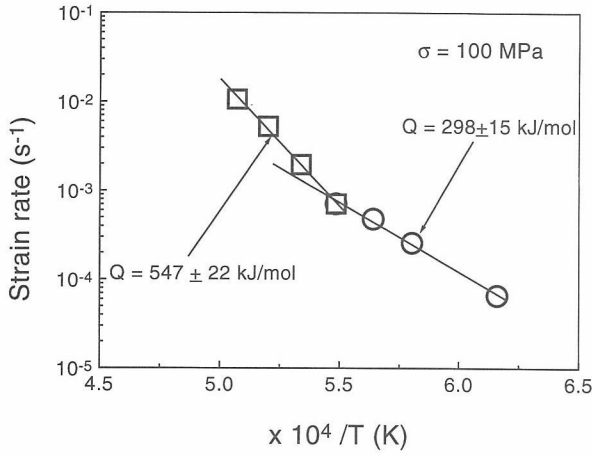


Fig. 3.4 Plot of strain rate against reciprocal temperature to determine the apparent activation energy under 100 MPa.

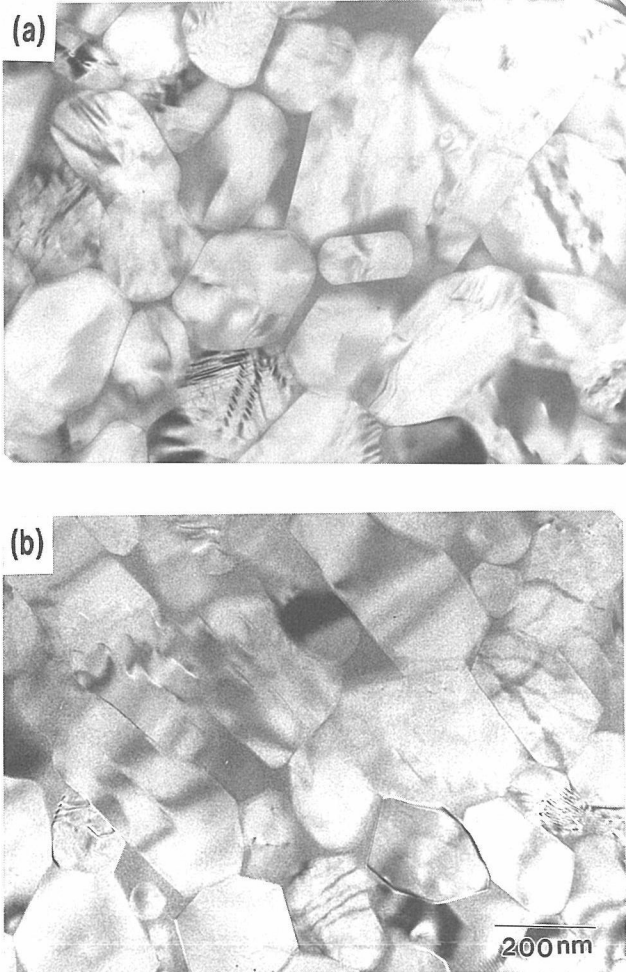


Fig. 3.5 TEM micrograph of (a) undeformed sample and (b) deformed sample at 1600°C to a true strain of -1.1 showing no dynamic grain growth.

上の活性化エネルギーを示すためと推定される。相転移が起こらずかつ粒成長が顕著でない本研究では, Fig. 3.4の両方の過程とも低い活性化エネルギーである点からも、これらの値が塑性変形の単独過程に対応するものと推定される。

変形前と1550°Cで大きく変形(真歪み-0.4)した後の透過型電顕写真は Fig. 3.5である。粒内の転位密度が小さく変形前後で変化がないことから、粒子の塑性変形は全く寄与しないことが分かる。また、変形前後で粒子の大きさや形状に変化がないことは, Fig. 3.2で加工硬化が認められないこととよく一致する。これらの事実は、粒子が微細であっても粒度分布が均一であれば組織が安定であることに基因する。さらにプロセスを改良し、ナノセラミックスの更なる粒子微細化ができれば、加工処理の低温化や加工速度の高速化が可能であることを示唆する。

3. 2. 3 粒形の影響

粒径の変形挙動に及ぼす影響を調べるために、Table 3.1のように熱処理して成長させた試料を用い変形挙動を測定した。変形速度($\dot{\epsilon}$)は、応力指数を n 、粒径(d)指数を p 、変形過程の活性化エネルギーを Q とすると、

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp(-Q/RT) \quad (3.6)$$

粒子が Fig. 3.1のように球状でなく、直径が d でアスペクト比が λ の柱状粒子の場合の変形速度は⁹⁾、

$$\dot{\epsilon} = 32 \frac{H\sigma\Omega cD}{KT(1+\lambda)d^3} \quad (3.7)$$

ただし、 H は粒界のガラス相の厚さ、 Ω は拡散種の分子容、 c は溶解度、 D は拡散定数である。粒子が柱状に発達すると変形速度が低下することが示されている。1550°Cで測定した変形速度を形状因子で補正してプロットすると、図3.6のように、 $n=1.2$, $P=3.0$ の直線に一致した。このことは見掛け上異なる変形速度は粒子の形状の違いに基因するもので、変形機構は同じであることが分かった。

3. 3 変形に伴う微構造変化

3. 3. 1 組織変化

変形過程では、粒子位置の移動のみでなく回転も起こることが知られている。変形に伴う組織変化を Fig. 3.7に示す⁹⁾。(a)はナノセラミックス、(b)はそれを1750°C

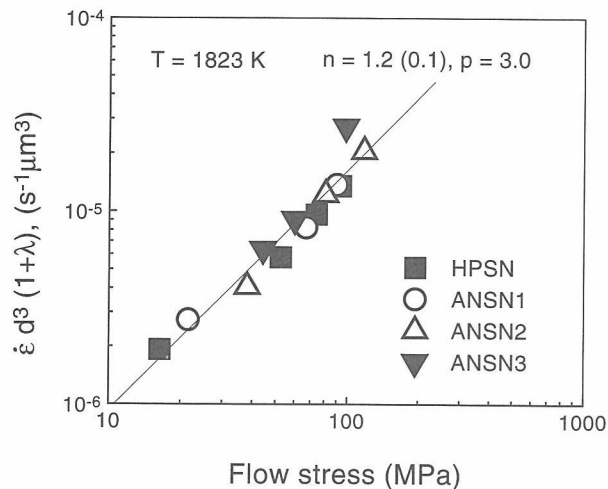


Fig. 3.6 Grain size and shape compensated strain rate vs flow stress which gives a single straight line with $n = 1.2$ and $P = 3$.

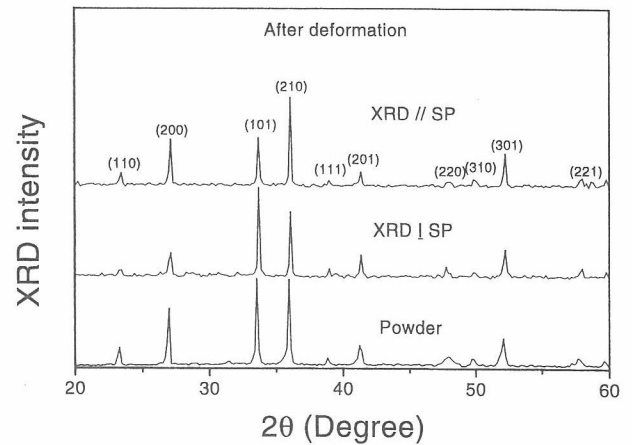


Fig. 3.8 XRD patterns after deformation of annealed ANSN3 sample.

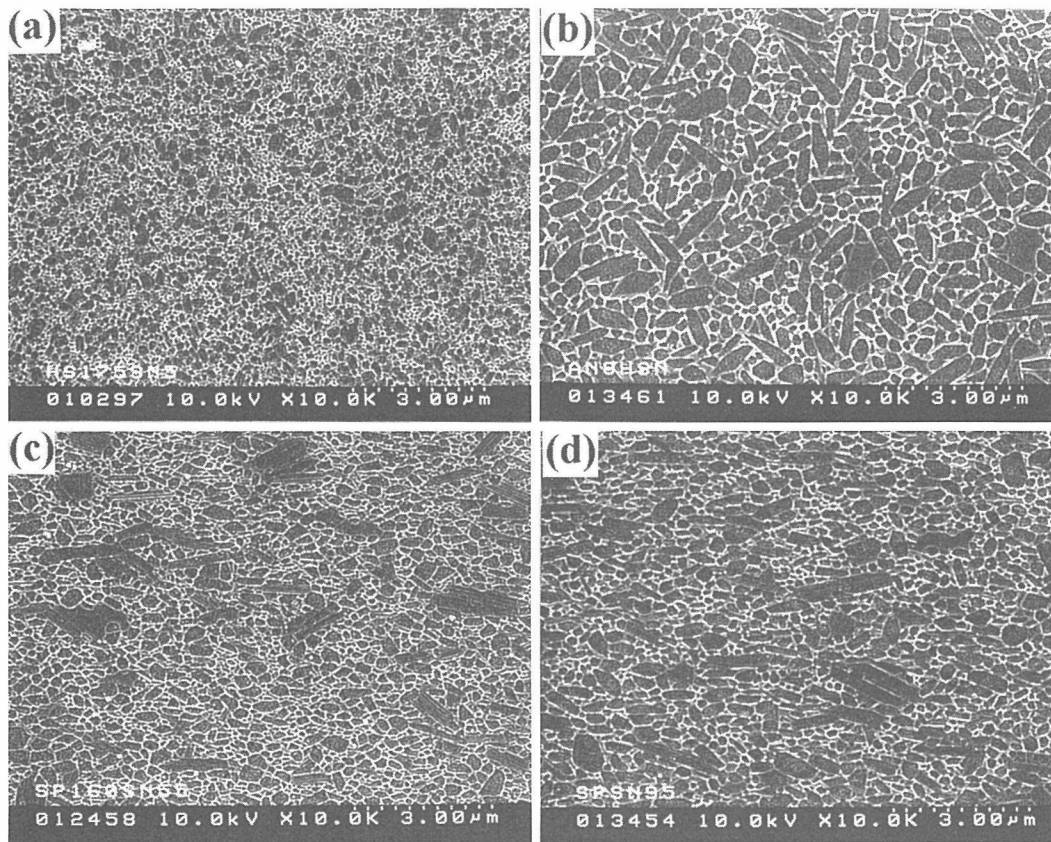


Fig. 3.7 SEM micrograph from the surface parallel to stress axis, (a) hot-pressed (b) annealed, and compressed sample to a true strain of (c) -0.55, and (d) -0.95.

に 8 時間熱処理して安定組織を発現させたもの、(c) は 40MPa, 1600°C で -0.55 の歪み (初期厚さの約 58% まで変形) まで塑性変形したもの、(d) は -0.95 の歪み (初期厚さの 39% まで変形) まで圧縮したもの、である。この微構造はすべて圧縮応力に垂直方向から観察してある。変形と共に一部の粒子は柱状に成長し、外力に

垂直方向に配向していることが示されている。

粉末 X 線回折 (XRD) の結果からも、Fig. 3.8 のよう粉砕試料 (図中に “Powder” で表示) に比べて粒子が配向していることが分かる¹⁰⁾。圧縮方向と垂直な方向 ($\perp$ SP) と平行な方向 ($\parallel$ SP) では相対強度が異なり、窒化ケイ素粒子の c 軸が圧縮方向に垂直に配向してい

ることを意味し、SEM 写真で観察された柱状粒子は c 軸方向に発達したことになる。XRD による $\{002\}$ の極座標分布の測定結果は Fig. 3.9 である。真歪み -0.30 まで変形した試料 (Fig. 3.9(a)) では、一部の粒子が加工面に平行に配向している。試料はホットプレスで作製し、柱状試料の面に平行に c 軸配向している。極座標の中央に $\{002\}$ 配向が観察されるのはこのためである。真歪み -0.95 と大きく変形した Fig. 3.9(b) では、加工面に平行に c 軸配向がさらに進んでいる。塑性変形と共にすべての粒子が c 軸配向する傾向がある⁹⁾。

3.3.2 粒界相分布の変化

液相焼結した窒化ケイ素の粒子間には、化学組成によって多少の違いはあるが約 1 ナノメートルの厚さの

ガラス相が残留する¹¹⁾。これは、窒化ケイ素粒子同志のファン・デア・ワールス力による引力と電氣的 2 重層に起因する斥力のバランスによると考えられている¹²⁾。この理論によると、粒子が近づき粒界相の厚さが減少すると斥力が大きく働くことになる。従って、粒界が完全に排除されるには極めて大きな応力が必要と予測される。理論に基づき、界面と応力の垂直線との角度 (θ) および固/液界面の安定化エネルギーに対応する係数 (η_0) の関数として粒界厚さが算出できる。外部応力 33 MPa, 1600°C における結果を Fig. 3.10 に示す。この図から、粒界が応力に垂直に近づくほど (θ が小さい)、また係数 η_0 が低いほど厚さが減少することが分かる。しかし、最小の値でも 0.5 ナノメートル程度と予測され、完全には排除できないはずである。

ホットプレスで作製したナノセラミックスで測定した界面厚さの分布は Fig. 3.11 となる。平均厚さは 1.06 ナノメートルであるが、粒界が完全に排除され、窒化ケイ素粒子同士が直接結合したものが少数観察され

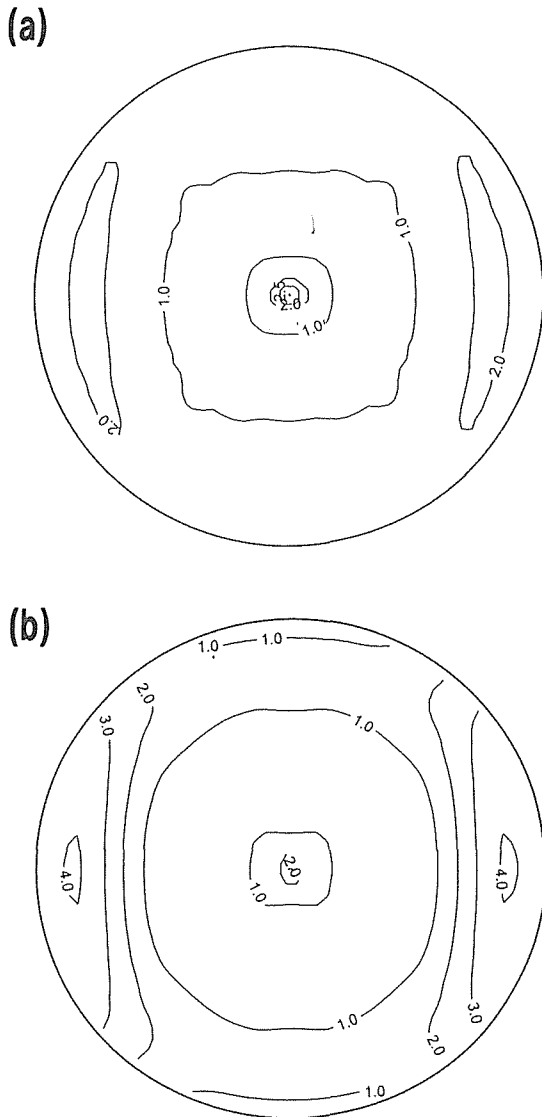


Fig. 3.9 Calculated basal $\{002\}$ pole figures of compressed β - Si_3N_4 sample to a true strain of (a) -0.30 , and (b) -0.95 .

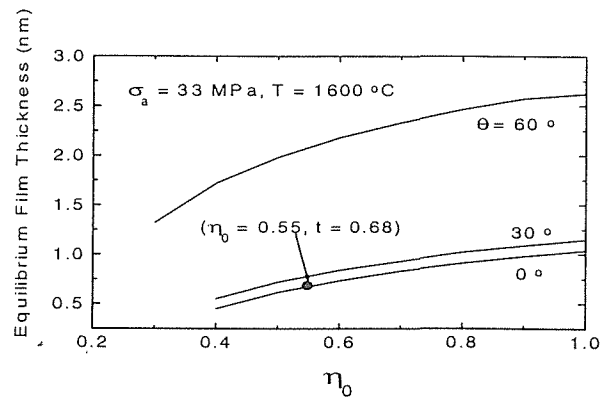


Fig. 3.10 Equilibrium film thickness calculated as a function of the parameter η_0 at 1600°C under a stress of 33 MPa.

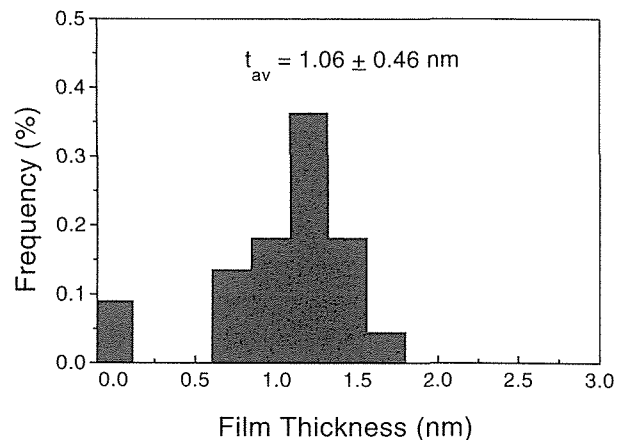


Fig. 3.11 Observed distribution of grain boundary film thickness in as-sintered materials.

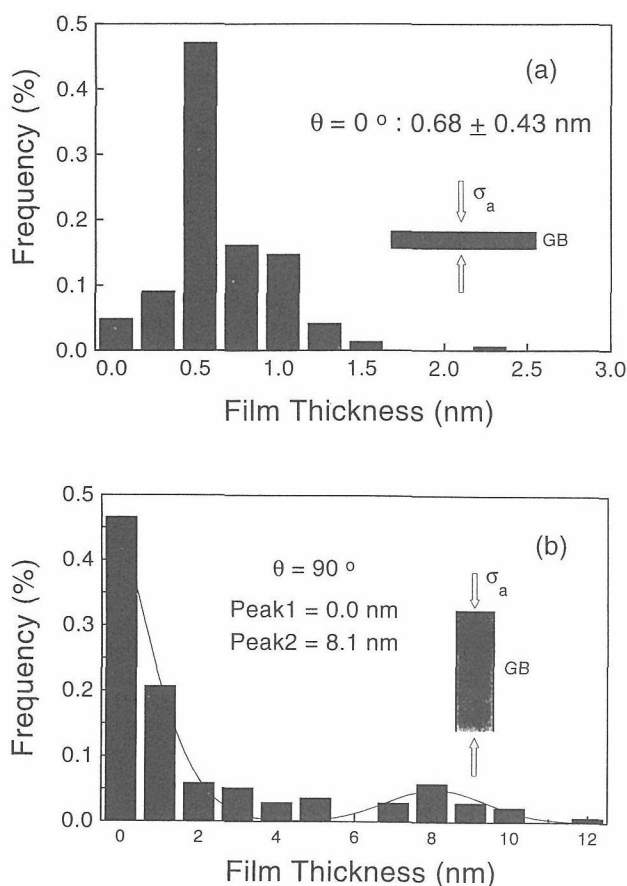


Fig. 3.12 Observed distribution of grain boundary film thickness in superplastically deformed silicon nitride (a) perpendicular to the applied stress and (b) parallel to applied stress.

た¹³⁾。この事実は、部分的な応力が高くなる場合に起こると推定されるが、計算された応力よりかなり低い応力でも粒界相が排除されることを意味する。1600°C、33MPaの応力下、 5×10^{-4} /sの変位速度で真歪み1.1（初期厚さの1/3）まで変形させ、加工後の粒界厚さを測定した^{14,15)}。応力に垂直の界面厚さは0.68ナノメートルと平均として厚さが小さくなり (Fig. 3.12(a) および Fig. 3.13(a))、応力によってこの方位の粒界相が排除されていることが分かる。一方、応力に平行な（試料が伸びる）方向では、Fig. 3.12(b) のように2重の分布を持つ。直接結合の割合が大きく増加すると共に、少数の界面には8ナノメートル付近の厚い粒界が観察される。異常に厚くなった粒界を Fig. 3.13(b) に示す。実験で使用する程度の低い応力でも、応力が集中する部分から粒界相が排除されるとのこの事実に基づき、最近では粒界相の厚さとそれに影響する因子についての新たな理論が提案されている¹⁶⁾。

本研究で観察された結果は、ガラス相の移動が大きく塑性変形に寄与することと、板状に伸びる方向には

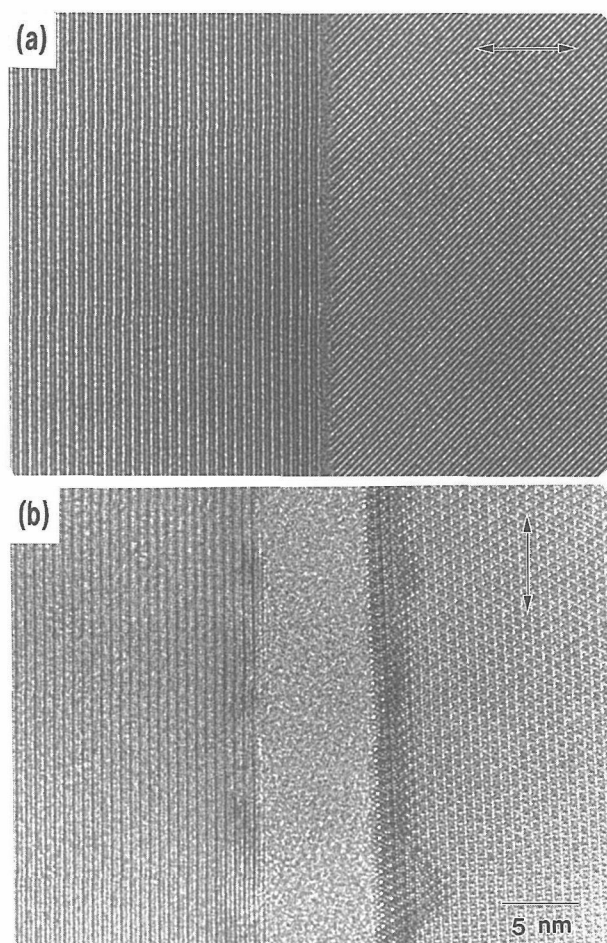
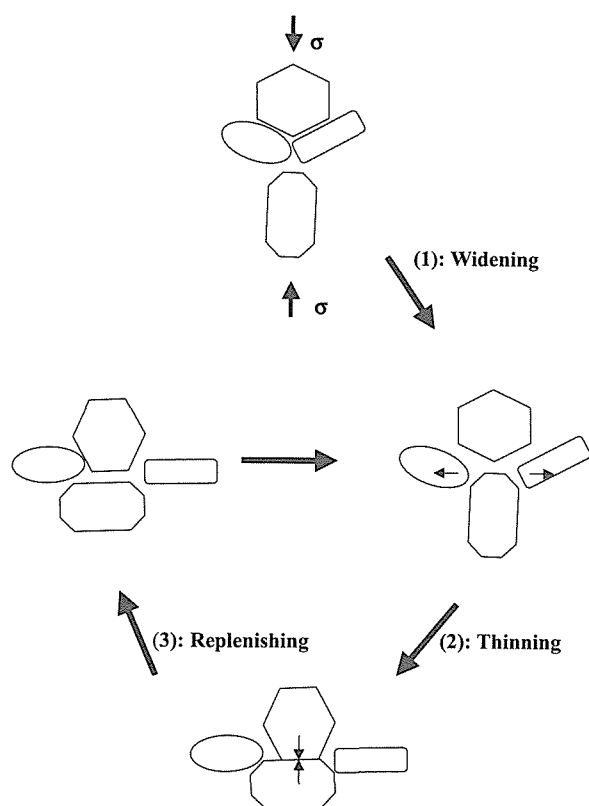


Fig. 3.13 High-resolution TEM micrograph of grain boundary glass film in superplastically deformed silicon nitride (a) perpendicular to the applied stress and (b) parallel to the applied stress.

圧縮から引張りへの大きな応力分布があることを意味する。塑性変形機構としては、Fig. 3.14のように粒子位置が変化すると同時に集中応力も周期的に変化し、試料が破壊せずに大きく変形するモデルが考えられる。

参考文献

- 1) F.Wakai, Y.Kodama, S.Sakaguchi, N.Murayama and K. Niihara, Nature 344, 421 (1990).
- 2) I.W.Chen and S.L.Hwang, J. Am. Ceram. Soc. 75, 1073 (1992).
- 3) A.Rosenflanz and I.W.Chen, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1341 (1997).
- 4) J.A.Schneider and A.K.Mukherjee, Ceram. Eng. Sci. Proc. 17,341 (1996).
- 5) M.Mitomo, H.Hirotsuru, U.Suematsu and T.Nishimura, J. Am. Ceram. Soc. 78, 211 (1995).
- 6) J.G.Wang and R.Raj, J. Am. Ceram. Soc. 67, 399 (1984).



- 7) G.D.Zhan, M.Mitomo, T.Nishimura, R.J.Xie, T.Sakuma and Y.Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc. 83, 841 (2000).
- 8) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, Acta Mater. 48, 2373 (2000).
- 9) R.J.Xie, M.Mitomo, W.J. Kim, Y.W.Kim and G.D.Zhan, J. Mater. Res. in print.
- 10) G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, J. Am. Ceram. Soc. in print.
- 11) H.J.Kleebe, M.K.Cinibulk, R.M.Cannon and M.Ruehle, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1969 (1993).
- 12) D.R.Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 70, 15 (1987).
- 13) C.M.Wang, M.Mitomo, T.Nishimura and Y.Bando, J. Am. Ceram. Soc. 80, 1213-21 (1997).
- 14) G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, J. Mater. Res. 15, 1551-5 (2000).
- 15) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie, Y.Ikuhara and T.Sakuma, Ceram. Trans. Am. Ceram. Soc. 118, 471 (2000).
- 16) H.J.Choi, G.H.Kim, J.G.Lee and Y.W.Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2821 (2000).

Fig. 3.14 Schematic representation of grain sliding mechanism by the redistribution of grain boundary glassy phase

第4章 炭化ケイ素の超塑性変形

4.1 酸化物助剤によるナノセラミックスの変形

第2章で作製した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の助剤によるナノセラミックスの塑性変形速度を測定した。1750°Cで圧縮試験した結果は Fig. 4.1である。60MPa程度の応力下でも $10^{-3}/\text{s}$ と大きな変形速度が得られた^{1,2)}。 $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ の初期歪み速度で設定した場合、真応力-真歪みの関係は Fig. 4.2のようで、必ずしも温度の上昇によって変形速度は上昇しない。塑性変形の見掛け上の活性化エネルギーは680KJ/molであった。この値はCの粒界拡散に相当すると考えられるが、SiC中のSi, Cの自己拡散係数の910, 815KJ/mol よりかなり低い。

塑性変形中には粒子が成長するのが認められた。例えば、1750°Cで-0.45の真歪みまで圧縮変形すると、粒径は96から150ナノメートル(nm)に成長する。しかし、加工と同じ温度で同じ時間熱処理した後の静的粒成長の結果も同じであり、動的粒成長は顕著ではない。つまり、圧縮下での粒成長は加工温度と時間のみの関数である。この材料を引張り試験した結果は Fig. 4.3のように45%程度の伸びで破壊してしまう。Fig. 4.4は引張り試験後の組織で、変形によって気孔が成長しており、キャビテーションが起こっていることが分かる³⁾。この過程は、固体から気相成分が分解することによっても促進される。この材料は、加圧による塑性変形性

は十分であるが、引張り下での加工性は十分ではないことが分かる。これは粒界相の粘性が低いことと高温での安定性が低いことが原因であると推定される。Fig. 4.4の組織は同じ程度の歪み後なので、歪み速度が小さいほど加工時間は長いことになる。図から歪み速度が

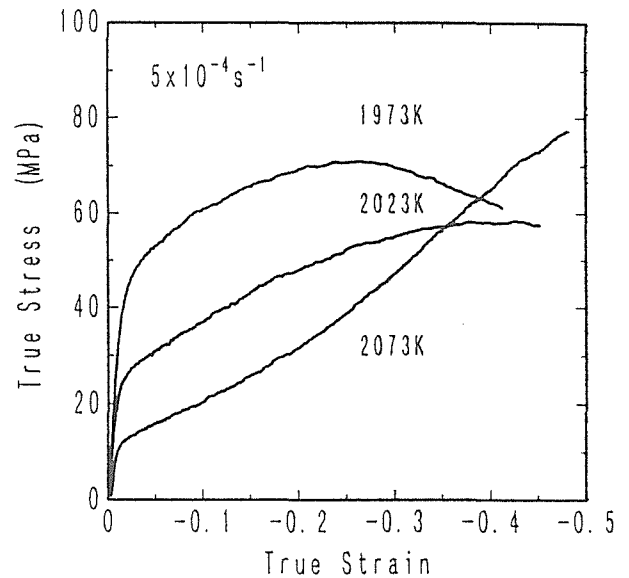


Fig. 4.2 True stress-true strain curve at an initial strain rate of $5 \times 10^{-4}/\text{s}$ under compression.

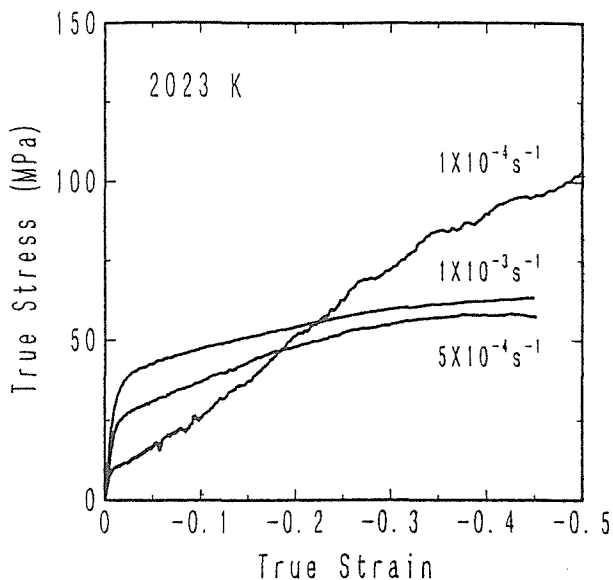


Fig. 4.1 True stress-true strain curves of SiC nanoceramics under compression at 1750°C.

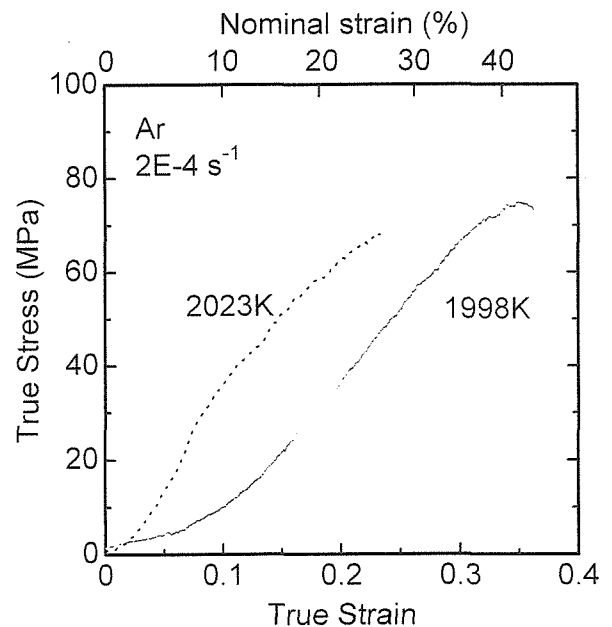


Fig. 4.3 True stress-true strain curve at an initial strain rate of $2 \times 10^{-4}/\text{s}$ under tension.

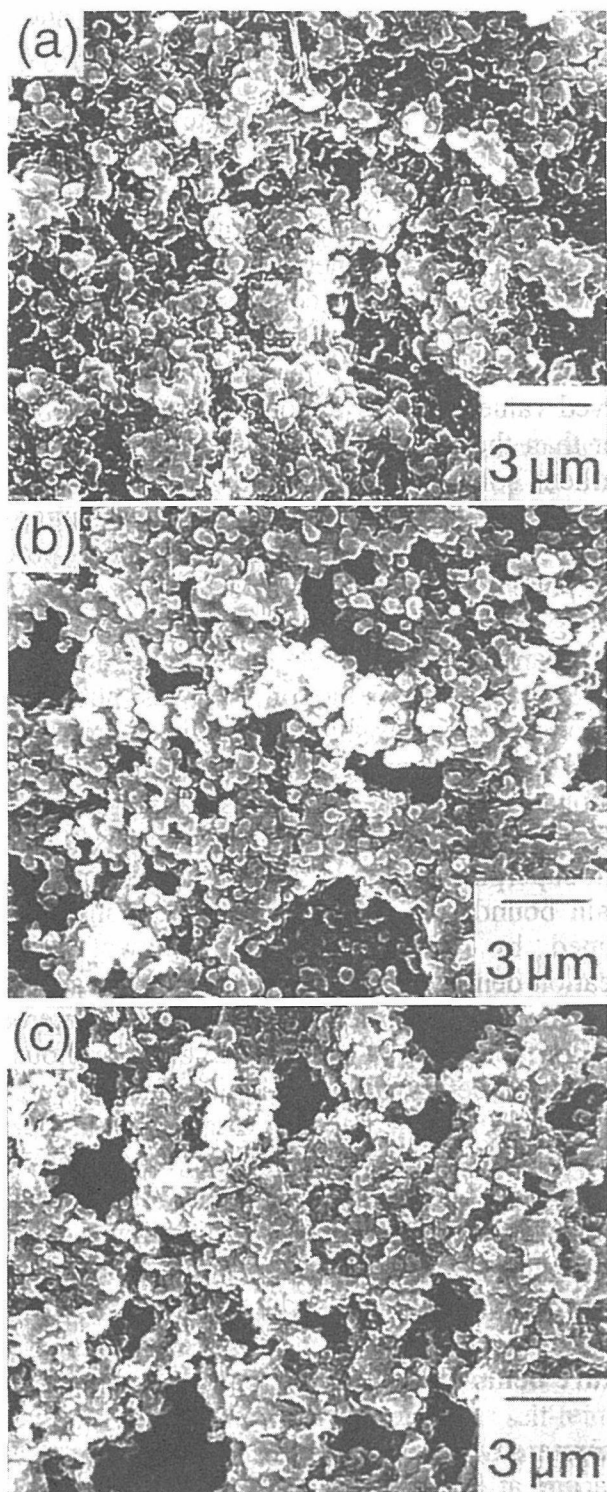


Fig. 4.4 The change of microstructure after deformation by different strain rate at 1750°C, (a) $2 \times 10^{-4}/s$, (b) $3.5 \times 10^{-4}/s$, and (c) $5 \times 10^{-4}/s$.

大きいほどキャビテーションが顕著である。粒界相の粘性が低いと、粒子が再配列して応力集中を分散する過程より粒子間に微小亀裂が生成してしまうと推定される。そこで、粘性の問題を検討するためCaOを含まない他の酸化物系の助剤を検討した。

Fig. 4.5は、種々の酸化物添加による炭化ケイ素ナノ

セラミックスの、1725°Cにおける引張り試験の結果を示す。AYCで示したのは上記の結果、6Y3Aは6% Y_2O_3 と3% Al_2O_3 の結果である。YAG ($Y_5Al_3O_{12}$)添加による材料が最も高い延性を持つ。最適条件下では60%の伸びが得られた。50%伸びた後破断した試料を加工前と比較してFig. 4.6に示す。Fig. 4.5では変形するに従い加工圧が増加する加工硬化が認められるが、材料組織は変形と共に顕著な粒成長が起こっている。たとえば、1750°Cで $2 \times 10^{-4}/s$ の歪み速度で50%の伸びまで引張り試験した後では、粒径が約500nmに成長している。

酸化物助剤の場合は、低温で有効な助剤を検討した関係上、全ての助剤系で焼結過程および加工過程で $\beta \rightarrow$

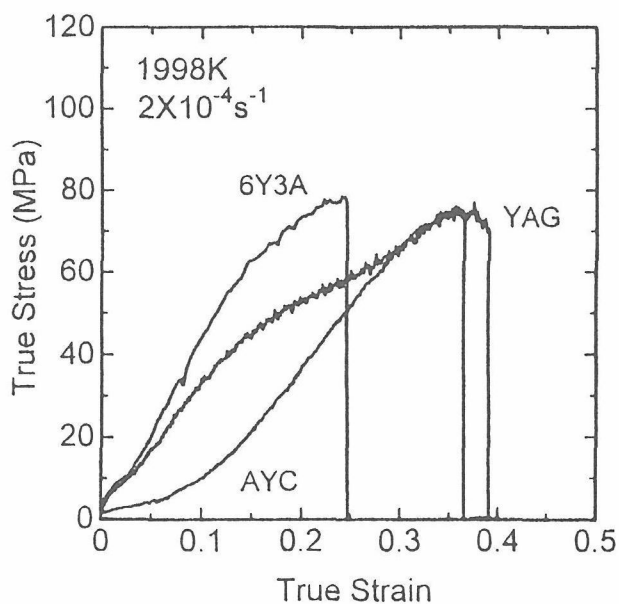


Fig. 4.5 Tensile tests at 1725°C revealing the best ductility with YAG addition.

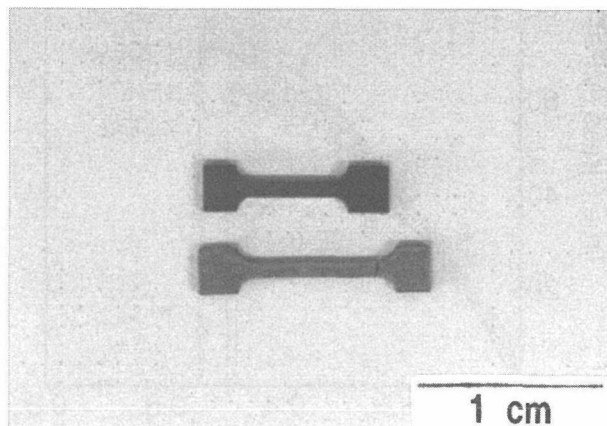


Fig. 4.6 Before (above) and after tensile test (below), of a specimen with YAG addition which shows about 50 % elongation.

α の相転移は観測されない。しかし、加工温度における粒成長速度が大きいのが、加工硬化およびその結果である低加工性（低延性）の原因となる。

4. 2 酸窒化物助剤によるナノセラミックスの変形

2. 3. 4で述べたように、2種類の酸窒化物液相を利用してナノセラミックスを作製した。G1(SiO₂: 3.78%, MgO: 0.98%, Al₂O₃: 1.17%, Y₂O₃: 2.13%, AlN: 0.98%) および G2 (Al₂O₃: 5.02%, Y₂O₃: 3.32%, AlN: 0.66%) とした。

G1 組成の助剤添加による材料の、窒素中での1775°Cにおける変形挙動は Fig. 4.7のように酸化物添加より多少延性が改善され70%以上の伸びを示した。2000°Cでも相転移は観察されないことから、酸窒化物が共存下では β 型の安定性が高い^{4,5)}。組織が安定であるのに延性が十分でないのは、高温における粒界の液相の粘性が低くキャビテーションが防げないためと推定される。図にあるように、加工速度に依存せずほぼ一定の歪みで試料が破断する点もこの推定と一致する。

そこで、熔融温度がより高いG 2組成の助剤による材料の特性を検討した。窒素中、1750°Cにおける圧縮変形は Fig. 4.8のように酸化物助剤による結果 (Fig. 4.1)とほぼ同じであった。ところが、1775°Cにおいて 2×10^{-5} /s と低い歪み速度での引張りでは大きな伸びが達成された (Fig. 4.9)。ただし、図のように加工硬化現象が顕著であった。静的試験（熱処理）での粒成長速度は小さかったが、動的粒成長は大きいことを示唆

する。それにもかかわらず、Fig. 4.10のように最大170%の伸びが得られた^{6,7)}。これは酸窒化物の共存下では β 型炭化ケイ素の構造および組織が安定化されるためである⁸⁾。真応力-真歪みの関係は Fig. 4.11のように応力指数(n)が2であった。塑性変形の見掛け上の活性化エネルギーは776KJ/mol と酸化物助剤の場合より高い値であった。粒界における拡散律速に対応する値と考えられる。

Wiederhorn 等⁹⁾は窒化ケイ素材料のクリープ特性を圧縮と引張りで試験し、その変形機構が全く異なることを明らかにした。圧縮下では粘性流動や界面拡散の

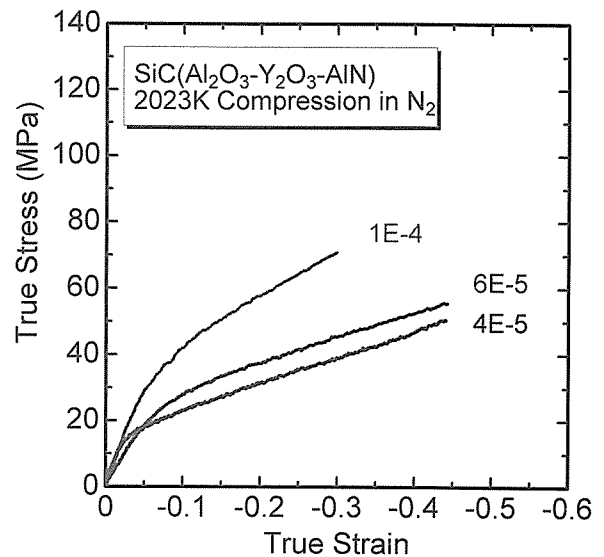


Fig. 4.8 True stress-true strain curves for materials with G2 glass under compression at 1750°C.

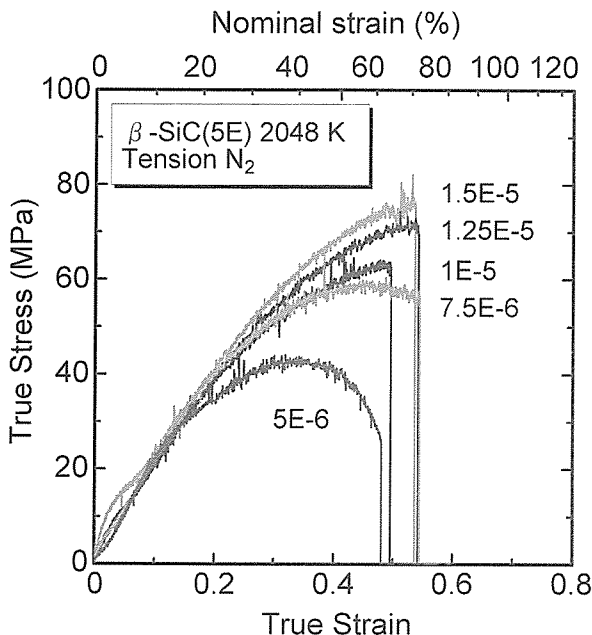


Fig. 4.7 True stress-true strain curves for materials with G1 glass under tension at 1775°C.

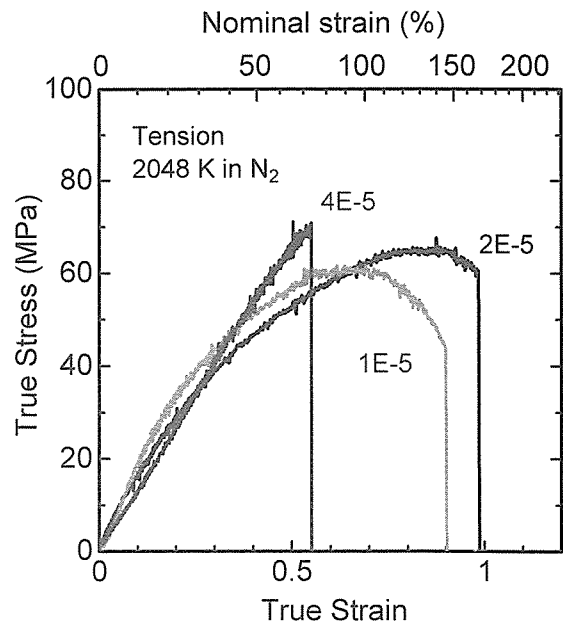


Fig. 4.9 True stress-true strain curves for materials with G2 glass under tension at 1750°C.

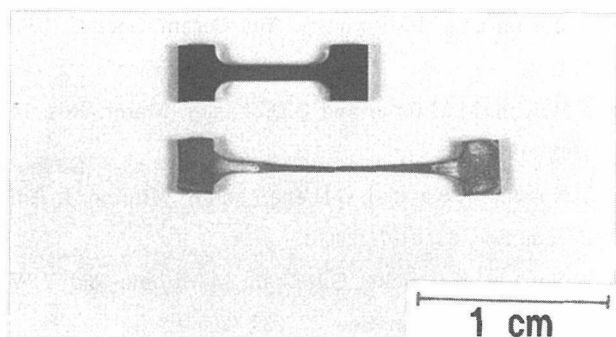


Fig. 4.10 Before (above) and after (below) tensile deformation showing 170 % elongation.

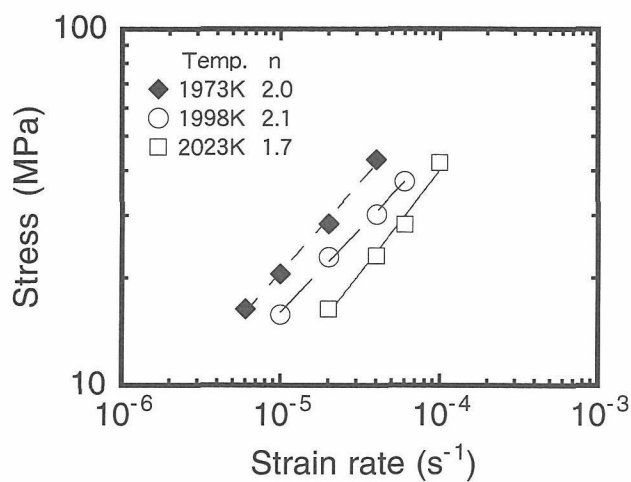


Fig. 4.11 Plot of true stress and strain rate to give stress exponent(n).

ような焼結機構と基本的には同じである。引張り下ではキャビテーションが主な機構で、歪み量と密度低下が比例関係にある。このため、引張り下では圧縮下の100倍以上の変形速度を示す事実も報告されている。本研究のG2組成の助剤による材料では、Fig. 4.8およびFig. 4.9にあるようにほぼ同じ変形温度である。この事実は、この材料がキャビテーションに対し高い抵抗を持つ特徴があることを示している。

本研究の結果、G2組成の酸窒化物助剤で作製した炭化ケイ素ナノセラミックスは超塑性変形の温度、歪み速度および伸び量とも世界で最高の水準に到達した。

4.3 変形過程における組織変化

酸化物助剤を使用したナノセラミックスは、加圧下での加工性は優れるが、引張り下では成形性が劣る。これは粒界相が高温で不安定で熱分解することや粒界相の粘性が低いことで、キャビテーションが顕著である。その上、引張り試験中には大きな動的粒成長を示す¹⁰⁾。

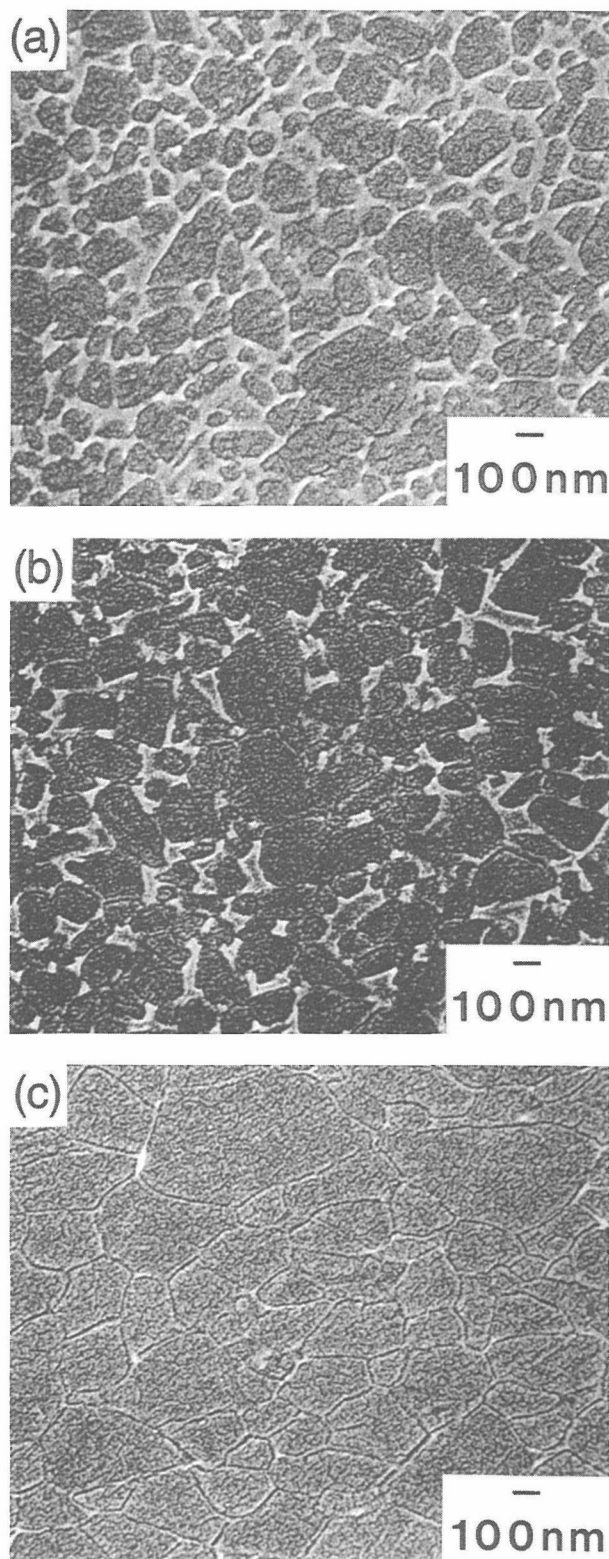


Fig. 4.12 Microstructure of materials, (a) before deformation, (b) after compressive deformation at $6 \times 10^{-5}/s$ at $1725^{\circ}C$, and (c) after tensile deformation at $1 \times 10^{-5}/s$ at $1750^{\circ}C$.

G2組成の酸窒化物助剤による材料では、Fig.4.12に示すように粒成長が顕著ではない。圧縮応力下で33%歪んだ後でも、Fig. 4.12(b)のように加工前の粒径の2

倍程度である^{6,7,11)}。153%の伸びを示した後の微構造は、Fig. 4.12(c)のように引張り応力（水平方向）の方向に伸びているが、極端な粒成長は示さない。また、酸化物助剤の場合のようにキャビテーションを示さないのも特徴である。

参考文献

- 1) T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines", p. 707 (Technoplaza, Tokyo, 1998).
- 2) T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "Superplasticity and Superplastic Forming 1998", P.247 (Minerals, Metals and Materials Society, USA, 1998).
- 3) T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, M.Mitomo and F.Wakai, "9th CIMTEC, Part D", p. 25 (Techna, Italy, 1999)
- 4) Y.W.Kim and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 82, 2731 (1999).
- 5) Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, J. Mater. Res. 14, 4291 (1999).
- 6) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2497 (2000).
- 7) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W. Kim, J. Eur. Ceram. Soc. 22, 237 (2002).
- 8) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2781 (2000).
- 9) W.E.Luecke, S.M.Wiederhorn, B.J.Hockey, R.E.Krause and G.G.Long, J. Am. Ceram. Soc. 78, 2085 (1995).
- 10) C.M.Wang, M.Mitomo and H.Emoto, J. Mater. Res. 12, 3266 (1997).
- 11) T.Nagano, K.Kaneko, Y., G.D.Zhan, M.Mitomo and Y. W. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 84, 2045 (2001).

第5章 超塑性の応用

5.1 超塑性加工による自己複合化材料の創製

窒化ケイ素ナノセラミックスを低温焼結で作製する研究から、塑性加工で窒化ケイ素-酸窒化ケイ素系の自己複合化材料を作製する方法を見出した。

窒化ケイ素超塑性材料の場合と同様に、微細な β 型窒化ケイ素粉末に焼結助剤として7重量%のコーゼライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) を加え、20MPaの加圧下、1750°Cで5分ホットプレスして焼結体を合成した。XRDによる分析では、 β 型窒化ケイ素のみであり、焼結助剤はガラス相となっている。この材料は、1750°Cで1時間以上熱処理すると窒化ケイ素と助剤中のシリカが反応して酸窒化ケイ素を生成する。酸窒化ケイ素粒子はその結晶構造（斜方晶）を反映して柱状に成長する。このため、得られた窒化ケイ素-酸窒化ケイ素系複合材料は微細な窒化ケイ素の中に少数の柱状の酸窒化ケイ素粒子が成長した自己複合材料となる^{1,2)}。窒化ケイ素-シリカ系を含む多くの研究がなされているにもかかわらず、このような複合組織が得られなかった。従来の研究では窒化ケイ素として α 型粉末が用いられ、焼結過程で柱状の窒化ケイ素粒子が成長するため見出されなかったためである。

本研究では、 β 型窒化ケイ素-コーゼライト系ガラスから成る材料を作製し、その塑性加工性や加工中の微構造発現過程を調べた。窒化ケイ素材料の1600°Cにおける真応力-真歪みの関係は、Fig. 5.1のように広い範囲で平坦で加工硬化が起こらなかったことを現して

いる。また、加工圧と歪み速度の関係は Fig. 5.2のように応力係数 (n) がほぼ1を与える。これらの挙動は第3章で示した窒化ケイ素ナノセラミックスと同様であり、界面での拡散が塑性加工の律速過程と推定される^{3,4)}。事実、塑性加工の見掛け上の活性化エネルギーは20MPa下で480KJ/molと窒化ケイ素の値450KJ/mol⁵⁾に極めて近い。加工後の組織を観察すると熱処理した場合と同様な窒化ケイ素-酸窒化ケイ素自己複合材料が得られる (Fig. 5.3)。異なる点は、塑性加工後の試料では大部分の酸窒化ケイ素粒子が加工方向に垂直に

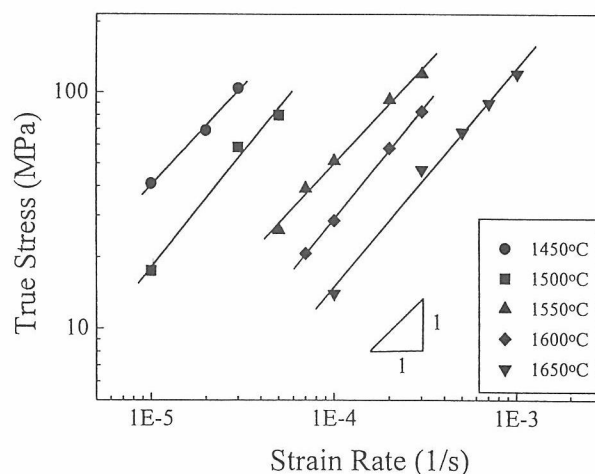


Fig. 5.2 Plot of true stress and strain rate to give stress exponent $n \approx 1$.

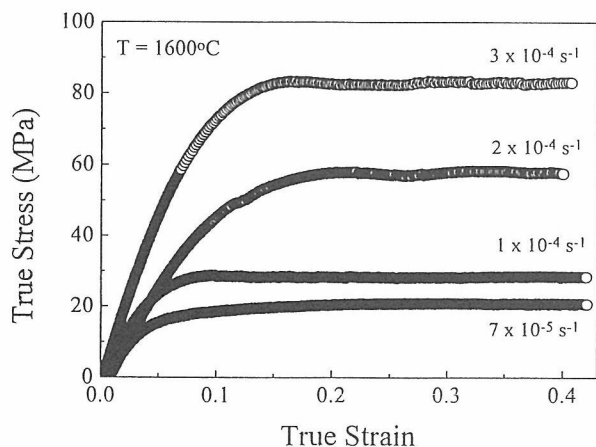


Fig. 5.1 Typical true stress-true strain curves under compression at 1600 °C.



Fig. 5.3 TEM micrograph of deformed material at 1550°C under $1 \times 10^{-4}/s$ to a true strain of -0.40 , which shows well-aligned rod-like $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ grains.

配向していることである。加工後のマトリックス粒子は Fig. 5.4 のように窒化ケイ素ナノセラミックスと同様に約200nm の均一な粒子から成り、これが加工性が良好な理由である。酸窒化ケイ素粒子の中には球状の窒化ケイ素が Fig. 5.5 のように内包され、その粒子の表面から核形成が起こることと粒成長が極めて大きいことを示唆する。

本研究で使用した助剂量で、シリカ分が完全に反応して $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ になると仮定すると約22モル%となる。1600°Cでの塑性加工過程における柱状粒子 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) の生成量を単なる熱処理の場合と比較して Fig. 5.6 に示す。明らかに塑性加工によって反応が促進されたことが分かる。このように、超塑性材料と塑性加工後の材料の微構造が異なるのは、Fig. 5.7 のように低温で焼結が進行し、高温で酸窒化物生成の化学反応が進むた

めである。これは中間の温度域でシリカ分を主とする遷移的液相が存在したため、図の斜線で示す範囲が塑性加工に適している領域となる⁶⁾。塑性加工後は、粒界のガラス相が減少するため機械的性質は向上する。このように遷移的液相と応力誘起化学反応が自己複合化組織の発現に有効であった。

塑性加工後のマトリックス粒子 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) と柱状粒子 ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) の加工面における配向性を XRD による極座標で示すと Fig. 5.8 になる。窒化ケイ素の c 軸は加工方向に垂直に配向しているが、配向なしの場合の2.5倍程度の優先配向に過ぎない。一方、酸窒化ケイ素粒子の a 軸は加工方向に平行に極端な優先配向を示す。このことは、Fig. 5.9 にも示されるように、柱状に伸びる方向 (c 軸) が加工方向に垂直に強く配向したことを意味する^{6,7)}。この配向のため、塑性加工の進行と共に

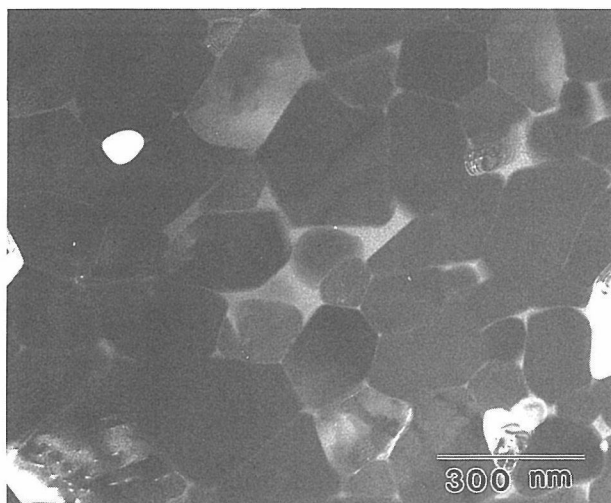


Fig. 5.4 TEM micrograph of matrix grains in deformed material at 1550°C under 1×10^{-4} /s to a true strain of -0.40.

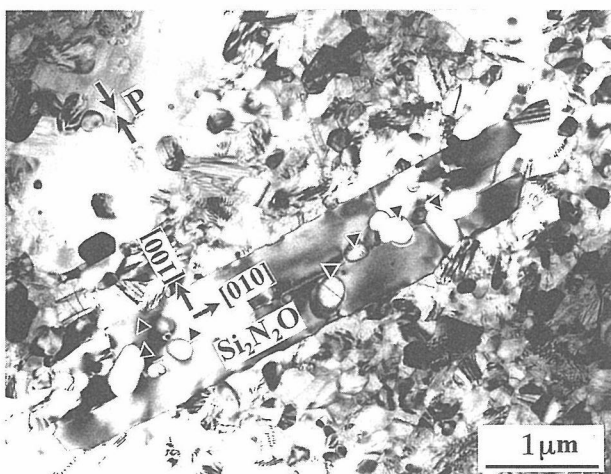


Fig. 5.5 TEM micrograph of the deformed material to a true strain of -0.70, showing anisotropic grain growth of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ vertical to the compressive direction.

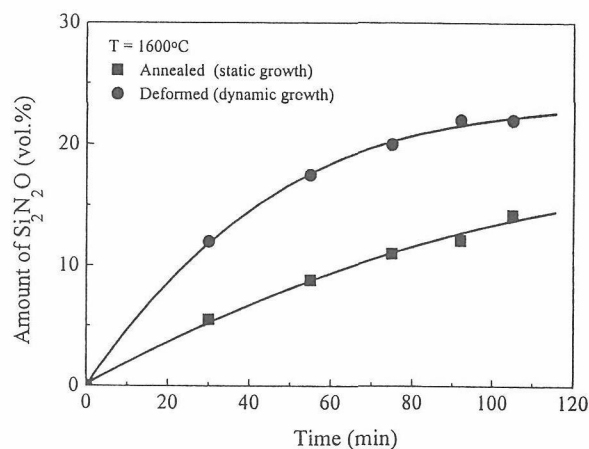


Fig. 5.6 Amount of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ as a function of time at 1600°C under static and dynamic conditions.

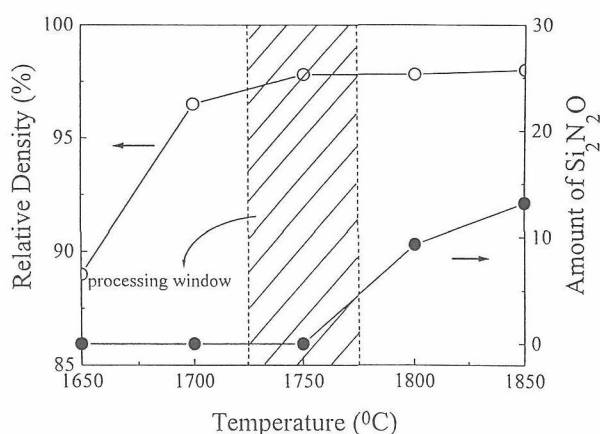


Fig. 5.7 Relative density and the amount of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ as a function of sintering temperature for 5 min. The processing window appeared due to the presence of transient liquid phase.

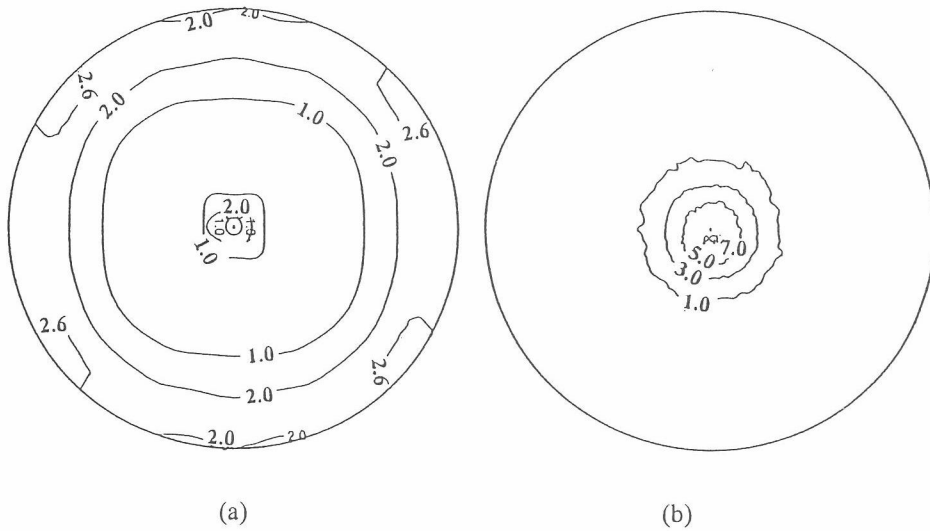


Fig. 5.8 Pole figures of the material deformed at 1600°C to a true strain of -0.70, (a) calculated (002) pole figure of the β - Si_3N_4 grains, and (b) measured (200) pole figure of the $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase.

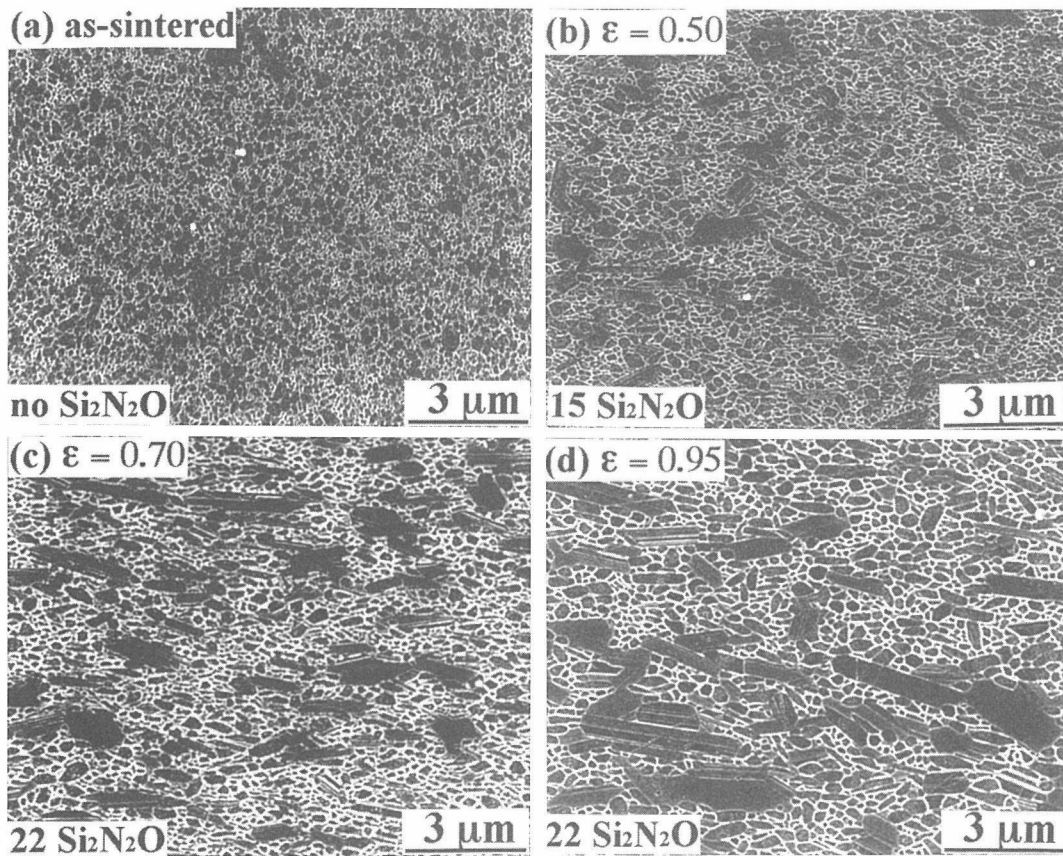


Fig. 5.9 SEM micrograph to reveal in-situ growth of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ grains during deformation at 1600°C, (a) as-sintered, and deformed to a true strain of (b) -0.50, (c) -0.70, and (d) -0.95.

材料の複合化が進むにもかかわらず, Fig. 5.1のように加工硬化が起こらない。このことは柱状粒子の接触(パーコレーション)が起こらない限り, 複合組織化が塑性加工の障害にならないことを示唆する。複合組織の発現は, 強度や破壊靱性の向上にも有利である。破壊靱性値の方向性を Fig. 5.10に示す。加工面では, 塑性

加工の進行と共に破壊靱性が向上している⁸⁾。

5. 2 窒化ケイ素セラミックスにおける延性-脆性転移

セラミックスの超塑性を加工に応用するには, 加工温度が大きく影響する。高温では温度自身のみでなく材料と加工治具との反応等も問題となる。そこで, 本

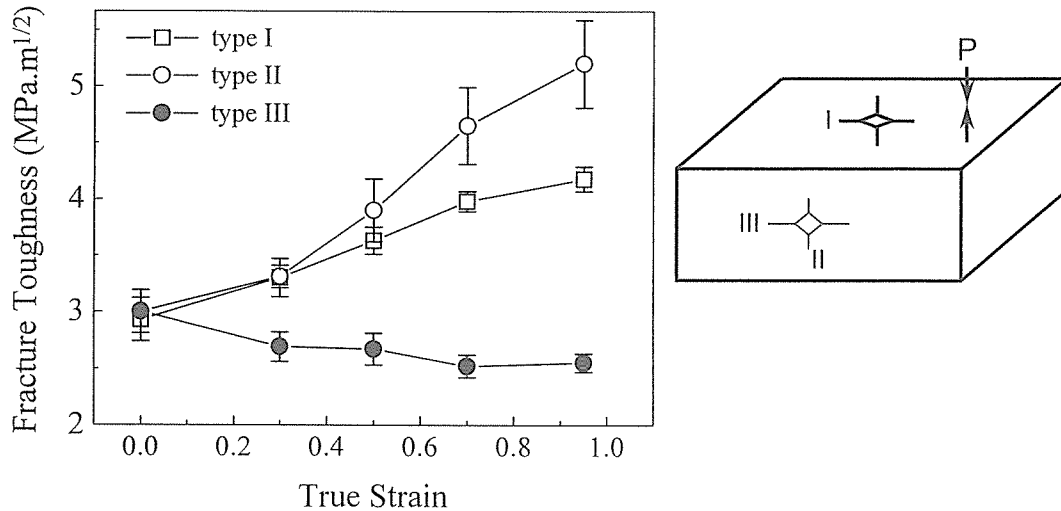


Fig. 5.10 Difference in measured fracture toughness in materials deformed at 1600°C.

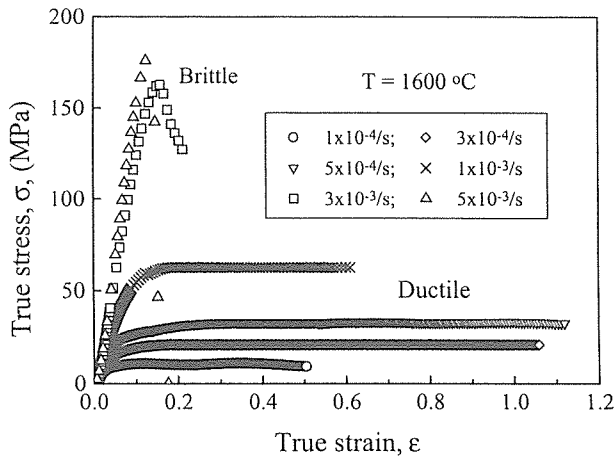
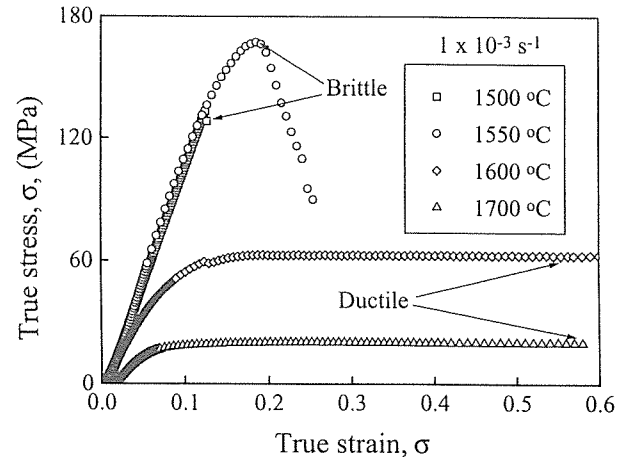


Fig. 5.11 Effect of deformation rate on ductile-brittle transition at 1600°C.

Fig. 5.12 Effect of deformation temperature on ductile-brittle transition at a strain rate of $10^{-3}/s$.

研究では塑性変形温度の低い窒化ケイ素について、加工の実用化に関する基礎データを得る研究を行った。

塑性加工の問題を検討するには、延性－脆性転移状況を調べ、塑性変形領域を温度および加工速度との関連で把握する必要がある。圧縮応力下、1600°Cで歪み速度を変えた時の変形挙動の変化を Fig. 5.11 に示す。 $1 \times 10^{-3}/s$ 以下の変形速度では超塑性変形（延性）であり、 $1 \times 10^{-3}/s$ 以上になると脆性破壊をする。 $1 \times 10^{-3}/s$ の一定速度で温度を変えた場合は Fig. 5.12 のように1600°C以上では延性、1550°C以下では脆性である。この延性－脆性転移を温度および歪み速度との関係で示すと Fig. 5.13 になる⁹⁾。脆性破壊した試料は数個から成る破片に破壊されるが、破片の内部には微小亀裂は生成していない。また、延性領域内でも試料の表面の一部に亀裂が生じていた（図内に四角で表示）が、内部には亀裂（キャビテーション）は認められない。

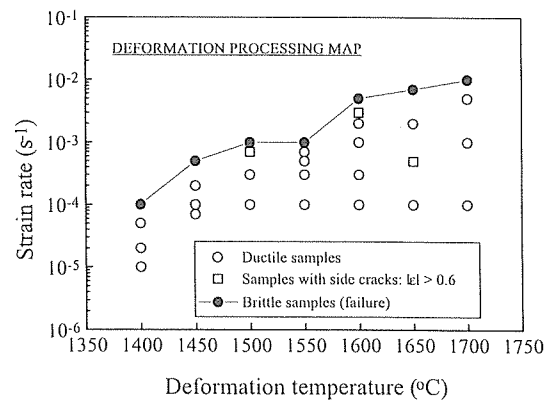


Fig. 5.13 Deformation map to show the critical strain rate for ductile-brittle transition at various temperatures.

この図から従来材料に比べ歪み速度の温度依存性が小さく、1400°Cでも $10^{-4}/s$ に近い高速変形することが分かった。また、1550°Cを境に上下の領域に分かれてい

るのは、塑性変形機構が異なる¹⁰⁾ことに対応すると考えられる。

円柱状の超塑性材料を黒鉛型に入れ1600°Cで加工試験をした結果が Fig. 5.14で、金属やプラスチックのように容易に複雑形状に成形できた。

5.3 窒化ケイ素セラミックスの接合

窒化ケイ素同士や金属との接合はセラミックスの実用上不可欠な技術である。窒化ケイ素の接合で最も一般的なのは、活性金属を利用した方法である。耐熱性が500–600°Cと低い問題があり、酸化物セラミックスを利用した方法も検討されている。最近ではセラミックスと酸化物の混合物を接着材として窒化ケイ素同士を接合し、900°C程度の耐熱性が達成されている¹¹⁾。

本研究では、 β -サイアロン系の超塑性材料を利用した接合を検討した。接合材料として Si_3N_4 : 52.6(重量)%, AlN : 17.03%, Al_2O_3 : 26.3%, Y_2O_3 : 3.8%を用い、30MPaの圧力下、1550°Cで30分ホットプレスして超塑性 β -サイアロンを得た。2個の窒化ケイ素の間に

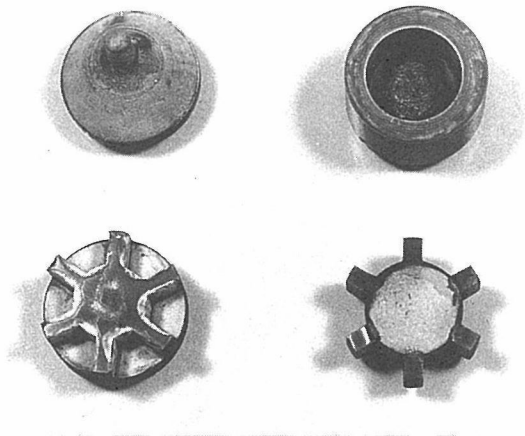


Fig. 5.14 Test shaping of complex components through superplastic deformation.

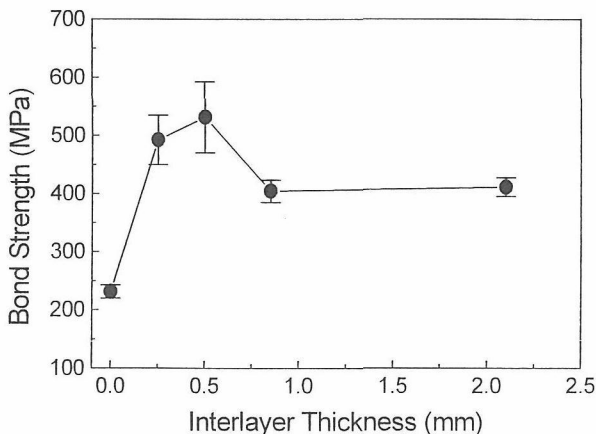


Fig. 5.15 Bonding strength as a function of interlayer thickness.

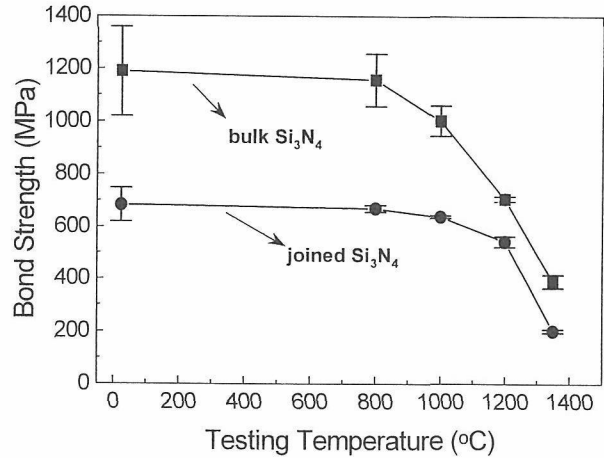


Fig. 5.16 Temperature dependence of bonding strength as compared with bulk silicon nitride.

接合層をはさみ、極めて低い圧力(5 MPa)を加え1550°Cで2時間焼結後、1600°Cで2時間熱処理した。接合の4点曲げによる強度は Fig. 5.15のように、接合層の厚さによって変わり0.5mmに極大を持つ。接合層の厚さが0.6mmの場合の接合強度の温度依存性を母材の窒化ケイ素の挙動と比較して Fig. 5.16に示す¹²⁾。1200°C程度まで大きな強度低下がなく、極めて耐熱性の高い接合が得られた。低温強度と比較した高温での相対強度は、母材より優れた特性を示す。

参考文献

- 1) H.Emoto, M.Mitomo, C.M.Wang, H.Hirotsuru and T. Inaba, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 527 (1998).
- 2) C.M.Wang, H.Emoto and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 81, 1125 (1998).
- 3) R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, Acta Mater. 48, 2049 (2000).
- 4) R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan and H.Emoto, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2529 (2000).
- 5) G.D.Zhan, M.Mitomo, T.Nishimura, R.J.Xie, T.Sakuma and Y.Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc. 83, 841 (2000).
- 6) R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim and Y.W.Kim, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3147 (2000).
- 7) R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, Ceram. Trans. (Am. Ceram. Soc.) in print.
- 8) R.J.Xie, M.Mitomo, F.F.Xu, G.D.Zhan and Y.Bando, J. Am. Ceram. Soc. submitted.
- 9) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, J. Mater. Res. submitted.
- 10) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, Acta Mater. 48, 2373 (2000).

- 11) R.J.Xie, M.Mitomo, L.P.Huang and X.R.Fu, J. Mater. Res. 15, 136 (2000). 12) R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan, L.P.Huang and X.R.Fu, J. Am. Ceram. Soc. 84, 471 (2001).

第6章 残された問題と将来の展望

本特別研究では、非酸化物系構造材料の代表である窒化ケイ素と炭化ケイ素の液相焼結過程における粒成長挙動や組織安定化を検討し、焼結温度よりかなり低い温度で超塑性変形する材料の開発に成功した。プロジェクト発足時に設定した目標はクリアしたが、これら超塑性材料が実際に塑性加工に実用化できる段階とは言えない。実際にセラミックス部品を作製するには、超塑性変形の温度と加工速度の点で十分ではない。窒化ケイ素で1400°C、炭化ケイ素では1700°C程度で $10^{-2}/s$ 以上の変形速度が必要と考えられる。

本研究では窒化ケイ素では250nm、炭化ケイ素では150nm以下の粒径から成るナノセラミックスが作製できた(第2章)。これはあくまで、微細粒子の焼結に伴う粒成長の抑制によるものである。焼結と共にオストワルド成長が起こるのは、通常の焼結と基本的には変わらない。従って、このような手法を取る限りセラミックスの粒径は原料より小さくはできない。本研究では、粒径が均一で微細な出発原料を用い、原料より微細な粒径となるプロセスの開発も意図したが、人員の制約から本格的に取り組むことができなかった。遷移的液相や相転移を巧妙に利用すれば可能と考えられる。将来、このような意図をもった研究が行われるよう期待する。

遷移的液相を利用した例として、本研究では窒化ケ

イ素/酸窒化ケイ素複合材料を研究した。塑性変形によって柱状の酸窒化ケイ素の生成が促進され、その配向度の定量的評価も極座標測定で可能となった(第5章)。最近 Bi2223 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_2$) 系超電導体に塑性加工と熱処理を繰り返し、配向性が高く臨界電流の大きな線材を作る研究が行われている。核形成と粒成長機構ならびに粒子配向評価に関する本研究の成果は、この方面の研究にも役立つと考えている。

塑性変形や粒子配向とは異なるが、本研究でできれば検討してみたかった問題は破壊挙動における粒径の効果である。資源およびエネルギーの節約の観点から、将来は機械部品の微細化はますます進展すると考えられる。ナノテクノロジーほど微細でなくとも、数十ミクロンから数ミリの範囲のマイクロマシン部品の実用化の可能性は高い。耐摩耗性、耐食性や精密性でセラミックス部品は他の材料にない特徴がある。従来のセラミックスの粒子径(最大径)は、数十ミクロンから数百ミクロンである。マイクロマシン部品の機械的特性としては、粒子1個の特性が大きく影響してバラツキが大きくなると予測される。本研究で開発したナノセラミックスは粒径が2桁から3桁小さいので、微小部品にした場合の機械的特性や信頼性が優れているはずである。将来この方面への応用が進展することを期待する。

第7章 研究成果

7. 1 発表論文

1. M.Mitomo, Y.W.Kim and H.Hirotsumu, "Fabrication of silicon carbide nanoceramics". J. Mater. Res. 11, 1601-1604 (1996).
2. H.Hirotsumu, M.Mitomo and T.Nishimura, "Grain Growth Behavior of Fine-Grained Silicon Nitride Ceramics", Mater. Sci. Forum. 204-206, 510-525 (1996).
3. C.M.Wang, M.Mitomo, T.Nishimura and Y. Bando, "Grain boundary film thickness in superplastically deformed silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc. 80, 1213-21 (1997).
4. C.M.Wang, M.Mitomo and H.Emoto, "Microstructure of liquid phase sintered superplastic silicon carbide ceramics", J. Mater. Res. 12, 3266-70 (1997).
5. 岡本祐介, 広崎尚登, 秋宗淑雄, 三友護, " α/β 相転移が窒化ケイ素の粒成長に及ぼす影響", 日本セラミックス協会論文誌 105, 476-8 (1997).
6. 佐藤秀樹, 三友護, 西村聡之, 江本秀幸, "微細な粒子から成る窒化ケイ素焼結体の機械的性質", 日本セラミックス協会論文誌 106, 203-7 (1998).
7. 江本秀幸, 広津留秀樹, 三友護, "窒化ケイ素セラミックスの相転移に伴う微構造発達", 日本セラミックス協会論文誌 106, 488-93 (1998).
8. C.M.Wang, H.Emoto and M.Mitomo, "Nucleation and growth of silicon oxynitride grains in a fine-grained silicon nitride matrix", J. Am. Ceram. Soc. 81, 1125-32 (1998).
9. T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "Deformation of liquid-phase sintered silicon carbide at elevated temperature", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 707-12 (1998).
10. T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "Compressive deformation of liquid-phase sintered silicon carbide at elevated temperature", Superplasticity and Superplastic Forming 1998, Minerals, Metals and Materials Society, p.247-56 (1998).
11. H.Emoto, M.Mitomo and H.Hirotsumu, "Influence of phase transformation on grain growth of silicon nitride ceramics", Novel Synthesis and Processing of Ceramics, Trans. Tech. Pub., pp. 215-20 (1998).
12. M.Mitomo, C.M.Wang and H.Emoto, "Precipitation of carbon nanoparticles encapsulating silicon carbide from molten oxide", J. Mater. Res. 13, 2039-41 (1998).
13. M.Mitomo, "In-situ microstructural control in engineering ceramics", Key Eng. Mater. 161-163, 53-58 (1998).
14. G.D.Zhan, M.Mitomo, H.Sato and Y.-W.Kim, "Fabrication and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics", Key Eng. Mater. 161-163, 243-6 (1999).
15. T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, M.Mitomo and F. Wakai, "Tensile ductility of liquid phase sintered β -silicon carbide at elevated temperature", 9th CIMTEC, Part D, p. 25-32 (1999).
16. T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, G.D.Zhan, M. Mitomo and F.Wakai, "Superplastic behavior of liquid-phase sintered β -silicon carbide", Proceedings of 6th Annual International Conference on Composite Engineering", p. 607-8 (1999).
17. Y.W.Kim, Y.I. Lee, M.Mitomo, H.J.Choi and J. G.Lee, "Fabrication and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites with oxynitride glass", J. Am. Ceram. Soc. 82, 1058-60 (1999).
18. Y.W.Kim and M.Mitomo, "Fine-grained silicon carbide ceramics with oxynitride glass", J. Am. Ceram. Soc. 82, 2731-36 (1999).
19. Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Mechanism of grain growth in liquid-phase sintered β -SiC", J. Mater. Res. 14, 4291-3 (1999).
20. G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Microstructural control for strengthening of silicon carbide ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82, 2924

- 26 (1999).
21. M.Mitomo, "Strategy for processing superplastic ceramics", Symposium on International Joint Project Ceramics Superplasticity, p. 73-76 (1999).
 22. T.Nishimura, G.D.Zhan, M.Mitomo and H. Sato, "Improvement of mechanical properties after superplastic deformation of silicon nitride", Mater. Sci. Forum 304-306, 477-82 (1999).
 23. T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, G.D.Zhan, M. Mitomo and F.Wakai, "Tensile ductility of liquid-phase sintered β -silicon carbide at elevated temperature", Mater. Sci. Forum 304-306, 507-12 (1999).
 24. H.Miyazaki, S.Shimizu, T.Iseki, K.Yasuda, T. Yano and M.Mitomo, "Grain boundary geometry of super-plastic silicon carbide ceramic", Mater. Sci. Forum 304-306, 507-12 (1999).
 25. T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M. Mitomo, "Superplasticity of liquid - phase sintered β -SiC", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 601, pp. 133-38 (2000).
 26. R.J.Xie, M.Mitomo, L.P.Huang and X.R.Fu, "Joining of silicon nitride ceramics for high-temperature applications", J. Mater. Res. 15, 136-41 (2000).
 27. G.D.Zhan, M.Mitomo, T.Nishimura, R.J.Xie, T. Sakuma and Y.Ikuhara, "Superplastic behavior of fine-grained β -silicon nitride material under compression", J. Am. Ceram. Soc. 83, 841-47 (2000).
 28. R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Superplasticity in a fine-grained beta-silicon nitride ceramic containing a transient liquid", Acta Mater. 48, 2049-58 (2000).
 29. G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, "The deformation mechanisms of superplastic flow of fine-grained beta-silicon nitride ceramics", Acta Mater. 48, 2373-82 (2000).
 30. G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "High-resolution electron microscopy observation of grain-boundary films in superplastically deformed beta-silicon nitride", J. Mater. Res. 15, 1551-5 (2000).
 31. G.D.Zhan, M.Mitomo, H.Tanaka and Y.W. Kim, "Effect of annealing conditions on microstructural development and phase transformation in silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 83, 1369-74 (2000).
 32. T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M. Mitomo, "Superplasticity of liquid - phase sintered β -SiC with Al_2O_3 - Y_2O_3 -AlN additions in a nitrogen atmosphere", J. Am. Ceram. Soc. 83, 2497-502 (2000).
 33. R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan and H.Emoto, "Superplastic deformation in silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites", J. Am. Ceram. Soc. 83, 2529-35 (2000).
 34. T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M. Mitomo, "Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment", J. Am. Ceram. Soc. 83, 2781-87 (2000).
 35. R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim and Y.W.Kim, "Texture development in silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites via superplastic deformation", J. Am. Ceram. Soc. 83, 3157-52 (2000).
 36. G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Effects of microstructure on superplastic behavior and deformation mechanism in β -silicon nitride ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 83, 3179-84 (2000).
 37. Y.W.Kim and M.Mitomo, "Fabrication and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride nanocomposites", J. Mater. Sci. 35, 5885 (2000).
 38. R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan, L.P.Huang and X.R.Fu, "Diffusion bonding of silicon nitride using a superplastic beta-sialon interlayer", J. Am. Ceram. Soc. 84, 471 (2001).
 39. R.J.Xie, M.Mitomo, W.J. Kim, Y.W.Kim and G. D.Zhan, "Preferred orientation of beta-phase and its mechanisms in a fine-grained silicon nitride based ceramic", J. Mater. Res. 16, 590 (2001).
 40. R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Microstructural aspects of superplastic deformation in a fine-grained silicon nitride doped with a silica-containing additive", Ceram. Trans.

Am. Ceram. Soc. 118, 461 (2000).

41. G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "TEM characterization of grain boundaries in superplastic silicon nitride ", Ceram. Trans. Am. Ceram. Soc. 118, 471 (2000).
42. G.D.Zhan, R.J.Xie, M.Mitomo and Y.W.Kim, "The effect of $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC phase transformation on the microstructural development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 84, 945 (2001).
43. Nagano, H.Gu, K.Kaneko, Y.Shinoda, G.D.Zhan and M.Mitomo, "Effect of dynamic microstructural change on deformation behavior in liquid-phase-sintered silicon carbide with Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO additions", J. Am. Ceram. Soc. 84, 2045 (2001).
44. G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, "Ductile-to-brittle transition in superplastic silicon nitride ceramics", J. Mater. Res. submitted.
45. T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Superplastic behavior of liquid-phase sintered β -SiC with oxynitride glasses in an N_2 atmosphere", J. Eur. Ceram. Soc. 22, 237 (2002).
46. H.Gu, T.Nagano, G.D.Zhan, M.Mitomo and F.Wakai, "Dynamic phase modification at grain boundary film and pocket under deformation in liquid-phase sintered β -SiC with alumina-yttria-calcia", J. Am. Ceram. Soc. in print.
47. R.J.Xie, M.Mitomo, F.F.Xu, G.D.Zhan and Y.Bando, "Superplastically deformed silicon oxynitride-silicon nitride in situ composites: Microstructure and mechanical properties", J. Am. Ceram. Soc. in print.

7. 2 レビュー

1. 三友護, 若井史博, "超塑性窒化ケイ素の研究動向と将来展望", ニューセラミックス, 10(4), 39-46(1997).
2. T.Nishimura, M.Mitomo and H.Emoto, "Fabri-

cation of fine-grained Si_3N_4 and SiC", pp. 280-298 in "Precursor-Derived Ceramics", edited by J.Bill, F.Wakai and F.Aldinger, Wiley-VCH, 1999.

3. 三友護, G. D. ツアン, "簡単に変形するセラミックスー超塑性材料", Materials Integration 13 (8), 26-31(2000).

7. 3 特許および特許申請

(国内)

1. 三友護, 広津留秀樹, 「窒化ケイ素微粉末およびその製法」 特許2560252号 (平成8年9月19日)
2. 三友護, 西村聡之, 広津留秀樹, 「超塑性窒化ケイ素焼結体およびその製造方法」 特許2600116号 (平成9年1月29日)
3. 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」 特許2671945号 (平成9年7月11日)
4. 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」 特許2723170号 (平成9年11月28日)
5. 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)
6. 永野孝幸, 三友護, 「微細結晶粒超塑性炭化珪素焼結体とその製造方法」 特願平11-186976 (平成11年6月30日)

(国外)

1. M.Mitomo, H.Hirotsuru and Y.W.Kim, "Superplastic silicon carbide sintered body", U.S. Patent No.5591685 (1997.1.7)
2. M.Mitomo, H.Hirotsuru, H.Suematsu and T.Nishimura, "Superplastic silicon nitride sintered body", U.S. Patent No.5672553 (1997.9.30)

7. 4 受賞・表彰等

1. 三友護: Academy of Ceramics (国際セラミックスアカデミー) 会員, 1996年, 5月.
2. G.D. ツアン: 優秀ポスター賞 (JFCC International Workshop on Fine Ceramics), 2000年3月.
3. 三友護, アメリカセラミックス学会フェロー, 2000年5月.

発 行 日 平成14年 2 月28日

無機材質研究所研究報告書第116号
セラミックスの塑性加工に関する研究

編集・発行 独立行政法人 物質・材料研究機構
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-58-5616
F A X 0298-55-2142
