

シリコン基非酸化物に 関する研究

1 9 9 2

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第71号

『研究報告書第71号 シリコン基非酸化物に関する研究』 正誤表

標記報告書に、下記の誤りを生じてしまいました。 恐れ入りますが、御訂正の上
お読み頂きたく存じます。

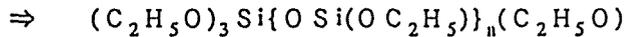
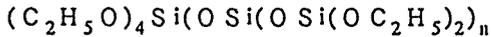
2 P 左 下から3行目

客員研究官に下記堀内教授を挿入

⇒ 堀内 弘之(東京大学教授)

(平成元年4月 ~ 平成4年3月)

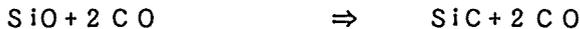
14 P 右 下から9行目



15 P 右 下から5行目 反応式右辺



15 P 右 下から3行目 反応式右辺



29 P 左 下から3行目

図15の(b)と(c) ⇒ 図15の(a)と(b)

30 P 図16の説明中

図13(a)と図13(b) ⇒ 図15(a)と図15(b)

45 P 右 下から16行目

…ところを表6.2に… ⇒ …ところ、表6.2に…

47 P 表6.2の下段

Lattice constants/A: ⇒ Lattice constants/Å:

50 P (1)式の下3行目

$$D = \sqrt{(E_h^a - E_h^b)^2 / 2 + C_{ij}^2}, E_h^a, E_h^b \text{は}$$

$$\Rightarrow D = \sqrt{(E_h^a - E_h^b)^2 / 4 + C_{ij}^2}, E_h^a, E_h^b \text{は}$$

51 P 左 下から3行目

[110], [100]方向 ⇒ [112], [100]方向

52 P 左 上から6行目の式

$$F_i = \Sigma(\delta E_{i0i} / \delta x_i)^2 \Rightarrow F_i = \Sigma(\delta E_{i0i} / \delta x_j)^2$$

以上

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 研究会	2
1.5 執筆分担	2
2. 窒化けい素系セラミックスに関する研究	3
2.1 ゼルゲル法による酸窒化物の合成	3
2.2 酸窒化けい素の反応焼結	5
2.3 窒化けい素焼結と粒成長	7
2.4 プラズマ・エッチングによる微構造の観察	11
3. 炭化けい素の合成と焼結に関する研究	14
3.1 はじめに	14
3.2 エチルシリケートとフェノールから SiC 微粉末とその焼結	14
3.3 メチルシリケートとフェノール樹脂から SiC-C 複合粉末の合成と焼結	18
3.4 まとめ	21
4. 焼結体の微構造評価に関する研究	23
4.1 窒化けい素焼結体の緻密化と粒界組成	23
4.2 炭化けい素焼結体微構造観察	25
4.3 AlN 組成多形	25
4.4 分析技法の高度化	29
5. 亀裂の進展・亀裂のマイクロ構造	33
5.1 はじめに	33
5.2 15 R-Silon 粒子中の亀裂	33

5.3	SiC と Si 単結晶に伝播する亀裂	34
5.4	MgO の亀裂先端と転位	36
5.5	Al ₂ O ₃ 単結晶に発生する微小亀裂	38
6.	共有結合化合物の接合	44
6.1	はじめに	44
6.2	実験	44
6.3	SiC と Si ₃ N ₄ の接合	45
6.4	結果と考察	46
7.	炭化けい素及び関連物質の接合粒界に関する研究 —モデル計算による考察—	49
7.1	はじめに	49
7.2	計算方法	49
7.3	計算結果	51
7.4	考察と今後の展望	54
8.	脆性材料の破壊理論に関する研究	58
8.1	Griffith 論	58
8.2	系の設定に関する Griffith 論の問題点	59
8.3	Griffith の平衡条件の決定の際の計算上の問題点	59
8.4	Kc の概念の問題点	60
8.5	Orowan の理論応力の意味	60
8.6	亀裂の進展と応力条件との関係	61
8.7	むすび	62
9.	残された問題と将来の展望	63
10.	研究成果	64
10.1	発表論文	64
10.2	試料提供	69
10.3	特許出願	69
10.4	受賞	70

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

このグループ研究課題の提案は、炭化けい素の焼結を研究してきたグループによってなされた。炭化けい素と窒化けい素を主とする構造材料を念頭に置いたこの課題を提案した1986年当時は、非酸化物系セラミック高温構造材料に関する研究に対する社会的な関心、いわばフィーバーがピークを過ぎようとしている時期であった。

製造プロセスの改善も、ほぼ一段落し、セラミックス材料の機械的特性の評価に関する方法論にしても、この分野の研究に携わる研究者の一応の了解が得られつつあった。機械的特性については、いかにしてセラミックスの靱性を改善して行くのが、最も重要な命題であると考えられていて、この改善のためとの目的意識から、 K_{IC} の測定法の標準化が重要な課題となっていたが、従来の説明では納得ができない部分があった。

一方、このグループ研究をになった研究者の一部は、この種の構造材料が関係する次世代産業基板技術プロジェクト・「ファインセラミックス」に参加し、このプロジェクトでセラミックスの破壊機構の解明に関する研究を担当していて、このプロジェクトでの活動からも、脆性破壊のこれまでの取扱いの大きな問題があることが次第に明らかになりつつあった。

このグループ課題はこのような状況を、反映して提案されたのであり、脆性材料の破壊機構の再検討は、このグループが検討すべき大きな命題の一つになっていたのである。

1.2 研究概要

窒化けい素系および炭化けい素系材料について、高靱化対策の検討が行われた。

窒化けい素系材料については、粉末合成から焼結過程に至る一連のプロセスの制御を通じた微構造の制御により、いわば自己複合化組織を得る方法が多角的に検討され、長柱状結晶の成長が、靱性や強度の向上に有意義であることが示された。

炭化けい素系材料については、高純度 β -SiC微粉末の合成とゾルーゲル法によって合成されたSiCとCからなる混合粉末を用いることにより焼結体の靱性改善に関する研究が行われた。

微構造評価に関しては、焼結体の局所を分析電子顕微鏡や高分解能透過電子顕微鏡で調べることで、分析技術そのもの、焼結体の組織、粒子や界面の組成と構造、等に関し研究を進め、新しい知識を集積した。

電子顕微鏡技術は、このグループの主たる課題である亀裂の観察にもきわめて有効であった。この研究グループの活動を通じ、炭化けい素、シリコン、MgOおよびアルミナの単結晶に導入した亀裂や15R形窒化アルミニウム偽多形粒子内の亀裂について亀裂端近傍の原子配列を高分解能電子顕微鏡で観察することで、炭化けい素や15R形窒化アルミニウム偽多形のような共有結合性結晶の場合では亀裂端近傍に一般に転位の発生は見られないことを明らかにした。同じ状況下のシリコンやアルミナに関しては、まだ分からない点が多いが、MgO単結晶中の亀裂端近傍では明確な転位を観察することができた。

界面研究の基本は、二つの結晶が互いに接合する際の物理的な規則を明らかにすることであろうと考えているが、このためには、結晶の接合に関する実験データの積み上げと、第一原理に基づいた接合のルールに関する認識を深めることが重要である。

この研究グループでは、このような認識に立ち、炭化けい素結晶と窒化けい素結晶が接合する場合の接合方位に関する研究をX線を用いて行うとともに、ダイヤモンド型構造を有する共有結合物質の $\langle 111 \rangle$ 面でのねじれ粒界の構造とエネルギーに関する計算機シミュレーション実験を行い、共有結合性結晶の接合に関し有益な知識を集めることができた。

脆性材料の破壊機構の再検討に関しては、伝統的解釈の見直しの結果と、前記した亀裂端の観察

事実等から、炭化けい素や窒化けい素のような共有結合性が顕著な物質の強度や“靱性”は、材料内部における亀裂進展のメカニズムと密接に関係しており、このプロセスは結合の解離反応の反応速度と関連付けて論ぜられるべきと結論された。この解離が関与する反応速度式の定式化は、既存の知識だけでは不十分なことが分かり、この定式化のため新しい提案を行った。

1.3 研究グループ構成員

シリコン基非酸化物(Si-C-N)研究グループの構成員ならびに客員研究官は下記の通りであった。

第3研究グループ、

(昭和62年4月～平成4年3月)

総合研究官

猪股 吉三 (昭和62年4月～平成4年3月)

主任研究官

酒井 利和 (昭和62年4月～平成元年3月)

長谷川安利 (昭和62年4月～昭和63年3月,
平成2年4月～平成4年3月)

井上善三郎 (昭和62年4月～平成4年3月)

三友 護 (昭和62年4月～平成4年3月)

上村陽一郎 (昭和62年4月～平成4年3月)

板東 義雄 (昭和62年4月～平成4年3月)

田中 英彦 (昭和62年4月～平成4年3月)

客員研究官

鈴木 弘茂(東京工業大学名誉教授)

(昭和62年4月～昭和63年3月)

石田 洋一(東京大学教授)

(昭和62年4月～平成4年3月)

飯島 澄男(NEC 基礎研究所)

(昭和62年4月～平成元年3月)

酒井 利和(アイシン精機株式会社)

(平成元年4月～平成4年3月)

1.4 研究会

グループテーマと関係する諸問題について内外

の研究者と意見交換するため、下記の議題で、耐熱材料研究会を開催した。

開催日	議 題	特別参加者
昭和63年11月29日	高温超電導体 および準結晶 の電子顕微鏡 観察	葉 恒強教授 (中国科学院 金属研究所)
昭和63年10月25日	パラレル検出 電子損失分光 の原理と応用	Dr. O. Kri- vaneck (米 国 GATAN 社)
平成2年3月12日	中国の構造化 料研究の現状	符 錫仁教授 (中国科学院 上海硅酸塩研 究 所) 堀 内 弘之(東京大 学)
平成3年10月15日	エンジニアリ ングセラミッ クスとしての サイアロン	Dr. K.H. Jack (英 国 Lucas 社)
平成3年10月21日	上海硅酸塩研 究所における 最近の構造化 料研究	巖 東生教授 (中国科学院 上海硅酸塩研 究 所 名 譽 所 長)

1.5 執筆分担

2章から8章迄は、各項目ごとに、それぞれのサブテーマを主として担当した研究者が執筆して、各章の分担は次の通りである。

1章：猪股吉三、2章：三友 護、3章：田中英彦、4章：板東義雄、5章：田中英彦及び板東義雄、6章：井上善三郎、7章：上村陽一郎、8章、9章、10章：猪股吉三。

この報告に用いた図表や、引用した文献は、各章毎の通し番号を用い、各章の引用文献は、章末に一括して示した。

2. 窒化けい素系セラミックスに関する研究

金属アルコキシドを加水分解し、ゾルゲル法を利用して微細な酸化物を作成した。反応性の高い酸化物から非金属の置換によって種々の非酸化物が得られているが、ここでは酸窒化物についてのみ報告する。

耐食性と耐酸化性に優れた酸窒化けい素($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)の反応焼結を検討し、焼結助剤と雰囲気の影響を調べる事により高密度化の条件を明らかにした。

また、窒化けい素(Si_3N_4)の焼結と粒成長の関係を主に原料粉末の結晶相との関連で研究した。そして、微構造の定量法を検討し、その結果を粒成長挙動および高靱性メカニズムと対比した。

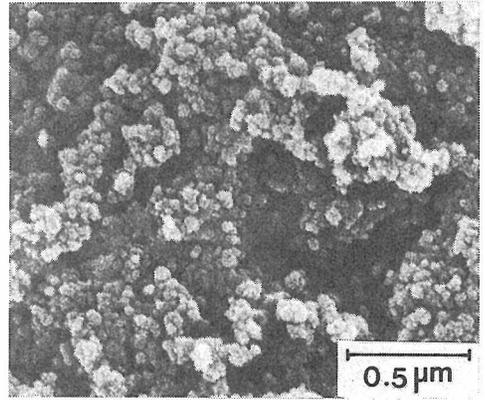


図2.1 原料粉末。

2.1 ゾルゲル法による酸窒化物の合成

2.1.1 酸窒化物ガラス粉末の合成

酸窒化物ガラスは窒化けい素セラミックスの粒界相として重要であるだけでなく、それ自身の強度、硬度、ヤング率等の機械的性質が相当する酸化物ガラスに比べ高い点で興味を持たれている¹⁾。通常酸窒化物ガラスは酸化物と窒化物の混合粉末を溶融して作成する²⁾。溶融法では高温を必要とし、安定な組成である必要があるため得られるガラスの組成に制限がある。高窒素含有率のガラスの合成は特に困難である。

そこでCa, Si, Alのアルコキシドを有機溶媒に溶解し、カーボン粉末を分散後、加水分解して酸化物をカーボン上に析出させた³⁾。この操作により図2.1のような細かく均一に混合された原料混合物が合成できた。この方法によると通常の混合操作では均一にならない0.1ミクロン以下の微細な酸化物とカーボンの混合物が作成できる。この粉末を酸素中で1100–1300℃に加熱すると還元・窒化反応が進行し、原料中の酸素の一部が窒素で置換されたCa-Si-Al-O-N系の酸窒化物ガラス粉末となる。生成物中の窒素含有率は図2.2(a)のように計算値と一致し、化学量論的に反応が進行したことを示す。この反応は SiO_2 や SiO_2 -

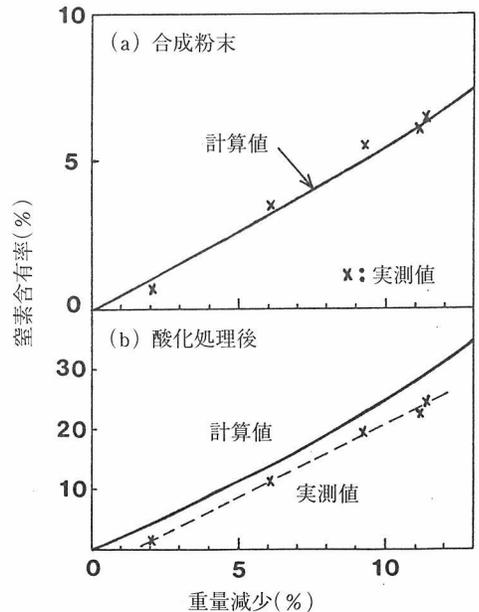


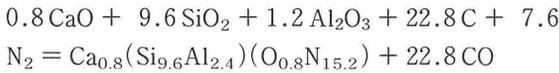
図2.2 合成粉末および酸化処理後の粉末中の窒素含有率の計算値と実測値。

Al_2O_3 粉末の還元・窒化による窒化けい素⁴⁾や β -サイアロン粉末⁵⁾および混合非酸化物粉末⁶⁾の合成より低温で進行しており、Caは低温で反応が進行するための触媒として作用する。合成した粉末を酸素中で加熱して残留カーボンを除去する。

粉末の表面は一部酸化されるので、窒素含有率は図2.2.(b)のように計算値より低くなる。この関係を利用して所定の窒素含有率のガラス粉末を合成することができる。

2.1.2 α-サイアロン粉末の合成

α-サイアロンは $M_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ の一般式で示される α-型窒化けい素の固溶体であり、金属(M)は格子間に侵入型固溶をする⁷⁾。通常酸化物- Si_3N_4 -AlN系の粉末混合物を加熱して、化学反応と焼結を平行して進行させセラミックスとする。均一な α-サイアロン粉末を合成するために、酸窒化物ガラスの合成と同様に CaO (または Y_2O_3)- SiO_2 - Al_2O_3 系混合物の反応を検討した^{8,9)}。Ca-系の場合の反応は



である。α-サイアロンを主成分とする粉末とするには1350℃以上が必要であった。Ca-系の混合粉末を1450℃で16時間加熱して合成した物のX線回折図形は図2.3.のように β- Si_3N_4 を含む。これをさらに1550℃で1時間処理すると、図のように α-サイアロンのみからなる粉末が得られる。同様にして Y-系の混合粉末から合成した粉末は図2.4.のように広い粒度分布を持つが、容易に粉

砕してサブミクロンの粉末となる。α-サイアロン粉末は焼結体とした場合、粉末混合物からの物より組成が均一であると期待される。また、複雑形状の部品が得られるスリップ・キャストで成形する際に、混合粉末では特に AlN の水との反応性が問題となる。サイアロン粉末は安定でそのような問題はない。

2.1.3 酸窒化けい素ファイバー

アルコキシドを原料とすると、加水分解により比較的容易に曳糸性ゾルを合成することができる。Si のアルコキシドを有機溶媒に溶解した後、加水分解し粘性を約500ポイズに調整した。この曳糸性ゾルをノズルから吹き出しファイバーとした。これを75℃で相対湿度85%の雰囲気下で処理し、多孔質のゲル・ファイバーとした。ファイバー

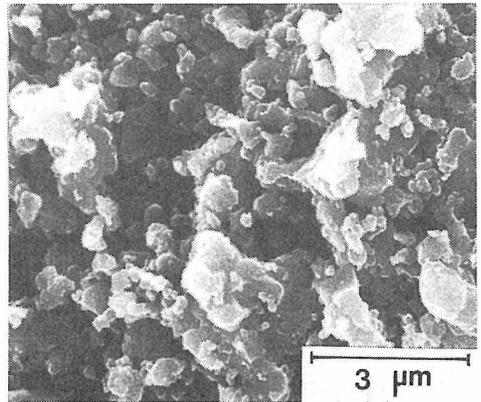


図2.4 Y-系の α-サイアロン粉末。

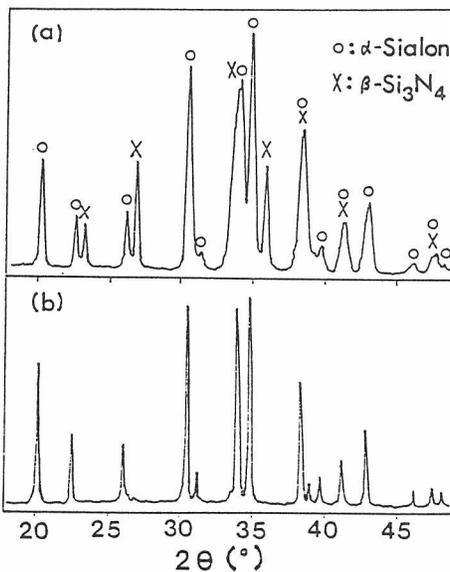


図2.3 Ca-系混合粉末を(a)1450℃で16時間加熱、(b)さらに1550℃で1時間処理したものの粉末X線回折図形。

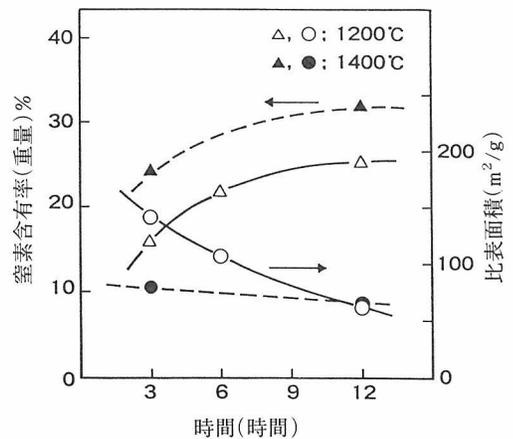


図2.5 処理時間と窒素含有率および比表面積の関係。

をアンモニア中で1400℃以下に加熱することにより、最高32(重量)%の窒素を含むガラスファイバーが合成できた^{10,11)}。図2.5.は加熱中の窒素含有率と比表面積の変化である。1200℃の処理でも窒素含有率20%以上となる。これは従来5%以上の窒素含有率を達成するのが困難であった結果と対比すると、ゲル・ファイバーの反応性が極めて高いことが明らかである。これは図にも示したように水蒸気処理によって生成した微細な気孔が高温まで安定であり、多孔性が高温でも維持されるためと考えられる。合成したファイバーを切断したものは図2.6.のようになる。ゾルーゲル法によると比較的低温で高窒素含有率のファイバーが合成できる利点がある。この方法は前駆体からファイバーを合成する方法に比べ、コスト的にも有利である。

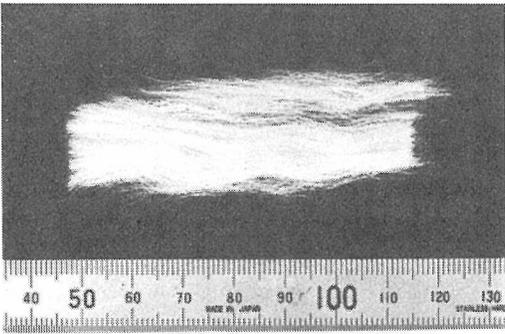
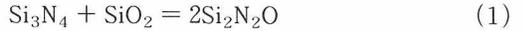


図2.6 合成した酸窒化物ファイバー。

2.2 酸窒化けい素の反応焼結

酸窒化けい素($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)は耐熱性、耐酸化性、耐食性に優れている¹²⁾。しかし、高密度化にホットプレスを必要とするのと、強度が低い問題点があった¹³⁾。そこで



の反応を利用して、反応焼結することを検討した。

2.2.1 焼結助剤の効果

焼結助剤なしで加熱すると図2.7.のように焼結はほとんど進行せず、重量減少も大きい。これは酸窒化けい素の分解反応が進行するためと考えられる。この反応は



と気相としてSiOと N_2 を発生するものである。助剤として5 wt%の Al_2O_3 または Y_2O_3 を用いると、図のように焼結および(1)の反応が進行する。これは高温で SiO_2 -酸化物系の液相が生成し、それと窒化けい素が反応して酸窒化けい素粒子として析出するためと考えられる¹⁴⁾。融点の低い Al_2O_3 系の方が低温から焼結が進行している事実もこの仮定と一致する。 Al_2O_3 を用い980 kPaの窒素中で1時間焼結した後の結晶質組成を図2.8.に示す。内部では1700-1800℃で(1)の反応が進行している。これに対し、表面では(2)の反応が進行し、熱分解に伴う気孔の成長が起こっている。

酸窒化けい素焼結体の微構造は図2.9.のように

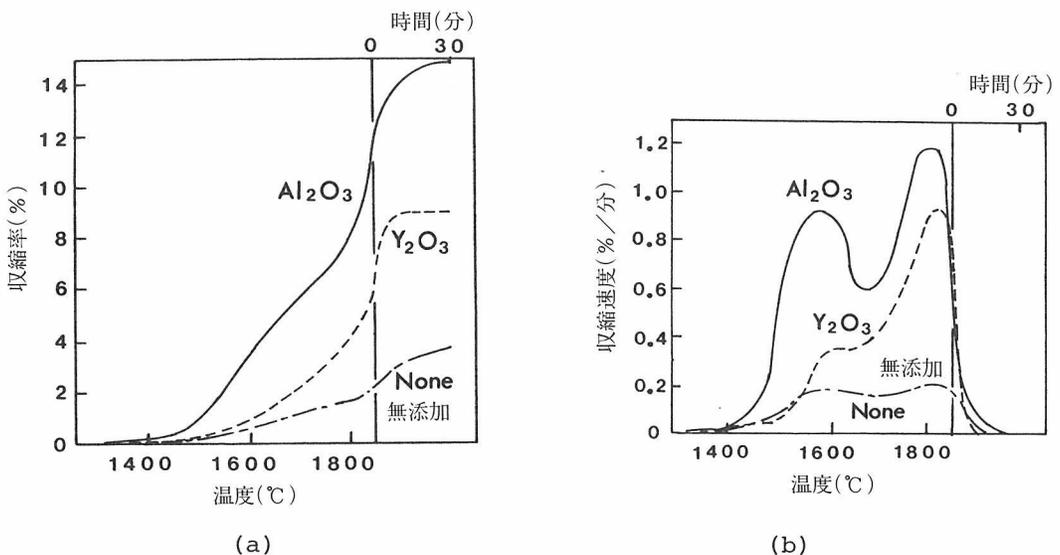


図2.7 酸窒化物けい素の焼結に及ぼす焼結助剤の効果。

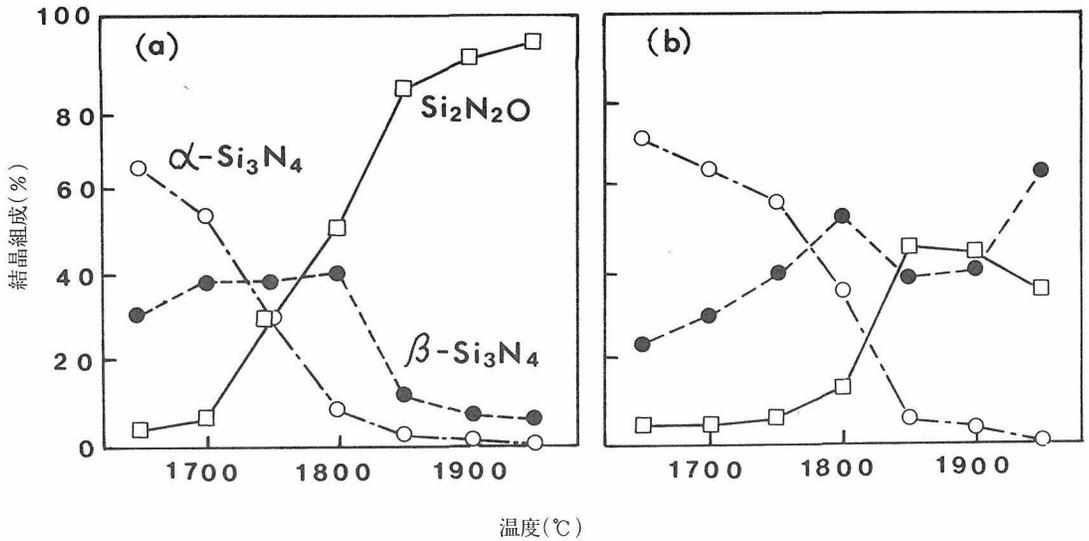


図2.8 焼結助剤として Al₂O₃ を用いた場合の組成の変化, (a)内部, (b)表面。

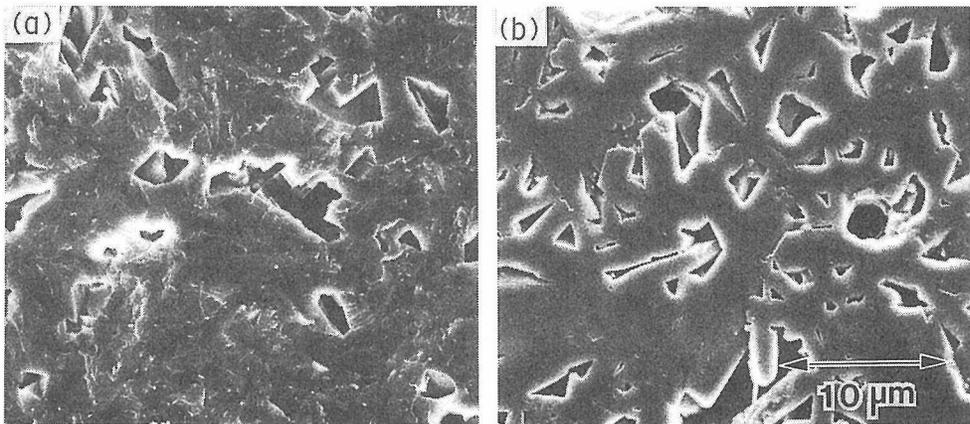


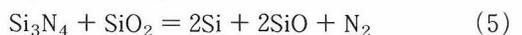
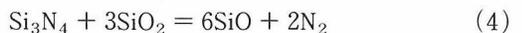
図2.9 酸窒化けい素焼結体の微構造。
(a) 破面, (b) 研磨面

柱状の粒子から成っている。これは斜方晶系の結晶構造に基づく異方性によるものである。相対密度が低い段階でこの粒成長が起これると、気孔の成長を伴うため焼結が途中で止まってしまう。焼結は(1)の反応が進行する温度より少し低い温度から始まる。粒成長なしにち密化を進行させるには可能な限り低温で焼結する必要がある^{15,16)}。

2.2.2 雰囲気の効果

(2)式より酸窒化けい素の高温での安定性は雰囲気の窒素圧と雰囲気中の SiO 分圧に依存する事

が解る。窒素圧を高めれば、SiO の平衡分圧を低くできる。しかし、その効果は(2)式からも明らかかなように SiO 分圧の方が大きいので、SiO を発生する詰め粉に埋めて焼結する。



窒素圧が980kPa の場合の混合粉末上の平衡 SiO 分圧の計算値を図2.10. に示す。混合粉末上の SiO 分圧は(2)式の値よりも高いので、熱力学的な緩衝剤の役割を果たす。実験では(5)式の

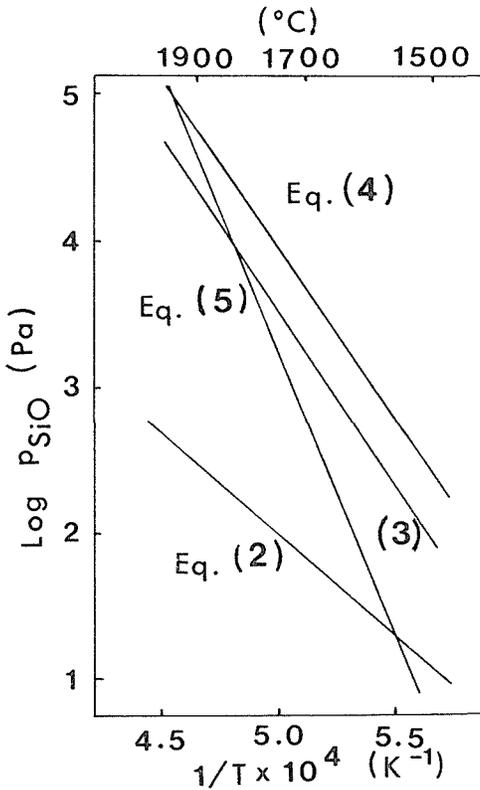


図2.10 SiO分圧の温度変化。

Si_3N_4 と SiO_2 の混合粉末が最も有効であった。これは成形体の熱分解が問題とはならない低温では平衡 SiO 分圧が他の混合粉末より低く熱分解が進行しない。そのため高温で長時間 SiO 分圧を維持し、その緩衝作用が有効なためと推定される。この方法により曲げ強度 320 MPa 程度の焼結体が得られている。これはホットプレスで合成されたセラミックスの強度とほぼ同等である。

2.3 窒化けい素の焼結と粒成長

ここでは本研究所で開発したガス圧焼結^{17,18)}を利用した焼結とそれに伴う粒成長の関係について述べる。

2.3.1 粉末特性と焼結挙動の関係

製造法の異なる 4 種類の高 α 率粉末に、焼結助剤として 5 wt% の Y_2O_3 と 2 wt% の Al_2O_3 を混合し、成形した後、980 kPa の窒素中でガス圧焼結し、焼結挙動および到達密度の相違を検討した。1890, 1930, 2000°C で 1 時間の焼結した結果を図 2.11.

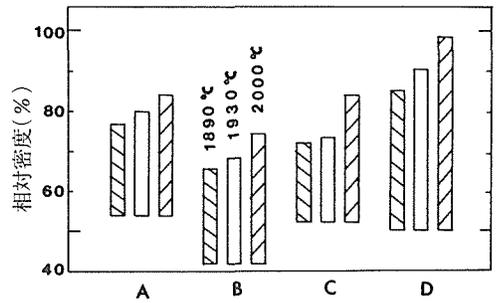


図2.11 粉末特性による到達密度の相違。

に示した。針状粒子の多い B 粉末は成形体と焼結体の密度が低い。 SiO_2 の還元・窒化で合成した C 粉末は焼結性が劣る。焼結原料として最も一般的である Si の窒化による A 粉末とイミド法による D 粉末を比較すると図のように後者の到達密度が高かった。この相違は炉内に設置したディラトメータで測定した焼結速度のデータでも示されている¹⁸⁾。1930°C まで昇温中とその温度に保持中の収縮率の測定結果から算出した密度の変化を図 2.12. に示す。A 粉末は低温で高密度に達しており、常圧焼結に相当である事が解る(ただし、低温で理論密度に達するにはさらに多量の助剤を必要とする)。D 粉末は高温で焼結が進行し、ガス圧焼結で高密度化が可能である。

窒化けい素の液相焼結は粉末の表面が減少し、界面が増加する現象である。焼結性は粒成長に伴って失われる。従って、粉末の焼結性はち密化の速度と粒成長速度の比で表現される¹⁹⁾。

$$\text{焼結性} = \text{ち密化速度} / \text{粒成長速度}$$

A, D 粉末の結果を相対密度との関係でプロットすると図 2.13. になる。2 種類の粉末は共に焼結性に 2 つのピークがある。相対密度が低い領域でのピークは低温での $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移を伴う焼結である。A 粉末の方が第 1 段階で高密度になっており、図 2.12. の結果と一致する。焼結体の微構造を観察すると、A 粉末は相対密度 75% 程度の段階で焼結に伴い粒成長が進行する。この段階の粒成長は気孔の伴う結果、焼結は途中で止まってしまう。D 粉末は微構造が均一であり、相対密度が高い段階まで粒成長は起こらない。これらの事実は気孔が粒成長を阻害する事、従って微構造の不均一性が組織発現に大きな影響を及ぼす事を示唆する。

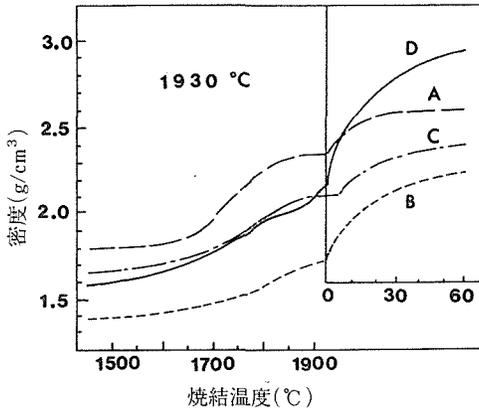


図2.12 粉末による焼結挙動の相違。

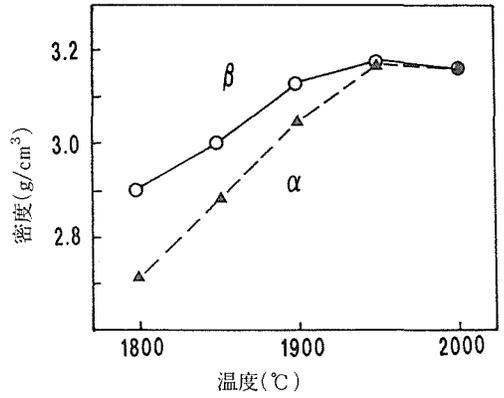


図2.14 α および β 粉末を1時間ガス圧焼結した後の密度。

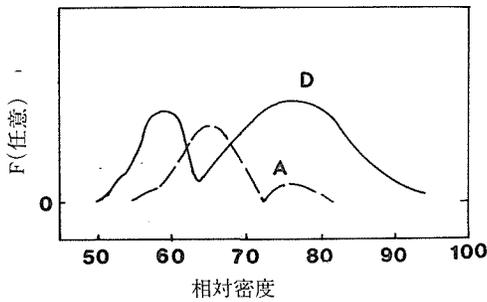


図2.13 焼結性の尺度(F)と相対密度の粉末による相違。

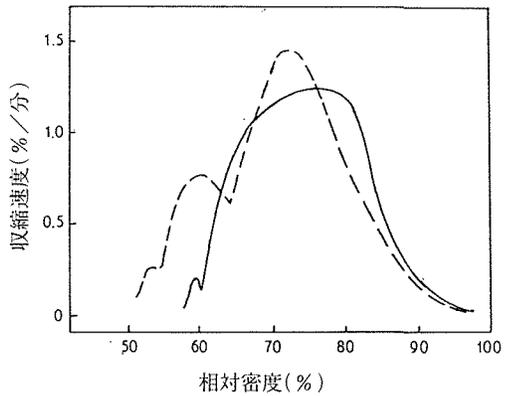


図2.15 1950°Cまで昇温中および1時間保持中の収縮率と相対密度の関係。
(.....: α 粉末, —: β 粉末)

2.3.2 粉末の結晶相と焼結挙動の関係

窒化けい素セラミックスの微構造は原料粉末中の α/β 比に大きく依存する。相転移と焼結の関係は焼結法や焼結条件によって大きく異なるにもかかわらず、発現する組織は原料に支配される。 α 率の高い粉末からは組織が不均一で高靱性なセラミックスが、 β 率の高い粉末からは均一で靱性の低い微構造が発現する²⁰⁻²²⁾。その理由は明らかになっていない。そこで粉末中の結晶質組成と焼結挙動の関連を検討するため、2.3.1.と同じ助剤と焼結法で α および β 粉末を焼結した。

各温度で1時間焼結した後の密度を図2.14.に示す。従来高 α 率粉末が原料として望ましいとされて来たが、焼結性の点では β の方が良好である事が解る²³⁾。 α および β 粉末を1950°Cまで昇温し、1時間保持した場合の収縮速度を相対密度との関係でプロットすると図2.15.になる。2.3.1.で述べたように α 粉末が2段階で焼結するのに対し、 β 粉末は一段で焼結する。これは β 粉末では

相転移がなく、小さな粒子の溶解と大きな粒子への再析出と、単純な過程で焼結が進行するためである。粒成長のための核が無数にあるので、組織は均一となる²⁴⁾。

等温収縮は次式で表せる、

$$\Delta L/L_0 = kr^{-4/3}t^{1/n} \quad (6)$$

r は平均粒径、 t は焼結時間である。 n は焼結のメカニズムにより異なり、拡散律速では $n=5$ 。反応律速では $n=3$ である²⁵⁾。 β 粉末の結果をプロットしたのが図2.16.である (α 粉末は焼結挙動が複雑でプロットできない)。焼結温度が低い範囲ではほぼ $n=5$ であり、粒界に存在する液相中での拡散が律速と考えられる。高温では等温過程に到達するのに時間がかかり、見掛け上の n 値が理論値からずれる。

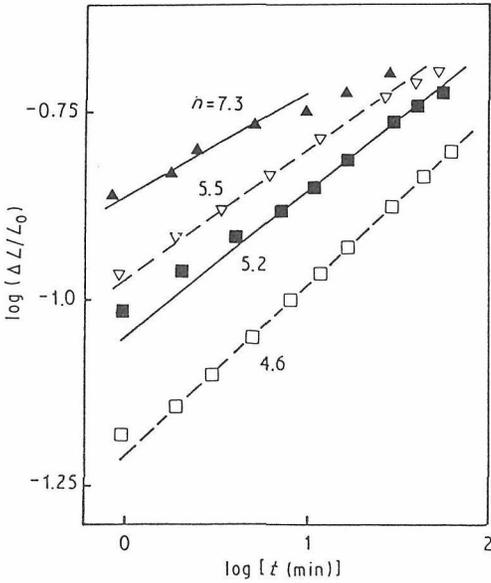


図2.16 β 粉末における収縮 ($\Delta L/L_0$) と焼結時間 (t) のプロット。
 (□ : 1800°C, ■ : 1850°C, ▽ : 1900°C, ▼ : 1950°C)

2.3.3 粉末の結晶相と粒成長の関係

β および α 粉末をガス圧焼結して得たものの微構造をそれぞれ図2.17²³⁾と図2.18.^{26,27)}に示す。 β 粉末からのセラミックス焼結機構と対応して均一な粒子から成っている。この形状は β 型の結晶構造を反映したものと考えられる^{28,29)}。 α 粉末からのセラミックスでは細かく均一な粒子の間に異常粒成長した少数の粒子が分散した複合構造が発現する。これは焼結中に不均一組織を達成する in-situ プロセスの一種で、“自己複合化セラミックス”と呼んでいる。異常粒成長のための核形成は焼結途中で起こる $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移に伴う不均一成長によると推定される^{27,30,31)}。相転移は相対密度の低い段階で終了する。生成した核から異常粒成長が開始している事を示すのが図2.19.である。

粒子の形状はアスペクト比(長さ/直径)で表現される。セラミックスの研磨面の観察では2次元の情報が見られるが、それを画像解析する事により3次元の情報も統計的・定量的に把握できる。全粒子平均および異常成長粒子のアスペクト比の結果は図2.20.^{27,31)}である。図2.17.と18は微構造が全く違って見えるが、平均のアスペクト比はほとんど同じである。 α からのセラミックスのマ

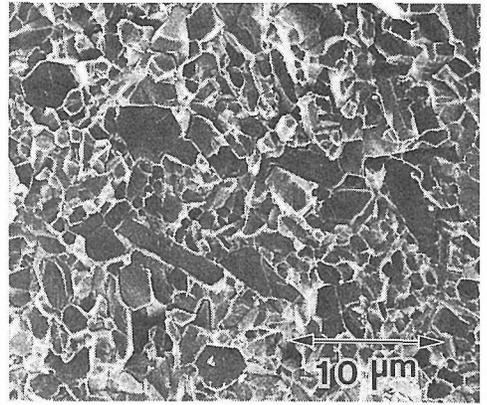


図2.17 β 粉末から作製したセラミックスの微構造。

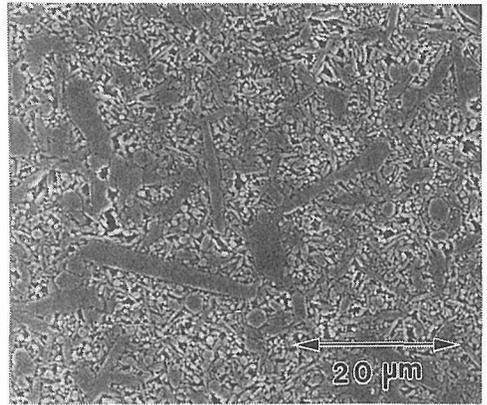


図2.18 α 粉末から作製したセラミックスの微構造。

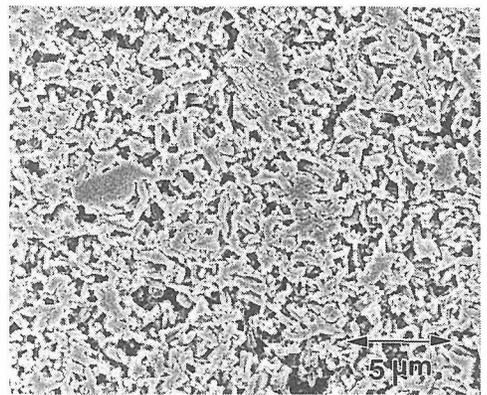


図2.19 異常成長粒子の核生成。

トリックス粒子を拡大すると、図2.21.のように β 粒子からのセラミックスの微構造とほぼ同じである。これらの事実から基本的にはこの形状がこの系のガラス相で囲まれた粒子の平衡形状を示す

と考えられる。大きな粒子のアスペクト比は β からのものでは平均より低くなっている。これは焼結の終期段階における形状適合過程によるものである。平均粒径で規格化した粒度分布が焼結中一定に維持されている事実²⁴⁾と共に β 粉末の焼結では正常粒成長が進行する事を示す^{32,33)}。一方、

α 粉末の焼結では少数の核が過飽和度の高い状態で成長するため、異方性の大きい粒子が発達しウィスカー強化セラミックスと類似の微構造となる。 α 粉末の焼結と粒成長の関係を常圧(PLS)とガス圧(GPS)で比較すると図2.22.のようになる。焼結中期における粒度分布が最終組織に大きな影響を及ぼすことが示されている。これらの事実は α 粉末を用いなくても複合微構造が発現する可能性を示す。実際に高温安定な β 粉末からでも“自己複合化セラミックス”を製造する事が可能である³¹⁾。

ガス圧焼結セラミックスの強度と破壊靱性を表2.1.に示す。破壊靱性と原料中の結晶質組成が直接関係せず、従来の報告²⁰⁾とは異なる結果である。明らかに $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移が複合微構造の発現に不可欠であるとの従来の結果は、相転移と焼結が平行して進行する場合にのみ当てはまるものである。本研究の複合微構造では亀裂が優先的に粒界を進行することにより破壊が起こる³⁴⁾。複合材料モデルで高靱性化のメカニズムは数多く提案

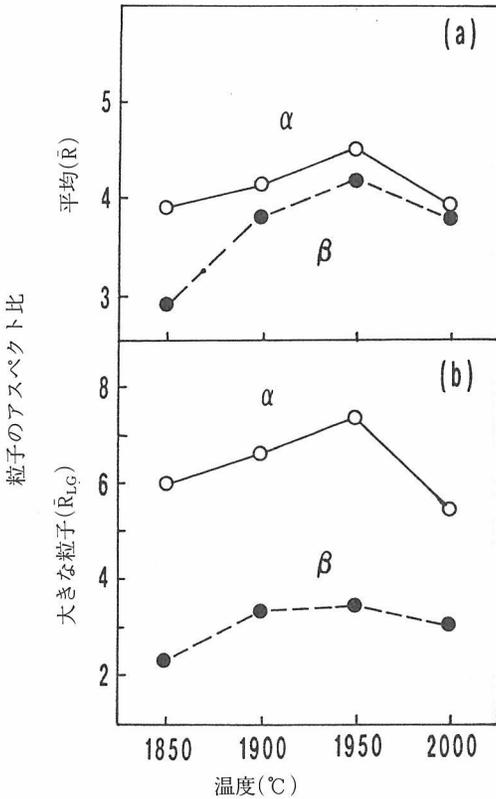


図2.20 画像解析で得た粒子形状の温度変化。

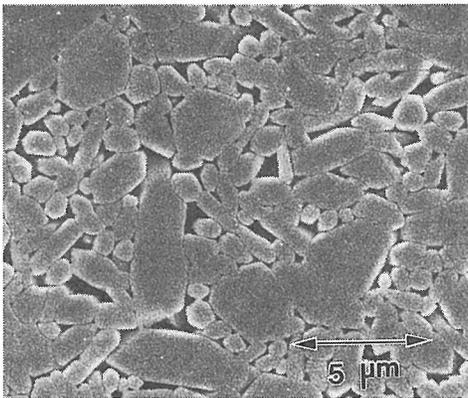


図2.21 α 粉末からのセラミックスの小さな粒子の部分の微構造。

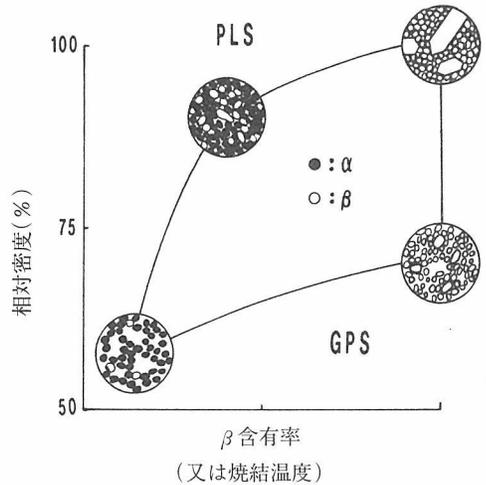


図2.22 α 粉末の焼結と相転移、粒成長の関係。

表2.1 セラミックスの破壊靱性と曲げ強度。

焼結		破壊靱性		曲げ強度	
温度(°C)	時間(h)	α	β	α	β
1850	4	6.5	5.3	661	464
1900	1	5.6		615	
1950	1	6.3	5.8	617	467
2000	1	7.6		622	

されているが、重要なものはクラック偏向³⁵⁾とクラック架橋³⁶⁾の機構と考えられる。強化材の量が一定であれば、前者では粒子形状が、後者では粒子径が破壊靱性に最も大きく影響する。大きな粒子を複合材モデルの強化材とみなし、画像解析で得たパラメータと測定した破壊靱性値をプロットする事により高靱性化のメカニズムが検討できる。その結果(図2.23.)、は破壊靱性値と(直径)^{1/2}が直線関係を示し、クラック架橋が主な高靱性化メカニズムであると推定される²⁷⁾。

2.4 プラズマ・エッチングによる微構造の観察

窒化けい素系セラミックスの組織発現過程および高靱性化のメカニズムの検討において、組織の定量的評価が重要である。従来は化学的なエッチング法を用いていたが、SEMにおけるエッジ効果のため従来の画像解析装置では粒界を正確に検出できない。そこで粒子がエッチングされ、粒界がきれいなコントラストで観察されると予想され

るプラズマ・エッチングを検討した。

CF₄ + O₂の混合気体のプラズマではエッチング速度が高すぎ、その制御が容易ではない³⁷⁾。そこで反応速度の低い水素のマイクロ波プラズマ(2.45 GHz, 150W)で研磨面を処理した。種々の非酸化物セラミックスの内、窒化けい素が最も容易にエッチングできる事が解った³⁸⁾。観察した微構造の例を図2.24.に示す。粒子がエッチングされ、粒界のガラス相が残留するので粒子の形状や分布が容易に観察できる。粒子が2重の粒度分布をしている事がよく解る。図2.18.と比較して画像処理が極めて容易である。

α -サイアロンは α 型の固溶体であり、Ca, Y等の金属が侵入型固溶する事によって低温安定型構造が高温でも安定化される³⁹⁾。固溶に上限のみでなく、下限も存在するのが特徴である。固溶する添加物を下限値以下の量加えて焼結すると α -サイアロンと β -Si₃N₄粒子からなる複合セラミックスとなる⁴⁰⁾。これを我々は部分安定化 α -サイアロンと呼んでいる。分析電顕の結果⁴¹⁾を破面の微構造(図2.25.)と対応させると、 α -サイアロン粒子は小さく均一であり β -Si₃N₄粒子は柱状に粒成長している。この微構造が部分安定化 α -サイアロンが高靱性である理由である⁴²⁾。この複合セラミックスをプラズマ・エッチングした結果が図2.26.である⁴²⁾。 β -Si₃N₄粒子のみエッチングされるので、その形状と分布が容易に観察できる。部分安定化 α -サイアロンの機械的性質は β -Si₃N₄粒子の形状と分布に依存する^{40,43)}。今後、組織制御によって特性向上を図るにはプラ

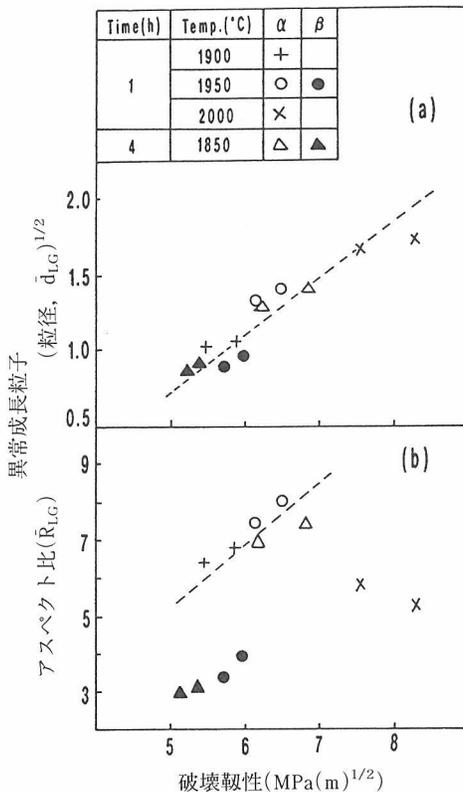


図2.23 セラミックスの破壊靱性と大きな粒子の形状および直径の関係。

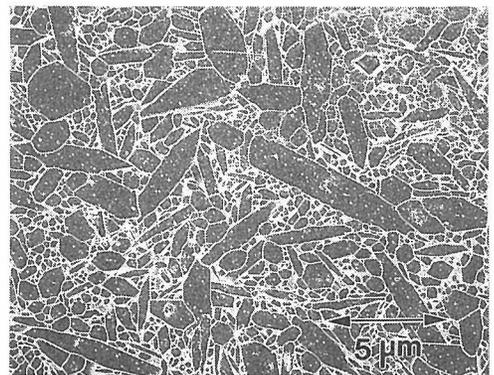


図2.24 窒化けい素セラミックスのプラズマエッチング後の微構造。

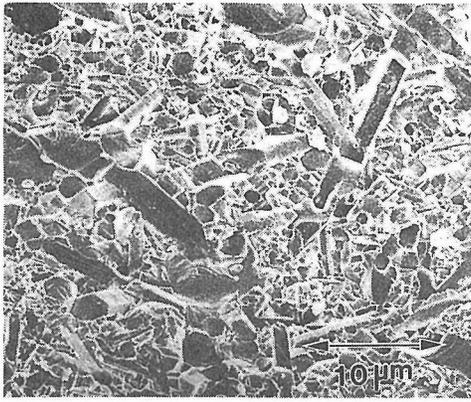


図2.25 部分安定化 α -サイアロンの破面。

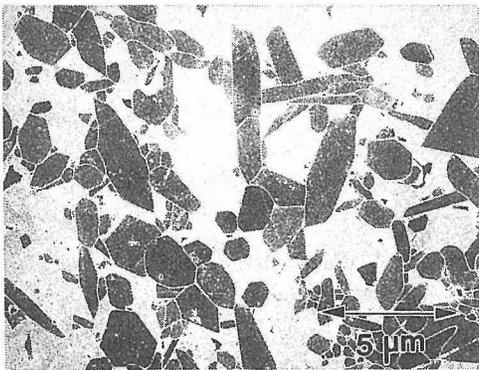


図2.26 部分安定化 α -サイアロンのプラズマエッチング後の微構造。

ズマ・エッチングと画像解析を併用して微構造の定量的評価を行い、測定した機械的性質と比較・検討する方法が有効と考えられる。

参考文献

- 1) R. E. Roehman, J. Am. Ceram. Soc. **62**, 491 (1979).
- 2) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi, J. Ceram. Soc. Jpn. **88**, 701 (1980).
- 3) M. Mitomo and B. Laubach, J. Mater. Sci. Lett. **6**, 1434 (1987).
- 4) M. Mitomo and Y. Yoshioka, Adv. Ceram. Mater. **2**, 253 (1987).
- 5) 三友護, 塩貝達也, 吉松英之, 堤正幸, 窯協**93**, 19 (1985).
- 6) M. Mitomo, M. Tsutsumi and Y. Kishi, J. Mater. Sci. Lett. **7**, 1151 (1988).
- 7) F. Izumi, M. Mitomo and Y. Bando, J. Mater. Sci. **19**, 3115 (1984).
- 8) M. Mitomo, M. Takeuchi and M. Ohmasa, Ceram. Int. **14**, 43 (1988).
- 9) M. Mitomo, Sintering '87, Elsevier Appl. Sci. (1988) p. 1082.
- 10) M. Sekine, S. Katayama and M. Mitomo, Proceedings of International Symposium on Fine Ceramics, Arita, '90(1990) p. 222.
- 11) M. Sekine, S. Katayama and M. Mitomo, J. Non-cryst. Solids **134**, 199 (1991).
- 12) M. E. Washburn, Am. Ceram. Soc. Bull. **46**, 667 (1967).
- 13) Z. K. Huang, P. Greil and G. Petzow, Ceram. Int. **10**, 14 (1984).
- 14) M. Mitomo, S. Ono, T. Asami and S-J. L. Kang, Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol.5 (1989). p. 51.
- 15) 三友護, 小野春介, 粉体および粉末冶金**36**, 736 (1989).
- 16) M. Mitomo, S. Ono, T. Asami and S-J. L. Kang, Ceram. Int. **15**, 345 (1989).
- 17) M. Mitomo, J. Mater. Sci. **11**, 1103 (1976).
- 18) M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi and Y. Bando, J. Mater. Sci. **23**, 3413 (1988).
- 19) R. J. Brook, E. Gilbert, N. J. Shaw and U. Eisele, Powder Metall. **28**, 105 (1985).
- 20) F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. **62**, 428 (1979).
- 21) D. D. Lee, S-J. L. Kang, G. Petzow and D. N. Moon, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 767 (1990).
- 22) M. Mitomo and K. Mizuno, J. Ceram. Soc. Jpn., **94**, 106 (1986).
- 23) M. Mitomo and S. Uenosono, J. Mater. Sci. **26**, 3940 (1991).
- 24) M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 2441 (1990).
- 25) W. D. Kingery, J. Appl. Phys. **30**, 301 (1959).
- 26) M. Mitomo and Y. Tajima, J. Ceram. Soc. Jpn., **99**, 1014 (1991).
- 27) M. Mitomo and S. Uenosono, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 103 (1992).
- 28) M. Mitomo, Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 5 (1989) p. 69.
- 29) M. Mitomo, Advanced Ceramics-2, Edited by S. Somiya, Elsevier Appl. Sci. (1988) p. 147.
- 30) 三友護, 窒化珪素セラミックス-2, 三友, 宗宮編, 内田老鶴圃(1990) p. 93.
- 31) M. Mitomo, Proceedings of First International Symposium on Science of Engineering Ceramics, Edited by S. Kimura and K. Niihara, Ceramic Society of Japan (1991) p. 101.
- 32) R. Warren and M. B. Waldron, Pow. Metall. **15**,

- 166 (1972).
- 33) R. M. German, *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press (1985) p. 127.
- 34) Y. Bando, M. Mitomo and Y. Kitami, *J. Electron Microsc.* **35**, 371 (1986).
- 35) K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Metall.* **31**, 565 (1983).
- 36) P. F. Becher, C. -H. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 1050 (1988).
- 37) C. Chatfield and H. Nortroem, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, C-168 (1983).
- 38) M. Mitomo, Y. Sato, I. Yashima and M. Tsutsumi, *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 83 (1991).
- 39) F. Izumi, M. Mitomo and J. Suzuki, *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 533 (1982).
- 40) K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranita, M. Takai, N. Uchida and M. Mitomo, *Ceramic Materials and Components for Engines*, Edited by W. Bunk and H. Hausner, German Ceram. Soc. (1986) p. 511.
- 41) M. Mitomo, F. Izumi, Y. Bando and Y. Kitami, *Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engines*, Edited by Somiya et al, KTK Sci. Pub. (1984) p. 377.
- 42) M. Mitomo, Y. Sato, N. Ayuzawa and I. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 856 (1991).
- 43) 石沢健喜, 鮎沢信夫, 葉石秀機, 白仁田昭, 高井政道, 三友護, 窒化珪素セラミックス-2, 三友, 宗宮編, 内田老鶴圃(1990) p. 93.

3. 炭化けい素粉末の合成と焼結に関する研究

3.1 はじめに

炭化けい素(SiC)は共有結合性の材料で、その粉末は本質的に難焼結性である。焼結の駆動力は焼結中に形成される粒界が緩和する表面エネルギーであるが、共有結合性物質では粒界形成によって緩和される表面エネルギーは著しく小さく、純粋なSiC粉末はいかに微粉であっても焼結しない。焼結には添加物が必須である。添加物は粒界に析出して界面エネルギーを減少させて、焼結を可能にしている¹⁾。SiCの場合には、焼結助剤としてFe, Al, Bなどの金属や希土類酸化物が見い出されているが、BとCの同時添加が最も有効である。

一方、焼結用SiC粉末としては、1)微粉であること、2)粒経分布が狭いこと、3)結晶が完全であること(SiCの場合は高温で不安定な相を含んでいないこと)が要求される。結晶が完全であるほうが有利な理由は、余剰なエネルギーを粉末粒子が持つと粒成長の原因となるからである^{1,2)}。2)に関しては粉末成形の関係から粒経分布に幅も必要であると言う技術的な問題もある。

SiC粉末の合成にあたって、以上のような条件を満たす為に、有機物系の液相の出発原料を用いた。すなわち、SiO₂原料としてSiのアルコキシ

ドを、また、C原料としてフェノール樹脂を用いた。両者とも液体で、SiO₂とCが混合したSiC前駆体を作成し、これを反応させてSiCを合成した。固相原料を用いたのでは達成できないSiO₂とCの微細な混合がこの方法により達成できるので、反応がより平均化され、均一で他の相を含むことのない易焼結性の微粉末SiCが合成されることを期待した。また、有機原料を用いることによって、高純度のSiC粉末が合成できることも考えられた。

3.2 エチルシリケートとフェノールからSiC微粉末の合成とその焼結^{3,4)}

3.2.1 SiC前駆体の合成

Si原料としてテトラエトキシシラン重合体(エチルシリケート、(C₂H₅O)₄Si(OSi(OSi(OC₂H₅)₂))_n, n = 3 ~ 4, SiO₂含有率: ~40%)を、C原料にはフェノールホルムアルデヒド縮重合体(フェノール樹脂、炭化後のC残量: 36%)を用いて、表3.1に示した割合で混合し、重合に必要なH₂Oと少量の混合助剤のトルエンスルホン酸を加え、加熱しながら重合した。重合物をN₂雰囲気中で1000℃で炭化した。得られた炭化物はガラスカーボン状であり、粉末X線回折では無定形の回折パ

表3.1 原料の混合割合と炭化したSiC前駆体の組成。

試料No.	原料混合料(g)			SiC前駆体中のC, SiとO		
	テトラエトキシシラン ¹⁾	フェノール樹脂 ²⁾	酸 ³⁾	C/Si ^{e,4)}	C/Si ^{o,4)} (モル比)	O/Si ^o
1	40	19	6.1	2.97	3.10	2.11
2	40	17	5.8	2.65	2.63	2.03
3	40	15	5.5	2.34	2.52	2.00
4	40	13	5.2	2.03	2.26	2.06
5	40	11	4.9	1.72	(1.7)	--

1. SiO₂の含有量は40%
2. 炭素残量は1000℃で36wt%
3. トルエンスルホン酸と水
4. e, oは各々予想値と分析値

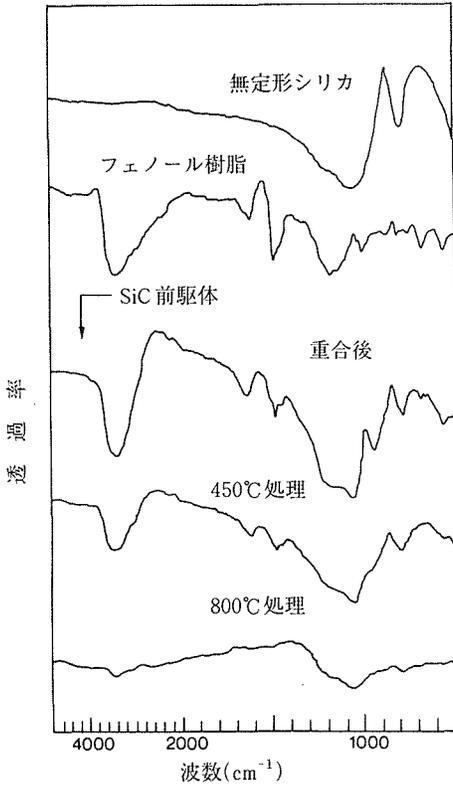


図3.1 無定形シリカ、フェノール樹脂とSiC前駆体の赤外吸収分光分析。

ターンを示した。

このSiC前駆体のSi、OとCの分析結果を表3.1に示したが、O/Si = 2であった。また、赤外吸収分光分析の結果は図3.1に示しているが、前駆体には、Si-O結合(1000~1100, 800 cm⁻¹)、ベンゼン環(1500, 1600 cm⁻¹)、フェノール樹脂(3500 cm⁻¹)とフェノール樹脂のC-O(1200 cm⁻¹)の吸収があり、後三者は熱処理温度が高くなると消失する傾向にあった。

このことから、前駆体はSiO₂とCの混合物であることが理解できた。前駆体の合成の際に、2つの有機原料の共重合も可能であるが、重合物の赤外線スペクトルには明確なSi-O-Cの吸収は認められなかった。前駆体は微細に分散したSiO₂とCの混合物であり、SEMでは分散粒の大きさは数10 nm程度と予想された。

3.2.2 SiC前駆体のけい化反応

炭化したSiC前駆体をAr雰囲気化で1500~1800°Cで反応させた。反応は1500°C以上で起こり、

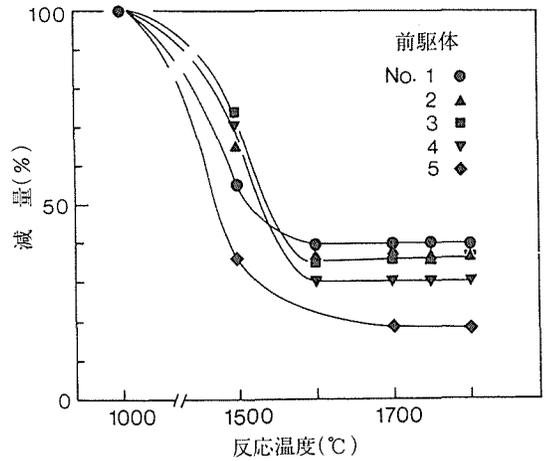


図3.2 前駆体からSiC粉末の合成における減量。

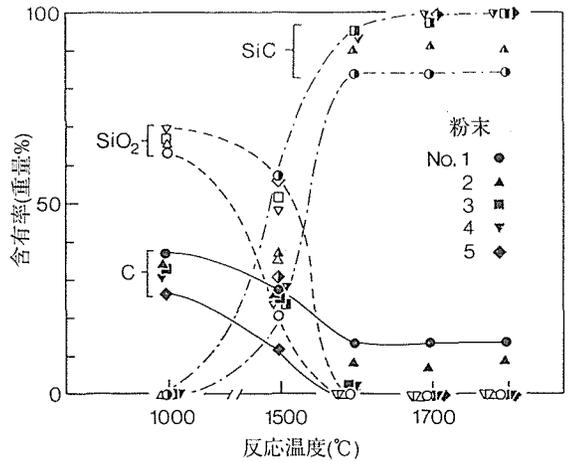
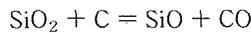


図3.3 合成した粉末のSiC、SiO₂とCの含有量。

1600°CからSiO₂を含まない黄色のSiC粉末が合成された。

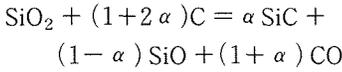
図3.2と図3.3に反応後のSiC粉末生成量とSiC含有量を示した。SiC前駆体中のC/Siの比が2.35以下ならば、Cが残留しない純粋なSiC粉末が合成された。図3.2と図3.3から予想される珪化反応⁵⁾は、



で、系全体では



であり、一部のSiOは揮散する。したがって、粉末合成の生成率 α は



となる。 α の値は、予想値が1の場合(収率100%)では実験値の α はやや小さく0.8で、予想値が1以下の時は α の予想値と測定値はほぼ一致する。この方法ではSiOの揮散は避けられない。

生成したSiC粉末は3C(β 型, 立方晶)であり, 粉末の黄色は3C本来の色である。図3.4に合成粉末の粉末X線回折図形を示した。1600℃で合成した粉末はSiCの3C相の他に2H相を含んだ。しかし, 1700あるいは1800℃で合成した粉末は純粋は3C相でしかも結晶性がよかった。回折線の半値幅から計算した結晶子の大きさを表3.2に記した。

粉末の形状は図3.5に示す様であった。図3.6は合成温度の粒径の関係である。合成温度が高くなると粉末の粒径は増大した。粒子の凝集は高温(1750℃以上)で合成した粉末に起こったが、強いものでなく、通常の粉砕で解離した。

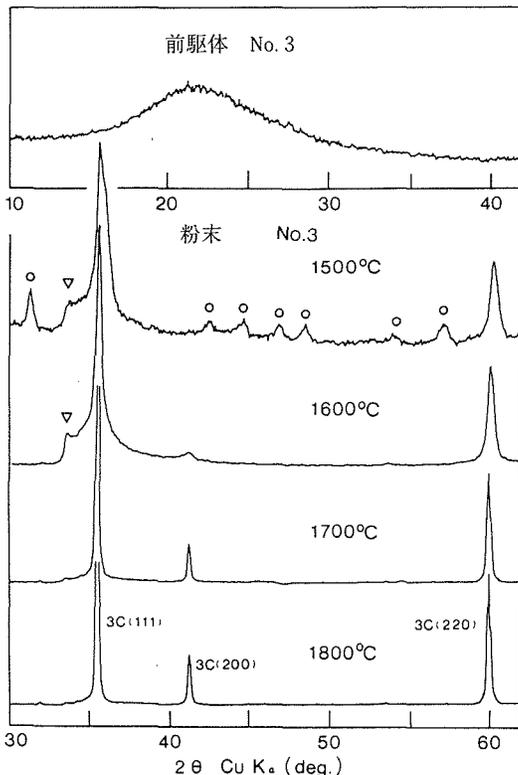


図3.4 前駆体と合成したSiC粉末の粉末X線回折図形。
○印と△印は各々 α -クリストバライトと2H-SiCでその他は3C-SiC。

3.2.3 合成粉末の焼結性

この合成方法では, SiO₂やCが残留しなく, 3C単相で結晶性の良いSiC粉末を得るためには, 表3.2に示すように1700~1800℃以上に反応温度が必要である。生成した粉末の粒径は0.8~8.5 μm で(図3.6), 弱い凝集を持っており, 焼結には適当でない。そこで, 粉砕を試みた。結果は表3.3の様で, 通常のボールミルにより微粉末に粉砕でき, 焼結性を改善できることが分かった。ここではSiC製のミルとボールを用いたので不純物の混入は問題にならず, また精製処理を必要としなかった。

1600と1750℃で処理した2種の粉末に0.2~1 wt%のBと2 wt%のCを加え, 粉砕を兼ねながら混合し, Ar雰囲気中で2150℃で焼結させた。図3.7は焼結後の密度である。一般にSiC粉末の焼結には0.3%以上, 通常は0.5%のBが必要であるが, この粉末は0.2~0.3%のB添加でほぼ理論密度に緻密化した。特に単相で結晶子が大きい1750℃処理の合成粉末は焼結性に優れていた。

図3.8に焼結体の組織を示した。粉末は前駆体No. 3を1600と1750℃で合成したもので, 0.2% Bと2% Cを添加して2150℃で焼結した。1750℃の合成粉末からは, 針状あるいは板状に伸びた粒径10 μm 程度の粒子が絡み合った組織を持つ焼結体が得られた。1600℃合成粉末は焼結初期に粒成長を起こして, 気孔を残し, 完全に緻密化しなかった。これは, 粉末の結晶子径が小さいことと, 2

表3.2 1600~1800℃で合成したSiC収率とその結晶子の大きさ。

粉末 no.	反応温度 (°C)	収率		結晶子の大きさ (nm)
		α^p	α^o	
1	1750	1.00	0.80	53
2	1750	0.81	0.74	64
3	1600	0.77	0.78	23
3	1700	0.77	0.77	>100 ^a
3	1750	0.77	0.78	>>100 ^b
3	1800	0.77	0.79	>100
4	1750	0.61	0.65	>>100

a 100 nm 以上

b ほぼ単結晶と同じ

pとoは各々予想値と測定値

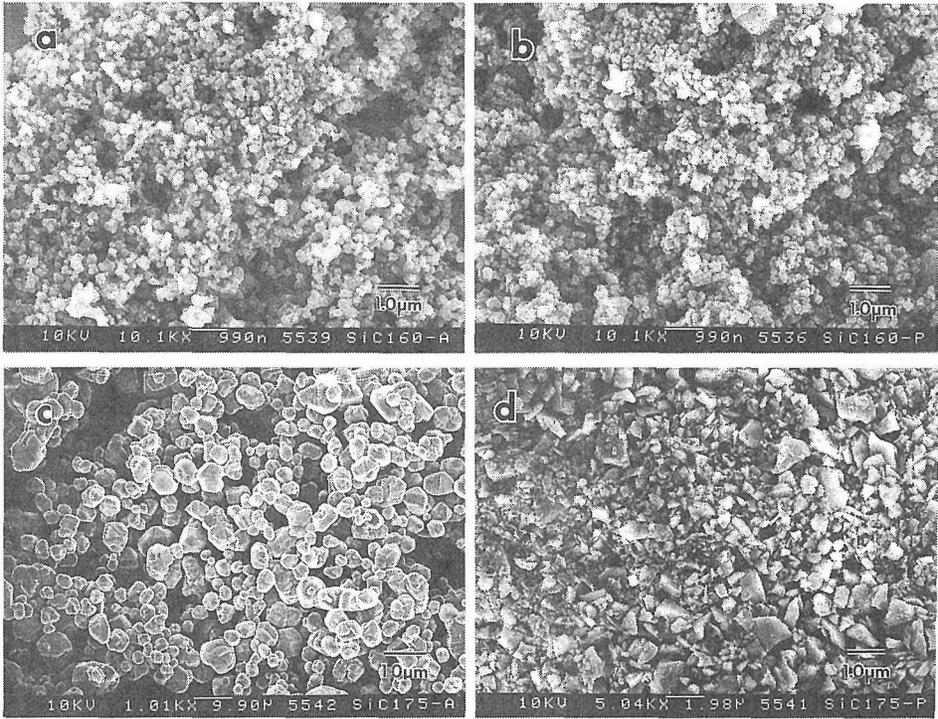


図3.5 合成したSiC粉末(SEM像)。
前駆体はNo. 3, (a)と(b)は1600℃で, (c)と(d)は1750℃で合成した。(b)と(d)はボールミルで粉砕した粉末。

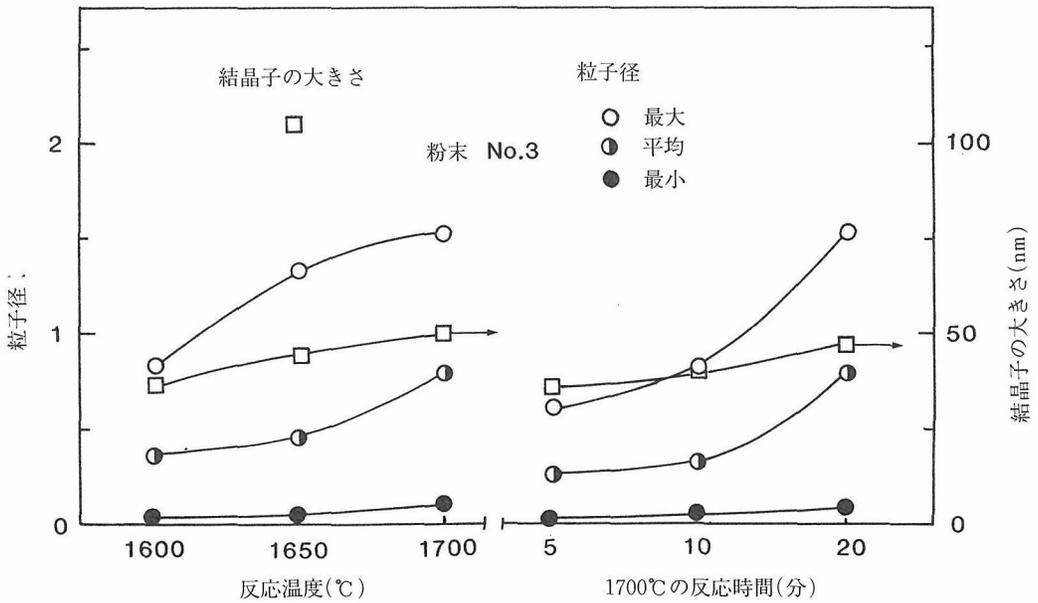


図3.6 合成したSiC粉末の粒径と結晶子の大きさ。
反応は1600~1700℃で各温度20分で行なった。

表3.3 SiC粉末の粉碎。

粉碎条件	O 含量 (%)	平均径 (μm)	焼結密度 (g/cm^3)
1750°C 10分で合成した粉末	0.09	2.25	
ジェットミル 1回	0.27	0.99	
ジェットミル 2回	0.49	0.61	2.95
1800°C 10分で合成した粉末	0.01	2.3	
乾式ボールミル 100時間	0.19	2.0	
乾式ボールミル 250時間	0.37	1.3	
1750°C 30分で合成した粉末	0.09	8.54	
湿式ボールミル 24時間	0.60	0.49	3.09

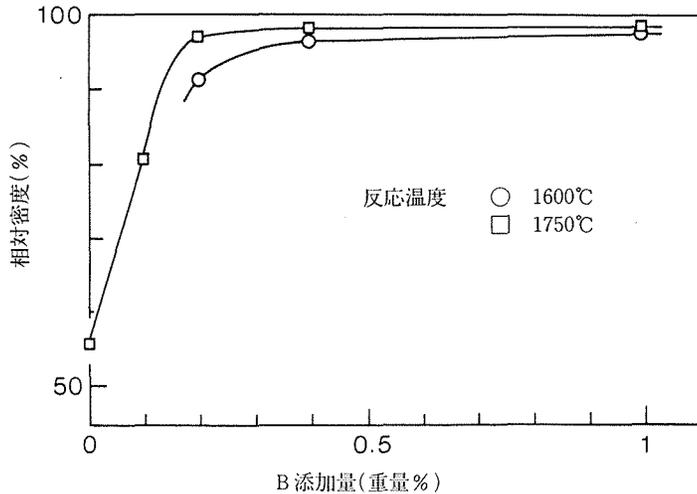


図3.7 合成したSiC粉末(No. 3)の焼結密度。
表3.1の前駆体のNo. 3を1600(○)と1750°C
(□)で粉末を合成し、それにCを2%とBを
0～1%添加して、2150°Cで焼結した。

H相が混在し、この余剰のエネルギーが焼結に際して粒成長に有利に働いたものである。

焼結体の機械的性質は前者の場合で、曲げ強度：320 MPa、破壊靱性値：2.9MN/m^{1/2}、硬度：Hv 2611であった⁶⁾。また、このSiC粉末合製法は原料が有機物から出発しているため高純度であることも特長である。ちなみに実験室レベルで合成された粉末の純度は金属不純物(Fe, Al, NaとCa)：0.0073wt%，SiO₂：0.02wt%以下であった⁶⁾。

3.3 メチルシリケートとフェノール樹脂からSiC-C複合粉末の合成と焼結⁷⁾

3.2節と同様にして有機液体原料からSiC粉末

の合成を試みたが、ここではSi原料にテトラエトキシシラン単量体を用い、Cの残留を考慮してSiC複合粉末を合成し、焼結を試みた。SiCにCを粒子分散させ、その常温における塑性変形を利用して材料の靱性の強化を目的とした。

3.3.1 メチルシリケートとフェノール樹脂からSiC-C混合粉末の合成

テトラメトキシシラン(メチルシリケート、Si(OCH₃)₄)とフェノール樹脂(3.2.1節と同製品)をメタノールとH₂Oと共に約80°Cで攪拌しながら重合した。ゲル化した樹脂を乾燥させ、3.2.1節と同様に処理してSiC粉末を合成した。

合成したSiC粉末に残留してくるCはSiC前駆

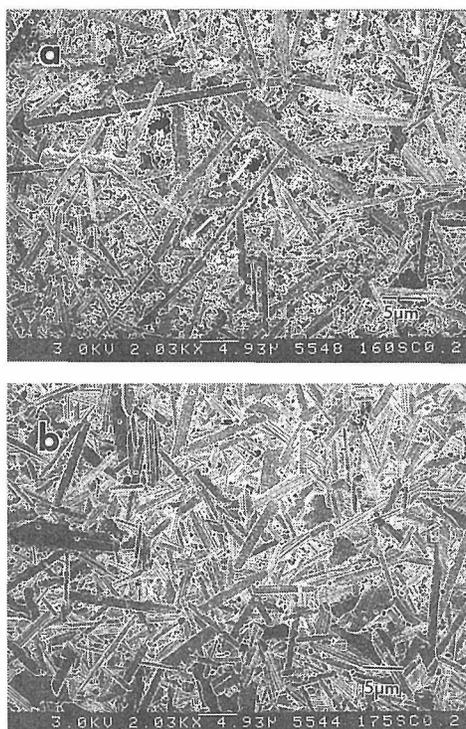


図3.8 SiC焼結体の組織。

a；前駆体No. 3を1600°Cで合成した粉末と，
b；No. 3を1750°Cで合成した粉末に0.2%Bと
2% C添加し2150°Cで焼結した。図3.5のbと
d，図3.7の○と□，および図3.8のaとbは反
応している。

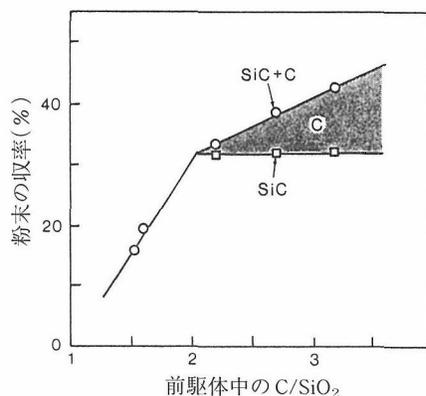


図3.9 SiC前駆体から合成した粉末の収率のSiCとCの混合割合。

た。焼結したC粒子分散型SiC焼結体(以下は複合体と記す)の機械的性質等を表3.4に記載した。

複合体のヤング率と硬度はC含有量に比例して減少した。この2つの物性は線形則にしたがって変化していると見られる。破壊靱性値は主にIF法によって測定したが、一部はSEPB法によった⁸⁾。破壊靱性値はCの含有量に比例して増加し、Cが23%含む複合体ではSiC単体の約1.6倍になった。

3.3.3 C粒子分散型SiC複合体の組織と靱性強化の要因

図3.11に複合体の組織を示す。複合体の母相は3C相のSiCで、やや板状に伸びた粒子からなる。CはSiCの粒子間に分散し、Cの粒径は0.9~1.4 μmで、C含有量が増加するにしたがって、わずかに増加する傾向にあった。

図3.12に複合体の破壊面とそれに伝播する亀裂の様子を示した。亀裂はSiC母相を直線的に横切って伝播し、C粒子に出会うとそれを引き抜きながら進んだ。図3.12の破壊面の観察でも、SiC母相は平滑な破壊面を示すのに対して、C粒子は引き抜けていることが分かる。

SiC焼結体を分散粒子または繊維によって強化する例は多く試みられている。多くの場合、亀裂の偏向が靱性強化の機構とされる。また、長繊維強化では繊維の引き抜けが亀裂の伝播の抵抗となる。繊維の引き抜けによる靱性強化、 ΔK は

$$\Delta K \propto \sigma [V_w l (E_c/E_w) (G_m/G_i)]^{1/2}$$

σ と V_w ；繊維の強度と含有量， l ；繊維の長さ，

体中のC/SiO₂，すなわち，原料のメチルシリケートとフェノール樹脂との比に依存する。図3.9は前駆体を1750°Cで反応させてできたSiC粉末とC残留量を示したものである。C/SiO₂が2以上で合成粉末にCが残留してくる。純粋なSiCを得るにはC/SiO₂を2とすればよく，この時のSiCの収率は32%程度であった。合成SiC粉末は3C相であった。

粉末の形状を図3.10に示した。エチルシリケートを出発原料とする場合と同様に，高温で合成するとSiCの粒径が大きくなる。この粒成長はCの残留で著しく抑制される。残留したCは微細でSiC粒子に均一に混合されている。

3.3.2 SiC-C混合粉末の焼結と破壊靱性値

C微粉末を異なった割合で含有するSiC粉末にBとCを添加し，2150~2250°Cで加圧焼結した。7種の粉末を容易したがいずれも完全に緻密化し

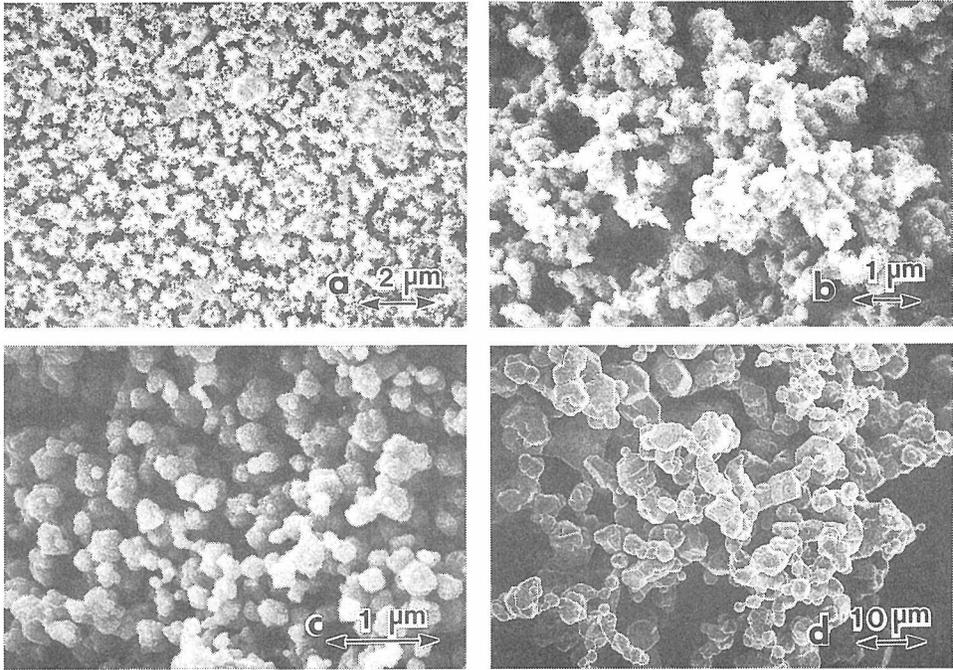


図3.10 合成粉末の形状。
 (a)と(b)はC/SiO₂ = 1.6の前駆体から各々
 1750℃と1850℃で合成し、(c)と(d)は
 C/SiO₂ = 3.2の前駆体から各々1750℃1850℃
 で合成した。

表3.4 SiC-C複合体の性質。

試料	V _p	d ^R	E _c GPa	ν	r μm	K _c MNm ^{1.5}
1	0.00	97.2	414	0.16	0.00	2.75(2.03)
2	0.12	98.9	355	0.15	1.09	2.98(2.26)
3	0.15	100	342	0.15	1.05	3.55
4	0.18	100	337	0.14	0.90	3.14
5	0.24	94.7	220	0.13	0.84	3.67(2.71)
6	0.28	99.3	288	0.13	1.29	4.11
7	0.30	100	289	0.13	1.43	4.28

V_p : Cの体積含有率

d^R : 相対密度(%)

E_c : ヤング率

ν : ボアソン率

r : C粒子の平均粒径

K_c : IF法とSEPB法(カッコ内)によるK_c.

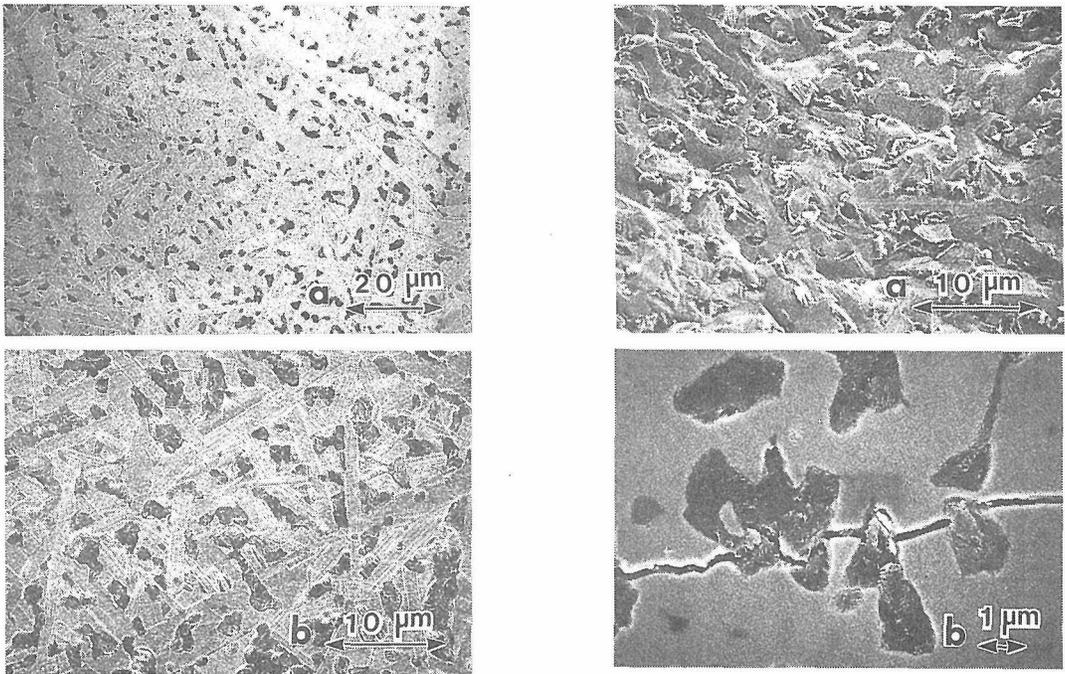


図3.11 Cが粒子分散したSiC焼結体の組織。
aとbのC含有量が各々11と21 wt%。

E_c/E_w ; 全体と繊維の弾性率, G_m/G_i ; 母相と界面のエネルギー解放率で現される⁹⁾。ここで得られた複合体の靱性値の増加に関しては, Cの含有量 V_w と粒子径 l に関して実験結果は上記の式に添ったものである。また, Cの弾性率は母相SiCよりも著しく小さく, 靱性強化に有利と考えられる。

図3.12の亀裂伝播の観察からも, 亀裂面の偏向より, 分散粒子の引き向けが顕著に観察され, 後者が強化機構と判断してよいであろう。

3.4 まとめ

SiC粉末の合成と焼結体の製造を有機液状原料から始める試みを行なった。このような原料を用いると, 1)原料の混合が均一になる, 2)原料の高純度化が実現できる, ことが分かった。すなわち, 前駆体から3C単一相で結晶性の良いSiC粉末が合成できた。さらに, 粉末には残留Cを含まないことも特徴で, 後処理としての脱炭素と酸化処理とそれに伴う精製酸処理を必要としない。

高純度で結晶性の高いSiCが焼結性に優れている理由はすでに前報^{1,2)}に述べた通りであるが,

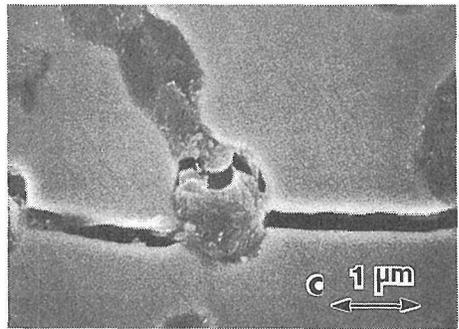


図3.12 SiC複合体の破壊面と亀裂に観察されるC粒子の引き抜け。
試料は表3.4のNo. 6である。

今回合成したSiC粉末でこのことが確かめられた。

SiC-C複合体ではSiC材料の脆性をC粒子分散で改善することを試みた。分散粒子の引き向けが破壊靱性値の増加の要因と解釈した。SiC材料の靱性強化は継続して続けられるべきと考える。

セラミックス材料の高純度化は電子工業への応用に要求される性能と一致する。また, 液状原料によるセラミックスの合成方法は, C粒子分散型SiC材料で示したように, 複合粉末の合成と複合体製造の一方法を提供している。

参考文献

- 1) 田中英彦, “炭化けい素セラミックス” 宗宮, 猪股編, 内田老鶴圃, pp. 155-173, 1988.
- 2) 無機材質研究所研究報告書第52号, “炭化けい素に関する研究”, pp. 4-8, 1987.
- 3) H. Tanaka and Y. Kurachi, *Ceramic International*, **14**, 109-115 (1988).
- 4) H. Tanaka and Y. Kurachi, “Sintering'87” Elsevier Applied Science, pp67-72, 1988.
- 5) N. Klingner, E. L. Strauss and K. L. Komarek, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49**, 396 (1966).
- 6) 倉地育夫, 無機材質研究所ブリジストン共同研究報告書, 1987.
- 7) 田中英彦, 金哲鎬, 広田和士, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **98**, 607-10 (1990).
- 8) JIS R1607, ファインセラミックスの破壊靱性試験方法.
- 9) P. F. Becher, C. Hsueh, P. Angelini and T. N. Tiegs, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **71**, 1050-61 (1988).

4. 焼結体の微構造評価に関する研究

シリコン基非酸化物の焼結体の組織や構造は出発原料や焼結過程などの合成条件によって支配され、微構造の制御が材料の諸特性とりわけ機械的性質の向上に不可欠である。電子顕微鏡を用いたシリコン基非酸化物及びその関連物質の微構造評価について述べる。又、微構造評価における電子線照射損傷とその軽減化法についても言及する。

4.1 窒化ケイ素焼結体のち密化と粒界組成

4.1.1 はじめに

Si_3N_4 は優れた高温強度特性を持つ共有結合性セラミックスである。ち密焼結体を得る為に焼結助剤を添加するが、これが粒界にガラス相として残り高温特性の低下の原因となることはよく知られている¹⁾。この為、電子顕微鏡などの手段を用いての微構造評価に関する研究が盛んに行なわれてきた。ここでは、 Si_3N_4 のち密化による微構造変化を取縮挙動との関係において議論する²⁾。

4.1.2 Si_3N_4 の取縮挙動とち密化

Si_3N_4 に 5 wt% の Y_2O_3 、2 wt% の Al_2O_3 を添加し、19.6MPa の圧力下で1750℃で1時間ホットプレスした³⁾。さらに、10気圧の N_2 ガス下で1750℃で1時間ガス圧焼結した。図1はこの際の焼結時における取縮挙動を示す。1400℃付近で最初の小さな取縮が見られ、1700℃で第2の大きな取縮が見られる。一方、10気圧の N_2 ガス下で1930℃の焼結では図1の取縮に加えて、1800℃近傍の高温域で最も大きな取縮が観察された(図2)。これらの取縮のうち、1700℃付近までの取縮は試料中の気泡の脱ガスなどによる粒子の再配列過程および α - Si_3N_4 の溶解、 β - Si_3N_4 の析出を伴う溶解-再析晶過程によるものと考えられていた。従って、1700℃でホットプレスして得た焼結体の粒界相は図1の第1及び第2段の取縮に寄与した液相と組成が同じと推定される。一方、1930℃での第3の大きな取縮はそれとは別のプロセスによるものと考えられ、両者の焼結体の微構

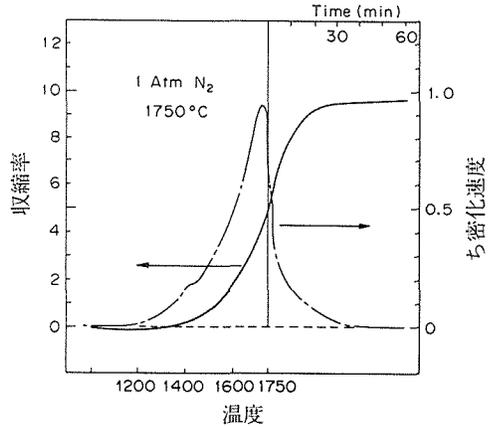


図1 1750℃、1気圧 N_2 中での Si_3N_4 の焼結の取縮挙動。

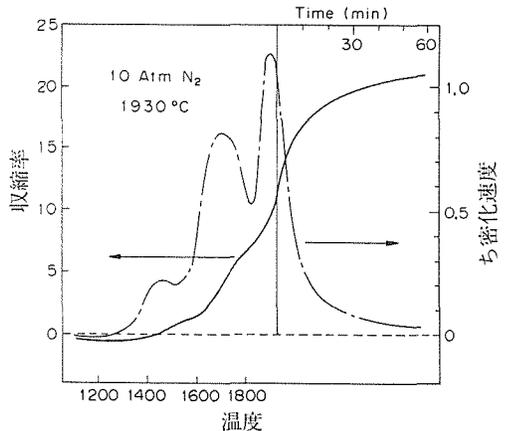


図2 1930℃、1気圧 N_2 中での Si_3N_4 の焼結の取縮挙動。

造を観察する必要がある。

4.1.3 微構造観察

図3(a)と(b)に1750℃及び1930℃焼結体の微構造(暗視野TEM像)である。白く光っている領域がガラス状の粒界析出部である。(b)の3重点の粒界部を拡大して観察すると、ガラス状物質の粒界での分布がよく理解できる。(a)と(b)の粒子形状の分布を比較してみると、(b)の方が約 $0.4\mu\text{m}$

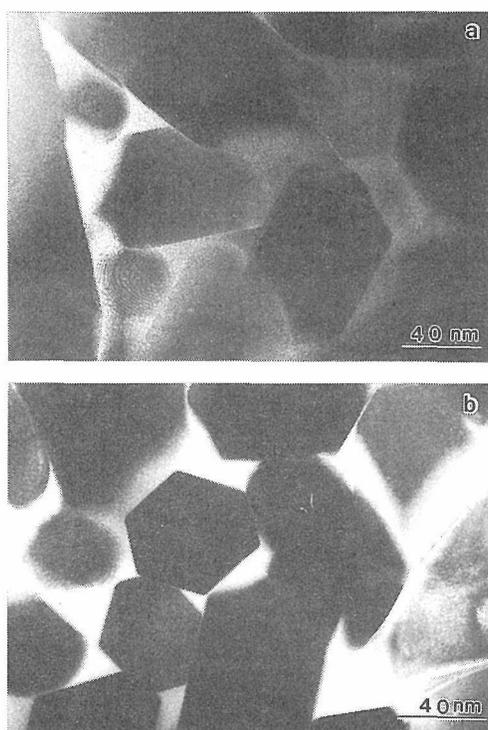


図3 1750℃焼結体(a)と1930℃焼結体(b)の微構造の暗視野像。

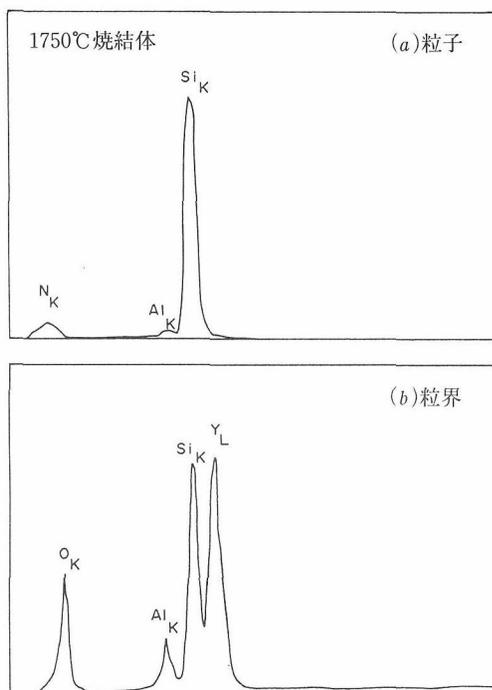


図4 1750℃焼結体の粒子(a)と粒界析出物(b)からのUTW-EDSスペクトル。

と平均粒径が大きいかつ粒径が比較的そろっていることがわかる。

図4と図5に1700℃焼結体と1930℃焼結体の特性X線スペクトル(軽元素検出用EDSを使用)である。粒子からのスペクトル(a)はともにSiの主ピークの他に微弱のAlとNが観測される。一方、粒界析出物のそれはSiの他にYの主ピークがあり、AlとOが顕著に観測される。従って、粒界相はYを主成分とした酸化物ガラスである。図5は図4よりもYのピーク強度が大きく、両者での粒界組成が異なっている事を示唆するものである。

表1に図4と5のEDSスペクトルの薄膜近似法により定量分析した組成値を示す(但し、陽イオン原子の定量化を行ない、陰イオン原子については推測値)。両焼結体で粒子の組成にはほとんど違いがないのに対して、粒界の組成で両者は顕著な差を示す。

以上の観察結果をもとに Si_3N_4 の焼結過程を議論してみる。原料の Si_3N_4 中の酸素含有量は1wt%で、この酸素がケイ酸として存在すると、

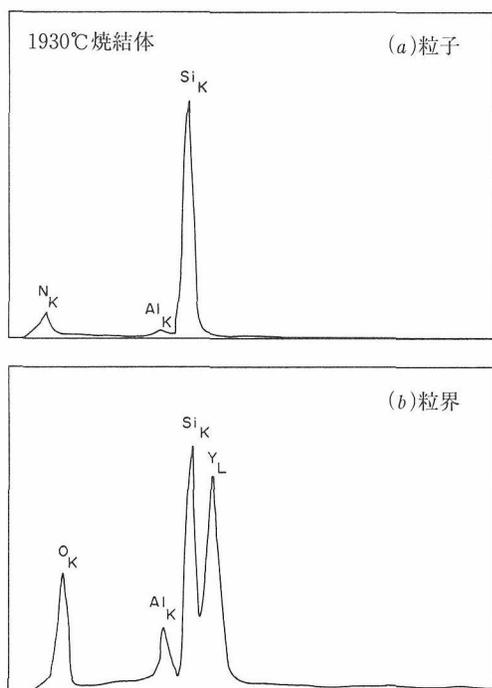


図5 1930℃焼結体の粒子(a)と粒界析出物(b)からのUTW-EDSスペクトル。

表1 分析結果。

	1700℃焼結体	1930℃焼結体
粒子	$\text{Si}_{5.92}\text{Al}_{0.08}\text{N}_{7.92}\text{O}_{0.08}$	$\text{Si}_{5.91}\text{Al}_{0.09}\text{N}_{7.91}\text{O}_{0.09}$
粒界 (モル%)	$58\text{SiO}_2 \cdot 35.9\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5.9\text{Al}_2\text{O}_3$	$68.1\text{SiO}_2 \cdot 25.4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 6.5\text{Al}_2\text{O}_3$

原料 Si_3N_4 のうち全混合粉体の1.9 wt%が SiO_2 , 91.1 wt%が Si_3N_4 である。これはモル%に換算すると, $\text{SiO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 14.3 : 10 : 8.9$ となる。

1700℃焼結体の粒界相の酸化物組成は $\text{SiO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 16.2 : 10 : 1.6$ (モル%)で, SiO_2 については分析結果と良い一致をみた。即ち, 不純物として含まれていた SiO_2 が大部分粒界相中に残留したことになる。一方, 1930℃焼結体では Si_3N_4 粒の一部が粒界相中に溶解したと仮定し, Si_3N_4 がモル比で3.5だけ溶解したならば粒界の組成は測定値と良い一致を見る。従って, 1930℃では粒界相へ Si_3N_4 粒の一部が溶解したと考えられる。また, 窒素については粒界相中の計算値が約5 wt%であるが, 本実験のEDS測定検出の限界が5 wt%な為, これが検出できなかったと考えられる。このように1800℃以上では反応により液相の増加が期待され, 又高温の為液相中での拡散速度が低温より大きいため焼結が進行する利点がある⁴⁾。

4.2 炭化ケイ素焼結体の微構造観察

4.2.1 はじめに

SiCの焼結におけるホウ素や炭素の影響については今迄数多くの研究がなされているが, 必ずしもそれらの密化過程に与える効果については良く理解されていない⁵⁾。これは液相焼結がどのように関与しているかが不明の為である。ここでは, ホウ素や炭素を焼結助剤とした α 型及び β 型SiCの焼結体の微構造について調べた⁶⁾。

4.2.2 α 型及び β 型SiCの微細組織

α 型及び β 型のSiC粉末に常圧焼結法を用いて, 0.67wt%のホウ素と2 wt%の炭素を添加し, アルゴン中で2100℃で1時間で焼結した。

図6は β -SiC中の析出物である。約100 nm ϕ 中の析出物からのEELSスペクトル(図7)をみる

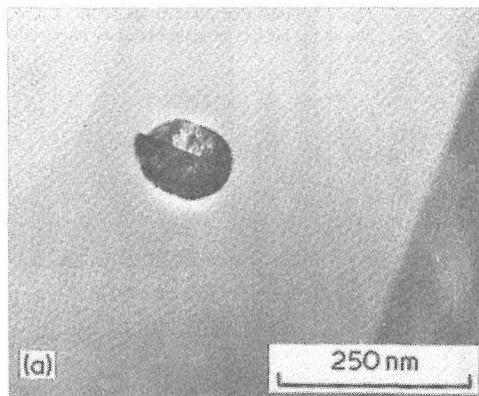


図6 β -SiC焼結体の微細な析出物(グラファイト)。

と, 析出物がグラファイトであると言える。それは図8の電子回折像(a)と格子像(b)からも同様に確認できた。

図9は β -SiCの粒界の高分解能電顕像である。粒界には約0.5~1 nm幅の非晶質層が存在している。この粒界層にホウ素が偏析していると測定されるが, 本実験ではその存在を確認するに至らなかった。

図10は β -SiC焼結体に発生した亀裂の伝播を示すTEM像である。亀裂は粒界に沿って伝播するのではなく, ほぼ直線状に粒内を横切って伝播している。 Si_3N_4 焼結体での亀裂は粒界に沿って伝播するのに対して, SiCでは粒内破壊を起こしやすい。これはSiCの方が破壊靱性値が小さいことを示す実験データである。

4.3 AlN組成多形

4.3.1 はじめに

AlNは不純物として混入した酸素と燃成時ににおいて容易に反応する。酸素量が多いと酸窒化物(oxynitride)を形成する⁸⁾。酸窒化物の中でウルツ鉱型のAlNを基本格子とした長周期の層状構造をもつ化合物群がある。これらは偽多形(pseudo-polytype)又は組成多形(compositional

Cursor: -10.53eV = 298

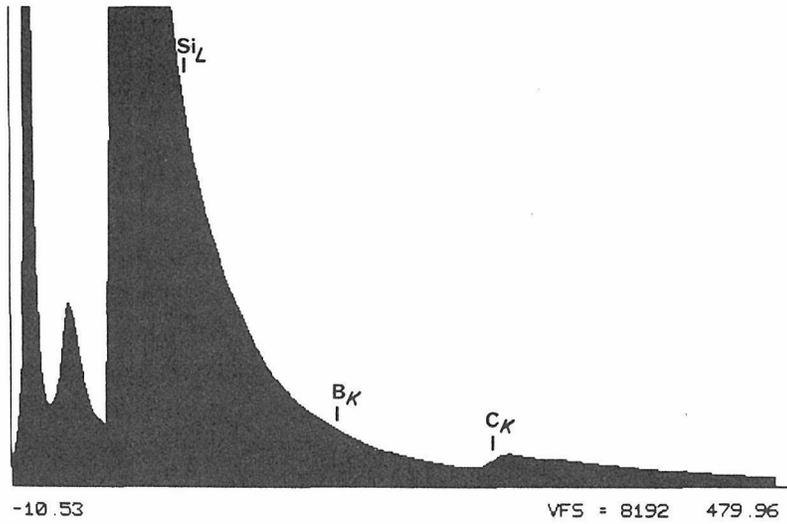


図7 図6中の析出物からのEELSスペクトル。
C_kのピークが観測され、析出物がグラファイトを示唆する。

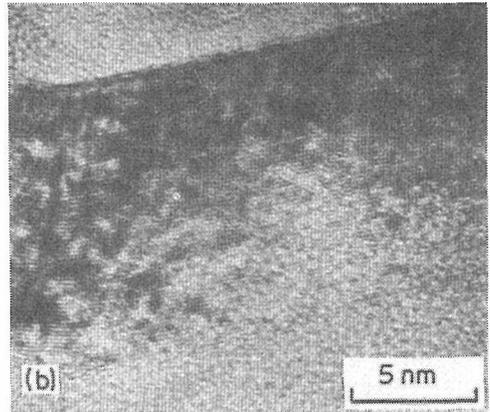
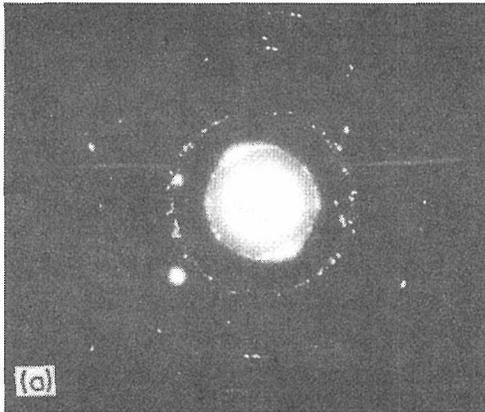


図8 図6の電子回折図形(a)と格子像(b)。ともに、析出物がグラファイトであることを示す。

polytype)と呼ばれる。Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN系はJackらの発見により6種類の組成多形が報告され、著者らはすでにこれらの構造を電子顕微鏡を用いて解析した⁹⁾。ここでは、AlN-Al₂O₃系において出現する組成多形の中で、12H-Al₆O₃N₄の解析結果について報告する¹⁰⁾¹¹⁾。

4.3.2 12H-Al₆O₃N₄の構造解析

a) 合成法

0.7 AlN · 0.3 Al₂O₃(モル比)の組成比の粉末を

混合し、窒素ガス中で2050℃で1時間焼結した。焼結体をメノウ乳バチの中で数十ミクロン径に粉碎後、400KV分析電子顕微鏡を用いて観察した。

b) 空間群と組成の決定

制限視野電子回折像から、12Hは六方晶で格子定数 $a = 0.304 \text{ nm}$, $c = 3.33 \text{ nm}$, 消滅則は hkl 反射で $l = 2n + 1$, $00l$ 反射で、 $l = 2n + 1$ から、可能な空間群として $P\bar{6}2C(\bar{6}m2)$, $P6_3mc(6mm)$, $P6_3/mmc(6mm)$ の3つが導かれた。ただし、カッ

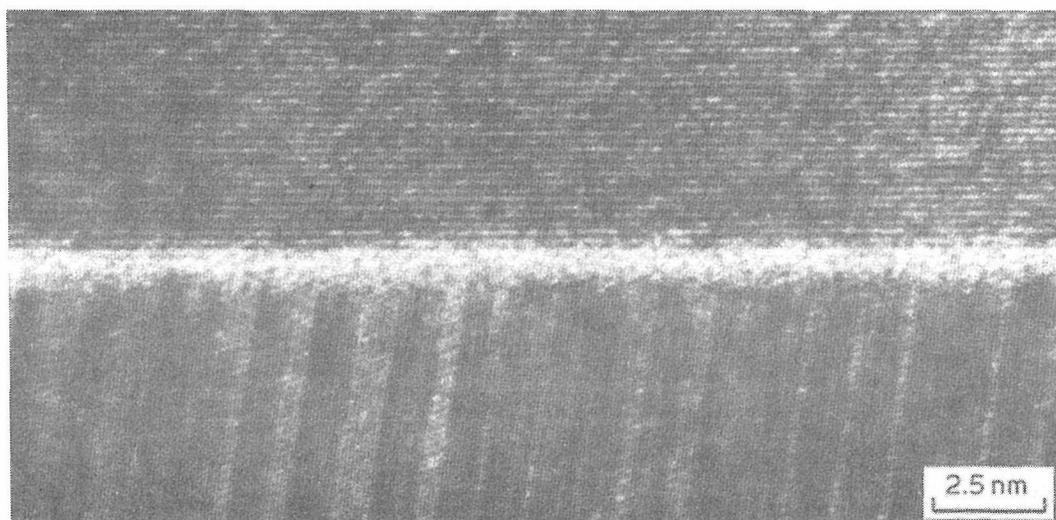


図9 粒界の高分解能電顕像。約0.5～1 nm幅のガラス層が形成されている。

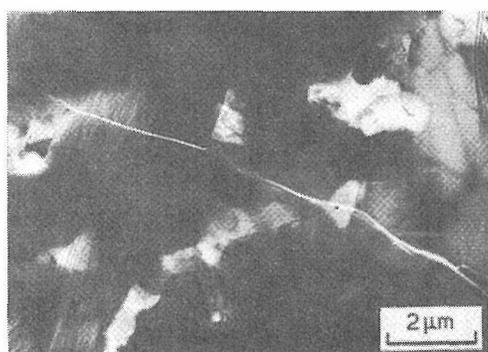


図10 β -SiC焼結体中に発生した亀裂の伝播。亀裂は粒界と反応せず、粒内を横切って伝播する。

コ内は点群を示している。

図11は $[0001]$ 晶帯軸投影(a)と $(\bar{1}010)$ 反射(b)及び $(10\bar{1}0)$ 反射(c)の収束電子回折像(以下CBEDと略す)である。(a)において、回折図形の模様は6 mm対称(紙面に垂直な6回軸とそれに垂直な面内での鏡面对称が存在する)を示すことから、結晶点群が6 mmであると言える。一方、 $(\bar{1}010)$ 反射及び $(10\bar{1}0)$ 反射の回折ディスク内の強度分布をみると、両者は同じ回折模様を示していない事がわかる。従って、+G反射と-G反射は等価でない、即ち対称心が存在しないと結論できる。この観察結果から、12Hは対称心のない $P6_3mc$ であり、これはすでに報告されている12H-SiAl₅O₂N₅の場合と同じである⁹⁾。

図12(a)と(b)は12Hの特性X線スペクトル(軽元素分析が可能なUltra thin window型半導体X線検出器を使用)と電子エネルギー損失スペクトルである。(a)において、0.40、0.53と1.49 KeVに位置するピークはそれぞれ、 N_k 、 O_k と Al_k に対応する。薄膜近似法を用いて、(a)のスペクトルの定量分析を行った。この際、 k 因子はAINと Al_2O_3 の標準試料から求めた。その結果、 $N/Al = 0.70 \pm 0.15$ 、 $O/Al = 0.53 \pm 0.15$ (モル比)が求められた(測定誤差は10～15%)。

一方、(b)のスペクトルでの N_k と O_k の両吸収端の強度比から定量化を行なうと、 $N/O = 1.35 \pm 0.19$ が得られた(測定誤差は約20%)。従って、(a)と(b)の両スペクトルの分析から、12H組成多形の組成は $4 AlN \cdot Al_2O_3 (Al_6O_3N_4)$ である。

c) 構造決定

図13は12Hの高分解能電顕像で、 (110) 面投影でピントはずれ量($\Delta f \approx 90$ nm)で撮影された像で、結晶構造像と呼ばれる。図中は後述の計算像で両者は良い一致を示している。

図14はAIN組成多形の構造単位の模式図である。AINに Al_2O_3 などの酸化物が固溶すると、MX層で表されるAIN₄四面体の一部がMX₂層に置換されるうえに、酸素と配位したAlO₆八面体(これをMO層)も形成される。即ち、AINの組成多形の構造はMX層とMX₂層及びMO層の互層

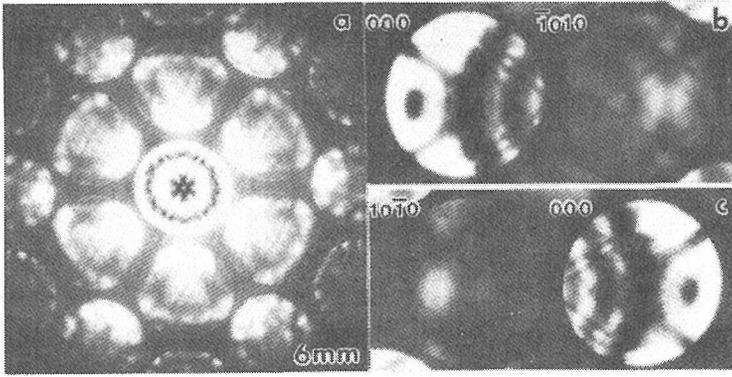


図11 12H-Al₆O₃N₄ 組成多形の収束電子回折図形。
(a) [0001] 晶帯軸投影, (b)と(c)+G反射
($\bar{1}010$)と-G反射($10\bar{1}0$)の暗視野像パターン。

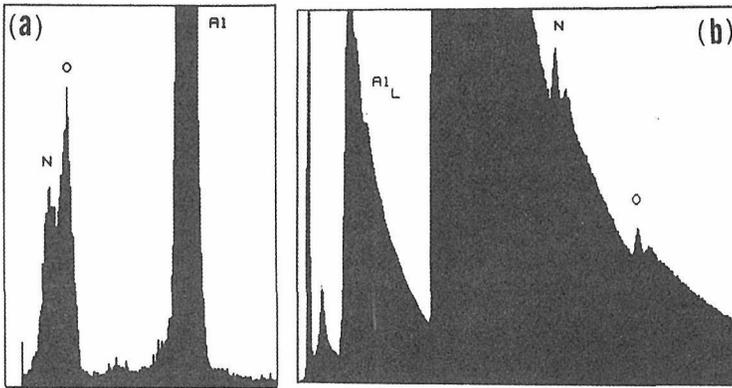


図12 12H-Al₆O₃N₄ のUTW-EDS スペクトル(a)と
EELS スペクトル(b)。

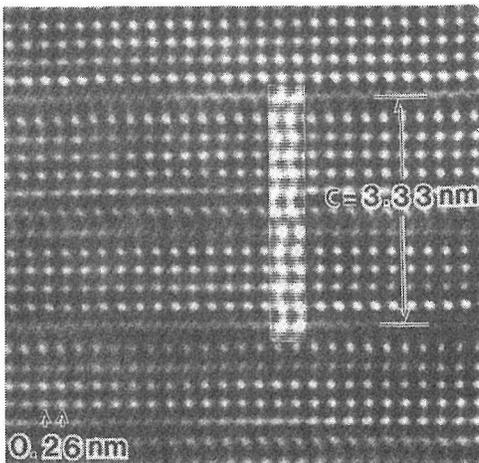


図13 12H-Al₆O₃N₄ の(110)面投影の格子像。図中に
図14の構造モデルに基づく計算像。

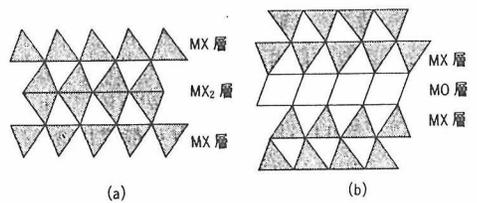


図14 AlN系組成多形に見られる構造単位。
MXはAlN₄四面体, MOはAlO₆八面体。

から成ると見なすことができる。図中, MX₂層には1層だけ過剰な非金属原子が導入されたことにより, 2つの四面体が見掛け上相対して稜共有をしたような配置をとる。四面体の稜共有の積層は構造上許されないので, 相対した2つの四面体の金属原子位置が統計的に半分だけ占有された構造を取る(2MX → MX₂に変換される)。一方,

固溶した酸素は AlO_6 八面体を形成し、上下向きの異なる四面体と連結する。MX₂ 層及びMO層の導入により、純粋な AlN に見られるABの積層からABCの積層が生じ、これらの組み合わせにより種々な組成多形が生成する。

上記の考察から、図15に見られる2つの構造モデルが導かれる。(a)では M_2X_3 層の金属原子は1/2の占有率で統計分布しているのに対し、(b)では金属原子は5配位を取る点で、両者の構造は異なる。(c)及び(d)に示されている計算像はともに同じコントラストを与え、両者の構造上の差異が現われない。もちろん、計算像は観察された像と良い一致を示している。

図16は12Hの粉末X線回折像(a)と図15の(b)と(c)に対応したX線強度の計算プロファイルである。図から明らかな様に、実測X線強度は計

算値(b)と良い一致を示していることから、12H組成多形の構造は図15の(a)で示されているモデルが妥当であると結論できる。

上記の電子顕微鏡による構造解析の結果を表2にまとめて示す。

4.4 分析技法の高度化

4.4.1 はじめに

電子顕微鏡を用いた局所分析技法はすでに上述の如く、セラミックスの微構造解析に極めて有効である。しかし、電子線照射に対して不安定な材料では観測中に照射損傷を受け、電顕の適用が制限される場合が多い¹²⁾。試料を極低温に冷却すると、電子線損傷が軽減化されることは有機材料などにおいてすでに確認されている¹³⁾。ここでは、極低温下での観測によるセラミックス材料の照射損傷について報告する¹⁴⁾。

4.4.2 電子線照射損傷

ソーダ沸石はゼオライトの一種で、 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ の四面体鎖が作るチャンネルにNaや水が配位した構造をもつ粘土鉱物である。図17は試料を20Kに冷却して観察したソーダ沸石の電子線照射によ

表2 12H- $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ の原子位置。

Atom	Occupancy	x	y	z
Al(1)	1.0	0.0	0.0	0.0
Al(2)	1.0	1/3	2/3	0.08
Al(3)	1.0	0.0	0.0	0.16
Al(4)	0.5	2/3	1/3	0.24
Al(5)	0.5	2/3	1/3	0.26
Al(6)	0.5	0.0	0.0	0.32
Al(7)	0.5	0.0	0.0	0.33
Al(8)	1.0	2/3	1/3	0.42
N(1)	0.8	0.0	0.0	0.06
N(2)	0.8	0.0	0.0	0.25
N(3)	0.8	2/3	1/3	0.32
N(4)	0.8	0.0	0.0	0.40
N(5)	0.8	2/3	1/3	0.48
O(1)	0.2	0.0	0.0	0.06
O(2)	1.0	1/3	2/3	0.14
O(3)	1.0	2/3	1/3	0.20
O(4)	0.2	0.0	0.0	0.25
O(5)	0.2	2/3	1/3	0.32
O(6)	0.2	0.0	0.0	0.40
O(7)	0.2	2/3	1/3	0.48

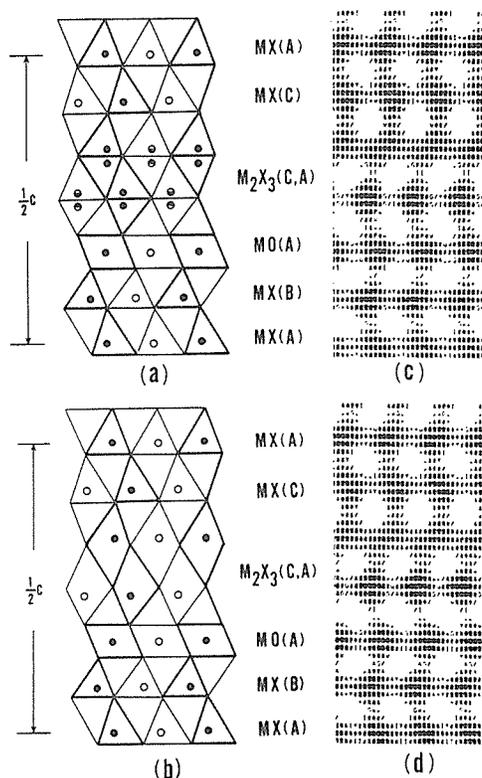


図15 12H- $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ の構造モデルとその計算像。MXは AlN_4 四面体、MOは AlO_6 八面体、 M_2X_3 は2つの四面体中に、金属原子が半分統計的に占有したモデル(a)と1層おきに5配位をしたモデル(b)。(c)と(d)はモデル(a)と(b)に対応した電子顕微鏡像の計算コントラスト(マルチスライス法による)。

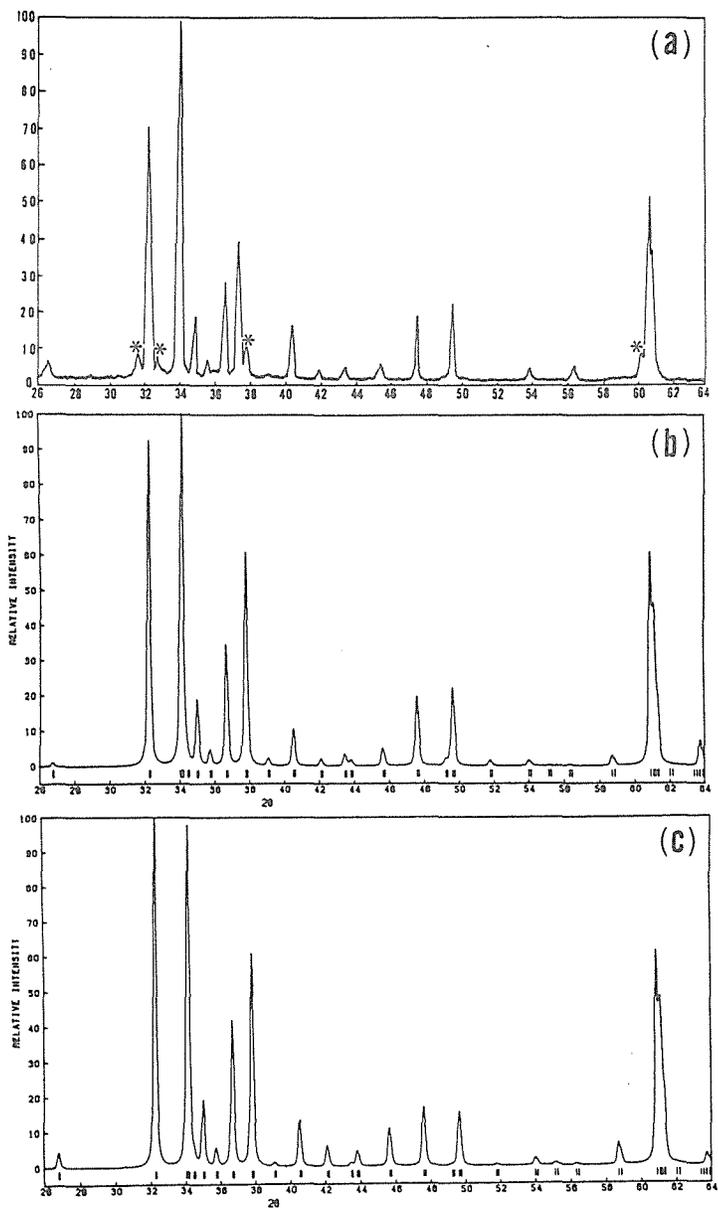


図16 12H- $\text{Al}_6\text{O}_3\text{N}_4$ の実測粉末X線回折図形(a)と構造モデル図13(a)と図13(b)に対応した計算強度プロファイル(b)と(c)。

る非晶質化過程を示した電子回折像である。電子線照射量の増大とともに、回折斑点の強度が低下し、遂にはハロー像に変化する。図18は20Kと300Kにおける回折斑点の強度減少を照射量の関数で測定した結果である。図中の破線は臨界照射量と呼ばれ、回折斑点の強度が元の $1/e$ (≈ 0.37)に減少するに必要な電子照射量をいう。20K及び300Kでの臨界照射量(D_c)はそれぞれ約 1.8×10^5

e/nm^2 、約 $2.2 \times 10^6 e/\text{nm}^2$ で、極低温下の方が室温よりも約12倍だけ照射損傷が大きい。

同様の測定方法により、臨界照射量の他の化合物についても求めた。その結果を表3に示す。表からわかるようにソーダ沸石などのように結晶水を含んだ含水結晶では、試料を冷却すると逆に電子線損傷が増大する。しかし、無水結晶では試料を冷却すると照射損傷が約1/10に減少する。

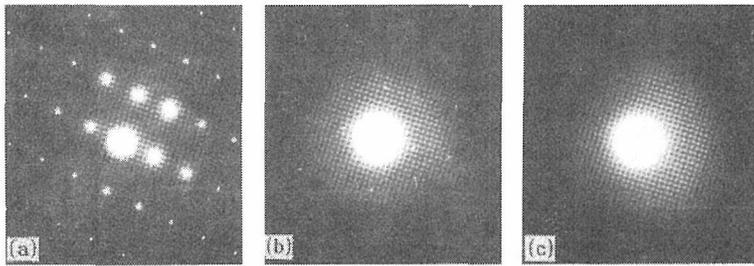


図17 ソーダ沸石($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の電子線照射による非晶質化(300 Kにて観察)。(a)照射前, (b)一部非晶質化, (c)全部非晶質化。

表3 各種の無機化合物に対する臨界照射量(D_c)

無機化合物	$D_c (\times 10^6 \text{ e/nm}^2)$		ゲイン(20K/300K)
	室温(300 K)	低温(20K)	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	39.0	59.0	1.5
$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.5	0.28	0.08
$\text{Zr}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.9	1.0	0.34
CaCO_3	4.1	22.0	5.3
NaCl	0.4	4.8	11.7

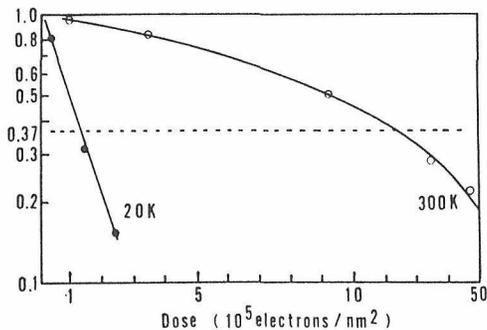


図18 ソーダ沸石の電子線照射による折折強度の減少。(300 Kと20 Kにて観察)。

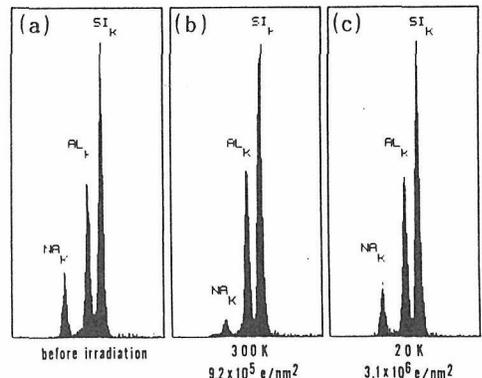


図19 ソーダ沸石の電子線照射による組成変動。(a)照射前, (b)300 Kでの照射, (c)20 Kでの照射

従って、試料の冷却効果は材料の組成に強く依存する事が明らかとなった。

4.4.3 組成変化(mass loss)

Naなどの揮発性のイオンを含む材料は照射中にNaの拡散をおこし、組成が変化する。この現象をmass lossと呼ぶ。

図19はソーダ沸石を照射前(a)と300 K(b)及び20 K(c)での照射によるNaの組成変動を示すEDSスペクトルである。室温でのNaの蒸発は低温よりも著しいことがわかる。図19を照射量の関数と

して、Naの組成変化を示した結果が図20に示されている。20 Kでは室温でNaが全て消失するような照射量下でもNaの減少はたかだか15%であり、 D_c 以下の照射量下ではNaの減少は起こらない。

同様のmass lossの減少は、NaCl, CaCO_3 などの他の揮発性イオンを含む材料においても観測された。このような、極低温下でのmass lossの低下は、Naなどの揮発性原子の表面拡散が著しく

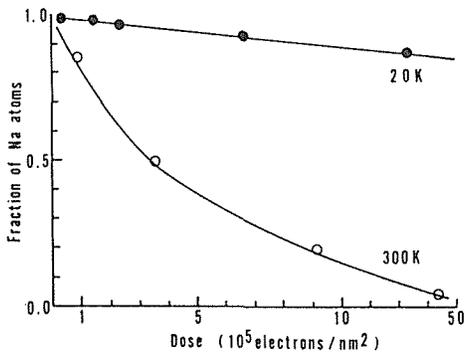


図20 ソーダ沸石の電子線照射によるNaの減少。
 図中黒丸は20 K, 白丸は300 Kにて観測。

抑制され、非晶質化といった構造変化は起こすものの、組成変化は起こしにくい事を示すものであり、極低温下での分析は電子線に弱い材料への応用範囲を拡大する点で極めて有効である^{15,16)}。

参考文献

- 1) A. Tsuge and K. Nishida, Am. Ceram. Soc. Bull. **57**, 424 (1978).
- 2) 野上長俊, 板東義雄, 三友護, 昭和62年窯協会要旨集(1988).

- 3) M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi and Y. Bando, J. Matt. Sci., (投稿中).
- 4) Y. Bando, M. Mitomo & Y. Kitami, J. Electron Microsc. **35**, 371 (1986).
- 5) M. Omori and H. Takei, Commun. Amer. Ceram. Soc. **65**, C-92 (1982).
- 6) R. H. J. Hannink, Y. Bando, H. Tanaka and Y. Inomata, J. Matt. Sci., **23**, 2093 (1988).
- 7) G. Orange, H. Tanaka and G. Fantozzi, Ceram. Int. **13**, 159 (1987).
- 8) K. H. Tack, Trans. J. Brith. Ceram. Soc. **58**, 346 (1975).
- 9) Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami and F. Izumi, J. Microsc. **142**, 235 (1986).
- 10) Y. Bando, Y. Mitomo, T. Sakai and F. Izumi, Analytical Electron Microscopy, Ed. By D.C. Joy, p. 109 (1987).
- 11) 板東義雄, セラミックス, **26**, 754 (1991).
- 12) E. Knapek and J. Dubochet, J. Mol. Biol. **141**, 147 (1980).
- 13) Y. Fujiyoshi 他, Proc. XIth Congi. Electron Microsc. Kyoto, p.1829 (1986).
- 14) Y. Bando, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, vol. 2 p.131 (1988).
- 15) Y. Bando, J. Electron Microsc., S. **38**, 81 (1989).
- 16) Y. Bando, Materials Transactions, JIM, **31**, 538 (1990).

5. 亀裂の進展・亀裂のミクロ構造に関する研究

5.1 はじめに

構造材料用セラミックスの多くは、共有結合性または共有一イオン結合性結晶の多結晶体から成り立っている。構造用セラミックスはその耐熱性と高強度を利用して応用されているが、これは共有一イオン結合性物質の特徴でもある。一方では、セラミックスの脆性が大きな問題で、機械部品への応用における障害になっているのも事実である。セラミックスの脆性が結晶の結合様式や構造など材料の本質的な物性に原因していると考えられると、破壊の原因である亀裂のミクロ構造をできるかぎり原子レベルまでさかのぼり解明する必要があると思われる。

そこで、代表的なセラミックスを選び、その結晶中を伝播する亀裂を高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)で観察し、セラミックスの破壊の素過程を明らかにすることにした。ここで用いた材料は、SiC単結晶、15 R-Sialon焼結体、Si単結晶、 Al_2O_3 単結晶とMgO単結晶であるが、記載した順に、共有結合性から共有一イオン結合性物質となっている。

5.2 15 R-Sialon 粒子中の亀裂^{1,2,3)}

Si_3N_4 と AlN と Al_2O_3 を 1, 8, 2 モルの割合

でホットプレスして15 R-Sialon($SiAl_4O_2N_4$)焼結体を合成した。この結晶はいわゆる β -SialonよりAlN側によった組成を持ち、結晶構造はR3m、 $a_0=0.301$ nm、 $c_0=4.18$ nmで、(Si, Al)-(O, N)の4, 6面体層面がc軸に3 x 5周期の積層をしている。結晶構造と電顕像の詳細については前回報告書^{4,5)}に詳しく述べられている。

15 R-Sialon焼結体を粉碎し、その粉末粒子を観察すると、亀裂が伝播しているのが見いだされ、これをHR-TEMで観察した。亀裂のTEM像を図5.1に示す。観察面はc面に垂直である。像の黒点は正確に1原子には相当しないが、原子レベルで亀裂を観察できている。

15 R-Sialonの亀裂先端は原子オーダーまで鋭く、塑性変形あるいはプロセスゾーンが亀裂先端周りに発生していなかった。破壊は格子面を劈開して進むが、このとき転位を発生することはない。破壊は亀裂先端の原子結合を切ることで、これ以外のエネルギーを消費していないと判断できる。この破壊過程は典型的に脆性破壊といえる。亀裂先端で亀裂面の結合が伸張している範囲、すなわち非線形的変形領域はおよそ3.5~4 nmくらいである。

ここで、破壊現象に広く適用されている線形破

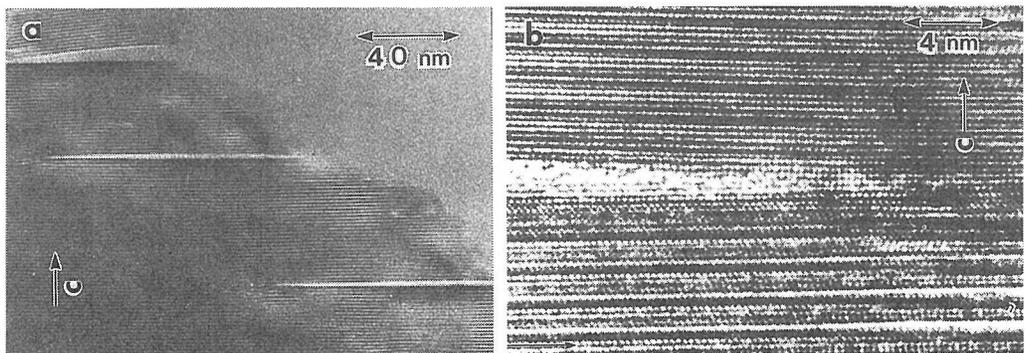


図5.1 15 R-Sialon に発生した亀裂の先端。

a ; 亀裂全体像, b ; 亀裂先端の原子レベルでの観察結果

壊力学を考えて見る。線形破壊力学では、均一な連続弾性体に、例えば亀裂は厚みのない円盤状で、限りなく鋭い亀裂を仮定する。これに応力がかかると、先端は楕円に変形し、先端で応力は無限大に集中する。しかしながら、このようなことは現実には起こらない。亀裂近傍では弾性限界を越えた応力のために材料が塑性変形を起こし、応力が無限大にならないとして、この問題を解決している。これを小規模降伏と言うが、金属材料ではこのことが起こっている⁶⁾。

線形破壊力学の範囲で考えるならば、Dugdale-Barenblattのモデル⁷⁾が図5.1の亀裂に最も近い。図5.2にモデルを記した。ちなみに図2の亀裂に対して、亀裂長さ $a = 51 \text{ nm}$ 、亀裂中央の開口 $\Phi = 2 \text{ nm}$ 、ダグダルゾーン $R = 3.5 \text{ nm}$ (非線形変形領域)、弾性率 $E = 300 \text{ GPa}$ 、ポアソン比 $\nu = 0.25$ と近似するとモデルから、破壊エネルギー 4.8 J/m^2 が算定される。この値は、粒界に酸化物第2相の無い反応焼結 Sialon の破壊エネルギーの1/4、また、酸化物第2相を含み組織制御により強化した高性能 Si_3N_4 焼結体1/20程度の値である。

15 R-Sialon の亀裂観察結果はセラミックスの脆性破壊は材料を連続体でなく原子レベルに遡って考えなくてはならないことを意味している。結晶格子は非連続体であるから亀裂先端で応力が発散することはなく、小規模降伏領域もない。

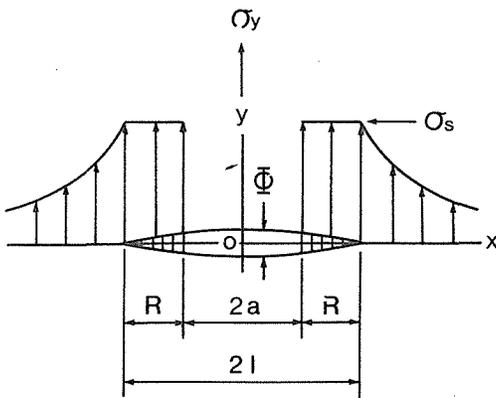


図5.2 Dugdale-Barenblatt モデル⁷⁾。

y 軸方向に σ_y の応力を受ける無限板に y 軸に垂直に貫通亀裂があり、その先端 R に凝集力 σ_s を受けるとき、亀裂の先端で応力は発散しなく、2つの亀裂面は接するように閉じる。
 l : 亀裂の長さ、 Φ : 亀裂中央の開口

このような原子レベルの亀裂伝播に対して、Sinclair⁸⁾ はダイヤモンド構造の結晶の(111)面に伝播する亀裂を格子モデルを使ってシミュレーションしている。その結果、亀裂の歪み場は先端の数原子を除き線形破壊力学で近似できること、転位は発生しなく、不連続なボンドの切断により破壊が進行すること、破壊の臨界応力拡大係数が幅を持つことを明らかにした。Sinclairが行なったダイヤモンド構造をとるSiでの計算例は、 $K_{ICmax}/K_{ICmin} = 1.1 \sim 1.4$ 、 $K_{IC} = 0.36 \sim 0.50 \text{ MN/m}^{1.5}$ となった。著者らが実際に測定したSiの K_{IC} は1.07であったから測定値は計算値より大きい。だが、このSinclairのモデルは図2の観察結果とよく一致していると言える。

5.3 SiC と Si 単結晶に伝播する亀裂^{2,3,9)}

亀裂の観察に用いたSiCはアチソン炉で工業的に作られた6H型単結晶である。この単結晶の(110)面にビッカースで圧痕を入れ、イオン研磨で薄片にし、ビッカース圧痕から発生する亀裂をHR-TEMで観察した。

6H-SiCの結晶構造は六方晶($P6_3mc$)、 $a_0 = 0.3018 \text{ nm}$ 、 $C_0 = 1.5097 \text{ nm}$ でSi-C4面体の作る六方面が6周期の積層をしている。TEMの観察は c 面に垂直に($[\bar{1}10]$ 方向から)おこなった。

一方、Siは $a_0 = 0.357 \text{ nm}$ のダイヤモンド構造の立方晶($Fd\bar{3}m$)である。市販の半導体グレードSi単結晶の(110)面を用いてSiCと同様の方法で亀裂を観察した。

図5.3は6H-SiC単結晶の圧痕とその周辺に発生したスリップバンドの観察結果である。(001)面に加えた圧痕下からは貝殻状(コンコイダル)破面を持つ亀裂が伝播した(図5.3.a)。(100)面上の圧痕からは $[001]$ と $[\bar{1}10]$ 方向に劈開状の亀裂が発生した。なお、6H-SiCの劈開は(001)、 $\{110\}$ と $\{100\}$ 面にある^{10,11)}。

ビッカース圧痕直下にはスリップバンドが発生し、SiC単結晶は塑性変形を起こしていた(図5.3.b, c)。SiC結晶はすべりは $\{100\}$ 面の $\langle 010 \rangle$ 方向と(001)面の $\langle 010 \rangle$ 方向にある^{12,13)}が、観察されたすべりは後者で $a/3 \langle 120 \rangle$ 部分転位による¹⁴⁾。図5.3.cは圧痕直下の格子像で、ここでSiCは大量の変形を起こしており、SiCの層面のずれが観察された。

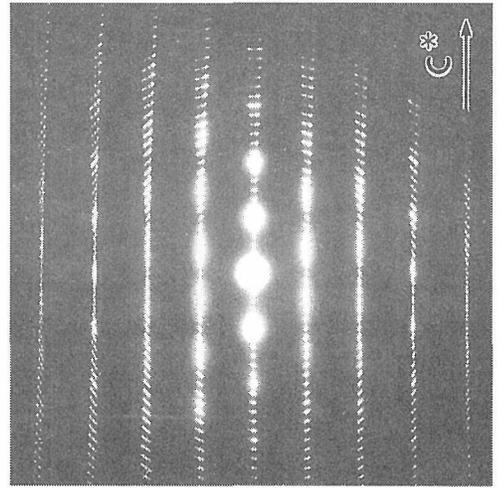
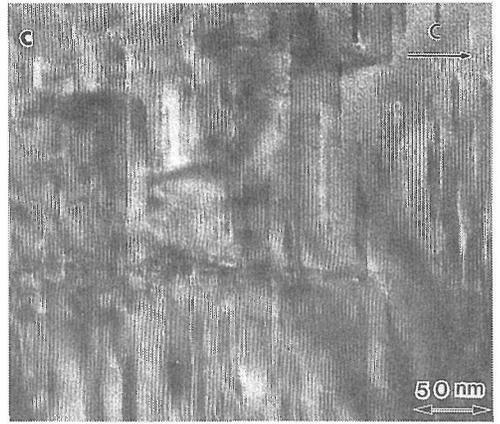
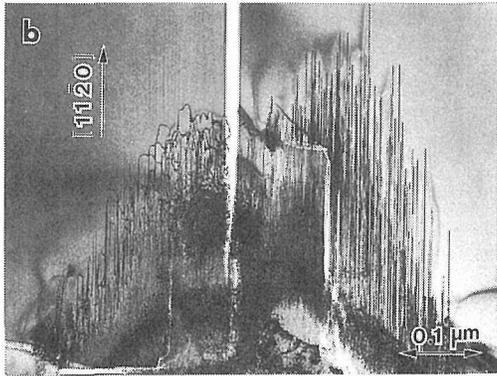
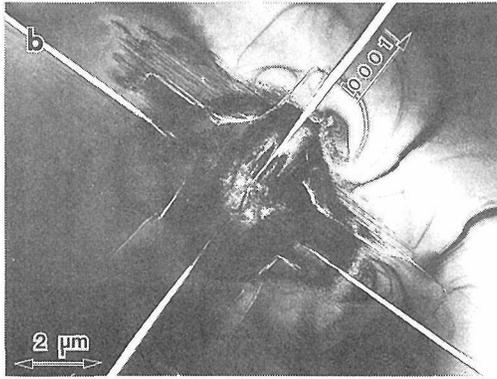
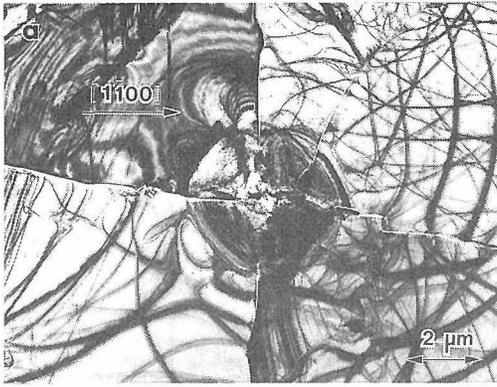


図5.3 6H-SiC単結晶面に導入したビッカース圧痕と発生した亀裂。
 a ; (001)面の圧痕下の塑性変形と亀裂の発生, b ; (110)面の圧痕から(001)面を伝播する劈開状の亀裂, c ; 圧痕直下のSiC単結晶の変形

しかし、圧痕から結晶内部に伝播した亀裂は図5.4のように観察され、(001)面を進む亀裂は塑性変形を全く伴うことなく進行した(図5.4.a)。(001)と傾く方向に進む亀裂は一見直線的に伝播しているようだったが、詳しく観察すると多くは劈界面の(001)と(110)を選択的にジグザグと伝播していた。この場合も転位が発生することはない。

図5.5は亀裂先端の原子レベルの観察である。図の黒(白)点はSiまたはC原子に対応し、縞模

様には6Hの周期が現われている。亀裂の周辺に転位がなく、亀裂先端の構造は15R-Sialonと同様であることがわかる。

SiもSiCの場合と同様の観察結果が得られた。圧痕下には塑性変形があり、やはり亀裂の先端は原子レベルで鋭かった。観察結果を図5.6と図5.7に示した。図5.6中の縞模様は試料の変形によるベンディングコンタウアと試料厚みの変化によるものである。ただ、Siは電顕観察中に電子の照射損傷を受け易く、小さな転位が見いだされた。亀裂近傍にも転位があった。詳細な観察は出来なかったが、亀裂応力場による転位の発生が少量だがあるようにも思える。

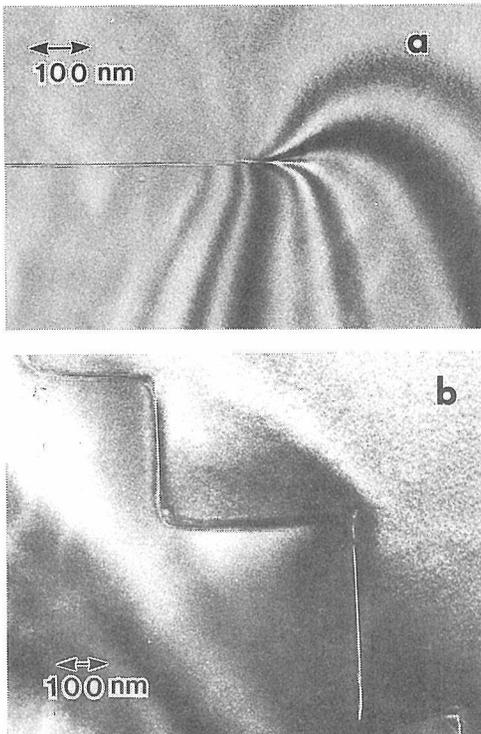


図5.4 SiC結晶を伝播する劈開破壊の亀裂。
a ; (001)面を伝播する鋭い亀裂, b ; 階段状に(001)面と(110)面を進む亀裂

5.4 MgO 亀裂先端と転位^{3,15)}

MgO は室温で塑性変形を起こす。変形は $\{110\}$ 面のすべりによるもので、 $\{100\}$ 面に劈開がある。MgOはNaCl型の面心立方構造(Fm3m, $a_0 = 0.4213 \text{ nm}$)を持つ。

電融 MgO 単結晶の(001)面を化学研磨法で薄膜にしたものを試料とした。亀裂は薄片の(010)面を $[100]$ 方向に伝播した。その先端には数十箇の転位が観察された。転位の一部はTEM観察中に電子線照射の熱衝撃で移動したり成長もした。MgO単結晶ではSialonやSiCと異なって亀裂先端に塑性変形が発生することがわかった。

図5.8は亀裂の伝播の様子を観察したTEM像である。亀裂は図の下部から伝播し上の図の中央で停止している。亀裂先端前方に転位が観察された。亀裂先端で発生した転位は亀裂が伝播していくと亀裂面に付着し、塑性変形のウェイクを形成している。

このようなMgO単結晶の転位には3種類あることが観察された。図5.9はその一つで、亀裂面を挟んで約20本の等数の転位が発生した。各転位について、バーガスベクトルを転位像の消失の関係、即ち、

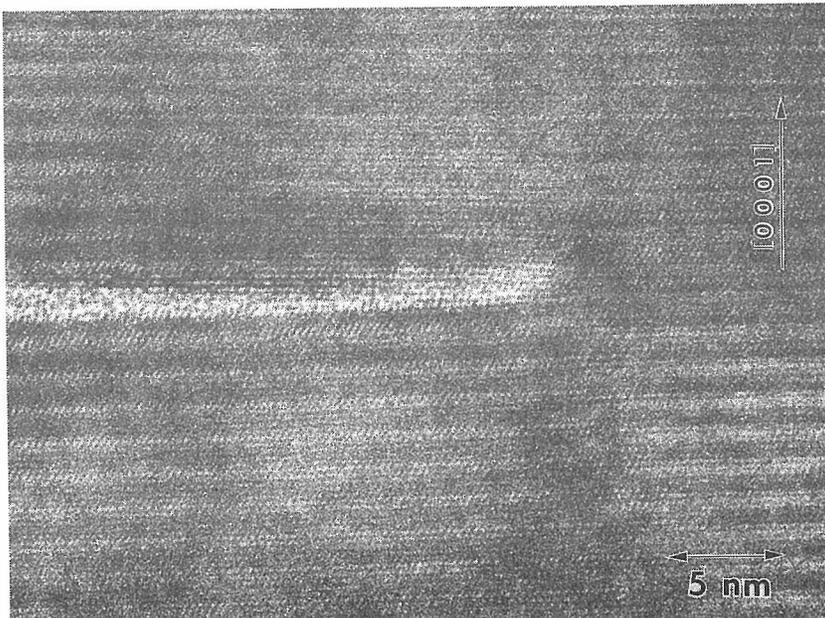


図5.5 6H-SiC単結晶の亀裂先端。
観察面は(110)で亀裂面と進展方向は(001)と $[\bar{1}10]$

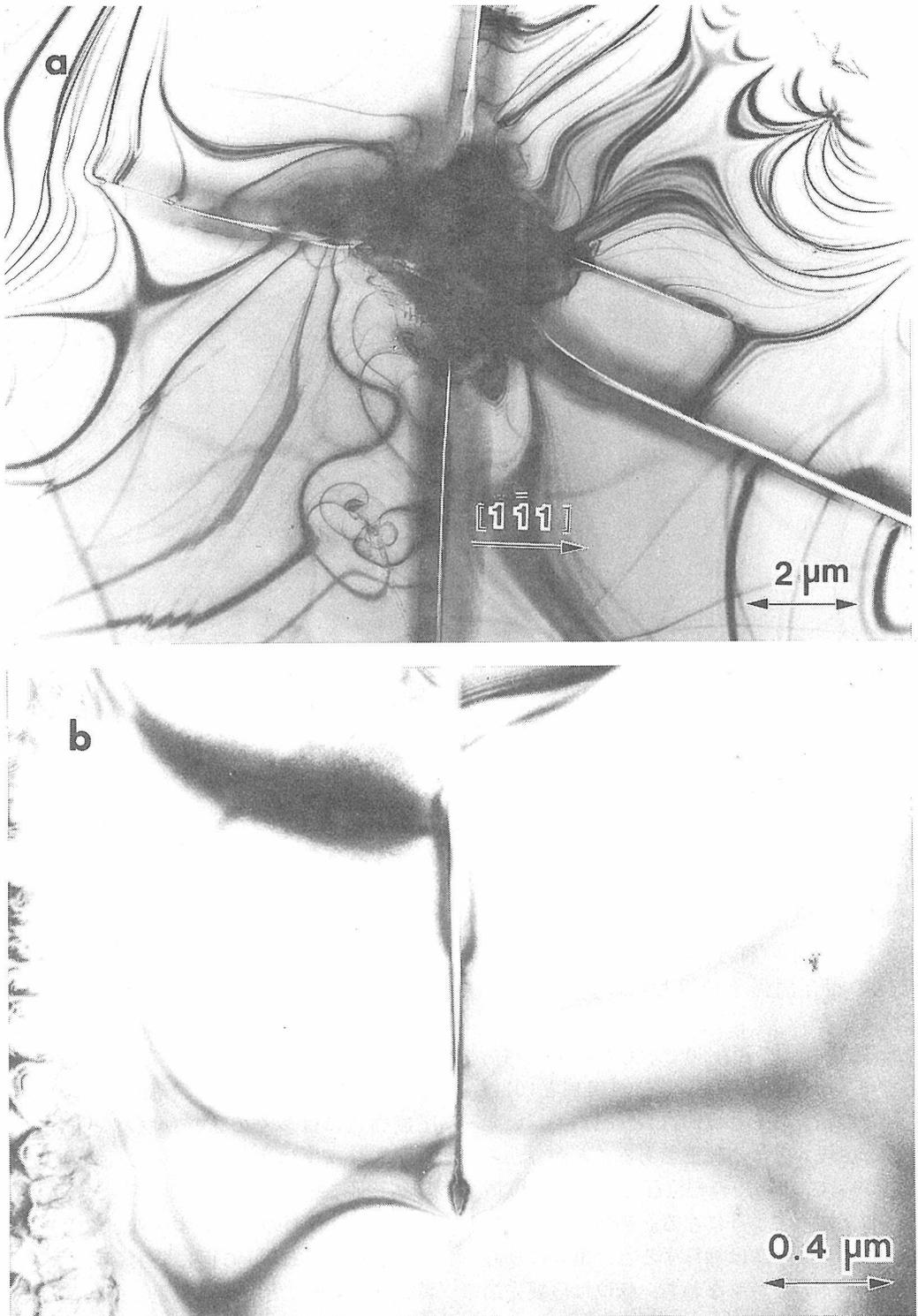


図5.6 Si単結晶の圧痕と伝播する亀裂。
a ; 圧痕と亀裂, b ; 亀裂先端とその周辺に
観察されるベンディングコンタウア

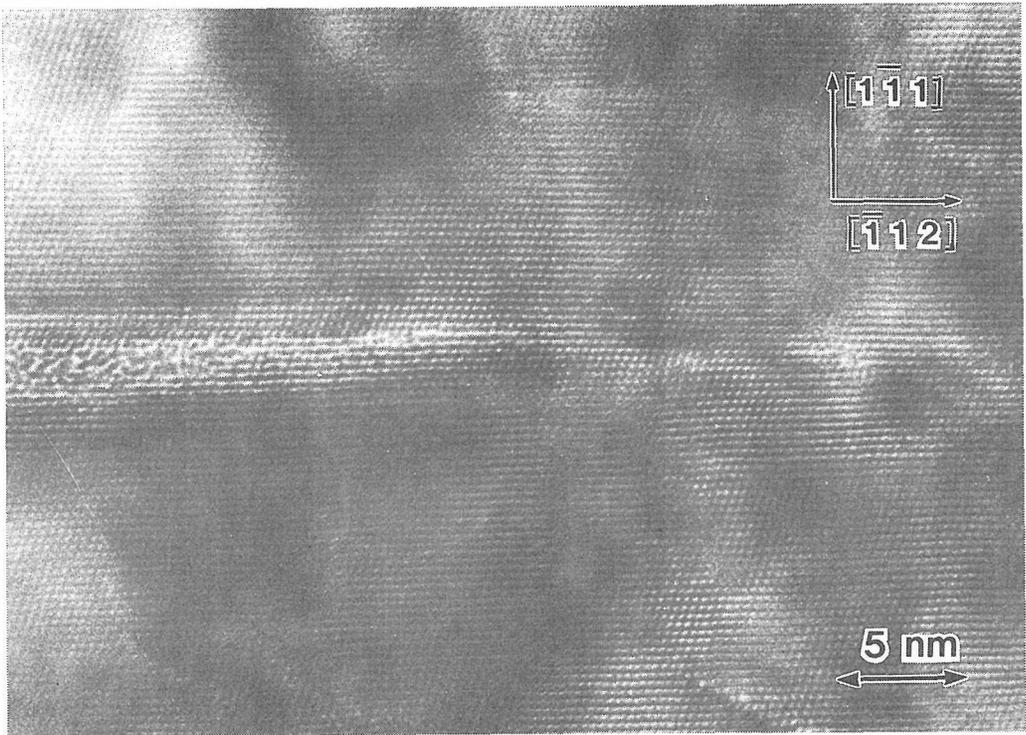


図5.7 Siの亀裂先端。
観察面は(110)で亀裂面と伝播方向は $(\bar{1}\bar{1})$ と $[\bar{1}12]$

$$g * b = 0$$

g : 回折ベクトル, b : バーガスベクトル
から決めた。また, 転位線ベクトルを像のステレオ投影を利用したトレーサー方^{15,16)}で, バーガスベクトルの向き(符号)を厚みのコントラスト像と転位の相互関係を利用したコントラスト法¹⁷⁾で決定した。

その結果, 図5.9の1-20で示した転位のバーガスベクトル u とすべり面は各々 $[011]$ と (011) で, 1-20の転位のそれは $[011]$ と $(0\bar{1}\bar{1})$ で, いずれも旋を主成分とする転位であることが分かった。したがって, 図5.9の転位群と亀裂との位置関係は図の下に示すようになる。等数2種のら旋転位のバーガスベクトルは加算すると, 亀裂に垂直の偏位を生じている。すなわち, 転位は亀裂先端の応力場でモードIの歪みを緩和している。

図5.10と図5.11は他の2種の転位群である。同様に解析すると, 図5.9の転位は刃状転位で, (010) 面の亀裂と 45° 傾いた (110) 面にあり, 亀裂先端のモードIとIIの歪みを, 図5.11はら旋転位で

モードIIIの歪みを緩和している。転位の方向, バーガスベクトル等を各転位群に対してまとめると表5.1となる。MgO単結晶では $\{110\}$ の面にのる単純な転位の組み合わせによって, すべての歪み場が緩和されていることが分かった。

5.5 Al_2O_3 単結晶に発生する微小亀裂

Al_2O_3 単結晶にビッカース圧子で亀裂を導入してその先端を観察した。観察面は (110) 面である。圧痕周辺には多くのスリップバンドが観察された。スリップは主に (001) のC面と (110) のピラミッド面にあった。

図5.12はC面のツインすべりが原因して発生した微小亀裂である。C面に発生したすべりは面の異なったすべりと互いに交差し, 交差した所に蓄積される偏位を起点として微小亀裂が発生した。発生した亀裂は $(1\bar{1}0)$ 面を伝播した。外部応力が大きければこの微小亀裂は成長して破壊につながる。これはいわゆるZennerの亀裂発生モデル¹⁸⁾と一致している。亀裂先端の高分解能TEM観察

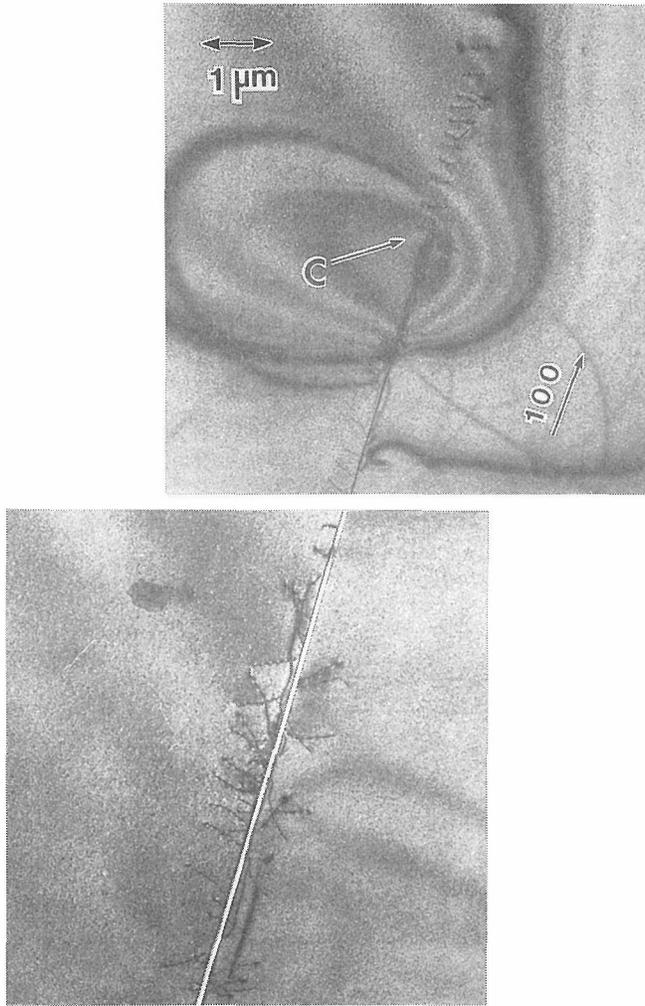


図5.8 MgO単結晶に伝播する亀裂とウエイク。
MgOの亀裂先端には転位が発生し、転位は亀裂が進行した後に亀裂面にウエイクとなって付着する。亀裂面と伝播方向は(010)と[100]。
cは亀裂先端。

は Al_2O_3 の場合はまだ成功していない。

まとめ

典型的なセラミックスを選んで亀裂の先端を原子オーダーで観察してきた。まず、セラミックスの脆性的破壊が結晶の劈開破壊に原因し、転位による塑性変形が亀裂伝播に随伴しないことをSiC, 15R-SialonとSiで示した。これらのセラミックスの亀裂先端は原子レベルまで鋭かった。

また、SialonやSiCの様な共有結合性とMgOのイオン結合性物質とでは破壊の様相は異なって

いることもわかった。ちなみに、各々の物質のボーリングのイオン結合性を計算してみるとSiCが13%、15R-SialonはAl-NとSi-Oを平均して35%と推定され、MgOが55%である。Siは共有性だが金属結合性を合わせ持ち半導体的性質をもつ。

非酸化物セラミックスに代表される構造用セラミックスの多くは共有結合性の強い材料である。したがってセラミックス構造材料の破壊は本質的に劈開であると考えなければならない。転位による塑性変形は起こらなく、亀裂は常に鋭い。

一方、イオン結合性の強いセラミックスでは亀

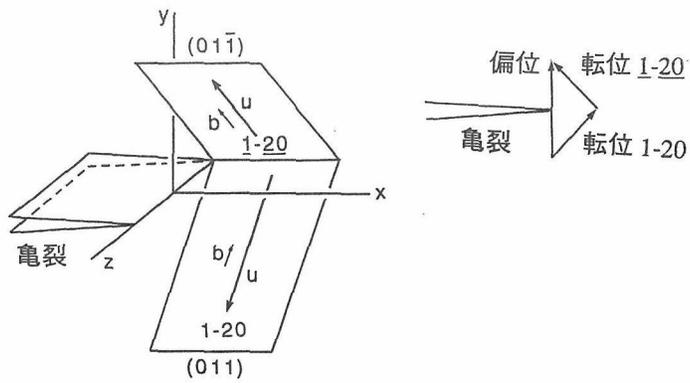
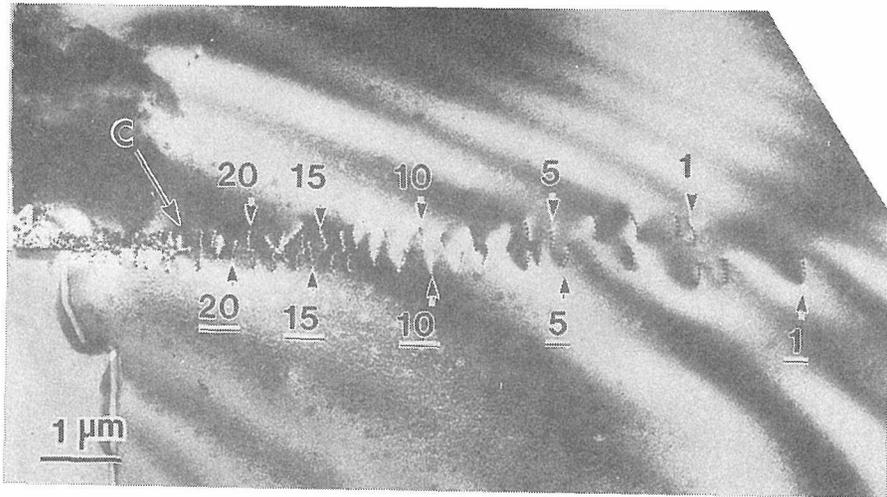


図5.9 亀裂先端の転位が作る偏位。

図に観察される同数の2種の転位のバーガスベクトルの和はモードIの歪みを緩和している。cは亀裂先端。

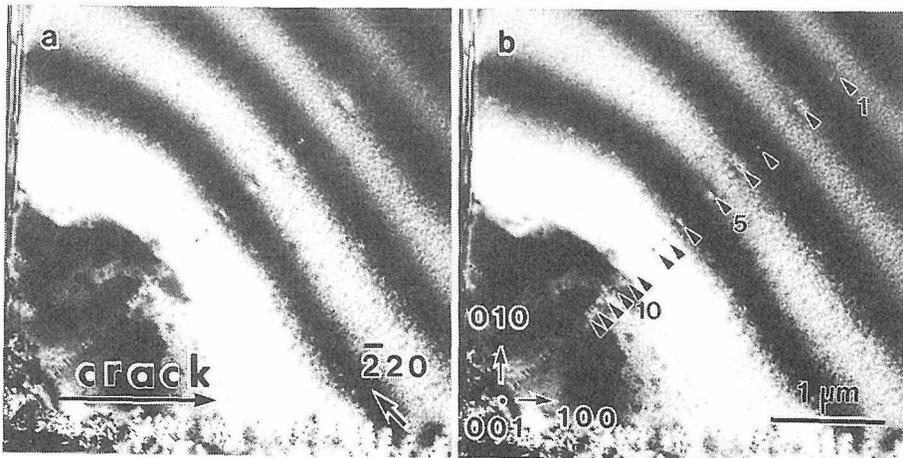


図5.10 亀裂と刃状転位の列。

亀裂(a)と45°偏向する面に刃状転位の列が観察される(b)。

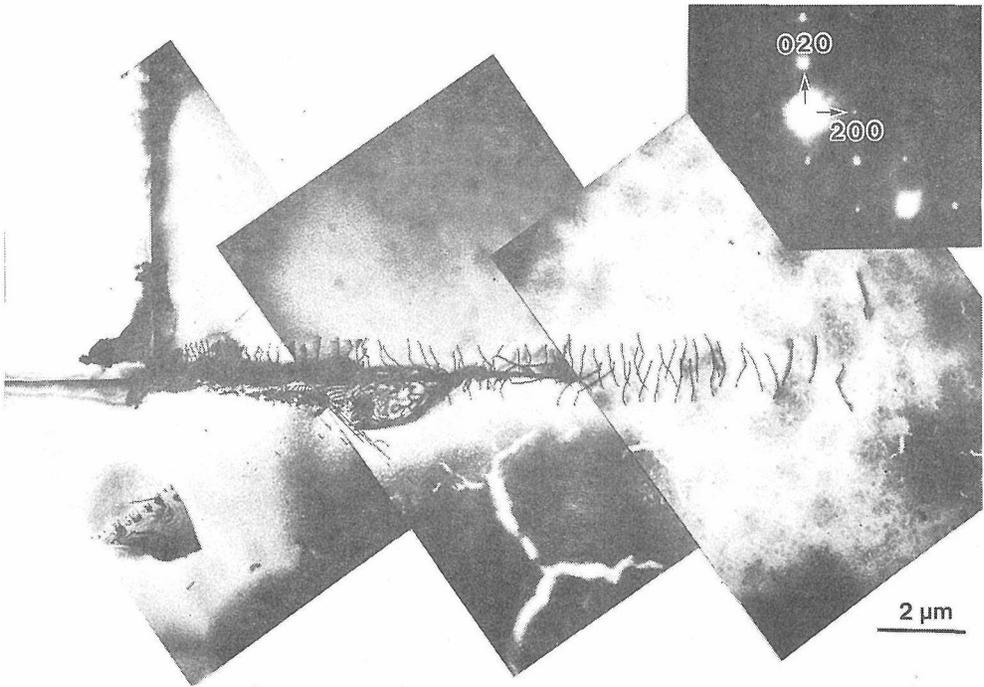


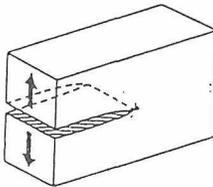
図5.11 モード I I I の歪みを緩和するら回転位。

表5.1 MgO単結晶の亀裂先端に発生した転位と応力緩和。

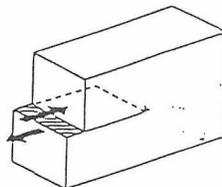
転位群	型	b	u	すべり	応力緩和
図5.9	ら旋	$a/2[01\bar{1}]$	$[0\bar{1}1]$	$[010]$	モード I
図5.10	刃状	$a/2[011]$	$[011]$	$[110]$	I と I I
図5.11	ら旋	$a/2[0\bar{1}1]$	$[0\bar{1}1]$	$[001]$	I I I
		$a/2[011]$	$[011]$		

b : バーガスベクトル

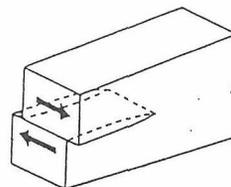
u : 転位線ベクトル



モード I



モード II



モード III

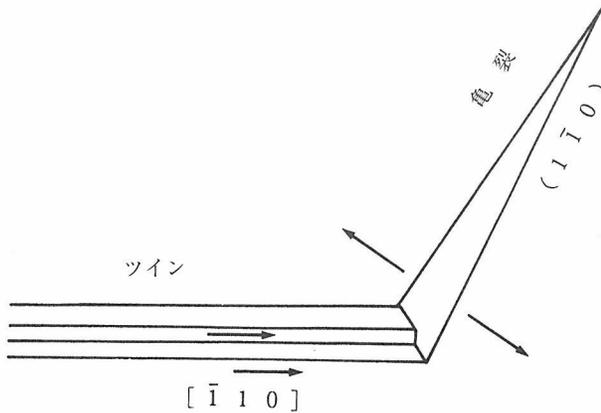


図5.12 Al_2O_3 単結晶に発生した微小亀裂。
 観察面は(110), c面上のツインすべりが集積して(1 $\bar{1}$ 0)面の亀裂が発生した。矢印は発生した亀裂。

裂に転位(塑性変形)が関与することが可能であり、破壊に際して表面エネルギー以外のエネルギーが消費されていることがわかった。典型的な例はMgOで、亀裂先端の転位が歪みを緩和していると解釈した。

イオン結合と共有の中間にある Al_2O_3 や SiO_2 単

結晶ではまだこのような観察に成功していないが、転位が亀裂に随伴する可能性も考えられる。界面に酸化物を含む Si_3N_4 焼結体が酸化物を含まない SiC 焼結体より靱性が高い理由の一つは、前者の粒界にある Al_2O_3 , SiO_2 や希土類酸化物の変形と関連しているのであろう。

参考文献

- 1) H. Tanaka, Y. Bando and M. Mitomo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **71**, C32-C33 (1988).
- 2) H. Tanaka and Y. Bando, *Transactions of the Materials Research Society of Japan, Elsevier Applied Science*, pp161-166, 1991.
- 3) 田中英彦, 板東義雄, *セラミックス*, **27** 305-309 (1992).
- 4) 科学技術庁無機材質研究所研究報告書第52号, “炭化珪素に関する研究”, pp44-54 1987.
- 5) Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami and F. Izumi, *J. Microscopy*, **142**, 235-46 (1986).
- 6) 大路清嗣, “破壊強度学”, コロナ(1976) pp. 45-91.
- 7) 岡村弘之, “線形破壊力学”, 培風館(1976) pp. 63-89.
- 8) J. E. Sinclair, *Philo. Mag.* **31**, 647 (1975).
- 9) H. Tanaka and Y. Bando, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 761-63 (1990).
- 10) K. Niihara, *J. Less-Common Metals*, **65**, 155-66 (1979).
- 11) G. R. Swayer, P. M. Sargent and T. F. Page, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1001-13 (1980).
- 12) P.T.B.Shaffer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**, 466 (1964).
- 13) O. O. Adowoye, “Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 5” Plenum(1983) pp. 107-20.
- 14) 日本金属学会, 転位論 丸善, pp.18-26, 1971.
- 15) Y. Takahashi, H. Tanaka, Y. Bando and T. Suga, *J. Electron Microsc.*, **40**, 325-36 (1991).
- 16) P. B. Hirsch et al. eds, *Electron Microscopy of Thin Crystales*, Butterworth London, pp311-315, 1965.
- 17) Y.Ishida, H. Ishida, H. Kohara and H. Ichinose, *Phil. Mag. A***42** 453-462(1980).
- 18) R. W. Davidge, *Mechanical Behaviour of Ceramics*, Cambridge Uni. Press London, pp54-60.

6. 共有結合化合物の接合

6.1 はじめに

自然界に見られる天然産鉱物や人工的に作られた人工鉱物その他の多くの化合物の中には、同一組織又は異なる組織との接点で互いに特定の結晶方位を保ちつつ大きく成長する現象が度々見られる。特に同種化合物同志の接合は多くの場合に双晶を形成して成長する。この中でも共有結合化合物においては、接合する化合物同志の結晶学的方位が特に重要な意味を持つ。何故なら、方位が好ましくない接合面では強固な結合が作れないからである。本研究では共有結合性の高い化合物としてのSiCと Si_3N_4 に的を絞って、この両者の接合を結晶学的手法を用いて解明した^{1,2)}。

6.2 実験

本研究に用いた試料は、黒鉛加熱抵抗炉を用いて以下の方法により合成した。即ち高純度黒鉛製の密封ルツボの中に高純度シリコンと $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末の等量混合物を入れ、窒素雰囲気中にて $2400^\circ\text{C}\sim 2500^\circ\text{C}$ の温度領域にて20分間の加熱処理を加えた。その後、炉の電源を断って自然冷却を行い、この過程の中で本試料がルツボ内に成長し

た。冷却後、ルツボ内の余分なシリコンを酸処理によって除去したところ、図6.1に示したような針状によく伸びた $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶群が得られた。その寸法は $10\sim 100\ \mu\text{m}$ の直径で、 $0.5\sim 1.5\ \text{mm}$ の長さであった。しかも図6.1に見られる如く、この $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の針状側面に直径 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ の針状SiC結晶が多数析出していた。これらの結晶は、冷却過程においては、まず始めに針状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ がC軸を伸して成長し、その後熔融シリコン中に溶けていたSiCが Si_3N_4 の表面に析出してきたものを考えられる。図6.2では、図6.1を拡大してSiCと Si_3N_4 の析出状況が見易く図示してある。

一般の四軸型X線単結晶回折計では、こうした微小結晶の集合体を一括して解析することは困難である。そこで、微小領域X線回折計³⁾を用いて、これらの微小結晶群の方位解析を検討することにした。この微小領域X線回折法は原理的には単結晶X線回折法⁴⁾に以ている。図6.3に本装置の原理が示されている。即ち直交する ω , χ , ϕ の三軸回転によって試料の方位を決定し、XY軸方向の平行移動によって試料中に解析すべき微小領域の位置を設定する。試料から回折したX線は、

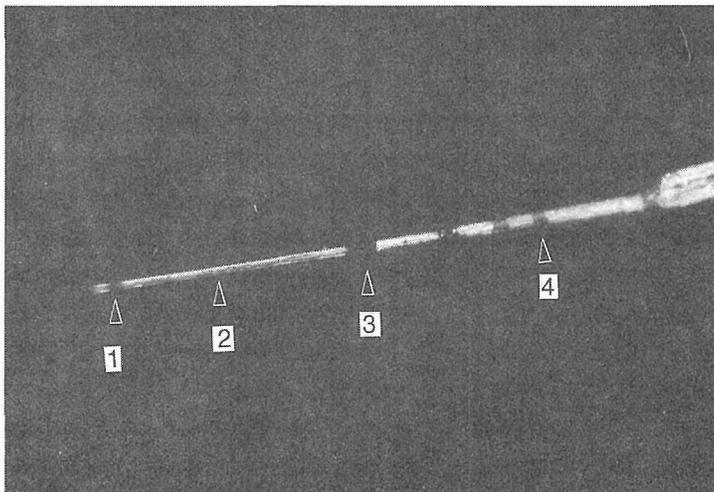


図6.1 Si_3N_4 針状結晶上に成長した $\beta\text{-SiC}$ 群。

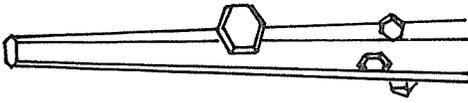


図6.2 針状 β - Si_3N_4 の上に成長した β -SiC結晶の拡大図。

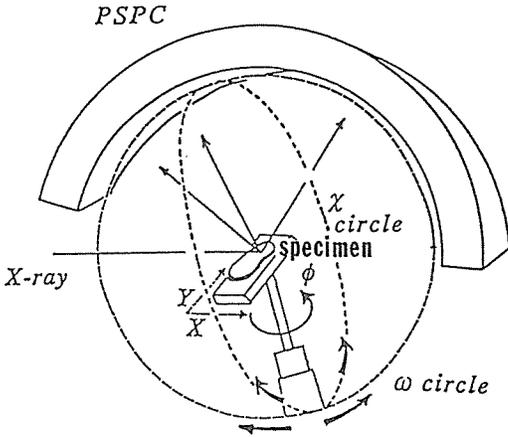


図6.3 試料と ω , χ , ϕ 軸の関係図。
 ω 軸は湾曲PSPCの円周に垂直であり, χ 軸は ω 軸に垂直となる。 ϕ 軸は χ サークル上にあって、軸方向は ω と χ の回転位置に依存する。

試料上部を取り囲むよう一定の曲率半径をもった一次元比例係数管(PSPC)⁵⁾によって計測される。

まず初めにデータ収集に先立って顕微鏡下で自形の明瞭な且つ接合粒子の多い良質の結晶を選び出した。次にこの結晶の伸長方向とガラス棒の軸方向が一致するようにしてガラス棒先端に結晶を固定し、それをゴニオメータヘッド上にマウントした。即ち ω , χ , ϕ 軸が原点にあるとき、試料の伸長方向はほぼ Z 軸に一致するようになる。微小領域X線回折計のX線は $10\sim 100\text{m}\mu\phi$ に絞り込むことが出来るので、図6.1の中で1~4の数字にて示した結晶の4個所に夫々局部的にX線を照射することが可能である。その為に4個所の夫々につき、数百個づつの回折X線データを集集し、各部分の結晶学的方位の解析と接合相の分離を夫々別個に行うことが出来た。図6.1における1は針状結晶の先端部分で、かつ粒状SiC粒子が接合している部分である。図6.1における2は、 β - Si_3N_4 の針状結晶のみで、SiC粒子の接合が見られない部分である。3は大きなSiC粒子が接合

している部分であり、4は針状 Si_3N_4 結晶の根元部分で、ここには小粒ながら多数のSiC粒子が接合していた。

6.3 SiC と Si_3N_4 の接合

微小領域X線回折計により測定したデータを計算によって処理し得られた結果は次の如くである。図6.4及び図6.5には、図6.1の4という数字で示された部所からの得られた回折図形を Z 軸及び X 軸に沿って夫々に投影したものが示されている。図6.4は一見したところ複雑に見えるが、ディスプレイ上で、 x , y , z 軸の周りに適切に回転すると、明瞭な格子を形成する点列が浮び上がってくる。それを判り易く実線の格子を入れて示したのが図6.6である。この実線で示された六方格子に在る結晶斑点は、三方、菱面体或は六方のいずれかの晶系であることが容易に測され、指数も簡単に与えることが出来る。従って、この六方格子に乗る結晶相を今、仮りにA相とすると、計算機処理だけでディスプレイ上に、A相とA相を含まない相とに分離することが出来る。今、A相のみのデータを選択的に取り出して、最小二乗法により精密化したUマトリックスと精密化した格子定数を求めることも出来る。そうして得られた値は表6.1に与えられている。この結果を見るとA相は β - Si_3N_4 の格子定数と一致することが判る。またA相から分離された回折斑点のデータについてもUマトリックスとその格子定数を精密化したところを表6.2に示す結果を得た。表6.2に示された相(グループB, C)は全て β -SiCの格子定数と一致するものであり、各グループ内の結晶方位はわずかに異なるものの、ほぼ同じ方位のSiC結晶の集合体であることが判明した。

更に図6.1に数字の2で示した部分からは、 β - Si_3N_4 のみの回折斑点データが観測され、SiCがそこには含まれていない事が判った。さらに図6.1の数字の3で示された部分の測定値を解析したところ、 β -SiCのも一つ新しい方位が見つかった。即ち、上記のグループBにもグループCにも属さないところからグループDとして識別されるものである。このグループDの回折斑点のみを他とを切り離して取り出し最小二乗法にて精密化して得た格子定数及びUマトリックスは表6.2の中にグループDとして示されている。

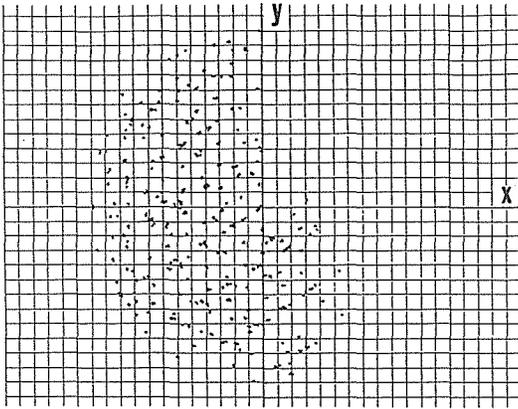


図6.4 Si₃N₄とSiCの接合結晶の回折斑点群をZ軸に投影したもの。

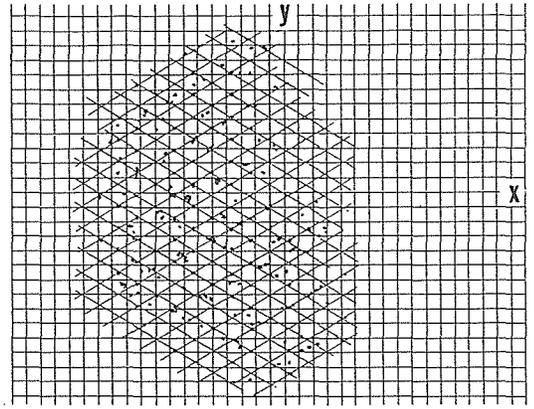


図6.6 Z軸に投影された回折斑点の内、6六格子に乗るものと乗らないものを選別した図。

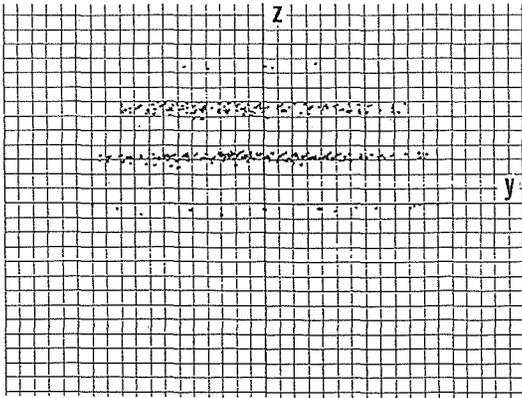


図6.5 Si₃N₄とSiCの接合結晶の回折斑点群をX軸に投影したもの。

6.4 結果と考察

Si₃N₄の針状結晶の上に接合したSiC単結晶の方位を前述の如き過程を経て検討したところ、針状Si₃N₄はβ-Si₃N₄であり、そのC軸が針の伸長方向と一致した単結晶であることが判った。またβ-Si₃N₄上に析出したSiC群はどれもβ-SiCであり、かつ或る特定の方位を保ってβ-Si₃N₄に接合している事が判ってきた。解析の結果を見ると、β-SiCはB, C, Dという3種の方位をもっている。この三つのβ-SiC群とβ-Si₃N₄群との接合方位関係は表6.3に一括して示した。これらの方位マトリックスから、β-Si₃N₄の[001]とβ-SiCの<011>とが一致していることが明らかに

表6.1 Uマトリックスと格子定数。

これらの値はA相に関するもので、格子定数はβ-Si₃N₄のそれに相当する。

POINT4 Si₃N₄ 50microns, 35KV, 20mA

Old cell constants: Si₃N₄

7.5258 7.5365 2.8806 89.8600 89.8800 120.1900

Number of reflections are 597

Refined Uji-parameter:

-0.0092610 ± .0000500 .1532538 ± .0000527 .0013651 ± .0000623

-.1369624 ± .0000591 .0691457 ± .0000623 -.0043331 ± .0000737

-.0121171 ± .0001417 -.0048005 ± .0001495 .3466959 ± .0001768

Refined reciprocal Lattice constants:

.153539 .153488 .346941 90.188 90.162 59.786 .00706542

Refined direct lattice constants:

7.5368 7.5394 2.8824 89.877 89.922 120.214 141.534

表6.2 B, C, D相のUマトリックスと格子定数
これらの相の格子定数はいずれも β -SiCのそれと一致する。

Group B 1)	.19840	.11733	.01533
	-.09267	.13584	.16399
	.07384	-.14759	.16407
2)	.18796	.13531	.00558
	-.10063	.13322	.16083
	.09117	-.13353	.16738
3)	.19837	.12049	.00546
	-.08893	.13787	.16283
	.08365	-.14169	.16425
Group C 1)	-.04476	.22854	.00399
	-.16984	-.03597	.15279
	.15012	.02623	.17374
2)	-.06668	.22289	-.00315
	-.16112	-.04723	.15975
	.15386	.04612	.16796
Group D 3)	.20075	-.11549	.01600
	.06638	.14112	.17209
	-.09434	-.14281	.15680
Lattice constants/Å :			
4.317	4.314	4.297	89.96 90.00 90.01

表6.3 Si_3N_4 と SiC の格子方位関係
 Si_3N_4 と SiC の方位関係には 3 種類の方位マトリックスが見い出された。

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{Si}_3\text{N}_4} = \begin{pmatrix} 1.549 & .589 & -.554 \\ -1.476 & .653 & -.670 \\ -.008 & .470 & .477 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}_I}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}_I} = \begin{pmatrix} -.006 & 1.269 & -1.200 \\ -1.512 & -.632 & -.629 \\ .013 & .457 & .491 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}_{II}}$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}_{II}} = \begin{pmatrix} 1.273 & -.830 & .867 \\ .402 & 1.190 & -1.223 \\ -.009 & .479 & .466 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{SiC}_{III}}$$

見ると β -SiC 内の SiC_4 四面体の方位と、 β - Si_3N_4 内の点線円で囲まれた所の SiN_4 四面体の方位が完全に一致している様子が良く判る。図中の矢印で示されている如く β -SiC が移動してきて、点線円内の SiN_4 四面体と、SiC 内の SiC_4 四面体とが互いに四面体を交換し合うことにより、 Si_3N_4 と SiC との接合の為の接点を構造的に創り出していると考えられる。事実、Si-C 間の接合距離は SiC 内においては 1.79 \AA^6) であり、 Si_3N_4 における Si-N 間の原子間距離は $1.73 \text{ \AA} \sim 1.78 \text{ \AA}$ の間に在る^{7~10})。この事を考えると、 SiC_4 四面体と SiN_4 四面体とでは四面体の大きさはほぼ近似していると考えられるので、両者の接合点における $\text{SiN}_3 \leftrightarrow \text{SiC}_4$ 四面体の置換・交換は充分起り得る事であろう。

図6.7(b)は、表6.3に与えられている β -SiC_(II) 及び β -SiC_(III) と β - Si_3N_4 との方位関係をマトリックスを用いて計算し、その接合界面の結晶構造図を描いたものである。この場合もやはり β - Si_3N_4 針状結晶の側面に図6.7(a)の SiC_4 四面体とは異った方位での SiC_4 四面体が配列していることが描かれている。図6.7の(a), (b)いづれの場合にも、 SiC_4 四面体と SiN_4 四面体の局所的な交換が接点となって互いに異種結晶である SiC と Si_3N_4 が結合、接合しているという結論を導き出すことが出来た。しかも互いに交換し合う SiN_4 四面体と SiC_4 四面体は、必ず同じ方位を持つよ

なった。両者の接合面における面間隔値は $d_{001}(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4) \approx 0.95d_{011}(\beta\text{-SiC})$ という関係が成立している。このように Si_3N_4 と SiC が接合する場合には、両者で共通する事が可能な面間隔を保つようにして結晶方位を決めている事が判った。この事実は図6.5に見られるように、2軸に垂直な方向の両者の面間隔がほぼ同じになるように β - Si_3N_4 と β -SiC が接合している事実からも裏づけられる。

ところで表6.3に示した β - Si_3N_4 と β -SiC 群の接合格子の方位マトリックスを用いると、実際の結晶構造図で両者がどのように接合しているかを、もっと判り易く図示することが出来る。その一例を図6.7に示す。図6.7(a)は表6.3の β -SiC_(I) と β - Si_3N_4 との方位関係を結晶構造図を用いて示したものである。この図は β - Si_3N_4 のほぼC軸に沿ってながめた時の図である。この図をよく

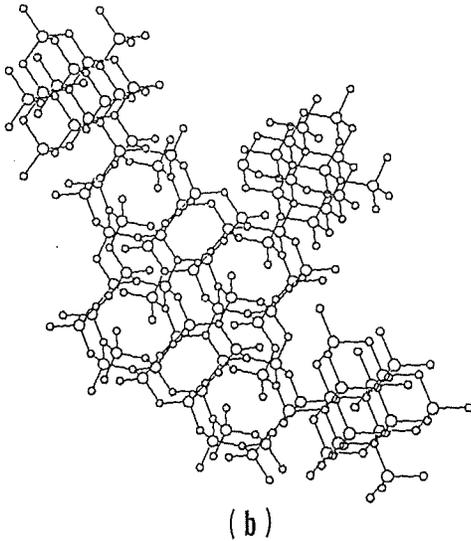
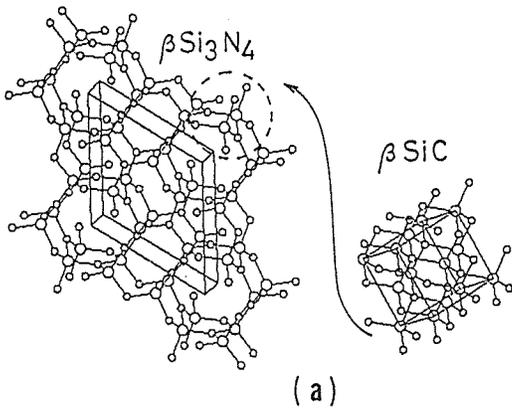


図6.7 β - Si_3N_4 と β - SiC の接合図。
 大きい円は Si, 小さいのは N 又は C 原子を示す。
 (a) は表6.3の SiC_I と Si_3N_4 の接合図であり,
 (b) は表6.3の SiC_{II} と SiC_{III} を加えた接合図である。

うに, Si_3N_4 結晶と SiC 結晶のどちらか(或はその両方)が結晶方位を選定する必要のあることが判明した。こうした選択の方位が互いに満された時においてのみ, 共有性結合の強い化合物の接合が実現するものと考えられる。

近年は SiC の特性と Si_3N_4 の特性の良い点のみを生かすことを目的とした複合化の研究が盛んである。こうした意味からも SiC と Si_3N_4 の接合問題に関する研究は今後も増々その重要性を増してくるものと考えられる。

参考文献

- 1) 井上善三郎, 堀内弘之, 猪股吉三, 日本鋳物学会 講要旨集 P56 (1991).
- 2) Z. Inoue, H. Horiuchi and Y. Inomata, in preparation.
- 3) 堀内弘之, 田中雅彦, 鋳物学会誌, **21**, 2, 47 (1992).
- 4) W. R. Busing and H. A. Levy, Acta Crystgr. **22**, 457 (1967).
- 5) 橋爪弘雄, 昭和60年度文部省科研費補助金“試験研究(2)”報告書59880007.
- 6) A. R. Verma and P. Krishna, “Polytypism in Crystals” (John Wiley and Sons, New York, 1966).
- 7) R. Marchand, Y. Laurant, J. Lang and M. T. Le Bihan, Acta Crystgr. **B25**, 2157 (1969).
- 8) H. F. Preist, F. C. Burns, G. L. Priest and E. C. Skaar, J. Am. Ceram. Soc., **56**, 395 (1973).
- 9) S. wild, P. Grierson and K. H. Jack, “Special Ceramics 5 ed. by Popper” (British Ceramic Research Association, 1972).
- 10) K. Kata, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawata and H. Tanaka, J. Am. Ceram. Soc., **58**, 3-4, 90 (1975).

7. 炭化けい素及び関連物質の接合粒界に関する研究

— モデル計算による考察 —

7.1 はじめに

セラミックスのような多結晶体においては、その特性、機能等は結晶粒界の構造・組成等によって規定されることが多い。従って粒界に対する知見を深めることは、学問的興味はもちろんのこと、材料開発にとっても欠くことの出来ない問題である。このテーマに対するアプローチとして、我々は以前から理想結晶の接合界面に関する考察を行ってきた^{1),2)}。金属やイオン性結晶などの比較的異方性が小さく、長距離力が重要である物質に対しては、結晶粒界構造に関して理論的研究もかなり進み知見が広まると共に、実際の材料開発にもその結果が適用されてきている。それに対して、機械的強度が大きく、構造材料としてまた最近では機能性材料としても注目されている共有結合性の強い物質に関しての理論的取り扱いはまだ十分ではなく、その取り扱いは断片的である。それは共有結合性の大きな特徴である結合の異方性に起因していると思われる。

ここでは我々が以前から行ってきた界面の取り扱いを進展させ、いわゆる静力的方法によりダイヤモンド型構造をした結晶の(111)接合界面(これは六方晶 α -SiC の c 面の接合にも対応している)に関するモデル計算を行った。

実験的にはレーリー法により合成された六方晶炭化けい素の単結晶中に、(0001)面で接合した幾つかの結晶が見いだされている³⁾。それらはお互いの c 軸をほぼ平行に保ちながら a 軸がある角度ねじれて接合しているのが X 線の構造解析により確かめられた⁴⁾。我々のここでの取り扱いは、このような(111)面のねじれ粒界に限定するが、物質パラメータを適当にとることにより、シリコン及びダイヤモンドの(111)接合界面に適用することは容易である。従って最終結果については、炭化けい素、シリコン、ダイヤモンドに関して比較しながら検討を加えた。

7.2 計算方法

7.2.1 計算モデルの構築

結晶界面を一つの結晶欠陥と考えれば、欠陥構造の原子構造をシミュレーションする理論的手法は幾つかある。最近のスーパーコンピュータの発達、普及に伴い第一原理から出発した半導体表面のモデル計算等が活発に行われるようになってきた。これは電子のエネルギー状態と原子位置とを自己無撞着的に解いてしまおうとするもので、この方法によれば原理的に系の状態を完全に記述することが出来る。しかしながら系の原子の数が増加すると、変数の数や計算時間が飛躍的に増大してしまい、現在のスーパーコンピュータをもってしても、同時にとり扱える原子の数はそれほど多くはない。また第一原理からの計算のため、その系に対する直感的な理解を得にくいといった面もある。

ここでは従来から欠陥構造を解析するために一般的に用いられてきた 2 体原子間ポテンシャルによる方法を基盤として、結晶界面の静力的緩和構造を求め、界面のエネルギー状態を評価した。この種の方法は前述の第一原理から出発する方法と異なり、まず 2 個の原子間相互作用としてのポテンシャルの形を仮定するところから始まる。そして、そのポテンシャルを用いて、考えている系全体の原子のエネルギーを求め、それを極小化するように、全ての原子の位置を決定するものである。

そこでこの取り扱いで重要な点は、2 体間ポテンシャルの形を仮定することである。従来は金属とか不活性ガスの固体状態といった比較的異方性のない物質の研究が多かったため、等方的なポテンシャル即ち 2 個の原子の結合エネルギーが距離だけで決定されるものが多く用いられてきた。しかし我々が着目している共有結合性の強い結晶では、結合の異方性が強く、この種のポテンシャルを使うことはできない。このようなときには以前から強結合近似(Tight Binding Approximation)と

いう方法が採用されてきた。この方法は結合の異方性を考慮して、構成原子に属する価電子は sp^3 の混成軌道に安定に存在していると仮定し、原子間の相互作用はこの混成軌道電子間で生じているとするものである。Lannooらはその距離依存性をexponential型と仮定した2体間ポテンシャルを提案している⁵⁾。そのポテンシャルの結合角依存性はSlater-Koster型の相互作用因子によって導入されている。香山らはこのポテンシャルを使って、ダイヤモンド型構造をした共有結合性結晶の(111)ねじれ粒界へ適用した結果を報告している⁶⁾。彼らが用いた2体間ポテンシャルは、 i と j を原子につけられた任意の番号として

$$V_{ij} = 2[A - D \times \exp\{-q(R - R_0)\}] + f(R_0) \times \exp\{-p(R - R_0)\} \quad (1)$$

ここで第一項は結合項、第二項はBorn-Mayer型の析力ポテンシャルであり、 $A = (E_n^a + E_n^b)/2$ 、 $D = \sqrt{(E_n^a - E_n^b)^2/2 + C_{ij}^2}$ 、 E_n^a 、 E_n^b は a 、 b 2種類の構成原子がある場合のそれぞれの混成軌道エネルギーである。 R は原子間距離で、 R_0 は完全結晶での2原子間の平衡距離に対応している。また q 、 p 、 $f(R_0)$ は結晶の平衡条件、凝集エネルギー及び体積弾性率から決定されるパラメーターである。

C_{ij} がSlater-Koster型の角度依存項を含んでおり、その中には2原子間の方向余弦や2中心積分等が含まれている⁷⁾。

一方共有結合性物質の表面・界面や欠陥の近傍では、不對結合電子が重要な役割を担っている。これは混成軌道にいる電子が、結合すべき方向に相手方の電子がないため非常にエネルギーの高い不對結合の状態にいると考えられているものである。(1)式で表されるポテンシャルでは、 R が無限大になって初めて不對結合電子が生成することになる。これでは不對結合電子の界面構造に対する影響が考慮されないことになってしまう。そこで我々は結合軸の折れ曲がりにより、 R が有限でも不對結合手を生じさせるために、 E_{dang} 項を(1)式のポテンシャルに付加した⁸⁾。その関数型としては、Slater-Koster型の相互作用項の中で、 π 結合型で距離依存性を持たないものを仮定した。即ち

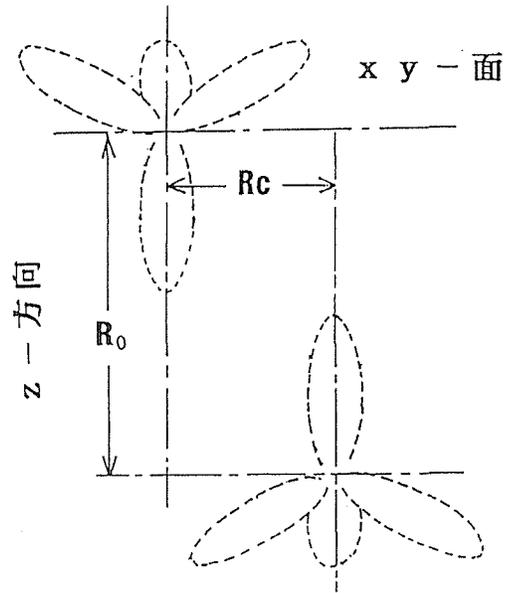


図1 混成軌道結合手の方位関係。
z方向の距離とxy面内でのずれとの相対関係で不對結合が生じる

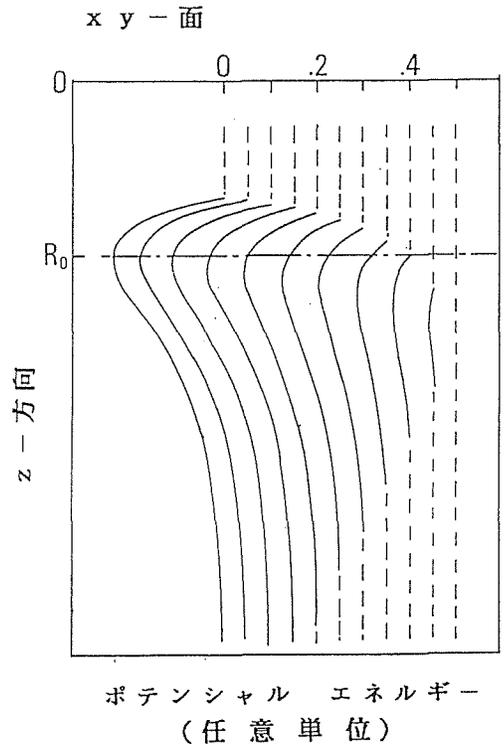


図2 xy - z 面内での2原子間ポテンシャル。
点線部分は不對結合手の生成領域 $R_c = 0.4$

$$E_{\text{dang}} = \alpha (1 + P_i P_j)$$

ここで α は不對結合になった電子のエネルギーはその原子の混成軌道電子のエネルギーに等しいとおくことによって決定されるパラメータである。 P_i, P_j はそれぞれの原子の結合手の方向を示している。2 個の原子の結合手の方位関係を図 1) に、また 2 体間ポテンシャルを z 方向の原子間距離と xy 面内でのずれの関数として図 2) に示した。この図の中で R_c で表されたパラメータは不對結合電子の生成しやすさを反映したもので、 R_c が小さいほど小さい結合軸方向のずれで、不對結合が生成する。

7.2.2 緩和過程

各原子のエネルギー E_k は 4 方向の混成軌道電子の結合エネルギーの和で与えられる。即ち、

$$E_k = \sum_l E_{kl} \quad (l=1, 2, 3, 4)$$

また系のエネルギー E_{tot} は、考えている領域に含まれる全ての原子のエネルギーを加えて

$$E_{\text{tot}} = \sum_k E_k$$

で与えられる。

我々は各原子上に考えた混成軌道が作る正四面体は緩和過程においては変形しないものと仮定した。従って周囲の原子の位置や方位が変化したときの影響は、原子の 3 軸方向(結晶学的な直行軸に一致してとるのが便利)への変位と、正四面体の 3 個の自由度による回転として表れる。即ち各原子に 6 個の自由度があり、この 6 個の変数による E_{tot} の微分を 6 個の力として緩和過程の推進力とした。結局は E_{tot} を $6 \times k$ 個の変数からなる関数と見なし全ての微係数が 0 (実際は事実上無視できる程度)、即ち E_{tot} が極小値をとる状態を求めるのが、この共有結合性結晶に対する静力学的計算法の原理である。

7.2.3 境界条件

この緩和計算法を(111)ねじれ粒界に適用するときの境界条件は次のように選んだ。まず座標軸としては(111)面に垂直に z 軸, $[110]$, $[100]$ 方向をそれぞれ x 軸と y 軸, さらに(111)面内の最近接原子間距離を単位長さとし、原子等のエネルギー

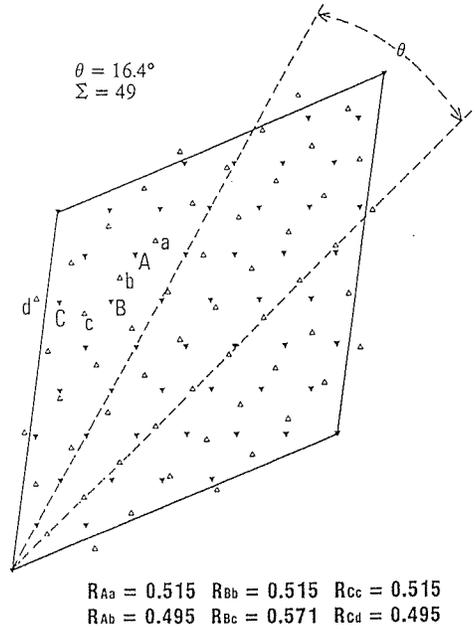


図 3 超周期粒界の例。
緩和前の各原子位置と不對結合手を生成する候補の原子の一部

ギーは平衡状態からの差として求めた。

いま 2 個の結晶を(111)面で対向させ、 z 軸のまわりにお互いに回転させる。そのねじれ角がある値をとると界面で超格子ができる。その超格子の単位胞の中に含まれる原子の数 n を用いて、その超格子を $\Sigma = n$ と表す。図 3) に $\Sigma = 49$ のときの界面構造の例を示した。このような緩和計算においては、有限の原子数しか取り扱えないため、任意のねじれ角に対する状態を取り扱うことはできず、超格子を作る回転角でのみ緩和計算を実行できる。しかし z 軸方向に関してはやはり明確な制限はない。そこで層構造をしていると見なせる z 軸方向には適当な cut-off の制限層, L_{max} を設定し、その妥当性について計算結果から評価を行った。

7.3 計算結果

7.3.1 z 軸方向の境界 L_{max} について

まず考慮すべき z 軸方向の計算領域を決定するため、炭化けい素の $\Sigma = 61$ の対応粒界に対して、 $R_c = 0.4$ の場合に L_{max} と E_{tot} の関係を求めた結果を図 4) に示した。この図から、 E_{tot} は L_{max} の増加に対して急激に収束しているのが解る。そこで

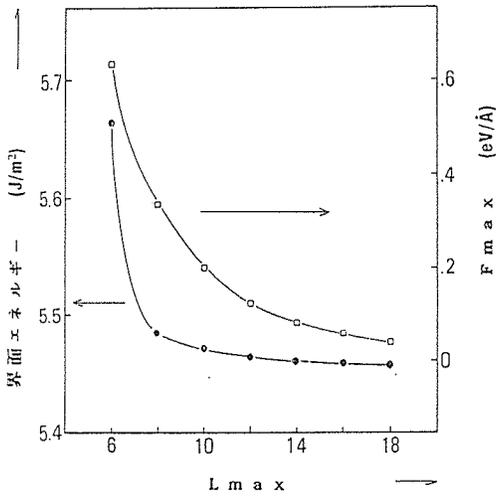


図4 界面エネルギーと L_{max} の関係。

計算時間とのかね合で、我々は以後の計算においては $L_{max} = 14$ を採用した。また同図の中に F_{max} として記されているのは収束の度合を測るパラメータである。即ち考えている領域内にある全ての原子毎に働く力の成分の2乗和

$$F_i = \sum (\delta E_{tot} / \delta x_i)^2$$

の中で最も大きな F_i を F_{max} とする。これに対応する原子の収束が一番良くないことになる。この図の例として採用した $\Sigma = 61$ は $\Sigma = 37$, $\Sigma = 91$ 等と共に収束性の良くなかった例である。

7.3.2 界面エネルギーとねじれ角の相関

$\Sigma = 7$ から $\Sigma = 103$ までの超格子を作る対応粒界に対して静力学的な緩和計算により E_{tot} を求めた。各 Σ に対応する結晶間のねじれ角を θ として、図5)にシリコン、図6)に炭化けい素、そして図7)にダイヤモンドの場合の θ と E_{tot} の関係を示した。いずれの場合にも不對結合手の出来易さを示すパラメータである R_c のいくつかの値に対してプロットしてある。 R_c が大きくなるにしたがって、 θ の増加と共に E_{tot} が単調に増加する傾向がいずれの結晶に対しても見られる。この傾向は長距離の相互作用が働くイオン結晶性の物質の(100)ねじれ粒界に対して報告されたものと一致している⁹⁾。ここで、例えばシリコンの $R_c = 0.4$ の場合に、 θ が約 15° と 22° に極小がみられるが、これは $\Sigma = 43$ と 7 に対応している。一方 $R_c = 0.5$

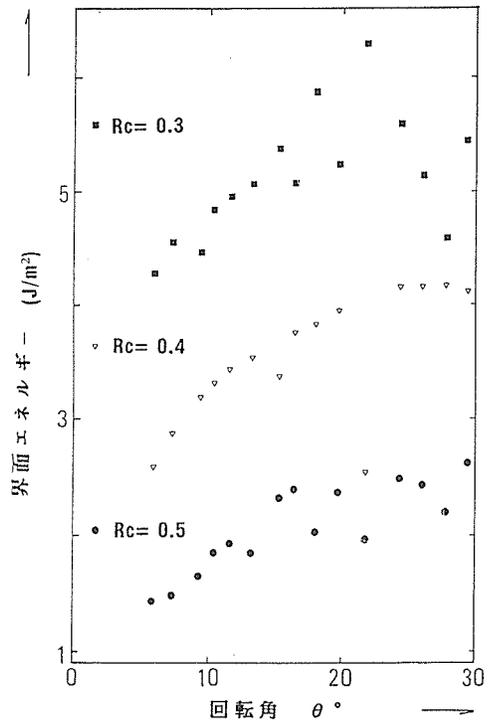


図5 Siに対する界面エネルギーと結晶間のねじれ角 θ との関係。

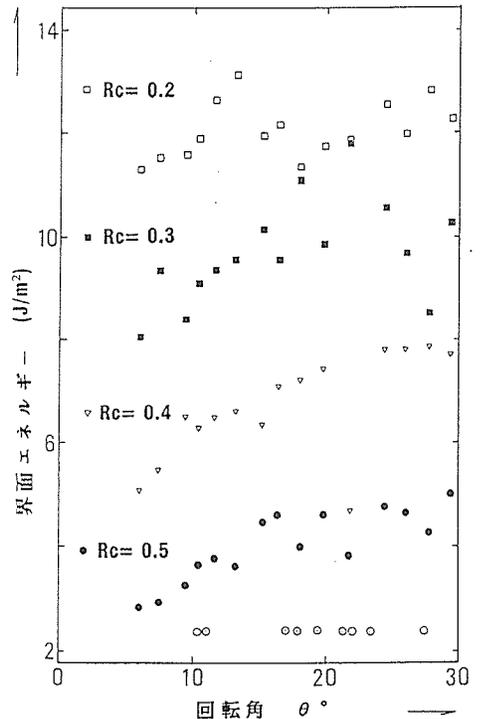


図6 SiCに対する界面エネルギーと結晶間のねじれ角 θ との関係。

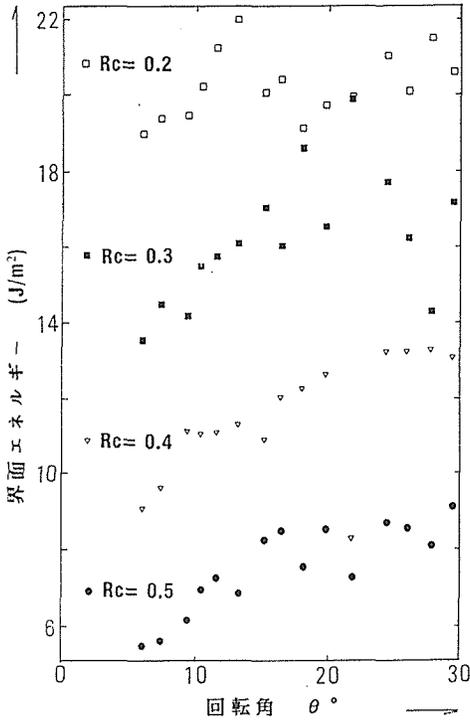


図7 ダイヤモンドに対する界面エネルギーと結晶間のねじれ角 θ との関係。

の場合に、 $\Sigma=7$ の極小は見られるが、 $\Sigma=43$ のそれは無くなり、約 13° と 18° (それぞれ $\Sigma=19, 31$)に極小を示している。実際の結晶の接合はこのように極小点で生じることが期待される。実験的に得られた α -SiCの接合結晶で測定されたねじれ角の値が○印で図6)中に記されている。これらと比較すると $R_c=0.5$ の極小点の近傍に実験値が比較的よく集まっているように見える。しかし何分にも実験データの数は少なく、計算結果との十分な比較を行える現状ではない。

また界面エネルギーは生成した不對結合手の数によって大きな影響を受けることが予想される。そこで各 Σ の値に対する不對結合手を持つ原子の割合を求め、その E_{tot} に対しての関係を図8)に示した。これは炭化けい素の場合であるが、他の結晶に関してもほぼ同じ様な結果が得られた。この図から、 E_{tot} が大きい領域では、不對結合手密度との相関は良い直線性を示し、不對結合手の増加が界面エネルギーを増加させていることが解る。しかし低いエネルギー領域においては、その関係は不明確でむしろ散乱状態にある。もし何等

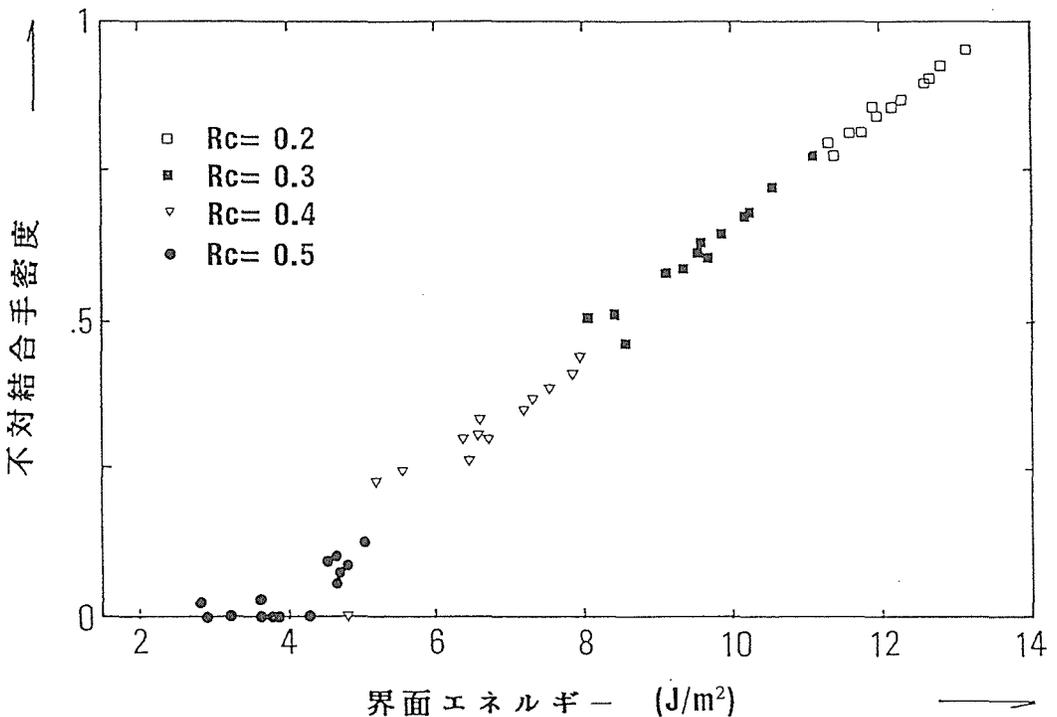


図8 不對結合手を持った原子の割合と界面エネルギーの関係(炭化けい素)。

かの方法で界面エネルギーを評価することが出来れば、界面に生成している不対結合手の数を見積もることも可能となることが期待される。

7.3.3 弾性定数の評価

ここでの緩和計算の結果を用いて、各結晶の見かけの弾性定数を見積もることが出来る。即ち2個の結晶をお互いに回転させた状態で界面の*i*番目の原子に働く緩和計算前の*x*方向の力を F_{ix} とし、緩和後のその原子の*x*方向への変位量を D_{ix} とすれば、見かけの弾性定数 F_c が次の式から求められる。

$$F_{ix} = -F_c \cdot D_{ix}$$

炭化けい素の $\Sigma = 103$ 、 $R_c = 0.4$ の場合に、界面にある原子で不対結合手を持たないものについて得られた F_{ix} と D_{ix} の相関関係の結果を図9)に示した。2個の変数が直線関係にあるとして最小2乗法を用いて F_c を求めると、この例では $F_c = 24 \times 10^2 (\text{eV}/\text{nm}^2)$ であった。全ての Σ に対して同様のデータ処理をし F_x と D_x の相関係数 R_{xy} が0.95より小さいものを除外して得られた F_c と

E_{tot} との関係を図10)~12)に示した。ここで相関係数 R_{xy} とは1の場合2個の変数*x*と*y*が完全に直線関係にあることを表し、0のときは完全に独立であることを示している。いま結晶のヤング率を*E*、原子間距離を*a*とすれば、弾性定数*F*は

$$F = Ea$$

で求めることが出来る¹⁰⁾。実験値や計算値として報告されている値¹¹⁾を使って*F*を見積もり図10)~12)の中に点線で示した。いずれの場合も F_c は E_{tot} に関してある相関を示しており、一定値にはなっていない。その相関としては、 E_{tot} が小さくなるほど即ち R_c が大きくなるほど F_c は減少し、実験値に近づくように見える。このような評価法が我々の計算モデルで採用した R_c を決定できる方法を提供してくれるものかも知れない。

7.4 考察と今後の展望

焼結体の利用にあたって重要な要素である界面構造、及びその特性を明らかにするための一つの手段として、単結晶の接合界面は非常に興味ある研究対照である。また最近では機能性素子として

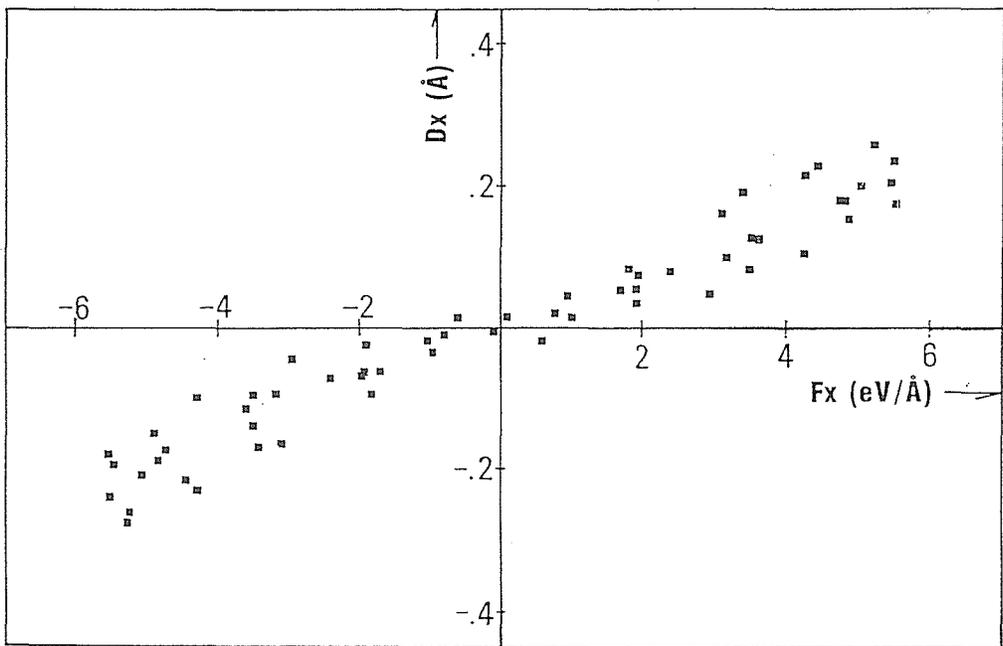


図9 緩和前に作用した*x*方向の力と緩和後の変位量
の関係。
(炭化けい素, $\Sigma = 103$, $R_c = 0.4$)

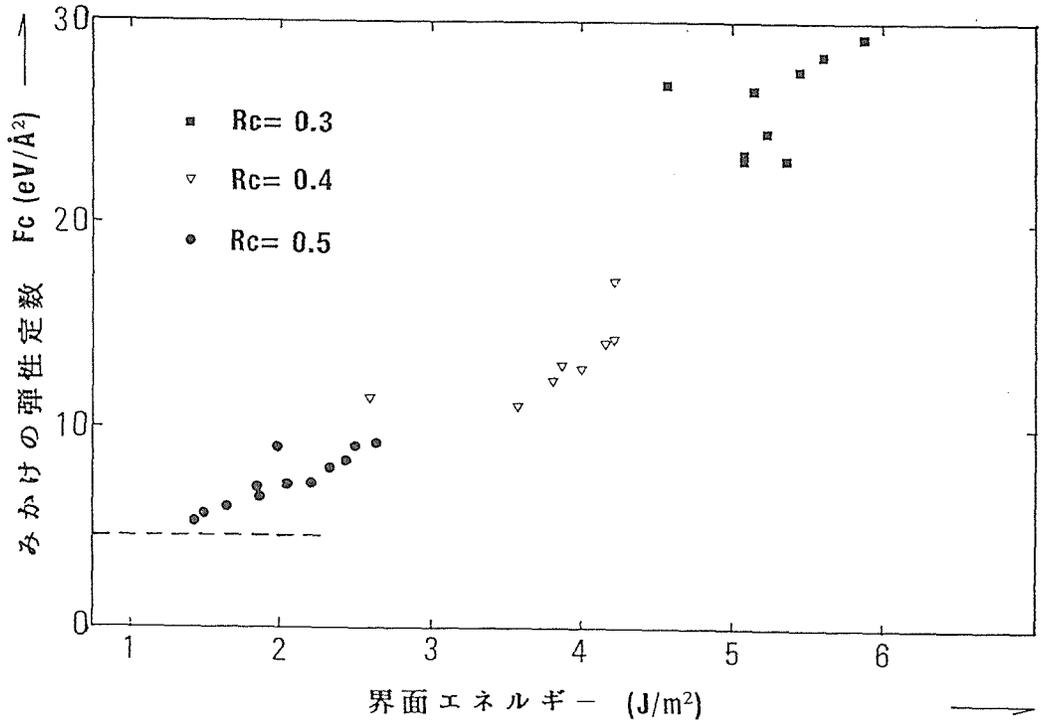


図10 Siに対するみかけの弾性定数と界面エネルギーの関係。

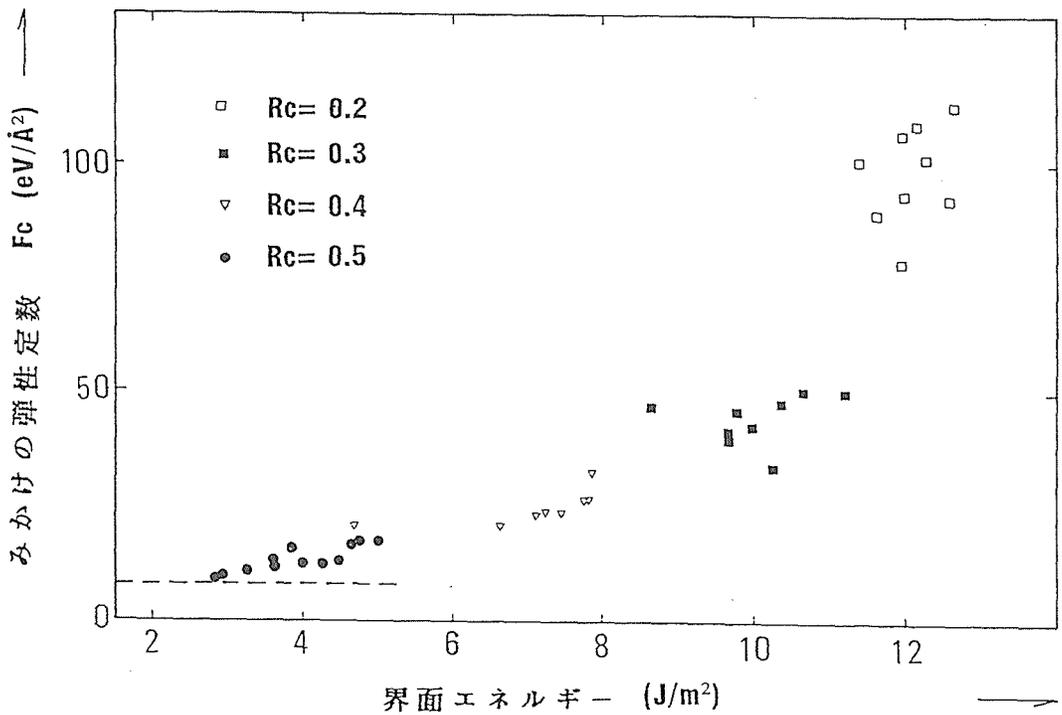


図11 SiCに対するみかけの弾性定数と界面エネルギーの関係。

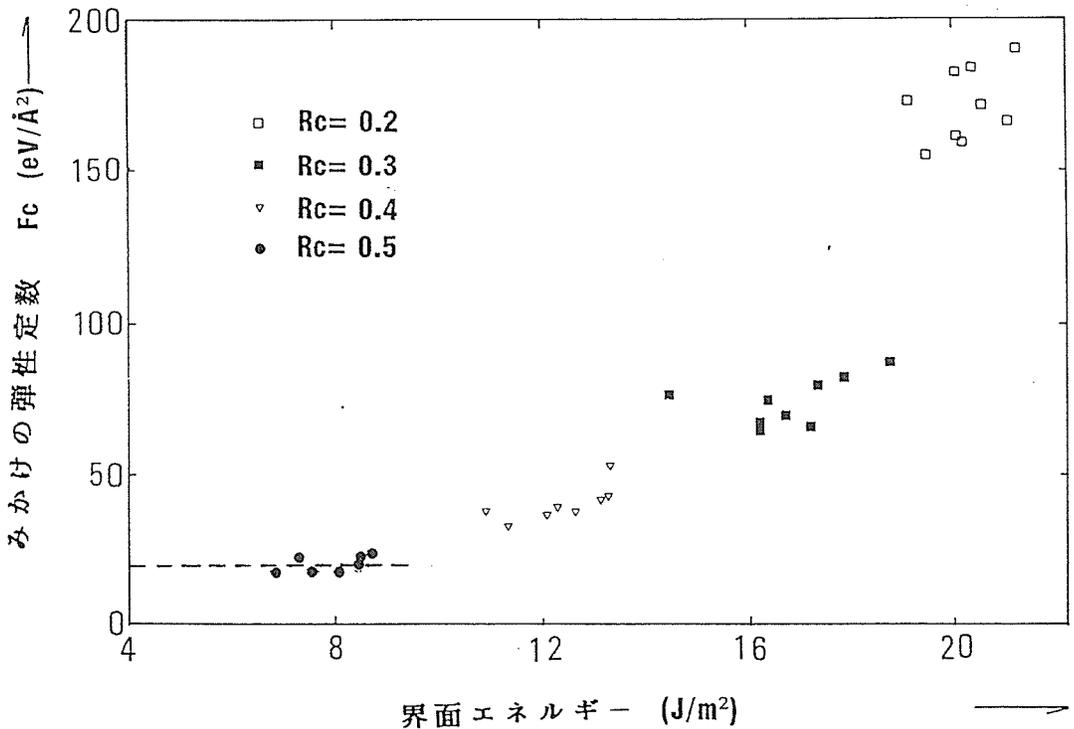


図12 ダイアモンドに対するみかけの弾性定数と界面エネルギーの関係。

も共有結合性の強い物質の応用研究が活発に行われている。特にその薄膜化の研究において単結晶の接合界面は、基板結晶の評価や膜の多層化といった見地から重要なテーマとなってきている。我々は不対結合手の生成を直接取り入れたポテンシャルを仮定して、共有結合性結晶の接合界面の構造やエネルギーを静力学的に求める方法を述べ、また計算モデルの評価を行った。ここでの取り扱いは、まだ特殊な問題への適用に限られているが、今後種々の欠陥構造及びその性質の解明への適用可能性が検討されるであろう。

我々の比較的単純な近似を使った方法でも、計算容量や計算速度の制限から、現在ではかなり限られたモデルの構築しか出来なかった。電子計算機の発達にともない、今後ますます物質の原子構造のモデル計算は活発化していく傾向がみられる。これからは実験からかけ離れた計算ばかりでなく、現実の物質対応の計算モデルの構築が検討される必要があろう。

ここでの取り扱いは静力学的なものであったが、物質の動的挙動を研究するには動力学的手法

を取り入れる必要がある。そのためには更に飛躍的な記憶容量や計算時間の増加が不可欠であり、計算コストの膨大化が予測される。しかしこのような原子論的計算手法は、将来の物質設計を予測する可能性を秘めた非常に魅力ある分野であり、物質研究の上で今後重要な地位の確立が約束されている。

参考文献

- 1) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, J. Mater. Sci., 16 (1981) 2333.
- 2) Y. Uemura, H. Ichinose and Y. Inomata, J. Ceram. Soc. Japan, 95 (1987) 788.
- 3) Y. Inomata, Y. Uemura, Z. Inoue and H. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 88 (1980) 61.
- 4) Z. Inoue, Y. Uemura and Y. Inomata, J. Mater. Sci. 16 (1981) 2297.
- 5) M. Lannoo, J. Physique, 40 (1979) 461.
- 6) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama, phys. stat. solidi (b), 136 (1986) 31.
- 7) W. A. Harrison, "Electronic Structures and the Properties of Solids", Freeman, San Francisco 1980.

- 8) Y. Uemura, *phys. stat. solidi (b)*, 167 (1991) 51.
- 9) S. R. Phillpot and D. Wolf, *Phil. Mag., A* 60 (1989) 545.
- 10) Kittel, "Introduction to Solid State Physics" 2nd ed., John Wiley & Sons, New York 1956.
- 11) N. H. Macmillan, *J. Mater. Sci.*, 7 (1972) 239.

発表論文

- 1) 上村揚一郎, 猪股吉三, 市ノ瀬英喜 "SiC 双結晶の境界構造" 窯業協会誌, 95, 841 (1987).
- 2) 上村揚一郎 "Tight-Binding Approach to the Dangling Bond Feature of Covalent Crystals" *phys. stat. sol. (b)*, 167 (1991) 51.

8. 脆性材料の破壊理論に関する研究

セラミックスに代表される脆性材料の、割れによる破壊は、亀裂を含む材料の幾何学的状態と、材料に負荷される力学的条件を基に論ぜられ、異なる二つの理論的アプローチが検討されてきている。一つは、亀裂周りの力学的状況に、ある臨界条件を定義し、この臨界条件を越えたら、亀裂の進展が起こる、とする平衡論的な考え方であり、Griffith 論¹⁾や、Griffith 論に基礎を置いた臨界応力拡大係数 K_{Ic} による破壊条件の取扱い等がその一例である。他のアプローチは、亀裂の進展速度を、材料形状、環境効果および力学的条件をパラメーターとして表そうとする試みである^{2~7)}。原子論的な視点から最近活発に検討され始めているが、亀裂の進展現象が反応速度論の適用に際し不都合な系を構成するため、論理的に納得できる説明はまだなされていない。

いずれのアプローチにしても、報告されている結果の多くが、まだかなり大きな問題を抱えていて、独立に導かれた相互の考え方には、矛盾さえ見出すことができる。この章には、線形破壊力学の発展の基礎となった、Griffith 論そのもの、および亀裂進展速度を原子論的に取り扱う際の問題点を指摘し、解決法を記しておきたい。

8.1 Griffith 論

Griffith¹⁾は亀裂を含む脆性材料の安定性を熱力学的に取扱い、不安定平衡の臨界条件を明らかにしたとされているが、この問題を解く際の彼のアプローチは、下記2点で問題を生じている。

- ①平衡条件の算定のための、系の設定
- ②平衡条件算定の計算過程

まず、このこの項でGriffith 論それ自体を見直し、8.2および8.3項でこれら2点がなぜ問題になるのかを、検討してみよう。

Griffith は、固定把み条件下において、遠方で、応力 σ の作用を受けた、長さ $2C$ の貫通亀裂を含む、幅と長さが無限大の図8.1に示したような系を想定し、この系が保有する総エネルギー U は、

単位厚さ当たりで、次のように表せるとした。

$$U = \bar{U} - W_r + U_s \quad (1)$$

式中、 \bar{U} は図8.2(a)に示した亀裂のない系が、決められた固定把み条件下で保有する弾性的ひずみ

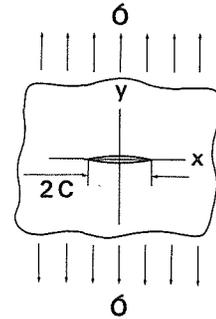


図8.1 Griffith が、不安定平衡の計算に用いた系で、固定把みにより応力 σ の一様な引っ張り条件下にある幅と長さが無限大の試料に生じた長さ $2C$ の貫通亀裂。この亀裂の導入によって緩和されるこの系の弾性的歪みエネルギーが、本文中の W_r に対応する。

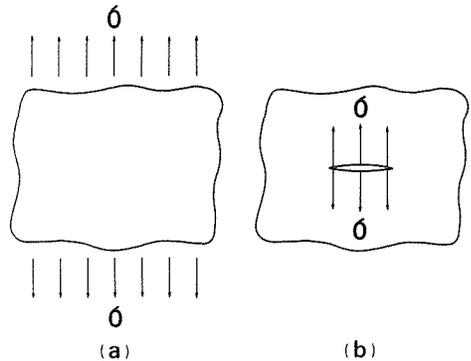


図8.2 (a)は、亀裂を含まない図8.1に示したのと同じ試料が、 σ の一様な引っ張り条件下にある場合で、この系が含むエネルギーが、本文中の \bar{U} に対応している。(b)は、外力から解放された亀裂を含む図8.1に示したのと同じ試料の、亀裂内面に応力 σ を働かせた状態を示していて、この開口操作で、試料に蓄積される弾性的歪みエネルギーが、本文中の W_{r0} に対応している。

エネルギー、 W_r は、この固定把み条件下での亀裂の導入が、緩和するひずみエネルギー、 U_s は、導入亀裂に付随する表面自由エネルギーであり、いずれも単位厚さ基準の表示である。

Griffith は、同じ応力下の亀裂のない材料との比較で、亀裂の導入により緩和されるひずみエネルギー W_r が、図8.2(b)に示したように、外力から解放された同じ試料の亀裂内面に応力 σ を働かせ、亀裂を開くするのに必要なエネルギー W_{r0} と等価であると考えた。 W_{r0} は材料単位厚さ当たり、次のように表される。

$$W_{r0} = 4 \int_0^c (\sigma u_y/2) dx \quad (2)$$

式中 u_y は、応力 σ に対応する亀裂内面の y 軸方向の変位であり、亀裂内面上での位置を決めれば、その位置で、 u_y は応力 σ と正比例関係にある。詳細は省くが、連続体近似の線形弾性論から導かれる u_y を用いた、この積分の結果は平面応力下で次のようになる。

$$W_{r0} = (\sigma^2 \pi C^2/E) \quad (3)$$

式中 E はこの物質のヤング率で、いわゆる Griffith 条件は、この W_{r0} を(1)式の W_r として用いこの亀裂導入により、単位厚さに関し系が新たに獲得した表面自由エネルギー U_s を用いた次式から導かれる。

$$(dU/dC) = (d\bar{U}/dC) + d(U_s - W_r)/dC = 0 \quad (4)$$

(4)式で、 $W_{r0} = W_r$ が成立し、 $(d\bar{U}/dC) = 0$ ならば、 U_s が次式のように与えられるから、

$$U_s = 4C\gamma_s \quad (5)$$

\bar{U} が定数なら、Griffith の不安定平衡に対応する臨界応力、 σ_g は、次のようになり、多くの書物がこれを紹介している。

$$\sigma_g = (2E\gamma_s/\pi C)^{1/2} \quad (6)$$

8.2 系の設定に関する Griffith 論の問題点

(4)式のような、特定のパラメーターによる微分を用いて平衡条件を求めるには、前提条件として系を閉じる必要がある⁸⁾。この例の場合、系を

閉じるということは、系を構成する物質量を決め、系の外周を固定する(例えば、平面応力条件による固定)ことである。

勿論、(4)式のような形で、特定のパラメーターの変化に伴う系のエネルギー状態の変化を追跡する場合には、系が外部とエネルギーの交換を行い得るような条件は留保しておかなければならない。もっとも、Griffith の例では、系を閉じたことにより、系の外周は固定されるから、このエネルギー交換の過程の内、外部との機械的エネルギーの交換は除かれる。

Griffith は、計算の対象として図8.1に示したような、長さ $2C$ の貫通亀裂を含む、幅と長さが無限大の系を設定し、エネルギーの参照状態を応力 σ から開放された亀裂を含まない同じ系としたから、 $\sigma > 0$ なら、注目する系の保有エネルギー、 U や \bar{U} は無限大となってしまう。

つまり、Griffith は、閉じた系を設定しなかったのであり、結果として Griffith の系は、(4)式のような形で、平衡条件を確認するための前提条件を欠いているということである。

勿論、Griffith 的アプローチは、外部応力がゼロで、応力が亀裂内面のみ作用する図8.2(b)に示した例に類似した有限な系では有意義であるが、Griffith が目指したのは、このような系に関する計算ではない。

8.3 Griffith の平衡条件の決定の際の計算上の問題点

まず、(4)式で、 C による導関数をとる際に、自動的に $(d\bar{U}/dC) = 0$ とした点である。

$(d\bar{U}/dC) = 0$ とするためには、 \bar{U} は定数でなければならないが、Griffith の系では、 $\sigma > 0$ なら、 $\bar{U} \equiv \infty$ となり、定数としての取扱いができなくなるのである。この状況下では U もまた無限大となり、特定の σ に対応する導関数、 (dU/dC) の具体的な値は求められないのである。

次に、(2)式で、図8.1に示した系で緩和されるエネルギー W_r を図8.2(b)の系で開口に必要なエネルギー W_{r0} と等価であると考えた点についてである、確かに図8.1及び図8.2(b)に示した状態の亀裂の形状は、応力とひずみに関する“重ね合わせの原理”(Principle of Superpositopn)から殆ど合同であり、この取扱いに全く問題はないと錯覚

し易いが、こう考えることは、“重ね合わせの原理”を弾性的ひずみエネルギーとひずみないし弾性的ひずみエネルギーと応力の間に適用することである。しかしながら“重ね合わせの原理は、互いに比例関係にある変数の間にのみ適用可能なのであって、弾性的ひずみエネルギーとひずみないし弾性的ひずみエネルギーと応力の間には適用できないのである。

以上、8.2項および本項に述べたごとくGriffith論は、明らかに問題を含んでいる。ここに指摘した問題点は、系を閉じて \bar{U} , U_s , および W_r を正しく算定することで打開できるが、こうすると、Griffithが、(4)式の微分の際に用いた“亀裂の導入によっても外部応力は変わらない”とした仮定、 $(d\sigma/dC) = 0$ が成立しなくなり、 $(d\sigma/dC) \neq 0$ としなければならず、(4)式でさえ、8.1項に示したように簡単には解けないのであり、この点でも問題を生ずる。

正解を得るためには、結局、系全体にわたるひずみエネルギー密度の積分が不可避免的に必要になり、極限まで精度を高めた有限要素法のような手法によらざるを得ないことになり、便法はないから、大変面倒になるのである。

こうして、Griffith論自体が、大きな問題を二つ抱えていると言える。

今後、検討が必要とされるが、筆者は、ある特定の状態(例えば、応力下で亀裂を有する試料の状態)が、他の状態(例えば、破断し、運動エネルギーから解放された試料へ状態)に変化し得る否かを検討するためには、「二つの状態の化学ポテンシャルを比較すればよい」と考えている⁹⁾。この条件下では試料長さが l 、のGriffithとはほぼ等価な系に関する、亀裂進展の臨界応力 σ_0 は、次のようになる⁹⁾。

$$\sigma_0 = 2(E \cdot \epsilon_s / l)^{1/2} \quad (7)$$

式中、 E はヤング率、 ϵ_s は亀裂表面の表面自由エネルギー、 l は試料長さであり、 $l = \infty$ のGriffithの系では、 $\sigma_0 = 0$ となる。

8.4 K_c の概念の問題

Griffith論に支えられた線形破壊力学では、応力拡大係数 K が、臨界値 K_c に近付くと、亀裂進展速度は急激に増大し即時破断に至ると解釈する

か、 K_c のごく近傍で亀裂進展速度 v は極めて早くなると考える。前者では K は、 K_c を越えることができず、 K_c は亀裂進展が可能な K の領域の上限に対応すると考え、後者の場合でも、 K_c の近傍での $K \sim v$ 関係は、 K 軸に殆ど垂直になっているのだ考える。

一方、 K_c の根拠は、 G_c との対応からGriffith論によって与えられるものと考えられているが、こう考えると、前者の考え方における臨界応力拡大係数 K_c の位置付けは奇妙である。なぜならGriffith論が、正しく議論されていれば、それは不安定平衡が関与する平衡論なのであり、そうして導かれた K_c であれば、真空中で亀裂がまさに進展を開始するか否かの臨界値に対応し、亀裂進展が可能な K の領域の下限に位置していなければならないからである。一方後者の考え方の場合には、亀裂の進展が速度論によって律せられるものであることが無視されている。速度論に律せられているのであれば、少なくとも $K = K_c$ の条件下では、 $v = 0$ でなければならない。

一寸したパズルだが、論理的に矛盾があるのである。これらの矛盾は、実験的に求められる材料強度を論ずる際に、誤った平衡論に頼り、速度論を度外視したことに起因している。

ちなみに、A. G. Evans¹⁰⁾は、亀裂進展速度 v に、 $v = \alpha K^n$ (α , n は正の定数)なる関係式¹¹⁾をセラミックスに適用し、破断に至るまでの寿命を検討した。

その後多くのセラミックスにこの関係式が適用され、実験結果をよく整理するとされている¹²⁾。もしも、実験結果によく整合するという理由で、この表現法を一般論として容認するのであれば、それは「亀裂の進展は、 $K > K_c$ の領域で起こっていて、前記した平衡論的、あるいは臨界的は K_c は、通常の亀裂進展速度を論ずる領域の K に比べ、一般に十分小さいのだと認識すること」に他ならない。そしてこの認識は、「 K_c は、 $K \sim v$ 曲線の下限に対応すべき」との、ここで述べた考察を支持するのである。

8.5 Orowanの理論応力の意味

Orowan¹³⁾は、結晶内の隣接二原子面間の引張り応力と原子間変位との関係を正弦曲線で近似し、二原子面間に実現可能な最大応力、 σ_{th} を、

熱力学的平衡論から求めた。 σ_{th} は次のように表される。

$$\sigma_{th} = (E \epsilon_s / a_0)^{1/2} \quad (2)$$

式中、 a_0 は、原子面の面間隔である。勿論、同様な取扱いは、原子間ポテンシャルに別の関数を用いても可能である。こうして得られる σ_{th} はこれまで、材料の形態とは無関係に、材料の理想強度と認識される傾向があったが、 σ_{th} は、「1原子間距離の厚さの薄膜を、同じ面積の2枚の薄膜に分離するのに必要な臨界応力」、ないし「一般的な形状を有する材料(単結晶)の全部を、応力方向に垂直な1原子面からなる多数のシートに分離するのに必要な最小応力」に対応していると考えることができ、対象とした例は非現実的だが、計算の論拠は先に(1)式で示した σ_0 の計算の論拠と共通している。

したがって、Orowanのこの結果を基に、「材料の形状を問わず、無欠陥材料の強度は σ_{th} である」とする認識は、絶対零度の特例を除き、誤りである。

亀裂を有する材料にこの論理を適用すれば、「亀裂端に実現する原子間の最大応力が σ_{th} を越えるような外力(σ_{I-O} とする。ここに添字のIはInglis¹⁴⁾の、OはOrowanの頭文字に対応している、この応力が2人の理論から導かれた形式的な解であることを示している)の作用で、亀裂は進展する」のだと考えることも可能だが、この認識も、絶対零度の特例を除き、誤りである。

なぜなら、一般的な形状を有する材料が、 σ_{th} ないし σ_{I-O} なる引張り応力下で保有する弾性的歪みエネルギーは、実際に材料を破断するのに必要とされるエネルギーに比べ余りにも大きく、熱活性化過程を考えれば、 σ_{th} ないし σ_{I-O} よりもはるかに小さな応力で、このプロセスが進行するはずだと考えるのが自然だからである。

8.6 亀裂の進展と応力条件との関係

速度論的な取扱いによって亀裂の進展現象を説明しようとするれば、まず亀裂進展の臨界条件を明らかにし、この結果を用い、二体間ポテンシャルの非線形性を考慮して算出された、亀裂端で原子間に実現する最大応力 σ_{Max} を、反応速度論により、結合の解離プロセスに結びつける必要がある。

勿論、この過程への影響因子は、この最大応力だけではない⁹⁾が、系が亀裂の進展を許容できる条件下にあれば、この最大応力が大きい方が、進展速度は大きくなるであろう。

つまり、亀裂の進展速度は、亀裂長が大きい方が大きく、亀裂端が鋭い方が大きくなるということである。亀裂端の状況で比較すれば、亀裂前縁に塑性域がなく、原子レベルで鋭い亀裂端で最大となるはずであり、このような速度論的な事情が、亀裂の存在が実験強度に影響を与える直接的な原因であると考えられる。話を単純化し真空下での亀裂進展を考えてみよう。通常、反応の速度式は、次式のような形で表される。

$$v = A \cdot \exp(-\Delta G_a/RT) \cdot \{1 - \exp(-\Delta G_0/RT)\} \quad (3)$$

式中 v は亀裂進展速度、 A は定数、 ΔG_a は反応の活性化エネルギー、 ΔG_0 は、注目する反応によるエネルギー利得である。

A は、格子振動を考慮して設定でき、 ΔG_a は、非線形性を考慮した σ_{th} と σ_{Max} を用いて表すことができる。

$\{ \}$ で示される項を省略した表現は、 $\Delta G_0 \gg RT$ の場合には有効であるが、通常の亀裂進展、とりわけ静疲労やSlow Crack Growthでは、この項は無視できない。問題は、 ΔG_0 をどのように表すかである。

亀裂端での結合の解離では、平衡位置からの結合距離の増大に伴って、この結合が保有するエネルギーは単調に増大するのみと考えられるから、このような局所的利得を生じることはなく、解離反応によるエネルギー利得の設定が簡単にはできない点に大きな問題があるのである⁹⁾。

筆者は、この ΔG_0 に、局所的な利得ではなく、亀裂の進展を通じて最終的にモル当たりで系が緩和するギブス自由エネルギー、つまり、注目する時点で系が保有する弾性的歪みエネルギーから、試料モル当たりの破断に要するエネルギー(新たに形成される破断面に蓄積される表面自由エネルギーとこの表面近傍に蓄積される副次的な仕事の和)を差し引いて得られる自由エネルギーを当てるのがよいと考え、新しい速度式の構成法を提案している。この提案によりSiC結晶の最稠密面である β -SiCの(111)面ないし α -SiCの(0001)面を

進展する，原子的なレベルで鋭い亀裂端を有する亀裂の進展速度を，物理定数のみを用いることで計算し，納得できる結果を得ている⁹⁾。

8.7 むすび

脆性材料の破壊理論の問題点について述べた。破壊現象の取扱いには，マクロな立場からのそれと，ミクロな立場からのそれとがあるが，いずれの取扱いにも，まだ基本的な部分に問題が残されている。将来，これら二つのアプローチは，現象の本質に立ち戻った上で，互いに関連させて論じられるべきであろう。

筆者は，これらの問題点は，亀裂端での解離反応の速度論を，原子論的な解釈から始め¹⁵⁾，有用な知見を逐次マクロ的な取扱いに適用して行くことによって打開されるべきであると考えている。よく知られた事実を基に論じたことと，紙面の都合から，関連する多くの引用すべき文献の記載を省略したが，ご了承頂きたい。

参考文献

- 1) Griffith, Proc. 1st Int'l Cong. of Appl. Mech., (Delft, 1924), pp. 55-63.
- 2) 横堀武夫, "材料強度学", 技報堂 pp. 10-18, (1955).
- 3) S. M. Wiederhorn, H. Johnson, A. M. Diness and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **57**, 336, (1974).
- 4) J. E. Sicclair, Phil. Mag., **31**, 647, (1975).
- 5) B. R. Lawn, J. Mater. Sci., **10**, 469, (1975).
- 6) A. G. Evans and T. G. Langdon, Progress in Material Science, Vol. 21, "Structural Ceramics", Edited by B. Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski, Pergamon, pp. 300-319 (1976).
- 7) T. Fett, "Zur Deutung des unterkritischen Risswachstums keramischer Werkstoffe", Forschungsbericht, DFVLR-FB 82-07 pp. 1-49, (1982).
- 8) C. H. P. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials", North-Holland, pp. 73, (1983).
- 9) 猪股吉三, 表面科学, **10**, 187, (1989).
Y. Inomata, Trans. MRS Japan, Edited by S. Somiya, M. Doyama, M. Hasegawa and Y. Agata, Elsevier Appl. Sci., pp. 154-160 (1990).
- 10) A. G. Evans and S. M. Wiederhorn, Int. J. Fract. Mech., **10**, 379, (1974).
- 11) R. J. Charles, J. Appl. Phys., **29**, 1554, (1958).
- 12) S. M. Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics-Vol. 2", Edited by R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman and F. F. Lange, Plenum, pp. 613-646, (1974).
- 13) E. Orowan, Rep. Prog. Phys., **12**, 185, (1949).
- 14) C. E. Inglis, Trans. Inst. Nav. Archit., **55**, 219 (1913).
- 15) K. Masuda-Jindo, V. K. Tewary and Robb Thomson, J. Mater. Res., **2**, 631, (1987).

9. 残された問題と将来の展望

このグループ研究を通じて、セラミックスのように脆性が顕著な物質を、構造材料として起用して行く場合、“一般的な形状をした材料の理論強度は無欠陥材料に関する Orowan の予測や欠陥を有する材料に関する Griffith のそれないし Inglis の予測になる亀裂端の最大応力が Orowan の限界値となるような破壊応力に比べて極めて小さい”という前提に立ってその利用を考えることが必要であると結論された。

もとより、“亀裂の進展は速度論に支配された現象である”から、破壊を短時間で実現しようとすれば、相当大きな応力が必要となるが、破壊の実現に長時間を許容すれば、かなり小さな応力でも破壊させることが可能になる。したがって、セラミックスを高温構造材料として高度な用途に利用して行くためには、亀裂の形状や位置を含む材料の幾何学的な状態と材料に加えられた応力条件が“亀裂進展速度”にどのような影響を与えるのかを、論理的に明らかにすることが必要である。

この種の研究は、主として実験研究と立場からすでに米国の NBS (現在の NIST) を始め、先端的な基礎研究に情熱を燃やしている幾つかの研究所や大学で行われて来ているが、この努力をさらに発展させる必要がある。

大切なことは、この際、亀裂の進展速度が、理論的にどのように表わされるべきなのかを予め良く検討してかかることである。速度論の基礎に、まだ解決されていない問題があり、亀裂進展速度を定式化するためには、まずこの問題の解決が必要となるから、容易ではないが、取り組む甲斐のある問題が残っているということでもある。

この問題を打開することによって、亀裂の進展速度を実験的に調べる際に、どのような点に注意を払うべきかが予め明らかにされ、有意義な実験データの収集が可能になるのだと考えている。

初期段階のこのような議論では、系を極めて理想化してかかることが必要だろう。単純な系で現象の理解ができれば次第に多結晶体、複合材料といった複雑な系へと発展させて行けばよい。材料

の微構造が複雑になるに従って、問題の取扱いは次第に難しくなるが、この難しさを合理的に処理するためにも、最初のアプローチがとて大切である。

高温構造材料としてセラミックスに期待されている用途は、その多くが、例えば高温ガスタービンの高温部部材に見られるように、かなり長時間のサービスに耐えられる物性を要求しているが、セラミックスの亀裂進展によって決まる寿命が、材料内の諸欠陥に極めて敏感に左右されることを考えれば、このような基礎的な知見、理論およびデータの蓄積がとて重要であることが容易に理解できよう。

なるほどセラミックターボに見られるように、かなり高度な用途への実用化が成功裡に進行してはいるが、例えばこのセラミックターボの動作温度は、800°C~900°C程度あり、サービス温度に関する限り金属と競合する領域に位置している。高温構造材料としてのセラミックスに当初期待され、現在も研究されている先端的なターゲットは、高温ガスタービンへの利用にある。

この場合、効率において耐熱合金を用いたものを凌駕するためには、材料は、タービン内のガスの最高温度、1300°C~1400°Cに耐える必要があるとされている。

すべての材料について、高温下での優れた動作特性を要求すれば、材料の脆性は増大する傾向にあり、セラミックスも例外ではない。したがって、ガスタービンのような高度な用途への利用を可能にするためには、我々が現在利用している材料よりもかなり脆化した材料の積極的な利用法を検討する必要がある。

このためには脆性が極めて顕著な材料の破壊プロセスの基礎的な理解において、曖昧さを排除することがとて大切である。このような基礎研究に支えられた新たな理論体系を構築することによって、前記したような先端的な用途への実用化が始めて可能になるのだと考えている。

10. 研 究 成 果

10.1 発表論文

- T. Sakai, H. Watanabe and T. Aikawa, "Effect of Carbon on Phase Transformation of β -SiC with Al_2O_3 ", J. Mater. Sci. Lett. **6**, 865 (1987).
- T. Sakai and T. Aikawa, "Phase Transformation and Thermal Conductivity of Hot-pressed SiC Containig Alumina and Carbon", J. Am. Ceram. Soc., **71**, C-7 (1988).
- 酒井 利和, 廣崎 尚登, 相川 俊彦, "SiCの焼結助剤と熱伝導率"炭化けい素セラミックス, 内田 老鶴圃, 宗宮 重行他編, (1988) p. 201.
- 長谷川 安利, "ファインセラミックス", レアメタル, p. 259 (1990).
- 金 寿龍, 広田 和士, 岡村 富士男, 長谷川 安利, 朴 順子, "等方圧加熱によるカルシウム欠損水酸アバタイトの緻密化", 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 253, (1990).
- S. Nakashima, Y. Nakakura, Z. Inoue, "Structrural identification of SiC Polytype by Raman scattering", J. Phys. Soc. Japan, **56**, 359 (1987).
- S. Nakashima, A. Wada, Z. Inoue, "Raman scattering from anisotropic phonon modes in SiC polytypes", J. Phys. Soc. Japan, **56**, 3375 (1987).
- 牧島 亮男, 三友 護, 門間 英毅, 安井 至, 水谷 惟恭, 二上 俊郎, 有賀 妙子, 脇野 敏浩, "ガラスの材料設計とエキスパート・システムの開発", 人工知能学会全国大会(第一回)論文集 (1987) p. 267.
- M. Mitomo and Y. Yoshioka, "Preparation of Si_3N_4 and AlN powders from alkoxide-derived oxides by carbothermal reduction and nitridation", Adv. Ceram. Mater. **2**, 253 (1987).
- M. Mitomo and B. Laubach, "Preparation of Ca-Si-O-N oxynitride glass powders", J. Mater. Sci. Lett. **6**, 1437 (1987).
- M. Mitomo, H. Takeuchi and M. Ohmasa, "Preparation of α -sialon powders by carbo-thermal reduction and ritridation", Ceram. Int. **14**, 43 (1988).
- H. Monma, A. Makishima, M. Mitomo and T. Ikegami, "Hydraulic properties of the tricalcium phosphate-dicacium phosphate mixture", J. Ceram. Soc. Jpn. **96**, 878 (1988).
- M. Mitomo, N. Yang, Y. Kishi and Y. Bando, "Influence of powder characteristics on gas pressure sintering of Si_3N_4 ", J. Mater. Sci. **23**, 3413 (1988).
- M. Mitomo, M. Tsutsumi and Y. Kishi, "Preparation of composite powder of the system SiC-AlN", J. Mater. Sci. Lett. **7**, 1151 (1988).
- M. Mitomo, "Preparation of α -sialon powders from alkoxide-derived oxides", Sintering'87, Ed. S. Somiya et al, Elsevier Appl. Sci. (1988) 1082.
- M. Mitomo, "In-situ microstructure control in silicon nitride based ceramics", Advanced Ceramics 2, Edit. S. Somiya, Elsevier Appl. Sci. (1988) p. 147.
- M. Mitomo, "Development of composite microstructure during Liquid phase sintering of silicon nitride", Proceedings of Japan-US Seminar on Solidification Processing on Advanced Materials (1989) p. 321.
- S-J. L. Kang, P. Greil, M. Mitomo and J-H. Moon, "Elimination of large pores during gas-pressure sintering of β '-sialon", J. Am. Ceram. Soc. **72** (7), 1166 (1989).
- 三友 護, 小野 春介, "酸窒化けい素の反応焼結", 粉体および粉末冶金, **36**, 736 (1989).
- M. Mitomo, S. Ono, T. Asami and S-J. L. Kang, "Effect of atomosphere on the reaction sintering of Si_2N_2O ", Ceram. Int. **15**, 345 (1989).
- M. Mitomo, S. Ono, T. Asami and S-J. L. Kang, "Effect of Additives on reaction sintering of silicon oxynitride", Proceedings of MRS International Meeting on Advanced Materials, Vol. 5, 51 (1989).

- M. Mitomo, "Development of composite microstructure during gas pressure sintering of Si_3N_4 ", *ibid* p. 69.
- N. Hirosaki, A. Okada and M. Mitomo, "Effect of oxide addition on the sintering and high-temperature strength of Si_3N_4 containing Y_2O_3 ", *J. Mater. Sci.* **25**, 1872 (1990).
- M. mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito "Grain growth during gas-pressure sintering of β -silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(8), 2441 (1990).
- M. Sekine, S. Katayama and M. Mitomo, "Nitridation of sol-gel derived fibers", *Proceedings of International Symposium of Fine Ceramics, Arita '90* (1990) p. 222.
- M. Mitomo, Y. Sato, I. Yashima and M. Tsutsumi, "Plasma etching of non-oxide ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 83 (1991).
- M. Mitomo, Y. Sato, N. Ayuzawa and I. Yashima, "plasma etching of α -sialon ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(4), 856 (1991).
- A. Makishima, M. Mitomo, H. Monma, N. Mizutani, I. Yasui and T. Futagami, "Materials design of glass and development of improved expert system", *Computer Aided Innovation of New Materials*, Edit, M. Doyama, T. Suzuki, J. Kihara and R. Yamamoto, Elsevier Sci. Pub. (1991) p. 891.
- M. Mitomo, A. Makishima, H. Monma and T. Ikegami, "Expert system for the development of silicon nitride ceramics", *ibid* p. 903.
- M. Mitomo and S. Uenosono, "Gas pressure sintering of β -silicon nitride", *J. Mater. Sci.* **26**, 3940 (1991).
- M. Sekine, S. Katayama and M. Mitomo, "Preparation of silicon oxynitride glass fibers by ammonolysis of silica gels", *J. Mon-crystalline Solids* **134**, 199 (1991).
- M. Mitomo, "Toughening of silicon nitride ceramics by microstructure control", *Proceedings of First International Symposium on Science of Engineering Ceramics*, Ceramic Society of Japan, Ed. S. Kimura and K. Niihara (1991) p. 101.
- H. Monma, A. Makishima, M. Mitomo and T. Ikegami, "Expert system of materials design for bioactive water-setting cement", *Phosphorus Research Bulletin* **1**, 173 (1991).
- M. Mitomo and S. Uenosono, "Microstructural development during gas-pressure sintering of α -silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(1), 103 (1992).
- 三友 護, 松尾 康史, "窒化ケイ素", *ファインセラミックス事典*(技報堂, 1987) p. 668.
- 三友 護, "エンジニアリングセラミックスの焼結", *新素材プロセス総合技術(R&Dプランニング, 1987)* p. 929.
- 三友 護, 鮎沢 信夫, "高性能 α -サイアロンセラミックス", *セラミックデータブック'87*(工業製品技術協会, 1987) p. 278.
- 三友 護, " Si_3N_4 の物理化学, 相関係, 焼結助剤について", *窒化けい素セラミックス*(内田老鶴圃, 1987) p. 1.
- 三友 護, "サイアロン・セラミックスにおける最近の進歩", *ファインセラミックス* **9**, 240 (1988).
- M. Mitomo, "Fabrication and properties of sialon ceramics", *Fine Ceramics* (Elsevier-Ohmusha, 1988) p. 197.
- 瀬高信雄, 三友 護, "セラミックスの脆さを克服する", *工業材料* **37**, 90 (1989).
- 三友 護, "アルコキシドを原料とする窒化物粉末の合成", *先端技術ハイライト* **74**, 1 (1989).
- 三友 護, "窒化けい素セラミックスの高強度化", *粉体と工業* **21**, 88 (1990).
- M. Mitomo, "Thermodynamics, phase relations and sintering aids of silicon nitride", *Silicon Nitride-I*(Elsevier Appl. Sci., 1990) p. 1.
- 三友 護, "窒化けい素の液相焼結中における微構造発現過程", *窒化けい素セラミックス-2* (内田老鶴圃, 1990) p. 93.
- 石沢 健喜, 鮎沢 信夫, 葉石 秀機, 白仁田 昭, 高井 政道, 三友 護, " α -サイアロンセラミックスの特性と応用", *同上* p. 239.
- 三友 護, "超高温耐熱セラミックス", *エネルギーフォーラム* **425**, 140 (1990).
- 三友 護, "エンジニアリングセラミックス-窒化ケイ素系", *セラミック工学ハンドブック* (技報堂, 1991) p. 2014.

- 三友 護, “窒化けい素の焼結”, セラミックス先端材料(日本セラミックス協会編, 1991) p. 306.
- 三友 護, “窒化けい素セラミックスを探る”, 新素材 **2**, 71 (1991).
- M. Mitomo and Y. Tajima, “Sintering, properties and applications of silicon nitride and sialon ceramics”, J. Ceram. Soc. Jpn. **99**, 1014 (1991).
- 三友 護, “セラミックスのガス圧焼結”, 圧力技術 **30**, 78 (1992).
- 上村 揚一郎, 猪股 吉三, 市野瀬 英喜, “SiC 双結晶の境界構造”, 窯業協会誌, **95**, 841 (1987).
- Y. Uemura, Y. Inomata and H. Ichinose, “Boundary structure of SiC Bicrystals”, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed. **95**, 788 (1987).
- R. H. J. Hannik, 板東 義雄, 田中 英彦, 猪股 吉三, “Microstructural investigation and identification response of pressureless sintered α - and β -SiC”. J. Mat. Sci, **23**, 2093 (1988).
- K. Sakamoto, T. Sakamoto, S. Nagao, G. Hachida, K. Kuniyoshi, “Reflection high-energy diffraction intensity oscillation during $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ MBE growth on Si (001) substrates” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 666 (1987).
- H. Takasugi, M. Kawabe, Y. Bando, “Initial growth and dislocation accomodation of GaAs on Si (100) by MBE” Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L584 (1987).
- 板東 義雄, “電子顕微鏡による分析技術の応用” 金属学会セミナー「最近の電子顕微鏡技術と材料開発」 p. 81 (1988).
- T. Sakamoto, T. Ishiguro, K. Sakamoto, T. Nagano, H. Oyagi, G. Hashiguchi, T. Yao, K. Kuniyoshi, Y. Bando, Growth control of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si strained layer superlattice by the RHEED intensity oscillations, Jr. de Physique, **48**, C5-333 (1987).
- Y. Bando, T. Kijima, Y. Kitami, J. Tanaka, F. Izumi, “Structure and composition analysis of high-Tc superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O oxide by high resolution analytical electron microscopy” Jpn. J. Phys. **27**, L1035 (1988).
- T. Kijima, M. Onoda, Y. Bando, J. Tanaka, F. Izumi, “Identification of a High-Tc superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system” Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L36 (1988).
- T. Kijima, J. Tanaka, Y. Bando, “Superconductivity in the Bi-Sr-La-Cu-O system” Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1035 (1988).
- 板東義雄, “Light element analysis at high spatial resolution” Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, **2**, 131 (1988).
- T. Sakamoto, G. Hashiguchi, K. Sakamoto, K. Kuniyoshi, S. Nagao, Y. Bando, “Reflection high energy electron diffraction intensity oscillation-An effective tool of Si and $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ molecular beam epitaxy” Thin Film Growth Technique for Low Dimensional Structures, Ed. J. H. Neave and A. S. Arrot, Plenum, p. 225 (1987).
- Y. Bando, Y. Kitami, T. Sakai, F. Izumi, “Combined use of lattice imaging and analysis in structure determination of AlN-related polytype by 400kV high-resolution analytical electron microscopy” Analytical Electron Microscopy, Ed. by J. C. Joy, p. 109 (1987).
- 板東 義雄, “分析電子顕微鏡討論会” 金属, 10月号 (1988).
- 板東 義雄, “第9回ヨーロッパ電子顕微鏡会議報告” 電子顕微鏡, **23**, 249 (1989).
- M. Kawabe, S. Yokoyama, Y. Ikeda, K. Ogawa, Y. Nannichi, T. Shiraishi, Y. Bando, “Lateral control of impurity-induced disordering of AlAs/GaAs superlattice” Molecular Instruments and Methods in Physics Reserch. B, **339**, 441. (1989).
- 板東 義雄, “Analytical transmission electron microscopy of materials in Japan” J. Electron Microscopy, **38**, 81 (1989).
- 高橋 裕, 森 実, 石田 洋一, 板東 義雄, “Synthesis of $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{FeO}_x$ ” セラミックス学術論文誌, **97**, 1288 (1989).
- 高橋 裕, 森 実, 石田 洋一, 板東 義雄, “Bi-Sr-Ca-Fe 酸化物中の転位の電子顕微鏡解析” 日本金属学会誌, **53**, 840 (1989).
- 板東 義雄, “分析電子顕微鏡の利用法” ぶんせき, **4**, 257 (1990).
- 板東 義雄, “高温超伝導体の酸素欠損の観察”

- 電子顕微鏡, **24**, 148 (1989).
- T. Sekine, H. Kondo, Y. Bando, K. Hojou, "A graphitic carbon nitride" *J. Matter. Sci.*, **9**, 1376 (1990).
- K. Satake, K. Shibata, Y. Bando, "Mercury sulphide (HgS) crystals in the cell walls of the aquatic bryophytes" *Aquatic Botany*, **36**, 325 (1990).
- T. Suga, H. Takahashi, H. Takagi, Y. Ishida, G. Elsner, B. Gibbesch, Y. Bando, "常温超高真空中で作成した Al/Al 接合界面の透過電子顕微鏡観察", *日本金属学会誌*, **54**, 741 (1990).
- 板東 義雄, "Analytical transmission electron microscopy in materials science," *Materials Transactions, JIM*, **31**, 538 (1990).
- 伊藤 憲治, 柴垣 茂樹, 田中順三, 羽田 肇, 横山 政人, 菱田 俊一, 板東 義雄, 白崎 信一, "SrTiO₃ セミックスの粒界の組成分布" *日本セラミックス学術論文誌*, **98**, 831 (1990).
- 板東 義雄, "電子顕微鏡による微構造評価" 窒化ケイ素系セラミックス, 内田老閣出版, P. 53 (1990).
- Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, "Electron beam damage and analysis at low temperature" *Proc. XIIth Int. Congr. Electron Microscopy*, p. 806 (1990).
- Y. Matsui, S. Horiuchi, S. Suehara, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, I. Matsui, T. Katsuta, "Some results obtained by a newly constructed ultra-high resolution 1300kV electron microscope," *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 64 (1991).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 末原 茂, 板東 義雄, 北見 喜三, 横山 政人, 松井 功, 勝田 禎二, *Ultra-high-resolution HVEM (H-1500) newly constructed at NIRIM "Ultra microscopy"* **39**, 8, (1991).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 末原 茂, 板東 良夫, 北見 喜三, 横山 政人, 松井 功, 勝田 禎二, *超分解能 1300 kV 電子顕微鏡の開発とその応用 "表面科学"* **12**, 17(1991).
- 高橋 裕, 板東 義雄, 高木 秀樹, 須賀 唯知, "Al/Si および Al/Si₃N₄ 常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察" *日本金属学会誌*, **55**, 907 (1991).
- 板東 義雄, "AlN の組成多形" *セラミックス*, **26**, 754 (1991).
- 板東 義雄, "極微小領域の分析" *セラミックス*, **26**, 1123 (1991).
- H. Takahashi, H. Tanaka, T. Suga, Y. Bando, "High voltage electron microscopy of crack tip dislocations in MgO". *J. Electron Microsc.* **40**, 325 (1991).
- 板東 義雄, "電子顕微鏡" *セラミックス工学ハンドブック*, 技報堂, p. 339 (1989).
- 板東 義雄, "エネルギー分散型 X 線分光法" 多目的電子顕微鏡, 共立出版, p. 348 (1990).
- T. Kawasaki, Qing Xin Ru, T. Matsuda, Y. Bando, A. Tonomura, "High-resolution holography observation of H-Nb₂O₅" *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1830 (1991).
- 板東 義雄, "電子顕微鏡によるセラミックスの原子レベル評価の動向。材料技術", **9**, 62 (1991).
- H. Takahashi, M. Kikuchi, T. Suga, S. Suzuki, Y. Bando, "Mechanical polishing Silicon carbide single crystal with chromium (III) oxide abrasive" *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 189 (1991).
- 高橋 裕, 高木 秀樹, 須賀 唯知, B. Gribesch, G. Elsner, 板東義雄, "Al/Al 常温接合体の組織的, 機械的および電気特性に及ぼす接合環境の影響" *日本金属学会誌*, **55**, 1002 (1991).
- 板東 義雄, "薄膜試料の EDS 法" 先端技術のための電子顕微鏡技法, 朝倉書店, (1991).
- G. Orange, H. Tanaka and G. Fantozzi, "Fracture Toughness of Pressureless Sintered Silicon Carbide: A Comparison of K_{IC} Measurement Methods", *Ceramic International*, **13**, 159-165 (1987).
- H. Tanaka, Y. Bando, Y. Inomata and M. Mitomo, "Atomically sharp Crack in 15R-Sialon", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** C32-33 (1988).
- A. Enomura and H. Tanaka, "Growth of SiC Whisker from SiC Particle", *Sintering* 87, ed. S. Somiya et al., Elsevier Applied Sci. Pub. London, pp. 55-60 (1988).
- H. Tanaka and Y. Kurachi, "Synthesis of β -SiC Powder from Ethysilicate-Phenolic Resin",

- Sintering 87, ed. S. Somiya et al., Elsevier Applied Sci. Pub. London, pp67-72, (1988).
- H. Tanaka and Y. Kurachi, "Synthesis of β -SiC Powder from Organic Precursor and its Sinterability", *Ceramic International*, **14**, 109-115 (1988).
- 田中 英彦, "炭化けい素の焼結", 炭化けい素セラミックス, 宗宮他編, 内田老鶴圃 pp155-173 (1988).
- 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の歩み, ファインセラミックス技術研究組合編・発行, pp894-917 (1988).
- Y. Hasegawa, K. Hirota, F. Okamura and H. Tanaka, "Fundamentos do Processamento de Cerâmicas Covalentes", *Informativo Instituto Nacional de Tecnologia*, **20** 28-41 (1988).
- H. Tanaka and Y. Bando, "Atomic Crack Tips in Silicon Carbide and Silicon Crystals", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73** 561-763 (1990).
- 田中 英彦, 金 哲稿, 広田 和士, "Si(OCH₃)₄とフェノール樹脂から SiC-C 混合粉末の合成とその焼結", *日本セラミックス協会学術論文誌*, **98** 607-610 (1990).
- 田中 英彦, "発熱体", *工業材料*, **38** 148-150 (1990).
- H. Tanaka and Y. Bando, "Atomic Crack Tips in Covalent Crystal", *Transactions of Materials Research Society of Japan*, ed. S. Somiya et al., Elsevier Science Pub. New York, pp161-166 (1990).
- 田中 英彦, 竹川 俊二, 堤 正幸, "高温で SiC-TiN 混合粉末に起こる SiC の 6H \rightarrow 3C 転移", *日本セラミックス協会学術論文誌*, **99** 376-379 (1991).
- 田中 英彦, "SiC の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移と焼結特性", *ニューセラミックス* **3** 63-67 (1991).
- Y. Takahashi, H. Tanaka, T. Suga and Y. Bando, "High Voltage Electron Microscopy of Crack Tip Dislocations in MgO", *J. Electron Microsc.*, **40** 325-336 (1991).
- H. Tanaka, "Sintering of Silicon Carbide", *Silicon Carbide Ceramics-1 Fundamental and Solid Reaction*, ed. S. Somiya et al., Elsevier Applied Science London, pp 213-238 1991.
- 猪股 吉三, "炭化けい素の結晶化学" 炭化けい素セラミックス, 内田 老鶴圃, 宗宮 重行他編, (1988) p. 1.
- Y. Inomata, "Free energy theory of material transport controlled by diffusion", *Fundamental structural ceramics*, Ed. by S. Somiya and R. C. Bradt, Terra Sci. Pub., (1987) p. 49.
- Y. Inomata, "Excess energy stored in fine particle system and material transport by diffusion as its relaxation process", *Sintering '87*, Ed. by S. Somiya et al., Elsevier, (1988) p. 243.
- Y. Inomata, "New understanding of densification process", *Sintering '87*, Ed. by S. Somiya et al., Elsevier, (1988) p. 328.
- T. Kobayashi, M. Iwaki, H. Sakairi, M. Aono, Y. Inomata, "Evaluation of structural equality of a silicon carbide (6H-SiC) single crystal grown by a vapor transport method by Rutherford backscattering spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, **65**, 1790 (1989).
- H. Ichinose, Y. Inomata, Y. Ishida, "HRTEM analysis of ordered grain boundaries", *Ceramic microstructure '86*, Ed. by Pask and Evans, Plenum, (1988) p. 255.
- 猪股 吉三, "表面・界面にまつわるミステリー" *金属表面技術*, **40**, 400 (1989).
- 猪股 吉三, "割れ破壊の臨界応力" *表面科学*, **9**, 27 (1988).
- 猪股 吉三, "割れ破壊の速度論" *表面科学*, **10**, 187 (1989).
- 猪股 吉三, "エンジン用セラミックスの現状と将来展望" *セラミックス*, **25**, 90 (1990).
- Y. Inomata, "Diffusional creep of elastic solids", *Proceedings of the MRS International Meeting on Advance Materials*, Vol. 7 Superplasticity, p.217 (1989).
- Y. Ishida, H. Ichinose and Y. Inomata, "Grain Boundaries in High-Purity Silicon Carbide", *Silicon Carbide Ceramics-1*, Ed. by S. Somiya et al., Elsevier, (1991), pp. 169.
- Y. Inomata, "Crystal Chemistry of Silicon Carbide", *ibid.*, pp. 1.
- Y. Inomata, "Energy Equilibria and Rate Process

in Brittle Fracture", Transactions of the Material Research Society of Japan, Ed. S. Somiya et al., Elsevier, (1990), pp 154.

Y. Inomata, "Theoretical Calculation of the Rate of Crack Propagation and Time to Failure in SiC Single Crystal", *ibid.*, pp. 167.

10.2 試料提供

国内

提供年月	提供者	提供先	試料名
63. 4. 7	田中英彦	中国鄭州三磨研	SiC 焼結体
63. 6. 17	田中英彦	中国鄭州三磨研	焼結用 SiC 粉末
2. 10. 5	田中英彦	住友金属工業(株)	炭化けい素粉末

国外

提供年月	提供者	提供先	試料名
3. 7. 1	田中英彦	ドイツ航空宇宙運輸協会・材料研究所	SiC プレカーサ

10.3 特許出願

10.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
63. 7. 4	63-166381	β -サイアロン粉末の製造方法	三友 護, 塩貝達也 林 陸夫, 山岸千丈
63. 11. 24	63-296833	ウイスキー強化ガラス状炭素とその製造方法	井上善三郎, 梅園明弘
1. 3. 29	1-77177	高靱性窒化珪素焼結体の製造方法	三友 護, 上ノ蘭聰
1. 8. 8	1-205461	粒子分散型セラミックスの製造法	田中英彦
1. 9. 18	1-248132	酸窒化物セラミックファイバーの製造方法	三友 護, 関根正裕
1. 9. 26	1-248133	窒素含有セラミックファイバーの製造方法	三友 護, 関根正裕
2. 4. 9	2-93522	高靱性窒化けい素焼結体の製造法	三友 護
2. 4. 13	2-99025	窒化けい素系セラミックス設計支援装置	三友 護
2. 5. 28	2-137348	100 μ 以下の粒径を有する金属酸化物微粉末の製造法	広田和士, 長谷川安利
2. 7. 23	2-194504	高温で安定な立方晶炭化珪素-金属炭窒化物固溶体とその合成方法	田中英彦
2. 10. 6	2-269089	α サイアロン質焼結体の製造方法	三友 護, 鮎沢信夫 石沢健喜, 白仁田昭

10.4 受賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
三友 護	日本ファインセラミックス協会技術振興賞	窒化けい素セラミックスの焼結技術開発	1. 5. 22
三友 護	井上春成賞	窒化けい素のガス圧焼結	1. 7. 20
三友 護	科学技術庁長官賞(科学技術功労者賞表彰)	窒化けい素系構造用セラミックスの開発	3. 4. 16
三友 護	第50回注目発明選定証	窒素含有ガラス質粉末の製造法	3. 4. 19
田中英彦	次世代産業基盤技術研究功績賞	セラミックスの破壊機構の解明	4. 3. 3
板東義雄	次世代産業基盤技術研究功績賞	セラミックスの破壊機構の解明	4. 3. 3
猪股吉三	次世代産業基盤技術研究功績賞	セラミックスの破壊機構の解明	4. 3. 3
板東義雄	日本ファインセラミックス協会サーモグラフィックス賞(学術部門銀賞)	電子顕微鏡写真	5. 5. 23

発行日 平成4年11月25日

無機材質研究所研究報告書第71号

シリコン基非酸化物に関する研究

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番地

電話 0298-51-3351
