

むきざい、NOW



科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM National Institute for Research in Inorganic Materials SEPTEMBER 1998

No.171

[特集]

非酸化物セラミックス

CONTENTS

特集

非酸化物セラミックス

- 1 簡単に加工できるセラミックス
- 2 窒化ホウ素粉末の合成温度を下げる
- 3 炭化ケイ素粉末を焼き固める
- 4 窒化ケイ素の熱伝導率を上げる
- 5 微量成分が窒化物の構造と特性を操る
- 6 高纯净金属溶解用耐火材料としての硫化物
- 7 ニュース (サイエンスキャンプ '98)

7 編集後記

簡単に加工できるセラミックス

超塑性材料



第3研究グループ
総合研究官 三友 護

窒化ケイ素や炭化ケイ素は、機械的性質や耐熱性が優れているため、高温で動く機械の部品として利用されています。しかし、機械加工が難しいため精密な部品を作るのは容易ではありません。そこで金属やプラスチックのように、どんな形にも変形できる超塑性セラミックスの開発研究を進めていますので、現状を報告します。

セラミックスは強く硬い特徴があります。この特性は、厳しい条件下で使用する機械部品には適しています。一般的に、セラミックス部品は粉末成形体を焼結することによって製造されています。この過程で大きな焼成収縮を示すので、精密な機械部品はダイヤモンド工具で削ったり研磨して仕上げます。この加工費が高つくので、セラミックス部品の応用分野には限りがありました。

金属やプラスチックでは外力を加えて、簡単に複雑形状の部品が作られています。これは塑性変形が容易だからです。これらの材料が広範囲に使用されている理由の一端でもあります。

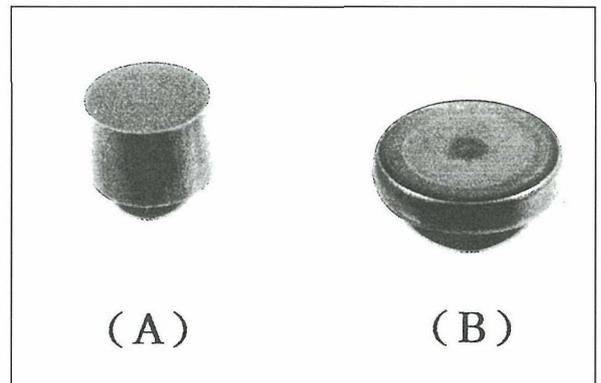
そこで、第3研究グループでは平成8年から「特別研究」として、金属やプラスチックのように容易に変形できる超塑性セラミックスの開発を進めています。窒化ケイ素や炭化ケイ素のように高温特性の優れたセラミックスに塑性加工性を付与し、セラミックス部品の新たな製造法として実用化するのを目標としています。

超塑性を達成するには、粒子の微細化と粒界相の制御が必要です。原料粉末から遠心分離や化学処理により、超微細で粒径のそろった粉末を調製しています。その原料をできるだけ低温と短時間の加熱によって焼結体とします。原料および焼結助剤の最適の組み合わせを探索し、粒子の成長を

抑制して焼結を促進する条件を見つけました。焼結助剤は粒界にガラス相として残留し、塑性変形に寄与します。現在、セラミックス内の粒子の大きさが窒化ケイ素では0.20ミクロン、炭化ケイ素では0.11ミクロンが達成されています。これは、一般に利用されているセラミックス材料の粒子に比べ1桁以上小さいものです。

1550℃で圧縮試験によって、約1時間で最初の寸法の1/2程度の厚さに変形した窒化ケイ素の写真を示します。高分解能透過電顕の観察から粒子の間には約1ナノメートルの厚さの（数原子層からなる）きわめて薄いガラス相が存在し、それが外部からの応力によって移動することが確認されています。一方、塑性変形中の粒子の成長挙動は物質、ガラス相の組成、加工温度、加工速度等に依存することが解ってきました。加工中に粒子が成長すると、変形が困難になる加工硬化と呼ばれる現象が生じます。そこで、細かくても安定な組織を実現することも重要です。

今後は粒子の更なる微細化とガラス相の制御に関する研究を進め、超塑性変形の低温化と高速化を図る予定です。



塑性加工前(A)と加工後(B)の窒化ケイ素セラミックス

窒化ホウ素粉末の合成温度を下げる

溶融塩を溶媒とする結晶質窒化ホウ素の合成



第3研究グループ
主任研究官 佐藤忠夫

窒化ホウ素粉末の合成は1800℃を越える高温で結晶化させることにより行われていた。非酸化物系の溶融塩を溶媒に用いると結晶化温度を1000℃以上低下できる。しかも、結晶構造を制御でき、安価で様々な目的の機能をもつBN材料を製造できる可能性をもつ。

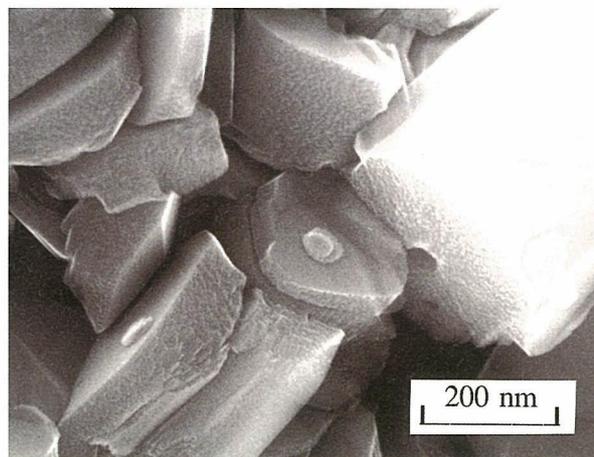
窒化ホウ素 (BN) は、ダイヤモンドや黒鉛 (共に炭素、C) と良く似た性質を持つことを期待して、人工的に合成された物質です。実際、立方晶の窒化ホウ素 (cBN) はダイヤモンドに次いで硬く熱伝導が高くまた、層状構造をもつ六方晶の窒化ホウ素 (hBN) は、優れた耐熱性、潤滑性を示します。しかも、化学的安定性は本家を凌むものがあり、cBNは鉄と反応しないことからダイヤモンドに代わって鉄鋼の切削に、また、hBNは半導体結晶育成用つば等の他、黒鉛と異なり無色透明であるため化粧品にも用いられています。さらに、BNは禁制エネルギー帯巾が大きく、不純物を添加すると半導体化し発光性を示すことから、高温のエンジンルーム内で使える半導体や、紫外線レーザーなどの発光素子等への応用も期待されます。しかし、BNの合成にはダイヤモンドや黒鉛と同様、1500℃5万気圧 (cBN)、1800℃ (hBN) といった超高温高压を要し、これが広範な利用や機能材料化の研究を困難にしています。

合成温度を低くできれば、省エネルギーや装置の簡略化により、環境に優しい製造技術の開発やコストの低減に貢献することは勿論ですが、高品質結晶の育成や不純物制御が可能になり、機能材料化も現実的なものとなります。さらに、有機物が数百度以下の反応で合成されるように、化学的手法で結晶構造を制御することにより、高压相の

cBNの常圧下での合成が可能になるかも知れません。

食塩などの非酸化物溶融塩を溶媒とする方法により、従来より約500℃以上低い1000℃でBNを合成、結晶化できることを見出しました。低温下で結晶を得るためには、窒素やホウ素の原子が動き易く反応し易い形態で存在し、反応に障害となる物質 (酸化物) がないことが必要です。この研究では、合成原料を加熱したとき生成するBN前駆体が、溶媒に溶解し易い形で溶媒中に分子水準で分散して生成するような反応系を開発しました。現在では、塩の種類や混合条件を選ぶことにより、600℃での結晶化も可能です。また、通常のhBN (二層構造) とは層の積み重なり方が異なるrBN (三層構造) の結晶が合成されるなど、結晶構造制御の可能性も立証されています。

溶液からの成長は、穏やかで均一な環境が実現できるため、高品質結晶の育成や化学操作の応用に適しています。本研究をベースにして、今後、目的に応じたBNの安価な製造や、機能材料化などの多くの可能性が現実のものとなることを期待しています。



溶融塩を溶媒として1000℃で合成したrBNの結晶

炭化ケイ素粉末を焼き固める



第3研究グループ
主任研究官 田中英彦

炭化ケイ素粉末の常圧焼結

原子結合の性質に由来するのですが、炭化ケイ素粉末は焼き固める（焼結する）ことが困難です。いかにして、緻密に焼結するかはこの材料の製造のポイントです。同時に、強い材料を作るには、粒子を細かく、かつ細長くするのがよい。このことに深くかかわっているのは、原料粉末の性状、焼結助剤と粒界エネルギー、そして焼結温度です。

炭化ケイ素（SiC）焼結体は1300° から1500°Cの温度でも安定で強く（2400°Cで分解する）、化学的に腐食されにくく、摩擦と磨耗に強い材料です。そのため、メカニカルシールや高温部材などに広く応用されています。また効率を高めるために内燃機関を高温度にするときに、その部品として使われようとしています。

粉末の焼結は表面が減って、粒子の接合面（粒界）が増える現象です。ところが、SiCは粒界のエネルギーが大きいので、粒界を作りにくい、つまり焼結しないのです。焼結には接合剤（焼結助剤）が必須です。

焼結助剤として幾つかの酸化物が見つかりますが、SiCと高温で反応するので、焼結には加圧焼結や熱間静水圧焼結などの特殊なプロセスがしばしば応用されます。非酸化物の焼結助剤ではBとCが大変に有効で、SiC粉末を大気圧の雰囲気高温炉で2150°C前後で容易に緻密化させます。この方法により、SiCセラミックスが工業用部品として利用されるようになりました。

無機材研では、SiCと他の非酸化物である金属炭化物やほう素化合物との相関係を調べてきました。その結果、この種の材料としては低温といえる1800°C以下で液体になる化合物 $Al_8B_4C_7$ を見いだしました。Al-B-C系焼結助剤を用いると、焼

結温度を300°C近く下げ、1850°C程度で焼結できました。加えた焼結助剤は焼結中に液体になり、粒界エネルギーを低めて粉末の焼結を促し、焼結に必要な物質移動の経路を与えたと考えられます。

さらに、焼結助剤中のAlはSiC粒子に少量溶けこみ、粒子の結晶系とその形も変化させました。すなわち、固溶した元素が結晶の熱安定性に影響して、転移を促し、粒子を異方的に成長させたのです。今までは組織制御の難しかった α （6H）型SiCの組織を板柱状に成長させました。その結果、焼結体は靱性が強化されていることも分かりました。

このような焼結プロセスに関して、科学的に検討することは重要です。表面と粒界エネルギーの役割、粒子の大きさやその分布の効果、結晶系の役割などについては、粉末の持つ自由エネルギーを物質移動の駆動力として、理論的な解釈をするのが正しいと考えています。安価で強いSiC焼結体を合成する技術を開発するとともに、新しい焼結理論から技術をサポートする背景を探っていくことが必要と思います。



柱・板状の粒子からなる α 型SiC焼結体
(画面横が約100 μ m)

窒化ケイ素の熱伝導率を上げる



第3研究グループ
主任研究官 廣崎尚登

粒界相と粒成長を組織制御

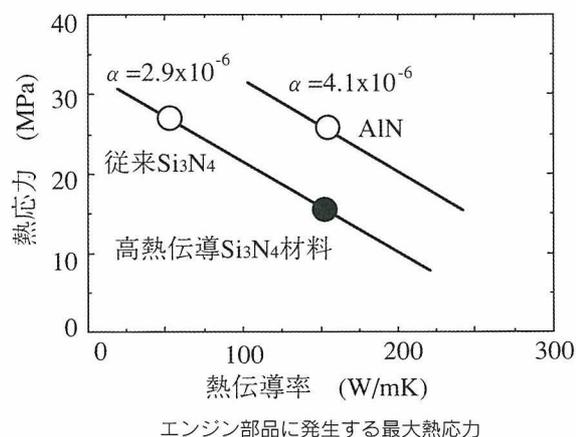
窒化ケイ素焼結体は強度や靱性に優れる特長があるため、ターボチャージャロータをはじめとする機械部品に使われています。しかしながら、機械特性以外の特性に関してはあまり研究されていません。近年、新しい組織制御手法を用いて焼結中に特定粒子を成長させることにより、熱伝導率を従来の3～5倍に向上させることに成功しました。

窒化ケイ素焼結体の典型的な熱伝導率は30W/(mK)であり、研究段階では70W/(mK)、特に低熱伝導率を狙った場合は5W/(mK)の値が報告されており、従来は低熱伝導材料と認識されていました。新しく開発した高熱伝導材料では、窒化ケイ素セラミックスの粒子間に存在する粒界相の組成と量を制御することにより熱伝導の障害となる粒界相を低減し、また助剤成分が窒化ケイ素粒子内に溶け込むことを抑えて粒子内を高純度化しました。併せて焼結中に特定の窒化ケイ素粒子を数十から数百ミクロンの大きさに粒成長させる選択粒成長制御を行い、熱伝導に優れる経路の割合を増加させました。このような材料はβ型窒化ケイ素原料粉末に結晶成長の基となる種結晶と少量の希土類酸化物を焼結助剤として添加して、1900℃以上の高温で熱処理するプロセスにより得ることができ、微細な粒径の窒化ケイ素マトリックス中に柱状の大きな粒子が20～50体積%含まれる複合材料の微構造を持っています。この材料の物性値としては、熱伝導率150W/(mK)、曲げ強さ600MPa、破壊靱性値10MPa√mの値が確認されています。

窒化ケイ素の熱伝導率が向上すると次のような利点があります。セラミックスを自動車エンジン用部品に使用する場合、急激な加熱・冷却を受け

ることにより熱応力が発生して破壊することがあります。ところが、図に示すように開発材料をエンジン部品に用いると従来材料を用いた場合に発生する熱応力を約40%低減することが可能となります。また、バルブやピストンピンではエンジン性能向上のためには冷却能力を高める必要があります。本材料はこの用途に適しています。高熱伝導セラミックスの一番大きな市場は半導体などの放熱基板です。150W/(mK)の熱伝導率があれば通常の基板としては使用可能な値であり、さらに機械特性が優れることから従来の窒化アルミニウムよりも薄くすることが可能となるため、冷却性能は窒化アルミニウムよりも向上する可能性があります。また、原料のコスト的にも有利です。

なお、本材料の研究は著者が日産自動車(株)に在籍しているときに、工業技術院産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックス」の一環としてNEDOの委託を受けて行った仕事です。今後は当所にて、高熱伝導化のメカニズムの解明の研究を進める予定です。



微量成分が窒化物の構造と特性を操る

窒化アルミニウム & 窒化ケイ素



横浜国立大学
教授 米屋勝利

特定の微量成分が新材料・新プロセスを創出することを基本概念として、窒化物の信頼性向上とコスト低減を目指す研究を行っています。最近では、還元窒化法による粒子形態制御、Al合金からのAlNバルク体作製、HfO₂添加によるSi₃N₄焼結体の粒界結晶化などに有効な鼻薬を見いだしております。

数十年前にAlNとSi₃N₄の焼結助剤としてY₂O₃を発見しましたが、この助剤は今なお必須の添加材（いわゆる鼻薬）として使われております。そのほかにも多くの例に見るように、非酸化物に対しては微量成分の役割は大きく特定の成分の発見が新しい材料を創出してきたと言っても過言ではありません。この場合、概ね理論よりも現象が先行し、その後多くの研究者の努力によって基礎科学と関連技術が進歩発展してきました。

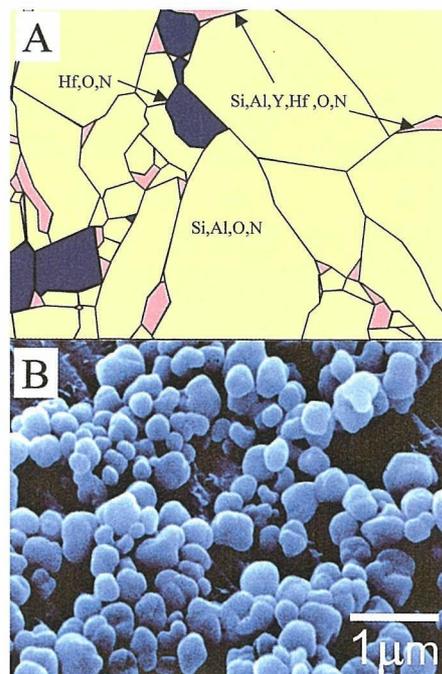
しかし、工業材料として真に市民権を得るためには、なお一層の信頼性の向上とコストの低減が求められており、信頼性の高い材料が平易に製造されることが重要な鍵となっております。このようなニーズに応えるための道程は簡単ではなく、しかも一見地味と見られる開発を強いられるため、必ずしも高い関心を得てはなりません。

私のグループでは、この問題解決のアプローチとして、引続き鼻薬を探索し、微量成分の役割を理解しこれを有効に活用するというコンセプトに基づいて、種々の研究を行っています。

Al₂O₃の還元窒化によるAlNの合成において、希土類酸化物やアルカリ土類化合物が窒化反応を促進すると共に、粒子形態の制御を可能にすることを明らかにし、Al-Ca系合金メルトの直接窒化によってAlNバルク体を低温で合成できることを見いだしました。また、SiO₂からのSi₃N₄の合成に

おいて、特定のSi₃N₄種結晶とFe化合物の複合添加が窒化反応を加速し、粒子形態を等軸状から柱状に変化させることを明らかにしました。さらに、Si₃N₄-AlN-Y₂O₃系にHfO₂を添加した圧粉体を焼成すると、初期段階ではガラス相が生成して緻密化を促進し、その後は粒界相であるガラス相内のY、Al、Oの一部がSi₃N₄に固溶してサイアロンを形成、次いでHfがO、Nと共に析出することによって、残った成分が結晶化するという選択的な物質移動を可能にすることにより、高温強度の優れたSi₃N₄が得られるというプロセスを開発しました。その他、表面改質や低コストサイアロンの合成などの研究を行っています。

これらはいずれも単純なプロセスを基としていることから、次世紀の窒化物セラミックスの発展に何らかの貢献をしてくれるものと期待しています。



A HfO₂添加Si₃N₄焼結体の微細組織
B Al₂O₃還元窒化により合成したAlN粉末

高純度金属溶解用耐火材料としての硫化物

La~Gdのランタノイド硫化物



室蘭工業大学
助教授 平井伸治

ランタノイド硫化物の多くは、高融点、低蒸気圧、熱力学的安定性を有するため、高純度金属溶解用耐火材料として期待されています。また、半導体である三硫化物は次世代の熱電材料としても期待することができます。当所と室蘭工業大学との共同研究では、低酸素化を指向したLaからGdまでの硫化物の合成と焼結を行っています。

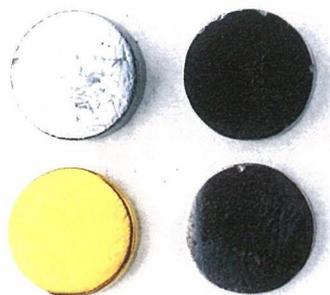
硫化物という言葉から、潤滑剤の MoS_2 、蛍光体発光材料の ZnS 、センサ用半導体材料の CdS 、さらには結晶学的・電子物性的に未開拓分野を残す物質というイメージまでは浮かぶと思いますが、耐火材料をイメージすることは難しいと思います。ところが、硫化物の融点とエリンガム図を端から見て行くと、融点が2323Kのアルミナをも凌駕し、熱力学に非常に安定な硫化物の一群、すなわちランタノイド硫化物の存在に気付かれると思います。なかでも、 CeS は2715Kの高融点を有し、その蒸気圧は2150Kにおいてわずか40mPaであり、耐熱衝撃性にも優れるため、LaからGdまでの他の硫化物と同様、酸素汚染の心配がない高純度金属溶解用耐火材料として期待することができます。

耐火材料としてのランタノイド硫化物の生い立ちは、1940年代のマンハッタン計画にまで遡り、カリフォルニア大学バークレー校（UCB）においてPu溶解用ろ材として開発されたという忌わしい歴史から始まります。ところが、当時、予想されていたほどPuの融点は高くなかったことからPuの溶解には一度も用いられることなく、溶解金属の対象は次第に核燃料以外の多くの金属や一部の溶融塩にまで広がろうとしていました。しかし、現実には、硫化物全般が熱力学的に不安

定であるという誤った認識から溶解金属中への硫化物の分解による汚染が懸念されたり、さらには耐火材料に適した高純度硫化物の製造が困難であるという理由から、硫化物を耐火材料とみなした研究はほとんど行われることは有りませんでした。

私達の共同研究では、低酸素化を指向したLaからGdまでの三硫化物と一硫化物の合成と焼結を行っています。室蘭で行われる合成実験では、当所第2研究グループの助力により作製した硫化装置を用い、最初に酸化物の CS_2 ガス硫化により単相の三硫化物を合成し、次にこれにランタノイド金属を加えて真空加熱することにより一硫化物を合成しています。続く第3研究グループで行われる焼結実験では、合成粉末のホットプレス焼結と緻密化過程における速度解析を行っています。そして、これまでの研究により、酸素含有量が0.3wt%以下の Ce_2S_3 、 Pr_2S_3 、 Nd_2S_3 の合成と、0.8wt%以下の CeS 焼結体の作製を行ってきました。

今後は、本研究の最終目標である耐火材料であることを再認識するための焼結体を用いた各種金属の溶解実験の他、半導体でもある三硫化物の次世代の熱電材料としての可能性について調査する予定です。



左上から Pr_2S_3 、 Nd_2S_3 、
左から CeS （金色）、 Ce_2S_3 の各焼結体

◆ ニュース

■ サイエンスキャンプ '98

無機材質研究所内において平成10年7月28日から30日までの3日間、サイエンスキャンプ'98が開催された。今回は長崎県、愛媛県、徳島県など全国各地から集った高校生10名(男4名、女6名)が参加した。参加者は「ダイヤモンドを作る」「光るガラスを作る」「キャッツアイを作る」の3コースに分かれて実験を行い、作った試料の表面の微細組織や原子配列を観察するなど貴重な体験を得た。

参加者から「研究者の方々と想像していたより気楽にお話しできた。真面目でかつ楽しいばかりで、研究という職業は創造性、探求心があってはじめて務まるものだった」「施設見学や液体窒素を使った実験にとても科学への興味と探求心が湧いてきた」「初めて見た電子顕微鏡はとても大きく感動した」「教科書だけでは得ることのできない多くのことを得られた」「研究者が非常に親切で熱心に丁寧に指導して下さった」「個々に自由に実験をやらしてもらいとても有意義な時間だった」「教科書に載っていることが直に観察できとてもよい経験となった」などの感想が寄せられた。



■ 表彰

◆ 粉体粉末冶金協会研究功績賞 (平成10年5月26日)

第10研究グループ 総合研究官 田中順三 無機材料界のミクロ状態に関する研究

◆ 井上春成賞 (平成10年7月15日)

第5研究グループ 総合研究官 中澤弘基 X線導管による走査型X線分析顕微鏡

◆ 編集後記

セラミックスといえば、アルミナや陶土のような金属の酸化物粉末を焼き固めたものが多いが、酸化物でないセラミックスも重要だ。Si₃N₄、SiCやBNなど金属の窒素化合物や炭化物はその代表的なもので、強く、摩耗や腐食されることがなく、重要な工業部品として応用されている。また、金属硫化物焼結体など新しい非酸化物セラミックスも将来の利用が期待されている。これらの研究の進展と新しい非酸化物セラミックスを無機材質研究所の研究から紹介し、さらにこの分野でご活躍の方々に寄稿していただいた。

(非酸化物セラミックス特集号担当：田中英彦)

むきざいNOW 発行日 平成10年9月1日 第171号
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials)
Science and Technology Agency



〒305-0044
茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363 FAX.0298-55-2142
ホームページ <http://www.nirim.go.jp/nirim/japanese/>