

「サイアロン」に関する研究

Study on Sialon Ceramics

2002

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第1号

AML/NIMS Reports No. 1

目 次

英文アブストラクト

1. 研究の概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループの構成員	1
1. 4 耐熱材料研究会	2
1. 5 執筆担当	2
1. 6 謝辞	2
2. サイアロンの合成に関する研究	3
2. 1 α -サイアロンの安定性	3
2. 2 α -サイアロンの生成に及ぼす核の添加効果	6
2. 3 不安定相 (Ce- α -サイアロン) の合成	7
2. 4 Y- α -サイアロンの熱処理	10
2. 5 新規蛍光材料	13
3. 窒化ケイ素の組織制御に関する研究	15
3. 1 自己複合化組織の発現と複合化プロセス	15
3. 2 粒界相の精密制御	19
4. 炭化ケイ素の組織制御に関する研究	24
4. 1 非酸化物添加系	24
4. 2 酸化物または酸窒化物助剤による焼結と微構造発現	28
5. BN系材料に関する研究	34
5. 1 プラズマ・レーザープロセスによるBN系ナノ物質の合成開発	34
5. 2 Si_3N_4 とBNの複合粒子の合成	41
6. 計算科学的手法による窒化ケイ素の機械・熱特性の研究	44
7. 焼結と粒成長理論に関する研究	51
8. 残された問題と将来の展望	57
9. 研究成果	58
9. 1 発表論文	58
9. 2 試料提供	67
9. 3 特許出願	67
9. 4 受賞・表彰	68
9. 5 プレス発表	68

Study on Sialon Ceramics

Abstract

This report summarized the results of Sialon Research Group during April,1997 to March 2002.. The research focused to the sintering and grain growth behavior in sialons and related materials to optimize the microstructures.

In sialon research, the stability and sintering mechanism of α -sialon have been studied. The importance of nucleation process for final composition and microstructure was shown by studying grain growth mechanism and the synthesis of thermodynamically unstable Ce- α -sialon. The increase of high temperature strength and creep resistance was performed by crystallizing grain boundary phase. Stable and new type of sialon based phosphors were also developed by investigating the functional properties of α -sialons (Chapter 2)

In silicon nitride and silicon carbide, the effect of processing parameters on microstructure development has been evaluated quantitatively. Toughening by optimization of microstructure has been tried based on in-situ composite concept. The control of grain boundary chemistry was also investigated to improve high temperature properties or realize superplasticity. (Chapter 3 & 4)

The results of other topics, like preparation of BN based nano-materials or computation of mechanical properties of silicon nitride, have been also summarized. (Chapter 5-7)

M. Mitomo, Y. Uemura, H. Tanaka, N. Hirotsaki, S. Komatsu, T. Nishimura and G.D. Zhan
Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science,
1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-0044, Japan.
Correspondence to : mitomo.mamoru@nims.go.jp
Tel: +81-298-51-3354
Fax: +81-298-52-7449

第1章 研究の概要および構成

1. 1 はじめに

本報告は、第3研究グループが平成9年4月から平成15年3月まで行ったサイアロンおよびその関連物質に関する研究成果をまとめてあります。これらの物質は低温や高温での機械的特性に優れ、一部ではすでにエンジニアリングセラミックスとして実用段階にあります。本研究では焼結や粒成長に関する基礎データを蓄積しつつ、組織制御によって機械的特性や信頼性の向上を図ることを主な目的としました。

1. 2 研究概要

「サイアロンの合成」では、今後の発展が期待される α -サイアロンを中心として研究を進めた。まず、 α 型を安定化する金属の種類による安定化の効果や温度変化に対する安定性の変化を検討し、イオン半径の小さい金属が安定化効果が高いことを確かめた。 α -サイアロンの遷移的液相焼結においては、核形成過程が最終組成や微構造に大きな影響を及ぼすことを、 β 窒化ケイ素を出発原料とした実験から見出した。この核添加効果と非平衡条件の組み合わせで、熱力学的に不安定であるCe- α -サイアロンの合成に成功した。また、熱処理による粒界相ナノ構造の制御によって耐熱性が大幅に向上することを示した。また、 α -サイアロンの機能化の研究の一環として、安定化金属を光学活性な金属で部分的に置換する方法により、安定性の高い新規蛍光材料を開発した。

関連する「窒化ケイ素の組織制御」では、微構造の制御のために従来から提唱してきた自己複合化の手法を発展させるため、微構造発現に大きな影響を及ぼす相転移の意味を定量的に把握した。また、化学反応を利用した自己複合化組織の発現方法を見出した。さらには、粒界に耐熱性の高い化合物を結晶化させ、高温強度やクリープ特性に優れたセラミックスを作製した。

「炭化ケイ素の組織制御」では、非酸化物系、酸化物系、酸窒化物系の助剤による焼結および粒成長挙動について研究した。特に異常粒成長

に影響する因子の定量化を図り、微構造を再現性よく制御する方法を示した。

「BN系材料」も非酸化物セラミックスの一種として研究し、プラズマとレーザーの組み合わせによって各種のナノ物質を開発した。

「計算科学」と「焼結理論」では、グループ研究をサポートするため、理論的考察を行った。

1. 3 研究グループの構成員

総合研究官

三友護（平成9年4月—平成14年3月）

主任研究官

上村揚一郎（平成9年4月—14年3月）

佐藤忠夫（平成9年4月—12年3月）

田中英彦（平成9年4月—14年3月）

小松正二郎（平成10年4月—14年3月）

広崎尚登（平成10年3月—14年3月）

西村聡之（平成9年4月—14年3月）

研究員

G.D.Zhan（平成11年4月—12年12月）

客員研究官

佐久間健人（平成9年4月—14年3月）

平井伸治（平成9年4月—14年3月）

広崎尚登（平成9年4月—10年2月）

井関孝善（平成10年4月—13年3月）

尾方成信（平成13年4月—14年3月）

重点支援研究員

石田明（平成9年4月—11年3月）

C.M.Wang（平成11年4月—13年3月）

STAフェロー

Y.Zhou（平成9年4月—10年3月）

G.D.Zhan（平成9年2月—11年3月）

R.J.Xie（平成11年9月—13年12月）

B.E.Mostafa（平成11年1月—13年1月）

C.Kocer（平成12年1月—14年3月）

外来研究員

清水禎機（平成10年4月—13年3月）

Z.L.Hong（平成11年4月—14年3月）

1. 4 耐熱材料研究会
1997年9月18日
講演者 W.Sigmund (ドイツ)
演題 AFM-studies of interparticle forces
- 1997年10月31日
講演者 D.L.Jiang, J.K.Guo (中国)
演題 * Studies on laminated structure of alumina based composites
* Recent development of advanced ceramics in Shanghai Institute of Ceramics.
- 1998年1月14日
講演者 Y.W.Kim (韓国)
演題 Microstructure and mechanical properties of self-reinforced SiC.
- 1999年1月29日
講演者 Y.W.Kim (韓国)
演題 Microstructure of liquid-phase sintered -SiC
- 1999年4月5日
講演者 Y.B.Cheng (オーストラリア)
演題 Development of α -sialon ceramics with elongated grains.
- 1999年9月2日
講演者 D.Y.Kim (韓国)
演題 Normal grain growth, abnormal grain growth and solid state single crystal growth.
- 2000年4月13日
講演者 D.S.Wilson
演題 The influence of grain boundary amorphous films on the creep behavior of silicon nitride ceramics.
- 2001年4月10日
講演者 白谷 正治 (九州大学)
演題 シランプラズマ中のクラスタ形成過程
- 2001年5月22日
講演者 中野 俊樹 (防衛大学)
演題 フルオロカーボン高密度・低気圧プラズマの光学診断
- 2001年11月19日
講演者 北嶋 武 (防衛大学)
演題 パターン化シリコン基板へのゲルマ

- ニウム量子ドット配列
2001年11月30日
講演者 Z.Shen, M.Nygren (スウェーデン)
演題 * Synthesis and crystal structure of some new nitrogen-rich phases in the M-Si-Al-O-N systems.
* Structure analysis of new oxynitride phases.
- 2002年2月26日
講演者 S.H.Kang (韓国)
演題 The microstructure of Ti(CN)-WC-NbC Ni cermets.

1. 5 執筆担当
第1章 三友 護
第2章 2. 1、2. 2、2. 3、2. 5 :
三友 護
2. 4 : 西村 聡之
第3章 3. 1 : 三友 護
3. 2 : 西村 聡之・広崎尚登
第4章 4. 1 : 田中 英彦
4. 2 : 三友 護
第5章 5. 1 : 小松 正二郎
5. 2 : 上村 揚一郎
第6章 広崎 尚登
第7章 田中 英彦
第8章 三友 護
第9章 三友 護

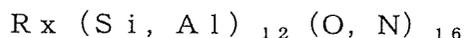
1. 6 謝辞
本研究は、所内はじめ国内外の多くの共同研究者の寄与により達成されたもので、深く感謝する。

第2章 サイアロンの合成に関する研究

2. 1 α -サイアロンの安定性

2. 1. 1 低温での安定性

α -サイアロンは α -窒化ケイ素の固溶体であり、一般式



で示される。MはCa、Y、ランタニド金属(La, Ceを除く)であり、格子間に侵入型固溶して α -型構造を安定化する。同時にSi-N結合の一部がAl-N及びAl-Oで置換される。 α -サイアロンは窒化ケイ素-窒化アルミニウム-金属酸化物から成る原料粉末を混合後、高温に加熱して焼結と同時に化学反応を起こし固溶体の焼結体とする。しかし、最近 α -サイアロンの高温安定性は金属原子の大きさに依存し、大きな固溶元素の場合低温では不安定となり β -サイアロンに相転移すると報告されている^{1, 2)}。しかし、彼らの実験では粒界のガラス相の量と組成が異なっており、単純には安定性の議論ができない。

そこで本研究では、一定の化学組成を維持し、かつ α -サイアロンと反応しないRAG ($R_3Al_5O_{12}$) 組成の粒界相と α -サイアロンか

ら成る焼結体を作製し、低温で加熱することにより低温安定性を検討した³⁾。この系では、粒界は物質の拡散経路になり早く平衡に達する役割を果たし、反応には関与しない。イオン半径の異なるNd, Dy, Y, Ybを選び、1750°Cで1時間、窒素雰囲気ホットプレスして焼結体を得た。焼結体の α 含有率をイオン半径との関係でプロットすると、図2. 1. 1になる。従来のデータも比較のためにプロットした。この図から明らかなように、本研究の組成では α 率が早く反応が早く進行したことが分かる。また、この図からイオン半径が小さいほど反応が早く、 α 型構造の安定化効果が高いことが示されている。この試料を1450°Cで72時間低温加熱した結果は図2. 1. 2になる。イオン半径の小さい金属が固溶したDy, Y, Yb- α -サイアロンは低温でも安定であり、大きなNdが固溶した α -サイアロンは低温で完全に β 化している。

低温処理した試料を更に1750°Cに再加熱すると、高温での結果(図2. 1. 1)とほぼ同じとなる。つまり、イオン半径の小さい金属

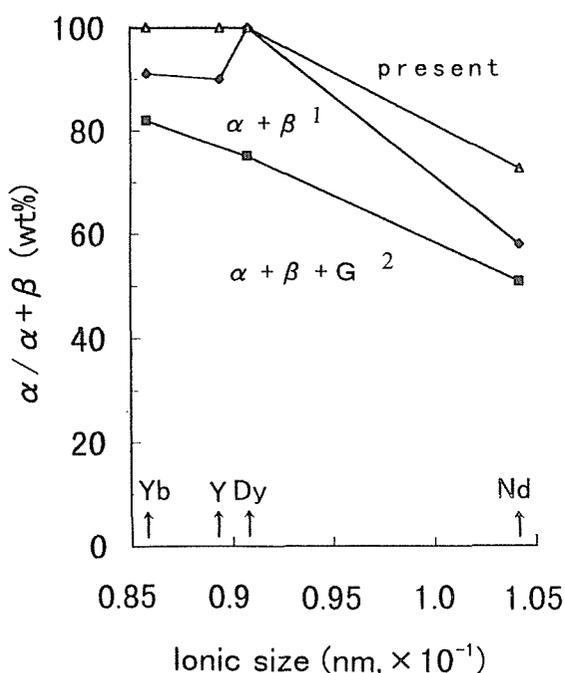


Fig. 2.1.1 α -content in as-sintered materials.

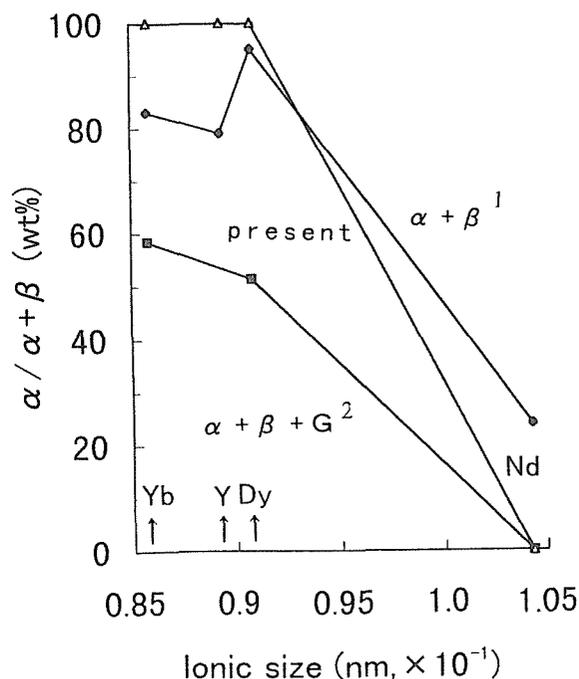


Fig. 2.1.2 α -content in annealed materials at 1450°C.

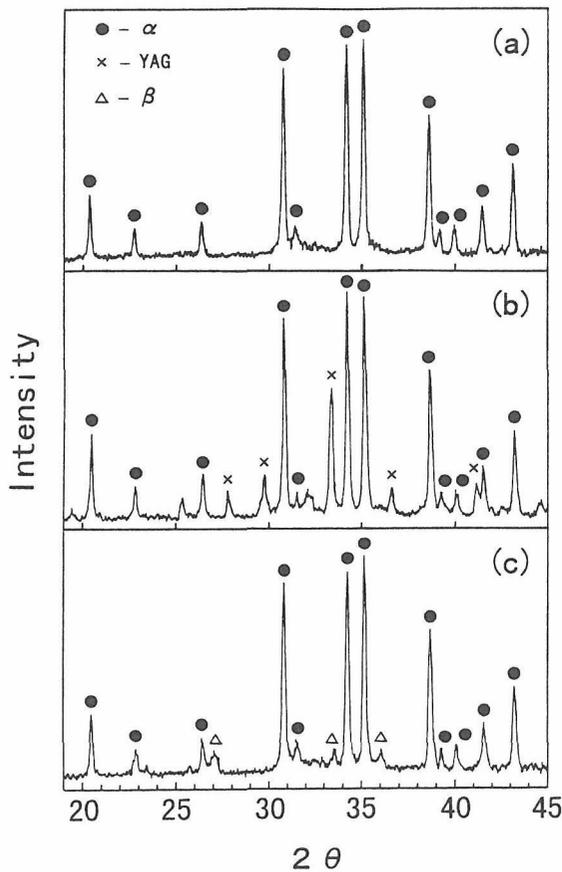
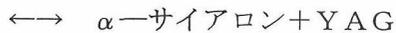


Fig.2.1.3 Change in crystalline composition in Y- α -sialon, (b) as-sintered, (b) after annealing at 1450°C, and (c) after re-heating at 1750°C.

から成る系では、

α -サイアロン+ガラス



と温度変化に対し可逆的に変化する。このことをY系を例に示すと、図2. 1. 3になる。Y- α -サイアロンの微構造の温度変化を図2. 1. 4に示す。高温ではサイアロン粒子がガラス相で完全に覆われているが、低温では粒界から排除され多粒子界面に集まることが示されている。このSEM写真で明らかなように、結晶相の変化より粒界相の形状変化が大きい。つまり、温度変化に伴い **wetting/dewetting** が起きていることを示唆する。高温に再加熱されたものは、最初の状態とほぼ同じであり、微構造も可逆的に変化する事が分かる。

一方、Nd-系では低温熱処理で β 化し、高温に再加熱してもそのままである。微構造の変化も不可逆的である。これらの事実は、イオン半径の小さい金属 (Yb、Y、Dy) で安定化

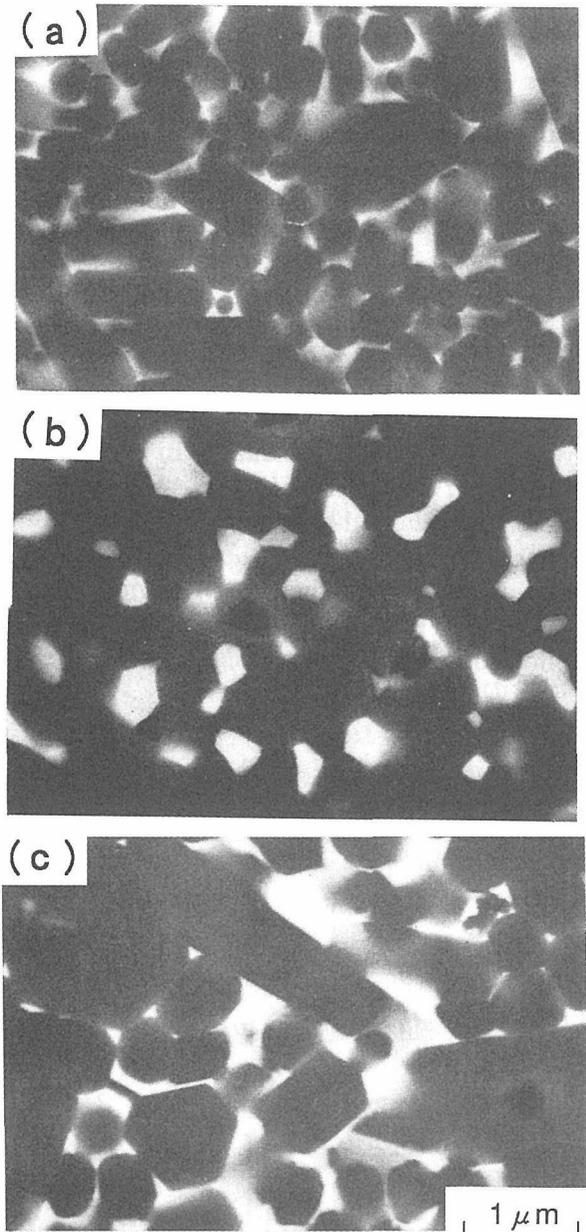
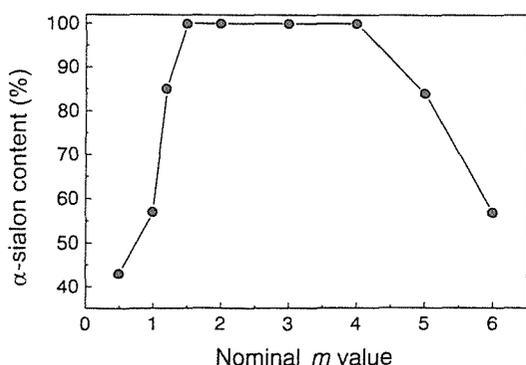


Fig. 2.1.4 Change in microstructure in Y- α -sialon, (a) as-sintered, (b) after annealing at 1450°C, and (c) after re-heating at 1750°C.

された α -サイアロンは高温でも低温でも安定であるが、大きな金属 (Nd) で安定化された α -サイアロンは低温で不安定であることを示す。これは α -サイアロンの固溶領域は小さいイオンの方が広いこと、低温では固溶範囲が狭くなることを示唆する。

2.1.2 窒化物系 α -サイアロン

α -サイアロンの合成は、 Si_3N_4 -AlN-金属氧化物系の混合粉末を加熱して反応焼結する場合が多い。純粋な窒化物系の場合の相図は、推定されたものだけが公表されている⁴⁾。



2.1.5 α -sialon content as a function of nominal composition.

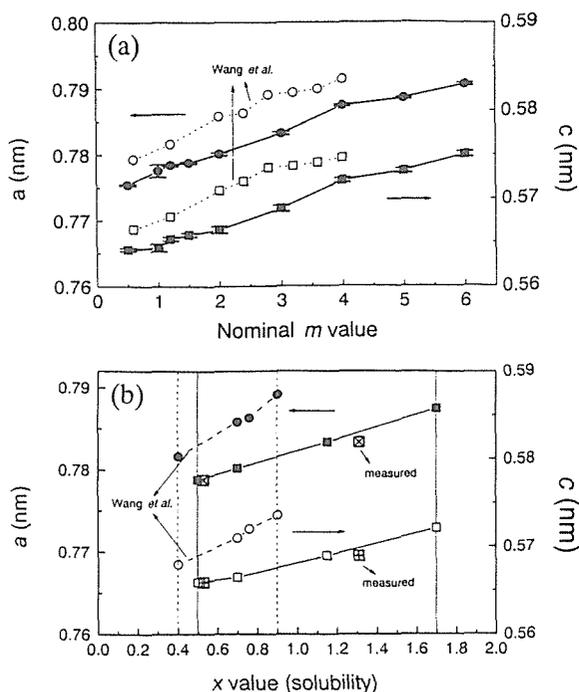
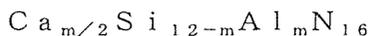


Fig. 2.1.6 Relation between unit cell size and (a) nominal composition, and (b) calibrated composition.

そこで本研究では、 $\text{Si}_3\text{N}_4 - 1/2\text{Ca}_3\text{N}_2 - 3\text{AlN}$ 系の混合粉末を使用し、 1700°C における固溶範囲を検討した⁴⁾。組成と α -サイアロンの含有率の関係は図2.1.5になる。原料組成に対応する α -サイアロンの組成は一般式で、



となる。

図2.1.5からCaは広い範囲で固溶する

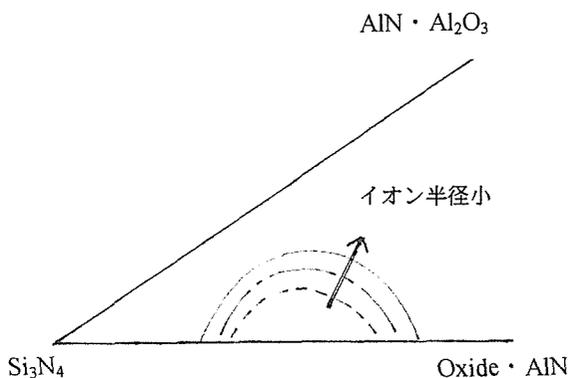


Fig. 2.1.7 Stable range of α -sialon in relation to the size of stabilizing ion.

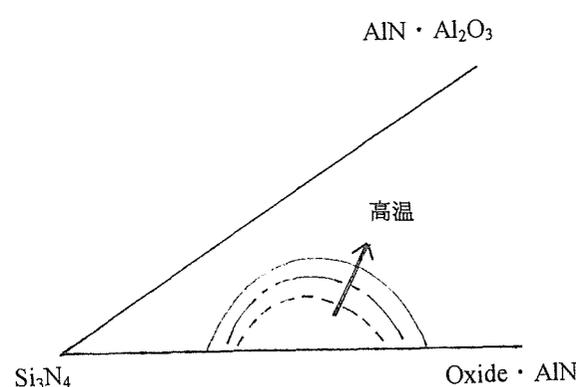


Fig. 2.1.8 The change of stability range of α -sialon with temperature.

ことが分かる。測定した格子定数を原料組成との関係でプロットすると図2.1.6(a)のように、酸化物(CaO)を含む系について結果⁵⁾に比べて広い範囲である。格子定数から計算した固溶量および分析電顕で測定した値で補正したものは図2.1.6(b)となる。酸化物を含む系ではSi-NがAl-Oで置換されたのに対し、純粋な窒化物系ではAl-Nで置換される。その結果、後者では格子歪みが小さく、広い範囲で固溶することが示されている。

これら本研究の結果、 α -サイアロンの生成域は図2.1.7のように、安定化金属のイオン半径が小さく、同じイオンであれば図2.1.

8のように高温程広い範囲で安定であることが明らかとなった。

References

1) H.Mandal, N.Camuscu and D.P.Thompson, *J. Mater. Sci.* 30, 5901 (1995).
 2) N.Camuscu, D.P.Thompson and H.Mandal, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, 599 (1997).
 3) M.Mitomo and A.Ishida, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 7 (1999)..
 4) R.J.Xie, M.Mitomo, F.F.Xu, K.Uheda and Y.Bando, *Z. Metallkd.*, 92, 931 (2001).
 5) P.L.Wang, C.Zhang, W.Y.Sun and T.S.Yen, *J. Euro. Ceram. Soc.* 19, 553 (1999).

2.2 α -サイアロンの生成に及ぼす核の添加効果

α -サイアロンの合成の際に、 α 型窒化ケイ素粉末を用いる。原料粉末が遷移的液相に溶解し、原料窒化ケイ素の粒子上に析出することにより α -サイアロンとなる。この過程はXRDでは、単に格子定数の小さな変動だけで明確に区別することは難しい。

そこで本研究では、粒径の異なる2種類の β 型粉末を出発原料とし、合成した α -サイアロンを核として添加し、出発原料の粒径と核の添

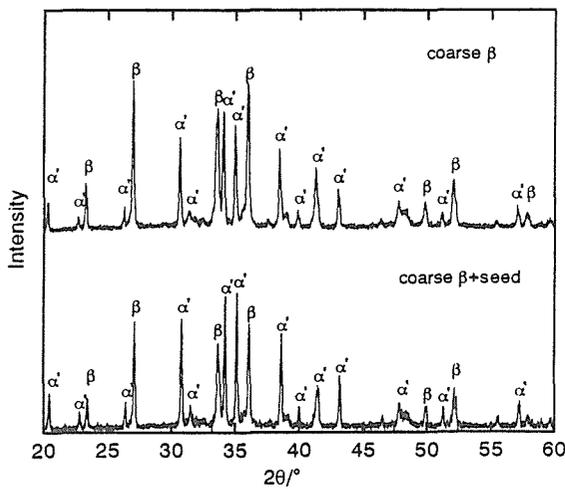


Fig. 2.2.1 XRD patterns of materials from coarse β -powder with or without seed.

加効果を検討した¹⁾。原料の平均粒径は0.449と0.16マイクロンであり、原料は一般式で $m=1.5$ 、 $n=0.75$ 組成の $Y-\alpha$ -サイアロンとした。焼結は1750°Cで行った。

粗粒から出発し1時間加熱後の結晶質組成は図2.2.1になる。未反応の β 粒子が多く残り、核を添加しても大幅な反応促進効果はない。微粒を用いた場合の結果は図2.2.2のように α 含有率が高くなる。特に核を添加した場合、完全に α -サイアロンになる。

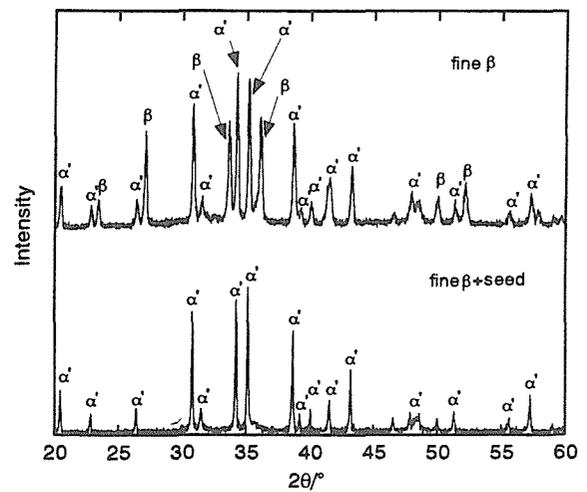


Fig. 2.2.2 XRD pattern from fine β -powder with or without seed.

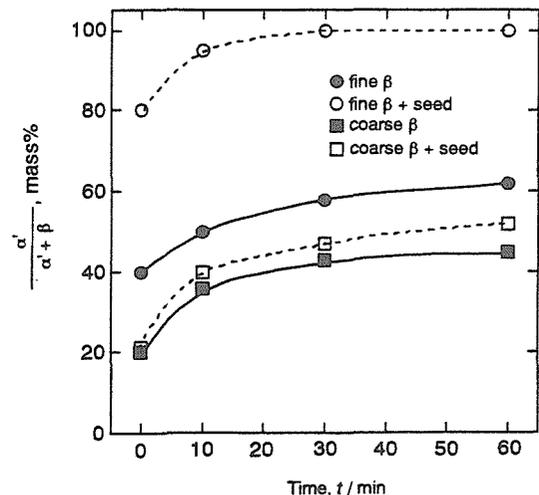


Fig. 2.2.3 Change in α -content during heating at 1750°C.

一般に用いられる α 窒化ケイ素を出発原料とした場合、 α が完全に β 化する前に α -サイアロンが生成し始める。つまり、原料粒子の一部は核として作用する²⁾。このため低温から反応が始まり、容易に単相の α -サイアロンが得られる。これは核の効果だけでなく、 α 粒子が相転移する際に極めて細かい β 粒子となり、遷移的に高い過飽和度が実現されるからである³⁾。微細粒径と自然核の発生が α -サイアロンの生成に有効である。 β 粉末を用いた本研究の結果もこの事実とよく一致する。つまり、核添加は核形成の活性化エネルギーを下げ、微細粒は高い過飽和度を提供する。これらの実験事実から、核の存在下で過飽和度の高い条件が実現されれば、不安定相でも準安定的に合成できると推定される。

References

- 1) 王彰盟、広崎尚登、三友護、J. Ceram.Soc. Jpn. 108, 298 (2000).
- 2) M.Menon and I.W.Chen, J. Am. Ceram. Soc. 78, 545 (1994).
- 3) 江本秀幸、広津留秀樹、三友護、J. Ceram. Soc. Jpn., 106, 1014 (1998).

2. 3 不安定相 (Ce- α -サイアロン) の合成

α -サイアロンは α 型窒化ケイ素の格子間にCa,Mg,Y,ランタニド金属等が固溶し、同時にSi-N結合の一部がAl-NおよびAl-Oで置換されたものである。従って、固溶する金属イオンの半径が大きいLaやCeは固溶しないと考えられてきた。ただし、Ceは安定化金属であるYと同時添加すれば、添加量のごく一部が格子欠陥を生成しながら固溶することは知られていた¹⁾。

最近になって、Ce単独でも α -サイアロン構造が安定化されるとの報告が出された²⁾。Ce- α -サイアロンは高温でのみ安定であり、急速冷却でのみ回収できると報告されている。低温で熱処理すると β -サイアロンに変化すること

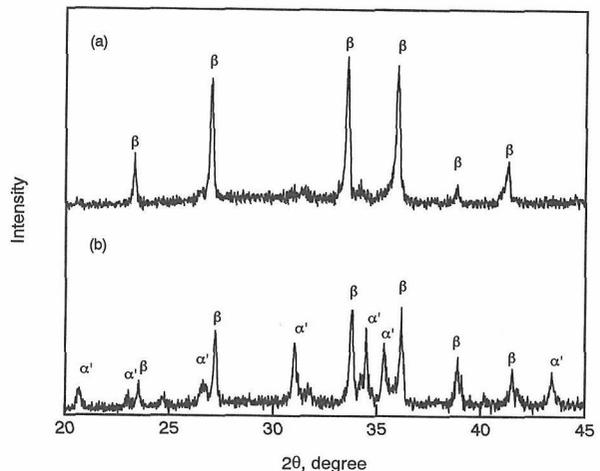


Fig. 2.3.1 XRD pattern of materials (a) without seed, and (b) with seed.

から Ce- α -サイアロンは高温のみで安定であると結論している。

我々は核を添加すると同時に、遷移的液相を利用して過飽和度の高い条件を実現するため、急速過熱の可能なプラズマ焼結炉 (PAS) を利用した³⁾。そして、急速冷却や低温での熱処理を行い、Ce- α -サイアロンの熱的安定性を検討

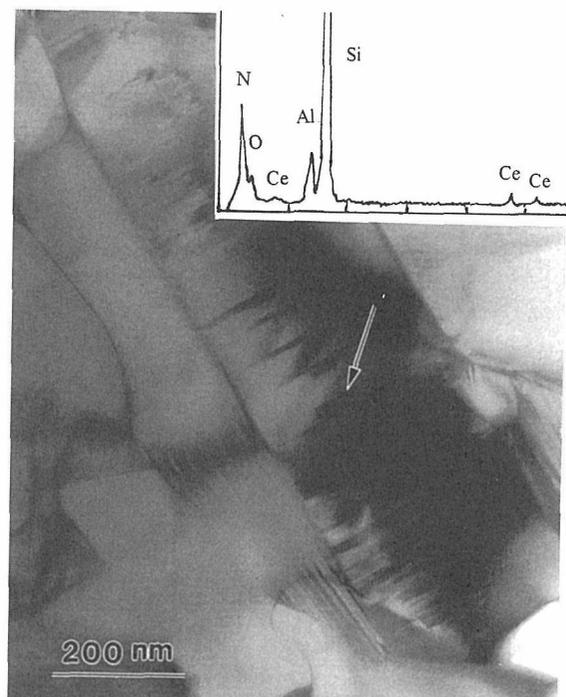


Fig. 2.3.2 TEM micrograph and EDX spectra of α -sialon grain

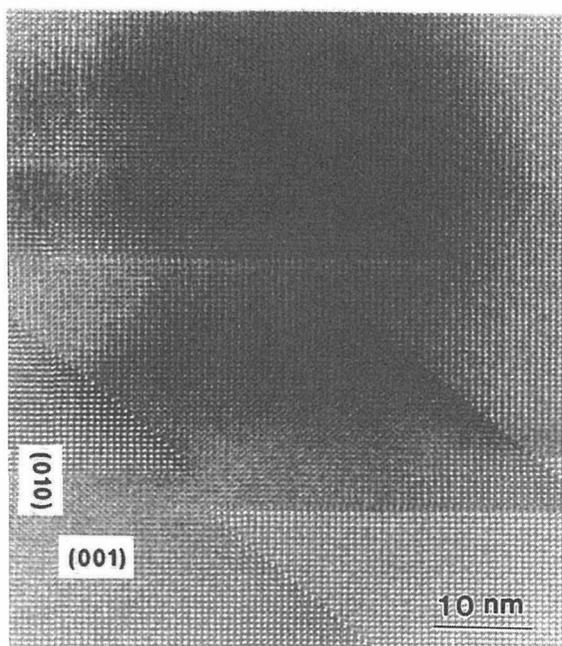


Fig. 2.3.3 HRTEM micrograph of defects in α -sialon grain.

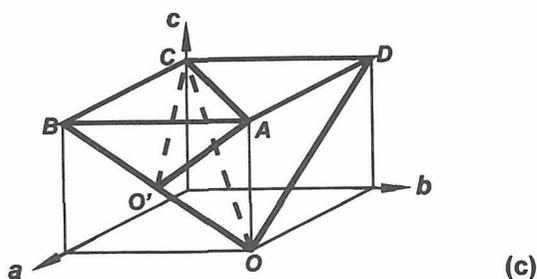
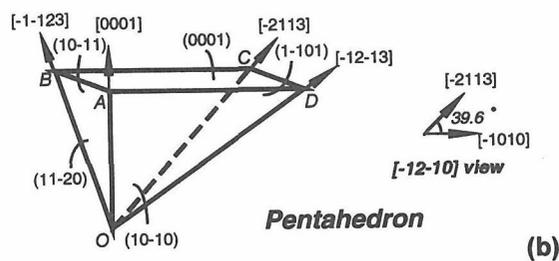
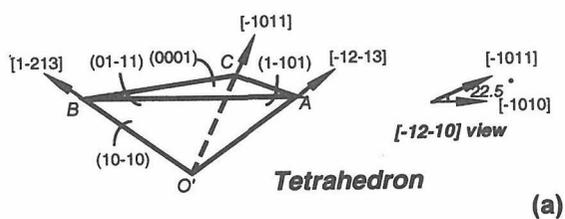


Fig. 2.3.4 Defect domain of (a) tetrahedron (b) pentahedron and (c) mutual relation of two polyhedra.

した。

原料として α 型窒化ケイ素を選び、 CeO_2 と AlN および1wt%の $\text{Y-}\alpha$ -サイアロン粉末を混合した。混合粉末をPAS炉で30MPaの加圧下、 $275^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し $1700-1750^\circ\text{C}$ に10分加熱後、 $750^\circ\text{C}/\text{min}$ で急冷した。比較のために $30^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温および降温するホットプレスの実験を行った。得られた試料を 1625°C で6時間加熱し、相転移挙動を調べた。

XRDの結果を図2.3.1に示す。核を添加しないと β -サイアロンと27Rポリタイプのみであり、核添加の場合のみ α -サイアロンも生成する。生成した α -サイアロン粒子を透過型分析電顕(TEM)で観察したのが図2.3.2で、 c 軸方向に柱状に発達していることが分かる。粒子の組成分析(EDX)にも明らかのように、 α -サイアロン構造はCeの固溶によって安定化されている。本研究の結果では、 α -サイアロン単相になるのは困難で、最高でも45重量%であった。ホットプレスの結果は、PASより α -サイアロン含有率が低いと同様であり、Ceで安定化された α -サイアロンは高温のみで安定で、急冷した場合だけ回収されるとの報告は誤りであることが分かる。

一般の α -サイアロンが熱力学的に安定な固溶範囲(x)は0.3-1.5程度であり、金属の種類によって上限値は変わり、大きな金属ほど固溶範囲が狭い。しかし、固溶の加減は金属に関係なく0.3と報告されている。ところが、本研究の α -サイアロン粒子へのCeの固溶量は0.21と安定化領域より小さく、得られたCe- α -サイアロンは熱力学的に不安定であることを示唆する。このように、不安定相であっても急速加熱のような非平衡条件下で核が存在すると合成可能であることが明らかとなった。

図2.3.2に観察されるようにCe- α -サイアロン粒子内には、 c 軸に垂直に近い方向に層状欠陥が認められる。これを(001)/(010)方向から高分解能電顕(HRTEM)で観察したのが図.2.3.3で、立体的な欠陥が生成している⁴⁾。この欠陥の生成メカニズムは明らかではないが、大きなCeイオンを格子間に固

溶したことに起因する歪を緩和するものと考えられる。代表的な欠陥は図 2. 3. 4 のように四面体と 5 面体である。いずれも底面が (0 0 1) 面となっている。この欠陥の周辺で Ce 濃度が高くなっている。α-サイアロンの格子定数は、

$$a = 0.7954 \text{ nm}$$

$$c = 0.5690 \text{ nm}$$

であり、α型窒化ケイ素に比べ、a 軸方向に 2.7%、c 軸方向に 1.3% 膨張している。他の金属が固溶する場合、格子定数と固溶量の関係は同じ直線で表示できる。上記の値は、その直線と大きくはずれ、格子定数膨張の異常性と共に、Ce-α-サイアロンが本質的に欠陥を含有する構造であることを示す。これは大きな Ce イオンを固溶した α-サイアロンは熱力学的に不安定であることを示唆する。

α-サイアロン粒子内の Y-α-サイアロンはプラズマエッチング後 SEM で観察したり、分析電顕を用いてもその存在が確定できない。従って、オストワルド成長によって核の上に Ce-α-サイアロンが析出するような機構は考えられない。また、成長した α-サイアロンの精密分析によると Y も少し固溶していることが確かめられた。これらの事実から、Ce-α-サイアロンは初期の過飽和度の高い段階で Y-α-サイアロン粒子の表面の一部にエピタキシャル成長するが、格子定数の差のため完全には核が包まれないと推定される (図 2. 3. 5)。Y-α-サイアロン核は Ce-α-サイアロンの成長と共に溶解し、小さくなって粒子内に取り込まれる。このため組成の異なる層がオストワルド成長した場合に観察される core/rim 構造が認められない。

1650°C で 6 時間低温熱処理した結果、α-サイアロンの含有率は 45 から 31% に低下した。これは Ce-α-サイアロンは高温でも低温でも不安定であるが、大きく成長すると容易に消失しないことを意味する。我々とほぼ同時にストックホルム大学でも Ce 単独で安定化された α-サイアロンを PAS を用いて合成した⁶⁾。彼等は高温・短時間 (保持時間 0) の場合だけ Ce-α-サイアロンが合成され、高温保持時間と

共にその含有率が低下すること、および低温熱処理でも完全に β-サイアロンに変化することからこの相は不安定相で、非平衡条件下のみで合成できると、我々と同じ結論に達した。

これらの結果は、非平衡条件や核添加を利用すると、準安定相 α-サイアロンでも合成できることを意味する。これは安定化金属の一部置換で新規蛍光材料を開発する際にも、従来より幅広い材料とプロセス選択を提供するもので、今後の研究の進展が期待される。

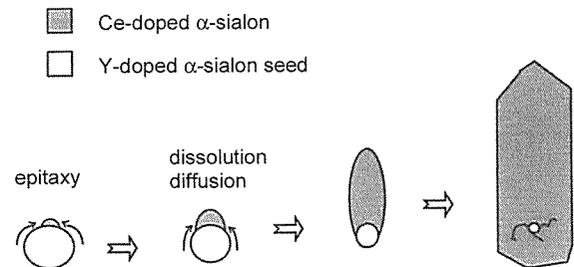


Fig. 2.3.5 Schematic drawing of possible growth mechanism of Ce-α-sialon grains.

References

- 1) P.O.Olsson, J. Mater. Sci. 24, 3879 (1989).
- 2) H.Mandal and D.P.Thompson, J. Mater. Sci. Lett. 15, 1435 (1996).
- 3) C.M.Wang, M.Mitomo, F.F.Xu, N.Hirosaki and Y.Bando, J. Am. Ceram. Soc. 84, 1389 (2001).
- 4) F.F.Xu, Y.Bando, C.M.Wang and M.Mitomo, Phil. Mag. A81, 2271 (2001).
- 5) F.F.Xu, Y.Bando, C.M.Wang and M.Mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 85, 466 (2002).
- 6) Z.Shen and M.Nygren, J. Eur. Ceram. Soc. 21, 611 (2001)
- 7) R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu, and Y.Akimune, J. Am. Ceram. Soc. In print.
- 8) M.Mitomo and K.Uheda, unpublished work.

2.4. Y- α -サイアロンの熱処理

窒化ケイ素系材料の耐熱性向上のため、粒界の結晶化について研究が行われている。 β サイアロン¹⁾、 α/β サイアロン²⁾については、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) を粒界に結晶化させると高温強度、耐クリープ性は、結晶化前の材料と比較して高いことが報告されている。多重点で粒界の結晶化が起こり、サイアロン粒子間の粒界厚みが減少し、サイアロン粒子の形態が変化するなど微構造の変化が起こる。 α -サイアロン単相については、Y- α サイアロン ($Y_x(Si_{12-4.5x}Al_{4.5x})(O_{1.5x}N_{16-1.5x})$, ($0 < x \leq 2$)) の場合、YAG 組成の液相と 1750°C で安定に共存し、この液相は 1500°C 4 時間の熱処理により YAG に結晶化すること³⁾、その際にサイアロン粒子間の粒界厚みは減少し、YAG は多重点に結晶化することがわかっている⁴⁾。機械的性質に及ぼす影響については、結晶化により高温強度が向上することが、ある温度域で報告されているが⁵⁾、粒界の結晶化前後での機械的性質について微構造の変化と関連づけての詳細な検討は未だなされていない。そこで本節では、このような微構造の変化と、高温特性の関係を調べることにより、粒界の結晶化による耐熱性の向上について検討する。

2.4.1 実験方法

窒化ケイ素 (宇部興産製、SN-E10)、 Y_2O_3 (信越化学製、純度 99.9%)、 AlN (トクヤマ製、F タイプ) を $x=0.45$ の組成になるように混合し、さらに Al_2O_3 (住友化学製、AKP20) と Y_2O_3 を YAG 組成で 10mass% になるように添加し、混合した。この混合粉末を 1750°C、1 時間、0.1MPa 窒素中、20MPa の加圧下、ホットプレス焼結した (以下焼結試料と呼ぶ)。1750°C での加熱後、さらに

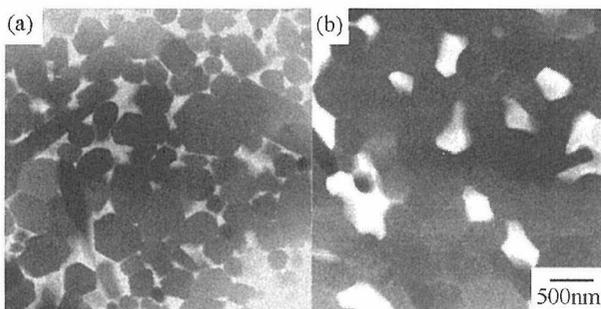


Fig.2.4.1 Typical microstructure of as-sintered (a) and annealed (b) α -sialon.

1550°C で 4 時間熱処理を行った試料を作製した (以下熱処理試料と呼ぶ)。この 2 種類の試料について、室温から 1600°C までの曲げ強度、圧縮クリープを窒素中で測定した。

2.4.2 結果と考察

密度は焼結試料が $3.31Mgm^{-3}$ 、熱処理試料が $3.36Mgm^{-3}$ と熱処理によりわずかに増大した。粉末 XRD により結晶相の同定を行った結果、焼結試料からは α サイアロンが主に検出され、YAG は検出されなかった。熱処理試料からは、主に α サイアロンと YAG が検出された。

典型的な微構造を図 2.4.1 に示す⁶⁾。灰白色の部分が粒界相、灰黒色の部分がサイアロン粒子である。焼結試料の粒界相は多重点以外にサイアロン粒子間にも多く存在しているが、熱処理試料の粒界相は主に多重点に存在し、サイアロン粒子界面には粒界相が明確には観察されない部分がある。図 2.4.2 に熱処理試料のサイアロン/サイア

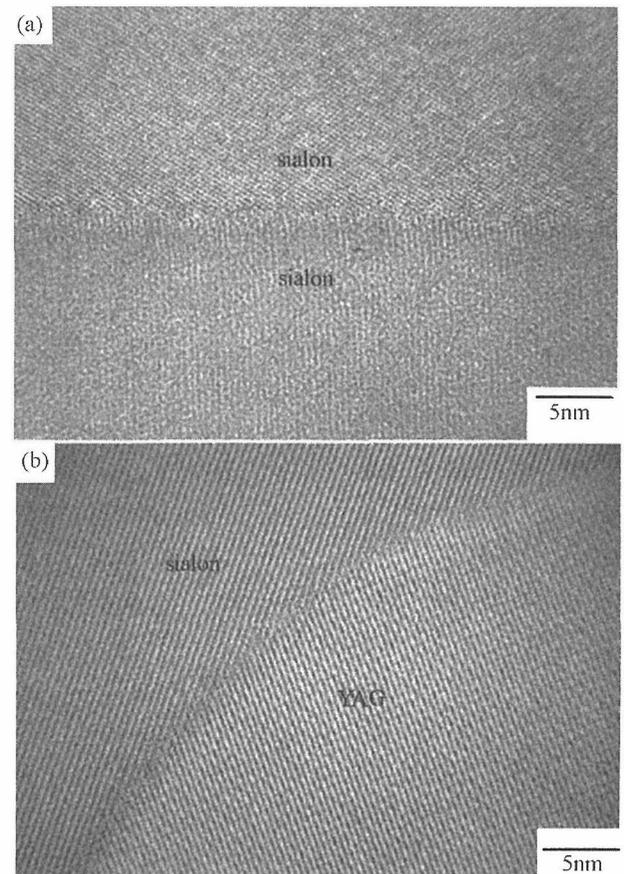


Fig.2.4.2 High resolution electron microscope images of sialon/sialon (a) and sialon/YAG (b) interface of annealed specimen.

ロン、サイアロン/YAG 界面の高分解能電子顕微鏡写真を示す⁷⁾。いずれも界面に非晶質相は観察されず、粒子が直接結合している。この結果から、図 2.4.1(b)で熱処理試料のサイアロン粒子間の粒界相が不明瞭な部分は非晶質相が存在しない場合があり、サイアロン/YAG 間にも非晶質相が存在しない場合があることがわかった。

強度の測定結果を図 2.4.3 に示す⁶⁾。焼結試料の強度は温度の上昇に従い低下し、1500°Cで一度増加するが、1600°Cでは再び低下する。熱処理試料の場合は、1300°Cまでは室温強度を維持し、1400°Cからは温度の上昇に伴い低下する。1500、1600°Cでは、焼結試料と同じ強度レベルである。1500°Cで強度測定後の焼結試料を XRD により分析すると YAG が検出された。強度測定中に測定温度に試験片が保持される時間は 15 分程度であるので、この間に YAG の結晶化が起こり、強度が回復するような微構造変化が起こったことになる。しかし、この強度回復も絶対値としては熱処理試料と同程度であり、1500°C以上では、サイアロンや粒界相の存在状態は、熱処理の有無に関わらず、同じになっていることが示唆される。

このような強度変化を説明するため、破壊挙動を検討した。図 2.4.4 に曲げ試験中の荷重-変位線図を示す。焼結試料の場合、荷重と変位の関係は 1200°Cでは直線的で、破壊は脆性的であることから、この温度までは粒界の軟化は顕著ではないと推察される。1300°C、1400°Cでは破壊荷重が低下するとともに、上に凸の曲線となっており、塑性的な変形が生じている。これは粒界が軟化し、破壊に影響を及ぼしているためであると考えられる。1500°Cでは破壊荷重は回復し、荷重-変位の関係は直線に近くなっており、これは前述の YAG の結晶化と関係があると考察される。1600°Cでは破壊荷重は低下し、破壊時の変位が大きくなり、見かけの弾性率が低下している。これは粒界の軟化がさらに進み、荷重負荷中に大きな塑性変形が起こったためである。熱処理試料の場合は、1400°Cまでは荷重と変位の関係は直線的である。図 2.4.3 では 1400°Cで強度低下が起こっており、粒界の軟化が考えられるが、破壊は脆性的である。1500°C、1600°Cでは、焼結試料と同様の破壊挙動を示している。

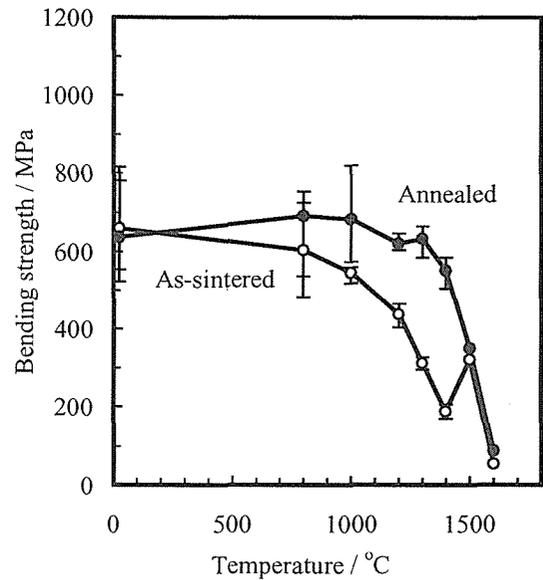


Fig.2.4.3 Bending strength of α -sialon.

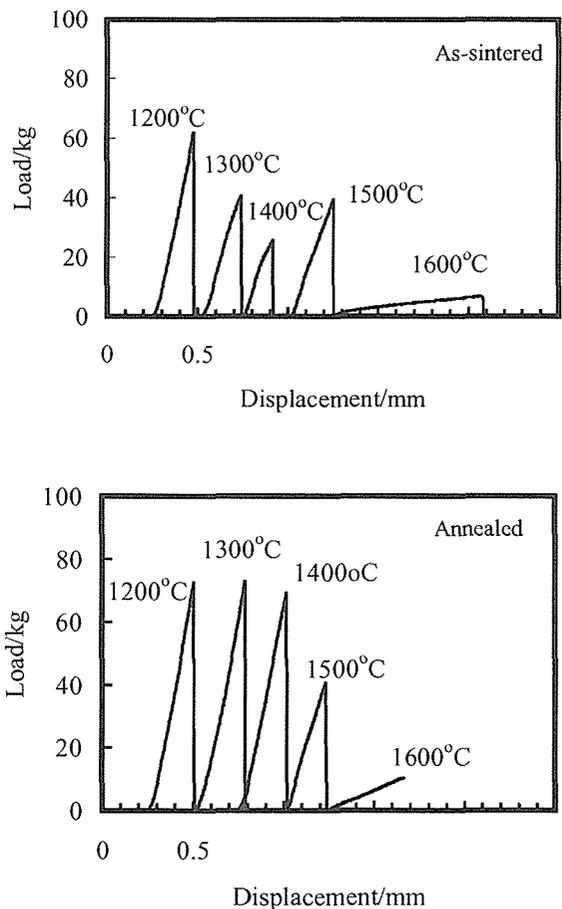


Fig.2.4.4 Load-displacement curves of α -sialon.

破壊源を特定し、破壊挙動の違いを確認するため破面観察を行った。1400°Cで強度測定した試料の破面を図 2.4.5 に示す。焼結試料の場合、破面は平坦であり、これは粒界軟化が起こり、低速亀裂進展により破壊した場合の典型的な破面である。熱処理試料の場合、凹凸が激しく依然として破壊は脆性的に起こっていることがわかる。これは図 2.4.3 での考察を裏付けるものである。

図 2.4.6 にクリープ測定の結果を示す⁶⁾。1200°Cで比較すると、焼結試料の歪量は熱処理試料の約 5 倍、1300°Cでは約 2 倍となっている。焼結試料の 1200°Cでの変形挙動と熱処理試料の 1300°Cでの変形挙動はほぼ同じである。熱処理試料の方が耐クリープ性が高い。

以上の結果から、粒界の結晶化により高温強度、耐クリープ性が向上することがわかった。また、図 2.4.2 でサイアロン粒子間やサイアロン-結晶質粒界相間に直接結合が観察された。Yb₄Si₂O₇N₂を粒界相とする窒化ケイ素は、高温強度、耐クリープ性が高く、窒化ケイ素-Yb₄Si₂O₇N₂間に直接結合が観察されている^{8,9)}。したがって単に粒界の結晶化だけでなく、粒子間に直接結合が形成されることが、機械特性向上に有効であると考えられる。

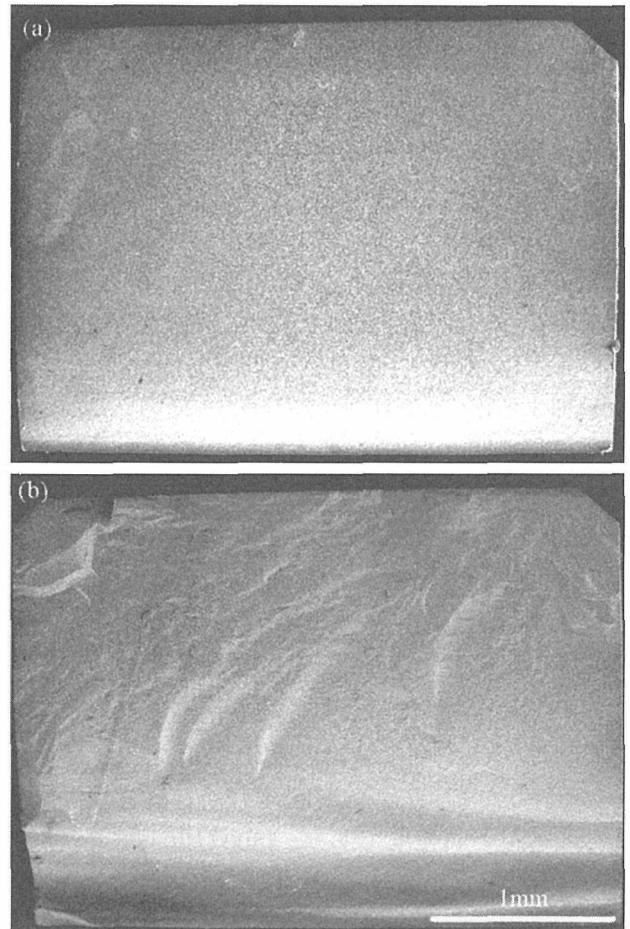


Fig.2.4.5 Fractured surface of as-sintered (a) and annealed (b) specimen tested at 1400 °C.

参考文献

- 1) M. H. Lewis, G. Leng-Ward, C. Jasper, Ceramic Transactions vol.1 (1988) p.1019.
- 2) M. H. Lewis, Materials research society symposium proceedings vol. 287, Silicon nitride ceramics scientific and technological advances, (1993) p.159.
- 3) S. Bandyopadhyay, M. J. Hoffmann, G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) p.1537.
- 4) J.-W. Min, M. Mitomo, Ceramics International, 21 (1995) p. 427.
- 5) M. Mitomo, A. Ishida, J. Euro. Ceram. Soc., 19 (1999) p. 7.
- 6) T.Nishimura, M.Mitomo, A.Ishida, H.Gu, Key Engineering Materials, vols 171-174 (2000) p.741.
- 7) M.Mitomo, T.Nishimura, Y.Kitami, Ceramic Transaction vol.118 (2000) p.275.
- 8) T.Nishimura, M.Mitomo, H.Suematsu, J.Mater.Res., 12 (1997) p.203.
- 9) 科学技術庁無機材質研究所報告書第 96 号 p.23 (1997).

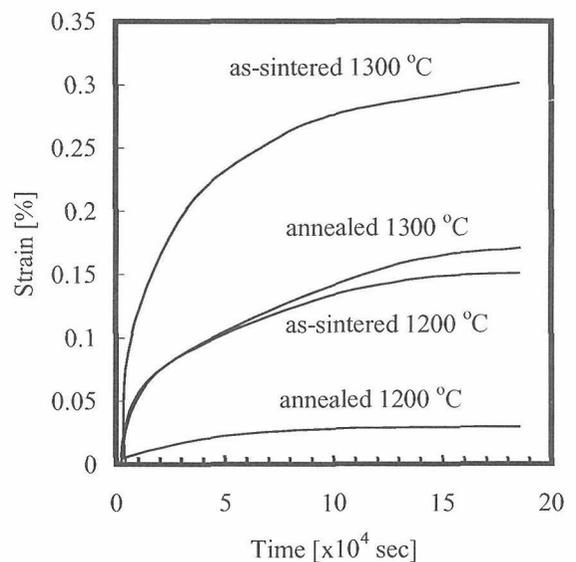


Fig.2.4.6 Creep curves of as-sintered and annealed a-sialon at 1200 and 1300 °C.

2. 5 新規蛍光材料

最近の蛍光材料では、青色または紫色レーザで長波長の発光を示すと共に安定性の高い材料が期待されている。これは励起光と発光を重ねて白色LEDとするもので、高効率と長寿命を目標としている。また、水銀系蛍光材料を使った照明機器の代替となると期待されている。我々は東北大学と窒化物および酸窒化物蛍光材料について共同研究を行い、特徴ある新規材料を開発した。

2. 5. 1 LaSi₃N₄:Eu 系材料

ここ数年、M-Si-N系化合物のMサイトを活性金属で部分的に置換した蛍光材料が研究されている。例えば、Ba₂Si₅N₈のBaサイトを部分的にEuで置換すると600 nm程度の発光を

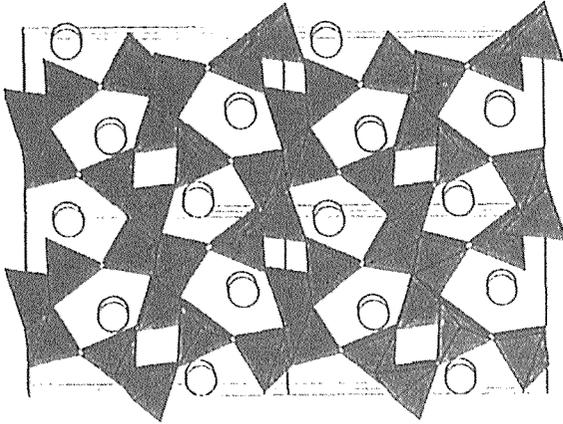


Fig. 2.5.1 Crystal structure of LaSi₃N₄ as revealed by tetrahedral and La.

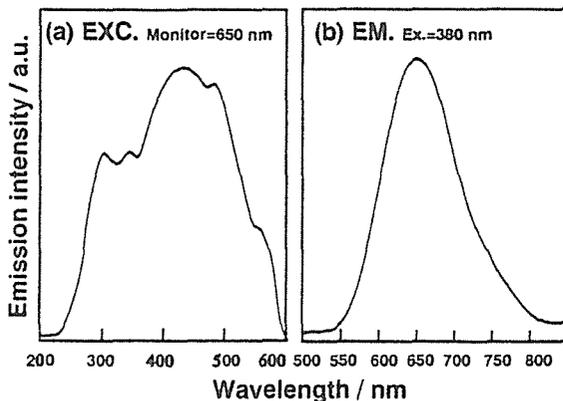


Fig. 2.5.2 Excitation and emission spectra of LaEuSi₂N₃O₂.

示す¹⁾。LaSi₃N₄はSiN₄四面体の格子間にLaが位置する独自の構造を持つ²⁾。図2. 5. 1は四面体と球状のLaの配置を(0 1 0)方向から投影したものである。この構造に相当する粉末原料にEu₂O₃を添加して高温焼結すると、La位置にEu、N位置にOが一部置換した化合物が合成できる。金属が等量組成の化合物の励起および発光スペクトルは図2. 5. 2である。鮮やかな赤色を示す³⁾。Ceのドーピングでは青色発光である⁴⁾。

純粋な窒化物の合成には高温が必要なので、低温で合成できる酸窒化物についても研究されている。Y-Si-O-N系のYサイトをCeで置換した物質はその例である⁵⁾。

2. 5. 2 α-サイアロン系材料

α-サイアロンは格子間に金属が侵入型固溶する⁶⁾。しかも、窒素含有率が高いにもかかわらず低温で合成できる。常圧焼結も容易である。我々は安定化金属をCaとしたα-サイアロンに着目し、添加剤としてEu、Tb、Prを選んだ⁷⁾。本報告ではEuの結果を述べる。

Ca-α-サイアロンはm=1. 5およびn=0. 75の組成に相当するSi₃N₄-AlN-CaO系の混合粉末とした。これに同組成に相当するSi₃N₄-AlN-Eu₂O₃系粉末を混合し、高温で加熱した。結晶相はα-サイアロンのみであり、CaとEuは大部分格子間に固溶している。

焼結体を粉砕後、励起スペクトル(図2. 5. 3)と発光スペクトル(図2. 5. 4)を測定した。励起光の約285 nmにあるピークはα-サイアロン格子に起因する。Euの添加による

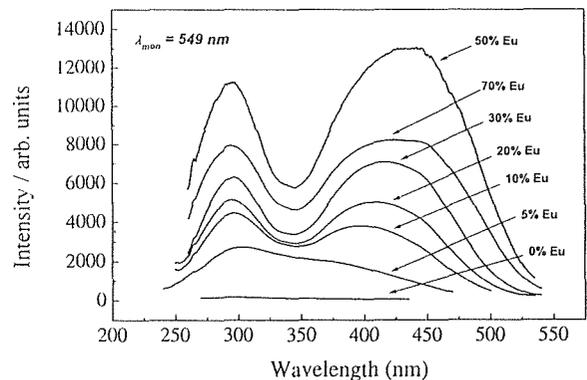


Fig. 2.5.3 Excitation spectra of Ca,Eu-α-sialons.

ピークは約 425 nm である。発光スペクトルは約 575 nm と黄色を呈する。両スペクトル共 Eu が 50 原子%の時に最大値を示す。つまり、Ca サイトの 50% が Eu に置換された場合に発光効率が最大となる。

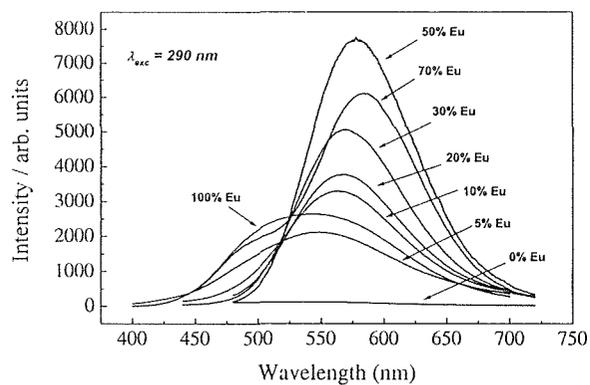


Fig. 2.5.4 Emission spectra of Ca,Eu- α -sialons.

References

- 1) H.A.Hoeppe, H.Lutz, P.Morys, W.Schnick and A. Seilmeier, *J. Phys. Chem. Solids* 61, 2001 (2000).
- 2) Z.Inoue, M.Mitomo and N.Ii, *J. Mater.Sci.* 15, 2915 (1980).
- 3) K.Uheda, H.Takizawa, T.Endo, h.Yamane, M.Shimada, C.M.Wang and M.Mitomo, *J. Lumin.* 87-89, 967 (2000).
- 4) K.Uheda and M.Mitomo, unpublished
- 5) J.W.H van Kreveld, H.T.Hintzen, R.Metselaar and A. Meijerink, *J. Alloys Comp.* 268, 272 (1998).
- 6) F.Izumi, M.Mitomo and Y.Bando, *J. Mater. Sci.* 19, 3115 (1984).
- 7) R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu and Y.Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* in print.

第3章 窒化ケイ素の組織制御に関する研究

3.1 自己複合化組織の発現と複合化プロセス

窒化ケイ素セラミックスの強度、破壊靱性、信頼性等を制御・向上させるには、組織制御が有効である点に着目し、我々は自己複合化の手法を提案してきた¹⁻³⁾。本課題では、複合組織で最も重要な異常成長粒子に着目し、相転移の物理的意味の解明と反応を利用した異常粒子の生成プロセスの研究を行った。

3.1.1 相転移の異常粒成長に及ぼす影響

窒化ケイ素焼結体は、 α 型原料粉末に酸化剤を添加し液相焼結で作製する。加熱過程で α 粒子は液相に溶解し、 β 粒子として析出する。これは液相焼結の溶解-析出過程で、この過程で焼結、相変化、粒成長が同時に進行する。得られた焼結体の微構造を模式的に示すと図3.1.1になる。同じ β 型粒子が大きく分けて2重の分布をする。この組織をウイスキー強化セラミックスとの類似から、大きな粒子(強化材)と小さなマトリックス粒子に分けられる。破壊靱性や強度分布等には、複合材料と同様大きな強化材粒子が大きく影響する⁴⁾。本研究では、微細な α 粉末(AF)と β 粉末

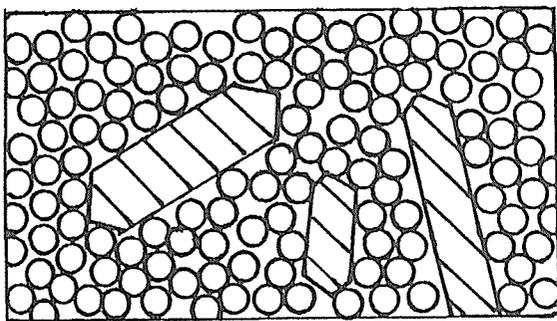


Fig.3.1.1 Schematic drawing of in-situ composite microstructure.

(BF)を用い、大きな β 粒子を核として3 wt%加え核の効果を調べた。助剤を添加し1600°Cでホットプレスして高密度焼結体を作製した。焼結と相転移を分離するため、低温短時間で焼結が終了する助剤を選択した。 α 粉末の結果は図3.1.2のようにほとんど相転移なしに焼結した。従って、熱処理の間に大部分の粒子が相転移し、相転移と粒成長の関係を直接的に調べることができる。焼結体は1750°Cに0.5-4時間熱処理して粒成長させ、研磨面の電顕写真を画像処理して微構造を定量化した^{5, 6)}。

熱処理中の異常成長粒子の単位面積あたりの数をプロットすると図3.1.3になる。 β 粉末の場合、添加した核が選択的に異常成長している。つまり、粒子寸法に起因する粒成長の駆動力は小さく、臨界寸法より大きな粒子のみ成長した。 α 粉末では添加した核より、自然発生した核の数が大きく核の添加効果は小さい。これは熱処理初期に大きな過飽和度が実現し、活性化エネルギーの大きな核形成が起こったことを示唆する。

注目すべき事実として、図3.1.4に示す50 nm以下の超微粒子の量がある。

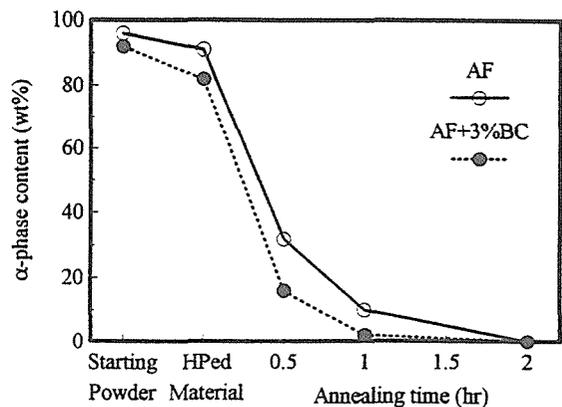


Fig.3.1.2 Change in α -content during sintering and annealing.

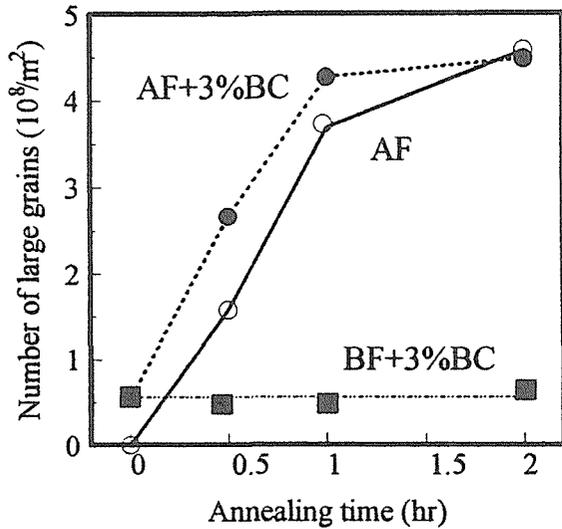


Fig.3.1.3 Change in number of large grains during annealing.

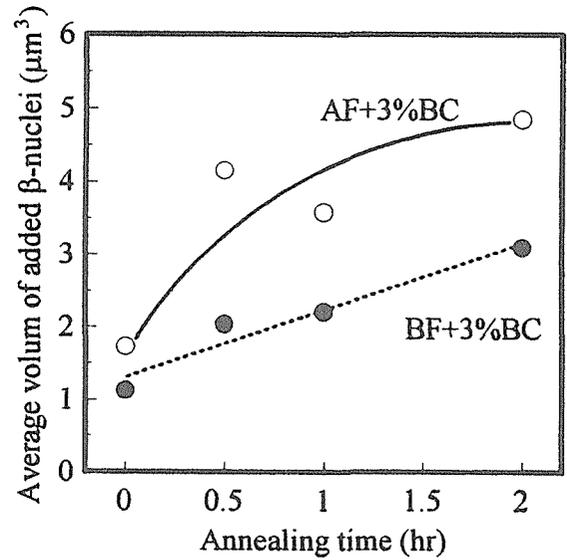


Fig.3.1.5 Average volume of added nuclei as a function of annealing time.

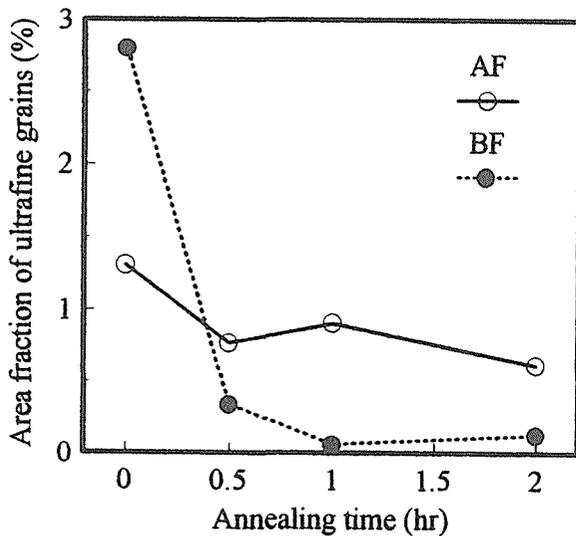


Fig.3.1.4 Change in area fraction of small grains < 50 nm.

この結果は、 α 粒子が相転移した直後の粒子寸法は原料より小さいことを意味し、これが β 型粒子に比べ大きな核形成と粒成長の駆動力を持つ理由である。添加した核の粒成長速度の指標として、図 3. 1. 5 に粒子の体積の変化をプロットした。 β 粒子がマトリックスの場合、時間と体積は直線関係を持ち、異常粒子もオストワルド成長している。一方、 α マトリックス中ではそ

れより大きな粒成長速度を示す。このことは計算によっても確かめられている⁷⁾。

熱測定の結果から、 α と β のエンタルピーの差は小さいこと⁸⁾ からも、生成自由エネルギーの差が核形成や粒成長に大きな駆動力を与えるとは考えられない。従って、 α 粉末を利用した場合、相転移の影響は転移直後に生成する極微小な粒子による高い過飽和度と推定される。この現象が一般に観察されなかったのは、現象が極めて遷移的であり焼結過程の初期のみであったことと生成した粒子が小さいことが原因と考えられる。

これら異常成長に影響する因子から、粒成長の駆動力は相転移に伴う遷移的高過飽和度と粒径差であると結論できる。従って、駆動力の小さい超微細な β 粒子を低温・短時間で焼結するとナノセラミックスが得られ、超塑性が発現する⁹⁾。しかも、組織安定性が高いので、塑性加工中に加工効果現象は観測されない。

3. 1. 2 反応を利用した自己複合化組織の発現

窒化ケイ素の液相焼結と粒成長の関係を

検討する過程で、相転移のない β 微粉末の焼結を検討した。この焼結体は超塑性を示すが、粒子が微細・均一のため破壊靱性や強度が小さい¹⁰⁾。そこで、シリカを含むコーゼライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 7重量%を焼結助剤として使用した¹¹⁾。1750℃、保持時間なしでホットプレスした焼結体は相対密度97.5%に達した。XRDによると結晶相は β 窒化ケイ素のみであり、焼結助剤は液相が固化したガラス

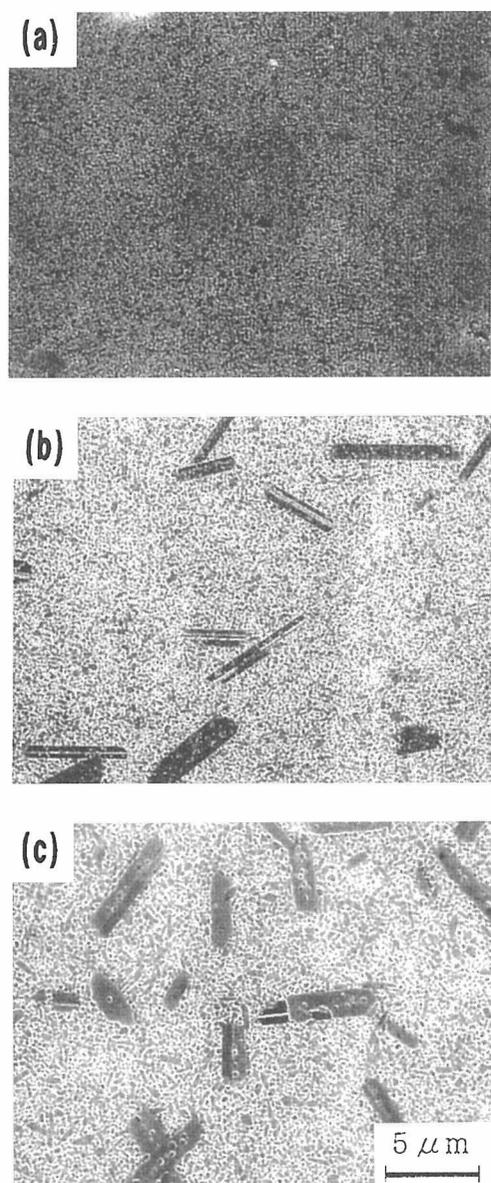


Fig. 3.1.6 SEM micrograph of (a) as-sintered, and annealed at 1750℃ for (b) 1h and 8h.

となっている。微構造は図3.1.6(a)のように窒化ケイ素ナノセラミックスとなっている。これを、1750℃で0.5–8時間熱処理すると図の(b)と(c)のように柱粒子が成長する。熱処理時間と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 量の関係は図3.1.7のように初期に反応が進む。図3.1.6の柱状粒子の量を画像処理で得た値とXRDの結果もよく一致することから、柱状粒子は $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ であることが示される。

高分解能電顕で観察した柱状粒子は図3.1.8のように微細な β 窒化ケイ素粒子の間に柱状の $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粒子が成長した自己複合組織となっている¹²⁾。柱状粒子の成長は反応律速で、拡散には依存しない。成長方向は(010)であり、極めて大きな速度のため、球状の窒化ケイ素粒子が粒内に取り込まれ、積層欠陥も生成する。核形成は窒化ケイ素粒子表面の極一部で起こり、大部分の窒化ケイ素/酸窒化ケイ素界面には図3.1.9のようにガラス相が存在する。焼結体の破壊靱性も複合組織の発現に比例して、図3.1.10のように増加する。

この系では、焼結と熱処理の過程が分離できるため、焼結で得たナノセラミックス

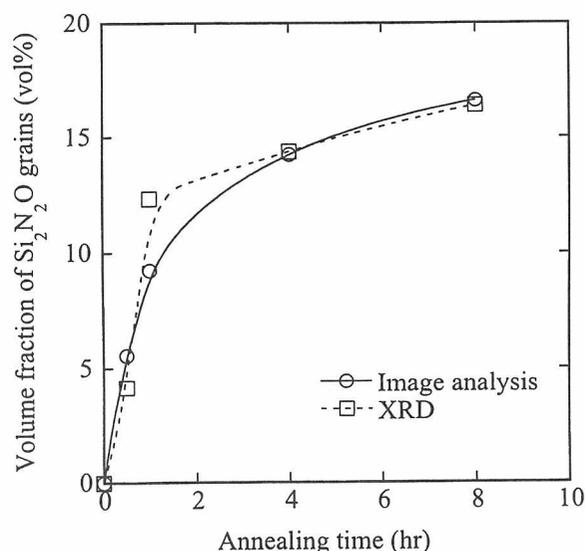


Fig.3.1.7 The amount of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ as measured by XRD and image analysis.

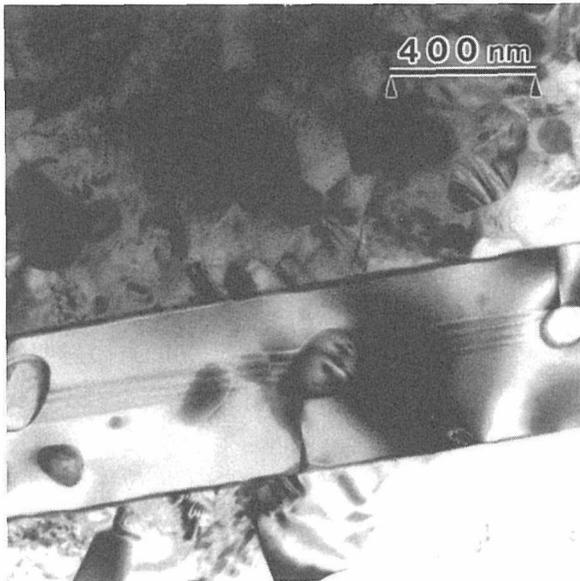


Fig. 3.1.8 TEM micrograph to show abnormal grain growth of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

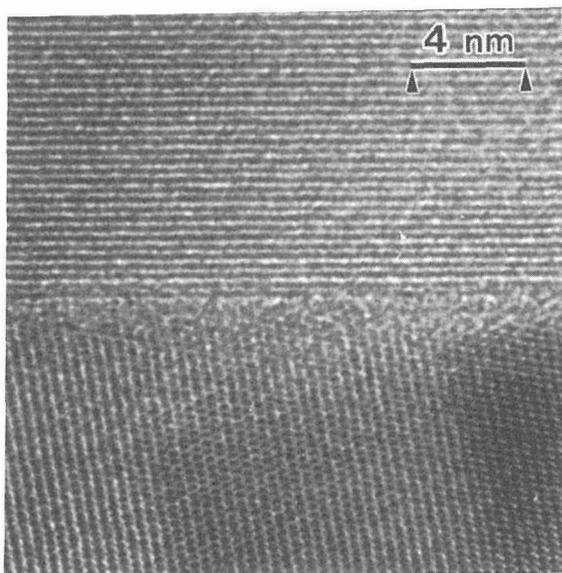


Fig. 3.1.9 HRTEM to show a glassy phase between silicon nitride and silicon oxynitride grain.

を超塑性加工できる^{13, 14)}。加工が進むに従い、複合組織が発現し破壊靱性と強度が上昇する。

References

- 1) M.Mitomo, 6th International Symposium on Ceramic Materials and components for Engines, pp. 85 (1997)
- 2) M.Mitomo, Key Eng. Mater. 161-63, 53 (1999).
- 3) M.Mitomo, in "Comprehensive Composite Materials Vol. 4, Elsevier, pp. 471 (2000).

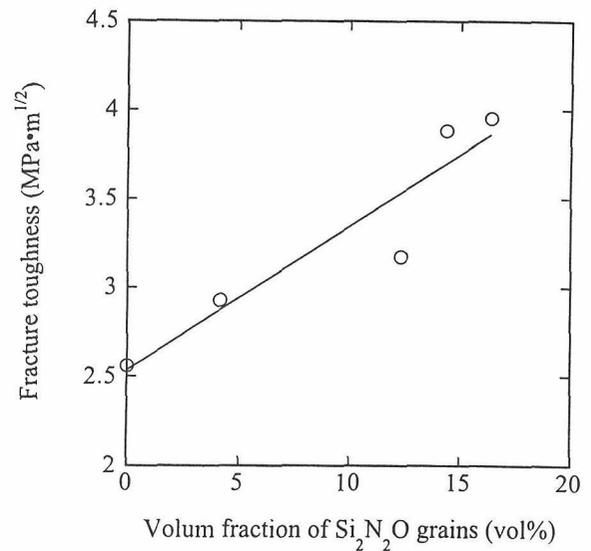


Fig.3.1.10 Increase in fracture toughness with the development of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ grains.

- 2) M.Mitomo, Key Eng. Mater. 161-63, 53 (1999).
- 3) M.Mitomo, in "Comprehensive Composite Materials Vol. 4, Elsevier, pp. 471 (2000).
- 4) M.Mitomo, N.Hirosaki and H.Hirotsuru, MRS Bulletin 10, 38 (1995).
- 5) 江本秀幸、広津留秀樹、三友護、J. Ceram. Soc. Jpn. 106、488 (1998)。
- 6) H.Emoto, H.Hirotsuru and M.Mitomo, Key Eng. Mater. 159-60, 215 (1999).
- 7) Y.Okamoto, N.Hirosaki, Y.Akimune and M.Mitomo, J. Ceram. Soc. Jpn. 105, 476 (1997).
- 8) J.J.Liang, L.Topor, A.Navrotsky and M.Mitomo, J. Mater. Res. 14, 1959 (1999).
- 9) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, Acta Mater. 48, 373 (2000).
- 10) G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3179(2000).
- 11) H.Emoto, M.Mitomo, C.M.Wang, H.hirotsuru and T.Ibana, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 527 (1998).
- 12) C.M.Wang, H.Emoto and M.mitomo, J. Am. Ceram. Soc. 81, 1125 (1998).
- 13) R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, Acta Mater. 48, 2049 (2000).
- 14) R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan and H.Emoto, J. Am. Ceram. Soc.83, 2529 (2000).
- 15) R.J.Xie, M.mitomo, F.F.Xu, G.D.Zhan and Y.Bando, J. Eur. Ceram. Soc. in print.

3.2 粒界相の精密制御

窒化ケイ素の高温特性の向上を目指して、高融点液相の使用や多粒子粒界の結晶化の試みがなされている。典型的な高融点液相としては Y_2O_3 系助剤を挙げることができる。この焼結助剤を用いた材料は高温強度が高いことが報告されている¹⁾。また、焼結後に熱処理を行うと多粒子粒界が希土類ケイ酸化物 ($Y_2Si_2O_7$) として結晶化して高温強度がさらに向上することから、多くの研究者が $Y_2Si_2O_7$ 系について研究を進めてきた^{2,3)}。しかし、この材料は焼結が難しく結晶化に長時間の熱処理が必要である⁴⁾。我々は、耐熱性が高く窒化ケイ素と化学組成が近い粒界相が好ましいと考え、前グループ研究で窒素含有量が高い粒界相である $Yb_3Si_2O_7N_2$ (以下 (Yb-J) 相と記す) を提案し、耐熱性が高いことを示した^{5,6)}。ここで重要なことは、設計した粒界相結晶が窒化ケイ素と共存するかということと、組成変動があった場合に高温特性や耐酸化特性に劣る結晶相が生成しないかということである。 Yb_2O_3 系は Y_2O_3 系と比べて状態図が単純で、 $YbSi_2O_7N$ (K 相) や $Yb_{10}(SiO_4)_6N_2$ (H 相) などの耐熱性が低い相を形成しない⁹⁾。従って、 Yb_2O_3 を助剤として用いると安定的に (Yb-J) 相を形成することが可能である。

本節では、この (Yb-J) 相を粒界相とする材料の機械特性向上をめざし、粒界の精密制御を目的として、焼結プロセスと微量添加物の影響について検討した。

3.2.1 焼結プロセスの影響

これまで、(Yb-J) 相を粒界相とする材料の作製は、0.1MPa の窒素中で行った⁶⁾。そのため、焼結中の SiO_2 の蒸発は避けられず、最終的な粒界の組成は目的とした組成とは異なると考えられる。そこで、ガス圧焼結法を用いて、 SiO_2 の蒸発を抑制し、粒界組成を制御して機械特性の向上を試みた。

焼結体の作製は次のように行った。原料粉体は、0.1MPa 窒素中で焼結した場合と同様に、窒化ケイ素 (宇部興産製 SN-E10 グレード)、 Yb_2O_3 (信越化学製純度 99.9%)、 SiO_2 (高純度化学製純度 99.9%) を窒化ケイ素が 97.6 mol%、 $Yb_3Si_2O_7N_2$ が 2.4 mol% となるように混合した。

この混合粉末を 1MPa の窒素ガス中 20MPa の加圧下で 1800 °C で 1 時間ホットプレス焼結を行い理論密度の 98.7% の緻密な焼結体を得た。粉末 X 線回折によれば β - Si_3N_4 、(Yb-J) 相に加え $YbSi_2O_7$ が検出された。窒化ケイ素粉末表面の SiO_2 を考慮すると、原料組成は Si_3N_4 - SiO_2 - Yb_2O_3 状態図の Si_3N_4 -(Yb-J) 相のタイライン上ではなく、 Si_3N_4 -(Yb-J) 相- $YbSi_2O_7$ の中にある。1MPa のガス圧中の焼結では、 SiO_2 の蒸発が抑制されるため、この組成が維持されたものと考察される⁷⁾。

図 3.2.1 に高温 4 点曲げ強さを示す。この材料は 1200 °C で 900MPa の強度を有し高強度である。これ以上の温度では徐々に強度低下が見られるものの 1500 °C で 500MPa を維持しており、一般の窒化ケイ素材料と比べて耐熱性が高い。

曲げ試験中の荷重と変位の関係は図 3.2.2 に示すように、1200 °C では直線であり脆性的に破断している。一方、1400 °C 以上では直線からずれており、粒界相の軟化により破壊挙動が変化していることを示している。0.1MPa 焼結体の場合、1500 °C での強度測定の際の荷重と変位の関係は直線的であった。1MPa 焼結体中の非晶質相は、0.1MPa 焼結体のそれよりも低軟化点であることが示唆される。

高温での強度低下の原因を調べるためにスロークラックグロース (SCG) 挙動を調べた⁸⁾。SCG とは即時破断より低い応力下で亀裂がゆっくりと成長することにより、かなりの時間が経

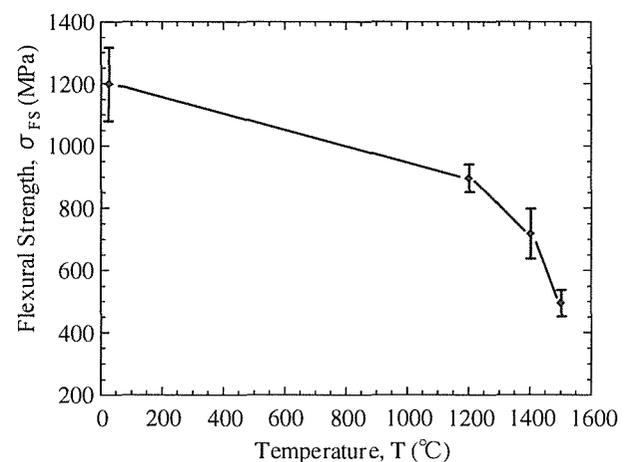


Fig.3.2.1 High temperature strength of Si_3N_4 sintered in gas pressure.

過してから破断に至る現象である。SCG の測定はビッカース圧子により予亀裂を入れた試験片を、応力速度を変化させながら曲げ試験を行う手法で測定した。図 3.2.3 に示すように応力速度が速いほど破断応力は高くなっており、この温度領域で SCG が観察された。式(1)の n で表される SCG 指数は、図 3.2.3 の直線の傾きから求められ、1400 °C で 31, 1500 °C で 13 であった。

$$\ln \sigma_f = \text{const.} + \frac{1}{n+1} \ln \dot{\sigma} \quad (1)$$

この結果からも、1400 °C ですでに粒界の非晶質相の軟化が起こっており、軟化した粒界はレオロジカルな挙動を示すため、応力負荷速度が低い場合には低応力で亀裂が進むことになり、SCG が起こると考察される。

高温でのもうひとつの破断機構であるクリープ特性を調べた⁹⁾。図 3.2.4 に 1300 ~ 1500 °C における圧縮および引張クリープ挙動を示す。圧縮クリープにおける変形速度は、報告されている他の材料と比べて 1/10 以下であり、本材料は圧縮では変形しにくい材料であることが確認された。一方、引張応力下では圧縮の十倍以上の変形速度を示した。これは、引張ではキャビテーションの生成が変形を加速するためである。

耐熱構造材料が高温の空气中で使用されることから、耐酸化特性も重要である。耐酸化試験は乾燥空气中で長時間加熱してその間の重量変

化で評価した。図 3.2.5 に示すように、従来、耐酸化特性が優れていると報告されている RE:Si₃O₇ 系の材料^{10,11)}よりも開発材料の方が重量変化は少なく、耐酸化特性に優れていることが確認された¹²⁾。

以上の結果から、(Yb-J)相を粒界相とする材料の高温機械特性は基本的に高く、その特性を最適化するためには、粒界の精密制御が必須であることが示された。そのためには、原料の混合、成形、焼結等、個々のプロセスを精密に制御する必要がある。

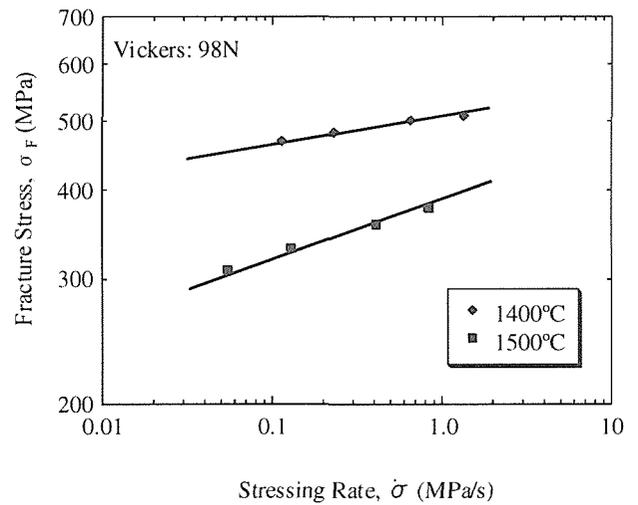


Fig.3.2.3 Temperature dependence of fracture stress on stressing rate for precracked Si₃N₄ at 1400 and 1500 °C.

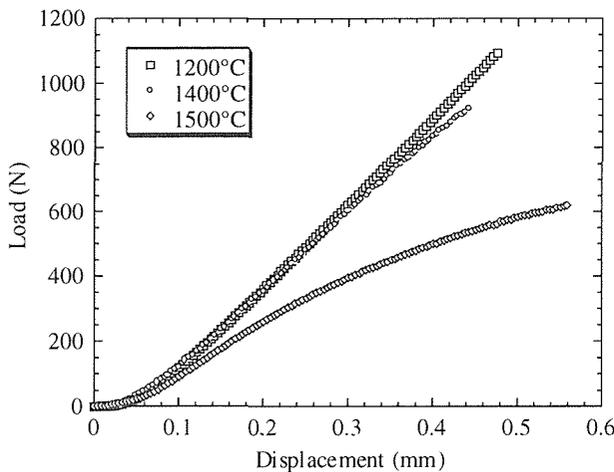


Fig.3.2.2 Load-displacement curves of Si₃N₄ sintered in gas pressure.

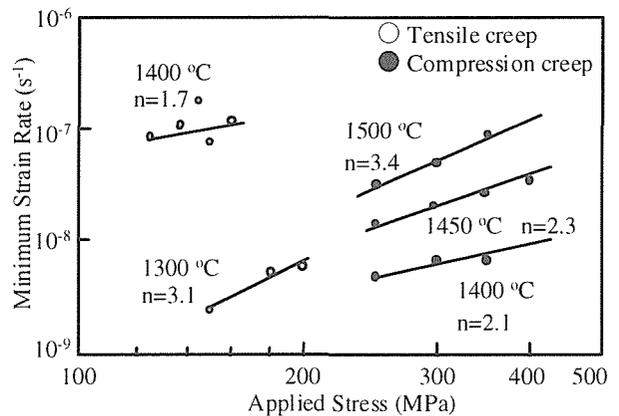


Fig.3.2.4 Creep data of Si₃N₄ sintered in gas pressure.

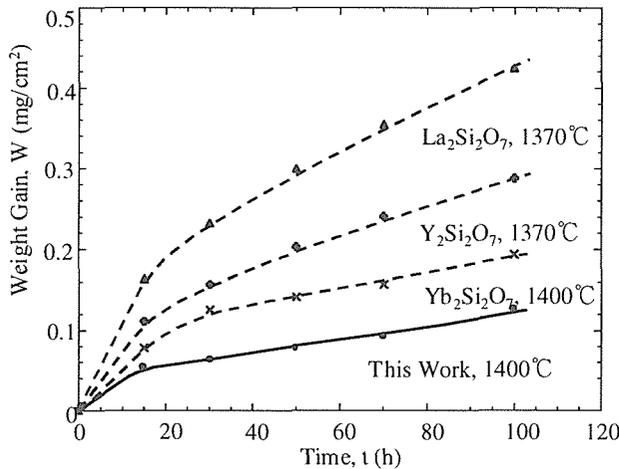
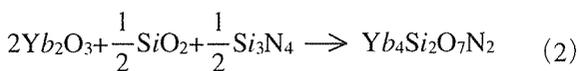


Fig.3.2.5 Oxidation behavior of Si₃N₄ sintered in gas pressure^{10,11)}.

4.2.2 微量添加物の影響

従来、焼結性を向上させるために微量の Al₂O₃ の添加が行われてきた。希土類ケイ酸化物を粒界相とする窒化ケイ素の場合、Al₂O₃ 添加により、常温強度が向上し、高温強度、耐クリープ性は低下することが報告されている^{13,14)}。実用化を考慮すると、焼結温度は低い方が望ましく、微量の Al₂O₃ 添加による微構造および機械特性の変化を検討する必要がある。そこで本項では、(Yb-J) 相を粒界相とする窒化ケイ素について微量 Al₂O₃ 添加の影響を検討することとした¹⁵⁾。

窒化ケイ素 (SN-E10, 宇部興産製), Yb₂O₃ (純度 99.9%, 信越化学製), Al₂O₃ (AKP20, 住友化学製) をそれぞれ 87.4mass%, 12.1mass%, 0.5mass% となるように混合した。Al₂O₃ 無添加試料の原料粉体は、Al₂O₃ に代えて、SiO₂ (特級, 和光純薬製) を 0.5mass% 添加し、同様の方法で作製した。Al₂O₃ 添加系では SiO₂ を添加していないが、窒化ケイ素表面には不純物として酸素が 1.27mass% 存在する (2.38mass% SiO₂ に相当)。この量は、今回添加した Yb₂O₃ の全量が (2) 式の反応により消費され Yb₄Si₂O₇N₂ を生成するに十分な量である。



焼結はホットプレス法を用い、窒素気流中圧力 20MPa, 昇温速度 10 °C 毎分, 最高温度 1750 °C

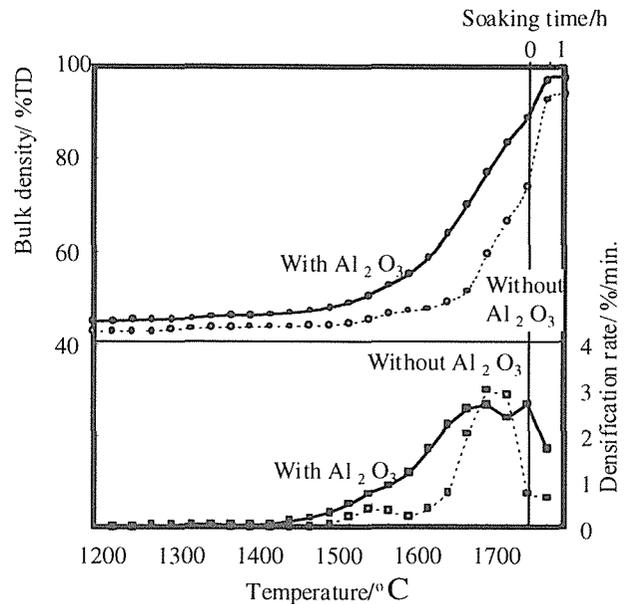


Fig.3.2.6. Densification curves of silicon nitride with and without Al₂O₃

にて 1h 保持した後、加熱を止め炉冷した。曲げ試験及びクリープ測定用の試料の場合は、十分緻密化を進めるため保持時間を 4h とした。

粉末 X 線回折法により結晶相を同定した結果、Al₂O₃ 添加・無添加いずれの試料からも β-Si₃N₄ と (Yb-J) 相のピークが検出された。Al₂O₃ 添加試料では SiO₂ を添加していないが、窒化ケイ素表面に SiO₂ が存在するため、(2) 式の反応により、(Yb-J) 相が生成した。

Al₂O₃ 添加により (Yb-J) 相の生成量の減少の可能性が考えられるため、XRD のチャートのピーク高さを比較することにより、(Yb-J) 相の生成量を大まかに検討した。窒化ケイ素の (hkl) = (101) のピーク高さに対する Yb₄Si₂O₇N₂ の (1̄22) のピーク高さを求めた。その結果、Al₂O₃ 添加の場合 0.442, 無添加の場合 0.228 となり、Al₂O₃ 添加の方がむしろ高い値となった。粉末 X 線回折法の測定範囲内では Al₂O₃ 添加による Yb₄Si₂O₇N₂ の結晶化の障害は起こっていないと考えられる。

図 3.2.6 にホットプレス焼結中の相対密度及び緻密化速度の変化を示す。Al₂O₃ 添加の場合、より低温から焼結収縮が開始し、最終密度は高く、焼結性が高くなっている。Al₂O₃ 無添加の場合、急速な緻密化の開始温度は約 1650 °C であり、こ

の温度は $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の液相生成の最低温度 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁶⁾ とほぼ一致する。 Al_2O_3 添加の場合、急速な緻密化の開始は $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 付近であり、これは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の液相生成最低温度 $1595\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁷⁾ とほぼ一致する。 Al_2O_3 添加により焼結が促進された理由は液相生成温度の低下と考えられる。

図 3.2.7 に強度の温度依存性を示す。常温では、 Al_2O_3 添加試料の強度の平均値は無添加試料の強度よりも約 12% 高い。 $1200, 1350\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、平均強度はほぼ同じである。 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ の場合、どちらの強度も大きく低下している。 Al_2O_3 添加試料の強度は無添加試料よりもわずかに低いが、 442MPa と高い値を維持している。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ を粒界相とする材料では、微量の Al_2O_3 添加により、室温強度の増大と $1350\text{ }^\circ\text{C}$ における急激な強度低下が報告されているが¹³⁾、本材料の場合、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ においても急激な強度の低下は見られない点が異なる。

図 3.2.8 に Al_2O_3 添加試料の曲げ試験時の荷重-変位線図を示す。 $1200, 1350\text{ }^\circ\text{C}$ の場合は、立ち上がり部分を除きほぼ直線であり、破壊の直前まで弾性を示している。 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ の場合はわずかに上に凸の曲線となり、非線形挙動が見られ

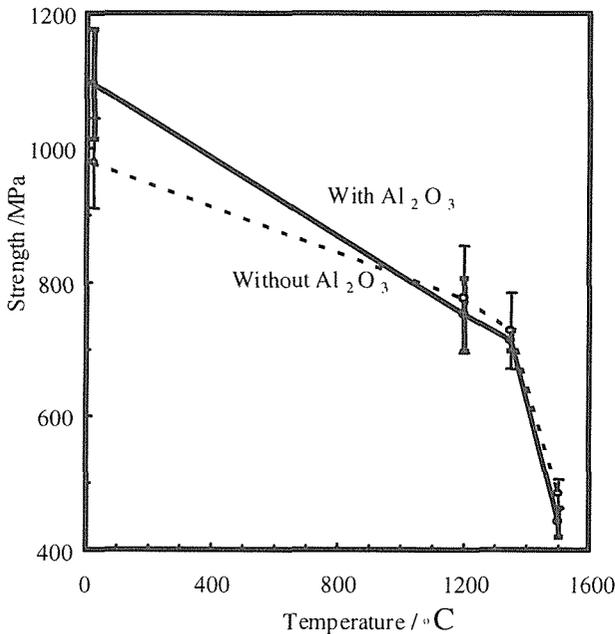


Fig.3.2.7. Bending strength of silicon nitride with and without Al_2O_3 at elevated temperature.

る。 Al_2O_3 無添加の場合、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ で強度測定した試料の破面は全体的に平坦で、粒子形状が丸く、低速亀裂進展の影響が大きいことが示唆されたが、荷重-変位線図は直線であった⁵⁾。 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ での強度低下はこの破壊挙動の違いに関係があると考えられる。

高温で急激な強度低下が起こった場合、強度試験時の荷重-変位線図に非線形な部分が見られ、この原因は粒界相の軟化によるものとされている^{18,19)}。粉末 X 線回折法による結晶相の同定結果では、 Al_2O_3 の添加による結晶化の阻害は起こっていないと考えられたが、 Al_2O_3 添加試料の $1500\text{ }^\circ\text{C}$ での強度が無添加試料よりも低く、強度測定時の荷重-変位線図に非弾性挙動が見られたことから、 Al_2O_3 添加試料中の非晶質の軟化点は無添加試料よりも低いことが示唆される。

図 3.2.9 に圧縮応力下、 $1370\text{ }^\circ\text{C}$ で測定したクリープ曲線を示す。 Al_2O_3 添加材料の変形挙動を無添加材料の挙動と比較すると、1 次クリープ域での歪が大きく、2 次クリープ域での歪速度も大きくなっている。測定終了時の歪は約 3 倍となっている。 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ での強度の比較から、 Al_2O_3 添加材料中の非晶質相の軟化点は無添加試料の場合よりも低いことが示唆された。クリープでは $1370\text{ }^\circ\text{C}$ で Al_2O_3 添加材料の歪が約 3 倍となったことから、クリープ特性を支配すると考えられ

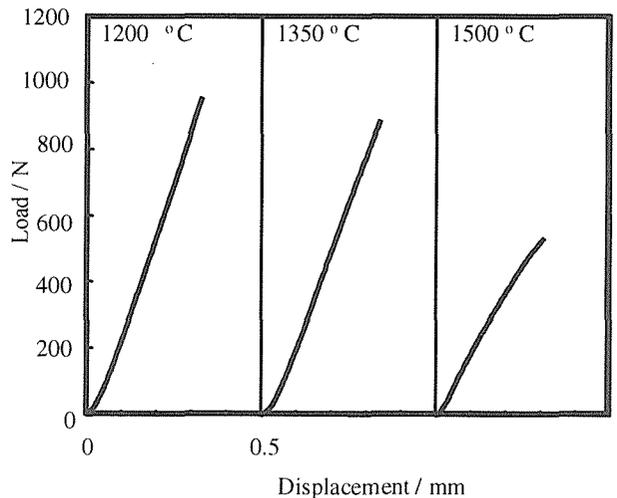


Fig.3.2.8 Load-displacement curves of silicon nitride with Al_2O_3 .

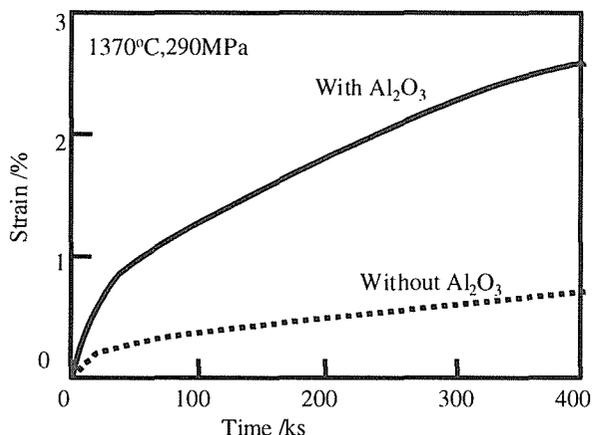


Fig.3.2.9 Typical creep curves of silicon nitride with and without Al₂O₃.

る非晶質相の特性は 1370 °Cですでに大きく異なっていることが示唆される。1500 °Cでの強度測定では、応力負荷速度が速いので、SCG の影響が小さく、強度の差は僅かであった。クリープの場合は 1370 °Cと低温での測定であり、非晶質相の粘度は 1500 °Cの場合より高く、変形挙動の差は小さいと予想されるが、応力負荷時間が長いことと、クリープ挙動には粒界相の粘性だけでなく、物質移動が関係することから、変形速度、歪量ともに大きな差が生じたものと考察される。

焼結性を高めるために微量の Al₂O₃ を添加した結果、粉末 X 線回折による測定では粒界の結晶化は、むしろ進行していた。常温強度は無添加試料よりも高く、高温強度はほとんど差がなかった。しかしながら、クリープのような時間依存型の高温変形では、添加の影響が明確に現れ、耐クリープ性は低下した。高温機械特性を最適化するためには、前節の結果に加え、基本的なことではあるが、不純物の混入を極力抑えることが必要である。

(Yb-J) 相を粒界相とする窒化けい素は基本的に耐熱性が高く、その特性を最大限に発揮するには粒界組成の精密制御が必要であることが明らかになった。また、焼結性の改善と高温での機械特性向上の両立は難しく、高温構造材料として実用化する際には、使用環境に合わせ、焼結性と高温特性のバランスを考慮しながら製造プロセスを最適化していく必要がある。

参考文献

- 1) G.E.Gazza, J.Am.Ceram.Soc., 56, 662 (1973).
- 2) M.K.Cinibulk, G.Thomas and S.M.Johnson, J.Am.Ceram.Soc., 75, 2050-55 (1992).
- 3) H.-J.Choi, J.-G.Lee, Y.-W.Kim, J.Mater.Sci., 32, 1937-42 (1997)
- 4) M.K.Cinibulk, G.Thomas and S.M.Johnson, J.Am.Ceram.Soc., 75, 2037 (1992).
- 5) T.Nishimura and M.Mitomo, J.Mater.Res. 10, 240 (1995).
- 6) T.Nishimura and M.Mitomo, J.Mater.Res. 12, 203 (1997).
- 7) S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T.Nishimura, M.Mitomo, Mater.Sci.Eng.A, accepted.
- 8) S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T.Nishimura, M.Mitomo, J.Mater.Res., 16, 3254 (2001).
- 9) J.W.Cao, A.Okada, N.Hirosaki, J.Eur.Ceram.Soc., 22, 769 (2002)
- 10) D.Mieskowski, W.Sanders, J.Am.Ceram.Soc., 68, C160 (1985).
- 11) M.K.Cinibulk, G.Thomas, S.M.Johnson, J.Am.Ceram.Soc., 75, 2044 (1992).
- 12) S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T.Nishimura, M.Mitomo, Phil.Mag.A, in review.
- 13) M.J.Hoffmann, in Tailoring of Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics, edited by M.J.Hoffmann and G.Petzow, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands (1994) pp.233.
- 14) A.Rendtel, H.Hubner and C.Shubert, "Silicon Nitride '93" ed. by M.J.Hoffmann, P.F.Becher and G.Petzow, Proceedings of the International Conference on Silicon Nitride Ceramics, Stuttgart, Germany (1993) pp. 593.
- 15) 西村聡之, 三友護, 石田明, 吉田英弘, 幾原雄一, 佐久間健人, J.Ceram.Soc.Jpn, 105, 801 (1997).
- 16) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, Phase diagram for Ceramists 1969 Supplement, The American Ceramic Society, Westerville, OH (1969) pp.108.
- 17) E.M.Levin and H.F.McMurdie, Phase diagram for Ceramists 1975 Supplement, The American Ceramic Society, Ceramic Drive, Columbus, OH (1975) pp.134.
- 18) J.T.Smith and C.L.Quackenbush, Am.Ceram.Soc.Bull., 59, 529-32, 537 (1980).
- 19) N.Hirosaki, A.Okada and M.Mitomo, J.Mater.Sci., 25, 1872 (1990).

第4章 炭化ケイ素の組織制御に関する研究

4.1 非酸化物添加系

4.1.1 Al-B-C 系焼結助剤による α -SiC 粉末の焼結

S.Prochazka¹ が最初に発見した SiC (炭化ケイ素) 粉末の常圧焼結方法は B (ホウ素) と C (炭素) を添加するものであった。他の助剤の探索も盛んに行われたが、B-C 焼結助剤はきわめて優れており、焼結体の高温強度が高く、この添加物による焼結方法が現在の工業的焼結方法として広く利用されている。

当研究所でも助剤の探査が鋭意行われ、Al(アルミニウム)-B-C 系添加物が大変有効な焼結助剤であることを発見した^{2,3}。Al-B-C 助剤を添加する利点は、 $Al_8B_4C_7$ 周辺組成の液相が 1800°C以下で発生し⁴、液相焼結によって焼結温度が低下することであり、助剤によって SiC 粒子の組織制御が可能なことである。結晶形が 6H である α -SiC 粉末を焼結すると、焼結体は等軸的な多面体粒子からなるのが普通である。しかし、この助剤によると、SiC 粒子が板柱状の粒成長をして組織制御ができ、その結果、破壊靱性値を増加させることができるのである。この章では、以上に述べたことについて研究結果をまとめる。

4.1.2 Al_4C_3 - B_4C -C 添加による α -SiC 粉末の焼結と板・柱状粒成長³

助剤として、 Al_4C_3 - B_4C -C (Al_4C_3 と B_4C と C の混合系、以下同じ) を選んだ。 α -SiC 粉末と焼結体の試料番号、焼結助剤の混合量を表 4.1.1 に示した。 α -SiC 粉末と助剤の混合粉末を成形体とし、1500°Cまで真空下で、それから所定の温度までを Ar 中で常圧焼結した。各温度で焼結した焼結密度を図 4.1.1 に示す。試料 A01B4 は B-C 添加のみであるが、緻密化に 2150°Cが必要であったが、 Al_4C_3 - B_4C -C 添加では 1900°C前後で焼結ができることがわかる。焼結助剤の混合量が多い試料 A31B4 は焼結初

期に粒成長がおこり、緻密化しなかった。 Al_3C_4 - B_4C -C を添加すると焼結温度で、 $Al_8B_4C_7$ 周辺組成の化合物が発生すると考えられる。この組成は 1800°C以下で液層である⁴。焼結はこの液相を拡散経路として進行し、そのために焼結温度が低下したと考えられる。

Table 4.1.1 Amounts of additives.

Sample No.	Additives(mass%)			
	Al_4C_3/B_4C	Al_4C_3	B_4C	C
A01B4	0	0.00	0.39	1.77
A13B4	1/3	0.34	0.39	1.77
A12B4	1/2	0.51	0.39	1.77
A11B4	1/1	1.02	0.39	1.77
A21B4	2/1	2.04	0.39	1.77
A31B4	3/1	3.06	0.39	1.77

Starting Powder Particle size:0.48 μ m,
F-Carbonn:0.55mass% and O:0.18mass%,
6H:94% and15R:6%

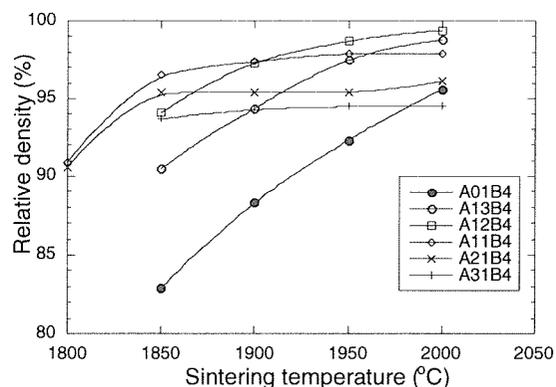


Figure 4.1.1 Density with temperature for SiC sample.

Al_4C_3 - B_4C -C を添加した焼結体では、添加量が表 4.1.1 の試料 A112B4 以上になると、 α -SiC 粒子が板・柱状に成長した。X 線回折ピークのプロファイルフィッティング法による SiC の結晶多形の分析をおこなったが、板・柱状に SiC 粒子が成長するとともに、粉末の多形である 6H は 4H へと部分的に転移した。典型的な組織を図 4.1.2 に、多形分析の結果を表

4.1.2 に示した。

4.1.3 AlB₂-C 添加による焼結と板・柱状粒成長

前節で述べた焼結助剤の一つである Al₄C₃ は空气中で安定でない。そのために、SiC との混合物はたやすく膨潤し、成形が難しかった。そこで、添加助剤を AlB₂-C として焼結を行った。



Figure 4.1.2 Microstructure of sample A21B4 sintered at 2000°C.

Table 4.1.2 Contents of Polytypes in sintered SiC Ceramics.

Sample No.	Sint. Temp. (°C)	Polytype Content (%)		
		4H	6H	15R
A01B4	1850	0	94	6
	1900	0	94	6
	1950	0	94	6
	2000	0	94	6
A13B4	1850	1	93	6
	1900	2	92	6
	1950	3	92	5
	2000	4	91	5
A12B4	1850	2	92	6
	1900	2	92	6
	1950	3	92	5
	2000	4	91	5
A11B4	1850	2	92	6
	1900	6	89	5
	1950	7	89	4
	2000	10	86	4
A21B4	1850	6	89	5
	1900	10	86	4
	1950	14	82	4
	2000	18	77	5
Starting powder		0	94	6

焼結の結果は、Al₄C₃-B₄C-C を添加した場合とほぼ同様であった。試料番号と添加物量、焼結密度を表 4.1.3 に示した。これらの試料は

1900 °C で 97.2 ~ 98.0%TD、2000 ~ 2150 °C で 98%TD を越える密度に緻密化した。助剤の添加量が多い試料 SC-4 では、異常な粒成長がおこり、十分に緻密化しなかった。緻密化した焼結体の SiC 粒子は板・柱状に成長した (図 4.1.3)。同時に SiC 粒子の結晶多形は 6H から部分的に 4H に転移していることが X 線回折法でわかった (表 4.1.4)。SiC 粒子を EDX で分析すると粒子内に Al が検出された。Al は 4H を安定化することがわかっている⁵。焼結体に起こる 6H から 4H への転移は焼結助剤の Al が SiC に固溶して 4H が安定化して起こったものと解釈できる。

Table 4.1.3 Contents of additives and density.

Sample No.	Additive (mass %)		Sintering temperatures (°C)				
	AlB ₂	C	relative densities (%)				
			1800	1850	1900	2000	2150
SC-1	0.67	2.00	87.2	94.6	98.0	98.8	99.9
SC-2	1.34	2.00	90.7	96.0	97.2	98.9	97.9
SC-3	2.70	2.00	90.2	96.5	97.4	-	96.7
SC-4	5.40	2.00	79.3	80.2	81.8	-	86.1

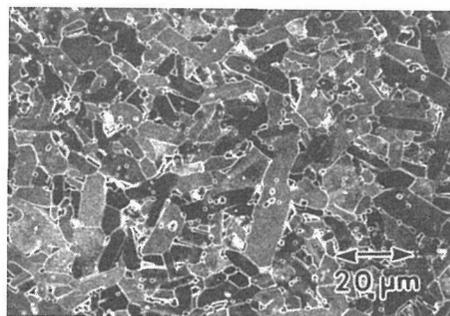


Figure 4.1.3 Microstructure of sample SC-3a sintered at 1975°C.

Table 4.1.4 Polytype contents in the starting SiC powder and sintered SiC samples.

No.	Sintering Temps. (°C)		Polytype contents (%)		
	and Times (min)		4H	6H	15R
SC-1a	2000	30	4	92	4
SC-2a	2000	30	9	86	5
SC-3b	2150	30	30	67	3
SC-3c	1975	30	10	89	1
SC-3d	1975	0	7	93	0
SC-4c	1975	30	4	85	11
6H-starting powder			2	98	0

4.1.4 板・柱状粒成長のメカニズム

X線回折から、焼結体中の SiC 粒子の板・柱状粒成長は、SiC 結晶の 6H から 4H への部分的な転移を伴うことが明らかになった。この転移と SiC 粒子の板・柱状粒子の相関を明らかにするために、焼結体中の粒子を HR-TEM で観察した³。その結果が図 4.1.4 である。

焼結体中の SiC 粒子の格子像では、SiC 中に 6H と 4H の積層が c 軸を共有して混在していることが、また、1 粒子からの回折像には 6H と 4H の回折スポットが共存していることがわかった。すなわち、X線回折で明らかにされた 6H から 4H への転移は、転移した 4H と 6H 結晶が個々に混在しているのではなく、結晶内で部分的な転移がおこっているものである。この結晶転移は SiC 粒子に強く異方性を与えており、SiC が板・柱状に粒成長したものと解釈できる。

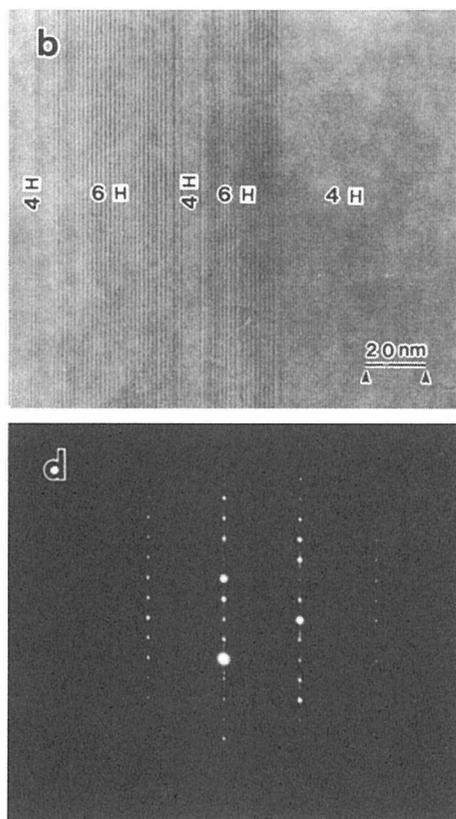


Figure 4.1.4 TEM image and diffraction pattern of grain in sample A11B4 sintered at 1900°C.

4.1.5 SiC 粒子の板・柱状成長と破壊靱性値

SiC 焼結体の強度は 500MPa 程度で、1500°C の高温でも低下しなく、優れた強度特性を持っている。しかし、その破壊靱性値は 3MPam^{1/2} 程度でしかなく、SiC 焼結体の応用を制限している。Al-B-C 系を添加した焼結体では、粒子が板・柱状に成長し、粒子のアスペクト比が大きくなると破壊靱性値が増加した。表 4.1.5 と表 4.1.6 は Al₄C₃-B₄C-C 添加と AlB₂-C 添加の焼結体の破壊靱性値の測定結果である^{2,3}。焼結助剤の添加量が多く、焼結温度が高く、アスペクト比が大きい焼結体で破壊靱性値が大きくなることがわかった。

破壊に際して、粒子の引き抜けが破壊靱性値を増加すると仮定すると、破壊靱性値の測定値は、次の式で表せると考えている⁶。

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

ここで、K_A：測定される破壊靱性値、T₀：固有の破壊靱性値、E：弾性率、τ：剪断力、ε_L：引き抜け歪み、α_L：アスペクト比、G_s：粒径である。焼結体の破壊靱性値はアスペクト比と粒径に比例して増加することになる。

Table 4.1.5 Grain sizes, aspect ratios, and fracture toughnesses.

No.	GS	α	K _{IC} (MPam ^{1/2})
SC-1a	1.7	1.6	3.6 ± 0.3
SC-2a	2.5	1.9	3.9 ± 0.2
SC-3b	6.1	2.6	4.3 ± 0.2
SC-3c	3.4	1.9	4.2 ± 0.3
SC-3d	3.1	1.8	4.1 ± 0.2
SC-4c	4.4	2.1	---
SC-B	1.3	1.7	3.0 ± 0.2

GS: Mean grain sizes(μm), α: aspect ratios, SC-B: sintered SiC by B and C

Table 4.1.6 Fracture Toughness of Various Ceramics.

Temp. (°C)	Fracture Toughness of the Samples (MPam ^{1/2})				
	A01B4	A13B4	A12B4	A11B4	A21B4
1850				3.9±0.2	4.3±0.1
1900		3.5±0.1	3.5±0.1	3.6±0.2	4.2±0.3
1950		3.0±0.1	3.1±0.2	3.5±0.1	3.5±0.1
2000	2.7±0.1	2.8±0.1	2.8±0.2	3.4±0.1	3.5±0.1

4.1.6 Al の固溶と SiC 粒子のアスペクト比⁷

SiC の破壊靱性値が焼結体のアスペクト比に、またアスペクト比は 4H への転移に、さらに転移は Al の固溶に依存すると考察した。そこで、Al の固溶が SiC 粒子の転移とアスペクト比の増加を促すことを検証するために、Al を固溶した $\alpha(6H)$ -SiC 粉末を焼結して、焼結体の粒子が 4H に転移し、板・柱状粒子に発達することを調べた。

表 4.1.7 は焼結に用いた 3 種類の粉末の化学分析等である。粉末 A と B は比較的高純度で、粉末 C は Al を多く固溶している。これらの粉末を B-C を添加して焼結した。焼結体の密度、多形の分析結果および組織を、各々表 4.1.8 と図 4.1.5 および図 4.1.6 に示した。

Al を多く固溶した粉末 C の焼結体は 4H に部分的に転移をし、また焼結体の粒子が板・柱状に成長したことがわかった。一方、Al 含有量が少ない粉末 A と B の焼結体は等軸的な多面体粒子からなり、転移は起こらず 6H のままであった。Al の固溶が部分転移を通じて粒子を板・柱状に成長させることが検証できた。

Table 4.1.7 Powder characteristics.

Powder	Chemical analysis(mass%)					P.S.(μm)
	F-C	F-SiO ₂	Al	Fe	Ca	
A	0.83	0.33	0.0115	0.0216	0.0018	0.95
B	0.52	0.72	0.0080	0.0088	0.0011	0.76
C	0.45	1.05	0.0270	0.0260	0.0025	0.50
Powder	Amounts of polytypes (%)					
	2H	3C	4H	6H	15R	
A	0	3	4	89	4	
B	0	2	1	91	6	
C	0	2	6	85	7	

(P.S.:particle size)

References

1. S.Prochazka, "Special Ceramics 6" Brit.Ceram. Associ. Stoke-on-Trent UK, pp171-81, (1975).
2. H.Tanaka and Y.Zhou, J. Mat. Res., **14**, 518-22, (1999).
3. Y.Zhou, H.Tanaka, S.Otani and Y.Bando, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 1950-64, (1999).

Table 4.1.8 Additives and sintered density.

No.	Powder	B	C	Dens.	GS
A01	A	0.15	1	97.0	2.6
A03	A	0.3	2	99.6	2.7
B01	B	0.15	1	89.7	2.7
B03	B	0.3	2	98.1	3.1
B06	B	0.6	2	99.0	3.2
C01	C	0.15	1	64.4	7.0
C03	C	0.3	2	98.5	3.5
C06	C	0.6	2	96.5	4.0
C01C ^c	C	0.15	1	70.1	-

GS: Grain size(μm), Dens: %TD

^c Compacted by cyclic-CIP

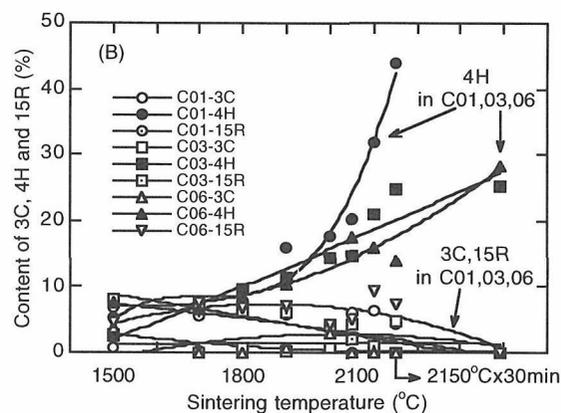


Figure 4.1.5 Transformation of 6H to 4H during sintering.

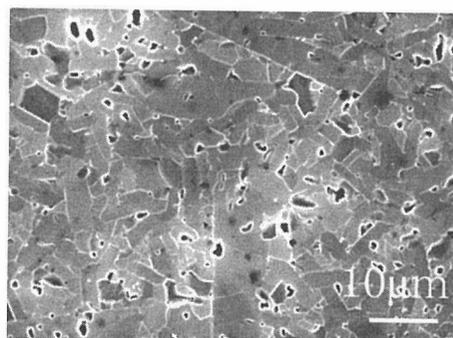


Figure 4.1.6 Microstructure of sample C06 sintered at 2150°C.

4. Y.Inomata, H.Tanaka, Z.Inoue and H.Kawabata, J. Ceram. Soc. Japan, **88**, 353-56, (1980).
5. Yo Tajima and W.D.Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **65**, C-27 (1982).
6. H.Tanaka and Y.Iyi, J. Am. Ceram. Soc., **78** 1223-29, (1995).
7. H.Tanaka, H.N.Yoshimura, S.Otani, Y.Zhou and M.Toriyama, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 226-28 (2000).

4. 2 酸化物または酸窒化物助剤による焼結と微構造発現過程

炭化ケイ素を酸化物助剤で焼結すると、B—C系助剤に比べて低温で焼結する。しかし、どちらの系を用いても1900℃以上の温度が必要であり、焼結と共に α — β の相転移が起こる。この相転移に伴い粒状の粒子から柱状粒子となり破壊靱性も向上する。これは窒化ケイ素の焼結と同様である。我々は微構造発現に影響する因子を検討するため、低温で焼結する酸化物助剤系を探索し、組織安定性に影響する因子を検討した。

4. 2. 1 相転移と加圧の影響

相転移の微構造発現への影響を定量的に評価するため、低温で焼結する Y_2O_3 — Al_2O_3 — CaO 系の助剤を見出し、微細な β 粉末をホットプレスを用いて1750℃で高密度化した。焼結体はほとんど β 型から成る焼結体で、従来材料より100℃以上低温で超塑性を示す¹⁾。これを1850—1950℃で加熱処理し、粒成長挙動を観察した²⁻⁴⁾。その際、粒成長の核として3wt%の α —SiC粉末を添加し、25MPaの低い圧力の有無の影響を調べた。

各温度に4時間保持した後のXRDの結果を図4. 2. 1に示す。この程度の低い圧力でも相転移に大きな影響を及ぼすことを発見した。加圧によって β 型が安定になっていることを示している。微構造への影響は図4. 2. 2である。加圧なしでは柱状粒子が発達するが、加圧下ではそれが抑制される。これは加圧のため相安定性が変化し、高圧安定型の β が安定化されるように見える。しかし、最近の粒界相の組成分析から図4. 2. 3のように、加圧の有無により組成が異なることが明らかとなった⁵⁾。加圧下では添加された助剤が均一に分布しているのに対し、無加圧のものはイットリアが減少しアルミナが増加している。つまり、熱処理と共にイットリアの多粒子界面への拡散とアルミナの2粒子界面への拡散が起こっている。

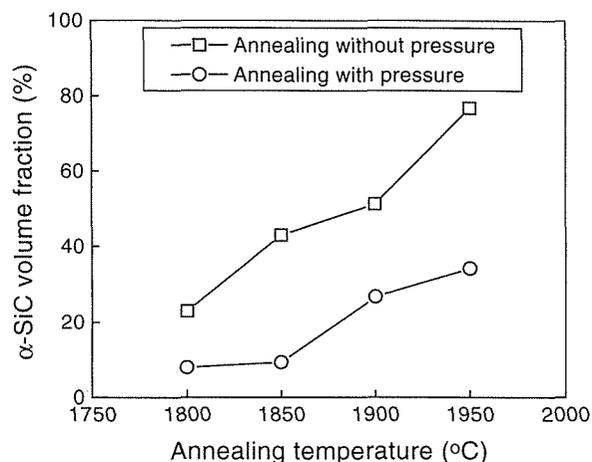


Fig.4.2.1 α -content after annealing for 4h.

粒界の組成の違いは粒界での拡散速度の違いとして微構造発現に反映していると考えられる。無加圧のアルミナリッチの粒界はイットリアリッチより低融点で拡散速度が大きいと推定される。相転移は β 粒子の粒界への溶解と、 α 粒子上への析出が主な課程である。従って、加圧の有無による相転移への影響は、実際は粒界組成の差に起因する粒界拡散の違いによると考えられる。

破壊靱性や強度と微構造パラメータの関係は図4. 2. 4になる。粒子の直径(d)およびアスペクト比の増加と共に破壊靱性は増加する。一方、強度は粒径の増加(粒成長)に伴って低下し、アスペクト比は一定値まで比例関係にある。このように柱状粒子の発達には破壊靱性の向上に効果がある。

4. 2. 2 高温安定性

液相焼結炭化ケイ素の組織安定性は相転移のみでなく、界面相の高温安定性にも大きく依存する。種々の酸化物助剤で焼結した材料を高温で1時間保持した後の重量原料はアルゴン中(図4. 2. 5)および窒素中(図4. 2. 6)である。これは酸化物と炭化ケイ素が高温で反応して気相を生成したのが原因である。窒素中ではその反応が抑制され、より安定性が高まることが示されている。

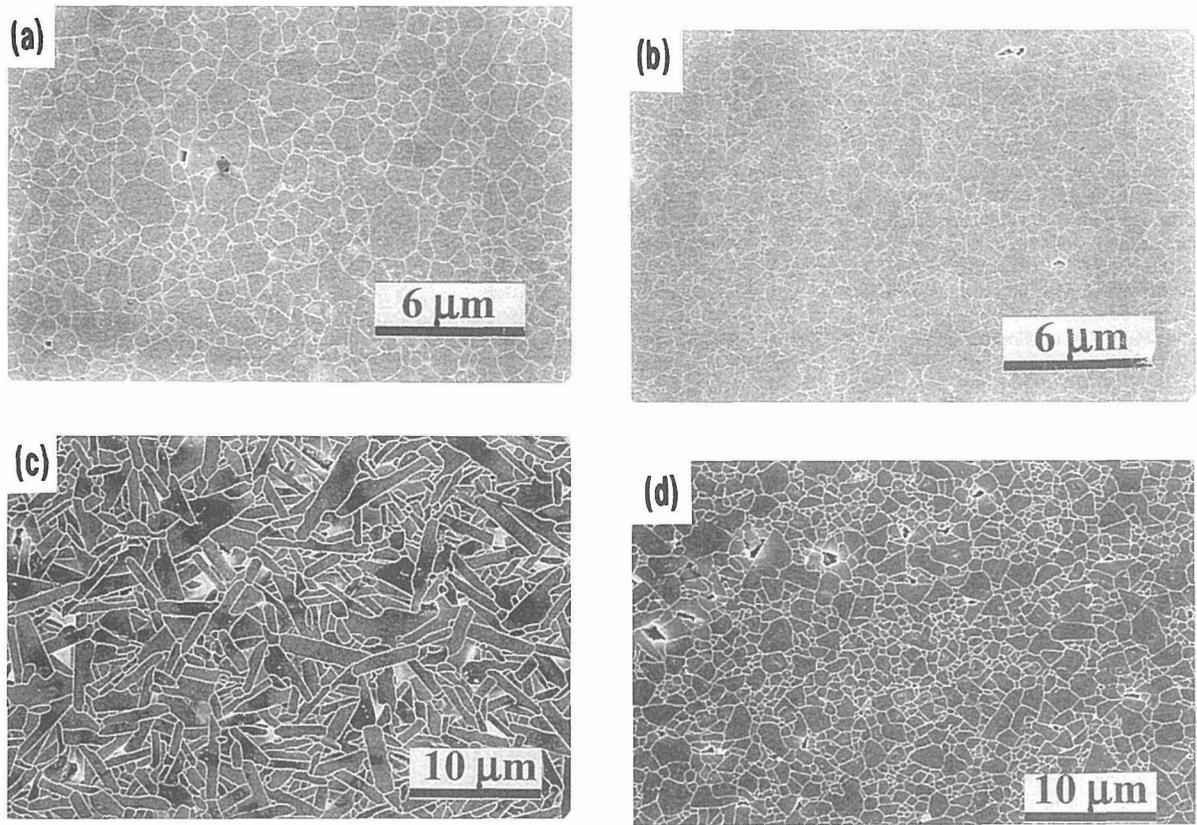


Fig. 4.2.2. SEM micrograph of materials of as-sintered (a,b) and after annealing at 1900°C for 4h (c,d) without pressure (a,c) and under pressure (b,d).

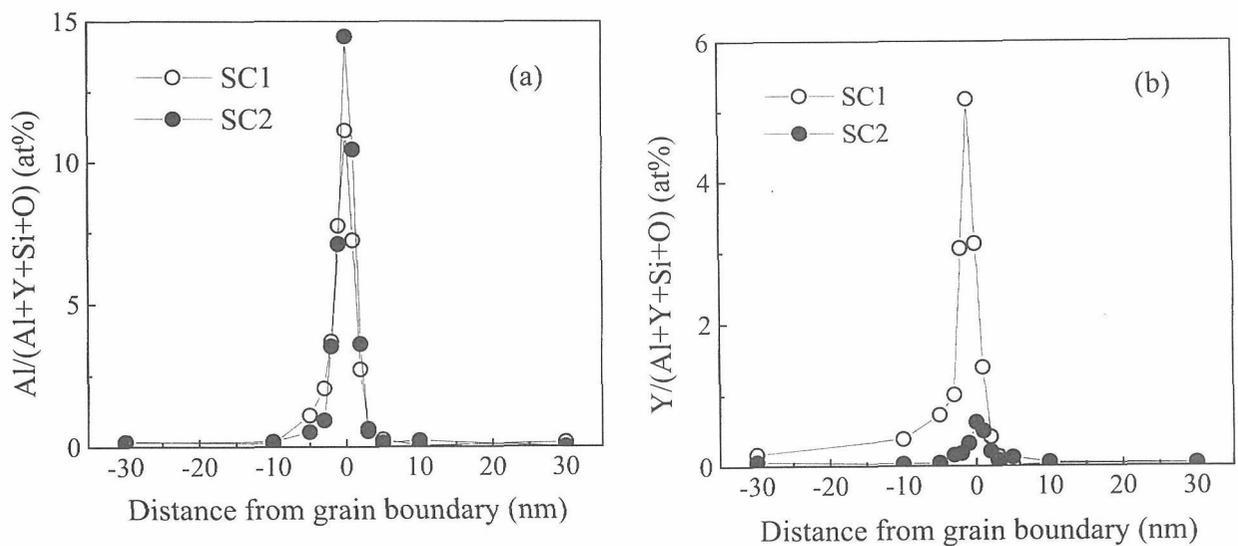


Fig. 4.2.3 Distribution of Al (a) and Y (b) additives at grain boundaries in materials annealed under pressure (open circle) and without pressure (closed circle).

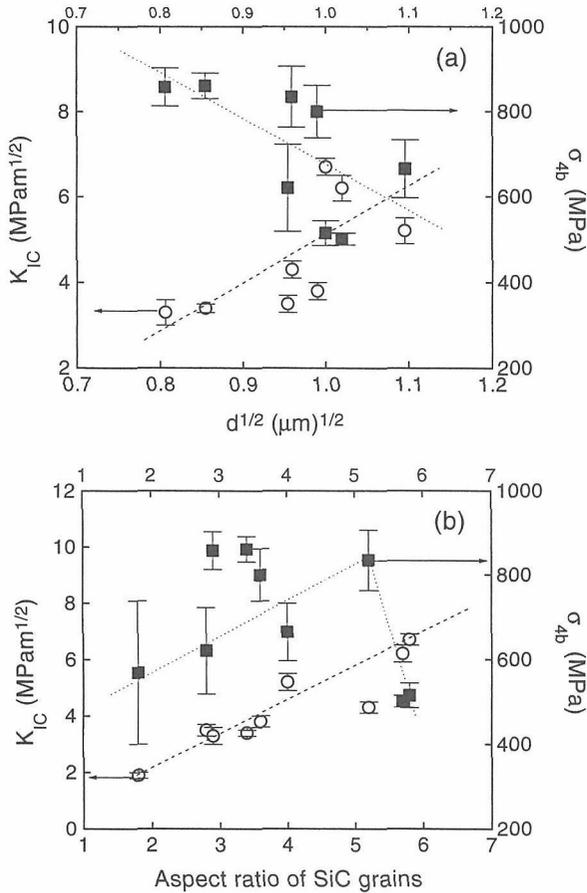


Fig. 4.2.4 Relation between fracture toughness and microstructural parameters (diameter and aspect ratio).

4. 2. 3 酸窒化物系助剤の効果

Mg-Y-Al-Si-O-N系の助剤を利用して液相焼結した。組織は図4. 2. 7のように微細であり、高温で熱処理しても大きく粒成長しない。また、相転移も抑制され、1900℃に長時間加熱しても相転移量はわずかである^{7, 8)}。この事実は酸窒化物内の窒素によりβ型が安定化されると同時に粒界相ガラスの高温安定性も増加したことを意味する。実際、α粉末を酸窒化物で焼結し、高温処理するとα-βの逆転移が観察された⁹⁾。1800℃で55分加熱した後の平均粒径と粒界相の量の関係は図4. 2. 8のように粒界相の増加と共に粒成長速度が低下している。これは粒子が球状を維持していることと共にオストワルド成長が起っており、粒界での拡散が律速となって

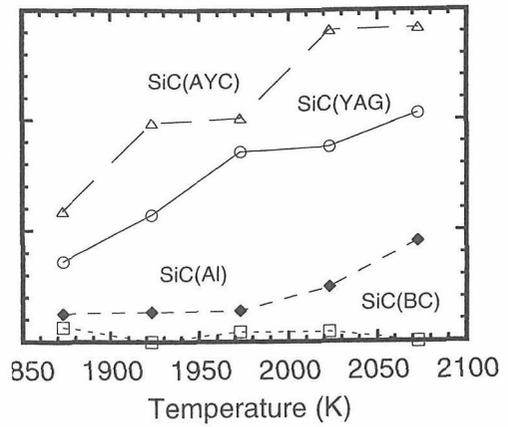


Fig. 4.2.5 Weight loss during annealing in Ar for 1 h.

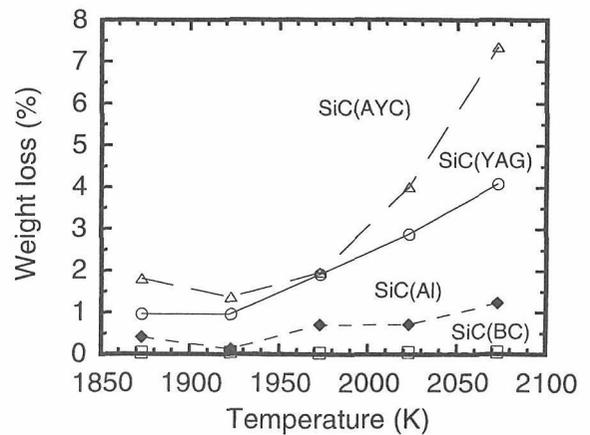


Fig. 4.2.6 Weight loss during annealing in N₂ for 1h.

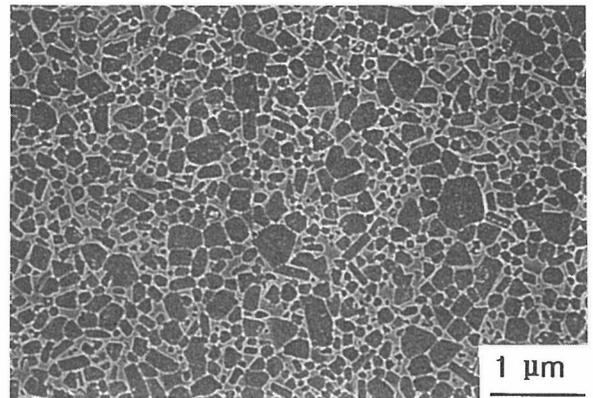


Fig. 4.2.7 SEM micrograph of sintered SiC with oxynitride additive.

いることを示す。

酸窒化物は相転移に基づく異常粒成長を抑制することにより、組織の安定化に寄与する。実際、耐熱性の高いY-Al-Si-O-N系を利用して、高温および組織安定性を達成し、容易に変形する超塑性を開発した¹⁰⁾。

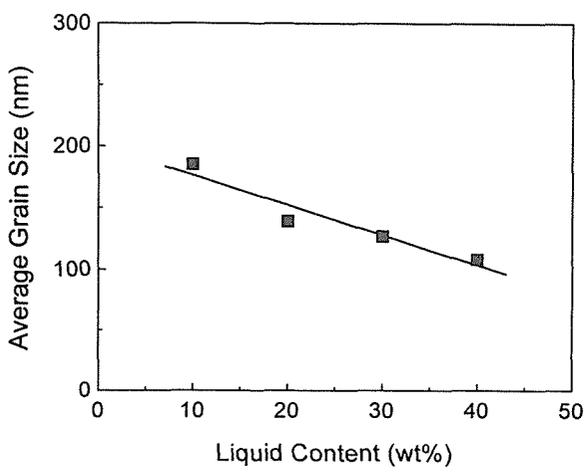


Fig. 4.2.8 Relation between grain size and the amount of grain boundary glassy phase.

4. 2. 4 微構造と機械的特性の関係

すでに述べたように微構造の発現には、 β 相の安定性や α への相転移挙動が大きく影響する。そして、微構造により強度や破壊靱性が決定される^{2, 4)}。亀裂は多くの場合粒界を通るので、柱状粒子が発達すると高靱性となる。これは粒子の架橋構造が高靱性化に寄与するからである^{1 1)}。破壊靱性にはそれ以外にも出発原料の結晶組成も大きく影響する^{1 2)}。これは、相転移が微構造発現に影響するためである。また、組成加工等に伴う組織の配向も機械的性質に影響すると推定される^{1 3)}。

微構造と機械的特性の関連を検討するには組織の定量化が必要である。高温焼結または本研究で行った高温熱処理によって得られる高靱性セラミックスは、図4. 2. 2 (c)のように柱状に発達した粒子から

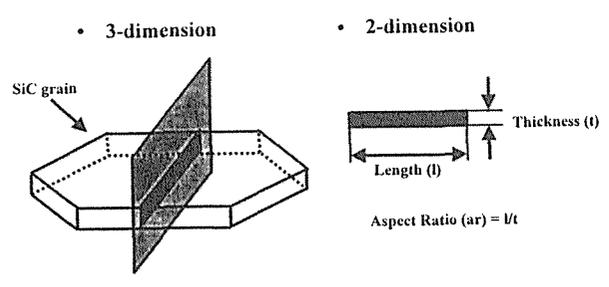


Fig. 4.2.9 Definition of microstructural parameters.

構成されているように見える。しかし、実際は図4. 2. 9のように板状粒子である。

画像処理により板状粒子の厚さ、粒子のアスペクト比（直径/厚さ）の分布およびその平均を測定した。また、亀裂進展挙動の

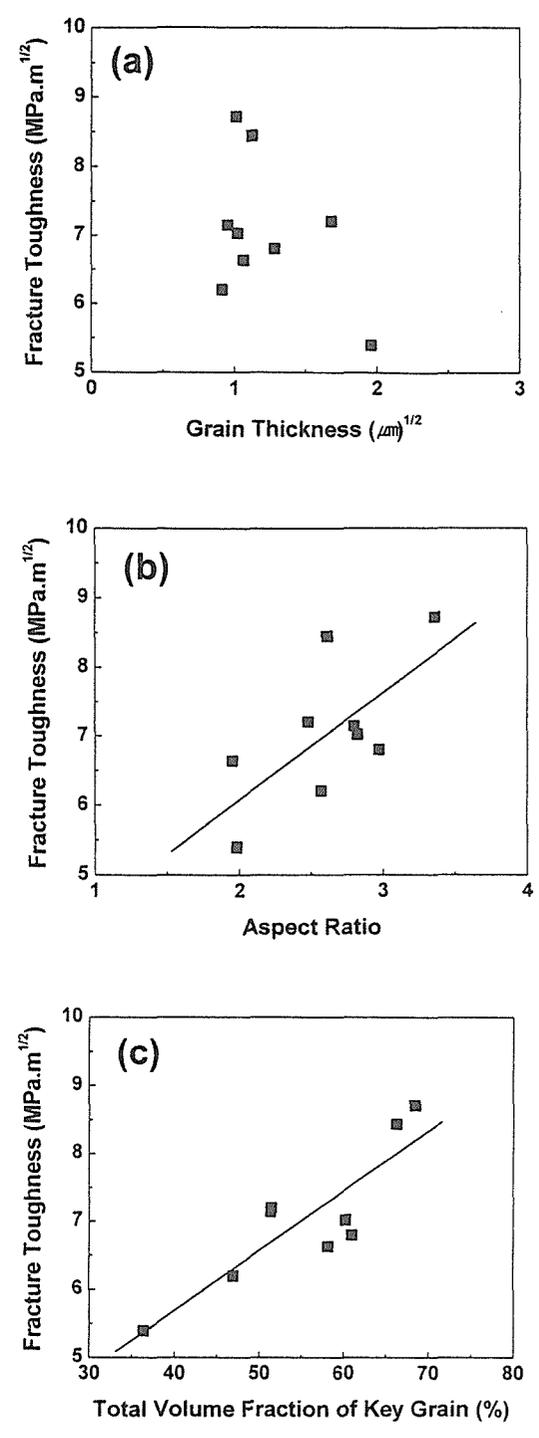


Fig. 4.2.10 Relation between fracture toughness and (a) grain thickness, (b) aspect ratio, and (c) volume fraction of key grains.

Material	Processing conditions [†]	Density g/cm ^{3†}
SC-Nd-Y (Powder B)	PS: 2000°C/3 min + HT: 2000°C/5 h	3.20
SC-La-Y (Powder B)	PS: 2000°C/3 min + HT: 2000°C/5 h	3.17
SC-La-Y (Powder A)	PS: 2000°C/3 min + HT: 2000°C/5 h	3.20
SC-La-Y (Powder C)	PS: 2000°C/3 min + HT: 2000°C/5 h	2.98
SC-La-Y (Powder D)	PS: 2000°C/3 min + HT: 2000°C/5 h	3.00

Table 4.2.1 Sintering and annealing conditions, and densities of sintered materials. PS: plasma sintering, HT: heat treatment, A, B, C and D indicates ultra-fine β -1, ultra-fine β -2, sub-micrometer β and sub-micrometer α .

Material	Thermal properties			Electrical properties	
	Heat capacity, C_p (J(g·K) ⁻¹)	Thermal diffusivity, α (cm ² /s)	Thermal conductivity, κ_c (W·(m·K) ⁻¹)	Electrical conductivity, σ (Ω ·cm) ⁻¹	Electrical resistivity, ρ_v (Ω ·cm)
SC-Nd-Y (Powder B)	0.66	0.66	150	1.8×10^{-2}	5.7×10^1
SC-La-Y (Powder B)	0.66	0.70	161	2.2×10^{-3}	4.5×10^2
SC-La-Y (Powder A)	0.67	0.72	165	3.0×10^{-1}	3.4×10^0
SC-La-Y (Powder C)	0.70	0.95	242	1.9×10^{-2}	5.3×10^1
SC-La-Y (Powder D)	0.67	0.67	163	3.7×10^{-2}	2.7×10^1

Table 4.2.2. Measured thermal and electrical properties.

観察から、粒子直径 2 μ m 以上、厚さ 3 μ m 以下の粒子が高靱性化に寄与するものとして、**Key Grains** と定義した。

結果は図 4. 2. 10 のように、破壊靱性は粒子厚さの増加と共に低下し、アスペクト比の増加と共に上昇する傾向にある。しかし、もっと直接的に関係するのは **Key Grains** の量である¹⁴⁾。この情報を基に、さらに高靱性化は可能である。

炭化ケイ素は半導体であり、熱伝導率も高い。しかし、一般に利用されている B,C,Al 等を焼結助剤とすると、それらは粒内に固溶するので熱伝導率を低下させる。その上、そのドーピング効果のため電気伝導度は上がり、その値は不純物に依存した狭い範囲内となる。本研究では、熱伝導率と電気伝導度を任意に制御する目的で、液相焼結 SiC の焼結助剤と物性の関係について研究した。

焼結助剤は粒内に固溶しない系を選び、イットリアと他のランタニド金属酸化物の等モル混合物とした。プラズマ焼結で高密

度化した後、2000°C で 5 時間熱処理を施し、粒成長させた。プロセス条件と焼結体の密度を表 4. 2. 1 に示す¹⁵⁾。物性の測定結果は表 4. 2. 2. で 240 W/m K にも達する高熱伝導度が得られ、電気抵抗は 3. 4 – 450 Ω cm の範囲であった。熱伝導率が高いほど、電気抵抗は低い傾向にあり、まだそれぞれの物性値を任意に制御できる段階ではない。

本研究では粒成長に影響する相転移、核の効果、異常粒子の成長挙動等を定量的に調べた。また、異常成長を抑制することにより、ナノセラミックスの作製条件を明らかにした。その結果、異常成長粒子に着目した組織制御によって高靱性セラミックスが得られ、また、粒子の微細化と粒界制御により超塑性セラミックスを開発した。さらには、粒界相の耐熱化により従来は困難であった液相焼結炭化ケイ素の耐熱性を大幅に改良し、1600°C までほとんど強度低下のない耐熱性材料を開発した^{16, 17)}。

References

- 1) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2497 (2000).
- 2) G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2924 (1999).
- 3) G.D.Zhan, M.Mitomo, H.Tanaka and Y.W.Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 1369 (2000).
- 4) G.D.Zhan, R.J.Xie, M.Mitomo and Y.W.Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 945 (2001).
- 5) G.D.Zhan, Y.Ikurara, R.J.Xie, M.Mitomo, T.Sakuma and A.Mukherjee, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 430 (2002).
- 6) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2781 (2000).
- 7) Y.W.Kim and M.Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2731 (1999).
- 8) Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, *J. Mater. Res.* 14, 4291 (1999).
- 9) G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.W.Kim, R.J.Xie and A.K.Mekherjee, *J. Mater. Res.* 16, 2189 (2001).
- 10) T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2497 (2000).
- 11) J.Y.Kim, H.G.An, Y.W.Kim and M.Mitomo, *J. Mater. Sci.* 35, 3693 (2000).
- 12) Y.W.Kim, M.Mitomo, H.Emoto and J.G.Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 3136 (1998).
- 13) R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim, Y.W.Kim, G.D.Zhan and Y.Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 459 (2002).
- 14) S.G.Lee, Y.W.Kim and M.Mitomo, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1347 (2001).
- 15) G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and A.K.Mekherjee, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2448 (2001).
- 16) Y.W.Kim, M.Mitomo and T.Nishimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2060 (2001).
- 17) Y.W.Kim, M.Mitomo and T.Nishimura, *J. Am. Ceram. Soc.* in print.

第5章 BN系材料

5-1 プラズマ・レーザープロセスによる BN 系ナノ物質の合成開発

5-1-1 プラズマ速度場制御レーザーアブレーション法による BN 系中空構造ナノ物質の合成 5,16,19,20,21,25,27

従来から使われてきたレーザーアブレーション法に rf (ラジオ周波数) プラズマを組み合わせることにより、短寿命 (1msec 程度) かつ高密度のレーザー・プルーム・プラズマにより発生したナノ物質 embryo を、長寿命 (15msec 程度) rf プラズマ・パケット中で成長させる (空間滞在時間=約 10 msec) という手法を開発した。この手法を得られた BN 系新ナノ構造と共に紹介する。

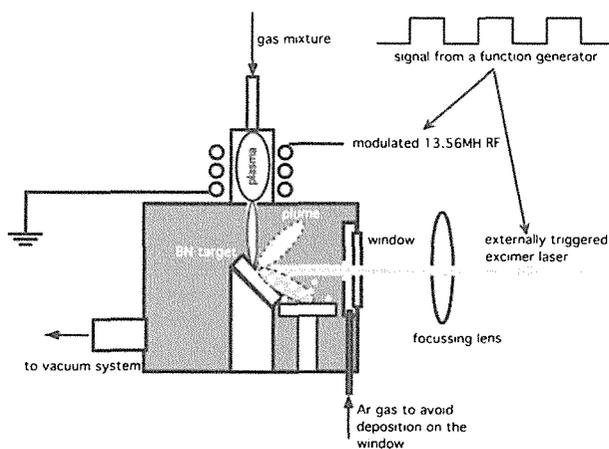


Fig.5.1.1.1. Experimental set-up.

Fig.5.1.1.1 にこの方法の概略を示す。BN のパルス・レーザー・アブレーションにおいて、発生するレーザー・プルーム (発光寿命 1msec) を変調プラズマにより発生したプラズマ・パケット (発光寿命 15msec) により吹き飛ばし、ステンレス製メッシュによるトラップ中にナノ物質超微粉として捕獲するものである。これにより、レーザー照射により発生したナノ物質 embryo はトラップで捕獲されるまで (飛行時間=約 10msec) プラズマ雰囲気中に保護された格好になり、通常雰囲気中とは全く異なる化学的 (ラジカルの供給) 物理的 (プラズマ

速度場、電荷の影響等) 環境で成長・結晶化が進むと考えられる。

具体的には、プラズマトーチ付きの合成チャンバー内に BN ターゲットを鉛直方向に対して 45 度傾けて置き、レンズで集光した ArF エキシマレーザー光 (193nm) を、光学窓を介して側面から照射する。同時に誘導結合型 rf (13.56MHz) プラズマ流をターゲット上に上方から照射する。プラズマ入力は 1kW、プラズマガスは $\text{NH}_3:1\text{sccm} + \text{Ar}:1\text{SLM}$ 、排気速度の制御によりチャンバー内圧力は 10Torr に保たれた。ターゲット表面におけるレーザーエネルギー密度は約 $100\text{J}/\text{cm}^2$ であった。プラズマトーチとチャンバー間は内径 7mm ϕ のオリフィスで区切られており、実質的に差動排気されている。

20Hz の矩形波 (デューティ=50%) を用い、プラズマ入力に変調をかける一方、この信号をエキシマレーザーのトリガーにも用いることで、変調プラズマとレーザーパルスの同期を取る (比較のために、同期を取らない実験も行った)。

一方、フォトダイオードプローブ 2 本を用い、トーチ部分とターゲット上方 (間隔 25cm) でのプラズマ発光の間の時間的遅れを観測し、プラズマ流速の測定を試みた。ここではプラズマ発生用電極に印加される入力、上記プラズマ発光、変調用矩形波等の時間的關係をオシロスコープ上でモニターした。またターゲット近傍でのプラズマ発光分光を試みた。

生成したナノ物質は試料回収用のステンレスメッシュ製トラップにより試料皿上にトラップした。この位置の調整によって、試料粉体の飛行時間を調整できる。加速電圧 300kV 及び 200kV の高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) により試料の格子像観察を行った。個々のナノ構造の化学組成を電子エネルギー損失分光 (EELS) によって調べた。

合成時 ($\text{Ar} + \text{NH}_3$ プラズマ) に観測されたプラズマの持続時間はトーチ部 (プラズマ発生部) で 15msec、プラズマ流速は $26.5\text{m}/\text{sec}$ であった。これにより、長さ約 40cm のプラズマ・パケットが、速度 $26.5\text{m}/\text{sec}$ で移動する現象が、20Hz で繰り返されていることになる。実体は、周期的な熱膨張によるオリフィスを介してのチャンバーへのプラズマの噴出である。プラズマ変調とレーザートリガーの同期を取った場合、このプラズマ・パケット

によりレーザーブームが発生毎に叩かれる。これは純粋 Ar プラズマの場合(プラズマ流速 100m/sec)肉眼で観察され、同期無しではブームは上方へ向けて発生するが、同期ありではブームがプラズマに叩かれて下方に流される。

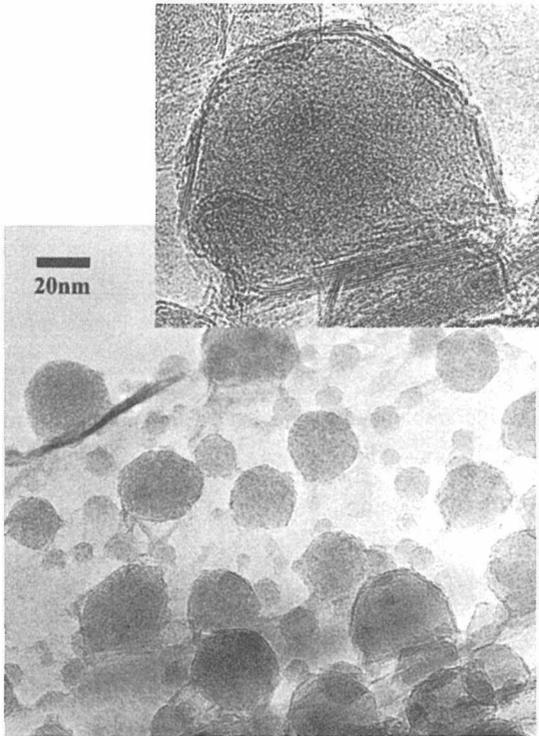


Fig. 5.1.1.2 HR-TEM of the product particles obtained without the synchronization of the laser pulses with the plasma modulation.

レーザー光のエネルギー密度が著しく大きいため、レーザーブーム以外に液滴が発生し、オレンジ色に輝きながら飛散する様子が見られた。プラズマ変調とレーザートリガーの同期を取らない場合には、直径数 nm から数十 nm のアモルファスホウ素ナノ粒子がこれら液滴から形成された。Fig.5.1.1.2 にその HR-TEM 像を示す。拡大図にあるように、これらは数層の結晶性被膜に覆われており、面間隔及び EELS により h-BN 被膜と判明した。EELS により、粒子本体(ホウ素)と被覆部分 (BN) の組成の違いが分離できた(Fig.5.1.1.3)。

一方、同期を取った場合には、全く異なる形態を持つナノ粒子が現れる (Fig.5.1.1.4)。Fig.5.1.1.4 (a) は内径 100、外径 180nm のアモルファスホウ素の中空構造超微粉であり、外壁が数層の結晶性 BN 皮

膜に覆われているのは Fig.5.1.1.2 と同様であるが、特筆すべきは、内壁も同様に覆われていることである (Fig.5.1.1.4(b))。一般に内部空洞と球状の外形が偏心している傾向が見られる。これら以外に BN ナノコクーン (繭状ナノ物質)、BN ナノカプセルなどの中空構造ナノ物質も、本手法により得られることが分かっている(Fig.5.1.1.5-7)。

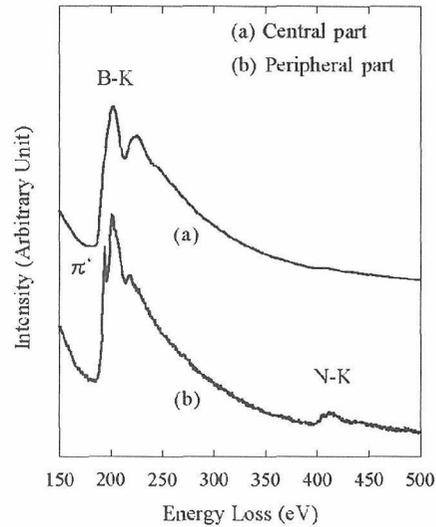


Fig.5.1.1.3 Electron energy loss spectra obtained from the individual fine particles shown in Fig.2.

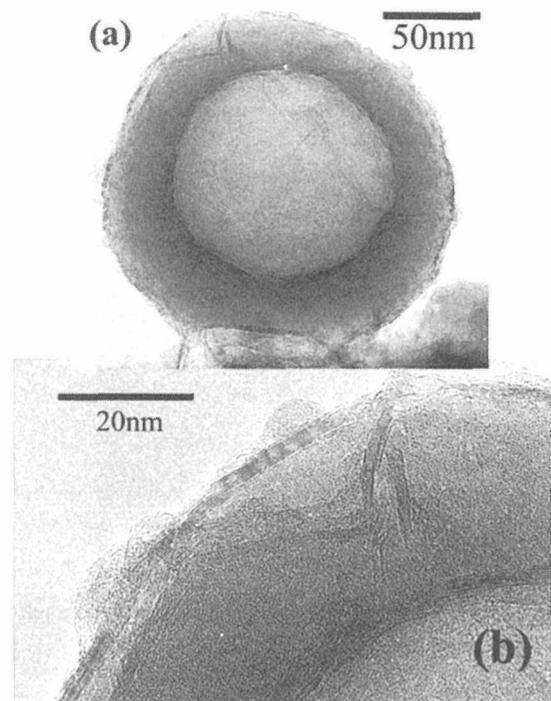


Fig.5.1.1.4 HR-TEM of a hollow nanoparticle of amorphous

boron coated with crystalline BN on both the interior and exterior surfaces, obtained with the synchronization of the laser pulses with the plasma modulation.

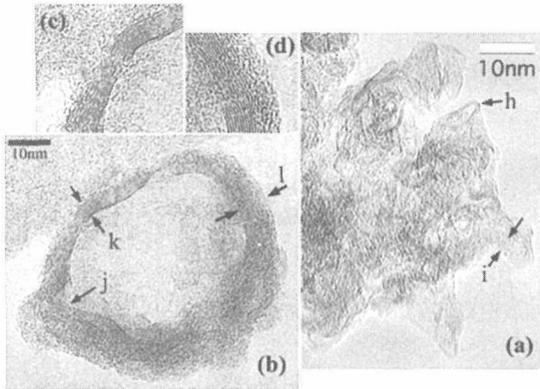


Fig.5.1.1.5 Electron energy loss spectra obtained from the individual fine particles shown in Fig.2.

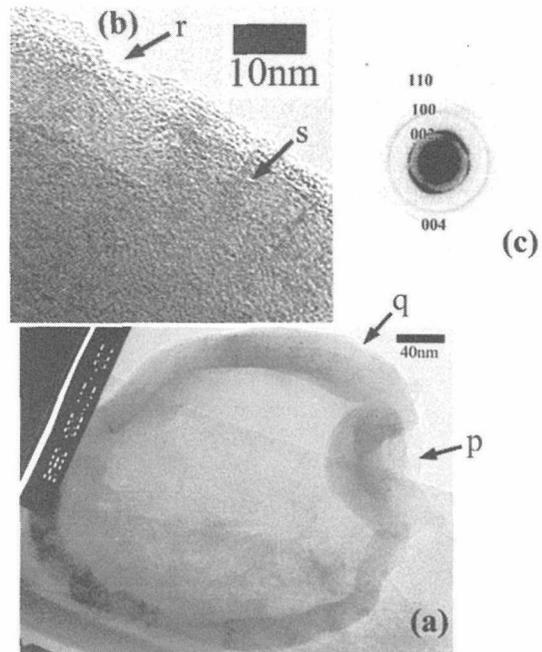


Fig.5.1.1.7 High resolution transmission electron micrograph of (a) a large hollow particle of BN. (b) the enlargement. (c) the electron diffraction pattern.

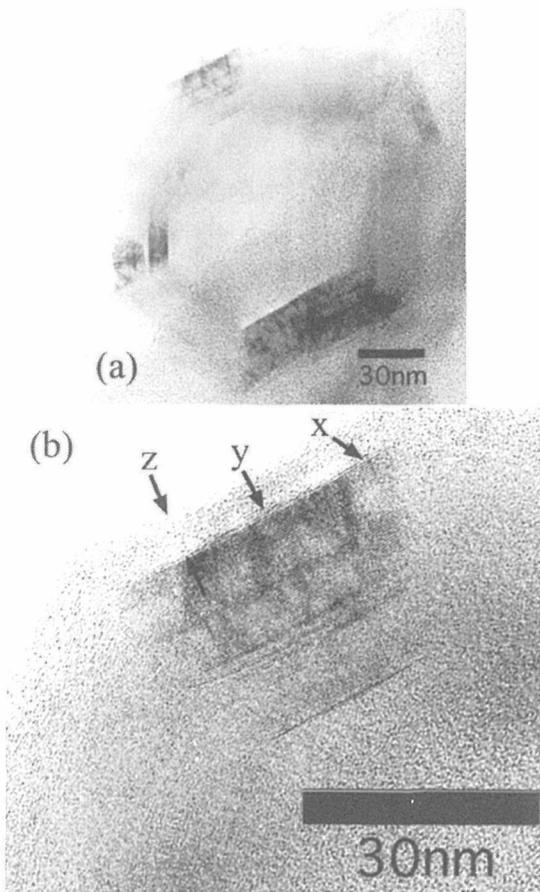


Fig.5.1.1.6 High resolution transmission electron micrograph of (a) a hollow-cored BN nanoparticle of polyhedral shape. (b) the enlargement.

5-1-2 sp^3 結合性 5H-BN ; BN新物質のプラズマアシストCVDによる合成開発^{1,2,3,8}

一般に、 sp^3 結合性結晶には c 軸方向の積層に関して2通りの自由度があるため、多型現象 (polytypism) として知られる結晶型のヴァリエーションが可能である。 c BNでは上記積層周期が3, w BNでは2であるが、ここではプラズマCVD法において表面反応を紫外光励起する手法により、5層周期の sp^3 結合性 5H-BN の合成に世界で初めて成功した。薄膜 x 線解析で求めた六方晶の格子定数は $a=2528 \text{ \AA}$ 、 $c=10.408 \text{ \AA}$ であった (Table 5.1.2.1)。試料表面は光励起表面成長反応を反映して、特有のモルフォロジーを示す (Fig..5.1.2.1)。

h k l	d (Å)	d (observed)	error (%)	comment
0 0 3	3.4690	3.469	0.01	very strong
0 0 6	1.7345	1.757	-1.30	weak, broad
1 0 1	2.1425	2.143	0.00	medium
1 1 1	1.2548	1.244	0.87	medium weak
				weak, broad, observed only after smoothing and back ground reduction
0 0 9	1.1563	1.1512	0.44	
2 0 2	1.0712	1.0708	0.04	weak

Table 5.1.2.1 The analysis of the x-ray diffraction pattern in terms of sp³-bonded 5H structure of BN in which the lattice parameters a and c are 2.528 and 10.407 Å, respectively.

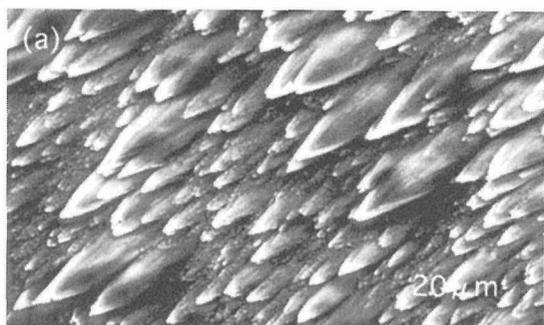


Fig.5.1.2.1 SEM of the surface of a film sample.

5-1-3 プラズマCVDの基礎的研究^{4,6,7,9,10-15,17,18,22-24,26}; CVDダイヤモンドのCVDにおいて(111)面に-CH₃吸着をもたらすエタンと表面負イオン性サイト間のSN₂反応

CVDダイヤモンド(111)面におけるメチル基の吸着がSTM等により確認されている。一方、プラズマCVD環境下においては、ダイヤモンド表面にanionic vacant site(負イオン性サイト)が1.5eV程度の安定化エネルギーで形成されることが分子軌道法により筆者により見いだされている。ここでは、観察されたCH₃吸着をもたらすエタンと表面負イオン性サイト間のSN₂反応を分子軌道法により見だし、検討した。

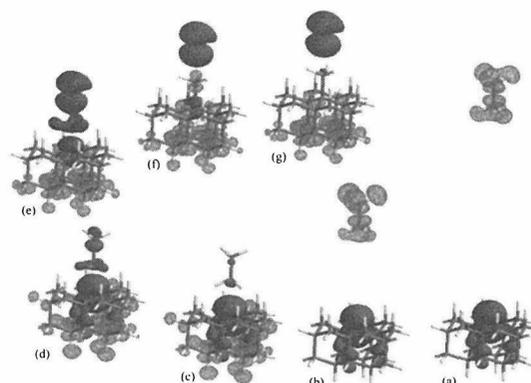


Fig.5.1.3.1 A model reaction (5b), C₂H₆ → C₂H₅-CH₃ + CH₃⁻, was employed to study an SN₂ type surface reaction, C(s)⁻ + C₂H₆ → C(s)-CH₃ + CH₃⁻. The reaction coordinate (RC) was the distance between Ca(ethane) and the surface anionic carbon, C(s)⁻. The solid and mesh surfaces represent the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), respectively. The polarity of the lobes is distinguishable by the two colors. The Ca-Cb axis of ethane was set perpendicular to the diamond surface in this reaction model. The MO calculations were carried out at RHF/PM3 in this model reaction.

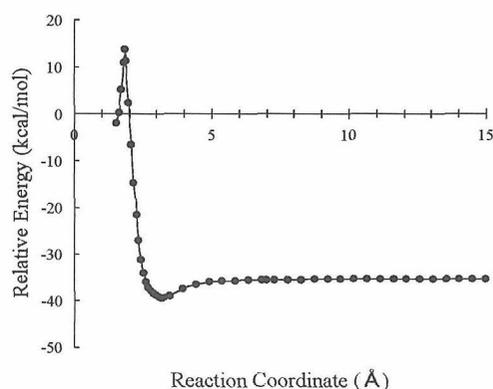


Fig.5.1.3.2 Potential energy surface corresponding to Fig.1 obtained by RHF/PM3 approximation. Relative energy of the system is plotted as a function of the reaction coordinate. The structures were fully optimized except for the reaction coordinate.

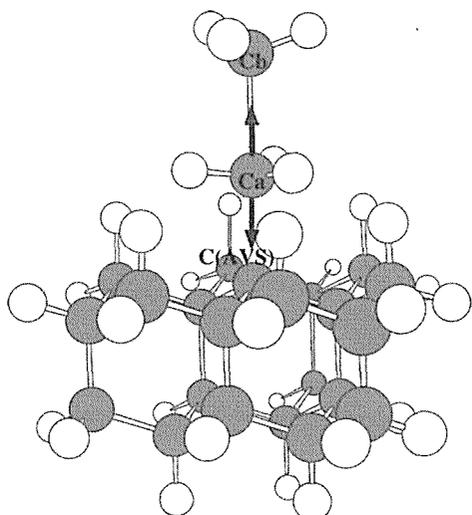


Fig.5.1.3.3 The vibrational mode of the transition state with a unique imaginary frequency of 736 cm⁻¹. Open circles and shaded ones represent hydrogen and carbon atoms, respectively.

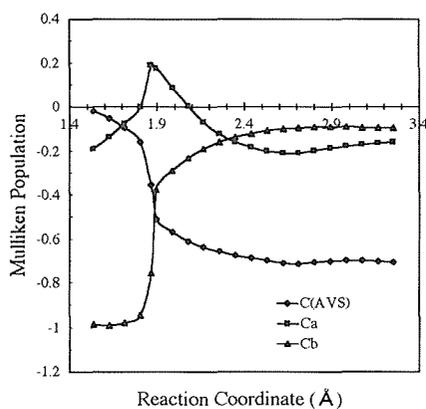


Fig.5.1.3.4 Mulliken charges allocated to the anionic vacant site C(s)-, Ca and Cb atoms of an ethane molecule. They are plotted as a function of the reaction coordinate. TS means the transition state.

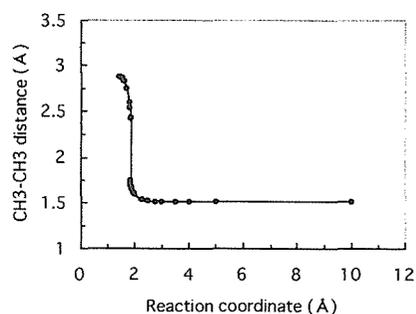


Fig.5.1.3.5 The Ca-Cb bond length of ethane plotted as a function of the reaction coordinate. TS means the transition state.

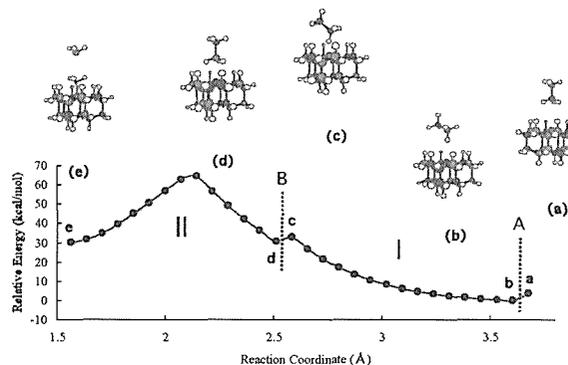


Fig.5.1.3.6 Energy hypersurface for the reaction (5b), $C_{22}H_{27}^- + C_2H_6 \rightarrow C_{22}H_{27}-CH_3 + CH_3^-$, obtained by a series of ab initio MO calculations at RHF/3-21G* level. The reaction coordinate (RC) was the distance between Ca(ethane) and the surface anionic carbon, C(s)-. Selected molecular configurations (a)-(e) are also shown, where RC's are (a) 3.6725 Å, (b) 3.5982 Å, (c) 2.5783 Å, (d) 2.5054 Å, (e) 1.5583 Å.

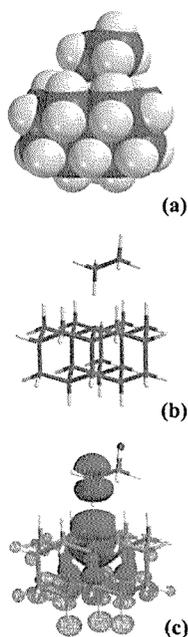


Fig.5.1.3.7 The fully associated configuration of the reactants in the reaction (5b), $C_{22}H_{27}^- + C_2H_6 \rightarrow C_{22}H_{27}-CH_3 + CH_3^-$, obtained by ab initio MO calculations at RHF/3-21G* level, where the RC was 3.8087 Å. Space-filling and tube models are shown in the (a) and (b), respectively. The HOMO and LUMO are also depicted by solid and mesh surfaces in the (c), respectively.

References

- (1) S.Komatsu, W.Yarbrough, and Y.Moriyoshi, *J.Appl.Phys.*81(12), 7798-7805(1997).
- (2) S.Komatsu, *J.Mat.Res.*12(7), 1675-1677(1997).
- (3) J.S.Cross, S.Komatsu, J.Tanaka, M.Mieno, Y.Suetsugu, J.Sakaguchi, Y.Moriyoshi, and W.R.Stephenson, *J.Mat.Sci.*32, 3277-3282 (1997).
- (4) S.Komatsu, K.Okada, S-B Chou, T.Aizawa, H.Shigetani, J.Tanaka, and Y.Sato, *J.Vac.Sci.&Tech. A*,16, 749-753(1998).
- (5) Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ikegami, T. Ishigaki, T. Sato, and Y. Bando, *Thin Solid Films* 316, 178-184(1998).
- (6) S. Komatsu, *J. Vac. Sci. & Technol. A* 16, 3438-3442 (1998).
- (7) K. Okada and S. Komatsu, *J. Appl. Phys.* 84, 6923-6925 (1998).
- (8) S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, *J. Phys. Chem. B* 103, 3289 (1999).
- (9) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 721 (1999).
- (10) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, *J. Mat. Res.* 14, 578 (1999).
- (11) K. Okada, S. Komatsu, *Proc. 14th Inter. Symp. Plasma Chem.* pp.795 (Prague, 1999).
- (12) K. Okada, S. Komatsu, *Proc. 5th Inter. Symp. Sputt. Plasma Proc.* (Kanazawa, 1999).
- (13) K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, *Meter. Res. Soc. Proc.* 593 pp..459 (Boston, 1999).
- (14) S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, *Extended Abst. BANPIS-2000*, pp.49 (2000).
- (15) K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, S. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* 88, 1674 (2000).
- (16) S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.* 79, 188 (2001).
- (17) S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, *J. Appl. Phys.* 89, 8291 (2001).
- (18) K. Okada, T. Aizawa, R. Souda, S. Komatsu, S. Matsumoto, *Diamond Relat. Mater.* 10, 1991 (2001).
- (19) S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, *Proc. Plasma Science Symposium/ The 18th Symposium on Plasma Processing*, pp. 555 (Kyoto, 2001).

(20) S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, Proc. The 6th Int. Conf. Laser Ablation, pp. 216 (Tsukuba, 2001).

(21) S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, Proc. Fine Particle Plasmas: Basis and Applications-Second Workshop on Fine Particle Plasmas-, pp.27 (Toki, 2001).

(22) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, Proc. 25th ICPIG, pp. 279 (Nagoya, 2001).

(23) K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, Proc. 15th Inter. Symp. Plasma Chem. pp.533 (Orleans, 2001)

(24) K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, S. Matsumoto, Meter. Res. Soc. Symp. Proc. 675 W.12.7 (San Francisco, 2001).

(25) S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, to be published April 15 issue of J. Appl. Phys. (2002).

(26) S. Komatsu, K. Okada, M. Moriyoshi, M. Mitomo, “シリコンテクノロジー”, No. 37, pp. 14 (2002).

(27) 小松正二郎、清水禎樹、守吉佑介、岡田勝行、三友護、刊行予定、応用物理 71 巻 4 号、(2002).

5.2 Si₃N₄ と BN の複合粒子の合成

1. 緒論

窒化ケイ素(Si₃N₄)は高温で優れた機械的性質を持つと共に、化学的にも安定であり、高温で利用されるファインセラミックスの基盤的材料として活発な研究が行われ、また実用化の段階にいたっている。一方、窒化ホウ素(BN)も高温で安定であり、耐酸化性に優れており、機械加工性が容易であるという特異な性質も有している。このような代表的な窒化物を複合化することにより、お互いの持つ利点を強調した、より応用性の高いセラミックスを得ようとする試みが20年程前から行われてきたが(1,2)、最近では更にナノスケールでの複合化による研究も活発になっている(3,4)。

また10年程以前からは必ずしもBNとSi₃N₄の複合化にこだわらずに、B-Si-N系を全体として捉えようとする研究が始まり、P-CVD法(5,6)やCVD法(7,8)あるいはプリカーサー法(9,10,11)を用いての合成に関する報告が相次いだ。P-CVD法で作製されたB-Si-N薄膜は光学的には透明、電気的には良好な絶縁体で、対酸化性に優れた非晶質体である(5,6)。またCVD法で得られた非晶質のB-Si-N微粒子は真空中または不活性ガス雰囲気中で1600°Cの処理によりBNとSi₃N₄に分離して結晶化する。プリカーサー法で得られた非晶質体に対する分析結果では、Si₃B₃N₇の組成が報告されているが(9)、この物質は酸化物の助剤を用いて容易に焼結ができ、高温においても非常に安定で対酸化性にも優れている(9,10,11)。

我々はホウ化ケイ素(Si-B)合金を出発原料として、これを直接窒化することで、複合窒化物の合成を試みた(12)。このようにSi-B系の物質を直接窒化して窒化物を得ようとした報告は殆ど無く、わずかにSiをフラックスとしてh-BNの単結晶合成を行った研究が報告されているのみである(13)。

出発物質としては、Si-B系の中で最も安定

な六ホウ化ケイ素(SiB₆)を用い、1気圧の窒素中において、高周波加熱法により1200°Cから2000°Cまでの種々の温度において、窒化物の合成を行った。

2. 合成

Si-B系合金には幾つかの結晶相の存在が報告されているが、我々はもっとも安定で容易に手に入れることができるSiB₆を出発物質として用いた。M.Vlasse(14)らの詳細な構造解析に関する報告によれば、この物質は斜方晶で、単位胞の大きさはa=14.397Å b=18.318Å c=9.91Åであり、単位胞当たり43個のケイ素と238個のホウ素を含んでいる。全体としては、ホウ素12個からなる20面体クラスター及びホウ素とケイ素合わせて14個からなる24面体クラスターがフレームを構成し、それらをホウ素及びケイ素が繋ぐ形をしており、3配位のホウ素特有の巨大で複雑な構造をしている。我々は高純度化学社製の粒径#100、純度99%のSiB₆粉末を使用した。

窒化物の合成は、約200mgの試料(SiB₆)をパイロリティックBN坩堝に入れ、それをカーボンのサセプター中にセットし、周波数が185KHzの高周波加熱炉において行った。加熱時の条件は、油回転ポンプにより減圧した後、高純度の窒素ガスを導入し、昇温中は1.7l/minの流量で1気圧を保持した。

試料のキャラクタリゼーションは粉末X線解析法(XRD)により構造を、電子線プローブ局所分析法により組成を(EPMA)、ミクロな組織に関しては透過電子顕微鏡(TEM)を、さらにホウ素の結合状態に関してはMS-NMRを用いて調べた。

3. 結果

EPMAによる組成分析の結果では、原料のSiB₆粉末中には若干の酸素が観測されたが、1500°Cで窒化処理した試料では酸素のピークは

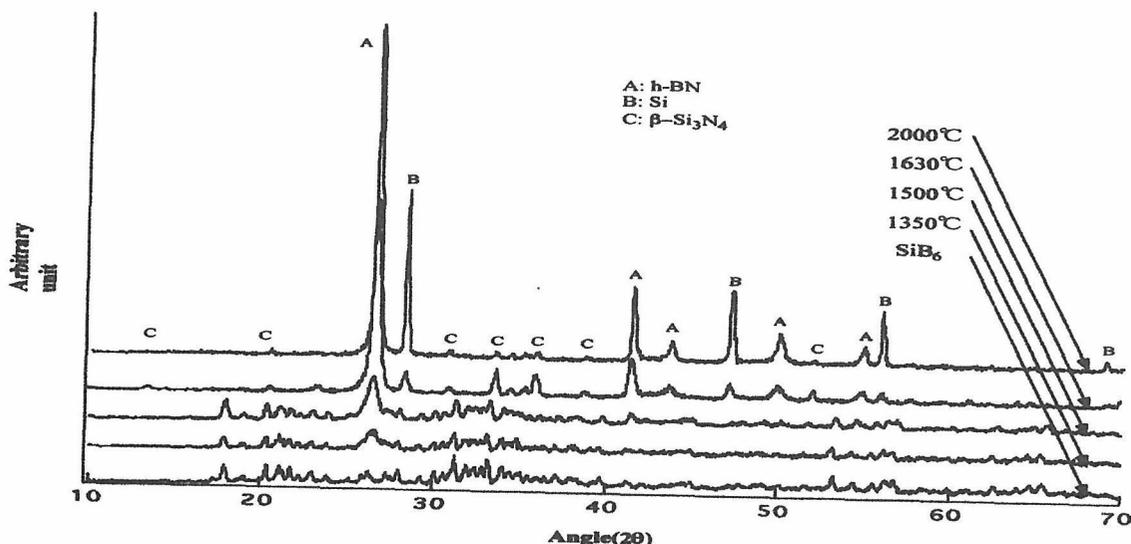


Fig.1 XRD pattern of the resultants nitridized at several temperatures and the SiB_6

消滅し、代わりに窒素のピークが観測されて、窒化が進行していることが確認された。

Fig. 1 に 1350°C、1500°C、1630°C、2000°C で窒化処理を行った試料の XRD 測定の結果を、原料の SiB_6 に対するものと一緒を示した。1350°C で処理した試料の XRD では六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の (002) 回折によるピークがわずかに認められるが、まだ殆どのピークが SiB_6 によるものである。1500°C において処理した試料に於いては、h-BN のピークが次第に大きくなっているが、依然として SiB_6 によるピークが残存している。1630°C で処理した試料では、 SiB_6 のピークは見られなくなり、h-BN 及び $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、さらに Si 単体のピークの存在が認められた。2000°C で処理した試料では、Si 単体のピークが成長し、h-BN と共に主成分をなし、 Si_3N_4 のピーク値はかなり減少している。

これらの試料の微細な組織及び構造について、電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。1350°C 及び 1500°C で処理した試料では SiB_6 粒子の周りに層状で、厚さが数 10nm の h-BN が観測された。1630°C で処理した試料で観察された典型的な粒子の電子顕微鏡写真の明視野像と暗視野像を Fig. 2 a), b) にそれぞれ示した。Fig. 2 a) の写真に見られる粒子の外縁部の黒い帯状部分が h-BN で、

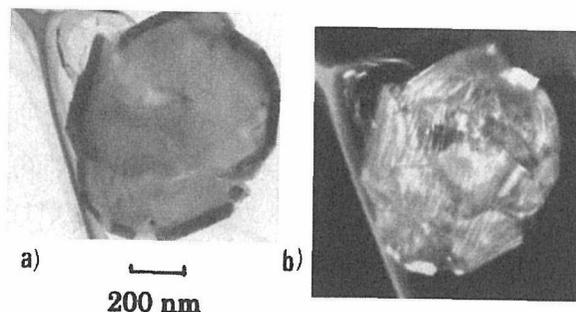


Fig.2 TEM bright a) and dark b) field images of a particle formed in N_2 at 1630°C.

このように、多くの粒子は最外部に層状構造をした h-BN が表面に平行に C 一面を発達させて成長している。Fig. 2 b) の暗視野像に見られるモワレ像の観察から h-BN で囲まれた内部には方位が一定しない幾つかの粒子の存在が見られる。これらの粒子の種類は特定できなかったが XRD で確認されている Si 単体や $\alpha\text{-}$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が混在しているものと推測された。

ホウ素の結合状態を調べるため、 B^{11} の MS-NMR 測定を行った。 SiB_6 の吸収スペクトルはホウ素単体のものと殆ど同じであった。一方、1630°C で処理した試料の吸収スペクトルは XRD の結果から予測されるように h-BN におけるものとほぼ同じであった。このことは窒化処理した

試料に於いては殆どのホウ素が SP^2 の結合をしており、 SiB_6 における結合状態とは根本的に異なっていることを示している。

4) まとめ

Si-B 合金系の物質を 1 気圧の窒素中で誘電加熱法により直接窒化して窒化物合成を試みた。XRD の結果では、加熱温度が約 $1300^{\circ}C$ 位から BN の生成が始まるが、 $1500^{\circ}C$ 位まで原料としての SiB_6 の残存が認められた。約 $1600^{\circ}C$ 以上で SiB_6 は消滅し h-BN 及び $\alpha-Si_3N_4$ と $\beta-Si_3N_4$ 、さらに Si が単体で存在している。さらに高温での加熱においては、 Si_3N_4 は殆ど分解し、単体としての Si が増加している。この方法で合成した h-BN と Si_3N_4 の複合体は非晶質の $Si_3B_3N_7$ から結晶化させた場合の複合体と同様、中心部の Si_3N_4 を包むように h-BN が層状に成長している。ここで合成した粉末を 20MPa, $1700^{\circ}C$ でホットプレスを行ったが、焼結性は良くなかった。文献(4,9)によれば、この非晶質を焼結する際は、酸化物の助剤を加えており、われわれの場合も、焼結性を向上させるには、何か適当な助剤を加える必要があると思われる。

References

- 1) K.S.Mazdiyasi, and R.Rhu, J.Amer.Ceram.Soc., **64**, 415 (1981)
- 2) 磯村敬一郎、福田利明、小笠原一紀、船橋敏彦、内村良治、鉄と鋼, **75**, 1612 (1989).
- 3) 北條純一、J.Jap.Soc.Powd.andPowd.Metall., **45**, 1151 (1998).
- 4) K.Niihara, T.Kusunose, S.Kohsaka, T.Sekine, and Y.-H.Choa, Key Engin.Mater., **161-163**, 527 (1999).
- 5) 中東孝浩、瀬戸口佳孝、桐村浩哉、緒方潔、上條栄治、真空, **31**, 789 (1988).
- 6) M.Maeda and T.Makino, JJou.Appl.Phys., **26**, 660 (1987).
- 7) T.Fukunaga, T.Goto, M.Misawa, T.Hirai, and K.Suzuki, J.Non-Cryst.Sol., **95-96**, 1119 (1987).
- 8) M.Uehara, K.Eto, H.Maeda, and J.Hojo, J.Jap.Soc.Powd.andPowd.Metall., **47**, 396 (2000)
- 9) H.-P.Baldus, O.Wagner, and M.Jansen, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **271**, 821 (1992).
- 10) H.-P.Baldus, and G.Passing, in Advanced Structural Fiber Composites edited by P.Vincenzini (Techna Srl), 125 (1995).
- 11) D.Heinemann, W.Assenmacher, W.Mader, M.Kroschel, and M.Jansen, J.Mater.Sci., **14**, 3746 (1999).
- 12) Y.Uemura, T.Nishimura, T.Satho, and M.Tansho, Key Engin.Mater., **206-213**, 1137 (2002).
- 13) T.Ishii and T.Sato, J.Cryst.Growth, **61**, 689 (1983).
- 14) M.Vlasse, G.A.Slack, M.Garbauskas, J.S.Kasper, and J.C.Viala, J.Sol.Stat.Chem., **63**, 31 (1986).

第6章 計算科学的手法による窒化ケイ素の機械・熱特性の研究

6.1 はじめに

窒化ケイ素単結晶の機械特性や熱物性については不明な点が多い。これは、窒化ケイ素では大きな単結晶を作ることが難しいことから、物性測定の多くは焼結体を用いて行われているためである。さらに、酸化物焼結助剤を添加した液相焼結により焼結体が製造されるため、通常は焼結体中に5～10%の酸窒化物の粒界相を含むことも物質本来の物性測定を難しくしている原因となっている。例えば、多結晶の焼結体に関してヤング率や破壊靱性値は数多く測定されているが、単結晶の基本物性である弾性定数や特定の結晶面に関する破壊靱性値の測定は少ない。コンピュータを用いた原子シミュレーションは実験による物性測定が難しい場合に優れた手法である。本章では、窒化ケイ素の亀裂進展、せん断変形、引張変形、熱伝導に関して分子動力学法(MD)を用いたシミュレーションによる解析結果を述べる。

6.2 分子動力学法

分子動力学法は、原子間に働く力から時々刻々と変化する原子の運動を計算して、そのデータを統計処理することにより熱力学的性質、動的性質、光学的性質などの物性が計算できる手法である。ここで最も重要なのは原子間に働く力の計算であり、その手法の違いから古典分子動力学法と第一原理分子動力学法がある。古典分子動力学法では原子間の相互作用を材料の実験データなどにフィッティングした簡単な関数で表現するものであり、力の計算が簡単のため大規模で長時間の計算(百万個、ナノ秒程度)が可能である。一方、高温高压状態や配位数の変化など関数をフィットした状態から逸脱した条件では信頼性が低下する欠点がある。これに対して、第一原理分子動力学法ではあらゆる状態における原子間相互作用を計算できるメリットがあるが、古典分子動力学法に比べて数千から数万倍の計算時間がかかるため適用できる対象は限られており、数百個のモデルが限界である。このように、両者は計算対象の特徴により使い分ける必要がある。本研究では、大規模計算が必要な亀裂進展、せん断変形、熱伝導に対しては古典分子動力学計算を用い、数十パー

セントの大規模変形を伴う理想強度の計算に対しては第一原理分子動力学法を適用した。

6.3 古典MDによる機械特性計算

6.3.1 原子間相互作用

古典分子動力学計算に用いた原子間相互作用はVashishtaら¹⁾が提案したものをを用いた。系のエネルギー(E)は、2体間($V_{ij}^{(2)}(r_{ij})$)および3体間($V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$)の和として、

$$E = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i, j < k} V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) \quad (1)$$

の式で記述される。ここで、 i, j, k を原子の番号、 r_{ij} は ij 結合の長さ、 θ_{jik} は ij 結合と ik 結合の間の角度である。2体および3体の関数形は、

$$V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = A_{ij} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{\eta_{ij}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp \left(-\frac{r_{ij}}{r_{s1}} \right) - \frac{\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2}{2r_{ij}^4} \exp \left(-\frac{r_{ij}}{r_{s4}} \right) \quad (2)$$

および

$$V_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = B_{jik} \exp \left(\frac{l}{r_{ij} - r_c} + \frac{l}{r_{ik} - r_c} \right) \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^0) \quad (3)$$

で示され、 $A, \sigma, \eta, Z, r_{s1}, \alpha, r_{s4}, B, l, r_c, \theta^0$ は関数形を決めるパラメータであり、Vashishtaらが窒化ケイ素に対して提案した値¹⁾を用いた。この原子間相互作用は、結晶および非晶質の窒化ケイ素のMD計算に用いられ、格子定数、弾性定数、フォノンの状態密度、比熱等の熱力学データが計算され、実験と良い一致を示している。^{2),3)}

6.3.2 弾性定数

弾性定数 C_{ij} は全エネルギー E を微小ひずみで微分することにより、

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \quad (4)$$

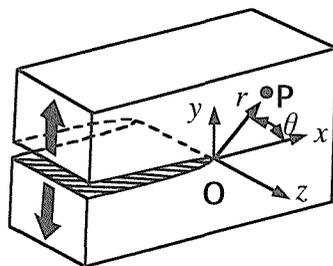


Fig. 6.1 Model of mode I fracture.

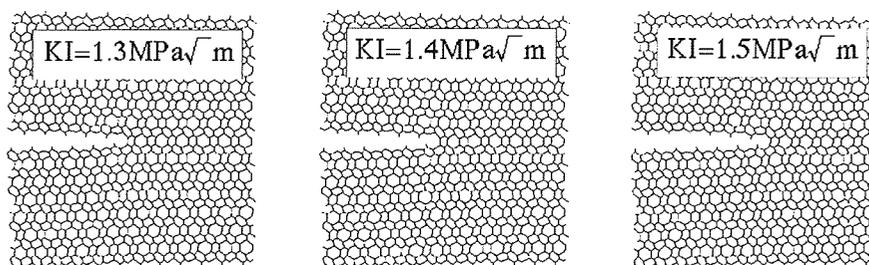


Fig. 6.2 Cracks with different values of K_I .

Table 6.1. Elastic constants of α and β - Si_3N_4

	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
C_{11} (GPa)	593	591
C_{12} (GPa)	179	182
C_{13} (GPa)	165	162
C_{33} (GPa)	579	690
C_{44} (GPa)	174	189

で表される。ここで、 ϵ_i と ϵ_j は微小ひずみであり、 V はモデルの体積である。従って、系の全エネルギーをひずみで微分することにより弾性定数が求められる。

弾性定数の計算には224原子からなるセルを用いた。セルの大きさは $S_x = 1.52$ nm, $S_y = 1.32$ nm, $S_z = 1.16$ nmであり、周期境界条件を用いた。セルの大きさを変えることにより、 10^{-3} 程度のひずみ ϵ_i, ϵ_j を与えて式(1)により E を計算して、 E の最小点を求めた。次に、最小点近傍にて E を ϵ_i, ϵ_j に関して数値微分することにより C_{ij} を計算した(表6.1)。計算した弾性定数の多くは報告されている第一原理計算や実験値^{4),5)}と近い値であった。本研究の以下の解析においては、ここで計算した弾性定数を用いて計算を行った。

6.3.3 亀裂進展と破壊靱性値

亀裂進展のシミュレーション⁶⁾⁻⁹⁾では、図6.1に示す様に線形弾性理論に基づいて初期亀裂を導入した後、原子をMDを用いて緩和することにより亀裂の進展挙動を調べた。図6.2に β - Si_3N_4 のプリズム面(10 $\bar{1}0$)を亀裂が走る場合の計算結果を示す。 K_I 値が $1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ より小さい場合は緩和により亀裂は初期位置から後退し、 K_I 値が $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の場合は緩和によって亀裂先端は動かずに初期配置のままであった。一方、これよりも K_I 値が大きい場合は緩和により亀裂は進展した。緩和により亀裂が進展し始める K_I の値をシミュレーション手法による応力拡大係数と定義すると、 β - Si_3N_4 のプリズム面は約 $1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と計算された。同様の手法で計算した α および β - Si_3N_4 の破壊靱性値を表6.2に示す。このように、分子動力学計算を使えば実験的には難しかった特定の面の破壊靱性値を求めることができる。

Table 6.2. Fracture toughness of single crystal Si_3N_4

	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
Prism plane (10 $\bar{1}0$)	$1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$	$1.7 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$
Basal plane (0001)	$1.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$	$1.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$

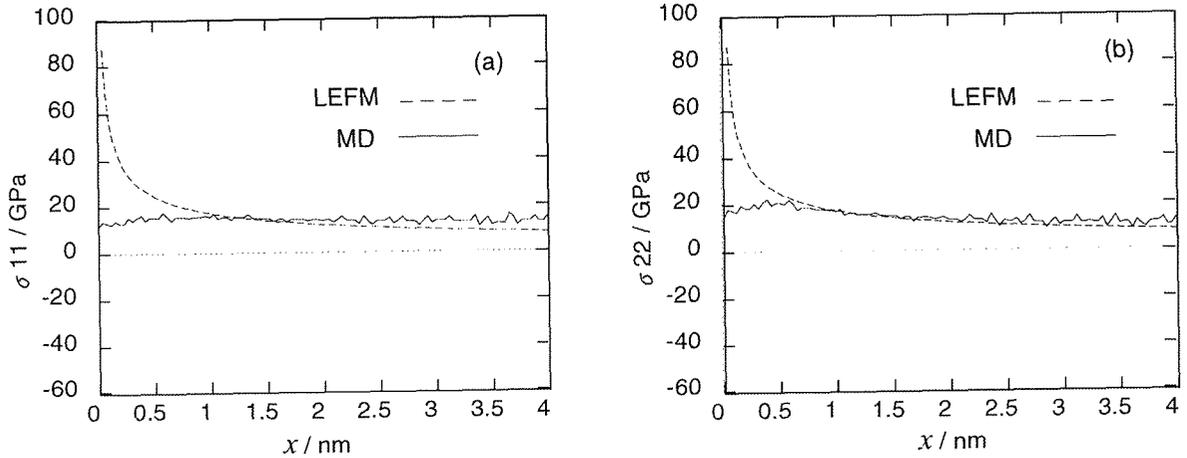


Fig. 6.3 Stress distribution near the crack tip for (a) σ_{11} and (b) σ_{22} .

6.3.4 亀裂先端の応力分布

上記の β - Si_3N_4 のプリズム面の亀裂進展のシミュレーションにおいて、亀裂が進展し始める状態 ($K_I = 1.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) における亀裂先端の応力分布を原子応力より計算した。MDモデル中の小さな体積中の応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ はビリアル定理より次のように定義できる。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial E_{V_0}}{\partial x_\alpha^i} x_\beta^i + \sum_{i \in V_0} m_i v_\alpha^i v_\beta^i \right) \quad (5)$$

ここで、 m_i は i 原子の質量、 x_α^i 、 x_β^i 、 v_α^i 、 v_β^i は α 、 β ($\alpha, \beta = x, y, z$)軸方向の位置と速度、 V_0 は体積、 E_{V_0} は V_0 中の原子の全エネルギーである。図6.3に亀裂先端のMD計算による応力分布および線形弾性解に基づく値(LES)を示す。 σ_{11} および σ_{22} の応力分布では、亀裂先端から1nmの領域ではLESよりも小さく15~20GPaの一定値をとり、1nmより大きい範囲ではLESと同程度の値となった。今回評価しているのが亀裂のごく近傍の数nmの範囲であり、数十GPaのオーダーの応力集中がおこっている領域であることを考慮すると、MD計算の結果は亀裂近傍の応力集中をよく表現している。そもそも、亀裂先端の数原子の範囲では応力そのものの計算が曖昧になってしまうため、応力に基づく評価よりはMD計算による原子の配置や結合から評価して亀裂の状態を判断する方が得策である。このように、MD計算を用いても応力の計算は可能であり、対象物の力学的特性を探る際に有効である。

6.3.5 せん断変形

窒化ケイ素のせん断変形におけるすべり面に関して、 α 型の一次すべり系は $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ ¹⁰⁾と $\{10\bar{1}1\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ ¹¹⁾の2つの説があり十分有力な結論がもたらされていない。一方、 β 型に関しては、 $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ が一次すべり系であり、これに加えて $\{10\bar{1}0\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ の二次すべり系が存在するという程度統一的な見解が得られている¹²⁾。ここでは、分子動力学計算を用いてこれらのすべり系のせん断強度とすべり変形挙動を調べた¹³⁾⁻¹⁸⁾。

β - Si_3N_4 の $\{10\bar{1}0\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ せん断変形下における原子配列のスナップショット、応力ひずみ曲線およびエネルギーひずみ曲線を図6.4に示す。スナップショットの最上段の図は y 方向から見た原子配置であり、中段および下段の図は完全結晶と配位数が異なる原子のみを示しており、転位の発生やすべりの様子がわかる。ここで、中段は y 方向、下段は z 方向から見た図である。17.6%のひずみで左側から転位が発生し、転位の移動によりすべりが起こっていることがわかる。転位芯の幅は約0.8 nmであった。応力ひずみ曲線はこれに対応しており、転位が発生するまでは弾性的に変形し、応力18.5GPaで転位が発生して応力が急落した。転位が抜けたあとは再び弾性的な挙動が観察された。一方、明確な転位が観察されなかった例として、 α - Si_3N_4 の $\{10\bar{1}1\} \langle 1\bar{2}10 \rangle$ がある(図6.5)。せん断変形を与えると応力が25GPaまで弾性的に変化し、その後応力およびエネルギーが急激に低下しているのがわかる。こ

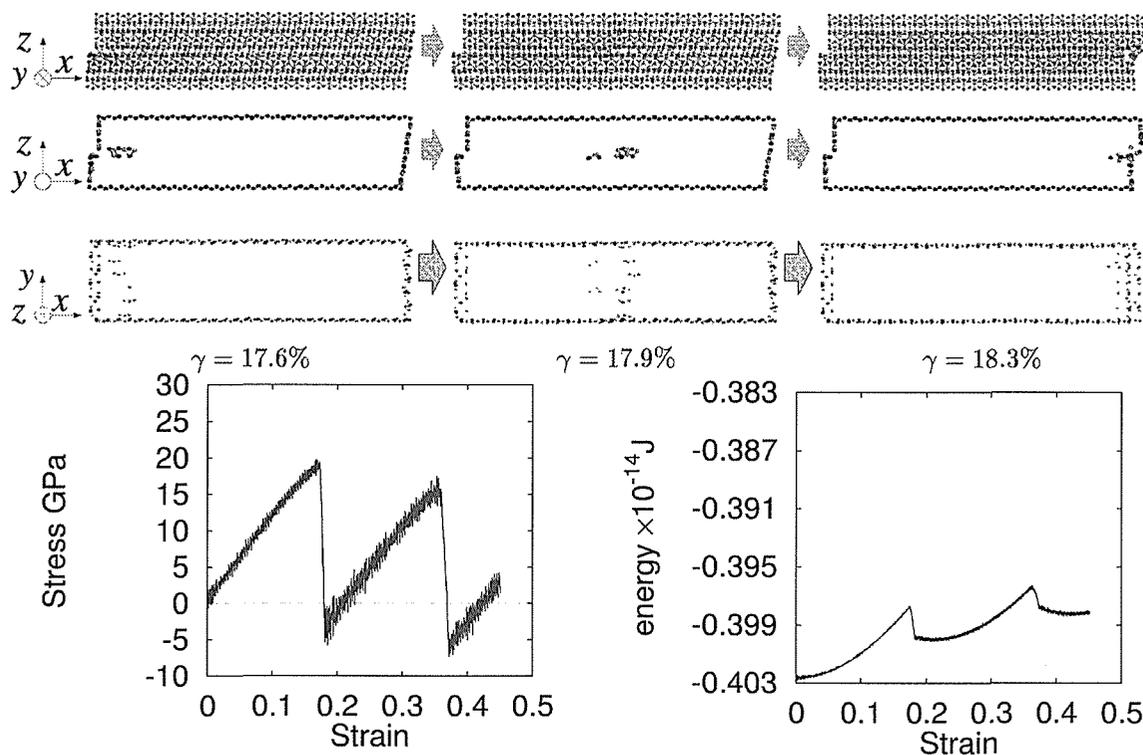


Fig. 6.4 Snap shot, stress strain curve, and energy of shearing deformation for β - Si_3N_4 .

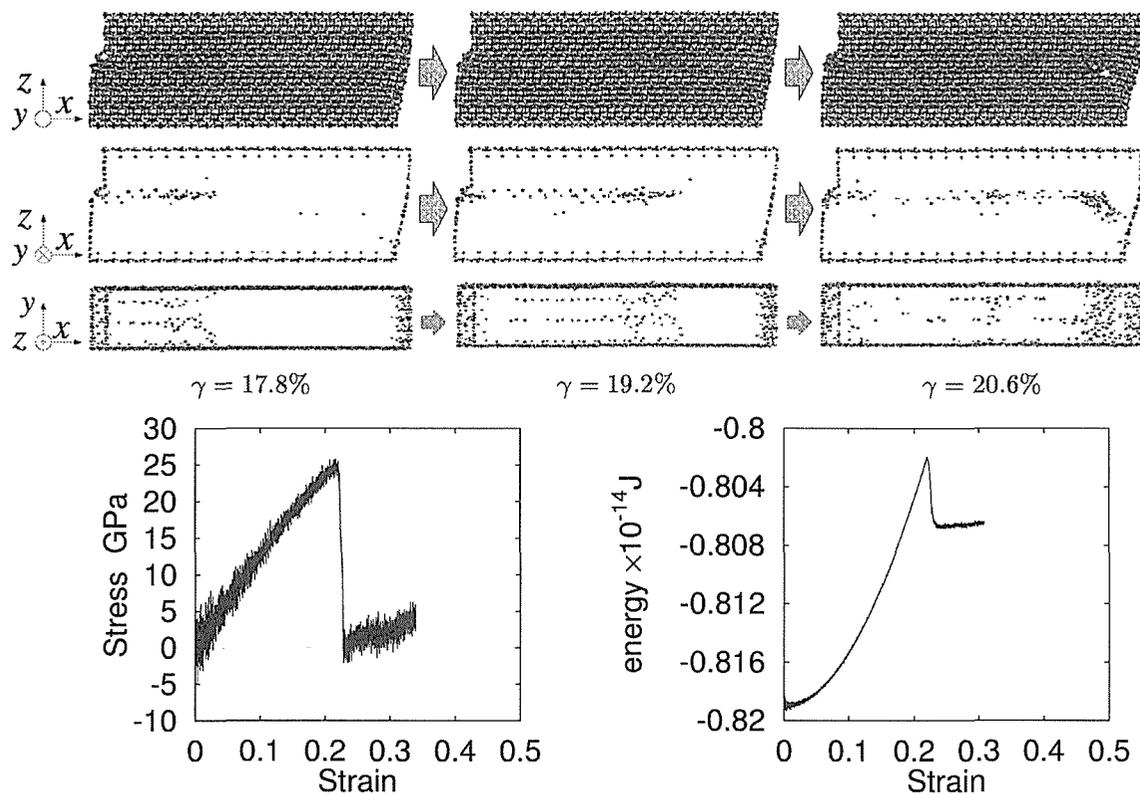


Fig. 6.5 Snap shot, stress strain curve, and energy of shearing deformation for α - Si_3N_4 .

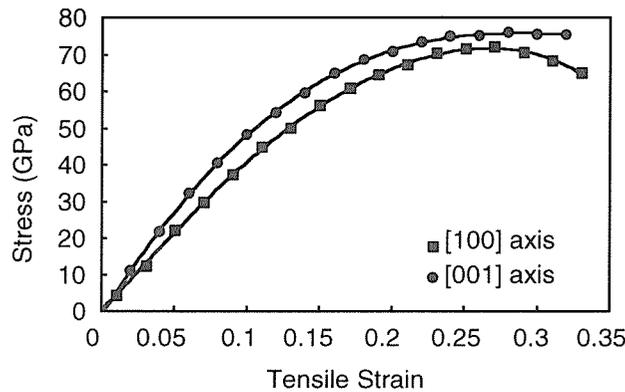


Fig. 6.6 Stress strain curve of β - Si_3N_4 calculated by *ab initio* MD.

これは脆性的な破壊が起こっているものと考えられ、この変形過程ではすべり方向に対する延性的な変形は見られなかった。このように、MD計算はせん断変形時にすべりやすい面を推定するのに有効である。

6.4 第一原理MDによる機械特性計算

古典分子動力学計算は、常温常圧に近い条件では有効な計算手法であるが、著しく異なる条件下ではポテンシャルのフィッティングが行われていないことが多いため計算結果が正しいかどうかの保証はない。一方、第一原理分子動力学法はこのような極限状態における計算においても有効であり、窒化ケイ素の諸特性を第一原理計算によって評価する研究が近年行われるようになってきており、格子定数、電子構造、弾性定数などが調べられている。しかし、機械的な特性については幾つかの重要な特性がまだ調べられていない。そのひとつが理想引張り強度である。ここでは、 β 型窒化ケイ素の理想引張り強度を第一原理計算により求めた^{19),20)}。

本計算では密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学法を用いた。 β 型窒化ケイ素の28個の原子からなる直方体スーパーセルを初期構造とし、 x 方向([100])または z 方向([001])に単軸引張りひずみを負荷した。ひずみの増分は1から2%とし、ひずみを加えたあとは構造を緩和して、その後次に次のひずみを負荷した。得られた応力ひずみ曲線を図6.6に示す。理想引張り強度は[100]、[001]それぞれの方向で、72GPa、75GPaと評価できる。ひずみが最大応力を示す値を超えると応

力は減少に転じ、結晶が不安定になることを示している。ここで計算された引張り強度は通常の窒化ケイ素焼結体の強度の実験値(400MPa ~ 2GPa)に比べ非常に大きな値となっている。これは本計算がまったく理想的な条件で評価したのに対して、実験では欠陥が少なからず含まれていることによる。さらに、応力ひずみ曲線から求めた弾性定数は既に報告されている実験結果および他の第一原理計算結果と良く一致しており、本解析の有効性が示される。近年、Liら²¹⁾は同様の解析法を炭化ケイ素に適用し、50.8GPaの値を得ておりこれは、精密な実験値53.5GPaと良く一致している。このように本手法は理想引張り強度を求める手段として有効である。

6.5 古典MDによる熱伝導率計算

窒化ケイ素は絶縁体であり、主に格子振動(フォノン)により熱を伝えるため、古典分子動力学計算により熱伝導率を計算することが可能である。Green-Kuboによれば、熱伝導率 κ は以下のように平衡系の熱流束ベクトル $\mathbf{S}(t)$ ゆらぎの減衰より求めることができる²²⁾。例えば x 方向の熱伝導率は

$$\kappa_x(T) = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^\infty dt \langle S_x(0) S_x(t) \rangle \quad (6)$$

と計算される。ここで、 k_B 、 V 、 T は、それぞれ、Boltzmann定数、系の体積、温度である。また熱流束ベクトル $\mathbf{S}(t)$ は、分子動力学計算により以下のよう

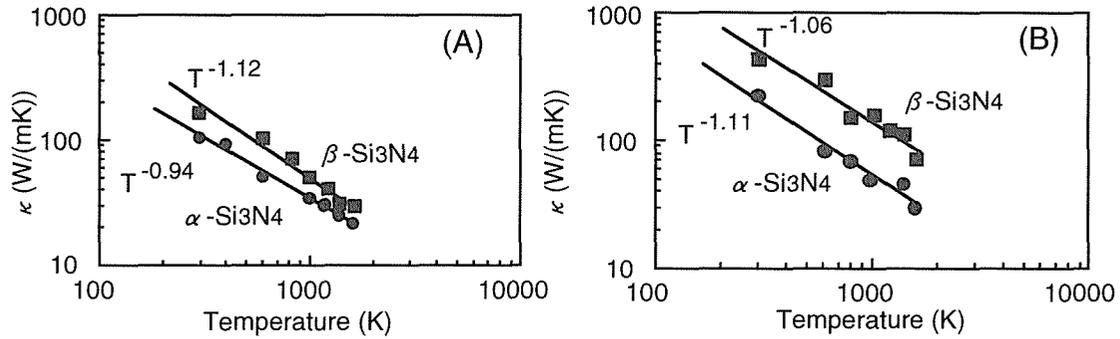


Fig. 6.7 Ideal thermal conductivity of α - and β -Si₃N₄ for (A)*a*-direction and (B)*c*-direction.

に求めることができる。

$$S(t) = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i \tilde{E}_i = \sum_i \mathbf{v}_i \tilde{E}_i + \sum_{i,j,i \neq j} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) \mathbf{r}_{ij} \quad (7)$$

ここで、 \mathbf{r}_{ij} は j i 原子間のベクトル、 \mathbf{F}_{ij} は i 原子が j 原子から受ける力を表している。また、 \tilde{E}_i は次の通りである。

$$\tilde{E}_i = E_i - \bar{E}_i \quad (8)$$

ここで、 E_i は i 原子のポテンシャルエネルギーで、 \bar{E}_i はその時間平均である。 E_i および \mathbf{F}_{ij} は、Vashishtaら¹⁾が提案したポテンシャルを用いて計算した。

総原子数が 672 ~ 1008 個の α 型 β 型窒化ケイ素のモデルを用い、熱伝導率の温度依存性について検討した²³⁾。ここで a 軸方向 ($[2\bar{1}\bar{1}0]$) を x 軸、(c 軸方向 $[0001]$) を z 軸とした。熱流束は NVE アンサンブルを定義した分子動力学計算の結果より求めた。シミュレーション時間はケースによって異なるが、3.06 ns もしくは 4.08 ns とした。なお、熱流束時間相関関数の積分は相関が十分小さくなった時点で打ち切った。

以上のようにして計算した熱伝導率を図 6.7 に示す。 α 型、 β 型とも温度の上昇と共に熱伝導率が下がる傾向がみられ、その傾きも理論的な変化率である T^{-1} に近くなっている。また、 α 型と β 型との比較では、 a 軸、 c 軸とも α 型の熱伝導率が β 型のそれよりも低くなっており、特に c 軸に関してはこの傾向が顕著である。 a 軸と c 軸との比較では、 α 型、 β 型とも c 軸の熱伝導率は a 軸のそれよりも高くなっている。これは c 軸の方が a 軸に比べて弾性定数が高く、また結晶の積層も比較的単純なためフォノンが進展しやすいことが原因と考えられる。 β 型の実験²⁴⁾でも c 軸の方が熱伝導率は高くなっており、実験結果と一致する。

β 型の実験値^{24)–26)}と本計算結果との比較²³⁾(表 6.3)では、 a 軸、 c 軸、平均値とも計算結果は実験値をやや上回っている。これは、計算が理想的な結晶構造に対して行われているのに対して、実験では格子欠陥や不純物がわずかながら含まれており、その影響で熱伝導率が下がっていると考えられる。

6.6 おわりに

分子動力学法を用いることにより、窒化ケイ素単結晶の弾性定数、亀裂進展挙動と破壊靱性値、せん断変形時の主要なすべり面、理想引張強度、熱伝導率が計算できることを示した。欠陥の少ない大きな窒化ケイ素単結晶を合成することは難しいため、これらはいずれも実験で測定することは困難な物性であり、計算科学的手法の有効性が示された。

Table 6.3. Thermal conductivity of β -Si₃N₄ at 300 K (W/(mK)).

		<i>a</i> -axis	<i>b</i> -axis
Anisotropic (single crystal)	MD	170	450
	Experiment ²⁴⁾	69	180
Isotropic (polycrystal)	MD-average	215-263	
	Slack	77-250	
	Experiment ^{25),26)}	120-142	

文献

1. R. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, and I. Ebbsjö, "Amorphous Insulators and Semiconductors," Ed. by M.F.Thorpe and M.I. Mitkova, Kluwer, Dordrecht, (1996) pp. 151-213.
2. A. Nakano, R.K. Kalia, and P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3138-41 (1995).
3. A. Nakano, R.K. Kalia, and P. Vashishta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, [2] 433-36 (1998).
4. J. A. Wendel and W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.*, **97**, [7] 5048-5062 (1992).
5. W-Y Ching, Y-N Xu, J. D. Gale, and M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, [12] 3189-96 (1998).
6. N.Hirosaki, S.Ogata, and H.Kitagawa, *Material Science Research International*, **5**, [4] 253-257 (1999).
7. N.Hirosaki, S.Ogata, and H.Kitagawa, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **24**, [2] 257-260 (1999).
8. N. Hirosaki, S. Ogata, and H. Kitagawa, *Ceramic Transactions*, **118**, 71-78 (2000).
9. N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, and H. Kitagawa, *Mat. Sci. Eng. A*, accepted.
10. K. Niihara and T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1952-60 (1979).
11. H. Suematsu, J.J. Petrovic, and T.E. Mitchell, *Mat. Sci. Eng.*, **A209** 97-102 (1996).
12. K. Kawahara, S. Tsurekawa, and H. Nakashima, *J. Japan Inst. Metals*, **60**, [6], 582-558 (1996).
13. S. Ogata, H. Kitagawa, N. Hirosaki, and H. Yasumoto, *Materials Transactions, JIM*, **40-11**(1999), 1262-1268.
14. S. Ogata, H. Kitagawa, N. Hirosaki, and H. Yasumoto, *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, (1999), 1025-1030. (ed. Y.Furukawa, Y.Mori, and T.Kataoka The Japan Society for Precision Engineering, Tokyo, 1999.)
15. 尾方成信, 北川浩, 広崎尚登, 安本弘昭, 日本機械学会 1999 年度年次大会講演会講演論文集, 99-1(1999), 47-48.
16. 尾方成信, 北川浩, 広崎尚登, 畑中祥成, 梅津崇, 日本機械学会第 12 回計算力学講演会講演論文集, 99-5(1999), 35-36.
17. 尾方成信, 北川浩, 広崎尚登, 安本弘昭, 材料, **49-3**(2000), 257-262.
18. S.Ogata, H.Kitagawa, N.Hirosaki, Y.Hatanaka, and T.Umezu, *Computational Materials Science*, in print.
19. S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer, and H. Kitagawa, *Phy. Rev. B* **64**, 172102 (2001).
20. S.Ogata, H.Kitagawa, and N.Hirosaki, *Proceedings of the 10th international conference of fracture*, 2001.
21. W. Li and T. Wang, *Phys. Rev. B* **59**, 6 3993-4001 (1999).
22. R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *statistical Physics II*, Springer, Berlin, (1985), pp 194.
23. N. Hirosaki, S. Ogata, C. Kocer, H. Kitagawa, and Y. Nakamura, *Phys. Rev. B*, in print.
24. B. Li, L. Pottier, J. P. Roger, D. Fournier, K. Watari, and K. Hirao, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1631-1639 (1999).
25. N. Hirosaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata, Y. Akimune, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2878-82 (1996).
26. H. Hayashi, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, and K. Itatani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [12] 3060-62 (2001).

第7章 焼結と粒成長理論に関する研究

7.1 表面・粒界エネルギーによって駆動される物質移動

セラミックスの焼結と粒成長理論は戦後まもなく構築された。しかし、従来理論は結晶粒界エネルギーが考慮されていないことや、焼結モデルのネック形成が疑問であること、表面エネルギーが固体内にポテンシャル勾配を作ることなど多くの疑問があり、最近の進んだ焼結技術に合わなくなった。そこで、焼結と粒成長理論の再構築を試みた（一部は、前無機材質研究所研究報告書第96号「窒化けい素に関する研究」に報告した）。

ここで検討する新しい理論の基本は、系の過剰エネルギー ΔG が(1)式に従って、物質の移動 dv/dt を駆動するとするものである。

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

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)^{-1} = \int_{sys} \left(\frac{a_m}{\lambda_x} \right) dv / \int_{sys} dv$$

ここで、 D_x は拡散定数、 a_x と a_m は有効および平均拡散断面積、 λ_x は拡散距離である。拡散経路の項(a_x/λ_x)は平均拡散断面積/拡散距離を体積につき調和平均をとる^{1,2}。

本報告では、この自由エネルギー理論を用いた2球粒子の焼結挙動のシミュレーション、粒成長の局在化現象、多球粒子におこる粒成長（オストワルト粒成長）の新理論について報告する。

7.2 接合する2球粒子の焼結と粒成長^{3,4,5}

7.2.1 焼結と粒成長のモデル

粒界で接合する2球粒子を用いて、焼結初期におこる焼結と粒成長をモデル化する(図7.1)。焼結では2粒子の体積は一定で、粒界が拡張する。粒成長では粒界が一定で、粒子間で物質移動がおこるとする。モデルの各パラメーターは、 r は球半径、 x は球中心と粒界との距離、 s は表面積、 ϵ_s と ϵ_{gb} は表面と粒界エネルギーである。

ここでは、すべてのパラメーターを(2)式で示すように無次元化して、以後の計算をする。

$$R_0 = \frac{r_{02}}{r_{01}}, R_{1,2} = \frac{r_{1,2}}{r_{01,02}}, X_{1,2} = \frac{x_{1,2}}{r_{1,2}}, \alpha = \frac{\epsilon_{gb}}{\epsilon_s} \quad (2)$$

ここで、 R_0 は初期の粒径比である。

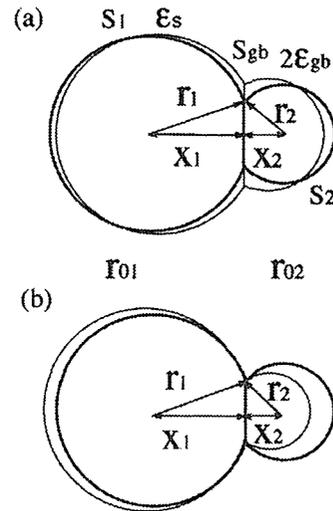


Figure 7.1 Models for (a) sintering and (b) grain growth.

7.2.2 焼結速度式

系の無次元化したエネルギー Ψ は、

$$\Psi = \frac{\{ \epsilon_s (s_1 + s_2) + 2\epsilon_{gb} s_{gb} \}}{4\pi\epsilon_s (r_{01}^2 + r_{02}^2)} \quad (3)$$

$$= \frac{R_1^2 (1 + X_1) + R_0^2 R_2^2 (1 + X_2) + \alpha (1 - X_1^2)}{2(1 + R_0^2)}$$

であり、粒界の拡張($X_{1,2}$ の減少)により最小値 Ψ_{min} を持つ。このとき系は平衡になるので、2球粒子は過剰なエネルギー $\Delta\Psi = \Psi - \Psi_{min}$ を保有する。これが焼結の粒成長を駆動する。 V_m をモル体積として、系のモルあたりの過剰エネルギー ΔG は

$$\Delta G = \frac{3\epsilon_s V_m}{r_{01}} \Delta\Psi (1 + R_0^2) / (1 + R_0^3) \quad (4)$$

となり、また、拡散経路の項は(1)式を図7.1の2球粒子について積分して計算する³。

$$\left(\frac{a_r}{\lambda_r}\right) = 16\pi r_{01} g_d \quad \frac{dv}{dt} = 2 \times 4r_{01}^2 \frac{dr_{01}}{dt} \quad (9)$$

$$g_d = (1 + R_0^3) \left[\frac{R_1^2}{(1 - X_1^2)^{1/2}} \{4(1 - X_1^2)^{3/2} + 6X_1^2(1 - X_1^2)\}^{1/2} \right. \\ \left. + 6X_1 \arcsin X_1 + 3\pi X_1 \right] + \frac{R_0^2 R_1^2}{(1 - X_2^2)^{1/2}} \{4(1 - X_2^2)^{3/2} \\ + 6X_2^2(1 - X_2^2)^{1/2} + 6X_2 \arcsin X_2 + 3\pi X_2 \} \quad (5)$$

また、焼結の物質移動量は粒界の拡張量で、

$$\frac{dv}{dt} = - \frac{2\pi r_{01}^3 R_1^2 \{R_1(1 - X_1) + R_0 R_2(1 - X_2)\}}{(2 - X_1)} \frac{dX_1}{dt} \quad (6)$$

である。計算の詳細^{3,4,5}は省略するが、(1),(3)~(6)から、焼結の速度式は、

$$\frac{dX_1}{dt} = - \left(\frac{3\varepsilon_s D_s V_m}{\pi RT} \right) \frac{8\pi}{r_{01}^3} \times \\ \frac{(1 + R_0^2)(2 - X_2)\Delta\Psi g_d}{(1 + R_0^3)R_1^2 \{R_1(1 - X_1) + R_0 R_2(1 - X_2)\}} \quad (7)$$

となる。

7.2.3 粒成長速度式

粒成長の過剰エネルギーは系の表面と粒界エネルギーの平均からの変位を体積について平均化した値で求められる^{3,4,5}。すなわち、

$$\Delta G = \frac{r_{01}^3}{r_{01}^3 + r_{02}^3} \phi_1 + \frac{r_{02}^3}{r_{01}^3 + r_{02}^3} \phi_2 = \frac{3\varepsilon_s V_m}{r_{01}} f_g \\ \phi_{1,2} = \pm \frac{\{\varepsilon_s(s_1 + s_2) + 2\varepsilon_{gb} s_{gb}\}}{4\pi(r_{01}^3 + r_{02}^3)} \mp \frac{(\varepsilon_s s_{1,2} + \varepsilon_{gb} s_{gb})}{V_m}$$

$$f_g = - \frac{1}{(1 + R_0^3)} \left[- \left\{ \frac{1 - R_0^3}{2(1 + R_0^3)} \right\} \left\{ R_1^2(1 + X_1) + \right. \right. \\ \left. \left. R_0^2 R_2^2(1 + X_2) + \alpha R_1^2(1 - X_1^2) \right\} + \frac{R_1^2}{4} \{2(1 + X_1) + \right. \\ \left. \alpha(1 - X_1^2)\} - \frac{R_0^2 R_2^2}{4} \{2(1 + X_2) + \alpha(1 - X_2^2)\} \right] \quad (8)$$

一方、粒成長に必要な物質移動量は

である。(1),(5),(8),(9)式から、粒成長速度は

$$\frac{1}{r_{01}} \frac{dr_{01}}{dt} = \left(\frac{3\varepsilon_s D_s V_m}{\pi RT} \right) \frac{2\pi}{r_{01}^3} f_g g_d \quad (10)$$

となる。

7.2.4 焼結と粒成長のシミュレーション

焼結による粒界の拡張の(7)式および粒成長の(10)式を用いて、微小時間の変化 dX_1 と dr_{01} を計算し、それらを積算することによって、 X_1 と r_{01} の変化を求め、2球粒子が焼結によって合体する様子を計算した。計算結果と合体の様子を各々図7.2と図7.3に示した。

図から、2つの球粒子が接合しつつ、小粒子は収縮していく様子が見える。特に、粒界エネルギーが小さい(α が0に近い)ときは、焼結は早く粒成長は遅くなる。このことは、実際の焼結では、焼結助剤の添加などにより粒界エネルギーが小さくなると、焼結しやすくなることを意味している。また、粒径差が大きいときは粒成長が早くなることもわかる。

7.3 接合する2球粒子におこる粒成長の局在化現象⁶

7.3.1 局在化現象のモデル

粒径が顕著に異なる2つの粒子が接しているとしよう。このときおこる粒成長では、大粒子の全体が成長するのではなく、小粒子に接触した部分に限定された粒成長がおこるのである。粒成長が局在化するのである。このような物質移動の局在化は、系の大きさをパラメータとした時に、粒成長速度の最大値で規定できると考えられる。

2球粒子におこる局在化モデルを、図7.1(b)を参照して、図7.4とする。ここでは、 r_{01} が小粒($r_{01} \ll r_{02}$)、 r_{sys} は粒成長のおこる系(範囲)である。他のパラメータは前節と同様であり、(11)式を参照してほしい。ただし、粒成長の局在化は粒子 r_{02} に起こるとして、 r_{02} の粒径が r_{01} より大きいとした。 r_{sys} は r_{02} よりは大きく、 $r_{01} + 2r_{02}$ よりは小さくなる。このモデルについて(7.3.2

節で r_{01} の粒成長速度を計算する。

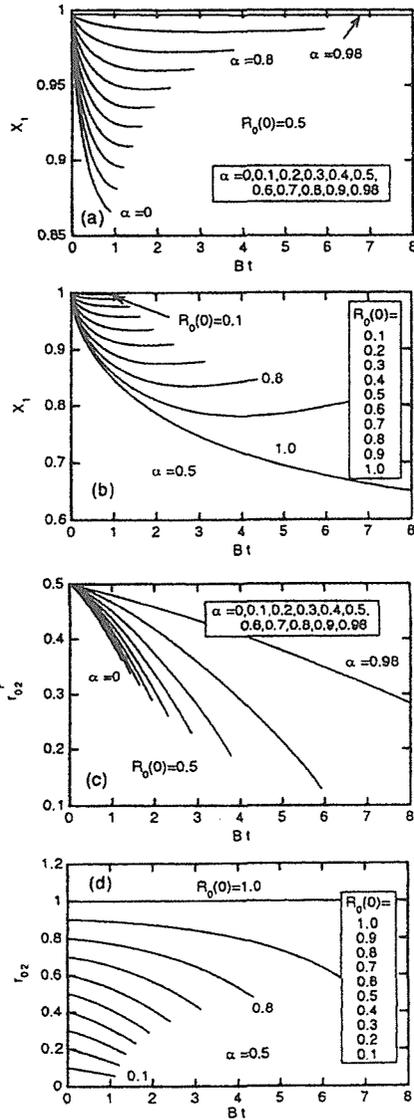


Figure 7.2 Changes of $X_{1,2}$ and $r_{01,02}$ during sintering and grain growth of two contacting grains. Bt is normalized time.

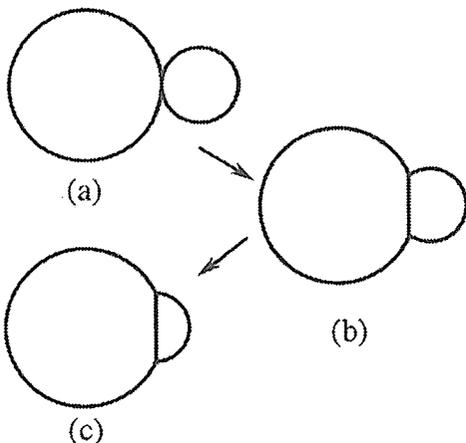


Figure 7.3 Coalescence of two grains with $R_0=0.5$ and $\alpha=0.5$,

(a) $Bt=0$, (b) $Bt=0.58$ and (c) $Bt=1.29$

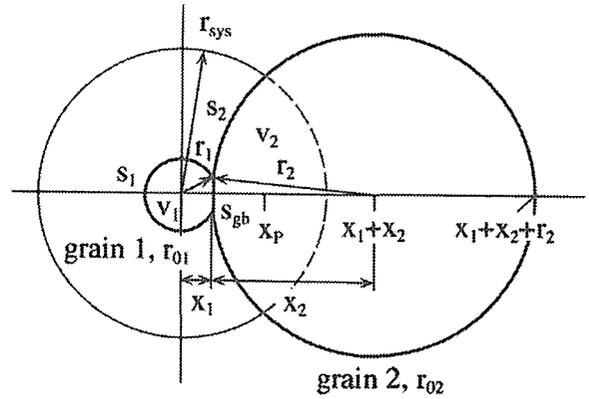


Figure 7.4 Localization model of grain growth on two spherical grains.

7.3.2 2 球粒子の局在化した粒成長速度式

図 7.4 の 2 球に対して、系内の粒成長を上記 7.2.3 節と同様に計算する。計算の詳細⁶は省略して結果だけを以下に示す。 R_S は系の大きさで、 $R_S=r_{sys}/r_{01}$ 、 $S_{1,2}$ と $V_{1,2}$ は粒子 1,2 の面積と体積である。

拡散経路は、

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) = \frac{4}{3} \pi r_{01} \frac{R_1(1-X_1^2)^{1/2}(V_1+V_2)}{H_d}$$

$$H_d = R_1^3 \left\{ A(X_1, X_1) - A(X_1, -1) \right\} + R_0^3 R_2^3 \\ \times \left\{ A(X_2, X_2) - A\left(X_2, \frac{R_1 X_1}{R_0 R_2} + X_2 - \frac{X_p}{R_0 R_2}\right) \right\} \\ + R_S^3 \left\{ A\left(\frac{R_1 X_1}{R_S}, \frac{X_p}{R_S}\right) - A\left(\frac{R_1 X_1}{R_S}, 1\right) \right\}$$

$$A(X_a, X_b) = \frac{1}{3} (1-X_b^2)^{3/2} + \frac{1}{2} X_a X_b (1-X_b^2)^{3/2} + \frac{1}{2} \\ \times X_a \arcsin X_b$$

$$V_1 = 1,$$

$$V_2 = \frac{1}{8} [(X_p - R_1 X_1) \{ 3R_1^3 (1-X_1^2) + 3(R_S^2 - X_p^2) \\ + (X_p - R_1 X_1)^2 \} + 2(R_S - X_p)^2 (2R_S + X_p)]$$

$$X_p = \frac{x_p}{r_{01}} = \frac{(R_1 X_1 + R_0 R_2 X_2)^2 + R_S^2 - R_0^2 R_2^2}{2(R_1 X_1 + R_0 R_2 X_2)} \quad (11)$$

であり、物資移動を促す过剩自由エネルギーは

以下のように計算される。

$$\Delta G = \left(\frac{\varepsilon_s V_m}{r_{01}} \right) \frac{6 \{ S_1 K_2 - S_2 K_1 + \alpha S_{gb} (K_2 - K_1) \}}{(K_2 + K_1)^2}$$

$$S_1 = \frac{1}{2} R_0^2 (1 + X_1) \quad (12)$$

$$S_2 = \frac{1}{2} R_0 R_2 (X_p - R_1 X_1)$$

$$S_{gb} = \frac{1}{4} R_1^2 (1 - X_1^2)$$

また、物資移動量は

$$\frac{dv}{dt} = -2 \times 4\pi \frac{dr_{01}^2}{dt} \quad (13)$$

である。以上(1)、(11)～(13)式より、小粒子 r_{01} の粒成長（収縮）速度は、次のようになる。

$$\left(\frac{1}{r_{01}} \right) \left(\frac{dr_{01}}{dt} \right) = - \left(\frac{\varepsilon_s D_s V_m}{RT} \right) \left(\frac{1}{r_{sys}^3} \right) \left\{ 1 + R_0^3 \right\} R_1 \times$$

$$(1 - X_1^2)^{1/2} \frac{ \{ S_1 K_2 - S_2 K_1 + \alpha S_{gb} (K_2 - K_1) \} }{ H_d (K_1 + K_2) } \quad (14)$$

$$r_{sys}^3 = r_{01}^3 + r_{02}^3$$

7.3.3 2球粒子の粒成長におこる局在化現象

(14)式から、大粒子に接している小粒子の粒成長速度を計算した例が図 7.5 である。大粒子と小粒子の比 R_0 や接合割合 X_1 などを変えて計算したが、いずれも、 $R_S (= r_{sys}/r_{01})$ が 2.5 倍程度の大きさの時に収縮速度が最大になった。すなわち、小粒子の半径の 1.5 倍くらいの領域で粒成長が局在化することがわかった。この様子を図 7.6 に表したが、大粒子は小粒子の物質を取り込んで、部分的に膨らむ。

このような現象は、現実によくおこっていることは簡単に理解できる。セラミックスの粉末には微小な粒子が混在するが、粉末を加熱すると微小粒子は低温ですばやく消滅することが観察される。微小粒子に粒成長の局在化がおこって、消滅速度が速くなったものと考えられる。

7.4 多球粒子集合体におこる粒成長速度²

7.4.1 多球粒子のモデル

多数の多面体粒子からなる系の 1 粒子の粒成長（オストワルト粒成長）を自由エネルギー駆

動する物質移動理論で計算することができる。多面体粒子は等価体積の球 r_i 、系の変形を r_s とし、多球粒子集合体を図 7.7 のようにモデル化する。

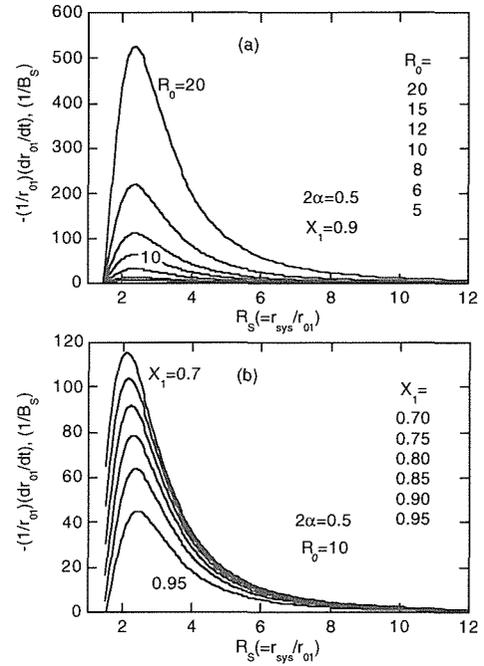


Figure 7.5 Shrinkage rate of small grain r_{01} that contacts with large grain.

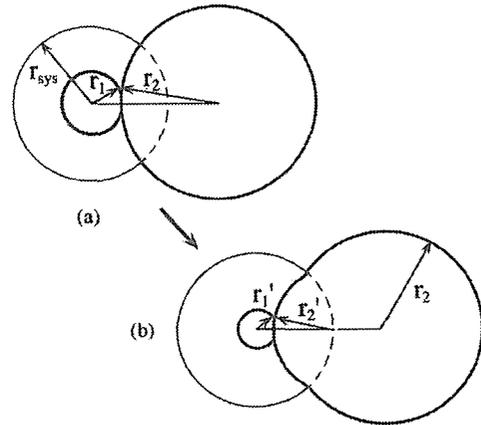


Figure 7.6 Bulging of large grain by localized shrinkage of grain r_{01} at the contacting area.

7.4.2 粒成長の駆動エネルギーと拡散径路

粒成長に関する過剰エネルギーは 2 球粒子の場合 (7.2.3 節の(8)式) を多球粒子に拡張すればよい。すなわち、系の平均表面エネルギーと個々の粒子のそれとの変位がその粒子の持つ過剰エ

エネルギーで、系はその体積重みつき平均値である。粒子 r_i と系の過剰自由エネルギーは各々、

$$\Delta G_i = 3\varepsilon_s V_m \left(\frac{\sum_{system} r_i^2}{\sum_{system} r_i^3} - \frac{1}{r_i} \right) \quad (15)$$

$$\Delta G = \sum_{system} \left(\frac{r_i^3}{\sum_{system} r_i^3} \right) |\Delta G_i|$$

になる。また、個々の粒子の拡散経路は、個々の粒子に系全体から拡散する経路と考える。このような拡散経路の計算は、熱流の計算が参考になり、中空円筒に外界から中心へ流れ込む熱流の式と同じである。系の拡散経路はそれらの平均値とし、各々次のように計算される²。

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)_j = \frac{8\pi r_j (r_s^2 + r_s r_j + r_j^2)}{(r_s - r_j)(2r_s + r_j)} \quad (16)$$

$$\left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)_s = \sum_{system} \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right)_j$$

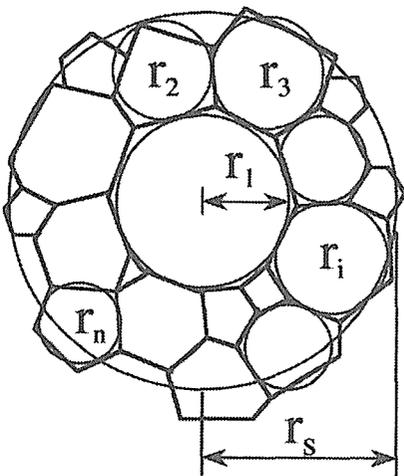


Figure 7.7 Model for grain growth in a multi-grain system.

7.4.3 多球粒子モデルの粒成長速度式

一個の粒子の成長に必要な物質量は、

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi r_j^2 \frac{dr_j}{dt} \quad (17)$$

である。粒成長速度式は(1)、(15)~(17)式から計算できるが、ここで、1つの大粒子 r_1 が 2~j 個の多数の径のの等しい粒子 r_2 の母相にあるとす

る ($r_2 \sim r_j = r_2$, $r_1 > r_2$)。このとき粒成長の速度式は、(1)、(15)~(17)式から、

$$\frac{dr_1}{dt} = \left(\frac{6\varepsilon_s V_m D_s}{RT} \right) \frac{1}{r_s^2} \frac{(1-R_1^3)(R_1-R_2)}{R_2} \times \left[\frac{R_1(R_1^2+R_1+1)}{(1-R_1)(2+R_1)} + \frac{(1-R_1^3)(R_2^2+R_2+1)}{R_2^2(1-R_2)(2+R_2)} \right] \quad (18)$$

$$R_1 = \frac{r_1}{r_s}, R_2 = \frac{r_2}{r_s}$$

となる²。

7.4.4 均一な母相にある大粒子の粒成長

(18)式より、均一な母相にある大粒子の粒成長を計算すると、図 7.8 になった。図の(a)からは、粒径比 R_2/R_1 が小さくなると、すなわち大粒子が大きくなると、粒成長速度は大きくなることがわかる。いわゆるオストワルド粒成長と同じ結果が得られた。図の(b)は母相の量を一定としたときの粒成長速度で、速度は R_2/R_1 に対して極大値をもつことがわかる。これは系の大きさを設定したために大粒子の成長が制約されたものである。

この結果を、種結晶を添加した時の粒成長(組織制御)に適用することができる。たとえば、1%の種結晶を加える場合には、大粒子は母相粒子の 2.5 倍ほどの大きさが最適であることが図から読みとれる。この理論は種結晶による組織制御の指針になると思われる。

References

1. 猪股吉三、日セラ論文誌、90、527-31、(1982).
2. H.Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 104, 253-58 (1996).
3. H.Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 105, 294-98 (1997).
4. H.Tanaka, 6th International Symposium Ceramic Materials and Components for Engine, Technoplaza, Japan, pp648-53, (1998).
5. H.Tanaka, Key Engineering Materials, vol.161-163, Trans Tech Publications, Switzerland, pp457-60, (1999).
6. H.Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 106, 6-11 (1998).

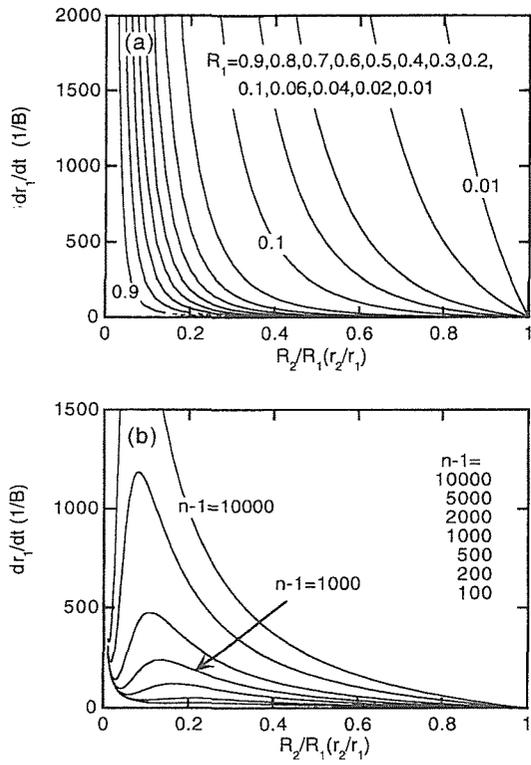


Figure 7.8 Grain growth rate for large grain r_1 in a matrix with grains r_2 .

第8章 残された問題と将来の展望

本研究グループにおいては、サイアロンを中心とする非酸化物系構造用セラミックスの機械的特性制御のため組織制御法について主に研究した。

自己複合化組織を発現させ、強度や破壊靱性を向上させる研究においては、特に異常粒成長に影響する因子について定量化する研究を行った。しかし、粒形や粒子配向の制御については全く検討できなかった。将来、粒径、粒径分布、粒形、配向等の構成粒子に関する制御技術が進歩すれば、更なる機械的特性の向上や制御が可能となる。

粒界相の化学組成や構造制御によりセラミックスの耐熱性を向上させる研究においては、1 nm前後の厚さの粒界を精度よく分析することが不可欠となる。本研究では、炭化ケイ素の粒界について興味ある知見を提供できたが、高温物性との関連でさらに基礎データを蓄積する必要がある。

粒子寸法の微細化と粒界の組成制御および微構造安定性に関する研究成果から、超塑性変形性のある窒化ケイ素と炭化ケイ素を開発した。この成果は、本グループ研究とほぼ平行に進行した特別研究「セラミックスの塑性加工法に関する研究」でさらに発展させた。

サイアロンの機能性の研究では、 α -サイロン系の蛍光材料を開発した。現状では研究した領域が狭い範囲である。今後は、構造と発光特性を検討し、発光効率の向上が必要となる。 α -サイアロンは耐熱性、熱力学的安定性および機械的特性に優れているので、蛍光材料のみでなく各種の新規機能材料としての可能性がある。

さらに、BN系ナノ材料や計算科学の研究は本格的な成果が出始めたところであり、今後の発展を期待する。

本研究では、異常成長粒子の10ミクロンオーダーから粒界やナノ材料のナノメートルオーダーの広い範囲での評価と制御について研究した。このような計測と制御を基にした新材料の開発は今後とも重要であると考ええる。構造材料のみならず機能材料への展開を考慮しながら非酸化物系の研究が継続されることを期待する。

最近、短波長の発光やレーザの材料および光触媒等のため窒化物や酸窒化物が盛んに研究されている。このような機能に関する研究においても、結晶構造、構造安定性、相関係等従来我々が蓄積して来た基礎データが有効になると考えられる。

第9章 研究成果

9. 1. 発表論文

- C.M.Wang, M.Mitomo, T.Nishimura and Y.Bando, "Grain boundary film thickness in superplastically deformed silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc. 80, 1213 (1997).
- C.M.Wang, M.Mitomo and H.Emoto, "Microstructure of liquid phase sintered superplastic silicon carbide ceramic", J. Mater. Res. 12, 3266 (1997).
- M.Mitomo, "Design and processing for silicon nitride in-situ composites", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 85 (1998).
- Y.W.Kim, M.Mitomo, H.Emoto and J.G.Lee, "Effect of α / β phase ratio on densification and microstructure of silicon carbide", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 638 (1998).
- T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "Deformation of liquid-phase sintered silicon carbide at elevated temperature", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 707 (1998).
- 佐藤秀樹、三友護、西村聡之、江本秀幸、"微細な粒子からなる窒化ケイ素焼結体の機械的性質"、日本セラミックス協会論文誌106、203(1998)。
- 江本秀幸、広津留秀樹、三友護、"窒化ケイ素セラミックスの相転移に伴う微構造発達"、セラミックス協会学術論文誌106、488(1998)。
- H.Emoto, M.Mitomo, C.M.Wang, H.Hirotsuru and T.Inaba, "Fabrication of silicon nitride-silicon oxynitride in-situ composites", J. Eur. Ceram. Soc. 18, 527 (1998).
- M.Mitomo, "In-situ microstructural control in engineering ceramics", The Science of Engineering Ceramics II, Ceram. Soc. Jpn., 1998, pp. 53.
- C.M.Wang, H.Emoto and M.Mitomo, "Nucleation and growth of silicon oxynitride grains in a fine-grained silicon nitride matrix", J. Am. Ceram. Soc. 81, 1125 (1998).
- M.Mitomo, C.M.Wang and H.Emoto, "Precipitation of carbon nanoparticles encapsulating silicon carbide from molten oxide", J. Mater. Res. 13, 2039 (1998).
- Y.W.Kim, J.-Y.Kim, M.Mitomo, G.-D.Zhan and J.G.Lee, "Microstructure of silicon carbide with yttrium-aluminum garnet and silica", The Science of Engineering Ceramics II, Ceram. Soc. Jpn., 1998, pp. 247.
- Y.Bando, M.Mitomo and K.Kurashima, "An inhomogeneous grain boundary composition in silicon nitride as revealed by 300 kV field emission analytical electron microscopy", J. Mater. Syn. Process. 6, 359 (1998).
- Y.W.Kim, M.Mitomo, H.Emoto and J.G.Lee, "Effect of initial α -phase content on microstructure and mechanical properties of sintered silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 81, 3136 (1998).
- T.Nagano, S.Honda, F.Wakai and M.Mitomo, "Compressive deformation of liquid-phase sintered silicon carbide at elevated temperature", Superplasticity and Superplastic Forming 1998, Minerals, Metals and Materials Society, p. 247 (1998).
- Y.W.Kim, J.Y.Kim, M.Mitomo, G.D.Zhan and J.G.Lee, "Microstructure of silicon carbide with yttrium-aluminum garnet and silica", The Science of Engineering Ceramics II, Ceram. Soc. Jpn., 1998, pp. 247.
- M.Mitomo and A.Ishida, "Stability of α -sialons in low temperature annealing", J. Eur. Ceram. Soc. 19, 7 (1999).
- H.Emoto, H.Hirotsuru and M.Mitomo, "Influence of phase transformation on grain growth of silicon nitride ceramics", Key Eng. Mater. 159-60, 215 (1999).
- J.Y.Kim, Y.W.Kim, M.Mitomo, G.D.Zhan and J.G.Lee, "Microstructure and mechanical properties of α -silicon carbide sintered with yttrium-aluminum garnet and silica", J. Am. Ceram. Soc. 82, 441 (1999).

- T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, G.D.Zhan, M.Mitomo and F.Wakai, "Tensile ductility of liquid-phase sintered β -silicon carbide at elevated temperature," Mater. Sci. Forum 304-306, 507 (1999).
- H.Miyazaki, S.Shimizu, T.Iseki, K.Yasuda, T.Yano and M.Mitomo, "Grain boundary geometry of superplastic β -silicon carbide ceramic", Mater. Sci. Forum, 304-306, 573(1999).
- T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, M.Mitomo and F.Wakai, "Tensile ductility of liquid phase sintered β -silicon carbide at elevated temperature", 9th CIMTEC, Part D, p. 25 (1999).
- T.Nagano, H.Gu, Y.Shinoda, G.D.Zhan, M.Mitomo and F.Wakai, "Superplastic behavior of liquid-phase sintered-silicon carbide", Proceedings of 6th Annual International Conference on Composite Engineering", p. 607 (1999).
- Y.W.Kim, Y.I.Lee, M.Mitomo, H.J.Choi and J.G.Lee, "Fabrication and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride nanocomposites with oxynitride glass," J. Am. Ceram. Soc. 82, 1058 (1999).
- J.J.Liang, L.Topor, A.Navrotsky and M. Mitomo, "Silicon nitride-Enthalpy of formation of the α - and β -polymorphs and the effect of C and O impurities," J. Mater. Res. 14, 1959 (1999).
- Y.W.Kim and M.Mitomo, "Fine-grained silicon carbide ceramics with oxynitride glass", J. Am. Ceram. Soc. 82, 2731 (1999).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Mechanism of grain growth in liquid-phase-sintered β -SiC", J. Mater. Res. 14, 4291 (1999).
- M.Mitomo, "Strategy for processing superplastic ceramics", Symposium on International Joint Project Ceramics Superplasticity, p. 73(1999).
- J.J.Liang, A.Navrotsky, V.J.Leppert, M.J.Paskowitz, S.H.Risbud, T.Ludwig, H.J.Seifert, F.Aldinger and M. Mitomo, "Thermochemistry of beta-SIALON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $z=0-3.6$) materials", J. Mater. Res. 14, 4630 (1999).
- T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, "Superplasticity of liquid-phase sintered β -SiC", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 601, pp. 133 (2000).
- K.Uheda, H.Takizawa, T.Endo, H.Yamane, M.Shimada, C.M.Wang and M.Mitomo, "Synthesis and luminescent property of Eu^{3+} -doped LaSi_3N_5 phosphor", J. Luminescence 87-89, 967 (2000).
- N.K.Kim, M.Mitomo, T.Mitsuhashi, G.D.Zhan and M.Tsutsumi, "Diffusion of oxygen out of AlN polytypoid grains", Ceram. Int. 26, 617 (2000).
- J.Y.Kim, H.G.An, Y.W.Kim and M.Mitomo, "R-curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α -SiC," J. Mater. Sci. 35, 3693 (2000).
- T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, "Superplasticity of liquid-phase-sintered β -SiC with Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO additions in an N_2 atmosphere," J. Am. Ceram. Soc. 83, 2497 (2000).
- Y.W.Kim and M.Mitomo, "Fabrication and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride nano-composites," J. Mater. Sci. 35, 5885 (2000).
- T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan and M.Mitomo, "Effect of atmosphere on weight loss in sintered silicon carbide during heat treatment," J. Am. Ceram. Soc. 83, 2781 (2000).
- F.F.Xu, C.M.Wang, Y.Bando and M.Mitomo, "Interface analysis of Si-Al-O-N materials by a 300kV FE-TEM," Inst. Phys. Conf. Ser. 165, 163 (2000).
- M.Mitomo, T.Nishimura and Y.Kitami, "High temperature properties and grain boundary structure in silicon nitride based ceramics," Ceramic Transactions Vol. 118, Am. Ceram. Soc., pp. 275 (2000).
- R.J.Xie, M.Mitomo, L.P.Huang and X.R.Fu, "Joining of silicon nitride ceramics for high-temperature applications", J. Mater.Res. 15, 136 (2000).
- R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Superplasticity in a fine-grained beta-silicon nitride ceramic containing a transient liquid", Acta Mater. 48,

- 2049 (2000).
- R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan and H.Emoto, "Superplastic deformation in silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites," *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 2529 (2000).
- R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim and Y.W.Kim, "Texture development in silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites," *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 3147 (2000).
- R.J.Xie, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Microstructural aspects of superplastic deformation in a fine-grained silicon nitride doped with a silica-containing additive," *Ceramic Transactions Vol. 118, Am. Ceram. Soc.*, pp. 461 (2000).
- F.F.Xu, C.M.Wang, Y.Bando and M.Mitomo, "Influence of intergranular precipitates on the structure and chemistry of interface in silicon nitride materials," *Surf. Interface Anal.* 31, 59 (2001).
- S.G.Lee, Y.W.Kim and M.Mitomo, "Relation between microstructure and fracture toughness of toughened silicon carbide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1347 (2001).
- C.M.Wang, M.Mitomo, F.F.Xu, N.Hirosaki and Y.Bando, "Synthesis of cerium α -SIALON with nuclei addition," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1389 (2001).
- F.F.Xu, Y.Bando, M.Zhang, C.M.Wang and M.Mitomo, "Structural imperfection of β -Si₃N₄ crystals associated with nucleation," *J. Electron Microsc.* 50, 265 (2001).
- R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim, Y.W.Kim and G.D.Zhan, "Preferred orientation of beta-phase and its mechanisms in a fine-grained silicon nitride ceramic," *J. Mater. Res.* 16, 590 (2001).
- R.J.Xie, M.Mitomo, G.D.Zhan, L.P.Huang and X.R.Fu, "Diffusion bonding of silicon nitride using a superplastic β -SIALON interlayer," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 471 (2001).
- F.F.Xu, Y.Bando, M.Zhang, C.M.Wang and M.Mitomo, "Domain-boundary structures in Ce-doped α -(Si-Al-O-N)," *Phil. Mag.* 81, 2271 (2001).
- R.J.Xie, M.Mitomo, F.F.Xu, Y.Uheda and Y.Bando, "Preparation of Ca- α -sialon ceramics with composition along Si₃N₄-1/2Ca₃N₂:3AlN line," *Z. Metallkd.* 92, 931 (2001).
- T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Effect of dynamic microstructural change on deformation behavior in liquid-phase-sintered silicon carbide with Al₂O₃-Y₂O₃-CaO additions," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2045 (2001).
- Y.W.Kim, M.Mitomo and T.Nishimura, "Heat-resistant silicon carbide with AlN and Er₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2060 (2001).
- T.Nagano, K.Kaneko, G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Superplastic behavior of liquid-phase sintered β -SiC with oxynitride glasses in an N₂ atmosphere," *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 237 (2002).
- Z.L.Hong, H.Yoshida, Y.Ikuhara, T.Sakuma, T.Nishimura and M.Mitomo, "The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with Re-disilicate," *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 527 (2002).
- R.J.Xie, M.Mitomo, W.J.Kim, Y.W.Kim and Y.Akimune, "Phase transformation and texture in hot-forged or annealed liquid-phase-sintered SiC ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 459 (2002).
- F.F.Xu, C.M.Wang, Y.Bando, M.Mitomo and K.Kurashima, "Distribution of cerium ions in Ce-doped α -sialon and its effect on crystal growth," *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 466 (2002).
- R.J.Xie, M.Mitomo, F.F.Xu, G.D.Zhan and Y.Bando, "Microstructure and mechanical properties of superplastically deformed silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites," *J. Eur. Ceram. Soc.* in print.
- Y.W.Kim, S.G.Lee and M.Mitomo, "Microstructure development of liquid-phase-sintered silicon carbide during annealing with uniaxial pressure," *J. Eur. Ceram. Soc.* in print.
- Y.W.Kim, M.Mitomo and G.D.Zhan, "Microstructure control of liquid-phase-sintered beta-SiC by seeding," *J. Mater. Sci. Lett.* in print.

- R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu and Y.Akimune, "Preparation and luminescence spectra of Ca and rare-earth (R=Eu, Tb and Pr) co-doped α -sialon ceramics," J. Am. Ceram. Soc. in print.
- M.Mitomo, C.M.Wang, F.F.Xu, N.Hirosaki and Y.Bando, "Effect of seed addition on the formation of α -sialons," Key Eng. Mater. in print.
- F.F.Xu, Y.Bando, M.Mitomo and C.M.Wang, "Incorporation of cerium ions into the α -SIALON," Key Eng. Mater. in print.
- Z.L.Hong, H.Yoshida, Y.Ikuhara, T.Sakuma, T.Nishimura and M.Mitomo, "The nature of amorphous phase and its relation to the high temperature creep strength in silicon nitride ceramics," Key Eng. Mater. in print.
- Y.W.Kim, M.Mitomo and T.Nishimura, "High temperature strength of liquid-phase-sintered silicon carbide with AlN and Re₂O₃ (R=Y, Yb)," J. Am. Ceram. Soc. in print.
- M.Mitomo, "Crack healing, An innovative approach for improving the reliability of ceramics", Mater. Tech. 12, 10 (1997).
- 三友護、若井史博、"超塑性窒化ケイ素の研究動向と将来展望"、ニューセラミックス 10、39 (1997)。
- 三友護、G.D.Zhan、"簡単に変形するセラミックス—超塑性材料"、マテリアルインテグレーション 13、26 (2000)。
- M.Mitomo, "Processing Science for engineering ceramics", Materials Science and Engineering Serving Society, ed. S.Somiya, R.P.H.Chang, M.Doyama and R.Roy, Elsevier, 1998, pp. 129.
- M.Mitomo, "In situ reinforced ceramics", pp.471-87 in Comprehensive Composite Materials Vo. 4, Editor R.Warren, Elsevier Science Pub., England, 2000.
- G.D.Zhan, M.J.Reece, M.Mitomo, M. Li and J.M.Calderon-Moeno, "Fatigue crack growth behavior in sialon ceramic material," 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 766 (1998).
- G.-D.Zhan, M.Mitomo, H.Sato and Y.-W.Kim, "Fabrication and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics", The Science of Engineering Ceramics II, Ceram. Soc. Jpn., 1998, pp. 243.
- G.-D.Zhan, M.Mitomo, J.-L.Shi and T.-S.Yen, "Fatigue crack growth behavior and mechanism in α - β -sialon at high temperatures", Key Eng. Mater. 159-60, 257 (1999).
- G.D.Zhan, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Microstructural control for strengthening of silicon carbide ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82, 2924(1999).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, T.Nishimura, R.J.Xie, T.Sakuma and Y.Ikuhara, "Superplastic behavior of fine-grained β -silicon nitride material under compression", J. Am. Ceram. Soc. 83, 841(2000).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, "The deformation mechanism of superplastic flow in fine-grained beta-silicon nitride Ceramics", Acta Mater. 48, 2373 (2000).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, H.Tanaka and Y.W.Kim, "Effect of annealing conditions on microstructural development and phase transformation in silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc. 83, 1369 (2000).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "High-resolution electron microscopy observation of grain-boundary films in superplastically deformed silicon nitride", J. Mater. Res. 15, 1551 (2000).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Effect of microstructure on superplastic behavior and deformation mechanism in β -silicon nitride ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 83, 3179 (2000).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "TEM characteristics of grain boundaries in superplastic silicon nitride ceramics", Ceramic Transactions Vol. 118, Am. Ceram. Soc., pp. 471 (2000).
- G.D.Zhan, R.J.Xie, M.Mitomo and Y.W.Kim, "Effect of β - α -phase transformation on the

- microstructure development and mechanical properties of fine-grained silicon carbide ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 945 (2001).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, Y.W.Kim, R.J.Xie and A.K.Mukherjee, "Transmission electron microscopy observation in a liquid-phase-sintered SiC with oxynitride glass," *J. Mater. Res.* 16, 2189 (2001).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and A.K.Mukherjee, "Thermal and electrical properties in plasma-activation sintered silicon carbide with rare-earth oxide additives," *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2448 (2001).
- G.D.Zhan, M.Mitomo, R.J.Xie and K.Kurashima, "Ductile-to-brittle transition in superplastic silicon nitride ceramics," *J. Mater. Res.* 17, 149 (2002).
- G.D.Zhan, Y.Ikuhara, M.Mitomo, R.J.Xie, T.Sakuma and A.K.Mukherjee, "Microstructural analysis of liquid-phase-sintered β -SiC," *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 430 (2002).
- H.Yoshida, Y.Ikuhara, T.Sakuma, T.Nishimura and M.Mitomo, "High-temperature creep resistance in Yb₂O₃-fluxed Si₃N₄," *Creep and Fracture of Engineering Materials*, p. 653 (TMS, 1997).
- 西村聡之、三友護、石田明、幾原雄一、佐久間健人、"Yb₄Si₂O₇N₂を粒界相とする窒化ケイ素の高温特性に及ぼすAl₂O₃の影響"、*日本セラミックス協会論文誌* 105、801 (1997)。
- T.Nishimura, A.Ishida, M.Mitomo, H.Yoshida, Y.Ikuhara and T.Sakuma, "Heat resistant silicon nitride with ytterbium silicon oxynitride", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 632 (1998).
- T.Nishimura, R.Haug, J.Bill, G.Thurn and F.Aldinger, "Mechanical and thermal properties of Si-C-N material from polyvinylsilazan," *J. Mater. Sci.* 33, 5237 (1998).
- T.Nishimura, G.D.Zhan, M.Mitomo and H.Sato, "Improvement of mechanical properties after superplastic deformation of silicon nitride," *Mater. Sci. Forum* 304-306, 477 (1999).
- T.Nishimura, M.Mitomo and H.Emoto, "Fabrication of fine-grained Si₃N₄ and SiC," *Precursor-Derived Ceramics*, Wiley-VCH Verlag, 1999, pp. 280.
- T.Nishimura, R.Haug, J.Bill, G.Thurn and F.Aldinger, "Mechanical and thermal properties of polymer-derived Si-C-N material," 9th CIMTEC 2000's-Part C, p. 105 (1999).
- T.Nishimura, M.Mitomo, A.Ishida and H.Gu, "Improvement of high temperature strength and creep of α -sialon by grain boundary crystallization," *Key Eng. Mater.* 171-174, 741 (2000).
- 野沢星輝、柳谷高公、田中英彦、西村聡之、三橋武文、羽田肇、"アルミナ/YAGファイバー複合セラミックスの機械的特性"、*日本セラミックス協会論文誌* 109、607 (2001)。
- 岡本祐介、広崎尚登、秋宗淑雄、三友護、" α/β 相転移が窒化ケイ素の粒成長速度に及ぼす影響"、*日本セラミックス協会論文誌* 105、476 (1997)。
- F.Munakata, C.Satou, N.Hirosaki, M.Tanimura, Y.Akinume and Y.Inoue, "TEM observation of microstructure in silicon nitride ceramics containing Y₂O₃-Nd₂O₃ additive," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, 441 (1998).
- H.Awaji, T.Takahashi, N.Yamamoto, S.Honda and N.Hirosaki, "Estimation of thermal shock fracture toughness of Si₃N₄," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, 441 (1998).
- Y.Okamoto, N.Hirosaki, M.Ando, F.Munakata and Y.Akimune, "Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride," *J. Mater. Res.*, 13, 3473 (1998).
- Y.Yasutomi, Y.Sakaida, N.Hirosaki and Y.Ikuhara, "Analysis of crystallographic orientation of elongated β -Si₃N₄ particle in in-situ Si₃N₄ composite by electron back scattered diffraction method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 106, 980 (1998).
- Y.Yasutomi, Y.Sakaida, N.Hirosaki and Y.Ikuhara, "Study of crystallographic orientation of in situ β -Si₃N₄ composite by electron back scattered

- diffraction(EBSD) method," Key. Eng. Mater., 161-3, 31 (1999).
- Y.Okamoto, N.Hirosaki and H.Matsubara, "Computational modelling of grain growth in self-reinforced silicon nitride," J. Ceram. Soc. Jpn., 107, 109 (1999).
- 秋宗淑雄、宗像文男、松尾一雄、広崎尚登、岡本祐介、御園康仁、"ラマン分光分析法による窒化ケイ素HIP焼結体の構造欠陥の評価、" J.Ceram.Soc.Jpn.107, 339(1999).
- N.Hirosaki, Y.Okamoto and Y.Akimune, "Effect of seeding on the thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride," J. Eur. Ceram. Soc. 19, 2183 (1999).
- N.Hirosaki, T.Sato, F.Munakata, Y.Akimune and Y.Ikuhara, "Transmission electron microscopy observation of second-phase particles in β -Si₃N₄ grains," J. Mater. Res., 14, 2959 (1999).
- S.Ogata, H. Kitagawa and N.Hirosaki, "Molecular dynamics estimation of shearing deformation properties of α -silicon nitride single crystal," Mater. Trans. JIM 40, 1262 (1999).
- N.Hirosaki, S.Ogata, and H. Kitagawa, "Molecular dynamics simulation of crack propagation in β -silicon nitride," Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 24, 257 (1999).
- N.Hirosaki, S.Ogata, and H. Kitagawa, "Molecular dynamics study of stress distribution near a crack tip in β -silicon nitride," Mater. Sci. Res. Inter. 5, 253 (1999).
- S.Ogata, H. Kitagawa, N.Hirosaki and H.Yasumoto, "Molecular dynamics study of the sliding mechanisms in β -silicon nitride," Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, 1024 (1999).
- Y.Okamoto, N.Hirosaki and H.Matsubara, "A study of grain growth and microstructure control in silicon nitride by computer simulation," MRS symposium Proceedings Vol. 538, 85 (1999).
- 秋宗淑雄、宗像文男、松尾一雄、岡本祐介、広崎尚登、佐藤誓、" β 型窒化ケイ素の熱伝導率に及ぼす粒子径及び粒内微構造の影響、" J.Ceram.Soc.Jpn. 17, 1180(1999).
- 王彰盟、広崎尚登、三友護、" 粒径の異なる β 窒化ケイ素を出発粉末とした α -SIALONの合成、" J. Ceram. Soc. Jpn. 108, 298(2000).
- 山本吉信、広崎尚登、石川伊千郎、叶際平、松尾一雄、古屋健司、宗像文男、秋宗淑雄、" 熔融ケイ素から育成した β -Si₃N₄単結晶の精製、" J.Ceram.Soc.Jpn.108, 515(2000).
- 尾方成信、北川浩、広崎尚登、安本弘昭、" β -窒化ケイ素単結晶のせん断変形特性の分子動力学法による研究、" J. Mater. Sci. Jpn, 49, 257 (2000).
- H.He, T.Sekine, T.Kobayashi and N.Hirosaki, "Shock induced phase transition of β -Si₃N₄ to C-Si₃N₄," Phys. Rev. 62, 11412 (2000).
- N.Hirosaki, S.Ogata, and H. Kitagawa, "Molecular simulation of fracture toughness of silicon nitride single crystal," Ceram. Trans. Am. Ceram. Soc. 118, 71 (2000).
- 山本吉信、広崎尚登、西村聡之、三友護、" ガス圧焼結による Yb₄Si₂O₇N₂結晶相を有する窒化ケイ素の作製、" 日本セラミックス協会論文誌 105、453 (2001)。
- S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T. Nishimura and M. Mitomo, "Improvement of high-temperature strength of hot-pressed sintering silicon nitride with Lu₂O₃ addition," Scripta Mater. 45, 867 (2001).
- S.Ogata, N.Hirosaki, C.Kocer and H. Kitagawa, "An ab initio calculation of the ideal tensile strength of β -silicon nitride," Phys. Rev. B64, 172102 (2001).
- S.Guo, N.Hirosaki, Y.Yamamoto, T. Nishimura and M. Mitomo, "Dependence of fracture stress on applied stress rate in Yb₂O₃-SiO₂-doped hot-pressed silicon nitride ceramic," J. Mater. Res. 16, 3254 (2001).
- J.W.Cao, A.Okada and N.Hirosaki, "Creep and stress-rupture behavior of Y₂O₃-Nd₂O₃-doped silicon nitride with different additive contents," J. Eur. Ceram. Soc. 22, 237 (2002).
- H.Honda, T.Suzuki, T.Nishikawa, H.Awaji, Y.Akimune and N.Hirosaki, "Estimation of

- thermal shock properties for silicon nitride having high thermal conductivity," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 110, 38 (2002).
- J.W.Cao, A.Okada and N.Hirosaki, "Tensile creep behavior of Ytterbium silicon oxynitride-silicon nitride ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.* in print.
- S.Ogata, H. Kitagawa, N.Hirosaki, Y.Hatanaka and T.Umezu, "Molecular dynamic simulation of shearing deformation process of silicon nitride single crystal," *Computational Materials Science*, in print.
- S.Ogata, H. Kitagawa and N.Hirosaki, "First-principle and classical molecular dynamics study on tensile and shear strength of silicon nitride," *Proceedings of 10th International Conference on Fracture*, in print.
- R.J.Xie, Y.Akimune, K.Matsuo, T.Sugiyama, N.Hirosaki and T.Sekiya, " Dielectric and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ ($x=0.05-0.25$) ceramics," *Appl. Phys. Lett.* in print.
- 広崎尚登、"物質・材料研究機構 物質研究所における非酸化物構造用セラミックスの研究、" *日本ガスタービン学会誌* 29, 85 (2000)。
- 広崎尚登、尾方成信、"分子動力学法による窒化ケイ素単結晶の機械的性質"、*FC Report* 19, 224(2001)。
- H.Tanaka, "Simulation of initial-stage sintering with two-sphere model", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105, 294(1997).
- H.Tanaka, "Rate equation for grain growth in fine ceramics", 6th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines, p. 648(1998).
- H.Tanaka, "Problem of localization on grain growth rate in two-sphere and poly-sphere models", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 106, 6(1998).
- H.Tanaka, "Rate equations for sintering and growth with two-sphere and poly-sphere model, Theory of grain coalescence," *Key. Eng. Mater.* 161-3, 457 (1999).
- H.Tanaka and Y.Zhou, "Low temperature sintering and elongated grain growth of 6H-SiC powder with AlB_2 and C additives," *J. Mater. Res.* 14, 518 (1999).
- Y.Zhou, H.Tanaka, S.Otani and Y.Bando, "Low temperature pressureless sintering of α -SiC with Al_4C_3 - B_4C -C additives, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1959 (1999).
- M.Bourim, H.Tanaka, J.Chevalir, M.Gabbay and G.Fantozzi, "Internal friction and subcritical crack growth in piezoelectric PZT ceramics, " *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L1018 (1999).
- D.W.Shin, S.Park, H.Tanaka and K.Niihara, "Fabrication and mechanical properties of reaction bonded carbon fiber/Si/SiC composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.* 107, 1123 (1999).
- Y.Zhou, K.Hirao, M.Toriyama and H.Tanaka, "Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and non-oxide additives," *J. Mater. Res.* 14, 3363 (1999).
- H.Tanaka, N.Yoshimura, S.Otani, Y.Zhou and M.Toriyama, "Influence of silica and aluminum contents on sintering and grain growth in 6H-SiC powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 226 (2000).
- Y.Zhou, K.Hirao, M.Toriyama and H.Tanaka, "Very rapid densification of nanometer silicon carbide powder by pulse electric current sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 654 (2000).
- 鈴木弘茂、井関孝善、田中英彦、"SiC系セラミックス新材料" (内田老鶴圃、2001)。
- S.Komatsu, W.Yarbrough, and Y.Moriyoshi, "Structural stability of hydrogenated (100) surface of cubic boron nitride in comparison with diamond", *J. Appl. Phys.* 81, 7798 (1997).
- S.Komatsu, "Photochemical depassivation of hydrogenated (100)N surface of cBN", *J. Mat. Res.* 12, 1675(1997).
- J.S.Cross, S.Komatsu, J.Tanaka, M.Mieno, Y.Suetsugu, J.Sakaguchi, Y.Moriyoshi, and W.R.Stephenson, "Hydrogen plasma transport and deposition of films from a solid boron source", *J. Mat.Sci.* 32, 3277 (1997).

- S.Komatsu, K.Okada, S.B.Choul, T.Aizawa, H.Shigetani, J.Tanaka and Y.Sato, "Etching of diamond (100) surface by atomic hydrogen: Real-time observation by reflection high energy electron diffraction," *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 749 (1998).
- S.Komatsu, K.Okada and Y.Moriyoshi, "Stable anionic sites on hydrogenated (111) surface of cubic boron nitride resulting from hydrogen atom removal under chemical vapor deposition conditions," *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3438 (1998).
- Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, S.Komatsu, T.Ikegami, T.Ishigaki, T.Sato and Y.Bando, "Concurrent preparation of carbon, boron nitride and composite nanotubes of carbon with boron nitride by a plasma evaporation method," *Thin Solid Films* 316, 178 (1998)
- K.Okada and S.Komatsu, "Density of CH₃ radicals and the ionic composition in a low pressure methane plasma beam," *J. Appl. Phys.* 84, 6923 (1998).
- K.Okada and S.Komatsu, "Mass spectrometric measurements of a low pressure CH₄/H₂ plasma Beam," *Proc. of the 5th Int. Symp. Sputtering & Plasma Processes* (1999).
- Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, H.Ueno, T.Watanabe, N.Yokunaga, S.Komatsu and T.Ishigaki, "The effect of temperatures on the formation of boron-carbon-nitrogen nanotubes," *Proc. of 14th International Sympo. on Plasma Chemistry*, 2179 (1999).
- K.Okada and S.Komatsu, "Mass spectrometric investigations on low pressure CH₄, CH₄/H₂ and H₂ plasma beam generated by an inductively coupled raio," *Proc. ISPC-14* (1999).
- S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, "A new phase of sp³-bonded BN; the 5H polytype", *J. Phys. Chem. B* 103, 3289 (1999).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Langmuir probe measurements in a low pressure inductively coupled plasma used for diamond deposition", *J. Vac. Sci. technol. A* 17, 721 (1999).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Preparation of microcrystaline diamond in a low pressure inductively coupled plasma", *J. Mat. Res.* 14, 578 (1999).
- K. Okada, H. Kanda, S. Komatsu, and S. Matsumoto, "UV Raman studies of microcrystalline diamond", *Meter. Res. Soc. Proc.* 593 pp..459 (Boston, 1999).
- K.Okada, H.Kanda, S.Komatsu and S.Matsumoto, "Effect of excitation wavelength on Raman scattering of microcrystalline diamond prepared in a low pressure ICP," *J. Appl. Phys.* 88, 1674 (2000).
- S. Komatsu, K. Okada, Y. Shimizu, and Y. Moriyoshi, "A novel SN₂ type surface reaction to result in CH₃ adsorbates on (111) surface of CVD diamond from ethane and surface anionic sites", *Extended Abst. BANPIS-2000*, pp.49 (2000).
- Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, H.Tanaka and S.Komatsu, "Boron nitride nanotubes, webs and coexisting amorphous phase formed by the plasma jet method," *Appl. Phys. Lett.* 75, 929 (2001).
- S.Komatsu, Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, K.Okada and M.Mitomo, "Nanoparticles and nanoballoons of amorphous boron coated with crystalline boron nitride," *Appl. Phys. Lett.* 29, 188 (2001).
- S.Komatsu, K.Okada, Y.Shimizu and Y.Moriyoshi, "Novel ion-molecular surface reaction to result in CH₃ adsorbate on (111) surface of chemical vapor deposition diamond from ethane and surface anionic sites," *J. Appl. Phys.* 89, 8291 (2001).
- K. Okada, T. Aizawa, R. Souda, S. Komatsu, S. Matsumoto, "Viobritional studies of microcrystalline diamond and diamond-like carbon by high resolution electron energy loss spectroscopy", *Diamond Relat. Mater.* 10, 1991 (2001).
- S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, "Nanoballoons of amorphous

- boron coated with crystalline boron nitride films on both interior and exterior surfaces”, Proc. Plasma Science Symposium/ The 18th Symposium on Plasma Processing, pp. 555 (Kyoto, 2001).
- S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, “Nanoparticles and nanoballoons of boron and boron nitride prepared by the synchronized laser-plasma vaporization deposition”, Proc. The 6th Int. Conf. Laser Ablation, pp. 216 (Tsukuba, 2001).
- S. Komatsu, Y. Shimizu, Y. Moriyoshi, K. Okada, and M. Mitomo, “Hollow-cored nanostructures of boron and boron nitride prepared by synchronized laser-plasma vaporization deposition”, Proc. Fine Particle Plasmas: Basis and Applications- Second Workshop on Fine Particle Plasmas-, pp.27 (Toki, 2001).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, “Ion energy distributions and radical densities in a CH₄/H₂ inductively coupled plasma used for diamond deposition”, Proc. 25th ICPIG, pp. 279 (Nagoya, 2001).
- K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, “Ion energy distributions in a low pressure inductively coupled plasma used for nanocrystalline diamond deposition”, Proc. 15th Inter. Symp. Plasma Chem. pp.533 (Orleans, 2001)
- K. Okada, K. Kimoto, S. Komatsu, S. Matsumoto, “Raman and EELS studies on nanocrystalline diamond prepared in a low pressure inductively coupled plasma”, Meter. Res. Soc. Symp. Proc. 675 W.12.7 (San Francisco, 2001).
- S. Komatsu, K. Okada, M. Moriyoshi, M. Mitomo, “Free-rotating molecular joint based on the HOMO-LUMO interaction of halogenated hydrocarbon with an anionic vacant site on hydrogenated (111) surface of diamond: a theoretical proposal for nanotechnology, “シリコンテクノロジー”, No. 37, pp. 14 (2002).
- 小松正二郎、清水禎樹、守吉佑介、岡田勝行、三友護、“ナノ物質合成開発のためのプラズマ反応場支援レーザーアブレーション法”, 刊行予定、応用物理 71 巻4号、(2002).
- S.Komatsu, Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, K.Okada and M.Mitomo, "Preparation of boron nitride nanocapsules by plasma-assisted pulsed laser deposition," J. Appl. Phys. in print.
- V.Solozhenko, V.Z.Turkevich and T.Sato, "Phase stability of graphitelike BCN up to 2100K and 7GPa", J. Am. Ceram. Soc. 80, 3329 (1998).
- W.Han, Y.Bando, K.Kurashima and T.Sato, " Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by substitution reaction, " Appl. Phys. Lett. 73, 3085 (1998).
- W.Han, Y.Bando, K.Kurashima and T.Sato, " Formation of boron nitride(BN) fullerene-like nanoparticles and (BN)_x nanotubes using carbon nanotubes as templates, " Jpn. J. Appl. Phys. 38, 755 (1999).
- L.Bourgeois, Y.Bando, K.Kurashima and T.Sato, "Co-produced carbon and boron nitride: Helical cones and the nucleation of curved BN sheets," Phil. Mag. A80, 129 (1999).
- D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima and T.Sato, "Fine structure of boron nitride nanotube produced from carbon nanotubes by a substitution reaction," J. Appl. Phys. 86, 2364 (1999).
- D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima and T.Sato, "Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotube synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction," Chem. Phys. Lett. 308, 337 (1999).
- D.Golberg, Y.Bando, O.Stephan, K.Kurashima, T.Sasaki, T.Sato and C.Goringe, "New fullerenes in C-B-N system formed through electron irradiation induced solid state phase transformation," Proc. of Inter. Confer. Solid State Transformations'99, 1301 (1999).
- D.Golberg, Y.Bando, O.Stephan, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sasaki, T.Sato and C.Goringe, "New fullerenes in the C-B-N system: Synthesis and analysis by an electron beam," J. Elect.

- Miscros. 48, 701 (1999).
- L.Bourgeois, Y.Bando, W.Han and T.Sato, "Structure of boron nanoscale cones: Ordered stacking of 240° and 300° disclinations," Phys. Rev. B61, 7687 (2000).
- T.Sato, M.Hubacek, V.Balek, J.Subrt, O.Kriz and T.Mitsuhashi, "Formation of B-C-N ceramics investigated by emanation thermal analysis, TG and DTA," J. Thermal Analysis and Calorimetry 60, 661 (2000).
- D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, and T.Sato, "Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles," Carbon 38, 2017 (2000).
- 上村揚一郎, "炭化ケイ素セラミックスの原子論的破壊モデル", ニューセラミックス 10, 1 (1997).
- S.Hirai, K.Shimakage, Y.Saitou, T.Nishimura, Y.Uemura, M.Mitomo and L.Brewer, "Synthesis and sintering of cerium(III) sulfide powders", J. Am. Ceram. Soc. 81, 145 (1998).
- 上村揚一郎, "ダイヤモンドの破壊挙動—原子レベルでのシミュレーション", まてりあ 38, 325 (1999).
- 平井伸治, 嶋影和宣, 上村揚一郎, "ランタノイド系二元系硫化物の合成と焼結", 金属 70, 25 (2000).
- 平井伸治, 嶋影和宣, 上村揚一郎, "耐熱材料や熱電材料として期待されるランタノイド系二元系硫化物", 金属 70, 52 (2000).
- Y.Uemura, T.Nishimura, T.Sato and M.Tansho, "BN-Si₃N₄ composite synthesized by direct nitridation of SiB₆," Key Eng. Mater. 206, 1137 (2002).
9. 2. 試料提供
- 窒化ケイ素粉末: University of California, Davis, USA. Prof. A.Navrotsky (1998).
- 炭化ケイ素粉末: University of Seoul, Korea. Prof. Y.W.Kim (1998).
- 超塑性炭化ケイ素: 東京工業大学、井関孝善教授 (1998).
- 超塑性炭化ケイ素: 科学技術振興事業団、永野孝幸博士 (1998).
- サイアロン粉末: University of California, Davis, USA. Prof. A.Navrotsky (1999).
- 窒化ケイ素、サイアロン粉末: University of Stockholm, Sweden. Dr. Z.Shen (2001).
- サイアロン系蛍光材料: 東北大学、遠藤忠教授 (2001).
9. 3. 特許出願
- (1) 国内特許
- 田中英彦・周遊「炭化けい素粉末の低温焼結方法」特願平10-122860
- 板東義雄・佐藤忠夫・W. ハン「窒化ホウ素ナノチューブの製造方法」特願平 10-292984
- 小松正二郎・岡田勝行・守吉祐介「六方晶系の5H型多形構造を有する窒化ホウ素およびその製造法」特願平10-352135
- 板東義雄・W. ハン・佐藤忠夫・倉嶋敬次「ホウ素を含んだカーボンナノチューブの製造方法」特願平11-87754.
- 永野孝幸・三友護「微細結晶粒超塑性炭化珪素焼結体とその製造法」特願平 11-186976.
- 周遊・鳥山素弘。平尾喜代司・田中英彦「高強度炭化ケイ素焼結体とその製造法」特願平11-210366
- 三友護・王彰盟・広崎尚登「サイアロン焼結体の製造法」特願2000-81828.
- 上村揚一郎・三友護・西村聡之・平井伸治・嶋影和宣「硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体およびその製造方法」特願20001-152779。
- 広崎尚登・西村聡之・山本吉信・三友護「窒化ケイ素質焼結体とその製造法」特願2000-258568.
- 関根利守・小林敬道・賀紅亮・三友護「スピネル型サイアロンおよびその粉末の合成法」特願2000-312642.
- 広崎尚登・西村聡之・山本吉信・三友護「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」特願2000-324327.
- 関根利守・賀紅亮・小林敬道・木元浩司・三友

護「スピネル型酸窒化ケイ素およびその製造法」特願2000-377010.

小松正二郎、清水禎樹、守吉佑介、岡田勝行「中空超微粉体とその作製方法」特願2001-80739.

小松正二郎、岡田勝行、守吉佑介、清水禎樹「分子ジョイントおよびその作製方法」特願2001-91294.

三友護・遠藤忠・上田恭太「希土類元素を付活した酸窒化物蛍光体」特願2001-171831.

三友護・遠藤忠・上田恭太「セリウムイオンを付活したランタン窒化ケイ素蛍光体」特願2001-288156.

三友護・遠藤忠・小松正和「サイアロン系蛍光体」申請中。

(2) 外国特許

上村揚一郎・三友護・西村聡之・平井伸治・嶋影和宣「硫化ランタンまたは硫化セリウム焼結体およびその製造方法」PCT/JPO0/8150.

広崎尚登・西村聡之・山本吉信・三友護「窒化ケイ素質焼結体およびその製造方法」09/796430 (アメリカ).

関根利守・賀紅亮・小林敬道・木元浩司・三友護「スピネル型サイアロンと酸窒化ケイ素およびその粉末の製造法」09/803092 (アメリカ).

9. 4. 受賞・表彰

G.D.Zhan: 優秀ポスター賞、JFCCファインセラミックス国際会議、2000年3月.

三友護: アメリカセラミックス学会フェロー、2000年5月.

三友護: 文部科学大臣賞 (注目発明)、2001年4月.

9. 5. プレス発表

平成9年7月: 炭化ケイ素/カーボン系ナノ材料 (化学工業日報)

平成9年12月: 耐熱性窒化ケイ素 (化学工業日報)

平成11年8月: 超塑性炭化ケイ素 (日刊工業、日本工業)

発 行 日 平成14年3月31日

独立行政法人物質・材料研究機構

物質研究所研究報告書第1号

「サイアロン」に関する研究

編集・発行 独立行政法人物質・材料研究機構物質研究所

〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1

電 話 0298-51-3354

F A X 0298-52-7449
