

# 超高温耐熱セラミックス の研究開発

(昭和55~59年度無機材質特別研究)  
(第2報)

1985

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第45号

# 目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員および執筆分担	2
2. 高温高圧下における新材料研究システムの研究	3
2. 1 概 要	3
2. 2 SCFZ 法の意義	3
2. 3 高温高圧型浮遊帯域溶融装置の開発	4
2. 4 評価システムの開発	5
3. 窒化ケイ素の焼結	10
3. 1 ガス圧焼結	10
3. 2 ガス圧下ホットプレス	15
3. 3 HIP	20
4. サイアロンの焼結	28
4. 1 常圧焼結 $\beta$ -サイアロン	28
4. 2 透光性 $\beta$ -サイアロン	34
4. 3 $\alpha$ -サイアロン	37
5. キャラクタリゼーション	48
5. 1 高温回折技術	48
5. 2 酸化特性	53
6. 今後の課題と将来の展望	59
7. 研究成果	61
7. 1 発表論文	62
7. 2 特許出願	63

# 1. 研究概要および構成

## 1.1 はじめに

本報告は当研究所の高温耐熱セラミックス関係の研究者が集合して、主として高融点、高揮発性単結晶の育成、非酸化物高温耐熱材料の焼結およびそれ等材質のキャラクタリゼーションを取り上げ、昭和54年4月から昭和60年3月までの5年間に行った特別研究の報告である。

特別研究としての“超高温耐熱セラミックスの研究開発”はエネルギー関連技術開発に不可欠な高温耐熱セラミックス材料の研究開発が目的である。原子力エネルギー利用や省エネルギーのための熱源高温化の傾向は、材料に対し、高温耐熱性、高温強度、高温耐クリープ、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐腐蝕性、耐放射性などにおいて、より苛酷な条件を要求している。これ等の苛酷な要求に応える材料の多くは高融点物質の領域に知られており、MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, BeO等の高融点酸化物材料、C, B<sub>4</sub>C, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sialon等の現在特に注目を浴びつつある軽元素主体の非酸化物系材料およびTi, Zr, Nb, Ta, W, Mo等VI~VI族の高融点遷移元素との炭化物、窒化物、硼化物およびけい化物等が含まれている。エネルギー関連材料として、原子炉用炉材、制御材、核融合炉の第一壁材およびそのコーティング材、高温ガスタービン用部材、熱交換器、MHD、発電用電極および絶縁壁材、熱電子および電界放射電子材料等、原子力開発、新エネルギー開発、省エネルギー技術開発等に必要なる種々の材料を顕在的あるいは潜在的に包含する領域である。

しかしながら、これらの領域は材料科学において最も未開発の領域でもある。この領域の物質の多くは天然に産出せず、研究試料は人工的に合成しなければならない。

これら超高温融点物質に共通する特徴は、融点付近で蒸発が活発化することで、しかもそれは多くの場合試料組成に変化をもたらす選択的蒸発である。物質によっては融解を経ずして分解、気化してしまう場合もある。従って、これらの物質の単

結晶育成や焼結を可能にするためには、少くとも必要時間中蒸発や分解を抑制して、融体あるいは焼結体を組成的に一定に保つ必要がある。即ち、超高温融点物質の焼結や単結晶育成には、極めて高い温度に加え、制御された高圧雰囲気が必要とし、この技術的困難のため、良質の単結晶、高強度の焼結体が極めて得難い現状である。容器の問題も極めて重大である。超高温の融体を何等かの容器の保持するためには、そのような高温においてもそれ自体溶融せず、かつ試料融体と全く反応しない材料が必要であるが、2000°Cを超える高温条件下でこのような材料を求めるとは不可能である。従って結晶育成や相平衡研究は、この種の容器を必要としない方法によって行われねばならない。

単結晶育成および焼結技術に学理的基盤を提供するのは相平衡研究である。相平衡研究は同時にまた系統的物質探索の最も確実な実際的手段でもある。しかし、超高温融点物質系の固相-液相-気相間の平衡状態をもたらす、その状態を観測記述することの技術的困難さは、単結晶育成や焼結におけるそれを更に上回るものであることは明らかで、高温領域における材料研究の進展をはばむ最も重大な障壁になっていると考えられる。

これ等の研究はいずれも未踏の極限技術に属するものであり、客観的に見て極めてリスクの高い研究であろう。

研究成果(報文、特許)の多くは既発表となっているが、未発表のものも数多く残されており、これらは更に詳細な検討を加えて、学会誌等に掲載されたり、特許申請の形で現われる予定である。

## 1.2 研究概要

特別研究の前半期は高温高圧型帯域溶融炉の設計、試作および1500°C以上における結晶構造解析のための装置の試作に主眼が置かれた。高温高圧型帯域溶融炉は超高温融点、高揮発性単結晶育成のため、装置全体を内径600φ、耐圧200 kg/cm<sup>2</sup>

の圧力容器に納め、超高温における単結晶育成時の化学成分の揮発を制御する方式を採用した。この方式の採用のため、200気圧の高ガス圧下で実験可能なハロゲン式高圧型浮遊帯域溶融装置とした。またこの装置によって得られる溶融固化試料の解析を行うための評価システムをも併せて開発し、超高温領域における新材料開発システムに向けて大きく前進が見られた。

特別研究の後半期は、高融点単結晶の育成と並行して、高温耐熱セラミックスとしての、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Sialon 焼結体の焼結方法の開発に始まり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結では高温における Si の蒸発を抑制する意味から、200気圧の  $\text{N}_2$  ガス圧下における焼結装置の試作、そして焼結体の創製が行われた。またこの焼結と並行して HIP による  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結を行い、高圧  $\text{N}_2$  ガス圧下 (1500~2000気圧) における  $\text{Si}_3\text{N}_4$  焼結時の窒化反応を見出し、従来未知の領域であった高圧窒化反応に関する知見を得た。Sialon の焼結では、透光性サイアロンまた  $\alpha$ -サイアロンの焼結に成功し、Sialon 焼結の研究に関しては世界的に見ても、可成りのハイレベルでの研究を可能にした。

上記、諸装置の試作、開発研究そして得られた試料の評価技術として、単結晶については高温回

折装置を試作し、従来にない高温回折可能領域を広げることに成功した。また焼結体の評価として、特に本研究で採り上げられた非酸化物焼結体について酸化特性測定装置を試作し、これによって上記非酸化物焼結体の酸化特性について従来にない新しい知見を得た。

### 1.3 研究構成員および執筆分担

後藤 優	55.4~58.8 (研究期間)
長谷川安利	58.4~60.3
広田 和士	55.4~60.3
岡村富士夫	55.4~60.3
三友 護	55.4~60.3
進藤 勇	55.4~59.3
竹川 俊二	55.4~60.3
第1章	後藤 優, 長谷川安利
第2章	進藤 勇
第3章	竹川俊二
第4章	1, 2 三友 護, 3 広田和士
第5章	三友 護
第6章	1 岡村富士夫, 2 長谷川安利
第7章	長谷川安利, まとめ
第8章	長谷川安利, まとめ

## 2. 高温高圧下における新材料研究システムの研究

### 2.1 概 要

一般的な新材料開発の基本的手順は次のようになる。

- 新物質の探索，相平衡研究
- 単結晶の合成
- 物性測定
- 有用性の開拓
- 実用化研究

これらの手順の各パートについても，各々に多くの困難な問題を含んでいるが，本プロジェクトにおいて，主要な研究対象としている超高温融点物質系については，とりわけ，相平衡研究，および単結晶育成研究の両分野において，技術的困難さにつきまわられて来た。

新物質の探索は，相平衡研究によって行われるのが基本であり，次の単結晶育成へと繋げるためにも，液相含む領域での相平衡図作製が新材料開発の基礎になる。

しかるに，この相平衡研究には，余りに多くの時間と労力が必要とされ，とりわけ，超高温領域においては，その技術的な制約が大きいこともあり，2000°Cを超える領域での正確な相平衡関係が不明の系が数多く存在し，新材料開発を妨げる要因の一つとなっている。

従って，我々は，本プロジェクトの開発目標を次の通り定めた。

「2000°Cを超える領域での相平衡研究と効率良く行えるシステムを開発する」

上記の目標を達成するために，解決しなければならない主要な技術的要因は，次の通りである。

- (イ) 必要な実験回数を減らし，短時間で正確な知見が得られるようにする。
- (ロ) ルツボ等，容器を使用しないでも行なえるようにすること。
- (ハ) 蒸発に対する対策を立てること。

これらの条件は，それぞれが重大な意味を持っており，これまで，この分野における研究の発展を阻害して来た要因であるが，我々は，これら解

決する手法として，浮遊帯域除冷法<sup>1)</sup> (Slow Cooling Float Zone, SCFZ法と略記)を高圧下で行えるようにすることを目標に定めた。

SCFZ法は，本プロジェクトを契機に，当無機材料研究所において開発された新しい方法であるが，次の1.2章で述べるように，融体を介する故に，短時間で正確な知見が得られ，ルツボ等の容器を必要としないため，超高温領域においても自由に適用可能な画期的な方法である。

このSCFZ法においては，浮遊帯域熔融装置を必要とするが，一般の無機材料が電気的には絶縁体であることから，我々は，ランプイメージ炉を使用することにしたが，残された最後の問題，即ち“蒸発”に対して，実験を高ガス圧下で行えるようにするという解決策を選んだ。このために，200気圧の高ガス圧で実験可能なハロゲン式高圧型浮遊帯域熔融装置を開発した。また，これによって得られる熔融固化試料の解析を行うための評価システムをも合わせて開発し，超高温領域における新材料研究システムの完成に向けて，大きな前進が見られた。

200気圧の高圧下で使用できるランプイメージ炉の開発は，世界にも類例がなく，全く新しい試みであったが，当初の目標を無事に達成し，県当局による使用許可が下り次第，本格的に稼動できる状態にこぎつけることが出来た。

### 2.2 SCFZ法の意義

SCFZ法<sup>1)</sup>とは，任意の組成の融体を表面張力によって試料自身に保持させながら，徐冷して全ての融体を固化させる。固化物の成分分布を測定して，基本的な相関係を知ろうとする方法である。この方法の詳細については，本プロジェクトの報告書(第I報)に述べてあるので，ここでは概略を記すに止めるが，この方法の開発によって，結晶育成に必要な液相を含む相平衡関係は，極めて容易に正確な知見が得られるようになった。

図1は，SCFZ法の概念的模式図である。

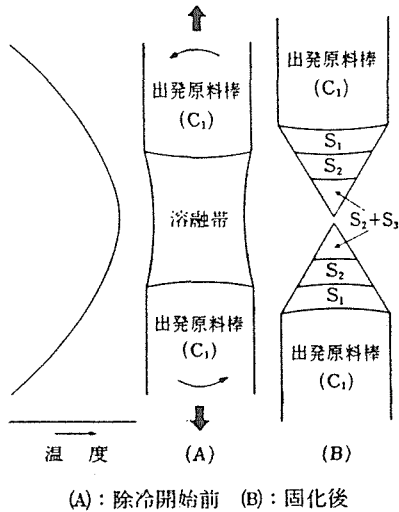


図1 浮遊帯域除冷法の模式図と温度分布

まず、調べようとする成分系の混合物（成分数はいくつであってもかまわない）を棒状に成型し、一部のみを局部加熱して溶解させる。得られた融体は棒状試料それ自身に保持されているから、この段階で、ルツボ等、容器を用いる必要がなく、ルツボと試料、ルツボと雰囲気等との反応などを考慮する必要が全くない。

融体を徐々に固化させると、相平衡関係に忠実に従った固化が生ずるから、全ての融体が完全に固化した後で固化物の成分分布を正確に調べれば、それにより、基本的な相関係が知れる。この際、融体からの蒸発が激しいと、特に加熱源としてランプイメージ炉を使用する場合には都合が悪いので、これらの作業を高ガス圧下で、蒸発を抑えながら行うこととする。

このSCFZ法の完成によって、もたらされた利点は測り知れないものがあるが、主なものは次の通りである。

- (i) 3成分系以上の複雑な系の相関係も容易に知ることができ、従来の、例えば急冷法等に較べると必要な実験回数、時間とも大幅に短縮された。
- (ii) ルツボ等、融体を保持するに必要な容器を必要としないから、超高温領域での実験が制約なく行える。
- (iii) 測温の誤差が基本的な相関係に影響を与えないから、正確な温度測定が困難な領域であっても正確な知見が得られる。

新材料についての物性測定は、正確を期するた

めに、大型の単結晶を用いて行われることが望ましいが、そのための単結晶を合成するには、それに先立って、正確な相平衡図が知られていなければならない。

従来の相平衡研究法によっては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  2成分系の場合が良く知られているように、数多くの研究者が膨大な回数の実験を繰返しても、正確な知見が得られないケースが多く、特に、液相を含む相平衡研究にとっては、とりわけ、困難さが増し、互いに相反する結果が与えられる場合も多かったが、このSCFZ法によって、これらの系についても、より正確な相関係が知られるようになった。

### 2.3 高温高圧型浮遊帯域溶融装置の開発

2000°C を超える領域における材料研究にとっては、相平衡研究であれ、単結晶育成研究であれ、融体を保持するためのルツボ等の容器を使用するか、しないですむかは、重大な意味をもつ。このような領域で、何ら実験的制約なしに自由に使用できるルツボ材が存在しないからである。

従って、融体を試料自身に保持させる方式、浮遊帯域溶融法は極めて好都合な方法であるが、前述したように、超高温領域においては、融体からの蒸発が激しくなる傾向がある。

蒸発を抑えるには高ガス圧をかければ、蒸発速度を遅くすることは出来る。平衡論的には、蒸発は抑止できないが、相平衡もしくは単結晶育成研究に必要な時間、蒸発を抑止できれば充分である。

浮遊帯域溶融装置は、加熱源としてのランプ、試料を保持する上、下のシャフトの回転、上下駆動機構から成り立っており、これらを全て高ガス圧容器中に収めるには、技術的に未解決な点が多かったが、主なる要素は次の通りであった。

- (i) 200 気圧の高ガス圧下で使用できるランプを開発する。
- (ii) 回転、上下駆動を行うためのモーター、ギヤー等が高ガス圧下で正常に作動するようにする。
- (iii) 操作性の良い大容量高圧容器を開発すること。

これらの各要素を解決すると同時に、高圧容器

製造のため、高圧ガス保全協会の審査をパスする必要があり、時間的にも多くの制約下で行われたにもかかわらず、関係各方面の協力により、世界で初めて高圧型浮遊帯域溶融装置の開発に成功してきた。

## 2.4 評価システムの開発

相平衡研究を迅速化する方法として、SCFZ法を提案し、その概要について1.2に述べた。ここではSCFZ法の試料の評価手段と適用例<sup>1,2,3)</sup>について述べる。2.4.1において、評価システムの概要と評価項目について、2.4.2において、 $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 系への適用例について述べる。

### 2.4.1 X線マイクロアナライザー、画像処理の利用

SCFZ法は3成分系以上の多成分系に対して、2成分系と同様な考え方で適用出来るので、2成分系を例にとって解析手順を説明する。図1に試料およびそれから得られた相図を示す。凝固試料が、 $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ の部分に大別出来、しかも、 $Z_1$ ,  $Z_2$ はそれぞれ、A, Bより成る均一相であり、 $Z_3$ の部分はBとCの混合物であったとすると、それより、図1(b)の相図が得られる。ここで、化合物A, Cの溶融性状については未定だが、図では一致溶融するものと仮定している。A, Cの溶融性状については別途の実験を行い決定することが出来る。図において、Pの組成は、出発組成Sから $Z_1$ の部分に析出した組成を差し引くと得られ、共晶組成Eは、Sから $Z_1$ と $Z_2$ の部分の組成を差し引くか、または、 $Z_1$ の部分の平均組成を測定することにより可能である。一般には後者の方法を用いている。また、P, C等の温度の測定は別途適当な装置を用いて行っている。

前述のように、SCFZ法により得られた凝固試

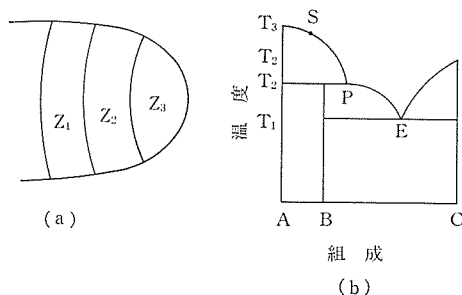


図1 SCFZ法の凝固試料とそれに対応する相図

料から相図を得るために必要な測定項目は以下の4点である。

- a 凝固実験の出発組成
- b 各析出相の数と析出順序
- c 析出相の化学組成
- d 析出相の析出量

aの出発組成については、原料調製時の値を用い、bの析出相の数と析出順序については、微分干渉顕微鏡等の光学的手段で容易に測定が可能である。cの析出相の化学組成はX線マイクロアナライザーで測定し、dの析出量の測定は画像処理システムとX線マイクロアナライザーを用いることで迅速な測定が可能である。

測定に用いたX線マイクロアナライザー（島津製作所、EMX-SM7）はマイクロコンピュータ（ソード社製、M223 Mark V）を用いて、測定のかなりの部分を自動化している。

画像処理システムの構成を図2に示す。画像入力部は反射微分干渉および反射位相差装置の付いたVanox（オリンパス光学工業製、AHBT-513）とテレビカメラ（池上通信機製、CTC-2600）から成り、画像処理部はイメージプロセッサ（柏木研究所製、NEXUS-6410）とマイクロコンピュータ（NCC製、102 D）から成る。画像演算の大部分はNexus-6410が受け持ち、それで処理出来ない部分はNCC-102 Dの方で受け持っている。また、NCC-102 DでNexus-6410のコントロールも行っている。Nexus-6410をコントロールするための言語（ツール社製、NLI）は操作性を良くするため、インタープリンター形式の言語としている。画像出力はモニターテレビ（ソニー製、PVM-1371Q）と8インチフロッピーディスクに行われる。また計算結果やリストの出力にはラインプリンターを用いている。1画面は512×480画素から成り、各画素は256段階の輝度情報を持っている。この輝度レベルを基に各相の析出量を計算する。

上述のb, c, dの測定は以下の手順で行う。凝固試料を中心軸に添って切断し、鏡面研磨して中心軸が観察出来るようにする。そして反射位相差、または反射微分干渉顕微鏡を用いて、析出相の数と析出順序を測定する。このとき、各相のコントラストが低い場合は、銀の蒸着あるいは、エッチングにより十分なコントラストの得られる

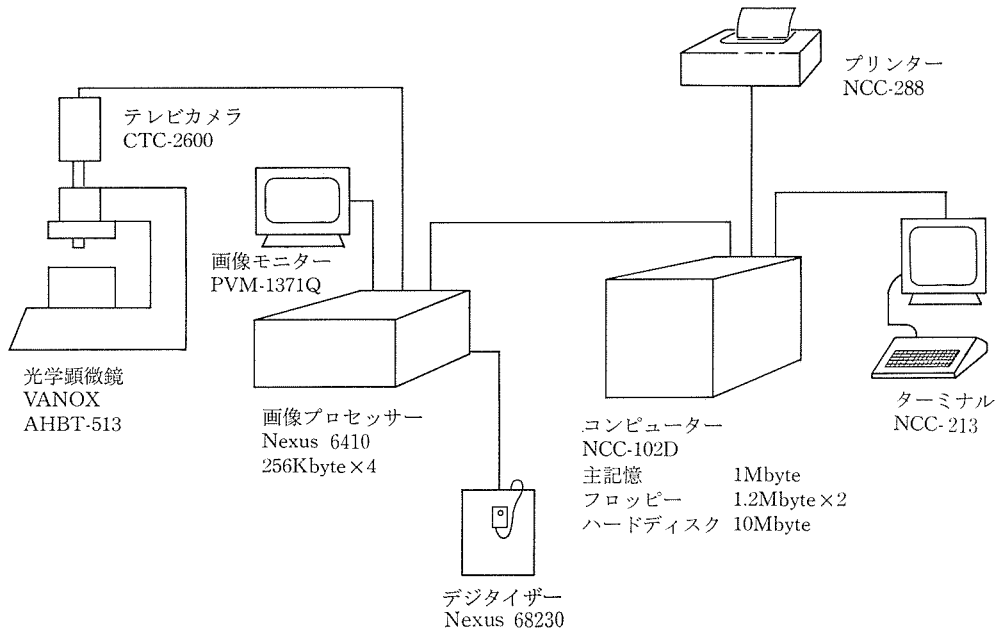


図3 画像処理システムの構成図

条件を見つけておく必要がある。十分なコントラストが得られないと、後述する析出量の測定時に、画像の質が悪くなり、測定精度が落ちる原因となる。

析出相の化学組成はX線マイクロアナライザーを用いて分析する。この時、測定する相以外の相の影響を避けるため、ビームを絞り込む必要がある。また、図1(a)の $Z_3$ の部分の平均組成を測定するには、X線マイクロアナライザーの解像度の許す範囲でビーム径を広げて測定する。図1(b)では、A, B, Cの化学組成は、それぞれ $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$ そして $Z_3$ 領域の平均化学組成は $C_E$ である。

各析出量の測定は、画像処理システムで各相の面積と試料全体の面積を測定することで得られる。ある相の全表面積に対する相対的な面積を $A_i$ 、同様に相対的な体積を $V_i$ 、その密度を $\rho_i$ 、析出量を $m_i$ とすると

$$A_i = V_i = m_i \rho_i^{-1} / \sum m_i \rho_i^{-1} \quad 1.4.1$$

となる。上式により、各相の析出量を計算できる。

図1(a)で、 $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  および全体の析出量を計算し、それぞれ $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M$ となったとする。  $M_1$ ,  $M$ ,  $C_A$ ,  $C_S$  (出発組成) から、 $P$ の濃度 $C_P$ が得られ、 $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M$ ,  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_S$  から、 $E$

の濃度 $C'_E$ が得られる。 $C_E$ と $C'_E$ は測定の精度の目安となる。以上の測定量から図1(b)が得られる。図中の $T_1 \sim T_4$ の温度および化合物A, Cの溶融性状については、別途、電気炉を用いて測定する。

#### 2.4.2 $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 系への適用

ジルコニア、アルミナ、シリカ系の耐火物は、耐アルカリ性が高いため、ガラス溶融レンガとして広く用いられており、工業的に非常に重要な系である。

Budnikov と Litvakovski<sup>4)</sup> は、この系には3元共晶点が存在すると報告しており、Cevales<sup>5)</sup>も同様の報告をしている。コーニング社の耐火レンガ(ZAC)は、報告された共晶点の組成と非常に良く似ているが、その内部組織にはコロニーストラクチャーが現れていた。コロニーストラクチャーは偏晶反応が生じた場合に現れ易い組織である。

フェーズキャストレンガにとって、その内部組織は非常に重要な因子であり、レンガの組成および凝固速度は、その内部組織に非常に大きな影響を与える。従来、液相を含む系の相図を正確に決定するのは困難であったが、融液を攪拌しながら凝固されるSCFZ法では、融液の粘度、容器などの不利な点が作用しないので、SCFZ法をジルコ



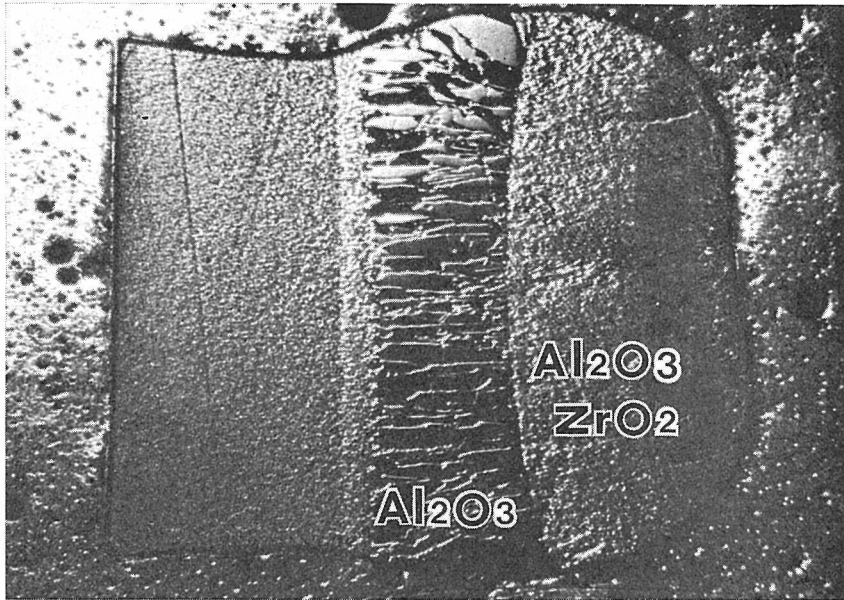


図3 ジルコニア・アルミナ系 ( $ZrO_2:Al_2O_3=1:4$ ) の凝固試料

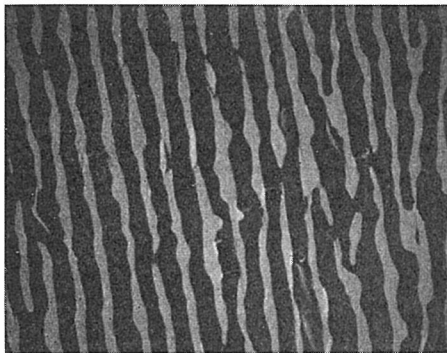


図4 ジルコニア・アルミナ系の共晶混合物  
反射電子像で、白い部分がジルコニア

ニア、アルミナ、シリカ 3 元系に適用して相図を検討した。

ジルコニア (第 1 希元素(株), 99.9%), アルミナ (岩谷化学工業(株), 99.99%), シリカ (レアメタリック(株), 99.9%) を適当量混合し, 700 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で成形後, 酸素雰囲気中, 1600°C で焼結して使用した. SCFZ 法は赤外線集光加熱炉で行い, 試料を切断研磨後, 反射位相差顕微鏡, X 線マイクロアナライザーを用いて試料の解析を行った。

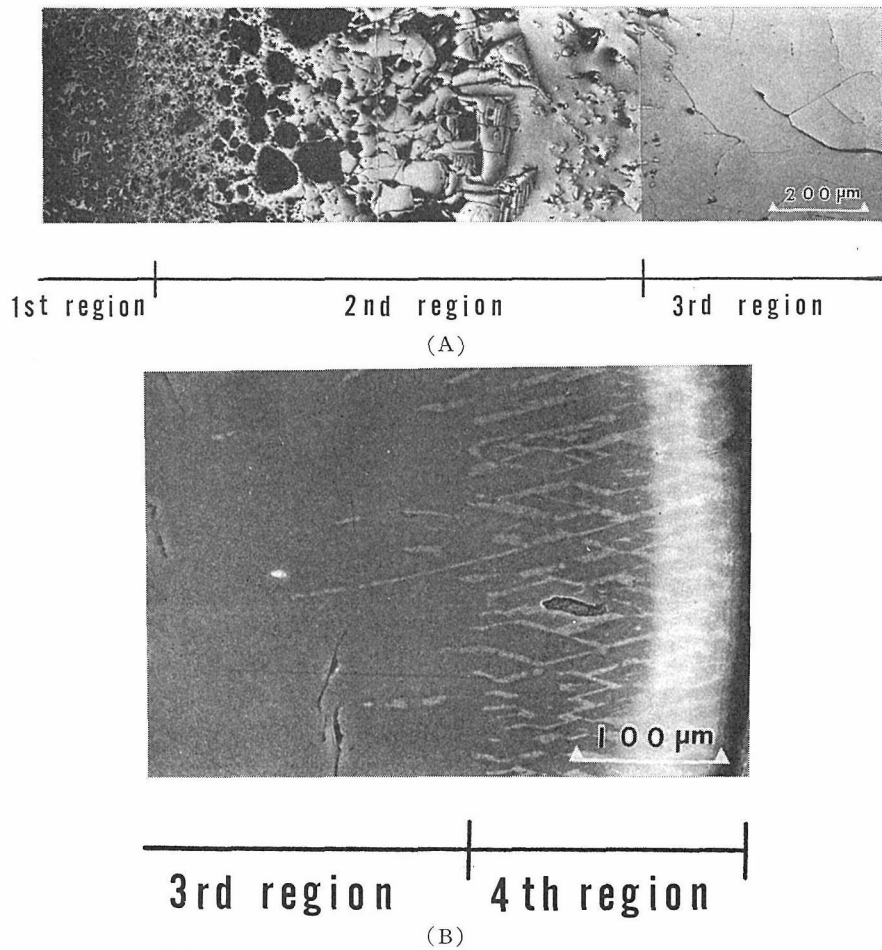
$ZrO_2:Al_2O_3=20:80$  (モル比) の組成で行った結果を図 3 に示す. 最初にアルミナが晶出し, つぎにアルミナとジルコニアの共晶混合物が見られる. 図 4 は共晶混合物を拡大したものである。

共晶混合物の組成は  $ZrO_2:Al_2O_3=62.7:37.4$  (モル比) であった。

$ZrO_2-Al_2O_3$  系には, 1 つの共晶点のみが存在し, その組成は  $ZrO_2:Al_2O_3=62.7:27.3$  (モル比) である. このことは, Fisher ら<sup>6)</sup> および Schmid ら<sup>7)</sup> の報告とよく一致している。

$Al_2O_3:SiO_2=3:1$  (モル比) の組成での結果を図 5 に示す. 晶出は 2 から初まり 4 で終了している. アルミナ, ムライト, ムライト+ガラスの順に析出している. このことからムライトは分解溶解化合物であることが解る. そして, ムライトは, アルミナと共存する部分とガラスと共存する部分の組成が異り, 前者において,  $Al_2O_3:SiO_2=2:1$  (モル比), 後者では  $Al_2O_3:SiO_2=3:2$  (モル比) となり, 固溶が存在することを示している. ガラス相の組成は  $Al_2O_3:SiO_2=1:9$  (モル比) であった。

$ZrO_2:Al_2O_3:SaO_2=31:42:27$  (モル比) での結果を図 6 に示す. 晶出順序はジルコニア, ジルコニア+アルミナ, ジルコニア+ムライト, ジルコニア+ムライト+ガラスであった. アルミナとムライトは同時には存在せず, 共晶点と報告されていたものは, 包晶点であると思われる. 以上の結果を総合すると図 7 が得られる. 図中の 1, 2, 3 の点では同様の結果が得られた。



(B)  
図5 アルミナ・シリカ系 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=3:1$ ) の凝固試料

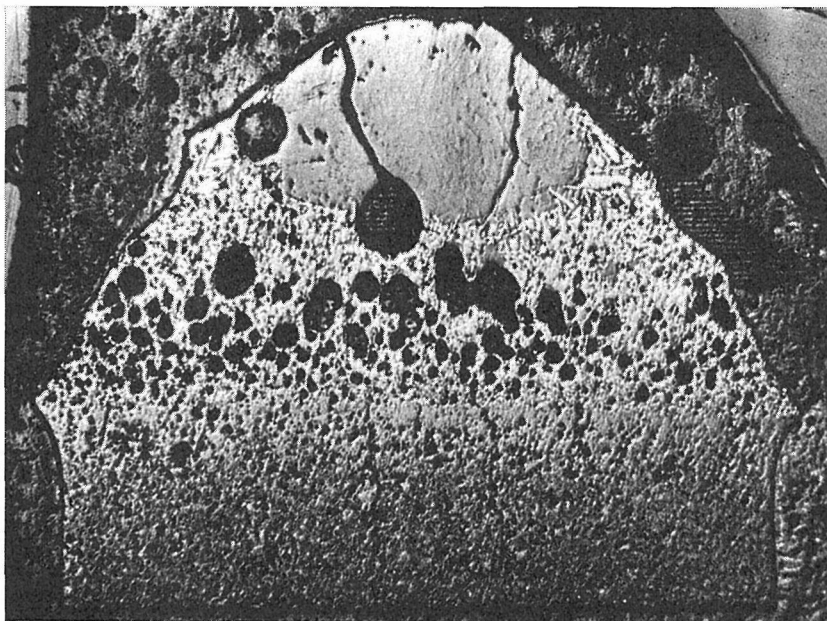


図6 ジルコニア・アルミナ・シリカ系 ( $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=31:42:2$ ) の凝固試料

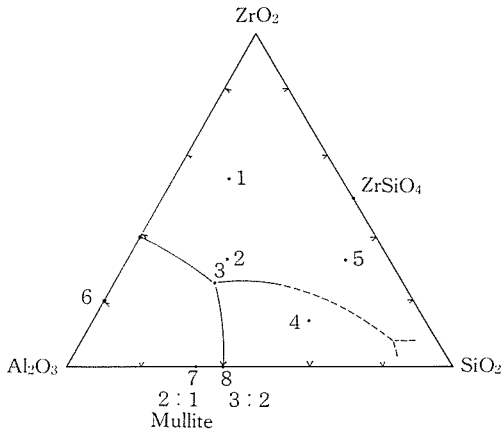


図7 SCFZ法により得られた相図  
数字(1~8)は実験組成を示す。

## 2.5 総括

科学技術が高度化する中で、そこに使用される材料よりも高度な特性を持ったものが要求され、高機能性セラミックスの開発が熱望されてきている。このような背景を基に、SCFZ法を中核に、その評価システムも含めた形で、新材料開発システムの開発を行ってきた。SCFZ法は、今まで多大の労力と時間を費してきた相平衡研究を迅速化するための非常に有効な手段と考えられる。また、試料の評価はX線マイクロアナライザーによる微少部分の定量分析およびマッピング等により行ってきたが、画像処理システムの導入により、その評価速度は著しく向上する。画像処理システムについては、テレビカメラの基本性能に起因する濃度ムラの補正、試料中の各相の高コントラス

ト化および画像の高解像度化などの問題もあるが、これらはいずれも十分に解決が可能な問題である。

今後は、画像入力源として、反射電子像、X線像などを用い、システム中の各機器間のより密な結合を図り、測定速度および精度の一層の向上を図りたい。

また、開発に成功した高圧型浮遊帯域溶融装置は、熱源としてハロゲンランプを使用しているために、使用可能な温度が2000°C止まりであり、より超高温領域で使用可能なクセノンランプを使用した新型の超高温高圧型浮遊帯域溶融装置の開発が望まれる。

## 参考文献

- 1) I. Shindo, J. Crys. Growth, **50**, (839) 1980.
- 2) I. Shindo, S. Takekawa, K. Kosuda, T. Suzuki and Y. Kawata, pp.181—189 in *Advances in Ceramics*, Vol. 12, Edited by Nils Claussen, Manfred Rühle and Arthur H. Heuer, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
- 3) 竹川俊二, 井伊伸夫, 木村茂行, 人工鉱物討論会要旨集, 1984.
- 4) P.P. Budnikov and A.A. Litvakovski, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **106**, 268 (1956).
- 5) Giacomo Cevalas, *Ber. Dtsh. Keram. Ges.*, **52**, 319 (1975).
- 6) G.R. Fisher, L.J. Manfredo, R.N. McNally and R.C. Doman, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3447 (1981).
- 7) F. Schmid and D. Viechnicki, *G. Mater. Sci.*, **5**, 470 (1970).

### 3. 窒化ケイ素の焼結

この章では窒化ケイ素のガス圧焼結とガス圧下ホットプレスについて述べる。加圧窒素雰囲気中に寸法変化測定装置を設置し、窒化ケイ素の焼結挙動を明らかとした。また熱間静水圧焼結 (HIP) 法による窒化ケイ素の焼結の結果をまとめている。

#### 3.1 窒化ケイ素のガス圧焼結

##### 3.1.1 ガス圧焼結炉

窒化ケイ素の焼結挙動を知るために1~10気圧の窒素中で最高温度 2300°C で焼結しうる装置を製作した。炉の外観を図1に示す。炉には内径25 cm のルツボも設置でき大型試料も多数の試料も高周波加熱による焼結が可能である。炉の上部には試料の収縮挙動を検出するためディラトメーターを置いた。炉の内部構成を図2に示す。

試料はカーボン棒3本で支持したカーボンルツボ内におき、その上面にディラトメーターと接続したカーボン棒が接触している。試料にかかるカーボン棒の荷重はカウンターウエイトで面圧に換算して  $5 \text{ kg/cm}^2$  以下になるように調整してある。支持棒とディラトメーター用のカーボン棒は同じ材質を使用しており、昇温中または温度保持中の熱膨張の差は  $0.05 \text{ mm}$  以下であった。このため検量線による補正は必要ないので観察値から直接収縮率を算出した。ディラトメーターの測定精度は  $\pm 0.01 \text{ mm}$  であるが、測定値と実測値の差は最大  $0.1 \text{ mm}$  程度であった。

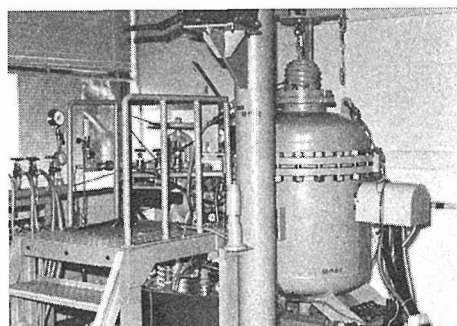


図1 窒化ケイ素焼結炉

焼結は1または10気圧の窒素中で行った。1気圧の場合、500 ml/min の窒素を流しながら  $1750 \sim 1800^\circ\text{C}$  の範囲で行った。10気圧の場合、 $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$  とし、所定温度において10気圧に達するように室温において封入圧を設定した。温度測定は炉の横に2色高温計を置き、ルツボの壁面を測定した。温度制御は炉の下部に設置した放射温度計でルツボの下を測定して行った。試料部と制御用温度計の温度差は試料部に W-WRe(26)熱電対を挿入し、昇温および温度保持の条件下、所定雰囲気中で測定して求めた。そして、校正表に基づいて温度制御することにより実験を行なった<sup>1)</sup>。

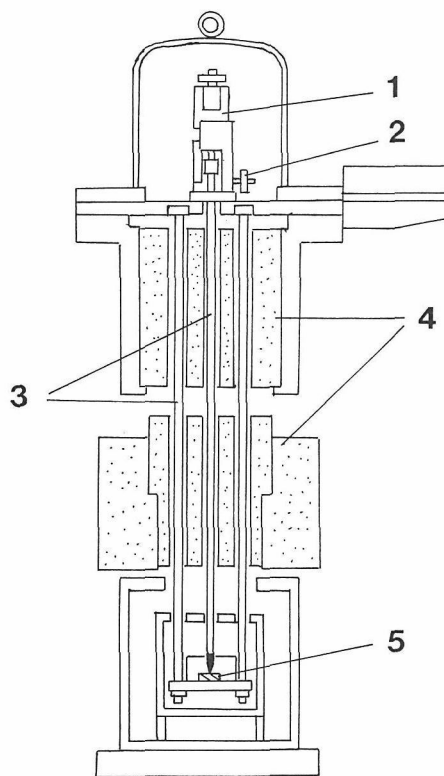


図2 ガス圧焼結炉の内部構成  
(1. ディラトメーター, 2. カウンターウエイト, 3. カーボン棒, 4. 断熱材, 5. 試料)

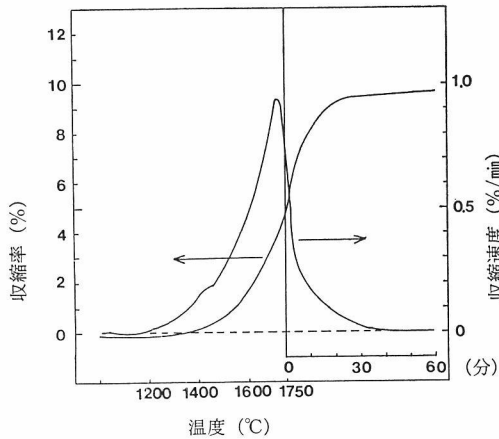


図3 1気圧の窒素中における昇温中および1750°C保持中の収縮率と収縮速度

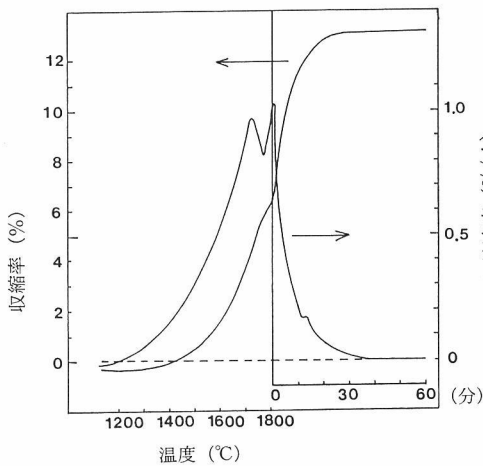


図4 1気圧の窒素中における昇温中および1800°C保持中の収縮率と収縮速度

### 3.1.2 窒化ケイ素の常圧焼結

高純度窒化ケイ素粉末（東洋曹達製，TS-7）に5%  $Y_2O_3$  と2%  $Al_2O_3$  を加えた原料を直径16mmの金型プレスで200 kg/cm<sup>2</sup> で一次加圧した後，ラバープレスで2 ton/cm<sup>2</sup> で二次加圧した。成形体の密度は1.65 g/cm<sup>3</sup> であった。ここで用いた原料組成はホットプレスで高強度品が得られた<sup>2)</sup>ものである。

試料をルツボに入れ，窒化ケイ素をつめ粉として充てんした。炉内雰囲気置換後，1気圧の窒素気流中で30°C/minの速度で昇温し，所定温度に1時間保持した。1750, 1800°Cで焼結した場合の緻密化曲線をそれぞれ図3および図4に示す。焼結後の密度と重量減少は表1である。1気圧の

表1 1気圧の窒素気流中で1時間焼結後の密度と重量減少

焼結温度 (°C)	到達密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	重量減少 (%)
1750	2.19	67.4	5.4
1780	2.28	70.1	6.0
1800	2.33	71.8	6.7

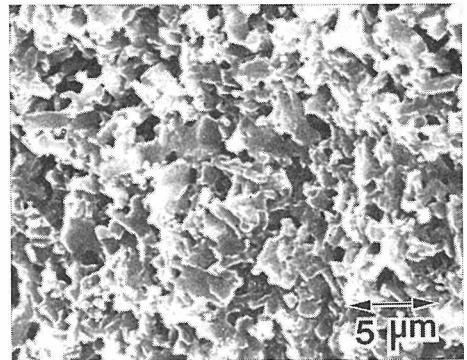


図5 1気圧の窒素中1750°Cで得た焼結体の破面

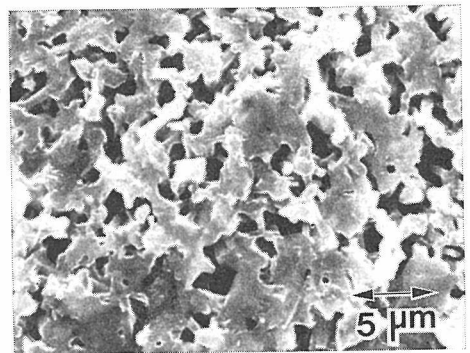


図6 1気圧の窒素中1800°Cで得た焼結体の破面

窒素中では1800°Cは上限であるが，相対密度はせいぜい72%と低かった。収縮率は10~13%であり，高温ほど大きい。収縮は1300°C以上で起っており，収縮速度は約1725°Cで極大を示す。これは生じた液相によって再配列過程，溶解—再析出過程が進行しているためである<sup>3)</sup>。1750°Cを超えると第1段とは異なる緻密化の過程が存在することが1780および1800°Cの焼結に観察される。1800°Cではほぼ35分の保持で一定密度に達している。焼結後の重量減少も6.7%と大きいので，これ以上の高温で焼結しても重量減少が大きくなり<sup>4)</sup>，密度の向上は期待できない。本研究の結

果、高純度粉末に5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えた系では、1気圧の窒素中では高密度焼結体を得ることができない。これは添加量が少なく液相量が少なかったためと考えられる。1750°Cと1800°Cで得た焼結体の破面をそれぞれ図5、6に示す。1750°Cでは気孔も小さく均一な組織をしているが、1800°Cでは気孔が成長している。1800°Cの方が密度が大きいためこの温度では緻密化と共にガス相の飛散にともなう気孔の成長が起っていることがわかる。

### 3.1.3 窒化ケイ素のガス圧焼結

1気圧下での焼結と同様、30°C/minで昇温し、所定温度に1時間保った後、電源を断つことによって冷却した。室温での封入圧は保持温度で10気圧となるように設定したもので昇温中の圧力はそれより少し低くなっている。昇温中および1800~1980°Cに保持中の緻密化曲線のうち1800、1930、

1980°Cの場合をそれぞれ図7、8、9に示す。また到達密度と重量減少を表2に示す。1気圧の場合と比較すると密度は図10のように1800°Cの同一温度であっても10気圧の方が密度が大きく1950°C以上では理論値(3.25 g/cm<sup>3</sup>)に近い値に達する。重量減少の比較は図11であり、高圧下では重量減少が少なくなっていることがわかる。

図7~9に示す通り1800°C以上の焼結では1775°C以上で第2の緻密化が観測される。そして高温で焼結するほど第2の過程の寄与が大きくなっていることが、図中の収縮速度のプロットから理解できる。1気圧の窒素中の焼結(常圧焼結)で高密度まで焼結するためには第1の過程のみで焼結する必要があり、多量の焼結助剤を用いるか<sup>5)</sup>不純物を同時に添加する必要がある<sup>6)</sup>。加圧窒素下では第2の過程も焼結に寄与するので、高純度原料に比較的少量の添加物を加えて緻密化させることができる。第1の過程はY-Si-Al-O-N系において1700°C以下で生成する液相<sup>7)</sup>による緻密化

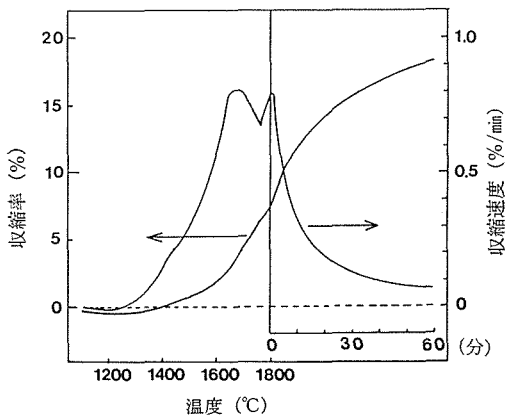


図7 10気圧の窒素中における昇温中および1800°C保持中の収縮率と収縮速度

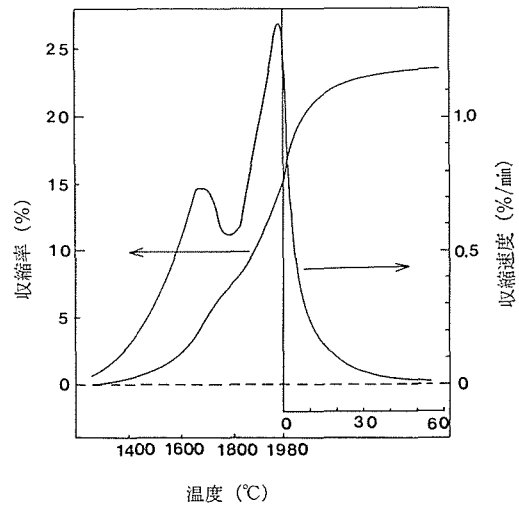


図9 10気圧の窒素中における昇温中および1980°C保持中の収縮率と収縮速度

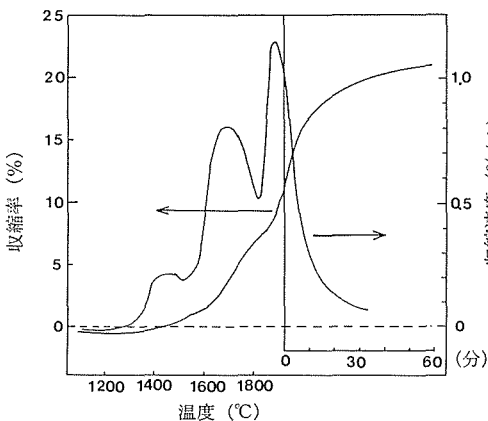


図8 10気圧の窒素中における昇温中および1930°C保持中の収縮率と収縮速度

表2 10気圧の窒素中で1時間焼結後の密度と重量減少

焼結温度 (°C)	到達密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相対密度 (%)	重量減少 (%)
1800	2.78	85.5	2.5
1850	2.96	91.1	2.8
1925	3.09	95.1	3.2
1950	3.22	99.1	2.6
1980	3.17	97.5	3.8

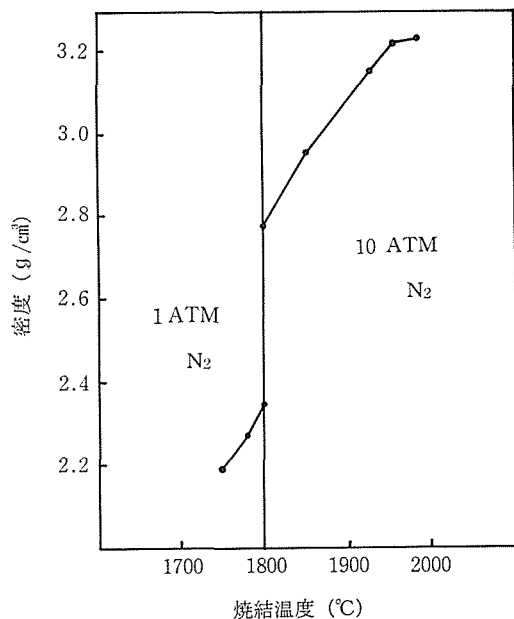


図10 1時間焼結後の密度

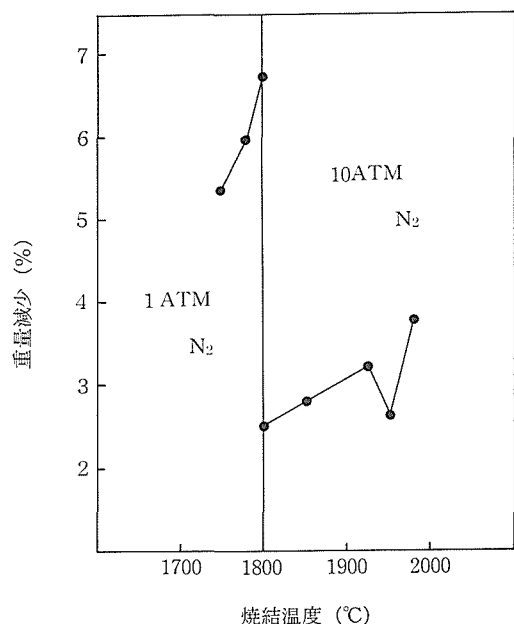


図11 1時間焼結後の重量減少

と考えられる。第2の過程はその液相が窒化ケイ素と反応し、さらに高融点の液相を生成したことによると推定される。窒素含有ガラスにおいては窒素含有率が高いほど粘性やガラス転移点が高く、耐熱性が高い。

窒化ケイ素と焼結助剤の混合物を高温で加熱すると窒化ケイ素の熱分解が生じ<sup>9)</sup>、結果的に大き

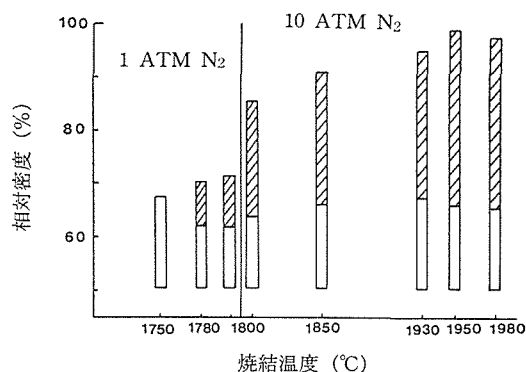
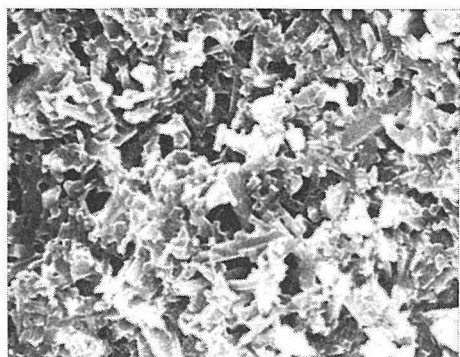


図12 緻密化への第1および第2 (斜線部) の過程の寄与と焼結条件の関係

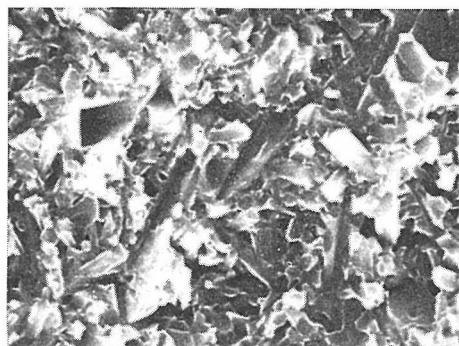
な重量減少が観察される。これは窒化ケイ素の解離圧が約 1900°C で 1 気圧に達するため、1750°C 程度の温度でも解離が無視できないためである。また焼結助剤そのもの<sup>9)</sup> または焼結助剤と窒化ケイ素の反応生成物が高い分圧を持つ場合がある。たとえば酸窒化物ガラスは高温で SiO と N<sub>2</sub> を放出し、窒素含有率の高い相が結晶化する<sup>9,10)</sup>。窒化ケイ素および酸窒化ケイ素の熱分解は高圧窒素をかけることにより抑制できる。図11の重量減少の差は熱分解が雰囲気中の窒素圧に敏感なためである。高窒素圧下で緻密化が進行するのは焼結を促進する液相の安定性を高めると共に、窒化ケイ素の飛散に伴う気孔の生成を妨げるためと考えることができる。焼結速度は温度に依存し高温ほど大きいので熱分解とそれに伴う組成変動が小さくすることが可能であれば緻密化の点からは焼結温度は高いほどよい。

緻密化における第1の過程と第2の過程は1750~1850°Cの範囲で重なっておりそれぞれの寄与を完全には分けることができない。ここでは緻密化曲線において観察される屈曲点としてそれぞれの寄与を相対密度として示すと図12になる。10気圧の窒素中では第2の緻密化過程が大きな寄与をしていることがわかる。第1の過程の寄与は保持温度による差は小さいと言える。この条件下では1950°Cで極大の密度を示し、それ以上では低下する。これは10気圧下でも1950°Cより高温では重量減少が大きくなるためである。

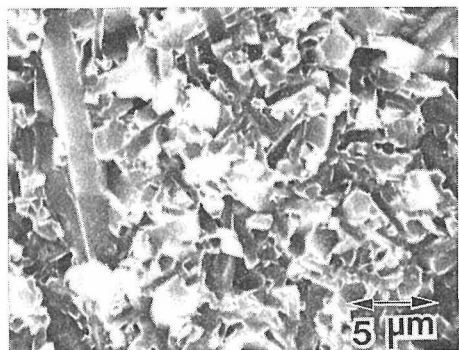
1800, 1930, 1980°Cで得た焼結体の破面を図13に示す。1気圧の窒素中の焼結(常圧焼結)では異常粒成長が認められなかったが、10気圧の窒素



(a)



(b)



(c)

図13 10気圧の窒素中1時間の焼成で得た焼結体の破面 (1) 1800°C, (2) 1930°C, (3) 1980°C

中では柱状に成長した粒子が認められる。ガス圧焼結においては第2の液相焼結の方が緻密化への寄与が大きい。これは第1の過程で生じた液相と窒化ケイ素が反応して第2の液相がより高温で生成したためと考えられる。従って液相量は第2の過程の方が多く、窒化ケイ素の異常粒成長を促進したものと推定される。

表3 ガス圧焼結で得た窒化ケイ素の曲げ強度

焼結温度 (°C)	室温強度 (MPa)	1200°Cの強度 (MPa)
1930	819 ± 73	464 ± 19
1980	839 ± 60	519 ± 28
2000	747 ± 37	505 ± 18
1930, 2hr	911 ± 31	515 ± 29

### 3.1.4 ガス圧焼結による焼結体の強度

混合粉末約 2.3 g を幅 5.0 mm, 長さ 45 mm の金型に入れ, 250 kg/cm<sup>2</sup> に加圧して柱状の試料を得た。ラバープレスで 2 ton/cm<sup>2</sup> に加圧し形成体とした。

成形体10本を BN 焼結体製のルツボに入れつめ粉を充てんした。これを黒鉛製のルツボに入れ, ディラトメーター装置一式の代わりにカーボンフェルト製の断熱材を置いた炉内で加熱, 焼結した。雰囲気はすべて10気圧の窒素とし, 緻密な焼結体の得られた 1930, 1980°C を焼結温度とした。比較のために 2000°C 1 時間と 1930°C 2 時間の焼結も行なった。

焼結体は四面を 200 メッシュのダイヤモンドホイールで平面研削後, 引張り面のみ 600 メッシュで仕上げた。仕上げ後の強度測定用試料は断面 3 × 4 mm, 長さ 35 mm であった。引張り面のエッジを面取り後強度を測定した。

強度はスパン 30 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min の 3 点曲げで行なった。測定温度は室温と 1200°C とし, 1200°C の測定は空気中で行なった。測定本数は 5 本とし, 1980°C, 1 時間焼結の試料のみ 15 本とした。

強度測定の結果を表 3 に示す。また平均値を図 14 で比較した。室温強度は 700 MPa 以上であり常圧焼結の高強度品と同等であった。1 時間の焼結では 1980°C の場合が最大であった。これは 2000°C では熱分解のため密度が低下した焼結の結果とも対応する。1930°C 2 時間の焼結ではさらに高強度の平均 911 MPa であった。この焼結体の破面は図 15 のように粒成長が顕著である。このようにガス圧焼結では 1930~2000°C の焼結が可能であり, 粒成長が顕著である。炭化ケイ素焼結体では異常成長が起ると強度が低くなってしまふ。本研究で粒成長の割に高強度品が得られるのは柱状晶



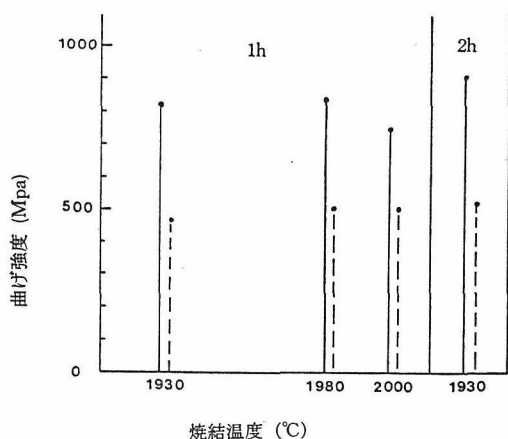


図14 10気圧の窒素中の焼成で得た焼結体の室温強度 (実線) と1200°Cの強度 (破線)

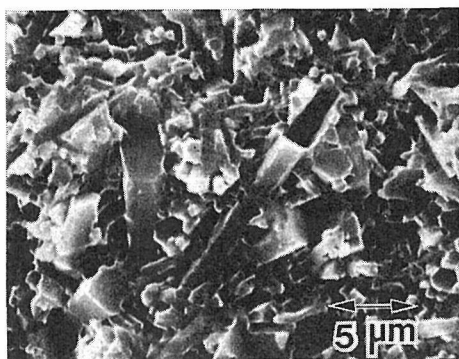


図15 10気圧の窒素中 1930°C, 2時間の焼成で得た焼結体の破面

が生成して破壊靱性が上がった<sup>11)</sup>ためと考えられる。今後、粒成長を抑制し緻密な焼結体が得られればさらに高強度化が可能である。

1200°Cにおける強度はほぼ一定であり、室温強度の55~70%である。この結果は焼結体が窒化ケイ素粒子とガラス相からできている限り、高純度原料を少量の助剤で焼結しても高温強度は上らないことを示す。今後は現状の焼結体の粒界相を分析すると共に、粒界の結晶化による高温強度の向上も検討する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 三友護, 水野賢一, 窯業基礎討論会要旨集 (1985) p. 26.
- 2) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, J. Am. Ceram. Soc., 58, 323 (1975).
- 3) M. Mitomo, J. Mater. Sci. 11, 1103 (1976).
- 4) G.R. Terwilliger and F.F. Lange, *ibid.*, 10, 1169 (1975).

- 5) A. Giachello, P.C. Martinengo, G. Tommasini and P. Popper, Am. Ceram. Soc. Bull., 59, 1212 (1980).
- 6) C. Greskovich and O'Clair, *ibid.*, 57, 1055 (1978).
- 7) R.A.L. Drew, S. Hampshire and K.H. Jack, Special Ceramics Vol. 7 (Ed. P. Popper, 1980), p. 119.
- 8) A. Giachello, P.C. Martinengo, G. Tommasini and P. Popper, J. Mater. Sci., 14, 2825 (1979).
- 9) M. Mitomo, Y. Yajima and N. Kuramoto, J. Am. Ceram. Soc., 60, 316 (1979).
- 10) F.F. Lange, Int. Met. Rev. 1, 1 (1980).
- 11) M. Mitomo and Y. Yoshioka, J. Mater. Sci. Lett., in Print.

### 3.2 ガス圧下ホットプレスによる焼結

窒化ケイ素は高窒素ガス中で高温に焼結することにより緻密な焼結体が得られる<sup>1,2)</sup>。ガス圧焼結では常圧焼結に比べ、(1)高融点の化合物も焼結助剤として使える。(2)少量でも緻密な焼結体を得ることができる、等の可能性がある。Greskovich等<sup>3)</sup>は BeSiN<sub>2</sub> を少量焼結助剤として用い、耐酸化性や耐クリープ性の大きい焼結体を得ている。しかし、高温では窒化ケイ素のみでなく焼結助剤の飛散も起る。MgO を加えて窒化ケイ素を焼結する際に条件によっては表面から 1.5 mm 程度まで助剤が飛散する場合もある<sup>4)</sup>。また、ガス圧下では温度分布が大きくなり試料の収縮が不均一になる<sup>5)</sup>。表面が収縮しないと焼結は進行しないので、焼結体の到達密度が低いことは必ずしもガス圧焼結が困難であることを示すものではない。

本研究では既設のガス圧焼結炉にホットプレス部品を組みこみ、ガス圧下ホットプレス装置を試作した。ホットプレス型からの物質飛散速度は低いので、組成を一定に保つことが容易である。また加圧力により焼結温度が低温になる。これらの点からガス圧下ホットプレス装置をガス圧焼結のための基礎データを得る目的で窒化ケイ素の焼結に応用した。

#### 3.2.1 ガス圧下ホットプレス装置

ガス圧下ホットプレス装置の構成を図1に示す。炉はカーボンヒーターを直接通電することにより加熱する。断熱材として緻密なカーボンシリンドラを使用した。試料の昇降および加圧は高压容器内に組みこんだガス圧プレスを用いて行なう。容器内の圧力はプレスにはかからない構造に

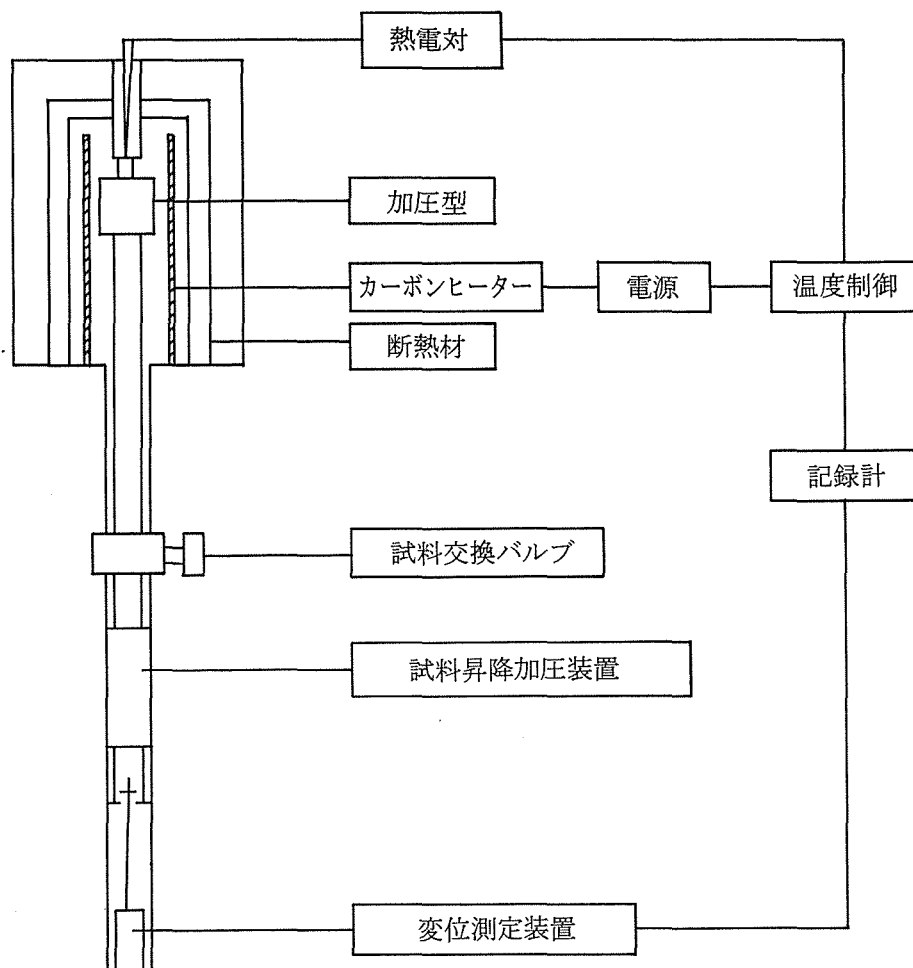


図1 ガス圧下ホットプレス装置

なっているため、内圧に関係なく  $20\phi$  の型で  $500\text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけることが可能である。ホットプレス中の試料の収縮挙動を知るために変位測定装置としてソニー社製マグネスケールを用いた。試料は試料交換バルブより下げ、バルブを閉じた後、下部をリークして取り出す。新しい試料は排気後、炉内と同圧力のガスを導入し、試料交換バルブを開いて炉内に導入する。このように試料交換バルブによって炉内を高温・高圧に保ったまま試料の交換を行なうことができる。このバルブの利点は試料交換の時間を短縮できるだけでなく、炉の汚染を防ぐことができることである。高圧炉の問題点の1つはカーボンと残留  $\text{O}_2$  が反応し、ヒーターが消耗することである。また焼結の雰囲気中にカーボンを含む気相 ( $\text{CO}$ ) が生成し、極端な場合、窒化ケイ素焼結性の表面に炭化ケイ

素ができる。本装置ではそれらの問題点を解決することができた。

本装置は雰囲気として窒素を用い、最高  $100$  気圧である。温度は W-WRe 熱電対で測定しており、最高  $2000^\circ\text{C}$  とした。炉内圧力を  $10$  気圧と  $50$  気圧とした場合、昇温と温度保持に必要な電力の関係は図2である。昇温の場合、高圧ほど電力が必要である。保持の場合は圧力に無関係で温度だけに依存する。これは窒素ガスが断熱材の役割をはたしており、高圧ほど温度分布が急で中心部のみ加熱されるためである。

### 3.2.2 窒化ケイ素のガス圧下ホットプレス

窒化ケイ素の焼結性は原料粉末の粒度や純度と関連がある。Greskovich 等<sup>7)</sup>は高純度窒化ケイ素はよく知られた  $\text{MgO}$  や  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を加えても常圧窒素中  $1750^\circ\text{C}$  の加熱では焼結せず、少量 ( $1\%$  以

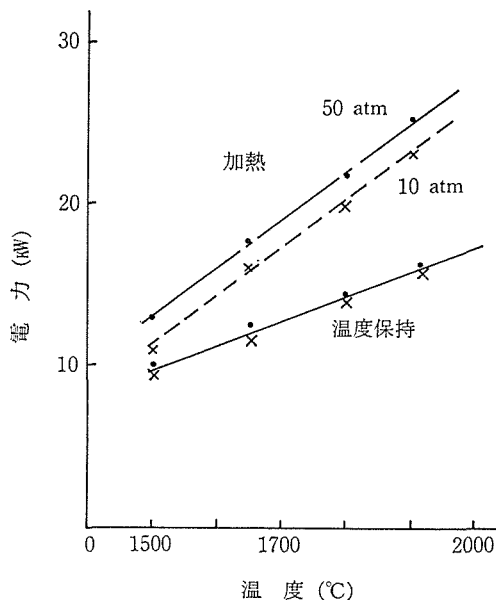


図2 昇温および温度保持と所要電力の関係  
( $\cdots \times \cdots$ , 10気圧,  $— \bullet —$ , 50気圧)

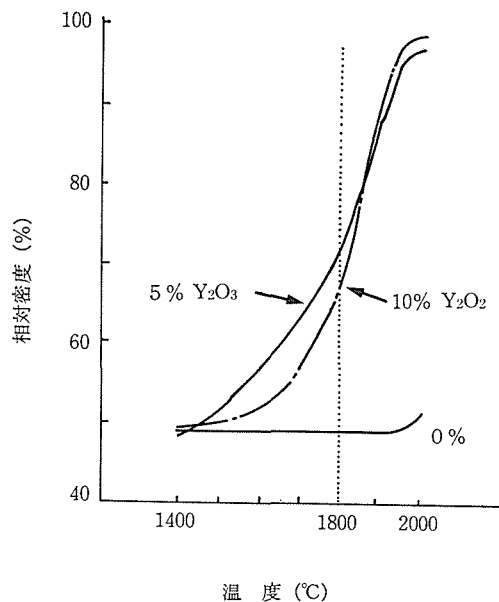


図3 ガス圧下ホットプレス中での到達密度と温度の関係

下)のCaOやFeOを加えると容易に焼結すると述べている。Smith等<sup>8)</sup>は $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の常圧焼結を研究し、6%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加の場合1.5%以上の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が共存するとはほぼ理論密度の焼結体が得られるが、単独でも相対密度98%の焼結体が得られると述べている。Wills等<sup>9)</sup>は平均粒径0.96ミクロン、金属不純物合計1000 ppm以下、酸素含有量0.7%の窒化ケイ素粉末に5%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ を加えTa容器中で201 MPaの高圧ガス中で1725°Cで1時間熱間静水圧焼結(HIP)すると高密度な焼結体となると述べている。しかし、同じ原料を1725°Cでホットプレスしても相対密度79.2%までしか緻密化しない。Shimada等<sup>10)</sup>は高純度原料を用いて無添加で緻密な焼結体を得るには1.5 GPa以上1500°C以上の超高压焼結(HPHP)必要であると報告している。これらの事実は金属不純物のみでなく酸素も焼結性に影響し、高純度の原料は焼結が困難であるが焼結すれば高温特性はよいことを示している<sup>9)</sup>。

本研究では金属不純物合計100 ppm以下、酸素含有率1.0%の窒化ケイ素粉末を用いた。窒化ケイ素は5または10%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ とn-ヘキサン中で窒化ケイ素製ボールミルで混合した。この混合物は300 kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で1750°Cに1時間通常のホットプレス(CHP)をしても相対密度は83%の

ものしか得られなかった。混合物をBN粉末を塗布した内径10 mmのカーボン型に入れ300 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えた。炉を30°C/分で2000°Cまで昇温し、電源を断った。炉内の圧力は室温で30気圧から2000°Cで50気圧に昇圧した。マグネスケールから得られた収縮の観測値と冷却後取り出して測定した焼結体の寸法と密度から、焼結途中の寸法と密度を算出した。無添加および5%、10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加の場合の収縮挙動を図3に示す。無添加の場合、2000°C付近で少しの収縮を示す以外ほとんど変化がない。これは従来から知られている通り高純度窒化ケイ素の自己拡散係数が小さいためと考えられる<sup>13)</sup>。これに対し、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加した系では1500~1950°Cの範囲で収縮挙動を示す。加熱終了後、相対密度は97%以上に達した。常圧焼結の場合の上限温度である1800°Cでは全体の緻密化の半分程度しか達成されていない。これが高純度の窒化ケイ素を用いた場合、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を加えても焼結しにくいという報告<sup>7)</sup>に対応する。

5%と10%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ を加えた場合の緻密化曲線と収縮速度曲線をそれぞれ図4と図5に示す。両方の図とも同じような収縮挙動を示しており、収縮速度は1400~1700°C, 1700~1750°C, 1750~1950°Cである。第1および第2の温度領域にお

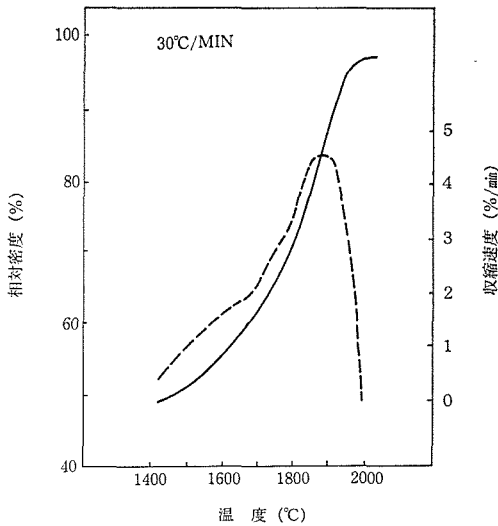


図4 5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の場合の緻密化曲線と収縮速度曲線

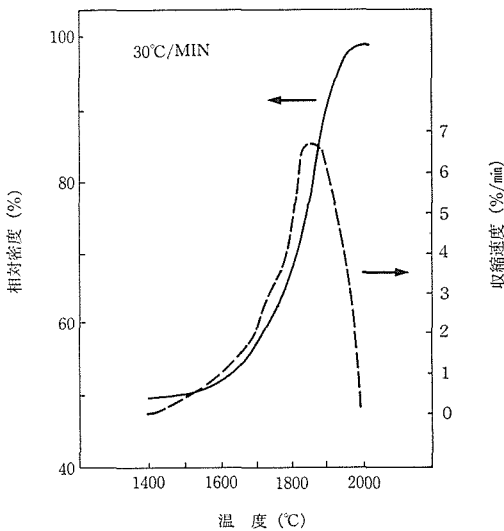


図5 10%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の場合の緻密化曲線と収縮速度曲線

ける緻密化は液相焼結における再配列過程および溶解—再析出過程<sup>2)</sup>にそれぞれ対応すると考えられる。高純度な原料を用いるとたとえ10%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えても1800°C以下の常圧焼結領域では緻密化しない。これはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系相<sup>14)</sup>図においてSiO<sub>2</sub>量が少ないと、低融点のYSi<sub>2</sub>N相やY<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>相の量が少なく、結果的に溶解—再析出過程の緻密化への寄与が小さいためである。高压ガス中のホットプレスでは第3の温度領域における緻密化が有効となる。これは4.1における10気圧の窒素中での焼結と同様、高融点の粒

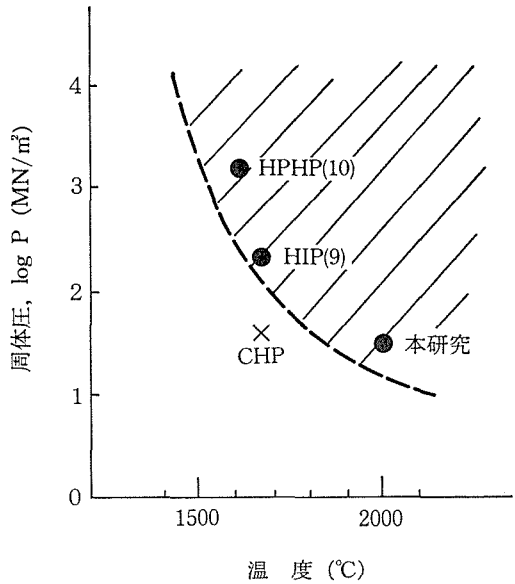


図6 高純度窒化ケイ素を用いて緻密な焼結体の得られる圧力—温度領域 (斜線部分)

表1 窒化ケイ素焼結体の硬度と破壊靱性

	本 研 究		HP Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *
	5%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
硬 度 (GN/m <sup>2</sup> )	21.1	20.9	17.8
破壊靱性 (MN/m <sup>3/2</sup> )	5.5	5.4	4.8

\* ホットプレス Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(15)

界相が生成し、その液相によって溶解—再析出過程が進むものと考えられる。このように高融点の液相による焼結体は高温強度や耐クリープ性に優れていることが期待される<sup>9)</sup>。高純度の窒化ケイ素単味または5%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で緻密な焼結体の得られる圧力—温度領域は図6の斜線部分である。低温で焼結するためには高压が必要なことがわかる。本研究のガス圧下ホットプレスでは高温焼結が可能であり加える固体圧は低くてよい。

ガス圧下ホットプレスで得られた緻密な焼結体の硬度と破壊靱性を通常のホットプレスで得られた高強度品<sup>15)</sup>と比較して表1に示す。硬度はヴィッカーズ圧子を1kgの荷重で押しつけ、得られた10個の圧痕から得られた平均値である。破壊靱性はヴィッカーズ圧子を10kgの荷重で押し、硬度(H)、圧痕の対角長さ(1a)、圧痕の両側に生じたクラック先端間の距離(2c)からEvansの

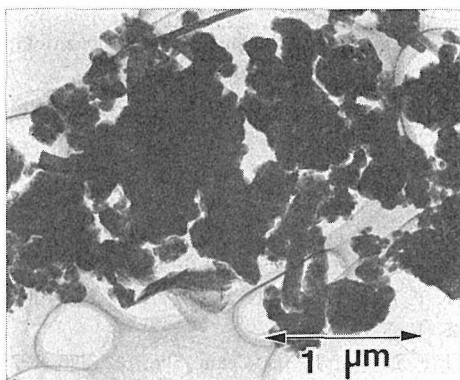


図7 窒化ケイ素原料粉末

式<sup>10)</sup>を用いて算出した。

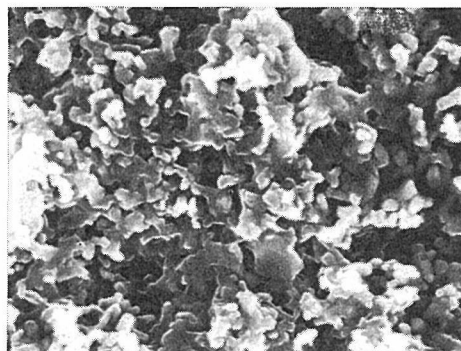
$$K_{1c} = \frac{0.160 \cdot H \cdot \sqrt{a}}{(c/a)^{3/2}} \quad \dots\dots (1)$$

表1の値は5個の測定値の平均である。硬度、破壊靱性とも従来品より高い値であるが、添加量の差は特性にほとんど影響していない。

用いた原料の窒化ケイ素粉末の電子顕微鏡写真は図7である。一次粒子は0.05～0.5ミクロンであるが、それらが多数結合した1～2ミクロンの二次粒子が混入している。焼結体の破面を図8に示す。無添加の場合、すでに述べたようにほとんど緻密化しないが、粒成長が起っていることがわかる。これは気相を経て物質移動が生じたため、粉末の活性は焼結に寄与することなしに失われた。粒子に配向性は認められなかった。5%および10%  $Y_2O_3$  を加えた場合、柱状の異常成長粒子が生成し、その割合は添加量が多いほど高くなる。焼結体表面のx線回折によると窒化ケイ素粒子は六方晶系のc軸を焼結体の表面に平行になるように配向していた。

比較のために使用したホットプレス窒化ケイ素の破面は図9である。本研究で得られた緻密な焼結体中の粒子に比べ、粉成長が顕著でない。これは焼結温度が1750°Cと低かったためである。本研究で得た試料の方が硬度が大きかったのは粒子が大きかったためと考えられる。

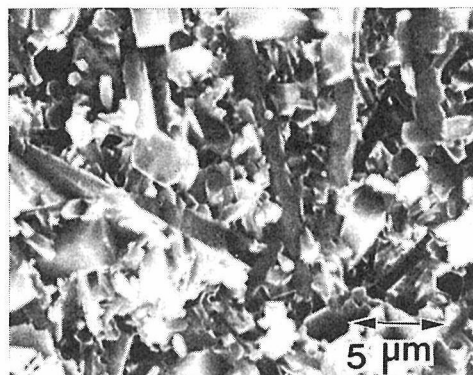
多くのセラミックスにおいてクラックが粒界を進行することにより破壊する場合、構成する粒子のアスペクト比(長軸—短軸比)と破壊靱性が密接に関連することが知られている<sup>17,18)</sup>。これはクラックの進行方向が曲げられ、破壊の際余分なエネルギーが必要なためである (crack deflection



(a)



(b)



(c)

図8 ガス圧下ホットプレスで得た破面  
(a) 添添加, (b) 59% $Y_2O_3$  添加  
(c) 10% $Y_2O_3$  添加

機構)<sup>19)</sup>。本研究の試料の破壊靱性が上がったのは、高温焼結により柱状晶が成長し平均のアスペクト比が上がったためと考えられる。

本研究の結果、高純度窒化ケイ素に5%、10%  $Y_2O_3$  を加え、加圧窒素下で1950°C以上に加熱すると緻密な焼結体が得られることがわかった。最終的な緻密化は融点が1850°C以上の液相を経て物質移動が起ったことによる。常圧焼結では窒化

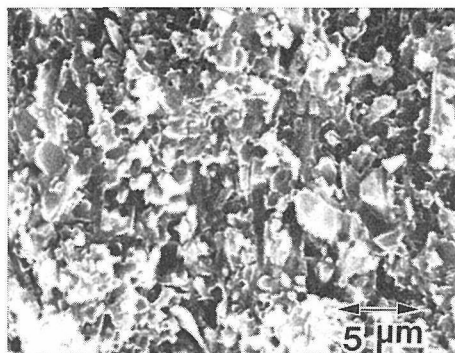


図9 通常のホットプレスで得た  
高強度窒化ケイ素の破面

ケイ素の熱分解が生じるため上限温度は  $1800^{\circ}\text{C}$  であり、この過程の寄与がないため緻密化は不十分である。ガス圧下ホットプレスはこのように焼結助剤と緻密化の関係を、 $1800^{\circ}\text{C}$  以上の温度で検討するのにきわめて有効である。

#### 参考文献

- 1) M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 313 (1976).
- 2) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1103 (1976).
- 3) C. Greskovich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 725 (1981).
- 4) A. Giachello, P.C. Martinengo, G. Tommasini and P. Popper, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2825 (1979).
- 5) R. Peitzsch and H. Hausner, *Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine* (Editor S. Somiya et al, KTK Sci. Pub. 1984) p. 208.
- 6) 三友護, 無機材質研究所研究報告書第28号「耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究」(1981) p. 57.
- 7) C. Greskovich and O'Clair, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1055 (1978).
- 8) J.T. Smith and C.L. Quakenbush, *Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics* (Ed. S. Somiya and S. Saito, 1979) p. 426.
- 9) R.R. Wills, M.C. Brockway and G.K. Bansal, *Ref. 5*) p. 321.
- 10) M. Shimada, A. Tanaka, Y. Yamada and M. Koizumi, "Ceramic Powders", *Proceedings of 5th International Meeting on Modern Ceramic Technologies*, Edited by P. Vincenzini (Elsevier Sci. Pub. 1983) p. 871.
- 11) 三友護, 窯業協会年会講演予稿集 (1984) p. 437.
- 12) M. Mitomo and Y. Yoshioka, *J. Mater. Sci. Lett.* in Print.
- 13) K. Kijima and S. Sirasaki, *J. Chem. Phys.*, **65**,

2668 (1976).

- 14) F.F. Lange, S.C. Singhal and R.C. Kuznicki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 249 (1977).
- 15) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *ibid.*, **58**, 323 (1975).
- 16) A.G. Evans and E.A. Chales, *ibid.*, **59**, 371 (1976).
- 17) K. Suzuki and M. Sasaki, *Japan-U.S. Seminar on Fundamental Structural Ceramics* (1984).
- 18) K.T. Faber and A.G. Evans, *Acta. Metall.*, **31**, 565 (1983).
- 19) F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 428 (1979).

### 3.3 窒化けい素焼結体の HIP

HIP は一種の塑性加工とも考えられる加工法で、可塑性を有する温度領域にある物体に、通常  $2000\text{ kgf/cm}^2$  程度の気体圧を加えてその物体内の空隙を押しつぶし除去する方法である。

窒化ケイ素焼結体にこの手法を適用する際には、窒化ガスを圧力媒体として用いることができるので、窒化ケイ素の分解温度は  $2100^{\circ}\text{C}$  を上廻ることとなる。また窒素ガス圧が高いと黒鉛と窒化ケイ素が反応して炭化ケイ素を生成することはないので、黒鉛を容器やヒーターとして用いることができ、都合がよい。

窒化ケイ素が可塑性を持つ温度領域は、窒化ケイ素中に存在する微量成分、特に酸化物含有量によって、また焼結助剤を用いた場合にはその種類や量によって大幅に変化する。MgO を焼結助剤として数%含有するものは最も温度が低く、 $1600^{\circ}\text{C}$  以下で充分可塑性を持つが、酸素含有量も金属不純物も  $0.1\text{ wt}\%$  以下の高純度窒化ケイ素では、 $1900^{\circ}\text{C}$  以上の温度が不可欠である。

HIP における  $2000\text{ kgf/cm}^2$  という圧は、大容量の処理室を有する耐圧容器に必要な高い信頼性から来る便宜的な値であるが、窒化ケイ素の HIP においてもこの値は適切であって、後述のように、窒化ケイ素焼結体中で粒成長が生じないで緻密化が完了するには十分な圧力である。

HIP が塑性加工の一種であるとする見地のみに立てば、上記のように窒化ケイ素焼結体の HIP 処理は良質の窒化ケイ素焼結体を製造する上で有効で有望であり、これを実施する上での困難な基本的には存在しないように見える。このことは、窒化ケイ素焼結体の HIP 処理に関する文献からも

読取れる事柄である<sup>1~17)</sup>。

しかしながら、窒化ケイ素焼結体の HIP 処理をより詳細に検討すると、HIP 処理の持つ力学的な面よりも化学的性が重要であるように考えられる。即ち、窒化ケイ素焼結体が 2000 kgf/cm<sup>2</sup> の圧力、即ち 20 kgf/mm<sup>2</sup> 程度の圧縮力で容易に塑性変形する温度では、焼結体中には焼結助剤に由来する液相が存在するか、または粒界物質または窒化ケイ素そのものの強度が著しく小さく、塑性変形しやすいことを意味する。結晶が塑性変形するためには、結晶格子の欠陥構造は応力に従って急速に発生、移動、消滅しているはずであるから、欠陥構造の熱的拡散速度が軽視できない程度である可能性がある。

即ち、HIP 条件下では窒化ケイ素焼結体が化学的に活性である可能性がある。以下では、窒化ケイ素焼結体が HIP 処理中に組成変化を起す可能性の検討に重点を置いた実験を行った。先づ常圧焼結によって独立気孔の段階に達した焼結体を窒素ガスを圧力媒体として用いて HIP 処理を行い、空孔の消滅と強度の向上を確認した後に組成変化の確認を行った。更に圧力媒体として用いた窒素が焼結体中に溶解拡散して、そのために常圧で再加熱すると多量の気泡が焼結体中に発生することを確認した。このようにして、HIP 処理中に進行する拡散現象を一要素として考慮する必要があることが確認できた。

### 3.3.1 実験方法

#### 1) 試料

HIP 処理に用いた窒化ケイ素焼結体の化成組成は、焼結体を粉碎、溶解して化学分析することによって求め表 1 に示した。焼結助剤としてアルミナ、マグネシア、および若干のシリカ成分を含有し、空孔率は 0.5~2 vol%，室温での曲げ強度は平均値で 500 MPa であった。曲げ試験片の形状で 3.2×3.2×31 mm のものをそのまま HIP 処理

に用いた。

#### 2) HIP 条件

試験片は黒鉛製容器に入れた。詰め粉等は用いなかったため、試験片は直接黒鉛と接していた。容器を耐圧容器中に設置し、室温で 90 MPa まで窒素ガスを圧入後 40°C 毎分の速度で昇温し、約 45 分後 HIP 処理条件とした 126 MPa, 1750°C に達した。窒素ガスは市販の 99.99% 以上の純度のものをそのまま用いた。測温には、アルミナ製保護管に入れた PtRh (6—30% Rh) を用いた。炉内温度分布、および測温誤差を総合した温度保持精度は ±20°C 以内であった。

#### 3) 試験片の密度測定

曲げ試験片、約 1.3 g のものをそのまま水中重量測定に供して見掛け密度を測定した。水中重量測定における誤差の原因のうち、実際に障害になったのは水中の試料を秤量するため吊下げに用いる糸が水面となす接触角がわずかに変動することによるものであった。水の表面張力による力、0.1 mm 径の白金線を吊下げに用いた場合、重量の読みが増加する方向に 2 mgf 程度の値を示すことが蒸留水を用いた場合に見出された。この表面張力による誤差を防止するために、水中重量測定に用いる純水に市販の食器洗淨用液体洗剤を 0.1 wt % 添加して水の表面張力を減少させた。その結果、水中重量測定値の再現性は ±0.05 mg 以下のばらつきに保つことができた。液体洗剤添加 0.1 wt % によって水の密度は 20°C で 0.03 mg/cm<sup>3</sup> 増であり、事実上無視できた。

#### 4) 窒素および酸素含有量の測定

焼結体中の窒素の定量は滴定によって行った。試料は、使用直前に旋盤によって削り出して製作した鉄製エリスモーターで粉碎し、混入した鉄を磁石で除去した後、硫酸、ツッ酸混合水溶液と共に加圧分解容器中で 200°C に保持することによって分解し、生じたアンモニア成分を水蒸気蒸留す

表 1 HIP 処理用素材として用いた窒化ケイ素焼結体の湿式化学分析結果

元素名	Al	Fe	Mg	Y	Ca	Si	N	合計
分析値(wt%)	1.1 <sub>6</sub>	0.0 <sub>4</sub>	0.7 <sub>6</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>4</sub>	57.2	37.4	96.5 <sub>5</sub>
化合物名	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	合計
元素の分析値からの換算値	2.1 <sub>9</sub>	0.0 <sub>5</sub>	1.3 <sub>1</sub>	0.0 <sub>3</sub>	0.0 <sub>6</sub>	2.0 <sub>4</sub>	93.6 <sub>7</sub>	99.3 <sub>5</sub>

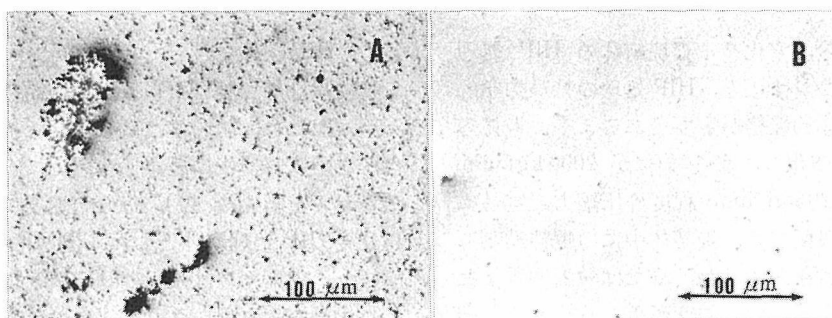


図1 試験片の切断研磨面. A : HIP 処理前, B : HIP 処理後

ることによって塩酸水溶液に吸収させ、この塩酸水溶液を滴定することにより生成アンモニアの量を算出した。

焼結体中の酸素の定量は EPMA によって行った。用いた装置は島津製作所製 EMX-SM7 で、標準試料として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の各単位結晶を用いた。電子ビームの径は  $10\ \mu\text{m}$ 、加速電圧は  $10\ \text{kV}$ 、補正計算は Pole-Thomas の式、Simple Philibert の式および Casting-Reed の式を用いた ZAF による。

### 3.3.2 実験結果

#### 1) 空孔の消滅

図1には、試験片の切断研磨面を示した。図で黒点と見えるのは空孔である。HIP 処理前の試料にある空孔は大部分が径数  $\mu\text{m}$  のものが所々に高密度に集合して存在しているのが認められる。図1Bは  $1750^\circ\text{C}$ 、 $126\ \text{MPa}$  の窒素ガス中に3時間保持して得られたもので、空孔密度は大幅に減少していることが分かる。HIP 処理は  $1500^\circ\text{C}$ 、 $1620^\circ\text{C}$ 、 $1750^\circ\text{C}$  の各温度で試みたところ、いずれの温度でも空孔の減少は認められるものの、温度の影響は大きく、充分な空孔消滅は  $1750^\circ\text{C}$  でのみ認められた。 $1750^\circ\text{C}$  で処理した際の見掛け密度の上昇を時間の関数として図2に示した。この図では各処理時間につき9本の曲げ試験片の密度測定を行った際得られた最大値と最小値を示している。空孔消滅は数時間を要して進行して、約6時間で空孔消滅は完了するが、空孔が消滅した後も密度上昇が生じていることが認められる。この焼結体の最終到達密度は  $3.198 \pm 0.02\ \text{g}/\text{cm}^3$  であった。

#### 2) 室温曲げ強度の上昇

試験片は立てた状態で HIP を行い、 $0.1\ \text{mm}$  前後の曲がりを生じた。これを研磨により  $3 \times 3 \times$

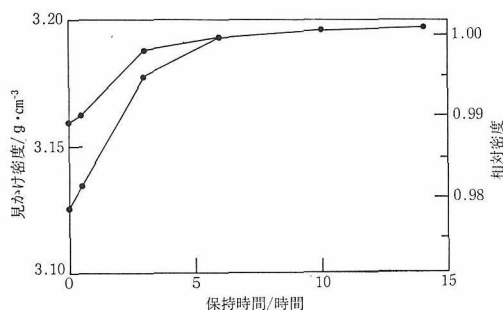


図2 HIP 処理による見かけ密度の上昇。  
 $1750^\circ\text{C}$ 、 $126\ \text{MPa}$  に保持した場合

$31\ \text{mm}$  の試験片とした後4点曲げ試験を行った。クロスヘッドスピードは  $0.45\ \text{mm}/\text{min}$ 、上部スパン  $7\ \text{mm}$ 、下部スパン  $20\ \text{mm}$  である。測定結果は表2に示した。未処理品の平均強度が  $500\ \text{MPa}$  であるのに対し、 $1750^\circ\text{C}$ 、6時間および14時間処理では平均強度が  $700\ \text{MPa}$  と上昇している。最低強度も未処理品が約  $400\ \text{MPa}$  であるのに対し、6時間および10時間処理では  $600\ \text{MPa}$  と上昇し、HIP 処理が強度上昇に効果があることを示している。未処理品では破断の始点は  $100\ \mu\text{m}$  前後の幅を持つ焼結きずであるのに対し、HIP 処理によって  $600\sim 700\ \text{MPa}$  程度の強度を示した試料では粗大結晶が破壊の始点となることが判明した。高い強度を示した試料では破断面が複数となり且つ複雑な形状を示すことが多く、破壊の始点を明瞭に判定することは困難であった。

#### 3) 試料組成の変化

圧力媒体として用いた窒素ガスと、試験片との化学反応を検討するため、HIP 処理を終えた試験片を曲げ強度測定後に粉碎溶解して窒素含有量測定を試みた結果を表3に示した。試験片の窒素含有量は HIP 処理時間と共に増大する傾向が認め



表2 HIP 処理前後における4点曲げ強度

処 理 条 件			試 料 数	最低強度 (MPa)	最高強度 (MPa)	平均 値 (MPa)	標準偏差 (MPa)
圧 力 (MPa)	温 度 (°C)	保持時間 (時間)					
	未処理		25	389	645	500	63
126	1500	3	6	391	760	569	134
126	1620	0.5	6	442	665	554	72
126	1620	3	6	483	730	558	106
126	1750	0.5	6	395	665	593	99
126	1750	3	6	475	683	565	95
126	1750	6	10	601	961	760	112
126	1750	14	9	571	732	671	51
10	1750	6	8	574	899	724	116

表3 HIP 処理による窒素含有量の増加,  
1750°C, 126MPa に保持

保 持 時 間	未処理	3	6	10	14
窒素含有量(wt%)	37.4	37.5	37.6	37.9	38.0

られる。表の数値は2回の測定の実平均値で、測定  
のばらつきは  $\pm 0.05$  wt % 以内であった。  
表3の結果から 126 MPa の窒素ガス中、1750°C  
で14時間保持した際の窒素ガス含有量増加は 0.6  
wt % N であった。

表3に見られる窒素含有量増加が、酸素含有量  
の変化と関係しているか否かを検討する目的で試  
験片の切断研磨面を EPMA で分析した。得られ  
た結果は表4に示した。この分析は、試験片に含  
まれている主要元素である Si, N, Al, O のみに  
ついて、現時点では標準的と考えられている手法  
を機械的に適用したもので、本測定に際して混入  
する誤差についての検討は行っていない。表4で  
Si および Al についての測定値は表1に示した湿  
式分析の結果と若干相違していて、系統誤差の存  
在を疑わせるが、表4にある数値に限定して HIP

前後の比較を行うと有意の差はなく、したがって  
HIP 前後で Si と Al の濃度に変化はないことにな  
り、その限りでは矛盾はない。これに対し、窒  
素および酸素濃度は HIP 前と後とで変化してい  
る。HIP 処理済みの試料の表面近くでの酸素濃度  
は 2.24 wt % および 2.38 wt % と、HIP 処理前  
の 3.19~3.96 wt % に比較して平均値で 1.25wt  
% 低くなっている。逆に窒素は HIP 処理済みの  
試料表面近くの分析値は 37.92 wt %, 38.07 wt  
% で、HIP 処理前の 35.95~37.23 wt % に比較  
して高くなっている。HIP 処理済みの試験片の中  
心部の分析値は値が乱れており、窒素については  
比較が不能であるが、酸素については 3.23 wt %  
2.93 wt % と HIP 処理前に比較して同等ないし  
低くなっている。

### 3.3.3 実験結果の検討

#### 1) 空孔の消滅

本実験に用いた焼結体は常圧焼結品で、したが  
って焼結体中の空孔には窒素ガスが存在している  
はずであるとも考えられる。HIP 処理によって空  
孔の体積が圧縮されるに伴い、空孔中の気体は圧

表4 HIP 処理前後における試料組成の EPMA 分析  
(HIP 処理条件: 1750°C, 126MPa, 14時間保持)

元 素	Al	O	Si	N	合 計
HIP 処 理 後 表面から 0.6mm 深さ	0.96	2.24	58.47	37.93	99.59
	0.98	2.38	57.93	38.07	99.35
HIP 処 理 後 表面から 1.4mm 深さ	0.99	3.23	57.49	34.97	96.68
	0.94	2.93	58.18	40.22	102.27
未 処 理	0.99	3.53	57.72	37.23	99.47
	0.84	3.19	58.55	36.37	98.96
	0.93	3.96	58.44	35.95	99.23

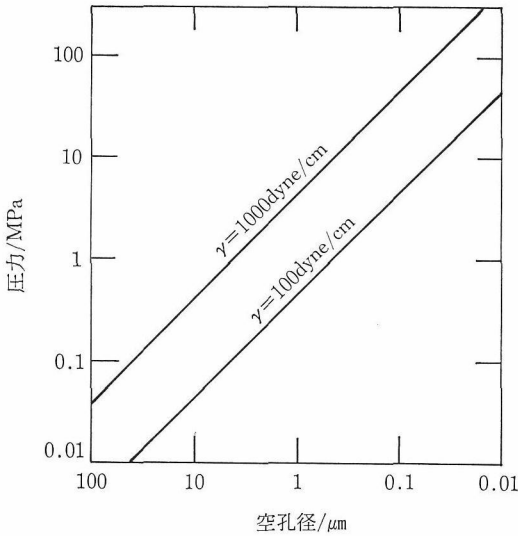


図3 空孔内の気体が空孔表面の張力に拮抗して平衡を保つときの内圧と径の関係. 平衡圧  $P$  は,

$$P = 4\gamma/R$$

但し  $R$  は空孔の半径,  $\gamma$  は表面張力である.

力を増し, 空孔の径が当初の10%に縮小した際には1000気圧を超える高压ガスになってしまう計算となる. すなわち, 空孔内の気体はなくならない限り, HIP 処理の際に焼結体に加えらるる圧力から内部から拮抗する可能性のある要素である.

HIP 処理に用いた常圧焼結品に存在する空孔は  $10\ \mu\text{m}$  から  $1\ \mu\text{m}$  程度で, 強度に影響するのはこれらの小孔が密度高く集合して  $100\ \mu\text{m}$  前後の大きさになっている種類の欠陥によるものであった. これらの空孔が圧縮されて径が10%程度まで減少したとすれば, これらの空孔の径は  $10\sim 0.1\ \mu\text{m}$  になるはずである. したわち, 空孔の径は小さく, 表面生成の自由エネルギー変化の影響が無視できない可能性がある. 図3には空孔を球状と仮定し, 空孔内に気体が存在するとき, この気体の圧力が表面生成の自由エネルギー変化によって生ずる圧縮力と拮抗して平衡に達するときの関係を示した. 表面張力はケイ酸塩ガラスで  $800\ \text{dyne/cm}$  前後で, 空孔の表面生成の自由エネルギー変化もこれに大差ないものと考えれば, 径が  $10\sim 0.1\ \mu\text{m}$  の空孔では  $0.1\sim 10\ \text{MPa}$  程度の空孔内圧力を表面生成の自由エネルギー変化だけで支えられると推論できる. このために, 焼結体内部の空孔における圧力は焼結体外部から加えられる圧力よりも  $0.1\sim 10\ \text{MPa}$  だけ高くなり, この圧

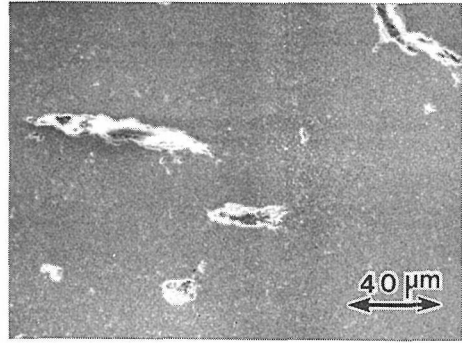


図4 再び現れた空孔. 表1に示した組成の試料で  $126\ \text{MPa}$ ,  $1750^\circ\text{C}$  に6時間保持して空孔を消滅させたのち,  $1650^\circ\text{C}$ , 大気圧下に3時間保持した試験片の切断研磨面

力差は空孔径の縮小に反比例して増加すると予想される. その結果焼結体内の空孔と外部との間には気体の逃散能に差を生じ, HIP 条件下でも空孔内の気体は焼結体外に拡散, 逃散する可塑性をも有することとなる. 実際には, 第1図に見られるように焼結体内部の空孔は3時間の処理でも大幅に縮小しており, より長時間処理した場合には空孔が事実上認められなくなる. この結果から, 空孔中にあった気体は実際には空孔消滅の障害とはならず, 吸収されて気相ではない形に変化したのであろうと想定することができる.

## 2) 圧力媒体として用いた気体の溶解

一般的に考えて, HIP 処理では気体を圧力媒体として用いるために, カプセルを用いない処理の場合に気体が被処理体と相互作用を起こす可能性がある. 本実験で試料として用いた焼結体の組成では,  $1750^\circ\text{C}$  でわずかに液相が生成していることが推測される. 液相が存在すれば気相成分は液相に溶解することができ, したがって焼結体内部を比較的速やかに移動することが可能であろう. このことを検証するための実験を試みた. 図4にはHIP 処理後常圧の窒素ガス中で  $1650^\circ\text{C}$  に保持した試験片の切断研磨面を示した. 数十  $\mu\text{m}$  の裂けてできたような形の空孔が散見され, 見かけ密度はHIP 処理前よりも低くなった. この新たに生じた空孔中の気体はHIP 処理の際, 圧力媒体として用いた気体に由来したと考えられる.

このことを確認するために, 特にホットプレスで作り, 事実上空孔がない焼結体をHIP 処理した後常圧下高温に保持して空孔が発生することを検証する実験を行った. 用いた試料は焼結助剤

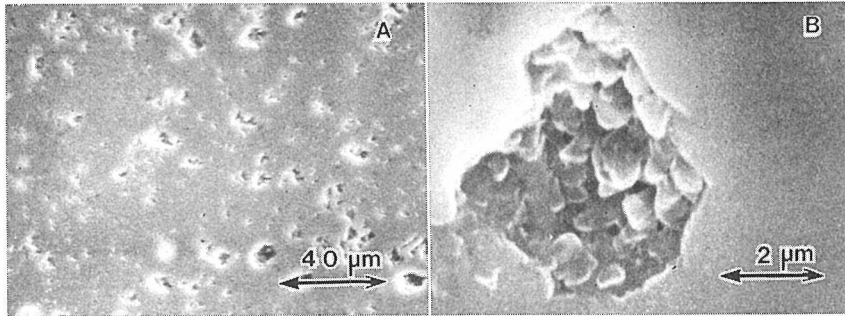


図5 HIPによって生じた空孔。空孔が認められない窒化けい素焼結体をホットプレス法で作成し、1750°C、130MPaの窒素ガス中に6時間保持した後、大気圧下、1650°Cに3時間保持した試料の切断研磨面。5wt%MgO含有。

として MgO を 5 wt % 含有する窒化ケイ素焼結体で、切断研磨面に空孔が見出されないものである。この試料を 1750°C、130 MPa の窒素ガス中に 6 時間保持した後、大気圧の窒素ガス中で 1650°C に 3 時間保持したところ、試料全体に様に発泡が見られた。この試験片の切断研磨面を図 5 に示した。図 5 B には穴の拡大図を示した。穴の内面には個々の結晶粒が現れて、液体の自由表面と思われるものは見当たらない。存在したであろう液相は結晶の粒間に退いてしまったものと推測される。空孔内にあった気相が表面張力に抗して液相を押し退け、空孔を支えていたとすると図 3 の関係から空孔の中の気体の圧力は 10 MPa を超えていたと推測される。この気体は HIP 処理時に試料内部まで拡散、溶解したものであろう。

圧力媒体として用いた気体が HIP 処理中に被処理品に溶解する現象が WC-Co 系焼結体について鈴木らによってすでに報告されている。この焼結体では、HIP 処理によって密度が減少し、寸法の増加が見られる。Co の含有量を 5 wt %、15 wt % とした焼結体では、Co の含有量が大きいほど密度減少が大きい。HIP 処理後 600°C~900°C で焼鈍すると密度は上昇して HIP 処理前の値に戻る。高温で焼鈍すると空孔が発生し、その体積はおおよそ  $2 \times 10^{-3}$  vol % と見積もられた<sup>18)</sup>。

### 3) 窒化反応

HIP 処理条件下で焼結体中に気体が溶解する場合があるとの上記の結果は、焼結体内部での物質移動が HIP 条件下で比較的速やかであることを示唆しており、気体の溶解だけでなく、化学変化も進行し得ることを示している可能性がある。

良く知られているように、窒化ケイ素焼結体は

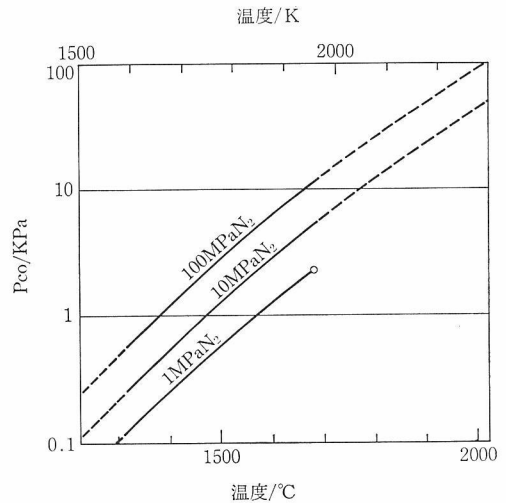


図6 窒化反応が完全に進行する際の一酸化炭素分圧の上限。反応式： $3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{C} = 2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{CO}$  における平衡 CO 分圧を Kari Blegen によって与えられた  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  の生成の自由エネルギー変化から算出した実線で表した。点線は実線の外挿値。白丸は SiC の生成が始まり窒化けい素が分解する温度。

少量の二酸化ケイ素成分を含んでいる場合が多く、これが窒化される可能性が考えられる。すなわち、圧力媒体として窒素ガスを用い、かつ炭素を容器そのほかに用いることにより窒化ケイ素焼結体を共存させた場合、次の反応が考えられる。



HIP 条件下では炭素がすすとして広範囲に移動することから、炭素は気相中に微量存在すると考えることができる。これら反応に関与する化学種の生成の自由エネルギー変化は既に与えられているので、平衡関係を算出することができる。図 6 に

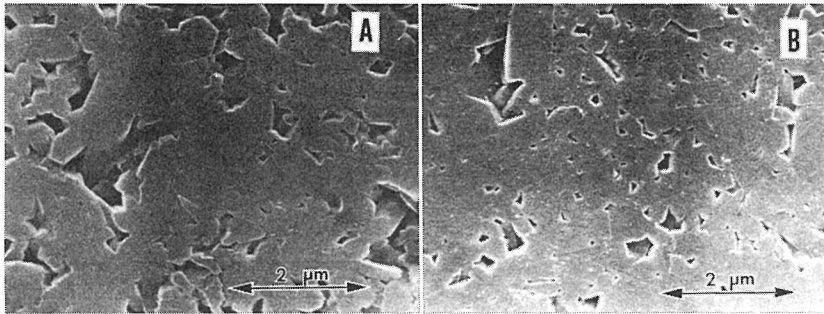


図7 エッチング処理した切断研磨面. A : HIP 処理前. B : 1750°C, 126MPa $N_2$ で3時間保持. エッチング条件: 加熱した王水に15分間浸漬した後, フッ酸, 硝酸混液に1時間浸漬.

は  $Si_2N_2O$ ,  $Si_3N_4$ , C が窒素ガスと共存したときの平衡 CO 分圧を示した. ただし,  $Si_2N_2O$  の生成の自由エネルギー変化は Blegen<sup>19)</sup> によって与えられた値を用いた.  $Si_2N_2O$  が安定な化合物であることを反映して平衡一酸化炭素分圧は低く, 本実験における HIP 処理条件である 1750°C, 126 MPa では約 30KPa である. 一酸化炭素分圧が十分に低い窒素ガスを圧力媒体として使用しているときは窒化反応が進行して窒化ケイ素を生成する可能性があることになる.

表3に示した分析結果では, 焼結体中の窒素含有量は 1750°C, 14時間の処理によって 0.6 wt % 増加している. これに対し, 表4で試料表面から 0.6 mm 程度の部分での酸素含有量の減少は平均値で 1.25 wt % であった.  $SiO_2$  から  $Si_3N_4$  が生成して酸素が減少し, 窒素が増加したものとすれば窒素と酸素の当量関係は重量で窒素 0.6 に対し, 酸素は 1.044 であるから試料表面で 1 wt % を超える酸素の減少が見られることは一応整合性のある結果である.

試験片の窒化が進行すると, その見掛け密度が増大することが予想される. 窒素含有量 0.6 wt % N の増加は,  $SiO_2$  成分 1.9 wt % が窒化されて  $Si_3N_4$  に変化した際の窒素含有量に相当する. 仮に  $SiO_2$  成分の密度を 2.3 g/cm<sup>3</sup>,  $Si_3N_4$  の密度を 3.2 g/cm<sup>3</sup> とし,  $SiO_2$  成分 1.9% が窒化されたとすると密度増は 0.017 g/cm<sup>3</sup> になる. このような密度増の一部は空孔が消滅した後も継続する密度増加として測定され得るであろう.

実際に, 密度の測定値は空孔消滅後もわずかではあるが増加する傾向を示し, 6時間処理, 14時間処理では密度が各々 3.194 g/cm<sup>3</sup>, 3.197 g/cm<sup>3</sup>

であった. この差 0.003 g/cm<sup>3</sup> は空孔率に換算すると 0.1 vol % に相当し, もし空孔が存在して生じた差だとすれば切断研磨面に明瞭に認め得るはずの体積である. 実際に空孔は見当たらないので, この見掛け密度の増加は焼結体を構成している物質自体の密度の増加を反映していると結論できる.

#### 4) 室温曲げ強度と窒化反応の関係

HIP 処理条件下で窒化反応が進行すると室温曲げ強度が影響を受けることもあり得るかも知れない. 試験片の切断研磨エッチング面を HIP 処理の前後で比較したのが図8である. フッ酸を主体とするエッチング処理の結果, 酸化物を主体とする部分が選択的に溶解除去されていることがエッチング面の様子から分かる. エッチングされて生じた穴の体積は図8Aに比較して図8Bでは若干少なく, したがって3時間の HIP 処理でも酸化物を主成分とする部分が減少したと考えることができる.

図7に示した計算結果によれば, 窒化を進行させるには高い窒素ガス圧は必ずしも必要でない. 窒素ガス分圧を一桁下げた際には平衡一酸化炭素分圧は2分の1強減少するのみである. したがって一酸化炭素ガス分圧を低く保てば窒素ガス圧を一桁下げても 1750°C では窒化反応は進行するであろう. 実際に, 10 MPa の窒素ガス中で 1750°C に6時間保持する実験を行い, 曲げ強度の測定を行った. その結果は表2の下端に示した. HIP 処理とは云えぬ低い圧力であるのに, 強度は 126 MPa における処理と同様に上昇している. このような結果からすれば, HIP 処理による強度上昇には窒化反応の進行に伴う効果も重畳している可

能性が考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) K.H. Härtdt, *Ceramic Bulletin* 54, 201—207 (1975).
- 2) H. Larker, J. Adlerborn and H. Bohman, SAE Technical Paper No. 770335 (1977). (International Automotive Engineering Congress and Exposition, Detroit, Mich. February 28—march 4, 1977).
- 3) H.T. Larker, *High Pressure Science and Technology* 2, 329—37 (1979). (Ed. B. Vodar and Ph. Marteau, Pergamon Press, Proceeding of the VIIth International AIRAPT conference, Le Creusot, France, July 30—August 3, 1979).
- 4) H.C. Yen and P.F. Sikora, *Cramic Bulletin* 58, 444—47 (1979).
- 5) 島田昌彦, 小泉光恵, *工業レアメタル*, 73, 29—35 (1980).
- 6) 市来崎哲雄, 広田和士, 長谷川安利, 福長脩, 塚本穎彦, 尾上宏. 第1回高温材料基礎討論会講演要旨集, 44—47 (1981).
- 7) 立野常男, 本間克彦, 岡田広, 高田寿. 第1回高温材料基礎討論会講演要旨集, 43 (1981).
- 8) 本間克彦, 立野常男, 岡田広, 河合伸泰, 西原正夫. *材料*, 30, 1005—1011 (1981).
- 9) 服部豪夫, 毛利純一, 吉村昌弘, 宗宮重行. 第1回高温材料基礎討論会講演要旨集, 41—42 (1981).
- 10) K. Tsukuma, M. Shimada and M. Koizumi, *Ceramic Bulletin* 60, 910—12 (1981).
- 11) T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi, *Ceramic Bulletin* 60, 1281—1288 (1981).
- 12) T. Yamada, A. Tanaka, M. Shimada and M. Koizumi, *Ceramics International* 8, 93—98 (1982).
- 13) 米屋勝利, 窯業協会昭和57年年会講演予稿集, 201 (1982).
- 14) 広田和士, 長谷川安利, 市来崎哲雄. 學術振興会高温セラミックス材料第124委員会第10回会議資料 (1982).
- 15) 広田和士, 市来崎哲雄, 長谷川安利, 鈴木弘茂. *International Symposium on Ceramic Components for Engine* 箱根, 434—441 (1983).
- 16) 広田和士, 市来崎哲雄, 矢島祥行, *窯業協会誌*, 02, 188—194 (1984).
- 17) J. Heinrich, M. Böhmer, *Ceramic Forum International/Ber. DKG* 61, 399—405 (1984).
- 18) 鈴木寿, 林宏爾, 山本勉, 三宅一男, *粉末及び粉末冶金*, 21, 222—6 (1975).
- 19) K. Blegen, *Special Ceramics* 6, 223—44 (1975).

## 4. サイアロンの焼結

サイアロンとは本来 Si-Al-O-N 系の総称である。β-サイアロンは β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 構造の Si 位置に Al, N 位置に O が置換型固溶したものである。本研究では常圧焼結法で得た β-サイアロンセラミックスの室温強度と微構造の関係を検討した。強度分布はワイブル統計で処理し、信頼性の高いセラミックスを得る方法を検討した。

高純度の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 系原料を用いてホットプレス法により透光性 β-サイアロンセラミックスを得た。原料純度、微構造と透光性の関係を明らかとした。また本研究で得た試料を標準として超音波顕微鏡のセラミックスの非破壊検査への応用を検討した。

α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の固溶体は (Si, Al)(O, N)<sub>4</sub> 四面体を骨格とするので α-サイアロンと呼ぶが組成は M-Si-Al-O-N (M=Li, Mg, Ca, Y 等) である。α-サイアロンは最近見出されたものであり、特性は十分把握されていない。本研究では α-サイアロンセラミックスのキャラクタリゼーション法を検討し、熱膨張、熱伝導を調べた。また微構造と機械的性質の関係を求め、従来にない“部分安定化”サイアロンを開発した。

### 4.1 β-サイアロンの常圧焼結

#### 4.1.1 β-サイアロンの常圧焼結

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN 系を下の式に相当する組成に混合した。

$$5.5\text{Si}_3\text{N}_4 + 0.5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}) = 3\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5} \quad \dots\dots(1)$$

加えた Al, O が少ないと焼結性が低いので 9 重量%の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を焼結助剤として加えた。混合物をヘキサン中でボールミルし混合した。混合粉末を乾燥後金型で 300 kg/cm<sup>2</sup>、ついでラバープレスで 2 ton/cm<sup>2</sup> に成形し、長方形の圧粉体とした。成形体の密度は 1.67 g/cm<sup>3</sup> であった。

成形体を BN ルツポに入れ、窒素気流中で 1 時間 1670, 1710, 1740 または 1770°C に加熱し焼結体を得た。

結果を図 1 に示す。相対密度は高温ほど高く、

1770°C では 97.5% となっている。

#### 4.1.2 セラミックスの強度

得られたセラミックスは研磨後約 3×4×35mm の寸法とした。曲げ強度はスパン 30mm の 3 点曲げで行なった。クロスヘッドの速度は 0.5mm/min とした。同一条件で焼結した試料の数は 32 本である。

見掛け上の曲げ強度は加えた応力(P) と図 2 に示す試料寸法から

$$\sigma = \frac{3Pl}{2ab^2} \quad \dots\dots(2)$$

と算出できる。この式は破壊の起点が試料の表面中央の場合にのみ当てはまる。図 2 のように起点が中央から x, 表面から y 離れている場合、破壊の真の応力は、

$$\sigma' = \sigma \left(1 - \frac{2x}{l}\right) \left(1 - \frac{2y}{b}\right) \quad \dots\dots(3)$$

となる。

破壊強度を統計的に評価するためにワイブル統計を用いた<sup>1,2)</sup>。

ある応力下で試料が破壊する確率(F)は

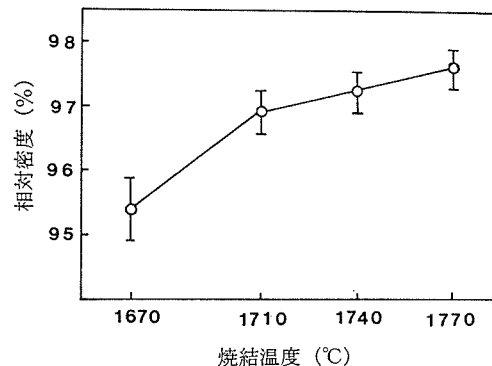


図 1 β-サイアロンの相対密度と焼結温度の関係

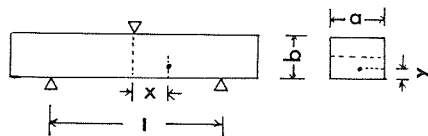


図 2 曲げ試験の試料と破壊開始点

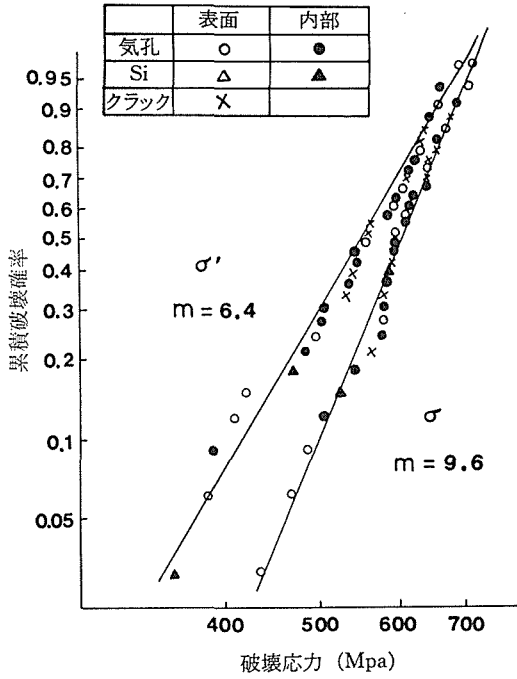


図3 1670°Cで焼結したセラミックスの破壊応力のワイブルプロット

$$F = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad \dots\dots(4)$$

ここで $\sigma$ は破壊応力である。 $\sigma_u$ はこの応力以下では破壊確率が0である応力であり、通常 $\sigma_u=0$ とおく。 $\sigma_0$ は規格化のためのパラメーターである。(4)式を変形すると、累積破壊確率関数は

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1-F}\right) = m \ln \sigma + K \quad \dots\dots(5)$$

測定した強度値を小さい方から並べる。試料数を $N$ とすると、 $n$ 番目の試料の破壊応力値における破壊確率は

$$F = \frac{n}{N+1} \quad \dots\dots(6)$$

(5), (6)式より

$$\ln \ln\left(\frac{N+1}{N+1-n}\right) = m \ln \sigma + K \quad \dots\dots(7)$$

左辺の値と $\ln \sigma$ の傾きはワイブル係数( $m$ )であり、最小二乗法で算出した。見掛け上の曲げ強度( $\sigma'$ )および $\sigma$ と破面の走査型電子顕微鏡による破壊起点の位置( $x, y$ )の決定より求めた $\sigma'$ のワイブルプロットは図3~6である。見掛け上の破壊応力( $\sigma'$ )から求めた平均強度およびワイブル係数は真の破壊応力( $\sigma$ )から求めた値より高い。

平均破壊応力およびワイブル係数と焼結温度の

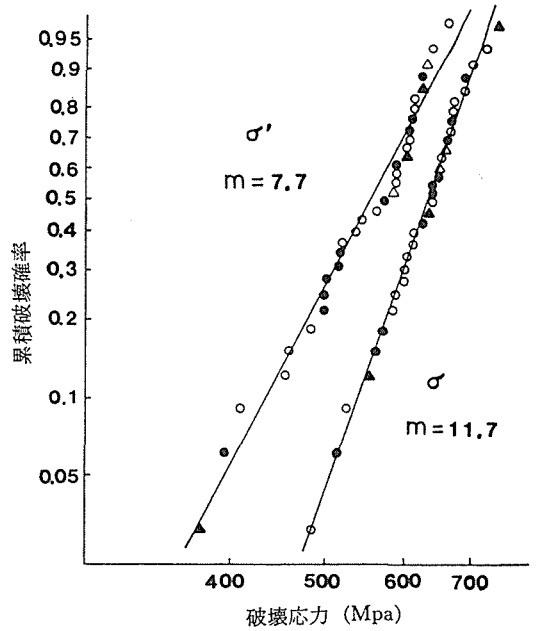


図4 1710°Cで焼結したセラミックスの破壊応力のワイブルプロット

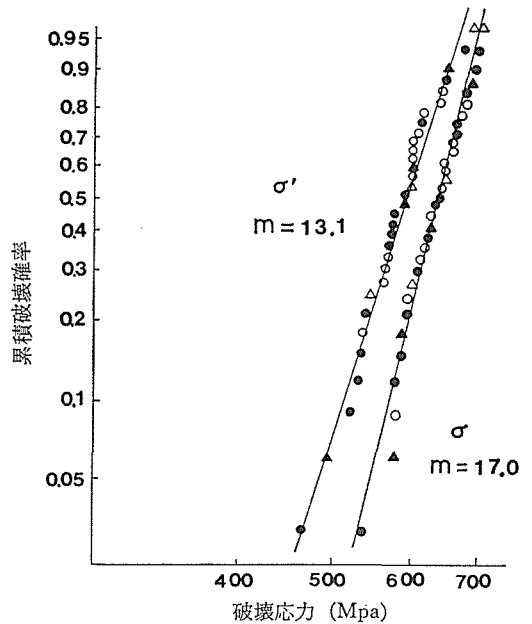


図5 1740°Cで焼結したセラミックスの破壊応力のワイブルプロット

関係をそれぞれ図7と図8に示す。いずれも1740°Cの試料において極大を持つ。図1に示すように1770°Cでは密度が高いにもかかわらず強度は低下した。このため破壊源が焼結温度によってどう変るか知る必要がある。図8の極大値はワイブ

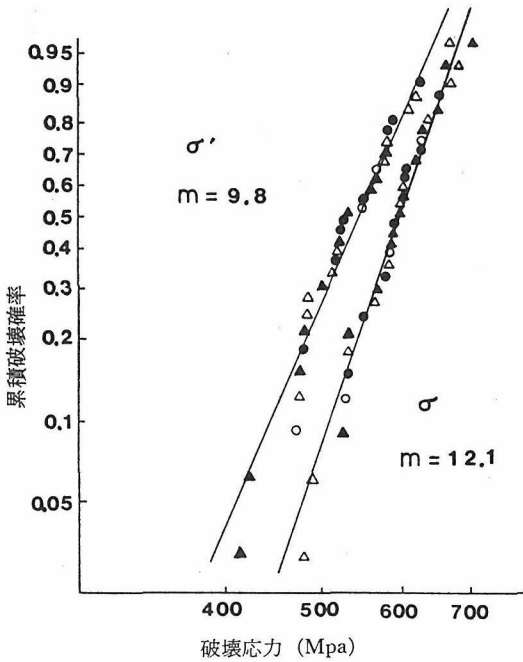


図6 1770°Cで焼結したセラミックスの破壊応力のワイブルプロット

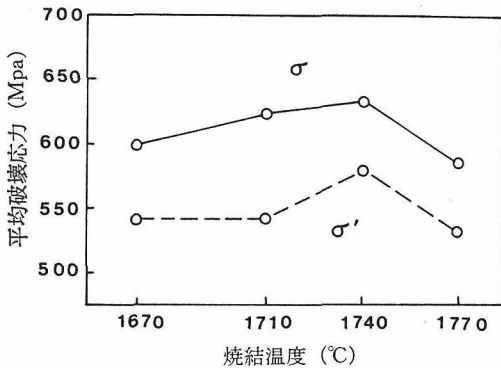


図7 平均破壊応力と焼結温度の関係

ル係数17.0であり、従来の報告<sup>4)</sup>の10よりかなり大きい。

#### 4.1.3 欠陥の種類と大きさ

破壊試験を行なった試料の破面の両面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察すると破壊の起源が何であるか知ることができる。破壊強度は

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{c}} \quad \dots\dots(8)$$

と書くことができる<sup>5)</sup>。ここで  $K_{Ic}$  は破壊靱性であり同一条件で製造した試料ではほぼ同じ値であることから材料定数と考えることができる。Yは形状因子である。cは表面欠陥の大きさまたは内

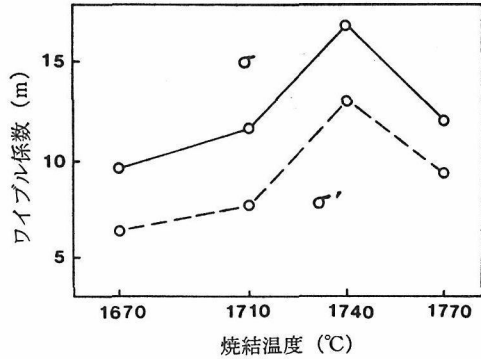


図8 ワイブル係数と焼結温度の関係

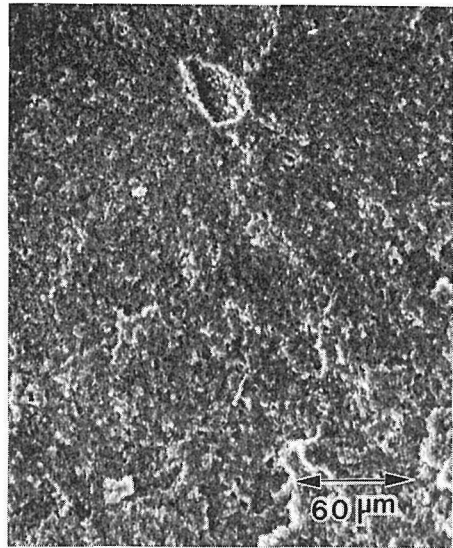


図9 大きな気孔からの破壊。(σ'=567MPa)

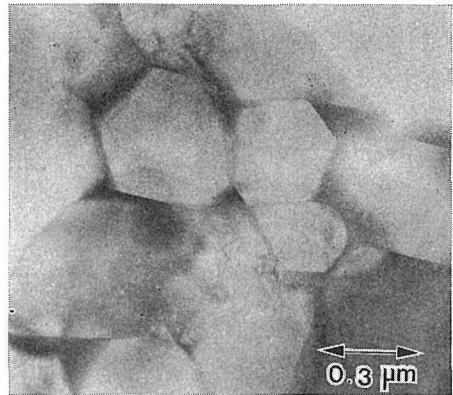


図10 透過型電子顕微鏡写真

部欠陥の大きさの半分である。同じ条件で作製したセラミックスでも破壊強度に大きな幅があるのは、欠陥の寸法(c)が大きな幅を持つためである。



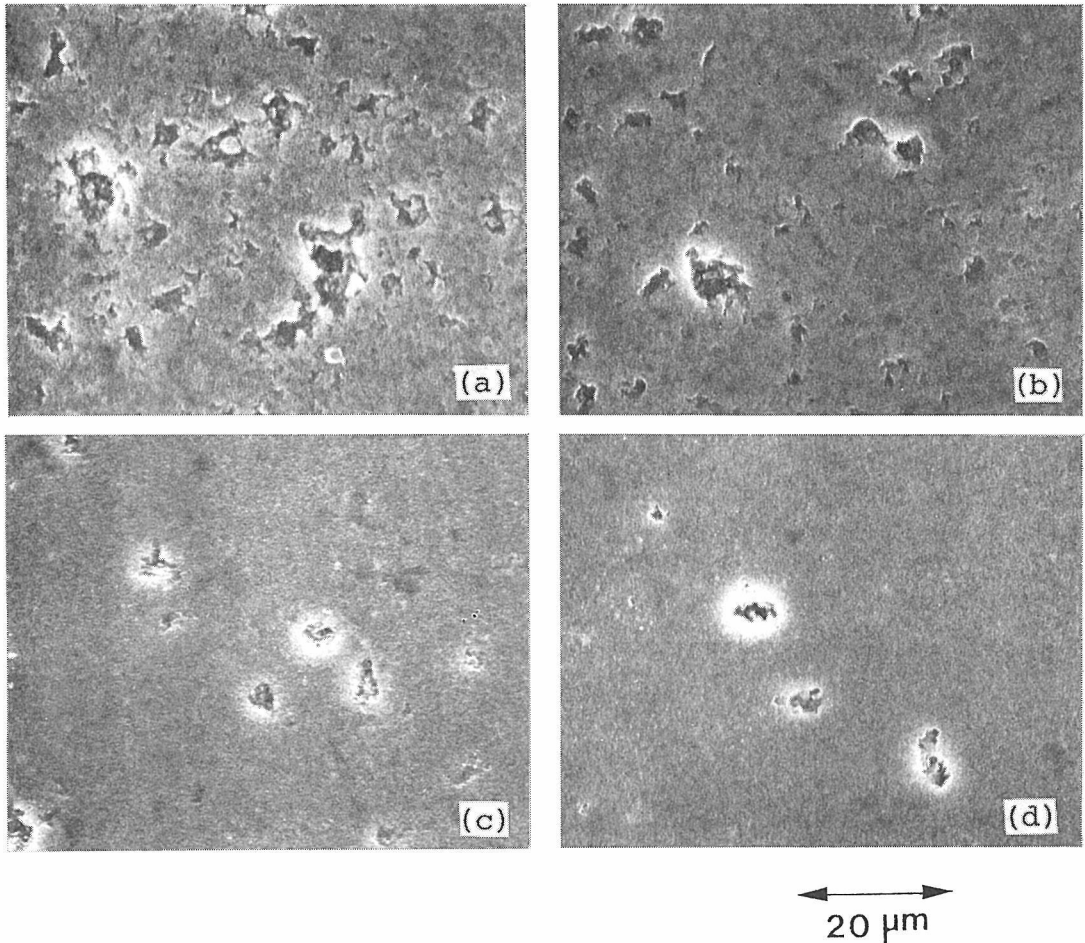


図11 各温度で1時間焼結した試料の研磨面  
(a) 1670°C, (b) 1710°C, (c) 1740°C, (d) 1770°C

破面の観察結果は本研究の場合、欠陥は残留気孔、Si粒子、表面クラックに分類できることがわかった。気孔は大きな残留気孔かクラック状の気孔である。大きな気孔から破壊した試料の破面を図9に示す。図の気孔は約40ミクロンである。セラミックスの組織は図10の透過型電子顕微鏡写真で見る通り粒径が均一で2～3ミクロン以下である。このように大きな気孔は平均粒径の10倍以上の大きさである。各温度に1時間焼結した試料を切断し、研磨すると図11のようになる。焼結温度が上がると5ミクロン以下の比較的小さい気孔の数は少なくなり、1740°C以上ではほとんど認められない。10ミクロン以上の比較的大きな気孔は温度上昇と共に小さくなるが、その数は減少していない。このことは原料成形体中に生成した密度の低い部分は大きな残留気孔となり、焼結後も試

料から除去できないことになる。特に図9に示したような極端に大きな残留気孔はごく少数でも試料の機械的性質を支配する。

原料成形体および1670、1710°Cで1時間焼結後の試料の気孔径分布を水銀圧入法で測定したのが図12である。1740°C以上で焼結した試料は気孔率が低く、気孔径分布は測定できなかった。気孔径は焼結初期には大きくなるが、焼結が進行するにつれ小さくなるのがわかる。このことは焼結初期には小さな気孔が消滅し、ついでさらに大きな気孔径の減少または消滅が起っていると考えられる。水銀圧入法で求まる気孔径は実際の気孔径でなく気孔間のトンネル径であるが図12は図11の気孔径変化とよく対応する。

他の気孔として図13のようなクラック状の気孔がある。これは成形中に周辺より密度の低い部分

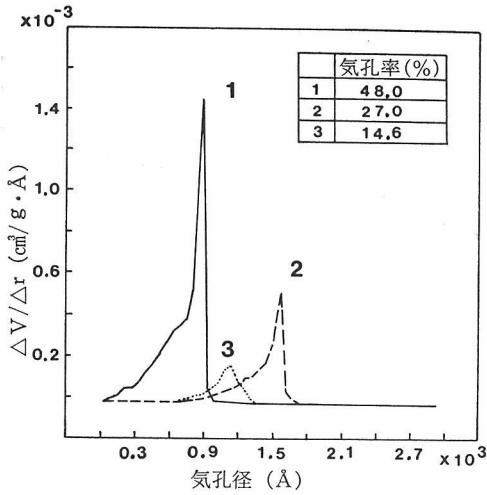


図12 気孔径の分布  
(1: 原料成形体, 2: 1670°C, 1時間焼結  
3: 1710°C, 1時間焼結)

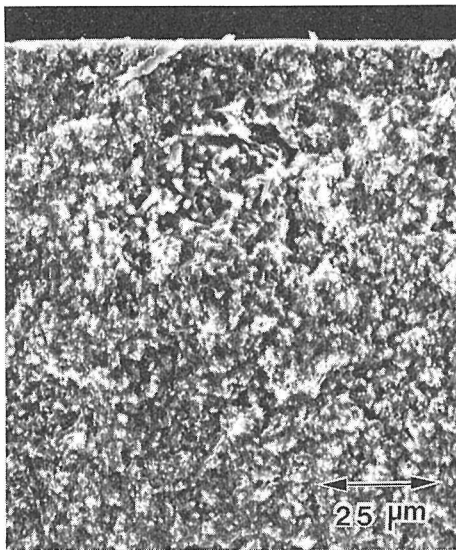


図13 クラック状の気孔からの破壊開始  
( $\sigma' = 674\text{MPa}$ )

(一種の2次粒子)が存在し、焼結中の収縮率が周辺より大きいために生じたと考えられる<sup>6)7)</sup>。図9と図13の気孔はこのように成形体の不均一が原因であり、この不均一が焼結によっては除去できなかったものである。このような気孔を完全に除去するのは常圧焼結では困難であるが、原料粉末中の2次粒子径を小さくすること、均一組織の成形体を得るように成形法を検討すること等により、その寸法を小さくすることは可能であろう。他の破壊源として図14のようなSi粒子がある。

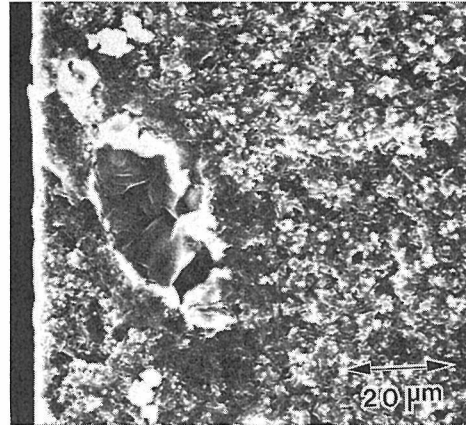


図14 Si粒子からの破壊開始 ( $\sigma' = 596\text{MPa}$ )

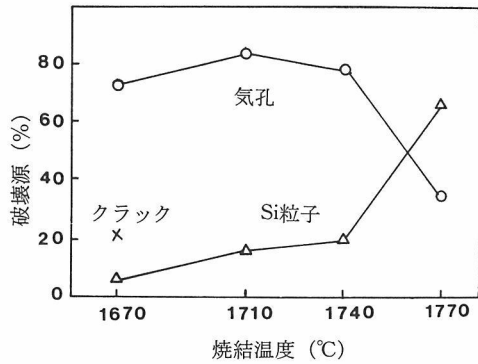


図15 破壊源の種類と焼結温度の関係

Si粒子は $\beta$ -サイアロンの熱分解によって生じたものである<sup>8)9)</sup>。熱分解は比容積の低下をともなうので図のようにSi粒子の周辺には気孔が生ずる。ホットプレス法で得た窒化ケイ素の場合、WC、FeやCの混入は強度への影響は小さいが、Siの生成は常圧焼結 $\beta$ -サイアロン同様影響が大きい<sup>10)</sup>。図6で示すようにSi粒子からの破壊は高温で焼結した試料ほど顕著である。また原料の窒化ケイ素粉末にFe等の不純物が存在すると熱分解の触媒として作用する<sup>11)</sup>。FeはSiの窒化触媒であり<sup>12)</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化も促進する<sup>13)</sup>。このようにFeは気体-固体系の反応を促進する。Feを含む原料から得た $\beta$ -サイアロン中に生成したSi粒子を分析するとFeが偏析、溶解しておりSi-Fe系合金となっている。

もう一つの破壊源としては表面のクラックがある。図3のように1670°Cで焼結した試料にのみ見出される。これはこの温度で得られた焼結体の気孔率が高く、気孔と研削用ダイヤモンドの作用で

表面にクラックが生じたものである。他の温度で得た試料も表面からの破壊は起るが、破壊源は気孔や Si 粒子であり、これは内部の欠陥が研削によって表面に出たためである。

破壊源の種類と焼結温度の関係を図15に示す。これは破壊したすべての試料の表面を観察し、破壊源の割合を求めたものである。1670~1740°Cの範囲では気孔からの破壊が最も多かった。表面のクラックからの破壊は、1670°Cで得た試料のみに認められた。1770°Cで得た試料では気孔からの破壊より、Si 粒子から破壊する割合が大きい。図1によると焼結温度が高いほど密度は上っている。組織が同様であれば密度が上がるほど気孔径は小さくなる。1670~1740°Cの範囲では気孔が主な破壊源となるので、この範囲では図7に示すように密度の上昇と平均強度はよく対応している。1770°CではSi 粒子の方が気孔より大きくなり、強度も低下したと考えられる。このようにセラミックス中には種々の欠陥があり<sup>10)</sup>。一つの欠陥寸法を小さくしようとすると他の欠陥寸法が大きくなる。これが図7において1740°Cで平均強度に極大がある理由である。

セラミックスの強度を決める欠陥のうち最大のものが特に問題となる。図3~6に示したようにセラミックスのワイブル分布に大きな影響をもつのは少数の低強度試料である。1670~1740°Cでは気孔から、1770°CではSi 粒子からの破壊が低強度となっている。これは図15とよい一致を示しており、破壊割合の大きい欠陥が同一条件で作製したセラミックス中の最大欠陥となっている。このように少数の大きな欠陥は強度分布に大きな影響を及ぼすので平均強度(図7)よりワイブル係数(図8)が大きくなる。

1740°Cで得たセラミックスの破壊応力( $\sigma'$ )と走査型電子顕微鏡で測定した欠陥の見掛け上の大きさの関係は図16のようになる。計算値は(8)式を用いて得た。破壊靱性値( $K_{Ic}$ )はスラブ圧痕の大きさと曲げ強度から  $3.30 \text{ MN/m}^{3/2}$  を得た。Yは表面に半円状の欠陥を仮定し  $Y=0.860$  とした。図によると Si 粒子は見掛け上の値が計算値とよく一致した。気孔については有効寸法は見掛け寸法よりかなり低くなっている。

セラミックスの信頼性を定量的に評価するワイブル係数はまた強度の試料寸法依存性も示すこと

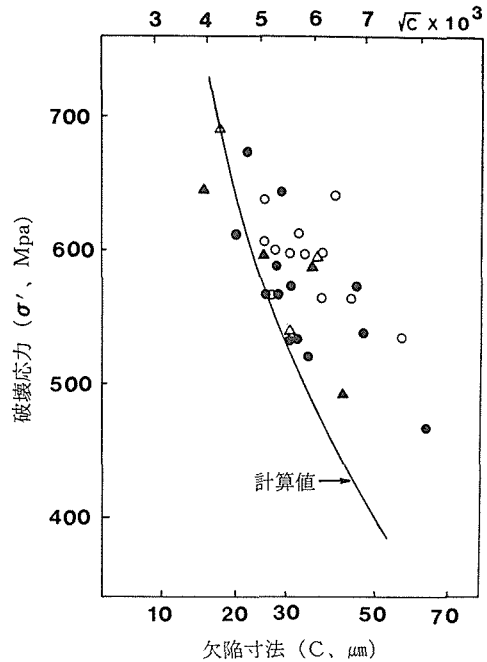


図16 1740°Cで得たセラミックスの破壊応力と見掛け上の欠陥寸法の関係 (○●: 気孔, △▲: Si 粒子)

ができる<sup>14)</sup>。今体積  $V_1, V_2$  の試料に均一の応力がかかりそれぞれ  $\sigma_1, \sigma_2$  で破壊したとすると

$$V_1 \sigma_1^m = V_2 \sigma_2^m \quad \dots\dots (9)$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{1/m} \quad \dots\dots (10)$$

ここで  $V_1$  を本研究で行ったような小さな試料片での測定体積とし、 $V_2$  を実際の部品とすると  $V_2 \gg V_1$  である。このため  $\sigma_1 < \sigma_2$  となる。

$$\log(V_1/V_2) = \frac{1}{m} \log(\sigma_2/\sigma_1) \quad \dots\dots (11)$$

$\log(V_1/V_2)$  と  $\log(\sigma_2/\sigma_1)$  の傾きが  $1/m$  となる。このことはワイブル係数 ( $m$ ) が大きいほど部品の強度は大きいことになる。従って、本研究のような小試片を用いた基礎的な研究においても、平均強度のみでなくワイブル係数による評価も必要である。

本研究においてはセラミックス中の欠陥の種類および寸法と焼結条件の関係を検討することにより、最高17.0のワイブル係数を持つセラミックスを得ることができた。

参考文献

- 1) D.S.G. Davies, Proc. Brit. Ceram. Soc. 22, 429 (1973).

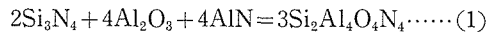
- 2) 三友護, 長田真司, 堤正幸, 藤井洋治, 窯協, **91**, 171 (1983).
- 3) M. Mitomo, S. Nagata and M. Tsutsumi, Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine (Ed. S. Somiya et al, KTK Sci. Pub. 1984). p. 311.
- 4) R.J. Lumby, B. North and A.J. Taylor, "Ceramics for high performance application-2" (Ed. Burke et al, Brook Hill Pub. 1978) p. 893.
- 5) 窯業協会 "セラミックスの機械的性質" (1979) p. 32.
- 6) F.F. Lange and M. Metcalf, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 398 (1983).
- 7) F.F. Lange, B.I. Davis and I.A. Aksay, *ibid.*, **66**, 407 (1983).
- 8) M. Mitomo, Y. Yajima and N. Kuramoto, J. Am. Ceram. Soc. **62**, 316 (1979).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**, 42 (1980).
- 10) A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc. **65**, 127 (1982).
- 11) 三友護, 未発表.
- 12) D.R. Messier and P. Wong, J. Am. Ceram. Soc. **56**, 480 (1973).
- 13) F.F. Lange, *ibid.*, **61**, 270 (1978).
- 14) R.W. ダヴィジ著, 鈴木, 井関訳, "セラミックスの強度と破壊" (共立, 1981) p. 148.

## 4.2 透光性 $\beta$ -サイアロンと超音波顕微鏡による観察

### 4.2.1 透光性 $\beta$ -サイアロンの作製

通常のサイアロンセラミックスは窒化ケイ素セラミックス同様灰色か黒色である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN系のスピネルは高純度原料を用いて透明焼結体が得られている<sup>1)</sup>。スピネルは組成的にはむしろAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近いので透光化は比較的容易と考えられる。高純度原料を用いると $\beta$ -サイアロンも透光性焼結体が得られる<sup>2)</sup>ので、本研究では原料の純度、粒度および焼結体の微構造と透光性との関係を検討した。

原料粉末を表1に示す。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-1は通常の焼結用の原料であり3000 ppm以上の金属不純物を含む。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-2は高純度原料であるが金属不純物は1000 ppm以下である。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は透光性アルミナ製造用の高純度品である。AlN-1は高純度品であるが粗粒が含まれている。AlN-2はAlN-1を200メッシュのフルイを通し、粗粒を除去したものである。原料は下の式に相当する比に混合した。



混合物約1.5gをBN粉末を塗布した内径15mmの黒鉛型に入れ150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で1700°Cで3時間加熱した。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-1系の原料から得られたセラミックスをSA-1とし、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-2系からのものをSA-2で表わす。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-1を用いると透光性焼結体は得られなかった。

セラミックスは研磨して厚さ約0.65mmの試料とし、分光器で線透過率を測定した。結果を図1に示す<sup>3)</sup>。5ミクロン以上で透過率が低いのは格子振動による吸収があるためである<sup>2)</sup>。3.5ミクロンより短い波長で透過率がしだいに減少しているのは光を散乱する粒子がセラミックス内にあり、その粒度分布によってしだいに低波長で吸

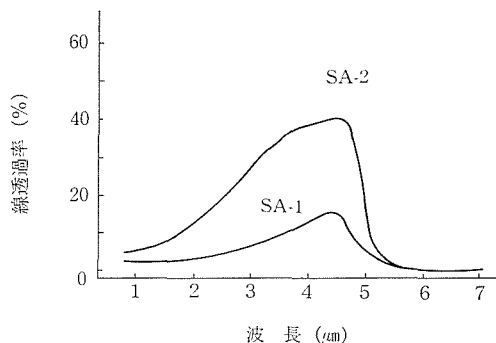


図1 線透過率と波長の関係

表1 原料粉末

原料	粒度 (μm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	不純物 (ppm)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -1	0.1—0.7	15.0	O(15,000), C(1,500), Si(~1,000), Al(600), Fe(400), Ca(300)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -2	0.5—1.5	3.5	O(1,500), C(500), Cl(<500), Fe(35), Ca(20)
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3—0.7	4.5	Si(40), Fe(16)
AlN-1	0.2—150	3.1	O(14,000), Fe(110), Ca(30)
AlN-2	0.2—40	3.9	O(14,000), Fe(110), Ca(30)

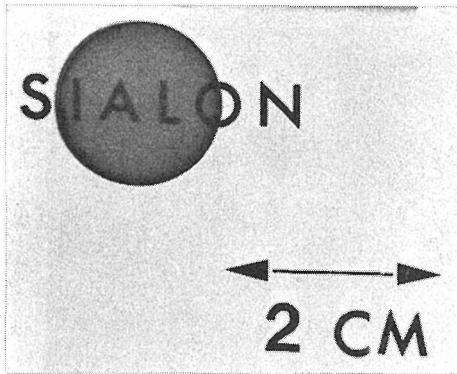


図2 SA-2の透光性 (厚さ0.65mm)

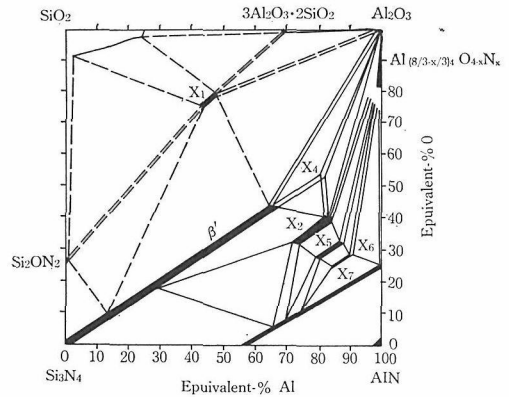
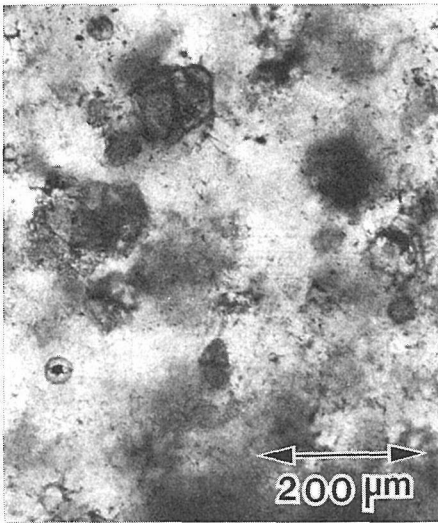
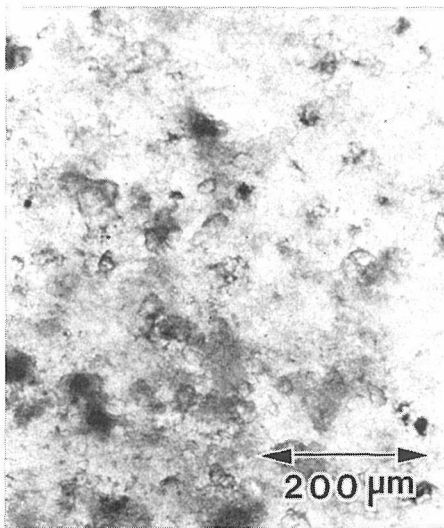


図4  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  系相図



(a)



(b)

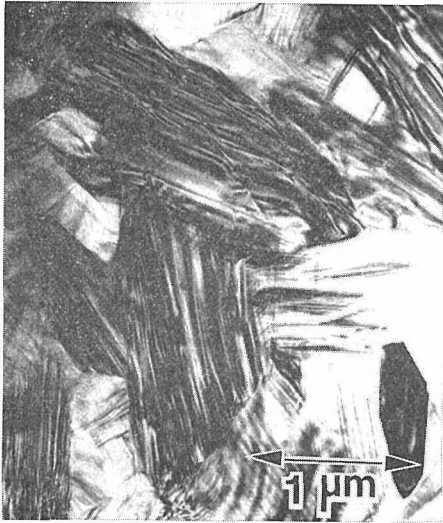
図3 光学顕微鏡による観察  
(a) SA-1, (b) SA-2

収が大きくなるものと推定される。このため線透過率は波長約4.5ミクロンで最大値を示し、SA-1では15%、SA-2では40%であった。SA-2の透光性を図2に示す。この結果高純度で細かい原料が透光性β-サイアロンを得るのに必要であることがわかった。

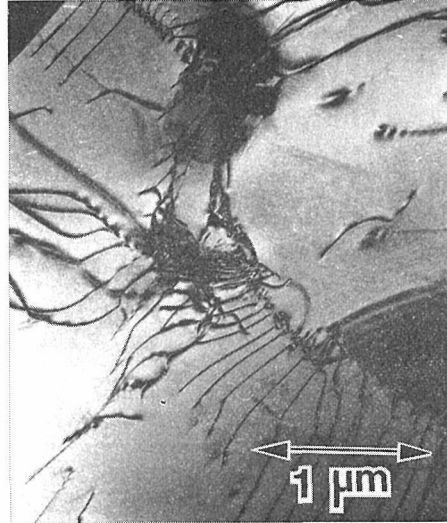
#### 4.2.2 透光性と微構造の関係

透過型光学顕微鏡で観察すると図3のように黒い粒子が存在する。SA-1には約100ミクロンの大きな粒子と30ミクロン以下の小さな粒子が見える。SA-2には30ミクロン以下の粒子のみ見える。SA-1とSA-2の透過率の大きな違いは図3(a)の大きな粒子によることがわかる。研磨面のEPMAを用いた定量によると大きな粒子の中心部分の組成は $\text{Si}_{1.3}\text{Al}_{10.6}\text{O}_{4.9}\text{N}_{9.2}$ であった。この組成は $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系相図<sup>4)</sup>(図4)の $X_6$ に近い。 $X_6$ の化学組成は一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_{6+z}\text{O}_2\text{N}_{14-z}$ の $Z=4.5\text{-}5.0$ の範囲であると報告されている。黒い粒子の中心部分はZ値が約4.7の $X_6$ に相当する。X線回折によると図4の $X_2$ または $X_5$ も認められた。EPMAによると大きな粒子の表面や小さな粒子内には組成に勾配があり相図上の所定相に同定することは困難であった。

このように光を吸収する原因である黒色粒子は化学組成がβ-サイアロンとAlNの間であった。このことはAlNの反応性が最も低く、大きな粒子はβ-サイアロンを生成するまで反応が進まなかったことを示す。反応を進ませるにはさらに微細な原料を使用する必要がある。しかし、粉碎によって微細化すると不純物も混入するので、これ以上の透過率を持つセラミックスを得るに



(a)



(b)

図5 セラミックス中の欠陥 (a) 微小双晶, (b) 転位

は、さらに細かく高純度の AlN を合成する必要がある。

光を吸収する原因としてはさらに粒界のガラス相もあるが<sup>9)</sup>、短波長領域では図5のような微小双晶や転位による吸収も考えられる。

#### 4.2.3 超音波顕微鏡による観察

セラミックスの強度は破壊試験で測定されるが、実際に機械部品に応用するためには非破壊的手法により欠陥寸法を測定し、強度を予測することが望ましい。微小焦点X線<sup>9)</sup>と超音波<sup>9)</sup>を用いる方法が主に検討されているが性能は十分でない。高純度の材料ではX線は応用できない。超音波顕微鏡もセラミックス内部<sup>9)</sup>または表面<sup>9)</sup>の欠陥検出に用いられるがまた精度が十分でない。

$\beta$ -サイアロン中の欠陥は気孔と Si 粒子であり、その寸法は5.1で述べたように10~100  $\mu\text{m}$ である<sup>9)</sup>。このような寸法の欠陥は検出が困難な状態である。特に超音波顕微鏡は得られた像が正しく微構造に対応しているかどうか検証することが難しい。そこで本研究では透光性  $\beta$ -サイアロンを標準試料とし、超音波顕微鏡による像を検討した。ここで問題にしている欠陥寸法は光学顕微鏡で十分観察できるので比較は容易である。

超音波顕微鏡はトランスデューサーで発生した平面状の超音波をレンズで集束して試料に当て、反射および透過超音波の振幅や位相を検出することにより試料内の不均質部分を検出するものであ

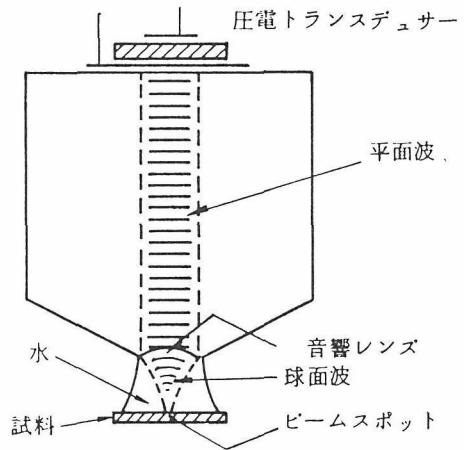


図6 超音波顕微鏡のレンズ系

る。本研究ではレンズを移動することにより一定面積の情報を得る走査型超音波顕微鏡 (Scanning Acoustic Microscope, SAM) を用いた。SAMのレンズ系を図6に示す。測定は420 MHzで行なった。図3(a)と全く同じ位置で観測した像が図7(a)である。焦点深度は光学顕微鏡とほぼ同じ、表面下50ミクロンとした。図3(a)の大きな粒子は図7(a)でも観測され、矢印で示してある。図7(a)では図3(a)よりも多くの粒子が見える。これは焦点位置上下の情報も入っているためである。

図7(b)は図3(b)と同様な視野を観察したものである。図3(b)より数が多いが、粒子の分布

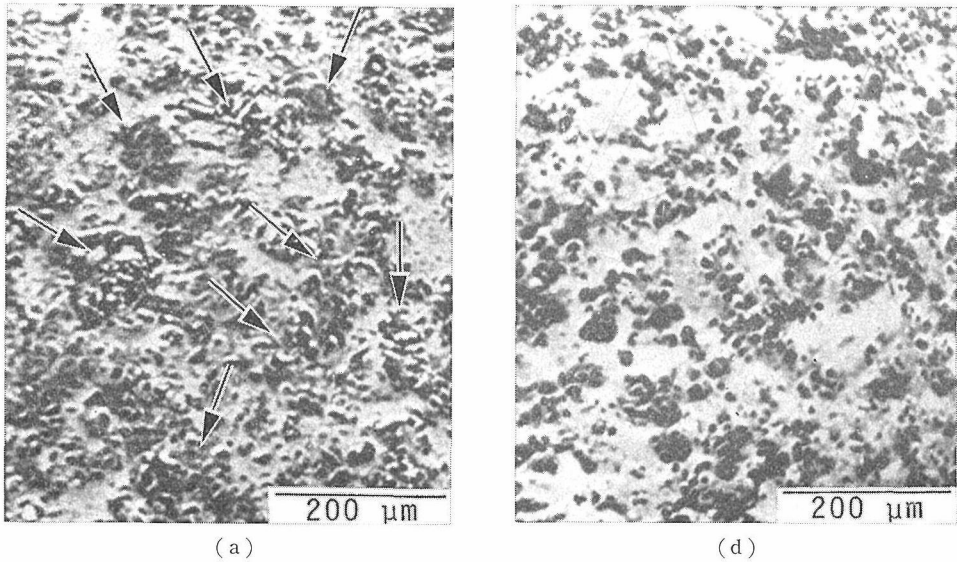


図7 超音波顕微鏡で観察した微構造 (a) SA-1, (b) SA-2

や大きさはほぼ一致する。これらのことから超音波顕微鏡では  $\beta$ -サイアロンと化学組成の異なる  $X_2$ ,  $X_5$ ,  $X_6$  等の相が検出できることがわかる。従って常圧焼結  $\beta$ -サイアロン中に存在する Si 粒子は検出できると考えられる。ただし、小さな気孔の検出は困難であり今後の課題である<sup>10)</sup>。常圧焼結 SiC においては 20~200 ミクロンの気孔や異物が検出できる<sup>11)</sup>。かなりの試料において欠陥寸法から計算した強度と実測強度の一致はよい。

本研究の結果、超音波顕微鏡を用いると  $\beta$ -サイアロン中の20ミクロン以上の異物は非破壊的に検出できることがわかった。

#### 参考文献

- 1) J.W. McCauley and N.D. Corbin, J. Am. Ceram. Soc. 62, 476 (1979).
- 2) M. Mitomo, Y. Moriyoshi, T. Sakai, T. Osaka and M. Kobayashi, J. Mater. Sci. Lett, 1, 25 (1982).
- 3) M. Mitomo, Y. Moriyoshi, and J. Suzuki, "Ceramic Powders" Proceedings of 5th International Meeting on Modern Ceramic Technologies (Ed. P. Vincenzini, 1983) p. 911.
- 4) L.J. Gauckler, H.L. Lukas and G. Petzow J. Am. Ceram. Soc. 58, 346 (1975).
- 5) D.J. Cassidy, Ceramics for High Performance Applications-II (Ed. J.J. Burke et al, Brook Hill Pub. 1978) p. 231.
- 6) G.C. DeBell, J.G. Lafond, W.E. Meyer and J.R. Secord ibid., p. 243.

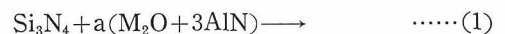
- 7) D.S. Kupperman, L. Pahis, D. Yuhas and T.E. McGraw, Am. Ceram. Soc. Bull. 59, 814 (1980).
- 8) K. Yamanaka and Y. Enomoto, Electronics Lett, 17, 638 (1981).
- 9) M. Mitomo, S. Nagata and M. Tsutsumi, Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine (Ed. S. Somya et al, KTK Sci. Pub. 1984) p. 311.
- 10) A. Briggs, Private Communication.
- 11) H. Kawai, Y. Yoshida, T. Nishida, M. Kawai, H. Abe and T. Ono, Ref. 9) p. 612.

### 4.3 $\alpha$ -サイアロンセラミックス

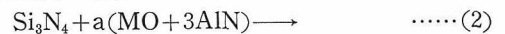
#### 4.3.1 $\alpha$ -サイアロンセラミックスの合成

窒化ケイ素の焼結の際に高温では不安定と考えられていた  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  型の相が生成し、それは固溶体であることを見出したのは1977年である<sup>1)</sup>。その後の研究でその固溶体は  $\text{Mx}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}$ , ランタニド金属 (La と Ce を除く),  $0 < x \leq 2$ ) で示されることが明らかとなった<sup>2)~4)</sup>。

$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の固溶体である  $\alpha$ -サイアロンは  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ -酸化物系の粉末を高温に加熱することにより得ることができる。原料は下の式のように一定比である必要がある。1価金属の場合、



2価金属の場合



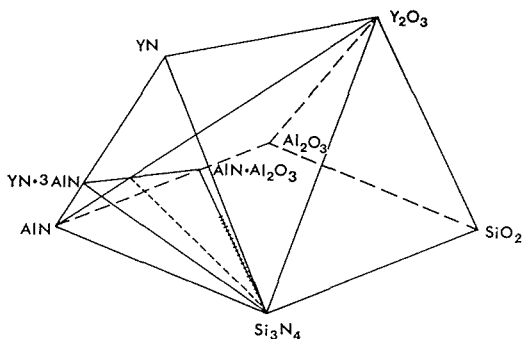


図1 Si-Al-Y-O-N系の表示

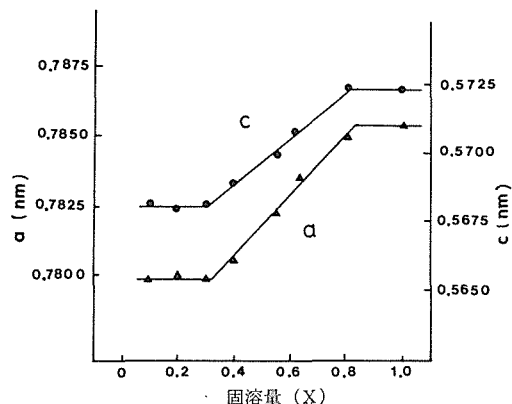


図3 Y- $\alpha$ -サイアロンにおける固溶量と格子定数の関係

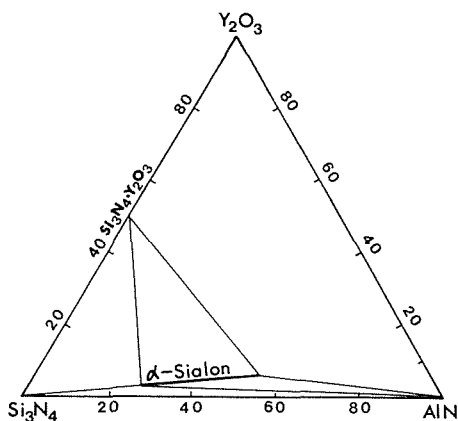
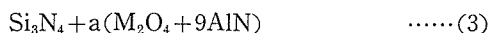


図2 1750°CにおけるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の相関図

3価金属の場合<sup>5)6)</sup>,



である。混合粉末を加熱すると液相が生成し、その液相中の拡散によって焼結が進行する。焼結の進行と共に液相は粒内に固溶することにより消費される。焼結終了後は AlN と酸化物はほとんど粒内に固溶し、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 構造を安定化する。

窒化ケイ素の焼結の際に上記金属は固溶せず、粒界に残ることが注目される。Ca は原料粉末中の不純物として存在し、Mg, Y, ランタニド金属の酸化物は焼結助剤として用いられる。それらの金属は焼結終了後粒界に偏析し、耐酸化性<sup>7)</sup>や高温強度<sup>8)</sup>を低下させる。 $\alpha$ -サイアロンは焼結進行中にそれらの金属を固溶するので、機械的および化学的性質の優れたセラミックスとなることが期待される。

Si, Al, Y, O, N を含む系の相関係はすべて図1の三角柱内に含まれる。 $\alpha$ -サイアロンが主成分として得られる系は図2のように Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系である<sup>5),6)</sup>。 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の単位胞には2個の大きな空間(格子間位置)があり、ここに金属(M)は侵入型固溶をする<sup>9),10)</sup>。構造モデルでは固溶は  $0 < x \leq 2$  の範囲で可能であるが、実際はもっと狭い範囲内である。Y を固溶した  $\alpha$ -サイアロン(Y- $\alpha$ -サイアロン)では図3に示すように、1750°Cにおいて  $0.3 < x \leq 0.8$  の範囲であった。このように  $\alpha$ -サイアロンにおいては固溶の上限のみでなく下限もあるのが特徴である。

#### 4.3.2 “部分安定化”サイアロン

$\alpha$ -サイアロンには種々の金属が侵入型固溶し、金属の種類と固溶量により多少機械的性質が異なる<sup>11)</sup>。Yを含む系の相関係は比較的明らかとなっているので、組成と微構造および機械的性質の関係を検討した。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9AlN を端成分とした場合の高温における混合物と固溶体の生成自由エネルギーは図4のようになると考えられる。Aの曲線は  $\alpha$ -サイアロンの仮想的な自由エネルギーである。添加量0(つまり  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)から連続的に固溶体が生成すると仮定する。 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9AlN の混合物である  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9AlN を結んだ直線より常に下方である。高温では  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の方が  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> より安定なので混合物は  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9AlN となり、生成自由エネルギーは図中のBの直線となる。この系内では図2のように  $\alpha$ -サイアロンが生成する領域がある。曲線Aは交点a, bの間で直線Bより下にあり、単相の  $\alpha$ -サイアロンが生成する。図4のIIの領域であり、図3に示したように固溶量の増減に応じて格子定



数が変化する。Iの領域では $\alpha$ -サイアロンより混合物の方が安定である。実際にはこの領域でも $\alpha$ -サイアロンが生成し、セラミックスは $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha$ -サイアロンの複合組織となる。 $\alpha$ -サイアロンの格子定数は図3のように添加量に関係なく一定であり、固溶の下限に相当する値である。このことは $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$ が $\text{Si}_3\text{N}_4$ の一部と反応し、 $\alpha$ -サイアロンとなった事を示す。つまりIの領域では単純な混合物よりも $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha$ -サイアロンの混合物が安定である。 $\alpha$ 型構造を安定化させるためには所定量の $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$ が固溶する必要がある。

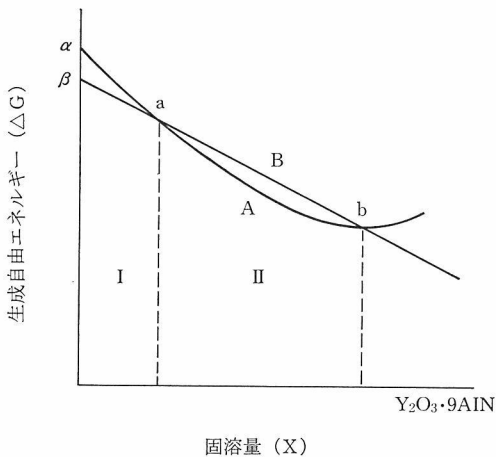


図4 1750°Cにおける $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$ 系の仮定の生成自由エネルギー

あるので、混合物中の $\alpha$ -サイアロン量は添加量に依存する。添加量が増加すると $\alpha$ -サイアロンの割合が増加する。

$\text{ZrO}_2$ においては高温型→低温型の相転移を防ぐために安定化剤を加える。安定化剤は構造中に固溶し、高温型を安定化させる。この場合 $\alpha$ -サイアロンと同様安定化のためには最低限の固溶値がある。限界値以下の添加量であれば下限値固溶した安定化ジルコニアとほとんど固溶のないジルコニアの混合物となる。この混合物からなるセラミックスを部分安定化ジルコニアと呼ぶ。図4のIの領域はジルコニアと同じ複合組織からなるので“部分安定化”サイアロンと呼ぶことにする<sup>12)13)</sup>。従ってIIの領域は“完全安定化”サイアロンである。

$\text{Si}_3\text{N}_4$ と $(\text{Y}_2\text{O}_3 + 9\text{AlN})$ の種々の比の混合物約1.5gを200 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で1750°Cに1時間ホットプレスすることにより $\alpha$ -サイアロン質セラミックスを得ることができる。図5と図6にそれぞれ部分安定化サイアロン( $x=0.2$ )と完全安定化サイアロン( $x=0.5$ )の破面を示す。完全安定化サイアロンは粒径1~5ミクロンの等軸状の粒子から成っている。これに対し、部分安定化サイアロンでは等軸状粒子と粒径1~2ミクロン、長さ10~30ミクロンの柱状粒子から成っている。柱状粒子にはYは固溶せず、Al、Oがごくわず

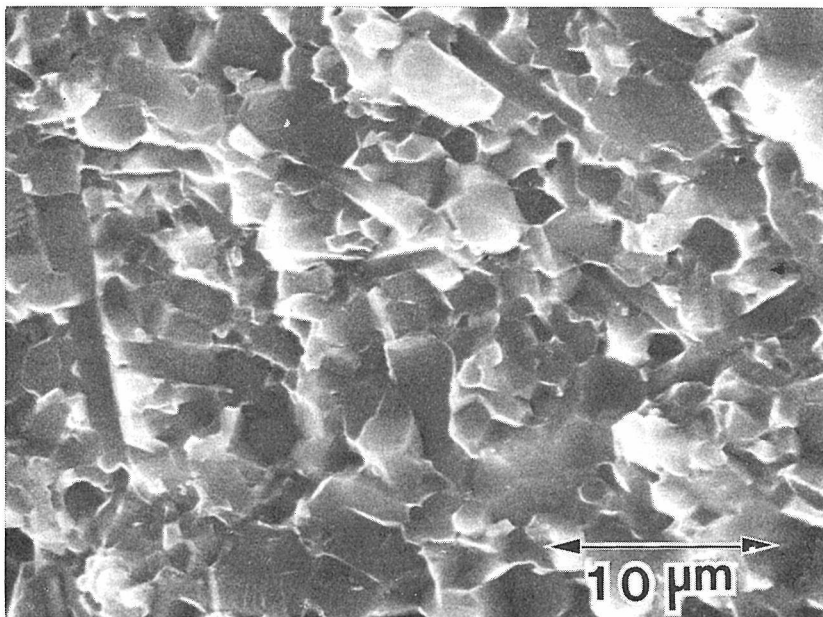


図5 “部分安定化”サイアロン

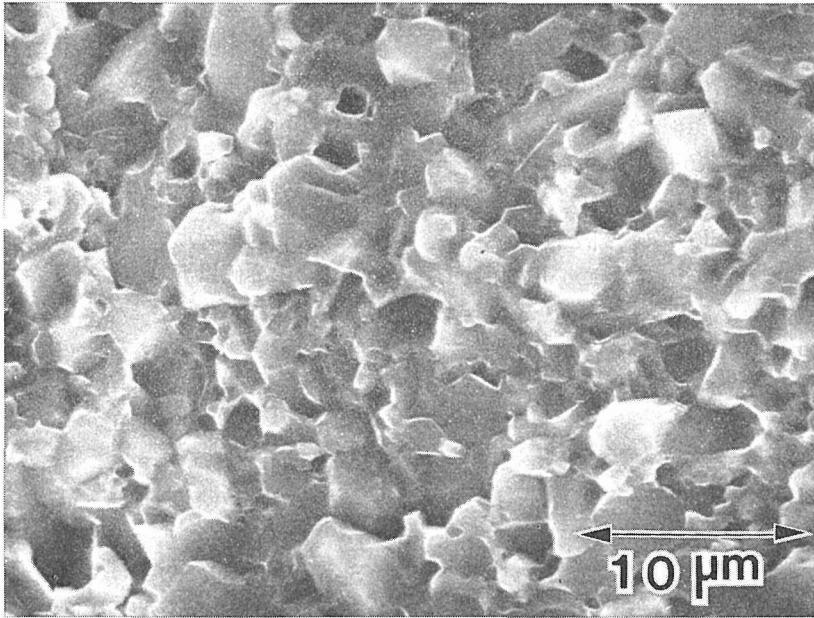


図5 “完全安定化” サイアロン

か固溶し、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  型構造である。このことから部分安定化サイアロンセラミックスは等軸状の $\alpha$ -サイアロン粒子と柱状の $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子の複合組織であることがわかる。部分安定化領域(図4のI)では原料組成を変えることにより等軸状粒子と柱状粒子の割合を変えることが可能である。

部分安定化サイアロンと安定化サイアロンの物性を比較、検討するために( $\text{Y}_2\text{O}_3 + 9\text{AlN}$ )の添加量の異なるセラミックスをホットプレスで作製し、硬度と圧痕法による破壊靱性値を求めた<sup>12)13)</sup>。組成は一般式において $x=0.2\sim 1.0$ とした。

硬度はヴィッカース圧子に1 kgの荷重をかけ、生じた圧痕の大きさを測定して求めた。組成と硬度の関係を図7に示す。 $x=0.2\sim 0.4$ の範囲で $2000 \text{ kg/mm}^2$ と高硬度であった。 $x=0.5\sim 0.7$ では $1600\sim 1800 \text{ kg/mm}^2$ と通常の窒化ケイ素セラミックスや $\beta$ -サイアロンセラミックスと同等の値であった。 $\beta$ -サイアロン粒子は金属が侵入型固溶するので窒化ケイ素や $\beta$ -サイアロンより高硬度が期待される。しかし、図7の測定結果から組織の影響が大きく、 $\alpha$ -サイアロンと $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の複合組織の方が硬度セラミックスになることを示す。

破壊靱性値はヴィッカース圧子に10 kgの荷重をかけ、生じた圧痕の対角長さ(2a)とクラック

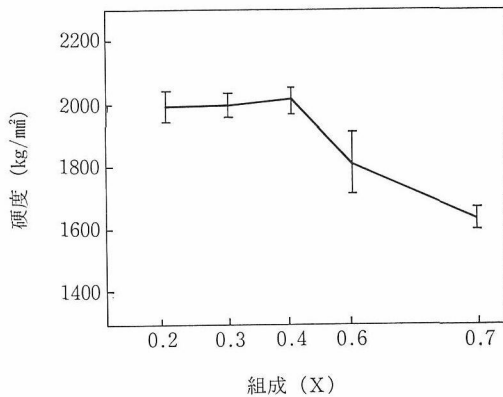


図7 組成と硬度の関係

の長さ(2c)を測定することにより求めた。計算にはEvansの式<sup>14)</sup>を用いた。

$$K_{Ic} = \frac{0.160 \times H \times a^{1/2}}{(c/a)^{3/2}} \quad \dots\dots(4)$$

ここでHは硬度である。

結果を図8に示す。 $x=0$ の点は比較のために用いた高強度窒化ケイ素<sup>15)</sup>で、5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ と2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ を加えてホットプレスしたものである。 $x=0.5\sim 0.7$ の範囲は完全安定化サイアロンであり、 $K_{Ic}=3.5\sim 4.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ と従来<sup>11)</sup>とほぼ同じである。 $x=0.2, 0.3$ では $K_{Ic}=5.3 \text{ MN/m}^{3/2}$ と靱性値が高くなっている。 $x=0.4$ では硬度と同様、靱性値も完全安定化サイアロンより高くなっ

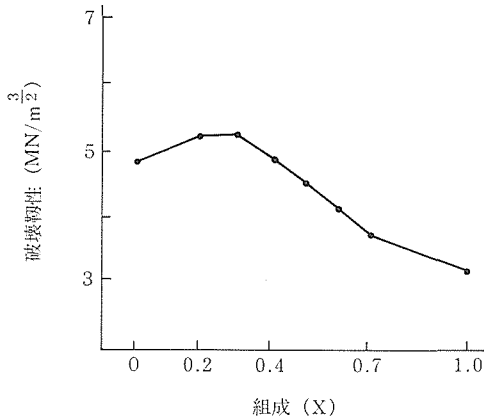


図8 組成と破壊靱性の関係

ている。図3によると  $x=0.4$  は完全安定化領域内である。ここで用いた試料のX線回折や微構造の結果は柱状の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  粒子も生成していることを示した。このことは部分安定化領域と完全安定化領域の境界は製造条件等で多少変化することを示す。いずれにしても部分安定化サイアロンは完全安定化サイアロンより30~50%破壊靱性値が高い。部分安定化サイアロンは等軸状粒子と柱状粒子の複合組織となっており、クラックが複雑な経路を経て進行する。この結果単純な経路で破壊する完全安定化サイアロンに比べ余分なエネルギーが必要であり、結果的に破壊靱性値が上がったと考えられる。

このように本研究では原料組成、セラミックスの微構造、セラミックスの物性の相互関係を明らかとし、従来にない“部分安定化”サイアロンを得ることができた。

#### 4.3.3 $\alpha$ -サイアロンのキャラクタリゼーション

$\alpha$ -サイアロンセラミックスの機械的<sup>4),11)</sup>、電氣的<sup>16)</sup>性質の一部はすでに明らかとなっている。 $\alpha$ -サイアロンには種々の金属が固溶するのでさまざまな特性を持つセラミックスが開発される可能性がある。そのためには従来得られたセラミックスのキャラクタリゼーションを詳細に行ない、物性との対応を明らかにする必要がある。

ここでは $\alpha$ -サイアロンに固溶する金属の量および固溶位置を決定する方法を検討した。

##### (a) 粉末X線の強度からの構造決定

粉末試料のX線回折強度から原子位置の決定が可能である。この方法は Rietveld 法と呼ばれて

表1  $\alpha$ -サイアロンセラミックスの結晶質組成

金属	結晶質組成
Mg	$\alpha\text{-sialon} > \text{Mg-12H}^* > \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 \sim \alpha\text{-quartz}$
Ca	$\alpha\text{-sialon} \gg \alpha\text{-quartz}$
Y	$\alpha\text{-sialon} \gg \alpha\text{-quartz}$

\*; AlN の長周期構造

表2  $\alpha$ -サイアロンの格子定数

金属	原料組成	格子定数	
M	x	$a(\pm 0.0002)$	$c(\pm 0.0004)$
	0*	0.7752	0.5621
M $\bar{3}$	0.8	0.7787	0.5652
Ca	0.8	0.7841	0.5705
Y	0.6	0.7822	0.5699

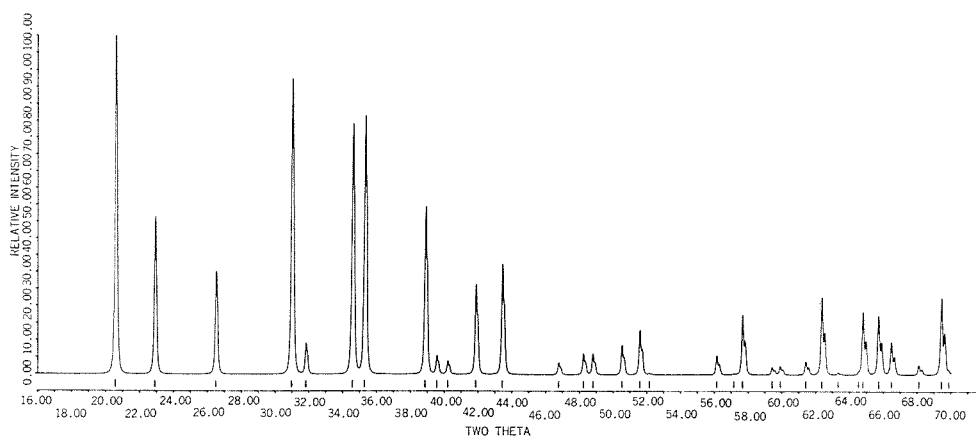
\*;  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

いる<sup>9),10),17)</sup>。本研究では固溶量と固溶位置の決定を行う目的で Rietveld 法を利用し、その適用範囲を調べた。

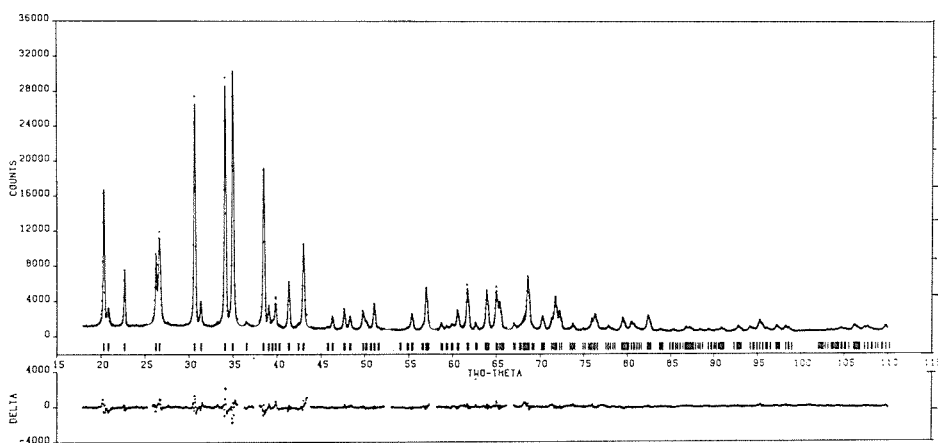
試料は原料粉末を 1750°C で1時間、200 kg/cm<sup>2</sup> の圧力下でホットプレスして得た。Mg または Ca を固溶した  $\alpha$ -サイアロンは(2)式において  $a=0.25$  に相当する混合比の  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-MgO}$  または  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-CaCO}_3$  系の混合粉末を出発原料として用いた。Mg または Ca が全部粒内に固溶すれば一般式は  $\text{Mx}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  において  $x=0.8$  に相当する。Y を固溶した  $\alpha$ -サイアロンは(3)式において  $a=3/31$  に相当する  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Y}_2\text{O}_3$  混合粉末を用いた。これは一般式において  $x=0.6$  に相当する。それぞれの組成は緻密で単相に近いセラミックスの得られるように決めた。

得られた焼結体を粉碎して、粉末X線回折で調べた結果は表1の通りである。Ca と Y の系ではX線の単相に近く、ごくわずかの  $\alpha$ -石英が生成した。このことは加えた金属の大部分が  $\alpha$ -サイアロンに固溶したことを示唆する。Mg 系では  $\alpha$ -サイアロンのみでなく AlN の長周期構造に Mg が固溶した 12H-サイアロン、未反応の  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  および  $\alpha$ -石英が結晶性不純物として認められた<sup>5)</sup>。このことから  $\alpha$ -サイアロンに固溶した Mg 量は原料組成から予測される値よりかなり低いと考えられる。

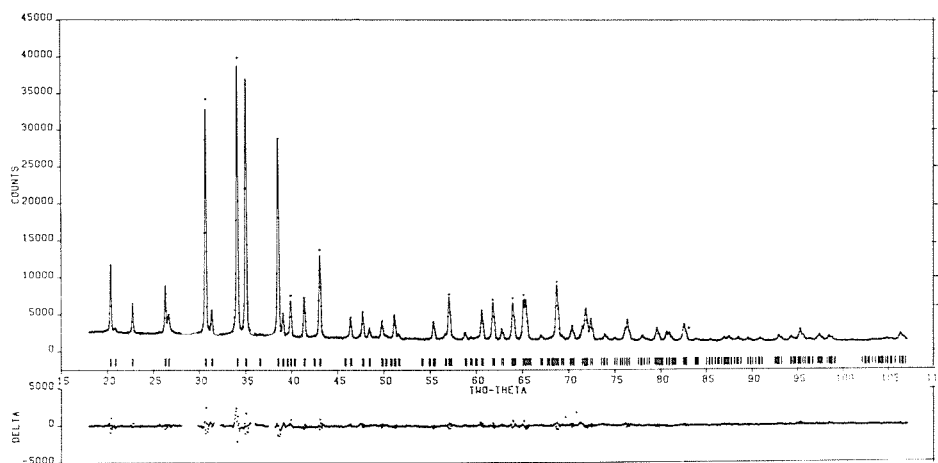
生成した  $\alpha$ -サイアロンの格子定数を  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  と比較して表2に示す。格子は固溶によって膨張



(a)



(b)



(c)

図9 粉末X線パターン, (a)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (計算値), (b) Ca-サイアロンと (c) Y-サイアロンの結果 (実線は計算値, 点線は実測値, 下のプロットは計算値と実測値の差).

表3  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と $\alpha$ -サイアロンの粉末X線データ

hkl	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		Ca <sub>0.68</sub> - $\alpha$		Y <sub>0.54</sub> - $\alpha$	
	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>	d (nm)	I/I <sub>0</sub>
101	0.432	50	0.4367	42	0.4362	21
110	0.388	30	0.3919	17	0.3911	8
200	0.337	30	0.3394	20	0.3388	14
201	0.2893	85	0.2917	82	0.2913	80
002	0.2823	6	0.2852	9	0.2852	9
102	0.2599	75	0.2629	93	0.2629	100
210	0.2547	100	0.2566	100	0.2561	96
211, $\bar{2}\bar{1}1$	0.2320	60	0.2340	65	0.2337	75
112, $\bar{1}\bar{1}2$	0.2283	8	0.2306	7	0.2305	8
300	0.2244	6	0.2263	10	0.2259	14
202	0.2158	30	0.2183	20	0.2182	16
301	0.2083	55	0.2103	37	0.2100	34
220	0.1937	2	0.1960	5	0.1957	8
212, $\bar{2}\bar{1}2$	0.1884	8	0.1907	9	0.1906	11
310	0.1864	8	0.1831	8	0.1880	4
103	0.1806	12	0.1831	8	0.1831	7
311, $\bar{3}\bar{1}1$	0.1771	25	0.1788	13	0.1785	11
302	0.1751	2	0.1773	1	0.1771	2
203	0.1637	8	0.1659	8	0.1659	9
222, $\bar{2}\bar{2}2$	0.1596	35	0.1615	23	0.1614	16
312, $\bar{3}\bar{1}2$	0.1552	2	0.1571	3	0.1570	3
320	0.1542	6	0.1557	2	0.1555	1
213, $\bar{2}\bar{1}3$	0.1507	8	0.1528	11	0.1527	15
321, $\bar{3}\bar{2}1$	0.1486	70	0.1502	25	0.1500	20
410			0.1481	3	0.1479	5
303	0.1437	55	0.1456	23	0.1455	21
411, $\bar{4}\bar{1}1$	0.1418	60	0.1434	23	0.1432	21
004	0.1406	20	0.1426	15	0.1426	16
104	0.1376	12	0.1395	1	0.1396	2
322, $\bar{3}\bar{2}2$	0.1351	75	0.1367	33	0.1365	33

するが、密度も上った。Mgを含む試料は結晶性不純物が多く、Rietveld法を適用することができなかった。CaとYを含む試料は $\alpha$ -サイアロンと微量の $\alpha$ -石英が生成したので混合物としてRietveld法を応用した<sup>10)</sup>。

CaとYを含む $\alpha$ -サイアロンの解析結果を $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と比較して図9に示す。 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と $\alpha$ -サイアロンの回折パターンは相対強度が異なっている。特に低角側のピークの強度は固溶金属および固溶量によって変化する。この結果は $\alpha$ -サイアロン粒子への固溶量はCa- $\alpha$ -サイアロンでは $x=0.68$ 、Y- $\alpha$ -サイアロンでは $x=0.54$ と決定できた<sup>5)10)</sup>。その結果Ca系では原料の85%が、Y系では90%が粒内に固溶し、残りが粒界のガラス相

として残留することがわかった。

回折強度はまた固溶位置によっても変化する。図9の解析結果から算出された金属の固溶位置はCa- $\alpha$ -サイアロンでは(1/3, 2/3, 0.228)、Y- $\alpha$ -サイアロンでは(1/3, 2/3, 0.242)と図10に示す位置である。この位置は $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>においては単位胞当たり2個存在する大きな空間であり、Rietveld法の結果はCa、Yが格子間に侵入型固溶したことを示している。表3にはCa、Yの固溶量と粉末X線による結果を $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のデータ<sup>18)</sup>と比較してまとめた。種々の金属の幅広い固溶領域で真の固溶量と格子定数の関係を知れば、格子定数の計算のみから固溶量の決定が可能である。図3はこのようにして得られた結果である。

(b) 分析電子顕微鏡 (STEM) の結果

Rietveld 法は結晶性がよく単相に近い試料のみに適用が可能である。また固溶量の少ない領域

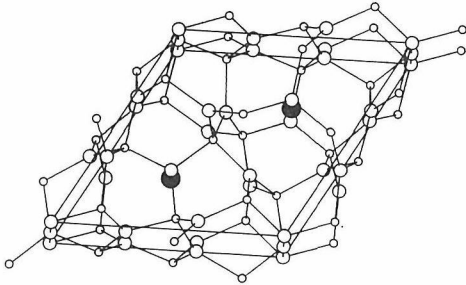
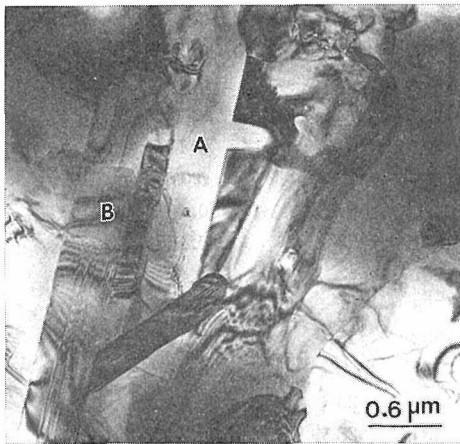


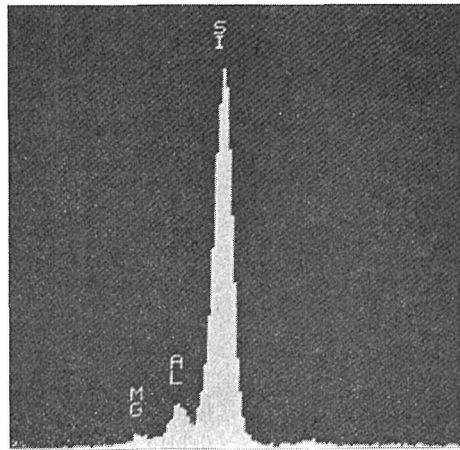
図10  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の結晶構造と侵入型固溶する位置(黒丸)

や軽元素では回折パターンの相対強度への影響が小さく、Rietveld 法による固溶量の決定は困難である。またセラミックス中の粒子は  $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  の範囲であり、EPMA 等による組成分析では粒界の影響を無視できない。分析電子顕微鏡では小さい領域の組成分析が可能である。金属元素の分析にはエネルギー分散型X線分析法 (EDS) を、非金属の分析には電子エネルギー損失法 (ELS) を用いた。

表1に示した組成を持つセラミックスを切断し、研磨することにより50ミクロン以下の厚さの試料とした。この試料をアルゴンを用いるイオンシニング装置でさらに薄くし、電子顕微鏡用試料とした。 $\alpha$ -サイアロンセラミックスの微構造と



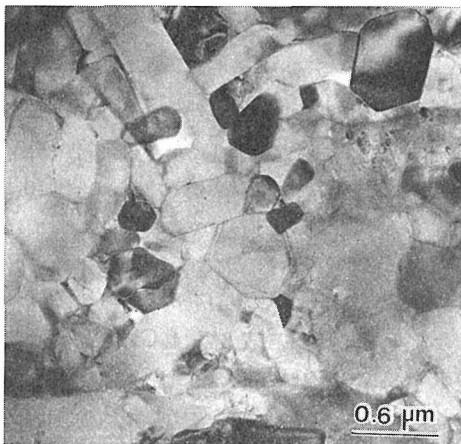
(a)



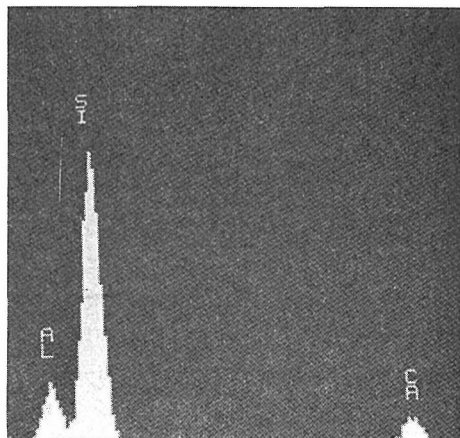
(b)

図11 Mgを固溶した $\alpha$ -サイアロン

(a) 微構造 (A :  $\alpha$ -サイアロン), (b)  $\alpha$ -サイアロン粒子の特性X線スペクトル



(a)



(b)

図12 Caを固溶した $\alpha$ -サイアロン

(a) 微構造, (b)  $\alpha$ -サイアロン粒子の特性X線スペクトル

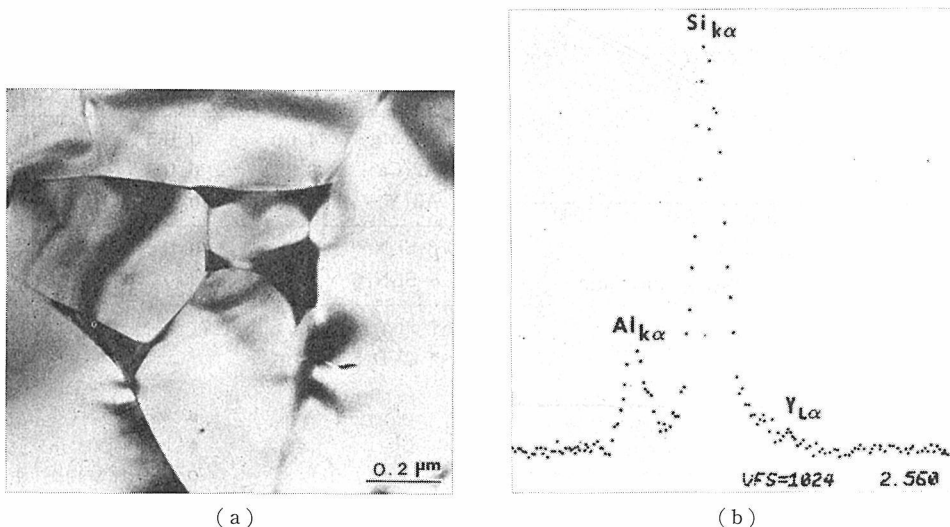


図13 Yを固溶した $\alpha$ -サイアロン  
(a) 微構造, (b)  $\alpha$ -サイアロン粒子の特性X線スペクトル

表4 Rietveld法と分析電子顕微鏡による $\alpha$ -サイアロン粒子の分析結果

出発原料		$\alpha$ -サイアロン粒子のX値			
M	x	Rietveld法	分析電子顕微鏡		
			x	Si	Al
Mg	0.8		0.34	11.0	1.0
Ca	0.8	0.68	0.67	10.0	2.0
Y	0.6	0.54	0.50	9.9	2.1

$\alpha$ -サイアロン粒子からの特性 X 線 スペクトル (EDS) を図11~13に示す. 測定値から薄膜近似<sup>19)20)</sup>により化学組成の定量が可能である. 結果を Rietveld 法の結果と共に表4に示す. 分析電子顕微鏡と Rietveld 法の結果はよく一致している. このように二つの方法を併用すると多くの $\alpha$ -サイアロンのキャラクタリゼーションが可能である.

#### 4.3.4 $\alpha$ -サイアロンセラミックスの熱的性質

##### (a) 熱膨張

$\alpha$ -サイアロンの熱膨張に関する報告は少ない. Park 等<sup>21)</sup>は Ca- $\alpha$ -サイアロンの熱膨張を高温 X 線カメラを用いて 0~1250°C の範囲で測定した. a 軸方向では  $3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , c 軸方向では  $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の値を得た. しかし, 試料の固溶量についての記述はない. Demit 等<sup>22)</sup>は Y- $\alpha$ -サイアロンセラミックスの熱膨張を空气中で室温~1200°C の範囲で測定した. 室温~800°C までは約  $3.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  の直線的な熱膨張を示すが, 800~1200°C

の範囲で異常熱膨張し, その膨張分は室温まで冷却しても残ると報告した. この変化と共に  $\beta$ -サイアロンの生成が認められたので, 高温では  $\alpha$ -サイアロン $\rightarrow$  $\beta$ -サイアロンの変化が起ると考え, これが異常熱膨張の原因であるとした. また耐酸化性が低く, 測定後多くのキ裂が生ずることも原因であると推定されている.

従来の報告では組成の記述もなく, 試料のキャラクタライズが不十分であった. 本研究では 5.3.3. で固溶量の明らかとなった試料を中心として,  $\alpha$ -サイアロンセラミックスの熱膨張を検討した. ホットプレスで得たセラミックスを約  $3 \times 4 \times 30 \text{ mm}$  に切断し試料とした. 標準物質として熔融シリカ棒を用い, 40~1040°C の範囲をディラトメーターで測定した. 測定は空気中で行ない, 昇温および降温は  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の速度であった.

Y- $\alpha$ -サイアロンの結果を例として図14に示す. 昇温および降温における寸法変化は直線的であり, 熱膨張の異常はどの試料においても認めら

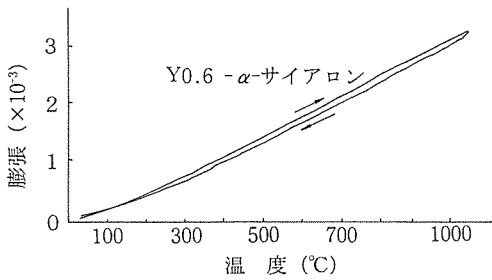


図14 Y-α-サイアロンの熱膨張 (5°C/min)

表5 α-サイアロンセラミックスの熱膨張係数

金属 (M)	原料組成 (x)	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)
Mg	0.8	4.0
Ca	"	3.9
Y	0.6	3.7
Nd	"	3.8
Er	"	3.8
β-サイアロン		3.1

なかった。測定結果は表5のように 3.7~4.0×10<sup>-6</sup>/°C の範囲であり、固溶金属による差は小さい<sup>23)</sup>。比較のために測定した β-サイアロン (Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> の組成) は 3.1×10<sup>-6</sup>/°C とどの α-サイアロンより低かった。Wills 等<sup>24)</sup> は同一組成のβ-サイアロンの値を 3.0×10<sup>-6</sup>/°C、窒化ケイ素を 3.28×10<sup>-6</sup>/°C とした。これらのことから α-サイアロンの熱膨張係数は窒化ケイ素や β-サイアロンより高いことがわかる。これは金属が格子間に侵入型固溶し、密度が上がったことが原因と考えられる。また本研究の結果が X線回折の結果<sup>21)</sup> より大きいのは粒界にガラス相が存在し、その熱膨張係数が大きいためであろう。

Demit 等が報告した異常膨張の原因を知るために Mg- および Y-α-サイアロンを窒素気流中または酸素気流中で 1000°C で1時間加熱した。熱処理後、結晶組成と寸法の変化はほとんど認められなかった<sup>23)</sup>。このことは残留膨張は α-サイアロン→β-サイアロンの変化によるものではないことを示す。事実 α-サイアロンは高圧窒素中で 1900°C に加熱しても相変化は起らず、高温で安定であった<sup>25)</sup>。Demit 等の試料には多量のガラス相が存在し、800~1200°C でガラス相の酸化および β-サイアロンへの結晶化が起こり、熱膨張

表6 室温におけるα-サイアロンセラミックスの熱伝導

試料	熱拡散率 (×10 <sup>-2</sup> cm/s)	比熱 (cal/g·K)	熱伝導率 (×10 <sup>-2</sup> cal/cm·s·K)
A1(Mg)	4.01	0.165	2.10
A2(Ca)	3.35	0.168	1.75
A3(Y)	3.40	0.161	1.79
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *1	27.1	0.152	13.3
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> *2			14.3

\* ホットプレス Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(27)

\* CVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(29)

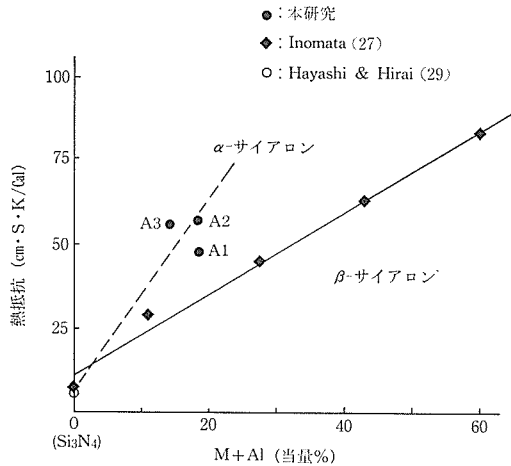


図15 窒化ケイ素セラミックスの熱抵抗と固含量の関係

挙動に異常が生ずるものと推定される。本研究の結果、熱膨張の異常は α-サイアロンの本質的な性質でないことがわかった。

(b) 熱伝導

α-サイアロンは窒化ケイ素の固溶体であり、β-サイアロン<sup>26)</sup> 同様 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> セラミックスより熱伝導率が低いことが予測される。所定比の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-酸化物の混合粉末を 150 kg/cm<sup>2</sup> の加圧下で 1700°C に1時間加熱するホットプレス法により直径 10 mm、厚さ約 3 mm の α-サイアロンセラミックスを得た。

レーザーフラッシュ法<sup>27)</sup>を用いて熱拡散率 (α) と比熱 (Cp) を 298 K で測定した。熱伝導率は

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad \dots (4)$$

ここで ρ はセラミックスの密度である。

結果を表 6<sup>28)</sup> に示す。表には比較のためのホットプレス法で得た窒化ケイ素セラミックス<sup>27)</sup> と CVD 法で得た窒化ケイ素セラミックスの結果<sup>29)</sup>



を示した。α-サイアロンの熱伝導率はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスの12~15%と低い値であった。比熱はほとんど同じであり、熱伝導率の低下は熱拡散率の低下に起因することがわかる。固溶体になると格子の歪みが生じ、フォノンの伝播が妨げられるため熱拡散率と熱伝導率が低下する。

β-サイアロンにおいては熱伝導率は固溶量に依存し、熱抵抗(1/k)は固溶量と直線関係にある<sup>30)</sup>。α-サイアロンの結果をSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>セラミックスβ-サイアロンセラミックスの結果と共にプロットすると図15のようになる。図からα-サイアロンの方がβ-サイアロンより熱抵抗の組成依存性が大きいことがわかる。このことを侵入型固溶した方が置換型固溶より熱伝導率を大きく低下させることを示唆する。

#### 参 考 文 献

- 1) Mitomo, Yogyo-Kyokai-Shi, 85, 50 (1977).
- 2) S. Hampshire, H.K. Park, D.P. Thompson and K.H. Jack, Nature 274, 880 (1978).
- 3) G. Grand, J. Demit, J. Ruste and J.P. Torre, J. Mater. Sci., 14, 1749 (1979).
- 4) M. Mitomo, H. Tanaka, K. Muramatsu, N. Ii and Y. Fujii ibid., 15, 2661 (1980).
- 5) M. Mitomo, F. Izumi, Y. Bando and Y. Sekikawa, Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine (Ed. S. Somiya et al, KTK Sci. Pub. 1984) p. 377.
- 6) Z.K. Huang, P. Greil and G. Perzow, J. Am. Ceram. Soc. 66, C-96 (1983).
- 7) F.F. Lange, S.C. Singhal and R.C. Kuznicki, J. Am. Ceram. Soc. 60, 249 (1977).
- 8) D.R. Richerson, Am. Ceram. Soc. Bull. 52, 560 (1973).
- 9) F. Izumi, M. Mitomo and J. Suzuki, J. Mater. Sci. Lett. 1, 533 (1982).
- 10) F. Izumi, M. Mitomo and Y. Bando, J. Mater. Sci. 19, 3115 (1984).
- 11) 田中英彦, 三友護, 堤正幸, 窯協, 90, 406 (1982).
- 12) 三友護, 水野賢一, 高温材料基礎討論会要旨集 (1984) p. 26.
- 13) M. Mitomo, to be Published.
- 14) A.G. Evans and E.A. Charles J. Am. Ceram. Soc. 59, 371 (1976).
- 15) A. Tsuge and K. Nishida, Am. Ceram. Soc. Bull. 57, 424 (1978).
- 16) M. Mitomo and Y. Uemura, J. Mater. Sci. 16, 552 (1981).
- 17) H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).
- 18) ASTM 9—250.
- 19) G. Cliff and G.W. Lorimer, J. Microsc. 103, 203, (1975).
- 20) 板東義雄, セラミックス, 19, 21 (1984).
- 21) H.K. Park, D.P. Thompson and K.H. Jack, Science of Ceramics Vol. 10 (Ed. H. Hausner, Ger. Ceram. Soc. 1980). p. 251.
- 22) J. Demit, J.P. Torre and F. Cabannes, ibid. p.51.
- 23) M. Mitomo, F. Izumi, P. Greil and G. Petzow, Am. Ceram. Soc. Bull., 63, 730 (1984).
- 24) R.R. Wills, R.W. Stewart and J.M. Wimmer, ibid., 56, 194 (1977).
- 52) M. Mitomo and O. Fukunaga, Yogyo-Kyokai-Shi, 89, 631 (1981).
- 26) F.F. Lange, H.J. Siebeneck and D.P.H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc. 59, 454 (1976).
- 27) M. Kuriyama, Y. Inomata, T. Kijima and Y. Hasegawa, Am. Ceram. Soc. Bull., 17, 1119 (1978).
- 28) M. Mitomo, N. Hirosaki and T. Mitsuhashi, J. Mater. Sci. Lett, 3, 915 (1984).
- 29) S. Hayashi and T. Hirai, J. Mater. Sci. 18, 3259 (1983).
- 30) Y. Inomata, "Energy and Ceramics" (Ed. P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. 1980) p. 706.

## 5. キャラクターゼーション

### 5.1 高温回折技術

本技術に関する研究は、全体計画において「超高融点物質単結晶及び耐熱セラミックスの特性測定」の一端を担うものとして位置づけられ、X線・中性子線の回折現象を利用して、1500°C以上の超高温下における結晶の挙動を原子論的尺度で直接解析するための実験技術を確立することをその目標とした。本研究の前期（昭和55、56年度）における基本構想の検討内容については、すでに第1報で詳細に報告済みであるので、これに譲ることとし<sup>1)</sup>、本報告書では、装置の最終仕様の決定過程、試作装置構造、機能テストの結果、及びこれに基づく改良点、反省点につき報告する。

#### 5.1.1 技術目標と最終仕様

超高温耐セラミックスの研究における構造特性測定技術には、各種高融点物質について、単に温度の関数としての結晶構造の変化のみならず、超高温下における結晶成長機構、成長相と熱履歴との関係を解明するための実験的手段を実現することが要求される。これに応える回折計用加熱装置の試作に際して、本研究では以下の技術目標を設定した。

- 1) 試料の最高連続加熱温度を 1500°C 以上かつ常圧下での固相温度の上限 (4000°C) に可能な限り近づける
- 2) 常圧以下での雰囲気コントロールが可能である
- 3) 標準的な X線・中性子線回折計の本来機能を著しく制約することなく、これに装着・運転が可能である
- 4) 回折計上での単結晶試料の合成（育成）が可能である

試料を 1500°C 以上の超高温下に安定裡に保持するための加熱方式としては、ガス・トーチ法、レーザー集光法、アーク・イメージ法などがある。これら3者のうち前2者は、試料のまわりに比較的広範囲に亘って自由空間を確保できる利点があり、特にガス・トーチ法は火炎による直接

加熱であるため、試料の光吸収率の影響をあまり受けることなく効率良く加熱できるという長所を持つ。しかしながら、本研究においては、結晶成長時の固相-液相界面や成長相(as-grown phase)の直接構造解析を可能にするとの要請(技術目標4)から、回折計上において、試料単結晶の加熱/育成のいずれも可能にする必要がある。そこで、通常の単結晶育成のための装置として当研究所を中心に開発されて来たアークイメージ法による浮遊帯域単結晶育成炉を改良したものを採り上げることに決定、その設計を行った。設計の初期の段階においては、X線・中性子線いずれの標準的な回折計にも装着することを想定していたが、ア) 装置に用いる市販部品の寸法などから装置がある程度以上の大きさ、重量を持たざるを得ない、ロ) X線回折に適当な直径(約1mm)の単結晶を本装置で首尾良く育成するのは困難である。などの理由から、X線回折計への利用は一旦保留し、一般にこれより大型かつ堅牢で、試料寸法も1cmオーダーの中性子回折計への利用に利用目的を絞って設計を進めた。尚、具体的には、文部省高エネルギー物理学研究所ブースタ利用施設において進行中の共同研究(KENS計画)で当研究所が使用しているFOX(四軸型単結晶中性子回折計)を装着の対象とした。その測面図、および駆動部を図1、図2にそれぞれ示す。以下両図に基いて各部分の機能を中心に説明する。

#### 5.1.2 試作装置の構造

装置は、試料を加熱するための光学系と、結晶育成の際、モーターにより種子結晶、原料棒、加熱部分の位置関係を調節する駆動系により構成される。まず図1において、光学系は、紙面内で回転する回折計の $\lambda$ サークル $K$ およびこれから紙面に垂直な方向に突出した平板 $P$ に $K_1$ 、 $K_2$ 、および $P_1 \sim P_4$ の6カ所で固定され、一方駆動部は、 $\lambda$ サークル上に固定された回折計の別の回転系( $\phi$ 軸)PHに、その中央軸を一致させて固定する。まず、図1により光学系の機能を説明すると、放物凹面鏡 $M1$ の焦点 $F1$ に位置したランプ

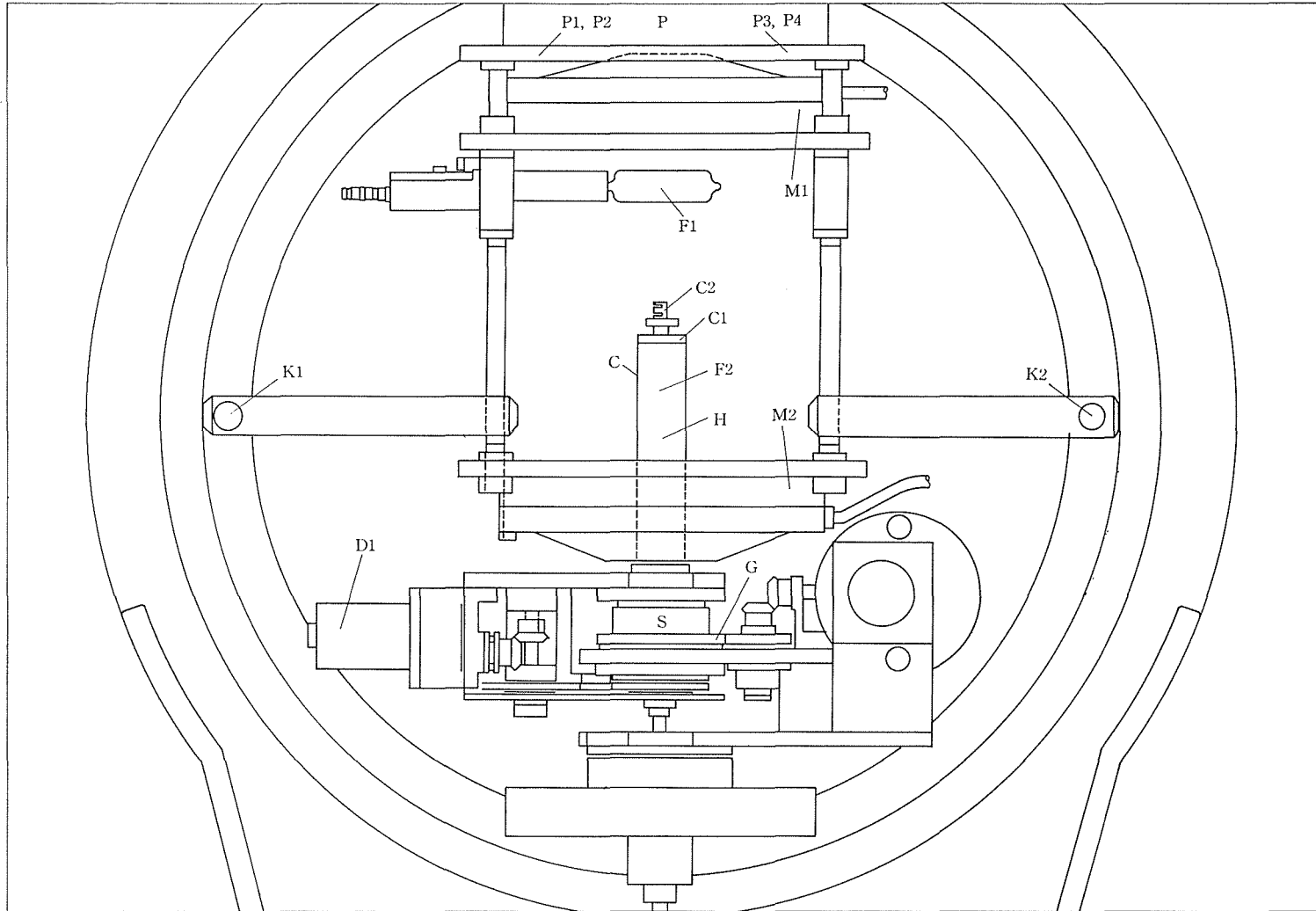


図1  
中性子回  
折用単結  
晶育成・加  
熱装置  
(側面図)

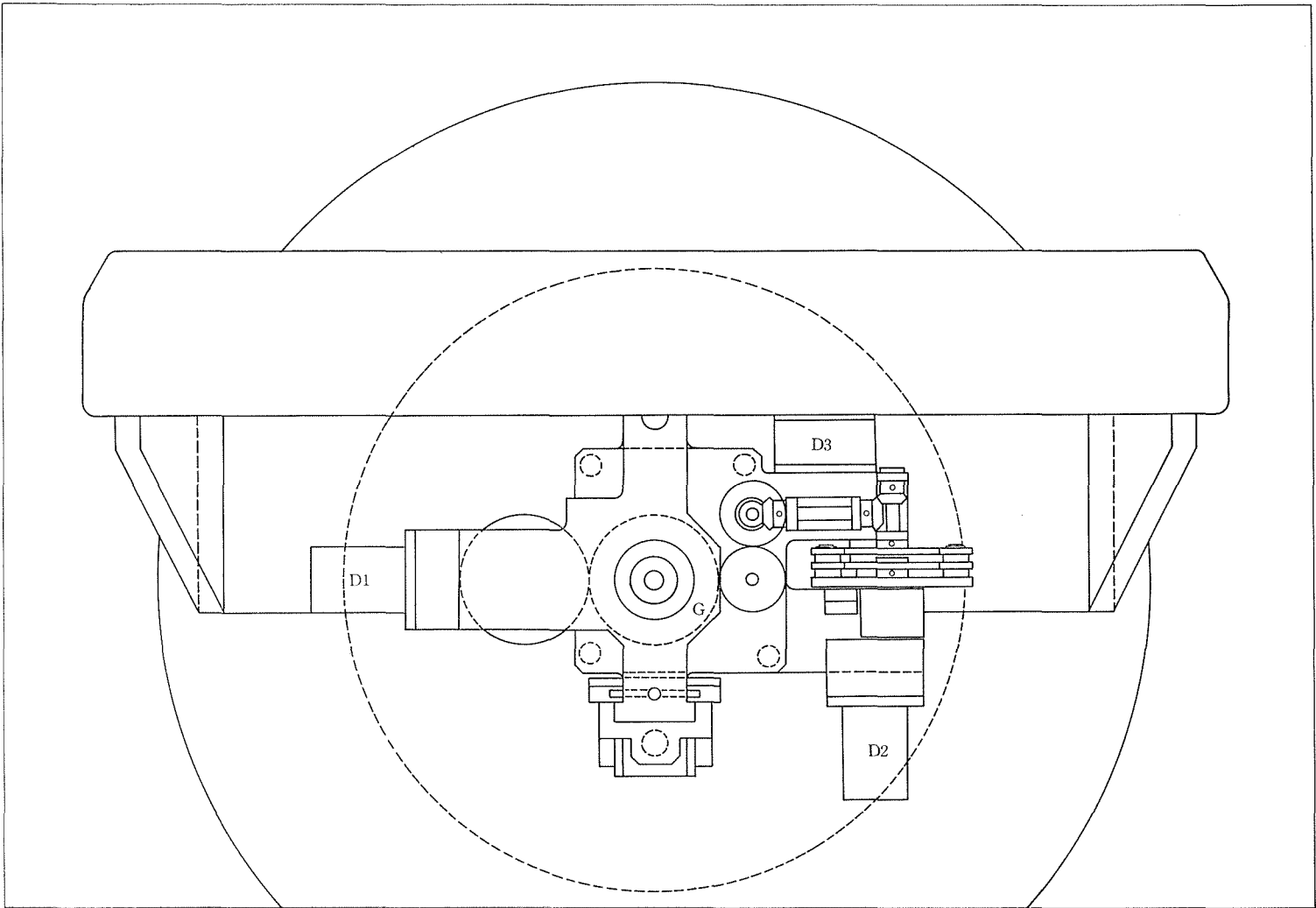


図2  
中性子回  
折計用単結  
晶育成・加  
熱装置  
(平面図)

光源からの光は M1 で反射されて平行光線となり、M1 と光軸を共にする第 2 の放物凹面鏡 M2 で再び反射され、その焦点 F2 に再集光し、附近の空間にある物体を加熱する。引続き図 1 により駆動系を説明すると、結晶の育成は、試料周辺の空間の気密性を保持するガラス円筒 C 内の中央部で、ガラス筒の金属製キャップ C1 を通してネジ込み方式で上部より挿入されるギャップ調整ロッド C2 の下端に取りつけた原料棒と、下方シャフト系から挿入されるセラミックス製ホルダー H に固定した種子結晶との接点を熔融せしめていわゆる浮遊帯域を作り、下方シャフト系をモーター D1 により回転させて種子結晶表面を通じての浮遊帯域を攪拌しつつ進行させる。尚、駆動系のうちこれ迄に述べた部分は、全て図 1、図 2 において斜線を施したステージと一体化しており、結晶の成長速度に合わせてこのステージを上下させることにより、相対的に加熱部分（焦点 F2）をシャフトに沿って移動させることができる。このステージの上下移動には、図 2 のモーター D2（低速）もしくは D3（高速）により、内縁にネジ溝を施した歯車リング G により外筒ネジを回転させ、これとネジで接したステージを上下させる。その他、結晶育成の開始時および育成時の原料棒と種子結晶の間のギャップ調整は、ギャップ調整ロッドを自在回転系と接続し、モーターの回転によりこれを行う。また試料の観察は、別途回折計上に設けたピンホール・カメラの背面の半透明ガラスの倒立像を通じて行う。温度の測定にはオプティカル・パイロメータを用いることとした。

### 5.1.3 機能テストの結果

以上の構造をもつ試料品「中性子回折計用単結晶育成・加熱装置」につき、温度上昇テスト、ならびに単結晶育成テストを行った。まず 1 kW 水平型キャノン・ランプ（ウシオ HK 1000 型）を光源とし、1400°C において  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  単結晶の育成を行った。原料棒の作成法については通常の FZ 法における方法によったが、装置の規模を考慮して外径を 5 mm 程度とした。次に昇温テストを行ったが、比較的光吸収の良好な物質でも 1500°C に達するのが困難であったので、次にランプの出力を上昇させることとし、水平型 2 kW のキセノン・ランプ（ウシオ HK 2000 型）を用いて以下のテ

ストを行った。

1) enstatite,  $\text{MgSiO}_3$  単結晶の育成：enstatite は 1000°C 以上の高温において空間群 Pbcn（ないしは  $P2_1cn$ ）のプロト相が安定であるが、プロト相からそれより低い温度で出現するオルト相、クリノ相への転移はある種モノトローピックな要素があり、オルト相、クリノ相を 1000°C 以上に加熱しても、構造の著しく乱れたプロト相しか得ることができないことがこれまでの研究で知られている。このような場合、回折計上にて直接単結晶を育成し、as-grown phase としてのプロト相をそのまま構造解析するのが最良の方法であると考えられる。

そこで、本テストでは回折実験の予備実験を兼ねて、enstatite の単結晶育成を試みた。まず、 $\text{MgO}$  と  $\text{SiO}_2$  を 1:1 で混合した後、吸光剤としてこの 5 wt.% に相当する  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末を添加・混合して原料粉末とした後、ラバプレスにより径 5 mm の原料棒に成型した。通常の FZ 単結晶育成装置を用いた育成テストでは径 4 mm、長さ 30 mm 程度の“単結晶”を得ることが出来たが、試料装置によるテスト実験では、原料棒の先端部は熔融したものの種子結晶とのギャップ調整が困難なため両者を融合させることができなかった。

2)  $\text{YFeO}_3$  の高温中性子回折実験：1) の実験は不成功に終わったが、enstatite が 1550°C で incongruent に  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  と  $\text{SiO}_2$  とに分解熔融することが知られているので、原料棒の先端部は少くとも同程度の温度に上昇していたと考えられる。そこで次に 1500°C 附近での高温回折実験のための機能テストを行うこととし、試料としては当研究所第 13 研究グループにおいて育成された  $\text{YFeO}_3$  単結晶（外径約 10 mm）を用いた。また回折実験としては、 $\text{YFeO}_3$  が 1500°C 附近で室温相（斜方晶系）から高温相（正方晶）に転移するといわれているため、転移点直下での結晶構造の変化を調べることにした。試料装置を高エネルギー利用施設の FOX に装着した状態で  $\text{YFeO}_3$  単結晶をマウントし、室温において回折データを採集した後、光源ランプを点灯し、試料の加熱を開始したが、使用した結晶の表面が平滑であるため、光の表面反射が著しく加熱効率が著しく低かったので一旦試料温度を室温まで戻し、サンドペーパーで表面光沢を除去したところ、光吸

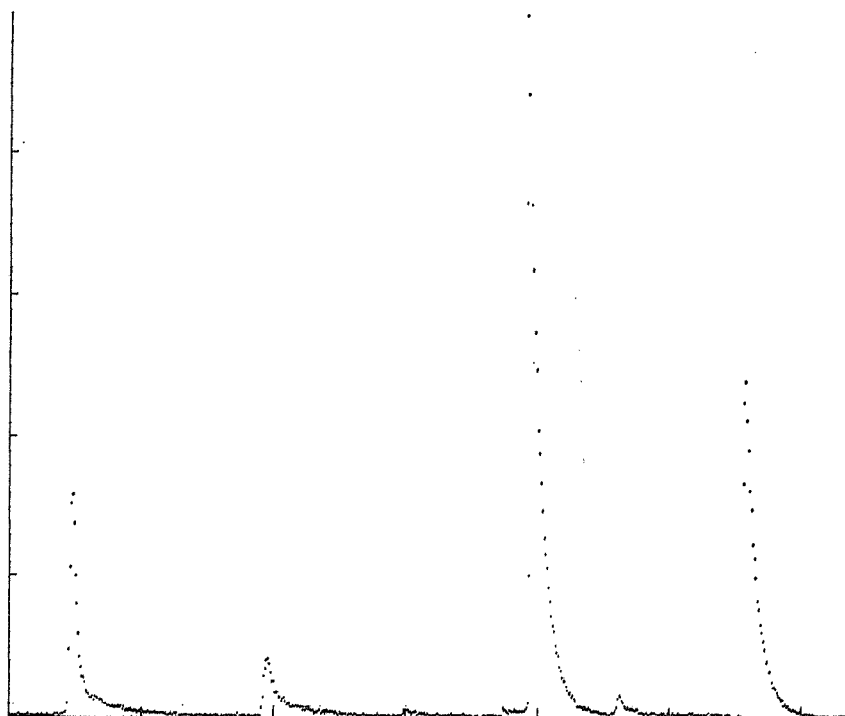


図3 TOF法による $\text{YFeO}_3$ 単結晶中性子回折像(室温). 縦軸のフルケースはピークの最高値に等しい.

収は著しく改善され、予定の温度  $1470^\circ\text{C}$  に到達したので、発熱装置の装着により回折計が受ける幾何的制約のチェックを兼ねて回折データを採集した。その際採集された回折データの一部を図3(室温)、図4( $1470^\circ\text{C}$ )に示す。尚、四軸角( $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$ )の受ける制約はやはりミラーM2の作る死角により $\chi$ 軸の受ける制約が著しく大きく、本来の許容角 $\pm 90^\circ$ に対し、装着後のそれは $\pm 25^\circ$ に減少した。回折データ採集後、加熱能力のテストを行った結果、約 $1700^\circ\text{C}$ 迄加熱することが可能であった図5。

#### 5.1.4 問題点と改良点

以上、今回のテストの結果、加熱効率に関しては、一応千数百度の超高温まで試料温度を上げることができることが判明した。本装置で採用したアーク・イメージ法では、本質的には光源の発光量、集光効率、試料の光吸収率の積が加熱効率を決定する。本装置においてもランプの出力を1kWから2kWへと倍増させることにより、試料の最高到達温度を著しく向上させることができた。しかしながら本装置は、回折計に装着すると

いう性格から、必然的に装置全体の占有し得る空間にも限度が出て来るわけであり、残された改良の道は集光効率、試料の吸光効率の向上である。肉厚の放物面鏡を光源ランプを介して対向させる現行の方式では、 $\chi$ 軸の制約やランプの寸法から、2個の放物面鏡の位置及び外径をそのままとして、上部ミラーM1の曲率を大きくすることにより、ランプをよりミラーの内側に位置せしめてミラーの集光効率の向上をはかることとし、これ迄の市販品(焦点距離50mm)に代わるものとしてランプが接近し得る限度に対応する焦点距離30mmのミラーを試作した。試料位置にグラファイトをセットして行った新旧両ミラーの加熱能力に関する比較実験の結果、旧ミラーによる試料の最高到達温度が約 $2000^\circ\text{C}$ であったのに対し、試作ミラーによるそれは約 $2300^\circ\text{C}$ に達し、大幅な改良が認められた。この追実験からも明らかな様にグラファイトはきわめて光の吸収率が高いことがわかっており、回折実験においても、円筒Cの内部を還元雰囲気を保った状態で試料の結晶をグラファイト製小型カプセルに密着状態で収納する

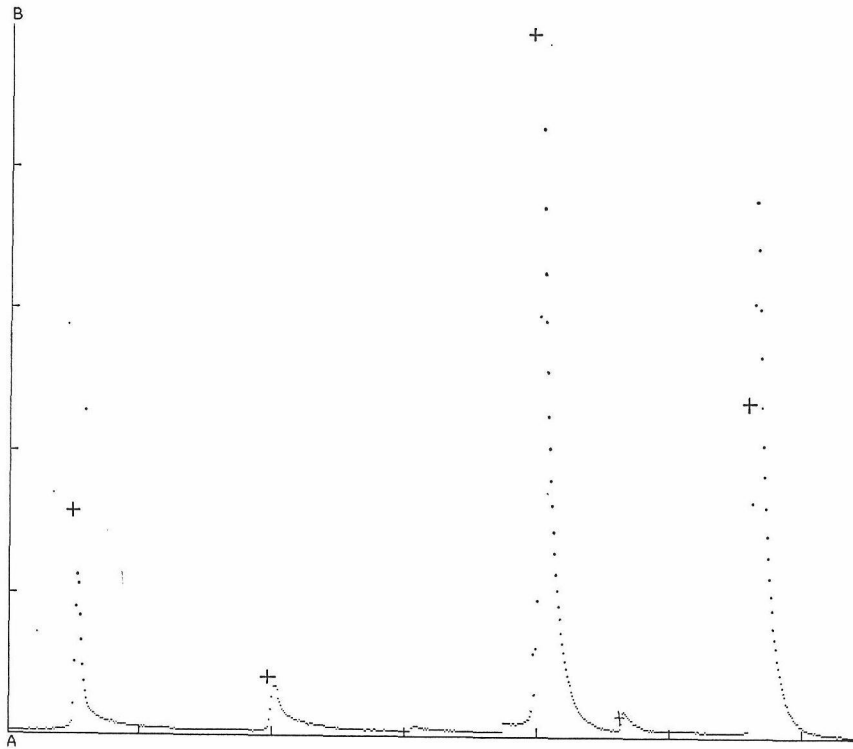


図4 TOF法による $\text{YFeO}_3$ 単結晶中性子回折像(1470°C) 縦軸のフルスケールはピークの最高値に等しい。参考のため、図3の各ピークの頂点の位置を+印で示した。ピーク位置の横軸方向へのシフトはa軸長の膨張を、また縦軸方向へのシフトの傾向(高指数の反射相対的な減少大)は原子熱振動の増大に対応している。

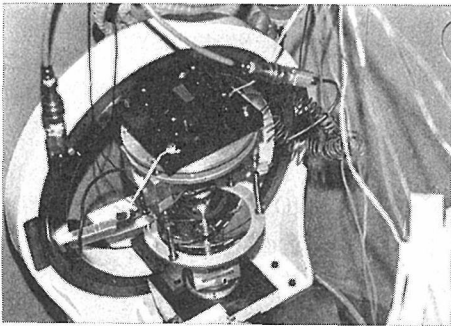


図5 試作装置を装着した中性子回折計の概観

ことにより、試料の実質的な光吸収率を向上させることが可能であろう。

## 5.2 酸化特性

### 5.2.1 はじめに

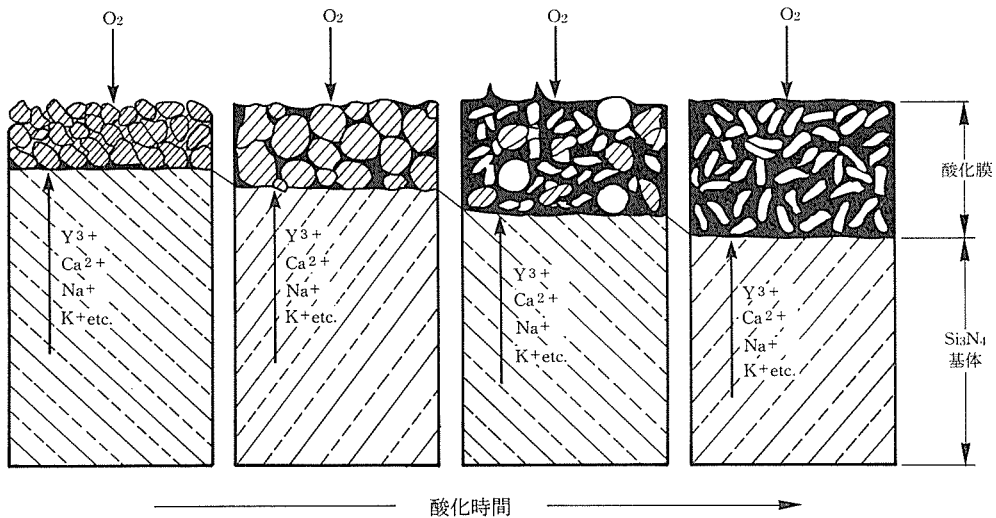
耐熱構造材料として近年、窒化物、炭化物、ケイ化物あるいはホウ化物などが盛んに研究されつつある。特に窒化物、炭化物及び酸窒化物は高温耐熱構造材料としての研究が盛んであり、省エネルギーの見地から、今後の発展が期待される材料

である。これら材料は一般の酸化物系材料に求めにくい多くの優れた特性をもつ一方、一面高温雰囲気において酸化しやすい大きな欠点があるから、その解決なしには高温耐熱構造材料として酸化雰囲気で経済的に使用することは出来ない。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  及び  $\text{Sialon}$  はそのような材料の中で最も一般的で、比較的高純度な原料が生産され、比較的安価でもあるから、まづ先に高級耐火物及び一部耐熱構造材料として利用されているが、使用中の酸化に起因する欠陥が現れやすく、今後の発展に大きな障害となっている。

ここでは  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  及び  $\text{Sialon}$  をシリコンセラミックスとして一括し、その高温時における酸化の挙動を取り上げると共に<sup>1)</sup>、本特別研究において特に設計した高温酸化測定装置についても述べる。

### 5.2.2 酸化の機構

酸化には Active oxidation と Passive oxidation の2種があり、Active oxidation は酸化重量減、Passive oxidation は酸化重量増になる。



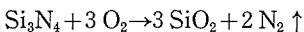
- 1) 酸化生成物 (X線回折強度値の比較)  
 クリストパライト < クリストパライト > クリストパライト > N.D.  
 $Y_2S < Y_2S < Y_2S < Y_2S$   
 N.D. N.D. N.D. (2YA)  
 ガラス相 < ガラス相 < ガラス相 < ガラス相
- 2) 酸化反応  
 $Si_3N_4 + 3O \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2$ ,  $3/2O_2 + 2N^{3-} \rightarrow 3O^{2-} + N_2$   
 $2SiO_2 + 2Y^{2+} + 3O^{2-} \rightarrow Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$   
 $4Y^{3+} + 2Al^{3+} + 9O^{2-} \rightarrow 2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$   
 $SiO_2 + Na^+ + K^+ + Ca^{2+} + Al^{3+} \rightarrow \text{glassy phase}$
- 3) 気泡サイズ ( $\mu m$ ) (AME 試料, 1300°C 酸化)  
 — 10~30 200~500

図1  $Si_3N_4$  加圧焼結体 (焼結助剤  $Y_2O_3: 5, Al_2O_3: 3wt\%$ ) の酸化反応及び酸化模式<sup>3)</sup>

一般に耐熱構造材料として使用する温度領域は Passive oxidation であるので、ここでは Passive oxidation のみに限定する。

a)  $Si_3N_4$  の場合

次式に示す反応によって酸化は進行する。



$Si_3N_4$  (5 w/o  $Y_2O_3 \cdot 3$  w/o  $Al_2O_3$ ) 焼結体の酸化挙動<sup>2)</sup>を図1に示した。酸化が進行する場合の表面酸化生成物をX線回折強度によって調べると、酸化初期にはクリストパライトの強度が急速に増大するが、更に酸化が進行すると、クリストパライトの強度は次第に減少し、長時間酸化後ではクリストパライトの強度は検出不能になってくる。それと相反比例してガラス相の強度は次第に増加する。焼結助剤として添加した  $Y_2O_3$  は酸化生成物の  $SiO_2$  と反応し、 $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$  の形で徐々に強度は増加する。 $Al_2O_3$  も長時間酸化時には  $2Y_2O_3 \cdot$

$Al_2O_3$  の形で検出される。このような酸化生成物の経時変化による挙動は、焼結体中の不純物の高温酸化による表面集積と考えれば理解しやすい。

$Si_3N_4$  (5 w/o MgO) 焼結体の酸化挙動を図2に示す<sup>3)</sup>。この焼結体の酸化後の表面をSEMで観察すると、著しい結晶群の集合体を示しており、一見ポーラスな酸化膜のように観察される。しかしながら、この断面を光学顕微鏡及びSEMで詳細に観察すると、基体の部分に接した酸化層はち密質であり、表面層にいくにしたがって次第にポーラス層となっている。これは基体内部の不純物が酸化の進行によって表面に集積し、基体に接している酸化層ではち密なガラス相を形成するが、表面にいくにしたがって結晶化が進行するためにポーラスな層を形成すると考えられる。

b) Sialon の場合

次式に示すような反応によって酸化が進行する。



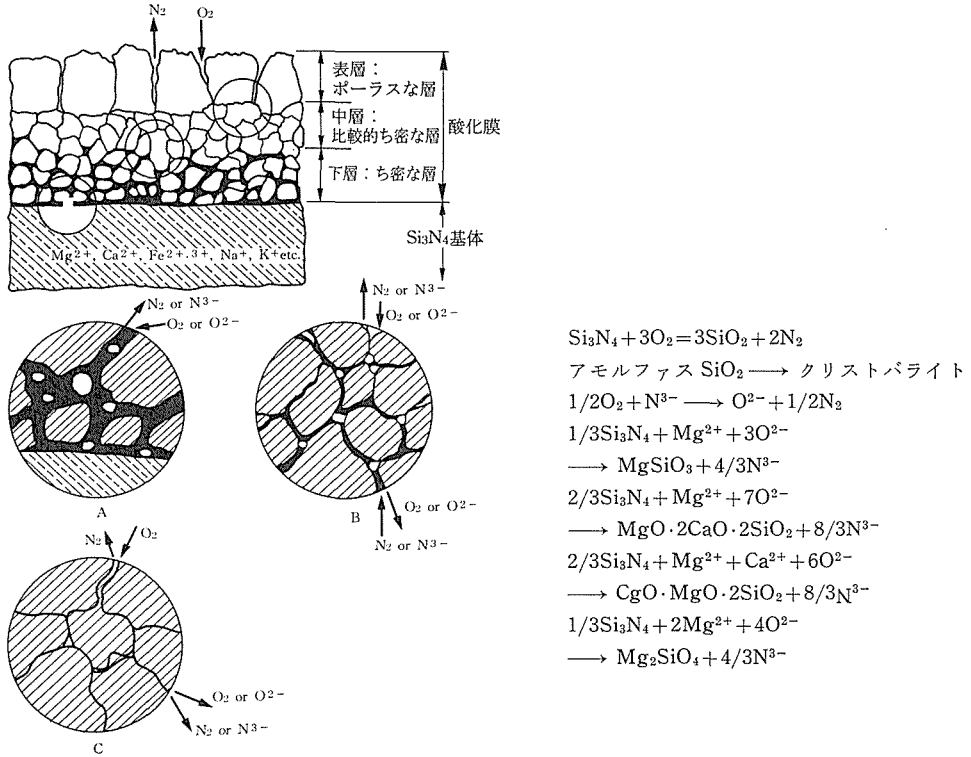
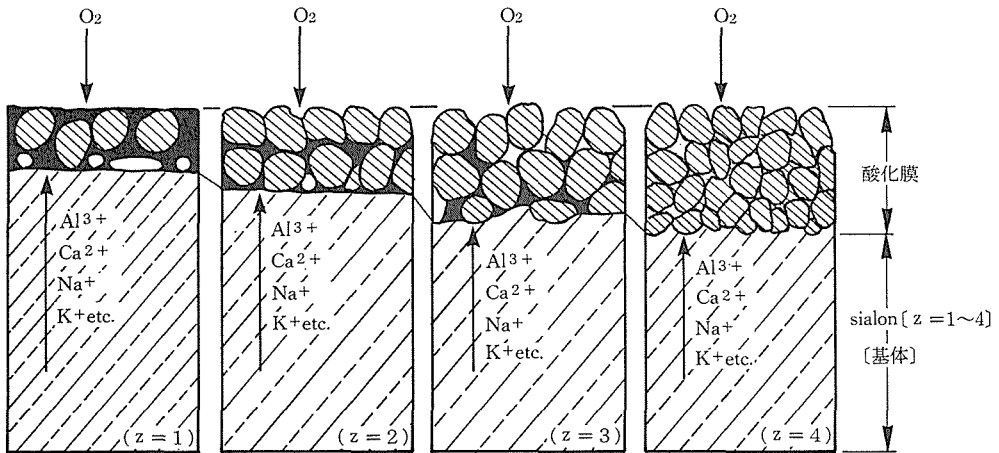


図2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 加圧焼結体 (焼結助剤 MgO:5wt% 添加, 1300°C, 30d) の酸化反応及び模式図<sup>3)</sup>



- 1) 酸化重量増  
酸化膜厚  
 $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$   
 $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$
- 2) 酸化生成物 (X線回折  
強度値の比較)  
ムライト < ムライト < ムライト < ムライト  
クリスタバライト > クリスタバライト > クリスタバライト > N.D.
- 3) 酸化反応  
 $Si_3N_4 + 3O_2 \rightarrow 3SiO_2 + 2N_2$ ,  $3/2O_2 + 2N^{3-} \rightarrow 3O^{2-} + N_2$   
 $2SiO_2 + 6Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
- 4) 気泡サイズ (μm)  
2~15    10~15    ポーラス    よりポーラス

図3 β-サイロン加圧焼結体の酸化反応及び (z=1~4) の酸化模式図 (1300°C, 30d)<sup>2)</sup>

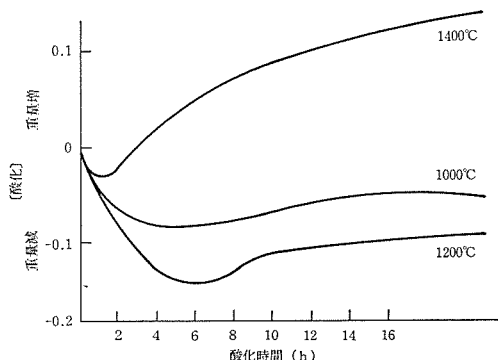
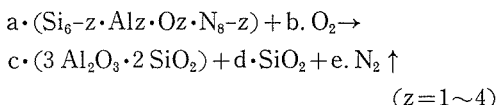


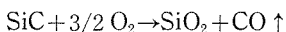
図4 加圧焼結 SiC (B:0.5wt%, Al:1.0wt%) の酸化挙動<sup>5)</sup>



Sialon 焼結体の酸化挙動を図3に示す。Sialon 焼結の酸化挙動では、z=1から4になるにしたがって、酸化重量増は減少し、反対に膜厚は増加するという興味ある実験事実が得られた<sup>4)</sup>。従来の評価から考えれば酸化重量増の小さいz=4のSialonが耐酸化性が良いという結論になるが、Sialonの場合は必ずしもz=4の組成に近い方が耐酸化性が優れていると考えられない。酸化膜厚との関連から考察すると、むしろz=1組成に近い方が耐酸化性が優れていることになる。この実験事実は耐酸化性の評価(従来の単なる酸化重量増による評価)を根本的に再検討する必要があることを示している。

c) SiCの場合

次式に示すような反応によって酸化が進行する。



SiC 焼結体の酸化挙動を考察すると、焼結助剤として一般に添加されるものとして、B、C及びAl等があるが図1に示したSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>焼結体の酸化模式図と同様に表面にクリストバライトが生成すると同時に、添加した焼結助剤の一部は徐々に表面に集積する。Bは容易に酸化され1200°C以上ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として蒸発する。一例としてB:0.5w/o、及びAl 1w/o添加時の酸化重量増減の経時変化過程を図4<sup>5)</sup>に示した。この図から観察すると、Passive oxidationにもかかわらず、1200°C以下の酸化では酸化重量減になる。1300°C以上で始めて酸化重量増となる。このことからSiCの酸

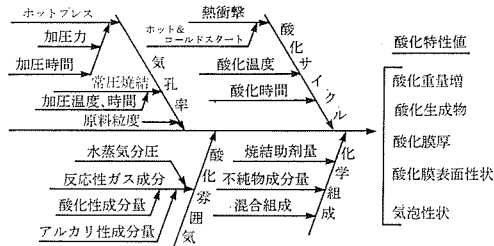


図5 酸化の評価に関する特性要因図

化挙動については窒化物と異なる挙動(特に焼結助剤がB、Cの場合)を考慮する必要がある。

5.2.3 耐酸化性の評価基準

従来の単なる酸化重量増による耐酸化性の評価基準は多分に問題点のあることを示した。酸化の評価基準になる酸化特性値として、酸化重量増以外に酸化膜厚、酸化生成物、酸化膜表面性状、酸化膜に存在する気泡の性状<sup>6)</sup>等が主として考えられる。特に酸化生成物の主成分がクリストバライトのみの場合、クリストバライトの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移が270°C近辺にあるために、室温に冷却の過程で酸化膜のはく離現象が発生する。また酸化生成物の熱膨脹係数が基体のそれと差がある場合、冷却過程で酸化膜と基体の接触面にせん断応力が発生し、これもまた、はく離の原因になる。酸化物表面性状は、生成酸化物と密接な関係を有する。基体内の不純物が表面に集積する場合、低融点のガラス生成元素が含まれていると表面酸化膜は、酸化反応によって生成したN<sub>2</sub>、COガス等により著しい凹凸現象が発生する。

以上述べた如く酸化特性値は個々の特性値から判断するのは極めて危険であり、最終的には総合的判断をする必要がある。酸化の評価に関する特性要因図を図5に示す。一般的に酸化の実験は再現精度がよくなく、データバンク的値を得るのは困難である。これは特性要因図から考察されごとく、あまりにも要因が多すぎるためである。酸化特性の評価という見地から見た場合、まづ焼結体のキャラクタリゼーションを徹底化する必要がある。また焼結体の特性づけのためには出発物質のキャラクタリゼーションが更に必要となる。

5.2.4 酸化特性測定装置の試作

従来あった既存の装置を根本的に見直し、酸化特性に必要なパラメーターを各種制御可能にした装置を試作した。図6に酸化特性測定装置のプロ

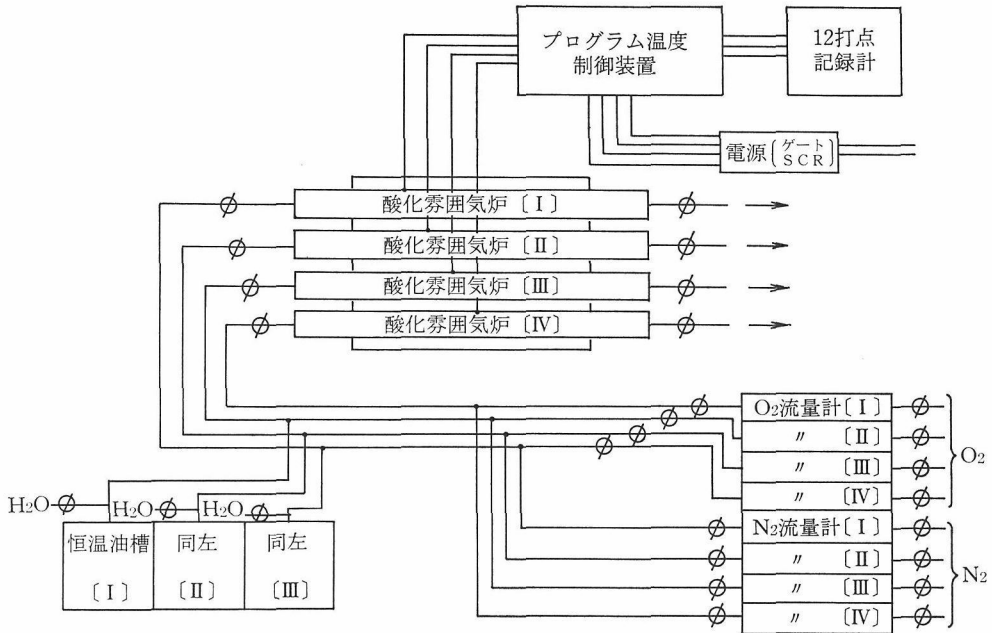


図6 酸化特性測定装置設備のブロックダイアグラム

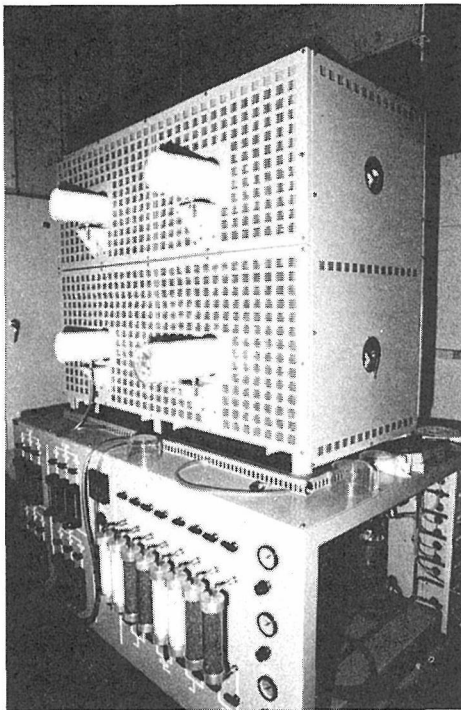


図7 酸化特性測定装置外観

ックダイセヤグラムを、図7に同装置の外観写真を示す。本装置は内径 100φ の酸化雰囲気中で水蒸気分圧、酸素、窒素分圧及び雰囲気温度を長期間安定して制御出来ることを特長とするもので、

本装置によって得られた諸情報は、実際の使用時における材料の寿命予測の適用が可能であり、また当然の帰結ながら焼結機構の改善に寄与する事が可能である。更には酸化の機構の明確化により、より優れた耐酸化性をもつ非酸化物耐熱構造材料の開発が可能となる。また焼結助剤の酸化膜集積状況を適確に把握することにより、焼結助剤の適切な撰択に関する情報、同様にして焼結材料の不純物の量的制限に関する情報も併せて得ることが可能となり、耐熱構造材料用セラミックスの焼結技術の進歩に寄与する事が多いものと考えられる。

本装置による SiC 焼結体の酸化挙動を水蒸気分圧制御のもとに実施し、従来得られなかった新たな知見を得た<sup>7)</sup>。

参考文献

- 1) 長谷川安利, 広田和士, セラミックス, 18 [7] 580—85 (1983).
- 2) Y.T. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88, 292 (11980).
- 3) Y.T. Hasegawa, T. Yamane, K. Hirota, M. Tsutsumi and H. Suzuki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 89, 46 (1981).
- 4) 長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友護, 鈴木弘茂, 窯協, 88, 148 (1981).
- 5) J. Schlichting and J. Kriegesmann, *Ber. Duetch.*

Keram. Ges., 56, 72—75 (1979).

- 6) 長谷川安利, 広田和土, 山中一司, 津谷裕子, “超音波顕微鏡による SiC 酸化膜の観察”, 第3回高温材料基礎討論会要旨集, 1984, 仙台.
- 7) 長谷川安利, 窯協誌投稿中.

## 6. 今後の課題と将来の展望

### 6.1 はしがき

超高温耐熱セラミックスの研究開発(第1報)<sup>1)</sup>で、本特別研究における主要課題についての問題点を示した。その問題点の主たるものは温度差帯域溶融機構、比重差に起因する物質移動及び融剤法による単結晶育成時に見られる重力効果等が提起された。これらの問題点はいずれも単結晶育成時の化学成分の変動をミクロ的に如何に厳密に制御すべきかを論じたものである。然しながらこれらの問題は中間報告時における問題点であって、超高温耐熱セラミックス全般の問題としては一部の問題を扱ったものに過ぎない。ここでは超高温耐熱セラミックスとしての単結晶育成、焼結体としての焼結法の開発及びそれらのキャラクターゼーション全般を通じて今後の課題とその将来展望について考察する。

### 6.2 今後の課題とその展望

本特別研究はグループ制のもとでの研究体勢と異なり、特定なグループより研究員が参加しての特別研究であるため、研究の範囲は限定された物質に拘束されず、むしろ従来にない新しい装置を試作し、その装置を利用して従来の方法では得られない特性をもった、超高温耐熱セラミックスの創製及びそのキャラクターゼーションが主目的であったために、極めてリスクの高い、また未踏の極限技術に対する挑戦として行われた研究と言える。周到な理論的考察と予備実験によって裏付けされた実験計画は、限定された予算と人員そして期限という厳しい条件下にもかかわらず、それなりの成果を納めたものと確信している。然しながら今後課せられた課題の内、最も重要な事は、この特別研究がこれによって終了したのではなく、これからの研究こそが本当の超高温耐熱セラミックスの開発につながるものと考察する。

この特別研究が特定の物質に対するグループ研究と異なり多岐にわたる研究(超高温融点単結晶の育成及び超高温耐熱セラミックスの焼結と、それ

等物質の創製に必要な、従来にない新しい装置の試作及びキャラクターゼーション等)のため、統一的な今後の課題を記すことは不可能に近いので、個々のテーマについて綜括的な考察を以下に記す。

- a) 高温高压型帯域溶融装置の試作及び同装置を利用した高融点単結晶の育成
- b) 高ガス圧ホットプレス試作及び同装置を利用した高温耐熱セラミックとしての焼結体の創設
- c) HIPによる窒化ケイ素焼結時の高压 $N_2$ ガスの挙動。
- d) キャラクターゼーションとしての高温回折浮遊帯域術及び非酸化物の酸化特性測定装置の試作及び評価技術の開発。

以上 a)~d) 迄が本特別研究の主テーマとして採り上げられたものである。a) についてみると帯域溶融装置全体を高圧容器に納めるための内径600φの耐圧容器の開発、耐圧ハロゲンランプの高圧ガス下における挙動等が同装置開発の最大ネックとなったが、各種の予備実験及び理論的検討の結果、解決策を見出し、同装置の完成を見た。この装置はわが国はもとより、世界でも類を見ない独創的装置であるために、開発にともなう各種のノウハウは無機材研だけにとどまらず、今後産業界におけるこの種装置の開発に十分な情報を提供出来よう。また本装置の今後の効率的運用によって、従来不明確であった各種融点単結晶の基礎的な物性データの集積及び従来不可能視された高融点高揮発単結晶の育成も充分可能になり、そのもたらす効果は図り知れないものがある。

b) については a) の高融点単結晶の育成と異なり、焼結体の創製である。然しながら原理的には高温における化学成分の蒸発を高圧雰囲気で制御する点では同じである。本装置もまた高温高压型帯域溶融装置と同様に、試作開発にともなう各種のノウハウ、今後の効率的運用による、従来にない新しい特性を持った各種高温耐熱焼結体の創製に大いに寄与しよう。c) では既存の HIP を利用

した焼結法の研究であるが、一般に HIP の圧力媒体として使用される Ar ガスの代りに N<sub>2</sub> ガスを圧力媒体に使用し、高温高圧下における窒化反応を利用した新しい焼結体の創製に寄与した。

d) ではキャラクタリゼーションとしての高温回折技術の開発及び非酸化特性測定装置の試作がある。高温回折技術の開発では 1500°C 以上の高温下における結晶の挙動を原子論的尺度で直接解析するための装置を試作し、種々の改良を重ねた結果、2300°C の高温下における結晶成長機構、成長相と熱履歴との関係を解明出来る可能性を示した。今後本装置の改良によって、より高温サイトの結晶構造解析が可能となり、従来不明とされて

いる各種超高温耐熱セラミックスの物性データの集積に偉力を発揮するものと期待される。酸化特性測定に関しては、新たに、従来の実験的体験及び理論的考察と実際に高温耐熱構造材料として実用化するための各種条件（水蒸気分圧、酸素分圧等）を考慮し、長期間安定に正確に制御可能な装置として試作した。本来酸化特性は極めて長期に渉るデータの集積が、十分に実用に耐える、かつ信頼性の高い超高温耐熱セラミックスの開発に不可欠であって、本装置の今後の活用は、極めて信頼性の高い超高温耐熱セラミックスの創製に大いに寄与するものと考察する。

## 7. 研 究 成 果

## 7.1 研究発表

- 1) 進藤 勇 “猫目石の人工合成” 化学工業 **32**, 2 [61] (1981).
- 2) 進藤 勇 “Determination of the Phase Diagram by the Slow Cooling Float Zone Method: The System MgO-TiO<sub>2</sub>” J. Crystla Growth **50**, 4 [839](1980).
- 3) F. Izumi, M. Mitomo and J. Suzuki, “Structure refinements of Yttrium  $\alpha$ -sialon from x-ray powder profile data” J. Mater. Sci. Lett. **1**, 533 (1982).
- 4) M. Mitomo, Y. Moriyoshi and J. Suzuki, “Microstructure of translucent  $\beta$ -sialon ceramics” Ceramic Powders (Proceedings of 5th International Meeting on Modern Ceramic Technologies, Ed. P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. 1083) p. 911.
- 5) 三友 護, 長田真司, 堤 正幸, 藤井洋治, “常圧焼結  $\beta$ -サイアロンの常温強度” 窒協 **91**, 171 (1983).
- 6) M. Mitomo, F. Izumi, P. Greol and G. Petzow, “Thermal expansion of  $\alpha$ -sialon ceramics” Am. Ceram. Soc. Bull. **63**, 730 (1984).
- 7) F. Izumi, M. Mitomo and Y. Bando, “Riedveld refinements of yttrium- and calcium-containing  $\alpha$ -sialons” J. Mater. Sci. **19**, 3115 (1984).
- 8) M. Mitomo, N. Hirosaki and T. Mitsuhashi, “Thermal conductivity of  $\alpha$ -sialon ceramics” J. Mater. Sci. Lett. **3**, 915 (1984).
- 9) M. Mitomo, S. Nagata and M. Tsutsumi, “Strength distribution of sintered  $\beta$ -sialon ceramics” Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine (Ed. S. Somiya et al., KTK Sci. Pub. 1984) p. 434~441.~441.
- 10) M. Mitomo, F. Izumi, Y. Bando and Y. Sekikawa, “Characterization of  $\alpha$ -sialon ceramics” *ibid*, p. 377.
- 11) M. Mitomo and Y. Yoshioka, “Hot-pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in high nitrogen pressure” J. Mater. Sci. Lett. in Print.
- 12) M. Mitomo and K. Mizuno “Sintering behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>” Yogyo-Kyokai-Shi, To be published.
- 13) 守吉佑介, 三友 護 “高分解能電子顕微鏡によるセラミックス粒界の研究” セラミックデータブック (1982) p. 131.
- 14) 三友 護, 福長 脩 “高強度セラミックス” 新素材百科 (1982) p. 92.
- 15) 池上隆康, 三友 護, “耐熱性透明材料” セラミックスを知る事典 (1982) p. 219.
- 16) 三友 護 “エンジニアリングセラミックス” 未来産業技術 III (1983) p. 695.
- 17) 三友 護 “非酸化物を中心とする高強度セラミックス及びその特性” 工業教育資料 **167**, 5 (1983).
- 18) 三友 護 “窒化物セラミックスの焼結” FCレポート **1** (12), 14 (1983).
- 19) 三友 護 “非酸化物セラミックスの研究” 同上 **2** (11), 8 (1984).
- 20) 三友 護 “サイアロンセラミックス” 化学工業 **31**, 31 (1985).
- 21) K. Hirota, T. Ichikizaki, Y. Hasegawa and H. Suzuki, “Proceedings of First International Symposium on Ceramic Components for Engine (Ed. S. Somiya et al., KTK Sci. Pub. 1984) p. 434~441.~441.
- 22) 広田和士, 市来崎哲雄, 矢島祥行, 窯業協会誌 **92**, 188~94 (1984).

## 7.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
55. 11. 10	55-157812	単結晶育成装置	進 藤 勇
55. 11. 25	55-165619	浮遊帯域溶融装置(1)	進 藤 勇
55. 11. 25	55-165620	浮遊帯域溶融装置(2)	進 藤 勇
			広 田 和 士
			坂 内 英 典
55. 12. 4	55-171245	結晶育成装置	広 田 和 士
			進 藤 勇
			竹 川 俊 二
55. 12. 9	55-173447	結晶育成装置(1)	進 藤 勇
55. 12. 9	55-173448	結晶育成装置(2)	進 藤 勇
55. 12. 17	55-178616	高圧容器	広 田 和 士
			進 藤 勇
55. 12. 19	55-180022	結晶育成装置	進 藤 勇
56. 5. 20	56-075991	特許願(1) 光彩を放つクリソベルリ単結晶の製造法(1)	進 藤 勇
			坂 内 英 典
			竹 川 俊 二
56. 5. 20	56-075992	特許願(2) 光彩を放つクリソベルル単結晶の製造法(2)	進 藤 勇
			坂 内 英 典
			竹 川 俊 二
56. 5. 20	56-075993	特許願(3) 星彩を放つコランダム単結晶の製造法(1)	進 藤 勇
			坂 内 英 典
			竹 川 俊 二
56. 5. 20	56-075994	特許願(4) 星彩を放つコランダム単結晶の製造法(2)	進 藤 勇
			坂 内 英 典
			竹 川 俊 二
56. 11. 17	56-184109	緻密な窒化けい素焼結体の製造法	広 田 和 士
			長谷川 安利
			市来崎 哲 雄
			福 吾 脩
57. 3. 29	57-050344	けい素の窒化物を主成分とする焼結体成型物の脱気処理法	広 田 和 士
			長谷川 安利
			鈴木 弘 茂
57. 4. 15	57-063069	高温用シース熱電対	広 田 和 士
			佐 藤 忠 夫
			長谷川 安利
			後 藤 優
57. 12. 17	57-221275	特許願(1) 酸化けい素成分を含む焼結体の改質法	広 田 和 士
			長谷川 安利
			田 中 英 彦
			鈴木 弘 茂
57. 12. 17	57-221276	特許願(2) 窒化けい素を含む緻密な焼結体の製造法	広 田 和 士
			長谷川 安利
			小 倉 好 次
			矢 島 祥 行
58. 2. 17	58-25281	窒化けい素を含む焼結体の製造法	広 田 和 士
			長谷川 安利
			鈴木 弘 茂



超高温耐熱セラミックスの研究開発

58. 9. 29	58-179188	耐熱耐摺動損傷(共同)無機系構造材料	津谷 裕子(機械研) 長谷川 安利(無機研) 村上 卓(小松製作所) 島内 智毅(小松製作所)
58. 10. 18	58-194671	特許願(3) 浮遊帯域溶融装置	進藤 勇 羽田野 甫
58. 10. 18	58-194672	特許願(4) 浮遊帯域溶融装置	進藤 勇 羽田野 甫
58. 10. 18	58-194765	“ $\alpha$ -サイアロン質焼結体の製造法”	三友 護
59. 5. 11	59-95295	“窒化ケイ素焼結体の製造法”	三友 護
59. 6. 4	59-113088	“ $\alpha$ -サイアロン質焼結体及びその製造方法”	三友 護 石沢 健喜 鮎沢 信夫 白仁田 昭道
59. 6. 4	59-113089	“ $\alpha$ -サイアロン質焼結体及びその製造方法”	高井 政道 内田 範政 三友 護 石沢 健喜 鮎沢 信夫 白仁田 昭道
59. 6. 4	59-113090	“高強度 $\alpha$ -サイアロン質焼結体”	高井 政道 内田 範政 三友 護 石沢 健喜 鮎沢 信夫 白仁田 昭道 高井 政道 内田 範政

### 7.3 受賞

昭和59年4月18日

三友 護, 守吉佑介, 酒井利和, 大坂俊明

注目発明

“透光性  $\beta$ -サイアロン焼結体の製造法”

---

発行日 昭和60年11月28日

無機材質研究所研究報告書第45号

超高温耐熱セラミックスの研究開発

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
筑波研究学園都市  
電話 0298-51-3351

---