

無機材研 ニュース

第135号

平成4年9月

窒化けい素セラミックスの組織制御

第3研究グループ総合研究官 三友 護

窒化けい素 (Si_3N_4) セラミックスを高温用機械部品に実用化するための研究がここ15年ほど進められており、自動車部品を初め構造材料への適用は拡大しつつある。しかし、セラミックスのような脆い材料を機械部品に使用する歴史が浅いため、多くの問題点が未解決である。材料面からは、機械的特性と信頼性の向上をいかに両立させるかが当面の課題と



図1 自己複合化セラミックスの組織

考えられる。

セラミックスの組織と機械的特性(特に破壊靱性)との関連については現在盛んに研究されている¹⁾。そして、高靱性化には細かく均一な粒子の間に少数の柱状粒子が分散した図1のような組織が必要である事が明らかになってきた。これはウイスキー強化セラミックスに類似した組織である。このような微構造を焼結中に達成させるので、我々は自己複合化セラミックスと呼んでいる。自己複合化組織を持つ高靱性セラミックスの破壊に対する抵抗 (K_R) を亀裂

の長さとの関係で示すと、図2(a)のようになる。このような関係をR-曲線と呼ぶ。亀裂が進行するほど破壊抵抗が増加し、破壊しにくくなる。

$$K_R = K_0 + \Delta K \quad (1)$$

K_0 はマトリックスの破壊抵抗である。 ΔK は柱状粒子の寄与による靱性向上であり、主にクラック・ブリッジングによると推定される^{1,2)}。 K_R は亀裂が長くなるに従い、材料の破壊靱性 (K_{Ic}) に近づく。R-曲

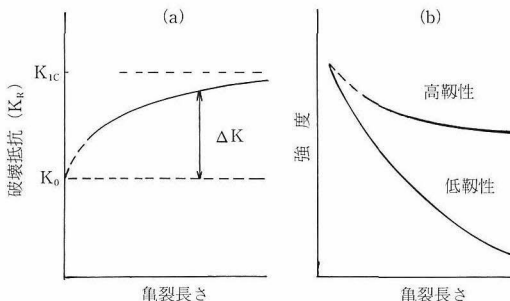


図2 亀裂長さとおよび(a)破壊抵抗および(b)強度の関係

線を持つ材料は亀裂進展によって形成された新しい面(クラック・ウェイク)間で、強化材粒子の結合が保持される。このため亀裂先端における集中応力が低下され、破壊抵抗は増加することになる。このように脆性材料の高靱性化には、亀裂先端以外の部分で応力を吸収するメカニズムを達成する事が重要である。

セラミックスには必ず欠陥が内在し、最大の欠陥から破壊が進行する。欠陥寸法とセラミックスの強度の関係は図2(b)のようになる。低靱性であればいかに初期強度が高くても、使用中に亀裂の進行が起ると強度は急激に低下し、亀裂の進行速度は加速的に大きくなる。高靱性セラミックスでは亀裂が

進行しても強度低下は小さいので、本質的に破壊に対する安全性が高いことになる。ただし、最大の粒子サイズが欠陥寸法になる高靱性セラミックスでは当然高強度化に限界がある。

従来自己複合化組織は高 α 率の粉末を焼結して製造してきた²⁾。液相焼結中に $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移が起こり、その過程で生じた大きな β 粒子を核として柱状粒子が成長する。この過程は制御が困難であり、結

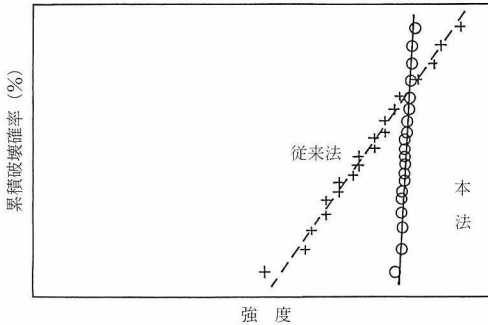


図3 従来法と本研究によるセラミックスの強度のワイブルプロットの比較

果的に発現する組織の再現性も低いことになる。3点曲げ強度の分布をワイブル統計で処理し、概念的に示したのが図3である。ワイブルプロットの傾きはワイブル係数 (m) であり、強度分布を定量的に評価できる。強度の分布は $\pm 10\%$ 以上もあり、ワイブル係数も15程度である。

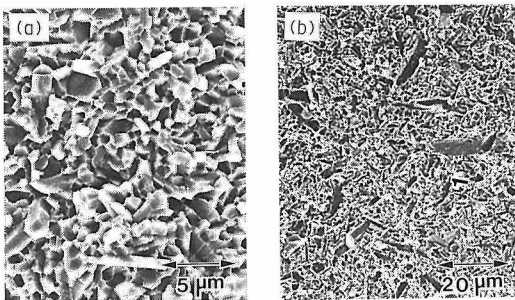


図4 β 粉末の焼結後の組成(a)核なし、(b)核混合

我々は従来焼結に不適とされてきた β 粉末の焼結と粒成長の関係について研究してきた³⁻⁵⁾。粒度分布が比較的均一な β 粉末を焼結すると、確かに均一組織となり破壊靱性も高くない(図4(a))。その粉末に粒成長の核を添加すると図4(b)のように核の成長が起こる。これは溶解度差に起因するオストワルド成長によるものであるが、成長粒子は核より異方性が高くなる特徴がある。このため β 粉末の粒度分布や焼結条件を制御する事により、積極的に自己複合化

組織を発現させることが可能になった。つまり、制御した均一性に制御した不均一性を導入する手法により破壊靱性は $10-12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と従来の2倍程度に向上し、高靱性・高強度化が達成できた。この方法を利用し柱状粒子の大きさや分布を均一にすると、図3のように強度分布は $\pm 3\%$ 以内、ワイブル係数 (m) 50程度と従来のセラミックスの常識を覆すような高信頼性材料が開発できた。

材料の信頼性はそれ自身重要であるが、脆性破壊を起こすセラミックスでは材料の寸法効果との関連でも重要な意味を持つ。セラミックスの強度と有効体積との関係は、

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/m} \quad (2)$$

ここで、 σ 、 σ_0 はそれぞれ部品とJIS試験片の強度、 V 、 V_0 はそれぞれ部品とJIS試験片の有効体積である。 $V > V_0$ なので常に部品の強度は基礎研究のレベルで実現した値より低下する。(2)式の対数をプロットすると有効体積(単純には部品の大きさと考えてよい)の増大と強度低下は直線関係にある。図5の

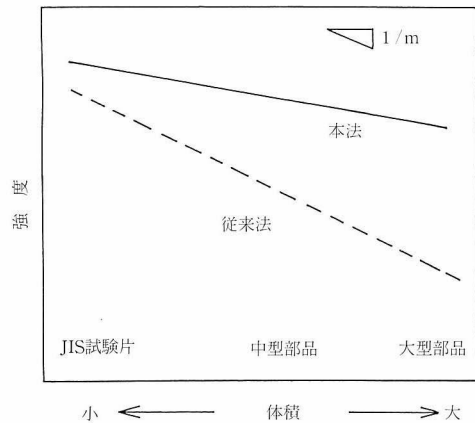


図5 強度の寸法効果とワイブル係数の関係

ようにその傾きはワイブル係数 (m) の逆数となる。ワイブル係数の高い材料ほど寸法効果が小さく、基礎研究の成果が実際の応用に生かせることになる。逆に言えば、基礎研究レベルでいかに高強度を達成しても、信頼性が低いものでは材料としての発展性は小さいことになる。本研究による組織制御を利用すると高性能化と高信頼性化が同時に達成できる可能性が高いので、今後の材料開発に有効であると期待される。

(本研究の一部は日産自動車㈱総合研究所材料研究所と共同で行った)。

参考文献

- 1) 三友、無機材研ニュース、第128号 (1991)。
- 2) M. Mitomo and S. Uenosono, J. Am. Ceram. Soc. 75, 103 (1992)。
- 3) M. Mitomo, M. Tsutsumi, H. Tanaka, S. Uenosono and F. Saito, ibid 73, 2441 (1990)。
- 4) M. Mitomo and S. Uenosono, J. Mater. Sci. 26, 3940 (1991)。
- 5) 広崎、安藤、秋宗、三友、セラミックス論文誌 100、826 (1992)。

自問自答一日本での研究生活一年半後一

STAフェロシップ研究員 ミラン フバーチェック

先日、この稿を引き受け、私の考えを読者と分かち合うことに同意した時点では、これ程の問題があるとは思いませんでした。来日1年半という時期は、適当な話題を選ぶのには何と十分な期間なのでしょう。日本の科学、社会、文化、食べ物、自然、日本とチェコスロバキヤとの関係等々様々なテーマの、余りにも多様な組み合わせがあることがそもそも問題なのです。私は、初め「夏の瞑想(Sammer Meditation)」と題して書こうと決めました。しかし、昨年、同名の書が我が敬愛するハベル大統領の手により既出版されており、私は模倣者にはなりたくありません。

ふと閃きました。“お前は本物の記者にインタビューされるほど有名ではないから、自問自答を試みたらどうか”。さらにまた、この方法の利点は答が質問より先にあるので、対話が間違いなく格別スムーズに進むことです。

Q：フェロシップ研究員として当研究所に着任されて以来一年半になりますが、お忘れでなければ、成田空港に降り立って以後の最初の強烈な体験についてお聞かせ下さい。

A：はい、勿論。日本の気候はヨーロッパと同様、冬を含む四季の移り変わりがあると聞いていましたが、一月の8日に、花の咲く木(訳注：山茶花)を見ようとは思いませんでした。

Q：ほかには。

A：一週間ほど後、つくばエキスポセンターで、初めて日本語のレッスンに出席したのですが、私は日本語という言語が(私にとって)コミュニケーションの役に立たないという思いで、軽い頭痛を抱いて帰りました。

Q：それは穏やかでないお話ですね。

A：ご存知のように私は、普通のヨーロッパ人の間で通用する言葉のストックを携えて日本に向かいました。サムライ、ゲイシャ、サケ、カミカゼ、ハラキリの五つの言葉です。その時点では、この五つの言葉を芯にして、付随する言語情報が、ちょうど雪だるまのように群がっているものと思っていました。日本語を学ぶことがこんなに難しいとは思いません

せんでした。でも、日本語の勉強に関連して、それにも増して楽しいことが二度ありました。最初は、私が日本人を少し分かり始めた時、次は、日本人が私を少し理解し始めた時です。

Q：貴方の立場から日本語を特徴づけてみて頂けますか。というか、日本語とヨーロッパの言葉の違いについては？

A：出来ると思います。まず、私が中央ヨーロッパに生まれたことについて語らねばなりません。私の国は様々な文化、言語地域の交差点に位置します。旧体制の圧力下でロシア語は必須科目であったし、他方、英語は科学のエスペラントとして考えざるを得ません。さらに、ドイツの強い影響がこの“ヨーロッパの心臓部”に依然として存続しています。ところで、御質問ですが、ほとんどのヨーロッパの言語はアンディ・ワーホールの派手な濃い色彩の絵に似ていますが、日本語はチェコの画家アルフォンス・ムシャの柔らかい色彩のに近い。ある日本語のテキストは、序文で日本語を感嘆詞“ra-ta-ta-tah”(抑揚のない平坦な調子)によって特徴づけていますが、これには同意できません。これは大変単純な把え方です。たとえ音調の幅が狭くとも、抑揚は必ず存在します。したがって、いつそう高感度でよく訓練された耳が必要なのです。

Q：お話からすると、日本とチェコスロバキヤ両国の文化の間には大きなギャップがあるとお考えのようですが？

A：いいえ、そうは思いません。というのは、両国は地理的に非常に近いからです。

Q：???

A：世界地図をご覧ください。1990年までは、日本とチェコの間にはたった一つの国(ソ連)しかありませんでした！真面目な話、私はこれまでに、チェコの文化特に音楽について如何に多くの日本人が知っているかに感銘を受けて来ました。スメタナ、ドボルザーク等の作曲家のみならず指揮者や演奏家などです。しかし、音楽は、日本での私の専攻ではありません。

Q：はい、フバーチェックさんが、STAフェロー

シップの制度（外国人研究者受け入れのための科学技術庁の制度）によって来日されていることは皆さん御承知のことと思います。ところで、研究環境はいかがですか？

A：そうですね。外国人科学者が日本でこれ以上の環境を見つけることは難しいでしょう。私自身は、この環境について家族のイメージを描いています。即ち、受け入れ窓口のJISTEC（新技術事業団）は家庭の暖炉の温もりを与えてくれる母であり、父（研究所）は、息子（外国人研究者）がうまく育つよう面倒を見てくれます。そんな環境の下で、研究を遂行する創造的な雰囲気が形成されています。

Q：ところで、貴方は成功した息子だと思いますか？ 研究成果について何かお話し下さい。

A：私はほぼ10年にわたって六方晶窒化ほう素や、関連する炭素や窒化アルミニウムなどの研究が続けてきました。無機材研へは佐藤忠夫博士と共にB-C-N系化合物合成の研究を行うために来ました。私はその新しい合成法を見だし、さらに、それが炭素

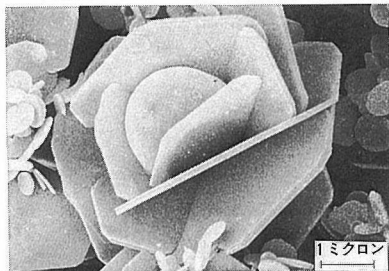


図1 金属助剤を用いた新しい方法により結晶化した窒化ほう素粉末の走査型顕微鏡写真。六角板状の明確な晶癖が見られる。

と窒化ほう素の単なる混合物ではなく真の炭窒化ほう素化合物である証拠を得ています。また、酸窒化ほう素の化学的構造的性質を明らかにしました。そして、窒化ほう素と黒鉛を同時に結晶化する新しい金属助剤結晶化法も見だしました。組成や電気的性質の制御されたB-C-N反応焼結体、BN-SiC超微細複合体、金属-hBN高配向性複合体などの新しいセラミックス材料なども合成しました。

Q：読者は貴方が結果に満足されているように感じるとは思いますが、今後のご計画は？

A：実のところ、決して満足していません。私は“満足は沈滞の母”だと思います。また、今後の研究計画ですが、上記の物質系において、新たな興味深い現象や有用な物質の発見が期待できると思いますので、研究をさらに先へ進めたいと思います。

最後に、この雑談を読み通して下さった皆様の忍耐に対して謝意を表し、無機材質研究所の肥沃な土壌に育った“窒化ほう素の薔薇”を献じたいと思います。



外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2908	Refinement of Structures of the Composite Crystals $Ba_xFe_2S_4$ ($X=10/9$ and $9/8$) in a Four-Dimensional Formalism	小野田みつ子・加藤克夫	Acta Crystallographica B, 47, 630~634, 1991
2909	Diffraction streaks from the chimney Ladder Structure in an $(Sr_{1-5}Ca_{1-5})Cu_{5+8}O_y$ Crystal	堀内 繁雄・末原 茂 呉 暁京・室町 英治	Acta Cryst., A47, 727~735, 1991
2910	一次元トンネル構造物質の多機能性—チタノアルミン酸塩—	藤木 良規	Gypsum & Lime 236, 50, 1992
2911	Tight-Binding Approach to the Dangling Bond Feature of Covalent Crystals	上村陽一郎	phys. stat. sol. (b) 167, 51, 1991
2912	過剰 Na_2O 成分を用いた焼結法による $Na_{1-x}Ti_{2+x}Al_{5-x}O_{12}$ ウィスカーの合成	藤木 良規・渡辺 遵 西尾 俊幸	J. Ceram. Soc. Jpn 100, 1, 54, 1992
2913	Pressure Dependence of the Curie Temperature of Magnetoplumbite-type $NaFe_3V_9O_{19}$	田村 脩蔵・菅家 康	J. Phys. Soc. Jpn 60, 12, 4386~4387, 1991
2914	Preparation of new perovskite-type oxides $Ba_{2.5}Nb_{1.5}CuO_{7.25}$ and $Sr_3Ta_2CuO_9$	小野 晃	J. Mater. Sci. Letter 11, 114, 1992

2915	Oxygen Nonstoichiometry and Metal Substitution in $TlSr_2CaCu_21_{7-z}$	泉 富士夫・久保 佳実 近藤 卓・五十嵐 等 島川 裕一・浅野 肇 真子 隆志	Physica C 185-189, 615-616, 1991
2916	Neutron Diffraction Study of Superconducting $La_{1.82}Ca_{1.18}Cu_2O_6$	木下 恭一・浅野 肇 泉 富士夫・山田 智秋	Physica C 185-189, 537-538, 1991
2917	Temperature Dependence of the Structure of $Tl_2Ba_2CuO_{6-8}$: a Neutron Powder Diffraction Study	神山 崇・久保 佳実 泉 富士夫・真子 隆志 浅野 肇・五十嵐 等 島川 裕一	Physica C 185-189, 881-882, 1991
2918	Crystal Structure and Superconducting Properties of Layered Copper Oxides Containing "123" Blok and Single- MO_2 -Unit Fluorite Block : $(HO_{2/3}Ce_{1/3})_2(La_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3})_2Cu_3O_{8+z}$	一瀬 中・泉 富士夫 和田 隆博・山内 尚雄 八重樫裕司・浅野 肇 奈良 明子・田中 昭二	Physica C 185-189, 609-610, 1991
2919	Pressure Effects on Tc of Superconducting $La_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_6$	山田 裕・泉 富士夫 木下 恭一・山田 智秋 松本 武彦 板東 義雄	Physica C 185-189, 1299-1300, 1991
2920	電子顕微鏡によるセラミックスの原子レベル評価の動向		材料技術 9, 2, 62~69, 1991
2921	Phase-Matching of Optically Second-Harmonic Generation in the Single Crystals of Gd-and La-Added Barium Sodium Niobate	月岡 正至・堤 貞夫 嶋津 正司・黒岩慎一郎	Japanese Journal of applied physics 30, 9A, 2002~2007, 1991
2922	ファイナセラミックスのレーザフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法	奥田 博・前園 明一 石黒 義久・若林 徹 細川 幹夫・阿部 豊 三橋 武大・淡路 英夫 坂口 修司・重藤 芳雄 小椋 彰・安藤 元英 岡本 寛巳	日本工業規格 JIS R 1611-1991 1991
2923	ファイナセラミックスのピッカース硬さ試験方法	〃	日本工業規格 JIS R 1610-1991 1991
2924	絵でみる工業材料事典	大谷 茂樹	工業材料事典 38, 14, 67~73, 1990
2925	FZ法による自己燃焼焼結棒からのTiC単結晶の育成	大谷 茂樹	月刊ニューセラミックス 6, 69, 1990
2926	電子放射TiC単結晶	大谷 茂樹	スーパーファイナセラミックス 301~307, 1990
2927	燃焼合成の応用(3)ーフローティング・ゾーン法による高融点単結晶育成への応用	大谷 茂樹	月刊ニューセラミックス 12, 91, 1991
2928	結晶成長	大谷 茂樹	21世紀へ羽ばたくセラミックス 191~193, 1991
2929	最も高温に耐える材料は？	大谷 茂樹	化学 2, 1992
2930	Chemisorption of CO on NbC(III) at 80 K: Angle-resolved photoemission study	大谷 茂樹・宮崎 栄三 塩原 英志・枝元 一之 穴沢 俊久・加藤 博雄 八田 政紀	J. Chem. Phys. 96, 1, 842, 1992
2931	Ultra-high-resolution HVEM(H-1500) newly constructed at NIRIM	堀内 繁雄・末原 茂 松井 良夫・吳 暁京 北見 喜三・松井 功 横山 政人・勝田 禎治	Ultramicroscopy 39, 231~237, 1991
2932	Ultra-high-resolution HVEM(H-1500) newly constructed at NIRIM	松井 良夫・北見 喜三 堀内 繁雄・横山 政人 末原 茂・松井 功 板東 義雄・勝田 禎二 三島 修	Ultramicroscopy 39, 8~20, 1991
2933	Growth and polar properties of cubic boron nitride		Proceedings of the First International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials 647~651, 1991
2935	Defects inhibiting 1-D ionic conduction in $K_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16}O_{56}]$	渡辺 遵・大鉢 忠 藤木 良規・工道 幸嗣 吉門 進三	Solid State Ionics 40/41, 139, 1990
2936	HRTEM Characterization of high-Tc Bi (Pb)-Based Superconductors	堀内 繁雄・吳 暁京 L. Ben-dor・H. Diab	Physica C 185-189, 621-622, 1991

研究会

6月26日、第27回高融点化合物研究会が「チューナブルレーザー結晶の最近の進展」の演題で開催された。

7月16日、第7回超高温研究会が「半導体デバイスの現状と将来」の議題で開催された。

8月6日、第8回超高温研究会が「ダイヤモンドデバイスの現状と将来」、「半導体デバイスの現状と将来」の議題で開催された。

人事異動

総理府技官 坂元思無邪（管理部企画課長）
辞職を承認する（平成4年8月16日）

総理府技官 田中孝紀（科学技術振興局研究交流課研究交流官）

官理部企画課長に昇任させる（平成4年8月17日）

海外出張

第1研究グループ主任研究官羽田肇は、「第6回粒界と異相境界に関する国際会議に出席・発表及び研究所訪問」のため平成4年6月19日から平成4年7月3日までギリシア共和国及びフランス共和国へ出張した。

第10研究グループ主任研究官田中順三は、「第6回材料の境界・相界面に関する国際会議出席」のため平成4年6月20日から平成4年6月28日までギリシア共和国へ出張した。

受賞

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
相澤 俊 左右田龍太郎 大谷 茂樹 石澤 芳夫	注目発明	黒鉛薄膜を有する金属炭化物とその製造法	平成4年4月13日
中沢 弘基 藤田 武敏 山田 裕久	注目発明	開放型微細空孔の粘土多孔体の製造方法	平成4年4月13日
中沢 弘基	研究功績者	X線導管を用いた操作型X線分析顕微鏡の開発研究	平成4年4月15日
和田 壽璋	創意工夫功労者	粉末X線回折用試料調整治具の考案	平成4年4月13日

第14研究グループ主任研究官赤羽隆史は、「単色陽電子ビーム発生技術及び利用技術に関する動向調査」のため平成4年7月19日から平成4年8月19日までアメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

1. 来訪日時 平成4年7月1日
来訪者名 Dr. James Brian Clark
南アフリカ共和国 科学技術研究所 総裁
2. 来訪日時 平成4年7月23日
来訪者名 Mrs. Rosa Maria Torres Sanchez De Curt他5名
アルゼンチン国立科学技術審議会・鉍物資源・窯業技術研究センター研究員
3. 来訪日時 平成4年7月23日
来訪者名 Quentin Asa Miller他6名
カナダ 学生
4. 来訪日時 平成4年7月23日
来訪者名 尹 正模
韓国 全北大学校工科大学副教授
5. 来訪日時 平成4年8月3日
来訪者名 Robert J. Weiner他1名
米国 ハーバード大学インターン生

発行日 平成4年9月1日第135号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351