

# 無機材研ニュース

第128号

平成3年7月

## 窒化けい素セラミックスの組織評価

第3研究グループ 主任研究官 三友 護

窒化けい素セラミックスは高温構造材料として、自動車エンジン部品その他への実用化が進展しつつある。それに従いセラミックスの機械的性質も向上している。しかし、破壊靱性値はまだ十分でなく、部品の信頼性や寿命保証に問題がある。当グループでは独自に開発したガス焼結法を利用して組織制御を行い、高靱性セラミックスを得る研究を続けている。そのためには画像解析を利用して組織を定量的に把握する必要がある。

セラミックスの組織に大きな影響を与える因子として出発原料の結晶型がある。10気圧の窒素中、

料に関係なく $\beta$ -型窒化けい素粒子と液相の固化したガラス相からなる。図1はガラス相を化学エッチし粒子の形状を観察したものである。 $\beta$ 粉末では小さい粒子の溶解と大きな粒子の成長と共に焼結が進行し、比較的均一な組織となる。 $\alpha$ 粉末では上記過程と相転移が同時に進行し、不均一な組織が発現する。組織は六角柱状の粒子からなっており、2次元の

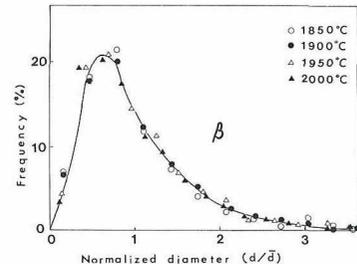


図2  $\beta$ 粉末から得たセラミックス中の粒度分布観察から3次元の情報を得る。多数(1000—2000個)の粒子から測定した粒子直径の分布を図2に示す。図は $\beta$ 粉末から得たセラミックスで測定した分布を平均直径で規格化したものである。焼結温度の上昇と共に大きな粒子が少しずつ減少しており、正常粒成長の挙動である。 $\alpha$ 粉末の場合、2重の粒度分布を持つ。

粒子の形状はアスペクト比(長軸/短軸比)で定義できる。観察した粒子ごとのアスペクト比を高い順に並べ、その90—100%の値の平均を粒子の平均形状( $\bar{R}$ )とする。セラミックスの破壊には大きな粒子の寄与が重要なので、平均粒径の3倍以上の粒子についてその平均形状( $\bar{R}_{LG}$ )も求める。その結果は図3のようにな。一見した印象とは異なり平均のアスペクト比は3—4と原料に依存しない。これは大多数の粒子の粒度分布や形状が原料特性に依存しない

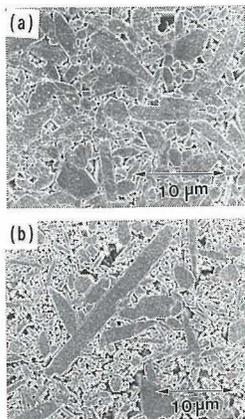


図1 ガス圧焼結窒化けい素の組織と原料の関係、(a) $\beta$ -型、(b) $\alpha$ -型

1950°Cで1時間ガス圧焼結したセラミックスの組織は図1のようにならかなり異なっている。窒化けい素は液相を生成する助剤を用いて焼結する。焼結と共に $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移が起こる。従って、セラミックスは原

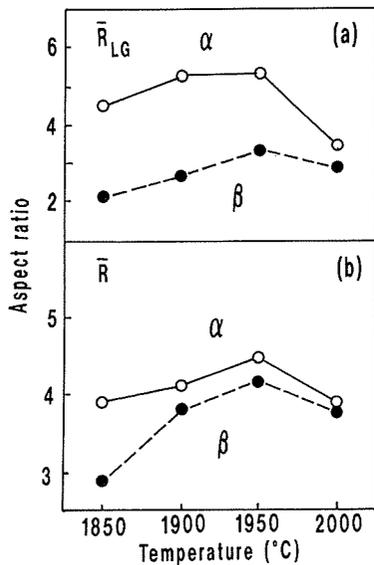


図3 粒子形状の変化、(a)大きな粒子、(b)平均

ことを意味し、これは最終セラミックスの化学組成と結晶質組成が同じである事に対応する。一方、大きな粒子のアスペクト比は $\beta$ 粉末からのものでは平均値より低い。これは液相焼結の終期では毛細管力の影響で粒子が等方に近づくという予測と一致し、粒度分布の測定結果と共に $\beta$ 粉末を原料として焼結する場合正常粒成長が起こった事を示す。 $\alpha$ 粉末を原料としたセラミックスでは図のように大きな粒子のアスペクト比は平均値より高く異常粒成長が起こっている。

セラミックスの破壊靱性値は均一組織 (図 1(a)) では  $5 - 6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  程度、不均一組織 (図 1(b)) では  $6 - 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  である。不均一組織の方が破壊靱性が高い。不均一組織の方が破壊靱性が高いことは複合材料の破壊理論でも示されている。高靱性化に大きく寄与すると予測される機構を図 4 に示す。クラック偏向では分散粒子によってクラックの進行方向が変化し、余分な破壊エネルギーを消費する結果靱性が上がる。分散粒子の量が一定の場合、アスペクト比が靱性向上に最も影響する。架橋はクラック先端が進行した後でも粒子とマトリックスの結合

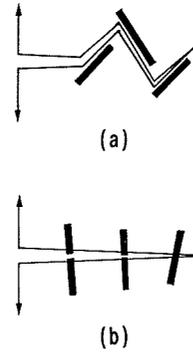


図4 セラミックスの高靱性化機構  
(a)クラック偏向モデル、(b)架橋モデル

が保持され、クラック先端における応力を低下させるものである。分散相の直径と界面結合状態が靱性向上に影響する。窒化けい素セラミックスでは異常成長した粒子を複合材料中での分散相として取り扱う。窒化けい素セラミックスの組織の定量値と破壊靱性値の対応から低靱性ではクラック偏向が、高靱性では架橋が靱性強化の主要な機構であると考えられる。

セラミックスの科学と技術は均一性を前提に発展してきた。例えば、酸化物の焼結は細かく等方的な粒子からなるセラミックスを目標に、拡散を促進し粒成長を抑制する研究を中心に進められてきた。構造用セラミックスではすでに述べたように、靱性強化の要請から不均一性の導入が不可欠である。窒化けい素セラミックスでは異常成長する粒子は個数で 1 - 2%、体積で 20 - 30% である。少数部分が全体を支配するのが構造用セラミックスの機械的特性の特徴であり、学問的にも技術的にも新しい問題である。セラミックスの破壊靱性を上げるには組織の積極的な制御が必要であり、粒成長に影響する因子の詳細な検討が重要であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) M. Mitomo et al, J. Am. Ceram. Soc. 73 (8), 2441 (1990).
- 2) M. Mitomo and S. Uenosono, J. Mater. Sci. 印刷中.

## インテリジェント構造材料研究

第1研究グループ 主任研究官 池上 隆康

近年の急激な技術革新により、それまで人類の夢とされてきた航空、宇宙、原子力等の利用が現実のものとなった。これはまた、構造材料の使用環境が

ますます過酷になり、それだけ事故の巨大化、悲惨化 (図 1) を意味する。このため、材料の寿命・予寿命の診断技術の開発が緊急の事となり、科学技術

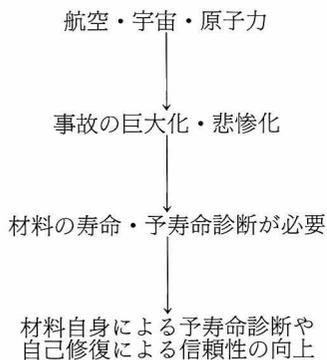


図1 材料のインテリジェント化の必要性

振興調整費による総合研究でも「構造材料の信頼性」や「非破壊検査技術開発」等に関する課題がとり上げられている。

また、産業技術の発展は日常生活においてもハード社会からソフト社会への移行をもたらした。科学技術庁では、そのような社会の変化に対応できるように、航電審13号答申において、材料自身にインテリジェント性を持たせて材料の信頼性ばかりでなく、装置システムの簡素化、軽量化、さらには省力化、省資源化を計るというまったく新しい概念による新構造材料創製研究の重要性を指摘した。もちろん、この概念は革新的であるので、現在の技術レベルでは概念の妥当性を明確に実証するのに適した材料は限られているといえよう。

特に、構造材料は過酷な環境に耐えることを要求される、どちらかといえば敏感なものより愚直な方が良いとされ、インテリジェント性から遠いものと

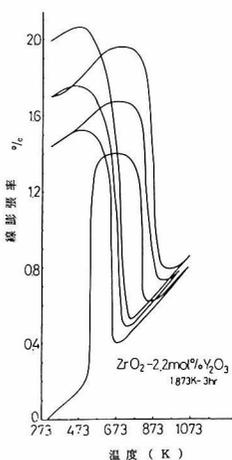


図2 熱サイクルによる熱膨張の変化。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加で単斜晶—正方晶の転移温度は低温側にずれている。

いえよう。さらに、構造用セラミックスは化学的に安定で、硬くて脆い柔軟性に欠けた材料と考えられてきた。しかし、近年、適切に調整したジルコニアセラミックスは、破壊エネルギーを相転移による結晶構造の変化で吸収し、高靱性材料<sup>1)</sup>になることが明らかにされ、新しい構造材料として注目されるようになった。これは、環境のエネルギーで靱性という機能を高めたことを意味し、インテリジェント構造材料化への可能性を示唆する。

ところで、ジルコニアは高純度の場合、常温から

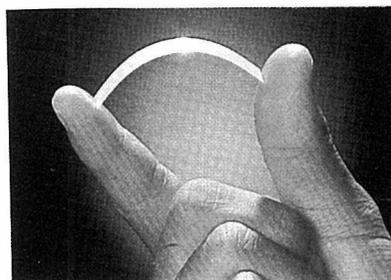


図3 高靱性化ZrO<sub>2</sub> (大阪セメント(株)カタログ) は通常のセラミックスと異なり曲げてでも破壊しない

融点までの間に、下に示すような3つの異なる結晶構造を示す。

単斜晶系	正方晶系	等軸晶系
常温↔	約1000°C ↔	約1900°C ↔
		約2700°C

単斜晶系から正方晶系への転移で体積が約3% (図2)<sup>2)</sup>も小さくなるので、焼結によりセラミックスを緻密化しても、焼結体は冷却時の相転移による体積増加で破壊する。これまで、相転移による破壊を防止するため、CaO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のZrのイオン半径に近い金属元素の酸化物を添加して高温相を安定化させてきた。高靱性ZrO<sub>2</sub> (図3) は、添加量を制限して結晶構造の安定性を弱めて、環境からの機械的エネルギーを正方晶から単斜晶の相転移で吸収し、靱性を高めたものである。この相転移は見方を変えると、インテリジェント性の3要素の一つであるセンシング機能を発現したといえよう。

本研究は、この相転移による物性の変化を3要素の残りのプロセッシング機能やエフェクタ機能にも応用し、自己診断・自己修復機能を有する新構造材料創製の可能性を探るために行なうもので、

- ①インテリジェント構造材料の合成に関する研究
- ②自己診断・自己修復発現機構に関する研究
- ③き裂進展の素過程の解析に関する研究
- ④セラミックスの靱性化機構の解明に関する研究

の4つのサブテーマからなっている。

材料のインテリジェント化は、新しい概念での材料創製を目指すものであるので、まずこの概念の有効性を実証する必要がある。この意味で、高インテ

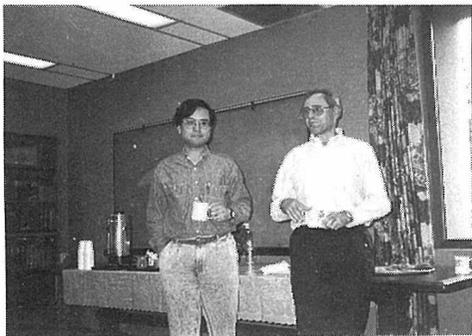
リジェント性材料の創製よりも、インテリジェント化の可能性などの基礎的な研究に重点が置かれている。

## カリフォルニア工科大学雑感

昨春から今春まで一年間、衝撃圧縮に関する共同研究で、カリフォルニア工科大学 (California Institute of Technology) に滞在が許され、見聞を広めることが出来、大きな収穫でありました。関係者への感謝に変えて、ここにその一部をご紹介しますと思います。

カリフォルニア工科大学は、パサディナ市 (ロスアンジェルス市の北の郊外) に位置し、愛称 Caltech で通用しています。6つの部門 (物理・数学及び天文学、生物学、化学と化学工学、地質学と惑星科学、そして工学と応用科学) に分かれ、学部学生数850人、院生数1000人、教職員数800人という比較的小規模の私立大学であります。Caltechはまた、ジェット推進研究所 (JPL) を運営しています。現在までに、その関係者の中に20人以上のノーベル賞受賞者 (例えば、Robert A. Millikan、L. Pauling、R. Mössbauerなど) を擁していると聞きました。また、本年でちょうど設立百周年に当たるそうです。パサディナ市は、Caltechと共に繁栄してきた町であり、この町は毎年1月1日に早朝からくり広げられるローズパレードで有名です。この時は、町の中心のコロラド通りは、自然の物、例えば花や草、木の実、穀物などで色どられ飾られた大きな、多数のフロートでうめつくします。このパレードの後、ローズボウルでアメリカンフットボールの試合が始まり、市民の興奮は熱をおびてきます。翌日の2日からは職場で通常の仕事が始まり、暦の上で1年が始まります。

Caltechの衝撃圧縮実験室は、Tom Ahrens教授の



送別会にてT. J. Ahrens教授と

### 第8研究グループ 主任研究官 関根 利守

グループによって運営され、地震研究所の地下2Fにあり、大小2台ずつの一段式火薬銃と二段式軽ガス銃が設置されています。それぞれ、最高衝突速度秒速2.5kmと6.5kmが実用されています。更に爆薬法による衝撃波実験も近くのJPLの施設や、車で2時間程スペースシャトルの帰還基地であるエドワード空軍基地内の砂漠で行うことができます。写真は、エドワード空軍基地での1コマです。野外実験は、主



として回収実験が目的で、室内実験は物質の状態式用と回収用の両方に使用されます。実験室には、通常の状態式の測定用だけでなく、衝撃温度の測定、レーザ干渉計法、加熱時の状態式の測定、衝突による破壊シュミレーションなど様々の付随装置が置かれています。よく整備された実験室であるように感じました。ここでの衝撃波実験は、主に3人の高度な技術者によって支えられています。

その他に気づいた事柄が2つばかりありました。その1つは、図書館の充実さで、大概の本は揃っており、学術雑誌及び学会のプロシーディングなども最新のものまでよく揃っていることには驚きました。また、Caltechの図書館は、UCLA (カリフォルニア州立大学ロスアンジェルス校) とUSC (南カリフォルニア大学) と図書館どうしが各大学の定期バスで結ばれていてサービスが受けられるようになっています。もう1つの点は、頻繁に大小のゼミないし発表会・講演会があることです。1週間5日のうち3日連続の特別講演会など年に何回か催され、真摯に出ると自分の仕事が進まないということが起きます。

また、昼食時にもゼミがあり、昼食を持参し、発表者以外は食べながら話を聞くという形式があるかと思うと、一方では、金曜日の4時から発表者も含めて好きな方はビールを飲みながら講演会を聞き、その後で暗くなるまで構内の庭で更に飲み続け、発表

者と本音で語り合う事もあります。こういうこともカリフォルニアの天候の年中温和さに密接に関係しているのかもしれませんが。しかし、本年は3月末でもパサディナから望む山々が白く雪をかぶっていたのは、大変印象的でした。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
2590	Preparation and Properties of Superconducting Copper Oxides (Pb, Cu) (Sr, Ba) <sub>2</sub> (Y, Ca) Cu <sub>2</sub> O <sub>z</sub>	小野 晃・内田 吉茂 竹之内 智	Japanese Journal of Applied Physics 29, 7, 1086, 1990
2591	YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Mx) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (M=Al, Fe, Co, Ga)系の酸素欠陥	室町 英治	粉体および粉末冶金 37, 5, 680, 1990
2592	Preparation and Characterization of a New Composite-Layered Sulfide (PbS) <sub>1.12</sub> VS <sub>2</sub> , "PbVS <sub>3</sub> "	後藤 義人・後藤みどり 川口 健二・大沢 吉直 小野田みつ子	Mat. Res. Bull 25, 307, 1990
2593	Growth of Boron Whiskers and Ribbons in a Low-Pressure B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +He+H <sub>2</sub> Plasma	小松正二郎・守吉 佑介	Journal of Crystal Growth 102, 899, 1990
2594	Irradiation Damage Caused by Ion Milling in Bismuth-Based Superconductors	吳 暁京・正田 薫 堀内 繁雄	Jpn. J. Applied Physics 29, 6, 919, 1990
2595	High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Superconducting and Non-Superconducting Phases in a Bi-Sr-Cu-O System	松井 良夫・鶴田 忠正 竹川 俊二・井部 克彦 岸尾 光二・梅園 明弘	Materials Transactions JIM 31, 7, 595, 1990
2595	Deep Levels Near the Grain Boundary in a Zinc Oxide Varistor, Energy Charge Due to Electrical Degradation	田中 順三・菱田 俊一 大串 秀世	J.Am. Coram. Soc. 73, 5, 1425, 1990
2597	ビスマス系超伝導酸化物のへきかい表面構造の高分解能電顕プロファイル観察	松井 良夫・竹川 俊二 堀内 繁夫	表面科学 11, 6, 365, 1990
2598	Analytical Transmission Electron Microscopy in Materials Science	板東 義雄	Materials Transactions JIM 3, 7, 538, 1990
2600	単原子層グラファイト	相沢 俊	表面科学 11, 7, 398, 1990
2601	New Barium Tantalum Sulphides Part 5 Ba <sub>2</sub> TaS <sub>5</sub>	佐伯 昌宣・小野田みつ子	Mat. Res. Bull 25, 6, 723, 1990
2602	Segregation of Cations of the MgO (001) surface studied by neutral beam incidence ion scattering spectroscopy	左右田龍太郎・相沢 俊 石沢 芳夫・大島 忠平	J. Vac. Sci. Technol A 8, 4, 3218, 1990
2603	Transition of the apparent activation energy for the growth of boron films as a function of substrate temperature in plasma-enhanced chemical vapour deposition from B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +He	小松正二郎・守吉 佑介	J.Phys. D: Appl. Phys 23, 1244, 1990
2604	Preparation of a TiC Single Crystal by the Floating-Zone Method from a Self-Combustion Rod	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	COMBUSTION AND PLASMA SYNTHESIS OF HIGH-TEMPERATURE MATERIALS 322
2605	低速Heイオン散乱における表面の電子遷移	左右田龍太郎	真空 33, 8, 657, 1990
2606	スメクタイトの研究、結晶が鍵?	中沢 弘基	粘土科学 30, 2, 131, 1990
2607	Synthesis of Diamond from Graphite-Carbonate Systems under very high Temperature and Pressure	赤石 實・神田 久生 山岡 信夫	Journal of Crystal Growth 104, 〇, 578, 1990
2608	High Pressure Synthesis of Diamond in the Systems of Graphite-Sulfate and Graphite-Hydroxide	赤石 實・神田 久生 山岡 信夫	Jpn. Journal of Applied Physics 29, 7, 1172, 1990
2609	Sintering behaviour of the diamond super invar alloy system at high temperature and pressure	李 尚却・赤石 實 大沢 俊一 山岡 信夫	J. Mat. Sci 25, 〇, 4150, 1990

**研究会**

5月18日、第4回ガリウム酸塩研究会が「AGGTOの構造安定化とイオン伝導度の評価」の議題で開催された。

**人事異動**

林 光夫 (管理部長)  
 辞職 (新技術事業団)  
 小倉伸一郎 (研究開発局宇宙開発課宇宙利用推進室長)  
 管理部長に昇任させる。

(以上平成3年6月14日付)

**海外出張**

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「第2回ダイヤモンド・ダイヤモンド状炭素膜及び関連物質コーティングに関するヨーロッパ会議プログラム委員会出席」のため平成3年4月25日から平成3年4月30日までアメリカ合衆国へ出張した。

第11研究グループ主任研究官山本昭二は、「変調構造と準結晶の構造解析法に関する国際会議参加招待講演」のため平成3年4月27日から平成3年5月8日までスペイン及びフランス共和国へ出張した。

第8研究グループ主任研究官加茂睦和は、「第179回電気化学会に出席招待講演及び大学、研究所訪問」のため平成3年5月5日から平成3年5月23日までアメリカ合衆国及びカナダへ出張した。

第2研究グループ主任研究官和田弘昭は、「第10回

**受賞**

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
三友 讓 山本 昭二 三友 讓 ベノー・ラウバツハ	科学技術功労者 研究功績者 注目発明	窒化珪素系構造用セラミックスの開発 超空間群に基づいた変調構造の解析法及び応用研究 窒素含有ガラス質粉末の製造法	平成3年4月16日 平成3年4月16日 平成3年4月19日
赤石 讓 佐々木高義 田中 順三 藤木 良規 山岡 信夫	注目開発	立方晶B-C-N結晶の製造法	平成3年4月19日
三島 修 江良 皓 田中 順三 山岡 信夫	注目開発	立方晶窒化ほう素のP-R接合型発光素子	平成3年4月19日
月岡 正至	業績表彰	多段反射型電気炉を用いた光学用単結晶の製技術の確立	平成3年5月19日
和田 弘昭	業績表彰	新規なタンク系化合物の合成技術の確立	平成3年5月19日

遷移金属元素固体化合物国際会議に出席し論文発表」のため平成3年5月19日から平成3年5月27日までドイツ連邦共和国へ出張した。

第12研究グループ主任研究官田中高穂は、「第12回結晶成長学会に参加招待講演及び研究所訪問」のため平成3年5月23日から平成3年6月2日までアメリカ合衆国へ出張した。

第2研究グループ主任研究官佐伯昌彦は、「化学輸送法による結晶育成に関する討論」のため平成3年5月26日から平成3年6月4日まで中華人民共和国へ出張した。

第3研究グループ主任研究官田中英彦は、「ファインセラミックスの研究指導」のため平成3年5月26日から平成3年6月8日までマレーシアへ出張した。

第2研究グループ総合研究官石井紀彦は、「韓国新素材特性評価センターに関する協議」のため平成3年5月27日から平成3年5月31日まで大韓民国へ出張した。

**外国人の来所**

1. 来訪日時 平成3年5月30日  
 来訪者名 Mr. T. Rouxel  
 STAフェロー研究員
2. 来訪日時 平成3年6月6日  
 来訪者名 Dr. Ulf Bryggman  
 スウェーデン工業技術研究所

発行日 平成3年7月1日 第128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