

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

(昭和52~55年度無機材質特別研究)

1981

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第28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. β -サイアロン焼結体	3
2. 1 β -サイアロンの焼結	3
2. 2 焼結体の強度	9
2. 3 酸化	14
2. 4 β -サイアロン等の熱伝導特性	20
3. 窒化けい素焼結体に関する研究	23
3. 1 窒化けい素の焼結	23
3. 2 高温曲げ強度およびクリープ特性	26
3. 3 酸化	29
3. 4 その他の重要事項	33
4. 窒化アルミニウム焼結体	35
4. 1 アルミナを添加した窒化アルミニウム焼結体中の結晶相	35
4. 2 焼結体の強度	36
5. 炭化けい素の焼結および焼結体	41
5. 1 粒界エネルギー	41
5. 2 焼結	44
5. 3 高温曲げ強度とクリープ特性	47
6. 試作装置の概要	54
6. 1 加圧焼結装置	54
6. 2 高温曲げ試験機	54

6. 3 高温クリープ測定装置	53
6. 4 ガス圧焼結炉	58
7. 今後の課題と将来の展望	59
7. 1 今後の課題	59
7. 2 将来の展望	59
8. 研究成果	62
8. 1 発表論文	62
8. 2 特許出願	63

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

この研究報告は、昭和52年4月から昭和56年3月迄の4年間に行なった特別研究，“耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究”的成果の概要である。この特別研究では、対象として窒化けい素(Si_3N_4 , Sialonを含む)炭化けい素(SiC)および窒化アルミニウム(AlN)系材料をとり上げた。

研究を開始した当初、特に Si_3N_4 系材料は、高温ガスタービン用の素材として注目を集め、米国、西独等で活発に利用研究が開始されていた。当時既に得られていた素材も、従来の酸化物系セラミックスに比べれば、確かに優れた機械的特性を有するものであったが、それらの多くは1000°C以上の中温域で曲げ強さが低下する難点があり、この温度域での耐クリープ特性にも疑問が持たれた。当時、国内でも優れた機械的特性を有する窒化けい素焼結体が得られていて、これらを実用化に結びつける為の国家プロジェクトも検討され、これは、昭和53年から開始されたムーンライト計画の一環として高効率ガスタービンに関する研究の中に組み込まれた。もっとも、我が国で開発された素材も、高温域で強度低下を示す点には変りはなかった。

Si_3N_4 や SiC 系素材を高温構造材料として起用し、熱的、機械的に苛酷な条件下での利用に供する為にはこの高温域での強度低下はともすると致命的な欠陥になる。この欠点の改善は、材料の製造過程、つまり焼結過程あるいは手法に関する研究と、材料の高温下での機械的、化学的な特性に関する研究とを並行させ、双方の結果を互いに帰還しつつ進める必要があり、この観点から生れたのが本特別研究であった。

この種の材料は、現在も、国際的に活発に研究され続けているので、その動向も反映させながら、成果を材質別にとりまとめてみた。非酸化物系耐熱セラミックスは、今後も意欲的に研究されるであろうが、本報告書がこの様な研究に従事する研究者の一助になれば幸いである。紙面に制約

があり、詳述できなかった部分もあるが、結果の多くは既に学術雑誌に発表されているので、それらも参照頂ければと思う。

なお、この特別研究の推進に際し、客員研究官、鈴木弘茂教授（東京工業大学）、岡田雅年室長（金属材料技術研究所）をはじめとする多くの方々から御助言、御協力を頂いた。ここに深く感謝します。

1.2 研究概要

前項で述べた経緯から、高温で高強度な焼結体を得ることを目標に、研究に必要な機器を整備し、原料粉末の合成、焼結、焼結手法、焼結体の高温物性に関する研究を行なった。研究の対象とした材質別に概要を記せば次の様になる。

窒化けい素系材質では、主として酸化物系助剤を用いた焼結、焼結体の物性に関する研究を行なった。 Si_3N_4 に酸化物を助剤として加え、窒素雰囲気下で高温に保持すると、反応系から SiO や N_2 が蒸散し、焼結の進行を妨げる。この為、 Si_3N_4 の焼結には、この難点が緩和される Hot-Press（加圧焼結）法が多く用いられてきている。しかしながら、Hot-Press 法によつた複雑形状を有する製品の製造は難かしく、無加圧焼結法の開発が望まれていた。この特別研究では、この様な難点を解消する方法として SiO の分圧制御による β -Sialon の無加圧反応焼結の可能性と、加圧窒素ガス中で焼結を行なうことの効果を検討した。この結果、無加圧反応焼結により、比較的高密度の β -サイアロン焼結体($Z=2$)を得ることができ、ガス圧下での焼結も前記飛散を抑制するのに有効であるとの結論を得た。まだ1300°C以上の温度域で強度低下がみられるが、室温-1200°Cの温度域で 45-50 kg/mm² 程度ではほぼ一定の曲げ強さを有する β -サイアロンの無加圧反応焼結体を得ることができた。 β -サイアロン焼結体の耐酸化性はアルミニウム固溶量の増加と共に低下することも判った。

高強度焼結体として知られている Y_2O_3 を助剤

の一部として用いた加圧焼結体に関しても、強度特性、耐酸化性を調べ、特に耐クリープ性および耐酸化性に問題があることが判ってきた。

炭化けい素系材質ではアルミニウムを微量固溶した原料粉末が、易焼結性を示し、ほう素系助剤の添加量の低減に有効であることを見出し、この現象の周辺を研究した。Hot-Pressによる焼結体であるが微量の Al を固溶した α -SiC 粉末を用いほう素 0.2wt% 添加で室温で 58, 1000°C で 64, 1300°C で 67, 1500°C で 73kg/mm² の曲げ強さを示すものが得られている。Si₃N₄ 系焼結体に比べ耐クリープ性も良好であった。

SiC の様な共有結合性の大きい化合物が難焼結性を示す理由についても検討を行なった。従来、結晶中の Si あるいは C 原子の拡散速度が小さいことに根拠を求める考え方が主流であったが、高純度な SiC 結晶を用いた研究結果は、SiC の一般粒界では、表面エネルギーの緩和が殆んど起らないことを示していた。SiC の難焼結性の原因は、この事実と拡散とが重畠した結果であろうと考えられるが、高強度焼結体を得る為には適当な添加物が不可欠であることをも示している。

窒化アルミニウム系材質については AlN-Al₂O₃ 系で得られる Hot-Press 焼結体の強度特性を、焼結体を構成する結晶相の種類との関連で研究した。酸素 5 wt% を Al₂O₃ の形で添加した焼結体で室温で 36, 1400°C で 45 kg/mm² の曲げ強さを

有するものが得られている。

1.3 研究構成員および執筆分担

この研究報告は、各研究項目ごとに、それぞれを主として担当した研究者が執筆分担し、執筆者の考え方を生かして全体を猪股が整理したものである。図表番号は第 4 章と第 6 章を例外とし原則として各節 (2.1, 2.2……) 毎に区切りをついた。参考文献もほぼ同様である。執筆の分担は次の様である。

- 第 1 章 猪股吉三
- 第 2 章 三友 護(2.1, 2.2), 長谷川安利(2.3)
猪股吉三(2.4)
- 第 3 章 三友 護(3.1), 田中英彦(3.2)
長谷川安利(3.3), 猪股吉三(3.4)
- 第 4 章 酒井利和(4.1, 4.2)
- 第 5 章 猪股吉三(5.1)
田中英彦(5.2, 5.3)
- 第 6 章 酒井利和(6.1), 田中英彦(6.2, 6.3)
三友 護(6.4)
- 第 7 章 猪股吉三(7.1, 7.2)
- 第 8 章 猪股吉三(8.1, 8.2)

上記執筆者以外にも積極的な協力を頂いた方々がある第 8 章の発表論又の共著者となっている方々であるが、研究担当の詳細は、これらの論文から推察願いたい。

2. β -サイアロン焼結体

β -サイアロンは、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (スピネル) 系で生成する固溶体である。この固溶体を含む $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 四成分系の相関係は、L. J. Gauckler 等¹⁾ならびに K. H. Jack²⁾によって報告されている。ここでは、この β -サイアロンの焼結および焼結体の曲げ強度と熱的性質および酸化に関する検討を行なった。

2.1 β -サイアロンの焼結

β -サイアロンは $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系または $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 系混合粉末をホットプレスすることにより、合成と同時に焼結体を得ることができる (図1)^{1), 2)}。ホットプレス法では単純な形

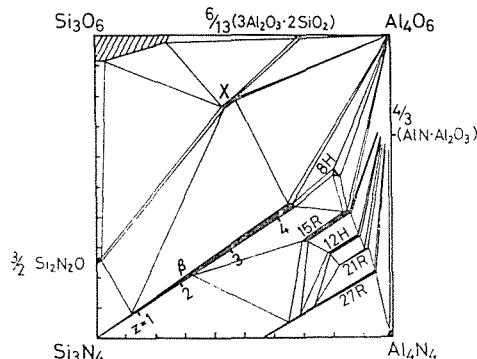


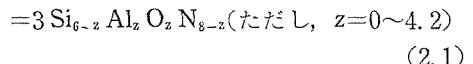
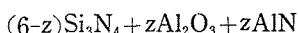
図1 1760°Cでの $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系の相関係

状の焼結体しか製造できず、高価になるため応用分野が限られてしまう。 β -サイアロン焼結体を高温材料として実用化するには複雑な形状で高密度な焼結体が得られる常圧焼結法 (焼結反応中に化学反応も起るので本研究においては反応焼結法と記す) を開発する必要がある。そこでまず、ホットプレス法により焼結に及ぼす諸因子を検討し、新しい反応焼結法の開発に成功した。

2.1.1 ホットプレス法

2.1.1.a. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系

β -サイアロンは下の式で示す反応により合成できる。



出発原料は式(2.1)において、 $z=1, 2, 3, 4$ を用い、原料組成と焼結性、焼結体の微構造の関係を検討した。原料混合の際アルミナ製ボールミルからアルミナが混入する、また原料の窒化物粉末の表面には酸素との反応による酸化物が存在する。これらの酸化物は原料を式(2.1)に応じて混合した場合、全体の組成を β -サイアロン単相よりも酸化物過剰の方向にずらす。そこで原料調合の際、予め補正を行ない単相の β -サイアロン焼結体が得られる組成にした³⁾。

混合物約 1.5 g を BN を塗布した内径 10 mm の黒鉛型に入れ、200 kg/cm² の圧力下で 1750°C に 1 時間保つことにより β -サイアロン焼結体を得た。

焼結体の密度は寸法の測定およびアルキメデス法によった。結晶組成は粉碎した試料の X 線回折を行ない決定した。格子定数は Si を標準物質として (321), (411), (212) の回折線を用いて行った。焼結体の微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

焼結体の密度を格子定数から計算した値と比較したのが図2である。計算値は表1に示したように Jack²⁾ および Lumby 等⁴⁾ の結果とよく一致している。図からも明らかな通り、 $z=1$ では計

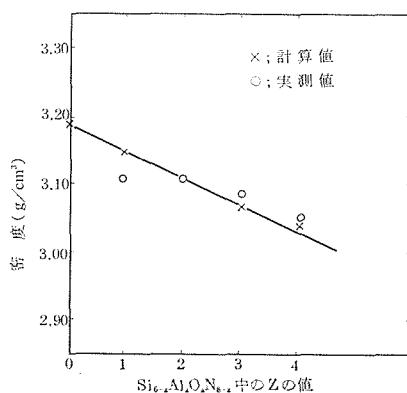
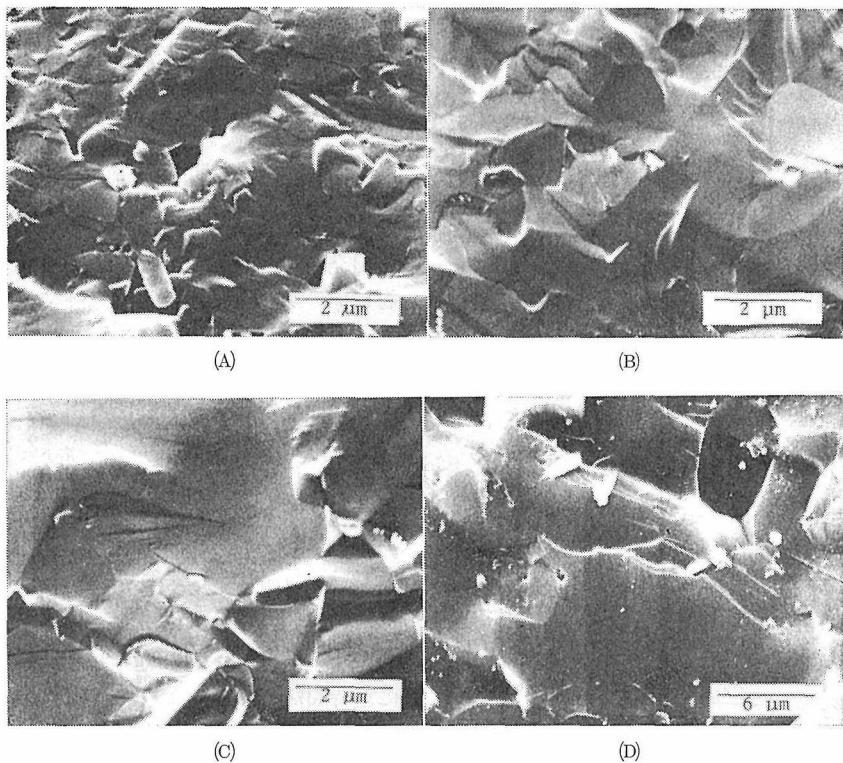


図2 焼結体の密度の実測値と計算値の比較



(A) $z=1$, (B) $z=2$, (C) $z=3$, (D) $z=4$
図3 β -サイアロン焼結体の破面

表1 β -サイアロンの格子定数と計算密度

z	$a(\pm 0.001 \text{ \AA})$	$c(\pm 0.0005 \text{ \AA})$	$d_{\text{cal}} c$	$*d_{\text{cal}} c$	$d^+_{\text{cal}} c$
0	7.603	2.919	3.188	3.20	3.19
1	7.636	2.937	3.151	3.17	3.14
2	7.663	2.963	3.112	3.12	3.10
3	7.685	2.995	3.070	3.08	3.07
4	7.716	3.005	3.045	3.03	3.03

* K. H. Jack²⁾

+ R. J. Lumby et al.⁴⁾

算値より密度が低い。 $z=2, 3, 4$ では計算値かそれ以上になっている。それぞれの焼結体の破面を図3に示す。 $z=1$ の焼結体では気孔がかなり残っており、理論密度に達していないことがわかる。他の焼結体はほとんど気孔が残っていない。

焼結体中の β -サイアロンの粒径は固溶量が多い程大きくなっている。しかし、 $z=2$ では $z=1$ と大きな差はない。 $z=3, 4$ では明らかに異常粒成長が起こっている。破面を硝沸酸でエッチング

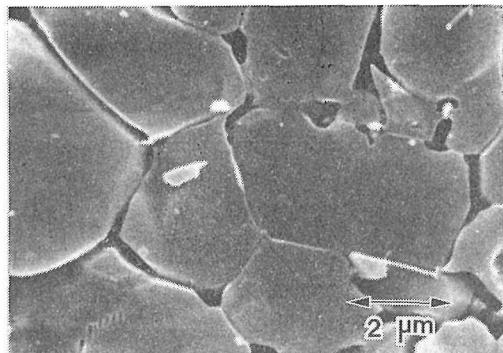


図4 $z=3$ の β -サイアロン焼結体のエッチング後の破面

すると粒界のガラス相が β -サイアロン粒子より早く溶解するので、その量、分布状態を知ることができる。 $z=3, 4$ では図4の例で示すように多量の未固溶物質が残っている。これに対し、 $z=1, 2$ ではほとんど破面と同じで単相の焼結体が得られた。

密度の測定および微構造の観察から高密度の焼結体は $z=2, 3, 4$ 、単相の焼結体は $z=1, 2$ である

表2 1600°Cから急冷後の試料の結晶質組成

z	β -サイアロン	15R-サイアロン	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	α - Al_2O_3	X-相
1	37	3	41	18		2
2	47	4	32	14	3	
3	46	10	19	13	13	
4	71	7	2	8	11	

ことが明らかとなった。従って単相で高密度の焼結体は $z=2$ の組成で得られる。

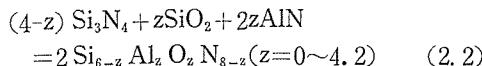
1600°Cまで昇温し、急冷した試料の結晶質組成は表2の通りである。反応中に AlN は 15R-サイアロンに変化するのに対し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は一部がそのまま残っている。これは $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系の反応では Si_3N_4 の反応性が同じであれば AlN より Al_2O_3 の反応性が大きく影響することを示唆する。

反応は全体としては式(2.1)で示されるが、反応初期には Si_3N_4 と Al_2O_3 の反応で低融点のX-相、またはそれに近い組成の物質が生成する^{3), 5)}。この低融点相は焼結温度では溶融して液相となる。原料の Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN はその液相に溶解し、反応して β -サイアロンとして析出する。この液相を transient liquid と呼ぶ。 β -サイアロンの焼結は窒化けい素と同様、液相焼結で行われる。焼結終了後はほとんどの液相が β -サイアロン粒内に固溶するため粒界にはガラス相を残さないようにすることができる。これはすでに述べたように固溶量および原料の組成制御を行なうことにより達成できる。

酸化物を焼結助剤として得た窒化けい素焼結体においては助剤を含む粒界相が残る^{6), 7)}。粒界相は一般に低融点であり、高温強度の低下⁷⁾、耐酸化性⁸⁾、耐クリープ性⁹⁾低下の原因となる。 β -サイアロン焼結体においてはほとんどの粒界相が固溶するため高温特性が優れている^{2), 9)}。本研究で行なった組成制御による粒界の制御を行なえばさらに高温特性を改良することができる⁹⁾。

2.1.1. b. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$

β -サイアロン生成の一般式は



である。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系と同様 z の値による焼結性、焼結体の微構造の相違を検討した¹⁰⁾。

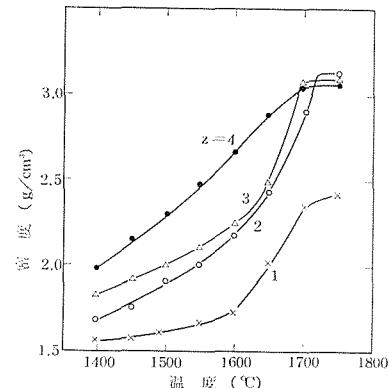
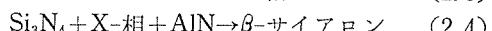
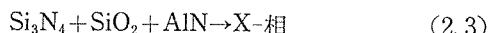


図5 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 系における緻密化曲線

1750°Cまでの緻密化曲線は図5に示すように z の値が大きい程、低温で緻密化が進行する。この系での反応は、



であり、(2.3)の反応は低温で起る。従って、 SiO_2 の反応性より AlN の反応性が β -サイアロンの生成反応、焼結反応に大きく影響すると考えられる。

1750°Cで1時間ホットプレスした後の焼結体は $z=1$ が 17.8% の気孔率があるが、他は 1% 以下であり、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系とよく一致した。 β -サイアロンの格子定数もそれら³⁾とほぼ一致した。このことは反応経路のちがいがあっても、組成が同じならば同じ β -サイアロンを生成することを示している。

破面のエッチング後の微構造を図6に示す。 $z=1$ の焼結体はエッチング前とほぼ同じであった。 $z=3$ の試料は $z=2, 4$ に比べて多量に粒界相が残っていたことがわかる。この系における $z=2$ および 4 でも $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系の $z=2$ の試料に比べ粒界相が多く残っている。

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN}$ 系のホットプレスによる β -サイアロン焼結体の合成の結果をまとめると、1) 焼結途中では液相が生成し、その液相を通じて物質移動(焼結)が進行する。大部分の液相は焼結終了までに粒内に固溶し、粒界に残らない。2) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ 系の $z=2$ の原料で組成を制御することにより単相で高密度の焼結体が得られる。3) $z=1$ では単相焼結体が得られるが緻密化が十分進行しな

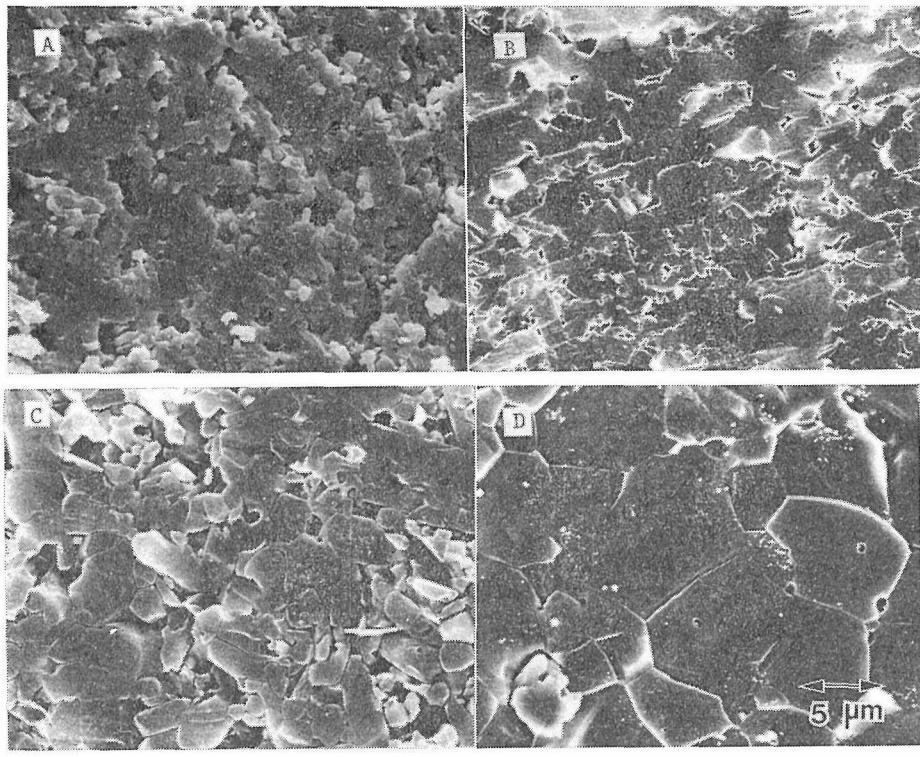
A ; $z=1$, B ; $z=2$, C ; $z=3$, D ; $z=4$

図6 エッティング後の破面

い。4) $z=3, 4$ では理論密度まで緻密化するが、粒界に固溶しない物質が残り、単相焼結体は得られない。また β -サイアロン粒子も大きい。従って、ホットプレスまたは反応焼結法によって特性の優れた β -サイアロン焼結体を得るには Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系の $z=2$ の原料を用いるのが望ましい。

2.1.2 β -サイアロンの反応焼結法

Wills 等¹¹⁾は最初に β -サイアロンの反応焼結法を開発した。原料は Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系の $z=2$ を用いた。焼結法の詳細は公表されていないが、原料 Si_3N_4 の種類、ボールミルによる混合時間が焼結に影響すると述べている。焼結体の曲げ強度は 1200°C まで約 35kg/mm^2 で、それ以上の温度では急激に低下する。Briggs¹²⁾は原料成形体を密栓しうる黒鉛容器中で Si_3N_4 粉末にうめこみ、加熱することにより種々の組成の β -サイアロン焼結体を得た。曲げ強度は室温で $20\text{-}42\text{ kg/mm}^2$ であり、高温での測定は行なっていない。Boskovic 等¹³⁾は原料粉末と同じ組成の粉末中で焼成することにより β -サイアロン焼結体を得た。

ボールミル中に起こる窒化物粉末の表面酸化が焼結に有効であると述べている¹⁴⁾。

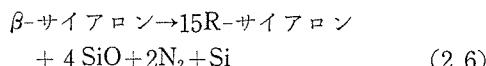
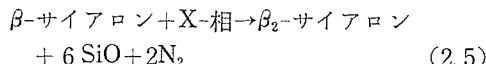
上記の反応焼結法では焼結体の粒界相を制御して特性の向上を計る努力はされていない。そのための焼結体の高温強度は実際に低かったか、低いと推定される。それは焼結中における β -サイアロンの熱分解とそれに伴う組成変動が考慮されていなかったためである。そこで本研究では β -サイアロンの熱分解挙動を調べ、 β -サイアロンの安定な条件下で焼結しうる新しい焼結法を開発することとした。

β -サイアロン単相と β -サイアロンとX相の混合物の2種類のサイアロン粉末を合成し、窒素気流中、 1800°C で1時間加熱した。加熱による組成変動はX線回折および化学分析で調べた。X線回折によると結晶相は $\beta \rightarrow \beta$ -X $\rightarrow \beta$ 、 $\beta \rightarrow 15R$ -サイアロンと変化した。分析の結果は表3に示したように、Si, O含有量が減少し、Al, N量が増加している。これは Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN 系相図(図1)において、組成が熱分解により AlN 方向にずれることを意味する¹⁵⁾。熱分解反応は、

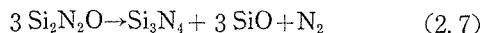
表3 热分解前後のサイアロンの組成

試 料	分 析 値 (wt %)				
	Si	Al	N	O*	
2 相 サイアロン	原 料	35.9	21.2	23.7	19.2
	熱 分解 後	34.0	23.3	24.8	17.9
单 相 サイアロン	原 料	41.2	18.0	28.5	12.3
	熱 分解 後	34.1	25.8	31.1	9.0

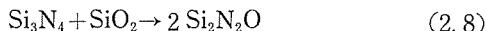
* 残り



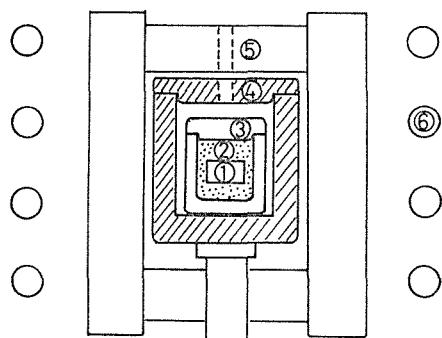
と推定される¹⁶⁾。この場合、SiO 分圧の方が N₂ 分圧より β-サイアロンの安定性に大きく影響することがわかる。焼結温度である1800°Cでは全圧1気圧の条件下では 3.9×10^{-1} と 6.0×10^{-1} (気圧) の間が β-サイアロンの安定な SiO 分圧である。SiO 蒸気を一定に保つのは困難なので、SiO を発生する Si₃N₂O 中で焼結することにした。Si₃N₂O は、



と分解し、窒素気流中、1800°Cでは 4.8×10^{-1} (気圧) の平衡 SiO 分圧を持つ。従って、Si₃N₂O が存在すれば β-サイアロンの分解を防ぐことができる。Si₃N₂O は S₃N₄ と SiO₂ から焼成中に合成される。



Si₃N₄-Al₂O₃-AlN 系の z=2 に相当する原料粉



1) 原料成形体, 2) Si₃N₄ + SiO₂, 3) BN ルツボ, 4) 黒鉛ルツボ, 5) 断熱材 (カーボンフェルト), 6) 高周波コイル
図7 β-サイアロン反応焼結法の構成

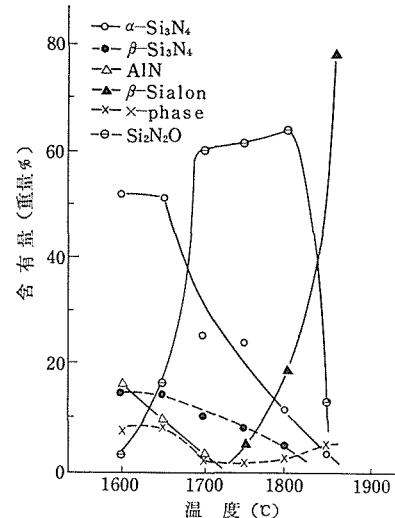


図8 成形体表面の結晶質組成と温度の関係

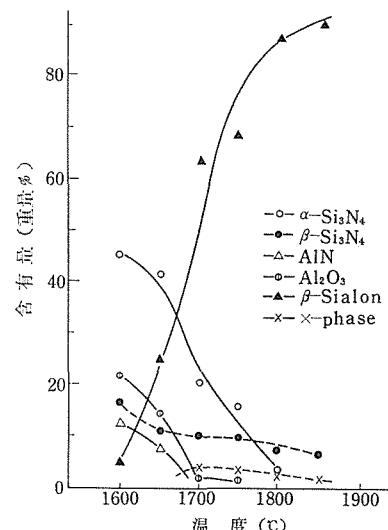


図9 成形体内部の結晶質組成と温度の関係

末を n-ヘキサン中で混合後、約 1.5 g を直径約 12 mm の円柱に成形した。成形体は図 7 に示す方法で焼成した。昇温中の成形体の表面には図 8 に示したように 1650~1800°C の範囲で Si₃N₂O が存在する。1800°C 以上か 1800°C で加熱を続けると Si₃N₂O が減少し、β-サイアロンが増加する。成形体の内部では図 9 に示すように 1650~1750°C で β-サイアロンの生成反応が進行する。1800°C、60~90分の焼結により気孔率 2.3% の高密度焼結体を得ることができる¹⁷⁾。この方法によれば図 7

のような半開放式の容器を用いても焼結前後の重量変化を1%以下に抑えることができる。従って、焼結中の β -サイアロンの熱分解およびそれに伴なう組成変動を抑制できる。

高密度で粒界相の量の少ない β -サイアロンを得るため $z=2$ 付近の組成で Al_2O_3 含有量を変え、焼結性との対応を検討した。用いた原料組成を図10に示した。1800°Cで90分保った後の焼結体の密度を図11に示す。図中の添字は図10の原料組成に対応する。このことから2.90g/cm³（理論値の93%）以上の焼結体を得るには最低1.5（重量）%の過剰アルミナが必要であることがわかる。焼結体の粒界には図12のエッティング图形で示すように少量のガラス相が残る。

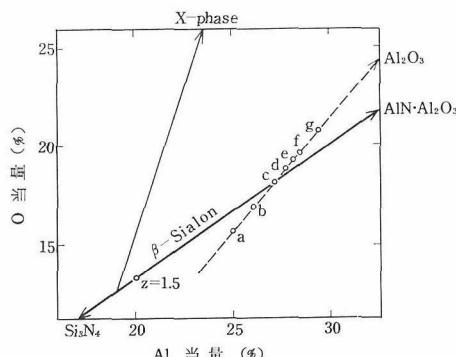


図10 実験を行なった組成

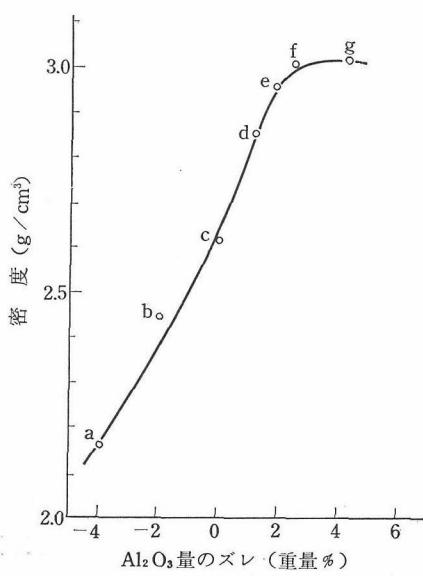
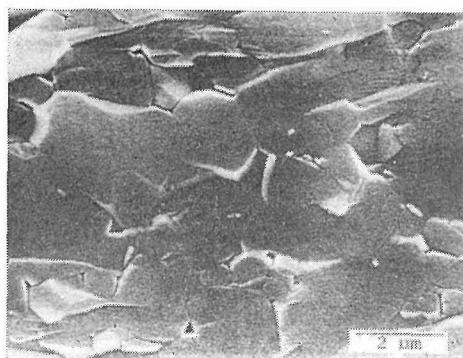


図11 焼結体の密度と組成との関係

図12 β -サイアロン反応焼結体のエッティング後の破面表4 焼結体の重量減少、密度とつめ粉の関係
(* Z=2 に相当)

つ め 粉 (wt %)	重量減少 (wt %)	サイアロンの密度	
		カサ密度 (g/cm³)	気孔率 (%)
Si_3N_4	14.2	1.72	44.7
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}^*$ (66) (24) (10)	7.3	2.11	32.2
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (60) (40)	4.1	2.58	17.1
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ (70) (30)	0.4	2.96	4.9

従来の方法と比較するため $z=2$ のサイアロンより2% Al_2O_3 が過剰な原料粉末を成形し、種々のつめ粉中で1800°Cで1時間焼結した後の焼結体の密度と重量減少を比較すると表4になる。 Si_3N_4 および同一粉末中では熱分解による重量減少が起り、密度はあまり向上しない。それに対し本法では熱分解が抑えられるので高密度焼結体を得ることができる。Briggs¹²⁾およびBoskovic等¹³⁾が高密度まで焼結できたのは過剰酸化物の量が多いためと推定される。従って、従来の焼結体は高温での強度は大きくない。

本法によると高温強度が大きく¹⁷⁾、耐酸化性の優れた¹⁸⁾ β -サイアロン焼結体を得ることができる。

参考文献

- 1) L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 58, 346 (1975).
- 2) K. H. Jack, J. Mater. Sci. 11, 1135 (1976).

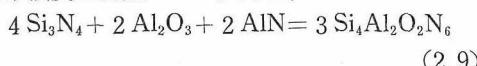
耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

- 3) M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki, 窯協誌, 36, 526 (1978).
- 4) R. J. Lumby, B. North and A. Taylor, "Special Ceramics" vol 6, P. 283 (Brit. Ceram. Res. Assoc, 1975).
- 5) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki, Proc. of International Symposium on Factors in Densification and sintering of oxide and Non-oxide Ceramics, p. 463 (Bunken-Hukyukai, 1979).
- 6) D. R. Clarke and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc, 60, 491 (1977).
- 7) D. W. Richerson, Am. Ceram. Soc. Bull. 52, 560 (1973).
- 8) F. F. Lange, S. C. Singhal and R. C. Kuznicki, J. Am. Ceram. Soc. 60, 249 (1977).
- 9) J. M. Birch and B. Wilshire, J. Mater. Sci. 13, 2627 (1978).
- 10) 三友・倉元, 窯協誌 87, 141 (1979).
- 11) R. R. Wills, R. W. Stewart and J. M. Wimmer, J. Am. Ceram. Soc. 60, 64 (1977).
- 12) J. Briggs, Mater. Res. Bull. 12, 1047 (1977).
- 13) S. Boskovic, L. J. Gauckler, G. Petzow and T. Y. Tien, Pow. Met. Int. 9, 185 (1977).
- 14) L. J. Gauckler, S. Boskovic, I. K. Naik and T. Y. Tien, Proc. of the Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines, p. 321 (Florida, 1977).
- 15) M. Mitomo, Y. Yajima and N. Kuramoto, J. Am. Ceram. Soc. 62, 316 (1979).
- 16) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima, 窯協誌, 88, 41 (1980).
- 17) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, J. Mater. Sci. 14, 2309 (1979).
- 18) 長谷川, 三友, 倉元, 鈴木, 窯業協会年会予稿集 p. 57 (1979).

2.2 焼結体の強度

2.2.1 ホットプレス焼結体

ホットプレス法による焼結実験の結果, Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系の $z=2$ の原料を用いると高密度で単相の焼結体が得られることが明らかとなった。そこで, $z=2$ の β -サイアロン焼結体を作り, その曲げ強度を測定した。反応は,

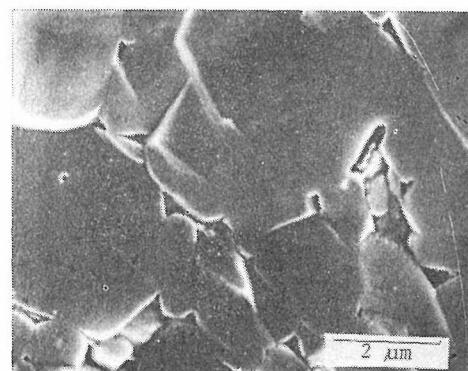


である。原料組成を補正しないと約 3% の X-相が粒界に残る計算になる¹³(A-サイアロン)。補正

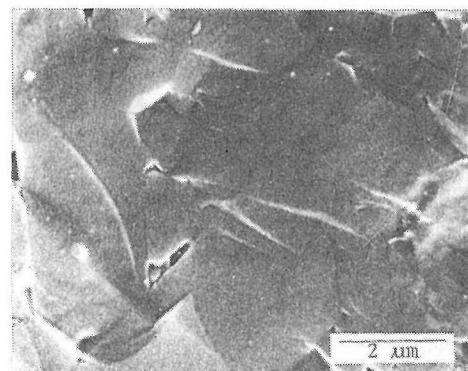
すると単相焼結体を得ることができる(B-サイアロン)。

原料粉末を直径 50 mm の黒鉛型に入れ, 200 kg /cm² の圧力下で 1750°C に 1 時間ホットプレスし, 焼結体を得た。焼結体は切断, 研磨し, 約 3.5 × 3.5 × 30–50 mm の試験片を作った。曲げ強度の測定はスパン 30 mm の三点曲げとし, クロスヘッド速度は 0.5 mm/min とした。高温での測定は窒素気流中で行なった。破面の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

図 1 は A-, B-サイアロンのエッチング後の破



(A)



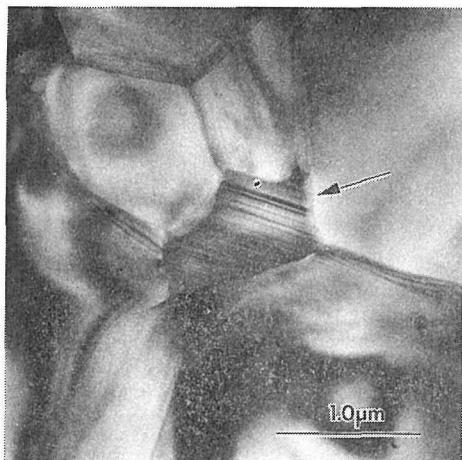
(B)

(A) A-サイアロン, (B) B-サイアロン

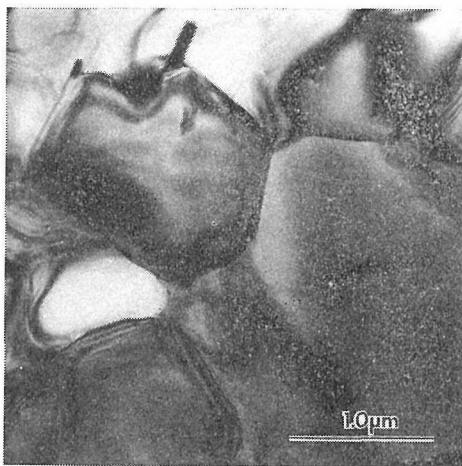
図 1 エッチング後の破面

面である。A-サイアロンでは粒界にガラス相が存在しているのに対し, B-サイアロンにはほとんど存在していないことを示している。1 MV 超高圧電子顕微鏡による微構造の観察によると図 2 のように A-サイアロンには粒子間に矢印で示した X-相が多数存在する。

二種類の β -サイアロン焼結体の曲げ強度を室

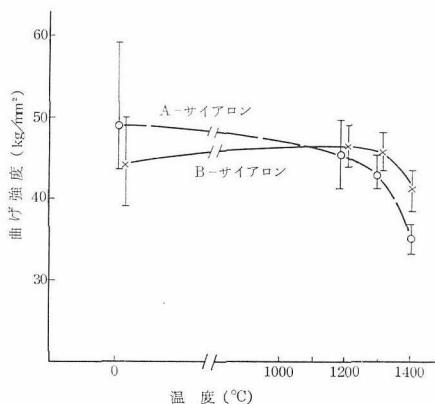


(A)



(B)

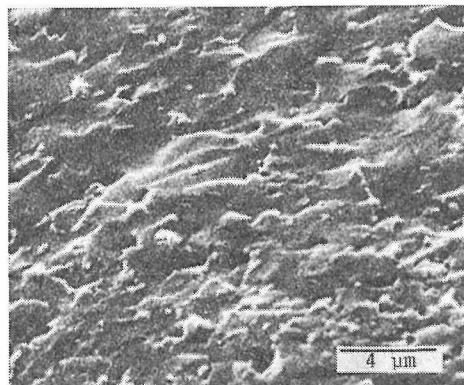
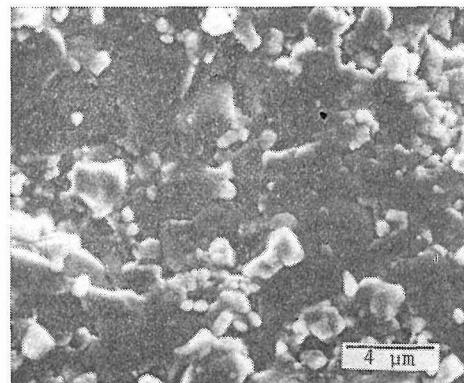
(A) A-サイアロン, (B) B-サイアロン
図2 透過電子顕微鏡による β -サイアロンの
微構造

図3 β -サイアロン焼結体の曲げ強度の温度変化

温から1400°Cまで測定した結果が図3である²⁾。A-サイアロンの強度は室温で 48 ± 10 kg/mm²である。1200°C以上では強度が低下し、1400°Cでは 37 ± 3 kg/mm²となる。B-サイアロンは室温では 44 ± 6 kg/mm²であった。1200, 1300°Cでは室温より高い値であった。1400°Cでは少し低下し、 41 ± 3 kg/mm²である。1400°Cでの強度を室温の値と比較するとA-サイアロンは77%, B-サイアロンは97%であった。

窒化けい素に焼結助剤を加えてホットプレスすると高強度焼結体を得ることができる。MgOを加えたHS-130の場合、室温強度は97 kg/mm²であるが、高温では低下し、1400°Cでは35 kg/mm²である³⁾。最も強い焼結体の得られた Y_2O_3 - Al_2O_3 添加でも室温130 kg/mm²に対し、1300°Cで90 kg/mm²とやや低下する⁴⁾。高温での強度はそれぞれ室温の36%, 69%であった。

これらの結果は β -サイアロン焼結体は窒化けい素焼結体に比べ強度の絶対値は低いが、高温で

図4 室温での β -サイアロンの破面図5 1400°Cでの β -サイアロンの破面

の強度低下の割合が低いことを示している。これはサイアロンの場合、粒界相の量を減らすことができるからで高温材料として有望である。

セラミックスの強度を決定するのは、表面および内部に存在する欠陥であることが知られている⁵⁾。欠陥部分にその大きさに応じた応力集中が起り、最大の欠陥部分からクラックの成長が起り、破壊に至る。そのため実在の材料は一般に理論強度の $1/100 \sim 1/200$ である⁶⁾。セラミックスの強度は

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi C}} \quad (2.10)$$

と表わせる⁷⁾。ここで γ はクラックの成長により生成した表面エネルギー、Eはヤング率、Cは表面の欠陥の大きさか内部の欠陥の半分である。焼結体の強度に最も影響するのは欠陥であり、組織の不均一、表面の加工傷などが原因でセラミックスはかなりの幅の強度分布を持つ。

ホットプレス β -サイアロン焼結体で見出された欠陥は、1) 表面の加工傷、2) 表面および内部に存在する大きな気孔、3) 大きな粒子(異常粒子)であった。欠陥の大きさは10~20ミクロンである。図6は大きな粒子を原点として破壊が始まった事を示している。大きな粒子は周辺より粒界相の量が多く、熱膨張の差によりしばしばクラックが発生する(図7)。

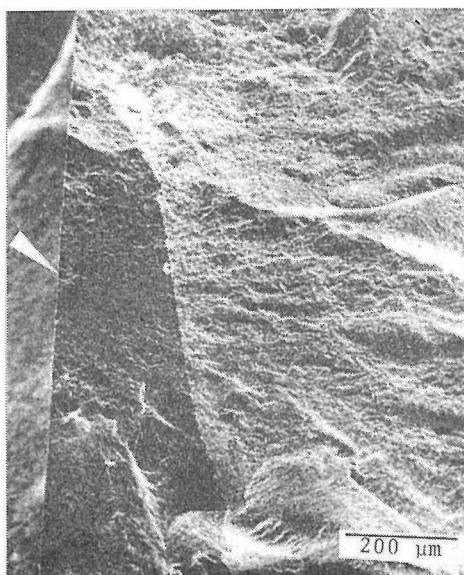


図6 大きな粒子からの破壊

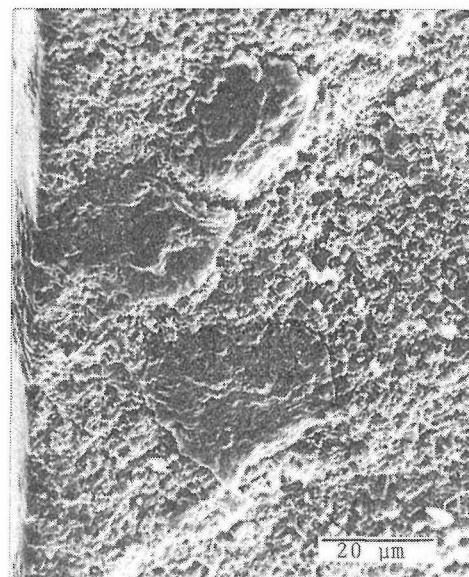
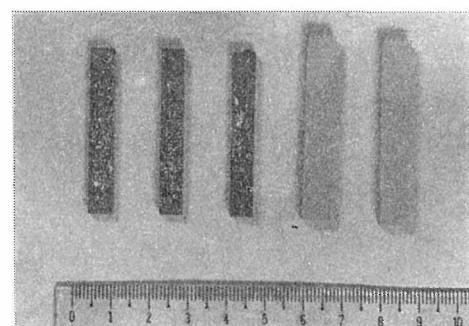


図7 異常粒子とその周辺でのクラック

β -サイアロンの平均粒径は約2-3ミクロンなので粒径の約10倍の大きさの欠陥が、強度を規定していることになる。さらに強度向上を計るには組織を均一にすることにより欠陥の大きさを小さくする必要がある。

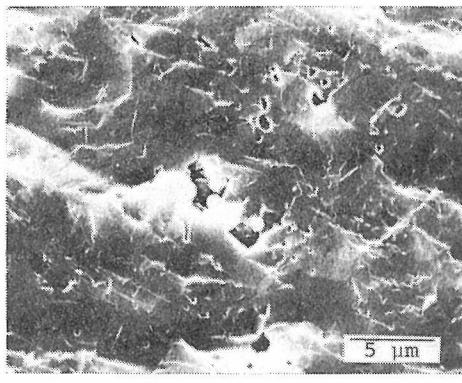
2.2.2 β -サイアロン反応焼結体

2.1.2で述べた反応焼結法⁸⁾で曲げ強度測定用の試料を作った。原料粉末約4.2gを300kg/cm²の圧力で柱状に一次成形し、ついで1.5ton/cm²のラバープレスで、約6.5×7.5×47mmの試料を得た。成形体を Si_3N_4 と SiO_2 をつめたBNルツボに入れ、1800°Cで90分加熱することにより焼結体を得た。成形体および焼結体を図8に示した。焼結体を切断、研磨し、約5.0×3.0×42mmの試料片を得た。

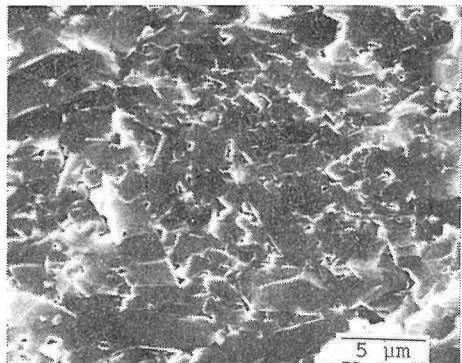
図8 反応焼結 β -サイアロンと原料成形体

試料片の曲げ強度はスパン 20 mm の三点曲げで測定した。クロスヘッド速度は 0.5 mm/min とした。高温での測定は窒素中で行なった。焼結体の強度は室温で 8 本、高温で 3 本の測定の平均とした。

まず $z=2$ の原料組成で Al_2O_3 の過剰量が異なる焼結体を作り、その強度を測定した。 $z=2$ の β -サイアロン ($\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$) に対し、1.2 (重量)% Al_2O_3 過剰の原料から得た焼結体 (β 2-1) と 2.4% からの物 (β 2-2) を得た。 β 2-1 の密度は 2.92 g/cm^3 (理論値の 93.8%), β 2-2 は 2.98 g/cm^3 (理論値の 95.8%) であった。エッチング後の破面の微構造を図 9 に示した。 β 2-1 は粒界相は少ないが密度が少し低い。 β 2-2 は密度は高いが粒界相の量が多い。二種類の焼結体の曲げ強度は図 10 に示すように β 2-1 は室温では β 2-2 より低いが 1200°C まで強度低下がないため高温では高くなっている²⁾。



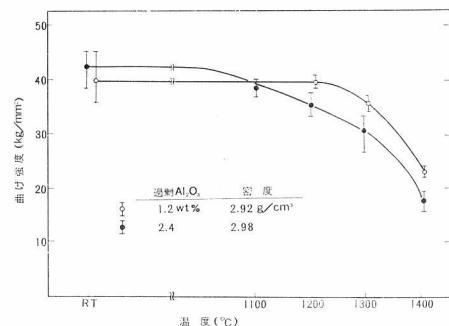
(A)



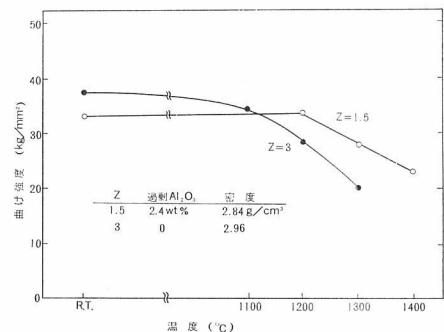
(B)

(A) β 2-1, (B) β 2-2

図 9 エッチング後の破面

図 10 $z=2$ の β -サイアロンの曲げ強度

比較のために $z=1.5$ と $z=3$ の常圧焼結体の強度を測定した。 $z=1.5$ の β -サイアロン焼結体 (β 1.5) は密度 2.84 g/cm^3 (理論値の 90.7%) であった。 $z=3$ の β -サイアロン焼結体 (β 3) は 2.96 g/cm^3 (理論値の 96.4%) であった。微構造の観察から β 3 は異常成長した粒子が多いことがわかった。強度測定の結果を図 11 に示した。 β 1.5

図 11 $z=1.5$ と $z=3$ の β -サイアロンの曲げ強度

は密度が低く、 β 3 は粒子が大きく、それぞれ β 2 より低い強度となっている。

強度測定をした焼結体の破面の例を図 12 に示した。これは β 2-1 の 1200°C と 1400°C での測定試料である。1200°C では室温と同じ粒内破壊であった。図 10 で 1200°C まで強度が低下しない結果と一致する。1400°C ではほとんど粒界破壊であり、高温強度の低下が粒界相の強度低下に起因することを示唆する。 β -サイアロンの破壊挙動を破面の観察より調べた結果が表 1 である。図 10, 11 の測定結果の温度変化とよく一致する。

破壊の開始点はホットプレス β -サイアロン焼結体と同様、1) 表面の加工傷、2) 内部の大きな気孔、3) 異常成長粒子であった。今後焼結体

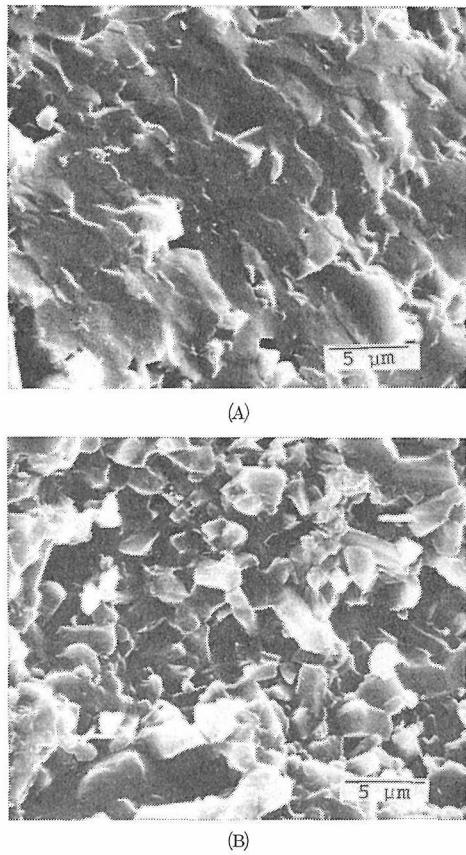


図12 β -2-1の高温での破面
(A) 1200°C, (B) 1400°C

表1 β -サイアロンの破壊挙動
(* trans; 粒内破壊, # inter; 粒界破壊)

温度 (°C)	室温	1200	1300	1400
β 2-1	trans*	trans	trans + (inter#)	(trans) + inter
α 2-2	trans	trans + (inter)	trans + (inter)	(trans) + inter
β 1.5	trans	trans	trans + inter	trans + inter
β 3	trans	trans + inter	inter	inter

の特性をさらに向上させるためには、1) 焼結体の均一性を増すことにより欠陥を小さくする、2) 密度を上げる、3) 粒界相を減らす等の方向が考えられる。

本研究で得られた反応焼結 β -サイアロンの強度を常圧焼結窒化けい素^{10)~12)} および反応焼結 β -サイアロン¹³⁾ と比較したのが図13である。本研究

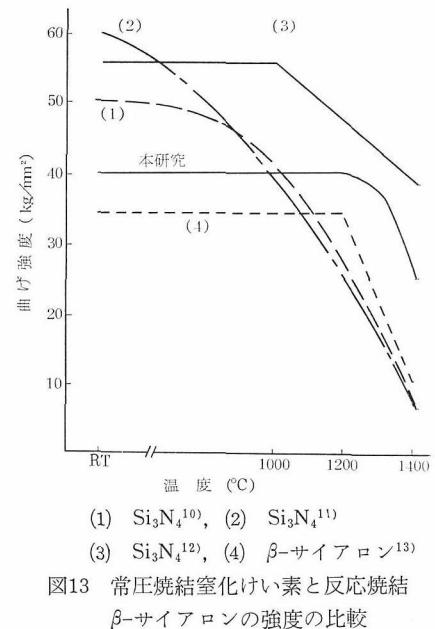


図13 常圧焼結窒化けい素と反応焼結
 β -サイアロンの強度の比較

で得た焼結体は1300°Cまでほとんど強度低下がなく、他の材料に比べ優れた特性を持つことがわかる。

β -サイアロン焼結体はガスタービン部品などの高温用機械材料以外にも、耐火材料、切削工具等への応用が検討されている¹⁴⁾。

MHD(電磁流体)発電は磁場内をKイオンを含む、高温高速の燃焼ガスが流れることにより励起される電流を取り出す、直接発電である。廃ガスを利用した蒸気タービンと組み合わせた複合発電により、現在の発電効率40%を60%まで高めることができると考えられ、世界各国で開発研究が行われている¹⁵⁾。発電機の内壁には耐アルカリ性、耐摩耗性、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れた材料が要求され、従来用いられてきた金属、セラミック

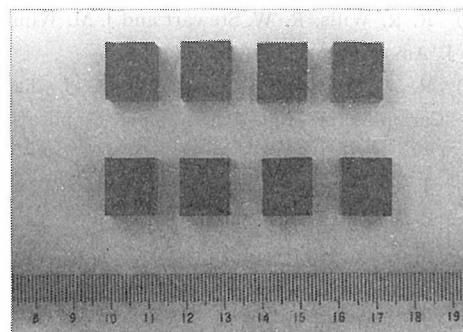


図14 MHD発電機用高温絶縁壁

スでは十分ではない。図14は本研究所で試作した反応焼結 β -サイアロン製高温絶縁壁である。電子技術総合研究所のシミュレーション機(EMST F-型)において有望な材料であることが実証されている¹⁶⁾。

参考文献

- 1) M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki, Proc. of the International symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, p. 463 (Bunken-Hukyukai, 1979).
- 2) M. Mitomo, Y. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe and H. Suzuki 烟業協会誌 88, 298 (1980).
- 3) D. W. Richerson, Am. Ceram. Soc. Bull. 52, 560 (1973).
- 4) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, J. Am. Ceram. Soc. 58, 321 (1975).
- 5) 烟業協会, “セラミックスの機械的性質” p. 33 (烟業協会 1979).
- 6) 三友謹, 機械と工具, 23, 16 (1979).
- 7) A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. A 221, 163 (1920).
- 8) M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata, J. Mater. Sci. 14, 2309 (1979).
- 9) M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsutsumi, 烟業協会誌 88, 489 (1980).
- 10) G. R. Terwilliger and F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 57, 25 (1974).
- 11) I. Oda, M. Kaneno and N. Yamamoto, Proc. NATO Adv. Study Inst., “Nitrogen Ceramics” p. 359 (Noordhoff Int. Pub., 1977).
- 12) J. T. Smith and C. L. Quackenbush, Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, p. 426 (Bunken-Hukyukai, 1979).
- 13) R. R. Wills, R. W. Stewart and J. M. Wimmer, J. Am. Ceram. Soc. 60, 64 (1977).
- 14) R. J. Lumby, B. North and A. J. Taylor, “Ceramics for High Performance Applications-II” p. 893 (1978).
- 15) T. Okuo, O. Nomura and T. Homma, “Energy and Ceramics” p. 1211 (1978).
- 16) 奥尾, 私信

2.3 酸化

高温耐熱構造材料として、使用中における品質性能の劣化は主として窒化物の本質的欠点である酸化に基づくものである。 β -サイアロンの酸化に関する系統的かつ長期にわたる研究は、現在のところほとんどなく、また酸化時間も比較的短い^{1~4)}。

当グループは Si_3N_4 -AlN-SiO₂ 系 β -サイアロン加圧焼結体($z=1\sim 4$)及び常圧焼結体($z=2$)について、純酸素気流中で、1200°C及び1300°Cの温度で24時間から720時間にわたる長期酸化を行い、酸化の機構について研究した。

図1に酸化実験のフローシート及び部分詳細図を示した。毎分 300 ml の酸素を P_2O_5 を充填したガラス管中に通し、酸素中に含まれる微量の水分を除却した後、流量計で正確に流量を制御して、炉内保護管内に導入され、所定の温度に設定された管内で試料を酸化しながら排出される。以上の方で酸化を行った後、マイクロバランスによる酸化重量増の測定、X線回析による表面酸化物の同定、SEMによる表面及び破断面の観察及びEPMAによる切断面上における不純物の濃度分布等の測定を行った。

(1) 加圧試料の作成

表1に示した調合原料を各 40 g 秤量、BN で被膜した内経 50 ϕ 中の黒鉛型に入れ、 N_2 雰囲気中で 200 kg/cm² の圧力下で 1750°C に 1 時間保持し、所定の加圧焼結体を得た。各試料の見掛け比重及び気孔率を表2に示した。各試料は 10 × 10 × 1 mm サイズに切断、研磨し、供試体とした。

(2) 実験結果及び考察

酸化による重量増を図2、3に示した。一般に酸化による重量増は放物線則に従うとされているので、横軸に (酸化時間)^{1/2} をとってプロットすると直線にのる領域が 2 分割される。これは酸化が単一な拡散機構で進行しないことを意味している。図4、5で示した Stage I と II の変節点が、1200°C 及び 1300°C のいづれの酸化温度でも 170 時間(7d) 近辺にあり、この変節点の近辺では酸化の機構が変化しているものと考えられる。一方酸化膜厚の測定結果を図6、7に示した。前記した z を添字に用いると酸化重量増では $\beta_1 > \beta_2 > \beta_3 > \beta_4$ の結果を示したが、膜厚では $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3 < \beta_4$

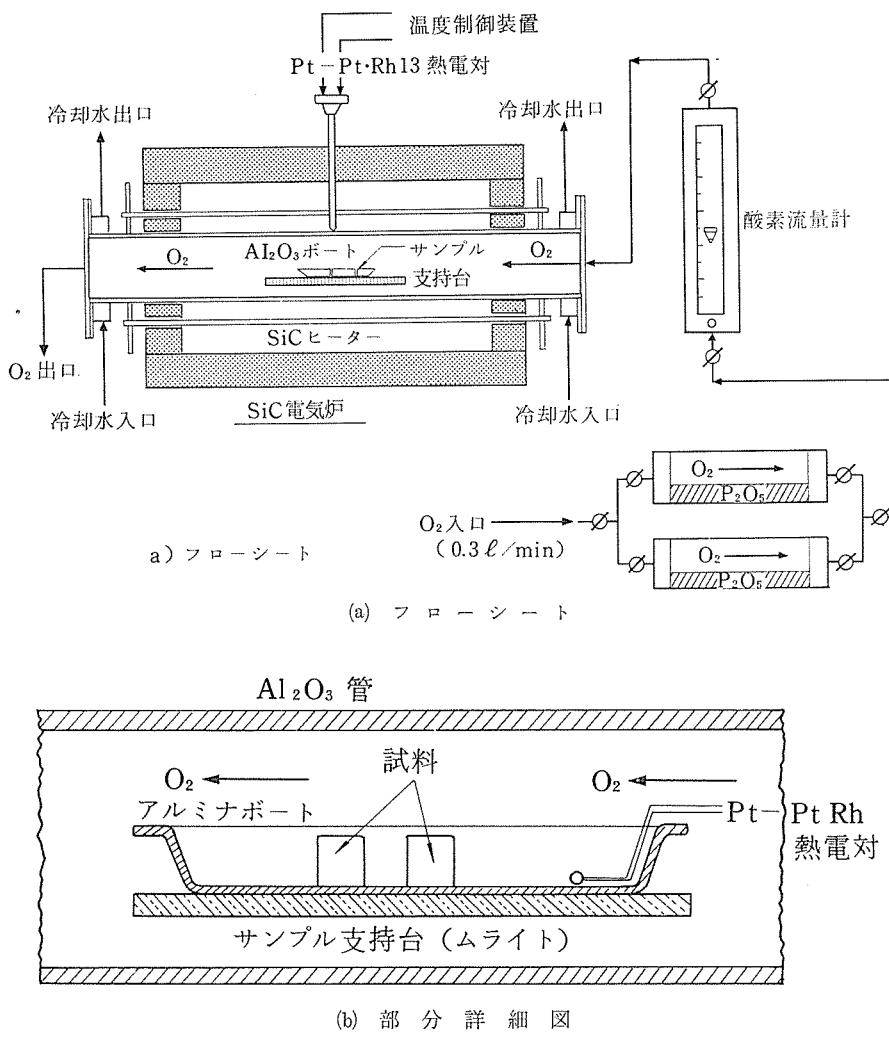


図1 酸化実験装置

表1 原料調合比率

Z	$\text{Si}_6\text{Z}\cdot\text{Al}_2\text{O}_2\cdot\text{N}_8\text{Z}$	Si_3N_4	AlN	SiO_2 (mol)
1	$\text{Si}_6\cdot\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{N}_7$	3	2	1
2	$\text{Si}_4\cdot\text{Al}_2\cdot\text{O}_2\cdot\text{N}_6$	2	4	2
3	$\text{Si}_3\cdot\text{Al}_3\cdot\text{O}_3\cdot\text{N}_5$	1	6	3
4	$\text{Si}_2\cdot\text{Al}_4\cdot\text{O}_4\cdot\text{N}_4$	0	8	4

 表2 β -サイアロン焼結体の見掛け比重及び気孔率

Z	bulk density dcal ⁹⁾ (g/cm ³)	porosity (%)
1	2.853	9.46
2	3.108	0.13
2 (R. S.)	2.980	4.24
3	3.095	—
4	3.110	—

表3 β -サイアロン焼結体の酸化反応
 $A \cdot (Si_6-Z \cdot Al_2 \cdot O_2 \cdot N_8-Z) + B \cdot O_2 = C \cdot (3 Al_2 O_3 \cdot 2 SiO_2) + D \cdot SiO_2 + E \cdot N_2$

Z	A	B	C	D	E(mol)	M. W. of sialon	Weight gain (mg/cm ² × 10 min)	thickness [μm/(mg/cm ²)]
1	12	71	2	64	42	281.5	0.572	17.48
2	12	54	4	40	36	282.4	0.459	21.79
3	12	45	6	24	30	279.3	0.421	23.75
4	12	36	8	8	24	280.2	0.374	26.74

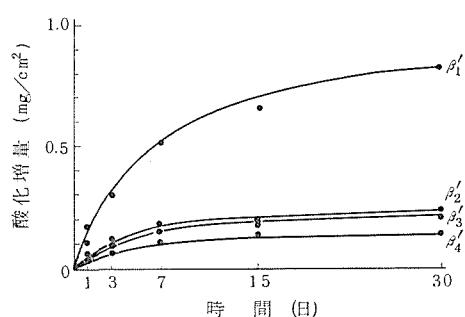


図2 酸化重増～酸化時間(1200°C酸化)

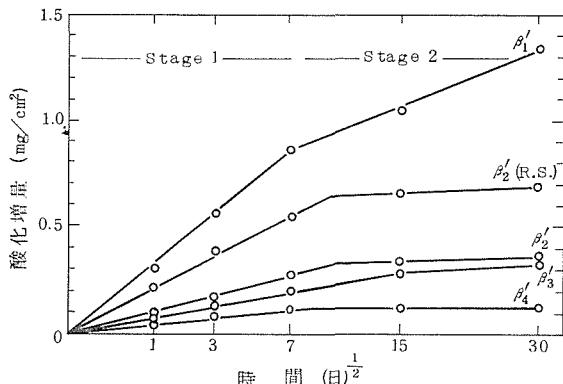
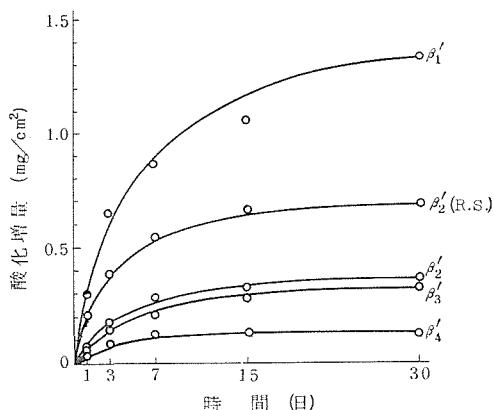
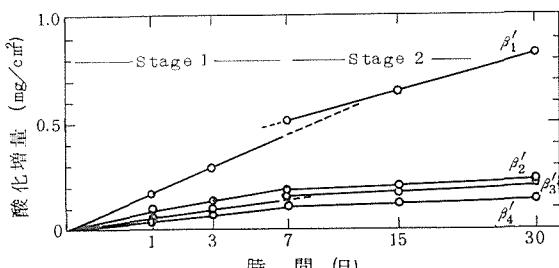
図5 酸化重量～(酸化時間)^{1/2}(1300°C酸化)

図3 酸化重量増～酸化時間(1300°C酸化)

図4 酸化重量増～(酸化時間)^{1/2}(1200°C酸化)

の結果を示し、酸化膜としては β_1 が最も緻密であり β_2 , β_3 , β_4 に行くに従って酸化膜は次第にポーラスなものになると観察される。従来 β -サイアロンの耐酸化性は $\beta_1 \rightarrow \beta_4$ になるに従って良好という概念があったが、これは本実験結果で観察される限り、反対である。図8に1300°C, 720時間(30d)酸化時の β_1 ～ β_4 のSEMによる破断面の観察結果を示した。図からも観察される如く、 β_1 が最も緻密であり $\beta_2 \rightarrow \beta_4$ になるに従ってポーラスになっている。さらにこの破断面を研磨し、光学顕微鏡で観察すると、 β_1 では2～15μm程度の気泡群が散見されるち密なガラス相からなり、 β_2 では10～15μm程度の気泡群を含む、比較的ち密な層を形成しているが、 $\beta_3 \rightarrow \beta_4$ になるに従って酸化膜は次第にポーラスになり、ガラス相は減少し、微細な結晶群の集合層へと変化している。図9に酸化生成物(ムライト及びクリストバライド)のX線回析ピークの比較強度と酸化時間、温度についての結果を示した。1200°Cの酸化では未反応の β - Si_3N_4 を若干含む β_1' は酸化時間が増加するに従って、クリストバライドの生成量が急速に増加するが、 β - Si_3N_4 を含まない単相の β_3 , β_4 になるに従って、クリストバライドの

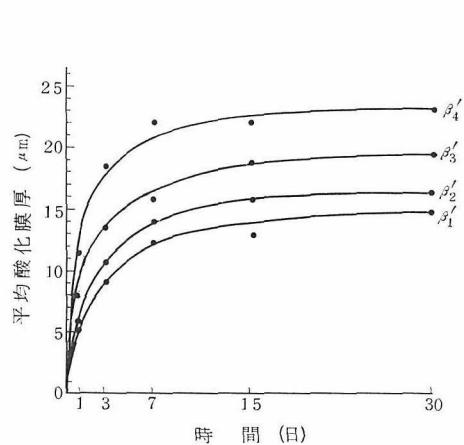


図6 平均酸化膜厚(μm)～酸化時間(1200°C酸化)

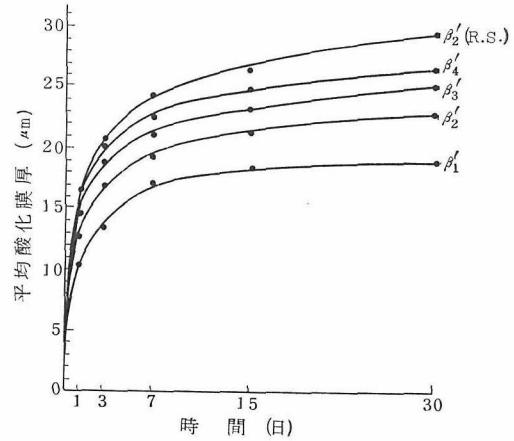


図7 平均酸化膜厚(μm)～酸化時間(1300°C酸化)

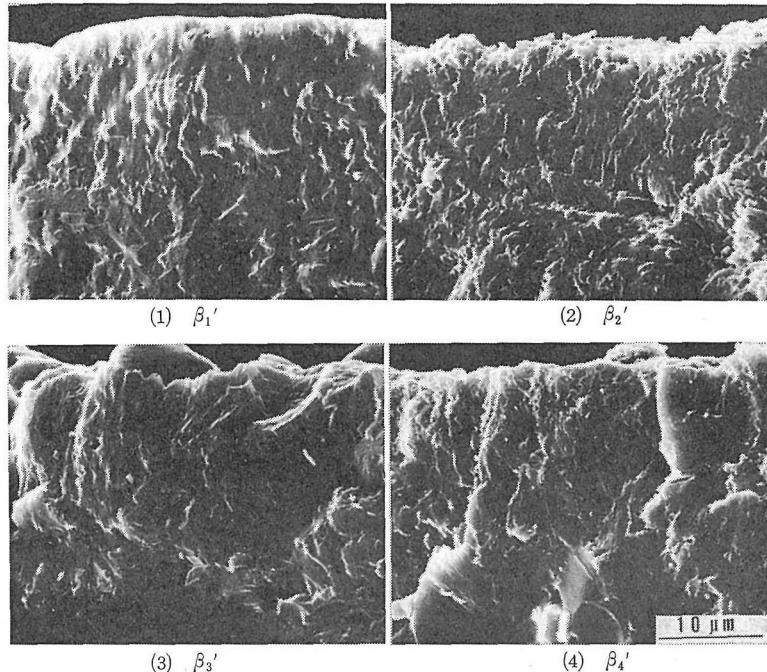
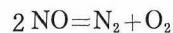
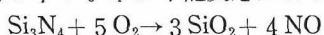


図8 SEM による酸化膜破断面 (z=1~4), 1300°C で30日間酸化試料

生成量は減少し、主としてムライトが主成分になる傾向がある。 β_1 のクリストバライトの挙動は、2.2 窒化けい素焼結体の酸化($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)時のクリストバライトの挙動と同じ傾向を示し、酸化時間が72時間(3d)近辺までは急速にクリストバライトのX線強度は増加し、以後170時間(7d)近辺迄減少後再び増加の傾向をたどる。1300°C酸化時でも同じ挙動を示す。これは酸化初期に供試体表面あるいは内部に存在する未

反応の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ が下記反応によって⁵⁾



SiO_2 が生成し、クリストバライトになる。一方焼結体粒界層に存在する不純物は酸化膜に移動し、クリストバライトの一部はシリケートガラスになる。クリストバライトの生成速度に対して、不純物の酸化膜への集積によるシリケートガラス化の速度が170時間(7d)近辺で最大となり、酸

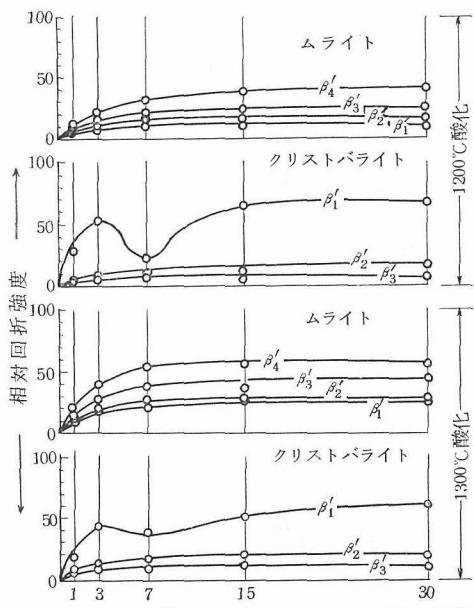
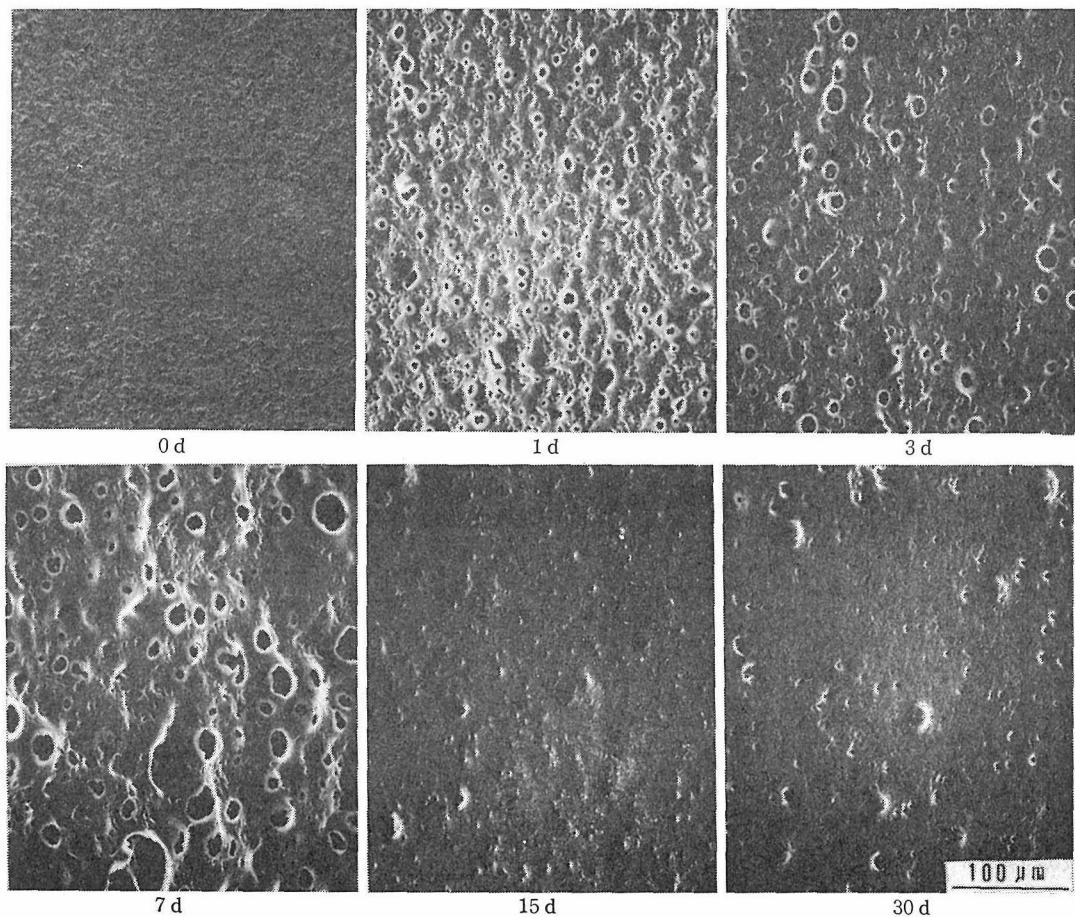
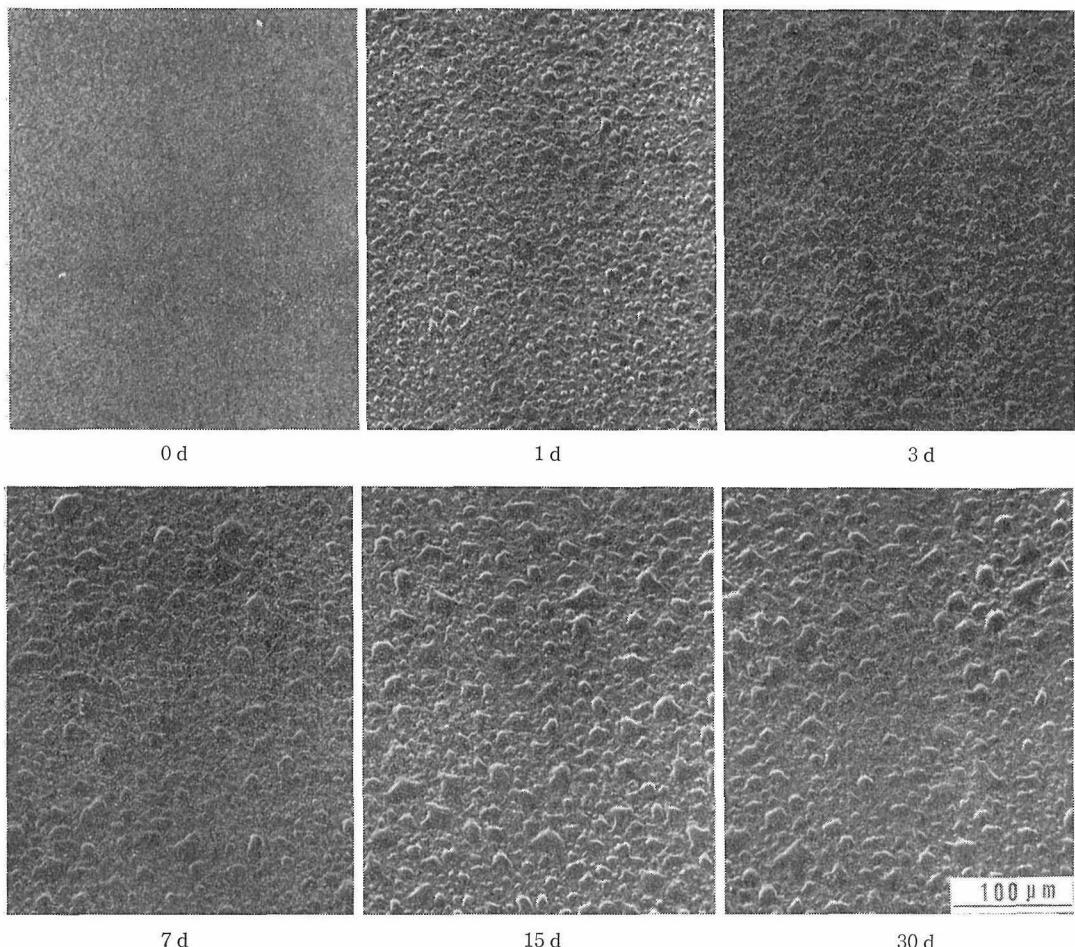


図9 ムライト及びクリストバライトのX線回折強度

化時間が更に増加すると、クリストバライトに対するシリケートガラスの相対量が減少することを意味している。一方 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系におけるムライトの生成温度⁶⁾ から推定した場合、1200°Cの酸化温度で試料表面にムライトが生成する事実は、焼結体粒界層に存在する不純物の酸化膜への集積、その影響による反応生成温度の低下によってムライトが生成すると考えられる。表3のサイアロンの酸化反応式(3)からも明らかな如く、 β_1 から β_4 になるに従ってムライトの生成量は増加するが、クリストバライトは減少する。特に β_4 のX線回折結果ではクリストバライトの存在は認められなかった。

酸化による試料表面の酸化膜表面形状の変化の一例を図10、11に示した。酸化による重量増で前述した変節点が170時間(7d)近辺であることを示したが、図9の表面形状を観察すると、24時間

図10 β_2 (常圧焼結) 試料の酸化膜の表面のSEM観察写真 (1300°C酸化)

図11 β_3 試料の酸化膜の表面写真 (1300°C酸化)

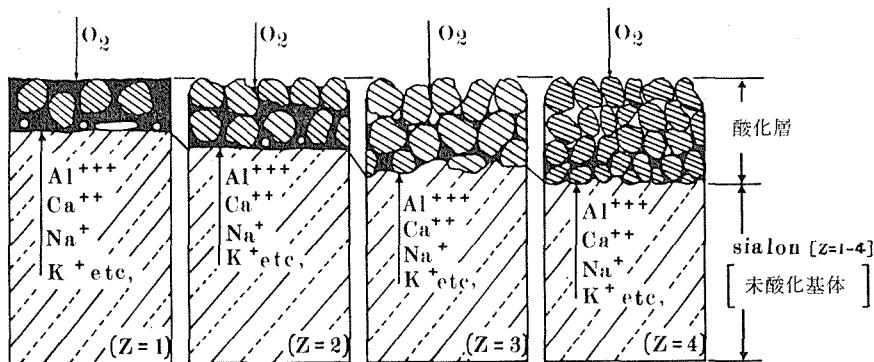
(1 d) から 170 時間 (7 d) に至る酸化では、表面に無数のピットが散見される。これは酸化反応で生成した N_2 及び NO ガスが主としてクリストバライト、ムライト及びシリケートガラスからなる酸化膜内で気泡となり、表面に放出されたためのピットである。酸化の進行と共にピットは減少するが、ピットの孔径は増大の傾向にある。このピットを通じて、試料の表面酸化と同時に、焼結体内部の気孔内表面酸化が進行する。(図4, 5 の Stage I) 170 時間 (7 d) 以後、酸化膜表面のピットは急速に減少し、わづかにピンホールのようなものが散見される比較的平滑な面になる。この傾向は β_1 及び β_2 (常圧焼結 β_2 を含む) に共通して観察され、 β_3 から β_4 になるにしたがってこの現象は消失する。以上種々と測定、観察した結果を図12に酸化模式図として示した。

(3) 今後に残された問題

実用上の見地から考察すると、水蒸気の分圧制御による酸化挙動の研究が今後に残された大きな課題であり、早急に解明の必要があると考える。

参考文献

- 1) S. C. Singhal F. F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 60, 190-91, (1977).
- 2) J. Schlichting, "Nitrogen Ceramics", editecd by F. L. Riley, Nordhoff-Leyden (1977).
- 3) M. H. Leueis and P. Barnand, J. Mater. Sci., 15, 443-48, (1980).
- 4) R. W. Davidge, A. G. Evans, D. Gilling and P. R. Wilyman, Proc. of the Fifth Symposium on Special Ceramics, 329-42, (1970).
- 5) Sin-Shong Lin, J. Am. Ceram. Soc., 58, 160 (1975).



1) 酸化重量増 (mg/cm ²)	β_1	>	β_2	>	β_3	>	β_4
2) 平均酸化膜厚 (μm)	β_1	<	β_2	<	β_3	<	β_4
3) 酸化生成物	mullite	<	mullite	<	mullite	<	mullite
	cristobalite	>	cristobalite	>	cristobalite	>	N.D.
4) 酸化反応	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{SiO}_2 + 2 \text{N}_2$	$3/2 \text{O}_2 + 2 \text{N}^3 \rightarrow 30^2 + \text{N}_2$					
	$2 \text{SiO}_2 + 6 \text{Al}^{+++} + 30^2 \rightarrow 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$						
5) 気泡サイズ (μm)	2 - 15		10 - 15		porous		more porous

図12 β -サイアロン加圧焼結体の酸化模式図

- 6) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. M. McMurtrie, "Phase Diagram for Ceramists" edited by M. K. Reser, Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, OH, (1964).

2.4 β -サイアロン等の熱伝導特性

熱伝導率は被測定試料の純度に敏感である。 β -サイアロンの熱伝導特性を調べる為、比較的純度の高い(99.9%以上Si)けい素粉末を窒化、アルミナ質ボールミルで粉碎して、Si:58.7, N:

38.8, O:0.38 および Al_2O_3 ; 0.3wt%の組成を有する窒化けい素粉末を調製した。この粉末と東芝から購入した AlN 粉末 (Al:65.1, N:30.9, Si:0.1, O:1.98, Fe:0.2 wt%) ならびに高純度 Al_2O_3 (99.9% 以上 Al_2O_3) を用いて表1の様な組成で加圧焼結により1750°Cで焼結体を調製した。固溶化が完全ではなく、特に 25A, 30A, S1, S2 には調合した Si_3N_4 の10~20%が β - Si_3N_4 として残存していたが、これらをそのまま測定試料とした。

表1 加圧焼結組成と焼結試料の特徴

試 料	組 成 (mol %)				密 度*	X線で確認された鉱物**
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	MgO		
5M	84.6	—	—	15.4	3.18	β -SN, MgSiN_2 , Ng_2SiO_4
25A	68.6	—	31.4	—	3.09	β' -SN, β -SN, X
30A	63.0	—	37.0	—	3.08	β' -SN, β -SN, X
S 1	75.0	12.5	12.5	—	2.93	β' -SN, β -SN
S 2	50.0	25.0	25.0	—	3.12	β' -SN, β -SN
S 3	33.3	33.3	33.3	—	3.09	β' -SN
S 4	20.0	40.0	40.0	—	3.05	β' -SN, X

* S1を除き気孔率は1%以下、S1は約5%

** β -SN, β' -SN, X はそれぞれ β - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 系固溶体, Si-Al-O-N 系に現われるムライト様化合物にそれぞれ対応

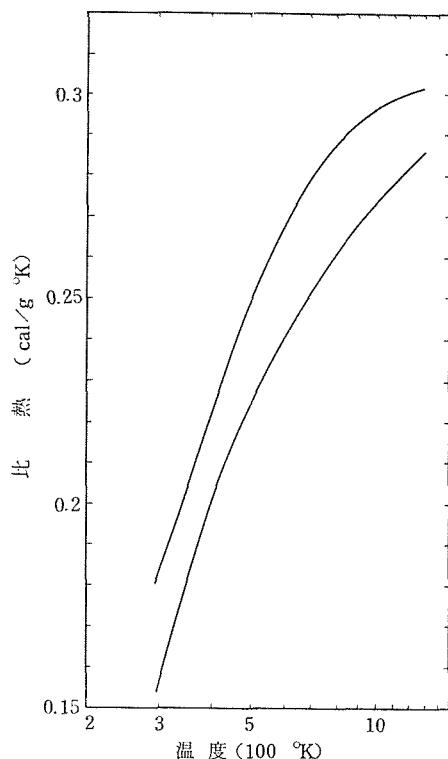


図1 比熱の測定結果、表1の他の試料の値は
S4と5Mの中間に位置する

レーザーフラッシュ法¹⁾により、比熱と熱拡散率を求め両者の積に密度を乗じて熱伝導率を算出した。結果を図1～図3に示す^{5), 6)}。

Si_3N_4 の熱伝導率については、平井らによるCVD法による Si_3N_4 厚膜に関するもの⁷⁾、MgOを添加した焼結体および β -サイアロンに関するものが報告されているが^{8), 9)}、本実験で得られた5Mに関する室温近傍の値は、CVD厚膜のそれより大きく、Langeによって報告されたMgO添加による焼結体より大きい。焼結物の純度、特に焼結体を構成する Si_3N_4 粒子中への不純物の固溶と関係するのかも知れない。平井らのCVD厚膜は α - Si_3N_4 を主としているので、このためかも知れないし、他の理由によるのかも知れない。

β -サイアロンに関する結果はLangeらの結果⁸⁾とほぼ同様なものであった。 β -サイアロンの熱伝導率はAlおよびOの固溶量の増大と共に急速に低下する。図3に示した曲線Xは、いわゆる主としてX相からなる焼結物である。ガラスと共に通する正の勾配が認められる。X相の構造¹⁰⁾の乱れと関連しているものと考えている。 β -サイア

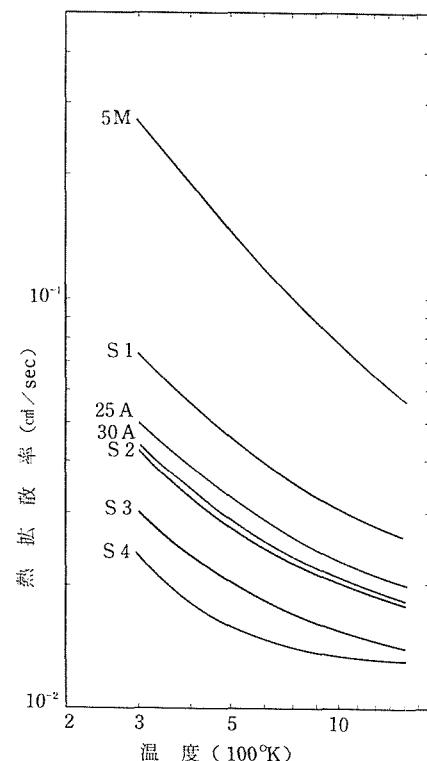


図2 热拡散率の測定結果

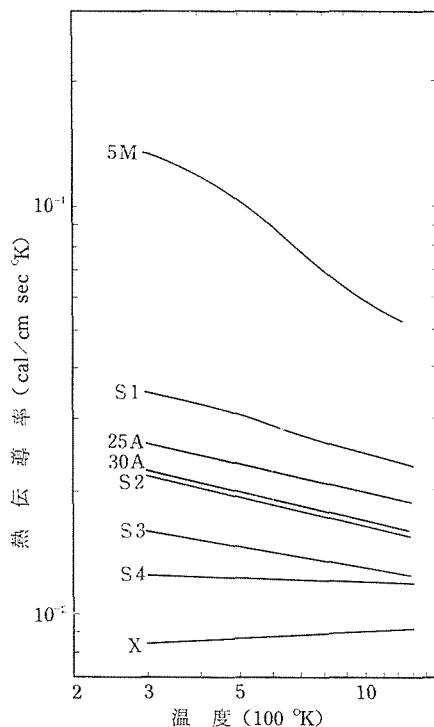


図3 热伝導率の計算結果

ロンで高強度なものは得られていないが、断熱性が要求される個別への利用には、この材質が適しているのかも知れない。

参考文献

- 1) Y. Takahashi and M. Murabayashi, J. Nucl. Sci. Technol., 12 [3] 133 (1975).
- 2) K. H. Jack, Trans. Brit. ceram. Soc., 72 [8] 376 (1973).
- 3) L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc. 58 [7-8] 346 (1975).
- 4) 猪股吉三, 小野晃, 長谷川安利, 矢島祥行, 烹業協会誌 87 [7] 371 (1979).
- 5) M. Kuriyama, Y. Inomata, T. Kijima and Y. Hasegawa, Am. Ceram. Soc. Bull., 57 [12] 1119 (1978).
- 6) Y. Inomata, "Energy and Ceramics" edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam, 1980.
- 7) T. Hirai, S. Hayashi and K. Niihara, Am. Ceram. Soc. Bull., 57 [12] 1126 (1978).
- 8) F. F. Lange, H. J. Siebeneck and D. P. H. Hasselman, J. Am. Ceram. Soc., 59 [9-10] 454 (1976).
- 9) R. R. Wills, R. W. Stewart and J. M. Wimmer, Am. Ceram. Soc. Bull., 56 [2] 194 (1977).
- 10) 岡村富士夫, 井上善三郎, 無機材質研究所報告, 第24号, p. 86 (1980).

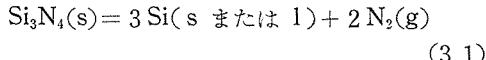
3. 窒化けい素焼結体

この章では、窒化けい素を主成分とする系のガス圧焼結法と衝撃圧縮による市販窒化けい素粉末の予備的な焼結実験の結果、代表的試料の高温クリープおよび酸化特性等を中心に、この特別研究で得られた結果について述べる。

3.1 窒化けい素の焼結

3.1.1 ガス圧焼結法

窒化けい素は高温でけい素と窒素ガスに解離する、



一気圧の窒素下での分解温度は、約1900°Cである。通常の焼結温度である1700°C¹⁾においても、熱力学データ²⁾から算出した窒素圧は 1.4×10^{-1} （気圧）である。

SiC, AlN は Si_3N_4 と同様、非酸化物で難焼結性物質とされている。SiC, AlN の焼結温度は約2000°C³⁾、1800°C⁴⁾でその温度での解離圧はそれぞれ 1.2×10^{-4} 、 4.4×10^{-3} （気圧）と Si_3N_4 の場合に比べ低い。 SiC , AlN , Si_3N_4 の一気圧下での熱分解温度（ T_0 , °K）はそれぞれ3123⁵⁾、2790⁶⁾、2150²⁾である。これらの物質の焼結温度と解離圧の関係を知るために、 T/T_0 と解離圧の関係を示したのが図1である。図中にX印で示したのがそれぞれの物質の焼結温度に相当する。 Si_3N_4 は SiC , AlN に比べ熱分解温度に近い温度でなければ焼結しないことがわかる。

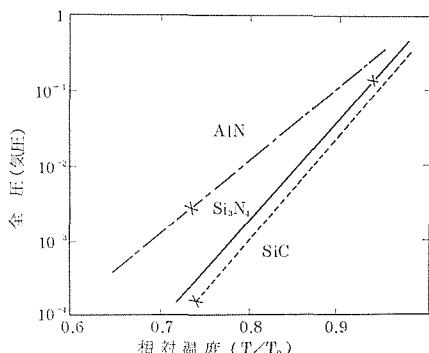


図1 解離圧と相対温度（ T/T_0 ）の関係

高温で焼結する程、物質移動速度は早くなるはずであるが、 Si_3N_4 の熱分解に伴なう表面からの気孔の成長もともない、ある温度以上ではかえって焼結体の密度が低下する¹⁾。そこで高圧窒素下で焼結することにより熱分解を抑え、より高温で焼結しうるガス圧焼結法^{6), 7)}を開発した。本法で任意の形状で高密度の焼結体を製造しうる。また従来のホットプレス法、常圧焼結法より高温で焼結しうるので、高温特性の優れた窒化けい素焼結体が得られる可能性がある。本法はアメリカにおける高温用セラミックスガスターピンの材料開発計画⁸⁾に利用されている。また他の方法と組み合わせた新しい焼結法の開発に寄与している⁹⁾。

Si_3N_4 と平衡な窒素圧以上で加熱しても温度分布に起因する Si 蒸気の拡散により、重量減少が観察される。ガス圧焼結法で焼結可能な温度窒素圧は熱力学計算および焼結条件により決定される。図2の斜線部分が焼結可能な領域を示す。焼

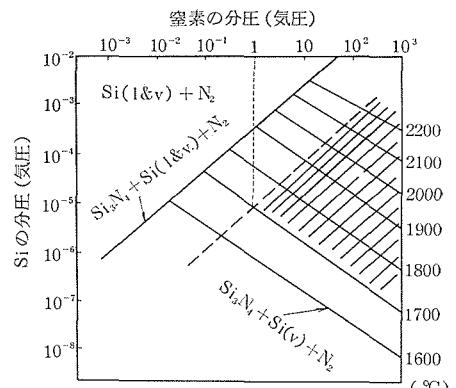


図2 ガス圧焼結が可能な領域（斜線部分）

結に必要な最低の窒素圧は右上りの点線で示される温度依存性を持つ。この図から1800°Cでは3.2気圧、1900°Cでは10気圧、2000°Cでは29気圧、2100°Cでは73気圧以上の窒素圧が必要な事がわかる。

3.1.1.a. MgO 添加の場合¹⁰⁾

窒化けい素粉末に5(重量)%のMgOを加え、密度 2.18 g/cm^3 （理論値の68.3%）の成形体を

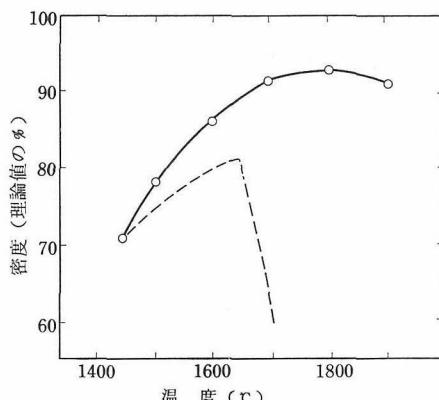


図3 ガス圧焼結（実線）と常圧焼結（点線）の比較

作った。成形体をBNで内張りした黒鉛ルツボに入れ、10気圧の窒素下で1450~1900°Cに30分加熱した。比較のために一気圧下においても実験した。結果を図3に示した。

焼結は液相焼結⁷⁾であり、再配列過程、溶解析出過程により緻密化が進行する。ホットプレスの場合と同様液相は粒界に残り、冷却後はガラス相となる。MgOを添加した場合、他の酸化物添加の場合と異なりMgOの蒸発も焼結に影響を及ぼす¹¹⁾。

3.1.1.b. Ln_2O_3 添加の場合

ランタニド金属の酸化物(Ln_2O_3)の代表として、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 を用いた。5%の酸化物を加え、20気圧の窒素下で1900°Cに一時間加熱した。結果を表1に示した。酸化物は Si_3N_4 、その表面の酸化層(SiO_2)と反応し、 $\text{Ln}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ または LnSiO_2N に近い組成の液相を作る。液相は物質移動を促進し(液相焼結)、焼結に寄与した後さらに Si_3N_4 と反応し、 $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3$ または $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3$ となり高耐火性物質として析出

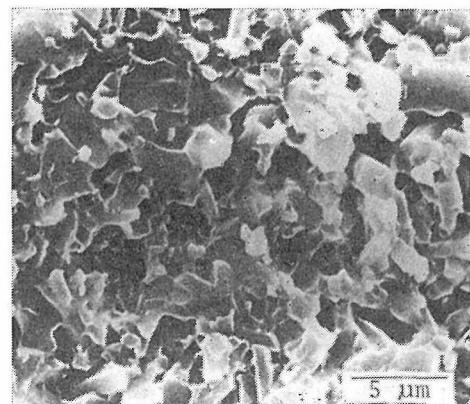


図4 CeO_2 を添加して得た窒化けい素焼結体の破面

する。そのため粒界の液相の量は減少し、 MgO の場合に比べて、焼結体の特性向上が可能である¹²⁾。 CeO_2 を添加して得た焼結体の破面を図4に示した。平均粒径は3ミクロン以下であり、顕著な粒成長は見られない。

3.1.1.c. Al_2O_3 -AlN 添加の場合

酸化物添加のみでは粒界にガラス相が残留するため、高温特性低下を防ぐことができない。焼結後粒内に固溶する非酸化物(主に窒化物)も同時に加え、粒界相を消失させれば高温特性は向上するはずである。 Al_2O_3 -AlN添加の場合、固溶により β -サイアロンが生成する。 β -サイアロンの反応焼結では $z = 2$ 以上であれば常圧でも焼結可能である¹³⁾。しかし、固溶量が少ない場合は高密度まで焼結しない。20気圧の窒素下で1900°Cに1時間焼結した結果をホットプレス法、常圧焼結法の結果と比較すると表2のようになる。反応は $z = 1$ の β -サイアロンの生成反応である。



Prochazka等¹⁴⁾は BeSiN_2 と SiO_2 添加の系

表1 Ln_2O_3 添加による焼結の結果

焼結助剤(5%)	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3
中間相	$\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and/or LaSiO_2N	$\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ and/or CeSiO_2N	$\text{Sm}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$
粒界相	$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$	$2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$	$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3$
縮 収 縮 (%)	13.6	14.7	12.9
密 度 (g/cc)	2.87	2.98	2.80

表2 ホットプレス法, 常圧焼結法と本法の比較

方 法	条 件	密 度 (g/cc)	気 孔 (%)
ホットプレス法	1750°C for 1 hr under 200 kg/cm ²	3.10	1.6
常圧焼結法	1800°C for 1 hr	1.99	36.8
本 法	1900°C for 1 hr	2.99	5.1

において単相焼結体の製造をめざしている。

3.1.1.d. 無添加の場合

無添加の窒化けい素成形体 (GTE 社 SN 502 粉末を使用) を50気圧の窒素下で2000°Cに30分加熱した。Siの窒化で得られた平均粒径1ミクロン以上の窒化けい素は全く収縮しなかった。しかし、シルバニア社製の細かい高純度粉末は7~9%の収縮を示した。焼結体の破面を図5に示す。

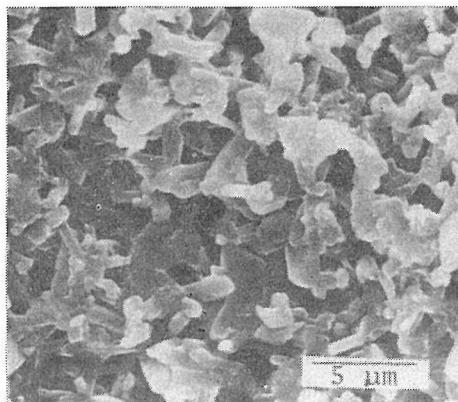


図5 無添加で得た窒化けい素焼結体の破面

粒子は $\alpha \rightarrow \beta$ への相変化と同時に粒成長を起しており、焼結に必要な駆動力は十分であると考えられる。さらに高温、高圧下では無添加で高密度焼結体が得られる可能性がある。

3.1.1.e. 添加物と焼結条件の関係

ガス圧焼結の結果を焼結助剤の種類と焼結条件の関係としてまとめると図6のようになる。低温では酸化物のみであり、1900°C、10気圧以上では酸化物+非酸化物でも有効である。図中、斜線およびx印で示したのは本研究で行なった実験を示す。

ホットプレス法および常圧焼結法では一気圧の窒素下なので酸化物添加が主となる。高温、高圧ではすでに述べたように粒界を制御して高温特性

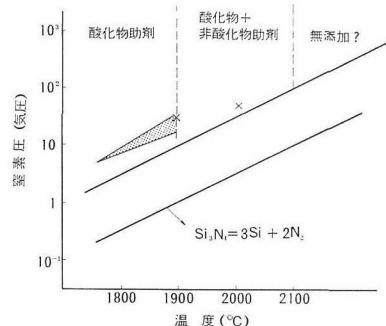


図6 ガス圧焼結における焼結助剤と焼結条件の関係

の優れた焼結体が得られる可能性がある。ガス圧焼結法は複雑形状で高温強度の大きい焼結体の得られる方法として高温静水圧法 (H. I. P.) と並んで重要であり、粒界の制御に着目した研究を続ける必要がある。

3.1.2 衝撃圧縮法

窒化けい素が無添加で固まるかどうか検討するため、AME 社高純度級粉末を用い、衝撃圧縮を用いて焼結の可能性を調べた。方法は図7に示すように爆薬を利用して急激な圧縮を試料に加えるものであり、ダイヤモンドの粉末合成¹⁵⁾等に利用

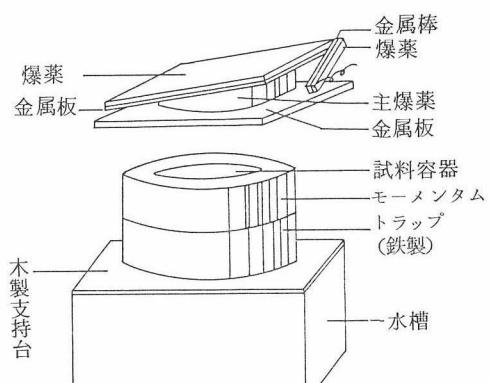


図7 衝撃圧縮装置

されている。

試料に加えられる圧力は400キロバールで、加圧時間は 2.3×10^{-6} 秒である。衝撃圧縮により粉末は緻密化し、密度は約 2.95 g/cm^3 （理論値の92%）であった。試料の研磨面を図8に示した。黒点は残留気孔である。破面（図9）から、粒径0.5ミクロン以下の微細な粒子からなっていることがわかる¹⁶⁾。

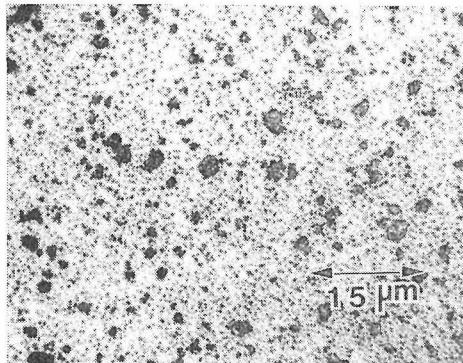


図8 衝撃圧縮で緻密化した窒化けい素

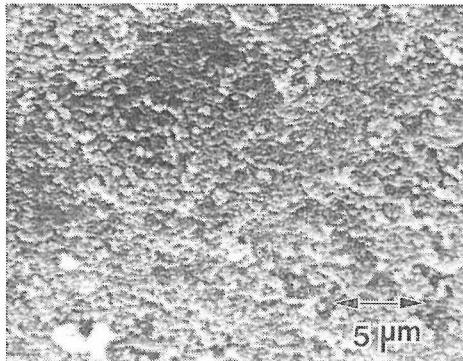


図9 紹密化した窒化けい素の破面

荷重100gにおいて測定した微少硬度は 1900 kg/mm^2 であった。これは La_2O_3 を加えてホットプレスで得た窒化けい素焼結体の $1500\sim1700 \text{ kg/mm}^2$ より大きかった。

出発原料は α -形 Si_3N_4 が71%と主であった。衝撃圧縮後、完全に β -形に変化していた。一般に $\alpha\rightarrow\beta$ の変化は液相の存在下で、焼結と並行して進行する^{17), 18)}。衝撃圧縮の場合、液相が存在しなくとも急激な相変化が起ることを示している。

参考文献

- 1) G. R. Terwilliger and F. F. Lange, *J. Mater. Sci.* 10, 1169 (1975).

- 2) JANAF Thermochemical Tables, U. S. Department of Commerce (1971).
- 3) S. Prochazka, "Ceramics for High Performance Applications-II" p. 239 (Brook Hill Pub., 1974).
- 4) K. Komeya and H. Inoue, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 70, 107 (1971).
- 5) W. F. Knippembeng, *Phil. Res. Rep.* 18, 161 (1963).
- 6) M. Mitomo, M. Tsutsumi, E. Bannai and T. Tanaka, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55, 313 (1976).
- 7) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.* 11, 1103 (1976).
- 8) G. E. Gazza, "Proc. D. O. E. Highway Vehicle Systems Contractors' Co-ordination Meeting", (Oct. 1978).
- 9) J. A. Mangels and G. J. Tennenhouse, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59, 1216 (1980).
- 10) M. Mitomo, "Proc. of the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics" p. 539 (Bunken-Hukyukai, 1979).
- 11) A. Giachello 他, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 59, 1212 (1980).
- 12) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, *J. Am. Ceram. Soc.* 58, 323 (1975).
- 13) M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsutsumi, *窯協誌* 88, 489 (1980).
- 14) S. Prochazka and C. Greskovich, "Proc. of the International Symposium on Factors in Densification and Sintering of oxide and Non-oxide Ceramics." p. 489 (Bunken-Hukyukai, 1979).
- 15) N. Setaka and Y. Sekikawa, *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 238 (1980).
- 16) M. Mitomo and N. Setaka, *J. Mater. Sci.* 16, 851 (1981).
- 17) L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers and R. J. Brook, *ibid.* 13, 341 (1978).

3.2 高温曲げ強度およびクリープ特性

窒化ケイ素(Si_3N_4)焼結体は高い強度を持つことが特徴である。現在報告されている中では、A. TsugeとK. Nishida¹⁹⁾らによる Y_2O_3 と Al_2O_3 を助剤とした Si_3N_4 焼結体が強度が最も高い。これは粒界に存在する Y_2O_3 を $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ に結晶化されたもので、室温で $1100\sim1200 \text{ MPa}$ 、 1200°C で 1050 MPa の強度をもつと報告されている。一方 MgO 等を加えて加圧焼結し

た Si_3N_4 では室温で 1000 MPa, 1200°C で 800 MPa 前後の強度を得ることができる²⁾。また, Si_3N_4 焼結体の破壊靭性値も他のセラミックスより大きい。上記の Y_2O_3 , Al_2O_3 を添加した Si_3N_4 で K_{IC} が約 5.6 MN/m^{3/2} と測定された³⁾。この値は Al_2O_3 の K_{IC} の約 1.5 倍, SiC 焼結体の 2~3 倍である。しかしながら, 反応焼結体を除いて, Si_3N_4 焼結体は高温で強度が低下する欠点を持つ。 Si_3N_4 焼結体の高温における強度の低下は 1200°C 以上で顕著である²⁾。

Si_3N_4 焼結体の高温強度の低下は粒界に存在する酸化物が原因する。現在, Si_3N_4 の焼結には Y_2O_3 , Al_2O_3 あるいは MgO などの酸化物を焼結助剤に加えているが, これらは粒界に第 2 相として残存し, 高温で弱化するのである。一方, 反応焼結した Si_3N_4 では粒が直接に結合するから, 高温で強度が低下しない。しかし, 反応焼結 Si_3N_4 は気孔を組織内に残すので高強度が得られず, 室温強度が 200 MPa 前後である³⁾。

Si_3N_4 の高温クリープに関しては多くの研究者が検討しているが, 総じて高温の耐クリープ特性は良いとは言えない。1400°C 前後では 150 MPa の応力下でクリープ速度は 10^{-3} hr^{-1} の桁で, B と C で焼結した SiC の 10~50 倍のクリープを示す。 Si_3N_4 焼結体の高温クリープが大きい事は強度の場合と同様に粒界の酸化物相に原因すると考えられ, 粒界の塑性によって説明されている⁴⁾。

セラミックスのクリープ特性は強度, 疲労と併わせて重要な機械的性質である。本研究では現在最も高い強度が得られる Y_2O_3 と Al_2O_3 添加 Si_3N_4 焼結体の高温クリープと強度を検討した。参考のために, MgO を添加した Si_3N_4 加圧焼結体についても検討し比較した。

試料 Y_2O_3 と Al_2O_3 添加 Si_3N_4 焼結体は東芝⁵⁾から購入したもので作製方法等は文献 1) に述べられている。これを $3 \times 4 \times 40$ mm の棒に切り出して #600 のダイヤモンドホイールで表面を研削した。 MgO 添加 Si_3N_4 は 5 % の MgO を AME 製 Si_3N_4 粉末に加え, 1700°C 30 分, 20 MPa で加圧焼結させたもので, 同様の大きさの試料に切り出した。前者を試料 No. 1, 後者を No. 2 とする。

強度とクリープの測定 強度とクリープの測定は, 6-2 と 6-3 節で述べる装置を用いた。強度は

30 mm 支点の 3 点曲げ試験より求めた。この場合, 支点の歪は強度に影響を及ぼすから, 支点は稜が 1 R の SiC 製の棒で, 黒鉛治具に取付けて試験をした。

クリープは支点間が外側 30 mm と内側 10 mm の 4 点曲げ試験法で行ない, 試片の最大引張を受ける面の応力と歪の関係を求めた。すなわち, 試片の高さ h , 巾 w , 支点の外側を L , 内側 a , 内側の支点の変位を y , 荷重を P とすると,

$$\text{応力 } \sigma = (3/2)P(L-a)/h^2w$$

$$\text{クリープ量 } \epsilon = \sigma y h / (L-a)(L+2a)$$

である。本実験では Si_3N_4 のクリープに定常クリープが観察されなかった。従がって, 試験片の塑性変形に関する補正は行なわなかった。測定温度は 1240°C, 1280°C, 1320°C, 1360°C とし, 霧囲気は N_2 とした。クリープ測定は, 1 試料につき 1 温度を選び, 応力を変化させた。応力は 100 MPa から約 500 MPa まで行なったが, 1360°C の測定では 500 MPa のクリープ試験中に破断した。1 温度 1 応力につきクリープを 12 時間おこなった。プランクテストの結果では, 測定条件を設定してからわずかに変位が現われ, 定常状態になるまで約 3 時間を要することがわかった。そこで 3 時間から 12 時間まで変位が真のクリープを示すものとした。

Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体の強度とクリープ 試料 No. 1 と No. 2 の 3 点まげ強さを表 1 に記した。試料 No. 1 は文献 1) に報告されて

表 1 Si_3N_4 焼結体の強度

試 料	室 温	1200°C (MPa)
No. 1	982 (1080~1180)*	812 (~1000)
No. 2	670	490

*): () 内は A. Tsuge et al¹⁾ による値

いる値より若干低く測定されたが, 試料の形状や測定方法の差によると思われる。A. Tsuge らの述べた通りに, 粒界相を結晶化させた Si_3N_4 (試料 No. 1) では高温の強度低下は試料 No. 2 より少なくなる。

代表的なクリープ曲線を図 1 に示す。図より, Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体は本実験範囲内で定常クリープを示さないことがわかる。この事は Si_3N_4 焼結体のクリープではよく

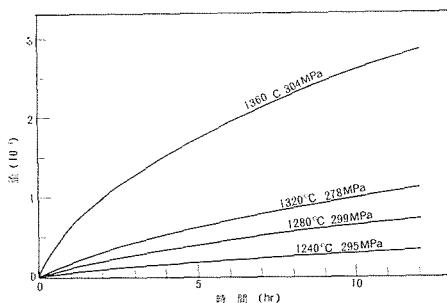


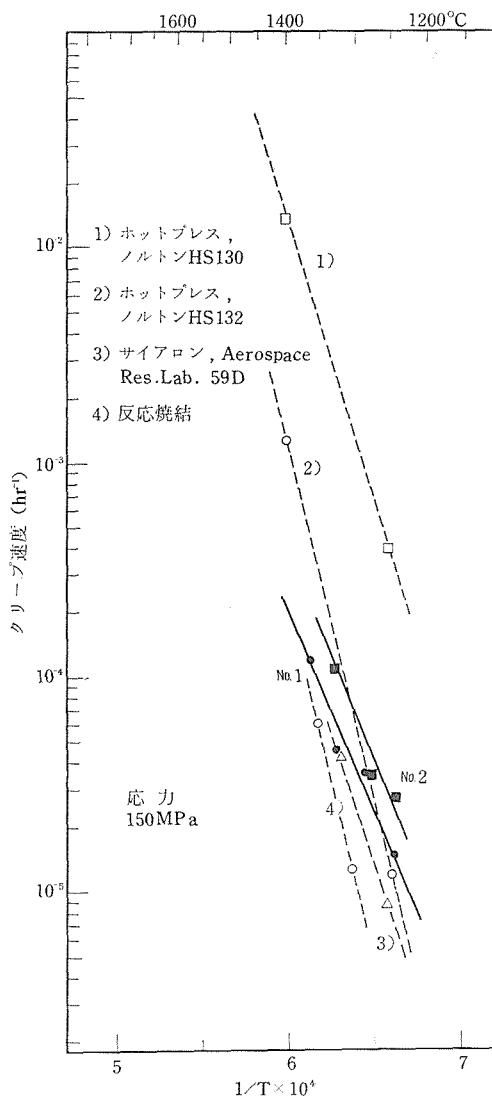
図1 Y_2O_3 , Al_2O_3 添加 Si_3N_4 焼結体のクリープ曲線

認められることであり⁵⁾、参考に行なった MgO 添加 Si_3N_4 焼結体においても定常クリープは出現しなかった。本実験ではクリープ速度を試験後3~11時間の平均値とした。このようにして求めたクリープ速度からはその機構の考察をすることはできないので、ここでは Si_3N_4 焼結体のクリープの定性的な検討をおこなった。

クリープ速度の温度変化を図2に示す。図は、応力が 150 MPa でのクリープ速度であり、 \bullet 印が試料 No. 1 で、 \blacksquare 印が No. 2 である。図には文献から引用したデータを点線で記したが、図等から読み取ったもので正確ではない。ちなみに No. 1 の見かけの活性化エネルギーは約 85 kcal/mol と算定される。この値は従来の研究で求められた粒界の酸化物相が関与するクリープの活性化エネルギーの約 $1/2$ ^{5), 6)} で、一致しない。

試料 No. 1 について、試験前後に粉末X線回析によって現われる相を検討した。試験前には β - Si_3N_4 と粒界相と思われる $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相が認められた。しかし、1360°Cで64時間クリープ試験した試料では β - Si_3N_4 のみ現われ、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ はクリープ試験中に消失した。このことは、温度と応力の他に構造に関連する因子が試料 No. 1 では大きく寄与していることを意味する。さらに、No. 1 で定常クリープが現われないことの原因となっていると考えられ、詳しい検討が必要と思われた。

試料 No. 1 を他の Si_3N_4 と比較すると、 MgO 添加 Si_3N_4 より耐クリープ特性は良好である(図2)。他の研究者の得たデータを比較すると、 MgO を主に添加したノルトン社の HS 130 または NC 132 Si_3N_4 焼結体より高温でクリープは小さいが、反応焼結 Si_3N_4 より大きい。



1)~3) M. S. Seltzer, Bull. Am. Ceram. Soc. 56 (1977) 418-23. 4) S. U. Din and P. S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1975) 500-02.

図2 Si_3N_4 のクリープ速度

反応焼結体を除いては、 Si_3N_4 焼結体は粒界に酸化物を第2相として含んでいる。これらシリケートを中心とした酸化物相は、強度では高温強度の低下の原因となり、クリープでは変形の律速をしている。律速機構について酸化物の粘性が関係する粒界辺りの機構⁷⁾ や酸化物の組成によらない微小クラック生成による辺り機構⁸⁾ などが提案されているが、いずれにせよ、粒界の酸化物相の高

温特性は焼結体の機械的性質に直接に影響を与える。本研究では Y_2O_3 と Al_2O_3 を添加した Si_3N_4 焼結体が高温強度とともに高温クリープ特性もよいことが明らかとなった。また、一方では粒界相が変質してこれが高温クリープに影響を与える可能性があることも示唆された。

参考文献

- 1) A. Tsuge K. Nishide, Bull. Amer. Ceram. Soc. 57 (1974) 424-31.
- 2) D. C. Larsen, S. A. Bortz, R. RuH and N. M. Tallan, "Ceramics for high performance Applications II" Brook Hill, 1978, p. 651-67.
- 3) 田中英彦, 本研究における測定値, 4-3 節参照。
- 4) C. U. Din and P. S. Nicholson, J. Mater. Sci., 10 (1975) 1375-80.
- 5) J. L. Iskoe, F. F. Lange and E. S. Diaz, J. Mater. Sci. 11 (1976) 608-12.
- 6) M. S. Seltzer, Bull. Amer. Ceram. Soc., 56 (1977) 418-23.
- 7) R. Kossowsky, D. J. Miller and E. S. Daiz, J. Mater. Sci. 10 (1975) 983.
- 8) P. J. Dixon-Stubbs and B. Wilshire, ibid. 14 (1979) 2773.

3.3 酸化

Si_3N_4 焼結体を高温で使用する場合、最も重要な要因として酸化挙動が考えられる。酸化挙動は使用する温度及び雰囲気によって著しく左右される。然しながら Si_3N_4 に焼結助剤として、 Y_2O_3 及び Al_2O_3 添加の加圧焼結体についての酸化の報告はほとんどなく、また酸化時間も短い¹⁾。我々はこの点に着目し、市販の 2 種類の代表的 Si_3N_4 粉末 (AME および Starck 社) を出発原料として、これに 5 w/o Y_2O_3 及び 2 w/o Al_2O_3 を添加し、加圧焼結後、酸化用薄片を作製し、1200°C 及び 1300°C の温度で、1 atm の酸素気流中で 24 時間から 720 時間にわたっての酸化挙動を研究した。試料の作製方法及び酸化実験については、2.3 節で β -Si-Al-O-N 加圧焼結体の酸化挙動の項で記したので略す。

(1) 実験結果及び考察

図 1 に 1200°C 及び 1300°C における酸化重量増と酸化時間を、図 2 に同じく酸化重量増と (酸化時間)^{1/2} の測定結果を記した。出発原料 (AME 及び Starck 社) が異っているが、酸化重量増の挙

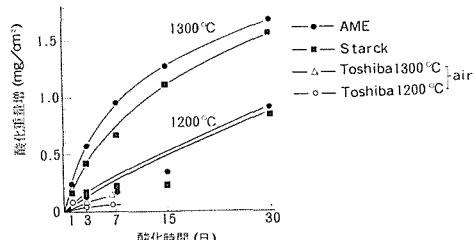


図 1 酸化重量増～酸化時間プロット

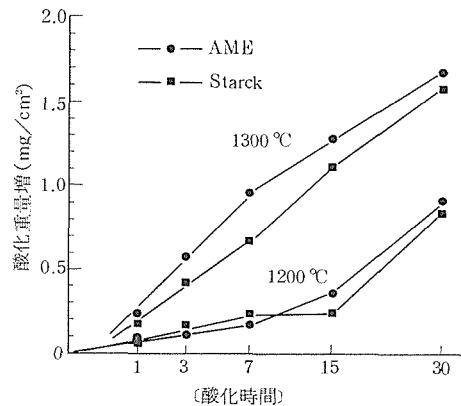


図 2 酸化重量増～(酸化時間)^{1/2} プロット

動は 1200°C 及び 1300°C の各温度でもほぼ同様な結果を示し、わづかに Starck 社製に比し AME 社製の方が大きい値を示した。図 2 のパラボリックプロットはいづれも直線でなく、わづかに Starck 社の 1300°C が放物線則に近似しているが、170 時間 (7 d) 近辺にわづかな変節点が認められる。1200°C 酸化では 170~360 時間 (7~15 d) 近辺に明瞭な変節点が認められる。この変節点については β -Si-Al-O-N の酸化の項で述べた如く、この近辺で酸化機構の変化が発生していると考えられる。図 1 に Si_3N_4 -5w/o Y_2O_3 -2w/o Al_2O_3 の東芝製加圧焼結試料の結果プロットした¹⁾。東芝の試料は粒界層のガラス相を結晶化した試料で、酸化時の不純物の拡散速度もガラス相と異り、結晶粒界相内では遅くなる結果から、酸化重量増が本研究のデーターより少いものと思われる所以单纯な比較は出来ない。図 3 に酸化時間～平均酸化膜厚の実測値を、図 4 に (酸化時間)^{1/2}～平均酸化膜厚をプロットした。この膜厚は未酸化基体から酸化膜への不純物の集積を利用したもので、EPMA によって切断研磨面の任意の 5ヶ所の Na 及び Ca の線分析結果の平均値である。図 4 から判るように膜厚の変化も酸化重量増の変化と同様

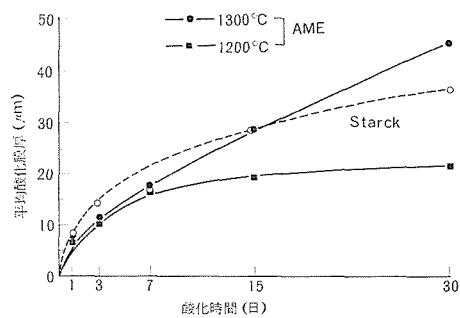
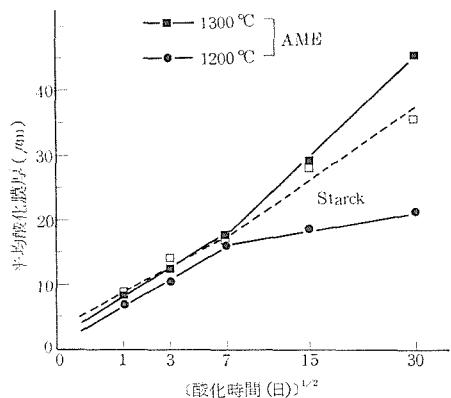


図3 酸化時間～酸化膜厚プロット

図4 平均酸化膜厚～(酸化時間)^{1/2}プロット

に、放物線則に従わず、170時間(7d)近辺に変節点が認められる。

1200°Cでは parabolic rate constant がこの変節点以降減少しているが、1300°C酸化では逆に

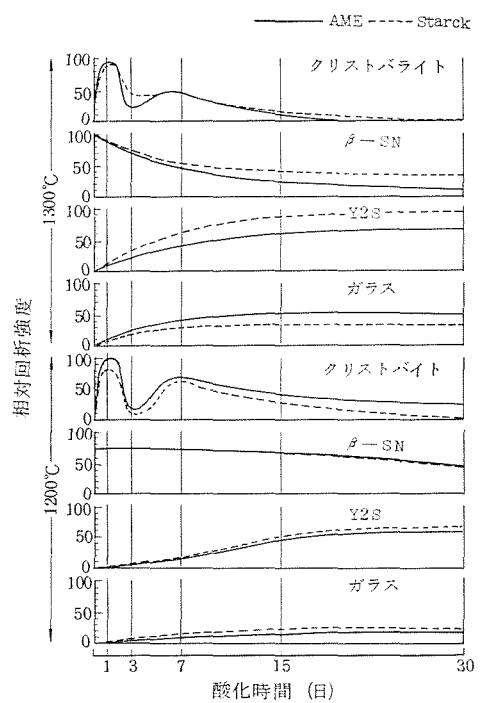


図5 酸化生成物のX線回折ビーク比較強度と酸化時間

増加している。これは酸化重量増の場合と同様にこの変節点近辺において酸化の機構が単純な拡散機構で進行していないことを意味しており、1200°C酸化ではこの変節点近辺を境にして膜厚の増加は微増に変化していくが、1300°C酸化では膜厚の増加率が増加することを意味している。これは

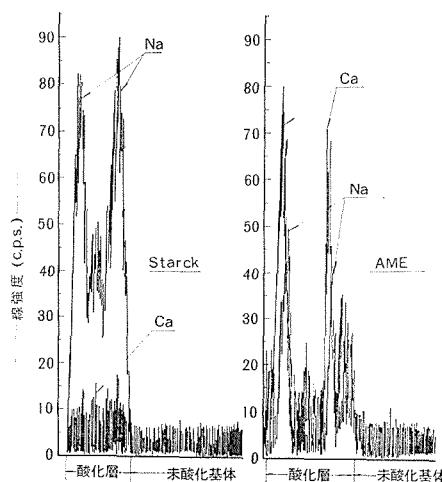


図6 EPMAによる酸化膜断面上のNa及びCaの分析結果

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

表1 Si_3N_4 分析表 (wt %)¹⁾

	Si	N	O	Al	Fe	Ca	Na	Mg	K
AME ²⁾	58.6	37.9	1.21	0.12	0.25	0.04	0.03	0.008	0.005
Starck ³⁾		38.65	0.72	0.03	0.01				

1) メーカー分析値

2) Advanced Materials Engineering Co., Ltd., England

3) Hermann C. Stark, Berlin

AME, Starck とも絶対値の多少の差はあるが、同じ傾向を示す。

図5に酸化生成物(クリストバライト, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, ガラス相)のX線回析ピーク比較強度と酸化時間の関係を温度別に示した。クリストバライト相は、1200°C及び1300°Cの酸化で最初に生成が認められる。YS ($\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)とガラス相も酸化の進行と同時に増加する。72時間(3d)近辺でクリストバライト相は急速に減少する。EPMAによるNa及びCaの線分析結果では、24時間酸化では酸化膜内のNa及びCaがは殆

んど検出されないが、74時間(3d)酸化では顕著に検出される。74時間酸化時のクリストバライト相の急速な減少は、Na及びCa等の不純物が酸化膜へ集積し、酸化によって生成したクリストバライト相はけい酸ガラス相に移行するための減少と考えられる。酸化がさらに進行すると、未酸化基体からの不純物の酸化膜への拡散速度に比し、クリストバライト相の生成速度が大きいために再び増加の傾向を示す。酸化による膜厚の増大につれて酸素の拡散速度は放物線則に従って急速に減少し、クリストバライト相は徐々にけい酸ガラス

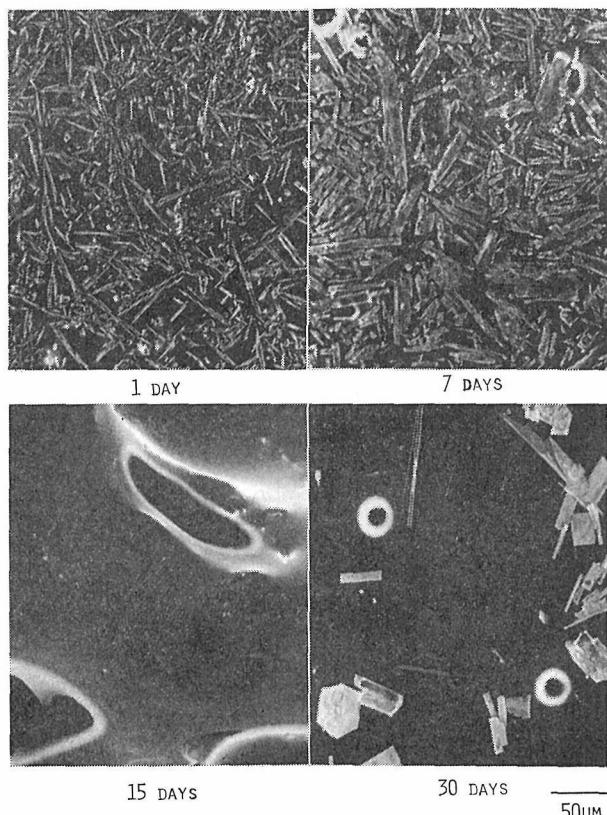


図7 SEMによる酸化表面観察写真 (AME試料, 1300°C酸化)

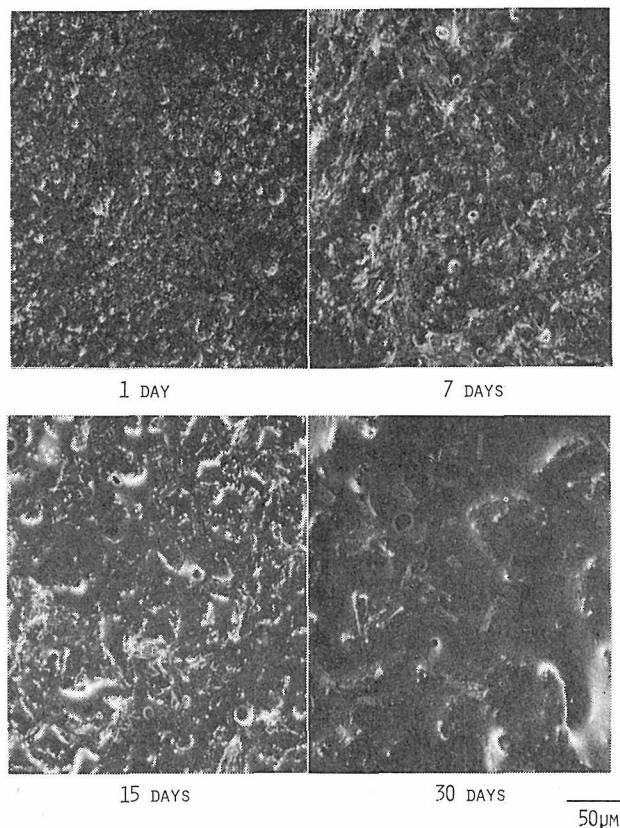
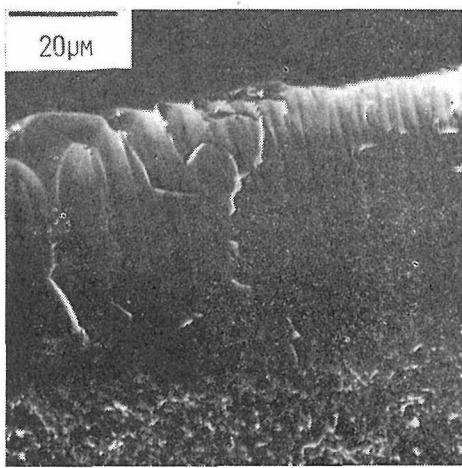


図8 SEM による酸化表面観察写真 (Starck 社試料, 1300°C酸化)



(AME 試料, 1300°C, 720時間)

図9 酸化膜破断面写真

相に移行する。他の酸化生成物も同様にして酸化膜内に生成すると考えられる。

図6に EPMA による Na 及び Ca の線分析結果の一例を示した。AME 及び Starck の Na

及び Ca の線強度は表1 に示した分析結果の如く, Ca は AME が Starck の4倍含んでおり, その影響がはっきりと示されている。

図7, 8に SEM による酸化膜表面性状を図9に酸化膜破断面の SEM による観察結果を示した。表面観察より酸化の進行につれて表面性状の変化が認められ, 特に AME の場合 170 時間 (7 d) から 360 時間 (15 d) の酸化による表面性状の変化は特に顕著である。更に酸化が進行すると表面は殆んどガラス相となり, 相中に Y₂S 針状結晶を混包している。数百 μm 径のクレーター群となだらかな凹凸面はガラス相の粘度が低下したためと考えられる。Starck の場合は AME と同じく, 24時間 (1 d) ~ 168時間 (7 d) では Y₂S と考えられる微細な針状結晶群と僅かな気孔を含む比較的平滑な面を形成しており, 360 時間 (15 d) から 720 時間 (30 d) の表面変化は AME の場合と異なり, 十数 μm 径の気孔が僅に散見され, 表面の凹凸は AME に比し大きい。これは

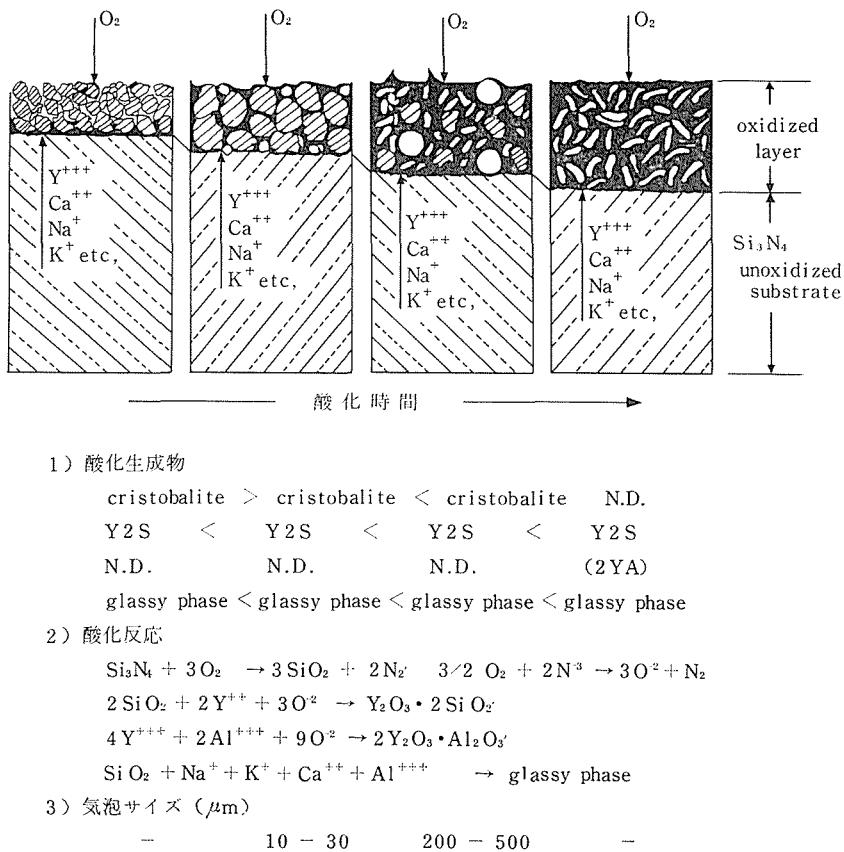


図9 酸化模式図

不純物含有量（特に液相生成元素群）が少ないと
るためにガラス相の生成も少なくなった結果と考え
る。図4に観察された170時間（7d）近辺の変節
点とSEMによる酸化膜表面性状の変化はよく一
致しており、変節点前の酸化では、比較的ち密な
酸化膜の形成、変節点後の酸化ではち密な酸化層
の形成と変化していると考えられる。酸化による
模式図を図9に示した。

参考文献

- 1) K. KOMEYA, "Ceramics for Gas Turbine Rotors", International Symposium on Factors in Denitration and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics, Hakone, (1978).

3.4 その他の重要事項

ここでは、窒化けい素粉末中の酸素の定量に附
随して得られた知見と、反応焼結体の高密度化に
ついて行なった予備的な実験結果について記して

おきたい。

窒化けい素粉末の焼結挙動ないし焼結体の高温
強度は、粉末の酸素含有量ないし、焼結体の酸素
含量に大きく依存する。表1の試料番号 No.1 ~
No.6は、現在市販ないし試験的に合成されてい
る窒化けい素粉末の酸素含量を14 MeVの中性
子を用いた放射化により分析した結果である¹⁾。
試料 No.7 ~ No.10は、試料 No.6を1500~1700
℃の温度で1時間、1気圧の窒素雰囲気下で加熱
したものである。この熱処理によって酸素含量は
減少するが、粒径は増大し、 α 形から β 形への変
化が進行する。熱処理による酸素量の減少は次の
ような過程に対応しているものと考えられる。

- (1) 粉末粒子表面に吸着した水および酸素の除
去
- (2) 粉体粒子表面に形成された酸化膜ないし不
純物の酸化物と窒化けい素との反応による
一酸化けい素の蒸発²⁾
- (3) 粉体構成粒子中に固溶した酸素³⁾の一酸化

表1 室化けい素粉末中の酸素の放射化分析の結果

試料 No.	製法および処理条件	照 射 試 料	酸 素 含 量	測 定 値 の
		(g)	(mg)	(wt %)
1	炭素による SiO_2 の還元室化	2.43	22.8	0.94
2	炭素による SiO_2 の還元室化	2.25	25.2	1.12
3	SiCl_4 と NH_3 との反応	1.66	2.82	0.17
4	Si の室化	3.00	59.1	1.97
5	Si の室化	2.75	44.6	1.62
6	Si の室化	2.61	25.2	1.22
7	No. 6 を N_2 中で 1500°C に 1 時間加熱	1.80	19.9	1.06
8	No. 6 を N_2 中で 1600°C に 1 時間加熱	1.97	13.9	0.71
9	No. 6 を N_2 中で 1650°C に 1 時間加熱	1.85	7.04	0.38
10	No. 6 を N_2 中で 1700°C に 1 時間加熱	1.97	6.05	0.31

けい素としての蒸発

表1の結果から、1)の表面吸着による酸素分は全体の酸素の中で多い割合を占めるものではないことを示している。1700°Cで処理した試料にもなお0.31%の酸素が残存しているが、正確な理解には至っていない。

次に反応焼結体の高密度化についてである。通常の室化けい素反応焼結体は、けい素粉末を何等かの方法で冷間成形し、これを1200°C~1400°Cの温度域で窒素と反応させて製造するが、この方法によると通常気孔率20%程度の多孔質焼結体しか得られない。サブミクロン級のけい素粉末を冷間成形し、これを一度適当な気孔率を有するけい素焼結体にして室化する方法が米国で開発された⁴⁾

が、これと関連し、ミクロン級の粉体を用いたけい素の焼結実験と得られた焼結体の室化との関連を調べ、ほう素系焼結助剤と鉄族元素を主とする室化促進剤との組み合せで、気孔率9%遊離けい素量1.5%の反応焼結体を得ることができた。詳細は現在検討中であるが、ここに記しておきたい。

参考文献

- 1) 長島隆, 加茂睦和, 田中英彦, 猪股吉三, 窯業協会誌 11, [9] 511 (1980).
- 2) 猪股吉三, 田中英彦, 窯業協会誌 86, [9] 435 (1978).
- 3) K. H. Jack, J. Mater. Sci., 11 1135 (1979).
- 4) U. S. Pat. 1,546,928.

4. 窒化アルミニウム焼結体

窒化アルミニウム(AlN)は2000°C近くの高温まで安定で高温強度も高く、化学的耐性にも優れているため耐熱材料として有用と思われるばかりでなく、熱伝導性の高い電気絶縁体としても有用と考えられている。

しかしながら、現在まではほとんど実用に供されることがなかったのは、高純度原料の入手が困難でその性質が十分に調べられていないこと、不純物量の制御が不十分でその影響がよく知られていることによる。AlNの優れた特性を高温構造材あるいは熱伝導性材料として利用するには、高純度、高密度の焼結体が要求されるがAlNの焼結性が低く、高純度で高密度な焼結体の製造技術が開発されておらず、特性の研究も十分にはなされていない。

AlNの高純度化に関して問題となるものに、原料の合成あるいは粉碎過程などで入るSi、Fe等の金属類の他、酸素あるいは炭素成分がある。特に酸素はアルミニウムの強い親酸素性のため合成過程から混入するほか、粉碎工程など微粉末を大気中で取扱う際に空気中の湿気と反応して吸収され易い。この様に吸収され易い酸素はAlNの焼結を著しく促進する効果をもち¹¹、また焼結体の特性に強く影響する。

AlN焼結体の製造方法として反応焼結法^{22,23}、冷間プレス成形—焼結法^{4,5,6}、ホットプレス法⁷ならびに各種の添加物を利用する方法が試みられている。¹

AlNの単味組成の焼結体に関する先駆的研究にLongらおよびTaylorらのものがある。Longら⁴はアーケ法で作った高純度のAlNを用い、静水圧プレス—焼結法により相対密度60~82%の焼結体を得て、曲げ強度、熱伝導率、電気抵抗、耐酸化性等の諸特性を測定し、曲げ強度として80 MPa(室温)を報告している。Taylorら⁷は金属アルミニウムにフッ化物を添加し窒素中で加熱窒化した塊を粉碎する操作を繰り返して得たAlN粉末を、温度2000°C、圧力35 MPaでホットプレスし相対密度98%の焼結体を得て

Longらと同様な測定を行なった。彼等の報告している曲げ強度は270 MPa(25°C)、190 MPa(1000°C)、130 MPa(1400°C)である。

その他米屋らは微粉碎したAlNを用い添加物なしで通常焼結法で焼結体を作り、曲げ強度130 MPa(室温)を報告している^{5,6}。しかし、微粉碎する際に混入し易い酸素量については記載されていない。

AlNは他種の耐熱材料と組合せた複合材料としての開発も期待されている。Y₂O₃⁸及びY₂O₃とSiO₂⁹を添加した焼結体では、その曲げ強度はそれぞれ300 MPa(室温)および450 MPa(室温)、500 MPa(1200°C)と報告されている。さらにはAlNを含む系としてSi₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂系の焼結体が広く研究されている。

AlNは前述のように不純物として酸素成分を含む場合が多いが、AlN中の酸素成分はAlNの焼結助剤として極めて有効である。ここでは主として酸素成分としてAl₂O₃を添加した系の焼結と焼結体の強度について述べる。

4.1 アルミナを添加した窒化アルミニウム焼結体中の結晶相

高純度のAlN、特に酸素成分を含まないAlNの合成は困難であり、その粉末は極めて焼結し難い¹¹。しかし、1重量%以上の酸素(アルミナとして1モル%以上)を含む粉末はホットプレス法によって比較的容易に相対密度99%以上の高密度な焼結体とすることができる¹⁰。AlN粉末の多くは0.5~10重量%の酸素を含み、その量は平均粒径の逆数と比例関係にある¹¹。原料として通常利用できるAlN粉末は平均粒径と酸素含有量^{11,12}から計算すると、その表面を50~100 Åの非晶質の酸化物層で覆われているとみなされる。

この表面層は加熱によってコランダム層となる¹²。AlN粉末の表面に分布する酸化物層、または添加剤アルミナは焼結過程でAlNと反応して各種の酸窒化アルミニウムを生成する。AlN-Al₂O₃系の混合粉末をホットプレスする際

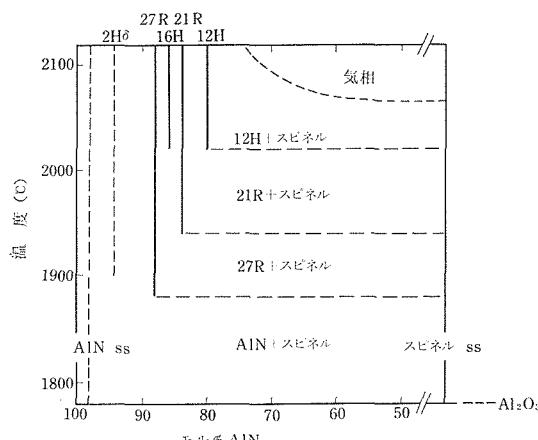


図1 各種 AlN の擬多形の計算組成と析出温度域

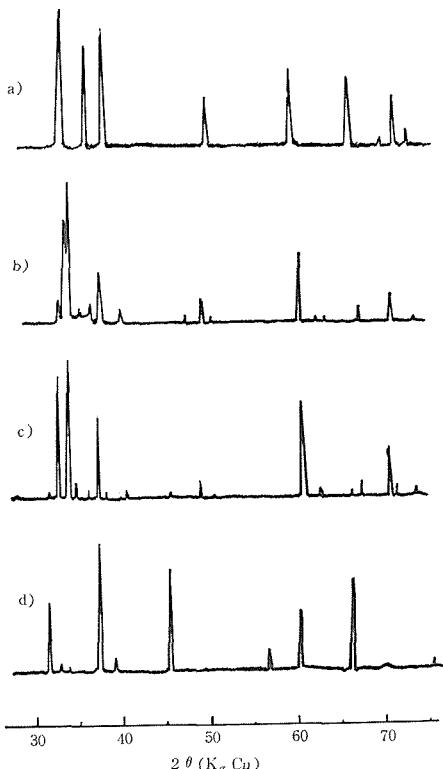


図2 AlN (a), 擬多形 27 R (b) および 21 R (c), スピネル(d)のX線回折図

に析出する結晶相の析出条件をX線回折法により検討した結果、1650°C以上でスピネル形の酸窒化アルミニウム ($\text{AlN} \cdot 1.8 \sim 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ 、以下スピネルと略記) が生成し、このスピネルは1850°C以上で AlN と反応して5種類の AlN と類似した構造をもった一群の AlN の擬多形 $2\text{H}\delta$, 27R, 16H,

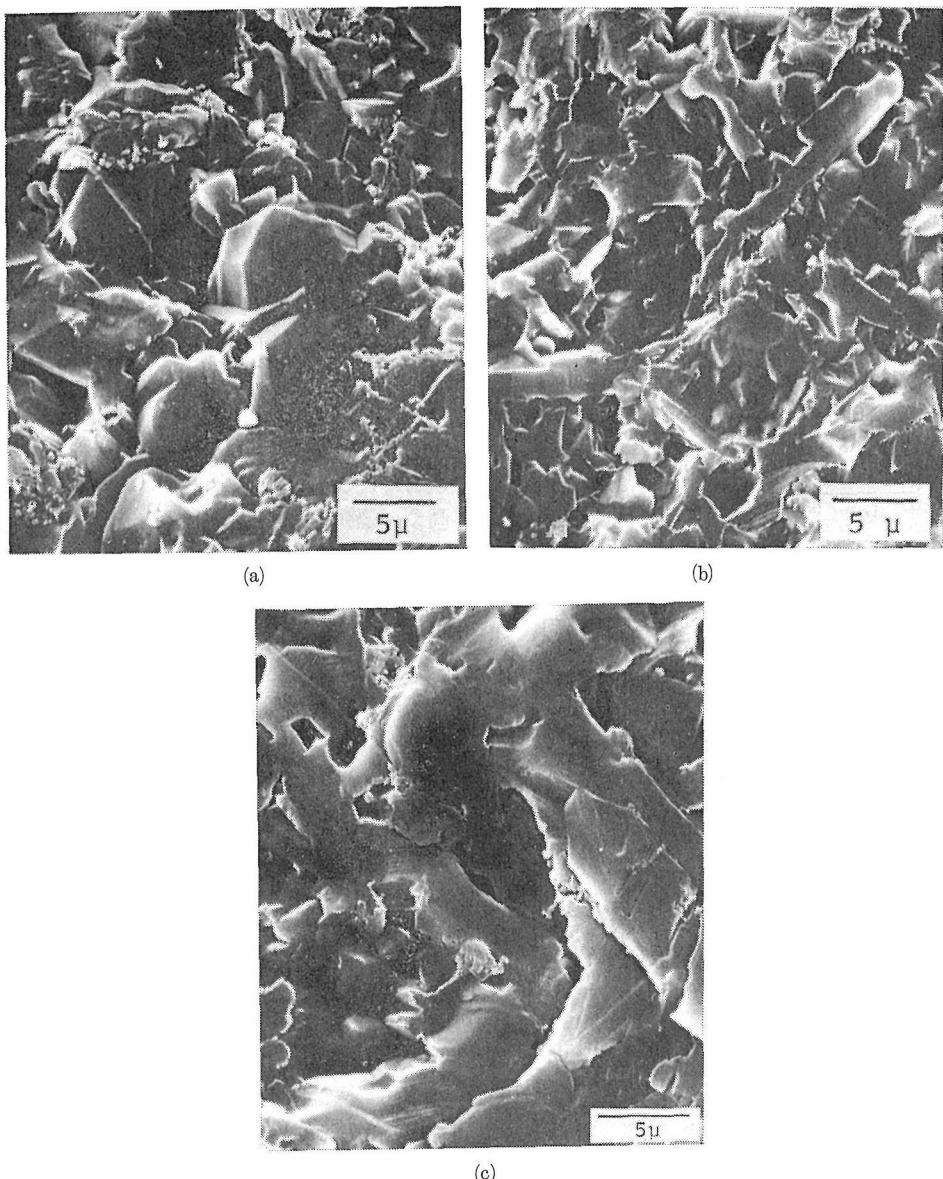
12R, 11H を生成することが明らかとなった。各温度でホットプレスした AlN 焼結体中に現われる結晶相とそれらの計算組成を図1に示す。図2に AlN, 擬多形 27R および 21R, およびスピネルの単一相に近い焼結体の粉末X線回折図を示す。混合粉末を加熱していく過程で最初に析出がみられるのは $\text{AlN} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ に近い AlN 成分の少いスピネルである。この系のスピネルは広い組成範囲をもつが、温度の上昇、時間の経過に従って AlN 成分のより多い組成に移り、ほぼ $\text{AlN} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成に近づく。1850°C以上では AlN の擬多形の析出がみられるが、 Al_2O_3 5モル%以上の添加の場合、最初に生成するのは最も長い周期構造をもつ 27R 形であり、添加量12.5モル%以上の場合はこの 27R はスピネルと反応して時間の経過、温度の上昇、添加量に応じて次第により短周期の、酸素成分のより多い構造に移行することが認められた¹³⁾。 Al_2O_3 添加量が 2.5 モル%以下の場合には、1900°C以上で $2\text{H}\delta$ 構造の結晶の析出が認められた¹⁴⁾。

これら擬多形のうち $2\text{H}\delta$ は細かい粒状となり AlN の粒界にみられる。27R, 21R は板状または棒状に発達する。これら焼結体の破面のエッチング面を図3に示す。(a)は AlN と $2\text{H}\delta$, (b)(c)は AlN と 21R である。

4.2 焼結体の強度

近年 AlN を構成成分として含む窒化物ないし酸窒化物、たとえば $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{AlN}-\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$ 系などは耐熱性構造材料として広く注目を集めている。前節では Al_2O_3 の添加が AlN の焼結を著しく促進することを述べた。この様に高密度化した焼結体の1500°Cまでの曲げ強度を測定し、 Al_2O_3 の添加効果を検討した^{10), 14), 15)}。

酸素含有量1.92重量%、平均粒径5μmの市販の AlN と純度99.9%以上、平均粒径0.2μmのアルミナを使用し、AlN 中の酸素成分はアルミナとして計算して全体のアルミナ量を2.5, 5.0, 8.75, 12.5, 16.8および66.7モル%となるようにアルミナを添加し、湿式ボールミルで十分に混合した。酸素量の少ない試料は、上記 AlN 粉末を黒鉛ルツボ、窒素気流中で1850°C及び1900°Cで2時間加熱処理してアルミナ量1~2モル%の粉末とした。



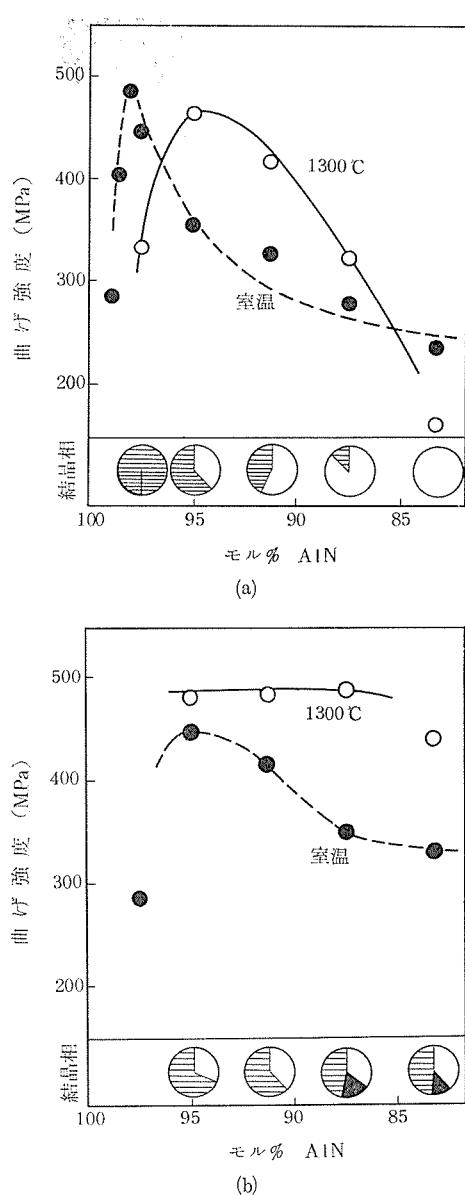
2.5% Al_2O_3 , 2000°C(a), 5 モル% Al_2O_3 , 1900°C(b), 12.5 モル% Al_2O_3 , 1900°C(c)

図3 AlN 焼結体破面エッティング面の走査型電子顕微鏡写真

混合粉末約35 gをBNを塗布した内径50 mmの黒鉛型に均等に入れ, 20 MPaの加圧下, 窒素気流中で高周波加熱をした。1600°Cないし2100°Cの各温度まで20°C/minで昇温し, その温度で1時間保持した。ホットプレス後約50°C/minで炉中で放冷した厚さ約5 mmの円板試料より4×5×50 mmの角柱6本を切り出し, 各面を4000番SiCで研磨し熱間曲げ強度の測定試料とした。強度はモリブリデン炉, アルゴン雰囲気, ホットプレ

レスしたSiC製の支点を用い, 支点間30 mmの3点荷重, 1500°Cまでの各温度, 荷重速度0.5 mm/minでホットプレスの際の加圧方向に荷重して測定した。各円板試料の密度はアルキメデス法で, 焼結体中の結晶相は粉末X線回折法で求めた。

曲げ強度の値は2個以上の円板から切り出した。2ないし10個の試料の平均値をとった。各試料は1500°Cにおいてもすべて脆的に破壊した。



○AlN, ○AlN の擬多形, ●スピネル形酸窒化
アルミニウム
図4 2000°C(a)ならびに1900°C(b)でホットプレ
スした AlN-Al₂O₃ 系混合粉末の組成と
室温ならびに1300°Cの曲げ強度および結
晶相

各強度の測定値の標準偏差は Al₂O₃ の少ない場合を除き 10% 以内であった¹⁵⁾。

Al₂O₃ 約 17 モル% までを添加し, 2000°C でホットプレスした試料の室温ならびに 1300°C の曲げ強度及び試料中の結晶相を図 4(a) に示す。Al₂O₃ 2.5 モル% の粉末から得た試料は X 線的には AlN

单一相から成るがエッチング面には擬多形 2H_δ が認められた。Al₂O₃ 添加量の増すに従って AlN の擬多形が増加し, 16.8 モル% 添加の場合は 27R 擬多形の单一相となった。Al₂O₃ 1 モル% 以上を添加した混合粉末は相対密度 99% 以上に密化するが, 焼結体の強度は 2% 以上の添加により著しく向上した¹⁰⁾。室温の曲げ強度は Al₂O₃ 2.4 モル% 添加の場合に最大となり, それ以上 Al₂O₃ 量の増すに従って低下した¹⁰⁾。Al₂O₃ 2.5 モル% の 1300°C における曲げ強さは室温のそれより低いが, 5 ~ 10 モル% 添加の場合は室温の強度より高い。しかし, 10 モル% 以上の添加では高温での強度は急激に低下した。Al₂O₃ 10 モル% 以上の組成に対して 2000°C のホットプレス温度は必要以上に高く, 過剰の擬多形が生成し, 粒成長を伴なうことが強度低下の原因とみられる。焼結体中に析出する擬多形は図 3 にみられるように棒状または板状に発達する。

混合粉末を 1900°C でホットプレスした試料の室温ならびに 1300°C の曲げ強度および試料中の結晶相の割合を図 4(b) に示す。結晶組成は AlN と AlN の擬多形が混在しており, Al₂O₃ 量の多い場合は少量のスピネルも共存した。室温の強度は Al₂O₃ の添加に従い僅かに低下傾向がみられる。1300°C における強度は室温のそれより高く, 16 モル% までの添加では大きな変化はみられなかった。しかし, たとえば 12.5 モル% 添加の場合の 1300°C における強度はホットプレス後の熱履歴によって大きく変動する。これは AlN の擬多形が 1800°C 附近で AlN とスピネルに分解することによる¹⁵⁾。上記 Al₂O₃ 12.5 モル% の混合粉末を 1900°C で 1 時間ホットプレスした場合, 焼結体中のスピネルの大部分は擬多形を生ずる反応の未反応物であるが, 一部は一旦生成した擬多形が分解したものと考えられる。ホットプレス後 100°C/min で冷却した場合は AlN と擬多形とのみからなる焼結体と同じ粉末をホットプレス後 30°C/min で冷却した場合は, 僅少であるがスピネルの回折が認められることがある。また, 全体が擬多形からなる約 3 g の焼結体を窒素気中 1800°C に 1 時間保持した場合は, すべてが AlN とスピネルに分解した。焼結体中で低密度の擬多形から高密度のスピネルが析出する場合, 強度への影響が予測される。Al₂O₃ 12.5 モル% 添加の焼結体の

1300°Cにおける曲げ強度は平均強度が 300 MPa および約 500 MPa の 2 群に分かれ、それぞれのバラツキは大きかった。前者の焼結体ではスピネルの回折強度が擬多形のそれよりも強く表われているに対し、後者では AlN と擬多形が主体であった。図 4 (b)の1900°Cでホットプレスした焼結体の1300°Cでの曲げ強度はスピネル量の少い一群の値である。図 4 (b)の焼結体の1500°Cでの曲げ強度はそれぞれ1300°Cでの値とほぼ等しい。

AlN-Al₂O₃ 系のいくつかの焼結体の曲げ強度の温度依存性を図 5 に示す。Al₂O₃ 2.5 モル% 添

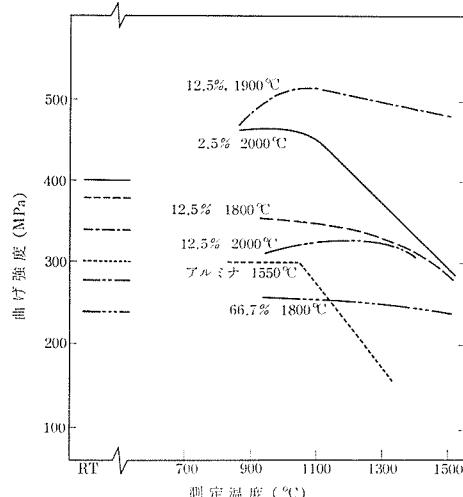


図 5 アルミナ添加量(モル%)及びホットプレス温度の異なる AlN-Al₂O₃ 系焼結体の曲げ強度の温度依存性

加で2000°Cでホットプレスした場合は、X線的に AlN であって第2相は認められない。この焼結体は室温での強度は今回の実験では最高の強度をもったが1100°C以上では低下した。原料 AlN 中の不純物濃度は Al₂O₃ にくらべて高いため、粒界に集中する不純物濃度が Al₂O₃ 添加量の多いものにくらべて高いためと考えられる。この試料は室温においても高温においてもともに粒界割れをする(図 3 (a))。

Al₂O₃ 12.5 モル% 添加の粉末を1800°Cでホットプレスした焼結体は AlN とスピネルから成っており、その強度は1200°Cまでは一定であり、より高温では僅かに低下する。同じ粉末を1900°Cでホットプレスした場合は AlN と AlN の擬多形と少量のスピネルから成り、室温での強度は大きくな

ないが、1100°Cまでは温度の上昇と共に強度を増し、1500°Cまで低下はみられない。室温では大部分が粒内破壊するが、高温では粒界破壊も起こる。Al₂O₃ 8.75 モル% 添加の場合も、12.5 モル% の場合とほぼ同じ温度依存性を示し、これらの焼結体は1500°Cで約 500 MPa と本実験では最も高い強度を示した。

AlN の擬多形単一相から成る焼結体の強度は約 300 MPa であったが、1500°Cまでは一定であり、高温での低下はみられなかった。Al₂O₃ が 66.7 モル% で焼結体全体がスピネルから成る場合も同様に、強度値は高くないがその強度は1500°Cまで維持された。

ここで得られた Al₂O₃ 12.5 モル% 添加、1900°Cホットプレスの焼結体と他の高温材料の高温曲げ強度を比較し図 6 に示した。AlN-Al₂O₃ 系焼

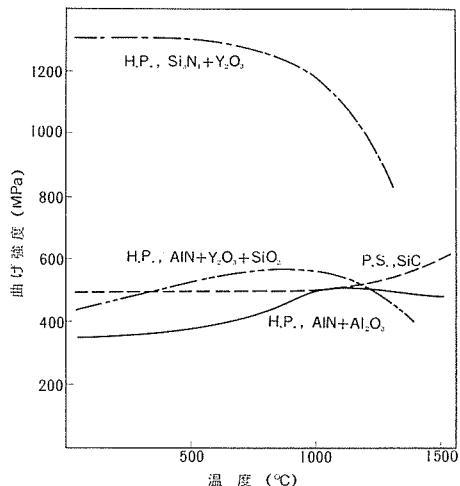


図 6 本研究で得られた Al₂O₃ 12.5 モル% 添加、1900°Cホットプレス AlN 及び各種焼結体の高温曲げ強度。Y₂O₃ 添加のホットプレス Si₃N₄¹⁶⁾、常圧焼結 SiC¹⁷⁾、および Y₂O₃+SiO₂ 添加のホットプレス AlN⁹⁾

結体は低温域の強度はやや劣るが、1500°C近くの高温域に優れた特性を持つ。

参考文献

- 1) T. Sakai and M. Iwata, J. Mater. Sci., 12, 1959, (1977).
- 2) 松尾重友, 米屋勝利, 松木義明, 窯業協会誌 73, 82, (1965).
- 3) 松尾重友, 米屋勝利, 松木義明, 鹿内聰, ibid,

- 75, 241, (1967).
4) G. Long and L. M. Foster, J. Am. Ceram. Soc., 42, 53, (1959).
5) 米屋勝利, 井上寛, 窯業協会誌 77, 136, (1969).
6) K. Komeya and H. Inoue, J. Mater. Sci., 4, 1045, (1969).
7) K. M. Taylor and C. Lenie, J. Electrochem. Soc., 107, 308, (1960).
8) K. Komeya and H. Inoue, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 70, 107, (1971).
9) 鈴木弘茂, 井関孝善, 花房啓一, 耐火物, 30, 510, (1978).
10) T. Sakai, J. Am. Ceram. Soc., 61, 460, (1978).
11) 酒井利和, 岩田稔, 窯業協会誌, 82, 181, (1974).
12) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛, ibid., 86, 174, (1978).
13) T. Sakai, ibid., 86, 125, (1978).
14) 酒井利和, 粉体および粉末冶金, 25, 272, (1978).
15) T. Sakai, J. Am. Ceram. Soc., 64, 135, (1981).
16) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu, ibid., 58, 323, (1975).
17) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 植田宏, 窯業協会誌, 87, 522, (1979).

5. 炭化けい素の焼結および焼結体

この特別研究を開始した時点で後述する様に G. E. 社は β -SiC 粉末に少量のほう素と炭素を添加して SiC を焼結させる技術を開発し、カーボランダム社では、 α -SiC 粉末を出発原料とする同様な手法を発表していた。無機材質研究所では、共有結合性物質の焼結を検討する為の好例として SiC の結晶粒界に研究の手を拡げつつあり、アルミニウムを微量固溶した SiC 粉末の易焼結性に注目していたので、この二つのテーマを中心に SiC を研究した。

5.1 粒界エネルギー

物質が焼結あるいは接合するかどうかは、そうすることによって表面あるいは表面近傍に蓄積されているエネルギーの放出が可能か否かにまず依存する。拡散も焼結には重要な関りをもつが、共有結合性の大きい SiC やダイアモンドの様な物質の場合には粒界の形成によって表面エネルギーの緩和が期待できない可能性もある。以下に述べるのは、高純度（結晶中の不純物濃度、 $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度）な bicrystal を用いて α -SiC の (0001) 粒界について得られた知見である¹⁰。

図 1 に示した X 線回折写真は、2 つの 6H 形板状結晶が、それぞれの a, b 軸を約 11° 回転さ

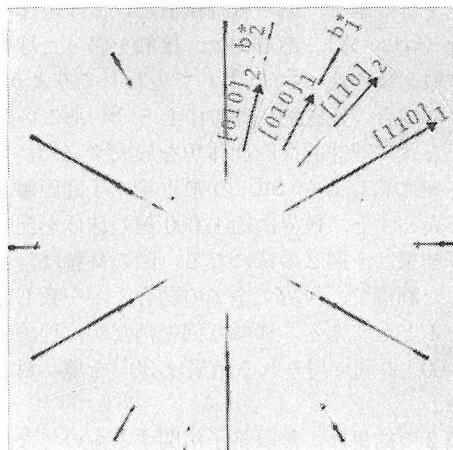


図 1 高純度 bicrystal の一例、回転角約 11° の接合

せた状態で (0001) 面で接合した bicrystal から得られたものである。ほぼ同様な接合状態にある bicrystal に関する結晶学的な考察は既に末野等²⁾によって検討されていて、この接合では結合手の対応度は高くないが、偽対応を容認すれば^{1/37} の偽対応として取り扱うことができるかも知れないとの気付きを報告している。

表 1 は、前記した (0001) 面の回転中心を一組の結合手に一致させた場合に得られる結合手の一一致度の比較的高い回転角を一致度の高い順に整理し、20 番目迄を記したものである。表 1 には 16 番目に一致度が高い接合として図 1 に示した 11° の

表 1 比較的一致度 α の高い回転角 θ に関する計算結果、(h, k) は一致をみる格子点に対応

No.*	(h, k)**	θ° ***	α
1	(1, 3)	21.79	0.1429
2	(1, 4)	27.80	0.0769
3	(2, 5)	13.17	0.0526
4	(1, 6)	17.90	0.0323
5	(3, 7)	9.43	0.0270
6	(1, 7)	15.18	0.0233
7	(3, 8)	16.43	0.0204
8	(4, 9)	7.34	0.0164
9	(2, 9)	24.43	0.0149
10	(1, 9)	11.64	0.0137
11	(3, 10)	26.01	0.0127
12	(1, 10)	10.42	0.0110
13	(5, 11)	6.01	0.0110
14	(3, 11)	29.41	0.0103
15	(2, 11)	19.65	0.0097
16	(5, 12)	10.99	0.0092
17	(6, 13)	5.09	0.0079
18	(1, 12)	8.61	0.0075
19	(4, 13)	25.04	0.0075
20	(3, 13)	25.46	0.0072

* 一致度の高い順に示した。

** 一致をみる代表的格子点、末野等の結果²⁾に準じた。

*** θ は 0~30° の間で示してある。

表 2 単純な化合物にみられる四面体角の歪³⁾

Compound	bond angle	Compound	bond angle		
CH ₃ F	HCH	108.45°	SiH ₃ F	HSiH	109.3°
	HCF	110.47*		HSiF	109.64*
CH ₃ Cl	HCH	110.90*	SiH ₃ Cl	HSiH	110.2
	HCCl	108.0		HSiCl	108.73*
CH ₃ Br	HCH	111.62*	SiH ₃ Br	HSiH	111.3
	HCB _r	107.23		HSiBr	107.57*
CH ₃ I	HCH	111.85*	SiH ₃ I	HSiH	109.9
	HCI	106.97		HSiI	109.04*
CF ₃ I	FCF	108.2	SiHF ₃	FSiF	108.3
	FCI	110.71*		HSiF	110.62*
CF ₃ Br	FCF	109.5	SiHBr ₃	BrSiBr	110.5
	FCBr	109.44*		HSiBr	108.42*
CCl ₃ F	ClCCl	111	SiF ₃ Br	FSiF	110.42*
	ClCF	107.89*		FSiBr	108.5
CBr ₃ F	BrCBr	114	SiCl ₃ Br	ClSiCl	111
	BrCF	104.44*		ClSiBr	107.90*

* 他のデータから計算

接合が現われている。

この11°の接合の一致度は0.92%である。つまり、結合手の方位と位置に完全な一致が得られた場合にしか、Si-C結合が形成されないとするなら、この粒界では、粒界に存在する結合手の0.92%が正常な結合を形成し、他の結合手は、遊離結合手として粒界に残存することになる。この様な状況では、粒界を形成した2つの(0001)面の表面エネルギーの0.92%が緩和されたことになる。

SiC結晶中では、SiとCは互いに相手と四面体形の結合を形成しており、結合角は、理想角度109°28'に極めて近接している。しかしながら、単純なCH₄形の化合物や、有機化合物の四面体結合角には、立体障害や結合状態を反映して前記理想からのずれを生ずる場合がある。表2はCH₄形化合物の四面体結合角に関するデータを化学便覧³⁾から引用し、必要な角度を計算整理した結果である。表中の化合物の結合がSi-Cのそれとは異なるから、単なる参考データにすぎないが理想角度(109°28')からのずれで約5°までの値が実現している。この事実は、先に述べた(0001)面の接合によって形成される粒界に於ても比較的精密に粒界エネルギーを算出しよう試みるのであれば、結合角の歪、あるいは原子間距離のずれと結合エネルギーとの関係を明らかにする必要があ

ることを示している。

この関係は判っていないが、例えば、結合角の歪と、結合エネルギーとの関係を、直径dの2つの球体が、全く重畠した状態から互いに離れる迄に示す球体の中心間距離と重畠体積との関係あるいは、球体が互いに接触を保っているか否か、つまり1か0かの関係で表わされるとしよう。そして適當な直径を有する球を(0001)面の各結合手上に置いてどこかで回転中心を一对の結合手と一致させて回転し、注目する領域でどの程度の利得が生ずるのかを、球の重畠体積と球体の総体積との比(Case A)、あるいは、接触を保った球の数と球の総数の比(Case B)で表わしてみよう。

この場合、便宜的に球の中心とSiあるいはC原子とは、理想的な四面体角を形成するものとし、球の直径dをSiCの最近接原子間距離との比で表わすと、粒界に約1,000個の球体を配した計算結果は、図2の様になる。図の縦軸は、先に記した利得で、粒界で全ての結合手が一致した場合を1としてある。横軸は回転角だが、理論的に0~60°の間で得られる結果は30°を境に対称となる。

図2の結果は、無限格子に関するものでないから、必然的に表1の結果とは違っている。先に述べた11°附近のピークは、図に示さなかったが、

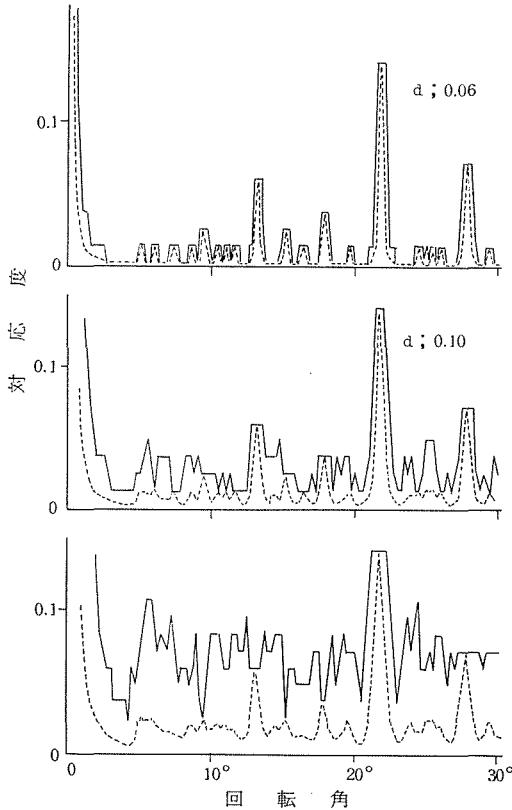


図2 回転角と対応度の関係（本文中 Case A を点線で、Case B を実線で示した）

Case A では $\alpha=0.20$ では消滅することが判っており、Case B では $d=0.10$ で消滅している。

11° 附近の接合の一致度は確かに低いが、ここに述べた例の他にも 1 例が報告されている²⁾のでこの様な接合が生ずる必然性が何かある訳で、それは、例えば、図 2 に示した様なグラフにこの角度で結果的に極大を与えるようなものでなければならぬ。従って粒界形成による利得を図 2 の様に想定すれば、 d は Case A の場合 0.20 以下、Case B の場合 0.10 以下でなければならない。

Case B の $d=0.10$ の状況は図 2 に示されているが、多くの回転角では利得はかなり小さいことが判る。回転角 0 ~ 30° までの平均的な利得は、Case A の $d=0.20$ の場合 5.56%，Case B の $d=0.10$ の場合 5.92% である。

この利得は、いわば限界値を示すもので、SiC の (0001) 粒界の平均的な粒界の形成による表面エネルギーの緩和は 6 % を越えないであろうこと

が結論できる。つまり、SiC の平均的 (0001) 粒界のエネルギーは (0001) 表面のエネルギーの 1.88 倍以上となることになる。SiC の粒界エネルギーがこの様に大きな値となるのは、共有結合⁴⁾の成立の際、結合を形成する原子間の距離や結合の方位に大きな制約を受けるからで、金属結合性やイオン結合性の大きな物質と異なる点である。

SiC 結合にも Pauling⁵⁾ によれば 10% 程度のイオン性があることになるが、粒界での寄与を評価する適当な方法がみつかないこと、影響が小さいと考えられることから、前記した取扱いでは無視した。先に平均的な (0001) 粒界のエネルギー 1.88 Gsv ($\text{Gsv} : \alpha\text{-SiC} \text{ の (0001) 表面ないし, } \beta\text{-SiC} \text{ の (111) 表面のエネルギー}$) は、これよりは小さくなるまいという 1 つの限界値であることを記した。ごく自然に考えれば Case A で $d=0.10$ 、Case B で $d=0.06$ 程度にとるのが妥当と思われるがこの場合に同様にして算出される平均的 (0001) 粒界のエネルギーは、1.94Gsv 程度になる。

これまでの議論は、理想的な (0001) 粒界に関するものであったが、SiC の Base 面は極性を有するから一般粒界で (0001) 粒界を論ずる場合には、同じ極性を有する面（例えば Si 面と Si 面の接合）の接合もあるだろうし、粒界の両表面の間隔が理想位置からずれる場合も生ずるだろう。これらは全て粒界エネルギーを高める要因である。 $\alpha\text{-SiC}$ の (0001) 表面が、SiC 結晶の低指指数面の中で最もエネルギーが低く、結合手の対称性の高い面であることを考えれば⁶⁾、SiC の一般粒界では、粒界の形成による表面エネルギーの緩和は殆んど期待できないであろうことが容易に推測される。

ここで、この項で得られた知見と焼結との関りを一般的に述べておこう。焼結は粉体粒子を焼き固めることであり、一般にこの過程を通じてかさ密度も増大する。粉体が焼結し、高密度化する為には、粉体粒子（一般に結晶粒）を構成している原子が移動（拡散）し、粒子間にすき間がなくなる様に再配列しなければならない。初めにあった粉体粒子間の空隙はこの拡散によって埋まり、新たに配列した粒子間には粒子境界（粒界）ができるのである。この焼結が進行する為には、次の 2

つの条件が満たされる必要がある。

① 粒界の形成により、粒子表面のエネルギーが減少すること。

② 原子が十分な速度で拡散し得ること。

このうち②は温度に関係している。一般に融点が高い物質には高温が必要である。①は、相異なる粒子の2つの結晶面が接着するかどうかの問題であり、物質を構成する原子間の結合の種類で状況は異なる。金属結合では、この緩和は比較的容易で、結晶面の組み合せにもあまり影響されず、焼結も起りやすい。イオン結合の場合には、互いの結晶面の間に引力が働く条件下で緩和が起こり、両表面は接合する。この項の前半で述べた実験事実は、ダイアモンドやSiCの様に共有結合性の強い物質の場合は、一般に①の条件を満たさないことを示している。

実際、高純度な微粉末を成形し、2000°C附近の高温下で加熱しても、収縮は殆んど認められないのが普通である。この過程で微粉末が保有する表面エネルギーの放出のため粒成長（微粒子が他の微粒子の消滅で粒子径を増大させること）は起るが強度の発現は微弱である。

2000°C附近で粒成長が認められる事実は、SiCに関してこの温度が②の条件を満していることを示している。つまり、SiCが難焼結性を示すのは、①の条件を満たさないためであることが、この様な実験事実から結論される訳である。 Si_3N_4 や前述したAlNの難焼結性も、ここに述べたのと基本的に同じ理由によるものであろうと考えている。もっとも、これらの物質は、いづれも、SiCに比べイオン性が大きいからここに述べた様なモデルをそのままあてはめることには問題があるかも知れない。

SiCを始め、これらの物質の焼結に焼結助剤の添加が必要なのは、まづ前記①の条件を満すためであるとの認識は重要である。焼結助剤として加えられた元素は粒界に介在し、粒子間の結合手を仲介する働きをし、結果的に粒界エネルギーの緩和（あるいは強度の発現）に寄与しているものと考えられる。

参考文献

- 1) 猪股吉三、上村揚一郎、井上善三郎、田中英彦
窯業協会誌 88 [10] 628 (1980).

- 2) S. Sueo, H. Takeda and R. Sadanaga, Mineral. J. 6 172 (1971),
- 3) 化学便覧、日本化学会編、丸善 (1966) p. 1203-22.
- 4) L. Pauling, "Nature of the chemical bond" Cornell Univ. Press, Ithaca, 1950.
- 5) 猪股吉三、松本精一郎、窯業協会誌 79 [1] 30 (1971).

5.2 焼結

前節で述べた理由で高純な炭化ケイ素(SiC)粉末は単味では焼結しない。ボロン(B)と炭素(C)を加えることによって、SiC微粉末が焼結することを発見したのは、1974年、S. Prochazka¹⁾である。BとCとを焼結助剤とした時のSiC粉末のち密化機構は完全に理解されていない。S. Prochazka¹⁾はBが粒界エネルギー(γ_{gb})を下げ、Cは表面エネルギー(γ_{sv})を上げ、 γ_{gb}/γ_{sv} の値が $\sqrt{3}$ より小さくなつて、ち密化が可能になると考えた。一方、C. Greskovich²⁾らは、Bが焼結時に表面拡散を抑え、粒成長を防止することによってち密化すると述べた。長谷ら³⁾は添加物が粒界に存在して、粒界相の物質輸送によるモデルから初期焼結を説明している。SiC粉末のポリタイプにかかわらず、C存在下では、Bの化合物、 B_4C 、BN、BPなどは焼結助剤として有効である⁴⁾。

S. Prochazka以前にもSiCの焼結は検討されており、R. A. Aliegro⁵⁾らはAl、Feなどによる加圧焼結から、1350°Cで約490 MPaの強度を持つ焼結体を得た。F. F. Lange⁶⁾は Al_2O_3 による加圧焼結を行なったが、 Al_2O_3 が粒界相として存在することを報告した。また、田中ら⁷⁾はSiCとAlNの固溶関係を利用した焼結法、長谷ら⁸⁾が、Alを含有し、ポリタイプ2Hを含むSiC粉末のB添加による焼結を、コッポラら⁹⁾が AlB_2 添加によるSiCの焼結法を報告している。このように、SiCの焼結には、CとBあるいはAlが助剤として有効である。著者ら¹⁰⁾もAl-B系がよい焼結助剤である事を見い出している。

SiC粉末のポリタイプに関しては、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移のエネルギーが利用できるから、 β -SiC粉末が焼結しやすいと言われる。しかし、粒成長を考えると一般に正しいとは考えられない。現在、工業的にSiC焼結体を作製する時には、 α -SiC粉末を用いることが多い。 α -SiC粉末は研磨材用のSiCを

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

粉碎、精製して焼結用粉末にしたもので、原料や粉碎過程から Fe や Al を取り込みやすい。これら、特に Al は粉末の焼結と高温強度特性に多くの影響を与えていると考えられる。

本研究は、SiC に C, B と Al とを加えた系で、ホットプレスによる焼結を検討したものである。C-B-Al 系添加では特に Al 添加の効果に注目した。実際には、Al と B をなるべく微量で、しかも添加方法を変えて焼結実験をした。その概様は以下の通りである。

① β -SiC 粉末に C, Al_4C_3 と B を、添加量比を変えて加え加圧焼結した。

② β -SiC 粉末を Si または SiO_2 から合成した。合成時に B と Al を添加し、得た粉末を加圧焼結した。

③ Al を含有する市販の α -SiC 粗粒を粉碎、精製し、一部に B を加えて加圧焼結させた。

本節では焼結実験と結果を主に述べ、次節で焼結体の高温強度について述べる。

5.2.1 研究方法

SiC 粉末の調製と加圧焼結方法

用いた粉末は 5 種類で、各々 B-1, B-2, B-3, A-4, A-5 と記し、作製方法は以下の様である。

(1)B-1 損斐川電工(株)ベータランダム市販品で、平均粒径は $0.42\mu\text{m}$ 、ポリタイプは 3C である。

(2)B-2 および B-3 カーボンブラックをけい化して得た SiC 粉末で合成時に B と Al を添加した。粉末 B-2 では、カーボンブラック(三菱化成、MA-600 D)と Si(窒素、純度 99.99%)に Al_4C_3 と B を加え、アルゴンガス中 1300°C で反応させた。B-3 ではブラックと SiO_2 (富田製薬、コロイダルシリカ)に Al_2O_3 (高純度化学、特級)と B_2O_3 (キンダ化学、1 級)を加え 1600°C で反応させた。反応粉末は酸素中 650°C で 3 時間反応させて末反応炭素を除き、フッ硝酸で処理

した。ポリタイプは両者ともに 3C である。

(3)A-4 と A-5 市販の α -SiC 粒を調製したものである。A-4 は太平洋金属(株)製の研磨用 Black SiC 粒で、A-5 は同電気用 E_4SiC 粒である。SiC 粒はジェットミルで粉碎し、水ひした。これをフッ硝酸で酸処理し、出発原料とした。粒径は、 $2\mu\text{m}$ 以下であり、ポリタイプは 4H である。

用いた粉末 5 種の化学分析値を表 1 に記す。この中では粉末 B-1 が Al, Fe に関して最も高純度である。B-2, 3 は SiC 合成時に Al, B を加えたもので、 SiO_2 と C から合成した粉末 B-3 が B-2 より Al を含有しやすく、Al を 1.11% 含んだ。B に関しては粉末に残留しにくいと思われ、含有量は 0.03~0.05% と小さかった。粉末の形状は B-1~3 ではほぼ球状の粒であったが、A-4, 5 では粉碎の為に角のするどいや板状粒子であった。粉末 B-1 と A-4 の形状を図 1 に示す。

加圧焼結

原料 SiC 粉末には焼結助剤として C, B, Al_4C_3 を加えた C は有機樹脂を炭化して 0.5~0.8% 加えた。 Al_4C_3 と B は各々アルファケミストリ社(純度 98.9%)、シュタルク社(純度 98%)製を用い、0~1.07%, 0~0.2% 加えた。混合はポリエチレン製ボールミルにヘキサンを加えて湿式で充分行なった。加圧焼結は調合した粉末 25 g を $50\phi\text{mm}$ ダイスに入れて、20 MPa の圧力、アルゴン中約 2000°C で 30 分保持した。出発原料と添加量は表 2 に示した。

粉末 B-1 を用いた試料 No. 1~5 は、Al と B の添加量比を変えたものである。試料 No. 6~7 は Al と B を含有した β -SiC 粉末の焼結体で、試料 No. 8 は Al を 0.20 を含んだ α -SiC 粉末に 0.2% B を加えたもの、試料 No. 9 は Al を 0.96% 含む単味で加圧焼結させた。すべての試料で C は 0.5~0.8% 加えた。

加圧焼結した試料は一部を破断させ、SEM 観

表 1 SiC 粉末の化学分析(重量 %)

No.	遊離 C	遊離 Si	O	Al	Fe	B
B - 1	0.14	痕跡	0.12	0.11	0.05	—
B - 2	—	痕跡	—	0.69	0.13	0.032
B - 3	—	0.03	—	1.11	0.03	0.048
A - 4	0.14	0.03	0.08	0.20	0.05	—
A - 5	0.04	0.07	0.21	0.96	0.013	—

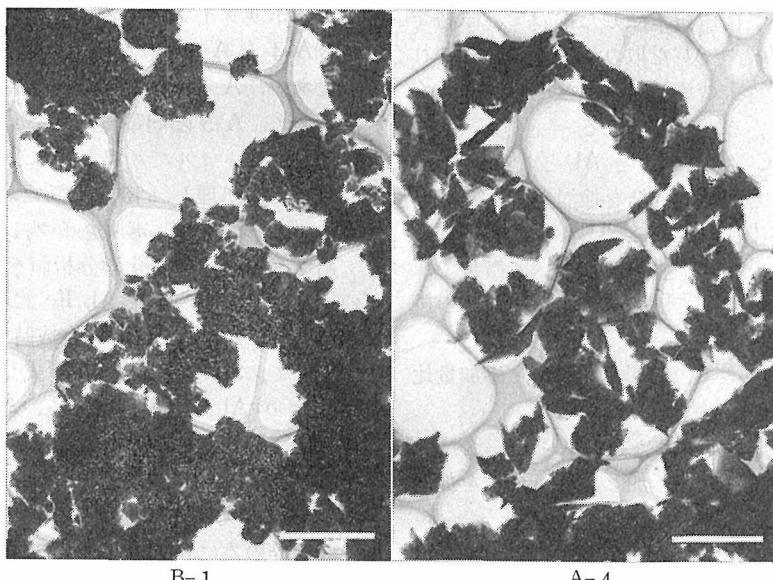


図1 原料 SiC 粉末の形状, 白線=2 μm

表2 SiC 加圧焼結体

試料 No.	出発原料	添加物 (重量 %)			Al : B の 原子比	密 度 (g/cm ³)	ポリタイプ (wt %)			粒 径 (μm)
		C	Al ₄ C ₃	B			3C	4H	6H	
1	B-1	0.5	0	0.2	0 : 100	3.11	100	痕跡	—	5~15
2	B-1	0.5	0.24	0.15	33 : 67	3.10	100	痕跡	痕跡	5~15
3	B-1	0.5	0.49	0.10	60 : 40	3.12	30	40	30	5~15
4	B-1	0.5	0.54	0.08	67 : 33	3.08	100*	—	—	5~15
5	B-1	0.5	1.07	0	100 : 0	3.09	—	100	—	3~8
6	B-2	0.8	—	—		3.19	70	30	—	3~10
7	B-3	0.8	—	—		3.21	—	100	—	5~10
8	A-4	0.8	—	0.2		3.17	—	100	—	5~15
9	A-5	0.8	—	—		3.16	—	100	—	3~10

*) 4H(101) と 3C(111) 回析線が分離しない。

察し、粒径のおよその値などを求めた。試料の密度、ポリタイプ、粒径を表2に記した。

5.2.2 Al と B を助剤とした SiC の加圧焼結

AI と B を添加した β -SiC の焼結¹¹⁾

試料 No. 1~5 に関してであるが、密度は3.10 (97%理論密度) であり、完全にはち密化しなかった。試料 No. 1~4 は、ほぼ同様な組織をもち、約5 μm 前後の粒子と約15 μm 程伸びた板状粒子の集合体で No. 5 は約3~8 μm の板状粒子から成る。B に加えて Al₄C₃ を添加すると、B の添加量を少くすることができる。B の量を一定にして Al₄C₃ を変化させた別の実験では、B の量比が増えると粒成長が生じやすかった。試料 No.

1 から No. 5 にかけて、等軸型の小粒になる傾向が認められた。破断面は5.3節の図2と図3に一部示してある。

一般に Al を添加すると $\beta \rightarrow \alpha$ 転移が促進される。この相転移は粒成長が伴うことが多く、転移した α -SiC 粒子は焼結体内で板状に成長しやすい。Al が存在すると α -SiC の核発生とその成長が促がされるのであろう。本研究では Al を加えると $\beta \rightarrow \alpha$ 転移はやや進むが、粒成長はむしろ抑えられた。次節で述べるように、試料 No. 5 が室温から粒界破壊を示すことも考えると、Al は一部粒界に第2相として存在したと思われる。

AI と B を含有した β -SiC 粉末の焼結¹¹⁾

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

粉末 B-2,3 は合成時に Al と B を加えた β -SiC 粉末で、単味で良好な焼結性を示す。B の含有量は 0.03% と小さいので焼結性は主に Al によるものであり、試料 No. 6,7 は理論密度近くに密化した。組織は No. 6 が No. 1~4 と No. 7 は No. 5 と類似する（図 2 参照）。

用いた粉末に Al と B がどのような形で存在して焼結に寄与したかは明らかでないが、粉末は酸処理を施しているので、酸化物や、 Al_4C_3 あるいは $Al-C-B$ 系化合物として存在することは少ない。しかし、粉末 B-3 は Al を 1.11% と多量に含むことから、試料 No. 7 では Al が粒界第 2 相として存在していると思われる。

α -SiC 粉末の焼結¹²⁾

Al を含む α -SiC 粉末 A-4, A-5 を加圧焼結させた結果は表 2 の試料 No. 7,8 に記した。粉末 A-4 は 0.20% の Al を含有し、0.2% の B と 0.8% の C を助剤として焼結させた。粉末 A-5 は 0.78% を Al を含み、0.8% の C のみを加えて加圧焼結ができた。到達密度から考えて、これらの粉末は焼結性が好いと言える。

α -SiC 粉末が密化しやすい原因に(1)含有する Al が焼結を促進する、(2) $\beta \rightarrow \alpha$ 転移に伴う粒成長が避けられるから密化が容易になることが考えられるが、本研究では、Al を含有する β -SiC が易焼結性を示すことからも考えて、 α -SiC 粉末に含まれる Al が焼結の物質移動を促進させていると思われる。

5.2.3 総括

SiC の微粉末は、S. Prochazka¹³⁾が明らかにしたように、B を 0.5%、C を 1% 前後加えることによって焼結可能である。本研究では Al-B-C 添加による SiC 粉末の加圧焼結を検討した。その結果、Al を添加することによって、B の添加量を減少できることが明らかとなった。また、SiC 粉末合成時に Al と B を添加する実験では、Al が 0.69%、B が 0.032% 含有する粉末で焼結性がよかつた。同様に、Al を 0.2~0.9% 含む α -SiC 粉末も焼結性は良好である。このように、Al-B-C 系は SiC の焼結に関して、非常に有効な助剤である。

Al が SiC 焼結に寄与する機構については

- (1) Al が SiC 内に固溶し、体積拡散を促す。
- (2) Al の化合物が粒界の第 2 相として存在し

粒界エネルギーを引上げ、物質移動に寄与する。

などが考えられるが、本研究では検討が加えられず、今後の課題として残された。しかしながら、次節 (5.3) で述べるように、Al を過剰量、例えば SiC への固溶量以上に加えると、粒界破断しやすく高温強度が低下すること、Al-B-C-Si 系には低融点化合物が存在することなどから考えて、粒界に Al および B を含む化合物が存在して焼結に寄与した可能性がある。

参考文献

- 1) S. Prochazka "Special Ceramics, vol. 6" The British Ceramic Research Association (1975) p. 171-81.
- 2) C. Greskovich and J. H. Rosolowski. J. Am Ceram. Soc., 59 336-43 (1976).
- 3) 長谷貞三、鈴木弘茂、窯業協会誌, 88 258-65 (1980).
- 4) J. A. Coppola, M. Srinivasan, K. T. Faber and R. H. S. Smoak. "Proceeding of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics". Tokyo Institute of Technology (1979) p. 400-17.
- 5) R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh, J. Am. Ceram. Soc., 39 386-89 (1956).
- 6) F. F. Lange, J. Mater. Sci., 10, 314-20 (1975).
- 7) 田中博、山下義広、公開特許公報、昭52-140516, (1977).
- 8) 長谷貞三、鈴木弘茂、井関孝善、窯業協会誌, 87, 576-82 (1979).
- 9) ジョン・アレン・コッポラ、カール・ヒューズマークマートリイ、公開特許公報、昭53-121810(1978).
- 10) H. Tanaka, and Y. Inomata, Yogyo-Kyokai-Shi, 87. 541~42 (1979).
- 11) 田中英彦、猪股吉三、川端治雄、窯業協会誌, 88, 76-80 (1980).
- 12) H. Tanaka, Y. Inomata, and H. Kawabata, Yogyo-Kyokai-Shi., 88, 54-56 (1980).

5.3 高温曲げ強度とクリープ特性

SiC 焼結体の機械的性質に関しては、1500°C 前後の高温で高い強度を持つことが特徴である。B と C を添加して焼結した SiC では通常、室温で 400~500 MPa, 1500°C で 500~600 MPa の強度を持ち、高温で強度が増加するものが得られる。

このことは多くのセラミックスが高温で強度が低下するのに比較して大きな長所である。また硬度が大きく、化学的に安定で、耐酸化性もよいので高温材料として有望視されている。しかしながら、 Si_3N_4 焼結体に比べると、室温強度が小さく (Si_3N_4 の約半分)、破壊靭性値が小さい欠点をもつ。後者はすなわちもろい事であり、強度のバラツキが大きいことと併せて欠点と言える。これらはセラミックスの言わば本質的な性質であるが、 SiC 焼結体等を応用する時に種々の制限を与えていた。

上記の他に、強度に関連した SiC の性質を上げると、次の様なものがある。

(1) ワイブル係数は $10 \sim 15^1$ 、(2) クラックの成長速度は K_{IC} が $3 \sim 3.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、 25°C の水中で $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ mm/sec}$ で、(1)(2)ともに Si_3N_4 焼結体とほぼ同等である²⁾。(3) 高温クリープは、 1500°C 、 150 MPa で 10^{-5} hr^{-1} で、 Si_3N_4 より耐クリープは良好である³⁾。(4) 硬度、ヤング率、ポアソン比は各々、 $2,000 \sim 2,300 \text{ kg/mm}^2$ (スープ硬度)、 $410 \sim 450 \text{ GPa}$ 、 0.15 前後である⁴⁾。

本研究では、 SiC 焼結体の強度に関して、室温から 1500°C までの強度、破壊靭性値、高温クリープを取上げ検討した。試料は 5-2 節で記述したものを用い、加えた焼結助剤の Al-B-C などから考察を加えた。

5.3.1 研究方法

試料 5-2 節で検討した No. 1 ~ No. 8 までの

試料を用いた。加圧焼結体は $50 \phi \text{ mm}$ の円板で得られるから、ダイヤモンドカッターで棒に切断し、4面をダイヤモンドホイル (#325 ~ #600) で研削し、一面を研磨した。試料の形状は断面が $3 \times 4 \text{ mm}$ で長さが $30 \sim 40 \text{ mm}$ である。

強度と破壊靭性値の測定 強度は支点間距離が 20 mm の 3 点曲げ試験より求めた。試験温度は室温、 1300°C と 1500°C とし、高温の試験ふん囲気は窒素とした。測定は、インストロン万能試験機 (MODEL 1123) を用いて、 0.5 mm/min の一定ひづみ速度で行った (6 章 2 節参照)。試料の張力側の破断面を SEM で観察し、粒径と破壊の様子を調べた。

破壊靭性値 K_{IC} は試料の表面に半円状の切欠きを入れた試料の曲げ試験から K_{IC} を求める方法⁴⁾ によった。切欠きをスープ圧子で試料中央に入れ、 1500°C でアニールした後に強度試験と同じ方法で曲げ試験を行なった。

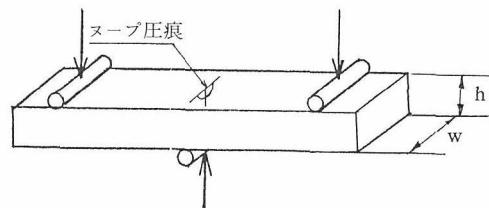
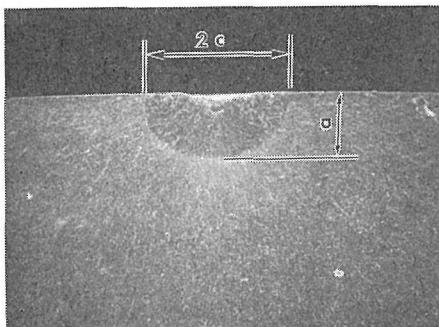
図 1 に測定例を示した。 K_{IC} は

$$K_{IC} = (M/Q) \sigma \sqrt{a}$$

σ ; 強度、 a ; 切欠きの深さ

から求め、試料形状に関する補正 (M^5) と切欠きの形状に関する補正 (Q^6) を行なった。

高温クリープの測定 SiC 焼結体の高温クリープ測定法は 3.2 節の Si_3N_4 の場合と同じであるが、雰囲気は Ar とした。試料は 5.2 節の表 2 から 2 種類 No. 1 と No. 8 を選んだ。No. 8 についてはクリープ速度の応力依存性と温度依存性を No. 1 に



$$K_{IC} = (M/Q) \sigma \sqrt{a}$$

M ; 試料形状に関する補正

Q ; 切欠き形状に関する補正

試 料	h (mm)	w	a (μm)	c	M	Q	σ (MPa)	K_{IC} ($\text{MN/m}^{3/2}$)
No. 8	2.97	4.08	113	129	1.86	1.47	17.5	2.30

図 1 スープ圧痕による K_{IC} の測定

表1 SiC 加圧焼結体の強度

試 料 No.	出発原料	添加物(重量%)			密 度 (g/cm ³)	曲げ強さ(MPa)		
		C	Al ₄ C ₃	B		空温	1300°C	1500°C
1	B-1	0.5	0	0.2	3.11	452	565	642
2	B-1	0.5	0.25	0.15	3.10	550	439	589
3	B-1	0.5	0.49	0.10	3.12	457	497	583
4	B-1	0.5	0.54	0.08	3.08	498	499	451
5	B-1	0.5	1.07	0	3.09	469	555	363
6	B-2	0.8	—	—	3.19	576	583	570
7	B-3	0.8	—	—	3.21	711	530	301
8	A-4	0.8	—	0.2	3.17	646	704	637
9	A-5	0.8	—	—	3.16	546	417	276

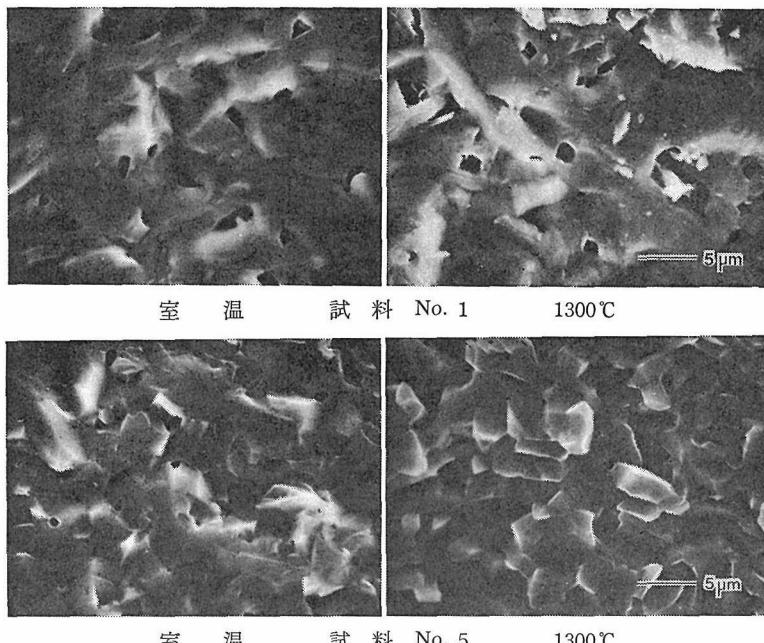


図2 試料 No. 1 と No. 5 の破断面

については温度依存性のみを検討した。

5.3.2 Al-B-C を添加した SiC 加圧焼結体の強度

Al₄C₃ と B を添加した β -SiC 加圧焼結体の強度 β -SiC 粉末に Al₄C₃ と B, C を加えて加圧焼結した試料の室温, 1300°C, 1500°C の強度を表1 の No. 1~5 に記した。強度は各3回測定して平均した。測定値のばらつきは $\pm 15\%$ 程度であった。試料 No. 1, 3, 6 は高温で強度の低下を示さなかった。試料 No. 2 は 1300°C で、No. 4, 5 は 1500°C で強度が低くなった。試料の破面の観察結果では、高温で強度が低下するものは粒界破壊を

起しやすかった。試料 No. 1 と No. 5 の室温と 1300°C の破面を図2に示した。No. 1 は高温で強度が増加するもので、破面は室温と 1300°C で変化が認められず、粒内破壊が支配的である。一方、No. 5 は 1500°C で強度が低下するが、1300°C で破面は粒界破壊になった。この傾向は本研究のすべての試料で認められ、粒界の強さが強度に影響を与えており、その影響は高温で著しいと考えられた。

SiC 単結晶では高温で強度が大きいと言う報告がある⁶⁾。粒内破壊を起す試料では、SiC 本来の高温強度の特性が反映され、強度が高温で増加し

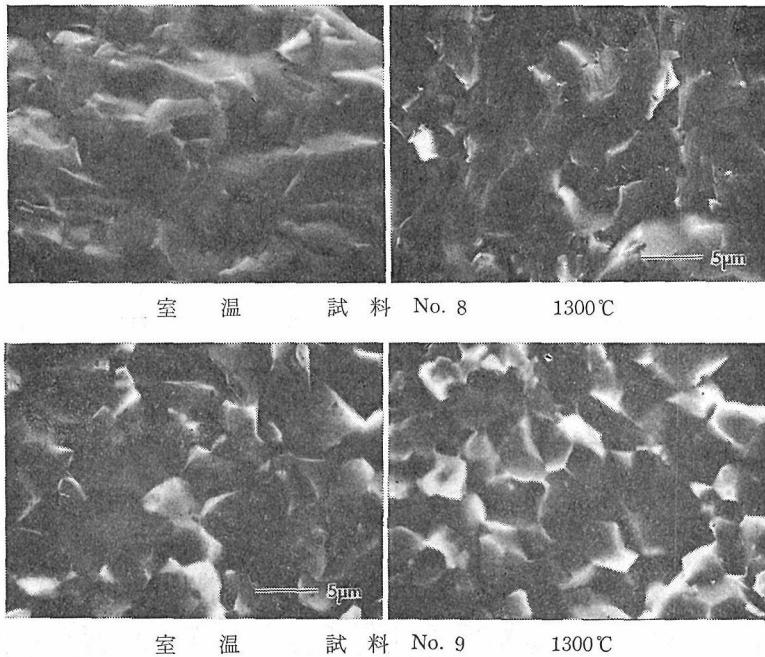


図3 試料 No. 8 と No. 9 の破断面

たと思われる。

Al_4C_3 と B の添加量比と強度の関係であるが、Al の添加量が増加すると粒界破壊しやすくなり、強度が低下する傾向が認められ、Al の化合物が粒界に存在したと思われる。

Al と B を加えて合成した β -SiC 粉末を加圧焼結した SiC の強度

試料 No. 6, 7 は β -SiC 粉末を合成する時に Al と B を加え、それを加圧焼結したものであるが、試料 No. 6 は Al と B を各々 0.69, 0.032% 含む粉末から得たものである。No. 6 は室温で 566 MPa の高い強度を持ち、高温で強度の低下を示さない。Al と B が原料粉末と焼結体中でどのような形で存在するかについて検討できなかったが、Al の量が少量であることなどから、粒内に固溶していることが期待される。破面は室温と高温ともに粒内破壊が支配的であった。

No. 7 は Al を 1.11%, B を 0.048% 含む粉末の焼結体で、室温強度が 711 MPa と大きいが、高温での強度の低下が著しい。組織は等軸的のやや小粒から成る均一なもので、これが室温の強度が高い原因の一つと考えられる。高温強度の低下は粒界の弱化によるもので、高温で完全に粒界破壊を示す。Al を多量に含むことに原因する。

Al を含む α -SiC の粉末を加圧焼体した SiC 焼結体の強度⁷⁾

試料 No. 8, 9 は Al を含有した市販の α -SiC を調製した粉末の焼結体である。No. 8 は Al を 0.20% 含む粒末を C 0.8%, B 0.2% 添加して焼結し、No. 9 は Al を 0.96% 含む粒末に C を 0.8% 加えて焼結したものである。強度測定では、No. 8, 9 が各々 No. 6, 7 に類似した結果を示した。すなわち、Al の含有量が多い試料で高温強度の低下が認められた。図3に No. 8, 9 の破断面を示す。No. 9 は 1300°C で完全に粒界破壊である。No. 6 は粒界と粒内が混合するが破壊の様式は室温と高温で変わらない。Al を多量に含有することは高温強度特性を悪くするが、0.2% 程度含む時は、その粉末は焼結性が良く、焼結体の強度も大きく、高温で低下しないことが明らかとなつた。

破壊靭性値(K_{IC})と強度

試料 No. 8, 9 と、純度の高い 6H タイプの α -SiC (0.13% Al, 0.016% O) 粉末の加圧焼結体について、 K_{IC} を測定した。結果を表2に記した。表には曲げ強度も併記した。No. 8, 10 は高温で強度が低下しなく、破面が粒内破壊を示すものである。No. 9 は高温で強度が小さく粒界破壊

表2 SiC 加圧焼結体の破壊靭性値

試 料 No.	出発原料	添加物重(量%)		K _{IC} (MN/m ^{3/2}), まげ強さ (MPa)		
		C	B	室温	1300°C	1500°C
8	A-4	0.8	0.2	2.31 (646)**	2.21 (704)	2.46 (637)
9	A-5	0.8	—	3.46 (546)	3.46 (417)	3.16 (276)
10	A-6*	0.8	0.2	2.30 (586)	— (699)	2.44 (723)

*) 6H型のα-SiC粉末 **) カッコ内はまげ強さ

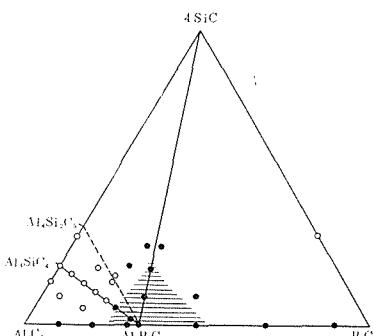
を示す。K_{IC}は前者より後者で大きかった。No. 9でK_{IC}が大きい事は、粒界が破壊のエネルギーの一部を吸収すること、粒界のマイクロクラックがエネルギーを吸収することなどが考えられるが、詳しい検討はなされていない。

SiC焼結体では、強度特性が優れている材料でK_{IC}が小さく、より脆性的であることが判明した。このことはSiCを使用する時に注意しなければならない。

5.3.3 SiC-Al₄C₃-B₄C系の1800°Cにおける相関係⁸⁾

5.3.2節でAl-B-Cを添加したSiC焼結体の強度を検討した。Alを含有するSiC微粉末は焼結し易いが、その加圧焼結体はAlを1%前後含む時は高温強度が低下した。さらに、Alを多く含むSiC焼結体は高温で粒界破壊を示すことから、Al-B-C系の化合物が粒界に存在しやすいことが推定された。S. Prochazka⁹⁾もAl-B-Si-C系は液相を作ることを述べている。そこで、SiC-Al₄C₃-B₄C系に出現する相をSiCの焼結温度である1800°Cで検討した。

実験はSiC(揖斐川電工ベータランダム)、Al₄C₃とB₄C(アルファ化学)を所定の量混合し、黒鉛容器中で1800°C10分間加熱した。出現し



●; 1800°Cで液相が生成

図4 1800°CにおけるSiC-Al₄C₃-B₄Cの相関係

た相の同定はX線粉末回析で行なった。

SiC-Al₄C₃-B₄C系に1800°Cで出現する相を検討した結果を図4に示した。

Al₄C₃-SiC上に2つの化合物 α -Al₄SiC₄とAl₄Si₂C₇が出現し、Al₄C₃-B₄C上にAl₈B₄C₇の化合物が認められた。 α -Al₄SiC₄はV. J. Barkzac¹⁰⁾によって見出されているが、他の2者は新しい化合物で、詳細な検討は現在行なわれている所である。

この系は新化合物Al₈B₄C₇付近に1800°Cで液相が存在する。図4で棒線を引いた所は1800°Cで液相が存在した領域である。Al₈B₄C₇化合物はフッ硝酸と反応し、黄色透明な板状でもろい結晶であった。例えば、Al₈B₄C₇と類似の化合物がSiC焼結体の粒界に存在すれば、粒界を強く結ばないし、また融点が低いことから焼結体を高温で弱化させると思われる。

SiC焼結体にAlを、BとCに加えて添加すると、焼結を容易にするが、多量(1%を超えて)に加える事は高温強度の点から好ましくない。特にAlとBを原子量比で2:1に加えると低融点の液相が生成しやすい。

5.3.4 SiC加圧焼結体の高温クリープ

SiC焼結体の高温クリープに関する系統的な研究は多くない。本研究の結果を含めて現在得られる実験値から判断すると、SiC焼結体のクリープは他のセラミックスに比べて非常に小さいと言える。例えば、150 MPaの応力下では1400°Cで 10^{-5}hr^{-1} 、1800°Cで 10^{-3}hr^{-1} 程度でAl₂O₃焼結体より2桁ほど小さい。また、Si₃N₄焼結体に比較しても $1/10 \sim 1/50$ クリープは小さい。SiCの中では反応焼結体は通常焼結体より耐クリープ特性が劣り、組織や不純物によってクリープ速度が異なると思われる。

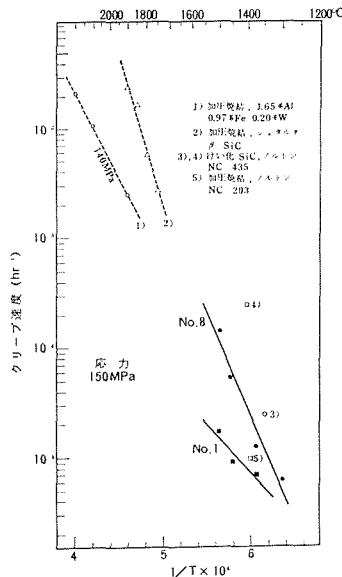
本研究では、2つの異なるSiC焼結体で1300°Cから1500°Cで4点曲げクリープを測定した。測

定方法は 2.2.1 節の Si_3N_4 の高温クリープ測定方法と雰囲気が Ar であること以外は同じである。試料は 5.2 節の表 2 に示した No.1 と No.8 を選んだ。No.1 は Al を 0.11% 含む β -SiC、No.8 は Al を 0.20% 含む α -SiC 粉末に C と B 0.2% を加えて焼結したものである。

クリープ速度は所定の温度で荷重後 3 ~ 4 時間でほぼ一定となり、見かけ上は定常クリープが現われた。応力 150 MPa におけるクリープ速度の温度変化を図 5 に示した。実線が本研究の結果で

量が異なることが考えられる。図 5 に示した点線 2) は β -SiC 粉末の焼結体で、点線 1) は試料 No.8 のクリープ直線に類似する。このことから、前節で述べた高温強度と同様に、SiC の高温クリープは Al などの不純物の含有量に左右されやすいと推定される。本研究では A-4 の α -SiC 粉末より B-1 のより高純な β -SiC 粉末を焼結した材料がより高温クリープ特性がよいことが判明した。

試料 No.8 についてはクリープ速度の応力依存性を求めた。その結果を図 6 に示した。クリー



- 1) P. L. Farnsworth and P. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 264.
- 2) 木下実, 学振124委資料 124-5-17 (1981).
- 3) D. C. Larse, S. A. Bortz, R. Ruh and N. M. Tallan "Ceramics for High Performance Applications" p. 662, Brook Hill (1978).
- 4, 5) M. S. Seltzer, Bull, Am. Ceram. Soc., 56 (1977) 418.

図 5 高温クリープの温度依存性

あり、点線は文献の引用である。引用は図などから読みとったもので正確なものでない。傾きから求められるクリープの見かけの活性化エネルギーは No.8 で 88 kcal/mol であった。

試料 No.8 は No.1 より大きいクリープ速度を示した。この差異については、SiC のポリタイプが異なること、含まれる不純物、特に Al 含有

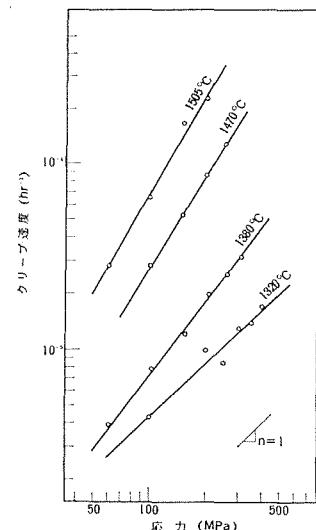


図 6 高温クリープの応力依存性

速度 ϵ の応力指数 n 、 $n = (\partial \log \epsilon / \partial \log \sigma)_T$ は各温度で一定ではなく、1320°C では $n \approx 1$ であり、温度が上昇するとは増大し、1505°C で $n \approx 2$ であった。応力指数 n が 1 または 2 からは粒界が作用するクリープ機構が予測される¹¹⁾。本実験のクリープの活性化エネルギー 88 kcal/mol は SiC 中の Si 又は C の体積拡散係数のそれ (140 ~ 300 kcal/mol)¹²⁾ より小さく、P. L. Fransworth ら¹³⁾の求めた C の粒界拡散係数の活性化エネルギー 73 kcal/mol に近い。Fransworth らは、Al を 1.6% と Fe を 0.98% 含む α -SiC 焼結体のクリープを検討し、応力指数 1 と活性化エネルギー 73 kcal/mol からクリープを粒界拡散モデルで説明した。試料 No.8 では応力指数が粒界拡散モデルに高温で一致しない。本研究では詳しい検討がなされたかったので、明確な結論を出すことができ

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

ないが、SiC 加圧焼結体において粒界が高温クリープに影響を与えていることが推察される。

参考文献

- 1) 花沢孝ほか, セラミックスの機械的性質, p.59-66. 窯業協会誌 (1979).
- 2) A. G. Evans and F. F. Lange, J. Mat. Sci. 10 (1975) 1659-64.
- 3) 田中英彦, 猪股吉三, 本特別研究中の資料.
- 4) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vasudevan, J. Amer. Ceram. Soc., 58 (1975) 113-116.
- 5) W. F. Brown, Jr. and J. E. Srawley, ASTM STP 410 ASTM 1966.
- 6) D. P. H. Hasselman and H. D. Batha, Appl. Phys. Letters, 2, 111-13 (1963).
- 7) H. Tanaka and Y. Inomata, Yogyo-Kyokai-Shi, 88 (1980) 54-56.
- 8) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata, Yogyo-Kyokai-Shi, 88 (1980) 353-55.
- 9) S. Prochazka "Special Ceramics vol. 6" The British Ceramic Research Association (1975) p. 171-81.
- 10) V. J. Barkzac, J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961) 299.
- 11) A. G. Evans and T. G. Langdon, Pro. Mat. Sci., 21 (1976) 350-425.
- 12) 長谷貞三, 鈴木弘茂, 窯業協会誌, 88 (1980) 258.
- 13) P. L. Fransworth and R. L. Coble, J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 264.

6. 試作装置の概要

この章には、この特別研究で試作した加圧焼結装置（52年）、高温曲げ試験機（53年）、高温クリープ測定装置（54年）およびガス圧焼結炉（55年）のそれぞれの概要を記し、将来同様な研究を志す研究者の参考に供したいと思う。

6.1 加圧焼結装置

粉末原料を成形、加熱して得る焼結体は粉体、薄膜、単結晶、融体等多くの無機材料の利用形態の中で最も広く用いられているものの一つである。しかし、粉体の焼結性は各物質によってそれぞれ異なっている。窒化物や炭化物には高温領域において優れた機械的ならびに熱的特性を持つものがあるが、これら非酸化物には難焼結性のものが多く、それらは純粹組成での普通焼結法では充分ち密な焼結体が得られない。セラミックスのもつ機械的性質はその空孔量、焼結体中の不均質、介在物、粒界の性質、粒径等で強く影響される。これら非酸化物系セラミックスをち密な焼結体とするために一般には焼結助剤を添加し、雰囲気制御法や加圧焼結法などが行われている。

加圧焼結法では、無加圧の場合に比べ高密度化が容易であり、焼結性の低い物質の焼結を可能と

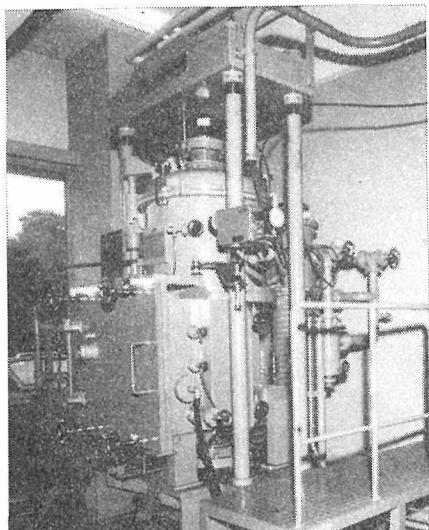


図1 加圧焼結炉

し、また添加物量を抑えて純度の高い焼結体を得ることができる。同一物質もより低温で焼結することができるため、高温加熱による分解、相変化、粒成長などを抑えることができる。

金属に代わる耐熱材料としてセラミックスの利用が期待されているが、実用への道をひらくには低熱膨張率、高熱伝導率など熱的性質に優れている他に特に高温における強度の向上が必要である。難焼結性の非酸化物の高強度焼結体の研究のため、本装置を試作し加圧焼結を試みている。

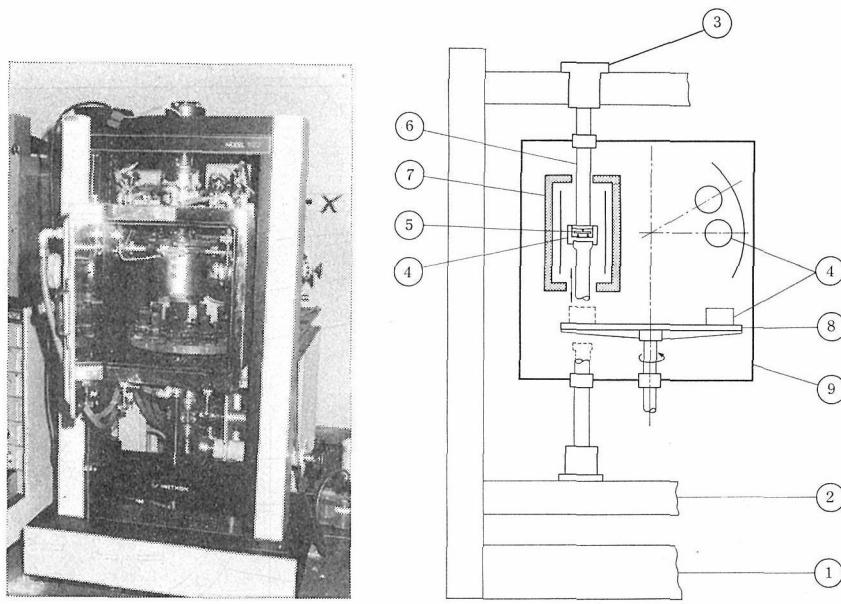
この装置は曲げ強度試験を行うための大型試料を能率的に製作できるよう配慮して設計した。炉体は縦型加熱部とその下方の冷却室を兼ねる試料取出口とからなっている。電源は既存の 3 kHz 20 kVA の高周波発電機を用い、黒鉛型を誘導加熱して 2200°C まで昇温できる。黒鉛型は 70 mm ϕ × 30 mm の試料まで加圧焼結することができる。加圧力は総荷重として 15 トンの加圧ができる、通常の実験は真空（室温で 1.33×10^{-3} Pa）、窒素またはアルゴン雰囲気で直径 50 mm ϕ の円板を 30～50 MPa に加圧して焼結している。この装置は 1 日の実験で数多くの試料を得るように、ターンテーブル上に 4 個の黒鉛型を置き、炉内雰囲気を破ることなく、順次加圧焼結できる。

本研究では、この装置を用いて各種粉末の焼結特性、添加物効果、圧粉体中の相変化等の研究が行われ、ここで作られた気孔率、粒径、添加物を調製した試料を用いて機械的性質に関する研究が進められている。

6.2 高温曲げ試験機

試作した高温曲げ試験装置は、室温から 1500°C で、3（または 4）点曲げ強さを測定するものである。非酸化物焼結体が主な測定対象であるから、測定の雰囲気は高純度の不活性ガスとした。また、一作業行程中に 12 回連続して高温の測定ができる特徴としている。

装置はインストロン型の万能強度試験機と高温雰囲気炉から成る。雰囲気炉は真空槽、モリブデ



①万能試験機, ②移動クロスヘッド, ③ロードセル, ④試料カプセル, ⑤試料,
⑥押棒, ⑦加熱炉, ⑧ターンテーブル, ⑨霧閉気用真空槽

図2 高温曲げ試験機

ン抵抗加熱炉, 曲げ強度測定用試料治具カプセルにそれを荷重する押棒, 回転するターンテーブルを備えている(図2). カプセル内にセットされた試料は押棒で炉内に導入され, 加熱し強度試験される. 続いてターンテーブルで次の試料が炉内に導入されて試験が繰り返えされる.

このようにして, Si_3N_4 , サイアロン, SiC 等のセラミックス焼結体の強度測定を行なっているが, 実際の測定条件を例示すると, 表1の様なものである.

表1 強度試験の方法

試験様式	○支点間距離30mm 3点曲げ ○内側10, 外側30mmの4点曲げ
試料形状	○長さ36mm×幅4mm×高さ3mmの角棒
負荷様式	○0.5mm/min の一定変位速度荷重
荷重検出	○2,500 kg ロードセル
測定温度	○室温~1500°C

セラミックスの機械的性質に関する研究は金属に比べ歴史が浅く, データの蓄積も十分とは言えない. しかし, 気孔率, 粒径(形), 粒界, 介在物に強度が影響を受けることが知られている. 特に, セラミックスでは材料の表面や内部の傷に強

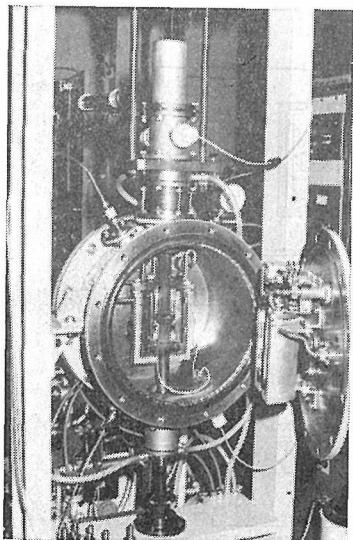
度が敏感である. このことは強度の分布が広がることと関連する. 強度を正確に評価するには, 統計的考察が重要で, 多くの試験が必要とされる場合がある. この装置は多くの試験を能率的に処理できるよう配慮されている.

6.3 高温クリープ測定装置

セラミックスのクリープ変形は, 拡散が活発になる高温で主に観察され, しかもその変形量は非常に小さい. 例えば, 金属の紙アルミニウムで約 $10^{-1}/\text{hr}$ (800°C, 50 MPa), Cr-Co-Mo 系耐熱合金鋼で $10^{-3}/\text{hr}$ (813°C, 150 MPa) 程度である

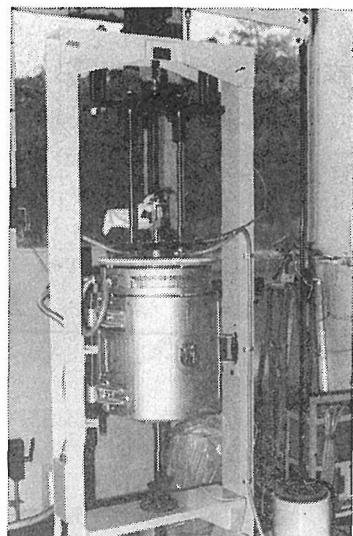
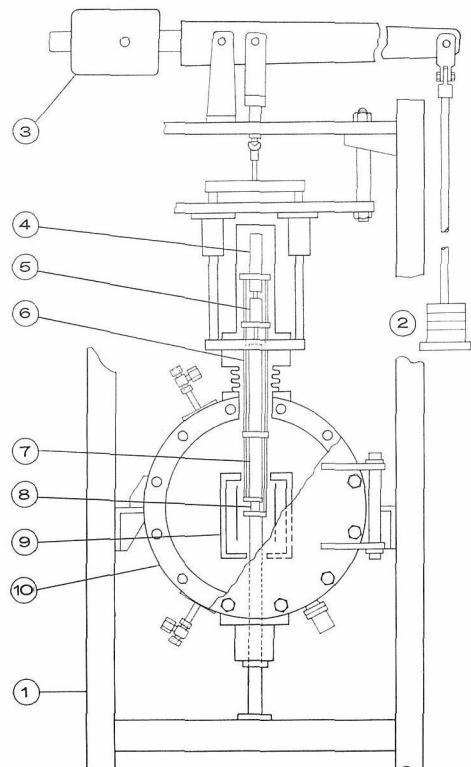
表2 高温クリープ測定装置の仕様

○霧閉気	①高純度不活ガス (Ar , N_2 など) ②空気
○温度	最高1700°C (空気霧閉気用は1500°C) で6日間以上の連続運転が可能
○荷重	テコを利用した重垂形式, 最大1,000 kg
○クリープ方法	圧縮または4点曲げ荷重
○変位検出	差動トランスおよび格子を利用した光学的変位検出で, 5 μm 以上の試料の変形を検出する



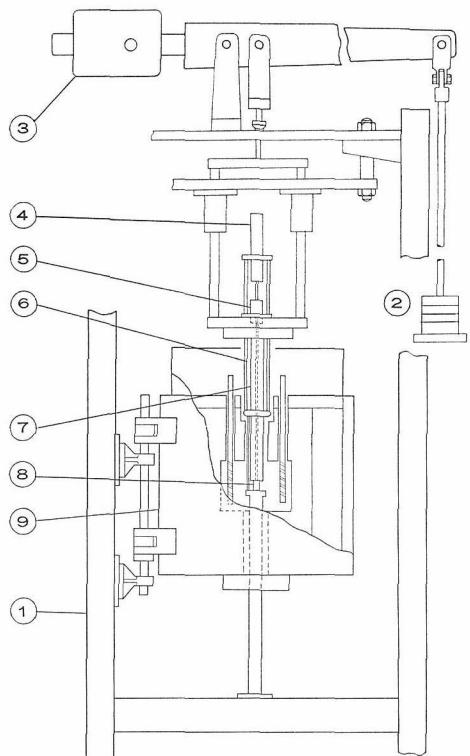
①ロードフレーム, ②重錘, ③テコ, ④光学的
変位検出器, ⑤差動トランス, ⑥変位検出棒,
⑦荷重棒, ⑧試料, ⑨加熱炉, ⑩霧囲気槽

図3a 霧囲気用高温クリープ測定装置



①ロードフレーム, ②重錘, ③テコ, ④光学的
変位検出器, ⑤差動トランス, ⑥変位検出棒,
⑦荷重棒, ⑧試料, ⑨加熱炉

図3b 空気霧囲気高温クリープ測定装置



が、セラミックスでは、MgO 多結晶で $10^{-4}/\text{hr}$ (1500°C, 15 MPa), Si_3N_4 焼結体では $10^{-5}/\text{hr}$ (1300°C, 150 MPa) くらいである。このため、セラミックスのクリープ測定には、高温で微少な変位を測定する困難が伴う。

試作した高温クリープ測定装置は Si_3N_4 , SiC , AlN 等の非酸化物焼結体を対象とした。本研究が材料の開発研究であることから、比較的小形の試験片の 4 点曲げ又は圧縮クリープを測定することにした。装置は不活性雰囲気用と空気雰囲気用の 2 系統から成り、その仕様は表 2 の様である。

不活性ガス雰囲気用高温クリープ測定装置は、雰囲気槽、モリブデン抵抗加熱炉、変位検出装置、荷重棒、フレーム、テコ、重垂から成る(図 3 a)。試料は治具にセットして、重垂、レバー比 10:1 のテコと荷重棒で荷重される。荷重棒と治具は黒鉛製であるが、4 点曲げ用治具の支点間距離は外側 30 mm と内側 10 mm で、支点は SiC で作られている。試料の変形は荷重点(支点)の変位を検出棒によって炉外に取り出して測定する。これによって荷重棒の変形が検出されことが防がれる。変位量は差動トランジストと光学的方法で測定される。光学的方法は 2 枚の格子間の干渉を利用したもので、一つの明暗が $4 \mu\text{m}$ に相当する。

空気雰囲気用高温クリープ測定装置は、荷重棒、治具がアルミナ製、炉が SiC ヒーターの加熱炉である他は、上記の不活性雰囲気用装置と同様である(図 3 b)。

装置のブランクテスト(例えば、1380°C, 150 MPa, 12 hr)では、装置の変位は全く観察されなかった。この装置によって、高温におけるセラミックスの微少なクリープ変形が測定可能になったのであるが、 Si_3N_4 や SiC 焼結体のクリープ量は 1250°C~1500°C の間で、約 $10^{-6} \sim 10^{-4}$, hr^{-1} (100~200 MPa) 程度であることが観測されている。

6.4 ガス圧焼結炉

窒化けい素の焼結において、加圧窒素下での焼結が有効であること^{1)~3)} はすでに述べた(3.1 節)。焼結体の高温強度は粒界相の量、組成に依存するが、一般にはガラス相が残り、室温強度に比べかなり低い。ガス圧焼結法では粒界を制御で

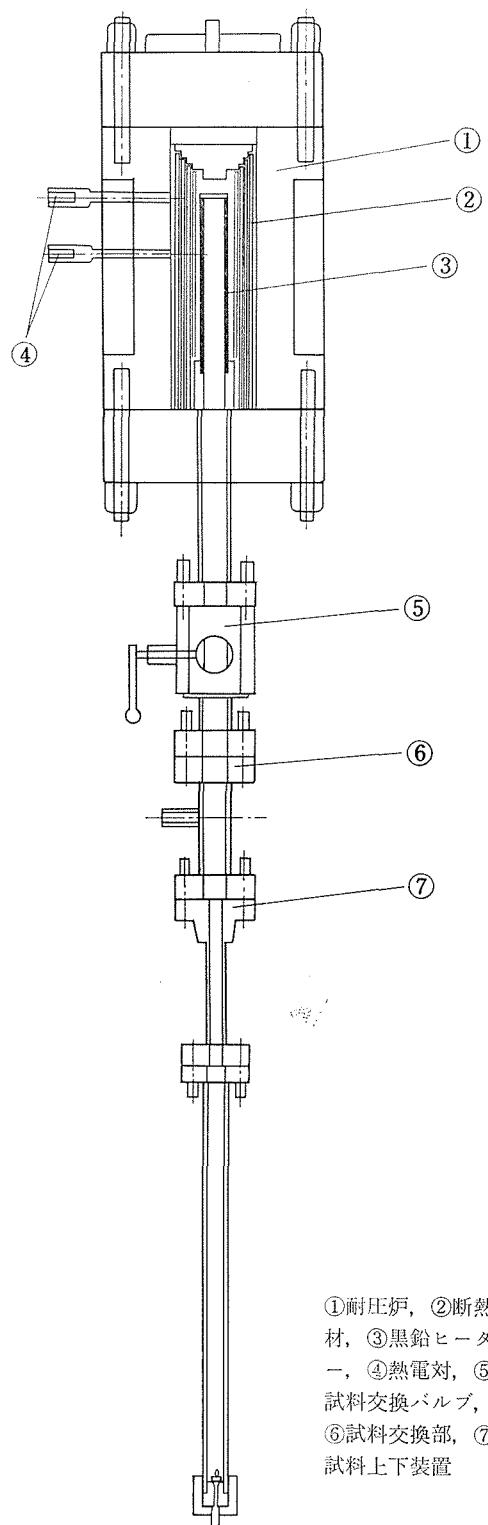


図 4 a ガス圧焼結炉

- ①耐圧炉, ②断熱材, ③黒鉛ヒーター, ④熱電対, ⑤試料交換バルブ,
- ⑥試料交換部, ⑦試料上下装置

きるので、高温強度の大きい複雑形状の焼結体が得られると期待される。

ガス圧焼結の有効性を示すためには、高温強度を測定する必要がある。そのためには長さ40 mm程度の均一な焼結体の得られる装置が必要である。

従来の焼結実験の成果を参考に製作したガス圧焼結炉の本体部分の図面を図4 aに、外観を図4 bに示した。

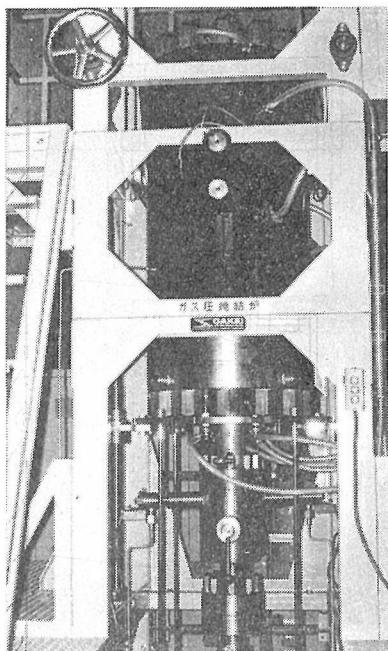


図4 b ガス圧焼結炉本体

炉内は加圧窒素を用い、最高圧力 300 kg/cm^2 ,

常用 270 kg/cm^2 である。加熱にはカーボンヒーターを用いる。最高使用温度 2500°C 、常用 2300°C である。ヒーターの内径は 55 mm であり、均熱帶 ($\pm 20^\circ\text{C}$) は 50 mm である。試料としては直径 45 mm、長さ 50 mm の物まで焼結することが可能である。ヒーターの外側に輻射および対流による熱伝導を小さくするためカーボンおよびアルミニナの断熱材を置いてある。

加熱後、焼結体をルツボ上下装置で下ろし、試料交換バルブを通じて次の試料と交換できる。交換の際、炉内は高温、高圧に保ったまま操作が行える。従って、実験時間、原料ガスを節約でき、結果の再現性もよい。

本装置は高窒素圧下での焼結のみでなく、窒化物単結晶の合成⁴⁾、酸窒化物単結晶の育成⁵⁾、窒素含有ガラスの合成⁶⁾等に役立つ。

参考文献

- 1) M. Mitomo, J. Mater. Sci. 11, 1103 (1976),
- 2) M. Mitomo, Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics" p. 539 (Bun Ken-Hukyukai, 1979).
- 3) G. E. Gazza, "Ceramics for High Performance Applications-II" p. 1001 (AMMRC, 1978).
- 4) Z. Inoue, M. Mitomo and N. Ii, J. Mater. Sci. 15, 2915 (1980).
- 5) N. Ii, M. Mitomo and Z. Inoue, J. Mater. Sci. 15, 1691 (1980).
- 6) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi, 烷業協会誌, 88, 701 (1980).

7. 今後の課題と将来の展望

7.1 今後の課題

ここでは、この特別研究を通じて明らかになった問題点あるいは、今後も引き続き検討が必要であると考えられる事項を、原料粉末、焼結と強度、反応焼結および酸化の順に整理しておきたいと思う。

原料粉末については、価格に総じて問題がある。せっかく有効な用途があっても、原料コストが高く、経済的に成り立たないという場合もあると聞いている。従って Si_3N_4 、 SiC および AlN 等の高純度な微粉末をより経済的に合成する努力は今後も必要とされる。

焼結と焼結体の強度は、同じ現象が関与する互いに逆の過程と捕えることができる。いづれも系を構成する粒子の表面エネルギーの緩和の機構と関連しており、焼結は粒子を互いに接合する過程に、強度（曲げ強さ、クリープ特性、韌性等）は、接合した粒子を分離、変形させる過程に対応しているからである。

接合による粒子の表面エネルギーの緩和については、高純度な SiC を例にごく基本的な問題を模型的に議論した。高純度な SiC では、一般粒界の形成により表面エネルギーの緩和が起らないために焼結しないとの結論が得られている。 Si_3N_4 や AlN の難焼結性も同じ理由からと考えられる。この問題は、焼結や焼結体の強度を議論する際の基本に関ることなので、今後も拡散現象と共によく研究されねばならない。焼結体の高温強度の改善、尚一層の高品質化を目指す場合には、異相粒界にも手を広げる必要がある。もとよりこの種の研究には多大の労力を要しようが、主たる材質が何であるかが決れば、焼結および焼結体の機械的な諸性質は、多くの場合この粒界に支配されているといつても過言ではないからである。

次に、 Si_3N_4 や SiC を主とする反応焼結体についてである。室温附近での強度が微粉体焼結物に劣るため、ともすると反応焼結体は軽視されがちであったが、強度も次第に改善され、優れた素

材が得られる様になった。この現状は再認識されるべきで、我が国の今後の研究開発計画に於ても重点施策の一つとしてとり上げる必要がある。

Si_3N_4 の場合には、高密度化が大きな課題であろう。 Si_3N_4 の高密度反応焼結体は、多分適度な気孔率を有するけい素焼結体を得る手法と不可分で、このためには、窒化促進剤とのかね合いで、けい素の焼結を検討する必要がある。 SiC 反応焼結体の場合には、遊離けい素量の制御と粒界強化が重要な課題であろう。

最後に Si_3N_4 、 SiC および AlN 系材料の耐酸化性の改善に関してである。高温で高強度な材料が得られれば耐酸化性に劣っていても、それなりの用途が期待できるであろうが、工業材料として広く利用に供する為には、耐酸化性に優れたものでなければならない。 AlN 系焼結体は、耐酸化性に劣り、高温、酸化性雰囲気下での利用は適当でないから別にすると、耐酸化性に優れているといわれる Si_3N_4 や SiC 系焼結体の場合でも、焼結助剤等の不純物の添加は一般にこの抵抗性を劣化させる。

焼結助剤は、焼結との関連と同時に耐酸化性との関連でも検討されなければならないとの認識は既に定着しているが、耐酸化性は、基本的に酸化膜の組成と構造、酸化膜の安定性および酸化膜中の関連元素の拡散と関連している訳で、この様な観点からの研究も為される必要がある。

7.2 将来の展望

現在、我が国には、この特別研究に関連する国家プロジェクトとして通産省が担当している大型省エネルギー技術開発制度（ムーンライト計画）で取り上げられた高効率ガスタービン計画（昭和53年度から7年間を予定）と、56年度に同省が次世代基盤技術構想でとり上げる予定のファインセラミックスの高度利用に関する計画がある。

両計画とも高温高強度セラミックスの有効利用を目指し、高温ガスタービン構成材料として Si_3N_4 および SiC 系材料に注目しているが、よく議論の

対象となるガスタービンのブレードやローターへの実用化は現在我々が手にしている素材では極めて困難で、材質そのものの改善なくしてこれを論することはできない。元来セラミックスは亀裂の進行によって破壊に到ることが多く、韌性に乏しい（金属の約 $1/100$ ）ので、装置の主要部で高応力を受け持つ部材に用いる場合には、慎重な対応が必要である。従って当面表1に示した様な用途

表1 Si_3N_4 および SiC 質セラミックスの用途例

利用分野	用 途
①静的耐熱材料	耐熱壁、熱交換壁、高温流体流路、バルブ、断熱材、レール
②静的耐食材料	化学工業用および金属工業用ライニング、流路、ノズル、バルブ、ポンプ、るつぼ
③動的耐熱材料	高温流体用小形ターボファン、ポンプ、高温物体輸送機器部品、ローラ、コロ、ペアリング、ギア、チーン
④耐摩耗材料	スラリ用流路、ポンプ、バルブ、機械器具部品、精密機械用部品、メカニカルシール、ライン、テープ等のガイド

セラミックスの高弾性率、低熱膨張、耐摩耗性などの利点を生かした用途であり、実用化は近い。タービンブレードなどへの応用は将来への挑戦課題である。

を具体的な目標とし、実用化研究と基礎研究を連動させ、技術の開発、知識の蓄積を計るのがよいと思う。

①の利用分野は、この種の材料が熱交換器用素材として適性を有することを示しており、すでに SiC 焼結体の一部（反応焼結体）は、鉄鋼用の高温排熱回収用として試験的に用いられ、好結果を示している。分野②は、対象とする薬品や金属によって不適当な場合もあるが、今後材料の経済的な生産が可能になれば、活躍できる領域であろうと考えている。すでに窒化けい素焼結体の一部は連続鋳造用成形ダイスとして試用されている。分野③はガスタービン等に比べるとかなり低応力の用途を目指したものである。この分野には、耐食性、耐摩耗性とのかね合いで新しい用途が期待できるかもしれない。高密度 Si_3N_4 製品が、高温金属塊を移送するためのローラコンベアに用いら

れ、よい結果を示したと聞いている。分野④は一般機械用として今後の発展が期待される領域である。高密度 SiC が炭素材料との組み合わせでメカニカルシールとして優れた特性を示し、すでに実用化されているし、 Si_3N_4 質セラミックスとともに系道への試用も開始されたようである。精密機械用の構造材料として用いる考え方は、セラミックスの高弾性率、低熱膨張、耐摩耗性を生かしたものであり、わが国では、すでに产学研協同でこの分野への利用が検討されている。分野④は耐熱材料と直接関係しないが、構造材料の観点から記した。

いずれの用途にセラミックスを利用する場合にも、セラミックスが破壊に至るまでの寿命を正確に予測することは極めて困難である。したがって、使い方によっては損傷の進行度合いを探知する方法、あるいは破壊を速やかに探知してこれに對処する方法をあらかじめ用意しておく必要がある。もっとも高応力下では、損傷の進行が速く、極めて短時間で最悪の状況に到達することもあるとの認識も必要である。

もちろん高強度耐熱セラミックスの利用範囲は次第に拡大して行くだろうし、この過程を通じてこれらのセラミックスへの理解も深まって行くだろう。やがてセラミックス高温がスタービンが実用化される日がくるかも知れないが、このためには、前項で述べた、原料粉末、焼結、強度、および焼結体の耐食性等に関する知識の組織的な蓄積に今後も時間と労力をかけ、セラミックスそのものの理解に努めることが必要である。実用化を考えれば焼結手法や加工技術に関する研究も当然重要であるが、セラミックスが将来大きな発展を遂げる為には、常に基礎的な研究を重視する姿勢を忘れてはならない。

参考文献

- 1) 猪股吉三, セラミックス, 12, [8] 654 (1977).
- 2) “高温セラミックス熱交換器の検討” 日本鉄鋼協会, 昭和53年4月.
- 3) “高効率ガスタービンに関する技術動向調査報告書” 日本電機工業会, 昭和53年3月.
- 4) 猪股吉三, 化学と工業, 32, [2] 126 (1980).
- 5) 猪股吉三, 工業レアメタル, [73] 19 (1980).
- 6) “ファインセラミックスに関するテクノロジー・アセスメント”, 日本産業技術振興協会, 昭和55年

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

- 2月.
7) 猪股吉三, 日本の科学と技術, 22, [208] 76
(1981).
8) “昭和55年度自動車の省エネルギー化推進調査報告書—(1)新材料およびアルコールエンジン” 日本自動車研究所, 昭和56年3月.

8. 研究成果

8.1 発表論文

- M. Mitomo, N. Kuramoto, M. Tsutsumi and H. Suzuki
“The Formation of Single Phase Si-Al-O-N Ceramics” 窯業協会誌, 83, 526 (1978).
三友護, 倉本信行
“ Si_3N_4 - SiO_2 -AlN 系での β -サイアロンの合成” 窯業協会誌, 87, 141 (1979).
M. Mitomo, N. Kuramoto and H. Suzuki
“Formation of Single Phase β -Sialon” Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics p. 463 Edited by S. Sōmiya and S. Saito (Bunken-Hukyukai, 1979, Tokyo)
M. Mitomo, Y. Yajima and N. Kuramoto
“Thermal Decomposition of Si-Al-O-N Ceramics” J. Am. Ceram. Soc. 62, 316 (1979).
M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Inomata
“Fabrication of High Strength β -Sialon by Reaction Sintering” J. Mater. Sci. 14, 2309 (1979).
M. Mitomo, N. Kuramoto and Y. Yajima
“Thermal Decomposition Reaction of Sialon” 窯業協会誌, 88, 50 (1980).
M. Mitomo, Y. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe and H. Suzuki
“The Strength of Hot-Pressed β -Sialon” 窯業協会誌, 88, 297 (1980).
M. Mitomo, N. Kuramoto, Y. Inomata and M. Tsutsumi
“The Strength of Reaction Sintered β -Sialon” 窯業協会誌, 88, 489 (1980).
長谷川安利, 広田和士, 山根典子, 三友護, 鈴木弘茂
“ β -サイアロン加圧焼結体の酸化挙動” 窯業協会誌, 89, [3] 148 (1981).
Y. Inomata

- “Thermal Conductivity of Si_3N_4 , AlN and SIALON Ceramics” Modern Ceramics Technology «Energy and Ceramics» p. 706 (1979).
M. Kuriyama, Y. Inomata and T. Kijima
“Thermal Conductivity of Hot-Pressed Si_3N_4 by the Laser Flash Method” Am. Ceram. Soc. Bull. 57, [12] 1119 (1978).
M. Kuriyama, Y. Inomata, T. Kijima and K. Kuwabara
“Thermal Conductivity of Si_3N_4 by the Laser Flash Method” Thermal Analysis, p. 325 Edited by H. Chihara, Sanyo Shuppan Boeki Co. Inc. Tokyo 1977.
M. Mitomo
“The Sintering of Si_3N_4 under High Nitrogen Pressures” Proc. of International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics p. 539 Edited by S. Sōmiya and S. Saito (Bunken-Hukyukai, 1979, Tokyo).
M. Mitomo and N. Setaka
“Consolidation of Si_3N_4 by Shock Compression” J. Mater. Sci. 16, 851 (1981).
Y. Hasegawa, H. Tanaka, M. Tsutsumi and H. Suzuki
“Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 with Addition of Y_2O_3 and Al_2O_3 ” 窯業協会誌, 88, [5] 292 (1980).
Y. Hasegawa, H. Tanaka, Y. Inomata and H. Suzuki
“Oxidation Behavior of Hot-Pressed Si_3N_4 Provided by Different Sources with Y_2O_3 and Al_2O_3 Additions” Modern Ceramics Technology «Energy and Ceramics» p. 729 (1979).
長島隆, 加茂睦和, 猪股吉三, 田中英彦
“14 MeV 中性子放射化法による窒化ケイ素中の酸素の分析” 窯業協会誌, 88, [9] 511 (1980).

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

三友謹

“窒化けい素セラミックスの特性とその応用”
機械と工具, 23, 16 (1979).

猪股吉三

“ Si_3N_4 焼結体の現況” セラミックス, 12, [8] 654 (1977).

猪股吉三

“窒化珪素の性質と新しい用途” 化学と工業, 33, [2] 126 (1980).

酒井利和

“Hot-Pressing of the $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System”
窯業協会誌, 86, 125 (1978).

T. Sakai

“Effect of Oxygen Composition on Flexural Strength of Hot-Pressed AlN ” J. Am. Ceram. Soc., 61, 460 (1978).

酒井利和

“アルミナを添加した AlN 焼結体の強度” 粉体および粉末冶金, 25, 272 (1978).

T. Sakai

“High Temperature Strength of AlN Hot-Pressed with Al_2O_3 Additions” J. Am. Ceram. Soc. 64, 135 (1981).

H. Tanaka and Y. Inomata

“Microstructure of Hot-Pressed SiC with AlB_2 Additive” 窯業協会誌, 87, 541 (1979).

H. Tanaka, Y. Inomata and H. Kawabata

“Strength of Hot-Pressed SiC from Al Doped α - SiC Powder” 窯業協会誌, 88, 54 (1980).

田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄

“アルミニウムとホウ素を添加して加圧焼結した炭化ケイ素の強度” 窯業協会誌, 88, 570 (1980).

猪股吉三, 田中英彦, 井上善三郎, 川端治雄

“ $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ 系の 1800°C に於ける相関係” 窯業協会誌, 88, [6] 353 (1980).

猪股吉三, 上村揚一郎, 井上善三郎, 田中英彦

“ SiC 結晶の六方格子面の回転によって得られる粒界のエネルギー” 窯業協会誌, 88, [10] 628 (1980).

猪股吉三

“ Si_3N_4 および SiC の焼結と焼結体の性質および用途” 工業レアメタル No. 73 19 (1980).

猪股吉三

“金属を超える耐熱材料” 日本の科学と技術, 22, [208] 76 (1981).

関連報告

高温セラミック熱交換器の検討, 日本鉄鋼協会, 昭和53年4月

高効率ガススタービンに関する技術動向調査, 日本電機工業会, 昭和53年3月 (昭和52年度工業技術院大形工業技術調査研究調査報告)

ファインセラミックスに関するテクノロジー・アセスメント, 日本産業技術振興協会, 昭和55年2月 (昭和54年度工業技術院技術評価委託調査報告)

昭和55年度自動車の省エネルギー化推進調査報告書, (1)新材料およびアルコールエンジン, 日本自動車研究所, 昭和56年3月

8.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
53. 7. 31	53-093327	易焼結性炭化珪素粉末の製造法	猪股吉三, 田中英彦, 川端治雄
53. 7. 31	53-093328	炭化珪素焼結体の製造法	猪股吉三, 田中英彦
53. 9. 27	53-119001	サイアロン焼結体の製造法	三友謹, 倉本信行, 猪股吉三
53. 12. 27	53-163726	サイアロン焼結体の製造法	三友謹, 倉本信行
54. 2. 15	54-016389	窒化珪素焼結体の製造法	三友謹
54. 4. 6	54-042159	易焼結性粉末による炭化珪素焼結体の製造法	田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄
55. 1. 16	55-003354	炭化珪素焼結体の製造法	猪股吉三, 田中英彦
55. 12. 23	55-182617	水溶液法による炭化珪素の製造法	猪股吉三, 市川二朗, 中村正實

発行日 昭和56年11月18日

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

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
