

炭化けい素に関する研究

1987

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第52号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループ構成員	2
1.4 研 究 会	2
1.5 執筆分担	3
2. 焼結理論の再構築に関する研究	4
2.1 伝統的体系の問題点	4
2.2 Thomsom—Freundlich式の訂正	4
2.3 拡散に律せられた物質移動式の拡張	5
2.4 緻密化過程の新解釈	5
2.5 拡散クリープ過程の新解釈	7
2.6 焼結理論の再構築	7
3. 共有結合性物質の粒界構造に関する研究	9
3.1 はじめに	9
3.2 粒界構造モデル	9
3.3 実験結果との比較	12
3.4 結論と今後の問題	13
4. 結晶学的手法を用いたSiCの研究	14
4.1 SiC多形の簡単な解析法	14
4.2 高温X線回折法を用いたSiCの熱特性	20
5. 炭化けい素の焼結に関する研究	24
5.1 はじめに	24
5.2 BとC添加による β -SiC粉末の常圧焼結	24

5.3	β -SiC焼結体に生ずる粒成長とその強度	25
5.4	Alを固溶した β -SiC粉末の常圧焼結	27
5.5	ま と め	29
6.	炭化けい素の焼結助剤と熱的性質に関する研究	30
6.1	ボロン・カーボン添加炭化けい素の熱伝導率	30
6.2	アルミナとカーボンを添加した炭化けい素焼結体	30
6.2.1	アルミナ添加とSiCの相変化	31
6.2.2	アルミナとカーボンを添加した焼結体の熱伝導率	32
6.3	BaOの焼結促進効果	32
6.3.1	SiCの緻密化に及ぼすBaOの効果	32
6.3.2	BaOを添加したSiC焼結体の諸特性	34
6.4	希土類酸化物の助剤効果	34
6.4.1	SiCの緻密化に及ぼす希土類酸化物の効果	34
6.4.2	希土類酸化物を添加したSiCの熱伝導率	35
7.	窒化けい素系セラミックスの合成に関する研究	37
7.1	原料粉末の合成	37
7.1.1	窒化けい素の合成	37
7.1.2	窒化アルミニウムの合成	38
7.1.3	サイアロンの合成	39
7.2	セラミックスの微構造制御	40
7.2.1	窒化けい素セラミックス	40
7.2.2	部分安定化 α -サイアロン	41
8.	焼結体の微構造に関する研究	44
8.1	窒化けい素焼結体粒界の組成と構造	44
8.1.1	はじめに	44
8.1.2	高温強度と粒界組成	44
8.2	サイアロンの多形の組成と結晶構造	47
8.2.1	はじめに	47
8.2.2	空間群の決定	47

8.2.3	化学組成の決定	48
8.2.4	結晶構造の決定	49
8.3	分析電子顕微鏡の高性能化	50
8.3.1	はじめに	50
8.3.2	高分解能化の達成	52
8.3.3	分析機能の向上	52
9.	炭化けい素焼結体の酸化に関する研究	55
9.1	高温雰囲気における熱力学的平衡	55
9.2	炭化けい素焼結体の高温雰囲気（水蒸気雰囲気を含む）における酸化挙動	56
9.3	生成した酸化膜の性状	59
9.4	酸化特性の問題	61
9.5	まとめ	61
10.	SiC及びSi ₃ N ₄ 焼結体の高温クリープ	62
10.1	はじめに	62
10.2	SiC焼結体の拡散クリープ	62
10.3	Si ₃ N ₄ 焼結体の高温クリープ	66
10.4	まとめ	69
11.	残された問題と将来の展望	70
12.	研究成果	71
12.1	発表論文	71
12.2	試料提供	74
12.3	特許出願	74
12.4	受賞	76

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

ここにまとめるSiC研究グループのテーマ提案の当時(1981), セラミック構造材料にとり組む研究機関の数はピークを迎えようとしていた。この時点での研究の多くは、重点を製造プロセス絡みの実用化研究に置いていたが、国際的にみて、この分野で基礎研究を指向する機関は極めて少なく、基礎的な知識の欠落が改善される見通しは得られていなかった。一方で物理学の分野では、表面状態に関する研究が活発化してきていて、この影響が次第に界面の研究に波及しようとしていた。

グループの発足は、この状況をふまえたのであり、研究の焦点を、焼結と焼結体の強度発現の機構に置き、SiCを典形物質として5年間(1982—1986)のグループ研究を行うこととなった。SiCは、共有結合性物質の典型としてとり上げたものであり、高強度耐熱セラミックスの多くに共有結合が関与していることと関連している。

グループ発足当時、既に次のような関連プロジェクトが進行中ないし開始時点にあり、一部のグループ構成員は、これらと関係を保ちながら、グループ研究を行った。

① 無機材質特別研究

「超高温耐熱セラミックスの研究開発」
(1980—1984)

三友 護, 長谷川安利

② 科学技術振興調整費による研究

「高性能材料開発のための表面・界面の制御技術に関する研究」(1981—1985)

板東義雄, 井上善三郎, 猪股吉三

③ 次世代基盤技術プロジェクト

「ファインセラミックス」(1982—継続)

田中英彦, 板東義雄, 猪股吉三

これらのうち、①と②は、既に研究期間を終了し、それぞれの成果は、科学技術庁と無機材質研究所から出版されている。③は現在も進行中で、無機材質研究所は、破壊現象に関する基礎的実験

部分を担当している。

5年間のグループ研究は概ねテーマ提案時の計画に沿って進められた。今でも、SiCやSi₃N₄系セラミックスの用途は、まだ限定されたものだが、構造材料、耐摩耗材料として不可欠の地位を確保しつつある。具体的研究の取り組みも、ブームを脱し、組織的に行なわれるようになってきていて、このグループ研究も、セラミック構造材料のこの間の発展に若干の貢献をし得たと考えている。

この種のセラミック材料への期待は相変わらず大きく、現実の材料は、まだ要求を満足していないが、期待に沿うべく材料の高品質化を計る際、ここに得られた結果は、かなり有用な示唆を与えてくれるだろう。紙面が限られ、個々の成果について十分な記述はできないが、結果の多くは、各章の引用や巻末に示したように、既に学術誌等に発表されているので、詳細は、それらを御参照頂ければと思う。

また、本研究を進める過程で、客員研究員の方々はもとより、当所運営委員、田中廣吉博士を始めとする多くの方々に御助言、御協力を頂いた。あらかじめここに記し、深く感謝したい。

1.2 研究概要

前記した背景に基づき、共有結合性物質の典型としてSiCを選び、このような化合物の焼結と焼結体の強度発現の機構に関する認識を深める為、5年間のグループ研究を行った。

焼結は、微粒子の変形過程を通じてこれを接合させる過程であり、焼結体の強度は、この接合状態に依存するから、この研究を進めるに当たり、結晶の高温下での性質や、粒子境界(粒界)の構造や組成に関する知識を集積すること、ならびに焼結の伝統的理論体系にみられる多くの問題点が何に起因するのかを見極めることが学理面での重要課題であった。一方、実用材料としてSiCやSi₃N₄系セラミックスをみる時、工学的には、具体的焼結プロセスに係わる諸因子の科学的背景を知ることが重要であると考えた。

これらのうち、粒界研究は、電子顕微鏡やX線回折のデータを基に検討を重ね、高純度SiCの粒界エネルギーは、粒界での結合手の幾何学的な一致度と深い関係があることを示し、一般粒界のエネルギーはかなり大きく、これが高純度粉末の緻密化を阻害しているとの結論を得た。伝統的焼結論の問題点は、この理論体系が基礎とした二つの基本式、いわゆるThomson—Freundlich式そのものの誤まりと、在来の物質移動式の適用のしかたにあると指摘でき、SiC焼結体のクリープ実験を通じ、この指摘と新しい提案の検証を行なった。

これらの研究を通じ、SiCやSi₃N₄の緻密化と強度発現には、粒界エネルギーの引下げが必要で、この目的に、SiCやSi₃N₄の表面と結合を形成し得る（反応する）無秩序相（層）を粒界に介在させることが有効であるとの結論を得、焼結を通じ、実際に確認した。この結論は、焼結助剤の選択や、添加量の低減に有効であり、合成粉末を用い、焼結方法で幾つかの発明を成立させた。

また、焼結の際に加える助剤の種類と量は、焼結体の熱的性質や耐酸化性と関係するが、この点に関しても、若干の実験データを採取した。

1.3 研究グループ構成員

炭化けい素 (SiC) 研究グループの構成員ならびに客員研究官は下記の通りであった。

第3研究グループ、昭和57年度～昭和61年度
総合研究官

猪股 吉三 (57.4—62.3)

主任研究官

酒井 利和

長谷川安利

井上善三郎

三友 護

上村揚一郎

木島 弼倫

(57.4—62.3)

超高温ステーションへ移動

板東 義雄

(58.4—62.3)

第13研究グループから移動

田中 英彦

(57.4—62.3)

客員研究官

鈴木 弘茂 (東京工業大学名誉教授)

(57.4—62.3)

石田 洋一 (東京大学教授)

(57.4—62.3)

飯島 澄男 (新技術開発事業団, 研究員, 現在NEC基礎研究所, 主管研究員)

(58.4—62.3)

1.4 研究会

グループ研究テーマに関連する諸問題について内外の研究者と意見を交換する為、下記の議題で炭化けい素研究会を開催した。

開催日	議 題	特別参加者
57. 4. 9	炭化けい素の粒界	日立製作所 竹田幸男氏
10. 27	セラミックスの界面と粒界	東京大学 石田洋一教授
58. 5. 9	スピノクロスオーバー鉄, コバルトの結晶化学への応用	ニューヨーク州立大学 Prof. C.T.Prewitt
10. 24	ニューキャッスル大学における最近の成果	ニューキャッスル大学 Prof. D.P.Thompson
11. 30	プラズマ化学反応の特徴と応用	青山学院大学 松本 修教授
59. 1. 17	分析電子顕微鏡の基礎と応用	
	1.収束電子回折法	東北大学 田中通義助教授
	2.微粒子の解析法	新技術開発事業団 飯島澄男博士
59. 9. 27	セラミックス粒界の構造	東京大学 石田洋一教授 山本良一助教授 市野瀬英喜博士 森 実講師
		東北大学 平賀賢二助教授 新技術開発事業団 飯島澄男博士
		日立中研 永田文男氏
11. 5	電子顕微鏡によるAl—SiC系セラミックスの微構造解析	フォード社 Dr. S.Shinozaki
11. 12	サイアロンと関連する窒化物セラミックス	ニューキャッスル大学 Prof. K.H.Jack
60. 3. 22	格子欠陥の高分解能電子顕微鏡観察	メルボルン大学 Dr. Bursil

炭化けい素に関する研究

10. 31 結晶表面の原子 Cloudsの動的観察 レンド大学 Prof. J.O.Bovin
11. 18 ジルコニアタフニングについて マックスプランク Dr. H.Schubert
11. 27 ベリリアの変形, TEMによるその場観察 マックスプランク Dr. J.Beuers
61. 2. 3 超微粒子の動的挙動 新技術開発事業団 飯島澄男博士 東京大学 市野瀬英喜博士
61. 8. 25 変調構造の収束電子線回折法 ブリストル大学 Prof. J.Steeds
61. 9. 19 オーストラリアでの最近の電子顕微鏡の研究動向 CSIRO Dr. J.Sanders Dr. A.Moodie
62. 3. 2 ジルコニアセラミックスの変形機構 CSIRO Dr. R.Hannink

1.5 執筆分担

2章から10章迄各項目ごとに、それぞれのサブテーマを主として担当した研究者が執筆してい

て、分担は次の通りである。

1章, 2章:猪股吉三, 3章:上村揚一郎, 4章:井上善三郎, 5章:田中英彦, 6章:酒井利和, 7章:三友 護, 8章:板東義雄, 9章:長谷川安利, 10章:田中英彦, 11章:猪股吉三

図表は、全体を通じて通し番号で記すのではなく、各章毎の通し番号でまとめ、同様に、参考文献も、章毎の通し番号として、章末に一括して示した。

なお、1.3に記したように、木島式倫主任研究官は、昭和60年、超高温ステーションの設立にもなって、第3研究グループから移動した。木島主任研究官が、第3研究グループで得た研究成果は、超高温ステーションが現在進めている研究と関係が深いから、ステーションと意見調整を行い、昭和65年度にとりまとめられる予定の超高温ステーションによる研究報告に一括して収めることとした。

2. 焼結理論の再構築に関する研究

焼結の伝統的理論体系に従って現実に行っている現象をみると、理解に苦しむ多くの事例に遭遇する。理論に通じた研究者がよく指摘するところであるが、原因を明らかにする研究は、殆んど為されていない。ここには、この点に関する検討の結果を示す。

2.1 伝統的体系の問題点

焼結のこれ迄の理論体系は、Kuczynski¹⁾の提案にならば、いわゆるThomson—Freundlich式^{2,3)}とFickの法則のような空間的ポテンシャル勾配のある場で用いる物質移動式^{4,5)}とを対にして組み上げられている。こうして焼結時の粒子の変形過程を論ずる際、前者が後者の適用の前提になっているから、前者つまりThomson—Freundlich式に問題があれば、理論体系全体を見直す必要にせまられる。従来体系に問題を投げかける実験事実には次のようなものがある。

1) 従来体系は、表面や界面の曲率と物質の化学ポテンシャルとの関係をThomson—Freundlich式によって論ずるので、例えば結晶の焼結や結晶の変形は、現実に取り扱えない⁶⁾。

2) 緻密化速度への粒界エネルギーの寄与が説明できない。

3) 焼結後期の粒成長過程に、理論の予測に反する実験例が数多く見出される^{7,8)}。

4) 従来理論では、表面や界面の自由エネルギーと張力とを同等視するから、接合粒子間の二面角と、粒界の方向、粒界エネルギーおよび表面自由エネルギーの間には、平衡状態で張力バランスが実現するはずであるが、現実の結晶間では成立しない例が沢山ある。

これらの問題は、前記二つの定式化された法則を対にして基礎としたことに起因すると結論された。

2.2 Thomson-Freundlich式の訂正

表面・界面の曲率と蒸気圧の関係にKelvin⁹⁾が最初に関心を持ち、FreundlichやGibbsによって

検討され、現在次のような形に定着している^{2,3)}。

$$RT \ln \left(\frac{Pr}{P_\infty} \right) = \left(-\frac{2 V \epsilon_s}{r} \right) \quad (1)$$

$$RT \ln \left(\frac{Xr}{X_\infty} \right) = \left(-\frac{2 V \epsilon_i}{r} \right) \quad (2)$$

式中の記号は、 R ：ガス定数、 T ：絶対温度、 P ：蒸気圧、 X ：モル分率で表わした溶解度、 V ：モル容積、 r ：粒子半径、 ϵ_s ：表面自由エネルギー、 ϵ_i ：粒界エネルギーであり、 P および r に付した添字のうち r は、粒子半径 r に対応する平衡値を、 ∞ は $r = \infty$ に対応する値を示している。

この式の導出法には、二つの方法が知られていて、多くの書物がこれを紹介している^{2,3)}。一つは、蒸発・凝縮に伴う微小エネルギー変化の釣り合いから求める方法、他は、微粒子の表面や界面に張力を常に仮定し、この張力による内部圧力の上昇 ΔP を用い、 $V \cdot \Delta P$ として物質の化学ポテンシャルを直接求めてしまう方法である。

しかしながら、これらの双方に誤りがあり¹⁰⁾、正しい関係式は、半径 r の球状粒子を仮定し、次のように与えられていることが結論された¹⁰⁾。

$$RT \ln \left(\frac{Pr}{P_\infty} \right) = \left(-\frac{3 V \epsilon_s}{r} \right) + \left(\frac{2 \sigma_s^2 V}{r^2 K} \right) \quad (3)$$

$$RT \ln \left(\frac{Xr}{X_\infty} \right) = \left(-\frac{3 V \epsilon_i}{r} \right) + \left(\frac{2 \sigma_i^2 V}{r^2 K} \right) \quad (4)$$

式中 σ は、表面ないし界面の張力、 K は微粒子の体積弾性率に対応している。

結晶では、張力は表面に局在できず、 $\sigma_s \equiv 0$ 、 $\sigma_i \equiv 0$ であるから^{11),12)}両式の第2項は省略でき、液体でも粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、 $(3 V \epsilon_s / r) \gg (2 \sigma_s^2 V / r^2 K)$ である¹³⁾から、右辺第2項を省略した結果も極めてよい近似を与える。(4)式の右辺第2項を省略した結果は、Ostwald¹⁴⁾が既に行っている。

(3)式及び(4)式の右辺第1項、 $(3 V / r)$ は、微粒子1モル当りの総表面ないし総界面の面積であるから、安定な晶癖を有する結晶粒子の場合には、(3)及び(4)式の右辺第2項を省略した上で $(3 V \epsilon_s / r)$ ないし $(3 V \epsilon_i / r)$ の代りに、この粒子1モル

に付随する総表面ないし総界面自由エネルギーを用いることができる¹⁰⁾。

2.3 拡散に律せられた物質移動式の拡張

前項で得られた(3)および(4)式は、粒子径が0.1 μm 以上であれば、系の余剰エネルギーの大部分が表面や界面に局在すると考えて系内の物質の化学ポテンシャルを評価すべきことを教えていて、従来の焼結論が仮定した $V \cdot \Delta P$ による評価、つまり(1)式や(2)式による“物質の化学ポテンシャルの表面・界面の曲率への依存性”が虚構であることを示している。伝統的焼結論は、この曲率依存性を前提として構築されている¹⁵⁾から、この事実は、これ迄の体系が論理の組み立ての基礎を失ったことを意味している。

(3)式や(4)式で表わされる正しい認識に立つと、伝統的焼結論が用いたFickの法則のような従来の物質移動の式は適用できない。従来の物質移動則によれば、“空間的位置に依存した物質の化学ポテンシャルの巨視的勾配が認められない系では、方向性のある物質移動は起らない”とされてきていて、(3)式や(4)式の認識によれば、微粒子系にこの巨視的ポテンシャル勾配を見出すことができないからである。この議論は、(3)および(4)式の右辺第2項が消滅する結晶性粒子でより厳密に成立する。

微粒子系がこのような状況にあるにも拘らず、現実に焼結による緻密化や粒成長は認められるのだから、物質移動は、前記した巨視的ポテンシャル勾配がなくても起り得るのであり、この事実は、物質移動論に拡張の必要を示している。拡張は、“拡散による物質移動を論ずる際に、空間的な位置に依存した物質のポテンシャル勾配は必ずしも必要ではない”とされねばならない。こうしなければ、拡散に律せられた変形過程の大部分は説明できなくなる¹⁶⁾。

この拡張に際しての問題は、既に検証された^{4,5)}従来の速度式をとり込みながら、濃度勾配のようなポテンシャルの距離微分に相当する項をいかにして消去するのかがである。詳細は省くが、速度論の立場から次式が有意義と分り、拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論として紹介した¹⁶⁾。

$$\left(\frac{dm_x}{dt}\right) = C_x D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right\} \quad (5)$$

式中、記号は、 (dm_x/dt) ：物質Xの質量移動速度、 C_x ：物質移動の媒体単位容積中の物質Xの質量で表したXの濃度、 D_x ：媒体中のXの自己拡散係数、 a_x ：実効拡散断面積、 λ_x ：実効拡散距離、 ΔG_x ： λ_x の拡散が緩和すべき余剰自由エネルギーである。(5)式の D_x は、拡散の活性化エネルギーを ΔH_x^* 、 D_{x0} を定数として次のように表わすことができる。

$$D_x = D_{x0} \exp\left(-\frac{\Delta H_x^*}{RT}\right) \quad (6)$$

(5)式の特徴は、すべての定数がスカラー量で構成されている点と、物質移動の方向が ΔG を緩和する方向として規定されるのみで、従来の速度式にみられるように移動速度式に方向が直接関与していない点である。従って(5)式を用いる場合の物質の移動方向は、 ΔG の背景と、拡散媒体の物性を考慮して決める必要があり、この過程を経て a_x や λ_x も決定される。

拡散に律せられた物質移動過程は、緩和すべきエネルギーの存在状態により、次のように分類することができる¹⁶⁾。

(a) 物質の移動が系が保有する余剰エネルギーを直接緩和する場合

(b) 物質の移動が、系内の局所的エネルギー差ないし、局所的に蓄積されたエネルギーを緩和する場合

(c) 上記(a)と(b)の混合した過程

(a)の典型が焼結による緻密化¹⁷⁾、粒成長⁸⁾、粒界移動、結晶の表面パターン¹⁸⁾や形態の変化^{6,12)}および拡散クリープ¹¹⁾等の結晶の変形プロセスが関与する現象であり、(b)の典型は、Fickの法則等の伝統的手法で説明される現象で、系内には巨視的にみて連続したエネルギー勾配が存在する。(b)に分類され、この勾配が設定できない系の例として造膜反応の一部¹⁶⁾が挙げられる。(c)の過程は、Hot-PressやHIPの過程に対応していて、(5)式は、これらの過程のすべてを説明する。

2.4 緻密化過程の新解釈

前章の提案に従い、緻密化過程を粒成長を禁じ

てとり扱った例¹⁷⁾を紹介する。この過程は、前項末尾の分類(a)に該当し、拡散による物質移動が系が保有する余剰エネルギーを直接緩和する例としてとらえることができ、(5)式の ΔG は次のように表わせる。

$$\Delta G = \Delta G_t - \Delta G_{eq} \quad (7)$$

式中 ΔG_t は、時間 t において系が表面および粒界に蓄積しているエネルギー、 ΔG_{eq} は、粒成長を禁じた偽平衡条件下 ($t = \infty$ に対応) で系が保有する同様なエネルギーである。

密度 ρ の単一物質の焼結なら、(5)式で $C_x \equiv \rho$ が成立するから、(7)式の両辺を ρ で除し、一粒子内で起ると期待される体積移動速度 (dv/dt) は、次式で表わせる。

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_t = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \{1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT})\} \quad (8)$$

通常の焼結過程では、 $\Delta G \ll RT$ であり、(8)式は簡略化でき、次のようになる。

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_t = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \frac{\Delta G}{RT} \quad (9)$$

等容積の球状粒子の立方密充填の系を考え、表面自由エネルギーを ϵ_s 、粒界エネルギーを $2\epsilon_b$ とし、緻密化の進行過程で、残存表面は球面の一部で近似でき、粒界は、隣接二粒子の重心間を結ぶ線分の中心で、この線分に直交する平面状になるとすれば、緻密化の程度に応じて(9)式の ΔG を算出することができる。一方 D_x 、 a_x および λ_x が焼結の全期間を通じて一定であるとすれば、緻密化の程度を

指定することで、一粒子内で起こるのであろう体積移動速度も(9)式から計算できる。この二つの結果を、緻密化の程度を媒介として結合し、数値積分に持ち込むことで具体的緻密化曲線を得ることができる。図2.1は、こうして得られた結果である。

図2.1の縦軸は収縮率、横軸は、次に示す定数 B で規格化した時間で、両軸とも無次元である。

$$B = \left(\frac{D_x \cdot \epsilon_s \cdot V}{4 \pi RT}\right) \cdot \left(\frac{a_x}{\lambda_x r_0^4}\right) \quad (10)$$

r_0 は、球状粒子の初期半径である。従来の速度式では、粒界エネルギーの寄与の評価ができず、速度論と平衡論との間に断絶があったため、緻密化が不十分な偽平衡条件、例えば、図2.1の曲線5、6及び7の説明も速度論の側からは困難であったが、ここに述べた取り扱いによれば、平衡は、速度論の延長として表現され、両者の関係は連続し、緻密化速度への粒界エネルギーの寄与も、図2.1にみられるように評価できる。

粒子をよくぬらす第二相が微量存在する系の緻密化も、単一物質の場合に近似して取り扱うことができる。この場合には、第二相と粒子の界面自由エネルギーを ϵ_{is} 、第二相の表面自由エネルギーを ϵ_l とし、図2.1のパラメーター (ϵ_b/ϵ_s) を ($\epsilon_{is}/\epsilon_{is} + \epsilon_l$) におきかえ、(10)式の代わりに次式で定義される A を定数として図2.1の Bt 軸をそのまま At 軸に置きかえれば、図2.1をそのまま用いることができる。

$$A = C_x D_x (\epsilon_l + \epsilon_{is}) \cdot$$

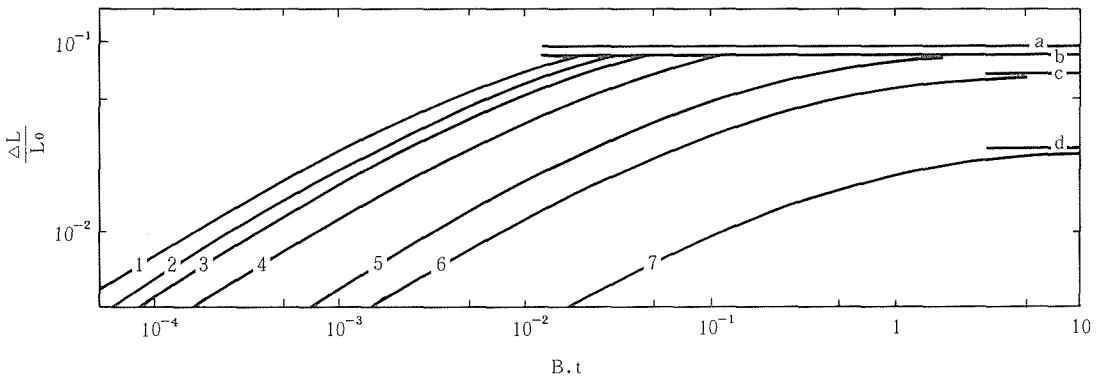


図2.1 線収縮率 ($\Delta L/L_0$) と (ϵ_b/ϵ_s) との関係。图中 B は(10)式によって示される定数と考えている。曲線1~7に対応する (ϵ_b/ϵ_s) は、それぞれ、0、1/3、1/2、 $1/\sqrt{2}$ 、 $\sqrt{3}/2$ 、0.910および0.970である。直線 a は、気孔率0の状態に、b、c、d は曲線5、6、7の漸近線となっている。計算は、直線 b の下方でのみ行っている。

$$\left(\frac{V}{\rho \cdot 4 \pi R T}\right) \cdot \left(\frac{a_x}{\lambda_x r_o^4}\right) \quad (11)$$

緻密化の促進には、 $(\varepsilon_b/\varepsilon_s)$ ないし $(\varepsilon_{ls}/\varepsilon_{ls} + \varepsilon_l)$ を小さくし、定数 B ないし A を大きくすることが有効であり、これらのパラメーターの背景を考察すれば、緻密化を促進する具体的方策を論理的に示すことができる¹⁹⁾。

2.5 拡散クリープ過程の新解釈

焼結論と同様に、 $V \cdot \Delta P$ で物質の化学ポテンシャルを論じている例に、拡散クリープの従来の理論体系^{20,21)}がある。この取り扱いは、2.2 及び 2.3 項に述べた理由で適当でないし、10章に述べる事柄とも関係するからここでふれておく。

拡散クリープでは、凝縮相の応力下での化学ポテンシャルの設定が必要となるが、このポテンシャルは $V \cdot \Delta P$ の形では表現できない。“等温変化を想定した系のポテンシャルは、応力から解放された場合に比べ、応力が系に対して為した仕事、つまり弾性的歪エネルギー分だけ増大する”と考えるのが正しく、この歪エネルギー、 ΔG は、一軸引張りないし圧縮の条件下で次式で表せる。

$$\Delta G = \left(\frac{\sigma^2 V}{2 E}\right) \quad (12)$$

式中 σ : 応力, E : ヤング率である。(12)式で与えられる ΔG は、系内に一様に分布していて、物質移動を論ずる際の系の状態は 2.3 項で述べた(a)の場合に該当していて従来の物質移動則では取り扱えない。(5)式は、この取り扱いを可能とし、単一物質の多結晶体内の容積 v の一粒子に注目した時、この粒子の内部で、応力に起因し、応力に直交して起こると期待される物質移動は、粒成長が起らないとして(9)式から次のように表わせる。

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \cdot \left(\frac{\sigma^2 V}{2 E R T}\right) \quad (13)$$

応力軸に沿って、一定の断面形状を有する物件では、拡散クリープ量を ε_{Diff} とし、

$$\left(\frac{dv}{v}\right) = d\varepsilon_{Diff} \quad (14)$$

と表されるから、拡散に律せられたクリープ速度は、次式で表せる。

$$\frac{d}{dt} \varepsilon_{Diff} = \dot{\varepsilon}_{Diff}$$

$$= D_x \cdot \left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right) \cdot \left(\frac{1}{v}\right) \cdot \left(\frac{\sigma^2 V}{2 E R T}\right) \quad (15)$$

粒子は球状に近いとし、 a_x 及び λ_x の粒径依存性を考慮すると、添字 l を体積拡散、 b を粒界拡散、 δ を粒界拡散層の厚さ、 K を粒子形状を反映させた幾何定数として ε_{Diff} は次のように表せる^{8,11)}。

$$\dot{\varepsilon}_{l-Diff} = K_l \cdot \left(\frac{D_l}{r^2}\right) \cdot \left(\frac{\sigma^2 V}{2 E R T}\right) \quad (16)$$

$$\dot{\varepsilon}_{b-Diff} = K_b \left(\frac{D_b \delta}{r^3}\right) \cdot \left(\frac{\sigma^2 V}{2 E R T}\right) \quad (17)$$

一般に拡散クリープには両過程が重畳していると考えられるので、次のように考えるのがよいだろう。

$$\dot{\varepsilon}_{Diff} = \dot{\varepsilon}_{l-Diff} + \dot{\varepsilon}_{b-Diff}$$

応力に起因する物質のポテンシャル変化を $V \cdot \Delta P$ (または σV) で扱った *Nabarro—Herring*²⁰⁾ 及び *Coble*²¹⁾ の結果との相違は応力指数とヤング率の寄与の有無に表われている。拡散クリープに関するこの提案は、10章に示すように、田中によって検証された²²⁾。

2.6 焼結理論の再構築

以上の如く、焼結理論、拡散クリープ理論等の拡散に律せられた結晶の変形理論は見直す必要がある。Thomson—Freundlich式に関する問題点は、結晶成長の理論体系にも影響する。冒頭に記した伝統的焼結理論の主要な二つの問題点のうち、Thomson—Freundlich式の見直しは、簡単な物理と数学の問題だが、難かしいのは、幾何学的ポテンシャル勾配が見出せない系の拡散による物質移動をどう考えるのかである。この問題が解決しないと、拡散に律せられた変形過程の大部分は、論理的に取り扱えなくなる。本研究の結果得られた提案は、2.3 項に示してある。

参考文献

- 1) G. C. Kuczynski, J. Appl. Phys., **21**, 632—35 (1950).
- 2) A. W. Adamson, “Physical Chemistry of Surfaces”, Second Ed., Interscience Pub. (1967) p. 58, 377.
- 3) J. T. Devies and K. K. Rideal, “Interfacial Phenomena”, Second Ed., Academic Press (1963) p. 7.
- 4) L. Onsager, Physical Review, **37**, 405—26 (1931).
- 5) *ibid.*, **38**, 2 2 6 5—79 (1931).

- 6) 猪股吉三, 窯業協会誌, **92**, 534 (1984).
小松和蔵, 守吉佑介, 伊熊泰郎, 窯業協会誌, **92**, 535 (1984).
- 7) 猪股吉三, 材料科学, **20**, 250—55 (1984).
- 8) 同上, 表面科学, **4**, 102—107 (1983).
- 9) W. Thomson, Phil. Mag. **42**, 448—452 (1871).
- 10) 猪股吉三, 表面科学, **8**, 19—22 (1987).
- 11) 同上, **4**, 223—28 (1983).
- 12) 同上, 高温学会誌, **11**, 202—209 (1985).
- 13) 同上, 表面科学, **6**, 60—63 (1985).
- 14) W. Ostwald, Z. Physik. Chem. **34**, 495—503 (1900).
- 15) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, Second Ed., John Wiley & Sons, (1976) p. 179 and p. 212—13.
- 16) 猪股吉三, 表面科学, **5**, 308—12 (1984).
- 17) 同上, 窯業協会誌, **90**, 527—31 (1982).
- 18) 同上, 表面科学, **6**, 192—97 (1985).
- 19) 同上, セラミックス, **22**, 467—72 (1987).
- 20) C. Herring, J. Appl. Phys. **21**, 437—445 (1950).
- 21) R. L. Coble, J. Appl. Phys. **34**, 1979—1682 (1963).
- 22) 田中英彦, 猪股吉三, 窯業協会誌, **93**, 45—50 (1985).

3. 共有結合性物質の粒界構造に関する研究

3.1 はじめに

結晶の粒界に関する研究は、高分解能電子顕微鏡の発達により原子レベルでの観察が可能になると共に急速に活発になってきた。最初は金属結晶に対し、このような研究が行われたが¹⁾、その後イオン結晶²⁾、共有性結晶³⁾についても、次第に情報が蓄積されてきた。しかしながら界面の構造を直接議論することは、バルク状態についてのものに比べ難しく、その研究は未だ著に着的段階であるといえる。ここでは高温耐熱材料として大きな期待がかけられている一方、半導体材料としても利用されている共有結合性物質の界面について検討を行った。

共有結合が金属結合やイオン結合と異なる大きな点は、結合の方向に関して強い異方性が存在することである。ダイヤモンド、シリコン、炭化珪素等においては、 sp^3 の四配位混成軌道を基礎として、バルクの構造、性質等は説明される。しかし、これらの結晶の表面及び界面にある原子では、結合の相手となる原子が存在しないため、結合手が遊離してしまうことがある。この遊離結合手があると、その原子のエネルギーは高くなり、全体の系としても不利になる。従って表面では原子が種々の再構成を行ってエネルギー的に得をしようとするし、界面では遊離結合手の数が出来るだけ少くなるように結晶同志が接合すると考えられる。我々は共有性結晶の界面に対して、遊離結合手の数が少い程エネルギー的に安定な界面となり得るという仮定の下に、界面の原子構造のモデルを構築し、電子顕微鏡によって得られた格子像と比較検討を行った。

3.2 界面構造モデル

結晶の界面をモデル的に取り扱う方法として、対応格子モデル⁴⁾がある。これは粒界を形成している二個の結晶のうち一方を仮想的に延長して、もう一方の結晶上に重ねた場合、相重なる格子点が存在する。この対応格子点の、元の結晶の格子

点に対する割合の逆数を対応格子粒界の Σ 値と呼んでいる。結晶が接合する際、この Σ 値が小さい界面出現しやすいとするのが、この対応格子モデルである。一方ここで我々が基礎とする遊離結合手モデルは、二つの結晶が接合した際、そこで形成される遊離結合手の数が少ない程、界面エネルギーが小さく、従ってそのような界面が出現しやすいとするものである。ここでは、まずSiCの3C(111)面と6H(10 $\bar{1}2$)面がC軸を共有して接合した非対称界面を考えることにする。この接合界面は、SiC、 β 型粉末を原料として焼結体を得ようとする場合に、 β - α 転移によって粒成長が引き起こされる⁵⁾といった問題と関係してくる重要な界面である。

SiCのC軸方向への積層は古典的な表示法によれば、 β 型はABCABC……、 α 型6HはABCACB……と表わすことができる。C軸を共有して接合させたとき、界面には6層の周期を持った界面構造が出来る。この界面に対し最小の遊離結合手を持つ全ての可能な構造を求める方法を次に述べることにする。

SiCの場合、珪素と炭素によって遊離結合手のエネルギーが異なるため、界面を構成している原子を区別する必要がある。そこでまずC軸方向で上の面を炭素と仮定し、大文字で表わし、珪素の面を小文字であらわすことにする。積層に関する上の記述は3Cにおいては|cA|aB|bC|cA|aB|bC|……、6Hでは|bA|aB|bC|cA|aC|cB|……となる。3Cと6HをC軸を平行にしたまま接合させた状況が図3.1に示されている。これは接合界面を3Cの[110]方向(6H[11 $\bar{2}$ 0]方向)から見たものであるが、界面で空孔が形成され、遊離結合手が存在している。いま[110]方向の周期性に関しては結晶中のものとしておき、後に検討する。

各層において界面を構成する原子が持つ遊離結合手の数を $[{}_iX_j]$ で表わすと、その総和が界面エネルギーに比例することになる。ここで i はその原子が属する結晶でいまの場合3C又は6H、 X

は層の番号, j は原子の種類で炭素か珪素に対応している。完全な結合をしている層では $[{}_iX_j] = 0$ となる。各層での $[{}_iX_j]$ の値を表3.1に示した。界面で生成する遊離結合手の数 N は, i と X に関して和をとって

$$N = \sum_{i,X} [{}_iX_j]$$

で与えられる。

いま考えている 3C (111) 面と 6H (10 $\bar{1}2$) 面との接合では $N = 8$ が最小であり⁶⁾, そのときの j の組み合わせを全て求めれば, 界面の幾何学的構造が求まることになる。ところが界面での原子間距離に関して, 離れる場合は (空孔が大きくなる), N が 8 より大きくなるため考慮する必要がなくなるが, 近づける場合にはその限界について, 何らかの仮定をしなければならない。そこで最も原子が近づき得る距離を a^* とすると, 向いあう原子が炭素と珪素でその結合手の向きがお互いの方向にあるときは, $a^* = a_0$ と出来る (ただし a_0 は SiC 結晶内での炭素と珪素の平衡距離)。しかし結合の方向がずれているときは $a^* > a_0$ と仮定するのが, 格子の緩和を考えないモデルでは妥当であろう。従って距離が a_0 以下で結合が向きあっていない場合, どちらか一方の原子を界面から取り去ること

表3.1 各層の界面にある原子上の遊離結合手の数

層の番号	3C 結晶		6H 結晶	
	層のラベル	遊離結合手の数	層のラベル	遊離結合手の数
VI	B	0	B	0
	a	0	a	0
V	A	1	A	1
	c	2	b	2
IV	C	1	B	1
	b	2	c	2
III	B	1*	C	1*
	a	2	a	2
II	A	0**	A	0**
	c	0	c	0
I	C	0	C	0
	b	0	b	0

* : 第IV層の境界原子が炭素のときは2となる。
 ** : 第III層の境界原子が炭素のときは1となる。

になる。この結果 $N = 8$ を満たす組み合わせを表3.1から求めると, 表3.2に示したように全部で八通りになる。これを図に示したのが図3.2であり, それからわかるように空孔内の遊離結合手を持つ原子の配列だけに着目すれば, 独立なものは 1, 2, 4, 5, 7 番の5種類になる。

次に 3C (111) 面と 6H (10 $\bar{1}2$) 面の接合で C 軸平行の条件をなくし, 接合界面に垂直な軸のまわりで一方の結晶を回転させてみる。すると 3C は [111] 軸のまわりで三回の対称性を持つから, 120°回転に対しては全く等価となる。60°回転した状態は 180°回転したものと等価であり, これは図3.1の 3C を C 軸に関して方向を逆転した場合に対応している。この接合界面は, 空孔構造を問題

表3.2 最小の遊離結合手を持つ界面構造。遊離結合手を有する原子だけが示されている。ただし*は表3.1と同じ意味を持つ。#は $VA = 3CVA + 6HVA$ で常に2となる。

1	6H11A+3C111a+6H111C+3C1VC+6H1VB+VA#
2	3C11a+6H111a+3C1VC+6H1VB+VA
3	3C11A +3C111B+6H111a+3C1VC+6H1VB+VA
4	3C11A+6H11A+3C111B+6H111C+3C1VC+6H1VB+VA
5	6H11A+3C111B*+6H111C+3C1VC+6H1VB+VA
6	3C11A +3C111B+6H111C*+3C1VC+6H1VB+VA
7	3C11A +3C111B+6H111C+3C1VC+6H1Vc+VA
8	6H11A+3C111B+6H111C+3C1Vb+6H1VB+VA

* : 表3.1の脚注参照

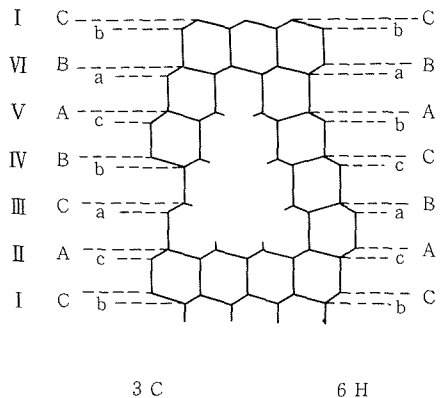


図3.1 C軸を平行にして 3C (111) 面と 6H (10 $\bar{1}2$) 面を接合した界面を 3C [110] 方向から見た図。

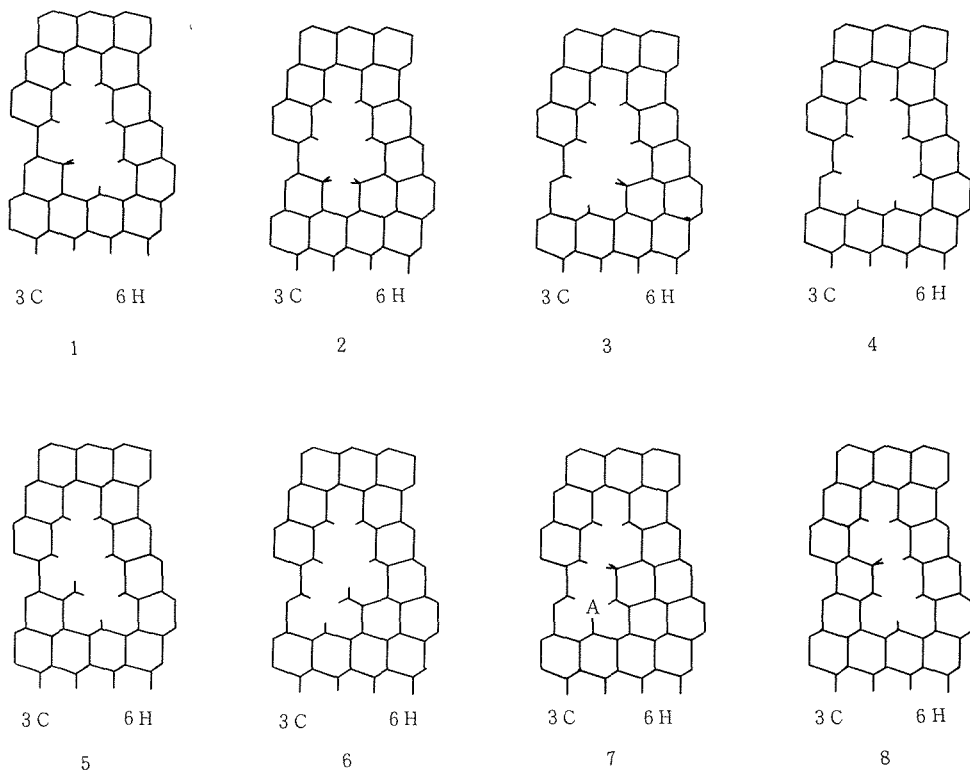


図3.2 最小の遊離結合手を持つ八個の界面構造。

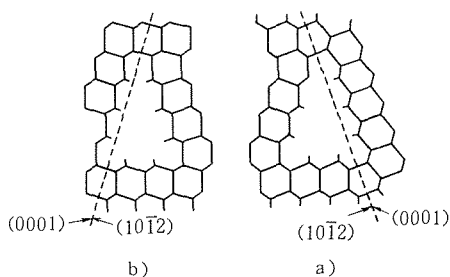


図3.3 図3.2の4番目のモデルb) に対し、3CをC軸に関し180°回転した場合a)。

にする限りでは、元のものと同価とみなすことが出来る。その一例が図3.3に示してある。図3.2の4番目のモデル(図3.3b)に対し、上述の操作を行ったのが(図3.3a)である。他の空孔モデルに対しても同様にして作成することが出来ることから、3C(111)面と6H(10 $\bar{1}$ 2)面の接合では、 $N=8$ となる界面構造は十種類(空孔構造だけを見れば五種類)存在することになる。他の回転角での接合はNの数が極端に増加することか

ら、我々のモデルでは実現の可能性が小さいとして無視することになる。このような操作により3C(111)面と6H(10 $\bar{1}$ 2)面の一般的な接合状態を議論したことになり、ここでの結果は6H(0001)面と6H(10 $\bar{1}$ 2)面の接合界面に適用できることになる。

次に原子の種類の違いによる遊離結合手のエネルギーの差について考えてみる。炭素と珪素の遊離結合手のエネルギーは分子軌道モデルによれば、 SP^3 混成軌道のエネルギーに対応していると考えることが出来る。炭素と珪素の混成軌道エネルギーはそれぞれ -11.11eV と -8.27eV である⁷⁾。即ち炭素の遊離結合手が生成した方が珪素の場合よりもエネルギー的に不利になる。このことを考慮して独立な五種類の空孔構造のエネルギーを見積ると次のようになる。八個の遊離結合手のうちに炭素のそれが含まれる割合は、図3.2の4, 5番目が8/8, 1, 7番目が2/8, 2番目が4/8となる。一方C軸の極性を逆転した場合には、その割合が2番目は4/8, 1, 7番目が2/8, 4, 5番目が0/8となる。結局SiCの極性を考慮

することで十種類の独立な空孔構造が存在し、そのエネルギー的な順序は低い方から (Si-4, Si-5), (Si-1, Si-7), (Si-2, C-2), (C-1, C-7), (C-4, C-5) となる。

3.3 実験結果との比較

レリー法で作製した高純度 6 HSiC 単結晶中に (0001) 面と $(10\bar{1}2)$ 面で接合した双結晶の存在が認められた。これを界面に垂直な $(11\bar{2}0)$ 面で切り出し、イオンシニング法で薄片化の後、高分解能電子顕微鏡観察して得られた像が図3.4に示してある。この写真では白い部分が空孔に、黒い部分が原子列の存在する場所に対応している⁸⁾。図3.2に示した空孔構造のうちでは、7番目のものが最も良く図3.4の像と一致している。しかし、図3.2の7で示した空孔に相当するAで示した場所が図3.4では黒いコントラストになっており、実際には原子の配列が存在することを示唆している。この場所は $(11\bar{2}0)$ 面にある三個の炭素原子に囲まれている (三個の炭素原子が作る三角形は二等辺三角形であり正三角形ではない)。ここに珪素原子を置いた場合を考えると、三個の電子が SP^2 混成軌道 (幾分歪んでいる) をつくり、残りの一個は $[11\bar{2}0]$ 方向を向いた P 軌道を占めるとするのがもっともらしい。更にこの P 電子が隣りの珪素原子のいずれか一方と σ 結合をする可能性もある。ただし、その距離は $\sqrt{8/3}a_0$ で珪素単結晶中の Si-Si 間距離の約 1.3 倍となる。A.M. Papon⁹⁾ も IV 族のダイヤモンド構造をした結晶において、 $(11\bar{2})$ 面間の $\Sigma = 3$ 対応格子粒界で、このように $[110]$ 方向の一つおきに原子が結合するモデルを提案している。一方この場所に格子歪を与えないで、図3.4のコントラストを説明する方法がある。それは $[11\bar{2}0]$ 方向の周期性を、いままでの値の倍又はそれ以上に拡大して考えるものであり、周期が二倍のときは前述のモデルと同じになる。図3.2の五種類の空孔構造の任意の二個又はそれ以上を $[11\bar{2}0]$ 方向に交互に重ねれば、界面構造における自由度は非常に大きくなる。それらのうちの一つの例として、2, 7 番目を交互に重ね合わせたのが図3.5である。二重線部が 2 番目、点線部が 7 番目に相当している。図3.4の写真は $[11\bar{2}0]$ 方向で観察しているため、この方向の周期性に関する情報は得られず、重なった原子配列

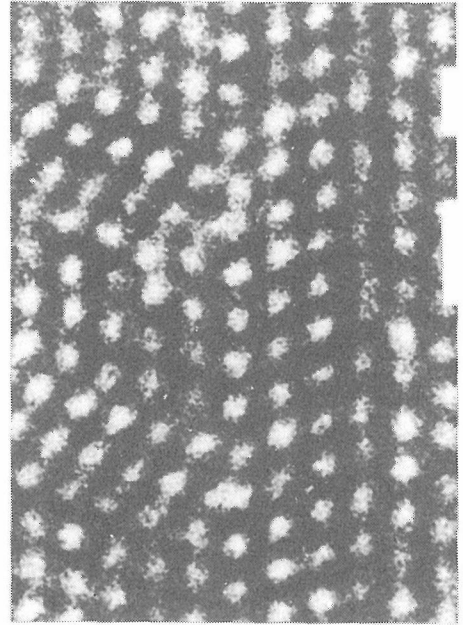


図3.4 6 H (0001) 面と $(10\bar{1}2)$ 面の電子顕微鏡による格子像白い部名は空孔、黒い部分は原子配列が存在する場所に対応している。

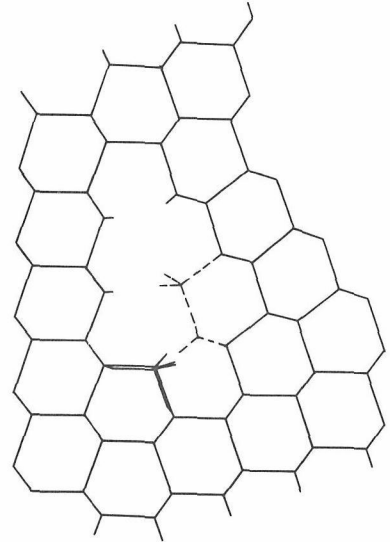


図3.5 図3.2の2番目と7番目が $[11\bar{2}0]$ 方向に交互に交ざりあったモデル。

のコントラストが出現することになる。図3.5を図3.4に重ねた結果が図3.6で、良い一致を示しているのがわかる。この場合遊離結合手の密度は変わらないが、炭素のそれが含まれる割合が $5/8$ となっている。このモデルは格子緩和を無視して、電子顕微鏡によって得られた格子像を説明出

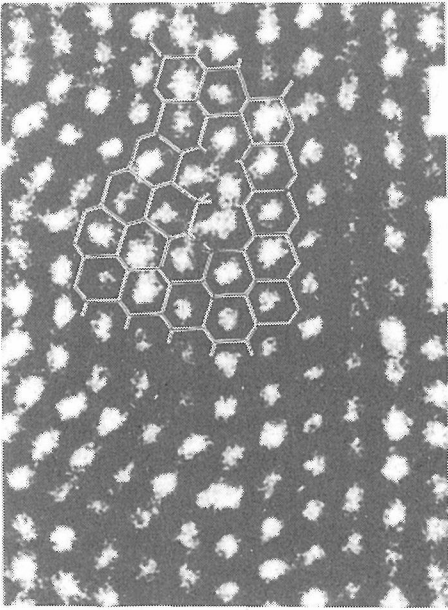


図3.6 図3.4と図3.6を重ね合わせたもの。

来るように構築したものであるが、実際の結晶界面で実現している構造がどちらのモデルにより近いかは、現在のところ結論できない。

いままで不純物の問題については議論してこなかった。焼結体の場合、不純物は界面に折出しやすいと言われており、界面現象を扱うときには重要な問題である。前者のモデルの場合、Aの場所に三価の原子を入れてみると、丁度三配位 SP^2 混成軌道をつくり、まわりの格子を大きく歪ませることなく落ち着ける。実際、SiCの焼結の際、三価の原子であるホウ素やアルミニウムが有力な助剤となり得ることが報告されている¹⁰⁾。

ところで後者のモデルの場合、図3.5を構成している空孔構造は、最小エネルギーを持つと予測したものである(Si-4)に対応していない。これはSiC 6Hの(0001)面及び(10 $\bar{1}2$)面は極性面であり、電子顕微鏡で観察した界面が炭素面であったためではないかと考えられる。その結果(C-2)が最小エネルギーとなり、次に低いエネルギーを持つ(C-7)が交ざり合って界面構造を構成したと考えることができる。前述の如く[11 $\bar{2}0$]方向の周期性を大きくとることで、状態数が多くなることは、エントロピー項を含む自由エネルギーで議論する場合には、エネルギー的に有利になる。実際に結晶が成長したり、焼結を行

うのはかなりの高温であり、今後は温度の影響を取り入れた議論が必要である。

3.4 結論と今後の問題

SiCの3C(111)面と6H(10 $\bar{1}2$)面の接合界面に関して、遊離結合手の数と極性によるエネルギーの違いで界面エネルギーを見積ることにより、界面構造モデルを構築した。その際に、最初はC軸を共有する仮定から出発し、次に界面に垂直な軸のまわりでの回転の自由度を考慮することにより、結果を一般化すると共に6H(0001)面を3C(111)面と等価として扱うことを可能にした。その構造モデルを電子顕微鏡で得られた格子像と比較することで、界面では三次元的な構造を考えると共に、エントロピー項を含んだ有限温度での自由エネルギーの議論が必要であるとの知見を得た。

共有結合性物質の界面エネルギーに対する理論的な取り扱いが最近活発になってきたが¹¹⁾、今後、より厳密な議論を押し進め実験との対応を検討して行くためには、格子緩和や温度効果を取り入れた正確なエネルギー計算が必要となるであろう。

参考文献

- 1) 石田洋一, 市野瀬英喜; 日本金属学会会報20, 487-496 (1981).
- 2) C. P. Sun and R. W. Balluffi; Phil. Mag. A46, 4 9-7 3 (1982).
- 3) C. D'Anterrosches and A. Bourret; Phil. Mag. A49, 783-807 (1984).
- 4) R. W. Balluffi, P. D. Bristowe and C. P. Sun; J. Amer. Ceram. Soc. 64, 23-34 (1981).
- 5) L. U. Ogbuji, T. E. Mitchell, A. H. Heuer and S. Shinozaki; J. Amer. Ceram. Soc. 64, 100-105 (1981).
- 6) 猪股吉三, 井上善三郎, 上村揚一郎; 窯業協会誌90, 86-90 (1982).
- 7) W. A. Harrison, "Electronic Structures and the Properties of Solids" Freeman, San Francisco, pp50 (1980).
- 8) 市野瀬英喜, 猪股吉三, 石田洋一; 窯業協会誌94, 415-418 (1986).
- 9) A. M. Papon and M. Petit, Scripta Metall. i19, 391-396 (1985).
- 10) H. Tanaka, Y. Inomata, K. Hara and H. Hasegawa; J. Mater. Sci.4, 315-317 (1985).
- 11) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama; phys. stat. sol. (b)136, 31-36 (1986).

4. 結晶学的手法を用いたSiCの研究

4.1 SiC多形の簡便な解析法

SiCの多形には、これまでに約250種類もの存在が報告されている。しかもその内の約半数は、その結晶構造が明らかにされている。¹⁻³⁾C軸周期では数1000 Åの大きさの長周期が報告されているのだから、理屈の上からは多形の種類は無限に近く存在することになる。従って研究が進むにつれ将来もっと多種多様の多形が発見されてくるであろう。

一般論として、SiC多形の結晶構造の解析を実行するに際しては、可能な積層構造の全てを前もって考慮に入れて、それらの構造因子 F_c を計算し、それと共に観察された構造因子 F_o との比較によって結晶構造を決定している。ところが積層数が N の多形の構造を前もって考慮に入れる場合、

理屈の上からは約 $2^{N-1}/2$ 種類のもの多形の存在が予測される。 N の値が小さい時はまだしも、 N が大きくなると、可能な多形モデルの数は指数函数的に増大してくる。表4.1に、 $N=12$ までの理論的に可能な全ての多形モデルが示してあるが、 N がこれより増大すると多形モデル数も飛躍的に増大してその計算処理が甚だ繁雑なものとなる。

ところで、SiCの積層構造を注意して調べると、次のような原則のあることに気がつく。即ち積層構造をZhdanov記号で表示するとき、一般的な多形には“1”という積層が含まれていないと言う原則である^{4,5)}但く、2H型⁶⁾、45R(b)型⁷⁾、9R型^{8,9,10)}と言った特殊な多形は例外としてこの原則から外れている。何故なら、これらの多形は低温型の多形に属していて、1400°C以下の温度でのみ成長するものであり、それ以上の高温領域では、

表4.1 積層構造に“1”を含んだ場合に可能な全ての多形モデル ($N \leq 12$)

N	理論的に可能な全ての積層構造	
	六方格子と三方格子	菱面体格子
2	11	—
3	—	21
4	22	31
5	41	32, 2111
6	33, 2112	42, 513111
7	52, 4111, 3121	61, 43, 2212, 211111, 3211
8	71, 44, 121121, 3113, 211112, 3212	62, 41, 21, 5111, 53, 311111, 211121, 4211, 3221
9	63, 3132, 411111, 5211, 4221, 312111	4311, 3321, 3222, 311211, 72, 54, 321111, 221211, 222111, 81, 6111, 5121, 21111111, 4131, 4212
10	82, 7111, 6121, 5131, 4312, 321211, 321112, 55, 131131, 212212, 4114, 3223, 311113, 221122, 21111112, 12111121	64, 4222, 411211, 221212, 91, 73, 511111, 312121, 311131, 5212, 3312, 31111111, 21111121, 6211, 5221, 4231, 412111, 5311, 4321, 421111, 322111, 321121, 312211
11	10.1, 74, 6212, 5222, 4232, 511211, 312221, 3111321, 41111111, 31112111, 6311, 21211121, 5321, 4331, 521111, 422111, 421121, 412211, 313211, 322121, 31211111	92, 8111, 7121, 6131, 5141, 83, 4142, 611111, 412121, 213131, 7211, 6221, 4231, 512111, 513111 26 cases omitted
12	93, 711111, 512121, 414111, 8211, 7221, 6231, 5241, 612111, 413111, 513121, 66, 411411, 2111121111, 5115, 4224, 411114, 321123, 231132, 312213, 22111122, 21211212, 31111113, 5313, 13111131, 2111111112, 1211111121, 4323, 421212, 22112112, 22111221, 32111112, 5412, 342111, 312411, 312114, 332211, 322212, 32121111, 32111211, 123123, 31121211	11.1, 10.2, 9111, 8121, 7131, 6141 64 cases omitted

他の基本的多形に相転移に起すことが報告されているからである。^{10,11,12)}

そこで、積層数がNの一般的多形の場合に、上述のSiC構造の原則を利用して、積層構造から“1”を省いて構造の解析を行うことを提唱した。“1”という積層を省略すると、多形モデルの数が一段と少なくなり、その分、多形の構造解析が能率的に進展するからである。表4.2には“1”を含まない場合の12層までの可能な全ての多形モデルが示されている。表一1と比べてモデルの数が一段と減少していることが判る。そこでこの原則をプログラム化し計算機を用いてSiC多形の積層構造モデルを簡便に導びき出すことを試みた。計算機に組み込むプログラムの流れは以下に述べる手順に従って「C_N」のセットを求め、更にこれらに順列組合せの要素を加えて最終的に積層構造モデルが導びかれるようになっている。

まず初めにN層の多形を表現するZhdanov記号を整数化して、多形がこの整数の組合せによって構成されているものとする。ここでNが或る値に固定された時、積層要素の総計がNとなるような整数の組み合わせ方は幾通りか可能となる。これらの整数の組合せ方の全てについて抽出することを以下に考えてみる。Nを固定したときに可能な整数の全ての組合せを一セットとして「C_N」にて表記する。例えばN=2~10の場合には「C_N」は次のような整数の組合せでセットが出来る。

$$C_2 = \{2\}$$

$$\begin{aligned} C_3 &= \{3\} \\ C_4 &= \{4, 22\} \\ C_5 &= \{5, 32\} \\ C_6 &= \{6, 42, 33, 222\} \\ C_7 &= \{7, 52, 43, 322\} \\ C_8 &= \{8, 62, 53, 44, 422, 332, 2222\} \\ C_9 &= \{9, 72, 63, 54, 522, 432, 333, 3222\} \\ C_{10} &= \{10, 82, 73, 64, 622, 55, 532, 442, \\ &\quad 433, 4222, 3322, 22222\} \end{aligned}$$

この整数組合せセット「C_N」は、他の整数Pと結合してもう一つ別の組合せセット「PC_N」を作ることが出来る。例えばN=6, P=9のときは9 C₆ = {96, 942, 933, 9222}と云う四組の整数より成るセットが生じる。更にこの「PC_N」の中でも、Pよりも小さいか或は等しい整数のみで「C_N」が構成されているものを「PC'_N」と表記する。例えば N=10, P=5の場合には

5C'₁₀ = {555, 5532, 5442, 5433, 54222, 522222}となる。このような「PC_N」及び「PC'_N」を用いると、積層数がNの場合の異なる整数の組合せの全てを含む「C_N」を表わす為の一般式として次式(1)、(2)が導びかれる。即ち、Nが偶数のときm=N/2として

$$C_N = N + \sum_{j=2}^m (N-j) \cdot C_j + \sum_{j=1}^{m-2} (m-j) \cdot C'_{m+j} \quad \text{--- (1)}$$

また、Nが奇数のときは、m=(N-1)/2として

表4.2 積層構造に“1”を含まない場合に可能な全ての多形モデル (N ≤ 12)

積層数	積層構造	
	六方格子, 三方格子	菱面体格子
2	—	—
3	—	—
4	22	—
5	—	32
6	33	42
7	52	43
8	44	62, 53
9	63	72, 54, 3222
10	82, 55, 3322	73, 64, 4222
11	74, 5222, 4232	92, 83, 65, 4322, 3332
12	93, 66, 4422, 4323	10.2, 84, 75, 6222, 5322, 5232, 4332

$$C_N = N + \sum_{j=2}^m (N-j) \cdot C_j + \sum_{j=1}^{m-2} (m-j+1) \cdot C_{m+j} \quad (2)$$

となる。これらの一般式を用いて、 $N \leq 20$ までの計算した「 C_N 」を表4.3に示した。ここで得られた「 C_N 」の各整数セットは、実はまだ多形の積層モデルを表示しているものではない。なぜなら、これらの整数の配列にはまだ順列組合せの要素が加味されていないからである。例えば $N=16$ の一例として、(433222)という整数要素の組が表4.3の中に示されているが、これに円順列を作用させる事によって新たに(432232), (423322), (42322),

(432322), (432223) と言う5種類の積層構造モデルを導びき出すことが出来る。更に或る積層構造モデルの中には、短周期構が混じって入り込む事がある。例えば(33223322)という積層モデルが上述の方法で一般式から導びかれるが、これは実は $N=10$ の場合の(3322)が2回くり返した周期構造でしかない。そこで、こうした短周期のくり返し重複モデルをチェックして消去する作業が必要となる。これらの操作を経て、最終的にSiCの積層構造モデルの全てが導びき出されてくる。表4.4には、こうして得られた $13 \leq N \leq 20$ の範囲の全ての積層構造モデルを示しておいた。この表からも明らかな如く、積層構造の中に“1”を含まな

表4.3 $N \leq 20$ までの「 C_N 」セット

N	各層ごとのZhdanov 記号の組合せ
1	—
2	—
3	—
4	22
5	32
6	33, 42
7	52, 43
8	62, 53, 44, 2222
9	72, 63, 54, 3222
10	82, 73, 64, 55, 4222, 3322
11	92, 83, 74, 65, 5222, 4322, 3332
12	10.2, 93, 84, 75, 66, 6222, 5322, 4422, 4332, 3333, 222222
13	11.2, 10.3, 94, 85, 76, 7222, 6322, 5422, 5332, 4432, 4333, 322222
14	12.2, 11.3, 10.4, 95, 86, 8222, 77, 7322, 6422, 6332, 5522, 5432, 5333, 4442, 4433, 422222, 332222
15	13.2, 12.3, 11.4, 10.5, 96, 9222, 87, 8322, 7422, 7332, 6522, 6432, 6333, 5532, 5442, 5433, 522222, 4443, 432222, 333222
16	14.2, 13.3, 12.4, 11.5, 10.6, 10.222, 97, 9322, 88, 8422, 8332, 7522, 7432, 7333, 6622, 6532, 6442, 622222, 5542, 5533, 5443, 532222, 4444, 442222, 433222, 333322, 22222222
17	15.2, 14.3, 13.4, 12.5, 11.6, 11.222, 10.7, 10.322, 98, 9422, 9332, 8522, 8432, 8333, 7622, 7532, 7442, 7433, 722222, 6632, 6542, 66533, 6443, 632222, 5552, 5543, 5444, 542222, 533222, 443222, 433322, 333332, 32222222
18	16.2, 15.3, 14.4, 13.5, 12.6, 12.222, 11.7, 11.322, 10.8, 10.422, 10.332, 99, 9522, 9432, 9333, 8622, 8532, 8442, 8433, 822222, 7722, 7632, 7542, 7533, 7443, 732222, 6642, 6633, 6552, 6543, 6444, 642222, 633222, 5553, 5544, 552222, 543222, 533322, 444222, 443322, 433332, 42222222, 333333, 33222222
19	17.2, 16.3, 15.4, 14.5, 13.6, 13.222, 12.7, 12.322, 11.8, 11.422, 11.332, 10.9, 10.522, 10.432, 10.333, 9622, 9532, 9442, 9433, 922222, 8722, 8632, 8542, 8533, 8443, 832222, 7732, 7642, 7633, 7552, 7543, 7444, 742222, 733222, 6652, 6643, 6553, 6544, 652222, 643222, 633322, 5554, 553222, 544222, 543322, 533332, 52222222, 444322, 443332, 433333, 43222222, 33322222
20	18.2, 17.3, 16.4, 15.5, 14.6, 14.222, 13.7, 13.322, 12.8, 12.422, 12.332, 11.9, 11.522, 11.432, 11.333, 10.10, 10.622, 10.532, 10.442, 10.433, 10.22222, 9722, 9632, 9542, 9533, 9443, 932222, 8822, 8732, 8642, 8633, 8552, 8543, 8444, 842222, 833222, 7742, 7733, 7652, 7643, 7553, 7544, 752222, 743222, 733322, 6662, 6653, 6644, 662222, 6554, 653222, 644222, 643322, 633332, 62222222, 5555, 554222, 553322, 544322, 543332, 533333, 532222, 444422, 444332, 443333, 44222222, 43322222, 33332222, 2222222222

表4.4 SiC多形の可能な積層構造モデル ($13 \leq N \leq 20$)

N	六方晶系, 三方晶系	菱面体晶系
13	11.2, 85, 6322, 5332, 4342	10.3, 94, 76, 7222, 6232, 5422, 5242, 5323, 4432, 4333, 322222
14	10.4, 8222, 77, 7232, 6242, 5522, 5423, 4433, 332222, 322322	12.2, 11.3, 95, 86, 7322, 6422, 6332, 6323, 5432, 5342, 5333, 4442, 422222, 323222
15	12.3, 96, 7422, 7323, 6432, 6333, 5442, 5343, 522222, 423222	13.2, 11.4, 10.5, 9222, 87, 8322, 8232, 7242, 7332, 6522, 6252, 6423, 6342, 5532, 5352, 5424, 5433, 4443, 432222, 422322, 333222, 223323
16	14.2, 11.5, 9322, 88, 8332, 7342, 6622, 6523, 6352, 6424, 5533, 5434, 442222, 422422, 432322, 432223, 333322, 332332	13.3, 12.4, 10.6, 10.222, 97, 9232, 8422, 8242, 8323, 7522, 7252, 7432, 7423, 7333, 6532, 6442, 6433, 6343, 622222, 5542, 5452, 5443, 532222, 523222, 522322, 424222, 433222, 432232, 423322, 423232, 333232
17	13.4, 11.222, 10.7, 10.232, 9242, 8522, 8252, 8423, 7262, 8532, 7433, 6542, 6443, 632222, 622322, 5552, 5453, 533222, 532232, 523322, 424223, 422243, 423233, 423332	15.2, 14.3, 12.5, 11.6, 10.322, 98, 9422, 9332, 9323, 8432, 8342, 8333, 7622, 7523, 7352, 7442, 7424, 7343, 722222, 6632, 6362, 6524, 6452, 6533, 6353, 6434, 623222, 5543, 5444, 542222, 522422, 532322, 532223, 523232, 443222, 422423, 442232, 424232, 433322, 423323, 432233, 432323, 333332, 32222222
18	15.3, 12.6, 10.442, 10.323, 99, 9432, 9333, 8442, 8343, 822222, 7722, 7623, 7524, 7452, 7353, 723222, 6462, 6633, 6534, 624222, 623232, 5544, 552222, 525222, 522522, 532422, 532224, 542322, 523242, 532323, 443322, 443223, 442332, 433422, 432432, 433323, 33222222, 32232222	16.2, 14.4, 13.5, 12.222, 11.7, 11.322, 11.232, 10.8, 10.242, 10.332, 9522, 9252, 9423, 9342, 8622, 8262, 8532, 8523, 8352, 8424, 8433, 7632, 7362, 7542, 7533, 7443, 7434, 732222, 722322, 6642, 6552, 6525, 6543, 6453, 6444, 642222, 622422, 633222, 623222, 632232, 632223, 623322, 5553, 543222, 534222, 532242, 542232, 523422, 524322, 533322, 523233, 523323, 523332, 532233, 444222, 442422, 443232, 434322, 434232, 433242, 432423, 432342, 433332, 433233, 42222222, 32322222
19	17.2, 14.5, 12.322, 11.8, 11.332, 10.342, 9622, 9523, 9352, 9424, 8632, 8362, 8533, 8434, 7372, 7642, 7543, 7444, 742222, 722422, 732322, 732223, 6652, 6553, 6454, 643222, 642232, 623422, 633322, 623323, 632233, 544333, 542242, 524422, 543232, 534322, 534223, 532342, 523432, 533332, 533233, 52222222, 442423, 443432, 444232, 433342, 42322222, 42223222, 32323222	16.3, 15.4, 13.6, 13.222, 12.7, 12.232, 11.422, 11.242, 11.323, 10.9, 10.522, 10.252, 10.423, 10.333, 9262, 9532, 9442, 9433, 9343, 922222, 8722, 8272, 8623, 8542, 8524, 8425, 8353, 8443, 832222, 823222, 822322, 7732, 7624, 7462, 7633, 7363, 7552, 7525, 7534, 7453, 724222, 733222, 732232, 723322, 723232, 6562, 6643, 6463, 6535, 6544, 652222, 625222, 622522, 634222, 632422, 632242, 632224, 642322, 623242, 624322, 623233, 623332, 632323, 5554, 553222, 525223, 522523, 522253, 552232, 525232, 542422, 542224, 524242, 543322, 543223, 542332, 542323, 5422233, 534232, 533422, 533242, 532432, 532423, 524332, 533323, 444322, 424423, 442243, 424243, 443332, 433432, 443323, 434323, 433333, 43222222, 42232222, 33322222, 33232222, 32232232,
20	16.4, 14.222, 13.7, 13.232, 12.242, 11.522, 11.252, 11.423, 10.10, 10.262, 10.532, 10.433, 9272, 9542, 9443, 932222, 922322, 8822, 8723, 8624, 8552, 8525, 8453, 833222, 832232, 823322, 7733, 7562, 7634, 7463, 7535, 734222, 732242, 724322, 723233, 723332, 6644, 662222, 622622, 6545, 635222, 632522, 632252, 632225, 652322, 625322, 642422, 642224, 642323, 634232, 633242, 632423, 624332, 553322, 553223, 552332, 535232, 525233, 522533, 532532, 534242, 543422, 543224, 542432, 524342, 542333, 543323, 532433, 444422, 442442, 443432, 444323, 443333, 433433, 44222222, 42242222, 43232222, 43222322, 43222223, 42232322, 33332222, 33322322, 33232222, 33232232	18.2, 17.3, 15.5, 14.6, 13.322, 12.8, 12.422, 12.332, 12.323, 11.9, 11.432, 11.342, 11.333, 10.622, 10.523, 10.352, 10.442, 10.424, 10.343, 10.22222, 9722, 9632, 9623, 9362, 9524, 9452, 9533, 9353, 9434, 923222, 8732, 8372, 8642, 8462, 8633, 8363, 8534, 8534, 8444, 842222, 824222, 822422, 832322, 832223, 823232, 7742, 7472, 7652, 7625, 7643, 7553, 7544, 7454, 752222, 725222, 722522, 743222, 732422, 732224, 742322, 742232, 723422, 723242, 733322, 723323, 732233, 732323, 6662, 6653, 6563, 626222, 6554, 653222, 652232, 623522, 623252, 644222, 642242, 624422, 624242, 643322, 643232, 643223, 642332, 642233, 634322, 634223, 633422, 632432, 632342, 623432, 633332, 633323, 633233, 62222222, 554222, 525224, 522524, 522254, 552242, 525242, 553232, 535322, 532523, 532352, 534422, 534224, 532442, 532424, 532244, 543242, 544322, 544232, 542342, 523442, 524333, 523433, 523343, 523334, 543233, 532343, 542324, 534233, 533333, 53222222, 52322222, 52232222, 444242, 444332, 434432, 443342, 434342, 434332, 42422222, 43322222, 42332222, 42232222, 43223222, 42323222, 42322322, 42322232, 33323222, 33232222,

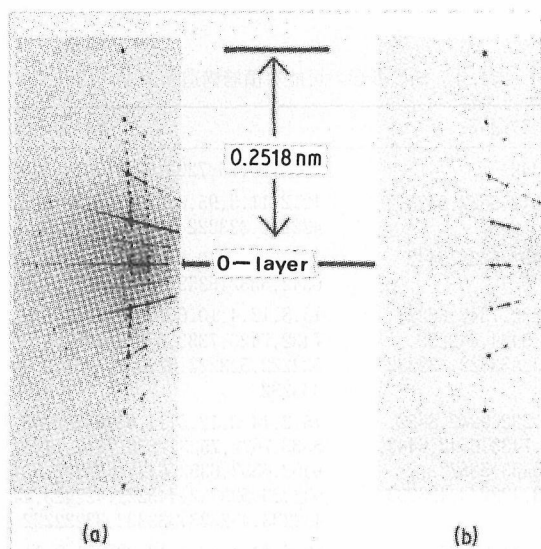


図4.1 20H_(a)型SiC多形の10 *l* row回折パターン。(b)は20H_(a)型に附着していた4H型多形からの回折パターンを示す。

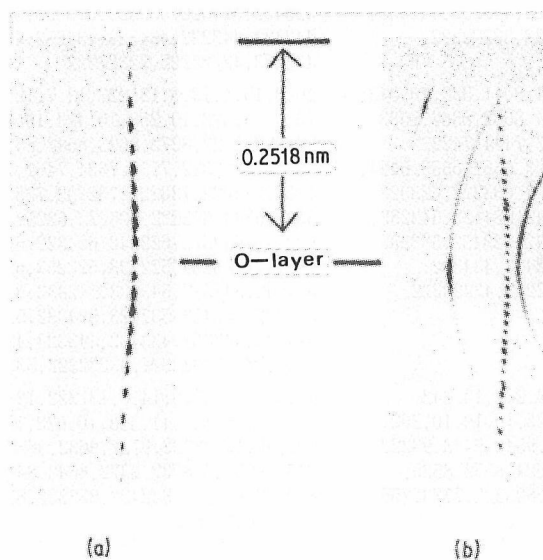


図4.2 20H_(b)型SiCの10 *l* row回折パターン(a)はこの20H_(b)型先端に附着していた10H型多形の回折パターンを示す。

いと言うSiCの特徴をうまく利用すれば、多形の結晶構造解析に際して考慮すべきモデルの数が非常に少なく済むことが判る。例えば20H型多形の場合に“1”を含めた全ての積層モデル数は全部で4625個に達するが、この簡便法を適用すれば、考慮すべき多形の数はずかには84個で済むことになる。事実、この方法を用いて多形の21T型、20H_(a)及び20H_(b)多形の積層構造を手早く解く事に

成功した。^{13,14)}図4.1, 4.2はこの多形のX線回折反射強度を示している。この多形の回折強度分布にはC軸に垂直なミラー対称が入っている。そこで前述の84個の積層モデルの中から回折反射にミラー対称を与えるもののみを選択したところ、18個の積層モデルが、この20H_(a), 20H_(b)の真の結晶構造を示すものとして候補に残ってきた。そこで、この18個のモデルに関しそれぞれの回折強度

炭化けい素に関する研究

表 4・5 18個の積層モデルの計算値 S_c と測定値 S_o の比較及び R 値

$10\bar{l} \cdot l$	S_{o-a}	S_{o-b}	S_{c1}	S_{c2}	S_{c3}	S_{c4}	S_{c5}	S_{c6}	S_{c7}	S_{c8}
0	3.8	1.3	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0
1	1.9	1.4	0.6	2.5	1.6	1.6	0.1	1.0	0.6	1.4
2	1.0	2.8	1.2	1.2	1.2	1.9	1.9	1.6	0.9	1.5
3	0.2	3.0	0.8	0.2	3.1	0.3	2.3	0.5	2.8	0.7
4	1.2	2.6	1.9	1.9	1.9	1.2	4.9	2.0	2.5	0.9
5	7.9	4.7	1.7	5.2	3.9	6.9	1.7	3.5	3.0	6.2
6	2.7	6.7	7.9	7.9	7.9	4.9	5.9	8.3	6.4	4.0
7	4.3	3.9	9.9	2.3	3.9	3.8	8.9	6.1	9.4	8.7
8	4.2	3.0	4.9	4.9	4.9	7.9	1.9	6.6	2.5	6.4
9	4.4	6.1	1.9	8.1	7.9	5.0	4.2	3.1	5.4	4.4
10	10.3	10.0	3.0	3.0	3.0	6.0	9.0	6.0	4.6	3.0
11	4.7	5.5	1.9	8.1	7.9	5.0	4.3	3.1	5.4	4.4
12	4.6	2.1	4.9	4.9	4.9	7.9	1.9	6.6	2.6	6.4
13	3.4	3.6	9.9	2.3	3.9	3.8	8.9	6.1	9.4	8.6
14	2.4	6.4	7.9	7.9	7.9	4.9	4.9	8.3	6.4	4.0
15	8.3	5.4	1.7	5.2	3.9	6.9	1.7	3.5	3.0	6.2
16	0.2	3.1	1.9	1.9	1.9	1.2	4.9	2.0	2.5	0.9
17	0.8	3.4	0.8	0.2	3.1	0.3	2.3	0.5	2.8	0.7
18	1.4	3.0	1.2	1.2	1.2	1.9	1.9	1.6	0.9	1.5
19	1.8	2.2	0.5	2.4	1.6	1.6	0.1	1.0	0.6	1.4
20	3.9	1.5	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.0
Model	—	—	(10.10)	(622622)	(532532)	(442442)	(433433)	(8822)	(7733)	(6644)
RA (%)	—	—	82.1	61.5	66.0	36.4	77.3	63.0	77.7	48.8
RB (%)	—	—	68.2	45.7	36.5	46.3	47.2	52.4	39.2	60.6

S_{c9}	S_{c10}	S_{c11}	S_{c12}	S_{c13}	S_{c14}	S_{c15}	S_{c16}	S_{c17}	S_{c18}
2.0	1.0	2.0	2.0	2.7	1.0	3.6	2.7	2.0	1.0
2.2	1.6	0.5	1.3	1.0	0.9	1.6	2.5	1.8	1.4
0.9	2.1	1.6	0.4	1.7	0.7	1.1	0.7	0.9	2.6
0.4	0.3	3.1	2.9	0.5	3.3	0.3	0.2	3.1	3.0
1.5	4.3	2.0	3.0	0.4	4.1	0.7	1.1	4.0	2.5
6.0	1.8	3.5	3.5	7.6	3.0	7.9	7.4	3.5	4.6
6.4	8.0	8.3	7.3	1.7	4.5	2.8	4.5	6.4	6.9
5.3	3.8	1.6	5.7	6.1	8.8	3.8	2.3	5.3	3.4
4.0	6.2	6.7	3.0	7.3	3.2	4.5	2.8	1.5	2.5
7.1	5.0	6.1	8.1	3.1	2.6	5.0	8.1	2.7	5.6
6.0	7.6	6.0	3.5	7.9	9.6	10.8	7.9	12.5	10.8
7.1	5.0	6.1	8.1	3.1	2.6	5.0	8.1	2.7	5.6
4.0	6.4	6.7	3.0	7.4	3.2	4.5	2.8	1.5	2.6
5.3	3.8	1.0	5.7	6.1	8.8	3.8	2.3	5.3	3.4
6.4	8.0	8.4	7.3	1.7	4.6	2.8	4.5	6.4	6.9
6.0	1.8	3.5	3.5	7.6	3.0	7.9	7.5	3.5	4.6
1.5	4.3	2.0	3.0	0.4	4.1	0.7	1.1	4.0	2.5
0.4	0.3	3.1	2.9	0.5	3.3	0.3	0.3	3.1	3.0
0.9	2.1	1.6	0.4	1.7	0.7	1.1	0.7	0.9	2.6
2.2	1.6	0.5	1.3	1.0	0.8	1.6	2.5	1.8	1.4
2.0	1.0	2.0	2.0	2.7	1.0	3.6	2.7	2.0	1.0
(662222)	(553223)	(552332)	(533522)	(444422)	(443333)	(44222222)	(42242222)	(33332222)	(32322323)
43.9	64.3	73.0	75.2	34.0	70.3	9.1	37.7	65.2	55.4
36.7	42.2	42.4	36.8	66.1	46.1	45.9	46.2	29.7	7.9

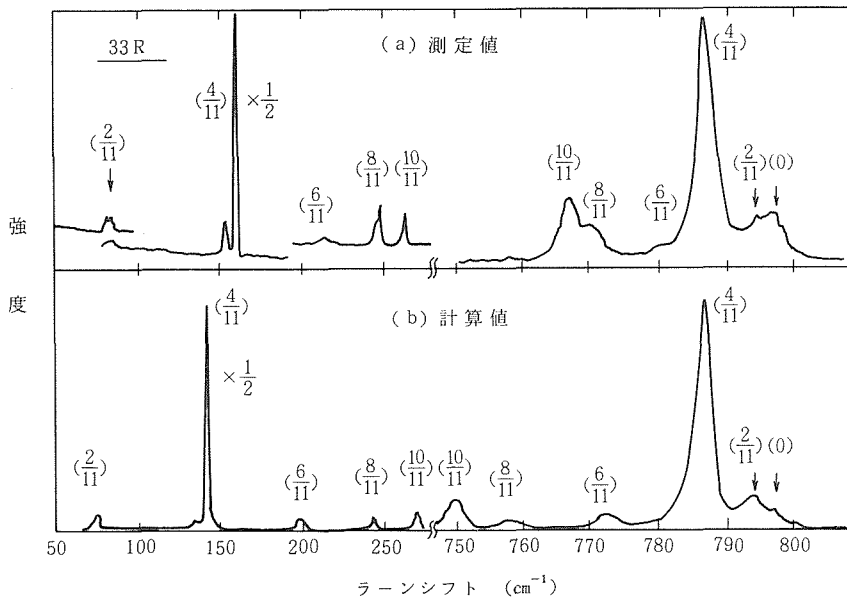


図4.3 SiC33R多形のラマンスペクトル(a)は計算値(b)は測定値を示す。()内の数字は対応する3Cのフォノン波数ベクトル q/q_{\max} の値を示す。

を計算して S_c とし、一方、両結晶の測定回折強度から求めた S 。との比較を行ったところ、表4.5に示した如く、 $20H_{(a)}$ の場合には(4422222)の積層構造が、 $20H_{(b)}$ の場合には(32322323)という積層構造が最も小さい R 値を与えていることが判明した。このようにして、 $20H_{(a)}$ と $20H_{(b)}$ の積層構造は、Zhdanov の記号で表示すると夫々が(4422222)及び(32322323)であると結論づけられた。

一方、今まで述べたこの簡便法は、X線解析手法のみでなくラマン散乱分光法での解析手法にも応用出来ることが最近の研究で判ってきた。ラマン散乱分光法は光の非弾性散乱現象を利用した分光法で、それは結晶構造に関する情報を与えてくれる。多形の単位胞の中に n 個の原子が存在するとき、その多形から生じる格子振動の光学的分枝は $(n-1) \times 3$ 本存在する。それ故、積層数の異なる多形には異なる位置にラマンスペクトルが現われ、かつ積層構造の異なる場合には、そのラマン散乱スペクトルの強度分布も異ってくる。従って観察されるラマン線は、多形の結晶構造を反映した情報を含んでいるので、これを利用して多形への結晶構造を決めることが可能となる。その手続きは、X線回折法の場合と同じく、前もって、その多形

がとり得る積層構造の全てを抽出し、それについてラマン散乱強度を計算し、1つ1つのモデルについて観測値と比較しながら、最も一致度の良いものを選んで結晶構造を決めるのである。従って、可能性のあるモデルを導びき出すときに踏まねばならない複雑なプロセスがラマン解析法でも一つの障害になっていたが、本簡便法を利用することにより、ラマン散乱法によってSiC多形の構造を迅速に解析することが可能となった。事実、この手法を用いて27R、33R及び51R型多形の積層構造が夫々(3222)₃、(3332)₃、[(33)₂32]₃であることが確認された。^{15,16)}更に未知の長周期構造に関する研究も只今進行中である。参考までに図4.3に33R多形のラマンスペクトルの測定値及び計算値の比較が示されてある。

4.2 高温X線回折法を用いたSiCの

熱特性

SiCのような高温耐熱材料の高温特性を結晶学的手法によって研究する場合、従来から用いられていた高温X線回折法を利用することは適当でない。何故なら、従来法では、 2000°C に至る高温度が出せなかったり、火災による試材の加熱の為に試料が酸化されたり分解したりしていた。そこで

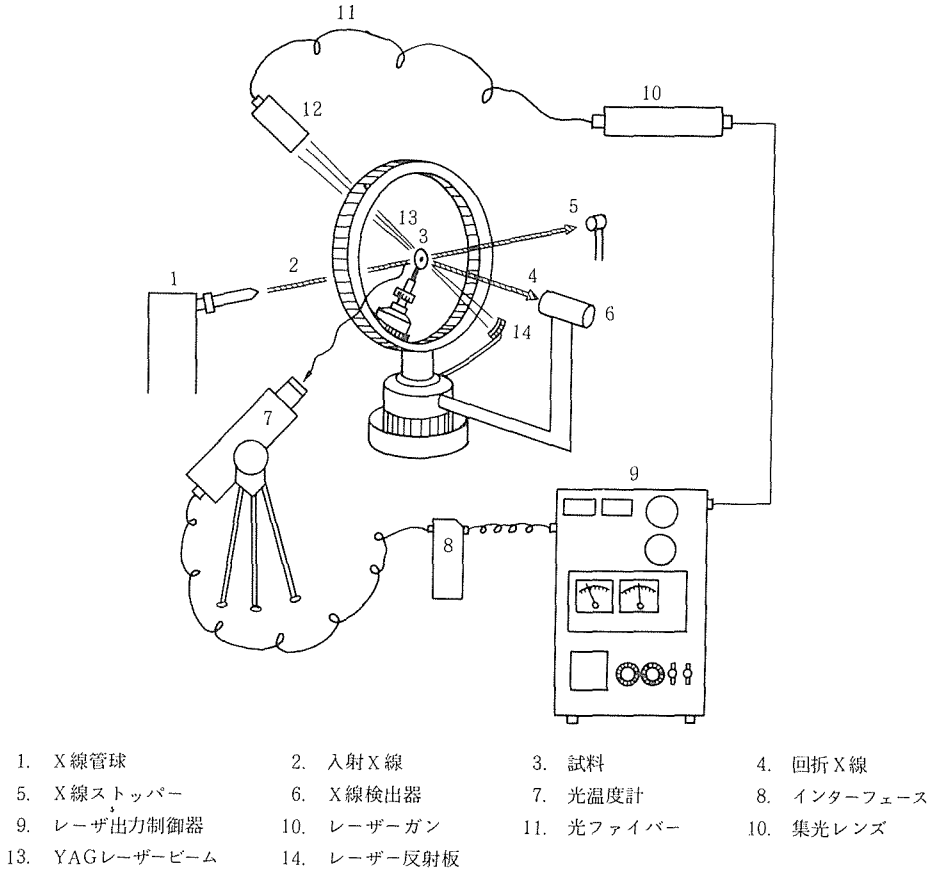


図4.4 高温四軸型自動回折計の構成図

本研究ではYAGレーザー光による加熱方式を採用し、それをX線カメラや四軸自動回折計に組み込んだ高温X線回折計の試作に取り組んだ¹⁷⁻²⁰⁾。YAGレーザーを用いれば、2000°C以上の高温加熱も容易に達成し得るし、SiC、S₁₃N₄と言った非酸化物の加熱にも適しているからである。図4.4にYAGレーザー加熱装置と四軸X線回折計を組み合わせた高温X線回折装置が示されている。集光レンズから出たレーザー光は試料部で焦点を結ぶように設計されている。光の照射による加熱方式だから、四軸回折計周辺には無理な重量負荷を与えることが全くないし、試料部が2000°C以上に加熱されても、四軸回折計周辺に熱的損傷を与えることも無い。従来方法では、加熱炉を四軸回折計のギヤサークル内に持ち込む為に、無理な重量負荷を与えたり、熱的損傷を回折計に与えていた。更に炉自体が入射及び回折X線を邪魔して、この為に測定精度を悪くしていた。しかしながらYAGレー

ザー加熱方式では上述の欠点が全て取り除かれる。図4.5、4.6は、9RというS₂C多形とYAGレーザー加熱装置で2000°Cに加熱してその結晶構造転移を検討したときの写真が示されている。図4.5は、転移前の9RのX線回折像である。この試材を2000°Cで加熱を始めると9Rの回折斑点の間げきに3C型の回折パターンが現われ始めた。この瞬間をとらえたものが図4.6である。更に加熱時間を長くすると、9Rの回折パターンは弱まり、3Cの回折パターンが増々強くなっていく事が確認出来た。9R型S₂C多形は§1でも記述した如く積層構造に“1”を含んだ特殊な多形である。その為にこれは2000°Cの高温に耐えられず、“1”の積層構造がくずれて、3C型に転移を起したものと解釈出来た。¹⁰⁾

次にこの高温X線回折計を用いて6H型多形の熱膨脹測定を試みた。⁹⁾何故なら、高温材料としてのS₂Cを利用する場合、その熱膨脹特性は非常に

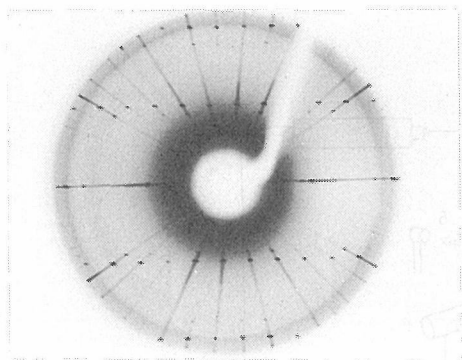


図4.5 転移前の9Rの10 ℓ low回折斑点

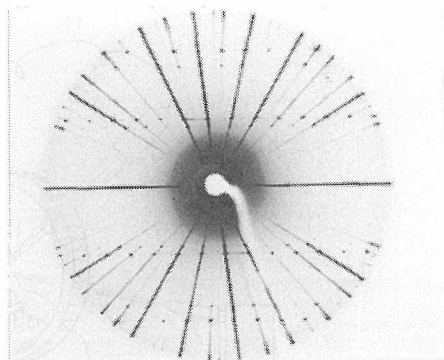


図4.6 9k多形斑点の間げきに3Cの回折斑点が2000°Cで現われ始めた瞬間のX線写真。

大事なパラメータの一つであるにも如らず、これまでの報告には十分なものが揃っていないからである。従来の熱膨脹測定法としては、試料の焼結棒の伸びを光学的或は機械的に検出して測定するものであったが、SiCのような高温耐熱材料を2000°C以上の高温で測定する際の加熱手段や試料支持棒から発生する熱的ノイズ等の問題が発生し、正確な測定が行われていなかった。ところが、YAGレーザー高温X線回折装置を用いると測定に際してのこうしたトラブルはいっさい解消してしまう。なぜなら試料の熱膨脹はX線の回折角度によって測定されるので、試料に非接触でその熱

膨脹が読み取れるし、試料支持棒からの熱的ノイズも拾わないからである。

本研究では6H型単結晶について、室温から2100°Cに至るまでの各温度ごとに18個の回折反射角度 2θ を測定し、それら測定値を最小二乗法にて処理して格子定数の変化を求めた。各温度ごとの格子定数の変化が判れば、熱膨脹率もおのずと算出されてくる。表4.6及び表4.7にはこうして得られた各温度ごとの回折反射角度 2θ 、及び格子定数が示されている。また図4.7にはこの実験結果から得られた熱膨脹変化が判り易く示されて

表4・6 SiC 6H多形の2,100°CまでのX線回折反射データ

回折反射 [hkl]	測定値 2θ (°C)							
	24	850	1000	1200	1500	1700	1900	2100
101	15.55	15.46	15.51	15.49	15.47	15.45	15.41	15.42
102	16.25	16.15	16.20	16.18	16.13	16.14	16.10	16.08
103	17.34	17.30	17.29	17.27	17.24	17.22	17.19	17.16
104	18.79	18.70	18.72	18.69	18.66	18.64	18.61	18.55
105	20.49	20.39	20.40	20.38	20.35	20.32	20.29	—
107	24.46	24.36	24.36	24.33	24.30	24.28	24.25	—
108	26.65	26.55	26.55	26.52	26.48	26.45	26.43	—
109	28.96	28.86	28.84	28.82	28.77	28.74	28.71	—
1010	31.36	31.25	31.23	31.19	31.14	31.12	31.07	—
1011	33.82	33.66	33.69	33.66	33.59	33.56	33.51	—
201	31.05	30.91	30.90	30.85	30.80	30.78	30.76	—
202	31.42	31.29	31.27	31.23	31.17	31.14	31.13	—
203	32.02	31.89	31.86	31.83	31.77	31.73	31.72	—
204	32.85	32.71	32.70	32.65	32.59	32.56	32.55	—
205	33.88	33.75	33.72	33.68	33.62	33.59	33.58	—
006	16.22	16.18	16.16	16.13	16.12	16.10	16.09	16.07
0012	32.77	32.67	32.64	32.59	32.54	32.51	32.48	32.48
0018	50.05	49.84	49.81	49.72	49.69	49.64	49.48	—

表4・7 SiC 6H多形の2,100°Cまでの格子定数の変化

温度 °C	精密化した格子定数と標準偏差値			
	a		c	σ_c
24	3.0776	0.0003	15.118	0.001
850	3.0907	0.0009	15.174	0.001
1000	3.0912	0.0006	15.180	0.003
1200	3.0954	0.0005	15.190	0.003
1500	3.1008	0.0006	15.217	0.003
1700	3.1035	0.0005	15.232	0.003
1900	3.1053	0.0004	15.252	0.002
2100	3.1120	0.003	15.252	0.010

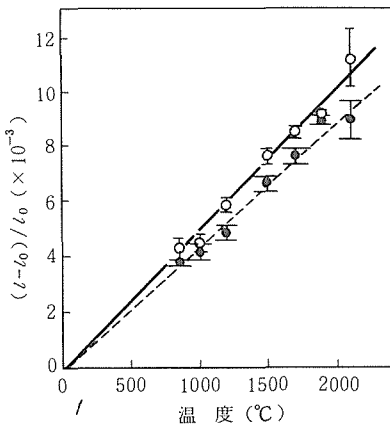


図4.7 Si₃C₆H型の熱膨脹
○はa軸方向の膨脹, ●はc軸方向の熱膨脹に示す。

いる。

これらから明らかなように、6H型Si₃Cは結晶軸方向に熱膨脹の異方性があり、a軸方向とC軸方向とではその差が10%近く異なっていることが判明した。即ち、a軸方向ではその熱膨脹率が $4.94 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、C軸方向では $4.41 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。これはSi₃Cを高温構造材料として利用するとき重要なデータとなる。何故なら、一般に高温構造材料は粉体を焼結して作られているが、もしこの焼結体を構成している粒子に結晶学的に著しい配向性が存在すると、この焼結体はa軸、C軸の熱膨脹率の差から生じる熱的ストレスを内在的に抱え込むことを上記の実験結果が示唆しているからである。この局所的に入るストレスは、セラミックス焼結体が製品として現場で激しい熱的変動を受けるとき、局所的ストレスがマイクロ亀裂と誘発することになり、この微小亀裂は、しばしばセ

ラミック製品を破壊に導びく重大な原因にもなりかねない。その事を考慮すると、SiC焼結体は、なるべく粒子がランダム配向し、粗大粒子化しないことが好ましいという結論が導びかれてくる。

参考文献

- 1) A. R. VERMA and P. KRISHNA, "Polymorphism and Polytypism in Crystals" (Wiley, New York, 1966).
- 2) P. T. B. SCHAFFER, *Acta Cryst.* B25 (1969) 477.
- 3) G. C. TRIGUNAYAT and G. K. CHADHA, *Phys. Stat. Sol. (a)* 4 (1971) 9.
- 4) Z. INOUE, Y. INOMATA and H. TANAKA, *Mineral. J.* 6 (1972) 486.
- 5) Z. Inoue, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3189.
- 6) R. F. Adamsky and K. M. Merz, *Z. Krist.*, 111,350 (1959)
- 7) S. Miyano, S. Sueno, M. Ohmasa & T. Fujii, *Acta Cryst.* A38, 477 (1982)
- 8) N. W. Jepps, D. J. Smith and T. F. Page, *Acta Cryst.*, A35, 916 (1979)
- 9) N. W. Jepps and T. F. Page, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 102 (1980)
- 10) Z. Inoue and N. Setaka, *Acta Cryst.*, A40, C-124 (1984)
- 11) T. Tagai, S. Sueno and R. Sadanaga, *Mineral. J.*, 6, 240 (1971)
- 12) P. Krishna, R. C. Marshall and C. F. Ryan, *J. Cryst. Growth*, 8, 129 (1971)
- 13) Z. INOUE, H. KOMATHU, H. TANAKA and Y. INOMATA, "Silicon Carbide—1973", Proceedings of the 3rd International Conference at Florida. September 1973 (University of South Carolina Press, Columbia, South Carolina, 1973) p. 191.
- 14) Z. INOUE, H. KOMATSU, Y. INOMATA and H. TANAKA, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3197. 15) S. Nakashima, Y. Nakakura and Z. Inoue, *J. phys. Soc. Japan* 56,359 (1987).
- 15) S. Nakashima, Y. Nakakura and Z. Inoue, *J. Phys. Soc. Japan* 56, 359 (1987)
- 16) S. Nakashima, A. Wada and Z. Inoue, *J. phys. Soc. Japan* (in press).
- 17) 井上善三郎, 日本結晶学会年会要旨集, p.76 (1982)
- 18) 井上善三郎, 無機材研ニュース, 81号(1983)
- 19) Z. Inoue and Y. Kurachi, "Proceedings of 1st. International Symposium on Ceramic Components for Engine", edited by S. Somiya, E. Kanai K. Ando, D. Reidel, p. 519 (1984)
- 20) Z. Inoue, *Acta Cryst.*, A40, C-416 (1984)

5. 炭化けい素の焼結に関する研究

5.1 はじめに

炭化けい素 (SiC) 焼結体の開発研究は、1975年 S, Prochazka¹⁾がBとCの焼結助剤を発見したことに始まる。この焼結体は高温で高い強度特性を持つので、自動用ガスタービン翼等への応用を例とする高温構造材料を目的として開発されてきた。現在では、材料の高い硬度、弾性率や熱伝導性を利用して、メカニカルシールなど耐摩耗性を要求される部品に用いられるようになった。

SiC焼結体の材料開発が行なわれる中で、Alなどの新しい焼結助剤²⁾が発見されたが、高温特性がよいことではB-C系助剤が最も優れている。また、焼結機構についてもいくつかの説明がなされている^{1,3,4)}。その論点は、SiC粒子が本質的に焼結可能かと言う点と焼結助剤の粒界における役割であろう。

本章はB-C系添加助剤による β -SiC粉末の常圧焼結に関する研究結果について述べ、2章の焼結理論に基づいて考察したものである。

5.2節では、SiC焼結体でしばしば問題になる異常粒成長がない高密度焼結体を得ることを目的として、 β -SiC粉末の焼結法の改良、すなわち、Cの添加方法とBの最適添加量について検討した。5.3節では得られた焼結体の組織と強度について述べた。5.4節は、粉末の焼結性を改善する目的から、Alを固溶した β -SiC粉末を合成し、その焼結を試みたものである。

5.2 BとC添加による β -SiC粉末の常圧焼結⁵⁾

Cの添加方法に関して、その原料にピッチタール、フェノール樹脂、フラン樹脂とカーボンブラックを選んだ。前4者は液相でSiC粉末に混合される。カーボンブラックは固体微粉である。Bは無定形の粉末を選んだ。焼結に用いた β -SiC粉末は平均粒径 $0.28\mu\text{m}$ 、 SiO_2 含有量 $0.37\text{wt}\%$ の高純度粉末である。BとCを所定量混合した粉末を $2\text{ton}/\text{cm}^2$ の静水圧プレスで成形し、黒鉛抵抗炉で焼結

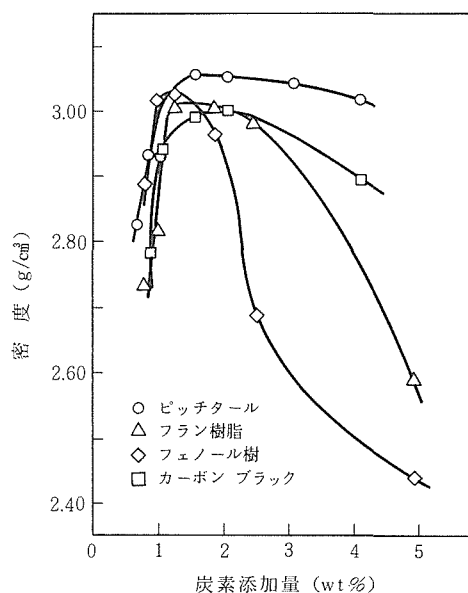


図5.1 4種の炭素源料を用いて焼結した β -SiCの密度と炭素添加量の関係。焼結は $0.6\text{wt}\%$ B添加し 2050°C 15分で行なった。

した。焼結は 1500°C まで減圧下で、それ以上の温度はAr雰囲気下で行ない、焼結温度は 2050°C とした。

図5.1にBを $0.6\text{wt}\%$ 添加した場合のC添加量と焼結密度の関係を示した。ち密化には $1.0\sim 2\text{wt}\%$ の炭素が必要であった。炭素はピッチタールかフェノールで加える方がカーボンブラックで加えるより焼結密度が高くなった。前2者は液状で添加され、SiC粉末とよく混合されるので、焼結密度が高くなったと考えられる。

図5.2はCを $1\sim 1.7\text{wt}\%$ 加え、Bの量を変えて焼結した結果である。SiC粉末は約 $0.15\text{wt}\%$ 以上のB添加で焼結した。従来SiC粉末の焼結は $0.3\sim 1\text{wt}\%$ のB添加で行なわれていた¹⁾。図5.2の結果はそれより著しく少量のB添加で焼結が可能であることを示す。BはSiCの焼結を促すが、同時に2次の異常粒成長を起す原因にもなる。少量

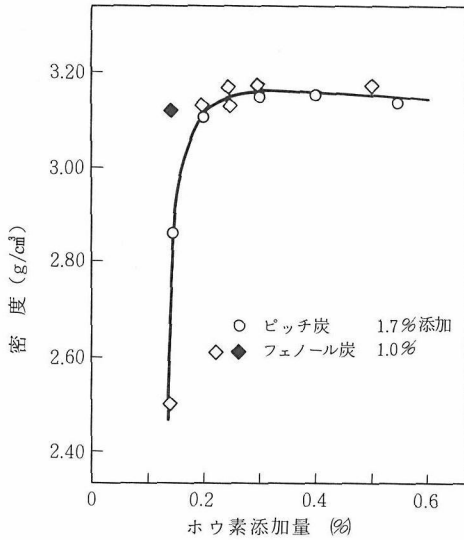


図5.2 Bの添加量と焼結密度。
焼結は2050°C15分(◆)
2150°C60分)で行なった。

のB添加で焼結を行うと、この異常粒成長を抑えることができる。

このようにBの添加量を減らせたのは、焼結を1500°Cまで減圧下で行なったためである。BはSiC粉末中のSiO₂とCから発生したCOガスと



によって反応し、気相として散逸する。1500°Cまで減圧下で粉末を加熱するとCOガスが排除され、Bを消費することがない。1500°C以上ではSiCの分解が生じやすくなるので、Ar気流中で焼結した。焼結雰囲気からCOまたは酸素を除去することは、SiC粉末を微量のBで焼結させる技術である。

2章で述べた新しい焼結理論によれば、焼結係が持つ粒子表面と界面に付随した過剰の自由エネルギーに駆動され、物質移動の経路とその拡散係数に焼結の速度が比例する。焼結速度は表面エネルギー、粒子径と拡散係数をパラメーターに持ち、表面と界面エネルギーの比 $\epsilon_b/2\epsilon_s$ に強く依存する関数で与えられる。焼結による収縮曲線は2章の図2.1に示してある。

SiC結合の87%は共有性である。このような共有結合性の高い材料では $\epsilon_b/2\epsilon_s$ が大きいことが容易に推察できる。3章では(001)面で接合した α -SiCバイクリスタルの粒界の観察結果が論じられているが、粒界は格子の一致で接合する対応格

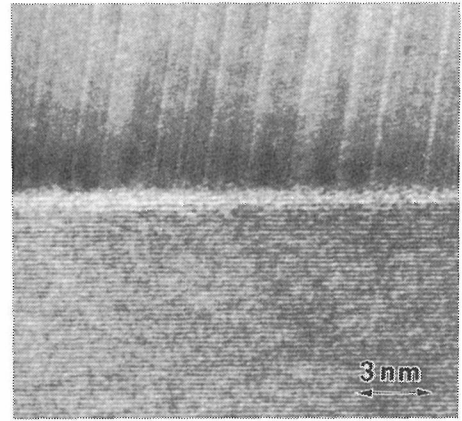


図5.3 β -SiC焼結体中の粒界相
試料はB 0.6, C 2 wt%で焼結したものである。

子粒界であることが示された。このような粒界の $\epsilon_b/2\epsilon_s$ は(001)面で平均値が0.98であることが計算されている⁹⁾。粒界の形成による表面エネルギーの緩和は著しく小さい。

以上の解釈は α -SiCの(001)面の完全な対応格子粒界を想定しているが、現実の高純度な β -SiC粉末の作る粒界についても $\epsilon_b/2\epsilon_s$ の平均値は上記値から遠くないと考えられる。2章の図2.1を参照すれば、粉末の焼結速度は遅いばかりでなく、理論密度に達しないと言える。すなわち、SiC粉末は焼結の駆動力を欠いており、焼結には粒界エネルギーを緩和する必要がある。高純度なSiC粉末が助剤なしでは常圧焼結しないことは図5.1, 5.2で示されているとおりである。添加したBとCは粒界でそのエネルギーを緩和し、 $\epsilon_b/2\epsilon_s$ を低め、粉末の焼結を可能にしている。このような役割をする粒界相は無定形であることが好ましい。

図5.3⁷⁾は焼結体(B0.6%, C2%)中に観察された粒界である。格子像が観察される2つの粒子の間に無定形の第2相を見出すことができる。対面したSiC粒子は粒界相によって接合されている。粒界相の厚みは約0.5nm程度でごく狭く、ここでBとCが焼結助剤として作用していると考えられる。

5.3 β -SiC焼結体に生ずる粒成長とその強度⁵⁾

図5.4に β -SiC焼結体の組織と添加物の量との関係を示した。 β -SiCには二通りの粒成長が見

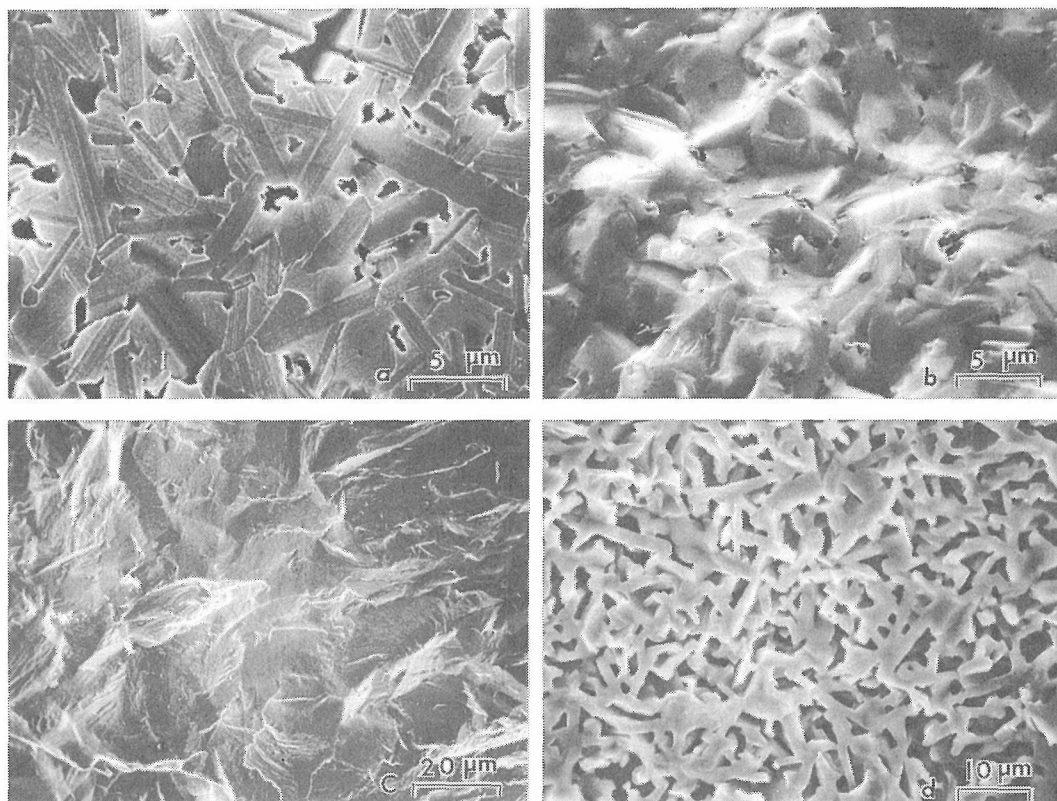


図5.4 焼結体の組織。2050°C15分間焼結し、添加量は以下のとおり。
 a), b) 0.2 wt%B, 2 wt%C c) 1.7 wt%B, 0.4 wt%C d) 0.25 wt%B, 0.25 wt%C

い出される。一つは焼結初期の板状の粒成長(図5.4, d)で、ち密化を著しく阻害する。これは添加物の量が少ない時に生ずる。 ϵ_b が緩和されないで、粒界の形成でなく粒成長によって表面エネルギーが消費されるのである。

他は焼結終了後の2次の異常粒成長(図5.4, c)である。これはSiCの β から α への相転移を伴う。焼結温度では α 相が安定であるから、 $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移による自由エネルギー変化は粒成長を助長する。この異常粒成長はBを過剰に添加すると発生する。図5.4のa,bは適切な条件で高密度に焼結した試料の組織と破面である。図5.5にはBとCの添加量と密度および焼結後の異常粒成長の関係を示した。到達密度がBに敏感であるのは図5.2にも示した通りである。2次の異常粒成長はBの添加量が増すか焼結温度が高くなると、すなわち拡散が加速されると著しく発生する。本研究では0.3 wt%以上で粒成長が発生した。

図5.6は異なる条件下で焼結した β -SiC焼結

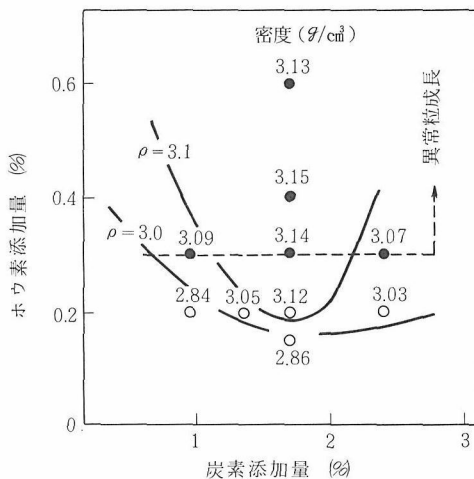


図5.5 BとCの添加量と密度および異常粒成長の関係。2050°Cで15分間焼結した。●印は異常粒成長が認められた試料で、数字は焼結体の密度(g/cm³)である。

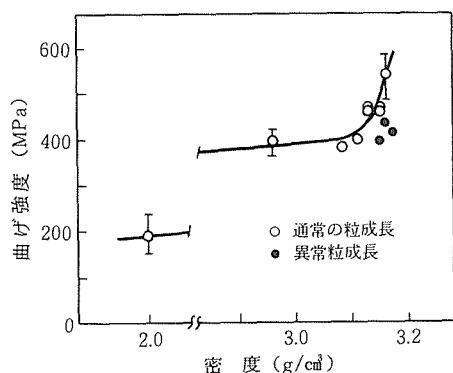


図 5.6 密度と焼結体の強度。
●印は異常粒成長が発生した試料。

体の強度を密度の関数として表したものである。焼結体の強度は、密度が約 3.1g/cm^3 (97%TD) 以上になると増加することがわかる。また異常粒成長を起した焼結体は低い強度を示した。SiCの高強度は理論密度近くまでち密化させ、かつ粒成長をおこさせない事で発現される。そのためには添加物とその量を吟味するべきであるが、特にBの添加量は異常粒成長を抑える為に少なくする必要がある。前節で指摘されたように、焼結雰囲気中のCOガスを制御することが、添加したBの飛散を防ぎ、Bの添加量を減少させる技術として重要である。

5.4 Alを固溶した β -SiC粉末の常圧焼結⁹⁾

Alとその化合物はB-C系に次いで効果的なSiC粉末の焼結助剤である。その混合系Al-B-CもSiCをよく焼結させる⁹⁾。焼結助剤Bが2次の異常粒成長を促すことは前節で述べた。粒成長を防ぐにはBの添加量を減らせばよい。そのための焼結性の劣下はAl添加によって補うことができる。

SiC-Al₄C₃-B₄C系の相関係の研究結果¹⁰⁾によると、この3成分系には 1800°C でAl₆B₄C₇組成を中心に液相の存在が認められた。従ってAl-B-C系の焼結助剤を添加すると高温で粒界に液相を生成しやすくなり高温強度を低下させる原因となる。

本章は異常粒成長を抑えしかも高温強度の低下がないように、Alを固溶した β -SiC粉末を作製し、これを微量のBとCで焼結したものである。

表5.1 Alを固溶した β -SiC粉末

粉末	含有量 (重量%)	不純物 (重量%)			平均粒径 (um)
		SiO ₂	遊離C	Fe	
U-1	0.018	0.37	0.55	0.050	0.27
U-2	0.027	0.36	0.49	0.048	0.28
U-3	0.050	0.36	0.42	0.060	0.28
U-4	0.11	0.20	0.19	0.040	0.24
U-5	0.29	0.43	0.48	0.035	0.26
U-6	0.49	0.35	0.17	0.030	0.24

Alを原料のSiC粉末に固溶させれば、焼結に際して過剰のAlが粒界に析出することがなく液相の生成を防ぐことができる。また固溶したAlはSiC粒子の格子拡散を加速するので、粒界拡散に比例する粒成長を増長させないでち密化に寄与でき、平均粒径の小さい焼結体を得ることが期待される。

用いた粉末を表1に記す。Alの固溶量のみが異なる6種の粉末を作製した。AlはSiC粉末の合成時に加え、酸による精製処理を行なっているから粒内に固溶していると考えられる。粉末のポリタイプは2Hを痕跡程度含むが3Cである。これらの粉末に2wt%のCとBを0~0.25wt%加えてAr中 2100°C で常圧焼結した。

焼結結果を図5.7と図5.8に示す。図5.7はAlを添加しない粉末U-1 (Al 0.018wt%は不純物として混入) とAl 0.49wt%固溶した粉末U-6の焼結性を比較したもので、焼結による到達密度をBの添加量の関数として示した。Alを固溶した粉末はBが0.1wt%でほぼ理論密度までち密化したが、Alを固溶しない粉末はBが0.25wt%から焼結密度が上った。Alを固溶した粉末が著しく焼結性に優れていることがわかる。

図5.8はBとCを各々0.1, 2wt%添加した場合の各粉末の焼結性を示したもので、焼結密度をAlの固溶量でプロットした。Alの粉末への固溶量が0.29wt%以上の粉末が微量のBで焼結することがわかる。Al固溶量がこれ以下では粉末の焼結性への影響は大きくない。

図5.9に焼結体の組織を示した。(a)はAl固溶粉末U-5を、(b)はAlを固溶しない粉末を用いたもので、添加物は各々(a)がB0.1wt%とC2wt%、(b)がB0.25wt%とC2wt%である。Alを固溶させた粉末を微量のBで焼結させると、焼結体の粒径が

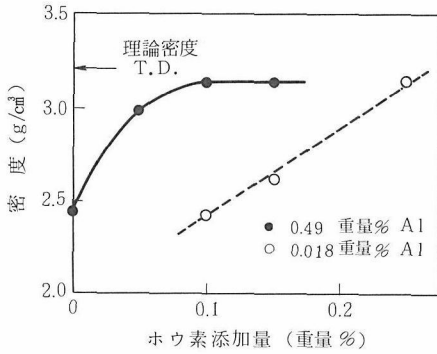


図 5.7 Alを固溶した粉末としない粉末の焼結密度とB添加量。
●印はAlを0.49 wt%固溶した粉末(U-6)で、○はAlを固溶しない粉末(U-1)。Cは2.0 wt%添加し、2100°C 1時間焼結した。

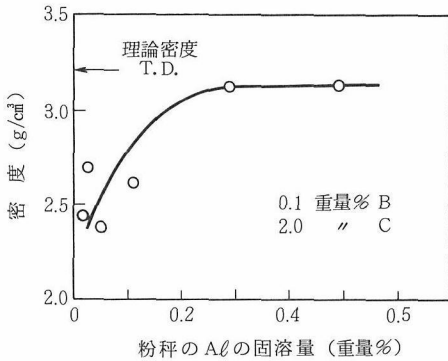


図 5.8 粉末中のAl固溶量と焼結密度。0.1 wt%Bと2.0 wt%Cを添加し2100°C 1時間焼結した。

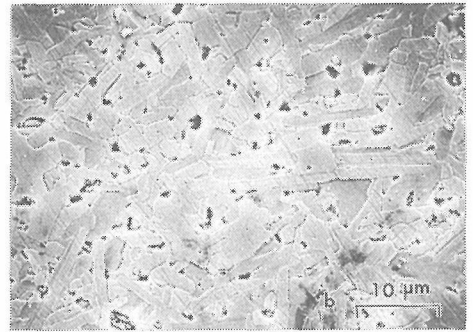
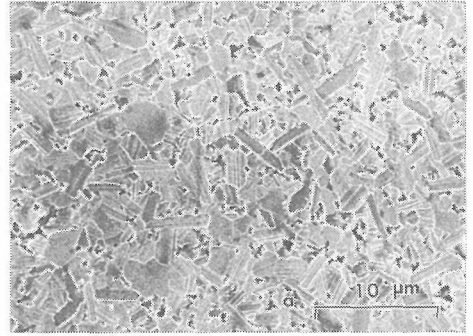


図 5.9 焼結体の組織

(a)粉末U-5 (Al=0.29 wt%)を0.1 wt%Bと2 wt%Cで焼結
(b)粉末U-1 (Al=0.018 wt%)を0.25 wt%Bと2 wt%Cで焼結

表5.2 EDSによる焼結体中のAl分析*)

試料	焼結	原料粉末	Al ; 0.39wt%
			SiO ₂ ; 0.53wt%
			C ; 0.53wt%
			平均粒径 ; 0.29μm
		添加物	B ; 0.1wt% C ; 2.0wt%
		密度	3.14g/cm ³
Alの濃度	粒子の内部		0.47±0.11wt%
	粒界		0.56±0.16wt%

*) JEOL JEM-4000EX, 加速電圧: 400kV ビーム径: 300A

表5.3 焼結体の強度

No.	粉末	添加物 (重量%)		密度 (g/cm ³)	強度 (MRa)*	
		B	C		室温	1600°C
S-1	U-5	0.1	2.0	3.07~3.09	631	582
S-2	U-5	0.1	2.0	3.10~3.12	635	636

*) スパン20mmの3点曲げ試験

小さくなり、粒成長が制御されることがわかる。

以上のように、β-SiC粒子に固溶したAlは格子拡散を増大させて粉末の焼結性をよくする。また一部は粒界に析出してBの助剤効果を補助する。表5.2は焼結体中のAlの分布をEDSによって測定した結果である。この場合の原料粉末のAl固溶量は0.39wt%であった。分析する電子ビームの径が粒界よりかなり大きいので測定精度は高くないが、Alが粒界に一部析出していることが検出された。Alは粒界においてもBと同じように焼結に寄与している。

表5.3は焼結体の強度を室温と1600°Cで測定したものである。粉末はU-5 (Al0.29wt%)を用

い、B0.1wt%とC 2 wt%で焼結した。密度の高い試料S-2では1600°Cで強度が低下しない材料が得られた。Alを粉末に固溶して加えたので、焼結後に過剰のAlが粒界に凝集することがなく、液相の生成による高温強度の低下は避けられる。

5.5 ま と め

本章の結果を要約すれば次の様である。

高純度の β -SiC粉末はCと微量のBで焼結できるが、焼結助剤は不可欠であった。Alを β -SiC粉末に固溶させるとその焼結性を改善することができる。固溶したAlはBの焼結効果を補助し、粒径を制御した。SiC焼結体の高強度は異常粒成長がなく密度の高い焼結体で達成されるが、そのためには添加物量の最適化が必要とされる。特にB添加量は低める必要があり、焼結雰囲気から脱COガスを行うことが重要である。

焼結挙動の解釈に当っては2章の新しい焼結理論を参照した。純粋なSiC粉末は焼結の駆動エネルギーを欠いているとの認識で、理論は焼結助剤の役割や焼結中の粒成長をよく説明した。

本研究ではすべて β -SiC粉末を用いた。焼結用粉末にはアチソン法で合成される α 型も知られるが、実験室レベルで合成される微粉末がすべて β 型であることがこれを用いた理由である。焼結の基本的原理は $\beta \rightarrow \alpha$ 転移に関係する粒成長を除けばポリタイプによらないと考えられる。ここで得

られた結果は α -SiC粉末にも応用できるであろう。

粒成長に関係するが、焼結体の粒子形状は粉末のポリタイプで異なる。一般に β -SiCはアスペクト比の大きい粒子から構成される。どのような組織で特性が優れるかは十分な検討を必要とする。組織と機械物性については今後の問題として残されている。

参 考 文 献

- 1) S.Prochazka, "Special Ceramics 6",p171(Brit. Ceram.Res. Assoc. 1975)
- 2) H. Tanaka and Y. Inomata, Yogyo-Kyokai-shi, 87, 541 (1979) および本報告書6章
- 3) G.Greskovich and J. H. Rosolowski, J. Amer. Ceram Soc., 59,336 (1976).
- 4) H. Suzuki and T. Hase, "Proc. Int. Symp. Factor in Deussification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics "(Assoc. Sci. Doc. Inf. Tokyo 1979).
- 5) 田中英彦, 猪股吉三, 佃一志, 萩村厚, 窯協誌 92, 461 (1984).
- 6) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue, J. Mater. Sci., 16, 2333 (1981).
- 7) R. H. J. Hannick, Y. Bando H. Tanaka and Y. Inomata, to be published.
- 8) 田中英彦, 猪股吉三, 川端治雄, 窯協誌, 88,76(1980).
- 9) H. Tanaka, Y. Inomata, K. Hara and H. Hasegawa, J. Mat. Sci., 4,315 (1985).
- 10) Y. Inomata, H. Tanaka, Z. Inoue and H. Kawabata, Yogyo-Kyokai-Shi, 88,353 (1980).

6. 炭化けい素の焼結助剤と熱的性質に関する研究

炭化けい素 (SiC) は難焼結性であり、単味の粉末を常圧焼結することはできず、何らかの焼結助剤が添加される。焼結助剤はSiCのち密化を促進すると同時に、焼結体特性にも影響する。ここでは広く利用されている、ボロン・カーボン系、アルミナ系のほか、酸化バリウム、希土類酸化物を添加した粉末のち密化過程ならびに焼結体の熱的性質について述べる。

6.1 ボロン・カーボン添加炭化けい素の熱伝導率

SiCにボロンとカーボンを同時に添加 (B+C) する場合、焼結促進効果はよく知られている¹⁾。ここでは、B+Cを添加した β -SiCをホットプレス法により焼結し、その熱拡散率を測定した。

実験に用いたSiC粉末の特性値を表6.1に示す。これにアモルファスほう素とカーボン源としてのレゾール形フェノール樹脂を混合し、エタノールを加えてボールミルで24時間混合した。乾燥後、250 μ mのふるいを通し、混合粉末を得た。粉末約0.6gを黒鉛型に入れ、 10^{-2} Paの減圧中、19.6MPaの加圧下で、50°C/分で2050°Cまで昇温し、所定時間保持することにより、直径10mm、厚さ約2mmの焼結体を得た。

得られた焼結体の平面部分を研磨した後、寸法と重量から密度を求め、研磨面のX線回折、レーザーフラッシュ法による室温の熱拡散率、比熱を測定した。

焼結助剤として1wt%のカーボンと、0~10wt%のほう素を添加して得た焼結体の、密度と熱伝導率を図6.1に示す。熱伝導率は密度補正をした値である。0.1wt%以上のほう素の添加で、密度3.0g/cm³以上のち密な焼結体を得た。熱伝導率はほう素添加量が0.02wt%から0.2wt%に増加するにしたがって急激に低下した。この添加量はまた密度増加にも対応する。焼結体中の結晶構造は、原料粉のそれと変わらず、 β -SiCを主体とし微量の α -SiCを含む。

焼結助剤として0.2wt%のほう素を含む場合、

表6.1 炭化けい素粉末の特性*

化学分析	SiC	>98wt%
	Free SiO ₂	0.22wt%
	Free C	0.24
	Al	0.03
	Fe	0.04
平均粒径		0.28 μ m
比表面積 (BET)		17.1 m ² /g

* イピデン、イピセラムウルトラファイン。

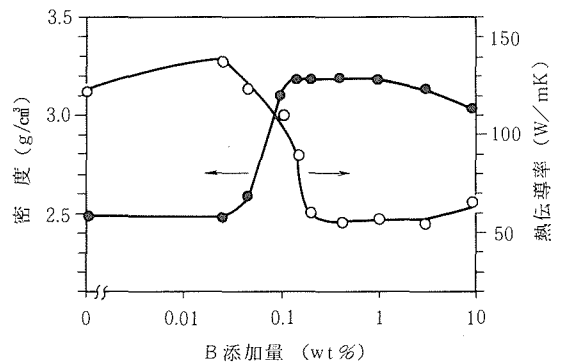


図6.1 ボロン添加量とSiC焼結体の密度と熱伝導率 (カーボン1wt%添加)

カーボン0.01wt%以上の同時添加により、密度3.18g/cm³以上のち密な焼結体を得た。熱伝導率はカーボン添加量が0.01から1wt%に増加するにしたがって、95から70W/mkに低下する傾向が認められた。焼結体中の結晶構造は、カーボン添加量0.25wt%以上では、 β -SiCのまま変化なく、0.1wt%以下では主として α -SiCに変化した。

熱伝導率(κ)はBのSiC中への固溶²⁾量と深くかわると考えられるが、ち密化の進行と κ の低下は、その関係を反映したものである。

6.2 アルミナとカーボンを添加した炭化けい素焼結体

SiCは数多の多形をもち、焼結温度域でもその安定構造は変化するが、焼結体中の結晶構造は温度履歴によるほか、共存イオン等周辺条件によつ

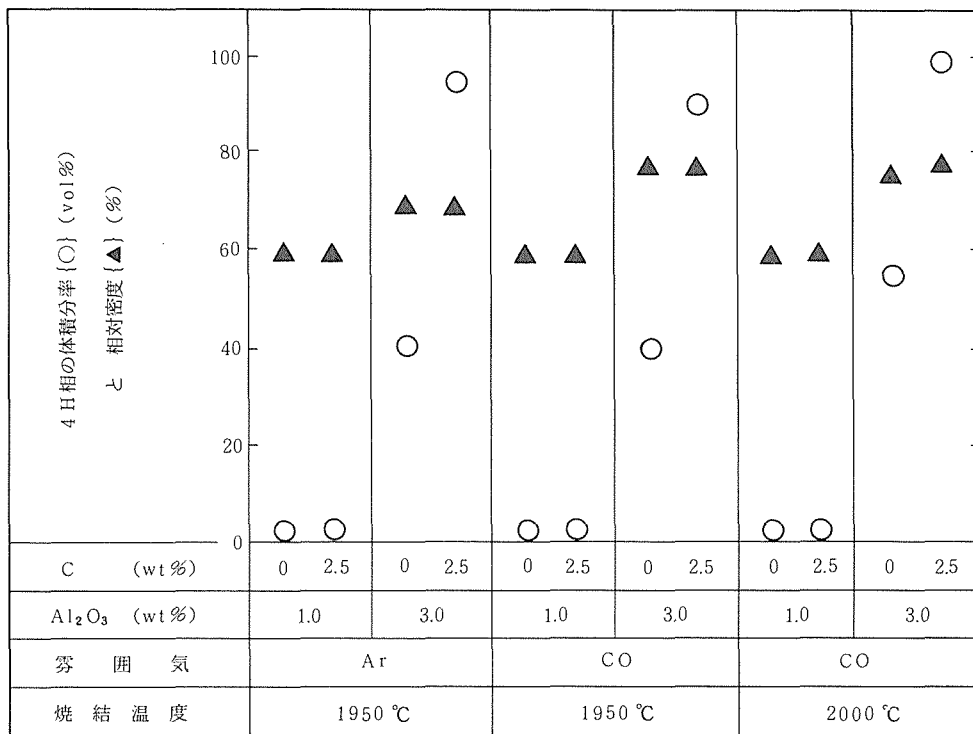


図6.2 焼結条件と4H相の生成および焼結体の相対密度

でも異なる。SiC中の不純物アルミニウムはその多形に影響をおよぼし、1900°C以上で主として4H構造を安定化する^{3,4)}ことはよく知られている。ここではアルミナとカーボンと同時に添加した場合の、それぞれの相変化、ち密化ならびに焼結体の熱伝導率におよぼす効果を検討した。

6.2.1 アルミナ添加とSiCの相変化

β -SiCは表6.1のものを使用した。これに1または3wt%のAl₂O₃粉末および0または2.5wt%のカーボンフェノール樹脂として混合した。この0.5gを直径10mm、厚さ約3mmの円板状にラバープレスし、黒鉛炉中1950°Cないし2000°C、ArまたはCO中で常圧焼結した。

焼結体中で、SiCは3Cまたは4H構造をとり、他の多形は無視できた。X線回折による4H構造相の体積分率および相対密度を図6.2に示す⁵⁾。アルミナ1wt%添加の場合は、カーボン添加の有無によらず密度も4H量も変わらない。3wt%添加の場合は、アルミナ量の増加によるち密化促進の効果はみられるが、カーボンによる効果は認められない。3C→4Hの相変化はアルミナ量の増加

により助長されるが、特にカーボンを添加したものの相変化量は急増し、無添加の場合の2倍に達する。カーボンの添加効果は、アルミナ量の不十分な場合には現われないが、アルミナ3wt%の場合の相変化では顕著である。すなわち、アルミナ量とカーボン量には、相変化に対し相互作用がある。この傾向は雰囲気によっては変わらない。

D.H.Stutzら⁶⁾は、SiCに添加されたアルミナは、焼結温度でアルミニウムの酸炭化物(Al₂OC)を生じ、これがSiC構造中に溶け込むことによって、4H構造を安定化すると推測している。本研究においても、アルミニウムの酸炭化物が生成する条件下で、酸化物(Al₂O₃)の場合より強く4H構造を作り易くすることが観察された。

SiCに添加したアルミナは、二つの働きをしている。一つはち密化の促進であり、今一つは相変化の促進である。この二つの効果は一つの作用の結果とみられてもきたが、図6.2からカーボンの有無についての効果をみると、ほとんど同密度であるにもかかわらず相変化量は大きく異なる。このことは二つの効果が必ずしも同時に起こるもので

はないことを推測させる。 Al_2O_3 またはAlは液相または気相を通してち密化を促す⁷⁾が、同時添加したアルミナとカーボンの間に生ずるアルミニウム酸炭化物は、アルミナの単独添加以上に相変化を促進する。上記二つの効果は別個の作用によるものと結論した。

6.2.2 アルミナとカーボンを添加した焼結体の熱伝導率

1~3wt%のアルミナと0~5wt%のカーボンを添加した β -SiCを、前節と同様に混合し、ホットプレスを行い、密度と焼結中の相変化と焼結体の熱伝導率について考察した。ホットプレス条件は、主として1800~2050°C、20MPa、30分である。

高密度化に対するアルミナの効果は顕著であり、3wt%の添加で理論密度に達した。しかし、アルミナ2wt%以下と不足の場合、カーボンの同時添加の効果も明らかであった。

4 H形への相変化に関しては、前節と同じく、アルミナとカーボンの同時添加の相互作用が認められた。

アルミナ2wt%、カーボン2wt%を添加したSiCのホットプレス温度と熱伝導率および4 H構造相の容積率の関係を図6.3に示す。1800°Cでホットプレスした焼結体の密度は2.94 g/cm³であるが、1900°C以上の高い温度でホットプレスし、密度

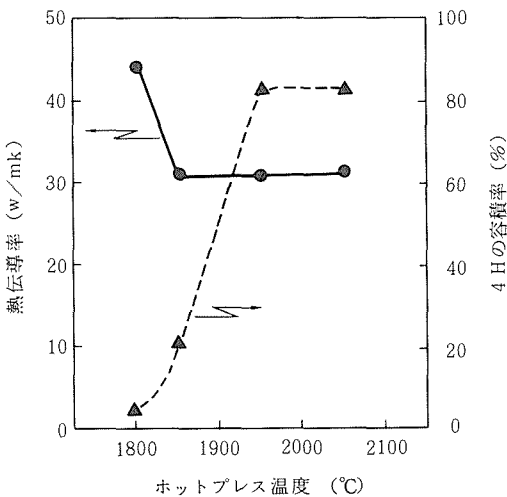


図6.3 ホットプレス温度の焼結体熱伝導率および多形の構造に及ぼす効果(Al_2O_3 2 wt%, カーボン 2 wt%)

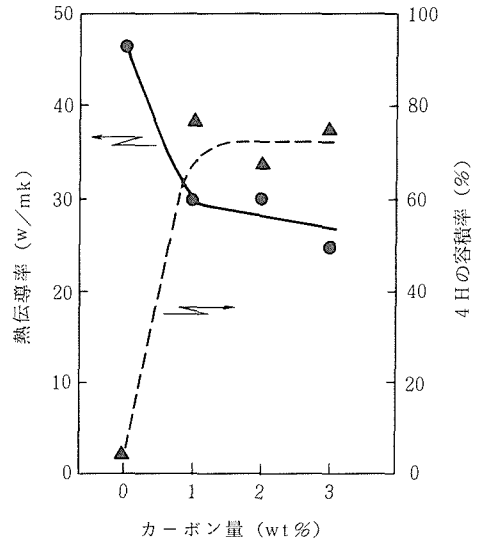


図6.4 カーボン添加量の熱伝導率ならびに多形の構造に及ぼす効果(Al_2O_3 ; 3 wt%, T: 2050°C, t: 30分)

3.10~3.21 g/cm³にち密化した場合より高い真熱伝導率を示す。高温で焼結する程熱伝導性が低下する原因としては、SiC中へのAlの固溶が考えられる。AlのSiC中への固溶は温度に強く依存し、高温になるほど大きい⁸⁾。またAlNのSiC中への固溶は熱伝導性を著しく低下させる^{9,10)}こともよく知られている。

焼結体の熱伝導率は、不純物または焼結助剤によっても影響される。カーボンの添加量と熱伝導率および多形の関係を図6.4に示す。熱伝導率の低下と相変化の進行は図6.3と類似している。

カーボンの添加はAlNに類似の構造をもつアルミニウムの酸炭化物を生成する⁶⁾ことで、SiCへの固溶を促進し、これがホットプレス温度の上昇と同じ効果を熱伝導率に与えたものと推論される。

6.3 BaOの焼結促進効果

6.3.1 SiCのち密化におよぼすBaOの効果

SiCの焼結助剤としてすでにB+C、アルミニウム化合物、BeO等が知られている。これら以外の物質の助剤効果についても、いくつかの研究があるが、BaOの効果については、むしろSiCの焼結を抑制する¹¹⁾とされてきた。ここではBaOとカーボンを同時に添加する場合の効果について検討した。

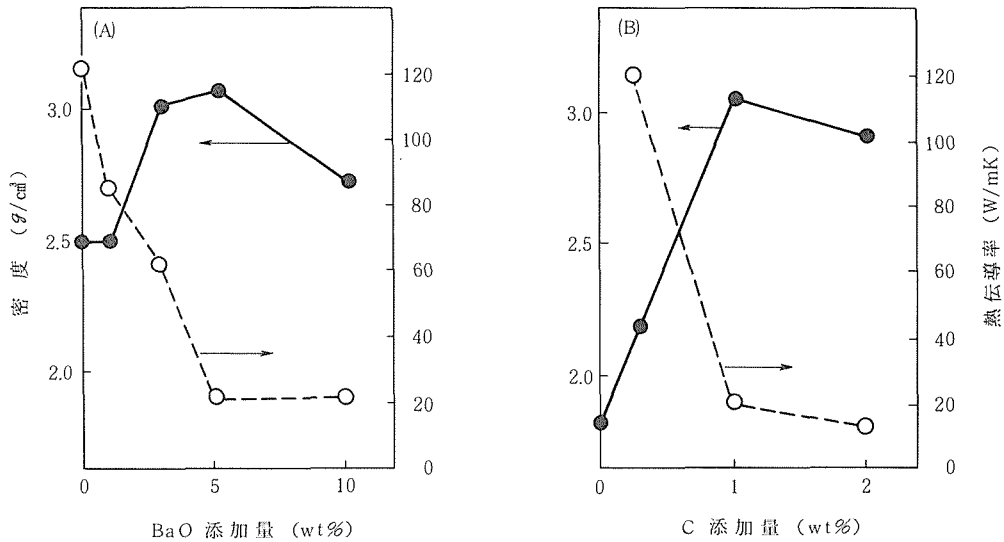


図6.5 BaOおよびC添加量の到達密度ならびに熱伝導率に及ぼす影響 (A)C 1 wt%添加, (B)BaO 5 wt%添加)

実験にはホットプレス法を用いた。表6.1に示した β -SiC, フェノール樹脂, 試薬特級のBaOの所定量をエタノールを加え, ボールミルで湿式混合した。粉碎した粉末0.6gを直径10mmの黒鉛型を用いホットプレスした。条件は 10^{-2} Paの減圧, 20MPaの加圧下で, 2050°C, 30分である。ち密化の過程は当量のBaC₂が生成したと仮定して理論密度とし, 圧粉体の体積から計算した。

上記条件で助剤添加量比を変えた場合の到達密度を図6.5に示す。(A)は1wt%カーボンに対しBaO量を, (B)は5wt%BaOに対しカーボン量を変えたものである。いずれの場合もBaO5wt%, C1wt%で最高値3.05 g/cm³を得ている。図ではカーボン1wt%のみの添加では密度2.48 g/cm³と, ち密化は不十分であり, BaO5wt%のみでは1.81 g/cm³とち密化は全く起っていない。BaO単独では助剤の働きはないが, カーボンと同時に添加するときち密化を促進することが知られる。

添加量の比を考えると, BaO/Cの重量比が3ないし5の場合に高い密度が得られている。モル比では1:4.2~2.5であり, BaOとCが約1200°CでBaO+3C=BaC₂+COの反応¹²⁾でBaC₂を生ずる際の当量1:3に近い。BaO/Cの比がカーボン過剰になった場合も到達密度は低下するが, カーボン量がBaO量に比べ不足する場合, ち密化は強

く抑制される¹³⁾。

BaOとCの混合粉末を黒鉛ダイス中でホットプレスすると, 1200°C附近でBaC₂を生ずる。BaO, CおよびSiCをBaC₂/SiCのモル比が4, 1および $\frac{1}{4}$ となるような混合粉末を調査し, BaC₂とSiCの間に反応を起こした。各混合粉末を20MPaの加圧をし, 50°C/minで1800°Cまで昇温, ホットプレスした。モル比4の粉末はこの条件ではほとんど収縮を示さなかった。これに対し, モル比1の粉末は1500°C以上で急激な収縮減量を示し, 黒鉛型より液相の浸み出した跡が認められた。BaC₂とSiCの間に約1500°C以上で流動相を生じたことが知られる。モル比 $\frac{1}{4}$ の場合は1530°C以上で緩徐な収縮がみられたが, これは低粘性の反応生成物の量が, モル比1の場合にくらべ少ない故と解される。

焼結助剤としてBaOとCをSiC中に添加した場合も, 助剤間で生成したBaC₂とSiCとの間で, モル比1に近い組成の低粘性相を生成したと推測される。

BaO10wt%, C2wt%を添加した焼結体の透過電子顕微鏡写真を図6.6に示す。SiCの粒間に大略0.01 μ mの粒界相が認められるが, BaC₂とSiCの間の反応生成物と推定される。この相は粒界面にほぼ一様な厚さで分布している。これらの結果から, BaC₂とSiCの2相間の反応生成物が粒界に生

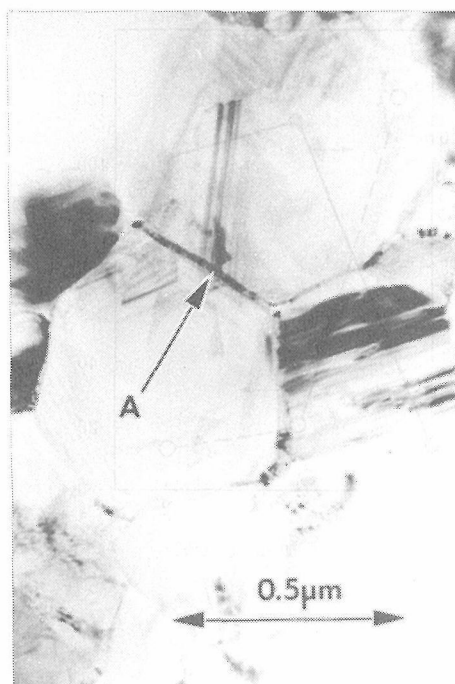


図6.6 SiC焼結体のTEM写真 (BaO10 wt%, C 2 wt%)

じ、高温でSiC粒子を濡らし、SiCの焼結を促進したと結論した。

6.3.2 BaOを添加したSiC焼結体の諸特性

前節で述べたように、炭化けい素はBaOとCを同時に添加することでホットプレス焼結することができる。この様にして得られた焼結体の特性と焼結条件について検討した。

焼結体の製法は前節と同じとし、BaO添加量0～10wt%、カーボン量0.3～2wt%、の試料を用いた。

1) 熱伝導率 直径10mm、厚さ約2mmの焼結体の両平面を研磨し、レーザーフラッシュ法により、室温における熱拡散率を測定した。これと密度値ならびに比熱として文献値 $0.66\text{J/g}\cdot\text{K}$ を使って熱伝導率を算出した。焼結体の熱伝導率は、関係式 $\kappa t = \kappa m (1 + P) / (1 - P)$ を用いて密度補正をした。ここに、 κt 、 κm 、 P はそれぞれ真熱伝導率、測定熱伝導率、気孔率である。

助剤添加量と熱伝導率の関係は図6.5に点線で示す。カーボン1wt%に対しBaOを0から5wt%に増すとき、熱伝導率は121から20W/mKに低下し、BaO5wt%に対しカーボンを0.3から1wt%に増すとき、熱伝導率は119から20W/mKに低下する。こ

の熱伝導率の変化は、同じ図中に示した密度の変化に対応する。

前項では、添加したBaOとCから BaC_2 を生じ、この BaC_2 とSiCが反応して第2相を作り、これが高密度化を促進すると述べた。熱伝導率と到達密度の関係もこの推論を裏付けるもので、熱伝導率を低くめるものは、高温で低粘性を示す粒界相と推論される。最もち密化に効果をもった配合比の、BaO5wt%、C1wt%では、高密度で低熱伝導性の焼結体が得られた。

上記の組成の焼結体から $2.8 \times 3.5 \times 25\text{mm}$ の試片を切り出し、スパン20mmの3点曲げ試験を行った。室温強度は216MPaであった。他の助剤を用いたSiC焼結体とくらべやや低いが、一般実用セラミックスと同水準である。

焼結体中の粒界相は、 BaC_2 —SiC間の固溶体と推定されるが、その安定性をみるため、同じくBaO5wt%、C1wt%添加の焼結体を 100°C の2NHClに89時間保持した。その間、重量変化、表面変化は認められなかった。

6.4 希土類酸化物の助剤効果

SiCに対する焼結助剤としての希土類酸化物の効果及びこれにカーボンを同時添加した場合の効果を検討した。また、この助剤を使用した焼結体の熱的性質について述べる。

6.4.1 SiCのち密化に及ぼす希土類酸化物の効果

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の β -SiC粉末に、各種希土類酸化物を5wt%添加したものと、酸化物とカーボンのそれぞれ5wt%ずつを同時に添加したものを試料とした。 10^{-2}Pa の減圧中、 2050°C 、20MPaの加圧下で2時間ホットプレスした焼結体の相対密度を図6.7に示す。希土類酸化物単味の添加によっても密度の増加がみられるが、その効果は微弱である。しかし、希土類酸化物にカーボンを同時に添加したものでは、すべてカーボン無添加の場合より高密度となった。特に酸化ホルミウムとカーボンを同時に添加したものでは、相対密度98%以上の極めてち密な焼結体が得られた。

希土類酸化物と炭素を同時添加した場合の、圧粉体のホットプレス中の収縮は 1800°C 以上で起こり、ボロンとカーボン、アルミナ等の焼結助剤を添加した場合に比べると、約 200°C 以上高い温度で

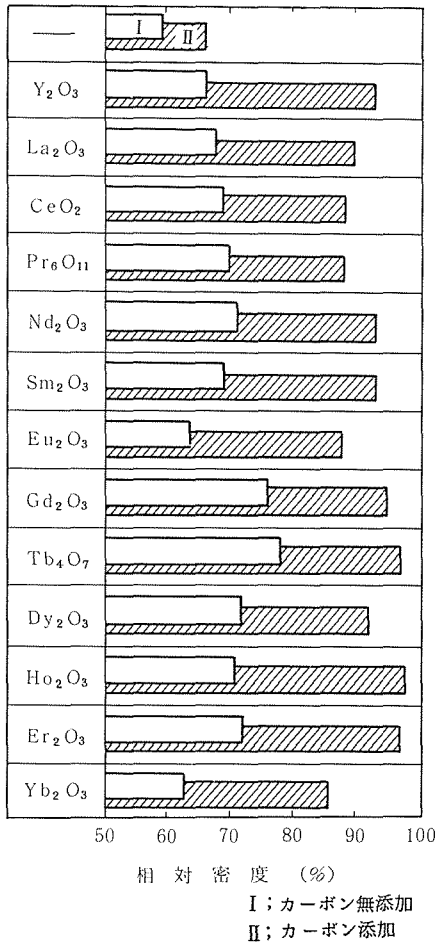


図6.7 各種酸化物を添加したSiCの到達密度 (酸化物 5 wt%, カーボン 5 wt%)

あり、また大変ゆっくりと進行するのが特徴である。

図6.7 中もっとも密化に効果があった酸化ホルミウムとカーボンを代表例として、前記条件での添加量と到達密度の関係を図6.8 に示す。この条件では、カーボン量12モル%の場合、酸化ホルミウム (HoO_{1.5}) は0.1モル%で有効である。この図では、HoO_{1.5}, 0.2モル%以上の場合はカーボン6モル%以上の添加が必要とされる。HoO_{1.5}, カーボン量が増加すると焼結体の密度は増加する傾向があるが、カーボン量6モル%以下の場合はHoO_{1.5}を0.2モル%から1モル%に増加するとき、到達密度は低下している。これは酸化ホルミウムに対しカーボン量が不足していることに因るとみられ、過剰のHoO_{1.5}の添加は、到達密度を低

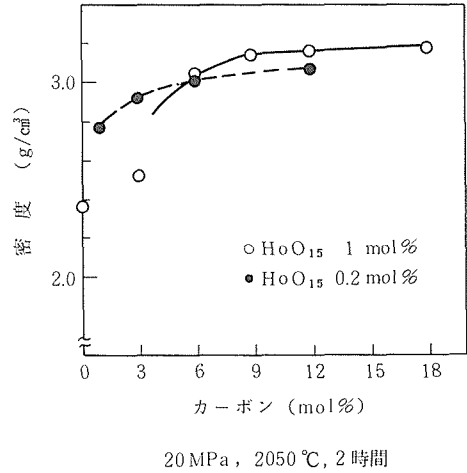


図6.8 HoO_{1.5}, カーボン添加量と焼結体密度 (2050°C, 20MPa, 2時間)

くしている。

HoO_{1.5}とカーボンの混合粉末、及びHoO_{1.5}とカーボンとSiCの混合粉末中には、1800°C以上でHoC₂の生成が認められる。さらに温度を上げた場合の生成相の詳細については未だ不明な点が多いが、希土類酸化物とカーボンを同時添加した場合、添加物間の反応により、炭化物が生成し、この炭化物またはこれとSiCとの反応生成物が、SiCの密化に影響していると考えられる。

6.4.2 希土類酸化物を添加したSiCの熱伝導率

SiCは熱伝導性のセラミックスとして知られ、熱的性質は材料特性として重要視される。また、物質の組成、構造を考察する基礎資料となる。

希土類酸化物はSiCの焼結助剤として有効であることが知られたので、得られた焼結体の熱拡散率を測定した。希土類酸化物とカーボンを同時に添加してホットプレスしたSiC焼結体の中で、高密度化したものから選んで、レーザーフラッシュ法により、室温での熱拡散率を測定した。これから求めた熱伝導率の結果を表6.2 に示す。

これらの熱伝導率は120~170W/mKであり、ボロン・カーボン系助剤を用い高密度化した場合の50~95W/mK, アルミナ+3wt%の場合の30~45W/mK, BaO+C系の15~20W/mKに比べ高い。この値はBeO2wt%を添加した焼結体の270W/mKより低い。BeO系の高い値は焼結助剤のSiC中への固溶が認められず、粒界面に介在相が少ないこ

表6.2 希土類酸化物とカーボンを同時添加したSiC焼結体の密度と熱伝導率

酸化物の種類	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Nd ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
酸化物の量(Wt%)	0.1	0.1	0.24	0.5	4.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
カーボン量(Wt%)	0.3	0.9	0.9	0.9	4.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ホットプレス温度(°C) ×時間(h)	2200 ×2	2200 ×2	2200 ×2	2100 ×4	2050 ×2	2050 ×2	2100 ×2	2050 ×2	2050 ×2	2050 ×2	2050 ×2
ホットプレス圧(MPa)	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20
密度(g/cm ³)	2.93	3.17	3.19	3.19	3.16	3.26	3.17	3.06	3.13	3.01	3.13
熱伝導率(W/mk)	146	110	156	170	131	147	136	130	127	122	121



図6.9 SiC焼結体のTEM写真 (HoO_{1.5} ; 0.1モル%, C ; 3モル%, 図中の棒線は1μm)

とに起因するとされる¹⁴⁾。希土類酸化物とカーボンを助剤とした焼結体も同様な構造をもつことにより高い熱伝導性をもつものと考えられる。組織のTEM写真を図6.9に示す。図6.6のBaO—C系焼結体とくらべ粒界相が著しく少ないことが知られる。EPMAの結果では、希土類元素の一部は焼結体中に残存する。表6.2のHoO_{1.5}の例にみるように、熱伝導率と助剤量の間に関連はみられない。

EPMA及び熱伝導率の測定結果から、希土類酸化物は炭化物となり、一部は系内に残るが、これら生成物はSiC中に固溶せず、粒子間の陵線または三重点に局在するものと推論される。

参考文献

- 1) S. Prochazka, "Ceramics for High Performance Applications" 239 (Brooke Hill Pub. 1974) .
- 2) C. Greskovich and J. H. Rosolowski, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 336, (1976) .
- 3) J. Ruska, L. J. Gauckler and G. Petzow "Science of Ceramics, vol. 9" 332, (The Nederlandse Keramische Vereniging, 1977) .
- 4) J. M. Bind, Mater. Res. Bull. **13**, 91, (1978) .
- 5) T. Sakai, H. Watanabe and T. Aikawa, J. Mater. Sci. Letters, **6**, 865, (1987) .
- 6) D. H. Stutz, S. Prochazka and J. Lorenz, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 479, (1985) .
- 7) F. F. Lange, J. Mater. Sci., **10**, 314, (1975) .
- 8) Y. Tajima and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **65** c-27, (1982) .
- 9) M. Shimada, K. Sasaki and M. Koizumi, "Ceramic Components for Engine" 466 (KTK Sci. Pub., 1984) .
- 10) W. Rafaniello, K. Cho and A. V. Virkar, J. Mater. Sci., **16**, 3479, (1981) .
- 11) R. A. Alliegro, L. B. Coffin and J. R. Tinklepaugh, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 386, (1956) .
- 12) M. D. Thompson, Trans. Am. Electrochem. Soc., **54**, 91, (1929) .
- 13) T. Sakai and N. Hirosaki, J. Am. Ceram. Soc., **68** C-191, (1985) .
- 14) 前田邦裕, 竹田幸男, 中村浩介, 浦満, セラミックス, **18**, 217, (1983) .

7. 窒化けい素系セラミックスの合成に関する研究

アルコキシドの加水分解で得た微細な酸化物の還元・窒化により、高純度でサブミクロンの窒化物およびサイアロン粉末を合成した。合成中に生ずる化学反応を調べ、粉末の組成を制御する方法を検討した。

窒化けい素およびその固溶体である α -サイアロンのセラミックスについて、破壊靱性値の向上法を検討した。その結果、焼結中期までは均一組織として焼結性を確保し、焼結終期に針状粒子を析出させ不均一組織とする“その場制御法”(in situ process)を見出した。

7.1 原料粉末の合成

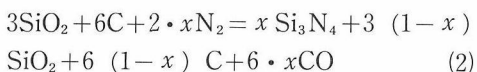
7.1.1 窒化けい素の合成

けい酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) に粒径約500 Åのカーボンブラックを分散した。混合比はSi : C = 1 : 2とした。けい酸エチルを加水分解し、カーボン上にシリカゲルを析出させることによりシリカとカーボンの微細で均一な混合粉末を得た。原料粉末は図7.1のように粒径0.05~0.1ミクロンである。混合粉末を窒素气流中で1430, 1500°Cに加熱し、重量減少と生成粉末の化学組成を求めた。

加熱中に起る反応は、



と考えられている^{1,2)}。この反応は44.4%の重量減少を伴う。反応途中では



が成立するので、反応率を

$$\alpha = \frac{[\text{Si}_3\text{N}_4]}{[\text{Si}_3\text{N}_4] + [\text{SiO}_2]} \quad (3)$$

とすると、(2)、(3)式より

$$\alpha = \frac{x}{3-2x} \quad (4)$$

重量減少の実測値をプロットすると図7.2のように1500°Cでは理論値以上になる。また、1500°Cで得られた粉末の化学組成は表7.1のとおりであ

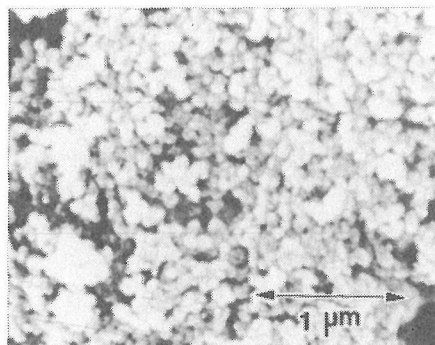


図7.1 シリカゲルとカーボンの混合粉末

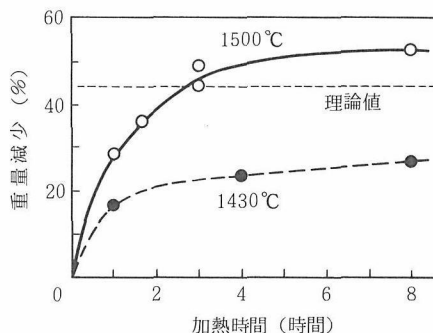
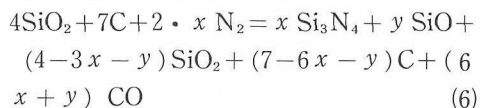


図7.2 加熱時間と重量減少の関係

る。なお、一部の試験で反応速度を増すため少量の窒化けい素粉末を加えた。化学分析値から計算した反応率は重量減少から予測されるよりずっと低い。このことは重量減少が反応の指標とはならないことを示している。これらの事実は加熱中にシリカの一部がSiOとして蒸発することを示唆する³⁾。



実際の系では(2)と(5)の反応が同時に起っており、それぞれがどの程度の寄与をしているかが問題となる。寄与が常に一定とすると、



反応率は

表7.1 1500°Cの場合の窒化けい素合成中の重量減少と粉末の化学組成

試料番号	加熱時間 (時間)	重量減少 (%)	粉末の化学組成 (重量%)				α (計算値)
			Si	N	C	O*	
1	1	28.5	42.1	11.0	18.4	28.5	0.180
2	2	35.9	45.4	15.8	15.1	23.7	0.276
3	3	44.3	51.4	23.2	9.0	16.4	0.447
4#	3	49.2	54.4	28.2	6.0	11.4	0.586
5#	8	52.4	59.8	36.6	1.6	2.0	0.912

* : 残り

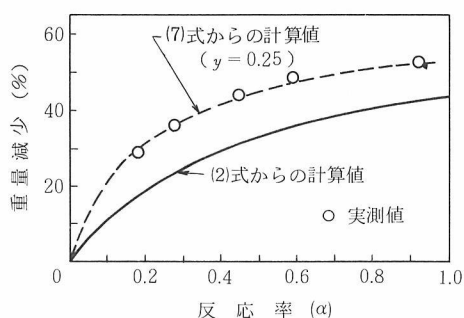
: 3wt %Si₃N₄ 添加

図7.3 1500°Cで得た粉末の反応率と加熱中の重量減少の関係

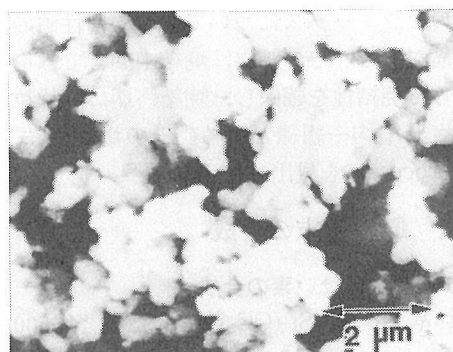


図7.4 得られた窒化けい素粉末

$$\alpha = \frac{x}{x + (4 - 3y - y)} = \frac{x}{4 - 2x - y} \quad (7)$$

(6)式は $y = 0.25x$ とした時、図7.3のように計算値が実測値とよく一致する。このことは原料シリカの92%がSi₃N₄となり、8%がSiOとして飛散したことを示す。また図7.3から、重量減少値から得られた粉末の組成を知ることができる。

本研究では化学量論比のシリカとカーボンの混合粉末から1500°Cで残留酸素量が2%の窒化けい素粉末(図7.4)を得ることができた⁴⁾。このことは原料粉末が細かく、活性であったことと、混合が均一であったことを示す。

粉末のX線回折より95%が α 型、5%が β 型であることがわかった。光透過型粒度分布計によると平均粒径は0.72ミクロンであった。

7.1.2 窒化アルミニウムの合成

アルミニウム・イソプロポキシド (Al [OCH(CH₃)₂]₃) をイソブタノールに溶解し、カーボンブラックを分散後加水分解した。Al : Cは2 : 3とした。混合粉末は乾燥後、窒素気流中で1430と1500°Cに加熱した。加熱中の重量減少と生成粉末

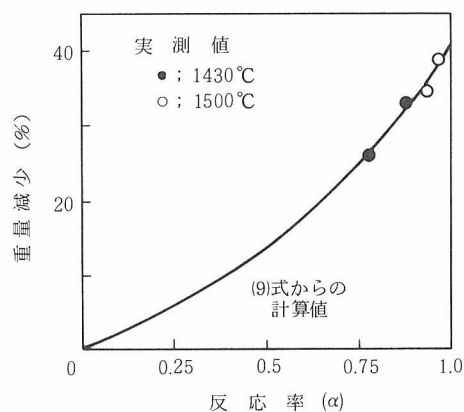


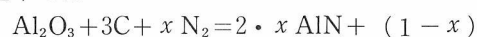
図7.5 アルミナの還元・窒化に伴う重量減少と反応率の関係

の化学組成を表7.2に示す。

アルミナの還元・窒化反応は



反応途中では



反応率は

表7.2 窒化アルミニウム合成中における重量減少と生成粉末の化学組成

温度 (°C)	加熱時間 (時間)	重量減少 (%)	粉末の化学組成 (重量%)				α (計算値)
			Al	N	C	O*	
1430	4	25.6	52.8	17.5	12.7	17.0	0.780
	8	33.2	57.4	23.3	8.3	11.0	0.879
1500	6	34.8	60.3	27.2	5.4	7.1	0.929
	8	39.1	63.3	31.1	2.5	3.1	0.970

* ; 残り

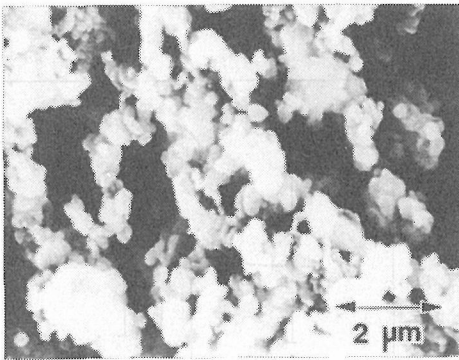


図7.6 合成した窒化アルミニウム粉末

$$\alpha = \frac{[\text{AlN}]}{[\text{AlN}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]} = \frac{2x}{1+x} \quad (10)$$

実測値と(9), (10)から算出した反応率と重量減少の関係は図7.5のように計算値とよく一致する。これは反応が(9)式に従って進行することを示し、蒸発する物質は無視できる。

アルミナの還元・窒化は従来1650°C以上の高温で行われた^{5,6)}。このためAl₂Oの蒸発が起ったり、触媒を使用する必要性から、高純度粉末は得られなかった。本研究の方法によると原料が微粒子であり、しかも均一な混合物であるため1500°Cでも反応が完結する。得られた粉末は図7.6のように均一であり、平均粒径は0.63ミクロンであった。

7.1.3 サイアロンの合成

β-Si₃N₄の固溶体であるβ-サイアロンはSi₃N₄-Al₂O₃-AlN系の適当な混合比の粉末を加熱することにより得られる。加熱中焼結と固溶が同時に進行し、β-サイアロンセラミックスが得られる。この方法では、原料の混合が不均一であったり、焼結途中で多量の液相が生成し粒成長が著しい等の原因で高強度セラミックスが得られな

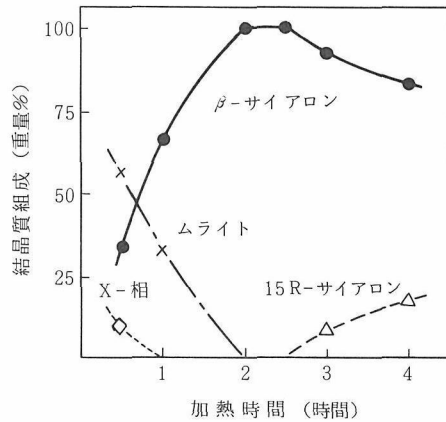


図7.7 2SiO₂·Al₂O₃の1430°Cにおける還元・窒化にともなう結晶質組成の変化

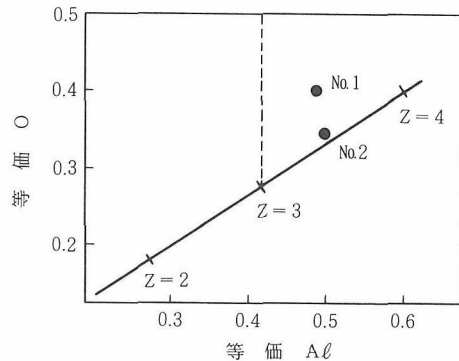


図7.8 1430°Cで2.5時間 (No.1) および4時間 (No.2) 加熱して得た粉末の化学組成

い。

高純度で微細なサイアロン粉末を得る目的で、アルコキシドの加水分解で得たSiO₂-Al₂O₃系のカーボンによる還元・窒化を行なった。Si/Al=1の原料粉末の1430°Cにおける反応過程を図7.7に示す。2~2.5時間で単相サイアロン、3~4時間

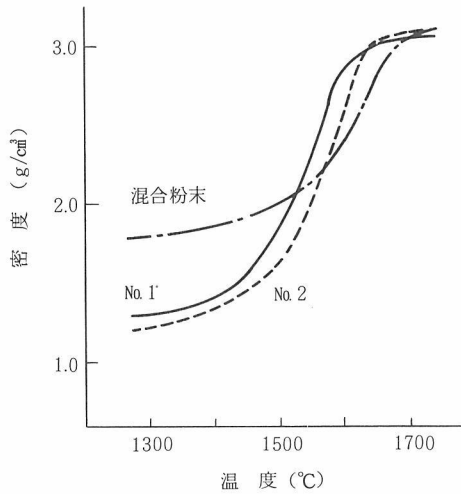


図7.9 合成したサイアロン粉末と混合粉末のホットプレスによる焼結の比較
(No. 1, No. 2 は図7.8 に示した粉末)

になるとさらに窒化が進んだ15R-サイアロンも生成する。しかし、2.5時間 (No. 1) 及び4時間 (No. 2) の加熱で得た粉末の化学分析値をサイアロン系相図中に示すと図7.8のように4時間加熱で得た粉末が単相サイアロンに近い。このことは粉末中には酸素含有率の高い非晶質物質が共存していることを示す。また、Si/Al=1の原料からはZ=3のサイアロン ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) が生成すると予測されるが、実際の組成は図7.8のようにAl含有率が増加している。このことは SiO_2 の還元・窒化⁴⁾の場合と同様、 SiO が飛散したことを示している。得られた粉末は1次粒子0.1~0.2ミクロンの微細なものである。

合成したサイアロン粉末の焼結性を Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系の混合粉末と比較したものが図7.9である⁸⁾。図は200kg/cm²の加圧下で25°C/minで昇温中の密度上昇である。混合粉末より低温で焼結が進行することがわかる。この粉末は常圧焼結でも緻密化することができ、組織も均一であった。

7.2 セラミックスの微構造制御

7.2.1 窒化けい素セラミックス

窒化けい素粉末に5%の Y_2O_3 と2%の Al_2O_3 を加えて常圧焼結すると高密度焼結体は得られない。これは1400~1800°Cで生ずる液相が少量のた

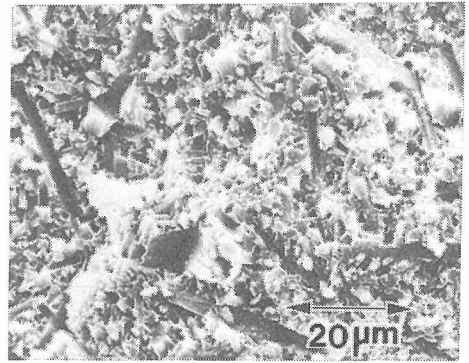


図7.10 ガス圧焼結窒化けい素の破面

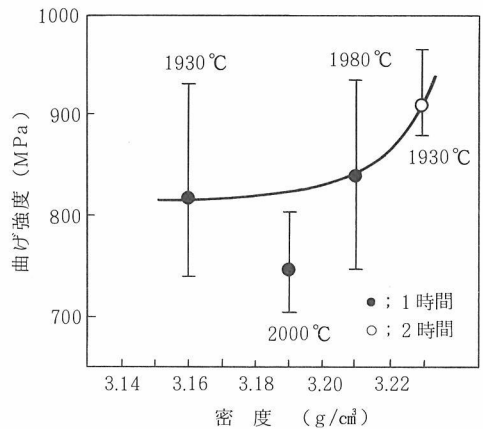


図7.11 ガス圧焼結窒化けい素の3点曲げ強度と密度の関係

め、緻密化が不十分であるからである。1800°C以上では熱分解による重量減少のため、密度はかえって低下する。加圧窒素下で焼結するガス圧焼結では熱分解が抑制でき、高温焼結による緻密化が可能である。たとえば、10気圧の窒素圧下では1800~2000°Cでの焼結が可能である⁹⁾。1850°C以上では低温で生成した液相と窒化けい素が反応し、高融点の液相を生成する。ガス圧焼結では、この液相を介して拡散が進行し、高密度焼結体を得られる。焼結体の破面を図7.10に示す。粒径が2~3ミクロンの等軸状の β - Si_3N_4 粒子と、直径1~3ミクロン、長さ5~30ミクロンの針状の β - Si_3N_4 粒子からなっている。1930~2000°Cに1時間及び1930°Cに2時間焼結した試料の3点曲げ強度と密度の関係を図7.11に示す¹⁰⁾。窒化けい素セラミックスの強度は必ずしも密度に対応しないことがわかる。強度は

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{c}} \quad (11)$$

である。ここで K_{Ic} は破壊靱性、 c は欠陥寸法、 Y は形状因子である。欠陥が残留気孔の場合、密度の上昇は欠陥寸法の低下となり強度が上がる。焼結を進行させるためには組織の均一性を維持する必要がある。一方、破壊靱性は

$$K_{Ic} = \sqrt{2 \cdot \gamma \cdot E} \propto \gamma^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

と破壊の表面エネルギー(γ)に依存する。破壊の表面エネルギーは均一組織では小さく、不均一組織では大きいことが知られている¹¹⁾。本研究でも針状粒子のアスペクト比(長軸/短軸比)と曲げ強度及び破壊靱性は比例した(図7.12)。同じ強度であれば、破壊靱性の大きいセラミックスほど破壊速度が低い。これが高靱性セラミックスが必要な理由である。不均一組織を持つセラミックスを得る目的で、不均一な原料(極端な例は繊維強化セ

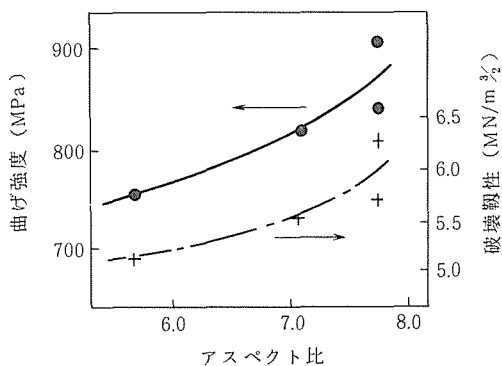


図7.12 針状粒子のアスペクト比と曲げ強度および破壊靱性の関係

ラミックス)を用いると焼結性が低く、ホットプレス等でなければ高強度品は得られない。

本研究では図7.13のように1700°C以下では酸化物の液相によって焼結が進行し、組織も均一である。この際に $\alpha \rightarrow \beta$ の変化も起る。焼結終期では、焼結と同時に等軸状の β - Si_3N_4 の一部が針状に変化する。得られるセラミックスは不均一な組織となり、高靱性である。このように焼結中に望ましい組織を出現させる“その場制御法”(in situ process)は今後の構造用セラミックスの開発に有効な手法になるものと考えられる¹²⁾。

7.2.2 部分安定化 α -サイアロン

α -サイアロンは α - Si_3N_4 の固溶体であり、 Si_3N_4 - AlN -酸化物系の混合粉末の加熱によって得られる。一般式 $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}$ 等)である。 $\text{Si}_3\text{N}_4 + (\text{Y}_2\text{O}_3 + 9\text{AlN})$ 系の混合物を1700°Cに2時間焼結すると高密度セラミックスが得られる。焼結体の曲げ強度と破壊靱性は図7.14のように原料組成と関係がある^{13,14)}。 α -サイアロンへの Y の固溶量は $0.3 \leq x \leq 0.8$ の範囲である。上限のみでなく下限も存在するのが特徴である。図7.14に示すように x の値の小さい方が強度や破壊靱性が大きい。これは x が0.3より小さい範囲では、 $x = 0.3$ の固溶量を持つ等軸状の α -サイアロン粒子と Y の固溶していない針状の β - Si_3N_4 粒子からなるセラミックスが得られるためである。このように複合組織からなるものを部分安定化 α -サイアロンと呼び、 $0.3 \leq x \leq 0.8$ の組成で単相のセラミックスを完全安定化 α -サイアロンと呼ぶ。部分安定化 α -サイアロンの焼結過程を図7.15に示す。ただし、図中に

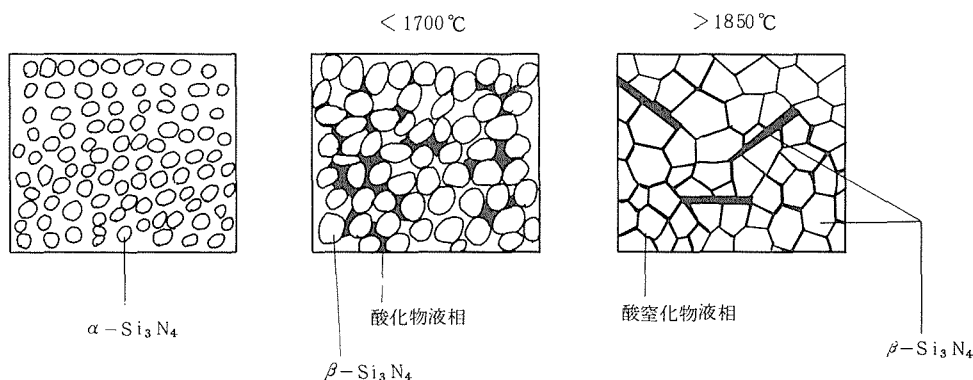


図7.13 ガス圧焼結中における組織の変化

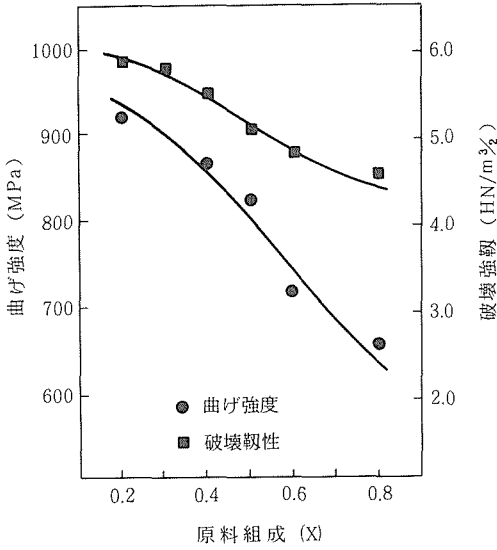


図7.14 原料組成と曲げ強度および破壊靱性の関係

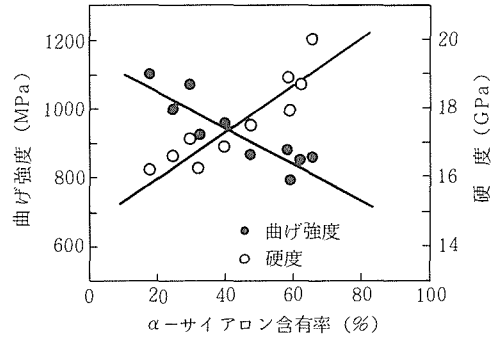


図7.16 部分安定化 α -サイアロンの α -サイアロン含有率と曲げ強度、硬度の関係

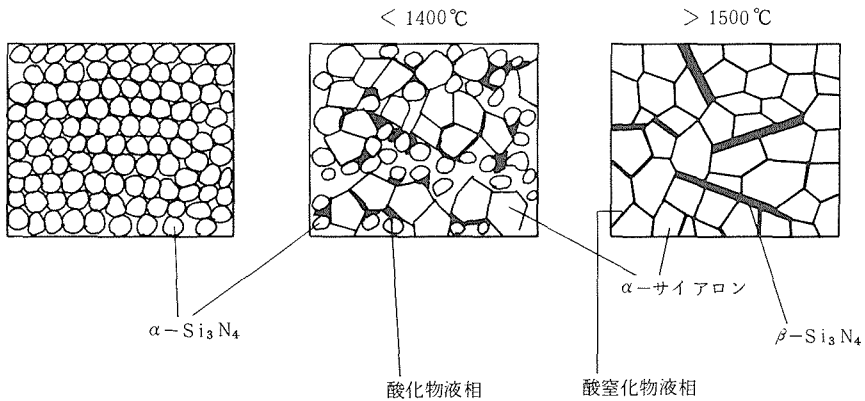


図7.15 部分安定化 α -サイアロンの焼結過程

は原料中の Y_2O_3 と AlN は無視してある。1400°C以下では酸化物液相によって焼結が進行する。焼結と共に $\alpha-Si_3N_4$ の液相への固溶と α -サイアロンとしての析出が起こる。1500°C以上では $\alpha-Si_3N_4$ が酸窒化物の液相に溶解し、 $\beta-Si_3N_4$ の針状粒子として析出する。このため部分安定化 α -サイアロンは図のような複合組織となり、高靱性となる^{15,16)}。部分安定化 α -サイアロンはガス圧焼結窒化けい素と同様、“その場制御”により焼結中期までは均一性を維持し、終期に不均一性が発現する。等軸状の α -サイアロン粒子と針状の $\beta-Si_3$

N_4 粒子の割合は出発原料の組成によって変えることができる。

部分安定化 α -サイアロンの α -サイアロン含有率と曲げ強度および硬度の関係は図7.16のようになる。 α -サイアロンの含有率が低いと $\beta-Si_3N_4$ の含有率が高くなり、高靱性・高強度となる。 α -サイアロンは金属が格子間に侵入型固溶し、原子密度が高いため高硬度となる。このため α -サイアロン含有率が高いと高硬度セラミックスとなる。これらの事実はある種の性質は両立させることができない事を示す。使用目的によって要

求される特性は異なるので、用途によって異った組織制御が必要となる。従って、今後は多くのグレードの開発が構造用セラミックスの発展にとって重要となると考えられる。

参考文献

- 1) J. G. Lee and I. B. Cutler. Nitrogen Ceramics, Edited by F. L. Riley (1977) P.175.
- 2) A. Szweda, A. Hendry and K. H. Jack, Special Ceramics vol 7. Edited by P. Popper (1981) p.107.
- 3) S. C. Zhang and W. R. Cannon, J. Am. Ceram. Soc, **67**, 691 (1984).
- 4) M. Mitomo and Y. Yoshioka. Adv. Ceram. Mater. **2**, 253, (1987).
- 5) W. L. Li et al, Ceramic Powders. Edited by P. Vincenzini (1983) p.403.
- 6) M. Ish-Shalom, J. Mater. Sci. Lett, **1**, 147 (1982).
- 7) 三友, 塩貝, 吉松, 北見, 窯協, **93**, 364 (1985).
- 8) 三友, 塩貝, 吉松, 堤, 同上, **93**, 69 (1985).
- 9) M. Mitomo and K. Mizuno, *ibid*, **94**, 96 (1986).
- 10) M. Mitomo and K. Mizuno, "Ceramic Materials and Components for Engines" Ed. W. Bunk and H. Hausner (Ger. Ceram. Soc. 1986) p.263.
- 11) K. T. Faber and A. G. Evans, Acta Metall, **31**, 577 (1983).
- 12) M. Mitomo, "Advanced Ceramics—II" (Elsevier Appl. Sci.) in print.
- 13) 三友, 石沢, 鮎沢, 白仁田, 高井, 内田, 品川技報, **29**, 1 (1985).
- 14) 石沢, 鮎沢, 白仁田, 高井, 内田, 三友, 窯協, **94**, 183 (1986).
- 15) K. Ishizawa, N. Ayuzawa, A. Shiranita, M. Takai, N. Uchida and M. Mitomo, "Ceramic Materials and Components for Engines" Ed. W. Bunk and H. Hansner (Ger. Ceram. Soc, 1986) p.511.
- 16) 三友, 有田国際ファインセラミックスシンポジウム講演録 (1986) p.37.

8. 焼結体の微構造に関する研究

8.1 窒化けい素焼結体粒界の組成と構造

8.1.1 はじめに

SiC, Si₃N₄などの非酸化物系セラミックスは、自動車のエンジンやガスタービンプレードなどの高温機械材料としての用途が期待されている。非酸化物は共有結合性の化合物であるため、一般に焼結が難しい。そのため、焼結助剤を添加する。Si₃N₄の場合、Y₂O₃やMgOなどの酸化物を添加して高密度の焼結体を合成する。室温では高強度であるが、1000°C以上の高温になると強度が急激に低下する。この原因は粒界に析出したガラス相の塑性変形によるものと考えられている。Si₃N₄焼結体の高温強度と粒界との関連において、分析電子顕微鏡を用いた微構造解析に関する研究例は極めて多い^{1,2,3,4)}

最近、三友らはY₂O₃を添加したSi₃N₄焼結体の曲げ強度やワイブル係数が、Si₃N₄の原料粉末の結度の違いによって大きく左右されることを見出した⁵⁾。この原因を明らかにする為に、出発原料の純度の異なる2つの試料の粒界の組成を400kV

分析電子顕微鏡を用いて解析を行った⁶⁾。

8.1.2 高温強度と粒界組成

Si₃N₄の原料粉末として、①東洋ソーダ(株)製、②Starck(株)製、を用いた。前者を試料A、後者を試料Bと呼ぶ。試料Aは高純度であり、不純物は少なく、それらはFe(50ppm), Al(10ppm), Ca(10ppm), Ox(10,000ppm)である。一方、試料Bは純度が悪く、Fe(400ppm), Al(300ppm), Ca(600ppm), Ox(15,000ppm)の不純物を含んでいる。Si₃N₄原料はAl₂O₃とAlN粉末を添加し、さらに9wt%のY₂O₃を焼結助剤として添加した後、1740°CでN₂ガス中で常圧焼結して作成した。焼結体の平均組成はSi_{5.5}Al_{0.5}O_{0.5}N_{7.5}(z=0.5, β型サイアロン)であった。

図8.1は試料Aと試料Bの室温(a)と1200°C(b)での曲げ強度と累積破壊確率の関係を示したものである。1200°Cにおける曲げ強度は試料Bが試料Aよりも小さいが、ワイブル係数(図中直線の傾き, m)は逆に試料Aが小さい。室温においては、1200°Cと全く逆の挙動を示す。

図8.2は試料Aと試料BのTEM像(暗視野像)である。写真中白く輝いている領域が粒界析出層

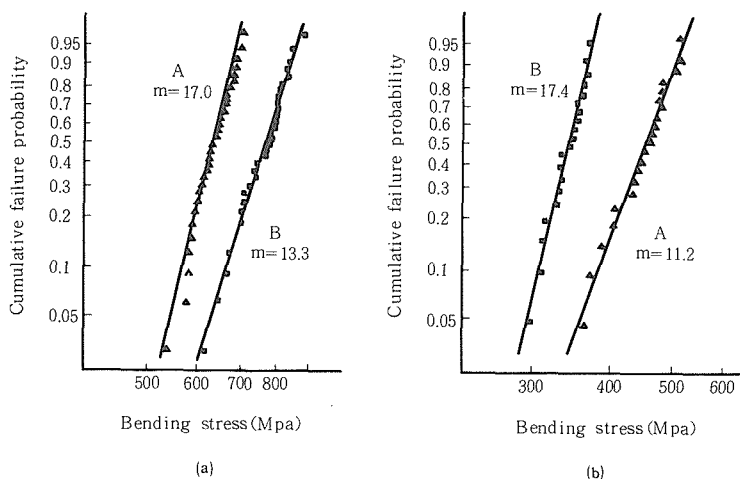


図8.1 9重量%Y₂O₃を添加したβ型サイアロン焼結体の曲げ強度と累積破壊確率, (a)室温, (b)1200°C. 図中Aは高純度Si₃N₄原料粉末, Bは低純度Si₃N₄原料粉末の焼結体。mはワイブル係数。

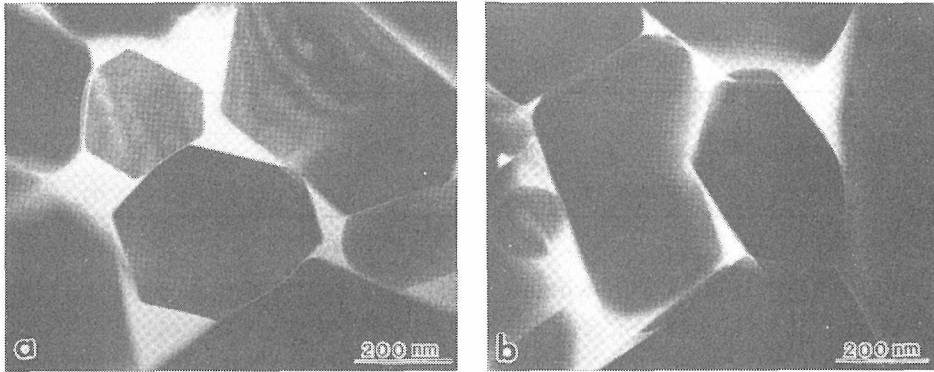


図8.2 9重量Y₂O₃を添加したβ型サイアロン焼結体の粒界組織（暗視野像）。
(a) 試料A, (b) 試料B

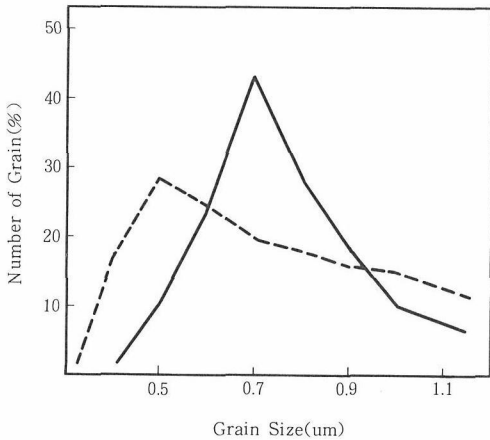


図8.3 試料AとBの母相粒子の粒径分布。実線—試料A, 破線—試料B。

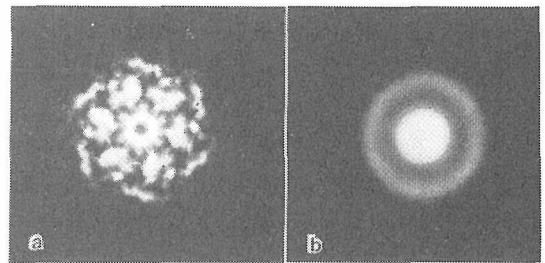


図8.4 図8.2 (a)中の母相粒子(a)と粒界析出粒子(b)の収束電子回折図形(CBED)。

である。粒界層は六角形の母相粒子を全面に覆っており、その幅は厚い所で約1000 Å、狭い所で約10 Åである。粒界層の形状や分布は試料A, B間でほとんど差はない。しかし、母相粒子の粒径の分布は異なる。図8.3は母相粒子の粒径分布を示したものである。平均粒径は、試料Aが約0.7μm、試料Bが約0.5μmで、粒子のバラツキは試料Bが大きい。このように焼結体の組織の違いは室温でのワイブル係数の差を反映する。

図8.4は試料Bの母相粒子(a)と粒界層(b)からの収束電子回折像である。(a)は六回対称の像を与える事から、母相結晶はα型(三方晶)でなく、β型サイアロン(六方晶)であると結論できる。

図8.5は試料Bの母相粒子(a)と粒界層(b)の特性X線スペクトル(EDS)である。電子プロ

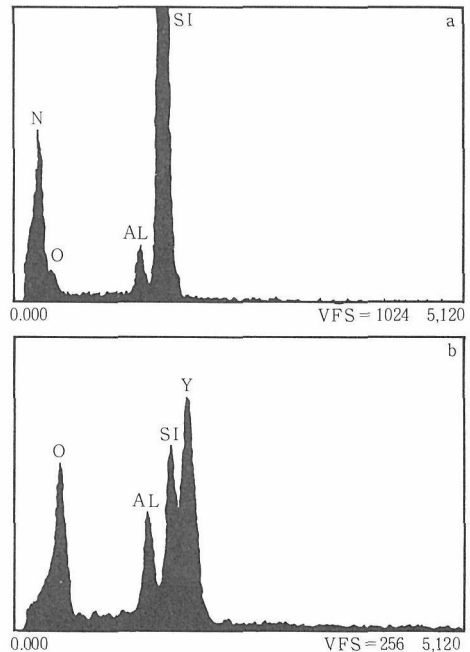


図8.5 試料Aと特性X線スペクトル(UTW-EDS)。(a)母相粒子, (b)粒界析出粒子

表8.1 9重量Y₂O₃を添加したβ型サイアロンの母相粒子と粒界の化学組成分析結果

	試料 A	試料 B
母相粒子	Si _{5.53} Al _{0.47} O _{0.47} N _{7.53}	Si _{5.47} Al _{0.53} O _{0.53} N _{7.47}
粒界粒子	42 SiO ₂ · 20 Al ₂ O ₃ · 38 Y ₂ O ₃	49 SiO ₂ · 21 Al ₂ O ₃ · 30 Y ₂ O ₃

ブ径は約50Å, 検出器は ultra-thin-window (UTW) 型のEDSを用いた。(a)はSi, AlのK α 線の他に, NのK線, さらに酸素のK線が観測される。(b)はYのL α 線が主ピークとなり, 酸素のK線が観測されるが, Nは観測されない。試料Aについても同様の測定が行われた。図8.5のスペクトルの定量分析を薄膜近似法⁷⁾を用いて行った結果を表8.1に示す。分析誤差は5~10%であった。母相粒子の組成は試料AとBでの差はほとんどないが, 粒界の組成は両者で顕著な差がある。すなわち, Al₂O₃の量は両者で類似しているが, Y₂O₃とSiO₂の量が異なる。試料Bは試料Aに比べて, SiO₂が多く逆にY₂O₃が少ない。このような粒界の化学組成の顕著な違いが図8.1での強度特性の差を反映する。すなわち, 試料Bの粒界ガラスの粘性は試料Aのそれよりも小さいので, 試料Bは高温で粒界ガラス層が容易に軟化し, 粒界で塑性変形を起こす。この結果, 試料Bは試料Aに比べて高温での曲げ強度は小さいが, 逆に大きなワイル係数を与えるものと理解できる。

図8.6は試料A(a)と試料B(b)に導入したクラックの伝播模様を示すTEM写真である。(a)では, クラックは母相粒子の内部や粒界をともに横切って, ジグザグ状に伝播しているのに対し, (b)ではクラックは粒界のガラス層に沿ってのみ伝播している。この観察事実は試料Bの方が粒界破壊を起こしやすい事を示しており, 表1の粒界の化学組成から予想した結論を証明するものである。

さて, 図8.7に粒界の高倍率のTEM像を示す。2粒子の接合粒界はガラス相で, その幅は約8Åと極めて狭い。一方, この粒界層の分析を試みたが, Yなどの不純物の偏析を観測することができなかった。これは, 400kV分析電顕の性能の限界によるものである。既存の装置の検出感度は数百ppm~数千ppmのオーダーで, その分析可能領域は約100Åφ以上である^{8,9)}。従って, 図8.7に見られる

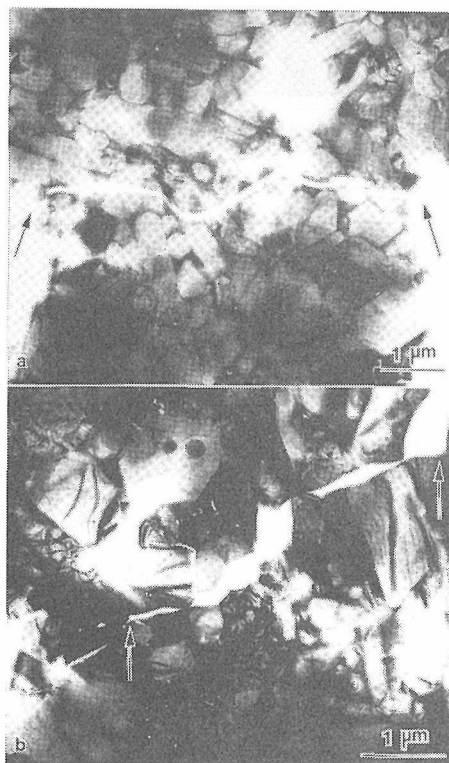


図8.6 亀裂の伝播模様, (a)試料A, (b)試料B。

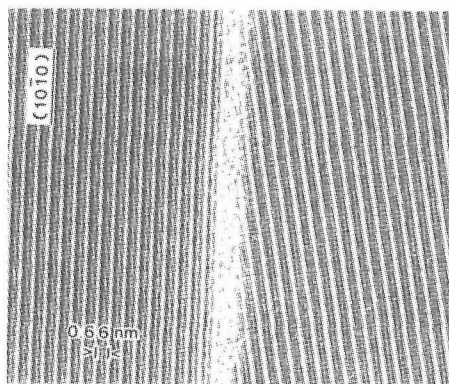


図8.7 粒界の高分解能電顕像。約0.8nm厚さのガラス相が存在する。

ような粒界を分析するには、より高性能な分析電顕すなわち高輝度電界放射型分析電顕の開発が近い将来必要である¹⁰⁾。

8.2 サイアロンの多形の組成と結晶構造

8.2.1 はじめに

サイアロンは Si_3N_4 のSiをAlで、NをOで一部置換したSi—Al—O—N系固溶体である。その結晶構造は Si_3N_4 型とAlN型の2種類がある。後者はセンアエン鉱型の層状構造をもち、C軸方向に周期の異なる多形をもつ。 Si_3N_4 — SiO_2 — Al_2O_3 —AlN系では、6種類の多形が存在する事すでにJack¹¹⁾らによって報告されている。この多形は $M_m X_{m+1}$ (Mは陽イオン、Xは陰イオン)で表わされ、多形の種類により組成(m)が変化するのが特徴である。Jack¹²⁾は、12Hと15R多形の組成をそれぞれ $M/X = 6/7, 5/6$ と報告しているが、Gauckler等¹³⁾は、 $M/X = 5/6, 3/4$ と異なる化学組成を与えている。これらの多形は混晶

として生成しやすく、その為組成決定が困難である。

上記の門題点を明らかにする為、400kV高分解能分析電子顕微鏡を用いて観察を行った¹⁴⁾。

8.2.2 空間群の決定

制限視野電子回折から、12Hは六方晶で格子定数 $a=3.03\text{\AA}$ 、 $c=32.9\text{\AA}$ であった。消滅則は $h\bar{h}l$ で $l=2n+1$ 、 $00l$ で $l=2n+1$ であった。従って、可能な空間群として $P\bar{6}2c$ 、 $P6_3mc$ 、 $P6_3/mmc$ の3つが選択される。一方、15Rは三方晶で格子定数 $a=3.01\text{\AA}$ 、 $c=41.8\text{\AA}$ であり、消滅則は hkl で $h-k+l=3n+1$ 、 $00l$ で $l=3n+1$ であった。可能な空間群として、 $R3$ 、 $R32$ 、 $R3m$ 、 $R\bar{3}$ 、 $R\bar{3}m$ の5つが選択された。

空間群をユニークに決定する為に、収束電子回折像を観察した。図8.8は12H(a)と15R(b)の[001]晶帯軸の収束電子回折像である。図8.8の対称性を検討する為、収束電子回折像の対称と空間群、点群、回折群との関係を12Hと15Rについ

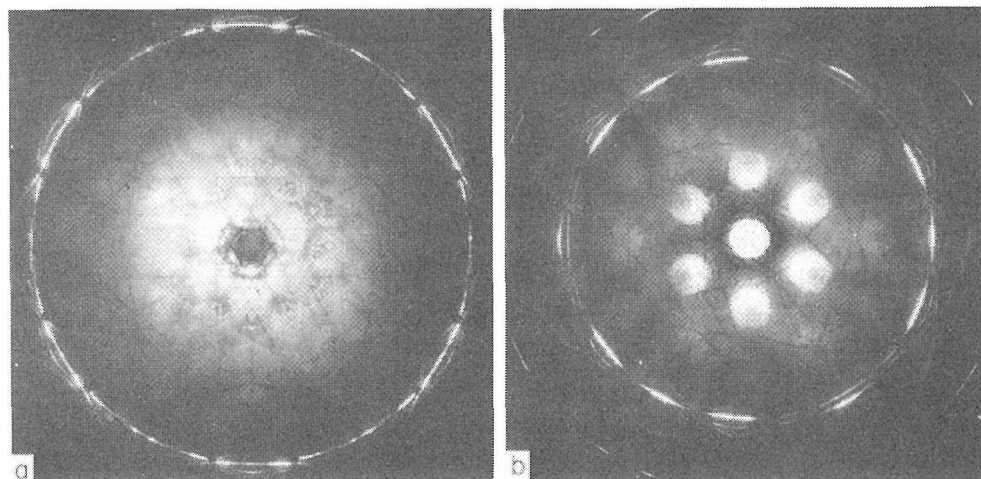


図8.8 サイアロンの12H(a)と15R(b)多形の[001]晶帯軸の収束電子回折像。(a)で6mm、(b)で3mの対称が見える。

表8.2 空間群 $P\bar{6}2c$ 、 $P6_3mc$ 、 $P6_3/mmc$ に対する[001]晶帯軸CBED像の対称性

空間群	点群	回折群	透過ディスク(BF)	Wholeパターン(WP)
$P\bar{6}2c$	$\bar{6}m2$	$3m1R$	6mm	3mm
$P6_3mc$	6mm	6mm	6mm	6mm
$P6_3/mmc$	$6/mmm$	$6m1R$	6mm	6mm

表8.3 空間群 R 3, $R\bar{3}$, R32, R 3 m, $R\bar{3}m$ に対する [001] 晶帯軸 C B E D 像の対称性

空間群	点群	回折群	透過ディスク (BF)	Wholeパターン (WP)
R 3	3	3	3	3
$R\bar{3}$	$\bar{3}$	6	3	3
R32	32	$3m_R$	3	3 m
R 3 m	3 m	3 m	3 m	3 m
$R\bar{3}m$	$\bar{3}m$	$6_{R3}mR$	3 m	3 m

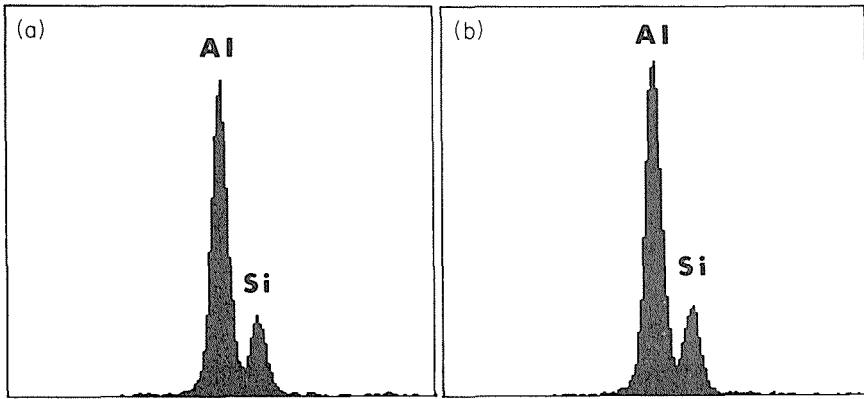


図8.9 12H (a) と 15R (b) 多形のEDSスペクトル。

それぞれ表8.2と表8.3に示す。図8.8 (a)において、透過回折ディスク (bright field, B. F) と全体の回折パターン (whole pattern, W. P) は 6 mm (6 回軸と2つの鏡面对称) を、図8.8 (b) では 3 m の対称をそれぞれ示す。この結果と表2, 3 とを比較すると、12Hの空間群は $P6_3mc$ (対称心なし) か $P6_3/mmc$ (対称中心), また15Rは R 3 m (対称心なし) か $R\bar{3}m$ (対称心) のいずれかとなる。対称中心の判定は本研究では後述の結晶構造像の観察に基づいてなされた¹⁵⁾。

8.2.3 化学組成の決定

図8.9に12H (a) と 15R (b) 多形の特性X線スペクトル (EDS) を示す。測定はSTEMモード下で、電子プローブ径50 Å直径、100秒間照射により観測された。定量分析は薄膜近似法により行った。比例係数 (kファクター) は標準試料 (Al_2SiO_5) から、 $k_{Al, Si} = 1.20 \pm 0.03$ が求められた。従って、化学組成は12Hで Al/Si (モル比) = 4.95 ± 0.10 , 15Rで Al/Si = 3.98 ± 0.10 が求められた。実験誤差は約3%であった。

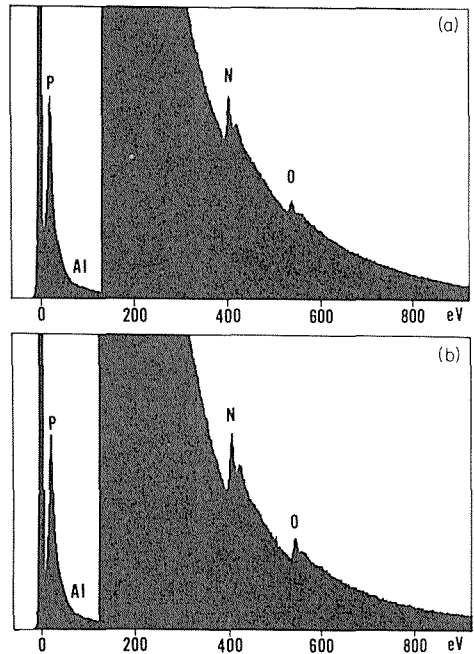


図8.10 12H (a) と 15R (b) 多形のEELSスペクトル。

次に酸素と窒素のモル比を調べる為に、電子エネルギー分析 (EELS) を行った。図8.10は12H (a)と15R (b)の電子エネルギー損失スペクトルである。定量分析は次の方法で行った。

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{\sigma_{K^B}(\alpha, \Delta E) \cdot I_{K^A}(\alpha, \Delta E)}{\sigma_{K^A}(\alpha, \Delta E) \cdot I_{K^B}(\alpha, \Delta E)} \quad (1)$$

ここで、 C_A 、 C_B はA、B元素の濃度、 $\sigma_{K^A}(\alpha, \Delta E)$ は検出角度 α 、エネルギー幅 ΔE で計算したA元素のK殻吸収端のイオン化断面積である。 I_{K^A} はバックグラウンドを差し引いた後のA元素の積分強度である。イオン化断面積は、Egertonの提案した水素類似波動関数法¹⁶⁾により行った。その結果、12HでO/N(モル比)= 2.5 ± 0.5 、15RでO/N= 1.8 ± 0.5 、が求められた。測定誤差は約30%であった。

以上のEDSとEELS法の併用観察により、12Hと15Rの化学組成は、 $\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_3$ (M/X = 6/7, 12H)、 $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ (M/X = 5/6, 15R)であることが明らかとなった。なお、この結果はJackのモデルを支持するものである。

8.2.4 結晶構造の決定

図8.1に12H (a)と15R (b)の結晶構造像 (HREM) を示す。写真は (110) 面の投影で Scherzer フォーカス ($\Delta f = 900 \text{ \AA}$) で撮影されたものである。c軸に垂直な黒点は白点間の距離は 2.6 \AA で、各々が明瞭に識別されている。

さて、ここで図8.11の結晶構造像の対称について吟味してみよう。12Hの場合、今問題にしてい

る空間群の (110) 面投影の平面群は $P6_3mc$ で pg 、 $P6_3/mmc$ で pmg である。両者の平面群の違いは、c軸に垂直な鏡面对称が存在するかどうかによる。図8.11 (a)の白点及び黒点の配列はc軸に垂直な鏡面列をしていない。従って、平面群は pg で空間群は $P6_3mc$ であると結論できる。同様の手法により、15Rの空間群を $R3m$ と導くことができた。

さて、化学組成と空間群の決定および結晶構造像の観察から、可能なくつかの構造モデルを作成することができる。図8.12は12Hの、図8.13は15Rの構造モデルとその電顕像のコンピュータシミュレーション像である。12Hで3種類の、15Rで2種類のモデルが提案されている。サイロンの多形は AlN (M/X = 1) に対して、1層過剰な陰イオン層を含んでおり、この為 AlN 構造が変化する。図8.12及び図8.13に見られるように、多形の構造単位は AlN 型の四面体 (MX と呼ぶ) の他に、 AlO_6 八面体 (MO) と金属原子の半分のみが占有され、2つの四面体が面共有しないように配位した $\text{MX}_{1.5}$ 四面体から成る。各々のモデルの違いはc軸方向の積層の違いによる。各々のモデルに対応した計算像を観察された実際の像と比較してみると、図8.12ではモデル(a)が、図8.13ではモデル(a)が良い一致を示すことがわかる。

図8.14と図8.15は12Hと15Rの粉末X線回折図形と図8.11と図8.12の各々のモデルに対応した理論回折強度図形である。図において、*は SiO_2 や AlN の不純物のピークに対応している。各々の理

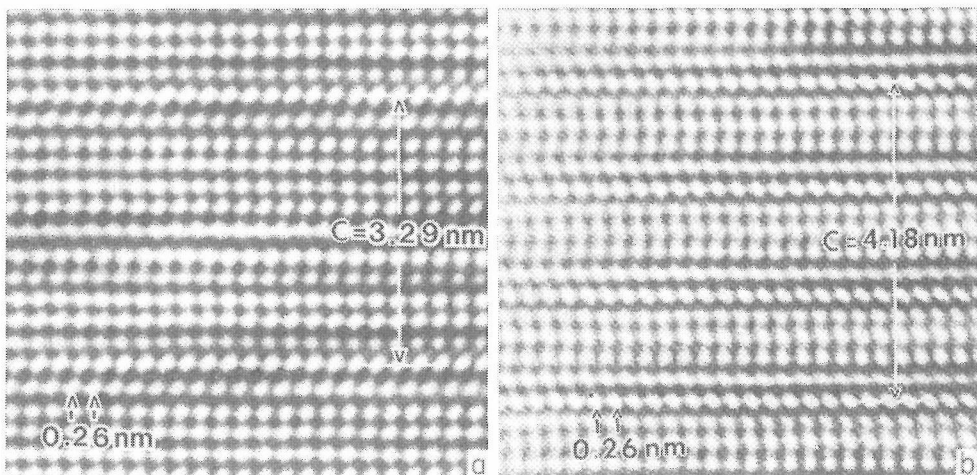


図8.11 12H (a)と15R (b)多形の高分解能電顕像。

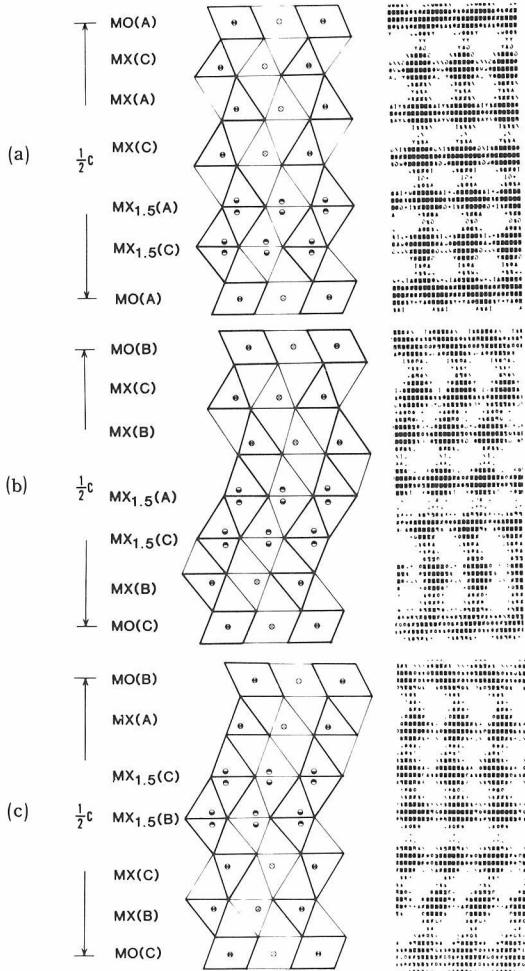


図8.12 12H多形 ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$) の結晶構造モデル(a~c)とそのコンピューターシュミレーション像。

論回折強度と実測値を比較してみると、図8.14の12Hでは、モデル(a)が、図8.15の15Rではモデル(a)が良い対応を示す。この結果は、図8.11と図8.12の電顕像の計算結果とも一致を示す。

表8.4と表8.5に12Hと15R多形の空間群、組成と原子位置をまとめて示す。

$\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に生成した多形についても同様の解析を行った¹⁷⁾。

8.3 分析電子顕微鏡の高性能化

8.3.1 はじめに

分析電子顕微鏡はセラミックスの微構造を解析する装置として盛んに利用されている^{18,19)}。しか

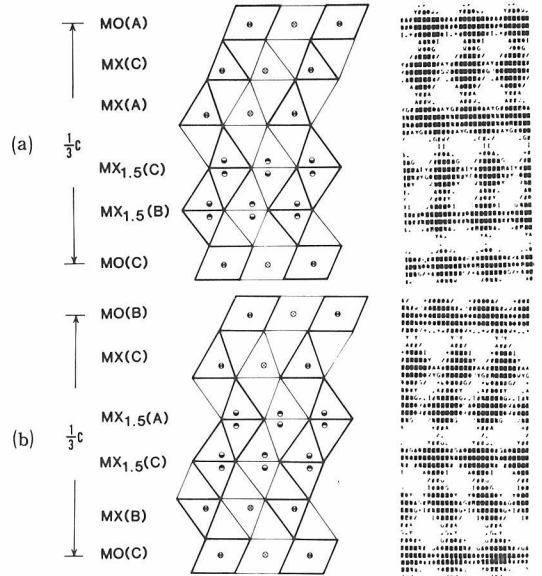


図8.13 15R多形 ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$) の結晶構造モデル(a~b)とそのコンピューターシュミレーション像。

表8.4 12Hサイアロン ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$) 原子座標空間群 $P6_3mc$

Atom	Occupancy	x	y	z
(Al, Si) (1)	1.0	1/3	2/3	0.00
(Al, Si) (2)	1.0	0.0	0.0	0.08
(Al, Si) (3)	1.0	1/3	2/3	0.16
Al (4)	1.0	0.0	0.0	0.24
(Al, Si) (5)	0.5	2/3	1/3	0.33
(Al, Si) (6)	0.5	2/3	1/3	0.35
(Al, Si) (7)	0.5	0.0	0.0	0.40
(Al, Si) (8)	0.5	0.0	0.0	0.42
N (1)	1.0	1/3	2/3	0.06
N (2)	1.0	0.0	0.0	0.14
N (3)	1.0	0.0	0.0	0.33
N (4)	1.0	2/3	1/3	0.41
N (5)	1.0	0.0	0.0	0.49
O (1)	1.0	1/3	2/3	0.21
O (2)	1.0	2/3	1/3	0.27

し、市販の分析電顕は加速電圧が100kVないしは200kVと比較的低電圧であることから、性能上いくつかの欠点をもっている。それらの主要点を挙げると、

- 1) TEMの分解能が悪い。
- 2) 分析の検出感度が低い。

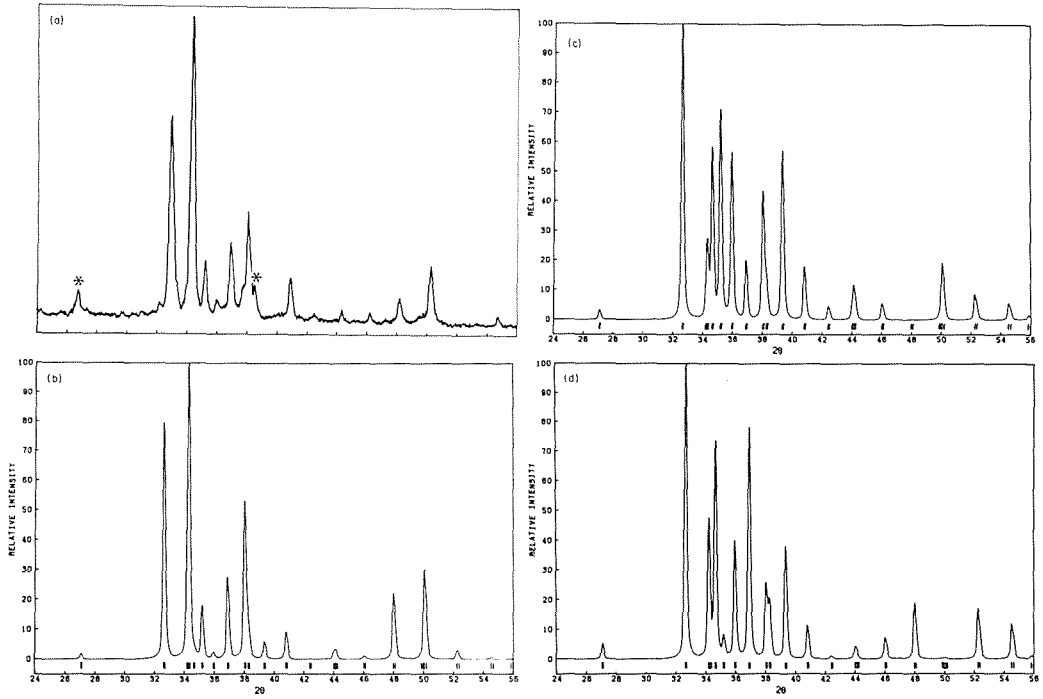


図8.14 12H多形の粉末X線強度(a)と図8.12の3つの構造モデルから計算した理論X線強度図形(b~d)。

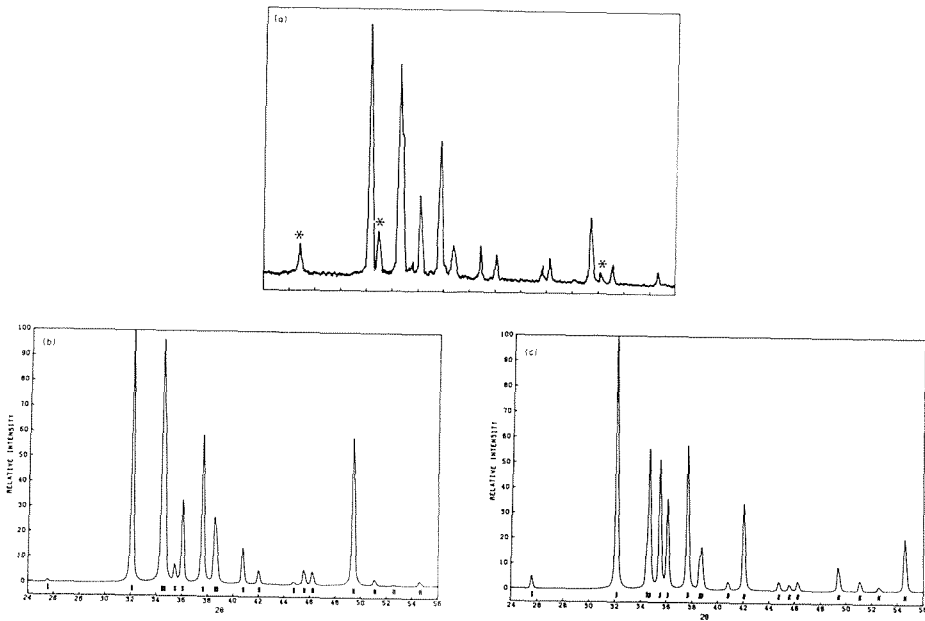


図8.15 15R多形の粉末X線強度(a)と図8.13の2つの構造モデルから計算した理論X線強度図形(b~c)。

表8.5 15Rサイアロン (SiAl₄O₂N₄) の原子座標
空間群 R 3 m

Atom	Occupancy	x	y	z
(Al, Si) (1)	0.5	0.0	0.0	0.00
(Al, Si) (2)	1.0	0.0	0.0	0.13
(Al, Si) (3)	0.5	0.0	0.0	0.59
(Al, Si) (4)	1.0	0.0	0.0	0.73
Al (5)	1.0	0.0	0.0	0.86
(Al, Si) (6)	0.5	0.0	0.0	0.61
(Al, Si) (7)	0.5	0.0	0.0	0.98
N (1)	1.0	0.0	0.0	0.05
N (2)	1.0	0.0	0.0	0.66
N (3)	1.0	0.0	0.0	0.78
N (4)	1.0	0.0	0.0	0.93
O (1)	1.0	0.0	0.0	0.17
O (2)	1.0	0.0	0.0	0.55

3) 空間分解能が悪い。

上記1)~3)の分析機能は加速電圧により変化し、一般に電圧の増加とともに向上することが期待される^{20,21)}。当所に昭和59年度に設置された40-0kVの分析電顕を用いて、上記の分析機能が加速電圧により、どのように高性能化されたかについて詳細な検討を行った²²⁾。

8.3.2 高分解能化の達成

図8.16に400kV分析電顕 (JEM-4000FX) の対物レンズのコントラスト伝達関数を示す^{23,24)}。レンズの球面収差係数は3.3mm、色収差係数は2.6mmである。図8.16から理論分解能は0.23nmである。

図8.17は同装置で撮影された6H-SiCの結晶構造像とコンピューターシュミレーション像である。SiC₄四面体はc軸方向にCABC'B'A'の積層パッキング (繰り返し周期は1.51nm) から成るが、図8.17の実験像はその積層構造を忠実に反映している。計算像も又実験像と良い一致を見る。このように、同装置はセラミックスの微構造を原子レベルで観察するだけの、高い分解能を有していることが明らかになった²⁵⁾。

8.3.3 分析機能の向上

図8.18は異なる3種類の薄膜試料から観測したEDSスペクトルの特性X線のピーク強度(P)とバックグラウンド強度の比(D/B)の加速電圧による変化を示したものである。試料は厚さ100nmの蒸着膜で、1nAで1ミクロン直径の電子プローブを100秒間照射して、EDSスペクトルを観測した。

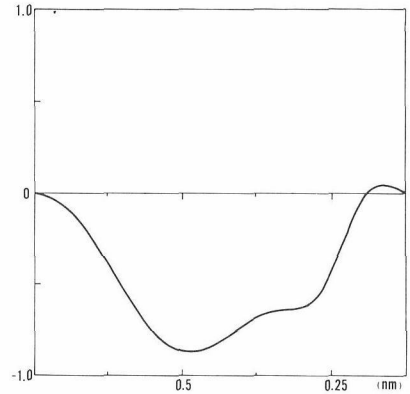


図8.16 400kV分析電子顕微鏡 (JEM-4000FX) のコントラスト伝達関数曲線。

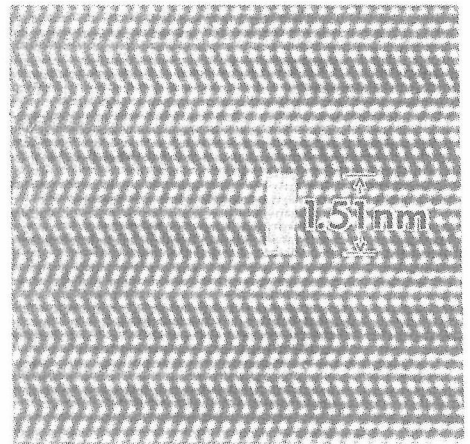


図8.17 6H-SiCの結晶構造像とそのコンピューターシュミレーション像。

半導体検出器の立体角は0.029ステラジアンであった。特性X線のP/B比は電圧の増加とともに増大する。P/B比の絶対値は400kVでAlが460, Geが178, Agが38で、この値を100kVと比較するとそれぞれ1.7倍, 2.3倍, 3.8倍だけ大きい。P/B比の絶対値は原子番号の小さい元素程大きいですが、加速電圧による変化は逆に原子番号の大きい元素程顕著であるといえる²⁶⁾。

図8.19はEELSスペクトルにおいて測定した、4種類の内殻励起吸収端のP/B比の加速電圧による変化を示したものである。すべての元素において、P/B比は電圧の増大とともに増加する。たとえば、SiのK殻吸収端のP/B比は100kVで2.8, 200kVで3.5, 300kVで3.9, 400kVで4.6と電圧と

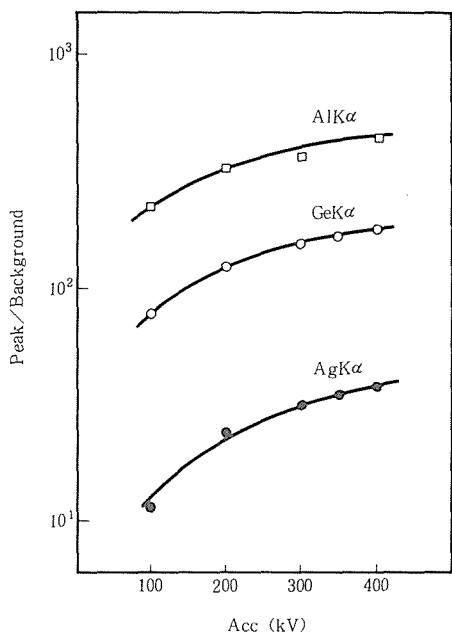


図8.18 Al, Ge, Agの $K\alpha$ 線のピークとバックグラウンド強度の比 (P/B)の加速電圧による変化。

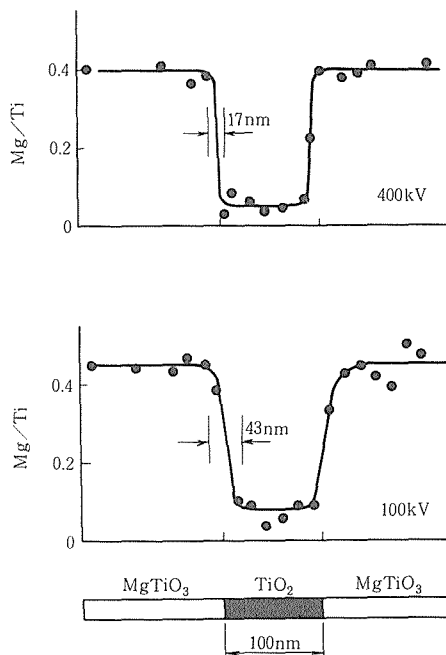


図8.20 EDS分析における空間分解能の加速電圧による変化。

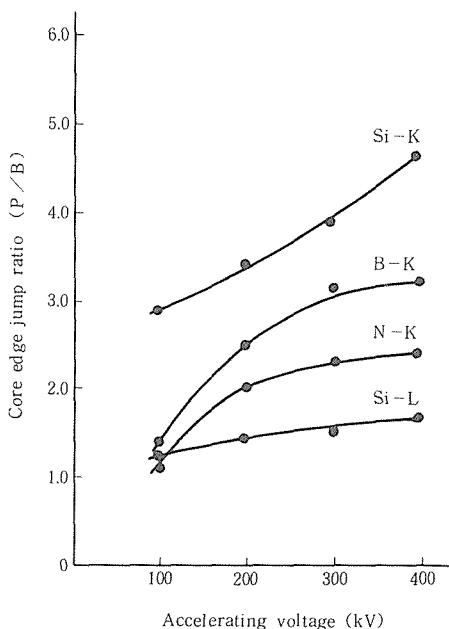


図8.19 B_K , N_K , Si_L , S_K の吸収端のP/B比の加速電圧による変化。

ともに向上する²⁷⁾。

図8.20は空間分解能の加速電圧による変化を示す。観測試料は $MgTiO_3$ で、母相中に生成した TiO_2 針状(約100nm)晶の界面を直径4ミクロンの電子プローブを照射し、Mg/Tiの強度比の分布を測定したものである(試料厚さ約80nm)。図8.20から空間分解能を測定すると、100kVで43nm、400kVで17nmとなり、高電圧化により空間分解能が著しく向上する。

以上のように、加速電圧を100kVから400kVに高電圧化することにより、TEMの分解能、EDSとEELSのP/B比や空間分解能が著しく向上することが実験的に確かめられた。装置の高性能化により、セラミックス焼結体の微構造のキャラクタリゼーションが高精度に測定することが可能となった²⁸⁾。

参考文献

- 1) D. R. Clarke and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., **6**, 114 (1987).
- 2) O. L. Krivanek, T. M. Shaw and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., **62**, 585 (1979).

- 3) D. R. Clarke, N. J. Zaluzec and R. W. Carpenter, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 601 (1981).
- 4) C. Ahn and G. Thomas, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 14 (1983).
- 5) M. Mitomo, S. Nagata and M. Tsutsumi, Proc. Int Symp. Ceram. Comp. Engine, Japan, KTK Scientific Publishers, Tokyo, P.31 (1983).
- 6) Y. Bando, M. Mitomo and Y. Kitami, J. Electron Microsc., **35**, 371 (1986).
- 7) G. Cliff and G. W. Lorimer, J. Microsc., **103**, 203 (1975).
- 8) 板東義雄, セラミックス, **21**, 54 (1986).
- 9) 板東義雄, セラミックス, **19**, 21 (1984).
- 10) 板東義雄, 松井良夫, 応用物理, **5**, 199 (1984).
- 11) K. H. Jack, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **72**, 476 (1973).
- 12) K. H. Jack, J. Mat. Sci., **11**, 1135 (1976).
- 13) L. J. Gauckler, H. L. Lukas and G. Petzow, J. Am. Ceram. Soc., **58**, 346 (1975).
- 14) Y. Bando, M. Mitomo, Y. Kitami and F. Izumi, J. Microsc., **142**, 235 (1986).
- 15) 板東義雄, 関川喜三, 日本結晶学会誌, **25**, 144 (1983).
- 16) R. F. Egerton, Scanning Electron Microscopy. III, (1978).
- 17) Y. Bando, T. Sakai and Y. Kitami, Proc. XIth Int. Conf. on Electron Microscopy, p.971 (1986).
- 18) 板東義雄, セラミックス, **17**, 625 (1982).
- 19) 板東義雄, 松井良夫, 日本金属学会会報, **22**, 668 (1983).
- 20) N. J. Zaluzec, A. Taylor, E. A. Ryan and A. Philippides, Proc. 7th Int. Conf. HVEM, Berkeley, p. 85 (1983).
- 21) H. Hashimoto, H. Endoh, T. Honda, Y. Harada, Proc. 7th Int. conf. HVEM, Berkeley, p.15 (1983).
- 22) Y. Bando, Y. Matsui, Y. Uemura, T. Suzuki, T. Honda, and Y. Harada, Ultramicroscopy, **18**, 117 (1985).
- 23) Y. Bando, Y. Matsui, Y. Kitami, Y. Inomata, K. Ibe, T. Honda and Y. Harada, J. J. Appl. Phys., **23**, L 414 (1984).
- 24) Y. Bando, Y. Matsui, Y. Kitami and Y. Inomata, JEOL News, **22**, 28 (1984).
- 25) Y. Bando, Y. Matsui, Y. Kitami and Y. Inomata, Practische Metallographie, **23**, 563 (1986).
- 26) S. Suzuki, Y. Bando, H. Kitajima, Proc. 43rd Annual Meeting EMSA, Kentucky, p.146 (1985).
- 27) T. Oikawa, Y. Bando, J. Hosoi, Proc. 43rd Annual Meeting EMSA, Kentucky, p.142 (1985).
- 28) 板東義雄, 松井良夫, 北見喜三, 電子顕微鏡, **21**, 30 (1986).

9. 炭化けい素焼結体の酸化に関する研究

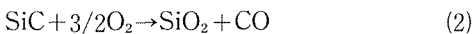
炭化けい素焼結体は窒化けい素，サイアロン焼結体と同様に，非酸化物系耐熱構造材料として今後の発展が大いに期待される材料である。しかしながら非酸化物系耐熱構造材料としての焼結体は，酸化物系焼結体と異なり，高温雰囲気中の長期使用時に酸化の問題が発生する。特にその高温雰囲気中に水蒸気が存在すると酸化速度は増加する。使用中の酸化に起因する，焼結体中に発生する欠陥は，その材料の信頼性，寿命に著しく影響する。窒化けい素，サイアロン焼結体の酸化挙動については既に報告した。¹⁾

この章では，

- 1) 高温雰囲気における熱力学的平衡^{2~4)}
 - 2) SiC焼結体の高温雰囲気（水蒸気雰囲気を含む）における酸化挙動^{5~6)}
 - 3) 生成した酸化膜の性状^{7~8)}
 - 4) 酸化特性の問題⁵⁾
- 以上の4項目について，以下に報告する。

9.1 高温雰囲気における熱力学的平衡

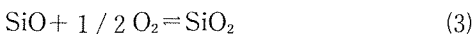
一般にSiCの酸化は次の反応による。



(1) 式の反応の場合，酸化によって生成したSiO(g)は系外に出るために，酸化重量減を示す。このような反応の場合，Active oxidationと称する。

(2) 式の反応の場合，酸化によって生成したSiO₂は，そのまま酸化重量増を示す。このような反応の場合，Passive oxidationと称する。

ActiveとPassiveの領域を1000°K，1500°Kについて見ると，(1)–(2)で



の平衡を考えた場合，

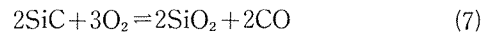
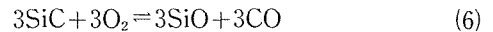
$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln K \quad (4)$$

但し， ΔG_o ：反応の標準エネルギー変化， R ：気体定数(1.987cal/mol°K)， T ：絶対温度(°K)， K ：平衡定数を示す。(3)式を(4)式に当てはめると

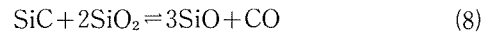
$$\Delta G = \Delta G_o + R \cdot T \cdot \ln \frac{1}{P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5)$$

(5) 式にJANAFの数値を入れて計算した結果を，図9.1に示す。図から推定されるごとく，酸素分圧(P_{O₂})が減少するに従って，Active oxidationの方向に反応が進むことになる。

一方(1)，(2)式を変形して



(6)–(7)式は次式の如くなる。



(8)式から(4)式に代入し

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln P_{\text{SiO}}^3 \cdot P_{\text{CO}} \quad (9)$$

(9)式に1300及び1500°KにおけるJANAFの各値を代入して得た結果を図9.2に示す。図から推定されるごとく，CO分圧(P_{CO})が低下するに従って，SiO分圧が増加する。即ちActive oxidationの方向に進むことになる。

炭化けい素焼結体を耐熱部品として使用する場合に，一般的にはPassive oxidationとして酸化を取り扱うが，酸化雰囲気によっては低較的低温でActive oxidationの方向に反応が進行する可能性もあるので注意する必要がある。

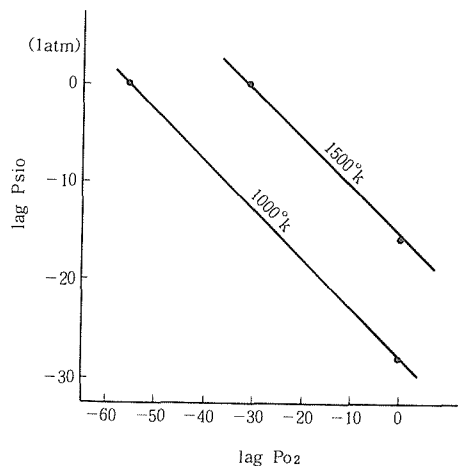


図9.1 SiO₂ + 1/2 O₂ = SiOの平衡図

9.2 炭化けい素焼結体の高温雰囲気 (水蒸気雰囲気を含む)における 酸化挙動

SiC常圧焼結 (NS) 市販品を $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ のサイズに切断後、#500、#1000及び#2000のダイヤモンド研磨盤にて、試料表面を研磨し、酸化の試料とした。SiC焼結体の発光分光分析結果を表9.1に示す。供試体の表面積を正確に測定し、感度 10^{-6} g のマイクロ天秤にて試料重量を精秤した後、所定の温度(1200°C)に保持した径 50ϕ の炉心管に挿入し、乾燥酸素を一定量(300 ml/min)流しつつ酸化を行なった。同型の別の炉には上記条件と全く同じで雰囲気のみを乾燥酸素 $8 \text{ vol}\%$ 、水蒸気を $20 \text{ vol}\%$ に保持したものを炉心管内に流した。図9.3に水蒸気量を正確に制御し、かつ長期間安定して使用出来る装置図を示す。恒温槽にて正確に温度制御されたシリコンオイルを循環することにより、容易に水蒸気分圧が制御出来る。

以上の酸化条件によって、24(1日)、72(3日)、

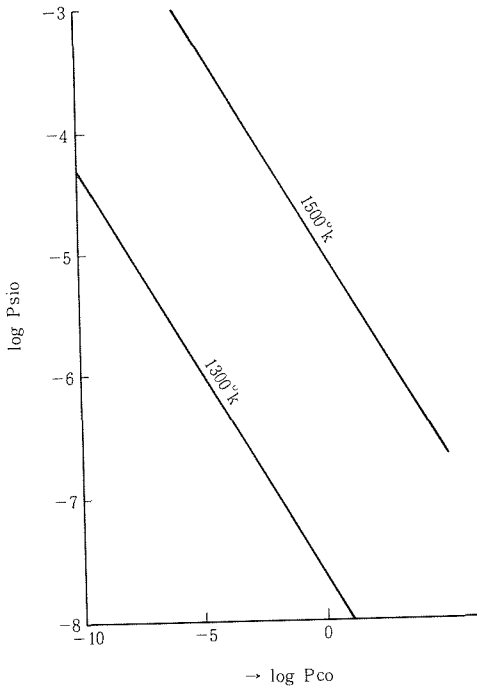


図9.2 $\text{SiC} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{SiO} + \text{CO}$ の平衡図

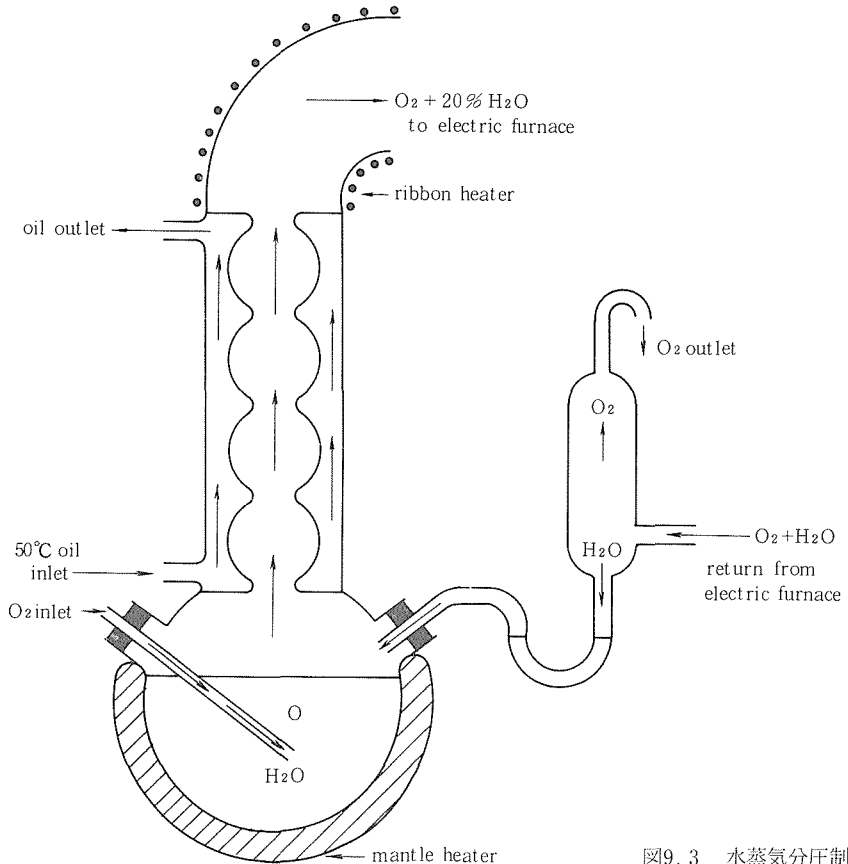


図9.3 水蒸気分圧制御装置

168 (7日), 360 (15日) 及び720 (30日) 時間における, 試料の酸化重量増を測定した。測定結果を図9.4に示す。一般に非酸化物系焼結体の酸化特性は酸化重量増で表示するのが通則であるが, これは酸化によって生成する酸化膜と重量増が比例関係にあるという仮定によっている。然しながら焼結体中に含まれる不純物(焼結助剤を含む)には酸化によって容易に基体から蒸発するものがあり, 必ずしも酸化重量増は酸化特性を示さない場合がある。(これについては9.4, 酸化特性の問題で述べる。) 酸化膜厚の測定結果を図9.5に示す。酸化のある期間迄は放射線則に従うことが判るが, 水蒸気分圧(20vol%)の存在する雰囲気では, ある酸化期間が過ぎると, 急速に酸化速度が増加する。この酸化時間の経過による焼結体表面に生成した酸化膜の性状をSEMにて観察した結果を図9.6, 図9.7に示す。図からも判るごとく, 乾燥酸素のみによる酸化に比し, 水蒸気分圧を含む酸化では表面に生成するクリストバライト結晶粒子の成長速度が大きいことを示す。この酸化の模式図を図9.8に示す。NSSiC表面に酸化によって生成したSiO₂は初期の24時間近辺でアモルファスのSiO₂からクリストバライトの結晶に急速に変化する。このアモルファスSiO₂からクリストバライト結晶に変化する状況は酸化温度及び酸素分圧Po₂によって変化する⁴⁾。生成した酸化膜には基体中の不純物が, 酸化時間の増加によって集積する。この実験に供した試料は焼結助剤としてC,

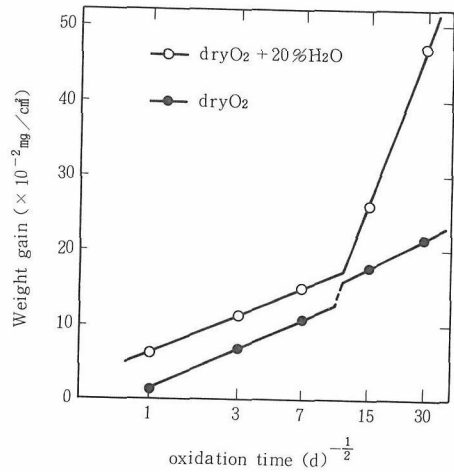


図9.4 NS SiC焼結体の酸化重量増の変化(1200°C)

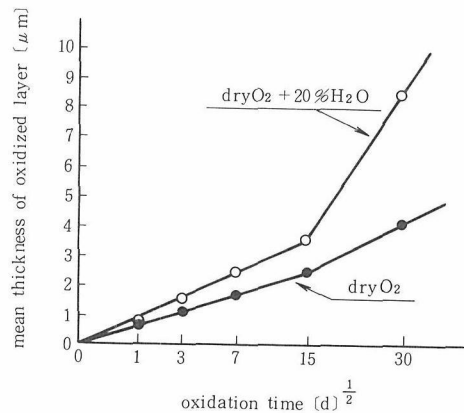


図9.5 NS SiCの酸化膜厚の変化(1200°C)

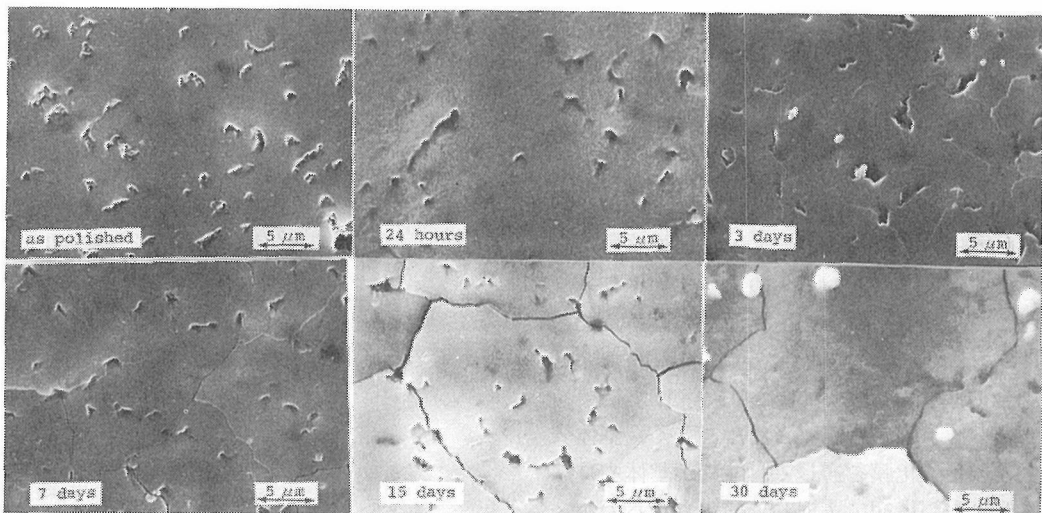


図9.6 1200°C乾燥酸素気流中で酸化したNS SiCの表面酸化膜のSEM観察

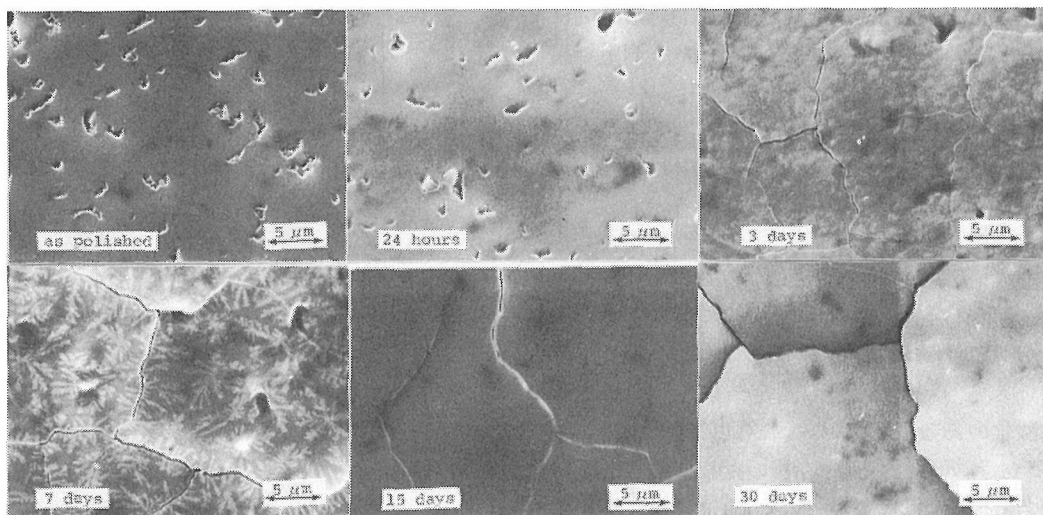


図9.7 1200°C, 乾燥酸素に20^{vol}%H₂O添加気流中で酸化したNS SiCの表面酸化膜のSEM観察。

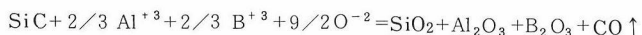
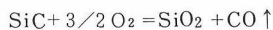
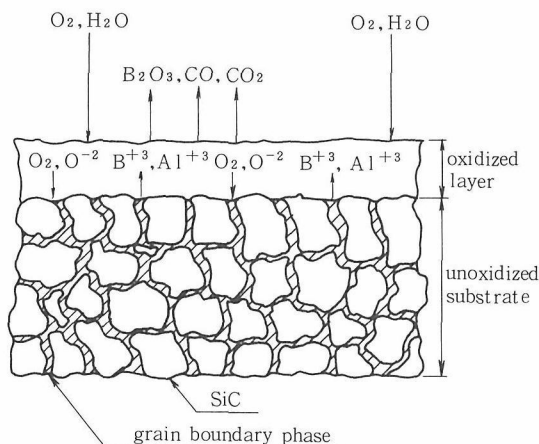


図9.8 NS SiCの酸化の場合の各種反応の模式図

Bを使用している結果, Bは酸化膜に集積した後, 一部は $\text{B}^{+3} + \text{O}^{-2} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ の反応によって系外に出る。またCもCOあるいは CO_2 の形で酸化され系外に出る。酸化膜と基体との境界面を観察するために, HF— H_2SO_4 混合溶液にて酸化膜表面を除去した場合の基体表面をSEMにて観察した結果を図9.9に示す。図から観察されるごとく, 基体表面に生成した酸化膜を通して, 酸素が基体中に拡散するが, 先づ最初に選択的に酸化されるのが, SiC粒界面層に存在するB—C系化合物であり, 特

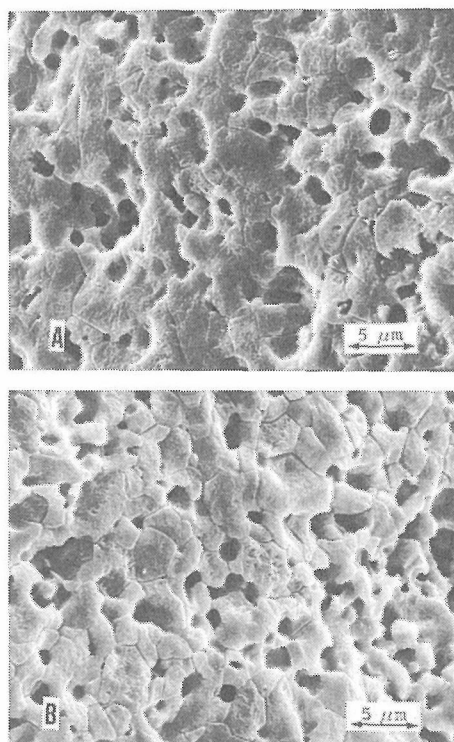


図9.9 酸化膜を除去した場合の基体表面SEM観察

A) 乾燥酸素で720時間酸化した場合の基体表面。

B) 乾燥酸素に20vol%H₂Oを添加し, 720時間酸化した場合の基体表面。

に20^{vol}%の水蒸気を含む雰囲気での酸化では、特にこの傾向が大きい。B、Cを焼結助剤とするSiC焼結体の酸化では、この粒界相の選択的酸化が問題となろう。

一方、B₂O₃に酸化反応が進行し、雰囲気ガス中に放出される。酸化膜中のB量が、酸化の進行に従って、SiC基体中のB量と同程度で飽和することは、常に粒界層に存在するB-C系化合物の定量比が

9.3 生成した酸化膜の性状

9.2で述べたごとく、酸化が進行するにつれてSiC基体中に含まれる不純物は酸化膜に集積する。これら不純物の内、特にBの挙動について、酸化膜に集積するBの定量分析を酸化時間と対比しつゝ行った。図9.10に、1200°Cで乾燥酸素及び乾燥酸素+20^{vol}%水蒸気混合雰囲気酸化した場合の酸化膜中に含まれるBの量的挙動を示した。酸化後24時間で酸化膜中に含まれるB量は最高値を示し、以後酸化が進行するに従って減小し、ある一定の領域で飽和する傾向を示している。これは図9.8に示した模式図において、基体中に含まれるBが酸化の進行によって酸化膜に集積する

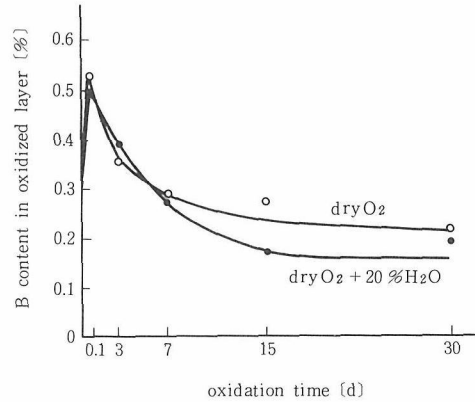


図9.10 酸化膜に集積したBの酸化時間と対比した量的挙動。

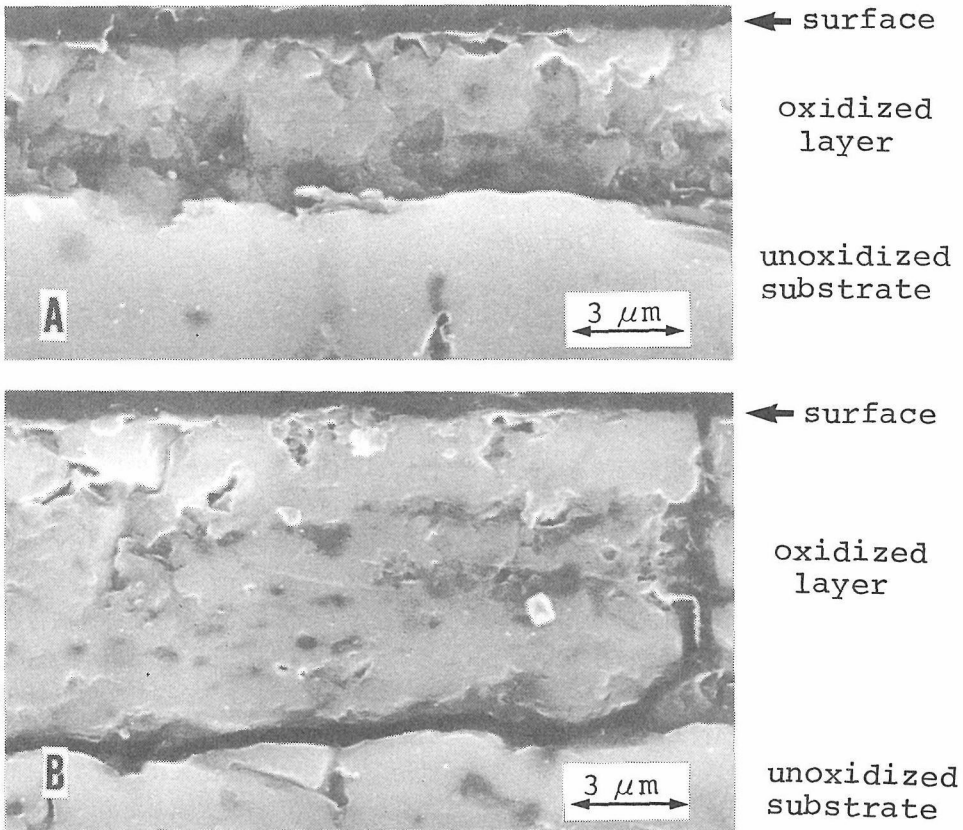


図9.11 NS SiCの1200°C、30日間酸化した時の酸化膜断面形状
 A：乾燥酸素による酸化膜断面形状
 B：乾燥酸素+20^{vol}%水蒸気添加時の酸化膜断面形状

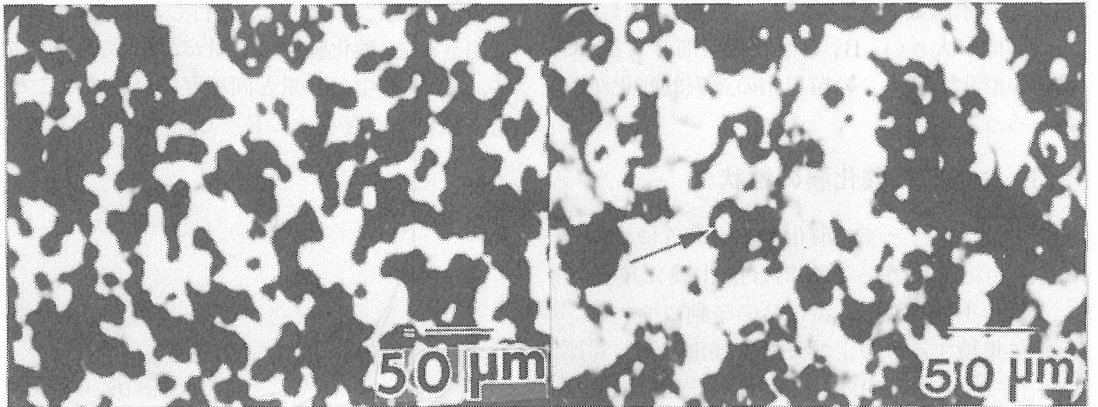


図9.12 超音波顕微鏡によるNS SiC酸化膜の観察

(A): 乾燥酸素, 1200°C, 720時間酸化

(B): 乾燥酸素+20%水蒸気雰囲気, 1200°C, 720時間酸化

変化することを示唆していると言えよう。このことは図9.9の酸化膜とSiC基体の境界面で観察された、SiC粒界層に存在するB-C系化合物が撰択的酸化されている実験事実と適合する。図9.11に、30日間(720時間)酸化した場合の酸化膜断面形状を示した。図9.5に示したごとく、酸化膜厚は30日酸化で、乾燥酸素雰囲気で約4μm、乾燥酸素+20%水蒸気添加雰囲気では約8~9μmを示す。図の中で酸化膜とSiC基板の境界面が剝離しているのは、生成した酸化膜は殆んどクリストバライトのみからなり、クリストバライトの $\alpha \rightarrow \beta$ 転粒が270°C近辺にあるために膨張収縮によって、酸化膜とSiC基板間の境界層に剪断応力が発生したために剝離現象を生じたものと考えられる。酸化重量増測定時に細心の注意を払わないと、酸化膜が容易に剝離する事実と適合する。

超音波顕微鏡による酸化膜の観察結果を図9.12に示す。乾燥酸素中の酸化膜(A)と20%水蒸気を含む酸素中の酸化膜(B)(いずれも1200°C, 720時間)を周波数200MHzの反射型超音波顕微鏡により観察した。(A),(B)両試料の膜厚は4~9μm、超音波顕微鏡の焦点深度が約10μmなので、超音波顕微鏡像には厚さ方向の全ての構造が投影される。(A),(B)両試料とも弾性的性質の不均値性が高く、コントラストの高い濃淡のパターンが見られる。特に(B)の場合のみ、図中に矢印で示したような、大きさ10~20μmの独立した粒子状のパターンが1mm²当り80~90個程度見られる。(A),(B)どちらの酸化膜も光学的には

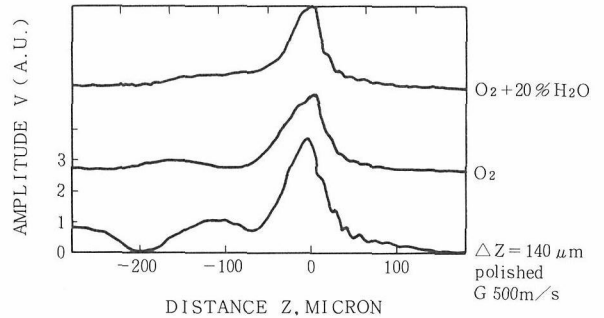


図9.13 NS SiC及び酸化膜のV(Z)曲線

半透明で両者の差は殆んど認められない。(B)のみに顕著に認められた独立した粒子状パターンの形成は、雰囲気中の水蒸気の影響により、酸化膜中に組成が結合状態の異なる粒子または、弾性的性質が周囲と異なる領域が出来たためと考えられる。図9.13に、NSSiC及び(A),(B)両酸化膜のV(Z)曲線を示す。酸化前のNSSiCの研磨面では、 $Z = -60\mu\text{m}$ と $-200\mu\text{m}$ 近傍に極小が認められ、 $\Delta Z = 140\mu\text{m}$ から表面弾性波音速を求めると $V \approx 6500\text{m/s}$ になり、この値はち密なSiCの音速として妥当な値である。試料(A),(B)ではV(Z)曲線の周期的変動がこの順で小さくなり、(B)では殆んど極小が検出出来ない。これは酸化膜中に含まれる多数の各種欠陥のため、表面弾性波が散乱され減衰したためと考えられる。 ΔZ の測定が不能のため音速値は求められなかった。(A)も同様で、極小の1つ1つが測定出来ないので、音速

測定は不能である。

以上、生成した酸化膜の性状について先づNSSiC基体中に含まれる不純物の挙動、特に焼結助剤として使用されたBについての酸化膜内での濃度～酸化時間について観察し、酸化膜と基体境界面における粒界層のB-C系化合物の選択的酸化との関連について述べた。また生成した酸化物が、殆んどクリストバライトのみからなる場合、クリストバライトの $\alpha=\beta$ 転移による膨脹、収縮による酸化膜と基体境界面に発生する剪断応力による剝離現象、超音波顕微鏡による観察結果から水蒸気雰囲気における酸化時に発生する酸化膜内の各種多様な欠陥について述べた。

9.4 酸化特性の問題

一般に酸化特性としては酸化重量増の測定で判定される場合が多い。然しながら酸化温度雰囲気（特に P_{O_2} ）によってはPassive oxidation（酸化重量増）にならずにActive oxidation（酸化重量減）になる場合があるので、酸化特性を評価する場合は酸化雰囲気、温度に充分注意する必要がある。またこの報告で述べたように、基体中の不純物、特に焼結助剤の元素にも注意する必要がある。酸化によって蒸気圧の低い酸化物は容易に系外に去ることによる酸化重量減、同時に酸化による酸化膜生成による酸化重量増がお互いにキャンセルされ、見掛けの酸化重量増による判定は特に短時間の場合、誤解の原因となる。これらのことから酸化特性の評価においては、酸化重量増のみでなく、酸化膜厚の測定、酸化生成物、酸化表面性状、酸化膜内に生成する気泡性状等を総合的に評価する必要がある。

9.5 まとめ

NSSiCについて、乾燥酸素及び20vol%水蒸気を含む酸素気流中で、1200°C、720時間酸化を行った。水蒸気を含む酸素気流中では酸化速度が増加

表9.1 N.SiCの発光分光分析結果

Si	VS
B, C	W
Fe, Cr, Al, Mo, V, Ti	VW
Zr, Ni, Ca	VVW
Mn, Cu	Trace

注) VS: Ver Strong, W: Weak, VW: Very Weak, VVW: Very Very Weak,

の傾向を示した。酸化膜は殆んどクリストバライトのみからなり、クリストバライトの270°C近辺に見られる、 $\alpha=\beta$ 転移によって酸化膜は容易に剝離する傾向を示した。酸化膜と基体表面との境界面観察から、酸化は粒界層に存在するB-C系化合物に対して撰択的酸化の傾向を示し、水蒸気存在下ではそれが更に増加することを示した。酸化膜中のBの量的変動から推定して、基体の粒界層に存在するB-C系化合物の化学定量比が変化し、これがまた撰択的酸化を促進するものと考えられる。

SiC焼結助剤として優れた特性をもつBは、長期間酸化において、特に水蒸気を含む場合には、酸化の機構から考察すると検討の余地があろう。

参考文献

- 1) 無機材質研究所報告書第32号 (1982).
- 2) S. C. Singhal, Ceramurgia International, Vol. 2, n, 3, (1976).
- 3) 原田力, 長谷川安利, 耐火物, (1987).
- 4) 佐多敏之, 藤井清澄, 窯協誌, 90 [3] (1982).
- 5) 長谷川安利, 広田和士, セラミックス, 18 [7] (1983).
- 6) 長谷川安利, 広田和士, 鈴木弘茂, 窯業協会, 57年会 (京都) (1982).
- 7) 長谷川安利, 金属, 6, 第40~46 (1986).
- 8) 長谷川安利, 広田和士, 山中一司, 津谷裕子, 窯業協会, 第4回高温構造材料基礎討論会 (1984).

10. SiC及びSi₃N₄焼結体の高温クリープ

10.1 はじめに

非酸化セラミックスの高温クリープ測定は材料の機械的特性を知るうえで重要であり、多くの研究がなされている¹⁾。本章は2つの特性の異なる材料の高温クリープ挙動を述べたものである。

クリープは応力に駆動された物質移動であるから、クリープ変形速度を支配する基本的パラメータは応力指数と拡散係数で、拡散クリープでは拡散径路として粒径や粒界の厚みが、転位クリープではバーガースベクトルが、液相が関与すれば粘性係数などがクリープを支配する因子となる。本章で扱うSiCとSi₃N₄焼結体では転位クリープは考察の対象から外した。

初めに拡散クリープであるが、2章で論じたようにそのクリープ(変形)速度は格子拡散と粒界拡散機構に対し各々、

$$\dot{e} = K_l (D_l / r^2) (\sigma^2 V / 2ERT) \quad (1)$$

$$\dot{e} = K_b (D_b \delta / r^3) (\sigma^2 V / 2ERT) \quad (2)$$

で表わせる。ここで \dot{e} ；クリープ速度、 $K_{l, b}$ ；定数、 $D_{l, b}$ ；格子および粒界拡散係数、 r ；粒径、 σ ；応力、 V ；モル容積、 E ；弾性率、 R ；気体定数、 δ ；粒界の中である。

拡散によるクリープ速度は応力の2乗に比例し、格子拡散なら粒径の2乗に、粒界拡散なら粒径の3乗に反比例する。拡散クリープとして従来からNabarro-Herringの格子拡散²⁾とCobleの粒界拡散機構³⁾が知られる。これらの応力指数は1で拡散クリープは粘性変形の延長としてとらえられている。式(1)(2)は拡散が応力によって与えられた歪エネルギーに駆動されるとして導き出され、粒内の応力勾配を仮定することはない。このようなクリープは転位が動きにくく、粒界の第2相による粒界すべりが起らない材料で主な変形機構となると予想される。

BとCを添加したSiC焼結体は高温で強度が低下することがなく、クリープする温度(1000~1800°C)で粒界に液相を生じることもない。また結合の共有性が高く、等方的変形に必要

な5つの独立したすべりが活動的になると考えられない⁴⁾。従って、SiC焼結体のクリープは拡散が支配すると思われる。10.1節ではBとCを助剤とするSiC焼結体の高温クリープ挙動について、式(1)(2)の拡散クリープ機構に基づいて検討する。

一方、酸化物を焼結助剤としたSi₃N₄焼結体のクリープは粒界に生じた液相が関与する。焼結助剤は液相を生成して粉末を焼結させるが、同時にこれは粒界の粘性流動によるすべり変形の原因となるからである。このような高温クリープに対しては粘弾性変形機構によって解釈するのが妥当であろう。すなわち、ニュートン(マックスウエル)の粘性流動とフォークト(ケルビン)の粘弾性モデルを考える。各々は

$$e = R_1 \tau t / \eta \quad (3)$$

$$e = (\tau / R_2) \{ 1 - \exp(-R_1 R_2 (t / \eta)) \} \quad (4)$$

で表せる⁵⁾。ここで、 e ；変形量、 $k_{1, 2}$ ；定数、 t ；時間、 τ ；せん断応力、 η ；粘性係数である。

R_1 は粒界相の厚みであり、 R_2 は系の弾性率に、 τ はクリープの応力に比例する。材料の変形は式(3)(4)の組み合わせで表わせるであろう。

10.3節では、MgOを焼結助剤として添加したSi₃N₄焼結体の高温クリープを式(3)(4)で解析する。

10.2 SiC焼結体の拡散クリープ⁶⁾

クリープ試験に用いたSiC焼結体は5章で述べた方法で作製した。BとCの添加量は各々0.2 wt%と2 wt%で、密度は3.11g/cm³、平均粒径は2.1 μmであった。クリープは圧縮応力で行なった。試料の大きさは約3.2×3.6×12mmで長手方向に荷重をかけた。測定は一定温度下で荷重を変える方法と一定応力下で温度を変化させる方法で行い、応力と温度は各々63~267MPaと1620°C~1760°Cの間で変化させた。雰囲気はArである。

図10.1は温度を一定として応力を順次上げ下げを繰り返してクリープ変形を測定した例である。荷重をかけた初期に非定常的な変形が現われ

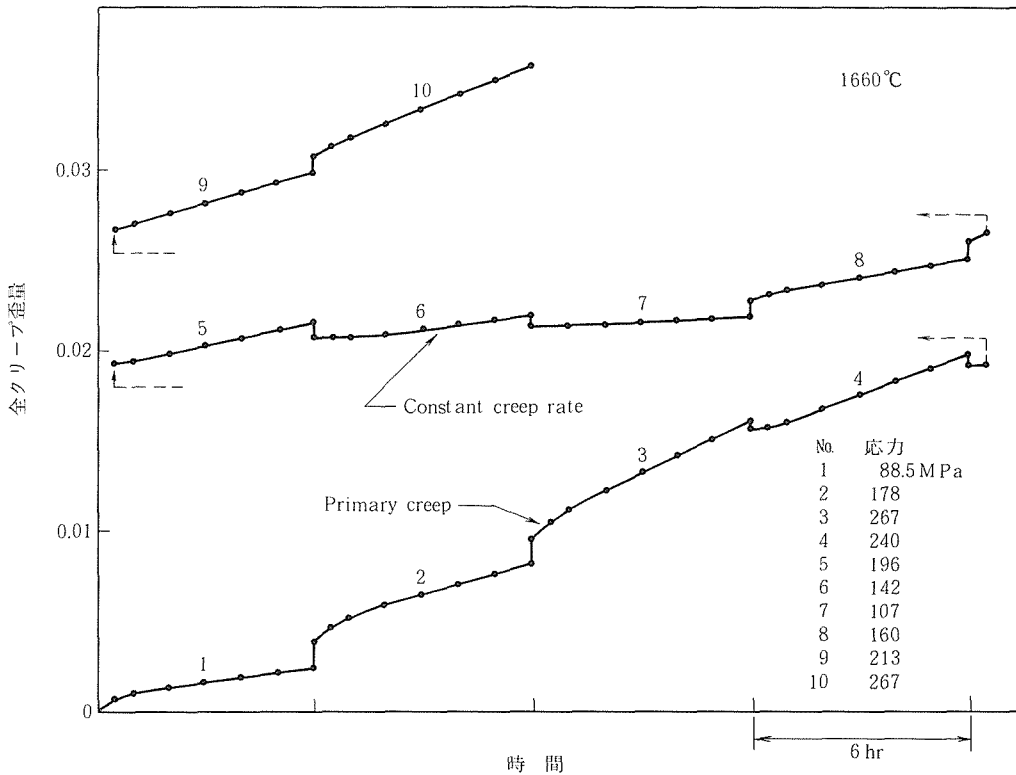


図10.1 SiC焼結体のクリープ曲線
測定は温度を一定とし、応力を88.5~267MPaまで変化させて行なった。

るが、その後はクリープ速度が一定となった。このようにSiC焼結体は定常的な変形を示し、クリープ速度を求めることができた。拡散クリープは組織の変化を伴わないから、定常クリープは拡散クリープの必須条件である。

図10.2は温度一定下、図3は応一定下でクリープ速度を測定した結果をまとめたものである。図10.2ではクリープ速度と応力を対数プロットしてあるから、各温度における速度の傾きは応力指数を与える。応力指数は試験の初期に傾き1.3となった(図中点線)。その後、応力の上げ下げの繰り返しに対して常に傾き1.8~2.0となり、式(1)、(2)から予想される値2に一致した。なお初期の傾き1.3は試料の熱処理に伴う試料の構造変化であることが分かりつつあり現在検討を続けている。図10.3は一定荷重下のクリープ速度で、系が十分に定常変形に達したのを確認して温度を変化させた。図はアレニウスプロットをしてあるが、応力指数は1.8~2.0となり図10.2の結果と同じであった。

図10.4, 10.5はクリープ試験前後の組織を示し

たものである。試験前後で組織の変化、すなわちポイド(気孔)の発生や粒の成長は認められなかった。応力指数2の変形機構に対しては粒界近傍の転位の動きによる粒界すべりが提案されている⁷⁾。しかしながら、図10.5に示すように粒界に転位が集積した形跡はなく、この機構は適当でないと思われた。

以上のようにSiC焼結体の高温クリープは拡散律速と考えるのが妥当で、その応力指数は2と測定され、式(1)、(2)で示した拡散クリープ機構が発現されることがわかった。そこで、図10.2 10.3の測定値を最小2乗法で式(1)、(2)に適合させると、

$$\dot{\epsilon} = 4.43 \times 10^{16} \exp(-95027/T) (\sigma^2/T) \quad (3)$$

$\dot{\epsilon}$; [1/hr], T; [K], σ ; [MPa] が得られた。(図10.6参照)。本実験では拡散径路(粒径指数)を定めることはできなかったが、 $E = 400 \text{ GPa}$, $r = 1.1 \mu\text{m}$, $V = 1.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$ とし、 $\delta = 0.5 \text{ nm}$ ⁸⁾と仮定すれば、拡散係数として、2000Kで格子拡散ならば $D_l = 1.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ある

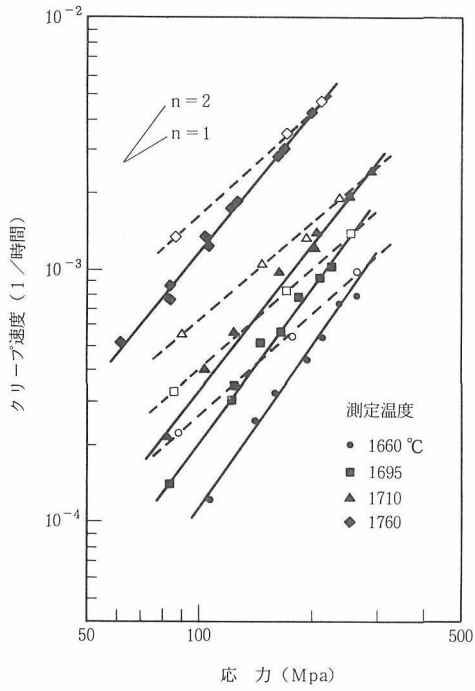


図10.2 温度を一定にして測定したクリープ速度と応力。実線の傾きは1.8~2.0で、クリープ速度の応力指数が2 (σ^2)であることを示している。

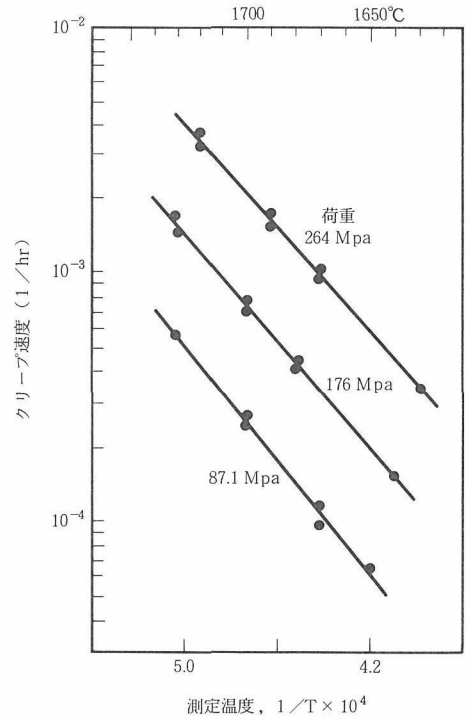


図10.3 応力を一定にして測定したクリープ速度の温度依存。

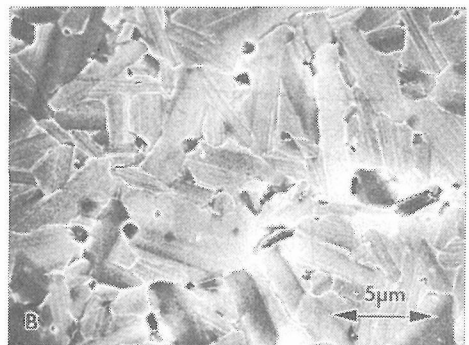
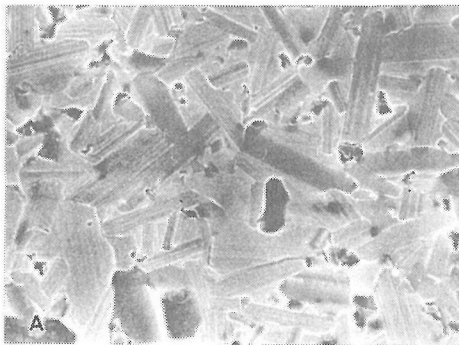


図10.4 クリープ前と後のSiC焼結体の組織 (SEM観察)。A；クリープ前，B；1760°Cで8.5%クリープした後。

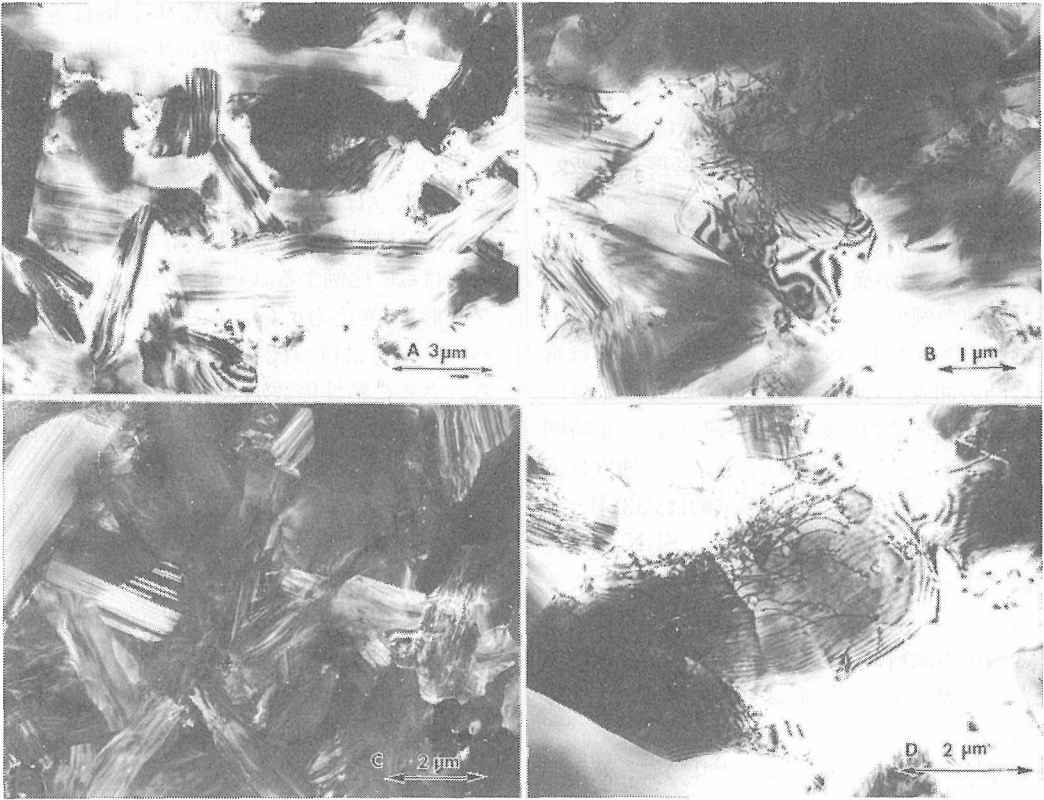


図10.5 SiC焼結体のクリープ前と後のSiC焼結体の焼織 (TEM観察)。
AB: クリープ前, C (暗視野) D: 1760°Cで8.5%クリープした後。

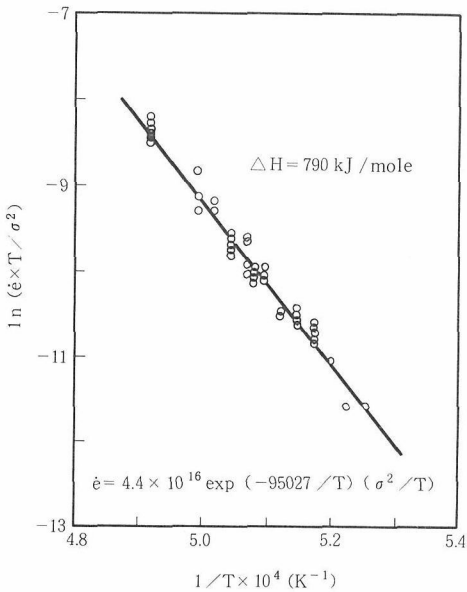


図10.6 $\dot{\epsilon}T/\sigma^2$ 対 $1/T$ プロット。
クリープ速度の測定値を式
(1), (2)に適合させると
 $\dot{\epsilon} = 4.4 \times 10^{16} \exp(-95027/T) (\sigma^2/T)$
が得られる。

いは粒界拡散ならば $D_b = 5.2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ とそれらの活性化エネルギー790kJ/moleが算出される。

SiC単結晶中のSiとCの拡散係数はHong et al.⁸⁾によって測定されている。それによるとCとSiの格子拡散係数の活性化エネルギーは各々720~840と700~910kJ/mole, Cの粒界拡散に対しては560kJ/moleであった。ここで得られた活性化エネルギーはCあるいはSiの格子拡散の値に一致する。また, Cより拡散が遅く, 変形を律速すると思われるSiの格子拡散係数の値は2000Kで $10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度である。粒界拡散係数の値はそれより $10^5 \sim 10^6$ 桁大きい。算出された D_i あるいは D_b の値を比較すると, 拡散が格子機構としてもその値はHong et al.⁸⁾のものよりかなり大きいものであった。この不一致に対しては, 拡散係数が不純物濃度に強く依存することや拡散径路(粒径)に積層欠陥や転位ネットワークなども考慮しなければならないであろう。拡散係数の値についてはさらに検討を必要とする。

10.3 Si₃N₄焼結体の高温クリープ⁹⁾

Si₃N₄焼結体は高純度 α -Si₃N₄粉末（平均粒径0.7 μ m, O1.3wt%含有）にMgO 5 wt%添加してホットプレスによって作製した。密度は3.22g/cm³, 平均粒径は1.3 μ mであった。クリープ測定は雰囲気をN₂とし, 5.2節の方法に準じた。

図10.7は応力が異なり, 温度が等しい場合のクリープ曲線の例である。各曲線は異なった新しい試料で測定されたものである。クリープ変形は常に上に凸の曲線となり, $\dot{\epsilon}$ は時間の経過に従がい小さくなり非定常的であった。しかし, 一定時間後の全変形量(歪)とその時のクリープ速度は応力の一次に比例した。この変形挙動は式(3)(4)と矛盾しない。10.1節に述べたように, Si₃N₄焼結体の高温クリープは粒界第2相の粘弾性変形によると考えられる。図10.8はクリープ前後の組織である。変形後の試料には気孔(ポイド)が多数観察された。粒界のすべり変形は気孔の形成によって調整される。

ここでF. F. Lange¹⁰⁾が議論したように, 液相が一定量Vで, 粘弾性の弾性成分が粒子の弾性的抵

抗ERと仮定すると, (3)(4)式のk₁, k₂は各々V/3とERとなる。両式の和で粒界のすべりが表せるとすれば,

$$e_b = f \cdot (\tau/ER) \{1 - \exp(ERV_t/3\eta)\} + (1-f) V\tau t/3.7 \quad (5)$$

となる⁹⁾。fは粘性((3)式)と粘弾性((4)式)の割合で, e_bは粒界のすべり変形量である。試料全体の変形はe_bに比例する。いづれにせよ, (5)式はクリープ変形量 ϵ を応力 σ ($\propto \tau$)で除した値 ϵ/σ はt/ η をパラメータに持つ関数で表わせることを意味する。さらに粘性係数 η は温度に対数的に減少するから, 時間と温度は等価で, 時間温度換算が可能である。

図10.9はクリープ変形のデータから ϵ/σ を計算し, 時間温度換算法⁹⁾によってまとめたものである。規準曲線を1400°C 100MPaとし, 他の温度のデータは水平移動して重ねた。移動量のアレニウスプロット(図10.10)から粘性係数の活性化エネルギー953kJ/moleが求められた。変形量が3~4%を越えると試料にきれつが入りクリープ変形が不安定となったがそれ以下では変形が一つの曲線で表せた。このように, Si₃N₄焼結の高温ク

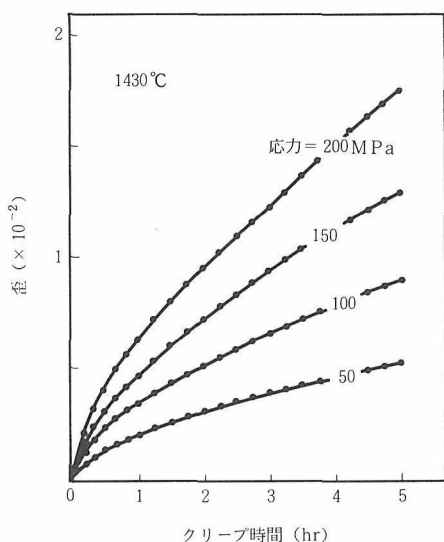


図10.7 Si₃N₄焼結体のクリープ歪曲線。
4つの試料を温度1430°C, 応力50~200MPaでクリープさせた時の歪曲線の例である。

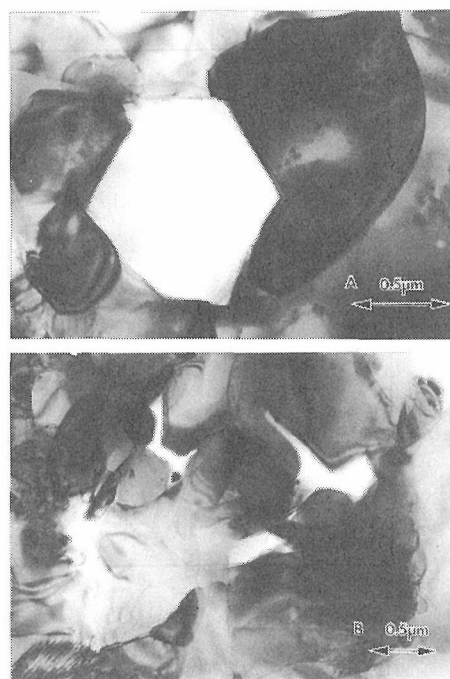


図10.8 Si₃N₄焼結体のクリープ前と後の組織 (TEM観察)。
A: クリープ前, B: クリープ後,

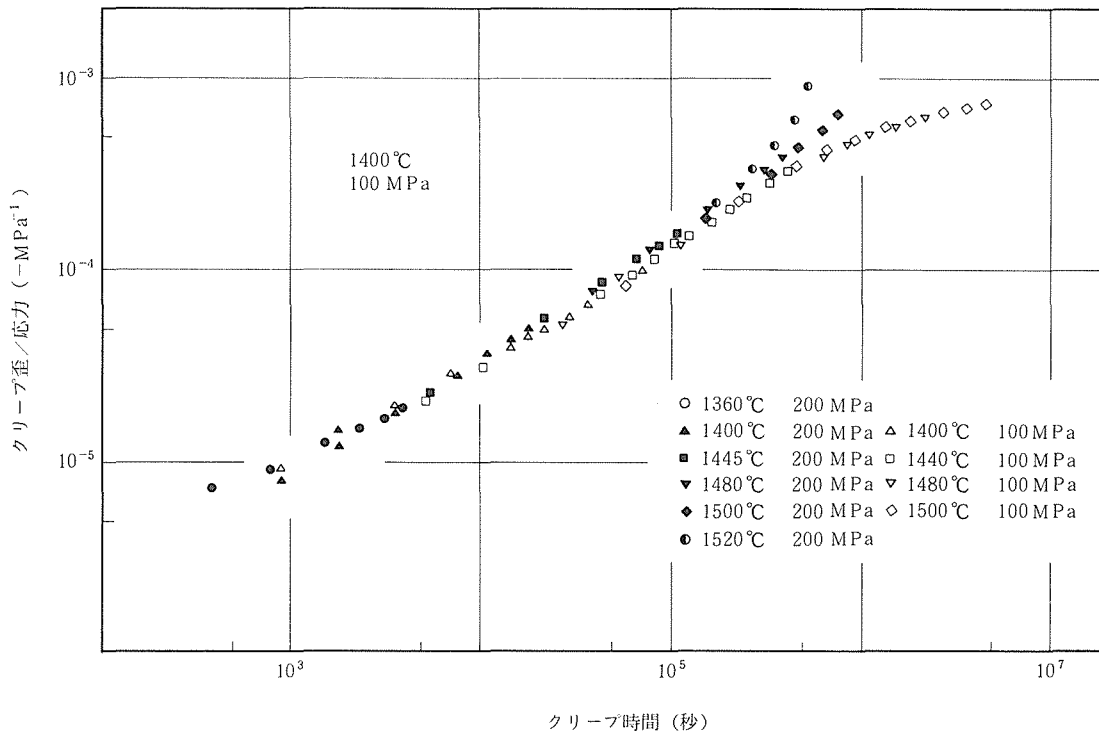


図10.9 温度時間換算法によるクリープ曲線の重ね合わせ。
1400°C 100MPaのクリープ曲線を規準曲線とし、他のデータは水平移動し規準曲線に重ねた。

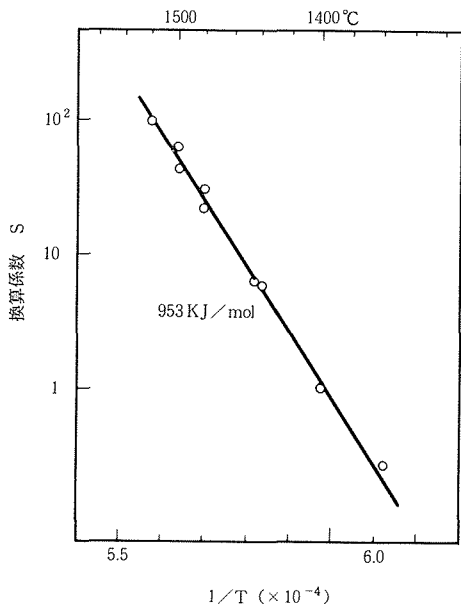


図10.10 温度時間換算法における移動量(換算係数)のアレニウスプロット。

クリープは粒界第2相の粘弾性挙動で解釈される。定常クリープは出現しないが、変形は応力の一次に比例する。

高温クリープの原因となった粒界相は添加物 MgOとSi₃N₄粉末に含まれるSiO₂と不純物 (Al; 0.1, Fe; 0.04, Ca; 0.04wt%) の作るガラス相と考えられ、その量は7 vol %程度である。MgO-SiO₂の共融点は1543°Cで、Mg-Si-Oのガラス生成域は1600~1700°Cでもごく狭い¹¹⁾。不純物の効果を考えても測定温度で粒界相の粘性は低くないと思われる。

求められた活性化エネルギー953kJ/moleは他の研究結果 (600~650kJ/mole)¹¹⁾に比較するとやや大きかった。ただしCaMgSiO₄を粒界相とするMgO多結晶体の高温クリープでは899~1003kJ/moleの活性化エネルギーが測られている¹²⁾。得られた値はMgO-SiO₂を主成分とするガラスの粘性の活性化エネルギーと考えてよいであろう。

高温クリープを支配する粒界は焼結体の特性に影響を与えることは容易に推察される。図10.11は試料の破壊靱性値を測定した結果である。測定は

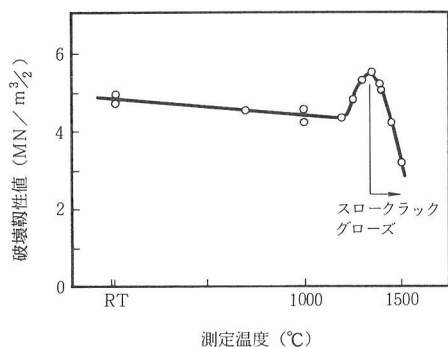


図10.11 Si₃N₄焼結体の破壊靱性値の温度変化。1350°C以上ではスロークラックグロースが認められた^(注1)。

スプーチン圧子によってクラックを入れた試料の曲げ試験によった。破壊靱性値は常温で約 5 MN/mm^{3/2} と測定され、1200°Cまで徐々に小さくなり、一度増加してから1350°C以上で急激に減少した。1200~1350°Cでの破壊靱性の増加は、粒界の適当な軟化によるエネルギーの吸収と解釈されている。1350°C以上で靱性が低下するのは粒界破壊を原因とするスロークラックグロースのためであった^(注1)。図10.12は1400°Cで破壊靱性値を測定した試料の破面である。破壊の源点（導入クラック）の周囲スロークラックグロースが観察され、強度を低下させている。その破面は完全な粒界破壊であり、粒界が軟化したためである。またスロークラックグロースが観察される温度と高温クリープが測定される温度は一致した。Si₃N₄焼結体の高温強度特性と高温クリープ変形は両方とも粒界のガラス相の性質に支配されている。

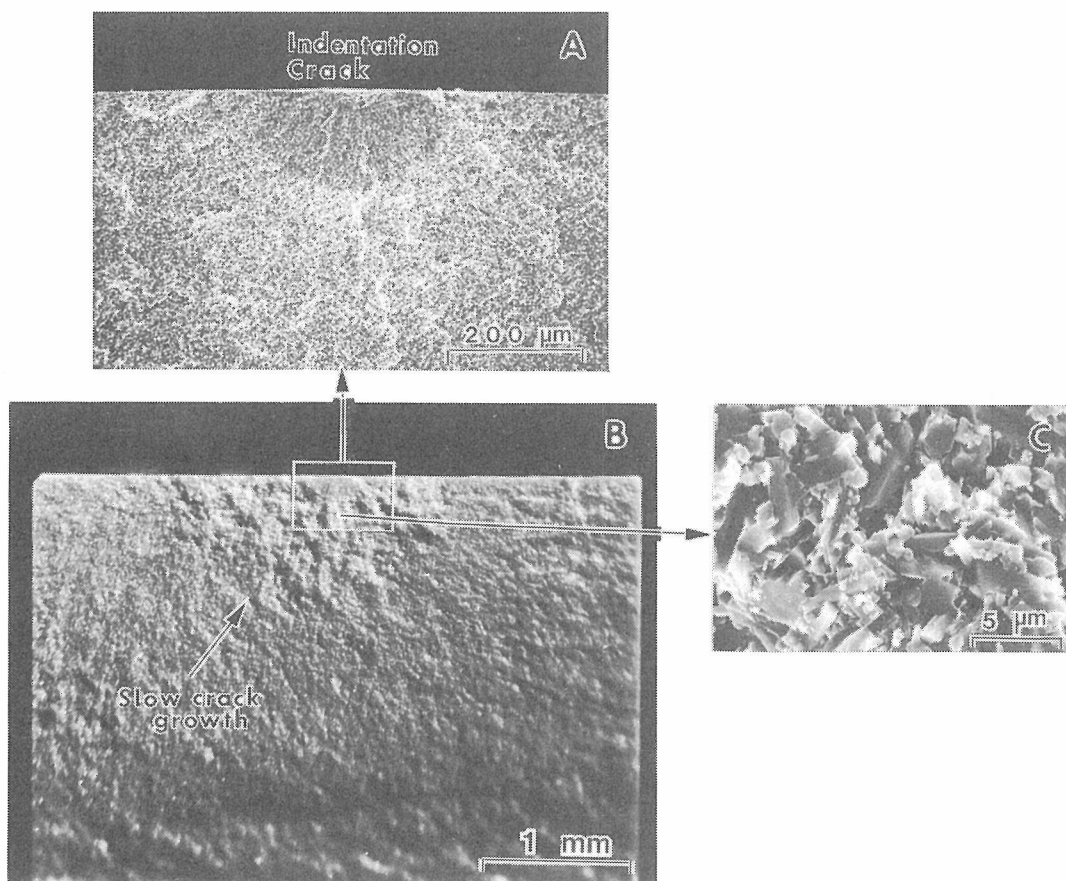


図10.12 1400°Cで破壊靱性値を測定した試料の破面観察。A；スプーチン圧子で導入したき裂。B；き裂の周囲に発生したスロークラックグロース，C；スロークラックグロースの粒界破壊。

10.4 ま と め

本章では非酸化セラミックスの高温クリープの典型的な例として、固相の拡散クリープと粒界相の粘弾性が原因するクリープを検討した。

拡散クリープではBとCを添加したSiC焼結体を選んで実験した。その結果、応力指数2が観測され、2章で述べた新しいクリープ理論が実証された。既往の研究を参照^{1,13)}するとSiC焼結体の応力指数は1~2の間に測定されることが多く、応力指数1は拡散クリープ^{2,3)}で、2は粒界すべり機構⁷⁾で解釈されていた。今回の結果は応力指数2が拡散クリープであると指摘したものである。セラミックスのクリープで応力指数が2となる例は数多く報告されている¹⁾。拡散クリープの観点からデータを見直す必要がある。

粒界第2相の関与するクリープではMgOを添加したSi₃N₄焼結体を選び、粘弾性でその高温クリープを解釈した。その特徴は、定常クリープが現れないことと変形曲線は応力の一次に比例することである。また変形が粒界の粘弾性に支配されるなら、温度時間換算法によってデータが整理されることも示した。クリープの測定データがばらついて系統性に欠けることはしばしば経験することである。その原因の一つは定常クリープが現わ

れ難くクリープ速度の測定誤差が大きくなるためであろう。温度時間換算法は非定常クリープの解析法として有効である。

参 考 文 献

- 1) W. R. Cannon and T. G. Langdon, J. Mat. Sci., , 1 (1983).
- 2) C. Herring, J. Appl. Phys., **21**, 437 (1950).
- 3) R. L. Coble, *ibid.*, **34**, 1679 (1963).
- 4) R. Steuens, J. Mat. Sci., **6**, 324 (1971).
- 5) 中川鶴太郎 "レオロジー" p.152 (岩波1967).
- 6) H. Tanaka and Y. Inomata Yogyo-Kyokai-Shi, **93**, 45 (1985).
- 7) T. G. Langdon. Phil. Mag. **22**, 689 (1970).
- 8) J. D. Hong, M. H. Hon and R. F. Davis, Ceram. Int. **5**, 155 (1979).
- 9) H. Tanaka and Y. Inomata, "Proc. Int. Symp. Ceramic Component for Engine", p.296 (KTK Scientific Publ. 1984).
- 10) F. F. Lange, D. R. Clarke and B. I. Davis, J. Mat. Sci., **15**, 611 (1980).
- 11) R. E. Loehman, J. Non-Cryst. Solid, **42**, 433 (1980).
- 12) W. E. Snowden and J. A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc. **61**, 231 (1978).
- 13) L. Hermansson, R. C. Bradt, "Science of Ceramics" Vol. **11**, p.447 (1981).

注1) スロークラックグロースが発生した場合、き裂の長さは不明確となる。破壊靱性値は見掛上の値である。

11. 残された問題と将来の展望

この研究を通じ、焼結の理論と実際、粒界構造・粒界組成とエネルギー、および焼結プロセスと焼結体の性質、の理解にかなりの進歩がもたらされた。個々の問題に関する発展的な研究は今後も続けられる必要があるが、このグループ研究がめざした“焼結と焼結体の強度発現の機構”に関する認識の向上は、基本的部分で、かなり満足な状況で達成された。

将来展望に、エンジニアリングセラミックスの利用の拡大を掲げた時、打開されねばならない次の大きな問題を挙げるとすれば、セラミックスの材料強度に関する知識の不足を第一に指摘できる。

セラミックスの力学的破壊を論ずる時重要なのは、亀裂進展による破壊(割れ破壊)と高温クリープである。この研究報告でも若干触れたが、完成されたようにみえた拡散クリープの理論体系にさえ、基本的部分で問題を生ずる状況である。とりわけ割れ破壊は、セラミックスの構造材料として

の利用の拡大の大きな阻害要因となっている。過去約15年間にわたる国際的な研究開発競争を通じ、エンジニアリングセラミックスの製造技術はかなり進歩し、高品質の材料が得られるに至ったにも拘らず実用化が円滑に進歩しない理由の一つがここにある。

もちろん、過去にこの問題にとり組んだ研究がない訳ではないが、多くは、金属材料に関する過去の知識ないし手法がセラミックスに適用できるか否かを検討したに止まっていて、流用の試みは成功していない。もとをたどれば、金属とセラミックスの凝集モードの相違に帰着するから、金属材料の過去の経緯から離れて、全く新たな発想で取り組まなければセラミックスの割れ破壊に、正しい理解は得られないだろう。独創性を問われる困難な課題だが、この問題の解決が、エンジニアリングセラミックスの高度利用の前提となっている。

12. 研 究 成 果

12.1 発 表 論 文

- 1) 井上善三郎 “A simplified method of generating layer sequences for SiC polytypes” J. Mat. Sci., **17**, 3189 (1982)
- 2) 井上善三郎, 猪股吉三, 田中広吉, 小松 啓 “A simplified method of generating layer sequences of SiC polytypes, Part2. Application to the determination of new polytypes 20H (a) and 20H (b)” J. Mat. Sci., **17**, 3197 (1982)
- 3) 山本昭二, 井上善三郎 “Application of Modulated structure Analysis to polytypes, (II) Determination of a 66R polytype” Acta Cryst., **B38** 1703 (1982)
- 4) 牧島亮男, 三友 護, 井伊伸夫, 堤 正幸 “Microhardness and transparency of an La-Si-O-N oxynitride glass” J. Am. Ceram. Soc., **66**, C-5 5 (1983)
- 5) 三友 護, 泉富士夫, 堀内繁夫, 松井良夫 “Phase relationships in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ” J. Mat. Sci., **17**, 2359 (1982)
- 6) 酒井利和 “Hot-pressed oxynitrides in the system $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ ” Sintering-Theory and Practice, 591 (1982) Elsevier Sci. pub.
- 7) 猪股吉三 “耐熱高強度セラミックスの粒界” 日本金属学会会報, **22**, 128 (1983)
- 8) 吉松英之, 三友 護, 三橋 久, 大森蕃三, 矢吹達美 “カオリナイトからのサイアロン粉末の合成” 窯業協会誌 **91**, 443 (1983)
- 9) 板東義雄 “Weak assymetry in beta silicon nitride as revealed by convergent beam electron diffraction” Acta Cryst. **B39** 185 (1983)
- 10) 板東義雄 “STEMによるサイアロンの粒界組成分析” セラミックス **17**, 625 (1983)
- 11) 板東義雄, 松井良夫 “セラミックスの電子エネルギー損失分光” 日本金属学会会報 **22** 608 (1983)
- 12) 板東義雄, 関川喜三 “電子顕微鏡による結晶構造解析” 日本結晶学会誌 **25**, 114 (1983)
- 13) 板東義雄, 松井良夫 “分析電子顕微鏡の現状と高性能化への展望—セラミックス研究の立場から” 応用物理 **53**, 199 (1984)
- 14) 長谷川安利, 広田和士 “シリコンセラミックスの耐酸化性” セラミックス **18** [7] 580 (1983)
- 15) 長谷川安利 “ニューセラミックスの研究開発の現状と将来” 工業材料 **31** [12] 10 (1983)
- 16) 猪股吉三 “薄膜に現われる張力と膜の拡散クリーブ” 表面科学 **4** [4] 223 (1983)
- 17) 猪股吉三 “ファインセラミックス—研究開発上の問題点” 化学と工業 **36** [5] 284 (1983)
- 18) 猪股吉三 “微粒子と溶解度および平衡蒸気圧” 表面科学, **6** [1] 60 (1985)
- 19) 井上善三郎 “In-situ Observation of Phase Transformation in 9R Polytype of SiC at 2000°C”, Acta Crystgr. A **40**, C-124 (1984)
- 20) 坂本統徳, 太田公広, 板東義雄 “Well Defined Superlattice Made by Phase-Locked Epitaxy Using RHEED Intensity Oscillations” Superlattice and Microstructures, **1** 347 (1985)
- 21) 友沢 稔, 板東義雄, 伊藤節郎 “Reply to Comments of Lown” J. Amer. Ceram. Soc., C254 (1984)
- 22) 三友 護, 塩貝達也, 吉松英之, 堤 正幸 “合成サイアロン粉末の焼結性” 窯業協会誌, **93** 69 (1985)
- 23) 広田和士, 長谷川安利, 鈴木弘茂 “Densification of Si_3N_4 by HIPing in N_2 Atmosphere” Proceedings of the First International Symposium on Ceramic Components for Engine, Edited by S. Somiya et al., KTK Scientific Pub., (1984) p. 434-441
- 24) 田中英彦, 猪股吉三 “ β -SiC粉末の常圧焼結” 窯業協会誌, **92** [8] 461 (1984)
- 25) 田中英彦, 猪股吉三, 原 和久, 長谷川晴久

- “Normal Sintering of Al-doped β -SiC” J. Mater. Sci. Letters, **4** 315 (1985)
- 26) 猪股吉三“ファインセラミックスにおける微細構造の制御”材料科学, **20** [5] 250 (1984)
- 27) 猪股吉三“拡散に律せられた物質移動の自由エネルギー理論”表面科学, **5** [3] 308 (1984)
- 28) 板東義雄, 伊藤節郎, 友沢稔 “Direct Observation of Crack Tip Geometry of SiO₂ Glass by High-Resolution Electron Microscopy” J. Am. Ceram. Soc., **67** [3] C-36 (1984)
- 29) 鈴木弘茂, 木島弉倫 “On Mechanical Strength of Sintered Silicon Carbide” Proceedings of the First International Symposium on Ceramic Components for Engine, Edited by S. Somiya et al., KTK Scientific Pub., (1984) p. 490-504
- 30) 田中英彦, 猪股吉三 “Primary Creep of Sintered Silicon Nitride” *ibid.*, p. 296-303
- 31) 田中英彦, 猪股吉三 “Diffusional Creep in Sintered Silicon Carbide” 窯業協会誌, **93** [1] **45** (1985)
- 32) 三友 護, 塩井達也, 吉松英之, 北見喜三 “アルコキンドからのサイアロン粉末の合成” 窯業協会誌, **93**, 364 (1985)
- 33) 三友 護, “窒化けい素” 化学総説No.48「超微粒子」日本化学会 (1985)
- 34) 酒井利和, 廣崎尚登 “Hot-pressing of SiC with additions of BaO and C” J. Am. Ceram. Soc., **68**, C-191 (1985)
- 35) 長谷川安利 “HIPの現状と問題点” 「高温セラミック材料」鈴木弘茂編, 日刊工業新聞社, p. 130 (1985)
- 36) 長谷川安利 “ファインセラミックスの研究開発の現状” ファインセラミックスNo.2 (1985)
- 37) 井上善三郎 “A new role for nitrogen in silicon nitride and related ceramics” J. Mat. Sci. Letters, **4**, 656 (1985)
- 38) 井上善三郎 “窒化物セラミックスの結晶化学” 「高温セラミック材料」鈴木弘茂編, 日刊工業新聞社P.32 (1985)
- 39) 三友 護, “サイアロンセラミックスの研究動向” セラミックデータブック85, 窯業協会, p.406 (1985)
- 40) 三友 護, 板東義雄 “構造用セラミックスのキャラクターゼーション” 機能材料, **5**, 52 (1985)
- 41) 三友 護 “サイアロンにおける材料開発” 日本金属学会会報, **24**, 790 (1985)
- 42) 三友 護, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田 昭, 高井政道, 内田範政, 品川技報, **29**, 1 (1985)
- 43) 板東義雄, 松井良夫, 上村揚一郎, 及川哲夫, 鈴木清二, 本田敏和, 原田嘉晏 “The usefulness of a 400kV high-resolution analytical electron microscope” Ultramicroscopy, **18**, 117 (1985)
- 44) 板東義雄, 松井良夫, 北見喜三, 猪股吉三, 及川啓夫, 鈴木清二, 本田敏和, 原田嘉晏 “Advantage of a 400kV high-resolution analytical electron microscope and applications” Inst. Phys. Conf. Ser., No.78 575 (1985)
- 45) 板東義雄 “電子顕微鏡による界面のキャラクターゼーション” 表面科学 **6** [4] 228 (1985)
- 46) 板東義雄 “セラミックスのキャラクターゼーション技術—透過型電子顕微鏡 (TEM)” セラミックス **20** [12] 1117 (1985)
- 47) 板東義雄 “セラミックスのキャラクターゼーション技術—分析電子顕微鏡 (AEM)” 同上, **21** [1] 54 (1986)
- 48) 板東義雄 “分析電子顕微鏡によるセラミックスの局所分析” ぶんせき, **3**, 173 (1985)
- 49) A. Hikata, C. Elbaum, Y. Inomata, G. Orange and Y. Takeda “Ultrasonic study of sintered SiC at low temperature” Mat. Res. Bull., **20**, 823 (1985)
- 50) 猪股吉三 “表面界面と焼結” 高温学会誌, **11** [6] 202 (1985)
- 51) 猪股吉三 “ファインセラミックスと微細構造” 「未来への工学(3)」—ファインセラミックス—日本工学会編, コロナ社 p.177 (1986)
- 52) 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田 昭, 高井政道, 内田範政, 三友 護 “ α -サイアロン質焼結体の特性” 窯業協会誌, **94** 183 (1986)
- 53) 三友 護 “高強度セラミックス” 現代化学 3月号 30 (1986)
- 54) H. Tanaka, P. Greil and G. petzow,

- “Sintering and Strength of silicon nitride-silicon carbide composite” *Int'l J. High Tech. Ceram.*, **1** 107 (1985)
- 55) 板東義雄, “セラミックスのキャラクタリゼーション技術: 分析電子顕微鏡” セラミックス, **21**, 54 (1986)
- 56) 板東義雄, “電子顕微鏡による界面のキャラクタリゼーション” 表面科学, **6**, 288 (1985)
- 57) 板東義雄, “分析電子顕微鏡によるセラミックスの局所分析” ぶんせき [3], 173 (1986)
- 58) 板東義雄, 北見喜三, 松井良夫, “高分解能分析電子顕微鏡とその応用” 電子顕微鏡, **21**, 30 (1986)
- 59) 板東義雄, 猪股吉三, 松井良夫, 北見喜三, “Anwendung des hohen slösenden analytischen electronenmikroskops JEM 4000-Ex” *Practische Metallographie*, **23**, 563 (1986)
- 60) 板東義雄, 松井良夫, 野上長俊, 鈴木清二, “Quantitative analysis of light elements with UTW—EDS and EELS under a 400kV high resolution analytical electron microscope” *Proc. XIth Int'l Cong. on Electron Microscopy* p. 917 (1986)
- 61) 板東義雄, 酒井利和, 北見喜三, “Compatibility of structure imaging and microanalysis by a 400kV high resolution analytical electron microscope 同上 p. 911 (1986)
- 62) 板東義雄, 高杉英利, 上田登志雄, 川辺光夫, “Initial stage of molecular beam epitaxial growth of GaAs on (100) Si” *Proc. 18th Int'l Conf. on Solid State Devices and Materials*, **C 1, 2** p.109 (1986)
- 63) 板東義雄, 及川哲夫, 細井 純, 小久保 端, “Advantage of a HVEM in Electron Energy Loss Spectroscopy” *Proc. Int'l Symp. on “In situ Experiments with HVEM”* p.409 (1986)
- 64) 板東義雄, 鈴木清二, 本田利和, “Advantages of a HVEM in Energy Dispersive X-ray Spectroscopy” 同上, p.405 (1986)
- 65) 板東義雄, “セラミックス焼結体のキャラクタリゼーション” *インスペク* [10]24(1987)
- 66) 板東義雄, 細井 純, 及川哲夫, “Study of Titanium Compounds by Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)” *J. Electron Microscopy*, **35**, 129 (1987)
- 67) 三友 護, “構造用非酸化物セラミックス” セラミックス, **21**, 739 (1986)
- 68) 三友 護, 服部善憲, “セラミック製ターボチャージャー” 同上, **21**, 904 (1986)
- 69) 三友 護, “新しいセラミックス, α サイアロンの開発” 有田国際ファインセラミックスシンポジウム講演録, p.37 (1986)
- 70) 三友 護, “窒化けい素の液相焼結” *耐火物* **38**, 57 (1986)
- 71) M.Mitomo and K.Mizuno, “Sintering behavior of Si_3N_4 in 10atm nitrogen” *Ceramic Materials and Components for Engines*, Edited by W.Bunk and H.Hausner, German Ceramic Society, p.263 (1986)
- 72) 三友 護, “ニューセラミックスの焼結と焼結炉” *工業加熱*, **24**, 3 (1987)
- 73) P.Greil G.Petzow, H.Tanaka, “Sintering and Hipping of Silicon Nitride—Silicon Carbide Composite Materials” *Ceramic International* **13** 19 (1987)
- 74) 市野瀬英喜, 猪股吉三, 石田洋一, “高分解能電子顕微鏡によるSiC結晶粒界の構造解析” *窯業協会誌*, **94**, 415 (1986)
- 75) K.Ishizawa, N.Ayuzawa, A.Shiranita, M. Takai, N.Uchida and M.Mitomo, “Some properties of α -sialon ceramics”, *Ceramic Materials and Components for Engines*, Edited by W.Bunk and H.Hausner, German Ceramic Society p.511 (1986)
- 76) H.Tanaka, P.Greil and G.Petzow, “Sintering and strength of Silicon Nitride—Silicon Carbide Composite” *Int'l J. High. Tech. Ceram.* **1**, 107 (1985)
- 77) Z.Inoue, “Application of high-temperature X-ray crystallography to ceramics”, *Proceedings of Japan Australia Joint Workshop on Microstructure in New Ceramics*, (1986) p17
- 78) 井上善三郎, “セラミックスにおける高温構造評価技術”, *Inspec*, **11**, 50 (1987)

- 79) S.Nakashima, Z. Inoue and Y.Nakakura, "Structural identification of SiC polytypes by Raman scattering:27R and 33R polytypes", J.Phys.Soc, Japan **56** [1] 359 (1987)
- 80) T.Sakai and N.Hirosaki, "Properties of hot-pressed barium-doped SiC" J. Mater. Sci. Letters, **5**, 43 (1986)
- 81) 猪股吉三, "微粒子と平衡蒸気圧および溶解度" 表面科学, **8**, 19 (1987)

12.2 試料提供

提供年月	提供者	提供先	試料名
57. 7	猪股吉三	東京工業大学	β -SiC単結晶
57. 7	田中英彦	東京工業大学	SiC焼結体
58. 5	猪股吉三	日本原子力研究所	SiC単結晶
58.11	猪股吉三	東北大学金属材料研究所	Si ₃ N ₄ , SiC単結晶
60. 2	猪股吉三	長岡科学技術大学	Si ₃ N ₄ , SiC単結晶
60. 9	田中英彦	西独カールスルーヘ大学	SiC焼結体
60.10	猪股吉三	東京工業大学	α -SiC単結晶
62. 1	田中英彦	米国ブラウン大学	SiC焼結体

12.3 特許出願

12.3.1 国内

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
57. 6.29	57-112426	透光性酸化アルミニウム焼結体の製造法	酒井利和
57. 7.15	57-123526	超高温可変雰囲気物質構造解析装置	井上善三郎
58. 9.21	58-66176	立方晶炭化けい素粉末の焼結法	田中英彦 猪股吉三 佃一志
59. 1.10	59-2317	サイアロン質粉末の製造法	三友護 塩貝達也
59. 1.24	59-10877	熱伝導性の優れた炭化けい素焼結体の製造法	酒井利和 田中英彦 廣崎尚登
59. 3.13	59-046766	高密度炭化けい素焼結体の製造法	酒井利和 廣崎尚登
59. 4.23	59-081454	β 形炭化けい素の製造方法	田中英彦 猪股吉三 倉地育夫
59. 5.11	59-095296	炭化けい素微粉末の製造法	三友護 塩貝達也
59. 8. 3	59-161254	易焼結性炭化けい素の製造法	田中英彦 猪股吉三 倉地育夫
60. 1.26	60-013139	窒化けい素微粉末の製造法	三友護

炭化けい素に関する研究

60. 1.28	60-014058	炭化けい素微粉末の製造法	田中英彦 猪股吉三 倉地育夫
60. 2. 5	60-020677	窒化けい素と炭化けい素の混合微粉末の製造法	三友護 吉岡勇治
60. 2. 9	60-023978	窒化アルミニウム微粉末の製造法	三友護 吉岡勇治
60. 4. 8	60-073777	金属炭化物粉末の製造法	三友護 福原幹夫
60. 4. 8	60-073778	金属窒化物又は金属炭窒化物粉末の製造方法	(東芝タン ガロイと共 同出願)
60. 9.24	60-210772	易焼結性 β -サイアロン質微粉末の製造方法	三友護
60. 9.24	60-210773	窒化アルミニウム, 炭化けい素複合微粉末の製造法	三友護
61. 1.17	61-007395	α -サイアロン質粉末およびその製造方法	三友護
61. 1.21	61-010778	高密度炭化けい素焼結体の製造法	酒井利和 相川利彦
61. 7.22	61-172156	窒素含有ガラス質粉末の製造法	三友護 ベノーラウバツハ
61. 8.21	61-196224	強靱性高密度の炭化けい素焼結体の製造法	田中英彦 猪股吉三 榎村昭男
62. 1.12	62-004636	酸窒化けい素質焼結体の製造方法	三友護 浅貝琢也

12.3.2 外 国

国名	出願日	出願番号	発明の名称	発明者
米国	58. 2.24	583236	Process for sintering cubic systm silicon carbide powder	田 中 英 彦 猪 股 吉 三 佃 一 志
米国	60.10.17	788577	Process for production of fine non-oxide powders from alkoxides	三 友 護 吉 岡 勇 治
PCT	60.12.20	00699	α -サイアロン含有セラミックス (新技術開発事業団及び品川白煉瓦と共 同出願)	三 友 護 石 沢 健 喜 鮎 沢 信 夫 白 仁 田 昭 高 井 政 道 内 田 範 政
PCT	60.12.20	00700	高硬度 α -サイアロン含有セラミックス (新技術開発事業団及び品川白煉瓦と共 同出願)	三 友 護 石 沢 健 喜 鮎 沢 信 夫 白 仁 田 昭 高 井 政 道 内 田 範 政
米国	61.10.21	921247	α -sialon powder and process for its production	三 友 護

12.4 受 賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
三 友 護	市 村 賞 貢 献 賞	窒素含有ガラスの製造法	58. 4. 5
三 友 護 酒 井 利 和	科 学 技 術 庁 長 官 賞 (注目発明)	透光性 β -サイアロン焼結体の製造法	59. 4.18
長 谷 川 安 利	メキシコ ハリスコ州 教育委員会 感 謝 状	ニューセラミックスセミナー及び講演に対して	58.11.18
田 中 英 彦	科学技術庁 業績表彰	炭化けい素の焼結に関する研究	59. 5.19
三 友 護	窯業協会 学 術 賞	窒化けい素セラミックスの焼結に関する研究	60. 5.22
板 東 義 雄 三 友 護 北 見 喜 三	窯業協会 優 秀 賞	第10回セラミックスに関する顕微鏡写真展の出品に対して	60. 5.23
長 谷 川 安 利	窯業協会 学 術 賞	耐熱構造材料用非酸化物セラミックスの酸化に関する研究	61. 5.12

発行日 昭和62年11月20日

無機材質研究所研究報告書第52号

炭化けい素に関する研究

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
