

用語解説(8)

『無機材料-ファインセラミックス』 つづき

サイアロン (Sialon)*1

サイアロンは Si-Al-O-N 系の化合物と固溶体の総称であり、その原子記号をそのまま名前にしたものである。現在では学術用語として認められている。

1971年に最初に見出だされたサイアロンは β 型窒化ケイ素 (Si_3N_4) の Si 位置に Al, N 位置に O が置換型固溶した β -サイアロンである。 β -サイアロンは一般式 $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ ($0 < x \leq 4.2$) で示される広い範囲の固溶体である。 β -サイアロンは (Si, Al) (O, N), 四面体で構成され、ユニットセル1個当たり2式量の元素が含まれている。固溶は常に金属-非金属比が3/4に維持されるように行われ、格子欠陥の生成は伴わない。 Si_3N_4 粉末と ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$) 等モル粉末または ($\text{SiO}_2 + 2\text{AlN}$) 粉末を上記固溶範囲内の所定の比に混合した粉末を窒素気流中で $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ に加熱すると、焼結と同時に固溶が進み、 β -サイアロン焼結体となる。 β -サイアロン焼結体は加えた Si, Al, O 成分がほとんど粒内に固溶し、窒化ケイ素焼結体のように多量の粒界相が残存しない。このため高温での強度、クリープ抵抗、耐酸化性や耐食性に優れた材料となる。すでに鉄系合金の切削工具として実用化されており、自動車エンジンの部品等の耐熱性構造材料への応用も検討されている。

最近になって Si_3N_4 -, AlN- 酸化物系の一定比の混合物を高温で加熱し、 α 型窒化ケイ素の固溶体である α -サイアロン焼結体が得られることが明らかとなった。 α -サイアロンの一般式は $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{1-x}(\text{O}, \text{N})_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}$ または La と Ce 以外のランタノイド金属, $0 < x \leq 2$) であり、ユニットセルは β -サイアロンの2倍となるため4式量の元素が含まれる。Al, O は β -サイアロンと同様置換型固溶するが、金属 (M) が α - Si_3N_4 構造の格子間に侵入型固溶した結果、その構造が安定化される。 α -サイアロン焼結体は高強度、高硬度であり、今後の発展が期待される材料である。

AlN 構造に周期的に Si と O が置換型固溶すると c 軸方向の周期の異なった多くのポリタイプが得られる。AlN 系ポリタイプは周期と共に化学組成も変化するのが特徴である。この系のサイアロンは結晶化学的興味から研究されており、まだ有用な材料は見出だされていない。

Si_3N_4 や AlN の焼結体では焼結助剤を含む相が粒界に残る。焼結体の高温特性は粒界相の耐熱性や耐酸化性に支配される。サイアロン焼結体は焼結後粒内に固溶する焼結助剤をうまく利用して得られるもので、それらの問題点を解決できると期待されている。現実には組成の不均一性や固溶が完結しない等の理由で少量の粒界相が残っている。このため粒界相の量、化学組成や分布状態を評価し、焼結体の物性と対応を明らかにすることが重要な課題となっている。(三友)

*1 K. H. Jack: J. Mater. Sci. 11, 1136 (1976).

ダイヤモンド薄膜 (Diamond Thin Film)*2

ダイヤモンド膜あるいは膜状ダイヤモンドとも呼ばれ、主として気相法によって合成されている。気相法によるダイヤモンド合成はメタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素ガスを炭素源とし、通常一気圧以下の圧力、温度 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の条件下で行われる。気相法の特徴の一つは種々の基板上にダイヤモンドを成長させることができることで、基板としてダイヤモンドは勿論、Si, Mo, Ta, W, Au, Cu などの単体、 SiO_2 , Al_2O_3 などの酸化物、c-BN, AlN などの窒化物基板について成長が確認されている。

基板ダイヤモンドの場合には常に膜状に析出が起り、合成条件によってエピタキシャル成長を示す場合と多結晶膜が成長する場合とがある。その他の基板の場合には、通常ダイヤモンドは孤立した粒子として析出し、その核発生密度は基板の種類、前処理などに依存する。基板表面を Al_2O_3 , SiC, c-BN, ダイヤモンドなどの研磨材粉末で摩擦するという操作によって核発生密度を高め、ダイヤモンドを膜状に析出させることができる。このような方法で膜状にするため、厚さ数 μm 以上の膜は容易に得られるが、数千 Å 以下の均質な膜を得ることは難しい。

このようにして得られる膜がダイヤモンド構造をもつことは反射電子回折、X線回折によって確認されている。この膜状ダイヤモンドは多結晶質であり、その比重、硬度、光吸収スペクトル、ラマンスペクトルはいずれも天然ダイヤモンドのものと本質的に変わらない。熱伝導率の高い点がダイヤモンドの特徴の一つであり、膜についても天然の I 型ダイヤモンド (窒素不純物濃度の高いもの) に近い値が報告されているが、最終的な結論を得るにはさらに検討の余地があると思われる。ダイヤモンド膜は電気的に絶縁体であるが、原料ガスにジボランを加えることによってホウ素をドーブした膜が得られ、これは p 型半導体としての特性を示す。

なお、似た用語としてダイヤモンド状炭素膜 (Diamond-Like Carbon Film) あるいは i-Carbon 膜があるが、ダイヤモンド薄膜とは区別される。(佐藤)

*2 佐藤洋一郎, 松本精一郎, 加茂睦和, 瀬高信雄: 表面科学, 5, 54 (1984).

加茂睦和, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄: 日本化学会誌, 1984 1643.

チタン酸アルカリ金属繊維 (Alkali Metal Titanate Fibers)*3

チタン酸カリウム繊維 (Potassium Titanate Fibers)*3

チタン酸アルカリ金属化合物の中には組成を一般式 $\text{M}_n\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ (M はアルカリ金属) で示す系列のものがあるが、n の値は M の種類により相違する。この系列の中で特に研究が進んでいるのは M が K であるチタン酸カリウムの場合の一般式は $\text{K}_n\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ であり、n は 1 ~ 8 まで報告があるが不確実な組成もある。以下 $\text{K}_n\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 系材料について述べる。

工業的に重要な材料は n が 6 の六チタン酸カリウム ($\text{K}_6\text{Ti}_6\text{O}_{18}$)、n が 4 の四チタン酸カリウム ($\text{K}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)、n が 2 の二チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$) である。 $\text{K}_6\text{Ti}_6\text{O}_{18}$ は単斜晶系に属し、 TiO_6 八面体の連鎖からなる特異なトンネル構造を示す。K はトンネル中に配位する。材料特性は 1370°C で調和熔融し、熱伝導率が極めて小さく、赤外線反射率が大きいことから耐熱・断熱性に優れている。製造法はフラックス法、メルト法、

TECHNICAL TERMS (8)

焼成法などにより繊維状につくられる。一般には10~1000 μm の繊維長である。用途は熱可塑性樹脂の補強材, 断熱塗料, 各種被覆材などの他, 繊維のモース硬度が干で比較的軟らかいことから摩擦材にも適しており, アスベスト代替繊維として利用されている。

$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ と $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{19}$ は単斜晶系に属し, 前者は TiO_2 八面体, 後者は TiO_2 三角両錐体の連鎖からなりいずれも特異な層状構造を示す。両材料も $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維と同様な方法で繊維状に製造することができる。層間に配位するKをHイオンで置換すると層状構造チタン酸繊維となり, 陽イオン交換材として優れており高レベル放射性廃液の処理材として用途開発が行われている。(藤木)

*3 藤木良規, 三橋武文: セラミックス, 19, 200 (1984).
藤木良規, 小松 優, 佐々木高義: アイオニクス, 10, 131 (1985).

DZ (Dispersed Zirconia 分散型ジルコニア)*4

ZDC (Zirconia Dispersed Ceramics ジルコニア分散セラミックス)

ZTC (Zirconia Toughened Ceramics ジルコニア強化セラミックス)

いずれも同じものであるが, ZTC が主として使われる。 ZrO_2 は単斜晶(m) $\xrightarrow{\sim 1100^\circ\text{C}}$ 正方晶(t) $\xrightarrow{2370^\circ\text{C}}$ 立方晶(c)間の可逆温度 $\xrightarrow{\sim 900^\circ\text{C}}$ $\xrightarrow{2680^\circ\text{C}}$ 相転位をもつ。(m) \rightleftharpoons (t) 転移が原子の拡散を伴わないで, 結晶格子のせん断ひずみによって進行する。低温型(m)は(t)に転移する際, 格子が4.6%収縮する。この相転位は可逆であり(t) \rightarrow (m)転位では逆に膨脹すると同時に複雑な双晶を形成する。このため, ZrO_2 粒子内部には双晶によるひずみエネルギーが蓄えられる。この転位は金属のマルテンサイト型相転位(Ms)と同じ転位機構をもつ。 ZrO_2 粒子径によって Ms 点は著しく変

化する。 ZrO_2 粒子がマトリックス中に分散している場合, Ms 点が室温以下になる場合がある。これは ZrO_2 粒子がマトリックス中で圧縮応力を受けているためである。 ZrO_2 単味でも3.7 GPaの圧力では, Ms が室温まで下る。以上のような ZrO_2 の転位を利用して, 近時ジルコニア分散型セラミックスが構造材料用セラミックスとして登場してきた。一般には Al_2O_3 - ZrO_2 型セラミックスが使われている。この場合, アルミナ・マトリックス中に分散している ZrO_2 相は(t)で, 外部から衝撃エネルギーを受けた場合(t) \rightarrow (m)マルテンサイト変態(①せん断プロセス, ②断熱的反應, ③非拡散プロセス, ④体積膨脹)の高速反応のため衝撃的外力に対応出来る。 ZrO_2 単味では不安定であり, 転移の防止のためにII~III価の金属からなる(c)系酸化物を一部固溶して使用する。安定化 ZrO_2 は単味の(c), 部分安定化 ZrO_2 は主として(t)からなる。2相系によるじん性向上の機構は次の2つに大別される。

- 1) Stress-Induced-Phase-Transformation (応力変態)
- 2) Inclusion-Induced-Micro-Fracture (微小クラック変態)

分散型 ZrO_2 の場合, 1)のSIPTに2)のIIMFが著しく寄与する。IIMFでは, 伝ばするき裂に隣接するプロセスゾーン内のマイクロ・クラックの密度, 2相の熱膨脹率の差による残留応力量, Secondary Phase Particleの体積分率によってじん性は左右される。一般に分散型ジルコニアは微小き裂を前提としているため, 強度の低下が弱点である。DZの表面仕上げ加工時は, 一般のセラミックスと異なり, 表面加工時の応力によって生じる(t) \rightarrow (m)の変態で, 表面層の欠陥が発生せず, かつ表面に変態に伴う圧縮応力が発生するために, 機械構造材料用として極めて有利である。(長谷川)

*4 Advanced Ceramics, Vol. 3, 12, Amer. Ceram. Soc. Inc.

原稿募集

本誌第7巻第6号で「有機薄膜」小特集を企画しており, 下記の要領で論文を募集いたします。

1. 分野
有機薄膜(超薄膜を含む)の作製法, 評価法, 各種物性, 応用等に関するオリジナル論文。
2. 原稿の体裁
本誌投稿規定に基づいて作成する。
3. 原稿締切
昭和61年9月末日
4. 発行
昭和61年12月(予定)
5. 応募される方は事務所まで, 原稿用紙および投稿票をご請求下さい。

日本表面科学会

〒113 東京都文京区本郷 2-40-13
本郷コーポレイション 402
Tel. 03-812-0266