

3.1 Chemical Composition	41
3.2 Sintering Process	41
Chapter 2. Phase Transformation of α -sialon	44
1. Introduction	44
2. Experimentals	45
3. Discussion	65
3.1 YAMss	65
3.2 Quantity of α -sialon and Its Lattice Constants	69
Chapter 3. Chemical Composition of α -sialon Sintered Compacts	71
1. Introduction	71
2. Experimentals	72
3. Discussion	89
Chapter 4. General Discussion	94
1. Change in Sintered Density	94
2. Densification and the Formation of α -sialon	95
3. Composition Change of α -sialon and Their Microstructure	97
4. Liquid Phase Composition in Sintered Compacts	99
Chapter 5. Summary	101
Acknowledgement	103
References	104

論文内容要旨

変成岩の形成や、セラミックスの焼結で、固相（+溶媒成分）状態から出発して、新しい熱圧力条件に適応して、別の種の鉱物の結晶が成長し微構造がつけられる際、その過程がどのように進行するのか、については、溶液、気相、融液相などの結晶成長に関する研究成果にくらべるとまだわかっていないことが多い。この過程の理解は、地質学的現象としての変成、変質、交代作用の理解につながるだけでなく、高性能のセラミックスの製造などの実用面でも重要である。本研究では、固相反応の起こりにくい材料である共有結合性の窒化けい素（ Si_3N_4 ）を選んで、溶解-析出による結晶成長と、微構造の形成過程を追跡した。窒化けい素は或る種の金属元素を固溶することが知られている。本研究では Y, Al の金属元素を固溶する α - Si_3N_4 固溶体 (α -Sialon) の生成と成長による微構造の形成過程を X 線回折法および分析電子顕微鏡法によって追跡した。この系は、天然でみられる珪酸塩鉱物における溶解-析出過程のモデル系としてみることもできる。本研究の目的は、相転移と成長過程を理解する点にあるので、反応速度の遅い常圧焼結法によって実験を行なった。本論文は、序論および 5 章よりなる。

序論では、この研究の背景として、岩石の変成作用と、ある種のセラミックスの焼結過程でおこる液相からの結晶作用の類似性について述べ、また窒化けい素 (α -, β - Si_3N_4) およびその固溶体 (α -, β -Sialon) について、従来の研究の結果をまとめた。これらの鉱物、特に固溶体 (Sialon) の存在は、比較的最近明らかにされたばかりで、その安定関係もまだ十分に確立していない。従来の報告では、イットリウム (Y) を固溶する α -Sialon は、その固溶量に、上限値と下限値があるとされてきた。固溶下限値よりも低い α -Sialon は存在しないので、その成分範囲では、下限値の α -Sialon と β - Si_3N_4 の二相が安定であると報告されている。この固溶限界の存在する理由が明確にされていないので、これを確認することも本研究のねらいの一つである。

α 構造をとる Si_3N_4 とその固溶体は、結晶形態が粒状を呈するのに対し、 β 構造をとる Si_3N_4 とその固溶体は、六方長柱状を示す。二種類の結晶形態のからみ合った微構造は、工業材料として応用面で重要であり、微構造の制御技術の開発がセラミックスの分野で、重要な課題となっていることも、この材料を選んだ理由の一つである。

第 1 章では、 α -Sialon の単一相の組成領域とされる固溶量 $x(0.5)$ 組成、すなわち Y_{0.9}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}Ni_{15.25} の組成をもつ圧粉体と、 α -, β -Sialon の二相共存領域とされる $x(0.2)$ 組成、すなわち Y_{0.2}Si_{11.1}Al_{0.9}O_{0.3}N_{15.7} に相当する組成の圧粉体を作成し、大気圧下、窒素気流中で種々の温度、時間条件で焼結実験を行なった結果をまとめている。焼結圧粉体の密度測定と、圧粉体破面の SEM 観察から密度増加と圧粉体を構成する粒子の溶融体から新しい結晶が成長し、密度増加と新しい結晶の成長が密接に関連していることが明らかとなった。

第 2 章では、これら圧粉体の加熱中に生成する結晶相の XRD の結果をまとめている。圧粉体の加熱により $x(0.2)$ $x(0.5)$ の 2 組成とも 1100 °C 附近から 1500 °C にかけて YAM 固溶体が生成し、 $x(0.2)$ 組成では 1450 °C から α -Sialon と β -Sialon が析出をはじめ、 $x(0.5)$ 組成では、

同じ温度条件で、 α -Sialon が析出をはじめ。 (図 1, 2)

$x(0.5)$ 組成の場合は、1550℃～1650℃の温度範囲でSNY相も随伴する。 $x(0.2)$ 組成で生成する α -Sialonの格子定数は、既知の値よりも小さい値を示し焼結温度の上昇と共に大きくなる。しかし既知の値にはいたらない(図3)。同時に生成する β -Sialonの格子定数は、ほぼ一定の値を示し、変動しない。 $x(0.5)$ 組成では、 α -Sialonの生成初期は、比較的大きい格子定数を示すものの、温度上昇と共にほぼ一定の値を示す。しかも $x(0.2)$ 、 $x(0.5)$ 組成とも α -Sialonの格子定数は、加熱温度に依存し、加熱温度が上昇するにつれて大きい値を示している。これらの格子定数の変化は、液相組成と温度に対応して Si_3N_4 の溶解度が変わり、これから析出する α -Sialonの組成が液相組成の変化と関係することを示唆している。これらX線回折による格子定数の変化は、この場合 α -Sialonの固容量の変化を示すもので、化学組成と対比する必要がある。

第3章では、これまでの α -、 β -Sialonの格子定数と、その組成を対比するために、TEMによる微構造観察と、組成分析の結果を記した。供試体として、 α -Sialon析出の最も活発な時期に相当する、1600℃加熱圧粉体と、析出終期に相当する1800℃加熱圧粉体を選んだ。TEM分析の結果、 $x(0.2)$ 組成の1600℃加熱圧粉体では、結晶相は、出発物質の α - Si_3N_4 と、目標とした固容量 x 値よりも低い固容量の α -Sialonと、組成のバラついた β -Sialonで構成され、液相は SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3 系相平衡図の境界線に沿った組成を示していることが明らかとなった。(図4)。ところが1800℃加熱圧粉体では結晶相は、固容量 $x(0.20\sim 0.25)$ に相当する α -Sialonと固容量 $z(0.3)$ に相当する β -Sialonから成っている。液相組成はDrew等の示した、 Y-Si-Al-O-N 系の1700℃における液相生成領域よりも Al 含有量が低く、 Si-Y 系に近い。この液相組成は、液相中の Al が β -Sialonの生成に消費されたことを示している。 $x(0.5)$ 組成では、1600℃加熱により、析出した α -Sialonは $x(0.4\sim 0.7)$ の広い分布を示し、液相は SiO_2 - Al_2O_3 系の境界線に沿った組成を示す。1800℃加熱により α -Sialon組成は $x(0.5)$ に集中し液相組成は、Drew等の液相組成範囲に入ることがわかった。(図5)

この液相組成は窒素に比べ酸素が多く、 Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 系相平衡図に示される共融組成域と一致する。

第4章では、第1章から第3章の実験の結果を考察した。 α -Sialon組成圧粉体の焼結は、1000℃附近で酸化物系の共融組成液相が生成し、この液相に Si_3N_4 、 AlN が溶解しYAMssが生成する。更に温度が上昇し、1450℃以上で Si_3N_4 の溶解と、 α -Sialonの析出が進行する。 Si_3N_4 の溶解量、 α -Sialonの生成量は、圧粉体密度と直線関係で示され、圧粉体の緻密化は、液相生成量の増大に伴う毛細管圧力の効果によるものと考えられる。生成する α -Sialon周辺の液相の影響を受け、液相組成の変化とともに組成が変わる。液相組成も α -Sialonの析出により組成が変化し、最終的にDrew等の示す液相組成となって、 α -Sialon結晶でつくられる三重点に残る。液相は圧粉体の緻密化の駆動力であると同時に、 α -Sialonの結晶成長のための物質移動経路であり、更に固溶体形成のための物質供給源としての役割りを果たしている。従来報告された α -Sialonの下部固溶限界の値は、本研究の結果から否定される。低固容量組成物の加熱

による β -Sialon は、実験上不可避の Al_2O_3 の存在によって生成したものであり、純粋な系での実験が可能であれば、 β -Sialon は生成せず α -Sialon 単一相となると考えられる。

第 5 章では、これらの結果と考察を要約した。

重要な点は、焼結作用における溶解-析出過程の詳細な解明と液相組成の析出相組成に対する影響に関する知見である。これらの知見は地質学的変質、変成、交代作用で起こる過程およびその生成物の組成の理解に間接的に貢献するとともに、今後の窒化物系セラミックスの材料開発の上では、直接的な貢献がなされたものといえよう。

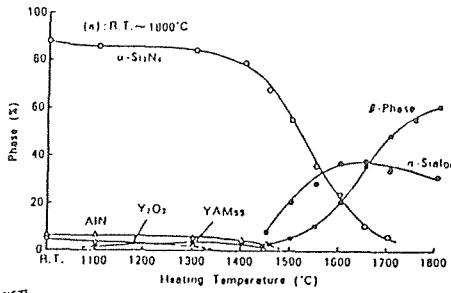


Fig 1. Phases found in the sintered compacts of the composition $x(0.2)$ heated at various temperatures for (a) 2h and (b) 5h.

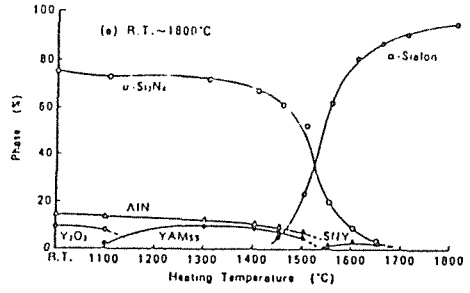


Fig 2. Phases found in the sintered compacts of the composition $x(0.5)$ heated at various temperatures for (a) 2h and (b) 5h.

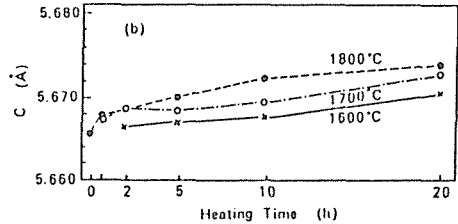
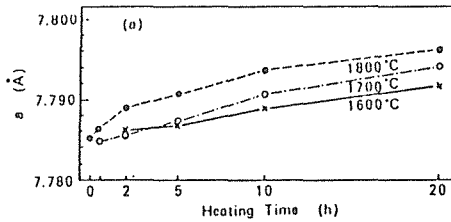


Fig 3. Lattice constants of (a) a-axis and (b) c-axis of α -silon in the sintered compacts of the composition $x(0.2)$ found by heating at various temperatures and times.

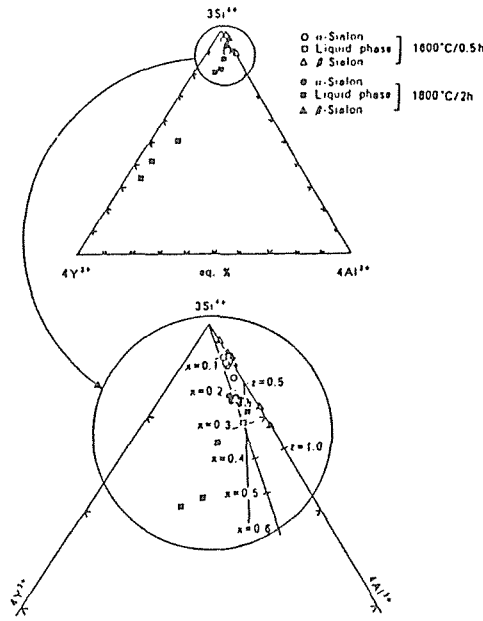


Fig 4. Plots of TEM analysis of the sintered compacts of the composition $x(0.2)$.

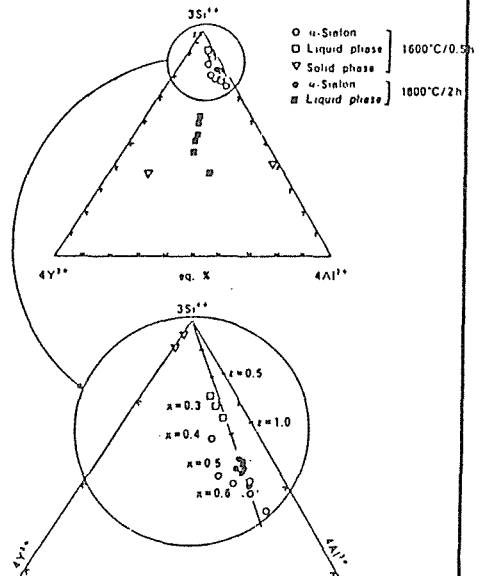


Fig 5. Plots of TEM analysis of the sintered compacts of the composition $x(0.5)$.

論文審査の結果の要旨

変成、変質、交代作用などの地質学的プロセスでは、もともと固相状態にあった岩石を構成する鉱物が、新しい条件にみあうためまったく新しい鉱物の組み合わせに変わっていく。

事情はセラミックスの場合でも同じで、この種の変化が固相状態のまま進行するのか、あるいは溶解・析出過程によるのか、まだわかっていないことが多い。この過程を通じて微構造が生まれ、それは生成物の強度に直接関係するから、過程の理解は、基礎・応用両面で重要である。

石澤健喜は、共有結合性の Si_3N_4 を材料として選び、種々の条件下で常圧焼結法によって Y, Al を固溶する α -Sialon 固溶体の圧粉体をつくり、この過程で生まれる生成物を詳細、定量的に調べることによって、焼結過程、微細構造形成過程を追跡し、それが基本的には溶解・析出によって進行することを明らかにした。

石澤健喜提出の論文は、序論および 1～5 章よりなり、序論では用いた系に関する従来の研究結果をレビューし、問題点を指摘している。第 1～3 章が石澤の行った研究結果を述べた章で第 4 章では得られた結果の解析を行ない、第 5 章はまとめの章である。

石澤は固溶量 $x=0.5$ 組成 (Y 0.5 Si 9.75 Al 2.25 O 0.75 N 15.25) と $x=0.2$ 組成 (Y 0.2, Si 11.1 Al 1.9 O 0.3 N 15.7) について大気圧下、窒素気流中で種々の温度・時間条件下で焼結実験を行ない、生成物の密度測定、破面の SEM 観察による焼結過程の解析 (1 章)、粉末 X 線回析法による中間相および生成物の相の同定と定量、 α -Sialon 格子定数の変化を調べ (2 章)、さらに透過型および分析電子顕微鏡法によって個々の生成結晶粒子および共存する液相の化学分析 (3 章) を行なった。この結果明らかになった主な点は、

- (1) 焼結作用は共融組成液相の生成、液相中への出発物質 (Si_3N_4 , AlN) の溶解、およびそこから YAMss など中間相をふくむ新しい相の析出によって進行し、粒状の α -Sialon と柱状の β -Sialon の形成で微構造が生まれる。
- (2) この過程で液相組成は変化し、これにともなって生成した α -Sialon の格子定数、組成も変化し、またその生成に伴なって液相組成も変わる。
- (3) 液相は圧粉体緻密化の駆動力であるとともに、物質移動経路および固溶体形成のための物質供給源の役割も果たしている。
- (4) 従来報告されてきた α -Sialon の下部固溶限界値の存在は本研究の結果否定された。これは純粋な系では α -Sialon 単一相の生成が可能であることを示唆している。

以上の結果は、 α -Sialon セラミックスの焼結が溶解、析出過程で進行し、液相・固相間の反応が生成物の組成に大きく影響を与えることを明確に示したもので、セラミックスの理解に重要な貢献をなしただけでなく、地質学的なプロセスの理解にとっても、有意義な貢献を行なったものと判断される。

よって審査員一同は、石澤健喜が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有していると判断し、石澤健喜提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認めた。