耐熱高強度セラミックスの粒界

猪 股 吉 三*

セラミックスは一般にイオン結合ないし共有結合によって形を維持している。金属的な特徴を有するものもあるが、耐熱高強度ということになると、共有結合性化合物が注目を集めることになる。窒化ケイ素(Si_3N_4)や炭化ケイ素(SiC)が活発に研究されているのもこのような背景による。Paulingによれば、 Si_3N_4 のイオン性は約30%、 SiC のそれは12%で、 SiC の共有結合性は大である。

Si_3N_4 や SiC の緻密質の焼結体は、適当な助剤を加えることによって得られるが、これらの物質の焼結や焼結体の機械的な性質を理解する上で、高純度な SiC 結晶の粒界に関する認識を深めることは有意義である。ここには、純度約99.999%程度の α - SiC 結晶が(0001)面で示すねじり粒界について、X線回折や顕微鏡を用いて最近得られた知見を紹介しよう。

α - SiC の(0001)面上の原子は6回対称を示し、SiないしC原子のいずれかで、どの原子もこの面に垂直な遊離結合手を1本有している。表1は、2773 K(2500°C)で行なった高純度単結晶の合成実験を通じて偶然得られた(0001)粒界を有する双結晶のねじり角 θ_0 と2つの結晶のc軸の傾き $c_1 \wedge c_2$ の実測値、および対応粒界理論から予測され、実験データを説明すると考えられるねじり

表1 (0001)面で接合した α - SiC 双結晶の例⁽¹⁾。

(0001)面のねじり角度		格子点の 一致度 (理論値)	c軸同志の 傾き角度 $c_1 \wedge c_2$
実測値, θ_0	理論値, θ_c		
21.47° ⁽²⁾	21.79°	0.1429	—
27.80° ⁽²⁾	27.80°	0.0769	—
10.90° ⁽²⁾	10.99°	0.0092	—
22.12° ⁽³⁾	21.79°	0.1429	6°
18.05° ⁽³⁾	17.90°	0.0323	3°
11.12° ⁽³⁾	10.99°	0.0092	0°
19.75° ⁽⁴⁾	19.65°	0.0097	0°
17.08° ⁽⁴⁾	16.43°	0.0204	7°
23.75° ⁽⁴⁾	23.72°	0.0026	0°

* 科学技術庁無機材質研究所第3研究グループ総合研究官

Grain Boundaries of High Performance Ceramics for Structural Uses; Yoshizo Inomata (National Institute for Research in Inorganic Materials, Sakura-mura, Ibaraki)

Keywords: grain boundary structure, grain boundary energy, highly pure silicon carbide, structural ceramics
1982年12月7日受理

角の理論値、 θ_c および格子点の一致度を示したものである。

一致度の低い粒界の形成が認められるが、これは共有結合性結晶の結合にあづかる電子の局在と関係している。金属の場合には、これが拡散しているから、極端に一致度の低い対応粒界を考えることにはあまり意味がないであろうが、 SiC のような結晶の場合、表1のデータは、Si-C四面体結合の結合角の理想角度からのずれと、結合エネルギーの関係を考察するのに参考になる。

CH_4 あるいは、 SiH_4 のハロゲン置換体の四面体結合角の理想値からのずれは、約5°を上限としている。 SiC の(0001)面上の遊離結合手の場合にも、Si-C結合の形成に同程度の歪が許容されるのであれば、簡単な計算で、表中2番目に一致度の低い約11°の接合は、 $\theta_c = 10.99^\circ$ の対応粒界(一致度=1/109)に相当することを結論できる。この状況下では、近似的に粒界上で丁度一致した原子間にもみ結合が形成されたことになると解釈できる。したがってこの粒界の強度は、近似的に正常な(0001)接合の1/109であるといえる⁽³⁾。

同様なことは、表中最下段の接合を除く、他の接合についてもいえるだろう。問題は $\theta_0 = 23.75^\circ$ の接合で、これが $\theta_c = 23.72^\circ$ の理論値に対応するのか否かである。この粒界の一致度は、0.0026(=1/379)でいかにも小さい。粗い計算を試みた結果は、この粒界が安定に存在し得るためには、Si-C結合が成立するための臨界的な歪角は2.8°-5.6°の間にある“ある値”以下でなければならないこと、およびこの粒界は、 $\theta_c = 23.72^\circ$ の対応粒界と考えてよいことを示していた⁽¹⁾。つまり、臨界的な歪角の上限は決められた訳である。 SiC の(0001)面上では、この値は5.6°を越えない。この値は、前記した CH_4 形化合物のデータから読みとれる値とよい一致を示している。 SiC の場合には、 $\Sigma 400$ 程度の粒界は、対応粒界として処理して支障がないのであろう⁽⁴⁾。

次に、角度歪が小さい時、結合エネルギーの損失がどうなるかである。図1は、過飽和度最大約5%の雰囲気下、2773 K(2500°C)で成長した高純度な α - SiC 単結晶の(0001)面に露出したらせん転位の中心に認められた中空の孔を示したものである。この転位のバーガース・ベ

図1 SiC 結晶の(0001)面に露出したらせん転位の中心に認められる中空状のパイプ⁽⁵⁾。

クトルは約 60 nm (600 Å) でかなり大きい。図1に示したのと同一条件で成長した数多くの結晶についてこのパイプの内周の長さ、らせん成長の階段の高さから求めた転位のバーガス・ベクトルの大きさとを成長条件(2773 K, 過飽和度 5%)と対応させれば、パイプの内表面上に位置する原子の円周方向の結合角度の歪と、結合エネルギーの損失とを対応させることができる。このようにして、粗い見積りであるが、角度歪が 1.3° 程度であれば、損失は0.2%程度と評価された⁽⁵⁾。歪がこの程度であれば、結合の強さは、正常な結晶内のそれとほとんど同じであると考えて支障はないようである。

以上述べた事実は、四面体結合角の歪による結合力の弱化は、特定の歪角($3^\circ \sim 4^\circ$ と考えている)の近傍で急激に起こることを示している。この種の材料の脆性と関係する事がらである。したがって、SiC 結晶の(0001)ねじり粒界のエネルギー(e_b)は、ねじり角への依存性が極めて大きく、粒界形成による表面エネルギーの緩和は、特定の角度のごく狭い領域でしか起らず、緩和量も一般に小さい。SiC の(0001)粒界の“平均的”粒界エネルギーは、 $(e_b)_{av}/e_s \geq 1.975 \sim 1.980$ であろうと考えられる⁽¹⁾。

SiC の(0001)表面上の Si ないし C 原子の遊離結合手は、残る3本の結合手を第2層の原子によって固定されているから、このような結果になるのかも知れない。(10 $\bar{1}0$)面で、異種の多形間に生ずる粒界では、2本の遊離結合手を有する原子が存在する場合がある⁽⁶⁾。このような原子は、先に述べた(0001)表面上のそれに比べ自由度が大きいはずで、結合の形成に関して異なった対応をするとも考えられ、今後の検討が必要とされる。

以上が、高純度 SiC の粒界について現在までに分かった事がらである。主として四面体結合角の歪と結合エネルギーの観点から検討した結果であるが、傾角粒界になると原子間の位置のずれと結合エネルギーとの関係も知る必要がある。電子顕微鏡等によるより詳細な検討が必要とされるが、Si-C の原子間距離が小さい 0.19 nm (1.90 Å) ためと軽元素からなるため難かしいようである。よく話題になる Si_3N_4 の場合にも粒界エネルギーは、SiC とはほぼ同じルールに支配されているものと考えられるが、この化合物の場合は、構造が若干複雑であることお

よびイオン性が SiC に比べて大きい点が、取り扱いを難しくする。

共有結合性の大きい化合物は、ここに述べたような事情で焼結しない。ちなみに高純度な SiC 微粉末の成形体を 2273 K (2000°C) 以上に加熱しても収縮はほとんど起らない。SiC 中の Si ないし C の自己拡散係数が小さいためでもあるが、焼結の進行には、粒界形成による表面エネルギーの緩和が大前提として必要だからである⁽⁷⁾。したがって Si_3N_4 や SiC を焼結により緻密化させ、強度を発現させるためには、粒界に介在して粒界エネルギーを引き下げような第3成分の添加、粒界相としての無定形相の形成が不可欠となる。

図2 Si_3N_4 , SiC 焼結体の曲げ強度の温度依存性。

図2に、現在までに報告された Si_3N_4 および SiC 系焼結体の曲げ強さの温度依存性を示す。1273 K (1000°C) 付近から強度低下をきたす焼結体には、いずれも酸化物が助剤として加えられている。このような焼結体の粒界には、酸素に富み、比較的イオン性の大きいガラスが介在していて、高温での強度低下の原因をつくっている。強度低下を示さない SiC 焼結体の場合には、粒界に炭素を主とし、ほう素を含んだ共有結合性の大きい粒界相が介在している。

耐熱高強度材料の性質の改善には、対象物質そのものの粒界の構造やエネルギーと共に、このような異相粒界でそれらを支配するルールを見出すことが極めて大切である。

文 献

- (1) Y. Uemura, Y. Inomata and Z. Inoue: J. Mat. Sci., **16**(1981), 2333.
- (2) S. Sueno, H. Takeda and R. Sadanaga: Mineral. J., **6**(1971), 172.
- (3) 猪股吉三, 上村揚一郎, 井上善三郎, 田中英彦: 窯業協会誌, **88**(1980), 628.
- (4) Z. Inoue, Y. Uemura and Y. Inomata: J. Mat. Sci., **16**(1981), 2297.
- (5) H. Tanaka, Y. Uemura and Y. Inomata: J. Crystal Growth, **53**(1981), 630.
- (6) 猪股吉三, 井上善三郎, 上村揚一郎: 窯業協会誌, **90**(1982), 86.
- (7) 猪股吉三: 窯業協会誌, **90**(1982), 527.