右京良雄



Yoshio Ukyo

1.はじめに

Si₃N₄焼結体は,高強度,耐熱性,耐熱衝撃性あ るいは,耐食性など多くの優れた特性を有してい るので,SiCとともにエンジン部品などの高温構 造用材料として注目されており,既に一部は実用 化されている¹⁾。しかし, Si₃N₄そのものは,共有 結合性が非常に強くかつ自己拡散係数が非常に小 さいため2), それ自身では殆ど焼結しない。そのた め,緻密なSi₃N₄焼結体を得るためには通常,Y₂O₃, Al₂O₃あるいはMgOなどを焼結助剤として用いる ^{3,4)}。これらの焼結助剤は,Si₃N₄粉末の表面に存 在しているSiO2と反応して液相を生成し,Si3N4の α β 変態および焼結を促進するものの, 焼結後は 粒界にガラス相として残存する。そのため,Si₃N₄ 焼結体の高温における特性, すなわち高温強度, クリープ特性,耐酸化性などは,Si₃N,結晶粒自体 の性質よりも,このガラス相の化学組成,量に大 きく依存する^{5,6}。このように焼結助剤は,緻密 なSi_aN₄焼結体を得るためには必要不可欠ではある が,反面高温特性を劣化させるという問題がある。 今日までのSi_aN₄材料の開発は,この粒界に存在す るガラス相をいかに耐熱性のあるものにするか, あるいはいかにして減少させるかに主眼が置かれ ていたと言っても過言ではない。Fig.1は,最近の Si_aN_aの強度の温度依存性の向上をSiCとともに示 したものであり"), 著しく強度が改善されている ことがわかる。

Si₃N₄の焼結助剤として,種々の酸化物が検討されている過程において,Si₃N₄にAlやOが固溶して 固溶体を作ることが,小山と上垣外⁸⁾およびJack とWilson⁹⁾によってほぼ同時期に発見された。こ れらは, β – Si₃N₄と同じ結晶構造を有しているた め, β' –サイアロンと呼ばれた。一方 α – Si₃N₄と同 じ結晶構造を有する固溶体も,Jackら¹⁰⁾により発 見され α' –サイアロンと呼ばれている。これらのサ イアロンは, α –, β –Si₃N₄にない優れた特性を有 しており,現在では切削工具などへの応用が活発 に行われている^{11,12}。

最近では,この2種類のサイアロンを複合した Si₃N₄焼結体がより優れた特性を示すことが明らか にされつつあり^{13,14)},幅広く研究が行われてい る。

本稿では,まずサイアロンについて簡単に述べ 続いてα'-およびβ'-サイアロンよりなる複合サイ アロンの製法およびその特性について,筆者らの 研究結果を基にして述べる。



Fig.1 Improvement of high temperature strength of Si_3N_4 and SiC ceramics in last 10 years.

キーワード 窒化ケイ素,サイアロン,強度,破壊靭性,状態図,固溶体,焼結

2.サイアロン

Si₃N₄にはともに六方晶系に属する α 型と β 型の 2種類の結晶形がある。結晶構造の基本単位は, N4個がSiに,Si3個がNに互Nに配位したものであ る。その基本単位が,Fig.2の(a)あるNは(b)のよう に結合し,ABAB...と重なると β – Si₃N₄,ABCD ABCD...と重なると α – Si₃N₄になる。従って, β – Si₃N₄および α – Si₃N₄の単位格子はSi₆N₈およびSi₁₂N₁₆ となる。 β – Si₃N₄は,約1400 以上で安定である が¹¹⁾, α – Si₃N₄は一般的には高温に加熱されると β – Si₃N₄に変態すると言われている¹¹⁾。一方それ に対する反論もあり^{15,16)},結論は得られていな い。

上述の β – Si₃N₄のSi位置にAlが,N位置にOが置換 型に固溶した固溶体は, β '-サイアロンと呼ばれ, 一般式Si_{6-z}Al₂N_{8-z}(0 < z 4.2)で表される。その 後の研究により,Alの他にGa¹⁷⁾,Be¹⁸⁾等も β – Si₃N₄のSi位置に置換型に固溶することが明らかに



Fig.2 Idealized Si – N layer of α and β – Si₃N₄ (α : ABCD, β : ABAB...) (P means the center of tunnel parallel to c axis of β – Si₃N₄).

されている。これらの元素が固溶すると同時に, 電気的中性条件を保つためにOがN位置に置換型 に固溶する。

一方, JackとWilson⁹⁾は, LiSi₂N₃とAl₂O₃とを 反応させることによって, $\alpha = Si_3N_4$ が生成し, こ れが高温まで安定化されかつその格子定数が増加 することを見いだした。当初彼らはこのα - Si₂N₄ を "Expanded α – Si₃N₄" と呼んだ。その後の彼ら の研究により¹⁰⁾, この "Expanded $\alpha = Si_3N_4$ "は, Si位置にAlが置換型に固溶し,さらに電気的中性 条件を保つためにLiが $\alpha - Si_3N_4$ の格子間位置に, OがN位置に置換型に固溶したものであることが 明らかにされた。そのようなことから, β' -サイア ロンに対してα'-サイアロンと呼ばれるようになっ た。Jack^{9,10)}らの研究により,Liの他にCa,Y, Mg等もα'-サイアロンを形成し,またAINとともに これらの元素が酸化物の形で添加された場合には, 上述したようにSi位置にAlが置換型に,Li,Ca, Y, Mg等が格子間位置に侵入型に固溶すると同時 に,OがN位置に置換型に固溶することも明らか にされた。この α' -サイアロンは,一般式 M_{r} (Si, Al)₁₂(O,N)₁₆(O<x 2)で示される。ここでM はLi, Ca, Mg等侵入型に固溶する元素を示す。

3.('+ ') 複合サイアロン

三友ら¹⁹⁾は,Si₃N₄,Y₂O₃とAINの混合粉末を 焼結することにより,Yを固溶したα'-サイアロン を得ている。この場合には,次式によってα'-サ イアロンが生成する。

(4 - 1.5x) Si₃N₄ + 0.5x (Y₂O₃ + 9AlN)

Y_x(Si_{12-4.5x}, Al_{4.5x})(O_{1.5x}, N_{16-1.5x})・・・・(1) すなわち, Y₂O₃とAINを用いた場合には, Y₂O₃ とAINがモル比で1:9の組成の時に α' -サイアロン が生成する。Fig.3は, 三友ら¹⁹⁾およびPetzowら²⁰⁾ によって決められたSi₃N₄ – Y₂O₃ – AIN系状態図^{注)} である。このFig.3において, α' -サイアロンの単 相領域は, Aで示される直線部分で非常に狭い。 また, Si₃N₄と α' -サイアロン単相領域の間は, β – Si₃N₄と α' -サイアロンの共存する領域である。

注) 正確には(平衡)状態図ではなく,ある特定の条件下 で決められた相関係であり,Behavior Diagramと呼ば れる場合もある⁵。

我々もSi₃N₄-Y₂O₃-AIN系について,ホットプレスにより焼結を行い詳細な検討を加えた²¹⁻²⁴)。 その結果三友ら¹⁹⁾の状態図において β -Si₃N₄と α' -サイアロンの共存する領域Bでは, β' -サイアロンな在'-サイアロンが共存することを明らかにした。これはSi₃N₄中に不純物として含まれている酸素(Si₃N₄粉末の表面にSiO₂として存在している)が,Si₃N₄およびAINの一部と次式のように反応し β' -サイアロンを生成するためではないかと推定した²²)。



Fig.3 Phase diagram of $Si_3N_4 - Y_2O_3 - AlN$ system (A : single Y - α' - sialon phase, B : β - Si_3N_4 or β' - sialon + Y - α' - sialon phases). (2 - 0.5z) Si₃N₄ + zAlN + 0.5zSiO₂

 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}\cdots (1)$

このようなことから,Si₃N₄,Y₂O₃とAINからなる 系を考える場合でも,Fig.2に示したSi₃N₄ - Y₂O₃ -AIN系よりも,Fig.4のようにHampshireら¹⁰⁾によ り示されているY - Si - Al - N - O系状態図を用い た方が妥当であると思われる。ここでは, α 'およ び β 'で示した部分がそれぞれ α 'および β '-サイアロ ン単相領域である。Fig.5は,Slasorら²⁵⁾によって 求められた,Fig.4に示された α -サイアロン生成領 域を含む状態図である。この図に見られるように, α '-サイアロン生成領域は狭くはあるが平面状に広



Fig.4 Phase diagram of the system Y - Si - Al - O - N. Formation of α' - and β' - sialon regions are shown in this figure.



Fig.5 Phase diagram of the system $Si_3N_4 - (YN : 3AIN) - (Al_2O_3 : AIN)$. This diagram is the plane containing α' - region shown in Fig.4.

がりを持っており,また β' -サイアロンと共存する 領域も存在する。Si₃N₄ - Y₂O₃ - AIN系における α' -サイアロン生成領域は,Fig.4のSi₃N₄ - YN・3AIN - 4/3 (Al₂O₃・AIN)を含む平面と,Si₃N₄ - Y₄O₆ (Y₂O₃) - Al₄N₄ (AIN)を含む平面の交差する部分に 相当するため,直線で示される非常に狭い領域と なる。Si₃N₄,Y₂O₃とAINの混合粉末を焼結した場 合に, β - Si₃N₄と α' -サイアロンではなく β' -サイア ロンと α' -サイアロンの共存領域が得られたこと は,組成が配合組成のFig.4のSi₃N₄ - Y₄O₆ (Y₂O₃) - Al₄N₄ (AIN)平面から,Si₃N₄ - YN・3AIN - 4/3 (Al₂O₃・AIN)平面へとずれていることを示して いる。

このことは, Si₃N₄に不純物として含まれている 酸素(SiO₂)が, Si₃N₄ – Y₂O₃ – AIN系の反応に影響 を与えていることを示しており,特にY₂O₃, AIN 量が少ない場合にその影響が顕著になることが明 らかにされてきている^{26,27)}。

 α' -サイアロンと β' -サイアロンからなるSi₃N₄焼 結体を著者らは複合サイアロンと呼んでいる²³⁾。 β – Si₃N₄ $\epsilon\alpha'$ –サイアロンあるいは β' –サイアロンと α' -サイアロンからなるSi₃N₄焼結体は, α' -サイア ロンの性質と β – Si₃N₄あるいは β – サイアロンの両 方の性質を有しており, α – サイアロンおよび β – $Si_{a}N_{a}$ あるいは β' -サイアロン単相では得られないす ぐれた特性を有することが明らかとなってきてい る。 α' -および β' -サイアロンからなる複合サイア ロンは, $Si_3N_4 - Y_2O_3 - AlN^{28}$ のみではなく, Si_3N_4 $-Y_2O_3 - AlN - SiO_2^{29}$, $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - AlN$ ^{30,31)}等他の組み合わせ³²⁾でも得ることができ る。すなわち最終元素の割合がFig.5のα'-, β'-サ イアロン共存領域にあれば良いことになる。Yを 固溶したα'-サイアロンは耐熱性が他の元素を固溶 したα'-サイアロンよりも高いため,本稿ではY *α′*-サイアロンについてのみ述べることにする。以 後Y-α'-サイアロンは単にα'-サイアロンとのみ記 すことにする。

4. 複合サイアロンの特性

4.1 Si₃N₄焼結体の高強度化

Si₃N₄系セラミックスが構造用材料として用いられるためには,機械的強度(特に高温強度)が高

く,破壊靭性値の大きいことが要求される。

Si₃N₄焼結体の高温強度を改善するためには,焼 結後結晶粒界に残存するガラス相を低減すること が極めて重要である。このためには,(1)高純度 の原料を用いる33),(2)焼結時の助剤量を少なく する³⁴⁾, (3) 粒界に残存するガラス相を結晶化す る³⁵⁾, (4) 焼結助剤をSi₂N₄の結晶内へ固溶させる 36),等の方法が考えられる。これらの中で,(1) の高純度原料の使用に関しては,現在ではイミド 熱分解法による高純度Si₃N₄原料³⁷⁾が比較的容易 に入手できることから殆ど解決されていると考え られる。(2)の助剤量の低減に関しては, Si₃N₄それ 自身は殆ど焼結しないため, HIP或いはHP等が必 要となる³⁴⁾。また,助剤量が少ない場合,Si₃N₄ の柱状晶の発達が殆どないため,高温強度が改善 されても破壊靭性値が低くなるという欠点を有す る³⁴⁾。(3)の粒界に存在するガラス相の結晶化に 関しては,焼結後,ある温度で熱処理を施してガ ラス相を耐熱性の高い結晶に結晶化してしまう方 法がある³⁸⁾。特に β' -サイアロンとガラス相から なるSi₃N₄焼結体を熱処理して,粒界にYAG(3Y₂O₃) ・5Al₂O₃)を析出させたSi₃N₄焼結体は1400 まで 強度低下がなくルーカスサイアロン^{11,39)}として 有名である。しかし,一般的には熱処理をして結 晶化すると破壊靭性値が低下するという傾向があ る³⁹⁾。(4) の焼結助剤のSi₃N₄粒内への固溶に関し ては, のえばSi₃N₄ – BeO – Be₃N₂³⁶⁾ あるいはSi₃N₄ - AlN - Al₂O₃⁴⁰)の混合粉末をβ'-サイアロンの組 成になるように配合して焼結すると,焼結後Al2O3, AIN等はSi₃N₄の粒内に固溶して β' -サイアロンとな るため,ガラス相が極めて少なく,高温でも強度 低下が殆どない焼結体が得られる。しかし、この 場合でも β' -サイアロンあるいは α' -サイアロン単 相では,破壊靭性値が極めて小さい。

従来から,破壊靭性を向上するためにSi₃N₄にSiC ウイスカー等を複合化することが試みられており ⁴¹⁾,ある程度の靭性の向上が得られている。そ こで, α' -および β' -サイアロン単相ではなくそれ らを複合化することによって,高温での強度低下 が少なく,かつ破壊靭性値の大きいSi₃N₄焼結体が 得られる可能性がある。Fig.6は,以上述べた, Si₃N₄焼結体の高温での高強度化の手法および特徴 を,高強度化(室温強度),高靭性化の原理,手法 とともに示したものである。この図では,現在注 目されているナノ複合材料についても示した。

4.2 複合サイアロンの機械的特性

複合サイアロンの発想は,前述したように焼結 時に用いた助剤成分を焼結後Si₃N₄粒内に取り込み, ガラス相を極力少なくすることによって高温強度 を改善するとともに,α'-およびβ-サイアロンを複 合化することによって破壊靭性の向上を意図した ものである。

複合サイアロンの強度は,α'-サイアロン量に 依存する。Fig.7は,Si₃N₄ - Y₂O₃ - AIN混合粉末を 1850 で1時間ホットプレスして得られた複合サ イアロンの室温強度のα'-サイアロン量依存性を示 したものである²³)。 α' -サイアロン量はY₂O₃とAIN 量を変化させることによって制御した²²)。この 図に見られるように, α' -サイアロンを約10%含む 複合サイアロンの強度が最も高く約1300MPaであ った。この値は, α' -あるいは β' -サイアロン単相 の場合^{35,42,43)}より極めて高く複合化の効果が 顕著に表れているものと考えられる。Fig.8は, α' -サイアロン量の異なる複合サイアロンの組織をSEM によって観察した結果である。またFig.9は室温強 度の最も高い複合サイアロンのTEM写真である。 これらの写真に見られるように, α' -サイアロンを 約10%含む室温強度の最も高い複合サイアロンは, 主として非常に微細な柱状の結晶粒(β' -サイアロ ン)からなっており,その隙間をさらに微細な粒



Fig.6 Principle and method for strengthening and toughening of Si₃N₄ ceramics.



Fig.7 Relation between $Y - \alpha'$ - sialon content and bending strength at room temperature.



 $\alpha' = 10\%$ K_{IC} \doteqdot 7.5MPam^{1/2} $\sigma(\text{RT}) \doteqdot$ 1300MPa



 $\chi' = 40\%$ K_{IC} \doteqdot 7.5MPam^{1/2} σ (RT) \doteqdot 1000MPa



 $\alpha' = 100\%$ K_{IC} \doteqdot 5.5MPam^{1/2} σ (RT) \doteqdot 750MPa

Fig.8 Microstructures of ($\alpha' + \beta'$) sialon composite observed by SEM.

ている。このように非常に微細な組織となってい ることが室温強度の大きな理由であると考えられ る。一方,このように組織が非常に微細であるに もかかわらず,SEPB法によって求められた破壊靭 性値は約6.0MPam^{1/2}と通常のSi₃N₄結晶体と同程度 に大きい。一般に破壊靭性値は結晶粒が微細にな るほど小さくなる⁴⁴⁾。にもかかわらず,得られ た複合サイアロンの破壊靭性値が高いのは, α' -サ イアロンと β' -サイアロンの複合化の効果が現れて いるものと考えられる。Fig.10は,Fig.6で示した 複合サイアロンを構成する α' -サイアロンと β' -サ イアロンの熱膨張係数の測定結果を示したもので ある²³)。この図では,横軸は(1)式で示されるY - α' -サイアロンの固溶量を表すxの値もあわせて 示した。この図に見られるように,室温強度の最

状の結晶粒(α'-サイアロン)が埋めた組織となっ



Fig.9 TEM photograph of ($\alpha' + \beta'$) sialon composite containing about 10% Y – α' – sialon.



Fig.10 Relation between solid solubility *x* and thermal expansion coefficient of α/β sialon composite.

も高い複合サイアロン(α'約10%,x=0.1に相当) では,α'-サイアロンとβ'-サイアロンの熱膨張係 数の差が最も大きい。この熱膨張係数の差から生 じる残留応力が複合サイアロンの強度或いは破壊 靭性値の向上に寄与していると推定される。

Fig.11は, Fig.7で示した複合サイアロンのうち, 室温強度の高い複合サイアロンの強度の温度依存 性を示したものである。高温強度はα'-サイアロン 量の増加とともに低下する傾向を示すが,これは α'-サイアロン量を増加させるために,Y₂O₃とAIN 量を増加したため,それらが一部粒界にガラス相 として残存したためと考えられる²²⁾。しかし, α'-サイアロン量が約10%の複合サイアロンは1400

でも約1000MPaと非常に高い強度を有すること が明らかになった。すなわち,助剤として用いた Y₂O₃とAINの大部分がサイアロンとしてSi₃N₄結晶 粒内へ取り込まれ,粒界には殆どガラス相が存在 しないことを示しており,高倍率のTEM観察によ ってもこのことが確認された(Fig.12)。

このように,複合サイアロンは,強度,破壊靭 性に優れた特性を有するが,さらに硬度が高いと いう特徴も有している。これは, α' -サイアロンの 硬度が α - Si₃N₄と同程度に高く, β - Si₃N₄あるいは β' -サイアロンより高いことによる^{45,46)}。また, 複合サイアロンにおいては, α' -サイアロン量が制



Fig.11 Relation between $Y - \alpha'$ - sialon content and bending strength.

御しやすいため, α'-サイアロン量を変化させるこ とによって硬度も変化させられるという特徴があ る。Fig.13はEkströmら⁴⁷⁾によって求められた, 複合サイアロンの硬度のα'-サイアロン量依存性を

示したものである。この図に見られるように,α'-サイアロン量が増加するとともに,硬度は増加し,約2000kg/mm²にまで増加する。Fig.14はこの複合 サイアロンの硬度の温度依存性を示したものであ る。α'-サイアロン量が増加するとともに,室温で の場合と同じく,高温でも硬度は増加する。1000



Fig.12 TEM photograph of grain boundary of ($\alpha' + \beta'$) sialon composite containing about 10% Y – α' - sialon.



Fig.13 Dependence of room temperature hardness of ($\alpha' + \beta'$) sialon composite on amount of α' – sialon.



Fig.14 Temperature dependence of hardness of ($\alpha' + \beta'$) sialon.

以上の高温になると, α'-サイアロンを約50%含 む複合サイアロンは,β'-サイアロンの約2倍の硬 度を有する。複合サイアロンでは高温での硬度低 下がβ'-サイアロンに比べて小さいのが特徴である。 このように,複合サイアロンは,靭性が高くかつ 硬度が大きいという特徴をも有するため,切削工 具,粉砕用メディア¹¹⁾等への応用が活発に行われ ている。

5. 複合サイアロンの高温での安定性

 α' -サイアロンは,結晶構造は α -Si₃N₄と同じで あり, α -Si₃N₄と似た性質を有していると考えら れる。前述したように, α -Si₃N₄は高温に加熱さ れると β -Si₃N₄に変態するため,高温では不安定 であると考えられている⁵。そのようなことから, α' -サイアロンの高温での安定性についても調査し ておく必要がある。Fig.4に示した, α' -サイアロン と β' -サイアロンからなる複合サイアロンの領域を 含む状態図も多くの場合,1~2時間程度の焼結の 結果やあるいは,より高温で焼結しその後熱処理 して得た結果であり,真の平衡状態であるかどう かについては,検討する余地がある。特に,今ま



Fig.15 Change of amount of α' – sialon in ($\alpha' + \beta'$) sialon containing various amount of α' – sialon during heat treatment at 1850 .

で述べた複合サイアロンでは,助剤成分を焼結後 Si₃N₄粒内へ取り込み,粒界のガラス相を低減する ことにより,高温特性を改善しているため,サイ アロンの高温での安定性は重要な問題である。

Fig.15は種々の割合のα'-サイアロンを含む複合 サイアロン(Y₂O₃とAINを助剤とし1850 で1時間 ホットプレスして得た)をその焼結温度である1850

で50時間加熱したとき, α'-サイアロン量がどの ように変化していくかを示したものである24)。 この図に見られるように,いずれの複合サイアロ ンでも,時間とともにα'-サイアロン量が減少した。 これは,高温に加熱されたことによって, α' -サイ アロンがβ'-サイアロンに変化したことを示してお り,従って, β' -サイアロンと共存する α' -サイア ロンは高温では不安定であると推定される。Fig. 16は, Fig.15のα'-サイアロンを約10%含む複合サ イアロンを各温度で50時間熱処理した時の,α'-サ イアロン量の温度依存性を示したものである。熱 処理温度が1550 以上になると, α'-サイアロンは β' –サイアロンへと変化する。すなわち,この温度 以上では α' -サイアロンは β' -サイアロンに比べて 熱的には不安定である。 α' –サイアロンが β' –サイ アロンに変態すると, α' -サイアロン中に固溶され ていたYやN等の助剤成分は,その一部が残存して



Fig.16 Relation between $Y - \alpha'$ – sialon content and annealing temperature.

いるα'-サイアロンへ再固溶されるが,大部分は粒 界にガラス相として残存するものと考えられ,そ のため1550 以上での熱処理によって上記複合サ イアロンの高温強度は著しく低下する²⁴⁾。従って, この複合サイアロンの耐熱温度は1550 以下であ ると推定される。

複合サイアロンの焼結においては,焼結の比較 的初期の段階において α' -サイアロンが,焼結の中 期以後に β' -サイアロンが生成し,YやAlなどの助 剤成分を固溶する^{14,30,51}。しかし,焼結時間が 長かったりあるいは焼結温度が高すぎたりする場 合には,生成した α' -サイアロンが β' -サイアロン に変態し,固溶したYやAlが再び粒界に放出され, 高温で熱処理した場合と同様に,粒界のガラス相 が増加し高温特性を低下させてしまう²³⁾。その ようなことから,複合サイアロンの焼結に関して はその条件を厳しく管理することが必要である。

6.今後の課題及び展望

以上述べてきたように,複合サイアロンは α' -サ イアロンと β' -サイアロンを複合化することによ り,両方の持つ特性より優れた特性を発現させる ことができる。サイアロンは本稿で述べたYやAl の他に種々の元素をSi₃N₄粒内に固溶させることに よっても生成し,固溶元素の種類や量を制御する ことによって,機械的性質,熱的性質,電気的性 質などを変化させることができ,今後数多くの特 徴あるセラミックスが得られる可能性を持っている⁴⁸)。しかし,これまでに明らかにされているサイアロンに関する基礎データは極めて限られているのが現状である。例えば,金属材料の開発においては状態図が極めて重要な役割を果たしてきており,膨大なデータが蓄積されている。これに対し,Si₃N₄あるいはサイアロンの関与する状態図は,そのごく一部が得られているに過ぎず⁴⁹⁾,さらに幅広い温度,組成範囲について検討する必要がある。焼結反応,熱力学的性質,拡散などに関するデータも現在では不十分である。また,サイアロンは組成がわずかでも異なると,性質が大きく変化するため,その構造解析をはじめ,より精密な分析も必要とされるであろう。

より広い視点に立てば,サイアロンは窒化物と 酸化物の固溶体の一つであり,今後さらに窒化物 と酸化物間の反応を研究していくことにより,新 しい化合物や固溶体が発見され⁴⁹⁾,今までに得 られていない特徴を有するセラミックスが得られ る可能性がある。今後一層この方面の研究が進む ことが期待される。

参考文献

- 1) 例えば、坂野久夫、浅野幸泰:自動車用セラミックス、 (1987)、180p.、山海堂
 米屋勝利:セラミックス、13 (1978)、309など
- Kijima, K. and Shirasaki, S. : J. Chem. Phys., 65 (1976), 2668
- 3) Lange, F. F. : Int. Met. Rev., No.1 (1980), 1
- 4) Lange, F. F. : Am. Ceram. Soc. Bull., 62 (1983), 1369
- 5) Jack, K. H. : J. Mater. Sci., 11 (1976), 1135
- 6) Jack, K. H. : Refract. Mater., 6 (1978), 241
- 7) 古賀一憲:金属,(1989),77
- Oyama, Y. and Kamigaito, O. : J. Appl. Phys., 10 (1971), 1637
- 9) Jack, K. H. and Wilson, W. I. : Nature, 238 (1972), 28
- Hampshire, S., Park, H. K., Thompson, D. P. and Jack, K. H. : Nature, 274 (1978), 880
- 11) Jack, K. H. : Sci. Ceram., 11 (1981), 125
- エンジニアリングセラミックス、日経メカニカル別冊、 (1987)
- Ukyo, Y. and Wada, S. : Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutu Ronbunshi, 97 (1989), 872
- 14) 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, No.29 (1985)
- 15) Priest, H. F., Burns, F. C., Priest, G. L. and Skaar, E. C. : J.

Am. Ceram. Soc., 56 (1973), 395

- 16) 三友護,堤正幸:無機材質研究所研究報告書13号, (1977),34
- 17) Oyama, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., 11 (1972), 1572
- 18) Huseby, I., Lukasu, H. L. and Petzow, G. : J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975), 377
- Mitomo, M., Izumi, F., Bando, Y. and Sekikawa, Y. : Proc. of. Int. Symp. Ceramics Components for Engine, (1983), 377
- 20) Huang, Z-K., Greil, P. and Petzow, G. : J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983), C96
- Ukyo, Y. and Wada, S. : Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutu Ronbunshi, 97 (1989), 872
- 22) Ukyo, Y. and Wada, S. : Euro-Ceramics, 1 (1989), 567
- Wada, S. and Ukyo, Y. : Proc. of the 34th Jpn. Congr. on Materials Research, (1991), 29
- 24) Ukyo, Y., Sugiyama, N. and Wada, S. : Proc. of the 1st Int. Symp. on the Science of Engineering Ceramics, (1991), 141
- 25) Slasor, S. and Thompson, D. P. : J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987), 315
- Sugiyama, N., Ukyo, Y. and Wada, S.: 日本セラミックス 協会年会予稿集, (1991), 393
- 27) Fukuhara, M. : J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988), C319
- 28) Grand, G., Demit, J., Ruste, J. and Torre, J. P. : J. Mater. Sci. Lett., 14 (1979), 1749
- 29) 上垣外修己, 正木英之, 神取利男: 特公昭56-6392
- Walls, P. A. and Thompson, D. P. : Br. Ceram. Soc. Proc., 37 (1986), 35
- 31) Boskovic, S. and Nickel, K. G. : Sci. Sintering, (1989), 621
- 32) 中安哲夫,山尾猛,神徳泰彦:日本セラミックス協会第 1回秋季シンポジウム講演予稿集,(1988),325
- 33) Richerson, D. W. : Am. Ceram. Soc. Bull., 52 (1973), 560
- 34) Homma, K., Okada, H., Fujikawa, T. and Tatsuno, T. : Yogyo-Kyokai-Shi, 95 (1987), 229
- 35) Tsuge, A., Nishida, K. and Komatsu, M. : J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975), 323
- 36) Palm, J. A. and Greskovich, C. : Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (1981), 725
- 37) 島村常夫,神徳泰彦:粉体と工業,21 (1989),36

- 38) Space, C. J., Jameel, N. S. and Thompson, D. P. : Proc. Int. Symp. Ceramic Components for Engine, (1984), 343
- 39) Lumby, R. J., Butler, E. and Lewis, M. H. : Progress in Nitrogen Ceramics, Ed. by Liley, F. L., (1983), 683, Nijhoff Publ., Boston
- 40) Mitomo, M., Kuramoto, N. and Inomata, Y. : J. Mater. Sci., 14 (1979), 2309
- 41) Kandori, T., Ukyo, Y. and Wada, S. : Proc. Int. Conf. on Whisker-and Fiber-Toughened Ceramics, (1988), 125, ASM Int.
- 42) 田中英彦, 三友護, 堤正幸: 窯業協会誌, 90 (1972), 406
- 43) Mitomo, M., Tanaka, H. and Muramatsu, K. : J. Mater. Sci. Lett., 15 (1980), 2661
- 44) Matsuhiro, K. and Takahashi, T. : Ceram. Eng. Sci. Proc., 10 (1989), 807
- 45) Greskovich, C. and Gazza, G. E. : J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985), 195
- 46) Greskovich, C. and Yeh, H. C. : J. Mater. Sci. Lett., 2 (1983), 657
- 47) Ekström, T. and Ingelström, N. : Proc. of Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing, (1987), 367
- 48) 三友護:日本金属学会報, 24 (1985), 790
- 49) 例えば, Thompson, D. P. : Proc. Br. Ceram. Soc., No.45 (1990), 1
- Thompson, D. P. : The Crystal Chemistry of Nitrogen Ceramics, Vol.49, (1989), 21, Material Science Forum
- Sun, W. Y., Walls, P. A. and Thompson, D. P. : Non-oxide Technical and Engineering Ceramics, Ed. by Hampshire, S., (1986), 105, Elsevier Applied Sci.

著者紹介



右京良雄 Yoshio Ukyo 生年:1953年。 所属:材料2部 構造材料グループ。 分野:高温構造用材料の開発。 学会等:日本セラミックス協会,日本金 属学会会員。 工学博士。