



Title	窒化シリコンを主体としたセラミックスの研究
Author(s)	小山, 陽一
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30844
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	小	山	陽	一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	2831	号	
学位授与の日付	昭和48年3月24日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	窒化シリコンを主体としたセラミックスの研究			
論文審査委員	(主査) 教授	藤田 英一		
	(副査) 教授	永宮 健夫	教授	成田信一郎
	教授	長谷田泰一郎	教授	久米 昭一

論文内容の要旨

加圧焼結した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスの構造および物理的、機械的性質についての研究である。加圧焼結条件は、温度 $1650^\circ\sim 1850^\circ\text{C}$ 、時間6~180分、圧力 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

固溶体 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{MgO})$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Li}_2\text{O})$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Na}_2\text{O})$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ ができることを見出した。 Al_2O_3 の固溶限は 1850°C で78mol %であり、 MgO の固溶限は 1800°C で30mol %である。 1800°C における $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 中への Al_2O_3 , Ga_2O_3 の固溶限および $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 中への AlN , Al_2O_3 の固溶限をも決定した。真比重および格子定数の測定から、これらの固溶体は主に置換型であると結論される。アルミニウム、マグネシウム、ガリウム、リシウム、ナトリウム原子の大部分は、シリコン原子と置換し、酸素原子の大部分は窒素原子と置換している。これらの固溶体では、シリコン、窒素両位置に空孔が存在する。また、これらの固溶体中で、酸素はガリウムまたはアルミニウムの最近接位置を占めている。固溶原子の一部分は窒化珪素の構造中に存在する大きな孔に侵入型固溶をしている。窒素位置の空孔は不安定であり、これが $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 中への窒化アルミニウムの固溶限を決定する主原因となっている。新しい化合物 $m\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{Si}_3\text{N}_4$, $m(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3)\cdot n\text{Si}_3\text{N}_4$, $m(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN})\cdot n\text{Si}_3\text{N}_4$ ($m \equiv 3$, $n \equiv 2$)を見出した。これらの化合物は、通常の弱還元性焼結雰囲気では準安定である。固溶体中の結合の性質は、アルミナ量が増加するにつれて共有結合からイオン結合へと変化する。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で相が現われるのは、結合におけるイオン性の増加すなわち静電的相互作用によって説明されう。

発見した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 焼結体の耐酸化性、耐摩耗性、熱膨張係数は実用されている $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ 系焼結体のそれらよりもずっと優れている。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ の電気伝導は主に電子伝導によるものであり、電子伝導度は、 Al_2O_3 , AlN の濃度に比例して増加する。この電子伝導度の増加は、

窒素位置の空孔によるものと考えられる。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Li}_2\text{O})$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Na}_2\text{O})$ の電気伝導はイオン伝導と電子伝導の両者よりなる。 Al_2O_3 または MgO を添加した窒化珪素の焼結は、固溶体に導入されたシリコン位置の空孔の拡散によっているものと考えてもよい。

論文の審査結果の要旨

窒素 Si_3N_4 を主体としたセラミックスは、新しい耐熱材料として、有望なものの一つであったが、その構造はよく知られず、その多くは実用に供しうるかどうか不明であった。本論文は加圧焼結した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Li}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Na}_2\text{O}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Al}_2\text{O}_3$ 系セラミックスのそれぞれに対して、その結晶構造、組織を明らかにし、同時にそれらの物理的・機械的性質を詳細に研究したものである。最も大きな発見は、これらの多くが強固な固溶体をつくることで、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{MgO})$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ などの固溶体が見出され、それらの固溶限が求められ、また、格子型、格子構造が決定された。殊に構造においては、置換型固溶、侵入型固溶の別が詳しく調べられ、それらにおける原子配位が、結合の共有性、イオン性の割合などから議論され、いくつかの妥当な結論が得られている。発見した $\text{Si}_3\text{N}_4\text{s.s.}(\text{AlN}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ 焼結体の耐酸化性、耐摩耗性、熱膨張係数は、実用されている $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$ 系セラミックスのそれらよりも遙かに優れており、この研究が新材料開発の上で大きな貢献をなしたことの直接的証明となっている。