

セラミックス超塑性プロジェクト

—流動するナノ世界、スーパーセラミックスへの挑戦—

日本側代表研究者 若井史博

1. 研究の基本構想と経緯

長い歴史を通じて、材料とそれから作られる道具は人間社会の発展に決定的な役割を果たしてきた。それは次の千年紀においても重要な要素であり続けるだろう。シリコン、炭素、窒素、ボロンをその構成要素とする共有結合性セラミックスは卓越した高温高強度材料である。例えば、窒化ケイ素は重要な構造材料であるとともに、繊維強化複合材料の母材としても応用される。炭化ケイ素は強化ファイバーの素材として、また、SiC/SiC 複合材料の形で高温高強度材料としての応用が期待されている。

窒化ケイ素(Si_3N_4)や炭化ケイ素(SiC)はそれぞれ $[\text{SiN}_4]$ あるいは $[\text{SiC}_4]$ 4面体が頂点を共有したネットワーク構造をもつセラミックスである。この強固な共有結合性の4面体ネットワークは結晶の配置をとるだけでなく、シリケートガラスのように、しばしば、アモルファス構造をとりうる。

セラミックスは通常、原料粒子に焼結助剤を添加して焼結することによって製造される。一方、原子の配置と組成を制御した高分子を熱分解して、共有結合性アモルファス材料に変換し、熱的に準安定状態であるアモルファスをさらに結晶化させることによって、ナノ結晶材料などのようなユニークな構造をもつ新しいタイプのセラミックスを合成するプレカーサープロセッシングが近年大きな発展を遂げつつある。従来、ファイバーやコーティング膜にとどまっていたが、マックス・プランク金属研究所は1992年にバルク体の製造とその物性を発表し、バルク体の高温での力学挙動が新しい研究対象となった。

シリケートガラスのようなアモルファス材料が高温で流動することは良く知られている。一方、多結晶セラミックスは脆性材料であり、ほとんど変形することなく破壊すると考えられてきた。しかし、1985年にジルコニアの超塑性が、また、1990年には窒化ケイ素の超塑性が Wakai により発見されたことによりこの古い概念が打ち破られた。超塑性とは多結晶固体材料が高温で巨大な伸びを示す現象であり、結晶粒がサブナノメートルに微細化したときに出現する。この現象はセラミックスの新しい成形加工技術、加圧焼結技術に応用することができる。これまで、セラミックス超塑性研究の多くはジルコニアなど、一部の酸化物に限られてきた。しかし、超塑性は、共有結合性材料を含む多くの微細粒セラミックスにおいても見出しうる性質であり、セラミックスの分野において、より普遍的な技術体系として拡大していくことが期待される。

1995年から5年間にわたって実施した科学技術振興事業団とドイツのマックス・プランク金属研究所との間の国際共同研究「セラミックス超塑性」プロジェクトの目的は、原子レベルのプロセスから合成される新しいタイプの共有結合性材料を開発し、それらが示す新規な高温力学物性、すなわち、ナノ結晶材料では超塑性、アモルファス材料では粘性流動、あるいは、その優れた耐熱性を探求することにあった。これは単純なひとつの問いかけから生まれてきた。「結晶粒がどんどん小さくなったとき、多結晶はどのような振る舞いをするのだろうか？それは究極的にはアモルファス固体の性質に近づいていくのだろうか？」

本国際共同研究プロジェクトを発足させる際に、プレカーサープロセッシングによる新しい共有結合性セラミックスの開発とその高温物性、および、セラミックスの超塑性という研究領域を包括するプロジェクト名として、当初、「ネオセラミックス」、「ハイパーセラミックス塑性」等の言葉を検討した。より広い視点から対象とする研究領域に取り組むためである。しかし、それらが一般的な名称ではなかったため、結局「セラミックス超塑性」という名称を採用することにした。ただし、「セラミックス超塑性」という名称は、本国際共同研究を表現するには狭すぎる概念であり、研究の過程でいくつかの誤解を生むことになった点は反省している。

我々が目指そうとしたものは、高温での原子のネットワークのダイナミックな形成過程によってこれまでにない優れた特性をもつアモルファスやセラミックスを合成すること、また、粒界での原子ユニットの流動による超塑性という新しい物性を実現し、その機構を解明すること、すなわち、「流動するナノ世界の探求による、スーパーセラミックスの開発」であった。

このために、マックス・プランク金属研究所では共有結合性プレカーサーセラミックスに関する研究、すなわち、状態図にもとづく材料設計、高分子設計と合成法の開発、熱分解によるセラミック化、結晶化プロセスと組織、高温物性の関連、等の系統的研究を行った。日本側ではドイツで開発された材料の高温物性の研究とともに、主としてナノ結晶炭化ケイ素を対象とした超塑性に関する研究を実施した。ナノ結晶材料とアモルファス材料という二つの異なる研究分野を結びつける架け橋は、アモルファスあるいは粒界において乱れた局所構造を解析する技術であった。

2. 研究課題とプロジェクトの構成

本プロジェクトにおける研究課題は、1) プレカーサープロセッシングによる共有結合セラミックスの系統的研究開発、すなわち、材料設計、合成手法の開発、構造と高温物性の探求を通じて、共有結合性アモルファスおよびナノフェーズ材料の物性に関する新しい研究領域を切り開くこと、2) 炭化ケイ素など最も変形の困難な材料における超塑性を探求し、物質の変形の極限としての超塑性の解明に挑戦すること、3) セラミック材料の粒界の原子レベルでの構造と化学結合状態を新しい手法で解析し、超塑性などの巨視的な物性の機構解明を目指すこと、であった。

プロジェクトはナノ構造プロセスグループと超塑性ダイナミクスグループから構

成された。ナノ構造プロセスグループでは、プレカーサー材料の材料設計と合成を主としてマックス・プランク金属研究所で行い、構造の解析と高温変形挙動をドイツと日本の両方で行った。また、電子顕微鏡による組織や粒界の解析もナノ構造プロセスグループに含めた。超塑性ダイナミクスグループでは、炭化ケイ素などの超塑性の探求と機構解明に関わる研究を行った。

以下では、プロジェクト全体の中での各研究テーマの意義と成果の位置づけを行い、概括する

3. 研究の成果

研究成果は、プレカーサープロセッシングによる新しい共有結合性セラミックスの開発と、共有結合性セラミックスの超塑性に分類してまとめた。

プレカーサープロセッシングに関しては、1) 状態図に基づく材料設計、2) プレカーサー高分子の構造設計と合成、高分子構造と熱的安定性、3) 高分子からアモルファス、セラミックスへの変換過程の分子的过程、4) Si-C-O 系セラミックスの合成と構造、5) 共有結合性アモルファスのナノスケール構造解析、6) プレカーサー・セラミックスの高温変形挙動、7) プレカーサー・セラミックスの高温変形と緻密化 を行った。

共有結合性セラミックスの超塑性に関しては、1) 超塑性におけるトポロジー変化のモデリング、2) 炭化ケイ素の超塑性化、3) 粒界液相による超塑性変形の高速度・低温化、4) 粒界局所構造と化学結合の定量的解析技術の開発、5) 助剤無添加炭化ケイ素の粒界解析 に関する研究を行った。

3. 1 プレカーサープロセッシングによる新しい共有結合性セラミックス

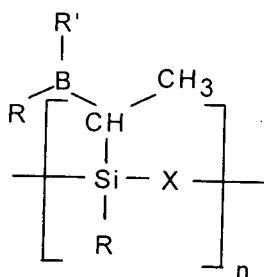
(1) 状態図に基づく材料設計 – Si-B-C-N 系セラミックス –

超耐熱材料の材料設計の基礎として、組成と高温での熱力学的安定性、プロセス制御に関わる平衡状態図の研究を4元系である Si-B-C-N 材料システムに対して行った。4元系状態図の構築にあたっては、各構成元素の組み合わせに対応する2元系、3元系状態図の実験的、数値データの最適化から CALPHAD 法に基づいて行った。

Si-B-C-N 系は室温で固相であるが、炭素と Si_3N_4 との反応のため 1484°C で窒素ガスが発生する。それ以上の温度では、 $\text{C}+\text{BN}+\text{SiC}$ では 2310°C まで、 $\text{BN}+\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$ では 1841°C まで安定である。熱力学的には $\text{C}+\text{BN}+\text{SiC}+\text{Si}_3\text{N}_4$ 系は 1484°C までしか安定ではない。3成分領域 $\text{C}+\text{BN}+\text{SiC}$ に近い組成の材料が 2000°C までの安定性を示すと報告されてきた理由は、共有結合性相中の遅い拡散速度と特殊な微構造による動力学的な効果のためであろう。さらに、高温構造材料としての応用を目指す上では $\text{C}+\text{BN}+\text{SiC}+\text{B}_4\text{C}$ 系が 2285°C まで安定であり、有望であることを見出した。

(2) 高分子の構造設計と合成、分子構造と熱的安定性の関連 – Si-B-C-N 系セラミックス

異なる分子構造をもつ Si-B-C-N 系高分子を合成する手法を開発し、高分子構造の違いによる熱分解過程と得られた材料の熱的安定性の関連を系統的に研究した。目的とする高分子の構造は下記の図で X と R の組み合わせで得られる 6 種類を対象とした。



X R	H	CH ₃	X _{0.5}
NH	1	2	3
N=C=N	4	5	6

さらに、それぞれの高分子の合成経路として、モノマーから出発する手法 (M)、ポリマーから出発する手法 (P)、 $B[C_2H_4Si(R)H_2]_3$ ($R = H, CH_3$) から出発する手法 (D) を開発した。プロセス開発ではより高い合成収率、合成過程の容易さ、発生する副産物の取り扱い易さを目指した。合成した高分子は構造と合成手法の組み合わせにより、例えば、1M、3D のように表記した。

高分子の熱分解によるアモルファスへの変換過程ではガスが発生する。高分子 (2M) のメチル基を水素で置換した高分子 (1P) と (1M) において、高分子からアモルファスへの高い変換収率 (各々 86.5% 及び 88%) が達成された。アモルファスへの変換収率は置換基 R で主に決定され、合成手法にはあまり影響されなかった。

高分子の熱分解過程のプロセスは固体 NMR で調べた。水素とメチル基は 300°C から 500°C の温度領域で消失し、炭素は 1050°C で sp^2 及び sp^3 の混成軌道結合を取った。

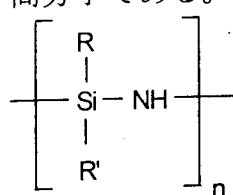
アモルファスのさらなる高温での熱的安定性は、高分子の種類により大幅に変化した。3P、4M、5M 材料では窒化ケイ素組成のアモルファスが 1500°C 程度で分解して SiC が結晶化したのに対して、より窒素含有量の少ない 1M、1P 材料では 1750°C で Si_3N_4 と SiC が結晶化するものの、それらは 2000°C まで安定であった。

Si-B-C-N 系材料が、状態図で予想されるよりも高い温度まで熱的に安定であった理由は、SiC 及び Si_3N_4 のナノ粒子の周囲を層状の BN(C) 相が、くるみの殻のように覆っており、 Si_3N_4 と炭素の反応による分解プロセスを抑制したためと考えられた。

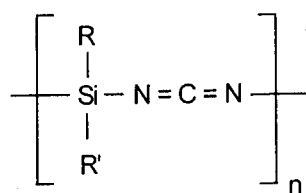
Si-B-C-N 系材料 (1P、1M) の大気中における耐酸化性は、SiC 及び Si_3N_4 よりも優れていた。

(3) 高分子からアモルファス、セラミックスへの変換過程の分子的プロセス
プレカーサー高分子からアモルファス、セラミックスへの変換過程を固体 NMR、赤外分光、質量分析計により解析し、その分子機構を解明した。

ポリシラザンとポリカルボジイミドは各々下記の構造ユニットをもつプレカーサー高分子である。



シラザン



カルボジイミド

ここで、官能基 R, R' となる、H (シラン結合)、HC=CH₂ (ビニル結合)、CH₃ (メチル結合) 等の組み合わせに応じて、多種類のプレカーサー高分子を設計できる。

300℃以下ではビニル基の重合による架橋がおこる。それ以上の温度では Si-C 結合の均等開裂により、Si-H 基と sp² 混成軌道で結合した炭素が生成する。また、Si-CH₃ 基の Si-C 結合の開裂は架橋反応、及び、sp³ 混成軌道で結合した構造単位をアモルファス中に形成する。共有結合の開裂は炭素、水素、窒素を含む気体種を発生する。引き続く反応により、プレカーサー中の Si-C 結合は次々に Si-N 結合に変換されていき、[SiN₄] 4 面体からなるアモルファスが 1050℃で形成される。最終的にアモルファスマトリックス中に 5 から 10Å 程度の窒化ケイ素の粒子が析出する。熱力学的に安定な結晶相に対応する構造は、アモルファスの段階においても原子スケール、あるいは中距離スケールの構造においてすでに出現している。すなわち、Si₃N₄-C 領域の組成では Si₃N₄ と sp² 混成軌道のグラファイトが存在したのに対して、Si₃N₄-SiC-C 領域では炭化ケイ素に対応する構造ユニットも含まれた。

さらに高温では、アモルファスから熱力学的に安定な結晶相へと相転移した。

(4) Si-C-O 系セラミックスの合成と構造

プレカーサー高分子からバルクセラミックスを合成する手法を、ポリカルボシラン(PCS)を出発原料として、Si-C-O 三元系に対して開発した。

酸化架橋熱処理した PCS 粉末の冷間等方圧成形体(CIP)を 1300℃まで熱処理し、熱分解、セラミゼーションによりバルク形状の Si-C-O セラミックスの合成に初めて成功した。更に高温での熱処理を進めると、この材料は均一なアモルファス構造ではなく、SiC、C、SiC_xO_y アモルファス相を含んだナノ複合セラミックスへと変化する。

シリカの熱炭素還元反応に類似した SiC_xO_y 相の熱分解反応を巧みに利用することによって、SiC_xO_y 相を SiC に変換した。すなわち、単一の化学組成をもつプレカーサー高分子から出発して、1500℃から 1700℃での高温熱処理により、Si:C:O 化学組成比を広範に制御した Si-C-O バルクセラミックスを合成することに成功した。この Si-C-O バルクセラミックスの C/O 原子比は、最近注目されているゾル・ゲル法による Si-C-O ガラスの C/O 原子比よりも高く、より優れた熱機械特性が期待される。

Si-C-O バルクセラミックスのセラミゼーションの後期過程においては、熱分解ガスの放出に伴うマイクロボイドの発生と、固体密度の増加過程(焼結)の2つが同時に起こっていると考えられる。酸素濃度がセラミゼーション過程に及ぼす影響の解析

(6) プレカーサー・セラミックスの高温変形挙動

プレカーサーから合成された共有結合性アモルファスの高温変形挙動を圧縮クリープ試験によって調べ、金属ガラスの粘性流動の変形機構モデルによって共有結合性アモルファスのクリープ挙動が記述できることを見出した。

Si-B-C-N系アモルファス（2種類、 $\text{Si}_3\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$ 、 $\text{Si}_3\text{B}_{1.1}\text{C}_{5.3}\text{N}_{3.0}$ ）とSi-C-N系アモルファス（2種類、 $\text{SiC}_{1.6}\text{N}_{1.3}$ 、 $\text{SiC}_{0.6}\text{N}$ ）の圧縮クリープにおいて、いずれの材料でも時間と共にひずみ速度が変化し定常クリープが見られない点で、その挙動は共通であった。アモルファスは多孔質であり、高温では、焼結現象による収縮とアモルファスマトリックスの高温クリープとが同時に進行した。この複雑な挙動を解析するために、ひずみ速度を時間に依存する項と応力に依存する項の積であらわし、時間依存項の補正を行うことによって、応力に依存しない成分として焼結による収縮速度を、また、応力に依存する部分としてアモルファスマトリックスの高温クリープを分離して求めた。アモルファスマトリックスの高温クリープ成分は応力に比例する粘性流動であった。粘性係数は時間に比例して増加した。

金属ガラスの粘性流動の自由体積モデルでは粘性係数は、流動に関与する欠陥の濃度に反比例する。粘性係数の時間変化は流動に関与する欠陥濃度のアニールにより、自由体積が減少することに起因すると考えられている。金属ガラスにおける欠陥濃度の時間及び温度依存性を仮定することにより、粘性係数が時間に比例するという共有結合性アモルファスの変形特性を記述できた。さらに、粘性係数の温度依存性より計算した共有結合性アモルファス中での流動に関与する欠陥のジャンプ及び消失の活性化エネルギーは 600kJ/mol となった。

(7) プレカーサー・セラミックスの高温変形と緻密化

プレカーサーから合成したセラミックスは熱分解プロセス過程で必然的に発生するガスのために通常は多孔体となる。プレカーサー・セラミックスの高温変形を利用した熱間静水圧成形（HIP）を行うことにより、ち密なバルク・セラミックスを開発することに成功した。また、その高温での力学物性を調べた。

Si-C-N系多孔質アモルファス（ $\text{SiC}_{1.6}\text{N}_{1.3}$ ）の高温圧縮試験より、高温変形によるち密化を達成するために必要な温度と応力の条件を決定した。ただし、Si-C-N系多孔質アモルファス・バルク体を 1600°C 、 900MPa で熱間静水圧成形した場合には、微細な気孔は消失するものの、大きな空隙が粗大化して残留した。

プレカーサー・セラミックスの緻密化は、プレカーサー熱処理によって作成したSi-C-N系アモルファス粉末を 900MPa 以上の圧力で熱間静水圧成形することにより成功し、従来のSi-C-N系多孔質アモルファスに比べて20%以上の高密度化が達成できた。熱間静水圧成形の温度が 1500°C の場合には球状の Si_3N_4 粒子と帯状のグラファイト相が混合したナノコンポジット材料が得られ、 1400°C の場合にはアモルファス相を主な相とする材料が得られた。ち密なナノコンポジット材料は 1600°C 以上の高温で塑性変形した。

緻密なアモルファス材料を作成するために、Si-C-N 系材料よりもより高温まで熱的に安定な Si-C-N-B 材料の熱間静水圧成形を行った。Si_{3.0}C_{4.3}N_{2.0}B_{1.0} のHIPにより、アモルファスマトリックス中に直径 20nm 程度の Si₃N₄ 粒子が分散した組織をもつ緻密な材料が作成できた。この材料は 1650°C 以上で大きな延性を示し、1750°C では 4X10⁻³s⁻¹ と比較的高速での変形が可能であった。変形応力のひずみ速度依存性より、塑性変形にはあるしきい値応力が存在することを見出した。ひずみ速度は、変形応力からしきい値応力を引いた有効応力に比例し、アモルファス材料特有の粘性流動を示した。

3. 2 共有結合性セラミックスの超塑性

(1) 超塑性におけるトポロジー変化のモデリング

超塑性変形における結晶粒の運動の3次元シミュレーションを行い、結晶粒の運動の軌跡がアモルファスや液体の粘性流動における原子の運動の軌跡と類似していることを示した。

多結晶体の粒界は複雑な3次元ネットワーク構造をもつ。この粒界ネットワークは、規則的でも、また、完全にランダムでもなく、正常粒成長状態にあつては、粒径分布はある自己相似的な形状を保持しながら変化する。粒界ネットワークのトポロジーは超塑性変形においては粒子の運動により、また、粒成長においては粒界の運動によって変化する。超塑性変形におけるトポロジー変化の素過程は粒子スイッチングである。剛体粒子がすべるとキャビティが不可避免的に発生するので、破壊を起こさないで巨大伸びが生じるためには粒子形状が変化する必要があつた。多結晶体の超塑性とアモルファスや液体の粘性流動との違いは、流動の単位が結晶粒か、原子もしくは原子クラスターかの違いによるものと考えられた。

(2) 炭化ケイ素(SiC)の超塑性化

共有結合性が高く、地球上で最も硬い物質のひとつである SiC に対して、金属やジルコニアなどと同様な微細結晶粒多結晶体に固有の性質としての超塑性現象を発現させることに成功した。

平均粒子径 30nm の β -SiC 超微粉末を、ボロン(B)とカーボン(C)を焼結助剤として添加し、1600°C、980MPa で熱間静水圧成形(HIP)することにより緻密な SiC 焼結体を開発した。ボロンとカーボンを添加した B,C-SiC の粒径は 270nm、カーボンのみの C-SiC は 60nm であり、従来の材料に比べて一桁以上微細な焼結体が得られた。B,C-SiC は粒界すべりにより 140%以上の超塑性伸びを示した。電子エネルギー損失分光により、粒界には微量のボロンが偏折し、その局所的な結合状態は炭化ホウ素(B₄C)における B-C 結合に近いことが明らかになった。また、焼結材料の粒界には微量の酸素も偏折していたが、粒界にアモルファス膜を形成するほどではなく、高温変形の初期段階で消失した。以上より、ボロンの粒界偏折が粒界すべりを促進したと推測された。B₄C 中の Si 原子の拡散は SiC 中よりも3桁速いことから、ボロンが偏折

した粒界での拡散が促進されたものと考えられた。

共有結合性材料では、これまでに窒化ケイ素で超塑性が報告されてきたが、これらは粒界に存在する液相によって粒界すべりを促進することによって、超塑性を実現したものであった。本研究は、共有結合性セラミックスでも金属などと同様に、粒界液相の助けをかりない本質的な超塑性変形が可能であることを初めて実証した。

(3) 液相粒界による超塑性変形の低温化

高温での熱力学的安定性を向上させた組成をもつ液相を粒界に導入した液相焼結炭化ケイ素を開発し、より低温で超塑性伸びを実現することに成功した。

Al_2O_3 , Y_2O_3 , AlN を焼結助剤とした β -SiC 超微粉末の液相焼結によってち密な β -SiC 焼結体を開発した。粒界には Y と N を含む Al_2O_3 -SiO₂ 系ガラス相が存在した。ガラス相中における N の存在はガラス相の高温での安定性を向上させた。この材料の応力-ひずみ曲線は著しいひずみ硬化をともしながらも、窒素雰囲気中 1775°C で 170%に達する超塑性伸びが達成できた。変形後の組織は、圧縮試験の場合と引張試験の場合とで大きく異なった。圧縮試験後はガラス相が粒界に残存していたが、引張試験後ではガラス相は消失していた。また、圧縮試験後でも主に β -SiC であったが、引張試験後は 20%が β 相から α 相へと相転移した。変形によって粒子は異方的な形状変化を示したが、変形の 76%が粒界すべりによるものであった。

(4) 粒界局所構造と化学結合の定量的解析技術の開発 - SiC 粒界への適用

窒化ケイ素や炭化ケイ素の粒界に存在する薄いアモルファス膜の構造や化学結合状態を解明することは、高温での焼結、強度、超塑性等の現象を理解するための鍵となる。粒界化学結合に関する情報を得るために、粒界微小領域からの電子線エネルギー損失分光 (EELS) スペクトルを分離して取り出すための解析手法と、粒界偏折元素量、粒界の“化学幅”の定量的評価法を確立した。さらに、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて炭化ケイ素粒界の解析に適用した。

粒界にアモルファス膜の存在する液相焼結 SiC 焼結助剤として Y_2O_3 , Al_2O_3 , CaO を含む炭化ケイ素 (AYC-SiC) と、助剤が $\text{YAG}(3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3)$ 組成である炭化ケイ素 (YAG-SiC) の粒界挙動を比較した。AYC-SiC では粒界アモルファス膜に Y, Al, Ca が含まれた。高温変形後は、酸素が著しく消失し、アモルファス膜の厚みは減少した。粒界 3 重点で YAG 相が析出し、アモルファス膜の化学組成は変化した。YAG-SiC では、高温変形後、酸素と Al が蒸発し、アモルファス膜は消失した。アモルファス膜中での Al-O ユニットは 4 配位あるいは 6 配位をとったが、シリカガラスにおける sp^3 混成軌道による結合に比べて弱いことが、高温での粘性の低下、および、蒸発のしやすさにつながったと考えられた。

粒界にアモルファス膜の存在しないボロン、カーボン添加 SiC (B,C-SiC)

B,C-SiC の粒界ではアモルファス膜は存在しなかった。粒界にはボロンが偏折し、また、結晶格子内に比べて Si/C 比がカーボン過剰になっていた。このことはボロン

が Si を置換する形で偏折することを示した。また、ボロンの化学結合状態は B_4C の化学結合状態に類似していた。ボロンの偏折量は単原子層に相当した。ボロン添加量を増加しても、過剰のボロンは粒界 3 重点に B_4C を形成することに使われ、粒界偏折量としては単原子層程度であった。熱間静水圧成形によって作成した SiC 粒界には酸素も偏折していたが、高温変形中に酸素は蒸発して消失した。一方、ボロンは高温変形後も残存しており、単原子層程度の偏折量には大きな変化がなかった。以上より、ボロン、カーボンを添加した粒界は熱的に極めて安定であることがわかった。

(5) 助剤無添加 SiC の粒界解析

助剤無添加で H I P した SiC の粒界解析を行い、粒界にアモルファス膜が存在することを見出した。

E D S 及び E E L S 分析により、粒界に酸素が偏折しているものの、C と酸素の原子数比は 1 0 : 1 と小さかった。このことは粒界で見出されるアモルファス膜が SiO_2 ガラスではなく、Si と C が主体となったアモルファスであることを示した。この知見にもとづいて、従来、拡張粒界と主張されてきた助剤無添加 SiC 粒界のモデルを構築した。

4. まとめ

国際共同研究「セラミックス超塑性」プロジェクトでは、原子レベルのプロセスから合成される新しいタイプの共有結合性材料を開発し、それらが示す新規な高温力学物性、すなわち、ナノ結晶材料では超塑性、アモルファス材料では粘性流動、あるいは、その優れた耐熱性を探求した。現在、国内外で研究されているセラミックスの超塑性は、我々が 1 5 年前に発見したジルコニア系材料の超塑性伸びや変形特性の改善研究に終始しているのに対して、我々は本当に実現できるかどうかわからなかった共有結合性セラミックスの超塑性に挑戦してそれに成功した。また、プレカーサーから製造された共有結合性アモルファス材料やナノ複合材料の粘性流動という新しい研究分野を切り開いた。この間、試行錯誤が続き、厳しい時期もあったが、これ乗り越えて着実に成果を挙げた研究員ならびに、共同研究相手のマックス・プランク金属研究所に深く感謝する。

この研究過程で重要であったことは、高温での多元系セラミックスの熱的安定性という問題であり、プレカーサーセラミックスでは熱分解や結晶化にともなうガス発生の制御、また、超塑性では粒界アモルファス相の熱的安定性であった。本国際共同研究で得られた知見は、熱力学的な状態図計算にもとづく材料設計として次代の材料開発の基礎につながると期待される。さらに、粒界の乱れた局所構造や化学結合状態を解析する技術が、共有結合性アモルファスのナノクラスター構造の解析につながり、原子が規則的な配列をとる結晶と、構造が乱れたアモルファスとの高温での相互作用、変化のプロセスに対して新たな洞察が得られた。本国際共同研究が扉を開いた研究領域が将来さらに発展することを期待する。