

氏名 吉 矢 真 人
 学位(専攻分野) 博士 (工学)
 学位記番号 工博第1888号
 学位授与の日付 平成12年3月23日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 研究科・専攻 工学研究科材料工学専攻
 学位論文題目 Intergranular Glassy Film in High-Purity Si_3N_4 - SiO_2 Ceramics
 (高純度窒化ケイ素セラミックスにおける粒界ガラスフィルム層に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 足立裕彦 教授 志賀正幸 教授 山口正治

論文内容の要旨

本論文は、高純度窒化ケイ素セラミックス中のガラスフィルム層における化学結合状態を明らかにし、界面構造及び界面エネルギーを原子レベルの理論計算により評価することにより、粒界ガラスフィルム層の役割およびその特性についてまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、窒化ケイ素セラミックスの材料としての特性、および現在までの数々の研究について簡潔に述べている。粒界ガラスフィルム層は巨視的な機械的性質に大きな影響を与えるということが言われてきたが、原子レベルでの性質の評価が為されてこなかったことを指摘し、材料特性向上という目的のもとでの本研究の重要性について述べている。

第2章では、粒界ガラスフィルム層の状態分析が行える可能性がある電子線エネルギー損失分光吸収端近傍微細構造(ELNES)の理論計算を行うことにより、3種のチタン酸化物を例に挙げ、化学結合状態とスペクトルのエネルギーシフトの関連性について定量的に明らかにした。 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO はいずれも TiO_6 八面体を基本構造単位とし、Tiの価数が異なる化合物である。Tiの価数が異なることによりTi-3d軌道に入る電子数が異なるが、Ti-3d軌道に入る電子数が増えるに伴い内殻軌道のエネルギーが電子間反発によりエネルギーが上昇し、その結果としてTi- $L_{2,3}$ 殻ではスペクトルが低エネルギー側にシフトし、逆にO-K殻ではスペクトルが高エネルギー側にシフトすることを明らかにした。

第3章では、粒界ガラスフィルム層から得られたELNESの解析の結果について議論している。未知の系である粒界ガラスフィルム層の解析に先立ち、いずれも基本構造単 SiX_4 ($X=\text{O}, \text{N}$)四面体である、 SiO_2 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 β - Si_3N_4 の3種の既知の結晶について、理論ELNESスペクトルの計算を行なった結果、Si- $L_{2,3}$ 殻スペクトルに現れる第1ピークはいずれも同様の軌道間相互作用により生じ、N/(N+O)比と密接に関係していることを明らかにした。得られた知見を基にして、粒界ガラスフィルム層から得られたELNESの解析を行った結果、粒界ガラスフィルム層中ではN/(N+O)比が0.43であることを明らかにした。解析を通じて得られた化学結合状態に関する情報をもとに、粒界ガラスフィルム層のモデル構造を提案した。

第4章では、第3章で得られたモデル構造を用いた静力学法により、隣接粒を含む粒界ガラスフィルム層の構造計算を行い、界面構造および界面エネルギーの定量的評価を行ない、粒界ガラスフィルム層の安定性及びその役割について議論している。その結果、隣接粒の方位が同じ場合は、粒界にガラスフィルム層が存在することはエネルギー的に不安定だが、隣接粒の方位が異なる場合には安定に存在し、界面における構造緩和により、界面エネルギーを下げる役割を果たしていることを定量的に示した。

第5章では、分子動力学法によりアモルファス構造及び高分解能電子顕微鏡観察により観察されている、より整合性の低い粒界を理論計算計算に取り入れ、界面構造及び界面エネルギーについて、評価を行っている。その結果、第4章で得られた結論がより一般的な粒界においても有効であることを確認した。また、様々な厚さの粒界ガラスフィルム層について分子動力学計算を行なった結果、厚さの増大とともに界面エネルギーが減少するが、厚さが約2nmを超えると界面エネルギーは収束し、それ以上の厚さを有しても界面構造の緩和に寄与しないことを示した。更に、粒界ガラスフィルム層の厚さを決

定するメカニズムを提唱している。

第6章では、粒界ガラスフィルム層の性質、近接粒との関係の組成依存性を議論している。粒界ガラスフィルム層中のN/(N+O)比が0、すなわち実際のN/(N+O)比(～0.32)よりも酸素含有率が大きな場合、隣接粒/ガラスフィルム層界面近傍における多数の結合欠損の影響により、界面エネルギーが大きくなることを定量的に示した。更に、界面エネルギーが収束に至るガラスフィルム層の厚さが、ガラスフィルム中の酸素量が増えた結果、より小さな値を示すことを明らかにし、これは酸素量が増えるのに伴い、ガラスフィルム層のネットワーク構造がフレキシブルになることによることを明らかにした。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高温構造材料である窒化ケイ素焼結体の巨視的な機械的性質に大きな影響を与える、粒界ガラスフィルム層の役割および特性の評価を目的に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 粒界ガラスフィルム層から得られた高分解能ELNESの解析を第一原理量子論計算により行った結果、粒界ガラスフィルム層の全アニオンに対する窒素の比が0.43であることを明らかにした。また、ELNESの解析を通じて得られた化学結合状態に関する知見を基にして、粒界ガラスフィルム層のモデル構造を構築した。

2. 粒界ガラスフィルム層のモデル構造を用いて界面エネルギー及び界面構造の定量的評価を行った結果、隣接粒の方位関係が異なる場合、ガラスフィルム層は粒界に安定に存在し、界面における構造緩和に大きな役割を果たしていることを明らかにした。

3. アモルファス構造を取り入れた計算を行った結果、上記2の結果が一般的な界面に適用可能であることを示した。更に粒界ガラスフィルム層の厚さが、構造緩和によるエネルギーの減少と粒界ガラスフィルム層の化学的な不安定性の、エネルギーバランスで決定されることを示した。

4. 粒界ガラスフィルム層がSiO₂中のNの固溶限をはるかに越える組成を有する事実について、組成変化と界面エネルギー及び界面構造の関係から定量的な説明を与えた。また粒界ガラスフィルム層の性質は、ネットワーク構造のフレキシビリティおよび界面構造という2つの因子で理解可能であることを示した。

以上、本論文は実用的な高温構造材である窒化ケイ素セラミックスの特性を左右する粒界ガラスフィルム層の化学的組成と局所構造を電子状態計算及び分子動力学シミュレーションにより定量的に明らかにしており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年1月24日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。