アルミナと他の酸化物を同時添加した窒化ケイ素の 雰囲気加圧焼結

谷 英治・一ノ瀬弘道*・岸 和司・梅林正気・小林和夫

(九州工業技術試験所)
* 佐賀県窯業試験場

(1983年12月5日受付)

Gas Pressure Sintering of Si_3N_4 with Concurrent Addition of Al_2O_3 and Other Oxide

Eiji TANI, Hiromichi ICHINOSE*, Kazushi KISHI, Seiki UMEBAYASHI

and Kazuo KOBAYASHI

(Government Industrial Research Institute, Kyushu
Shuku-machi, Tosu-shi 841
* The Saga Prefectural Ceramic Research Institute)

[Received December 5, 1983]

Key-words : Si_3N_4 , Sintering, Gas pressure sintering, Additives

窒化ケイ素は難焼結性材料であり、0.1 MPaの窒素雰囲気下では約1900°Cで熱分解する¹⁾。この熱分解を抑えるには2000°Cで約3 MPaの窒素圧¹⁾が必要とされている。窒化ケイ素を2000°C以上の高温で焼成できれば、焼結助剤の量を減少させたり、高融点の液相を生じる助剤を使用して高温強度の高い焼結体を得ることが期待できる。

MgO ^{2),3)} や Y_2O_3 ^{4),5)} などの酸化物を焼結助剤として用い1450°~1950°Cの温度、1~2 MPaの窒素ガス圧下で焼成した窒化ケイ素焼結体は理論密度に近いものが得られている。そして、2種類の酸化物を窒化ケイ素に同時添加したものは、Mitomo²⁾が2.5 wt % Al_2O_3 + 2.5 wt % Y_2O_3 を添加し、1800°C・1 MPaの窒素圧下で30分間焼成して、2.66 g/cm³の焼結体を得ている。また、Gazzaら⁶⁾は、10 wt % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ を添加して1770°~1780°C・2 MPaの窒素圧下で90分間焼成して理論密度に近い焼結体を得ている。著者らは、 Al_2O_3 に Y_2O_3 、 La_2O_3 又は CeO_2 を加えた焼結助剤を用い、2000°C・4 MPaまでの窒化ケイ素の雰囲気加圧焼結を行ったので報告する。

実験に用いた原料は、東洋曹達工業社製 Si_3N_4 (TS-7, 平均粒度0.6 μm)、岩谷化学工業社製 Al_2O_3 (RA-40, 平均粒度0.83 μm)、信越化学社製 Y_2O_3 (平均粒度3.5 $\pm$ 1 μm)、CERAC社製 La_2O_3 (-325メッシュ)、

CERAC社製 CeO_2 (-325メッシュ)である。 Si_3N_4 に、5 wt % Al_2O_3 + 5 wt % Y_2O_3 、5 wt % Al_2O_3 + 5 wt % La_2O_3 、及び、5 wt % Al_2O_3 + 5 wt % CeO_2 となるように添加し、 Si_3N_4 ボールでエタノールを用いて2日間ボールミル混合後、吸引濾過し、真空乾燥した。この混合試料約11 gを30×30 mmの金型で98 MPaの一軸加圧成形を行い、更に490 MPaでラバープレスして密度約1.7 g/cm³の成形体を得た。

BNるつばの中に下から順に、 Al_2O_3 + Y_2O_3 、 Al_2O_3 + CeO_2 、 Al_2O_3 + La_2O_3 を添加した成形体を入れて、各々の成形体をBNの圧粉体で分離した。このBNるつばを雰囲気加圧焼成炉に入れ、1800°C・2 MPa、1900°C・3 MPa、2000°C・4 MPaの温度・窒素圧条件下で雰囲気加圧焼成した。窒素ガスは1100°Cで所定の圧力に達するように初圧を設定した。加熱は1100°Cまでは約50分間で昇温後、10°C/minで昇温し、60分間保持後、炉冷した。焼成した試料は重量を測り、表面相をX線回折法で同定し、水中置換法で密度の測定を行った。

焼結体の密度及び重量変化を図1に示す。焼結体の重量は温度の上昇に伴い、わずかに減少する傾向があるが、2000°C・4 MPaの条件下でも2%以下であった。焼結体の密度は1800°C・2 MPaで既に密度3.0 g/cm³前後のものが得られた。 Al_2O_3 + Y_2O_3 を添加したものは、2000°Cまで温度を上げてほとんど密度は増加しな

Fig. 1. Effect of sintering condition on bulk density and weight change of the gas pressure sintered Si₃N₄.

かったが、他のものは温度の上昇に伴い、わずかではあるが密度の増加が認められた。Al₂O₃+CeO₂を添力したものは、2000°C・4 MPaで最高の密度3.13 g/cm³を示した。

Al₂O₃+Y₂O₃, Al₂O₃+CeO₂を添加した焼結体の表面相は、上下面ともすべてβ-Si₃N₄のみであった。Al₂O₃+La₂O₃を添加した焼結体の表面相は、下面はβ-Si₃N₄のみであり、上面はβ-Si₃N₄, BN及び未同定相を生成していた。しかし、上面を研削した後ではβ-Si₃N₄のみであった。

本実験から、4 MPaの窒素ガス圧で酸化物の助剤を添加したSi₃N₄の熱分解を2000°Cにおいてもかなり抑えることができ、重量減少のほとんどない高密度の焼結体を得られることが明らかになった。

謝 辞 本研究遂行に当たり熱心に協力された川原ヒサヨ氏に感謝致します。

文 献

- 1) C. Greskovich and S. Prochazka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-96-97 (1981).
- 2) M. Mitomo, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1103-07 (1976).
- 3) 三友 護, 大島忠平, 堤 正幸, 窯協, **84**, 356-60 (1976).
- 4) F.S. Galasso and R.D. Veltri, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 793-94 (1979).
- 5) F.S. Galasso and R.D. Veltri, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-15-16 (1981).
- 6) G.E. Gazza, R.N. Katz and H.F. Priest, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-161-162 (1981).