BeAl₂O₄ 添加窒化ケイ素の HIP 焼結

吉田晴男・桑 正市・町田充秀

(名古屋工業技術試験所)

HIPing of Silicon Nitride with Additive of BeAl₂O₄

Haruo YOSHIDA, Shoichi KUME and Michihide MACHIDA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

Silicon nitride with a small amount of additive BeAl₂O₄ was sintered by HIP treatment in glass capsules. The sintered body of Si₃N₄ was for the most part β phase. BeAl₂O₄ dissolved into β -Si₃N₄ completely. The effect of isostatic pressure was significant in HIP sintering. For example, the bulk density of sintered body containing 3 wt% BeAl₂O₄ was almost theoretical, and its microstructure was homogenous when sintered above 1700°C and at an applied pressure 200 MPa.

[Received December 5, 1985]

Key-words : Hot isostatic pressing, Silicon nitride, Sintering

1. 緒 言

窒化ケイ素 (Si₃N₄) は難焼結性物質であるため、焼結助剤を加えて焼結させるのが一般的である。助剤として、高温で液相を生ずる物質を用いる場合が多いが、ベリリウムアルミネート (BeAl₂O₄) の場合は β -Si₃N₄ と固溶関係にあることを利用した焼結助剤であるので¹⁾、焼結体粒界にガラス質等の第2相を作らず、高温で高強度が予想される。

一方、ガラスカプセルを用いた、Si₃N₄ の熱間等方加圧 (HIP) 焼結法は、高い等方圧力の効果により、常圧焼結法やホットプレス法に比べ少量の焼結助剤でよく、また等方的で均一な組織が実現できる。

本研究は、Si₃N₄ に焼結助剤として BeAl₂O₄ を少量添加し、ガラスカプセルを用いた HIP 法により、その焼結について検討したものである。

2. 実 験

Si₃N₄ 原料には、不純物の比較的小さい Hermann C. Starck 製 H1B を用いた。BeAl₂O₄ (平均粒径 0.92 μ m) を 3, 5, 10 wt% 添加し、ヘキサン中で 4 時間振動ミルによる混合を行い、真空乾燥して出発原料とした。なお、比較のために助剤無添加の試料も用意した。約 2 グラムの粉末を 30 MPa で円板状 (ϕ 19.5 mm $\times$ t 4 mm) に金型成形した後、200 MPa で静水圧成形し試料とした。

カプセル材には、パイレックスガラスを用いた。また、ガラスカプセルと試料との反応を防ぐために、1000°C、2 時間真空処理した BN で試料を包んだ。カプセル内の BN 及び試料は 400°C、12 時間真空脱気し、その後真空封入した。HIP 焼結は、これらのカプセルを BN で満

たしたグラファイトのつばに入れて行った。HIP 処理の圧力媒体ガスとして Ar を用いた。

HIP 処理スケジュールと条件を図 1 及び表 1 に示す。ガラスカプセルは、軟化する前に、圧力により破損することがあるので、初期圧力を 1 MPa 以下に保ち昇温を先行させた。なお、プースターによる昇圧時間は約 40

Fig. 1. Schedule of HIP treatment.

Table 1. Conditions of HIP treatment.

$P_0 \lesssim 1 \text{ MPa}$ $P_1 = 200$
$T_0 = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_1 = 1700$ 1800 1900

Fig. 2. Relative density of the Si_3N_4 sintered by HIPing.

～60 分であった。

得られた焼結体は密度測定及び微小硬度の測定 (Nikon 製 QM 型装置)、破面の微組織観察 (明石製作所製 ISI 100 走査型電子顕微鏡) を行った。また、結晶相は焼結体を粉砕して、粉末 X 線回折により調べた。

3. 結果と考察

HIP 処理により、カプセル材のガラスが BN を通して試料に侵入することが問題になるが、得られた被処理体は目視、硬度及び密度の点においても、ガラスが侵入したものとは明らかな違いがあり、BN により完全に遮へいされたものと思われる。

X 線回折の結果、助剤 3 wt% 添加の 1700°C の焼結体では、鈴木らの α 相分率定量法¹⁾で約 20.6% の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が認められた。そのほかの助剤添加の焼結体ではすべて β 相であった。一方、焼結助剤 BeAl_2O_4 の回折ピークはいずれの試料においても認められず、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ へ完全に固溶したものと思われる。また、焼結助剤 3 wt% 添加の焼結体のすべてにのみ、わずかであるが $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の回折ピークが認められた。これらは焼結温度が低いほど相対的に大きくなる傾向にあった。

図 2 に相対密度を示す。 BeAl_2O_4 を添加した Si_3N_4 の

Fig. 3. Temperature dependence of hardness H_v for the samples sintered at $T_1=1800^\circ\text{C}$.

相対密度は、いずれも 99% 以上あり、3 wt% 添加では焼結温度 1900°C で、5 wt% では 1800°C、そして 10 wt% では 1700°C でほとんど理論密度になった。常圧焼結の報告と比較すると、少量の BeAl_2O_4 添加ではかになりに密になっており、等方加圧の効果が極めて著しい。

図 3 に、微小ピッカース硬度の温度依存性を示す。比較のために、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (重量比 1:2) を添加し、同じ HIP 焼結を行ったものを示す。 BeAl_2O_4 を添加した試料の硬度は、室温で 2000 前後あり、1300°C までのすべての温度でも $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加のそれより高く、また 900°C 付近の硬度の急激な低下はなかった。しかし、3 wt% と 10 wt% 添加では高温での硬度にやや差があることや、X 線回折で $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ピークが認められることから、多少は粒界相が存在するものと考えられる。

図 4 は、焼結温度 1800°C の焼結体破面である。いずれも粒内破壊を起こしており、極めて良好に焼結している。3 wt% 及び 5 wt% 添加の試料では気孔が見受けられたが、10 wt% では認められなかった。

今後、 Si_3N_4 に BeAl_2O_4 を微量添加した場合の、HIP 法における焼結挙動を更に詳しく調べる必要があろう。

文 献

- 1) 神崎修三, 田端英世, 高田忠信, 第 22 回窯業基礎討論会講演要旨集 (1984) p. 35.
- 2) 鈴木和夫, 菅野善則, 窯協, 92, 101-02 (1984).

Fig. 4. Fractured surfaces of samples HIPed at $T_1=1800^\circ\text{C}$. Amount of BeAl_2O_4 additive: (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%.