窒化ケイ素の泥しょう鑄込成形と焼結体の機械的特性 (第1報)

——直接窒化窒化ケイ素粉体の泥しょう調製条件と機械的特性——

小田喜一・水田博之・芝崎靖雄・大嶋一之*

名古屋工業技術試験所セラミックス応用部, 462 愛知県名古屋市中区平手町 1-1

*東芝セラミックス(株)FC事業推進部, 448 愛知県刈谷市小垣江町南藤 1

Slip Casting of Silicon Nitride and Mechanical Properties of Sintered Body (Part 1)

——Preparation Conditions of Slurries of Silicon Nitride Produced by Direct Nitridation and Mechanical Properties——

Kiichi ODA, Hiroyuki MIZUTA, Yasuo SHIBASAKI and Kazuyuki OHSHIMA*

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

*Toshiba Ceramics Co., Ltd., 1, Minamifuji, Ogakie-cho, Kariya-shi 448

To develop a complicated shape forming method for the fabrication of Si_3N_4 engineering ceramic parts slip casting was studied. As the powder characteristics, the isoelectric points of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (by direct nitridation, median particle size = $1.56\ \mu\text{m}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Y_2O_3 were determined from zeta-potential measurement to pH = 4.9, 8.33 and 9.55, respectively. The preparation conditions of well-dispersed slurries were determined for the solid (92 wt% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 4 wt% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 wt% Y_2O_3) by using an organic polymer deflocculant. High-density green body (density = $1.95\text{--}2.18\ \text{g/cm}^3$) was prepared from the slurry (75–80 wt% solid) by vacuum filtration with a porous resin mold. Fully densified specimens were obtained by gas pressure sintering (at 1770°C for 4 h at a N_2 pressure of about 0.9 MPa). The flexural strength and Weibull modulus of the specimen decreased from 726 to 611 MPa and from 14.8 to 6.5 with increasing amount of binder from 0 to 4 wt%.

Key-words : Slip casting, Silicon nitride, Gas pressure sintering, Density, Flexural strength

つとして、多孔質樹脂型を用いた真空・加圧鑄込成形法によって、高純度アルミナの高密度成形が可能であることを明らかにした^{2)~6)}。窒化ケイ素の泥しょう鑄込成形は、セッコウ型を用いた宮本ら（水分散系）⁷⁾、また多孔質ステンレス板を用いた Sanders らの報告（エタノール分散系）⁸⁾がある。代表的な窒化ケイ素の製造法だけ取り上げても、イミド分解法、直接窒化法、シリカ還元法があり、各社によってその製造プロセスは微妙に違い、同じ合成法でも粉体の特性は異なっており、泥しょう調製条件と成形体の特性について、その詳細は十分に明らかにされているとは言えない。

本研究は、セラミックスの泥しょう鑄込みによる高密度成形を目的としたもので、その一環として、直接窒化法で工業的にも比較的大量に製造されている窒化ケイ素原料粉体を対象に、高濃度・高分散泥しょうの調製条件の検討、多孔質樹脂型を用いた真空ろ過による成形及び焼結体の機械的強度特性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 泥しょうの調製

原料には、直接窒化法で作製された窒化ケイ素（電気化学工業製；SN-7S, α 化率 = 75%）を用いた。窒化ケイ素原料粉体としては、比較的安価で大量に合成されているものである。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩（東亜合成製；アロン A-6114）、結合剤にはポリアクリル酸エマルジョン（中央理化学工業製、リカボンド ES-52）、消泡剤にはエチレングリコール系（日本油脂製、CE-457）を用いた。焼結助剤として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （住友化学工業製、AKP-20）と Y_2O_3 （信越化学工業製、SU グレード）を用いた。

泥しょう調製条件の検討では、アルミナポット（0.4 l）とアルミナボール（10 mm ϕ ）を用いて、粉体 0.1 kg（ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ = 92 wt%, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ = 4 wt%, Y_2O_3 = 4 wt%）と所定量の蒸留水及び分散剤を加え、約16時間粉碎・混合し、

1. 緒言

窒化ケイ素は、エンジニアリングセラミックスとして現在研究・開発が進められており、一部は既に実用化されている。その成形は、主に CIP（Cold Isostatic Press）あるいは射出成形によって行われている。しかし、CIP は単純・大型形状物の成形には適しているが複雑形状物の成形にはあまり適していない、また射出成形では脱脂の問題点等もあり、セラミックス構造部材への応用では多種多様な形状のものが要求される。このような複雑形状物の成形に対して、泥しょう鑄込成形は有力な成形方法であると考えられる。一般的に、鑄込成形法の特徴として、(1) 複雑形状物の成形が可能、(2) 大型の成形が可能、(3) 設備が安価、(4) 多品種少量生産に適している等の長所以外にも、(5) 生産性に劣る、(6) 形状精度が悪い、(7) 製造管理が難しく歩留まりが悪い等の問題もある¹⁾。著者らは、従来のセッコウ型を用いる泥しょう鑄込成形の問題の解決策の一

泥しょうを作製した。また、強度試験用焼結体の作製では、粉体 1 kg と所定量の蒸留水に分散剤、結合剤、消泡剤等を加え、アルミナポット (2 L) を用い、同様の操作で泥しょうを作製した。本実験では、分散剤添加量は粉体に対する分散剤の固形分重量%, 結合剤と消泡剤の添加量は、泥しょうに対する試薬原液の重量%を用いた。

2.1.2 成形体及び焼結体の作製

成形体の作製は、多孔質樹脂型 (ニッコー製, セラプラスト) の上に、テフロンリングあるいはアクリル製の型を取り付け、泥しょうを型に注いだ後、多孔質樹脂型を通じて約 5 kPa で 40 分～2 時間減圧し、真空汙過により成形体 ($35\phi \times 10 \sim 20$ mmH, $65W \times 125L \times 10H$ mm) を作製した。

得られた成形体を十分乾燥した後、脱脂 ($600^\circ\text{C} \cdot 1$ h 大気中) 及びガス圧焼結 (N_2 圧約 0.9 MPa, $1770^\circ\text{C} \cdot 4$ h) し試料を得た。

2.2 測定

2.2.1 ゼータ電位

0.01N KCl 溶液 (0.3 l) に対し、それぞれ 2 vol% の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 粉体を加え、一昼夜振とう機によりかくはん・混合した後、超音波式電気泳動自動滴定試験装置 (Pen Kem Acoustophoretictitrator) を用いて測定を行った。

2.2.2 泥しょう粘度

泥しょうの粘度は、E 型粘度計 (東京計器製, Visconic ELD) を用いて、 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, せん断速度 $0 \sim 70 \text{ s}^{-1}$ の範囲で測定を行った。

2.2.3 密度

成形体の密度は、寸法・重量を測定することによって、また、焼結体の密度は、アルキメデス法によって求めた。

2.2.4 焼結体組織の観察

焼結体の微細組織の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JXA-50A) を用いて行った。

2.2.5 曲げ強度

曲げ強度の測定は JIS R-1601 に従い、板状焼結体試料を $3 \times 4 \times 40$ mm に切削加工・研磨した試料 (各 20 本) について、強度試験機 (島津製作所製, オートグラフ) を用い、3 点曲げ法でスパン 30 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min で室温にて行った。

3. 結果と考察

3.1 ゼータ電位

図 1 に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 の粉体のゼータ電位の測定結果、また、図 2 に $\alpha\text{-SiO}_2$ (半井化学試薬特級) と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と対比して示す。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y_2O_3 粉体の等電点は、それぞれ $\text{pH}=4.9, 8.33, 9.55$ であった。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のゼータ電位は、 $\text{pH}=2$ で $+13.5 \text{ mV}$, $\text{pH}=9$ で -23.6 mV で、 $11 > \text{pH} > 9$ の領域では $-22 \sim -24 \text{ mV}$ とほぼ一定値を示した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、 $\text{pH}=3$ で $+70 \text{ mV}$, $\text{pH}=9$ で -11 mV , $\text{pH}=11$ で -59 mV と非常に大きな変化を示した。高純度 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の等電点は、 $\text{pH}=8.9 \sim 9.3$ の報告^{9), 10)}がある

Fig. 1. Zeta-potential of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Y_2O_3 as a function of pH (2 vol% solid in 0.01N KCl).

Fig. 2. Zeta-potential of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\alpha\text{-SiO}_2$ as a function of pH (2 vol% solid in 0.01N KCl).

が、アルミナの純度、測定方法、電解質の種類・濃度に影響されることが知られている¹¹⁾。本実験では、 $\text{pH}=8.33$ とやや低い値が観測されたが、これは酸性側からの自動滴定によるものであるかも知れない。また、 Y_2O_3 は、 $\text{pH}=7$ で $+35 \text{ mV}$, $\text{pH}=9$ で $+13 \text{ mV}$, $\text{pH}=11$ で -17 mV で、 $\text{pH} < 7$ の領域ではゼータ電位の減少が見られ、これは Y_2O_3 の酸性領域での溶解によるものと考えられる。これらゼータ電位の測定結果と $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体の水溶液中での H_2O との反応による SiO_2 水和物の生成¹²⁾、アルカリ領域での SiO_2 水和物の溶解反応¹³⁾を考慮すると、泥しょう調製条件として $\text{pH}=9 \sim 10$ が好ましいと推測される。

$\alpha\text{-SiO}_2$ のゼータ電位は $2 < \text{pH} \leq 11$ の測定範囲ですべて負 ($-10 \sim 0 \text{ mV}$) を示し、その等電点は、 $\text{pH} \leq 2$ と推定される。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体のゼータ電位については、いくつかの報告^{10), 12), 14)}があるが、等電点は $\text{pH}=3 \sim 5.5$, ゼータ電位も $\text{pH}=3$ で $0 \sim 40 \text{ mV}$, $\text{pH}=9$ で $-40 \sim -60 \text{ mV}$ とかなりな幅を持っており、ゼータ電位の測定方法、電解質の種類・濃度等の測定条件によっても影響されるが、むしろ粉体製造プロセスの違いによる $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体の水和反応

の程度により、表面水和層の厚さが増大するほど等電点は酸性側にシフトすると共にゼータ電位の絶対値も小さくなり、その挙動は SiO_2 に近くなるものと考えられる。本研究で使用した直接窒化法で合成された $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体は、酸素含有率も比較的高いために水和反応が進行し、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体粒子表面が、より SiO_2 水和物に近いものに成っていると推測される。ESCA の分析では、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の表面は水酸基と酸化層 (SiO_2)¹⁵⁾、あるいは SiO_2 とシリコンオキシナイトライドの中間状態で覆われている¹²⁾との報告があるが、ゼータ電位の測定からは、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子の表面は、すべて水和反応が進行しているのではなく、その一部は Si-N の結合も残っているものと考えられる。したがって、 Si_3N_4 のゼータ電位の挙動は、その合成法、製造プロセスにより粒子径、結晶性、純度が異なり、水和反応の程度も違うために、表面水和層の状態に影響されるものと推測される。

3.2 泥しょう特性と成形体密度、焼結体密度

図3に、20℃、水分量=25 wt%一定の泥しょうについて、せん断速度=6.9 s⁻¹での泥しょうの見掛けの粘度と分散剤の添加量の関係を示す。いずれの泥しょうにおいても、せん断応力-せん断速度の関係において、わずかのヒステリシスループが観測され、チクソトロピー性が認められた。分散剤の添加量が0.1から0.01 wt%と減少するにつれて、泥しょうの見掛けの粘度は0.9から0.09 Pa·s と指数関数的に減少し、泥しょうの分散性の向上が認められた。しかし、分散剤の添加量が0.01 wt%以下では、見掛けの粘度の増加とチクソトロピー性の増加が認められることから、分散剤の適正添加量は0.01 wt%と判断される。粘性特性においても多くの場合、高濃度泥しょうは非ニュートン流体の挙動を示し、凝集構造が存在する場合にはせん断応力-せん断速度の関係においてヒステリシスが認められる。本実験のいずれの泥しょうにおいても、わずかではあるがヒステリシスが認められ、チクソトロピー性を示すことから、完全解膠よりむしろその一部は凝集しているもの

Fig. 3. Apparent viscosity as a function of added amount of deflocculant for the slurry (75 wt% solid) at a share rate of 6.9 s⁻¹.

と考えられる。このことは、ゼータ電位の測定の結果からも支持される。分散剤の適正添加量は原料粉体の比表面積、泥しょうの pH 等にもよるが、高純度アルミナの場合^{2)~5)}と比較すると、本実験の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体では一桁小さい。これは、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体が水と反応し NH_4OH が生成したために、泥しょうの pH が8.5~9.2とかなり高くなり、その結果 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体のゼータ電位が大きくなり分散性の向上に寄与したものと言える。図3において、分散剤添加量0.01 wt%において、泥しょうの見掛けの粘度の極小値が認められることは、ポリカルボン酸アンモニウム塩の静電的效果に加えて立体的効果があることは明らかである。

図4に、この泥しょうの pH と分散剤の添加量との関係を示す。分散剤添加量が0.1~0.03 wt%と多い場合には pH は約8.7であったが、0.05~0.001 wt%と少ない場合には pH は約9.2と高くなった。これは、分散剤であるポリカルボン酸アンモニウム塩が $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子表面に吸着し、水和反応が抑制されたために pH がわずかに低下したものと推測される。

図5に、多孔質樹脂型を用い、真空汙過により得られた成形体の密度と分散剤の添加量との関係を示す。分散剤の添加量が、0.1から0.01 wt%と減少するにつれて、密度は1.95から2.09 g/cm³と急激に増加するが、0.01から0.003 wt%と減少すると、逆に密度は2.09から1.95 g/cm³と減少することが認められた。本研究の結果からも、泥しょう粘度と分散剤の添加量の関係ならびに成形体密度と分散剤の添加量との関係において、一般的に泥しょう鑄造成形において見られるように、低粘度の泥しょうにおいて2.09 g/cm³の高密度な成形体を得られた。

図6に、20℃、分散剤添加量0.01 wt%を一定としたときの、せん断速度=6.9 s⁻¹での泥しょうの見掛けの粘度と水分量との関係を示す。水分量を25から20 wt%と減少するにつれて、泥しょうの見掛けの粘度は、0.09から0.45 Pa·s と急激に増加し、いずれの泥しょうにおいても

Fig. 4. pH as a function of added amount of deflocculant for the slurry (75 wt% solid).

Fig. 5. Density as a function of added amount of deflocculant for the green body formed by vacuum filtration.

Fig. 6. Apparent viscosity as a function of water content for the slurry (0.01 wt% deflocculant) at a shear rate of 6.9 s^{-1} .

わずかのチクソトロピー性が観察された。

また、図7に、多孔質樹脂型を用い、真空ろ過により得られた成形体の密度と水分量との関係を示す。水分量が25から20 wt%と減少するにつれて、密度は2.09から2.18 g/cm^3 と増加が見られた。これらの泥しょうのpHはいずれも約9.2で、先のゼータ電位の結果から、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子は負に帯電し、 Y_2O_3 は正に帯電し、 Y_2O_3 は $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とそれぞれ凝集体を形成しているものと考えられるが、泥しょう鑄込成形の条件から見ると、高濃度・高分散泥しょうの調製によって高密度な成形体を得られたと言える。2.18 g/cm^3 の密度は、相対密度62%に相当し、通常CIPで成形されたもの($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; 東ソーTS-7, 平均粒子径0.6 μm , 約100~200 MPa, 1.65~1.84 g/cm^3)^{16)~18)}, あるいは同じ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体の場合(100~200 MPa, 約1.8 g/cm^3)¹⁹⁾と比較しても十分高い値の成形体を得られることが分かる。

図8に、これらの成形体を、1770°C、4時間、約0.9

Fig. 7. Density as a function of water content for the green body formed by vacuum filtration.

Fig. 8. Density as a function of added amount of deflocculant for the Si_3N_4 sintered at 1770°C for 4 h at about 0.9 MPa N_2 .

MPaの N_2 ガス圧下で焼成した焼結体の密度と分散剤添加量との関係を示す。成形体密度が1.95~2.09 g/cm^3 の範囲では、焼結体密度は分散剤の添加量にほとんど関係なく3.22 g/cm^3 であった。X線回折の結果からは、主に $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の回折線が観測されることから、焼結助剤として添加された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Y_2O_3 は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体表面の SiO_2 水和物とガラス相を形成していると判断される。泥しょう鑄込成形では出発原料の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ が水と一部反応し SiO_2 成分がリッチになるために、よりガラス相が生成しやすくなり²⁰⁾, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の液相焼結が促進されたために、高密度焼結体を得られたものと考えられる。原料粉体組成から、この焼結体の理論密度を計算すると3.263 g/cm^3 となるので、これら焼結体の相対密度は約98.7%となり、ガス圧焼結でかなり高密度の焼結体を得られたことが分かる。

3.3 焼結体の強度特性と微細組織

3.2節で述べたように、泥しょう特性と成形体密度、焼結体密度の関係を検討した結果及び泥しょうのハンドリング等を考慮して、原料粉体1 kg ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ =92 wt%, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ =4 wt%, Y_2O_3 =4 wt%)に対し、水分量23 wt%, 分散剤0.01 wt%, 結合剤0~4 wt%, 消泡剤0.1 wt%とし、前述と同様の操作で成形体、焼結体を作製し

Fig. 9. Weibull plot for the Si_3N_4 sintered at 1770°C for 4 h at about 0.9 MPa N_2 with the addition of binder (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 4 wt%.

機械的特性、微細構造の観察を行った。バッチ量 (0.1 kg と 1 kg) の違いによる泥しょう特性 (粘性, pH), 成形体及び焼結体密度の差はほとんど認められなかった。

図 9 に、結合剤の添加量の異なる焼結体試料について、曲げ強度のワイブルプロット (各試料 20 本) を示す。いずれの試料も、 600°C 、1 時間脱脂後、 1770°C 、4 時間約 0.9 MPa の N_2 ガス圧下で焼成したものである。また、表 1 にこれらの結果をまとめて示す。結合剤の添加量が 0, 1, 2, 4 wt% と増すにつれて、平均曲げ強度は、726~611 MPa、ワイブル係数 (m) は 14.8~6.5 と減少することが認められた。

強度試験の結果、多量の結合剤の添加が強度劣化の原因であると考えられたので、破壊断面の SEM 観察を行ったが、明らかな強度劣化の原因となるような空孔等はいずれの試料についても観察できなかった。図 10 に、典型的な微細構造組織として、結合剤添加量 4 wt% の試料について、曲げ強度試験後の破面を示す。

焼結体の機械的特性に大きく影響する因子として、焼結体密度、粒子径の大きさや形状、欠陥の大きさと形状が上げられる。本実験での焼結体強度が結合剤の添加量とともに大きく減少することについて強度と破壊靱性値から次式

Table 1. Amount of binder, flexural strength, Weibull modulus and size of fracture origin estimated from fracture toughness.

Amount of binder (wt%)	Flexural strength (MPa)	Weibull modulus (-)	Size of fracture origin (μm)
0	max 820 ave 726 min 619	14.8	18
1	max 834 ave 694 min 558	12.4	19
2	max 847 ave 685 min 568	9.4	20
4	max 824 ave 611 min 410	6.5	25

Fig. 10. Typical fracture surface of the Si_3N_4 sintered at 1770°C for 4 h at about 0.9 MPa N_2 with the addition of 4 wt% binder.

によってその大きさを見積もった²¹⁾。破壊靱性値 (K_{IC}) の値は、測定方法及び焼結体の密度、粒子径、成長粒子の形状等によって異なるが、IF 法で測定した値¹⁹⁾、 $6\text{MN}\cdot\text{m}^{-3/2}$ を用いた。

$$c = (K_{IC} \cdot Y^{-1} \cdot \sigma^{-1})^2$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性値、 σ は曲げ強度、 Y は形状因子で1.96とした。結合剤の添加量が増加するとともに、亀裂長さ c は $18\sim 25\mu\text{m}$ と大きくなることが分かる。この原因として、結合剤を4 wt% とかなり多量に添加した焼結体試料においても、球状の気孔などがほとんど観察されないことから、強度劣化の原因は泥しょう中に残存する気泡よりもむしろ真空汙過による着肉過程で脱水の流路が残存するためではないかと推測している。この流路に結合剤も残存するので、結合剤添加量の増加とともに強度劣化の原因となる欠陥が大きくなり、強度もまた減少したものと考えている。また、ワイブル係数は、これら欠陥の分布が広がったために、小さくなったものと説明される。通常、ポリビニルアルコールのような溶解性の結合剤では泥しょう粘度が増加し、着肉速度が低下する。本実験で、着肉速度の低下を抑えるために、エマルジョンタイプの結合剤を選択した。しかし、十分な成形体強度を得るには、4 wt% と添加量も多くする必要があり、上記のような結果となったものと言える。したがって、結合剤の種類を換え着肉速度をある程度犠牲にすれば、強度、ワイブル係数の低下を抑制できるものと考えている。

4. 結 論

構造材用窒化ケイ素の複雑形状物の成形法として、泥しょう casting 成形の適用について基礎的検討を行った。直接窒化法で製造された $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 原料粉体について、高濃度・高分散泥しょうの調製条件、多孔質樹脂型を用いた真空汙過による成形及びその焼結体の機械的強度特性について調べた。得られた結果を以下にまとめる。

(1) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 粉体の等電点は、それぞれ $\text{pH}=4.9$ 、 8.33 、 9.55 であった。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ のゼータ電位は、 $\text{pH}=2$ で $+13.5\text{ mV}$ 、 $\text{pH}=9$ で -23.6 mV で、 $11 > \text{pH} > 9$ の領域では $-22\sim -24\text{ mV}$ とほぼ一定値であった。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、 $\text{pH}=3$ で $+70\text{ mV}$ 、 $\text{pH}=9$ で -11 mV 、 $\text{pH}=11$ で -59 mV と非常に大きな変化を示した。また、 Y_2O_3 は、 $\text{pH}=7$ で $+35\text{ mV}$ 、 $\text{pH}=9$ で $+13\text{ mV}$ 、 $\text{pH}=11$ で -17 mV であった。

(2) ポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤として用い、水分量 $20\sim 25\text{ wt}\%$ の高濃度・高分散泥しょうを調製

することができた。多孔質樹脂型を用い真空汙過により、低粘度の泥しょうにおいて $1.95\sim 2.18\text{ g/cm}^3$ の高密度な成形体が得られた。

(3) 1770°C 、4 時間約 0.9 MPa の N_2 ガス圧焼結で得られた焼結体の密度は、 3.22 g/cm^3 (相対密度 = 98.7%) の高い値を示した。

(4) 結合剤の添加量が $0, 1, 2, 4\text{ wt}\%$ と増すにつれて、平均曲げ強度は、 $726\sim 611\text{ MPa}$ 、ワイブル係数 (m) は $14.8\sim 6.5$ と減少することが認められた。

(5) 多孔質樹脂型を用いる泥しょう casting 成形法は、窒化ケイ素構造部材の有力な成形方法であることが分かった。

文 献

- 1) 宮本大樹, ニューセラミックス, **3**, 65-71 (1989).
- 2) 水田博之, 芝崎靖雄, 酒井清介, 片桐 誠, 藤本久和, 粉体および粉末冶金, **35**, 619-24 (1988).
- 3) 水田博之, 芝崎靖雄, 前田雅喜, 酒井清介, 伊藤 勝, 大嶋一之, 名古屋工業技術試験所報告, **39**, 25-31 (1990).
- 4) 水田博之, 小田喜一, 前田雅喜, 芝崎靖雄, 町田充秀, 大嶋一之, 名古屋工業技術試験所報告, **39**, 284-91 (1990).
- 5) 水田博之, 小田喜一, 芝崎靖雄, ニューセラミックス, **4**, 87-94 (1990).
- 6) K. Oda, H. Mizuta, M. Maeda, Y. Shibasaki, M. Machida and K. Ohshima, Proc. 3rd Int. Conf. on HIP, 91-95 (1991).
- 7) 宮本大樹, 高橋弓弦, 宮本 敬, 稲村 偉, 大阪府立工業技術研究所報告, **90**, 34-40 (1987).
- 8) W. A. Sanders, J. D. Kiser and M. R. Freedman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 1836-41 (1989).
- 9) M. Robinson, J. A. Pask and D. W. Furestenau, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 516-20 (1964).
- 10) 岸 和司, 梅林正気, R. Pompe, M. Persson, セラミックス論文誌, **96**, 698-701 (1988).
- 11) 加藤政之, 林 剛, 岡田 清, 大津賀 望, 安岡正喜, 日本セラミックス協会1990年年会講演予講集 (神戸) p. 385.
- 12) L. Bergström and R. J. Pugh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 103-09 (1989).
- 13) G. B. Alexander, W. M. Heston and R. K. Iler, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 453-55 (1954).
- 14) M. J. Hoffmann, A. Nagel, P. Greil and G. Petzow, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 765-69 (1989).
- 15) 宇津木 弘, 遠藤 敦, 鈴木 昇, 小野和也, 色材, **58**, 317-22 (1985).
- 16) N. Hiroaki and A. Okada, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 673-75 (1989).
- 17) M. Mitomo and K. Mizuno, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 96-101 (1986).
- 18) 谷 英治, 西島光彦, 一ノ瀬弘道, 岸 和司, 梅林正気, 窯協, **94**, 300-05 (1986).
- 19) 私信, 東芝セラミックス(株).
- 20) A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 247-49 (1978).
- 21) 鈴木弘茂編著, 「高温セラミックス」, 日刊工業新聞社 (1985) pp. 152-57.