スラリーキャスト Al-アルミナ成形体の直接窒化による多孔質窒化アルミニウム複合体の焼結

今村 正人^{☆1,☆2}, 中島 紀一^{☆1}, 市川 義崇^{☆2}

柳沢 章^{☆2}, 中川 威雄^{☆3}

^{☆1} 新東工業(株)東京研究所, 〒338 浦和市西堀4-6-10.

^{☆2} 日本工業大学機械工学科, 〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1.

^{☆3} 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.

Direct (In Situ) Nitriding Sintering of Porous Aluminum Nitride Composite from Slurry Cast Aluminum-Alumina Green Compact

Masato Imamura^{☆1,☆2}, Kiichi Nakajima^{☆1}, Yoshitaka Ichikawa^{☆2}, Akira Yanagisawa^{☆2} and Takeo Nakagawa^{☆3}

^{☆1} Tokyo Res. Center, Sintokogio Ltd., Nishibori, Urawa 338.

^{☆2} Dept. Mech. Eng., Nippon Inst. Tech. Gakuendai Miyashiro-cho Minamisaitama-gun, Saitama 345.

^{☆3} Inst. Ind. Sci., Tokyo Univ., Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received January 25, 1993

Near net-shaped porous aluminum nitride composite with considerable mechanical strength was fabricated in the following processes. The green compact of the mixed powders of aluminum and alumina formed by slurry casting was dried and sintered in nitorgen atmosphere. Before and after sintering, the change of the size of the specimen was expectedly small because the expansion due to the nitridation of metal and the sintering shrinkage were evenly balanced.

1 緒 言

著者らは鉄-ムライト¹⁾, アルミ(以下Alと省略する)-ムライト²⁾系多孔質成形体の大気雰囲気下での酸化焼結による自己反応焼結³⁾で, 当該複合セラミック, つまりヘマタイト-ムライト¹⁾, アルミナ-シリコン³⁾の寸法変化が膨張気味であることを利用して寸法変化を小さく制御できることを報告している。さらにセラミックとして粒径の異なる2種類のアルミナを用い, Al-アルミナ混合粉末多孔質体を大気酸化雰囲気中で焼結し, 熔融アルミの直接酸化により成形体を膨張させ, 寸法収縮の少ない複雑形状の多孔質アルミナ成形体を低温で焼結することを試みた。これより多孔質アルミナの製造が可能であることが確認された⁴⁾ので, 同様なガス反応である, 窒素ガス雰囲気下

での実験を試みた。前報⁴⁾の酸化の実験と同一条件のAl-アルミナ混合粉末成形体を, この場合には窒素雰囲気下で焼結することにより, 窒素ガスとAlとの反応焼結過程での膨張とその後の焼結収縮がバランスすることによる寸法変化の小さい, 強度のある多孔質窒化アルミニウム複合焼結体の製造を目的とした。

2 実 験 方 法

本研究での成形方法は前報における酸化の実験と同一で, 金属粉として平均粒径20 μ mのAl, セラミック粉として平均粒径4 μ m(細粒)と平均粒径44 μ m(粗粒)のアルミナを用いた。試験片の製作工程も同様で, Al, アルミナ粉末をボールミルで混練し, バインダ添加後, 振動・混練して,

スラリー化し、真空脱泡後、アルミ型に注型して $\phi 10 \times 20 \text{ mm}$ の試験片とし、自然乾燥によりアルコールを除去した。この試験片を酸化大気雰囲気ではなく、0.5MPaの窒素雰囲気中で、昇温・冷却速度0.08K/s、保持温度1173K、1573Kで21.6ks焼結を行うとともに、同一熱サイクル条件で示差熱重量分析した。これらの試験片について寸法・重量、アルキメデス法による気孔率、圧縮試験（歪速度0.03mm/s）並びにX線回折を行った後、焼結挙動を考察した。

3 実験結果

焼結後の試料の外観はAlの添加量が増加するにつれて、白色ウイスカに覆われた若干茶色、灰色を呈していた。Al粉のみでも、熔融すること

Fig.1 Variation of size change(diameter)with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

Fig.2 Variation of compression strength with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

Fig.3 Variation of porosity with aluminum content in aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

なく形状を保てることが特徴的であった。

寸法（直径）の変化は、酸化の場合に焼結温度依存性が認められたのに対して、窒化の場合には、Fig.1に示すようにアルミナ粉末が細粒の場合、いずれの焼結温度でもAl量の増加と共に寸法収縮が小さくなる傾向があり、粗粒アルミナを用いた場合には78% Alの1573K焼結の場合に急激な寸法収縮が認められた。これは前述のように、試料表面を覆っている物質を除去した後、試験片の寸法変化を測定したために、寸法が小さく測定されたものと考えられる。この白い析出物についてX線回折するとアルミナが検出され、窒化過程で試料の表面に析出したものと考えられた。高さの変化についても同様なことが考えられる。

この場合の圧縮強度はFig.2のようにいずれの焼結温度の場合でも、低Al量の領域では、Al

Fig.4 Variation of compression strength with porosity aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

量の増加にともない強度は比例的に上昇する。そして細粒の40% Al 量以上、粗粒の80% Al 量以上ではほぼ一定となる。これは従来の研究報告と同様に比較的低温で急激に窒化反応が起きた⁵⁻⁷⁾ためと考えられ、ある一定量以上のAl含有量ではほぼ一定強度を示すようになる。アルミナ粒径がAl粉末より大きい場合には、全体として強度は低めとなった。これは気孔率の違いによるものと考えられる。

気孔率は Fig.3 に示すように、いずれの場合も、Al 量が50%以上になると著しい減少が認められた。極端な場合には、気孔率が見かけ上 0% というデータも認められた。これは、急激な窒化反応により表面層に窒化アルミニウムの緻密な皮膜が形成したために試料表面の気孔を覆い、通気性が無くなったためと考えられる。

一般に多孔体の強度は気孔率の増加に伴い指数関数的に低下するが、本実験においても Fig.4 のようにこの傾向が現われている。いずれの焼結条件でも気孔率及び圧縮強度は全体としてほぼ一定の傾向を示している。これは、前述のように焼結温度が低くても窒化反応が起きるため、いずれも同様な傾向を示したものと考えられる。

これらの結果について組成変化の点から考察を行った。示差熱重量分析では Fig.5 のようにAlの溶解による吸熱反応のみが観察され、酸化の場合に見られたような発熱反応や重量増加は観察されなかった。これは示差熱重量分析では窒素雰囲気か 0.1MPaで、焼結条件より低圧のためと考えられる。ところが、多孔質成形体の場合には、焼結温度にかかわらず、Fig.6 のように重量変化、つまり窒化反応が認められた。

そこで、組成変化をX線回折により分析した。結果をFig.7 に示す。いずれの焼結温度でもAl

Fig.5 Differential thermo and thermo gravimetric analysis of 28% aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

のピークは無くなり、窒化アルミニウムが示されていて、アルミナ・窒化アルミニウム複合体となっていることが認められた。従来の研究報告では、比較的粒度の大きい粉末では、窒化反応が起きにくい⁸⁾とされてきたが、今回の実験のように20 μ mと大きいAl粉末を用いた多孔質成形体の場合でも窒化アルミニウムの生成は認められた。

大気雰囲気下での酸化焼結ではAl粉の表面は数 nmのアルミナ被膜で覆われているため、このAl・アルミナ界面におけるAlの流出と周囲のアルミナとの酸化連結によって、アルミナネット

Fig.7 Variation of constituent phase in aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

Fig.6 Weight gain of aluminum-fine alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

ワークを作り焼結が進行していくことが推定された⁴⁾。しかしながら窒素雰囲気下での焼結体のEPMA分析結果によると、Photo.1 に示されるようにAl表面のアルミナ皮膜を起点とせず、緻密な窒化アルミニウムが介在するアルミナ間を充填するように拡がっていく様子が観察され、酸化焼結の場合と大きく異なっていることが観察された。

4 結 言

本実験で用いた多孔質体では、Al量が80%以下では熔融Alの滲み出しが認められないため、Alの直接窒化により、アルミナ・窒化アルミニウム複合体の焼結がAlの融点以上の比較的低温で可能であることが認められました。

加圧窒素雰囲気下で、50%以上のAlを含有した試料で気孔率の著しい減少が認められた。これは急激な窒化反応によるものと考えられ、これを防止するためには、焼結温度を下げるか、あるいは窒素の分圧を下げる必要があり、引き続き確認実験を行う予定である。

またアルミナ粉の粒径がAl粉より大きな場合に大きな収縮が認められたが、これについては成形体中のアルミナを窒化アルミニウムに変える事で収縮を小さくするよう実験を進めて行く予定である。

文 献

- 1) 今村正人, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 37(1990)521.
- 2) 今村正人, 中島紀一, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体粉末冶金, 40(1993)432.

Photo. 1 EPMA analysis of aluminum-alumina composite sintered in nitrogen atmosphere.

- 3) 今村正人, 中島紀一, 柳沢章, 中川威雄: 粉体粉末冶金, 40(1993)5(編纂).
- 4) 今村正人, 中島紀一, 本吉道喜, 柳沢章, 中川威雄: 粉体粉末冶金, 40(1993)5(掲載予定).
- 5) 山下肇: エレクトロニク・セラミクス, (1986) 11, 41.
- 6) 塩野剛司, 高根, 古村展之, 西田俊彦, 西川友三: 旭硝子財団研究報告, 58(1991)69.
- 7) 大崎勝久, 宇田雅広, 守田芳和: 日本金属学会秋期大会一般講演概要集, (1989)322.
- 8) 新谷光二, 宇田雅広: 第4回傾斜機能材料シンポジウム, (1991)101.