

(716)

Si₃N₄の焼結機構図 - 液相焼結におけるHIPマップ

長岡技術科学大学 ○田中紘一、石崎幸三

1.はじめに 金属及びセラミックス焼結において温度の他、圧力は重要な因子である。最近、高温等方圧プレス（HIP）が一般化するにつれて、種々の材料のHIP焼結因子、条件、機構などを体系的に把握することが必要となってきた。Ashbyら¹⁾は工具鋼、Al₂O₃などについて相対密度D、時間も、温度T、圧力P、粒径dなどの諸因子と焼結機構との関係図(HIPマップ)を提唱している。しかし、彼らは固相焼結の場合しか取り扱っていない。Si₃N₄は難焼結材であるため、普通は酸化系助剤を添加してガラス相を形成させて液相焼結を行なう。本研究はSi₃N₄の液相焼結におけるHIPマップの作製を試みる。

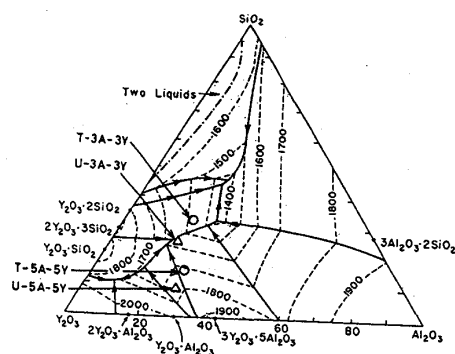
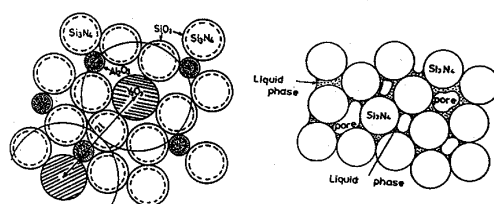
2.モデル 例として、5モル%Y₂O₃-5モル%Al₂O₃を添加した場合を考える。図1は、Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂の3元素状態図を示したが、Y₂O₃-Al₂O₃ 2元素では液相の発生は1800℃を越える高温でしか現われない。しかし、この場合、液相は1600℃以下で形成されるので、Si₃N₄原料粉中の酸素がSiO₂の形で存在し、その形成に参与していると考えられる。助剤及びSiO₂が全て液相になると仮定するとそれは、図1のT-5A-5Yで示した組成を持ち、体積含有率f_lは13.3%となる。

図2に焼結過程の模型図を示した。Kingery²⁾によると液相焼結は液相の形成に伴う粒の再配列及び溶解析出の2段階に分れる。Si₃N₄の場合、再配列段階(1)においては、Y、Al、OがSi₃N₄表面を固体拡散をして液相が形成されていくであろう。モデルとしては、最も粒径の大きく、粒子間距離の最も大きいY₂O₃の拡散が律速になると考え、その拡散量に比例して液相量が増加すると仮定した。粒子の再配列は粒界すべりによって起こりその速度は液相量、液相中の空孔拡散係数、粒径などの関数で表される。次に溶解析出過程はSi₃N₄同志がランダムに充填され、孔は連結されている状態(2)、焼結が進行し、孔が閉鎖され孤立した状態(3)、Si₃N₄がα→β変態を起こし、成長し最終的に孔が消滅する段階(4)などに分れる。これらにおける焼結はAshbyの固相焼結における粒界拡散機構と基本的には同様であるが、液相の存在により拡散は固相の場合よりも高くなる。

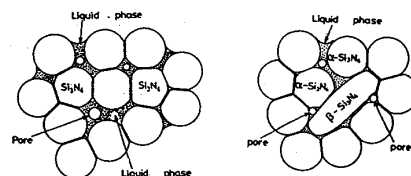
3.結果 図3にSi₃N₄-5Y₂O₃-5Al₂O₃のHIPマップの一例を示し図中白抜き印はホットプレスによる焼結実験、黒抜き印はHIPによる焼結実験結果である。粒径は2種類に変えた。実験値は数少ないが計算結果と良い一致を見る。

文献 1)A.S.Helle, K.E.Eastering and M.F.Ashby; Acta Met., 33

(1985), 2163, 2)W.D.Kingery; J.App.Phys., 30(1959), 301.

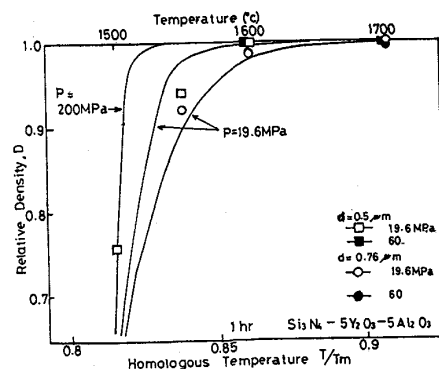
Fig.1 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system

(1)Rearrangement (2)Initial



(3)Final-I (4)Final-II

Fig.2. Model for sintering process

Fig.3 An example of HIP map for Si₃N₄-5Y₂O₃-5Al₂O₃