

184-28916
99:144807k **Slow crack growth in hot-pressed silicon nitride.** Quinn, George D.; Quinn, Janet B. (Army Mater. Mech. Res. Cent., Watertown, MA 02172 USA). *Fract. Mech. Ceram.* 1983, 5, 603-36 (Eng.). A variety of tests was employed to obtain slow crack growth parameters for NC 132 hot-pressed Si_3N_4 . Stress rupture in 4-point bending expts. were conducted in air at 1000, 1100, 1200, and 1300° for >1000 h. Addnl. stress rupture expts. were conducted with samples contg. artificial flaws introduced via Knoop indentation. Double torsion testing was conducted at 1200 and 1300°. Results from these expts. are discussed relative to each other and to the published literature.

99:144808m **Inhibition of anatase-rutile transformation due to niobium oxide addition: the relation between the solid solution formation and the inhibitory effect of Nb_2O_5 .** Hishita, Shunichi; Koumoto, Kunihito; Yanagida, Hiroaki (Fac. Eng., Univ. Tokyo, Tokyo, Japan 113). *Yogyo Kyokaishi* 1983, 91(9), 399-404 (Japan). The relation between Nb_2O_5 solid soln. formation in anatase and the inhibitory effect of Nb_2O_5 on the anatase-rutile transformation were studied. It was suggested that at 700° Nb_2O_5 forms a substitutional solid soln. at <0.4 mol%, and an interstitial one at >0.6 mol%. The inhibitory mechanism of the transformation by Nb_2O_5 was explained in terms of the solid soln. types. The formation of a substitutional solid soln. decreases the concn. of O vacancies which act as the nucleation sites for the rutile phase, and the formation of an interstitial soln. hinders the movement of Ti^{4+} for rearrangement.

99:144809n **Hot-pressed silicon nitride with various lanthanide oxides as sintering additives.** Ueno, Kazuo; Tsubana, Yasuo (Gov. Ind. Res. Inst., Ikeda, Japan 563). *Yogyo Kyokaishi* 1983, 91(9), 409-14 (Japan). The effects of addn. of various lanthanide oxides and their mixts. with Y_2O_3 on the sintering of Si_3N_4 were investigated. The addn. of simple and mixed lanthanide oxides promoted the densification of Si_3N_4 in hot-pressing at 1800° and 300-400 kg/cm² for 60 min. The crystn. of Y- and lanthanide-Si oxynitrides which was obsd. in the sintered body contg. Y-lanthanide mixed oxides as additives led to the formation of a highly refractory Si_3N_4 ceramic having bending strength of 82 and 84 kg/mm² at room temp. and 1300°, resp. In the $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ system, a higher molar ratio of La_2O_3 to Y_2O_3 gave a higher hardness and strength at high temps. The optimum sintering time for the highest strength was 90 min.

99:144810r **Some properties and sintering of calcium pyrophosphate powders obtained by pyrolysis of dibasic calcium phosphate dihydrate.** Kanazawa, Takafumi; Nagai, Masayuki; Hoshikawa, Jun (Fac. Technol., Tokyo Metrop. Univ., Tokyo, Japan 158). *Yogyo Kyokaishi* 1983, 91(9), 415-20 (Japan). Some properties and sinterability of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ powders obtained by pyrolysis of reagent grade $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were examd. The samples lost water of crystn. and then dehydration-condensation occurred, while they still retained their original shapes. The heated samples consisted of agglomerated primary particles, which were comprised of smaller crystallites. The change in properties of powders during heat treatment was explained in terms of rearrangement and growth of crystallites and neck growth between primary particles. The d. of compacts increased in proportion to logarithm of pressure below a certain pressure, but it increased irregularly above this pressure with a smaller slope. The d. of compacts and its pressure dependence were examd. on the basis of 3 different types of void spaces during pressure treatment. Among the $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ powders obtained at various temps., those heated at 400-600° sintered to highest d.

99:144811g **Data file on borides.** Kostyunin, B. N.; Molchanov, A. S. (USSR). *Vysokotemperat. Boridy i Silitsy, Kiev* 1982, 139-44 (Russ.). From *Ref. Zh., Fiz. (A-D)* 1983, Abstr. No. 8E8. Title only translated.

99:144812h **Synthesis of wollastonite at low temperature. Possibilities for its use in ceramic bodies.** Fekeldzhiev, G.; Andreeva, V. (Inst. Glass Fine Ceram., 1618 Sofia, Bulg.). *Mater. Sci. Monogr* 1983, 16(Ceram. Powders), 89-96 (Eng.). Direct solid-state synthesis of α -wollastonite was achieved at low-temp. using high-reactivity raw silicite and mineralizers such as Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl , and Na_2SO_4 . Diffusion intensifying methods such as fine grinding of the raw materials was not necessary. The initial components of the batch, i.e., CaO , silicite, and mineralizers were mixed with water in a ratio 1:1:3. After a short period of time the suspension was placed in a mill, ground, and homogenized for about 10 h. After drying the body to ~7-8% moisture content it was thermally treated with final heating at 1040-1120°. The properties and use of the synthetic wollastonite in porcelain prepn. are described.

99:144813j **Smoke staining of hard porcelain.** Hogg, C. S. (English China Clays Plc., St. Austell, UK). *InterCeram* 1983, 32(3), 22-5 (Eng.). Smoke staining of slip-cast redn. fired hard porcelain is assoc. with the presence of Na_2SO_4 , which encourages the deposition of C. The C may be preferentially deposited on surfaces activated by burning off sulfate in the bisquit fire. BaCO_3 and org. deflocculants such as Disperx [9003-04-7] or Dolaflex B [52932-33-9] may be used to ppt. the sulfates, and the addn. of glucose may also prevent smoke staining, but only in the absence of Na_2CO_3 . The Na_2CO_3 can induce smoke staining by reacting with the CaSO_4 mold to form the Na_2SO_4 . Some deflocculants may contain Na_2CO_3 as a component.

99:144814k **Phase composition and properties of bone ash.** Ismatov, A. A.; Azimov, Sh. Yu.; Muslimova, Sh. N.; Turayev, E. M. (Tashkent. Politekh. Inst., Tashkent, USSR). *Izv. Khim. Zh.* 1983, (1), 50-3 (Russ.). The chem. and phase compn., high-temp. transformations, and chem. stability of bone ashes from different livestock were stud. with respect to the development of P-contg. porcelain. The bones were freed from fat by boiling in a Na_2CO_3 soln. and heated at 1173-1673 K. All the ashes heated at ≥ 1273 K contained $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ as the only cryst. phase. All impurities (K, Na, Mg, Fe, Al, Ti, Si, and S) were incorporated into the lattice of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

99:144815m **Replacement of cobalt monoxide and nickel monoxide in ground coat enamels for steels.** Popov, E. (Bulg.). *Stroit. Mater. Silik. Prom-st.* 1983, 24(6), 24-7 (Bulg.). The possibility of partial or total substitution of CoO and NiO by CuO , CdO , PbO , Fe_2O_3 , and MnO_2 in ground coat enamels for steel contg. SiO_2 38.65-51.05, Al_2O_3 2.84-4.00, B_2O_3 17.81-19.50, Na_2O 15.80-18.61, K_2O 2.50-3.20, CaO 1.50-5.97, CaF_2 4.20 8.03, BaO 0-3.15, NiO 1.20-2.22, CoO 0.60-0.70, and MnO_2 0-0.40% was studied. The substitution of NiO by CuO , PbO , and MnO_2 did not deteriorate the adhesion and other properties of the enamels. The substitution of CoO by CuO in the enamels decreased their adhesion to steel, but did not affect other properties, while CdO had a neg. effect on enamel properties.

99:144816n **Correction possibilities of vitreous coatings by transition elements. Ideas on the effect of low additions of doping agents on glass structure and properties of glazes.** Ravaglioli, A.; Krajewski, A. (Inst. Tech. Res. Ceram., CNR, Florence, Italy). *InterCeram* 1983, 32(3), 26-9 (Eng.). Transition metal oxides introduced into vitreous enamels and glazes as coloring agents affect the adhesion as well as phys. parameters such as electrochem. balance, surface tension, coeff. of expansion, and modulus of elasticity. Tests show that small addns. of oxides with cations which are network modifiers increase the diffusion from the support to the glaze. This is related to the electrochem. balance of a concn. cell formed by the glaze and its cationic content. The effects of addn. of CuO , PbO , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CoO , Fe_2O_3 , NiO , and CdO are discussed.

99:144817p **Corrosion problems of ceramic glazes.** Ruf, Harald; Sadewasser, Juergen (Inst. Bau- Grobkeram. Weimar, Weimar, Ger. Dem. Rep.). *Baustoffindustrie* 1983, 26(3), 90-2 (Ger.). Colorant oxides in ceramic glazes were more susceptible to acid attack than the colorant spinels or colored frits. Alkali attack followed by acid attack increased the corrosion, and matte glazes were more susceptible than glossy ones.

99:144818q **Improved enamels for chemical plant.** Partridge, G. (Vitreous Enamels Ltd., Warrington/Lancs., UK WA4 1NL). *Vitreous Enameller* 1983, 34(2), 29-45 (Eng.). Glass and glass-ceramic compns. were studied for use in cover coats on pressure vessels in the chem. industry. The glasses were alkali silicate type with addns. of B_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , and alk. earth oxides. The Li aluminosilicate type glasses have improved resistance to corrosion and thermal shock, abrasion, and impact.

99:144819r **Corrosion of enamel coatings in weakly acid solutions.** Svetlov, V. A.; Perminov, A. A.; Boykun, N. P. (USSR). *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* 1983, 56(7), 1654-7 (Russ.). The corrosion resistance (CR) of TiO_2 -contg. and F-contg. (B-free and low-B) enamels for utensils to citric acid [77-92-9] (pH ≤ 5.20) was studied by boiling for ≤ 96 h. The CR of all the enamels decreased with increasing pH. The corrosion rate of the Ti enamel increased with time, whereas that of F enamels increased with time at pH 2.5 and decreased at pH >2.5. The CR of the F enamels was higher than that of the Ti enamel.

99:144820j **Raw materials for ceramic industry in Parana.** Berg, Egon Antonio Torres (Lorenzetti Porcelana Ind. Parana S.A., 83600 Campo Largo, Brazil). *Ceramica (Sao Paulo)* 1981, 27(138), 205-12 (Port.). The ceramic characteristics of 18 common brick clays, 10 plastic clays, 9 kaolins, and 14 talcs, and the chem. compn. of most of these and several other ceramic raw materials (6 quartzites, 2 pegmatites, 4 feldspars, and a serpentine) from the state of Parana, are reported. The brown-to-red brick clays, suitable for making structural ceramics (bricks, tiles, tubes, floor planks, and panels) were extruded as $20.0 \times 2.0 \times 1.0$ cm specimens and after drying at 110° and calcination at 950°, tested for modulus of rupture, linear shrinkage, water absorption, apparent porosity, apparent d., ignition loss, and color. Similar data are given for the plastic clays (dried at 110° and calcined at 1450°), kaolins (calcined at 1250 and 1450°), and talcs (calcined at 1250°). The plastic clays and kaolins with ignition losses 4.8-19.9 wt.%, contained SiO_2 45.8-72.3, Al_2O_3 7.14-37.6, Fe_2O_3 0.08-4.11, Na_2O 0.03-0.32, K_2O 0.24-3.76, and generally <1 wt.% TiO_2 , CaO , and MgO . The rich deposits of talcs had ignition losses 4.52-15.5 wt.% and contained SiO_2 43.6-65.3, Al_2O_3 0.09-16.8, Fe_2O_3 0.07-7.76, MgO 15.8-33.4, generally <0.1 of Na_2O , K_2O , and TiO_2 , and from traces to 14.0 wt.% of CaO .

J. S. Cichowski
99:144821k **Methods used for calculating the formulation and reformulation of sanitary barbotine clays, and assessment of fundamental characteristics parameters (key indicators). Part II. Application to Brazilian ceramic raw materials.** Cardoso, Sonia Regina F.; Angeleri, Frederico Biscaldi (Celite S.A., 01000 Sao Paulo, Brazil). *Ceramica (Sao Paulo)* 1981, 27(140), 289-317 (Port.). The compn. and characteristics of several Brazilian ceramic raw materials (8 clays, 5 kaolins, a phyllite, and a granite from Sao Paulo, Minas Gerais, Parana, and Santa Catarina) and of 8 std. reformulations and 25 reformulations of sanitary ware bodies based on them, are reported. The reformulated units were bodies were

器(株)研究所所長 神里達平氏を始め、関係各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R.L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32**, 793-99 (1961).
- 2) J.G.J. Peelen, "Sintering and Catalysis", Plenum Press, New York (1975) p. 443-53.
- 3) P.J. Jorgensen and J.H. Westbrook, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 332-38 (1964).
- 4) H.L. Marcus and M.E. Fine, *ibid.*, **55**, 568-70 (1972).
- 5) R.J. Taylor, J.P. Coad and R.J. Brook, *ibid.*, **57**, 539-40 (1974).

- 6) W.C. Johnson and D.F. Stein, *ibid.*, **58**, 485-88 (1975).
- 7) 中川晋兵衛, 浜野健也, 阪口美喜夫, 神崎修三, 窯協, **80**, 312-19 (1982).
- 8) D.M. Roy, R. Roy and E.F. Osborn, *Am. J. Sci.*, **251**, 337-61 (1953).
- 9) 特許公報 昭 36-23161.
- 10) W.C. Johnson and R.L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 110-14 (1978).
- 11) S.K. Roy and R.L. Coble, *ibid.*, **51**, 1-6 (1968).
- 12) W.C. Johnson, *ibid.*, **61**, 234-37 (1978).
- 13) 例えば, 浜野健也, 太田滋俊, 尾崎義治, 窯協, **87**, 632-41 (1979).

論文・Paper

各種ランタニド酸化物を焼結助剤とする窒化 ケイ素ホットプレス焼結体

上 野 和 夫・樋 端 保 夫

(大阪工業技術試験所)

Si_3N_4 の焼結に及ぼす (a) 各種ランタニド酸化物及び (b) それらと Y_2O_3 を組み合わせた系の添加の影響について検討した。いずれの場合にも、 1800°C , $300\sim 400\text{ kg/cm}^2$, 60 分のホットプレスにより窒化は促進される。(b) の場合、イットリウム系及びランタニド系シリコン酸窒化物が結晶化し、その結果、曲げ強度が室温で 82 kg/mm^2 , 1300°C で 84 kg/mm^2 の耐熱性の高い Si_3N_4 焼結体を得られた。 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ 系について、 La_2O_3 の比率が高いほど高温強度は高く、また硬度も高いことが分った。焼結時間としては 90 分焼結で最も高強度で耐熱性の高い焼結体を得た。

(1983 年 2 月 9 日受付)

Hot-Pressed Silicon Nitride with Various Lanthanide Oxides as Sintering Additives

Kazuo UENO and Yasuo TOIBANA

(Government Industrial Research Institute, Osaka)
(Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

The effects of addition of various lanthanide oxides and their mixture with Y_2O_3 on the sintering of Si_3N_4 were investigated. The addition of simple and mixed lanthanide oxides promoted the densification of Si_3N_4 in the hot-pressing at 1800°C under $300\sim 400\text{ kg/cm}^2$ for 60 min. The crystallization of yttrium- and lanthanide-silicon oxynitrides which was observed in the sintered body containing yttrium-lanthanide mixed oxides as additive led to the formation of a highly refractory Si_3N_4 ceramic having the bending strength of 82 and 84 kg/mm^2 at room temperature and 1300°C , respectively. In $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ system, a higher molar ratio of La_2O_3 to Y_2O_3 gave a higher hardness and strength at high temperatures. It was found that 90 min was an optimum sintering time for the highest strength.

[Received February 9, 1983]

Key-words : Silicon nitride, Bending strength, Lanthanide oxide, Yttrium oxide, Crystallization of grain boundary

1. 緒 言

窒化ケイ素セラミックスは高強度であるとともに、耐酸化性、耐熱性に優れており、ガスタービンやディーゼルエンジン用の耐熱構造用材料としての応用が緒に付きつつある。窒化ケイ素は難焼結性セラミックスであるため、焼結時の密化を促進させるため、 MgO や Y_2O_3 などの酸化物や窒化物等が焼結助剤として添加される。高温で高強度である焼結体を得るためには、焼結後にガラスでなく、なるべく高融点の結晶相を粒界に残すような助剤が望ましい。粒界の結晶化を進める酸化物としては、 Y_2O_3 や $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系がよく知られている^{1)~3)}。 Y_2O_3 を助剤とした場合、粒界結晶相の一つである、メリライト型化合物 $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ の融点は約 $1825^\circ C$ と推定されている⁴⁾。このような高融点の粒界相を生成する酸化物としては、ランタニド酸化物が知られている。Mazdiyasn らは CeO_2 を助剤として、室温曲げ強度が $105 kg/mm^2$ の Si_3N_4 焼結体を得ている⁵⁾。Mitomo らは La_2O_3 や Sm_2O_3 を助剤として N_2 雰囲気下での Si_3N_4 の常圧焼結を行い⁶⁾、また $Si_3N_4-SiO_2-La_2O_3$ 系について詳しく研究し、結晶相である $2Si_3N_4 \cdot La_2O_3$ の融点は約 $2000^\circ C$ 以上と報告している⁷⁾。したがって、ランタニド酸化物は高温で高強度の Si_3N_4 焼結体を得るために有望な助剤である。

本研究の目的は高温での強度劣化の小さい高耐熱性の Si_3N_4 焼結体を得ることであり、そのため助剤としてランタニド系列の種々の酸化物、あるいはそれらの混合物を選び、各酸化物、それらの組み合わせ、またその混合比が Si_3N_4 焼結の強度に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

試料の窒化ケイ素（東芝セラミックス社製）は、 α 型を 92% 以上含む微粉末で、その平均粒径は $1.1 \mu m$ である。その組成は、 Si 59.20 wt%, N 37.9 wt%, C 0.92 wt%, O 1.82 wt%, Fe 0.007 wt%, Ca 0.007 wt%, Al < 0.005 wt%, Mg 0.001 wt% である。ランタニド系列の各酸化物及び Y_2O_3 はいずれも純度 99.9% の市販品である。 Y_2O_3 は粒径 $2 \mu m$ 以下が 85% 以上の粉末である。そのほかの酸化物の粒径は不明である。所要量の Si_3N_4 及び酸化物をポリエチレン製容器に入れ、アルミナボールにより湿式混合（分散媒：エタノール）した。ホットプレス焼結は、BN 粉末で内面をコートした黒鉛型（試料断面： $20 \times 40 mm$ ）を用い、空気

中、誘導加熱により、 $1800^\circ C$ 、 $300 \sim 400 kg/cm^2$ の条件で行った。断熱材として黒鉛粉末を用いたので、焼結温度においては $N_2 + CO$ 雰囲気と考えられる。焼結後、600 番ダイヤモンドホイールにより試料表面を研磨し、比重測定（アルキメデス法）及び X 線回折測定を行った。

強度測定用試料は約 $3 \times 3 \times 40 mm$ の角柱で、その長手方向に研磨を行い、また引っ張り応力の加わる面の両角は 800 番ダイヤモンド研磨板により面取りした。3 点曲げ強度はスパン 20 mm、クロスヘッドスピード $0.5 mm/min$ 、空気中にて室温及び $1300^\circ C$ で測定した。強度値は 3~4 試料の平均値をとった。ビッカース硬度はダイヤモンド圧子を用いたマイクロビッカース硬度計により、圧力を 500 g とし、室温で 10 点の平均値を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 ランタニド酸化物助剤

焼結助剤として 8 種類のランタニド酸化物 (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3) を 6 mol% 添加して、 Si_3N_4 焼結体を得た。ただし、 Pr_6O_{11} 及び Tb_4O_7 はそれぞれ 2 mol% 及び 3 mol% 添加し、金属元素の量が他の酸化物の場合と同じになるようにした。ホットプレス条件は、 $1800^\circ C$ 、 $300 kg/cm^2$ 、60 分である。

表 1 に各焼結体のかさ密度、相対密度、 Si_3N_4 の β 化率及び X 線回折で見いだされた結晶相を示す。相対密度は各成分の混合比及び比重から計算した計算密度でかさ密度を割った百分率である。 β 化率は X 線回折パターンにおける Si_3N_4 の α 型及び β 型の (210) 面回折ピーク高さ、 I_α 及び I_β から算出したもので、 $I_\beta / (I_\alpha + I_\beta)$ の値である。表に示した結晶相は α - 及び β - Si_3N_4 以外のものである。

Table 1. Densities, β -type content, and crystalline phases of silicon nitrides with various lanthanide oxides additives, hot-pressed at $1800^\circ C$ under $300 kg/cm^2$ for 60 min.

| Lanthanide oxide | Density (g/cm^3) | Apparent relative density (%) | β -type (%) | Crystalline phase |
|------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------|--|
| La_2O_3 | 3.38 | 99.0 | 80 | $2Si_3N_4 \cdot La_2O_3, La_2(SiO_4)_3N$ |
| Nd_2O_3 | 3.40 | 98.7 | 82 | unknown |
| Pr_6O_{11} | 3.39 | 99.0 | 71 | unknown |
| Sm_2O_3 | 3.44 | 99.4 | 95 | $Si_3N_4 \cdot Sm_2O_3, Sm_4Si_2O_7N_2$ |
| Eu_2O_3 | 3.42 | 98.8 | 60 | unknown |
| Gd_2O_3 | 3.31 | 95.4 | 95 | unknown |
| Tb_4O_7 | 3.47 | 99.4 | 96 | unknown |
| Dy_2O_3 | 3.29 | 94.3 | 97 | $Si_3N_4 \cdot Dy_2O_3, Dy_4Si_2O_7N_2$ |

Gd₂O₃ 及び Dy₂O₃ を助剤とした場合以外、焼結体のち密化は進んでおり、相対密度は 98~99% であった。したがって、これらランタニド酸化物助剤がち密化の促進に有効であることが分る。Si₃N₄ の α 型から β 型への転化もほとんどの助剤系でよく進んでおり、転化率はほぼ 80~97% であった。ランタニド酸化物は Si₃N₄ 表面のシリカと反応し、1600~1650°C の融点をもつ粒界相を生成する。生じた液相は液相焼結によるち密化を進める。ホットプレス焼結中の加圧プランジャーの動きを観察すると、いずれの酸化物を助剤とした場合でもほぼ 1450~1600°C において収縮が始まり、1700°C 付近から急速に収縮し、その後 5~15 分でち密化は停止する。このことは、1600°C 付近で液相が生じ、急速な焼結が進むという液相焼結を支持している。これらの液相を通しての、 α 型から β 型への転化が進むのであろう。

Mitomo らの報告によれば、Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃ 系において 1650~1750°C で生じる (2Si₃N₄·La₂O₃)-La₂O₃ 相境界線上の非晶質相 (焼結時には液相) は、冷却過程で 2Si₃N₄·La₂O₃、La₂(SiO₃)₃N 及びガラス相に分離する。本研究において La₂O₃ を助剤とした Si₃N₄ 中には、彼らの報告のとおり、2Si₃N₄·La₂O₃、La₂(SiO₃)₃N 及び LaSiO₂N が存在していた。LaSiO₂N は 1400~1500°C で生じる相であるが、これは 1650~1750°C で Si₃N₄ と反応して 2Si₃N₄·La₂O₃ と液相を生じる。

Wills らの報告を参照すると、表 1 に示すように、Sm₂O₃ と Dy₂O₃ を助剤とする系で、M₂O₃·Si₃N₄ 及び M₂Si₂O₇·N₂ (M=Sm, Dy) の 2 種の silicon lanthanide oxynitride 相が認められる。そのほかの場合にも同様なオキシナイトライド相に相当すると思われる回折ピークが 2~5 本見られたが、これらのオキシナイトライドについては研究例がなく、各ピークの同定はできなかった。以上のように、ランタニド系列の各酸化物を焼結助剤とした Si₃N₄ 焼結体の粒界は、いずれも本実験の焼結条件で結晶化することが分った。ただし、その粒界結晶化の程度は不明であり、ガラス相の残存については確認できなかった。

表 2 に各ランタニド酸化物を助剤とした Si₃N₄ 焼結体の、室温及び 1300°C での曲げ強度を示す。いずれも室温平均強度は 80 kg/mm² 以上、特に相対密度が 99% 以上の焼結体の強度は 90~113 kg/mm² という高い値である。1300°C での強度は多くの場合、室温値より相当に低く、50~60 kg/mm² である。Eu₂O₃ を助剤とする場合は特に強度は低く、他の助剤系の半分程度であった。

各酸化物助剤の系を比較すると、室温強度が高いものが必ずしも高温強度が高くないことが分る。室温強度が他の系よりやや低い、Pr₆O₁₁ 助剤系が高温では最も高強度である。Pr₆O₁₁ はより耐熱性の高い粒界相を生じるのであろう。逆に、Eu₂O₃ 助剤系は高温での強度低下が著

Table 2. Bending strength at room temperature and 1300°C of hot-pressed silicon nitride with various lanthanide oxides additives.

| Lanthanide oxide | Bending strength (kg/mm ²) | | | |
|---------------------------------|--|------|--------|------|
| | room temp. | | 1300°C | |
| | mean | max. | mean | max. |
| La ₂ O ₃ | 104 | 120 | 52 | 53 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 113 | 123 | 56 | 60 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 90 | 96 | 64 | 66 |
| Er ₂ O ₃ | 109 | 127 | 53 | 54 |
| Eu ₂ O ₃ | 86 | 99 | 25 | 25 |
| Gd ₂ O ₃ | 82 | 91 | 57 | 58 |
| Tb ₄ O ₇ | 104 | 122 | 56 | 58 |
| Dy ₂ O ₃ | 88 | 98 | 53 | 53 |

しい。もともと Eu₂O₃ は他のランタニド酸化物に比較して分解しやすく、不安定であるので、粒界としても耐熱性が低いと推察される。他の助剤系についても、ほぼ 40~50% の強度低下があることから、ランタニド系列酸化物のみの添加では必ずしも粒界の結晶化は完全には進まないことが分った。

3.2 Y₂O₃ + ランタニド酸化物混合助剤

Si₃N₄ 焼結体の粒界結晶化を進めるために、ランタニド酸化物に更に Y₂O₃ を加え、混合酸化物助剤として Si₃N₄ に添加し、同様に焼結体を得た。Y₂O₃ は Si₃N₄ 及び SiO₂ と反応し、高融点の結晶相を粒界に生成するのみならず、Ca や Al などの不純物イオンをその結晶構造中に取り込む効果をもつ。

試料仕込み組成は、Si₃N₄ 94 mol%, Y₂O₃ 3 mol%, ランタニド酸化物 3 mol% である。3.1 節と同様に、Pr₆O₁₁ 及び Tb₄O₇ は 2 mol% 及び 3 mol% とした。また CeO₂ は 6 mol% 加えたので、Si₃N₄ 91 mol%, Y₂O₃ 3 mol% の組成となる。

表 3 に Y₂O₃ 及びランタニド酸化物 (La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₄O₇, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃) 混合物助剤を添加した Si₃N₄ 焼結体の、かさ密度、相対密度及び室温と 1300°C での曲げ強度の値を示す。また、1300°C での強度の、室温強度からの低下率も併せて示す。

室温強度は相対密度が 98% 以上であれば 90 kg/mm² 以上である。相対密度がそれ以下であると室温強度は、よく知られている気孔率と強度との関係に従って低下する。しかし、Dy₂O₃ や Ho₂O₃ を含む系では相対密度がほぼ 96% と低いにもかかわらず、強度は 90 kg/mm² 以上を示す。相対密度は計算密度に対する実測密度の比であるが、粒界が結晶化し、新しい結晶相あるいはガラス相が生成しているので、真の理論密度は不明である。したがって、相対密度は必ずしも内部に残留する気孔の量と厳密に対応するものではない。Dy₂O₃ や Ho₂O₃ を含

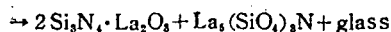
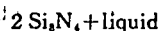
Table 3. Densities and 3-point bending strengths of Si_3N_4 with Y_2O_3 and lanthanide oxide additives. $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ln}_2\text{O}_3 = 94 : 3 : 3$ mol%. Hot-pressing conditions: 1800°C – 400 kg/cm^2 – 60 min .

| Lanthanide oxide | Density (g/cm ³) | Apparent relative density (%) | 3-point bending strength (kg/mm ²) | | | | $\frac{\sigma_{rt}-\sigma_{1300}}{\sigma_{rt}}$ (%) |
|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|------|----------------------------|------|--|
| | | | room temp. (σ_{rt}) | | 1300°C (σ_{1300}) | | |
| | | | mean | max. | mean | max. | |
| La ₂ O ₃ | 3.31 | 98.6 | 101 | 114 | 66 | 74 | 34.7 |
| CeO ₂ | 3.31 | 98.3 | 91 | 102 | 61 | 66 | 33.0 |
| Nd ₂ O ₃ | 3.30 | 97.9 | 94 | 106 | 76 | 80 | 19.1 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 3.34 | 99.7 | 90 | 93 | 81 | 83 | 10.0 |
| Sm ₂ O ₃ | 3.35 | 99.2 | 104 | 110 | 66 | 66 | 36.5 |
| Eu ₂ O ₃ | 3.27 | 96.7 | 97 | 99 | 35 | 42 | 63.9 |
| Gd ₂ O ₃ | 3.33 | 98.5 | 96 | 104 | 71 | 77 | 26.0 |
| Tb ₄ O ₇ | 3.41 | 101.2 | 101 | 104 | 69 | 77 | 31.7 |
| Dy ₂ O ₃ | 3.25 | 95.8 | 91 | 98 | 62 | 66 | 31.9 |
| Ho ₂ O ₃ | 3.19 | 93.8 | 80 | 83 | 68 | 69 | 15.0 |
| Er ₂ O ₃ | 3.26 | 95.6 | 91 | 96 | 69 | 73 | 24.2 |
| Tm ₂ O ₃ | 3.18 | 93.3 | 73 | 76 | 61 | 63 | 16.4 |
| Yb ₂ O ₃ | 3.27 | 95.6 | 71 | 79 | 62 | 77 | 12.7 |

む場合、その強度から考えて真の相対密度はもう少し高い値であろう。

1300°C での強度は、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ 系を除く系で $60 \sim 70\text{ kg/mm}^2$ であり、前述したランタニド酸化物のみの助剤系より $10 \sim 20\text{ kg/mm}^2$ 高い強度であった。

ランタニド酸化物と Y_2O_3 を組み合わせることにより、高温強度が向上した理由は、ランタニド酸化物と Si_3N_4 の系で焼結温度からの冷却過程における反応



によりガラス相を生成する成分が、 Y_2O_3 により更に結晶相にとり込まれたためと考えられるが、明確な説明はできなかった。表4に、既知データより同定できた系に

Table 4. Crystalline phases in hot-pressed silicon nitrides with Y_2O_3 and lanthanide oxide mixed additives.

| Lanthanide oxide | Identified crystalline phases | |
|-------------------------|-------------------------------|--|
| | Yttrium-Si-O-N | Lanthanide-Si-O-N |
| La_2O_3 | M, J, H | $2\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ |
| CeO_2 | M, J | CeSiO_2N |
| Sm_2O_3 | M, J, H | $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ |
| Dy_2O_3 | J, H | $\text{Dy}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ |
| Er_2O_3 | M, J, H | $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$ |
| Yb_2O_3 | M, J, H | $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$ |

M= Melilite type $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$, J= J-phase $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$,

H= H-phase (N-apatite), $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$

ついて、各焼結体中の結晶相を示す。Y-Si-O-N系及びランタニド金属-Si-O-N系の両結晶相がともに存在していた。他の助剤系においても、Y系結晶相とランタニド系結晶相に対応するとみられる回折ピークが幾つかあった。

高温強度の室温値よりの低下率は、表3の最右欄に示すように $10 \sim 30\%$ であり、ランタニド酸化物のみを助剤とした場合の $40 \sim 50\%$ より小さい。 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Y}_2\text{O}_3$ 系では強度の低下率は 10% であり、従来耐熱性が高い系として知られている $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 系助剤 Si_3N_4 の強度低下率 (室温 $\rightarrow 1300^\circ\text{C}$) の $27 \sim 40\%$ よりも小さい。そのほかの幾つかの系でも、強度低下率が 20% 以下であった。以上のように、 Y_2O_3 とランタニド酸化物を組み合わせた助剤を用いることにより、より耐熱性の高い Si_3N_4 焼結体を得ることができた。 $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系助剤を用いた焼結体は他の系と異なり、高温において大きい強度低下が見られたが、これは前述したように Eu_2O_3 の不安定性に起因すると考えられる。

3.3 混合助剤系における混合比の影響

Y_2O_3 とランタニド酸化物系助剤を用いた Si_3N_4 焼結体が耐熱性に優れており、高温で高い強度を示すことが分った。3.2節の結果は、 Y_2O_3 とランタニド酸化物をそれぞれ $3\text{ mol}\%$ ずつ Si_3N_4 に添加した場合についてである。そこでランタニド酸化物の代表として La_2O_3 を選び、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ 系について、 Si_3N_4 に対する添加率及び Y_2O_3 と La_2O_3 の比率を種々変えることにより、助剤組成の焼結体強度に対する影響について検討し

Table 5. Effects of the ratio of the additives on densities, strengths and hardness of Si_3N_4 ceramics.

| No. | Composition (mol %) | | | Density (g/cm ³) | Apparent relative density (%) | 3-point bending strength (kg/mm ²) | | | | Microvickers(kg/mm ²) hardness H _v |
|-----|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|------|--------|------|---|
| | Si ₃ N ₄ | Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | | | room temp. | | 1300°C | | |
| | | | | | | mean | max. | mean | max. | |
| 1 | 96 | 2 | 2 | 2.82 | 85.7 | 65 | 69 | 42 | 47 | |
| 2 | 94 | 6 | 0 | 3.04 | 92.2 | 50 | 94 | 46 | 53 | |
| 3 | 94 | 4 | 2 | 3.11 | 93.3 | 84 | 94 | 53 | 57 | |
| 4 | 94 | 3 | 3 | 3.31 | 98.6 | 101 | 114 | 66 | 74 | |
| 5 | 94 | 2 | 4 | 3.31 | 98.1 | 78 | 81 | 55 | 60 | |
| 6 | 94 | 0 | 6 | 3.38 | 99.0 | 104 | 120 | 52 | 53 | |
| 7 | 92 | 5 | 3 | 3.36 | 99.1 | 90 | 104 | 80 | 81 | 1880 |
| 8 | 92 | 4 | 4 | 3.36 | 98.4 | 86 | 98 | 79 | 82 | 2190 |
| 9 | 92 | 3 | 5 | 3.37 | 98.4 | 82 | 90 | 84 | 90 | 2270 |
| 10 | 90 | 5 | 5 | 3.39 | 98.3 | 98 | 108 | 82 | 104 | |
| 11 | 85 | 7.5 | 7.5 | 3.50 | 97.2 | 107 | 113 | 75 | 98 | |
| 12 | 80 | 10 | 10 | 3.70 | 99.0 | 76 | 83 | 71 | 77 | |

た。一部組成についてはビッカース硬度も測定した。結果を表5に示す。

相対密度を比較すると、ち密化を進めるには助剤の総添加量は6mol%以上であり、4mol%以下の添加では焼結は不十分である。

Si_3N_4 が94~90mol%の範囲では、室温強度は80~100 kg/mm²であり、組成及び混合比には影響を受けないように見られる。ただし、 Y_2O_3 だけを6mol%添加した場合、ち密化も不十分であり強度も他の系に比較して著しく低い。 Y_2O_3 のみの添加は本実験の Si_3N_4 の焼結に対しては不適當であることが分った。

一方、1300°Cでの強度は助剤をある程度加える方が良かったことが分った。すなわち、通常 Si_3N_4 セラミックスの高温での強度劣化は粒界相の軟化により起こるので、ち密化が進んでいるならば粒界相は少ないほど耐熱性は高くなると考えられる。本実験の場合、助剤を6mol%添加した場合よりも、8~10mol%添加した方が高温では高強度であり、通常の傾向とは逆になった。 Y_2O_3 ： La_2O_3 =3:5mol%の場合には特に耐熱性が高く、1300°Cに至るまで強度の低下は全くなく、むしろ少し強度が高くなった。これは Si_3N_4 及びその表面にあると考えられる SiO_2 及び助剤酸化物のバランスがある範囲にある場合に最も結晶化が進むためであろう。助剤総添加量が15mol%以上となると高温強度は低下するが、これは粒界相の過剰によると考えられる。以上のように、ある適当な添加率でこの複合助剤を用いることにより、

1300°Cまで強度低下のない Si_3N_4 焼結体を得ることができる。

Y_2O_3 と La_2O_3 の混合比を考えると、94mol%及び92mol% Si_3N_4 の両系とともに La_2O_3 量が多いほど焼結体の高温強度がやや高いことが分る。N-メリライト型 $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Si}_3\text{N}_4$ の融点は1825°C⁹⁾であり、J相($\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$)及びH相($\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_3\text{N}$)はいずれも1700°C以下で融解する¹⁰⁾。一方、 $2\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{La}_2\text{O}_3$ 結晶の融点が約2000°C¹¹⁾であることから、より高融点の結晶が多い系、すなわち La_2O_3 の比率が高い系ほど耐熱性が高いと考えられる。また硬度も La_2O_3 が多い系ほど高い。 La_2O_3 が多いほど耐熱性が高く、また強い粒界組織が得られることを示唆している。

3.4 焼結時間の強度に対する影響

3.3節までの結果は焼結時間を60分として得たものである。粒界の結晶化反応をより進めるには適当な焼結

Table 6. Effect of hot-pressing time on the strength of silicon nitride with Y_2O_3 and La_2O_3 mixed additives.

| Hot-pressing time (min) | Bending strength (kg/mm ²) | | | |
|-------------------------|--|------|--------|------|
| | room temp. | | 1300°C | |
| | mean | max. | mean | max. |
| 15 | 72 | 73 | 73 | 74 |
| 30 | 80 | 90 | 76 | 90 |
| 60 | 86 | 98 | 79 | 82 |
| 90 | 96 | 103 | 107 | 110 |

時間が必要とされるだろう。Tsuge 等は、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 系助剤 Si_3N_4 の粒界結晶化を進めるため、加圧焼結前にあらかじめ Si_3N_4 成形体を N_2 雰囲気下、 $1700^\circ C$ で 1 時間、 AlN 粉末ベッド中で加熱している¹⁰⁾。

Y_2O_3 4 mol%, La_2O_3 4 mol% を助剤として、 $1800^\circ C$, 400 kg/cm^2 で 15, 30, 60, 90 分間ホットプレスし、 Si_3N_4 焼結体を得た。いずれもほぼ完全に密化していた。表 6 に各焼結体の室温及び $1300^\circ C$ での曲げ強度を示す。

室温強度も $1300^\circ C$ での強度も、焼結時間が長いほど高い。15 分間焼結の Si_3N_4 は室温強度は他のものに比較してやや低いが、 $1300^\circ C$ に至るまで強度の低下がない。X線回折でみると、15 分間の焼結後でも $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$, $2Si_3N_4 \cdot La_2O_3$ などの結晶相が見られることから、焼結時間が短くても粒界結晶化はある程度進み、耐熱性は高くなる。 Si_3N_4 の α 型から β 型への転化率は 15 分間焼結では約 50%, 60 分間以上で 80~90% であった。焼結時間が長いほど強度が高いのは、粒界結晶化がより進むと同時に β 化がより進むためであろう。高温強度値から、耐熱性の高い粒界をもつ焼結体を得るには 90 分間焼結で十分であると考えられる。

4. 結 論

Si_3N_4 の焼結に及ぼす各種ランタニド酸化物添加の影響を 8 種類の酸化物単独の場合と、13 種類の酸化物に Y_2O_3 を組み合わせた複合助剤の場合について検討した。焼結条件は $1800^\circ C$, $300 \sim 400\text{ kg/cm}^2$, 60 分とした。次の結果が得られた。

(1) 8 種類のランタニド酸化物 (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3) を助剤として 6 mol% (ランタニド元素相当) 添加すると焼結体の密化は促進された。曲げ強度は室温で $80 \sim 110\text{ kg/mm}^2$, $1300^\circ C$ で $50 \sim 60\text{ kg/mm}^2$ であった。焼結体

中にはランタニド-Si-(O)-N 系結晶相が存在していた。

(2) 13 種類のランタニド酸化物 (La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3) に各々 Y_2O_3 を組み合わせた複合助剤系では、高温での強度の劣化がランタニド酸化物のみの添加の場合より減少した。焼結体中にはイットリア系及びランタニド系の両シリコン酸窒化物結晶相が見られた。両結晶相がともに生成することによりその耐熱性が向上したと考えられる。

(3) $Y_2O_3 + La_2O_3$ 助剤系について、総添加量及び Y_2O_3/La_2O_3 比の焼結体強度に対する影響を調べた。添加量を調節することにより、室温から $1300^\circ C$ まで 80 kg/mm^2 以上の強度を示す焼結体を得られた。

(4) 焼結時間の強度に対する影響を調べた結果、90 分間焼結により最も高い高温強度 ($1300^\circ C$ で約 100 kg/mm^2) が得られた。

文 献

- 1) G.H. Gazza, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 662 (1973).
- 2) G.Q. Weaver and J.W. Lucek, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 1131-34 (1978).
- 3) A. Tsuge, K. Nishida and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 323-26 (1975).
- 4) A. Tsuge, H. Kudo and K. Komeya, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 269-70 (1974).
- 5) K.S. Mazdhyasni and C.M. Cooke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 536-37 (1974).
- 6) M. Mitomo, Proc. of International Symposium of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, 1978, Hakone, p. 539.
- 7) M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2359-64 (1982).
- 8) R.R. Wills, R.W. Stewart, J.A. Cunningham and J.M. Wimmer, *J. Mater. Sci.*, **11**, 749-59 (1976).
- 9) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135-58 (1976).
- 10) A. Tsuge and K. Nishida, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 424-26 (1978).