

P 58-64

論文・Paper

82N2746

JOB L-TM

76650

(222-64)

## 窒化アルミニウムの焼結に及ぼす各種添加物の影響

米屋勝利・井上 寛・柘植章彦

(東京芝浦電気(株) 総合研究所)

AlN の焼結に及ぼす各種添加物の影響を 30 種の添加物を用いて検討した。その結果、添加物の内アルカリ土類金属又は希土類酸化物が AlN との相反応により窒素を含むアルミネート相を生成し、これが AlN の緻密化を促進して理論密度焼結を達成することが確認された。焼結体の微細組織は上記の緻密化が液相焼結に起因していることを示した。一方 Si 化合物は AlN ポリタイプのようなより耐熱性の高い化合物を生成し緻密化を阻害した。

(1980年9月30日受付)

## Effect of Various Additives on Sintering of Aluminum Nitride

Katsutoshi KOMEYA, Hiroshi INOUE and Akihiko TSUGE

(Toshiba Research and Development Center, Toshiba Corp.)  
(Komukai, Saiwai-ku, Kawasaki-shi 210)

Effects of thirty additives on sintering AlN were investigated. The addition of alkali earth oxides and rare earth oxides gave fully densified aluminum nitride. This is due to the formation of nitrogen-containing aluminate liquid in the system aluminum nitride-alkali earth oxides or rare earth oxides. Microstructural studies of the sintered specimens with the above two types of additives suggested that the densification was due to the liquid phase sintering. Additions of silicon compounds resulted in poor densification by the formation of highly refractory compounds such as AlN polytypes.

[Received September 30, 1980]

**Key-words:** Aluminum Nitride, Additives, Sintering, Densification, Phase reaction, Strength, Microstructure

## 1. 結 言

窒化アルミニウム (AlN) はウルツ鉄型の結晶構造をもつ化合物で、耐熱性、耐食性、高熱伝導性で特長づけられる。窒化物中ではイオン性の高い物質であるが、酸化物と比較して共有結合性が強く、常圧では融点をもたないため、難焼結性を示し、AlN 単独で緻密な焼結体を合成することは難しい<sup>1,2)</sup>。そのため、これまで AlN-アルミニウム (Al) 系の窒化反応焼結<sup>3)</sup>や添加物の利用によるホットプレス<sup>4,5)</sup>あるいは常圧焼結<sup>6,7)</sup>などによる研究がなされ、それぞれかなりの効果をあげてきた。しかし緻密化に有効な焼結助剤としては、希土類酸化物<sup>8)</sup>とニッケル (Ni) あるいは Ni 化合物<sup>9)</sup>程度しか報告されていない。しかも添加物の効果を同じレベルで比較できるものではないし、その他の添加物に対する情報は皆無に近い。

本報はこうした AlN の焼結に関する状況を踏まえて、新しい焼結助剤の探索と既報添加物の同一実験条件下での特性把握を目的として、30 種を運び AlN の焼結に及

ぼす添加物の影響を言及したものである。

## 2.1 原料粉末

実験に使用した AlN 及び各種添加物の性状を表 1, 2 に示す。表 1 における窒素 (N) 分析は融解分鍾中和滴

Table 1. Properties of AlN powder.

Particle size:	0.8 $\mu$
Nitrogen content:	30.3 wt%
Metallic impurities, ppm:	
Si	2100
Fe	300
Mn	30
Mg	30
Cu	10
Ca	30
Ti	30
V	30

Table 2. Various additives for AlN sintering.

Material	Characteristics	Supplier
BN	0.80 $\mu$	Showa Denko
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1.42 $\mu$	Starek
TiN	0.25 $\mu$	"
ZrN	0.70 $\mu$	Cerac
HfN	- $\pm$ 325	"
TiO <sub>2</sub>	Reagent	Takeda Kagaku
ZrO <sub>2</sub>	Reagent, Special grade	Koso Kagaku
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content, 65wt%	Enikowski
MgO	Reagent, Special grade	Kanto Kagaku
SiO <sub>2</sub>	Purity, 99.9%	Nicchitu Kogyo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Reagent, Special grade	Takeda Kagaku
MnO <sub>2</sub>	Reagent	Kanto Kagaku
Al-Silicate	Reagent(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3SiO <sub>2</sub> )	Yoneyama Yakuhin
Mg-Silicate	Reagent(Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 5H <sub>2</sub> O)	"
NiCO <sub>3</sub>	Reagent	Wako Junyaku
CaCO <sub>3</sub>	Reagent, Special grade	"
SrCO <sub>3</sub>	Reagent, Special grade	Kanto Kagaku
BaCO <sub>3</sub>	Reagent, >98%	Koso Kagaku
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 2.0 $\mu$	Shinetsu Kagaku
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 3.66 $\mu$	"
CeO <sub>2</sub>	Purity, 99.9%, 0.66 $\mu$	"
PrO <sub>2</sub>	Purity, 99.9%, 1.42 $\mu$	"
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 1.27 $\mu$	"
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 1.18 $\mu$	"
Od <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 0.93 $\mu$	"
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Purity, 99.9%, 0.65 $\mu$	"
SiC	6H type, 0.95 $\mu$	Showa Denko
ZrC	- $\pm$ 325	Cerac
TiC	- $\pm$ 325	Mitsuiwa Kagaku
Ni	6.0 $\mu$	Fukuda Kinzoku

定法により、他は吸光光度法によった。AlN 源としては 5.8  $\mu$ m の東芝セラミックス製粉末を使い、これをアルミナポットに入れ、*n*-ブタノールを分散液として 175 時間湿式粉碎し、平均粒径 0.8  $\mu$ m にまで微細化した。N の 30.3 wt% は理論量 34.2 wt% であることを考えると N 不足型である。この原因は、粉碎時にポット壁及びボールなどの摩擦による  $\alpha$ -アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の混入のほか、AlN と *n*-ブタノールとの反応による N の離脱などによることも考えられる。原料中に含まれる全酸素 (O) 量は放射化分析によると 3.8 wt% であった。添加物は表 2 に示すような酸化物 21 種、炭化物 3 種、窒化物 5 種、金属 1 種。添加物量はそれぞれ 5 wt% とした。この実験の中で特徴的な結果を示したものについては、添加物の効果を更に詳しく調べるため添加量を変えて実験を行った。酸化物のうち、酸化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化ニッケル (NiO) はいずれも炭酸塩を使用したので、酸化物としては見掛けより少ない。

## 2.2 成形及び焼結

AlN 5 wt% 添加物系の各組成粉末を、容量 250 cc のアルミナポットに総量 50 g を採取し、分散液として *n*-

ブタノール約 120 cc を加え、ボールミルで 4 時間の混合を行った。各混合粉末にバインダーとしてステアリン酸 5 wt% を加え、5 t/cm<sup>2</sup> の圧力で超硬合金製金型を用いて 8 mmφ×25 mm の棒状に成形した。各試片はあらかじめ窒素気流中 400°C に加熱してバインダーを除去したのち、AlN 製の平底るつぼに入れ、AlN 粉末をつめ粉として充てんした。これをカーボン電極体使用の電気炉に入れて窒素ガスを流しながら 1800°C、30 分の焼結を行った。

得られた焼結体に対して、密度、抗折強度の測定、外観及び微構造観察、X線回折による構成相の同定などを行った。密度はマイクロメーターによる寸法計測と直示天秤による重量から算出し、強度はスパン 17 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の 3 点曲げ法によって求めた。また微構造は多孔質焼結体に対しては研磨面にそのまま金 (Au) 蒸着し、ち密質焼結体は研磨面をホットリン酸でエッチングした後 Au 蒸着して、光学顕微鏡観察あるいは走査型電子顕微鏡により観察を行った。

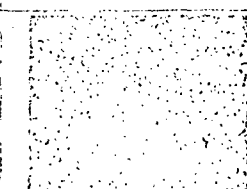
## 3. 実験結果及び考察

AlN 単独組成の焼結体特性を表 3 に示す。焼結体は AlN のほかに少量のスピネル型相と AlN ポリタイプ<sup>\*)</sup> から構成されている。不純物のうち、前者は不純物  $\alpha$ -アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が AlN と反応

して生成した  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と類似の (AlN)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>スピネル<sup>\*\*)</sup>であり、後者は AlN-シリカ (SiO<sub>2</sub>) 系からなる 27R-AlN ポリタイプである<sup>\*\*)</sup>。以下 AlN 添加物系焼結体については、常にこの表 3 に示された特性と対比しながら添加物の影響を言及する。

### 3.1 添加物の分類

Table 3. Typical properties of sintered AlN (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>).

Absolute density (g/cc)	2.68
Relative density (%)	82.3
Flexural strength (kg/mm <sup>2</sup> )	25.9
Phases present	AlN, AlN poly type, Spinel
Microstructure	

\* 以下スピネル型と称する。

\*\* 以下 AlN ポリタイプと称する。

表4に各焼結体の密度、抗折強度、構成相等の諸特性を示す。焼結密度の測定結果から、添加物は、(1) ち密化を阻害するもの(グループI)、(2) ち密化にほとんど影響を与えないもの(グループII)、(3) ち密化を促進するもの(グループIII)の3種類に分類される。以下グループごとに記述する。

### 3.1.1 グループ I

AlN のち密化を阻害する添加物として、窒化ホウ素(BN)、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、炭化ケイ素( $\text{SiC}$ )、二酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、マグネシウム(Mg)-シリケート、Al-シリケートが挙げられる。これらの添加物を用いた焼結体では、外観がAlN 単独と同じ白〜灰白色で、相対密度はAlN 単独の82% に比べて60~80% の低い値にとどまり、強度値も20 kg/mm<sup>2</sup> 以下である。表4によると、焼結体は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、BN 添加の場合、AlN、AlN ポリタイプのほかにも未反応のBN、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  で構成され、添加物を用いない場合にみられたスピネル型相は生成していない。MgO、 $\text{SiO}_2$ 、Mg-

シリケート、Al-シリケート添加では、AlN、AlN ポリタイプのほかにもわずかの未知相が同定された。またSiC 添加の場合はAlN ポリタイプは存在せず、AlN 相と他の未知相、 $\text{MnO}_2$  系でもポリタイプはなく、AlN 相とスピネル型、が各々同定された。

AlN のち密化を促進するためには、一般にAlN と添加物との間に何らかの反応を生ぜしめることが必要であろう。しかし上記添加物の幾つかは反応が生じているらしいにもかかわらず、ち密化を阻害した。これは反応生成物がAlN と同等か若しくは、それよりも熱的に安定か、AlN との親和性が悪かったことに起因していると思われる。特にAlN ポリタイプの生成は $\text{SiO}_2$  の存在によるが、この場合ち密化がとりわけ難しくなることは、逆にポリタイプの耐熱性を示唆するものでもある。

### 3.1.2 グループ II

AlN のち密化に既して影響を与えない添加物としては、窒化チタン(TiN)、窒化ジルコニウム( $\text{ZrN}$ )、窒化ハフニウム(HfN)、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、炭酸ニッケル( $\text{NiCO}_3$ )、炭化ジルコニウム( $\text{ZrC}$ )、炭化チタン(TiC)、Ni が挙げられる。焼結体の微構造写真の一部を図1に示す。外観の色調は多彩で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Ni 添加では白〜灰白色、TiN、ZrN、HfN、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ZrC、TiC の場合は黒灰色、 $\text{NiCO}_3$  では黒斑点を含む白色を呈した。しかし各焼結体の密度、強度値はいずれもAlN 単独の場合と同等で80% 前後、20~30 kg/mm<sup>2</sup> であった。X線回折による同定の結果は、窒素気流中で焼結したことに起因して、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、TiC、ZrC、 $\text{NiCO}_3$ 、Ni 系ではいずれも窒化物を生成した。また $\text{NiCO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を除いたこのグループのすべての系で、原料中の不純物 $\text{SiO}_2$  によるAlN ポリタイプの存在が認められた。更に、HfN、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCO}_3$ 、Ni 系ではスピネル型相が同定され、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加では、他の場合に比べてより多量のスピネル型相が認められた。図1によれば微構造は、各焼結体とも、AlN 単独組成の焼結体のそれと類似しているが、AlN ポリタイプが存在しない $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCO}_3$  添加では幾分結晶粒形が粒状であり、他と異なる傾向を示した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加では、 $x\text{AlN} + y\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{AlN})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$  の反応によりかなりのスピネル相の生成が確認された。またNiや

Table 4. Some properties of AlN with various additives sintered at 1800°C for 30 min in  $\text{N}_2$  atmosphere.

Group	Additives set added for AlN	Absolute density (g/cc)	Relative density (%)	Flexural strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Phases present
I	BN	2.48	77.3	1.44	AlN, X, BN
	$\text{Si}_3\text{N}_4$	2.31	71.3	1.67	AlN, X, $\text{Si}_3\text{N}_4$
	MgO	2.20	67.2	1.61	AlN, X, unknown
	$\text{SiO}_2$	2.16	66.8	1.44	AlN, X, unknown
	$\text{MnO}_2$	2.53	75.6	1.50	AlN, Spinel
	SiC	2.16	66.1	1.10	AlN, unknown
	Al-silicate	2.32	77.7	1.41	AlN, X, unknown
	Mg-silicate	2.28	75.4	1.41	AlN, X, unknown
II	TiN	2.77	82.2	1.55	AlN, X, TiN
	ZrN	2.85	82.3	2.12	AlN, X, ZrN
	HfN	2.99	79.1	2.49	AlN, X, HfN, Spinel
	$\text{TiO}_2$	2.63	79.1	2.83	AlN, X, TiN, Spinel
	$\text{ZrO}_2$	2.81	83.2	1.79	AlN, X, ZrN, Spinel
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.71	82.1	2.60	AlN, X, Spinel
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2.78	82.8	2.45	AlN, Spinel
	$\text{NiCO}_3$	2.88	87.3	1.57	AlN, $\text{Ni}_3\text{N}$ , Spinel
	ZrC	2.77	80.8	1.96	AlN, X, ZrN
	TiC	2.70	80.8	1.91	AlN, X, TiN
	Ni	2.82	79.7	1.76	AlN, X, $\text{Ni}_3\text{N}$ , Spinel
III	$\text{CaCO}_3$	3.22	98.0	3.47	AlN, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN, unknown
	$\text{SrCO}_3$	3.15	95.0	3.21	AlN, unknown
	$\text{BaCO}_3$	3.28	97.5	2.81	AlN, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	3.27	97.6	2.58	AlN, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , Spinel
	$\text{La}_2\text{O}_3$	3.35	98.0	4.66	AlN, $\text{LaAlO}_3$ , unknown
	$\text{CeO}_2$	3.35	96.8	4.36	AlN, $\text{CeAlO}_3$ , unknown
	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	3.33	97.0	3.62	AlN, $\text{PrAlO}_3$ , unknown
	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	3.38	97.8	4.24	AlN, $\text{NdAlO}_3$ , unknown
	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	3.37	97.2	5.24	AlN, $\text{SmAlO}_3$
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	3.32	95.8	3.97	AlN, $\text{GdAlO}_3$ , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	3.34	95.3	2.49	AlN, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , unknown

x : Zr AlN polytype

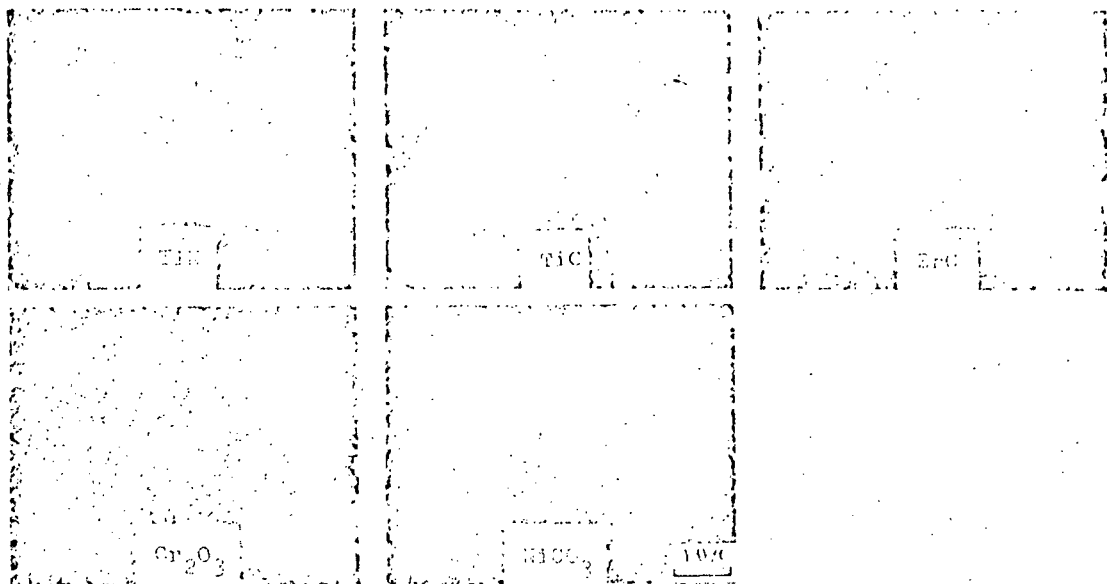


Fig. 1. Microstructures of sintered AlN with 5 wt% various additives (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>): (polished).

Ni 化合物は AlN の焼結に有効な添加物であることが、Trontelj ら<sup>17</sup> によって報告されているので、本研究はこれをトレースしたものであるが、特筆すべき効果は認められなかった。

### 3.1.3 グループ III

今まで記載してきた添加物に比べて炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)、炭酸バリウム (BaCO<sub>3</sub>)、炭酸ストロンチウム (SrCO<sub>3</sub>)、酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ランタン (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>)、酸化プラセオジウム (PrO<sub>2</sub>)、酸化ネオジウム (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化サマリウム (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ガドリニウム (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化ジスプロシウム (Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) はいずれも AlN のち密化を促進した。焼結体色調はいずれも灰～黒灰色を呈した。これらの添加物はいずれも周期律表アルカリ土類属及び希土類酸化物であることから、この両属酸化物は AlN のち密化に有効な添加物になりうる事が予想される。表 4 によれば密度は 95% 以上に到達し、強度も 25 kg/mm<sup>2</sup> 以上の値を示している。図 2 に CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub> 添加系の微構造を示す。これらはいずれも球状の結晶粒か

ら構成されており、アルカリ土類属酸化物を添加した場合の特徴が如実に現れている。X線回折によって固定された相は CaCO<sub>3</sub> 系では CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub> 系では BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型であることが確認された。これらは焼結時に液相として介在したアルミネート系ガラス相から晶出したものである。SrCO<sub>3</sub> 系の場合も同様の化合物が生成されているが、その同定は困難であったので表 4 には未知相として示した。これらの添加物の場合は、いずれも単独で認められたスピネル型及び AlN ボリタイプが検出されなかった。この事実は不純物として存在する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> がアルミネート系ガラス相に固溶したことを示すものと推察される。以上はアルカリ土類属について述べたが、希土類酸化物の場合も同等の効果が認められる。

以下の項においてはグループの典型例として AlN-SiO<sub>2</sub>、AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN-CaCO<sub>3</sub> 系において添加量の影響を調べ、更に希土類酸化物についても 3.5 節で記述した。

### 3.2 AlN-SiO<sub>2</sub> 系



Fig. 2. Microstructures of sintered AlN with 5 wt% alkali earth oxides (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>): (polished and etched).

図3、図4に AlN の焼結特性、強度に及ぼす SiO<sub>2</sub> 量の影響を示した。SiO<sub>2</sub> が増すほど、焼結は阻害され、添加量 10 wt% の場合は SiO<sub>2</sub> 無添加の相対密度 82.3% に比べて 20% 以上も密度が低下し、焼結前の圧粉体密度 (~85%) と大差ない多孔体になった。そのため抗折強度も 10 wt% SiO<sub>2</sub> 添加では 9 kg/mm<sup>2</sup> に低下した。X線回折によると、これらの焼結体の構成相はいずれも AlN と AlN ポリタイプが主体になり、SiO<sub>2</sub> が増すにつれてポリタイプの量が増加し、10 wt% SiO<sub>2</sub> では大略が AlN ポリタイプから構成されるものであった。この系ではスピネル相は同定されなかったが、これはサイアロン (sialon) の相関係図からも明らかなように不純物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が AlN ポリタイプ相の生成に寄与したことによ

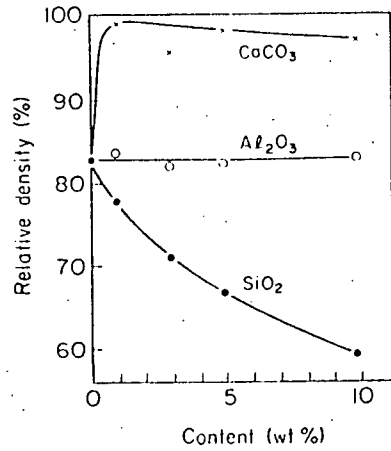


Fig. 3. Densities of sintered AlN with CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> additives (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>).

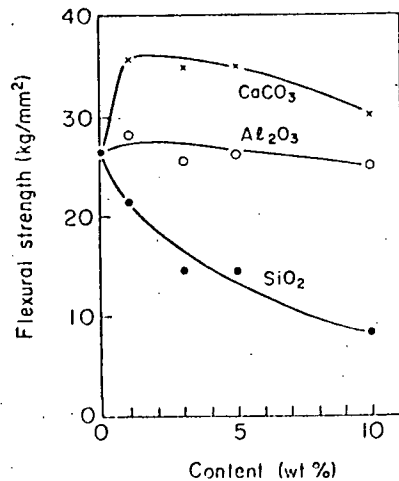


Fig. 4. Flexural strength of sintered AlN with CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> additives (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>).

る。微構造は AlN ポリタイプの強い異方性に起因して、板状粒から構成されるものであった。

### 3.3 AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系

AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の焼結特性を図3、図1に示す。添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量 65 wt%、他が  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる微粉末である。これを AlN に加えて焼結した場合、焼結と抗折強度は AlN 単体と大差がなく、10 wt% までの添加では焼結特性は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にほとんど影響しない。X線回折では、同定相は AlN、AlN ポリタイプ及びスピネル型であったが、そのうち AlN ポリタイプは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が増すにつれてやや減少し、スピネル相が増加する傾向を示した。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と類似のスピネル相の出現は、原料としての  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がそのまま残るのではなく、 $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$  類似スピネルへの相変化によって生じていることは既に幾つか報告が示すとおりである<sup>9,10</sup>。なおスピネル相は 3.1 節に示す、HfN, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCO<sub>3</sub>, Ni 添加系など多くの焼結体に認められるが、いずれも  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子定数よりも 0.02 Å 位大きい値であった。

### 3.4 AlN-CaCO<sub>3</sub> 系

AlN に対する CaCO<sub>3</sub> 添加の焼結特性が図3、図4に示されているが、ごく少量の CaCO<sub>3</sub> 添加で優れた焼結効果を示すことが分る。すなわち CaCO<sub>3</sub> 1 wt%、CaO 量としてはわずか 0.56 wt% で焼結密度はほぼ理論値に達し、抗折強度も約 35 kg/mm<sup>2</sup> を示した。図5に AlN-CaCO<sub>3</sub> 系焼結体の微構造を示す。1 wt% では一部異方性のある結晶粒が存在するが CaCO<sub>3</sub> 量の増加とともに結晶粒は球状化し、幾分微細化の傾向をとった。

図6にX線回折による構成相の変化を示した。この図によれば CaCO<sub>3</sub> 1~5 wt% の範囲ではいずれも CaO・

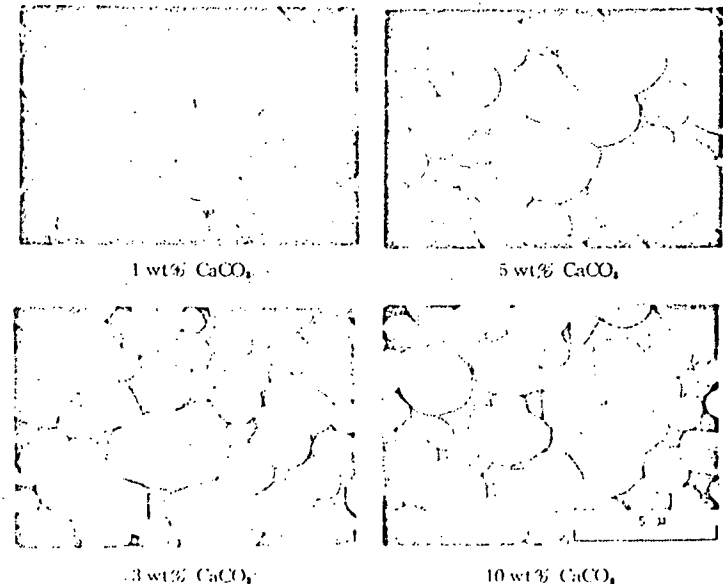


Fig. 5. Microstructures of sintered AlN with CaCO<sub>3</sub> (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>): (polished and etched).

2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が生成, 3 wt% CaCO<sub>3</sub> まではその量が増すが, 5 wt% CaCO<sub>3</sub> では新たに CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が生成し, 10 wt% CaCO<sub>3</sub> 添加ではこの相量更に増加した. なお 1 wt% CaCO<sub>3</sub> の場合は AlN, CaO·2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の他に微量の CaO·6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相と AlN ポリタイプが同定された.

図7は CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図である<sup>14)</sup>が, それによると Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92 wt% 以上の領域では, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaO·6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成し, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 78~92 wt% で CaO·6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaO·2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が, 更に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65~78 wt% では CaO·2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が各々生成する. 本実験でも同等の傾向が認められた. AlN の中に含まれる不純物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のため, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系化合物の生成は当然予測されるが, 別途高純度 AlN を使用した場合も同様のち密化と Ca-アルミネート相が認められた. この事実は本実験で測定されたアルミネートが酸素を含有しうることを示唆するものである. 生成した CaO·6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·

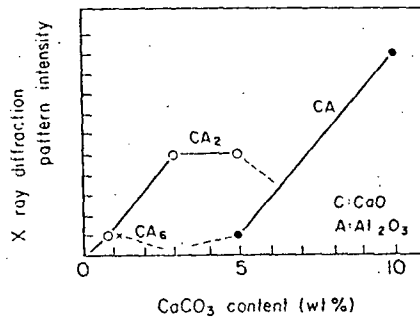


Fig. 6. Crystal phase formed by sintering of the AlN-CaCO<sub>3</sub> system (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>).

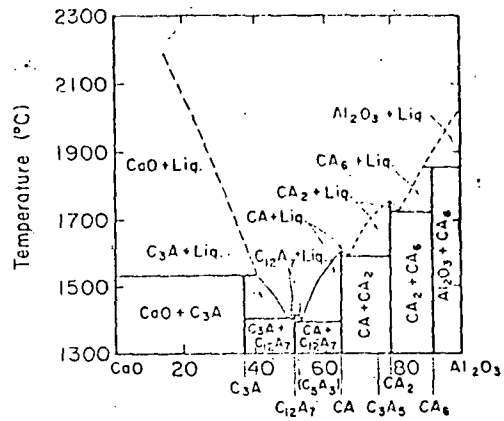


Fig. 7. Phase diagram of the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相はいずれも図7の状態図に示される化合物と同等と思われるため, いずれも融点が低く 1800°C の焼結では液相状態をとる. そのため, この系では AlN の結晶粒界に各 Ca-アルミネート液相が存在し, 固相-液相間の solution-precipitation による物質移動を伴いつつ焼結が進行したものと思われる. このことは図5の写真で液相焼結に特徴的な AlN 結晶粒の球状化が認められることから推察される.

### 3.5 AlN-希土類元素酸化物系

AlN に希土類元素の酸化物 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を添加した系では, ち密化に有効な焼結助剤としての効果が認められ, 理論密度に近い高密度を達成することができた. すなわちいずれも 95% 以上の相対密度を示し, 抗折強度も本実験

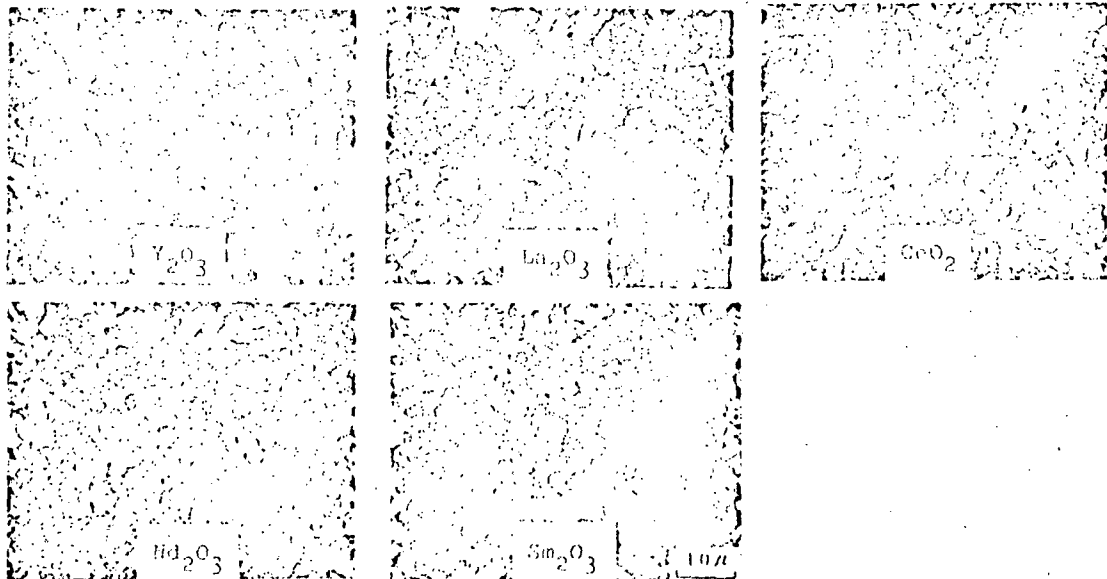


Fig. 8. Microstructures of sintered AlN with 5 wt% rare earth oxides (sintered at 1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>): (polished and etched).

Table 5. Effect of rare earth ionic radii on the phases in the sintered specimens of the system AlN-5wt% rare earth oxides (1800°C for 30 min in N<sub>2</sub>).

Additives (ionic radii <sup>1)</sup> )	Relative density (% <sup>2)</sup>	Phases present <sup>3</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.98 Å)	3.77 (97.4)	AlN, YAG
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.99 Å)	3.71 (97.7)	AlN, DyAG + DyAL
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.02 Å)	3.77 (97.8)	AlN, CeAL + CeAG
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.04 Å)	3.37 (97.7)	AlN, ErAL + ErAG
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.06 Å)	3.23 (97.4)	AlN, NdAL + NdAG
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.13 Å)	3.25 (92.9)	AlN, LaAL + LaAG

<sup>1</sup> Effective ionic radii of metal ion

<sup>2</sup> AG: Al-containing garnet

AL: Al-containing perovskite

<sup>3</sup> Relative density (%)

中で最も高く、中でも Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加系では 52 kg/mm<sup>2</sup> の最高値を示した。図 8 は焼結体の組織写真であるが、これら希土類酸化物添加では液相焼結の典型的な粒状組織が随所にみられる。

X線回折結果、表 5 によると、この系では添加物のいずれも AlN との相反反応によりアルミネート化合物を生成する。CeO<sub>2</sub> 添加ではわずかに AlN ポリタイプが存在するが、他の組成では認められず、また不純物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によるスピネル相も Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加を除いて生成されていない。総じて構成相は AlN とアルミネート相からなる。この生成したアルミネート相は LaAlO<sub>3</sub>, CeAlO<sub>3</sub> など添加物: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1 のペロブスカイト型構造の化合物が主であったが、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> のガーネット型アルミネートが生成されている。Y<sup>3+</sup> と Dy<sup>3+</sup> のイオン半径はほぼ同じ 0.98~0.99 Å であるので同じ型の化合物を生成したものと理解される。しかし Gd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> も類似の同じイオン半径をもっているので、希土類酸化物と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比 1:1, 3:5, のいずれが優位に生成するかについては微妙であり、双方が同時に生成することも十分納得できる。希土類酸化物のアルミネートには、結晶構造が決定されていないものも多いので、表中には未知相と記しておいたが、これらはいずれもガーネット型に近いものと推察された。

この実験で得られた相反反応についても、更に高純度 AlN 粉末を使って、二、三の系について追試した。その結果、焼結体は表 5 と同じ構成相からなり更に XMA による解析結果から、反応生成物は窒素 (N) を含む酸窒化物であることが確認された。

#### 4. 結 言

AlN の焼結に及ぼす各種添加物の影響を 30 種の添加物 (酸化物 21, 炭化物 3, 窒化物 5, 金属 1) を用いて言及した。これらには二、三既報に対するトレースも含まれている。添加物の量は各々 5 wt% とし、一部添加量を変えてその量の影響も調べた。焼結条件は窒素気流中 1800°C, 30 分とした。

得られた焼結体のち密化特性によって添加物は次の 3 グループに分類される。

(1) ち密化を阻害するもの (グループ I): MgO, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mg-シリケート, Al-シリケート, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC

(2) ち密化に概ね影響を与えないもの (グループ II): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub>, TiC, ZrC, TiN, ZrN, HfN, Ni

(3) ち密化を促進するもの (グループ III): アルカリ土類酸化物 (CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>), 希土類酸化物 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

そのうち (3) のアルカリ土類及び希土類酸化物はいずれも AlN との相反反応によって窒素を含むアルミネート系ガラス相を生成し、これがち密化を助長して理論密度焼結を達成することが確認された。焼結体の微細組織は上記ち密化が液相焼結に起因することを示した。一方 (1) のグループに含まれる Si 化合物は AlN ポリタイプのようなより耐熱性の高い化合物を生成し、ち密化を阻害した。

#### 文 献

- 1) G. Long and L.M. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 53 (1959).
- 2) K. Komeya and H. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **4**, 1045 (1969).
- 3) 松尾, 米屋, 松本, 窯協, **73**, 82 (1965).
- 4) K.M. Talor and C. Lenie, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 308 (1960).
- 5) K. Komeya, A. Tsuge, H. Inoue and N. Sori, *Science of Ceramics 6*, ed. by Deuche Keramische Gesellschaft, (1973) p. XX/1-13.
- 6) K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 411 (1974).
- 7) M. Frontelj and D. Kolar, *J. Mater. Sci.*, **8**, 136 (1973).
- 8) K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1135 (1976).
- 9) I. Adams, I.R. AuCoin and G.A. Wolff, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1050 (1962).
- 10) G. Yamaguchi and H. Yanagida, *J. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1264 (1959).
- 11) F.M. Lea and C.H. Desch, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 2nd ed., Edward Arnold & Co., London (1956) p. 52.