

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/019133

発行日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(43) 国際公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/584 (2006.01)	CO4B 35/58	1O2G 4GOO1
B82B 1/00 (2006.01)	B82B 1/00	ZNM
CO4B 35/591 (2006.01)	CO4B 35/58	1O2W

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

出願番号	特願2005-513348 (P2005-513348)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2004/012188		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(22) 国際出願日	平成16年8月25日(2004.8.25)	(74) 代理人	100100479 弁理士 竹内 三喜夫
(31) 優先権主張番号	特願2003-301102 (P2003-301102)	(74) 代理人	100138863 弁理士 言上 恵一
(32) 優先日	平成15年8月26日(2003.8.26)	(72) 発明者	大川 善裕 鹿児島県霧島市国分山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	織田 武廣 鹿児島県霧島市国分山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内
(31) 優先権主張番号	特願2003-398234 (P2003-398234)		
(32) 優先日	平成15年11月27日(2003.11.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】窒化珪素質焼結体およびその製造方法、並びにそれを用いた耐溶融金属用部材、耐摩耗用部材

(57) 【要約】

窒化珪素の結晶と、第1金属珪化物（Fe、Cr、MnおよびCuのうち少なくとも1つの第1の金属元素からなる金属珪化物）、第2金属珪化物（W、Moのうち少なくとも1つの第2の金属元素からなる金属珪化物）、第3金属珪化物（第1の金属元素と第2の金属元素を含む複数金属成分からなる金属珪化物）のうち少なくとも2つを含む粒界層とを有し、前記粒界層が第1～第3金属珪化物のうち少なくとも2つが互いに接する隣接相を有する窒化珪素質焼結体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化珪素の結晶と、以下の第 1 ~ 第 3 金属珪化物のうち少なくとも 2 つを含む粒界層とを有した窒化珪素質焼結体であって、

前記粒界層は、第 1 ~ 第 3 金属珪化物のうち少なくとも 2 つが互いに接する隣接相を有することを特徴とする窒化珪素質焼結体。

第 1 金属珪化物：F e、C r、M n および C u から成る群から選択された少なくとも 1 つの第 1 の金属元素からなる金属珪化物

第 2 金属珪化物：W、M o のうち少なくとも 1 つの第 2 の金属元素からなる金属珪化物

第 3 金属珪化物：第 1 の金属元素と第 2 の金属元素を含む複数金属成分からなる金属珪化物 10

【請求項 2】

前記第 1 の金属元素が F e、前記第 2 の金属元素が W であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 3】

前記隣接相では、第 1 金属珪化物が、第 2 金属珪化物または第 3 金属珪化物を取り囲むように形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 4】

前記窒化珪素の結晶粒子の平均粒径が 1 5 μ m 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の窒化珪素質焼結体。 20

【請求項 5】

窒化珪素質焼結体中における前記第 1 の金属元素の含有量を計 0 . 2 ~ 1 0 質量%、前記第 2 の金属元素の含有量を計 0 . 1 ~ 3 質量%の範囲とし、前記第 1 の金属元素を第 2 の金属元素より多く含有したことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 6】

S i 粉末、もしくは S i 粉末と窒化珪素粉末の混合粉末と、平均粒径が 0 . 5 ~ 2 0 μ m の前記第 1 の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が 0 . 1 ~ 5 μ m の前記第 2 の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成して得られることを特徴とする 30
請求項 4 または 5 に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 7】

前記隣接相では、第 2 金属珪化物が、第 1 金属珪化物または第 3 金属珪化物を取り囲むように形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 8】

窒化珪素質焼結体中における前記第 1 の金属元素の含有量を計 0 . 0 1 ~ 2 質量%、前記第 2 の金属元素の含有量を計 0 . 2 ~ 1 0 質量%の範囲とし、前記第 2 の金属元素を第 1 の金属元素より多く含有したことを特徴とする請求項 7 に記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項 9】

S i 粉末、もしくは S i 粉末と窒化珪素粉末の混合粉末と、平均粒径が 0 . 1 ~ 5 μ m の前記第 1 の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が 1 ~ 3 0 μ m の前記第 2 の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成して得られることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の窒化珪素質焼結体。 40

【請求項 10】

S i 粉末、もしくは S i 粉末と窒化珪素粉末の混合粉末に、予め平均粒径 0 . 1 ~ 2 0 μ m の F e、C r、M n および C u のうち少なくとも 1 つの第 1 の金属元素の化合物に、平均粒径 0 . 1 ~ 3 0 μ m の W、M o のうち少なくとも 1 つの第 2 の金属元素の化合物を湿式混合、乾燥して得られた予備混合粉末を混合して原料粉末を作製する原料作製工程と、
前記原料粉末と有機結合剤とからなる成形体を作製する成形工程と、 50

実質的に窒素ガス、アルゴンガス、またはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で前記有機結合材を脱脂して脱脂体を作製する脱脂工程と、

前記脱脂体を実質的に窒素ガス雰囲気中で窒化体に変換する窒化工程と、

前記窒化体を窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体を作製する焼成工程とを有することを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 1 1】

前記予備混合粉末として平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の前記第 1 の金属元素の化合物と、平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の前記第 2 の金属元素の化合物とを用い、

窒化珪素質焼結体中における前記第 1 の金属元素の含有量が計 $0.2 \sim 10$ 質量%、前記第 2 の金属元素の含有量が計 $0.1 \sim 3$ 質量%の範囲となり、前記第 1 の金属元素が前記第 2 の金属元素よりも多く窒化珪素質焼結体中に含有されるよう製造することを特徴とする請求項 1 0 に記載の窒化珪素質焼結体の製造方法。

10

【請求項 1 2】

前記焼成工程における降温速度が 50 / 時間以上であることを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 に記載の窒化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 1 3】

前記予備混合粉末として平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の前記第 1 の金属元素の化合物と、平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の前記第 2 の金属元素の化合物とを用い、

窒化珪素質焼結体中における前記第 1 の金属元素の含有量が計 $0.01 \sim 2$ 質量%、前記第 2 の金属元素の含有量が計 $0.2 \sim 10$ 質量%の範囲となり、前記第 2 の金属元素が前記第 1 の金属元素よりも多く窒化珪素質焼結体中に含有されるよう製造することを特徴とする請求項 1 0 に記載の窒化珪素質焼結体の製造方法。

20

【請求項 1 4】

請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載の窒化珪素質焼結体を用いたことを特徴とする耐熔融金属用部材。

【請求項 1 5】

請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の窒化珪素質焼結体を用いたことを特徴とする耐摩耗用部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、熱的特性と機械的特性に優れた窒化珪素質焼結体に関する。特に、耐熱衝撃性と機械的強度に優れた窒化珪素質焼結体およびその製造方法に関する。また、この窒化珪素質焼結体を用いた各種部材に関し、特に金属の鑄造に最適な耐熔融金属用部材や粉砕機に最適な耐摩耗用部材に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化珪素質焼結体は熱的特性や機械的特性に優れた部材であり、従来から種々の特許公報や文献で紹介されている。

特に、機械的特性を向上させる目的で窒化珪素質焼結体の粒界層 (grain boundary layer) に Fe、W、Cr、Mo 等の金属珪化物を析出させた窒化珪素質焼結体が提案されている (特許文献 1 ~ 4 参照)

40

【0003】

例えば、特許文献 2 には W、Mo、Cu、Mn、Fe および Nb のうち少なくとも 1 種の金属珪化物の結晶粒子を焼結体中の粒界層に分散させてなる窒化珪素質焼結体が提案されている。また、特許文献 3 には高融点金属 - Fe - Si - O からなる化合物を粒界層に形成させた窒化珪素質焼結体が提案されている。さらに、特許文献 4 には窒化珪素質焼結体の粒界層に W、Fe 等の珪化物、Ti 化合物 (窒化物、炭窒化物、炭酸窒化物) からなる粒子を含有し、W、Fe 等の珪化物を Ti 化合物の周囲に凝集させた窒化珪素質焼結体を得ることが提案されている。

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開平5 - 1 4 8 0 3 1号公報

【特許文献2】特開2 0 0 1 - 2 0 6 7 7 4号公報

【特許文献3】特開2 0 0 1 - 1 0 6 5 7 6号公報

【特許文献4】特開平1 1 - 2 6 7 5 3 8号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、特許文献1～4の窒化珪素質焼結体は、機械的強度が十分でないという問題があった。例えば、窒化珪素質焼結体に圧縮、引張り、ねじり等の力を受けて機械的応力がかかる場合があるが、その際に、粒界層中に金属珪化物を含有させているので、単独の金属珪化物に応力が集中しやすい。そのため、応力が集中した金属珪化物が破壊源となって窒化珪素質の結晶と金属珪化物との間に亀裂が生じ、その結果、機械的強度が低下するという問題点を有していた。

10

【 0 0 0 6 】

一方、窒化珪素質の結晶と含有させる複数の金属珪化物との熱膨張係数の差が大きい材料では、耐熱衝撃性が低いという問題もあった。例えば、金属珪化物としてWの珪化物とFeの珪化物を含有する場合、窒化珪素質の結晶とWの珪化物や、窒化珪素質の結晶とFeの珪化物の熱膨張係数の差が大きい。そのため、熱衝撃を受けて窒化珪素質焼結体に熱応力がかかった場合、窒化珪素質の結晶と金属珪化物との間に亀裂が生じやすくなり、耐熱衝撃性が低下していた。

20

【 0 0 0 7 】

本発明は上述の問題点に鑑みて案出されたものであり、機械的特性及び熱的特性、特に機械的強度及び耐熱衝撃性を向上させた窒化珪素質焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

また、本発明の他の目的は、これらの窒化珪素質焼結体を用いた各種部材、特に耐溶融金属用部材、耐摩耗用部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素質の結晶と、以下の第1～第3金属珪化物のうち少なくとも2つを含む粒界層とを有した窒化珪素質焼結体であって、前記第1～第3金属珪化物がそれぞれ、以下の金属珪化物からなり、前記粒界層は第1～第3金属珪化物のうち少なくとも2つが互いに接する隣接相を有することを特徴とする。

30

第1金属珪化物：Fe、Cr、MnおよびCuのうち少なくとも1つの第1の金属元素からなる金属珪化物

第2金属珪化物：W、Moのうち少なくとも1つの第2の金属元素からなる金属珪化物

第3金属珪化物：第1の金属元素と第2の金属元素を含む複数金属成分からなる金属珪化物

【 0 0 1 0 】

前記第1の金属元素がFe、前記第2の金属元素がWであることが好ましい。

前記隣接相は、第1金属珪化物が第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されていることが好ましい。

前記窒化珪素質の結晶の平均粒径が15 μm以下であることが好ましい。

また、前記第1の金属元素を計0.2～10質量%、前記第2の金属元素を計0.1～3質量%の範囲とし、前記第1の金属元素を第2の金属元素より多く含有することが好ましい。

前記窒化珪素質焼結体は、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末と、平均粒径が0.5～20 μmの前記第1の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が0.1～5 μmの前記第2の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成し

40

50

て得たものであることが好ましい。

前記隣接相は、第2金属珪化物が第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されていることも好ましい。

前記第1の金属元素を計0.01~2質量%、前記第2の金属元素を計0.2~10質量%の範囲とし、前記第2の金属元素を第1の金属元素より多く含有することが好ましい。

前記窒化珪素質焼結体は、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末と、平均粒径が0.1~5 μ mの前記第1の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が1~30 μ mの前記第2の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成して得たものであることも好ましい。

10

【0011】

本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末に、予め平均粒径0.1~20 μ mのFe、Cr、MnおよびCuのうち少なくとも1つの第1の金属元素の化合物に、平均粒径0.1~30 μ mのW、Moのうち少なくとも1つの第2の金属元素の化合物を湿式混合、乾燥して得られた予備混合粉末を混合して原料粉末を作製する原料作製工程と、

前記原料粉末と有機結合剤とからなる成形体を作製する成形工程と、

実質的に窒素ガス、アルゴンガス、またはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で前記有機結合材を脱脂して脱脂体を作製する脱脂工程と、

前記脱脂体を実質的に窒素ガス雰囲気中で窒化体に変換する窒化工程と、

20

前記窒化体を窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体を作製する焼成工程とを有することを特徴とする。

【0012】

予備混合粉末として平均粒径が0.5~20 μ mの前記第1の金属元素の化合物と、平均粒径が0.1~5 μ mの前記第2の金属元素の化合物とを用い、前記第1の金属元素を計0.2~10質量%、前記第2の金属元素を計0.1~3質量%の範囲とし、前記第1の金属元素を前記第2の金属元素よりも多く窒化珪素質焼結体中に含有させることが好ましい。

前記焼成工程における降温速度が50 / 時間以上であることが好ましい。

前記予備混合粉末として平均粒径が0.1~5 μ mの前記第1の金属元素の化合物と、平均粒径が1~30 μ mの前記第2の金属元素の化合物とを用い、前記第1の金属元素を計0.01~2質量%、前記第2の金属元素を計0.2~10質量%の範囲とし、前記第2の金属元素を前記第1の金属元素よりも多く窒化珪素質焼結体中に含有させることが好ましい。

30

【0013】

本発明の耐溶融金属用部材は、上記窒化珪素質焼結体を用いたことを特徴とする。

また、本発明の耐摩耗用部材は、上記窒化珪素質焼結体を用いたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明者らが鋭意検討の結果、第1~第3金属珪化物のうち少なくとも2つが互いに接する隣接相を存在させることにより、単独の金属珪化物に機械的応力や熱応力が集中するのを抑制し、これにより、窒化珪素質焼結体の機械的特性、耐熱衝撃性を向上させることができるのを初めて見出した。すなわち、本発明によれば、機械的特性と耐熱衝撃性に優れた窒化珪素質焼結体を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、本発明の窒化珪素質焼結体のSEM写真の模式図である。

【符号の説明】

【0016】

10：窒化珪素質焼結体の断面

50

- 1 2 : 窒化珪素の結晶
- 1 4 : 隣接相
- 1 6、1 6 a、1 6 b、1 6 c : 第 1 金属珪化物
- 1 8、1 8 a、1 8 b、1 8 c : 第 2 金属珪化物
- 2 0 : 粒界層
- 2 2 : 第 3 金属珪化物

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明について詳述する。

本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素の結晶と、以下の第 1 ~ 第 3 金属珪化物のうち 10
少なくとも 2 つを含む粒界層とを有した窒化珪素質焼結体であって、粒界層は第 1 ~ 第 3
金属珪化物のうち少なくとも 2 つが互いに接する隣接相を有する窒化珪素質焼結体である
。

【0018】

ここで、第 1 の金属元素とは、F e、C r、M nおよびC uからなる群から選ばれる少
なくとも 1 つを指し、その第 1 の金属元素からなる金属珪化物を第 1 金属珪化物としてい
る。また、第 2 の金属元素とは、W、M oのうち少なくとも 1 つを示し、その第 2 の金属
元素からなる金属珪化物を第 2 金属珪化物としている。さらに、第 3 の金属元素とは、第
1 の金属元素と第 2 の金属元素からなる複数金属成分、例えば、WとF eを含む金属成分
であり、その第 3 の金属元素からなる金属珪化物を第 3 金属珪化物としている。 20

【0019】

窒化珪素の結晶としては、主に針状に形成されたものであり、型窒化珪素結晶、又は
型窒化珪素と同じ結晶構造を有する ' - サイロン結晶がある。その平均粒径は 3 0
μ m以下であることが好ましい。この場合の平均粒径は、針状に形成された結晶の長径の
平均粒径で示している。これにより、機械的強度等の機械的特性や、耐熱衝撃性等の熱的
特性を向上させることができる。なお、平均粒径の測定には次のような種々の方法がある
。即ち、窒化珪素質焼結体の断面を鏡面研磨し、この鏡面をS E M (走査型電子顕微鏡)
写真に撮り、S E M写真に写っている窒化珪素の結晶の長径を測定する方法、X線マイク
ロアナライザーを併用して窒化珪素の結晶を特定し、その結晶の長径を測定する方法、又
は鏡面加工した窒化珪素質焼結体の面にある粒界層を熱処理によるエッチングや化学的 30
エッチング処理により表面から除去後に長径を測定する方法がある。いずれの場合も、測定
された複数の長径データを平均化して算出される。

【0020】

本発明の粒界層とは、窒化珪素の結晶粒子間に囲まれる領域を指しており、粒界層中
には第 1 ~ 第 3 金属珪化物が単独で存在するものもあれば、隣接相として存在しているもの
もある。すなわち、本件発明では、第 1 ~ 第 3 金属珪化物が隣接相として粒界層に存在し
ていることが必要であるが、必ずしも全ての粒界層において隣接相として存在していなく
ても良い。

【0021】

隣接相は、第 1 ~ 第 3 金属珪化物のいずれかが少なくとも隣接している状態で形成して 40
いるものであればよい。より好ましくは、第 1 ~ 第 3 金属珪化物の少なくとも 2 つのうち
、一方が他方の一部又は全部を取り囲んでいる状態である。具体的に図 1 を用いて説明す
る。

【0022】

図 1 は本発明の窒化珪素質焼結体の断面 1 0 の一例であり、断面 1 0 を鏡面研磨し、こ
の鏡面をS E M (走査型電子顕微鏡)により観察した写真の模式図を示している。窒化珪
素質焼結体の鏡面研磨した断面 1 0 は、窒化珪素の結晶粒子 1 2 間に粒界層 2 0 を有して
いる。粒界層 2 0 中には、第 1 金属珪化物 1 6、第 2 金属珪化物 1 8、第 3 金属珪化物 2
2 が含有されており、種々の隣接相 1 4 を形成している。例えば、この隣接相 1 4 には、
第 1 金属珪化物 1 6 a と第 2 金属珪化物 1 8 a とが隣接して存在するもの、第 1 金属珪化 50

物 1 6 b が第 2 金属珪化物 1 8 b を取り囲むもの、第 1 金属珪化物 1 6 c が第 2 金属珪化物 1 8 c を取り囲んでいるが、第 2 金属珪化物 1 8 c の一部が露出しているもの、などがある。

【0023】

本発明では、第 1 ~ 第 3 金属珪化物が粒界層中で隣接相を形成しているため、窒化珪素質焼結体の機械的特性、耐熱衝撃性を向上させることができる。その理由は、次のように推定される。第 1 ~ 第 3 金属珪化物が粒界層中で隣接相を形成していると、金属珪化物が単独でばらばらに存在する場合に比べて、金属珪化物に機械的応力や熱応力が集中するのが抑制される。これにより、窒化珪素質焼結体の機械的特性、耐熱衝撃性を向上させることができる。即ち、隣接相を形成している第 1 ~ 第 3 金属珪化物は、粒界層に対して占める割合が高くなるため、機械的、熱的応力が加わった場合に応力を集中して受け易い。したがって、単独に存在している第 1 ~ 第 3 金属珪化物に対しては、機械的応力や熱応力がかかりにくくなる。そして、第 1 ~ 第 3 の金属珪化物は、窒化珪素質焼結体に対してそれぞれヤング率が大きく、温度に対する熱膨張係数の変化率が小さいため、隣接相に応力が集中しても、隣接相は窒化珪素質の結晶が機械的、熱的応力に抗して弾性変形することを促進するものと考えられる。従って、焼結体中に微細な亀裂が発生しても隣接相が窒化珪素質の結晶の亀裂の進展を抑制したりでき、窒化珪素質焼結体の割れやクラックの発生を抑制できる。なお、従来のように、第 1 ~ 第 3 金属珪化物が隣接相を形成せずに、個々に存在すると、機械的、熱的応力が単独の第 1 ~ 第 3 金属珪化物に集中する。その結果、第 1 ~ 第 3 金属珪化物が破壊源となったり、亀裂の進展を促進させたりするので、窒化珪素質焼結体に割れやクラックが発生する。

10

20

【0024】

特に、第 1 の金属元素が Fe、第 2 の金属元素が W であることが好ましい。この理由は、第 1 の金属元素からなる第 1 金属珪化物のうち Fe 珪化物と、第 2 の金属元素からなる第 2 金属珪化物のうち W 珪化物は結晶構造が近似しているため、互いに隣接相を著しく形成し易いためである。従って、粒界層に対する隣接相の含有割合が増加し、その結果、機械的特性と熱的特性、特に機械的強度と耐熱衝撃性がさらに向上する。

【0025】

なお、第 1 金属珪化物としては、 $FeSi_2$ 、 $FeSi$ 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 $MnSi$ および Cu_2Si から選択された少なくとも 1 種が好ましい。また、第 2 金属珪化物としては、 WSi_2 、 W_5Si_3 、 WSi_3 、 W_2Si_3 および $MoSi_2$ から選択された少なくとも 1 種が好ましい。さらに、第 3 金属珪化物としては、Fe と W を含む複数金属成分（化合物）、例えば、F と W を含む固溶体であることが好ましい。これらの金属珪化物が好ましい理由は、これらの金属珪化物が熱力学的な安定相であるためである。熱力学的に安定相であると、機械的応力や熱応力がかかった場合でも相変態を起こしにくいので、相変態に伴う更なる機械的応力や熱応力の増大の恐れがない。

30

【0026】

また、第 1 金属珪化物の Fe 珪化物としては、 $FeSi$ 、 $FeSi_2$ のうちの少なくとも 1 種が好ましく、より好ましくは、 $FeSi_2$ とするのがよい。また、第 2 金属珪化物の W 珪化物は、 WSi_2 を含有することが好ましい。

40

【0027】

最も好ましい組み合わせは、第 1 金属珪化物として $FeSi_2$ と第 2 金属珪化物として WSi_2 がよい。この理由としては、 WSi_2 と $FeSi_2$ は共に環境温度が変化したとしても特に安定する相であり、また、両者の結晶構造が特に近似しているためである。そのため、W 珪化物の中でも特に隣接相を形成し易く、かつ、 $FeSi_2$ を含む隣接相を窒化珪素質焼結体中に均一に分散させることができる。従って、第 1 金属珪化物として $FeSi_2$ を有し、第 2 金属珪化物として WSi_2 を有すると、窒化珪素質焼結体の機械的特性と熱的特性をさらに向上できる。

【0028】

隣接相の平均粒径は $30\ \mu m$ 以下が好ましく、特に好ましくは $1\sim 5\ \mu m$ である。平均

50

粒径が30 μmより大きいと、機械的、熱的応力を隣接相が十分緩和することができないため、機械的特性や耐熱衝撃性を著しく向上させることができないからである。この場合、隣接相の平均粒径は、焼結体を走査型電子顕微鏡(SEM)等で拡大して観察し、複数の隣接相の粒径を測定し平均した値であり、上述の窒化珪素の結晶の平均粒径を測定したのと同じように測定することができる。

【0029】

また、隣接相の含有量は0.01~10体積%であることが耐熱衝撃性および機械的強度を特に向上させることができるので好ましく、特に好ましくは、0.1~5体積%、最適は、0.1~1体積%である。

【0030】

第1~第3金属珪化物と隣接相の存在、および隣接相の含有量については以下のように測定する。図1に示す第1金属珪化物16、第2金属珪化物18、第3金属珪化物22、隣接相14の存在は、X線回折法、微小部X線回折法、X線マイクロアナライザー(例:波長分散型EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer))、TEM(透過型電子顕微鏡)等により確認することができる。X線回折法を用いる場合は、X線マイクロアナライザーまたはTEMを併用して測定することが好ましい。TEMによる分析する場合は、試料を薄片に加工後に測定する。

【0031】

隣接相14の含有量は、例えば次の様に測定する。焼結体断面を鏡面研磨し、この鏡面の500 μm×500 μm程度の部分(以下、この部分の面積を「面積A」という)にX線マイクロアナライザーを用いて電子ビームを照射し、焼結体から発生する特性X線の種類と強度を測定することによって、Si、第1、第2の金属元素(Fe、Cr、Mn、Cu、W、Mo)の各元素の強度をマッピングする。そして、(1)Siを含有し、かつ、第2の金属元素のうち少なくとも1つがリッチな第1の部分(第2金属珪化物18)の面積、(2)Siを含有し、かつ、第1の金属元素のうち少なくとも1つがリッチな第2の部分(第1金属珪化物16)の面積、(3)Siと第1および第2の金属元素とを含有する部分(第3珪化物22)の面積をそれぞれ求める。(1)~(3)の第1~第3の部分のうち少なくとも2つが互いに接する部分の面積Bを測定する。測定領域の面積である面積Aに対する面積Bの割合を計算し、この割合を隣接相14の含有量(体積%)とする。面積Aは、第1~第3珪化物、隣接相14が識別できる程度に測定の際の倍率を適宜変更しても良い。なお、X線マイクロアナライザーとTEMを併用して隣接相14に含まれる結晶相を確認することが好ましい。

【0032】

次に本発明の窒化珪素質焼結体の好ましい実施形態について説明する。

まず、窒化珪素質焼結体の好ましい実施形態(第1の実施形態)では、第1金属珪化物が第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むようにして隣接相を形成している。第2金属珪化物または第3金属珪化物よりも第1の金属珪化物の破壊靱性が高い傾向があるので、大きな機械的応力がかかった場合、窒化珪素質焼結体に割れが生じたり、クラックが入ったりすることが抑制され、機械的特性を向上させることができる。

【0033】

特に、機械的特性、例えば、機械的強度をさらに向上するためにも窒化珪素の結晶の平均粒径を15 μm以下とするのが好ましい。窒化珪素の結晶の平均粒径が15 μmを超えた場合には破壊靱性が低下し、機械的強度が低下する傾向となるからである。この平均粒径は、上述と同様に針状の結晶における長径の平均粒径を示す。特に好ましくは、長径の平均粒径が15 μm以下で、短径の平均粒径が2 μm以下とすれば、粒界層の偏在を抑制し、これにより隣接相を焼結体中に均一に分散できる

【0034】

ここで、金属珪化物の含有量に差をつけることによって、第1金属珪化物が、第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成することができ、機械的特性を向上させることができる。例えば、第1の金属元素を計0.2~10質量%、第2の金属元素を

10

20

30

40

50

計0.1～3質量%の範囲とし、第1の金属元素を第2の金属元素より多く含有させれば良い。この第1、第2の金属元素は、窒化珪素質焼結体の出発原料以外に、製造過程で不純物としても混入する場合がある。しかし、焼結体中に含まれる第1～第3金属元素は、不純物であったとしても、そのほとんどが金属珪化物となって窒化珪素質焼結体中に存在する。従って、最終的に本発明の窒化珪素質焼結体中に含有される金属元素の量が上述の範囲であれば良い。

【0035】

なお、上述したように、窒化珪素質の結晶の平均粒径を15 μ m以下とすると、第1金属珪化物と第2金属珪化物/第3金属珪化物の隣接相の存在割合を増加し、粒界層に隣接相が分散するために機械的特性をさらに向上できる。

10

【0036】

また、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末と、平均粒径が0.5～20 μ mの第1の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が0.1～5 μ mの第2の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成することによっても、隣接相の存在割合を増加させ、粒界層に隣接相を分散させることができる。したがって、機械的特性をさらに向上させることができる。尚、これと同時に、窒化珪素質の結晶の平均粒径を15 μ m以下に制御しても良い。

【0037】

次に、窒化珪素質焼結体の好ましい他の実施形態(第2の実施形態)について説明する。

20

本実施の形態では、上述の隣接相の構成とは逆、即ち、第2金属珪化物が第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されている。第2金属珪化物は第1金属珪化物または第3金属珪化物よりも熱膨張係数が小さい傾向にある。このため、第1金属珪化物または第3金属珪化物の熱膨張によって発生する熱応力を、隣接した第2金属珪化物が緩和し、耐熱衝撃性をさらに向上するものと考えられる。

【0038】

ここで、第1～第3金属珪化物の含有量に差をつけることによって、第2金属珪化物が、第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成することができ、高い耐熱衝撃性が特に向上した窒化珪素質焼結体を得ることができる。例えば、第1の金属元素を計0.01～2質量%、第2の金属元素を計1～10質量%の範囲とし、第2の金属元素を第1の金属元素より多く含有すれば良い。この第1、第2の金属元素も、上述のように窒化珪素質焼結体の出発原料、あるいは製造過程で不純物としても混入する場合があるが、同様に、最終的に窒化珪素質焼結体中に含有される金属元素の量が上述の範囲であれば良い。

30

【0039】

なお、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末と、平均粒径が0.1～5 μ mの第1の金属元素の化合物からなる粉末と、平均粒径が1～30 μ mの第2の金属元素の化合物からなる粉末とを含む粉体を成形、焼成することによって、隣接相の存在割合を増加させ、粒界層に上述の隣接相を分散させることができる。従って、耐熱衝撃性が特に向上した窒化珪素質焼結体を得ることができる。

40

【0040】

また、上述の窒化珪素質焼結体の特徴に加えて、更に、粒界層に周期律表第3族元素(RE)、AlおよびOからなる非晶質相を含有することが好ましい。この非晶質相を含有することにより、焼成中に液相が低温で生成するので、窒化珪素質の結晶が微細で粒径が揃ったものとなる。その結果、更に耐熱衝撃性に優れ、機械的強度の高い窒化珪素質焼結体を得ることができる。非晶質相は、例えば、後述するように周期律表第3族元素の酸化物と酸化アルミニウム粉を製造過程で添加後、成形、焼成することにより焼結体中に生成させることができる。また、粒界層に非晶質相を均一に分散させることにより、窒化珪素質の結晶を焼結体全体に渡って微細で粒径の揃ったものとするためには、焼成工程での最高温度を経た後、800 までの降温速度を100 /時間よりも大きくすることが好ましい

50

。好ましくは、本発明の窒化珪素質焼結体中にREを RE_2O_3 換算で1~20質量%、Alを Al_2O_3 換算で0.1~10質量%含有する。なお、この第3族元素とは、Sc、Y、ランタノイド元素、アクチノイド元素から選ばれるうち少なくとも1種の元素を意味する。

【0041】

このREはY、Er、Yb、Luのうち少なくとも1種を主成分とすることが、高温での機械的強度を向上させることができるため好ましい。これにより、高温酸化雰囲気中での耐酸化性を向上させることもできる。REがYの場合には、REがY以外の場合よりも焼成中にREの蒸発を抑制できる。従って、窒化珪素質焼結体の材料組成を高精度に制御でき、機械的特性のばらつきを低減させることができる。

10

【0042】

粒界層にアパタイト相、ボラストナイト相およびダイシリケート相の少なくとも1種を含有することが好ましい。これにより窒化珪素質焼結体の機械的強度をさらに向上させることができる。ここで、アパタイト相は $RE_5(Si_4)_3N$ 、ボラストナイト相は $RESiO_2N$ 、ダイシリケート相は $RE_2Si_2O_7$ で表される化合物である。また、粒界層がアパタイト相またはボラストナイト相を含有する場合は、高温強度、耐高温クリープ特性、耐熱衝撃性が向上する。また、粒界層がダイシリケート相を含有する場合は、高温での耐酸化特性が向上する。

【0043】

粒界層に含まれるSiとREの比率が、 SiO_2/RE_2O_3 のモル比換算で0.2~10であることが好ましい。これにより、窒化珪素質焼結体の機械的特性をさらに向上させることができる。 SiO_2/RE_2O_3 のモル比換算で0.2~4とすることが窒化珪素質焼結体の焼結性を向上させるためにさらに好ましい。このモル比は、次のように求めることができる。上記の方法により体積%換算した RE_2O_3 と Al_2O_3 に含まれる酸素量(質量%)の合計をG(質量%)とする。LECO社製酸素分析装置で窒化珪素質焼結体中の全酸素含有量を測定し、全酸素含有量(質量%)からG(質量%)を差し引き、残りの酸素量(質量%)を SiO_2 量(質量%)に換算する。この SiO_2 量(質量%)と、 RE_2O_3 の質量換算での含有量(質量%)との比を SiO_2/RE_2O_3 のモル比換算でのSiとREの比率とする。

20

【0044】

さらに、粒界層に含まれるAlとREの比率が、 Al_2O_3/RE_2O_3 のモル比換算で0.2~5であることが好ましい。これにより、窒化珪素質焼結体の焼結性をさらに向上させ、かつ、破壊韌性を向上させることができるからである。さらに好ましくは、 Al_2O_3/RE_2O_3 のモル比換算で0.4~3である。AlとREのモル比は、次のようにICP発光分光分析により測定することができる。

30

【0045】

ICP発光分光分析により窒化珪素質焼結体中のREおよびAlの含有量(質量%)を測定し、この含有量を RE_2O_3 および Al_2O_3 換算での含有量(質量%)に換算する。さらに RE_2O_3 および Al_2O_3 の質量換算での含有量と理論密度(例えば Y_2O_3 は 5.02 g/cm^3 、 Al_2O_3 は 3.98 g/cm^3)を用いて、 RE_2O_3 および Al_2O_3 の体積%換算での含有量を求める。

40

【0046】

上述の粒界層の含有量は20体積%未満であることが好ましい。粒界層の含有量が20体積%以上の場合は、焼成工程中に変形が起こりやすいため寸法精度の高い窒化珪素質焼結体を作製することが困難となり好ましくない。また、粒界層が15体積%を越え20体積%未満の場合は、変形を著しく低減させることができない。また、粒界層が5体積%未満の場合、緻密な窒化珪素質焼結体を得るために高温で焼成する必要があるため、高温で焼成すると窒化珪素質の結晶が一部粗大化するため、機械的強度や耐摩耗性を著しく向上させることができない。このため、粒界層の含有量は5~15体積%であることが特に好ましい。

50

【0047】

かくして、上記の本発明の窒化珪素質焼結体は、相対密度が97%以上、平均ポイド径が $30\mu\text{m}$ 以下、破壊靱性値が $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上、圧砕強度が 2GPa 以上、室温における曲げ強度が 650MPa 以上、 1000 における曲げ強度が 500MPa 以上、 1000 で 200MPa の応力を10時間印加した後のひずみ量が2%以下、熱伝導率が $20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、室温～数百の間の線熱膨張率が $3.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下となる。これによって、本発明の窒化珪素質焼結体は、優れた機械的特性（機械的強度、耐摩耗特性、耐機械的衝撃性等）と耐熱衝撃性等が要求される部材に好適に使用することができる。本発明の窒化珪素質焼結体は、例えば次のような用途の部材に用いることができる。

10

【0048】

本発明の窒化珪素質焼結体は上述の第1の実施形態によって耐溶融金属用部材に用いることができる。この耐溶融金属用部材は、機械的特性が優れるのみならず、耐熱衝撃性が特に優れているので、耐熱衝撃性が求められる部材、例えば、金属溶湯用部材として好適に使用することができる。即ち、金属溶湯用部材として用いた場合、熱衝撃がかかっても、割れたり、亀裂が入ったりすることが抑制される。また、隣接相が窒化珪素の結晶と強固に焼結しているため、隣接相に含まれる金属珪化物が不純物となって金属溶湯中へ脱離、混入する量を少なくすることができ、不純物の少ない高品質の金属を鑄造することが可能となる。

【0049】

本発明の窒化珪素質焼結体は上述の第2の実施形態によって耐摩耗用部材に用いることができる。この耐摩耗用部材は、耐熱衝撃性が優れるだけでなく、特に、機械的特性（機械的強度、破壊靱性、耐摩耗性）に優れているので、耐熱衝撃性と高い機械的特性が求められる耐摩耗用部材として好適に使用することができる。特に、砂利粉碎用羽根等の粉碎機用部材や切削工具チップに好適に用いることができ、粉碎機用部材に最も好適である。本発明の窒化珪素質焼結体からなる耐摩耗用部材は、その気孔率を3%以下とすることにより、耐摩耗性をさらに向上させることができる。

20

【0050】

また、本発明の窒化珪素質焼結体は、主成分として破壊靱性の大きな窒化珪素の結晶を有し、機械的応力を緩和する作用のある隣接相を粒界層に具備し、さらに緻密に焼結しているため、ポイドや微細な欠陥が極めて少なく、圧砕強度を 2GPa 以上とすることができる。従って、無機物質例えば金属物質が生物や物体に飛来、衝突する際の保護材、衝撃吸収材として好適に使用することが可能となる。

30

【0051】

さらに、本発明の窒化珪素質焼結体は、窒化珪素の結晶と隣接相の粒径が小さく、また、焼結を大きく阻害する化合物を添加していないため、平均ポイド径が小さく、相対密度が高く、例えば $20\sim 30$ における線熱膨張率が $2\times 10^{-6}/\text{K}$ 程度と小さいため、高位置精度が要求される位置決めテーブル用部品として好適に用いることができる。特に、著しい位置精度制御が必要な半導体製造装置用の位置決め用テーブル部品として好適に用いることができる。さらに、半導体や液晶製造装置用として露光装置用のミラーにも適用できる。

40

【0052】

次に本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法について説明する。本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、

Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素粉末の混合粉末に、予め平均粒径 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ のFe、Cr、MnおよびCuのうち少なくとも1つの第1の金属元素の化合物に、平均粒径 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ のW、Moのうち少なくとも1つの第2の金属元素の化合物を湿式混合、乾燥して得られた予備混合粉末を混合して原料粉末を作製する原料作製工程と、前記原料粉末と有機結合剤とからなる成形体を作製する成形工程と、

実質的に窒素ガス、アルゴンガス、またはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で前記有

50

機結合材を脱脂して脱脂体を作製する脱脂工程と、

脱脂体を実質的に窒素ガス雰囲気中で窒化体に変換する窒化工程と、

窒化体を窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気中で焼成して焼結体を作製する焼成工程とを有する。

【0053】

この製造方法により、本発明の窒化珪素質焼結体の粒界層中に隣接相を含有させるプロセスは次のようになる。

まず、上述のような湿式混合によって、第1、第2の金属元素の化合物が偏在することなく予備混合粉末中に均一分散させ、乾燥によって第1、第2の金属元素の化合物からなる粒子を互いに固着させた予備粉末を作成する。その結果、予備混合粉末は、第1、第2の金属元素の化合物がそれぞれ均一分散すると共に、互いの粒子が固着したものとなる。なお、この均一分散と固着を達成するために、湿式混合に用いる溶媒としては水、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノールのうち少なくとも1つが好適である。溶媒中に水を含有させると、第1、第2の金属元素の化合物の粒子を、乾燥過程で互いに強固に固着させることができるのでさらに好ましい。

10

【0054】

次に、Si粉末、もしくはSi粉末と窒化珪素質粉末の混合粉末に、上述の予備混合粉末を混合することにより、第1、第2の金属元素の化合物の粒子を互いに固着させ、均一分散した予備混合粉末が混合粉末中に分散した原料粉末を作製させることができる。

【0055】

そして、窒化工程中に、第1の金属元素の化合物、第2の金属元素の化合物、第1および第2の金属元素の化合物がそれぞれSi成分と反応し、それぞれ第1金属珪化物前駆体、第2金属珪化物前駆体、第3金属珪化物前駆体となり、さらに、それぞれの前駆体のうち少なくとも2つが互いに接した隣接相前駆体を形成する。ここで、第1～第3金属珪化物前駆体、隣接相前駆体とは、非晶質あるいは一部結晶化していない物質を示している。窒化工程で、隣接相前駆体が形成されるのは、原料粉末中に、第1の金属元素の化合物からなる粒子と、第2の金属元素の化合物からなる粒子が互いに固着しているため、互いに固着した粒子が隣接しながら窒化されるからである。原料粉末中にSi粉末を含有させるのは、窒化工程において、第1、第2の金属元素とSiとの反応を促進して隣接相前駆体を形成させるためである。原料粉末にSi粉末を含まないと、第1、第2の金属元素とSiとの反応を促進されないので隣接相前駆体を含む窒化体を得ることができない。

20

30

【0056】

このような窒化体に含まれる隣接相前駆体は、焼成工程で結晶化し、隣接相となる。なお、焼結体中の第1、第2の金属元素の含有量が同じ場合でも、特に窒化工程の温度、保持時間を制御することにより隣接相の含有量を制御することができる。

【0057】

本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法によれば、予備混合粉末に第1および第2の金属元素を共に含む化合物を用いなくても、第3金属珪化物を含む隣接相を形成させることができる。この隣接相の形成メカニズムは例えば次のようなものと考えられる。即ち、第1、第2の金属元素の化合物からなる粒子が互いに隣接しながら窒化されると、第1金属珪化物前駆体、第2金属珪化物前駆体のいずれか一方が他方に固溶した固溶体と、第1、第2の金属珪化物前駆体のいずれかが隣接した隣接相前駆体が形成される。この隣接相前駆体は焼成工程で、第3金属珪化物と、第1または第2の金属珪化物とが隣接した隣接相となる。

40

【0058】

本発明の製造方法によれば、上述のように第1の金属元素の化合物からなる平均粒径が0.1～20μmの粉末と、第2の金属元素の化合物からなる平均粒径0.1～30μmの粉末が用いられる。これらの粒径範囲とすることによって窒化工程での上述の隣接相前駆体の形成が促進され、第1～第3金属珪化物のうちで隣接相の形成に寄与する割合を増加させることができると考えられる。この割合は、上述の粉末混合工程において各粉末を

50

より均一に混合する程、増加させることができる。

【0059】

なお、予備混合粉末の比表面積は $3 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内であることが好ましい。これによって、窒化工程における窒化を促進させると共に、第1金属珪化物、第2金属珪化物、第3金属珪化物のうち少なくとも2つが隣接相の形成に寄与する割合を増加させることができる。

【0060】

また、出発原料として、Si粉末と窒化珪素粉末の両方を用いた場合、Si粉末と窒化珪素粉末の質量比(Si粉末の質量)/(Si粉末と窒化珪素粉末の質量の合計)が $0.4 \sim 0.95$ であることが好ましい。この比が 0.4 より小さいと第1～第3金属珪化物前駆体および隣接相前駆体が生成しにくくなる恐れがある。また、得られる窒化珪素質焼結体の寸法精度を高精度に制御することができなくなる。この比が 0.95 より大きいと肉厚の大きい脱脂体を窒化する場合、窒化時間が多大となり製造コストが増加するため、好ましくない。

10

【0061】

混合粉末と有機結合剤とからなる成形体を作製するのは、成形体を高密度にしかつ成形体内の密度のばらつきを小さくするためである。これによって、焼成中に窒化体の焼結が焼結体全体に渡って均一に進行するので、窒化珪素質焼結体の機械的強度、耐熱衝撃性を向上させることができる。

【0062】

実質的に窒素ガス、アルゴンガス、またはこれらの混合ガスからなる雰囲気中で有機結合材を脱脂して脱脂体を作製するのは、脱脂体に含まれる炭素を低減することにより、焼結性を向上させることができるからである。また、上述の脱脂は成形体を炉内へ載置して行う。

20

【0063】

脱脂工程においては実質的に窒素ガスからなる雰囲気中で脱脂することが好ましい。ヘリウムや水素などの高価なガスを含む雰囲気中で脱脂すると製造コストが増加するため好ましくない。また、脱脂温度は好ましくは 1000 以下、特に好ましくは $500 \sim 900$ である。

【0064】

窒化工程における雰囲気を実質的に窒素ガスとするのは、窒素ガス以外のガス、例えば水素やヘリウムなどを前記窒化工程における雰囲気中に 1% 以上含有すると次のような問題が発生するからである。すなわち、第1に、水素やヘリウムなどのガスは高価なため製造コストが増加するからである。第2に、複数の前記成形体をバッチ式の炉内に載置して窒化する場合、載置した成形体の炉内での位置が異なると、前記成形体の窒化体への窒化反応の速度が成形体毎に大きく異なり、複数の成形体を同時に窒化体に変換することが極めて困難となるからである。また、前記窒化は前記脱脂体を炉内へ載置して行う。この際、実質的に窒素ガスからなる雰囲気中で前記脱脂体を窒化するためには、炉内へ投入する窒素ガス中の酸素ガス濃度が 0.5% 以下であることが好ましい。

30

【0065】

Si粉末を含む成形体は、窒化工程において成形体の表面のSi粉末から窒化が始まり、時間の経過と共に成形体のより内部に存在するSi粉末の窒化が進行する。したがって第1の窒化工程の途中または終了時には、成形体表面よりも内部のSi量が多い状態が存在する。成形体をこの状態から完全に窒化させるには、低温での窒化(第1の窒化工程)の後、高温での窒化(第2の窒化工程)を行う必要がある。

40

【0066】

特に、第2の窒化工程の温度を制御することにより、隣接相の存在量(含有量)を制御することができる。すなわち、第2の窒化工程の温度を 1200 以上 1400 未満とすることにより、隣接相を窒化珪素質焼結体に $0.1 \sim 5$ 体積%含有させることができる。第2の窒化工程の温度が 1100 以上 1200 未満、または 1400 以上 150

50

0 以下の場合は、隣接相が0.1体積%未満しか含有させることができないため、機械的特性の著しく優れた窒化珪素質焼結体を製造することができず好ましくない。

【0067】

また、窒化工程では、1000～1200の温度で前記成形体中のSi粉末の10～70質量%を窒化珪素に変換すると共に、前記脱脂体中の全窒化珪素の化率を70%以上とする第1の窒化工程と、1100～1500で前記脱脂体中のSi粉末の残部を窒化珪素に変換して窒化体を得ると共に、窒化体中の全窒化珪素の化率を60%以上とする第2の窒化工程とによって、窒化による発熱反応を制御し、その後の均一な焼結を進行することが好ましい。前記第2の窒化工程の温度は第1の窒化工程の温度よりも高くする。また、第1の窒化工程と第2の窒化工程は連続して実施した方が経済的であるため好ましい。第1、第2の窒化工程を経て作製された窒化体は、その表面および内部ともに化率を60%以上とすることができるので、得られる窒化珪素質焼結体の機械的強度を向上させることができる。窒化体の化率が60%未満であると、窒化珪素質焼結体の焼結密度が上がらず、窒化珪素質焼結体の機械的強度を向上させることが難しくなる。好ましくは、前記窒化工程終了後の窒化体の化率を80%以上とする。

10

【0068】

焼成工程は窒素分圧が50～200kPaという低圧で行われるため、高圧ガス中での焼成やHIP焼結のような高い製造コストで製造された窒化珪素質焼結体よりも、極めて安価な窒化珪素質焼結体を作製することができる。また、上述の窒化体の焼成は、窒化の後に同じ炉内で連続して行うことが好ましい。

20

【0069】

窒化珪素質焼結体を致密化させることによって機械的特性を向上させるためには、前記焼成工程における最高温度が1600以上であることが好ましい。1600以上で焼成することにより、相対密度が97%以上の緻密な窒化珪素質焼結体を作製することができる。また、窒化珪素の結晶の異常粒成長を抑制することにより機械的強度の低下を抑制するためには、焼成の最高温度の上限を1850とすることが好ましい。

【0070】

次に、第1の実施形態に記載した窒化珪素質焼結体において、第1金属珪化物が第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように隣接相を形成するためには、第1の金属元素が第2の金属元素よりも多くなり、かつ第1の金属元素が計0.2～10質量%、第2の金属元素が計0.1～3質量%焼結体中に含有されるように、前記粉末混合工程における第1の金属元素の化合物および第2の金属元素の化合物の添加量を制御する。

30

この製造方法によって、窒化工程で、第1金属珪化物前駆体が、第2金属珪化物前駆体または第3金属珪化物前駆体を取り囲むように形成された隣接相前駆体が生成される。なお、第1、第2の金属元素が製造過程で不純物として混入する場合は、その不純物を除去するなどして第1、第2の金属元素の含有量を制御してもよい。具体的には、例えば、粉末混合工程において使用する機械の摩耗によって金属のFe成分が原料粉末中に混入する場合、粉末混合工程の後、この粉末に磁場を印加してFe成分を吸着し、除去することにより、最終的に窒化珪素質焼結体に含まれるFeの含有量を制御することができる。

40

【0071】

また、第1の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を1～20 μ m、第2の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を0.1～5 μ mとすることにより、取り囲む第1金属珪化物の含有量を増加させることができるので、さらに機械的特性に優れた窒化珪素質焼結体を製造することができる。

【0072】

また、第1金属珪化物が、第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されている隣接相の含有量をさらに増加させることによって、機械的強度をさらに向上させた窒化珪素質焼結体を製造することができる。そのためには、焼成工程における降温速度を50/時間以上とすることが好ましい。

50

【0073】

降温速度を50 /時間以上とすることで、隣接相の含有量をさらに増加できる理由は次のように考えられる。即ち、焼成工程において、高温で第1金属の金属元素、第2の金属元素、珪素を含む液相が粒界層に生じる。この液相中には微細な第2金属珪化物または第3金属珪化物の粒子が含まれている。その後、50 /時間以上で早く降温することによって、微細な第2金属珪化物または第3金属珪化物に隣接して第1の金属珪化物が析出し、第1金属珪化物が第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成された隣接相が増加すると考えられる。すなわち、降温速度が50 /時間よりも遅いと、降温の際に第1金属珪化物が、第2金属珪化物や第3金属珪化物と分離する割合が増加する恐れがあるので、隣接相の含有量が増加した窒化珪素質焼結体を製造することができない。

10

【0074】

また、更に好ましくは焼成工程における降温速度を最高温度から1000 までの範囲で50 /時間以上とする。この理由は、1000 より低い温度では、1000 以上で形成された隣接相の含有量、形状、結晶粒径、結晶化の度合い等がほとんど変化しないので、1000 より低い温度での降温速度が耐熱衝撃性や機械的特性にほとんど影響しないからである。また、焼成工程における降温速度を50 /時間以上に制御するには、焼成温度の制御のみならず、好ましくは焼成炉内に常温の窒素ガス等を投入し冷却する。また、被焼成物（窒化珪素質の脱脂体～焼結体）と、被焼成物を載置するための焼成用治具との温度が異なる場合があるが、焼成用治具の降温速度を概ね100 /時間以上に制御すれば、被焼成物の降温速度を50 /時間以上にすることができる。

20

【0075】

さらに好ましくは、出発原料であるSi粉末の平均粒径を2～50 μmとし、脱脂体の比表面積を2～30 m² /gとすることにより、窒化珪素質焼結体の結晶の長径の平均粒径を15 μm以下に制御する。Si粉末の平均粒径が2 μm未満であると、窒化工程中のSi粉末の急激な窒化反応に伴う多量の発熱によって、窒化体の温度が急激に上昇し、窒化工程で大きな窒化珪素の結晶が生成する恐れがあり、その結果、この窒化珪素の結晶が焼成工程で異常粒成長するので平均粒径が15 μmを超える恐れがある。また、Si粉末の平均粒径が50 μmを超えると、窒化工程で大きなSi粒子が窒化されて大きな窒化珪素の結晶が生成し、この大きな窒化珪素の結晶が焼成工程でさらに異常粒成長し、平均粒径が15 μmを超える恐れがある。脱脂体の比表面積を2～30 m² /gとすることによって、窒化工程でSi粉末の急激な窒化反応に伴う多量の発熱を抑制できると共に、窒化工程で大きな窒化珪素の結晶が生成した場合でも、焼成時に窒化珪素の結晶の粒成長が抑制されるので、窒化珪素質焼結体の結晶の長径の平均粒径を15 μm以下に制御することが可能となる。

30

【0076】

次に、第2の実施形態に記載した窒化珪素質焼結体において、第2金属珪化物が第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲んだ隣接相を形成するためには、第2の金属元素が第1の金属元素よりも多くなり、かつ第1の金属元素が計0.01～2質量%、第2の金属元素が計1～10質量%焼結体中に含有されるよう、上述の粉末混合工程における第1の金属元素の化合物および第2の金属元素の化合物の添加量を制御する。

40

【0077】

この製造方法によって、窒化工程で、第2金属珪化物前駆体が、第1金属珪化物前駆体または第3金属珪化物前駆体を取り囲むように形成された隣接相前駆体を生成させることができる。なお、第1、第2の金属元素が製造過程で不純物として混入する場合は、上記と同様にしてその不純物を除去するなどして第1、第2の金属元素の含有量を制御する。

【0078】

また、第1の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を0.1～5 μm、第2の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を1～30 μmとすることにより、取り囲む第2金属珪化物の含有量を増加させることができるので、さらに耐熱衝撃性に優れた窒化珪素質焼結体を製造することができる。

50

【0079】

この理由は次のように考えられる。即ち、第2の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を1~30 μm に制御すると、焼成工程中の高温で第2金属珪化物は大きな結晶となって粒界層中に分散する。また、第1の金属元素の化合物からなる粉末の平均粒径を0.1~5 μm に制御すると、焼成工程中の高温で、第2金属珪化物よりも極めて小さく、第1の金属元素または第1、第2の金属元素を含む液相または金属珪化物が粒界層に生成する。さらに、焼成工程での冷却過程で、第1金属珪化物または第3金属珪化物が大きな第2金属珪化物の結晶に隣接しながら結晶化するので、第2金属珪化物が、第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されている隣接相の含有量が増加する。

【0080】

第1、第2の金属元素の化合物を構成する粒子の平均粒径は、それぞれ、例えばSEM写真により個々の粒子の粒径を測定し、これらの粒径を平均して求めることができる。

さらに、脱脂工程、窒化工程、前記焼成工程を同一の炉内で連続して実施することが、窒化珪素質焼結体の製造コストを特に低減するので好ましい。

【実施例1】

【0081】

第1の金属元素の化合物からなる粉末(P_1)、第2の金属元素の化合物からなる粉末(P_2)を水を用いて湿式混合し、得られたスラリーを100で乾燥して予備混合粉末(P_{12})を作製した。この予備混合粉末(P_{12})と、窒化珪素(Si_3N_4)粉末(平均粒径1 μm 、化率90%、Fe不純物含有量500ppm)と、Si粉末(平均粒径3 μm 、Fe不純物含有量800ppm)とからなる原料粉末に、さらに焼結助剤粉末を表1に示す割合で秤量、混合した。ここで、原料粉末と焼結助剤粉末の含有量は、両者の合計を100質量%となるようにしている。また、表1の粉末(P_1)、粉末(P_2)の含有量は、それぞれ第1、第2の金属元素の含有量に換算したものである。

【0082】

また、粉末(P_2)として Fe_2O_3 を用いた場合、粉末(P_2)の含有量は、Si粉末と窒化珪素粉末に含まれる Fe_2O_3 の含有量の合計をFeに換算した量である。また、 Fe_2O_3 粉末は酸化鉄の粉末である。また、粉末(P_1)、粉末(P_2)の平均粒径は、それぞれの粉末のSEM写真を元に測定した。

【0083】

次いで、混合した粉末と、エタノールと、窒化珪素質粉碎用メディアとをバレルミルに投入して混合した。その後、得られたスラリーに、有機結合材としてポリビニルアルコール(PVA)を添加混合し、さらにスプレードライヤーで造粒後した。得られた造粒粉末を金型を用いた粉末プレス成形法により成形圧80MPaで成形し、外径60mm、厚み30mmの円柱型成形体を複数作製した。

【0084】

得られた成形体中に含まれる有機結合材(PVA)を、表2に示す脱脂雰囲気中、600で3時間保持することにより脱脂し、脱脂体を作製した。

【0085】

次に、表面が窒化珪素質から成るカーボン製のこう鉢中に脱脂体を載置し、表2に示す実質的に窒素からなる窒素分圧中、1100で20時間、1200で10時間、1260で5時間の各ステップ(各ステップ間は昇温速度50/時間で昇温)で順次保持することによりSiを化率90%以上の Si_3N_4 に窒化し、さらに昇温して窒化工程と同じ窒素分圧中1770で10時間保持して焼成し、型窒化珪素質焼結体からなる本発明の試料を作製した。

【0086】

得られた焼結体からJIS R1601に準ずる試験片を切り出し、4点曲げ試験にて曲げ強度(7本平均)を測定した。また、SEPB(single edge pre-cracked beam)法により破壊靱性値を測定した。

【0087】

10

20

30

40

50

また、焼結体断面を鏡面研磨し、X線マイクロアナライザー（日本電子株式会社製JXA-8600M）によって任意の $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ の領域（部分 A_1 ）内でW珪化物またはMo珪化物のうち少なくとも1つの金属からなる金属珪化物が、Fe珪化物、Cr珪化物、Mn珪化物およびCu珪化物のうち少なくとも1つからなる金属珪化物と隣接相を形成しているかどうかを確認した。その結果、全ての試料が隣接相を含んでいた。さらに、次の隣接相A～Cのうち、各試料に最も多く含まれている隣接相を分析した。すなわち、第1金属珪化物と第2金属珪化物からなる隣接相を隣接相A、第1金属珪化物と第3金属珪化物からなる隣接相を隣接相B、第2金属珪化物と第1金属珪化物を取り囲んでいる隣接相を隣接相Cとし、各試料に最も多く含まれている隣接相を表1に示した。さらに隣接相の結晶構造をTEM、微少部X線回折装置、X線マイクロアナライザーを用いて調べた。 10

【0088】

また、焼結体中に含まれる隣接相の含有量（体積％）を次のように測定した。焼結体断面を鏡面研磨し、X線マイクロアナライザー（日本電子株式会社JXA-8600M）を用いて、3000倍で試料の鏡面（面積 A_1 ）を観察した。そして、Si、W、Fe、Cr、Mn、Cu、Moの各元素の強度をカラーで表示し、Siを含有しかつFe、Cr、MnおよびCuのうち少なくとも1種が観察面の他の部分よりも相対的に多い第1の部分と、Siを含有しかつWまたはMoのうち少なくとも一方が観察面の他の部分よりも相対的に多い第2の部分とを明らかにし、第2の部分が前記第1の部分と互いに接している隣接相の面積 B_1 を測定し、前記部分 A_1 内の面積に対する前記面積 B_1 の割合を計算し、この割合を隣接相14の含有量（体積％）とした。 20

【0089】

また、熱衝撃試験として、試料をヒーターブロックにて650℃に加熱後、25℃の水中に投下し、試料の割れまたはクラックの有無を確認した。

その結果、表2に示したように、本発明の試料No. 1～15は隣接相が観察され、強度、破壊靱性値が高く、熱衝撃試験で割れまたはクラックが発生しなかった。また、隣接相を0.1～5体積％含有していた。

【0090】

また、隣接相に第1金属珪化物が含まれる場合、この第1金属珪化物は FeSi_2 、 FeSi 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 MnSi および Cu_2Si のうち少なくとも1つから選ばれるものを含んでいた。隣接相に第2金属珪化物が含まれる場合、この第2金属珪化物は WSi_2 、 W_5Si_3 、 WSi_3 、 W_2Si_3 および MoWSi_2 のうちから選ばれる少なくとも1つを含んでいた。試料No. 1～10は、第1金属珪化物が、第2金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されている隣接相を有していた。試料No. 11～15は、第2金属珪化物が、第1金属珪化物または第3金属珪化物を取り囲むように形成されている隣接相を有していた。 30

【0091】

なお、焼結助剤にREを含有しない試料No. 13、さらには焼結助剤にAlを含有しない試料No. 8は、本発明の範囲内の試料であるが、強度、破壊靱性を著しく向上させることができなかった。 40

【0092】

これに対し、比較例の窒化珪素質焼結体である試料No. 16～23を作製し、実施例と同様に評価した。比較例の試料は、次の条件を除く他は実施例と同様に作製した。即ち比較例の試料は、予備混合せず、粉末（ P_1 ）、粉末（ P_2 ）、Si粉末、窒化珪素質粉末を同時に混合して作製した試料（No. 16）、粉末（ P_2 ）を用いなかった試料（No. 17）、 Fe_2O_3 粉末の平均粒径を $0.05\mu\text{m}$ とし、予備混合しなかった試料（No. 18）、 Fe_2O_3 粉末の平均粒径を $28\mu\text{m}$ とした試料（No. 19）、予備混合せず、 WO_3 粉末の平均粒径を $0.05\mu\text{m}$ とした試料（No. 20）、 WO_3 粉末の平均粒径を $43\mu\text{m}$ とした試料（No. 21）、窒化处理を行わず、焼成保持温度まで100℃/時間で昇温して焼成した試料（No. 22）、Si粉末を用いなかった試料（No. 50

. 23) である。

【0093】

その結果比較例の試料からは隣接相が形成されておらず、第1～第3の金属珪化物がほとんどが独立して存在していたため、強度、破壊靱性値が低く、熱衝撃試験で割れまたはクラックが発生した。

【表1】

試料 No.	予備 混合	原料粉末						焼結助剤の粉末					
		粉末P ₁			粉末P ₂			Si ₃ N ₄ 粉 末含有 量 (質量%)	Si粉末 含有量 (質量%) (Si ₃ N ₄ 換算)	焼結助剤の粉 末1		焼結助剤の粉 末2	
組成	平均 粒径 (μm)	金属元 素換算 含有量 (質量%)	組成	平均 粒径 (μm)	金属元 素換算 含有量 (質量%)	組成	含有量 (質量%)			組成	含有量 (質量%)		
1	有り	Fe ₂ O ₃	0.6	0.2	WO ₃	0.1	0.1	10.3	70	Y ₂ O ₃	14	Al ₂ O ₃	5.4
2	有り	Cr ₂ O ₃	0.5	0.7	WO ₃	2.3	0.3	10	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	6
3	有り	MnO ₂	1.2	1.3	WO ₃	1	0.7	10	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	5
4	有り	CuO	3.6	2	WO ₃	2.5	1.3	9.7	70	Y ₂ O ₃	12	Al ₂ O ₃	5
5	有り	Fe ₂ O ₃	5.7	3	MoO ₃	5	2.7	9	68.3	CaO	1	Al ₂ O ₃	4
6	有り	Fe ₂ O ₃	1.2	0.5	WO ₃	0.5	0.4	11.1	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	5
		MnO ₂	3.4	0.5						SiO ₂	2		
7	有り	Fe ₂ O ₃	0.8	0.5	WC	1	0.4	10.5	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	5.6
8	有り	Fe ₂ O ₃	8.2	10	WO ₃	2.4	0.5	8	68	Lu ₂ O ₃	9.5	SiO ₂	4
9	有り	Fe ₂ O ₃	18.5	4.1	WO ₃	1.2	1	8.9	70	Y ₂ O ₃	12	Al ₂ O ₃	4
10	有り	Fe ₂ O ₃	0.9	1.6	WO ₃	0.9	1.2	10	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	4.2
11	有り	Fe ₂ O ₃	0.3	0.1	WO ₃	0.6	1	11	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	4
12	有り	Fe ₂ O ₃	0.8	0.3	WO ₃	1.3	0.6	11.1	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	5
13	有り	Fe ₂ O ₃	1.2	0.5	WO ₃	29.4	1.4	12	71	ZrO ₂	8.5	Al ₂ O ₃	6.6
										MgO	3.5		
14	有り	Fe ₂ O ₃	3.5	0.7	WO ₃	10.6	8	10	67	Y ₂ O ₃	11.3	Al ₂ O ₃	3
15	有り	Fe ₂ O ₃	5	2	WO ₃	5.3	2.3	10	69.2	Y ₂ O ₃	12	Al ₂ O ₃	4.5
*16	なし	Fe ₂ O ₃	1.3	1.5	WO ₃	1.5	0.5	9	69	Y ₂ O ₃	17	Al ₂ O ₃	3
*17	—	Fe ₂ O ₃	0.4	5	なし	2.1	0	9	70	Y ₂ O ₃	12	Al ₂ O ₃	4
*18	なし	Fe ₂ O ₃	0.05	0.3	WO ₃	20	0.2	9	71	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	6.5
*19	有り	Fe ₂ O ₃	28	1	WO ₃	11.4	1.4	9	70	Y ₂ O ₃	12.6	Al ₂ O ₃	6
*20	なし	Fe ₂ O ₃	4.5	4	WO ₃	0.05	3	9	69	Y ₂ O ₃	12	Al ₂ O ₃	3
*21	有り	Fe ₂ O ₃	5.3	2	WO ₃	43	2	10	70	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	3
*22	有り	Fe ₂ O ₃	5.3	3	WO ₃	2	4	10	68	Y ₂ O ₃	13	Al ₂ O ₃	2
*23	有り	Fe ₂ O ₃	0.6	2.4	WO ₃	1.5	1	80	0	Y ₂ O ₃	12.6	Al ₂ O ₃	4

*を付けた試料は、本発明の範囲外の試料である。

10

20

30

【表 2】

試料 No.	脱脂 雰囲気	窒化	焼成 窒素 分圧 (kPa)	窒化珪素質焼結体			強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa・m ^{1/2})	650°Cでの 熱衝撃試 験後の割 れまたはク ラック
				有無	種類	含有量 (体積%)			
1	窒素	有り	100	有り	A	0.1	880	6.7	なし
2	窒素	有り	120	有り	B	0.5	820	6.4	なし
3	窒素	有り	90	有り	B	1	870	6.5	なし
4	窒素	有り	150	有り	A	1.7	780	6.6	なし
5	窒素	有り	120	有り	A	2.5	810	6	なし
6	窒素+アルゴン	有り	120	有り	B	0.4	870	6.2	なし
7	窒素	有り	120	有り	A	0.6	870	6.8	なし
8	窒素	有り	120	有り	A	5	730	5.5	なし
9	窒素	有り	120	有り	B	2.2	800	6.1	なし
10	窒素	有り	120	有り	A	1.2	820	6.6	なし
11	窒素	有り	120	有り	A	0.4	800	6.3	なし
12	窒素	有り	120	有り	C	0.3	790	6	なし
13	窒素	有り	120	有り	C	0.6	750	5.5	なし
14	窒素	有り	120	有り	A	3.2	800	6.3	なし
15	窒素	有り	120	有り	A	1.6	810	6.6	なし
*16	窒素	有り	120	なし	—	—	620	4.9	有り
*17	窒素	有り	120	なし	—	—	600	4.6	有り
*18	窒素	なし	120	なし	—	—	550	4.9	有り
*19	アルゴン	有り	120	なし	—	—	580	4.7	有り
*20	窒素+アルゴン	有り	120	なし	—	—	600	4.6	有り
*21	窒素	有り	70	なし	—	—	530	4.9	有り
*22	窒素	なし	70	焼成中に試料が割れた。					
*23	窒素	—	90	なし	—	—	560	4.8	有り

*を付けた試料は、本発明の範囲外の試料である。

【実施例 2】

【0094】

平均粒径 0.8 μm の酸化鉄 (Fe₂O₃) の粉末、平均粒径 1 μm の WO₃ 粉末を水を用いて湿式混合し、得られたスラリーを 100 で乾燥して予備混合粉末を作製した。この予備混合粉末と、窒化珪素 (Si₃N₄) 粉末 (平均粒径 1 μm、化率 90%、Fe 不純物含有量 100 ppm)、Si 粉末 (平均粒径 3 μm、Fe 不純物含有量 200 ppm) とからなる原料粉末に、焼結助剤として、平均粒径 1 μm の Y₂O₃ 粉末と、平均粒径 0.7 μm の Al₂O₃ 粉末とを混合し、実施例 1 と同様にして混合、造粒、成形して外径 60 mm、厚み 45 mm の円柱型成形体を複数得た。得られた成形体を窒素雰囲気中 600 で 3 時間保持することにより脱脂した。なお、酸化鉄粉末、WO₃ 粉末、窒化

10

20

30

40

50

珪素粉末、Si粉末、 Y_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末の質量比は、1 : 0.8 : 10.3 : 69.3 : 13.6 : 5 (酸化鉄粉末の質量比はFe換算、 WO_3 粉末の質量比はW換算、Si粉末の質量比は Si_3N_4 換算での質量比)となるようにした。また、脱脂体の比表面積をBET法により測定した所、 $10 \sim 15 m^2 / g$ であった。

【0095】

得られた脱脂体を表面が窒化珪素質から成るカーボン製のこう鉢中に載置し、実質的に窒素からなる150kPaの窒素分圧中、表3に示す3つのステップの温度、保持時間で順次窒化し、さらに昇温して120kPaの窒素分圧中1500 で3時間、1770 で10時間、200kPaの窒素分圧中1800 で3時間、順次保持して焼成し、型窒化珪素質焼結体からなる本発明の試料を得た。

10

【0096】

得られた試料の曲げ強度を実施例1と同様に測定した。また、焼結体断面を鏡面研磨し、実施例1と同様にしてX線マイクロアナライザー(日本電子株式会社JXA-8600M)を用いてW珪化物、Fe珪化物、WとFeを含む珪化物を特定し、これらの珪化物が互いに隣接している結晶(隣接相)の有無とその含有量を測定し、さらに隣接相の平均粒径を測定した。また、窒化珪素質の結晶の長径をSEM写真により求め、平均値を算出した。また、4点曲げ強度試験後の試料中のW、Feの含有量をICP発光分光分析によって測定した。さらに、 WSi_2 、 $FeSi_2$ の結晶相の存在を粉末X線回折法により確認した。また、実施例1と同様に650 で熱衝撃試験を行い、試料の割れまたはクラックの有無を調べ、さらに試料を750 に加熱した後、再度25 の水中に試料を投下し、割れまたはクラックの発生の有無を調べた。

20

【0097】

その結果、全ての試料No. 24 ~ 30にW珪化物、Fe珪化物、WとFeを含む珪化物のうち少なくとも2つが隣接した隣接相が観察され、また長径の平均粒径が $15 \mu m$ 以下となった。その結果、高い強度と破壊靱性値が得られると共に、650 加熱後の熱衝撃試験によっても割れまたはクラックが発生しなかった。

【0098】

試料No. 29、30は、また隣接相の含有量が2体積%を超え、750 加熱後の熱衝撃試験により割れまたはクラックが発生した。試料No. 29に W_5Si_3 が、試料No. 30に Fe_2Si の存在が明確に確認された。

30

【表3(1)】

試料 No.	Si粉末 平均粒 径 (μm)	窒化条件					
		ステップ1		ステップ2		ステップ3	
		温度 ($^{\circ}C$)	保持 (h)	温度 ($^{\circ}C$)	保持 (h)	温度 ($^{\circ}C$)	保持 (h)
24	1	1100	10	1200	5	1300	5
25	19	1100	10	1200	5	1260	10
26	21	1100	10	1200	10	1260	10
27	42	1100	20	1200	20	1260	20
28	11	1100	5	1200	10	1300	10
29	50	1050	5	なし		1260	5
30	60	なし		1200	5	1260	5

40

【表 3 (2)】

試料 No.	窒化珪素質焼結体						熱衝撃試験後 の割れまたは クラック		
	長径 の 平均 粒径 (μm)	隣接相			破壊 靱性値 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	強度 (MPa)	650°C	750°C	
		有無	WSi_2	FeSi_2					含有量 (体積%)
24	12	有り	有り	有り	1	5.3	750	なし	なし
25	13	有り	有り	有り	0.4	6.4	800	なし	なし
26	12	有り	有り	有り	0.5	6.5	820	なし	なし
27	8	有り	有り	有り	1	6.7	850	なし	なし
28	6	有り	有り	有り	0.7	6	810	なし	なし
29	12	有り	なし	なし	2	5.6	750	なし	有り
30	15	有り	なし	なし	2.2	5.8	750	なし	有り

【実施例 3】

【0099】

平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉末と平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ の WO_3 粉末を Fe と W の質量換算比で 1 : 1 となるよう混合し、実施例 1 と同様に予備混合し、予備混合粉末を作製した。この予備混合粉末に、実施例 2 と同じ窒化珪素粉末、Si 粉末を混合し、酸化鉄粉末、 WO_3 粉末、窒化珪素粉末、Si 粉末 (Si_3N_4 換算) を、それぞれ 1 質量%、1 質量%、10 質量%、70 質量% (小計 82 質量%) 秤量してベース組成とした。

【0100】

次に、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 粉末、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末、平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の SiO_2 粉末を小計 18 質量% となるように量を変更して添加し、全粉末 (合計 100 質量%) を実施例 2 と同様の方法で混合、造粒後、成形、脱脂し、脱脂体を作製した。得られ脱脂体を窒化珪素質のこう鉢中に載置し、実質的に窒素からなる $150\ \text{kPa}$ の窒素分圧中、 1050°C で 20 時間、 1120°C で 10 時間、 1170°C で 時間、 1300°C で 3 時間の各ステップ (各ステップ間は昇温速度 $25^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温) で順次保持して、Si を 化率 90% 以上の Si_3N_4 に窒化後、さらに昇温して $120\ \text{kPa}$ の窒素分圧中 1500°C で 3 時間、 1770°C で 10 時間、 $200\ \text{kPa}$ の窒素分圧中 1800°C で 3 時間、順次保持して焼成し、型窒化珪素質焼結体からなる本発明の試料を得た。

【0101】

実施例 1 と同様に、得られた試料から試験片を切り出し、曲げ強度、破壊靱性を測定した。 Y_2O_3 、 Al_2O_3 の含有量は、Y 含有量、Al 含有量を ICP 発光分光分析にて定量分析し、さらに Y_2O_3 、 Al_2O_3 に換算した (こうして換算した Y_2O_3 と Al_2O_3 の含有量の合計を G とする。) SiO_2 含有量は、LECO 社製酸素分析装置で全酸素含有量を測定し、全酸素含有量から Y_2O_3 と Al_2O_3 の含有量の合計 G に含まれる酸素量を除外した残部の酸素量を、 SiO_2 に換算して求めた。また、窒化珪素の粒子径は、鏡面研磨した焼結体断面の任意の $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ の領域内の粒子径を測定して求めた。また実施例 1 と同様に各試料の隣接相の有無を測定した。また、TEM を用いて隣接相の結晶構造を解析した。

【0102】

その結果、試料 No. 31 ~ 41 は W 珪化物と Fe 珪化物からなる隣接相、または W - Fe 珪化物 (第 3 珪化物) と Fe 珪化物からなる隣接相が含まれており、この隣接相は W 珪化物を Fe 珪化物が取り囲む隣接相、または W - Fe 珪化物 (第 3 珪化物) を Fe 珪化物珪化物が取り囲む隣接相を含んでいた。これらの隣接相に含まれる金属珪化物の結晶相は、Fe を含む珪化物が FeSi_2 、W を含む珪化物が WSi_2 であった。また、表 4 に

10

20

30

40

50

示すように、試料 No. 31 ~ 41 は強度、破壊靱性値が高くなった。また、 $\text{SiO}_2 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 0.2 ~ 10、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 0.2 ~ 5 である試料 No. 32 ~ 35、38 ~ 40 は相対密度が 97% を超えており、強度、破壊靱性値ともに特に高くなった。

【0103】

また、 $\text{SiO}_2 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 0.2 未満の試料 No. 31 は相対密度が 97%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 0.2 未満の試料 No. 36 は相対密度が 96% であり、内部のポイド量を著しく低減できなかつたため、強度が著しく向上しなかつた。また、 $\text{SiO}_2 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 10 を超えた試料 No. 37 は相対密度が 99% と高かつたが、粒界層に含まれる結晶相の均一分散が著しくなく、強度、破壊靱性値が著しく向上しなかつた。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RE}_2\text{O}_3$ 比が 5 を超えた試料 No. 41 は相対密度が 100% で高強度であつたが、破壊靱性値を著しく向上することができなかつた。

10

【0104】

【表4】

試料No.	モル比		強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})
	$\text{SiO}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_2\text{O}_3$		
31	0.1	0.8	660	6.2
32	0.2	0.7	730	6.3
33	1.1	0.7	900	6.7
34	4	0.8	820	6.4
35	10	0.9	770	6
36	15	0.8	680	6.1
37	1	0.12	620	5.6
38	1.2	0.2	740	6.7
39	1.4	2.4	860	6.2
40	1.1	5	870	6.4
41	1.2	6.3	800	5.2

20

【実施例4】

【0105】

焼成工程で最高温度から 800 までの降温速度を 200 / 時間とした以外は実施例 3 の試料 No. 31 ~ 35 と同様にして試料を複数作製し、JIS R1601 に準じて 4 点曲げ強度を測定した。一方、JIS R1601 に準じた 4 点曲げ強度測定用の試験片を、大気中 1000 で 10 時間の酸化処理を行った後、JIS R1601 に準じて 4 点曲げ強度を測定した。また、酸化処理をしなかつた試験片と酸化処理をした試験片の表面を X 線回折により測定し、試験片表面の結晶相を同定した。

30

【0106】

いずれの試料においても酸化処理しない試験片は高強度であつたが、試料 No. 42 は粒界層にメリライト相 ($\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$) を含んでいたため、酸化処理によって試験片表面が激しく変色し、微細なクラックが発生し、酸化処理後の試験片の強度が極端に低下した。

40

【0107】

これに対し、酸化処理前の粒界層に非晶質ガラス相、アパタイト相、ダイシリケート相のうち少なくとも 1 種を含有する試料 No. 43 ~ 46 は、酸化処理によって粒界層がアパタイト相、ボラストナイト相、ダイシリケート相のうち少なくとも 1 種を含有するものとなり、酸化処理後においても高強度であつた。この酸化処理後の試料の高強度の原因は、粒界層に生成した粒界相 (アパタイト相、ボラストナイト相、ダイシリケート相のうち少なくとも 1 種) の最適化、および試験片表面に生成したこれらの粒界相によって試験片表面の研削傷が消滅したためと思われる。

【0108】

また、粒界層に含まれる非晶質相 (ガラス相) が結晶化してアパタイト相、ボラストナ

50

イト相、ダイシリケート相のうち少なくとも1種となった試料No. 43～46は、800における曲げ強度がいずれも700MPa以上を示し、高温強度の向上が確認された。

【0109】

【表5】

試料No.	実施例3での試料No.	酸化処理前		酸化処理後	
		粒界層に含まれる相	強度(MPa)	粒界層に含まれる相	強度(MPa)
42	31	ムライト相	660	ムライト相	320
43	32	ガラス相+アハタイト相	730	ホラストナイト相+アハタイト相	770
44	33	ガラス相	900	アハタイト相	950
45	34	ガラス相+ダイシリケート相	820	ダイシリケート相	970
46	35	ガラス相	770	ダイシリケート相	820

10

【実施例5】

【0110】

Fe₂O₃粉末(平均粒径0.3μm)、WO₃粉末(平均粒径0.4μm)を実施例1と同様にして予備混合した。また、窒化珪素粉末(平均粒径1μm、化率90%、Fe不純物含有量200ppm)と、Si粉末(平均粒径3μm、Fe不純物含有量300ppm)を準備した。得られた予備混合粉末を用いて、Fe₂O₃粉末、WO₃粉末、窒化珪素粉末、Si粉末をそれぞれ質量比で10:70:1:1(酸化鉄粉末の質量比はFe換算、WO₃粉末の質量比はW換算、Si粉末の質量比はSi₃N₄換算での質量比)に秤量した粉末100質量部に対して、平均粒径0.5μmのY₂O₃粉末を15重量部、平均粒径0.7μmのAl₂O₃粉末を7重量部、平均粒径2μmのSiO₂粉末を1重量部添加し、実施例1と同様に混合、造粒した。得られた造粒体を用いて、成形圧力80MPaにて長さ200mm、外径150mm、内径130mmの円筒形状の成形体を作製した。得られた成形体を、実施例1と同様に脱脂、実施例1と同様にして窒化、焼成した。なお、成形体は、成形体の円筒形状の同心軸が横たわる状態で炉内に載置して焼成した。

20

【0111】

得られた窒化珪素質焼結体は自重により径方向が潰れた形状をしており、変形率(%)を100×{(最大外径部)-(最小外径部)}/(最大外径部)により求めた。また、得られた焼結体断面を鏡面研磨し、この鏡面の任意の200μm×200μm(面積40000μm²)の領域内から窒化珪素の結晶を除外して粒界層部分の面積を測定し、この粒界層部分の面積を40000μm²で割ることにより粒界層の面積比率を求め、この面積比率を100倍して粒界層の含有量(体積%)とした。

30

【0112】

表6に示すように、粒界層の含有量が20体積%を超える試料No. 51は変形率が極端に大きくなる傾向があったが、粒界層の含有量が20体積%以下の試料No. 47～50は変形率が小さくなることが確認された。

【0113】

【表6】

試料No.	粒界層の含有量(体積%)	変形率(%)
47	5	3
48	8	6
49	12	11
50	20	19
51	27	52

40

【産業上の利用可能性】

【0114】

50

本発明の窒化珪素質焼結体は次のような用途に好適である。

例えば、アルミニウム低圧鑄造用のストーク、バーナーチューブ、ヒーターチューブ、TC保護管、ダイカスト用のダイカストスリーブ、バーナーチューブ、ヒーターチューブ、熱電対保護管、ラドル、鑄込み型、ホットチャンバー用のピストン、スリーブ、ノズル、ピストン保持部品等のアルミニウム溶湯用部材として好適に用いることができる。

【0115】

熱間加工用のスクイズロール、スキッドボタン、鍛造用の鍛造用ダイ、高周波焼入れ用の焼入れ治具、溶接用のスパッタリングノズル、エアーピン、高温耐磨耗用のライニング材などの金属・鉄鋼関係用部材に好適に用いることができる。

【0116】

粉碎機用のディスク、スリーブ、ノズル、ライナー、ロール、メディア、混合攪拌機用のタンク、アーム部品、遠心分離機用のスリーブ、ブッシュ等の、粉碎機用部材に好適に用いることができる。さらには、カッター、包丁、工具、製紙、インクジェット、流体軸受け、工作機械やハードディスクなどのベアリングボール、釣り具、糸道、成形金型等の部材としても好適に用いることができる。

10

【0117】

電加工機用のワイヤーローラ、ワイヤーガイド、絶縁板、金属塑性加工用のキャプスタン、曲げロール、スピニングロール、製罐用部材、レーザー加工機用の絶縁部品などの、加工機用部材に好適に用いることができる。

【0118】

掘削部品用の耐摩耗シールリング、揚水用部品の大型縦軸受け、高温用のボールバルブなどの、ポンプ部品用部材として好適に用いることができる。

20

【0119】

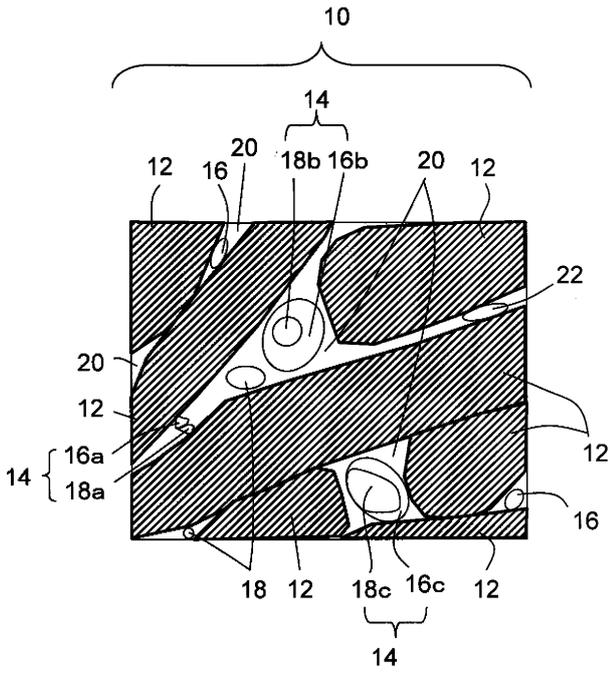
火力発電バーナー部品のバーナーリング、保炎リング、高温耐磨耗部品のライニング材、ノズルなどの、エネルギー用部材として好適に用いることができる。

【0120】

耐熱性、耐摩耗性、バラツキの少ない強度特性を生かして、ターボローター、カムローラー、スワールチャンバー、排気制御弁、吸排気バルブ、ロッカーアーム、ピストンピン、シールリング、高圧を含む燃料噴射ポンプ部品、グロープラグ、セラミックヒーターなどの自動車エンジン部材や、ヘッドライナー、シリンダーライナー、ピストンクラウン、バルブ、バルブガイドなどのガスエンジン部材や、タービンローター、コンバスター、各種リング、各種ノズルなどのガスタービン部材などの各種セラミックエンジン部材にも適用できる。

30

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2004/012188
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C04B35/591		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C04B35/584-35/596		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-268072 A (Kyocera Corp.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims; Par. Nos. [0014], [0017] to [0019]; table 3 & US 5902761 A	10, 11, 13 12
Y	JP 10-212167 A (Kyocera Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), Par. No. [0025] (Family: none)	12
A	JP 2002-20160 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-9, 14, 15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 09 September, 2004 (09.09.04)		Date of mailing of the international search report 28 September, 2004 (28.09.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012188

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-245268 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-9, 14, 15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2004/012188
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B35/591		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B35/584~35/596		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 9-268072 A (京セラ株式会社) 1997. 10. 14, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0017】-【001 9】, 【表3】& US 5902761 A	10, 11, 13 12
Y	J P 10-212167 A (京セラ株式会社) 1998. 0 8. 11, 【0025】 (ファミリーなし)	12
A	J P 2002-20160 A (株式会社いすゞセラミックス研究 所) 2002. 01. 23, 特許請求の範囲, 【図1】 (ファミ リーなし)	1-9, 14, 15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 09. 2004		国際調査報告の発送日 28. 9. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3415

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 4 / 0 1 2 1 8 8
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 1 0 - 2 4 5 2 6 8 A (株式会社いすゞセラミックス研究 所) 1 9 9 8 . 0 9 . 1 4 , 特許請求の範囲, 【図 1】 【図 2】 (ファミリーなし)	1-9, 14, 15

 フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4G001 BA01 BA03 BA04 BA06 BA07 BA08 BA09 BA12 BA32 BA62
 BA71 BB03 BB04 BB06 BB07 BB08 BB09 BB32 BB48 BB49
 BC11 BC12 BC13 BC17 BC23 BC34 BC44 BC45 BC48 BC51
 BC52 BC54 BC57 BD04 BD07 BD12 BD13 BD14 BD16 BD18
 BD23 BD37 BE01 BE22 BE26 BE33

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。