(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月15日(15.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/140813 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/117 (2006.01) *C01F 7/02* (2006.01)
C01B 33/26 (2006.01) *C01F 7/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/045617

(22) 国際出願日： 2020年12月8日(08.12.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-003203 2020年1月10日(10.01.2020) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (**KYOCERA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 菊地 健太郎 (**KIKUCHI, Kentaro**); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 上野 隆寛(**UENO, Takahiro**); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 豊田 諭史(**TOYODA, Satoshi**); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

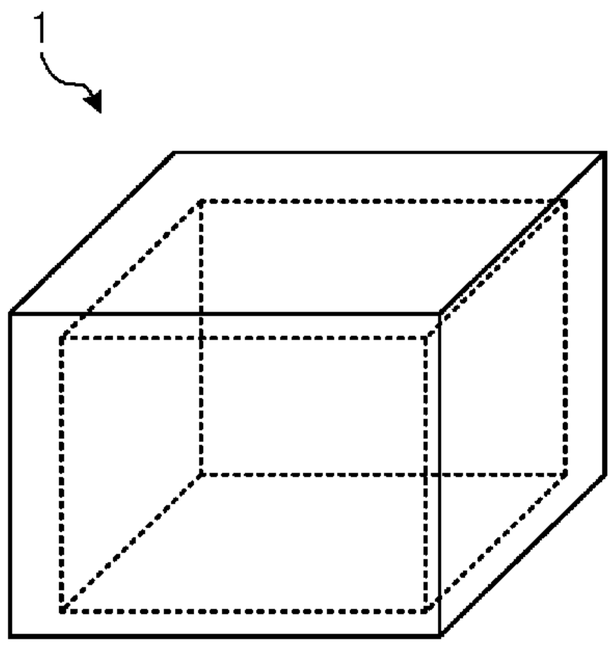
(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (**SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３丁目８番１号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** HEAT-RESISTANT MEMBER

(54) 発明の名称： 耐熱部材



(57) **Abstract:** The heat-resistant member (1) according to the present disclosure includes alumina that serves as a main component, magnesium aluminate, and boron, the magnesium aluminate content on the surface being higher than the magnesium aluminate content in a surface layer section located just below the surface.

(57) 要約：本開示による耐熱部材（１）は、アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有し、表面におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、表面の直下に位置する表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い。

［続葉有］

WO 2021/140813 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 耐熱部材

技術分野

[0001]　本開示は、耐熱部材に関する。

背景技術

[0002]　耐熱部材には、絶縁性および耐熱性の観点から、セラミックスが広く採用されている（例えば、特許文献１を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平４－１３２６５７号公報

発明の概要

[0004]　本開示の一態様による耐熱部材は、アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有し、表面におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、表面の直下に位置する表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い。

[0005]　また、本開示の一態様による耐熱部材は、アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有し、表面を含む表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、表面からの深さ方向において表層部よりも深い内部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図１は、実施形態に係る耐熱部材の模式的な斜視図である。

[図2]図２は、実施形態に係る耐熱部材のＸ線回折の測定結果を示す表である。

[図3]図３は、ロットＬ２の表層部のＳＥＭ写真である。

[図4]図４は、図３に示すＳＥＭ写真と同一の箇所のＥＰＭＡ画像である。

[図5]図５は、ロットＬ１～Ｌ４の大気焼成品、還元焼成品のそれぞれについての表層部および内部のＩＣＰ分析結果を示す表である。

[図6]図６は、図５に示すＩＣＰ分析結果に基づく、調合ホウ素量と焼結体のホウ素量との関係を示したグラフである。

[図7]図７は、ＡｌＭｇ共存粒子部分の面積割合と調合ホウ素量との関係を示すグラフである。

[図8]図８は、ＡｌＭｇ共存粒子の平均円相当径と調合ホウ素量との関係を示すグラフである。

[図9]図９は、ＡｌＭｇ共存粒子の平均重心間距離と調合ホウ素量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0007] 以下に、本開示による耐熱部材を実施するための形態（以下、「実施形態」と記載する）について図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施形態により本開示による耐熱部材が限定されるものではない。また、各実施形態は、処理内容を矛盾させない範囲で適宜組み合わせることが可能である。また、以下の各実施形態において同一の部位には同一の符号を付し、重複する説明は省略される。

[0008] また、以下に示す実施形態では、「一定」、「直交」、「垂直」あるいは「平行」といった表現が用いられる場合があるが、これらの表現は、厳密に「一定」、「直交」、「垂直」あるいは「平行」であることを要しない。すなわち、上記した各表現は、たとえば製造精度、設置精度などのずれを許容するものとする。

[0009] 図１は、実施形態に係る耐熱部材の模式的な斜視図である。図１に示すように、実施形態に係る耐熱部材１は、たとえば内部を密封可能な容器であるものとする。なお、耐熱部材１の形状は、本例に限定されるものではなく、板状、枠状、柱状などいずれの形状であってもよい。

[0010] 耐熱部材には、絶縁性および耐熱性の観点から、セラミックスが広く採用されている。この種の耐熱部材としては、高温溶融金属にさらされるセラミック部材、内燃機関の燃焼室壁や燃料噴射ノズルなどに使われる部材のような、耐熱衝撃性に優れたセラミックからなる耐熱部材が望まれる場合がある

。

[0011] 実施形態に係る耐熱部材１は、酸化アルミニウム質セラミックスからなる。耐熱部材１が酸化アルミニウム質セラミックスからなる場合、セラミックスの中で、原料価格や作製コストまで含めて比較的安価でありながら、優れた機械的特性を有する。酸化アルミニウム質セラミックスとは、セラミックスを構成する全成分１００質量％のうち、アルミナ（Al_2O_3）を７０質量％以上含有するものをいう。

[0012] 耐熱部材１の材質は、たとえば以下の方法により確認することができる。まず、Ｘ線回折装置（ＸＲＤ）を用いて、対象の耐熱部材１を測定し、得られた２θ（２θは、回折角度）の値より、ＪＣＰＤＳカードと照合する。次に、ＩＣＰ発光分光分析装置（ＩＣＰ）または蛍光Ｘ線分析装置（ＸＲＦ）を用いて、アルミニウム（ＡＩ）の定量分析を行なう。そして、ＩＣＰまたはＸＲＦで測定したＡＩの含有率から酸化アルミニウム（Al_2O_3）に換算した値である含有率が７０質量％以上であれば、耐熱部材１の材質は酸化アルミニウム質セラミックスである。

[0013] 実施形態に係る耐熱部材１は、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素（Ｂ）を含有する。

[0014] アルミン酸マグネシウムは、たとえばスピネル（$MgAl_2O_4$）である。アルミン酸マグネシウムは、スピネルの化学式（$MgAl_2O_4$）によって示される化学量論比からＭｇ，ＡＩ，Ｏの比率が変動した組成を有するものも含まれ得る。すなわち、アルミン酸マグネシウムの組成は、必ずしもスピネルの化学式で示される化学量論比と完全に一致することを要さず、各元素の比率のたとえば不可避的な変動は許容され得る。以下では、アルミン酸マグネシウムのことを単に「スピネル」と呼ぶ。

[0015] 実施形態に係る耐熱部材１において、耐熱部材１の表面におけるスピネルの含有率は、表面の直下に位置する表層部におけるスピネルの含有率よりも高い。これにより、実施形態に係る耐熱部材１は、耐熱衝撃性に優れる。

[0016] また、実施形態に係る耐熱部材１において、耐熱部材１の表層部における

スピネルの含有率は、内部におけるスピネルの含有率よりも高い。これにより、実施形態に係る耐熱部材１は、さらに耐熱衝撃性に優れる。

[0017] ここで、耐熱部材１の表層部とは、耐熱部材１の外表面からの深さ方向における領域のうち、耐熱部材１の表面を含む領域のことをいう。たとえば、耐熱部材１の表層部は、耐熱部材１の外表面（最表面）から深さ０．５ｍｍまでの領域である。また、耐熱部材１の内部とは、上記深さ方向において表層部よりも深い領域のことをいう。たとえば、耐熱部材１の内部は、耐熱部材１の外表面から深さ０．５ｍｍを超える領域である。好ましくは、耐熱部材１の内部は、耐熱部材１の深さ方向における中心領域である。また、耐熱部材１の表面は、耐熱部材１の外表面（最表面）から深さ数μｍまでの領域である。また、耐熱部材１の外表面は、耐熱部材１の表面のうち、外部の雰囲気に接する面（すなわち、外部の雰囲気との界面）である。

[0018] 実施形態に係る耐熱部材１が耐熱衝撃性に優れる理由は、たとえば以下のように考えられる。すなわち、スピネルは、アルミナに比べて熱伝導率が小さい。このため、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有率を内部におけるスピネルの含有率よりも高くすると、耐熱部材１の表層部から内部への熱伝導が抑制されることから、耐熱部材１の内部の温度上昇を抑えることができる。耐熱部材１は、熱衝撃によって破壊される場合、内部が破壊源となり易い。したがって、耐熱部材１の内部の温度上昇を抑えることで、耐熱部材１の熱衝撃による破壊を抑制することができる。すなわち、耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0019] また、耐熱部材１の表面におけるスピネルの含有率を表層部におけるスピネルの含有率よりも高くすると、耐熱部材１の表面から表層部への熱伝導が抑制されることから、耐熱部材１の表層部の温度上昇を抑えることができる。耐熱部材１の表層部の温度上昇を抑えることで、耐熱部材１の内部の温度上昇も抑えられるため、耐熱部材１の熱衝撃による破壊が抑制される。これにより、耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0020] また、アルミナは、スピネルよりも破壊靭性が大きいため、機械的強度が

高い。したがって、耐熱部材１の内部におけるスピネルの含有率を表層部におけるスピネルの含有率よりも低くすることで、言い換えれば、耐熱部材１の内部におけるアルミナの含有率を相対的に高くすることで、破壊源となる内部の機械的強度を向上させることができる。耐熱部材１の耐熱衝撃性は機械的強度が高いほど向上する。したがって、実施形態に係る耐熱部材１によれば、耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0021] また、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有率を表面におけるスピネルの含有率よりも低くすることで、言い換えれば、表面よりもより内部に近い表層部におけるアルミナの含有率を高くすることで、破壊源となる内部の機械的強度を向上させることができる。したがって、実施形態に係る耐熱部材１によれば、耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0022] 耐熱部材１の表面、表層部および内部におけるスピネルの含有率の大小関係は、たとえば以下の方法により確認することができる。まず、Ｘ線回折装置（ＸＲＤ）を用いて、耐熱部材１の表面、表層部および内部をそれぞれ測定する。そして、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの（３１１）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ａ１を、耐熱部材１の表層部におけるアルミナの（１１３）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ｂ１で割った値Ａ１／Ｂ１と、耐熱部材１の内部におけるスピネルの（３１１）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ａ２を、耐熱部材１の内部におけるアルミナの（１１３）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ｂ２で割った値Ａ２／Ｂ２とを比較する。この結果、Ａ１／Ｂ１がＡ２／Ｂ２よりも大きければ、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有率は、内部におけるスピネルの含有率よりも高いと言える。また、耐熱部材１の表面におけるスピネルの（３１１）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ａ３を、耐熱部材１の表面におけるアルミナの（１１３）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ｂ３で割った値Ａ３／Ｂ３と、上述したＡ１／Ｂ１とを比較する。この結果、Ａ３／Ｂ３がＡ１／Ｂ１よりも大きければ、耐熱部材１の表面におけるスピネルの含有率は、表層部におけるスピネルの含有率よりも高いと言える。

[0023] また、実施形態に係る耐熱部材１は、アノーサイト（$CaAl_2Si_2O_8$）を含有する。アノーサイトは、アルミナよりも熱膨張係数が小さい。このため、アノーサイトを含有させることにより、実施形態に係る耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0024] また、アノーサイトを含有することにより、実施形態に係る耐熱部材１は、耐食性を向上させることができる。耐熱部材１は、使用時において、たとえば亜酸化窒素ガス、オゾン、フッ素含有ガス、酸性溶液などの腐食性の環境に曝される場合がある。実施形態に係る耐熱部材１によれば、このような腐食性の環境での使用に対しても有効である。

[0025] アノーサイトはアルミナよりも機械的強度が低い。このため、アノーサイトが耐熱部材１の内部に多く有されていると耐熱衝撃性を十分に向上させることができない。このため、アノーサイトの含有率は、耐熱部材１の内部と比較して耐熱部材１の表層部の方が高いことが好ましい。実施形態に係る耐熱部材１において、表層部におけるアノーサイトの含有率は、内部におけるアノーサイトの含有率よりも高い。

[0026] また、上記と同様の理由から、アノーサイトの含有率は、耐熱部材１の表層部と比較して耐熱部材１の表面の方が高いことが好ましい。実施形態に係る耐熱部材１において、耐熱部材１の表面におけるアノーサイトの含有率は、表層部におけるアノーサイトの含有率よりも高い。

[0027] ＜実験データおよび分析方法＞

スピネル（$MgAl_2O_4$）の存在は、たとえばＸ線回折により確認することができる。また、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有率が、耐熱部材１の内部におけるスピネルの含有率よりも多いことは、たとえば以下に示す２つの方法により分析することが可能である。

[0028] （第１の分析方法：Ｘ線回折）

第１の分析方法は、Ｘ線回折により、スピネルのピーク強度をアルミナのピーク強度で割った値が、耐熱部材１の表層部よりも耐熱部材１の表面の方が大きいこと、また、耐熱部材１の内部よりも耐熱部材１の表層部の方が大

きいことにより確認する方法である。

[0029] 図２は、実施形態に係る耐熱部材１のＸ線回折の測定結果を示す表である。具体的には、図２には、調合ホウ素量（酸化ホウ素（B_2O_3）換算での含有量）が異なる４種類のロットＬ１～Ｌ４について、アルミナを基準とするアノーサイトのピーク強度比（アノーサイトのピーク強度／アルミナのピーク強度（％））と、アルミナを基準とするスピネルのピーク強度比（スピネルのピーク強度／アルミナのピーク強度（％））を示している。ロットＬ１～Ｌ４の調合ホウ素量は、それぞれ０．４質量％、０．９質量％、１．５質量％および２．５質量％である。

[0030] ロットＬ１～Ｌ４は、還元雰囲気にて焼成を行った。具体的には、ロットＬ１～Ｌ４の焼成時間は、２時間である。また、ロットＬ１～Ｌ４の焼成温度は、ロットＬ１が１４１０℃、ロット２が１３９０℃、ロット３が１３７０℃、ロットＬ４が１３５０℃である。

[0031] また、図２には、ロットＬ１～Ｌ４の表層部および内部におけるホウ素量のＩＣＰ分析結果についても併せて示している。具体的には、ロットＬ１のホウ素量は、表層部が０．１５質量％であり、内部が０．２６質量％であった。また、ロットＬ２のホウ素量は、表層部が０．３８質量％であり、内部が０．６５質量％であった。また、ロットＬ３のホウ素量は、表層部が０．８８質量％であり、内部が１．３１質量％であった。また、ロットＬ４のホウ素量は、表層部が１．７０質量％であり、内部が２．３０質量％であった。

[0032] 耐熱部材１の試験片の形状は、焼成後で概ね３ｍｍ×４ｍｍ×５０ｍｍである。ＸＲＤ測定では、耐熱部材１の表層部（焼成後の外表面を含み、この外表面から深さ０．５ｍｍまでの部分のみをサンプリングして集めて粉砕したもの）と、耐熱部材１の内部（焼成後の外表面から深さ０．５ｍｍよりも内部のみをサンプリングして集めて粉砕したもの）がサンプルとして用いられた。また、試験片の表面のＸＲＤ測定も行った。かかるＸＲＤ測定は、粉砕されていない試験片の外表面に対してＸ線を照射することにより行われた

。試験片の外表面に照射されたＸ線は、試験片の外表面から深さ数μｍ程度まで入り込む。したがって、試験片の表面のＸＲＤ測定により得られる結果は、試験片の外表面から深さ数μｍ程度までの領域を反映していると言える。

[0033] 図２に示すように、スピネルのピーク強度比（スピネルのピーク強度／アルミナのピーク強度）は、表面が２０／１００＝０．２０（－）、表層部が１６／１００＝０．１６（－）、内部が１３／１００＝０．１３（－）であった。この結果より、表面におけるスピネルの含有率が、表層部におけるスピネルの含有率よりも高いこと、および、表層部におけるスピネルの含有率が、内部におけるスピネルの含有率よりも高いことがわかる。なお、アルミナのピークは（１１３）面であり、スピネルのピークは（３１１）面である。

[0034] また、アノーサイトのピーク強度比（アノーサイトのピーク強度／アルミナのピーク強度）は、表面が３２／１００＝０．３２（－）、表層部が１４／１００＝０．１４（－）、内部が１３／１００＝０．１３（－）であった。この結果より、表面におけるアノーサイトの含有率が、表層部におけるアノーサイトの含有率よりも高いこと、および、表層部におけるアノーサイトの含有率が、内部におけるアノーサイトの含有率よりも高いことがわかる。なお、アルミナのピークは（１１３）面であり、アノーサイトのピークは（－２０４）面である。

[0035] なお、耐熱部材１の表層部と内部とを別々に切り出すことが困難な場合、たとえば、耐熱部材１の外表面に対して垂直な方向の断面を微小部Ｘ線回折によって測定してもよい。この場合、表層部は外表面から深さ方向に０．５ｍｍまでの断面の部分を測定する。内部は、外表面から深さ方向に０．５ｍｍより離れた断面の部分を測定する。内部は、外表面から深さ方向に最も離れた断面の部位であることが好ましい。

[0036] （第２の分析方法：ＳＥＭおよびＥＰＭＡ）

第２の分析方法は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）および電子線マイクロア

ナライザー（ＥＰＭＡ）を用いた方法である。この方法では、スピネルの円相当径、含有割合および重心間距離を測定した。なお、円相当径は、具体的には、耐熱部材１の断面にあらわれるスピネルの円相当径である。

[0037] 図３は、ロットＬ２（調合ホウ素量０．９質量％）の表層部のＳＥＭ写真である。また、図４は、図３に示すＳＥＭ写真と同一の箇所のＥＰＭＡ画像である。

[0038] ＳＥＭおよびＥＰＭＡによる観察は、切断面をクロスセクションポリッシャー（ＣＰ）にて研磨した鏡面を観察面とし、倍率３０００倍で行った。図４のＥＰＭＡ画像は、ＡｌおよびＭｇの両方が多い領域を表した複合画像である。この複合画像において、ＡｌおよびＭｇの両方が多い領域は、白色で示される。

[0039] 画像解析ソフト「Ａ像くん」（登録商標、旭化成エンジニアリング（株）製、なお、以降に画像解析ソフト「Ａ像くん」と記した場合、旭化成エンジニアリング（株）製の画像解析ソフトを示すものとする。）にて、図４に示すＥＰＭＡ画像の画像解析を行なった。

[0040] 「粒子解析」という手法を適用し、個々の粒子（ここで粒子とは、実際にはスピネル結晶（$MgAl_2O_4$：　$Al_2O_3 \cdot MgO$）である。）の測定総面積に占める、面積の合計の割合（面積率（％））を求める。粒子の重心間距離については、分散度計測という手法を適用する。ここで、画像解析ソフト「Ａ像くん」の解析条件としては、たとえば、粒子の明度を「明」（ＥＰＭＡ画像の場合）または「暗」（トレース画像の場合）、２値化の方法を「自動」、小図形除去面積を０．１μｍ、雑音除去フィルタを「有」、２値化画像補正を「直線分離」、表示方法を「重ね合わせ」とすればよい。

[0041] 図５は、ロットＬ１～Ｌ４の大気焼成品、還元焼成品のそれぞれについての表層部および内部のＩＣＰ分析結果を示す表である。また、図６は、図５に示すＩＣＰ分析結果に基づく、調合ホウ素量と焼結体のホウ素量との関係を示したグラフである。

[0042] 図５および図６に示すように、ホウ素の含有量は、内部よりも表層部の方

が多いことがわかる。内部におけるＩＣＰホウ素量から、表層部におけるＩＣＰホウ素量を引いた値は、０．１質量％以上である。また、内部におけるＩＣＰホウ素量から、表層部におけるＩＣＰホウ素量を引いた値の上限は、０．６質量％である。この値が大きすぎると、焼結体内部の残留応力が大きくなり機械的強度が低下するおそれがある。

[0043] 仮に、表層部におけるホウ素の含有量が内部と同等または多いと、耐熱部材１に熱衝撃が加わったときに表層部からクラックが発生し、発生したクラックが内部へ伝搬されやすい。一方、表層部におけるホウ素の含有量を内部よりも少なくすると、クラックの破壊源は、表層部ではなく内部になりやすい。したがって、表層部におけるホウ素の含有量を内部よりも少なくすることで、耐熱部材１の耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0044] 図７は、ＥＰＭＡ画像に基づく、ＡｌＭｇ共存粒子部分の面積割合（面積％）と調合ホウ素量（質量％）との関係を示すグラフである。

[0045] 図７に示すように、表層部におけるＡｌＭｇ共存粒子すなわちスピネルの面積割合は、耐熱部材１の内部におけるスピネルの面積割合よりも多いことがわかる。好ましくは、スピネルの面積割合は、表層部において９面積％以上１４面積％以下であり、内部において３面積％以上８面積％以下である。なお、面積％は、体積％と言い換えてもよい。

[0046] このように、表層部におけるスピネルの面積割合が内部におけるスピネルの面積割合よりも多いことにより、表層部における亀裂の発生を抑制することができる。したがって、耐熱部材１によれば、耐熱衝撃性をさらに向上させることができる。

[0047] 図８は、ＥＰＭＡ画像に基づく、ＡｌＭｇ共存粒子の平均円相当径（μｍ）と調合ホウ素量（質量％）との関係を示すグラフである。

[0048] 図８に示すように、還元焼成品は、ＡｌＭｇ共存粒子すなわちスピネルの表層部における平均円相当径が内部におけるスピネルの平均円相当径よりも大きい。好ましくは、スピネルの平均円相当径は、表層部において０．８μｍ以上２μｍ以下、内部において０．３μｍ以上１μｍ以下である。

[0049] 表層部のスピネル結晶よりも小さなスピネル結晶が内部に存在することで、耐熱部材１に熱衝撃が加わった場合であっても、内部の小さなスピネル結晶によって表層部から内部への亀裂の発生を阻止することができる。したがって、表層部におけるスピネルの平均円相当径が内部におけるスピネルの平均円相当径よりも小さいことにより、耐熱部材１の耐熱衝撃性をさらに向上させることができる。

[0050] 図９は、ＥＰＭＡ画像に基づく、ＡｌＭｇ共存粒子の平均重心間距離（μｍ）と調合ホウ素量（質量％）との関係を示すグラフである。

[0051] 図９に示すように、ＡｌＭｇ共存粒子すなわちスピネルの表層部における平均重心間距離は、内部におけるスピネルの平均重心間距離よりも大きい。好ましくは、スピネルの平均重心間距離は、３μｍ以上８μｍ以下である。これにより、耐熱衝撃性をさらに向上させることができる。

[0052] ＜耐熱部材１の製造方法＞

耐熱部材１の製造方法について以下に説明する。ここでは、耐熱部材１が、酸化アルミニウム質セラミックスからなる場合を例に挙げて説明する。

[0053] 主原料として酸化アルミニウム（Al_2O_3）粉末を準備する。また、焼結助剤として、酸化珪素（SiO_2）粉末、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）粉末および炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）粉末、酸化ホウ素（B_2O_3）粉末を準備する。

[0054] Ａｌの含有量がAl_2O_3換算で７０質量％以上９２質量％以下となるように、Al_2O_3粉末、SiO_2粉末、$CaCO_3$粉末、$MgCO_3$粉末を混合する。このときの混合割合は、次の組成とする。すなわち、耐熱衝撃用容器に含まれるＡｌがAl_2O_3換算で７０質量％以上９２質量％以下であり、ＳｉをSiO_2、ＣａをＣａＯ、ＭｇをＭｇＯに換算した値の合計が８．５質量％以上２９質量％以下である。

[0055] ＳｉのＳｉO_2換算での含有量は、４．５質量％以上１７質量％以下、ＣａのＣａＯ換算での含有量は、１質量％以上９質量％以下、ＭｇのＭｇＯ換算での含有量は、１質量％以上５質量％以下である。ＢのB_2O_3換算での含有

量は、０．５質量％以上２．５質量％以下である。

[0056] ＡｌＯ粉末、ＳｉＯ粉末、ＣａＣＯ粉末、ＭｇＣＯ粉末の混合粉末に、イオン交換水と分散剤を添加し、公知の方法、たとえばボールミルによる湿式粉砕を行なうことで、１次スラリーを作製する。１次スラリー中の粉体の粒径は、１μｍ以上３μｍ以下とする。この粒径は、レーザ回折法を用いて、小さい粒子の粒子径から大きい粒子の粒子径へ粒子の体積割合を累計した場合、全粒子の累計体積に対する割合が５０体積％に相当する粒径（Ｄ）である。

[0057] １次スラリーにバインダを固形分１００質量部に対して６質量部以上１０質量部以下添加、混合し、２次スラリーを作製する。

[0058] ２次スラリーを噴霧乾燥して顆粒を作製する。その後、作成した顆粒を一軸プレス成形して容器形状などに成形し、成形体を作製する。

[0059] 成形体を水素雰囲気または水素を５体積％以上９５体積％含む還元ガス中で焼成する。焼成温度は、最高温度を１２５０℃以上１５００℃未満の範囲内とし、かつ最高温度での焼成保持時間を１０分以上４時間以下とする。水素を含むガスは、水素７５％、窒素２５％のアンモニア分解ガスであることが、耐熱部材１を製造しやすいため好ましい。還元ガス中で焼成することにより、耐熱部材１の表層部におけるＢのＢ換算での含有量を、内部におけるＢのＢ換算での含有量よりも少なくすることができる。同時に、耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有量を、内部におけるスピネルの含有量よりも多くすることができる。

[0060] 焼成後の組成は、Ｂを除き、調合組成と同じである。Ｂは焼成中に蒸発する（調合ホウ素量とＩＣＰホウ素量のグラフ参照：Ｂ（質量％）、焼結体全体を平均化したデータである）。

[0061] 耐熱部材１は、上記の製造方法からわかるように、耐熱部材１の外表面が焼成後の外表面からなる。ただし、必ずしも耐熱部材１の外表面全体が焼成後の外表面であることを要しない。耐熱部材１の外表面の一部を研磨等により加工しても良い。耐熱部材１の外表面の８０面積％以上が焼成後の外表面

で構成されていれば、耐熱衝撃性を向上させることができる。

[0062] 表層部におけるスピネルの含有率が内部におけるスピネルの含有率よりも高い耐熱部材１を製造するためには、最高温度を１２８０℃以上１４８０℃未満の範囲内とし、かつ最高温度での焼成保持時間を１０分以上２時間以下とすることが好ましい。表面におけるスピネルの含有率が表層部におけるスピネルの含有率よりも高い耐熱部材１を製造する場合も同様である。

[0063] 表層部におけるスピネルの（３１１）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ａ１を、表層部におけるアルミナの（１１３）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ｂ１で割った値Ａ１／Ｂ１が、０．１以上０．２２以下であり、かつ、内部におけるスピネルの（３１１）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ａ２を、内部におけるアルミナの（１１３）面に帰属するＸ線回折ピーク強度Ｂ２で割った値Ａ２／Ｂ２が、０．０５以上０．１８以下である耐熱部材１を製造するためには、最高温度を１３３０℃以上１４５０℃未満の範囲内とし、かつ最高温度での焼成保持時間を１０分以上２時間以下とすることが好ましい。

[0064] 耐熱部材１の表層部におけるホウ素の含有量が内部におけるホウ素の含有量よりも０．１質量％以上０．８質量％少なくするための製造方法も、同様に、最高温度を１２８０℃以上１４８０℃未満の範囲内とし、かつ最高温度での焼成保持時間を１０分以上２時間以下とすることが好ましい。

[0065] 耐熱部材１の表層部におけるスピネルの含有率が、内部におけるスピネルの含有率よりも多く、かつ、スピネルの含有率が表層部で９面積％以上１４面積％以下、内部で３面積％以上８面積％以下とするための製造方法も同様に、最高温度を１３３０℃以上１４２０℃未満の範囲内とし、かつ最高温度での焼成保持時間を１０分以上２時間以下とする。

[0066] 耐熱部材１の内部におけるスピネルの平均円相当径が、表層部におけるスピネルの平均円相当径よりも小さく、表層部で０．８μｍ以上２μｍ以下、内部で０．３μｍ以上１μｍ以下とするためには、焼成時の降温速度を２００℃／時間以上８００℃／時間以下とすることが好ましい。

[0067] 表層部におけるスピネルの平均重心間距離を３μｍ以上８μｍ以下とするためには、１次スラリー中の粉体の粒径は、レーザ回折法により測定した累積体積割合５０％の粒径を０．７μｍ以上１．２μｍ以下とすることが好ましい。

[0068] アノーサイトを含有させるためには、焼成において最高温度で保持後、１００℃以上１２００℃以下の間の一定温度で１０時間以上保持することが好ましい。

[0069] 表層部におけるアノーサイトの含有率を内部におけるアノーサイトの含有率よりも高くするためには、最高温度で保持後、１１００℃以上１２００℃以下の間の一定温度で２０時間以上保持することが好ましい。表面におけるアノーサイトの含有率を表層部におけるアノーサイトの含有率よりも高くする場合も同様である。

実施例

[0070] ＜実施例１＞

上述したロットＬ２～Ｌ４の調合組成は以下の通りである。

Al_2O_3：８０質量%、

SiO_2：１２．１質量%、（B_2O_3＝０．９質量%の場合）

ＣａＯ：５質量%

ＭｇＯ：２質量%

B_2O_3：０．９質量%、１．５質量%、２．５質量%

[0071] B_2O_3が０．９質量%よりも増減する場合は、SiO_2：ＣａＯ：ＭｇＯの比率を一定にしたまま、SiO_2、ＣａＯ、ＭｇＯを増減する。焼成最高温度は１４００℃で、焼成時間は２時間である。還元雰囲気は、N_2：H_2＝３：１である。

[0072] （耐熱衝撃性試験について）

試料形状は、３ｍｍ×４ｍｍ×５０ｍｍの焼結体とした。焼結体は、未研磨であり、焼成した後の試料をそのまま試験で使用した。

[0073] 試料を加熱し、一定温度（仮にＴ２（℃）とする。）で１０分間保持する

。Ｔ２（℃）で保持した状態から、試料をＴ１＝２５℃の水中に投下する。水中に投下されると、試料に熱衝撃がかかる。水中に投下した試料を回収し、乾燥後、３点曲げ強度を測定する。このとき、３点曲げ強度の測定方法は、試料が３ｍｍ×４ｍｍ×５０ｍｍの焼結体（未研磨であり、焼成した後の試料をそのまま試験で使う。）であること以外は、ＪＩＳ　Ｒ１６０１－２００８に準拠した、室温（２５℃）での３点曲げ強度と同様である。Ｔ２（℃）を上げていき、３点曲げ強度が急激に低下し始める直前の温度差（Ｔ２－Ｔ１（℃））を、耐熱衝撃性を有する温度とする。

[0074] 耐熱衝撃性試験の結果は、以下の通りである。

ロットＬ２（調合ホウ素量０．９質量％）：耐熱衝撃温度２８５℃

ロットＬ３（調合ホウ素量１．５質量％）：耐熱衝撃温度２５０℃

ロットＬ４（調合ホウ素量２．５質量％）：耐熱衝撃温度２００℃

[0075] ＜実施例２＞

調合組成を以下のように変更して上記と同様の耐熱衝撃性試験を行った。

調合組成以外の条件は、実施例１と同じである。

Al_2O_3：８９質量％、

SiO_2：７質量％

ＣａＯ：１質量％、

ＭｇＯ：２質量％

B_2O_3：１質量％

耐熱衝撃温度：２００℃

[0076] ＜実施例３＞

調合組成を以下のように変更し、さらに、焼成温度１４５０℃に変更して上記と同様の耐熱衝撃性試験を行った。その他の条件は、実施例１と同じである。

Al_2O_3：９２質量％、

SiO_2：５．５質量％

ＣａＯ：１．５質量％、

ＭｇＯ：１質量％

B_2O_3：０．５質量％

耐熱衝撃温度：２４０℃

[0077]＜実施例４＞

調合組成を以下のように変更し、さらに、焼成温度１３５０℃に変更して上記と同様の耐熱衝撃性試験を行った。その他の条件は、実施例１と同じである。

Al_2O_3：７７質量％、

SiO_2：１５質量％

ＣａＯ：４．５質量％、

ＭｇＯ：３質量％

B_2O_3：０．５質量％

耐熱衝撃温度：２００℃

[0078]＜比較例１＞

ロットＬ１の調合組成は、以下の通りである。調合組成以外の条件は、実施例１と同じである。

Al_2O_3：８０質量％、

SiO_2：１２．６質量％

ＣａＯ：５質量％、

ＭｇＯ：２質量％

B_2O_3：０．４質量％

耐熱衝撃温度：１９３℃

[0079]＜比較例２＞

大気焼成で作成したロットＬ４の分析結果は以下の通りである。

表層部におけるスピネルの強度比（スピネルのピーク強度／アルミナのピーク強度（％））：４．１

内部におけるスピネルの強度比：８．７

耐熱衝撃温度：１９３℃

[0080] 実施例１～４および比較例１，２の結果から、耐熱部材１は、少なくとも耐熱衝撃温度が２００℃以上となる条件で作成されることが好ましい。

[0081] 上述してきたように、実施形態に係る耐熱部材（一例として、耐熱部材１）は、アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有する。また、実施形態に係る耐熱部材は、表面を含む表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、表面からの深さ方向において表層部よりも深い内部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い。よって、実施形態に係る耐熱部材によれば、耐熱衝撃性に優れる。

符号の説明

[0082] １：耐熱部材

請求の範囲

[請求項1] アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有し、

表面におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、前記表面の直下に位置する表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い、耐熱部材。

[請求項2] 前記表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、前記表面からの深さ方向において前記表層部よりも深い内部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い、請求項１に記載の耐熱部材。

[請求項3] アルミナを主成分とし、アルミン酸マグネシウムおよびホウ素を含有し、

表面を含む表層部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率が、前記表面からの深さ方向において前記表層部よりも深い内部におけるアルミン酸マグネシウムの含有率よりも高い、耐熱部材。

[請求項4] 前記耐熱部材の表面における前記アルミン酸マグネシウムの含有量が、前記表層部おけるアルミン酸マグネシウムの含有量よりも高い、請求項３に記載の耐熱部材。

[請求項5] 前記表層部におけるホウ素のB_2O_3換算での含有量が、前記内部におけるホウ素の含有量よりも少ない、請求項３または４に記載の耐熱部材。

[請求項6] アノーサイトをさらに含有する、請求項１または２に記載の耐熱部材。

[請求項7] 前記表層部におけるアノーサイトの含有率が、前記内部におけるアノーサイトの含有率よりも高い、請求項３に記載の耐熱部材。

[請求項8] 前記耐熱部材の表面におけるアノーサイトの含有率が、前記表層部におけるアノーサイトの含有率よりも高い、請求項６または７に記載の耐熱部材。

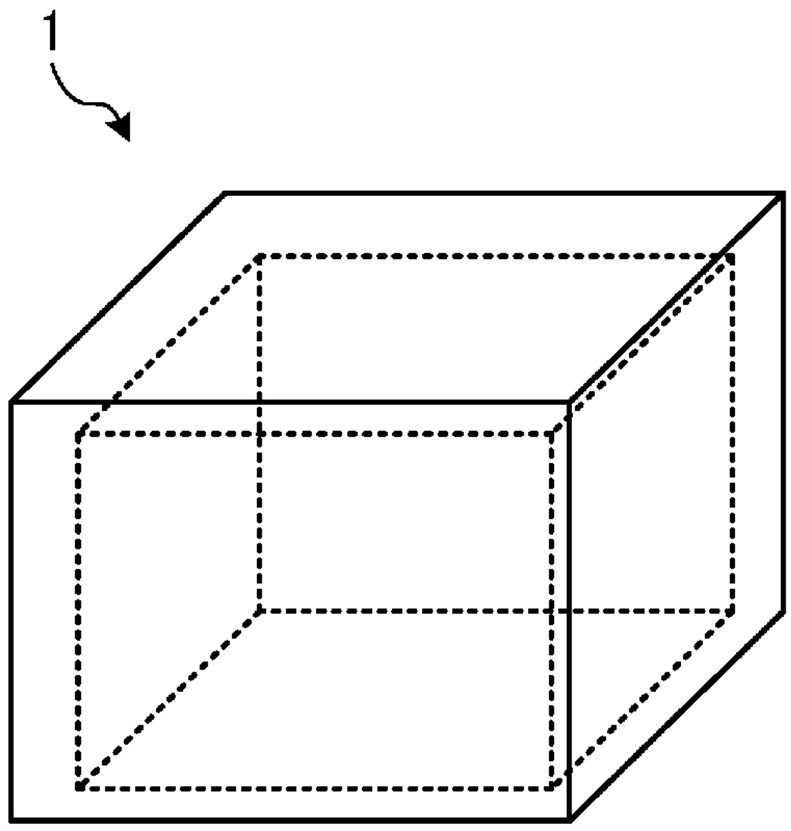
[請求項9] 前記表層部におけるアルミン酸マグネシウムの平均円相当径が、前

記内部におけるアルミン酸マグネシウムの平均円相当径よりも大きい、請求項１～４のいずれか一つに記載の耐熱部材。

[請求項10] 前記表層部におけるアルミン酸マグネシウムの重心間距離が、前記内部におけるアルミン酸マグネシウムの重心間距離よりも大きい、請求項１～５のいずれか一つに記載の耐熱部材。

[請求項11] 前記アルミン酸マグネシウムは、スピネル（$MgAl_2O_4$）である、請求項１～６のいずれか一つに記載の耐熱部材。

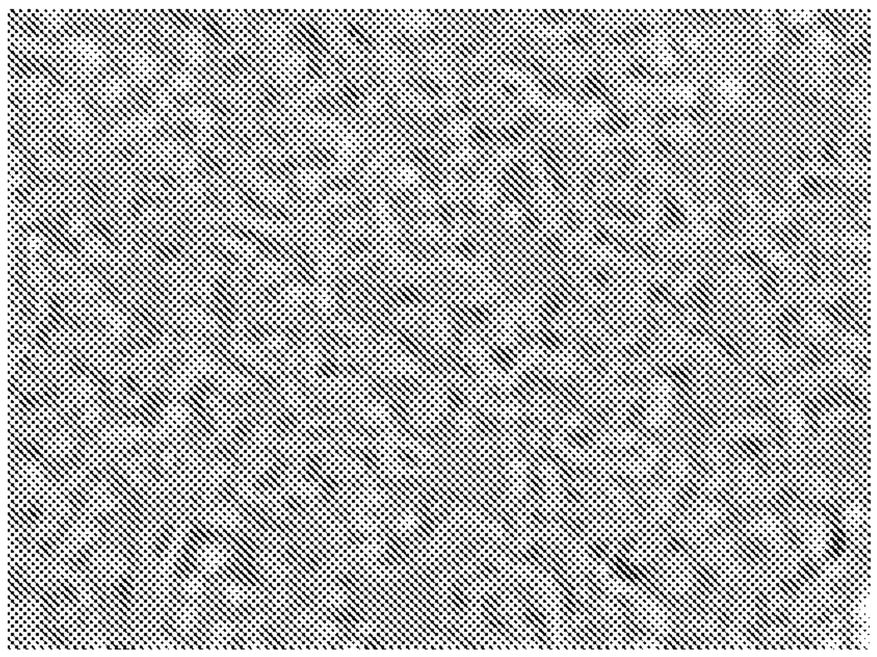
[図1]



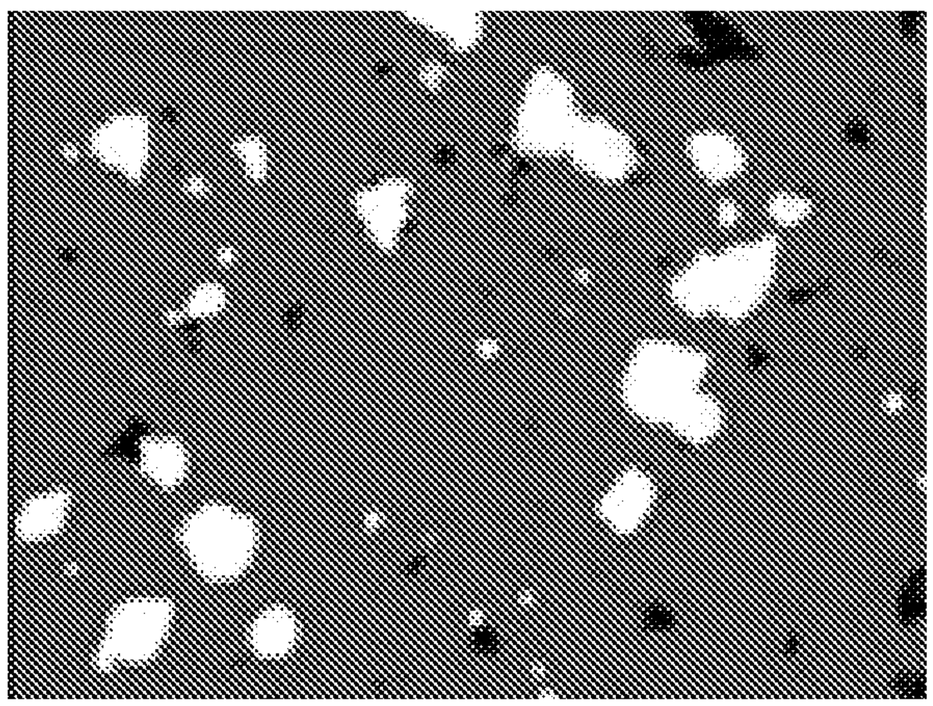
[図2]

ロット	L1		L2		L3		L4	
調合ホウ素量	0.4		0.9		1.5		2.5	
焼成雰囲気	還元							
部位	表層部	内部	表層部	内部	表層部	内部	表層部	内部
ICPホウ素量	0.15	0.26	0.38	0.65	0.88	1.31	1.70	2.30
XRDピーク強度 アルミナ比(%)	6	9	14	13	14	13	6	1
アノーサイト	3	8	16	13	12	12	0	0
スピネル	20	32						

[図3]



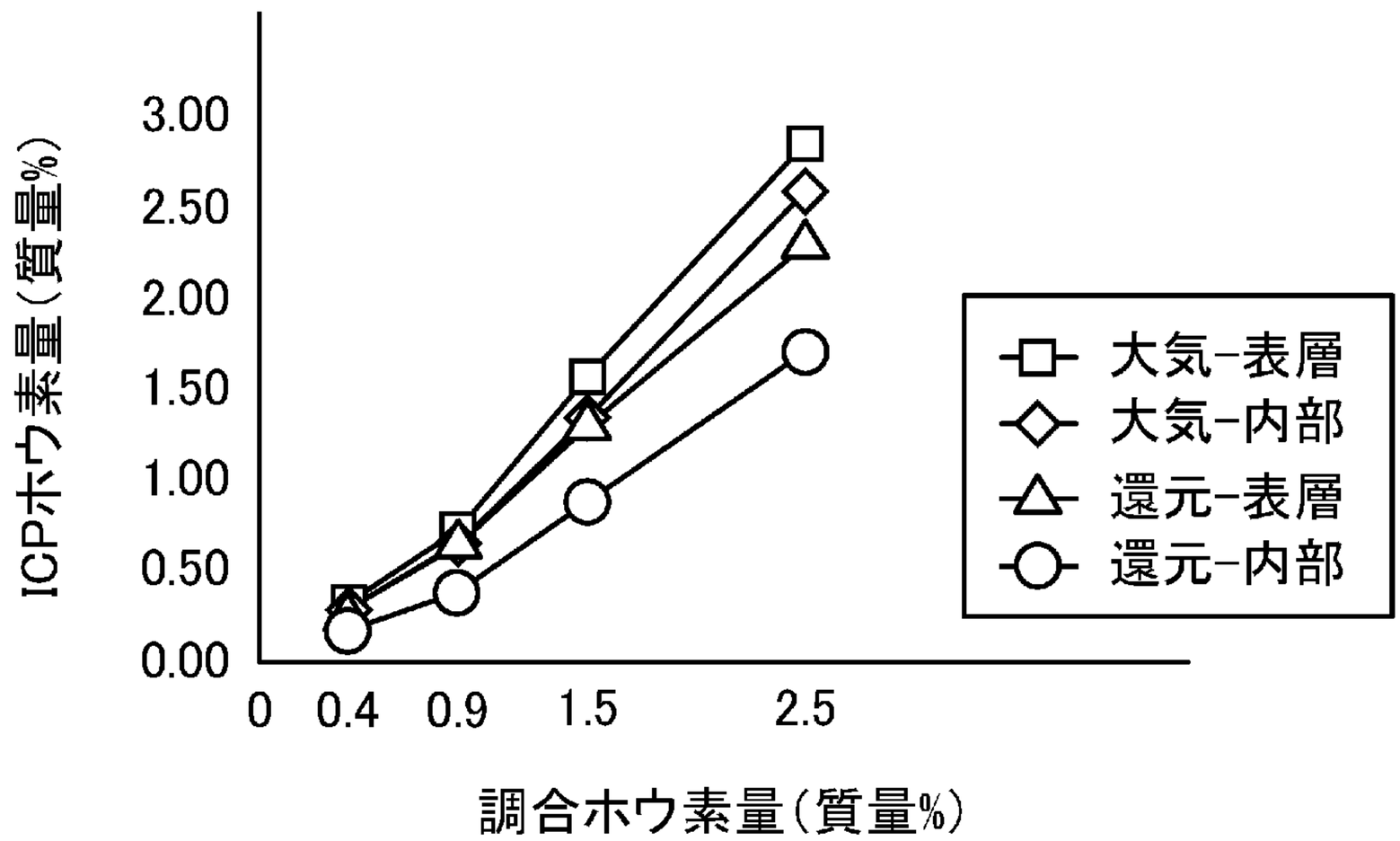
[図4]



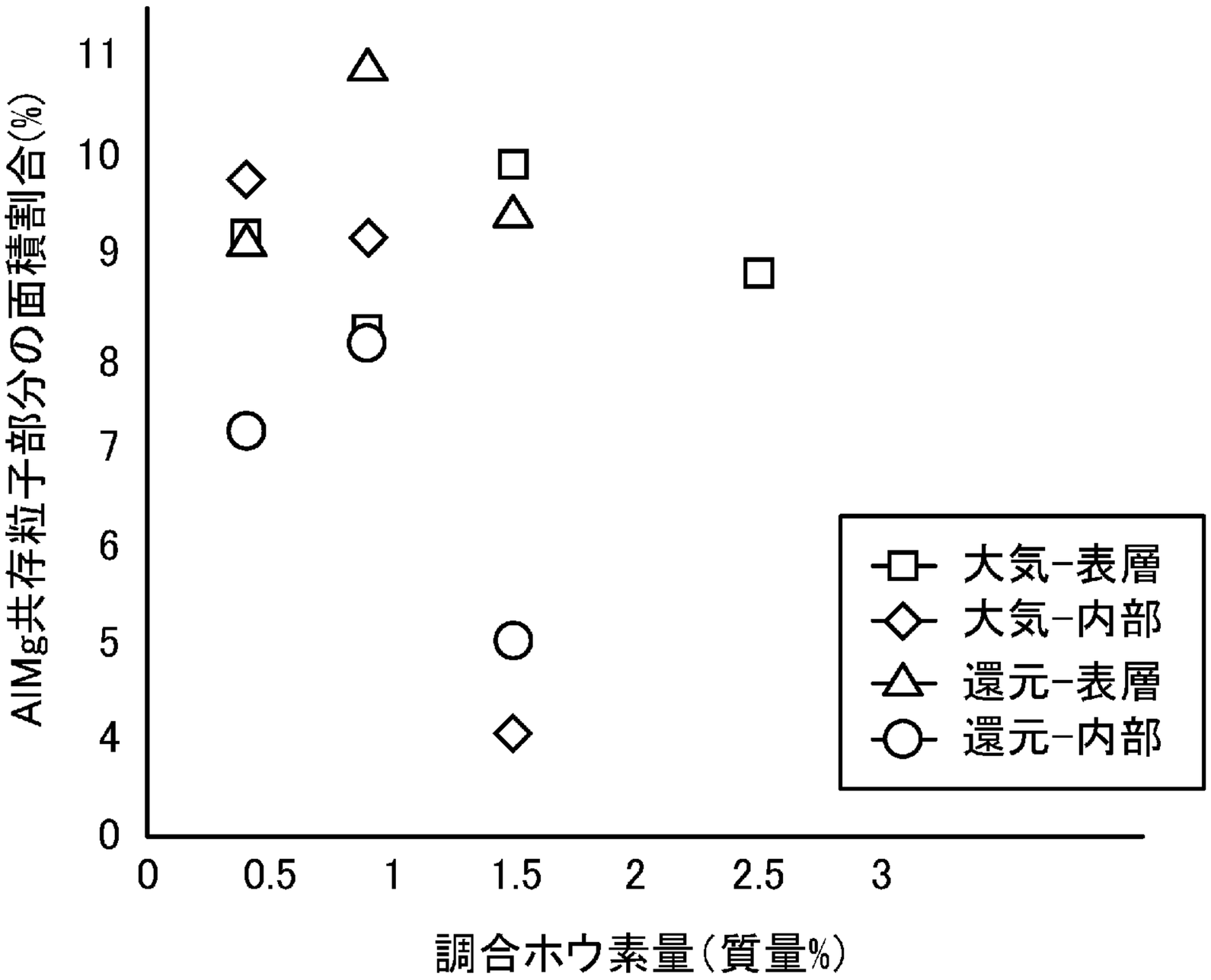
[図5]

ロット	調合ホウ素量	ICPホウ素量			
		大気焼成		還元焼成	
		表層	内部	表層	内部
L1	0.4	0.25	0.31	0.15	0.26
L2	0.9	0.60	0.71	0.38	0.65
L3	1.5	1.35	1.58	0.88	1.31
L4	2.5	2.60	2.85	1.70	2.30

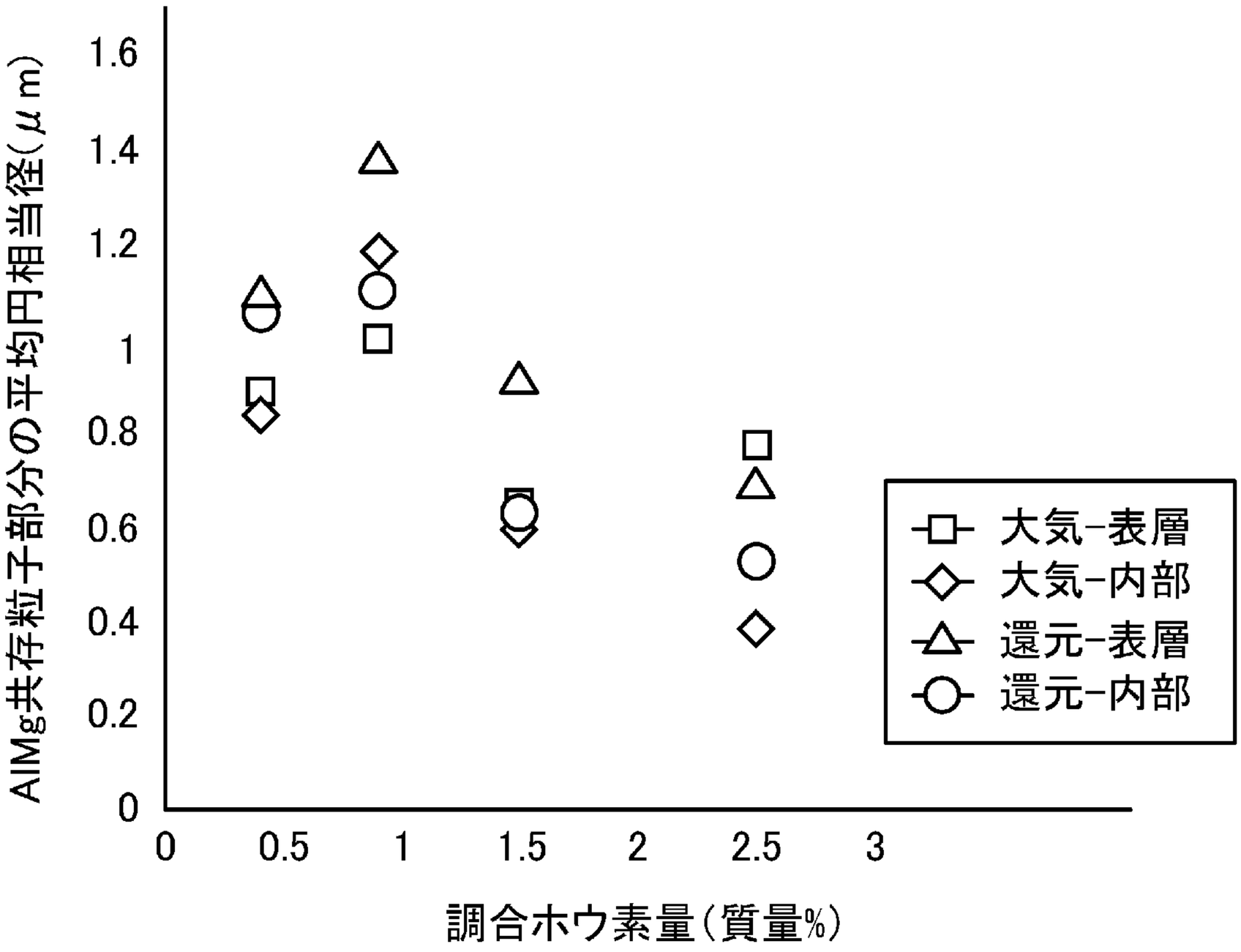
[図6]



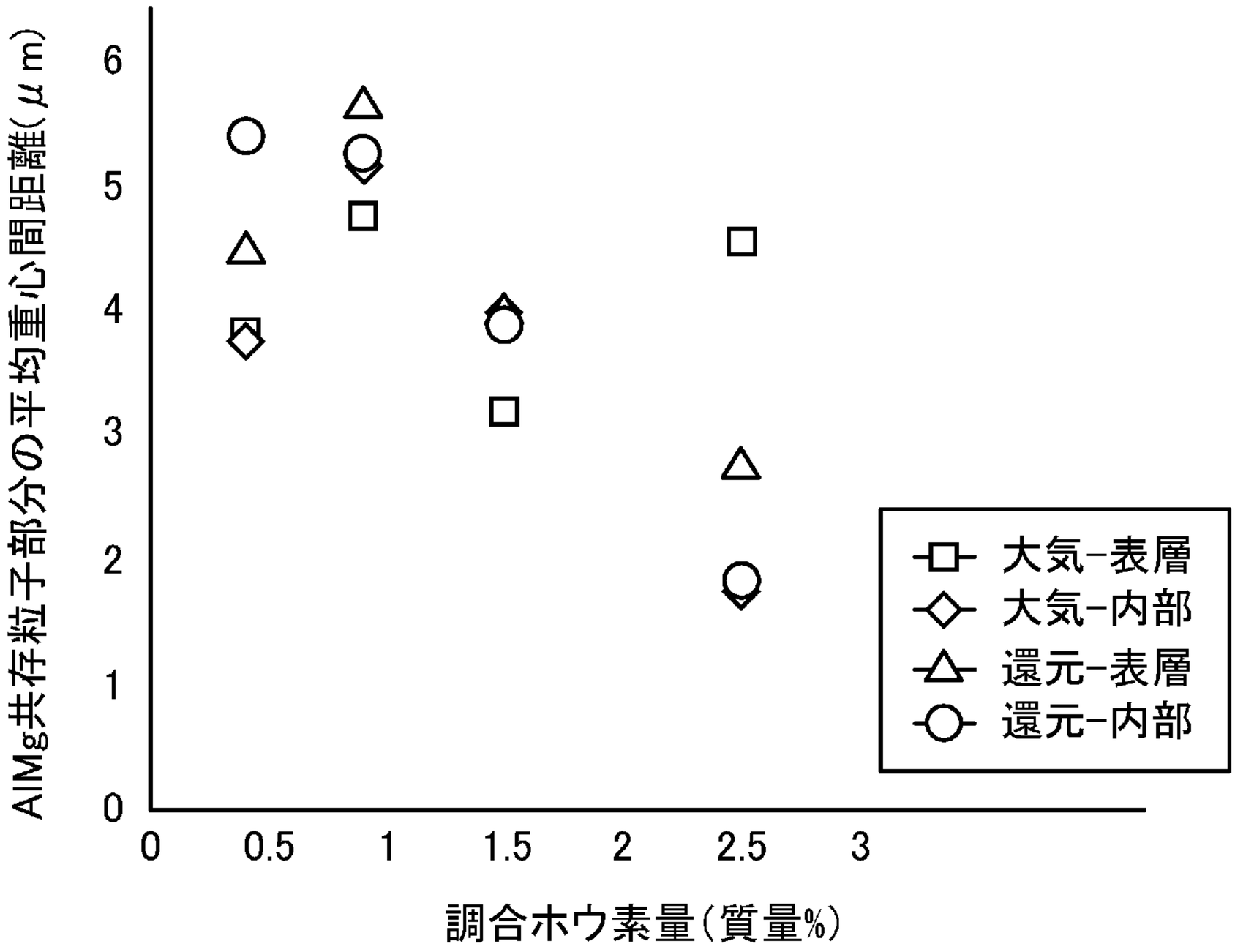
[図7]


AlMg共存粒子部分の面積割合(%)
11
10
9
8
7
6
5
4
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
調合ホウ素量(質量%)
大気−表層
大気−内部
還元−表層
還元−内部

[図8]


AlMg共存粒子部分の平均円相当径(μm)
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
調合ホウ素量(質量%)
大気−表層
大気−内部
還元−表層
還元−内部

[図9]


AlMg共存粒子部分の平均重心間距離(μm)
0
1
2
3
4
5
6
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
調合ホウ素量(質量%)
大気−表層
大気−内部
還元−表層
還元−内部

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/045617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C04B35/117(2006.01)i, C01B33/26(2006.01)i, C01F7/02(2006.01)i, C01F7/16(2006.01)i
FI: C04B35/117, C01F7/16, C01F7/02D, C01B33/26
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. C04B35/117, C01B33/26, C01F7/02, C01F7/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	WO 2018/124024 A1 (KYOCERA CORPORATION) 05 July 2018 (2018-07-05), entire text	1-11
A	JP 2004-292230 A (KYOCERA CORPORATION) 21 October 2004 (2004-10-21), entire text	1-11
A	JP 5-286755 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 02 November 1993 (1993-11-02), entire text	1-11
A	JP 58-20774 A (TOSHIBA TUNGALOY CO., LTD.) 07 February 1983 (1983-02-07), entire text	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 February 2021	16 February 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/045617

WO 2018/124024 A1	05 July 2018	US 2020/0148596 A1 entire text	
JP 2004-292230 A	21 October 2004	(Family: none)	
JP 5-286755 A	02 November 1993	(Family: none)	
JP 58-20774 A	07 February 1983	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/045617

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/117(2006.01)i; C01B 33/26(2006.01)i; C01F 7/02(2006.01)i; C01F 7/16(2006.01)i
FI: C04B35/117; C01F7/16; C01F7/02 D; C01B33/26

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））

C04B35/117; C01B33/26; C01F7/02; C01F7/16

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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	関連する請求項の番号
A	WO 2018/124024 A1 (京セラ株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05) 全文	1-11
A	JP 2004-292230 A (京セラ株式会社) 21.10.2004 (2004-10-21) 全文	1-11
A	JP 5-286755 A (新日本製鐵株式会社) 02.11.1993 (1993-11-02) 全文	1-11
A	JP 58-20774 A (東芝タンガロイ株式会社) 07.02.1983 (1983-02-07) 全文	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
04.02.2021	16.02.2021

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	手島　理 4T 5083 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/045617

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/124024 A1	05.07.2018	US 2020/0148596 A1 全文	
JP 2004-292230 A	21.10.2004	（ファミリーなし）	
JP 5-286755 A	02.11.1993	（ファミリーなし）	
JP 58-20774 A	07.02.1983	（ファミリーなし）	