

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-111459

(P2006-111459A)

(43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/591 (2006.01)	C O 4 B 35/58 1 O 2 V	4 G O O 1
C O 4 B 35/584 (2006.01)	C O 4 B 35/58 1 O 2 D	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-297312 (P2004-297312)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成16年10月12日 (2004.10.12)	(72) 発明者	北 英紀 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ 洞2266番地の98独立行政法人産業技 術総合研究所中部センター内
		(72) 発明者	近藤 直樹 愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ 洞2266番地の98独立行政法人産業技 術総合研究所中部センター内
		Fターム(参考)	4G001 BA01 BA02 BA03 BA04 BA08 BA09 BA12 BA62 BB01 BB02 BB03 BB04 BB08 BB09 BB10 BB12 BB32 BC48 BC54 BC57 BC71 BD15 BE31 BE35

(54) 【発明の名称】 セラミック複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】非酸化物系セラミックスの表面に安定した超平滑な表面を形成したセラミック複合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ケイ素及び酸化物を主成分とする混合粉末を成形する工程と、成形後、窒素ガスを含気流中で焼成し、前記ケイ素を窒化ケイ素に転化させると同時に焼結せしめる工程と、酸素を含む雰囲気中で加熱し、前記焼結体内部に存在する酸化物を毛管現象によって表面に染み出させた後、冷却して固化させる工程により、緻密で超平滑な表面を形成したセラミック複合体を製造する方法、及び平滑で緻密な表面を形成したセラミック複合体。

【効果】本発明によれば、加工や吹きつけでは得ることが困難な超平滑で安定な表面を有するセラミック焼結体及びその製造方法を提供することができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非酸化物を主成分とするセラミック焼結体において、非酸化物セラミック及び副成分として酸化物を含有する多孔質セラミック焼結体を基材として、その表面に、焼結過程で前記酸化物の一部が染み出し固化した平滑で緻密な層が形成されていることを特徴とするセラミック複合体。

【請求項 2】

上記非酸化物セラミックが、反応焼結窒化ケイ素である請求項 1 に記載のセラミック複合体。

【請求項 3】

上記酸化物が、 SiO_2 、及び MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nd_2O_3 、 MnO 、 B_2O_3 、 WO_3 の群のうちから選択される少なくとも 1 種以上の組み合わせでなる請求項 1 に記載のセラミック複合体。

10

【請求項 4】

上記酸化物が、ムライト、スピネル、タルク、及びコージエライトの少なくとも 1 種である請求項 1 又は 3 に記載のセラミック複合体。

【請求項 5】

上記酸化物の含有量が、酸化物換算の合計で 10 ~ 40 wt % の範囲にある請求項 1、3 又は 4 に記載のセラミック複合体。

【請求項 6】

平滑で緻密な層が、均一の膜厚で形成されている請求項 1 に記載のセラミック複合体。

20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載のセラミック複合体からなることを特徴とする超平滑な表面特性を有するセラミック部材。

【請求項 8】

非酸化物を主成分とするセラミック複合体の製造方法において、ケイ素及び酸化物を主成分とする混合粉末を成形する工程と、成形後、窒素ガス中で焼成し、前記ケイ素を窒化ケイ素に転化させると同時に焼結せしめる工程と、酸素を含む雰囲気中で加熱し、前記焼結体内部に存在する酸化物を毛管現象によって表面に染み出させた後、冷却して固化させる工程により、多孔質セラミック基材の表面に平滑で緻密な層を形成することを特徴とするセラミック複合体の製造方法。

30

【請求項 9】

窒素ガス中で 1350 ~ 1500 で焼成する請求項 8 に記載のセラミック複合体の製造方法。

【請求項 10】

酸素を含む雰囲気中で 1100 ~ 1500 で加熱する請求項 8 に記載のセラミック複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加工や吹きつけでは得ることが困難な超平滑で安定な表面を有するセラミック複合体及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、非酸化物を主成分とする多孔質セラミック焼結体基材の表面に平滑で緻密な層を形成したセラミック複合体及びその製造方法に関するものである。本発明は、例えば、反応焼結窒化ケイ素からなる非酸化物を主成分とするセラミック焼結体の表面に自己組織化した平滑で緻密な表面層を形成してなる超平滑表面層を有する高強度セラミック複合体を提供するものである。

40

【背景技術】

【0002】

反応焼結セラミックスに関して、例えば、先行文献には、ケイ素と複合酸化物に酸化タングスタルを微量添加した原料を用いて、反応焼結した材料が、優れた耐酸化性を示すことが

50

述べられている（特許文献 1、2）。しかし、これらは、焼結体の表面の平滑化を狙ったものではない。

【0003】

また、焼結体の表面層に関しては、一般に、セラミック焼結体の表面に、フリット（ガラス）を吹き付け、再度、焼成することによりガラスを溶かした後、固化させ、緻密な層を形成する方法が広く知られている。しかし、この種の方法では、基材との熱膨張係数の差により亀裂が発生しやすく、平滑化が困難であり、また、工程が煩雑であるために生産コストが高くなるなどの問題がある。

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 178428 号公報

10

【特許文献 2】米国特許第 6,025,290 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような状況下において、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、セラミック焼結体の表面を簡便な方法で平滑化することが可能な新しい技術を開発することを目標として鋭意研究を重ねた結果、セラミック焼結体の焼結過程で、原料成分の酸化物の一部を表面に染み出させることにより平滑で緻密な表面層を形成し得ることを見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。本発明は、非酸化物系セラミック焼結体の表面に、安定した超平滑な表面を形成した高強度セラミック複合体及びその製造方法を提供することを

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するための本発明は、非酸化物を主成分とするセラミック焼結体において、非酸化物セラミック及び副成分として酸化物を含有する多孔質セラミック焼結体を基材として、その表面に、焼結過程で前記酸化物の一部が染み出し固化した平滑で緻密な層が形成されていることを特徴とするセラミック複合体、である。本セラミック複合体は、（1）上記非酸化物セラミックが、反応焼結窒化ケイ素であること、（2）上記酸化物が、 SiO_2 、及び MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nd_2O_3 、 MnO 、 B_2O_3 、 WO_3 の群のうちから選択される少なくとも 1 種以上の組み合わせでなること、（3）上記酸化物が、ムライト、スピネル、タルク、及びコージエライトの少なくとも 1 種であること、（4）上記酸化物の含有量が、酸化物換算の合計で 10 ~ 40 wt % の範囲にあること、（5）平滑で緻密な層が、均一の膜厚で形成されていること、を好ましい態様としている。

30

【0007】

また、本発明は、上記セラミック複合体からなることを特徴とする超平滑な表面特性を有するセラミック部材、である。更に、本発明は、非酸化物を主成分とするセラミック複合体の製造方法において、ケイ素及び酸化物を主成分とする混合粉末を成形する工程と、成形後、窒素ガス中で焼成し、前記ケイ素を窒化ケイ素に転化させると同時に焼結せしめる工程と、酸素を含む雰囲気中で加熱し、前記焼結体内部に存在する酸化物を毛管現象によって表面に染み出させた後、冷却して固化させる工程により、多孔質セラミック基材の表面に平滑で緻密な層を形成することを特徴とするセラミック複合体の製造方法、である。本方法は、（1）窒素ガス中で 1350 ~ 1500 で焼成すること、（2）酸素を含む雰囲気中で 1100 ~ 1500 で加熱すること、を好ましい態様としている。

40

【0008】

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、非酸化物を主成分とするセラミック焼結体において、非酸化物セラミック及び副成分として酸化物を含有する多孔質セラミック焼結体を基材として、その表面に、焼結過程で前記酸化物の一部が染み出し固化した平滑で緻密な層が形成されていることを特徴とするものである。本発明では、以下の手段が採用される。すなわち、ケイ素及び酸化

50

物を主成分とする混合粉末を成形する工程と、成形後、窒素ガスを含む気流中で焼成し、前記ケイ素を窒化ケイ素に転化させると同時に焼結せしめる工程と、酸素を含む雰囲気中でたとえば1100 以上で加熱し、前記焼結体内部に存在する酸化物を毛管現象によって表面に染み出させた後、冷却して固化させる工程からなる手段であり、同工程により、焼結過程で、セラミック焼結体内に含まれていた酸化物が溶けて毛細管現象によって表面に染み出し、冷却後、固化して緻密で超平滑な表面を形成することが実現できる。

【0009】

本発明では、原料として、主成分のケイ素系原料及び酸化物成分の混合粉末が用いられるが、具体的には、これらの好適な例として、ケイ素系原料としては、 Si 、 Si_3N_4 が例示され、酸化物成分としては、ムライト、スピネル、コージエライト、タルク、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Yb_2O_3 、 B_2O_3 、 WO_3 、 Fe_2O_3 が例示される。この混合粉末を成型後、窒素ガスを含む気流中で焼成し、前記ケイ素を窒化ケイ素に転化させると同時に焼結せしめて、反応焼結窒化ケイ素にするが、この場合、成形方法及び手段は、通常のセラミック成形方法及び手段を使用することが可能であり、特に、制限されるものではない。また、窒化のための焼結温度は、通常は1350 ~ 1500 の範囲で十分な時間をかけて行うことが望ましい。1350 以下の場合、その場反応が終了しない一方、緻密化もしにくい可能性がある。また、窒化のための窒素ガス雰囲気としては、0.2 MPa 以上とすることが好ましい。

10

【0010】

次に、本発明では、上記反応焼結窒化ケイ素を、酸素を含む雰囲気中で加熱し、前記反応焼結体内部に存在する酸化物を毛管現象によって表面に染み出させた後、冷却して固化させる。この場合、酸素を含む雰囲気中での加熱温度は、通常、1100 以上とするが、上限は、1500 以上になると分解、揮発が生じるため、1500 を超えない温度で処理することが望ましい。酸素を含む雰囲気としては、通常の大気中等、10%以上の酸素を含む雰囲気中であることが好ましい。上記工程により、基材の表面に平滑で緻密な層を形成することができる。

20

【0011】

こうして得られた表面は、吹き付けで得られた膜と異なり、自発的に生成した自己組織化膜であるために、安定しており、基材とも剥がれ難いという利点を有する。ガラスは、非晶質であり、あるいは結晶粒子が超微細であるために、平滑な表面を得ることができるが、吹き付けではムラになりやすく、膜厚が不均一になりやすいのに対して、本発明では、酸化物が均質に染み出すために、表面の膜厚も均一となる。平滑な表面を得る方法として、加工により表面を研削後、研磨する方法もあるが、表面に損傷を与えやすく、超微細なレベルでは平滑とは成り難く、また、表面に微細な損傷が生じた場合、応力集中により破損をまねく可能性があるが、本発明では、そのような問題がない。また、本発明では、特に、厚肉部品の場合、ケイ素、酸化物以外に窒化ケイ素粉末を配合して、窒化に伴う発熱を制御する方法を採用することができる。本発明において、基材の表面に平滑で緻密な層を形成することにより、例えば、ガスの封止性や、低摩擦性に優れた面を研磨工程に依ることなく形成でき、また、研磨が困難な部位に容易に形成できるという利点が得られる。

30

40

【発明の効果】

【0012】

本発明により、1)加工や吹き付けでは得ることが困難な超平滑で安定な表面を有するセラミック焼結体及びその製造方法を提供することができる、2)セラミック焼結体の表面に、その焼結過程で原料の酸化物の一部が染み出し固化した平滑で緻密な層を形成してなるセラミック複合体を提供することができる、3)セラミック焼結体の表面に平滑で緻密な表面を形成する方法を提供することができる、4)特に、反応焼結窒化ケイ素基材に平滑で緻密な表面を層を形成することができる、5)表面強化した窒化ケイ素セラミック部材を提供できる、6)上記表面層は、焼結過程で生成した自己組織化膜であるので、基材から剥離することがない、という格別の効果が奏される。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【0014】

本実施例では、非酸化物を主成分とするセラミック焼結体を作製し、焼結性及び熱処理後の表面平滑性を調べた。

(1) 成形体の作製

表1に、使用した原料粉末の配合比を示す。これらの原料を秤量し、これに、原料粉末の総重量の1.5倍の蒸留水とポリビニルアルコール水溶液を加え、ボールミルで約6時間、混合することによりスラリー化した後、スプレードライヤーを用いて、造粒粉を作製した。次に、内寸法が15×80mmの金型内に造粒粉を入れ、8.3MPaで加圧し、予備成形した後、ナイロン製の袋に入れ、内部を減圧することによって、密封した。これを、CIPを使って100MPaで成形して、成形体を得た。

【0015】

【表1】

主成分		酸化物成分						焼結性	熱処理後の表面平滑性	
Si	Si3N4	ムライト	スピネル	コージエライト	タルク	SiO2	酸化物重量合計(w%)			
72	20	8					8	○	×	
70	20	10					10	○	○	
80	0	20					20	○	○	
70	0	30					30	○	○	
60		40					40	○	○	
50		50					50	△	—	×
48		52					52	△	—	×
72	20			8			8	○	×	
70	20			10			10	○	○	
60	20			20			20	○	○	
70				30			30	○	○	
60				40			40	○	○	
50				50			50	△	—	×
48				52			52	△	—	×
45				55			55	△	—	×
88			4		4	4	12	○	○	
85			5		5	5	15	○	○	
70			10		10	10	30	○	○	
55			15		15	15	45	△	—	×
40			20		20	20	60	×	○	
25			25		25	25	75	×	○	

○：焼結性は良好

△：部分的に焼結するが、強度レベル低い

×：焼結しない

【0016】

(2) セラミック焼結体の作製

次に、0.2MPaのN₂雰囲気内において、550まで加熱することで脱脂処理を行い、0.93MPaのN₂雰囲気内において、最高1400まで加熱して反応焼結させた。焼結性は、配合比により異なり、酸化物の総重量が40wt%を越えると、焼結性は著しく低下することがわかった。次いで、これを1400の大気中で5時間熱処理して目的のセラミック焼結体を得た。

【0017】

(3) 結果

10

20

30

40

50

焼結体の焼結性及び熱処理後の表面平滑性を表1に示す。次に、得られたセラミック複合体について、強度測定を行った。上記工程により作製した焼結体素材から $3 \times 4 \times 40$ mmとなるよう試験片を切り出し、JIS R 1601に準じた試験法にて、室温での4点曲げ強度を測定した。測定本数は、各製造条件につき20本以上とした。酸化物の重量の増加に伴って強度は低下していくが、焼結体の強度は平均4点曲げで115~320メガパスカルの範囲にあることがわかった。

【実施例2】

【0018】

同じく、表1に示す配合比の混合粉末を使用し、スリップキャスト法により成形後、窒素雰囲気中、1400で加熱して反応焼結させ、1400の大気中で5時間熱処理した後、強度測定を行った。スリップキャストによれば、密度が向上するため、それに対応して、10%前後の強度の上昇が確認された。

10

【実施例3】

【0019】

本実施例では、ケイ素：70、窒化ケイ素：20、ムライト：10、アルミナ：2、イットリア：2の配合比の混合粉末を使用して、実施例1と同様の工程で試料を作製した。作製した試料の大気処理前後の観察結果を図1に示す。図1の左は、窒素中で焼結したときの表面の状態を観察した結果を示し、図の右は、大気処理後の表面の状態を観察した結果を示す。大気処理前には、非常に荒れた表面を呈しているのに対して、大気処理後には、極めて平滑な表面を呈していることがわかった。図2に、EDSを使って、被膜の分析を行なった結果を示す。表面層にはSi、O、Al、Yが含有されていることがわかった（同図中、明るいドットが多く見られる部分は、所定の元素が存在していることを示す）。この結果から、表面層は、単に、窒化ケイ素の酸化物ではなく、内部に含まれている成分が加熱処理中に溶け、毛細管現象によって表面近傍に移動し、その状態で固化して上記表面層が形成されたものと推定された。

20

【実施例4】

【0020】

(1) 成形体の作製

表2に、使用した原料粉末の配合比を示す。これらの原料を秤量し、粉末の総重量の1.5倍の蒸留水とポリビニルアルコール水溶液を加え、ボールミルで約6時間、混合することによりスラリー化した後、スプレードライヤーを用いて造粒粉を作製した。次に、内寸法が 15×80 mmの金型内に造粒粉を入れ、8.3 MPaで加圧し、予備成形した後、ナイロン製の袋に入れ、内部を減圧することによって密封した。これをCIPを使って100 MPaで成形して、成形体を得た。

30

【0021】

(2) セラミック焼結体の作製

次に、0.2 MPaの N_2 雰囲気内において、550まで加熱することで脱脂処理を行い、0.93 MPaの N_2 雰囲気内において、最高1400まで加熱して反応焼結させた。得られた焼結体の焼結性を表2に示す。焼結性は、配合比により異なり、酸化物の総重量が40 wt%を越えると、焼結性は著しく低下することがわかった。また、酸化物の添加量が30 wt%を超える場合には、炭素等の還元剤を添加すると、焼結性は改善することができることがわかった。次に、1150~1500の範囲で大気中での熱処理温度を変え、冷却後の表面観察を行った。

40

【0022】

【表 2】

主成分		酸化物成分							焼結性
Si	Si3N4	SiO2	Al2O3	MnO	Y2O3	La2O3	Yb2O3	酸化物重量合計(wt%)	
60	10	5	20	5	5			35	○
55	5	10	20	5		5		40	○
50		20	20	5			5	50	○
40		30	20	5				60	○
60		5	20	5	10			40	○
60		10	20			10		40	○
55		20	20				10	45	△
42		30	20					58	△ — ×
55	10	5	25		5			35	○
55	5	10	25			5		40	○
50		20	25				5	50	△
40		30	25					60	△ — ×
60		5	25		10			40	○
55		10	25			10		45	△
45		20	25				10	55	△ — ×
37		30	25					63	△ — ×

10

【0023】

(3) 結果

上記熱処理温度が1500を超えると、揮発が生じて均質な層とはならないことがわかった。一方、熱処理温度が1100以下では、酸化物成分が十分に溶けないために均質な層を得ることは困難であった。また、酸化物重量合計(総量)が10wt%に満たない場合には、表面への染み出し量が少ないために均質な被膜を形成しておらず、平滑な表面を得ることは困難であることがわかった。すなわち、焼結性と被膜形成性の両方を勘案すると、酸化物の配合量は10~40wt%の範囲にあることが望ましいことがわかった。

20

【実施例5】

【0024】

同様に、表3に示す原料粉末の配合比の混合粉末を用いて試料を作製し、反応焼結における焼成温度を1450、大気中での熱処理温度を1300として、目的のセラミック焼結体を得た後、焼結体の表面の観察を行った。焼結体の焼結性を表3に示す。その結果、酸化物の配合量が多く、焼結性に難があった試料を除き、表面に緻密な層が形成されていることが確認された。

30

【0025】

【表3】

主成分		酸化物成分						焼結性
Si	Si3N4	SiO2	MnO	B2O3	WO3	Fe2O3	酸化物重量合計(wt%)	
60	10	5	15	5	5		30	○
55	5	25	10	5			40	○
50		25	20	5		1	51	○
40		30	20	5	5		60	○
60		5	20	5	10		40	○
60		20	20			1	41	△
50		30	20				50	○
50		30	20				50	○
55	10	10	20		5		35	○
55	5	15	25			1	41	△
50		25	25				50	○
40		30	25	5			60	×
60		5	25		10		40	○
55		20	25				45	○
45		30	25				55	×
40	5	25	25	5			55	×

40

【産業上の利用可能性】

50

【0026】

以上詳述したように、本発明は、超平滑で安定な表面を有するセラミック複合体及びその製造方法に係るものであり、本発明により、加工や吹き付けでは得ることが困難な超平滑で安定な表面を有するセラミック焼結体及びその製造方法を提供することができる。セラミック焼結体の表面に、その焼結過程で原料の酸化物の一部が染み出し固化した平滑で緻密な層を形成してなるセラミック複合体を提供することができる。セラミック焼結体の表面に平滑で緻密な表面を形成する方法を提供することができる。特に、反応焼結窒化ケイ素基材に平滑で緻密な表面を層を形成することで、表面強化した窒化ケイ素セラミック部材を提供できる。上記表面層は、焼結過程で生成した自己組織化膜であるので、基材から剥離することがない。本発明は、非酸化物を主成分とするセラミック焼結体の表面に平滑で緻密な層を形成する技術及びその製品を提供するものとして有用である。

10

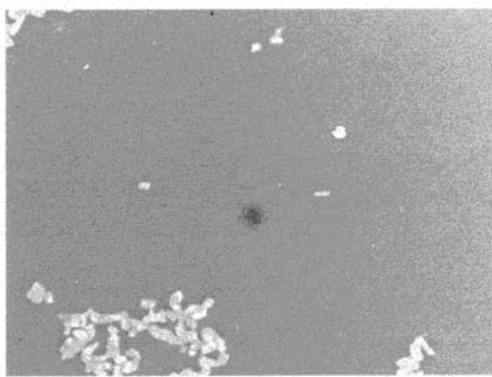
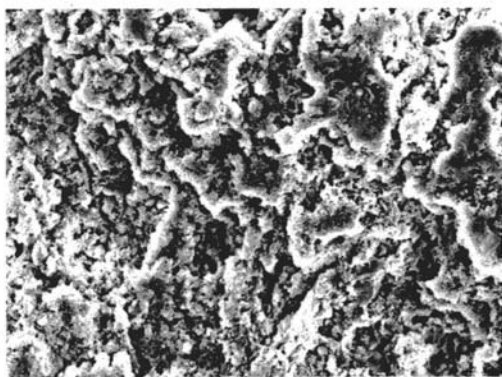
【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】窒素中での焼結のみ（左）、及び大気処理後（右）の表面の状態を観察した結果を示す。

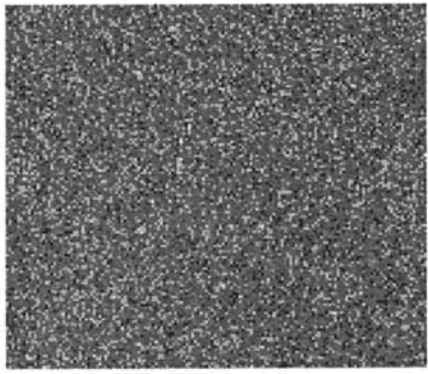
【図2】Si、O、Y、Alの元素分布を示す。

【図1】



10 ミクロン

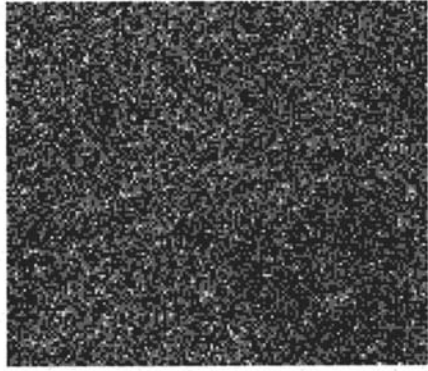
【 図 2 】



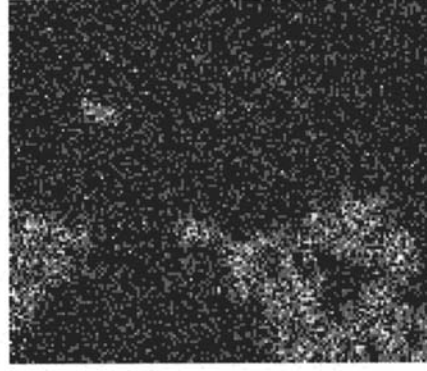
Si



O



Al



Y