

(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2017-178771
(P2017-178771A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
CO4B 35/573 (2006.01) CO4B 35/573 4G146
CO1B 32/963 (2017.01) CO1B 31/36 6O1G

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2017-18726 (P2017-18726)
 (22) 出願日 平成29年2月3日(2017.2.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-61244 (P2016-61244)
 (32) 優先日 平成28年3月25日(2016.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000220767
 東京窯業株式会社
 東京都港区港南二丁目11番1号
 (74) 代理人 100098224
 弁理士 前田 勲次
 (74) 代理人 100140671
 弁理士 大矢 正代
 (72) 発明者 清木 晋
 岐阜県多治見市大畑町3丁目1番地 東京
 窯業株式会社内
 (72) 発明者 山田 知幸
 岐阜県多治見市大畑町3丁目1番地 東京
 窯業株式会社内
 Fターム(参考) 4G146 MA14 MB02 MB05 MB10 MB27
 NA01 NA04 NB02 NB06

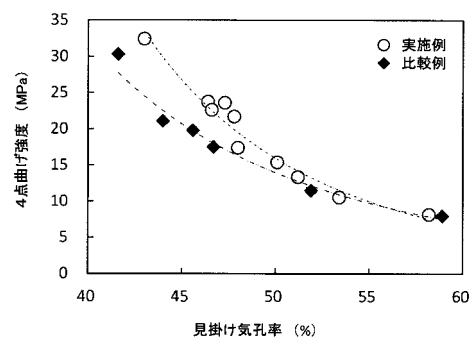
(54) 【発明の名称】 導電性炭化珪素質焼結体の製造方法及び導電性炭化珪素質焼結体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】機械的強度や耐熱衝撃性の低下を抑えて気孔率を高めることができる導電性炭化珪素質焼結体の製造方法、及び、該製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体の提供。

【解決手段】珪素源及び炭素源を含む炭化珪素生成原料と骨材とを含む混合原料から成形された成形体を焼成することにより、珪素源及び炭素源から生成した炭化珪素がドーパントを含んでいる炭化珪素質導電性相が、骨材を取り囲んで焼結している導電性炭化珪素質焼結体を製造する方法において、骨材として、一次粒子が焼結している凝集粒子を使用する。この製造方法による、一次粒子径が0.5 μm ~ 5 μmで、二次粒子径が2 μm ~ 25 μmの凝集粒子を、凝集粒子の二次粒子径より粒子径の小さい粒子からなる炭化珪素質導電性相が取り囲んで焼結している構成の導電性炭化珪素質焼結体。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

珪素源及び炭素源を含む炭化珪素生成原料と骨材とを含む混合原料から成形された成形体を焼成することにより、前記珪素源及び前記炭素源から生成した炭化珪素がドーパントを含んでいる炭化珪素質導電性相が、前記骨材を取り囲んで焼結している導電性炭化珪素質焼結体を製造する方法であり、

前記骨材として、一次粒子が焼結している凝集粒子を使用することを特徴とする導電性炭化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 2】

前記一次粒子の粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性炭化珪素質焼結体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記凝集粒子の二次粒子径は、 $2\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の導電性炭化珪素質焼結体の製造方法。

【請求項 4】

一次粒子径が $0.5\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ で、二次粒子径が $2\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ の凝集粒子を、該凝集粒子の二次粒子径より粒子径の小さい粒子からなる炭化珪素質導電性相が取り囲んで焼結していることを特徴とする導電性炭化珪素質焼結体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、導電性炭化珪素質焼結体の製造方法、及び、該製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

炭化珪素は、熱伝導率が高いことに加えて熱膨張率が小さいことから耐熱衝撃性に優れるため、高温下で使用されるフィルタ、触媒担体、熱交換体などの基体として適している。また、高純度の炭化珪素は電気抵抗が高く絶縁体に近いが、導電性が付与された炭化珪素質焼結体（炭化珪素質セラミックス焼結体）は、通電により発熱させる自己発熱型の構造体として使用することが可能である。

30

【0003】

例えば、導電性炭化珪素質焼結体でガスを流通可能な構造体を形成し、この構造体に通電して自己発熱させた状態で、揮発性有機化合物（VOC）を含む排ガスを流通させれば、ヒータやバーナ等によって外部加熱する必要なく、VOCを分解処理することができる（例えば、特許文献 1 参照）。また、導電性炭化珪素質焼結体の構造体をディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）の基体とすれば、フィルタ基体に通電して自己発熱させることにより、ヒータやバーナ等によって外部加熱する必要なく、フィルタに捕集され堆積した粒子状物質を燃焼・除去してフィルタを再生することができる（例えば、特許文献 2 参照）。

40

【0004】

このように、導電性炭化珪素質焼結体を自己発熱型の構造体として使用する場合、短時間で使用温度に達することが望ましい。セラミックス焼結体を短時間で昇温させる手段としては、高气孔率として熱容量を小さくすることを想到し得る。しかしながら、単に気孔率を高めるだけでは、機械的強度や耐熱衝撃性が低下するおそれがある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特許第 5 1 4 2 1 4 6 号公報

【特許文献 2】特許第 3 6 4 2 8 3 6 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明は、上記の実情に鑑み、機械的強度や耐熱衝撃性の低下を抑えて気孔率を高めることができる導電性炭化珪素質焼結体の製造方法、及び、該製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体の提供を、課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題を解決するため、本発明にかかる導電性炭化珪素質焼結体の製造方法（単に、「製造方法」と称することがある）は、

10

「珪素源及び炭素源を含む炭化珪素生成原料と骨材とを含む混合原料から成形された成形体を焼成することにより、前記珪素源及び前記炭素源から生成した炭化珪素がドーパントを含んでいる炭化珪素質導電性相が、前記骨材を取り囲んで焼結している導電性炭化珪素質焼結体を製造する方法であり、

前記骨材として、一次粒子が焼結している凝集粒子を使用する」ものである。

【0008】

炭素源と珪素源とから炭化珪素を反応生成させて炭化珪素の焼結体を得る場合（反応焼結）、反応生成の核とすると共に、焼結体の機械的強度を担保するために、原料に骨材を混合するのが一般的である。従来、骨材としては、粒子径が $10\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の粗大粒子を使用していた。これに対し、本構成では、粗大粒子に代替して、多数の一次粒子が焼結により集合している凝集粒子を骨材として使用する。これにより、詳細は後述するように、骨材として粗大粒子を使用していた従来の製造方法に比べて、高気孔率でありながら機械的強度が高く、耐熱衝撃性の低下が抑制された導電性炭化珪素質焼結体を製造することができる。従って、本構成の製造方法によれば、機械的強度や耐熱衝撃性の低下を抑えて気孔率を高めることにより、熱容量の小さい導電性炭化珪素質焼結体を製造することができる。

20

【0009】

なお、凝集粒子の材質を炭化珪素とすれば、製造される導電性炭化珪素質焼結体において、凝集粒子を取り囲んで焼結している炭化珪素質導電性相と熱膨張率が等しいため、望ましい。

30

【0010】

本発明にかかる導電性炭化珪素質焼結体の製造方法は、上記構成において、「前記一次粒子の粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ である」ものとすることができる。また、「前記凝集粒子の二次粒子径は、 $2\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ である」ものとすることができる。

【0011】

凝集粒子を構成する一次粒子の粒子径、及び、凝集粒子の二次粒子径を上記範囲とすることにより、詳細は後述するように、骨材として粗大粒子を使用していた従来の製造方法により製造される焼結体と比較して、優位性の高い導電性炭化珪素質焼結体を製造することができる。

【0012】

40

次に、本発明にかかる導電性炭化珪素質焼結体は、「一次粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ で、二次粒子径が $2\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ の凝集粒子を、該凝集粒子の二次粒子径より粒子径の小さい粒子からなる炭化珪素質導電性相が取り囲んで焼結している」ものである。

【0013】

これは、上記構成の製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体である。骨材として粗大粒子を含む従来の導電性炭化珪素質焼結体に比べて、高気孔率で熱容量が小さいにも関わらず、機械的強度が高く、耐熱衝撃性の低下が抑制されている。

【発明の効果】

【0014】

50

以上のように、本発明の効果として、機械的強度や耐熱衝撃性の低下を抑えて気孔率を高めることができる導電性炭化珪素質焼結体の製造方法、及び、該製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体を、提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例の骨材として使用した凝集粒子の二次粒子径分布の例である。

【図2】骨材の粒子径と4点曲げ強度との関係を、実施例と比較例とで対比したグラフである。

【図3】見掛け気孔率と4点曲げ強度との関係を、実施例と比較例とで対比したグラフである。

【図4】耐熱衝撃性の指標となる数値と見掛け気孔率との関係を、実施例と比較例とで対比したグラフである。

【図5】平均気孔径と見掛け気孔率との関係を、実施例と比較例とで対比したグラフである。

【図6】骨材の粒子径と平均気孔径及び見掛け気孔率との関係を、それぞれ実施例と比較例とで対比したグラフである。

【図7】(a)実施例の骨材である凝集粒子、及び(b)比較例の骨材である粗大粒子、それぞれの走査型電子顕微鏡による観察像である。

【図8】実施例の焼結体について(a)破断面、及び(b)研磨面、それぞれの走査型電子顕微鏡による観察像の例である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の一実施形態である導電性炭化珪素質焼結体の製造方法、及び、該製造方法により製造される導電性炭化珪素質焼結体について説明する。本実施形態の導電性炭化珪素質焼結体の製造方法は、珪素源及び炭素源を含む炭化珪素生成原料と骨材とを含む混合原料から成形された成形体を焼成することにより、珪素源及び炭素源から生成した炭化珪素がドーパントを含んでいる炭化珪素質導電性相が、骨材を取り囲んで焼結している導電性炭化珪素質焼結体を製造する方法であり、骨材として、一次粒子が焼結している凝集粒子を使用するものである。本実施形態では、骨材としての凝集粒子として、炭化珪素の凝集粒子を使用する。

【0017】

炭化珪素生成原料の珪素源としては、珪素(単体)の他、窒化珪素など珪素化合物を使用可能である。一方、炭化珪素生成原料の炭素源としては、グラファイト、石炭、コークス、木炭、カーボンブラックなどの炭素質物質を使用可能である。炭化珪素生成原料における炭素に対する珪素のモル比(Si/C)が1のときに、化学量論的に過不足なく炭化珪素が生成するが、 Si/C が0.8~1.2であれば、珪素及び炭素の過剰分または不足分が少なく、望ましい。

【0018】

珪素源及び炭素源からドーパントを含んでいる炭化珪素を生成させて炭化珪素質導電性相を形成させる方法は、焼成雰囲気窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気とし、雰囲気中の窒素を反応生成する炭化珪素にドーピングする方法とすることができる。この場合、窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気は、窒素ガス100%雰囲気、アルゴンやヘリウム等の希ガスと窒素ガスとの混合雰囲気とすることができる。

【0019】

或いは、珪素源として窒化珪素を使用し、その分解により生じた窒素を、反応生成する炭化珪素にドーピングする方法とすることができる。この場合、焼成雰囲気は、上記の窒素ガスを含有する非酸化性雰囲気その他、窒素ガスを含まない非酸化性雰囲気とすることができる。ここで、窒素ガスを含まない非酸化性雰囲気は、アルゴンやヘリウム等の希ガス雰囲気、真空雰囲気とすることができる。

【0020】

10

20

30

40

50

また或いは、炭化珪素生成原料及び骨材を含む混合原料に、ドーパントとなる窒素やアルミニウムの化合物を添加し、その混合原料から成形した成形体を、非酸化性雰囲気中で焼成する方法とすることもできる。

【0021】

なお、混合原料には、炭化珪素生成原料と骨材に加えて、炭化珪素の微細粒子を含有させることができる。この場合、焼成雰囲気を窒素ガスを含む非酸化性雰囲気とすれば、或いは、炭化珪素生成原料の珪素源を窒化珪素とすれば、微細粒子が焼結する際に、雰囲気中の窒素または窒化珪素の分解により生じた窒素がドーパされる。つまり、この場合、ドーパントを含んでいる炭化珪素である炭化珪素質導電性相には、珪素源及び炭素源から反応生成した炭化珪素がドーパントを含んでいる相に加えて、炭化珪素の微細粒子に由来してドーパントを含んでいる相が含まれる。ここで、炭化珪素の微細粒子の粒子径は、骨材の粒子径の $1/5 \sim 1/40$ とすることができる。

10

【0022】

骨材としての凝集粒子は、炭化珪素の焼結体を粉砕することにより得ることができる。粉砕は、乾式の破碎型造粒機、湿式のボールミルやビーズミルを使用して行うことができる。粉砕対象の炭化珪素焼結体は、上記の珪素源及び炭素源を反応焼結させた焼結体とすることができる。この場合、珪素源を窒化珪素とすることにより、或いは、焼結雰囲気を窒素ガスを含む非酸化性雰囲気とすることにより、骨材としての凝集粒子に導電性を付与することができる。或いは、炭化珪素の微細粒子をバインダ等と共に焼結させた焼結体を、粉砕対象の炭化珪素焼結体とすることができる。この場合も、焼結雰囲気を窒素ガスを含む非酸化性雰囲気とすることにより、骨材としての凝集粒子に導電性を付与することが可能である。なお、骨材としての凝集粒子は、炭化珪素焼結体を粉砕した後、分級することにより、粒子径（二次粒子径）を所定の範囲に揃えても良い。

20

【0023】

炭化珪素生成原料と骨材とを含む混合原料から成形された成形体を、焼成する際の焼成温度、及び、骨材としての凝集粒子の原材料となる炭化珪素焼結体（粉砕対象の焼結体）を得る際の焼成温度は、共に $1800 \sim 2350$ とすることができる。焼成温度が 1800 より低い場合は焼結が不十分となるおそれがあり、 2350 を超える場合は炭化珪素が昇華するおそれがある。

【実施例】

30

【0024】

<凝集粒子>

炭化珪素を反応生成させる珪素源として窒化珪素を、炭素源としてグラファイトを使用し、珪素及び炭素のモル比（ Si/C ）を1とした原料から、ペレット状の成形体を成形した。成形体を、窒素を含まない非酸化性雰囲気中で焼成することにより、炭化珪素質焼結体を得た。得られた炭化珪素質焼結体をボールミルで粉砕した。その際、ボールの径と量によって粉砕条件を異ならせることにより、二次粒子径の異なる複数種類の凝集粒子を得た。なお、以下では骨材としての凝集粒子を「凝集粒子骨材」と称することがある。

【0025】

<導電性炭化珪素質焼結体>

40

珪素源として珪素（単体）または窒化珪素を、炭素源としてグラファイトを使用し、珪素及び炭素のモル比（ Si/C ）を1とした炭化珪素生成原料に、上記のように調製した二次粒子径の異なる凝集粒子骨材のうちの一つと、炭化珪素の微細粒子とを加えて混合原料とした。混合原料にバインダ及び水を添加して混合し、混練物を得た。混練物の押出成形により、八ニカム構造体を成形した。八ニカム構造体は、 $36\text{ mm} \times 36\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ の角柱状とし、セル密度 300 セル/inch^2 、隔壁の厚さ 10 mil （約 0.25 mm ）とした。この成形体を乾燥・脱脂した後、窒素を含むアルゴン雰囲気中で焼成することにより、実施例の導電性炭化珪素質焼結体である試料S1～S10を作製した。

【0026】

試料S1～S10は、混合原料を構成する各原料、すなわち珪素源（S1～S5，S1

50

0は珪素、S6～S9は窒化珪素)の材質と粒子径、炭素源の材質と粒子径、微細粒子の材質と粒子径、及び、凝集粒子骨材の材質において共通しており、混合原料の組成と、凝集粒子骨材の粒子径とを異ならせることにより、種々の気孔径を有する導電性炭化珪素質焼結体を得ることを意図したものである。試料S1～S10について、凝集粒子骨材の平均粒子径、及び、混合原料の組成を表1に示す。

【0027】

比較例として、従来法と同様に、骨材として炭化珪素の粗大粒子を使用した試料R1～R6を作製した。試料R1～R6は、混合原料を構成する各原料、すなわち珪素源(R1～R4は窒化珪素、R5及びR6は珪素)の材質と粒子径、炭素源の材質と粒子径、及び、微細粒子の材質と粒子径において実施例と共通であり、混合原料の組成と、骨材としての粗大粒子(以下、「粗大粒子骨材」と称することがある)の粒子径とを異ならせることにより、種々の気孔径を有する導電性炭化珪素質焼結体を得ることを意図したものである。試料R1～R6について、粗大粒子骨材の平均粒子径、及び、混合原料の組成を表1に合わせて示す。

10

【0028】

ここで、試料S1～S10の凝集粒子骨材の二次粒子径、及び、試料R1～R6の粗大粒子骨材の粒子径は、何れもレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(マイクロトラック・ベル社製、MT3000II)により測定した粒子径分布における体積基準メディアン径である。測定された粒子径分布によれば、何れの凝集粒子骨材も、二次粒子径 $2\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の凝集粒子で全体の95体積%以上を占め、二次粒子径 $3\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ の凝集粒子で全体の80体積%以上を占めていた。例として、実施例S2～S4、S6に使用した凝集粒子骨材の二次粒子径分布を、図1に示す。

20

【0029】

また、実施例の各試料に使用した凝集粒子骨材を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、何れの試料においても、凝集粒子を形成している一次粒子の粒子径は $0.5\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であった。例として、実施例S2～S4、S6に使用した凝集粒子骨材の走査型電子顕微鏡観察像を、図7(a)に示す。また、対比のために、比較例R2～R4、R6に使用した粗大粒子骨材の走査型電子顕微鏡観察像を、図7(b)に示す。

【0030】

【表 1】

試料	SiC骨材		混合原料の組成 (wt%)					モル比 Si/C	
	種類	平均 粒子径 (μm)	SiC 骨材	SiC 微細粒子	反応生成原料				計
					Si	Si ₃ N ₄	C		
S1	凝集 粒子	3.5	62.6	26.9	7.4	—	3.2	100	1
S2		6.5	53.6	35.8	7.4	—	3.2	100	1
S3		6.5	44.7	44.7	7.4	—	3.2	100	1
S4		6.5	62.5	26.9	7.4	—	3.2	100	1
S5		15.0	71.5	17.9	7.4	—	3.2	100	1
S6		6.5	50.0	19.4	—	24.2	6.4	100	1
S7		8.0	50.0	19.4	—	24.2	6.4	100	1
S8		13.0	50.0	19.4	—	24.2	6.4	100	1
S9		22.0	50.0	19.4	—	24.2	6.4	100	1
S10		11.5	62.5	26.9	7.4	—	3.2	100	1
R1	粗大 粒子	14.2	58.0	32.0	—	8.0	2.0	100	1
R2		11.5	55.0	30.0	—	12.0	3.0	100	1
R3		11.5	60.0	10.0	—	23.9	6.1	100	1
R4		11.5	44.9	7.6	—	37.7	9.8	100	1
R5		6.5	62.5	26.9	7.4	—	3.2	100	1
R6		11.5	62.5	26.9	7.4	—	3.2	100	1

10

20

30

40

【0031】

実施例の試料 S1 ~ S10、及び、比較例の試料 R1 ~ R6 の導電性炭化珪素質焼結体のそれぞれについて、次の方法で見掛け気孔率、4点曲げ強度、ヤング率を測定した。その結果を表 2 に示す。

【0032】

平均気孔径：水銀ポロシメータ（micromeritics 社製，オートポア IV 9500）を使用して水銀圧入法により測定した気孔径分布から、体積基準メディアン径として求めた。

見掛け気孔率：平均気孔径の測定に際し、試料に圧入された水銀体積と試料体積とから算出した。

4点曲げ強度：ハニカム構造の試料を 5セル×4セル×40mm の大きさに切り出して試験片とした。JIS R1601 に準拠し、下部支点間距離 30mm、上部支点間距離 10mm、クロスヘッドスピード 0.5mm/min の条件で測定した。

ヤング率：JIS R1602 に準拠し、4点曲げ強度試験における荷重点変位から算出した。

【0033】

また、耐熱衝撃性の指標として、「4点曲げ強度/ヤング率」(σ/E) を算出した。これは、次式で表される熱衝撃破壊抵抗 R において、材料固有の係数である熱膨張係数、及び、ヤング率と共に弾性限界内であれば材料固有の係数とみなされるポアソン比を、定数として扱ったものである。従って、この値 (σ/E) が大きいほど、耐熱衝撃性が高いと評価することができる。各試料について、値 (σ/E) の算出結果を表 2 に合わせて示す。

$$\text{熱衝撃破壊抵抗 } R = (1 - \nu) / E$$

ここで、 σ : 応力

ν : ポアソン比

50

：熱膨張係数
E：ヤング率

【 0 0 3 4 】

【 表 2 】

試料	SiC骨材		見掛け 気孔率 (%)	平均 気孔径 (μm)	4点曲げ強度 σ (Mpa)	ヤング率 E (Gpa)	σ/E ($\times 10^{-3}$)
	種類	平均 粒子径 (μm)					
S1	凝集 粒子	3.5	43.0	1.9	32.4	9.5	3.4
S2		6.5	46.4	2.3	23.8	7.5	3.2
S3		6.5	46.6	2.2	22.6	7.8	2.9
S4		6.5	47.3	2.3	23.6	7.0	3.4
S5		15.0	48.0	6.4	17.4	5.8	3.0
S6		6.5	50.1	2.3	15.4	5.0	3.1
S7		8.0	51.2	3.1	13.4	4.8	2.8
S8		13.0	53.4	4.6	10.6	3.5	3.0
S9		22.0	58.2	12.4	8.2	2.8	3.0
S10		11.5	47.8	3.4	21.7	6.3	3.5
R1	粗大 粒子	14.2	41.6	11.2	30.3	9.0	3.4
R2		11.5	44.0	8.0	21.1	6.0	3.5
R3		11.5	51.9	12.6	11.5	3.6	3.2
R4		11.5	58.9	18.5	8.0	2.7	3.0
R5		6.5	45.6	6.3	19.8	6.4	3.1
R6		11.5	46.7	7.5	17.5	6.0	2.9

10

20

【 0 0 3 5 】

表 2 から分かるように、実施例及び比較例の何れについても、約 40% ~ 60% の範囲で種々の見掛け気孔率を有する試料が製造された。

30

【 0 0 3 6 】

ここで、実施例 S 4 と比較例 R 5、実施例 S 1 0 と比較例 R 6 は、それぞれ骨材が凝集粒子であるか粗大粒子であるかのみが異なり、他の全ての条件、すなわち、骨材の平均粒子径、骨材の含有率、微細粒子の材質・粒子径・含有率、珪素源の材質・粒子径・含有率、及び、炭素源の材質・粒子径・含有率が同一である組み合わせである。これらの組み合わせそれぞれについて、骨材の粒子径（凝集粒子骨材の場合は二次粒子径）と 4 点曲げ強度との関係を、図 2 に示す。図 2 から、凝集粒子を骨材とする実施例は、粗大粒子を骨材とする比較例と骨材の粒子径が同程度であっても、高い機械的強度を示していることが分かる。

40

【 0 0 3 7 】

その他の試料も含め、見掛け気孔率と 4 点曲げ強度との関係を、図 3 に示す。図 3 から明らかなように、凝集粒子を骨材として使用した実施例と、粗大粒子を骨材として使用した比較例は、何れも見掛け気孔率の増加に伴い 4 点曲げ強度が下に凸の湾曲線を描くように減少している。そして、凝集粒子を骨材とする実施例は、粗大粒子を骨材とする比較例に比べて、同程度の 4 点曲げ強度を示す試料の見掛け気孔率が高い傾向を示している。換言すれば、凝集粒子を骨材とする実施例は、粗大粒子を骨材とする比較例に比べて、高気孔率であっても高い機械的強度を示している。このような実施例と比較例との差異は、見掛け気孔率が 52% に達するまでは有意であった。見掛け気孔率が 52% を超えると、実施例と比較例とで 4 点曲げ強度に有意な差異は見られなかった。

50

【0038】

また、耐熱衝撃性の指標である4点曲げ強度/ヤング率(/ E)と見掛け気孔率との関係を、図4に示す。実施例及び比較例ともに、見掛け気孔率の増加に伴い耐熱衝撃性は僅かに低下しているが、実施例と比較例とは単一の直線に沿っている。このことから、骨材を凝集粒子にすることによって見掛け気孔率が増大しても、骨材が粗大粒子である場合に比べて耐熱衝撃性は低下していないことが分かる。

【0039】

このように、骨材を凝集粒子とすることにより、骨材が粗大粒子である場合に比べて、見掛け気孔率が高くても機械的強度が高く、且つ耐熱衝撃性の低下が抑制されているのは、骨材自体が多数の一次粒子が焼結により集合した凝集粒子であることによりネックの数(一次粒子間のネック、骨材と周囲の粒子とのネック)が増加するため、と考えられる。

10

【0040】

更に、骨材である凝集粒子において一次粒子間に小さな空隙が存在することにより、凝集粒子である骨材の二次粒子径が小さくても高気孔率を実現できるために、骨材が粗大粒子である場合と同程度の気孔率であっても、骨材が粗大粒子である場合に比べて骨材粒子間の空隙が小さく、且つ、骨材と周囲の炭化珪素粒子との間の空隙も小さい。そのため、骨材が凝集粒子である場合は、骨材が粗大粒子である場合と同程度の気孔率であるときの平均気孔径が小さいことも、上記の理由の一つと考えられた。実施例及び比較例の各試料について、平均気孔径に対して見掛け気孔率をプロットしたグラフを図5に示す。図5から、同程度の見掛け気孔率を示す場合の平均気孔径は、骨材が凝集粒子である実施例の方が、骨材が粗大粒子である比較例より小さいことが明らかである。

20

【0041】

また、骨材が凝集粒子であるか粗大粒子であるかのみが異なり、他の全ての条件が同一である上記の組み合わせ、実施例S4と比較例R5、及び、実施例S10と比較例R6について、骨材の粒子径(凝集粒子骨材の場合は二次粒子径)に対して、平均気孔径及び見掛け気孔率をそれぞれプロットしたグラフを、図6に示す。図6からも、骨材が凝集粒子である実施例では、骨材が粗大粒子である比較例より、平均気孔径は小さいが見掛け気孔率は大きいことが分かる。

【0042】

以上のように、本実施形態の製造方法によれば、骨材として凝集粒子を使用することにより、骨材として粗大粒子を使用していた従来の製造方法に比べて、高気孔率でありながら機械的強度が高く、耐熱衝撃性も同程度である導電性炭化珪素質焼結体を製造することができる。従って、機械的強度や耐熱衝撃性の低下を抑えつつ気孔率を高めることにより、熱容量の小さい導電性炭化珪素質焼結体を製造することができる。

30

【0043】

加えて、粗大粒子を骨材としていた従来は、骨材は非導電性であった。これに対し、本実施形態の製造方法では、骨材とする凝集粒子を珪素源と炭素源とから反応生成させ、珪素源として窒化珪素を使用しているため、炭化珪素が生成する際に窒素がドーブされて導電性の凝集粒子となる。これにより、骨材を取り囲むように焼結する炭化珪素質導電性相に加えて、骨材も導電性を有することとなり、導電性炭化珪素質焼結体全体としての導電性を高めることができる。

40

【0044】

そして、上記実施形態の製造方法により、一次粒子径が $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ で、二次粒子径が $2\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の凝集粒子を、凝集粒子の二次粒子径より粒子径の小さい粒子からなる炭化珪素質導電性相が取り囲んで焼結している構成の導電性炭化珪素質焼結体が製造される。例として、実施例S2の導電性炭化珪素質焼結体について、破断面、及び研磨面の走査型電子顕微鏡による観察像を、それぞれ図8(a)及び図8(b)に示す。図7(a)との対比により、凝集粒子骨材(二次粒子径)と考えられる $2\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ の凝集粒子を、 $0.2\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 未満の小粒子が取り囲んで焼結している様子が観察される。

50

【 0 0 4 5 】

なお、本実施形態では、凝集粒子骨材として二次粒子径 $2 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の凝集粒子が全体の 95 体積% 以上を占める凝集粒子を使用していることにより、上記構成の導電性炭化珪素質焼結体を得ているが、このような粒子径の範囲は、上述したように、目的とする作用効果を発揮する凝集粒子骨材の粒子径として適している。凝集粒子の二次粒子径が $2 \mu\text{m}$ より小さければ、骨材としての役割を十分に発揮することができないと考えられる。一方、二次粒子径が $25 \mu\text{m}$ を超えれば、実施例 S9 の結果から推測されるように平均気孔径が大きくなり、比較例 R4 との対比から推測されるように、粗大粒子を骨材とした場合と見掛け気孔率に対する機械的強度が同程度となってしまう、凝集粒子を骨材とする利点が十分に得られないと考えられる。

10

【 0 0 4 6 】

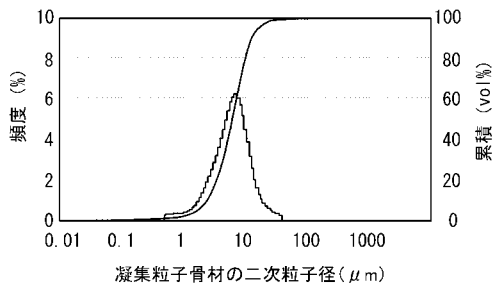
以上、本発明について好適な実施形態を挙げて説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、以下に示すように、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々の改良及び設計の変更が可能である。

【 0 0 4 7 】

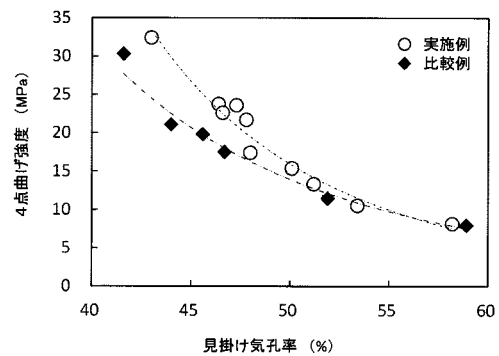
例えば、上記では、珪素源及び炭素源を反応焼結させ、得られた焼結体を粉砕することにより、骨材とする凝集粒子を作製する場合を例示した。これに限定されず、炭化珪素を生成させる珪素源及び炭素源に、反応生成の核となる粗大粒子の骨材を加えて焼結させ、得られた焼結体を粉砕した後、分級によって粗大粒子を除くことにより、骨材とする凝集粒子を作製することもできる。

20

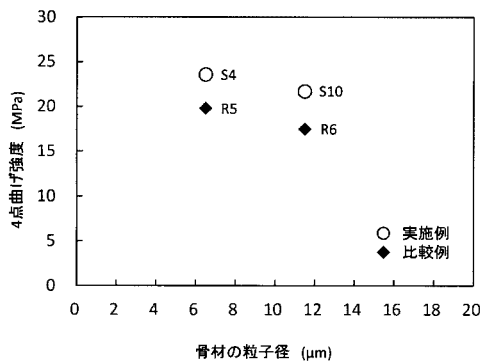
【 図 1 】



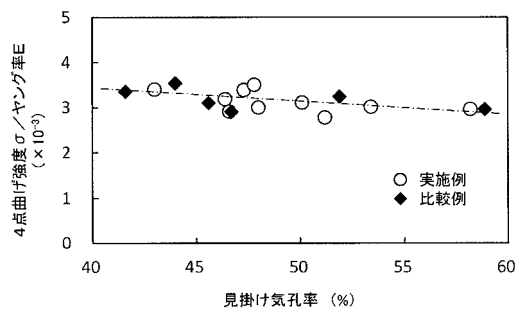
【 図 3 】



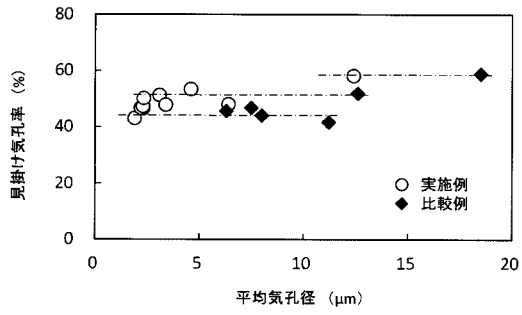
【 図 2 】



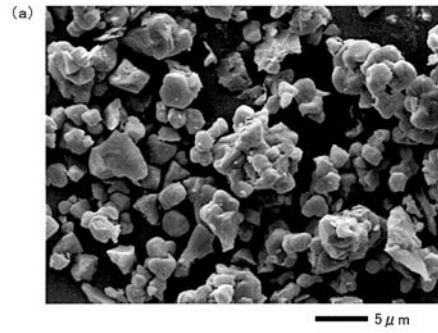
【 図 4 】



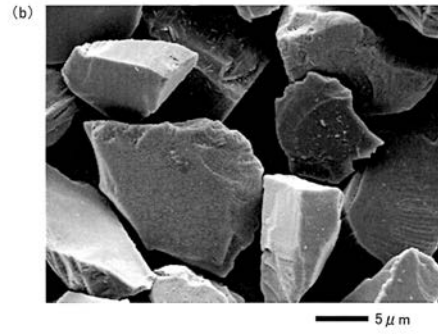
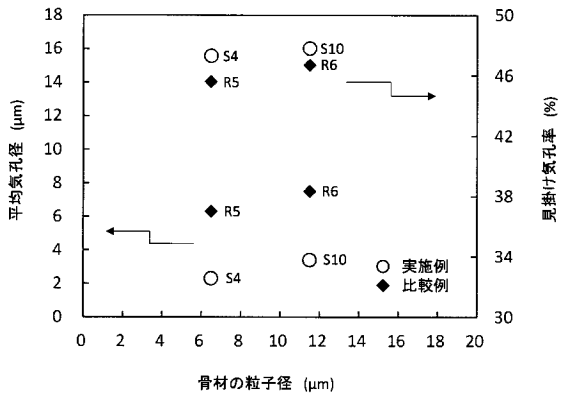
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】

