(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6325202号
(P6325202)
(45)発行日　平成30年5月16日(2018.5.16)　(24)登録日　平成30年4月20日(2018.4.20)

(51)Int.Cl.　F I
C04B 35/58 (2006.01)　C04B 35/58 050
C04B 35/64 (2006.01)　C04B 35/64

請求項の数 10　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2013-110605(P2013-110605)
(22)出願日　平成25年5月27日(2013.5.27)
(65)公開番号　特開2014-62031(P2014-62031A)
(43)公開日　平成26年4月10日(2014.4.10)
審査請求日　平成28年2月19日(2016.2.19)
審判番号　不服2017-6648(P2017-6648/J1)
審判請求日　平成29年5月9日(2017.5.9)
(31)優先権主張番号　特願2012-193497(P2012-193497)
(32)優先日　平成24年9月3日(2012.9.3)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　110000017
特許業務法人アイテック国際特許事務所
(72)発明者　服部　哲也
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内
(72)発明者　勝田　祐司
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
日本碍子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホウ化ランタン焼結体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ホウ化ランタンを含む第一相と主成分がランタン及び珪素を含むランタンシリサイドであり前記ホウ化ランタンの粒界部に存在する第二相とを含み、
前記珪素の含有量が０．１質量％以上、１．０質量％以下である、
ホウ化ランタン焼結体。
【請求項２】
相対密度が９２％以上である、請求項１に記載のホウ化ランタン焼結体。
【請求項３】
相対密度が９４％以上である、請求項１に記載のホウ化ランタン焼結体。
【請求項４】
ホウ素及びランタンの含有量が９８質量％以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載のホウ化ランタン焼結体。
【請求項５】
珪素を含む珪素含有材料である炭化珪素を共存させ、及び／又は含有させて、ホウ化ランタンの成形体を不活性雰囲気下、又は真空下、且つプレスフリーで焼成し、ホウ化ランタンを含む第一相と主成分がランタン及び珪素を含むランタンシリサイドであり前記ホウ化ランタンの粒界部に存在する第二相とを含み前記珪素の含有量が０．１質量％以上、１．０質量％以下であるホウ化ランタン焼結体を得る焼成工程、を含むホウ化ランタン焼結体の製造方法。

【請求項６】
前記焼成工程では、前記珪素含有材料である炭化珪素を主成分とする焼成容器内に前記成形体を配置して焼成する、請求項５に記載のホウ化ランタン焼結体の製造方法。
【請求項７】
前記焼成工程では、焼成容器内に前記珪素含有材料である炭化珪素と前記成形体とを配置して焼成する、請求項５又は６に記載のホウ化ランタン焼結体の製造方法。
【請求項８】
前記焼成工程では、１６５０℃以上２０００℃未満の範囲の最高保持温度で前記成形体を焼成する、請求項５～７のいずれか１項に記載のホウ化ランタン焼結体の製造方法。
【請求項９】
前記焼成工程では、不活性雰囲気下、且つプレスフリーで、前記最高保持温度よりも低い所定の中間温度で一旦保持したのち、前記最高保持温度まで昇温する、請求項８に記載のホウ化ランタン焼結体の製造方法。
【請求項１０】
前記焼成工程では、前記最高保持温度よりも低い所定の初期温度範囲では減圧下で昇温し、前記初期温度範囲を超えると不活性雰囲気下、且つプレスフリーで前記最高保持温度まで昇温する、請求項８又は９に記載のホウ化ランタン焼結体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ホウ化ランタン焼結体及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、ホウ化ランタン焼結体としては、平均粒径が１～５μｍ、炭素量が０．１質量％未満及び酸素量が１．０質量％未満であるホウ化ランタンと、平均粒径が５０～５００ｎｍのホウ化ランタンとを混合し、１８００℃以上の温度且つ２０ＭＰａ以上の圧力でホットプレス焼結するものが提案されている（例えば、特許文献１参照）。この焼結体では、高純度で密度を向上させることができるとしており、相対密度は９３％が得られている。また、ホウ化ランタン成形体をホットプレス炉でプレスしたあと、更にＨＩＰ処理することにより空隙率をより低減するものが提案されており、相対密度は９３％が得られている（例えば、特許文献２参照）。あるいは、平均粒径が１～２０μｍのホウ化ランタン粉末に、Ｆｅ，Ｃｏ及びＮｉなどの金属粉末を添加して混合、成形したのち、１～１００ＭＰａの加圧力を負荷し、放電プラズマ焼結炉を用いて１５００～２０００℃程度の温度で焼結するものが提案されており、相対密度は９９．３％が得られている（例えば、特許文献３参照）。あるいは、ホウ化ランタンに珪素金属を添加して得られた成形体を１．３３×10^4Ｐａから常圧の範囲で焼結するものが提案されており、相対密度は９１％が得られている（例えば、特許文献４参照）。これによれば、安定性を高め、熱－イオン放射特性を向上することができるとしている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１１－６３４８７号公報
【特許文献２】特開２０１１－１９５３３７号公報
【特許文献３】特開２００４－２５０７２５号公報
【特許文献４】特開平４－２２８４７４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、特許文献１および２に記載されたホウ化ランタンの製造方法では、焼成時に加圧（ホットプレス）しているにもかかわらず相対密度が９３％程度のものしか得ら

れていない。また、特許文献３では相対密度９９．３％が得られているものの、放電プラズマ焼結による加圧と共に、Ｆｅ，Ｃｏ及びＮｉなどの金属粉末の添加を必要としている。このような加圧を必要とする焼成においては、一般に板状の焼結体しか得られず、作製可能な形状が限られる。特許文献４では焼成時に加圧を要しないものの、相対密度が最も高いもので９１％程度であり、十分に緻密化できていない。すなわち、加圧することなく高密度な焼結体を得ることが課題である。

【０００５】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、相対密度をより高めた新規のホウ化ランタン焼結体及びその製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

上述した主目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、ホウ化ランタンの成形体を、Ｓｉを含む材料を共存、又は含有して焼成することで、例えば、ホットプレス等の圧力を用いないプレスフリーの焼成にて、相対密度をより高めることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【０００７】

即ち、本発明のホウ化ランタン焼結体は、ホウ化ランタンを含む第一相とランタン及び珪素を含む第二相とを含んでいる。

【０００８】

あるいは、本発明のホウ化ランタン焼結体は、珪素を含み、相対密度が９２％以上であるものとしてもよい。

【０００９】

あるいは、本発明のホウ化ランタン焼結体は、プレスフリーで焼成され、相対密度が９２％以上であるものとしてもよい。

【００１０】

本発明のホウ化ランタン焼結体の製造方法は、珪素を含む珪素含有材料を共存、又は含有させて、ホウ化ランタンの成形体を不活性雰囲気下（Ａｒ、Ｈｅ、または真空）で焼成する焼成工程、を含むものである。

【発明の効果】

【００１１】

本発明のホウ化ランタン焼結体及びその製造方法は、相対密度をより高めることができる。この理由は定かではないが、以下のように推察される。例えば、ホウ化ランタンの焼結中に、共存させた珪素含有材料からのＳｉ成分が揮発するなどして、ホウ化ランタンの粒界などで液相化することで焼結助剤の機能を担い、難焼結材のホウ化ランタンの焼結性を促進させているものと推察される。このため、珪素含有材料を共存するという方法によって、より簡便な工程で相対密度のより高いホウ化ランタン焼結体を得ることができるものと推察される。また、共存させる代わりに、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させることによっても液相化した成分が形成され、ホウ化ランタンの焼結性が促進されることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明のホウ化ランタン焼結体１０の微細構造の説明図。

【図２】実施例１のＸ線回折測定結果。

【図３】比較例１０のＸ線回折測定結果。

【図４】実施例１のＳＥＭ観察写真及びＥＤＳによる元素分析結果。

【図５】比較例１０のＳＥＭ観察写真及びＥＤＳによる元素分析結果。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

本発明のホウ化ランタン焼結体は、ホウ化ランタンを含む第一相とランタン及び珪素を含む第二相とを含むものである。この第二相は、ホウ化ランタンの粒界部に存在するもの

としてもよい。粒界部とは、ホウ化ランタンの結晶粒子と結晶粒子との境界部分をいう。この第二相は、ホウ化ランタンの粒界の三重点や粒界に沿って存在するものとしてもよい。なお、本発明のホウ化ランタン焼結体は、組成式LaB_6を主成分とするものである。

【００１４】

本発明のホウ化ランタン焼結体において、第二相は、主成分がランタンシリサイドであるものとしてもよい。ランタンシリサイドとしては、例えば、組成式$LaSi_x$で表すことができる。このｘ値は、特に限定されないが、$0<x\leqq2$であることが好ましく、ｘ＝２に近い方が好ましい。また、本発明のホウ化ランタン焼結体は、純度の観点からホウ化ランタンに含まれる不純物はできるだけ少ない方が望ましい。ホウ素及びランタンの含有量は９５質量％以上であることが好ましく、９８質量％以上であることがより好ましい。焼結性の観点から、珪素の含有量は０．０２質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましい。更にホウ化ランタンの純度と焼結性の観点から、ホウ素およびランタンの含有量が９９質量％以上で、珪素の含有量が０．１質量％以上、１．０質量％以下が好ましい。珪素の含有量が多くなり過ぎると、より融点の低いＬａＳｉｘが多くなり過ぎるため、例えば発光管の電極として使用した場合に、電極部からのＬａＳｉｘの揮発量が多くなり発光特性や寿命等に影響を与える可能性があるためである。ホウ素及びランタンの含有量は、ホウ化ランタン焼結体において所望されるホウ化ランタン焼結体の純度や、相対密度、作製条件等に応じて適宜設定することができる。なお不純物としては、例えば、酸素や炭素などが挙げられる。

【００１５】

本発明のホウ化ランタン焼結体は、相対密度が９２％以上であることが好ましく、９４％以上であることがより好ましく、９５％以上であることが更に好ましい。相対密度がより高いほど、例えば、電極部材やスパッタ部材などに利用しやすく、好ましい。相対密度が高い場合、すなわち気孔率が低い場合は、気孔内に残留する水分やガス成分がより少なく、部材としての特性に影響を与えにくくなる。例えば発光管の電極として使用する場合、これらの不純物の放出を抑制できれば、発光特性に悪影響を与えることを抑制可能であり、効率低下や耐久性の低下をより抑制することもできる。また、気孔による電極表面形状の不規則性を抑制することによって、電界強度の不均一を抑制することで異常放電などの発生を抑制することができる。スパッタ部材として使用した場合も同様に、内在不純物の放出の抑制により被膜特性の低下を抑制し、より適正なスパッタ雰囲気にすることができる。

【００１６】

本発明のホウ化ランタン焼結体は、ホットプレスやＨＩＰ等による加圧力を使用しないプレスフリーで焼成されているものとしてもよい。こうすれば、より簡便な工程で相対密度がより高いホウ化ランタン焼結体を得ることができる。例えば、珪素を含む珪素含有材料を共存、又は含有させて、ホウ化ランタンの成形体を不活性雰囲気下（Ａｒ、Ｈｅ、または真空）で焼成する焼成工程を経て作製されているものとしてもよい。この焼成については、後述する製造方法において、より詳しく説明する。

【００１７】

次に、本発明のホウ化ランタン焼結体を図面を用いて説明する。図１は、本発明のホウ化ランタン焼結体１０の微細構造の説明図である。ホウ化ランタン焼結体１０は、ホウ化ランタンの結晶粒子１２（第一相）の間の粒界部１４に、ランタン及び珪素を含む第二相１６を含んでいる。このホウ化ランタン焼結体１０には、粒界部１４の三重点に存在する第二相１６ａや、粒界部１４に沿って存在する第二相１６ｂなどが形成されている。この第二相１６は、主成分がランタンシリサイド（組成式$LaSi_x$（$0<x\leqq2$））である。このような構造を有するホウ化ランタン焼結体１０は、相対密度が９２％以上、より好ましくは９４％以上を示す。

【００１８】

次に、本発明のホウ化ランタン焼結体の製造方法について説明する。この製造方法は、例えば、ホウ化ランタン粉末を用いて成形体を成形する成形工程と、成形体を焼成する焼

成工程とを含むものとしてもよい。成形工程では、ホウ化ランタンの粉末を周知の方法で成形する。例えば、ホウ化ランタンの粉末を１軸プレスにより成形してもよいし、１軸プレスしたのちＣＩＰ成形するものとしてもよい。また、ホウ化ランタンの粉末にバインダを添加して混練し、押出成形により成形体を作成するものとしてもよい。加えるバインダは、熱分解性を有するものが好ましい。また、キャスティング法を用いてもよい。なお、これら成形体の密度は高いほど緻密化に好ましく、相対密度で５５％以上が好ましい。ホウ化ランタンの粉末は、例えば、平均粒径が１０μｍ以下であるものを用いることが好ましく、３μｍ以下がより好ましく、２μｍ以下が更に好ましい。平均粒径が３μｍ以下では、焼結体の緻密化をより図りやすく、好ましい。ここで、原料粉体における平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した、５０％メディアン径をいうものとする。成形体の形状は特に限定されず、所望の形状となるようにすればよい。成形体は、バインダや溶媒を除去するため加熱処理してもよい。

【００１９】

焼成工程では、珪素含有材料を共存、又は含有させて、ホウ化ランタンの成形体を不活性雰囲気下、又は真空下、且つプレスフリーで焼成する。即ち、この工程では、珪素含有材料を共存させてホウ化ランタンの成形体を焼成するか、珪素含有材料を含有させたホウ化ランタンの成形体を焼成するか、の少なくとも一方を行う。この工程により、ホウ化ランタンを含む第一相とランタン及び珪素を含む第二相とを含むホウ化ランタン焼結体を得る。不活性雰囲気とは、Ｈｅ、Ａｒなどのガス下で焼成する場合をいう。プレスフリーとは、機械的に加圧していない状態をいうものとし、常圧下での焼成としてもよい。不活性雰囲気についてはＡｒが好ましい。なお、プレスフリーで焼成する場合、気圧については、大気圧と同程度としてもよいし、珪素含有材料から揮発したＳｉ成分がホウ化ランタンの成形体に移動可能な範囲で大気圧より高くしてもよいし（例えば１．５気圧や２気圧）、大気圧より低くしてもよい（例えば０．５気圧や０．８気圧）。共存、又は含有させる珪素含有材料としては、炭化珪素及び窒化珪素のうち１以上が挙げられ、このうち、炭化珪素が好ましい。共存させる珪素含有材料の量や形状は、ホウ化ランタンの成形体の大きさや焼成条件に応じて適宜設定することができる。この焼成工程では、珪素含有材料を主成分とする焼成容器内に、ホウ化ランタン成形体を配置して焼成するものとしてもよい。こうすれば、珪素含有材料から揮発したＳｉ成分に成形体が曝されやすく、より好ましい。この焼成容器は、例えば、炭化珪素及び窒化珪素のうちいずれかにより形成されているものとしてもよい。焼成容器としては、例えば、焼成サヤや、焼成坩堝などが挙げられる。あるいは、焼成工程では、焼成容器内に珪素含有材料を配置して焼成するものとしてもよい。この場合、焼成容器には、ホウ化ランタンとの反応性が低いものが好ましく、珪素含有材料以外では窒化ホウ素（ＢＮ）が好ましい。炭化珪素以外の炭素含有物であるB_4Cや炭素（Ｃ）は、ホウ化ランタンが炭化の影響を受け易く好ましくない。また、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させた場合は、焼成容器に珪素含有材料を用いるものとしてもよいし、窒化ホウ素を用いるものとしてもよい。また、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させた場合は、他の珪素含有材料（例えば珪素含有材料の成形体）を共存させないものとしてもよいし、他の珪素含有材料を共存させるものとしてもかまわない。

【００２０】

焼成工程では、１６５０℃を超え２０００℃未満の範囲の最高保持温度で成形体を焼成するものとしてもよい。この温度範囲では、成形体をより緻密化することができ、好ましい。例えば、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を共存させる場合に、この温度範囲としてもよい。また、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させた場合には、１６５０℃以上の最高保持温度で成形体を焼成するものとしてもよい。珪素含有材料を含有させると、焼成温度をより低くしても、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を共存させる場合と同様の効果を得ることができる。この最高保持温度（いわゆる焼成温度）は、例えば、１６７５℃以上であることが好ましく、１７００℃以上がより好ましい。１６７５℃以上の焼成温度であれば安定的に相対密度を９２％以上にすることができる。また、１７５

０℃以下の温度ではホウ化ランタンの顕著な粒成長を抑制し、強度の高い材料が得られる。このため、１６７５～１７５０℃が最も好ましい。最高保持温度での保持時間は、例えば、１時間以上１２時間以下の範囲とすることができる。

【００２１】

また、焼成工程では、不活性雰囲気下、且つプレスフリーで、最高保持温度よりも低い所定の中間温度で一旦保持したのち、最高保持温度まで昇温するものとしてもよい。これにより、緻密化挙動を安定化することができる。この中間温度は、１４００℃にて実施することができるが、この温度に限定されるわけではない。

【００２２】

以上説明したホウ化ランタン焼結体及びその製造方法によれば、相対密度をより高めることができる。この理由は、例えば、ホウ化ランタンの焼結中に、共存させた珪素含有材料からのＳｉ成分が揮発するなどして、ホウ化ランタンの粒界などで液相化することで焼結助剤の機能を担い、難焼結材のホウ化ランタンの焼結性を促進させているものと推察される。この結果、ホウ化ランタン焼結体の粒界部などにランタン及び珪素を含む含有相が形成される。このように、珪素含有材料を共存するという方法によって、より簡便な工程で相対密度のより高いホウ化ランタン焼結体を得ることができる。また、共存させる代わりに、ホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させることによっても焼結が促進される。この場合は、焼成中の反応によって形成されたＳｉ成分が一部は揮発するものの残った部分が液相化し、ホウ化ランタンの焼結性を促進すると考えられる。

【００２３】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【００２４】

例えば、上述した実施形態では、ホウ化ランタン焼結体は、ホウ化ランタンを含む第一相とランタン及び珪素を含む第二相とを含むものであるとしたが、例えば、ホウ化ランタン焼結体は、珪素を含み、相対密度が９２％以上であるものとしてもよい。こうしても、新規なホウ化ランタン焼結体を提供することができる。なお、このとき、上述したホウ化ランタン焼結体及びその製造方法のいずれかの態様を採用してもよい。

【００２５】

上述した実施形態では、ホウ化ランタン焼結体は、ホウ化ランタンを含む第一相とランタン及び珪素を含む第二相とを含むものであるとしたが、例えば、ホウ化ランタン焼結体は、プレスフリーで焼成され、相対密度が９２％以上であるものとしてもよい。こうしても、簡便な方法で新規なホウ化ランタン焼結体を提供することができる。なお、このとき、上述したホウ化ランタン焼結体及びその製造方法のいずれかの態様を採用してもよい。

【００２６】

上述した実施形態では、製造方法において、成形工程を含むものとしたが、特にこれに限定されず、成形体を別途用意するものとすれば、この成形工程を省略するものとしてもよい。

【実施例】

【００２７】

以下には、ホウ化ランタン焼結体及びその製造方法を具体的に製造した例を実施例として説明する。

【００２８】

（ホウ化ランタン焼結体の製造方法）

市販のLaB_6粉末（Ａ、Ｂ、Ｃ）を任意の質量で秤量した。熱分解性バインダを添加して直径１．９ｍｍ程度の棒状に押出し成形した。この成形体を長さ２０ｍｍ程度に切断した（成形工程）。次に、得られた成形体を焼成した（焼成工程）。焼成工程では、成形体をＳｉＣ坩堝（焼成容器）に入れてカーボン製のヒータからなる雰囲気焼成炉にて焼成を行った。ここでは、例えば昇温条件として、１０００℃（所定の初期温度範囲）までは真空中（減圧下）で昇温した。このとき、４００℃までは２００℃／ｈで昇温し、１００

０℃までは１０００℃／ｈで昇温した。１０００℃に達すると、真空中にて１時間保持した。続いて、Ａｒガスを炉内圧力が１．５気圧になるまで導入し、１４００℃（所定の中間温度）まで２００℃／ｈで昇温した。この１４００℃で２時間保持したのち、最高保持温度（例えば１７００℃）まで２００℃／ｈで昇温し、この最高保持温度で４時間保持した。最高温度で保持後は２００℃／ｈで１２００℃まで冷却し、その後は炉冷した。なおＡｒガスの導入後は炉内圧力が１．５気圧となるように制御した。

【００２９】

（実施例１～１４）

実施例１では、上述した製造方法において、原料粉末Ａ（平均粒径：２μｍ、主な不純物としてＣ：０．０２質量％、Ｏ：１．０６質量％、Ｆｅ：０．０３質量％、それ以外の金属不純物は検出限界以下の０．０１質量％以下）を用い、最高保持温度を１７２５℃として焼結体を作製した。実施例２では、最高保持温度を１７００℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例３では、最高保持温度を１８５０℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例４では、最高保持温度を１９００℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例５では、原料粉末Ｂ（平均粒径：３μｍ、主な不純物としてＣ：０．１２ｗｔ％、Ｏ：０．９０ｗｔ％、Ｆｅ：０．０４ｗｔ％、それ以外の金属不純物は検出限界以下の０．０１ｗｔ％以下）とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例６では、最高保持温度を１８００℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例７では、最高保持温度を１７５０℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例８では、最高保持温度を１６７５℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例９では、原料粉末Ｂとし、最高保持温度を１９００℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１０焼結体は、原料粉末Ｂとし、最高保持温度を１８００℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１１では、坩堝内に更にＳｉＣ焼結体を配置した以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１２では、形状を直径２０ｍｍ、厚さ３ｍｍのペレット状としたのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理した以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１３では、最高保持温度を１８００℃、形状を直径１０ｍｍ、厚さ５ｍｍのペレット状としたのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理した以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１４では、最高保持温度を１９００℃、形状を直径１０ｍｍ、厚さ５ｍｍのペレット状としたのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理した以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。

【００３０】

（実施例１５～１７）

実施例１５では、焼成容器をＢＮとし、原料粉末ＡにＳｉＣ粉末（平均粒径：４．２μｍ、純度９８％以上）をＳｉ換算で１．０質量％添加して混合し、形状を直径１０ｍｍ、厚さ５ｍｍのペレット状に成形したのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理し、最高保持温度を１６５０℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１６では、焼成容器をＢＮとし、原料粉末ＡにＳｉＣ粉末（平均粒径：４．２μｍ、純度９８％以上）をＳｉ換算で１．５質量％添加して混合し、形状を直径１０ｍｍ、厚さ５ｍｍのペレット状に成形したのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理し、最高保持温度を１６７５℃とした以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。実施例１７では、焼成容器をＢＮとし、原料粉末ＡにＳｉＣ粉末（平均粒径：４．２μｍ、純度９８％以上）をＳｉ換算で１．０質量％添加して混合し、形状を直径１０ｍｍ、厚さ５ｍｍのペレット状に成形したのち、３ｔｏｎでＣＩＰ処理した以外は実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。

【００３１】

（比較例１～７）

比較例１では、最高保持温度を１６５０℃とした以外は、実施例１と同様の条件で焼結体を作製した。比較例２では、金型を用いて１軸プレス成形により直径１０ｍｍで厚さ５ｍｍ程度の成形体を作製し、焼成容器を炭素（Ｃ）とし、最高保持温度を１９００℃とした以外は比較例１と同様の条件で焼結体を作製した。比較例３では、焼成容器をB_4Cと

した以外は比較例２と同様の条件で焼結体を作製した。比較例４では、焼成容器をＢＮとした以外は比較例２と同様の条件で焼結体を作製した。比較例５では、最高保持温度を１８００℃とした以外は比較例４と同様の条件で焼結体を作製した。比較例６では、原料粉末Ｂを用いた以外は比較例５と同様の条件で焼結体を作製した。比較例７では、原料粉末Ｃ（平均粒径：７μｍ、主な不純物としてＣ：０．０６質量％、Ｏ：１．２８質量％、Ｆｅ：０．０４質量％、それ以外の金属不純物は検出限界以下の０．０１質量％以下）とした以外は比較例５と同様の条件で焼結体を作製した。

【００３２】

（比較例８～９）

比較例８では、焼成方法をホットプレス（ＨＰ）とし、炭素（Ｃ）製の焼成容器内に、直径３５ｍｍ、厚さ５ｍｍの成形体を収納し、最高保持温度を１９００℃とした以外は比較例２と同様の条件を用いてホットプレスにより焼結体を作製した。なお、ホットプレスの加圧条件は面圧２００ｋｇ／ｃｍ^{2}とした。比較例９では、最高保持温度を２０００℃とした以外は比較例８と同様の条件で焼結体を作製した。

【００３３】

（比較例１０）

比較例１０では、原料粉末Ａに対して先行技術文献４を参考に金属Ｓｉ粉末（平均粒径：２．５μｍ、純度９９％以上）を１．０質量％添加した成形体を作製し、最高保持温度を１８００℃とした以外は比較例４と同様の条件で焼結体を作製した。なお、成形体の作製方法は比較例２と同様である。

【００３４】

［相対密度測定］

上記作製したホウ化ランタン焼結体の相対密度は、イオン交換水を媒体としたアルキメデス法により測定した。なお、LaB_6の真密度を４．７２ｇ／ｃｍ^{3}として相対密度を算出した。

【００３５】

［結晶相同定］

Ｘ線回折装置により結晶相を同定した。測定条件はＣｕＫα，４０ｋＶ，４０ｍＡ，２θ＝５°～７０°の範囲で、測定のステップ幅は０．０２°とし、封入管式Ｘ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス製　Ｄ８　ＡＤＶＡＮＣＥ）を使用した。

【００３６】

［微構造観察および元素分析］

電子顕微鏡（ＳＥＭ；ＰＨＩＬＩＰＳ社製ＸＬ－３０）を用い、微構造の観察を行った。このとき、ＳＥＭ－ＥＤＳを用いて、異相の確認および元素分析を行った。

【００３７】

[Ｓｉ含有量の分析]

アルカリ融解後に酸溶解したものをＩＣＰ－ＡＥＳ装置（日本ジャーレルアッシュ社製　ＩＣＡＰ－５５）を用いて、ＩＣＰ発光分光分析法にて定量した。

【００３８】

[Ｏ、Ｃ含有量の分析]

Ｏは酸素分析装置（堀場製作所製　ＥＭＧＡ－６５０）を用いて、不活性ガス融解－赤外線吸収法にて定量した。Ｃは炭素分析装置（ＬＥＣＯ社製　ＣＳ－４４４）を用いて、燃焼－赤外線吸収法にて定量した。

【００３９】

（測定結果）

測定結果をまとめて表１に示す。実施例１に示すように、ＳｉＣの焼成容器を用いて１７２５℃（最高保持温度）、プレスフリーで焼成した場合、焼結助剤を添加することなく相対密度が９５．３％の高密度な焼結体を得た。図２は実施例１焼結体のＸ線回折測定結果である。図２に示すように、主相であるLaB_6以外にピークが認められ、このピークはＪＣＰＤＳカードＮｏ．０２０－０５５３の$LaSi_{2-x}$と一致した。図４は実施例１

焼結体のＳＥＭ観察写真（反射電子像）およびＥＤＳによる元素分析結果である。図４に示すように、ホウ化ランタン粒子と共に、ホウ化ランタンの粒界を濡らすような形態でコントラストの異なる第二相が存在することが分かった。この第二相はＥＤＳによる元素分析から、主成分がＬａとＳｉであった。すなわち、図２のＸＲＤの結果と併せることで第二相は$LaSi_{2-x}$と同定された。また、焼結体中のＳｉ含有量は０．５８質量％であり、原料粉末が検出下限（０．０１質量％）以下であったのに対し、増量していることが確認された。

【００４０】

実施例２～１７では、相対密度が９２％以上の高密度な焼結体を得た。Ｘ線回折測定及びＳＥＭ観察／ＥＤＳ分析から、いずれも実施例１と同様に、LaB_6の粒界部に$LaSi_x$相（$0<x\leqq 2$）が確認された。各材料のＳｉ含有量は表中に示したが、いずれも０．０３質量％以上であることが分かった。また、実施例１５～１７の結果により、共存させる代わりにホウ化ランタン成形体に珪素含有材料を含有させることによっても焼結が促進されることがわかった。この場合は、焼成中の反応によって形成されたＳｉ成分が一部は揮発するものの残った部分が液相化し、ホウ化ランタンの焼結性を促進すると考えられた。また、ＳｉＣを共存させる場合に比して、焼成温度を１６５０℃など、より低くすることができることがわかった。一方、比較例１に示すように、プレスフリーの焼成でＳｉＣの焼成容器を用いた場合でも、焼成温度が１６５０℃では相対密度が８２．２％であり、緻密化が十分進まなかった。この材料のＸＲＤ及びＥＤＳ分析（図３及び図５参照）から、実施例１で認められたような$LaSi_{2-x}$は検出されなかったことが緻密化が進まなかった原因と考えられた。

【００４１】

比較例２および３に示すように、焼成容器にＣおよびB_4Cを用いた場合、相対密度は７６．６％および８１．２％で緻密化は不十分であった。Ｘ線回折測定から$LaSi_x$相は検出されず、更にこれとは別にランタンの炭化物に相当するピークが認められた。$LaSi_x$相がないこと、炭化物を生成することが相対密度が低い原因と推察された。

【００４２】

比較例４～７に示すように、焼成容器にＢＮを用いた場合、相対密度は６０．１～６９．４％と非常に低く、緻密化しなかった。いずれもＸ線回折測定およびＳＥＭ／ＥＤＳから$LaSi_x$相は検出されなかった。

【００４３】

比較例８、９に示すように、ＨＰ焼成の場合においても相対密度が８４．５％および８８．２％で緻密化が十分に進まなかった。またＸ線回折測定から、$LaSi_x$相は検出されず、ランタンの炭化物に相当するピークが認められた。ＨＰを用いても$LaSi_x$相が存在しない為、十分に緻密化しなかった。

【００４４】

また、先行技術文献４を参考に、原料のLaB_6の粉末中に金属Ｓｉを１．０質量％添加して作製した比較例１０では、相対密度が９０．０％となり先行技術の記載に近い値が得られたが、本発明例に比べると低いことが分かった。先行技術材料のＸ線回折測定及びＳＥＭ観察／ＥＤＳ分析を行ったが、ともに$LaSi_x$相が検出されず、実施例とは異なった。すなわち、金属Ｓｉ粉末を添加する方法では緻密化を促進する$LaSi_x$相を生成することができず、相対密度を９２％以上に緻密にすることは難しいことが分かった。

【００４５】

なお、実施例１の材料に対して、４端子法を用いて測定された導電率は、6×10^6[１／Ω・ｍ]となり、LaB_6材料として公知になっているものと同等の高い導電率が確認され、高導電性の電極材料等に用いることができる。

【００４６】

【表１】

試料[1)]	焼成温度 (℃)	焼成方法	原料LaB6粉末種	サヤ材	焼結体中のSi量 (質量%)	LaSixの有無	相対密度 (%)	焼結体中のO量[2)] (質量%)	焼結体中のC量[2)] (質量%)
実施例1	1725	プレスフリー	A	SiC	0.58	有	95.3	0.11	0.05
実施例2	1700	プレスフリー	A	SiC	0.57	有	95.0	0.11	0.04
実施例3	1850	プレスフリー	A	SiC	0.27	有	94.4	0.16	0.12
実施例4	1900	プレスフリー	A	SiC	0.05	有	94.3		
実施例5	1725	プレスフリー	B	SiC	0.46	有	94.2	0.10	0.04
実施例6	1800	プレスフリー	A	SiC	0.30	有	94.5		
実施例7	1750	プレスフリー	A	SiC	0.51	有	94.7	0.11	0.07
実施例8	1675	プレスフリー	A	SiC	0.48	有	94.6		
実施例9	1900	プレスフリー	B	SiC	0.03	有	93.0		
実施例10	1800	プレスフリー	B	SiC	0.28	有	93.5		
実施例11	1725	プレスフリー	A	SiC	0.55	有	98.3		
実施例12	1725	プレスフリー	A	SiC	0.40	有	95.0		
実施例13	1800	プレスフリー	A	SiC	0.18	有	94.0		
実施例14	1900	プレスフリー	A	SiC	0.04	有	93.8		
実施例15	1650	プレスフリー	A	BN	0.24	有	95.1	0.18	0.03
実施例16	1675	プレスフリー	A	BN	0.66	有	96.0	0.14	0.19
実施例17	1725	プレスフリー	A	BN	0.23	有	97.1	0.27	0.07
比較例1	1650	プレスフリー	A	SiC	0.15	無	82.8	0.44	0.07
比較例2	1900	プレスフリー	A	C	-	無	76.6		
比較例3	1900	プレスフリー	A	B_4C	-	無	81.2		
比較例4	1900	プレスフリー	A	BN	-	無	69.4		
比較例5	1800	プレスフリー	A	BN	-	無	60.1		
比較例6	1800	プレスフリー	B	BN	-	無	61.1		
比較例7	1800	プレスフリー	C	BN	-	無	66.1		
比較例8	1900	HP	A	C	-	無	84.5		
比較例9	2000	HP	A	C	-	無	88.2		
比較例10	1800	プレスフリー	A	BN	-	無	90.0		

1) 実施例15は、SiC粉体をSi換算で1.0質量%混合して焼成した。
実施例16は、SiC粉体をSi換算で1.5質量%混合して焼成した。
実施例17は、SiC粉体をSi換算で1.0質量%混合して焼成した。
比較例10は、Si金属粉体を1.0質量%混合して焼成した。
2) 空欄のサンプルは未測定である。

【産業上の利用可能性】

【００４７】

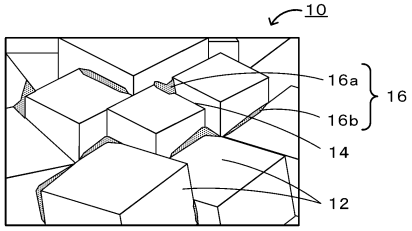
本発明は、セラミックスの製造に関する技術分野に利用可能である。

【符号の説明】

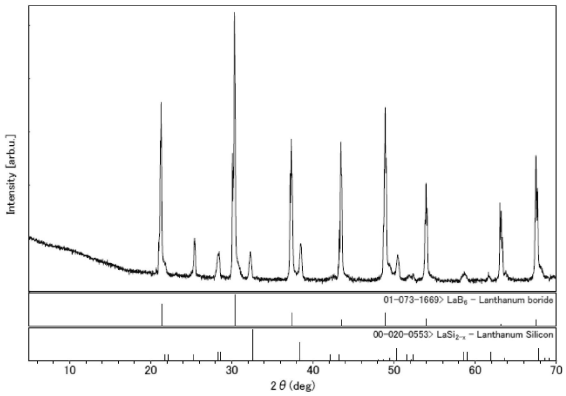
【００４８】

１０　ホウ化ランタン焼結体、１２　結晶粒子、１４　粒界部、１６，１６ａ，１６ｂ　含有相

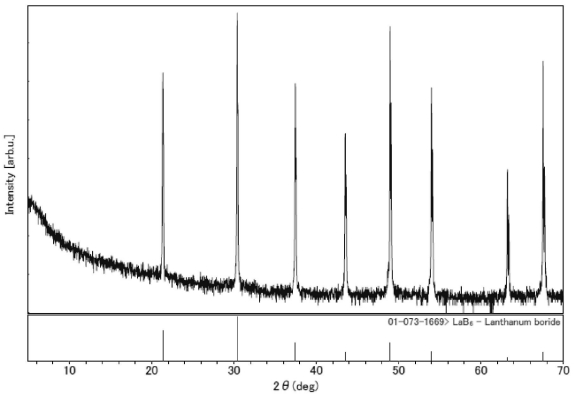
【図１】



【図２】

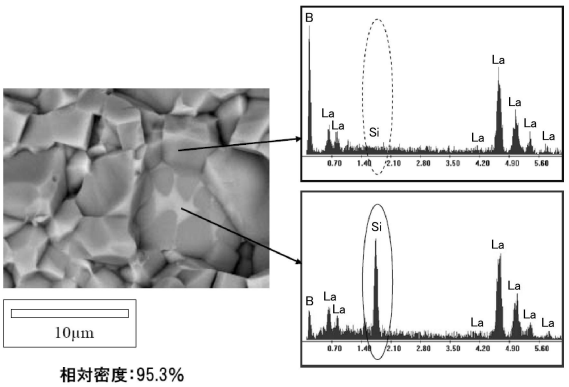


【図３】



LaSixのピークなし

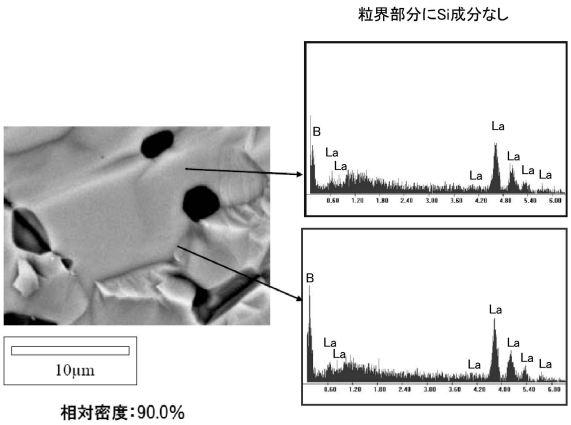
【図４】



相対密度：95.3%

【図５】

粒界部分にSi成分なし



相対密度：90.0%

フロントページの続き

合議体
審判長　新居田　知生
審判官　大橋　賢一
審判官　山本　雄一

(56)参考文献　特公平６－１０２５７８（ＪＰ，Ｂ２）
特公平６－２７０２８（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B 35/58