

(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
2016年10月13日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/163263 A1

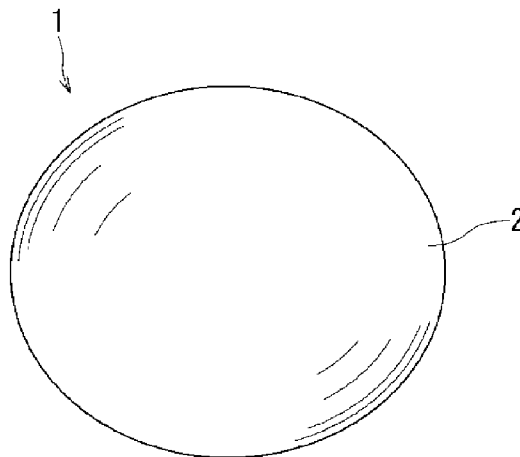
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/584 (2006.01) F16C 33/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059948
- (22) 国際出願日: 2016年3月28日(28.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-078571 2015年4月7日(07.04.2015) JP
特願 2015-124901 2015年6月22日(22.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2358522 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 池田 功(IKEDA, Isao). 船木 開(FUNAKI, Kai). 阿部 豊(ABE, Yutaka).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所(TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SINTERED SILICON NITRIDE OBJECT AND HIGH-TEMPERATURE-DURABLE MEMBER COMPRISING SAME

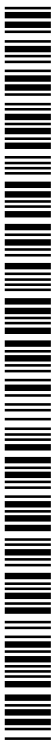
(54) 発明の名称: 窒化珪素焼結体およびそれを用いた高温耐久性部材



(57) Abstract: A sintered silicon nitride object which comprises crystal grains of silicon nitride and a grain boundary phase, characterized in that the crystal grains of silicon nitride each are covered with the grain boundary phase and the grain boundary phase has a width of 0.2 nm or greater. Preferably, the width of the grain boundary phase is 0.2-5 nm. The content of the grain boundary phase is preferably 15 mass% or less. Due to the constitution, it is possible to provide a sintered silicon nitride object in which the grain boundary phase can be inhibited from deteriorating in high-temperature environments and which has high durability at high temperatures. This sintered silicon nitride object is suitable for use as a material constituting high-temperature-durable members to be used at a surrounding temperature of 300°C or higher.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/163263 A1



窒化珪素結晶粒子と粒界相とを有する窒化珪素焼結体において、上記窒化珪素結晶粒子は粒界相で覆われており、上記粒界相の幅が0.2 nm以上であることを特徴とする窒化珪素焼結体である。また、粒界相の幅が0.2 nm以上5 nm以下であることが好ましい。また、粒界相は1.5質量%以下であることが好ましい。上記構成により、高温環境下での粒界相の劣化を抑制でき、高温での耐久性が高い窒化珪素焼結体を提供できる。この窒化珪素焼結体は、使用環境が300 °C以上である高温耐久性部材の構成材として好適である。

明 細 書

発明の名称：窒化珪素焼結体およびそれを用いた高温耐久性部材

技術分野

[0001] 後述する実施形態は、窒化珪素焼結体およびそれを用いた高温耐久性部材に関する。

背景技術

[0002] 窒化珪素焼結体は、ベアリングボール、圧延ロール、摩擦攪拌接合用ツール、熱間工具、ヒータ用基板、半導体用基板、切削工具など様々な用途に用いられている。

特許第5268750号公報（特許文献1）では、単位面積 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ あたりの長径 $3\mu\text{m}$ 以上の窒化珪素結晶粒子の個数を制御した窒化珪素焼結体を開示している。特許文献1では、このような制御を実施することにより、ビッカース硬度や耐磨耗性を向上させている。

また、特開2010-194591号公報（特許文献2）では、摩擦攪拌接合用ツールを構成する窒化珪素焼結体が開示されている。この特許文献2では、接合用ツールの耐久性を向上させるためにツール表面に被覆層を設けている。摩擦攪拌接合は接合ツール（接合工具）を高速回転させながら被接合部材に押し付け、摩擦熱を利用して被接合部材同士を接合する方法である。摩擦熱を利用するため、接合ツールは 300°C 以上の高温度になる。特許文献2では高温度下での耐久性を付与するために被覆層を設けている。

窒化珪素焼結体は前述のように様々な用途に用いられている。例えば、ベアリングボールは回転速度の高速化に伴い摺動面が高温となる。同様に摩擦攪拌接合用ツールに関しても、摩擦熱で摺動面が高温となる。また、圧延ロール、熱間工具や切削工具は、その使用環境が高温下になる場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5268750号公報

特許文献2：特開2010-194591号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 従来の窒化珪素焼結体は、常温下での耐磨耗性は優れているものの、高温環境下での耐久性は必ずしも満足するものではなかった。本発明は、このような課題に対応するために成されたものであり、高温環境下であっても優れた耐久性を示す窒化珪素焼結体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

- [0005] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子と粒界相とを有する窒化珪素焼結体において、窒化珪素結晶粒子は粒界相で覆われており、粒界相の幅が0.2nm以上であることを特徴とするものである。粒界相の幅を制御することにより、高温環境下での耐久性を向上させることができる。

そのため、実施形態に係る窒化珪素焼結体を使用して構成された高温耐久性部材は、高温環境下での耐久性を大幅に向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0006] [図1]実施形態に係る窒化珪素焼結体を使用して構成されたベアリングボールの一例を示す斜視図である。
- [図2]実施形態に係る窒化珪素焼結体を使用して構成された圧延ロールの一例を示す斜視図である。
- [図3]実施形態に係る窒化珪素焼結体を使用して構成された摩擦攪拌接合用ツールの一例を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0007] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子と粒界相とを有する窒化珪素焼結体において、窒化珪素結晶粒子は粒界相で覆われており、粒界相の幅が0.2nm以上であることを特徴とするものである。また、粒界相の幅が0.2nm以上5nm以下であることが好ましい。

窒化珪素焼結体は、窒化珪素粉と焼結助剤粉とを混合して成形後、焼結し

て製造される。焼結工程を実施することにより、焼結助剤粉は粒界相となる。実施形態に係る窒化珪素焼結体は、粒界相の幅が0.2 nm以上となっていることを特徴とする。粒界相の幅とは窒化珪素結晶粒子の2粒子界面に形成される粒界相の厚さのことである。窒化珪素結晶粒子の2粒子界面に所定厚さの粒界相が存在するという事は、個々の窒化珪素結晶粒子の表面が粒界相で覆われた状態となっていることを示す。また、隣り合う窒化珪素結晶粒子の中で最も近い距離が0.2 nm以上、さらには0.2~5 nmの範囲であることが好ましい。

なお、例えば研磨後の焼結体表面のように、窒化珪素焼結体の表面に存在する窒化珪素結晶粒子においては、粒界相で覆われていなくてもよい。言い換えれば、窒化珪素焼結体の任意の断面においては、全ての窒化珪素結晶粒子は粒界相で覆われていることを特徴とするものである。

[0008] 窒化珪素結晶粒子を粒界相で覆うことにより、窒化珪素焼結体の高温環境下での耐久性が向上する。窒化珪素結晶粒子が粒界相で覆われていないということは、窒化珪素結晶粒子同士が直接接している状態、粒界相が欠落してポアとなっている状態を示す。実施形態のように、粒界相の幅を0.2 nm以上とすることにより、粒界相を介して窒化珪素結晶粒子を強固に接合できる。粒界相の幅が0.2 nm未満では強固な接合構造が得られない。

一方、あまり粒界相の幅が厚いと、厚い粒界相が破壊起点となり、窒化珪素焼結体の強度が低下するおそれがある。そのため、粒界相の幅は0.2~5 nm、さらには0.5~2 nmの範囲であることが好ましい。窒化珪素結晶粒子の2粒子間を0.2~5 nmと薄い粒界相で結合することにより、粒界相が破壊起点とならずに強度を向上させることができる。特に、高温でのビッカース硬度を高くすることができる。

[0009] なお、粒界相の幅の測定は、走査透過型電子顕微鏡（STEM）を使用した方法により行うものとする。具体的には、窒化珪素焼結体の任意の断面をSTEM観察（拡大写真を撮影）する。次に拡大写真にて窒化珪素結晶粒子の2粒子間で最も接近している箇所の粒界部分のインテンシティプロファイ

ルを求める。これにより粒界相の幅を測定することができる。

[0010] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、窒化珪素結晶粒子の2粒子間の粒界相の幅が0.2 nm以上となっている。言い換えると、窒化珪素結晶粒子の2粒子間の最短距離が0.2 nm以上になっていることを示している。また、粒界相の幅が0.2~5 nmとなっているということは、窒化珪素結晶粒子の2粒子間の最短距離が0.2~5 nmの範囲になっていることを示す。

[0011] 実施形態に係る窒化珪素焼結体は、室温(25℃)でのビッカース硬度Hvが1450以上であることが好ましい。また、300℃でのビッカース硬度Hvが1350以上であることが好ましい。また、1000℃でのビッカース硬度Hvが850以上であることが好ましい。実施形態に係る窒化珪素焼結体は、粒界相の幅を制御しているので使用環境が300℃以上の高温条件下になったとしても高い硬度を維持することができる。

また、ビッカース硬度の測定はJIS-R-1610に基づいて行うものとする。また、試験力は9.807Nで行うものとする。

[0012] また、窒化珪素焼結体は添加成分としての粒界相を15質量%以下含有することが好ましい。添加成分とは、窒化珪素以外の成分を示す。窒化珪素焼結体では、窒化珪素以外の添加成分とは焼結助剤成分を示す。焼結助剤成分は粒界相を構成するものである。添加成分が15質量%を超えて多いと粒界相が多くなり過ぎる。粒界相が過多になると粒界相の幅を0.2~5 nmの範囲に制御し難くなる。

また、本実施形態の窒化珪素焼結体は、細長いβ-窒化珪素結晶粒子が複雑にからみあった構造をとっている。焼結助剤成分が科料になると窒化珪素結晶粒子が複雑にからみあった構造をとれない部分ができるため望ましくない。

また、添加成分は3質量%以上12.5質量%以下が好ましい。さらに添加成分は5質量%以上12.5質量%以下が好ましい。添加成分が3質量%未満では、粒界相が過少となり窒化珪素焼結体の密度が低下するおそれがある。添加成分量を3質量%以上に調整していれば、相対密度を95%以上に

調整し易くなる。また、添加成分を5質量%以上にすることにより、相対密度を98%以上に制御し易くなる。

また、添加成分としてはY、Al、Mg、Si、Ti、Hf、Mo、Cから選ばれる元素を3種以上具備することが好ましい。添加成分は、Y（イットリウム）、Al（アルミニウム）、Mg（マグネシウム）、Si（けい素）、Ti（チタン）、Hf（ハフニウム）、Mo（モリブデン）、C（炭素）を構成元素として含んでいれば、その化合物形態は限定されるものではない。例えば、酸化物（複合酸化物含む）、窒化物（複合窒化物含む）、酸窒化物（複合酸窒化物含む）、炭化物（複合炭化物含む）などが挙げられる。

[0013] また、後述するように、焼結体の製造工程において焼結助剤として添加する場合は、酸化物（複合酸化物を含む）、窒化物（複合窒化物を含む）、炭化物（複合炭化物を含む）が好ましい。Y元素の場合、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）が好ましい。Al元素の場合、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、窒化アルミニウム（AlN）、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルが好ましい。Mg元素の場合、酸化マグネシウム（ MgO ）、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルが好ましい。Si元素の場合、酸化けい素（ SiO_2 ）、炭化けい素（SiC）が好ましい。Ti元素の場合、酸化チタン（ TiO_2 ）、窒化チタン（TiN）が好ましい。また、Hf元素の場合、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）が好ましい。Mo元素の場合、酸化モリブデン（ MoO_2 ）炭化モリブデン（ Mo_2C ）が好ましい。C元素に関しては、炭化けい素（SiC）、炭化チタン（TiC）、炭窒化チタン（TiCN）として添加することが好ましい。これら添加成分を、2種以上を組合せて添加することにより、Y、Al、Mg、Si、Ti、Hf、Mo、Cから選ばれる元素を3種以上具備した粒界相を構成することができる。また、添加成分はY、Al、Mg、Si、Ti、Hf、Mo、Cから選ばれる元素を4種以上具備することが好ましい。

[0014] 焼結助剤成分として、Y、Al、Mg、Si、Ti、Hf、Mo、Cから選ばれる元素を3種以上、さらには4種以上含有することにより、焼結性が向上し、窒化珪素結晶粒子の粗大化を防止し、 β -窒化珪素結晶粒子が複雑

にからみあった結晶組織を形成することができる。

また、これら焼結助剤の組合せによれば、粒界相に固溶体や結晶化合物を形成することができる。固溶体や結晶化合物を形成させることにより、高温での焼結体の耐久性が向上する。また、結晶化合物の有無はXRD（X線回折法）にて分析できる。XRD分析したとき、窒化珪素に基づくピーク以外のピークが観察されれば結晶化合物が存在することを示す。なお、XRDの分析条件は、Cuターゲット（CuK α ）を使用し、管電圧を40kV、管電流を40mA、スリット径を0.2mmとする。走査範囲（2 θ ）は20～60°にて実施する。この範囲で窒化珪素に基づくピーク以外のピークが出現すれば、粒界相に結晶化合物が存在することが確認できる。

また、前述のように、2粒子間の粒界相の幅を0.2nm以上、さらには0.2～5nmと規定することにより、2粒子界面に微小な結晶化合物を介在させることができる。これにより、焼結体の高温での耐久性をさらに向上させることができる。

また、製造工程において添加する焼結助剤の組合せとしては、次に示す組合せが好ましい。

[0015] まず、第一の組合せとしては、MgOを0.1～1.7質量%、Al₂O₃を0.1～4.3質量%、SiCを0.1～10質量%、SiO₂を0.1～2質量%、添加するものである。これにより、Mg、Al、Si、Cの4種の元素を添加剤分として含有することになる。なお、MgOとAl₂O₃を添加する場合、MgO・Al₂O₃スピネルとして0.2～6質量%添加しても良い。

また、第一の組合せに、TiO₂を0.1～2質量%追加してもよい。第一の組合せにTiO₂を添加することにより、Mg、Al、Si、C、Tiの5種の元素を添加剤分として含有することになる。

[0016] また、第二の組合せとしては、Y₂O₃を0.2～3質量%と、MgO・Al₂O₃スピネルを0.5～5質量%と、AlNを2～6質量%と、HfO₂を0.5～3質量%と、Mo₂Cを0.1～3質量%とを添加するものである。

第二の組合せは、添加成分として、Y、Mg、Al、Hf、Mo、Cの6種類の元素を添加するものである。

[0017] また、第三の組合せとしては、 Y_2O_3 を2～7質量%と、AlNを3～7質量%と、 HfO_2 を0.5～4質量%とを添加するものである。これにより、添加成分元素をY、Al、Hfの3種とするものである。

[0018] また、上記第一ないし第三の組合せにおいて、焼結助剤成分の含有量の上限は合計で15質量%以下とする。

上記第一ないし第三の組合せは、いずれも Y_2O_3 と Al_2O_3 とを添加する組合せを使用していないことである。第一の組合せは Y_2O_3 を使用していない。また、第二の組合せは、 $MgO \cdot Al_2O_3$ スピネルとして添加している。また、第三の組合せは Al_2O_3 を使用していない。 Y_2O_3 と Al_2O_3 との組合せは焼結すると、YAG ($Al_5Y_3O_{12}$)、YAM ($Al_2Y_4O_9$)、YAL ($AlYO_3$)などのイットリウムアルミニウム酸化物が形成され易い。

また、上記第一ないし第三の組合せは、結晶化合物を形成し易い。また、YAG、YAM、YAL以外の結晶化合物を形成することができる。言い換えると、YAG、YAM、YAL以外の結晶化合物を含有すると、高温での耐久性を向上させることができる。

[0019] また、上記添加成分は焼結助剤としての役目も優れている。そのため、 β 型窒化珪素結晶粒子の、アスペクト比2以上の割合を60%以上と高くすることができる。なお、アスペクト比が2以上の割合は、窒化珪素焼結体の任意の断面をSEM観察して拡大写真(3000倍以上)を撮影し、拡大写真に写る窒化珪素結晶粒子の長径と短径を測定し、アスペクト比を求める。単位面積 $50\mu m \times 50\mu m$ 当たりのアスペクト比2以上の窒化珪素結晶粒子の面積比(%)を求めるものとする。

また、同様の断面において、長径と短径との平均を粒径と定義したとき、粒径が $2\mu m$ 以上の窒化珪素粒子が窒化珪素粒子全体に占める個数割合が35%以上と高い値にすることが出来る。なお、個数割合の上限は55%以下

が好ましい。過度に大きな粒子ばかりであると粒界相の幅の制御が困難になる。

以上のような窒化珪素焼結体では、前述のビッカース硬度のみならず、破壊靱性値および3点曲げ強度も向上させることができる。破壊靱性値は6.0 MPa・m^{1/2}以上であり、3点曲げ強度は900 MPa以上とすることができる。なお、破壊靱性値はJIS-R-1607のIF法に基づき、新原の式により求めた値である。また、3点曲げ強度はJIS-R-1601に基づいた値である。

[0020] 以上のような窒化珪素焼結体は、高温耐久性部材の構成材として好適である。実施形態に係る窒化珪素焼結体は高温環境下でのビッカース硬度が高いため、使用環境が300℃以上になる高温耐久性部材の構成材として好適である。このような利用分野として、ベアリングボール、圧延ロール、摩擦攪拌接合用ツール、熱間工具、ヒータのいずれか1種が挙げられる。

[0021] 図1にベアリングボールの一例を示した。図1中、符号1はベアリングボールであり、2は摩擦面である。ベアリングボール1は球体であるため、球体表面全体が摩擦面2として機能する。ベアリングボール1の構成材が窒化珪素焼結体となる。高温での耐久性を向上させているので、高温環境下で使用される軸受に適用できる。また、高速回転に伴い摩擦熱が高温になったとしても、優れた耐久性を得ることができる。

[0022] また、図2は本実施形態の窒化珪素焼結体で構成した圧延ロールの一例を示す。図中、符号3は圧延ロールであり、2は摩擦面（転動面）である。圧延ロールは円柱形状である。円柱形状のロール表面が摩擦面2となる。圧延ロールは常温加工や熱間加工など様々な使用環境に適用される。実施形態に係る圧延ロール3は摩擦面2が窒化珪素焼結体から構成されるものである。窒化珪素焼結体の高温での耐久性を向上させているので、300℃以上の熱間加工用圧延ロールに適用することができる。

[0023] また、図3は、本実施形態の窒化珪素焼結体で構成した摩擦攪拌接合用ツールの一例を示す。図中、符号4は摩擦攪拌接合用ツールであり、2は摩擦

面である。摩擦攪拌接合用ツール4の摩擦面2は窒化珪素焼結体から構成される。図3では円柱形状の接合ツールを例示しているが、球体、凸形状などの接合ツールにも適用できる。

また、摩擦攪拌接合装置は、被接合材の接合時間を短縮し、かつ生産効率を上げるために接合ツール部材の回転速度を500rpm以上とし、押込荷重を5kN以上に設定して使用することが望まれる。また、摩擦熱により摩擦面の温度が800℃以上の高温環境になる場合がある。その場合でも、窒化珪素焼結体の高温での耐久性を向上させているので、接合ツールとしての耐久性が向上する。

上記利用分野以外にも、熱間工具、ヒータ用基板など、使用環境が300℃以上の高温耐久性部材の構成材としても好適である。

[0024] また、上記摩擦面2の表面粗さRaは5μm以下であることが好ましい。摩擦面の表面粗さRaを小さくすることにより、ベアリングボールや摩擦攪拌接合用ツールのように摺動させる部材の耐摩耗特性および摺動特性を向上させることができる。

[0025] 次に、上記窒化珪素焼結体の製造方法について説明する。実施形態に係る窒化珪素焼結体は上記構成を有する限り、その製造方法は特に限定されるものではないが、効率的に得るための方法として次の方法が挙げられる。

窒化珪素焼結体の粒界相の幅を0.2nm以上、さらには0.2~5nmに制御するためには原料粉末の調製が重要である。

まず、窒化珪素粉末としては、平均粒径が2μm以下であり、α化率が90%以上であり、不純物酸素含有量が2wt%以下のものを用意する。

[0026] 第一の方法としては、添加する焼結助剤粉末を、平均粒径が1μm以下、さらには0.5μm以下と微細にすることが好ましい。また、焼結助剤粉末の平均粒径の標準偏差を0.2μm以下とすることが好ましい。平均粒径や標準偏差の制御は、ボールミルやジェットミルによる微細化やふるい分けなどの方法を用いることが好ましい。このような焼結助剤粉末と窒化珪素粉末とを混合して原料粉末を調製する。焼結助剤は焼結工程にて粒界相になる。

焼結助剤粉末が小さく、均一な粒径にしたものを使用することにより、薄い粒界相を形成することができる。

また、窒化珪素粉末の平均粒径を $A \mu\text{m}$ とし、焼結助剤粉末の平均粒径を $B \mu\text{m}$ としたとき、 $0.8A \geq B$ の関係を満たすことが好ましい。粒径が窒化珪素粉末よりも小さな焼結助剤粉末を混合することにより、薄い粒界相を形成し易くなる。そのため、 $0.7A \geq B$ であることがさらに好ましい。また、平均粒径の比の下限は特に限定されるものではないが、 $0.8A \geq B \geq 0.2A$ の範囲であることが好ましい。焼結助剤粉末の平均粒径 $B \mu\text{m}$ が、窒化珪素粉末の平均粒径 $A \mu\text{m}$ より小さすぎると、その調整が難しくなる。

[0027] 第二の方法としては、第一の方法で調製した原料粉末（窒化珪素粉末と焼結助剤粉末とを混合したもの）に有機バインダを添加した混合粉体を造粒して造粒粉を作製する工程を実施することである。予め造粒粉を形成することにより、窒化珪素粉末の周囲に焼結助剤粉末が均一に存在している状態を実現することができる。これにより、所定の薄い粒界相を形成することができる。

[0028] 次に、金型に造粒粉を充填し成型する工程を実施する。成型工程は、目的とするプローブ形状を有する金型を用いることが好ましい。また、成型工程に関しては、金型成型、CIP（冷間等方圧加圧法）などを用いても良い。

次に、成型工程で得られた成形体を脱脂する。脱脂工程は、窒素中で温度 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で実施することが好ましい。

[0029] 第三の方法としては、第二の方法で作製した脱脂体に熱処理を行う方法である。脱脂体に熱処理を加えることにより、粒子表面を活性化させることができる。この活性化効果により、焼結時に薄い粒界相を形成した上で、粒界相に固溶体や結晶化合物を形成することができる。熱処理温度は $300 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。また、熱処理は、真空中、不活性雰囲気中、大気中で実施することが好ましい。また、熱処理温度が 900°C を超えると、焼結工程で緻密な焼結体を得難くなる。また、熱処理時間は、 $2 \sim 10$ 時間の範囲であることが好ましい。熱処理時間が2時間未満では熱処理

を行う効果が不十分である。また、10時間を越えて長いと窒化珪素結晶粒子が酸化されてしまい薄い粒界相が形成され難くなるおそれがある。

次に、第三の方法で得られた熱処理体を焼結する。焼結工程は、温度1600℃以上で実施する。焼結工程は、不活性雰囲気中または真空中で実施することが好ましい。不活性雰囲気としては、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気が挙げられる。また、焼結工程は、常圧焼結、加圧焼結、熱間等方圧加圧法（HIP）、放電プラズマ焼結（SPS）が挙げられる。また、複数種類の焼結方法を組合せてもよい。

得られた焼結体に対し、摩擦面に該当する箇所を研磨加工するものとする。研磨加工により、摩擦面の表面粗さRaを5μm以下、さらには1μm以下に調整する。研磨加工はダイヤモンド砥石を用いた研磨加工であることが好ましい。

[0030]（実施例）

（実施例1～6および比較例1～2）

窒化珪素粉末として平均粒径が1μmであるα型窒化珪素粉末（α化率98%）を用意した。次に、焼結助剤粉末として表1に示す試料1～6を用意した。焼結助剤粉末はボールミルにより粉砕する一方、その平均粒径および標準偏差は湿式粒度分布測定機を用いて測定した。

[0031]

[表1]

	焼結助剤成分			
	添加した焼結助剤粉末 (質量%)	焼結助剤粉末の合計量 (質量%)	平均粒径 (μm)	標準偏差 (μm)
試料1	MgO \cdot Al ₂ O ₃ スピネル(3.5) SiO ₂ (0.5)、SiC(5)、TiO ₂ (0.5)	9.5	0.8	0.2
試料2	MgO \cdot Al ₂ O ₃ スピネル(3) SiO ₂ (1)、SiC(4)	8	0.5	0.1
試料3	MgO \cdot Al ₂ O ₃ スピネル(4.5) SiO ₂ (0.5)、SiC(4)、TiO ₂ (0.8)	9.9	1	0.2
試料4	Y ₂ O ₃ (1) MgO \cdot Al ₂ O ₃ スピネル(2) AlN(4)、HfO ₂ (2)、Mo ₂ C(1)	10	0.4	0.1
試料5	Y ₂ O ₃ (6)、AlN(4)、HfO ₂ (2)	12	0.9	0.2
試料6	Y ₂ O ₃ (6)、Al ₂ O ₃ (6)、AlN(4)	16	1	0.7

[0032] 試料1～6の焼結助剤粉末に、窒化珪素粉末と有機バイнда2質量%とを混合して造粒粉を作製し、金型成形を実施した。得られた成形体に脱脂処理を行い得られた脱脂体に表2に示す熱処理を実施した。

[0033] [表2]

試料No.	処理
実施例1	試料1を加えた脱脂体を不活性雰囲気中で熱処理(400°C×9時間)
実施例2	試料2を加えた脱脂体を真空中で熱処理(500°C×6時間)
実施例3	試料3を加えた脱脂体を真空中で熱処理(600°C×5時間)
実施例4	試料4を加えた脱脂体を大気中で熱処理(450°C×7時間)
実施例5	試料5を加えた脱脂体を大気中で熱処理(550°C×4時間)
実施例6	試料5を加えた脱脂体を大気中で熱処理(600°C×5時間)
比較例1	試料6を加えた脱脂体
比較例2	試料1を加えた脱脂体

[0034] 表2の工程で作製した熱処理体および脱脂体に温度1800～1900°Cで5～10時間の常圧焼結を実施した。さらに、実施例1～6および比較例1、2の焼結体について、温度1700～1900°CのHIP処理を実施した。この焼結・HIP処理工程により、縦50mm×横50mm×厚さ6mm

mの窒化珪素焼結体を作製した。

また、表面粗さR_aは1 μmに調整した。

得られた焼結体に関して、3点曲げ強度、破壊靱性値およびビッカース硬度を測定した。ビッカース硬度H_vはJIS-R-1610に基づき試験力9.807N（ニュートン）で測定した。また、破壊靱性値はJIS-R-1607のIF法に準拠し、新原の式により求めた値である。また、3点曲げ強度はJIS-R-1601に準拠して測定した。いずれも室温（25℃）で測定した。その測定結果を下記表3に示す。

[0035] [表3]

試料No.	ビッカース硬度 Hv	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	3点曲げ強度 (MPa)
実施例1	1560	7.2	1080
実施例2	1500	6.9	1000
実施例3	1560	7.2	1020
実施例4	1490	7.3	970
実施例5	1530	7.2	1060
実施例6	1500	7.2	920
比較例1	1370	6.3	850
比較例2	1500	6.8	1000

[0036] 次に、各実施例および比較例に係る窒化珪素焼結体の窒化珪素結晶粒子の平均粒径および粒界相の幅を下記の手順で測定した。また、粒界相に固溶体または結晶化合物の形成の有無を観察した。

窒化珪素結晶粒子の平均粒径の測定に際しては、まず任意の断面においてSEM写真を撮る。次にSEM写真に写る窒化珪素結晶粒子の長径と短径を求める。 $(\text{長径} + \text{短径}) / 2 = \text{粒径}$ にて粒径を求める。窒化珪素結晶粒子100粒の平均値を平均粒径とした。また、粒界相の幅はSTEM（走査透過型電子顕微鏡）により測定した。具体的には、まず窒化珪素焼結体の任意の断面をSTEM観察（拡大写真を撮影）する。次に得られた拡大写真において窒化珪素結晶粒子の2粒子間で最も接近している箇所の粒界部分のインテンシティプロファイルを求めて粒界相の幅を測定した。また、粒界相におけ

る固溶体または結晶化合物の有無はXRD（X線回折法）により確認した。
その結果を下記表4に示す。

[0037] [表4]

試料No.	窒化珪素結晶粒子の 平均粒径 (μm)	粒径2ミクロン以上の 窒化珪素粒子の 個数割合 (%)	粒界相の幅 (nm)	固溶体	結晶化合物
実施例1	1.5	41	1.2	有	有
実施例2	1.4	38	1.5	有	有
実施例3	1.5	45	1.7	有	有
実施例4	1.6	37	2.2	有	有
実施例5	1.7	50	3.2	有	有
実施例6	1.7	48	3.7	無	有
比較例1	2.1	68	100	無	無
比較例2	1.8	60	70	無	有

[0038] 表4に示す結果から明らかなように、各実施例に係る焼結体の窒化珪素結晶粒子の平均粒径は1.4～2.1 μm の範囲であり、大きな差異は見られなかった。それに対し、粒界相の幅は比較例では70～100nmであるのに対し、各実施例に係る焼結体の粒界相の幅は0.2～5nmの範囲内であった。また、各実施例に係る焼結体の粒界相では、YAG、YAM、YAL以外の結晶化合物が検出された。

次に実施例および比較例に係る窒化珪素焼結体に関して、高温条件下でのビッカース硬度を測定した。ビッカース硬度Hvの測定は、測定環境を300℃、800℃、1000℃、1200℃に変えて測定した。それぞれの温度に1時間保持して測定した。その結果を下記表5に示す。

[0039]

[表5]

試料No.	ビッカース硬度Hv				
	25℃	300℃	800℃	1000℃	1200℃
実施例1	1560	1450	1220	1120	1010
実施例2	1500	1420	1200	1090	990
実施例3	1560	1500	1210	1110	1030
実施例4	1490	1390	1160	990	930
実施例5	1530	1420	1150	970	900
実施例6	1500	1400	1130	920	850
比較例1	1370	1240	930	750	680
比較例2	1500	1340	1020	800	720

[0040] 上記表5に示す結果から明らかなように、各実施例に係る窒化珪素焼結体は高温環境下でのビッカース硬度が高かった。これは薄い粒界相を形成しているため、高温環境下での粒界相の劣化が起き難いためである。

このように各実施例に係る窒化珪素焼結体は高温環境下でも優れた硬度を示すため、使用環境が300℃以上になる高温耐久性部材の構成材料として好適であることが判明した。

[0041] 以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせて実施することもできる。

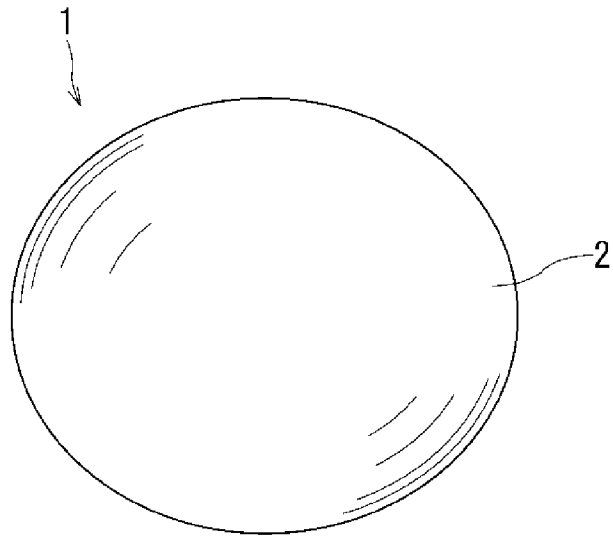
符号の説明

- [0042] 1 …ベアリングボール
 2 …摩擦面
 3 …圧延ロール
 4 …摩擦攪拌接合用ツール

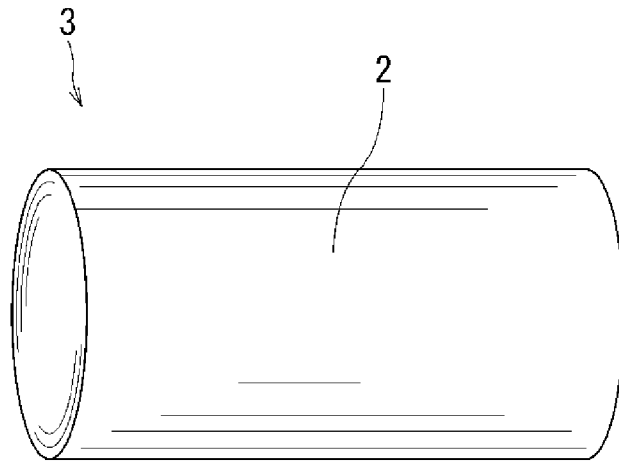
請求の範囲

- [請求項1] 窒化珪素結晶粒子と粒界相とを有する窒化珪素焼結体において、上記窒化珪素結晶粒子は粒界相で覆われており、上記粒界相の幅が0.2 nm以上であることを特徴とする窒化珪素焼結体。
- [請求項2] 前記粒界相の幅が0.2 nm以上5 nm以下であることを特徴とする請求項1記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項3] 前記窒化珪素焼結体は添加成分としての粒界相を15質量%以下含有することを特徴とする請求項1ないし請求項2のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項4] Y、Al、Mg、Si、Ti、Hf、Mo、Cから選択される元素を3種以上含有することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項5] 室温でのビッカース硬度Hvが1450以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項6] 温度300℃でのビッカース硬度Hvが1350以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項7] 温度1000℃でのビッカース硬度Hvが850以上であることを請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体。
- [請求項8] 請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の窒化珪素焼結体で構成されたことを特徴とする高温耐久性部材。
- [請求項9] 使用環境が300℃以上になることを特徴とする請求項8記載の高温耐久性部材。
- [請求項10] 高温耐久性部材が、ベアリングボール、圧延ロール、摩擦攪拌接合用ツール、熱間工具、ヒータのいずれか1種であることを特徴とする請求項8ないし請求項9のいずれか1項に記載の高温耐久性部材。

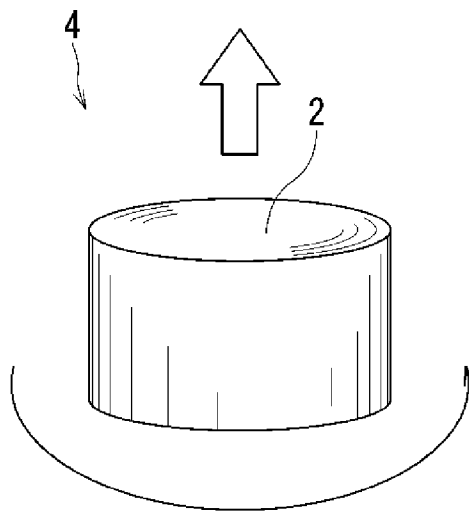
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/584(2006.01)i, F16C33/32(2006.01)i

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)
C04B35/584, F16C33/32

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CINIBULK, Michael K., et al., Quantitative Comparison of TEM Techniques for Determining Amorphous Intergranular Film Thickness, J.Am.Ceram.Soc, 1993, Vol.76, No.2, pp.426-432, ISSN:0002-7820	1-3,8-10
X	KLEEBE, Hans-Joachim, et al., Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride Ceramics, J.Am.Ceram.Soc, 1993, Vol.76, No.8, pp.1969-1977, ISSN:0002-7820	1-3,8-10
X	WO 2013/035302 A1 (Toshiba Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0042] to [0052] & CN 103764596 A	1-6,8-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2016 (28.04.16)	Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
---	--

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

International application No.

PCT/JP2016/059948

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/102298 A1 (Toshiba Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), paragraphs [0101] to [0142] & US 2012/0321851 A1 paragraphs [0139] to [0183] & EP 2537819 A1 & CN 102762520 A	1-6, 8-10
X	JP 7-180738 A (Kyocera Corp.), 18 July 1995 (18.07.1995), paragraphs [0016] to [0027] (Family: none)	1-3, 7-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C04B35/584(2006.01)i, F16C33/32(2006.01)i		
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. C04B35/584, F16C33/32		
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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） JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)		
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
X	CINIBULK, Michael K., et al., Quantitative Comparison of TEM Techniques for Determining Amorphous Intergranular Film Thickness, J. Am. Ceram. Soc, 1993, Vol.76, No.2, pp.426-432, ISSN:0002-7820	1-3,8-10
X	KLEEBE, Hans-Joachim, et al., Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride Ceramics, J. Am. Ceram. Soc, 1993, Vol.76, No.8, pp.1969-1977, ISSN:0002-7820	1-3,8-10
<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		
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 28.04.2016	国際調査報告の発送日 17.05.2016	
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） 國方 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 5794

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 請求項の番号
X	WO 2013/035302 A1 (株式会社東芝) 2013.03.14, [0042] - [0052] & CN 103764596 A	1-6, 8-10
X	WO 2011/102298 A1 (株式会社東芝) 2011.08.25, [0101] - [0142] & US 2012/0321851 A1 , [0139]-[0183] & EP 2537819 A1 & CN 102762520 A	1-6, 8-10
X	JP 7-180738 A (京セラ株式会社) 1995.07.18, [0016] - [0027] (ファミリーなし)	1-3, 7-10