

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4565954号
(P4565954)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.

C04B 35/584 (2006.01)

F 1

C04B 35/58 102L

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-290328 (P2004-290328)	(73) 特許権者	801000038 よこはまティーエルオ一株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番5号
(22) 出願日	平成16年10月1日 (2004.10.1)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(65) 公開番号	特開2006-103994 (P2006-103994A)	(74) 代理人	100113022 弁理士 赤尾 謙一郎
(43) 公開日	平成18年4月20日 (2006.4.20)	(72) 発明者	米屋 勝利 神奈川県中郡大磯町大磯1863-2
審査請求日	平成18年12月14日 (2006.12.14)	(72) 発明者	多々見 純一 神奈川県横浜市西区老松町30 老松住宅3-401
		(72) 発明者	目黒 竹司 神奈川県横須賀市浦郷町1-50
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性窒化ケイ素材料とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類化合物が酸化物換算で0.5～10重量%、酸化アルミニウム又はその前駆体が0.1～5重量%、及び窒化アルミニウムが0～5重量%、並びにチタン属元素の酸化物又は焼成によりチタン属元素の窒化物となるチタン属元素化合物が等モルの窒化チタン換算で0.1～5重量%を含み、残部が酸素含有量が1.7重量%以下で相型窒化ケイ素が90重量%以上で平均粒子径が1.0 μm 以下の窒化ケイ素粉末から成る混合物であって、更にCNTを外掛けで0.3～1.2重量%含む混合物を成形し、 $1600 \sim 1900$ で常圧焼結法または雰囲気加圧焼結法により焼結してなる、導電率が $10^{-1} \sim 10^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以上である窒化ケイ素焼結体。

10

【請求項 2】

窒化ケイ素から成る結晶粒を母相とし、Si-R-Al-O-N化合物(但し、Rは希土類元素を表す。)を主とする粒界相を含む請求項1に記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項 3】

更にマグネシウム及びタンクスチタンから選ばれる少なくとも1種の化合物を酸化物換算で0.1～5重量%含有する請求項1又は2に記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項 4】

前記CNTが、直径0.4～200nm、長径1～1000 μm である請求項1～3のいずれか一項に記載の窒化ケイ素焼結体。

【請求項 5】

20

希土類化合物が酸化物換算で 0.5 ~ 1.0 重量%、酸化アルミニウム又はその前駆体が 0.1 ~ 5 重量%、及び窒化アルミニウムが 0 ~ 5 重量%、並びに平均粒子径が 1.0 μm 以下のチタン属元素の酸化物又は焼成によりチタン属元素の窒化物となるチタン属元素化合物が等モルの窒化チタン換算で 0.1 ~ 5 重量% を含み、残部が酸素含有量が 1.7 重量% 以下で、相型窒化ケイ素が 9.0 重量% 以上で平均粒子径が 1.0 μm 以下の窒化ケイ素粉末から成る混合物であって、更に CNT を外掛けで 0.3 ~ 1.2 重量% 含む混合物を所望の形状に成形し脱脂する工程、及び該成形体を 1600 ~ 1900 で常圧焼結法または雰囲気加圧焼結法により焼結する工程から成る、導電率が $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上である窒化ケイ素焼結体の製法。

【請求項 6】

10

更に、前記焼結工程により得られた窒化ケイ素焼結体に、30 MPa 以上の非酸化性雰囲気下にて 1600 ~ 1850 で熱間静水圧加圧 (HIP) 処理を施す工程を含む請求項 5 に記載の窒化ケイ素焼結体の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、窒化ケイ素を主成分とする導電性を有する焼結体からなりカーボンナノチューブ (以下「CNT」という。) を含む窒化ケイ素焼結体及びその製造方法に関する。この窒化ケイ素焼結体は、転がり寿命特性に優れ、耐摩耗性部材等に応用できる。

【背景技術】

20

【0002】

窒化ケイ素は、耐熱性、高強度、耐摩耗性、耐熱衝撃性などの優れた特徴を有するため、エンジニアリングセラミックスとして注目され、これまで軸受部材、圧延用などの各種ロール材、コンプレッサ用ベーン、ターボロータ、切削工具などに実用化されている。

この窒化ケイ素は難焼結性物質であることから、焼結体の作製にあたっては焼結助剤を中心に、種々の添加剤が用いられている。その主流の組成系としては、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム - 酸化チタン系などが知られている。これらの組成において、希土類酸化物などの焼結助剤は、焼結中に Si - R - Al - O - N 化合物 (R は希土類元素を表す。) などからなる粒界相 (ガラス相) を生成し、焼結体を緻密化して高強度化するための成分である。

この窒化ケイ素焼結体においては、焼結助剤の添加によって曲げ強度、破壊韌性値、耐熱衝撃性、耐摩耗性などの向上が図られたことがこの材料の実用化を達成させた要因であったが、この材料は本質的に電気的に絶縁体であるため、これが逆に使用中に静電気を生じて微粉体を付着させる結果を招き、相手金属を傷つけたり種々のトラブルのもとになっている。そのため導電性の窒化ケイ素セラミックスの開発が強く求められている。

【0003】

30

このような目的の下に、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系に二ホウ化チタン (TiB₂) や二ホウ化ジルコニア (ZrB₂) を添加した研究例が認められるが、この場合はかなり多くの導電体の添加が必要であり、本来の窒化ケイ素の性質を失ってしまうため好ましいとは言い難い。

また、導電性炭素物質を添加することも検討されているが、炭素粉末を加えた場合かなり多くの炭素を加えることが必要であり、その一方で炭素の添加が窒化ケイ素 - 焼結助剤系の緻密化を大幅に阻害するため、緻密体を得ることが極めて難しい (非特許文献 1)。また、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系に炭素纖維 (CNT) を添加した例も認められるが、炭素粉体を用いる以上に緻密化は困難な状況である (非特許文献 2、特許文献 1)。

一方、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系に、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニア等を添加すると耐摩耗性が向上し、更に必要に応じて窒化アルミニウムを添加すると焼結性が著しく向上することが知られている (特許文献 2)。

【0004】

40

50

【特許文献 1】米国公開特許20040029706

【特許文献 2】特開2004-2067

【非特許文献 1】Cs. Balazsi et al., "Manufacture and examination of C/Si₃N₄ nano composites", Journal of the European Ceramic Society 2004, vol. 24, p3287-3294

【非特許文献 2】Material Science and Engineering C23 (2003) 1133-1137

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、導電性及び緻密性を有する窒化ケイ素焼結体を提供することを目的とする。即ち、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系に導電体としてカーボンナノチューブを含有させて導電性を付与し、更に緻密である窒化ケイ素系焼結体を提供する。 10

【課題を解決するための手段】

【0006】

通常、窒化ケイ素焼結体にカーボンナノチューブ (CNT) を含有させると焼結性を阻害することから、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系のみの場合は緻密化は困難であり、そのため、ホットプレスやHIPに頼らざるを得ない。

本発明者らは、酸化チタン等を添加することにより緻密化を促進させ、これに窒化アルミニウムを添加させて緻密化を一段と促進させると、この系にCNTを添加しても、緻密化の達成は更に容易になり、導電性を付与し優れた機械的特性（曲げ強度、韌性、耐摩耗性等）も付与した窒化ケイ素焼結体が得られることを見出した。 20

この組み合わせによれば、常圧焼結や、雰囲気加圧焼結など外部から圧力を加えない製造方法でも緻密化が可能である。もちろんホットプレスや放電プラズマ焼結 (SPS) を適用しても容易に緻密化が可能である。

【0007】

以上から本発明は、窒化ケイ素 - 希土類酸化物 - 酸化アルミニウム系に、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等のチタン属元素の酸化物、更に必要に応じて窒化アルミニウムを加え、これに適当量のカーボンナノチューブを添加することを基本とするものである。ここにいう窒化ケイ素系焼結体は窒化ケイ素結晶粒（若干Al, Oを固溶）と粒界相、チタン属元素の窒化物（ex. TiN）の結晶粒からなるものであり、最終的にこのような構造体であることが重要である。すなわち、その製法は上記に示したほかこのような構造体になりうるものは総て許容される。 30

また、CNTは高温での焼成時間に応じて、接触しているか近傍の窒化ケイ素等と反応して炭化ケイ素 (SiC) を生成する。この場合は、炭化ケイ素はナノチューブにそって生成するため耐熱性、耐食性等に優れる導電体として十分機能させることが出来る。

【0008】

即ち、本発明は、希土類化合物が酸化物換算で0.5～10重量%、酸化アルミニウム又はその前駆体が0.1～5重量%、及び窒化アルミニウムが0～5重量%、並びにチタン属元素の酸化物又は焼成によりチタン属元素の窒化物となるチタン属元素化合物が等モルの窒化チタン換算で0.1～5重量%を含み、残部が酸素含有量が1.7重量%以下で

相型窒化ケイ素が90重量%以上で平均粒子径が1.0 μm以下の窒化ケイ素粉末から成る混合物であって、更にCNTを外掛けで0.3～1.2重量%含む混合物を成形し、常圧焼結法または雰囲気加圧焼結法により焼結してなる、導電率が $10^{-1} - 1 m^{-1}$ 以上である窒化ケイ素焼結体である。 40

【0009】

また本発明の好ましい窒化ケイ素焼結体は、平均粒子径が1.0 μm以下のチタン属元素の窒化物粒子を0.2～5重量%、Si - R - Al - O - N化合物（Rは希土類元素を表す。）を主として含む粒界相を2～20重量%、及び窒化ケイ素を残量、好ましくは7.5～9.7重量%、並びにCNTを外掛けで0.3～1.2重量%含有して成る窒化ケイ素焼結体と表すこともできる。

【0010】

50

更に、本発明は、希土類化合物が酸化物換算で0.5～10重量%、酸化アルミニウム又はその前駆体が0.1～5重量%、及び窒化アルミニウムが0～5重量%、並びに平均粒子径が1.0μm以下のチタン属元素の酸化物又は焼成によりチタン属元素の窒化物となるチタン属元素化合物が等モルの窒化チタン換算で0.1～5重量%を含み、残部が酸素含有量が1.7重量%以下で、相型窒化ケイ素が90重量%以上で平均粒子径が1.0μm以下の窒化ケイ素粉末から成る混合物であって、更にCNTを外掛けで0.3～12重量%含む混合物を所望の形状に成形し脱脂する工程、及び該成形体を1600～1900で常圧焼結法または雰囲気加圧焼結法により焼結する工程から成る、導電率が 10^{-1} m^{-1} 以上である窒化ケイ素焼結体の製法である。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、CNTを含むため導電性であり、かつ、CNTを含むにもかかわらず緻密性が確保されているので、高密度である。従って、このような窒化ケイ素焼結体から成る耐摩耗性部材は、導電性であるため使用中に静電気を生じて微粉体を付着する事がなく、かつ耐摩耗性が高いという特徴を有することができる。

CNTを添加した系においては焼結性が悪いため、汎用性の高い焼結法では緻密化は困難であるが、本発明による方法を用いることによってこれが達成できる点で工業的な価値は極めて高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

20

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明の窒化ケイ素焼結体は、希土類化合物が酸化物換算で0.5～10重量%、平均粒子径が1.0μm以下のチタン属元素の酸化物又は焼成によりチタン属元素の窒化物となるチタン属元素化合物が等モルの窒化チタン換算で0.1～5重量%、酸化アルミニウム又はその前駆体が0.1～5重量%、窒化アルミニウムが5重量%以下、及び残部が酸素含有量が1.7重量%以下で、相型窒化ケイ素が90重量%以上で平均粒子径が1.0μm以下の窒化ケイ素粉末から成る混合物であって、更にCNTを外掛けで0.3～12重量%含む混合物を焼結させることにより形成される。

【0013】

30

原料である窒化ケイ素は、相型と相型とがあり、いずれを用いてもよいが、相型がより適している。特に相型窒化ケイ素を90重量%以上含む窒化ケイ素粉末を用いることが望ましい。窒化ケイ素原料粉末は平均粒子径が1.0μm以下で、かつ酸素含有量が1.7重量%以下であることが好ましい。このような微細でかつ不純物の少ない窒化ケイ素粉末を用いることによって、気孔率及び最大気孔径が小さい高強度の窒化ケイ素焼結体が得易くなる。窒化ケイ素原料粉末の平均粒子径は0.4～0.8μmの範囲であることがより好ましい。また、酸素含有量については0.5～1.5重量%の範囲であることがより好ましい。

【0014】

40

このような原料を用いて得られる焼結体中の窒化ケイ素の含有量は通常75～97重量%、好ましくは80～95重量%である。窒化ケイ素の含有量が少ないと、窒化ケイ素に対して焼結助剤の量が多くなり、焼結体の曲げ強度、破壊靭性、摩耗特性などの特性が低下する傾向にある。逆に、窒化ケイ素の含有量が多いと、焼結助剤の量が相対的に少なくなることから緻密化が不十分である。

この窒化ケイ素は、焼結過程で条件によりCNTと反応してSiCを形成する。

【0015】

希土類化合物は、特に限定されるものではないが、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ネオジウム(Nd)、ジスプロシウム(Dy)、エルビウム(Er)などの酸化物、窒化物、硼化物、炭化物、珪化物の少なくとも1種が好ましい。特に、Si-R-Al-O-N化合物(Rは希土類化合物を表す。)から主としてなる粒界相を形成し易い観点から、Y、Ce、Sm、Nd、Erなどの酸化

50

物を用いることが好ましい。

【0016】

酸化アルミニウムは、その前駆体である遷移アルミナや炭酸塩などを用いても差し支えない。これらのアルミニウム化合物は、焼結時に $Si - R - Al - O - N$ 化合物 (R は希土類化合物を表す。) を容易に形成する。

本発明においては、酸化アルミニウムと窒化アルミニウムの両方を添加するので、 $Si - R - Al - O - N$ 化合物 (R は希土類化合物を表す。) から主としてなる粒界相が容易に形成される。

なお、 Al と酸素の一部は Si_3N_4 と置換固溶してサイアロンを形成するので、窒化ケイ素焼結体中の窒化ケイ素粒子の一部はサイアロンとして存在する。

【0017】

希土類化合物及びアルミニウム化合物 (酸化アルミニウムと窒化アルミニウムを含む) の添加量は、最終的に窒化ケイ素焼結体中の $Si - R - Al - O - N$ 化合物 (R は希土類化合物を表す。) から主としてなる粒界相の量が 2 ~ 20 重量% の範囲となれば特に限定されるものではないが、希土類化合物は酸化物に換算して 0.5 ~ 10 重量% の範囲、アルミニウム化合物は 0.1 ~ 10 重量% の範囲で添加することが好ましい。窒化アルミニウムの添加量は 7 重量% 以下とすることが好ましく、より好ましくは 0 ~ 5 重量%、更に好ましくは 0.5 ~ 5 重量% である。一方、酸化アルミニウムの添加量は 0.1 ~ 5 重量% の範囲とすることが好ましい。

希土類化合物やアルミニウム化合物として平均粒子径が 1 μm 以下の微細な粉末を用いることが好ましい。

【0018】

焼結助剤として希土類化合物やアルミニウム化合物を用いると、 $Si - R - Al - O - N$ 化合物 (R は希土類元素を表す。) からなる粒界相が容易に形成される。

本発明の窒化ケイ素焼結体は、 $Si - R - Al - O - N$ 化合物 (R は希土類元素を表す。) を主として含む粒界相を 2 ~ 20 重量%、好ましくは 5 ~ 15 重量% 含有する。粒界相の含有量が 2 重量% 未満であると、窒化ケイ素焼結体が十分に緻密化しないことから、気孔率が増大して曲げ強度や破壊靭性などが低下してしまう。一方、粒界相の含有量が 20 重量% を超えると、過剰な粒界相により窒化ケイ素焼結体の曲げ強度、破壊靭性、摺動部材に利用した場合の転がり寿命などが低下する。

粒界相は、X線マイクロアナライザー (EPMA) によりその成分を測定することができる。その量は断面積から換算する。

【0019】

チタン属元素としてチタン、ハフニウム、ジルコニウムが挙げられる。これらは酸化物として用いてもよく、焼成過程で酸化物に変化する炭酸塩や硝酸塩として用いてもよい。これらは、焼結性を高め、しかも窒化ケイ素焼結体の特性を低下させない。これらは焼成によりチタン属元素の窒化物となる。

これらの中で特に酸化チタンは、焼結過程で緻密化を促進すると共に、最終的には窒化チタンに変化して粒界に球状粒子として析出し摺動特性を向上させる。

TiO_2 はルチル型とアナターゼ型のいずれの結晶形でもよいが、強いていえばアナターゼ型の方が効果は大きい。

平均粒子径が 1.0 μm 以下の微細な粉末を用いることが好ましい。

チタン属元素酸化物の添加量は CNT の添加量と使用目的にもよるが、概ね 0.1 ~ 5.0 重量% である。この場合、その添加量が 6 重量% より多いと緻密化が困難になる。

【0020】

本発明の窒化ケイ素焼結体は、上記以外の他の成分を含有していてもよい。例えば、窒化ケイ素焼結体のさらなる緻密化のために、マグネシウム (Mg)、タンゲステン (W) などの酸化物、窒化物、硼化物、珪化物やシリカなどを含有していてもよい。特に、酸化マグネシウムは窒化ケイ素焼結体の緻密化に対して更に効果的である。これらの化合物の含有量は総量で 0.1 ~ 5 重量% の範囲とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

カーボンナノチューブ(CNT)としては、米国特許4663230号、米国特許4663230号、米国特許5165909号、米国特許5171560号、米国特許5578543号、米国特許5589152号、米国特許5650370号、米国特許6235674号等に記載の中空構造で分岐の少ない炭素系繊維をいう。このCNTのサイズは、通常直径0.4~200nm、長径1~1000μm、好ましくは直径20nm、長径100~500μmである。その添加量は外掛け(即ち、CNTを含まない窒化ケイ素焼結体の重量を基準として)で0.3~12重量%、好ましくは1.2~4.2重量%であればよく、その量に応じて導電率を制御することができる。CNTが少ないと焼結性は良好であるが、導電率が $10^{-1} \sim 1 m^{-1}$ 以下と低くなり、一方、CNTが多いと焼結性が低下するため好ましくない。10

【0022】

次に、本発明の製造方法について説明する。その製造法は特に限定されないが、通常は次のようなプロセスを基本とする。

まず、組成は、 Si_3N_4 (85~97重量%) - Y_2O_3 (0.5~10重量%) - Al_2O_3 (0.1~5重量%) - TiO_2 (或いは、 HfO_2 、 ZrO_2 など)(0.1~5重量%) - CNT(外掛けで0.3~12重量%)を基本系とし、これにAINを添加することにより更に緻密化が促進される。

【0023】

典型的な製造プロセスを以下に示す。20

各添加物粉末を窒化ケイ素原料粉末に対して所定量添加し、更に有機バインダや分散媒などを加えてよく混合した後、一軸プレスやラバープレスなどの公知の成形法を適用して原料混合体を所望の形状に成形する。各原料粉末の混合にあたっては、特にチタン化合物が均一分散されるように混合する。これによって、チタン化合物同士の凝集を防ぎ、窒化チタン粒子を単独に分散させた状態、すなわち单一粒子から成る窒化チタンが均一に分散した状態が得られやすくなると共に、焼結促進効果が大きいことによる。

【0024】

次に、上記のように作製した成形体に脱脂処理を施して脱脂成形体を作製する。この脱脂成形体を1600~1900、好ましくは1750~1850で焼結して窒化ケイ素焼結体が得られる。この温度が低いと緻密化が進みにくく、高いと窒化ケイ素の分解が生じてしまう傾向にある。30

焼結操作については、常圧焼結、加圧焼結(ホットプレス)、雰囲気加圧焼結、HIP(熱間静水圧プレス:ホットアイソスタティックプレス)焼結などの様々な焼結方法が適用可能である。

【0025】

更に、より高密度の焼結体の作成と焼結体の強度を支配する欠陥を除去するために、常圧焼結後にHIP処理を行うなど、複数の方法を組合せててもよい。目的に応じて使い分ければよいが、コストの面からは常圧焼結或いは雰囲気加圧焼結が好ましい。

特に、前記焼結後に、得られた窒化ケイ素焼結体に30MPa以上の非酸化性雰囲気下にて1600~1850で熱間静水圧加圧(HIP)処理を施すことが好ましい。40

【0026】

このようにして得られた窒化ケイ素焼結体は好ましくは以下の性質を持つ。

導電率は $10^{-1} \sim 10^1 \sim 1 m^{-1}$ の範囲にある。

この窒化ケイ素焼結体の気孔率は1.5質量%以下であり、かつ最大気孔径は2μm以下である。

この窒化ケイ素焼結体の3点曲げ強度は800MPa以上であり、かつ破壊靭性値は $5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。

10

20

30

40

50

【実施例 1】

【0027】

以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

実施例 1

酸素含有量が 1.3 重量%、相型窒化ケイ素を 9.7 重量% 含む、平均粒子径が 0.5 5 μm の Si_3N_4 (窒化けい素) 原料粉末 (宇部興産製 E-10) 9.2 重量% に、焼結助剤として平均粒子径が 0.9 μm の Y_2O_3 (酸化イットリウム) 粉末 (信越化学工業製) を 5 重量%、平均粒子径が 0.7 μm の Al_2O_3 (アルミナ) 粉末 (住友化学工業製 AKP-50) を 3 重量% を秤量し、これに、平均粒子径が 0.2 μm の TiO_2 (酸化チタン) 粉末 (堺化学工業製性) を 5 重量% と、平均粒子径が 1.0 μm の AlN (窒化アルミニウム) 粉末を 5 重量% を外掛けで秤量した。更に、これらの外掛けで CNT を 1.8 重量% 秤量した。これらをエチルアルコール中で窒化ケイ素ボールを用いて 9.6 時間湿式混合した後に乾燥して原料混合物を調製した。 10

【0028】

得られた原料混合物に有機バインダを所定量添加して調合造粒粉とした後、50 MPa の成形圧力でプレス成形し、曲げ強度測定用サンプルとして直径 1.5 mm × 厚み 5 mm 及び直径 2.5 mm × 厚み 5 mm の円板状成形体を多数制作した。

各成形体を 450 °C の空気気流中にて 4 時間脱脂した後、0.1 MPa の窒素ガス雰囲気中にて 1350 °C × 1 時間の条件で保持した後、0.9 MPa の窒素ガス雰囲気中にて 1800 °C × 2 時間の条件で焼結し、更に、100 MPa の窒素ガス雰囲気中にて 1700 °C × 1 時間の条件で HIP 处理して、窒化ケイ素焼結体を作製した。 20

この窒化ケイ素焼結体中の粒界相を X 線マイクロアナライザー (日本電子 (株) 製) で観察したところ、 $\text{Si}-\text{Y}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ 化合物が主成分であってその割合は約 1.3 重量% であった。

【0029】

また、上記造粒粉を金型で球形に予備成形した後、98 MPa の成形圧でラバープレスを行い、圧碎強度及び転がり寿命測定用サンプルとして直径 1.1 mm の球状成形体を多数制作した。

この成形体を上記と同一条件で脱脂、熱処理 (保持処理)、焼結、HIP 处理を実施し、緻密な焼結体を得た。次に、HIP 处理後の焼結体を直径が 9.52 mm、表面粗さが Ra で 0.01 μm のボールに研磨加工して、ペアリングボールとして使用可能な窒化ケイ素製耐摩耗性部材を作製した。表面粗さ (Ra) は 0.004 μm であった。Ra は触針式表面粗さ測定器によりボールの赤道上を測定して求めた中心線平均粗さである。 30

【0030】

実施例 2 ~ 18

実施例 1 で使用した窒化ケイ素原料粉末、 Al_2O_3 粉末、 AlN 粉末、希土類酸化物粉末、 $\text{R}'\text{O}_2$ 粉末 (R' はチタン属元素を表す。)、導電性を持つ CNT 等を、それぞれ下表 (表 1) に示す組成比となるように調合して原料混合物を調製し、実施例 1 と同様に窒化ケイ素焼結体を作製した。焼成の詳細な条件は表の注に記す。

【0031】

比較例 1 ~ 3

比較例 1 として CNT を用いない以外は実施例 1 と同一条件で窒化ケイ素焼結体を作製し、同様に窒化ケイ素製ボールを作製した。

比較例 2 として CNT を 1.3 重量% 添加した以外は実施例 1 と同一条件で窒化ケイ素焼結体を作製した。

比較例 3 として酸化チタンと窒化アルミニウムを添加しない以外は実施例 1 と同一条件で窒化ケイ素焼結体を作製した。

【0032】

このようにして得た実施例及び比較例による各窒化ケイ素焼結体の組成及び特性を表 1 に示す。 50

【表1】

No.	組成* (wt%)							特性			
	Si ₃ N ₄ (0.55 μm)	R ₂ O ₃ (0.9 μm)	Al ₂ O ₃ (0.7 μm)	R'O ₂ (0.2 μm)	AlN (1.0 μm)	CNT	焼成条件等***	密度	3点曲げ強度(MPa)	破壊靭性(MPam ^{1/2})	導電率(Sm ⁻¹)
実施例1	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.8	1	99.7	1100	6.2	15
実施例2	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.8	2	98.5	950	5.9	8
実施例3	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.0	1	99.8	1070	6.3	5
実施例4	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.0	2	98.8	980	6.3	3
実施例5	91	6(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	5.0	1	98.0	890	6.0	8
実施例6	91	6(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	5.0	3	99.8	1150	6.3	11
実施例7	91	6(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	8.0	4	97.5	830	5.9	10
実施例8	91	6(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	12.0	1	92.0	800	5.8	10
実施例9	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	3.0	5	99.5	1020	6.2	12
実施例10	92	5(Yb ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.8	1	99.6	1100	6.0	15
実施例11	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(HfO ₂ **)	5	1.8	1	99.2	1060	6.5	11
実施例12	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(HfO ₂ **)	5	6.0	3	97.0	880	6.2	8
実施例13	85	10(Y ₂ O ₃)	5	5(TiO ₂)	5	1.8	6	99.5	980	6.8	14
実施例14	97	2(Y ₂ O ₃)	1	5(TiO ₂)	5	1.8	3	98.5	920	5.6	9
実施例15	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(ZrO ₂)	5	1.8	7	99.2	1010	5.9	9
実施例16	92	5(Y ₂ O ₃)	3	1(ZrO ₂)	5	1.8	1	99.4	1020	5.6	5
実施例17	92	5(Nd ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	1.8	1	98.9	980	6.1	5
実施例18	94.9	5(Y ₂ O ₃)	0.1	5(TiO ₂)	0.3	1.8	1	97.5	880	5.7	4
比較例1	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	1	0.0	1	99.8	1080	6.2	<10 ⁻⁴
比較例2	92	5(Y ₂ O ₃)	3	5(TiO ₂)	5	13.0	1	80.0	500	4.5	10
比較例3	92	5(Y ₂ O ₃)	3	0	0	1.8	1	92.0	620	4.7	<10 ⁻⁴

【0033】

注) Rは希土類元素を表し、R'はチタン属元素を表す。

* : R'O₂及びAlNの量はSi₃N₄、R₂O₃及びAl₂O₃の合計重量100に対する重量を表し、CNTの量はSi₃N₄、R₂O₃、Al₂O₃、R'O₂及びAlNの合計重量100に対する重量を表す。

** : 粒径 0.3 μm (HfO₂)

*** : 焼成条件等は以下のとおり:

1 : 1350, 1h, 0.01MPaN₂ 1850, 4h, 0.07MPa N₂ 1700, 1h, 1000MPaN₂

2 : 1と同様。但し、H I P処理なし。

3 : 1800, 30MPa, 2h, 0.9MPa N₂ 1700, 1h, 1000MPaN₂

4 : 3と同様。但し、焼成温度は1750。

5 : 1と同様。但し、組成に、MgOを1wt%含む。

6 : 1と同様。但し、焼成温度と時間は1750, 1hr。

7 : 1と同様。但し、焼成温度と時間は1850, 1hr。

【0034】

表1から明らかなように、本発明の窒化ケイ素焼結体は、いずれも優れた導電性が確保され、しかも特性が低下しないことが認められる。

また、圧子圧入試験法によって繰り返し疲労特性を評価したところ、比較剤1と実施例1のものが同等の特性を示したことが確認された。勿論、比較例1は導電性を示さないことから、微細粒子が飛散している環境では実施例1は静電気により付着した微粒子による摩耗や噛み込みの点での優位差が認められる。図1及び図2に実施例1で得られた窒化ケイ素焼結体の走査型電子顕微鏡写真(日本電子(株)TSM-5200、二次電子像)を示すが、CNTが粒界相に囲まれて存在していることが分かる。

比較例2は導電性は示したが、緻密化が不十分であり破壊靭性、曲げ強度共に低く、目的とする耐摩耗性は得られなかった。

10

20

30

40

50

また、比較例 3 でも緻密化が不十分な段階で CNT が消失し、炭化ケイ素は生成したが優れた機械的特性は得られなかった。図 3 に比較例 3 で得られた窒化ケイ素焼結体の走査型電子顕微鏡写真を示すが、CNT が消失していることが分かる。

【0035】

また、実施例 1 及び比較例 2 で得られた窒化ケイ素製ボールについて、スラスト型転がり摩耗試験装置を用いて、相手材として JIS G - 4805 で規定する SUJ2 鋼製の平板上を回転させる方法で、荷重が一球当たりの最大接触応力で 5.9 GPa、回転数 1200 rpm、ターピン油の油浴潤滑条件下で、窒化ケイ素製ボールの表面が剥離するまでの転がり寿命（時間）を測定した。その結果両者同等の優れた疲労特性が得られた。なお、導電率はそれぞれ 10^{-1} m^{-1} (実施例 1)、 $1 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ 以下 (比較例 1) であった。10

なお、結果は示さないが、粒界相はいずれも Si - R - Al - O - N 化合物 (R は希土類化合物を表す。) を基としており、一部他の添加物を加えた場合にはそれに応じた化合物の存在が認められた。例えば、チタン、ハフニウムを含む化合物を添加した場合には、焼結後は TiO_2 、 TiN 、 HfO_2 、 HfN (O 固溶) 或いは HfO_2 (Si、Y 固溶) に変化した。

【図面の簡単な説明】

【0036】

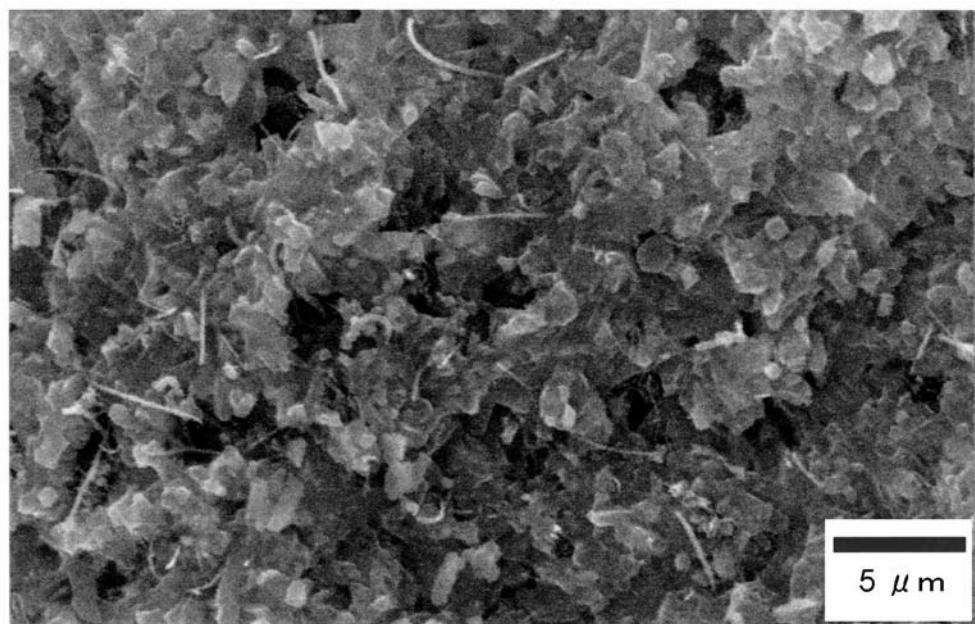
【図 1】窒化ケイ素焼結体 (実施例 1) の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

【図 2】図 1 と同じ図である。矢印は CNT を示す。

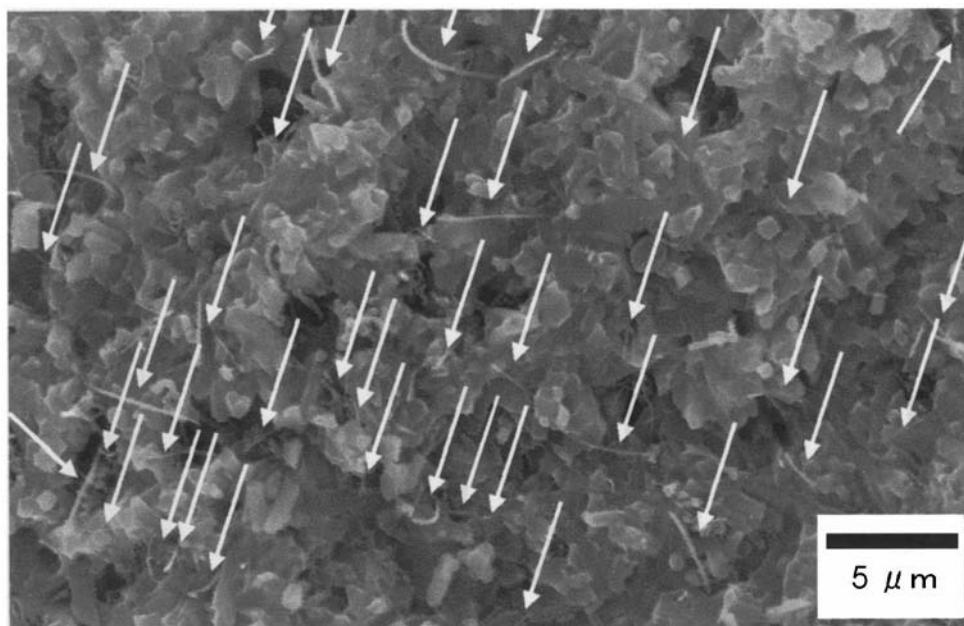
【図 3】窒化ケイ素焼結体 (比較例 3) の走査型電子顕微鏡写真を示す図である。

20

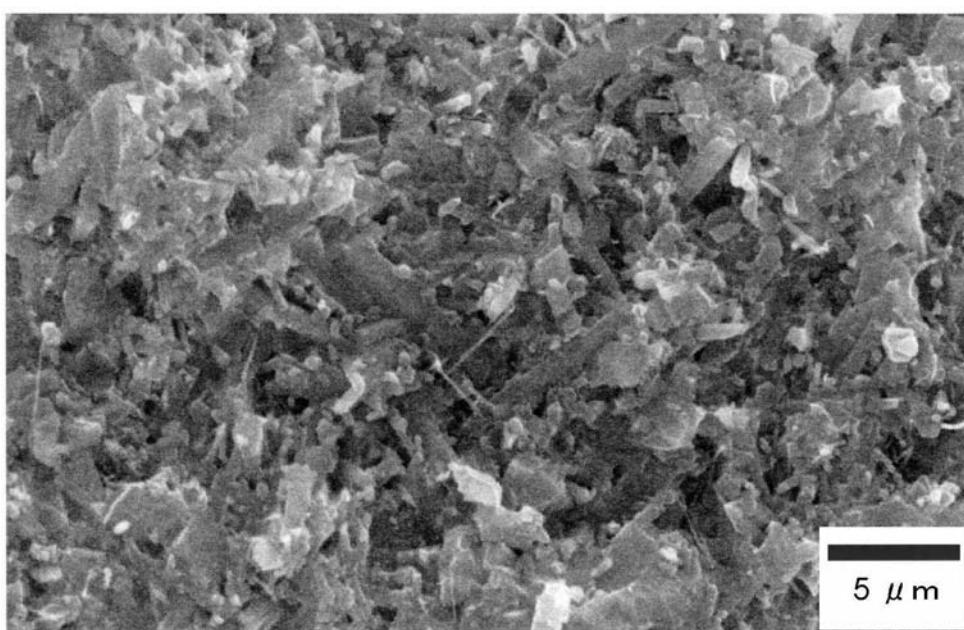
【図 1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 片島 智文

神奈川県横浜市保土ヶ谷区仏向町380-3 フレグランス21-102号

審査官 亀代 陽子

(56)参考文献 特開2004-002067 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/584 - 35/596