(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114929647 B
(45)授权公告日 2023.11.21

(21)申请号 202080092101.X
(22)申请日 2020.12.08
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114929647 A
(43)申请公布日 2022.08.19
(30)优先权数据
2020-003203 2020.01.10 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/045617 2020.12.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/140813 JA 2021.07.15
(73)专利权人 京瓷株式会社
地址 日本京都府
(72)发明人 菊地健太郎 上野隆宽 丰田谕史
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 吴克鹏
(51)Int.Cl.
C04B 35/117(2006.01)
(56)对比文件
CN 103502182 A,2014.01.08
CN 102190505 A,2011.09.21
US 2014338834 A1,2014.11.20
JP 2017095333 A,2017.06.01
JP H11130519 A,1999.05.18
JP 2004292230 A,2004.10.21
审查员 舒丽君

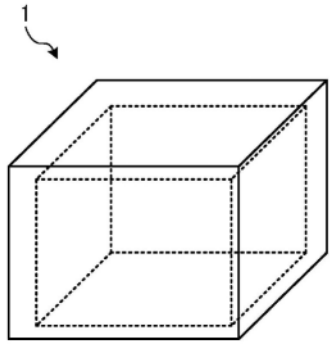
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54)发明名称

耐热构件

(57)摘要

本发明的耐热构件(1),以氧化铝为主成分,含有铝酸镁和硼,表面的铝酸镁含有率,比位于表面正下方的表层部的铝酸镁的含有率高。



CN 114929647 B

1.一种耐热构件,其中,以氧化铝为主成分,含有铝酸镁和硼,

包括表面在内的表层部的铝酸镁含有率高于从所述表面起在深度方向上比所述表层部深的内部的铝酸镁的含有率,

所述表层部的硼以B_2O_3换算计的含量少于所述内部的硼的含量。

2.根据权利要求1所述的耐热构件,其中,所述耐热构件的表面的所述铝酸镁的含量高于所述表层部的铝酸镁的含量。

3.根据权利要求1或2所述的耐热构件,其中,还含有钙长石。

4.根据权利要求3所述的耐热构件,其中,所述表层部的钙长石的含有率高于所述内部的钙长石的含有率。

5.根据权利要求3所述的耐热构件,其中,所述耐热构件的表面的钙长石含有率高于所述表层部的钙长石的含有率。

6.根据权利要求1或2所述的耐热构件,其中,所述表层部的铝酸镁的平均当量圆直径大于所述内部的铝酸镁的平均当量圆直径。

7.根据权利要求1或2所述的耐热构件,其中,所述表层部的铝酸镁的重心间距离大于所述内部的铝酸镁的重心间距离。

8.根据权利要求1或2所述的耐热构件,其中,所述铝酸镁是尖晶石$MgAl_2O_4$。

耐热构件

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热构件。

背景技术

[0002] 在耐热构件中，从绝缘性和耐热性的观点出发，而广泛采用陶瓷(例如，参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平4－132657号公报

发明内容

[0006] 本发明的一个方式的耐热构件，以氧化铝为主成分，含有铝酸镁和硼，表面的铝酸镁的含有率比位于表面正下方的表层部的铝酸镁的含有率高。

[0007] 另外，本发明的一个方式的耐热构件，以氧化铝为主成分，含有铝酸镁和硼，包括表面在内的表层部的铝酸镁的含有率，比从表面起的深度方向上与表层部相比深的内部的铝酸镁的含有率高。

附图说明

[0008] 图1是实施方式的耐热构件的示意性的立体图。

[0009] 图2是表示实施方式的耐热构件的X射线衍射的测量结果的表。

[0010] 图3是批次L2的表层部的SEM照片。

[0011] 图4是与图3所示的SEM照片同一地点的EPMA图像。

[0012] 图5是表示关于批次L1～L4的大气烧成品、还原烧成品各自的表层部和内部的ICP分析结果的表。

[0013] 图6是基于图5所示的ICP分析结果的、显示调合硼量与烧结体的硼量的关系的图。

[0014] 图7是表示AlMg共存粒子部分的面积比例与调合硼量的关系的图。

[0015] 图8是表示AlMg共存粒子的平均当量圆直径与调合硼量的关系的图。

[0016] 图9是表示AlMg共存粒子的平均重心间距离与调合硼量的关系的图。

具体实施方式

[0017] 以下，一边参照附图，一边对本发明的用于实施耐热构件的方式(以下，记述为“实施方式”)进行详细说明。还有，本发明的耐热构件不受此实施方式限定。另外，各实施方式可以在处理内容不发生矛盾的范围内适宜组合。另外，在以下的各实施方式中，对相同部位附加同一符号，并省略重复的说明。

[0018] 另外，在以下所示的实施方式中，有使用“一定”、“正交”、“垂直”或“平行”这样的表现形式的情况，但这些表现不需要是严格意义上的“一定”、“正交”、“垂直”或“平行”。即，

上述的各表现例如允许制造精度、设置精度等的偏差。

[0019] 图1是实施方式的耐热构件的示意性的立体图。如图1所示，实施方式的耐热构件1，例如是内部可以密封的容器。还有，耐热构件1的形状不限定为本例，也可以是板状、框状、柱状等任意的形状。

[0020] 在耐热构件中，从绝缘性和耐热性的观点出发，而广泛采有陶瓷。作为这种耐热构件，有时希望是由耐热冲击性优异的陶瓷形成的耐热构件，如曝露于高温熔融金属中的陶瓷构件、内燃机的燃烧室壁或燃料喷嘴等所使用的构件。

[0021] 实施方式的耐热构件1由氧化铝质陶瓷形成。耐热构件1由氧化铝质陶瓷形成时，在陶瓷之中，虽然包括原料价格和制作成本在内都比较便宜，但具有优异的力学性能。所谓氧化铝质陶瓷，是指在构成陶瓷的总成分100质量％之中，含有氧化铝(Al_2O_3)为70质量％以上。

[0022] 耐热构件1的材质，例如能够通过以下的方法确认。首先，使用X射线衍射装置(XRD)，测量作为对象的耐热构件1，由所得到的2θ(2θ是衍射角度)的值，与JCPDS卡片对照。其次，使用ICP发光分光分析装置(ICP)或X射线荧光分析装置(XRF)，进行铝(Al)的定量分析。然后，如果作为从经由ICP或XRF测量出的Al含有率换算成氧化铝(Al_2O_3)的值的含有率为70质量％以上，则耐热构件1的材质是氧化铝质陶瓷。

[0023] 实施方式的耐热构件1含有铝酸镁和硼(B)。

[0024] 铝酸镁例如是尖晶石($MgAl_2O_4$)。铝酸镁也能包括具有根据由尖晶石的化学式($MgAl_2O_4$)所表示的化学计量比Mg、Al、O的比率发生了变动的组成的物质。即，铝酸镁的组成不一定非要与尖晶石的化学式所示的化学计量比完全一致，而是能够允许各元素的比率发生例如不可避免的变动。以下，将铝酸镁简称为“尖晶石”。

[0025] 在实施方式的耐热构件1中，耐热构件1的表面的尖晶石的含有率，比位于表面正下方的表层部的尖晶石的含有率高。由此，实施方式的耐热构件1的耐热冲击性优异。

[0026] 另外，在实施方式的耐热构件1中，耐热构件1的表层部的尖晶石的含有率，高于内部的尖晶石的含有率。由此，实施方式的耐热构件1的耐热冲击性更优异。

[0027] 在此，所谓耐热构件1的表层部，是指从耐热构件1的外表面朝向深度方向的区域之中，包括耐热构件1的表面在内的区域。例如，耐热构件1的表层部，是从耐热构件1的外表面(最表面)至深度0.5mm的区域。另外，所谓耐热构件1的内部，是指在上述深度方向上比表层部更深的区域。例如，耐热构件1的内部，是距耐热构件1的外表面深度超过0.5mm的区域。优选为耐热构件1的内部，是耐热构件1的深度方向的中心区域。另外，耐热构件1的表面，是从耐热构件1的外表面(最表面)至深度数μm的区域。另外，耐热构件1的外表面，是耐热构件1的表面之中，与外部的气氛接触的面(即，与外部气氛的界面)。

[0028] 实施方式的耐热构件1的耐热冲击性优异的理由，例如考虑如下。即，尖晶石与氧化铝相比热传导率小。因此，若使耐热构件1表层部的尖晶石含有率高于内部的尖晶石含有率，则从耐热构件1的表层部向内部的导热得到抑制，由此能够抑制耐热构件1的内部的温度上升。在耐热构件1因热冲击而断裂时，内部容易成为断裂源。因此，通过抑制耐热构件1的内部的温度上升，从而能够抑制耐热构件1因热冲击造成的断裂。即，能够使耐热构件1的耐热冲击性提高。

[0029] 另外，若使耐热构件1表面的尖晶石含有率高于表层部的尖晶石含有率，则从耐热

构件1的表面向表层部的导热得到抑制，由此能够抑制耐热构件1表层部的温度上升。通过抑制耐热构件1表层部的温度上升，从而耐热构件1的内部的温度上升也会得到抑制，因此抑制耐热构件1因热冲击造成的断裂。由此，能够提高耐热构件1的耐热冲击性。

[0030] 另外，因为氧化铝与尖晶石相比断裂韧性大，所以机械强度高。因此，通过使耐热构件1内部的尖晶石含有率比表层部的尖晶石含有率低，换言之，就是相对提高耐热构件1内部的氧化铝含有率，从而能够使作为断裂源的内部的机械强度提高。机械强度越高，耐热构件1的耐热冲击性越提高。因此，根据实施方式的耐热构件1，能够提高耐热构件1的耐热冲击性。

[0031] 另外，通过使耐热构件1表层部的尖晶石含有率比表面的尖晶石的含有率低，换言之，就是提高相比表面而更靠近内部的表层部的氧化铝的含有率，从而能够使作为断裂源的内部的机械强度提高。因此，根据实施方式的耐热构件1，能够提高耐热构件1的耐热冲击性。

[0032] 耐热构件1的表面、表层部和内部的尖晶石的含有率的大小关系，例如能够由以下方法确认。首先，使用X射线衍射装置(XRD)，分别测量耐热构件1的表面、表层部和内部。而后，对用属于耐热构件1表层部的尖晶石的(311)面的X射线衍射峰强度A1除以属于耐热构件1表层部的氧化铝的(113)面的X射线衍射峰强度B1而得到值A1/B1、和用属于耐热构件1内部的尖晶石的(311)面的X射线衍射峰强度A2除以属于耐热构件1内部的氧化铝的(113)面的X射线衍射峰强度B2而得到值A2/B2进行比较。其结果中，如果A1/B1大于A2/B2，则可以说耐热构件1表层部的尖晶石含有率，高于内部的尖晶石含有率。另外，对用属于耐热构件1表面的尖晶石的(311)面的X射线衍射峰强度A3除以属于耐热构件1表面的氧化铝的(113)面的X射线衍射峰强度B3而得到的值A3/B3、与上述的A1/B1进行比较。其结果中，如果A3/B3大于A1/B1，则可以说耐热构件1表面的尖晶石含有率，高于表层部的尖晶石含有率。

[0033] 另外，实施方式的耐热构件1含有钙长石($CaAl_2Si_2O_8$)。钙长石比氧化铝的热膨胀系数小。因此，通过含有钙长石，能够提高实施方式的耐热构件1的耐热冲击性。

[0034] 另外，通过含有钙长石，实施方式的耐热构件1能够提高耐腐蚀性。耐热构件1在使用时，有时会曝露在例如一氧化二氮气体、臭氧、含氟气体、酸性溶液等腐蚀性的环境中。根据实施方式的耐热构件1，针对在这样的腐蚀性环境下的使用也有效。

[0035] 钙长石比氧化铝的机械强度低。因此，若钙长石在耐热构件1的内部大量存在，则不能充分提高耐热冲击性。因此，相较于耐热构件1的内部，优选钙长石的含有率在耐热构件1的表层部高。在实施方式的耐热构件1中，表层部的钙长石含有率高于内部的钙长石含有率。

[0036] 另外，出于上述同样的理由，相较于耐热构件1的表层部，优选钙长石的含有率在耐热构件1的表面高。在实施方式的耐热构件1中，耐热构件1表面的钙长石含有率，高于表层部的钙长石含有率。

[0037] ＜实验数据和分析方法＞

[0038] 尖晶石($MgAl_2O_4$)的存在，例如能够通过X射线衍射确认。另外，耐热构件1表层部的尖晶石含有率，多于耐热构件1内部的尖晶石含有率，例如可通过以下所示的2个方法进行分析。

[0039] (第一分析方法:X射线衍射)

[0040] 第一分析方法，是通过X射线衍射，通过用尖晶石的峰强度除以氧化铝的峰强度而得到的值在耐热构件1的表面比耐热构件1的表层部大，另外，在耐热构件1的表层部比耐热构件1的内部大而进行确认的方法。

[0041] 图2是表示实施方式的耐热构件1的X射线衍射的测量结果的表。具体来说，在图2中显示，在调合硼量(以氧化硼(B_2O_3)换算的含量)不同的4种批次L1～L4中，以氧化铝为基准的钙长石的峰强度比(钙长石的峰强度/氧化铝的峰强度(%))、和以氧化铝为基准的尖晶石的峰强度比(尖晶石的峰强度/氧化铝的峰强度(%))。批次L1～L4的调合硼量，分别为0.4质量%、0.9质量%、1.5质量%和2.5质量%。

[0042] 批次L1～L4在还原气氛中进行烧成。具体来说，批次L1～L4的烧成时间是2小时。另外，关于批次L1～L4的烧成温度，批次L1是1410℃，批次2是1390℃，批次3是1370℃，批次L4是1350℃。

[0043] 另外，在图2中，也一并显示关于批次L1～L4的表层部和内部的硼量的ICP分析结果。具体来说，批次L1的硼量，在表层部是0.15质量%，内部是0.26质量%。另外，批次L2的硼量，在表层部是0.38质量%，内部是0.65质量%。另外，批次L3的硼量，在表层部是0.88质量%，内部是1.31质量%。另外，批次L4的硼量，在表层部是1.70质量%，内部是2.30质量%。

[0044] 耐热构件1的试验片的形状，在烧成后为大致3mm×4mm×50mm。在XRD测量中，耐热构件1的表层部(仅对包括烧成后的外表面，从该外表面至深度0.5mm的部分取样收集并粉碎的)、和耐热构件1的内部(仅对与距烧成后的外表面深0.5mm相比的内部取样收集并粉碎的)被作为样品使用。另外，也进行试验片的表面的XRD测量。这样的XRD测量，通过对于未被粉碎的试验片的外表面照射X射线来进行。被照射到试验片的外表面的X射线，进入从试验片的外表面到数μm左右的深度。因此，试验片的表面的由XRD测量得到的结果，可以说反映出从试验片的外表面至数μm左右深的区域。

[0045] 如图2所示，尖晶石的峰强度比(尖晶石的峰强度/氧化铝的峰强度)，表面为20/100＝0.20(一)，表层部为16/100＝0.16(一)，内部为13/100＝0.13(一)。由此结果可知，表面的尖晶石含有率，高于表层部的尖晶石含有率，以及表层部的尖晶石含有率，高于内部的尖晶石含有率。还有，氧化铝的峰值是(113)面，尖晶石的峰值是(311)面。

[0046] 另外，钙长石的峰强度比(钙长石的峰强度/氧化铝的峰强度)，表面为32/100＝0.32(一)，表层部为14/100＝0.14(一)，内部为13/100＝0.13(一)。由此结果可知，表面的钙长石含有率，高于表层部的钙长石含有率，以及表层部的钙长石的含有率，高于内部的钙长石含有率。还有，氧化铝的峰值是(113)面，钙长石的峰值是(－204)面。

[0047] 还有，在分别切出耐热构件1的表层部和内部有困难的情况下，例如，也可以通过微区X射线衍射，测量相对于耐热构件1的外表面垂直方向的截面。这种情况下，表层部测量在深度方向上从外表面到0.5mm为止的截面的部分。内部测量在深度方向上比距外表面0.5mm更远的截面的部分。优选内部是距外表面在深度方向上最远离的截面的部位。

[0048] (第二分析方法:SEM和EPMA)

[0049] 第二分析方法，是使用扫描型电子显微镜(SEM)和电子探针X射线微区分析仪(EPMA)的方法。在此方法中，测量尖晶石的当量圆直径、含有比例和重心间距离。还有，当量圆直径，具体来说，是出现在耐热构件1的截面的尖晶石的当量圆直径。

[0050] 图3是批次L2(调合硼量0.9质量%)的表层部的SEM照片。另外,图4是与图3所示的SEM照片同一地点的EPMA图像。

[0051] 由SEM和EPMA进行的观察,将使用截面抛光机(CP)对于切割面进行了研磨的镜面作为观察面,以3000倍的倍率进行。图4的EPMA图像是表示Al和Mg两方都多的区域的复合图像。在此复合图像中,Al和Mg两方都多的区域由白色表示。

[0052] 以图像分析软件“A像君”(注册商标,旭化成工程(株)制,还有,以后记为图像分析软件“A像君”时,表示旭化成工程(株)制的图像分析软件。),进行图4所示的EPMA图像的图像分析。

[0053] 应用“粒子分析”这样的方法,求得各个粒子(这里所谓粒子,实际是尖晶石晶体($MgAl_2O_4$:Al_2O_3·MgO)。)在测量总面积中占据的面积的合计比例(面积率(%))。关于粒子的重心间距离,适用分散度计测这样的方法。在此,作为图像分析软件“A像君”的分析条件,例如,将粒子的明度作为“亮”(EPMA图像的情况)或“暗”(跟踪图像的情况),二值化的方法为“自动”,去除小图形面积为0.1μm,去杂音滤波器为“有”,二值化图像修正为“直线分离”,表示方法为“重叠”即可。

[0054] 图5是表示关于批次L1～L4的大气烧成品、还原烧成品各自的表层部和内部的ICP分析结果的表。另外,图6是基于图5所示的ICP分析结果,显示调合硼量与烧结体的硼量的关系的图。

[0055] 如图5和图6所示,可知硼的含量在表层部多于内部。从内部的ICP硼量减去表层部的ICP硼量的值为0.1质量%以上。另外,从内部的ICP硼量减去表层部的ICP硼量的值的上限为0.6质量%。若该值过大,则烧结体内部的残余应力变大,机械强度有可能降低。

[0056] 假设,若表层部的硼含量与内部等同或更多,则对耐热构件1施加热冲击时,从表层部发生裂纹,发生的裂纹容易向内部传播。另一方面,若使表层部的硼含量比内部少,则裂纹的断裂源不是在表层部,而是容易处于内部。因此,通过使表层部的硼含量比内部少,能够使耐热构件1的耐热冲击性提高。

[0057] 图7是基于EPMA图像,表示AlMg共存粒子部分的面积比例(面积%)与调合硼量(质量%)的关系的图。

[0058] 如图7所示,可知表层部的AlMg共存粒子即尖晶石的面积比例,多于耐热构件1内部的尖晶石的面积比例。优选尖晶石的面积比例,在表层部为9面积%以上且14面积%以下,在内部为3面积%以上且8面积%以下。还有,面积%也可以改称为体积%。

[0059] 如此,由于表层部的尖晶石的面积比例比内部的尖晶石的面积比例多,从而能够抑制表层部的龟裂的发生。因此,根据耐热构件1,能够进一步提高耐热冲击性。

[0060] 图8是基于EPMA图像的、表示AlMg共存粒子的平均当量圆直径(μm)与调合硼量(质量%)的关系的图。

[0061] 如图8所示,还原烧成品中,AlMg共存粒子即尖晶石在表层部的平均当量圆直径比内部的尖晶石的平均当量圆直径大。优选尖晶石的平均当量圆直径,在表层部为0.8μm以上且2μm以下,在内部为0.3μm以上且1μm以下。

[0062] 通过使与表层部的尖晶石结晶相比小的尖晶石结晶存在于内部,即使对耐热构件1施加热冲击时,也能够借助内部的小尖晶石结晶阻止龟裂从表层部向内部的发生。因此,通过使表层部的尖晶石的平均当量圆直径小于内部的尖晶石的平均当量圆直径,能够进一

步提高耐热构件1的耐热冲击性。

[0063] 图9是基于EPMA图像的、表示AlMg共存粒子的平均重心间距离(μm)与调合硼量(质量%)的关系的图。

[0064] 如图9所示,AlMg共存粒子即尖晶石的表层部的平均重心间距离,大于内部的尖晶石的平均重心间距离。优选尖晶石的平均重心间距离为3μm以上且8μm以下。由此,能够进一步提高耐热冲击性。

[0065] <耐热构件1的制造方法>

[0066] 以下对于耐热构件1的制造方法进行说明。在此,以耐热构件1由氧化铝质陶瓷形成的情况为例进行说明。

[0067] 作为主原料准备氧化铝(Al_2O_3)粉末。另外,作为烧结助剂,准备氧化硅(SiO_2)粉末、碳酸钙($CaCO_3$)粉末和碳酸镁($MgCO_3$)粉末、氧化硼(B_2O_3)粉末。

[0068] 使Al的含量以Al_2O_3换算计为70质量%以上且92质量%以下,混合Al_2O_3粉末、SiO_2粉末、$CaCO_3$粉末、$MgCO_3$粉末。这时的混合比例为以下的组成。即,耐热冲击用容器所含的Al以Al_2O_3换算计为70质量%以上且92质量%以下,将Si换算成SiO_2、Ca换算成CaO、Mg换算成MgO的值的合计为8.5质量%以上且29质量%以下。

[0069] Si的以SiO_2换算计的含量为4.5质量%以上且17质量%以下,Ca的以CaO换算计的含量为1质量%以上且9质量%以下,Mg的以MgO换算计的含量为1质量%以上且5质量%以下。B的以B_2O_3换算计的含量为0.5质量%以上且2.5质量%以下。

[0070] 在Al_2O_3粉末、SiO_2粉末、$CaCO_3$粉末、$MgCO_3$粉末的混合粉末中,添加离子交换水与分散剂,通过公知的方法,例如由球磨机进行湿式粉碎,制作初级浆料。初级浆料中的粉体的粒径为1μm以上且3μm以下。该粒径是使用激光衍射法,从小粒子粒径到大粒子粒径累计粒子的体积比例时,相对于全部粒子的累计体积的比例相当于50体积%的粒径(D_{50})。

[0071] 在初级浆料中,相对于固体成分100质量份而添加6质量份以上且10质量份以下的粘合剂,进行混合,制作次级浆料。

[0072] 对于次级浆料进行喷雾干燥而制作颗粒。其后,将制成的颗粒进行单轴冲压成型而成形为容器形状等,制作成形体。

[0073] 将成形体在氢气氛或含氢5体积%以上且95体积%的还原气体中烧成。关于烧成温度,使最高温度为1250℃以上且低于1500℃的范围内,且最高温度下的烧成保持时间为10分钟以上且4小时以下。含氢气体是氢75%、氮25%的氨分解气体,因为易于制造耐热构件1,所以优选。通过在还原气体中进行烧成,能够使耐热构件1表层部的B的以B_2O_3换算计的含量,少于内部的B的以B_2O_3换算计的含量。同时,能够使耐热构件1表层部的尖晶石含量,多于内部的尖晶石的含量。

[0074] 烧成后的组成,除了B_2O_3以外,均与调合组成相同。B_2O_3在烧成中蒸发(参照调合硼量与ICP硼量的图:B_2O_3(质量%),为烧结体整体平均化的数据)。

[0075] 耐热构件1,如上述的制造方法表明,耐热构件1的外表面由烧成后的外表面构成。但是,并不一定要使耐热构件1的外表面整体都是烧成后的外表面。也可以通过研磨等对于耐热构件1的外表面的一部分进行加工。如果耐热构件1的外表面的80面积%以上由烧成后的外表面构成,则能够使耐热冲击性提高。

[0076] 为了制造表层部的尖晶石含有率高于内部的尖晶石的含有率的耐热构件1,优选

使最高温度在1280℃以上且低于1480℃的范围内，并且使最高温度下的烧成保持时间为10分钟以上且2小时以下。制造表面的尖晶石含有率高于表层部的尖晶石含有率的耐热构件1的情况也同样。

[0077] 为了制造用属于表层部的尖晶石的(311)面的X射线衍射峰强度A1除以属于表层部的氧化铝的(113)面的X射线衍射峰强度B1得到的值A1/B1为0.1以上且0.22以下，并且用属于内部的尖晶石的(311)面的X射线衍射峰强度A2除以属于内部的氧化铝的(113)面的X射线衍射峰强度B2得到的值A2/B2为0.05以上且0.18以下的耐热构件1，优选使最高温度在1330℃以上且低于1450℃的范围内，且使最高温度下的烧成保持时间为10分钟以上且2小时以下。

[0078] 用于使耐热构件1表层部的硼含量比内部的硼含量少0.1质量％以上且0.8质量％的制造方法，也同样优选使最高温度在1280℃以上且低于1480℃的范围内，且使最高温度下的烧成保持时间为10分钟以上且2小时以下。

[0079] 用于使耐热构件1表层部的尖晶石含有率多于内部的尖晶石的含有率，并且使尖晶石的含有率在表层部为9面积％以上且14面积％以下，在内部为3面积％以上且8面积％以下的制造方法，也同样优选使最高温度在1330℃以上且低于1420℃的范围内，并且使最高温度下的烧成保持时间为10分钟以上且2小时以下。

[0080] 为了使耐热构件1内部的尖晶石的平均当量圆直径小于表层部的尖晶石的平均当量圆直径，在表层部为0.8μm以上且2μm以下，在内部为0.3μm以上且1μm以下，优选使烧成时的降温速度为200℃/小时以上且800℃/小时以下。

[0081] 为了使表层部的尖晶石的平均重心间距离为3μm以上且8μm以下，关于初级浆料中的粉体粒径，优选使通过激光衍射法测量的累计体积比例50％的粒径为0.7μm以上且1.2μm以下。

[0082] 为了含有钙长石，优选在烧成中以最高温度保持后，在1100℃以上且1200℃以下之间的一定温度下保持10小时以上。

[0083] 为了使表层部的钙长石的含有率高于内部的钙长石的含有率，优选以最高温度保持后，以1100℃以上且1200℃以下之间的一定温度保持20小时以上。使表面的钙长石含有率高于表层部的钙长石含有率的情况也同样。

[0084] 实施例

[0085] ＜实施例1＞

[0086] 上述的批次L2～L4的调合组成如下。

[0087] Al_2O_3:80质量％，

[0088] SiO_2:12.1质量％，(B_2O_3＝0.9质量％的情况)

[0089] CaO:5质量％

[0090] MgO:2质量％

[0091] B_2O_3:0.9质量％、1.5质量％、2.5质量％

[0092] B_2O_3相对于0.9质量％增减时，在使SiO_2:CaO:MgO的比率一定的状态下，增减SiO_2、CaO、MgO。烧成最高温度为1400℃，烧成时间为2小时。还原气氛为N_2:H_2＝3:1。

[0093] (关于耐热冲击性试验)

[0094] 试料形状为3mm×4mm×50mm的烧结体。烧结体未研磨，将烧成之后的试料直接在

试验中使用。

[0095] 加热试料，以一定温度(假设为T2(℃)。)保持10分钟。从在T2(℃)下保持的状态，将试料投入T1＝25℃的水中。若投入水中，则试料受到热冲击。回收投入到水中的试料，干燥后，测量3点弯曲强度。这时，3点弯曲强度的测量方法，除了试料为3mm×4mm×50mm的烧结体(未研磨，烧成之后的试料直接在试验中使用。)以外，均与依据JIS R1601－2008的、室温(25℃)下的3点弯曲强度同样。将提升T2(℃)，从而3点弯曲强度刚开始急剧降低之前的温度差(T2－T1(℃))，作为具有耐热冲击性的温度。

[0096] 耐热冲击性试验的结果如下。

[0097] 批次L2(调合硼量0.9质量％)：耐热冲击温度285℃

[0098] 批次L3(调合硼量1.5质量％)：耐热冲击温度250℃

[0099] 批次L4(调合硼量2.5质量％)：耐热冲击温度200℃

[0100] ＜实施例2＞

[0101] 以如下方式变更调合组成，进行上述同样的耐热冲击性试验。调合组成以外的条件均与实施例1相同。

[0102] Al_2O_3：89质量％，

[0103] SiO_2：7质量％

[0104] CaO：1质量％，

[0105] MgO：2质量％

[0106] B_2O_3：1质量％

[0107] 耐热冲击温度：200℃

[0108] ＜实施例3＞

[0109] 以如下方式变更调合组成，此外，将烧成温度变更为1450℃而进行上述同样的耐热冲击性试验。其他条件均与实施例1相同。

[0110] Al_2O_3：92质量％，

[0111] SiO_2：5.5质量％

[0112] CaO：1.5质量％，

[0113] MgO：1质量％

[0114] B_2O_3：0.5质量％

[0115] 耐热冲击温度：240℃

[0116] ＜实施例4＞

[0117] 以如下方式变更调合组成，此外，将烧成温度变更为1350℃而进行上述同样的耐热冲击性试验。其他条件均与实施例1相同。

[0118] Al_2O_3：77质量％，

[0119] SiO_2：15质量％

[0120] CaO：4.5质量％，

[0121] MgO：3质量％

[0122] B_2O_3：0.5质量％

[0123] 耐热冲击温度：200℃

[0124] ＜比较例1＞

[0125] 批次L1的调合组成如下。调合组成以外的条件与实施例1相同。

[0126] Al_2O_3:80质量%，

[0127] SiO_2:12.6质量%

[0128] CaO:5质量%，

[0129] MgO:2质量%

[0130] B_2O_3:0.4质量%

[0131] 耐热冲击温度:193℃

[0132] ＜比较例2＞

[0133] 以大气烧成制成的批次L4的分析结果如下。

[0134] 表层部的尖晶石的强度比(尖晶石的峰强度/氧化铝的峰强度(%)):4.1

[0135] 内部的尖晶石的强度比:8.7

[0136] 耐热冲击温度:193℃

[0137] 根据实施例1～4和比较例1、2的结果，优选耐热构件1至少在耐热冲击温度为200℃以上的条件下制成。

[0138] 如上述，实施方式的耐热构件(作为一例是耐热构件1)，以氧化铝为主成分，并含有铝酸镁和硼。另外，实施方式的耐热构件中，包括表面在内的表层部的铝酸镁含有率，高于从表面起在深度方向上比表层部更深的内部的铝酸镁含有率。因此，根据实施方式的耐热构件，耐热冲击性优异。

[0139] 符号说明

[0140] 1:耐热构件。

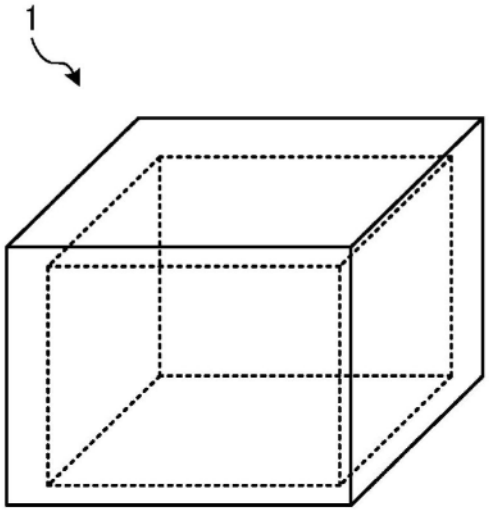


图1

批次		L1		L2			L3		L4	
调合硼量		0.4		0.9			1.5		2.5	
烧成气氛		还原								
部位		表层部	内部	表面	表层部	内部	表层部	内部	表层部	内部
ICP硼量		0.15	0.26	-	0.38	0.65	0.88	1.31	1.70	2.30
XRD峰强度氧化铝比(%)	钙长石	6	9	32	14	13	14	13	6	1
	尖晶石	3	8	20	16	13	12	12	0	0

图2

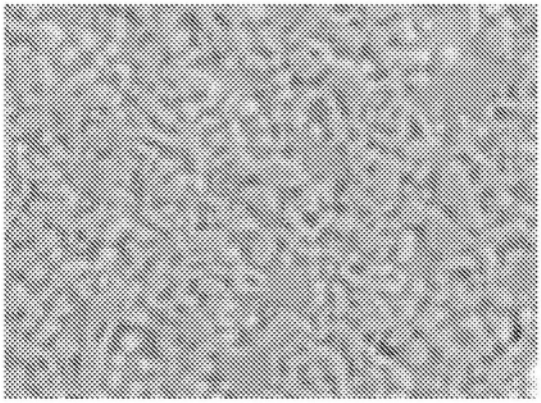


图3

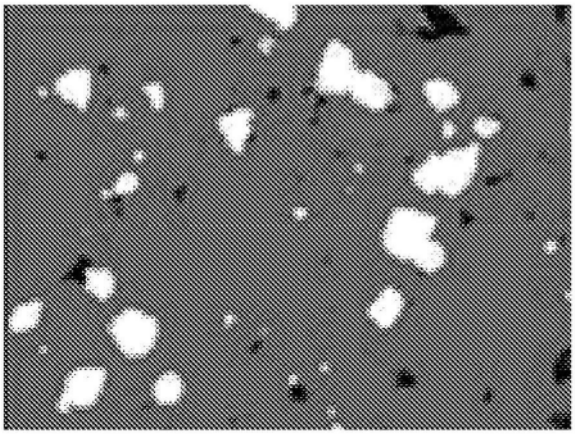


图4

批次	调合硼量	ICP硼量			
		大气烧成		还原烧成	
		表层	内部	表层	内部
L1	0.4	0.25	0.31	0.15	0.26
L2	0.9	0.60	0.71	0.38	0.65
L3	1.5	1.35	1.58	0.88	1.31
L4	2.5	2.60	2.85	1.70	2.30

图5

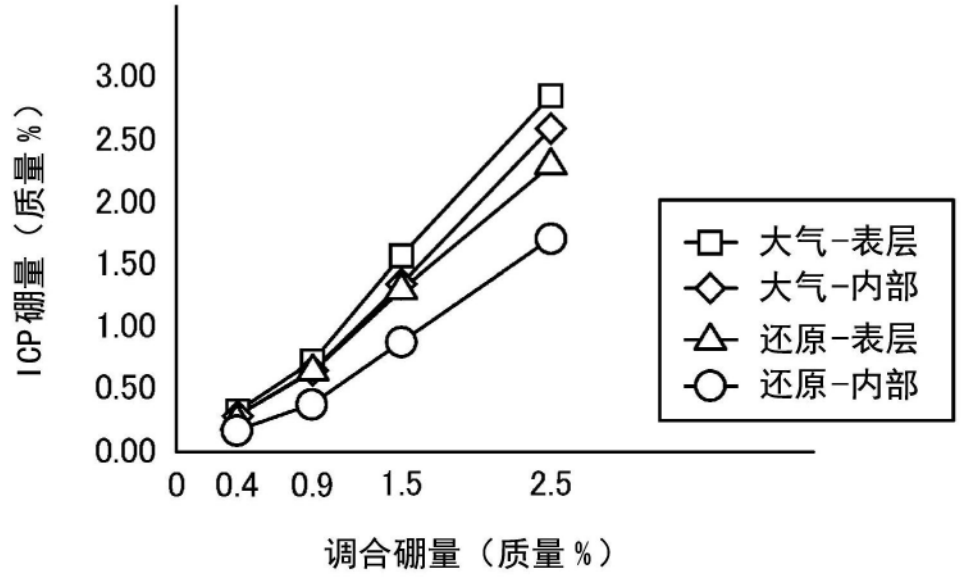

ICP硼量（质量％）
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
0
0.4
0.9
1.5
2.5
调合硼量（质量％）
大气-表层
大气-内部
还原-表层
还原-内部

图6

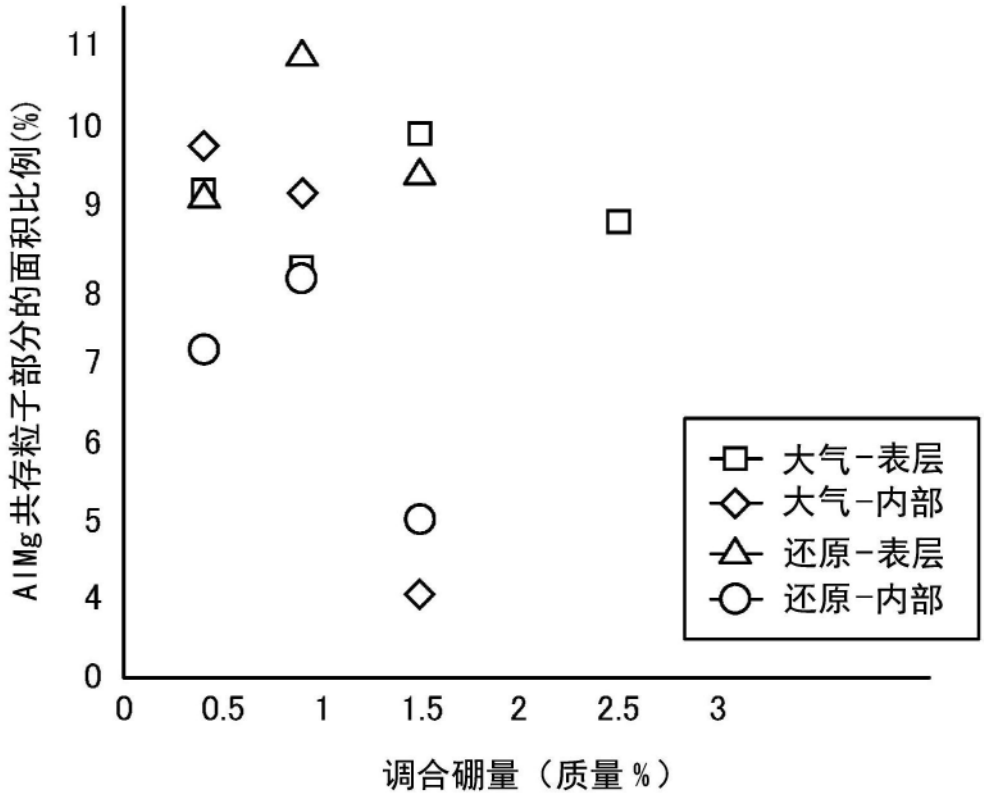

AlMg共存粒子部分的面积比例(%)
11
10
9
8
7
6
5
4
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
调合硼量（质量％）
大气-表层
大气-内部
还原-表层
还原-内部

图7

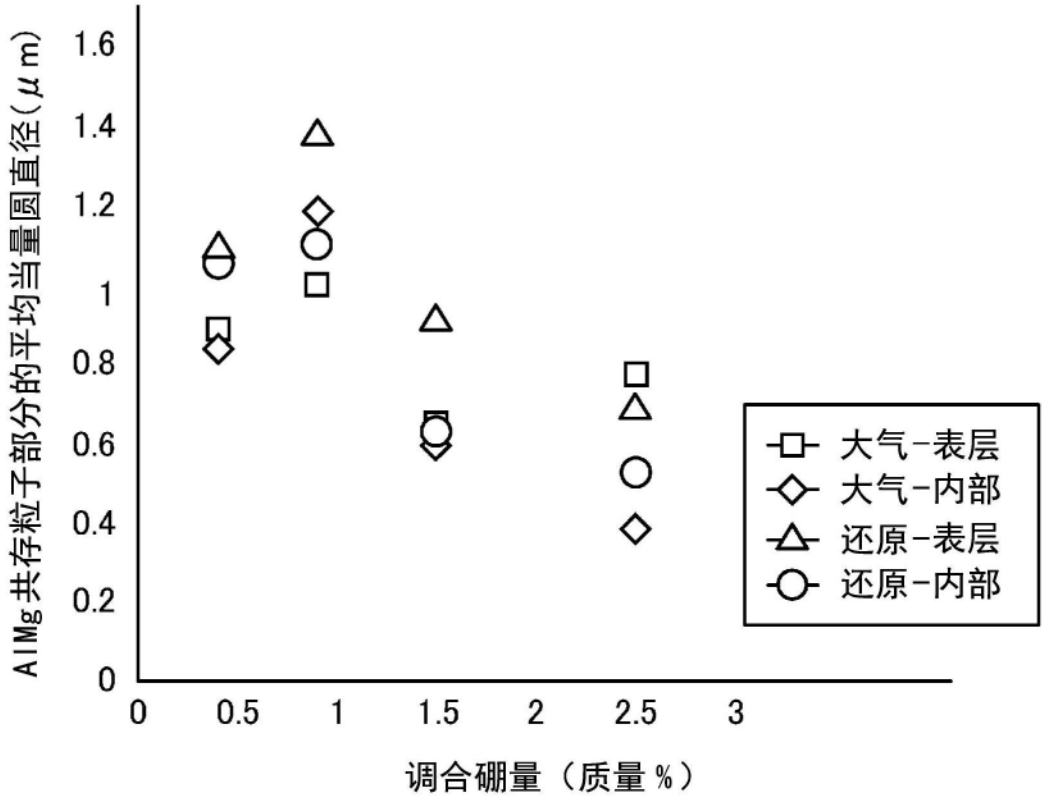

AlMg共存粒子部分的平均当量圆直径(μm)
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
调合硼量（质量％）
大气-表层
大气-内部
还原-表层
还原-内部

图8

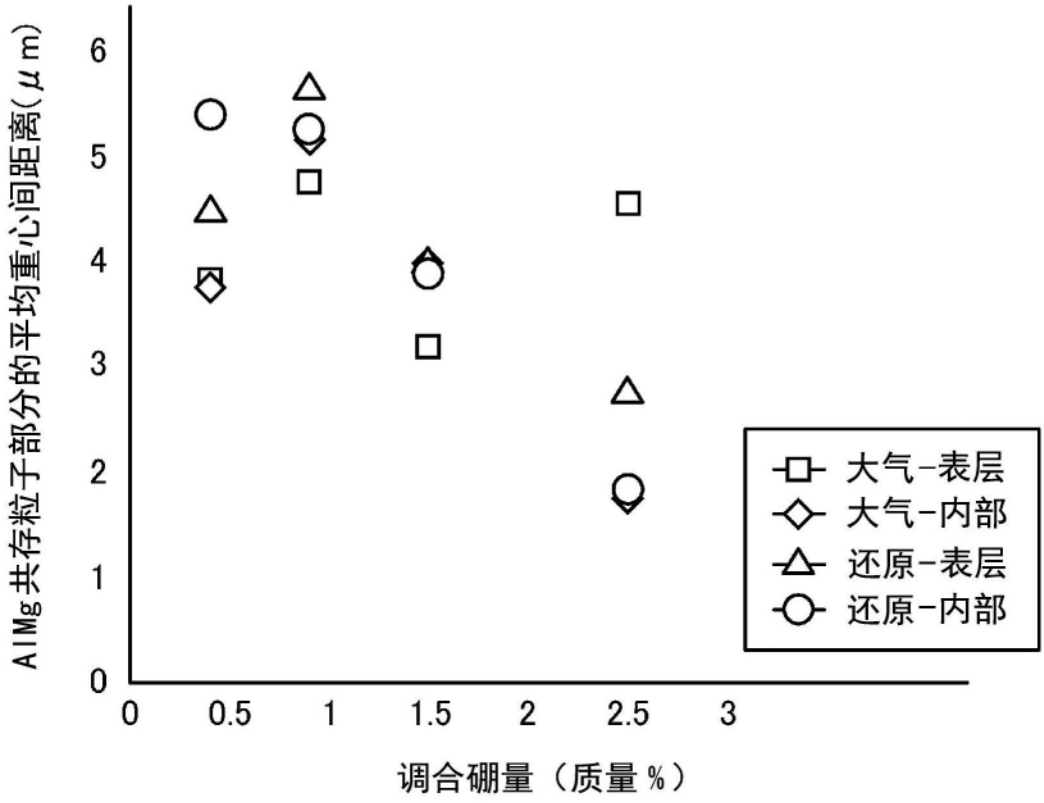

AlMg共存粒子部分的平均重心间距离(μm)
0
1
2
3
4
5
6
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
调合硼量（质量％）
大气-表层
大气-内部
还原-表层
还原-内部

图9