



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118922396 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202380029652.5

(22) 申请日 2023.03.14

(30) 优先权数据

2022-060115 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009857 2023.03.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/189539 JA 2023.10.05

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 中村祐三 宫下敏行

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 赵阳

(51) Int.Cl.

C04B 35/587 (2006.01)

C01B 21/068 (2006.01)

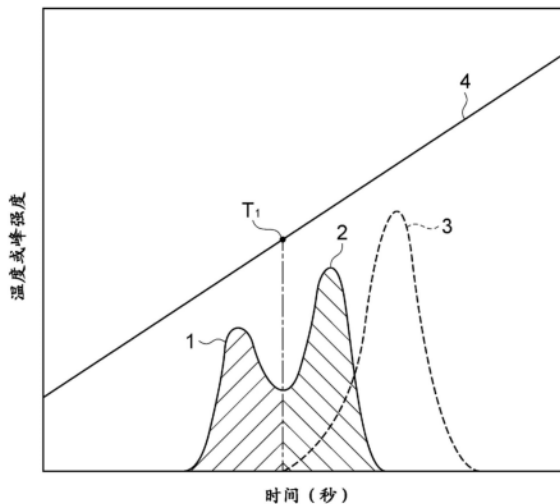
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

氮化硅粉末及其制造方法、和氮化硅烧结体及其制造方法

(57) 摘要

提供一种氮化硅粉末,其为包含氮化硅及碳的氮化硅粉末,其中,相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。提供一种氮化硅粉末的制造方法,其具有:对包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物进行成型而得到成型体的工序;将成型体于900°C以上且低于1100°C加热1小时以上进行脱脂的工序;在包含氮和选自由氢及氨组成的组中的至少一者的混合气氛下对成型体进行烧成而得到包含氮化硅和碳的烧成物的工序;和将烧成物粉碎的工序。



1. 氮化硅粉末,其为包含氮化硅及碳的氮化硅粉末,其中,相对于粉末整体而言的所述碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,相对于所述粉末整体而言的在所述粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。
2. 根据权利要求1所述的氮化硅粉末,其中,所述质量比率 C_s 相对质量比率 C_i 之比为0.6以下,所述质量比率 C_i 为相对于所述粉末整体而言的在所述粉末内部所包含的碳的质量比率。
3. 根据权利要求1所述的氮化硅粉末,其中,相对于所述粉末整体而言的在所述粉末的所述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 、和所述质量比率 C_s 满足下述式(I),
$$O_s/C_s \geq 10 \text{ (I)}$$
。
4. 根据权利要求1所述的氮化硅粉末,其中,相对于所述粉末整体而言的在所述粉末的所述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 为0.9%以下。
5. 根据权利要求1所述的氮化硅粉末,其BET比表面积为 $10 \sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
6. 根据权利要求1所述的氮化硅粉末,其 α 率为94%以上。
7. 氮化硅粉末的制造方法,其具有:
 - 对包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物进行成型而得到成型体的工序;
 - 将所述成型体于 900°C 以上且低于 1100°C 加热1小时以上而进行脱脂的工序;
 - 在包含氮和选自由氢及氨组成的组中的至少一者的混合气氛下对所述成型体进行烧成,得到包含氮化硅和碳的烧成物的工序;和
 - 将所述烧成物粉碎的工序。
8. 根据权利要求7所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,所述氮化硅粉末的相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为0.05%以上、相对于所述粉末整体而言的在所述粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。
9. 氮化硅烧结体,其弯曲强度为700MPa以上,弯曲强度相对体积密度之比为 $240 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上。
10. 氮化硅烧结体的制造方法,其具有使用烧结原料来得到氮化硅烧结体的工序,所述烧结原料包含权利要求1~6中任一项所述的氮化硅粉末、或者包含由权利要求7或8所述的制造方法得到的氮化硅粉末。

氮化硅粉末及其制造方法、和氮化硅烧结体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硅粉末及其制造方法、和氮化硅烧结体及其制造方法。

背景技术

[0002] 氮化硅为强度、硬度、韧性、耐热性、耐腐蚀性、耐热冲击性等优异的材料。因此氮化硅烧结体被用于压铸机及熔炼炉等各种工业用的部件及汽车部件等。另外,氮化硅烧结体由于高温下的机械特性也优异而正在研究在要求高温强度、高温蠕变特性的燃气轮机部件中的使用。

[0003] 已知作为烧结原料的氮化硅粉末中包含的碳和氧会影响氮化硅烧结体的强度。专利文献1中,为了获得具有高强度的氮化硅烧结体,提出了使用由酰亚胺分解法而得的氮化硅粉末来降低氧和碳的量的方案。另外,专利文献2中,提出了使用 β 分率为30~100%、氧量小于0.5重量%的氮化硅质的粉从来获得具有高弯曲强度的氮化硅质烧结体的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平5-193914号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2004-262756号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 氮化硅烧结体由于强度优异而被用于各种用途,如果质轻,则例如能够有助于车辆等的能量效率的提高。另外,作为结构材料,质轻的情况下更能够容易地设置,而且结构体自身的耐久性也提高。因此,本发明提供一种制造成本低、具有低密度且高强度的氮化硅烧结体及其制造方法。另外,提供一种能以低的制造成本制造具有低密度且高强度的氮化硅烧结体的氮化硅粉末及其制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明一方面提供一种氮化硅粉末,其为包含氮化硅及碳的氮化硅粉末,相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。

[0012] 所述氮化硅粉末由于相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为规定值以上,因此能够以低成本的制造方法来制造。另外,由于粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为规定值以下,因此用作烧结原料时容易生成氮化硅的 β 相。虽然柱状晶体的 β 相比 α 相更倾向于难以致密化,但强度比 α 相高。因此,能够以低的制造成本制造具有低密度(例如相对密度:95%以下)且高强度的氮化硅烧结体。

[0013] 在上述氮化硅粉末中,质量比率 C_s 相对质量比率 C_i 之比可以为0.6以下,其中,质量比率 C_i 为相对于粉末整体而言的在粉末内部所包含的碳的质量比率。这样的氮化硅粉末中,粉末的表面部所包含的碳较少,因此在用作烧结原料时,变得更容易在液相烧结之时生

成 β 相。另外,粉末内部的碳生成碳化硅而与氮化硅复合。由于这样的因素,因此能够获得密度更低且更高强度的氮化硅烧结体。

[0014] 在上述氮化硅粉末中,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 和碳的质量比率 C_s 可以满足下述式(I)。就这样的氮化硅粉末而言,在表面部,氧相对碳的比例足够大,因此在用作烧结原料时能够促进液相烧结。因此,能够获得晶界强度提高、具有足够高强度的氮化硅烧结体。

[0015] $O_s/C_s \geq 10$ (I)

[0016] 在上述氮化硅粉末中,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 可以为0.9%以下。这样的氮化硅粉末在用作烧结原料时能够抑制过度的致密化,能够抑制氮化硅烧结体的密度变得过高。

[0017] 上述氮化硅粉末的BET比表面积可以为 $10 \sim 14 \text{m}^2/\text{g}$ 。这样的氮化硅粉末在用作烧结原料时,烧结顺利进行。另外,能够提高氮化硅烧结体的微细组织的均匀性。因此,能够降低氮化硅烧结体的强度等特性的不均。

[0018] 上述氮化硅粉末的 α 率(α 相的比例)可以为94%以上。这样的氮化硅粉末不仅容易烧结,而且通过生成 β 相而强度容易提高。因此,能够在将氮化硅烧结体的密度维持地充分低的同时,充分提高强度。

[0019] 本发明的一方面提供一种氮化硅粉末的制造方法,其具有:对包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物进行成型而得到成型体的工序;将成型体于 900°C 以上且低于 1100°C 加热1小时以上进行脱脂的工序;在包含氮和选自氢及氨组成的组中的至少一者的混合气氛下对成型体进行烧成而得到包含氮化硅和碳的烧成物的工序;将烧成物粉碎的工序。

[0020] 在上述制造方法中,使用包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物制造氮化硅粉末。因此,源自有机粘结剂的碳残留于氮化硅粉末中。但是,对混炼物的成型体于 900°C 以上且低于 1100°C 加热1小时以上进行脱脂。因此,大部分有机粘结剂飞散,能够降低硅粒子的表面部处的碳量。另一方面,认为原本包含于硅粒子内部的碳以及因加热而扩散至硅粒子内部的碳会残留于氮化硅粒子内。就这样的制造方法而言,由于硅粒子可以包含些许杂质,因此能够以低的制造成本制造氮化硅粉末。另外,在将这样的氮化硅粉末用作烧结原料时,粉末的表面部所包含的碳被充分降低,因此容易在烧结之时生成氮化硅的 β 相。柱状晶体的 β 相虽然比 α 相更倾向于难以致密化,但强度比 α 相更高。因此能够以低的制造成本获得具有低密度(例如相对密度:95%以下)且高强度的氮化硅烧结体。

[0021] 在上述制造方法中,氮化硅粉末中相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。

[0022] 本发明的一方面提供一种氮化硅烧结体,其弯曲强度为700MPa以上、弯曲强度相对体积密度之比为 $240 \text{MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上。这样的氮化硅烧结体具有低密度且高强度。因此,例如能够适合用作车辆或结构体的部件。

[0023] 本发明的一方面提供一种氮化硅烧结体的制造方法,其具有使用包含上述任一者的氮化硅粉末的烧结原料来得到氮化硅烧结体的工序。在该制造方法中,由于使用包含上述任一者的氮化硅粉末的烧结原料,因此能够获得低密度且具有高强度的氮化硅烧结体。

[0024] 发明的效果

[0025] 本发明能够提供制造成本低、具有低密度且高强度的氮化硅烧结体及其制造方法。本发明能够提供能以低的制造成本制造具有低密度且高强度的氮化硅烧结体的氮化硅粉末及其制造方法。

附图说明

[0026] [图1]图1为表示氧·氮分析图的一例的图。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明的实施方式进行说明。但是,以下实施方式为用于说明本发明的例示,并不旨在将本发明限定于以下内容。需要说明的是,“~”的标记表示的数值范围包含下限值和上限值。即,“x~y”表示的数值范围是指x以上且y以下。各实施方式中的各数值范围的上限或下限被任一实施例的数值取代而成的数值范围也包括在本发明中。本发明中包括:单独包含各实施方式中并列例示的多种材料之一的情况、和组合包含各实施方式中并列例示的多种材料中的两种以上的情况这两者。

[0028] 一实施方式涉及的氮化硅粉末(Si_3N_4 粉末)为包含氮化硅及碳的氮化硅粉末,相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p (总碳量)为0.05%以上,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。氮化硅粉末中包含的碳可以以单质的形式包含,也可以例如以包含于有机粘结剂这样的有机化合物的形式包含。在如有机化合物那样以化合物的形式包含的情况下,碳的质量比率通过将化合物换算成碳而求出。

[0029] 上述氮化硅粉末由于碳的质量比率 C_p (总碳量)为0.05%以上,因此即使不使用制造成本高的酰亚胺分解法也能够制造。另外,原料中包含的杂质的容许水平也高。因此,能够以低的制造成本制造。

[0030] 相对于氮化硅粉末整体而言的氮化硅粉末中包含的碳的质量比率 C_p 可以大于0.05%、可以为0.07%以上,也可以为0.09%以上。由此,能够进一步降低制造成本。另外,在用作烧结原料时生成碳化硅(SiC),氮化硅与碳化硅复合,因此能够维持氮化硅烧结体的高强度。

[0031] 相对于氮化硅粉末整体而言的氮化硅粉末中包含的碳的质量比率 C_p 可以为0.16%以下,也可以为0.13%以下。由此,更容易在用作烧结原料时生成 β 相,能够在将氮化硅烧结体的密度维持地较低的同时进一步提高强度。相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 的范围的一例为0.05%~0.16%。

[0032] 就相对于氮化硅粉末整体而言的在氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 而言,通过在氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量除以氮化硅粉末整体的质量来求出。就相对于氮化硅粉末整体而言的在氮化硅粉末的内部所包含的碳的质量比率 C_i 而言,通过在氮化硅粉末的内部所包含的碳的质量除以氮化硅粉末整体的质量来求出。因此,针对质量比率 C_p 、 C_s 、 C_i ,以下式(II)成立。

[0033] $C_p[\%]=C_s[\%]+C_i[\%]$ (II)

[0034] 相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 可以小于0.05%,可以为0.04%以下,也可以为0.03%以下。这样,通过充分减少在表面部所包含的碳,从而抑制与在粉末的表面部所包含的氧的反应,液相烧结顺利进行。另外,烧结之时容

易生成 β 相而抑制过度的致密化,能够获得具有低密度且更高强度的氮化硅烧结体。从充分降低制造成本的观点考虑,相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 的下限可以为0.005%。

[0035] 相对于粉末整体而言的在粉末内部所包含的碳的质量比率 C_i 可以为0.05%~0.15%,也可以为0.08%~0.12%。若为这样的质量比率 C_i ,则能够使质量比率 C_p 与质量比率 C_s 的平衡充分良好。

[0036] 质量比率 C_s 相对质量比率 C_i 之比(C_s/C_i)可以为0.6以下,可以为0.5以下,也可以为0.3以下。这样的氮化硅粉末由于在粉末的表面部所包含的碳较少,因此在用作烧结原料时,更容易在液相烧结之时生成 β 相。另外,粉末内部的碳生成碳化硅并与氮化硅复合。由于这样的因素,能够获得密度更低且强度更高的氮化硅烧结体。从进一步降低制造成本的观点考虑,上述比(C_s/C_i)可以为0.05以上。上述比(C_s/C_i)的数值范围的一例为0.05~0.6。

[0037] 本说明书中的质量比率 C_p 、 C_s 、 C_i 通过以下步骤求出。氮化硅粉末的碳量可使用碳·硫分析装置进行分析。将测定用的粉末试样在氧气氛中、以10°C/秒的升温速度从20°C升温至2000°C。随着升温,脱离的碳与氧结合而成为一氧化碳或二氧化碳。由于氮化硅在高于1400°C时分解,因此粉末表面和内部的碳全部成为一氧化碳或二氧化碳。通过对由此生成的一氧化碳和二氧化碳用红外线检测器进行检测,能够求出氮化硅粉末整体所包含的碳的质量比率 C_p 。

[0038] 就相对于粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 而言,在大气气氛中、加热至氮化硅不分解的温度为止进行测定。具体而言,以10°C/秒的升温速度从20°C升温至1000°C,并于1000°C保持15分钟。该情况下,仅氮化硅粉末的表面部所包含的碳与氧结合而成为一氧化碳或二氧化碳。通过对由此生成的一氧化碳及二氧化碳用红外线检测器进行检测,能够求出氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 。

[0039] 就相对于粉末整体而言的在粉末内部所包含的碳的质量比率 C_i 而言,可使用由上述步骤求出的质量比率 C_p 、 C_s ,根据上述式(II)算出。氮化硅粉末中包含的碳可以源自作为原料使用的硅粉末,也可以源自直接氮化法的工艺中使用的有机粘结剂。若提高脱脂时的加热温度或延长加热时间,则能够减少表面部所包含的碳的质量比率 C_s 。另外,随之还能够减少粉末整体的碳的质量比率 C_p 。另一方面,若使用碳含量少的硅粉末,则能够减小粉末内部所包含的碳的质量比率 C_i 。另外,随之还能够减小粉末整体的碳的质量比率 C_p 。

[0040] 相对于氮化硅粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 可以为0.9%以下,可以为0.7%以下,也可以为0.5%以下。这样的氮化硅粉末能够在用作烧结原料时抑制过度的致密化,抑制氮化硅烧结体的密度变得过高。相对于氮化硅粉末整体而言的在粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 可以为0.1%以上,可以为0.2%以上,也可以为0.3%以上。这样的氮化硅粉末在用作烧结原料时通过液相烧结而充分致密化。粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 的范围的一例为0.1%~0.9%。

[0041] 相对于氮化硅粉末整体而言的在粉末内部所包含的氧的质量比率 O_i 可以为0.7%以下,可以为0.6%以下,也可以为0.5%以下。将这样的氮化硅粉末用作烧结原料时,能够获得具有充分高的热传导率的氮化硅烧结体。相对于氮化硅粉末整体而言的在粉末内部所包含的氧的质量比率 O_i 可以为0.1%以上,可以为0.2%以上,也可以为0.3%以上。这样的氮化硅粉末能够比较容易地制造。粉末内部所包含的氧的质量比率 O_i 的范围的一例为

0.1% ~ 0.7%。

[0042] 相对于氮化硅粉末整体而言的氧的质量比率 O_p (总氧量)可以为0.3% ~ 1.6%,可以为0.5% ~ 1.3%,也可以为0.6% ~ 1.1%。这样的氮化硅粉末具有以下优点:不仅通过直接氮化法的制造比较容易,而且容易将在氮化硅粉末的内部及表面部所包含的氧的质量比率 O_i 、质量比率 O_s 调整到上述范围。

[0043] 氮化硅粉末中的氧可以以二氧化硅(SiO_2)的形式包含。氧的各含量通过将这样的氧化物换算成氧而求出。就氮化硅粉末的表面部所包含的氧的质量比率 O_s 而言,可通过改变使用氟化氢的表面处理的条件和时间来调节。例如,若延长这样的表面处理的时间,则能够减小质量比率 O_s 。另外,随之还能够减小氮化硅粉末整体的氧的质量比率 O_p 。

[0044] 就氮化硅粉末的内部所包含的氧的质量比率 O_i 而言,例如,可通过作为直接氮化法的原料使用的硅粉末的氧含量来调节。例如,若使用氧含量小的硅粉末,则能够减小氮化硅粉末的内部所包含的氧的质量比率 O_i 。另外,随之还能够减小氮化硅粉末整体的氧的质量比率 O_p 。

[0045] 就氧的质量比率 O_p (总氧量)而言,通过氮化硅粉末整体所包含的氧的质量除以氮化硅粉末的质量而求出。就氧的质量比率 O_s 而言,通过氮化硅粉末的表面部所包含的氧的质量除以氮化硅粉末整体的质量而求出。就氧的质量比率 O_i 而言,通过氮化硅粉末的内部所包含的氧的质量除以氮化硅粉末整体的质量而求出。因此,针对质量比率 O_p 、 O_s 、 O_i ,以下式(III)成立。

$$[0046] \quad O_p[\%] = O_s[\%] + O_i[\%] \quad (III)$$

[0047] 本说明书中的氮化硅粉末的氧的质量比率 O_p 、 O_s 、 O_i 使用氧·氮分析装置并通过以下步骤求出。将测定用的试样在氮气的气氛中以8°C/秒的升温速度从20°C升温至2000°C。随着升温,检测出脱离的氧。在升温之初,结合于氮化硅粉末的表面的氧脱离。通过对脱离的氧量进行定量,求出表面部中包含的氧的质量比率 O_s 。

[0048] 然后,当温度达到1400°C附近时,氮化硅开始分解。氮化硅开始分解可通过开始检测到氮来掌握。氮化硅开始分解时,位于氮化硅粉末的内部氧脱离。通过对该阶段脱离的氧进行定量,求出在内部所包含的氧的质量比率 O_i 。氧的质量比率 O_p 可根据上述式(III)和由上述步骤求出的氧的质量比率 O_s 、 O_i 来计算。

[0049] 图1为通过氮化硅的氧·氮分析而得到的图的一例。峰1为氮化硅粉末的表面部所包含的氧的峰,峰2为氮化硅粉末的内部所包含的氧的峰。峰3为氮的峰。直线4表示升温直线。峰1与峰2以开始产生氮的温度 T_1 来划分。温度 T_1 为开始检测到峰3的温度,通常在1350 ~ 1500°C之间。开始检测到峰1的温度(峰1的左端的温度)例如为600 ~ 1000°C。峰2的检测结束的温度(峰2的右端的温度)例如为1600 ~ 1800°C。根据峰1、2的累积值(面积),基于校正曲线,求出内部所包含的氧的质量比率 O_i 和表面部所包含的氧的质量比率 O_s 。另外,氧的质量比率 O_i 和氧的质量比率 O_s 的合计成为氮化硅粉末整体所包含的氧的质量比率 O_p 。

[0050] 氧的质量比率 O_s 相对碳的质量比率 C_s 之比(O_s/C_s)可以满足下述式(I)。由此,这样的氮化硅粉末在表面部氧相对碳的比例足够大,因此能够在用作烧结原料时促进液相烧结。因此,氮化硅烧结体的晶界强度提高。

$$[0051] \quad O_s/C_s \geq 10 \quad (I)$$

[0052] 从提高氮化硅烧结体的晶界强度的观点考虑,比(O_s/C_s)可以为15以上,也可以为

20以上。另一方面,从抑制过度的致密化的观点考虑,比(0s/Cs)可以为70以下,也可以为50以下。比(0s/Cs)的范围的例子为10~70或15~70。

[0053] 氮化硅粉末的BET比表面积可以为 $10 \sim 14\text{m}^2/\text{g}$ 。这样的氮化硅粉末在用作烧结原料时,烧结顺利进行。另外,能够提高氮化硅烧结体的微细组织的均匀性。因此,能够降低氮化硅烧结体的强度等特性的不均。从同样的观点考虑,氮化硅粉末的BET比表面积可以为 $11 \sim 13\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0054] 本说明书中的BET比表面积为依据JIS Z 8830:2013“基于气体吸附的粉体(固体)的比表面积测定方法”中记载的方法,使用氮气并通过BET一点法测定的值。就BET比表面积而言,若为直接氮化法的工艺,则可通过改变对氮化后的烧成物进行粉碎时的粉碎条件来调节。

[0055] 氮化硅粉末的 α 率可以为94%以上。将这样的氮化硅粉末用作烧结原料时,更容易生成 β 相。因此,能够在将氮化硅烧结体的密度维持地充分低的同时,充分提高强度。需要说明的是,从进一步降低制造成本的观点考虑,氮化硅粉末的 α 率可以为97%以下,也可以为96%以下。氮化硅粉末的 α 率可基于X射线衍射的衍射线强度来求出。就氮化硅粉末的 α 率而言,若为直接氮化法的工艺,则可通过改变氮化时的加热条件来调节。例如,若提高加热温度,则有生成 β 相、 α 率降低的倾向。

[0056] 氮化硅粉末的平均粒径(D50,中值粒径)可以为 $0.5 \sim 1.2\mu\text{m}$,也可以为 $0.6 \sim 0.9\mu\text{m}$ 。本说明书中的粒径分布依据JIS Z 8825:2013“粒径解析-激光衍射·散射法”中记载的方法进行测定。在横轴表示对数刻度的粒径 $[\mu\text{m}]$ 、纵轴表示频率[体积%]的粒径分布(累积分布)中,从小粒径起的累积值达到整体的50%时的粒径为上述平均粒径(D50)。

[0057] 在上述粒径分布中,从小粒径起的累积值达到整体的10%时的粒径(D10)可以为 $0.1 \sim 0.45\mu\text{m}$ 。在上述粒径分布中,从小粒径起的累积值达到整体的90%时的粒径(D90)可以为 $1.3 \sim 2.5\mu\text{m}$,也可以为 $1.5 \sim 2.0\mu\text{m}$ 。在上述粒径分布中,从小粒径起的累积值达到整体的100%时的粒径(D100)可以为 $2.8 \sim 5.0\mu\text{m}$,也可以为 $3.2 \sim 4.5\mu\text{m}$ 。

[0058] 上述氮化硅粉末可适合用作烧结原料。就氮化硅粉末的用途而言,可以用于氮化硅烧结体,但不限于此。氮化硅粉末中的氮化硅的含量可以为95质量%以上,98质量%以上或99质量%以上。氮化硅粉末中的氮化硅的含量可通过例如X射线衍射来测定。

[0059] 一实施方式涉及的氮化硅烧结体的弯曲强度为700MPa以上,弯曲强度相对体积密度之比为 $240\text{MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上。氮化硅烧结体的弯曲强度例如可以为700~900MPa。本说明书中的弯曲强度为依据JIS R1601:2008测定的室温下的3点弯曲强度。

[0060] 从质轻的观点考虑,氮化硅烧结体的体积密度可以为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,也可以为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。从同样的观点考虑,氮化硅烧结体的相对密度可以为97%以下,也可以为95%以下。另外,从提高强度的观点考虑,氮化硅烧结体的体积密度可以为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,也可以为 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。从同样的观点考虑,氮化硅烧结体的相对密度可以为88%以上,也可以为91%以上。氮化硅烧结体的体积密度的范围的一例为 $2.8 \sim 3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。氮化硅烧结体的相对密度的范围的一例为88~97%。

[0061] 本说明书中的氮化硅烧结体的体积密度通过阿基米德法来测定。本说明书中的氮化硅烧结体的相对密度为相对于氮化硅的理论密度 $3.17\text{g}/\text{cm}^3$ 而言的上述体积密度的相对值。

[0062] 本实施方式的氮化硅烧结体可以包含氮化硅和碳以外的成分。碳可以以例如碳化硅的形式包含。本实施方式的氮化硅烧结体不仅低密度、质轻,而且具有高强度。因此,可适合用作例如结构体和车辆的部件。

[0063] 一实施方式涉及的氮化硅粉末的制造方法具有以下工序:对包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物进行成型而得到成型体的工序;将成型体于900°C以上且低于1100°C加热1小时以上进行脱脂的脱脂工序;在包含氮和选自自由氢及氨组成的组中的至少一者的混合气氛下对成型体进行烧成而得到包含氮化硅和碳的烧成物的工序;将烧成物粉碎的工序。

[0064] 成型工序中使用的硅粉末的氧含量可以为例如0.2~0.4质量%。硅粉末的碳含量可以为0.05~0.15质量%。硅粉末的氧含量和碳含量可通过红外线吸收法来测定。在成型工序之前,为了调节氧浓度,可以使用包含氢氟酸的前处理液来降低与硅粉末结合的氧。前处理液可以包含氢氟酸,也可以为与盐酸等酸的混酸。

[0065] 作为有机粘结剂,可举出氨基甲酸酯树脂、乙烯醇缩丁醛树脂、乙烯醇树脂、乙烯醇缩乙醛树脂、乙烯醇缩甲醛树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、香豆酮·茛树脂、丙烯酸树脂、芳香族乙烯基树脂、纤维素及纤维素衍生物、蜡及淀粉等。有机粘结剂的配合量例如相对于硅粉末100质量份而言可以为3~30质量份,也可以为5~20质量份。

[0066] 混炼物可以包含溶剂。作为溶剂,可举出水、醇类、酮类、酯类、醚类、芳香族烃类、多元酸类等。通过通常的成型方法对这样的混炼物进行成型来制作成型体。作为成型方法,例如可举出挤出成型和单轴压制成型等。干燥后的成型体的体积密度可以为0.5~1.5g/cm³,也可以为0.8~1.2g/cm³。

[0067] 脱脂工序中,将成型体在加热炉内加热,使成型体中包含的有机粘结剂的至少一部分分解及/或挥发而除去。使用溶剂的情况下,可以在脱脂工序之前进行加热至溶剂的沸点以上的干燥工序。

[0068] 在脱脂工序中,将成型体在例如包含氢气的气氛中于900°C以上且低于1100°C加热1小时以上。由此,能够高效地降低成型体中包含的有机粘结剂。脱脂工序中的加热温度可以为950~1050°C。从充分降低成型体中的有机粘结剂的观点考虑,脱脂工序中的加热时间可以为2小时以上,也可以为3小时以上。从制造工艺效率化的观点考虑,脱脂工序中的加热时间可以为20小时以下,也可以为10小时以下。脱脂工序中的加热时间的范围的一例为1~20小时。气氛可以为氢气,也可以为氢气的浓度为1.0~10.0体积%的混合气体。该体积比率为标准状态(温度0°C,压力1气压)下的值。

[0069] 烧成工序中,在包含氮和选自自由氢及氨组成的组中的至少一种的混合气氛下对脱脂后的成型体进行烧成来获得包含氮化硅和碳的烧成物。碳可以包含于氮化硅粒子的内部,也可以以粒子的形式附着或结合于氮化硅粒子的表面。以混合气氛整体为基准,混合气氛中的氢及氨的合计含量例如可以为10~40体积%。烧成温度例如可以为1100~1450°C,也可以为1200~1400°C。烧成时间例如可以为30~100小时。

[0070] 粉碎工序中,对烧成工序得到的上述烧成物进行干式粉碎来得到粉碎物。粉碎工序可以分为包括粗粉碎和微粉碎的多个阶段进行来调整氮化硅粉末的粒度分布。例如,粉碎工序可以包含球磨机粉碎工序和振动磨机粉碎工序这两个工序。在粉碎烧成物之后,为了调整粒度,也可以进行分级工序。

[0071] 在粉碎工序或分级工序之后,为了调节氧浓度,可以进行后处理工序。后处理工序中,例如,可以使粉碎后的烧成物分散于氢氟酸中进行处理。然后,可进行过滤及干燥来获得氮化硅粉末。

[0072] 通过这样的方法,可制造氮化硅粉末。该制造方法能够以低于酰亚胺分解法的制造成本制造氮化硅粉末。该制造方法得到的氮化硅粉末的形状、组成及性状如氮化硅粉末的实施方式中所说明。因此,氮化硅粉末的实施方式中说明的内容也适用于本实施方式的制造方法。例如,相对于该制造方法得到的氮化硅粉末的粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 可以为0.05%以上。另外,相对于氮化硅粉末整体而言的在氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 可以为0.05%以下。但是,上述制造方法为一例,制造氮化硅粉末的方法不限于上述制造方法。

[0073] 一实施方式涉及的氮化硅烧结体的制造方法具有对包含上述氮化硅粉末的烧结原料进行成型、烧成的烧结工序。

[0074] 烧结原料除了氮化硅粉末之外还可以包含氧化物系烧结助剂。作为氧化物系烧结助剂,例如可举出 Y_2O_3 、 MgO 及 Al_2O_3 等。烧结原料中的氧化物系烧结助剂的含量例如可以为3~10质量%。

[0075] 上述烧结工序中,例如在3.0~30MPa的成型压力下对上述烧结原料进行加压来获得成型体。成型体可以单轴加压来制作,也可以通过CIP来制作。另外,可以通过热压一边成型一边烧成。成型体的烧成可以在氮气或氩气等非活性气体气氛中进行。烧成时的压力可以为0.7~1.5MPa。烧成温度可以为1860~2100°C,也可以为1880~2000°C。该烧成温度下的烧成时间可以为6~20小时,也可以为8~16小时。至达到烧成温度为止的升温速度例如可以为1.0~10.0°C/小时。

[0076] 由此获得的氮化硅烧结体在抑制过度的致密化的同时容易生成 β 相,因此在为低密度的同时具有高强度。该制造方法获得的氮化硅烧结体的组成及性状如氮化硅烧结体的实施方式所说明。因此,氮化硅烧结体的实施方式中说明的内容也适用于本实施方式的制造方法。但是,上述制造方法为一例,制造氮化硅烧结体的方法不限于上述制造方法。

[0077] 以上对几种实施方式进行了说明,但本发明并不受上述实施方式的任何限定。本发明包含以下几种实施方式。

[0078] [1]氮化硅粉末,其为包含氮化硅及碳的氮化硅粉末,

[0079] 其中,相对于粉末整体而言的上述碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,

[0080] 相对于上述粉末整体而言的在上述粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。

[0081] [2]根据[1]所述的氮化硅粉末,其中,上述质量比率 C_s 相对质量比率 C_i 之比为0.6以下,上述质量比率 C_i 为相对于上述粉末整体而言的在上述粉末的内部所包含的碳的质量比率。

[0082] [3]根据[1]或[2]所述的氮化硅粉末,其中,相对于上述粉末整体而言的在上述粉末的上述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 和上述质量比率 C_s 满足下述式(I),

[0083] $O_s/C_s \geq 10$ (I)。

[0084] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的氮化硅粉末,其中,相对于上述粉末整体而言的在上述粉末的上述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 为0.9%以下。

- [0085] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的氮化硅粉末,其BET比表面积为 $10\sim 14\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0086] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的氮化硅粉末,其 α 率为94%以上。
- [0087] [7]氮化硅粉末的制造方法,其具有:
- [0088] 对包含硅粉末和有机粘结剂的混炼物进行成型而得到成型体的工序;
- [0089] 将上述成型体于 900°C 以上且低于 1100°C 加热1小时以上进行脱脂的工序;
- [0090] 在包含氮和选自自由氢及氨组成的组中的至少一者的混合气氛下对上述成型体进行烧成而得到包含氮化硅和碳的烧成物的工序;
- [0091] 将上述烧成物粉碎的工序。
- [0092] [8]根据[7]所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,上述氮化硅粉末的相对于粉末整体而言的碳的质量比率 C_p 为0.05%以上,相对于上述粉末整体而言的在上述粉末的表面部所包含的碳的质量比率 C_s 为0.05%以下。
- [0093] [9]根据[7]或[8]所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,上述质量比率 C_s 相对质量比率 C_i 之比为0.6以下,上述质量比率 C_i 为相对于上述氮化硅粉末整体而言的在上述粉末的内部所包含的碳的质量比率。
- [0094] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,相对于上述氮化硅粉末整体而言的在上述粉末的上述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 、和上述质量比率 C_s 满足下述式(I),
- [0095] $O_s/C_s \geq 10$ (I)。
- [0096] [11]根据[7]~[10]中任一项所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,相对于上述氮化硅粉末整体而言的上述粉末的上述表面部所包含的氧的质量比率 O_s 为0.9%以下。
- [0097] [12]根据[7]~[11]中任一项所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,上述氮化硅粉末的BET比表面积为 $10\sim 14\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0098] [13]根据[7]~[12]中任一项所述的氮化硅粉末的制造方法,其中,上述氮化硅粉末的 α 率为94%以上。
- [0099] [14]氮化硅烧结体,其弯曲强度为700MPa以上,
- [0100] 弯曲强度相体积密度之比为 $240\text{MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 以上。
- [0101] [15]氮化硅烧结体的制造方法,其具有使用烧结原料来得到氮化硅烧结体的工序,其中,上述烧结原料包含上述[1]~[6]中任一项所述的氮化硅粉末、或者包含由上述[8]~[13]中任一项所述的制造方法得到的氮化硅粉末。
- [0102] 实施例
- [0103] 以下,参照实施例及比较例对本发明的内容进行更详细的说明。但是,本发明不限于下述实施例。
- [0104] (实施例1)
- [0105] <氮化硅粉末的制备>
- [0106] 对硅粉末(氧含量:0.3质量%,碳含量:0.10质量%)、有机粘结剂(乙烯醇树脂)和溶剂(水)进行混炼得到混炼物。相对于硅粉末100质量份而言的有机粘结剂的配合量为10质量份。使用该混炼物,通过单轴加压成型(成型压力:8MPa)制作成型体(体积密度: $1.0\text{g}/\text{cm}^3$)。将得到的成型体在 150°C 的恒温槽中干燥3小时(干燥工序)。干燥后,将成型体在电炉内静置,在氢气气氛中于温度 1000°C 保持2小时(脱脂工序)。

[0107] 将脱脂后的成型体载置于另一电炉中,于1400℃烧成60小时,得到包含氮化硅的烧成物。作为烧成时的气氛,供给氮气和氢气的混合气体(将N₂和H₂以标准状态下的体积比率成为80%:20%的方式混合而成的混合气体)。将得到的烧成物粗粉碎后,用球磨机进行干式粉碎。使用分级器对干式粉碎得到的氮化硅粉末进行分级。

[0108] 通过分级从氮化硅粉末中除去粗粒(聚集粒子)。以分级前的氮化硅粉末的总质量为基准的、分级后的氮化硅粉末的质量比率为80%。分级后的氮化硅粉末是指除去粗粒而得的氮化硅粉末。对由此得到的氮化硅粉末如下所示进行评价。

[0109] <碳的质量比率的测定>

[0110] 使用市售的碳·硫分析装置(LECO公司制,装置名:IR412型),调查氮化硅粉末的碳的质量比率C_p。作为测定步骤,将试样在氧气氛中以0℃/秒的升温速度从20℃升温至2000℃。通过红外线检测器对伴随升温而生成的一氧化碳和二氧化碳进行检测,由此求出氮化硅粉末整体包含的碳的质量比率C_p。

[0111] 使用相同的测定装置,调查氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量比率C_s。作为测定步骤,将试样以10℃/秒的升温速度从20℃升温至1000℃,于1000℃保持15分钟。通过红外线检测器对期间生成的一氧化碳和二氧化碳进行检测,由此求出氮化硅粉末的表面部所包含的碳的质量比率C_s。通过上述式(II),求出氮化硅粉末的内部包含的碳的质量比率C_i。碳的质量比率C_p、C_s、C_i如表1所示。另外,质量比率C_s相对质量比率C_i之比也示于表1中。

[0112] <氧的质量比率的测定>

[0113] 使用氧·氮分析装置(株式会社堀场制作所制,装置名:EMGA-920)对氮化硅粉末的表面部所包含的氧的质量比率O_s、内部所包含的氧的质量比率O_i进行测定。具体而言,将氮化硅粉末在氦气氛中以8℃/秒的升温速度从20℃加热至2000℃,对直至检测出氮之前的氧量进行定量,由此求出氧的质量比率O_s。另外,通过对从开始检测出氮起的氧量进行定量,求出氧的质量比率O_i。进而,将氧的质量比率O_s和氧的质量比率O_i合计,求出氮化硅粉末整体中的氧的质量比率O_p。氧的质量比率O_p、O_s、O_i如表1所示。另外,质量比率O_s相对质量比率C_s之比也示于表1中。

[0114] <α率的测定>

[0115] 通过以下步骤测定氮化硅粉末的α率。使用X射线衍射装置(Rigaku制,装置名:Ultima IV),用CuKα射线进行氮化硅粉末的X射线衍射。α相由(102)面的衍射线强度I_{a102}和(210)面的衍射线强度I_{a210}代表,β相由(101)面的衍射线强度I_{b101}和(210)面的衍射线强度I_{b210}代表。使用这些衍射线强度,通过下式计算α率。结果如表2所示。

[0116] α 率(%) = $(I_{a102} + I_{a210}) / (I_{a102} + I_{a210} + I_{b101} + I_{b210}) \times 100$

[0117] <BET比表面积测定>

[0118] 依据JIS Z 8830:2013,使用氮气并通过BET一点法对氮化硅粉末的BET比表面积进行测定。结果如表2所示。

[0119] <粒径分布测定>

[0120] 通过激光衍射·散射法对氮化硅粉末的粒径分布进行测定。依据JIS Z 8825:2013“粒径解析-激光衍射·散射法”中记载的方法进行测定。在横轴表示对数刻度的粒径[μm]、纵轴表示频率[体积%]的粒径分布(累积分布)中,分别求出从小粒径起的累积值达

到整体的10%、50%、90%及100%时的粒径作为D10、D50、D90及D100。结果如表2所示。

[0121] <氮化硅烧结体的制备>

[0122] 将制备的氮化硅粉末、平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的 Y_2O_3 粉末以及平均粒径为 $1.2\mu\text{m}$ 的 Yb_2O_3 粉末以90:5:5的质量比配合。向配合的粉末试样中加入甲醇,进行4小时湿式混合。将干燥得到的混合粉末(烧结原料)在10MPa的压力下进行单轴加压成型后,进一步在25MPa的压力下进行冷等静压加压(CIP)。将得到的成型体与由氮化硅粉末和BN粉末的混合粉末形成的填充粉一起设置于碳制坩锅中,在1MPa的氮加压气氛下、于温度 1900°C 烧成10小时,制造氮化硅烧结体。

[0123] <氮化硅烧结体的评价>

[0124] 依据JIS R1601:2008,对氮化硅烧结体的室温下的3点弯曲强度进行测定。通过阿基米德法测定氮化硅烧结体的体积密度。这些结果如表3所示。弯曲强度相对体积密度之比示于表3中。

[0125] (实施例2)

[0126] 制备氮化硅粉末时,将脱脂工序中的保持时间设为4小时,除此以外,在与实施例1相同的条件下制备氮化硅粉末和氮化硅烧结体。然后,通过与实施例1相同的方法,进行氮化硅粉末和氮化硅烧结体的各测定。结果如表1、表2和表3所示。

[0127] (实施例3)

[0128] 制备氮化硅粉末时,将脱脂工序中的保持时间设为6小时,除此以外,在与实施例1相同的条件下制备氮化硅粉末和氮化硅烧结体。然后,通过与实施例1相同的方法,进行氮化硅粉末和氮化硅烧结体的各测定。结果如表1、表2和表3所示。

[0129] (比较例1)

[0130] 制备氮化硅粉末时,将脱脂工序中的保持时间设为0.5小时,除此以外,在与实施例1相同的条件下制备氮化硅粉末和氮化硅烧结体。然后,通过与实施例1相同的方法,进行氮化硅粉末和氮化硅烧结体的各测定。结果如表1、表2和表3所示。

[0131] [表1]

	碳的质量比率[%]			氧的质量比率[%]			Cs/Ci	Os/Cs
	表面部	内部	整体	表面部	内部	整体		
	Cs	Ci	Cp	Os	Oi	Op		
[0132] 实施例1	0.05	0.10	0.15	0.40	0.44	0.84	0.54	7.3
实施例2	0.02	0.10	0.12	0.44	0.40	0.84	0.20	22.0
实施例3	0.01	0.10	0.11	0.42	0.40	0.82	0.10	42.0
比较例1	0.07	0.10	0.17	0.44	0.37	0.81	0.69	6.3

[0133] [表2]

	α 率	BET 比表面积	粒径分布			
			D10	D50	D90	D100
	[%]	[m ² /g]	[μ m]	[μ m]	[μ m]	[μ m]
[0134] 实施例1	93.8	11.5	0.34	0.72	1.86	3.73
实施例2	94.2	12.0	0.34	0.73	1.85	3.73
实施例3	94.1	11.8	0.34	0.72	1.86	3.73
比较例1	93.4	11.5	0.34	0.73	1.87	3.73

[0135] [表3]

	体积密度	弯曲强度	弯曲强度/体积密度
	[g/cm ³]	[MPa]	[MPa/(g/cm ³)]
[0136] 实施例1	3.02	730	242
实施例2	2.91	720	248
实施例3	2.92	730	250
比较例1	3.03	710	234

[0137] 如表3所示,实施例1~3的氮化硅烧结体相比于比较例1为低密度且高强度,弯曲强度相对体积密度之比更大。

[0138] 产业上的可利用性

[0139] 本发明能够提供制造成本低、具有低密度且高强度的氮化硅烧结体及其制造方法。本发明能够提供能以低的制造成本制造具有低密度且高强度的氮化硅烧结体的氮化硅粉末及其制造方法。

[0140] 附图标记说明

[0141] 1,2,3...峰。

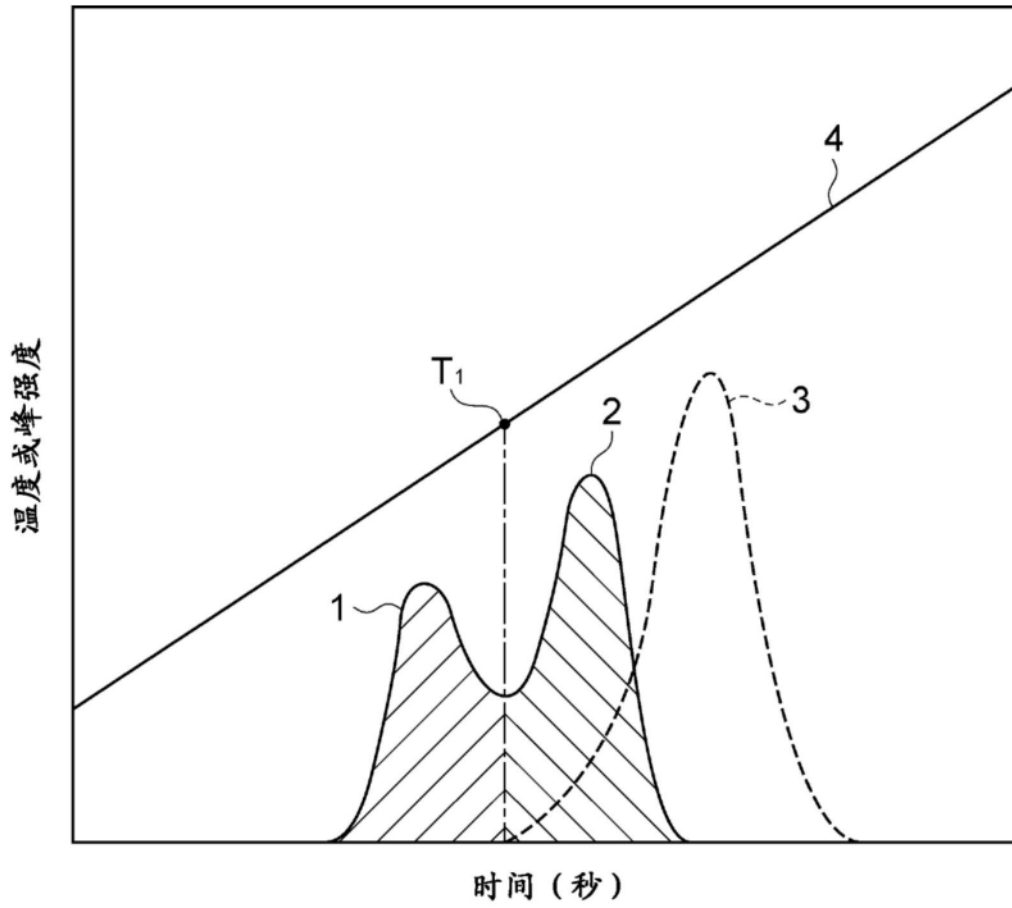


图1