

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4454191号
(P4454191)

(45) 発行日 平成22年4月21日 (2010. 4. 21)

(24) 登録日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/584 (2006. 01)
H O 5 B 3/10 (2006. 01)
H O 5 B 3/18 (2006. 01)
H O 5 B 3/48 (2006. 01)

C O 4 B 35/58 1 O 2 F
 C O 4 B 35/58 1 O 2 Y
 H O 5 B 3/10 C
 H O 5 B 3/18
 H O 5 B 3/48

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-229215 (P2001-229215)
 (22) 出願日 平成13年7月30日 (2001. 7. 30)
 (65) 公開番号 特開2003-40678 (P2003-40678A)
 (43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)
 審査請求日 平成15年8月5日 (2003. 8. 5)
 審判番号 不服2007-8159 (P2007-8159/J1)
 審判請求日 平成19年3月21日 (2007. 3. 21)

(73) 特許権者 000004547
 日本特殊陶業株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 (74) 代理人 100095751
 弁理士 菅原 正倫
 (72) 発明者 立松 一穂
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 小西 雅弘
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 日本特殊陶業株式会社内
 (72) 発明者 山口 猛
 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号
 日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックヒータの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータの製造方法において、

前記窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体を、焼成治具を用いてホットプレス焼成する工程を含み、

前記焼成治具は、前記成形体又は仮焼体をセットするための湾曲形状のキャビティが複数連設された態様をなし、該焼成治具のキャビティ内面から少なくとも 0 . 5 mm 内部までの表層部が S i C を含有して構成されており、

前記セラミックヒータを製造するための前記窒化珪素質セラミック基体の前記ホットプレス焼成を本ホットプレス焼成として、該本ホットプレス焼成に先立って、前記キャビティが複数連設した C を主体とするカーボン治具の当該キャビティに、S i 化合物又は S i を主体として構成される成形体又は仮焼体を各々セットし 1 3 0 0 以上、2 3 0 0 以下の温度にて仮ホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも 0 . 5 mm 内部までの表層部が S i C 化してなる治具を作製し、該治具を前記窒化珪素質セラミック基体の前記本ホットプレス焼成のための前記焼成治具として用いることを特徴とするセラミックヒータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、グロープラグ等に使用されるセラミックヒータの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、セラミックグロープラグ等に使用されるセラミックヒータとして、絶縁性のセラミック基体に対し、セラミック導電材料等で構成された抵抗発熱体を埋設した構造を有するものが知られている。セラミック基体としては、窒化珪素質セラミックが耐熱衝撃性や高温強度に優れていることから広く用いられている。

【0003】

ところで、上記のようなセラミック基体で構成されるセラミックヒータは、該セラミック基体の仮成形体を焼成して機械的強度を向上させる場合が多いが、上記窒化珪素質セラミックとセラミック導電材料との熱膨張係数・焼結性が異なるため、常圧焼成では各材料の境界部にクラックが発生する等の問題が生じる場合がある。そこで、所定の圧力下にてホットプレス焼成を行う場合が多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記ホットプレス焼成では、上記仮成形体に接して圧力を加える治具としてカーボン治具を用い、仮成形体とカーボンの間にBN等の離型剤を介在させて行うが、焼成中に窒化珪素質セラミックのSiとカーボン治具のCとが反応してSiC化するため下記のような問題が生じている。例えば、Cによる還元雰囲気中で焼成を行うために、窒化珪素の焼結助剤に用いる酸化物が焼成中に当該窒化珪素セラミックの表面側に移動しやすくなり、組成不均一を生じる場合があり、結果として部分的な強度低下を引き起こす場合がある。また、焼結助剤に希土類酸化物を用いた場合、焼成によりセラミック基体にメリライト結晶相が生成しやすくなり、該メリライト結晶相が1000 前後での低温酸化を引き起こすことに起因して、セラミック基体（セラミックヒータ）が割れに至る場合がある。

【0005】

さらには、窒化珪素質セラミックのSiとカーボン治具のCとが反応してSiC化することにより以下のような問題も生じる。例えば、窒化珪素表面の焼け不良による強度が低下する場合がある。また、窒化珪素とカーボンが焼成中に反応することにより窒化珪素質セラミックと治具とが密着し、熱膨張係数が異なる材料同士が密着した状態で焼成後に冷却されてカーボン治具が割れる場合がある。さらに、カーボン治具が酸化消耗しやすく治具の寿命が短くなる場合がある。

【0006】

本発明の課題は、機械的強度、耐久性に優れたセラミックヒータの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】

上記の課題を解決するために、本発明のセラミックヒータは、窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータであって、前記窒化珪素質セラミック基体は、該窒化珪素質セラミック基体の表面から0.1mm内部までの表層部における平均的な酸素成分濃度が0.4～3.2重量%とされていることを特徴とする。

【0008】

上記の構成によれば、セラミック基体の表層部における酸素成分濃度を0.4～3.2重量%としたために、表層部における組成不均一による部分的な強度低下が生じ難くなった。該酸素成分濃度が0.4重量%未満の場合、該表層部における窒化珪素質層の緻密性が低下する場合があり、十分な強度が得られない場合がある。また、該酸素成分濃度が3.2重量%を超える場合も、十分な強度が得られない場合がある。なお、酸素成分濃度は好ましくは0.6～2.0重量%とするのがよい。

【0009】

また、セラミック基体が希土類成分を含む場合、メリライト結晶相が可及的に存在しない、若しくは存在していても1重量%以下の含有率とすると、該メリライト結晶相に基づく

10

20

30

40

50

低温酸化等が生じ難くなり、結果的にセラミックヒータの機械的強度向上につながり得る。なお、メリライト結晶は希土類元素をRとして、一般式： $R_2Si_3N_4O_3$ で表される化合物の結晶のことを言う。

【0010】

このようなセラミックヒータは、以下のような方法により製造することができる。すなわち、本発明のセラミックヒータの製造方法は、窒化珪素質セラミック基体中に抵抗発熱体を埋設した構造を有するセラミックヒータの製造方法において、

前記焼成治具は、前記成形体又は仮焼体をセットするための湾曲形状のキャビティが複数連設された態様をなし、該焼成治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiCを含有して構成されており、

10

前記セラミックヒータを製造するための前記窒化珪素質セラミック基体の前記ホットプレス焼成を本ホットプレス焼成として、該本ホットプレス焼成に先立って、前記キャビティが複数連設したCを主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si化合物又はSiを主体として構成される成形体又は仮焼体を各々セットし1300 以上、2300 以下の温度にて仮ホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具を作製し、該治具を前記窒化珪素質セラミック基体の前記本ホットプレス焼成のための前記焼成治具として用いることを特徴とする。

なお、この場合、キャビティ内面から0.5mmとは、キャビティ内面に沿った湾曲形状での領域によって考えるもので、治具の厚み方向での0.5mmをいうものではない。

20

【0011】

すなわち、焼成治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部をSiCを含有して構成したために、当該焼成治具を用いてのホットプレス焼成時に、窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体のSiと、焼成治具の成分との間で反応（具体的にはC成分との反応）が生じ難くなり、窒化珪素質表面の焼け不良による強度低下を防止ないし抑制することが可能となり得る。また、窒化珪素質セラミック基体と焼成治具が反応し難いために両者が密着し難く、結果的に両者の熱膨張係数の違いに基づく焼成から冷却過程における治具の割れ等を防ぐことが可能となり得る。また、焼成治具が酸化され難くなるため、該焼成治具の寿命が向上する。さらに、本発明においては、1回のホットプレス焼成する工程にてセラミックヒータを複数製造するために、焼成治具は、窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体を配置して当該基体に圧力を伝えることになる湾曲形状のキャビティを一面に複数連設した態様をなし、各キャビティにより焼成治具の一面は凹凸形状（波型形状）を構成している。この場合、治具のキャビティ形状が湾曲であるために、ホットプレス焼成時に窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体と焼成治具との間で接触面積が大きくなり、基体となるべき成形体又は仮焼体に均一な圧力を加えることができるとともに、キャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiCを主体に含有しているために、成形体又は仮焼体のSiと治具の成分との間での反応を抑える効果が一層顕著に現れるものとなる。

30

【0012】

また、上記窒化珪素質セラミック基体の成形体又は仮焼体は焼結助剤を含むものとしてすることができる。この場合、本発明においては上述の通りホットプレス焼成を行う場合の焼成治具の表層部がSiCを含有して構成されているため、焼成中におけるCによる還元性が、例えばCを主体として構成されたカーボン治具を用いる場合と比較して低下する。したがって、例えば酸化物（希土類酸化物）等の焼結助剤が焼成中にセラミック基体の表層部に移動して焼結助剤成分が不均一化する等の不具合を防止ないし抑制することが可能となり、したがってセラミック基体中の組成不均一等も生じ難くなり、結果的に機械的強度の低下を防止ないし抑制することが可能となり得る。

40

【0013】

このように、本発明のセラミックヒータの製造方法において、上記のような焼成治具を用いることにより、連続したキャビティにより生産性が向上するとともに、焼成治具の耐久

50

性が向上し、さらにセラミックヒータを製造する上で、焼成治具とセラミック基体の成形体又は仮焼体との間の接触面積が大きくなるにも拘らず両者間の反応が生じ難くなり、当該セラミックヒータの機械的強度低下等の問題が生じ難くなり得る。

【0014】

上記のような焼成治具は、以下のような方法により得ることができる。すなわち、湾曲形状のキャビティが複数連設したCを主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si化合物又はSiを主体として構成される成形体又は仮焼体を各々セットし1300以上の温度（上限は2300程度）にてホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具を前記焼成治具として得ることができる。また、湾曲形状のキャビティが複数連設したCを主体とするカーボン治具の少なくともキャビティ内面にSi化合物又はSiを主体とする組成物を塗布又はコーティングし1500以上の温度（上限は2300程度）に加熱することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部がSiC化してなる治具を前記焼成治具として得ることも可能である。

【0015】

また、上記SiCを含有する表層部は、好ましくはSiCを主体として構成されるものとするのがよい。ここで、SiCを主体として構成されるとは、該表層部を構成する成分のうちSiC成分が最も含有量の多い成分であることを意味し、例えばSiCとCとの比が6:4のSiC/C複合層とすることもできる。また、SiC単体で構成されたSiC系治具を用いることも可能であるが、価格等を考慮するとSiC/C複合層を備えた治具とすることが望ましい。なお、本発明において焼成治具の表層部は、当該焼成治具の表面から少なくとも0.5mm内部までがSiCを含む層であればよく、該0.5mmよりも内部においてSiCを含む層が形成されていてもよいことは言うまでもない。逆にSiCを含む層がキャビティ内面から0.5mm未満の場合は、上記本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

【0016】

次に、本発明のセラミックヒータにおける窒化珪素質セラミック基体の組織は、例えば、窒化珪素を主成分とする Si_3N_4 相粒子が、焼結助剤成分に由来した粒界相（結合相）により結合された形態のものである。焼結助剤成分は、主に結合相を構成するが、一部が主相（ Si_3N_4 相）中に取り込まれることもあり得る。なお、結合相中には、焼結助剤として意図的に添加した成分のほか、不可避不純物、例えば窒化珪素原料粉末に含有されている酸化珪素などが含有されることがある。

【0017】

上記焼結助剤成分は、例えば希土類成分のほか、本発明の効果が損なわれない範囲にて、SiやAlなど、周期律表の4A、5A、3B及び4Bの各族の元素成分を使用できる。これらは、原料段階にて主に酸化物の形で添加することができる。希土類成分としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを用いることができる。これらのうちでもTb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybは、粒界相の結晶化を促進し、高温強度を向上させる効果があるので好適に使用できる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に示す実施例を参照しつつ説明する。

図1は、本発明の製造方法によって製造されるセラミックヒータを使用したグローブラグを、その内部構造とともに示すものである。すなわち、グローブラグ50は、その一端側に設けられたセラミックヒータ1と、そのセラミックヒータ1の先端部2が突出するようにその外周面を覆う金属製の外筒3、さらにその外筒3を外側から覆う筒状の金属ハウジング4等を備えており、セラミックヒータ1と外筒3との間及び外筒3と金属ハウジング4との間は、それぞれろう付けにより接合されている。

【0019】

セラミックヒータ 1 の後端部には、金属線により両端が弦巻ばね状に形成された結合部材 5 の一端が外側から嵌合するとともに、その他端側は、金属ハウジング 4 内に挿通された金属軸 6 の対応する端部に嵌着されている。金属軸 6 の他方の端部側は金属ハウジング 4 の外側へ延びるとともに、その外周面に形成されたねじ部 6 a にナット 7 が螺合し、これを金属ハウジング 4 に向けて締めつけることにより、金属軸 6 が金属ハウジング 4 に対して固定されている。また、ナット 7 と金属ハウジング 4 との間には絶縁ブッシュ 8 が嵌め込まれている。そして、金属ハウジング 4 の外周面には、図示しないエンジンブロックにグローブラグ 5 0 を固定するためのねじ部 5 a が形成されている。

【0020】

セラミックヒータ 1 は、図 2 に示すように、U 字状のセラミック抵抗発熱体（以下、単に発熱体という）10 を備え、その各両端部に線状又はロッド状の電極部 11 及び 12 の先端部が埋設されるとともに、発熱体 10 と電極部 11 及び 12 の全体が、円形断面を有する棒状の窒化珪素質セラミック基体 13 中に埋設されている。発熱体 10 は、方向変換部 10 a がセラミック基体 13 の先端側に位置するように配置され、この方向変換部 10 a の両端部に直線部 10 b, 10 b が各々連結している。

【0021】

セラミック基体 13 は、例えば Si_3N_4 粉末に、 Er_2O_3 や Yb_2O_3 、 SiO_2 等の焼結助剤粉末を 3 ~ 15 重量% の範囲で添加・混合して焼結したものであり、その表面から 0.1 mm 内部までの表層部は、平均的な酸素成分濃度が 0.4 ~ 3.2 重量% とされている。なお、セラミック基体 13 の表面から 1.0 mm 内部までの表層部の酸素成分濃度については、基体 13 の表面から 1.0 mm 内部までの表層部を削り出し、それらを粉砕した上で非分散赤外線吸収法を利用して特定した。また、発熱体 10 は、例えば導電性セラミック粉末としての WC あるいは MoSi_2 粉末と Si_3N_4 粉末との混合粉末に対し、セラミック基体 13 に使用されたものと同様の焼結助剤成分を、0.8 ~ 10.5 重量% の範囲で添加・混合して焼結したものであり、その焼結体組織は、 Si_3N_4 系基質（マトリックスセラミック相）中に WC あるいは MoSi_2 系粒子が分散したものとなっている。一方、電極部 11 及び 12 は、W、W-Re、Mo、Pt、Nb、Ta、ニクロム等の金属線で構成される。

【0022】

図 2 において、セラミック基体 13 の表面には、その電極部 12 の露出部 12 a を含む領域に、ニッケル等の金属薄層（図示せず）が所定の方法（例えばメッキや気相製膜法など）により形成され、該金属薄層を介してセラミック基体 13 と外筒 3 とがろう付けにより接合されるとともに、電極部 12 がこれら接合部を介して外筒 3 と導通している。また、電極部 11 の露出部 11 a を含む領域にも同様に金属薄層が形成されており、ここに結合部材 5 がろう付けされている。このように構成することで、図示しない電源から、金属軸 6（図 1）、結合部材 5 及び電極部 11 を介して発熱体 10 に対して通電され、さらに電極部 12、外筒 3、金属ハウジング 4（図 1）、及び図示しないエンジンブロックを介して接地される。

【0023】

以下、セラミックヒータ 1 の製造方法について説明する。まず、図 3（a）に示すように、発熱体 10 に対応した U 字形状のキャビティ 32 を有した金型 31 に対し電極材 30 を、その一方の端部が該キャビティ 32 内に入り込むように配置する。そしてその状態で、例えば Si_3N_4 を主成分とする粉末 85 重量% 及び焼結助剤粉末 15 重量%（例えば 10 重量% の Yb_2O_3 と 5 重量% の SiO_2 とからなる）とからなる絶縁成分用原料 45 重量% と、WC 粉末（あるいは MoSi_2 粉末）55 重量% とを 24 時間湿式混合した後、乾燥して得た混合粉末を、バインダ（有機結合剤）とともにコンパウンド 33 として射出する。これにより、同図（b）に示すように、電極材 30 と U 字状の発熱体成形体 34 とが一体化された一体成形体 35 を作成する。なお、発熱体成形体 34 はほぼ円形の軸断面を有するように形成されるとともに、方向変換部 34 a と直線部 34 b, 34 b が形成される（図 4（a）参照）。

10

20

30

40

50

【0024】

一方これとは別に、セラミック基体13を形成するための原料粉末を予め金型プレス成形することにより、図4(a)に示すような、上下別体に形成された分割予備成形体36, 37を用意しておく。具体的には、例えば窒化珪素粉末83重量%に焼結助剤として Yb_2O_3 粉末10重量%及び SiO_2 粉末5重量%、さらに $MoSi_2$ 粉末2重量%を配合して原料粉末とし、これをバインダとともに20時間湿式混合したものをスプレードライにより造粒し、この造粒粉末を圧粉した2個の分割予備成形体36, 37を用意した。

【0025】

これら分割予備成形体36, 37は、上記一体成形体35に対応した形状の凹部38がその合わせ面39aに形成されている。次いで、この凹部38に一体成形体35を収容し、分割予備成形体36, 37を該型合わせ面39aにおいて型合わせする(図4(b)参照)。そして、図5(a)に示すように、その状態でこれら分割予備成形体36, 37及び一体成形体35を、金型61のキャビティ61a内に収容し、パンチ62, 63を用いてプレス・圧縮することにより、図6(a)に示すように、これらが一体化された複合成形体39が形成される。ここで、そのプレス方向は、分割予備成形体36, 37の合わせ面39aに対しほぼ直角に設定される。

【0026】

こうして得られた複合成形体39は、まず原料粉末中のバインダ成分等を除去するために所定の温度(例えば約600)で仮焼され、図6(b)に示す仮焼体39'とされる(なお、仮焼体は、広義の意味において複合成形体であるとみなす)。続いて図5(b)に示すように、この仮焼体39'がホットプレス用成形型(焼成治具)65, 65のキャビティ65a, 65aにセットされる。このホットプレス用成形型(焼成治具)65, 65において、キャビティ65a, 65aの内面から少なくとも0.5mm内部までの表層部が、SiCを主体とするSiC及びCの複合層として構成されている(すなわち、表層部がSiC化されている)。さらに、ホットプレス用成形型(焼成治具)65のキャビティ65aは、湾曲形状をなすとともに、治具65の一面に複数連設された態様をなし、一回のホットプレス工程にて複数の焼成体を製造し得ることが可能である。

【0027】

ここで、キャビティ65aの内面には離型剤が塗布される。例えば、図8(a)に示すように、溶媒(例えばエタノール)中に離型剤粉末70(例えば窒化硼素(BN)の微粉末)とアルミナ粉末71とを、分散剤とともに配合して塗布用懸濁液SLを作る。そして、これを図8(b)に示すように、刷毛80等により手動塗布したり、あるいは図8(c)に示すようにスプレーノズル81により噴霧塗布したりすることができる。塗布後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、離型剤粉末70とアルミナ粉末71との複合塗布層72が形成される。なお、このような複合塗布層72は、仮焼体39'の外面に塗布することも可能である。

【0028】

上記のように複合塗布層72を形成した成形型65にセットされた仮焼体39'は、図5(b)に示すように、焼成炉64(以下、単に炉64という)内で両成形型65, 65の間で加圧されながら所定の焼成保持温度(1700以上:例えば約1800前後)で焼成されることにより、図6(c)に示すような焼成体70となる。このとき、図4(b)に示す発熱体成形体34が発熱体10を、分割予備成形体36, 37がセラミック基体13をそれぞれ形成することとなる。また、各電極材30はそれぞれ電極部11及び12となる。なお、焼成は、不純物酸素分圧を0.01~1.00Paとした常圧の窒素を導入して焼成温度(例えば1800)まで昇温し、該雰囲気中にて焼成保持する条件を例示できる。

【0029】

上記焼成により、仮焼体39'は、図6(b)に示すように、分割予備成形体36及び37の合わせ面39aに沿う方向に圧縮されながら焼成体70となる。そして、図6(c)に示すように、発熱体成形体34の直線部34b(図4参照)は、その円状断面が上記圧

10

20

30

40

50

縮方向につぶれるように変形することにより、楕円状断面を有した発熱体 10 の直線部 10b となる。得られた焼結体 70 は、図 6 (d) に示すように、外周面に研磨等の加工を施すことにより、セラミック基体 13 の断面が円形とされて最終的なセラミックヒータ 1 となる。

【0030】

なお、図 7 に示すように、セラミック基体粉末の成形体に対し、導電性セラミック粉末のペーストを用いて発熱体形状をパターン印刷し、これを焼成することによりその印刷パターンを焼結して、抵抗発熱体 10 とするようにしてもよい。また、抵抗発熱体は、W や W - Re 等の高融点金属にて構成してもよい。

【0031】

本実施例にて用いるホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 の製造方法について説明する。ホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 の製法としては、例えば 2 種類のものを採用することができる。一つは、湾曲形状のキャビティが複数連設した例えば炭素（グラファイト）を主体とするカーボン治具の当該キャビティに、Si 化合物（窒化珪素等）又は Si を主体として構成される化合物の成形体又は仮焼体を、1300 以上にて非酸化雰囲気（例えば N₂ 雰囲気や真空雰囲気）下でホットプレス焼成することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも 0.5 mm 内部までの表層部が SiC 化してなる治具をホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 として得ることができる。もう一つは、同様に湾曲形状のキャビティが複数連設した炭素（グラファイト）を主体とするカーボン治具の表面（キャビティ内面含む）に、Si 化合物（窒化珪素等）又は Si を主体とする組成物（SC）を、図 8 (b) 又は図 8 (c) に示した塗布用懸濁液 SL と同様に塗布又はコーティングし、1500 以上の温度にて非酸化雰囲気（例えば N₂ 雰囲気や真空雰囲気）下で加熱することにより、該カーボン治具のキャビティ内面から少なくとも 0.5 mm 内部までの表層部が SiC 化してなる治具をホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 として得ることも可能である。いずれの方法においても、キャビティ 65a の表面から 0.5 mm までの表層部において SiC を含む層が表面に沿ってムラなく形成され、これにより仮焼体 39' と焼成治具が反応する等の不具合を防止ないし抑制することが可能となり得る。

【0032】

なお、ホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 について、その厚さ方向における断面により切断して表面を研磨し、EPMA により各元素の分布状態を調べ、観察された各元素の特性 X 線の強度マッピングを行い、線分析を利用して成分濃度の分布を調べることで、上記キャビティ 65a の内面からの上記 SiC を含む層の存在及び領域範囲（厚さ）を特定することができる。

【0033】

【実験例】

まず、発熱体用原料粉末は以下のように調整した。すなわち、平均粒径 1.0 μm の窒化珪素原料粉末 85 重量%と、焼結助剤粉末として Yb₂O₃ 粉末を 10 重量% 及び SiO₂ 粉末を 5 重量%とを配合して絶縁成分用原料とした。この絶縁成分用原料 45 重量%と、WC 粉末 55 重量%とをボールミルにて 24 時間湿式混合したのち乾燥し、混合粉末を得た。その後、この混合粉末に所定量のバインダを添加して混練機に投入し、4 時間混練した。次いで、得られた混練物を裁断してペレット状とし、これを金型 31（図 3 参照）を備えた射出成形機に投入して W のリード線が両端に嵌合された U 字状の導電体となる成形品（一体成形体）35 を得た（図 3 参照）。

【0034】

一方、セラミック基体用原料粉末は以下のように調整した。すなわち、平均粒径 0.6 μm の窒化珪素原料粉末 83 重量%と、焼結助剤としての Yb₂O₃ 粉末 10 重量% 及び SiO₂ 粉末 5 重量%と、MoSi₂ 粉末 2 重量%とを配合し、バインダとともに 20 時間湿式混合したものをスプレードライにより造粒した後、この造粒粉末を圧粉して図 4 に示す 2 個の分割予備成形体 36, 37 を用意した。その後、上記成形品 35 を 2 個の分割予

10

20

30

40

50

備成形体 36, 37 の間の所定位置にセットし、一体プレス成形して図 5 (a) 及び図 6 (a) に示す複合成形体 39 を得た。

【0035】

次いで、この複合成形体 39 を N_2 雰囲気中 600 で脱脂（仮焼）してバインダを除去し、脱脂体（仮焼体）39' を得た（図 6 参照）。次にこの仮焼体 39' に BN 等の離型剤を塗布し、これを図 5 (b) に示したホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 を用いて炉 64 内にてホットプレス焼成した。焼成条件は、窒素雰囲気下、1800、20 kg/cm² で 60 分間である。この焼成後、焼成品を研磨することにより図 2 に示すセラミックヒータ 1 を作成し、これを組付けて図 1 に示すグロープラグ 50 を作成した。

【0036】

得られたセラミックヒータ 1 に関して JIS

R 1601 の抗折試験により抗折強度（3 点曲げ強さ）（MPa）を測定し、さらに該ヒータ 1 の表面に対して X 線回折を行うことによりメリライト結晶相の有無を調べた。また、セラミックヒータ 1 を組み付けたグロープラグに直流電源より 1000 の温度に急速加熱を 1 分間行った後、1 分間通電を停止して空気を吹き付けて強制冷却するのを 1 サイクルとする通電耐久試験を行い、当該セラミックヒータにおける割れの有無観察を 10000 サイクルまで行った。

【0037】

一方、焼成時におけるホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 の割れの発生率（割れ率）を、（割れ枚数）/（（1 ホットプレス焼成工程での投入枚数）×（焼成回数））×100（%）により算出した。なお、焼成回数は 100 回とした。また、割れていないホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 の繰り返し使用の限界焼成回数をカウントした。

【0038】

なお、上記ホットプレス焼成を行うためのホットプレス用成形型（焼成治具）65, 65 は、そのキャビティ 65a, 65a の内面からの表層部を、表 1 に示すような種々の方法にて種々の態様で SiC 化したものを用いた。例えば実施例 1 及び 2 は、グラファイトで構成されるカーボン治具を用いて窒化珪素組成物（SiC 化用組成物）を 1400, 1600 でそれぞれ仮ホットプレス焼成し、該カーボン治具の表層部を SiC 化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。また、実施例 3 ~ 6 は、グラファイトで構成されるカーボン治具のキャビティが形成された表面に SiC 粉末又は Si 粉末の泥しょうを塗布した後、所定の温度に昇温し、該カーボン治具の表層部を SiC 化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。実施例 7, 8 は、グラファイトで構成されるカーボン治具のキャビティが形成された表面を Si₃N₄ 粉末で覆い、所定の温度に昇温し、該カーボン治具の表層部を SiC 化した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。参考例は、SiC で構成される SiC 焼成治具を用いてセラミックヒータを作成した。

【0039】

一方、比較例 1 はグラファイトで構成されるカーボン治具を用いて焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したもの、比較例 2 はカーボン治具を用いて窒化珪素組成物（SiC 化用組成物）を 1200 で仮ホットプレス焼成した後の焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したものである。また、比較例 3 は、カーボン治具のキャビティが形成された表面に SiC 粉末の泥しょうを塗布した後、1400 に昇温する処理を施した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したもの、比較例 4 は、カーボン治具のキャビティが形成された表面を Si₃N₄ 粉末で覆い、1400 に昇温する処理を施した焼成治具を用いてセラミックヒータを作成したものである。なお、これらカーボン治具に対する各処理を施した後の焼成治具について、形成される SiC / C 複合層のキャビティ内面からの深さについて前述した EPMa 観察より求めた。以上の結果を表 1 に示す。

【0040】

【表 1】

10

20

30

40

実施例	SiC 化処理方法	SiC/C 複合層の 深さ(mm)	セラミックヒータ性能			治具割れ・消耗	
			抗折強度 (MPa)	セラミック 結晶相の 有無	通電耐久試験結果 1000°C1分 ON-OFF	焼成での 治具割れ率(%)	割れていない 治具の繰り返し 使用限界回数
1	窒化珪素を1300°Cで ホットプレス焼成	2.1	1310	無し	1000サイクル 問題なし	1.0%	25回
2	窒化珪素を1600°Cで ホットプレス焼成	5.3	1330	無し	1000サイクル 問題なし	0.5%	28回
3	SiC 粉末泥しように 塗付し、1500°C昇温	1.2	1280	無し	1000サイクル 問題なし	2.0%	35回
4	SiC 粉末泥しように 塗付し、1800°C昇温	6.7	1300	無し	1000サイクル 問題なし	0.5%	42回
5	Si 粉末泥しように 塗付し、1500°C昇温	0.7	1320	無し	1000サイクル 問題なし	2.0%	34回
6	Si 粉末泥しように 塗付し、1800°C昇温	3.5	1270	無し	1000サイクル 問題なし	1.0%	38回
7	Si3N4 粉末でカーボン を覆い、1600°C昇温	0.8	1300	無し	1000サイクル 問題なし	2.0%	28回
8	Si3N4 粉末でカーボン を覆い、1800°C昇温	4.2	1350	無し	1000サイクル 問題なし	0.5%	33回
参考例	SiC 製焼結体の治具	全てSiC	1320	無し	1000サイクル 問題なし	2.0%	39回
比較1	SiC 化なし(カーボン のみの治具)	0	860	有り	800サイクルで 割れ	12.0%	8回
比較2	窒化珪素を1200°Cで ホットプレス焼成	0.3	1140	有り	3500サイクルで 割れ	5.0%	8回
比較3	SiC 粉末泥しように 塗付し、1400°C昇温	0.2	1080	有り	2000 サイクルで 割れ	8.0%	13回
比較4	Si3N4 粉末でカーボン を覆い、1400°C昇温	0.1	900	有り	1500 サイクルで 割れ	8.0%	10回

【 0 0 4 1 】

このように、実施例 1 ~ 8 のような条件にてカーボン治具を SiC 化処理することで得

10

20

30

40

50

られる焼成治具は、表 1 に示すようにキャビティ内面から 0 . 7 ~ 6 . 7 m m 程度の深さの S i C / C 複合層が形成されており、これら実施例 1 ~ 8 と実施例 9 の焼成治具は、比較例 1 ~ 4 と比較して S i C が表層部において多く S i C / C 複合層が形成されていることが分かる（具体的には実施例の場合、複合層の深さが 0 . 5 m m 以上）。実施例 1 ~ 8 及び参考例のセラミックヒータについては、そのセラミックヒータ性能として抗折強度、通電耐久性が比較例 1 ~ 4 と比較して優れた性能を具備していることが分かる。また、セラミック基体の表面におけるメリライト結晶相の存在も確認されなかった。さらに、焼成治具は、割れ率が 0 . 5 ~ 2 . 0 % と低く、治具の繰り返し使用限界数も 2 5 ~ 4 2 回であって、比較例 1 ~ 4 と比較して高い耐久性を具備していることが分かる。

【 0 0 4 2 】

10

なお、本明細書において「主成分」あるいは「主体となる成分」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のセラミックヒータを採用したグローブラグの一例を示す正面部分断面図

。

【図 2】そのセラミックヒータの正面断面図。

【図 3】セラミックヒータの製造工程説明図。

【図 4】図 3 に続く工程説明図。

【図 5】図 4 に続く工程説明図。

【図 6】複合成形体及び焼成体の断面形状変化を示す模式図。

20

【図 7】本発明のセラミックヒータの別実施例を示す断面図。

【図 8】本発明のセラミックヒータ製造方法の一実施例における、その特徴部分を、変形例とともに示す工程説明図。

【符号の説明】

1 セラミックヒータ

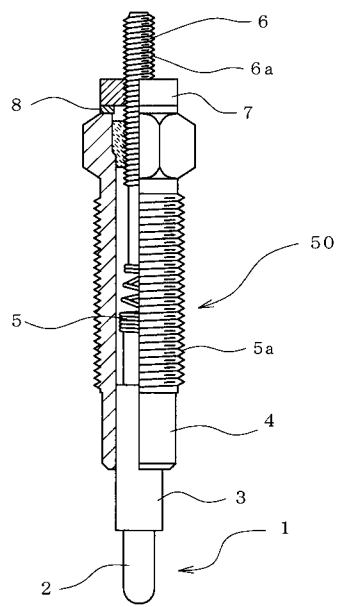
1 0 セラミック抵抗発熱体

1 3 窒化珪素質セラミック基体

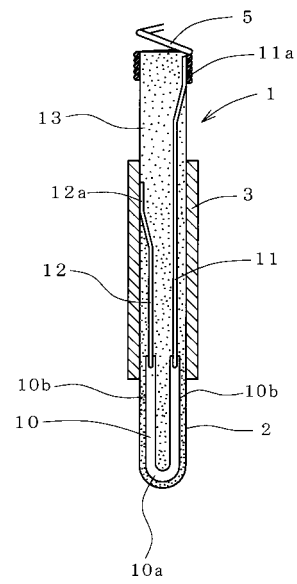
6 5 ホットプレス用成形型（焼成治具）

6 5 a キャビティ

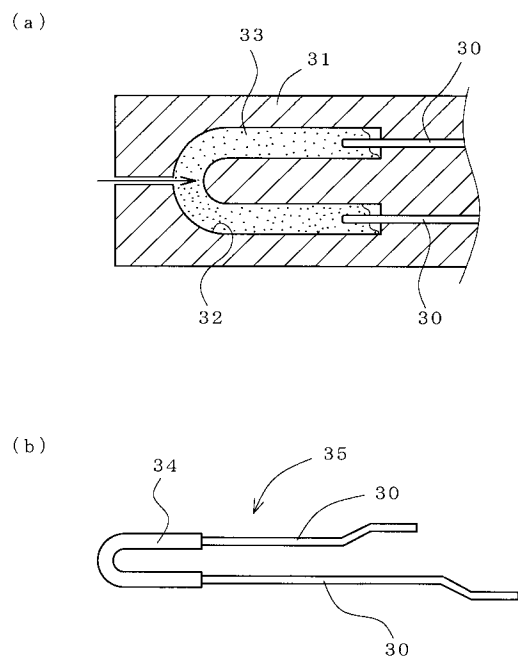
【図 1】



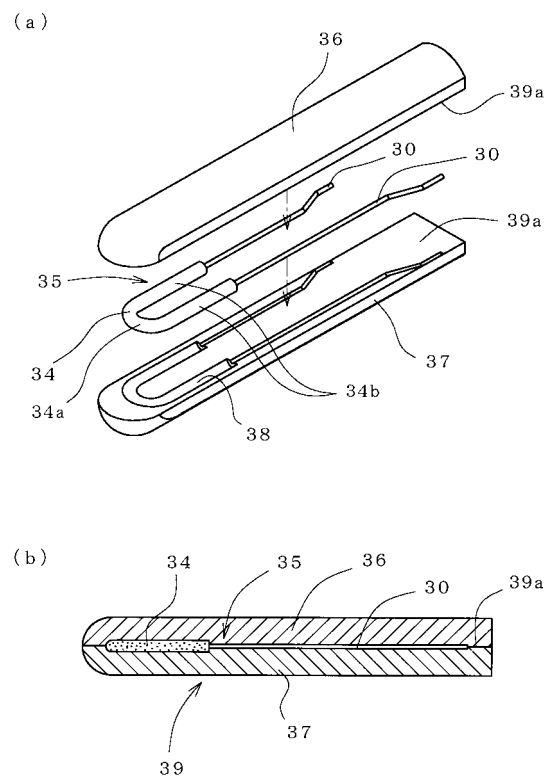
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 五十棲 毅

審判官 斉藤 信人

- (56)参考文献 特開2001-130967(JP,A)
特開2000-193241(JP,A)
特開昭62-256770(JP,A)
特開平9-184621(JP,A)
特開平9-190874(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/00-35/64

H05B3/02-3/18

H05B3/40-3/82