

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3933345号
(P3933345)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/58 (2006.01) C O 4 B 35/58 I O 2 G
H O 5 B 3/14 (2006.01) H O 5 B 3/14 D

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-141919	(73) 特許権者	000004547
(22) 出願日	平成11年5月21日(1999.5.21)		日本特殊陶業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-327426(P2000-327426A)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(43) 公開日	平成12年11月28日(2000.11.28)	(74) 代理人	100094190
審査請求日	平成15年5月16日(2003.5.16)		弁理士 小島 清路
		(72) 発明者	渡邊 進道
			名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	小西 雅弘
			名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		審査官	三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発熱抵抗体及びセラミックヒータ用発熱抵抗体並びにその製造方法、及びセラミックヒータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電成分及びRE(但し、REは希土類元素である。)を含む窒化珪素を主体とする発熱抵抗体であって、該発熱抵抗体に焼結助剤としてRE₂O₃とWO₃とが添加され、該発熱抵抗体の前記導電成分を除いた該希土類元素を酸化物換算(RE₂O₃)した含有量が1~6モル%であり、該発熱抵抗体中に含まれる全酸素量から希土類元素を酸化物換算した時の酸素量を差し引いた時の残酸素量を窒化珪素(SiO₂)換算した値と前記RE₂O₃とのモル比(換算値/RE₂O₃)が1~5であり、該発熱抵抗体の前記導電成分及び前記窒化珪素を除いた第1相がメリライト(RE₂O₃・Si₃N₄)であることを特徴とする発熱抵抗体。

【請求項2】

前記発熱抵抗体はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素を含む請求項1記載の発熱抵抗体。

【請求項3】

セラミックヒータの基体に埋設され、導電成分を含む窒化珪素を主体とする窒化珪素質導電性セラミックからなるセラミックヒータ用発熱抵抗体において、該発熱抵抗体に焼結助剤としてRE₂O₃とWO₃とが添加され、該窒化珪素質導電性セラミックの前記導電成分を除いた窒化珪素質セラミックは1~6モル%のRE₂O₃(但し、REは希土類元素である。)を含み、該窒化珪素質導電性セラミックに含まれる全酸素量から希土類元素を酸化物換算した時の酸素量を差し引いた時の残酸素量を窒化珪素(SiO₂)換算した

値と前記 RE_2O_3 とのモル比 (換算値 / RE_2O_3) が 1 ~ 5 であって、且つ該窒化珪素質導電性セラミックの前記導電成分及び前記窒化珪素質を除いた第 1 相がメリライト ($RE_2O_3 \cdot Si_3N_4$) であることを特徴とするセラミックヒータ用発熱抵抗体。

【請求項 4】

前記窒化珪素質導電性セラミックは Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 及び W から選ばれる 1 種以上の元素を含むことを特徴とする請求項 3 記載のセラミックヒータ用発熱抵抗体。

【請求項 5】

セラミックヒータの基体と、該基体に埋設された請求項 3 若しくは 4 記載のセラミックヒータ用発熱抵抗体とを備えたことを特徴とするセラミックヒータ。

10

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 記載の発熱抵抗体の製造方法であって、導電成分粉末、窒化珪素質原料粉末、並びに RE_2O_3 又は焼成により RE_2O_3 を生成する化合物と WO_3 とからなる粉末を混合し、焼成することを特徴とする発熱抵抗体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 3 又は 4 記載のセラミックヒータ用発熱抵抗体の製造方法であって、導電成分粉末、窒化珪素質原料粉末、並びに RE_2O_3 又は焼成により RE_2O_3 を生成する化合物と WO_3 とからなる焼結助剤粉末を混合し、焼成することを特徴とするセラミックヒータ用発熱抵抗体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発熱抵抗体及びセラミックヒータ用発熱抵抗体並びにその製造方法、及びセラミックヒータに関する。更に詳しくいえば、本発明は、耐熱性に優れ、酸化が問題とならない用途において有用な発熱抵抗体、並びにウォーターヒータ、ディーゼルエンジンのグロープラグ等、加熱を要する特定の用途に用いられるセラミックヒータ用発熱抵抗体及びその製造方法、並びにこのセラミックヒータ用発熱抵抗体が基体に埋設されたセラミックヒータに関する。

【0002】

【従来の技術】

30

従来、粒界に融点の高いダイシリケート、或いはより融点の高いメリライト等からなる結晶相を有する耐熱性の高い窒化珪素質焼結体が知られている。また、WC、 $MoSi_2$ 、TiN 等の導電性セラミックと、窒化珪素質セラミック等とからなる発熱抵抗体の作製において、 MgO 、 $Al_2O_3 - Y_2O_3$ 系等、比較的低温で液相が生成する焼結助剤が用いられ、その粒界にガラス相を有する焼結体が得られ、各種の用途において使用されている。

【0003】

更に、発熱抵抗体が基体の内部に配設されたセラミックヒータでは、通電時、その表面温度等は相当に高温になる。特に、高温タイプのグロープラグでは表面温度が 1400 程度となり、内部では部分的に 1500 以上の高温になる部位もある。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述したような、粒界にメリライトを有する焼結体は、高温強度に優れているが比較的低温から酸化され易く、体積膨張により焼結体に割れが発生することもある。また、メリライト相やダイシリケート相等の結晶相を有する焼結体は、それらの結晶相の融点は高いものの、組成によっては少量といえども比較的融点のガラス質を結晶粒界に残留させてしまう。そのため、導電成分を含有する発熱抵抗体にこれらの結晶相を析出させたとしても、通電時における前記ガラス質が原因と思われる耐久性等の劣化については何ら検証されていなかった。

【0005】

50

一方、発熱抵抗体の作製において、 MgO 、 $Al_2O_3 - Y_2O_3$ 系等、比較的低温で液相が生成する焼結助剤が用いられる場合は、焼成後、窒化珪素セラミックの粒界に低融点のガラス相として残留し、これが発熱抵抗体及びそれを用いたセラミックヒータの高温での強度及び通電時の耐久性等を低下させる原因となっている。特に、部分的に1500以上の高温になる部位もある高温タイプのグローブラグでは、強度が低下してヒータが折損したり、通電中の電位差により粒界のガラス相が電気分解を生じ、発熱抵抗体が断線してしまう等の問題もある。更に、粒界相に窒素を導入してオキシナイトライドガラスとし、粒界相の粘度を高め、電気分解を抑制する方法も提案されているが、十分な解決策とはなっていない。

【0006】

10

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、粒界の主結晶相がメリライトからなり、且つ十分に緻密化されており、特に、酸化が問題とならない特定の用途において十分に実用に供し得る発熱抵抗体及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、特定の組成を有し、その粒界が高融点の結晶相を第1相としており、高温における優れた強度と、通電時の十分な耐久性とを併せ有するセラミックヒータ用発熱抵抗体及びその製造方法、並びにそれを基体に埋設して得られるセラミックヒータを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の発熱抵抗体は、導電成分及びRE（但し、REは希土類元素である。）を含む窒化珪素を主体とする発熱抵抗体であって、該発熱抵抗体に焼結助剤として RE_2O_3 と V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうち少なくとも1種とが添加され、該発熱抵抗体の前記導電成分を除いた該希土類元素を酸化物換算（ RE_2O_3 ）した含有量が1～6モル%であり、該発熱抵抗体中に含まれる全酸素量から希土類元素を酸化物換算した時の酸素量を差し引いた時の残酸素量を窒化珪素（ SiO_2 ）換算した値と前記 RE_2O_3 とのモル比（換算値/ RE_2O_3 ）が1～5であり、該発熱抵抗体の前記導電成分及び前記窒化珪素を除いた第1相がメリライト（ $RE_2O_3 \cdot Si_3N_4$ ）であることを特徴とする。

20

【0008】

本発明の発熱抵抗体において、上記 RE_2O_3 の含有量が1モル%未満であると、緻密化し難くなる。一方、この含有量が6モル%を超えると、上記「換算値/ RE_2O_3 」が好ましい範囲にあっても、強度が低下する傾向にあり、特に、セラミックヒータの部材として使用した場合などに、高温での耐久性が低下する。即ち、この範囲の含有量であれば、強度が大きく、耐久性に優れた焼結体を安定して得ることができる。

30

【0009】

また、換算値/ RE_2O_3 が1未満であると、特に、 RE_2O_3 の含有量が少ない場合に、セラミックヒータ等の用途において、強度及び通電時の耐久性等が大きく低下する。一方、この換算値/ RE_2O_3 が5を超えると、高温での耐久性が低下する傾向にある。

【0010】

本発明の発熱抵抗体では、導電成分及び窒化珪素を除いた第1相は上記「メリライト」からなる。このメリライトは1800を超える高い融点を有し、優れた耐熱性を有する焼結体とすることができるが、前記のように低温において酸化され易い等の問題がある。そのため、この焼結体は耐熱性を必要とし、酸化については特に配慮を必要としないセラミックヒータ内部の発熱材、ウォーターヒータ等の用途において有用である。尚、この発熱抵抗体を構成する窒化珪素は、実質的に窒化珪素のみからなる焼結体であってもよいし、サイアロン等を含むものであってもよい。

40

【0011】

【0012】

【0013】

【0014】

50

【0015】

本発明の発熱抵抗体において、上記「発熱抵抗体」は、導電成分粉末、窒化珪素原料粉末、並びに焼結時に酸素供給源となる酸化物、及び上記「 RE_2O_3 」又は焼成によってこれらの希土類酸化物を生成する化合物からなる粉末を混合し、焼成することにより製造することができる。上記「焼結時に酸素供給源となる酸化物」として具体的には、本発明の発熱抵抗体の製造方法に記載した酸化物、即ち、後述する V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうちの少なくとも1種が挙げられる。

【0016】

また、本発明の発熱抵抗体において、上記「導電成分」としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素の珪化物、炭化物並びに窒化物のうちの少なくとも1種を使用することができ、WC等、その熱膨張率が窒化珪素質セラミックに近似のものが特に好ましい。また、発熱抵抗体は高温における焼成によって形成されるため、導電成分は、WC、TiN、 $MoSi_2$ 等、融点の高いものであることがより好ましい。この導電成分には、 W_2B_5 、 TiB_2 、MoB、 Mo_2B 、 MoB_2 、CrB等の金属元素の硼化物など、他の金属化合物が含まれていてもよい。更に、これら他の金属化合物も窒化珪素質セラミックと近似の熱膨張率を有し、且つセラミックヒータの使用温度を超える十分に高い融点を有するものであることが好ましい。

【0017】

本発明の発熱抵抗体は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素を含むことができる。

これらの元素は上記のように導電成分として含まれている他に、上述した焼結時に酸素供給源となる酸化物として含まれている。これら4族、5族及び6族元素のうちでも特に5族、6族元素の酸化物である V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうちの少なくとも1種以上を使用することが好ましい。これらの酸化物は、焼結助剤として特に有効で焼結性を向上させることができる。特に V_2O_5 は、融点が690と低く、低温で焼結を促進することができる。また、 V_2O_5 にV以外の5族元素及び/又は6族元素の酸化物(Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3)を複合して使用すると、その相乗効果によってさらに焼結性が向上する。

【0018】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体は、セラミックヒータの基体に埋設され、導電成分を含む窒化珪素を主体とする窒化珪素質導電性セラミックからなるセラミックヒータ用発熱抵抗体において、該発熱抵抗体に焼結助剤として RE_2O_3 と V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうちの少なくとも1種とが添加され、該窒化珪素質導電性セラミックの前記導電成分を除いた窒化珪素質セラミックは1~6モル%の RE_2O_3 (但し、REは希土類元素である。)を含み、該窒化珪素質導電性セラミックに含まれる全酸素量から希土類元素を酸化物換算した時の酸素量を差し引いた時の残酸素量を酸化珪素(SiO_2)換算した値と前記 RE_2O_3 とのモル比(換算値/ RE_2O_3)が1~5であって、且つ該窒化珪素質導電性セラミックの前記導電成分及び前記窒化珪素を除いた第1相がメリライト(1800~1850程度の融点を有する。)であることを特徴とする。

【0019】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体において、セラミックヒータ用発熱抵抗体は、導電成分粉末、窒化珪素原料粉末、並びに焼結時に酸素供給源となる酸化物、及び RE_2O_3 又は焼成によってこれらの希土類酸化物を生成する化合物からなる粉末を混合し、焼成することにより製造することができる。上記「焼結時に酸素供給源となる酸化物」として具体的には、本発明の発熱抵抗体の製造方法に記載した酸化物、即ち、後述する V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうちの少なくとも1種が挙げられる。

【0020】

上記「基体」は、窒化珪素質セラミック等、通常、セラミックヒータの絶縁体として用

10

20

30

40

50

いられるセラミックからなるものとすることができ、これに窒化アルミニウム等を含ませることもできる。

【0021】

上記「窒化珪素質導電性セラミック」は、絶縁成分である窒化珪素質セラミックと導電成分とからなり、これにより上記発熱抵抗体が形成される。導電成分としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素の珪化物、炭化物並びに窒化物のうちの少なくとも1種を使用することができ、WC等、その熱膨張率が窒化珪素質セラミックに近似のものが特に好ましい。また、発熱抵抗体は高温における焼成によって形成されるため、導電成分は、WC、TiN、MoSi₂等、融点の高いものであることがより好ましい。尚、この導電成分には、W₂B₅、TiB₂、MoB、Mo₂B、MoB₂、CrB等の金属元素の硼化物など、特に、窒化珪素質セラミックと近似の熱膨張率を有し、且つセラミックヒータの使用温度を超える十分に高い融点を有する他の金属化合物が含まれていてもよい。

10

【0022】

更に、この窒化珪素質導電性セラミックの導電成分及び窒化珪素質を除いた第1相である結晶相の融点が「1600」未満である場合は、耐熱性の高い発熱抵抗体とすることが困難である。このように十分な耐熱性を有していないセラミックヒータ用発熱抵抗体が「埋設」された本発明のセラミックヒータでは、高温における強度が十分ではなく、通電時の耐久性も低下する。

【0023】

20

【0024】

【0025】

【0026】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体において、窒化珪素質セラミックに含まれるRE₂O₃が1モル%未満であると、窒化珪素質導電性セラミックが十分に緻密化せず、強度及び耐久性が低下し、実用に供し得る発熱抵抗体とすることができない。一方、RE₂O₃が6モル%を超える場合は、強度が小さくなる傾向にあり、耐久性も低下する。また、換算値/RE₂O₃が1未満であると、特にRE₂O₃の含有量が少ない場合に、強度及び耐久性が大きく低下する。一方、この換算値/RE₂O₃が5を超えると、強度はそれほど問題ないものの、耐久性が低下する。

30

【0027】

【0028】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体において、導電成分としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素の珪化物、炭化物並びに窒化物のうちの少なくとも1種を使用することができ、WC等、その熱膨張率が窒化珪素質セラミックに近似のものが特に好ましい。また、この導電成分は、WC、TiN、MoSi₂等、融点の高いものであることがより好ましい。更に、導電成分には、W₂B₅、TiB₂、MoB、Mo₂B、MoB₂、CrB等の金属元素の硼化物など、他の金属化合物、特に、窒化珪素質セラミックと近似の熱膨張率を有し、且つセラミックヒータの使用温度を超える十分に高い融点を有するものが含まれていてもよい。

40

【0029】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体では、窒化珪素質セラミックに含まれるRE₂O₃は、焼結助剤として用いられるものであるが、このRE₂O₃等の作用によって、焼成後の冷却過程においてセラミックの粒界にメリライト、ダイシリケート等の高融点の結晶相が析出する。この高融点の結晶相は、焼結助剤として、例えば、Y₂O₃等を使用した場合にも生成させ得るが、RE₂O₃以外では耐熱性及び耐久性等に優れた発熱抵抗体とすることができない。

【0030】

本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素を含むことができる。

50

これらの元素は上記のように導電成分として含まれている他に、焼結時に酸素供給源となる酸化物としても含まれている。これらの酸化物としては V_2O_5 、 Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3 のうちの少なくとも1種以上を使用することが好ましい。これらの酸化物は、焼結助剤として特に有効で焼結性を向上させることができる。特に、融点の低い V_2O_5 は、低温で焼結を促進することができる。また、 V_2O_5 に Nb_2O_3 、 Ta_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 及び WO_3)等の他の元素の酸化物を複合して使用し、その相乗効果によってさらに焼結性を向上させることもできる。

【0031】

本発明の発熱抵抗体或いは本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体において、これらの酸化物を酸素供給源となる焼結助剤として使用すると、焼結性の向上とも関連して材料の特性（特に室温及び高温強度）に優れた発熱抵抗体を得ることができる。即ち、焼成後はこれらの金属元素が粒界に珪化物（例えば VSi_2 、 V_5Si_3 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 WSi_2 等）として存在するか、或いはVとV以外の5族元素及び/又は6族元素が固溶した $(V-Mo)Si_2$ 等が生成する。これらは一般に融点が1500～2500と非常に高いため、発熱抵抗体として使用しても高温強度を劣化させ難い。従って、これら金属元素の珪化物等が均一に分散することにより、特性が向上するものと考えられる。

【0032】

尚、本発明において、第1相とは、焼成後の発熱抵抗体をX線回折した場合に、発熱抵抗体に含まれる導電成分及び窒化珪素を除いて最高ピーク値を示す成分を意味する。また、本発明の発熱抵抗体或いは本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体に含まれる全酸素量から希土類元素を酸化物換算した時の酸素量を差し引いた時の残酸素量を窒化珪素(SiO_2)換算した値として、Si成分以外に酸化物として存在すると予想される成分が存在する場合には、この予想される成分の酸化物換算した時の酸素量についても、さらに全酸素量から差し引くものとする。

【0033】

本発明のセラミックヒータは、セラミックヒータの基体と、該基体に埋設された本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体とを備えたことを特徴とする。

【0034】

このセラミックヒータは、窒化珪素粉末及び焼結助剤粉末等の絶縁成分の原料粉末と、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo及びWから選ばれる1種以上の元素の珪化物、炭化物並びに窒化物のうち少なくとも1種からなる導電成分の原料粉末とを混合し、所定の形状に成形した後、この発熱抵抗体を構成することとなる成形体を、基体を構成することとなる窒化珪素等の原料粉末に埋入させ、これらを一体に成形してヒータ形状の成形体とし、その後、所要温度で焼成することにより得ることが好ましい。導電成分の原料粉末としては、特に、WC粉末、TiN粉末、 $MoSi_2$ 粉末等が好ましく、これらは1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

【0035】

【作用】

特定の量比の SiO_2 と希土類酸化物とを焼結助剤として使用することにより、粒界が高融点のダイシリケート結晶相により構成される発熱抵抗体とすることができる。更に、特定の量比の希土類酸化物と WO_3 等、特定の金属酸化物とを焼結助剤として用いることにより、粒界がダイシリケートよりもさらに高融点のメリライト結晶相により構成される発熱抵抗体とすることができる。更に、これらの発熱抵抗体を基体に埋設することにより、耐熱性及び耐久性等に優れたセラミックヒータとすることができる。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のセラミックヒータ用発熱抵抗体及びセラミックヒータを実施例によって更に詳しく説明する。

(1) セラミックヒータの作製

10

20

30

40

50

〔 1 〕 参考例の組成

窒化珪素粉末に、焼結助剤として所定量のSiO₂粉末及びEr₂O₃粉末を配合し、混合して絶縁成分用原料とする（焼成後、窒化珪素質導電性セラミックを構成する窒化珪素質セラミックにおけるRE₂O₃のモル%及びSiO₂/RE₂O₃のモル比が表1のようになる量比で配合する。）。この表1において、MSはモノシリケート、DSはダイシリケートを表す。

【 0 0 3 7 】

【 表 1 】

表 1

	Er ₂ O ₃	SiO ₂	換算値/Er ₂ O ₃	XRD 緻密化せず	曲げ 強さ	1400℃通電時耐久性		
1	* 0.5	1.5	3		×	×		
2	1	1	* 1	MS	△	△		
3		2		DS	○	○		
4		3						
5		5						
6		6	* 6					
7	2~6	3	* 1				MS	○
8		6	2	DS	◎	○		
9		9	3					
10		15	5					
11		18	* 6					
12		8	* 1				MS	△
13	16	2	DS				○	△
14	24	3						
15	40	5						
16	48	* 6						

実

験

例

【 0 0 3 8 】

〔 2 〕 本発明に対応する組成

窒化珪素粉末に、焼結助剤として所定量のEr₂O₃粉末及びWO₃粉末を配合し、混合して絶縁成分用原料とする（焼成後、窒化珪素質導電性セラミックを構成する窒化珪素

10

20

30

40

50

質セラミックにおける RE_2O_3 のモル%及び WO_3 を SiO_2 に換算した値 / RE_2O_3 のモル比が表2のようになる量比で配合する。)。この表2において、Mはメリライトを表す。

【0039】

【表2】

表2

	Er_2O_3	換算値	換算値/ Er_2O_3	XRD 緻密化せず	曲げ強さ	1400℃通電時耐久性
17	**0.5	1.5	3	M	×	×
18	1	0.5	** 0.5		×	×
19		1	1		○	◎
20		3	3			
21		5	5			
22		6	** 6			
23		1.5	** 0.5	△		
24	2~6	3	1	M	◎	
25		9	3			
26		15	5			
27		18	** 6			△
28		4	** 0.5			△
29	** 8	8	1	M	○	
30		24	3			△
31		40	5			×
32		48	** 6			
	実		験		例	

【0040】

〔3〕焼結助剤として Al_2O_3 及び Y_2O_3 を用いた場合

窒化珪素粉末に、焼結助剤として所定量の Al_2O_3 粉末及び Y_2O_3 粉末を配合し、混合して絶縁成分用原料とする（焼成後、窒化珪素質導電性セラミックを構成する窒化珪素質セラミックにおける Al_2O_3 及び Y_2O_3 のモル%が表3のようになる量比で配合する。)。この表3において、Mはメリライトを表す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

【 表 3 】

表 3

	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	粒界相	曲げ 強さ	1200℃通電耐久性		1400℃通電耐久性
					強度	変形	
33	13	—	ガラス	×	×	×	×
34	11	1		○	△	○	
35	8	2		◎			
36	4	4		○			
37	—	6	M	×			
実 験 例							

10

20

30

【 0 0 4 2 】

以上、〔 1 〕、〔 2 〕及び〔 3 〕の絶縁成分用原料 4 2 重量%と導電成分用原料である WC 粉末 5 8 重量%とを、7 2 時間湿式混合した後、乾燥し、混合粉末を得た。その後、この混合粉末とバインダーとを混練機に投入し、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、これを射出成型機に投入してタングステン製のリード線が両端に嵌合された U 字状のヒータ成形体を得た。

40

【 0 0 4 3 】

一方、窒化珪素原料粉末に焼結助剤粉末を配合し、4 0 時間湿式混合したものをスプレードライヤー法によって造粒し、この造粒物を圧粉した 2 個の半割型を用意した。その後、U 字状のヒータ成形体を 2 個の半割型の間の所定位置に載置し、プレス成形して埋入した後、これらを 7 0 気圧の圧力で一体に加圧し、未焼成のセラミックヒータを得た。次いで、この未焼成のセラミックヒータを 6 0 0 ℃で仮焼してバインダーを除去し、仮焼体を得た。その後、この仮焼体をホットプレス用カーボン型にセットし、窒素雰囲気下、ホットプレス焼成し、セラミックヒータを作製した。

【 0 0 4 4 】

(2) セラミックヒータの構成

50

図2は、(1)において得られた〔1〕に対応する組成の発熱抵抗体が埋設されたセラミックヒータの縦断面図である。また、図1は、このセラミックヒータを組み込んだグロープラグの縦断面図である。このグロープラグ1は、図1のように発熱する部位である先端側にセラミックヒータ2を備える。更に、このセラミックヒータ2は図2のように、基体21、発熱抵抗体22及び給電部23a、23bにより構成されている。

【0045】

基体21は窒化珪素焼結体からなり、埋設される発熱抵抗体22、及び給電部23a、23bは、この基体21によって保護されている。そのため、発熱抵抗体22を構成する窒化珪素導電性セラミックの粒界がメリライトからなる結晶相であっても酸化されることがない。この発熱抵抗体22はU字状の棒状体からなり、基体21に埋設される形態で配設されており、導電成分及び絶縁成分が含有されている。また、タングステンからなる給電部23a、23bは図2のように、外部からセラミックヒータ2に供給される電力を基体21に埋設される発熱抵抗体22へ給電できるように、それぞれその一端は基体21の表面に位置し、他端は発熱抵抗体22の両端に接続されている。

10

【0046】

(3) 曲げ強さの測定並びに通電時の耐久性の評価

〔1〕曲げ強さ；JIS R 1601に準じてセラミックヒータの曲げ強さを測定した(3点曲げ、スパン；20mm、クロスヘッド速度；0.5mm/秒)。

〔2〕通電時の耐久性；セラミックヒータに発熱部の最高温度が1400になる電圧を1分間印加した後、1分間印加しないという繰り返しを行い、断線に至るまでの繰り返し数で評価した。更に、焼結助剤として Al_2O_3 及び Y_2O_3 を用いた表3のヒータでは、最高温度が1200になる場合についても同様にして耐久性を評価した。

20

【0047】

結果を表1、表2及び表3に併記する。尚、表2において「**」は本発明の範囲を外れていることを表す。また、これらの表における曲げ強さ及び通電時の耐久性の評価を表す記号の意味は以下のとおりである。

曲げ強さ：x；800MPa未満、；800MPa以上、1100MPa未満、；1100MPa以上、1300MPa未満、；1300MPa以上。

通電時の耐久性：x；1000サイクル未満、；1000サイクル以上、5000サイクル未満、；5000サイクル以上、10000サイクル未満、；10000サイ

30

【0048】

表1の結果によれば、実験例3～5及び実験例8～10では、曲げ強さ及び通電時の耐久性に優れたセラミックヒータ用発熱抵抗体が得られており、特に、 Er_2O_3 の含有量が2モル%以上である場合は、曲げ強さがより向上していることが分かる。一方、 Er_2O_3 の含有量が過少である実験例1では、十分に緻密化せず、曲げ強さ、耐久性ともに大きく低下する。また、換算値/ Er_2O_3 が小さい実験例2、7及び12では、粒界の結晶相はモノシリケートとなって、特に、耐久性が低下し、この比が大きい実験例6及び11では、ダイシリケートが生成するが、同様に耐久性が低下する。更に、 Er_2O_3 の含有量が過多である実験例13～15でも、ダイシリケートが生成するが、耐久性が低下し、特に、換算値/ Er_2O_3 が大きくなるとともに曲げ強さも低下し、耐久性は大きく低下する。また、 Er_2O_3 の含有量が過多であり、且つ SiO_2/Er_2O_3 が大きい実験例16では、曲げ強さ、耐久性ともに大きく低下する。

40

【0049】

更に、表2の結果によれば、本発明に含まれる実験例19～21及び実験例24～26では、曲げ強さ及び通電時の耐久性に優れたセラミックヒータ用発熱抵抗体が得られており、特に、 Er_2O_3 の含有量が2モル%以上である場合は、曲げ強さがより向上していることが分かる。一方、 Er_2O_3 量の少ない実験例17では、十分に緻密化せず、曲げ強さ、耐久性ともに大きく低下する。また、 SiO_2/Er_2O_3 が小さい実験例18、23及び28では、曲げ強さ、耐久性ともに低下する傾向にあり、特に、 Er_2O_3 の含

50

有量が少ない実験例 18 では曲げ強さ、耐久性ともに大きく低下する。更に、 $\text{SiO}_2 / \text{Er}_2\text{O}_3$ が大きい実験例 22 及び 27 では、耐久性が低下する傾向にある。また、 Er_2O_3 の含有量が過多である実験例 29 ~ 31 でも、メリライトは生成するものの耐久性が低下し、特に、換算値 / Er_2O_3 が大きくなるとともに曲げ強さも低下し、耐久性は大きく低下する。また、 Er_2O_3 の含有量が過多であり、且つ $\text{SiO}_2 / \text{Er}_2\text{O}_3$ も大きい実験例 32 では、曲げ強さ、耐久性ともに大きく低下する。

【0050】

更に、表 3 の結果によれば、従来より多用されている焼結助剤を用いた実験例 33 ~ 37 では、 Y_2O_3 のみを使用した実験例 37 を除いて粒界はガラス相であり、曲げ強さは十分なものもあるが、特に、1400 での耐久性は大きく劣っていることが分かる。また、 Y_2O_3 のみを使用した実験例 37 では、粒界の結晶相としてメリライトが生成しているが、曲げ強さ、耐久性ともに非常に劣っている。

10

【0051】

尚、本発明においては、これらの実施例に限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、絶縁成分用原料として、窒化珪素質粉末 85.5 ~ 92.5 重量部に、 Er_2O_3 6 ~ 10 重量部、及び WO_3 1 ~ 3 重量部を焼結助剤として配合し、更に、この絶縁成分用原料 35 ~ 55 重量%と導電成分用原料である WC 粉末 45 ~ 65 重量%とを混合することもできる。また、仮焼の温度は 600 ~ 800 とすることができ、焼成の雰囲気は不活性ガス等、窒素以外の不活性な雰囲気、及び真空等の雰囲気とすることもできる。

20

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、特定量の RE_2O_3 を含有し、その粒界の主結晶相が融点の高いメリライトからなり、十分に緻密化された発熱抵抗体を得ることができる。また、本発明によれば、特定量の RE_2O_3 を含有し、その粒界が融点の高い結晶相を主成分とする耐熱性の高いセラミックヒータ用発熱抵抗体を得ることができる。更に、本発明によれば、この耐熱性の高いセラミックヒータ用発熱抵抗体が埋設され、特に、高温における耐久性に優れたセラミックヒータを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 セラミックヒータを組み込んだグロープラグの縦断面図である。

30

【図 2】 セラミックヒータの縦断面図である。

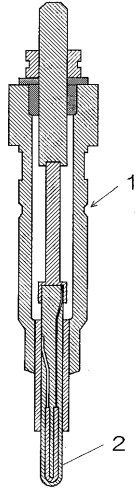
【図 3】 実験例 9 の窒化珪素質導電性セラミックの粒界の X 線回折のチャートである。

【図 4】 実験例 25 の窒化珪素質導電性セラミックの粒界の X 線回折のチャートである。

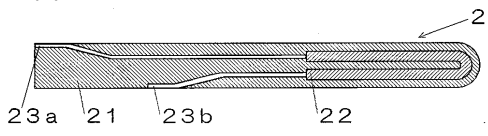
【符号の説明】

1 ; グロープラグ、2 ; セラミックヒータ、21 ; 基体、22 ; 発熱抵抗体、23 a 及び 23 b ; 給電部。

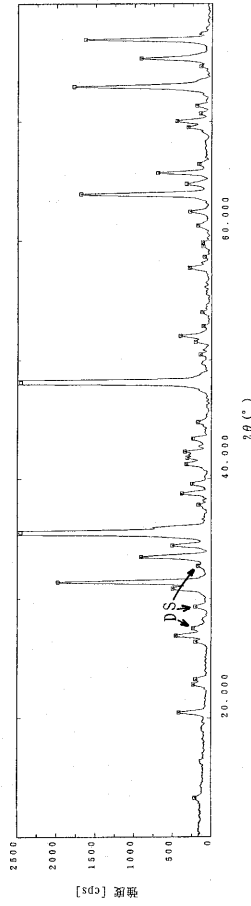
【 図 1 】



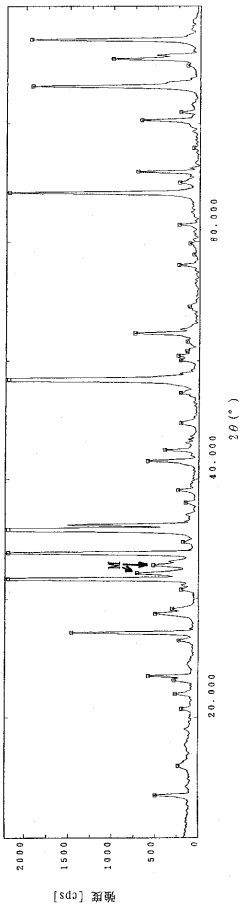
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-012040(JP,A)
特開平08-045648(JP,A)
特開平08-268760(JP,A)
特開昭64-061358(JP,A)
特開平06-345535(JP,A)
特開平10-025163(JP,A)
特開平05-163066(JP,A)
特開平05-201767(JP,A)
特開平06-287065(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B35/584-35/596

H05B3/14