



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C04B 35/56, 35/58	A1	(11) 国際公開番号 WO 85/ 00588 (43) 国際公開日 1985年2月14日 (14. 02. 85)
(21) 国際出願番号 PCT/JP84/00377 (22) 国際出願日 1984年7月25日 (25. 07. 84) (31) 優先権主張番号 特願昭58-135887 (32) 優先日 1983年7月27日 (27. 07. 83) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP] 〒101 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 三吉忠彦 (MIYOSHI, Tadahiko) [JP/JP] 〒317 茨城県日立市みかの原町2丁目26番9号 Ibaraki, (JP) 竹田幸男 (TAKEDA, Yukio) [JP/JP] 〒317 茨城県日立市会瀬町4丁目7番21号 Ibaraki, (JP) 田口三夫 (TAGUCHI, Mituo) [JP/JP] 〒973 福島県いわき市内郷高坂町大平94-12 Fukushima, (JP) 小杉哲夫 (KOSUGI, Tetuo) [JP/JP] 〒319-11 茨城県那珂郡東海村石神内宿2478-8 Ibaraki, (JP)		(74) 代理人 弁理士 高橋明夫 (TAKAHASHI, Akio) 〒100 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号 株式会社 日立製作所 特許部内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: HEAT IMPACT-RESISTANT CERAMIC STRUCTURE (54) 発明の名称 耐熱衝撃性セラミックス構造物 (57) Abstract Ceramic structure covered by ceramics comprising sintered ceramics containing as a major component at least one of silicon carbide, silicon nitride, and sialon containing dispersed therein a sinter mainly comprising boride, nitride or carbide of the group IIIa, IVa, Va, VIa element of the Periodic Table, showing high strength up to 1,100°C. This heat impact-resistant structure has high reliability, is general-purpose, and is employed as portions or members to be exposed to thermal cycles, such as blades for a high-temperature gas turbine, a turbo charger, etc.		

(57) 要約

炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンのうちの少なくとも一成分を主体とする焼結セラミックス中に、1100℃まで高い強度を保つ周期律表Ⅲa，Ⅳa，ⅤaまたはⅥa族元素のホウ化物、窒化物または炭化物を主体とする焼結体が分散したセラミックスにより、熱サイクルに曝される部分、例えば高温ガスタービン用翼、ターボチャージャ等を被覆したセラミックス構造物。これにより汎用性、信頼度が高い、耐熱衝撃性セラミックス構造物がえられる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	ML	マリ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MW	マラウイ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NL	オランダ
BR	ブラジル	IT	イタリア	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	JP	日本	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CH	スイス	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソビエト連邦
DE	西ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DK	デンマーク	MC	モナコ	TG	トーゴ
FI	フィンランド	MG	マダガスカル	US	米国

(1)

明 細 書

耐熱衝撃性セラミックス構造物

技術分野

本発明は、耐熱衝撃性セラミックス構造物に係り、特にタービン翼等に採用するのに好適な耐熱衝撃性セラミックス構造物に関する。

背景技術

高効率化するために、熱機関の使用温度はますます高温化される傾向にあり、熱機関を構成する構造部材にも一層の高温特性が要求されている。例えば、自動車用のターボチャージャにおいては、排ガス温度1100～1200℃での使用が要求されている。また、高温ガスタービンでは、ガス温度として1300～1500℃程度までの使用が計画されている。このような目的のために、金属材料に比して高温高強度の炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンなどのセラミックスが開発されているが、これらのセラミックスは耐熱性や高温強度は十分な特性を持つている反面、もろいために一度クラックを生じると、クラックが簡単に成長して割れやすく、信頼性に欠ける。さらに、



(2)

焼結体内の欠陥や表面欠陥などによつて強度がばらつきやすく、構造材としての強度設計が困難である。

一方、サーメットや、炭化ホウ素、窒化ホウ素などを主体とした焼結体のような工具材料は、一度クラックがはいつてもクラックが成長しにくく、ねばり強い、所謂強靱材料となつている反面、これらの材料は酸化雰囲気中で高温にさらされると変質し、機械的強度が著しく低下するという欠点がある。

これらの欠点を除くために、例えば、炭化ケイ素のような耐熱高強度材料のファイバを、例えば窒化ケイ素のような耐熱材料中に混合し、焼結する方法が提案されている。しかしながら、

1. 一般にファイバは高価であること、
2. アスペクト比が、約 5.0 以上程度と大きいと、ファイバ同志がからまつて分散しにくく、均一な焼結体を得にくいこと、
3. 焼結時にファイバは収縮しないため、亀裂のない緻密な焼結体を得るためにはホットプレス法などのような特殊な焼結法が必要であり、量産性が低く、かつ、複雑形状品への適用が困難なこと、
4. 成形や焼結などの工程でファイバ同志が平行に並ぶ傾向が強いため、焼結体の機械的性質が方向によつて異なり、一般的な構造部材としては使いにくいこと、



(3)

などの欠点があり、構造部材としての信頼性や汎用性に欠ける。

発明の開示

本発明の目的はターボチャージャやガスタービン等のような高温部材として用いるのに適した、高信頼性で汎用性のある構造用セラミックス部材を用いた、耐熱衝撃性構造物を提供することにある。

本発明は最高使用温度が1100℃以上で熱サイクルに曝される部分をセラミックスで構成した点に特徴があり、そのセラミックスは

(1) 焼結セラミックスの基地よりももろい微細粒子が基地に分散してなること、

(2) 最高使用温度で30 kg/mm²以上の耐熱性と、

K_{Ic} で評価した破壊靱性値が10 MN/m^{3/2}以上の靱性をもつこと、及び/または

(3) 発生した亀裂を粒子内部にとり込んで亀裂を屈曲

又は分岐させる複合組織を有することが特徴である。

本発明の適用対象物は、タービンやターボチャージャ等、回転体（構造物）及び/または燃焼ガス、爆発ガスにさらされる構造物が代表的である。

上記の条件（2）で10 MN/m^{3/2}以上とする理由



(4)

は、回転構造物の強度設計の許容値に基づく。今日まで知られている Si_3N_4 系セラミックスではせいぜい $8 \text{ MN/m}^{3/2}$ である。また、耐熱性基準を 30 kg/mm^2 以上としたのは次の理由による。セラミックスは欠点として内部及び／または表面にクラックを含めたいわゆる欠陥が入り易く、強度が落ちる。検査（超音波深傷）をするとすれば欠陥の大きさ $100 \mu\text{m}$ 程度が限度である。 K_{Ic} が $10 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上ならば、その大きさの欠陥に対しても 30 kg/mm^2 以上の強度が保てる。現状のものでは検査を合格してもこわれるケースが予想される。従つて信頼性が悪い。今までの複合系セラミックスでは、 1100°C の K_{Ic} が $10 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上のものはないから、若し 30 kg/mm^2 以上の耐熱性がないと、こわれる可能性がある。

本発明に用い得る構造用セラミックス部材は、望ましくは 1100°C 以上まで約 30 kgf/mm^2 以上の高強度を保つ耐熱性と、 K_{Ic} で評価した破壊靱性値が $10 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上の強靱性を持ち、かつ、実質的に等方的な機械的性質を持つシリコン系焼結体から成ることを特徴としている。

本発明に用いられるシリコン系セラミックスとしては炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンのうちの少なくとも1成分を主体とする焼結体中に、 1100°C まで高強度を保

(5)

つ周期律表Ⅲa, Ⅳa, ⅤaまたはⅥa族元素のホウ化物、窒化物または炭化物を主体とする焼結体が分散した構造であり、かつ、焼結体の構成粒子のアスペクト比が10以下であることが特に望ましい。

本発明者達が種々検討した結果、自動車用ターボチャージャーや高温ガスタービンのロータなどの用途にセラミックスを用いるためには、

- ① 最低1100℃以上の温度でも充分な機械的強度を持つだけの耐熱性があれば良く、具体的には1100℃以上で約30 kgf/mm²以上の強度を持つ必要があること、
- ② 酸化性雰囲気中高温下で使用するためには、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンなどを主体としたシリコン系焼結体を用いて、高温下で表面に生成する酸化被膜により内部の変質を防止すれば良いこと、
- ③ ターボチャージャーや高温ガスタービンの部品のような複雑な形状のセラミックスを作製するためには焼結後の機械加工が不可欠である。この際には一般に最大100～200 μm程度の表面傷が生成することがしばしばあり、従来のセラミックスではこのために強度が低下して信頼性低下の原因となっていたが、破壊靱性値が10 MN/m^{3/2}以上のセラミックスを用いればこのような条件でも約30 kgf/mm²以上の強度を示し、セラミックス部品の信頼性が大幅に向上すること、

(6)

- ④ 実質的に等方的な機械的性質を持ったセラミックスを構造用部材として用いることにより、温度変化に対して等方的に熱変形し、熱応力や印加応力に対して偏心などの異方的変形をおこさないため、ロータなどの回転体として用いた時の安定性が高いこと、金属や他のセラミックスとの接合部やかん合部の信頼性が高いこと、構造部品の強度設計が容易に、かつ、高精度におこなえるため、構造部品の信頼性が高いこと、複雑な形状の部品の成形、加工や三次元的な応力の加わる部品への適用が容易で、構造材料としての汎用性が高いこと、などが判明した。

また、上記の大きい破壊靱性値と耐熱性とを達成するためには、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンなどのシリコン系セラミックス中に、1100℃まで高強度を保つ無機物として周期律表Ⅲa, Ⅳa, Ⅴa, Ⅵa族元素のホウ化物、窒化物、炭化物を主体とする焼結体を分散した構造のセラミックスを用いればよく、具体的にはYC, TiB_2 , HfB_2 , HfC , VC , VN , NbB_2 , NbN , TaB_2 , WB_2 などを主体とする焼結体を分散した構造のセラミックスを用いることができる。

母材のシリコン系セラミックスとしては、炭化ケイ素を用いるのが最も望ましい。炭化ケイ素を用いる場合、窒化ケイ素やサイアロンを用いる場合に較べて粒界にガ

(7)

ラス状の析出相を持たない特徴があるため、

- ① 1600℃程度の高温まで高強度が保たれること、
- ② 高温での耐酸化性が特に大きいこと、
- ③ これらの結果として得られたセラミックスを用いた構造部品が1300～1500℃程度の高温においても長期間、安定に使用できること、の利点がある。したがって、母材に炭化ケイ素を用いた本発明の構造部品は、例えば高温ガスタービンのブレードのようにガス温度1500℃程度の雰囲気中で高速回転する部品や、スポーツカー用のターボチャージャロータのように特に高温、高速の条件で用いられる部品などに適用しても高信頼度を保持する。

なお、シリコン系母材として窒化ケイ素やサイアロンを用いる場合、焼成温度は1700～1850℃程度で充分であるが、炭化ケイ素を用いる場合、焼成温度は1900℃以上に高めることが不可欠である。焼成温度がこれより低い場合、セラミックスの焼結性が悪くなつて、セラミックス中に開気孔が残るため、

- ① 得られるセラミックスの強度が低下すること。
- ② 開気孔を通じてセラミックス内部まで外気が侵入するため、母材に較べて耐酸化性の劣る周期律表Ⅲ a, IV a, V a, VI a 族元素のホウ化物, 窒化物, 炭化物を主体とする焼結体が容易に酸化され、セラミックス



(8)

が高温使用時に分解したり、強度や破壊靱性値が著しく低下すること。

などの理由で、本発明の目的を達成することができない。すなわち、本発明のセラミックスにおいては、周期律表Ⅲa，Ⅳa，Ⅴa，Ⅵa族元素のホウ化物，窒化物，炭化物を母材のシリコン系セラミックスが被覆して保護していることが必要である。このような構造が実現し得ない場合、すなわち、焼結温度が低すぎてセラミックス中に開気孔が残つたり、上述のホウ化物，窒化物，炭化物の量が多すぎて、セラミックス中でこれらが表面から内部まで連続してつながつたりしている場合には、高温における耐酸化性が著しく低下して、本発明の目的とする高温構造部品に適用できない。

なお、一般に周期律表Ⅲa，Ⅳa，Ⅴa，Ⅵa族元素のホウ化物，窒化物，炭化物は焼結温度が高いため、母材であるシリコン系セラミックスと混合、焼結して緻密、かつ、強固なセラミックスを得るためには焼結温度は分解を伴わない範囲で高いほど良い。この点、窒化ケイ素やサイアロンは1850～1900℃以上で分解するため焼結温度がこれ以上高くできないが、炭化ケイ素の分解温度は3000℃以上と高いため、焼結温度を2000～2300℃程度まで高くしても何も問題を生じない。この結果、母材に炭化ケイ素を用いると特に高温高強度で耐酸化性の大きい

(9)

セラミックスが得られやすい。

また、分岐する無機物として、 HfB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 VC 、 VB_2 、 W_2B を主体とする焼結体を用いた場合には、高温での耐酸化性が特に大きいこと、焼結時に母材のシリコン系セラミックスや微量の焼結助剤の一部と反応して約 $1\mu\text{m}$ 以下程度の粒子の集合体を形成し、この粒子集合体のヤング率が小さいことも相まって、進展するクラックを分枝したり、屈曲させたりして破壊靱性値を高めるために特に有効なこと、から特に望ましい。シリコン系セラミックス中に分散する無機物の量としては $5\sim 70\text{vol}\%$ の範囲であることが望ましく、 $10\sim 50\text{vol}\%$ の範囲であることが特に好ましい。無機物の量が少なすぎると破壊靱性値の向上にきかなくなる。具体的には破壊靱性値を $10\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 以上とするためには $5\text{vol}\%$ 以上、 $15\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 以上とするためには $10\text{vol}\%$ 以上分散すれば良い。また、無機物の量が多すぎると一般に高温耐酸化性が低下する。セラミックス構造部材として 1100°C で安定に使用するためには $70\text{vol}\%$ 以下、 1300°C で安定に使用するためには $50\text{vol}\%$ 以下であることが特に望ましい。なお、セラミックス構造部材の破壊靱性値が $15\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ になれば $10\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ の時に比べて破壊に必要なエネルギーは2倍以上となり、例えば 30万rpm 以上のロータ

(10)

などのような高速回転体に用いる際の信頼性が大幅に向上する。

シリコン系セラミックス中にホウ化物、窒化物、炭化物などを主体とする焼結体を分散したセラミックスにおいては、クラックが進展する際に分散した焼結体とクラックとの相互作用によつてクラックが分枝したり、屈曲したりして進展が阻止され、結果として破壊靱性値が向上する。この際、分散した焼結体のヤング率が母材のシリコン系セラミックスよりも小さいほうが破壊靱性値向上に有効である。このためには、前述の HfB_2 などのように焼結時の反応によつてヤング率の小さい化合物を作る原料を用いるのが良い。また、分散した焼結体は約 $1\ \mu\text{m}$ 以下程度の粒子が 100 個程度以上集合した構造を持つことが最も好ましい。この場合にはクラックが分散した焼結体内で特に分枝しやすく、破壊靱性値の向上に特に有効である。

母材として用いるシリコン系セラミックス、分散した焼結体共に構成粒子のアスペクト比は 10 以下であることが望ましく、この場合には機械的に等方的な性質を持ったセラミックスが得られやすい。アスペクト比が例えば約 50 以上とこれより大きい、所謂ファイバ状の粒子を原料として用いたり、あるいは焼結時にファイバ状の粒子が生成したりする場合には、ファイバ状粒子間の相

(11)

相互作用によつて、それぞれ成形時、あるいは焼結時に隣接するファイバ状粒子同志が同方向に並び、得られるセラミックスの機械的性質が等方的になりにくく、特定の方向で強度が強くなつたり、弱くなつたりする。このため、例えばターボチャージャのロータなどのように回転時に径方向に特に大きな力が加わる際には、強度の強い方向を径方向にそろえる必要があり、構造部材の製造が困難になつたり、得られるセラミックス部材の汎用性に欠けるなどの欠点を生ずる。

一方、本発明の構造用セラミックス部材では実質的に等方的な強度を持つため、ロータなどのように径方向に大きな力が加わる場合にも、ほぼ等方的な力が加わる場合にも部材が容易に、かつ、有効に利用でき、構造用部材としての汎用性が高い。

本発明に用い得るセラミックス部材には、シリコン系セラミックス、分散した無機物の他に、10 wt % 以下程度の Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 AlN 、 B_2O_3 等を焼結助剤として加えても良い。

本発明はタービン、ターボチャージャー等回転体構造物及び／または燃焼・爆発ガスにさらされる構造物に採用する場合、翼だけをセラミックスにしても可であり、その際には通常シャフトは金属にはめこみとなろう。また、シャフトや燃焼器等も本発明のセラミックス構造物

(12)

を適用することが可能であり、更にはタービン、ターボチャージャー等の装置全体を本発明のセラミックス構造物で構成しても良い。

尚、粒子の分散形態は、粒子が均一分散していなくとも、例えば粒子群として或いは粒子と粒子群との併存とに分散していても良い。但し、構造物のほぼ全域に平均的に分散されていることが望ましい。つまり、性質は等方的であつた方が望ましい。また、粒子が大きければ粒子界面に亀裂が入り、粒子が小さければ粒子のへきかい性によつて迂回し、或いは粒子界面で屈曲し、粒子内での分岐は起こりにくい。更に本発明はファイバー分散との併用も可能である。

図面の簡単な説明

第1図ないし第5図は、本発明の実施例に示した耐熱衝撃性セラミックス構造物の、ビスカート打込み試験の結果を表わす顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

平均粒径が $0.7 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末と、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の HfB_2 ($M_p. 3250^\circ\text{C}$) を第1表の割合に配合し、

(13)

これにさらに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 及び Al_2O_3 をそれぞれ 6 wt % 及び 3 wt % 加え、均一な混合粉末とした。次に、これに 10 ~ 15 wt % の低重合ポリエチレンなどのような有機バインダを加え、射出成形法により $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ の荷重を加えて成形体とした。該成形体は次に $2^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で昇温してバインダを除去した後、 N_2 ガス中 $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ で 1 h 焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体の曲げ強さ、破壊靱性値 K_{1c} 及び 1100°C で 2000 h または 1300°C で 2000 h 酸化後の室温における曲げ強さを第 1 表に示す。

なお、破壊靱性値 K_{1c} は試料にビツカーズ硬度計で長さ C の傷をつけた後、曲げ強度 σ を測定し、下式により計算した。

$$\sigma = \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi C}}$$

(14)

第 1 表

No.	含有量 (vol %)		曲げ強度 (kg/mm ²)			破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	酸化後の曲げ強度 (kg/mm ²)	
	HfB ₂	Si ₃ N ₄	室温	1100°C	1300°C		1100°C 2000h後	1300°C 2000h後
1	0	残り	65	60	42	5	62	58
2	2	"	65	62	43	6	65	60
3	5	"	63	60	39	10	59	58
4	10	"	57	55	34	15	52	49
5	20	"	52	45	32	17	48	46
6	50	"	50	39	30	16	44	42
7	70	"	45	30	5	15	42	12
8	90	"	12	9	2	8	—	—

(15)

第1表に見られるように、 HfB_2 の添加量5～70 vol %の範囲で破壊靱性値、耐熱性共に優れたセラミックスの部材の得られることがわかる。

得られた焼結体のSEM観察の結果、 Si_3N_4 は長軸4～10 μm 、単軸1～2 μm の楕円状（アスペクト比2～10）であり、添加した HfB_2 は焼結時に Y_2O_3 、 Al_2O_3 などと反応し、粒径0.1～1 μm のほぼ球形の HfB_2 、 HfO_2 、 HfSi 粒子の集合体として Si_3N_4 中に分散していることがわかった。また、粒子集合体中の粒子数は原料 HfB_2 の粒径に依存し、原料 HfB_2 の平均粒径として0.5, 1, 2または10 μm のものをを用いると平均粒子数はそれぞれ約10, 40, 150, 15,000個と変化すること、また、焼結体の破壊靱性値はそれぞれ10, 12, 17, 18 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ と平均粒子数と共に増加することがわかった。

第1表のNo. 3～7の配合比の原料を用い、上述の方法で羽根径40mmのターボチャージャ用ロータ（羽根とシャフト一体）を試作した。試作ロータの一部から試験片を切出して調べた結果、得られた焼結体の曲げ強度、熱膨張係数、ヤング率は切出しの方向によらず、機械的に等方的な性質を持つことがわかった。

このロータをガス温度1100～1200℃中で30万rpmの速度で1000h連続運転したが、破損などの問題はまった



(16)

く認められなかった。

同様な方法でロータの羽根とシャフトを別々に射出成形し、焼成した後、両者の間に同じ組成の原料粉をつめて、ホットプレス法により接合する方法によつてもロータを試作した。この方法では射出成形、焼成して得られた焼結体の機械的性質がほぼ等方的なため、得られたロータの接合部の信頼性はきわめて高く、1100～1200℃のガス中での連続回転試験やガスのON⇌OFFによるstart⇌stopのくり返し試験によつてもまったく破損しなかった。したがって、一般的な射出成形法では作製困難な複雑形状品でも、本発明の構造用セラミックス部材は接合法と組合わせることにより適用可能である。

一方、従来法であるSi₃N₄粉末中へ約0.5～1 μm φ × 50～100 μm tのSiCファイバをまぜて、射出成形後焼結、または、金型成形後ホットプレスした試料においては、射出成形やホットプレスの方向によつて焼結体の熱膨張係数が異り、方向を一致させない場合には2つの焼結体を後で一体に接合することが困難であつた。また、射出成形時にSiCファイバ同志がからまつて、金型の目詰りや、射出成形時の流動の邪魔となり、密度の均一な成形体を得られないこと、焼結時に試料中にクラックが入り易く、焼結密度が上がりにくい等の問題を起こした。

(17)

第1図は Si_3N_4 91wt%, Y_2O_3 6wt%, Al_2O_3 3wt% から成る基地 75wt% に対し、 HfB_2 25wt% を添加分散して 1750℃、1hr 焼成したセラミックスの 400 倍の走査顕微鏡写真であり、ビツカーズを打ち込んだ際に亀裂が屈曲する様子を示す。第2図は同組成、同焼成条件によるセラミックスの 2000 倍の走査型顕微鏡写真であり、ビツカーズを打ち込んだ際に亀裂が分岐する様子を示す。第3図は第1図、第2図の例示中 HfB_2 に代えて WC 25wt% を用い、焼成条件もこれと同じにして得たセラミックスの 790 倍の走査型顕微鏡写真である。

実施例 2

実施例 1 と同様な方法により、 Si_3N_4 に MgO 、 Al_2O_3 をそれぞれ 4wt%、2wt%、及び周期律表 III a, IV a, V a, VI a 元素のホウ化物、炭化物、窒化物を混合し、成形、焼成した。得られた焼結体の特性を第2表に示す。これらの焼結体においても、周期律表 III a, IV a, V a, VI a 元素のホウ化物、炭化物、窒化物の粒子が集合体として Si_3N_4 中に分散した構造を持つており、焼結体の構成粒子のアスペクト比は 1 ~ 10 であり、焼結体は等方的な機械的性質を示した。

(18)

第 2 表 の 1

No.	添 加 物			曲げ強度 (kg/mm ²)		
	種 類	Mp(℃)	含有量(vol %)	室温	1100℃	1300℃
1	Y C	1950℃	2	65	55	42
2	"	"	10	55	43	37
3	"	"	50	48	35	30
4	"	"	90	15	5	3
5	V C	2810℃	5	60	49	39
6	"	"	10	53	41	31
7	"	"	50	47	39	30
8	NbB ₂	3000℃	5	60	58	44
9	"	"	25	59	53	40
10	"	"	70	52	38	17
11	NbN	2300℃	5	62	49	37
12	"	"	10	55	43	33
13	"	"	50	50	39	30
14	"	"	90	11	2	—

(19)

第 2 表 の 2

No.	破壊靱性値	酸化後の曲げ強度 (kg/mm ²)	
	(MN/m ^{3/2})	1100℃ 2000h後	1300℃ 2000h後
1	5	48	35
2	15	49	40
3	15 ³	42	38
4	—	10	—
5	10	52	50
6	18	48	45
7	18	45	43
8	12	58	55
9	19	59	52
10	16	49	18
11	10	49	38
12	15	42	32
13	16	39	30
14	—	—	—

(20)

第2表及び第1表により、特にⅢa, Ⅳa, Ⅴa, Ⅵa元素のホウ化物を用いた時に特に耐酸化性が大きくなることがわかる。

実施例3

平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の $\beta\text{-SiC}$ 粉末に平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の B_4C 1.0wt%とノボラックフェノール樹脂3wt%と周期律表Ⅲa, Ⅳa, Ⅴa, Ⅵa元素のホウ化物、炭化物、窒化物を加え、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で射出成形後Ar中 2300°C で1h焼成した試料、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-SiC}$ 粉末に平均粒径 $2\mu\text{m}$ の AlN 2wt%と周期律表Ⅲa, Ⅳa, Ⅴa, Ⅵa元素のホウ化物、窒化物、炭化物を加え、温度 2050°C 、圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ でホットプレスした試料、および、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の Si_3N_4 と平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の Al_2O_3 と平均粒径 $2\mu\text{m}$ の AlN と平均粒径 $1\mu\text{m}$ の SiO_2 とを、サイアロンの一般式 $\text{Si}_{x-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{x-z}$ のZの値が $0.2\sim 4.2$ になるように採取し、これにさらに周期律表Ⅲa, Ⅳa, Ⅴa, Ⅵa元素のホウ化物、窒化物、炭化物を加えて、射出成形法により成形し、 N_2 ガス中 1700°C で1h焼成した試料を作製した。得られた試料の特性を第3表に示す。

(21)

第 3 表 の 1

No	シリコン 系焼結体	添 加 物		曲げ強度 (kg/mm ²)			破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	酸化後の曲げ強度 (kg/mm ²)	
		種 類	含有量 vol %	室温	1100°C	1300°C		1100°C 2000 h 後	1300°C 2000 h 後
1	ホット	YC	5	90	90	93	10	90	88
2	プレス	"	10	88	88	88	15	89	87
3	S i C	"	50	85	85	80	15	87	75
4	"	"	70	80	70	22	15	30	7
5	常圧焼結 S i C	HfC	10	62	62	61	15	61	60
6		"	25	59	57	58	16	59	58
7		"	50	57	56	56	15	56	53
8		VN	5	60	62	62	10	60	60
9	常圧焼結 S i C	"	10	60	61	63	15	59	60
10		"	70	55	54	15	15	54	—
11		NbB ₂	15	74	74	73	19	75	73
12		"	50	72	71	71	18	75	70

(22)

第 3 表 の 2

13	YC	10	50	40	30	17	50	50
14	"	50	47	40	30	18	48	46
15	TiB ₂	10	49	42	30	17	49	49
16	"	50	43	37	23	17	43	42
17	VC	10	51	41	31	18	51	50
18	"	50	45	37	25	19	45	45
19	VN	75	49	40	30	12	49	49
20	"	70	39	30	2	15	38	-
21	NbB ₂	5	48	39	30	12	48	47
22	"	70	37	30	5	15	37	-

サイアロン

(23)

これらの試料においても、構成粒子のアスペクト比は10以下であり、焼結体は実質的に等方的な機械的強度を示した。第3表のNa 5～9並びにNa 11～22の配合比で実施例1と同様にロータを試作したが、このロータはガス温度1100～1200℃中で30万rpmの速度で1000hr連続運転しても破損等の問題は生じなかった。

実施例4

平均粒径0.5 μm の α -SiC粉末に平均粒径0.5 μm のB₄C 0.75wt%とノボラックフェノール樹脂4wt%及び低重合ポリエチレン15wt%と平均粒径1～80 μm の周期律表III a, IV a, V a, VI a族元素のホウ化物、窒化物、炭化物を加え、1000kg/cm²の圧力で射出成形後2℃/hの昇温速度でバインダ抜きし、Ar中2300℃で1h焼成した試料、平均粒径2 μm の α -SiC粉末に平均粒径2 μm のAlN 4wt%と周期律表III a, IV a, V a, VI a族元素のホウ化物、窒化物、炭化物を加え、温度2050℃、圧力200kg/cm²でホットプレスした試料を作製した。得られた試料の特性を第4表に示す。

(24)

第 4 表 の 1

No	シリコン 系焼結体	添 加 物		曲げ強度 (kg/mm ²)			破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	室温における曲げ強度 (kg/mm ²)	
		種 類	含有量 vol %	室温	1100°C	1500°C		1100°C 2000h 後 酸化後	1500°C 2000h 後 酸化後
1	常圧焼結 SiC	HfB ₂	3	68	68	69	5	68	68
2		"	5	70	70	71	10	70	69
3		"	10	72	72	75	17	70	70
4		"	50	70	71	70	18	72	68
5		"	70	43	41	20	15	41	5
6		TaB ₂	5	75	75	76	10	74	74
7		"	10	73	74	75	18	76	75
8		"	50	70	71	70	18	71	68
9		VB ₂	5	73	72	73	16	74	70
10		"	50	71	72	74	17	70	69
11		"	70	58	55	18	15	53	2
12		VC	2	75	77	77	5	77	73
13		"	10	72	73	73	17	74	68
14		"	50	70	69	71	18	70	65
15		WC	5	60	61	63	10	60	55
16		"	10	61	63	63	15	63	57
17		"	50	55	55	54	15	58	50

(25)

18	ZrN	2	93	93	95	6	92	89
19	"	5	90	90	92	10	93	90
20	"	10	90	89	91	16	90	90
21	"	50	85	86	86	16	85	84
22	"	70	80	79	35	14	82	11
23	NbB ₂	5	108	110	111	11	105	100
24	"	10	103	105	105	18	107	101
25	"	50	100	99	102	19	98	95
26	W ₂ B	5	110	108	108	11	110	102
27	"	10	109	110	111	17	110	102
28	"	50	100	98	99	18	99	96
29	"	70	89	85	23	15	83	4

ホット
プレス
SiC

(26)

得られた試料のうち、第4表のNa 3, 4, 7, 13, 16, 20, 25, 28のSEM観察の結果、SiCは長軸2~10 μm 、単軸1~5 μm の楕円状（アスペクト比1~4）であり、上述のホウ化物、窒化物、炭化物は主に粒径1~5 μm の粒子の集合体としてSiC中に分散していることがわかった。また、粒子集合体中の粒子数は原料の粒径に依存し、原料の平均粒径として1, 5, 15, 50または80 μm のものをを用いると平均粒子数はそれぞれ約1, 5, 100, 1000, 5000個と変化すること、また、セラミックスの破壊靱性値は粒子集合体の粒子数が約100以上で $1.5 \text{ MN} / \text{m}^{3/2}$ 以上と特に大きくなることがわかった。

また、Na 3, 4, 7, 13, 16の試料を用いて、実施例1と同様に羽根径40mmのターボチャージャ用ロータ（羽根とシャフト一体）を試作した。試作ロータから試験片を切出して調べた結果、得られたロータを構成するセラミックスは等方的な機械的性質を持つことが判った。

このロータをガス温度1300~1500℃中で30万rpmの速度で1000h連続運転したが、破損などの異常はまったく認められなかった。

同様な方法でロータの羽根とシャフトを別々に射出成形し、焼成した後、両者の間に同じ組成の原料粉をつめ

(27)

て、ホットプレス法により2100℃で接合する方法によつてもロータを試作した。この方法では射出成形、焼成して得られたロータの接合焼結体の機械的性質がほぼ等方的なため、得られた部の信頼性はきわめて高く、1300～1500℃のガス中での連続回転試験やガスのON OFFのくり返し試験によつてもまったく破損しなかった。

第4図はSiC 96 wt%，AlN 4 wt% からなる基地 30.8 wt% に、NbB₂ 69.2 wt% を添加分散させ、これを2050℃、1 hr 焼成したセラミックスの200倍の光学顕微鏡写真であり、ビツカースを打ち込んだ際のクラックの入り方を示す。また第5図は第4図と同じ条件で得たセラミックスの220倍の走査型顕微鏡写真であり、ビツカースを打ち込むとクラックが分岐して吸収される様子を示す。

実施例 5

平均粒径 0.5 μm の β-SiC の粉末に平均粒径 0.5 μm の B₄C 0.75 wt% とノボラックフェノール樹脂 4 wt% 及び低重合ポリエチレン 15 wt% と平均粒径 1～2 μm の窒化ニオブウムを加え、1500 kg/cm² の圧力で射出成形後、2℃/h の昇温速度でバインダ抜きし、Ar 中2300℃で1 h 焼成した試料、平均粒径 2 μm の α-SiC 粉末に平均粒径 2 μm の Al₂O₃ 2 wt% と窒化ニオブウムを加え、温度2050℃、圧力 200 kg/cm² で

(28)

30分ホットプレスした試料を作製した。得られた試料の曲げ強度（JIS 4点曲げ法で測定）、曲げ強度 σ と欠陥の大きさ c より $K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi c}$ の式を用いて計算した、破壊靱性値 K_{Ic} 及び空気中で加熱酸化後の曲げ強度を第5表に示す。

得られた試料のうち、Na 3～Na 6，Na 10～Na 13のSEM観察の結果、SiCは常圧焼結の場合長軸7～12 μ m、短軸3～5 μ m、ホットプレスの場合長軸2～5 μ m、短軸2～3 μ mの楕円体状であり、この焼結体中に粒径1～2 μ mの窒化ニオブウムが単独または集合体として分散した構造を持っていることがわかった。

次に、Na 3～6の試料を用いて、羽根径40mmのターボチャージャ用ロータを試作した。このロータをガス温度1300～1500℃中30万rpmの速度で1000h連続運転したが、破損などの異常はまったく認められなかった。

(29)

第 5 表

No	焼結条件	窒化ニオブウムの添加量 (vol %)	曲げ強度 (kg/mm ²)			破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	室温における曲げ強度 (kg/mm ²)	
			室温	1200℃	1500℃		1200℃ 2000h 酸化後	1500℃ 2000h 酸化後
1	常圧焼結 2300℃ 1 h	0	70	72	72	5	70	70
2		3	71	71	73	5	71	70
3		5	70	71	72	10	69	69
4		10	65	64	63	15	63	62
5		25	63	61	60	17	60	60
6		50	60	58	58	16	55	50
7		70	45	43	20	11	40	5
8	ホットプレス 2050℃ 0.5 h	0	100	103	105	5	106	105
9		3	98	100	100	5	100	100
10		5	98	98	99	11	100	95
11		10	95	95	93	16	93	90
12		25	90	85	85	17	90	85
13		50	85	83	80	17	85	80
14		70	77	75	31	12	53	18

(30)

実施例 6

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末に平均粒径 $15 \mu\text{m}$ の窒化ニオブウム、平均粒径 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO を加え、加圧成形後窒素中 1800°C で 1 h 焼成した。得られた試料の特性を第 6 表に示す。

これらの試料中では窒化ニオブウムは焼結助剤である Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO などと一部反応して、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 前後の窒化ニオブウム、酸化ニオブウム、ケイ化ニオブウムなどの混合系を形成すると共に、これらの窒化ニオブウム、酸化ニオブウム、ケイ化ニオブウム等の粒子が粒子集合体として平均粒径約 $5 \mu\text{m}$ の窒化ケイ素焼結体中に分散した構造を持っていることが判った。また、粒子集合体中の粒子数は窒化ニオブウムの原料粉の粒径に依存し、原料の平均粒径として $1, 5, 15, 50$ または $80 \mu\text{m}$ のものを用いて実験した結果、平均粒子数はそれぞれ約 $1, 5, 100, 1000, 5000$ 個と変化し、また、セラミックスの破壊靱性値は粒子集合体の粒子数が約 100 以上で $15 \text{ MN}/\text{m}^{3/2}$ 以上（窒化ニオブウムの添加量 $10 \text{ vol } \%$ ）と特に大きくなることが判った。

(31)

第 6 表 の 1

No.	窒化ニオブ ムの添加量 (vol %)	Al ₂ O ₃ の添加量 (wt %)	Y ₂ O ₃ の 添加量 (wt %)	MgOの 添加量 (wt %)	曲 げ 強 度 (kg/mm ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	1100°C 2000 h 酸化後の曲げ強度 (at R T) (kg/mm ²)
					室温	1200°C		
1	1	3	5	0	80	55	6	65
2	3	"	"	"	81	53	7	63
3	5	"	"	"	78	51	11	60
4	10	"	"	"	79	50	17	60
5	25	"	"	"	73	50	18	61
6	50	"	"	"	68	45	15	52
7	70	"	"	"	63	11	8	17
8	1	5	0	3	81	45	6	61
9	3	"	"	"	82	46	6	62
10	5	"	"	"	75	44	10	60
11	10	"	"	"	76	40	16	59

(32)

第 6 表 の 2

12	25	"	"	"	"	72	38	18	60
13	50	"	"	"	"	66	31	15	48
14	70	"	"	"	"	62	5	10	9
15	25	0.1	3	0	0	15	-	-	-
16	"	0.5	"	"	"	42	31	15	32
17	"	10	"	"	"	63	40	15	42
18	"	20	"	"	"	45	7	6	18
19	"	5	0.1	"	"	12	-	-	-
20	"	"	0.5	"	"	45	33	15	30
21	"	"	10	"	"	68	43	16	43
22	"	"	20	"	"	51	9	7	11
23	"	3	0	0.1	0.1	17	-	-	-
24	"	"	"	0.5	0.5	48	31	15	30
25	"	"	"	10	10	55	32	15	35
26	"	"	"	20	20	50	5	8	17
27	"	"	5	2	2	78	53	18	39

(33)

実施例 7

平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末に平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の AlN 及び平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 をサイアロンの一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ の z が $0.2 \sim 4.2$ になるように秤量し、これにさらに窒化ニオブウムを $3 \sim 70 \text{ vol } \%$ 加えて均一に混合し、 1000 kg/cm^2 の圧力で金型成形した。該成形体は次に窒素ガス中 1700°C で 1 h 焼結した。この実施例においては z の値が $0.5 \sim 4.0$ の範囲で気孔率が 5% 以下、曲げ強度 40 kg/mm^2 以上の焼結体を得られ、その破壊靱性値は窒化ニオブウムの添加量 $5 \sim 50 \text{ vol } \%$ の範囲で $10 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上となつた。

実施例 8

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の $\beta\text{-SiC}$ 粉末に平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の B_4C $0.75 \text{ wt } \%$ とノボラックフェノール樹脂 $4 \text{ wt } \%$ 及び低重合ポリエチレン $15 \text{ wt } \%$ と平均粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の周期律表 Va 、 IVa 族元素 (V , Nb , Ta , Cr , Mo , W) のホウ化物を加え、 1500 kg/cm^2 の圧力で射出成形後、 2°C/h の昇温速度でバインダ抜きし、 Ar 中 2300°C で 1 h 焼成した試料、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-SiC}$ 粉末に平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 $2 \text{ wt } \%$ と周期律表 Va 、 VIa 族元素のホウ化物を加え、温度 $2050 \sim 2100^\circ\text{C}$ 、圧力 200 kg/cm^2 で 30 分ホットプレスした試

(34)

料を作製した。得られた試料の曲げ強度（J I S 4 点曲げ法で測定）、曲げ強度 σ と欠陥の大きさ c より $K_{Ic} = \sigma \sqrt{\pi c}$ の式を用いて計算した。破壊靱性値 K_{Ic} 及び空气中で加熱酸化後の曲げ強度を第 7 表に示す。



(35)

第 7 表 の 1

No	焼結条件	添 加 物		曲げ強度 (kg/mm ²)			破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	室温における曲げ強度 (kg/mm ²)	
		種 類	量 vol %	室 温	1200°C	1500°C		1200°C 酸化後	1500°C 酸化後
1		VB ₂	3	78	76	77	6	77	76
2		"	5	78	79	79	10	78	78
3		"	10	76	75	74	16	76	74
4		"	25	75	74	73	17	75	73
5		"	50	75	75	74	17	74	74
6		"	70	52	51	33	10	52	17
7	常圧焼結 2300°C 1 h	NbB ₂	3	79	79	78	5	79	80
8		"	5	79	78	78	12	79	78
9		"	10	77	78	79	18	77	76
10		"	25	78	79	79	19	78	76
11		"	50	74	75	74	18	75	75
12		"	70	53	53	38	11	53	19
13		TaB ₂	3	77	78	78	5	77	77
14		"	5	75	76	77	10	74	76
15		"	10	77	77	76	16	75	73
16		"	50	76	76	77	15	75	71
17		"	70	50	51	29	10	50	11

第 7 表 の 2

59

(37)

得られた試料のSEM観察の結果、SiCは常圧焼結の場合長軸 $7 \sim 12 \mu\text{m}$ 、短軸 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、ホットプレスの場合長軸 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 、短軸 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の楕円体状であり、この焼結体の中に粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の周期律表Va, VIa族元素のホウ化物が単独または集合体として分散した構造を持っていることがわかった。

次にNo 3, 4, 9, 10の試料を用いて、羽根径40mmのターボチャージャ用ロータを試作した。このロータをガス温度 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$ 中30万rpmの速度で1000h連続運転したり、ガスのON $\rightleftharpoons$ OFFによる起動 $\rightleftharpoons$ 停止のくり返しを100回行ったりしたが、破損などの異常はまったく認められなかった。

実施例9

平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末に平均粒径約 $15 \mu\text{m}$ の周期律表Va, VIa族元素のホウ化物及び平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 3wt%、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 5wt%を混合し、加圧成形後窒素中 1800°C で1h焼成した。得られた試料の特性を第8表に示す。

これらの試料中では周期律表Va, VIa族元素のホウ化物は Al_2O_3 , Y_2O_3 , Si_3N_4 と一部反応して、平均粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の周期律表Va, VIa族元素のホウ化物、窒化物、ケイ化物、酸化物などの混合系粒子を形成すると共に、これら混合系粒子が粒子集合体として平均

(38)

粒径約 $5\ \mu\text{m}$ の Si_3N_4 焼結体中に分散した構造を持っていることが判った。粒子集合体中の粒子数は周期律表 V a , VI a 族元素のホウ化物の原料粒径に依存し、原料の平均粒径が 1 , 5 , 15 , 50 または $80\ \mu\text{m}$ のものを用いた場合、平均粒子数はそれぞれ約 1 , 5 , 100 , 1000 , 5000 個と変化すること、また、セラミックスの破壊靱性値は粒子集合体の粒子数が約 100 個以上で $15\ \text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 以上と特に大きくなることが判った。

(39)

第 8 表 の 1

No	添 種 類	加 物 量 (vol %)	曲げ強度 (kg/mm ²)		破壊靱性値 (MN/m ^{3/2})	1100°C 2000 h 酸化後の曲げ強度 (at R T) (kg/mm ²)
			室 温	1200°C		
1	VB ₂	3	83	57	6	70
2	"	5	85	60	11	72
3	"	10	82	59	18	70
4	"	25	81	59	19	71
5	"	50	82	60	19	70
6	"	70	68	21	10	23
7	NbB ₂	3	83	58	6	73
8	"	5	88	62	13	77
9	"	10	86	61	19	75
10	"	25	85	60	20	72
11	"	50	82	58	20	72
12	"	70	65	22	12	19

(40)

第 8 表 の 2

13	TaB ₂	5	79	53	10	60
14	"	10	77	49	15	53
15	"	50	78	45	15	49
16	CrB ₂	5	81	61	11	60
17	"	10	80	62	16	60
18	"	50	77	59	15	57
19	MoB ₂	3	85	63	6	72
20	"	5	85	65	11	70
21	"	10	81	60	16	65
22	"	50	79	60	16	62
23	"	70	58	41	10	12
24	W ₂ B	3	88	62	6	73
25	"	5	85	63	10	70
26	"	10	81	58	15	63
27	"	50	77	60	16	61

(41)

また、焼結助剤の Al_2O_3 、 Y_2O_3 の量を変えて実験した結果、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 の量がそれぞれ 0.5 wt% 未満の時は焼結体に気孔が多く、強度が 30 kg/mm^2 以下になり、耐酸化性が劣ること、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 の量がそれぞれ 10 wt% を越えると焼結体の高温強度が低下して 1200°C の曲げ強度が 30 kg/mm^2 以下になることが判った。

実施例 10

実施例 9 と同様な方法により、 Si_3N_4 に 5 wt% の Y_2O_3 と 3 wt% の MgO を加え、さらにこれに NbB_2 を 25 vol% 加えて、混合、成形、焼成した。得られた焼結体の室温における曲げ強度は 80 kg/mm^2 、破壊靱性値は $18 \text{ MN/m}^{3/2}$ 、 1200°C における曲げ強度は 55 kg/mm^2 であつた。また、 MgO の添加量を違えて実験した結果、 MgO 0.5 wt% 未満では室温における曲げ強度が 30 kg/mm^2 以下に、また、 MgO が 10 wt% より多いと、 1200°C における曲げ強度が 30 kg/mm^2 以下になることが判った。

実施例 11

平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 粉末に平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の AlN 及び平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の SiO_2 をサイアロンの一般式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ の z が $0.5 \sim 4.0$ になるように



(42)

秤量し、これにさらに、 VB_2 、 NbB_2 または WB_2 を混合し、 1000 kg/cm^2 の圧力で金型成形した。該成形体は次に窒素ガス中 1700°C で1 h 焼結した。得られた試料の特性を第9表に示す。

第 9 表

No	Z	添 加 物		曲げ強度(kg/mm^2)		破壊靱性値 ($\text{MN/m}^{3/2}$)
		種 類	量(vol %)	室 温	1100°C	
1	0.5	VB_2	3	81	66	5
2			5	80	66	10
3			10	69	60	15
4			50	61	49	15
5			70	53	28	11
6		NbB_2	3	81	65	6
7			5	82	67	11
8			10	80	60	16
9			50	75	55	16
10		W_2B	5	79	63	5
11			10	77	60	10
12			50	65	50	16
13			70	49	21	9

(43)

14	2.0	VB_2	5	6 7	5 1	1 0
15			1 0	6 5	4 8	1 5
16			5 0	5 1	3 8	1 5
17			7 0	3 2	1 1	8
18		NbB_2	3	7 0	5 5	6
19			5	7 0	5 7	1 1
20			1 0	6 5	5 3	1 6
21			5 0	5 1	4 3	1 6
22			7 0	4 0	2 5	1 0
23		W_2B	3	6 1	4 3	5
24			5	6 0	4 1	1 0
25			1 0	5 1	3 8	1 5
26			5 0	4 6	3 2	1 5
27		VB_2	3	5 5	4 0	5
28			5	5 1	3 8	1 0
29			1 0	4 8	3 5	1 5
30			5 0	4 6	3 0	1 5
31		NbB_2	5	6 1	4 9	1 0
32			1 0	5 9	4 5	1 6
33			5 0	5 5	4 0	1 7
34			7 0	4 2	2 6	1 0

(44)

35	4.0	W _z B	3	5 7	4 0	5
36			5	5 7	4 1	1 0
37			1 0	4 3	3 5	1 5
38			5 0	4 1	3 0	1 5
39			7 0	3 2	1 3	9



(45)

請求の範囲

1. 焼結セラミックスの基地よりももろい微細粒子が基地に分散してなるセラミックスにより、最高使用温度が1100℃以上で熱サイクルに曝される部分を構成したことを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス構造物。
2. 最高使用温度で30 kg/mm²以上の耐熱性と、K_{1c}で評価した破壊靱性値が10 MN/m^{3/2}以上の靱性をもつセラミックスにより、最高使用温度が1100℃以上で熱サイクルに曝される部分を構成したことを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス構造物。
3. 発生した亀裂を粒子内部にとり込んで亀裂を屈曲又は分岐させる複合組織を有するセラミックスにて、最高使用温度が1100℃以上で熱サイクルに曝される部分を構成したことを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス構造物。
4. 焼結セラミックスの基地よりももろい微細粒子が基地に分散しており、最高使用温度で30 kg/mm²以上の耐熱性と、K_{1c}で評価した破壊靱性値が10 MN/m^{3/2}以上の靱性をもつセラミックスにより構成したことを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス構造物。



(1)

FIG. 1



FIG. 2

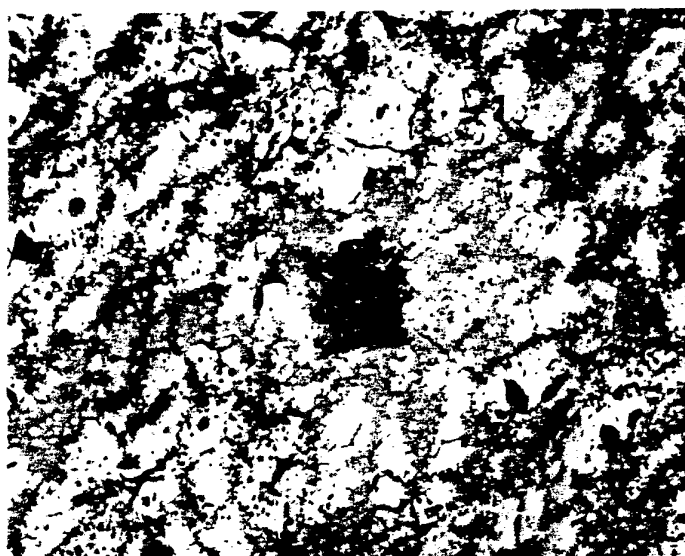


(2)

FIG. 3



FIG. 4



(3)

FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP84/00377

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ³ C04B 35/56, C04B 35/58		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C04B 35/56, C04B 35/58	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category [*]	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, A, 56-140076 (G.T.E. Laboratories, Inc.) 02 November 1981 (02. 11. 81) & EP, A, 35777	1 - 4
X	JP, A, 58-95652 (Toyota Motor Co., Ltd.) 07 June 1983 (07. 06. 83)	1 - 4
X	JP, A, 57-27975 (Konnecott Corp.) 15 February 1982 (15. 02. 82) & US, A, 4327186	1 - 4
X	JP, A, 59-3072 (Mitsubishi Metal Corp.) 09 January 1984 (09. 01. 84)	1 - 4
X	JP, A, 59-3073 (Mitsubishi Metal Corp.) 09 January 1984 (09. 01. 84)	1 - 4
[*] Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
August 13, 1984 (13. 08. 84)	August 20, 1984 (20. 08. 84)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PC₁/JP 84/00377

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ³ 004B 35/56, 004B 35/58		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	004B 35/56, 004B 35/58	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 56-140076 (ジー・ティー・イー・ラボラ リーズ・Inc.) 02.11月.1981 (02.11.81) & EP, A, 35777	1-4
X	JP, A, 58-95652 (トヨタ自動車株式会社) 07.6月.1983 (07.06.83)	1-4
X	JP, A, 57-27975 (ケネコット・コーポレーション) 15.2月.1982 (15.02.82) & US, A, 4327186	1-4
X	JP, A, 59-3072 (三菱金属株式会社) 09.1月.1984 (09.01.84)	1-4
X	JP, A, 59-3073 (三菱金属株式会社) 09.1月.1984 (09.01.84)	1-4
*引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
13.08.84	20.08.84	
国際調査機関	権限のある職員	4.67.158
H 本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	酒 井 正 己 