

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2004-91243  
(P2004-91243A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C04B 35/584

F I  
C O 4 B 35/58 1 O 2 D

テーマコード (参考)  
4 G O O 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)	
(21) 出願番号 特願2002-252787 (P2002-252787)	(71) 出願人 000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
(22) 出願日 平成14年8月30日 (2002.8.30)	(74) 代理人 100104318 弁理士 深井 敏和
	(72) 発明者 瀧川 和明 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株 式会社鹿児島国分工場内
	F ターム (参考) 4G001 BA03 BA08 BA09 BA32 BA73 BB03 BB08 BB09 BB32 BB73 BC13 BC44 BC52 BC54 BD14 BE02 BE22 BE23

(54) 【発明の名称】 窒化珪素質焼結体の製造方法および窒化珪素質焼結体

(57) 【要約】

【課題】 高価な装置や複雑な制御を必要とせず、原料粉末中の珪素の比率が高い場合でも珪素を効率的に窒化させることができ、寸法精度が良好で、しかも高密度（緻密）で高い強度を有し、ポイド特性に優れた窒化珪素質焼結体の製造方法および窒化珪素質焼結体を提供することである。

【解決手段】 累積粒度分布 90%における粒径が 5 ~ 40 μm である窒化珪素粉末およびこの窒化珪素粉末に対する重量比率が 1 以上である珪素粉末を主成分とし、周期律表第 3 a 族元素を酸化物換算で 1 ~ 20 重量%、アルミニウムを酸化物換算で 1 ~ 10 重量%、過剰酸素を酸化珪素換算で 1 ~ 10 重量% 含む混合粉末を、BET 比表面積が 6 ~ 14 m<sup>2</sup> / g になるように粉碎し、所望の形状に成形し、この成形体を 1000 ~ 1500 の窒素含有雰囲気中で熱処理して珪素粉末を窒化率 90% 以上に窒化し、さらに、この窒化体を窒素を含む非酸化性雰囲気中で焼成することにより、窒化珪素質焼結体を得られる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

累積粒度分布 90% における粒径が 5 ~ 40  $\mu\text{m}$  である窒化珪素粉末およびこの窒化珪素粉末に対する重量比率が 1 以上である珪素粉末を主成分とし、周期律表第 3 a 族元素の 1 種類以上を酸化物換算で 1 ~ 20 重量%、アルミニウムを酸化物換算で 1 ~ 10 重量%、過剰酸素を窒化珪素換算で 1 ~ 10 重量% 含む混合粉末を、BET 比表面積が 6 ~ 14  $\text{m}^2 / \text{g}$  になるように粉碎し、ついで成形して成形体を得た後、この成形体を 1000 ~ 1500 の窒素含有雰囲気中で熱処理して窒化率が 90% 以上である窒化体を得、該窒化体中の窒化珪素結晶は、短軸粒子径 0.3  $\mu\text{m}$  未満の窒化珪素結晶を面積比率で 50 ~ 95% 含み、残部が短軸粒子径 0.3  $\mu\text{m}$  以上の窒化珪素結晶であり、これらの窒化珪素結晶の窒化率が 50% 以上であり、さらに、この窒化体を窒素を含む非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

## 【請求項 2】

前記成形体の理論密度に対する相対密度比率が 40 ~ 65% である請求項 1 記載の窒化珪素質焼結体の製造方法。

## 【請求項 3】

ポイド率が 2.0% 以下、最大ポイド径が 30  $\mu\text{m}$  以下、焼結体の理論密度に対する相対密度比率が 95% 以上、室温における 4 点曲げ抗折強度が 900 MPa 以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法により得られる窒化珪素質焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化珪素質焼結体の製造方法および窒化珪素質焼結体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

窒化珪素質焼結体は、機械的特性、耐熱性、耐食性等、特に比強度および比剛性が優れていることから、機械産業部品分野において金属部材に変わる機械部材として応用が進められている。また窒化珪素質焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性および耐酸化性に優れることからエンジニアリングセラミックス、特にターボローター等の熱機関用においても応用が進められている。

## 【0003】

この窒化珪素質焼結体は、一般には窒化珪素に対して  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  などの焼結助剤を添加した原料を、所望の形状に成形した後、常圧または窒素加圧雰囲気中で焼成して緻密化することにより得られる。前記焼結助剤は用途に応じて選定される。このような窒化珪素質焼結体を作製する過程において、焼成時には液相焼結に伴う必然的な焼成収縮が生じる。このため、複雑な形状の製品に対しては、寸法精度を高めるために精密な寸法設計、成型方法の改善、出発原料の改良等が行われている。

## 【0004】

しかし、上記のような設計、改善、改良等を実施しても、高い精度で正確に製品の寸法を制御するのは非常に難しい。このため、所望の製品形状となるように焼成後に別途研磨加工を施す必要があるため、トータルコストが増大するという問題がある。そこで、出発原料に珪素を添加し、焼成前に窒素雰囲気中で珪素を窒化処理して成形体の密度を高めた後、焼成することによって焼成時の収縮を抑えて緻密な焼結体を得る、いわゆる反応焼結法が用いられている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の反応焼結法では、出発原料に添加する珪素の比率が高くなるほど窒化が困難となるので、窒化工程を含まない一般焼結法と比較しても焼結性が劣って緻密な焼結体が得にくくなるという問題がある。特に、焼結体中のポイドにおいては、全体的なポイド量に加え、平均ポイド径、さらには、機械的特性に致命的な最大ポイド径が大きく

なるという問題があり、最終的に得られる焼結体の高緻密化が難しく、機械的特性も一般焼結法に比べて劣るという問題があった。

【0006】

そこで、出発原料に添加する珪素の比率が高い場合には、加圧窒素雰囲気で窒化する方法（特開平1-52678号公報）、水素ガスを含む雰囲気下で窒化する方法（特開平7-138074号公報）などが提案されている。これらの方法では、珪素の比率が高い場合でも、ある程度窒化が可能となり窒化率を向上させることができるが、窒化のための装置が高価で、またその窒化制御が複雑になるなどの問題があった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、高価な装置や複雑な制御を必要とせず、原料粉末中の珪素の比率が高い場合でも珪素を効率的に窒化させることができ、寸法精度が良好で、しかも高密度（緻密）で高い強度を有し、ポイド特性に優れた窒化珪素質焼結体の製造方法および窒化珪素質焼結体を提供することである。 10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、反応焼結法により焼結体を作製するに際して、特に高密度で高強度な特性に加え、焼結体中に残存するポイドを制御する方法について検討を重ねた結果、粒径の比較的大きな窒化珪素粉末と、珪素粉末とを所定の割合で混合し、さらに希土類酸化物の少なくとも1種、アルミニウム酸化物および酸化珪素分を所定の割合で含む混合粉末を、所定の比表面積になるように粉碎した後、所定の窒化条件で窒化し、焼成することによって、たとえ珪素粉末を高い比率で含有している場合であっても、珪素を効率的に窒化させることができ、寸法精度が良好で、しかも高密度で高い強度を有し、ポイド率およびポイド径が小さい窒化珪素質焼結体を得ることができるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至った。 20

【0009】

すなわち、本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、累積粒度分布90%における粒径が5～40 $\mu\text{m}$ である窒化珪素粉末およびこの窒化珪素粉末に対する重量比率が1以上である珪素粉末を主成分とし、周期律表第3a族元素の1種類以上を酸化物換算で1～20重量%、アルミニウムを酸化物換算で1～10重量%、過剰酸素を酸化珪素換算で1～10重量%含む混合粉末を、BET比表面積が6～14 $\text{m}^2/\text{g}$ になるように粉碎し、ついで成形して成形体を得た後、この成形体を1000～1500の窒素含有雰囲気中で熱処理して窒化率が90%以上である窒化体を得、該窒化体中の窒化珪素結晶は、短軸粒子径（平均短軸粒子径、以下同じ。）0.3 $\mu\text{m}$ 未満の窒化珪素結晶を面積比率で50～95%含み、残部が短軸粒子径0.3 $\mu\text{m}$ 以上の窒化珪素結晶であり、これらの窒化珪素結晶の化率が50%以上であり、さらに、この窒化体を窒素を含む非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする。 30

【0010】

上記のようにして得られる窒化珪素質焼結体は、原料粉末に珪素粉末を主成分として使用することにより、焼成後の寸法精度を向上させることができるので、研磨加工を施す必要がなくなるだけでなく、珪素粉末は安価であるので、原料コストを低減することができる。これにより、最終製品である窒化珪素質焼結体のトータルコストを低減することができる。ここで、過剰酸素とは、焼結体中に含まれる全酸素量から周期律表第3a族元素酸化物およびアルミニウム酸化物として化学量論量で混入した酸素を除いた残りの酸素量であり、実際には窒化珪素原料中の不純物酸素から構成されるものである。 40

【0011】

ここで、短軸粒子径とは、窒化珪素結晶粒子の寸法を長軸・単軸の2軸方向で測定した時の、短軸寸法を意味する。また、化率とは、窒化珪素結晶中の型窒化珪素相の含有比率（ $-\text{Si}_3\text{N}_4 / -\text{Si}_3\text{N}_4 + -\text{Si}_3\text{N}_4$ ）を意味する。

【0012】

また、本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法では、前記成形体の理論密度に対する相対密 50

度比率が40～65%であるのが好ましい。ここで、成形体の理論密度に対する相対密度比率とは、粉末の混合則で計算して得られる成形体の理論密度に対する、重量/体積で算出した成形体密度の比率である。

#### 【0013】

本発明の窒化珪素質焼結体は、ボイド率が2.0%以下、最大ボイド径が30 $\mu$ m以下、焼結体の理論密度に対する相対密度比率が95%以上、室温における4点曲げ抗折強度が900MPa以上であることを特徴とし、上記の製造方法により得られるものである。ここで、ボイド率とは、焼結体表面を鏡面研磨した後、金属顕微鏡によりその表面を観察し、画像解析により測定面積中のボイド総面積を面積比率にて算出した値である。また、焼結体の理論密度に対する相対密度比率とは、混合則で計算して得られる焼結体の理論密度に対する、アルキメデス法により測定した焼結体密度の比率である。

10

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法およびこの方法により得られる窒化珪素質焼結体について詳述する。

#### 【0015】

<窒化珪素質焼結体の原料粉末（混合粉末）>

本発明では、主成分として窒化珪素粉末および珪素粉末を含み、焼結助剤として少なくとも周期律表第3a族元素化合物、アルミニウム酸化物および酸化珪素を含む混合粉末を使用する。ここでいう酸化珪素とは、珪素粉末や窒化珪素粉末などに不可避免的に含まれる過剰酸素を酸化珪素に換算したものである。具体的には、焼結体の全酸素量から他の助剤成分である周期率表第3a族元素化合物、アルミニウム酸化物に含まれる酸素を引いた残部の酸素量を酸化珪素に換算したものである。

20

#### 【0016】

前記窒化珪素粉末としては、累積粒度分布90%における粒径が5～40 $\mu$ m、好ましくは10～25 $\mu$ mであるものを用いる。この粒径が5 $\mu$ m未満となると、後述する窒化工程で得られる窒化体中において、珪素粉末由来の窒化珪素結晶（珪素粉末が窒化して生じる窒化珪素結晶）の結晶径と、窒化珪素粉末由来の窒化珪素結晶の結晶径との差が小さくなるため、これらの結晶は全体的に微細で均一な組織となり、焼成時に結晶が均一に粒成長するので、得られる焼結体はアスペクト比の低い結晶組織を有するものとなる。このようなアスペクト比の小さな結晶組織ではボイドを焼結体外へ拡散させるのが困難となるため、良好なボイド特性が得られず、所望の機械的特性も得られないおそれがある。

30

#### 【0017】

一方、粒径が40 $\mu$ mを超えると、後述する粉碎工程において、混合粉末を目標とする比表面積まで粉碎するのに長時間を要し、非効率的である。また、珪素粉末との粒径差が大きくなりすぎるため、最終的に得られる焼結体は粗大な結晶を含みやすくなり、これが焼結体の強度を低下させる要因（焼結体の破壊源）となるおそれがある。このような窒化珪素粉末は、混合粉末総量に対して、通常、0.5～45重量%程度、好ましくは5～40重量%程度混合するのがよい。

#### 【0018】

前記珪素粉末としては、平均粒径10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下の微細な粉末であるのがよい。これにより、窒化工程において珪素の窒化が容易となり窒化率が向上するとともに、焼結体中において珪素粉末由来の窒化珪素結晶を微細なものとすることができる。

40

#### 【0019】

また、珪素粉末は、前記窒化珪素粉末に対する重量比率が1以上、好ましくは2以上となるように混合するのがよく、具体的には、混合粉末総量に対して、通常、0.5～90重量%程度、好ましくは40～85重量%程度混合するのがよい。重量比率が1以上であることによって、窒化工程で得られる窒化体中の窒化珪素結晶組織は、珪素粉末由来の窒化珪素結晶と、窒化珪素粉末由来の窒化珪素結晶の形状、特に短軸粒子径に差異が生じるこ

50

とで、窒化体全体として短軸粒子径にバラツキを持たせることができる。

【0020】

一方、重量比率が1未満となると、窒化珪素粉末由来の窒化珪素結晶の比率が高くなる。これにより、焼成前に珪素を窒化することで密度を高め、焼成後の焼結体の寸法変化を抑制する効果が低減し、機械的特性が低下するおそれがある。また、珪素粉末は比較的安価であるため、珪素粉末の混合比率が低下するとコストが上昇するという欠点もある。

【0021】

焼結助剤である周期律表第3a族元素化合物は、第3a族元素であるYやランタノイド元素などの酸化物を用いることができ、特に、耐熱性向上の点からY, Yb, Er, Luの酸化物が好ましい。このような周期律表第3a族元素化合物は単独で、あるいは2種以上を同時に用いてもよい。この周期律表第3a族元素化合物の含有量は1~20重量%、好ましくは3~12重量%であるのがよい。含有量が20重量%を超えると、窒化工程において型窒化珪素が生成しやすくなり、アスペクト比の大きな微細な柱状結晶が得にくくなるので、所望の機械的特性が得られないおそれがある。一方、含有量が1重量%未満となると、焼成工程において十分に焼成が進行せず、緻密な焼結体が得られないおそれがある。

10

【0022】

アルミニウム酸化物の含有量は1~10重量%、好ましくは4~10重量%であるのがよい。また、酸化珪素の含有量は1~10重量%、好ましくは2~7重量%であるのがよい。アルミニウム酸化物および酸化珪素の含有量が10重量%を超えると、焼結体の強度が低下し、大きなボイドが生成しやすくなるおそれがある。一方、これらの含有量が1重量%未満となると、窒化工程において窒化が十分に生じないため、十分な焼結が進行せず、緻密な焼結体が得られないおそれがある。

20

【0023】

<粉砕工程>

次に、粉砕工程について説明する。上記で説明した混合粉末は、窒化を効率的に行い、かつ緻密な焼結体を得るために、BET比表面積が $6 \sim 14 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $8 \sim 12 \text{ m}^2 / \text{g}$ になるように粉砕され微細化される。BET比表面積が $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満となると、窒化工程において窒化が十分に生じず、珪素粉末から微細な窒化珪素結晶が得にくくなるとともに、凝集結晶が多く発生するおそれがある。これにより、緻密な焼結体が得られなくなり、所望の機械的特性が得られないおそれがある。一方、BET比表面積が $14 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、珪素粉末の粉砕によって現れる新しい表面に酸素が吸着し、窒化前の成形体中の酸化珪素の重量が増大するため、成形体中の組成が所定の範囲から変動し、焼成後に得られる焼結体はボイドの多い多孔質なものとなりやすい。混合粉末の粉砕に用いる粉砕機は特に限定されず、例えば振動ミル、回転ミルなどを用いることができる。

30

【0024】

<成形工程>

上記粉砕工程で得られた粉末を、例えばプレス成型、鋳込み成型、押し出し成型、射出成型、排泥成型、冷間静水圧成型などの公知の手段により所望の形状に成形し、成形体を得る。この成形体は、その理論密度に対する相対密度比率が40~65%、好ましくは45~62%となるように成形されるのがよい。成形体の密度を上記範囲に制御するには、成形時において粉末に付加される圧力を調節すればよい。相対密度比率が40%未満となると、次工程において窒化反応が急激に進行し、型窒化珪素の生成が促進され、焼成により得られる焼結体の窒化珪素結晶が微細な柱状結晶とならないおそれがある。一方、相対密度比率が65%を超えると、窒化反応が十分に進行せず、窒化体中に珪素粉末が残留するおそれがある。

40

【0025】

<窒化工程>

上記成形工程で得られた成形体を、窒素を含有する雰囲気中において1000~1500、好ましくは1100~1400で熱処理することにより窒化体を得る。このとき、

50

上記の温度範囲内で温度を段階的に上昇させて珪素を徐々に窒化させるのがよい。これにより、窒化率がより向上する。また、1～50 atmの窒素加圧雰囲気中で窒化させたり、水素などのガスを混合することによっても窒化を促進させることができるが、これらの方法を用いるとコストが増大するおそれがある。

#### 【0026】

成形体を上記のような窒化条件で窒化することによって、90%以上の高い窒化率で窒化された窒化体を得ることができる。この窒化体中の窒化珪素結晶は、主として珪素粉末由来で、短軸粒子径が0.3 μm未満、好ましくは0.2 μm以下の窒化珪素結晶を面積比率で50～95%、好ましくは70～90%含み、残部が主として窒化珪素粉末由来で、短軸粒子径0.3 μm以上の窒化珪素結晶であるのがよい。また、これらの窒化珪素結晶の窒化率は50%以上、好ましくは65～92%であるのがよい。

10

#### 【0027】

上記面積比率が50%未満となると、窒化珪素結晶の粒成長の核となる型窒化珪素のうち、微細なものの存在比率が低くなるので、焼結体が緻密なものとならず、高い強度が得られないおそれがある。一方、面積比率が95%を超えると、粒成長の核となる型窒化珪素のうち、微細なものの存在比率が多くなりすぎるので、結晶の粒成長の不均一さが生じにくくなり、結晶が均一に成長し、得られる焼結体は微細な結晶組織となりやすいが、全体的にアスペクト比の低い、同形状の結晶が多く存在してしまうため、所望のポイド特性が得られなくなるおそれがある。また、窒化率が上記範囲にあることで、緻密で、高い強度を有し、ポイド特性に優れた窒化珪素質焼結体を得ることができる。

20

#### 【0028】

##### <焼成工程>

最後に、上記窒化工程で得られた窒化体を、窒素を含む非酸化性雰囲気中において、公知の焼成方法、例えばホットプレス焼成、常圧焼成、窒素加圧焼成、さらには、これらの焼成後に熱間静水圧焼成(HIP)処理、ガラスシールHIP焼成などで焼成することにより窒化珪素質焼結体を得ることができる。焼成時の温度は、1600～2000℃、好ましくは1650～1900℃であるのがよい。焼成温度を高温にしすぎると、窒化珪素結晶が過度に粒成長し、強度が低下するおそれがある。焼成時間は、通常、5～15時間程度とされる。こうして得られた窒化珪素質焼結体は、理論密度に対する相対密度比率が95%以上で、ポイド率が2.0%以下で、最大ポイド径が30 μm以下で、室温における4点曲げ抗折強度が900 MPa以上である。

30

#### 【0029】

本発明では、窒化体において、珪素粉末由来の窒化珪素結晶の短軸粒子径と、窒化珪素粉末由来の窒化珪素結晶の短軸粒子径に差異を生じさせることで、焼成時の粒成長を不均一なものとし、アスペクト比の高い窒化珪素結晶を析出させ、機械的特性を向上させるとともに、ポイド特性を向上させている。

#### 【0030】

焼成時の粒成長は、主として珪素粉末由来の短軸粒子径0.3 μm未満の窒化珪素結晶中に含まれる型窒化珪素結晶と、主として窒化珪素粉末由来の短軸粒子径0.3 μm以上の窒化珪素結晶中に含まれる型窒化珪素結晶とが核となり進行する。このとき、窒化珪素粉末と珪素粉末の比率を前記のように特定することで、粒成長の核は珪素粉末由来の窒化珪素結晶の方に多く含まれるため、微細な型窒化珪素を核とした粒成長が主として生じ、微量であるが粗大な型窒化珪素を核とした粒成長が同時に生じることとなる。このようにして、粒成長に不均一さが生じ、窒化珪素結晶のアスペクト比が高くなり、緻密で高い強度を有し、ポイド特性にも優れた窒化珪素質焼結体を得ることができる。

40

#### 【0031】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0032】

50

### 実施例

原料粉末として、平均粒径  $4.2\ \mu\text{m}$ 、酸素量  $1.4$  重量%の珪素粉末と、窒化率  $90\%$ 、酸素量  $1.5$  重量%、累積粒度分布  $90\%$  における粒径が表 1 に示す値である窒化珪素粉末と、表 1 に示す周期律表第 3 a 族酸化物と、アルミニウム酸化物とを用い、これらが表 1 に示す組成になるように調合し、ついで表 1 に示す BET 比表面積まで振動ミルにて粉砕した後、冷間静水圧プレス機にて荷重を加えて成形体を作製した。ついで、得られた成形体を常圧で、表 2 に示す窒化温度パターンにて窒化を行って窒化体を得た。この窒化体を  $1750^\circ\text{C}$ 、窒素圧  $1\ \text{atm}$  で  $10$  時間焼成することにより窒化珪素質焼結体を作製した。

【表 1】

試料 No.	混合粉末									成形体 理論密度 に対する 相対密度 比率(%)
	珪素 粉末 (wt%)	第3a族元素 酸化物		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	窒化 珪素 粉末 (wt%)	窒化珪素 粉末に対 する珪素 粉末の 重量比率	窒化珪素 粉末の 累積粒度 分布 D90 ( $\mu$ m)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	
		材質	(wt%)							
1	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.5	2.2	1	82.5	20	10.4	47
2	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.5	2.2	1	82.5	20	10.4	47
3	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.5	2.2	1	82.5	20	10.4	47
4	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.3	13	5.5	20	9.8	50
5	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.3	13	5.5	8	10.2	49
6	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.3	13	5.5	35	9.1	50
7	71.5	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.2	13	5.5	20	9.5	51
8	71.5	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.4	13	5.5	20	9.4	52
9	71.5	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.2	13	5.5	20	9.4	52
10	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.4	49
11	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.4	49
12	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.4	50
13	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.5	49
14	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.8	50
15	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.2	49
16	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	8.8	48
17	60	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.6	25	2.4	20	9.5	52
18	60	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.7	25	2.4	20	8.6	52
19	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	7	49
20	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	4.2	25	2.4	20	13	49
21	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	1.2	3.1	13.5	6.1	20	10.4	42
22	70	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	4.5	2.4	12.5	5.6	20	9.4	55
23	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	5.5	2.1	16.5	3.6	20	9.5	63
24	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.5	3.5	2.5	14.5	4.9	20	9.8	48
25	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	2	2.6	22	3.3	20	9.2	44
26	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	1.4	13	5.5	20	9.2	48
27	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	7.5	13	5.5	20	9.5	46
28	50.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.5	4	2.2	35	1.4	20	8.7	50
29	46	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	4	2.3	40	1.2	20	8.5	49
30	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.5	2.2	1	82.5	20	10.4	47
31	82.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	4.5	2.2	1	82.5	20	10.4	47
32	46	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	4	2.3	40	1.2	20	8.5	49
33	46	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	4	2.3	40	1.2	20	8.5	49
34	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.4	48
35	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.4	25	2.4	20	9.4	48
36	41	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	3.5	2.3	46	0.9	20	8.2	51
37	33	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	3	2.3	54.5	0.6	20	8.2	52
38	25	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	3	2.3	63	0.4	20	8.1	55
39	18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	3	2.2	70.5	0.3	20	8.1	58
40	0	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	3	2.5	81	0.0	20	8.1	60
41	70.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	2	2.3	27	2.6	20	9.4	40
42	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	8	2.5	10	6.0	20	9.2	65
43	70.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0.5	2.3	27	2.6	20	9.6	41
44	50	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	14	2.3	25	2.0	20	8.8	54
45	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	0.5	25	2.4	20	6.2	49
46	45	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	11	25	1.8	20	13.0	50
47	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	2.3	13	5.5	4	9.4	49
48	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.3	25	2.4	45	9.4	49
49	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.1	25	2.4	4.5	5.4	51
50	60	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	1.9	25	2.4	4.5	4.8	49
51	71.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	4	5.3	13	5.5	4.5	14.5	47
52	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	6.4	25	2.4	4.5	15.6	49
53	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.2	25	2.4	4.5	9.5	35
54	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.3	25	2.4	4.5	9.4	70
55	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.3	25	2.4	4.5	9.9	49
56	60	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.6	25	2.4	4.5	9.4	48
57	60	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.2	25	2.4	4.5	9.4	52
58	60	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.3	25	2.4	4.5	9.1	51
59	60	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	4	2.3	25	2.4	4.5	9.4	52

【表 2】



試料 No.	窒化温度 パターン	窒化体			焼結体					
		窒化 率 (%)	平均短軸 粒子径が 0.3 $\mu$ m 未満の結 晶の面積 比率(%)	$\alpha$ 化 率 (%)	焼結体の 理論密度 に対する 相対密度 比率(%)	抗折 強度 (MPa)	アスペ クト比 (長軸/ 短軸)	ポイド 率(%)	最大 ポイド 径 ( $\mu$ m)	寸法 変化 率 (%)
1	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	90	80	99.0	1088	8	1.4	16	12.2
2	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.7	90	80	99.1	997	8	1.5	22	12.1
3	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	92	80	99.0	923	8	1.6	28	12.2
4	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.3	85	80	99.6	1123	8	0.4	14	12.5
5	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	85	80	99.1	930	8	0.8	13	12.6
6	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.8	80	80	99.2	920	8	1.0	12	12.6
7	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	85	80	99.5	1198	9	0.3	15	12.7
8	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	85	80	99.4	1286	9	0.4	14	12.5
9	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	85	80	99.5	1140	8	0.4	11	12.8
10	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	80	80	99.6	1098	9	0.5	16	12.7
11	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	84	80	99.2	989	8	0.2	18	12.8
12	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	65	80	99.1	974	8	0.5	16	12.6
13	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	80	80	99.1	998	8	0.8	18	12.8
14	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	80	80	99.3	1005	9	0.6	24	12.7
15	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	80	55	99.1	976	8	0.5	24	12.6
16	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	80	95	99.2	958	8	0.5	26	12.4
17	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.0	80	80	99.6	1112	9	0.9	12	13.1
18	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	80	80	99.5	1138	8	0.8	11	13.2
19	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	80	85	98.4	908	8	1.0	28	12.5
20	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	80	80	98.7	914	8	1.0	26	12.8
21	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	90	80	99.2	910	8	0.9	15	12.2
22	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.3	84	75	99.3	924	9	0.5	12	13.0
23	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	80	69	99.0	936	9	0.9	18	12.4
24	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	85	80	98.5	1013	8	1.0	14	12.9
25	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	85	80	98.4	916	8	1.0	24	13.4
26	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	85	80	98.2	1001	8	1.4	12	12.9
27	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	85	84	98.5	954	8	1.2	25	12.9
28	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	72	80	99.1	948	8	0.8	25	13.2
29	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	65	80	99.1	924	8	0.7	27	13.7
30	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.7	96	80	98.8	821	6	2.4	32	12.7
31	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.4	98	80	98.5	808	6	2.7	31	12.6
32	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	48	80	98.5	787	6	1.6	36	13.4
33	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.2	45	80	98.3	788	6	1.4	36	13.6
34	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 4h	98.5	52	45	97.4	601	5	2.1	31	13.2
35	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 4h	98.6	55	39	98.1	588	5	2.1	32	13.4
36	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.1	60	80	99.0	864	6	0.8	31	14.7
37	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.4	55	80	99.0	888	6	0.7	32	15.8
38	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.3	35	81	98.9	867	6	1.4	32	16.6
39	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.5	18	80	99.2	787	6	0.5	31	17.4
40	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	-	10	82	99.1	882	6	0.8	32	18.2
41	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	96.8	80	80	90.0	634	2	2.0	36	12.2
42	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	96.2	35	45	99.4	637	3	2.2	35	18.8
43	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.7	80	82	90.9	600	3	1.5	35	12.2
44	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	97.6	40	75	98.4	625	3	4.5	38	15.5
45	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.5	80	80	90.1	764	3	5.8	33	12.6
46	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	95.4	42	80	90.9	529	3	6.8	45	13.9
47	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.8	84	75	97.4	750	4	1.5	33	13.6
48	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.4	55	80	98.7	862	7	2.1	46	14.5
49	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	97.6	80	80	97.5	800	7	3.2	33	12.8
50	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.4	80	80	96.9	786	7	2.8	38	13.4
51	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.2	85	72	95.5	684	6	4.5	48	18.3
52	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	98.2	80	98	89.8	515	4	7.1	65	19.4
53	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	99.8	25	22	98.8	611	3	6.5	31	21.6
54	1150°C × 3h+1200°C × 3h+1400°C × 2h	90.6	80	77	90.7	784	4	2.8	36	12.7
55	1150°C × 3h	25.6	未窒化							
56	1150°C × 2h+1250 × 1h × 1400 × 1h	45.3								
57	1150°C × 3h+1250 × 1h × 1400 × 1h	68.6								
58	900°C × 2h+1150 × 2h × 1350 × 2h	56.6								
59	1150°C × 3h+1300 × 2h × 1500 × 2h	77.8								

【 0 0 3 3 】

表 1 , 2 に示す各物性値は以下に示す方法で測定した。

# 1. B E T比表面積

粉碎した混合粉末を200 で10分以上加熱した後、流動式窒素吸着法にて算出した。

# 2. 成形体の理論密度に対する相対密度比率

得られた成形体について重量/体積により密度を測定し、成形体の理論密度に対する成形体の実際の密度の比率を算出した。ただし、成形体の相対密度の算出にあたり、珪素( $\text{Si}$ )の理論密度は2.4( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )の理論密度は3.18( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の理論密度は3.98( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )の理論密度は5.0( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、酸化エルビウム( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )の理論密度は8.6( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、酸化イッテルビウム( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )の理論密度は9.2( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、酸化ルテチウム( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )の理論密度は9.4( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )の理論密度は2.65( $\text{g}/\text{cm}^3$ )とした。

# 3. 窒化率

成形体と窒化体との重量を比較して、その重量増加量から混合した珪素が窒化された割合を算出した。

# 4. 窒化珪素結晶の面積比率

まず、窒化体の表面を鏡面仕上げし、強酸にてエッチング処理した後、走査型電子顕微鏡にて15000倍で写真撮影を行った。この写真( $48\mu\text{m}^2$ )中から $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ の格子に分割し、これらの中から3ヶ所を選定し、さらにこれらを $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$ の格子に分割して観察した。 $0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$ の格子上で確認される窒化珪素結晶の短軸粒子径において、一辺 $0.3\mu\text{m}$ の格子より短い結晶を含む格子数と、格子4つ分の一辺 $0.6\mu\text{m}$ の格子数を、全体の格子数100で割ることによって、短軸粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 未満の窒化珪素結晶の面積比率を算出した。

# 5. 比率

窒化後の成形体の一部を粉碎しX線回折測定により、型窒化珪素量を求めた。型窒化珪素量の算出には、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の(102)、(210)のピーク強度を $H(102)$ 、 $H(210)$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の(101)、(210)のピーク強度を $h(101)$ 、 $h(210)$ とした時、 $[H(102) + H(210)] / [H(102) + H(210) + h(101) + h(210)]$ の式を用いて比率を求めた。

# 6. 焼結体の理論密度に対する相対密度比率

得られた焼結体についてアルキメデス法により比重を測定し、焼結体の理論密度に対する焼結体の実際の密度の比率を算出した。その焼結体の相対密度の算出は、成形体の相対密度の算出方法と同様である。

# 7. 抗折強度

上記で得られた焼結体を $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 40\text{mm}$ のテストピース形状に切断・研磨し、JIS R1601に基づき室温にて4点曲げ抗折強度試験を実施した。

# 8. アスペクト比

焼結体の表面を鏡面仕上げし、強酸にてエッチング処理した後、金属顕微鏡(ニレコ社製LUZEX-FS)にて窒化珪素結晶を観察し、画像解析装置にて窒化珪素結晶のアスペクト比を測定した。なお、金属顕微鏡による観察では、測定倍率を2000倍、測定面積を $100\mu\text{m}^2$ 、測定ポイントを10ヶ所とした。

# 9. ボイド特性

焼結体の表面を鏡面仕上げし、金属顕微鏡(ニレコ社製LUZEX-FS)にてボイドの発生状況を観察し、画像解析装置にてボイド率、最大ボイド径を測定した。なお、金属顕微鏡による観察では、測定倍率を100倍、測定面積を $9.0 \times 10^4\mu\text{m}^2$ 、測定ポイントを10ヶ所とした。

# 10. 寸法変化率

上記で作製した成形体および焼結体の寸法を測定し、成形体の寸法に対する比率(1 - 焼結体寸法/成形体寸法)を寸法変化率(%)とした。

# 【0034】

表2から、窒化珪素粉末に対する珪素粉末の重量比率が1未満になると、焼結体の寸法変

化率が大きくなっていることがわかる (No. 36 ~ 40)。

#### 【0035】

周期律表第3a族元素の酸化物の含有量が1重量%未満になると、焼結性およびアスペクト比の低下が見られ (No. 41)、20重量%を超えると、粗大な窒化珪素結晶が多くなり、抗折強度が低下する傾向にある (No. 42)。

#### 【0036】

アルミニウム酸化物の含有量が1重量%未満になると、焼結性の低下が見られ (No. 43)、10重量%を超えると、焼結性は向上するが、焼成温度が最適ではないため窒化珪素結晶が粗大化して機械的特性が低下した (No. 44)。これは、珪素酸化物の含有量においても同様の結果が得られ、特に珪素酸化物の含有量が10重量%を超えると、焼結体中にポーラスな組織が増大し、抗折強度が著しく低下した (No. 45, 46)。

10

#### 【0037】

窒化珪素粉末の累積粒度分布90%における粒径が5  $\mu\text{m}$ 未満になると、窒化後の窒化珪素結晶組織は微細であるが、焼結体のアスペクト比が低くなり、高い機械的特性が得られなかった (No. 47, 49 ~ 54)。また、粒径が40  $\mu\text{m}$ を超えると、アスペクト比の高い窒化珪素結晶が得られているが、全体的に粗大な結晶が多くなり、機械的特性の劣る結果となった。窒化珪素結晶の破壊面を観察すると、微細な柱状結晶群の中に異常成長した柱状結晶が混ざった組織になっており、破壊源になっている様子が確認された (No. 48)。

#### 【0038】

混合粉末の粉碎後のBET比表面積が6  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満となると、焼結性の面で緻密体を得にくくなり、また結晶においては、全体的にアスペクト比の低い粗大な結晶が多く存在する組織になっていることが確認された (No. 49, 50)。また14  $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、焼結体中のボイド率が大きくなる傾向があり、最大ボイド径も大きくなることが確認された。これに伴い、機械的特性も劣る結果となった (No. 51, 52)。特に比表面積が15  $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、焼結体の部分的な箇所に、粗大な空孔を多く確認することができ、緻密な焼結体を得ることができなかった (No. 52)。

20

#### 【0039】

窒化体中において、短軸粒子径が0.3  $\mu\text{m}$ 未満の窒化珪素結晶が面積比率で50%未満となると、緻密な焼結体を得ることはできるが、面積比率が50 ~ 95%の範囲にある試料に比べて機械的特性の点で劣る結果となった (No. 32, 33, 38 ~ 40, 42, 44, 46, 53)。面積比率が95%を超えると、全体的に微細で緻密な窒化珪素結晶組織を得ることができ、結晶のアスペクト比率が低くなり、また、焼結体中のボイド率が大きくなる傾向にあった (No. 30, 31)。また、窒化後の窒化珪素結晶の化率が50%未満となると、焼結体の機械的強度が劣る結果となった (No. 34, 35, 42, 53)。

30

#### 【0040】

成形体の理論密度に対する相対密度比率が40%未満になると、その成形体は高い窒化率を示し焼結性の点で優れた結果が得られたが、焼成時の収縮が非常に大きく、寸法変化率が20%以上となり、かつ結晶のアスペクト比も小さく、抗折強度が低い値となった (No. 53)。一方、相対密度比率が65%を超えると、混合した珪素粉末が完全に窒化されず、緻密な焼結体を得られなかった (No. 54)。

40

#### 【0041】

窒化温度が低い、または窒化に費やした合計時間が短くなると、十分に窒化されず、得られる焼結体は緻密なものとはならなかった (No. 55 ~ 58)。また、窒化温度が高い、または窒化に費やした合計時間が長くなると、珪素粉末から得られる窒化珪素は、型窒化珪素結晶として析出する量が多くなり、抗折強度が劣る結果となった (No. 34, 35, 59)。

#### 【0042】

一方、試験No. 1 ~ 29では、原料粉末中の珪素粉末を高い比率で混合した場合であっ

50

ても、珪素粉末が効率的に窒化し、焼結体の相対密度比率が99%以上の緻密体を得られ、かつ抗折強度が1000MPa前後と高い抗折強度を有した窒化珪素質焼結体を得られた。また、所定の窒化珪素粉末を混合し、粉碎条件を制御することで得られる成形体を、窒素含有雰囲気中で窒化し、窒化後の窒化珪素結晶の結晶径分布を制御することで、高い機械的特性を有しながらも、ポイド特性に優れた焼結体を得ることができることが分かる。さらに、珪素粉末を高い比率で混合することで、寸法変化率を低く抑え、簡易でかつ安価な窒化珪素質焼結体を製造することができた。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、珪素粉末を高い比率で混合した場合であっても、寸法変化が小さく、緻密でかつ抗折強度に優れ、ポイド特性にも優れた窒化珪素質焼結体を得ることができるという効果がある。これにより得られる窒化珪素質焼結体は、高い寸法精度、比強度・比剛性を要求される機械部品分野および自動車用部品分野の構造材料に適用することができる。