

(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2007-197320

(P2007-197320A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 41/87 (2006.01)	C O 4 B 41/87 M	4 G O O 1
C O 4 B 35/584 (2006.01)	C O 4 B 35/58 1 O 2 X	
C O 4 B 35/565 (2006.01)	C O 4 B 35/56 1 O 1 X	
C O 4 B 35/599 (2006.01)	C O 4 B 35/58 3 O 2 Z	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-74087 (P2007-74087)	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社
(22) 出願日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(62) 分割の表示	特願2001-98709 (P2001-98709) の分割	(71) 出願人	000173809 財団法人電力中央研究所
原出願日	平成13年3月30日 (2001.3.30)		東京都千代田区大手町1丁目6番1号
		(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
		(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
		(72) 発明者	岡本 和弘 鹿児島県霧島市国分山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性セラミックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 8 0 0 ~ 1 6 0 0 付近の高温域においても優れた付着力を有するとともに、寿命の長い表面被覆層を有する非酸化物セラミック焼結体から成る耐食性セラミックスを簡易且つ低コストで提供すること。

【解決手段】

特定の非酸化物セラミック焼結体の表面に、周期律表第3 a 族元素と H f 及び T i のうち少なくとも1種の金属元素とを含む複合酸化物の層、例えば、式： $RE_2(Si_xM_{1-x})_2O_7$ で表される複合酸化物の層(式中、REは周期律表第3 a 族元素、MはH f 及びT i のうち少なくとも1種の金属元素、 $0 < x < 1$) 設けたことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも一種を主成分とする非酸化物セラミック焼結体の表面に、周期律表第 3 a 族元素と、Hf 及び Ti のうち少なくとも 1 種とを含む複合酸化物結晶を含有する複合酸化物層を設けてなることを特徴とする耐食性セラミックス。

【請求項 2】

前記複合酸化物層の厚みが 30 ~ 300 μm である請求項 1 記載の耐食性セラミックス。

【請求項 3】

窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも一種を主成分とする非酸化物セラミック焼結体の表面に、Hf 及び Ti のうち少なくとも 1 種と、周期律表第 3 a 族元素との複合酸化物結晶を塗布した後、1300 ~ 1900 の温度で熱処理し、前記非酸化物セラミック焼結体の表面に前記複合酸化物結晶を含有する複合酸化物層を形成することを特徴とする耐食性セラミックスの製造方法。

【請求項 4】

前記非酸化物セラミック焼結体の表面が、0.7 μm ~ 3 μm の表面粗さ Ra を有している請求項 3 記載の耐食性セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高温用部材として、特に、ピストンピン、エンジンバルブ等の自動車用部品やガスタービンエンジン用部品などの熱機関用部品として好適に使用される耐食性セラミックス及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化珪素質焼結体、炭化珪素質焼結体、サイアロン質焼結体等の非酸化物セラミック焼結体は、エンジニアリングセラミックスとして知られており、種々の用途に供されている。例えば、窒化珪素質焼結体やサイアロン質焼結体は耐熱性、耐熱衝撃性、耐摩耗性及び耐酸化性に優れることから、ガスタービンやタ - ボロ - タ等の熱機関用部品としての応用が進められている。また、炭化珪素質焼結体は高強度、耐熱性に優れているため機械部品などに広く用いられている。

このようなセラミックスに対しては、さらにその使用条件が高温化するに際して、高温における強度及び耐酸化特性、耐腐食性のさらなる改善が求められている。かかる要求に対して、これまで焼結助剤及び粒界相の検討や焼成条件等を改善する等各種の改良に加えて付着力の高い酸化保護膜を作製することにより改善が進められてきた。

【0003】

例えば、特許文献 1 では、窒化珪素またはサイアロンを主成分とする焼結体表面を、 SiO_2 を主体とするガラス層により被覆することにより、高温における機械的強度と耐酸化性の改善が図られている。

また、特許文献 2 には、窒化珪素質焼結体上に、耐酸化性の良好な Al_2O_3 、 ZrO_2 などを CVD や溶射の手法でコーティングして保護膜を形成し、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョン性を向上することが提案されている。

更に、特許文献 3 には、窒化珪素や炭化珪素などの珪化物セラミックスに RE_2SiO_5 又は $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (RE = 希土類元素) を積層することにより、耐酸化性及び耐食性を改善することが提案されている。

【特許文献 1】特開平 9 - 183676 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 238855 号公報

【特許文献 3】特開 2000 - 007472 号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1のように、表面にガラス層を形成する方法では、静的な条件下での特性向上の効果はあるが、実際のエンジン中で高温高圧高速ガスに曝されると蒸発により表面被覆層が急速に消耗し、寿命が短いという問題があった。

また、特許文献2に記載の方法では、基材との熱膨脹率の違いにより剥離し易く、また高温腐食により表面被覆層が急速に消耗するという問題があった。

さらに、特許文献3に記載の方法では、産業用大型ガスタービンエンジンのようなより高温で、より高圧、且つ腐食性の高い環境下で使用する場合には、腐食による保護膜の劣化が大きいため、寿命が短くなるという問題があった。

10

【0005】

従って、本発明は、800～1600 付近の高温域においても優れた付着力を有するとともに、寿命の長い表面被覆層を有する非酸化物セラミック焼結体から成る耐食性セラミックスを簡易且つ低コストで提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明によれば、窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも一種を主成分とする非酸化物セラミック焼結体の表面に、周期律表第3a族元素と、Hf及びTiのうち少なくとも1種とを含む複合酸化物結晶を含有する複合酸化物層を設けてなることを特徴とする耐食性セラミックスが提供される。

20

本発明によれば、更に窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも1種を主成分とする非酸化物セラミック焼結体の表面に、Hf及びTiのうち少なくとも1種と、周期律表第3a族元素との複合酸化物結晶を塗布した後、1300～1900 の温度で熱処理し、前記非酸化物セラミック焼結体の表面に前記複合酸化物結晶を含有する複合酸化物層を形成することを特徴とする耐食性セラミックスの製造方法が提供される。

【0007】

本発明の耐食性セラミックスは、窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも一種を主成分とする非酸化物セラミック焼結体表面に、周期律表第3a族元素と、Hf及びTiのうち少なくとも1種の元素の複合酸化物層を設けたことが重要な特徴であり、このような複合酸化物層の形成により、高温、高圧及び高速のガスに曝されても剥離や消耗が抑制され、その結果、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョンの著しい改善を実現したものである。

30

【0008】

本発明において、基材である非酸化物セラミック焼結体としては、窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンのうち少なくとも1種を主成分とものであることが最も好適である。即ち、このような非酸化物セラミック焼結体表面に、前記複合酸化物の層を設けることにより、非酸化物セラミックスが持つ本来の高温特性を維持し、且つ腐食に強い耐食性セラミックスを得ることができる。

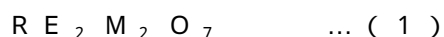
【0009】

本発明において、基材である非酸化物セラミック焼結体との熱膨張差を低減し、保護層である複合酸化物層の剥がれを有効に防止するという見地から、該複合酸化物層の厚みは、30～300 μmであることが好ましい。

40

また、上記複合酸化物を構成する一方の金属元素としては、Hf及びTiのうち少なくとも1種である。これにより、高温、高圧、且つ高速のガスに曝されても剥離や消耗を抑制し、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョンを著しく改善することができる。

更に、前記複合酸化物は、熱的に安定であるという点で、下記式(1)：



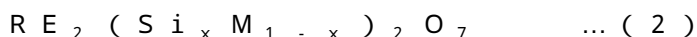
式中、REは、周期律表第3a族元素であり、

Mは、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素である、

で表されるものである。

50

また、本発明においては、上記式(1)の複合酸化物の金属元素Mの一部をケイ素原子で置換した構造の複合酸化物を用いることもできる。このようなケイ素置換複合酸化物は、下記式(2)：



式中、REは、周期律表第3a族元素であり、

Mは、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素であり、

xは、 $0 < x < 1$ を満足する数である、

で表わされる。即ち、このようなケイ素置換複合酸化物は、化学的により安定であり、このような複合酸化物の層を設けることにより、耐食性の一層の向上を実現できる。また、上記式(2)において、ケイ素原子の置換割合を示す数xは、 $0.5 < x < 0.9$ であることが好ましい。これにより、前記非酸化物セラミックス焼結体と複合酸化物層間の熱膨張差を低減できるので、表面に形成された複合酸化物層の剥がれを有効に防止できる。

10

【0010】

また、本発明の耐食性セラミックスは、非酸化物セラミックス焼結体表面に、前記複合酸化物を塗布し、 $1000 \sim 1900$ の温度で熱処理することにより製造することができるが、複合酸化物が塗布される焼結体の表面粗さRa(JISB0601)は、 $0.7 \mu m \sim 3 \mu m$ の範囲にあることが好ましい。これにより、非酸化物セラミックス焼結体と、その表面に被覆された複合酸化物層との結合力を高め、高温、高圧、高速のガスに曝されても、複合酸化物層の剥離や消耗を有効に抑制することができる。

【発明の効果】

20

【0011】

本発明の耐食性セラミックスは、特定の非酸化物セラミックス焼結体表面に、周期律表第3a族元素とHf及びTiのうち少なくとも1種の元素とを含む複合酸化物の保護層が形成されており、この保護層は、焼結体表面に強固に付着しており、 $800 \sim 1500$ 付近の高温域においても大きな付着力を示し、高温領域で長時間使用が可能であり、非酸化物セラミックス焼結体の耐酸化性、耐コロージョン性、耐エロージョン性が著しく改善されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(非酸化物セラミックス焼結体)

30

後記で詳述する複合酸化物の保護層を形成する非酸化物セラミックス焼結体としては、本発明では、窒化珪素質焼結体、炭化珪素質焼結体及びサイアロン質焼結体を用いた場合に、本発明は最も有効である。

【0013】

例えば、窒化珪素質焼結体は、高密度、高強度、高靱性で機械的信頼性が高いものの、高温燃焼ガス雰囲気中での耐食性に劣るため、表面を、後述する複合酸化物の保護層で被覆することにより、耐食性を改善でき、高温構造部品として寿命を長くできる。

本発明においては、かかる窒化珪素質焼結体の中でも、特に、焼結助剤として周期律表第3a族元素の酸化物(或いは焼成により酸化物を形成し得る炭酸塩、硝酸塩等)や SiO_2 を用いての焼成により得られたものが好適である。即ち、このような窒化珪素質焼結体は、表面に形成される複合酸化物の保護層と同一の結晶相が粒界に析出しており、この結果、耐酸化性及び耐腐食性の一層の改善を図ることができるからである。尚、このような焼結助剤に由来する成分の酸化物換算での含有量は、トータルで20モル%以下であるのがよい。これら成分の含有量があまり多いと、窒化珪素質焼結体の優れた特性が損なわれるおそれがあるからである。

40

【0014】

また、炭化珪素質焼結体は、高温強度に優れるものの、高温燃焼ガス雰囲気中での耐食性に劣る。従って、その表面を、後述する複合酸化物の保護層で被覆することにより、耐酸化性及び耐食性を改善でき、高温構造部品としての寿命を長くできる。

【0015】

50

さらに、サイアロン質焼結体は、優れた機械的強度、靱性、耐熱衝撃性により耐磨耗工具、タービン翼またはエンジン部品として実用されている。しかし、サイアロンにおいても高温燃焼ガス雰囲気中では耐食性が劣り、高温特性が劣化するが、後述する複合酸化物の保護層を表面に設けることにより、高温燃焼ガス雰囲気中での耐食性及び耐酸化性を改善し、寿命を長くすることができる。尚、上述した炭化珪素質焼結体やサイアロン質焼結体においても、その優れた特性が損なわれない限りの量で、例えば、主結晶である炭化珪素質やサイアロンを80重量%以上含有する限り、焼結助剤等に由来する成分や他の結晶を含有していてもよいことは勿論である。

【0016】

(複合酸化物層)

本発明においては、上述した非酸化物セラミック焼結体の表面に、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素及び周期律表第3a族元素の複合酸化物の保護層を設けることにより、非酸化物セラミック焼結体が有する特性を維持しつつ、高温高圧高速ガスに曝されても剥離や消耗を抑制し、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョン性等の耐食性を著しく改善することができる。

10

【0017】

即ち、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、ムライト、コージェライト、YAGなどの保護膜を、非酸化物セラミック焼結体の表面に設けることは従来公知であるが、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素と周期律表第3a族元素との複合酸化物の結晶相は、これらの保護膜に比して、高温酸化性雰囲気でも非常に安定であるという特性を有していることから、優れた耐酸化性及び耐腐食性が発揮される。また、融点が高いため、耐熱性に優れ、高温での寿命が長い。

20

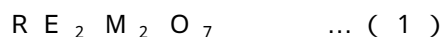
【0018】

本発明において、複合酸化物を構成する周期律表第3a族元素とは、所謂希土類元素であり、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuであり、これらの中でも、特に、Yb、Er、Luが形成する結晶の結合強度が強く、また熱的に安定で高融点化合物であるという観点で好適であり、更に、安価で入手しやすいという観点でYが好適である。

【0019】

本発明において、上記のようなHf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素と周期律表第3a族元素との複合酸化物の具体例としては、下記式(1)：

30



式中、REは、周期律表第3a族元素であり、

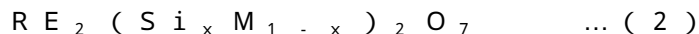
Mは、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素である、

で表されるもの、例えば、 $Gd_2 Zr_2 O_7$ 、 $La_2 Hf_2 O_7$ 、 $Lu_2 Ti_2 O_7$ 等を例示することができる。即ち、このような式(1)で表される組成を有する複合酸化物の結晶は、熱的に安定であるという特徴を有している。

【0020】

また、本発明においては、上記式(1)で表される複合酸化物中の元素Mの一部をケイ素原子で置換した複合酸化物、例えば下記式(2)：

40



式中、REは、周期律表第3a族元素であり、

Mは、Hf及びTiのうち少なくとも1種の金属元素であり、

xは、 $0 < x < 1$ を満足する数である、

で表わされケイ素置換複合酸化物を用いることもできる。かかるケイ素置換複合酸化物は、化学的により安定であり、このような複合酸化物の保護層を設けることにより、耐食性の一層の向上を実現でき、また、基材である非酸化物セラミック焼結体と保護層間の熱膨張率の差を低減できる上で有利となる。特に、式(2)中のxが、 $0.5 < x < 0.9$ 、さらには $0.6 < x < 0.8$ であるケイ素置換複合酸化物の保護層を設けることが、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョン性を顕著に改善するために好適である。

50

即ち、元素Mの一部をSi（珪素）で置換することにより、窒化珪素、炭化珪素及びサイアロンといった非酸化物セラミックスまたはそれら粒子の粒界相と複合酸化物の保護層との間で互いに拡散が進む。その結果、非酸化物セラミックス焼結体と表面保護層との化学的結合力が強固となり、高温高压高速ガスに曝された場合にも、表面保護層の剥離や消耗が有効に抑制され、耐酸化性、耐エロージョン、コロージョンを著しく改善することができる。また、非酸化物セラミックス焼結体と複合酸化物間の熱膨張差を低減できるので、表面保護層の剥がれを一層有効に防止できる。

【0021】

本発明においては、上述した複合酸化物の保護層の厚みは、30～300 μm 、好ましくは50～250 μm 、最も好ましくは80～180 μm であるのがよい。これは、保護層を構成する複合酸化物と非酸化物セラミックス焼結体との熱膨張差を低減して保護層の剥離を防ぎ、耐食性セラミックスの寿命を長くするためである。

10

【0022】

以上のように構成された耐腐食性セラミックスは、高い耐食性、耐酸化性という特徴を有するため、ピストン、シリンダーなどの自動車用部品及びタービンロータ、ノズルなどのガスタービンエンジン用部品等、特に燃焼ガス雰囲気になされる部品等に好適に用いられる。

【0023】

（耐食性セラミックスの製造）

本発明の耐食性セラミックスは、非酸化物セラミックス焼結体を作製し、この焼結体表面に、前述した複合酸化物の保護層を形成することにより製造される。

20

【0024】

保護層が形成される非酸化物セラミックス焼結体は、それ自体周知の方法で作製される。

ここでは、窒化珪素質焼結体を例にとって、その方法を説明する。出発原料として、窒化珪素粉末に、周期律表第3a族元素酸化物(RE_2O_3)粉末、更に所望により SiO_2 粉末を、所定量比で混合した混合粉末を用いるが、 RE_2O_3 と SiO_2 からなる複合酸化物粉末を窒化珪素粉末に混合することもできるし、窒化珪素と RE_2O_3 と SiO_2 の複合化合物粉末を用いることもできる。

上記の粉末を所望の組成に調合し、混合粉末をボールミルなどにより十分混合及び/又は粉碎した後、有機バインダや有機溶剤を適量加えて成形用スラリーを調製し、所望の成形手段、例えば、金型プレス、鋳込成形、冷間静水圧成形、押出し成形等の手法により、所望の形状の成形体を作製する。

30

これらの成形体を、真空、又はAr、 N_2 等の不活性ガス雰囲気中で1700～1900、好ましくは1750～1850の温度範囲で1～10時間程度焼結することにより、例えば気孔率が5%以下の緻密な窒化珪素質焼結体を得られる。焼成方法としては、例えば、ホットプレス方法、常圧焼成、窒素ガス圧焼成等を用いることができ、さらには、これらの焼成後に1000気圧以上の高压下で熱間静水圧焼成することもできる。

このようにして得られた窒化珪素質焼結体の粒界相には、周期律表第3a族元素と珪素を含む複合酸化物からなる結晶相が形成されており、耐酸化性向上のために有利である。

【0025】

上記のようにして作製される非酸化物セラミックス焼結体は、研磨等により、表面粗さRa(JIS

40

B0601)を0.7 μm ～3 μm 、特に0.8～2.5 μm 、さらには1～2 μm にすることが好ましい。勿論、焼き肌面(未研磨)の表面粗さが上記の範囲であれば、特に研磨等を行わずともよい。この表面粗さは、アンカー効果によって複合酸化物と非酸化物セラミックス焼結体の密着性を向上する効果があり、例えば高温、高压、且つ高速のガスに曝されても剥離を抑制し、耐酸化性、耐エロージョン性、耐コロージョン性を著しく改善することができる。

【0026】

複合酸化物の保護層形成のための出発原料としては、例えば、予め合成された前記式(

50

1) 或いは式(2)で表される組成の複合酸化物を用いることもできるが、より簡便には、周期律表第3a族元素酸化物(RE_2O_3)粉末とHf及びTiのうち少なくとも1種の金属酸化物(MO_2)との混合粉末や、さらに SiO_2 粉末を加えた混合粉末を用いることができる。これらの混合粉末においては、目的とする複合酸化物の組成に応じて、各粉末の混合比が調整される。例えば、式(2)で表される複合酸化物の層の場合には、 MO_2/RE_2O_3 比(モル比)が1~3、特に1.5~2.5、さらには1.8~2.2となるように調合するのがよい。また、式(1)で表される複合酸化物の場合には、この MO_2/RE_2O_3 比は2に近い方が好ましい。

【0027】

上記の原料粉末に、バインダと溶媒を加え、ボールミルなどにより十分混合し、スラリーを調製する。バインダとしては、乾燥後の取り扱いが容易である付着性の良いポリビニルアルコール等が好適である。また、溶媒としては、有機溶剤や水(蒸留水)等があるが、安全性、揮発性等を考慮すると水(蒸留水)であることが望ましい。

10

【0028】

上記の方法により作製した複合酸化物スラリーを、非酸化物セラミック焼結体の表面に塗布する。塗布には、周知の手法である刷毛による塗布、スプレーによる吹付け、又はディッピング等の方法を用いることができる。なお、保護層が表面の一部にのみ必要であれば、スクリーン印刷等を用いる方法や、マスクを用いたスプレー吹き付け等により、所望の部位にのみスラリーを塗布することができる。

塗布層の厚みは、続いて行われる熱処理によって、30~300 μm の厚みの層が形成される程度の厚みとすることが好ましく、例えば50~500 μm の厚みとするのがよい。この場合、塗布を一挙に行うことにより、塗布層の厚みを目的とする範囲に調整することもできるし、一回の塗布で数 μm 程度の薄層を形成し、それを何度も繰り返すことにより、塗布層の厚みを目的とする範囲に調整することもできる。

20

このようにして、基材である非酸化物セラミック焼結体との熱膨張差を低減し、剥がれの抑制に有効な厚みを有する保護層の形成に適切な厚みの塗布層を形成することができる。

【0029】

上記のようにして所定厚みのスラリー塗布層が表面に塗布された焼結体を乾燥後、1気圧以下の窒素雰囲気において、熱処理することにより、複合酸化物の保護層を表面に有する本発明の耐食性セラミックスが得られる。

30

熱処理は、一般に、1300~1900、特に1400~1800、さらには1450~1700で行われるが、特に前記式(2)で表されるケイ素置換複合酸化物の保護層を形成する場合には、熱処理温度を1300~1800、特に、1400~1700に設定することが好ましい。

【0030】

なお、未焼成の非酸化物セラミック成形体の表面に複合酸化物スラリーを塗布し、該成形体と複合酸化物スラリーとを同時に焼成することによって、複合酸化物の保護層を表面に備えた耐食性セラミックスを得ることもできる。

【0031】

また、上記では保護層の形成に塗布法を用いて説明したが、周知のプラズマ溶射法、スパッタリング法またはPVD法等の方法を用いて保護層を形成することもできる。例えば所定量の割合からなる RE_2O_3 粉末と SiO_2 と MO_2 粉末との混合粉末か、または混合粉末を一度高温で処理して所定の組成の複合酸化物を合成した後、周知のプラズマ溶射法またはスパッタリング法等により、この複合酸化物を焼結体表面に付着させて保護層を形成することも可能である。

40

【実施例】

【0032】

実験例1

BET比表面積9 m^2/g 、窒化珪素の率99%、酸素量1.1重量%、Al、Mg

50

、Ca、Feなどの陽イオン金属不純物量30ppm以下の窒化珪素粉末に対し、純度が99%、平均粒径1.5 μ mの希土類酸化物粉末、および純度99.9%、平均粒径0.5 μ mの酸化珪素、所望により純度99%、平均粒径5.0 μ mのSi粉末を表1のように調合し、窒化珪素質焼結体用の原料粉末を調製した。

この原料粉末に、バインダー及び溶媒のメタノールを添加し、窒化珪素ボールを用いて48時間回転ミルで混合粉碎し、スラリーを乾燥後、直径60mm、厚み30mmの形状に1t/cm²の圧力でラバープレス成形した。そして、得られた成形体を10気圧の窒素ガス雰囲気において1850で焼成し、窒化珪素質焼結体を得た。

得られた焼結体の平均表面粗さRaをJIS B 0601に準拠して測定し、その結果を表1に示した。尚、一部の焼結体については、表面研磨により、表面粗さを調整した。

10

【0033】

次に、純度が99%、平均粒径1.5 μ mの希土類酸化物粉末、純度99.9%、平均粒径0.5 μ mの酸化珪素、酸化ジルコニウム粉末、および純度99.9%、平均粒径1 μ mの酸化チタン、酸化ハフニウムを、複合酸化物の原料粉末として用いた。

これらの粉末を、表1に示す組成の複合酸化物が形成される組成比で混合し、メタノールに分散させてスラリーを作製し、スプレーによって前記焼結体に均一に所定厚みに塗布し、乾燥後、表1に示す温度で熱処理し、表1に示す複合酸化物の表面被覆層(保護層)を有する焼結体を作製した(試料No.1~20)。

また、比較のために、Yb₂Si₂O₇、Lu₂Si₂O₇、Er₂Si₂O₇、Y₂Si₂O₇、SiO₂、ZrO₂、ムライトの粉末(或いは、熱処理によってこれらの酸化物が形成されるような組成の混合粉末)を用いて、上記と同様にスラリーを調製し、焼結体表面に塗布し、乾燥及び熱処理を行い、これらの酸化物の表面被覆層を有する焼結体を作製した(試料No.21~27)。

20

【0034】

上記で得られた各試料の焼結体について、アルキメデス法による比重から表面被覆層の理論密度比を算出した。

また、X線回折測定により焼結体の粒界相の結晶および表面被覆層の結晶を同定した。

さらに、JIS-R1601に基づいて室温および高温(1500)での4点曲げ抗折強度試験を実施し、30個の試験結果の平均値を算出した。

また、耐酸化特性として焼結体を1500の大気中に100時間保持した後の重量増加を測定した。

30

さらに、灯油を燃焼させ、温度1200、圧力0.4MPa、ガス流速50m/sの燃焼ガス気流中に焼結体を500時間曝し、その重量変化から表面被覆層の厚みの減少量である減肉量を測定した。

結果を表1に示した。

【0035】

【表 1】

試料 No.	焼結体						表面被覆層				特性				
	酸化珪素成分組成						被覆 温度 °C	複合酸化物 種類	M/(Si +M)	厚み μm	相対 密度 %	抗折強度		酸化 重量増 mg/cm ²	減肉量 μm
	Si ₃ N ₄ モル%	Si モル%	RE ₂ O ₃ 種類	RE ₂ O ₃ モル%	SiO ₂ モル%	R _s μm						室温 MPa	高温 MPa		
	モル%	モル%	モル%	モル%	モル%	μm						MPa	MPa		
1	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	30	100	690	540	0.03	1	
2	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	50	100	750	570	0.02	0.5	
3	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	660	500	0.00	0	
4	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	180	100	640	470	0.01	0.5	
5	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	250	100	620	480	0.01	0.5	
6	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	300	100	650	450	0.03	0.7	
7	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.8} Ti _{10.1}) ₂ O ₇	10	100	100	670	500	0.01	0.5	
8	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.8} Ti _{10.2}) ₂ O ₇	20	100	100	760	550	0.00	0	
9	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.8} Ti _{10.4}) ₂ O ₇	40	100	100	650	490	0.01	1	
10	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.5} Ti _{10.3}) ₂ O ₇	50	100	100	620	450	0.02	1	
11	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	680	540	0.01	0.5	
12	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	700	550	0.00	0	
13	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	650	520	0.01	0.5	
14	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	0.7	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	700	540	0.01	1	
15	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.1	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	730	570	0.00	0.5	
16	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	2.3	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	640	500	0.02	1.5	
17	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	3	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	100	100	640	510	0.02	1.5	
18	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.8} Ti _{10.2}) ₂ O ₇	20	120	100	760	550	0.01	1	
19	88.5	1	Y ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ (Si _{10.8} Ti _{10.2}) ₂ O ₇	20	120	100	680	500	0.02	1.5	
20	87.5	2	Lu ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Lu ₂ (Si _{10.8} Hf _{0.2}) ₂ O ₇	20	120	100	770	570	0.00	0	
*21	85.5	4	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	-	120	100	650	440	0.04	2.5	
*22	84.5	5	Lu ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Lu ₂ Si ₂ O ₇	-	120	100	650	460	0.04	2	
*23	83.5	6	Er ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Er ₂ Si ₂ O ₇	-	120	100	640	430	0.04	2.5	
*24	82.5	7	Y ₂ O ₃	3	7.5	1.08	Y ₂ Si ₂ O ₇	-	120	100	600	400	0.05	4.5	
*25	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	SiO ₂	-	120	100	680	70	1.97	450	
*26	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	ZrO ₂	-	120	100	690	90	1.21	110	
*27	89.5	0	Yb ₂ O ₃	3	7.5	1.08	ムライト	-	120	100	690	80	1.65	250	

*印は本発明の範囲外

【0036】

本発明の試料 No. 1 ~ 20 は、室温強度が 620 MPa 以上、高温強度が 450 MPa 以上、酸化重量増が 0.03 mg/cm² 以下、減肉量が 1.5 μm 以下であった。

特に、式(2)で示されるようなケイ素置換複合酸化物の保護層(表面被覆層)を備えた試料 No. 7 ~ 10 及び 18 ~ 20 は、室温強度が 620 MPa 以上、高温強度が 45

10

20

30

40

50

0 MPa 以上、酸化重量増が 0.02 mg/cm^2 以下、減肉量が $1 \mu\text{m}$ 以下であった。

一方、表面被覆層の複合酸化物が遷移金属元素を含まない本発明の範囲外の試料 No. 22 ~ 25 は、室温強度が 600 MPa 以上、高温強度が 400 MPa 以上であったが、酸化重量増が 0.04 mg/cm^2 以上、減肉量が $2 \mu\text{m}$ 以上であった。

また、表面被覆層が SiO_2 、 ZrO_2 及びムライトで形成されている本発明の範囲外の試料 No. 26 ~ 28 は、酸化重量増が 1.21 mg/cm^2 以上、減肉量が $110 \mu\text{m}$ 以上であった。

【0037】

実験例 2

BET 比表面積 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Al、Mg、Ca、Fe などの陽イオン金属不純物量 30 ppm 以下、フリーカーボンが 100 ppm 以下の炭化珪素粉末に対し、純度が 99.99%、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末、および純度 99.9%、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の酸化イットリウム粉末を混合し、炭化珪素質焼結体用の原料粉末を調製した。 10

上記の原料粉末に、バインダー及び溶媒のメタノールを添加し、窒化珪素ボールを用いて 48 時間回転ミルで混合粉碎し、スラリーを乾燥後、直径 60 mm、厚み 30 mm の形状に 1 t/cm^2 の圧力でラバープレス成形し、焼成して炭化珪素質焼結体を得た（試料 No. 29 ~ 33）。

また、純度 99.999%、平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ の窒化珪素、純度が 99.99%、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末、および純度 99.9%、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の窒化アルミニウムの粉末を混合し、サイアロン焼結体用原料粉末を調製した。 20

この原料粉末を用い、上記と同様にして、サイアロン焼結体を得た（試料 No. 34 ~ 36）。

【0038】

次に、純度が 99%、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の希土類酸化物粉末、および純度 99.9%、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の酸化珪素、および純度 99.9%、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の酸化チタンを混合し、1500 で仮焼した後、粉碎して、表 2 に示す組成の複合酸化物の原料粉末とした。

原料粉末をメタノールに分散させたスラリーを作成し、スプレーによって前記焼結体に均一に塗布し、所定厚みの塗布層を形成した後、乾燥し、表 2 に示す温度で熱処理を行い、各試料焼結体表面に、表 2 に示す組成の複合酸化物の表面被覆層を形成した。 30

尚、表 2 中、 $\text{Yb}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$ 被覆層は、実験例 1 と同様にして作製した。

得られた焼結体は、実験例 1 と同様にして評価した。結果を表 2 に示した。

【0039】

【表 2】

試料 No	焼結体			表面被覆層				特性				
	種類	表面粗さ		被覆 温度 ℃	種類	厚み μm	M/ (Si+M)	相対 密度 %	抗折強度		酸化重 量増 mg/cm ²	減肉 量 μm
		R _a	μm						室温	高温		
29	SiC	1.2	1.2	1500	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	50	-	100	560	400	0.00	0
30	SiC	1.2	1.2	1500	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	100	-	100	540	400	0.00	0
31	SiC	1.2	1.2	1500	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	300	-	100	520	370	0.03	1.2
32	SiC	1.2	1.2	1500	Yb ₂ (Si _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₇	100	20	100	530	400	0.00	0
33	SiC	1.2	1.2	1500	Yb ₂ (Si _{0.5} Ti _{0.5}) ₂ O ₇	100	50	100	510	380	0.02	1.2
34	SiAlON	1.2	1.2	1500	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	100	-	100	1000	170	0.01	0.5
35	SiAlON	1.2	1.2	1500	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	300	-	100	970	150	0.00	1.5
36	SiAlON	1.2	1.2	1500	Yb ₂ (Si _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₇	100	20	100	1000	160	0.01	0.5

10

20

30

【0040】

本発明の試料 No. 29 ~ 36 は、酸化重量増が 0.03 mg/cm^2 以下、減肉量が 1.5 μm 以下であった。 40

フロントページの続き

(72)発明者 百合 功

神奈川県横須賀市長坂 2 - 6 - 1 財団法人電力中央研究所横須賀研究所内

Fターム(参考) 4G001 BA08 BA09 BA12 BA13 BA22 BA32 BA52 BB12 BB13 BB22
BB32 BB52 BC72 BD37 BE35