

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/081405 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/80 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 香山 晃 (KO-HYAMA, Akira) [JP/JP]. 加藤雄大 (KATO, Yutai) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー理工学研究所内 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09363
- (22) 国際出願日: 2001年10月25日 (25.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 小倉 亘 (OGURA, Wataru); 〒171-0043 東京都豊島区要町三丁目23番7号 大野千川ビル201 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-104186 2001年4月3日 (03.04.2001) JP (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SiC FIBER-REINFORCED SiC COMPOSITE MATERIAL BY MEANS OF HOT PRESS

(54) 発明の名称: SiC繊維強化型SiC複合材料のホットプレス製造方法

(57) Abstract: A method for producing a SiC fiber-reinforced SiC composite material by means of a hot press, which comprises providing a powdery mixture comprising a SiC fine powder and, as a sintering auxiliary, a powder of one or more oxides selected from among Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂ and CaO, admixing the powdery mixture with a SiC precursor resin and dispersing it homogeneously, to thereby prepare a resin slurry for forming a matrix, impregnating a SiC fiber formed product, which exhibits high crystallinity and has a nearly stoichiometric composition, with the resin slurry, and subjecting the impregnated product to hot pressing under pressure at a temperature of 1600° or higher under a condition wherein a liquid phase is present. In the method, the use of a SiC fiber having high resistance to heat as a reinforcing fiber results in the production of a SiC fiber-reinforced SiC composite material having a high density and being excellent in mechanical properties by one time hot pressing with an elevated sintering temperature.

(57) 要約:

Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂, CaO の何れか 1 種又は 2 種以上の酸化物粉末を焼結助剤粉末として SiC 微粉末に配合した混合粉末を、SiC 前躯体樹脂と混合して均一分散させることによりマトリックス形成用の樹脂スラリーを調製する。樹脂スラリーを高結晶性・近化学量論組成の SiC 繊維成形体中含浸させた後、加圧下において 1600°C以上の液相存在下でホットプレスする。耐熱温度が高い SiC 繊維を強化繊維に使用しているため、焼結温度を高めた 1 回のホットプレスにより、高密度で機械的特性に優れた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が製造される。



WO 02/081405 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

SiC 繊維強化型 SiC 複合材料のホットプレス製造方法

技術分野

- 5 本発明は、発電設備，航空・宇宙機器，原子力・核融合設備等、高い熱負荷や他の過酷な環境下においても優れた高温特性，強度特性を維持する構造材料として使用される SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の製造方法に関する。

背景技術

- 10 発電分野，航空・宇宙分野，原子力分野等の過酷な環境下で使用される材料として耐熱性，化学的安定性，機械的特性に優れた SiC，Si₃N₄ 等、種々のセラミックス材料が開発されてきた。セラミックス材料は、熱交換器，メカニカルシール等の過酷な条件に曝される部材としても使用されている。なかでも、SiC は、耐酸化性，耐食性，耐熱性，耐磨耗性に優れ、中性子照射条件下でも長寿命の放射
- 15 性核種が発生しにくい材料であり、発電機器用途、航空・宇宙用途から原子力等の先進エネルギーシステム用途までの広範囲な分野において有望視されている。

- SiC は、融点が 2600°C と高温特性に優れているが、それ自体では脆い材料である。そこで、SiC 繊維で強化した SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が提案されている [A.Lacombe and C.Bonnet, 2nd Int.Aerospace Planes Conf.Proc.AIAA-
- 20 90-5208(1990), C. W. Hollenberg et al., J. Nucl. Mat., 219, (1995)70-86 参照]。

- SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の製造方法として、ホットプレス法や液相焼結法等、種々の製造プロセスが検討されている。しかし、何れの製法によっても、高い熱伝導特性や高い密度、更には高い強度特性を有する SiC 繊維強化型 SiC 複合材料を得ることは容易でなく、同一のプロセスを繰り返すことにより特性の
- 25 向上を図っている。その結果、SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の製造プロセスが

複雑化し、製造コストの上昇に加え、複雑形状部品の製造が困難になることから
実用化が制約されている。

- たとえば、実用化が近いと考えられている前駆体含浸焼成法、ホットプレス法、
液相焼結法等では、繊維を劣化させることなく複合材料の特性を向上させるため
5 に適用可能な温度に上限が存在する。温度条件に加わる制約は、SiC マトリック
スの特性を向上させる上でのネックとなる。具体的には、従来のポリカルボシラ
ンから製造された SiC 繊維を用いて SiC 複合材料を製造する場合、SiC 繊維自体
の耐熱度が高々1300°C程度であるため、SiC 複合材料製造のための加熱温度は
短時間の処理であっても 1600°C未満に制限されていた。1600°C未満の温度は、
10 液相焼結法における焼結温度としては低すぎ、十分な液相焼結反応が進行しない。
その結果、得られた SiC 複合材料の密度、熱的特性、機械的特性が十分でない。

発明の開示

- 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、耐熱温度の高
15 い SiC 繊維を使用することにより、単純で安価な製造プロセスであるホットプ
レス法を採用し、焼結温度を高めた1回のプロセスにより、高密度で機械的特性
に優れた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料を得ることを目的とする。

- 本発明のホットプレス製造方法は、その目的を達成するため、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、
 SiO_2 、 CaO の何れか1種以上の酸化物粉末を焼結助剤として SiC 微粉末に加え
20 た混合粉末を、SiC 前駆体樹脂と混合してスラリーを調製し、該スラリーを高結
晶性・近化学量論組成の SiC 繊維成形体に含浸させた後、加圧下において
1600°C以上の液相が存在する条件下でホットプレスすることを特徴とする。

ホットプレス時の加圧力は、10~20MPa の範囲に設定することが好ましい。

- 25 図面の簡単な説明

図 1 は、15MPa の加圧下でホットプレスしたときの焼結温度と製造された SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の密度の関係を示すグラフ

図 2 は、15MPa の加圧下でホットプレスで製造された SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の内部空隙を観察した断面顕微鏡写真

5 図 3 は、含浸スラリーのポリマー含有率が SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の密度に及ぼす効果を示すグラフ

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用される SiC 繊維は、結晶性が高く、酸素等の不純物含有量が低
10 く、化学量論組成に近いものであるため、高い焼成温度を選択できる。高結晶性・近化学量論組成の SiC 繊維は、微量の Ti, Zr, Al, B, Y, Mg 等を含有する他は SiC の化学量論組成に近い組成をもち、結晶性が高く、1600°C以上の温度に熱処理されても強度が劣化しない。したがって、高結晶性・近化学量論組成 SiC 繊維を強化用繊維として使用すると、高いホットプレス温度を採用でき、高
15 密度で機械的特性に優れた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が得られる。

また、焼結助剤粉末を加えた SiC 微粉末を SiC 前駆体樹脂に添加することにより調製したスラリーを使用すると、加圧焼成時に高結晶性・近化学量論組成 SiC 繊維が劣化することなく SiC マトリックスが形成される。焼結助剤としては、従来から SiC 焼結体の製造に使用されている Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂, CaO
20 等を使用でき、何れか 1 種以上の酸化物粉末を SiC 微粉末に対して 5~15 質量%添加することが好ましい。SiC 微粉末、焼結助剤粉末共に、SiC 繊維成形体に含浸させる際の浸透容易性等を考慮すると、粒径が 0.02~0.3μm の範囲にあるものが好ましい。

酸化物系焼結助剤は、高温焼結時に SiC 微粉末の表面近傍の成分との間で一
25 部液相を含む複合化合物を形成することにより、SiC 微粉末の焼結反応、換言す

れば粉末成形体の緻密化を促進させる。

- SiC 微粉末、焼結助剤粉末を SiC 前躯体樹脂に添加して均一混合することによりスラリーが調整される。SiC 前躯体樹脂としては、ごく一般的なポリカルボシランの他にポリビニルシラン、ポリメチルシラン、これらを含む混合ポリマー等も使用できる。スラリーの調製に際しては、必要に応じて溶剤を使用する。
- 5 SiC 前躯体樹脂がポリカルボシランのように固体の場合は溶剤を使用する必要があるが、ポリビニルシランやポリメチルシランのように液体の SiC 前躯体樹脂では溶剤を省略できる。

- スラリー中の SiC 前躯体樹脂の含有率は、20～80 質量%にすることが好ましい。
- 10 SiC 微粉末と焼結助剤粉末の粉末混合体の種類、粒径等に大きく影響されるが、SiC 前躯体樹脂の含有率が 20 質量%未満であると、SiC 繊維成形体内にスラリーが十分に浸透せず、緻密な SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が得られ難い。逆に 80 質量%を超える含有率では、繊維の不均一分布、含浸樹脂の偏在、割れ発生等の欠陥が発生しやすくなり、実用的でない。

- 15 樹脂含浸繊維成形体は、1600℃以上の温度で液相存在下でホットプレスすることにより焼結される。焼結時の圧力は、10～20MPa の範囲に設定することが好ましい。

- 適切な焼結条件は、焼結温度及び加圧圧力に相互依存する。焼結温度又は圧力が低すぎると焼結反応が十分に進行せず、密度、強度、熱伝導性、気密性等が劣化しやすくなる。逆に温度又は圧力が高すぎると SiC 繊維が劣化し、SiC 複合材料の強度が低下する。焼結温度及び圧力は、要求する材料特性に応じて 1600～1850℃、10～20MPa の範囲から選定される。実操業に際しては、1700～1750℃×10～15MPa の範囲で焼結温度、圧力を組み合わせることによって、材料特性のバランスが良い SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が得られる。
- 20

- 25 このように、使用する高結晶性・近化学量論組成 SiC 繊維の選択、マトリック

ス形成用 SiC 粉末と焼結助剤粉末の特定、含浸用 SiC 前躯体樹脂スラリーの使用、ホットプレス温度の高温化等により、繊維束間に SiC 前躯体樹脂スラリーが十分浸透し、液相焼結が可能となる。その結果、1 回のホットプレスにより、密度 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、強度 400MPa 以上の SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が得られる。

5 次いで、図面を参照しながら、実施例によって本発明を具体的に説明する。

10 粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末及び粒径 $1\ \mu\text{m}$ の Y_2O_3 粉末を合計 10 質量%の割合で焼結助剤粉末として粒径 $0.02\ \mu\text{m}$ の $\beta\text{-SiC}$ 粉末に配合した混合粉末を 1 : 1 質量%の割合でヘキサン（溶剤）と共にポリカルボシランに混合し、マトリック
10 ス形成用の SiC 前躯体樹脂スラリーを調製した。

40×20mm サイズの SiC 繊維（Tyranno™ - SA ; 宇部興産株式会社製）の平織り織布に SiC 前躯体樹脂スラリーを含浸させた。樹脂含浸繊維成形体をアルゴンガス雰囲気中 $300^\circ\text{C}/\text{時}$ で 800°C まで加熱し、当該温度に 10 分間保持した後、1 時間以上かけて室温まで冷却した。冷却後の繊維－樹脂複合シートを観察
15 すると、樹脂スラリーが固体化し繊維と一体化していた。

繊維－樹脂複合シートを 8 枚積層して厚さ約 2mm の繊維－樹脂複合成形体とし、カーボン製の成形型にセットした。カーボンを発熱体とする雰囲気制御高温炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で繊維－樹脂複合成形体の厚さ方向に 15MPa の一軸圧力を加えながら $300^\circ\text{C}/\text{時}$ の昇温速度で $1720\sim 1780^\circ\text{C}$ まで加熱し、当
20 該温度に 10 分間保持した後、加圧力を除いて 2 時間かけて冷却した。

15MPa の圧力下でホットプレスすることにより得られた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の焼結温度と体積密度との関係を図 1 に示す。図 1 から明らかなように、焼結温度が高くなるに応じ SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の密度が向上している。具体的には、 1780°C で $2.95\text{g}/\text{cm}^3$ の密度であった。因みに、 $1750^\circ\text{C}\times$
25 15MPa のホットプレスで得られた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料は、約 410MPa

の曲げ強度を示していた。

焼結温度が SiC マトリックスの形成に及ぼす影響を調査するため、種々の焼結温度に加熱しながら圧力 15MPa で樹脂含浸繊維成形体をホットプレスした。

製造された SiC 繊維強化型 SiC 複合材料は、図 2 に示すように、繊維束の中

- 5 のマトリックスの形成状況が焼結温度に応じて異なっていた。具体的には、1720°Cの焼結温度では繊維間に多数の隙間が観察されるが、大きな空隙が連続しておらず、繊維束の中でもマトリックスが比較的良く形成されていた。焼結温度が 1750°C, 1780°Cと高くなるに応じ、形成された SiC マトリックスの緻密度が確実に向上していることが判る。

- 10 次に、SiC 微粉末と焼結助剤の混合粉末に対するポリカルボシランの混合割合を変えたスラリーを使用し、1750°Cの焼結温度、15MPa の圧力でホットプレスすることにより SiC 繊維強化型 SiC 複合材料を作製した。得られた SiC 繊維強化型 SiC 複合材料の密度を測定したところ、ポリカルボシラン含有率との間に図 3 の関係が成立していた。図 3 から、ポリカルボシラン含有率 30 質量%以上
- 15 で密度が $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ に近づき、50%付近で $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ の高密度 SiC 繊維強化型 SiC 複合材料となることが判る。しかし、ポリカルボシラン含有率 100%のポリマースラリーを浸させた樹脂含浸繊維成形体をホットプレスすることにより得られた SiC 複合材料では、SiC 繊維束中の空孔率が却って高くなり、割れ発生や強度低下がみられた。

20

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明は SiC 繊維強化型 SiC 複合材料をホットプレス法で製造する際、強化用の SiC 繊維として耐熱温度の高い高結晶性・近化学量論組成 SiC 繊維を使用し、SiC 微粉末、焼結助剤粉末を添加した SiC 前駆体樹

- 25 脂スラリーを SiC 繊維に含浸させている。高結晶性・近化学量論組成 SiC 繊維の

使用により従来に比較して高い温度で焼結でき、しかも焼結助剤粉末の添加により液相焼結反応が進行するため、圧力付加と相俟って、1回のホットプレスで密度 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、強度 400MPa 以上の SiC 繊維強化型 SiC 複合材料が得られる。

5

請求の範囲

1. Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 , CaO の何れか 1 種又は 2 種以上の酸化物粉末を焼結助剤粉末として SiC 微粉末に配合した混合粉末を SiC 前躯体樹脂と混合して
5 マトリックス形成用樹脂スラリーを調製し、該樹脂スラリーを高結晶性・近化学量論組成の SiC 繊維成形体に含浸させた後、加圧下において 1600°C 以上の液相が存在する条件下でホットプレスすることを特徴とする SiC 繊維強化型 SiC 複合材料のホットプレス製造方法。
2. ポリカルボシラン, ポリビニルボシラン, ポリメチルシランの 1 種又は 2 種
10 以上を SiC 前躯体樹脂に使用する請求項 1 記載の SiC 繊維強化型 SiC 複合材料のホットプレス製造方法。
3. 焼成時に $10\sim 20\text{MPa}$ の加圧力を樹脂含浸繊維成形体に加える請求項 1 又は 2 記載の SiC 繊維強化型 SiC 複合材料のホットプレス製造方法。

FIG.1

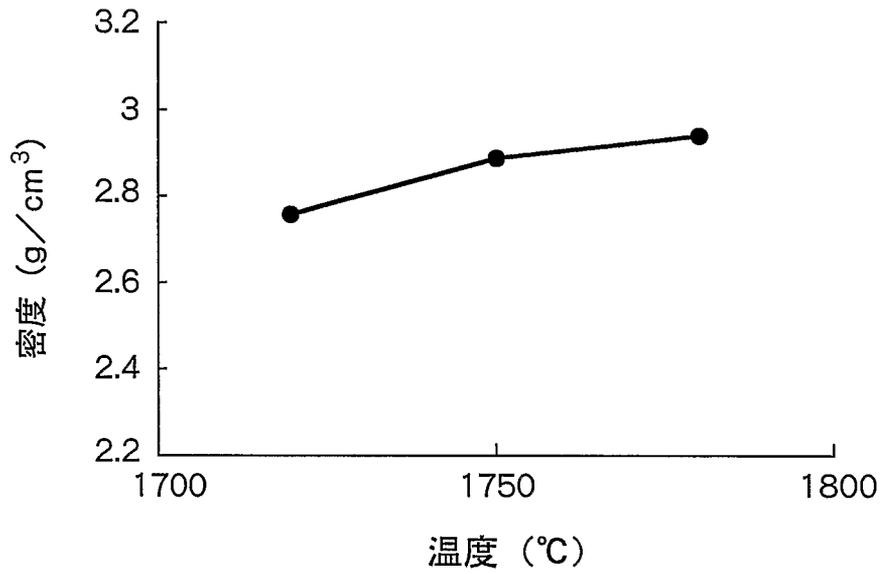


FIG.2

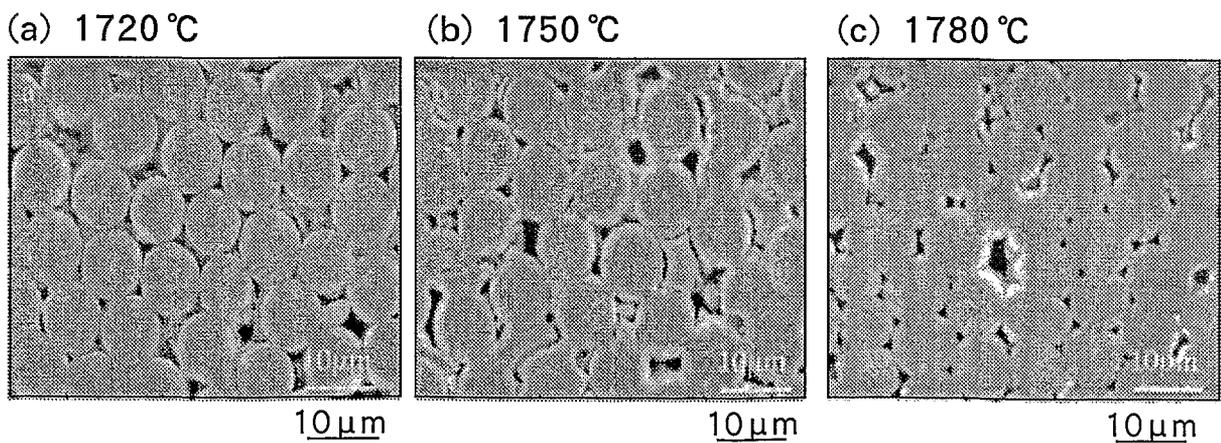
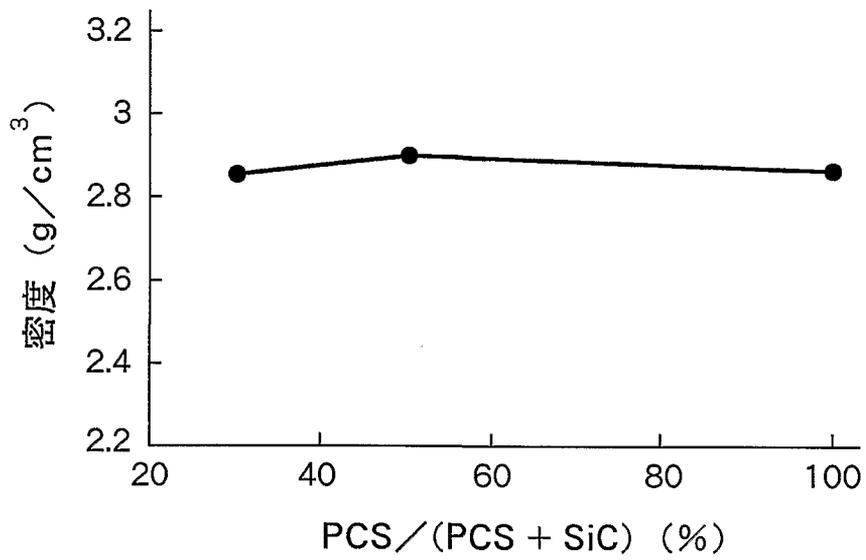


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/565~577, 35/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1024121 A2 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 02 August, 2000 (02.08.00), Par. No. [0033] & JP 2000-219576 A Par. No. [0016]	1-3
Y	JP 11-130552 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 18 May, 1999 (18.05.99), Claim 3 (Family: none)	1-3
Y	JP 5-221739 A (Toshiba Corporation), 31 August, 1993 (31.08.93), Claim 1; page 2, left column, lines 41 to 42 (Family: none)	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"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 when the document is taken alone

"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

Date of the actual completion of the international search
12 November, 2001 (12.11.01)Date of mailing of the international search report
20 November, 2001 (20.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁷ C04B35/80

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl⁷ C04B35/565~577, 35/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1024121 A2 (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) 2.8月.2000(02.08.00), 【0033】 &JP 2000-219576 A, 【0016】	1-3
Y	JP 11-130552 A(日本原子力研究所)18.5月.1999(18.05.99), 請求項3 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 5-221739 A(株式会社東芝)31.8月.1993(31.08.93), 請求項1, 第2頁左欄第41~42行 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 12.11.01	国際調査報告の発送日 20.11.01
------------------------	------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三崎 仁	4T 8928
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		