

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年5月18日(18.05.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/063923 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/80 (2006.01) G21C 3/30 (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01) G21C 7/10 (2006.01)
G21B 1/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076004
- (22) 国際出願日: 2011年11月10日(10.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-252729 2010年11月11日(11.11.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学(Kyoto University) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 檜木 達也 (HINOKI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー工学研究所内 Kyoto (JP). 朴 二玄 (PARK, Yi-Hyun) [KR/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー工学研究所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人京都国際特許事務所(Kyoto International Patent Law Office); 〒6008091 京都

府京都市下京区東洞院通四条下元悪王子町37番地 豊元四条丸ビル Kyoto (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

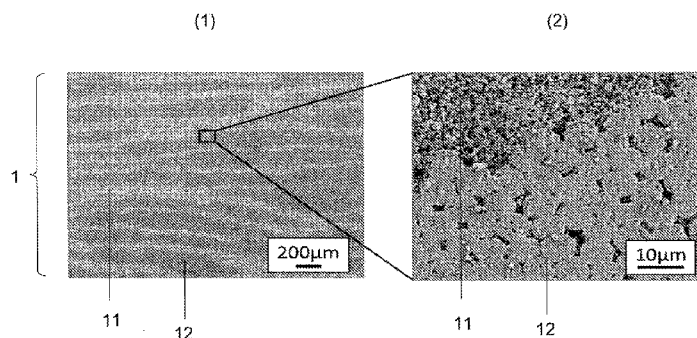
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SIC CERAMIC MATERIAL AND SIC CERAMIC STRUCTURE, AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: SiCセラミックス材料並びにSiCセラミックス構造体及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is an SiC ceramic material containing a bundle of SiC continuous fiber within a porous SiC ceramic starting material, with heat-insulation properties and not only high strength but also high toughness. Also provided is an SiC ceramic structure configured from the SiC ceramic material and able to be produced by: manufacturing a heat sintered body, by using a bundle of SiC continuous fiber and a slurry of SiC powder and carbon powder mixed in water or other liquid; then vaporizing and releasing the carbon powder. The SiC ceramic structure can also be manufactured by heating a reaction preparation that includes the bundle of SiC continuous fiber, a carbon composition, and the Si powder, at or above the fusion-point temperature for silicon, and vaporizing and releasing the residual carbon composition from a reaction sintered body obtained by reacting the carbon composition and the Si powder. In addition, the SiC ceramic structure can be manufactured by chemical vapor deposition.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/063923 A1

本発明に係る SiC セラミックス材料は、多孔質 SiC セラミックス母材中に SiC 連続繊維の束を含んで成り、断熱性を有し、高強度であるのみならず、高靱性をも有する。本発明に係る SiC セラミックス構造体は、前記 SiC セラミックス材料から構成され、SiC 粉末と炭素粉末を水等の液中に入れて混合したスラリーと、SiC 連続繊維の束とを用いて加熱焼結体を作製した後、炭素粉末を気化放出することにより製造することができる。また、本発明に係る SiC セラミックス構造体は、SiC 連続繊維の束と炭素成分と Si 粉末とを含む反応準備体をシリコンの融点以上の温度に加熱し、炭素成分と Si 粉末を反応させて得た反応焼結体から残留炭素成分を気化放出することによっても製造することができる。さらに、本発明に係る SiC セラミックス構造体は、化学蒸着法により製造することもできる。

明 細 書

発明の名称：

SiCセラミックス材料並びにSiCセラミックス構造体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、SiCセラミックスを用いた材料並びに該材料から成る構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] SiC（炭化ケイ素）から成り、且つ無数の微細な気孔を有する多孔質SiCセラミックスは、優れた断熱性、絶縁性及び耐熱性を有することから、原子力エネルギーシステム及び環境調和型エネルギーシステム等の機能性構造体への適用が期待されている。

[0003] 従来の多孔質SiCセラミックスは、その材料を成形した後、常圧焼結法、反応焼結法、高分子焼結法等で焼結することにより製造されている。しかし、これらの従来法で製造された多孔質SiCセラミックスは、SiC分子同士の結合力が弱いため、強度が低い。つまり、衝撃等によって容易に亀裂を生じやすいという欠点があり、構造材料への適用は不可能であった。

[0004] そこで、多孔質SiCセラミックスに強度を付加するために、以下のような試みが行われている。

例えば、非特許文献1には、SiC粉末と炭素粉末の混合物を高温・高圧下で焼結させた後、脱炭処理を施すことによって製造される多孔質SiCセラミックスが開示されている。この文献に係る多孔質SiCセラミックスは、気孔以外の部分が強い結合力で焼結されるため、従来のものと比べて格段に高い強度を有する。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Yi-Hyun PARK, Tatsuya HINOKI, Akira KOHYAMA, "Development of Multi-Functional NITE-Porous SiC for Ceramic Insulators," Journal

l of Nuclear Materials, 386-388, pp. 1014-1017, 2009

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、非特許文献1に係る多孔質SiCセラミックスは、強度が高い一方で、靱性が極めて低い。即ち、ガラスのように、或る一箇所にでも亀裂が生じた場合、全体が一気に破断してしまう。従って、構造材料への適用は依然として困難なままであった。

[0007] そこで本発明が解決しようとする課題は、断熱性及び耐熱性を有し、高強度であるのみならず、高靱性をも有するSiCセラミックス材料並びにSiCセラミックス構造体及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために成された本発明に係るSiCセラミックス材料は、多孔質SiCセラミックス母材中に、SiC連続繊維の束を含むことを特徴とする。

[0009] 本発明に係るSiCセラミックス材料で用いる多孔質SiCセラミックス母材は、その気孔率が15%~80%であることが望ましい。これは、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が15%未満であると、十分な断熱性を得ることができず、一方、気孔率が80%を超えると、十分な強度や靱性を確保することが難しいためである。また、本発明に係るSiCセラミックス材料を、原子力分野や航空宇宙分野など、特に高断熱性、高耐熱性、強靱性が求められる分野において用いる場合には、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を25%~60%とすることが望ましい。

[0010] 本発明に係るSiCセラミックス材料において、SiC連続繊維とは、繊維を裁断したSiC短繊維 (SiC chopped fiber) を除くSiC繊維を意味し、「SiC長繊維」とも呼ばれる。SiC連続繊維の太さは様々であるが、本発明では直径5 μ m程度から200 μ m程度のものを用いることが望ましい。

[0011] 前記課題を解決するために成された本発明に係るSiCセラミックス構造体は、前記SiCセラミックス材料から成る様々な形状の構造体であることを特徴と

する。また、本発明に係るSiCセラミックス構造体は、SiC連続繊維の束を含む多孔質セラミックス母材から構成された繊維強化部に加え、SiC繊維を含まない前記多孔質SiCセラミックス母材から構成された繊維非強化部を含んでもよい。

- [0012] 本発明に係るSiCセラミックス構造体は、
SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、
SiC連続繊維の束と前記スラリーを型に入れて圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、
前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭素粉末を気化放出する脱炭工程と、
を含む製造方法により製造することができる。

- [0013] 本発明のSiCセラミックス構造体は、棒状のものや板状のものとすることができる。棒状の構造体の場合は、棒状に束ねたSiC連続繊維の束を用いて加圧焼結体を作製し、脱炭する。板状の構造体の場合は、SiC連続繊維の束からなるシートを用いて加圧焼結体を作製し、脱炭する。これらの場合、多孔質SiCセラミックス母材中に含まれるSiC連続繊維の束は1個でも良く複数個でも良い。これらを組み合わせることにより、棒状や板状のみならず、様々な形状のSiCセラミックス構造体を製造することができる。

- [0014] また、本発明に係るSiCセラミックス構造体は、
SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、
SiC連続繊維の束からなるシートに前記スラリーを含浸させてプリプレグシートを作製するプリプレグシート作製工程と、
前記プリプレグシートを積層して型に入れ、圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、
前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭素粉末を気化放出する脱炭工程と、

を含む製造方法により製造することができる。

- [0015] さらに、本発明に係るSiCセラミックス構造体は、
SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、
前記スラリーよりスラリーシートを作製するスラリーシート作製工程と、
SiC連続繊維の束からなるシートと前記スラリーシートを積層して型に入れ、
圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、
前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭素粉末を気化放出する脱炭工程と、
を含む製造方法により製造することができる。

- [0016] 上記方法において、SiC連続繊維の束からなるシートとスラリーシートを平面状に積層すると、繊維強化部（SiC連続繊維の束にスラリーが浸入した部分）と繊維非強化部（スラリーシートのみ部分）とを含む積層SiCセラミックス構造体を製造することができる。この積層は、板状に積み上げてよいし、筒状や渦巻き状に形成してもよい。さらに、これらを組み合わせることにより、様々な形状を有し、繊維強化部と繊維非強化部とを含むSiCセラミックス構造体を製造することができる。

さらに、積層するシートの厚さや枚数を変更することによって、SiCセラミックス構造体の内部構造（繊維強化部と繊維非強化部の比率や厚みなど）を変化させることができる。

- [0017] 本発明に係るSiCセラミックス構造体は、上記した液相焼結法（ホットプレス法）だけでなく、反応焼結法を用いて製造することもできる。

反応焼結法を用いる場合、本発明に係るSiCセラミックス構造体の製造方法は、

SiC連続繊維の束と炭素成分とSi粉末とを含む反応準備体を作製する反応準備体作製工程と、

前記反応準備体をシリコンの融点以上の温度に加熱し、前記炭素成分と前記Si粉末を反応させて反応焼結体を得る反応焼結工程と、

前記反応焼結体を加熱することにより、該反応焼結体に含まれる残留炭素成分を気化放出する脱炭工程と、

を含む。

[0018] 上記炭素成分としては、例えば炭素粉末を用いることができる。この場合、例えば、炭素粉末とSi粉末を液中に入れて混合してスラリーを作製し、SiC連続繊維の束からなるシートにスラリーを含浸させたプリプレグシートを反応準備体とすることができる。また、前記スラリーからスラリーシートを作製し、SiC連続繊維の束からなるシートと前記スラリーシートとを積層したものの反応準備体とすることもできる。

また、上記炭素成分として、シリコンの融点以下で炭化する、フェノール樹脂等の樹脂を用いることもできる。この場合、樹脂を含む反応準備体とSi粉末とを加熱すると、まずシリコンの融点である1414°Cに達する前に樹脂が炭化し、次いでシリコンの融点に達した段階で樹脂の炭化成分と熔融シリコンとが反応してSiCを形成する。

[0019] 上記反応準備体作製工程でSiC連続繊維束に混入させる炭素成分の量は、反応焼結工程においてSi粉末と反応してSiCを形成するに必要な量を上回るようにしておく。この上回った量の炭素成分（残留炭素成分）が脱炭工程において気化放出され、多孔質SiCセラミックス母材を形成する。

上記反応準備体にはSiC粉末を含んでもよい。SiC粉末を混入させると、SiC粉末が核となり、その周りに反応により生じたSiCが成長して多孔質SiCセラミックス母材を形成する。これにより、SiCセラミックス母材の形成効率を高めることができる。

[0020] 液相焼結法と同様、反応焼結法を用いる場合も、棒状に束ねたSiC連続繊維の束やSiC連続繊維の束からなるシートを用いて、棒状や板状等のSiCセラミックス構造体を作製することができる。また、使用するSiC連続繊維の束は1個でも複数個でもよい。これらを適宜に組み合わせることにより、様々な形状のSiCセラミックス構造体を作製することができる。

[0021] 本発明に係るSiCセラミックス構造体は、化学蒸着法を用いて製造すること

もできる。

化学蒸着法を用いる場合、本発明に係るSiCセラミックス構造体の製造方法は、

SiC連続繊維の束に対し、SiC前駆体と炭素前駆体を混合した蒸着用混合ガスを、前記SiC前駆体と前記炭素前駆体の両方が熱分解する温度で流入させ、前記SiC連続繊維の束に前記SiC前駆体が熱分解して生じたSiCと前記炭素前駆体が熱分解して生じた炭素とを蒸着させた化学蒸着体を作成する化学蒸着体作製工程と、

前記化学蒸着体を加熱することにより、該化学蒸着体に含まれる炭素を気化放出する脱炭工程と、

を含む。

[0022] SiC前駆体としては、メチルトリクロロシラン (MTS)、エチルトリクロロシラン (ETS) 又はこれらの混合物を、また炭素前駆体としてはメタン、エタン、プロピレン又はこれらの混合物を用いることができる。

[0023] 上記したSiCセラミックス構造体の製造方法では、液相焼結法の場合には炭素粉末の量、反応焼結法の場合には炭素成分（残留炭素成分）の量、化学蒸着法の場合には炭素前駆体ガスの量を調整することによって、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を制御することができる。

液相焼結法の場合、スラリー作製工程において混合する炭素粉末の量が、脱炭工程において加圧焼結体から気化放出される炭素粉末の量に対応する。従って、スラリー作製工程において混合する炭素粉末の、SiC粉末に対する体積比率を調整することにより、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を変化させることができる。

反応焼結法の場合には、反応焼結工程において炭素成分と溶融シリコンが反応した後に残留する炭素成分の量が、脱炭工程において加圧焼結体から気化放出される残留炭素成分の量に対応する。従って、反応準備体作製工程において使用する炭素成分の量を調整することにより、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を変化させることができる。

化学蒸着法の場合には、化学蒸着体作製工程においてSiC連続繊維の束に蒸着させる炭素の量が、脱炭工程において化学蒸着から気化放出される炭素粉末の量に対応する。従って、化学蒸着体作製工程において使用する蒸着用混合ガスに含まれる炭素前駆体が熱分解して生じる炭素の、SiC前駆体が熱分解して生じるSiCに対する体積比率を調整することにより、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を変化させることができる。

[0024] 上記したいずれの製造方法を用いる場合でも、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が15%~80%となるように炭素粉末、炭素成分又は蒸着炭素（炭素粉末等）の量を調整することが望ましい。これは、炭素粉末等の量が上記下限値よりも少ない場合、脱炭工程において酸素が加圧焼結体、反応焼結体又は化学蒸着体（加圧焼結体等）の内部に入り込みにくくなり、加圧焼結体等の内部の炭素粉末等を確実に気化放出させることが難しくなるためである。多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を15%~80%とすることが望ましい他の理由は上述のとおりである。そして、多孔質セラミックス母材内の気孔率が25%~60%になるように炭素粉末あるいは炭素成分の量を調整することがさらに望ましい。

[0025] 上記したいずれの製造方法においても、SiC連続繊維の束としてSiC連続繊維織物を用いることができる。SiC連続繊維織物を用いて製造されたSiCセラミックス構造体は、ある方向に亀裂が生じても、その方向に亀裂が進行し難く、破断しにくい。

[0026] 本発明に係るSiCセラミックス構造体の製造方法はいずれも、SiC連続繊維の束を含み、かつ炭素成分を含有する成形体（焼結体あるいは化学蒸着体）を作製し、該成形体から炭素を気化放出させる脱炭工程を行うことによって、SiC連続繊維の束を含んだ多孔質セラミックス母材を形成させるという点で共通の技術的思想に基づく。

発明の効果

[0027] 本発明に係るSiCセラミックス材料は、多孔質SiCセラミックス母材中にSiC連続繊維の束が存在するため、高い強度だけでなく、高い靱性を持つ。従っ

て、前記SiCセラミックス材料からなるSiCセラミックス構造体は、衝撃等によって容易に亀裂が生じないだけでなく、仮に一箇所に亀裂が生じたとしても、その亀裂の進行がSiC連続繊維によって阻害されるため、構造体全体が一気に破断することがない。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]本発明に係るSiCセラミックス構造体の製造工程の一例を示す概略図。
(S1)スラリー作製工程。(S2)プリプレグ材作製工程。(S3)焼結工程。(S4)脱炭工程。
- [図2] (1)本実施例に係るSiCセラミックス構造体の断面の走査型電子顕微鏡像。(2)前記走査型電子顕微鏡像の一部を拡大した写真。
- [図3] (1)本実施例に係るSiCセラミックス構造体の、繊維非強化部の走査型電子顕微鏡像。(2)同、繊維強化部の走査型電子顕微鏡像。
- [図4]本実施例に係るSiCセラミックス構造体の試験片の3点曲げ試験における曲げ強度と変位の関係を表すグラフ。
- [図5] (1)本実施例に係るSiCセラミックス構造体の試験片の3点曲げ試験後の全体写真。(2)前記試験片における亀裂の様子を示す側面拡大写真。
- [図6]本発明に係るSiCセラミックス構造体の引張試験における引張強度と伸びの関係を表すグラフ。
- [図7] (1)本実施例に係るSiCセラミックス構造体の引張試験後の試験片の全体写真。(2)前記試験片における破断部分の側面拡大写真。
- [図8]反応焼結法を用いて製造したSiCセラミックス構造体の試験片の3点曲げ試験における曲げ強度と変位の関係を表すグラフ。

発明を実施するための形態

- [0029] 本発明に係るSiCセラミックス構造体及びその製造方法の一実施形態について以下に述べる。

図1は、液相焼結法（ホットプレス法）によりSiCセラミックス構造体を製造する工程を示す概略図である。本実施形態に係るSiCセラミックス構造体の製造工程は、スラリー作製工程（ステップS1）、プリプレグ材作製工程（ス

トップS 2)、加圧焼結工程(ステップS 3)、脱炭工程(ステップS 4)から成る。

スラリー作製工程(ステップS 1)では、SiC粉末、炭素粉末及び焼結助剤を水やアルコール等の液中に入れて混合することにより、スラリーを作製する。焼結助剤は、焼結の促進や安定化のために添加されるが、その量はごく微量であり、できあがったSiCセラミックス構造体の性質に影響を及ぼすことはほとんどない。

[0030] プリプレグ材作製工程(ステップS 2)では、SiC連続繊維の束に前記スラリーを含浸させてプリプレグ材を作製する。スラリーをSiC連続繊維の束に含浸させる方法として、例えばスラリーをSiC連続繊維の束に塗布したり、スラリーにSiC連続繊維の束を浸漬したりする方法がある。

加圧焼結工程(ステップS 3)では、前記プリプレグ材を成型型に入れ、高温下で加圧成形することにより焼結させて加圧焼結体を得る。この時の温度は、焼結助剤の融点より高く、かつSiC連続繊維の耐熱温度より低く設定される。これにより、プリプレグ材中のSiC粉末が焼結される。また、SiC粉末とSiC連続繊維も焼結される。

[0031] 脱炭工程(ステップS 4)では、加圧焼結体を大気雰囲気下(酸素が存在する雰囲気下)で加熱する。加圧焼結体が加温下で大気に曝されることにより、加圧焼結体中の炭素粉末が酸素と反応して二酸化炭素となり、気化放出される。温度によっては、炭素粉末が酸素と反応して二酸化炭素と一酸化炭素になり、気化放出される。これにより、炭素粉末が存在していた場所に気孔が形成される。

[0032] 加圧焼結工程においてプリプレグ材に含まれていたSiC粉末が焼結された部分であって、脱炭工程において加圧焼結体中の炭素粉末が気化放出されて多数の微細な気孔が形成された部分が、本発明に係るSiCセラミックス材料の多孔質SiCセラミックス母材となる。こうして、多孔質SiCセラミックス母材中にSiC連続繊維の束を含むSiCセラミックス材料から成るSiCセラミックス構造体を得ることができる。

- [0033] プリプレグ材として、SiC連続繊維の束からなるシートにスラリーを含浸させたプリプレグシートを積層したものをを用いてもよい。プリプレグシートを積み重ねる枚数を調節することにより、適宜の厚さのSiCセラミックス構造体を得ることができる。
- [0034] SiC連続繊維の束とスラリーを直接、成形型に入れ、高温下で加圧成形することにより焼結して加圧焼結体を得るようにしてもよい。このように、SiC連続繊維の束にスラリーを含浸させることなく加圧焼結体を得る場合には、プリプレグ材作製工程は不要である。
- [0035] スラリーの含水量を減少させてスラリーシートを作製して、SiC連続繊維の束からなるシートとスラリーシートを積層したものを成形型に入れて加圧焼結し、脱炭してSiCセラミックス構造体を作製してもよい。これにより、繊維強化部（SiC連続繊維の束にスラリーが浸入した部分）と繊維非強化部（スラリーシートのみ部分）とを含む積層SiCセラミックス構造体を製造することができる。この場合には、積層するシートの厚さや枚数を変更することによって、SiCセラミックス構造体の内部構造（繊維強化部と繊維非強化部の比率や厚みなど）を変化させることができる。

実施例

- [0036] 以下に、本発明に係るSiCセラミックス構造体及びその製造方法の具体的な一実施例について詳細に述べる。
- [0037] 本実施例のSiCセラミックス構造体は次のように製造した。
- まず、SiCの立方晶系の結晶粉末である β -SiC粉末、炭素粉末、及び焼結助剤として酸化アルミニウム粉末 (Al_2O_3) と酸化イットリウム粉末 (Y_2O_3) を、アルコールをベースとする溶媒に入れて混合し、スラリーを作製した。本実施例では、 β -SiC粉末と炭素粉末を体積比1 : 1で混合した。
- [0038] 次に、高結晶性のSiC連続繊維であるTyranno-SA繊維（宇部興産製）をシート状に束ねたものにスラリーを含浸させてプリプレグシートを作製した。なお、Tyranno-SA繊維とは直径約 $7\mu m$ のSiC連続繊維であり、本実施例では、Tyranno-SA繊維を約1600本束ねてシート状にしたものにスラリーを含浸させた

- 。
- [0039] さらに、上記のように作製したプリプレグシートを黒鉛モールドの中に積層して入れ、Ar雰囲気下で、1800℃、10MPa、1時間の条件で一軸加圧成形を行い、焼結させた。最後に、大気雰囲気下で、700℃、5時間の熱処理を行い、加圧焼結体内の炭素粉末を気化放出させて、SiCセラミックス材料から成るSiCセラミックス構造体を得た。
- [0040] 図2(1)は、上記の実施例によって得られたSiCセラミックス構造体1の断面の走査型電子顕微鏡像である。また、図2(2)は、図2(1)の一部を拡大したものである。図2(1)、(2)から、相対的に色の濃い部分はSiC連続繊維の束にスラリーが浸入した部分(以下、繊維強化部12)であり、色の薄い部分はSiC連続繊維を含まない部分(以下、繊維非強化部11)であることがわかる。繊維非強化部11は積層したプリプレグシートの接合部に相当する。このように、本実施例のSiCセラミックス構造体1は、繊維強化部12と繊維非強化部11とを含む積層SiCセラミックス構造体であることが確認された。
- [0041] また、図3(1)及び図3(2)は、それぞれ繊維非強化部11及び繊維強化部12の走査型電子顕微鏡像である。図2(2)及び図3(1)、(2)により、繊維非強化部11は無数の微細な気孔を有していることが確認された。また、繊維強化部12ではSiC連続繊維がその円形の断面を維持し、ほぼ原形を保っていることから、SiC繊維同士が焼結するのではなく、SiC粉末とSiC連続繊維が焼結することでSiC連続繊維が連結されていることが確認された。
- [0042] 上記実施例によって得られたSiCセラミックス構造体1において、SiC繊維が占める割合(繊維体積率)は約55vol.%であった。また、アルキメデス法で確認したSiCセラミックス構造体1全体の気孔率は約30%であり、うち開気孔率は約27%、閉気孔率は約3%であった。図3から分かるように、SiCセラミックス構造体1の気孔は、その大半が繊維非強化部11内に形成されており、繊維非強化部11内、即ち多孔質セラミックス母材内の気孔率は50%程度にな

っている。これは、 β -SiC粉末と炭素粉末を体積比1 : 1で混合したことに
対応している。なお、開気孔は外に向かって開いている気孔をいい、閉気孔
は外部と接触せず内部に孤立している気孔をいう。

原材料として使用するSiC粉末、炭素粉末及びSiC連続繊維のうち、SiC粉末
及びSiC連続繊維の重量はSiCセラミックス構造体1の各製造工程を経ても変
化しない。一方、炭素粉末の重量は脱炭工程で大気下で反応して二酸化炭素
あるいは一酸化炭素となり気化放出されることにより減少する。そこで、上
記原材料の重量の合計と、製造したSiCセラミックス構造体1の重量を比較し
て、炭素粉末が脱炭工程において全て気化放出されたことを確認した。

[0043] 上記の各工程を経て製造されるSiCセラミックス構造体1において、多孔質
SiCセラミックス母材内の気孔率は、脱炭工程で気化放出させる炭素の量に対
応する。そして、スラリーシート作製工程において混合する炭素粉末の量が
、脱炭工程において加圧焼結体から気化放出される炭素粉末の量に対応する
。

多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が15%未満であると、断熱性や耐熱
性を十分に得ることができず、一方、気孔率が80%を超えると、十分な強度や
靱性を得ることが難しい。また、炭素粉末の量が少なすぎると、脱炭工程に
おいて酸素が加圧焼結体あるいは反応焼結体（加圧焼結体等）の内部に入り
込みにくくなり、加圧焼結体等の内部の炭素粉末等を確実に気化放出させる
ことが難しくなる。従って、スラリー作製工程において、SiC粉末に対して体
積比で15%~80%の炭素粉末を混合し、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率
が15%~80%となるように調整することが望ましい。また、上記体積比を25%~
60%とし、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が25%~60%となるように調
整することがさらに望ましい。これにより、本発明に係るSiCセラミックス材
料を、原子力分野や航空宇宙分野など、特に高断熱性、高耐熱性、高靱性が
求められる分野においても好適に用いることができる。

[0044] 次に、上記実施例によって得られたSiCセラミックス構造体1の特性につい
て以下に述べる。

[0045] [1] 3点曲げ試験

3点曲げ試験とは、略直方体の試験片の両端の2支点を固定し、真ん中の1点に荷重をかけることにより、曲げ試験中に試験片が耐えうる応力である、曲げ強度 (Flexural strength) を求める試験である。

なお、曲げ強度は、次式にて表される。

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = 3PL/2Wh^2$$

ここでは、P=荷重、L=支点間距離 (mm)、W=試験片の幅 (mm)、h=試験片の厚さ (mm) を指す。

本試験では、試験片中の繊維強化部12の積層方向に対して垂直方向に荷重をかけた。

[0046] 図4は、本実施例のSiCセラミックス構造体1の試験片による3点曲げ試験の結果を示すグラフである。図4におけるX軸は変位 (mm)、すなわち曲げ試験中の試験片のたわみを示し、Y軸は曲げ強度 (MPa) を表す。このように、前記SiCセラミックス構造体1の試験片は、約30%という高い気孔率にも拘わらず、最大で約300MPaという非常に高い曲げ強度を示した。また、最大曲げ強度に達した後のグラフが、X軸に向かって垂直に落下するのではなく、段階的に下がっていくことから、試験片が一気に破断するのではなく、徐々に壊れていくことが確認された。この試験結果から、本発明に係るSiCセラミックス構造体1の試験片が、高い靱性を有することが分かる。

[0047] 図5(1)は、3点曲げ試験後の前記SiCセラミックス構造体1の試験片の全体写真である。3点曲げ試験後であっても全体が完全に破壊されず、原形を留めていることから、本実施例のSiCセラミックス構造体1が高靱性を有することが分かる。

図5(2)は、前記試験片における亀裂の様子を示す試験片の側面拡大写真である。試験片の表面(写真最下部)に生じた亀裂は、垂直方向にまっすぐ進行するのではなく、SiC連続繊維の向きに沿って水平方向にも走りながら、全体としてぎざぎざに進行している。このことから、本実施例のSiCセラミックス構造体1では、局所的に生じた亀裂の進行がSiC連続繊維によって阻害

されていることが分かる。

[0048]〔2〕引張試験

引張試験は、略直方体の試験片の両端をチャックで摘み、各々を逆方向に引っ張り、破断に至るまでの伸びや引張強度などを求めることで、試験片を構成する材料の靱性や強度を評価するものである。

伸びは、次式にて表される。

$$\text{伸び (\%)} = [(L1-L0)/L0] \times 100$$

ここでは、L0=試験前の試験片の長さ、L1=荷重をかけられた時の試験片の長さを指す。

また、引張強度は次式にて表される。

$$\text{引張強度 (MPa)} = F/A$$

ここでは、F=引張試験荷重、A=試験前の試験片の断面積を指す。

[0049] 図6は、SiCセラミックス構造体1の試験片を繊維強化部12の積層方向と同じ方向に引っ張ったときの引張試験の結果を示すグラフである。図6において、X軸は伸び (Tensile Strain:%) を、Y軸は引張強度 (Tensile Stress:MPa) を表す。グラフ中の実線は、実際の試験結果を表す。また、破線は、延性のない素材における理論上の引張強度と伸びの関係を、実際の試験結果を示す実線のグラフにおいて伸びが0の時の傾きを基に示したものである。このように、延性のない素材は、伸びと引張強度とが完全な比例関係を示す。これに対し、本実施例の前記SiCセラミックス構造体1の試験片では、引張強度が大きくなるほど延性のない素材よりも伸びが大きくなり、延性を有していることが確認された。

[0050] 図7(1)は、引張試験後のSiCセラミックス構造体1の試験片の全体写真である。繊維強化部12の積層方向に沿って亀裂が生じていることが分かる。

また、図7(2)は、試験片の破断部分の側面を拡大して撮影したものである。図7(2)から明らかなように、引張試験後の試験片では、繊維非強化部11でのせん断破壊と、繊維強化部12の引き抜けが観察された。この

ことから、繊維強化部 1 2の方が繊維非強化部 1 1に比べて相対的に高い強度を有していることが確認された。また、亀裂の大部分が引張り方向に対して水平に走っていることから、亀裂内部に生じる摩擦力が、試験片の強度に貢献している可能性が推察された。

[0051] 以上のように、本実施例に係るSiCセラミックス構造体 1 は、それを構成するSiCセラミックス材料が高強度だけでなく高靱性をも有することから、例えば亀裂が生じて一気に破断することがない。従来のセラミックス構造体は、局所的な亀裂が生じると、その亀裂が一気に進行して材料が破断してしまう。そのため、使用寿命が短く、また完全に破断してしまう前に新しいものに交換することが難しい。これに対し、本発明に係るSiCセラミックス構造体は、局所的な亀裂の進行がSiC連続繊維によって阻害され、すぐに破断することがない。そのため、従来のセラミックス構造体に比べて使用寿命が大幅に長くなり、交換頻度を減らすことができる。また、定期的な点検等によって、完全に破断してしまう前に新しいものに交換することができる。従って、本実施例に係るSiCセラミックス構造体は、例えばごみ焼却発電炉の壁面や煙突のノズル等の構造材料として好適に用いることができる。

[0052] 本実施例に係るSiCセラミックス構造体 1 は、繊維非強化部 1 1と繊維強化部 1 2のみならず、その界面も含めた全てがSiCで構成される。従って、本実施例に係るSiCセラミックス構造体 1 は、高温・酸化雰囲気下でも界面層が酸化侵食で劣化しにくく、構造材料に相応しい耐食性を有する。

[0053] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、例えば次のような変形が可能である。

上記実施例では、原料として β -SiC粉末を用いたが、六方晶系すなわち α 型のSiC粉末を用いても良い。また、本実施例では高結晶性のSiC連続繊維を用いたが、より結晶性の低いSiC連続繊維を用いることもできる。低結晶性のSiC連続繊維は、高結晶性のSiC連続繊維に比べて耐熱温度、つまり強度を維持できる温度が低いため、加圧焼結時の温度が耐熱温度を超えないように設定する。

[0054] 本発明に係るSiCセラミックス材料は反応焼結（RS法：Reaction Sintering）法により製造することもできる。

[0055] 反応焼結法を用いる場合、上記実施例におけるスラリー作製工程（ステップS1）、プリプレグ材作製工程（ステップS2）、及び加圧焼結工程（ステップS3）に代えて、SiC連続繊維の束と炭素成分（例えば炭素粉末）とSi粉末とを含む反応準備体を作製する反応準備体作製工程と、該反応準備体をシリコンの融点以上の温度に加熱し、炭素成分とSi粉末を反応させて反応焼結体を得る反応焼結工程とを行う。脱炭工程は液相焼結法によりSiCセラミックス構造体を製造する場合と同様に行う。

[0056] 上記反応準備体作製工程で使用する炭素成分の量は、反応焼結工程においてSi粉末と反応してSiCを形成するに必要な量を上回るようにしておく。この上回った量の炭素成分（残留炭素成分）が脱炭工程において気化放出され、多孔質SiCセラミックス母材を形成する。従って、反応準備体作製工程において混入させる炭素成分の量を調整することにより、多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率を変化させることができる。この気孔率は、上述したように15%～80%とすることが望ましく、さらには25%～60%とすることがより望ましい。

[0057] 上記反応準備体にはSiC粉末を含んでもよい。SiC粉末を混入させると、SiC粉末が核となり、その周りに、反応により生じたSiCが成長して多孔質SiCセラミックス母材を形成する。これにより、SiCセラミックス母材の形成効率を高めることができる。

上記反応準備体作製工程では、炭素成分として、フェノール樹脂など、シリコンの融点よりも低温で炭化する樹脂を用いてもよい。この場合、樹脂を混入させた反応準備体とSi粉末とを加熱すると、まずシリコンの融点である1414℃に達する前に樹脂が炭化し、次いでシリコンの融点に達した段階で樹脂の炭化成分と溶融シリコンとが反応してSiCを形成する。

[0058] 液相焼結法を用いる場合、高温高圧条件下（例えば1800℃、10MPa）で加圧焼結体を得るため、耐熱温度が低い低結晶性のSiCセラミックス連続繊維を用いることが難しいという問題がある。

これに対し、反応焼結法を用いる場合には加圧せず、シリコンの融点である1414°C程度の条件下で反応焼結工程を行うため、低結晶性のSiC連続繊維を用いることができる。そのため、反応焼結法を用いると、低コストな低結晶性のSiC連続繊維を用いても、容易に多孔質SiCセラミックス材料を作製することができる。

[0059] 反応焼結法を用いて製造したSiCセラミックス構造体の一例について説明する。この例では炭素成分として炭素粉末を用い、上記実施例で使用したTyranno-SA繊維よりも低結晶性のSiC連続繊維であるTyranno-ZMI繊維（宇部興産製）を用いた。また、炭素成分と熔融シリコンが反応して形成されるSiCに対する残留炭素成分の体積比率が20%となるように、反応準備体作製工程で使用する炭素粉末の量を調整した。反応準備体は、炭素粉末とSi粉末を含むスラリーからスラリーシートを作製し、このスラリーシートとTyranno-ZMI繊維の束からなるシートとを順に積層することにより作製した。

そして、反応焼結工程では反応準備体を1450°Cに加熱して反応焼結体を得た。脱炭工程は、液相焼結法を用いた上記実施例と同様に行った。

[0060] 上記条件で製造したセラミックス構造体から2つの試験片を切り出し、3点曲げ試験を行った結果を図8に示す。3点曲げ試験の方法は上記実施例で行ったものと同じであり、図8における横軸は曲げ試験中の試験片のたわみを示す変位（mm）、縦軸は曲げ強度（MPa）である。この例では低結晶性のSiC連続繊維を用いたにもかかわらず、反応焼結法を用いて製造した2つの試験片はいずれも約80MPaという高い曲げ強度を示した。また、加圧焼結体を用いて製造したSiCセラミックス構造体と同様に、最大曲げ強度に達した後、曲げ強度が一気に低下せず、段階的に低下していることから、反応焼結法を用いて製造したSiCセラミックス構造体の場合にも、試験片が一気に破断するのではなく、徐々に壊れていくことが確認された。

[0061] 本発明に係るSiCセラミックス構造体は、化学蒸着浸透（CVI：Chemical Vapor Infiltration）法を用いて製造することもできる。

化学蒸着浸透法とは、低密度の繊維の内に気体状の前駆体を流入させ、こ

れを熱分解させることによって、得られた生成物を繊維表面に蒸着させるものである。

詳しくは、SiC連続繊維の束に対し、気体状のSiC前駆体と炭素前駆体とを混合した蒸着用混合ガスを高温下で流入させる。気体状のSiC前駆体としては、メチルトリクロロシラン (MTS) 又はエチルトリクロロシラン (ETS) 又はこれらの混合物を、また気体状の炭素前駆体としてはメタン、エタン、プロピレン又はこれらの混合物を用いることができる。蒸着用混合ガスをSiC連続繊維の束に対して流入させることにより、SiC前駆体が熱分解して生じたSiCと炭素前駆体が熱分解して生じた炭素とをSiC連続繊維の外周囲に蒸着させた化学蒸着体を作製する。そして、大気雰囲気下で、化学蒸着体を700°C程度に加熱して炭素を気化放出させる脱炭処理を行う。

こうして、多孔質SiCセラミックス母材中にSiC連続繊維の束を含むSiCセラミックス材料を得ることができる。

[0062] 化学蒸着浸透法により多孔質SiCセラミック材料を作製する場合には、蒸着用混合ガスに含まれる炭素前駆体ガスの量を増減させて化学蒸着体に含まれる炭素の量を調整し、多孔質SiCセラミック母材内の気孔率を変化させることができる。この気孔率は、上述したように15%~80%とすることが望ましく、さらには25%~60%とすることがより望ましい。

[0063] 本発明に係るSiCセラミックス構造体の製造方法はいずれも、SiC連続繊維の束を含み、かつ炭素成分を含有する成形体（焼結体あるいは化学蒸着体）を作製し、該成形体から炭素を気化放出させる脱炭工程を行うことによって、SiC連続繊維の束を含んだ多孔質セラミックス母材を形成させるという点で共通する。

[0064] また、本発明の製造工程における各種条件や、原料の種類等は、本発明の技術範囲から逸脱することがなければ適宜変更することができる。

[0065] 例えば、上記したいずれの製造方法においても、棒状に束ねたSiC連続繊維の束やSiC連続繊維の束からなるシートを用いて、棒状や板状等のSiCセラミックス構造体を作製することができる。また、複数個のSiC連続繊維の束を適

宜に組み合わせることにより、様々な形状のSiCセラミックス構造体を作製することができる。また、上記したいずれの製造方法においても、SiC連続繊維の束としてSiC連続繊維織物を用いることができる。SiC連続繊維織物を用いて製造されたSiCセラミックス構造体は、ある方向に亀裂が生じても、その方向に亀裂が進行し難く、破断しにくい。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明に係るSiCセラミックス材料は、セラミックス母材の多孔質性に由来する高断熱性、軽量性に加え、高強度・高靱性を有する。ここでいう高耐熱性とは、常時高温状態である環境下だけでなく、高温状態と低温状態が繰り返される環境下でも材料が劣化しにくいことを意味する。また、本発明に係るSiCセラミックス材料は、微量の不純物を除きSiCで構成されており、他の元素により構成される層などを含まないため、高温・酸化雰囲気下でも酸化侵食による劣化が起こりにくい。従って、例えばごみ焼却発電炉の壁面や煙突のノズルなど、環境エネルギー産業における超高温部材として好適に用いることができる。また、軽水炉の被覆管や、高温ガス炉の制御棒等の原子力用途への適用が可能であると考えられる。さらに、航空宇宙産業における超高温エンジン用ノズル、超高温タービンブレード及びセラミックスヒーター等への適用も考えられる。そのほか、SiCに由来する耐中性子性をも有することから、核融合炉用Dual-Coolant Lead Lithium (DCLL)ブランケットのインサート材への適用も考えられる。

符号の説明

- [0067] 1…SiCセラミックス構造体
1 1…繊維非強化部（多孔質SiCセラミックス母材）
1 2…繊維強化部

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質SiCセラミックス母材中にSiC連続繊維の束を含むことを特徴とするSiCセラミックス材料。
- [請求項2] 前記多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が15%～80%であることを特徴とする請求項1に記載のSiCセラミックス材料。
- [請求項3] 前記多孔質SiCセラミックス母材内の気孔率が25%～60%であることを特徴とする請求項1に記載のSiCセラミックス材料。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれかに記載のSiCセラミックス材料から構成されたSiCセラミックス構造体。
- [請求項5] 前記SiC連続繊維の束がシート状の束であることを特徴とする請求項4に記載のSiCセラミックス構造体。
- [請求項6] 請求項4に記載のSiCセラミックス構造体から構成された繊維強化部と、多孔質SiCセラミックス母材から構成された繊維非強化部とを含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体。
- [請求項7] SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、
SiC連続繊維の束と前記スラリーを型に入れて圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、
前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭素粉末を気化放出する脱炭工程と、
を含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体の製造方法。
- [請求項8] SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、
SiC連続繊維の束からなるシートに前記スラリーを含浸させてプリプレグシートを作製するプリプレグシート作製工程と、
前記プリプレグシートを積層して型に入れ、圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、
前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭

素粉末を気化放出する脱炭工程と、

を含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項9]

SiC粉末と炭素粉末を液中に入れて混合し、スラリーを作製するスラリー作製工程と、

前記スラリーよりスラリーシートを作製するスラリーシート作製工程と、

SiC連続繊維の束からなるシートと前記スラリーシートを積層して型に入れ、圧力を加えつつ焼結し、加圧焼結体を得る加圧焼結工程と、

前記加圧焼結体を加熱することにより、該加圧焼結体に含まれる炭素粉末を気化放出する脱炭工程と、

を含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項10]

前記スラリー作製工程において混合する炭素粉末の、SiC粉末に対する体積比率を15%~80%とすることを特徴とする請求項7から9のいずれかに記載のSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項11]

SiC連続繊維の束と炭素成分とSi粉末とを含む反応準備体を作製する反応準備体作製工程と、

前記反応準備体をシリコンの融点以上の温度に加熱し、前記炭素成分と前記Si粉末を反応させて反応焼結体を得る反応焼結工程と、

前記反応焼結体を加熱することにより、該反応焼結体に含まれる残留炭素成分を気化放出する脱炭工程と、

を含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項12]

前記反応焼結工程において、炭素成分と溶融シリコンが反応して形成されるSiCに対する、前記残留炭素成分の体積比率が15%~80%となるように、前記反応準備体作製工程において炭素成分を混入させることを特徴とする請求項11に記載のSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項13]

SiC連続繊維の束に対し、SiC前駆体と炭素前駆体を混合した蒸着用

混合ガスを、前記SiC前駆体と前記炭素前駆体の両方が熱分解する温度で流入させ、前記SiC連続繊維の束に前記SiC前駆体が熱分解して生じたSiCと前記炭素前駆体が熱分解して生じた炭素とを蒸着させた化学蒸着体を作成する化学蒸着体作製工程と、

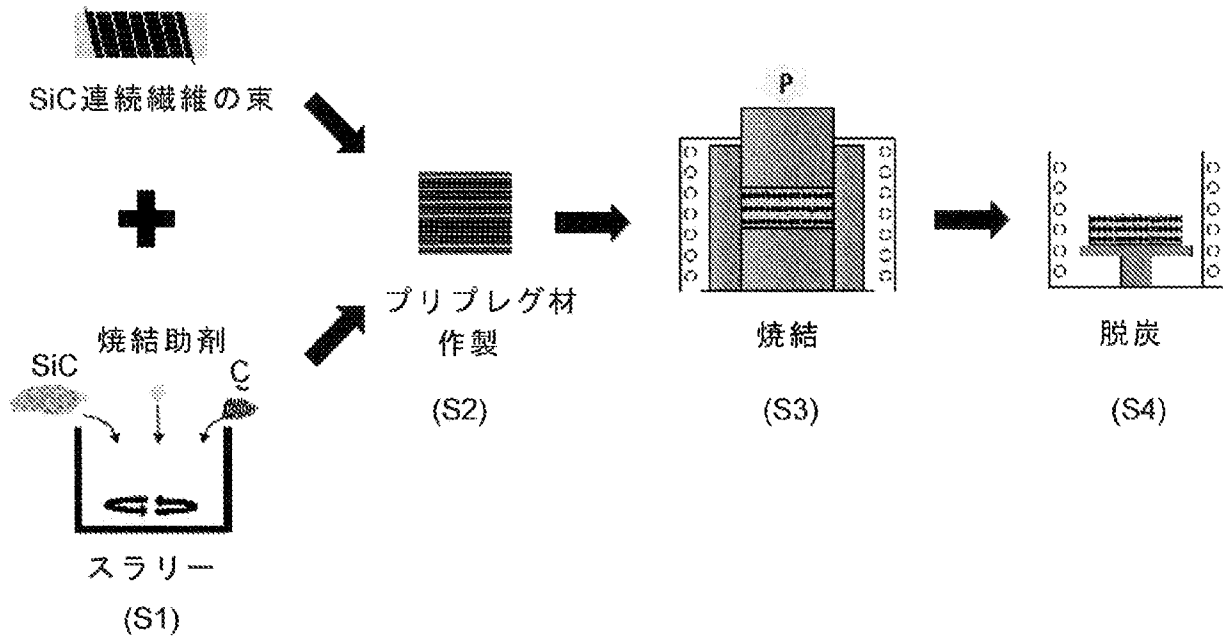
前記化学蒸着体を加熱することにより、該化学蒸着体に含まれる炭素を気化放出する脱炭工程と、

を含むことを特徴とするSiCセラミックス構造体の製造方法。

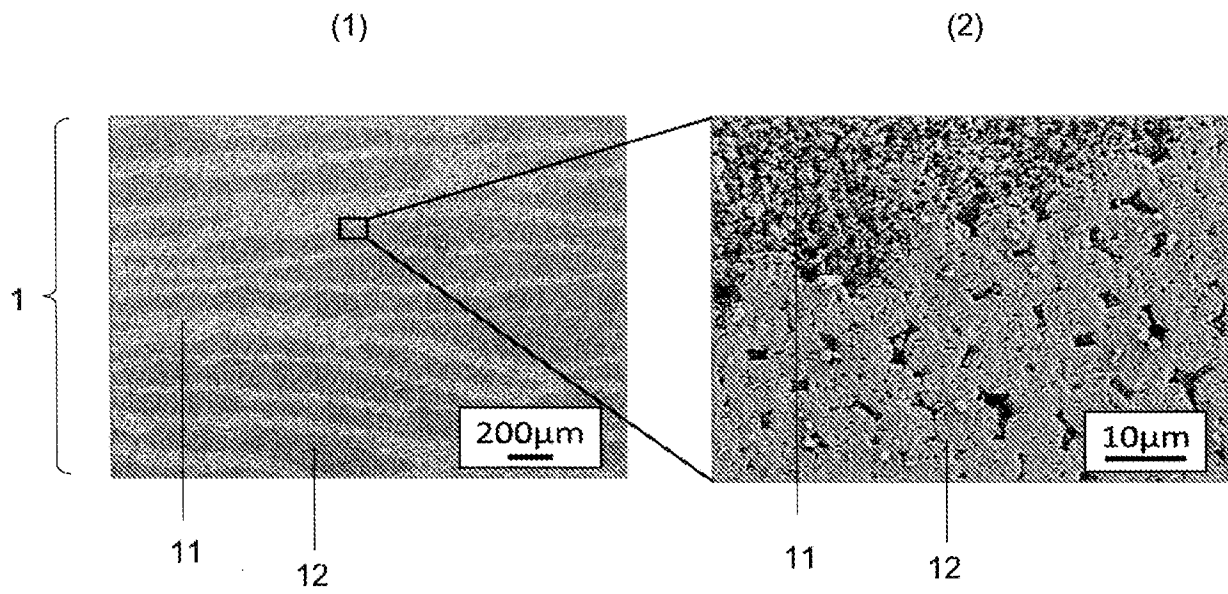
[請求項14] 前記化学蒸着体作製工程において、前記炭素前駆体から分解して生じる炭素の、前記SiC前駆体から分解して生じるSiCに対する体積比率が15%~80%となるように、前記蒸着用混合ガスに含まれるSiC前駆体と炭素前駆体の比率を調整することを特徴とする請求項13に記載のSiCセラミックス構造体の製造方法。

[請求項15] 前記SiC連続繊維の束として、SiC連続繊維織物を用いることを特徴とする請求項7~14のいずれかに記載のSiCセラミックス構造体の製造方法。

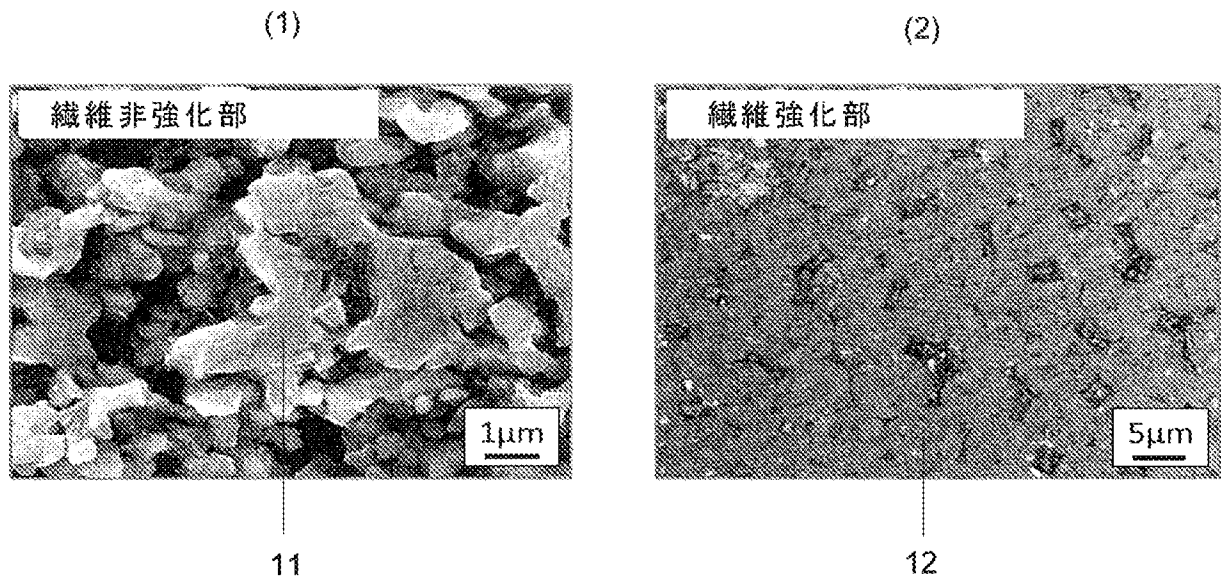
[図1]



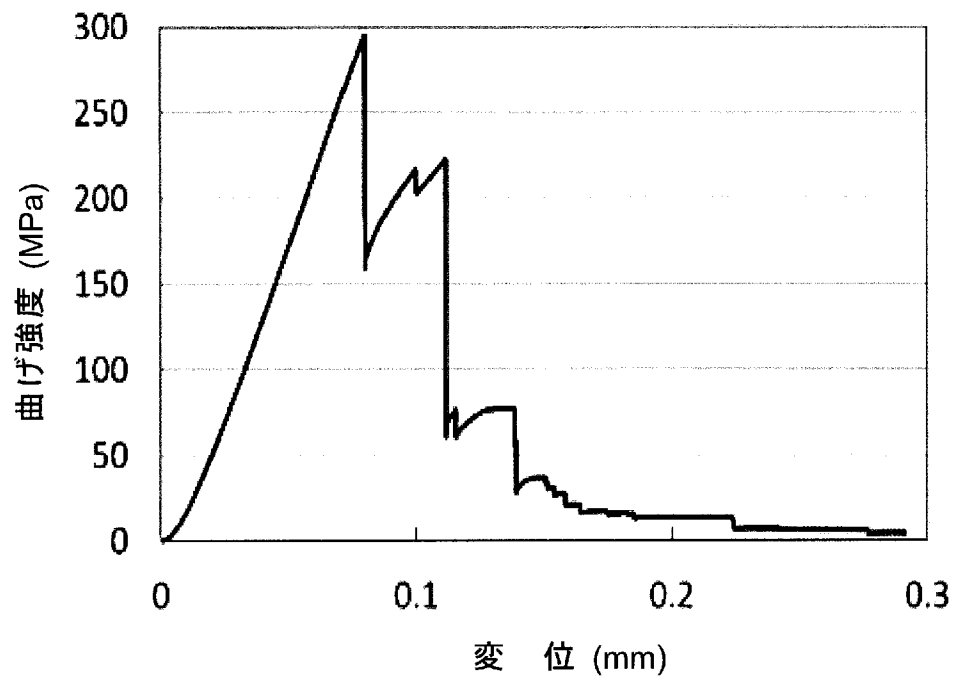
[図2]



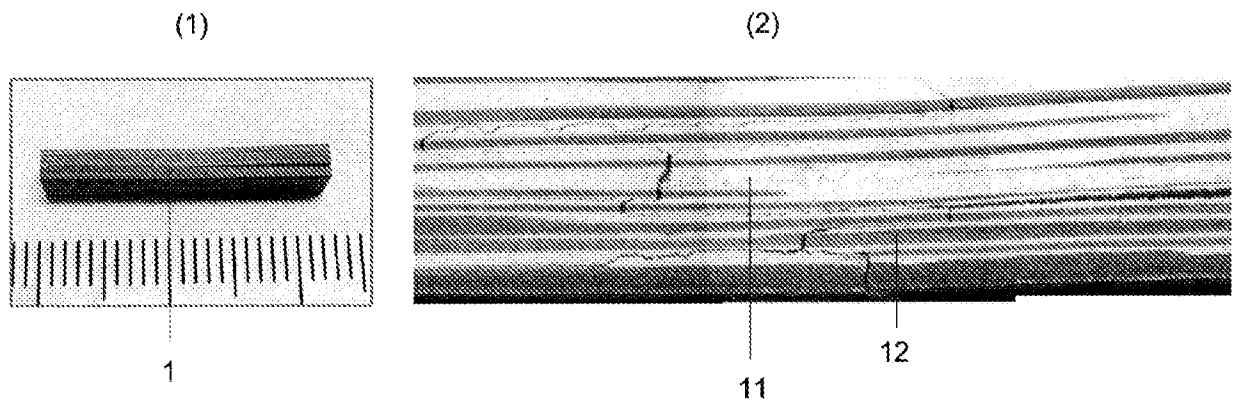
[図3]



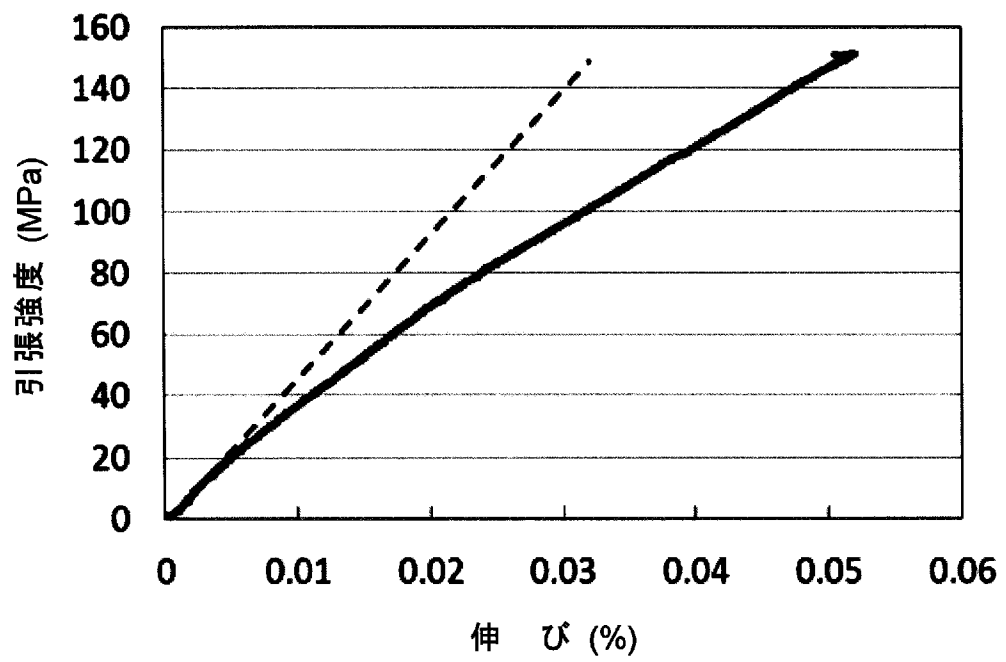
[図4]



[図5]

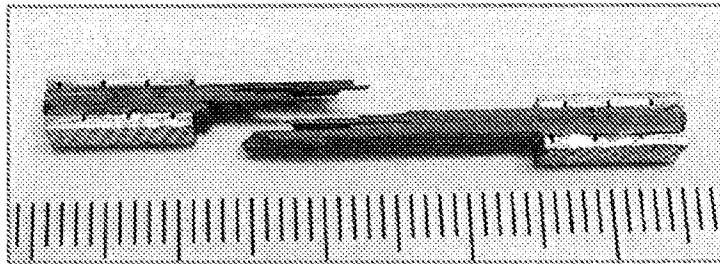


[図6]

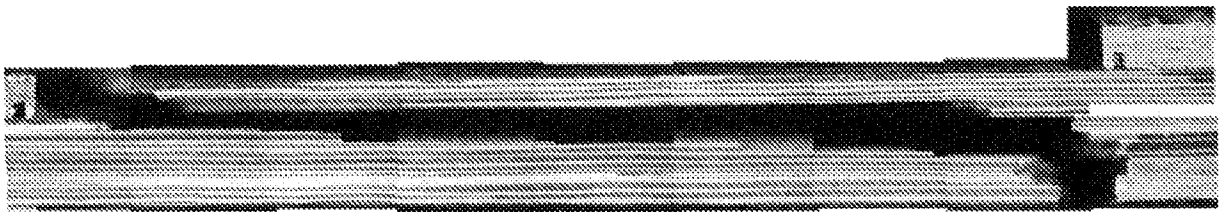


[図7]

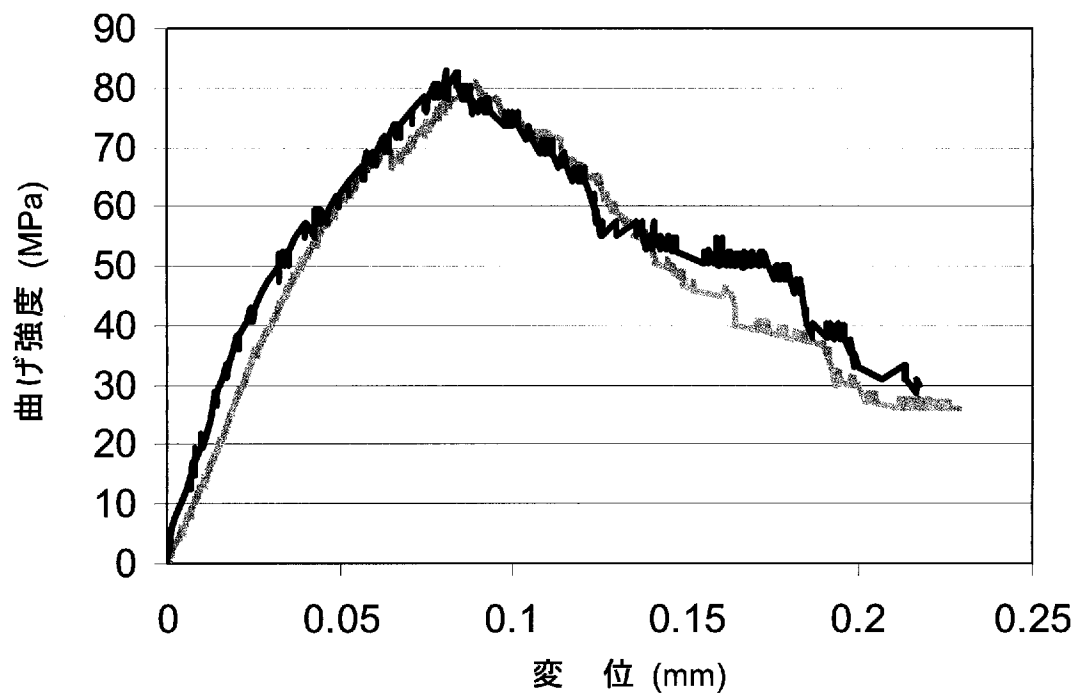
(1)



(2)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076004

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B35/80(2006.01) i, C04B38/06(2006.01) i, G21B1/13(2006.01) i, G21C3/30(2006.01) i, G21C7/10(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C04B35/80, C04B38/06, G21B1/13, G21C3/30, G21C7/10</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>JSTPlus/JST7580 (JDreamII)</i></p>												
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 11-116337 A (Japan Nuclear Cycle Development Institute), 27 April 1999 (27.04.1999), claims 1 to 5; paragraphs [0017], [0069] & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1</td> <td>1-4 5-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2001-158673 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims 1 to 3; paragraphs [0012], [0015], [0060] (Family: none)</td> <td>1, 2, 4, 5 3, 6-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 11-116337 A (Japan Nuclear Cycle Development Institute), 27 April 1999 (27.04.1999), claims 1 to 5; paragraphs [0017], [0069] & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1	1-4 5-15	X A	JP 2001-158673 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims 1 to 3; paragraphs [0012], [0015], [0060] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6-15	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X A	JP 11-116337 A (Japan Nuclear Cycle Development Institute), 27 April 1999 (27.04.1999), claims 1 to 5; paragraphs [0017], [0069] & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1	1-4 5-15										
X A	JP 2001-158673 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims 1 to 3; paragraphs [0012], [0015], [0060] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 6-15										
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search 07 February, 2012 (07.02.12)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 14 February, 2012 (14.02.12)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>										
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076004

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-222500 A (Japan Aerospace Exploration Agency), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0022], [0054], [0065] to [0067], [0069] (Family: none)	1-5 6-15
A	JP 2001-058880 A (Toshiba Corp.), 06 March 2001 (06.03.2001), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 11-130558 A (Tokai Konetsu Kogyo Co., Ltd.), 18 May 1999 (18.05.1999), entire text (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076004

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076004

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following documents 1-3, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

JP 11-116337 A (Japan Nuclear Cycle Development Institute), 27 April 1999 (27.04.1999), claims 1 to 5, paragraphs [0017], [0069] & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1

JP 2001-158673 A (Oji Paper Co., Ltd.), 12 June 2001 (12.06.2001), claims 1 to 3, paragraphs [0012], [0015], [0060] (Family: none)

JP 2008-222500 A (Japan Aerospace Exploration Agency), 25 September 2008 (25.09.2008), paragraphs [0022], [0054], [0065] to [0067], [0069] (Family: none)

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1, 2, 4 and 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/80(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i, G21B1/13(2006.01)i, G21C3/30(2006.01)i, G21C7/10(2006.01)i		
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.Cl. C04B35/80, C04B38/06, G21B1/13, G21C3/30, G21C7/10		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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) JSTPlus/JST7580(JDreamII)		
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 請求項の番号
X A	JP 11-116337 A (核燃料サイクル開発機構) 1999.04.27, 請求項1 ~5、【0017】、【0069】 & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1	1-4 5-15
X A	JP 2001-158673 A (王子製紙株式会社) 2001.06.12, 請求項1~3、 【0012】、【0015】、【0060】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3, 6-15
X A	JP 2008-222500 A (独立行政法人 宇宙航空研究開発機構) 2008.09.25, 【0022】、【0054】、【0065】~【0067】、 【0069】 (ファミリーなし)	1-5 6-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 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」 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 「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日の後に公表された文献 「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 「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文献		
国際調査を完了した日 07.02.2012	国際調査報告の発送日 14.02.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 武石 卓 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 3767

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2001-058880 A (株式会社東芝) 2001.03.06, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-130558 A (東海高熱工業株式会社) 1999.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-15

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1に係る発明は、下記の文献1～3に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

- ・ JP 11-116337 A (核燃料サイクル開発機構) 1999.04.27, 請求項1～5、【0017】、【0069】 & US 6246740 B1 & FR 2769621 A1
- ・ JP 2001-158673 A (王子製紙株式会社) 2001.06.12, 請求項1～3、【0012】、【0015】、【0060】 (ファミリーなし)
- JP 2008-222500 A (独立行政法人 宇宙航空研究開発機構) 2008.09.25, 【0022】、【0054】、【0065】～【0067】、【0069】 (ファミリーなし)

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

- ・ 請求項1、2、4、5