

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/019992

発行日 平成29年3月2日 (2017.3.2)

(43) 国際公開日 平成27年2月12日 (2015.2.12)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 4 B 35/563 (2006.01) C O 4 B 35/56 B 4 G O O 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

<p>出願番号 特願2015-530876 (P2015-530876)</p> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/070456</p> <p>(22) 国際出願日 平成26年8月4日 (2014.8.4)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2013-162479 (P2013-162479)</p> <p>(32) 優先日 平成25年8月5日 (2013.8.5)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 503027931 学校法人同志社 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地</p> <p>(74) 代理人 110000475 特許業務法人みのり特許事務所</p> <p>(72) 発明者 廣田 健 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内</p> <p>(72) 発明者 松田 洋幸 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内</p>
--	--

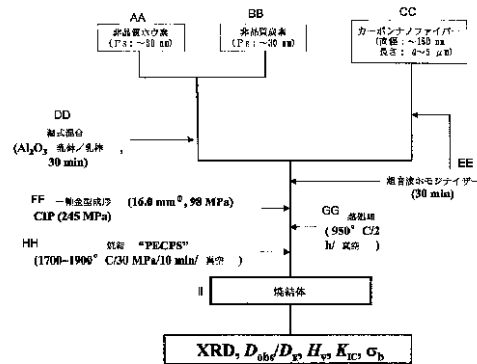
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化ホウ素セラミックス及びその作製法

(57) 【要約】

高温下での機械的特性に優れた炭化ホウ素セラミックス及びその作製法を提供する。

非晶質ホウ素と非晶質炭素をB : C = 4 : 1のモル比となるように秤量し、湿式混合を行ない、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料を調製する工程と、前記出発原料から合成される炭化ホウ素に対して内割りで5~15 vol% (好ましくは10~12.5 vol%) のカーボンナノファイバーを、水またはアルコール中にて分散処理を行った後、前記出発原料に添加し、さらに分散処理を行った後、乾燥を行い、混合粉を得る工程と、前記混合粉を用いて金型成形を行うことにより成形体を得、当該成形体を静水圧プレス処理した後、パルス通電加圧焼結法により加圧しながら加熱昇温し、炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含む。



- AA Amorphous boron (P_a: 30 nm or less)
- BB Amorphous carbon (P_a: 30 nm or less)
- CC Carbon nanofibers (diameter: 150 nm or less, length: 4-5 μm)
- DD Wet blending (Al₂O₃ mortar/pestle, 30 min)
- EE Ultrasonic homogeniser (30 min)
- FF Uniaxial die moulding (16.0 mm^φ, 98 MPa) CIP (245 MPa)
- GG Heat treatment (950°C/2 h/vacuum)
- HH Sintering "PECPS" (1700-1900°C/30 MPa/10 min/vacuum)
- II Sintered body

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化ホウ素と、当該炭化ホウ素中に分散されたカーボンナノファイバーのみからなる炭化ホウ素セラミックスであって、該炭化ホウ素セラミックスの1300～1500における曲げ強度 (σ_b) が450～900 MPaであることを特徴とする炭化ホウ素セラミックス。

【請求項 2】

前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで5～15 vol%であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化ホウ素セラミックス。

【請求項 3】

前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで10～12.5 vol%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭化ホウ素セラミックス。

10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の炭化ホウ素セラミックスの作製方法であって、非晶質ホウ素と非晶質炭素をB:C=4:1のモル比となるように秤量し、湿式混合を行ない、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料を調製する工程と、

前記出発原料から合成される炭化ホウ素に対して内割りで5～15 vol%のカーボンナノファイバーを準備し、当該カーボンナノファイバーを水またはアルコール中にて分散処理した後、得られた分散液を前記出発原料に添加して、さらに分散処理し、乾燥を行なって混合粉を得る工程と、

前記混合粉を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理した後、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含むことを特徴とする炭化ホウ素セラミックスの作製法。

20

【請求項 5】

前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa以下の真空中で、10～100 MPaの圧力、1700～1900の焼結温度、および5～30分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とする請求項 4 に記載の炭化ホウ素セラミックスの作製法。

【請求項 6】

前記カーボンナノファイバーの、炭化ホウ素に対する添加量が、内割りで10～12.5 vol%であることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の炭化ホウ素セラミックスの作製法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温構造材料として使用される高強度強靱性の炭化ホウ素セラミックス及びその作製法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化ホウ素 (B_4C) は、軽量 (理論密度 $D_x = 2.515 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)、高融点 ($T_m = 2450$) の物質で、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 (c-BN) に次ぐ高硬度 (ピッカース硬度 $H_v: 29 \sim 33 \text{ GPa}$) や、高い熱伝導性 ($\kappa = 82.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 425)、低電気抵抗率 ($\rho = 3.0 \sim 8.0 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) を示すため、耐摩耗性材料や変形しにくい軽量部材として注目されている。しかし、炭化ホウ素は、非常に脆く、難焼結性であるため、高密度焼結体を作製することが困難であり、焼結性を改善するために、焼結助材としてアルミナ (Al_2O_3) 等が添加される。

40

又、カーボンナノファイバー (CNF) は、優れた特性から他の素材への強化添加材として期待されるが、高凝集性CNFの分散性の悪さや濡れ性の低さが問題とされている。

【0003】

本願発明者は、下記の特許文献 1 において、焼結時に、炭化ホウ素粉体を焼結する際に通常添加されている焼結助材のアルミナを2.5 vol%添加し、且つ、高引張り強度 ($\sigma_t \sim 2.20 \text{ GPa}$)・高弾性率 ($E \sim 100 \sim 300 \text{ GPa}$) のCNFを15 vol%添加した炭化ホウ素コンポジット

50

トが1600 で高い曲げ強度 ($\sigma_b \sim 550$ MPa) を示すことを報告したが、さらに高温での高強度 (550 MPaを越える曲げ強度) が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-67642号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高密度 (相対密度 D_{obs}/D_x が略98%以上) で、高温での強度が改善された炭化ホウ素セラミックス、及び、当該炭化ホウ素セラミックスを作製することが可能な方法を提供することを課題とする。

本発明者等は、アルミナ等の焼結助材を用いずに、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料に特定量のカーボンナノファイバー (CNF) を添加分散させて得られた粉末を成形し、この成形体を、特定の条件下でパルス通電加圧焼結 (Pulsed Electric-Current Pressure Sintering: PECPS) 処理すると、CNF添加によるアンカー効果で高温での強度を改善することができ、相対密度98%以上の高密度炭化ホウ素 / カーボンナノファイバー (B_4C/CNF) コンポジットが作製できることを見出して本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決可能な本発明の炭化ホウ素セラミックスは、炭化ホウ素と、当該炭化ホウ素中に分散されたカーボンナノファイバーのみからなり、該炭化ホウ素セラミックスの1300~1500 における曲げ強度 (σ_b) が450~900 MPaであることを特徴とする。

【0007】

又、本発明は、上記の特徴を有した炭化ホウ素セラミックスにおいて、前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで5~15 vol%であることを特徴とするものである。

【0008】

更に、本発明は、上記の特徴を有した炭化ホウ素セラミックスにおいて、前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで10~12.5 vol%であることを特徴とするものである。

【0009】

又、上記課題を解決可能な本発明の炭化ホウ素セラミックスの作製法は、非晶質ホウ素と非晶質炭素をB:C=4:1のモル比となるように秤量し、湿式混合を行ない、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料を調製する工程と、

前記出発原料から合成される炭化ホウ素に対して内割りで5~15 vol%のカーボンナノファイバーを準備し、当該カーボンナノファイバーを水またはアルコール中にて分散処理した後、得られた分散液を前記出発原料に添加して、さらに分散処理し、乾燥を行なって混合粉を得る工程と、

前記混合粉を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理した後、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含む。

【0010】

又、本発明は、上記の特徴を有した炭化ホウ素セラミックスの作製法において、前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa以下の真空中で、10~100 MPaの圧力、1700~1900 の焼結温度、および5~30分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とするものである。

【0011】

更に、本発明は、上記の特徴を有した炭化ホウ素セラミックスの作製法において、前記カーボンナノファイバーの、炭化ホウ素に対する添加量が、内割りで10~12.5 vol%であ

10

20

30

40

50

ることを特徴とするものでもある。

【発明の効果】

【0012】

本発明の作製法により得られる炭化ホウ素セラミックスは軽量であり、しかも、優れた機械的特性（特に高温での高強度）を有しているので、例えば航空機用エンジン部品等の高温構造材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】炭化ホウ素セラミックスを作製するための本発明の方法における好ましい一例の手順を示すフローチャートである。

【図2】本発明の作製法におけるパルス通電加圧焼結を実施するのに適した装置の内部構造を示す概略図である。

【図3】 $B_4C/CNF=100/0$ vol%セラミックス（CNFの添加なし）の製造における、パルス通電加圧焼結を実施する間の収縮曲線（収縮時の変位）を示す図である。

【図4】 $B_4C/CNF=90/10$ vol%セラミックス（CNFの添加あり）の製造における、パルス通電加圧焼結を実施する間の収縮曲線（収縮時の変位）を示す図である。

【図5】 1900 /10分/30MPaにて焼結された B_4C/CNF コンポジットの室温での破断表面のSEM写真であり、 $B_4C/CNF=(a)100/0$, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

【図6】高温での本発明の B_4C/CNF コンポジットの曲げ強度 σ_b を示す図である。

【図7】 1000 での B_4C/CNF コンポジットの破断表面のSEM写真であり、 $B_4C/CNF=(a)100/0$, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

【図8】 1300 での B_4C/CNF コンポジットの破断表面のSEM写真であり、 $B_4C/CNF=(a)100/0$, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

【図9】 1600 での B_4C/CNF コンポジットの破断表面のSEM写真であり、 $B_4C/CNF=(a)100/0$, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

【図10】 1700 での B_4C/CNF コンポジットの破断表面のSEM写真であり、 $B_4C/CNF=(a)100/0$, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

【図11】最も高い高温曲げ強度を示した $B_4C/CNF=87.5/12.5$ vol%コンポジットの、室温、 1000 、 1300 、 1500 、 1700 での強度測定後の試料片の破壊面の微細構造変化を示すSEM写真である。

【図12】 $B_4C/CNF=87.5/12.5$ vol%コンポジットの(a)室温、(b) 1000 、(c) 1300 、(d) 1500 及び(e) 1700 での強度測定後の試料片の破壊面の、CNF近傍の高倍率SEM写真である。

【図13】 B_4C/CNF コンポジットセラミックス内の B_4C とCNF界面のTEM写真であり、左から右に向かって順に拡大され、高倍率で撮影されている。

【図14】 1100 及び 1300 における B_4C/CNF コンポジットセラミックスの荷重 変位曲線である。

【図15】 1500 及び 1700 における B_4C/CNF コンポジットセラミックスの荷重 変位曲線である。

【図16】高温において測定された荷重 変位曲線によってできた面積を用いて評価された B_4C/CNF コンポジットの弾性歪みエネルギー密度を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

まず、本発明の炭化ホウ素セラミックスの作製法における各工程について説明する。図1は、本発明の作製法における好ましい一例の手順を示すフローチャートである。

最初の工程では、非晶質ホウ素と非晶質炭素をモル比が $B:C=4:1$ となるように秤量し、湿式混合を行なって、非晶質ホウ素と非晶質炭素とが均質に混合された出発原料を調製するが、この際、非晶質ホウ素及び非晶質炭素としては市販品をそのまま使用することができ、粒子径としては 30 nm程度のものを使用することが好ましい。非晶質ホウ素と非晶質炭素との湿式混合においては、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いてアルコール（例えばメ

10

20

30

40

50

タノール)中で一定時間混合を行なうのが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0015】

次の工程においては、前記の非晶質ホウ素と非晶質炭素の混合物から合成される炭化ホウ素 B_4C に対して内割りで5~15 vol% (より好ましくは7.5~12.5 vol%、特に好ましくは10~12.5 vol%)のカーボンナノファイバーを準備し、このカーボンナノファイバーを水又はアルコール中で、例えば超音波ホモジナイザーを用いて分散処理し、得られた分散液を前記工程で得た出発原料に添加して、さらに分散処理を行い、カーボンナノファイバーを均一に分散させ、その後、乾燥を行って混合粉を得る。

本発明で使用される「カーボンナノファイバー」とは、強化繊維或いは複合材料として利用されているカーボンファイバーの中でも、直径がナノサイズの繊維を指し、特に繊維径150 nm 前後、繊維長4~5 μm 前後、密度2.00 Mg/m^3 前後、また、機械的特性として引張り強度~2.20 GPa程度、弾性率100~300 GPa程度を示すものが好ましい。

【0016】

最終の工程においては、前記工程で得られた混合粉を用いて成形を行い、所望の形状の成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス(CIP)処理した後、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結により炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する。

この工程における成形体の形成手段としては一軸金型成形が一般的であるが、これに限定されるものではない。又、本発明では、パルス通電加圧焼結する前の成形体を真空中で加熱して、成形体を構成する微粒子表面の水分や吸着ガスを除去することが好ましい。

本明細書中で「合成同時焼結」とは、出発原料の均質な混合物(ホウ素と炭素の混合物)から緻密な化合物(炭化ホウ素 B_4C)焼結体を作製することを指し示すものとする。

【0017】

本発明の作製法におけるパルス通電加圧焼結は、図2に示されるような内部構造を有したパルス通電加圧焼結装置を用いて実施される。

パルス通電加圧焼結の場合、一軸加圧下(10~100 MPa)において、低電圧(数V)でパルス状直流大電流(数10~数100 A:この電流値は試料の大きさによって変化する)をカーボンプランジャー・モールドに流し、成形体中に火花放電現象を誘起し、瞬時に粒子間に高エネルギーを発生させて試料を焼結することができ、急激なジュール加熱により溶解と高速拡散、及び自己燃焼合成(SHS: Self-propagating High-temperature Synthesis)が生じる。そして、高圧下、高速昇温(50~100 /min)、短時間焼結(5~30min)により、粒成長を抑えた緻密な焼結体(高密度、微細結晶粒径)を得ることができる。

本発明では、非晶質のホウ素Bと炭素Cの混合粉体をパルス通電加圧焼結することにより、加熱昇温時に元素混合粉体から自己燃焼合成により B_4C を生成させることができ、その時の生成熱により外部加熱温度よりも内部温度が高くなることも誘因として緻密な焼結体を得られる。

【0018】

本発明の作製法におけるパルス通電加圧焼結は、10 Pa以下の真空中で、10~100 MPaの圧力、1700~1900 の焼結温度、および5~30分の保持時間の条件にて行なわれることが好ましく、特に好ましいパルス通電加圧焼結の条件は、10 Pa以下の真空下、焼結温度1700~1900、保持時間7~15分、圧力25~35 MPaである。この際、圧力が10 MPa未満では焼結密度が低くなり、逆に100 MPaを超えるとパルス通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなる。又、焼結温度が1700 未満になると、低密度となり、逆に1900 を超えると粒成長しやすくなるので好ましくない。尚、保持時間については5~30分で充分緻密化する。

【0019】

出発原料として非晶質ホウ素と非晶質炭素を用いて上述の作製法により得られる本発明の炭化ホウ素セラミックスにおいては、カーボンナノファイバーが炭化ホウ素中に均一に分散されており、この炭化ホウ素セラミックスは、1300~1500 の高温において450~900 MPaという大きな曲げ強度(σ_b)を有する。この際、カーボンナノファイバーの添加量は、炭化ホウ素に対して内割りで5~15 vol%であることが好ましく、10~12.5 vol%であ

ることが特に好ましい。

【0020】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【実施例】

【0021】

[高強度強靱性炭化ホウ素セラミックスの作製例]

市販の非晶質ホウ素（平均粒径：30 nm）と非晶質炭素（平均粒径：30 nm）を、モル比がB：C=4：1となるように秤量し、アルミナ製の乳鉢と乳棒を用いてメタノール中30分間湿式混合を行なった。

10

一方、市販のカーボンナノファイバー（繊維径150 nm、繊維長4~5 μm）を、前記の非晶質ホウ素と非晶質炭素の混合物から合成される炭化ホウ素 B_4C に対して内割りで5~15 vol%となるように秤量し、これをメタノール中で超音波ホモジナイザー（周波数20 kHz、出力300 W）を用いて30分間分散処理した。

そして、上記の非晶質ホウ素/非晶質炭素混合物に、上記のカーボンナノファイバー分散液を加え、上記の超音波ホモジナイザーを用いて30分間分散処理し、乾燥を行うことにより混合粉末を得た。そして、このようにして得られた混合粉末を整粒した後、一軸金型成形し（16.0 mm ϕ 、98 MPa）、ついで冷間静水圧（245 MPa）プレス処理を行った。その後、得られた成形体を熱処理（950 $^{\circ}C$ /2h/真空）し、さらに、市販のパルス通電加圧焼結装置（SPSシンテックス（株）/SPS-510Aを使用）を用いて、10 Pa以下の真空下、焼結温度1700~1900 $^{\circ}C$ 、保持時間10分、圧力30 MPa、昇温速度100 $^{\circ}C$ /分の条件でパルス通電加圧焼結を行い、焼結体（ B_4C /CNFセラミックス）を得た。

20

尚、比較品として、カーボンナノファイバーを添加しない以外は、上記と同様の方法を用いて焼結体（ B_4C セラミックス）を製造した。

【0022】

図3には、カーボンナノファイバーが添加されていないホウ素と炭素の混合物の成形体をパルス通電加圧焼結する際の収縮曲線が示されており、図4には、カーボンナノファイバーを添加した場合のパルス通電加圧焼結する際の収縮曲線が示されている。

この図3の収縮曲線と図4の収縮曲線の比較から、カーボンナノファイバーを添加した場合（本発明の作製法を用いた場合）には、収縮開始点 T_s が1600 $^{\circ}C$ から1630 $^{\circ}C$ へと30 $^{\circ}C$ 高くなり、CNF添加により焼結・収縮・粒成長が高温側にシフトすることがわかる。

30

【0023】

以下の表1には、種々の温度で焼結されたモノリシック B_4C セラミックスの微細構造特性及び機械的特性が示されている。

又、以下の表2には、真空中で1900 $^{\circ}C$ /10分/30MPaにて焼結された種々の B_4C /CNFセラミックス（CNF添加量：0, 5, 7.5, 10, 12.5, 15vol%）のいくつかの特性が示されている。この表1及び表2において、 D_{obs} は高密度、 D_x は理論密度、 D_{obs}/D_x は相対密度、 σ_b は3点曲げ強度、 H_v はピッカース硬度、 K_{IC} は破壊靱性値である。

そして、以下の表3には、1900 $^{\circ}C$ /10分/30MPaにて焼結された B_4C /CNFセラミックス（CNF添加量：0, 5, 7.5, 10, 12.5, 15vol%）の高温曲げ強度が要約されている。

40

【0024】

【表 1】

種々の温度で焼結されたモノリシック B_4C セラミックスの
微細構造及び機械的特性

温度 (°C)	D_{obs} ($Mg \cdot m^{-3}$)	D_{obs}/D_x^* (%)	H_v (GPa)	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)
1600	1.74	69.3	-	-
1650	1.92	76.5	-	-
1700	2.06	82.0	-	-
1750	2.37	93.2	26.4	4.47
1800	2.44	96.1	30.2	4.88
1850	2.49	98.4	30.1	4.95
1900	2.52	99.9	31.3	5.42

10

*: $D_x(B_4C)=2.515 Mg \cdot m^{-3}$ (PDF#35-0798)

20

【 0 0 2 5 】

【表 2】

1900°Cで焼結された種々の B_4C/CNF コンポジットのいくつかの特性

B_4C/CNF (vol%)	D_{obs} ($Mg \cdot m^{-3}$)	D_x^* ($Mg \cdot m^{-3}$)	D_{obs}/D_x (%)	σ_b (MPa) at R.T.	H_v (GPa)	K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)
100/0	2.52	2.515	99.9	570	31.3	5.42
95/5	2.49	2.494	99.8	570	26.6	5.68
92.5/7.5	2.48	2.484	99.7	505.0	-	-
90/10	2.47	2.474	99.5	710	27.8	5.32
87.5/12.5	2.46	2.463	99.9	503.0	-	-
85/15	2.45	2.453	99.8	555.8	25.8	5.98

30

*: $D_x(B_4C)=2.515, D_x(CNF)=2.0 Mg \cdot m^{-3}$

【 0 0 2 6 】

40

【表 3】

1900℃で焼結されたB₄C/CNFコンポジットの高温曲げ強度

B ₄ C/CNF (vol%)	曲げ強度 σ_b (MPa)		
	1300 °C	1500 °C	1600 °C
100/0	180	230	320
95/5	590	560	450
92.5/7.5	580	700	-
90/10	535	750	800
87.5/12.5	620	830	-
85/15	500	610	-

10

【 0 0 2 7 】

上記表 2 の結果から、本発明の作製法を用いることにより相対密度 (D_{obs}/D_x) 99% 以上のB₄C/CNFコンポジットを製造することができ、B₄C/CNF=90/10 vol%の組成において、室温での曲げ強度が最も大きくなることがわかった。

20

更に、上記表 3 の結果は、炭化ホウ素に対して内割りで5~15 vol%のカーボンナノファイバーが添加された本発明の炭化ホウ素セラミックスの高温曲げ強度が、1300~1500 の温度において450 MPa以上で、450~900 MPa程度であり、特に10~12.5 vol%のカーボンナノファイバーが添加された本発明の炭化ホウ素セラミックスの高温曲げ強度は535~830 MPaであることを示している。

【 0 0 2 8 】

図 5 には、1900 /10分/30MPaの条件下にて焼結されたB₄C/CNFセラミックスの破断表面についてのSEM写真 (FE-SEM、日本電子製、JSM 7000にて測定) が示されており、B₄C/CNF = (a)100/0, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

30

【 0 0 2 9 】

又、図 6 には、本発明のB₄C/CNFセラミックス (CNFの添加量 5, 7.5, 10, 12.5, 15vol%) の高温曲げ強度が、CNF無添加のB₄Cセラミックス (比較品) の高温曲げ強度と共に示されており、本発明では、一定量のCNFを添加した場合に、強度の逆温度依存性が見られ、特に、B₄C/CNF=90/10 vol%及び87.5/12.5 vol%組成のコンポジットでCNF添加による高温強度の著しい向上 (90/10 vol%の場合は1000 /~500 MPa 1600 /約800 MPa、87.5/12.5 vol%の場合は1000 /~500 MPa 1500 /830 MPa) が確認された。尚、このような800 MPa以上の曲げ強度は、Al₂O₃が添加され、かつ、CNFが5~15vol%添加された従来品の曲げ強度 (約500~550 MPa) よりも大きい。

40

この図 6 の結果は、CNFの添加量の好ましい範囲が10~12.5 vol%であり、12.5 vol%が最も好ましいことを示している。

尚、この高温での曲げ強度は、高温曲げ強度試験装置 (Instron社製、4505) を使用し、30 ·min⁻¹/1000~1600 /N₂/スパン16mm/クロスヘッドスピード0.5 mm·min⁻¹の条件にて測定を行った。

【 0 0 3 0 】

図 7 ~ 図 1 0 はそれぞれ、1000 、1300 、1600 、1700 でのB₄C/CNFコンポジットの破断表面のSEM写真であり、B₄C/CNF= (a)100/0, (b)95/5, (c)90/10及び(d)85/15 vol%である。

この写真において、白く写っている部分がカーボンナノファイバーの軸に対して垂直な

50

方向の断面であり、本発明では、カーボンナノファイバーを添加することでピン止め効果による強度の向上が達成されるものと考えられる。

【0031】

図11は、最も高い高温曲げ強度を示した $B_4C/CNF=87.5/12.5$ vol%コンポジットの、室温、1000、1300、1500、1700での強度測定後の試料片の破壊面の微細構造変化を示すSEM写真である。これらのSEM写真から、破壊面で観察される B_4C の結晶粒子径の大きさには殆ど変化がみられず、高温下での化学安定性の高い結晶質炭素繊維CNFにより、 B_4C の結晶粒子の高温下での粒子成長が1700まで抑制されていることが確認される。また、CNFの形態にも殆ど変化が認められない。このことはCNFの高温下での高い化学的安定性を示唆するものである。

10

【0032】

又、図12は、図11と同じ $B_4C/CNF=87.5/12.5$ vol%コンポジットの(a)室温、(b)1000、(c)1300、(d)1500及び(e)1700での強度測定後の試料片の破壊面の、CNF近傍の高倍率SEM写真である。これらのSEM写真から、CNFの周囲の B_4C マトリックスの微細構造が高温下で殆ど変化していないことから、CNFと B_4C が固相反応せず、これらの2つの化合物が高温で安定であることを示唆する。

【0033】

図13は、 B_4C/CNF コンポジットセラミックス内の B_4C とCNF界面のTEM写真であり、左から右に向かって順に拡大され、高倍率で撮影されている。これらのTEM写真から、本発明のコンポジットセラミックスでは、 B_4C とCNF間の界面には他の結晶相が観察されず、直接CNFと B_4C が接していることが確認された。この界面に他の結晶相が存在せず、直接接触していることが、高温強度の維持につながると考えられる。なお、従来の焼結助材として2.5vol%の Al_2O_3 を添加してパルス通電加圧焼結して作製された B_4C/CNF コンポジットセラミックスでは、CNFと B_4C の界面に Al_2O_3 薄膜が形成されており、この薄膜 Al_2O_3 の高温強度が低いために、1500、1600での高強度が発現しなかった。

20

【0034】

図14～図15は、1100、1300、1500及び1700における B_4C/CNF コンポジットセラミックス(CNF添加量:0, 5, 7.5, 10, 12.5, 15vol%)の荷重変位曲線を示す図であり、縦軸が荷重、横軸が変位を表している。そして、略三角形の形状をなす部分の面積が、変位の時に蓄えられるエネルギー(弾性歪みエネルギー)の大きさに相当する。

30

図15の上側の図の結果から、本発明の作製法を用いて得られる B_4C/CNF セラミックスは1500の温度において大きな弾性歪みエネルギーを有していることがわかった。

又、図15の下側の図の結果は、1700の場合には、CNFの添加量が12.5vol%の B_4C/CNF セラミックスが、特に大きな弾性歪みエネルギーを有していることを示している。

本発明者等は、図14～図15に示された荷重変位曲線から、単位体積あたりの弾性歪みエネルギーを示す弾性歪みエネルギー密度を、以下の式を用いて求めた。

$$\text{弾性歪みエネルギー} = 1/2 \times \text{荷重} \times \text{変位} \quad (\text{三角形の面積と近似})$$

$$\text{弾性歪みエネルギー密度} = [1/2 \times \text{荷重} \times \text{変位}] / [\text{スパンの長さ} \times \text{サンプルの幅} \times \text{サンプルの厚み}]$$

【0035】

40

図16には、上式により計算された B_4C/CNF コンポジットの弾性歪みエネルギー密度(荷重変位曲線によってできた面積)と、サンプルの測定温度との関係が示されている。

図16の結果から、CNF添加量が7.5, 10, 12.5vol%である B_4C/CNF セラミックスが、CNF添加量が5, 15vol%である B_4C/CNF セラミックスよりも、高温(1500)において高い弾性歪みエネルギー密度を有していることがわかった。又、図16のグラフは、測定温度1500

において、CNF添加量が7.5, 10, 12.5vol%の B_4C/CNF セラミックスが、CNF無添加の B_4C セラミックスの約10倍以上の大きな靱性を有し、CNFが高い温度領域で破壊を抑制することを示している。

又、この図16の結果から、弾性歪みエネルギーが最も大きくなって、高温強度の著しい向上が達成されるCNF最適添加量は12.5vol%であることが確認され、CNF添加量の好まし

50

い範囲は7.5~12.5vol%で、より好ましい範囲は10~12.5vol%であることがわかった。

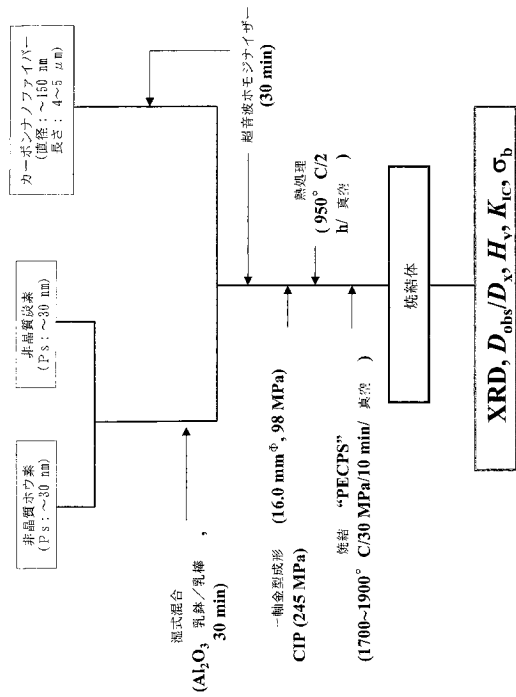
更に、このような結果は、CNF無添加のB₄Cセラミックスの場合、1500 において変位すると破壊しやすいが、CNF添加量が10~12.5vol%のB₄C/CNFセラミックスの場合は、変位が大きくても破壊し難いことを示しており、CNF添加による引き抜き効果 (anchor effect) がB₄C/CNF=87.5~90/12.5~10の組成の試料において顕著であることを示している。

【産業上の利用可能性】

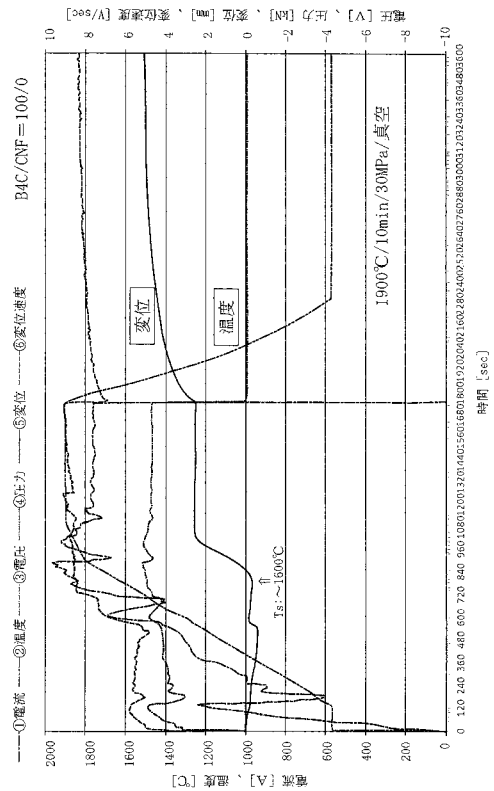
【0036】

本発明の作製法により得られる炭化ホウ素セラミックスは、高温（例えば1500~1600）において高強度であるので、高温構造材料として有用である。

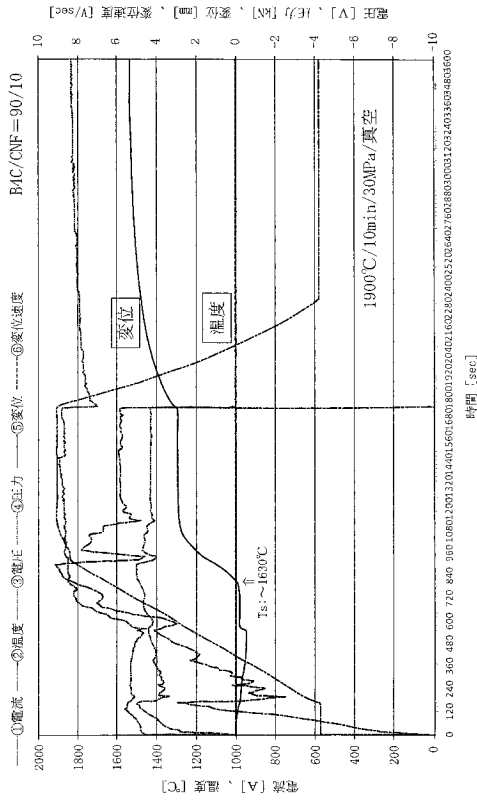
【図1】



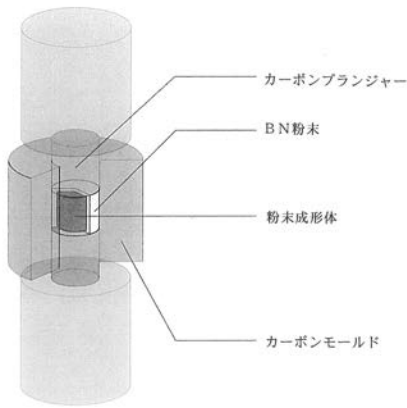
【図3】



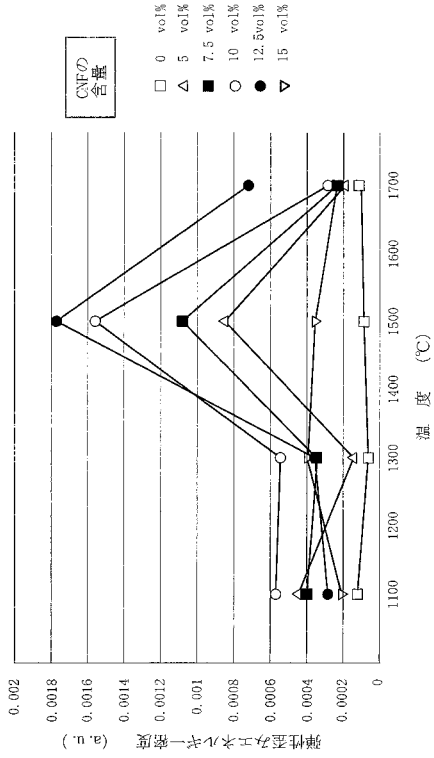
【 図 4 】



【 図 2 】

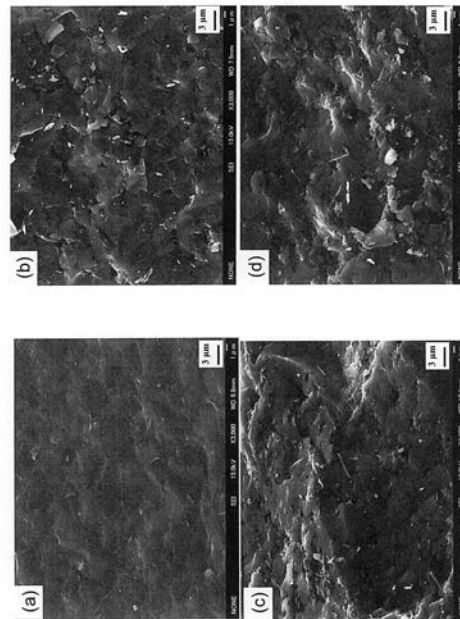


【 図 1 6 】



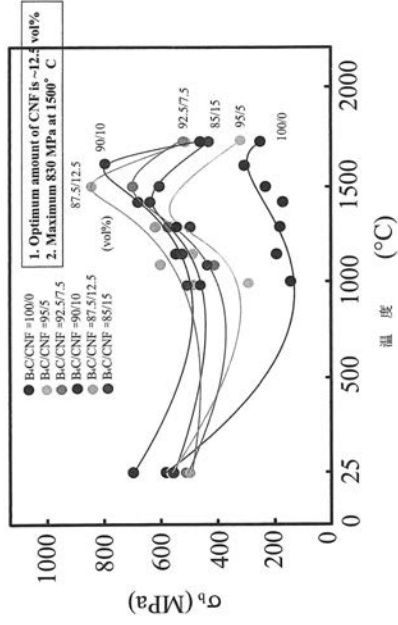
高温において測定された荷重-変位曲線によってできた面積を用いて評価された B_4C/CNF コンポジットの圧電性 π エネルギー密度

【 図 5 】



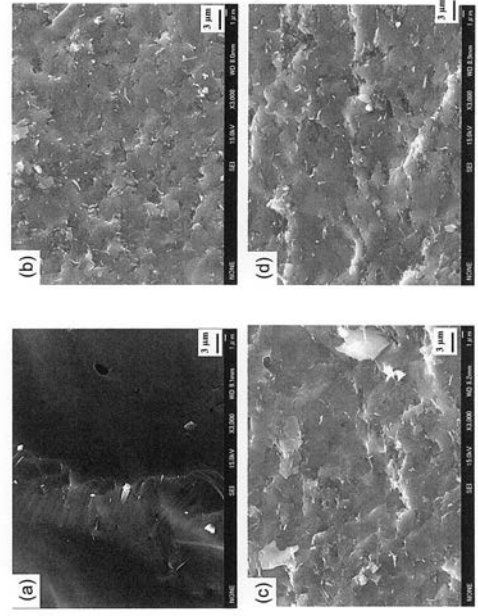
1900°C/10分/30MPaにて焼結された B_4C/CNF コンポジットの室温での破断表面のSEM写真: (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10 及び (d) 85/15 vol%

【 図 6 】



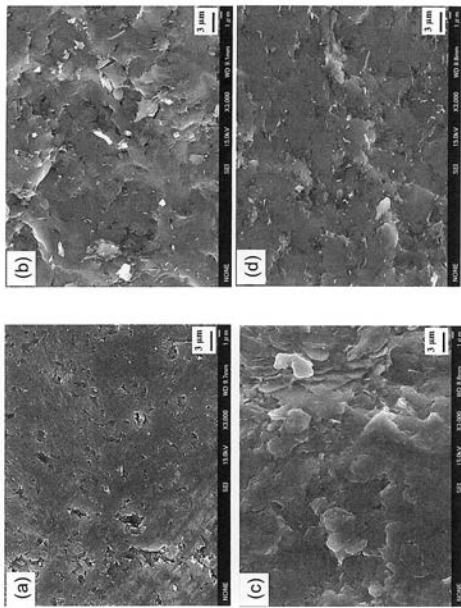
高温での本発明の B₄C/CNF コンポジットの曲げ強度の σ_p

【 図 7 】



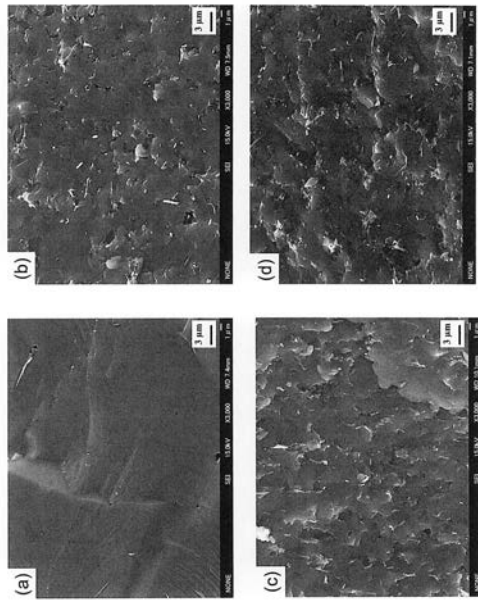
1000°Cでの B₄C/CNF コンポジットの破断表面の SEM 写真：
B₄C/CNF= (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10 及び (d) 85/15 vol%

【 図 8 】



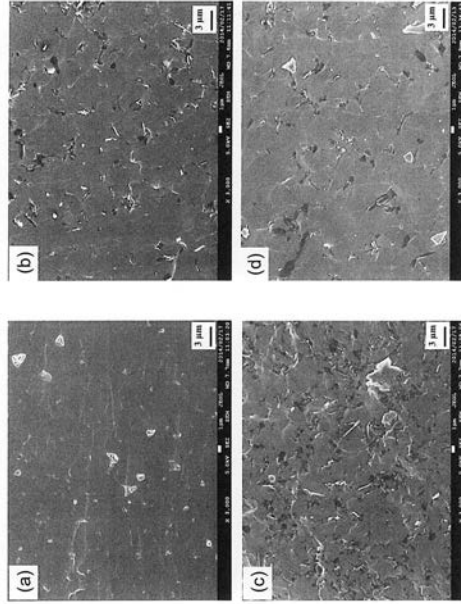
1300°Cでの B₄C/CNF コンポジットの破断表面の SEM 写真：
B₄C/CNF= (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10 及び (d) 85/15 vol%

【 図 9 】

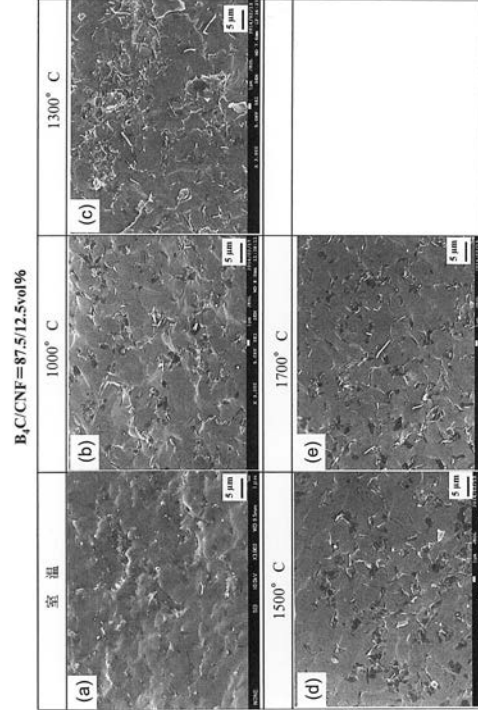


1600°Cでの B₄C/CNF コンポジットの破断表面の SEM 写真：
B₄C/CNF= (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10 及び (d) 85/15 vol%

【 図 1 0 】

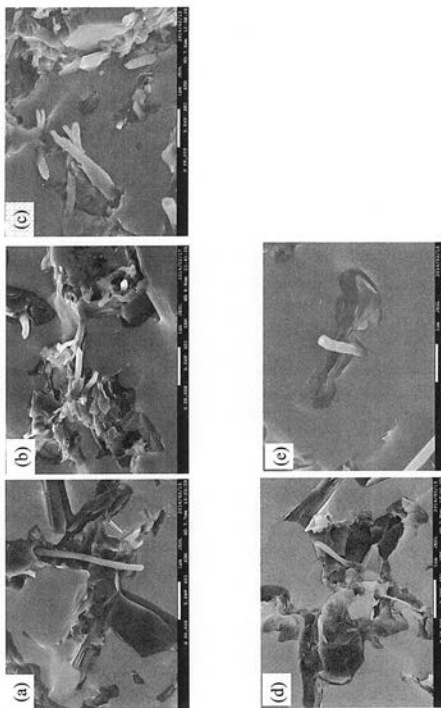


【 図 1 1 】



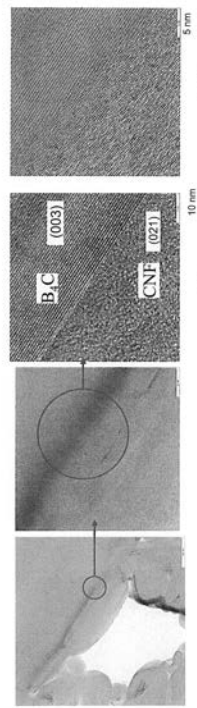
高温曲げ試験後のB₄C/CNF= 87.5/12.5vol%コンポジットの微細構造変化

【 図 1 2 】



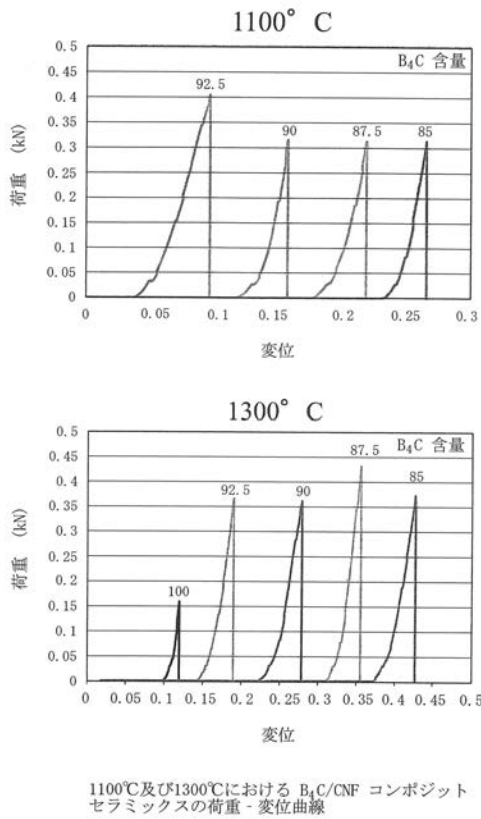
(a) 室温、(b) 1000°C、(c) 1300°C、(d) 1500°C 及び (e) 1700°C における B₄C/CNF= 87.5/12.5 vol コンポジットの縦断面の高倍率 SEM 写真

【 図 1 3 】

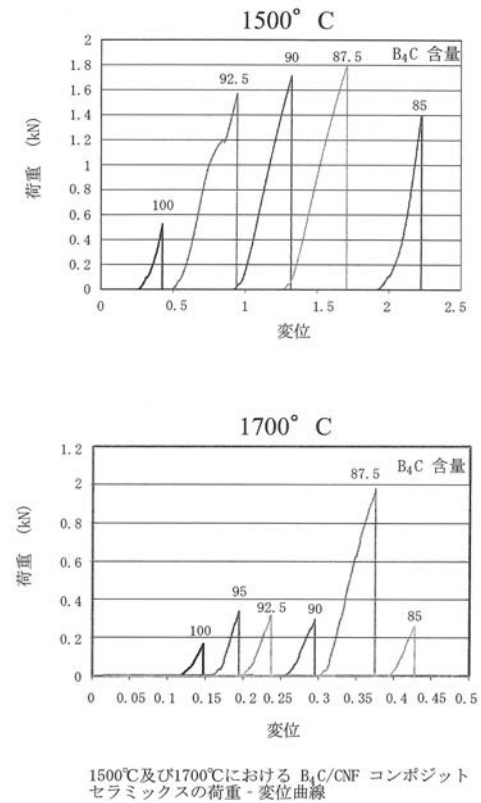


コンポジットセラミックス内のB₄CとCNFとの間の界面のTEM観察

【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成27年5月22日 (2015.5.22)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

炭化ホウ素と、当該炭化ホウ素中に分散されたカーボンナノファイバーのみからなる炭化ホウ素セラミックスであって、前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで10～12.5vol%であり、該炭化ホウ素セラミックスの1500における曲げ強度 (σ_b) が750～830MPaであることを特徴とする炭化ホウ素セラミックス。

【 請求項 2 】

(削除)

【 請求項 3 】

(削除)

【 請求項 4 】

請求項 1 に記載の炭化ホウ素セラミックスの作製方法であって、

非晶質ホウ素と非晶質炭素を B : C = 4 : 1 のモル比となるように秤量し、湿式混合を行ない、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料を調製する工程と、

前記出発原料から合成される炭化ホウ素に対して内割りで10～12.5vol%のカーボンナノファイバーを準備し、当該カーボンナノファイバーを水またはアルコール中に分散処理した後、得られた分散液を前記出発原料に添加して、さらに分散処理し、乾燥

を行なって混合粉を得る工程と、

前記混合粉を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理した後、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含むことを特徴とする炭化ホウ素セラミックスの作製法。

【請求項 5】

前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa 以下の真空中で、10 ~ 100 MPa の圧力、1700 ~ 1900 の焼結温度、および5 ~ 30 分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とする請求項 4 に記載の炭化ホウ素セラミックスの作製法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

発明が解決しようとする課題

[0005]

本発明は、高密度（相対密度 D_{obs} / D_x が略 98 % 以上）で、高温での強度が改善された炭化ホウ素セラミックス、及び、当該炭化ホウ素セラミックスを作製することが可能な方法を提供することを課題とする。

本発明者等は、アルミナ等の焼結助材を用いずに、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料に特定量のカーボンナノファイバー（CNF）を添加分散させて得られた粉末を成形し、この成形体を、特定の条件下でパルス通電加圧焼結（Pulsed Electric Current Pressure Sintering：PECPS）処理すると、CNF 添加によるアンカー効果で高温での強度を改善することができ、相対密度 98 % 以上の高密度炭化ホウ素 / カーボンナノファイバー（ B_4C / CNF ）コンポジットが作製できることを見出して本発明を完成した。

課題を解決するための手段

[0006]

上記課題を解決可能な本発明の炭化ホウ素セラミックスは、炭化ホウ素と、当該炭化ホウ素中に分散されたカーボンナノファイバーのみからなり、前記カーボンナノファイバーの添加量が、炭化ホウ素に対して内割りで 10 ~ 12.5 vol % であり、該炭化ホウ素セラミックスの 1500 における曲げ強度（ σ_b ）が 750 ~ 830 MPa であることを特徴とする。

[0007]

[0008]

[0009]

又、上記課題を解決可能な本発明の炭化ホウ素セラミックスの作製法は、

非晶質ホウ素と非晶質炭素を B : C = 4 : 1 のモル比となるように秤量し、湿式混合を行ない、非晶質ホウ素と非晶質炭素とから成る出発原料を調製する工程と、

前記出発原料から合成される炭化ホウ素に対して内割りで 10 ~ 12.5 vol % のカーボンナノファイバーを準備し、当該カーボンナノファイバーを水またはア

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

ルコール中にて分散処理した後、得られた分散液を前記出発原料に添加して、さらに分散処理し、乾燥を行なって混合粉を得る工程と、

前記混合粉を用いて金型成形を行い、所望の形状を有した成形体を得、得られた成形体を冷間静水圧プレス処理した後、アルミナ焼結助剤不存在下でパルス通電加圧焼結して炭化ホウ素セラミックスを合成同時焼結する工程を含む。

[0 0 1 0]

又、本発明は、上記の特徴を有した炭化ホウ素セラミックスの作製法において、前記のパルス通電加圧焼結が、10 Pa以下の真空中で、10～100 MPaの圧力、1700～1900の焼結温度、および5～30分の保持時間の条件にて行なわれることを特徴とするものである。

[0 0 1 1]

発明の効果

[0 0 1 2]

本発明の作製法により得られる炭化ホウ素セラミックスは軽量であり、しかも、優れた機械的特性（特に高温での高強度）を有しているため、例えば航空機用エンジン部品等の高温構造材料として好適である。

図面の簡単な説明

[0 0 1 3]

[図 1] 炭化ホウ素セラミックスを作製するための本発明の方法における好ましい一例の手順を示すフローチャートである。

[図 2] 本発明の作製法におけるパルス通電加圧焼結を実施するのに適した装置の内部構造を示す概略図である。

[図 3] $B_4C / CNF = 100 / 0 \text{ vol } \%$ セラミックス（CNFの添加なし）の製造における、パルス通電加圧焼結を実施する間の収縮曲線（収縮時の変位）を示す図である。

[図 4] $B_4C / CNF = 90 / 10 \text{ vol } \%$ セラミックス（CNFの添加あり）の製造における、パルス通電加圧焼結を実施する間の収縮曲線（収縮時の変位）を示す図である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/070456
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/563(2006.01)i, C04B35/80(2006.01)i 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) C04B35/563, C04B35/80 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HIROTA Ken, The Study on Carbon Nanofiber (CNF)-Dispersed B ₄ C Composites, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2009, Vol.6 No.5, P.607-616	1-6
Y	The Ceramic Society of Japan, Ceramic Kogaku Handbook, 2nd edition Oyo, 31 March 2002 (31.03.2002), page 1157	1-6
Y	JP 3-109268 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 09 May 1991 (09.05.1991), claims; page 2, lower right column, line 20 to page 3, lower right column, line 14 (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 application or patent 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 15 October, 2014 (15.10.14)		Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-67642 A (the Doshisha), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0066], [0067] & US 2009/0082191 A1 & US 2010/0311561 A1	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 0 4 5 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C04B35/563(2006.01)i, C04B35/80(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. C04B35/563, C04B35/80											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014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/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)											
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									
Y	HIROTA Ken, The Study on Carbon Nanofiber (CNF)-Dispersed B ₄ C Composites, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2009, Vol.6 No.5, P.607-616	1-6									
Y	社団法人日本セラミックス協会, セラミック工学ハンドブック, 第2版 応用, 2002.03.31, P. 1157	1-6									
Y	JP 3-109268 A (パブコック日立株式会社) 1991.05.09, 特許請求の範囲, 2頁右下欄20行~3頁右下欄14行 (ファミリーなし)	1-6									
<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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 15.10.2014		国際調査報告の発送日 28.10.2014									
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) 小川 武	4T 9270								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3465									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 7 0 4 5 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2009-67642 A (学校法人同志社) 2009.04.02, 特許請求の範囲, 【0066】, 【0067】 & US 2009/0082191 A1 & US 2010/0311561 A1	1 - 6

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4G001 BA60 BA61 BA86 BB23 BB60 BB86 BC13 BC14 BC23 BC24
BC42 BC46 BC52 BC54 BC55 BC57 BC63 BD12 BD14 BD15
BD16 BE14 BE23 BE33

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。