

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



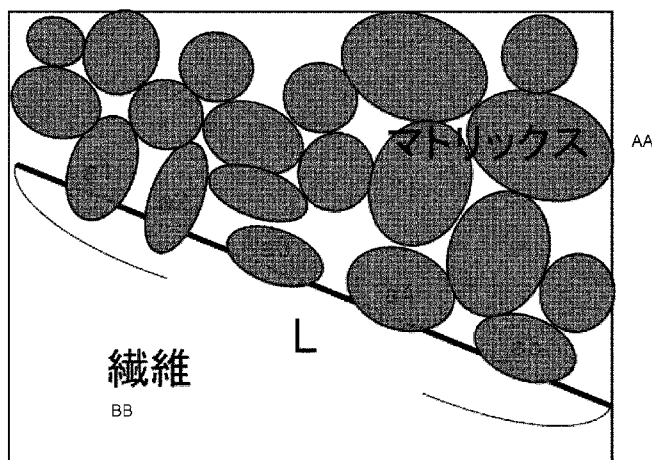
(10) 国際公開番号

WO 2021/193817 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 41/85 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01) 社 (TOSOH FINECHEM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7460006 山口県周南市開成町4-9-88番地 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/012517
- (22) 国際出願日: 2021年3月25日(25.03.2021)
- (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 2020-058286 2020年3月27日(27.03.2020) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4-5-60番地 Yamaguchi (JP). 東ソー・ファインケム株式会社
- (72) 発明者: 縄田 祐志 (NAWATA Yushi); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2-7-43番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 楠瀬 好郎 (KUSUSE Yoshiro); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2-7-43番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 山下 勲 (YAMASHITA Isao); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2-7-43番地1 東ソー株式会社 東京研究センター内 Kanagawa (JP). 太田 郁也 (OHTA Ikuya); 〒2521123 神奈川県綾瀬市早川2-7-43番地1 東ソー株式会社 東

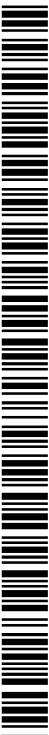
(54) Title: CERAMIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: セラミックスマトリックス複合材料及びその製造方法



AA Matrix
BB Fiber

(57) Abstract: The present invention relates to a ceramic matrix composite material (CMC) having a modified alumina portion in a gap between an oxide ceramic matrix and a ceramic continuous fiber. The CMC can be a burned product of an alkylaluminum-containing composite comprising an oxide ceramic matrix and a ceramic continuous fiber. Compared to a CMC that does not have the modified alumina portion, the CMC demonstrates a 4.5% or greater increase in matrix relative density, and a 5% or greater increase in tensile strength. The present invention also relates to a production method for a CMC including a step for carrying out, at least once, the operation of impregnating a composite of an oxide ceramic matrix and a ceramic continuous fiber with an RAO-containing solution, and a subsequent drying operation, thus obtaining a RAO-containing precursor, and a step for burning the precursor, thus obtaining the CMC of the present invention. Provided is a CMC having increased matrix density, and in which high strength is maintained even when the matrix



WO 2021/193817 A1

京研究センター内 Kanagawa (JP). 二子石 師 (FUTAGOISHI Tsukasa); 〒7460006 山口県周南市開成町4988番地 東ソー・ファインケム株式会社内 Yamaguchi (JP). 竹元 裕仁 (TAKEMOTO Yujin); 〒7460006 山口県周南市開成町4988番地 東ソー・ファインケム株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人:特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

density is increased.

(57) 要約:本発明は、酸化物セラミックスマトリックスとセラミック連続繊維の間隙に変性アルミナ部を有するセラミックスマトリックス複合材料(CMC)に関する。前記CMCは、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミック連続繊維とからなる複合体の焼成物であり得、変性アルミナ部を有さないCMCに比べて、4.5%以上増加したマトリックス相対密度及び5%以上増加した引張強度を示す。酸化物セラミックスマトリックスとセラミック連続繊維との複合体をRAO含有溶液に含浸させ、次いで乾燥させる操作を1回以上行ってRAO含有前駆体を得る工程、及び前記前駆体を焼成して本発明のCMCを得る工程を含む、CMCの製造方法に関する。マトリックス密度を向上させ、かつマトリックス密度を向上させても高い強度を維持したCMCを提供する。

明 細 書

発明の名称：

セラミックスマトリックス複合材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックスマトリックス複合材料及びその製造方法に関する。より具体的には、本発明は高強度のセラミックスマトリックス複合材料及びその製造方法に関する。

関連出願の相互参照

本出願は、2020年3月27日出願の日本特願2020-058286号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

背景技術

[0002] セラミックス連続繊維をセラミックスマトリックスと複合化したセラミックスマトリックス複合材料（以下、「CMC」ともいう）は、通常のセラミックスにはない傷に対する許容性（損傷許容性）を有することから、Ni合金などの耐熱金属の代替材料としての検討が進んでいる（特許文献1参照）。損傷許容性は、マトリックスに入った傷が繊維マトリックス界面で偏向することに由来する。

[0003] 特にアルミナ、ムライト系酸化物を用いてなる酸化物系CMCは、酸素、水蒸気、Ca、Mg、Na、Siなどの環境物質への化学的安定性が高いことが知られている。そして、アルミナ、ムライト系酸化物をセラミックス連続繊維として用いたCMCは、特に航空用ジェットエンジン向け部材としての利用が期待されている（非特許文献1参照）。

[0004] CMCの製造方法においてはマトリックスを高密度化させるためにポリ塩化アルミニウム溶液（非特許文献2参照）や、アルミニウムアルコキシド溶液（非特許文献3参照）を用いた含侵法が用いられてきた。含侵法とは仮焼したCMCにアルミニウム前駆体溶液を含浸後、熱分解させ緻密化を促進させる方法であり、含侵した前駆体溶液がセラミックスマトリックス中の空隙

に入り込み熱処理によってアルミナに変化することでマトリックス密度を向上させる手法である。

[0005] 特許文献1：日本特開平11-49570号公報

[0006] 非特許文献1：J. Aerospace Lab, Issue 3, 1-12 (2011)

非特許文献2：J. Am. Ceram. Soc. 81 [8] 2077-86 (1998)

非特許文献3：Aerospace Science and Technology 7, 211-221 (2003)。

非特許文献4：J. Am. Ceram. Soc. 101, 4203-4223 (2018)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 非特許文献2のポリ塩化アルミニウム溶液を前駆体として用いた場合、焼成中に発生する塩素がセラミックス連続繊維とセラミックスマトリックスとの反応、固着や繊維の劣化を引き起こすため、CMCの損傷許容性が低くなり得られるCMCの強度が低くなるといった課題があった。非特許文献4には前駆体中の塩素によりセラミックス繊維の粒界亀裂が発生することが開示されている。また非特許文献3に開示されているアルミニウムアルコキシド系溶媒ではマトリックスへの含侵後に水中での加水分解処理が必要といった課題があった。

[0008] 本発明では、マトリックス密度を向上させ、かつマトリックス密度を向上させても高い強度を維持したCMCを提供することを目的とする。加えて、本発明は、アルミニウムアルコキシド系溶媒を用いた場合のように、マトリックスへの含侵後に水中での加水分解処理を必要としない方法でのマトリックス密度を向上させ、かつ高強度を維持したCMCを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、CMCの酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との間隙に変性アルミナ部を設けることで、上記課題を解決すること、さらに変性アルミナ部はアルキルアルミノキサン（以下、「RAO」ともいう）を用いた方法で形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明は以下の通りである。

[1]

平均粒子径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との間隙に変性アルミナ部を有する、セラミックスマトリックス複合材料。

[2]

前記変性アルミナ部は粉末X線回折におけるピークトップが $2\theta = 43.2 \sim 43.5^\circ$ の回折ピークの半値幅が 0.22° 以上の α -アルミナを含む、[1]のセラミックスマトリックス複合材料。

[3]

前記変性アルミナ部の含有量は、複合材料全質量の $0.1 \sim 20\%$ の範囲である[1]又は[2]記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[4]

前記変性アルミナ部はアルキルアルミノキサンの焼成生成物である、[1]～[3]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[5]

アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体の焼成物である、[1]～[4]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[6]

前記アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体は、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含

有溶液に含浸させ、乾燥した生成物である、[5]に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[7]

前記焼成物は、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミック連続繊維とからなる複合体の800~1400℃の範囲での焼成物である、[5]又は[6]に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[8]

前記焼成物は、アルキルアルミノキサンの熱分解生成物であるアルミナを、酸化物セラミックスマトリックスと酸化物セラミック連続繊維の間隙に含有する、[5]~[7]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[9]

前記セラミックスマトリックス複合体は、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、4.5%以上増加したマトリックス相対密度及び5%以上増加した引張強度を示す、[1]~[8]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[10]

前記セラミックスマトリックス複合体は、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、5%以上増加した層間せん断強度を示す、[1]~[9]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[11]

前記酸化物セラミックスマトリックスの酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト及びジルコニアから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である、[1]~[10]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[12]

前記セラミックス連続繊維のセラミックスは酸化物セラミックスであり、酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト及びジルコニアから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である、[1]～[11]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。

[13]

酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含有溶液に含浸させ、次いで乾燥させる操作を1回以上行ってアルキルアルミノキサン含有前駆体を得る工程、及び前記前駆体を焼成することで、[1]～[12]のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料を得る工程、を含む、セラミックスマトリックス複合材料の製造方法。

[14]

アルキルアルミノキサン含有溶液への含浸は、不活性雰囲気にて行う、[13]に記載の製造方法。

[15]

前記前駆体の焼成温度が、800～1400℃の範囲である[13]又は[14]に記載の製造方法。

[16]

前記含浸及び乾燥の操作の後に、任意で、100～1000℃の範囲で、かつ焼成温度より低い温度での加熱の操作をさらに含む、[13]～[15]のいずれか1項に記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、アルミニウムアルコキシド系溶媒を用いた場合のように、マトリックスへの含浸後に水中での加水分解処理を必要としない方法により、マトリックス密度を向上させ、かつ高強度を維持したCMCを提供できる。さらに本発明のCMCは、マトリックス密度が向上し、高強度である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、繊維とセラミックスマトリックス界面のTEM像（矢印：界面

)である。

[図2]図2は、繊維とマトリックス間の固着率の算出方法（実線：界面、点線：粒子固着部）の説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] <セラミックスマトリックス複合材料（CMC）>

本発明のセラミックスマトリックス複合材料は、平均粒子径が0.05～5.0 μm である酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との間隙に変性アルミナ部を有する、セラミックスマトリックス複合材料である。

[0014] 本発明において、酸化物セラミックスマトリックス（以下、単に「マトリックス」ともいう）における酸化物セラミックスは、例えば、金属酸化物であり、金属の種類には特に制限はない。但し、高い耐熱性を有することなどを考慮すると、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト及びジルコニアから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物セラミックスであることができる。酸化物セラミックスは、高い耐熱性を有するという観点から、好ましくはアルミナ、シリカ及びムライトから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物セラミックスである。

[0015] 酸化物セラミックスマトリックスの粒子径は、本発明のCMCに求められる物性を考慮して適宜決定できる。酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は、0.05～5.0 μm の範囲である。好ましくは0.1～1.0 μm であり、より好ましくは0.2～0.7 μm である。0.05 μm 未満の平均粒子径であると、組織が過剰に微細であり、前記変性アルミナ部が酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維の間隙に入り込みにくい。5.0 μm より大きい平均粒子径ではセラミックスマトリックス中の欠陥となりうる。

[0016] 本発明において、セラミックス連続繊維（以下、単に「連続繊維」ともいう）におけるセラミックスは、酸化物セラミックス及び非酸化物セラミックスの何れでも良い。酸化物セラミックスは、例えば、金属酸化物であり、金

属の種類には特に制限はない。酸化物セラミックスの具体例は、酸化物セラミックスマトリックスで例示したものと同様である。非酸化物セラミックスは、例えば、炭化ケイ素、窒化ホウ素などであることができる。セラミックス連続繊維は、セラミックスで構成される連続繊維であれば特に制限されない。ここで連続繊維とは、任意の長さを用いることができる繊維であり、2次元、3次元構造に編み込むことができるものである。一般的にCMCを作製するとき、数百本単位の繊維が集合した状態の繊維（以下、「繊維束」ともいう）がセラミックス連続繊維として用いられる。本実施形態のセラミックス連続繊維は、繊維束の状態及び繊維束が編まれた状態の少なくともいずれかであることが好ましく、繊維束が編まれた状態のセラミックス連続繊維（以下、連続繊維を「セラミックス繊維クロス」ともいう。）であることが好ましい。酸化物セラミックス連続繊維は、例えば、アルミナ連続繊維、ムライト連続繊維等であることができ、非酸化物セラミックス連続繊維は、例えば、炭化ケイ素連続繊維等であることができる。セラミックス連続繊維は、好ましくはアルミナ連続繊維及びムライト連続繊維の少なくともいずれかであり、より好ましくはムライト連続繊維である。

[0017] 本発明のCMCにおけるセラミックス連続繊維の含有量とセラミックスマトリックス含有量の体積比は、好ましくは1 : 9 ~ 9 : 1、より好ましくは2 : 8 ~ 8 : 2である。

[0018] 酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維の間隙とは、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との界面を含む領域を意味する。この隙間に存在する変性アルミナ部のアルミナは、 α -アルミナであるか、 α -アルミナを含むアルミナである。酸化物セラミックスマトリックスに α -アルミナが用いられる場合、変性アルミナ部の α -アルミナは、酸化物セラミックスマトリックス用の α -アルミナより結晶性が低い α -アルミナである。具体的には、変性アルミナ部の α -アルミナは、粉末X線回折におけるピークトップが $2\theta = 43.2 \sim 43.5^\circ$ の回折ピークの半値幅が 0.22° 以上の比較的低い結晶性の α -アルミナであることがで

きる。比較的低い結晶性を有する変性アルミナ部が酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維の間隙に存在することにより、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との界面を適度に固着したCMCとすることができる。変性アルミナ部の α -アルミナの $2\theta = 43.2 \sim 43.5^\circ$ の回折ピークの半値幅は、適度な固着を提供できる低結晶性であるという観点から、 0.22° 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.23 \sim 0.30^\circ$ 、さらに好ましくは $0.24 \sim 0.28^\circ$ である。

[0019] 変性アルミナ部のアルミナが、 α -アルミナを含むアルミナである場合、 α -アルミナ以外のアルミナは、特に限定はなく、例えば、 γ -アルミナおよび/または θ -アルミナであることができる。変性アルミナ部のアルミナが、 α -アルミナを含むアルミナである場合、粉末X線回折においてピークトップが $2\theta = 43.2 \sim 43.5^\circ$ の回折ピークが観測できる程度の α -アルミナが含まれていることが、本発明の効果を得るという観点から好ましい。

[0020] 酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維の固着が強すぎるとCMCの強度が低下する傾向がある。逆に固着が弱すぎると酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維間の剥離によりCMCが破壊して引張強度が低下する傾向がある。このことから、本発明のCMCが高強度を示すのは、変性アルミナ部によりセラミックス連続繊維と酸化物セラミックスマトリックスの界面が適度に固着しているためと推察される。

[0021] 高い強度を有するCMCを提供するという観点から、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との固着の程度の指標になる、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス繊維の界面固着率は、例えば、 $50 \sim 70\%$ の範囲であることが好ましい。界面固着率は、実施例に記載する方法で求めることができる。界面固着率が 70% 以下であれば、酸化物セラミックスマトリックス中に入った傷が、繊維界面で偏向して傷が繊維に貫通することを回避でき、CMC本来の損傷許容性が失われ引張強度が低いものとなることを回避できる。界面固着率が 50% 以上であれば、酸化物セラミ

ックスマトリックスとセラミックス連続繊維間の剥離によりCMCが破壊して引張強度が低下することを回避できる。界面固着率は、さらに好ましくは50～65%である。

[0022] 変性アルミナ部の含有量は、複合材料全質量の0.1～20%の範囲であることができ、比較的高い引張強度を有するCMCを提供するという観点からは、0.5～15%の範囲が好ましく、より好ましくは1～13%の範囲、さらに好ましくは2～11%の範囲である。

[0023] 本発明のセラミックスマトリックス複合材料は、マトリックス相対密度が50%以上であることができる。マトリックス相対密度は、実施例に記載の方法により求めることができる。マトリックス相対密度は、酸化物セラミックスマトリックスおよびセラミックス連続繊維の種類および含有量並びに変性アルミナ部の含有量に応じて変化するが、変性アルミナ部を有さないCMCに比べて、変性アルミナ部を有する本発明のCMCのマトリックス相対密度は高くなり、好ましくは4.5%以上高くなる。マトリックス相対密度が高くなれば、その分だけCMCの引張強度も高くなる。本発明のCMCのマトリックス相対密度は、好ましくは51～90%の範囲、より好ましくは52～85%の範囲、さらに好ましくは55～80%の範囲である。変性アルミナ部を有し、かつマトリックス相対密度が50%以上であることで、より高い引張強度を有するCMCとなり得る。

[0024] 本発明のCMCは、引張強度（以下、「バルク引張強度」ともいう）が50～300MPaであることが好ましく、100～300MPaであることが特に好ましい。バルク引張強度は、幅10mm×長さ100mm×厚み2から5mmの板状の測定試料を使用し、負荷速度0.5mm/minでこれを引っ張ることで測定できる。

[0025] 本発明のCMCは、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体の焼成物である、セラミックスマトリックス複合材料であることができる。

[0026] 焼成物であるCMCは、変性アルミナ部が、酸化物セラミックスマトリッ

クスとセラミックス連続繊維とからなる複合体中でアルキルアルミノキサン（RAO）を焼成して得た焼成物である。RAO焼成物は、エチルアルミノキサンおよび／またはメチルアルミノキサンの焼成物であり、より好ましくは、エチルアルミノキサンの焼成物である。RAO焼成物の形成方法は、後述のCMCの製造方法に記載の方法である。

[0027] 本発明のCMCにおいて、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体は、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含有溶液に含浸させ、乾燥した生成物であることができる。

[0028] 本発明のCMCにおいて、前記焼成物は、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体の800～1400℃の範囲での焼成物であることができる。

[0029] 本発明のCMCにおいて、前記焼成物は、アルキルアルミノキサンの熱分解生成物である変性アルミナ部を、酸化物セラミックスマトリックスと酸化物セラミックス連続繊維の間隙に含有するものである。

[0030] 本発明のCMCは、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、4.5%以上増加したマトリックス相対密度及び5%以上増加した引張強度を示す、複合材料であることができる。このCMCは、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、5%以上増加した層間せん断強度を示すことがさらに好ましい。

[0031] 本発明のCMCは、RAO含有溶液を用いて製造するため変性アルミナ部を有するCMCであるのに対して、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料は、RAO含有溶液を用いず、マトリックスと連続繊維の複合体をそのまま焼成して得られるものである。対比対象である本発明のCMC製造に用いるマトリックスと連続繊維の複合体と同一の組成物の複合体を、本発明のCMC製造における焼成条件と同一の焼成条件で焼成して得たものを、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料と

する。CMCのマトリックス相対密度及び引張強度、並びにCMCの層間せん断強度は、実施例に示す方法で測定することができる。

[0032] <セラミックスマトリックス複合材料（CMC）の製造方法>

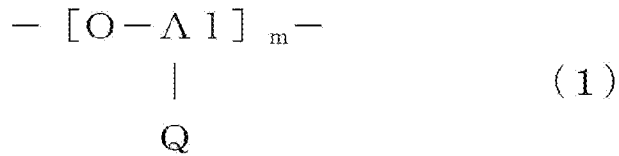
本発明のセラミックスマトリックス複合材料の製造方法は、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含有溶液に含浸させ、次いで乾燥させる操作を1回以上繰り返してアルキルアルミノキサン含有前駆体を得る工程、及び前記前駆体を焼成して本発明のCMCを得る工程、を含む。

[0033] 酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体は、例えば、マトリックスと連続繊維とを混合し、得られた混合物を次いで熱処理することで調製できる。マトリックスと連続繊維との混合方法は任意であるが、例えば、マトリックスの原料を含むスラリー（以下、「原料スラリー」ともいう）に、連続繊維を含浸させる方法を挙げることができる。マトリックスと連続繊維との混合比率は、マトリックスと連続繊維の材質、形状等及び得られる最終のCMCの物性等を考慮して適宜決定できるが、例えば、体積比で、マトリックス：連続繊維が1：9～9：1の範囲、好ましくは2：8～8：2の範囲である。CMC中の連続繊維の体積は、CMC作製時に測定した連続繊維の重量と密度（既知）から算出し、CMCの体積は、CMCの縦横、厚みの各長さから算出する。マトリックスの体積は、CMCの体積から繊維体積を減じて求める。マトリックスと連続繊維の熱処理は、例えば、大気中600℃以上1000℃以下で行うことができる。この条件の熱処理で得られる複合体は、所謂「仮焼体」である。

[0034] 本発明においては、上記複合体をアルキルアルミノキサン（RAO）含有溶液に含浸させ、次いで乾燥させる操作を1回以上繰り返してRAO含有前駆体を得る。

[0035] 本発明で用いるRAOは、例えば、一般式（1）で表されるアルミルアルミノキサンである。

[化1]



(式中、Qは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐したアルキル基、炭素数1～7の直鎖もしくは分岐したアルコキシ基、アシルオキシ基、またはアセチルアセトナート基を示し、mは1～200の整数である。)

[0036] 一般式(1)におけるQにおける炭素数1～4の直鎖もしくは分岐したアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。炭素数1～7の直鎖もしくは分岐したアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基、メトキシエトキシ基等を上げることが出来る。アシルオキシ基の具体例としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基等を上げることが出来、その中でも好ましくは炭素数1～4の直鎖もしくは分岐したアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基等である。

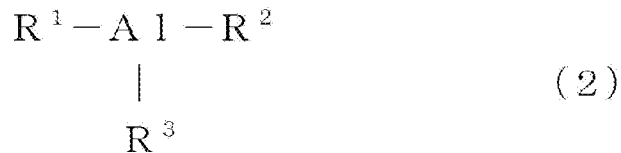
[0037] 一般式(1)におけるmは1～200の範囲の整数であり、好ましくは1～80の範囲の整数である。

[0038] RAOとしては、例えば、メチルアミルミノキサン、エチルアルミノキサン、プロピルアルミノキサン等を上げることができ、その中でも、メチルアミルミノキサン及びエチルアルミノキサンが好ましい。

[0039] 上記一般式(1)で示されるRAOは、下記一般式(2)で表されるアルキルアルミニウム(以下、AAと表記することがある)化合物の部分加水分解物であることができる。AA化合物の部分加水分解物は、AA化合物を有機溶媒中で、加える水のモル量/前記AA化合物のモル量が、例えば、0.4～1.3の範囲で部分的に加水分解することで得られる。すなわち、部分

加水分解物である R A O に含有される O 元素のモル量 / A 1 元素のモル量が 0.4 ~ 1.3 である。

[化2]



(式中、R¹、R²、R³は各々独立して水素、炭素数1~4の直鎖もしくは分岐したアルキル基、炭素数1~7の直鎖もしくは分岐したアルコキシル基、アシルオキシ基、またはアセチルアセトナート基を表す。)

[0040] 一般式(2)のR¹、R²、R³における炭素数1~4の直鎖もしくは分岐したアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。これらの中でもR¹、R²、R³としては、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましく、特に好ましくはメチル基、エチル基等である。炭素数1~7の直鎖もしくは分岐したアルコキシル基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、フェノキシ基、メトキシエトキシ基等を上げることが出来る。アシルオキシ基の具体例としてはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基等を上げることが出来る。

[0041] 一般式(2)のA A化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリプロピルアルミニウム等が挙げられ、中でもトリメチルアルミニウム(TMA)及びトリエチルアルミニウム(TEA)等が好ましい。

[0042] 前記部分加水分解物調製に用いる有機溶媒は、一般式(2)で表されるA A化合物に対して溶解性を有するものであればよく、例えば、電子供与性有機溶媒、炭化水素化合物、環状アミド化合物等を上げることができる。また

、有機溶媒は、水に対して溶解性を有するものを用いることもでき、水に対して溶解性を有する有機溶媒と水に対する溶解性が低いものを併用することもできる。有機溶媒は、電子供与性有機溶媒、炭化水素化合物またはそれらの混合物であることができる。

[0043] 電子供与性有機溶媒の例としては、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタンやジエチルエーテル、ジ n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グライム、ジグライム、トリグライム、アニソール、メトキシトルエン等のエーテル系溶媒、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン等のアミン系溶媒等を挙げることができる。電子供与性有機溶媒としては、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンが好ましい。前記炭化水素化合物としては、炭素数5~20の、より好ましくは炭素数6~12の直鎖、分岐炭化水素化合物または環状炭化水素化合物、炭素数6~20の、より好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素化合物およびそれらの混合物を例示することが出来る。これら炭化水素化合物の具体的な例として、ペンタン、 n -ヘキサン、ヘプタン、イソヘキサン、メチルペンタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、 n -ノナン、 n -デカン、 n -ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン、石油エーテル等の炭化水素系溶媒を挙げることが出来る。環状アミド化合物としては、例えば、 N -メチル-2-ピロリドン、又は1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、又はそれらの混合物が挙げられ、安価に入手可能なことから N -メチル-2-ピロリドンが好ましい。

- [0044] 部分加水分解物調製に用いる有機溶媒は、そのまま含浸用の溶媒として適していることから、環状アミド化合物が好ましく、特に安価に入手可能なことからN-メチル-2-ピロリドンが好ましい。
- [0045] 加水分解は、不活性ガス雰囲気下、前記アルキルアルミニウム化合物を前記有機溶媒、例えば、環状アミド化合物、及び所望により、環状アミド化合物以外の溶媒に溶解した溶液に、水、又は水を含有する溶液を添加して行う。水自身を添加してもよいが、アルキルアルミニウム化合物と水の反応時の発熱制御の点からは水を含有する溶液を添加して行うことが好ましい。
- [0046] マトリックスと連続繊維とを熱処理して得られる複合体（仮焼体）は、RAO含有溶液へ含浸する。RAO含有溶液のRAO濃度は、アルミニウム濃度として0.5~40wt%であることが好ましく、より好ましくは1~30wt%、特に好ましくは3~15wt%である。RAOのアルミニウム濃度が0.5wt%未満であると、含浸処理による密度向上が十分に得られなくなる場合がある。またRAOのアルミニウム濃度が40wt%を超えると固体として析出し、仮焼体に含浸できない等の不具合を生じる場合がある。このような範囲の濃度にするすることで、複合体中の特にマトリックスの間への含浸が促進され、高密度のCMCを得ることができる。
- [0047] RAO含有溶液の溶媒としては、マトリックスがアルミナ、ムライト、シリカ、ジルコニアなどの酸化物から構成されている場合、親水性を供する溶媒を用いることが好ましい。親水性を供する溶媒としては、さらにRAOの空気中での安定性が向上するという観点から、N-メチル-2-ピロリドン、又は1,3-ジメチル-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン等の環状構造を有するアミド化合物又はそれらの混合物などが例示でき、その中でも、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。
- [0048] RAO含有溶液にFe等の金属不純物が含まれると、後工程である熱処理工程において界面固着を促進するため、RAO中の金属不純物量は100ppm以下が好ましく、さらに好ましくは10ppm以下である。

- [0049] R A O 溶液に複合体を含浸させる工程は、R A O 含有溶液中の R A O が空気中の水分、酸素と容易に反応し加水分解するため、不活性ガス雰囲気にて行うことが好ましい。不活性雰囲気としては、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などが例示でき、経済的な観点から窒素雰囲気中で行うのが好ましい。
- [0050] 含浸圧力は、R A O 含有溶液が複合体、特に、マトリックスの間に十分含浸されれば特に制限はなく、例えば、 $-0.4 \sim 0.5 \text{ MPaG}$ とすることが適当である。
- [0051] R A O 含有溶液への含浸を終了した複合体は、不活性雰囲気から空気中に取り出し、乾燥する。乾燥により R A O 含有溶液の溶媒を除去する。溶媒除去と並行して R A O は空気中の水分、酸素と速やかに反応し、アルミニウム含有固形物を供する。アルミニウム含有固形物は後述する焼成により、アルミナなどの酸化物を形成する。
- [0052] 含浸後の乾燥は、大気中で行うことができる。大気中での乾燥により、含浸された R A O は少なくとも一部が空気中の水分及び酸素と反応して加水分解が進行する。含浸後の乾燥温度としては、例えば、 $25 \sim 120^\circ\text{C}$ が好適である。
- [0053] 含浸及び乾燥の操作の後に、上記 R A O の加水分解を促進させるために、任意で、 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で、かつ焼成温度より低い温度での加熱の操作をさらに含むことができる。乾燥後の任意の熱処理は、連続繊維の熱劣化を回避するという観点から、次の工程での焼成温度未満の温度とすることが好ましい。乾燥後の熱処理の温度は、例えば、 $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 900^\circ\text{C}$ である。
- [0054] 含浸、乾燥及び任意の熱処理は、R A O 含有溶液の濃度、粘度、R A O の含浸量等を考慮して、1回又は複数回行って R A O 含有前駆体を得ることができる。複合体に対して所望の R A O の含浸量とした R A O 含有前駆体を得られるまで、任意の回数、例えば、 $2 \sim 15$ 回の範囲で、適宜繰り返すことができる。好ましくは $1 \sim 10$ 回、特に好ましくは $1 \sim 7$ 回である。15回以下であれば、任意の熱処理の温度が比較的高温であっても、連続繊維の劣

化を抑えつつR A O含有前駆体を調製できる。

[0055] 尚、非特許文献2に記載の塩素系アルミナ前駆体を用いる場合には、マトリックスへの複数回の含侵を行うためには、含侵後、塩素系アルミナ前駆体を固体にするため900℃程度での熱処理が必要であった。それに対して上記工程では、含浸後の乾燥において、R A Oは空気中の水分、酸素と反応して加水分解が進み、少なくとも一部は固形物となる。そのためマトリックスへの含侵及び乾燥の後に、熱処理をすることなく再度R A O含有溶液への含侵を行うこともできる。このため、この含浸工程における熱処理に伴う連続繊維の劣化を防ぐことができることから、R A O含有溶液の使用は、CMC向けのアルミナ前駆体形成に好適である。さらに、R A Oは塩素を含有しないことからR A O含有溶液への含浸、乾燥後に熱処理をしても塩素が発生することはなく、塩素による連続繊維の劣化を防止でき、熱処理は任意であるが、焼結温度（約1100℃）以下の熱処理であれば連続繊維の劣化を防止できる。

[0056] 最終の乾燥後に得られた前駆体を焼成する。前駆体に含まれるアルミニウム含有固形物は、焼成により、水酸化アルミニウム、ペーサイト、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、 α -アルミナなどに変性するが、機械的特性に優れた α -アルミナを形成することが好ましい。焼成温度は、R A O由来のアルミニウム含有固形物が α -アルミナを形成するという観点から、800~1400℃が好ましく、さらに好ましくは1000~1350℃、特に好ましくは1100~1350℃である。800℃以上にすることでR A O由来のアルミ化合物を α -アルミナとすることができる。一方、1400℃以下であれば、セラミックス繊維の劣化を防止できる。本発明では、塩素を含まないR A Oを用いることで高い強度を有するCMCを作製することができる。

[0057] 本発明のCMCは、高強度であるため航空機エンジン向けの構造部材や汎用工業部材等に好適である。

実施例

[0058] 以下、実施例を用いて本発明を説明する。しかしながら、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。

[0059] (酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径の測定)

酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は、CMC中のマトリックス領域を、エネルギー分散型特性X線分析装置付き電解放出型走査顕微鏡（装置名：JSM-7600F、日本電子製）で20000倍の倍率で観察後、画像解析ソフトウェアNanohunter（製品名：NS2K-PRO、ナノシステム製）を用い各粒子の円相当径を測定した。粒子は50~100個の粒子を測定し、その平均値を平均粒子径とした。

[0060] (半値幅の測定)

XRD測定は、一般的な粉末X線回折装置（装置名：Ultima III、リガク社製）を用い行った。XRD測定の条件は以下のとおりである。

線源：CuK α 線（ $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ）

測定モード：ステップスキャン

スキャン条件：毎秒0.04°

発散スリット：2/3 deg

散乱スリット：2/3 deg

受光スリット：0.3 mm

計測時間：2.0 秒

測定範囲： $2\theta = 42.5 \sim 44.0^\circ$

また、半値幅は、Rigaku社製Integral Analysis for Windows (Version 6.0) を用いて求めた。

解析関数：分割型voigt関数

[0061] (密度の測定)

密度はアルキメデス法により測定した。

[0062] (セラミックスマトリックス相対密度の算出)

密度 ρ_0 は、セラミックスマトリックスの密度 ρ_m 、セラミックス連続繊維の密度 ρ_f を用いて次の式(3)で表される。

[0063]

[数1]

$$\rho_c = \rho_m \times (1 - V_f) + \rho_f \times V_f \quad (3)$$

ρ_c はアルキメデス法により測定したCMCの密度であり、 V_f はCMC試料中のセラミックス連続繊維体積含有率である。 ρ_f は、アルミナ繊維では3.9 g/cm³、ムライト繊維では3.4 g/cm³の値を用いた。 ρ_m について整理することでセラミックスマトリックス密度 ρ_m が次の式(4)により得られる。

[0064] [数2]

$$\rho_m = (\rho_c - \rho_f \times V_f) / (1 - V_f) \quad (4)$$

マトリックス相対密度Xは、セラミックスマトリックス密度 ρ_m をセラミックスマトリックスの真密度 ρ_0 で除すことにより次式(5)から得た。

[0065] [数3]

$$X = \rho_m / \rho_0 \quad (5)$$

真密度 ρ とは、原料スラリーに含まれるセラミックス粉末の理論密度である。セラミックス粉末がn種類の粉末の混合物である場合は、i種類目の粉末(iは0 < i ≤ nの自然数)の理論密度 ρ_i および重量含有率 W_i をもちいて式(6)により算出した。

[0066] [数4]

$$\rho_0 = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\rho_i}} \quad (6)$$

[0067] 例えば、アルミナ25重量%、ムライト75重量%で構成されるセラミックス粉末を含む原料スラリーを用いて作製された、CMC焼成体の真密度 ρ_0 は、アルミナ真密度3.98 g/cm³およびムライト理論密度3.16 g/cm³を用いて式(7)により、以下のように計算される。

[0068]

[数5]

$$100 / (25 / 3.98 + 75 / 3.16) = 3.33 \quad (7)$$

[0069] CMC焼成体では緻密化工程でアルミナ前駆体が熱分解することによりアルミナの重量含有率が増加していることが推察されるが、計算の簡略化のため真密度の計算には原料セラミックス粉末における重量含有率のみを考慮した。

[0070] (EAO、MAO溶液由来のアルミナ重量%の計算)

CMC中のEAO溶液、MAO溶液由来の変性アルミナ部がCMC中にどの程度含まれるか計算を行った。CMC中のEAO溶液、MAO溶液由来のアルミナの重量分率(%)をW、EAO溶液、MAO溶液含浸後熱処理したCMCの密度(g/cm^3)を ρ_{CMC} 、マトリックスの密度(g/cm^3)を ρ_m' 、繊維体積含有率を V_f' 、未含浸のCMCのマトリックスの相対密度(g/cm^3)を ρ_m 、繊維体積含有率を V_f とすると、式(8)の関係式が成り立つ。

[0071] [数6]

$$W = \frac{\rho_m'(1 - V_f') - \rho_m(1 - V_f)}{\rho_{CMC}} \quad (8)$$

[0072] (層間せん断強度測定)

層間せん断強度は、CMC試料を幅10mm×長25mm×厚み2~4mmに加工し試験片とした以外はJIS-R1656に準拠した方法で測定した。試験片の幅、厚みはマイクロメーターを用いて測定した。層間せん断強度は強度試験機(装置名:AG-Plus、島津製作所製)を用いて支点間距離は15mm、負荷速度0.05mm/minで行った。応力-ひずみ曲線を測定し、次の式(9)を用いて層間せん断強度 τ_{SB} を得た。

[0073] [数7]

$$\tau_{SB} = 3 P_{max} / (4 b h) \quad (9)$$

ここで P_{max} は最大荷重 (N)、 b は試験片の幅 (mm)、 h は試験片の厚さ (mm) である。

[0074] (引張強度試験)

引張強度は、CMC 試料を幅 10 mm × 長さ 100 mm × 厚み 2 ~ 5 mm に加工し、両端にアルミタブを取り付けた引張試験片とした以外は JIS-R1643 に準拠した方法で測定した。強度試験機 (装置名: AG-Plus、島津製作所製) と引張試験治具を使用することで引張試験を負荷速度 0.5 mm/min で行った。引張試験片の幅、厚みはマイクロメーターを用い、試験片長さはノギスを用いて測定した。

[0075] (界面固着率の算出)

セラミックスマトリックスとセラミックス繊維の界面固着率をセラミックスマトリックスとセラミックス繊維の界面 TEM 像から算出した。界面固着率の測定に使用した TEM 像と、界面固着率の算出方法の概念図を図 1 および図 2 に示す。セラミックス繊維とマトリックス界面の TEM 像において界面を直線 (L) と表し場合、(L) の中で繊維と固着している粒子の固着長さ a_i (固着粒子の個数 $i = 1, 2, 3, 4 \dots$) を積算した値 ($a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots$) で除することで界面固着率とした。

[0076] [数8]

$$\text{界面固着率} = 100 \times (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots) / L \quad (10)$$

[0077] (EAO の合成)

EAO は日本特開 2016-43298 号公報に開示の方法に従って合成した。すなわち NMP 20.0 g にトリエチルアルミニウム (東ソー・ファインケム社製) 8.59 g を 25°C で加え、十分攪拌した。その後、25°C で 20 質量% 水 / NMP 溶液 6.77 g ([水] / [トリエチルアルミニウム] = 1.0) を 50 分間かけて滴下して加えた。25°C で 5 時間攪拌を続けることにより熟成反応を行い、トリエチルアルミニウム加水分解組成物 NMP 溶液 (EAO / NMP) を得た。得られた EAO 中の金属不純物量は 1

CPで定量し、1 ppmであった。

[0078] 実施例 1

平均粒子径0.19 μm である α -アルミナ粉末350 gと、純水146 gを24時間ボールミルで混合し、アルミナスラリーを得た。

[0079] 800°C大気中で熱処理しデサイズ処理したアルミナ繊維クロス（3M社製、ネクステル610）を積層したものに、前記混合スラリーを含浸・乾燥させ、幅110 mm×長さ110 mm×厚み約5.0 mmの成形体を得た。成形体は大気中120°Cで一昼夜乾燥させた後、大気中、900°C、2時間で常圧焼成し仮焼体とした。

[0080] 得られた仮焼体を、窒素ガス（純度99.999%以上）0.3 L/minで置換し窒素雰囲気を保ったグローブボックス中にて、EAO/NMP溶液（ Al_2O_3 濃度：18.5 wt%）に大気圧中で含浸し、室温で乾燥させた後、900°C、2時間で熱処理した。この含浸、乾燥、熱処理を3回繰り返した。その後、大気中、1100°C、2時間で焼成することで本発明のCMCを得た。

[0081] 得られたCMCは、42.4 vol%の繊維および変性アルミナ部3.8 wt%を含み、密度2.93 g/cm³、マトリックス相対密度は55.7%、層間せん断強度は15.8 MPa、引張強度は240 MPa、界面固着率は60.9%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.292 μm であった。EAO溶液を含浸液として用いたものは未含浸と比較して密度、層間せん断強度、引張強度が向上した。マトリックス相対密度55.7%は、比較列1の1.09倍、層間せん断強度15.8 MPaは、比較列1の1.24倍、引張強度240 MPaは、比較列1の1.12倍であった。一方、TEMから見積もった界面固着率は未含浸のものと同程度であり、界面固着を抑制しつつマトリックスを高密度化できた。つまり、損傷許容性を保ちつつ、マトリックスを高密度化できたため、高い引張強度を得ることができたものと考えられる。

[0082] 実施例 2

アルミナ繊維クロス（3M社製、ネクステル610）のかわりにムライト繊維クロス（3M社製、ネクステル720）を用いたこと以外実施例1と同様な手法でCMCを得た。得られたCMCは、39.4vol%の繊維および変性アルミナ部3.8wt%を含み、密度2.82g/cm³、マトリックス相対密度は61.3%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.280μm、層間せん断強度は6.7MPa、引張強度は158MPaであった。マトリックス相対密度61.3%は、比較列2の1.06倍、層間せん断強度6.7MPaは、比較列2の1.56倍、引張強度158MPaは、比較列2の1.13倍であった。EAO溶液を前駆体として用いたものは未含侵と比較して密度、層間せん断強度、引張強度が向上した。

[0083] 実施例3

含侵工程、乾燥工程及び焼成工程を5回繰り返したこと以外実施例2と同様な手法でCMCを得た。得られたCMCは、40.0vol%の繊維および変性アルミナ部5.4wt%を含み、密度2.82g/cm³、マトリックス相対密度は61.1%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.275μm、層間せん断強度は6.8MPa、引張強度は157MPaであった。マトリックス相対密度61.1%は、比較列2の1.06倍、層間せん断強度6.8MPaは、比較列2の1.58倍、引張強度157MPaは、比較列2の1.12倍であった。未含侵と比較して密度、層間せん断強度、引張強度が向上した。

[0084] 実施例4

スラリーとして、平均粒子径0.19μmであるα-アルミナ粉末181.9g、平均粒子径0.20μmであるシリカ粉末5.6gと純水58gを24時間ボールミルで混合したものをを用いたことと、含侵工程、乾燥工程及び焼成工程を1回行ったこと以外、実施例2と同様な手法でCMCを得た。得られたCMCは、36.5vol%の繊維および変性アルミナ部7.3wt%を含み、密度2.56g/cm³、マトリックス相対密度は52.7%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.230μm、層間せん

断強度は3.2 MPa、引張強度は127 MPaであった。マトリックス相対密度52.7%は、比較列4の1.11倍、層間せん断強度3.2 MPaは、比較列4の1.23倍、引張強度127 MPaは、比較列4の1.92倍であった。未含侵と比較して密度、層間せん断強度、引張強度が向上した。

[0085] 実施例5

含侵工程において、EAO/NMP溶液の代わりにMAO/NMP溶液を用いたこと以外、実施例1と同様な手法でCMCを得た。得られたCMCは、42.1 vol%の繊維および変性アルミナ部8.9 wt%を含み、密度2.86 g/cm³、マトリックス相対密度は61.7%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.245 μm、層間せん断強度は13.2 MPa、引張強度234 MPaであった。マトリックス相対密度61.7%は、比較列1の1.21倍、層間せん断強度13.2 MPaは、比較列1の1.04倍であった。未含侵と比較して密度、層間せん断強度、が向上した。

[0086] 比較例1

仮焼体をEAO/NMP溶液に含浸させなかったこと以外、実施例1と同様な方法でCMCを得た。得られたCMCは、42.4 vol%の繊維を含み、密度2.82 g/cm³、マトリックス相対密度は50.9%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.213 μm、層間せん断強度は12.7 MPa、引張強度は214 MPa、界面固着率は57.0%であった。EAO溶液を含侵処理したものと比較して低い密度、低層間せん断強度、低引張強度であった。

[0087] 比較例2

仮焼体をEAO/NMP溶液に含浸させなかったこと以外、実施例2と同様な方法でCMCを得た。得られたCMCは、39.4 vol%の繊維を含み、密度2.73 g/cm³、マトリックス相対密度は57.6%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.210 μm、層間せん断強度は

4. 3 MP a、引張強度は140 MP aであった。EAO溶液を含侵処理したものと比較して低い密度、低層間せん断強度、低引張強度であった。

[0088] 比較例3

含侵工程において、EAO/NMP溶液の代わりに約20 wt %ポリ塩化アルミニウム水溶液 ($[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ 、 $n \div 5$ 、 $m \leq 10$ 、 Al_2O_3 濃度：20 wt %) (大明化学製、アルファイン83) を大気中で用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でCMCを得た。得られたCMCは、40.8 vol %の繊維を含み、密度2.96 g/cm³、マトリックス相対密度は57.8%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.350 μm、引張強度は109 MP a、界面固着率は77.8%であった。塩素含有アルミナ前駆体用いることで繊維とマトリックス界面の固着が促進し引張強度が低下した。

[0089] 比較例4

仮焼体をEAO/NMP溶液に含浸させなかったこと以外、実施例4と同様な方法でCMCを得た。得られたCMCは、39.2 vol %の繊維を含み、密度2.47 g/cm³、マトリックス相対密度は47.3%、酸化物セラミックスマトリックスの平均粒子径は0.192 μm、層間せん断強度は2.6 MP a、引張強度は66 MP aであった。EAO溶液を含侵処理したものと比較して低い密度、低層間せん断強度、低引張強度であった。

[0090] 参考例1

EAO/NMP溶液を室温で加水分解したのち、900℃で2時間、1100℃で2時間熱処理し変性アルミナ部に相当するα-アルミナを得た。得られた粉末を、アルミナ乳鉢で25分粉碎したのち得られた生成物のXRD測定を行った。2θ=43.4°にピークトップを有するα-アルミナ由来の回折ピークの半値幅を測定した。得られた半値幅は0.250°であった。

[0091] 参考例2

MAO/NMP溶液を室温で加水分解したのち、900℃で2時間、11

00℃で2時間熱処理し変性アルミナ部に相当する α -アルミナを得た。得られた粉末を、アルミナ乳鉢で25分粉碎したのち得られた生成物のXRD測定を行った。2 θ =43.4°にピークトップを有する α -アルミナ由来の回折ピークの半値幅を測定した。得られた半値幅は0.256°であった。

[0092] 参考例3

アルミナマトリックスの原料である平均粒子径0.19 μ mである α -アルミナ粉末を参考例1と同様の熱処理を行い、 α -アルミナを得た。得られた粉末をアルミナ乳鉢で25分粉碎したのち、2 θ =43.4°にピークトップを有する α -アルミナ由来の回折ピークの半値幅を測定した。得られた半値幅は0.203°であった。

[0093] 参考例1、2からアルキルアルミノキサン由来の変性アルミナ部のピークトップが2 θ =43.4°の回折ピークの半値幅は、0.22°以上であるのに対し、参考例3に示すように、酸化物セラミックスマトリックス由来の α -アルミナの半値幅は、0.22°未満であった。以上の結果から、本発明のCMCにおいて、酸化物セラミックスマトリックスとセラミック連続繊維の間隙に存在する変性アルミナ部は、酸化物セラミックスマトリックスで用いられることがある結晶性の α -アルミナよりは、結晶性が低いものであることが分かる。

[0094] 実施例1～5及び比較例1～4の実験条件の概要を表1に示し、実験結果のまとめを表2に示す。

[0095]

[表1]

	マトリックス	連続繊維	含浸液	含浸→ 乾燥→ 熱処理
実施例 1	α -アルミナ	アルミナ繊維 クロス	EAO	3回
実施例 5	α -アルミナ	アルミナ繊維 クロス	MAO	3回
比較例 1	α -アルミナ	アルミナ繊維 クロス	なし	—
比較例 3	α -アルミナ	アルミナ繊維 クロス	ポリ塩化アルミニウム	3回
実施例 2	α -アルミナ	ムライト繊維 クロス	EAO	3回
実施例 3	α -アルミナ	ムライト繊維 クロス	EAO	5回
比較例 2	α -アルミナ	ムライト繊維 クロス	なし	
実施例 4	α -アルミナ+シリカ	ムライト繊維 クロス	EAO	1回
比較例 4	α -アルミナ+シリカ	ムライト繊維 クロス	なし	—

[0096] [表2]

No.	マトリックス 相対密度 (%)	マトリックス 粒径(nm)	引張強度 (MPa)	層間剪断 強度 (MPa)	変性 アルミナ部 含有量 (wt%)
実施例 1	55.7	0.292	240	15.8	3.8
実施例 5	61.7	0.245	234	13.2	8.9
比較例 1	50.9	0.213	214	12.7	—
比較例 3	57.8	0.350	109	—	—
実施例 4	52.7	0.230	127	3.6	7.3
比較例 4	47.3	0.192	66	2.6	—
実施例 2	61.3	0.280	158	6.7	3.8
実施例 3	61.1	0.275	157	6.8	5.4
比較例 2	50.9	0.210	137	6.3	—

産業上の利用可能性

[0097] 本発明は、CMCに関連する分野に有用である。

請求の範囲

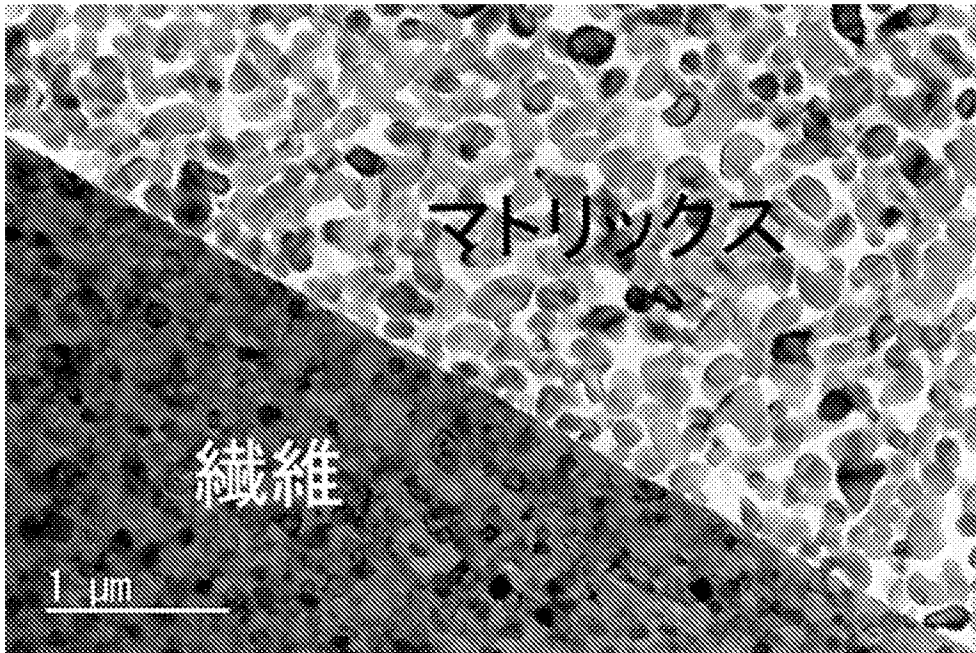
- [請求項1] 平均粒子径が0.05～5.0 μm である酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維との間隙に変性アルミナ部を有する、セラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項2] 前記変性アルミナ部は粉末X線回折におけるピークトップが $2\theta = 43.2 \sim 43.5^\circ$ の回折ピークの半値幅が 0.22° 以上の α -アルミナを含む、請求項1記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項3] 前記変性アルミナ部の含有量は、複合材料全質量の0.1～20%の範囲である請求項1又は2記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項4] 前記変性アルミナ部はアルキルアルミノキサンの焼成生成物である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項5] アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体の焼成物である、請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項6] 前記アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体は、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含有溶液に含浸させ、乾燥した生成物である、請求項5に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項7] 前記焼成物は、アルキルアルミノキサンを含有する、酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体の $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲での焼成物である、請求項5又は6に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項8] 前記焼成物は、アルキルアルミノキサンの熱分解生成物である変性アルミナ部を、酸化物セラミックスマトリックスと酸化物セラミックス連続繊維の間隙に含有する、請求項5～7のいずれか1項に記載のセ

ラミックスマトリックス複合材料。

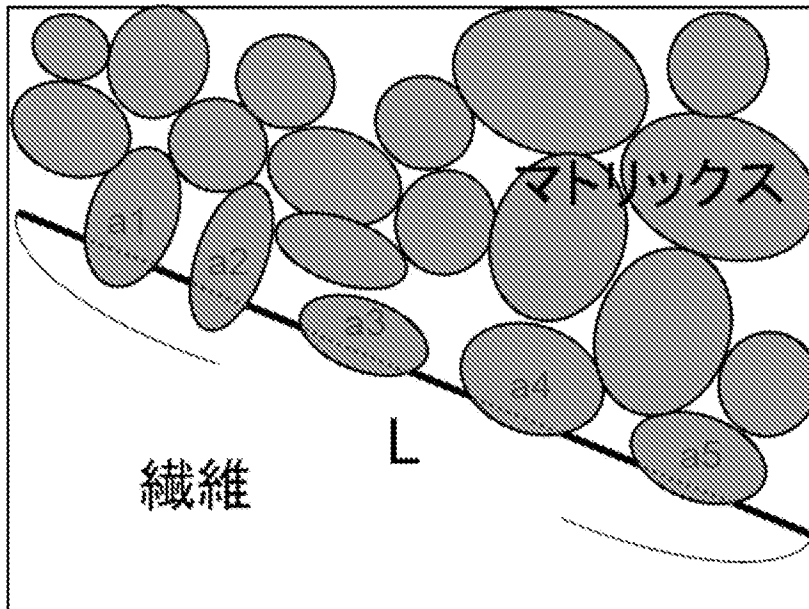
- [請求項9] 前記セラミックスマトリックス複合体は、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、4.5%以上増加したマトリックス相対密度及び5%以上増加した引張強度を示す、請求項1～8のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項10] 前記セラミックスマトリックス複合体は、変性アルミナ部を有さないセラミックスマトリックス複合材料に比べて、5%以上増加した層間せん断強度を示す、請求項1～9のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項11] 前記酸化物セラミックスマトリックスの酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト及びジルコニアから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である、請求項1～10のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項12] 前記セラミックス連続繊維のセラミックスは酸化物セラミックスであり、酸化物は、アルミナ、シリカ、ムライト及びジルコニアから成る群から選ばれる少なくとも1種の酸化物である、請求項1～11のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料。
- [請求項13] 酸化物セラミックスマトリックスとセラミックス連続繊維とからなる複合体をアルキルアルミノキサン含有溶液に含浸させ、次いで乾燥させる操作を1回以上行ってアルキルアルミノキサン含有前駆体を得る工程、及び前記前駆体を焼成して、請求項1～12のいずれか1項に記載のセラミックスマトリックス複合材料を得る工程、を含む、セラミックスマトリックス複合材料の製造方法。
- [請求項14] アルキルアルミノキサン含有溶液への含浸は、不活性雰囲気にて行う、請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 前記前駆体の焼成温度が、800～1400℃の範囲である請求項13又は14に記載の製造方法。
- [請求項16] 前記含浸及び乾燥の操作の後に、任意で、100～1000℃の範囲

で、かつ焼成温度より低い温度での加熱の操作をさらに含む、請求項 13～15のいずれか1項に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/012517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C04B41/85 (2006.01) i, C04B35/80 (2006.01) i
 FI: C04B35/80300, C04B41/85C

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.Cl. C04B41/85, C04B35/80

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-291880 A (TEIJIN LTD.) 29 November 1988	1-5, 7-12
Y	(1988-11-29), page 4, lower left column to lower right column	6, 13-16
Y	JP 11-049570 A (NIPPON CARBON CO., LTD.) 23 February 1999 (1999-02-23), paragraph [0034]	6, 13-16
Y	WO 2018/105670 A1 (MITSUBICHI HEAVY IND AERO ENGINES LTD.) 14 June 2018 (2018-06-14), paragraph [0029], fig. 3	6, 13-16
A	JP 3-223179 A (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) 02 October 1991 (1991-10-02), entire text	1-16
A	JP 2013-511467 A (APPLIED NANOSTRUCTURED SOLUTIONS, LLC) 04 April 2013 (2013-04-04), entire text	1-16

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 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

10 May 2021

Date of mailing of the international search report

18 May 2021

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/012517

JP 63-291880 A	29 November 1988	(Family: none)
JP 11-049570 A	23 February 1999	(Family: none)
WO 2018/105670 A1	14 June 2018	US 2019/0225551 A1 fig. 3, paragraph [0036] EP 3553042 A1 CA 3028962 A
JP 3-223179 A	02 October 1991	(Family: none)
JP 2013-511467 A	04 April 2013	US 2011/0124483 A1 entire text WO 2011/063422 A1 EP 2504164 A1 CN 102596564 A KR 10-2012-0117978 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 41/85(2006.01)i; C04B 35/80(2006.01)i FI: C04B35/80 300; C04B41/85 C		
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）） C04B41/85; 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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/JSTChina/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	JP 63-291880 A (帝人株式会社) 29.11.1988 (1988 - 11 - 29) 第4頁左下欄-右下欄	1-5, 7-12
Y		6, 13-16
Y	JP 11-049570 A (日本カーボン株式会社) 23.02.1999 (1999 - 02 - 23) [0034]	6, 13-16
Y	WO 2018/105670 A1 (三菱重工航空エンジン株式会社) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) [0029], [図3]	6, 13-16
A	JP 3-223179 A (石川島播磨重工業株式会社) 02.10.1991 (1991 - 10 - 02) 全文	1-16
A	JP 2013-511467 A (アプライド ナノストラクチャード ソリューションズ リミテッ ド ライアビリティー カンパニー) 04.04.2013 (2013 - 04 - 04) 全文	1-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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の日の 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抵 触するものではなく、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 10.05.2021	国際調査報告の発送日 18.05.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 浅野 昭 4T 5794 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/012517

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 63-291880 A	29.11.1988	(ファミリーなし)	
JP 11-049570 A	23.02.1999	(ファミリーなし)	
WO 2018/105670 A1	14.06.2018	US 2019/0225551 A1 [Fig. 3], [0036] EP 3553042 A1 CA 3028962 A	
JP 3-223179 A	02.10.1991	(ファミリーなし)	
JP 2013-511467 A	04.04.2013	US 2011/0124483 A1 全文 WO 2011/063422 A1 EP 2504164 A1 CN 102596564 A KR 10-2012-0117978 A	