

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開



WO 9605151A1

(51) 国際特許分類6 C04B 35/71, B22F 3/00, B29C 70/00, H01C 7/00	A1	(11) 国際公開番号 W096/05151 (43) 国際公開日 1996年2月22日(22.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01572 (22) 国際出願日 1995年8月7日(07.08.95)		北條 浩(HOHJO, Hiroshi)[JP/JP] 〒458 愛知県名古屋市緑区鳴海町字乙子山84-1 鳴海社宅435 Aichi, (JP)
(30) 優先権データ 特願平6/209159 1994年8月9日(09.08.94) JP 特願平7/100213 1995年3月31日(31.03.95) JP		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 株式会社 豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)[JP/JP] 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 Aichi, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 山田勝則(YAMADA, Katsunori)[JP/JP] 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の3 長久手社宅504 Aichi, (JP) 神谷信雄(KAMIYA, Nobuo)[JP/JP] 〒470-01 愛知県日進市五色園2-2007 Aichi, (JP) 浅井 满(ASAII, Mitsuru)[JP/JP] 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字岩作字向畑23 Aichi, (JP)	添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : COMPOSITE MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 複合材料およびその製造方法

(57) Abstract

A composite material containing a dispersion in a matrix made of ceramic, metal, polymer, and so forth, which can fully exploit characteristic properties of both the dispersion and matrix without lowering the mechanical characteristics. The composite material comprises a matrix of ceramic, metal, polymer, etc., and a dispersion in the matrix, wherein the dispersion is discontinuously dispersed in a three-dimensional network form in the composite material and the three-dimensional network of dispersion forms a composite material skeleton. According to the present invention, there can be obtained a composite material which can fully exploit the characteristics of the dispersion without lowering the mechanical characteristics of the matrix. Because this material can fully exploit the functions of the dispersion, it can be utilized for structural materials and functional materials.

(57) 要約

本発明は、セラミックス、金属、高分子等よりなる母材中に分散材が分散してなる複合材料およびその製造方法に関する。

本発明の目的は、機械的特性を低下させることなく、分散材および母材の特性を十分に発揮させることができる複合材料およびその製造方法を提供することにある。

本発明は、セラミックス、金属、高分子等からなるマトリックスと該マトリックス中に分散した分散材とからなる複合材料であって、該分散材が複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなり、前記三次元網目状の分散材が複数集合して複合材料骨格部を形成してなる複合材料、およびその製造方法である。

本発明により、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性を十分に発揮できる複合材料が得られる。

本発明の複合材料は、分散材の機能が十分に発揮されるため、構造用材料、機能性材料等に利用することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スードン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MT	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュー・ジーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム

明細書

複合材料およびその製造方法

技術分野

本発明は、セラミックス、金属、高分子等よりなる母材中に分散材が分散してなる複合材料およびその製造方法に関するものである。

背景技術

材質の異なる2種類以上の材料を組み合わせることにより、単一材では十分でない特性、例えば、耐摩耗性、耐酸化性、耐腐食性、耐熱性、電気や熱の伝導性、機械的強度等の特性を補うことができる。また、各单一材料のみでは発現しない特性、例えば、磁性、自己潤滑性、光学的特性、圧電性、熱電特性、絶縁性、熱伝導性、断熱性、誘電性、膨張性、快削性、電気伝導性等の新しい機能性を付与することができる。そのため、所望の特性を実現させるため、種々の材料を組み合わせた複合材料が検討されている。

特に、母材（マトリックス）中に異種の材料よりなる粒子またはウィスカ、ファイバー等を分散させた複合材料は、分散材が機械的および機能的性質を発現する役割を果たすことから、上記のように単一材（モノシリック材）では得られない特性を併せ持った幅広い材料の設計が可能である。

分散材を分散させた従来の複合材料としては、マトリックス中に分散材を均一に分散させたものが一般的である。この複合材料は、分散材の添加により高性能化および機能性を付与できるが、分散材がランダムに分離されて分散しているため、分散材の特性を十分に発揮できないという問題がある。

そこで、これら問題を解決するために、分散材を連続的な三次元網目状に分散させることが提案されている（特開昭60-243245号公報、特開昭62-4750号公報、特開平1-11968号公報、特開平3-122066号公報、特開平3-174358号公報、特開平4-37667号公報）。この複合材料は、分散材が連続的に分布しているため、分散材の特性を十分に発揮させることができるとしている。

すなわち、特開昭60-243245号公報には、セラミックスとセラミックスから成るウィスカとの混合物を焼結して形成された多孔質セラミックス骨格と、該セラミックス骨格の空隙部に含浸された金属とからなる「セラミックス粒子強化金属複合材料」が開示されている。この複合材料は、金属マトリックス中にセラミックスとセラミックスウィスカの混合物からなる分散材を連続的骨格構造状態で分散させたので、亀裂がなく、高品質で、熱衝撃に強い複合材料とができるとしている。

また、特開昭62-4750号公報には、結晶性重合体と平均長さ0.05～1mm、直径3～20μmの炭素短纖維とからなる「正温度係数組成物および製造法」が開示されている。この組成物は、重合体マトリックス中に、炭素短纖維の三次元ミクロ網目状構造の連鎖体を形成させてなるので、使用する炭素短纖維の量を少なくすることができ、安価でPTC特性に優れた重合体組成物とすることができるとしている。

また、特開平1-119688号公報には、熱可塑性樹脂よりも基体中に、鉛等の導電性金属粒子を網目状に連続的に分散させた「樹脂成型電極及びその製造方法」が開示されている。この電極は、耐蝕性および機械的強度に優れ、安価であるとしている。

また、特開平3-122066号公報には、骨材を低密度炭化珪素多孔質体により形成し、その骨材の気孔中にアルミニウムを保持させた「アルミニウム含浸型炭化珪素複合材料およびその製造方法」が開示されている。この複合材料は、炭化珪素連続多孔質体の連続気孔中にアルミニウムを含浸させてなるので、軽量で、強度、耐熱性、耐摩耗性に優れた複合材とすることができますとしている。

また、特開平3-174358号公報には、炭素90~30モル%と炭化珪素10~70モル%とからなり、両者ともに連続相を形成する組織構造を有する「炭素および炭化ケイ素の連続相からなる複合材料」が開示されている。この複合材料は、両成分ともに連続相を形成してなるので、酸化などにより炭素成分が消失しても、大きな曲げ強度を有するので、形状を保つことができるとしている。

また、特開平4-37667号公報には、反応焼結マトリックス中に、3次元連続網目状構造体が形成された「軽量高剛性セラミックス及びその用途」が開示されている。この軽量高剛性セラミックスは、軽量高剛性、すなわち比弾性率が高い複合セラミックス構造体であるとしている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記特開昭60-243245号公報、特開昭62-4750号公報、特開平1-119688号公報、特開平3-122066号公報、特開平3-174358号公報、特開平4-37667号公報に開示された複合材料は、何れも、強度が母材または分散材のうちの低強度材料の強度または緻密化度によって決まるため、分散材を連続的に三次元網目状に分散させただけでは高強度化が困難である。また、母材と分散材との熱膨張差による内部応力が連続的に発生するため、機械的、熱的な耐衝撃性等が低下する。さらに、

複合材料を調製する際に、マトリックスまたは分散材の網目構造の多孔質体を形成した後、他方の材料を浸透させるという特別な工程を必要とする。そのため、製造に時間を要し、大量生産には向かず、さらに緻密化が困難であるという問題を有している。

また、特開平4-37667号公報に記載された軽量高剛性セラミックスは、アトマイズ粉または粉碎した金属粉にセラミックス粉を付着させた粉末を用いて、分散材を網目状にする方法が開示されているが、分散材を連続的に分散させているため、焼結性に劣り、その結果、強度が低いという問題を有している。

発明の開示

(発明の目的)

本発明の目的は、機械的特性を低下させることなく、分散材および母材の特性を十分に発揮させることができる複合材料およびその製造方法を提供することにある。

(発明の構成)

本発明の複合材料は、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、該複合材料セルが多数集合してなる複合材料であって、

該複合材料は母材物質からなるマトリックスと該マトリックス中に分散した分散材とからなり、該分散材が、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなり、

前記複合材料セルの分散材が複数集合して複合材料骨格部が形成されてなり、該複合材料骨格部により前記マトリックスの強度を低下させず、かつ分散材の特性を発揮させるとともに、前記骨格部に

より外部応力等に対する抵抗となり強度特性を向上させてなることを特徴とする。

(発明の作用)

本発明の複合材料が、優れた効果を發揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかでは無いが、次のように考えられる。

本発明の複合材料は、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなる。この複合材料セルを構成単位とすることにより、前記第2相が前記第1相の周りにおいて強固な骨格またはパスを形成し、これによってマトリックスを強化し、高温時の軟化、および転移や元素拡散の移動などを抑制することができる。また、分散材として熱や電気的な伝導を向上させるためのものを選択する場合には、この第2相によるパスの形成によって、熱や電気的な伝導も可能になると考えられる。

また、本発明の複合材料は、前記複合材料セルを構成単位とし、前記分散材が、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなるので、すなわち、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなるので、以下のように粒子やウイスカ、ファイバーなどの分散材（分散相）それ自身による補強の効果、および分散材の骨格構造による補強効果の2種類の相乗効果が得られているものと推定される。

室温では、分散材に比べて高強度の母材で高応力を受け持つとともに、複合材料中に三次元網目状に分散した分散材によって転位の移動を阻止したり、亀裂進展を抑制することができる。また、高温では、分散材の三次元網目状分散構造の骨格部によって複合材料の軟化変形を抑制するとともに分散材によって結晶同士の粒界すべり

や転位運動を阻止し、即時破断強度およびクリープ特性を向上させることができる。特に、分散材が不連続で分散しているため、三次元網目状で連続に分散しているものに比べて、分散材の中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が発生しても、伝播しにくい。また、熱的、機械的な衝撃を緩和させやすい。さらに、高緻密化により、複合材中に破壊源となる気孔が形成されにくいため、この気孔形成による強度低下が起こりにくい。このように、室温および高温での効率的な強化が可能である。

すなわち、強化を目的とした分散材を用いた場合は、該分散材は母材中において、粒子、ウィスカ等の分散材によって強化されるとともに複合材料中に不連続で三次元網目状に分散した骨格構造を形成しており、該構造の形成により強度低下の主因となるポア等を形成させることはない。このような骨格構造が、高応力を受け持つとともに、分散材それ自身によって隣接した網目間における転移の移動や亀裂進展を阻止することができる。これによって、強度や韌性を向上させることができる。また、高耐熱性の分散材を用いた場合には、耐熱性の高い骨格構造を形成でき、この骨格部が母材の軟化変形を抑制することができる。さらに、結晶粒界の軟化による粒界すべりや転移の移動を、分散材自身によっても阻止することができるので、高温での即時破断強度や耐クリープ性を向上させることができる。特に、分散材が不連続に分散しているため、分散材中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が進展しても、連続相のように亀裂が全体に大幅に進展するようなパスがなく、伝播しにくい。

また、分散材として機能性を付与する分散材を用いた場合は、連続網目状に比べて高緻密化が図れ、破壊源となるポアが形成されにくく、強度低下させることなく機能性を付与させることができる。

また、分散材を網目状に配列させているので、均一分散系に比べ

て、分散材の特性を強く発現させることができる。さらに、連続網目状構造のものに比べて添加量を少なくすることができる。

さらに、母材と分散材との熱膨張差によって生じる分散材の間隔変化を利用して測温にも応用できる。

以上により、本発明の複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性を十分に發揮させた複合材料とすることができるものと考えられる。

(発明の効果)

本発明の複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性を十分に發揮させることができる。

図面の簡単な説明

【図 1】

本発明の第1実施例において得られた複合材料の断面の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：100倍）である。

【図 2】

本発明の第1アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の複合材料セルの構造の具体的な例を概念的に説明した説明図である。

【図 3】

本発明の第1アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の複合材料セルの構造の他の具体的な例を概念的に説明した説明図である。

【図 4】

本発明の第1アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の複合材料セルの構造の他の具体的な例を概念的に説明した説明図である。

【図 5】

本発明の第1アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の複合

材料セルの構造の他の具体的一例を概念的に説明した説明図である。

【図6】

本発明の第1アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の具体的一例の断面の金属組織を説明する説明図である。

【図7】

本発明の第1アスペクトの複合材料を構成する網目の具体的一例を概念的に説明した説明図である。

【図8】

本発明の第1アスペクトの結合強化層を有する複合材料の断面の具体的一例を概念的に説明した説明図である。

【図9】

本発明の第1アスペクトの複合材料の好適な具体的一例の構造を概念的に説明する説明図である。

【図10】

本発明の第1アスペクトの複合材料の好適な具体的一例の構造を概念的に説明する図であって、分散材の選択順位と距離との関係を示す線図である。

【図11】

本発明の第1アスペクトの複合材料の好適な具体的一例の構造を概念的に説明する図であって、分散材の選択順位と距離との関係を示す線図である。

【図12】

本発明の第1アスペクトの複合材料の好適な具体的一例の構造を概念的に説明する図であって、分散材の選択順位と距離との関係を示す線図である。

【図13】

本発明の第1アスペクトの複合材料における分散材の好適な分散

構造の一例を概念的に説明する説明図である。

【図14】

本発明の第1アスペクトの複合材料における分散材の他の好適な分散構造の一例を概念的に説明する説明図である。

【図15】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の強化層の存在形態の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図16】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の強化層の存在形態の他の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図17】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の強化層の存在形態の他の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図18】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の分散形態の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図19】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の分散形態の他の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図20】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の分散形態の他の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図21】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の分散形態の他の具体的な一例を概念的に示した説明図である。

【図22】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散

材の分散形態の他の具体的な例を概念的に示した説明図である。

【図23】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の分散形態の他の具体的な例を概念的に示した説明図である。

【図24】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料の分散材の具体的な例の分散形態を示す図で、「三次元網目状で不連続に分散」の形態を概念的に示した説明図である。

【図25】

本発明の第2アスペクトおよび第3アスペクトの複合材料を構成する網目の具体的な例を概念的に説明した説明図である。

【図26】

本発明の第2アスペクトの複合材料の製造方法の具体的な例を説明する説明図である。

【図27】

本発明の第2アスペクトの複合材料の製造方法の他の具体的な例を説明する説明図である。

【図28】

比較例1において得られた比較用複合材料の断面の金属組織を示す光学顕微鏡写真図（倍率：100倍）である。

【図29】

本発明の第5実施例において得られた複合材料の断面における粒子構造を示す光学顕微鏡写真図（倍率：100倍）である。

【図30】

本発明の第6実施例および第7実施例において得られた複合材料、および比較例10、比較例13、比較例14の焼結体の温度-抵抗値特性を示す線図である。

- 1 1 -

【図31】

比較例 1 1において得られた比較用焼結体の温度－抵抗値特性を示す線図である。

発明を実施するための最良の形態

第1アスペクト

本発明の第1アスペクトの複合材料は、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、該複合材料セルが多数集合してなる複合材料であって、

該複合材料は母材物質からなるマトリックスと該マトリックス中に分散した分散材とからなり、該分散材が、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなり、

前記複合材料セルの分散材が複数集合して複合材料骨格部が形成されてなり、該複合材料骨格部により前記マトリックスの強度を低下させず、かつ分散材の特性を發揮させるとともに、前記骨格部により外部応力等に対する抵抗となり強度特性を向上させてなることを特徴とする。

(母材)

母材(マトリックス)は、複合材料の基材となるものであり、第1相により形成される。母材としては、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。

(第1相)

第1相は、前記母材物質からなる。該第1相は、複合材料の構成

- 1 2 -

単位としての複合材料セルを構成する。該第1相の形状は、球形様であっても、柱状様であっても、その組合せであっても、それらの変形形状であってもよい。なお、横断面（第1相が柱状様の場合は長手方向に対して垂直方向の断面）における形状では、多角形、円形、橢円形、または不定形の何れでもよい。このときの第1相の大きさは、前記横断面において、平均径で $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ であることが好ましい。第1相の大きさが $1 \mu\text{m}$ 未満の場合、母材内に形成される網目の密度が大きくなるため、焼結性が低下し、その結果十分な強度が得られなくなる虞がある。また、 10 mm を超えると、分散材による機械的特性及び／又は機能的特性の向上効果が発揮にくくなる。なお、第1相の大きさが、 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内の場合には、複合材料セル外周部での剥離等による強度低下を起こしにくく、第2相の特性を十分に発現することができるので、より好ましい。

なお、該第1相の形状は、球形様またはその変形形状、柱状様またはその変形形状など、どのような形状であってもよい。該第1相の形状が球形様またはその変形形状である場合には、機械的・機能的特性を等方的に発現できる構造とすることができます、好適である。また、該第1相の形状が、柱状様またはその変形形状である場合には、方向性のある機能的、機械的特性の発現が可能な構造として、また長手方向に柱状を揃えることにより、薄板で高機能化が可能な構造として、好適である。

（分散材）

分散材は、マトリックスの機械的特性向上や機能性向上を目的としてマトリックス中に分散させるものであり、第2相を形成するものである。該分散材は、耐熱性や耐蝕性、耐薬品性、高硬度、高弾

性、快削性、耐酸化性などの機械的特性や、熱伝導性、断熱性、電気伝導性、絶縁性、磁性、圧電性、光学的特性などの機能性を有するものなどを用いることができる。分散材の材質は、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。形状は、粒子、ウィスカ、ファイバー等でどのようなものでもよい。

分散材の大きさは、粒子の場合、径の平均値が $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ m}$ で、かつ前記第1相の大きさ（前記横断面における大きさ）の $1/4$ 以下であることが好ましい。該径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、複合材料セル外周部の第2相の不連続部の割合が少なくなり、第1相の機械的特性が低下しやすくなる虞がある。また、該径が 1 mm を超えると、複合材料セル外周部の第2相の分散密度が粗となるため、第2相の特性を発現しにくくなる虞がある。また、前記径が前記第1相の大きさ（前記横断面における大きさ）の $1/4$ より大きい場合、第2相による骨格構造やパスを形成しにくくなり、第2相の特性を十分に発現できなくなる虞がある。なお、この場合、分散材の大きさが、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の場合には、分散材の不連続部の間隔を適度に調整し易く、第1相の強度や耐衝撃性などの機械的特性を低下させずに第2相の特性を十分に発現できるので、より好ましい。

また、分散材の大きさは、ウィスカおよびファイバーの場合、短径の平均値が $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この場合、分散材の大きさを $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下に整粒することにより、不連続な網目状構造を形成させ易くなる。該範囲を超えると、分散材の分散密度が低くなるため、網目状の効果が発揮されにくくなる虞がある。

(第2相)

第2相は、前記第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材からなる。この第2相を構成する分散材は、一つ一つが独立の分散材（粒子等）からなっていても、一つが複数の分散材の集合体であってそれぞれの集合体が不連続に形成されていても、これらの組合せであってもよい。一つの分散材又は／及び複数の分散材の集合体が、それぞれ不連続に、前記第1相の周囲を取り囲むように形成されてなる。なお、このとき、上記分散材は、一種のものであっても、付与する機能性及び／又は強化特性などが異なる複数種のものであってもよい。

（複合材料）

本第1アスペクトの複合材料は、前記第1相と該第1相を不連続に取り囲むように形成された前記第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、前記分散材が、母材中において三次元網目状で不連続に分散してなる。すなわち、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなる。

ここで、前記複合材料セルの構造の具体的な例を概念的に示した説明図を、図2ないし図5に示す。

図2および図3は、複合材料セルの具体例の前記横断面の概略説明図を示し、図2は、第1相3が多結晶質の材料の例で、複合材料セル2が複数個の結晶粒31を一つのブロックとして第1相3を構成し、分散材41がその周りを不連続にとり囲んで第2相4を形成した構造である。図3は、第1相3が樹脂のような非晶質または単結晶質の物質からなる材料の例で、所定サイズの円盤状またはその変形形状の塊を一ブロックとし、分散材41がその周りを不連続に囲んで第2相4を形成したような構造である。

図4および図5は、複合材料セルの具体例を概念的に示した説明

図であり、図4は、球状または楕円形状の第1相3ブロック全周を、分散材41が不連続にとり囲んで第2相4を形成したような構造である。図5は、柱状または長楕円形の第1相3の全周に分散材41が不連続に分散するように第2相4を形成したような構造である。

また、「三次元網目状で不連続に分散した」状態とは、図1および図6にその一例を示すように、分散材が単体及び／又は該単体の集合体（一部繋がった形態や接触した形態を含む）の状態で、母材中、すなわち複合材料中に三次元網目状に配列している状態をいう。また、マトリックスが結晶粒からなる場合、1つの網目は、数個以上のマトリックス結晶粒を一単位として、その周囲に形成されたものをさす。好ましくは、図7に示すように、連続的につながった粒子が少なく、かつ分散材からなる不連続相が微小な間隔で分散するような形態である。さらに好ましくは、数 μm 以下の粒界相を介して各分散粒がつながっているような形態である。

なお、前記分散材の分散形態は、上記のように、基本的に不連続な状態で網目構造を形成しているものであればよく、網目1個の形状は、多面体、球状などであり、また、断面形状で多角形、円形、楕円形、または不定形でもよい。また、分散材は、本発明の作用・効果を損なわない範囲で、粒子が一部、連続的に分散したり、または、連続体を形成してもよい。

分散材のマトリックス中での存在割合は、0.01～70体積%の範囲が好ましい。該割合が0.01体積%未満の場合、分散材の間隔が広くなり、骨格構造の効果および機能性の発現が困難になる虞がある。また、70体積%を超えると、網目状の分散相内の分散材の密度が高くなるため、焼結性が低下し、強度が低下する虞ある。なお、該割合が、1%～30%の範囲である場合、本発明の効果をよりよく発揮できるのでより好ましい。

マトリックスと分散材との組み合わせとしては、セラミック材料、金属材料、高分子材料等の種々の材料を組み合わせることができる。

例えば、マトリックス-分散材の組み合わせとして、マトリックスをセラミックス材料とする場合、窒化珪素-炭化珪素、窒化珪素-シリカ、窒化珪素-窒化ホウ素、窒化珪素-窒化チタン、窒化珪素-炭化チタン、窒化珪素-フェライト磁石、炭化珪素-アルミナ、炭化珪素-窒化アルミ、炭化珪素-窒化チタン、炭化チタン-炭化珪素、アルミナー-炭化チタン、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-ジルコン、アルミナ-窒化珪素、アルミナ-ダイヤモンド、アルミナ-窒化アルミ、ムライト-アルミナ、ムライト-ジルコニア、サイアロン-炭化珪素、ジルコニア-アルミナ、ガラス-炭化珪素、ガラス-アルミナ、チタン酸ジルコン酸鉛-炭化珪素、チタン酸ジルコン酸鉛-チタン酸バリウム、チタン酸鉛-チタン酸ストロンチウム、コーディエライト-ムライト、ジルコニア-ニッケル・クロム合金等が挙げられる。なお、分散材がセラミックスからなる場合、マトリックスと分散材の上記組合せは入れ代わってもよい。

セラミックスをマトリックスとした場合、例えば、炭化珪素や炭化チタン、酸化チタン等のように電気的抵抗値が低い材料やニッケル・クロム合金等を分散材としてセラミックスに添加した場合は、これらの分散材の間隔を焼結性を阻害しない程度に近づけて分散させることにより、マトリックスとしてのセラミックスに電気伝導性や熱伝導性を付与することが可能となる。これにより、セラミックスの放電加工が可能となる。特に、炭化珪素、炭化物、硼化物、窒化物や金属系の熱伝導性の高い材料では、分散材の間隔を調整することにより、電気絶縁性をもたせながら高熱伝導性を付与することが可能となり、基板材料などの適用性が高い。また、快削性の材料を添加剤にすることにより、強度を低下させることなく、加工性を

上げることも可能となる。

マトリックスを金属材料とする場合、ニッケルートリア、ニッケル・クロム合金ートリア、ニッケル・クロム合金－イットリア、鉄・クロム合金－イットリア、鉄・クロム合金－ジルコニア、鉄・クロム合金－アルミナ、アルミニウム－タングステン、アルミニウム－ステンレス、アルミニウム－カーボン、アルミニウム－ボロン、アルミニウム－アルミナ、アルミニウム－炭化珪素、アルミニウム－イットリア、マグネシウム（またはマグネシウム合金）－アルミナ、アルミニウム合金－アルミナ、ニッケル（またはニッケル合金）－アルミナ、モリブデン（またはモリブデン合金）－アルミナ、マグネシウム－炭化珪素、銅－アルミナ、銅－タングステン、銅－イットリア、ニッケル・クロム合金－イットリア、ニッケル・クロム合金－ジルコニア、ニッケル・クロム合金－カルシア、ニッケル・クロム合金－シリカ、銀－タングステン等が挙げられる。なお、分散材が金属材料からなる場合、マトリックスと分散材の上記組合せは入れ代わってもよい。

金属材料をマトリックスとした場合、例えば、低熱伝導性のジルコニア等のセラミックスや金属分散材の間隔を調整して添加することにより、機械的特性を低下させることなく、断熱性のある金属材料が得られる。

マトリックスを高分子材料とする場合、ポリ塩化ビニル－鉛（または鉛合金）、ポリ塩化ビニル－二酸化マンガン、ポリプロピレン－タルク、ポリプロピレン－炭酸カルシウム、ポリプロピレン－炭酸マグネシウム、エポキシ樹脂－炭化珪素、エポキシ樹脂－シリカ、エポキシ樹脂－ガラス、シリコン樹脂－炭化珪素、ポリエチレン－カーボン、熱硬化性樹脂－シリカ、熱硬化性樹脂－シリカ、ゴム－カーボンブラック、樹脂－黒鉛、樹脂－ニッケル、カーボン－炭化

珪素等が挙げられる。

本第1アスペクトの複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、特性の強化や機能の向上など分散材の特性を十分に發揮させることができる。

また、電気伝導性、熱伝導性、磁性等の機能性に優れた分散材を非常に短い間隔で網目状に分散させることができることから、分散材同士の間隔を最適にすることにより、該分散材の連続相を形成させた場合に近い特性と、さらに高い機械的特性の両方を発現することができる。

また、マトリックスが結晶粒からなる場合には、従来のように結晶粒1つではなく、複数の結晶粒の周囲を取り囲むように網目1つのサイズを大きくとっているので、少ない添加量で十分に特性を発現させることが可能である。

また、分散材が高剛性である場合には、分散材を不連続で分散させることにより分散材による強度、韌性、耐衝撃性等の特性低下を招くことなく、複合化による母材の高剛性化を達成することができる。

また、ウィスカ状の分散材を配向方向と垂直な方向に三次元網目状構造を形成するとピンニング効果による配向方向の強度向上だけではなく、三次元的にも強化することできる。

ここで、本第1アスペクトの複合材料のより好適な複合材料は、前記第1相中に、特性の強化や機能の向上のための添加剤を均一に分散させてなることを特徴とする。これにより、第1相内部の結晶粒のすべりや転移の移動抑制、高硬度化、高弾性化などが可能となり、耐熱性や耐酸化性、耐摩耗性、強度、高剛性等の機械的特性や、熱伝導性等の機能的特性が向上する。この添加剤としては、耐熱性や耐蝕性、耐薬品性、高剛性、高硬度、快削性、耐衝撃性などの機

械的特性や、光学的特性、低膨張性、低誘電導率、高抵抗性、高膨張性、熱伝導性、断熱性、電気伝導性、絶縁性、磁性、圧電性などの機能性を有するものなどを用いることができる。このとき、分散材の材質は、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。形状は、粒子、ウィスカ、ファイバー等でどのようなものでもよい。なお、この添加材として機械的特性を有するものを用い、第2相を形成する分散材として機能性を有するものを用いた場合には、耐熱性や耐蝕性、耐薬品性、高硬度、快削性などの機械的特性を併せもった機能性複合材料とすることができる。

なお、母材が非晶質からなる場合は、第1相内部に、上記添加材（強化粒子）を均一に分散させてなることが好ましい。

また、母材が結晶質からなる場合は、第1相に含まれる結晶粒の粒内または／および粒界に、上記強化粒子を均一に分散させてなることが好ましい。この場合、機械的特性を向上させるときには、分散材が粒内および粒界のいずれであってもよい。

〔第1アスペクトの好適な複合材料〕

本発明の第1アスペクトの好適な複合材料は、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、前記分散材が複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなる複合材料であって、

前記複合材料セルの第2相が、少なくとも4か所の不連続部を有してなり、該不連続部は、前記第1相と該相と隣り合う他の第1相とを結合する結合強化相、前記第1相と前記第2相とを結合する結合強化相、前記第2相と該相と隣り合う他の第2相とを結合する結

合強化相の何れかを少なくとも有してなり、該結合強化相により第1相どうしをより強固にするとともに、第2相を複合材料中に強く固定・保持してなることを特徴とする。

この第1アスペクトの好適な複合材料は、前記本発明の複合材料の作用を奏することに加え、さらに、以下のような作用を奏する。

この複合材料は、前記複合材料セルの第2相が、少なくとも4か所の不連続部を有してなる。これにより、第1相どうしの結合を強固にするとともに、第1相と第2相の結合または固定・保持をより強固なものとすることが可能となる。

また、この複合材料は、前記不連続部が、前記第1相と該相と隣り合う他の第1相とを結合する結合強化相、前記第1相と前記第2相とを結合する結合強化相、前記第2相と該相と隣り合う他の第2相とを結合する結合強化相の何れかの結合強化相を少なくとも有してなる。これにより、隣り合う第1相どうしの間の引張やねじり、剪断力などによる界面剥離を低減することができるとともに、第1相と第2相、及び／又は第2相どうしの結合強化によって、第1相どうしをより強固にすることができます。また、第1相と第2相、及び／又は第2相どうしが強化相によって強く結合されているので、それらが界面で剥離することを抑制することができるので、前記第2相を複合材料中に強く固定・保持することができる。

以上により、第1アスペクトの好適な複合材料は、前記複合材料に比べて、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性をより十分に発揮させた複合材料とすることができますものと考えられる。また、例えば、耐熱性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐疲労性などの優れた機械的特性と機能的特性とを併せ持つ優れた複合材料を実現することができるものと考えられる。

この複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分

散材の特性をより十分に発揮させることができる。

(結合強化相)

ここで、この結合強化相の具体的な一例を概念的に説明した説明図を、図8に示す。図8は、分散材41が三次元網目状の骨格を形成するように分布する第2相4において、該第2相4が、部分的に不連続な部位を形成して、隣り合う第1相3どうしを不連続部に形成された結合強化相45を介して、強固に結合したような構造である。

結合強化相の好適な構造は、結合強化相の厚みが薄く、かつ結合強化相の間隔が小さく数密度が高いほうが、強化結合相の効果をよりよく発揮し好ましい。また、結合強化相と第2相との界面形状は、多少入り組んでいたほうが、前記相間の接触面積が増え、保持力が増大し、アンカー効果が期待できるので好ましい。これより、隣接した第1相どうしを強固に結合できるとともに、第2相を第1相内に強固に固定・保持できるという効果を奏することができる。

また、結合強化相の他の好適な構造は、第1相および第2相がともに三次元網目構造を形成し、第2相の不連続相を介して第1相と第2相が強固に結合している構造である。これより、第1相の特性を十分に発現できるとともに、強度や耐衝撃性などの機械的特性を低下させることなく、第2相の特性を発現できるという効果を奏すことができる。

結合強化相は、分散材を三次元網目状に分散した場合に起こりやすい強度低下を緩和または防止する機能を果たす相である。粒子分散強化には、巨視的に、強化材をマトリックス内にできるだけ均一分散させた方が高強度化し易い。一方、電気および熱伝導性や磁性などの特性を有する分散材を添加して機能的特性を効率的に発現さ

- 2 2 -

せるには、分散材により三次元網目状のようなパスを形成するよう
にできるだけ高密度に分散させた方が効率的である。しかしながら、
複合材料中に分散材の連続のパスを形成させると、そのパスの部分
で局所的に焼結性が悪くなるために低強度の相を形成する虞があり、
そのパスに沿って亀裂が進展し易くなるなど、即時破壊強度や疲労
強度などの機械的特性を低下させてしまう虞がある。

そこで、これらを解決する本発明の好適な複合材料は、母材物質
としての複数のマトリックス結晶粒からなる第1相と、該複数のマ
トリックス結晶粒の周囲を取り込むように一つのセルとして三次元
網目状に分散する結合強化相を形成させ、この中に分散材を分散さ
せた第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなる複合材料
であって、前記第2相の分散材が複合材料中において三次元網目状
で不連続に分散してしてなり、かつ、前記第2相の結合強化相が複
合材料中において三次元網目状で連続または／および不連続に分散
してなることを特徴とする。これにより、前記本発明の効果を十分
に奏すことができるとともに、高密度な三次元網目状分散相の強
度低下を十分抑制することができる。

この結合強化相としては、 SiO_2 、 Si 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO_2 、 AlN 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Yb_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 BaO 、 TiN 、 Sc_2O_3 、 BeO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BeSiO}_4$ 、 YN 、 Y_2O_3 、 ZrSi_2 、 CrB_2 、 ZnO 、 PbO 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、などの易焼結性
の酸化物、窒化物、硼化物系の無機材料および／または微小粒子の
無機材料が好適である。また、前記特性を実現する金属や高分子材
料でもよい。これら結合強化相は、マトリックスと濡れ性がよく、
さらに、マトリックスに比べて焼結性のよい材料が少なくとも一種
類以上含まれていればよく、マトリックス、およびマトリックスよ

り難焼結性の材料など2種類以上の材料により構成されていてもよい。また、非晶質、結晶質、単結晶、非晶質と結晶質の混合相の何れでもよい。なお、高温用材料として用いる場合には、結晶質のみの材料か、結晶質の割合が多い材料が好ましい。

この結合強化相の構造は、例えば、結合強化相を構成する物質が柱状晶の場合には、アスペクト比が大きく、細長い針状または板状で、かつ粗大粒が少ない均一な組織であることが好ましい。また、結合強化相を構成する物質が等状晶の場合には、粒径が小さく、かつ粗大粒が少ない均一な組織であることが好ましい。また、一定サイズ以上の気孔や異物が無いものが好ましい。また、焼結性を阻害しない範囲で、強化相をウィスカやファイバなどでさらに強化してもよい。

また、結合強化相を構成する物質の特性は、熱膨張係数および弾性率がマトリックスと同等または近似した物質か、または、熱膨張係数および弾性率がマトリックスと分散材の間でありマトリックスに近い物質であることが好ましい。これにより、マトリックスと分散材間に生じる内部応力（熱応力）を低減できるため、分散材のバス形成に伴う強度低下を十分に抑制することができる。また、マトリックスと濡れ性がよいので、すなわち馴染みやすいので好ましい。

〔第1アスペクトの他の好適な複合材料〕

本第1アスペクトの他の好適な複合材料は、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材となる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、前記分散材が複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなる複合材料であって、

前記母材中に分散した分散材が、任意の一つの分散材 P_0 を始点

- 2 4 -

とし、次に該 P_0 に最も近接した分散材（第 1 番目に選択した不連続部）を P_1 とし、次にまだ選択されていない分散材でありかつ前記 P_1 に最も近接した分散材（第 2 番目に選択した不連続部）を P_2 とし、順次 P_n （第 n 番目に選択した不連続部）まで選択し、前記始点となる分散材 P_0 とそれぞれの分散材 P_i ($i = 1, 2, \dots, n$) との直線距離を L_{s_i} としたときに、該距離 L_{s_i} が所定の範囲内で周期的に変動する分散構造を有してなることを特徴とする。

この複合材料は、前記本発明の複合材料の作用を奏することに加え、さらに、以下のような作用を奏する。

この複合材料は、前記母材中に分散した分散材が、任意の一つの分散材 P_0 を始点とし、次に該 P_0 に最も近接した分散材を P_1 とし、次にまだ選択されていない分散材でありかつ前記 P_1 に最も近接した分散材を P_2 とし、順次 P_n まで選択し、前記始点となる分散材 P_0 とそれぞれの分散材 P_i ($i = 1, 2, \dots, n$) との直線距離を L_{s_i} としたときに、該距離 L_{s_i} が所定の範囲内で周期的に変動する分散構造を有してなる。前記母材中に、すなわち複合材料中に分散した分散材がこのような分散構造を有してなるので、第 2 相を構成する分散材がマトリックス中において、所定の大きさの互いに接点を共有する複数のクローズドループを形成した構成となっているので、これが一種の骨格構造としての役割を果たすことにより、マトリックスを強化するとともに、高温時の軟化および転移や元素拡散の移動などを抑制することができる。また、分散材として熱や電気的な伝導を向上させるためのものを選択した場合には、このクローズドループによるパスの形成によって、熱や電気的な伝導も可能になると考えられる。

以上により、この複合材料は、前記複合材料にくらべて、第 1 相

およびマトリックスの強度や耐衝撃性などの機械的特性を低下させることなく、より高機能な特性の発現が可能になるものと考えられる。

この複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材および母材の特性をより十分に發揮させることができる。

(周期的に変動する分散構造)

本第1アスペクトの他の好適な複合材料について、図9及び図10を用いて説明する。

すなわち、図9に示すように、前記母材中に分散した分散材のうち、先ず、任意の一つの分散材を選択し、これを P_0 とする。

次に、この P_0 を始点とし、この P_0 に最も近接した分散材(P_0 に連続していないもの)を第1番目に選択し、 P_1 とする。

次いで、 P_1 に最も近接した分散材であって、まだ選択されていない分散材(P_0 および P_1 に連続していないもの)を第2番目に選択し、 P_2 とする。

次に、同様にして順次 P_n (第n番目に選択した不連続部)まで選択する。

次いで、前記始点となる分散材 P_0 とそれぞれの分散材 P_i ($i = 1, 2, \dots, n$)との直線距離を L_{Si} とする。

次に、図10に示すように、横軸に粒子数をとり、縦軸に距離 L_{Si} をとる。

このとき、本発明の好適な複合材料は、図10に示すように、所定の範囲内で周期的に変動するような分散構造を有する複合材料である。

ここで、この周期的に変動する分散構造とは、分散材が母材全体にわたって多数のクローズドループを形成するものであり、その周

- 2 6 -

期はクローズドループの形状によっても異なるが、円形またはそれに近い場合にはその直径、橢円または柱状様の場合には長軸径以下の範囲内で変動する分散構造である。

また、本発明の複合材料の周期的に変動する分散構造の他の好適な例を、図11および図12に示す。

また、好適な分散構造は、図13に示すように、分散材の間隔wが、 $(1/2)d$ 以下になるような形態で分散材が分散している構造である。

また、他の好適な分散構造は、図14に示すように、分散材が複数層のクローズドループを形成する構造である。

また、周期は一定であっても、変動してもよいが、1周期あたりの粒子数は4個以上必要であり、8個以上であることが好ましい。

また、距離L_{s₁}は、 $0.01\mu m \leq L_{s_1} \leq 20mm$ の範囲内が好ましく、より好ましくは、 $0.1\mu m \leq L_{s_1} \leq 1mm$ の範囲である。

また、この分散構造は、分散材が所定の範囲内で周期的に増減変動し、かつ、全体としては増加していくような分散構造であってもよい。

〔第1アスペクトの複合材料の製造方法〕

本第1アスペクトの複合材料を製造する方法の一例を、簡単に説明する。

先ず、原料粉末調整工程において、母材の主材としての所定形状の造粒粉の表面に、所定形状の分散材を不連続に存在させた状態となるように原料粉末を調整する。すなわち、マトリックスの粉末を所定の大きさ以上になるように造粒した造粒粉に、分散材を存在させた状態となるように原料粉末を調整する。すなわち、該造粒粉表面に、分散材を不連続に点在させた状態でまぶすか、または造粒粉

の表面にCVD法、PVD法、および、アルコキシド法、ゾルゲル法、表面修飾法などのケミカルプロセス等により部分的な分散材の被膜を形成する。

次に、成形工程において、前記原料粉末調整工程において得られた原料粉末を所定形状に成形して成形体とする。これにより、焼結前の成形体は、母材の主材料となる造粒粉の間隙や隣合う造粒粉の少なくとも一方の表面などに、分散材が不連続に存在しており、成形体全体において、分散材を不連続に存在させることができる。なお、必要に応じてCIP（冷間静水圧プレス）を行ってもよい。

次いで、複合材料形成工程において、前記成形工程で得られた成形体を加熱すると、隣り合う造粒粉どうしが分散材の存在しない造粒粉表面を介して焼結または溶融することにより、焼結体全体が緻密化する。なお、焼結後、HIP（熱間静水圧プレス）処理を行うことにより、さらに高い緻密性の焼結体を得ることができる。

これにより、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなる複合材料であって、前記分散材が、母材中、すなわち複合材料中において三次元網目状で不連続に分散した複合材料が形成される。

このとき、強化を目的とした分散材を用いた場合は、第2相全体によって、母材中で、粒子、ウィスカ等の分散材によって粒子強化された三次元網目構造で不連続な骨格構造を形成し、本方法によりこの形成過程において強度低下の主因となるポア等を生成させることができない。この骨格構造は、高応力を受け持つと同時に、分散材それ自身によって第2相に隣接した第1相相互間における転位の移動や亀裂進展を阻止することができる。これによって、強度や韌性を向上させることができる。さらに、3次元網目構造の形式による機

械的、熱的な衝撃性の低下を抑制することができる。

また、高耐熱性の分散材を用いた場合には、第2相全体によって、耐熱性の高い骨格構造が形成でき、この骨格部により複合材の軟化変形を抑制することができる。さらに、結晶粒界の軟化による粒界すべりや転位の移動を、第2相を構成する分散材自身によっても阻止することができるので、高温での即時破断強度や耐クリープ性を向上させることができる。特に、第2相を構成する分散材が不連続に分散するため、分散材中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が進展しても、連続相のような亀裂が進展し易いパスがなく、伝播しにくい。

また、分散材として機能性を付与する分散材を用いた場合は、連続網目状に比べて高緻密化することができ、破壊源となるポアが形成されにくく、強度低下させることなく機能性を付与させることができる。

以上により、上記複合材料の製造方法により、母材の機械的な特性を低下させることなく、第2相を構成する分散材の特性を十分に発揮させることができる複合材料を、容易に製造することができるものと考えられる。

このとき、原料として使用するマトリックス粉末を造粒した造粒粉の粒径 (d_m) は 5.0 mm 以下、粒子またはウイスカ等の分散材の平均1次粒子粒径または平均直径 (d_p) は 500 μm 以下とし、 d_p/d_m が $0.50 \sim 1 \times 10^{-8}$ の範囲となるのがよい。この範囲であれば、分散材の特性を十分に発揮させるための分散材による三次元網目状構造を容易に形成することができる。なお、 d_p/d_m を $0.1 \sim 1 \times 10^{-5}$ とすることにより、不連続の網目状構造を形成させ易くなるので好ましい。また、この場合、分散材の大きさを 180 μm 以下に整粒することにより、不連続な網目状構造

を形成させ易くなる。

また、母材造粒粉を構成するマトリックス粉末は、粒径が $2 \mu\text{m}$ ~ 2mm 程度の範囲に造粒粉を造粒することが好ましい。また、より好適には、 $5 \mu\text{m}$ ~ 2mm の範囲である。

さらにマトリックスを材料別に分けて本発明の複合材料の製造方法を説明すると以下のようになる。

マトリックスをセラミックス材料とする場合、マトリックス材料と焼結助剤とを湿式または乾式で混合し、一定粒径に解碎あるいはスプレードライ法により調整した造粒粉の表面に分散材を不連続に点在させた状態でまぶす。この粉末を金型成形およびCIPした後、常圧焼結、ホットプレスまたは熱間静水圧焼結（HIP）等により焼成することにより本発明の複合材料を製造することができる。

また、マトリックスを金属材料とする場合、一定粒径に粉碎、造粒またはアトマイズしたマトリックス材料の粉末の表面に分散材を不連続に点在させた状態でまぶすか、または部分的な膜を形成させる。その後、この粉末を成形して焼結することにより本発明の複合材料を製造することができる。

また、マトリックスを高分子材料とする場合、マトリックス材料と充填材や表面処理材等の添加剤とを混合して球状または柱状のペレットにし、このペレットに分散材をまぶす。これを金型に充填して加熱、プレスすることにより本発明の複合材料を製造することができる。

以上のように、本第1アスペクトの複合材料を製造する場合、分散材の添加を一工程で行えるため生産性も良好である。

（好適な製造方法）

本第1アスペクトの複合材料の好適な製造方法は、母材の主材と

しての主原料粉末と、母材の強化または機能付加をする添加剤とを混合して得た所定形状の造粒粉の表面に、所定形状の分散材を不連続に存在させた状態となるように原料粉末を調整し、次いで、該原料粉末を所定形状に成形し、加熱して、複合材料を形成する方法である。このようにすることにより、分散材が網目状で不連続に分散するとともに、第1相内部にも添加剤が均一に分散した複合材料が得られる。

(他の好適な製造方法)

本第1アスペクトの複合材料の他の好適な製造方法は、母材の主材としての所定形状の造粒粉の表面に、所定形状の分散材と、母材と同一材料でかつ分散材の大きさと同一または該分散材の大きさより小さい大きさの焼結向上剤とを不連続に存在させた状態となるように原料粉末を調整し、次いで、該原料粉末を所定形状に成形し、加熱して、複合材料を形成する方法である。このようにすることにより、分散材を三次元網目状で不連続に分散させ易くなり、また、焼結性も向上させることができる。

焼結向上剤としては、母材と同一材料のもの、または分散材の焼結材として一般に用いられているものを採用することができる。窒化珪素-炭化珪素の系では、焼結向上剤として、窒化珪素、または、該窒化珪素の焼結材として用いられているイットリニアや、アルミナ、イットリビュウム、スピネル、酸化マグネシウム、炭化珪素の焼結材として用いられているカーボンや硼素、アルミナ、窒化アルミニウムなどを用いることができる。また焼結向上剤としては、この他に、酸化ランタン、ネオジュウム、ジルコニア、ニッケル、銅、クロム、鉄、酸化ビスマス、酸化鉄、アルミニウム、酸化ネオジウム、窒化チタン、ホウ化チタン、酸化カルシウム、酸化スカンジウム、

酸化ハフニウムなどの酸化物、硼化物、珪化物、窒化物等がある。また、焼結向上剤としては、分散材や母材より細かい粒子を用いることにより、さらに焼結性を向上させることができる。

本第1アスペクトの複合材料は、分散材の機能が十分に発揮されるため、構造用材料、機能性材料等に利用することができる。

例えば、室温強度の高い窒化珪素に高温で安定な炭化珪素を添加し、窒化珪素内に炭化珪素の三次元網目状構造を形成すると、室温強度と高温強度および耐クリープ性、耐酸化性を同時に改良することができる。さらに、電気伝導性の付与や高弾性化等の機械的・電気的特性を従来の複合材料のそれよりも大きく改善することができる。

また、IC封止用樹脂では、該樹脂中に高熱伝導性の炭化珪素または窒化アルミニウム、窒化硼素の不連続な三次元網目状構造を形成すると、電気絶縁性を低下させることなく熱伝導性をより向上させることができる。

また、金属では、ステンレス鋼中に高剛性・高硬度のジルコニアやアルミナ、イットリアを不連続な三次元網目状に分散させることにより、強度低下を起こすことなく、耐摩擦・摩耗性や剛性、耐酸化性を向上させることができる。さらに、ジルコニア、アルミナ、シリカ、ハフニアのような低熱伝導性の材料を添加することにより、高断熱性の複合材料を得ることができる。

第2アスペクト

(第2アスペクトの構成)

本発明の第2アスペクトの複合材料は、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記母材に近似した物質からなる

- 3 2 -

強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料であって、

前記強化層が前記母材どうしを強く結合させるとともに分散材を強く保持してなり、

前記分散材が、前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする。

(第 2 アスペクトの効果)

本第 2 アスペクトの複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性を十分に発揮させることができる。

(第 2 アスペクトの作用)

本第 2 アスペクトの複合材料が、優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかでは無いが、次のように考えられる。

すなわち、先ず、本第 2 アスペクトの複合材料は、母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質、すなわち、母材と同一物質または母材の性質に近似した性質を有する物質からなる強化層を有してなる。この強化層は、母材と同一物質または母材の性質に近似した性質を有する物質からなるとともに、母材中に連続的に分散させてなるので、強化層をはさんで隣接する母材どうしを強化層によって強く結合させることができるために、母材自身の機械的および／または機能的特性を損なうことなく所望の特性を発現することができる。さらに、母材と強化層との界面で強い結合が得られ、かつ、焼結時に、母材と強化層の界面および強化層内にポア（微細な気孔）が生成しにくいため、強化層の存在によって複合材の強度を低下させることはない。

次に、本第2アスペクトの複合材料は、前記強化層中に分散材を不連続に分散させるとともに、該分散材を前記母材中に三次元網目状で不連続に分散させてなる。

この分散材は、強化層中に不連続に分散させてなるので、難焼結性の分散材であっても強化層中の母材に近似した物質が存在するために、強化層と分散材との界面に微細なポア（破壊起点となる）が少なく、これによる強度低下を抑止できるだけでなく、強化層内に分散材を強く保持できる。

また、分散材の熱膨張係数が母材と大きく異なるような場合、分散材が連続的に分散している形態では、分散材の熱膨張係数の違いに起因して内部応力が発生し機械的特性が低下するが、本発明では分散材により形成される不連続部分でこの内部応力を緩和することができる。これより、即時破断強度や耐衝撃性、耐疲労性などの機械的特性の低下を抑制することができる。

次に、分散材を母材中に三次元網目状で不連続に分散させてなるので、高密度の分散相が母材全体に三次元網目状に形成されるため、分散材の機械的特性及び／又は機能的特性を強く発現できるパスを形成させることができ、このパスを通しての種々の特性を発現させることが可能となる。

また、母材と強化層との界面で、亀裂が生じても、所謂複合による亀裂の迂回または／および吸収効果から亀裂が進展しにくくなるので、前記強化層の存在により複合材の強度を低下させることはない。

すなわち、母材中に分散材が三次元網目状で不連続に分散しているので、以下のように粒子やウイスカ、ファイバーなどの分散材（分散相）それ自身による補強の効果、および分散材の骨格構造による補強効果の2種類の相乗効果が得られているものと推定される。

室温では、分散材に比べて高強度の母材で高応力を受け持つと同時に、三次元網目状に分散した分散材によって転位の移動を網目内で阻止したり、亀裂進展を抑制することができる。また、高温では、分散材の三次元網目状構造の骨格部によって結晶粒同士の粒界すべりや転位運動を阻止（分散材によるアンカー、クリップ効果）して、複合材料の軟化変形を抑制することにより、即時破断強度および繰り返し疲労、クリープ特性を向上させることができる。特に、分散材が不連続で分散しているため、三次元網目状で連続に分散しているものに比べて、分散材の中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が発生しても伝播しにくく、また、熱的・機械的な衝撃も緩和させやすい。さらに、高緻密化により、複合材中に破壊源となるポアが形成されにくいため、このポア形成による強度低下が起こりにくい。このように、室温および高温での効率的な強化が可能である。

すなわち、強化を目的とした分散材を用いた場合は、該分散材は母材中において、粒子、ウィスカ等の分散材によって粒子強化されるとともに不連続で三次元網目状に分散した骨格構造を形成する。なお、該構造の形成により強度低下の主因となるポア等を形成させることはない。このような骨格構造が、高応力を受け持つと同時に、分散材それ自身によって、隣接した網目間における転移の移動や亀裂進展を阻止することができる。これによって、強度や韌性を向上させることができる。また、高耐熱性の分散材を用いた場合には、耐熱性の高い骨格構造を形成でき、この骨格部が母材の軟化変形を抑制することができる。さらに、結晶粒界の軟化による粒界すべりや転移の移動を、分散材自身によっても阻止することができるので、高温での即時破断強度や耐クリープ性や繰り返し疲労特性を向上させることができる。特に、分散材が不連続に分散しているため、分散材中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が進展しても、連

続相のように亀裂が全体に大幅に進展し易いパスがなく、伝播しにくい。

また、分散材として機能性を付与する分散材を用いた場合は、連続網目状に比べて高緻密化が図れ、破壊源となるポアが形成されにくく、強度低下させることなく機能性を付与させることができる。また、分散材が不連続であるので、母材自身のもつ機能も発現され易い。

また、分散材を網目状に配列させているので、均一分散系に比べて、分散材の特性を強く発現させることができる。さらに、連続網目状構造のものに比べて添加量を少なくすることができる。

以上により、本発明の複合材料は、母材の機械的な特性を低下させることなく、分散材の特性を十分に發揮させた複合材料とすることができるものと考えられる。

(母材)

母材(マトリックス)は、複合材料の基材となるものであり、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。

(強化層)

強化層は、前記母材に近似した物質(同一物質を含む)からなり、母材中に三次元網目状で連続的に分散している。また、該強化層には、分散材が不連続に分散している。なお、該分散材の分散形態は、不連続であればランダム、均一、ネットワーク状や層状であってもよい。

すなわち、強化層は、前記母材に近似した物質からなるが、該強化層をはさんだ隣り合う母材相の接着相的な役割をも果たせるもの

であることが好ましい。

ここで、母材に“近似した”とは、具体的には、①母材そのもの、②結晶性母材の非晶質な材料、③融点が母材と同程度の温度または融点が低く、母材または／および分散材と濡れ性が良い材料、④母材より高密度化した材料（相）、⑤母材と同質の非晶質材料（相）または単結晶材料（相）、⑥母材に比べて弾性率が小さい相、⑦母材および分散材に比べて熱膨張係数が小さい相、⑧分散材と同種の元素からなる相、⑨母材とその焼結助剤の混合相、⑩母材および／または分散材の焼結助剤、⑪可塑剤、などが挙げられる。

具体的な物質としては、マトリックスが Si_3N_4 の場合には、 Si_3N_4 , CeO_2 , BeO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgSiO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , AlN , SiO_2 , MgO , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , BeSiO_4 , $\text{Mg}_3\text{N}_2-\text{Be}_3\text{N}_2$, MgSiN_2 , YN , Sc_2O_3 , TiN などが挙げられる。

また、マトリックスが Al_2O_3 の場合には、 AlN , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 などが挙げられる。

また、マトリックスが SiC の場合には、 SiC , B , C , Al_2O_3 などが挙げられる。

また、マトリックスがステンレス鋼の場合には、 Al , ThO_2 , Mn , Cr , Fe , Ti , Mo , Cu , Y_2O_3 , B などが挙げられる。

また、マトリックスが Fe の場合には、 Cr , Ni , B などが挙げられる。

また、マトリックスが熱可塑性樹脂の場合には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などが挙げられる。

本第2アスペクトの複合材料の強化層は、母材と同質の物質から

なり、粒径が母材より細かいかまたは／およびアスペクト比が大きい結晶粒であることが好ましい。これにより、高強度で高韌性の強化相を形成させることができ、分散材の保持性能を大幅に向上できる。

また、強化層は、結晶性母材の非晶質な材料からなることであることが好ましい。これにより、母材と馴染みやすい強化相を形成することができる。

また、強化層は、融点が母材と同程度の温度以下であって、母材または／および分散材と濡れ性が良い材料からなることが好ましい。これにより、マトリックス相より緻密度が高く、母材および分散材との何れの界面にも気孔の極めて少ない、結合性の高い強化層とすことができる。よって、マトリックス／マトリックス、および、マトリックス／分散材を強く結合することができる。

また、強化層は、母材より高密度化した材料からなることが好ましい。これにより、強化層で破壊を生じることが無く、分散材を強く保持することが可能である。

また、強化層は、母材と同質の非晶質材料または単結晶材料からなることが好ましい。これにより、強化層とマトリックスとの馴染みがよく、強化層を介してマトリックス／マトリックス間に高い結合力を発現することができる。

また、強化層は、母材より弾性率が小さい材料からなることが好ましい。これにより、熱的および機械的な耐衝撃力を強化層で緩和でき、高い耐衝撃性を発現できる。

また、強化層は、母材および分散材より熱膨張率が小さい材料からなることが好ましい。これにより、母材と分散材間の熱膨張差によって生じる内部応力を緩和することが可能である。

また、強化層は、分散材と同種の元素からなることが好ましい。

これにより、強化層と分散材が馴染み易く、強化層内に分散材を強く保持することが可能である。また、分散材は、強化層内の構成元素の一部を利用して *in-situ* で分散材を生成させることも可能であり、これにより、強い保持力が得られる。

また、強化層は、母材とその焼結助剤の混合相からなることが好ましい。これにより、分散材を複合材料内に強く保持することができる。

また、強化層は、母材および／または分散材の焼結材からなることが好ましい。これにより、分散材を強化層内に強く保持させることができるとなる。

また、強化層は、可塑剤からなることが好ましい。これにより、分散材と強化層とのぬれ性を高め、強化層内における分散材の保持力を高めることができる。

また、強化層は、母材と相溶性を有することが好ましい。これにより、複合材料中の分散材の保持能力を高めることができる。

ここで、母材中での強化層の存在形態は、母材中に三次元網目状で連続的に分散してなる。

具体的には、その一例を図15に示すように、母材3が強化層5によって分離されたセル状ユニット2を一つの単位としてなり、強化層5のみ三次元網目状に連続的に分散した形態である。この形態の場合は、三次元網目状に分散した強化層によって母材どうしを強く結合することができるという利点がある。

他の具体的な存在形態は、図16に示すように、母材3と強化層5がともに連続三次元網目状に形成された形態である。この形態の場合は、強化層5の特性だけでなく、母材3自身の特性もさらに強く発現することができるという利点がある。

また、他の具体的な存在形態は、図17に示すように、二次元網

目状に分散した強化層 5 が積層した形態である。この形態の場合は、2 次元方向（面方向）に対して強く特性を発現するような異方性をもたせることができる。特に、薄板の場合に有効であるという利点がある。

なお、好適な強化層は、母材中に三次元網目状で連続的に分散され、前記母材に近似した物質からなるとともに、該強化層と分散材とから形成される部分の網目一つの大きさ（例えば、図 15 の D）が $1 \mu\text{m} \leq D \leq 1000 \mu\text{m}$ の範囲内で、かつ、該部分が三次元網目状にパスを形成するような構造である。この構造の場合には、強化層内に混在する母材と近似した物質、および分散材をともに粒界相によって強く結合することができるとともに、それらによって構成される三次元網目構造の強化層の効果を強く發揮することができるという特有の効果を奏すことができる。

（分散材）

分散材は、マトリックスの機械的特性向上や機能性向上を目的として強化層（ひいてはマトリックス中）に分散させるものであり、耐熱性や耐蝕性、耐酸化性、耐薬品性、高硬度、高弾性、快削性、放電加工性などの機械的特性や、熱伝導性、断熱性、電気伝導性、磁性、圧電性、光学的特性などの機能性を有するものなどを用いることができる。分散材の材質は、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。形状は、粒子、ウィスカ、ファイバー等でどのようなものでもよい。

この分散材は、一種のものであっても、目的とする付与する性質（機能特性及び／又機械的特性など）が異なる複数種のものであってもよい。

分散材の強化層中の分散形態は、①強化層中に分散材が均一またはランダムに分散している形態、②強化層中に分散材が不均一に分散している形態、③強化層中に分散材が網目、層状などの特定の形態で規則的に分散している形態、などがある。

また、このとき、強化層中に分散している分散材の単位は、(a) 一つの粒子またはウィスカなど個体であっても、(b) 個体の部分（最小構成単位からなる部分）と該個体が連結または集合した部分とが混在して不連続部分を形成していても、(c) 前記個体が連結または集合した集合ブロックを単位として不連続部分を形成していても、これらの何れでも、これらの組合せでもよい。この場合、集団を形成する分散材は、一種のものであっても、目的とする付与する性質（機能特性及び／又機械的特性など）が異なる複数種のものであってもよい。

分散材の強化層中の分散形態は、具体的には、図18に示すように、強化層5全体に分散材41がランダムに分散した状態である。この形態の場合には、母材に近似した物質からなる強化層5で分散材41を個別（最小単位）に保持できるため（残留応力分布が均一）、高い即時破断強度を発現できるとともに、高い耐衝撃性や耐繰り返し疲労性が得られるという利点がある。

他の具体的な分散材の分散形態は、図19に示すように、強化層5中において分散材41が不連続な網目構造（部分的に不連続なものも含む）とした分散形態である。

この形態の場合は、分散材41をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、分散材41の電気的特性や熱的特性等の機能的性質を強く発現することが可能となるという利点がある。

他の具体的な分散材の分散形態は、図20に示すように、分散材41が母材3および強化層5の焼結を阻害しない範囲で近接して分

散している状態である。

この形態の場合は、分散材をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、分散材 4 1 の電気的特性や熱的特性等の機械的性質を強く発現することが可能となるという利点がある。

他の具体的な分散材の分散形態は、図 2 1 に示すように、周方向に部分的に連続した分散材 4 1 が層状に分散した形態である。

この形態の場合には、分散材をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、分散材 4 1 の電気的特性や熱的特性等の機械的性質をより強く（前記図 2 0 の具体例よりも強く）発現することが可能となるという利点がある。

他の具体的な分散材の分散形態は、母材粒子の周方向に特性の異なる分散材を 2 層以上分散させた形態で、例えば、図 2 2 に示すように、第 1 分散材 4 2 と第 2 分散材 4 3 の二層で構成した形態がある。

この形態の場合には、複数の分散材の特性を付与することが可能となるという利点がある。

他の具体的な分散材の分散形態は、図 2 3 に示すように、強化層 5 中および母材中の両者に分散した形態である。

この形態の場合には、母材 3 中に分散した分散材 6（添加剤とする）は、強化層 5 中の分散材 4 1 と特性が同じであっても異なってもよく、さらには、種々の特性を有する複数の添加剤を分散させてよい。

本発明において、分散材は、前記強化層中に不連続に分散してなるとともに、前記母材中に三次元網目状で不連続に分散してなる。ここで、「三次元網目状で不連続に分散」とは、図 2 9 および図 2 4 にその一例を示すように、分散材 4 1 が母材 3 中に分離または部

- 4 2 -

分的に繋がった（接触した）状態で三次元網目状に配列している状態をいう。

母材が結晶粒からなる場合、1つの網目は、図25に示すように、数個以上の母材結晶粒31からなるユニット、または該母材結晶粒と該結晶粒の周囲に形成した強化層の一部とからなるユニットを一単位として、その周囲に分散材が網目の骨格を形成した状態をさす。好ましくは、連続的に繋がった粒子が少なく、かつ不連続相が微小な間隔で分散するような形態である。さらに好ましくは、サブミクロン（0.数 μm ）～数 μm 程度の粒界相を介して各分散粒がつながっているような形態である。

なお、網目構造を形成する分散材の分散形態は、上記のように、基本的には不連続な状態で網目構造を形成しているものであればよく、網目1個の形状は、球状、多面体などであり、また、断面形状で三角形、円形、橢円形、多角形、星型、不定形の何れでもよい。また、分散材は、本発明の作用・効果を阻害しない範囲で、粒子が一部連続的に分散したり、または連続体を形成していてもよい。

分散材の大きさは、粒子の場合、径の平均値が0.001 μm ～1mmであることが好ましい。該径0.001 μm 未満の場合、強化層内における分散材の密度が高くなり、不連続部が小さくなり、その結果破壊が起こりやすくなり、機械的特性が低下しやすくなり虞がある。また、該径が1mmを超えると、強化層内における分散材の分散が粗となるため、網目状の効果及び／又は分散材の効果が発揮されにくくなる虞がある。この場合、分散材の大きさが、0.01 μm ～100 μm の場合には、分散材の不連続部の間隔を適度な状態にし易く、マトリックスの強度や耐衝撃性などを低下させることなく強化層及び／又は分散材の特性を十分に発揮させることができるので、より好ましい。

また、ウィスカおよびファイバーの場合、分散材の大きさは、短径の平均値が $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この場合、分散材の短径の大きさを $180\text{ }\mu\text{m}$ 以下に分級することにより、不連続な網目状構造を形成させ易くなる。該範囲を超えると、分散材の分散密度が低くなるため、分散材の網目状骨格の効果が発揮されにくくなる虞がある。

分散材の強化層中での存在割合は、0.01～80体積%の範囲が好ましい。該割合が0.01体積%未満の場合、分散材の間隔が広くなり、骨格構造の効果および機能性の発現が困難になる虞がある。また、80体積%を超えると、網目状の分散相、強化層内の分散材の密度が高くなるため、焼結性が低下し、強度が低下する虞ある。なお、該割合が、1%～30%の範囲である場合、本発明の効果をよりよく発揮できるのでより好ましい。

なお、強化層の存在割合は、体積比で母材100に対して、2%～80%であることが好ましい。該割合が、2%未満の場合は、強化層の幅が狭くなりすぎ、強化層として作用が小さくなり、その効果が薄れる虞がある。また、80%を超える場合は、強化層内に分散する分散材の量が増えるため、緻密不足に起因した低強度や低韌性となる虞がある。また、母材そのものの特性も発現しにくくなる。なお、該割合が、体積比で母材100に対して、5%～60%であることがより好ましい。

1つの網目の最大大きさは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 5 mm の範囲が好ましい。1つの網目の最大大きさが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、母材内に形成される網目の体積密度が大きくなるため、焼結性が低下し、その結果十分な強度が得られなくなる虞がある。また、 5 mm を超えると、分散材による骨格構造としての効果が発揮しにくくなる。なお、該大きさは、分散材の大きさが一つの網目の大きさの $1/4$ 以下の関係に

あることが好ましい。これより、分散材（または分散材と強化層）による骨格構造やパスが形成し易くなり、分散材及び／又は強化層の特性を十分に発現することができる。

強化層と分散材との組み合わせとしては、セラミック材料、金属材料、高分子材料等の種々の材料を組み合わせることができる。

例えば、強化層－分散材の組み合わせとして、強化層をセラミックス材料とする場合、窒化珪素－炭化珪素、窒化珪素－シリカ、窒化珪素－酸化ジルコニウム、窒化珪素－窒化ホウ素、窒化珪素－窒化チタン、窒化珪素－硼化チタン、窒化珪素－硼化ジルコニア、窒化珪素－ニケイ化モリブデン、窒化珪素－イットリア、窒化珪素－酸化イットリビューム、窒化珪素－炭化チタン、窒化珪素－フェライト磁石、炭化珪素－アルミナ、炭化珪素－窒化アルミ、炭化珪素－窒化チタン、炭化チタン－炭化珪素、アルミナー炭化チタン、アルミナージルコニア、アルミナージルコン、アルミナー窒化珪素、アルミナー二ケイ化モリブデン、アルミナーダイヤモンド、アルミナ－窒化アルミ、ムライト－アルミナ、ジルコニア－酸化カルシウム、ジルコニア－イットリア、ジルコニア－酸化マグネシウム、ムライト－ジルコニア、サイアロン－炭化珪素、ジルコニア－アルミナ、ガラス－炭化珪素、ガラス－アルミナ、ホウ珪酸ガラス－アルミナ、チタン酸ジルコン酸鉛－炭化珪素、チタン酸ジルコン酸鉛－チタン酸バリウム、チタン酸鉛－チタン酸ストロンチウム、コーディエライト－ムライト、コーディエライト－石英、コーディエライト－フェライト磁石、ジルコニア－ニッケル・クロム合金等が挙げられる。なお、分散材がセラミックスからなる場合、強化層と分散材の上記組合せは入れ代わってもよい。

セラミックスを強化層とした場合、例えば、炭化珪素や炭化チタン、酸化チタン等のように電気的抵抗値が低い材料やニッケル・ク

ロム合金等を分散材としてセラミックスに添加した場合は、これらの分散材の間隔を焼結性を阻害しない程度に不連続性を確保させながら近づけて分散させる、あるいは、一部繋がった部分の密度を増すことにより、強化層としてのセラミックスに電気伝導性や熱伝導性を付与することが可能となる。これにより、セラミックスの放電加工が可能となる。特に、炭化珪素や炭化物、ホウ化物、窒化物、金属系の熱伝導性の高い材料では、分散材の間隔を調整することにより、電気絶縁性をもたせながら高熱伝導性を付与することが可能となり、基板材料や熱電材料などの適用性が高い。また、快削性の材料を分散材、あるいは、分散材の一種として添加することにより、強度を低下させることなく、加工性を上げることも可能となる。

強化層を金属材料とする場合、強化層と分散材の組合せは、ニッケルートリア、ニッケルーアルミ、ニッケルーチタン、ニッケル・クロム合金-トリア、ニッケル・クロム合金-イットリア、鉄・クロム合金-イットリア、鉄・クロム合金-ジルコニア、鉄・クロム合金-アルミナ、鉄・クロム合金-銅、鉄・クロム合金-トリア、鉄・クロム合金-チタン、クロム-マグネシア、アルミニウム-タングステン、アルミニウム-ステンレス、アルミニウム-カーボン、アルミニウム-ボロン、アルミニウム-アルミナ、アルミニウム-炭化珪素、アルミニウム-イットリア、マグネシウム-アルミニナイド鉄、アルミニウム-窒化アルミ、マグネシウム（またはマグネシウム合金）-アルミナ、アルミニウム合金-アルミナ、ニッケル（またはニッケル合金）-アルミナ、モリブデン（またはモリブデン合金）-アルミナ、マグネシウム-炭化珪素、銅-アルミナ、銅-シリカ、銅-ベリリア、銅-タングステン、銅-イットリア、鉄-銅、ニッケル・クロム合金-イットリア、ニッケル・クロム合金-ジルコニア、ニッケル・クロム合金-カルシア、ニッケル・クロ

ム合金－シリカ、チタン－ホウ化チタン、ステンレス－アルミナ、鉛－鉛酸化物、銀－銀酸化物、銀－タングステン、コバルト－トリア等が挙げられる。なお、分散材が金属材料からなる場合、強化層と分散材の上記組合せは入れ代わってもよい。

金属材料を強化層とした場合、例えば、低熱伝導性のジルコニア等のセラミックスや金属分散材の間隔を調整して添加することにより、機械的特性を低下させることなく、断熱性や電気絶縁性の優れた金属材料が得られる。

強化層を高分子材料とする場合、強化層と分散材との組合せは、ポリ塩化ビニル－鉛（または鉛合金）、ポリ塩化ビニル－二酸化マンガン、ポリプロピレン－タルク、ポリプロピレン－炭酸カルシウム、ポリプロピレン－炭酸マグネシウム、ポリスチレン－アルミナ、ポリスチレン－ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂－炭化珪素、エポキシ樹脂－シリカ、エポキシ樹脂－ガラス、シリコン樹脂－炭化珪素、ポリエチレン－カーボン、熱硬化性樹脂－シリカ、熱硬化性樹脂－シリカ、ゴム－カーボンブラック、樹脂－黒鉛、樹脂－ニッケル、カーボン－炭化珪素、A B S－S i C、アクリル－シリカ、ナイロン－ポリメチルメタクリレート、ナイロン－窒化チタン、カーボンブラック－コポリマラテックス、ナイロン－二酸化チタン、ポリスチレン－二酸化チタン、セルロファイン－二酸化チタン、ナイロン－S i C、ナイロン－シリカ等が挙げられる。

本第2アスペクトの複合材料は、母材の機械的な特性、及び／又は機能的な特性を低下させることなく、特性の強化や機能の向上など分散材の特性を十分に発揮させることができる。

また、電気伝導性、熱伝導性、磁性等の機能性に優れた分散材を非常に短い間隔で網目状に分散させることができることから、分散

材同士の間隔を最適にすることにより、該分散材の連続相を形成させた場合に近い特性と、さらに高い機械的特性の両方を発現することが可能となる。

また、分散材が高剛性である場合には、分散材を不連続で分散させることにより分散材による強度、韌性、耐衝撃性、耐久性等の特性低下を招くことなく、複合化による母材の高剛性化を達成することができる。

また、ウィスカ状の分散材をウィスカの配向方向と垂直な面内において二次元網目状構造を形成するとピンニング（アンカー）効果およびブリッジング効果による配向方向の強度向上だけではなく、三次元的にも強化することできる。

本第2アスペクトの複合材料は、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなり、該分散材が前記母材中に三次元網目状で不連続に分散してなる複合材料であって、強化層中または／および該強化層（または分散材）で画定される三次元網目状の母材内部に、特性の強化や機能の向上のための添加剤を均一（或いは、網目状、層状など）に分散させてなることが好ましい。これにより、網目内部の結晶粒のすべりや転移の移動抑制、高硬度化、高弾性化などが可能となり、耐熱性や耐酸化性、耐摩耗性、強度、高剛性等の機械的特性や、熱伝導性等の機能的特性が向上する。

この添加剤としては、耐熱性や耐蝕性、耐薬品性、高剛性、高硬度、快削性、耐衝撃性などの機械的特性や、低膨張性、高熱膨張、光学的特性、低誘電率、高誘電率、高抵抗性、熱電特性、熱伝導性、断熱性、電気伝導性、磁性（透磁性）、圧電性などの機能性を有す

るものなどを用いることができる。分散材の材質は、セラミックス、金属、樹脂、金属間化合物などの材料を適用でき、結晶質のものでも非結晶質のものでもよい。形状は、粒子、ウイスカ、ファイバー等でどのようなものでもよい。なお、この添加剤として機械的特性を有するものを用い、網目を形成する分散材として機能性を有するものを用いた場合には、耐熱性や耐蝕性、耐薬品性、高硬度、快削性、放電加工性などの機械的特性を併せもった機能性複合材料とすることができる。

このとき、母材が非晶質からなる場合は、強化層中または／および該強化層（または分散材）で画定される三次元網目の内部に、上記添加剤を均一に分散させてなることが好ましい。

また、母材が結晶質からなる場合は、強化層中または／および該強化層（または分散材）で画定される三次元網目の内部に、または結晶粒からなる場合には該結晶粒の粒内または／および粒界に、上記強化粒子を均一に分散させてなることが好ましい。この場合、機械的特性を向上させるときには、分散材が粒内および粒界のいずれであってもよいが、機能性を付与するときには、粒界に分散している方が好ましい。

〔第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法〕

本第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法は、複合材料の母材となる造粒粉を準備する母材造粒粉準備工程と、前記母材に近似した物質と分散材とを含む粉末を混合して、強化層原料となる複合粉を準備する複合粉準備工程と、前記母材造粒粉の周りに前記複合粉をまぶした状態となるように原料粉末を調整する原料粉末調整工程と、該原料粉末を所定形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に

分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

この複合材料の製造方法により、母材の機械的な特性を低下させることなく分散材の特性を十分に発揮させることができる複合材料を容易に製造することができる。

本製造方法が、優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかでは無いが、次のように考えられる。

本製造方法は、先ず、母材造粒粉準備工程において、複合材料の母材となる造粒粉を準備する。なお、造粒粉は、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の添加剤を適宜混合することができる。

次に、複合粉準備工程において、前記母材に近似した物質と分散材とを含む粉末を混合して、強化層原料となる複合粉を準備する。なお、複合粉は、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の添加剤を適宜混合することができる。なお、造粒粉の代わりに、母材の一次粒子を用いてもよい。

次いで、原料粉末調整工程において、前記母材造粒粉の周りに前記複合粉をまぶした状態となるように原料粉末を調整する。

次に、成形工程において、前記原料粉末調整工程において得られた原料粉末を所定形状に成形して成形体とする。これにより、焼結前の成形体は、母材の主材料となる造粒粉の間隙や隣合う造粒粉の表面などに複合粉が存在しており、成形体全体に渡って分散材が不連続に分散した状態に存在させることができる。

次いで、複合材料形成工程において、前記成形工程で得られた成形体を加熱すると、隣り合う造粒粉どうしや複合粉どうし、及び／又は造粒粉と複合粉が焼結または／および溶融することにより、焼結体全体が緻密化する。これより、母材と、該母材中に三次元網目

状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料が形成される。

このとき、複合粉内にある母材に近似した物質が液相またはそれに近い状態になることによって原子の拡散が起こり、母材に近似した物質粒子間の隙間を埋めることによって、強化層の緻密化が進むとともに、強化層と母材粒子の界面においても緻密化が進む。これより、本発明では、成形体全体の焼結性が向上し、高緻密性の焼結体が得られるものと考えられる。

また、複合材料形成工程において、強化を目的とした分散材を用いた場合は、強度低下の主因となるポア等を形成させることなく、分散材が、母材中で、粒子、ウィスカ等の分散材によって粒子強化された不連続三次元網目構造の骨格構造を形成する。該骨格構造は、高応力を受け持つと同時に、分散材それ自身によって隣接した網目間における転移の移動や亀裂進展を阻止することができる。これによつて、強度や韌性を向上させることができる。

また、高耐熱性の分散材を用いた場合には、耐熱性の高い骨格構造を形成できる、この骨格部により母材の軟化変形を抑制することができる。さらに、結晶粒界の軟化による粒界すべりや転移の移動を、分散材自身によっても阻止することができるので、即時破断強度や耐クリープ性を向上させることができる。特に、分散材が不連続に分散するため、分散材中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が進展しても、連続相のような亀裂が進展し易いパスがなく、伝播しにくい。

また、分散材として機能性を付与する分散材を用いた場合は、連続網目状に比べて高緻密化することができ、破壊源となるポアが形成されにくく、強度低下させることなく機能性を付与させることができ

できる。

以上のように、本製造方法により、母材の機械的な特性を低下させることなく分散材の特性を十分に発揮させることができる複合材料を、容易に製造することができるものと考えられる。

((母材造粒粉準備工程))

母材造粒粉準備工程において、複合材料の母材となる造粒粉を準備する。ここで、母材造粒粉を構成するマトリックス粉は、前記複合材料で述べた母材として適用できる物質を総て適用できる。

母材造粒粉の粒径 (d_m) は、 5.0 mm 以下、粒子またはウイスカ(短径)等の分散材の平均1次粒子粒径 (d_p) は $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とし、 d_p/d_m が $0.50 \sim 1 \times 10^{-8}$ の範囲となるのがよい。この範囲であれば、分散材の特性が十分に発揮するための分散材による三次元網目状を形成することができる。なお、 d_p/d_m を $0.5 \sim 6 \times 10^{-6}$ とすることにより、不連続の網目状構造を形成させ易くなるので好ましい。また、この場合、分散材の大きさを $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下に整粒することにより、不連続な網目状構造を形成させ易くなる。

また、母材造粒粉を構成するマトリックス粉末は、粒径が $2\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ 程度の範囲内に造粒粉を造粒することにより、不連続な網目構造を形成させ易くなる。好ましくは、 $20\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ mm}$ の範囲内がよい。

((複合粉準備工程))

次に、複合粉準備工程において、前記母材に近似した物質と分散材とを含む粉末を混合して、強化層原料となる複合粉(母材に近似した物質と分散材とを含む粉末を単に混合したものも含む)を準備

する。ここで、母材に近似した物質および分散材は、前記複合材料で述べたものを総て適用できる。

母材に近似した物質の形状は、粒状、角状、柱状、纖維状（ファイバー状、ウィスカ状を含む）、不定形、などの何れの形状でもよい。好ましくは、粒状、柱状、不定形である。

母材に近似した物質の粒径は、焼結を容易にするため、細かいほどよく、 $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.01 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度に整粒するのがよい。最適には、 $0.01 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であり、好適な状態の不連続網目を形成することができる。

分散材の形状は、粒状、角状、柱状、纖維状（ファイバー状、ウィスカ状を含む）、不定形、などの何れの形状でもよい。好ましくは、球状、不定形である。粒径は、母材粉の $1/2$ 以下の大きさで $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度が、最も好ましくは $0.01 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

母材に近似した物質と分散材の混合は、本発明で用いるこれら物質の種類・大きさのものを混合するのに用いる通常の混合手段を適用することができ、例えば、ボールミル、アトライタ、ヘンシェルミキサー、パールミル、アジテータミルなどにより行う。好ましくは、湿式または乾式でボールミル、パールミルまたはアトライタにより行うのがよい。

得られる複合粉の形態は、粒状、角状、柱状、纖維状（ファイバー状、ウィスカ状を含む）、不定形、などの何れの形状でもよい。好ましくは、緻密化（成形性、圧粉性など）に有利な粒状、角状、不定形のものであることが好ましい。

大きさは、母材造粒粉の $1/2$ 以下で、 1 mm 以下であることが好ましい。より好ましくは、母材造粒粉の $1/3$ 以下で粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは母材造粒粉の $1/5$ 以下で粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

μm 以下である。

母材造粒粉準備工程および複合粉準備工程において、造粒を行う場合には、攪拌造粒、転動造粒、流動造粒、噴霧造粒、押し出し造粒、粉碎造粒など通常の造粒法を採用することができる。

なお、母材の焼結性や溶融性を考慮して、母材造粒粉または複合粉に適宜焼結助剤、可塑剤を混合することができる。また、この焼結助剤は、母材造粒粉または複合粉に混合するのではなく、後述の原料粉末調整工程において、適宜添加することもできる。

なお、前記焼結助剤としては、母材と同一材料のもの、または母材および／または分散材の焼結助剤として一般に用いられているものを採用することができる。窒化珪素－炭化珪素の系では、焼結助剤として、窒化珪素、または、該窒化珪素の焼結助剤として用いられているイットリアや、炭化珪素の焼結助剤として用いられているカーボンや硼素、アルミナ、AINなどを用いることができる。また焼結助剤としては、この他に、 Yb_2O_3 、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化硼素、BN、アルミニウム、炭化アルミニウム、硼化アルミニウム、硼化クロム、硼化ジルコニウム、 B_4C 、炭化硼素、酸化ベリリウム、スピネル、シリカ、酸化ランタン、ジルコニア、ハフニア、 Nd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Sm_2O_3 、ニッケル、銅、等がある。また、焼結助剤としては、分散材や母材より細かい粒子を用いることにより、さらに焼結性を向上させることができる。

((原料粉末調整工程))

次いで、原料粉末調整工程において、前記母材造粒粉の周りに前記複合粉をまぶした状態となるように原料粉末を調整する。ここで、「まぶした状態」とは、具体的には、母材造粒粉のまわりを複合粉

が被覆した状態（母材造粒粉表面の全部または一部を覆うような状態）を示す。好ましくは、母材造粒粉表面を複合粉が連続的に最密充填するような状態で被覆することが好ましい。さらに好ましくは、母材造粒粉の粒径の $1/6$ 以下で粗大粒のない複合粉が連続して被覆し、被覆層の厚さが母粒子の径の $1/3$ 以下である。

原料粉末の調整方法としては、具体的には、(1)母材造粒粉とそれより粒径の小さい複合粉とを容器に入れて転動する方法、(2)母材造粒粉と複合粉を旋回エア流中で処理する方法、(3)ゾルーゲル法、(4)振動法、(5)PVCおよびCVD法、(6)エマルジョン法、(7)界面重合法、(8)気中懸濁被覆法、(9)スプレードライニング法、(10)表面沈積法、(11)含浸法、(12)無機・有機・金属質壁カプセル化法、(13)有機溶液からの相分離法、などの方法を採用することができる。

((成形工程))

次に、成形工程において、前記原料粉末調整工程において得られた原料粉末を所定形状に成形して成形体とする。成形方法としては、通常この種のものの成形に適用される成形法を総て適用できる。具体的には、原料粉末調整工程において得られた原料粉末を、必要形状の金型に入れて一軸成形するか、またはCIP処理（冷間静水圧プレス）することにより成形を行う。あるいは、上記粉末を樹脂等と混合して射出成形してもよい。さらには、スリップキャストにより成形してもよい。

成形方法としては、単軸圧縮、静水圧圧縮、ホットプレス、熱間静水圧プレスのような加圧成形法、泥漿鑄込み、固形鑄込み、ロストワックスなどの鑄込み成形法、押し出し成形、射出成形、トランスマスター成形、圧縮成形などの可塑成形法など、いずれのものも適

用できる。

これにより、焼結前の成形体は、母材の主材料となる造粒粉の間隙や隣合う造粒粉の表面などに複合粉が存在しており、成形体全体において分散材が不連続に分散した状態に存在させることができる。

((複合材料形成工程))

次いで、複合材料形成工程において、前記成形工程で得られた成形体を加熱する。なお、母材が樹脂の場合には、射出成形のみで本工程を前記成形工程と同時に行ってもよい。母材が樹脂以外の場合でも、本工程を前記成形工程と同時に行ってもよい。

複合材料形成法としては、通常の焼結法を適用することができる。具体的には、成形体を、大気中や真空中、N₂、Ar、H₂などの雰囲気ガス中等で、常圧またはガス圧下などで、焼結する。難焼結性の材料の場合には、ホットプレス焼結やHIP焼結を行ってもよい。母材が樹脂の場合には、熱間成形のみで、焼結は不要である。

これより、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料が形成される。

第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法の具体的な例を、図26に示すと、先ず、母材の粉末を所定の大きさ以上になるように造粒した母材造粒粉と、該マトリックスと近似した物質の粉末と分散材を所定の大きさ以下になるように混合・造粒した混合粉（複合粉）を用意し、次いで、母材造粒粉の周りに複合粉をまぶしたような状態となるように原料粉末を調整する。すなわち、該母材造粒粉に、複合粉を連続的に又は／及び不連続に点在させた状態でまぶすか、または母材造粒粉の表面にCVD法、PVD法、ゾルーゲル法、

界面反応法、表面沈積法、含浸法、懸濁法（w/o エマルジョン法）、複合エマルジョン法、噴霧凝固造粒法、粉床法、気中懸濁被覆法、摩擦帶電利用法、コロイド法、沈殿反応法、噴霧造粒法、静電的合体法、界面析出法、液滴法、ゲル滴法、スプレードライリング法、ゾル・ゲル法等により部分的に、または全体に複合粉の被膜を形成する。その後、該原料粉末を所定形状に成形する。なお、必要に応じてCIP（冷間静水圧プレス）を行ってもよい。その後、焼結または反応硬化を行うことにより、強化層を該母材中に三次元網目状で連続的に分散させることができるとともに、分散材を母材中に三次元網目状で不連続に分散させることができる。

さらに母材を材料別に分けて、本製造方法を説明すると以下のようになる。

母材をセラミックス材料とする場合、先ず、セラミックスからなる母材主原料と焼結助剤とを湿式または乾式で混合した後、一定粒径に解碎あるいはスプレードライ法により調整した造粒粉を用意する。次いで、母材に近似した材料粉と分散材をボールミルやアトライタ、ヘンシェルなどにより湿式または乾式混合、あるいは気流中で混合して複合粉を用意する。次に、用意した母材造粒粉の表面に、複合粉を連続的および／または不連続に点在させた状態でまたは連続的な状態でまぶす。このとき、複合粉を樹脂とともに母材造粒粉の表面にまぶしてもよい。この粉末を金型成形、CIP、スリップキャスト、射出成形等により成形した後、常圧焼結、ホットプレスまたは熱間静水圧焼結（HIP）等により焼成することにより本第2アスペクトの複合材料を製造することができる。

また、母材を金属材料とする場合、先ず、一定粒径に造粒、粉碎、またはアトマイズした母材原料の粉末の表面に、該母材原料に近似する物質粉末と分散材を含む複合粉を連続的および／または不連続

に点在させた状態でまぶすか、または部分的な膜を形成させる。その後、この粉末を成形して焼結することにより本発明の複合材料を製造することができる。焼結は、一旦低温で仮焼して再圧縮後、本焼結することにより、焼結体密度を高くすることが可能である。また、本焼結のみを行い、スウェジングやH I Pを行っても高緻密化が可能となる。

また、母材を高分子材料とする場合、先ず、母材材料と可塑材や表面処理材等の添加剤とを混合して粒状または柱状のペレットを用意する。次いで、母材材料に近似した材料粉と分散材をバリスタミキサー、インターミックス、ニーダなどを用いて混合して複合粉を用意する。次に、用意したペレットに複合粉をまぶす。これを金型に充填して加熱することにより本第2アスペクトの複合材料を製造することができる。

以上のように、本第2アスペクトの複合材料を製造する場合、分散材の添加を一工程で行えるため生産性も良好である。

〔第2アスペクトの複合材料の他の好適な製造方法〕

本第2アスペクトの複合材料の他の好適な製造方法は、複合材料の母材となる造粒粉を準備する母材造粒粉準備工程と、前記母材造粒粉と、該母材造粒粉の平均粒径の1/4以下の平均粒径を有し、前記母材に近似した物質と分散材とを含む強化層原料粉末を混合して原料粉末を調整する原料粉末調整工程と、該原料粉末を所定形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

この製造方法により、母材の機械的な特性を低下させることなく分散材の特性を十分に発揮させることができる複合材料を容易に製造することができる。

この製造方法が、優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかでは無いが、次のように考えられる。

この製造方法は、先ず、母材造粒粉準備工程において、複合材料の母材となる造粒粉を準備する。なお、造粒粉は、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の添加剤を適宜混合することができる。

次に、原料粉末調整工程において、前記母材造粒粉と、前記母材に近似した物質と分散材（1種または2種以上）とを含む強化層原料粉末とを混合して、原料粉末を調整する。なお、強化層原料粉末は、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の添加剤を適宜混合することができる。また、原料粉末の調整は、母材造粒粉が解碎されずさらに強化層原料粉末が母材造粒粉の周りをまぶすように調整することが好ましい。

このとき、母材に近似した物質と分散材とを含む強化層原料粉末の粒径は、母材造粒粉の平均粒径の1/4以下の平均粒径である。これは、該粒径が平均粒径で母材造粒粉の平均粒径の1/4を超える場合には、連続な強化層を形成しにくくなるという問題がある。

次に、成形工程において、前記原料粉末を所定形状に成形して成形体とする。これにより、成形体は、母材の主材料となる造粒粉の間隙や隣合う造粒粉の表面などに、母材に近似した物質と分散材とを含む強化層原料粉末が存在しており、成形体全体において分散材が不連続に分散した状態に存在させることができる。

次に、複合材料形成工程において、前記成形工程で得られた成形体を加熱すると、造粒粉中の原料粉末どうしや強化層原料粉末（母材に近似した物質と分散材とを含む）どうし、及び／又は造粒粉と

強化層原料粉末が焼結または／および溶融することにより、焼結体全体が緻密化する。これより、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料が形成される。

このとき、強化層原料粉末に含まれる母材に近似した物質が拡散または液相焼結が進行することにより、母材に近似した物質粒子間の隙間を埋めることによって、強化層の緻密化が進むとともに、強化層と母材粒子の界面においても緻密化が進む。これより、本発明では、成形体全体の焼結性が向上し、高緻密性の焼結体が得られるものと考えられる。

また、複合材料形成工程において、複合材の強化を目的とした分散材を用いた場合は、強度低下の主因となるポア等を形成させることなく、分散材が、母材中で、粒子、ウィスカ、ファイバー、プレート等の分散材によって粒子強化された不連続三次元網目構造の骨格構造を形成する。該骨格構造は、高応力を受け持つと同時に、分散材それ自身によって隣接した網目間における転移の移動や亀裂進展を阻止することができる。これによって、強度や韌性を向上させることができる。

また、高耐熱性の分散材を用いた場合には、耐熱性の高い骨格構造を形成できる、この骨格部により母材の軟化変形を抑制することができる。さらに、結晶粒界の軟化による粒界すべりや転移の移動を、分散材自身によっても阻止することができるので、即時破断強度や耐クリープ性を向上させることができる。特に、分散材が不連続に分散するため、分散材中または分散材と母材との界面に沿って亀裂が進展しても、連続相のような亀裂が進展し易いパスがなく、伝播しにくい。

また、分散材として機能性を付与する分散材を用いた場合は、連続網目状に比べて高緻密化することができ、破壊源となるポアが形成されにくく、強度低下させることなく機能性を付与させることができる。さらに、母材自身の機能的特性も発現されやすい。

以上のように、この製造方法により、母材の機械的な特性を低下させることなく分散材の特性を十分に發揮させることができる複合材料を、容易に製造することができるものと考えられる。

((母材造粒粉準備工程))

本製造方法の母材造粒粉準備工程は、前記((第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法))で述べた母材造粒粉準備工程と同様である。

((原料粉末調整工程))

次に、原料粉末調整工程において、前記母材造粒粉と、該母材造粒粉の平均粒径の1/4以下の平均粒径を有し、前記母材に近似した物質と分散材とを含む強化層原料粉末を混合して原料粉末を調整する。

ここで、母材に近似した物質および分散材は、前記第2アスペクトの複合材料や((第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法))で述べたものを総て適用できる。

原料粉末の調整方法としては、具体的には、①前記母材造粒粉と母材に近似した物質と分散材を容器に入れて数分以上回転させる方法、②ミキサーまたは旋回気流中にて粉末を混合処理する方法、③アルコール、キシレン、トルエン等の有機溶剤や水または水ガラス等のpH値を母材と母材に近似した物質および分散材とが(+)(-)逆電位になるように調整した溶媒中に、上記三種類の粉末を

入れて沈殿処理（表面付着）する方法、④母材に近似した物質の表面を所望の分散質になるような雰囲気中で高温処理して、母材に近似した物質表面を部分的に改質する方法、などの方法を採用することができる。

((成形工程))

本成形工程は、前記((第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法))で述べた成形工程と同様である。

((複合材料形成工程))

本発明の複合材料形成工程は、前記((第2アスペクトの複合材料の好適な製造方法))で述べた複合材料形成工程と同様である。

〔第2アスペクトの複合材料の他の好適な製造方法〕

本第2アスペクトの複合材料の他の好適な製造方法は、母材の主材としての主原料粉末と、母材の強化または機能付加をする添加剤と、必要に応じて添加する焼結助剤などを混合して得た所定形状の造粒粉の表面に、前記主原料粉末に近似した物質粉末と分散材とかなる所定形状の混合粉を連続的に、または不連続に存在させた状態となるように原料粉末を調整し、次いで、該原料粉末を所定形状に成形し、加熱する方法である。これより、母材と該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなり、かつ強化層で画定される三次元的に形成された網目の母材内部に添加剤を均一に分散させてなる複合材料を形成する方法である。このようにすることにより、強化層が母材中で三次元網目状で連続的に分散し、かつ分散材が網目状で不連続に分散するとともに、網目の内側にも添加剤が均一に分散した複合

材料が得られる。

この製造方法は、図27に示すように、先ず、母材の主材としての主原料粉末と、焼結助材と、母材の強化または機能を付与する添加剤とを湿式または乾式混合した混合造粒粉Aを準備する。次いで、予め得た、母材に近似した物質粉末と必要に応じて添加する焼結助剤と分散剤とを湿式または乾式混合して前記混合造粒粉の粒径の1／4以下にした混合粉末Bを、前記混合造粒粉Aと乾式混合し、原料混合粉を得る。次に、この原料混合粉を所定形状に成形し、加熱して複合材料を得る方法である。これより、母材と母材中に三次元網目状で連続的に分散させた強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなり、かつ強化層で画定される三次元的に形成された網目の母材内部に添加剤を均一に分散させてなる複合材料を形成することができる。

第3アスペクト

(第3アスペクトの目的)

本第3アスペクトは、前記第1アスペクトの複合材料およびその製造方法、前記第2アスペクトの複合材料およびその製造方法を、サーミスタ材料に適用したもので、測温域が広く、温度－抵抗変化に優れた直線性を有するサーミスタ材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

(第3アスペクトの構成)

本第3アスペクトのサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、

前記分散材は半導体物質または電導性を有する物質からなり、前記マトリックス中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中においてネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とする。

(第3アスペクトの効果)

本第3アスペクトのサーミスタ材料は、測温域が広く、温度-抵抗値変化の直線性に優れている。

(第3アスペクトの作用)

本第3アスペクトのサーミスタ材料により、何故、測温域が広く、温度-抵抗値変化の直線性に優れたサーミスタ材料が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

本第3アスペクトのサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックス中に、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材を不連続に分散させてなる。しかも、前記分散材は半導体物質または電導性を有する物質からなり、前記マトリックス中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中にネットワーク状のパス構造を形成してなることを特徴とする。

このサーミスタ材料は、マトリックスと熱膨張率が異なる分散材が三次元ネットワーク状で不連続に分散されているので、本サーミスタ材料が加熱されると、マトリックスと分散材の熱膨張差に従って、隣接した分散材の間隔が一様に減少または増加する。

このとき、加熱時の熱膨張が温度範囲に関係なく温度に比例して増大する／または減少するため、熱膨張差による分散材の間隔の変化は、温度範囲に依存せず直線的となるものと考えられる。電気抵

- 6 4 -

抵抗値は隣接する分散材の間隔に比例して減少または増加するので、従来のように分散材の温度-抵抗特性にあまり依存することなく、広い温度範囲で直線的な温度-抵抗値特性を得ることができるものと考えられる。

以上により、本第3アスペクトのサーミスタ材料は、測温域が広く、温度-抵抗変化に優れた直線性を有するものと考えられる。

(マトリックス)

マトリックスは、絶縁性を有する物質からなる。具体的には、ムライト、シリカ、サイアロン、窒化珪素、アルミナ、ジルコン、コーチェライト、窒化硼素、酸化クロム、酸化チタン、酸化硼素、酸化モリブデン、酸化ハフニウム、イットリア、酸化イットリビウム、酸化ニオブ、酸化タンクス滕、酸化ランタン、マグネシア、ステタイト、フェルステライト、シリマナイト、スピネル、チタン酸アルミニウム、ジルコン酸アルミニウム、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 ZnO 、酸化ジルコニウム、 SiO_2 、 MgO 、 Sm_2O_3 などが挙げられる。

(分散材)

分散材は、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる。具体的には、 TiB_2 、 TiB 、 Ti_2B_5 、 ZrB_2 、 ZrB_{12} 、 V_3B_2 、 VB 、 V_5B_6 、 V_2B_3 、 VB_2 、 Nb_3B_2 、 NbB 、 Nb_3B_4 、 Nb_6B_2 、 Ta_2B 、 Ta_3B_2 、 TaB 、 Ta_3B_4 、 TaB_2 、 Cr_2B 、 Cr_5B_3 、 CrB 、 Cr_3B_4 、 CrB_2 、 MoB 、 Mo_2B 、 MoB_2 、 Mo_2B_5 、 MoB_{12} 、 W_2B 、 WB 、 W_2B_5 、 WB_2 、 HfB 、 LaB_6 、 TiC 、 ZrC 、 VC 、 NbC 、 TaC 、

- 6 5 -

Cr_3C_2 、 Mo_2C 、 W_2C 、 WC 、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 NbN 、 TaN 、 Cr_2N 、 SiC 、 TiSi_2 、 ZrSi_2 、 TaSi_2 、 CrSi_2 、 Mo_5Si_3 、 MoSi_2 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ 、 WSi_2 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 ReO_3 、 RaO_2 、 LaTiO_3 、 CaMnO_3 、 LaMnO_3 、 CaCrO_3 、 NiFeO_3 、 SrCrO_3 、 Ca_2O 、 ZnO 、 CaO 、 MnO 、などが挙げられる。

ここで、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、マトリックスが、酸化物、窒化物、および珪化物から選択されるセラミックスの一種以上であることが好ましい。これにより、分散材の間隔の調整によって直線的な温度-抵抗特性を発現できるだけでなく、温度変化による抵抗の変化率を制御することができる。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、分散材が、炭化物、珪化物、窒化物、硼化物、および酸化物から選択されるセラミックスの一種以上であることが好ましい。これにより、耐熱性の高い導電パスを形成できるため、室温（あるいはそれ以下）から1000°C以上の高温域までの広い範囲で高信頼性のサーミスタ材料とすることができます。また、種々の材料の組み合わせができるため、耐熱性、耐蝕性、耐酸化性などの耐環境性にも優れた材料とすることも可能である。

(分散材の分散形態)

分散材は、前記マトリックス中に不連続に分散してなるとともに、マトリックス中にネットワーク状の電気的なバス構造を形成してなる。

ここで、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材が、マトリックスを構成する物質の結晶粒の複数個を取り囲むよ

うにネットワーク構造を形成してなることが好ましい。これにより、少ない添加量で分散材の特性を十分に発現することができる。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材が、サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることが好ましい。これにより、分散材それ自身の電気抵抗特性と粒子間隔による比例した抵抗の両方で抵抗調整ができ、それを組み合わせた複合体固有の電気抵抗を発現することができる。

[第3アスペクトの好適なサーミスタ材料]

本第3アスペクトの好適なサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスを構成する第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成され、前記第1相と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材としての第2相とからなるサーミスタ材料セルを構成単位としてなり、前記分散材がサーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなり、しかも該分散材がサーミスタ材料中にネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料である。

ここで、前記サーミスタ材料セルの構造の具体的な例を概念的に示した説明図を、図2～図5に示す。

図2および図3は、サーミスタ材料セルの具体例の横断面の概略説明図を示し、図2は、第1相3が多結晶質の材料の例で、サーミスタ材料セル2が、複数個の結晶粒31を一つのブロックとして第1相3を構成し、分散材41がその周りを不連続にとり囲んで第2相4を形成した構造である。

図3は、第1相3が樹脂のような非結晶質または単結晶質の物質からなる材料の例で、所定サイズの円盤状またはその変形形状の塊を一ブロックとし、分散材41がその周りを不連続に囲んで第2相

4 を形成したような構造である。

図 4 および図 5 は、サーミスタ材料セルの具体例を概念的に示した説明図であり、図 4 は、球状または楕円形状の第 1 相 3 のブロック全周を、分散材 4 1 が不連続に取り囲んで第 2 相を形成したような構造である。

図 5 は、柱状または長楕円形の第 1 相 3 の全周に分散材 4 1 が不連続に分散するように第 2 相 4 を形成したような構造である。

また、「三次元網目状で不連続に分散した」状態とは、図 6 にその一例を示すように、分散材が単体及び／又は該単体の集合体（一部繋がった形態や接触した形態を含む）の状態で、サーミスタ材料中に三次元網目状に配列している状態をいう。また、マトリックスが結晶粒からなる場合、一つの網目は、数個以上のマトリックス結晶粒を一単位として、その周間に形成されたものを指す。好ましくは、連続的につながった粒子が少なく、かつ分散材からなる不連続相が微小な間隔で分散するような形態である。さらに好ましくは、 $0.005\sim$ 数 μm 程度の間隔で各分散粒が配列しているような形態である。

なお、前記分散材の分散形態は、上記のように、基本的に不連続な状態で網目構造を形成しているものであればよく、網目 1 個の形狀は、球状、多面体などで、また断面形状は、多角形、円形、楕円形、または不定形でもよい。また、分散材は、本第 3 アスペクトのサーミスタ材料の作用・効果を損なわない範囲で、粒子が一部連続的に分散したり、または連続体を形成してもよい。

本第 3 アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材の間隔が、 $10\mu m$ 以下であることが好ましい。これにより、分散材が不連続であっても、所定の抵抗値をもって電気伝導性を発現できる。なお、前記分散材の間隔が、 $0.001\mu m\sim0.5\mu m$ であること

がより好ましい。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材の大きさが、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、マトリックス粉末の粒径を大きくすることなく、サーミスタ材料複合体中に分散材の三次元網目構造（導電パス）を形成し易くなる。また、マトリックス粉末の粒径を小さくできるため、高い焼結性を確保することができる。また、粒径が小さすぎても、分散材が完全な連続ネットワークを形成することがない。なお、前記分散材の大きさが、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材が不連続に分散して形成されたネットワーク構造の一つの大きさ（例えば、前記セルの大きさ）が、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、サーミスタ材料セルの外周部での剥離等による強度低下を起こしにくく、かつ少量の分散材で第2相の特性を十分に発現することができる。なお、前記ネットワーク構造の一つの大きさが、 $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、このセルの幅や大きさを変えることにより、抵抗変化を大きく可変できるので好ましい。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、前記分散材が不連続に分散して形成されたネットワーク構造の一つの大きさが、前記分散材の5倍～ 5×10^4 倍であることが好ましい。これにより、複数のマトリックス結晶粒の周囲に所定の間隔で所定量の分散材を分散させることができ、電気伝導性を発現できる。なお、前記ネットワーク構造の一つの大きさが、前記分散材の10～1000倍であることがより好ましい。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、分散材が、マトリックスを構成する物質の結晶粒の大きさの1/3以下の大き

さを有し、かつ、三次元網目状で不連続に分散してなることが好ましい。これにより、分散材によりマトリックスの粒子またはファイバ等を強化することができる。なお、分散材の大きさが、マトリックスを構成する物質の結晶粒の大きさの $1/1000 \sim 1/4$ であることがより好ましい。

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料において、分散材の存在割合は、2～50重量%の範囲が好ましい。該割合が2重量%未満の場合、分散材の間隔が広くなり、骨格構造の効果および機能性の発現が困難になる虞がある。また、50重量%を超えると、網目状の分散相、強化層内の分散材の密度が高くなるため、焼結性が低下し、強度が低下する虞ある。なお、該割合が、10～40重量%の範囲である場合、本発明の効果をよりよく發揮できるのでより好ましい。

[第3アスペクトの好適なサーミスタ材料]

また、本第3アスペクトのサーミスタ材料は、熱膨張によって内部応力が生じたときにこれを緩和する第三相が、前記分散材とともに前記マトリックス中に不連続にかつ網目状に分散してなることが好ましい。これにより、測温時に発生する内部応力による繰り返し疲労破壊や微小亀裂の発生を抑制することができる。

この第三相を構成する物質としては、熱膨張差によって生じる内部応力を緩和できるような低ヤング率、または易変形性、あるいは高強度で内部応力による微小亀裂を発生させないような材料が好ましい。具体的には、①弾性率が小さい物質、②結晶相変態がし易い物質、③微小気孔が存在する物質、④熱膨張率が母材 \leq 第三相<分散材である物質、などを用いる。さらに、母材と馴染みがよく、かつ絶縁性が高いか、少なくとも分散材に比べて電気抵抗が低い材料

- 70 -

が好ましい。

[第3アスペクトの他の好適なサーミスタ材料]

本第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適なサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化層（サーミスタ材料の分散材添加により生じる強度低下を抑制する層または強化する層）としての第三相と、該強化層中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材とからなるサーミスタ材料であって、前記分散材が、前記サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなり、しかも該分散材がサーミスタ材料中に網目状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料である。

この好適なサーミスタ材料において、マトリックス中の第三相（強化層）の存在形態は、マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散してなる（すなわち、第三相は、サーミスタ材料中に三次元網目状で連続的に分散してなる）。具体的には、その一例を図15に示すように、マトリックス3が第三相5によって分離されたサーミスタ材料セル（セル状ユニット）2を一つの単位としてなり、第三相5がマトリックス中に三次元網目状に連続的に分散し、該第三相中に分散材を不連続に分散させた形態である。この形態の場合は、三次元網目状に分散した第三相によってマトリックスどうしを強く結合することができる。さらに、分散材間の電気抵抗を調整することが可能である。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な存在形態は、図16に示すように、マトリックス3と第三相5がともに連続三次

元網目状に形成された形態である。この形態の場合は、第三相 5 の特性だけでなく、マトリックス 3 自身の特性もさらに強く発現することができるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、その他の具体的な存在形態は、図 17 に示すように、二次元網目状に分散した第三相 5 が積層した形態である。この形態の場合は、2 次元方向（面方向）に対して強く特性を発現するような異方性をもたせることができる。特に、薄板の場合に有効であるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、より好適な第三相は、サーミスタ材料中に三次元網目状で連続的に分散され、前記マトリックスと同一または近似した物質からなるとともに、該第三相と分散材とから形成される部分の網目一つの大きさ D が $1 \mu\text{m} \leq D \leq 1000 \mu\text{m}$ の範囲内で、かつ、該部分が三次元網目状にパスを形成するような構造である。この構造の場合には、第三相内に混在するマトリックスと同一または近似した物質、および分散材をともに粒界相によって強く結合することができるとともに、それらによって構成される三次元網目構造の第三相の効果を強く發揮することができるという特有の効果を奏すことができる。

この好適なサーミスタ材料において、分散材の第三相（強化層）中の分散形態は、①強化層中に分散材が均一またはランダムに分散している形態、②強化層中に分散材が不均一に分散している形態、③強化層中に分散材が網目、層状などの特定の形態で規則的に分散している形態、④強化層中に分散材が三次元網目状で不連続に分散している形態、などがある。その中でも、②、③、④の場合には、電気的なパスを形成し易い分散材の分散構造とすることができます、好みしい。特に、前記④の場合は、分散材の分散構造自体が電気的なパスをより形成し易い構造であるので、より好みしい。

また、このとき、第三相中に分散している分散材の単位は、(a) 一つの粒子またはウィスカなど個体であっても、(b) 個体の部分（最小構成単位からなる部分）と該個体が連結または集合した部分とが混在して不連続部分を形成していても、(c) 前記個体が連結または集合した集合ブロックを単位として不連続部分を形成していても、これらの何れでも、これらの組合せでもよい。この場合、集団を形成する分散材は、一種のものであっても、目的とする付与する電気抵抗特性が異なる複数種のものであってもよい。

この好適なサーミスタ材料において、分散材の第三相中の分散形態は、具体的には、図18に示すように、第三相5全体に分散材41がランダムに分散した状態である。この形態の場合には、マトリックス3と同一物質またはマトリックスに近似した物質からなる第三相5で分散材41を個別（最小単位）に保持できるため（残留応力分布が均一）、高い即時破断強度を発現できるとともに、高い耐衝撃性や耐繰り返し疲労性が得られるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な分散材の分散形態は、図19に示すように、第三相5中において分散材41が不連続な網目構造（部分的に不連続なものも含む）をした分散形態である。この形態の場合は、分散材41をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、分散材41の電気的特性や熱的特性等の機能的性質を強く発現することが可能となるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な分散材の分散形態は、図20に示すように、分散材41がマトリックス3および第三相5の焼結を阻害しない範囲で近接して分散している状態である。この形態の場合は、分散材をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、高い電気伝導性（低抵抗）を発現する

ことが可能となるという利点がある。また、低熱膨張の分散材では、温度上昇に伴って電気抵抗が直線的に増加するような P T C 効果の発現も可能である。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な分散材の分散形態は、図 2 1 に示すように、周方向に部分的に連続した分散材 4 1 が層状に分散した形態である。この形態の場合には、分散材をランダムに分散させた場合に比べて強度的に多少低くなるが、分散材 4 1 のより少ない添加量で高い電気伝導性を（前記図 2 0 の具体例よりも強く）発現することが可能となるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な分散材の分散形態は、マトリックス粒子の周方向に特性の異なる分散材を 2 層以上分散させた形態で、例えば、図 2 2 に示すように、第 1 分散材 4 2 と第 2 分散材 4 3 の二層で構成した形態がある。この形態の場合には、複数の分散材の特性を付与することが可能となるという利点がある。

この好適なサーミスタ材料において、他の具体的な分散材の分散形態は、図 2 3 に示すように、第三相 5 中およびマトリックス中の両者に分散した形態である。この形態の場合には、マトリックス 3 中に分散した分散材 4 1 （添加剤とする）は、第三相 5 中の分散材 4 1 と特性が同じであっても異なってもよく、さらには、種々の特性を有する複数の添加剤を分散させてもよい。

この好適なサーミスタ材料において、分散材は、前記第三相中に不連続に分散してなるとともに、前記サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなる。ここで、「三次元網目状で不連続に分散」とは、図 2 4 にその一例を示すように、分散材 4 1 がサーミスタ材料中に分離または部分的に繋がった（接触した）状態で三次元網目状に配列している状態をいう。

この好適なサーミスタ材料において、マトリックスが結晶粒からなる場合、1つの網目は、図25に示すように、数個以上のマトリックス結晶粒31からなるユニット、または該マトリックス結晶粒と該結晶粒の周囲に形成した第三相の一部とからなるユニットを一単位として、その周囲に分散材が網目の骨格を形成した状態をさす。好ましくは、連続的に繋がった粒子が少なく、かつ不連続相が微小な間隔で分散するような形態である。さらに好ましくは、0.001 μm ～数 μm 程度の粒界相を介して各分散粒がつながっているような形態である。

なお、この好適なサーミスタ材料において、第三相を“マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化相としての第三相”に代えて、“分散材の熱膨張率よりマトリックスの熱膨張率に近い熱膨張率を有し、かつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる緩和層としての第三相”とした場合も、上記と同様の分散形態、存在形態、構造を採用することができる。このとき、該緩和層としての第三相は、①弾性率が小さい物質、②結晶相変態がし易い物質、③微小気孔が存在する物質、などにより構成する。また、この好適なサーミスタ材料において、第三相を“マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化相としての第三相”に代えて、他の好適な第三相とした場合も、上記と同様の分散形態、存在形態、構造を採用することができる。

[第3アスペクトの好適なサーミスタ材料]

本第3アスペクトの好適なサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨

張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に三次元網目状で不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、

前記分散材は半導体物質または電導性を有する物質からなり、前記第三相中に三次元網目状で不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とする。

このサーミスタ材料は、測温域が広く、温度－抵抗値変化の直線性に優れている。また、このサーミスタ材料は、機械的特性が優れている。

すなわち、このサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に三次元網目状で不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、前記分散材は半導体物質または電導性を有する物質からなり、前記第三相中に三次元網目状で不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とする。

このサーミスタ材料は、マトリックスと熱膨張率が異なる分散材がサーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散されているので、本サーミスタ材料が加熱されると、マトリックスと分散材の熱膨張差に従って、隣接した分散材の間隔が一様に減少または増加する。

このとき、加熱時の熱膨張が温度範囲に関係なく温度に比例して

増大／または減少するため、熱膨張差による分散材の間隔の変化は、温度範囲に依存せず直線的となるものと考えられる。電気抵抗値は隣接する分散材の間隔に比例して減少または増加するので、従来のように分散材それ自身の温度－抵抗特性にあまり依存することなく、広い温度範囲で直線的な温度－抵抗値特性を得ることができるものと考えられる。

また、本発明のサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックス中に、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相を三次元網目状で連続的に分散させてなる。これにより、熱膨張差によって生じる内部応力（熱応力）を緩和させることができ、亀裂の発生、進展や破壊を抑止することができる。

以上により、本発明のサーミスタ材料は、測温域が広く、温度－抵抗変化に優れた直線性を有するとともに、機械的な特性に優れているものと考えられる。

[第3アスペクトの他の好適なサーミスタ材料]

本第3アスペクトの他の好適なサーミスタ材料は、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ弾性率が小さい物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、前記分散材は、半導体物質または電導性を有する物質からなり、膨張率に近い熱膨張率を有してなり、前記第三相中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とする。

〔第3アスペクトのサーミスタ材料の好適な製造方法〕

本第3アスペクトのサーミスタ材料の好適な製造方法は、絶縁性を有する材料からなるマトリックス原料粉末と、該マトリックス原料粉末より熱膨張率が大きく、かつ大きさがマトリックス原料粉末の1/4以下の分散材原料粉末とを混合する原料粉末調製工程と、該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する材料からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で不連続に分散させた、前記マトリックスより熱膨張率が大きい物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

この好適な製造方法において、先ず、原料粉末調製工程において、絶縁性を有する材料からなるマトリックス原料粉末と、該マトリックス原料粉末より熱膨張率が大きく、かつ大きさがマトリックス原料粉末の1/4以下の分散材原料粉末とを混合する。このとき、原料粉末が造粒粉の場合も、上記大きさの割合とする。次に、成形工程において、前記原料粉末調製工程において得られた原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする。

次に、複合材料形成工程において、前記成形工程において得られた成形体を加熱すると、所定温度以上でマトリックスが結晶析出して成長するのに従って、分散材が移動（または排出）し、網目状に再配列する。これにより、絶縁性を有する材料からなるマトリックスと該マトリックス中に三次元網目状で不連続に分散させた前記マトリックスより熱膨張率が大きい物質からなる分散材とからなる複合材料を形成することができる。

これより、三次元網目状で不連続に分散した分散材の間隔が温度上昇に比例して狭くなる（あるいは広くなる）ような構造を形成す

ることができる。

従って、測温域が広く、温度－抵抗変化に優れた直線性を有するサーミスタ材料が容易に得られるものと考えられる。

ここで、このサーミスタ材料の製造方法の原料粉末調整工程において、マトリックスの主材としての所定形状の造粒粉の表面に、マトリックスより熱膨張率が大きい分散材を不連続に存在させたように原料粉末を調製してなることが好ましい。これにより、焼結体に複数のマトリックス結晶粒の周りに不連続な三次元網目状組織を形成できる。なお、この場合、分散材の大きさを、大きな強度低下を生じさせない大きさとすることが好ましい。

〔第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法〕

本第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法は、絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末の表面に、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなりかつ大きさがマトリックス原料粉末の1/4以下の分散材原料粉末と、前記分散材原料粉末の熱膨張率より前記マトリックス原料粉末の熱膨張率に近い熱膨張率を有しつつ測温時に前記分散材原料粉末によって形成される分散材の熱膨張差によって生じる内部応力を緩和する物質からなり、大きさが前記マトリックス原料粉末の1/4以下の第三相原料物質とをまぶすように混合する原料粉末調製工程と、

該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に不連

続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

このサーミスタ材料の製造方法により、マトリックスの機械的特性を低下させることなく、測温域が広く、温度－抵抗値変化の直線性に優れたサーミスタ材料を容易に得ることができる。

この製造方法により、何故、測温域が広く、温度－抵抗値変化の直線性に優れたサーミスタ材料が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、この製造方法は、先ず、原料粉末調製工程において、絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末（造粒粉を含む）の表面に、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなりかつ大きさがマトリックス原料粉末の $1/4$ 以下の分散材原料粉末と、前記分散材原料粉末の熱膨張率より前記マトリックス原料粉末の熱膨張率に近い熱膨張率を有し�かつ測温時に前記分散材原料粉末によって形成される分散材の熱膨張差によって生じる内部応力を緩和する物質からなり、大きさが前記マトリックス原料粉末の $1/4$ 以下の第三相原料物質とをまぶすように混合する。添加量は、分散材原料粉末より第三相原料物質を多くする。次に、成形工程において、前記原料粉末調整工程において得られた原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする。

ここで、原料粉末調製工程において用いる分散材原料粉末および第三相原料物質の大きさ（それぞれの造粒粉および混合粉の大きさも含む）は、マトリックス原料粉末の大きさの $1/4$ 以下の大きさである。この範囲の大きさのものを用いることにより、第三相原料物質がマトリックス原料粉末の周囲に取り囲むような混合状態となり、焼結後に、複合材料内に複数のマトリックス結晶粒を取り囲む

連続三次元網目構造を形成させることが可能となる。

また、分散材原料粉末は、マトリックス原料粉末の周囲を、三次元網目状で不連続に取り囲むような混合状態となり、焼結後に、複合材料内に連続三次元網目状に分散した第三相内に三次元網目状で不連続に分散させることができる。

この大きさが、マトリックス原料粉末の $1/4$ より大きい場合は、第三相原料物質はその周囲を分散材によって取り囲まれるとともに、マトリックス原料粉末とランダムに混合した状態となり、焼結後には、第三相がマトリックス内にランダムに分散し、分散材がそれらの周囲を三次元網目状に分散するような微構造を形成する。一方、分散材原料粉末は、第三相原料物質がその周囲にまぶされたような状態で、マトリックス原料粉末とランダムな状態で混合し、焼結後には、マトリックスと分散材とがランダムに分散した微構造を形成するので、何れも目的とするサーミスタ材料を形成することができない。

次に、複合材料形成工程において、前記成形工程において得られた成形体を加熱すると、所定温度以上で第三相が液相となって結晶粒が析出して成長するのに従って、分散材が移動（または排出）し、該分散材が第三相内で網目状に再配列する。これにより、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記分散材の熱膨張率より前記マトリックスの熱膨張率に近い熱膨張率を有しつつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなる複合材料を形成することができる。

なお、前記分散材原料粉末の大きさは、さらに、前記第三相原料粉末の大きさの $1/4$ 以下、より好ましくは、 $1/7$ 以下であるこ

- 8 1 -

とが好ましい。これにより、本発明のサーミスタ材料が得やすくなる。

これより、マトリックスの機械的強度特性を低下させることなく、測温域が広く、温度-抵抗変化に優れた直線性を有するサーミスタ材料が容易に得られるものと考えられる。

また、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、分散材の熱膨張率よりマトリックスの熱膨張率に近い熱膨張率を有し、かつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなるサーミスタ材料であって、前記分散材は、半導体物質または電導性を有する物質からなり、前記第三相中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなるサーミスタ材料を、容易に製造することができる。

このとき、原料粉末調整工程において、分散材原料粉末と第三相原料物質は、予め混合または造粒して添加原料粉末とした後、該添加原料粉末をマトリックス原料粉末の表面にまぶすように混合することがより好ましい。これにより、所望の混合を容易に行うことができる。また、第三相原料物質は、①弾性率が小さい物質、②結晶相変態がし易い物質、③微小気孔が存在する物質、などにより構成する。

[第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法]

本第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法は、絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末の表面に、該マト

リックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなり、かつ大きさがマトリックス原料粉末の1／4以下の分散材原料粉末と、前記マトリックス原料粉末と同一または該マトリックス原料粉末に近似した物質からなり、大きさがマトリックス原料粉末の1／4以下の第三相原料物質とをまぶすように混合する原料粉末調製工程と、

該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化層としての第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

これにより、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化層としての第三相と、該強化層中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、前記分散材が、前記サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなり、しかも該分散材がサーミスタ材料中にネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなるサーミスタ材料を容易に製造することができる。

このとき、原料粉末調整工程において、分散材原料粉末と第三相原料物質は、予め混合または造粒して添加原料粉末とした後、該添加原料粉末をマトリックス原料粉末の表面にまぶすように混合することがより好ましい。これにより、所望の混合を容易に行うことが

できる。また、第三相原料物質は、①弾性率が小さい物質、②結晶相変態がし易い物質、③微小気孔が存在する物質、などにより構成する。

なお、上記好適なサーミスタ材料の製造方法、および、上記二つの他の好適なサーミスタ材料の製造方法において、前記分散材原料粉末の大きさを、前記第三相原料粉末の大きさの $1/4$ 以下（より好ましくは $1/7$ 以下）とすることが好ましい。これにより、本発明のサーミスタ材料が得やすい。

〔第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法〕

本第3アスペクトのサーミスタ材料の他の好適な製造方法は、絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末と、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなり、かつ大きさがマトリックス原料粉末の $1/4$ 以下の分散材原料粉末とを混合する原料粉末調製工程と、該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で不連続に分散させた前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする。

このサーミスタ材料の製造方法により、測温域が広く、温度-抵抗値変化の直線性に優れたサーミスタ材料を容易に得ることができる。

すなわち、このサーミスタ材料の製造方法は、先ず、原料粉末調製工程において、絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末と、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなり、かつ大きさ（造粒粉の場合は造粒

粉の大きさ)がマトリックス原料粉末(造粒粉の場合は造粒粉の大きさ)の1/4以下の分散材原料粉末とを混合する。次に、成形工程において、前記原料粉末調製工程において得られた原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする。

ここで、原料粉末調製工程において用いる分散材原料粉末の大きさは、マトリックス原料粉末の大きさの1/4以下の大きさである。このとき、造粒粉を用いる場合は、造粒粉の大きさで1/4以下である。この範囲の大きさの分散材原料粉末を用いることにより、分散材が複数のマトリックス結晶粒の周りを取り囲む三次元網目状構造を形成させ易いという利点がある。分散材原料粉末の大きさが、マトリックス原料粉末の大きさの1/4を超えた場合、マトリックス中に分散材がランダムに分散した形態となる。

次に、複合材料形成工程において、前記成形工程において得られた成形体を加熱すると、所定温度以上でマトリックスが液相となって結晶粒が析出して成長するのに従って、分散材が移動(または排出)し、網目状に再配列する。これにより、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと該マトリックス中に三次元網目状で不連続に分散させた前記マトリックスと熱膨張率が異なる(大きいまたは小さい)物質からなる分散材とからなる複合材料を形成することができる。

これより、測温域が広く、温度-抵抗変化に優れた直線性を有するサーミスタ材料が容易に得られるものと考えられる。

第4アスペクト

本第4アスペクトの複合材料は、本発明の複合材料を複合組織を持つ複合材料に展開した用途発明である。

本第4アスペクトの複合材料は、同質の材料からなるアスペクト

比の小さい第一結晶粒とアスペクト比の大きい第二結晶粒とで構成され、前記第一結晶粒および前記第二結晶粒のいずれか一方が母材を構成し、他方が互いに集積した島状あるいは網状の分散体として前記母材中に分散してなる複合材料であって、

前記母材または分散体が、前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする。

これにより、本第4アスペクトの複合材料は、超塑性とか高強度の特性と、優れた韌性、高温強度、耐クリープ性とか耐疲労強度の特性の、両特性を兼備した複合材料とすることができます。

すなわち、本第4アスペクトの複合材料は、アスペクト比の小さい第一結晶粒またはアスペクト比の大きい第二結晶粒のいずれか一方が母材を構成し、他方が互いに集積した島状あるいは網状の分散体として前記母材中に分散してなる複合材料である。このため、本第4アスペクトの複合材料は、アスペクト比の小さい第一結晶粒の特性である超塑性とか高強度の特性と、アスペクト比の大きい第二結晶粒の特性である優れた韌性、高温強度、耐クリープ性とか耐疲労強度の特性の、両特性を兼備したものとなる。

また、前記母材または分散体が、前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなるので、機械的強度特性に優れた複合材料とすることができます。

(第4アスペクトの好適な複合材料)

第4アスペクトの好適な複合材料は、前記第二結晶粒の平均アスペクト比が前記第一結晶粒の平均アスペクト比の2～50倍であることが好ましい。これにより、前記異なる両特性をよりよく発現することができる。

また、前記第二結晶粒が、棒状または薄片状であることが好ましい。これにより、第二結晶粒の特性をよりよく発揮することができ

る。

さらに、前記分散体の平均厚さが $1\sim100\mu\text{m}$ であり、隣り合う分散体間の平均間隔が $5\sim500\mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、前記両特性を兼備した複合材料を得ることができる。

また、前記第一結晶粒が、高強度または／および超塑性を発現する物質であることが、前記第二結晶粒が、高靭性または／および高耐クリープ性を発現する物質であることが好ましい。

また、高靭性が得られる高アスペクト比の結晶粒の周囲を、超塑性を発現するアスペクト比が小さくかつ粒径の小さい結晶粒で三次元網目状に不連続に取り囲むように形成されてなることが好ましい。これにより、単一組織では得られにくい、高い超塑性と高靭性を同時に発現可能な複合材料を提供することができる。さらに、粒径の小さい結晶粒は、高い即時破断強度も発現できるので、優れた即時破断強度をも兼備した複合材料とすることができる。

また、粒径およびアスペクト比がともに小さい複数の結晶粒と、粒径およびアスペクト比がともに大きい結晶粒の両者が、三次元網目状に形成され、何れか一方が不連続に分散してなることが好ましい。これにより、優れた即時破断強度と高温強度、耐クリープ性および疲労強度を兼備した複合材料とすることができます。

第5アスペクト

本第5アスペクトの複合材料は、本発明の複合材料を気孔を有する複合材料に展開した用途発明である。

本第5アスペクトの複合材料は、母材と、該母材中に形成された三次元網目状で不連続に分散した気孔とからなることを特徴とする気孔を有する材料である。

この複合材料は、母材の機械的な特性を著しく低下させることな

く、気孔の特性を十分に発揮させることができる。

すなわち、本第5アスペクトの複合材料は、気孔が三次元網目状で不連続に母材中に形成されている。これより、母材の多い部分と気孔の多い部分とが存在し、気孔の多い部分は三次元網目状に不連続に分布している。このため、気孔の多い部分では、気孔の特性がより強く発揮され、より強く顯れる。しかも、三次元網目状になっているので、材料の一端から、他端に至る道程で、母材の多い部分と気孔の多い部分とが繰り返される。そして、気孔の多い部分でより強く気孔の特性が顯れるため、材料全体として、気孔の存在割合以上に気孔の特性をより強く発揮させることができる。

(第5アスペクトの好適な複合材料)

第5アスペクトの好適な複合材料は、前記母材が、径の大きい大径粒子と、隣接する該大径粒子の間隙を埋める径の小さい小径粒子群とからなり、該小径粒子群の間隙に前記気孔が形成されていることが好ましい。

また、前記母材が、径の大きい大径粒子が互いに融合したものであり、前記気孔は互いに融合した隣接する前記大径粒子の間に形成されてなることが好ましい。

また、前記母材が、径の大きい大径粒子と、隣接する前記大径粒子の間隙を埋める径の小さい小径粒子群とからなり、前記小径粒子群で形成されるマトリックス中に不連続に分散した気孔が形成されてなることが好ましい。

また、前記気孔の大きさが、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。これより、気孔の特性を十分に発揮することができるとともに、複合材料の強度低下が少なく、優れた機械的特性を有する複合材料とすることができる。

また、前記気孔の間隔が、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であること

- 8 8 -

が好ましい。これより、気孔の特性を効率的に発現できるとともに、優れた機械的特性を有する複合材料とすることができる。

(実施例)

第1実施例

母材原料として、平均1次粒子径が4μmのアトマイズSUS304粉末を用意し、エタノールを用いて顆粒状にして900°Cで仮焼したのち、ふるいを用いて平均粒径500μmになるように造粒した。

次に、分散材原料として、平均1次粒子径が約0.1μmのZrO₂粉末(YZP: 3mol Y₂O₃添加)を用意し、ボールミルおよび乳鉢を用いて平均粒径60μmになるように解碎した。

次いで、SUSポット中で、前記母材造粒粉の表面に、前記ZrO₂造粒粉を10体積%となるようにまぶして不連続に点在させ、原料粉末を調整した。

次に、得られた原料粉末を金型に入れ、プレス成形し(5t/cm²)、1280°C×4時間(真空中)で焼結して、本実施例にかかる複合材料を得た(試料番号:1)。

得られた複合材料の断面を、顕微鏡により組織観察を行った。複合材料の断面の金属組織を示す光学顕微鏡写真図(倍率:100倍)を、図1に示す。図1より明らかなように、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位とし、該構成単位の複合セルが多数結合して構成され、第2相を構成する分散材が、母材中において三次元網目状で不連続に分散してなる構造を有していることが分かる。

比較例1

比較のため、平均一次粒子径が $4 \mu\text{m}$ のアトマイズSUS304粉末に、平均粒子径が約 $0.1 \mu\text{m}$ のZrO₂粉末(YZP : 3 mol Y₂O₃ 添加)を10体積%となるように添加して均一に混合した混合粉を、金型に入れてプレス成形し(5t/cm^2)、 $1280^\circ\text{C} \times 4$ 時間(真空中)で焼結して、比較用焼結体を作製した(試料番号: C1)。得られた複合材料の断面を、顕微鏡により組織観察を行った。複合材料の断面の金属組織を示す光学顕微鏡写真図(倍率: 100倍)を、図28に示す。図28より明らかなように、母材物質の第1相の中に第2相が均一に分散した構造を有していることが分かる。

比較例2

比較のため、平均一次粒子径が $10 \mu\text{m}$ のアトマイズSUS304粉末の周囲に、平均粒子径が約 $0.1 \mu\text{m}$ のZrO₂粉末(YZP : 3 mol Y₂O₃ 添加)を10体積%となるように連続して被覆して得た混合粉を、金型に入れてプレス成形し(5t/cm^2)、 $1280^\circ\text{C} \times 4$ 時間(真空中)で焼結して、比較用焼結体を作製した(試料番号: C2)。得られた複合材料の断面を、顕微鏡により組織観察を行ったところ、 $10 \mu\text{m}$ 程度の1次粒子に近い大きさの第1相のまわりを第2相が連続的に取り囲んだような構造を有していた。

性能評価試験

以上、第1実施例により得られた複合材料、および比較例1、比較例2で得られた比較用焼結体について、断熱評価試験を行った。すなわち、先ず、得られた焼結体を $\phi 20 \times 3 \text{mm}$ に加工し、その表面を #500～#1500の研磨紙で仕上げた後、熱伝導(断熱)特性を評価した。熱伝導特性の評価は、試料の表裏面に室温下で 200°C の温度差を与えたときに、低温側面の温度の経時変化を

測定することにより評価した。その結果を、表1に示す。なお、同表には、参考のために、SUS単体のデータを併せて示した。

表1 低温面がRTから100°Cに到達するのに要する時間

試料	RT → 100°C
第1実施例	4.5秒
比較例1	3.8秒
比較例2	4.1秒
SUSのみ	3.2秒

表1より明らかなように、本実施例の焼結体は、SUS単体に比べて断熱性が大きく向上しているとともに、比較例1および比較例2よりも優れた断熱特性を示していることが分かった。

第2実施例

平均1次粒子径0.1μmのSi₃N₄粉末92重量%と、平均1次粒子径0.5μmのY₂O₃粉末5重量%、および平均1次粒子径0.1μmのAl₂O₃粉末3重量%とを、ボールミルで湿式混合して、平均粒径500μm以下の母材原料造粒粉を作製した。

次に、該母材原料造粒粉の表面に、全重量に対して10体積%となるように平均1次粒子径0.4μmのSiC粒子をまぶして不連続に点在させて、原料粉末を得た。

次に、この原料粉末を金型に入れてプレス成形し、その後1850°C、4時間、N₂圧10kg/cm²の条件で加圧焼結し、本実施例にかかる本発明の複合材料を得た（試料番号：2）。

得られた複合材料の断面をプラズマエッティングして、該断面の粒

- 9 1 -

子構造をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察した。その結果、マトリックスの Si_3N_4 は、第2相としてのSiC粒子により区画されたマトリックス物質からなる第1相が第2相とともに複合材料セルとして構成単位をなしており、該複合セルが複数結合して複合材料を構成しており、分散材がマトリックス中において、三次元網目状で不連続に分散していることが確認された。また、第1相には、複数個の Si_3N_4 結晶粒が存在していた。

比較例3

比較のため、9.2重量%の Si_3N_4 粉末(平均1次粒子径0.1 μm)と5重量%の Y_2O_3 粉末(平均1次粒子径0.5 μm)および平均一次粒子径0.1 μm の Al_2O_3 粉末3重量%とをボールミルで湿式混合して作製した造粒粉(平均粒径500 μm 以下)の表面の全体に、平均1次粒子径0.4 μm のSiC粉末を連続的になるようにまぶした。その後、この造粒粉を上記と同様な条件で成形および加圧焼結を行った(試料番号:C3)。この比較用焼結体の断面を前記第2実施例と同様に観察したところ、マトリックスの Si_3N_4 中にSiC粒子が三次元網目状で連続的に分散していた。

比較例4

比較のため、8.2重量%の Si_3N_4 粉末(平均1次粒子径0.3 μm)と5重量%の Y_2O_3 粉末(平均1次粒子径1 μm)および平均一次粒子径0.1 μm の Al_2O_3 粉末3重量%と10重量%の平均1次粒子径0.4 μm のSiC粉末とを同時にボールミルで湿式混合して、SiC粒子がマトリックス中に均一に分散している造粒粉(平均粒径500 μm 以下)を作製し、それ以外は上記第2実施例と同様の条件で成形および加圧焼結を行った(試料番号:C4)。この比較用焼結体の断面を観察したところ、マトリックス

のSi₃N₄中にSiC粒子が均一に分散していた。

性能評価試験

以上、第2実施例により得られた複合材料、および比較例3、比較例4で得られた比較用焼結体について、曲げ強度（JIS4点曲げ強度試験法に準ずる、室温および1400°Cで測定）、電気抵抗値（4接点法）、弾性率（共振法）を測定した。その結果、本実施例の焼結体は、室温および高温での強度が比較例試料番号C3、C4のいずれのものよりも大きく、また、電気抵抗値および弾性率が炭化珪素が均一に分散している比較例（試料番号：C4）よりも優れていることが確認された。

第3実施例

母材原料として、平均1次粒子径が4μmのアトマイズSUS304粉末を用意し、エタノールを用いて顆粒状にして900°Cで仮焼したのち、ふるいを用いて平均粒径500μmになるように造粒した。

次に、分散材原料として、平均1次粒子径が約0.1μmのZrO₂粉末（YZP：12 mol CeO₂添加）を用意し、ボールミルおよび乳鉢を用いて平均粒径60μmになるように解碎した。

次いで、SUSポット中で、前記母材造粒粉の表面に、前記ZrO₂造粒粉を15体積%となるようにまぶして不連続に点在させ、原料粉末を調整した。

次に、得られた原料粉末を金型に入れ、プレス成形し（5t/cm²）、1280°C×4時間（真空中）で焼結して、本実施例にかかる複合材料を得た（試料番号：3）。

得られた複合材料の断面を、第1実施例と同様に顕微鏡により組織観察を行った。その結果、母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とから

なる複合材料セルを構成単位とし、該構成単位の複合セルが多数結合して構成され、第2相を構成する分散材が、母材中において三次元網目状で不連続に分散してなる構造を有していることが確認された。

比較例 5

比較のため、平均一次粒子径が $4 \mu\text{m}$ のアトマイズSUS304粉末に、平均粒子径が約 $0.1 \mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末 (YZP : 12 mol% CeO_2 添加) を 15 体積% となるように添加して均一に混合した混合粉を、金型に入れてプレス成形し (5 t/cm^2) 、 $1280^\circ\text{C} \times 4$ 時間 (真空中) で焼結して、比較用焼結体を作製した (試料番号 : C5)。得られた複合材料の断面を、前記第1実施例と同様に顕微鏡により組織観察を行った。その結果、母材物質の第1相の中に第2相が均一に分散した構造であることが確認された。

性能評価試験

以上、第3実施例により得られた複合材料、および比較例5で得られた比較用焼結体について、レーザフラッシュ法による断熱評価試験を行った。その結果を、表2に示す。なお、同表には、参考のために、SUS単体のデータを併せて示した。

表2 热拡散率（室温）

試 料	熱拡散率
第3実施例	$0.029 \text{ cm}^2/\text{s}$
比較例 5	$0.035 \text{ cm}^2/\text{s}$
SUSのみ	$0.040 \text{ cm}^2/\text{s}$

表2より明らかなように、本実施例の焼結体は、SUS単体に比

- 9 4 -

べて断熱性が大きく向上しているとともに、比較例 5 よりも優れた断熱特性を示していることが分かった。

第 4 実施例

先ず、9.2 重量% の Si_3N_4 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.1 μm ）と、5 重量% の Y_2O_3 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.5 μm ）と、3 重量% の Al_2O_3 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.1 μm ）をボールミルで湿式混合、乾燥し、粒径数 $\mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ に整粒した母材造粒粉を得た。

次いで、4.6 重量% の Si_3N_4 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.1 μm ）と、8 重量% の Y_2O_3 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.5 μm ）と、4.6 重量% の SiC 粉末（平均 1 次粒子径 : 0.4 μm ）をボールミルで湿式混合し、平均粒径 70 μm 以下に整粒した複合粉を得た。

次に、前記工程により得られた母材造粒粉および複合粉を用い、全粉末に対する SiC 添加量が 10 重量% となるように、前記母材造粒粉の周囲全体に前記複合粉をまぶし、原料粉末を調整した。

得られた原料粉末を、金型に入れてプレス成形し（圧力 : 20 MPa）、さらに CIP 处理（3 t/cm²）した後、1850 °C × 4 時間（窒素中）の条件で常圧焼結して、本実施例にかかる複合材料を得た（試料番号 : 4）。

得られた複合材料の断面を ECR プラズマエッティングし、その表面を金属顕微鏡観察した。その結果、本実施例の複合材料は、複数の Si_3N_4 （マトリックス）結晶粒の周りを、微細な Si_3N_4 結晶粒と SiC 粒子によって構成される混合相が連続して取り囲むような三次元網目状組織の強化層が観察された。また、分散材としての SiC 粒子は、複合材料にあって母材中に三次元網目状で不連続に分散していることが確認された。

比較例 6

比較のため、分散材をマトリックス中に均一に分散させた比較用複合材料を作製した。すなわち、82重量%のSi₃N₄粉末（平均1次粒子径：0.1μm）と5重量%のY₂O₃粉末（平均1次粒子径：0.5μm）および3重量%のAl₂O₃粉末と10重量%のSiC粉末（平均1次粒子径：0.4μm）をボールミルで湿式混合し、粒径が数μm～500μmとなるように整粒した混合粉末を作製し、この粉末をプレス成形（圧力：20MPa）し、CIP処理（3t/cm²）した後、1850°C×4時間（窒素中）の条件で常圧焼結し、本比較例6にかかる比較用複合材料を得た（試料番号：C6）。

この比較用複合材料の断面を前記第4実施例と同様にECRプラズマエッティングしてSEMにより観察したところ、マトリックスのSi₃N₄結晶粒の中にSiC粒子が均一に分散しているのが観察された。

比較例 7

比較のため、SiC粒子をマトリックス中にネットワーク状に形成させた比較用複合材料を作製した。すなわち、92重量%のSi₃N₄粉末（平均1次粒子径：0.1μm）と5重量%のY₂O₃粉末（平均1次粒子径：0.5μm）と3重量%のAl₂O₃粉末（平均1次粒子径：0.1μm）をボールミルで湿式混合し、粒径500μm以下に整粒した混合粉末を得た。次に、該混合粉末の周囲全体に、SiC粉末（平均1次粒子径：0.4μm）のみを塗した混合粉末を作製し、この粉末をプレス成形（圧力：20MPa）し、CIP処理（3t/cm²）した後、1850°C×4時間（窒素中）の条件で常圧焼結し、本比較例7にかかる比較用複合材料を得た（試料番号：C7）。

この比較用複合材料の断面を前記第4実施例と同様にE C R プラズマエッティングしてSEMにより観察したところ、マトリックスの複数のSi₃N₄結晶粒の周りを、SiC粒子が連続して取り囲むように形成された三次元網目状連続組織およびSiC粒子近傍に多数の気孔が観察された。

性能評価試験

以上、第4実施例により得られた複合材料、および比較例6～比較例7で得られた比較用複合材料について、機械的特性の評価を、焼結密度(g/cm³)測定、室温強度(JIS R1601強度試験法に準ずる)測定、クリープ歪速度測定(JIS R1612曲げクリープ試験方法)の各試験により行った。その結果を、表3に示す。なお、それぞれの複合材料から3×4×40mmの試験片を切り出し、室温強度と1200°C×150MPa×20hr後のクリープ特性を評価した。

表3 Si₃N₄/SiC複合体における機械的特性の比較

試料番号	焼結密度 (g/cm ²)	室温強度 (MPa)	20h後のクリープ 歪速度(1/s)
実施例4	3.27	750	0.0056
比較例6	3.26	786	0.016
比較例7	3.19	410	0.0092
モノリシック材	3.25	950	0.02

表3より明らかなように、本第4実施例の複合材料は、1200°C×150MPaでの20時間後のクリープ歪速度が、比較例1および比較例2に比べてそれぞれ約65%および約40%小さく、かつモノリシック材に比べて約72%低下していることが分かる。

これに対し、比較例 6 の比較用複合材料は、20時間後のクリープ歪速度が0.016で、モノリシック材に比べて約20%低下したのみであった。また、比較例 7 の比較用複合材料は、20時間後のクリープ歪速度が0.0092で、モノリシック材に比べて約54%低下した。何れも、比較例 6 および比較例 7 のモノリシック材のクリープ歪速度に対する低下率は、いずれも前記第4実施例のそれよりも低いことが分かる。

第5実施例

先ず、粒径500μm以下になるように造粒したアトマイズドSUS304粉末（母材造粒粉：一次粒子径約4μm）を用意した。

次いで、SUS304粉末（一次粒子径：約4μm）とZrO₂粉末（一次粒子径：約0.1μm）を7：3の体積比で均一に混合した複合粉を用意した。

次に、前記工程により得られた母材造粒粉および複合粉を用い、全粉末に対するZrO₂添加量が10体積%となるように、前記母材造粒粉の周りに前記複合粉をまぶし、原料粉末を調整した。

得られた原料粉末を、金型に入れてプレス成形し（圧力：5t/cm²）、1300°C×4時間（真空中）の条件で焼結して、本実施例にかかる複合材料を得た（試料番号：5）。

得られた複合材料の断面を、金属顕微鏡により観察した。その結果を、複合材料の断面における粒子構造を示すSEM写真図（倍率：100倍）として図29に示す。同図に示すように、本実施例の複合材料は、粒径500μm以下の母材結晶粒の周りを、母材とZrO₂とからなる混合相が連続して取り囲むような三次元網目状組織の強化層が観察された。また、分散材としてのZrO₂は、複合材料にあって母材中に三次元網目状で不連続に分散していること

が確認された。

比較例 8

比較のため、強化粒子を母材中に均一分散させた比較用複合材料を作製した。すなわち、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 程度のアトマイズSUS304粉末と ZrO_2 粉末を均一に混合し、プレス成形（圧力： $4 \text{ t}/\text{cm}^2$ ）した後、 $1300^\circ\text{C} \times 4$ 時間（真空中）の条件で焼結して、本比較例 8 にかかる比較用複合材料を得た（試料番号：C8）。

この比較用複合材料の断面を前記第 6 実施例と同様に金属顕微鏡により観察したところ、母材マトリックス中に ZrO_2 粒子が比較的均一に分散しているのが観察された。

比較例 9

比較のため、強化層をマトリックス中にネットワーク状に形成させた比較用複合材料を作製した。すなわち、粒径 $500 \mu\text{m}$ 以下になるよう造粒したアトマイズドSUS304粉末（母粒子：一次粒子径約 $4 \mu\text{m}$ ）の周りに、 ZrO_2 粉末（一次粒子径：約 $0.1 \mu\text{m}$ ）のみを 10 体積% 塗した複合粉末を作製した。次に、この複合粉末を、 $1300^\circ\text{C} \times 4$ 時間（真空中）の条件で焼結し、本比較例 9 にかかる比較用複合材料を得た（試料番号：C9）。

この比較用複合材料の断面を前記第 5 実施例と同様に金属顕微鏡により観察したところ、粒径 $500 \mu\text{m}$ 以下のマトリックス結晶粒の周りを、 ZrO_2 が連続して取り囲むように形成された三次元網目状連続組織が観察された。

性能評価試験

以上、第 5 実施例により得られた複合材料、および比較例 8～比較例 9 で得られた比較用複合材料の性能評価試験を、耐酸化性試験および断熱特性試験により行った。すなわち、得られた試料（ $\phi 20 \times 3 \text{ mm}$ ）を #500～1500 の研磨紙で表面仕上げをした後、

- 9 9 -

耐酸化性および熱伝導（断熱）特性を評価した。耐酸化性試験は、 $1200^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ の条件で行った。熱伝導率は、試料の複合材料裏面を室温から温度 200°C に加熱したときに表面温度が所定の温度（ 150°C ）に達するのに要した時間で評価した。その結果を、表4に示す。

表4 SUS 304 / ZrO₂複合体における耐酸化特性と熱伝導特性の比較

試料番号	$1200^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ での酸化增量 (mg/cm ²)	R T → 150°C 到達時間 (sec)
実施例 5	0. 3	8. 9
比較例 8	1. 2	6. 9
比較例 9	—	7. 2
SUS304モノリシック材	1. 4	6. 0

表4より明らかなように、本第5実施例の複合材料は、R T（室温）→ 150°C 到達時間が約9秒であり、モノリシック材に比べて約40～50%遅くなり、SUS304中に低熱伝導率のZrO₂をネットワーク状に分散させることにより、大きな断熱効果を発現していることが分かる。

これに対し、比較例8の比較用複合材料は、R T→ 150°C 到達時間が約6. 9秒であり、モノリシック材に比べて約13%～18%遅く、断熱性が第2実施例の1/3程度である。また、比較例9の比較用複合材料は、R T→ 150°C 到達時間は7. 2秒であり、モノリシック材に比べて約20～28%遅い程度で、断熱性が本第5実施例の1/2程度である。

- 1 0 0 -

また、本第5実施例の酸化增量は、0.3 mg/cm²であり、モノリシック材に比べて約1/4に低減し、三次元網目状に分散させることにより、耐酸化性が大幅に向上了していることが分かる。これに対して、比較例8の比較用材料は、酸化增量がモノリシック材と同程度であり、本第5実施例の約4倍であった。

第6実施例

先ず、79重量%および74重量%のSi₃N₄粉末（平均1次粒子径：0.2 μm）と6重量%のY₂O₃粉末（平均1次粒子径：0.5 μm）に対し、粒径比（Si₃N₄ / SiC）が6～7のSiCを15重量%および20重量%加え、ボールミルで湿式混合し、乾燥、スプレードライにより造粒粉を作製した。

得られた造粒粉末を、金型に入れて一軸プレス成形（圧力：20 MPa）した後、1850°C × 1時間（N₂中）の条件でホットプレス焼結して、本実施例にかかる複合材料を得た（試料番号：6〔SiC添加量20重量%〕、試料番号7〔SiC添加量15重量%〕）。

得られた複合材料の断面をECRプラズマエッティングし、その表面を金属顕微鏡観察した。その結果、本実施例の複合材料は、複数のSi₃N₄（マトリックス）結晶粒の周りをSiC粒子が取り囲むように、かつSiC粒子が母材中に三次元網目状で不連続に分散していることが確認された。

第7実施例

平均1次粒子径0.1 μmのSi₃N₄粉末82重量%と、平均1次粒子径0.5 μmのY₂O₃粉末5重量%、および平均1次粒子径0.1 μmのAl₂O₃粉末3重量%とを、ボールミルで湿式混合し

- 1 0 1 -

て、粒径が数 $10 \mu\text{m}$ ~ $300 \mu\text{m}$ の母材原料造粒粉を作製した。

次に、該母材原料造粒粉の表面に、平均 1 次粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ の SiC 粒子を 10 重量 % となるようにまぶして不連続に点在させて、原料粉末を得た。

次に、この原料粉末を金型に入れてプレス成形し、さらに CIP 処理 (3 t/cm^2) した後、 1850°C 、4 時間、 N_2 圧 10 kg/cm^2 の条件で加圧焼結し、本実施例にかかる本発明の複合材料を得た（試料番号：8）。

得られた複合材料の断面をプラズマエッティングして、該断面の粒子構造を SEM (走査型電子顕微鏡) により観察した。その結果、分散材がマトリックス中において、三次元網目状で不連続に分散していることが確認された。

比較例 1 0

比較のため、82 重量 % の Si_3N_4 粉末（平均 1 次粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ ）と 5 重量 % の Y_2O_3 粉末（平均 1 次粒子径 $1 \mu\text{m}$ ）および平均一次粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末 3 重量 % と 10 重量 % の平均 1 次粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ の SiC 粉末とを同時にボールミルで湿式混合して、SiC 粒子がマトリックス中に均一に分散している造粒粉（平均粒径 $500 \mu\text{m}$ 以下）を作製し、それ以外は上記第 7 実施例と同様の条件で成形および加圧焼結を行った（試料番号：C10）。この比較用焼結体の断面を観察したところ、マトリックスの Si_3N_4 中に SiC 粒子が均一に分散していた。

比較例 1 1

比較のため、70 体積 % の SiO_2 粉末（平均 1 次粒子径 $1.2 \mu\text{m}$ ）と $\text{SiO}_2 / \text{SiC}$ 粒径比が $1 / 1.5$ 程度の 30 体積 % の SiC 粒子とを、ボールミルで湿式混合して作製した造粒粉を金型に入れてプレス成形し、その後、 $1800^\circ\text{C} \times 1$ 時間、 20 MPa の条

- 1 0 2 -

件でホットプレス焼結して、比較用焼結体を得た（試料番号：C 1 1）。得られた比較用焼結体の断面を観察したところ、マトリックスの SiO_2 中に SiC 粒子がランダムに分散しているのが観察された。

比較例 1 2

比較のため、 SiC が分散していない Si_3N_4 のみによる焼結体（試料番号：C 1 2）を用意した。

比較例 1 3

比較のため、 SiC のみからなる焼結体（試料番号：C 1 3）を用意した。

比較例 1 4

比較のため、市販の $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系のサーミスタ材料よりなる焼結体を用意した（試料番号：C 1 4）を用意した。

性能評価試験

以上、第6実施例および第7実施例により得られた複合材料、および比較例10～比較例14で得られた比較用焼結体について、室温～1000°Cの温度域における電気抵抗値（4接点法）を測定した。その結果を、図30、図31および表5に示す。

図30、図31および表5より明らかなように、本第6実施例および第7実施例の焼結体は、何れも、室温から1000°Cまでの広範囲において温度-抵抗値特性が直線関係にあることが分かる。さらに、マトリックスの一次粒子または造粒粉の平均粒径と分散材との粒径比を調整することによって温度上昇に対する抵抗値変化率を制御することも可能であった。

表 5

試料番号	マトリックス	分散材	電気伝導度 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
			室温	1000°C
本実施例	6	Si ₃ N ₄	SiC	120
	7	Si ₃ N ₄	SiC	149
	8	Si ₃ N ₄	SiC	75
比較例	C10	Si ₃ N ₄	SiC	$> 10^7$
	C11	SiO ₂	SiC	240
	C12	Si ₃ N ₄	—	$> 10^7$
	C13	SiC	—	40
	C14	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	8×10^8

これに対し、SiCを均一分散させた比較用焼結体（試料番号：C10）、Si₃N₄焼結体（試料番号：C12）、および市販のMgO-Al₂O₃-Cr₂O₃系焼結体は、温度上昇に伴って電気抵抗値が対数的に減少し、SiCをランダム分散させた比較用焼結体（試料番号：C11）は曲線的な温度-抵抗値特性が得られ、SiC焼結体（試料番号：C13）では電気抵抗値が400°C付近から一定化した。このように、比較用焼結体は、何れも、直線的な温度-抵抗値特性を得ることが困難であることが分かる。

第8実施例

粒径約1μmのアトマイズしたステンレススチール粉末（SUS304）を通常の方法で造粒し、粒径110～500μmの大径粒

- 1 0 4 -

子とした。小径粒子として、粒径約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の、3重量%のイットリア粉末を含むジルコニア粉末（1350°Cで焼結可能）を用いた。大径粒子80重量%、残り20重量%を小径粒子とし、大径粒子の表面をまぶした。これにより、原料粉末を調整した。

得られた原料粉末を金型に入れ、圧力 5 t/cm^2 でプレス成形し、グリーンコンパクトを得た。次に、このグリーンコンパクトを真空中、1200°Cで4時間加熱して焼結した。これにより、本発明の第5アスペクトに係る気孔をもつ複合材料を得た（試料番号：9）。

この材料を切断し、その断面をSEMで観察した。その結果、本実施例の気孔を持つ複合材料は、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径をもつ母材結晶粒子の周りをジルコニアが連続して取り囲むような三次元網目組織とその組織中に気孔が不連続に分散しているのが観察された。すなわち、気孔が複合材料中で三次元網目状で不連続に分散しているのが確認された。すなわち、気孔が複合材料中で三次元網目状で不連続に分散しているのが確認された。

さらに、気孔を三次元網目状に分散制御したSUS/ZrO₂複合材料（試料番号：9）の熱拡散率をレーザフラッシュ法により評価し、ZrO₂粒子を均一分散したSUS/ZrO₂比較用複合材料（試料番号：C15）の熱拡散率と比較した。その結果を、表6に示す。

表 6

試料番号	分散形態	熱伝導率（室温）
9	三次元網目状分散	$0.0322\text{ cm}^2/\text{s}$
C15	均一分散	$0.0393\text{ cm}^2/\text{s}$

表6より明らかなように、試料番号9の気孔を三次元網目状に不連続に分散させたSUS/ZrO₂複合材料の熱拡散率は、比較例C15のZrO₂粒子を均一分散させた比較用複合材料より約18%小さくなっていることが確認された。

産業上の利用可能性

本発明の複合材料は、分散材の機能が十分に発揮されるため、構造用材料、機能性材料等に利用することができる。

例えば、セラミックス複合材料では、発熱材、ガスセンサ、バリスタ、コンデンサ、湿度センサ、固体電解質、サーミスター、熱電素子、燃料電池・電極材料、圧電材料、熱電変換材料、焦電材、高熱伝導材、断熱材、高抵抗材、記憶素子材料、磁性材（透磁材）、高低誘電材、放電加工材料、低膨張材、高膨張材、高耐熱材、高強度材、高韌性材、耐摩耗材、耐食性、耐酸化性、光学材料、制振材などに適用することができる。

また、樹脂では、磁性材料、耐熱材、高熱伝導率材、断熱材、導電性樹脂やゴム、透明伝導性材、光導電性樹脂、圧電樹脂材料、非線形光学材料などに適用することができる。

また、金属では、電磁気材料、耐食材料、耐酸化性材料、クラッド材、耐摩耗材、透磁材料、断磁材料、低・高熱伝導材料、高弾性率材料、高剛性材料、高切削材料、制振材料、高張力材料などに適用することができる。

請求の範囲

(1) 母材物質からなる第1相と、該第1相を不連続に取り囲むように形成された分散材よりなる第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、該複合材料セルが多数集合してなる複合材料であって、

該複合材料は母材物質からなるマトリックスと該マトリックス中に分散した分散材とからなり、該分散材が、複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなり、

前記複合材料セルの分散材が複数集合して複合材料骨格部が形成されてなり、該複合材料骨格部により前記マトリックスの強度を低下させず、かつ分散材の特性を発揮させるとともに、前記骨格部により外部応力等に対する抵抗となり強度特性を向上させてなることを特徴とする複合材料。

(2) 前記複合材料セルの第2相が、少なくとも4か所の不連続部を有してなり、

該不連続部は、前記第1相と該相と隣り合う他の第1相とを結合する結合強化相、前記第1相と前記第2相とを結合する結合強化相、前記第2相と該相と隣り合う他の第2相とを結合する結合強化相の何れかを少なくとも有してなり、該結合強化相により第1相どうしをより強固にするとともに、第2相を複合材料中に強く固定・保持してなることを特徴とする請求の範囲(1)に記載の複合材料。

(3) 前記第2相の結合強化相が、複合材料中において三次元網目状で連続または／および不連続に分散してなることを特徴とする請求の範囲(2)に記載の複合材料。

(4) 母材物質としての複数のマトリックス結晶粒からなる多面体形状の第1相と、該複数のマトリックス結晶粒の周囲を取り込む

ように一つのセルとして三次元網目状に分散する結合強化相を形成させ、この中に分散材を分散させた第2相とからなる複合材料セルを構成単位としてなり、該複合材料セルが多数集合してなる複合材料であって、前記第2相の分散材が複合材料中において三次元網目状で不連続に分散してなり、かつ、前記第2相の結合強化相が複合材料中において三次元網目状で連続または／および不連続に分散してなることを特徴とする複合材料。

(5) 前記母材中に分散した分散材が、任意の一つの分散材 P_0 を始点とし、次に該 P_0 に最も近接した分散材（第1番目に選択した不連続部）を P_1 とし、次にまだ選択されていない分散材でありかつ前記 P_1 に最も近接した分散材（第2番目に選択した不連続部）を P_2 とし、順次 P_n （第n番目に選択した不連続部）まで選択し、前記始点となる分散材 P_0 とそれぞれの分散材 P_i ($i = 1, 2, \dots, n$)との直線距離を L_{s_i} としたときに、該距離 L_{s_i} が所定の範囲内で周期的に変動する分散構造を有してなることを特徴とする請求の範囲（1）に記載の複合材料。

(6) 前記複合材料セルの第1相の大きさが $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$ であり、前記第2相を構成する分散材の大きさが長径で $0.01 \mu\text{m} \sim 4 \text{mm}$ でかつ第1相の大きさの $1/4$ 以下であることを特徴とする請求の範囲（1）に記載の複合材料。

(7) 前記複合材料セルの第1相の大きさが、 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲（1）ないし（6）に記載の複合材料。

(8) 前記分散材の含有量が、複合材料の $1 \sim 30$ 体積%であることを特徴とする請求の範囲（1）ないし（6）に記載の複合材料。

(9) 前記分散材の大きさが、平均粒径で $0.05 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ で、かつ、前記第1相の大きさの $1/4$ 以下であることを特徴と

- 1 0 8 -

する請求の範囲（1）ないし（6）に記載の複合材料。

(10) 母材と、

該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料であって、

前記強化層が前記母材どうしを強く結合させるとともに分散材を強く保持してなり、

前記分散材が、前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする複合材料。

(11) 結晶質物質からなるセラミックス母材と、

該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記母材に近似した結晶質の物質からなり、前記母材と強固に結合することにより前記母材どうしを強く結合させてなる強化層と、

該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料であって、

前記分散材が前記強化材によって強く保持されるとともに、前記分散材が前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする複合材料。

(12) 強化層が、母材と同質の物質からなり、粒径が母材より細かいかまたは／およびアスペクト比が大きい結晶粒であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(13) 強化層が、結晶性母材の非晶質な材料からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(14) 強化層が、融点が母材と同程度の温度以下であって、母材または／および分散材と濡れ性が良い材料からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(15) 強化層が、母材より高密度化した相からなることを特徴と

する請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(16) 強化層が、母材と同質の非晶質材料または単結晶材料からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(17) 強化層が、母材より弾性率が小さい材料からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(18) 強化層が、母材および分散材より熱膨張率が小さい材料からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(19) 強化層が、分散材と同種の元素からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(20) 強化層が、母材とその焼結助剤の混合相からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(21) 強化層が、母材および／または分散材の焼結助剤からなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(22) 強化層が、可塑剤からなることを特徴とする請求の範囲

(10) または（11）に記載の複合材料。

(23) 前記母材と前記強化層が、ともに連続三次元網目状に形成されてなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(24) 前記強化層が、二次元網目状に分散した強化層ユニットを積層してなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(25) 前記強化層と前記分散材によって形成される部分の網目の一つの大きさが、 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(26) 前記分散材が、前記強化層中に不連続で網目状に分散して

- 1 1 0 -

なることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(27) 前記分散材は、部分的に連続した層状の分散材であって、前記母材を構成する複数個の母材結晶粒の周囲に、周方向に、分散してなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(28) 前記分散材は、部分的に連続した層状の特性の異なる二種以上の分散材であって、前記母材を構成する複数個の母材結晶粒の周囲に、周方向に、分散してなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(29) 前記母材は、内部に該母材の強化または機能付加のための添加粒子を分散させてなることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(30) 前記添加材は、母材に機能を付与するための機能向上材であることを特徴とする請求の範囲（29）に記載の複合材料。

(31) 前記分散材が、機械的特性を向上させるための機械的特性向上材であることを特徴とする請求の範囲（30）に記載の複合材料。

(32) 前記分散材の大きさが、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(33) 前記分散材の強化層中の含有量が、1～30体積%であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(34) 前記分散材の大きさが、一つの網目の大きさの $1/4$ 以下であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複合材料。

(35) 前記強化層の複合材料における含有量が、5～60体積%であることを特徴とする請求の範囲（10）または（11）に記載の複

合材料。

(36) 複合材料の母材となる造粒粉を準備する母材造粒粉準備工程と、

前記母材に近似した物質と分散材とを含む粉末を混合して、強化層原料となる複合粉を準備する複合粉準備工程と、

前記母材造粒粉の周りに前記複合粉をまぶした状態となるように原料粉末を調整する原料粉末調整工程と、

該原料粉末を所定形状に成形して成形体とする成形工程と、

該成形体を加熱して、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする複合材料の製造方法。

(37) 前記母材造粒粉準備工程および前記複合粉準備工程において準備する母材造粒粉の粒径 (d_m) および分散材の平均一次粒子径 (d_p) の大きさが、 d_p / d_m を $0.5 \sim 6 \times 10^{-6}$ としてなることを特徴とする請求の範囲 (36) に記載の複合材料の製造方法。

(38) 前記複合粉準備工程において準備する母材に近似した物質の粒径が、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲 (36) に記載の複合材料の製造方法。

(39) 前記複合粉準備工程において準備する分散材の粒径が、母材粉の $1/2$ 以下かつ $0.005 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲 (36) に記載の複合材料の製造方法。

(40) 前記複合粉準備工程において準備する複合粉の大きさが、母材造粒粉の $1/3$ 以下かつ粒径が $500 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲 (36) に記載の複合材料の製造方法。

(41) 前記複合粉準備工程において準備する複合粉の大きさが、母材造粒粉の $1/5$ 以下かつ粒径が $80 \mu\text{m}$ 以下であることを特

徴とする請求の範囲（36）に記載の複合材料の製造方法。

(42) 前記原料粉末調整工程において、母材造粒粉の1／6以下でかつ粗大粒のない複合粉を、母材造粒粉の表面を連続的に最密充填するように被覆し、該被覆層の厚さを母粒子の径の1／3以下としてなることを特徴とする請求の範囲（36）に記載の複合材料の製造方法。

(43) 複合材料の母材となる造粒粉を準備する母材造粒粉準備工程と、

前記母材造粒粉と、該母材造粒粉の平均粒径の1／4以下の平均粒径を有し、前記母材に近似した物質と分散材とを含む強化層原料粉末を混合して原料粉末を調整する原料粉末調整工程と、

該原料粉末を所定形状に成形して成形体とする成形工程と、

該成形体を加熱して、母材と、該母材中に三次元網目状で連続的に分散させた前記母材に近似した物質からなる強化層と、該強化層中に不連続に分散させた分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とする複合材料の製造方法。

(44) 前記母材造粒粉準備工程および前記原料粉末調整工程において用いる母材造粒粉の粒径（d_m）および分散材の平均一次粒子径（d_p）の大きさが、d_p／d_mを0.5～6×10⁻⁶としてなることを特徴とする請求の範囲（43）に記載の複合材料の製造方法。

(45) 前記原料粉末調整工程において用いる母材に近似した物質の粒径が、0.01～100μmであることを特徴とする請求の範囲（43）に記載の複合材料の製造方法。

(46) 前記原料粉末調整工程において用いる母材に近似した物質の大きさが、母材造粒粉の1／3以下でかつ粒径が100μm以下であることを特徴とする請求の範囲（43）に記載の複合材料の製造方法。

- 1 1 3 -

- (47) 前記原料粉末調整工程において用いる分散材の大きさが、母材粉の $1/2$ 以下でかつ $0.005\sim100\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲(43)に記載の複合材料の製造方法。
- (48) 前記原料粉末調整工程において用いる分散材の大きさが、母材造粒粉の $1/5$ 以下でかつ粒径が $80\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲(43)に記載の複合材料の製造方法。
- (49) 前記原料粉末調整工程において、母材造粒粉の $1/6$ 以下でかつ粗大粒のない分散材及び／又は分散材を、母材造粒粉の表面を連続的に最密充填するように被覆し、該被覆層の厚さを母粒子の径の $1/3$ 以下としてなることを特徴とする請求の範囲(43)に記載の複合材料の製造方法。
- (50) 絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなるサーミスタ材料であって、
前記分散材は、半導体物質または電導性を有する物質からなり、
前記マトリックス中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中にネットワーク状の電気的なバス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料。
- (51) 前記分散材が、マトリックスより熱膨張率が大きい材料からなり、マトリックスを構成する物質の結晶粒の複数個を取り囲むようにネットワーク構造を形成してなることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。
- (52) 前記分散材が、サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。
- (53) 前記分散材の間隔が、 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。

- 1 1 4 -

(54) 前記分散材の大きさが、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。

(55) 前記分散材が不連続に分散して形成されたネットワーク構造の一つの大きさが、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲(51)に記載のサーミスタ材料。

(56) 前記分散材が不連続に分散して形成されたネットワーク構造の一つの大きさが、前記分散材の5倍～ 5×10^4 倍であることを特徴とする請求の範囲(55)に記載のサーミスタ材料。

(57) マトリックスが、酸化物、窒化物、および珪化物から選択されるセラミックスの一種以上であることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。

(58) 分散材が、炭化物、珪化物、窒化物、硼化物、および酸化物から選択されるセラミックスの一種以上であることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。

(59) 分散材が、マトリックスを構成する物質の結晶粒の大きさの $1/3$ 以下の大きさを有し、かつ、サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする請求の範囲(50)に記載のサーミスタ材料。

(60) 絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨張によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、

前記分散材は半導体物質または電導性を有する物質からなり、

前記第三相中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的

なパス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料。

(61) 絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ弾性率が小さい物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、

前記分散材は、半導体物質または電導性を有する物質からなり、

前記第三相は、前記分散材の熱膨張率より前記マトリックスの熱膨張率に近い熱膨張率を有してなり、

前記第三相中に不連続に分散させた分散材が、サーミスタ材料中において三次元網目状で不連続に分散してネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料。

(62) 絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化層としての第三相と、該強化層中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材と、からなるサーミスタ材料であって、

前記分散材が、前記サーミスタ材料中に三次元網目状で不連続に分散してなり、しかも該分散材がサーミスタ材料中にネットワーク状の電気的なパス構造を形成してなることを特徴とするサーミスタ材料。

(63) 前記分散材が、前記第三相中で三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする請求の範囲 (60) ないし (62) に記載のサーミスタ材料。

(64) 絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末と、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性

を有する物質からなり、かつ大きさがマトリックス原料粉末の1／4以下の分散材原料粉末とを混合する原料粉末調製工程と、

該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とするサーミスタ材料の製造方法。

(65) 原料粉末調整工程において、マトリックスの主材としての所定形状の造粒粉の表面に、マトリックスと熱膨張率が異なる分散材を不連続に存在させたように原料粉末を調製してなることを特徴とする請求の範囲(64)に記載のサーミスタ材料の製造方法。

(66) 絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末の表面に、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなりかつ大きさがマトリックス原料粉末の1／4以下の分散材原料粉末と、前記分散材原料粉末の熱膨張率より前記マトリックス原料粉末の熱膨張率に近い熱膨張率を有しつつ測温時に前記分散材原料粉末によって形成される分散材の熱膨張差によって生じる内部応力を緩和する物質からなり、大きさが前記マトリックス原料粉末の1／4以下の第三相原料物質とをまぶすように混合する原料粉末調製工程と、

該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なりかつ熱膨張差によって内部応力が生じたときにこれを緩和する物質からなる第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる物質からな

る分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とするサーミスタ材料の製造方法。

(67) 絶縁性を有する物質からなるマトリックス原料粉末の表面に、該マトリックス原料粉末と熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなりかつ大きさがマトリックス原料粉末の $1/4$ 以下の分散材原料粉末と、前記マトリックス原料粉末と同一または該マトリックス原料粉末に近似した物質からなり、大きさがマトリックス原料粉末の $1/4$ 以下の第三相原料物質とをまぶすように混合する原料粉末調製工程と、

該原料粉末を所定の形状に成形して成形体とする成形工程と、該成形体を加熱して、絶縁性を有する物質からなるマトリックスと、該マトリックス中に三次元網目状で連続的に分散させた、前記マトリックスと同一または近似した物質からなる絶縁性を有する強化相としての第三相と、該第三相中に不連続に分散させた、前記マトリックスと熱膨張率が異なる半導体物質または電導性を有する物質からなる分散材とからなる複合材料を形成する複合材料形成工程と、からなることを特徴とするサーミスタ材料の製造方法。

(68) 分散材原料粉末の大きさが、第三相原料物質の大きさの $1/4$ 以下であることを特徴とする請求の範囲(66)または(67)に記載のサーミスタ材料の製造方法。

(69) 分散材原料粉末の大きさが、第三相原料物質の大きさの $1/7$ 以下であることを特徴とする請求の範囲(66)または(67)に記載のサーミスタ材料の製造方法。

(70) 同質の材料からなるアスペクト比の小さい第一結晶粒とアスペクト比の大きい第二結晶粒とで構成され、前記第一結晶粒および前記第二結晶粒のいずれか一方が母材を構成し、他方が互いに集積した島状あるいは網状の分散体として前記母材中に分散してなる

複合材料であって、

前記母材または分散体が、前記複合材料中に三次元網目状で不連続に分散してなることを特徴とする複合材料。

(71) 前記第二結晶粒の平均アスペクト比が前記第一結晶粒の平均アスペクト比の2～50倍であることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(72) 前記第二結晶粒が、棒状または薄片状であることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(73) 前記分散体の平均厚さが1～100μmであり、隣り合う分散体間の平均間隔が5～500μmであることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(74) 前記第一結晶粒が、高強度または／および超塑性を発現する物質であることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(75) 前記第二結晶粒が、高韌性または／および高耐クリープ性を発現する物質であることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(76) 高韌性が得られる高アスペクト比の結晶粒の周囲を、超塑性を発現するアスペクト比が小さくかつ粒径の小さい結晶粒で三次元網目状に不連続に取り囲むように形成されてなることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(77) 粒径およびアスペクト比がともに小さい複数の結晶粒と、粒径およびアスペクト比がともに大きい結晶粒の両者が、三次元網目状に形成され、何れか一方が不連続に分散してなることを特徴とする請求の範囲(70)に記載の複合材料。

(78) 母材と、

該母材中に形成された三次元網目状で不連続に分散した気孔とからなることを特徴とする気孔を有する複合材料。

(79) 前記母材が、径の大きい大径粒子と、隣接する該大径粒子の間隙を埋める径の小さい小径粒子群とからなり、該小径粒子群の間隙に前記気孔が形成されていることを特徴とする請求の範囲(78)に記載の三次元網目状に不連続分散する気孔を有する複合材料。

(80) 前記母材が、径の大きい大径粒子が互いに融合したものであり、前記気孔は互いに融合した隣接する前記大径粒子の間に形成されてなることを特徴とする請求の範囲(78)に記載の三次元網目状に不連続分散する気孔を有する複合材料。

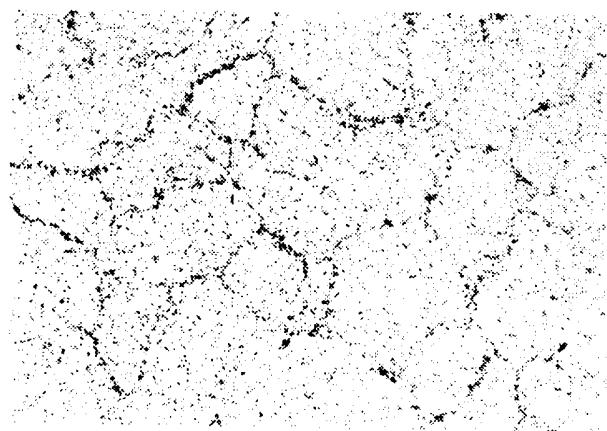
(81) 前記母材が、径の大きい大径粒子と、隣接す前記大径粒子の間隙を埋める径の小さい小径粒子群とからなり、前記小径粒子群で形成されるマトリックス中に不連続に分散した気孔が形成されてなることを特徴とする請求の範囲(78)に記載の三次元網目状に不連続分散する気孔を有する複合材料。

(82) 前記気孔の大きさが、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲(78)に記載の三次元網目状に不連続分散する気孔を有する複合材料。

(83) 前記気孔の間隔が、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲(78)に記載の三次元網目状に不連続分散する気孔を有する複合材料。

1 / 1 9

図 1



2 / 1 9

図 2

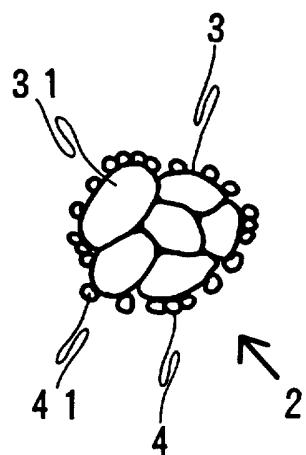
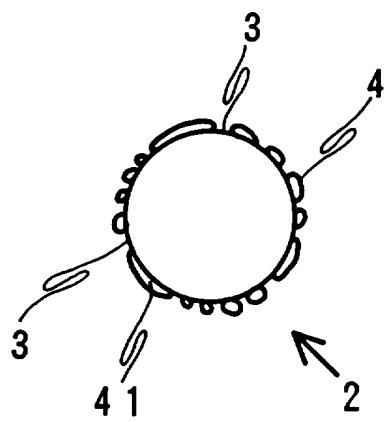


図 3



3 / 1 9

図 4

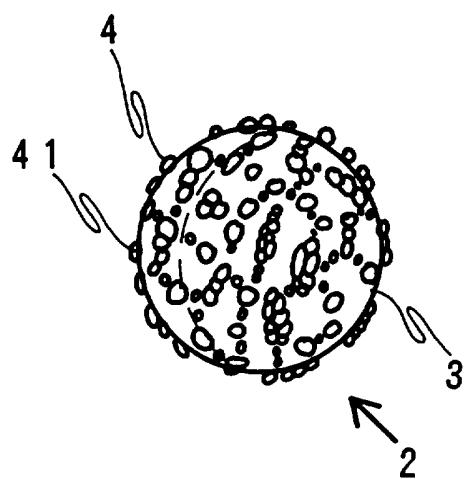
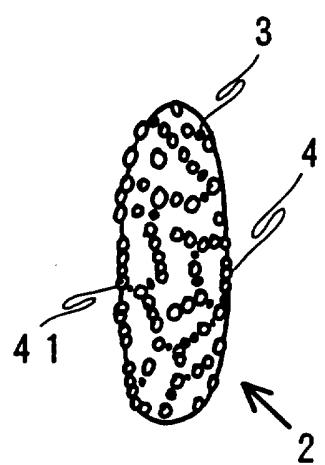


図 5



4 / 1 9

図 6

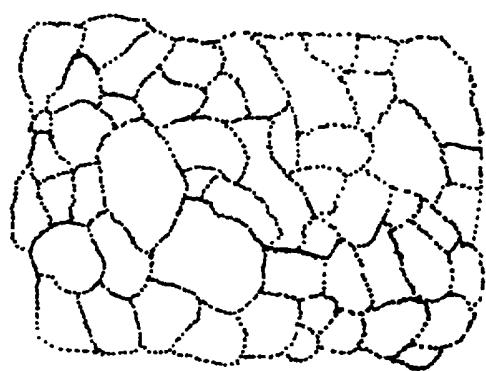
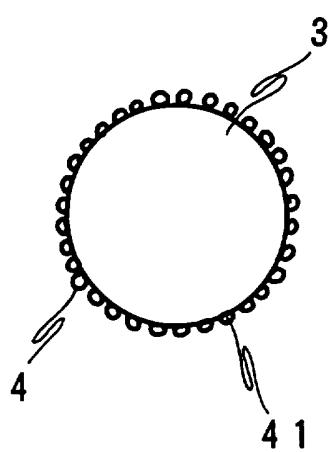


図 7



5 / 1 9

図 8

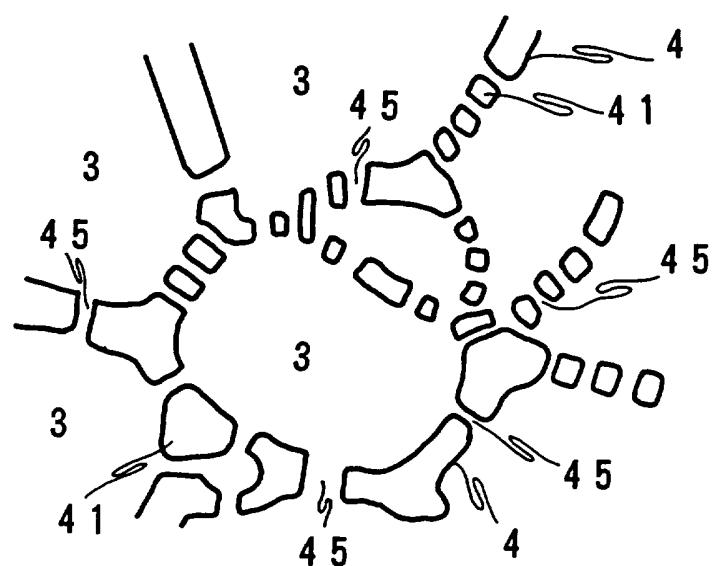
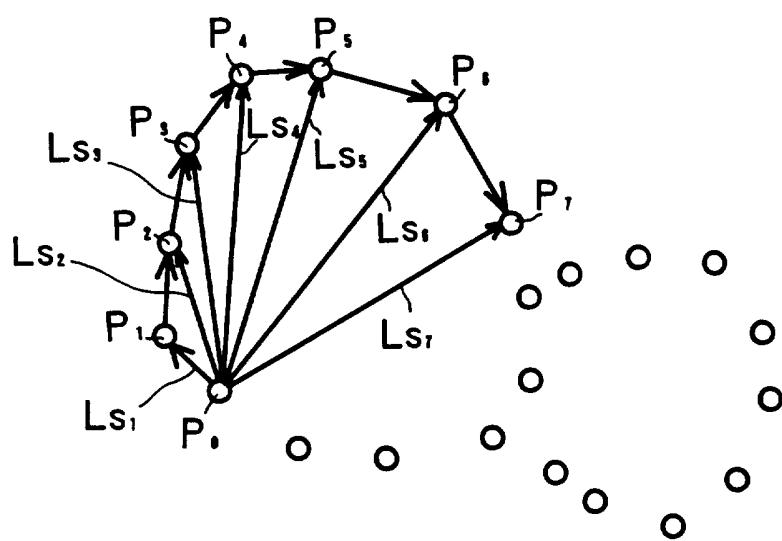


図 9



6 / 1 9

図 1 0

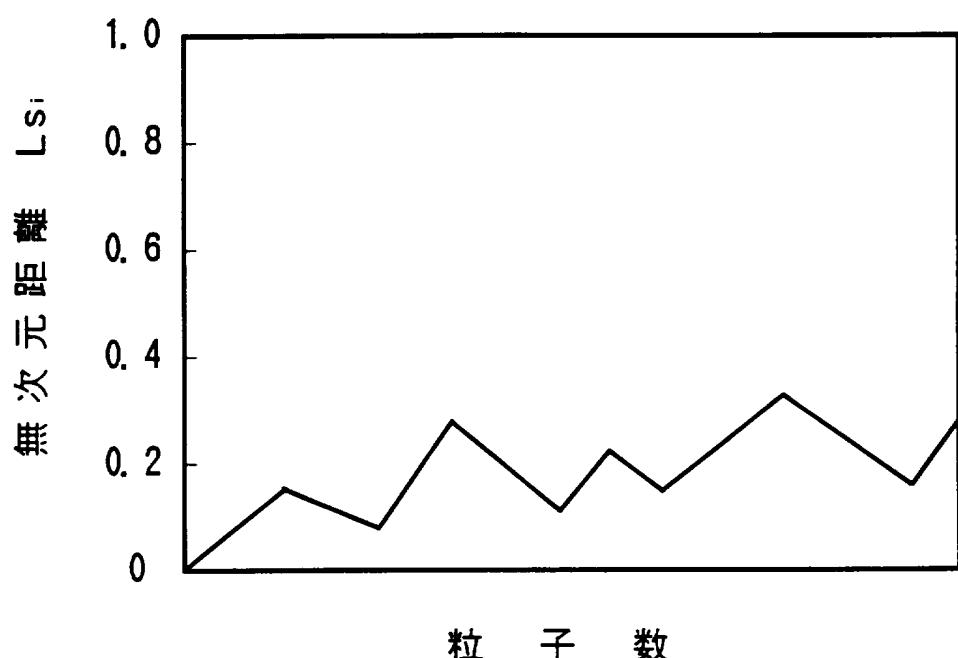
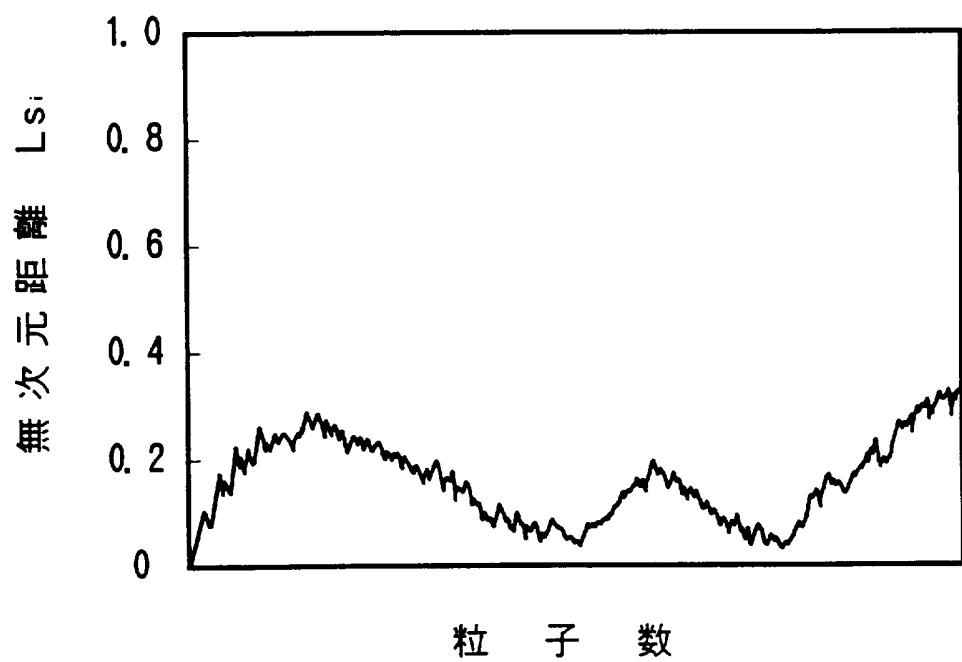


図 1 1



7 / 1 9

図 1 2

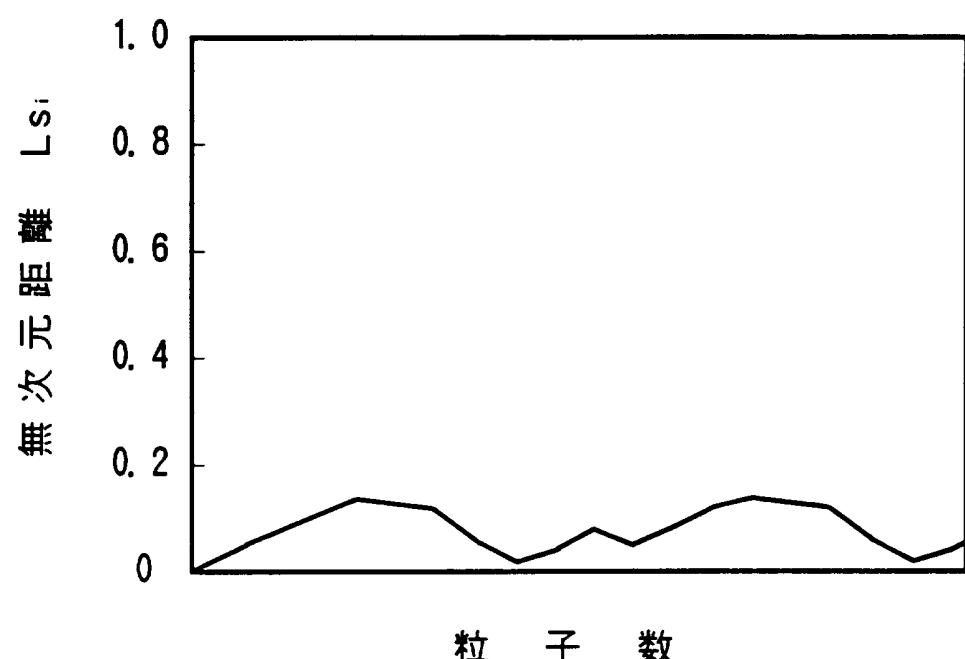
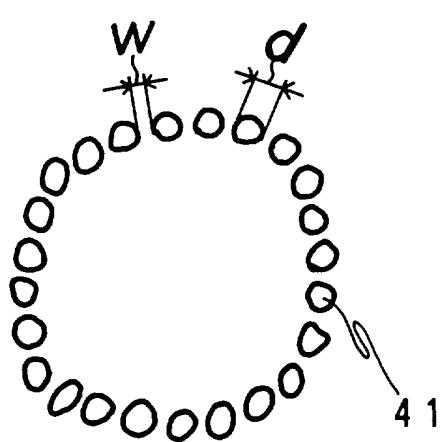


図 1 3



8 / 1 9

図 1 4

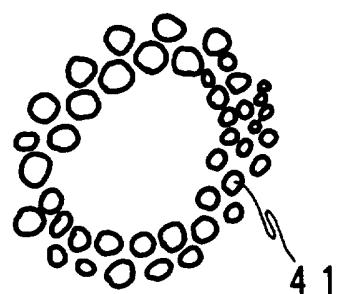
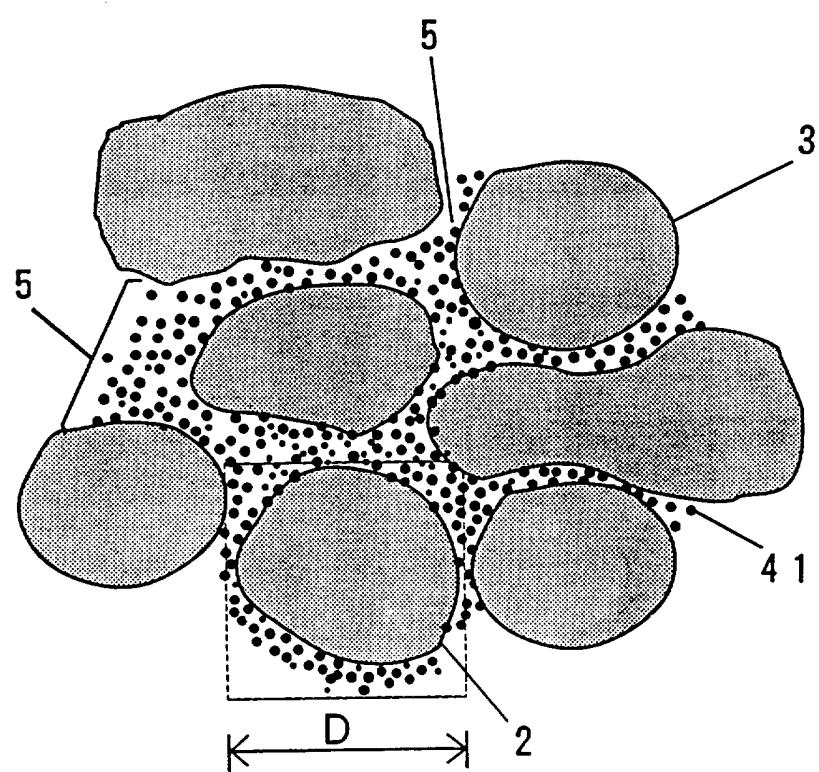


図 1 5



9 / 1 9

図 1 6

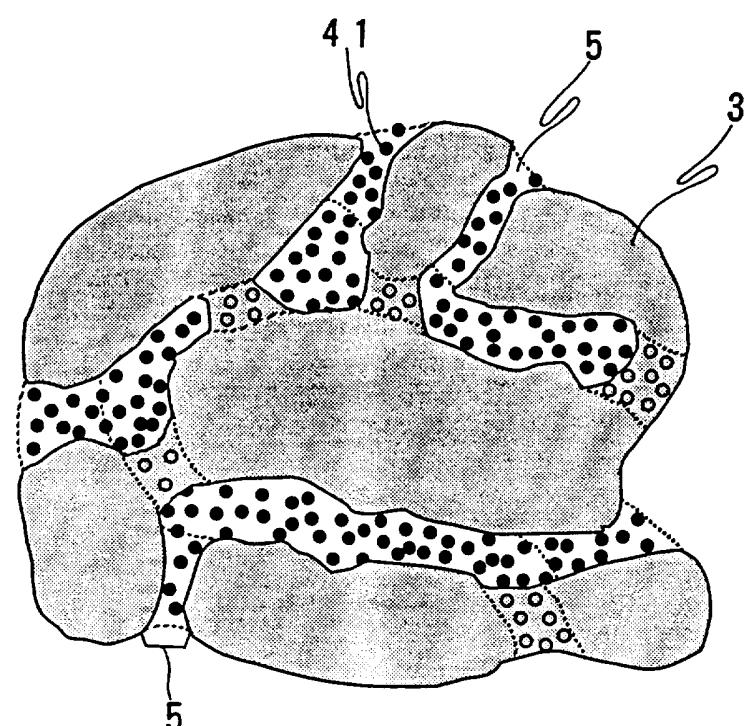
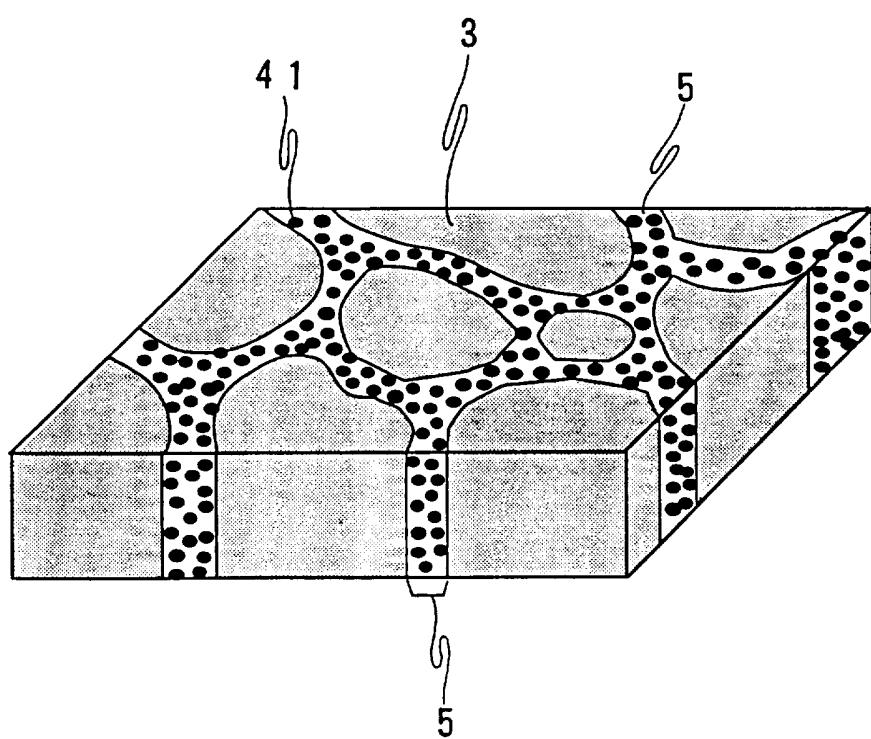


図 1 7



1 0 / 1 9

図 1 8

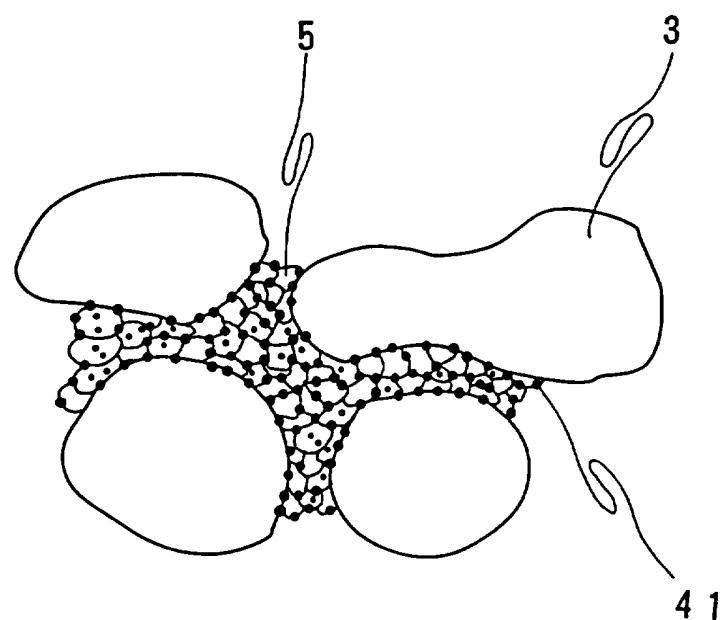
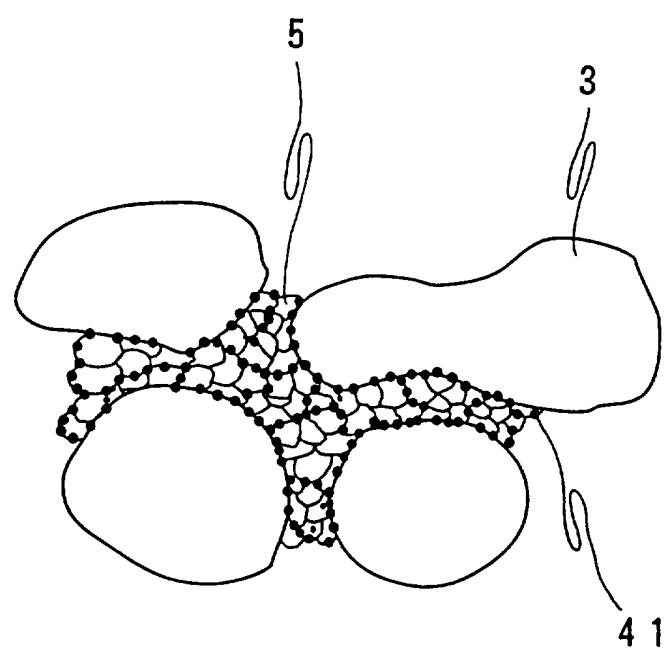


図 1 9



1 1 / 1 9

図 2 0

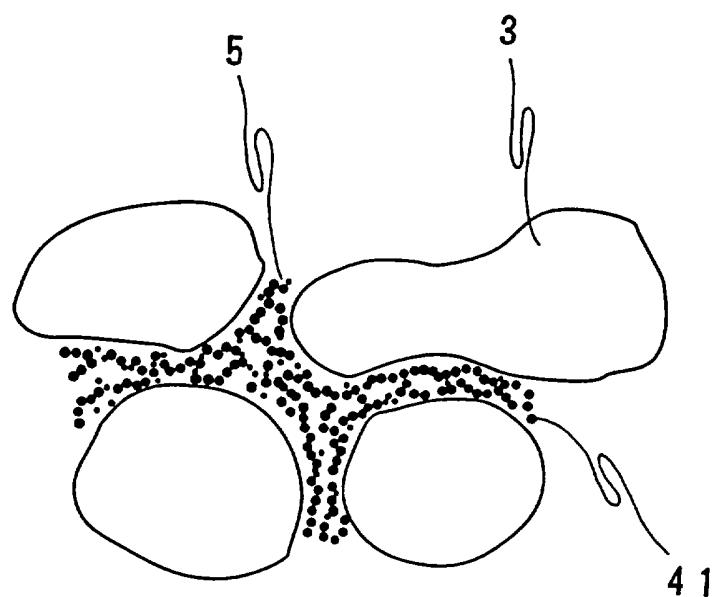
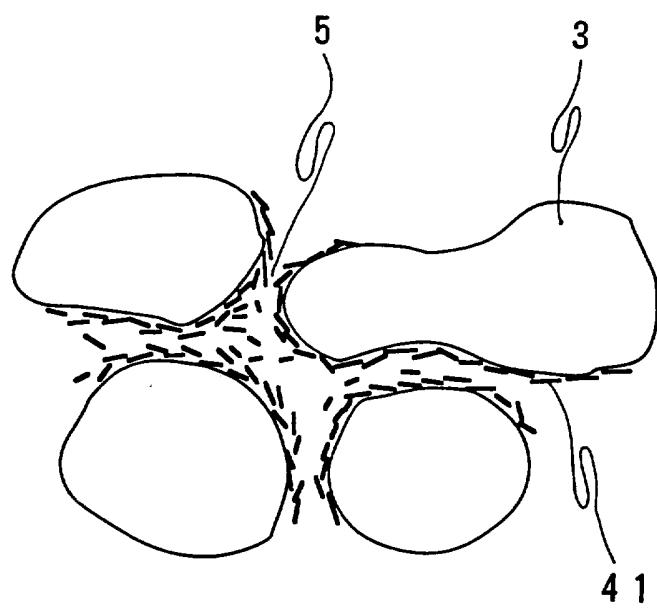


図 2 1



1 2 / 1 9

図 2 2

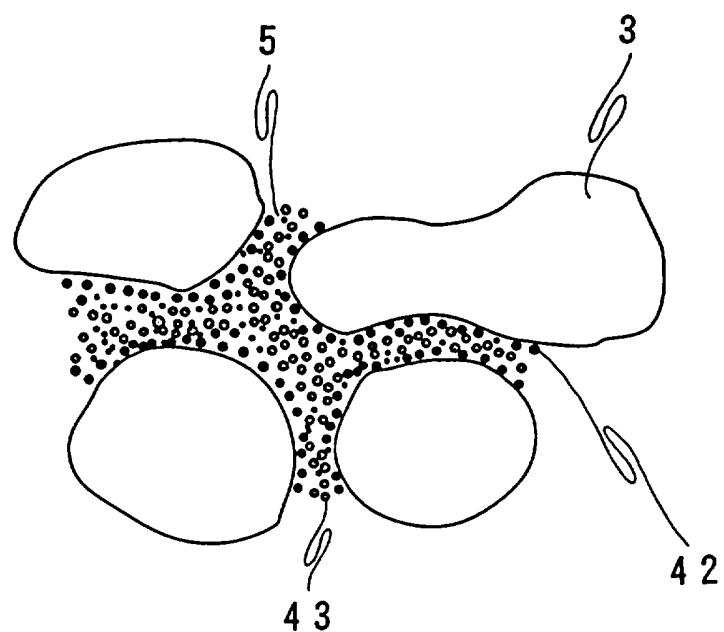
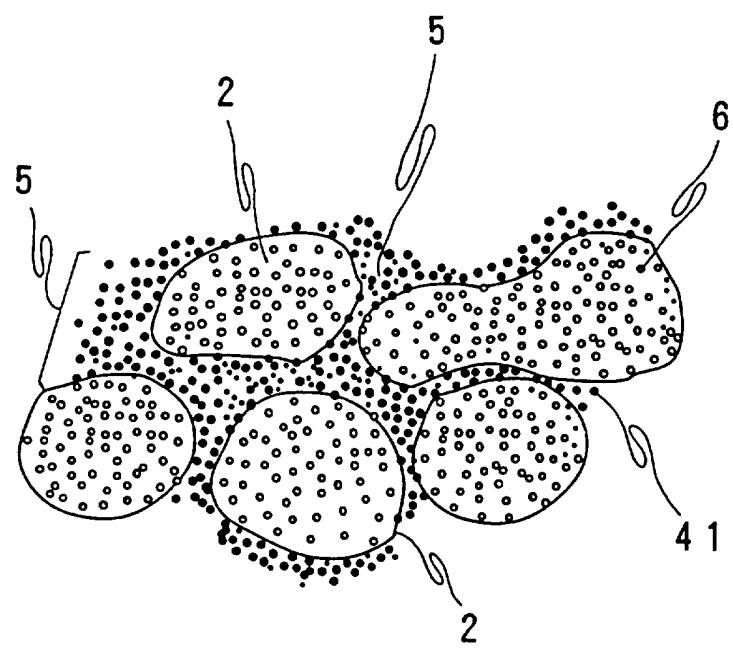
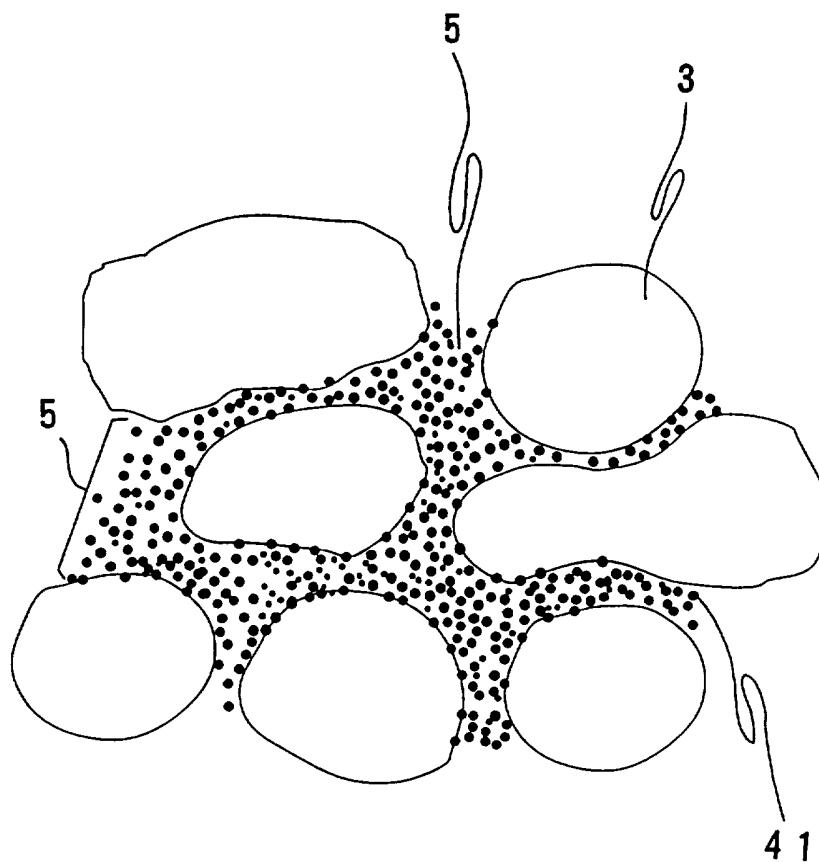


図 2 3



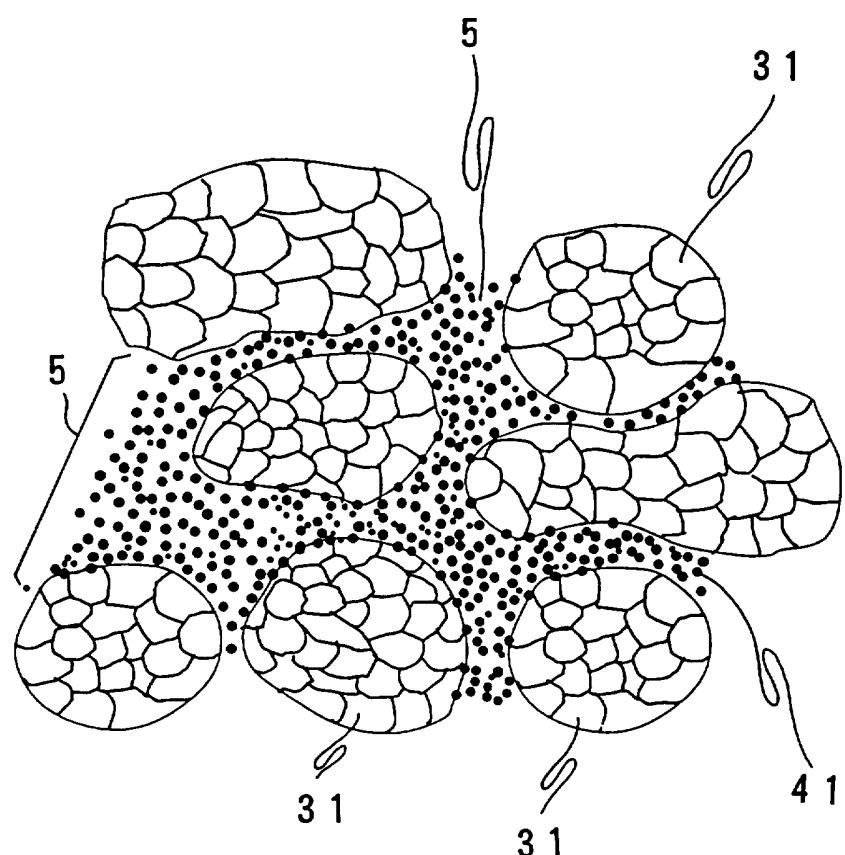
1 3 / 1 9

図 2 4



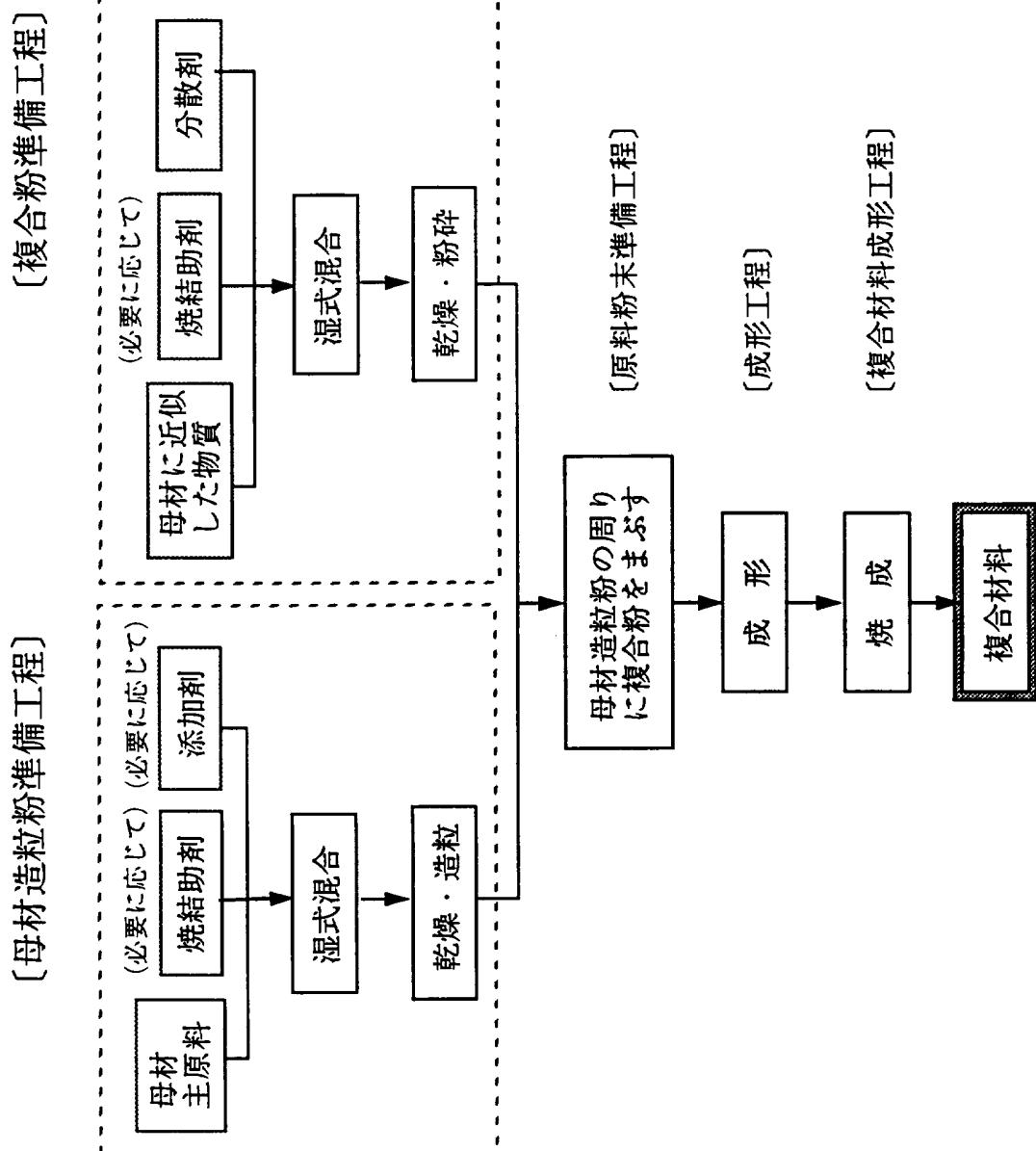
1 4 / 1 9

図 2 5



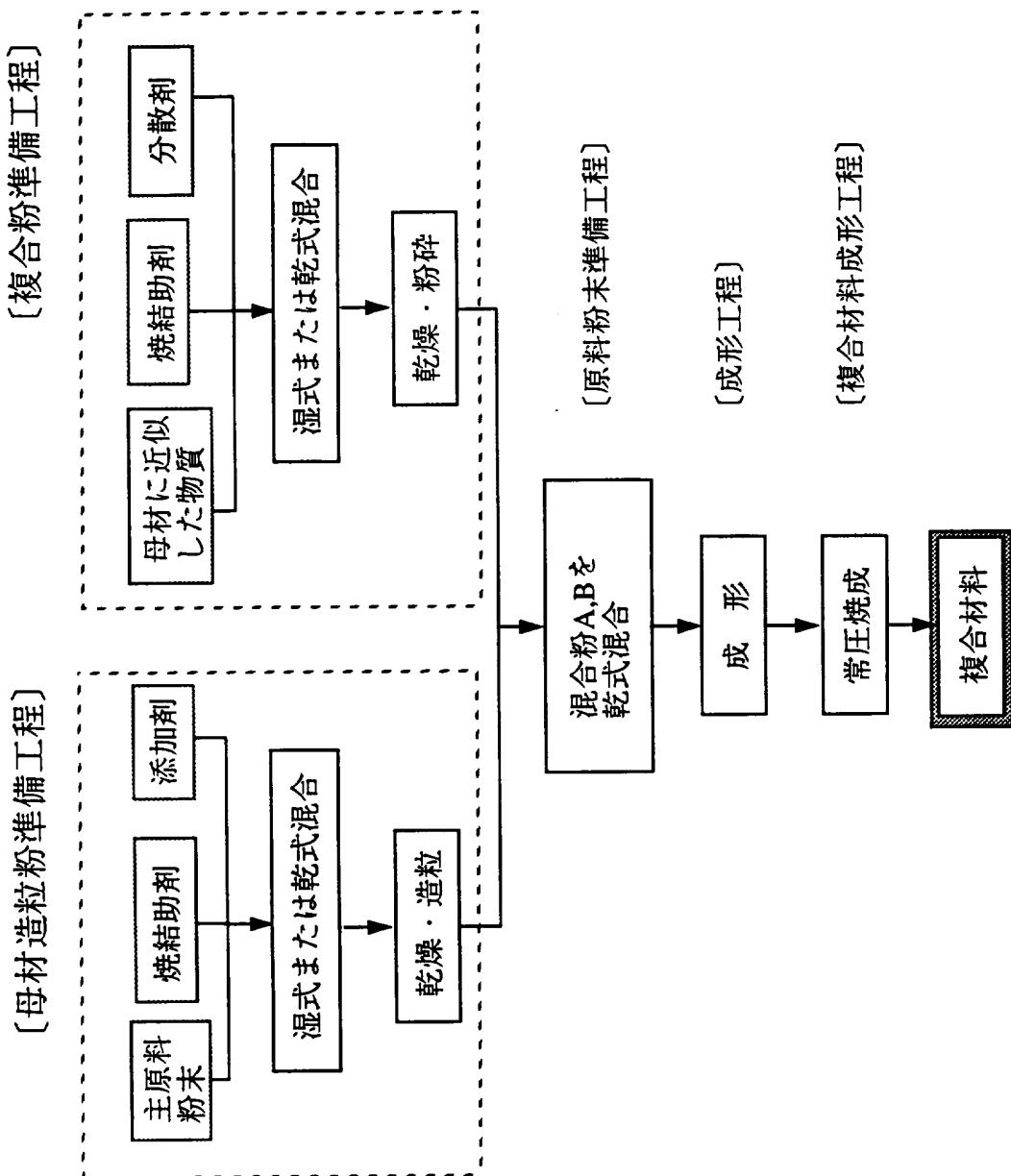
1 5 / 1 9

図 2 6



1 6 / 1 9

図 2 7



1 7 / 1 9

図 2 8

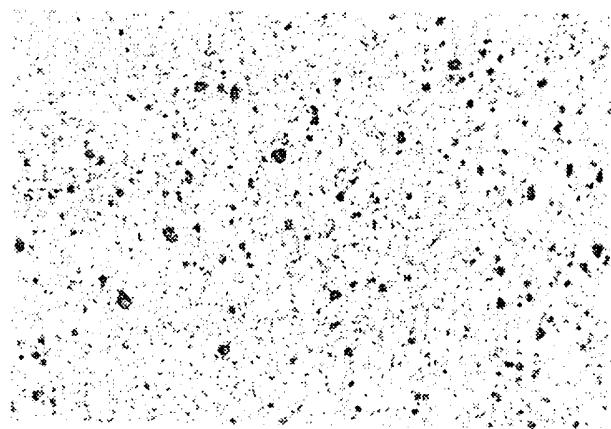
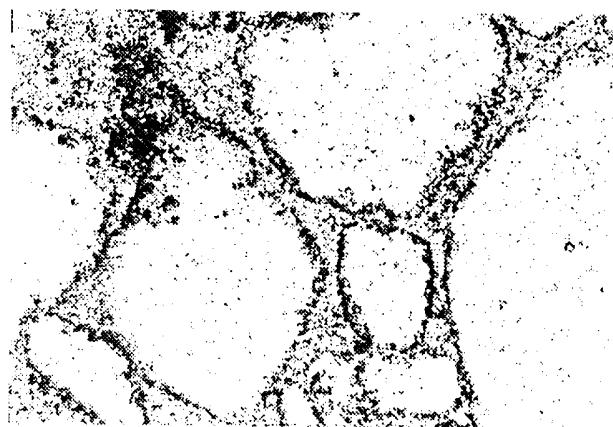
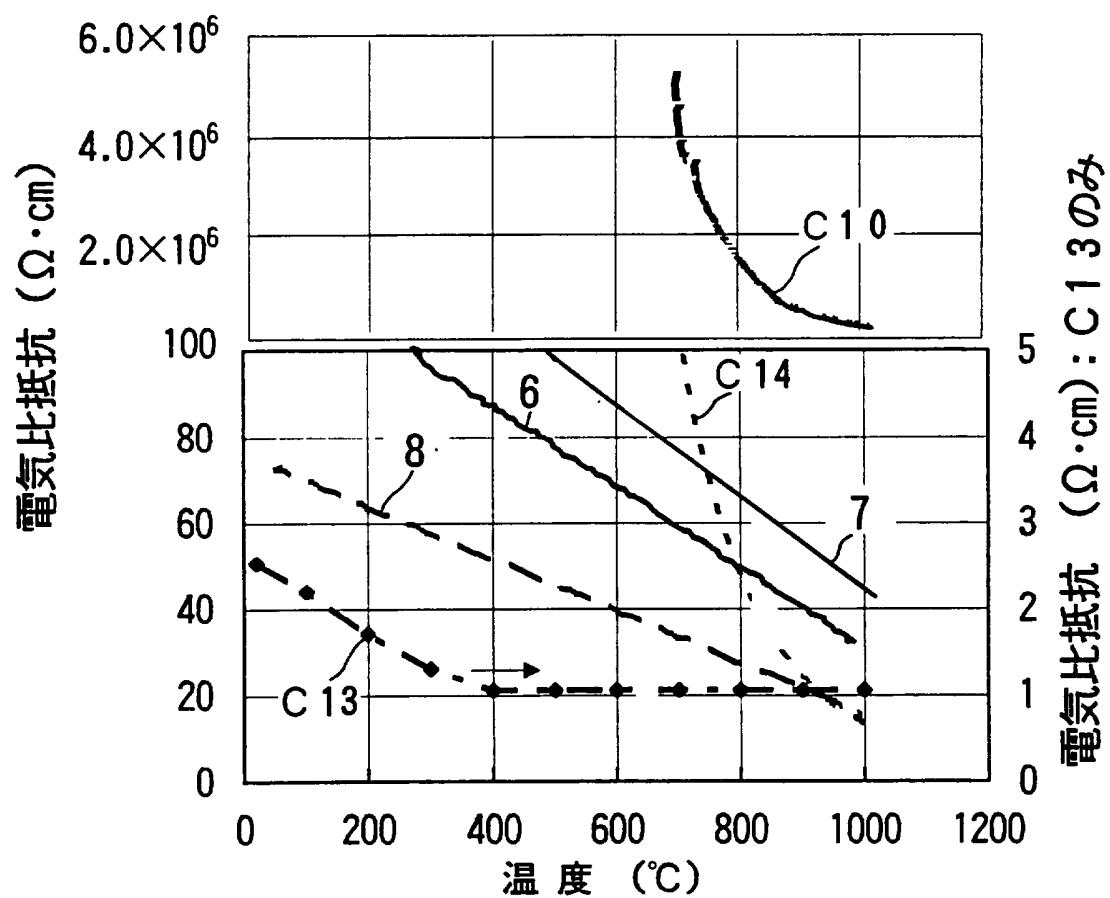


図 2 9



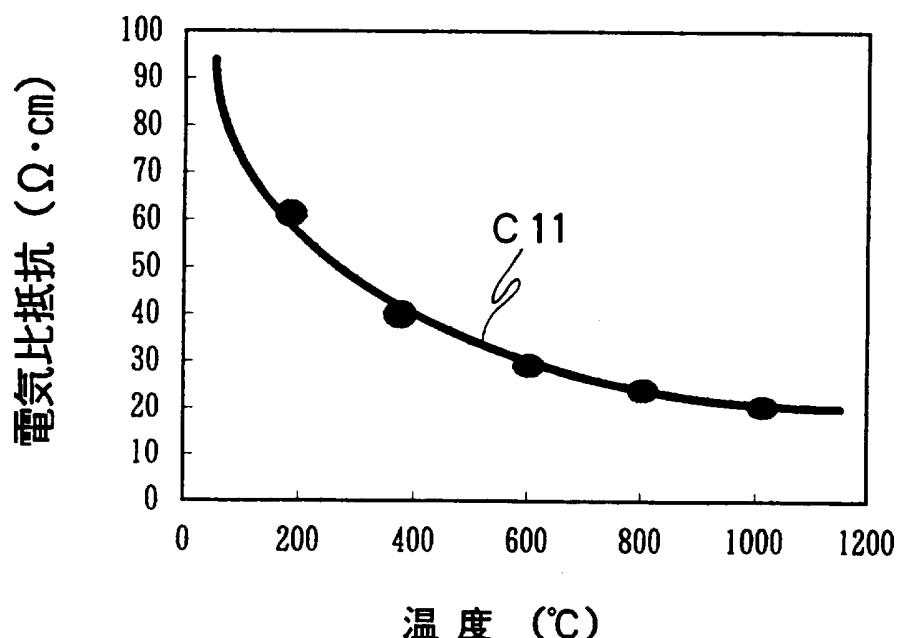
1 8 / 1 9

図 3 0



1 9 / 1 9

図 3 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B35/71, B22F3/00, B29C70/00, H01C7/00

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. Cl⁶ C04B35/71, B22F3/00, B29C70/00, H01C7/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	JP, 6-227870, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), August 16, 1994 (16. 08. 94) (Family: none)	1 - 83
Y	JP, 6-87657, A (Ube Industries, Ltd.), March 29, 1994 (29. 03. 94) (Family: none)	1 - 83

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

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 20, 1995 (20. 10. 95)

Date of mailing of the international search report

November 14, 1995 (14. 11. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/01572

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C04B 35/71, B22F 3/00, B29C 70/00,
H01C 7/00

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. C04B 35/71, B22F 3/00, B29C 70/00,
H01C 7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E	JP, 6-227870, A (株式会社 豊田中央研究所), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94) (ファミリーなし)	1-83
Y	JP, 6-87657, A (宇部興産株式会社), 29. 3月. 1994 (29. 03. 94) (ファミリーなし)	1-83

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

* 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」先行文献ではあるが、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
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 20. 10. 95	国際調査報告の発送日 14.11.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 小島 隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3417