

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4024865号  
(P4024865)

(45) 発行日 平成19年12月19日(2007.12.19)

(24) 登録日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 4 B 35/80 (2006.01)</b>	C O 4 B 35/80 C
	C O 4 B 35/80 L

請求項の数 17 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-524376	(73) 特許権者	ソシエテ・ナショナル・デテユード・エ・ドウ・コンストリクション・ドウ・モートル・ダヴィアシオン、“エス. エヌ. ウ. セ. エム. アー.”
(86) (22) 出願日	平成9年11月28日(1997.11.28)		フランス国, 75015 パリ, プールバール デュ ジェネラル マルシアル バラン 2
(65) 公表番号	特表2001-505864(P2001-505864A)		
(43) 公表日	平成13年5月8日(2001.5.8)		
(86) 国際出願番号	PCT/FR1997/002148		
(87) 国際公開番号	W01998/023555		
(87) 国際公開日	平成10年6月4日(1998.6.4)	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
審査請求日	平成16年7月27日(2004.7.27)	(74) 代理人	弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	96/14604	(74) 代理人	弁理士 玄番 佐奈恵
(32) 優先日	平成8年11月28日(1996.11.28)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セラミックマトリックスおよびS i C繊維補強材を含む複合材料およびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

実質的に炭化ケイ素によって構成されている繊維の繊維補強材、および補強材の繊維とマトリックスとの間に相間層を含むセラミックマトリックスの複合材料であって、補強材の繊維が、5原子%よりも少ない残留酸素を含み、250 GPaよりも大きいヤング率を有する長繊維であり、

相間層が、微細構造が僅かな異方性を示す材料から成り、化学気相浸透によって得られ、相間層が繊維およびマトリックスに、相間層内および繊維 - 相間層結合および相間層 - マトリックス結合における剪断破壊強度がマトリックス内で生じる剪断破壊強度よりも大きくなるように、強固に結合しており、

微細構造が僅かな異方性を示す材料が、擬似等方性の相内に、ランダムな方向に並べられている15ナノメートル未満の異方性領域が分散している材料である、ことを特徴とする材料。

## 【請求項 2】

補強材の繊維が1原子%未満の残留酸素を含むことを特徴とする請求項1記載の複合材料。

## 【請求項 3】

相間層が、僅かな異方性を示す窒化ホウ素によって構成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の複合材料。

## 【請求項 4】

相間層が、僅かな異方性を示す熱分解炭素によって構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複合材料。

【請求項 5】

マトリックスが少なくとも 1 つの炭化ケイ素相を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項の複合材料。

【請求項 6】

マトリックスが順に形成された複数のセラミック相を含み、マトリックスの相の間の剪断破壊強度が、繊維と相間層との間および相間層とマトリックスとの間の剪断破壊強度よりも小さいことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項の複合材料。

【請求項 7】

マトリックスが、炭化ケイ素、炭化ホウ素、および三成分のケイ素 - ホウ素 - 炭素系から選択される複数の相を含むことを特徴とする請求項 6 の複合材料。

【請求項 8】

マトリックスが順に形成された複数のセラミック相を含み、相間層が窒化ホウ素であり、相間層と接触しているマトリックスの第 1 相が炭化ケイ素であることを特徴とする請求項 1 または 2 の複合材料。

【請求項 9】

セラミックマトリックスの複合材料体を製造する方法であって、当該方法は、繊維予備成形体を実質的に炭化ケイ素から成る繊維で形成すること、繊維上に相間層を形成すること、および相間層を有する繊維予備成形体をセラミックマトリックスで緻密化することを含み、

繊維予備成形体が、5 原子% よりも少ない酸素を含み、250 GPa よりも大きいヤング率を有する繊維で形成され、

繊維上に形成される相間層が、僅かな異方性を示し、セラミックマトリックスによる緻密化の前に化学気相浸透によって形成され、

僅かな異方性を示す相間層が、擬以等方性の相内に、ランダムな方向に並べられている 15 ナノメートル未満の異方性領域が分散している層である、

ことを特徴とする方法。

【請求項 10】

繊維予備成形体が 1 原子% よりも少ない酸素を含む繊維で形成されることを特徴とする請求項 9 の方法。

【請求項 11】

窒化ホウ素の相間層が繊維上に形成されることを特徴とする請求項 9 または 10 の方法。

【請求項 12】

熱分解炭素の相間層が繊維上に形成されることを特徴とする請求項 9 または 10 の方法。

【請求項 13】

相間層が一連の複数の層によって形成され、各々の層が 10 ナノメートルよりも小さい厚さを有することを特徴とする請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 14】

相間層を形成する前に、繊維予備成形体の繊維が、不活性雰囲気下で 1250 よりも高い温度で熱処理に付されることを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 15】

熱処理がアルゴン雰囲気下で実施されることを特徴とする請求項 14 の方法。

【請求項 16】

相間層を形成する前に、酸の浴への浸漬によって、繊維の表面に、化学的処理を施すことを含むことを特徴とする請求項 9 ~ 15 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 17】

相間層が付与された繊維予備成形体が化学気相浸透によって緻密化されることを特徴とする請求項 9 ~ 16 のいずれか 1 項の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

本発明は、セラミックマトリックスの複合材料、より詳細には、実質的に炭化ケイ素（SiC）で構成される繊維から成る繊維補強材を含み、補強繊維とセラミックマトリックスとの間に相間層（または中間層）を備えた複合材料に関する。

セラミックマトリックスの複合材料は種々の用途に用いられており、例えば、航空および宇宙分野においては、それらは熱構造的（または耐熱構造的）特性、即ち、構造要素を製造する適合性を有するために使用される。かかる適合性は、中実のセラミックスよりも遥かに優れている機械的強度、特に曲げ強度、引張強度、および耐衝撃性、ならびにそのような機械的特性を1500 またはそれ以上の温度である高い温度まで維持し得る性質に依るものである。

繊維とマトリックスとの間に相間層を備えた熱構造的な複合材料を作成することは、特にUS - A - 4 752 503号およびUS - A - 5 026 604号の文献により知られている。使用される相間層は、熱分解炭素（PyC）または窒化ホウ素（BN）であり、その構造は、ラメラ構造または薄層積層タイプの異方性であり、セラミックマトリックスに生じるクラックが繊維に達すること、および繊維補強材の繊維の破断による早い時期で材料の破壊を生じさせることを避けるために、当該クラックの偏向を促すようになっている。

セラミックマトリックスの複合材料において、マトリックスのクラッキング（またはひび割れ）は、補強材とマトリックスとの間の熱膨張差のために、製造段階から、実際には避け難い。

従って、繊維とマトリックスとの間で相対的に弱い結合を生じさせるラメラ構造の相間層の使用は、クラックの底部の応力が相間層のラメラ微細構造の局所的な解離によって分散し得るクラック偏向ゾーンを作り出すことによって、材料の寿命を長くするという利点を有する。

それにもかかわらず、酸化雰囲気および高温下での使用状態においては、相間層までのクラックの伝播が、酸素がアクセスする通路を開く。その結果、PyCまたはBN相間層およびその下にある繊維までもが酸化し、繊維 - マトリックス結合の変化をもたらし、徐々に材料がダメージを受け、破壊するに至る。

特に、マトリックスに生じるクラックを塞ぐ、またはマトリックス内でのクラックの伝播を遅らせることによって、繊維とマトリックスとの間の相間層への酸素のアクセスを防止する、または少なくとも遅らせるべく、解決策が提案されてきた。

従って、ガラスを形成することによってクラックを治癒できる化合物をマトリックス内に含有させることが、よく知られている。化合物は、ガラスが複合材料の使用温度でペースト状になることによってクラックを塞ぎ、酸素がクラックに沿って通過するのを防止できるように、選択される。例えば、US - A - 5 246 736号の文献を参照することができ、それには、少なくともマトリックスの1つの相を、自己治癒性を有するガラス、特にホウケイ酸塩タイプのガラスを形成できるSi - B - Cの三成分系で形成することが記載されている。また、WO - A - 96 / 30317号の文献を参照することもでき、そこには自己治癒性のマトリックスの形成が記載されている。

更に、US - A - 5 079 639号の文献には、マトリックス内にクラックの偏向ゾーンが生じ、それによりクラックが相間層まで直接的に進行することを防止できるように、マトリックスを配列することによって向上したタフネスを有する複合材料が記載されている。

自己治癒相を用いる方法は、自己治癒特性が現れる限られた温度範囲において効果的であり、一方、配列したマトリックスはクラックの伝播を遅らせるが、クラックが相間層に達することを防止するものではない。

従って、本発明の目的は、実質的にSiCから成る、繊維とセラミックスマトリックスの複合材料であって、クラックが繊維とマトリックスとの間の相間層に達することをより効果的に防止することによって向上した特性を有する複合材料を提供することである。

この目的は、補強材の繊維が5原子%未満の残留酸素を含有し、250 GPaよりも大きいヤング率を有する長繊維であり、相間層が繊維及びマトリックスに、相間層内、および繊維 - 相間層の結合、および相間層 - マトリックスの結合における剪断破壊強度がマトリックス内で生じる（またはマトリックス内に存在する）剪断破壊強度（またはマトリックス

10

20

30

40

50

内の剪断破壊強度)よりも大きくなるように強く結合させられることによって達成される。

本発明の注目すべき特性は、繊維およびマトリックスと強い結合を与え得る相間層が存在すること、および、相間層とのそのような強い結合を維持し、それに耐え得る繊維を選択することにある。

「強い」(または「強固な」)結合と称することは、ここでは、相間層内、相間層と繊維との界面、相間層とマトリックスとの界面において、マトリックス内で見られる剪断破壊強度より大きい剪断破壊強度が存在することを意味するために使用される。

強い結合は特に、微細構造が僅かな異方性を呈する材料および中間相とともに得ることができることが判った。本明細書において、微細構造は、擬似等方性のバックグラウンド(または背景)内に分散しており、ランダムな方向に並べられている小さなサイズ(好ましくは15ナノメートル未満)の異方性領域を呈するときに、「僅かな異方性」を呈する(または異方性を殆ど呈しない)と言われる。

相間層に適し得る材料の例は、僅かな異方性を呈する微細構造を与え得る操作条件の下で化学気相浸透によって形成される窒化ホウ素および熱分解炭素である。

上述したように、使用される繊維が、相間層との結合の強度を維持し、この強い結合に耐え得ることが必要である。

そのため、使用される繊維は、複合材料および/または相間層の微細構造を繊維に含まれる残留酸素の有意の移動によって汚染しないように、残留酸素を殆ど含まず、一般に5原子%未満、好ましくは1原子%未満の酸素を含む、実質的なSiC繊維である。

更に、マトリックスとの強い結合に耐え得るように、そして特に、繊維と相間層との間の熱による膨張差に起因する結合の破壊を避けるために、使用される繊維は、相間層が好ましくは繊維とマトリックスとの間で圧縮されるように、半径方向の膨張を呈する長繊維である。

本明細書において、繊維は、その平均長が10cmよりも大きいときに「長い」と言われる。

これらの要求を満たす実質的なSiC繊維は、特に、日本の会社である日本カーボンによって「Hi-Nicalon」(登録商標)の名前で販売されている繊維である。窒化ケイ素 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックスとともに一方向性の複合材料を形成するそのような繊維の使用は、Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition (Vol.102, No.10, 1994年10月)に発表されたA. Kamiyaraの論文「一方向性のHI-NICALON(登録商標)繊維で補強した $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックスの複合材料の機械的特性(Mechanical properties of unidirectional HI-NICALON fiber reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix composites)」に記載されている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックスは、前駆体の有機樹脂および $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉体を含む組成物を含浸させ、それから熱プレスすることによって得られる。しかしながら、論文の著者は、強い結合は、従って、相間層の不存在下で繊維とマトリックスとの間で得られ、強い結合は炭素でコートされた繊維を用いることによって避け得ると述べている。これに対し、本発明の材料は、相間層が、繊維とマトリックスとの間の強い結合を確実にするために選択される。

好ましくは、本発明の複合材料を製造するとき、繊維は、長期間にわたる相間層との強い結合に有利となるように、前処理に付してもよい。

そのような前処理は、例えば、化学的なものであり、繊維に存在しているシリカを除去するために、補強材を形成する繊維布帛または実際に既に形成された補強材を、酸の浴に浸漬することに存する。そのような処理は公知であり、US-A-5 071 679号の文献に記載されている。

繊維に施すことができる別の前処理は、繊維と相間層との間で過度に熱膨張が異なることによって結合が破壊する可能性を避けるために、繊維を寸法的に安定させるための熱処理である。この熱処理は、より大きい異方性、即ち、15ナノメートルを超える寸法の異方性領域を有する熱分解炭素で相間層が形成される場合に、特により好ましい。熱処理は、好ましくは、1250よりも高い温度、例えば約1300に等しい温度で、純粋なア

10

20

30

40

50

ルゴン雰囲気のような不活性雰囲気下で実施される。

本発明の詳細な実施を以下に説明する。添付した図面が参照され、図面において：

唯一の図は、本発明の材料から成る試験ピース（または小片）および従来技術の材料から成る試験ピースについて引張試験中の応力と変形との関係を表す曲線を示すグラフである。

本発明のセラミックマトリックスの複合材料のピースを形成するために、複合材料の繊維補強材を構成する予備成形体（プリフォーム）が最初に作成される。

例えば、予備成形体は、必要とされる特性を有する繊維、即ち、

- ・ 平均長が 10 cm、好ましくは 20 cm よりも大きい長繊維；
- ・ 250 GPa、好ましくは 270 GPa よりも大きいヤング率を有する繊維；および
- ・ 5 原子%、好ましくは 1 原子% よりも少ない残留酸素を含む繊維

10

である実質的に SiC から成る繊維をベースとする布帛から作成される。

ベース布帛は、糸、ケーブル、ブレード（braid；または紐）、織物、糸もしくはケーブルの一方方向性のシート、または異なる方向に重ねられた複数の一方方向性のシートから成る複合体であってよい。

熱による前処理が繊維に実施される場合、当該処理は、好ましくは予備成形体を形成する前にベース布帛に実施する。繊維表面の化学的な前処理が酸の浴への浸漬によって実施される場合には、当該処理は予備成形体を形成する前にベース布帛に、または予備成形体が形成された後の予備成形体を実施することができる。

作成される複合材料のピースの形状に応じて、予備成形体は、複数のベース布帛のプライを平坦に積み重ねることによって、または巻き型に複数のベース布帛のプライを巻くことによって、または予備成形体に所定の形状を付与できる成型型にベース布帛のプライを置くことによって、または重ねた、もしくは重ねられていない巻きを形成するために巻くことによって実際に、作成される。

20

相間層は化学気相浸透（chemical vapor infiltration；CVI）により、予備成形体内で繊維上に析出される。このために、必要に応じて成型型に保持される予備成形体は、ガスが導入される浸透用の密閉容器に配置される。ガスは、所定の温度および圧力条件下で予備成形体内に分散し、分解したガスの一成分によって、または共に反応する、ガスの複数の成分によって、繊維上に析出物を形成する。

僅かな異方性を呈する窒化ホウ素（BN）の相間層を得るために、塩化ホウ素  $\text{BCl}_3$ 、アンモニア  $\text{NH}_3$ 、および水素ガス  $\text{H}_2$  の混合物によって常套の方法で作成したガスを使用することが可能である。浸透用チャンバーにおいて、温度は 650 ~ 900 の範囲内にあり、好ましくは 700 に近く、圧力は 0.1 kPa ~ 3 kPa の範囲内にあり、好ましくは 1.3 kPa に近い。浸透は、BN 相間層が所定の厚さに達するまで続けられる。その厚さは一般に 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲内にあり、好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 0.25  $\mu\text{m}$  の範囲内にある。

30

僅かな異方性を呈する熱分解炭素（PyC）の相間層を得るためには、例えば、メタン、または窒素のような不活性ガスとメタンを含む混合物によって構成されるガスを使用することができる。浸透用の密閉容器において、温度は 900 ~ 1000 の範囲内にあり、好ましくは 1000 に近く、圧力は 0.1 kPa ~ 3 kPa の範囲内にあり、好ましくは 1.5 kPa に近い。浸透は、PyC 相間層が所定の厚さに達するまで続けられる。その厚さは一般に、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  の範囲内にあり、好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 0.25  $\mu\text{m}$  の範囲内にある。

40

化学気相浸透は連続的に、またはパルス式で実施され得る。第 1 の場合、密閉容器を所定の圧力に維持した状態で、反応ガスは密閉容器の一方の端部から導入され、残留ガスは反対側の端部から連続的に取り出される。

パルス方式では、相間層を構成する層は、連続的なサイクルの間に形成される。各サイクルは、ガスが密閉容器に導入され、各層が得られるまでその中に保持される第 1 部分と、残留ガスをポンプで汲み出すことによって、または不活性ガスで押し流すことによって密閉容器から排出させる第 2 部分とを含む。サイクルの第 1 部分の時間は、個々の層に関す

50

る所要の厚さの関数として選択される。この時間は、ナノメートル・オーダーの厚さ、即ち、10ナノメートルよりも小さい厚さを有する個々の層を生成するために数秒または数十秒に制限される。サイクルの第2部分の時間は、通常、1秒または数秒を超えない。ナノメートルの配列により、即ち、各々がナノメートル・オーダーの厚さを有する個々の層の配列（シーケンス）を形成することにより相間層を形成することは、明確に画定された微構造および厚さの相間層をもたらすという利点を示す。各サイクルの間、確立された操作条件、および制限された滞留時間は特に、析出する個々の層の微構造と厚さを正確にコントロールするために作用する。このことは、相間層が1回の化学気相浸透操作で形成されるときに観察され得る種類の微構造において起こり得る変動を避ける。

また、相間層を形成するために必要とされる全時間は、数十秒のサイクルが必要であるときでも、比較的短いままであることが認められるであろう。それは、サイクルが短時間であり、中断することなくお互いに後に続くことができるためである。

ナノメートルの配列による相間層の形成は、概ね、WO-A-95/09136号の文献から分るが、ラメラ構造の相間層を形成するというコンテキストにおいてであり、そこでは形成される個々のナノメートルの層が異なる。PyC相間層をナノメートルの配列によって形成することはまた、EP-A-0630926号の文献に記載されているが、同様に、ラメラ構造の相間層を形成するというコンテキストにおいてである。

相間層が形成された後、予備成形体は、所定のピースを得るためにセラミックマトリックスによって緻密化される。

緻密化は、好ましくは化学気相浸透によって実施される。

例えば、セラミックマトリックスは、強い結合を相間層と形成することができる炭化物または窒化物マトリックスである。この目的に適するセラミック材料には、特に炭化ケイ素SiC、炭化ホウ素B<sub>4</sub>C、およびケイ素-ホウ素-炭素Si-B-Cの三成分系が含まれ、これらはすべてマトリックスに自己治癒的性質を与える。

セラミックマトリックスは単一のセラミック相または複数の異なる相を有してよい。複数の異なる相から成る配列されたセラミックマトリックスの一例は、WO-A-96/30317号の文献で説明されているように、B<sub>4</sub>CまたはSi-B-Cの相と交互になっているSiCの相を含むマトリックスであるが、このマトリックスは当該文献で与えられているようにB<sub>4</sub>Cおよび/またはSi-B-C相において、過剰な遊離炭素を含む場合と含まない場合とがある。そのような順次配列したマトリックス（シーケンスマトリックス）によれば、窒化ホウ素（BN）の相間層および相間層と接触しているSiCの第1マトリックス相を形成するのに有利であり、それにより非常に強い相間層/マトリックス、即ちBN/SiCの結合を形成することが可能になる。それから、クラックの偏向および解離が、マトリックス間、即ちSiC/B<sub>4</sub>C、またはSiC/Si-B-Cの結合で生じる。それらの結合は、SiC繊維とBN相間層との間、またはBN相間層とSiC相との間の界面での結合よりも弱い。このことは、たとえBN相間層と接触しているマトリックスの第1相がSiC相または他のセラミック相、例えばB<sub>4</sub>C相である場合でも変わらないことが観察されるであろう。

#### 実施例 1

「Hi-Nicalon」（登録商標）の名称で日本カーボンによって製造されているSiC繊維から実質的に成る二次元の織物のプライを積み重ね、2.5mmの厚さを有する予備成形体を得た。予備成形体は、US-A-5071679号の文献に記載されているように酸の浴に浸漬することによって前処理した。窒化ホウ素BNの相間層を、塩化ホウ素BCl<sub>3</sub>、アンモニアNH<sub>3</sub>、および水素ガスH<sub>2</sub>の混合物を含むガスを用い、化学気相浸透によって形成した。浸透は連続的に、700の温度で1.3kPaの圧力の下で実施し、擬似等方性のBN相間層を得た。相間層の厚さは平均で約0.15μmであった。最後に、相間層を有する予備成形体を、メチルトリクロロシラン（CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>）および水素ガス（H<sub>2</sub>）を含むガスから、化学気相浸透によって、1000～1030の範囲内にある温度で7kPa～12kPaの範囲内にある圧力の下で、例えばWO-A-95/16803号の文献に記載された方法を用いて、炭化ケイ素SiCのマトリックスで緻密化した。得ら

10

20

30

40

50

れたSiC/BN/SiC複合材料から試験ピースを切削し、そのピースを室温で空気中にて引張試験に付した。図1における曲線Bは作用したストレスと測定された伸びとの関係を示す。破断は、0.33%の相対伸びで、290MPaの応力で生じた。

走査型電子顕微鏡を用いた検査は、予備成形体の繊維が、BN相間層を形成するために用いた前駆体ガスによる攻撃の形跡を全く呈していないことを示した。クラッキング（もしくはひび割れ）または解離の痕跡は、BN相間層またはBN/繊維界面、またはBN/マトリックス界面では観察されなかったが、マトリックス内のクラックは認識でき、より小さい剪断強度を示すマトリックス内のゾーンが存在することを示していた。透過型電子顕微鏡（TEM）による検査は、相間層のBNが、相対的に等方性である相に含まれる小さな非配向性の異方性領域によって構成されており、それにより全体にわたって僅かな異方性を示す微細構造をそれに与えていることを示した。

10

得られたSiC/BN/SiC複合材料の別の試験ピースを、600で空気中にて引張疲労試験に付した。この試験は、20Hzの周波数（または頻度）で0～200MPaの間で変化する応力を加えることに存する。観察された寿命は、44時間（h）であった。

#### 比較試験 No. 1

SiCマトリックスの複合材料を実施例1で記載したように作成した。但し、「Hi-Nicalon」（登録商標）繊維を、日本カーボンによって製造されている「Nicalon NL 200」（登録商標）タイプの繊維で置き換え、BN相間層を僅かな異方性を示す微細構造で形成した。「Nicalon NL 200」（登録商標）繊維は、特に、残留酸素含有量がかなり高く（約13原子%）、ヤング率がより小さい（約220GPa）点で「Hi-Nicalon」（登録商標）繊維とは異なっている。BN相間層は、同じ操作条件の下で、化学気相浸透により単独のガス混合物から作成した。浸透は、相間層が約0.15μmに等しい平均厚さを有するようになるまで続けられた。

20

SiCマトリックスで緻密化した後、得られたSiC/BN/SiC複合材料の試験ピースについて、室温で引張試験を実施した。図1における曲線Aは、作用した応力と相対伸びとの関係を示す。破断は、0.25%の相対伸びで、180MPaの応力で生じた。

別の試験ピースを、空気中にて600で張力をかけて疲労試験に付した。応力を20Hzの周波数（または頻度）で0～120MPaに変化させたところ、試験ピースの破断が10時間後に観察された。

実施例1のSiC/BN/SiC材料は、相間層および補強繊維に、周囲媒体の酸素からのより強い保護を与えただけでなく、従来技術の材料と比較して相当に高い破壊応力を有するものであった。

30

#### 実施例 2

手順は実施例1と同様であるが、SiCマトリックスを、WO-A-96/30317号の文献に記載されたものに類似する自己治癒性マトリックス、即ち、以下の配列：

- (A) BN相間層と接触するSiCの第1相；
- (B) 過剰の結合していない炭素を含む炭化ホウ素（ $B_4C + C$ ）の相；
- (C) SiC相；
- (D)  $B_4C + C$ 相；
- (E) SiC相；
- (F) SiまたはBに結合していない過剰の炭素を含むSi-B-C三成分系を含む（Si-B-C+C）相；
- (G) SiC相；
- (H) Si-B-C+C相；および
- (I) SiC相

40

を含むマトリックスに置き換えた。

相（B）、（D）、（F）、および（H）における遊離炭素の重量パーセントは、それぞれ26%、20%、15%、および8%であった。

SiC相は実施例1のように化学気相浸透によって形成した。

$B_4C + C$ 相は、 $BCl_3$ 、Cの前駆体としてメタン（ $CH_4$ ）のような炭化水素、および

50

水素ガス  $H_2$  を含むガスを用いて、800 ~ 1150 の範囲内にある温度で、0.1 kPa ~ 50 kPa の範囲内にある圧力で、化学気相浸透によって形成した。得られた  $B_4C + C$  相における過剰の遊離炭素の重量パーセントは前駆体である  $BCl_3$ 、 $CH_4$ 、および  $H_2$  の割合を選択することによってコントロールした。

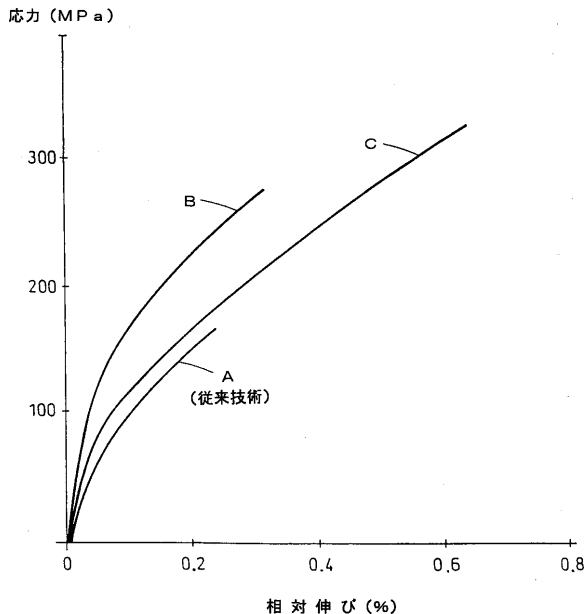
$Si - B - C + C$  相は、 $CH_3SiCl_3$ 、 $BCl_3$ 、および  $H_2$  を含むガスから、800 ~ 1150 の範囲内にある温度で、0.1 kPa ~ 50 kPa の範囲内にある圧力で、化学気相浸透によって形成した。得られた  $Si - B - C + C$  相における過剰の遊離炭素の重量パーセントは、前駆体である  $CH_3SiCl_3$ 、 $BCl_3$ 、 $CH_4$ 、および  $H_2$  の割合を選択することによってコントロールした。

得られた複合材料の試験ピースを、常温で引張試験に付した。図1における曲線Cは、作用した応力と測定された相対伸びとの関係を示す。破断は、0.62%の相対伸びで、332 MPaの応力で生じた。

走査型電子顕微鏡による検査は、BN相間層においてクラックまたは解離の形跡を全く示さなかった。

得られた材料の2つの他の試験ピースをそれぞれ、空気中において600 および1200 で引張疲労試験に付した。各試験は、20 Hzの周波数で0 ~ 200 MPaに変化する応力を加えることに存する。600 での寿命は、100時間よりも長く、1200 での寿命は約30時間であった。

これらの結果は、比較例No. 1の材料の試験ピースについて得られた上述のそれらと比較されるべきものである。





---

フロントページの続き

- (72)発明者 グウジャール, ステファーン  
フランス、エフ 33700メリニャック、アレ・ポール・ドゥメ11番
- (72)発明者 カヨー, アラン  
フランス、エフ 33880サン・カブレ・ドゥ・ボルドー、レ・ププリエ57番
- (72)発明者 ベルトラン, セバスティアン  
フランス、エフ 24520クール・ドゥ・ピル、 “レ・リバショー”
- (72)発明者 パイエ, ルネ  
フランス、エフ 33610セタ、アレ・ドゥ・ラ・ランド29番
- (72)発明者 シャルベ, ジャン-リュック  
フランス、エフ 33650カバナック、ルート・デ・グラープ104番

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 国際公開第96/013472(WO, A1)  
特開平05-070289(JP, A)  
特表平08-505355(JP, A)  
特開平07-315946(JP, A)  
特開平08-119758(JP, A)  
Akira Kamiyama et.al., Mechanical Properties of Unidirectional HI-NICALON Fiber-Reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix Composites, Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition, 日本, 1994年10月, Vol.102, No.10, p.959-962

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/80 - 35/84