

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月26日(26.12.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/261970 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/563 (2006.01) C04B 35/80 (2006.01)
C04B 35/569 (2006.01) C04B 35/83 (2006.01)
C04B 35/71 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023153

(22) 国際出願日: 2023年6月22日(22.06.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人:三菱電機株式会社(MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:久米 将実(KUME, Masami); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:高村 順(TAKAMURA, Jun); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎

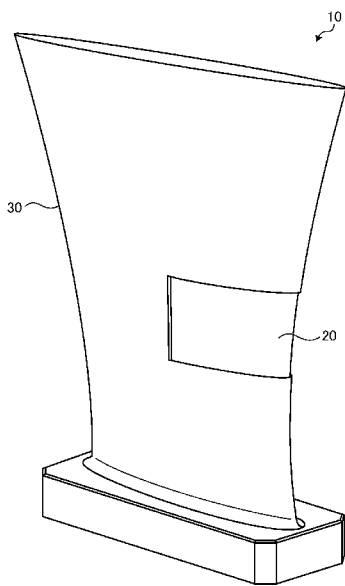
ノ門ダイビルイースト 弁理士法人酒井
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: CERAMIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL SINTERED BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: セラミックス基複合材料焼結体およびその製造方法



(57) Abstract: A ceramic matrix composite material sintered body (10) comprises: a matrix base material (20) which is a ceramic material that contains boron carbide, silicon carbide, and metallurgical-grade silicon or a silicon alloy and that does not contain reinforcing fibers therein; and a fiber-reinforced composite material layer (30) which covers the outer surface of the matrix base material (20) and which contains reinforcing fibers.

(57) 要約: セラミックス基複合材料焼結体 (10) は、炭化ホウ素と、炭化ケイ素と、金属シリコンまたはシリコン合金と、を含有し、内部に強化繊維を含まないセラミックス材料であるマトリックス母材 (20) と、マトリックス母材 (20) の表面を覆う、強化繊維を含む繊維強化複合材料層 (30) と、を備える。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：セラミックス基複合材料焼結体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、セラミックス材料からなるマトリックス母材と繊維強化複合材料とを複合化したセラミックス基複合材料焼結体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料の高騰への対応または二酸化炭素（CO₂）の排出削減要求から、空調機器、冷熱機器、燃焼機関を搭載する自動車、航空機等に対する省エネルギー化の要求が厳しくなっている。空調機器および冷熱機器では、省エネルギー化のため圧縮機の高効率化が求められており、この実現には、駆動部品の軽量化または高剛性化が必要とされている。また、ガスタービンエンジンおよびタービン発電機の効率を高めるためには、作動温度を上昇させること、あるいはタービンの軽量化が求められている。

[0003] これらの要求を満足させる材料の研究が行われており、鉄基、ニッケル基およびコバルト基合金の開発によって高温性能は進歩したが、軽量化については、未だ不十分であり、代替材料が検討されている。また、軽量のセラミックス材料は、耐熱性が高く、金属材料と比べて密度が低いため、耐熱材料として注目されている。しかし、セラミックス材料は比較的脆いため、繊維などで複合化したセラミックス基複合材料（Ceramic Matrix Composites：CMC）が構造部品へ適用可能な材料として脚光を浴びている。一般にセラミックス基複合材料は、セラミックスマトリックスと強化繊維とを複合化した材料である。特許文献1には、マトリックスに炭化ケイ素（SiC：Silicon Carbide）を用い、強化繊維にSiC繊維を用いて、SiCとSiC繊維とを組み合わせたSiC/SiCがセラミックス基複合材料として開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5825761号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、現状のSiC繊維中の製品の中でもっとも高性能なものは、引張弾性率、すなわちヤング率が380GPa程度であり、比重が2.85以上3.1以下程度である。また、比重当たりの弾性率を示す比弾性率（＝ヤング率／比重）は、122.6以上133.3以下程度である。上述した圧縮機、ガスタービンエンジン、タービン発電機などに用いられる材料では、比弾性率とセラミックス材料の脆さとを向上させるためにさらなる改良が求められている。

[0006] 本開示は、上記に鑑みてなされたものであって、従来に比して比弾性率を向上させるとともに脆さを改善することができるセラミックス基複合材料焼結体を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本開示に係るセラミックス基複合材料焼結体は、炭化ホウ素と、炭化ケイ素と、金属シリコンまたはシリコン合金と、を含有し、内部に強化繊維を含まないセラミックス材料であるマトリックス母材と、マトリックス母材の表面を覆う、強化繊維を含む繊維強化複合材料層と、を備える。

発明の効果

[0008] 本開示に係るセラミックス基複合材料焼結体は、従来に比して比弾性率を向上させるとともに脆さを改善することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施の形態1に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す斜視図

[図2]実施の形態2に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す

透視斜視図

[図3]実施の形態3に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す斜視図

[図4]図3の一部の領域Rを拡大した斜視図

[図5]実施の形態4に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャート

[図6]実施の形態5に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャート

[図7]実施の形態6に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャート

[図8]実施の形態6に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を模式的に示す斜視図

[図9]実施の形態6に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を模式的に示す斜視図

[図10]実施の形態6に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を模式的に示す斜視図

[図11]実施の形態6に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を模式的に示す斜視図

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本開示の実施の形態に係るセラミックス基複合材料焼結体およびその製造方法を図面に基づいて詳細に説明する。ここで、図1を含め、以下の図面において、同一の符号を付したものは、同一またはこれに相当するものであり、以下に記載する実施の形態の全文において共通するものとする。そして、明細書全文に表されている構成要素の形態は、あくまでも例示であって、明細書に記載されている形態に限定されるものではない。

[0011] 実施の形態1.

図1は、実施の形態1に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す斜視図である。図1では、セラミックス基複合材料焼結体10の一部

の表面層を除去した内部構造も示している。図1を用いて、セラミックス基複合材料焼結体10の構成について説明する。

[0012] 図1に示されるように、実施の形態1に係るセラミックス基複合材料焼結体10は、セラミックス材料で構成され、内部に強化繊維を含まないマトリックス母材20と、マトリックス母材20の表面、この場合では外表面を覆う、強化繊維を含む繊維強化複合材料層30と、を備える。なお、セラミックス基複合材料焼結体10は、構造体の内部に空洞を有さず、内部がマトリックス母材20で満たされた中実構造を有している。

[0013] マトリックス母材20は、主成分として炭化ホウ素 (B_4C) を含み、その他の要素として、炭化ケイ素と、ケイ素 (Si) である金属シリコンまたはシリコン合金と、を含む。炭化ホウ素の市販品は、一例では3M社製のボロンカーバイド粉末F240等を挙げることができる。マトリックス母材20の構成において、主成分である炭化ホウ素の体積比率は50%以上である。炭化ホウ素の比重は、炭化ケイ素、金属シリコンおよびシリコン合金よりも小さい。マトリックス母材20にケイ素または炭化ケイ素が多く含まれていると見かけ上の比弾性率が低下する。そこでマトリックス母材20の比弾性率を向上させるために、上記の構成材料の内単体で比弾性率の最も高い炭化ホウ素のマトリックス母材20における体積比率を50%以上とし、炭化ホウ素をマトリックス母材20の主成分としている。

[0014] ケイ素は、金属シリコンまたはシリコン合金である。ケイ素が含まれる理由は、製造工程上、ケイ素の含有量をゼロにして、他の成分で充填させることが困難なためである。なお、ケイ素をボイドに置き替えることは可能である。しかし、ボイドは、材料の欠陥に相当して材料の特性が低下する。このため、ボイドとして空間の状態にするよりもケイ素を充填した方が、材料の特性を向上させ、比弾性率を向上させることができる点で望ましい。

[0015] 繊維強化複合材料層30は、マトリックス母材20の表面部分を覆う。マトリックス母材20と繊維強化複合材料層30とは、一体構造になって、セラミックス基複合材料焼結体10を構成している。マトリックス母材20は

、炭化ホウ素を体積比率で50%以上含むために比弾性率が高いが、セラミックスであるために脆い材料である。この脆さが理由で、構造部材等への適用が難しい。そこで、繊維強化複合材料層30でマトリックス母材20の表面を覆い一体化することで、外部からの衝撃によるき裂伝搬性が大幅に改善される。さらに、繊維強化複合材料層30の方がマトリックス母材20よりも軽量でかつ弾性率の高い構造を実現可能であるため、複合化することでセラミックス基複合材料焼結体10の比弾性率をマトリックス母材20のものよりもさらに向上させることができる。このように、繊維強化複合材料層30は、マトリックス母材20の比重よりも小さく、かつ弾性率が高い材料によって構成される。

[0016] 繊維強化複合材料層30は、マトリックス材と、強化繊維と、を有する。繊維強化複合材料層30は、マトリックス材に強化繊維を複合した材料である。

[0017] 繊維強化複合材料層30で使用される強化繊維には、一例では、炭素繊維を挙げることができる。炭素繊維の内、特に超高弾性率のピッチ系炭素繊維と組み合わせることが望ましい。ピッチ系炭素繊維には、比重は2.1以上2.2以下であり、弾性率は800GPa以上のものがあり、この場合の比弾性率は360以上となる。このように、ピッチ系炭素繊維はマトリックス母材20の炭化ホウ素および炭化ケイ素よりも比重が小さく、弾性率が高い。このため、ピッチ系炭素繊維を強化繊維とした繊維強化複合材料層30でマトリックス母材20の表面を覆い複合化することで、従来に比して比弾性率を向上させるとともに、脆さを改善することができる。

[0018] ここで、繊維強化複合材料層30の強化繊維は、炭素繊維以外にも、セラミックス繊維、ポリアクリロニトリル (Polyacrylonitrile: PAN) 系炭素繊維、ガラス繊維またはアラミド繊維を用いてもよく、あるいはこれらを2つ以上組み合わせたものを用いてもよい。アラミド繊維は有機繊維の一例である。

[0019] 繊維強化複合材料層30の強化繊維は、セラミックス基複合材料焼結体1

0に求める特性に応じて選択される。一例では、繊維強化複合材料層30で一体化したセラミックス基複合材料焼結体10の比弾性率をより向上させる場合には、強化繊維としてピッチ系炭素繊維を用いる方がよい。一方、繊維強化複合材料層30で一体化したセラミックス基複合材料焼結体10の脆さを改善し、破壊靱性値をより改善する場合には、強化繊維としてアラミド繊維をメインに組み合わせる方が好ましい。また、ピッチ系炭素繊維とアラミド繊維とを組み合わせることで、繊維強化複合材料層30で一体化したセラミックス基複合材料焼結体10の比弾性率および破壊靱性値の改善の両立が可能になる。

[0020] 繊維強化複合材料層30のマトリックス材の一例は、樹脂である。繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics：FRP）の場合には、樹脂にはエポキシ樹脂などが挙げられるが、使用環境条件に応じ、耐熱性のより高い樹脂等の上記エポキシ樹脂以外の樹脂を用いてもよい。また、樹脂として、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂、ビニルエステル樹脂などの熱硬化性樹脂の他に、ナイロン、ポリエステル樹脂など熱可塑性樹脂を用いてもよいし、エポキシ樹脂などの触媒によって硬化する樹脂を用いてもよいし、これらの樹脂を組み合わせてもよい。

[0021] さらに、マトリックス材は、樹脂以外にカーボン、セラミックスまたは金属であってもよい。マトリックス材がプラスチックなどの樹脂である場合には、使用環境の耐熱温度に制約が生じる。このため、より耐熱性が必要な環境で使用する場合には、プラスチック材料よりも耐熱性に優れる、金属、カーボンまたはセラミックスをマトリックス材に用いた繊維強化複合材料層30とマトリックス母材20とを一体化したセラミックス基複合材料焼結体10とすることが望ましい。

[0022] マトリックス材に金属を用いる場合には、マトリックス母材20よりも比重の小さい、アルミウム合金、マグネシウム合金などの軽合金と組み合わせることができる。金属よりもさらに耐熱性が必要な場合には、カーボンまたはセラミックスと組み合わせることが望ましい。カーボンを用いる場合には

、空気中では、酸化の影響を受けやすいので、非酸化性雰囲気の中で用いるのが望ましい。あるいは、セラミックス基複合材料焼結体10は、繊維強化複合材料層30の表面に設けられる酸化防止のためのコーティング層をさらに有していてもよい。つまり、マトリックス材のカーボンと、繊維強化複合材料層30の表面に設けられる酸化防止のためのコーティング層と、を組み合わせてもよい。

[0023] ここで、マトリックス材がセラミックスであり、強化繊維が無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択されるいずれかである材料は、セラミックス基複合材料である。マトリックス材が金属であり、強化繊維が無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択されるいずれかである材料は、繊維強化金属 (Fiber Reinforced Metal: FRM) である。マトリックス材が炭素であり、強化繊維が炭素繊維である材料は、炭素繊維強化炭素複合材 (Carbon Fiber Reinforced-Carbon Matrix-Composite: C/Cコンポジット) である。マトリックス材が樹脂であり、強化繊維が無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択されるいずれかである材料はFRPである。

[0024] つまり、繊維強化複合材料層30は、セラミックス基複合材料、FRM、C/CコンポジットおよびFRPの群から選択される1つ以上の材料である。具体的には、繊維強化複合材料層30は、マトリックス材がセラミックス、金属、炭素および樹脂の群から選択される1つ以上の材料であり、強化繊維が無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択される1つ以上の材料である。

[0025] 以上のように、繊維強化複合材料層30の強化繊維の種類およびマトリックス材の種類は、使用環境条件に合わせて、適宜選択し、組み合わせ構成することができる。

[0026] 実施の形態1に係るセラミックス基複合材料焼結体10は、炭化ホウ素と、炭化ケイ素と、金属シリコンまたはシリコン合金と、を含有し、内部に強化繊維を含まないセラミックス材料であるマトリックス母材20と、マトリックス母材20の表面を覆う、強化繊維を含む繊維強化複合材料層30と、

を備える。セラミックス基複合材料焼結体10のマトリックス母材20の上記のような材料組成の組合せによって、比重を小さくするとともに弾性率を高くすることができるため、比弾性率を高くできる。また、マトリックス母材20よりも弾性率が高く、密度の小さい繊維強化複合材料層30をマトリックス母材20と複合化して一体化することで、弾性率をさらに高くするとともに比重も小さくすることができる。このため、セラミックス基複合材料焼結体10の比弾性率を、マトリックス母材20よりもさらに高くすることができる。さらに、繊維強化複合材料層30と一体化することで、セラミックスからなるマトリックス母材20の脆さを改善すること、すなわち破壊靱性を大幅に向上させることができる。

[0027] マトリックス母材20において、炭化ホウ素の体積比率は50%以上である。これによって、炭化ケイ素およびケイ素が含まれることによるマトリックス母材20における非弾性率の低下を抑制することができる。

[0028] また、繊維強化複合材料層30は、セラミックス基複合材料、FRM、C/CコンポジットおよびFRPの群から選択される1つ以上の材料であり、強化繊維は、無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択される1つ以上の材料である。セラミックス基複合材料焼結体10の使用環境条件に合わせ、繊維強化複合材料層30の強化繊維およびマトリックス材の組合せをアレンジすることで、比弾性率および破壊靱性についての最適な構成を実現することができる。

[0029] 実施の形態2.

図2は、実施の形態2に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す透視斜視図である。図2では、セラミックス基複合材料焼結体10Aの一部の表面層を除去した内部構造、およびセラミックス基複合材料焼結体10Aの内部構造について示している。図2を用いて、セラミックス基複合材料焼結体10Aの構成について説明する。

[0030] 実施の形態2に係るセラミックス基複合材料焼結体10Aは、実施の形態1の構成に加えて、マトリックス母材20の内部に補強構造部材40をさら

に備える。補強構造部材40は、繊維強化複合材料からなる。ここで、「マトリックス母材20の内部」は、セラミックス基複合材料焼結体10Aによって構成される構造物の内部であることを意味している。補強構造部材40の一例は、プレート41、ロッド42などである。この例では、セラミックス基複合材料焼結体10Aの内部は、中空構造ではなく中身が詰まった中実構造であり、補強構造部材40の周囲にはマトリックス母材20が配置され、補強構造部材40とマトリックス母材20とは一体化した構成となっている。

[0031] 図2のセラミックス基複合材料焼結体10Aは、台座部11と、台座部11に設けられるひれ状の本体部12と、を有するが、台座部11の内部には補強構造部材40の一例であるプレート41が設けられ、本体部12の内部には補強構造部材40の一例である複数本のロッド42が設けられている。複数本のロッド42は、プレート41と一体的に構成されている。実施の形態1のセラミックス基複合材料焼結体10では、マトリックス母材20の表面のみが繊維強化複合材料層30で覆われる一体構造を構成していたが、実施の形態2のセラミックス基複合材料焼結体10Aでは、さらに、マトリックス母材20の内部に繊維強化複合材料からなる補強構造部材40が内包され、マトリックス母材20と一体化された構成となる。

[0032] セラミックス基複合材料焼結体10Aは、マトリックス母材20の内部に繊維強化複合材料からなる補強構造部材40を内包することで、マトリックス母材20の軽量化と、比弾性率の向上と、脆さの改善と、を実現することができる。マトリックス母材20の内部に繊維強化複合材料製のプレート41、ロッド42などの補強構造部材40を内包させることで、マトリックス母材20にクラック等が発生した場合に、このクラックがマトリックス母材20の全体に伝搬して分離してしまうことを抑制することができる。補強構造部材40を構成する繊維強化複合材料は、マトリックス母材20よりも比重は小さくなり、弾性率が高くなるため、補強構造部材40を有するマトリックス母材20の見かけ上の比重は小さくなり、弾性率は向上する。

[0033] なお、繊維強化複合材料層 30 と補強構造部材 40 とで使用される強化繊維およびマトリックス材は、実施の形態 1 と同様に、一意の組合せに限定されず、使用環境条件に合わせ、任意の組合せで構成することができる。

[0034] 実施の形態 2 に係るセラミックス基複合材料焼結体 10A は、マトリックス母材 20 の中に、繊維強化複合材料からなる補強構造部材 40 をさらに備え、補強構造部材 40 は、マトリックス母材 20 と一体化されている。これによって、マトリックス母材 20 の強度および剛性を実施の形態 1 の場合に比してさらに向上させることができる。また、繊維強化複合材料によって構成される補強構造部材 40 はマトリックス母材 20 よりも低密度であるので、実施の形態 1 の場合と比較してセラミックス基複合材料焼結体 10A の全体のさらなる低密度化を実現することができる。

[0035] 実施の形態 3.

図 3 は、実施の形態 3 に係るセラミックス基複合材料焼結体の構成の一例を示す斜視図である。また、図 4 は、図 3 の一部の領域 R を拡大した斜視図である。図 3 および図 4 では、セラミックス基複合材料焼結体 10B の一部の表面層を除去した内部構造も示している。図 3 および図 4 を用いて、セラミックス基複合材料焼結体 10B の構成について説明する。

[0036] 実施の形態 1, 2 のセラミックス基複合材料焼結体 10, 10A は中実構造であったが、実施の形態 3 のセラミックス基複合材料焼結体 10B は中空構造を対象とするものである。図 3 および図 4 の例では、セラミックス基複合材料焼結体 10B は、内部が中空の楕円筒状の構造を有する。実施の形態 3 に係るセラミックス基複合材料焼結体 10B は、マトリックス母材 20 と、マトリックス母材 20 の外表面に形成される繊維強化複合材料層 30 と、マトリックス母材 20 の内表面に形成される繊維強化複合材料層 31 と、を有する。つまり、中空の楕円筒状のマトリックス母材 20 の外表面に繊維強化複合材料層 30 が設けられるだけでなく、楕円筒状のマトリックス母材 20 の内表面にも繊維強化複合材料層 31 が設けられる。そして、マトリックス母材 20 および外表面の繊維強化複合材料層 30 と、マトリックス母材

20および内表面の繊維強化複合材料層31と、は一体構造となっている。なお、「内表面」は、セラミックス基複合材料焼結体10Bの中空構造の空間に面するマトリックス母材20またはセラミックス基複合材料焼結体10Bの表面のことをいう。

[0037] マトリックス母材20の内側を中空にし、薄肉化することで、軽量構造が実現可能となる。しかし、マトリックス母材20はセラミックス材料であり、セラミックス材料は脆いため、局部的な衝撃を受けると割れやすい。そこで、マトリックス母材20の外表面および内表面に破壊靱性が高くそして割れにくい繊維強化複合材料層30、31を複合化することで、セラミックス材料の局部的な衝撃を緩和し、拡散することが可能になる。この結果、構造体として、さらに強度および破壊靱性を向上させることができる。

[0038] 実施の形態3で内表面の繊維強化複合材料層31に使用する繊維強化複合材料は、実施の形態1および2で説明した繊維強化複合材料層30と同様に、各種の組合せで構成することができる。また、マトリックス母材20の外表面および内表面の繊維強化複合材料層30、31は、同一材料の組合せで構成する場合には、外表面の繊維強化複合材料層30よりも内表面の繊維強化複合材料層31の弾性率を低くし、柔軟性を高くすることが望ましい。これによって、繊維強化複合材料層30、31におけるマトリックス材と強化繊維との含有比率を調整することで、弾性率を変化させることができる。一例では、外表面の繊維強化複合材料層30の場合には、強化繊維の体積含有率を55%とし、内表面の繊維強化複合材料層31の場合には、強化繊維の体積含有率を45%とすることで、内外の繊維強化複合材料層30、31の弾性率を制御することができる。また、体積含有率を変化させて弾性率を制御する代わりに、異なる繊維を組み合わせ、弾性率を変化させてもよい。一例では、外表面の繊維強化複合材料層30の強化繊維には、高弾性のピッチ系炭素繊維を用い、内表面の繊維強化複合材料層31の強化繊維には、PAN系炭素繊維を用いることができる。ただし、強化繊維は、炭素繊維に限定はされず、セラミックス繊維、無機繊維、ガラス繊維および有機繊維の群

から選択される1つ以上の材料を用いてもよい。有機繊維は、アラミド繊維などである。また、マトリックス材は、樹脂の他、炭素、金属およびセラミックスの群から選択される1つ以上の材料を用いることができる。

[0039] このように、外表面の繊維強化複合材料層30よりも内表面の繊維強化複合材料層31の弾性率を低くすることによって、マトリックス母材20のセラミックス材料の脆さ、すなわち割れ易さを改善することができる。つまり、表面を繊維強化複合材料層30で覆うことで、靱性が改善され、セラミックス基複合材料焼結体10Bが割れにくくなる。しかし、繊維強化複合材料層30の特性、具体的には弾性率が低い場合、マトリックス母材20の特性、具体的には弾性率を低下させてしまう。このため、マトリックス母材20よりも弾性率が高く、靱性に優れたすなわち割れ難い繊維強化複合材料でマトリックス母材20を覆うことが理想的である。繊維強化複合材料の場合、弾性率を高くすればするほど、靱性は低下する傾向にあるが、それでもセラミックス材料と比べると十分に高い。このため、構造的に剛性に影響度合いの高い外表面には、剛性を優先し、弾性率の高い繊維強化複合材料層30を用い、構造的に剛性への影響度合いの小さい内表面には、より靱性が高く弾性率の低い繊維強化複合材料層31を用いるようにしている。これによって、効率良く、弾性率の向上と破壊靱性の改善とが実現可能となる。

[0040] なお、剛性の向上が最優先でない場合には、弾性率の低い、すなわち破壊靱性の高い繊維強化複合材料層30を表面に設定してもよい。つまり、外表面の繊維強化複合材料層30と内表面の繊維強化複合材料層31との組み合わせの場合としては、次の3パターンが考えられる。

(1) セラミックス基複合材料焼結体10Bの剛性向上を優先し、靱性改善はそれ程必要ない場合：外表面の繊維強化複合材料層30と内表面の繊維強化複合材料層31とは、高弾性の繊維強化複合材料層によって構成される。一例では、繊維強化複合材料層30、31が強化繊維の体積含有率を変化させることで弾性率を制御することができる繊維強化複合材料である場合には、この繊維強化複合材料の中での強化繊維の含有量を相対的に多めに、一例

では下記（２）の場合に比して多くすればよい。

（２）セラミックス基複合材料焼結体１０Ｂの靱性向上を優先し、剛性改善はそれ程必要ない場合：外表面の繊維強化複合材料層３０と内表面の繊維強化複合材料層３１とは、低弾性の繊維強化複合材料層によって構成される。一例では、繊維強化複合材料層３０，３１が強化繊維の体積含有率を変化させることで弾性率を制御することができる繊維強化複合材料である場合には、この繊維強化複合材料の中での強化繊維の含有量を相対的に少なめに、一例では上記（１）の場合に比して少なくすればよい。

（３）剛性と靱性のバランスを必要とする場合：外表面の繊維強化複合材料層３０は高弾性の繊維強化複合材料層によって構成され、内表面の繊維強化複合材料層３１は低弾性の繊維強化複合材料層によって構成される。一例では、繊維強化複合材料層３０，３１が強化繊維の体積含有率を変化させることで弾性率を制御することができる繊維強化複合材料である場合には、上記したように、外表面の繊維強化複合材料層３０よりも内表面の繊維強化複合材料層３１での強化繊維の含有量を相対的に少なくすればよい。

[0041] なお、図３の例では、２つの底面部６１，６２と、２つの底面部６１，６２を接続する楕円筒状の側面部６３と、を有する中空のセラミックス基複合材料焼結体１０Ｂを例に挙げたが、２つの底面部６１，６２の少なくとも一方がない構造のセラミックス基複合材料焼結体１０Ｂであってもよい。また楕円筒状ではなく、円筒状であってもよいし、多角筒状であってもよい。

[0042] 実施の形態３に係るセラミックス基複合材料焼結体１０Ｂは、内部が中空構造の形状のマトリックス母材２０の外表面と内表面とにそれぞれ繊維強化複合材料層３０，３１を備える。マトリックス母材２０を中空にすることで、同じ外形を有する中実構造のマトリックス母材２０と比較してさらなる軽量化を実現することができる。また、マトリックス母材２０の外表面だけではなく内表面も繊維強化複合材料層３１で覆うことで、割れ難さがさらに向上し、軽量で高剛性な構造のセラミックス基複合材料焼結体１０Ｂを実現することができる。

[0043] また、中空構造のセラミックス基複合材料焼結体10Bにおける内表面の繊維強化複合材料層31と外表面の繊維強化複合材料層30との弾性率を変化させるようにした。これによって、使用環境条件に合わせた特性を有する成形体を得ることができる。

[0044] 実施の形態4.

実施の形態4では、実施の形態1で説明したセラミックス基複合材料焼結体10の製造方法について説明する。図5は、実施の形態4に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャートである。図5に示されるように、セラミックス基複合材料焼結体10の製造方法は、原料混合工程（ステップS1）と、成形工程（ステップS2）と、熱処理工程（ステップS3）と、形状加工工程（ステップS4）と、ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程（ステップS5）と、複合化一体工程（ステップS6）と、仕上げ加工工程（ステップS7）と、を含む。以下に、各工程について説明する。

[0045] ステップS1の原料混合工程は、炭化ホウ素粉末と、炭素プリカーサとしてのバインダ樹脂と、炭化ケイ素プリカーサとしてのマトリックス充填材と、を含む混合原料を得る工程である。マトリックス充填剤の一例は、カーボンまたは黒鉛粉末である。原料混合工程では、炭化ホウ素粉末とバインダ樹脂とマトリックス充填材とを決められた混合比率で均一に混合して混合原料が生成される。混合原料における粉末原料の平均粒度は、2水準以上の異なる分布であることが望ましい。

[0046] 表1は、使用する粉体原料である炭化ホウ素および炭化ケイ素プリカーサのマトリックス充填材となるカーボンの平均粒度分布の関係の一例を示す表である。一例では、使用する原料粉体の炭化ホウ素の平均粒度分布が1水準であるケース1の場合には、混合するマトリックス充填材のカーボン原料は、2水準以上使用される。この場合には、マトリックス充填剤のカーボン原料の2水準の平均粒度分布をPD1(C)、PD2(C)とし、 $PD1(C) > PD2(C)$ とすると、表1に示されるように、炭化ホウ素の平均粒度

分布PD (B₄C) は、2水準のマトリックス充填材のカーボン原料の平均粒度分布PD1 (C)、PD2 (C)の間であることが望ましい。平均粒度分布の大きいマトリックス充填材のカーボン原料は、炭化ホウ素粒子の分散間隔を広げ、密集を抑制する効果がある。炭化ホウ素よりも平均粒度分布の小さいマトリックス充填材のカーボン原料は、炭化ホウ素粒子間の隙間の一部を充填する。これらの原料をバインダ樹脂で固定した構造で次のステップS2の成形工程で成形体は構成される。

[0047]

[表1]

	炭化ホウ素: B ₄ C	マトリックス充填材 (充填材カーボン: C)	平均粒度分布の関係
ケース1	○: 1水準	○: 2水準以上	PD1(C)>PD(B ₄ C)>PD2(C)
ケース2	○: 2水準以上	○: 2水準以上	PD1(C)>PD1(B ₄ C)>PD2(B ₄ C)>PD2(C)

(表1)

[0048] なお、表1のケース2に示されるように、炭化ホウ素の平均粒度分布は、1水準に限定されず、2水準以上でもよい。炭化ホウ素の2水準の平均粒度分布をPD1(B₄C)、PD2(B₄C)とし、PD1(B₄C) > PD2(B

4C) とすると、2水準の炭化ホウ素の平均粒度分布PD1 (B_4C)、PD2 (B_4C) は、2水準のカーボン原料の平均粒度分布PD1 (C)、PD2 (C) の間であることが望ましい。

[0049] ここでは、マトリックス充填材のカーボン原料の一例として黒鉛粉末が挙げられているが、黒鉛粉末以外に、炭素繊維のミルドファイバーを組み合わせてもよい。

[0050] ステップS2の成形工程は、ステップS1の原料混合工程で混合した混合原料を成形型に充填し、混合原料を加熱および加圧してバインダ樹脂を硬化させて、成形体を得る工程である。

[0051] ステップS3の熱処理工程は、ステップS2の成形工程で成形した成形体を不活性雰囲気中で熱処理し、成形体の中のバインダ樹脂を熱分解によって炭化して焼成体を得る工程である。成形体に含まれているバインダ樹脂成分は多くないので、熱処理による分解ガスの発生および熱収縮は少ない。このため、熱処理中の加圧、治具による形状の固定等の特別な操作は必要ないが、敢えて治具などを用いて負荷を掛けた状態で熱処理を行い、強制変形させてもよい。

[0052] ステップS4の形状加工工程は、ステップS3の熱処理工程で得られた焼成体を機械加工によって所望の形状に加工する工程である。焼成体は、バインダ樹脂が炭化したマトリックス材で、炭化ホウ素粉末とマトリックス充填材のカーボンとが固定されたポイドを含む、ポーラスな材料である。このため、通常の加工ツールで焼成体を容易に形状加工できるという特徴がある。形状加工した焼成体は、以下では、サブストレートと称される。

[0053] ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程は、ステップS4の形状加工工程で得られたサブストレーートを金属シリコンまたはシリコン合金と一緒に加熱して、サブストレーートの内部に金属シリコンまたはシリコン合金を溶浸させ、カーボンと反応させて炭化ケイ素化させるとともに、サブストレートすなわち炭化ホウ素粉末を焼結し、焼結体を得る工程である。具体的には、真空中または不活性雰囲気中で、サブストレーートを金属シリコ

ンまたはシリコン合金と一緒に加熱する。これによって、サブストレートに溶融した金属シリコンまたは溶融したシリコン合金を溶浸させて、サブストレートの内部のカーボンと反応させて炭化ケイ素化させ、炭化ホウ素粉末を焼結し、焼結体を得る。この焼結体は、マトリックス母材 20 となる。炭化ケイ素化反応に必要な金属シリコンまたはシリコン合金は、外部から連続的に供給が可能であり、サブストレートの内部に含まれたカーボンが金属シリコンまたはシリコン合金と反応して炭化ケイ素化し、体積膨張する。このため、サブストレートのポイドは、反応で生成した炭化ケイ素と溶浸した金属シリコンまたはシリコン合金とで充填される。この結果、焼結体は実質的にポイドの無い、緻密な焼結体となる。さらに、焼結前後で、従来のセラミックス材料の焼結時に発生する焼結時の収縮は殆ど発生しない。つまり、焼結時の割れおよび変形が発生し難い。このため、偏肉構造、中空構造または大型構造を容易に製造することが可能になる。

[0054] ステップ S 6 の複合化一体工程は、ステップ S 5 のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程で得られた焼結体の表面に繊維強化複合材料層 30 を複合化し、焼結体と繊維強化複合材料層 30 とを一体化する。つまり、複合化一体工程は、焼結体の外表面に繊維強化複合材料層 30 を積層し、繊維強化複合材料層 30 と焼結体とを一体化する工程である。焼結体の表面に繊維強化複合材料層 30 を一体的に設置することで、外部からの衝撃に対するセラミックス材料からなる焼結体、すなわちマトリックス母材 20 のき裂伝搬性および割れ易さを大幅に改善する。つまり、マトリックス母材 20 とマトリックス母材 20 の表面に一体的に形成した繊維強化複合材料層 30 とを有するセラミックス基複合材料焼結体 10 のき裂伝搬性を抑制し、割れ難さを向上させることができる。

[0055] 複合化一体工程では、強化繊維に樹脂を前もって含浸させたプリプレグを焼結体の表面に配置し、複合化一体処理を行うことで繊維強化複合材料層 30 が焼結体の表面に形成される。樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、複合化一体処理としてプリプレグを加熱することで樹脂が硬化し、焼結体の表面

に一体化された繊維強化複合材料層 30 が形成される。樹脂が反応性の樹脂である場合には、複合化一体処理として触媒等を用いて樹脂を処理することで樹脂を低温硬化させる。これによって、焼結体の表面に一体化された繊維強化複合材料層 30 が形成される。樹脂が熱可塑性樹脂である場合には、複合化一体処理として樹脂を溶融させ、溶融した樹脂を焼結体の表面に密着させることで、焼結体の表面に一体化された繊維強化複合材料層 30 が形成される。

[0056] 繊維強化複合材料の複合化一体工程は、セラミックス基複合材料焼結体 10 の使用環境条件に応じて繊維強化複合材料層 30 のマトリックス材に必要な特性に合わせ、使用する材料、処理条件を変える。

[0057] 一例では、耐熱性が不要な場合には、繊維強化複合材料層 30 のマトリックス材に樹脂を用いることで、繊維強化複合材料層 30 を FRP で構成することができる。

[0058] 他の例としてより耐熱性が必要な場合には、繊維強化複合材料層 30 のマトリックス材に樹脂の代わりにカーボンが使用される。マトリックス材をカーボンで構成する場合には、複合化一体工程で使用する繊維強化複合材料層 30 のマトリックス原料にフェノール樹脂を用いることができる。その後、不活性雰囲気中で熱処理を行い、フェノール樹脂を炭化してカーボンに変化させることができる。必要に応じてマトリックス材のカーボンを追加で充填するために、樹脂含浸と熱処理とを繰り返し、カーボンを充填してもよい。あるいは、化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)、化学気相含浸法 (Chemical Vapor Infiltration: CVI) などの熱分解法によって、カーボンを充填してもよい。繊維強化複合材料層 30 のマトリックス材がカーボンになることで、不活性雰囲気中の耐熱性をマトリックス材が樹脂である場合よりも向上させることができる。

[0059] 他の例として酸化雰囲気での耐熱性が必要な場合には、マトリックス材を金属で構成し、繊維強化複合材料層 30 を FRM で構成するか、あるいはマトリックス材をセラミックスで構成し、繊維強化複合材料層 30 をセラミッ

クス基複合材料で構成すればよい。

[0060] 繊維強化複合材料層30をFRMで構成する場合には、一例では、強化繊維をアルミ合金で被覆したプリフォームドヤーンまたはシートを表面に賦形し、プリフォーム材を加圧して押し付けた状態で、アルミ合金の融点近傍まで加熱して、プリフォーム材の成形、一体化を行う。ここで、プリフォーム材で使用する金属は、アルミ合金以外にマグネシウム合金など、FRMとして使用できる繊維および金属のいずれの組合せも用いることができる。

[0061] 繊維強化複合材料層30をセラミックス基複合材料で構成する場合には、マトリックス材を炭化ケイ素で構成する場合を例に挙げると、繊維強化複合材料層30のマトリックス材を熱処理でカーボンにした後、金属シリコンまたはシリコン合金を用い、真空中または不活性雰囲気中でカーボンと反応させて炭化ケイ素化することで、マトリックス材を炭化ケイ素化することができる。

[0062] 厳しい使用環境条件の場合、または長期にわたる信頼性を向上させることが求められる場合には、さらに繊維強化複合材料層30の表面に、酸化防止等の反応抑制のためのコーティング層を形成することができる。コーティング層の材質、コーティング方法は、使用環境条件に合わせ、選定することができる。コーティング方法として、CVD法、プラズマ溶射法、イオンスパッター法等が挙げられる。

[0063] このように、複合化一体工程で使用される繊維強化複合材料層30は、セラミックス基複合材料、FRM、C/CコンポジットおよびFRPの群から選択される1つ以上の材料である。また、繊維強化複合材料層30の強化繊維は、無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択される1つ以上の材料である。

[0064] ステップS7の仕上げ加工工程は、ステップS6の複合化一体工程で焼結体と繊維強化複合材料層30とを一体化した焼結体を物品形状に仕上げる工程である。焼結体に対して、最終形状に仕上げる加工を実施することで、セラミックス基複合材料焼結体10からなる物品が得られる。最終仕上げ加工

前の焼結体は、最終物品の形状に近い形状であるため、僅かの加工量で仕上げが可能であり、生産性が大幅に改善される。

[0065] 実施の形態4によれば、マトリックス母材20の表面に繊維強化複合材料層30を複合化して一体化してセラミックス基複合材料焼結体10を製造する。これによって、マトリックス母材20と比較して、セラミックス基複合材料焼結体10の弾性率はさらに高くなり、比重はさらに小さくなる。つまり、マトリックス母材20と比較して比弾性率をさらに高くしたセラミックス基複合材料焼結体10を製造することができる。また、セラミックス材料からなるマトリックス母材20を繊維強化複合材料層30と一体化することで、マトリックス母材20の脆さを改善すること、すなわち破壊靱性を大幅に向上させることができる。

[0066] 実施の形態5.

実施の形態5では、実施の形態2で説明したセラミックス基複合材料焼結体10Aの製造方法について説明する。図6は、実施の形態5に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャートである。なお、実施の形態4の図5と同一の工程には同一のステップ番号を付して、その説明を省略する。

[0067] 実施の形態2で説明したセラミックス基複合材料焼結体10Aの製造方法は、基本的には実施の形態4で説明したセラミックス基複合材料焼結体10の製造方法と同じである。ただし、ステップS4の形状加工工程では、外形の形状加工のほかに、内部に補強構造部材40を埋め込むための加工が新たに加わる。内部の補強構造部材40の一例は、繊維強化複合材料からなるプレート41、ロッド42等である。これらの補強構造部材40を埋め込むために必要な加工が焼成体に対して行われる。

[0068] このとき、ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程では、埋め込んだ補強構造部材40の中まで一緒に反応させて、焼成体と同じように補強構造部材40のマトリックス材を炭化ケイ素化させる炭化ケイ素反応焼結をさせてもよい。あるいは、ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケ

イ素反応焼結工程では、埋め込んだ補強構造部材40を焼成体と一体化させるが、炭化ケイ素化まではさせないようにしてもよい。つまり、補強構造部材40は、マトリックス材がプラスチック樹脂であるFRPとなるようにしてもよい。

[0069] また、ステップS6の複合化一体工程で一体化された繊維強化複合材料層30は、ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程のような熱処理を受けていないため、マトリックス材は樹脂のままである。一例では、樹脂が熱硬化性樹脂である場合には、樹脂を硬化させるのに必要な温度である百数十℃程度までしか繊維強化複合材料層30は加熱されていない。そこで、繊維強化複合材料層30のマトリックス材を樹脂ではなく炭素として、C/Cコンポジットとしてもよい。

[0070] この場合には、セラミックス基複合材料焼結体10Aの製造方法は、図6に示されるように、ステップS6の複合化一体工程の後に、熱処理工程（ステップS11）をさらに含む。ステップS11の熱処理工程では、繊維強化複合材料層30の樹脂成分を炭化させる。この結果、繊維強化複合材料層30は、C/Cコンポジットとなる。このように、ステップS11の熱処理工程は、必要に応じ、繊維強化複合材料層30のマトリックス材の材質を制御するために行われる工程である。この後に、ステップS7の仕上げ加工工程が実施される。

[0071] なお、ステップS11の熱処理工程は、実施の形態4のステップS6の複合化一体工程の後に実施されてもよい。さらに、必要に応じて、得られたセラミックス基複合材料焼結体10Aの表面にコーティング層を形成してもよい。

[0072] 実施の形態5では、形状加工工程で、焼成体の内部に繊維強化複合材料からなる補強構造部材40を埋め込み、ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程で、補強構造部材40を焼成体と一体化させるようにした。これによって、実施の形態2で説明した内部に補強構造部材40を有するセラミックス基複合材料焼結体10Aを製造することができる。

[0073] 実施の形態 6.

実施の形態 6 では、実施の形態 3 で説明したセラミックス基複合材料焼結体 10B の製造方法について説明する。図 7 は、実施の形態 6 に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を示すフローチャートである。なお、実施の形態 4 の図 5 および実施の形態 5 の図 6 と同一の工程には同一のステップ番号を付して、その説明を省略する。

[0074] 実施の形態 3 で説明したセラミックス基複合材料焼結体 10B の製造方法は、基本的には実施の形態 4 で説明したセラミックス基複合材料焼結体 10 の製造方法と同じである。ただし、ステップ S 4 の形状加工工程において、外形の形状加工の他に、内部を中空構造にする加工が加わる。

[0075] 中空構造が複雑な場合には、サブストレートを複数の部分に分割し、後に分割した複数の部分を組み合わせて接合することによってセラミックス基複合材料焼結体 10B を製造することもできる。

[0076] 図 8 から図 11 は、実施の形態 6 に係るセラミックス基複合材料焼結体の製造方法の手順の一例を模式的に示す斜視図である。図 8 に示されるように完成品の形状に対応するサブストレート 50 を複数の部分に適宜分割する。つまり、サブストレート 50 は、シンプルなシェル構造に分割される。図 8 の例では、楕円筒状のサブストレート 50 を、2 つの底面部 51, 52 と、2 つの側面部 53, 54 と、の各部分に分割している。この場合には、分割した各部分についてステップ S 5 のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程を実施した後、複合化一体工程で外表面および内表面に繊維強化複合材料層 30, 31 を配置し、分割した各部分を組み立てた後に、繊維強化複合材料層 30, 31 の複合化一体処理を行うことによって、各部分を接合することができる。

[0077] なお、内表面および外表面を繊維強化複合材料層 30, 31 で覆うときに、焼結体が一体化されていて中空の内部にアクセスできない場合には、ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程の後に、分割した焼結体の各部分の中空の内表面となる部分に繊維強化複合材料を設置し、複合化一体処理を行い

、内表面となる部分に繊維強化複合材料層 3 1 を形成する。その後、図 9 から図 1 1 に示されるように、内表面に繊維強化複合材料層 3 1 が形成された焼結体からなる各部分 5 1 a, 5 2 a, 5 3 a, 5 4 a を組み立てた後に、外表面に繊維強化複合材料を配置し、繊維強化複合材料の複合化一体処理を行うことによって、各部分 5 1 a, 5 2 a, 5 3 a, 5 4 a を接合することができる。外表面の繊維強化複合材料は、内側のセラミックス材料からなるマトリックス母材 2 0 の接合部を覆い、接合部を補強することができる。

[0078] また、分割した各部分について形状加工工程を実施した後、各部を組み合わせ、混合原料とバインダとを用いて再接合し一体化させてもよい。さらに、ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程で、炭化ケイ素化反応による反応焼結で一体化することができる。このとき、分割接合面は、他の部分と同様に一体化される。分割した各部分同士の接合部は、他の部分と同等に焼結されるので、他の部分と同等の強度特性を実現することができる。なお、上記のいずれかの方法を採用するかは、最終形状によって判断される。

[0079] なお、図 7 のセラミックス基複合材料焼結体 1 0 B の製造方法は、ステップ S 1 1 の熱処理工程の後に、ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程（ステップ S 2 1）をさらに含む。ステップ S 2 1 のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程では、ステップ S 1 1 の熱処理工程で炭化させた外表面の繊維強化複合材料層 3 0 のマトリックス材を炭化ケイ素化させる。この結果、繊維強化複合材料層 3 0 のマトリックス材は炭化ケイ素セラミックス材料となり、プラスチック樹脂の場合に比して耐熱性が向上する。この後に、ステップ S 7 の仕上げ加工工程が実施される。

[0080] 繊維強化複合材料層 3 0, 3 1 の強化繊維およびマトリックス材の材料の構成は、使用環境条件に応じて任意の組合せで構成することができる。また、外表面および内表面の繊維強化複合材料層 3 0, 3 1 の強化繊維とマトリックス材との組合せは、同一である必要はない。好ましくは、外表面の繊維強化複合材料層 3 0 よりも内表面の繊維強化複合材料層 3 1 の方が、弾性率が低く、柔軟性の高い特性であることが望ましい。

[0081] なお、ステップS 2 1のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程は、実施の形態5のステップS 1 1の熱処理工程の後に実施されてもよい。また、ステップS 1 1の熱処理工程およびステップS 2 1のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程は、実施の形態4のステップS 6の複合化一体工程の後に実施されてもよい。さらに、必要に応じて、得られたセラミックス基複合材料焼結体1 0 Bの表面にコーティング層を形成してもよい。

[0082] 実施の形態6では、形状加工工程で、中空構造を内部に有するサブストレートを形成し、外表面および内表面に繊維強化複合材料層3 0, 3 1を一体化させるようにした。これによって、実施の形態3で説明した中空構造を有するセラミックス基複合材料焼結体1 0 Bを製造することができる。

実施例

[0083] 次に、実施の形態1に係るセラミックス基複合材料焼結体1 0の実施例を示す。セラミックス基複合材料焼結体1 0は、実施の形態4に示される製造方法によって製造される。まず、ステップS 1の原料混合工程で、混合原料の炭化ホウ素粉末に、3 M社製のボロンカーバイドF 1 5 0を使用し、バインダ樹脂には、群栄化学工業社製の粉末フェノール樹脂P G - 9 4 0 0を使用し、充填材カーボンには、富士フィルム和光純薬株式会社製の黒鉛粉末を使用する。焼結後の炭化ホウ素の体積含有率が5 0 %以上になるように、かつ、ステップS 2の成形工程で4 0 MP a未満の最大成形圧力で成形した場合に、成形体のボイドの体積含有率が1 5 %以上になるように、各種原料の配合比率を調整し、混合原料を準備する。

[0084] 次に、ステップS 2の成形工程では、混合原料を成形型に充填し、最大成形圧力が4 0 MP a未満の範囲で、加熱条件として、1 5 0 °Cまで昇温後、9 0分間温度を保持することによって、バインダ樹脂を硬化させて成形し、成形体を得る。成形体の嵩比重とボイドとを確認したところ、嵩比重は1 . 8であり、ボイドの体積含有率は約1 7 %である。

[0085] その後、ステップS 3の熱処理工程では、成形体を不活性雰囲気中で熱処理し、バインダ樹脂の炭化を行い、焼成体を得る。熱処理では、ロータリポ

ンプで炉内雰囲気真空引きを行いながら加熱が行われる。このとき、成形体は加圧せず、フリーの状態、約800℃まで昇温し、その後30分間温度を保持した後、徐冷して焼成体を得る。焼成前の成形体と比較して、焼成後の焼成体の重量は約5%の減少となり、寸法はほぼ変化せず1%未満の変化となる。また、焼成後の焼成体のボイドの体積含有率は、約27%となる。焼成体にクラックの発生はない。

[0086] 次いで、ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程では、高温真空炉を使用して、金属シリコンを溶融させて、ステップS3の熱処理工程で得られた形状の焼成体に溶浸させ、焼成体のカーボンと溶浸した金属シリコンとを反応させて炭化ケイ素化し、さらに反応焼結させて、焼結体を得る。焼結後の焼結体の嵩比重は約2.7であり、焼結前の焼成体と比較して焼結後の焼結体の寸法は1%程度の変化となる。また、焼結後の焼結体に歪みおよびクラックの発生はない。

[0087] ステップS5のケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程後に得られる焼結体から試験片を切出し、主な材料物性を確認する。ここでは、日本産業規格 (Japanese Industrial Standards: JIS) の4点曲げ試験で曲げ強度、破壊靱性値および弾性率を確認したところ、曲げ強度は280MPaであり、破壊靱性値は4.1MPa・m^{1/2}であり、弾性率は390GPaである。

[0088] 一方、ステップS6の複合化一体工程では、ステップS5で得られた焼結体の表面を繊維強化複合材料層30で覆ったセラミックス基複合材料焼結体10を形成する準備を行う。炭素繊維にピッチ系炭素繊維である三菱ケミカル株式会社製のダイアリード（登録商標）K63712と、エポキシ樹脂と、を用いたプリプレグシートを繊維強化複合材料として焼結体の表面に積層し、加熱硬化させて一体化成形を行う。このとき、マトリックス母材20の厚さを2.4mmとし、表面の繊維強化複合材料層30の上下面の厚さをそれぞれ0.3mmとして複合化する。このようにして得られるセラミックス基複合材料焼結体10の嵩比重は2.45である。

[0089] また、このようにして得られるセラミックス基複合材料焼結体10から試

験片を切出し、上記と同様に主な材料物性を確認する。セラミックス基複合材料焼結体 10 の弾性率は 388 GPa であり、複合化前の焼結体の弾性率と変化はほぼ見られなかったが、嵩比重が 2.7 から 2.45 に変化したため、比弾性率は、144.4 GPa から 158.4 GPa に向上する。曲げ強度は、複合化前の 280 MPa から 300 MPa へと増加が確認される。このとき、破断モードは、複合化前では、脆性破壊を示していたが、複合化後では、き裂が発生しても一気に破断せず、靱性破壊モードとなり、破断ひずみは約 2 倍になり、破壊エネルギーは 3 倍以上に改善されることが確認される。

[0090] 以上の実施の形態に示した構成は、一例を示すものであり、別の公知の技術と組み合わせることも可能であるし、実施の形態同士を組み合わせることも可能であるし、要旨を逸脱しない範囲で、構成の一部を省略、変更することも可能である。

符号の説明

[0091] 10, 10A, 10B セラミックス基複合材料焼結体、11 台座部、12 本体部、20 マトリックス母材、30, 31 繊維強化複合材料層、40 補強構造部材、41 プレート、42 ロッド、50 サブストレート、51, 52, 61, 62 底面部、53, 54, 63 側面部。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化ホウ素と、炭化ケイ素と、金属シリコンまたはシリコン合金と、を含有し、内部に強化繊維を含まないセラミックス材料であるマトリックス母材と、
- 前記マトリックス母材の表面を覆う、強化繊維を含む繊維強化複合材料層と、
- を備えることを特徴とするセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項2] 前記繊維強化複合材料層は、セラミックス基複合材料、繊維強化金属、炭素繊維強化炭素複合材および繊維強化プラスチックの群から選択される1つ以上の材料であり、
- 前記強化繊維は、無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択される1つ以上の材料であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項3] 前記マトリックス母材の中に、繊維強化複合材料からなる補強構造部材をさらに備え、
- 前記補強構造部材は、前記マトリックス母材と一体化されていることを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項4] 前記マトリックス母材は、中空構造を有し、
- 前記繊維強化複合材料層は、前記マトリックス母材の外表面と、前記中空構造に面する内表面とを覆うことを特徴とする請求項1または2に記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項5] 前記マトリックス母材は、体積比率で50%以上の前記炭化ホウ素を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1つに記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項6] 前記繊維強化複合材料層の表面にコーティング層をさらに備えることを特徴とする請求項1から5のいずれか1つに記載のセラミックス基複合材料焼結体。

- [請求項7] 前記繊維強化複合材料層が前記繊維強化金属である場合に、前記繊維強化複合材料層のマトリックス材は、前記マトリックス母材よりも比重の小さい軽合金であることを特徴とする請求項2に記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項8] 前記セラミックス基複合材料である場合に、前記繊維強化複合材料層のマトリックス材は、炭化ケイ素であることを特徴とする請求項2に記載のセラミックス基複合材料焼結体。
- [請求項9] セラミックス基複合材料焼結体の製造方法であって、
炭化ホウ素粉末と、炭素プリカーサとしてのバインダ樹脂と、炭化ケイ素プリカーサとしてのマトリックス充填材と、を含む混合原料を得る原料混合工程と、
前記混合原料を成形型に充填し、加熱および加圧して成形体を得る成形工程と、
前記成形体を不活性雰囲気中で熱処理し、前記バインダ樹脂を炭化して焼成体を得る熱処理工程と、
前記焼成体を機械加工によって形状加工したサブストレートを得る形状加工工程と、
前記サブストレートに金属シリコンまたはシリコン合金を含浸させ、前記サブストレートの内部のカーボンを炭化ケイ素化するとともに前記サブストレートを焼結し、焼結体を得るケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程と、
前記焼結体の表面に繊維強化複合材料層を複合化し、前記焼結体と前記繊維強化複合材料層とを一体化する複合化一体工程と、
を含むことを特徴とするセラミックス基複合材料焼結体の製造方法。
- [請求項10] 前記形状加工工程では、繊維強化複合材料からなる補強構造部材を前記焼成体の内部に埋め込むとともに、前記焼成体の外形の形状加工を行って前記サブストレートを形成し、

前記ケイ素溶浸および炭化ケイ素反応焼結工程では、前記補強構造部材を前記焼成体と一体化させることを特徴とする請求項9に記載のセラミックス基複合材料焼結体の製造方法。

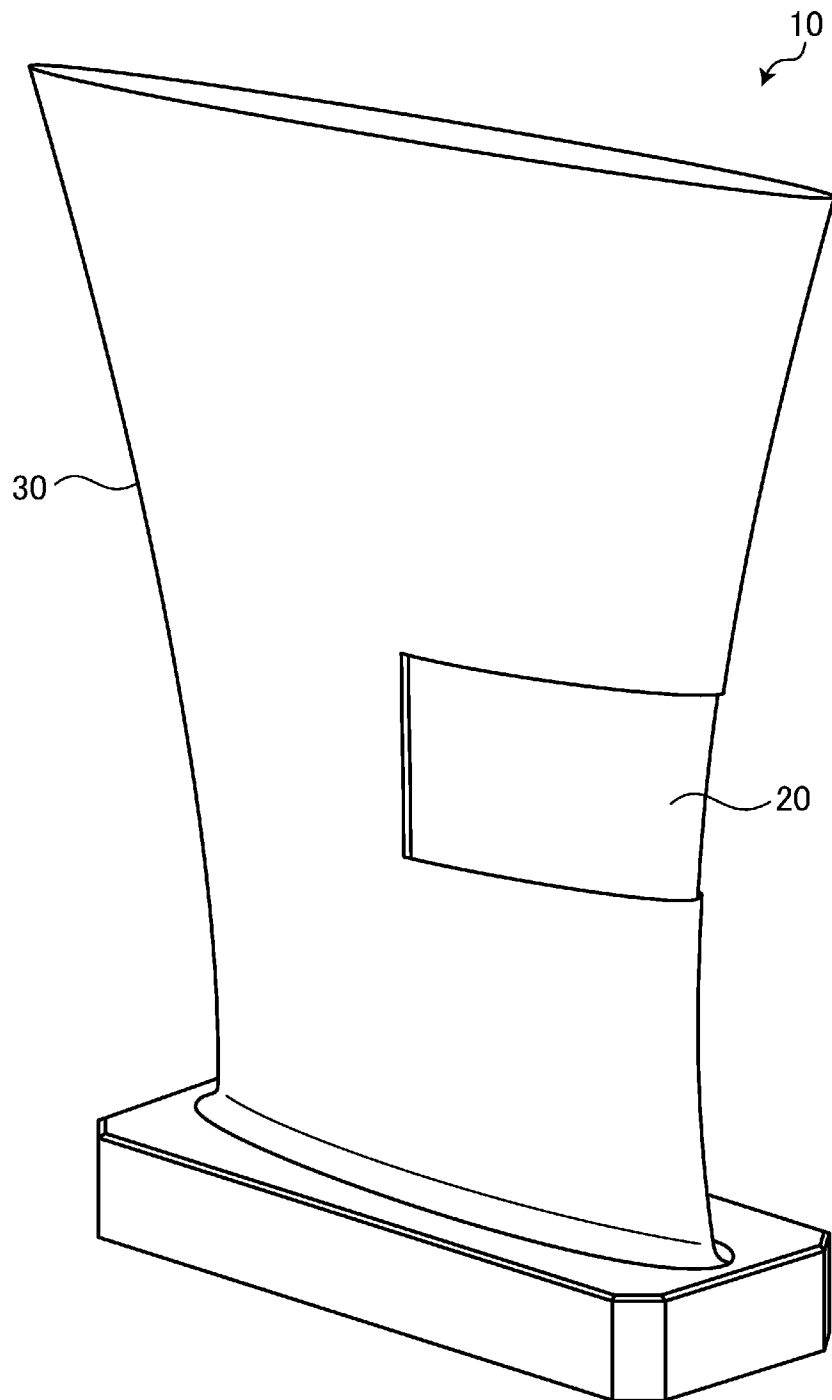
[請求項11] 前記形状加工工程では、内部に中空構造を有する前記サブストレートを形成し、

前記複合化一体工程では、前記焼結体の前記中空構造に面する内表面に前記繊維強化複合材料層を一体化させた後に、前記焼結体の外表面に前記繊維強化複合材料層を一体化させることを特徴とする請求項9に記載のセラミックス基複合材料焼結体の製造方法。

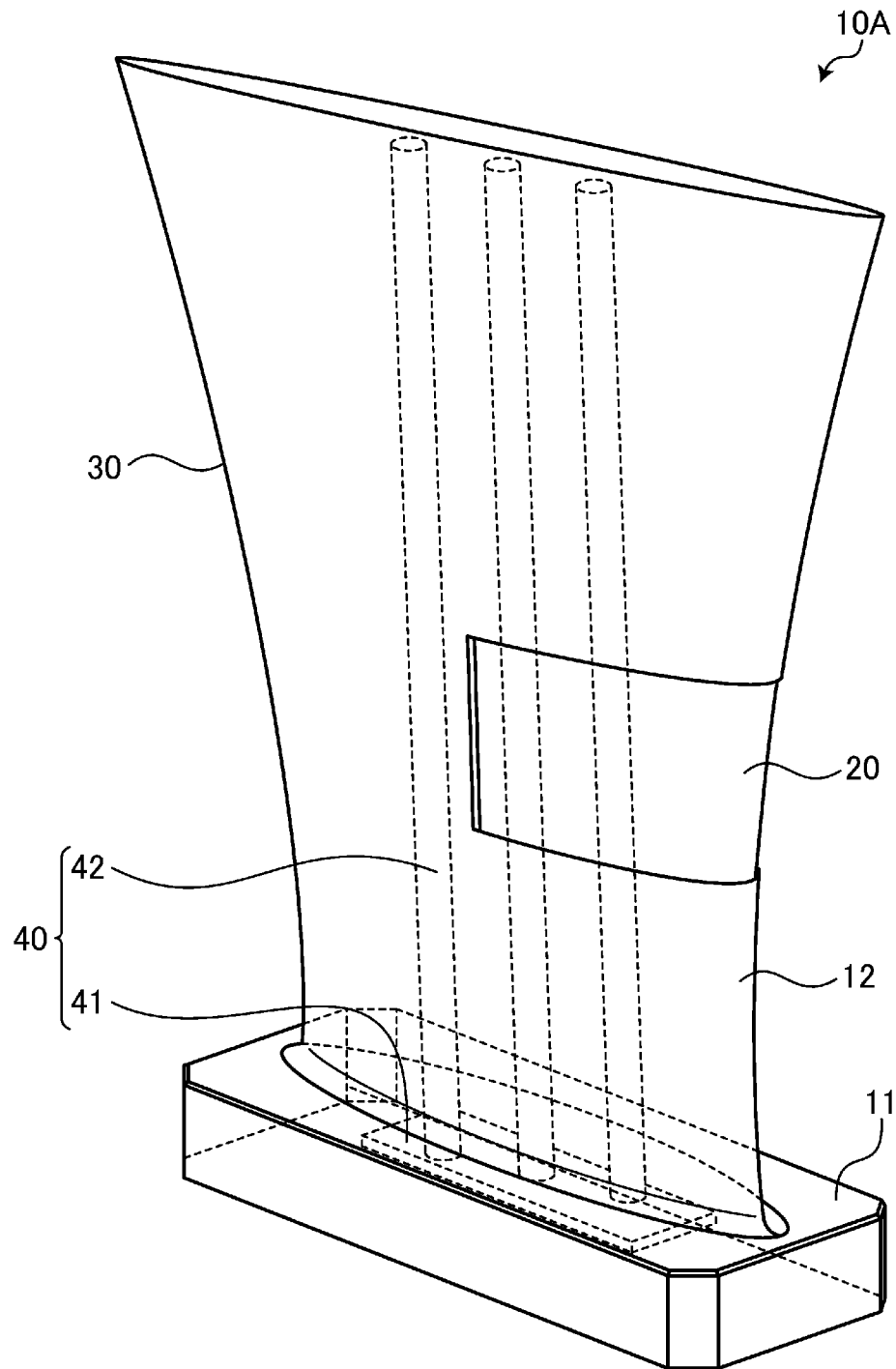
[請求項12] 前記繊維強化複合材料層は、セラミックス基複合材料、繊維強化金属、炭素繊維強化炭素複合材および繊維強化プラスチックの群から選択される1つ以上の材料であることを特徴とする請求項9から11のいずれか1つに記載のセラミックス基複合材料焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記繊維強化複合材料層の強化繊維は、無機繊維、炭素繊維および有機繊維の群から選択される1つ以上の材料であることを特徴とする請求項12に記載のセラミックス基複合材料焼結体の製造方法。

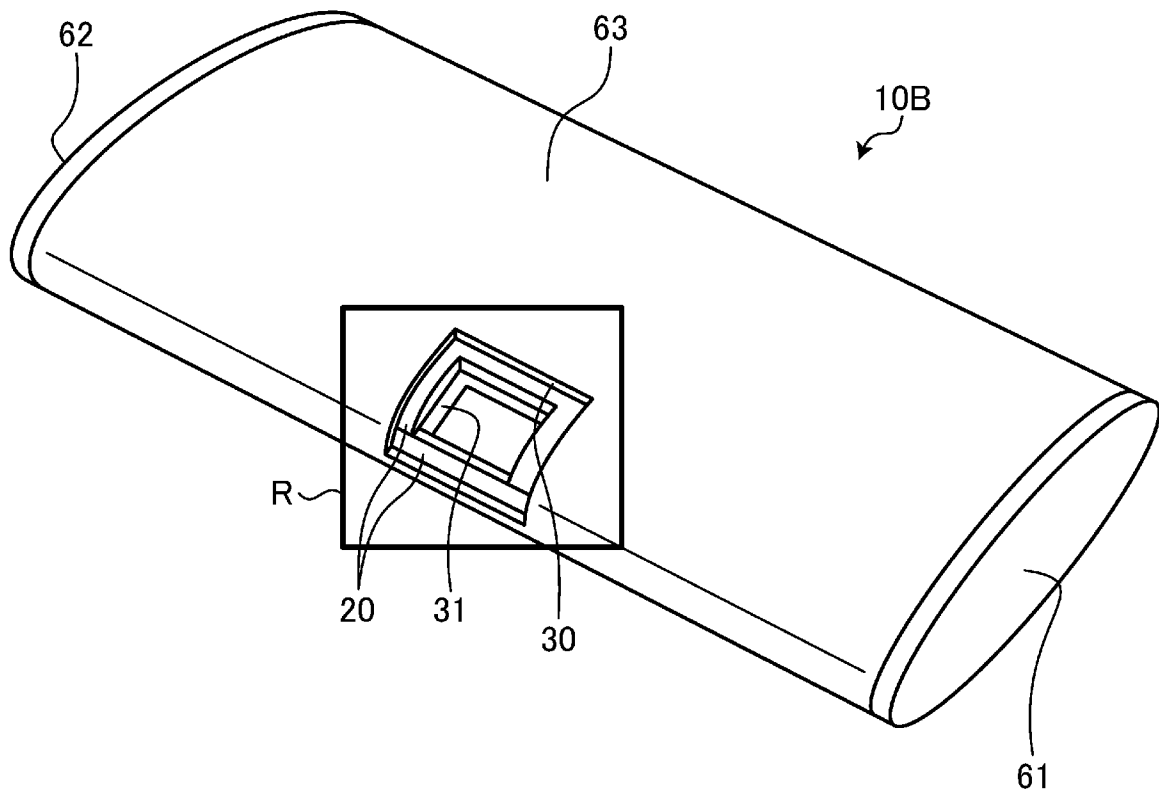
[図1]



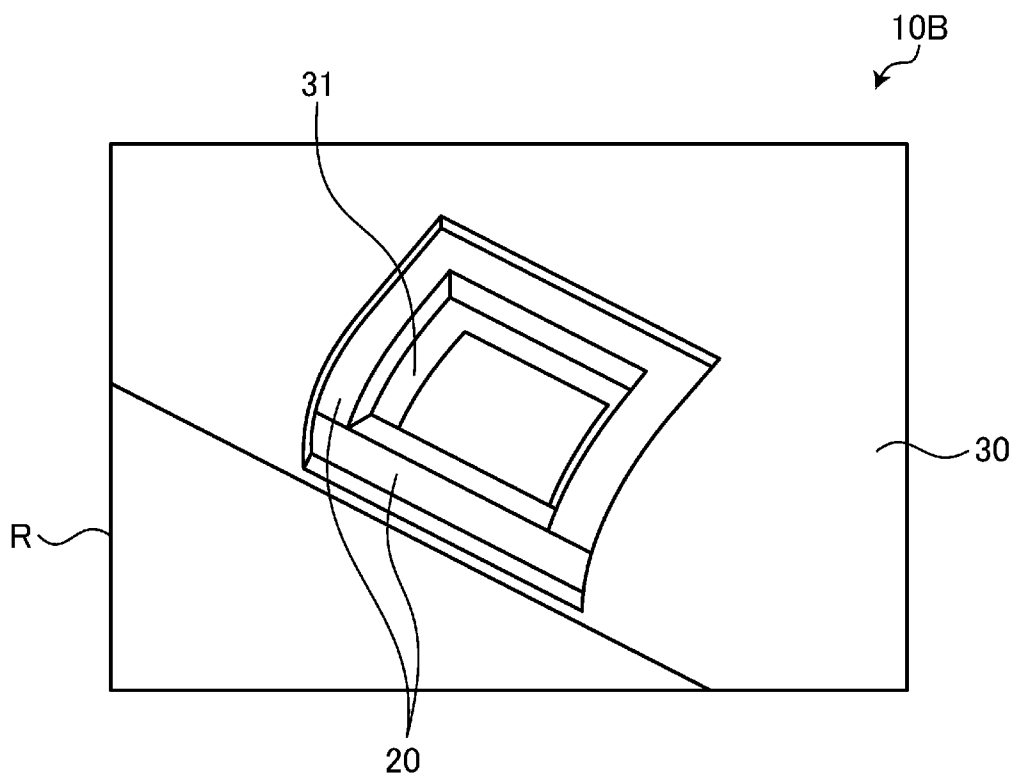
[図2]



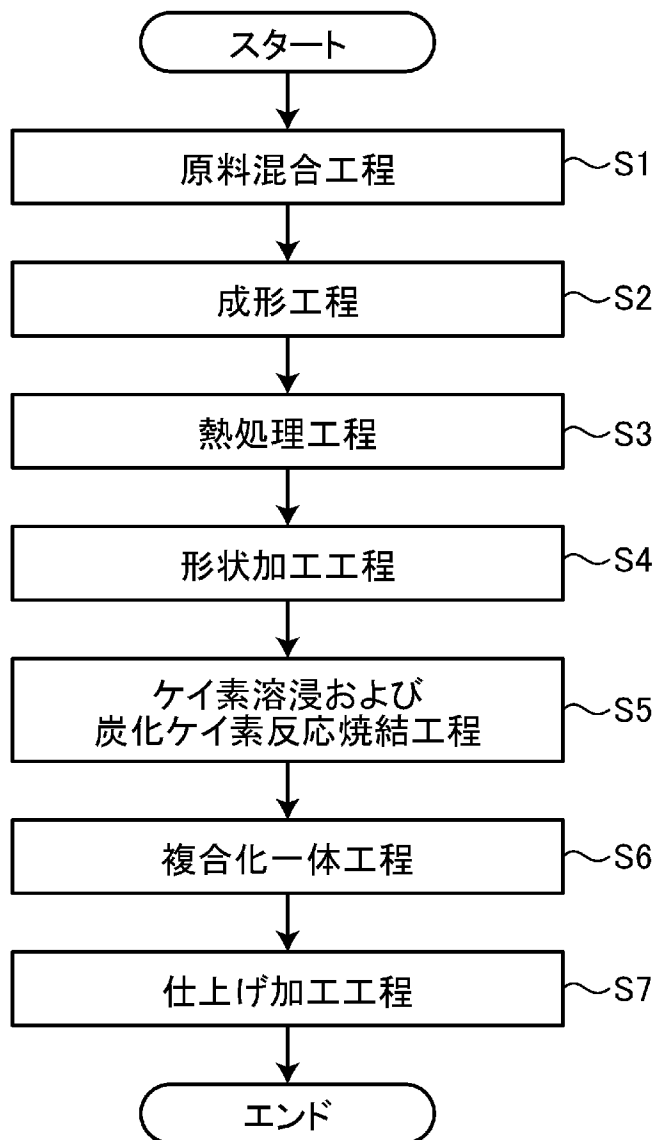
[図3]



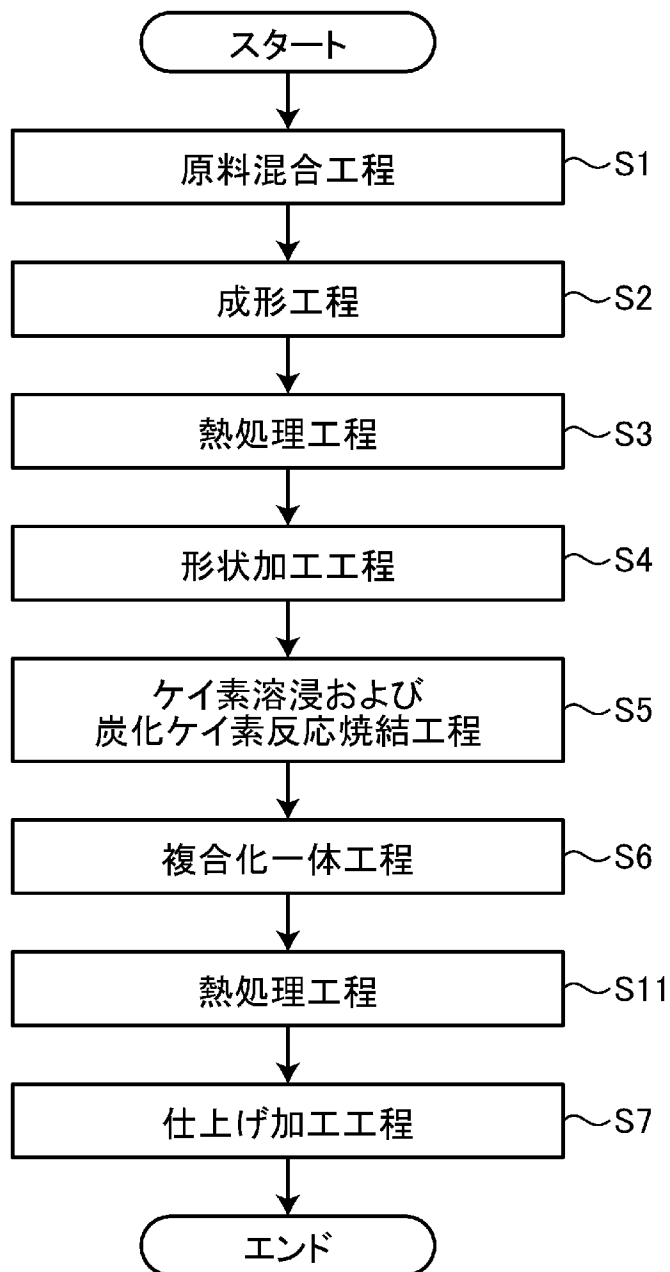
[図4]



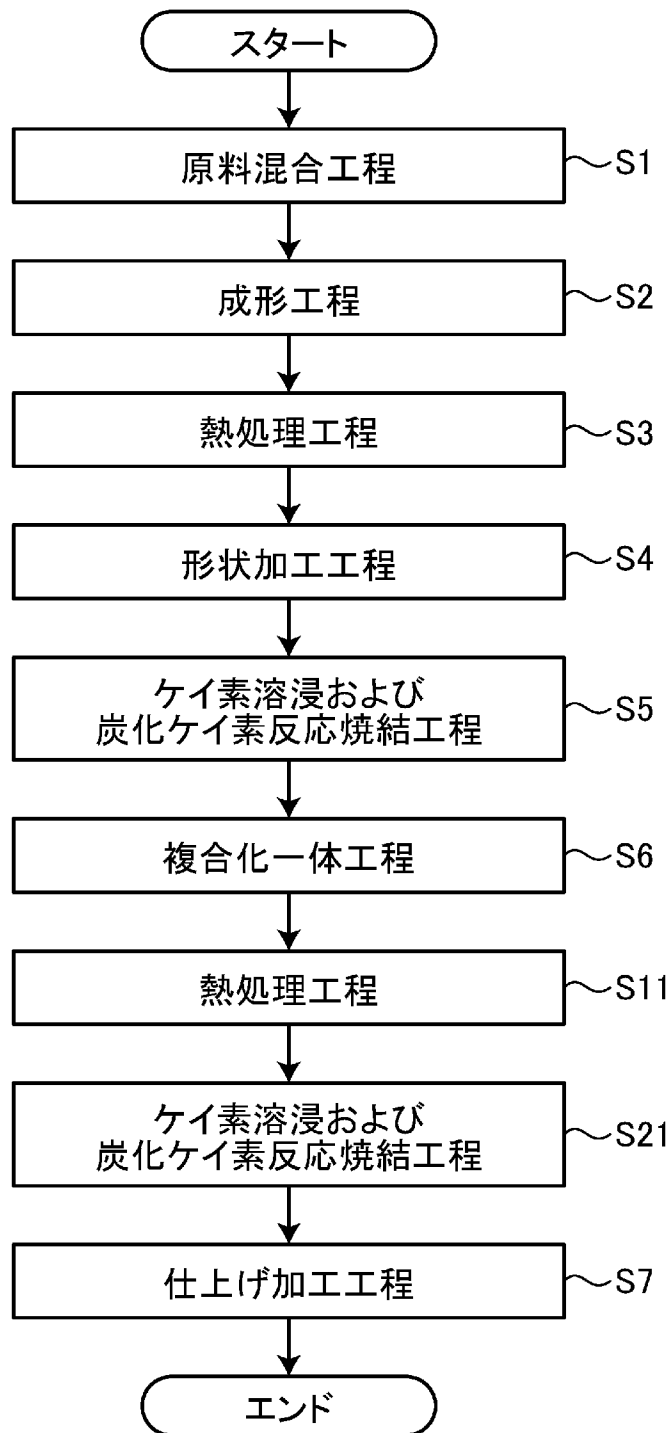
[図5]



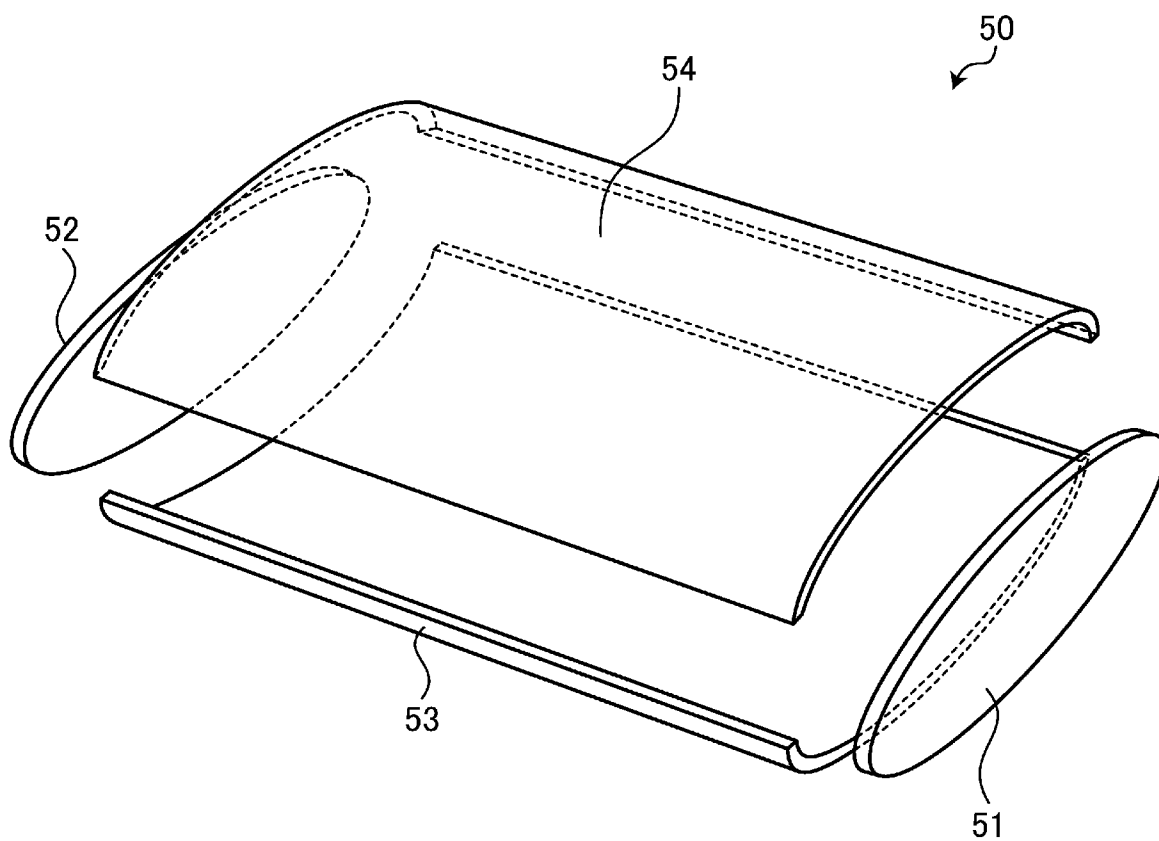
[図6]



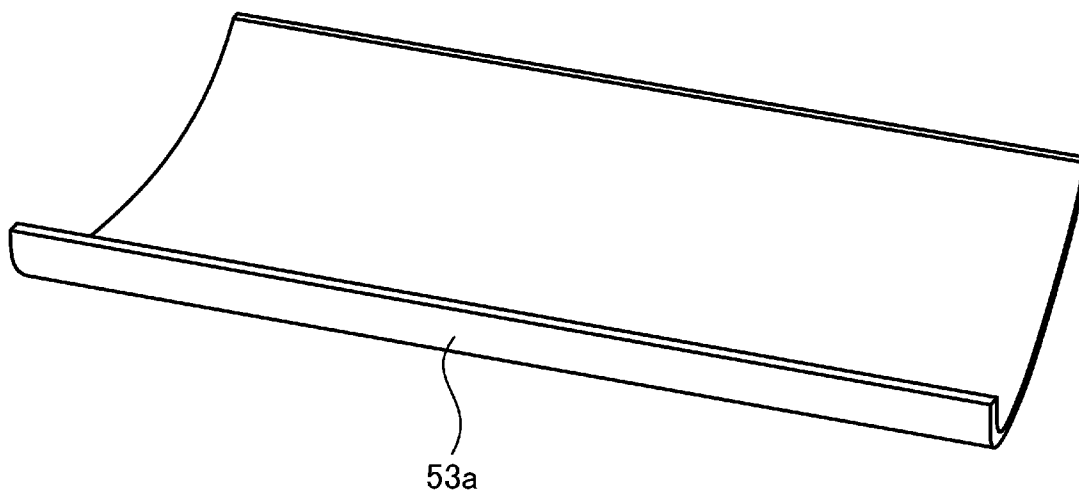
[図7]



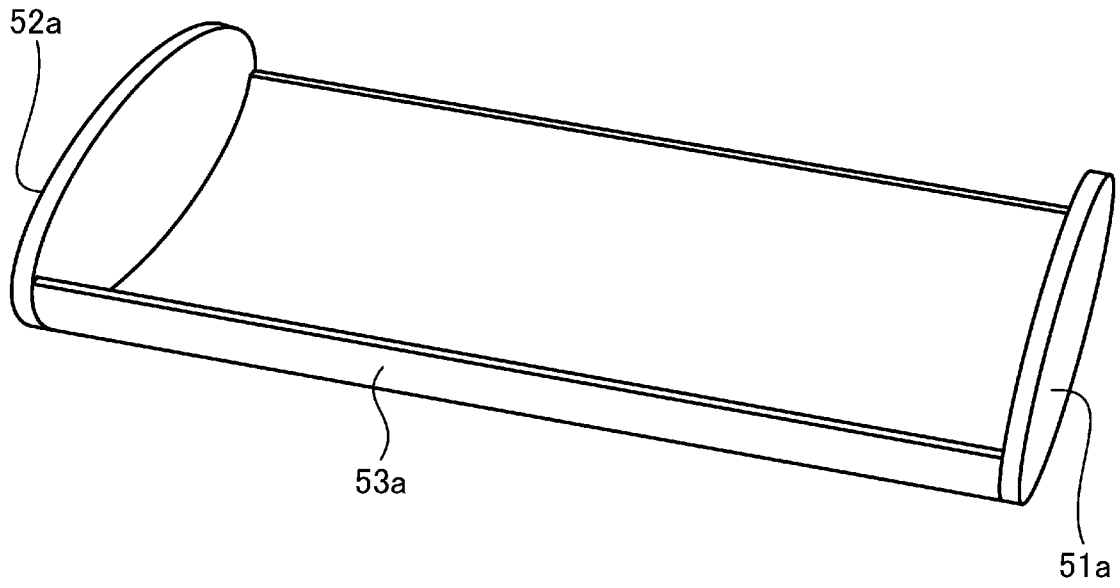
[図8]



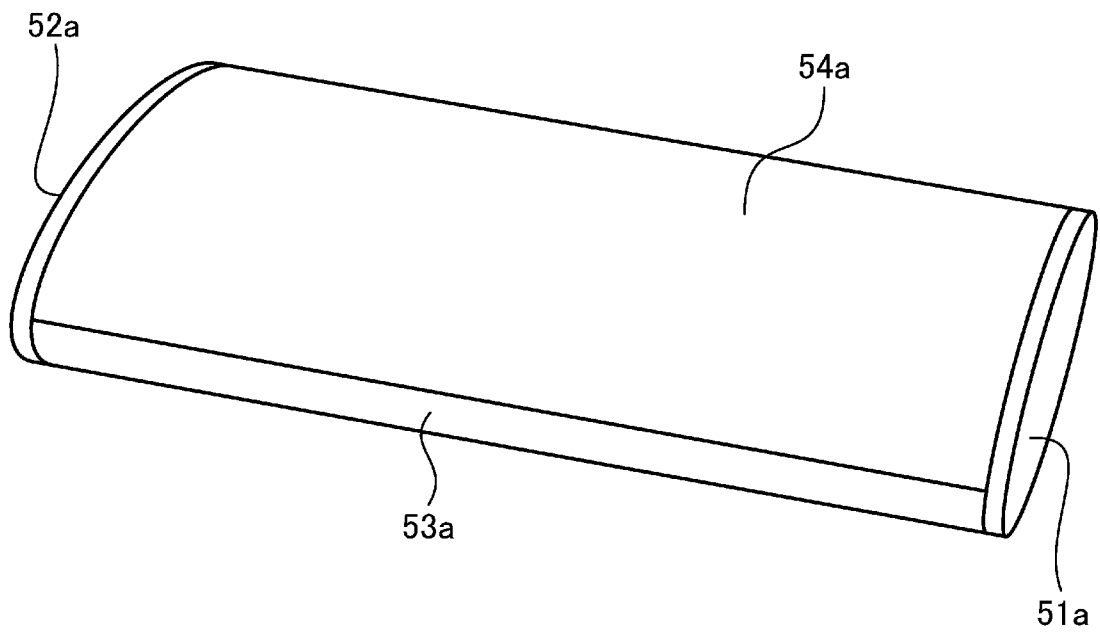
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C04B 35/563</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/569</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/71</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/80</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/83</i> (2006.01)i FI: C04B35/563; C04B35/569; C04B35/80; C04B35/83; C04B35/71		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B35/563; C04B35/569; C04B35/71; C04B35/80; C04B35/83		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	JP 7012911 B1 (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) 28 January 2022 (2022-01-28) paragraphs [0024]-[0027], [0041]-[0053], [0059]-[0063]	1-3, 5, 8-10, 12-13
Y		4, 6, 11
A		7
Y	JP 2002-539350 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 19 November 2002 (2002-11-19) paragraphs [0004]-[0013], fig. 2	4, 6, 11
A		7
A	WO 2011/059064 A1 (IHI CORP.) 19 May 2011 (2011-05-19) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2007-513854 A (M CUBED TECHNOLOGIES, INC.) 31 May 2007 (2007-05-31) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2010-202488 A (TOTO LTD.) 16 September 2010 (2010-09-16) entire text, all drawings	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 August 2023		Date of mailing of the international search report 29 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023153

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-156687 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023153

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	7012911	B1	28 January 2022	WO 2022/162727 A1 paragraphs [0024]-[0027], [0041]-[0053], [0059]-[0063]	
JP	2002-539350	A	19 November 2002	US 6769866 B1 column 1, line 61 to column 3, line 25, fig. 2 WO 2000/053896 A1 EP 1173657 A1	
WO	2011/059064	A1	19 May 2011	US 2012/0279631 A1 whole document, whole drawing EP 2500548 A1	
JP	2007-513854	A	31 May 2007	WO 2005/079207 A2 whole document, whole drawing	
JP	2010-202488	A	16 September 2010	US 2009/0256112 A1 whole document, whole drawing WO 2009/123282 A1 EP 2289860 A1 KR 10-2010-0129327 A CN 101977875 A	
JP	2019-156687	A	19 September 2019	US 2019/0283271 A1 whole document, whole drawing	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 35/563(2006.01)i; C04B 35/569(2006.01)i; C04B 35/71(2006.01)i; C04B 35/80(2006.01)i; C04B 35/83(2006.01)i FI: C04B35/563; C04B35/569; C04B35/80; C04B35/83; C04B35/71		
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）） C04B35/563; C04B35/569; C04B35/71; C04B35/80; C04B35/83 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 請求項の番号
X Y A	JP 7012911 B1 (三菱電機株式会社) 28.01.2022 (2022 - 01 - 28) 段落[0024]-[0027], [0041]-[0053], [0059]-[0063]	1-3, 5, 8-10, 12-13 4, 6, 11 7
Y A	JP 2002-539350 A (シーメンス アクチエンゲゼルシヤフト) 19.11.2002 (2002 - 11 - 19) 段落[0004]-[0013], FIG.2	4, 6, 11 7
A	WO 2011/059064 A1 (株式会社 I H I) 19.05.2011 (2011 - 05 - 19) 全文, 全図	1-13
A	JP 2007-513854 A (エム キューブド テクノロジーズ, インコーポレイテッド) 31.05.2007 (2007 - 05 - 31) 全文, 全図	1-13
A	JP 2010-202488 A (T O T O 株式会社) 16.09.2010 (2010 - 09 - 16) 全文, 全図	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14. 08. 2023	29. 08. 2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田中 永一 4T 9539 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023153

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7012911 B1	28.01.2022	WO 2022/162727 A1 [0024]-[0027], [0041]- [0053], [0059]-[0063]	
JP 2002-539350 A	19.11.2002	US 6769866 B1 第1欄第61行-第3欄第25行, FIG. 2 WO 2000/053896 A1 EP 1173657 A1	
WO 2011/059064 A1	19.05.2011	US 2012/0279631 A1 whole document, whole drawing EP 2500548 A1	
JP 2007-513854 A	31.05.2007	WO 2005/079207 A2 whole document, whole drawing	
JP 2010-202488 A	16.09.2010	US 2009/0256112 A1 whole document, whole drawing WO 2009/123282 A1 EP 2289860 A1 KR 10-2010-0129327 A CN 101977875 A	
JP 2019-156687 A	19.09.2019	US 2019/0283271 A1 whole document, whole drawing	