

(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
2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/081005 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/52 (2006.01) C04B 35/83 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081485
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 22 日(22.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-257500 2012 年 11 月 26 日(26.11.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋炭素株式会社(TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目 7 番 1 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宮本 欽生(MIYAMOTO, Yoshinari); 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島 5 丁目 7 番 1 2 号 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 陳 衛武(CHEN, Weiwu); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F N ビル Osaka (JP).

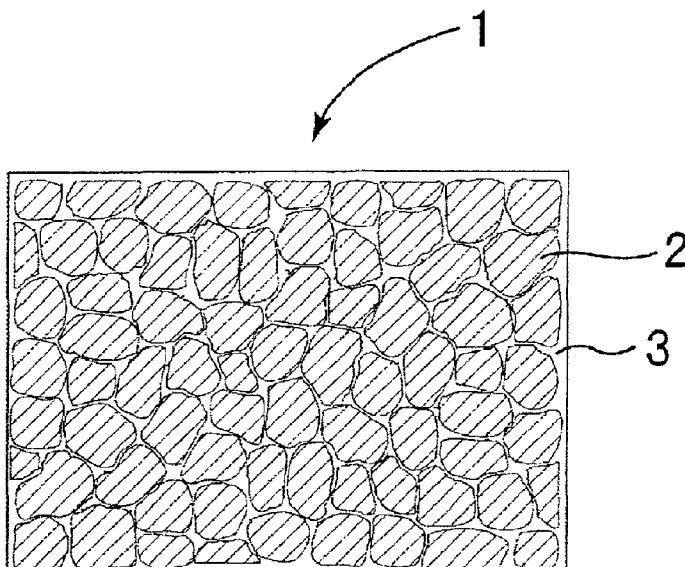
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING CHARACTERISTICS OF CERAMIC CARBON COMPOSITE, AND CERAMIC CARBON COMPOSITE

(54) 発明の名称: セラミックス炭素複合材の特性制御方法並びにセラミックス炭素複合材



(57) Abstract: Provided are: a method for controlling the characteristics of a ceramic carbon composite having a ceramic interfacial layer formed between carbonaceous material, and having a three-dimensional network structure in which the ceramic interfacial layer is unbroken between the carbonaceous material; and a ceramic carbon composite, the characteristics of which are controlled. The method for controlling the characteristics of the ceramic carbon composite (1) having the ceramic interfacial layer (3) formed between the carbonaceous material (2), and having the three-dimensional network structure in which the ceramic interfacial layer (3) is unbroken between the carbonaceous material (2), involves controlling the characteristics by identifying and selecting at least one of the shape, hardness and degree of graphitization of the carbonaceous material (2), enabling the ceramic carbon composite (1), the characteristics of which are controlled, to be obtained without relying on adjusting manufacturing conditions.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/081005 A1



炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した３次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材において、特性を制御する方法、及び特性が制御されたセラミックス炭素複合材を提供することにある。炭素質材料２間にセラミックスの界面層３が形成され、前記セラミックスの界面層３が炭素質材料２間で連続した３次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材１の特性制御方法であって、前記炭素質材料２の形状、硬さ、及び黒鉛化度の、いずれか少なくとも１つを特定して選択することで特性を制御し、製造条件の調整に頼ることなく、特性の制御されたセラミックス炭素複合材１を得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

セラミックス炭素複合材の特性制御方法並びにセラミックス炭素複合材 技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛とセラミックスの複合材であるセラミックス炭素複合材の特性制御方法並びにセラミックス炭素複合材に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、炭素材は、低比重で、耐熱性、耐食性、摺動性、電気伝導性、熱伝動性、加工性に優れ、半導体、冶金、機械、電気、原子力等の広範な分野で利用されている。

[0003] しかしながら、炭素材は、一般に、耐酸化性と強度において劣っているという問題がある。この問題を解消するため、セラミックスなどの他の材料との複合化が検討されている。

[0004] 炭素材とセラミックス材を複合化した例として、黒鉛基材にSiCやTaCを気相反応や溶融反応で被覆したSiC被覆黒鉛複合材が、化学蒸着法による化合物半導体製造用のサセプターとして利用されている。これらの製品は、耐熱性や化学的安定性を有し、黒鉛粒子の発塵を防止するものの、強度向上にはつながらず、製造コストも高いためサセプターなどの用途に限られる。また、3次元的に複雑形状の黒鉛基材に均一被覆するのは技術的に難しい。

[0005] 一方、溶融シリコンを多孔質炭素に高温で含浸させて燃焼合成反応を励起し、多孔質炭素の気孔内部をSiC化したSiC／炭素複合材が開発されている（特許文献1参照）。この複合材は、ボルトやナットのような比較的簡単な3次元形状に加工した多孔質炭素材を基にニアネット品に形成できるが、含浸材特有の緻密性に欠け、表面が荒く、コストも高く現状では利用されていない。

[0006] また最近では、平均粒径10～100nmのSiC超微粉末と黒鉛粒子を

混合し、プラズマ放電焼結により高密度に緻密化したC-SiC焼結体が開発されている（特許文献2参照）。この複合材はSiCを1～95重量%含有し、相対密度70～99.5%で、曲げ強度は100～350MPaと高い値が報告されている。但し、SiC粒子と炭素粒子を均一に混合した複合構造であり、炭素粒子同士の界面をセラミックスで分離し形成するコンセプトによるものではない。またセラミックスはSiCに限定されている。

[0007] 炭素複合材の中では、炭素繊維の織物にピッチを含浸し焼成したC/Cコンポジットや、樹脂を含浸した複合材が広く利用されているが、強度に優れているものの、いずれも耐酸化性は改善されておらず、空気中高温での使用は制限される。また表面が荒く、加工も難しく製造に長時間を要する。

[0008] そこで、本出願人により、炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した3次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材が開発されている（特許文献3参照）。この複合材は、セラミックスに比べ軽量で、かつ耐酸化性、耐発塵性、熱伝導性、電気伝導性、強度、緻密性等に優れ、上記従来技術の課題を解決可能な特性を有していた。しかしながら、炭素質材料とセラミック材とを強固に接合するために、製造プロセスの自由度が制限されるため、特性を制御するための常套手段である製造条件の調整が行いにくく、複合材としての特性の制御が難しい面があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭60-25569号公報

特許文献2：特開2004-339048号公報

特許文献3：特開2011-051867号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記

セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した３次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材において、特性を制御する方法、及び特性が制御されたセラミックス炭素複合材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の第１の局面のセラミックス炭素複合材の特性制御方法は、炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した３次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材の特性制御方法であって、前記炭素質材料の形状、硬さ、及び黒鉛化度の、いずれか少なくとも１つを特定して選択することで、セラミックス炭素複合材の特性を制御することを特徴とする。

[0012] 本発明の第２の局面のセラミックス炭素複合材は、炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した３次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材であって、前記炭素質材料が炭素繊維であることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明の特性制御方法によれば、製造条件の調整に頼ることなく、適宜の炭素質材料を選択することでセラミックス炭素複合材の特性を制御することができる。

[0014] また本発明によれば、炭素繊維の物性や繊維長などを調整することで、容易に特性が制御されたセラミックス炭素複合材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図１]図１は、本発明に従う一実施形態のセラミックス炭素複合材を示す模式的断面図。

[図２]図２は、本発明に従う実施例におけるセラミックス炭素複合材の断面を示す走査型電子顕微鏡写真。

[図３]図３は、本発明に従う実施例におけるセラミックス炭素複合材の断面を示す走査型電子顕微鏡写真。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を具体的な実施形態により説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0017] 図1は、本発明に従う実施形態におけるセラミックス炭素複合材を示す模式的断面図である。

[0018] 図1に示すように、セラミックス炭素複合材1は、黒鉛もしくは黒鉛を含む炭素粒子2同士の間、セラミックス界面層3を配置することにより形成されている。セラミックス界面層3は、炭素粒子2の間で、連続した3次元網目構造を形成している。セラミックス界面層3を構成するセラミックス材料は、耐酸化性、耐熱性、耐摩耗性、強度等において優れているので、セラミックス界面層3が、連続した3次元網目構造を形成することにより、セラミックス炭素複合材1におけるこれらの特性を高めることができる。

[0019] 炭素質材料2は、石油、石炭由来の生コークス、か焼コークス、ニードルコークス等のコークス類や、チャー、スート、ガラス状炭素といった黒鉛化度の比較的低い炭素材料を粒子状としたもの、又はりん状黒鉛、りん片状黒鉛、土状黒鉛等からなる天然黒鉛、コークスやメソフェーズ小球体を原料とした人造黒鉛など、比較的黑鉛化度の高い炭素材料を粒子状としたもの等を適宜用いることができる。これらの炭素質材料の、形状、硬さ及び黒鉛化度を適宜特定したものを用いることで、セラミックス炭素複合材1の特性を制御することができる。炭素質材料2の平均粒子径(d_{50})は、 $50\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 250\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{ m} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることがさらに好ましい。炭素質材料2の平均粒子径(d_{50})が小さすぎると、凝集してしまう可能性があり、炭素質材料2が凝集しすぎると、セラミックス炭素複合材1が炭素の特性を得られない場合がある。一方、炭素質材料2の平均粒子径(d_{50})が大きすぎると、焼成したセラミックス炭素複合材1の強度が低下する場合がある。複数の炭素質材料2は、1種類の炭素質材料2のみを含んでもよいし、複数種類の炭素質材料2を含んでもよい。

- [0020] また炭素質材料 2 は、アスペクト比（平均長軸径／平均短軸径）が 1.5 ～ 20 であるものを用いても良い。3 次元網目構造を有するセラミックス炭素複合材 1 を形成する際に、上記アスペクト比を有する炭素質材料 2 を用いて形成すると、長軸の方向に炭素質粒子 2 が配向し、セラミックス界面層 3 と共に異方性が生じることで、セラミックス炭素複合材 1 の特性を異方性とすることができる。アスペクト比が 1.5 を下回ると上記の異方性が発現されにくくなり、20 を上回ると炭素質材料 2 が破損する恐れが大きくなる。
- [0021] 炭素質材料の平均長軸径及び平均短軸径は、例えば、電子顕微鏡による観察で測定することができる。例えば、100 個程度の炭素質材料 2 の長軸径及び短軸径を測定し、それらの値から平均長軸径及び平均短軸径を算出し、アスペクト比を求めることができる。画像処理により平均長軸径及び平均短軸径を求めてもよい。
- [0022] アスペクト比が 1.5 ～ 20 である炭素質材料としては、柱状のものや、繊維状のものなどが挙げられる。
- [0023] 炭素質材料 2 は、粒度分布が広い粒子状炭素を用いても良い。粒度分布が狭い炭素質材料 2 を用いた場合、セラミックス界面層 3 が均一な厚さで形成されるため、材料中での特性は安定するが、粒度分布が広い粒子状炭素を用いた場合、セラミックス界面層 3 の厚みも不均一となるため、材料中の一部で特性を相違させ、機械的特性などを低下させる方向に制御することが可能となる。
- [0024] 炭素質材料 2 の粒度分布（すなわち粒子径分布）は、電子顕微鏡による画像解析や、レーザー回折式粒度分布測定装置などで求めることができる。
- [0025] また炭素質材料 2 の黒鉛化度は 20 ～ 100 % のものを用いるのが好ましく、黒鉛化度が比較的低い炭素質材料 2 を選択すると、セラミックス炭素複合材 1 の硬さ、曲げ強度等の機械的特性及び熱伝導率の熱的特性を高めることができ、黒鉛化度の高い炭素質材料を選択することにより、セラミックス炭素複合材 1 の電気伝導率等の電気的特性を高めることができる。黒鉛化度が 20 % を下回ると電気的特性や熱的特性においてセラミックス炭素複合材

1 の特徴が発現されにくくなる。

[0026] 炭素質材料 2 の黒鉛化度は、X 線回折による黒鉛結晶の (0 0 2) 面間隔を測定することで求めることができる。

[0027] 参考文献 ; Houska C R, Warren B E.

X-ray study of the graphitization of carbon black. J Appl Phys 1954; 25(12): 1503-10.

[0028] また、炭素質材料 2 として、硬さの異なる炭素質材料を用いて、セラミックス炭素複合材 1 の特性を制御してもよい。硬さの異なる炭素質材料としては、例えば、黒鉛化度の異なる炭素質材料などを用いることができる。

[0029] また炭素質材料 2 として、炭素繊維を用いることができる。炭素繊維は繊維長方向に機械的特性、電気的特性及び熱的特性が極度に偏向した炭素材料であり、セラミックス炭素複合材 1 の異方性を発現させるのに適した材料となり得る。炭素繊維としては、PAN 系、ピッチ系、気相成長炭素繊維等、特性に応じた適宜のものを選択できる。

[0030] 炭素繊維の平均繊維径は 1 ~ 100 μm が好ましく、1 μm を下回ると機械的特性が発現されにくくなり、100 μm を上回るとセラミックス炭素複合材 1 の形成が困難となる恐れがある。また炭素繊維の平均繊維長は 20 ~ 5000 μm が好ましく、さらに好ましくは、20 ~ 3000 μm である。20 μm を下回ると異方性を発現させることが困難となり、5000 μm を上回ると、セラミックス炭素複合材 1 の形成が困難となり、また炭素繊維が途中で破断する恐れも生じる。平均繊維長は、繊維径を上回る寸法であることが好ましい。これらの平均繊維径及び平均繊維長を備えるにおいては、チョップドファイバーやミルドファイバーを好適に用いることができる。

[0031] 炭素質材料 2 として炭素繊維を用いたセラミックス炭素複合材 1 は、相対密度が 90 % 以上であることが好ましい。従来繊維状の形状を有する炭素繊維を用いて 3 次元網目構造を備えたセラミックス炭素複合材 1 は存在せず、炭素繊維の優れた特性を活用したセラミックス炭素複合材 1 は得られなかつ

たが、本発明は相対密度が90%以上、好ましくは90～99%とすることで、炭素繊維とセラミックスとが強固に一体化され、セラミックスの特性を備えつつ、炭素繊維の特性を活かしたセラミックス炭素複合材1を得ることが出来ている。

[0032] また前記炭素繊維は、50体積%以上含まれていることが好ましく、さらには50～80体積%の範囲で含まれていることが好ましい。炭素繊維が50体積%を下回ると、炭素繊維の特性が発現されにくく、また軽量の複合材が得られにくくなる。

[0033] 炭素質粒子2の種類、形状、及びサイズと、セラミックス界面層3を形成するセラミックス材料の種類、及びセラミックス界面層の厚み、並びに3次元的な連続性を制御することにより、セラミックス炭素複合材1の耐酸化性、耐摩耗性、強度、かさ密度等を向上させることができ、電気伝導性、熱伝導性等の特性を、所望よりも高く、あるいは低く制御することができる。

[0034] セラミックス界面層3を構成するセラミック材料として、電気絶縁性を有する AlN 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 ZrO_2 などの材料を用い、炭素質粒子2をセラミックス界面層3で完全に被覆する連続的な3次元網目構造を形成することにより、セラミックス炭素複合材1にセラミックスの特性を備えさせることができる。また、セラミックス界面層3を形成するセラミックス材料としては、 SiC や ZnO を用い、セラミックス界面層3の厚みを数100nmの薄い状態にすることにより、一定以上の電圧が印加されるとセラミックス界面層3にトンネル電流やショットキー電流が発生し、非線形電流－電圧特性を示すバリスター効果を、セラミックス炭素複合材1に付与することもでき、これらの特性を制御することも可能となる。

[0035] 図1に示すセラミックス炭素複合材1は、セラミックス界面層3を構成するセラミックス材料からなるセラミックス層を炭素質粒子2に被覆したセラミックス被覆粉末からなる成形体を成形し、この成形体を焼結することにより、製造することができる。またセラミックス界面層3が炭化ケイ素である場合、窒化ケイ素と炭素質材料とバインダーとを混合し、窒化ケイ素が表面

に付着した炭素質材料を含む混合物を成形し、当該成形体を加圧焼成して窒化ケイ素を炭化ケイ素に転化する方法を用いることもできる。

[0036] 次に、セラミックス炭素複合材 1 の製造方法の一例を説明する。

[0037] (成形体作製工程)

セラミックスが表面に付着した炭素質材料 2 を含む成形体を作製する。

[0038] 炭素質材料 2 の表面に付着させるセラミックスの形状は、特に限定されない。例えば粒子状、被膜状などが挙げられる。

[0039] セラミックスが粒子状である場合、平均粒子径は、 $50\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることが好ましく、 $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であることがより好ましい。

[0040] セラミックスの平均粒子径は、炭素質材料 2 の平均粒子径の $1/100 \sim 1/5$ の範囲内であることが好ましい。この場合、炭素質材料 2 の表面の實質的に全体をセラミックスで覆うことが可能となる。セラミックスの平均粒子径は、炭素質材料 2 の平均粒子径の $1/50 \sim 1/10$ の範囲内であることがより好ましく、 $1/40 \sim 1/20$ の範囲内であることがさらに好ましい。

[0041] セラミックスと炭素質材料 2 との混合割合（セラミックスの体積：炭素質材料 2 の体積（体積比））は、 $5 : 95 \sim 50 : 50$ であることが好ましく、 $10 : 90 \sim 30 : 70$ であることがより好ましい。

[0042] 炭素質材料 2 の表面にセラミックスを付着させる方法は、特に限定されない。例えば、炭素質材料 2 とセラミックスとを混合すればよい。具体例としては、気相法、液相法、ミキサー等を用いてセラミックスと炭素質材料 2 とを混合する機械的混合方法、スラリー法またはこれらを組み合わせた方法が挙げられる。気相法の具体例としては、化学気相蒸着法（CVD 法）、転化法（CVR 法）などが挙げられる。液相法の具体例としては、例えば、化学沈殿法等が挙げられる。スラリー法の具体例としては、例えばゲルキャスト法、スリップキャストリング、テープキャストリングなどが挙げられる。

[0043] セラミックスが表面に付着した炭素質材料 2 を成形する方法は、特に限定

されない。例えばゲルキャスト法によれば、炭素質材料 2 の表面へのセラミックスの付着と成形とを同時に行うことができ、また炭素質材料 2 の破損を防いで、形状の維持を諮ることができる。ゲルキャスト法では、液体である溶媒及びバインダーを混合してスラリーとし、このスラリー中に炭素質材料を添加し、混合した後、乾燥させて固形混合物が得られる。例えば、バインダーとしてアクリアミドと N, N' -メチレンビスアクリルアミドを加えたイソプロパノール有機溶媒に炭素粉末とセラミックス粉末を加えたり、又はバインダーと有機溶媒とを兼ねるメタノールを加えたりして、自転・公転ミキサーで攪拌することで、スラリーを調製し、そのスラリーを型に入れ乾燥させ、成形体を得る。

[0044] (焼成工程)

次に、成形体を焼成する。焼成方法としては、例えば、放電プラズマ焼結法、常圧焼結法、ホットプレス焼結法等を用いることができる。この内、放電プラズマ焼結法は、2分～60分の短時間で高密度焼結ができるので、便利である。

[0045] 放電プラズマ焼結法を用いる場合、成形体の焼成温度や焼成時間、焼成雰囲気の種類、焼成雰囲気の圧力等は、使用する材料の種類、形状、大きさ等に応じて適宜設定することができる。焼成温度は、例えば1700℃以上とすればよい。焼成温度は、1700℃～2100℃程度であることが好ましく、1800℃～2000℃程度であることがより好ましい。焼成時間は、例えば、5分間～2時間程度とすることができる。焼成雰囲気の種類は、例えば、真空や、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気とすることができる。焼成雰囲気の圧力は、例えば、0.01MPa～10MPa程度とすることができる。

[0046] 焼成工程において、炭素質材料 2 の表面にセラミックス界面層 3 が形成される。このとき、セラミックス界面層 3 は、複数の炭素質材料 2 の間に形成される。すなわち、焼成工程において、複数の炭素質材料 2 は、セラミックス界面層 3 により覆われ、かつセラミックス界面層 3 により接続される。な

お、セラミックス炭素複合材 1 には、未転化の Si_3N_4 などが残っていてもよい。

実施例

[0047] 以下、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0048] (実施例 1)

炭素質材料としての人造黒鉛粒子（東洋炭素社製、メソフェーズ黒鉛、粒子径分布（ $d_{10} \sim d_{90}$ ） $15 \sim 20 \mu\text{m}$ 、黒鉛化度 67%）10 g と、窒化アルミニウム粉末（粒子径分布（ $d_{10} \sim d_{90}$ ） $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ）3.5 g と、焼結助剤として Y_2O_3 （0.19 g）とを混合した粉末と、アクリルアミド（8 g）及び N, N'-メチレンビスアクリルアミド（1 g）をイソプロパノール（45 g）に溶解して調整したバインダー溶液（2.84 g）とをゲルキャスト法により混合し、混合物をプラスチックモールドにキャストした。混合物中の炭素質材料とセラミックスとの体積比は 80 : 20 であった。得られた混合物を常圧下、 80°C で 12 時間乾燥して成形体を得た。次に、成形体を真空下で、放電プラズマ焼結法にて、30 MPa の圧力を印加しつつ、 2000°C で 5 分間、真空条件でパルス通電焼結して、セラミックス炭素複合材 A が得られた。

[0049] (実施例 2)

炭素質材料として、人造黒鉛粒子（東洋炭素社製、切削加工残粉、粒子径分布（ $d_{10} \sim d_{90}$ ） $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、黒鉛化度 83%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、セラミックス炭素複合材 B を得た。

[0050] (実施例 3)

炭素質材料として、人造黒鉛粒子（東洋炭素社製、黒鉛材粉碎粉、アスペクト比 3.5、黒鉛化度 98%）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、セラミックス炭素複合材 C を得た。

[0051] (実施例 4)

炭素質材料として、天然黒鉛粒子（東洋炭素社製、粒子径分布（ d_{10}

～d90) 15～20 μm 、黒鉛化度92%)を用いた以外は実施例1と同様にして、セラミックス炭素複合材Dを得た。

[0052] 得られたセラミックス炭素複合材A～Dのかさ密度、相対密度、曲げ強度及び熱伝導率を下記の要領で測定した。結果は表1に示す。

[0053] [かさ密度]

アルキメデス法により、かさ密度を測定した。具体的には、JIS A 1509-3に基づき測定した。

[0054] [相対密度]

上記の方法で測定したかさ密度と、同じサンプルの理論密度(気孔のない状態における密度)との比により相対密度を計算した(JIS Z 2500-3407を参照)。

[0055] [曲げ強度]

3点曲げ強度試験により、曲げ強度を測定した。具体的には、JIS A 1509-4に基づき測定した。テストピースは、放電プラズマ焼結法のプレス方向に対して平行、垂直となる部位でそれぞれ採取し、前記平行、垂直の各々について曲げ強度を測定した。

[0056] [熱伝導率]

レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。具体的には、JIS R 1650-3に基づき測定した。曲げ試験と同様に、放電プラズマ焼結法のプレス方向に対して平行、垂直となる方向の各々について熱伝導率を測定した。

[0057] [表1]

	炭素質材料の 粒子径分布 (μm)	炭素 (Vol%)	セラミックス (Vol%)	かさ密度 (g/cm^3)	相対密度 (%)	曲げ強度 (MPa)		熱伝導率 ($\text{W}\cdot\text{m}/\text{K}$)	
						平行	垂直	平行	垂直
実施例1	15～20	80	20	2.34	98	99.7	101.4	169	160
実施例2	2～100	80	20	2.14	90	61.2	59.8	65.2	77.5
実施例3	5～100	80	20	2.33	98	57.3	55.3	66.7	204.4
実施例4	15～20	80	20	2.31	97	45.5	47.2	122.4	146.1

[0058] 実施例1～4はいずれも同一の条件で製造され、セラミックス界面層が3次元網目構造となっている点で共通するが、得られたセラミックス炭素複合

材の特性は大きく異なり、炭素質材料の変更による特性の制御が図られていることが明らかである。実施例 1 と実施例 4 は同一径の炭素質材料を用いているが、黒鉛化度が異なるため曲げ強度、熱伝導率共に実施例 1 の方が高い値となっており、黒鉛化度の高い、即ち柔らかい炭素質材料を用いた実施例 4 の方がいずれも低い値となっている。熱伝導率は黒鉛原料の黒鉛化度と作製した材料の密度等にも依存するため、実施例 1 と実施例 4 の結果だけで、原料黒鉛が熱伝導率に与える影響を判断するのは難しい。しかし、黒鉛粒子サイズが均一で、黒鉛化度の低い炭素質材料を用いることにより、曲げ強度を向上できることがわかる。

[0059] 実施例 2 は、炭素質材料の粒径が異なるものが混在することで、セラミックス界面層の形成に比較的不十分な箇所が生じたことが相対密度の低さより推定される。従って曲げ強度、熱伝導率共に低いレベルに留まっている。従って、粒子径分布の広い炭素質材料を用いることにより、曲げ強度及び熱伝導率を低く制御することができ、粒子径分布の狭い炭素質材料を用いることにより、曲げ強度及び熱伝導率を高めることができることがわかる。

[0060] 実施例 3 は、アスペクト比が 1.5 ～ 2.0 である炭素質材料を用いることで、放電プラズマ焼結法におけるプレス圧力によって長軸の方向がプレス圧力の方向と垂直方向に配向されることで、熱伝導率が垂直方向において特異的に高い値を示している。従って、アスペクト比が 1.5 ～ 2.0 である炭素質材料を用いることにより、特定方向の熱伝導率を向上できることがわかる。

[0061] 実施例 3 の、セラミック炭素複合材 C では、アスペクト比 3.5、黒鉛化度 98% の炭素質材料を用いることで、平行、垂直方向の熱伝導率の比率が約 3.5 と、アスペクト比に近似する比率となっている。またアスペクト比がほぼ 1、黒鉛化度 96% の炭素質材料を用いた実施例 4 のセラミック炭素複合材 D は、平行、垂直方向の熱伝導率の比率が約 1.2 である。従って、黒鉛化度の高い炭素質材料を用いれば、平行、垂直方向の熱伝導率を炭素質材料のアスペクト比により制御することが可能であることが示されている。

このような制御を行う場合、黒鉛化度は90%以上、アスペクト比は2～15とするのが好ましく、より好ましくは黒鉛化度95%以上、アスペクト比は3～10とするのが好ましい。

[0062] 図2に、実施例1～4の表面研磨写真を示す。a)～d)がそれぞれ実施例1～4に対応しており、色調の濃い部分が炭素質材料、色調の薄い部分がセラミックス界面層である。a)（実施例1）は、連続的なセラミックスの焼結が進んで、炭素質材料とセラミックス界面層とが明確に区別して視認できるが、b)（実施例2）では粒径の小さい炭素質材料が存在するため、炭素とセラミックス混合した界面層が形成され、一部焼結されていないセラミックスが残存している。c)（実施例3）は写真左右方向が平行方向であるが、炭素質材料が垂直方向に配向していることが推測される。

[0063] 次に、炭素質材料2として炭素繊維を用いた実施例を以下に示す。

[0064] （実施例5）

ピッチ系炭素繊維（三菱樹脂社製、ミルドファイバーK223HM、平均繊維径 $11\mu\text{m}$ ）平均繊維長 $50\mu\text{m}$ の炭素繊維（10g）と、窒化ケイ素（宇部興産株式会社製 Si_3N_4 、4.63g）と、焼結助剤としての Al_2O_3 （0.39g）及び Y_2O_3 （0.19g）とを混合した粉末と、エタノール（5.19g）とをゲルキャスト法により混合し、混合物をプラスチックモールドにキャストした。混合物中の炭素繊維とセラミックスとの体積比は70：30であった。得られた混合物を常圧下、80℃で12時間乾燥して成形体を得た。次に、成形体を真空下で、放電プラズマ焼結法にて、30MPaの圧力を印加しつつ、2000℃で5分間、真空条件でパルス通電焼結した。その結果、セラミックス炭素複合材Eが得られた。

[0065] （実施例6）

実施例5と同一の炭素繊維（10g）と、窒化ケイ素（9.1g）と、焼結助剤としての Al_2O_3 （0.6g）及び Y_2O_3 （0.3g）とを混合した粉末と、エタノール（6.06g）とをゲルキャスト法により混合し、混合物をプラスチックモールドにキャストした。混合物中の炭素

繊維とセラミックスとの体積比は60：40であった。得られた混合物を常圧下、80℃で12時間乾燥して成形体を得た。次に、成形体を真空下で、放電プラズマ焼結法にて、30MPaの圧力を印加しつつ、2000℃で5分間、真空条件でパルス通電焼結した。その結果、セラミックス炭素複合材Fが得られた。

[0066] (実施例7)

実施例5と同一の炭素繊維(10g)と、窒化ケイ素(13.65g)と、焼結助剤としての Al_2O_3 (0.9g)及び Y_2O_3 (0.9g)とを混合した粉末と、エタノール(7.27g)とをゲルキャスト法により混合し、混合物をプラスチックモールドにキャストした。混合物中の炭素繊維とセラミックスとの体積比は50：50であった。得られた混合物を常圧下、80℃で12時間乾燥して成形体を得た。次に、成形体を真空下で、放電プラズマ焼結法にて、30MPaの圧力を印加しつつ、2000℃で5分間、真空条件でパルス通電焼結した。その結果、セラミックス炭素複合材Gが得られた。

[0067] (実施例8)

炭素繊維として、平均繊維長50μmのものに替えて200μmのものをを用いた以外は、実施例5と同様にして、セラミックス炭素複合材Hを得た。

[0068] (実施例9)

窒化ケイ素の替りに、炭化ケイ素粉末(粒子径分布1～5μm)を用いた以外は、実施例2と同様にして、セラミックス炭素複合材Iを得た。

[0069] (比較例1)

炭素繊維に替えて、粒子径分布15～20μmの人造黒鉛を用いた以外は実施例5と同様にして、セラミックス炭素複合材Jを得た。

[0070] 得られたセラミックス炭素複合材E～Jのかさ密度、相対密度、曲げ強度及び熱伝導率を実施例1～4で行ったものと同様の要領で測定した。曲げ強度については、試験後に試験片の状態を観察し、完全に分離したものは破断、分離していないものは破断せずとした。また曲げ強度、熱伝導率は、放電

プラズマ焼結法の、プレス方向の垂直方向のみ測定している。その結果は表2に示す。

[0071] [表2]

	炭素繊維 (Vol%)	セラミックス (Vol%)	かさ密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	曲げ強度 (MPa)	曲げ試験後 の状態	熱伝導率 (W・m/K)
実施例5	70	30	2.37	95	128	破断せず ^a	81
実施例6	60	40	2.56	98	170	破断せず ^a	73
実施例7	50	50	2.7	99	215	破断せず ^a	63
実施例8	60	40	2.47	96	214	破断せず ^a	75
実施例9	60	40	2.54	98	99	破断せず ^a	68
比較例1	70	30	2.43	98	150	破断	138

[0072] 曲げ強度において、実施例5～8でセラミックス分が増えるに従い上昇する傾向が見られ、また炭素繊維長の長い実施例8は実施例6より大きい曲げ強度を示しており、炭素繊維を用いることによる特性の制御が図られていることは明白である。また比較例では曲げ試験後に試験片が破断したが、実施例ではいずれも曲げ試験後に試験片は破断せず、破壊時の形状保持において優位にあることが示されている。従って、炭素質材料として、炭素繊維を用いることにより、曲げ試験において試験片が破断しない、破壊時における形状保持性に優れたセラミックス炭素複合材が得られることがわかる。

[0073] 図3に、実施例5～7の表面研磨写真を示す。a)～c)がそれぞれ実施例5～7に対応しており、色調の濃い部分が炭素質材料、色調の薄い部分がセラミックス界面層である。いずれも炭素繊維の周囲にセラミックス界面層がほぼ隙間なく形成され、相対密度が高められていることが明確に見て取れる。また炭素繊維の割合が大きいほど、炭素繊維が一つの方向に配向する傾向が大きくなることが推測される。

[0074] 次に、炭素質材料2として熱処理した黒鉛粒子を用いた実施例を以下に示す。

[0075] (実施例10)

炭素質材料としての人造黒鉛粒子（東洋炭素社製、メソフェーズ黒鉛、粒子径分布（d10～d90）15～20μm）を不活性ガス雰囲気下で1200℃の熱処理を行った。この熱処理後の黒鉛10gと、窒化アルミニウム

粉末（粒子径分布（ $d_{10} \sim d_{90}$ ） $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ） 5.96 g と、焼結助剤としての Al_2O_3 （ 0.39 g ）及び Y_2O_3 （ 0.20 g ）とを混合した粉末と、アクリルアミド（ 8 g ）及び N, N' －メチレンビスアクリルアミド（ 1 g ）をイソプロパノール（ 45 g ）に溶解して調整したバインダー溶液（ 2.84 g ）とをゲルキャスト法により混合し、混合物をプラスチックモールドにキャストした。混合物中の炭素質材料とセラミックスとの体積比は $70 : 30$ であった。得られた混合物を常圧下、 80°C で 12 時間乾燥して成形体を得た。次に、成形体を真空下で、放電プラズマ焼結法（SPS法）にて、 30 MPa の圧力を印加しつつ、 2000°C で 5 分間、真空条件でパルス通電焼結することで、セラミックス炭素複合材Kが得られた。

[0076] （実施例11）

不活性ガス雰囲気下での熱処理を 2300°C とした以外は、実施例10と同様にして、セラミックス炭素複合材Lを得た。

[0077] （実施例12）

不活性ガス雰囲気下での熱処理を 2500°C として黒鉛化度を 67% とした以外は、実施例10と同様にして、セラミックス炭素複合材Mを得た。

[0078] 得られたセラミックス炭素複合材K～Mのかさ密度、相対密度、曲げ強度及び熱伝導率を実施例1～4で行ったものと同様の要領で測定した。またショア硬さについて下記の要領で測定した。曲げ強度については、試験後に試験片の状態を観察し、完全に分離したものは破断、分離していないものは破断せずとした。また曲げ強度、熱伝導率は、放電プラズマ焼結法の、プレス方向の垂直方向のみ測定している。比較材としては、先述のセラミックス炭素複合材Jを用いた。その結果は表3に示す。

[0079] [ショア硬さ]

硬さ試験機ショア式D型（仲井精機製作所製、型番20309）を用いて、ショア硬さを測定した。1つの試験片に対し5点測定し、測定値の最大値及び最小値を除いた3点の平均値を、ショア硬さとした。具体的には、J1

S

Z 2246に従いショア硬さを測定した。

[0080] [表3]

	炭素粒子 (Vol%)	セラミックス (Vol%)	かさ密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	ショア硬さ (—)	曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W・m/K)
実施例 10	70	30	2.43	98	68	220	93
実施例 11	70	30	2.42	97	59	173	98
実施例 12	70	30	2.46	98	54	151	166
比較例 1	70	30	2.43	98	45	150	138

[0081] 実施例 10 及び実施例 11 に係るセラミック炭素複合材は、比較例と較べ熱伝導率は低くなるものの、曲げ強さ及びショア硬さは高い数値を示した。黒鉛化度の低い炭素質材料を用いることで、物理特性が向上されることが示されている。また熱処理により黒鉛化度が高められた実施例 12 に係るセラミック炭素複合材は、実施例 10 及び 11 に対して物理特性は劣るものの、熱伝導率が高い値となっており、用いる炭素粒子によってセラミックス炭素複合材の特性が制御されていることが表わされている。

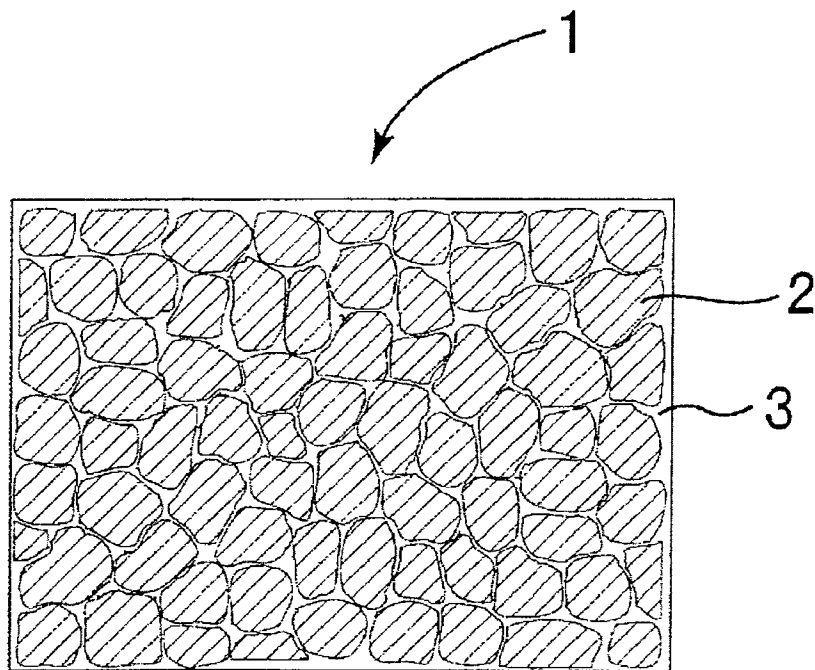
符号の説明

[0082] 1…セラミックス炭素複合材
2…炭素粒子
3…セラミックス界面層

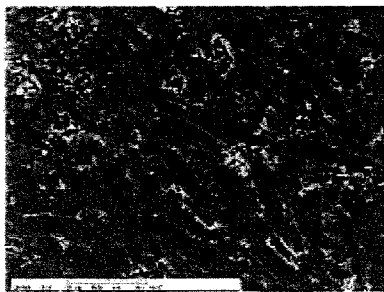
請求の範囲

- [請求項1] 炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した3次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材の特性制御方法であって、
前記炭素質材料の形状、硬さ、及び黒鉛化度の、いずれか少なくとも1つを特定して選択することで、セラミックス炭素複合材の特性を制御することを特徴とするセラミックス炭素複合材の特性制御方法。
- [請求項2] 前記炭素質材料は、アスペクト比（平均長軸径／平均短軸径）1.5～20である請求項1に記載のセラミックス炭素複合材の特性制御方法。
- [請求項3] 前記炭素質材料は、炭素繊維を用いることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス炭素複合材の特性制御方法。
- [請求項4] 前記炭素繊維は、平均繊維長が20～5000 μm であることを特徴とする請求項3に記載のセラミックス炭素複合材の特性制御方法。
- [請求項5] 前記炭素質材料は、黒鉛化度が20～100%である請求項1又は2に記載のセラミックス炭素複合材の特性制御方法。
- [請求項6] 炭素質材料間にセラミックスの界面層が形成され、前記セラミックスの界面層が炭素質材料間で連続した3次元網目構造を有しているセラミックス炭素複合材であって、前記炭素質材料が炭素繊維であることを特徴とするセラミックス炭素複合材。
- [請求項7] 相対密度が90%以上であることを特徴とする請求項6に記載のセラミックス炭素複合材。
- [請求項8] 前記炭素繊維は、50体積%以上含まれていることを特徴とする請求項6又は7に記載のセラミックス炭素複合材。
- [請求項9] 前記炭素繊維は、平均繊維長が20～5000 μm であることを特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載のセラミックス炭素複合材。

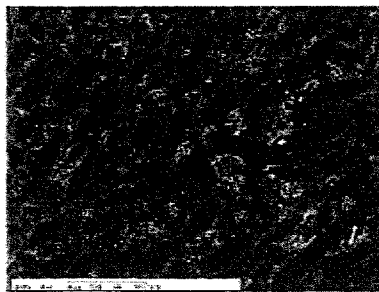
[図1]



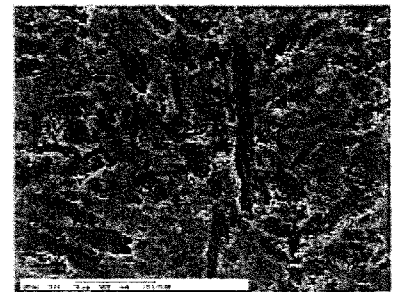
[図2]



(a)

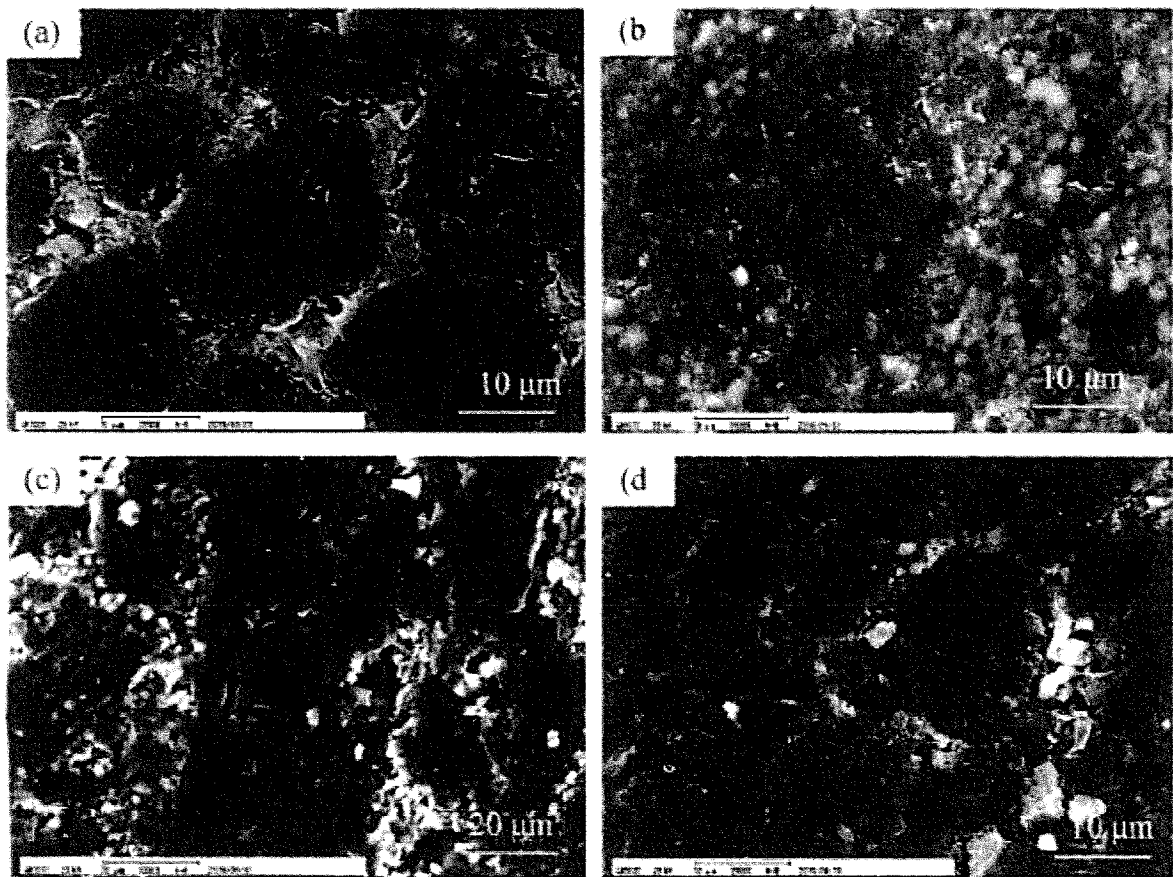


(b)



(c)

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/52(2006.01)i, C04B35/80(2006.01)i, C04B35/83(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)n

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)

C04B35/52, C04B35/80, C04B35/83, C01B31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y	JP 2011-51867 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; paragraphs [0034], [0038]; fig. 1 & US 2012/0164441 A1 & EP 2474515 A1 & WO 2011/027757 A1 & CN 102482164 A	1, 2, 5 3, 4, 6-9
Y	JP 2002-80280 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claim 13; paragraph [0043] & US 2002/0041959 A1 & EP 1168438 A2	3, 4, 6-9
A	WO 2011/027756 A1 (Toyo Tanso Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraph [0075]; fig. 15 & JP 2011-51866 A & US 2012/0156479 A1 & EP 2474514 A1 & CN 102482165 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 December, 2013 (09.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/52(2006.01)i, C04B35/80(2006.01)i, C04B35/83(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C04B35/52, C04B35/80, C04B35/83, C01B31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2011-51867 A（東洋炭素株式会社）2011.03.17, 特許請求の範囲、 【0034】、【0038】、図1 & US 2012/0164441 A1 & EP 2474515 A1 & WO 2011/027757 A1 & CN 102482164 A	1, 2, 5 3, 4, 6-9
Y	JP 2002-80280 A（住友電気工業株式会社）2002.03.19, 【請求項1 3】、【0043】 & US 2002/0041959 A1 & EP 1168438 A2	3, 4, 6-9

☒ 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」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

0 9 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小野 久子

4 T

4 0 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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
A	WO 2011/027756 A1 (東洋炭素株式会社) 2011.03.10, 特許請求の範囲、【0075】、図15 & JP 2011-51866 A & US 2012/0156479 A1 & EP 2474514 A1 & CN 102482165 A	1-9