

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-523225
(P2005-523225A)

(43) 公表日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/565	CO4B 35/56 101E	3J041
CO1B 31/36	CO1B 31/36 601S	4G001
F16J 15/34	F16J 15/34 F	4G146

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-583972 (P2003-583972)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月10日 (2003.4.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月6日 (2004.10.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/011206
 (87) 国際公開番号 W02003/087013
 (87) 国際公開日 平成15年10月23日 (2003.10.23)
 (31) 優先権主張番号 10/122, 293
 (32) 優先日 平成14年4月12日 (2002.4.12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

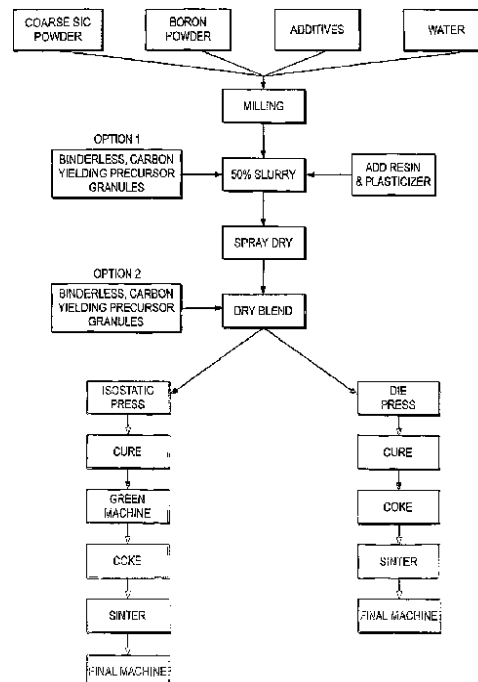
(71) 出願人 500472165
 ジョン クレーン インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国, イリノイ州, モルトン
 グローブ, オークトン ストリート 64
 00番
 (74) 代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫
 (74) 代理人 100085176
 弁理士 加藤 伸晃
 (74) 代理人 100106703
 弁理士 産形 和央
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化ケイ素とバインダーレス炭素との複合体ならびに製造方法

(57) 【要約】

全体に分布したバインダーレス炭素同素体細粒を有している炭化ケイ素の複合体を製造する。そのバインダーレス炭素同素体細粒の公称寸法は、5から500マイクロメートルまで変動し得る。そのバインダーレス炭素同素体粒子の濃度は、1.0から35.0重量パーセントまで変化し得る。上記の複合体を製造する方法は、炭化ケイ素を、バインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒と焼結するものである。その複合体は、トライボロジー用途で利用される。その高密度で不浸透性の炭化ケイ素・バインダーレス炭素複合体は、メカニカル・フェイス・シール、滑りベアリングの配列、またはその他いくつかの摩擦コンポーネントとして使用したとき優れた物理的およびトライボロジー特性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化ケイ素の複合体であって、

- a. 常圧自己焼結法により形成した焼結炭化ケイ素マトリックスと、
 - b. 前記炭化ケイ素マトリックス全体に分布しているバインダーレス炭素同素体細粒と、
- を含む炭化ケイ素の複合体。

【請求項 2】

前記バインダーレス炭素同素体細粒が、前記炭化ケイ素マトリックス全体に均一に分布している請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 3】

前記バインダーレス炭素同素体細粒が、前記複合体の 1 . 0 乃至 3 5 . 0 重量パーセントを構成する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 4】

前記バインダーレス炭素細粒が、グラファイト構造を有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 5】

前記バインダーレス炭素細粒が、無定形炭素構造を有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 6】

前記バインダーレス炭素細粒が、内部孔を含有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 7】

前記炭化ケイ素マトリックスが、球の形態を有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 8】

前記炭化ケイ素マトリックスが、楕円体の形態を有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 9】

前記炭化ケイ素マトリックスが、不規則な形態を有する請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 10】

前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 11】

前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 7 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 12】

前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 8 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 13】

前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 9 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 14】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素である請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 15】

前記炭化ケイ素が、ベータ相炭化ケイ素である請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 16】

前記炭化ケイ素が、無定形炭化ケイ素である請求項 1 に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素、および無定形炭化ケイ素のうち2つ以上の混合物である請求項1に記載の炭化ケイ素の複合体。

【請求項18】

炭化ケイ素の複合体を製造する方法であって、

a. 成分：

i. 炭化ケイ素、

ii. 焼結助剤、および

iii. 非収縮性炭素のないバインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒、を含む混合物を形成する工程、

b. 前記混合物を成形する工程、および

c. 前記成形した混合物を焼結する工程、を含む方法。

10

【請求項19】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素である請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記炭化ケイ素が、ベータ相炭化ケイ素である請求項18に記載の方法。

【請求項21】

前記炭化ケイ素が、無定形炭化ケイ素である請求項18に記載の方法。

【請求項22】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素、および無定形炭化ケイ素のうち2つ以上の混合物である請求項18に記載の方法。

20

【請求項23】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、グラファイトを生ずる高配向芳香族前駆物質である請求項18に記載の方法。

【請求項24】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、無定形炭素を生ずる低配向複素環式炭素前駆物質である請求項18に記載の方法。

【請求項25】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、非焼成グリーン・コークスである請求項18に記載の方法。

30

【請求項26】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂である請求項18に記載の方法。

【請求項27】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、球状中間相炭素である請求項18に記載の方法。

【請求項28】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、炭素細粒である請求項18に記載の方法。

【請求項29】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、炭素を生ずる樹脂である請求項18に記載の方法。

40

【請求項30】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、コール・タール・ピッチである請求項18に記載の方法。

【請求項31】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、石油ピッチである請求項18に記載の方法。

【請求項32】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、ビチューメンである請求項18に記載の

50

方法。

【請求項 33】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、瀝青炭である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 34】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、石油コークスである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 35】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、ランプブラックである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 36】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、カーボン・ブラックである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 37】

バインダーレス炭素を生ずる前駆物質の量が、前記混合物全体の 1.0 乃至 35.0 重量パーセントの範囲内である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 38】

前記焼結助剤が、ホウ素である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 39】

前記焼結助剤が、アルミニウムである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 40】

前記焼結助剤が、ベリリウムである請求項 18 に記載の方法。

【請求項 41】

前記焼結助剤が、炭素である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 42】

前記焼結助剤が、ホウ素、アルミニウム、ベリリウム、および炭素のうちの 2 つ以上を含む配合物である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 43】

焼結助剤の量が、前記混合物全体の 0.1 乃至 15.0 重量パーセントの範囲内である請求項 18 に記載の方法。

【請求項 44】

炭化ケイ素の複合体を製造する方法であって、

- a . i . 液状媒質、
- i i . 炭化ケイ素、
- i i i . 焼結助剤、
- i v . 湿潤剤、
- v . 凝集防止剤、
- v i . 炭素を生ずる有機化合物、
- v i i . 一時的バインダー、
- v i i i . 有機潤滑剤、および
- i x . 非収縮性炭素のないバインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒、

を含む混合物を形成する工程、

b . 前記混合物をプレス加工して圧密化体を成形する工程、

c . 前記圧密化体を硬化する工程、

d . 前記圧密化体を炭化する工程、および

e . 前記圧密化体を焼結する工程、

を含む方法。

【請求項 45】

前記混合物を製造するための前記工程が、

a . 炭化ケイ素および焼結助剤を液体媒質中で混練してスラリーを形成する工程、

b . 前記スラリーに湿潤剤および凝集防止剤を添加する工程、

10

20

30

40

50

c . 前記スラリーに非収縮性炭素のないバインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒を添加する工程、
 d . 前記スラリーに炭素を生ずる有機化合物を添加する工程、
 e . 前記スラリーに一時的バインダーを添加する工程、
 f . 前記スラリーに潤滑剤を添加する工程、および
 g . 前記スラリーを吹き付け乾燥する工程、
 を含む請求項 4 4 に記載の炭化ケイ素の複合体を製造する方法。

【請求項 4 6】

前記混合物を製造するための前記工程が、
 a . 炭化ケイ素および焼結助剤を液体媒質中で混練してスラリーを形成する工程、 10
 b . 前記スラリーに湿潤剤および凝集防止剤を添加する工程、
 c . 前記スラリーに炭素を生ずる有機化合物を添加する工程、
 d . 前記スラリーに一時的バインダーを添加する工程、
 e . 前記スラリーに潤滑剤を添加する工程、
 f . 前記スラリーを吹き付け乾燥する工程、および
 g . 非収縮性炭素のないバインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒を吹き付け乾燥したスラリーと乾式混合する工程、
 を含む請求項 4 4 に記載の炭化ケイ素の複合体を製造する方法。

【請求項 4 7】

前記混合物を、プレス加工、硬化、炭化、および焼結するための前記工程が、 20
 a . 前記混合物を等方加圧して圧密化体を形成する工程、
 b . 前記圧密化体を硬化して前記樹脂を重合する工程、
 c . 前記圧密化体の素地機械加工をする工程、
 d . 前記圧密化体を炭化する工程、および
 e . 前記圧密化体を焼結する工程、
 を含む請求項 4 4 に記載の炭化ケイ素の複合体を製造する方法。

【請求項 4 8】

前記混合物を、プレス加工、硬化、炭化、および焼結するための前記工程が、
 a . 前記混合物をダイ・プレス加工して圧密化体を形成する工程、
 b . 前記圧密化体を硬化して前記樹脂を重合する工程、 30
 c . 前記圧密化体を炭化する工程、および
 d . 前記圧密化体を焼結する工程、
 を含む請求項 4 4 に記載の炭化ケイ素の複合体を製造する方法。

【請求項 4 9】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 0】

前記炭化ケイ素が、ベータ相炭化ケイ素である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 1】

前記炭化ケイ素が、無定形炭化ケイ素である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 2】 40

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素、および無定形炭化ケイ素のうち 2 つ以上の混合物である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、非焼成グリーン・コークスである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 5】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、球状中間相炭素である請求項 4 4 に記載 50

の方法。

【請求項 5 6】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、炭素細粒である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 7】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、炭素を生ずる樹脂である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 8】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、コール・タール・ピッチである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 5 9】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、石油ピッチである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 0】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、ピチューメンである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 1】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、瀝青炭である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 2】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、石油コークスである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 3】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、ランプブラックである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 4】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質が、カーボン・ブラックである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 5】

前記バインダーレス炭素を生ずる前駆物質の量が、前記混合物全体の 1 . 0 乃至 3 5 . 0 重量パーセントの範囲内である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 6】

前記焼結助剤が、ホウ素である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 7】

前記焼結助剤が、アルミニウムである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 8】

前記焼結助剤が、ベリリウムである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 6 9】

前記焼結助剤が、炭素である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 7 0】

前記焼結助剤が、ホウ素、アルミニウム、ベリリウム、および炭素のうちの 2 つ以上を含む配合物である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 7 1】

前記焼結助剤の量が、前記混合物全体の 0 . 1 乃至 1 5 . 0 重量パーセントの範囲内である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 7 2】

前記有機潤滑性化合物が、ポリビニル・アルコールである請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 7 3】

前記有機潤滑性化合物が、オレイン酸である請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 7 4】

前記有機潤滑性化合物が、アクリル樹脂である請求項 4 4 に記載の方法。

10

20

30

40

50

- 【請求項 75】
前記有機潤滑性化合物が、湿潤剤である請求項 44 に記載の方法。
- 【請求項 76】
前記有機潤滑性化合物が、ステアリン酸である請求項 44 に記載の方法。
- 【請求項 77】
前記有機潤滑性化合物が、パラフィン・ワックスである請求項 44 に記載の方法。
- 【請求項 78】
前記有機潤滑性化合物が、脂肪酸である請求項 44 に記載の方法。
- 【請求項 79】
前記有機潤滑性化合物の量が、前記混合物全体の 1.0 乃至 20.0 重量パーセントの範囲内である請求項 44 に記載の方法。 10
- 【請求項 80】
前記混合物が、原料に由来するさらなる無機不純物の成分を含む請求項 44 に記載の方法。
- 【請求項 81】
炭化ケイ素の複合体から形成されるトライボロジー用途で使用するための製品であって、
a. 常圧自己焼結法により形成される焼結した炭化ケイ素、および
b. 前記炭化ケイ素マトリックス全体に分布しているバインダーレス炭素同素体細粒、を含む製品。 20
- 【請求項 82】
前記バインダーレス炭素同素体細粒が、前記炭化ケイ素マトリックス全体に均一に分布している請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 83】
前記炭化ケイ素の複合体が、メカニカル・フェイス・シールの成分である請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 84】
前記バインダーレス炭素同素体細粒が、前記複合体の 1.0 乃至 35.0 重量パーセントを構成する請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 85】
前記バインダーレス炭素細粒が、グラファイト構造を有する請求項 81 に記載の製品。 30
- 【請求項 86】
前記バインダーレス炭素細粒が、無定形炭素構造を有する請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 87】
前記バインダーレス炭素細粒が、内部孔を含有する請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 88】
前記炭化ケイ素マトリックスが、球の形態を有する請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 89】
前記炭化ケイ素マトリックスが、楕円体の形態を有する請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 90】
前記炭化ケイ素マトリックスが、不規則な形態を有する請求項 81 に記載の製品。 40
- 【請求項 91】
前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 81 に記載の製品。
- 【請求項 92】
前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 88 に記載の製品。
- 【請求項 93】
前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 89 に記載の製品。 50

【請求項 9 4】

前記バインダーレス炭素同素体細粒の大きさが、5 ~ 500 マイクロメートルである請求項 9 0 に記載の製品。

【請求項 9 5】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素である請求項 8 1 に記載の製品。

【請求項 9 6】

前記炭化ケイ素が、ベータ相炭化ケイ素である請求項 8 1 に記載の製品。

【請求項 9 7】

前記炭化ケイ素が、無定形炭化ケイ素である請求項 8 1 に記載の製品。

【請求項 9 8】

前記炭化ケイ素が、アルファ相炭化ケイ素、ベータ相炭化ケイ素、および無定形炭化ケイ素のうち 2 つ以上の混合物である請求項 8 1 に記載の製品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化ケイ素とバインダーレス炭素同素体との複合体、ならびに当該複合体を製造する方法に関する。より具体的には、理想的な潤滑状態に満たない状態で良好な耐久性および磨耗性能を必要とするトライボロジー用途、例えば、メカニカル・シール、ベアリングおよびその他の滑りまたは摩擦コンポーネントなどに使用するための当該複合体を製造することに関する。

20

【背景技術】

【0002】

材料科学は、長期にわたり、互いに滑り接触の状態にあるかまたはその状態になり得る表面を有するコンポーネントのための材料を選択する根拠として利用されてきた。例えば、メカニカル・フェイス・シール分野においては、カーボンまたはカーボン・ライク材料製の一次リング、および、炭化ケイ素、炭化タングステン、アルミナ、ステンレス・スチールなど、その他の材料製の接合リングが一般に知られている。しかしながら、研磨性の高い流体にさらされるメカニカル・フェイス・シールにおいては、その一次リングは、カーボンよりさらに磨耗抵抗のある材料でできていることが必要である。上記の状況においては、特別の炭化ケイ素が、例えば別の炭化ケイ素など硬い材料と対立することになり得る。これらの硬い面材料の特に高圧におけるトライボロジー親和性を改良するために、特別グレードの炭化ケイ素が開発されている。炭化ケイ素は、比較的潤滑性が劣るので、マトリックス中に組み込むグラファイトの使用が、多くの発明家によって追及された。

30

【0003】

1985年8月20日発行のKennedy他による米国特許第4,536,449号は、反応結合法を利用するグラファイトの炭化ケイ素への添加について記載している。残念ながら、非常に反応性の遊離型のケイ素が通常2乃至20パーセント存在するのでグラファイトの大きさと含量を制御するのが困難である。

【0004】

Boecker他は、1985年6月25日発行の米国特許第4,525,461号で、常圧焼結により製造したグラファイトを含有する炭化ケイ素について記載している。この取り組みは、平均8マイクロメートルを超えない小さいグラファイト粒子の添加を利用している。しかしながら、グラファイト粒子の添加量と大きさが、直接焼結法と関連する本質的に高い収縮のために、この手順では制限される。

40

【0005】

奥野他は、1987年10月20日発行の米国特許第4,701,426号および1987年9月1日発行の米国特許第4,690,909号で、炭化ケイ素・グラファイト複合体材料について記載している。これらの特許によれば、炭化ケイ素に添加されたグラファイトまたはカーボン・ブラックは、平均粒径3マイクロメートル以下を有するグラファイトが、すべての炭化ケイ素粒子の粒界に第2相として均一に分散している複合体材料を

50

生じた。

【0006】

Moehle 他は、1990年7月17日発行の米国特許第4,942,145号で、グラファイト含有炭化ケイ素について記載している。この取り組みは、例えばポリシラザン、炭化ケイ素、およびグラファイト充填剤など有機ケイ素化合物のバインダーを使用することに基づいている。グラファイトを含有する炭化ケイ素を有機溶剤に溶解したポリシラザンと混合し、乾燥して成型し、1300 付近で熱分解する。1例で、上記のグラファイト含有炭化ケイ素試料は、 2.18 g/cm^3 の密度および 15.9 Kg/mm^2 (22,600 psi) の曲げ強度を有することが見出された。

【0007】

Talbert 他は、1996年8月6日発行の米国特許第5,543,368号、および1996年1月23日発行の米国特許第5,486,496号で、グラファイト含有炭化ケイ素について記載している。これらの特許によれば、最初にグラファイト粉末を、ポリエチレングリコールなどのバインダーおよびグラファイトのスラリー中の均一な分散を促進するその他の添加剤と混合する。グラファイトの大きさは、3乃至4マイクロメートルの範囲にあることが明らかとなった。スラリーを含有するそのグラファイトを次いでグラファイト凝集体の所望の粒度分布に吹き付け乾燥させる。これらの特許によれば、球形のグラファイト凝集体の好ましい平均のサイズは、約100マイクロメートルであることが報告されている。別に、マイクロメートル以下の炭化ケイ素および適当な添加剤を使用する炭化ケイ素成形粉を、類似の吹き付け乾燥技術により製造する。次に、所要量のグラファイト凝集体を添加し、吹き付け乾燥した炭化ケイ素成形粉とブレンドする。最後に、望ましいグラファイト含有炭化ケイ素複合体部分を、1977年8月9日発行の Prochazka による米国特許第4,041,117号の教示により処理する。硬いグラファイト粒子の代わりに、ゆるく結合したグラファイト凝集体を使用した結果、本質的に高収縮性の自己焼結炭化ケイ素にグラファイトを添加する問題は解決された。しかしながら、材料のトライボロジー性能の再現性が、上記の取り組みにより悪影響を受ける可能性がある。

【0008】

Chen 他は、1995年6月6日発行の米国特許第5,422,322号および1997年8月12日発行の米国特許第5,656,563号で、グラファイト含有炭化ケイ素について記載している。グラファイト含有炭化ケイ素を製造する方法は、1999年1月2日発行の米国特許第5,976,429号に記載されている。これらの特許によれば、最初に、45マイクロメートルの大きさのグラファイトを、例えばアセトンなどの有機溶剤に溶解したフェノール樹脂と混合する。次いで、その混合物を、乾燥して溶剤を蒸発させ、粉碎して200メッシュのふるいに通す。次に、所要量の樹脂を結合したグラファイトを、マイクロメートル以下の炭化ケイ素および関連した添加剤からなるスラリーに添加する。そのスラリーを、吹き付け乾燥して、500マイクロメートル未満の平均サイズを有する球形の細粒を形成する。その吹き付け乾燥した成形コンパウンドを、所望の形状にプレスし、850Tまで炭化し、ヘリウムまたはアルゴンなどの不活性雰囲気中で、好ましくは、2000乃至2200 で焼結する。その焼結した炭化ケイ素・グラファイト複合体は、重量で2乃至30パーセントの間の炭素が結合したグラファイトを含有する。その複合体は、特に炭素が結合したグラファイトの濃度が高いと、当該特許に微小ひび割れとして記載されている構造上の欠陥を含む。炭素が結合したグラファイト粒子の形状もまた不規則であり、焼結した複合体材料中の応力集中を最大化する。そのうえ、樹脂をコートしたグラファイトの大きくかつ制御されていない粒径分布が、炭化ケイ素マトリックスの本質的に高い収縮の再現性に影響を及ぼす。

【0009】

従来技術で検討した種々の方法により製造したグラファイト含有炭化ケイ素は、非常に要求の多いトライボロジー用途のプロセス特性を有する堅固な材料をもたらすものと思われる。

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本明細書で開示し、請求する特許は、バインダーレス炭素同素体が全体に分布している炭化ケイ素の複合体、当該複合体を製造する方法、および当該複合体を利用するトライボロジー用途で使用するための製品を含む。その複合体を製造するには、炭化ケイ素とバインダーレス炭素同素体を生じる前駆体細粒との混合物を形成する工程と、次いで所望の複合体を形成するためにその混合物を成形して加熱する工程を含む。本発明により製造される製品は、例えばメカニカル・フェイス・シールなどのトライボロジー用途で使用するための様々な形状に製造することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明により、例えば、メカニカル・フェイス・シール、ベアリングなどにおける摩擦の応用において、自己焼結炭化ケイ素の性能特性が、バインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒、例えば、非焼成グリーン・コークス、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、球状中間相炭素、コール・タール・ピッチ、石油ピッチ、炭素を生ずる樹脂、ピチューメン、瀝青炭、石油コークス、ランプブラック、カーボン・ブラック、またはその他の炭素質の細粒を、自己焼結炭化ケイ素マトリックス中に組み込むことによって意外なほど改良されることが見出された。本発明により製作される物品は、例えば、シール、ベアリング、羽根、ピストン、弁座などで使用する棒、管、板などの様々な形状に作製することができる。

20

【0012】

本発明により製造される炭化ケイ素複合体は、多数の標準的な常圧自己焼結炭化ケイ素製造方法のいずれかによって製造することが可能である。炭化ケイ素・バインダーレス炭素複合体を製造する方法の概略の説明を図1に示す。

【0013】

本発明にとっては、アチソン法によって製造されるアルファ相炭化ケイ素が好ましい原料である。アルファ相炭化ケイ素は、様々な異なる結晶構造を含有しているが、六方晶形および菱面体晶のポリタイプが最も支配的である。アチソン法によって製造される炭化ケイ素は、不純物のタイプと量によって緑色または黒色であり得る。緑に着色した炭化ケイ素は、黒より不純物の含有量が少ない。黒色の炭化ケイ素粒子中の主な不純物は、アルミニウム、炭素および遊離型のケイ素である。本発明にとって好ましい炭化ケイ素は、緑色である。しかしながら、より豊富にある黒色の炭化ケイ素もまた使用することが可能である。ベータ相炭化ケイ素、無定形炭化ケイ素、アルファ相炭化ケイ素およびそれらの混合物もまた使用することが可能であり、その炭化ケイ素は、球、楕円体または不規則な形態を有していて差し支えない。

30

【0014】

自己焼結法用の炭化ケイ素粉末は、大部分がマイクロメートル以下の範囲の微細な粒径を有していなければならない。炭化ケイ素粉末の表面積は、B.E.T.法で測定して1グラム当り5乃至15平方メートルの範囲であることが望ましい。粗い炭化ケイ素は、標準的なボール・ミリング技術により、炭化ケイ素粉碎媒体を利用して所望の粒径範囲まで粉碎機にかけることができる。しかしながら、焼結処理を阻害する不純物を取り除くために、さらなる化学的浄化が必要かもしれない。出発時の炭化ケイ素の供給原料は、経済的な粉碎処理能力を実現するためには100マイクロメートル未満であるべきである。望ましい粒径の炭化ケイ素を、多くの供給元から商業的に入手することは可能であるが、常圧自己焼結処理に必要な炭化ホウ素等の所要量の焼結助剤を同時に粉碎および混合することの理由から、粉碎機にかける処理が好ましい方法である。元素状の、ホウ素、アルミニウム、ベリリウム、炭素、またはそれらの組み合わせを、炭化ケイ素の高密度化処理に触媒作用を及ぼすために使用することも可能である。好ましい炭化ホウ素の濃度は、約0.5乃至2.0重量パーセントである。この場合もやはり、マイクロメートル以下の炭化ケイ

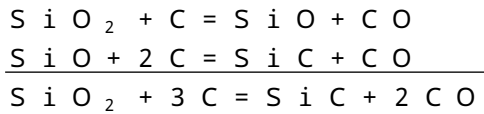
40

50

素は、多くの供給元から工業規模で入手できる。

【0015】

望ましい粒径分布を有する炭化ケイ素は、かなりの量の表面酸化物を含有する。焼結を促進するために、これらの表面酸化物は、その粉末を、化合していない炭素と次の式に従い反応させることによって取り除く。



【0016】

その化合していない炭素は、炭化ケイ素粒子の表面に均一に分布していることが望ましい。これは、液状炭素質前駆物質を炭化ケイ素粉末に添加することによって実現できる。任意の水または溶剤可溶性炭素質前駆物質を使用することができるが、バッチの炭化ケイ素含量を基準として2乃至8重量パーセント範囲の水溶性フェノール・ホルムアルデヒド樹脂が好ましい材料である。 10

【0017】

強固な緑色体の形成を促進するために必要なその他の添加剤としては、炭化物収率が非常に低い水溶性の有機樹脂材料が好ましい。そのような条件にあった一時的なその場限りのバインダーの例としては、可溶性のポリビニル・アルコール、アクリル水溶性樹脂、フェノール樹脂、コール・タール・ピッチ、およびその他の炭素質材料が挙げられる。

【0018】

粉末圧縮処理を促進するために、例えば、ポリビニル・アルコール、オレイン酸、アクリル樹脂、湿潤剤、ステアリン酸、パラフィン・ワックス、または脂肪酸などの有機潤滑性化合物をバッチに添加しなければならない。この添加剤の濃度は、炭化ケイ素含量を基準として0.5乃至3.0重量パーセント、または混合物全体の0.1乃至15.0重量パーセントの範囲である。 20

【0019】

自己潤滑性炭化ケイ素・炭素複合体を製造するための重要な成分は、バインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒である。常圧焼結中に生じる加工品の線収縮は、17パーセントほどであり得る。この収縮の結果として、グラファイト等の非収縮性炭素の組み込みは、高密度化を妨害するか、または、構造欠陥をもたらすであろう。グラファイトを高密度の炭化ケイ素マトリックス中に組み込むためには、グラファイトの粒径および濃度は、それぞれ小さく、そして低くなければならない。グラファイトの代わりに、炭素質のバインダーグラファイト複合体細粒を利用する技術が従来技術に報告されている。 30

【0020】

本発明によれば、バインダーレス炭素を生ずる前駆物質細粒、例えば、非焼成グリーン・コークス、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、球状中間相炭素、およびその他の炭素質細粒を利用することにより、遊離型のグラファイトまたは炭素を、構造欠陥なしの高濃度で、炭化ケイ素マトリックス中に組み込むことができる。その緑色の粉末は、93.5パーセントの炭素、4.5パーセントの水素、1.0パーセントの窒素および1.0パーセントの酸素の標準的な組成を有している。その緑色の粉末の平均粒径は、1乃至80マイクロメートルの範囲で得られる。炭化ケイ素マトリックス中の中間相マイクロビーズの濃度は、2から30重量パーセントまで変動し得る。その平均粒径は、25から80マイクロメートルまで変動し得る。 40

【0021】

2100を超える焼結温度の結果、高度に配向した芳香族前駆物質は、収縮してグラファイトに転化する。球状の粒子の使用によっても、不規則な形の炭素から生成する複合体より低い内部応力の炭化ケイ素・炭素複合体を生ずるのであろう。それにもかかわらず、高度に配向した緑色の針状コークスもまた、炭化ケイ素・グラファイト複合体を製造するために使用することができる。

【0022】

要するに、炭化ケイ素・炭素複合体は、アプリケーション要件によって注文に合った製造が可能である。炭化ケイ素・炭素マトリックスのトライボロジー性能は、グラファイトを生ずる高度に配向した芳香族前駆物質、または無定形炭素を生ずる低い配向性の複素環式炭素質前駆物質のいずれかの使用によって制御することが可能である。

【0023】

図1に示すように、自己焼結炭化ケイ素・炭素複合体を製造する方法は、微細な炭化ケイ素粉末の水スラリーをつくることから出発する。次に、所要量のサブミクロンの炭化ホウ素またはその他の焼結助剤をそのスラリーに添加する。超微細な炭化ケイ素は、かなりの量の表面酸化物を含有しているので、水溶性フェノール・ホルムアルデヒド樹脂のような炭素質前駆物質をそのスラリーに添加しなければならない。樹脂の好ましい量は、炭化ケイ素粉末の2乃至8重量パーセントの範囲である。次に、一時的なバインダー、好ましくは水溶性アクリル樹脂を、炭化ケイ素スラリーに添加する。一時的バインダーの好ましい量は、炭化ケイ素粉末の2乃至8重量パーセントの範囲である。有機潤滑性化合物、例えばステアリン酸もまた、スラリーの炭化ケイ素含量を基準として0.5乃至3.0重量パーセントの範囲で添加する。しかしながら、この成分を添加する好ましい方法は、それを吹き付け乾燥した炭化ケイ素スラリーと乾式混合することによるものである。

10

【0024】

上記の成分すべてを含有するスラリーを、標準的な吹き付け乾燥技術によって吹き付け乾燥する。次いで、その吹き付け乾燥した粒子を、炭素を生ずる前駆物質細粒の所望量と混合する。次に、その混合物を、望ましい形にプレス加工し、硬化し、そして必要な場合は素地の機械加工をする。その加工品の炭素質成分は所要量の炭素含量を得るために、大気条件下で熱処理しなければならず、焼結処理は、減圧のもとで実施するのが好ましいので、コークス化および焼結の処理は、別の装置で分けて行う。最初に、その加工品を、不活性雰囲気中で約600に加熱する。この熱処理の結果として、その加工品は、炭素表面酸化物の反応を促進するために減圧下で焼結することができる。その焼結は、最初真空中で最高1800まで行い、続いてアルゴンまたはヘリウム中で、300乃至500トールの絶対圧で行い、そのピークの焼結温度は、2100乃至2200の範囲である。

20

【0025】

好ましい実施形態について詳細に説明した。その結果、本発明の多くの別法が当業者により実行され得る。本発明を、以下の実施例によりさらに詳細に説明する。その実施例は、説明を目的とするのみであって、本発明の範囲を限定する意図はない。

30

【実施例1】

【0026】

以下の組成の原料のバッチを作製した。

成分	重量パーセント
炭化ケイ素	85.4
炭化ホウ素	0.6
フェノール樹脂	7.0
アクリル樹脂	5.0
ポリビニル・アルコール	1.0
オレイン酸	1.0

40

【0027】

サブミクロンの炭化ケイ素粉末は、 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ のB.E.T.表面積を有していた。そのメジアン粒径は、0.6ミクロンであった。 $15 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ のB.E.T.表面積および0.5ミクロンのメジアン粒径を有する市販の炭化ホウ素を使用した。液状水性フェノール樹脂は、70パーセントの固形分を有していた。水性エマルジョンのアクリル樹脂は、45パーセントの固形分を有していた。ポリビニル・アルコールは、21パーセントの固形分を有していた。蒸留した獣脂に基づくオレイン酸を、この配合に使用した。

【0028】

50

上記の成分を使用して40重量パーセントの水性スラリーを製造した。最初に、炭化ケイ素粉末を所要量の蒸留水に加えた。その水は、炭化ケイ素を添加する間、連続的に攪拌した。次に、所要量の炭化ホウ素をそのスラリーに加えた。最後に、少ないほうの有機成分を連続して攪拌しているスラリーに添加した。1時間混合した後、そのスラリーを当業者に知られている標準的な確立されている操作に従って吹き付け乾燥した。その吹き付け乾燥した粉末を、大きな不要の粒子を排除するために100メッシュのふるいにかけた。その自由に流れる成形粉をその後以下の実施例に記すようにして処理した。

【実施例2】

【0029】

揮発分14パーセントを有するグリーン・コークスを、ミルにかけ、100メッシュのふるいを通して、150マイクロメートル未満の粒径を有する粉末を製造した。この粉末を、実施例1で記した炭化ケイ素の成形粉と乾式混合した。混合物を次の処方により作製した。

成分	重量パーセント
吹き付け乾燥炭化ケイ素成形粉	95.0
グリーン・コークス	5.0

【0030】

上の混合物を、インテンシファイヤ・バーを装備してあるV型ブレンダー内で5分間ブレンドした。その粉体混合物から17,000psiの圧力で管を等方加圧成形した。その成形した管を175にして硬化し、所要のリングの形に素地機械加工をした。そのリングを真空中で2100まで焼結した。その焼結した部品の密度は、約3.02g/cm³であることが分かった。図2は、その研磨したリング面の形態を示す。そのリングは100psigの窒素を使用して試験され、不通気性に合格した。そのリングは、微小ひび割れがないことが分かった。

【実施例3】

【0031】

吹き付け乾燥したフェノール樹脂を、ふるいにかけて150マイクロメートルより上のすべての粒子を取り除いた。この粉末を、以下の処方により炭化ケイ素の成形粉と乾式混合した。

成分	重量パーセント
吹き付け乾燥炭化ケイ素成形粉	95.0
吹き付け乾燥フェノール樹脂	5.0

【0032】

上の混合物を、インテンシファイヤ・バーを装備してあるV型ブレンダー内で5分間ブレンドした。上記の粉体混合物から17,000psiの圧力で管を等方加圧成形した。その成形した管を175にして硬化し、所要のリングの形に素地機械加工をした。その機械加工したリングを、最初に窒素雰囲気中で600にして炭化し、続いて真空中で2100まで焼結した。その焼結した部品の密度は、約2.95g/cm³と測定された。図3は、その研磨したリング面の形態を示す。記載されている方法によって製造したリングが微小ひび割れおよび/または通気孔がないことが分かることに留意しなければならない。そのリングはまた、100psigの窒素を使用して試験して不通気性に合格した。

【実施例4】

【0033】

コール・タール・ピッチから製造した球状で緑色の中間相炭素質粉末を、炭化ケイ素成形粉への添加剤として使用した。その中間相マイクロビーズの平均サイズは、約25マイクロメートルであった。次の処方を使用した。

成分	重量パーセント
吹き付け乾燥炭化ケイ素成形粉	97.5
球状緑色中間相マイクロビーズ	2.5

【0034】

上の混合物を、インテンシファイヤ・バーを装備してあるV型ブレンダー内で5分間ブレンドした。上記の粉体混合物から17,000psiの圧力で管を等方加圧成形した。その成形した管を1750にして硬化し、所要のリングの形に素地機械加工をした。その機械加工したリングを、最初に窒素雰囲気中で600にして炭化し、続いて真空中で2100まで焼結した。その焼結した部品の密度は、約3.10g/cm³と測定された。図4は、その研磨したリング面の形態を示す。そのリングはまた、100psigの窒素を使用して試験をし、不通気性に合格した。そのリングは、微小ひび割れがないことが分かった。

【0035】

(特許請求の範囲)

本発明を、上で列挙した実施例、および特定の実施形態で詳細に記述した。この記述は、説明のために提供したものであって、本発明を網羅または限定することは意図していない。特許請求の範囲で請求する本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の教示により製造する道具には様々な修正および変更を加えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

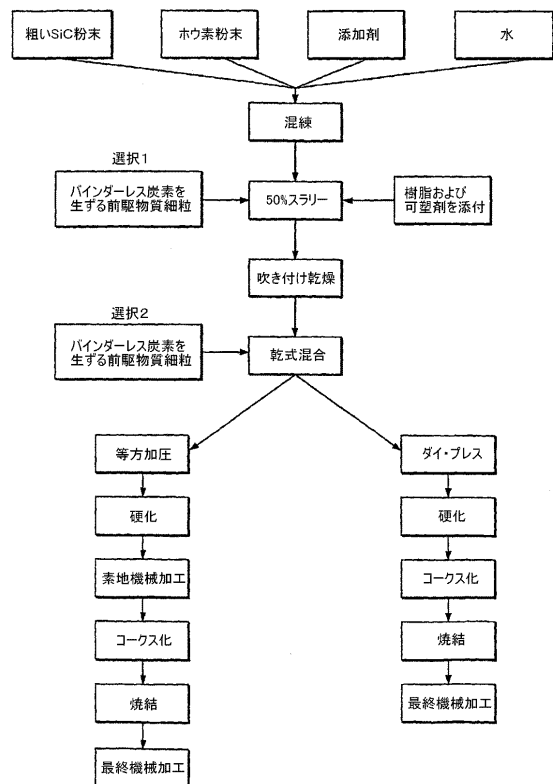
【図1】本発明により炭化ケイ素・バインダーレス炭素複合体を製造する方法の概略を説明する図である。

【図2】吹き付け乾燥した炭化ケイ素粉末とグリーン・コークスの混合物から形成した複合体の研磨したリング面の形態を示す図である。

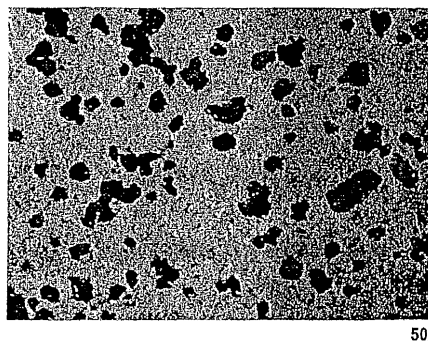
【図3】吹き付け乾燥したケイ素粉末と吹き付け乾燥したフェノール樹脂の混合物から形成した複合体の研磨したリング面の形態を示す図である。

【図4】吹き付け乾燥した炭化ケイ素粉末と球状素地の中間相マイクロビーズの混合物から形成した複合体の研磨したリング面の形態を示す図である。

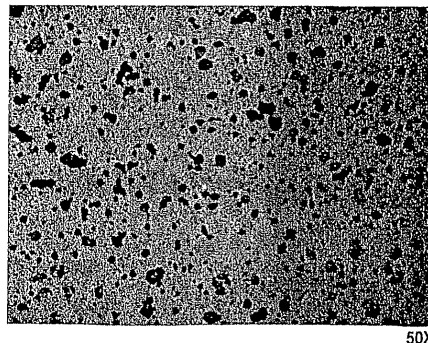
【図1】



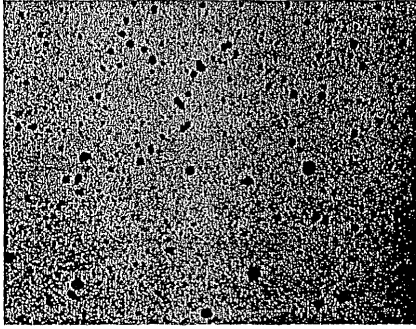
【図2】



【図3】



【 図 4 】



50X

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/11206
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C04B 35/565; C10M 103/00 US CL : 508/107; 428/408, 446, 698; 501/88, 89, 90, 99; 264/29.1, 682 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) U.S. : 508/107; 428/408, 446, 698; 501/88, 89, 90, 99; 264/29.1, 682 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST BRS search terms: binderless carbon, silicon carbide, tribolog\$5, sinter\$3		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,580,834 A (PFAFF) 03 December 1996 (03.12.1996), column 2, lines 34-67 and column 4, lines 7-21.	1-17, 81-98
Y	US 5,707,567 A (PFAFF) 13 January 1998 (13.01.1998), column 3, line 65 to column 6, line 67, and the claims.	18-80
Y	US 5,422,322 A (CHEN et al) 06 June 1995 (06.06.1995), column 2, lines 12-47.	1-17, 81-98
Y	US 5,656,563 A (CHEN et al) 12 August 1997 (12.08.1997), column 2, lines 12-46.	1-17, 81-98
Y	US 4,536,449 A (KENNEDY et al) 20 August 1985 (20.08.1985), column 1, lines 5-50.	1-17, 81-98
A, P	US 6,398,991 B1 (BRAZIL et al) 04 June 2002 (04.06.2002), column 2, line 20 to column 3, line 59.	18-80
A	US 5,939,185 A (GREIM et al) 17 August 1999 (17.08.1999), column 2, line 47 to column 4, line 28.	1-98
A	US 5,538,649 A (DEMENDI et al) 23 July 1996 (23.07.1996), column 2, line 43 to column 3, line 37.	1-98
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 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 11 June 2003 (11.06.2003)		Date of mailing of the international search report 24 JUL 2003
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Glenn Caldarola Telephone No. (703) 308-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/11206

Continuation of Item 4 of the first sheet:
The title contains 26 words which is too long.

NEW TITLE

A COMPOSITE BODY OF SILICON CARBIDE AND BINDERLESS CARBON AND PROCESS FOR PRODUCING

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100091889

弁理士 藤野 育男

(74) 代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74) 代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74) 代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74) 代理人 100128646

弁理士 小林 恒夫

(74) 代理人 100128668

弁理士 齋藤 正巳

(72) 発明者 デメンディ, ジョセフ, エフ.

アメリカ合衆国 6 0 0 1 4 イリノイ, クリスタル レイク, ターンベリイ トレイル 9 4 0 7

(72) 発明者 チェン, シン, イー.

アメリカ合衆国 6 0 0 1 4 イリノイ, クリスタル レイク, コンコルド ドライヴ 7 2 2

(72) 発明者 クレメンズ, ウィリアム, アール.

アメリカ合衆国 6 0 1 1 0 イリノイ, カーペンターズヴィル, ノース グリーン ストリート 2 2 8

F ターム(参考) 3J041 BB01 BC02 DA01 DA14

4G001 BA22 BA60 BA61 BA63 BA68 BA78 BB22 BB60 BB61 BB63

BB68 BC12 BC13 BC17 BC23 BC31 BC52 BC54 BC73 BD12

BE02 BE03 BE11 BE31

4G146 MA14 MA15 MA19 MB02 MB05 MB14 MB26 NA01 NA12 NA14

NA21 NA25