

(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2015-509071

(P2015-509071A)

(43) 公表日 平成27年3月26日(2015.3.26)

(51) Int.Cl.

C04B 35/56 (2006.01)
C04B 35/52 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
C01B 31/30 (2006.01)

F 1

C04B 35/56
C04B 35/56
C04B 35/56
C04B 35/52
C04B 35/80

テーマコード(参考)

F 4 G 001
U 4 G 132
S 4 G 146
B
G

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-554838 (P2014-554838)
(86) (22) 出願日 平成25年1月25日 (2013.1.25)
(85) 翻訳文提出日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
(86) 國際出願番号 PCT/US2013/023054
(87) 國際公開番号 WO2013/112784
(87) 國際公開日 平成25年8月1日 (2013.8.1)
(31) 優先権主張番号 61/669,201
(32) 優先日 平成24年7月9日 (2012.7.9)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 61/590,852
(32) 優先日 平成24年1月26日 (2012.1.26)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 61/640,744
(32) 優先日 平成24年5月1日 (2012.5.1)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 507005403
ザ ガバメント オブ ザ ユナイテッド
ステイツ オブ アメリカ, アズ リ
プレゼンテッド バイ ザ セクレタリー
オブ ザ ネイビー
アメリカ合衆国 20375 ワシントン
ディーシー コード 1008.2 エ
スタブリュ オバールック アヴェニュー
4555 ネイバーリサーチ ラボラ
トリ－
(74) 代理人 100099634
弁理士 平井 安雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性金属セラミックス及びその製造方法

(57) 【要約】

耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子と、炭素質マトリックスとを有する組成物であって、この組成物は、粉末状ではない。他の組成物は、金属成分と有機成分とを含む。この金属成分は、耐熱性金属のナノ粒子若しくは粒子、又は、耐熱性金属のナノ粒子中に分解可能な耐熱性金属化合物である。この有機成分は、少なくとも 60 重量% のチャー収率を有する有機化合物、又は、この有機化合物から形成された熱硬化性物質である。方法は、耐熱性金属ナノ粒子と反応可能な、又は、耐熱性金属ナノ粒子中に分解可能な、耐熱性金属又は耐熱性金属化合物の粒子を、少なくとも 60 重量% のチャー収率を有する有機化合物と混合して、前駆体混合物を形成する工程を含む。

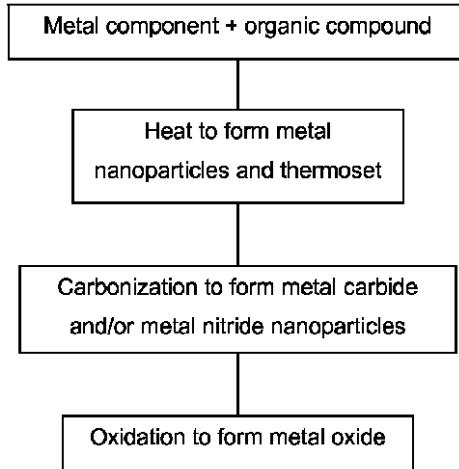


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子と、
炭素質マトリックスと
を含む組成物であって、

前記組成物は、粉末状ではないことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記ナノ粒子は、炭化チタン又は窒化チタンを含む、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 3】

前記ナノ粒子は、炭化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、炭化ハフニウム、窒化ハフニウム、炭化タンクス滕又は炭化タンタルを含む、請求項 1 に記載した組成物。 10

【請求項 4】

前記耐熱性金属は、第 4 乃至第 6 周期の遷移金属、ニオブ、モリブデン、クロム又はバナジウムである、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 5】

前記組成物は、少なくとも 5 重量 % の前記ナノ粒子を含んでいる、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 6】

前記組成物は、少なくとも 9 9 重量 % の前記ナノ粒子を含んでいる、請求項 1 に記載した組成物。 20

【請求項 7】

前記ナノ粒子の平均直径は、100 nm 未満である、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 8】

前記炭素質マトリックスは、黒鉛カーボン、カーボンナノチューブ又はアモルファスカーボンを含んでいる、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 9】

前記組成物は、繊維、炭素繊維、セラミック繊維又は金属繊維を含んでいる、請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 10】

前記組成物は、20 体積 % 未満の空隙を有している、請求項 1 に記載した組成物。 30

【請求項 11】

前記ナノ粒子は、炭化タンクス滕を含み、そして、

前記組成物は、50 体積 % 未満の空隙を有している、
請求項 1 に記載した組成物。

【請求項 12】

請求項 1 の組成物から構成される物品であって、前記物品は、あらゆる次元で少なくとも 1 mm の最小寸法を有する、固体で、完全な塊状である物品。

【請求項 13】

前記物品の表面は、前記耐熱性金属の酸化物を含んでいる、請求項 12 に記載の物品。

【請求項 14】

耐熱性金属のナノ粒子又は粒子、及び、

耐熱性金属のナノ粒子中に分解可能な耐熱性金属化合物

から選択される金属成分と、

少なくとも 60 重量 % のチャー収率を有する有機化合物、及び

前記有機化合物から形成された熱硬化性物質

から選択される有機成分と

を含む組成物。

【請求項 15】

前記耐熱性金属は、チタンである、請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

前記耐熱性金属は、第4乃至第6周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、ニオブ、モリブデン、クロム、タンタル又はバナジウムである、請求項14に記載した組成物。

【請求項17】

前記金属成分は、耐熱性金属の塩、水素化物、カルボニル化合物又はハロゲン化合物；前記耐熱性金属の粒子、タングステン粉末若しくはタンタル粉末；又は、水素化チタン、水素化ジルコニウム若しくは水素化ハフニウムである、請求項14に記載した組成物。

【請求項18】

前記有機化合物は、
炭素及び水素のみを含み、
芳香族基及びアセチレン基を含み、
炭素、水素、及び窒素又は酸素のみを含み、
酸素を含んでおらず、又は
酸素以外のヘテロ原子を含んでいる、
請求項14に記載した組成物。

10

【請求項19】

前記有機化合物は、
1, 2, 4, 5 - テトラキス(フェニルエチニル)ベンゼン若しくはそのプレポリマー、N, N' - (1, 4 - フェニレンジメチリジン) - ビス - (3 - エチニルアニリン)、ジアニルフタロニトリル又はレゾルシノールフタロニトリルである、請求項14に記載した組成物。

20

【請求項20】

前記金属成分及び前記有機成分は同一の化合物である、請求項14に記載した組成物。

【請求項21】

前記耐熱性金属化合物又は耐熱性金属の粒子は、前記熱硬化樹脂中に分散している、請求項14に記載した組成物。

【請求項22】

前記組成物は、繊維、炭素繊維、セラミック繊維又は金属繊維を含んでいる、請求項14に記載した組成物。

30

【請求項23】

耐熱性金属ナノ粒子と反応可能な、又は、耐熱性金属ナノ粒子中に分解可能な、耐熱性金属又は耐熱性金属化合物の粒子を、少なくとも60重量%のチャー収率を有する有機化合物と混合して、前駆体混合物を形成する工程を含む方法。

【請求項24】

前記前駆体混合物をモールド内に配置する工程を更に含む、請求項23に記載した方法。

【請求項25】

前記耐熱性金属化合物又は粒子の分解又は反応を生ぜしめて、耐熱性金属ナノ粒子を形成する温度で、不活性雰囲気中で、前記前駆体混合物を加熱して、金属ナノ粒子組成物を形成する工程を更に含む、請求項23に記載した方法。

40

【請求項26】

前記前駆体混合物の加熱により、前記有機化合物の熱硬化性物質への重合を生ぜしめる、請求項25に記載した方法。

【請求項27】

前記前駆体混合物の加熱を150から600°Cで実施する、請求項25に記載した方法。

【請求項28】

炭素質マトリックス中において、耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子を含むセラミックを形成せしめる温度で、アルゴン又は窒素の不活性雰囲気中で、前記金属ナノ粒子組成物を加熱する工程を更に含む、請求項25に記載した方法。

50

【請求項 29】

前記金属ナノ粒子組成物の加熱を 500 から 1900 °C で実施する、請求項 28 に記載した方法。

【請求項 30】

酸素を含む雰囲気中で、前記セラミックを加熱して、前記セラミックの表面上に前記耐熱性金属を形成する工程を更に含む、請求項 28 に記載した方法。

【請求項 31】

耐熱性金属ナノ粒子中に分解可能な耐熱性金属又は耐熱性金属化合物の粒子と、有機化合物との前駆体混合物を提供する工程と、

前記耐熱性金属化合物の分解を生ぜしめて耐熱性金属ナノ粒子を形成する温度で、不活性雰囲気中で、高圧力下で、前記前駆体混合物を加熱して、金属ナノ粒子組成物を形成する工程と、

炭素質マトリックス中において、耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子を含むセラミックを形成せしめる温度で、アルゴン又は窒素の不活性雰囲気中で、前記金属ナノ粒子組成物を加熱する工程と

を含む方法であって、

前記高圧力下で加熱されたときに、前記有機化合物が少なくとも 60 重量 % のチャー収率を有していることを特徴とする方法。

10

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本願は、2012年1月26日付けで提出された米国仮出願第 61/590852 号、2012年5月1日付けで提出された米国仮出願第 61/640744 号、2012年7月9日付けで提出された米国仮出願第 61/669201 号、及び、2012年8月28日付けで提出された米国仮出願第 61/693930 号の優先権の利益を主張するものである。この本出願全体を通して参照された仮出願並びに他の公報及び特許文献はこの参照によって本願明細書に組み込まれるものとする。

【0002】

本発明の開示内容は全体的に、炭化チタン (titanium carbide) 及び窒化チタン (titanium nitride) 等の耐熱性 (耐火性 : refractory) 金属セラミックスの合成に関するものである。

30

【背景技術】**【0003】**

耐熱性遷移金属炭化物 (MC) 及び窒化物は、最も高い既知の融点 (2600 から 3900 °C) を有しており、また、極めて優れた硬度、化学的不活性性、耐摩耗性、電極触媒活性及び中性子吸収能力も有している。これらのセラミックスのフィルム、繊維及び粉が、ポリマー前駆物質から製造されているが、大きな一体構造のものをポリマー法で提供することはできない。耐熱性 MC は典型的には、ホットプレス焼結法等の粉末冶金法によって調製される。通常、多量のエネルギー及び時間の双方を要するこれらの方法で製造された金属炭化物セラミックスは、大きな粒構造と成り且つ、MC の粒径が不均一であることが一因となり、結果的に脆弱な材料になる。粉状の金属窒化物は、窒素流体中に入れた金属粒子から製造されるが、圧力下且つ高温下で一定の成形された成分に形成する必要がある。

40

【0004】

1960 年代終わりから、研磨 / 機械加工、ボールベアリング、装甲、繊維及びターピンブレード等に適用するための高温セラミック材料が注目されているが、それらの脆弱性並びにせん断及び張力における欠点に起因して、構造的な用途には充分でなかった。最近では、新たな推進及び構造概念を有する極超音速の乗り物 (マッハ 5 - 20) 用の超高温

50

材料についての関心が復活してきている。これらの乗り物には、弾道ミサイル、超音速巡航ミサイル、再突入宇宙船、宇宙アクセス船、迎撃ミサイル及び超音速航空機が含まれ、これらは、使い捨ての消耗品であり再利用可能な複数のシステムに容易に分離可能である。これらの消耗品であり再利用可能な宇宙船、次世代のロケットエンジン、及び、超音速宇宙船は、2200°Cを超える温度で作動可能な頑丈な材料と構成成分を必要とし、また、高い溶融温度、高い強度、及び、耐環境性（耐酸化性）等の幾つかの要件を同時に満たす必要がある。超音速の民間航空機ができれば、ニューヨークからロサンゼルスまで1時間未満で移動することができるであろう。従って、超音速の乗り物や武器について現在増している関心は、推進システムの構成成分と共に、翼の前縁及び機体の先端部用の新たな超高音材料についての必要性に向けられている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述の用途において、必要な熱機械的及び熱化学的な特徴及び性質を有し、成形品に容易に加工することができ、且つ、2200°Cを超える温度下に或る種の冷却を行なうことなく機能することができる材料が開発されれば、大きく前進することになる。このような材料は現時点では存在していない。耐熱性侵入型遷移金属炭化物は、非常に硬く、不活性で、耐熱性の材料である。残念ながら、これらもまた脆弱であり、機械加工することが困難である。

20

【0006】

タンゲステン炭化物（WC）等の、粒径が小さく、大きな表面積を有する金属炭化物についての関心が、触媒としてのそれらの潜在用途に起因して、現在向けられている。白金と同様の優れた触媒特性を有するWC等のMCを選択することにより、貴金属に共通である、高温に耐えるそれらの能力及び耐被毒性に起因して、可能の限り一層優れた特性を有する、白金やパラジウム等の高価な貴金属の安価な代替物となる見込みがある。直接メタノール型燃料電池（DMFC）の陽極の化学反応は、メタノールの酸化、及び、水の分解を必要として、陽子、電子及びCO₂を生成する。貴金属上へのCOの強い化学吸着により、これらの電解触媒は、COの毒性の影響を受け易く、メタノールの酸化のための活性部位がロックされる。かくして、より大きなCO耐性がある、WC等の高価ではない触媒を見つけることが、DMFCの商品化を促すことになる。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明により開示されるのは、耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子と、炭素質（carbonaceous）マトリックスとを含む組成物である。この組成物は、粉末状ではない。

【0008】

また、本発明により開示されるのは、金属成分と、有機成分とを含む組成物である。この金属成分は、耐熱性金属及び耐熱性金属のナノ粒子に分解可能な耐熱性金属化合物ナノ粒子又は粒子から選択される。この有機成分は、少なくとも60重量%のチャー収率を有する有機化合物、及び、この有機化合物から形成される熱硬化性物質から選択される。

40

【0009】

また、本発明により開示されるのは、耐熱性金属ナノ粒子と反応可能な、又は、耐熱性金属ナノ粒子中に分解可能な、耐熱性金属又は耐熱性金属化合物の粒子を、少なくとも60重量%のチャー収率（チャー収量：char yield）を有する有機化合物と混合して、前駆体混合物を形成する工程を含む方法である。

【0010】

また、本発明により開示されるのは、耐熱性金属ナノ粒子に分解可能な耐熱性金属又は耐熱性金属化合物の粒子と、有機化合物との前駆体混合物を提供する工程、耐熱性金属化合物の分解を起こして耐熱性金属ナノ粒子を形成する温度で、不活性雰囲気中で、高圧力下に、前駆体混合物を加熱して、金属ナノ粒子組成物を形成する工程、及び炭素質マトリ

50

ックス中に、耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物のナノ粒子を含むセラミックを形成せしめる温度で、アルゴン又は窒素の不活性雰囲気中で、金属ナノ粒子組成物を加熱する工程を含む方法である。前記高圧力下で加熱されたときに、有機化合物は少なくとも60重量%のチャー収率を有している。

【0011】

実施形態に関する以下の説明、及び、添付図面を参照すれば、より完全な理解を容易に得ることができるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係る組成物を製造するための方法を概略的に示している。

10

【図2】熱硬化性樹脂のマトリックス20中に埋め込まれた金属ナノ粒子10を概略的に示している。

【図3】炭素原子の炭素マトリックス30からナノ粒子50への移動40を概略的に示している。

【図4】炭素質マトリックス70内の金属炭化物のナノ粒子60を概略的に示している。

【図5】TiCナノ粒子を含むサンプルのX線回折(XRD)の分析結果を示している。

【図6】TiNナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

【図7】ZrCナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

【図8】ZrNナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

【図9】HfCナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

20

【図10】1600°Cに加熱した後、TiCナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

【図11】TiCナノ粒子を含むサンプルの走査電子顕微鏡写真(SEM)を示している。

【図12】WCナノ粒子を含むサンプルのXRDの分析結果を示している。

【図13】WCナノ粒子を含むサンプルのSEMを示している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下の記述においては、本発明の開示内容を完全に理解するために、特定の詳細事項を記載しているが、これは、説明のためであって、これらに限定されるものではない。しかしながら、本発明の主題を、これらの特定の詳細事項から離れた他の形態で実施してもよいことを当業者であれば明らかに認識するであろう。他の例では、不必要的詳細事項で本発明の開示内容を曖昧にしないように、周知の方法及び装置の詳細な説明を省略する。ここに開示された数値範囲は、その範囲内のすべての数値を含むのみならず、その範囲の端点の丸め誤差をも含むものとする。

30

【0014】

本発明により開示するのは、(1)炭素マトリックスを有し、又は、有しない耐熱性金属炭化物(第4乃至第6周期)セラミックスを現場(in situ)形成するための方法であって、一段階で、構造的な完全性(一体性)を有する成形組成物を提供する方法、(2)多段階での様々な耐熱性金属ナノ粒子-前駆体/熱硬化樹脂組成物、並びに、金属-炭化物及び金属炭化物-炭素マトリックス組成物、(3)ナノ粒子金属-炭化物、及び、ナノ粒子金属炭化物-炭素マトリックス組成物、(4)ナノ粒子金属窒化物-炭素マトリックス組成物、(5)繊維強化金属-炭化物、及び、金属炭化物-炭素マトリックス混合物、及び、(6)繊維強化金属窒化物-炭素マトリックス混合物である。

40

【0015】

本発明の方法により、金属ナノ粒子から、成形された固体形状の耐熱性金属(Ti、W、Nb、Zr、Mo、Cr、V、Ta、及び、Hf)炭化物及び窒化物を製造することができる。混合相(mixed phases)のものを製造することもできる。セラミックスは、ナノ粒子として製造される。高い反応性を有する金属ナノ粒子に分解する金属化合物a)を、溶融性であり且つ、炭素及び水素のみを含有する炭素前駆体b)と結合すれ

50

ば、この結合物を熱的に転化させて、高収率で純粋な金属炭化物及び／又は金属窒化物を含む固体形状c)を得ることができる。適切な金属ナノ粒子は、金属カルボニル及び金属水素化物を炭素前駆体の溶融物中に熱により分解することにより、現場(in situ)形成される。炭素源は、例えば、溶融可能な芳香族含有アセチレン、又は、極めて高いチャー収率を示す低分子量ポリマーである。炭素前駆体は、例えば、金属炭化物及び／又は金属窒化物を製造するための反応中に、ヘテロ原子が金属ナノ粒子の格子間位置に組み込まれないことを確保するように、C及びHのみを含有するようにする。金属炭化物又は金属窒化物は、高い反応性を有する金属ナノ粒子を、600から1000°Cで、不活性条件で、炭素前駆体(500°C超で分解)又は窒素ガスとそれぞれ反応させることから形成することができるが、ある場合には、この反応がこれよりも高い温度で早く生ずる。合成反応が生ずる温度は、炭化物及び窒化物セラミックスの形成に通常関連する温度よりもかなり低くてもよい。過剰な炭素前駆体を用いると、形成された個々のセラミック粒子がナノ構造又は非晶質の炭素と一体的にくつき、結合されて、構造的な完全性(一体性)が得られる。

10

【0016】

ここに開示した方法(図1)においては、金属成分は、炭素前駆体と結合される。この炭素前駆体は、機能的に不飽和であるポリマー又は樹脂等の化合物であり、金属化合物から形成される金属ナノ粒子と相互作用する。さらに、この不飽和性により、炭素前駆体は溶融物から転化して、熱硬化性樹脂又は架橋ポリマーを形成することが可能になる。典型的な組成物は、炭素前駆体と、単一種又は複数種の金属化合物とを含む。この組成物を加熱すると、炭素前駆体は、その融点で溶融し、熱的に転化されて、不飽和部位の反応を介して、成形された固体の熱硬化性物質(thermoset)20となる。この工程、又は、後続の工程中に、金属化合物が、金属ナノ粒子10に熱分解するか、又は、金属粉が有機成分と反応して、固体の熱硬化性物質中に埋め込まれたナノ粒子を形成する(図2)。別の場合として、金属ナノ粒子の形成が、高温度での追加の熱処理である次の工程中に生ずることがある。この熱硬化性物質を500°Cを超える温度で熱処理する結果、炭素前駆体30の炭化が生じて炭素原子が産出され、この炭素原子は、アルゴン雰囲気中で、金属ナノ粒子50の格子間部位と反応40して、余剰炭素70内に埋め込まれた金属炭化物60を提供する(図3-4)。これと同じ反応を窒素流体中で実行すれば、又は、有機成分が窒素を含有していれば、金属窒化物-炭素マトリックス組成物が科学量論比で形成される。組成物の形状及び厚さによって異なるが、金属窒化物及び金属炭化物の双方が、窒素が充分に接触できない組成物の内部の金属炭化物と共に形成することができる。

20

【0017】

金属塩の反応、及び、金属ナノ粒子への分解は、1200°Cまでに生ずるセラミックスへの反応とともに低温度で生じ得るが、ミクロンの大きさの金属粉のためには、少なくとも1600°Cの高い温度が必要である。大きな粒子サイズの粉体に比べて、これより小さいサイズの粒子は、反応が速く低温で完全に消費されることがある。金属炭化物／窒化物の粒径は、高い温度処理の関数として制御することができ、大きな粒径のセラミックスを提供するには高い露出温度による。

30

【0018】

金属化合物の炭素源に対する割合に拘わらず、金属炭化物又は窒化物をナノ粒子として形成することができる。セラミックスの均質なナノ粒子混合物は、それらのより一般的に普及している微粒子の対応するものよりも優れた特性を有することが一般的に認められているため、これは、非常に望ましい結果である。所定の金属含有量での反応には過剰の炭素原子を用いることができ、これにより、耐熱性金属炭化物が結合し、反応を化学量論的に実行して、金属炭化物のみを生じている炭素マトリックスの形成を確保する。得られる組成物中の金属炭化物及び炭素の量は、前駆体組成物中で使用するために混合された各々の個別の成分(金属化合物及び溶融処理可能な炭素化合物)の量によって異なる。反応を窒素雰囲気中で実行する場合には、金属ナノ粒子は、炭素に比べて窒素と優先的に反応して、対応する金属窒化物が純粋な形で得られる。

40

50

【0019】

炭素、セラミック及び金属繊維を、第4乃至第6周期の金属化合物、及び、アセチレン含有芳香族化合物又はポリマー（炭素源）から構成される前駆体組成物の様々な混合物中に組み込んでもよく、結果的に得られた繊維含有混合物は、500°C未満の温度で成形された固体に転換され、次いで、約1000から1200°Cの温度に加熱されて、繊維強化金属炭化物・炭素マトリックス混合物が提供される。上記の前駆体組成物（金属塩及び炭素前駆体）は、長繊維又は短繊維と混合され、加熱されて、成形された熱硬化性物質の形に転換される。不活性雰囲気（アルゴン）中で、500°Cを超える温度に更に加熱することにより、繊維強化耐熱性金属炭化物・炭素マトリックス複合物（コンポジット）が形成される。形成されるべきセラミックに応じて、強靭で、固体成形された複合物（コンポジット）を使用して、3000°Cを超える温度での構造的な応用のために使用できるようになる。この複合物を、使用温度範囲のうちの高温度に供して、物理的特性をそのまま維持し、変化しないようにできるようになる。前駆体組成物は、異なる複数の耐熱性金属化合物の組合せを含むようにすることもでき、これにより、（複数種の）セラミックの混合物から成る複合材（コンポジット）が得られ、特別な応用に関して有益である。

10

【0020】

上述したように、金属化合物及び炭素前駆体組成物を窒素雰囲気中で加熱すると、金属原子／ナノ粒子の格子内への窒素の直接的な導入により、金属窒化物セラミックスが形成され得る。従って、反応を実行するための雰囲気を変更することによって、金属・炭化物炭素・マトリックス組成物、又は、金属・窒化物炭素・マトリックス、又は、その組合せの何れかを選択的に形成することができる。繊維実験を窒素雰囲気中で実施すれば、繊維強化耐熱性金属窒化物・炭素マトリックス複合物（コンポジット）が、特に外表面上に形成される。この複合物は、優れた酸化安定性及び3000°Cを超える温度での温度性能を有している。

20

【0021】

図1に本発明の方法の大要が示されており、図2-4に模式図が示されている。ここに記載された反応の何れも、現在請求項に記載されている方法及び組成物を限定するものではない。ナノ粒子の形体の耐熱性金属が、炭素源とのその反応を活性化し、これによって、金属炭化物又は金属窒化物の形成の温度を低下させるものであると考えられる。さらに、反応性の金属ナノ粒子を形成する金属化合物の、炭素前駆体に対する量を変化させることによって、炭素マトリックスの量に対する金属炭化物又は金属窒化物の量を変化させて、結果的に得られる混合物の諸特性を変えることができる。金属炭化物又は金属窒化物炭素・マトリックス複合物（コンポジット）は、比較的弾力性を有する炭素の存在（非晶質からナノチューブ、更にはグラファイト炭素の形態で存在する）に起因して、高い韌性を示すものと期待される。

30

【0022】

「弾力性を有する」炭素マトリックスが先天的に存在することにより、本来脆弱な焼成セラミックスに韌性を付与することができる。この炭素は、炭素の高い融点（3000°C超）に起因して、著しく高い温度で、韌性が付与されたセラミックの働きを可能にする。セラミック／炭素・マトリックス組成物は、これらの理由により、現在求められている。本発明の方法は、これらの複合物の調製を一段階で簡単に行うことを初めて可能にするものであり、セラミック粉末を最初に形成し、次いで、炭素・マトリックス混合物を焼成条件下で調製するという従来の方法とは対照的である。また、炭素に対するセラミックの比率は、金属・化合物又は金属粉の、炭素・前駆体に対する比率のみに基づいて容易に調整することができる。

40

【0023】

本発明の繊維強化耐熱性金属炭化物及び金属窒化物炭素マトリックス複合物（コンポジット）は、極度の環境の高い温度条件下で使用するに優れた機械的諸特性を示す。細分された繊維強化耐熱性金属炭化物炭素複合物は、非常に緻密な成型された固体成分（複数の

50

成分)を統合することを可能にして、高い応力及び温度下における用途(例えば、超音速の輸送手段や自動車用の高性能エンジン構成成分)に用いられるように極度の耐破壊性を与えて、これにより、運転温度及び機械の保全性を高めることにより非常に大きい経済的利益が得られる。このように強靭で、成形が簡単なセラミック複合物は、現在使用に供されているものや、高度な自動車用エンジン及びこれを支持するための構成要素におけるよりも高い内部温度及び応力で動作するように設計される次世代のジェットエンジンに不可欠である。船舶の耐熱甲板用の板は、金属炭化物及び/又は金属窒化物セラミック・炭素混合物の優れた耐熱特性を必要とする航空母艦用に容易に組み立てられる。また、制御可能な形で容易に形成される、軽量で、強靭、且つ、硬質のセラミックスは、モールド内で所定の形成された構造に再構成される軍用防弾チョッキを製造するために非常に重要である。タンゲステン炭化物(WC)は、その優れた硬度と高い密度に起因して、軍需物資のための弾頭として現在使用されているが、本発明により開示された前駆体組成物から調製されたWCから製造すると、より経済的である。強靭で、形成された耐熱性金属炭化物又は金属窒化物成分を一段階で製造することができることは、経済的な利点や、成形された構成要素への機械加工の削減に起因して、それらの重要性を高めるものである。

10

【0024】

本発明の方法の第1の工程においては、2つの成分を組み合わせ、そして、完全に混合する。1つは、金属成分であり、これは、耐熱性金属ナノ粒子又は耐熱性金属の粒子に分解可能な耐熱性-金属成分である。第4乃至第6周期の遷移金属、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンゲステン、ニオブ、モリブデン、クロム、タンタル、又は、バナジウムを含む任意の耐熱性金属を用いることができるが、これに限定されるものではない。純金属を用いる場合には、これは、ナノ粒子の形であってもよく、又は、粉状等の他の粒子状であってもよい。このような金属粒子を用いた場合、この金属は、有機成分と直接的に反応することができる。適切な粉体は、タンゲステン及びタンタルを含むが、これらに限定されるものではない。

20

【0025】

純金属の代わりに、金属原子を含む化合物を用いてもよい。このような化合物は、高温度下で分解し、金属原子を脱離して、該原子が有機成分と反応する。適切なこのような化合物は、塩、水素化物、カルボニル化合物、又は、耐熱性金属のハロゲン化合物を含むが、これらに限定されるものではない。実施例として、水素化チタン、水素化ジルコニウム及び水素化ハフニウムが挙げられる。本発明で開示した複数の金属と共に使用することができるタイプの化合物の他の実施例及び実施形態は、米国特許第6673953号、第6770583号、第6846345号、第6884861号、第7722851号、第7819938号、第8277534号に開示されている。

30

【0026】

他の成分は有機成分であり、これは、少なくとも60重量%のチャー収率を有している。このチャー収率はまた、少なくとも70重量%、80重量%、90重量%、又は、95重量%のように高くてもよい。窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気中で、少なくとも1時間の間、少なくとも1000°Cに加熱する前後の試料の重量を比較することによって、候補となる化合物のチャー収率を求めることができる。高いチャー収率を有するいざれかのそのような化合物を用いると、チャーリング(炭化: charring)が反応メカニズムにおいて役割を果たす。このチャー収率は、加熱工程も高圧力下に行う場合に、その高圧力下に測定されるものとすることができます。従って、大気圧中では低いチャー収率を有するが、本発明により開示した方法を実施する条件下では、高いチャー収率を有する化合物が適切である場合がある。

40

【0027】

有機化合物には、下記の特性のうちの何れかであって、それらの特性の互いに両立する組合せを含む特性を示す場ものがある:炭素及び水素のみを含有する特性;芳香族基及びアセチレン基を含有する特性;炭素、水素、及び、窒素又は酸素のみを含有する特性;酸素を含有しない特性;そして、酸素以外のヘテロ原子を含有する特性。これは、例えば、

50

高くて、 400°C 、 350°C 、 300°C 、 250°C 、 200°C 、又は、 150°C の融点を有するものであり、その溶融は、化合物の重合又は分解の前に起きてよい。有機化合物の例は、1, 2, 4, 5-テトラキス(フェニルエチニル)ベンゼン(TPEB)、N,N'--(1,4-フェニレンジメチリジン)-ビス-(3-エチルアニリン)(PDEA)、N,N'-(1,4-フェニレンジメチリジン)-ビス-(3,4-ジシアノアニリン)(ジアニルフタロニトリル)、及び、1,3-ビス(3,4-ジシアノフェノキシ)ベンゼン(レゾルシノールフタロニトリル)を含むが、これらの限定されるものではない。TPEB又は他の適切な有機化合物のプレポリマー等のプレポリマーを用いてよい。前駆体組成物の有機化合物として用いる以前に、異なる化合物と一緒に混合することも可能であり、そして/又は、プレポリマー段階のものと反応させることも可能である。有機化合物中に窒素原子が存在することにより、窒素雰囲気を用いることなく、セラミック中に金属窒化物を生成することができる。

10

【0028】

1種を超える金属、金属化合物、及び/又は有機化合物を用いることができる。2種以上の異なる金属を用いて、セラミック中に2種の異なる金属炭化物及び/又は窒化物を生成することもできる。また、場合によっては、金属成分と有機成分とが同一の化合物である場合に、1つの化合物のみを用いることができる。このような化合物は、高いチャー収率をもたらすように炭素及び水素含有量が高いが、化合物と結合された耐熱性金属も有している。

20

【0029】

前駆体材料における任意の第三番目の成分は、複数の纖維又は他の充填材である。纖維の例は、炭素纖維、セラミック纖維及び金属纖維を含むが、これらに限定されるものではない。これらの纖維は、混合物中に導入され得るように任意の大きさを有することができ、そして、短いサイズに切断又は裁断してもよい。

30

溶融段階で混合され得る前駆体混合物には、次いで、加熱工程が施されて、金属ナノ粒子組成物を形成する。これは、混合物がモールド内に置かれている間に、行うことができる。混合物は、既に液化していなければ、溶融し、そして、加熱中にモールドを満たすので、この工程により、最終製品がモールドと同一の形状を有することができ、そして、セラミックが形成されるときに、その形状を維持する。前駆体混合物は、耐熱性金属化合物を分解して、耐熱性金属ナノ粒子を形成する温度下に、不活性雰囲気中で加熱される。有機化合物が揮発性物質である場合には、この加熱を圧力下で実施して、有機化合物の蒸発を回避してもよい。本発明では、この加熱工程は、金属粉からナノ粒子を形成することを含んでいる。反応は、金属粉から生じるので、金属粒子は小さくなる。この方法を継続するために、ナノ粒子が形成されることを確認する必要はない。しかしながら、金属成分がナノ粒子を適切に生成することを確認することを望む場合には、SEM又はX線回折分析(XRD)等のナノ粒子を検出するための何らかの公知の手法を用いてよい。適切な加熱温度は、 150 から 500°C 又は 600°C を含むが、これらに限定されるものではない。

【0030】

40

前駆体を加熱することには、有機化合物の熱硬化性物質への重合も引き起こすことができる。図2に示されるように、金属ナノ粒子10は、次いで、熱硬化性物質20全体に分散される。ナノ粒子が形成される前に、重合することもある。耐熱性金属化合物又は耐熱性金属の(ナノ粒子を含む)粒子を全体に分散した状態で含む熱硬化性樹脂を最終製品として用いてよい。この熱硬化性物質はまた、所望の形状に機械加工され、次いで、加熱されて、以下に記載するセラミックを形成するようにしてよい。

【0031】

50

金属源は、中間的に成形された固体として、熱硬化性物質中に均一に分散され、または埋め込まれる。この段階で、この組成物は、或る形状を有し、この形状は、更なる加熱時、及び、金属源が成長する炭素マトリックスと反応してセラミックに転化する時にも保持される。

【0032】

前駆体混合物は、反応物との密着を促進する圧力下で、成形固体成分に固められて、非常に緻密なセラミック固体を提供し、又は、最終製品の密度を高める。前駆体混合物は、外部圧力下で圧縮され、この圧力から開放され、次いで、過熱されて、熱硬化性物質となり、その後、次いで、セラミックに転化される。別 の方法として、この前駆体混合物を、外部圧力下で圧縮し、この圧力を維持しながら、熱硬化性物質及びセラミックを加熱してもよい。

【0033】

第2の加熱工程においては、金属ナノ粒子組成物を加熱して、セラミックを形成する。この加熱は、炭素質マトリックス70(図4)中で、耐熱性金属炭化物又は耐熱性金属窒化物60の形成をもたらす温度で実施される。この炭素質マトリックスは、例えば、黒鉛カーボン、カーボンナノチューブ及び/又はアモルファスカーボンを含む。アルゴン等の不活性雰囲気を用いれば、金属炭化物ナノ粒子が形成される。窒素が存在している場合には、金属窒化物ナノ粒子が形成される。表面における窒化物の濃度が、その内部よりも高くなることがある。適切な加熱温度は、500から1900°Cを含むが、これらに限定されるものではない。

10

【0034】

形成されるナノ粒子は、炭化チタン、窒化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ジルコニウム、炭化ハフニウム、窒化ハフニウム、炭化タングステン、窒化タングステン、炭化タンタル及び窒化タンタルを含むが、これらに限定されるものではない。金属炭化物又は窒化物粒子の有無、及び、その組成を、SEM又はXRD等の、ナノ粒子を検出するための何れかの公知の手法によって確認することができる。これらのナノ粒子は、例えば、100nm、50nm又は30nm未満の平均粒径を有する。これらは、形状がほぼ球状であってもよく、又は、ナノロッド等の非球状であってもよい。

20

【0035】

セラミックは、少なくとも5%、10重量%、20重量%、30重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%又は99重量%の量のナノ粒子を含んでいてもよいが、これらに限定されるものではない。このナノ粒子の百分率は、部分的には、前駆体混合物中における金属の炭素原子に対するモル比によって決定される。1:1の比率では、少量又は微量の炭素質マトリックスを残して、炭素の殆どすべてがナノ粒子中に組み込まれる。有機化合物の量が多くなるに従い、ナノ粒子の割合が低くなり、そして、炭素質マトリックスの割合が高い。本発明の方法によれば、有機成分に対する金属の比率を変化させることができ、すなわち、アルゴン等の不活性雰囲気中で実施する場合には、金属炭化物の混合物を提供し、また、窒素雰囲気中で実施する場合には、金属窒化物を提供する。金属窒化物を形成する場合には、前駆体混合物中の炭素の量を増加させることによって、セラミック中の金属窒化物の量を低下させることができる。

30

【0036】

セラミックは粉体として形成されるのではなく、固体で、完全な塊状を呈することができる。これは、例えば、20体積%未満、又は、10体積%、5体積%、若しくは、1体積%未満の空隙(void)を有する。50%未満の空隙を有するWC-炭素セラミックを形成することもできる。これは、前駆体混合物と同一の形状を有していてもよく、又は、これが加熱中に置かれるモールドの形状を呈していてもよい。本発明のセラミックは、取扱い時に崩壊することなく、極度の大きな力を使用しない限り、変形したり破損したりせずに、これはその形状を維持する。本発明のセラミック組成物は、強靭で硬く、そして、構造的な完全性を有することができる。これらの特性の程度は、固体セラミックの固体組成物中におけるセラミックの炭素に対する量に依存する。任意の形状に成型されて、装置に組み込むために有用な物品に製作されることが出来る。この物品は、あらゆる次元(ディメンジョン)で少なくとも1cmの最小寸法を有する大きさとすることができる。即ち、この物品の全表面は、この物品の質量の中心から少なくとも5mmとする。あらゆる次元

40

50

で少なくとも 10 cm の最小寸法を有するなどの、大型物品を形成してもよい。また、この組成物は、1 mm、2 mm 又は 5 mm 等の小さい寸法を有していてもよい。

【0037】

セラミックを、酸素を含有する雰囲気中で加熱して、セラミックの表面上に耐熱性金属の酸化物を形成するときに、第3の加熱工程を実施してもよい。例えば、酸化チタンをその表面上に形成してもよい。このような表面の酸化により、セラミックの内部の更なる酸化を防止することができる。

【0038】

特定の利用を説明するために、以下の実施例を挙げる。これらの特定の実施例は、本願に開示された内容の範囲を限定することを意図したものではない。米国仮出願第 61 / 590852 号、第 61 / 640744 号、第 61 / 669201 号、第 61 / 693930 号に開示された他の適切な方法及び材料を用いてもよい。ここに開示された何れの炭素源、金属化合物及び / 又は他のパラメータを、本願に開示された方法において組み合わせて使用してもよく、また、これらを、本願に開示された何れの材料及び / 又はパラメータに組み合わせてもよい。

10

【実施例】

【0039】

実施例 1

TiH₂ 及び TPEB の前駆体組成物の形成

TPEB (0.1016 g ; 0.2125 ミリモル) と TiH₂ (0.2008 g ; 4.0224 ミリモル) とを十分に混合し、これを、マトリックス材料として働く過剰の炭素中に埋め込まれ、結合された耐熱性ナノ粒子 TiC を形成するための前駆体組成物として用いた。これらの 2 つの反応物質の比率を、本明細書に記載された形成方法によって容易に変化させることができる。

20

【0040】

実施例 2

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1400 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 1 で調製された前駆体組成物の試料 (5.8911 mg) を計量し、TGA セラミックパンに入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 10 °C から 1400 °C に直接的に加熱し、89.24 % の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この熱処理中に、試料は、約 194 °C で溶融し (吸熱転移 ; TPEB)、約 292 °C で頂点に達する発熱転移を呈した (熱硬化性ポリマーへの硬化)。固体セラミックを、TGA パンから取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていることが認められた。この TiC 炭素固体組成物は、単一の工程で形成され、構造的な完全性を呈した。図 5 は、この実施例の方法によって形成された TiC 試料の典型的な XRD を示している。

30

【0041】

実施例 3

アルゴン雰囲気下で、1200 °C に制御して加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

40

実施例 1 で調製された前駆体組成物の試料 (62.1426 mg) を、アルゴン雰囲気下で、1 分間に 5 °C の加熱速度で 250 °C に加熱し、これをこの温度で 2 時間保持して、固体の成形された熱硬化性ポリマーに硬化させた。250 °C までのこの熱処理中に、試料は、TPEB の融点に起因して、約 195 °C で、発熱転移を示した。250 °C での等温熱処理を行った結果、TPEB 中のエチニル単位が反応し、成形された熱硬化性ポリマーに転化された。固体ポリマーの試料は、TiH₂ から構成されており、ポリマーの熱硬化性物質を、1 分間に 1 °C の加熱速度で 1200 °C にゆっくり加熱し、そして、これをこの温度で 6 時間保持したところ、89.78 % の重量を保持した。400 °C を超えると、TiH₂ が、Ti ナノ粒子及び H₂ に分解し、H₂ が試料から蒸発した。更

50

に、 500°C から 1200°C を超える温度への加熱によって、高い反応性を有するTiナノ粒子が、熱処理中にTPEBの炭化によって形成された成長した炭素原子と反応し、その結果、簡単な炭化プロセス中に形成された過剰の炭素中に埋め込まれたTiCナノ粒子が形成された。耐熱性TiCセラミック炭素マトリックス混合物は单一工程で形成された。XRD解析は、熱処理中に形成された生成物として、多量のTiCナノ粒子と、の少量の結晶性炭素とを示した。

【0042】

実施例4

アルゴン雰囲気下で、 1400°C に制御して加熱することによる、单一の工程での耐熱性TiC固体セラミックの形成

実施例1で調製された前駆体組成物の試料(67.200mg)を、アルゴン雰囲気下で、1分間に 5°C の加熱速度で 250°C に加熱し、これをこの温度で2時間保持し、硬化させて、固体の成形された熱硬化性ポリマーを硬化させた。 250°C までのこの熱処理中に、試料は、TPEBの融点に起因して、約 195°C で、発熱転移を示した。 250°C での等温熱処理を行った結果、TPEB中のエチニル単位が反応し、成形された熱硬化性ポリマーに転化された。固体試料は、 TiH_2 から構成されており、熱硬化性物質は、1分間に 1°C の加熱速度で 1400°C にゆっくり加熱され、そして、これをこの温度で4時間保持して、 89.33% の重量を保持した。 400°C を超えると、 TiH_2 のが、Tiナノ粒子及び H_2 に分解し、 H_2 が試料から蒸発した。更に、 500°C から 1400°C を超える温度への加熱によって、高い反応性を有するTiナノ粒子が、熱処理中にTPEBの炭化によって形成された成長した炭素原子と反応し、その結果、簡単な炭化プロセス中に形成された過剰の炭素中に埋め込まれたTiCナノ粒子が形成された。耐熱性TiCセラミック炭素マトリックス混合物は单一工程で形成された。XRD解析は、熱処理中に形成された生成物として、多量のTiCナノ粒子と、少量の結晶性炭素とを示した。

【0043】

実施例5

アルゴン雰囲気下で、1分間に 2°C の加熱速度で 1400°C に加熱することによる、单一工程での耐熱性TiC固体セラミックの形成

実施例1で調製された前駆体組成物の試料(64.766mg)を、アルゴン雰囲気下で、1分間に 5°C の加熱速度で 250°C にTGAチャンバー内で加熱し、これをこの温度で2時間保持し、硬化させて、固体の成形された熱硬化性ポリマーとした。 250°C までのこの熱処理中に、試料は、TPEBの融点に起因して、約 195°C で、発熱転移を示した。 250°C での等温熱処理を行った結果、TPEB中でエチニル単位が反応し、成形された熱硬化性ポリマーに転化された。固体試料は、 TiH_2 から構成されており、熱硬化性物質は、1分間に 2°C の加熱速度で 1400°C にゆっくり加熱され、そして、これをこの温度で4時間保持して、 89.77% の重量を保持した。 400°C を超えると、 TiH_2 のが、Tiナノ粒子及び H_2 に分解し、 H_2 が試料から蒸発した。更に、 500°C から 1400°C を超える温度への加熱によって、高い反応性を有するTiナノ粒子が、熱処理中にTPEBの炭化によって形成された成長した炭素原子と反応し、その結果、簡単な炭化プロセス中に形成された過剰の炭素中に埋め込まれたTiCナノ粒子が形成された。このように、耐熱性TiCセラミック炭素マトリックス混合物は单一工程で形成された。XRD解析は、熱処理中に形成された生成物として、多量のTiCナノ粒子と、少量の結晶性炭素とを示した。

【0044】

実施例6

TiC固体セラミックを空気の流れに曝すことによる、フィルムとしての、外表面上に安定した TiO_2 の形成

実施例5で調製されたTiC炭素混合物の試料(56.220mg)を冷却し、更に、1分間に 5°C の加熱速度で 1400°C にTGAチャンバー内で空気の流れ(100

c c / 分) の中で加熱した。この試料は、500°Cを超える温度でゆっくり発熱を開始し、約644°Cで、重量が僅かに増加した状態で頂点に達した。加熱を継続して、1400°Cに達したときに、この小さい試料に、20%の重量の増加が認められ、これは、この試料の外表面上の酸化(白色層)に起因すると考えられた。XRD解析により、外表面上のTiO₂(白色層)の形成を確認した。この表面の下には、黒色の表面が完全な形で残されており、これは、当初のTiC-炭素組成物に起因すると考えられた。

【0045】

実施例7

TiC炭素混合物の制御下での酸化

実施例6の酸化中に形成された試料(68.2060mg)を冷却し、そして、1分間に10°Cの加熱速度で1400°Cに空気の流れ(100cc/分)の中で再加熱した。基本的に、重量の変化は認められず、初期の酸化が生じて、外表面上にフィルム(TiO₂)を形成した後には、更なる酸化は生じなかった。このTiO₂は、試料の内部を更なる酸化から保護するバリアとして作用していた。

【0046】

実施例8

TiH₂及びTPEBの固体前駆体組成物の溶融による形成

TPEB(0.600g; 1.255ミリモル)を、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において255°Cで溶融した。この溶融物に、TiH₂(1.65g; 33.1ミリモル)を添加し、この混合物の粘度が高くなるまで(アセチレン単位が熱硬化性ポリマーと重合するまで)十分に混合した。この2つの反応物質(TPEB及びTiH₂)の比率を変化させることによって、様々な前駆体重合組成物(TiH₂及びTPEB)を形成することができる。

【0047】

実施例9

アルゴン雰囲気下で、1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、单一工程での耐熱性TiC固体セラミック炭素組成物の形成

実施例8で調製された熱硬化性物質の試料(1.98g)を、チューブ炉内で1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱して、95%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に埋め込まれた、純粋なナノ粒子サイズのTiCが形成されていることが認められた。このTiCナノ粒子炭素固体組成物は、单一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。

【0048】

実施例10

窒素雰囲気下で、1400°Cに制御して加熱することによる、单一工程での耐熱性TiN固体セラミック炭素組成物の形成

実施例1で調製された前駆体組成物の試料(5.1780mg)を計量し、TGAセラミックパンに入れ、窒素流(100cc/分)の下で10°Cから1400°Cに加熱し、89.24%の重量を保持した固体材料を生成した。この熱処理中に、試料は、約194°Cで溶融し(吸熱転移; TPEB)、約292°Cで頂点に達する発熱転移を呈し、これに起因して熱硬化性ポリマーが硬化したと考えられた。1400°Cの熱処理の後に、固体セラミックを、TGAパンから取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に埋め込まれ、結合されたTiCナノ粒子が含まれていることが認められた。このTiN炭素固体組成物は、窒素雰囲気中で单一工程で形成された。これに対して、反応がアルゴン雰囲気下で行われた場合には、(過剰な炭素中に埋め込まれた)TiCナノ粒子は、炭化プロセス中に、Tiナノ粒子が炭素原子と反応することによって形成された。図6は、この実施例の方法によって形成されたTiN試料の典型的なXRDを示している。

【0049】

10

20

30

40

50

実施例 1 1

窒素雰囲気下で、1分間に2°Cの加熱速度で1400°Cに制御して加熱することによる、単一工程での耐熱性TiN固体セラミックの形成

実施例1で調製された前駆体組成物の試料(77.4586mg)を、窒素雰囲気下で、1分間に5°Cの加熱速度で250°CにTGAチャンバー内で加熱し、これをこの温度で2時間保持し、硬化させて、固体の成形された熱硬化性ポリマーを硬化とした。この段階で、TPEB及びTiH₂から構成された固体ポリマーの試料を、1分間に2°Cの加熱速度で1400°Cにゆっくり加熱し、そして、これをこの温度で3時間保持して、92.94%の重量を保持した固体セラミック炭素組成物を得た。この熱処理中に、試料は、TPEBの融点に起因して、約195°Cで、発熱転移を示した。250°Cでの等温熱処理を行った結果、TPEB中でエチニル単位が反応し、成形された熱硬化性ポリマーに転化された。400°Cを超える温度に加熱した結果、TiH₂が、Tiナノ粒子及びH₂に分解し、そのうちのH₂が形成された試料から蒸発した。

更に、500°Cから1400°Cを超える温度への加熱によって、高い反応性を有するTiナノ粒子が、炭化プロセス中にTPEBの分解によって形成された成長した炭素原子と反応し、その結果、形成された過剰の炭素中に埋め込まれたTiCナノ粒子が形成された。耐熱性TiNセラミック炭素マトリックス組成物は単一工程で形成された。固体セラミック炭素マトリックス組成物のXRD解析は、熱処理による生成物として、TiNナノ粒子と、結晶性炭素とを示した。

【0050】

実施例 1 2

溶融混合による、TiH₂及びPDEAの固体前駆体組成物の形成

N,N'-(1,4-フェニレンジメチリジン)-ビス-(3-エチニルアニリン)(PDEA)(0.516g; 1.394ミリモル)を、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において160°Cで溶融した。この溶融物に、TiH₂(1.65g; 33.1ミリモル)を添加し、アセチレン単位が熱硬化性ポリマーと重合することにより、この混合物の粘度が高くなるまで十分に混合した。この固体熱硬化性ポリマー組成物を、160°Cで1時間の間加熱し、冷却し、モールドから取り出し、これを用いて、耐熱性ナノ粒子TiC及びTiN組成物を形成した。

【0051】

実施例 1 3

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、単一工程でのTiH₂及びPDEAの固体前駆体組成物の耐熱性物TiC/TiN固体セラミックへの転化

実施例12で調製された試料(1.896g)を、チューブ炉内で1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱して、95%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に埋め込まれた、TiC及びTiNの双方が含まれていることが認められた。このようにTiC及びTiNナノ粒子炭素固体組成物が、単一工程で形成され、その構造的な完全性を保持した。他の小さな試料を窒素雰囲気中で加熱した場合には、炭素中に埋め込まれたTiNナノ粒子のみが認められた。

【0052】

実施例 1 4

溶融混合による、TiH₂及びジアニルフタロニトリルの固体前駆体熱硬化性重合組成物の形成

ジアニルフタロニトリル(0.600g; 1.56ミリモル)を、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において300°Cで溶融した。TiH₂(1.66g; 33.2ミリモル)及び3重量%のp-BAPS(硬化添加剤)を添加し、十分に混合し、末端のフタロニトリル単位が熱硬化性ポリマーと重合することにより、この混合物の粘度が高くなるまで、300°Cで加熱した。300°Cで1時間の間加熱

10

20

30

40

50

することによって凝固した時点で、固体ポリマーの塊を、冷却し、モールドから取り出し、これを用いて、マトリックス材料として働く過剰の端個中に埋め込まれ、結合された耐熱性ナノ粒子TiC及びTiN組成物を形成した。これらの2つの反応物質の比率は、本明細書に記載された形成方法によって変化させることができ、これにより、ポリマーの領域中にTiH₂が均一に分散した熱硬化性ポリマーを生成することができる。これらの反応物質の量を変化させることによって、このポリマーの全体的な物理的特性を容易に変化させることができる。

【0053】

実施例15

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、単一工程でのTiH₂及びジアニルフタロニトリルの固体前駆体熱硬化性重合組成物の耐熱性物TiC及びTiN固体炭素セラミックへの転化

実施例14で調製された重合試料(2.068g)を、チューブ炉内で1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cにアルゴン雰囲気下で加熱して、92.1%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。このセラミック試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に埋め込まれた、TiC及びTiNを含むナノ粒子が含まれていることが認められた。このTiC及びTiN炭素固体セラミック組成物は、単一工程で形成され、その構造的な完全性を保持した。

【0054】

実施例16

溶融混合による、TiH₂及びレゾルシノールフタロニトリルの固体前駆体組成物の形成
レゾルシノールフタロニトリル(0.500g; 1.381ミリモル)を、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において300°Cで溶融した。TiH₂(1.65g; 33.1ミリモル)及び3重量%のp-BAPSを添加し、十分に混合し、末端のフタロニトリル単位が熱硬化性ポリマーと重合することにより、この混合物の粘度が高くなるまで、300°Cでアルゴン雰囲気下で加熱した。300°Cで1時間の間加熱することによって凝固した時点で、固体ポリマーの塊を、冷却し、モールドから取り出し、このように用いて、耐熱性ナノ粒子TiC及びTiN炭素組成物を形成した。

【0055】

実施例17

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、単一工程でのTiH₂及びレゾルシノールフタロニトリルの固体前駆体熱硬化性重合組成物の耐熱性物TiC及びTiN固体セラミックへの転化

実施例16で調製された重合試料(1.978g)を、チューブ炉内で1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱して、91.5%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。このセラミック試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての炭素中に埋め込まれた、TiC及びTiNを含むナノ粒子が含まれていることが認められた。このTiC及びTiN炭素固体形成組成物は、単一工程で形成され、その構造的な完全性を保持した。

【0056】

実施例18

溶融混合による、TiH₂及びPDEAの固体円錐形熱硬化性重合組成物の構築及び形成
TPEB(3.61g; 7.552ミリモル)を、円錐形状に押し型成形され、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム箔のモールド内で255°Cで溶融した。TiH₂(7.18g; 143.7ミリモル)を炭化し、十分に混合し、そして、アセチレン単位が熱硬化性ポリマーと重合することにより、この混合物の粘度が高くなるまで、アルゴン雰囲気下で加熱した。組成物が凝固した時点で(30分間)、固体の成形されたポリマーの塊を、冷却し、モールドから取り出した。これらの2つの反応物質の比率を、実施例18に記載された方法によって変化させて、熱硬化性ポリマーを形成することができる。様

10

20

30

40

50

々な量のこれらの2つの反応物質を含む様々な固体熱硬化性重合組成物を用いて、対応するTiC炭素マトリックス組成物の全体的な物理的特性を、この重合組成物をアルゴン流下で500°Cを超える温度で加熱することによって容易に変化させることができる。さらに、各反応物質の量を変化させて、正にTiCナノ粒子、又は、様々な量の炭素中に埋め込まれたTiCナノ粒子を形成することができる。

【0057】

実施例19

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、单一工程でのTiH₂及びTPEBの固体円錐形熱硬化性重合組成物の耐熱TiC固体円錐型セラミックへの転化

実施例18で調製された熱硬化性重合試料(9.962g)を、チューブ炉内で1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱して、91.2%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。このセラミック試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰の炭素中に埋め込まれた、TiCナノ粒子が含まれていることが認められた。この耐熱性TiCセラミック炭素固体組成物は、単一工程で形成され、その構造的な完全性を保持した。

耐熱性金属源は、金属ナノ粒子に分解し、該ナノ粒子は、不活性条件化の高温熱処理中に、炭素源(樹脂又はポリマー)から生成する炭素原子と反応するようになっており、この実施例は、そのような耐熱性金属源から、マトリックスとしての炭素中に耐熱性金属炭化物を含有する任意の成形構造体を形成できることを示している。

【0058】

実施例20

ZrH₂及びTPEBの前駆体組成物の形成

TPEB(0.0.0974g; 0.203ミリモル)とZrH₂(0.500g; 5.361ミリモル)とを粉末として十分に混合し、これを、マトリックス材料として働く僅かに過剰の炭素中に埋め込まれ、結合された耐熱性ZrC又はZrNナノ粒子を形成するための前駆体として用いた。これらの2つの反応物質の比率を変化させて、様々な濃度の粉末状の前駆体組成物を形成することができる。

【0059】

実施例21

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1400°Cに加熱することによる、单一工程での耐熱性ZrC固体セラミック組成物の形成

実施例20で調製された前駆体組成物の試料(20.9090mg)を計量し、TGAセラミックパンに入れ、アルゴン流(100cc/分)の下で1分間に10°Cの加熱速度で1400°Cに加熱し、94.34%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この熱処理中に、試料は、約194°Cで溶融し(吸熱転移; TPEB)、約292°Cで頂点に達する発熱転移を呈し、これは固体熱硬化性ポリマーへの硬化に起因するものと考えられた。1400°Cから室温に冷却した後、固体セラミック組成物を、TGAパンから取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズのZrCが含まれていることが認められた。この形成された固体セラミック耐熱性ZrC炭素混合物は、単一の工程で形成され、構造的な完全性を呈した。図7は、この実施例の方法によって形成されたZrC試料の典型的なXRDを示している。

【0060】

実施例22

アルゴン雰囲気下で、1分間に2°Cの加熱速度で1400°Cに制御して加熱することによる、单一工程での耐熱性ZrC固体セラミックの形成

実施例20で調製された粉末状の組成物の試料(124.1630mg)を、アルゴン雰囲気下で、1分間に5°Cの加熱速度で250°CにTGAチャンバー内で加熱し、これをこの温度で2時間保持し、硬化させて、固体の成形された熱硬化性ポリマーとした。

この熱処理中に、試料は、TPEBの融点に起因して、約195°Cで、発熱転移を示した。250°Cでの等温熱処理を行った結果、TPEB中のエチニル単位が反応し、成形された固体熱硬化性ポリマーに転化された。その結果得られた熱硬化性ポリマーは、ポリマーのドメイン中に埋め込まれた、均一に分散したZrH₂を含有していた。更に、500°Cを超える温度に加熱した結果、ZrH₂が、Zrナノ粒子及びH₂に分解し、H₂が形成された試料から蒸発した。500°Cから1200°Cの温度への加熱によって、高い反応性を有するZrナノ粒子が、簡単な炭化プロセス中にTPEBの分解によって形成された炭素原子と反応し、その結果、過剰の炭素中に埋め込まれたZrCナノ粒子が形成された。固体熱硬化性ポリマーを、1分間に2°Cの加熱速度で1400°Cにゆっくり加熱し、そして、これをこの温度で4時間保持して、固体セラミックの93.77%の重量を保持した。耐熱性ZrCセラミック炭素マトリックス組成物は单一工程で形成された。XRD解析は、熱処理中に形成された生成物として、ZrCナノ粒子と、少量の結晶性炭素とを示した。

10

【0061】

実施例23

アルゴン雰囲気下で、1000°Cに加熱することによる、单一工程での、TiH₂/TPEB及びZrH₂/TPEBの前駆体組成物の混合、及び、炭素マトリックス中における耐熱性TiC及びZrCへの転化

実施例1で調製されたTiH₂/TPEB粉末組成物の試料(30.1234mg)及び実施例20で調製されたZrH₂/TPEB粉末組成物の試料(55.2685mg)を十分に混合し、TGAパンに入れた。結果的に得られた混合物を、アルゴン流(100cc/分)の下で2°Cから1200°Cに加熱し、94.34%の重量を保持した固体材料を生成した。この熱処理中に、試料は、約194°Cで溶融し(吸熱転移; TPEB)、約292°Cで頂点に達する発熱転移を呈し、これはTPEBの固体熱硬化性ポリマーへの硬化に起因するものと考えられた。1400°Cから室温に冷却した後、固体セラミック材料を、TGAパンから取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズのTiC及びZrCが含まれていることが認められた。この形成された固体セラミック耐熱性TiC及びZrC炭素組成物は、单一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。

20

【0062】

実施例24

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1400°Cに加熱することによる、单一工程での耐熱性ZrN固体セラミックの形成

実施例20で調製された前駆体組成物の試料(31.51895mg)を計量し、TGAセラミックパンに入れ、窒素流(100cc/分)の下で10°Cから1400°Cに加熱し、96.5%の重量を保持した固体材料を生成した。この熱処理中に、試料は、約194°Cで溶融し(吸熱転移; TPEB)、約292°Cで頂点に達する発熱転移を呈し、これはTPEBの固体熱硬化性ポリマーへの硬化に起因するものと考えられた。1400°Cから室温に冷却した後、固体セラミック材料を、TGAパンから取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に埋め込まれたナノ粒子サイズのZrNが含まれていることが認められた。この形成された固体ZrN炭素混合物は、单一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。耐熱性ZrNナノ粒子中の窒素源が窒素雰囲気であったため、ZrCではなく、ZrNが形成された。図8は、この実施例の方法によって形成されたZrN試料の典型的なXRDを示している。

30

【0063】

実施例25

ZrH₂及びTPEBの固体前駆体熱硬化性重合組成物の溶融による形成

TPEB(0.792g; 1.66ミリモル)を、シリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において255°Cで溶融した。この溶融物に、ZrH₂(3.00g; 32.2ミリモル)を添加し、十分に混合し、TPEBのアセチレン単位

40

50

が熱硬化性ポリマーと重合することによって、混合物の粘度が高くなるまで、不活性雰囲気中で255°Cで加熱した。成形された熱硬化性ポリマーに凝固した時点で(30分)、固体ポリマーの塊を、冷却し、モールドから取り出した。上述した方法によって、この2つの反応物質(TPEB及びZrH₂)の比率を変化させることができ、この比率は、ポリマー熱硬化性物質の領域中に均一に分散したZrH₂を含む熱硬化性ポリマーの全体的な物理的特性に影響を与える。

【0064】

実施例26

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、単一工程での、ZrH₂及びTPEBの固体前駆体組成物熱硬化性ポリマー組成物の耐熱性ZrC固体セラミックへの転化

実施例25で調製された固体熱硬化性物質組成物の試料(3.156g)を、チューブ炉内に入れ、1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cにアルゴン雰囲気下で加熱して、94%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この試料の特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に均一に分散したZrCナノ粒子が含有されていることが認められた。このZrCナノ粒子炭素固体組成物は、単一工程で形成され、構造的な完全性を保持した。

【0065】

実施例27

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1000°Cに加熱することによる、単一工程での、ZrH₂及びTPEBの固体前駆体熱硬化性ポリマー組成物の耐熱性ZrN固体セラミックへの転化

実施例25で調製された他のポリマー試料(4.523g)を、チューブ炉内に入れ、1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに窒素雰囲気下で加熱して、99%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この試料の特徴をXRDによって調べた結果、ZrNナノ粒子炭素組成物が形成されていることが認められた。マトリックスとしての過剰な炭素中で、外表面上に少なくともZrNが存在していた。このZrNナノ粒子炭素固体組成物は、単一工程で形成され、構造的な完全性を保持した。大きく、厚い試料を用いれば、試料の外部にZrNを含み、試料の内部ZrCを含むものと考えられる。

【0066】

実施例28

HfH₂及びTPEBの前駆体組成物の形成

TPEB(0.0.0974g; 0.203ミリモル)とHfH₂(0.500g; 5.361ミリモル)とを粉末状に十分に混合し、これを、成形された固体HfH₂ポリマー組成物を形成するための前駆体として用いた。

【0067】

実施例29

HfH₂及びTPEBの前駆体組成物の形成

TPEB(87g; 0.182ミリモル)とHfH₂(1.00mg; 5.54ミリモル)とを十分に混合し、これを、マトリックス材料として働く僅かに過剰の炭素中に埋め込まれ、結合された耐熱性ナノ粒子HfCを形成するための前駆体組成物として用いた。この2つの反応物質の比率を容易に変化させることができ、この比率は、アルゴン雰囲気下で500°Cを超える温度でポリマー組成物を加熱することによって、HfC-炭素マトリックス組成物に容易に転化される、対応するHfH₂熱硬化性ポリマーの全体的な物理的特性に影響を与える。さらに、各反応物質の量を変化させて、Hf原子の炭素原子に対する割合が1:1であるHfCを形成することができる。

【0068】

実施例30

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1400°Cに加熱することによる、単一工程での耐熱性HfC固体セラミック組成物の形成

10

20

30

40

50

実施例 28 で調製された前駆体混合物の試料 (71.8978 mg) を計量し、TGA セラミックパンに入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 10 °C の加熱速度で 1400 °C に加熱し、98.45 % の重量を保持した固体材料を生成した。この熱処理中に、前駆体混合物中の TPEB は、約 194 °C で溶融し（吸熱転移；TPEB）、約 292 °C で頂点に達する発熱転移を呈し、これは TPEB の固体熱硬化性ポリマーへの硬化に起因するものと考えられた。1400 °C から室温に冷却した後、固体セラミック組成物を、TGA パンから取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの HfC が含まれていることが認められた。この形成された固体セラミック耐熱性 HfC 炭素混合物は、単一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。図 9 は、この実施例の方法によって形成された HfC 試料の典型的な XRD を示している。

10

【0069】

実施例 31

アルゴン雰囲気下で、1分間に 10 °C の加熱速度で 1400 °C に制御して加熱することによる、単一工程での耐熱性 HfN 固体セラミック組成物の形成

実施例 28 で調製された前駆体混合物の試料 (75.7452 mg) を計量し、TGA セラミックパンに入れ、窒素流 (100 cc / 分) の下で 10 °C の加熱速度で 1400 °C に加熱し、99.34 % の重量を保持した固体材料を生成した。この熱処理中に、前駆体混合物中の TPEB は、約 194 °C で溶融し（吸熱転移；TPEB）、約 292 °C で頂点に達する発熱転移を呈し、これは TPEB の固体熱硬化性ポリマーへの硬化に起因するものと考えられた。1400 °C から室温に冷却した後、固体セラミックを、TGA パンから取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの HfN が含まれていることが認められた。この形成された固体セラミック耐熱性 HfN 炭素混合物は、単一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。

20

【0070】

実施例 32

アルゴン雰囲気下で、1分間に 10 °C の加熱速度で 1400 °C に制御して加熱することによる、単一工程での耐熱性 HfC 固体セラミック組成物の形成

実施例 29 で調製された前駆体混合物の試料 (71.8978 mg) を計量し、TGA セラミックパンに入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 5 °C の加熱速度で 1400 °C に加熱し、98.89 % の重量を保持した固体材料を生成した。1400 °C から室温に冷却した後、固体セラミック材料を、TGA パンから取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの HfC が含まれていることが認められた。この形成された固体セラミック耐熱性 HfC 炭素混合物は、単一工程で形成され、構造的な完全性を呈した。

30

【0071】

実施例 33

溶融混合による、タンクステン粉（~600 - 900 nm の粒径）及び TPEB の固体前駆体組成物の形成

TPEB (0.680 g ; 1.422 ミリモル) をシリコーン離型剤で処理されたアルミニウム製のプランシェット内において 250 °C で溶融した。タンクステン粉 (2.00 g ; 10.87 ミリモル) を添加し、十分に混合し、TPEB のアセチレン単位が熱硬化性ポリマーと重合することにより、この混合物の粘度が高くなるまで、250 °C で加熱した。TPEB が熱硬化性ポリマーに凝固した際 (30 分)、この固体の成形されたポリマーの塊を、冷却し、モールドから取り出した。

40

【0072】

実施例 34

アルゴン雰囲気下で、1分間に 10 °C の加熱速度で 1000 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 WC 固体セラミックの形成

50

実施例 3 3 で調製されたポリマー組成物の試料(2.542g)を、チューブ炉内で、1分間に2°Cの加熱速度で1000°Cに加熱して、95%の重量を保持した固体セラミック材料を生成した。この試料の特徴をXRDによって調べた結果、ある程度の未反応のタンゲステンと共に、マトリックスとしての大過剰な炭素中にWCが含まれていることが認められた。このWC炭素固体混合物は、単一工程で形成された。ナノ粒子サイズのタンゲステン又はこれよりも小さいサイズのタンゲステン粉を用いれば、WCの生成量を増加し、未反応のタンゲステンの量を潜在的に減少させることができると思われる。試料を高温(1200°C)で加熱することにより、未反応のタンゲステンの量が減少し、試料中に存在するWCの量が増加した。

【0073】

10

実施例 3 5

TiH₂及び過剰な炭素源(TPEB)を有するTPEBの前駆体組成物の形成

TPEB(2.10g; 4.39ミリモル)とTiH₂(4.95g; 99.1ミリモル)とを粉末状で十分に混合し、これを、炭素マトリックス炭素繊維混合物中で耐熱性ナノ粒子TiCを形成するための前駆体組成物として用いた。

【0074】

実施例 3 6

TiH₂炭素繊維ポリマー混合物の形成

実施例 3 5 で調製された前駆体組成物(1.7541gのTPEB及びTiH₂混合物)をアルミ箔製の0.5インチの直径を有するモールド内に入れた。この混合物を220°Cに加熱(溶融)し、短炭素繊維を添加し、組成物に混合した。その結果得られた炭素繊維-前駆体組成物を、アルゴン流の下で250°Cで1時間の間加熱し、その結果、所定形状の炭素繊維含有ポリマー熱硬化性物質に凝固した。

20

【0075】

実施例 3 7

TiH₂炭素繊維ポリマー混合物のTiC炭素繊維セラミック混合物への転化

TiH₂が均一に分散した、実施例 3 6 で調製された固体成形炭素繊維ポリマー混合物をモールドから取り出し、オープンに入れ、アルゴン流の下で1分間に3°Cの加熱速度で1000°Cに加熱し、これをこの温度で2時間保持した。得られたセラミック-炭素強化混合物を、1分間に3°Cの冷却速度で室温に冷却した。固体混合物試料の特徴をXRDによって調べた結果、炭素マトリックス及び炭素繊維中に埋め込まれた耐熱性TiCナノ粒子が含まれていることが認められた。

30

【0076】

実施例 3 8

耐熱性ZrH₂炭素繊維ポリマー混合物の形成

実施例 2 0 で調製された前駆体組成物(1.9545gのTPEB及びZrH₂混合物)を、アルミ箔製の0.5インチの直径を有するモールド内に入れた。この組成物を220°Cに加熱(溶融)し、短炭素繊維を添加し、液状の組成物に混合した。得られた炭素繊維-前駆体組成物を、アルゴン流の下で250°Cで1時間の間加熱し、その結果、所定形状の炭素繊維含有ポリマー熱硬化性物質に凝固した。ZrH₂が均一に分散した固体成形炭素繊維ポリマー混合物をモールドから取り出した。

40

【0077】

実施例 3 9

ZrH₂炭素繊維ポリマー混合物のZrC炭素繊維セラミック混合物への転化

実施例 3 8 で調製された固体成形炭素繊維ポリマー混合物をオープンに入れ、アルゴン流の下で1分間に3°Cの加熱速度で1200°Cに加熱し、これをこの温度で2時間保持した。得られたセラミック-炭素強化混合物を、1分間に3°Cの冷却速度で室温に冷却した。固体セラミック-炭素繊維混合物試料の特徴をXRDによって調べた結果、炭素マトリックス及び炭素繊維中に埋め込まれた耐熱性ZrCナノ粒子が含まれていることが認められた。

50

【0078】

実施例40

耐熱性HfH₂炭素纖維ポリマー混合物の形成

実施例29で調製された前駆体組成物(2.5564gのTPEB及びHfH₂混合物)を、アルミ箔製の0.5インチの直径を有するモールド内に入れた。この組成物を220°Cに加熱(溶融)し、短炭素纖維を添加し、液状の組成物に混合した。その結果得られた炭素纖維-前駆体組成物を、アルゴン流の下で250°Cで1時間の間加熱し、その結果、所定形状の炭素纖維含有ポリマー熱硬化性物質に凝固した。HfH₂が均一に分散した固体成形炭素纖維ポリマー混合物をモールドから取り出した。

【0079】

実施例41

HfH₂炭素纖維ポリマー混合物のHfC炭素纖維セラミック混合物への転化

実施例40で調製された固体成形炭素纖維ポリマー混合物をオープンに入れ、アルゴン流の下で1分間に3°Cの加熱速度で1200°Cに加熱し、これをこの温度で4時間保持した。その結果得られたセラミック-炭素強化混合物を、1分間に3°Cの冷却速度で室温に冷却した。固体セラミック-炭素纖維混合物試料の特徴をXRDによって調べた結果、炭素マトリックス及び炭素纖維中に埋め込まれた耐熱性HfCナノ粒子が含まれていることが認められた。

【0080】

実施例42

タンタル粉末(9-12ミクロンの粒径)及び過剰な炭素源(TPEB)を有するTPEBの前駆体組成物の形成

TPEB(0.340g; 0.711ミリモル)とタンタル粉末(1.00g; 5.53ミリモル)とを十分に混合し、これを、マトリックス材料として働く過剰な炭素中に埋め込まれ、結合された耐熱性ナノ粒子TaCを形成するための前駆体組成物として用いた。

【0081】

実施例43

アルゴン流下で1200°Cで6時間の間加熱することによる、タンタル粉末及びTPEBの前駆体組成物の転化

実施例42で調製された前駆体組成物の試料(0.7567g)をアルゴン流下で、1分間に3°Cの加熱速度で1200°Cに加熱し、これをこの温度で6時間保持した。この固体試料を室温に冷却した。この固体セラミック試料の特徴をXRDによって調べた結果、耐熱性TaC、炭素、及び、未反応のTaが含まれていることが認められた。

【0082】

実施例44

TPEBのプレポリマー組成物の形成

TPEB(7.00g; 14.6ミリモル)をアルミニウム製のプランシェットに入れ、これを、250°Cで30分間、又は、金属製ヘラで攪拌して、混合物が粘性を有するようになるまで加熱した。この混合物を冷却し、小片に破壊し、2分間の間ボールミル粉碎して、黒色の細かい粉末を得た。

【0083】

実施例45

TiH₂及びTPEB前駆体の前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

実施例44から提供されたTPEBプレポリマー(0.300g; 0.627ミリモル)、及び、TiH₂(0.825g; 16.5ミリモル)を5分間の間ボールミル粉碎して、深紅-黒色の細かい粉末を得た。この粉末を、13mmのペレットを形成するためのプレス機に入れ、10000ポンドに1分間の間圧縮した。

【0084】

実施例46

10

20

30

40

50

TiH₂ 及び TPEB 前駆体の前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

実施例 45 から提供されたペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 210 °C に加熱し、これをこの温度で 10 時間（一晩）保持し、その結果、固い成形されたポリマー熱硬化性物質の固体を形成した。この TiH₂ は、固体の熱硬化性物質中に均一に分散していた。

【0085】

実施例 47

TiH₂ 及び TPEB 前駆体の前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

実施例 45 で調製された他のペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 250 °C に加熱し、これをこの温度で 2 時間保持し、その結果、固い成形されたポリマー熱硬化性物質の固体を形成した。この TiH₂ は、固体の熱硬化性物質中に均一に分散していた。

10

【0086】

実施例 48

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 46 から提供された、成形されたポリマー熱硬化性物質の固体 (1.12 g) を、3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、これを 1600 °C の温度で 2 時間保持して、92.1 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。固体セラミックを、炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が含まれていることが認められた。この TiC 炭素固体組成物は、単一工程で形成され、優れた構造的な完全性、硬度及び韌性を呈した。図 10 は、この実施例の方法によって形成された TiC 試料の典型的な XRD を示している。

20

【0087】

実施例 49

真空下で 1900 °C に加熱することによる、耐熱性 TiC 固体セラミックの熱処理

実施例 48 から提供された、1600 °C で処理されたセラミックのペレット (0.839 g) を、黒鉛炉に入れ、真空 (10^{-4}) 下で 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1900 °C に加熱し、これを 1900 °C の温度で 2 時間保持して、95.8 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に大きなナノ粒子サイズの TiC が含まれていることが認められた。図 11 は、この実施例の方法によって形成された TiC 試料の典型的な SEM を示している。

30

【0088】

実施例 50

TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の構築、成形されたペレットの形成、並びに、耐熱性 TiC 固体セラミック炭素組成物への単一工程での直接的な転化

実施例 44 で調製された TPEB プレポリマー (0.305 g ; 0.627 ミリモル) 及び、TiH₂ (0.828 g ; 1.65 ミリモル) を 5 分間の間ボールミル粉碎して、深紅 - 黒色の細かい粉末を得た。この粉末を、13 mm のペレットを形成するためのプレス機に入れ、10000 ポンドに 1 分間の間圧縮した。次いで、このペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 250 °C に加熱し、そして、これをこの温度で 30 分間保持し、次いで、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1200 °C に加熱し、そして、これを 1200 °C で 3 時間保持して、94.8 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていることが認められた。この TiC 炭素固体組成物は、単一工程で形成され、優れた構造的な完全性、硬度及び韌性を呈した。

40

50

【0089】

実施例51

タングステン粉末及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、ペレット形成

実施例44から得られるTPEBプレポリマー(0.150g; 0.314ミリモル)、及び、タングステン粉末(1.95g; 10.6ミリモル)を5分間の間ボールミル粉碎して、深紅-黒色の細かい粉末を得た。この粉末を、13mmのペレットを形成するためのプレス機に入れ、10000ポンドに10秒間の間圧縮した。

【0090】

実施例52

タングステン粉末及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

実施例51から提供されたペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で1分間に20°Cの加熱速度で225°Cに加熱し、これをこの温度で10時間(一晩)保持し、その結果、固い成形されたポリマーの固体を形成した。このタングステン粉末は、固体の熱硬化性物質中に均一に分散していた。

【0091】

実施例53

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1600°Cに加熱することによる、単一工程での耐熱性WC固体セラミックの形成

実施例52から提供された、硬化した熱硬化性物質のペレット(2.03g)を、3インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流(100cc/分)の下で1分間に2°Cの加熱速度で1600°Cに加熱し、これを1600°Cの温度で2時間保持して、96.25%の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの純粋なWCが形成されていることが認められた。タングステンのすべてが反応済であった。このWC炭素固体組成物は、単一工程で形成され、構造的な完全性、硬度及び韌性を呈した。図12は、この実施例の方法によって形成されたWC試料の典型的なSEMを示している。

【0092】

実施例54

真空中で1900°Cに加熱することによる、耐熱性WC固体セラミックの熱処理

実施例53から提供された、1600°Cで処理された固体セラミックのペレット(1.95g)を、黒鉛炉に入れ、真空(10^{-4})下で1分間に10°Cの加熱速度で1900°Cに加熱し、これを1900°Cの温度で2時間保持して、99.7%の重量を保持したものを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に、実施例53において1600°Cへの熱処理によって形成されたものに対して、より大きなナノ粒子サイズのWCが形成されていることが認められた。このWC炭素固体は、優れた構造的な完全性、硬度及び保持された韌性を依然として呈した。

【0093】

実施例55

HfH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成

実施例44から提供されたTPEBプレポリマー(0.217g; 0.454ミリモル)、及び、水素化ハフニウム(2.49g; 13.8ミリモル)を5分間の間ボールミル粉碎して、深紅-黒色の細かい粉末を得た。この粉末を、13mmのペレットを形成するためのプレス機に入れ、10000ポンドに10秒間の間圧縮した。

【0094】

実施例56

HfH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

10

20

30

40

50

実施例 5 5 から提供されたペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 225 °C に加熱し、これをこの温度で 10 時間（一晩）保持し、その結果、固い成形されたポリマーの固体を形成した。この水素化ハフニウム粉末は、固体の熱硬化性物質中に均一に分散していた。

【 0 0 9 5 】

実施例 5 7

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 HfC 固体セラミックの形成

実施例 5 6 から提供された、硬化した熱硬化性物質のペレット (2.68 g) を、3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、これを 1600 °C の温度で 2 時間保持して、98.5 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの純粋な HfC が形成されていることが認められた。この HfC 炭素固体組成物は、単一工程で形成され、構造的な完全性、硬度及び韌性を呈した。

【 0 0 9 6 】

実施例 5 8

真空下で 1900 °C に加熱することによる、耐熱性 HfC 固体セラミックの熱処理

実施例 5 7 から提供された、1600 °C で処理された HfC - 炭素組成物 / ペレット (1.95 g) を、黒鉛炉に入れ、真空 (10⁻⁴) 下で 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1900 °C に加熱し、これを 1900 °C の温度で 2 時間保持して、96.6 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に、大きなナノ粒子サイズの HfC が形成されていることが認められた。この HfC 炭素固体は、優れた構造的な完全性、硬度及び保持された韌性を呈した。

【 0 0 9 7 】

実施例 5 9

ZrH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0.132 g ; 0.276 ミリモル)、及び、水素化ジルコニウム (0.500 g ; 5.36 ミリモル) を 5 分間の間ボールミル粉碎して、深紅 - 黒色の細かい粉末を得た。この粉末を、13 mm のペレットを形成するためのプレス機に入れ、8000 ポンドに 10 秒間の間圧縮した。

【 0 0 9 8 】

実施例 6 0

ZrH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

実施例 5 9 から提供されたペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 210 °C に加熱し、これをこの温度で 10 時間（一晩）保持し、その結果、固い成形されたポリマーの固体を形成した。この水素化ジルコニウム粉末は、固体の熱硬化性物質中に均一に分散していた。

【 0 0 9 9 】

実施例 6 1

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 ZrC 固体セラミックの形成

実施例 6 0 から提供された、硬化した熱硬化性物質のペレット (0.630 g) を、3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、これを 1600 °C の温度で 2 時間保持して、93.5 % の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。冷却時に、固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの純粋な ZrC が形成されていることが認められた。この ZrC 炭素固体組成物は、単一工程で形成され、構造的な完全性、硬度及び韌性を呈した。

10

20

30

40

50

【0100】

実施例62

真空中で1900°Cに加熱することによる、耐熱性ZrC固体セラミックの熱処理

実施例61から提供された、1600°Cで処理されたセラミックペレット(0.589g)を、黒鉛炉に入れ、真空(10^{-4})下で1分間に10°Cの加熱速度で1900°Cに加熱して、96.9%の重量を保持した緻密な固体セラミックを生成した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中に、大きなナノ粒子サイズのZrCが形成されていることが認められた。このZrC炭素固体は、優れた構造的な完全性、硬度及び保持された韌性を呈した。

【0101】

実施例63

短纖維を含む、TiH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成

実施例44から提供されたTPEBプレポリマー(3.825g; 8.00ミリモル)、及び、TiH₂(10.52g; 211ミリモル)を5分間の間ボールミル粉碎して、深紅-黒色の細かい粉末を得た。短纖維(1.00g; 長さ1/4インチ)を添加し、この固体混合物を、100mlのアセトンに入れ、6時間の間攪拌した。溶媒を取り除き、固体混合物を、2.5インチのペレットを形成する型に入れ、10000ポンドに1分間の間圧縮した。

【0102】

実施例64

短纖維を含む、TiH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の熱硬化性物質への転化

実施例63から提供された2.5インチのペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で1分間に20°Cの加熱速度で210°Cに加熱し、これをこの温度で10時間(一晩)保持し、その結果、固い成形されたポリマーの炭素纖維で強化された熱硬化性物質の固体を形成した。水素化チタン粉末は、固体の熱硬化性物質-炭素纖維混合物中に均一に分散していた。

【0103】

実施例65

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1600°Cに加熱することによる、単一工程での耐熱性炭素纖維強化TiC固体セラミックの形成

実施例64から提供された、炭素纖維含有成形ポリマー熱硬化性物質のペレット(14.9g)を、3インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流(100cc/分)の下で1分間に2°Cの加熱速度で1600°Cに加熱し、96.1%の重量を保持した緻密な固体炭素纖維強化セラミックを生成した。冷却時に、固体炭素纖維強化セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、炭素-炭素纖維混合物中にナノ粒子サイズのTiCが形成されていることが認められた。このTiC炭素-炭素纖維固体組成物は、纖維強化を含めて優れた構造的な完全性を呈した。

【0104】

実施例66

短纖維を含む、ZrH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成

実施例44から提供されたTPEBプレポリマー(2.64g; 5.52ミリモル)、及び、ZrH₂(10.00g; 107ミリモル)を5分間の間ボールミル粉碎して、深紅-黒色の細かい粉末を得た。短纖維(0.50g; 長さ1/4インチ)を添加し、この固体混合物を、100mlのアセトンに入れ、4時間の間攪拌した。溶媒を取り除き、固体混合物を、2.5インチのペレットを形成する型に入れ、10000ポンドに1分間の間圧縮した。

【0105】

実施例67

短纖維を含む、ZrH₂及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の熱硬化性物質への転

10

20

30

40

50

化

実施例 6 6 から提供された 2 . 5 インチのペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 210 °C に加熱し、これをこの温度で 10 時間（一晩）保持し、その結果、固い成形されたポリマーの炭素繊維で強化された熱硬化性物質の固体を形成した。水素化ジルコニウム粉末は、固体の熱硬化性物質 - 炭素繊維混合物中に均一に分散していた。

【 0106 】

実施例 6 8

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、单一工程での耐熱性 ZrC 固体炭素繊維強化セラミックの形成

実施例 6 7 から提供された、炭素繊維含有成形ポリマー熱硬化性物質のペレット (12 . 48 g) を、3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、96 . 7 % の重量を保持した緻密な固体炭素繊維強化セラミックを生成した。固体炭素繊維強化セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、炭素 - 炭素繊維混合物中にナノ粒子サイズの ZrC が形成されていることが認められた。この ZrC 炭素 - 炭素繊維固体組成物は、繊維強化を含めて優れた構造的な完全性を呈した。

【 0107 】

実施例 6 9

短纖維を含む、タンクステン粉末及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (1 . 5 g ; 3 . 14 ミリモル)、及び、タンクステン粉末 (19 . 5 g ; 106 ミリモル) を 5 分間の間ボールミル粉碎して、深紅 - 黒色の細かい粉末を得た。短纖維 (1 . 50 g ; 長さ 1 / 4 インチ) を添加し、この固体混合物を、100 ml のアセトンに入れ、6 時間の間攪拌した。溶媒を取り除き、固体混合物を、2 . 5 インチのペレットを形成する型に入れ、12000 ポンドに 1 分間の間圧縮した。

【 0108 】

実施例 7 0

短纖維を含む、タンクステン粉末及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の熱硬化性物質への転化

実施例 6 9 から提供された 2 . 5 インチのペレットを炉に入れ、アルゴン雰囲気下で 1 分間に 20 °C の加熱速度で 210 °C に加熱し、これをこの温度で 10 時間（一晩）保持し、その結果、固い成形された炭素繊維で強化されたポリマーの固体を形成した。タンクステン粉末は、固体の熱硬化性物質 - 炭素繊維混合物中に均一に分散していた。

【 0109 】

実施例 7 1

アルゴン雰囲気下で、1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、单一工程での耐熱性 WC 固体炭素繊維強化セラミックの形成

実施例 7 0 から提供された、炭素繊維含有成形ポリマー熱硬化性物質のペレット (21 . 15 g) を、3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、98 . 1 % の重量を保持した緻密な固体炭素繊維強化セラミックを生成した。固体炭素繊維強化セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、炭素 - 炭素繊維混合物中にナノ粒子サイズの WC が形成されていることが認められた。この WC 炭素 - 炭素繊維固体組成物は、繊維強化を含めて優れた構造的な完全性を呈した。

【 0110 】

実施例 7 2

1 C : 1 Ti の原子比の TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0 . 100 g ; 0 . 209 ミリモル)

10

20

30

40

50

)、及び、 TiH_2 (0.398 g; 7.94ミリモル)を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、ハリック科学プロダクツ社 (Harrick Scientific Products) 社製のIRペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

【0111】

実施例73

(1C:1Tiの原子比の) TiH_2 及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IRペレット圧縮製造器に収容された、実施例72から提供されたペレットを、真空炉内で2時間の間、300°Cに処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、IRペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に500°Cに熱処理し、これをこの温度で2時間保持した。

10

【0112】

実施例74

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1600°Cに加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例73から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、3インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流(100cc/分)の下で1分間に2°Cの加熱速度で1600°Cに加熱し、そして、これを1600°Cで2時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

20

【0113】

実施例75

1C:0.9Tiの原子比の TiH_2 及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

実施例44から提供されたTPEBプレポリマー(0.100 g; 0.209ミリモル)、及び、 TiH_2 (0.359 g; 7.15ミリモル)を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、IRペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

30

【0114】

実施例76

(1C:0.9Tiの原子比の) TiH_2 及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IRペレット圧縮製造器に収容された、実施例75から提供されたペレットを、真空炉内で2時間の間、300°Cに処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、IRペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に500°Cに熱処理し、これをこの温度で2時間保持した。

30

【0115】

実施例77

アルゴン雰囲気下で、1分間に10°Cの加熱速度で1600°Cに加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

40

実施例76から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、3インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流(100cc/分)の下で1分間に2°Cの加熱速度で1600°Cに加熱し、そして、これを1600°Cで2時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴をXRDによって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

40

【0116】

実施例78

1C:0.8Tiの原子比の TiH_2 及びTPEBプレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

50

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0.100 g ; 0.209 ミリモル)、及び、 TiH₂ (0.319 g ; 6.35 ミリモル) を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、 IR ペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

【 0117 】

実施例 7 9

(1 C : 0.8 Ti の原子比の) TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IR ペレット圧縮製造器に収容された、実施例 7 8 から提供されたペレットを、真空炉内で 2 時間の間、 300 °C に処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、 IR ペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に 500 °C に熱処理し、これをこの温度で 2 時間保持した。

【 0118 】

実施例 8 0

アルゴン雰囲気下で、 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 7 9 から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、 3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、そして、これを 1600 °C で 2 時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

【 0119 】

実施例 8 1

1 C : 0.7 Ti の原子比の TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0.100 g ; 0.209 ミリモル)、及び、 TiH₂ (0.279 g ; 5.56 ミリモル) を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、 IR ペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

【 0120 】

実施例 8 2

(1 C : 0.7 Ti の原子比の) TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IR ペレット圧縮製造器に収容された、実施例 8 1 から提供されたペレットを、真空炉内で 2 時間の間、 300 °C に処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、 IR ペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に 500 °C に熱処理し、これをこの温度で 2 時間保持した。

【 0121 】

実施例 8 3

アルゴン雰囲気下で、 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 8 3 から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、 3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、そして、これを 1600 °C で 2 時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

【 0122 】

実施例 8 4

1 C : 0.6 Ti の原子比の TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

10

20

30

40

50

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0.100 g ; 0.209 ミリモル)、及び、 TiH₂ (0.239 g ; 4.76 ミリモル) を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、 IR ペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

【 0123 】

実施例 8 5

(1 C : 0.6 Ti の原子比の) TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IR ペレット圧縮製造器に収容された、実施例 8 4 から提供されたペレットを、真空炉内で 2 時間の間、 300 °C に処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、 IR ペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に 500 °C に熱処理し、これをこの温度で 2 時間保持した。

【 0124 】

実施例 8 6

アルゴン雰囲気下で、 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 8 5 から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、 3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、そして、これを 1600 °C で 2 時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

【 0125 】

実施例 8 7

1 C : 0.5 Ti の原子比の TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の形成、並びに、成形されたペレットの形成

実施例 4 4 から提供された TPEB プレポリマー (0.100 g ; 0.209 ミリモル)、及び、 TiH₂ (0.199 g ; 3.97 ミリモル) を、モルタル及び乳棒を用いて細かくすり潰した。この粉末を、 IR ペレット圧縮製造器に入れ、圧縮して、真空中で細かいペレットを形成した。

【 0126 】

実施例 8 8

(1 C : 0.5 Ti の原子比の) TiH₂ 及び TPEB プレポリマーの前駆体組成物の固体成形熱硬化性物質への転化

IR ペレット圧縮製造器に収容された、実施例 8 7 から提供されたペレットを、真空炉内で 2 時間の間、 300 °C に処理して、プレポリマーの架橋を完全に行い、そして、 IR ペレット圧縮製造器から取り出した。架橋されたペレットを更に、真空下で、徐々に 500 °C に熱処理し、これをこの温度で 2 時間保持した。

【 0127 】

実施例 8 9

アルゴン雰囲気下で、 1 分間に 10 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱することによる、単一工程での耐熱性 TiC 固体セラミックの形成

実施例 8 8 から提供された、成形ポリマー熱硬化性物質の固体を、 3 インチのチューブ炉に入れ、アルゴン流 (100 cc / 分) の下で 1 分間に 2 °C の加熱速度で 1600 °C に加熱し、そして、これを 1600 °C で 2 時間保持した。固体セラミックを炉から取り出し、その特徴を XRD によって調べた結果、マトリックスとしての過剰な炭素中にナノ粒子サイズの TiC が形成されていると考えられる。

上述した教示に鑑み、様々な改良や変更を行うことが可能であることは明らかである。

従って(?)、請求項に記載された本発明の主題を、記載したものとは別の方で実施してもよいと理解すべきである。例えば、単数形で請求項に記載された構成要素の記載は、この構成要素を単数に限定するものとして解釈されるものではない。

10

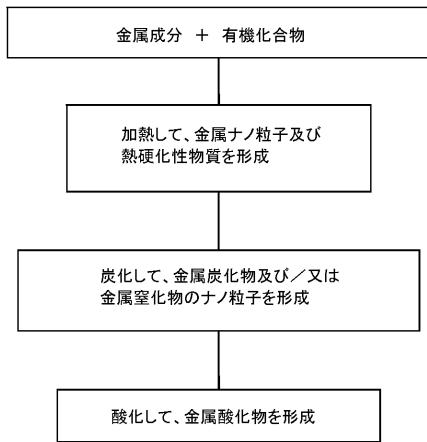
20

30

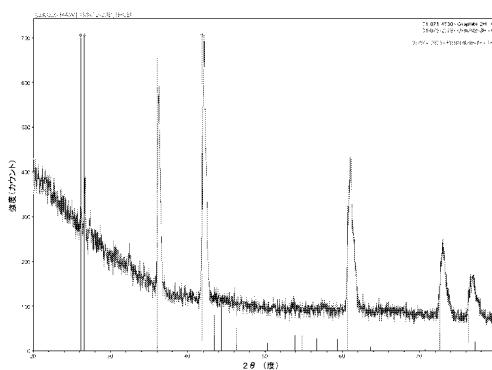
40

50

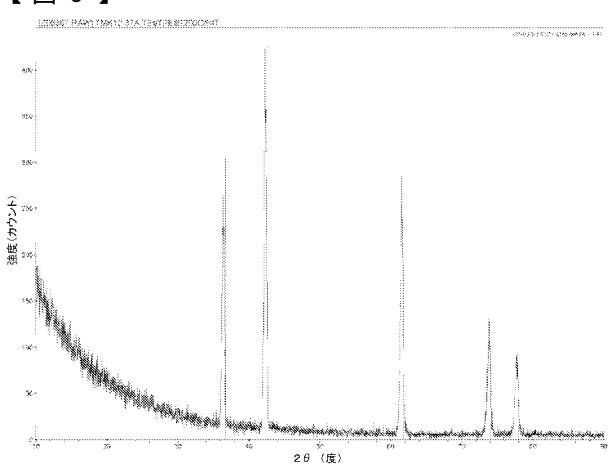
【図1】



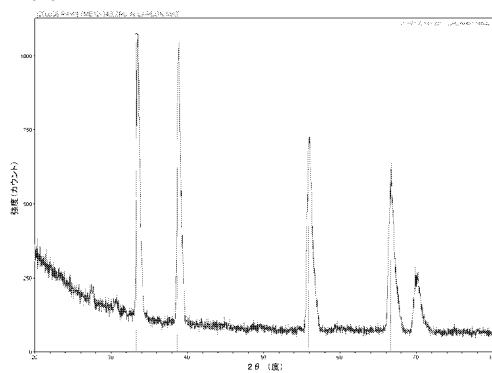
【図5】



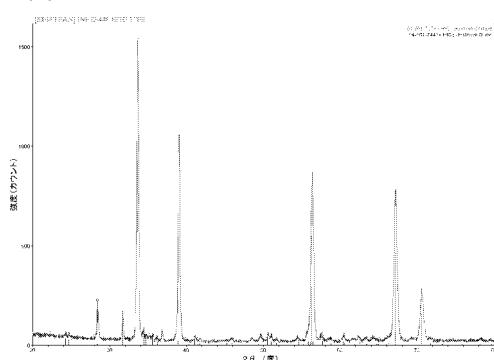
【図6】



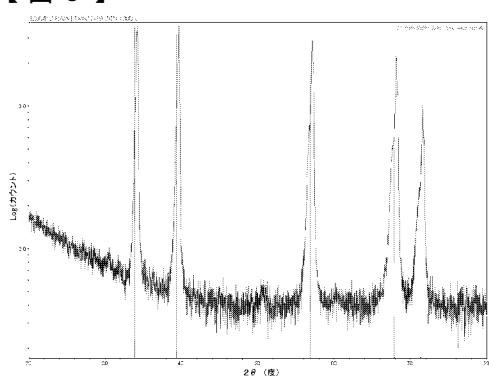
【図7】



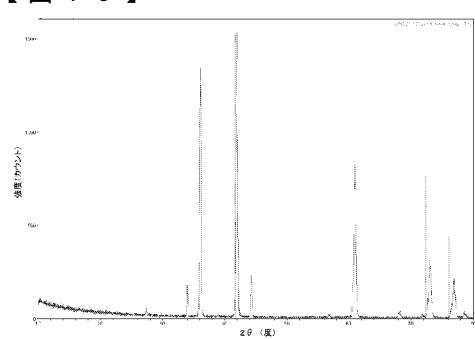
【図9】



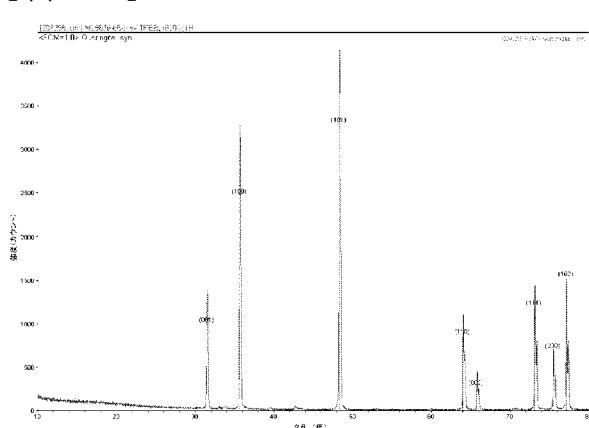
【図8】



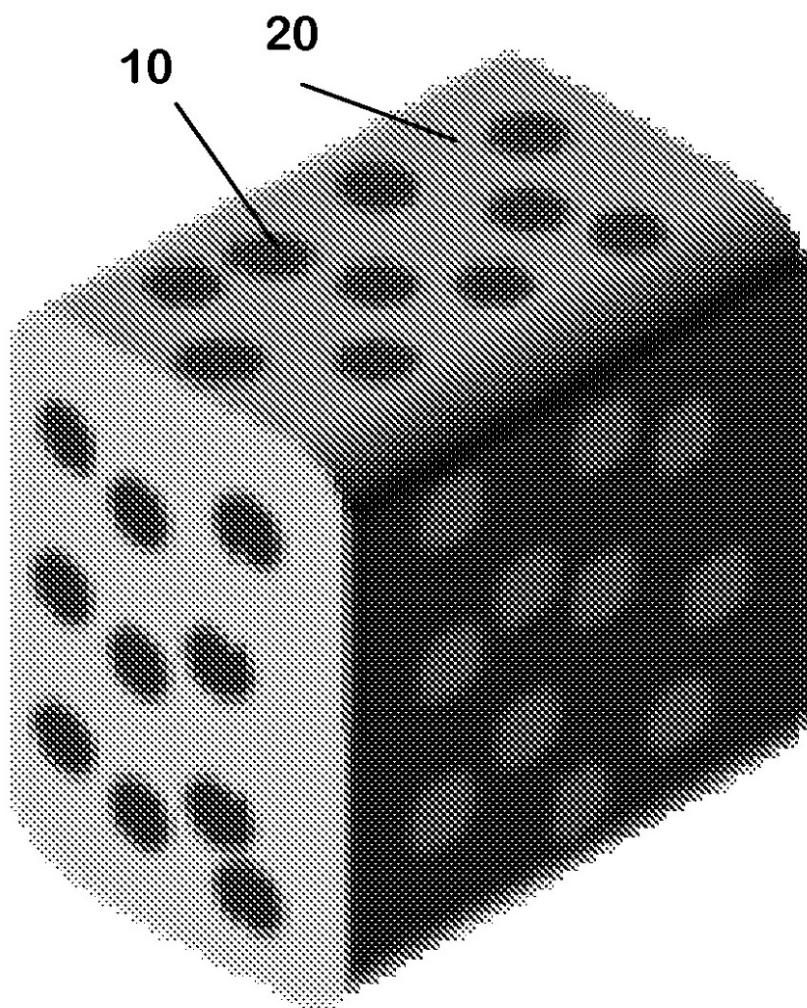
【図10】



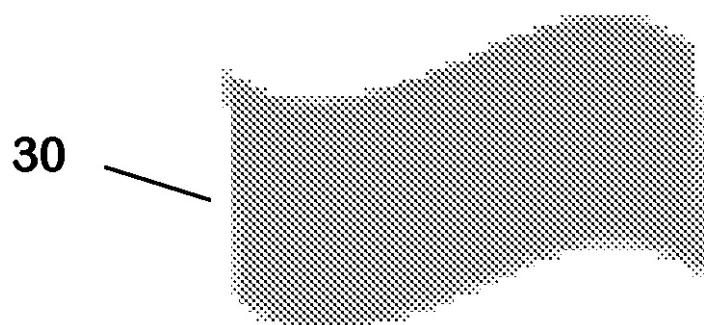
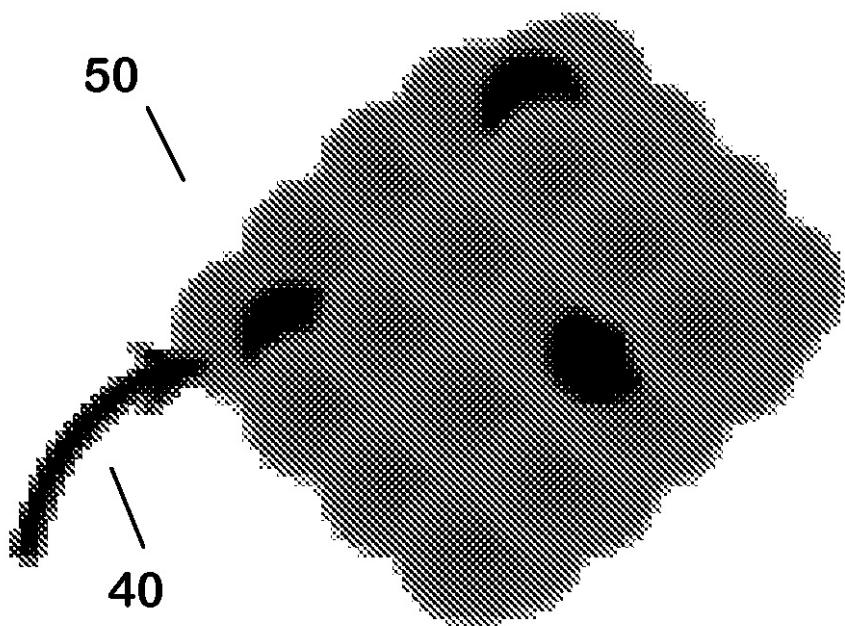
【図12】



【図2】

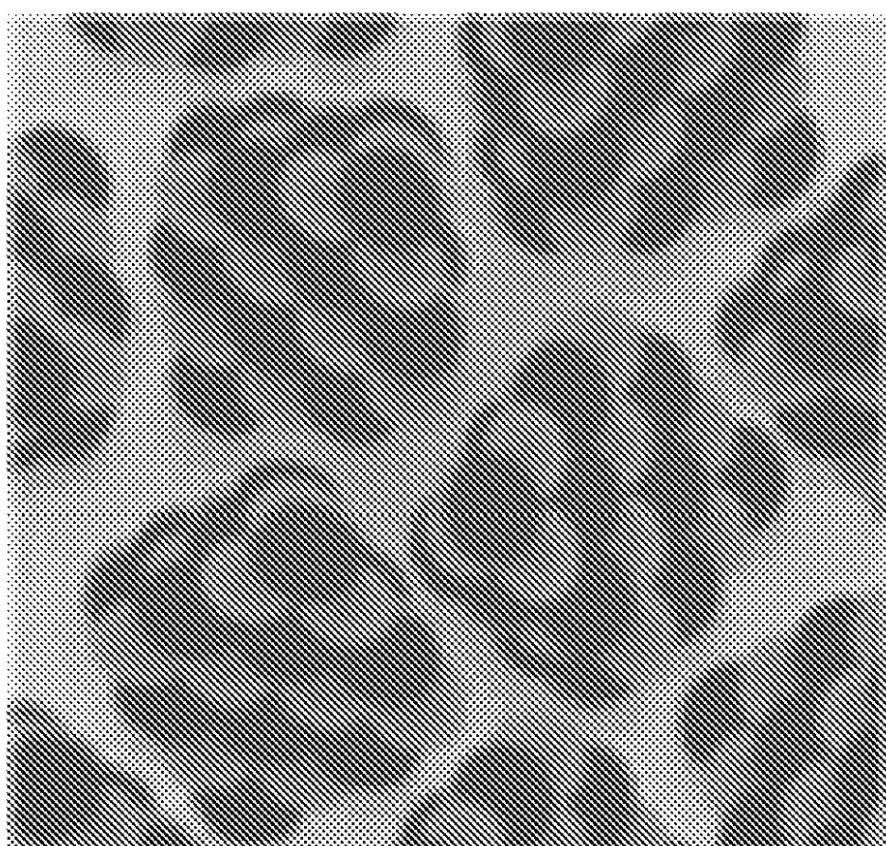


【図3】

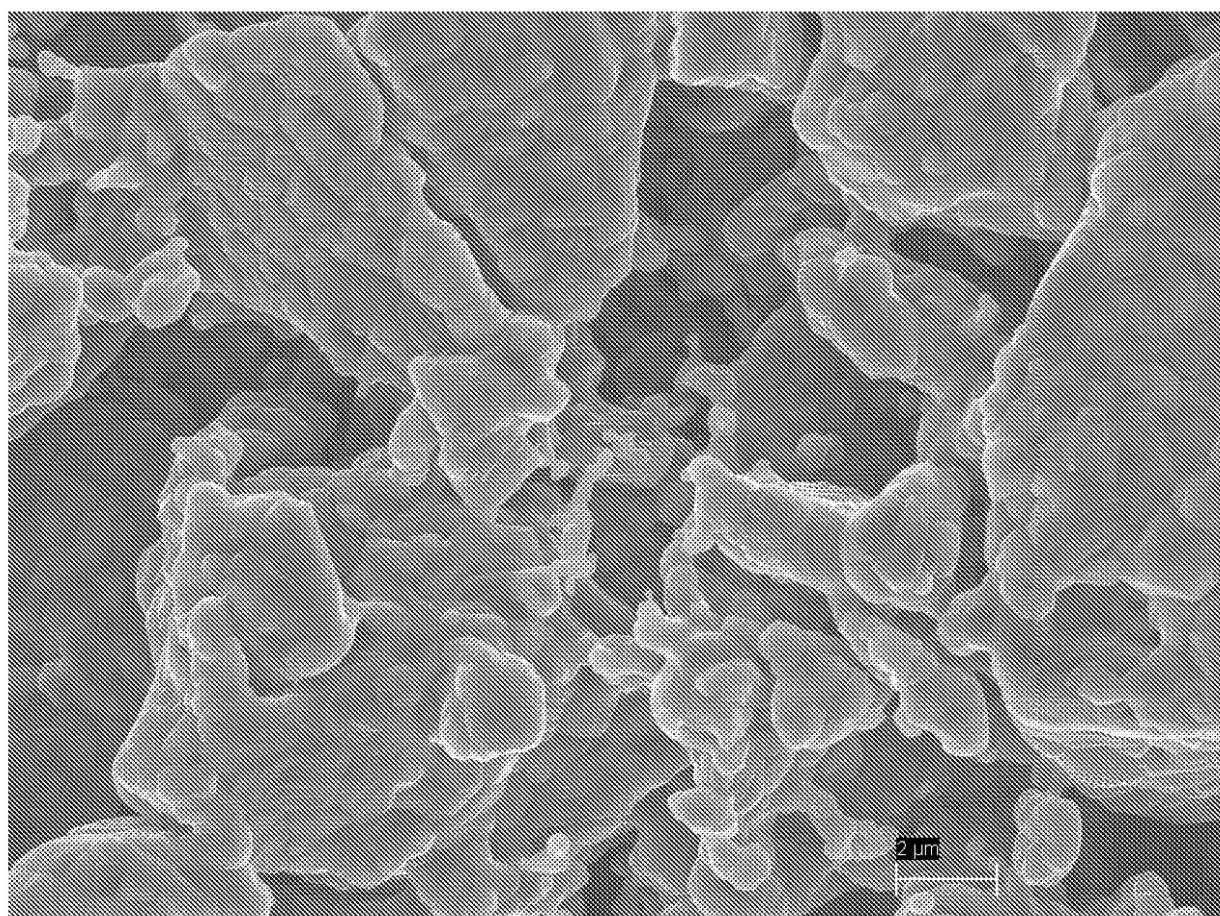


【図4】

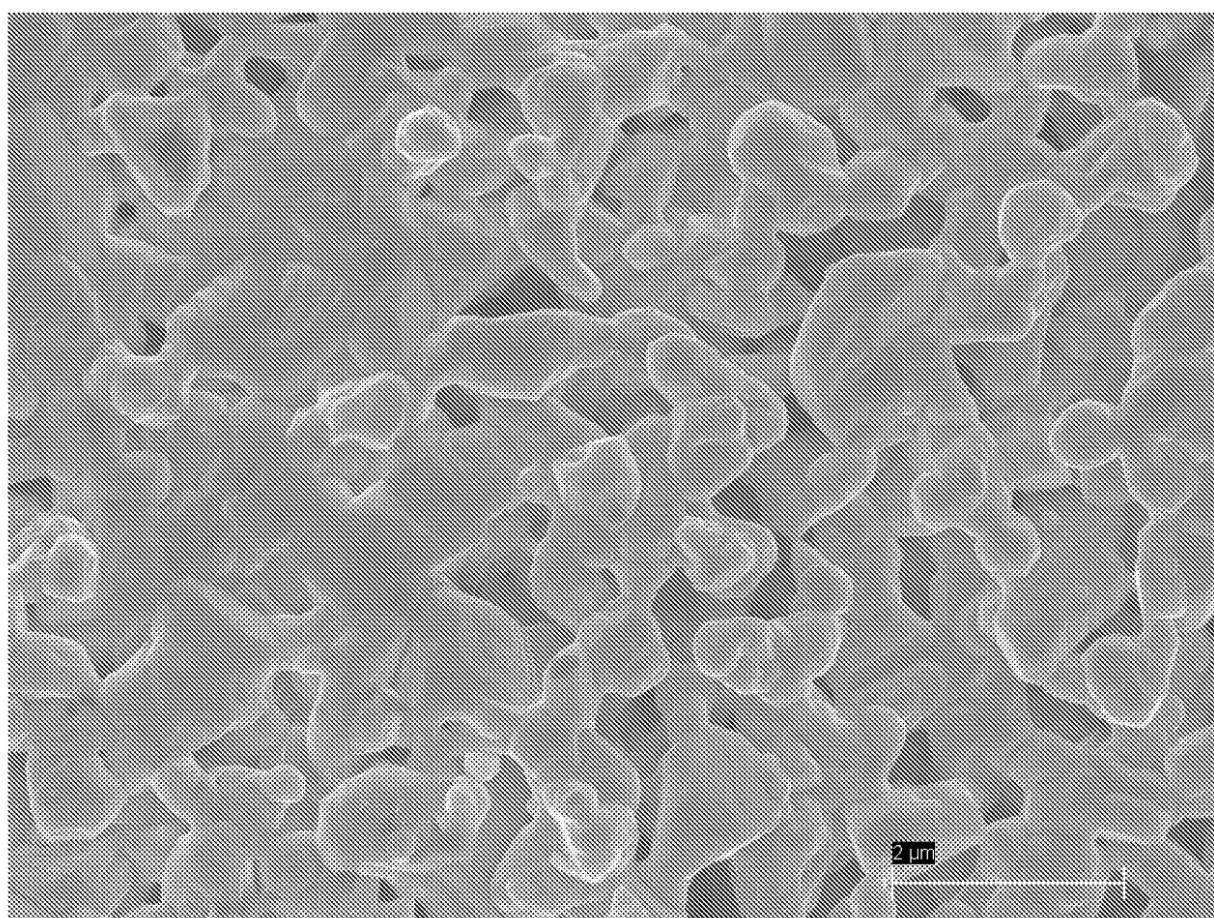
60 ——
70 ——



【図11】



【図13】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/023054
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C04B 35/56(2006.01)i, C04B 35/657(2006.01)i, C04B 35/46(2006.01)i, C04B 14/38(2006.01)i, C04B 38/00(2006.01)i		
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) C04B 35/56, C04B 35/657, C04B 38/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: refractory-metal, carbide, nitride, matrix		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0255212 A1 (TAO, LIU et al.) 20 October 2011 See claims 1, 3; paragraphs [0009], [0033], [0034], [0045], [0048]–[0050], [0052].	1–8, 10–13
A		9, 14–31
X	US 5413816 A (SARA, RAYMOND V.) 09 May 1995 See claims 1, 3.	14–18, 23
A	US 5937932 A (CORNIE, JAMES A.) 17 August 1999 See claims 1, 4, 7; column 4, lines 19–39.	1–31
A	US 2003-0143402 A1 (HON, MIN-HSIUNG et al.) 31 July 2003 See abstract; claim 1.	1–31
A	US 2006-0043649 A1 (REN, ZHIFEN et al.) 02 March 2006 See claims 1, 2, 13, 20, 32.	1–31
A	US 5254397 A (KAWAI CHIHIRO et al.) 19 October 1993 See abstract; claims 1, 3.	1–31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search 19 June 2013 (19.06.2013)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 21 June 2013 (21.06.2013)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140 </p>		<p>Authorized officer CHANG, Bong Ho Telephone No. 82-42-481-3353</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2013/023054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0255212 A1	20.10.2011	EP 2062276 A2 JP 2010-503214 A KR 10-2009-0057408 A WO 2008-027502 A2 WO 2008-027502 A3	27.05.2009 28.01.2010 05.06.2009 06.03.2008 07.08.2008
US 05413816 A	09.05.1995	EP 0548864 A1 EP 0548864 B1	30.06.1993 23.08.1995
US 05937932 A	17.08.1999	EP 0804381 A1 JP 09-506328 A US 5730915 A WO 95-15919 A1	12.02.2003 24.06.1997 24.03.1998 15.06.1995
US 2003-0143402 A1	31.07.2003	TW 533246 A TW 533246 B US 6821919 B2	21.05.2003 21.05.2003 23.11.2004
US 2006-0043649 A1	02.03.2006	US 2003-0157333 A1 US 2006-0057050 A1 US 6911260 B2 US 7442414 B2	21.08.2003 16.03.2006 28.06.2005 28.10.2008
US 05254397 A	19.10.1993	EP 0435039 A1 EP 0435039 B1 JP 03-199172 A	03.07.1991 13.04.1994 30.08.1991

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 21/06	(2006.01)	
	C 0 4 B 41/87	Q
	C 0 1 B 31/30	
	C 0 1 B 21/06	A

(31) 優先権主張番号 61/693,930

(32) 優先日 平成24年8月28日(2012.8.28)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72) 発明者 テディ エム ケラー

アメリカ合衆国 22039 バージニア州 フェアファクス ステーション, クロス チェイス コート 8604

(72) 発明者 アンドリュー サーブ

アメリカ合衆国 20009 ワシントン ディーシー, エイピーティー2, エスダブリュ, ワイオミング アベニュー 1862

(72) 発明者 マシュー ラスコスキー

アメリカ合衆国 22153 バージニア州 スプリングフィールド, セッター プレイス 9207

(72) 発明者 マノイ ケー コーレル・ビーティル

アメリカ合衆国 22039 バージニア州 アレクサンドリア, ハンター マーフィー サークル 8371

(72) 発明者 シェイド ビー クアドリ

アメリカ合衆国 22039 バージニア州 フェアファクス ステーション, オーク ポイント ウェイ 8501

F ターム(参考) 4G001 BA21 BA25 BA31 BA38 BA60 BB21 BB25 BB31 BB38 BB60
 BC03 BC44 BC52 BC54 BC55 BD02 BD12 BD15 BD16 BE11
 BE22
 4G132 AA01 AA02 AA20 AA23 AA31 AA49 AA50 AA72 AB01 AB07
 AB11 AB30 AB32 BA02 BA13 BA14 BA27 GA07 GA15 GA22
 GA25 GA31 GA36 GA55
 4G146 MA06 MA07 MA08 MA09 MB02 MB05 MB07 MB14 MB18A MB18B
 MB24 NA01 NA04 NA21 NB02 NB06 NB14 NB18 PA13 PA18