

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4800540号
(P4800540)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl. F I
C O 1 B 33/00 (2006.01) C O 1 B 33/00
C O 1 B 35/02 (2006.01) C O 1 B 35/02
C 2 2 C 14/00 (2006.01) C 2 2 C 14/00 Z

請求項の数 26 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2001-546598 (P2001-546598)	(73) 特許権者	502347401
(86) (22) 出願日	平成12年12月21日 (2000.12.21)		ドレクセル ユニバーシティー
(65) 公表番号	特表2003-517991 (P2003-517991A)		アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア州 1
(43) 公表日	平成15年6月3日 (2003.6.3)		9 1 0 4、フィラデルフィア、3 2 ンド
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/034799		アンド チェストナット ストリーツ (番
(87) 国際公開番号	W02001/046083		地なし)
(87) 国際公開日	平成13年6月28日 (2001.6.28)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成19年11月21日 (2007.11.21)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	09/469, 893	(74) 代理人	100092624
(32) 優先日	平成11年12月22日 (1999.12.22)		弁理士 鶴田 準一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3 1 2 相材料の製造方法及びその焼結方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) チタン種、(i i) ケイ素種、及び (i i i) 炭素種の混合物を提供すること、並びに

(b) T i ₃ S i C ₂ 相を作るのに十分な時間にわたって、閉ざされた加熱領域内の雰囲気において、この混合物を加熱して 1 , 0 0 0 ~ 1 , 8 0 0 の温度にすること、ここで、この雰囲気中の O ₂ 分圧は 1 × 1 0 ⁻⁶ a t m 以下であり、且つ、前記加熱の最大温度を、2 5 / 分 以下の加熱速度で達成する、
を含む、T i ₃ S i C ₂ 相を含む材料を生成する方法。

【請求項 2】

工程 (b) を大気圧で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (b) を減圧下で行い、ここで前記雰囲気中の O ₂ 分圧が 1 × 1 0 ⁻⁸ 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記チタン種が、チタン粉末、水素化チタン及び炭化チタンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ケイ素種が、ケイ素粉末を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

前記ケイ素種が、ケイ素粉末及び炭化ケイ素からなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記混合物を、1 , 1 0 0 ~ 1 , 6 5 0 の温度に加熱する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物を、1 , 3 0 0 ~ 1 , 5 5 0 の温度に加熱する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記雰囲気中の O_2 分圧が、1 $\times 10^{-12}$ atm 以下である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記雰囲気中の O_2 分圧が、1 $\times 10^{-20}$ atm 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記雰囲気中の O_2 分圧が、1 $\times 10^{-25}$ atm 以下である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記加熱工程の最大温度を、2 / 分 ~ 15 / 分の加熱速度で達成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記加熱工程の最大温度を、3 / 分 ~ 10 / 分の加熱速度で達成する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記工程 (b) が、ガス入口を経由させて緩衝ガス混合物を前記加熱領域に供給して、前記加熱領域の雰囲気中の O_2 分圧を低下させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記緩衝ガス混合物が、 H_2 及び H_2O を含有する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記工程 (b) が、前記雰囲気中の前記混合物に接触させる前に酸素ゲッターと接触させて、前記加熱領域の雰囲気中の O_2 分圧を低下させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記酸素ゲッターが金属粉末を含む、請求項 16 に記載の方法。

30

【請求項 18】

前記金属粉末が、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、及び鉄からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記金属粉末がチタンを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記酸素ゲッターを、工程 (b) の温度よりも低い高められた温度に維持する、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の方法によって作られる粉末。

40

【請求項 22】

(a) 高純度の Ti_3SiC_2 相粉末予備成形体を提供すること、

(b) 密で単相の Ti_3SiC_2 相加工体を作るのに十分な時間にわたって、閉ざされた加熱領域内の雰囲気において、1 , 0 0 0 ~ 1 , 8 0 0 の温度で、前記予備成形体を焼結させること、ここでこの雰囲気中の O_2 分圧は 1×10^{-6} atm 以下であり、且つ、前記加熱の最大温度を、25 / 分以下の加熱速度で達成する、を含む、密で単相の Ti_3SiC_2 相加工体を作る方法。

【請求項 23】

(a) 高純度の Ti_3SiC_2 相粉末予備成形体を提供すること、ここで前記高純度の Ti_3SiC_2 相予備成形体は、請求項 1 に記載の方法で調製される Ti_3SiC_2 相粉

50

末を含む、

(b) 密で単相の Ti_3SiC_2 相加工体を作るのに十分な時間にわたって、閉ざされた加熱領域内の雰囲気において、 $1,000 \sim 1,800$ の温度で、前記予備成形体を焼結させること、ここでこの雰囲気中の O_2 分圧は $1 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 以下であり、且つ、前記加熱の最大温度を、 25 / 分以下の加熱速度で達成する、を含む、密で単相の Ti_3SiC_2 相加工体を作る方法。

【請求項 24】

前記工程 (b) の前に、前記高純度の Ti_3SiC_2 相予備成形体を冷間圧縮して圧粉体にする、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記高純度の Ti_3SiC_2 相予備成形体が更にバインダーを含有する、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

請求項 22 に記載の方法によって作られる、密で単相の Ti_3SiC_2 相加工体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の背景]

一般に金属は加工が容易であるが、高温においてはその加工された形状を維持しない。セラミックは非常に高温においてその形状を維持するが、脆性であり、所望の形状に加工することが非常に困難である。材料研究者は、容易に所望の形状に加工でき、且つ非常に高温において安定である組成物を探し求めてきた。

【0002】

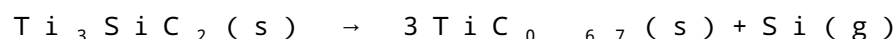
その形状及び形を高温において維持し且つ金属と同様な加工性を有する既知の 1 つの化合物は、 Ti_3SiC_2 である。 Ti_3SiC_2 は、312 相材料として一般に知られるタイプの化合物である。 Ti_3SiC_2 の調製は 1967 年に既に報告されている。ここでは、粉末水素化チタン、ケイ素及びグラファイトを、 $2,000$ において約 20 分間にわたって自蔵グラファイトカプセル中で組み合わせ、そして $1,200$ まで素速く冷却している。生成物を抽出して、 Ti_3SiC_2 の試料を得る。これは、その結晶構造に関して特徴を有する。この構造は、六方晶系であることが分かっており、 TiC 八面体によって共に結合された平らな Si 層を有し、その理論密度は 4.51 g/cm^3 である。

【0003】

Ti_3SiC_2 を得るために化学気相堆積 (CVD) を用いることが報告されている。ここでは、 $1,573 \sim 1,873$ °K の堆積温度及び 40 kPa で固定された CVD 炉の全ガス圧において、 $SiCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 CCl_4 及び H_2 を原料ガスとして使用している。 $40 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ のモノリシックプレートを、 $200 \mu\text{m}$ / 時間の堆積速度で得ている。

【0004】

Ti_3SiC_2 を合成する他の方法も説明されている。例えば Ti_3SiC_2 を作るために、 $1,300 \sim 1,600$ の温度で、チタン、炭化チタン及びケイ素粉末の圧縮混合物の減圧焼を行うことが報告されている。このような方法は気化をもたらすので、ケイ素が周囲雰囲気に入って失われる。ケイ素の気化を予想してケイ素含有率を調節する試みが行われていた。しかしながら、そのような方法は純粋な Ti_3SiC_2 相をもたらさなかった。Racault, C. 等の「Solid-state Synthesis and Characterization of the Ternary Phase Ti_3SiC_2 」、J. MAT. SCIENCE、Vol. 29、p. 3384~92 (1994 年) で示されているように、 Ti_3SiC_2 の熱分解は以下のように進むと一般に考えられている：



【0005】

従って、温度は Ti_3SiC_2 の分解反応における唯一の変要素であると考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

チタン、ケイ素及びカーボンブラックの化学量論量混合物を燃焼させることによって Ti_3SiC_2 を作ることも報告されている。ここでこの混合物は、冷間圧縮し、得られたペレットをグラファイトのつぼに入れ、そして 800 から 1,020 ~ 1,080 の温度に非常に迅速に加熱し、又はグラファイトのライナーを有するポートに固めていない粉末として配置し、そして 1,830 の加熱コイルにポートを接触させている。これらいずれの条件においても混合物は燃焼し、非常に迅速に温度上昇し、それに伴って Ti_3SiC_2 が生成する。これらの方法によって作られたままの生成物は、比較的純粋な Ti_3SiC_2 相と比較して、多孔質であり且つ炭化チタン (10 ~ 20 %) を含有している。

【 0 0 0 7 】

比較的純粋な 312 相を作るための他の方法としては改良多段階法を挙げることができる。この方法は、水性フッ素化水素によるその後の処理を行って、 $TiSi_2$ を除去し、85 % の Ti_3SiC_2 及び 15 % の TiC からなる材料を得て、その後で 10 時間にわたって空気中で 450 の制御酸化を行って、 TiC を TiO_2 に転化させ、約 100 の硫酸アンモニウム及び硫酸の混合物で TiO_2 を溶解することを含む。

【 0 0 0 8 】

チタン、ケイ素及び炭素粉末から Ti_3SiC_2 を調製する方法が報告されている。粉末混合物を圧縮してペレットにし、随意にアルゴン雰囲気中でアーク融解し、そして 900 で 24 時間にわたって (Ti_3SiC_2 は形成されない)、1,400 で 5 時間にわたって (Ti_3SiC_2 が他の相を伴って形成されるが、石英管が爆発する)、又は 1,200 で 100 時間にわたって (Ti_3SiC_2 と他の相が形成される)、減圧石英管中で加熱する。アーク融解プロセスはいくらかのケイ素及び炭素の損失をもたらすが、均一性が優れた試料を提供する。ケイ化チタンを浸出して除去するためのフッ化水素酸による生成物の処理が、99 % を超える Ti_3SiC_2 相純度の最終的な粉末を調製するために必要である。

【 0 0 0 9 】

従って、特に純粋な Ti_3SiC_2 を含む 312 相を調製することが、材料化学者の間で注目されている。しかしながら上述のように、従来技術によって作られる 312 相の割合を最大化するためのほとんどの努力は、ケイ素が $Si(g)$ として蒸発するという仮定に集中している。残念ながら 312 相材料を作るためのほとんどの従来技術は、一工程の経済的な様式で 312 相材料を作ることができず、時間、費用がかかり且つ効果的でないその後の処理を含む。

【 0 0 1 0 】

Barsoum 等の米国特許第 5,942,455 号明細書は、312 相の一工程の合成及びその組成を説明している。Barsoum 等は、312 相を作る方法を開示している。ここでは、比較的純粋な試料は、「非酸化雰囲気」、例えば不活性ガス雰囲気において、随意に圧力を加えながら、粉末混合物を加熱することによって調製している。しかしながら、大気圧の不活性ガス雰囲気の使用のみでは、312 相の高度に純粋な試料を作らない。更にそのような外部圧力の適用は、費用がかかり、製造を非経済的にすることがある。

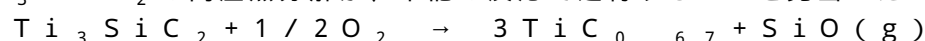
【 0 0 1 1 】

従って、高度に純粋な Ti_3SiC_2 のような 312 相材料を、単純な一工程の経済的な様式で製造できる方法が、当該技術分野で必要とされている。

【 0 0 1 2 】

[発明の概略]

本発明の発明者等は、 Ti_3SiC_2 の高温熱分解が従来考えられていたのとは異なる化学反応によって進行することを見出した。以下で示すように、本発明の発明者等は、 Ti_3SiC_2 の高温熱分解が、下記の反応で進行することを見出した：



また、 $TiC_{0.67}$ のような望ましくない副生成物の生成における酸素濃度の重要性に

10

20

30

40

50

気が付いた。更に、初期の 3 1 2 相材料、例えば Ti_3SiC_2 の生成の間に、酸素が、先駆物質と中間体との望ましくない相互作用に関わっており、それによって生成される 3 1 2 相材料の純度を低下させているであろうということに気が付いた。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、3 1 2 相材料の生成の間の酸素分圧を制御することによって、単純な一工程の様式で、高度に純粋な 3 1 2 相材料を生成する方法に関する。

【 0 0 1 4 】

本発明は、 $M_3X_1Z_2$ 相を含む材料を生成する方法に関する。ここで M は少なくとも 1 種の遷移金属であり、X は、Al、Ge 及び Si のうちの少なくとも 1 つであり、且つ Z は、B、C 及び N のうちの少なくとも 1 つである。この方法は、(a) (i) 少なくとも 1 種の遷移金属種、(i i) アルミニウム種、ゲルマニウム種及びケイ素種からなる群より選択される少なくとも 1 種の共存金属 (co - metal) 種、及び (i i i) ホウ素種、炭素種及び窒素種からなる群より選択される少なくとも 1 種の非金属種、の混合物を提供すること、並びに (b) $M_3X_1Z_2$ 相を作るのに十分な時間にわたって、実質的に閉ざされた加熱領域内の雰囲気において、この混合物を加熱して約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 , 8 0 0 の温度にすることを含む。ここで、この雰囲気中の O_2 分圧は、約 1×10^{-6} atm 以下である。

【 0 0 1 5 】

$M_3X_1Z_2$ 相を含む材料を作るための本発明の方法は、実質的に大気圧又は減圧で工程 (b) において混合物を加熱することによって行うことができる。ここでは、雰囲気中の O_2 分圧は好ましくは約 1×10^{-8} atm 以下で、好ましくは加熱速度は約 2 5 / 分以下である。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、密で実質的に単相の $M_3X_1Z_2$ 相加工体を作る方法も包含する。この方法は、高純度 $M_3X_1Z_2$ 相粉末予備成形体を提供すること、(b) 約 1 , 0 0 0 ~ 約 1 , 8 0 0 の温度で、実質的に閉じられた加熱領域の雰囲気において、前記密で実質的に単相の $M_3X_1Z_2$ 相加工体を作るのに十分な時間にわたって、予備成形体を焼結することを含む。ここで、この雰囲気中の O_2 分圧は約 1×10^{-6} atm 以下である。好ましくは高純度 $M_3X_1Z_2$ 相粉末予備成形体は、本発明で調製した $M_3X_1Z_2$ 相粉末を含む。更に高純度 $M_3X_1Z_2$ 相粉末予備成形体は好ましくは、粉末を冷間圧縮することによって、又は焼結工程の前に、この粉末とバインダーを組み合わせることで押し出すことによって調製する。

【 0 0 1 7 】

[発明の詳細な説明]

本発明では、 O_2 分圧が最少の雰囲気において、混合成分が互いに反応して実質的に純粋な 3 1 2 相材料ができるのに十分な時間にわたって、混合物を高温に加熱する。ここで使用する場合、「3 1 2 相」という用語は、式 $M_3X_1Z_2$ の三成分化合物及び固溶体を包含する。ここで M は 1 又は複数の遷移金属であり、X は 1 又は複数の共存金属 (遷移金属ではない)、例えば Al、Ge 及び Si であり、且つ Z は 1 又は複数の非金属、例えば B、C 及び N である。「3 1 2」という名称は、相の M : X : Z のモル比から取ったものである。簡単にするために、「M」として示される元素は遷移金属に言及しており、「X」として示される元素は共存金属 (半金属、又はより単純に「金属」として言及することもある) に言及しており、待つ「Z」として示される元素は、非金属に言及している。

【 0 0 1 8 】

一般に、三成分化合物は本質的に、規則正しい反復配列の 3 つの元素からなっている。本発明の方法によって調製される三成分化合物は、単一の遷移金属 (M)、単一の共存金属 (X) 及び単一の非金属 (Z) からできている。本発明によって調製される三成分化合物の化学量論量は、M : X : Z の原子比が実質的に 3 : 1 : 2 を中心とするものである。本発明によって調製される好ましい 3 1 2 相としては、 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 及び Ti_3GeC_2 を挙げることができる。

【 0 0 1 9 】

三成分化合物だけでなく、本発明の方法によって調製される固溶体は、少なくとも4つ、場合によってより多くの元素から作られている。ここでそれぞれの元素は、上述のように、遷移金属、共存金属又は非金属のいずれかである。従って固溶体のMは、1又は複数の遷移金属でよく、Xはケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、又はゲルマニウム(Ge)のうちの1又は複数でよく、Zは、ホウ素(B)、炭素(C)及び窒素(N)のうちの1又は複数でよい。しかしながら、本発明の方法によって調製される固溶体の、全遷移金属(M)と全共存金属(X)と全非金属(Z)のモル比、すなわちM:X:Zは実質的に3:1:2を中心とした値である。

【 0 0 2 0 】

従って、本発明によって調製した固溶体は、本質的に3 1 2相である。ここではいくらかの遷移金属が、1又は複数の他の遷移金属によって置換されており、及び/又はいくらかの共存金属が、1又は複数の他の共存金属によって置換されており、及び/又はいくらかの非金属が、1又は複数の他の非金属によって置換されている。好ましい固溶体としては、 $(Ti, Zr)_3 SiC_2$ 、 $(Ti, Hf) SiC_2$ 、 $(Ti, Hf)_3 (Si, Ge)C_2$ 、 $(Ti, Zr)_3 (Si, Ge)(C, N)_2$ 、 $(Ti, V)_3 SiC_2$ 、 $(Ti, V)_3 Si(C, N)_2$ 、 $Ti_3 (Si, Al)C_2$ 、 $(Ti, V)_3 (Si, Ge)(C, N)_2$ 、 $(Ti, V, Hf)_3 (Si, Ge)(C, N)_2$ 、 $(Ti, V, Hf)_3 (Si, Ge, Al)(C, N)_2$ を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の方法によって調製された3 1 2三成分化合物及び本発明の方法によって調製された固溶体は、本明細書の記載においてはまとめて3 1 2相として言及している。本発明の方法によって調製された3 1 2相は好ましくは、単相で多結晶である。この場合、「多結晶」という用語は、顕微鏡で見たときに、別個の粒子を見出すことができることを意味する。ここでは、それぞれの別個の粒子が、三成分化合物又は固溶体の単結晶からできている。粒子は、独自の結晶構造方位を有することによって互いに区別することができる。「単相」という用語は、当該技術分野で既知であり、単に、最終的な微細構造中に主に1つの相が存在することを意味する。

【 0 0 2 2 】

好ましい本発明の方法による3 1 2相の合成は、所望の3 1 2相と同じ原子構成の粉末混合物の調製を必要とする。本発明の方法では、粉末混合物中の全て又は実質的に全ての原子が、生成物3 1 2相又はその複合体中に存在し、また生成物3 1 2相又は複合体中に存在する実質的に全ての原子が、粉末混合物中に存在していたものである。従って、生成物3 1 2相に存在することが望ましいのと同じ原子比の粉末混合物を調製することが望ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の方法で使用する粉末混合物は、(i)遷移金属種、(ii)共存金属種、例えばケイ素種、アルミニウム種及び/又はゲルマニウム種、並びに(iii)非金属種、例えばホウ素種、炭素種及び/又は窒素種を含有している。ここで「種」という用語は単に、示されている元素を含有する化学種に言及しており、ここで化学種としては、分子、塩、化合物、錯体、ポリマー等を挙げることができる。

【 0 0 2 4 】

遷移金属種は、少なくとも1種の遷移金属を含有する化学種である。遷移金属としては、元素周期表(現在のIUPACによるもの)の第3族(Sc、Y、La及びAc)、第4族(Ti、Zr及びHf)、第5族(V、Nb、Ta)、並びに第6族(Cr、Mo及びW)を挙げることができる。他の遷移金属としては、第1列の遷移金属(第3周期の遷移金属)、すなわちMn、Fe、Co、Ni及びZnを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

遷移金属種は、遷移金属自体、例えば99%超の純度の金属チタンでよく、又は遷移金属化合物、錯体、分子、塩等、例えば遷移金属水素化物(例えば水素化チタン)、遷移金属

10

20

30

40

50

ホウ素化物（例えばホウ素化チタン）、遷移金属炭素化物（例えば炭化チタン）、遷移金属ケイ素化物（例えばケイ素化チタン）、又は遷移金属窒素化物（例えば窒化チタン）でよい。

【0026】

本発明の粉末混合物の調製では、任意の遷移金属種を使用できる。しかしながら、粉末開始材料中に存在する実質的に全ての原子が、最終的な組成物中にも存在するので、遷移金属種は好ましくは、最終的な生成組成物中に存在していることが望ましい元素のみを含有する。遷移金属水素化物はこの例外であり、実際に遷移金属自身及び遷移金属水素化物は、本発明の好ましい遷移金属種である。

【0027】

いくつかの遷移金属は粉末状にすることが困難であり、遷移金属自身を水素と反応させて、遷移金属自身よりも実質的により脆性の遷移金属水素化物を作ることが当該技術分野で知られている。遷移金属水素化物を粉末にして、本発明の方法で使うことができ、又は本発明の方法で使用する前に、脱水素化によって遷移金属自身に戻すことができる。

【0028】

チタンは、遷移金属種のための好ましい遷移金属である。本発明の方法による生成物の調製においては、脱水素化したチタンを包含する金属チタン自身及び水素化チタンは、好ましい遷移金属種である。従って本発明によって調製した312相及びその複合体のMは好ましくはTiである。本発明によって312相固溶体を調製する場合、Mは好ましくは主にチタンであり、より好ましくはチタンは、312相固溶体の遷移金属成分の少なくとも約80%、より好ましくは312相固溶体の遷移金属成分の少なくとも約95%である。

【0029】

本発明の共存金属種は、ケイ素、アルミニウム又はゲルマニウム原子を有する任意の化学種、例えば化合物、錯体、分子又は塩でよい。同様に、ケイ素、アルミニウム及び/又はゲルマニウム種は、少なくとも1つのケイ素、アルミニウム又はゲルマニウム原子をそれぞれ有する任意の化学種でよい。従って共存金属種は、共存金属自身（例えば金属ケイ素）、共存金属炭素化物（例えば炭化ケイ素）、共存金属窒素化物（例えば窒化ケイ素）、又は二金属遷移金属/共存金属種（例えばケイ素化チタン）でよい。

【0030】

好ましいアルミニウム種は、金属アルミニウム（金属アルミニウム自身）、窒素化アルミニウム及び炭素化アルミニウムである。

【0031】

好ましいゲルマニウム種は、金属ゲルマニウム（金属ゲルマニウム自身）及び窒素化ゲルマニウムである。

【0032】

好ましいケイ素種は、ケイ素粉末を含む金属ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び遷移金属ケイ素化物、例えばケイ素化チタンである。ケイ素粉末及び炭素化ケイ素は好ましいケイ素種であり、炭化ケイ素は、以下で示すように、混合物中の非金属（炭素）種としても作用する。

【0033】

本発明の混合物の第3の成分は、非金属種である。これは、少なくとも1種の非金属原子、例えば炭素、ホウ素及び窒素を含む任意の錯体、化合物、分子、塩等である。好ましい非金属種は、ホウ素を含み（ホウ素種として言及する）、炭素を含み（炭素種として言及する）、及び/又は窒素を含む（窒素種として言及する）。

【0034】

炭素種は好ましい非金属種であり、好ましい炭素種は、例えばグラファイト、カーボンブラック、木炭及びコークスのように炭素原子のみを有する。しかしながら、炭素以外の原子も有する炭素種、例えば遷移金属炭化物（例えば炭化チタン）及び非遷移金属（すなわち共存金属）炭化物（例えば炭化ケイ素）も、炭素種として使うことができる。

【0035】

本発明に適当な非金属種であるホウ素種としては、ホウ素、ケイ素ホウ素及び遷移金属ホウ素化物を挙げることができる。

【0036】

本発明に適当な非金属種である窒素種としては、窒素化ケイ素及び遷移金属窒素化物（例えば窒素化チタン）を挙げることができる。

【0037】

上記の説明から理解されるように、特定の遷移金属、共存金属又は非金属種は、元素状でよく、すなわち遷移金属、共存金属又は非金属種のみからそれぞれなっていてよい。更に、特定の遷移金属、共存金属又は非金属種は、2成分でよく、すなわち2種類の元素からできていてよい。これは、例えばSiCでよく、また等モル量でなくてもよく、例えばAl₄C₃であってもよい。典型的な場合ではないが、特定の遷移金属、共存金属又は非金属種は、3種類、4種類又はそれよりも多くの元素を有することができる。

10

【0038】

M₃X₁Z₂相を含む材料を作る本発明の方法は、混合物の成分が312相を作るようにして反応を行う点で、粉末混合物を単に緻密化する高温圧縮と異なっている。従って粉末混合物は好ましくは、本発明の方法によって作られる312相を全く含んでいない。しかしながら、粉末混合物中の312相の存在は、本発明の方法にとって有害なものではなく、粉末混合物は312相を含んでいてもよい。しかしながら、初期の粉末混合物は好ましくは、本発明の方法によって作られる312相を約80wt%よりも多くは含んでおらず、より好ましくは本発明の方法によって作られる312相を約50wt%よりも多くは含んでいない。

20

【0039】

本発明の方法において開始材料として使用する粉末混合物は、遷移金属種、共存金属種、及び非金属種から作る。ここで、遷移金属種、共存金属種及び非金属種のそれぞれは好ましくは、混合して粉末混合物を作る前に粉末状である。粉末混合物中のある種の粉末は、1以上の役割を果たすことができ、すなわち遷移金属種、共存金属種又は非金属種の2以上として作用することができる。例えば炭化ケイ素は、粉末混合物中に存在し、共存金属種及び非金属種の両方として作用することができる。

【0040】

混合粉末を作るために使用する個々の粉末の平均粒子直径（d_m）は典型的に、約0.1～約200μmである。好ましくは遷移金属種の平均粒度は約1～約100μmであり、共存金属種の平均粒度は約0.1～約80μmであり、また非金属種の平均粒度は約0.1～約100μmである。粉末の大きさを特徴付ける他の様式は、それらが通るメッシュサイズを特定することである。これによれば、本発明で使用する粉末は好ましくは、メッシュサイズが約100未満、より好ましくはメッシュサイズが約325未満である。-325メッシュとは、粉末が325メッシュのふるいを通ることを示している。

30

【0041】

本発明の方法によって実質的に純粋な312相を調製するために、遷移金属種、共存金属種及び非金属種を含有している粉末混合物を、粉末混合物のM:X:Zのモル比が実質的に3:1:2を中心とした値をとるように調製する。M:X:Zモル比が3:1:2から変化しても、まだ実質的に純粋な312相を作る正確な量は、調製する312相の特性に依存している。従って、関心のある312相を含む相図の参照は、312相の化学量論境界、及び312相のみを生成させる場合に粉末混合物が維持しなければならない化学量論境界を明らかにする。おおよその推定として、M:X:Zのモル比は、312相のみを生成させる場合には、3:1:2の比の約20%以内、すなわち約3.6～2.4:1.2～0.8:2.4～1.6である。ここで使用する場合、「実質的に純粋な312相」とは、大部分が単相の312相である材料に言及している。大部分が単相の312相である材料は、312相含有率が約95vol%又はそれよりも高い試料である。好ましくは大部分が単相の312材料の312相含有率は、96vol%又はそれよりも高い。より好ましくは大部分が単相の312材料の312相含有率は、97vol%又はそれよりも高

40

50

い。更により好ましくは 3 1 2 相含有率は、98 vol % 又はそれよりも高い。最も好ましくは 3 1 2 相含有率は、99 vol % 又はそれよりも高く、理想的にはこの含有率は 99.9 vol % 又はそれよりも高い。

【0042】

粉末混合物を調製するために、遷移金属種、共存金属種及び非金属種の個々の粉末の全てを組み合わせ、よく混合して、均一混合物を提供する。粉末を均一に混合することができる装置は当該技術分野で既知であり、本発明で適当に使用することができる。そのような装置としては、ボールミル及びVブレンダーを挙げることができる。混交装置は重要ではないが、比較的高度の均一性を提供するためにはボールミルが好ましい。ボールミルにおいて約2時間混合すると、典型的に本発明の方法で使用するのに適当な、均一な粉末混合物が提供される。

10

【0043】

随意の工程として、粉末混合物を圧縮して、「圧粉体」又は「未焼成体」として当該技術分野で知られるものを作ることができる。粉末から圧粉体又は未焼成体を作る方法は当該技術分野で既知であり、任意のそのような方法を本発明の方法で使用するすることができる。本発明の方法で使用する未焼成体は冷間圧縮で、すなわち粉末混合物を圧縮しているときに熱を加えないで作ることができる。未焼成体を作る場合には、随意にバインダーが粉末混合物中に存在していてもよい。この場合にはバインダーは、未焼成体を作る粉末にいくらかの付着性を提供する。適当なバインダーは当該技術分野で既知であり、例えばメチルセルロース(MC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリビニルアルコール(PVA)、スターチ等を挙げることができる。加えるバインダーの量は重要ではないが、好ましくは乾燥粉末重量に基づいて約1~10 wt % である。

20

【0044】

本発明によって3 1 2 相粉末を作る場合には、圧縮されていない粉末で開始することが好ましい。簡単にするために、以下の説明では圧縮していない粉末の使用に言及しているが、これらの粉末から作られた(圧縮された)未焼成体を、同様に以下の方法で使用する事ができる。

【0045】

3 1 2 相を含む材料を作る本発明の方法は、粉末混合物を加熱して、約1,000 ~ 約1,800 の温度、より好ましくは約1,100 ~ 約1,650 の温度、最も好ましくは約1,300 ~ 約1,550 の温度にすることを含む。好ましくは混合物は制御された様式で加熱して、迅速な加熱を避ける。混合物を迅速に加熱しすぎて、そのような迅速な加熱が混合物を燃焼させないようにすることが重要である。一般に混合物は、約25 / 分の最大速度で加熱すべきである。1 / 分又はそれ未満の小さい加熱速度も許容できるが、経済的な要素及び時間的な制約は、比較的早い加熱速度を示唆する。従って本発明では、好ましくは約2 / 分~約15 / 分、最も好ましくは約3 / 分~約10 / 分の速度で混合物を加熱する。最も重要な加熱の基準は、混合物を加熱する最大速度である。約25 / 分を有意に超えない限り、最少加熱速度は許容される。

30

【0046】

混合物は、実質的に閉じられた加熱領域で加熱する。ここで使用する場合、「実質的に閉じられた」とは、意図的に周囲雰囲気に対して開放されてはいない加熱領域に言及している。例えば加熱容器は一般に、完全に気密性にシールされてはおらず、小さいあまり重要でない洩れがあることが多い。本発明では、周囲雰囲気からシールされた加熱領域を使用することが好ましいが、完全に気密性のシールが絶対的に必要とされるわけではない。本発明で使用する加熱領域は一般に、少なくとも1つのガス入口と、少なくとも1つのガス出口を有して、連続ガス流れを可能にしている。

40

【0047】

本発明で使用する加熱領域は任意のタイプのものでよく、例えば管状炉、連続炉又は箱形炉でよい。更に、経済的な理由から実質的に大気圧で本発明を実施することが有利である

50

が、減圧炉を使用することもできる。本発明の方法での減圧炉の使用は、反応体に接触するガスの量を減少させ、それによって所望の O_2 分圧を達成するために除去する必要がある酸素の量を減少させられるという有利な効果を有することができる。しかしながら実際には、減圧炉は完全には気密性にシールされていないことが多い。洩れのある減圧炉を使用する場合、減圧の適用によるガスの除去は、酸素分圧を本発明の方法のレベルまで減少させるのに十分ではなく、従って約 1×10^{-8} atm以下の O_2 酸素分圧の加熱領域雰囲気を作成するためには、追加の酸素除去手段が必要とされることがある。

【0048】

本発明で使用する管状炉は、混合物によって任意の長さでよく、また様々な位置、例えば炉の両端に1又は複数に、ガス入口及び出口を有することができる。特定の加熱領域の大きさ及び形状の並びに1又は複数のガス入口及び出口の位置は重要ではない。しかしながら、加熱領域は、本発明の方法の高温に耐えられなければならない。そのような材料としては例えば、限定するわけではないが、アルミナ、グラファイト、耐熱性れんがのライナーを有する炉、水冷金属炉等を挙げることができる。熱に関する以外は、炉の材料のタイプは重要ではない。炉の材料は好ましくは、約 $1,800$ の温度に約4時間又はそれよりも長く耐えられるべきである。

【0049】

1又は複数のガス入口及び出口は、任意の形状及び大きさでよい。入口／出口のタイプは特に重要ではない。少なくとも入口は、従来の手段、例えば圧力取り付け部、ねじ、クランプ、又は接着シール材等によって、ガス供給管路を受け取れることが好ましい。更に、1又は複数のガス入口及び出口は可能な限り小さく、周囲雰囲気への過剰な露出を避けるべきである。

【0050】

本発明の好ましい態様では、312相を含む材料を作る方法は好ましくは、実質的に大気圧で混合物を加熱することを含む。本明細書の記載において使用する場合、「実質的に大気圧」とは、海面における標準大気圧(STP)又はそれに近い任意の圧力に言及している。 1 atmからの偏差は、実質的に大気圧の定義に含まれていること、並びに外部から提供される加圧及び外部から提供される減圧のみがこの用語に含まれないことを理解すべきである。実質的に大気圧は、混合成分の反応の間に、入口を介して加熱領域にガスを供給し、出口を介して加熱領域からガスを取り出し、それによって加熱領域内の圧力が変動しても、上述のような実質的に大気圧を維持することによって達成できる。

【0051】

加熱領域に供給されるガスは、任意の1又は複数のガスでよく、例えば限定するわけではないが、水素、ヘリウム及び混合物の成分と反応しない希ガス(不活性ガス)でよい。本発明で使用するガスとしては、限定するわけではないが、アルゴン、ヘリウム、及び緩衝ガス混合物を挙げることができる。混合物の成分に対して反応性のガスは避けるべきである。例えば窒素は一般に非反応性のガスであると考えられているが、高温においてはチタンと反応して、望ましくない窒化チタン(TiN)を作ることがある。

【0052】

本発明で使用するガス(例えばアルゴン等)は、商業的に入手可能である。商業的に入手される「純粋」なガスは、 $50 \sim 100$ ppm又はそれよりも多量の酸素不純物を含有することがある。これは、 5×10^{-5} atm $\sim 10^{-4}$ atm又はそれよりも高い O_2 分圧に対応する。本発明の本質的な特徴は、加熱領域の O_2 分圧が約 10^{-6} atm又はそれ未満であることである。本願の出願人は、ガス中の酸素の量を、約 10^{-6} atm又はそれ未満、好ましくは約 10^{-8} atm又はそれ未満、より好ましくは約 10^{-12} atm又はそれ未満、更により好ましくは約 10^{-20} atm又はそれ未満、最も好ましくは約 10^{-25} atm又はそれ未満に制限することによって、主として单相の312相材料が得られることを見出している。

【0053】

加熱領域に供給するガスの O_2 分圧は、混合物と接触させる前の任意のときに、この低い

10

20

30

40

50

レベルまで低下させることができる。従ってガスの O_2 分圧は、加熱領域のガス入口に通す前に、又は加熱容器に導入した後であって混合物と接触させる前に低下させることができる。更に、ガスの O_2 分圧が約 10^{-6} atm又はそれ未満である限り、酸素濃度に関して純度を高める方法によって得られるガスを直接使用することができる。

【0054】

酸素不純物濃度が比較的高い供給ガスを本発明で使用する場合、酸素の濃度を低下させなければならない。使用するガス中に存在する酸素不純物は、所望のレベルまで O_2 分圧を低下させるのに効果的な任意の様式で減少させることができる。

【0055】

本発明の1つの好ましい態様は、加熱領域の雰囲気における O_2 分圧を低下させるための酸素ゲッターの使用を含む。酸素ゲッターとしては、非燃焼様式で酸素と反応して、酸素と結合し、結果としてゲッターの周囲のガスから酸素を除去する任意の物質（例えば金属）を挙げることができる。好ましくは効果的に酸素を除去するために、ゲッターを加熱すべきである。通常、少なくとも約400の温度を維持して、ゲッターが適当に酸素不純物を除去するようにする。好ましくは本発明の効果的なゲッターの温度は、約400～約1,000、より好ましくは約600～約1,000、最も約800～約1,000である。ゲッターとして使用する金属は、酸素に対する親和性が大きく、且つ酸化して（アルミニウムのように）保護酸化物層を作らない限り、そのタイプは重要ではない。好ましいゲッター金属としては、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムを挙げることができる。チタン粉末は最も好ましい。好ましくはゲッターを含む金属は可能な限り表面積が大きく、ゲッター作用のための大きい接触面積を提供する。例えばこれは固められていない粉末床である。しかしながら、効果的な温度に適当に加熱される限り、中実の金属ブロック、コイル、及び他の形状を使用することができる。

【0056】

金属粉末ゲッターの温度は好ましくは、この金属が融解又は焼結する温度よりも低い温度に維持する。融解又は焼結は、金属粉末のゲッター作用能力に好ましくない影響を与える。従ってゲッターは好ましくは、本発明の反応の加熱工程で使用する温度よりも低い加熱温度に維持する。

【0057】

酸素ゲッターは、加熱領域の内側、加熱領域の外側（例えば接続された別個の炉）、又はそれら両方に配置することができる。従って複数の酸素ゲッターを本発明の方法で使用する。例えば酸素ゲッターは、1又は複数のガス入口の近くで加熱領域に配置することができる。また酸素ゲッターは、1又は複数のガス入口に供給されるガスの流れに沿って配置することができる。また酸素ゲッターは、加熱領域の出口又はその近くに配置して、出口領域からの O_2 汚染を防ぐことができる。好ましくはゲッターは粉末混合物の直前に配置して、ガスが混合物に接触する直前に O_2 分圧を低下させる。

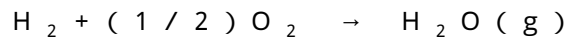
【0058】

ゲッターとして使用する金属粉末の量は非常に様々でよい。ゲッターは使い捨て式であり、酸素吸収能力が使い果たされた後で、最終的には交換しなければならないことがある。従ってゲッター中で使用する材料が多ければ多いほど、それを交換しなければならない頻度が低くなる。

【0059】

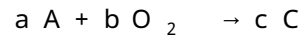
本発明の他の好ましい態様は、緩衝ガス混合物を使用して、加熱領域雰囲気の O_2 分圧を低下させることを含む。緩衝ガス混合物は、ガスの組み合わせであり、その第1のガスは酸素と反応性であり、その第2のガスは第1のガスと酸素との反応生成物である。そのような第1のガスと第2のガスとの混合物は、第1のガスと存在する任意の酸素と反応して第2のガスをもたらす、それによって加熱領域内の雰囲気から遊離酸素を除去するような割合で、加熱領域に導入する。本発明において緩衝ガス混合物で使用する。ことができるガスの例としては、限定するわけではないが、Ar、 H_2 、 H_2O 、CO、 CO_2 及びCH₄を挙げることができ、好ましい混合物は H_2/H_2O 及びCO/ CO_2 を含む。従って

例えば、水を優先的に生成する割合で加熱領域に導入された水素と水（水蒸気）は、水素と存在する酸素との反応をもたらして、以下の式に従って水を生成する：



【0060】

本発明で加熱領域に導入する緩衝ガス混合物中のガスの割合又は比は、加熱領域における酸素の所望の分圧に依存して変化させることができる。そのような割合又は比は、気相平衡における反応体の分圧に関する既知の原理によって決定することができる。ここでは、所定の反応に関する平衡比は、特定の温度における反応の自由エネルギー値に対数的に関連付けられる。例えば以下の一般的な反応：



の平衡比は、以下のように表される：

$$[\text{C}]^c / [\text{A}]^a [\text{O}_2]^b$$

ここで、生成物及び反応体の濃度の値は、分圧に関するものである。従って、反応の自由エネルギー値及び生成物と反応体との比に基づいて、所望の酸素分圧を維持することができる。

【0061】

緩衝ガス混合物は、加熱領域に直接に、又はガス供給管路に導入することができる。更に、緩衝ガス混合物は、酸素ゲッターと組み合わせて使用して、加熱領域の遊離酸素を除去することができる。

【0062】

本発明の他の態様では、3 1 2 相を含む材料を作る方法は好ましくは、減圧下で混合物を加熱することを含む。本明細書の記載において使用する場合、「減圧下で」とは、加熱領域の部分的な減圧、又は加熱領域の完全な減圧に言及することができる。完全に気密性にシールされた加熱領域の完全な減圧が達成可能な場合、完全な真空では O_2 が存在しないので、他の酸素除去は必要ない。加熱領域の雰囲気中の O_2 分圧が約 $1 \times 10^{-8} \text{ atm}$ 又はそれ未満であるときに本発明の混合物を加熱する他の方法は、必要とされる O_2 分圧が達成される程度に加熱領域のガスを除去することによる。

【0063】

混合成分の反応の前、反応の間又は反応の後の任意のときの加熱領域の雰囲気中の O_2 分圧、並びに1又は複数のガス入口/出口又はその近くでの O_2 分圧を測定する場合、酸素センサーを使用することができる。使用する酸素センサーのタイプは特に重要なものではない。 O_2 分圧を測定する場合に使用する酸素センサーの1つの例は、ジルコニアに基づく固体センサーである。ここでは、電圧として酸素分圧を測定し、この電圧をネルンストの式の偏差によって酸素分圧に関連付ける。そのようなセンサーは商業的に入手可能であり、例えば米国ユタ州のソルトレークシティのCerametecから入手可能である。測定は、装置のセンサー部分を、測定する雰囲気に接触させることによって行える。

【0064】

密で実質的に単相の $\text{M}_3\text{X}_1\text{Z}_2$ 相加工体を得る本発明の方法は、高純度の $\text{M}_3\text{X}_1\text{Z}_2$ 相粉末予備成形体を提供すること、及び密で実質的に単相の $\text{M}_3\text{X}_1\text{Z}_2$ 相加工体を作るのに十分な時間にわたって、実質的に閉じられた加熱領域の雰囲気において、約 $1,000 \sim 1,800$ の温度で、この予備成形体を焼結することを含む。ここで、この雰囲気中の O_2 分圧は、約 $1 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 以下である。

【0065】

密で実質的に単相の $\text{M}_3\text{X}_1\text{Z}_2$ 相加工体を作るこの方法で使用する粉末予備成形体は好ましくは、本発明によって調製した $\text{M}_3\text{X}_1\text{Z}_2$ 相粉末を含む。しかしながら、他の3 1 2相粉末を、本発明によって焼成することができる。

【0066】

また好ましくは粉末予備成形体は冷間圧縮して、圧粉体又は「未焼成体」にし、又はバインダーと組み合わせて、押出し、その後で焼結する。冷間圧縮の方法及び使用できるバインダーは、上述のものと同様であり、当該技術分野で既知である。

【0067】

焼結は、粉末予備成形体を上述のように加熱領域に配置することによって行う。ここでのこの加熱領域雰囲気中の O_2 分圧は約 1×10^{-6} atm以下である。この O_2 分圧は、上述のようにゲッター及び/又は緩衝ガス混合物を使用して得る。更に、本発明のこの態様は、加熱領域雰囲気中の O_2 分圧が好ましくは約 10^{-8} atm又はそれ以下の、実質的に大気圧で又は減圧下で行うことができる。本願の出願人は、焼結の間の雰囲気中の酸素の量を、約 10^{-6} atm又はそれ未満、より好ましくは約 10^{-12} atm又はそれ未満、更により好ましくは約 10^{-20} atm又はそれ未満、最も好ましくは約 10^{-25} atm又はそれ未満に制限することによって、密で実質的に単相の $M_3X_1Z_2$ 相加工体が得られることを見出した。

10

【0068】

本発明の焼結は、好ましくは約1,000 ~ 約1,800、より好ましくは約1,100 ~ 約1,650、最も好ましくは約1,300 ~ 約1,550の温度で行う。更に上述のように、加熱速度は迅速な加熱を避けることが好ましい。

【0069】

本発明は、以下の限定をしない例でより詳細に説明する。

【0070】

例1

Ti、SiC及びグラファイトの粉末を混合して、 Ti_3SiC_2 の化学量論量を得た。この混合物を、2.5リットル/分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。粉末床は、幅1インチ(2.54 cm)、厚さ0.5インチ(1.27 cm)、長さ3フィート(91.44 cm)であった。炉は8 / 分の速度で加熱して1,600にし、4時間にわたって維持した(均熱した)。4時間にわたって均熱した後で、炉を停止した。粉末床を炉から取り出した。この床は、ガス入口の近くで暗い灰色及び/又は黒色で、ガス出口で灰色であった。また、暗い灰色及び/又は黒色は、部分的に焼結された粉末床上に存在する厚さ3 mmの表面層によるものであることが分かった。この層は、ガス出口に向かうにつれて薄くなっていた。ガス出口においては、この層はもはや観察されなかった。床の異なる場所の試料をx線回折で評価した。ガス入口に近い試料(比較的黒色の試料)は、TiCが30 ~ 40 vol %であり、出口に近い場所の試料(明るい灰色の試料)はTiCが3 vol %未満であることが分かった。言い換えると、暗い灰色及び/又は黒色の層は TiC_x に富む層であった。

20

30

【0071】

この例では、管状炉の入口側に近い Ti_3SiC_2 粉末床は、下流の粉末のための酸素ゲッターとして作用した。言い換えると、アルゴンが管を流れる間にその酸素含有率が減少して、比較的純粋な粉末を提供するようになった。

【0072】

更に、明るい「ウイスキー」を伴う茶色がかった「発泡体」が、ガス出口で蓄積した。この発泡体をx線回折技術で分析すると、結晶性ケイ素の存在を示していた。発泡体の化学解析は、16.4 wt %の酸素の存在を示していた。同様な解析は、ウイスキーが22.5 wt %の酸素を含有していることを示した。管状反応器の入口側の粉末は、酸素含有率が0.13 wt %のみであった。理論に限定されることは望まないが、 Ti_3SiC_2 ゲッターの酸化の間に作られた気体SiOが、以下の式によってガス出口近くで冷却されて分解したものと考えられる：

40



SiO(g)の分解を含む上述の反応による結晶性ケイ素とアモルファス二酸化ケイ素の生成は、SiO(g)が生成する上述の Ti_3SiC_2 の高温熱分解と一貫している。

【0073】

例2

Ti、SiC及びグラファイトの粉末を混合して、 Ti_3SiC_2 の化学量論量を得た。この混合物を、2.5リットル/分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。粉末床は

50

、幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 3 フィート (9 1 . 4 c m) であった。幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 5 インチ (1 2 . 7 c m) の純粋な Ti 粉末の床を、混合粉末床の前に配置し、それによってアルゴンガスが初めに Ti 床を通り、ガス中の酸素が Ti 床と反応して減少するようにした。言い換えると、 Ti 床は酸素ゲッターとして作用した。この例では、 Ti_3SiC_2 床の近くに、すなわち加熱領域内に Ti 床を配置した。炉は 8 / 分の速度で加熱して 1 , 6 0 0 にし、4 時間にわたって維持した (均熱した)。4 時間にわたって均熱した後で、炉を停止した。粉末床を炉から取り出した。例 1 と比較すると、 Ti_3SiC_2 粉末床は、ガス入口に比較的近い端部で比較的黒くなく、ガス出口では明るい灰色であった。灰色は純粋な Ti_3SiC_2 を示すものであり、暗い色は TiC_x を示すものである。1 mm の黒い層の厚さは、例 1 でよりも有意に薄く、粉末床の長さ 1 0 インチのみが覆われていた。 Ti 床はほぼ中実の塊に焼結されており、黄色い表面層を有していた。この黄色い表面層の x 線回折は、これが TiO_2 であることを示した。床の異なる位置の試料を x 線回折によって評価した。ガス入口に近い試料 (比較的黒い試料) は、 TiC 含有率が 5 v o l % であり、ガス出口に近い試料 (比較的明るい試料) は、 TiC 含有率が 3 v o l % 未満であることが分かった。黒色の層は TiC_x に富むことが分かった。

【 0 0 7 4 】

例 3

Ti 、 SiC 及びグラファイトの粉末を混合して、 Ti_3SiC_2 の化学量論量を得た。この混合物を、2 . 5 リットル / 分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。粉末床は、幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 3 フィート (9 1 . 4 4 c m) であった。この例では、幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 5 インチ (1 2 . 7 c m) の Ti 粉末の床を、加熱領域ではなく、炉の比較的低温の領域に配置した。これを行って Ti 床の焼結を防止し、 Ti の多孔質体によって提供される高表面積を維持した。炉は 8 / 分の速度で加熱して 1 , 6 0 0 にし、4 時間にわたって維持した (均熱した)。4 時間にわたって均熱した後で、炉を停止した。粉末床を炉から取り出した。例 1 及び 2 と比較すると、 Ti_3SiC_2 床は、ガス入口近くの非常に薄い (1 mm) 黒色の層を除いて非常に均一に見えた。 Ti 床は多孔質で、 TiO_2 の生成によって黄色の色彩を有していた。床の異なる位置の試料を x 線回折によって評価した。ガス入口に近い試料とガス出口に近い試料の両方の TiC_x 含有率が 3 v o l % であることが分かった。これらの試験によって、 O_2 のために Ti ゲッターを使用してガス流れ中の酸素分圧 (含有率) を減少させることは、 Ti_3SiC_2 粉末床の TiC_x 量を減少させ、それによって最終的な生成物の質を向上させることが結論付けられた。

【 0 0 7 5 】

例 4

Ti 、 Si 及びグラファイトの粉末を混合して、 Ti_3SiC_2 の化学量論量を得た。この混合物を、2 . 5 リットル / 分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。粉末床は、幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 3 フィート (9 1 . 4 2 c m) であった。この例では、幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 5 インチ (1 2 . 7 c m) の Ti 粉末床を、加熱領域ではなく、炉の比較的低温の領域に配置した。これを行って Ti 床の焼結を防止し、 Ti の多孔質体によって提供される高表面積を維持した。炉は 8 / 分の速度で加熱して 1 , 6 0 0 にし、4 時間にわたって維持した (均熱した)。4 時間にわたって均熱した後で、炉を停止した。粉末床を炉から取り出した。例 1 及び 2 と比較すると、 Ti_3SiC_2 床は、ガス入口近くの非常に薄い (1 mm) 黒色の層を除いて非常に均一に見えた。 Ti 床は多孔質で、 TiO_2 の生成によって黄色の色彩を有していた。床の異なる位置の試料を x 線回折によって評価した。ガス入口に近い試料とガス出口に近い試料の両方の TiC_x 含有率が 3 v o l % であることが分かった。これらの試験によって、 O_2 のために Ti ゲッターを

使用してガス流れ中の酸素分圧（含有率）を減少させることは、 Ti_3SiC_2 粉末床の TiC_x 量を減少させ、それによって最終的な生成物の質を向上させることが結論付けられた。

【0076】

米国ユタ州のソルトレークシティの Ceramtec から入手した酸素センサーを使用して、反応の間に複数の異なる時点でガス入口及び出口における酸素分圧を測定した。センサーの標準操作温度は、 1023 K であった。結果は表 1 に示している。

【0077】

【表 1】

表 1

センサー位置	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	E (V)	O_2 分圧
ガス入口	室温	0.192	3.46×10^{-5}
ガス入口	室温	0.177	6.83×10^{-5}
ガス出口	725	1.248	5.36×10^{-26}
ガス出口	1037	1.273	1.72×10^{-26}
ガス出口	1600, 1 時間	0.962	2.32×10^{-20}
ガス出口	1600, 2 時間	0.936	7.54×10^{-20}
ガス出口	1600, 3 時間	0.928	1.08×10^{-19}
ガス出口	室温	0.185	4.75×10^{-5}

【0078】

例 5

Ti 、 SiC 及びグラファイトの粉末を混合して、 Ti_3SiC_2 の化学量論量を得た。この混合物を、 2.5 リットル / 分の水素及び H_2O 混合物流れの管状炉に配置した。ガス混合物の水素分圧は 0.9999 atm であり、残部は H_2O であった。ガスの流れは、調製の間にわたって連続である。炉は 8 / 分の速度で加熱して約 $1,527$ にし、 4 時間にわたって維持した（均熱した）。 4 時間後に、炉及びガス流れを停止した。粉末床を炉から取り出した。

【0079】

$1,527$ ($1,800$) では、反応 $H_2 + (1/2) O_2 \rightarrow H_2O$ の自由エネルギーの値は約 $-147,000\text{ J/mol}$ である。従って、平衡では、質量作用表示は下記のようになる：

$$P_{H_2O} / (P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}) = \exp(-147,111 / 8.314 \times 1,800) = 9.82$$

これを変形して下記の式が得られる：

$$P_{O_2} = (0.1 P_{H_2O} / P_{H_2})^2$$

【0080】

従って、酸素分圧は、 (P_{H_2O} / P_{H_2}) 比の関数である。水素分圧が 0.9999 atm で H_2O 分圧が 0.0001 atm の緩衝ガス混合物を使用すると、酸素分圧は $1 \times 10^{-10}\text{ atm}$ になる。

【0081】

例 6

例 4 の反応を行う。但しここでは、水素分圧が 0.99999 atm で H_2O 分圧が $0.$

0 0 0 0 1 a t m の、水素と H_2O の混合物を使用する。得られる酸素分圧は 1×10^{-12} a t m である。

【 0 0 8 2 】

例 7

例 4 の反応を行う。但しここでは、水素分圧が 0 . 9 9 9 9 9 9 a t m で H_2O 分圧が 0 . 0 0 0 0 0 1 a t m の、水素と H_2O の混合物を使用する。得られる酸素分圧は 1×10^{-14} a t m である。

【 0 0 8 3 】

例 8

例 1 に従って、実質的に単相の Ti_3SiC_2 粉末を調製した。粉末をふるいに掛けて、 d_m が $8 \mu m$ の - 3 2 5 メッシュ粉末を得た。得られた粉末を冷間圧縮して、直径 1 インチ (2 . 5 4 c m) のディスクを作った。これらのディスクを、単一の入口から入って単一の出口を通して出る 0 . 5 リットル / 分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 5 インチ (1 2 . 7 c m) のチタン粉末床の酸素ゲッターを、ディスクの前側でガス入口において管状炉内に配置した。

10

【 0 0 8 4 】

管状炉を機能させて、温度を 1 0 / 分の速度で上昇させて 1 , 6 0 0 にし、そして約 4 時間にわたってこの温度を維持した。その後で、炉を停止した。焼結されたディスクを切断し、固定し、そして $1 \mu m$ まで研磨した。その後、研磨片を、1 : 1 : 1 の体積比の HF 、 HNO_3 及び H_2O の溶液を使用してエッチングした。

20

【 0 0 8 5 】

エッチングした試料は、光学顕微鏡で評価し、 TiC_x が 2 % 未満であることを見出した。

【 0 0 8 6 】

例 9

実質的に単相の Ti_3SiC_2 粉末を、例 1 に従って調製した。粉末をふるいに掛けて、 d_m が $8 \mu m$ の - 3 2 5 メッシュ粉末を得た。得られた粉末を、バインダーとしてのヒドロキシエチルセルローズと混合し、押し出して棒状体にした。これらの棒状体を、単一の入口から入って単一の出口を通して出る 0 . 5 リットル / 分の水素ガス流れの管状炉に配置した。幅 1 インチ (2 . 5 4 c m)、厚さ 0 . 5 インチ (1 . 2 7 c m)、長さ 5 インチ (1 2 . 7 c m) のチタン粉末床の酸素ゲッターを、棒状体の前側でガス入口において管状炉内に配置した。

30

【 0 0 8 7 】

管状炉を機能させ、温度を 2 / 分の速度で上昇させて 5 0 0 にし、バインダーを除去し、その後 5 / 分の速度で加熱して 1 , 6 0 0 にし、そして約 4 時間にわたってこの温度を維持した。その後で、炉を停止した。焼結された棒状体を切断し、固定し、そして $1 \mu m$ まで研磨した。その後、研磨片を、1 : 1 : 1 の体積比の HF 、 HNO_3 及び H_2O の溶液を使用してエッチングした。

【 0 0 8 8 】

完成した棒状体は、光学顕微鏡で評価し、 TiC_x が 2 % 未満であることを見出した。

40

【 0 0 8 9 】

比較例 1

例 1 に従って、実質的に単相の Ti_3SiC_2 粉末を調製した。粉末をふるいに掛けて、 d_m が $8 \mu m$ の - 3 2 5 メッシュ粉末を得た。得られた粉末を冷間圧縮して、直径 1 インチ (2 . 5 4 c m) のディスクを作った。これらのディスクを、単一の入口から入って単一の出口を通して出る 0 . 5 リットル / 分のアルゴンガス流れの管状炉に配置した。管状炉内に酸素ゲッターを配置しなかった。

【 0 0 9 0 】

管状炉を機能させて、温度を 1 0 / 分の速度で上昇させて 1 , 6 0 0 にし、そして約

50

4 時間にわたってこの温度を維持した。その後で、炉を停止した。焼結されたディスクを切断し、固定し、そして $1\ \mu\text{m}$ まで研磨した。その後、研磨片を、 $1:1:1$ の体積比の HF 、 HNO_3 及び H_2O の溶液を使用してエッチングした。

【0091】

エッチングした試料は、光学顕微鏡で評価し、 $5\sim 10\%$ の TiC_x を含有することを見出した。

【0092】

比較例 2

実質的に単相の Ti_3SiC_2 粉末を、例 1 に従って調製した。粉末をふるいに掛けて、 d_m が $8\ \mu\text{m}$ の - 325 メッシュの粉末を得た。得られた粉末を、バインダーとしてのヒドロキシエチルセルロースと混合し、押し出して棒状体にした。これらの棒状体を、単一の入口から入って単一の出口を通過して出る 0.5 リットル / 分の水素ガス流れの管状炉に配置した。管状炉内に酸素ゲッターを配置しなかった。

10

【0093】

管状炉を機能させ、温度を $8\ \text{ / 分}$ の速度で上昇させて $1,600$ にし、そして約 4 時間にわたってこの温度を維持した。その後で、炉を停止した。焼結された棒状体を切断し、固定し、そして $1\ \mu\text{m}$ まで研磨した。その後、研磨片を、 $1:1:1$ の体積比の HF 、 HNO_3 及び H_2O の溶液を使用してエッチングした。

【0094】

完成した棒状体は、光学顕微鏡で評価し、 $10\sim 20\%$ の TiC_x を含有することを見出した。

20

【0095】

当業者は、本発明の思想の範囲内で上述の態様を変形できる。従って、上述の特定の態様は限定をするものではなく、本発明は、特許請求の範囲によって示される本発明の本質及び思想の範囲内の変更も包含することを理解すべきである。

 フロントページの続き

- (74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
- (73)特許権者 505277521
サンドビック インテレクチュアル プロパティー アクティエボラーグ
スウェーデン国, エスイー - 8 1 1 8 1 サンドビッケン
- (74)代理人 100099759
弁理士 青木 篤
- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 エル - ラギイ, タマー
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 9 1 0 3, フィラデルフィア, チェスナット ストリート
2 1 0 1 # 1 8 1 7
- (72)発明者 パーソウム, マイケル ダブリュ.
アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 1 0 9, ペンソーケン, ベテル アベニュー 3 2 2 9
- (72)発明者 スンドベルイ, マッツ
スウェーデン国, エス - 7 2 2 4 6 ベステレス, リヤンストルプスベージェン 5 7
- (72)発明者 ペターソン, ハンス
スウェーデン国, エス - 7 3 4 9 1 エリクスルンド, ラルスタ 2 0 ベー

審査官 横山 敏志

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 7 9 7 2 6 (J P , A)
独国特許発明第 1 9 7 4 9 0 5 0 (D E , C 2)
特開平 0 2 - 2 4 7 3 4 5 (J P , A)
特開平 0 3 - 1 9 3 8 3 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 8 1 0 6 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 9 7 3 7 4 (J P , A)
特開昭 6 3 - 2 7 4 6 6 5 (J P , A)
米国特許第 0 5 8 8 2 5 6 1 (U S , A)
仏国特許出願公開第 0 9 1 0 4 3 0 4 (F R , A 1)
国際公開第 9 8 / 0 3 0 3 4 0 (W O , A 1)
R. RADHAKRISHNAN, et al., Synthesis and high-temperature stability of Ti₃SiC₂, Journal
of Alloys and Compounds, 30 June 1999, Vol.285, Nos.1-2, pp.85-88
J. LIS, et al., Ti₃SiC₂-based materials prepared by HIP-SHS techniques, Materials Lette
rs, February 1995, Vol.22, pp.163-168

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C01B33/00
C01B35/02
C22C14/00
CAplus(STN)
JSTPlus(JDreamII)

Science Direct