

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6690104号
(P6690104)

(45) 発行日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月13日 (2020.4.13)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/80 (2006.01) C O 4 B 35/80
C O 1 B 32/21 (2017.01) C O 1 B 32/21
C O 4 B 35/52 (2006.01) C O 4 B 35/52

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2017-522404 (P2017-522404)	(73) 特許権者	301008534
(86) (22) 出願日	平成27年10月9日 (2015.10.9)		ベーカー ヒューズ インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2018-501172 (P2018-501172A)		アメリカ合衆国, テキサス州 77210
(43) 公表日	平成30年1月18日 (2018.1.18)		, ヒューストン, ビー. オー. ボックス
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/054920		4740
(87) 国際公開番号	W02016/076991		P. O. Box 4740, Houston,
(87) 国際公開日	平成28年5月19日 (2016.5.19)		TX 77210, U. S. A.
審査請求日	平成30年10月2日 (2018.10.2)	(74) 代理人	100144048
(31) 優先権主張番号	14/540,177		弁理士 坂本 智弘
(32) 優先日	平成26年11月13日 (2014.11.13)	(72) 発明者	レイ・ツァオ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 テキサス州 77019
			-2118 ヒューストン アレン・パー
			クウェイ 2929 スウィート 210
			O
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化複合材、製造方法、およびその物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維系強化材料、繊維ガラス系強化材料、金属系強化材料、またはセラミック系強化材料のうちの1つ以上を含む強化材料と、

炭素複合材と

を含む強化複合材であって、

前記炭素複合材は、炭素と、SiO₂、Si、B、B₂O₃、金属、または金属の合金のうちの1つ以上を含むバインダーとを含み、前記金属は、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、またはセレンのうちの1つ以上であり、

前記炭素複合材は、炭素微細構造間に間隙空間を有する炭素微細構造を備え、前記バインダーは、少なくともいくつかの前記間隙空間に配置され、前記炭素微細構造は、前記炭素微細構造内に、充填されたボイド (6) を含む、強化複合材 (10)。

【請求項 2】

前記炭素繊維系強化材料は、炭素繊維フィラメント、炭素繊維ロービング、炭素繊維糸、炭素繊維トウ、炭素繊維テープ、炭素繊維リボン、炭素繊維メッシュ、炭素繊維チューブ、炭素繊維フィルム、炭素繊維ブレード、織炭素繊維、不織炭素繊維、または炭素繊維マットのうちの1つ以上を含み、

前記金属系強化材料は、金属繊維、金属繊維糸、金属繊維メッシュ、または金属繊維布

10

20

のうちの1つ以上を含み、

前記繊維ガラス系強化材料は、繊維ガラス布を含み、

前記セラミック系強化材料は、セラミック織物、セラミック繊維ウール、または耐火性セラミック繊維のうちの1つ以上を含む、請求項1に記載の強化複合材（10）。

【請求項3】

前記強化材料は、メッシュサイズが約10～約400の織炭素繊維を含む、請求項1または請求項2に記載の強化複合材（10）。

【請求項4】

前記炭素複合材中の炭素は、膨張黒鉛、膨張性黒鉛、天然黒鉛、または合成黒鉛のうちの1つ以上を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の強化複合材（10）。 10

【請求項5】

前記炭素複合材は、少なくとも2つの炭素微細構造と、少なくとも2つの炭素微細構造の間に配置された結合相（2）とを含み、

前記結合相（2）は、前記バインダーを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の強化複合材（10）。

【請求項6】

前記結合相（2）は、バインダー層（3）と、前記少なくとも2つの炭素微細構造のうちの1つを前記バインダー層に接合する界面層（4）とを備え、

前記界面層（4）は、C－金属結合、C－B結合、C－Si結合、C－O－Si結合、C－O－金属結合、または金属炭素溶体のうちの1つ以上を含む、請求項5に記載の強化複合材（10）。 20

【請求項7】

第1の層および第2の層を備え、

前記第1の層は前記強化材料を含み、

前記第2の層は前記炭素複合材を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の強化複合材（10）。

【請求項8】

前記第1の層は、SiO₂、Si、B、B₂O₃、金属、または金属の合金のうちの1つ以上を含むバインダーをさらに含み、前記金属は、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、タングステン、クロム、鉄、マンガン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、スズ、ビスマス、アンチモン、鉛、カドミウム、またはセレンのうちの1つ以上である、請求項7に記載の強化複合材（10）。 30

【請求項9】

前記第1の層と第2の層を交互に備える、請求項7または請求項8に記載の強化複合材（10）。

【請求項10】

前記強化材料は、前記炭素複合材の母材中に配置されている、請求項1～6のいずれか一項に記載の強化複合材（10）。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の強化複合材（10）を備える物品。 40

【請求項12】

ベアリング、ベアリングシート、ブッシュ、ピストン、またはバックアップリングである、請求項11に記載の物品。

【請求項13】

請求項1～9のいずれか一項に記載の強化複合材（10）を製造する方法であって、

強化材料と、炭素およびバインダーを含む組成物とを型内で交互に配置して、強化組成物を提供することと、

前記強化組成物を温度約350℃～約1400℃および圧力約500psi～約30,000psiで圧縮して、前記強化複合材を形成することとを含む、方法。 50

【請求項 14】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載の強化複合材（10）を製造する方法であって、
強化層を炭素複合材層（8）の上に積層して、強化組成物を提供することと、
前記強化組成物を温度約 350℃～約 1400℃および圧力約 500 p s i～約 30, 000 p s i で圧縮して、前記強化複合材を形成することと
を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

10

本明細書は、2014年11月13日に出願された米国出願第 14 / 540, 177 号の利益を主張し、その全容を参照することにより本願に援用する。

【背景技術】

【0002】

黒鉛は、炭素の同素体であり、層状の平坦な構造を有している。各層では、炭素原子は、共有結合を介して六方配列または網目状に配列されている。しかしながら、別々の炭素層は、弱いファンデルワールス力によってのみ一つに保持される。

【0003】

黒鉛は、その優れた熱伝導性および導電性、軽量さ、低摩擦、ならびに高い耐熱性および耐腐食性が理由で、電子機器、原子力、溶鉄処理、コーティング、航空宇宙などの多様な用途に使用されている。しかしながら、黒鉛は、耐性または耐衝撃性が乏しい本質的に壊れやすい材料である。強度が低いことにより、荷重要件が大きいまたは複雑である機械部品での用途が制限される。そのため、業界は、機械強度が改善された新たな黒鉛材料を常に受け入れる態勢でいる。そのような材料が耐高温腐食性も改善されていれば、さらに有利であろう。

20

【発明の概要】

【0004】

発明が解決しようとする手段

先行技術にみられる上記の欠点およびその他の欠点は、一実施形態では：炭素繊維系強化材料；金属系強化材料；繊維ガラス系強化材料、またはセラミック系強化材料のうちの 1 つ以上を含む強化複合材と；炭素複合材とを含む強化材料であって、炭素複合材は：炭素と；S i O₂；S i；B；B₂O₃；金属または金属の合金のうちの 1 つ以上を含むバインダーとを備え、金属は：アルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；またはセレンのうちの 1 つ以上である、強化複合材によって解決される。強化複合材を含む物品も開示される。

30

【0005】

強化複合材を製造する方法は：強化材料と炭素およびバインダーを含む組成物とを型内で交互に配置して強化組成物を提供することと、強化組成物を温度約 350℃～約 1400℃および圧力約 500 p s i～約 30, 000 p s i で圧縮して強化複合材を形成することを含む。

40

【0006】

別の実施形態では、強化複合材を製造する方法は：強化層を炭素複合材層の上に重ねて強化組成物を提供することと；強化組成物を温度約 350℃～約 1400℃および圧力約 500 p s i～約 30, 000 p s i で圧縮して強化複合材を形成することを含む。

【0007】

さらに別の実施形態では、強化複合材を製造する方法は、炭素複合材および強化材料を含む強化組成物を温度約 350℃～約 1400℃および圧力約 500 p s i～約 30, 000 p s i で圧縮して強化複合材を形成することを含む。

【図面の簡単な説明】

50

【0008】

以下の説明を限定的なものとみなしてはならない。添付の図面に関して、同じ要素には同じ符号を付している：

【0009】

【図1】室温および大気圧で混合した膨張黒鉛とマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーとを含む組成物の走査電子顕微鏡（「SEM」）画像である；

【図2】本開示の1つの実施形態による高圧および高温条件下で膨張黒鉛およびマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーから形成した炭素複合材のSEM画像である；

【図3】本開示の別の実施形態による炭素微細構造のSEM画像である；

【図4】本開示の一実施形態による炭素複合材の概略図である；

【図5】本開示の一実施形態による強化複合材を作製するプロセスを示す図であり、図5（a）は、炭素繊維波、および黒鉛とバインダーとの組み合わせを含む強化組成物を示し、図5（b）は、炭素複合材層と炭素繊維波層とが交互になっている積層構造を示し、図5（c）は強化複合材を示している；

【図6】本開示の別の実施形態による強化複合材を作製するプロセスを示す図であり、図6（a）は炭素複合材の固体片を示し；図6（b）は図6（a）の固体片をフライス削りした粒子を示し；図6（c）は図6（b）の粒子と炭素繊維との組み合わせを示し；図6（d）は強化複合材を示している。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の発明者らは、黒鉛、バインダー、および強化材料から強化複合材を形成できることを発見した。強化複合材は、優れた耐熱性および耐化学性を有する。従来の黒鉛材料と比較して、強化複合材は、構造の強度および靱性が著しく強化されている。さらに、強化複合材は、一軸荷重または多軸加重の用途に使用するために異方性または等方性の機械特性を有するように調整され得る。さらに有利な特徴では、強化複合材は、軽量、低い熱膨張率、優れた熱衝撃、良好な熱伝導性、高温耐性、潤滑性などの黒鉛の様々な秀でた特性を維持する。

【0011】

強化複合材内の炭素繊維は特に限定されず、炭素繊維フィラメント；炭素繊維ロービング；炭素繊維糸；炭素繊維トウ；炭素繊維テープ；炭素繊維リボン；炭素繊維メッシュ；炭素繊維チューブ；炭素繊維フィルム；炭素繊維ブレード；織炭素繊維；不織炭素繊維；または炭素繊維マットなどが挙げられる。炭素繊維の組み合わせを使用してもよい。

【0012】

例えば織炭素繊維および不織炭素繊維、炭素繊維撚糸、ならびに炭素繊維メッシュなどの高次繊維形態は、例えば、炭素フィラメント、および炭素繊維トウなどの低次炭素繊維から形成され得る。一実施形態では、炭素繊維は、少なくとも1つの高次繊維形態を有する繊維を含んでいる。別の実施形態では、炭素繊維は、メッシュサイズが約14～約400、約18～約200、または約18～約40である織炭素布を含んでいる。理論に束縛されるものではないが、織炭素繊維布メッシュサイズがこれらの範囲内である場合、炭素複合材用のバインダーは、織炭素繊維の中に浸透でき、それによって炭素繊維が炭素複合材と共に一体化すると考えられる。

【0013】

炭素繊維は、レーヨン、ポリアクリロニトリル（PAN）およびピッチなどの前駆体から生成できる。レーヨンの前駆体は、セルロースでできた材料である。レーヨンの前駆体からできた炭素繊維は、炭素含有量が約20%と比較的低く、強度および剛性が低い傾向にある。これとは対照的に、PANの前駆体は、炭素含有量が約55%の炭素繊維を実現し、表面欠陥が最小であることから伸張性が優れている。石油アスファルト、コールタール、およびポリ塩化ビニルを主成分とするピッチの前駆体も炭素繊維を生産するのに使用できる。一実施形態では、強化複合材内の炭素繊維はPANの前駆体から生成される。

【0014】

繊維ガラスに使用されるガラス繊維の最も一般的な種類はEガラスであり、これは、アルカリ酸が1%w/w未満であるアルミノホウケイ酸ガラスであり、主にガラス強化プラスチックに使用される。使用される他の種類のガラスは、Aガラス（酸化ホウ素がほとんどないまたはないアルカリ石灰ガラス）、ECRガラス（電気化学耐性（Electrical/Chemical Resistance）、アルカリ酸が1重量%未満で耐酸性が高いアルミノ石灰ケイ酸塩）、Cガラス（酸化ホウ素含有量が高く、ガラス短繊維および断熱材に使用されるアルカリ石灰ガラス）、Dガラス（誘電率（Dielectric constant）が低いことから名付けられたホウケイ酸ガラス）、Rガラス（MgOおよびCaOを含まず強化材としての高い機械的要件を備えたアルミノケイ酸塩ガラス）、ならびにSガラス（CaOは含まないが高い含有量のMgOを含み引張強度が高いアルミノケイ酸塩ガラス）である。一実施形態では、ガラス繊維は、ガラス繊維布を含んでいる。

10

【0015】

金属繊維は、金属、プラスチックで被覆された金属、金属で被覆されたプラスチック、または金属で完全に覆われたコアからなる製造された繊維である。金属繊維として、アルミニウム、青銅、鋼、亜鉛、銅、ニッケル、金、銀などの繊維が挙げられる。金属繊維は、ワイヤ（スチールウール）を削ったものでもよいし、直径が大きいワイヤから引き出した束であってもよいし、溶融金属を鋳造したものであってもよいし、あるいはシード（炭素であることが多い）の周りに生長させたものでもよい。金属系強化材料は、繊維、糸、メッシュ、布などの形態であってよい。

20

【0016】

セラミック繊維系強化材料として、アルカリ土類ケイ酸塩ウール、アルミノケイ酸塩ウール、および多結晶ウールなどのセラミック繊維ウール；耐火性セラミック繊維；ならびにセラミック織物などが挙げられる。

【0017】

所望の機械強度に応じて、強化複合材は、強化複合材の総重量を基準として、炭素繊維を約0.5～約50重量%、約0.5～約40重量%、約1～約40重量%、または約0.5～約10重量%または約1～約8重量%含むことができる。

【0018】

強化複合材内の炭素複合材は、炭素およびバインダーを含んでいる。炭素は黒鉛であってよい。本明細書で使用したように、黒鉛として、天然黒鉛；合成黒鉛；膨張性黒鉛（expandable graphite）；または膨張黒鉛（expanded graphite）のうちの1つ以上が挙げられる。天然黒鉛は、自然によって形成された黒鉛である。天然黒鉛は、「フレーク」状黒鉛、「木目」状黒鉛、および「不定形」黒鉛に分類できる。合成黒鉛は、炭素材料から作製された製品である。熱分解黒鉛は、合成黒鉛の一形態である。膨張性黒鉛とは、天然黒鉛または合成黒鉛の層の間にインターカレント材が挿入されている黒鉛のことである。多種多様な化学物質が、黒鉛材料の間に挿入するのに使用されている。これらの例として、酸、酸化体、ハロゲン化物などが挙げられる。例示的なインターカレント材として、硫酸、硝酸、クロム酸、ホウ酸、 SO_3 、または FeCl_3 、 ZnCl_2 、および SbCl_5 などのハロゲン化物が挙げられる。加熱すると、インターカレントは液体または固体の状態から気相に変換される。気体の形成により、隣接する炭素層を押し離す圧力が発生し、それによって膨張黒鉛が生じる。膨張黒鉛粒子は、外観が蠕虫状であり、そのため一般にワーム（worm）と呼ばれる。

30

40

【0019】

有利には、炭素複合材は膨張黒鉛を含んでいる。他の形態の黒鉛と比較して、膨張黒鉛は、可撓性が高く、圧縮回復性が高く、異方性がより大きい。そのため、膨張黒鉛およびバインダーで形成された複合材は、所望の機械強度に加えて優れた弾性を有し得る。

【0020】

一実施形態では、炭素複合材は、炭素微細構造間に間隙空間を有する炭素微細構造を備え；バインダーは少なくともいくつかの間隙空間に配置され；炭素微細構造は、炭素微細

50

構造内に無充填のボイドを含んでいる。

【0021】

炭素微細構造は、黒鉛を圧縮して高濃度状態にした後に形成された黒鉛の微細な構造である。炭素微細構造は、圧縮方向に沿って合わせて積み重ねられた黒鉛の基底面を含んでいる。本明細書で使用したように、炭素の基底面とは、実質的に平坦で平行な炭素原子のシートまたは層のことであり、各シートまたは層は原子の厚みが単一である。黒鉛の基底面は炭素層とも呼ばれる。炭素微細構造は、概して平坦で薄い。炭素微細構造は、様々な形状であってよく、微細フレーク (micro-f l a k e s)、微細ディスク (micro-d i s c s) などと呼ぶことができる。一実施形態では、炭素微細構造は、実質的に互いに平行である。

10

【0022】

炭素複合材には2種類のボイドがある。炭素微細構造どうしの間にあるボイドまたは間隙空間、および個別の炭素微細構造内にあるボイドである。炭素微細構造どうしの間にある間隙空間は、サイズが約0.1～約100ミクロン、具体的には約1～約20ミクロンであるのに対し、炭素微細構造内にあるボイドはそれよりも遙かに小さく、概して約20ナノメートル～約1ミクロン、具体的には約200ナノメートル～約1ミクロンである。ボイドまたは間隙空間の形状は、特に限定されない。本明細書で使用したように、ボイドまたは間隙空間のサイズとは、ボイドまたは間隙空間の最大寸法のことであり、高分解能電子または原子間力顕微鏡技術によって測定され得る。

【0023】

炭素微細構造どうしの間にある間隙空間には、マイクロサイズまたはナノサイズのバインダーが充填される。例えば、バインダーは、炭素微細構造どうしの間にある間隙空間の約10%～約90%をふさぐことができる。一実施形態では、バインダーは個々の炭素微細構造に浸透せず、炭素微細構造内のボイドは無充填、すなわち一切のバインダーが充填されない。そのため、炭素微細構造内の炭素層は、バインダーによって一緒に閉じ込められることがない。この機構によって、炭素複合材、特に膨張した炭素複合材の可撓性を保持できる。別の実施形態では、高強度を達成するために、炭素微細構造内のボイドにはバインダーが充填される。炭素微細構造内のボイドに充填する方法として、蒸着が挙げられる。

20

【0024】

炭素微細構造の厚みは、約1～約200ミクロン、約1～約150ミクロン、約1～約100ミクロン、約1～約50ミクロン、または約10～約20ミクロンである。炭素微細構造の直径または最大寸法は、約5～約500ミクロンまたは約10～約500ミクロンである。炭素微細構造のアスペクト比は、約10～約500、約20～約400、または約25～約350であってよい。一実施形態では、炭素微細構造内の炭素層どうしの間の距離は、約0.3ナノメートル～約1ミクロンである。炭素微細構造の密度は、約0.5～約3 g / c m ³、または約0.1～約2 g / c m ³ であってよい。

30

【0025】

炭素複合材では、炭素微細構造は結合相を介して一つに保持される。結合相は、炭素微細構造を機械連結によって結合するバインダーを含んでいる。任意選択として、バインダーと炭素微細構造との間に界面層を形成する。界面層は、化学結合、固溶体、またはこれらの組み合わせを含んでいてよい。化学結合、固溶体、またはこれらの組み合わせは、それがあ

る場合、炭素微細構造の連結を強化する可能性がある。炭素微細構造は、機械連結と化学結合の両方を用いて一つに保持されてもよいことが理解される。例えば、化学結合、固溶体、またはこれらの組み合わせは、いくつかの炭素微細構造とバインダーとの間に形成されることもあれば、特定の炭素微細構造の場合は、炭素微細構造の表面上の炭素の一部とバインダーとの間のみに形成されることもある。炭素微細構造または炭素微細構造の一部が化学結合、固溶体、またはこれらの組み合わせを形成しない場合、炭素微細構造は、機械連結によって結合され得る。結合相の厚みは、約0.1～約100ミクロンまたは約1～約20ミクロンである。結合相は、炭素微細構造を一つに結合する連続的または断

40

50

統的な網状組織を形成し得る。

【0026】

例示的なバインダーとして、非金属、金属、合金、またはこれらのうち少なくとも1つを含む組み合わせが挙げられる。非金属は： SiO_2 ； Si ； B ；または B_2O_3 のうちの1つ以上である。金属は、アルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；またはセレンのうちの少なくとも1つであってよい。合金として：アルミニウム合金；銅合金；チタン合金；ニッケル合金；タングステン合金；クロム合金；鉄合金；マンガン合金；ジルコニウム合金；ハフニウム合金；バナジウム合金；ニオブ合金；モリブデン合金；スズ合金；ビスマス合金；アンチモン合金；鉛合金；カドミウム合金、またはセレン合金のうちの1つ以上が挙げられる。一実施形態では、バインダーとして：銅；ニッケル；クロム；鉄；チタン；銅の合金；ニッケルの合金；クロムの合金；鉄の合金；またはチタンの合金のうちの1つ以上が挙げられる。例示的な合金として、銅、インコネル[®]などのニッケル-クロム系合金、およびモネル合金などのニッケル-銅系合金が挙げられる。ニッケル-クロム系合金は、 Ni を約40～75%、 Cr を約10～35%含有してよい。ニッケル-クロム系合金はまた、鉄を約1～約15%含有してよい。少量の Mo 、 Nb 、 Co 、 Mn 、 Cu 、 Al 、 Ti 、 Si 、 C 、 S 、 P 、 B 、またはこれらのうち少なくとも1つを含む組み合わせも、ニッケル-クロム系合金に含まれ得る。ニッケル-銅系合金は、主にニッケル（最大約67%）および銅で構成される。ニッケル-銅系合金はまた、少量の鉄、マンガン、炭素、およびケイ素を含有してよい。これらの材料は、粒子、繊維、およびワイヤなどの様々な形状であってよい。材料を組み合わせたものを使用してもよい。

【0027】

炭素複合材を作製するのに使用するバインダーは、マイクロサイズまたはナノサイズのものであってよい。一実施形態では、バインダーは、平均粒子サイズが約0.05～約50ミクロン、約1ミクロン～約40ミクロン、具体的には、約0.5～約5ミクロン、さらに具体的には約0.1～約3ミクロンである。理論に束縛されるものではないが、バインダーのサイズがこれらの範囲内である場合、バインダーは炭素微細構造の間で均質に分散すると考えられる。

【0028】

界面層がある場合、結合相は、バインダーを含むバインダー層と、少なくとも2つの炭素微細構造のうちの一方をバインダー層に接合する界面層とを備えている。一実施形態では、結合相は、バインダー層と、炭素微細構造のうちの一方をバインダー層に接合する第1の界面層と、もう一方の微細構造をバインダー層に接合する第2の界面層とを備えている。第1の界面層および第2の界面層は、組成物が同じであっても異なってもよい。

【0029】

界面層は： C -金属接合； C - B 接合； C - Si 接合； C - O - Si 接合； C - O -金属接合；または金属炭素溶液のうちの1つ以上を含んでいる。接合は、炭素微細構造の表面上の炭素とバインダーとで形成される。

【0030】

一実施形態では、界面層は、バインダーの炭化物を含んでいる。炭化物として：アルミニウムの炭化物；チタンの炭化物；ニッケルの炭化物；タングステンの炭化物；クロムの炭化物；鉄の炭化物；マンガンの炭化物；ジルコニウムの炭化物；ハフニウムの炭化物；バナジウムの炭化物；ニオブの炭化物；またはモリブデンの炭化物のうちの1つ以上が挙げられる。これらの炭化物は、該当する金属または金属合金のバインダーを炭素微細構造の炭素原子と反応させることで形成される。結合相は、 SiO_2 もしくは Si を炭素微細構造の炭素と反応させることで形成される SiC 、または B もしくは B_2O_3 を炭素微細構造の炭素と反応させることで形成される B_4C を含むこともできる。バインダー材料の組み合わせを使用する場合、界面層は、これらの炭化物の組み合わせを含んでいてよい。炭化物は、炭化アルミニウムなどの塩様の炭化物、 SiC および B_4C などの共有結合性

炭化物、第4族、第5族、および第6族の遷移金属の炭化物などの侵入型炭化物、または、例えばCr、Mn、Fe、Co、およびNiの炭化物などの中間の遷移金属炭化物であり得る。

【0031】

別の実施形態では、界面層は、黒鉛およびバインダーなどの炭素の固溶体を含んでいる。炭素は、特定の金属マトリクス内または特定の温度範囲で可溶性を有し、これによって金属相の湿潤と金属相の炭素微細構造への結合の両方を促進することができる。熱処理によって、金属中の炭素の高い可溶性を低温で維持できる。これらの金属として、Co；Fe；La；Mn；Ni；またはCuのうちの1つ以上が挙げられる。バインダー層は、固溶体と炭化物の組み合わせを含むこともできる。

10

【0032】

炭素複合材は、炭素複合材の総重量を基準として、炭素を約20～約95重量%、約20～約80重量%、または約50～約80重量%含んでいる。バインダーは、炭素複合材の総重量を基準として、約5重量%～約75重量%または約20重量%～約50重量%の量で存在する。炭素複合材において、炭素対バインダーの重量比は、約1：4～約20：1、または約1：4～約4：1、または約1：1～約4：1である。

【0033】

図1は、室温および大気圧で混合した膨張黒鉛およびバインダーを含む組成物のSEM画像である。図1に示したように、バインダー（白い領域）は、いくつかの膨張黒鉛のワームの表面に載置されているだけである。

20

【0034】

図2は、高圧および高温条件下で膨張黒鉛およびバインダーから形成した炭素複合材のSEM画像である。図2に示したように、膨張黒鉛の微細構造（暗い領域）の間に結合相（明るい領域）が均等に分散している。

【0035】

炭素黒鉛微細構造のSEM画像を図3に示している。炭素複合材の一実施形態を図4に示している。図4に示したように、複合材は、炭素微細構造1と炭素微細構造を固定する結合相2とを備えている。結合相2は、バインダー層3と、バインダー層と炭素微細構造との間に配置された任意選択の界面層4とを備えている。炭素複合材は、炭素微細構造1の間に空隙空間5を含んでいる。炭素微細構造内には、無充填のポイド6がある。任意選択として、ポイドは充填されてもよい。

30

【0036】

炭素複合材は、任意選択としてフィラーを備えることができる。例示的なフィラーとして、カーボンブラック、雲母、粘土、ガラス繊維、セラミック繊維、およびセラミック中空構造が挙げられる。セラミック材料として、SiC、Si₃N₄、SiO₂、BNなどが挙げられる。フィラーは、約0.5～約50重量%、約0.5～約40重量%、約1～約40重量%、0.5～約10重量%、または約1～約8%の量で存在し得る。

【0037】

強化複合材は、強化複合材の総重量を基準として、炭素複合材を約20重量%～約99.5重量%、約30重量%～約99重量%、約40重量%～約99重量%、約50重量%～約99重量%、または約92重量%～約99重量%含んでいる。

40

【0038】

強化複合材の形態は特に限定されない。一実施形態では、強化複合材は、層状の構造であり、第1の層（強化層）と、第1の層上に配置された第2の層（炭素複合材層）とを備え、第1の層は、本明細書で開示した強化材料を含み、第2の層は、本明細書で開示した炭素複合材を含んでいる。強化複合材は、2つ以上の強化層および2つ以上の炭素複合材層を有し得ることが理解される。例えば、強化複合材は、強化層と炭素複合材層を交互に含んでいてよい。層状の強化複合材は、一軸力を用いて製造された場合に異方性特性を有し得る。

【0039】

50

任意選択として、強化層は： SiO_2 ； Si ； B ； B_2O_3 ；金属；または金属の合金のうちの1つ以上を含有するバインダーをさらに備え、金属は：アルミニウム；銅；チタン；ニッケル；タングステン；クロム；鉄；マンガン；ジルコニウム；ハフニウム；バナジウム；ニオブ；モリブデン；スズ；ビスマス；アンチモン；鉛；カドミウム；またはセレンのうちの1つ以上である。理論に束縛されるものではないが、製造プロセスの過程で、炭素複合材のバインダーは強化層の中に浸透でき、それによって強化層が炭素複合材と共に一体化すると考えられる。

【0040】

(1つまたは複数の)強化層および(1つまたは複数の)炭素複合材層の厚みは特に限定されない。一実施形態では、強化層の厚みと炭素複合材層の厚みの比は、約10：1～約1：10または約5：1～約1：5、または約2：1～約1：2である。

10

【0041】

別の実施形態では、強化複合材は、炭素複合材の母材およびこの母材に分散された強化材料を備えている。この実施形態の強化複合材は、任意の方向を向いた複数の炭素複合材粒子から作製され得る。したがって、これらの複合材は、等方性特性を有し得る。炭素複合材母材の重量と強化材料の重量の比は、約50：1～約1：50、約35：1～約1：35、約20：1～約1：20、または約10：1～約1：10である。

【0042】

強化複合材は、バー、ブロック、シート、管、筒状ビレット、トロイド、粉末、ペレット、または有用な製造物品を形成するために機械加工できる、形成できる、あるいは使用できるその他の形態などの任意の所望の形状であってよい。これらの形態のサイズまたは寸法は特に限定されない。実例として、シートは、厚みが約10 μm ～約10cm、幅が約10mm～約2mである。粉末は、平均サイズが約10 μm ～約1cmの粒子を含んでいる。ペレットは、平均サイズが約1cm～約5cmの粒子を含んでいる。

20

【0043】

強化複合材は、黒鉛、バインダー、および強化材料などの炭素から直接製造され得る。これに代えて、強化複合材は、炭素複合材および強化材料から製造されてもよい。

【0044】

一実施形態では、強化材料と、黒鉛およびバインダーなどの炭素を含む組み合わせとが型に交互に装填されて強化組成物を提供する。その後、強化組成物は、温度約350℃～約1400℃および圧力約500psi～約30,000psiで圧縮されて強化複合材を形成する。例示的なプロセスを図5に示している。図5に示したように、炭素繊維織布8と、黒鉛およびバインダーなどの炭素を含む組み合わせ7は、型(図示せず)に交互に装填されて強化組成物を提供し、これがその後熱圧されて強化複合材10を形成する。

30

【0045】

組み合わせにおいて、黒鉛などの炭素は、組み合わせの総重量を基準として、約20重量%～約95重量%、約20重量%～約80重量%、または約50重量%～約80重量%の量で存在する。バインダーは、組み合わせの総重量を基準として、約5重量%～約75重量%または約20重量%～約50重量%の量で存在する。組み合わせの中の黒鉛は、チップ、粉末、小板、フレークなどの形態であり得る。一実施形態では、黒鉛は、直径が約50ミクロン～約5,000ミクロン、好ましくは約100～約300ミクロンであるフレークの形態である。黒鉛のフレークは、厚みが約1～約5ミクロンであってよい。組み合わせの密度は、約0.01～約0.05g/cm³、約0.01～約0.04g/cm³、約0.01～約0.03g/cm³または約0.026g/cm³である。組み合わせは、黒鉛とマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーとを先行技術で公知の任意の適切な方法を介して混合して形成され得る。適切な方法の例として、ボール混合、音波混合、リボン混合、垂直スクリュウの混合、およびV型混合が挙げられる。別の実施形態では、組み合わせは、蒸着によって作製される。「蒸着」プロセスとは、蒸気相を介して基板上に材料を堆積させるプロセスのことである。蒸着プロセスとして、物理蒸着、化学蒸着、原子層蒸着、レーザー蒸着、およびプラズマアシスト蒸着が挙げられる。バインダー前

40

50

駆体の例として、トリエチルアルミニウムおよびニッケルカルボニルが挙げられる。物理蒸着、化学蒸着およびプラズマアシスト蒸着の別の変形形態を使用してもよい。蒸着プロセスの例として、プラズマアシスト化学蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着、レーザーアブレーション、または熱蒸発を挙げることができる。蒸着プロセスによって、バインダーは少なくとも部分的に炭素微細構造内のボイドを充填できる。

【0046】

別の実施形態では、強化複合材の製造方法は：強化層を炭素複合材層の上に積層して強化組成物を提供することと；強化組成物を約350℃～約1400℃の温度約500psi～約30,000psiの圧力で圧縮して強化複合材を形成することを含む。強化複合材が2つ以上の強化層または2つ以上の炭素複合材層を含んでいる場合、積層することは、強化層と炭素複合材層とが交互になった複数の層を積層して強化組成物を形成することを含む。例示的なプロセスを図5に示している。図5に示したように、炭素繊維織布9と炭素複合材層8とが交互になった複数の層が積層されて強化組成物を形成し、これがその後熱圧または焼結されて強化複合材10を形成する。

10

【0047】

これに代えて、強化複合材は、炭素複合材および強化材料から形成されてもよい。本方法は、炭素複合材および強化材料を含む強化組成物を約350℃～約1400℃の温度約500psi～約30,000psiの圧力で圧縮して強化複合材を形成することを含む。強化複合材を作製するのに使用される炭素複合材は、粉末またはペレットの形態であってよい。例示的なプロセスを図6に示している。図6に示したように、炭素複合材の固体片11をフライス削りして炭素複合材の粉末または粒子12を形成し、これを炭素繊維13と合わせて強化組成物を形成する。強化組成物は、熱圧または焼結されて強化複合材14を形成できる。

20

【0048】

強化複合材を作製するプロセスの温度は、約350℃～約1200℃、具体的には約800℃～約1200℃である。一実施形態では、温度は、バインダーの融点の約±20℃～約±100℃、またはバインダーの融点の約±20℃～約±50℃である。別の実施形態では、温度は、バインダーの融点よりも高く、例えば、バインダーの融点よりも約20℃～約100℃高い、または約20℃～約50℃高い。

【0049】

温度は、所定の温度スケジュールまたはランプ速度に応じて適用されてよい。加熱の手段は特に限定されない。例示的な加熱方法として、直流電流（DC）加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱、およびスパークプラズマ焼結（SPS）が挙げられる。一実施形態では、加熱はDC加熱によって実施される。任意選択として、加熱は、不活性雰囲気下、例えばアルゴン下または窒素下で実施されてもよい。一実施形態では、強化組成物は空気がある中で加熱される。

30

【0050】

加熱は、約500psi～約30,000psiまたは約1000psi～約5000psiの圧力で実施され得る。圧力は、大気圧よりも高い圧力または大気圧よりも低い圧力であってよい。

40

【0051】

得られた強化複合材は、さらに機械加工または形削りされてバー、ブロック、管、筒状ビレット、またはトロイドを形成し得る。機械加工として、例えばフライス盤、のこぎり、旋盤、えぐり道具、放電加工機などを用いた切断、のこぎり切断、削磨、フライス削り、表面仕上げ、旋盤加工、ボーリングなどが挙げられる。これに代えて、強化複合材は、所望の形状をした型を選択して有用な形状に直接成形されてもよい。

【0052】

ウェブ、紙、ストリップ、テープ、ホイル、マットなどのシート材料も熱間圧延を介して作製できる。一実施形態では、熱間圧延で作製した強化炭素複合材のシートをさらに加熱して、バインダーが効果的に炭素微細構造を一つに結合するようにできる。

50

【0053】

強化複合材粉末は、強化複合材、例えば固体片を剪断力（切断力）によってフライス削りして作製され得る。強化複合材は粉碎してはならないことに注意されたい。さもないと、炭素微細構造内のボイドが崩壊するおそれがあり、それによって炭素複合材が弾性を失ってしまう。

【0054】

炭素複合材を作製するプロセスは、出願番号第14／499, 397号に記載されており、同出願の全容を参照することによりその内容を本願に援用する。

【0055】

炭素複合材を形成する1つの方法が、炭素とマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーとを含む組み合わせを圧縮して冷圧で圧粉体を生成し、圧粉体を圧縮し加熱することによって炭素複合材を形成するという方法である。別の実施形態では、この組み合わせを室温で圧縮して成形体を形成でき、その後、成形体は大気圧で加熱されて炭素複合材を形成する。これらのプロセスを二段プロセスと呼ぶことができる。これに代えて、炭素とマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーとを含む組み合わせを直接圧縮し加熱して炭素複合材を形成できる。このプロセスを一段プロセスと呼ぶことができる。一段プロセスおよび二段プロセスで使用する組み合わせは、強化複合材を作製するのに使用する組み合わせと同じであってよい。

10

【0056】

二段プロセスに関して、冷圧とは、黒鉛とマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーとを含む組み合わせが、バインダーが黒鉛の微細構造と有意に結合しない限り室温または高温で圧縮されるという意味である。一実施形態では、微細構造の約80重量%よりも多く、約85重量%よりも多く、約90重量%よりも多く、約95重量%よりも多く、または約99重量%よりも多くが圧粉体内で結合されない。圧粉体を形成するための圧力は約500psi～約10ksiであってよく、温度は約20℃～約200℃であってよい。この段階での縮小率、すなわち組み合わせの体積に対する圧粉体の体積は、約40%～約80%である。圧粉体の密度は約0.1～約5g/cm³、約0.5～約3g/cm³、または約0.5～約2g/cm³である。

20

【0057】

圧粉体は、約350℃～約1200℃、具体的には約800℃～約1200℃の温度で加熱されて炭素複合材を形成できる。一実施形態では、温度は、バインダーの融点の約±20℃～約±100℃、またはバインダーの融点の約±20℃～約±50℃である。別の実施形態では、温度は、バインダーの融点よりも高く、例えば、バインダーの融点よりも約20℃～約100℃高い、または約20℃～約50℃高い。温度が高くなると、バインダーは粘性が少なくなつて流れがよくなり、バインダーが炭素微細構造間のボイドに均一に分散されるのに必要な圧力が少なくなる。しかしながら、温度が高すぎると、器具に悪影響を及ぼす可能性がある。

30

【0058】

加熱は、約500psi～約30,000psiまたは約1000psi～約5000psiの圧力で実施され得る。圧力は、大気圧よりも高い圧力または大気圧よりも低い圧力であってよい。理論に束縛されるものではないが、組み合わせに大気圧よりも高い圧力が印加された場合、マイクロサイズまたはナノサイズのバインダーは浸透によって炭素微細構造間のボイドの中に強制的に入っていくと考えられる。組み合わせに大気圧よりも低い圧力が印加された場合、同じくマイクロサイズまたはナノサイズのバインダーは、毛細管力によって炭素微細構造間のボイドの中に強制的に入っていくことができる。

40

【0059】

一実施形態では、炭素複合材を形成するのに望ましい圧力は、すべてが一度に印加されない。圧粉体が設置された後、組成物中の大きな孔を閉じるために組み合わせには最初に低圧が室温でまたは低温で印加される。さもないと、溶解したバインダーがダイの表面に流れるおそれがある。温度が所定の最大温度に達した時点で、炭素複合材を作製するのに

50

必要な望ましい圧力を印加できる。温度および圧力は、所定の最大温度および所定の最大圧力に約5分～約120分間にわたって維持され得る。一実施形態では、所定の最大温度はバインダーの融点の約±20℃～約±100℃、またはバインダーの融点の約±20℃～約±50℃である。

【0060】

この段階での縮小率、すなわち圧粉体の体積に対する炭素複合材の体積は、約10%～約70%または約20～約40%である。炭素複合材の密度は、圧縮の度合いを制御することで変化し得る。炭素複合材は、密度が約0.5～約10 g/cm³、約1～約8 g/cm³、約1～約6 g/cm³、約2～約5 g/cm³、約3～約5 g/cm³、または約2～約4 g/cm³である。

10

【0061】

これに代えて、また、二段プロセスに関して言えば、組み合わせは、まず室温で約500 psi～30,000 psiの圧力で加圧されて成形体を形成できる；成形体は、さらに約350℃～約1200℃、具体的には約800℃～約1200℃の温度で加熱されて炭素複合材を作製できる。一実施形態では、温度はバインダーの融点の約±20℃～約±100℃、またはバインダーの融点の約±20℃～約±50℃である。別の実施形態では、温度はバインダーの融点よりも約20℃～約100℃高い、または約20℃～約50℃高くてもよい。加熱は、大気圧で実施され得る。

【0062】

別の実施形態では、炭素複合材は、圧粉体を作製せずに黒鉛とバインダーとの組み合わせから直接作製され得る。加圧および加熱は、同時に実行され得る。適切な圧力および温度は、炭素複合材を作製する二段プロセスの第2段階でも本明細書で考察したものと同じであってよい。

20

【0063】

熱圧は、温度および圧力を同時に印加するプロセスである。熱圧を一段プロセスと二段プロセスの両方で使用して炭素複合材を作製できる。熱圧は、強化複合材を作製するプロセスで使用されてもよい。

【0064】

強化複合材は、多種多様な用途に使用するための多くの有利な特性を有している。特に有利な特徴では、炭素複合材を形成することによって、黒鉛などの炭素の機械強度が大幅に向上する。

30

【0065】

機械強度および弾性に加えて、強化複合材は、高温で優れた熱安定性も有し得る。強化複合材は、約-65°Fから最大約1200°Fまで、具体的には最大約1100°Fまで、より具体的には約1000°Fまでの動作温度範囲で高い耐熱性を有し得る。

【0066】

強化複合材は、高温で優れた化学耐性も有し得る。一実施形態では、強化複合材は、良から優の耐性格付けで、水、油、塩水、および酸に対して化学的に耐性がある。一実施形態では、高温かつ高圧、例えば、約68°F～約1200°F、または約68°F～約1000°F、または約68°F～約750°Fで、塩基性および酸性の状態を含む濡れた状態で連続的に使用できる。そのため、強化複合材は、最大200°Fの高温でさえ、かつ高圧力（大気圧よりも高い）で、長期間にわたって化学薬剤（例えば水、塩水、炭化水素、HClなどの酸、トルエンなどの溶剤など）に暴露されたときに、膨潤および特性の劣化に抵抗する。

40

【0067】

強化複合材は、ショアAスケールでの約50からショアDスケールでの最大約75までのハーネスの中硬度から高硬度である。

【0068】

強化複合材は、多種多様な用途に向けて物品を作製するのに有用であり、その例として、電子機器、原子力、溶鉄処理、コーティング、航空宇宙、自動車、石油およびガス、お

50

よび海洋用途などが挙げられるが、これに限定されない。そのため、一実施形態では、物品が強化複合材を含んでいる。炭素複合材は、物品の全体または一部を形成するために使用されてよい。

【0069】

物品は、荷重支持部材であってよい。実例の物品として、ベアリング；ベアリングシート；ブッシュ；ピストン；またはバックアップリングなどが挙げられる。

【0070】

物品は、ダウンホール部材であってよい。実例の物品として、シール、シール孔の保護装置、拭き取り部材の保護装置、フラックプラグの構成要素、ブリッジプラグ、圧縮包装部材（第一シール）、膨張性包装部材（ARCシール）、Oリング、ボンデッドシール、弾丸型シール、地下安全弁（subsurface safety valve、SSSV）、ダイナミックシール、SSSVフラッパーシール、Vリング、バックアップリング、ドリルビットシール、またはESPシールなどが挙げられる。一実施形態では、物品は、包装装置、シール、またはOリングである。

【0071】

本明細書に開示した範囲はすべて端点を含み、端点は互いに独立して組み合わせることが可能である。本明細書で使用した接尾辞「(s)」は、それが修飾する用語の単数形と複数形を両方含むことを意図しており、したがってその用語の少なくとも1つを含む（例えば着色剤(s)は、少なくとも1つの着色剤を含む）。「または」は「および／または」を意味する。「任意選択の(optional)」または「任意選択として(optionally)」は、その後に記載される事象または状況が起こり得るか否かを意味し、その記載には、事象が起こる事例および起こらない事例が含まれることを意味する。本明細書で使用したように、「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含む。「これらの組み合わせ」は、「列挙した項目および任意選択として列挙していない同様の項目の1つ以上を含む組み合わせ」を意味する。参考文献はすべて参照により本願に援用される。

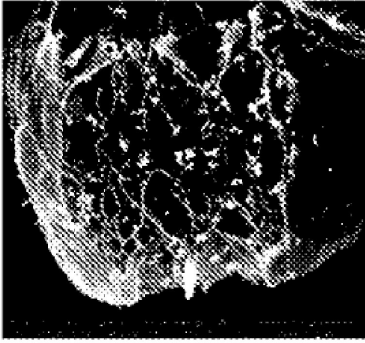
【0072】

発明を説明する文脈で（特に以下の請求項の文脈で）「a」および「an」および「the」という用語、ならびに同様の指示語が使用されている場合、本明細書に別途記載がない限り、または文脈と明確に矛盾しない限り、単数と複数の両方を網羅すると解釈すべきである。さらに、本明細書で使用した「第1の(first)」、「第2の(second)」などの用語は、何らかの順序、量、または重要性を示すものではなく、ある要素を他の要素と区別するために使用していることにさらに留意すべきである。ある量に関して使用した修飾語「約」は、記載した値を含み、文脈が指示する意味を有する（例えば、特定の量の測定に関連する誤差の程度を含む）。

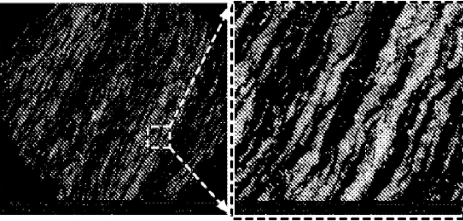
【0073】

説明のために典型的な実施形態を記載したが、上記の説明文が本明細書の範囲を限定するものとみなしてはならない。したがって、本明細書の趣旨および範囲から逸脱しない限り、当業者は様々な修正例、適応例、および代替例を思いつく可能性がある。

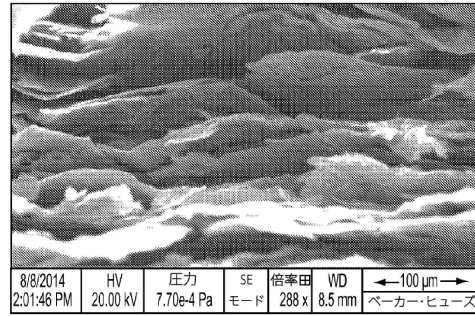
【図 1】



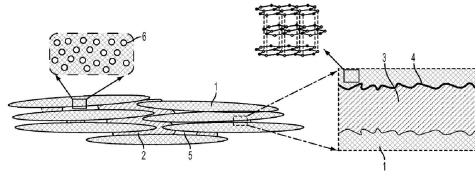
【図 2】



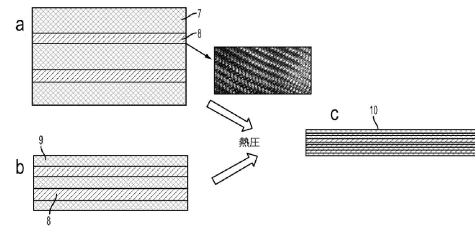
【図 3】



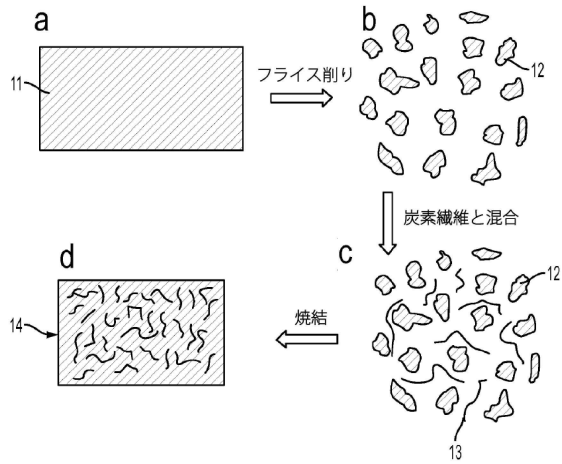
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 ズィユー・スー

アメリカ合衆国 テキサス州 77019-2118 ヒューストン アレン・パークウェイ 2
929 スウィート 2100

審査官 末松 佳記

(56)参考文献 特開2000-203973 (JP, A)

中国特許出願公開第101157553 (CN, A)

特開2005-187301 (JP, A)

特開2000-044359 (JP, A)

R Prieto et al., Fabrication and properties of graphite flakes/metal composite for the
rmal management applications, Scripta Materialia, 2008年, Vol. 59, No. 1, pp. 11-1
4

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/00-35/84

C01B 32/21-32/23

B32B 9/00-9/06

B32B 18/00