(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4291419号
(P4291419)

(45)発行日　平成21年7月8日(2009.7.8)　(24)登録日　平成21年4月10日(2009.4.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 41/87	(2006.01)	C04B	41/87	V
C04B 35/52	(2006.01)	C04B	35/52	G
C04B 35/565	(2006.01)	C04B	35/56	101L

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平6-142149
(22)出願日　平成6年5月22日(1994.5.22)
(65)公開番号　特開平7-315932
(43)公開日　平成7年12月5日(1995.12.5)
審査請求日　平成13年5月22日(2001.5.22)
審判番号　不服2007-19498(P2007-19498/J1)
審判請求日　平成19年7月12日(2007.7.12)

(73)特許権者　000222842
東洋炭素株式会社
大阪府大阪市西淀川区竹島５丁目７番１２号
(74)代理人　100089196
弁理士　梶　良之
(74)代理人　100104226
弁理士　須原　誠
(72)発明者　曽我部　敏明
香川県三豊郡大野原町大字中姫２１８１－２東洋炭素株式会社内
(72)発明者　野上　暁
香川県三豊郡大野原町大字中姫２１８１－２東洋炭素株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化ケイ素化した炭素繊維強化炭素複合材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
密度が０．０３～０．３Ｍｇ／ｍ^{3}のフェルト状炭素繊維を有する炭素質材料に、化学的蒸気浸透法による熱分解炭素の含浸・浸透を行い、かさ密度が１．４Ｍｇ／ｍ^{3}乃至２．０Ｍｇ／ｍ^{3}の範囲にあり、且つ平均気孔半径が３μm乃至２０μmの範囲にある炭素繊維強化炭素複合材料を得る工程と、
前記炭素繊維強化炭素複合材料の内部まで、前記炭素繊維に含浸・浸透した前記熱分解炭素をケイ化して、レーザーフラッシュ法により測定した室温での熱伝導率が材料の少なくとも１つの方向において２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上である炭化ケイ素化した炭素繊維強化炭素複合材料を得る工程とを有する、炭化ケイ素化した炭素繊維強化炭素複合材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、耐酸化性を改良した炭素繊維強化炭素複合材料（以下にＣＦＣという）の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
炭素材料は優れた耐熱性を有する高温材料として、半導体、冶金、放電加工、製鋼、原子炉など産業界の様々な分野で利用されている。このうち、ＣＦＣ材は高強度、高靭性を有

し、且つ耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料として、過酷な熱負荷、熱衝撃に曝される核融合炉内のダイバーターやリミター等のプラズマ対向壁や、ロケットノズル、航空機用ブレーキディスクなど航空宇宙用途などの過酷な熱環境下での利用が実施あるいは検討されている。また、これらの用途では、高熱負荷での破壊を防止するために、材料に高い熱伝導率を付与することが要求されている。

【０００３】

しかしながら、これら炭素材料は本質的に耐酸化性が極めて劣り、高温の酸化雰囲気中で使用すると急速に消耗してしまうという欠点があった。

【０００４】

これに対し、セラミック高温材料の１種である炭化ケイ素は高い硬度、耐熱性、耐食性と共に耐酸化性にも優れた材料としてガスタービンエンジン部材などの先端分野での利用が現実のものとなりつつあるが、炭素材料と比べても高密度、高重量であり、また硬脆材料の宿命として加工性が悪く、更に熱伝導の点でも炭素材料に及ばないといった欠点があった。このうち熱伝導率については、例えば特開平２－１９９０６４号公報や同１９９０６５号公報にプラズマ化学蒸着法により製造した粒度の異なる炭化ケイ素微粉を混合して焼結させ、不純物や微細構造欠陥を少なくすることにより熱伝導率を高めた炭化ケイ素焼結体が報告されている。

【０００５】

しかしながら、この様な改良によっても熱伝導率は２００Ｗ／ｍ・Ｋ前後にしか高められず、また炭化ケイ素に付随する前述の様なその他の欠点は解消されていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、軽量、高強度、高靭性、良加工性であり、且つ耐熱性、耐熱衝撃性に優れるなどのＣＦＣ材の優れた特性を維持発現しながら、高熱伝導率を有し、且つ耐酸化性が著しく改良された材料を得るための生産技術を確立することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

この様な課題を解決するために本発明者らが鋭意検討した結果、気孔の存在形態、即ち気孔の存在量（かさ密度）と気孔の大きさ（平均気孔半径）を最適化したＣＦＣ材を用い、これをケイ化することにより、開気孔の壁面が効率的にケイ化して耐酸化性が飛躍的に向上すると共に、この様な効率的なケイ化条件下では、ケイ化の割合を適宜調節することにより２００Ｗ／ｍ・Ｋを上回る意想外に高い熱伝導率を得ることができるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

【０００８】

即ち、本発明の炭化ケイ素化したＣＦＣ材（以下にＳｉＣ化ＣＦＣという）の製造方法は、密度が０．０３～０．３Ｍｇ／ｍ^{3}のフェルト状炭素繊維を有する炭素質材料に、化学的蒸気浸透法による熱分解炭素の含浸・浸透を行い、かさ密度が１．４Ｍｇ／ｍ^{3}乃至２．０Ｍｇ／ｍ^{3}の範囲にあり、且つ平均気孔半径が３μｍ乃至２０μｍの範囲にある炭素繊維強化炭素複合材料を得る工程と、前記炭素繊維強化炭素複合材料の内部まで、前記炭素繊維に含浸・浸透した前記熱分解炭素をケイ化して、レーザーフラッシュ法により測定した室温での熱伝導率が材料の少なくとも１つの方向において２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上である炭化ケイ素化した炭素繊維強化炭素複合材料を得る工程とを有することを特徴とする。

【０００９】

【発明の具体的構成及び作用の説明】

本発明で使用するＣＦＣ材としては、炭素繊維を１軸方向に配向させたもの、２次元又は３次元的に織ったもの、あるいはフェルト状に成形したものなどに、化学的蒸気浸透法（ＣＶＩ法）により熱分解炭素（以下にＰｙＣという）を含浸・浸透させたり、あるいはフェノール樹脂を含浸し、焼成炭素化したものを用いることができる。このうち、本発明の目的では、繊維の密度と配向を調節することにより容易に高熱伝導率を得ることができる易黒鉛化性の炭素質フェルト（炭素単繊維が絡み合った不織布状の物体）を用いることが

好ましく、また炭素の含浸には、マトリックス炭素がある方向性をもって含浸、形成される傾向が強まり、かつフェルトとの強い接着性が得られ、また優れた耐熱衝撃性によりき裂、はく離、割れ等を防止できるＣＶＩによるＰｙＣの含浸・浸透を行なうのが好ましい。

【００１０】

更に、かくして得られるＣＦＣ材としては、フェルト繊維の密度及び配向を調整し、且つＰｙＣ含浸条件を調節することにより、三次元のＸ、Ｙ、Ｚ方向の何れか一方向の室温における熱伝導率が３００Ｗ／ｍ・Ｋ以上となっているものを使用することが好ましい。また更に、上記３方向の熱伝導率の異方比、即ち「材料の最も熱伝導の高い軸方向の値」を「材料の最も熱伝導の低い軸方向の値」で割った値が７以下であるものを用いることが好ましい。

【００１１】

かかるＣＦＣを得るためには、炭素繊維としてピッチ系炭素繊維、とりわけメソフェーズ系ピッチを原料とするピッチ系炭素繊維を用いることが好ましい。またフェルトの繊維の密度を０．０３乃至０．３Ｍｇ／ｍ^{3}とし、配向性（Ｘ、Ｙ、Ｚ全方向の配向性の和を１００とした場合の各方向の配向比）が最大で７０、最小で５の範囲で調整することが好ましい。密度が０．０３Ｍｇ／ｍ^{3}以下ではＰｙＣ含浸に要する時間が長くなり、０．３Ｍｇ／ｍ^{3}を超えるとフェルトの特徴である等方的な性質が損なわれる。更に、ＰｙＣの析出量をＣＦＣ全体の６０乃至８５体積％に調節することが好ましい。

【００１２】

ＣＶＩ法によるＰｙＣの含浸は、例えば「炭素材料入門」（炭素材料学会、昭和４７年１１月発行）等の文献に記載されているとおり、従来公知の方法で良く、H_2ガス等で希釈した炭化水素ガス（炭素数１乃至８、好ましくは３）を熱分解させて析出する方法を用いて行なえばよい。温度は１３００℃以下、圧力は１００Ｔｏｒｒ以下が好ましく、また含浸方法としては、従来の等温法、温度勾配法、圧力勾配法、パルス法などを用いることができる。

【００１３】

なお、ＰｙＣの含浸前にフェルトを予め高純度化（例えば特願昭６１－２２４１３１号方法）して全灰分量を１０ｐｐｍ以下としておくことが好ましい。含浸後は、好ましくは２５００℃以上、更に好ましくは２８００℃以上の高温で黒鉛化する。

【００１４】

かくして得られるＣＦＣとして、本発明においてはかさ密度が１．４Ｍｇ／ｍ^{3}乃至２．０Ｍｇ／ｍ^{3}の範囲にあり、且つ平均気孔半径が３μｍ乃至２０μｍの範囲にあるＣＦＣを用いる。かさ密度が１．４Ｍｇ／ｍ^{3}未満では、熱伝導率が実質的に２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上のＳｉＣ化ＣＦＣを得ることができず、２．０Ｍｇ／ｍ^{3}を超えるとケイ化がＣＦＣ内部まで行なえず、耐酸化性に劣るものとなる。また、平均気孔半径が３μｍ未満であると、ケイ化が内部まで浸透せず、耐酸化性を劣化させる。２０μｍを超えると内部空隙が残存して所望の熱伝導率を得ることができない。

【００１５】

次に、ＣＦＣのケイ化はＣＦＣとＳｉＯガスとの反応により容易に行なうことができ、例えばSiO_2とＣ、SiO_2とＳｉ、SiO_2とＳｉＣの反応によりＳｉＯを発生させてケイ化する。反応温度は、１７００乃至２１００℃程度で良く、この際の反応時間（通常は１乃至２０時間）を調節することによりケイ化を自在にコントロールすることができる。本発明においては、ＣＦＣのかさ密度及び平均気孔半径に応じてケイ化率を２０乃至８０％の範囲で調整することにより熱伝導率が材料の少なくとも１つの方向において２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上であるＳｉＣ化ＣＦＣを得ることができる。

【００１６】

【実施例】

実施例１

ピッチ系フェルト（市販品）にＣＶＩ法により熱分解炭素を含浸し、２８００℃で黒鉛化

することによりＣＦＣを得た。次いで、黒鉛るつぼ中に石英粉末（２００メッシュふるい下、純度９９．９９％）を入れ、更にＣＦＣを収容して、反応チャンバー内で２０００℃、５時間の加熱反応を行なった。

【００１７】

実施例２及び３

ＣＦＣを変えた以外は実施例１と同様にしてＳｉＣ化ＣＦＣを得た。

【００１８】

比較例１

平均気孔半径の異なるＣＦＣを用いた以外は実施例１と同様にして、ＳｉＣ化ＣＦＣを得た。

【００１９】

比較例２及び３

等方性黒鉛を用いた以外は実施例１と同様にしてＳｉＣ化ＣＦＣを得た。

【００２０】

次に、かくして得られたＣＦＣ及びＳｉＣ化ＣＦＣの熱伝導率及び耐酸化性を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により室温でのＸ、Ｙ、Ｚ方向の値を測定し、また耐酸化性はたて、よこ、高さが１２．５ｍｍ、２０mm、３２ｍｍの直方体の試料をシリコニット酸化消耗試験炉に収容して、乾燥空気を４リットル／分の速度で流しながら７００℃で加熱した際の重量減少を測定することにより評価した。

【００２１】

表１にＣＦＣ、ＳｉＣ化ＣＦＣ等のかさ密度、平均気孔半径、ケイ化率、３点曲げ強さを併せて記載した。また、表２にこれらの熱伝導率及び酸化消耗量（重量減少値）を併せて記載した。

【００２２】

【表１】

	CFC			SiC 化 CFC			
	かさ密度 (Mg/m^3)	平均気孔半径 (μm)	曲げ強さ (MPa)	ケイ化率 (%)	かさ密度 (Mg/m^3)	平均気孔半径 (μm)	曲げ強さ (MPa)
実施例1	1.71	11	43	40	1.84	1	46
実施例2	1.40	20	25	80	1.73	2	32
実施例3	1.90	3	55	20	2.00	1	62
比較例1	2.00	1.5	60	−	2.2	0.1	65
比較例2	1.80	1	45	−	2.1	0.1	55
比較例3	1.55	2.8	15	100	1.95	0.3	18

【００２３】

【表２】

表2

	CFC		SiC化CFC	
	熱伝導率（W／m・K） X Y Z	酸化消耗（%）（10時間）	熱伝導率（W／m・K） X Y Z	酸化消耗（%）（20時間）
実施例1	410 410 130	20	280 260 110	0.4
実施例2	336 331 107	同上	210 205 98	0.8
実施例3	470 465 150	同上	414 410 134	3.2
比較例1	500 480 180	同上	470 450 160	20
比較例2	120	同上	110	24
比較例3	80	－	78	－

【００２４】

表１及び２から、本発明方法によれば材料の少なくとも１つの方向における室温での熱伝導率が２００Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、且つ耐酸化性が極めて高いＳｉＣ化ＣＦＣが得られることが分る。

【００２５】

【発明の効果】

本発明方法によれば、軽量、高強度、高靭性、良加工性であり、且つ耐熱性、耐熱衝撃性に優れるなどのＣＦＣ材の優れた特性を維持発現しながら、高熱伝導率を有し、且つ耐酸化性が著しく改良されたＳｉＣ化ＣＦＣを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者　松田　照生
香川県三豊郡大野原町大字中姫２１８１－２東洋炭素株式会社内
(72)発明者　平岡　利治
香川県三豊郡大野原町大字中姫２１８１－２東洋炭素株式会社内
(72)発明者　鈴木　均
香川県三豊郡大野原町大字中姫２１８１－２東洋炭素株式会社内

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　安齋　美佐子
審判官　松本　貢

(56)参考文献　特開平１－１２６４４５（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２６４９６９（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２６４９６４（ＪＰ，Ａ）
特開平５－３０６１６８（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１６５９（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１６３０８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B35/52
C04B41/87