

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-332020

(P2007-332020A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO4B 41/87 (2006.01)</b>	CO4B 41/87 U	4LO31
<b>CO4B 35/80 (2006.01)</b>	CO4B 41/87 M	
<b>DO6M 11/83 (2006.01)</b>	CO4B 41/87 S	
	CO4B 35/80 K	
	DO6M 11/83	

審査請求 有 請求項の数 29 OL (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-139831 (P2007-139831)  
 (22) 出願日 平成19年5月28日 (2007.5.28)  
 (31) 優先権主張番号 11/455,049  
 (32) 優先日 平成18年6月16日 (2006.6.16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590005449  
 ユナイテッド テクノロジーズ コーポレ  
 イション  
 UNITED TECHNOLOGIES  
 CORPORATION  
 アメリカ合衆国, コネチカット 0610  
 1, ハートフォード, ユナイテッド テク  
 ノロジーズ ビルディング  
 (74) 代理人 100096459  
 弁理士 橋本 剛  
 (74) 代理人 100092613  
 弁理士 富岡 潔

最終頁に続く

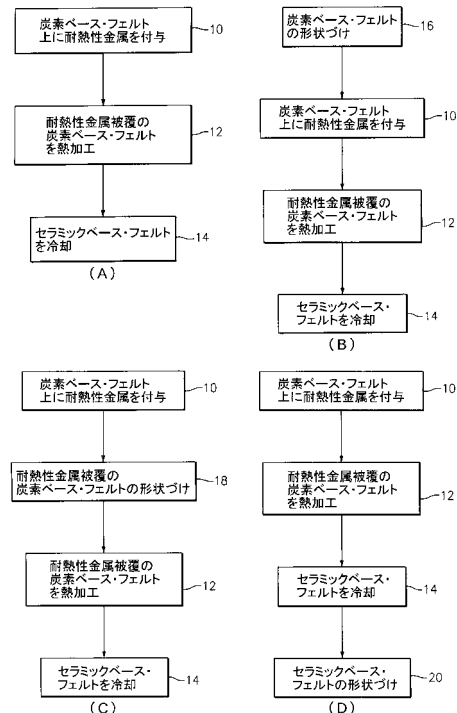
(54) 【発明の名称】 物品の製造方法、組成物及び物品

(57) 【要約】

【課題】 多孔性の SiC 含有物品及び制御された多孔率を有する物品を作製するのに好適な比較的低コストの製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の物品の製造方法は、炭素ベース・フェルトに被膜を形成するのに十分な量の耐熱性金属を施す工程 10 と、セラミックベース・フェルトを形成するのに十分な温度及び時間の条件下に耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを熱的に加工する工程 12 と、セラミックベース・フェルトを調整した大気条件下で冷却する工程 14 と、を含む。

【選択図】 図 7



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素ベース・フェルトに被膜を形成するのに十分な量の耐熱性金属を施す付与工程と、セラミックベース・フェルトを形成するのに十分な温度及び時間の条件下に上記耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを熱的に加工する熱加工工程と、セラミックベース・フェルトを調整した大気条件下で冷却する冷却工程と、を含む物品の製造方法。

## 【請求項 2】

更に、上記付与工程の前に炭素ベース・フェルトを形状づける工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

更に、上記熱加工工程の前に耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを形状づける工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

更に、上記冷却工程の後にセラミックベース・フェルトを形状づける工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

上記付与工程が、1 分間あたり約 0.05 ~ 約 2 リットルの速度で漸次流れるような量のジクロロシランの存在下、約 300 ~ 約 1200 の温度及び約 0.5 ~ 約 20 トールの圧力の条件下で上記量の耐熱性金属を堆積させる工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

上記熱加工工程が、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に 1 分間あたり約 10 の速度にて約 1450 まで熱処理する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

上記熱加工工程が、約 1450 までの熱処理前に、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に 1 分間あたり約 10 の速度にて約 1350 まで熱処理する工程を含む請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

上記熱加工工程が、約 1350 までの熱処理前に、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に 1 分間あたり約 10 の速度にて約 1250 の温度まで熱処理する工程を含む請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

上記冷却工程が、更に、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に 1 分間あたり約 20 の速度で冷却する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

任意選択的な耐熱性金属ベース被膜又は任意選択的な炭素ベース被膜を含むセラミックベース・フェルトを含む組成物。

## 【請求項 11】

上記セラミックベース・フェルトが、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される耐熱性金属を有する耐熱性金属ベース被膜を含み、且つ上記セラミックベース・フェルトは少なくとも 1 種の耐熱性金属の炭化物である請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 12】

上記セラミックベース・フェルトが、炭素ベース被膜を含み、且つこのセラミックベース・フェルトは、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の耐熱性金属の炭化物である請求項 10 に記載の組成物。

## 【請求項 13】

上記セラミックベース・フェルトが、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タング

10

20

30

40

50

ステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の耐熱性金属の炭化物を含む請求項10に記載の組成物。

【請求項14】

耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量より多く、

該反応生成物が、耐熱性金属ベース被膜を有するセラミックベース・フェルトを含むことを特徴とする組成物。

【請求項15】

上記耐熱性金属が、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項14に記載の組成物。

10

【請求項16】

上記セラミックベース・フェルトが、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の耐熱性金属の炭化物である請求項14に記載の組成物。

【請求項17】

耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量より少なく、

該反応生成物が、炭素ベース被膜を有するセラミックベース・フェルトを含むことを特徴とする組成物。

20

【請求項18】

上記耐熱性金属が、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項17に記載の組成物。

【請求項19】

上記炭素ベース被膜が炭素である請求項17に記載の組成物。

【請求項20】

上記セラミックベース・フェルトが、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の耐熱性金属の炭化物である請求項17に記載の組成物。

30

【請求項21】

耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量と化学量論的に等しく、

該反応生成物が、被膜を実質的に含まないセラミックベース・フェルトを含むことを特徴とする組成物。

【請求項22】

上記耐熱性金属が、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される請求項21に記載の組成物。

40

【請求項23】

上記セラミックベース・フェルトが、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム及びこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の耐熱性金属の炭化物である請求項21に記載の組成物。

【請求項24】

熱処理されたセラミックベース・フェルトが被膜非含有である請求項21に記載の組成物。

【請求項25】

請求項10に記載の組成物を含む物品。

【請求項26】

50

請求項 1 4 に記載の組成物を含む物品。

【請求項 2 7】

請求項 1 7 に記載の組成物を含む物品。

【請求項 2 8】

請求項 2 1 に記載の組成物を含む物品。

【請求項 2 9】

炭素ベース・フェルトに被膜を形成するのに十分な量の耐熱性金属を施す工程と、セラミックベース・フェルトを形成するのに十分な温度及び時間の条件下に上記耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを熱的に加工する工程と、セラミックベース・フェルトを調整した大気条件下で冷却する工程と、を含む方法により製造された物品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック材料に関し、更に詳細には、本発明は、炭化ケイ素セラミック含有材料に関する。

【背景技術】

【0002】

高度な推進用途及び燃焼用途では、1200 を超える過酷な環境下で熱的及び構造上安定な材料を必要とする。炭化ケイ素 (SiC: シリコンカーバイド) が特に有用な材料である。なぜなら、強度が比較的高く、密度が低く、熱伝導率が高く、そして酸化耐性だからである。SiC の一般的な用途としては、セラミック複合補強材、セラミック製防護具、タービンの構成部品、保護コーティング、触媒構造物及び熱交換機を含む。いくつかの用途の場合、SiC 構造内における一定方位の細孔を含む制御された多孔性によって、重量の軽減 (例えば、防護具、複合材で使用する場合)、所望の異方性を付与するための能力、より少ない圧力降下での加熱若しくは冷却流体の優れた流れ場 (例えば、触媒の担体、熱交換機、反応器で使用する場合) を可能にする場合がある。

20

【0003】

SiC 含有セラミックフォームは、セラミック含有スラリーをポリマーフォームに浸透 (溶浸) させ、その後、ポリマーフォームをバーンアウトし、そしてスラリーを後緻密化して、所望の網目状のセラミックフォームを形成することによって作製されるのが一般的である (図 1)。かかる生成物 (製品) は、フォーム構造を形成するために SiC 粒子間で結合する酸化物を含み、そしてかかるフォームを製造するのに必要な残留酸化物相に起因して、SiC の理想的な性質を示さない。SiC 粒子から誘導されるセラミックフォーム生成物は、英国ノーフォーク所在の Porvair PLC 社およびその事業に関連するノースキャロライナ、ヘンダーソンビル所在の Selee Corporation 社から市販されている。

30

【0004】

カルフォルニア州パコイマ所在の Ultramet 社は、熱分解炭素フォームでの化学蒸着又は化学蒸気浸透法 (CVI) を用いて類似の網目状の SiC フォームを製造している (図 2)。炭素フォーム骨格は、熱硬化性ポリマーフォームの熱分解により誘導され、これにより得られるガラス質の堅い炭素構造物が、Ultraform として販売されている。Ultramet 社の SiC 製品は、SiC を、熱分解された網目状の炭素フォーム骨格に対して直接に蒸気浸透及び蒸着することによって製造される。かかる方法において、10 ~ 1000 ミクロンのセラミックを、所望の蒸着反応に好適な高温にて炭素フォーム上に蒸着させる。炭素骨格は、蒸着させる材料の基板としてのみ機能する。蒸着後、炭素基板コアを取り除き、これにより、セラミック製支柱に空隙を後に残す。1 インチあたり 10 ~ 100 細孔の密度範囲のセラミックフォームが Ultramet 社によって提供され、これは、250 ~ 2500 ミクロンの範囲の一般的な細孔の大きさに相当する。かかる蒸着法は、工業的には、塩素化又はメチル塩素化シラン化合物、例えばトリクロロメチルシラン、すなわち Cl<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)Si、又は関連する気体及び / 又は液体の、SiC への前駆体を用い、しばしば H

40

50

2 ガスの存在下で行われるのが一般的である。上述のUltramet社の‘Ultraform’生成物により、材料の純度に起因して、理想的なSiCに類似の物理的特性が形成される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、図2の顕微鏡写真を観察した場合、当業者であれば、Ultramet生成物に含まれる約100ミクロンの比較的厚い‘支柱’に気付くであろう。かかる厚い支柱は、個々のフォーム気泡（セル）を包囲し、多角形の形状を有する空隙空間の輪郭を描くのが一般的である。更に、この厚い支柱によって、比較的高い強度、低い堅さ（剛性）、制御された多孔性及び細孔形状、大きな表面積並びに低い密度、の望ましいバランスを維持したSiC構造の作製を妨げる場合がある。更に、空隙空間及び多孔性を妨げたままとする支柱により、機能表面への接近を不利に妨げ、これによって所望の特性を減少させる場合がある。

10

【0006】

従って、多孔性のSiC含有物品及び制御された多孔率を有する物品を作製するのに好適な比較的低コストの製造方法に対する要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一実施の形態によると、物品（製品）の製造方法は、概して、炭素ベース・フェルト（炭素ベースのフェルト）に厚い被膜を形成するのに十分な量の耐熱性金属を施す工程と、セラミックベース・フェルト（セラミックベースのフェルト）を形成するのに十分な温度及び時間の条件下に耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを熱的に加工する工程と、セラミックベース・フェルトを調整した大気条件下で冷却する工程と、を含む。

20

【0008】

本発明の他の実施の形態によると、組成物は、概して、任意選択的な耐熱性金属ベース被膜又は任意選択的な炭素ベース被膜を含むセラミックベース・フェルトを含む。

【0009】

本発明の更に別の実施の形態によると、組成物は、概して、耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量より多く、該反応生成物が、概して、耐熱性金属ベース被膜を有するセラミックベース・フェルトを含む。

30

【0010】

本発明の更に別の実施の形態によると、組成物は、概して、耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量より少なく、該反応生成物が、炭素ベース被膜を有するセラミックベース・フェルトを含む。

【0011】

本発明の更に別の実施の形態によると、組成物は、概して、耐熱性金属とセラミックベース・フェルトとの反応により得られる反応生成物を含み、且つ当該反応生成物の形成中に耐熱性金属の存在量が炭素の存在量と化学量論的に等しく、該反応生成物が、被膜を実質的に含まないセラミックベース・フェルトを含む。

40

【0012】

本発明の一つあるいは複数の実施の形態に関する詳細については、添付図面及び以下の記述に示されている。本発明の他の特徴、目的及び利点は、記述及び図面、並びに請求項から明らかとなるだろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明を添付図面に基づいて説明する。なお、種々の図面における同様の参照番号及び名称は、同様の構成要素を示す。

【0014】

50

比較的小さな細孔、例えば公称で約100ミクロン以下の細孔と、網目状のフォーム構造に対して小さな中実の‘支柱’と、を有する多孔性の網状組織を含む炭化ケイ素含有セラミック生成物（製品）は、小さな細孔において改良された拡散特性を示すと共に、繊維網内において期待された有効な流動性を示す。かかる炭化ケイ素含有セラミック生成物は、比較的低コストであり、大きな表面積を有しており、商業上及び物理的特性上望ましい。

#### 【0015】

本発明の方法で使用する出発材料は、炭素ベース・フェルトであり、更に詳細には、活性炭フェルトである。活性炭フェルト（ACF）生成物は、空気及び水の精製だけではなく、化学物質／生物剤／核剤に対する保護材料に種々の厚さ及び密度で益々利用可能である。比較的低価な市販のACF生成物の代表的な供給業者は、ニューヨーク州プレザントヴィルのAmerican Kynol社（図3を参照されたい）、台湾のChallenge Carbon Teks社（図4を参照されたい）、フランスのPICA Actitex社、ドイツのFreudenberg Nonwovens社及びカナダのケベック州モントリオールのCarboPur Technologies（登録商標）社（図5及び6を参照されたい）である。その他の多くの供給業者が、活性炭を商業上利用可能な繊維及び織物の形で提供している。CarboPur（登録商標）フェルトは、溝付き／多浅裂（multi-lobed）の炭素繊維からなり、公称で直径15～25ミクロンの均一な束（個々の繊維は、公称で、直径3～8ミクロンである。）を示す。他のACF生成物は、異なる繊維モルホロジー（形態学）を有し、その際、一例として、滑らかな表面を有し、公称で直径10～12ミクロンの非溝付き繊維を主として含むフェルトであり、他の例として、溝付きの外観を有する不均一な束から成り、公称で直径8～12ミクロンのフェルト（個々の繊維は、公称で、直径1～3ミクロンである。）である。

#### 【0016】

図7A～7Dを参照すると、炭素ベース・フェルトは、当業者等に知られているいずれかの技術を用いて、耐熱性金属で被覆され得る。耐熱性金属としては、ケイ素、ハフニウム、タンタル、ホウ素、タングステン、チタン、ニオブ、ジルコニウム、これらの混合物を挙げられるものの、これらに限定されない。視線蒸着（line-of-sight deposition）法及び非視線蒸着（non-line-of-sight deposition）法の両方を利用して、耐熱性金属層を形成することが可能である。例えば、好適な非視線法としては、耐熱性金属に近似の金属粒子、ソル-ゲル又は前駆体を含むスラリー中でのディッピング、或いは耐熱性金属をフェルトにメッキする電気泳動技術又は静電気法、少なくとも1種の上述した方法の組み合わせを挙げることが可能である。好適な視線蒸着法としては、化学蒸着法、物理蒸着法、少なくとも1種の上述した方法の組み合わせを挙げることが可能である。

#### 【0017】

例えば、耐熱性金属を、化学蒸着（CVD）技術による工程10で施しても良い。CVD技術では、規定量の耐熱性金属を、約300～約1200、好ましくは約700～約1000、更に好ましくは約825～約950の温度、及び約0.5～約20トル、好ましくは約1～約10トルの圧力の条件下、1分間あたり約0.050～約2リットル、好ましくは約0.050～約0.50リットル、更に好ましくは約0.070～約0.1リットルの速度で漸次流れるような量のジクロロシランの存在下で蒸着する。

#### 【0018】

ジクロロシランは、種々の塩素化化合物、例えばトリクロロシラン（ $\text{SiCl}_3\text{H}$ ）、ジメチルジクロロシラン（ $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ ）、トリメチルクロロシラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ）及びテトラクロロシラン（ $\text{SiCl}_4$ ）、並びに非塩素化剤、例えばシラン（ $\text{SiH}_4$ ）、並びにこれらの物質の混合物で置換されていても良いが、塩素化化合物は、上記の例示に限定されない。蒸着気体の相対組成は、任意選択的に添加する希釈ガス、例えば水素を用いることによって制御され得る。ガス希釈、前駆体の組成、ガス圧、流量、蒸着温度及び時間を制御することによって、出発材料から得られる残留塩素（塩素残留量）が実質的に少ない被膜を形成可能である。結果として、当初は可撓性の炭素ベース・フェルトが、被覆処理後に強固で且つ堅い多孔性構造となるように硬くなる。

10

20

30

40

50

## 【0019】

本発明の方法によると、炭素ベース・フェルトにおける耐熱性金属の層を、所望の通りに、より厚く又はより薄く蒸着する柔軟性が得られる。耐熱性金属被膜は、炭素ベース・フェルトの表面全体に対して均一の厚さであるのが好ましい。必要により、耐熱性金属を施す前に、炭素ベース・フェルトを、図7Bの工程16に示すように、所望の形又は予備形状(pre-form)に形状づけても良い。或いは、図7Cの工程18に示すように、耐熱性金属を施した後、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを所望の形に形状づけても良い。他の実施の形態において、図7Dの工程20に示すように、セラミックベース・フェルトの冷却後、セラミックベース・フェルトを形状づけても良い。

## 【0020】

工程10で耐熱性金属を施した後、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、図7Aの工程12で熱的に加工する。この熱加工工程は、連続して行われる一連の熱加工工程を含んでも良い。例えば、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に1分間あたり約10の速度にて達成され得る約1250の温度で最初に熱処理しても良い。一度熱処理された耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に1分間あたり約10の速度にて達成され得る約1350の温度で再び熱処理しても良い。二度熱処理された耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、不活性雰囲気下に1分間あたり約10の速度にて達成され得る約1450の温度で更に再び熱処理しても良い。各々の熱処理工程後、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、図7A~7Dの工程14に示すように、不活性雰囲気下に1分間あたり約20の速度で冷却しても良い。熱加工工程は、単一工程を含むことも可能である。例えば、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、活性雰囲気下に1分間あたり約10の速度にて達成され得る1450の温度で熱処理しても良い。本発明の他の実施の形態については、例えば加熱/冷却工程中の温度上昇/温度降下の速度、所定の温度条件下で経過した時間及び到達した最大温度を挙げられるものの、これらに限定されない実験的に制御されたパラメータを変更することによって記載可能である。

## 【0021】

熱加工技術により、耐熱性金属被覆の炭素ベース・フェルトを、これにより得られる反応生成物がセラミックベース・フェルトとなるように化学的に且つ材料的に変更することが可能となる。一般に、セラミックベース・フェルトは、耐熱性金属の炭化物と、任意選択的な耐熱性金属被膜又は炭素ベース被膜とを含んでも良いが、耐熱性金属被膜又は炭素ベース被膜は、全く含まれていなくても良い。炭素フェルト及び耐熱性金属層の化学量論比、すなわち後熱加工処理前におけるCと耐熱性金属との1:1当量が生成されるように炭素ベース・フェルトに耐熱性金属の十分に厚い層を蒸着するのが最も望ましい。

## 【0022】

図8A~8Cを参照すると、他の耐熱性金属被膜の厚さが、過剰の耐熱性金属又は過剰の炭素となるように耐熱性金属の炭化物の所望の割合に応じて、蒸着され得る。比較的厚い耐熱性金属層、すなわち炭素24より多くの有効な耐熱性金属22によって、転化時に耐熱性金属炭化物を含む耐熱性金属の豊富な構造を形成するだろう。図8Aに示すように、これにより得られる耐熱性金属炭化物繊維30は、実質的に均一の厚さの耐熱性金属被膜32を含む。対照的に、比較的薄い層、すなわち炭素との反応可能となるのに不十分な量の耐熱性金属によって、耐熱性金属炭化物と過剰の未反応炭素を形成するだろう。図8Cに示すように、耐熱性金属炭化物繊維40は、実質的に均一の厚さの炭素被膜42を含む。そして、図8Bに示すように、被膜に含まれる耐熱性金属の量が元の繊維に含まれる炭素の量に等しい場合、実質的に純粋な耐熱性金属炭化物のセラミック構造50が形成されるだろう。

## 【実施例】

## 【0023】

CarboPur(登録商標)活性炭フェルトを、上述のCVD法に従ってケイ素で被覆した。これにより得られるSi被覆炭素フェルトの一部を、1250、1350及び1450

10

20

30

40

50

0 の温度条件下でアルゴン雰囲気にて更に熱処理したが、加熱速度は、1分間で10 (公称)であり、冷却速度は、1分間で一般に20であった。各々の熱処理後、Si含有セラミックフェルトを回収し、そして光学顕微鏡法及び電子顕微鏡法を用いて試験した。手で各サンプルの「曲げ又は破壊」を試みた。しかしながら、各サンプルは、非常に強固であるため、手で容易に破壊できなかった。サンプルは、プライヤを用いるか、或いは回収されたフェルトの表面にナイフ又はダイヤモンドスクライバでキズを付けた後には破壊された。光学顕微鏡法の結果を、熱処理されたサンプルに関して、図9A~9D及び図10A~10Dに示す。

#### 【0024】

顕微鏡写真は、温度上昇による材料の色の変化及び繊維の直径の縮小を示していた。1450に加熱されたサンプルの顕微鏡写真は、ケイ素の豊富な領域と一致する明るい領域を示していたが、これは、ケイ素の融点(1410)を超える温度で流れる際のケイ素の「溜まり(pooling)」におそらく起因していたか、或いは可能性として、ケイ素のSiO<sub>2</sub>への部分酸化に起因していた。高倍率下(図10B~10C)では、繊維の直径の縮小は直ぐに明らかとなり、表面組織の一部が認識可能となった。繊維間のいくつかの「ウェビング(webbing)」も明らかであり、おそらく高温条件下におけるケイ素のクリープによるものである。

#### 【0025】

Si被覆繊維からのSiC相の成長を確認するための作業として、電子後方散乱像を、図9Dに示される1450に加熱されたサンプルに関して得た。図11は、かかるサンプルの電子顕微鏡写真を示しており、出発材料における繊維質の性質が保持されていることが確認された。拡大図では、繊維間におけるウェビングと、2種類の主要相、すなわち明るく、滑らかな領域及び暗く、ザラザラ(顆粒状)した相とを示していた。かかる2種類の領域に関するX線強度分布(図12)では、滑らかな領域が主に過剰のシリコン金属であり、ザラザラした相は化学量論のSiCと一致している、と確認された。SiCのザラザラした相が含まれることにより、生地状組織(テクスチャ)が形成され、そして下層の繊維支持体に追加の表面積が得られた。かかる追加の表面積によって、触媒用途又は熱変換の場合に反応性を増大させることが可能である。繊維間の多孔性は、処理されたフェルトにおいても保持された。市販の網目状フォームに設けられた多角形の細孔と対照的に、本発明で設けられた細孔は、不規則な形状であり、一般に、約150ミクロン未満の大きさで形成される。多孔性は、フェルト内の繊維の配向に起因して、少々列状であるか、又は細長くなっていた。細長い細孔により、流体を流動させる場合、滞留時間を有利に延長可能である。

#### 【0026】

図13A~13Dを参照すると、元のSi被覆フェルト及び種々の温度(図9A~9Dに示されている)に加熱された被覆サンプルの一部は、炭化ホウ素のすり鉢及び乳棒を用いて微細な粉末に別個に粉碎され、そしてX線粉末回折によって個々に分析された。元のフェルトサンプルのX線粉末回折図形(パターン)は、元素のケイ素に一致するピークを、下層のフェルトにおける炭素から得られる約27度2シータ(2θ)の微小なピークと共に示していた。1250、1350及び1450に加熱された各サンプルは、炭化ケイ素の形成に一致する新規なピークを示し、これは、相対強度において、処理温度を上昇させると伸びていた。下層フェルトにおける炭素から得られる微小なピークは、加熱されたサンプルから得られた全てのパターンに含まれていなかった。注目すべきことは、炭化ケイ素の存在が、純粋なケイ素の融点より約160低い1250に加熱されたサンプルから得られたX線パターンで最初に確認されたことであった。全てのピーク位置及び相対ピーク強度については、相同定を確認するために、ケイ素(図14を参照されたい)及び炭化ケイ素(図15を参照されたい)の標準参照パターンに対して参照を付した。ケイ素の標準参照パターン(00-027-1402)は、米国標準技術局(NIST)の金属及び金属間データベースを利用した。炭化ケイ素の標準参照パターン(03-065-0360)は、国際回折データセンターのリリース2004データベースを利用した

10

20

30

40

50

。

## 【0027】

本発明のセラミックベース・フェルトは、種々の用途で利用可能である。代表的な用途としては、以下の通りであるが、これらに限定されない：すなわち、軽量の防護具の部品（湾曲し且つ角度をなす形状であっても良い）；その後のマトリックスの溶浸に用いるポリマー、金属、セラミック又はハイブリッドマトリックスの複合補強材；高温の燃料フィルタ；流体の精製；摩耗性シール（*abradable seal*）を含む封止構造物；ブレーキ部品；触媒担体、基板（支持体）又は反応器の部品；熱交換機；断熱部品；並びに、内部積層構造物の障壁層、オフセット又は構成部品。

## 【0028】

本発明のセラミックベース・フェルトは、従来技術に対して、多くの利点を有している。例えば、セラミックベース・フェルトを、低コストで、容易に入手可能な出発材料、例えば種々の密度で入手可能な炭素フェルト及び織物を用いて製造可能である。第2に、これにより得られるセラミックベース・フェルトは、従来技術で一般的なフォーム構造と比較して、大きな表面積及び改善された流れを示す繊維質のモルホロジー（形態学）を有している。セラミックベース・フェルトの組成、すなわち耐熱性金属、炭素及び耐熱性炭化物の相対量は、本発明の方法を通じて容易に変更され得る。第3に、耐熱性金属被膜は、炭素繊維の網状組織と反応させるために溶融する必要がない。結果として、本発明の方法では、従来のSi/SiC溶浸技術より低温の加工温度を利用する。第4に、本発明の方法は、従来の製造技術と比較して、はるかに簡易である。従来の製造技術では、SiCフォームをCVDによってポリマー支持体に直接施し、その後、ポリマー支持体を取り除く必要があった。最後に、本発明の方法は、容易に拡大縮小可能であり、用いられるCVD反応器の寸法だけが制限される。

## 【0029】

本発明の製造方法並びにこれにより得られる組成物及び物品（製品）を、当業者等によって認識されているように変更可能である。例えば、種々のパラメータの改良は、酸化性雰囲気に対する還元性雰囲気、真空モジュレーション、加湿、露出時間、温度及び周期を用いて可能である。更に、これにより得られる組成物についても修正可能であり、例えば、結晶化度、粒径、細孔の大きさ及び多孔度を、本発明の方法における操作パラメータを変更することによって修正可能である。本発明の方法を、炭素ベース・フェルトにおける適当な耐熱性金属CVD被膜を用いて、他のセラミックフェルト（例えば、HfC、TaC、B<sub>10</sub>C、WC、TiC、NbC、ZrC及びこれらの混合物）を調製するために修正可能である。

## 【0030】

更に、耐熱性金属相のCVDを、その他の処理工程、例えば、その他のCVD組成物蒸着、スラリー又は浸漬コーティングで中断した後、耐熱性金属被膜を炭素繊維と反応させても良い。耐熱性金属被膜が炭素繊維と接触する限り、反応が進行して、耐熱性セラミックを形成する。

## 【0031】

最後に、転化されたフェルトを、その物理特性を修正及び/又は高めるために、被覆又は溶浸法、すなわちセラミック複合体を製造するためのその他のセラミック相の電気泳動蒸着などによって後処理することが可能である。

## 【0032】

本発明の一以上の実施の形態が開示された。なお、本発明の精神及び目的から逸脱することなく種々の変更が可能である。従って、他の実施の形態は、添付の特許請求の範囲内にある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】10細孔/インチ密度を有する従来の網目状セラミックフォームの代表的な顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図 2】化学蒸気浸透法を用いて製造される従来の網目状セラミックフォームの代表的な顕微鏡写真である。

【図 3】American Kynolによって製造される活性炭フェルトの代表的な顕微鏡写真である。

【図 4】Challenge Carbon Tekslによって製造される活性炭フェルトの代表的な顕微鏡写真である。

【図 5】CarboPur Technologies（登録商標）によって製造される活性炭フェルトの代表的な電子顕微鏡写真である。

【図 6】CarboPur Technologies（登録商標）によって製造される束状の活性炭フェルトの他の代表的な電子顕微鏡写真である。

10

【図 7】（A）は本発明の方法を表す代表的なフローチャートであり、（B）～（D）は、それぞれ（A）の方法における他の実施の形態を表す代表的なフローチャートである。

【図 8】（A）は本発明の炭化ケイ素含有セラミック生成物の代表的な概略図であり、（B）および（C）はそれぞれ本発明の他の炭化ケイ素含有セラミック生成物の代表的な概略図である。

【図 9】（A）は本発明のケイ素被覆炭化ケイ素含有セラミック生成物の代表的な光学顕微鏡写真であり、（B）は本発明の方法に従って 1250 に熱処理された後の（A）におけるセラミック生成物の代表的な光学顕微鏡写真であり、（C）は本発明の方法に従って 1350 に熱処理された後の（B）におけるセラミック生成物の代表的な光学顕微鏡写真であり、（D）は本発明の方法に従って 1450 に熱処理された後の（C）におけるセラミック生成物の代表的な光学顕微鏡写真である。

20

【図 10】（A）は高倍率で示された図 9（A）における代表的な光学顕微鏡写真であり、（B）は高倍率で示された図 9（B）における代表的な光学顕微鏡写真であり、（C）は高倍率で示された図 9（C）における代表的な光学顕微鏡写真であり、（D）は高倍率で示された図 9（D）における代表的な光学顕微鏡写真である。

【図 11】図 9（D）におけるセラミック生成物の代表的な電子顕微鏡写真である。

【図 12】図 9（D）におけるセラミック生成物の代表的な電子顕微鏡写真及びセラミック生成物の代表的な X 線解析である。

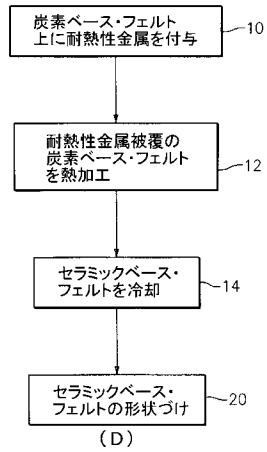
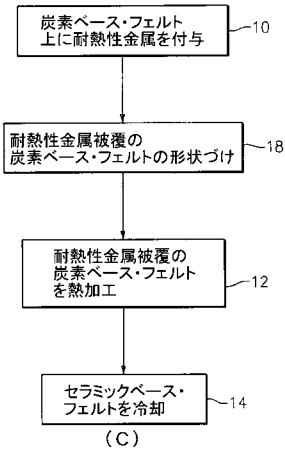
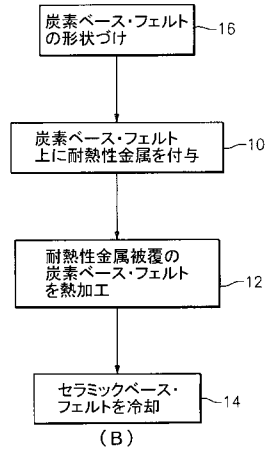
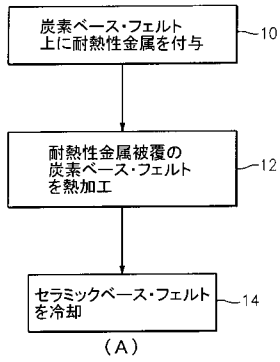
【図 13】（A）～（D）はそれぞれ図 9（A）～ 9（D）におけるセラミック生成物の代表的な X 線粉末回折参照パターンである。

30

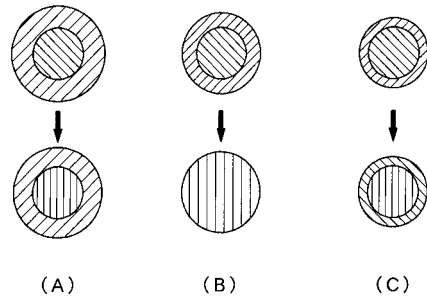
【図 14】ケイ素の代表的な X 線粉末回折参照パターンである。

【図 15】炭化ケイ素の代表的な X 線粉末回折参照パターンである。

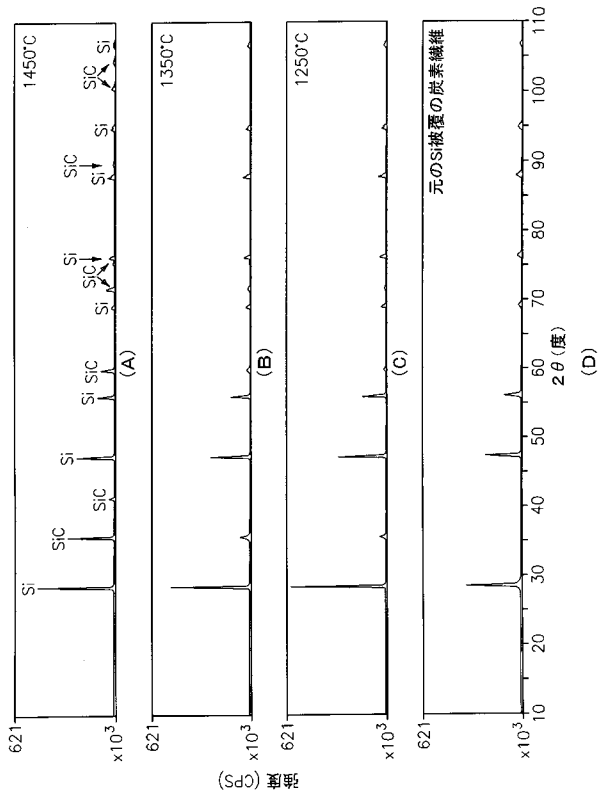
【 図 7 】



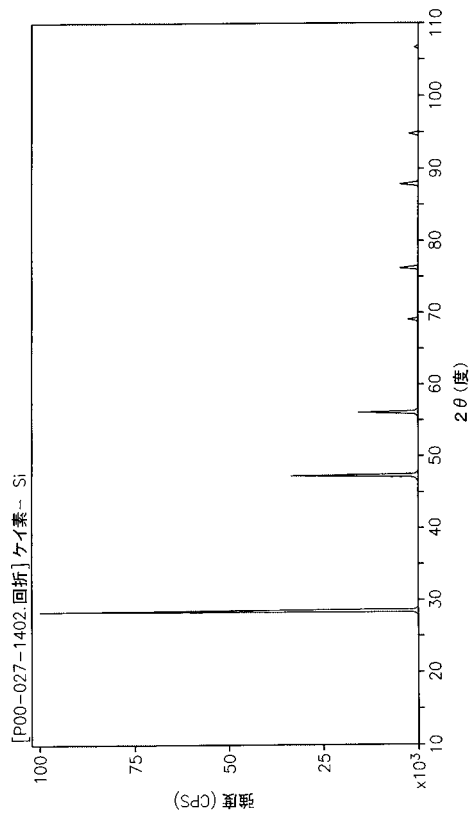
【 図 8 】



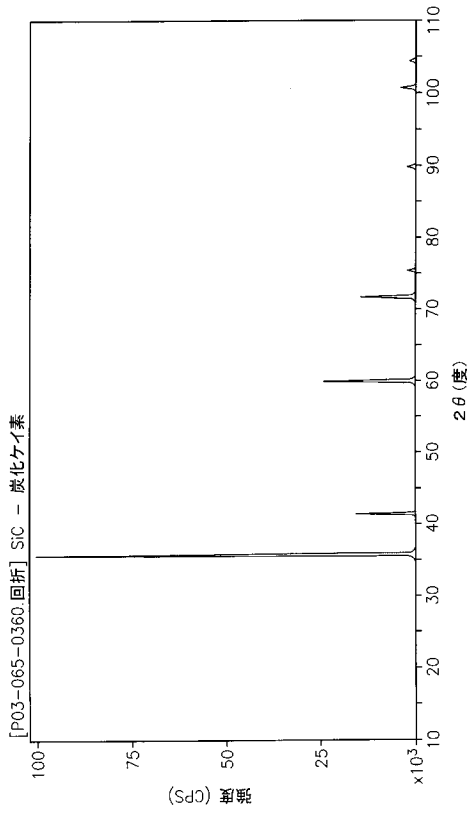
【 図 1 3 】



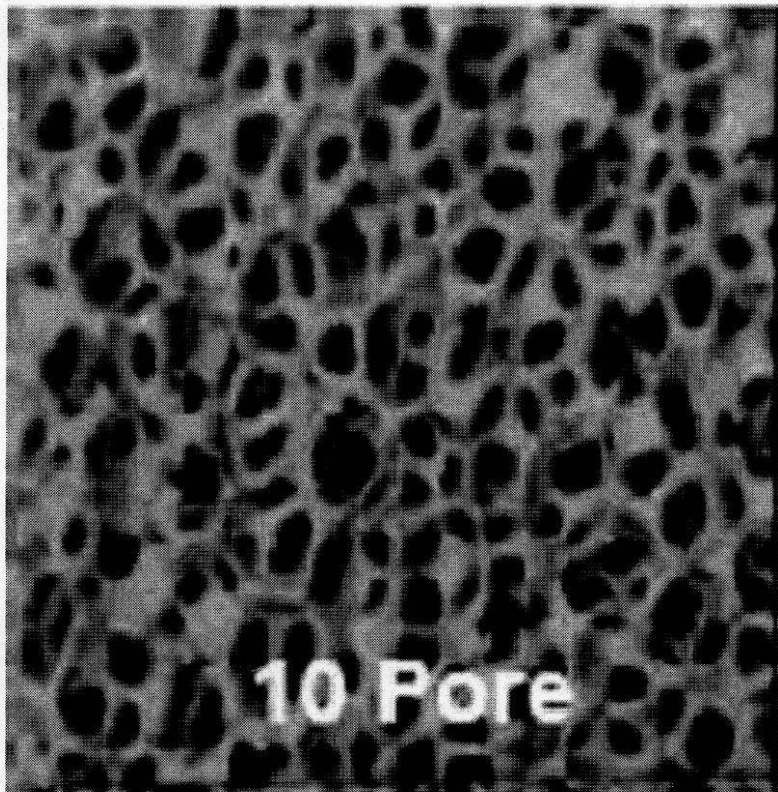
【 図 1 4 】



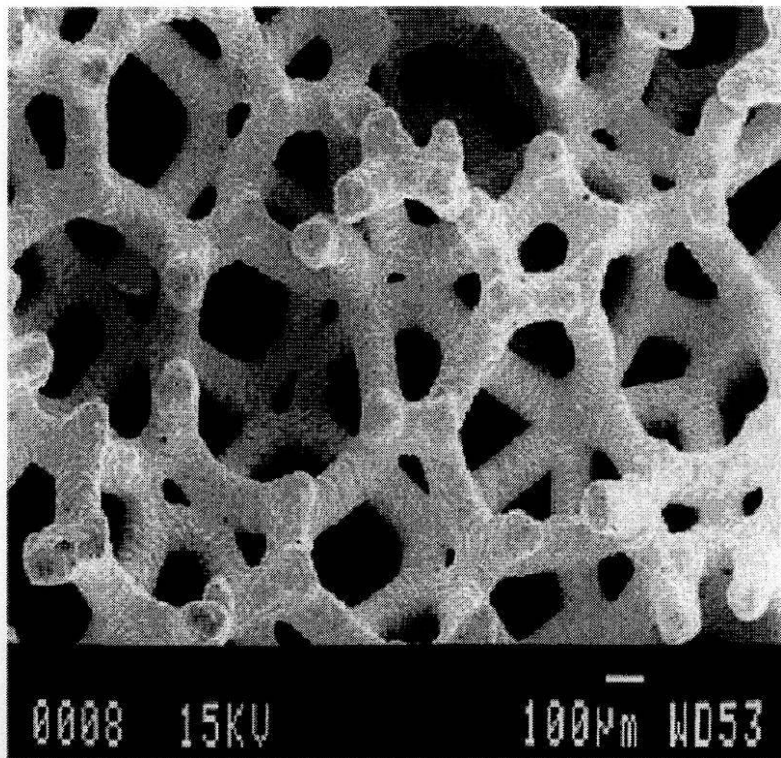
【 図 1 5 】



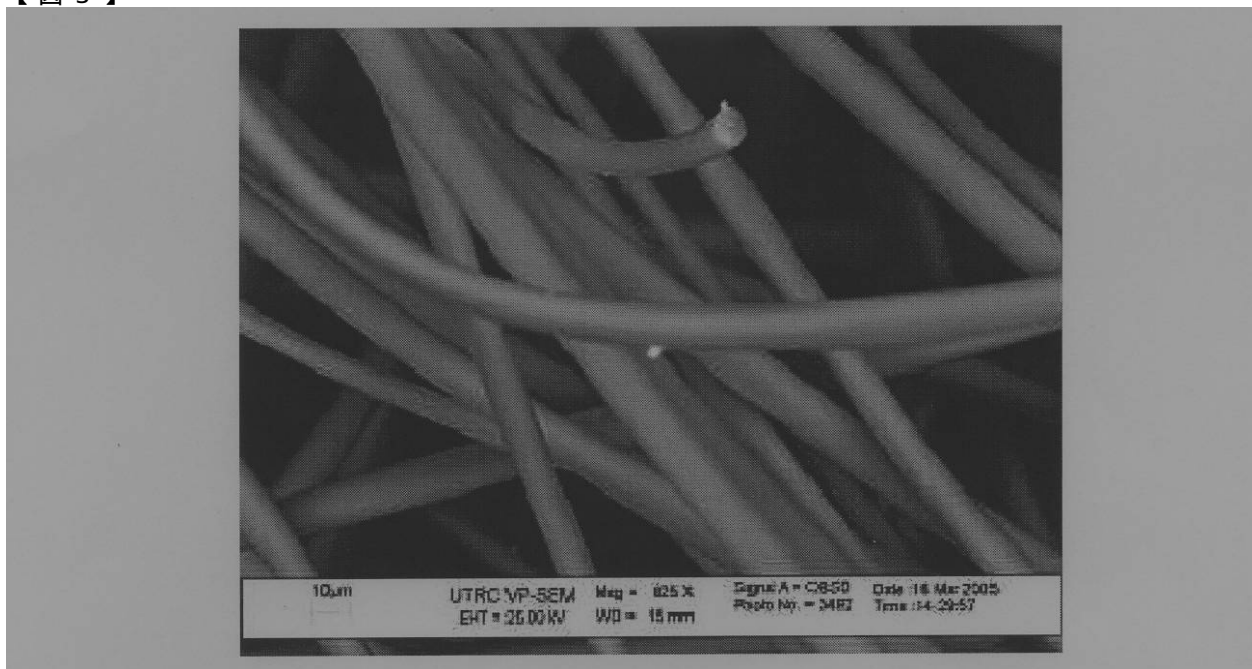
【 図 1 】



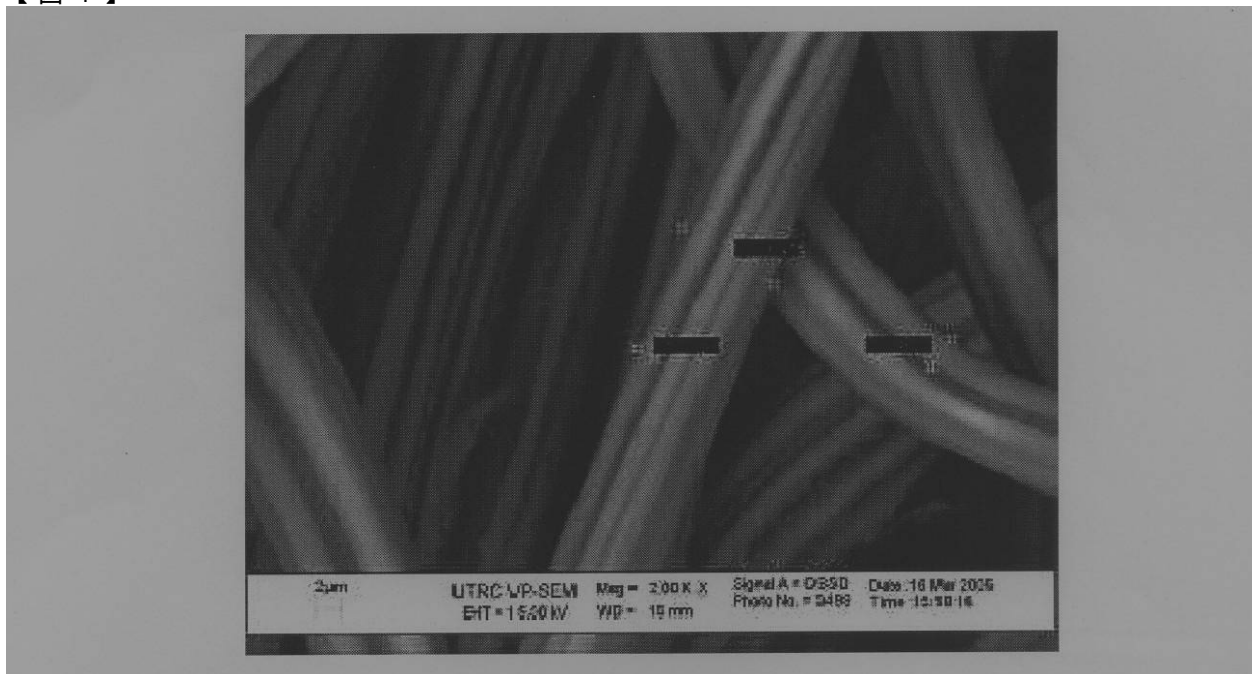
【 図 2 】



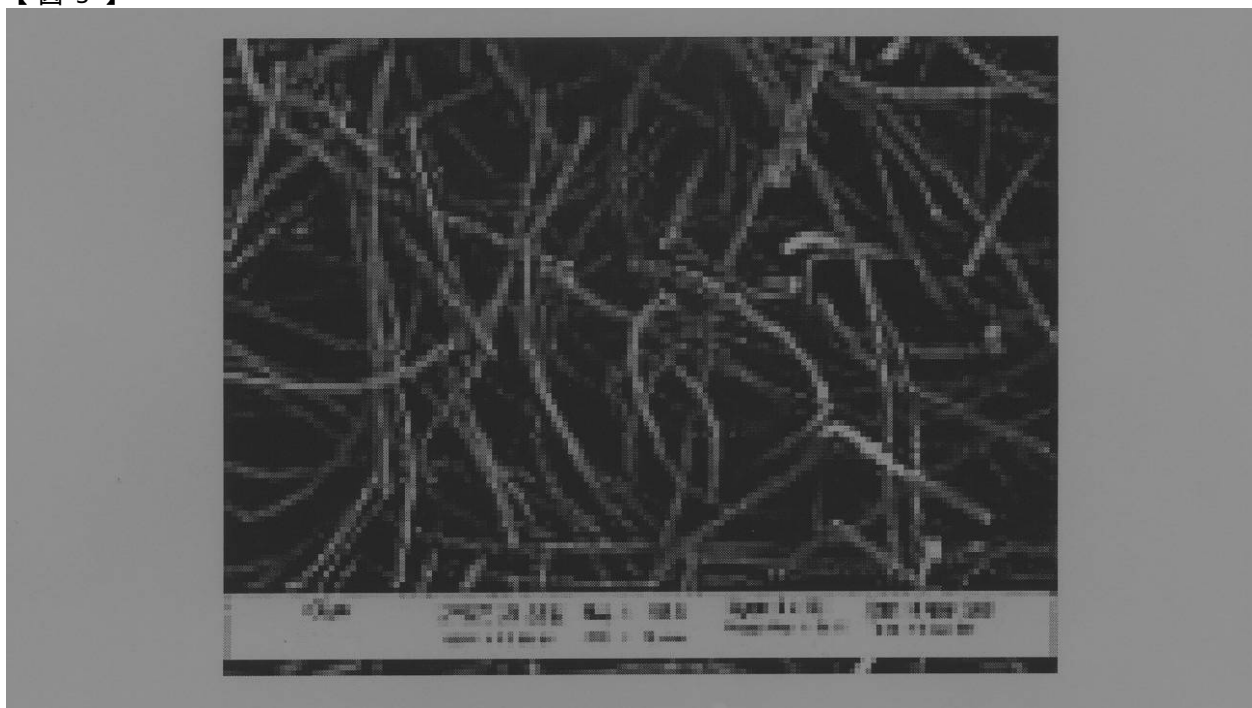
【 図 3 】



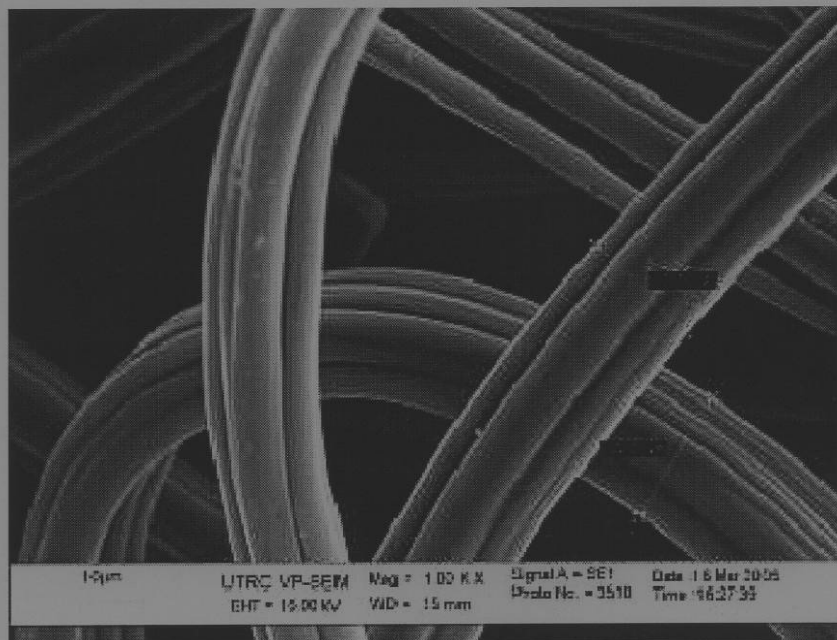
【 図 4 】



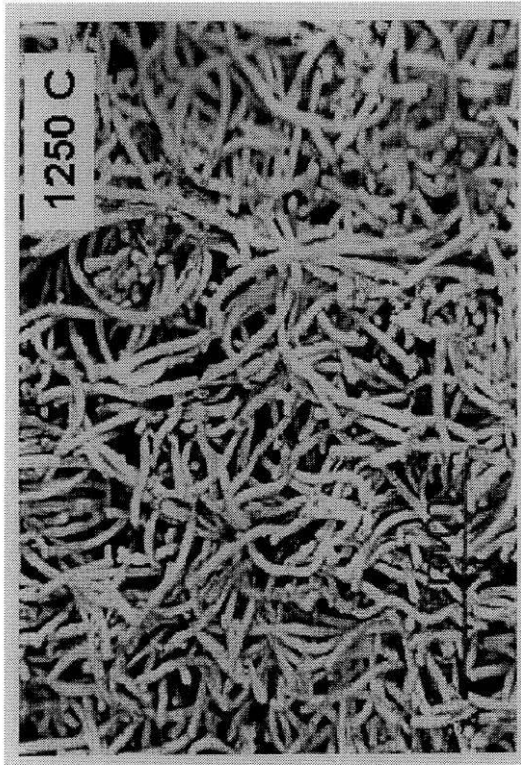
【 図 5 】



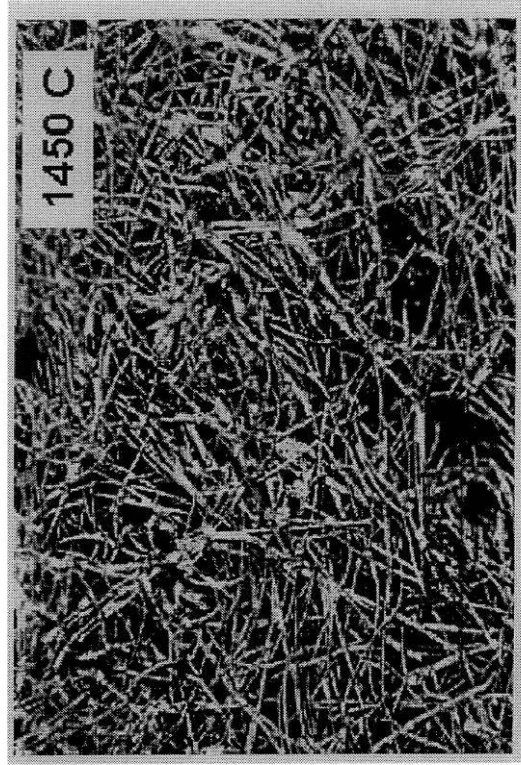
【 図 6 】



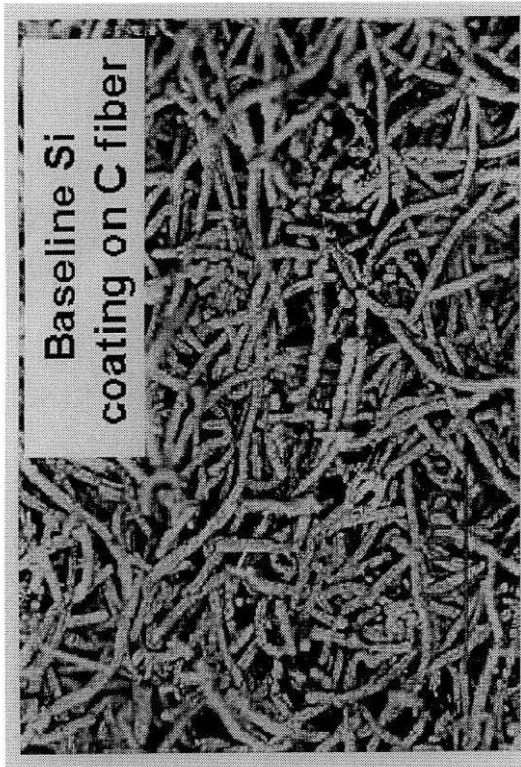
【 図 9 】



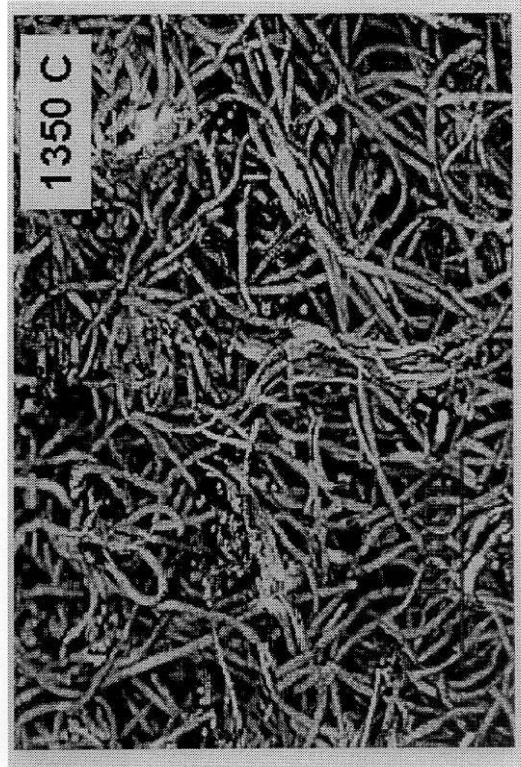
(B)



(D)

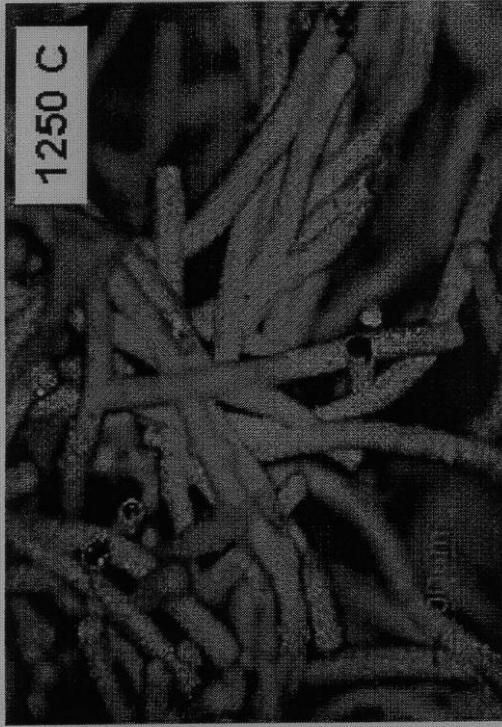


(A)



(C)

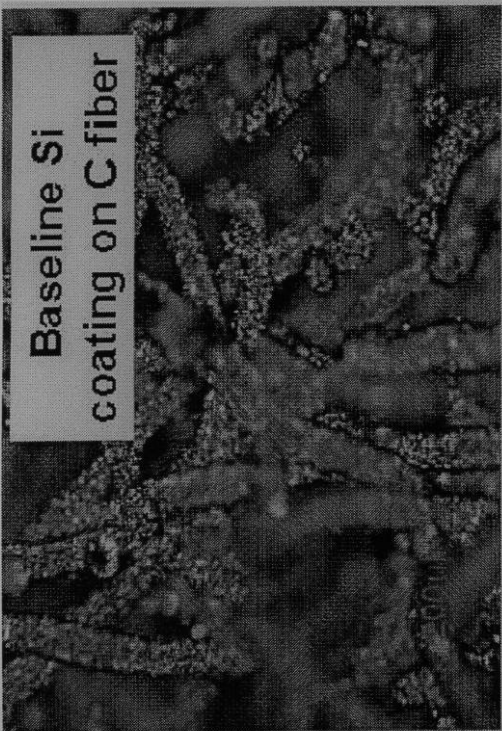
【 図 1 0 】



(B)



(D)

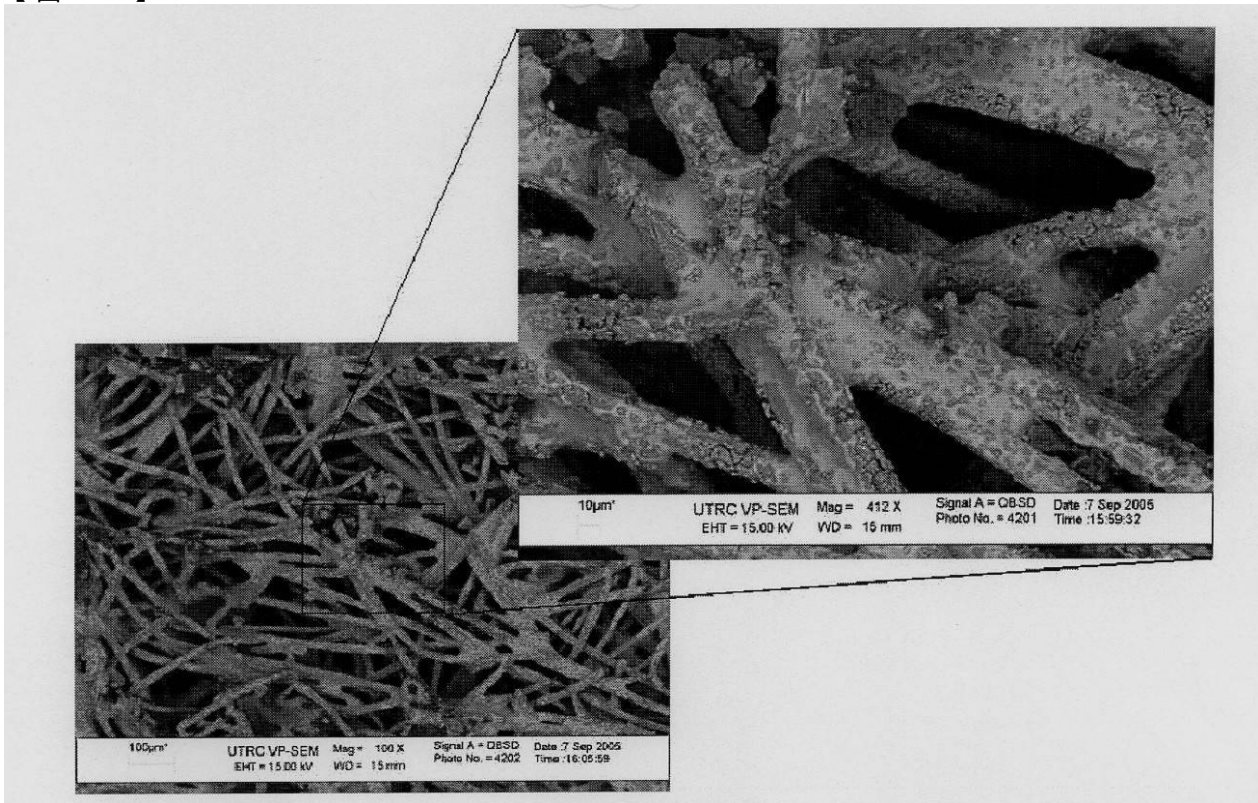


(A)

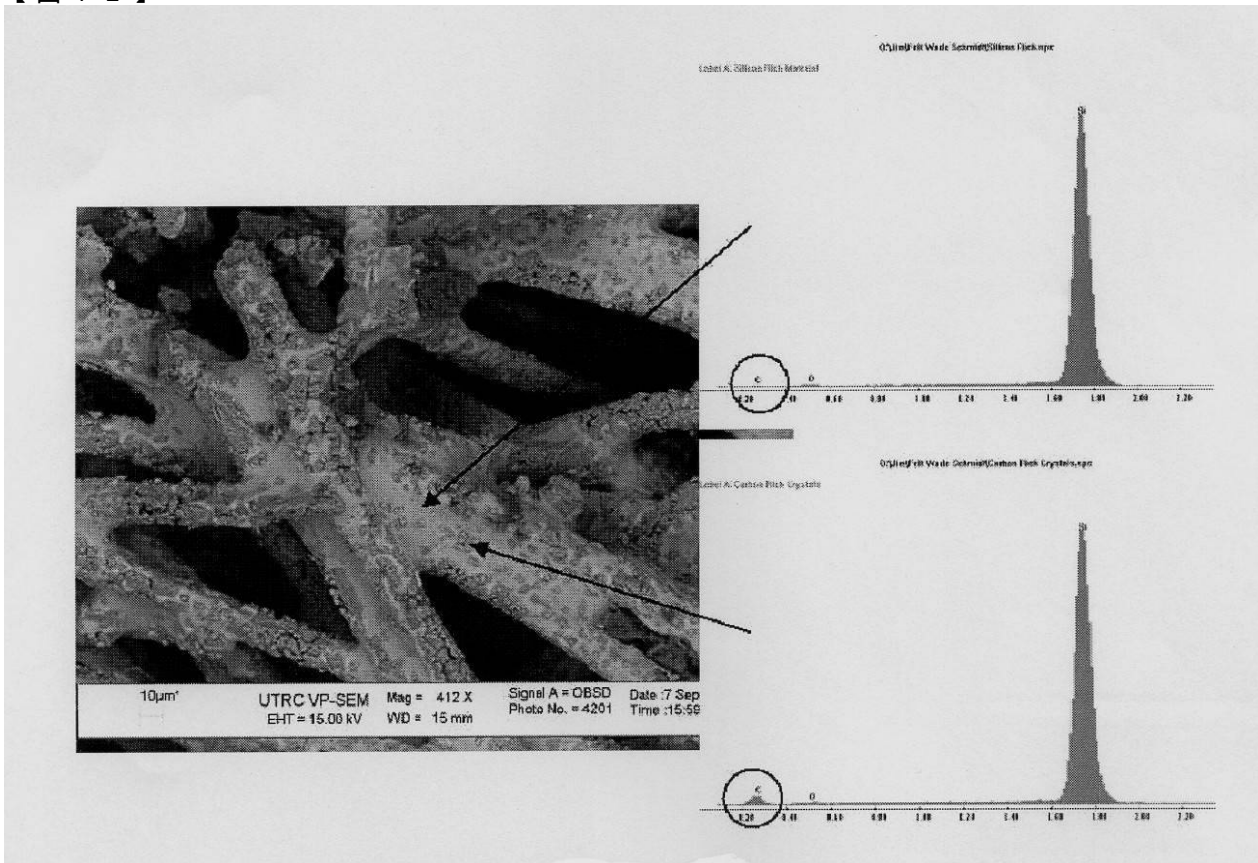


(C)

【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ワイデ アール・シュミット

アメリカ合衆国, コネチカット, ポムフレット センター, アンバーグ ドライブ 7

(72)発明者 ロバート エー・バース

アメリカ合衆国, コネチカット, サウス ウィンザー, オーク ストリート 260

Fターム(参考) 4L031 AB34 BA04 BA19 BA23 CB13 DA00 DA17