

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4299155号
(P4299155)

(45) 発行日 平成21年7月22日 (2009. 7. 22)

(24) 登録日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)

(51) Int. Cl.

C O 4 B 41/89 (2006.01)

F I

C O 4 B 41/89

K

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-9616 (P2004-9616)	(73) 特許権者	592127149
(22) 出願日	平成16年1月16日 (2004. 1. 16)		韓国科学技術院
(65) 公開番号	特開2004-231508 (P2004-231508A)		KOREA ADVANCED INST
(43) 公開日	平成16年8月19日 (2004. 8. 19)		ITUTE OF SCIENCE AN
審査請求日	平成16年1月19日 (2004. 1. 19)		D TECHNOLOGY
(31) 優先権主張番号	2003-006383		大韓民国大田広域市儒城区九城洞 3 7 3 -
(32) 優先日	平成15年1月30日 (2003. 1. 30)		1 番地
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		3 7 3 - 1, Gusung-dong, Y
前置審査			useong-ku, Daejeon 3
			05-701 KR
		(74) 代理人	110000084
			特許業務法人アルガ特許事務所
		(74) 代理人	100068700
			弁理士 有賀 三幸
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素／炭素複合材料の耐酸化コーティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 炭素／炭素複合材料上にSiを塗布する工程、

(b) 塗布されたSiを熱処理して、前記複合材料にSiを含浸させることにより、SiC層とSi層を順次形成する工程、及び

(c) 前記工程(b)で形成されたSi層を400～800℃に加熱して酸化し、SiO₂層を形成する工程を含む炭素／炭素複合材料の耐酸化コーティング方法。

【請求項 2】

前記工程(a)におけるSiの移動液が低級アルコールである請求項 1 記載の炭素／炭素複合材料の耐酸化コーティング方法。

【請求項 3】

前記工程(b)の熱処理温度が1400～1600℃、熱処理圧力が10～1000mTorrである請求項 1 又は 2 記載の炭素／炭素複合材料の耐酸化コーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素／炭素複合材料に耐酸化コーティング層を形成する方法に関し、より詳しくはSiだけを使用して複合材料上に2層以上の耐酸化コーティング層を形成することができると共に、Siの塗布量によってコーティング層の厚さを10～2000 μmに調節可能な耐酸化コーティング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素/炭素複合材料は、高い熱伝導度と低い熱膨張率を有しながら、高温において高い強度及び剛性を有する。しかし、炭素/炭素複合材料は、通常の空気雰囲気下で400℃以上に加熱すると、空気中の酸素と反応して生成する一酸化炭素及び二酸化炭素によって酸化され、上記特性の低下が避けられない。そのため、炭素/炭素複合材料の使用は不活性ガス雰囲気下に限られ、その応用分野も制限されているのが実情である。

【0003】

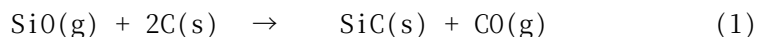
現在、炭素/炭素複合材料の酸化を防止するコーティング技術としては、パックセメンテーション(pack cementation)、CVD(chemical vapor deposition)、スラリ(slurry)等の単一層コーティング形成法がある。

10

【0004】

パックセメンテーション法は、これまで高温用ガスタービンに用いられる超耐熱合金の保護コーティング方法として使用されてきた。一方、炭素/炭素複合材料分野においてはパックの組成を変化させてSiCコーティング層を形成する方法が知られている（特許文献1～4参照）。すなわち、下記式(1)に示すように、SiOガスを炭素/炭素複合材料に導入して複合材料上でSiCに変化させることができる。

【0005】



【0006】

20

更に、パックセメンテーション法のパックの組成に、ボロン(boron)を添加して耐酸化性を向上させる方法が知られている（特許文献5～9参照）。しかし、ボロンの添加量を増加させると耐酸化性も向上するが、1.5重量%以上添加するとパックが焼結するため、反応性が低下するのみならず、製品回収時に問題となる（特許文献5）。

【0007】

スラリ法は、炭素/炭素複合材料に液体状態のSi、ボロン等を添加してコーティングする方法である。しかし、耐酸化性を向上させるには、ボロンを10～35重量%添加する必要がある（特許文献10参照）。また、炉内の温度を1600℃以上に維持し、モールドを使って液体状態のSiを炭素/炭素複合材料に含浸しなければならない（特許文献11参照）。

【0008】

30

CVD法は、 H_2 、 CH_3SiCl_3 及び C_4H_{10} の各気体からSiOガスを発生させ、基材（炭素/炭素複合材料）上に固体層（SiC）を析出させる方法である。例えば、特許文献12には、 $[\text{H}_2]/[\text{C}_4\text{H}_{10}]$ と $[\text{CH}_3\text{SiCl}_3]$ と $[\text{C}_4\text{H}_{10}]/[\text{CH}_3\text{SiCl}_3]$ を所定の割合で混合して、SiOガスを製造する方法が開示されている。しかし、基材とSiCには熱膨張の差があるため、必ずコーティング層にクラックが入る。

【0009】

コーティング時に生じるクラックを減少させるため、パックセメンテーションとCVD、パックセメンテーションとスラリのようにコーティング技術を組み合わせた多層コーティング法も知られているが（例えば、特許文献13参照）、上記のコーティング方法は、すべて、有機物を使用したり、含浸の時にモールドが要求される等工程が煩わしく、そのうえ、2層以上のコーティング層の形成には、2種以上のコーティング材料を使用しなければならない。更に、熱処理工程で要求される温度が1600℃を超えるため、コスト面においても好ましくない。

40

【0010】

一方、炭素/炭素複合材料に要求されるコーティング層は、早い気体の流れに対して過度の酸化を防止するために低い揮発性を有し、酸素が炭素/炭素複合材料と反応できないように均一でかつ緻密でなければならない。更に、炭素/炭素複合材料の応用分野が熱処理の治具やミサイルのタービンなどの高温領域であるため、高温の接触物質に対して反応しないことも要求される。このような条件を充たすコーティング材料として、SiCの他に SiO_2 、 B_2O_3 、 ZrO_2 などのセラミック材料が多用されているが、やはり熱膨張の差が大きい

50

ため、熱衝撃抵抗性が著しく低下する。

【特許文献 1】 米国特許第4544412号明細書

【特許文献 2】 米国特許第4425407号明細書

【特許文献 3】 米国特許第4976889号明細書

【特許文献 4】 米国特許第3095316号明細書

【特許文献 5】 米国特許第3935034号明細書

【特許文献 6】 米国特許第2992960号明細書

【特許文献 7】 米国特許第3374102号明細書

【特許文献 8】 米国特許第3672936号明細書

【特許文献 9】 米国第特許4119189号明細書

10

【特許文献 10】 米国特許第3936574号明細書

【特許文献 11】 米国特許第4148894号明細書

【特許文献 12】 米国特許第4976899号明細書

【特許文献 13】 米国特許第4425407号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明は、炭素/炭素複合材料の耐酸化コーティング方法において、コーティング材料の含浸の時にモールドを使用することなく、1種のコーティング材料によって、均一でかつ緻密な2層以上のコーティング層を経済的に形成させることができる、耐酸化コーティング方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、斯かる実情に鑑み、1種のコーティング材料を使用して、炭素/炭素複合材料に耐酸化特性を付与するための耐酸化コーティング層を形成する方法について鋭意検討した結果、炭素/炭素複合材料上にSiを塗布・熱処理して、Si層とSiC層を順次形成することにより、低い揮発性とCTEを有しながら、均一で緻密な耐酸化コーティング層が得られることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、

(a)炭素/炭素複合材料上にSiを塗布する工程、及び

30

(b)塗布されたSiを熱処理して、前記複合材料にSiを含浸させることにより、SiC層とSi層を順次形成する工程

を含む炭素/炭素複合材料の耐酸化コーティング方法を提供する。

【0013】

本発明はまた、上記記載の方法によって形成されるコーティング層を有する炭素/炭素複合材料を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のコーティング処理された炭素/炭素複合材料は、耐酸化特性に優れ、通常の空気雰囲気下だけでなく、酸化雰囲気下においても使用することができる。本発明によれば、Siのみを使用して炭素/炭素複合材料上に2層以上のコーティング層を形成することができる。1600℃以下でもコーティングが可能のため、コスト的に有利であり、Siの含浸時にモールドを必要しないため、コーティング工程が簡便である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

【0016】

本発明のコーティング方法が適用可能な炭素/炭素複合材料としては、熱処理用治具、高温構造物、高温で部材等を固定させるボルトやナットなどの締具(fastener)等に使用される材料が挙げられる。

50

【0017】

塗布されるSi粉末は、均一なコーティングが可能で、炭素/炭素複合材料を含浸することができるものであれば特に限定されない。このようなSi粉末としては、直径60～325メッシュのものが好ましい。Siの塗布は、従来のスプレーガンを利用するスプレー法を使用することができる。

【0018】

スプレー時に上記Si粉末を炭素/炭素複合材料上へ移動させるための移動液(vehicle liquid)としては、特に限定されないが、常温において揮発性の高いものが好ましい。このような移動液としては、例えば、メタノール、エタノール等の炭素数1～6の低級アルコールが挙げられる。Si粉末を移動液に溶解させた溶液は、常温で24時間程度の乾燥工程を経て十分に揮発・乾燥され、乾燥後の複合材料上にはSiのみが残る。

10

【0019】

Siの含浸工程は、Siの液相化工程を含む。液相化は、複合材料上に塗布されたSiを熱処理することによって実施できる。熱処理の温度は1400～1600℃が好ましい。本発明における液相化は、従来のコーティング工程で要求される1600℃以上という高温を必要としないため、コストを軽減することができる。上記温度における熱処理の圧力は10～1000mTorrが好ましい。

【0020】

SiC層及びSi層のコーティング層形成は、上記液相化による含浸工程の終了後、熱処理することによって実施できる。熱処理の温度は1400～1600℃が好ましい。

20

【0021】

上記のコーティング層形成工程を経た炭素/炭素複合材料は、複合材料の上にSiC層、Si層が順次形成された2層のコーティング層を有している。このような2層は複合材料の耐酸化性を向上させ、特別な場合を除いてはその使用において大きな障害はない。更に、炭素/炭素複合材料が1700℃以上の熱処理炉のヒーターや治具に使用される場合には、Siによる反応が問題になることがあるため、複合材料はSi層の上に更にSiO₂層が形成された3層のコーティング層を有していることが好ましい。

【0022】

SiO₂層の形成工程は、Siでコーティングされた炭素/炭素複合材料を熱処理する工程を含む。この熱処理工程は、通常の空気雰囲気中で酸素の流入を容易にして高温でSiと酸素との反応が起こるようにするために必要である。この時、熱処理の温度は特に限定されるものではないが、温度の上昇に伴い反応性も増大するため、冷却時の収縮によるクラックの発生を考慮して400～800℃に制限することが好ましい。

30

【0023】

本発明のコーティング方法によって得られるコーティング層の厚さは、適用される炭素/炭素複合材料の要求特性により異なるが、Siの塗布量を調節することにより、10～2000μmの多様な厚さに調節することができる。

【実施例】

【0024】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【0025】

<製造例1> 2層コーティング層の作製

炭素/炭素複合材料(アクロス社のAC150及びAC200)に使用する塗布液として平均60メッシュの直径を有するSi粒子20gをエタノール200mlに混合した溶液を用意した。この混合液をスプレーガンに装入して、上記複合材料の表面に均一に塗布した。塗布終了の後、24時間常温で乾燥し、エタノールを揮発させた。

【0026】

上記Siが表面に塗布された上記複合材料を1400℃に加熱し、Siを液相化して基地材料内に含浸させ、次いで同一の温度で1時間加熱することによってSiC層及びSi層が順次に形

50

成されたコーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 50 μm)(図 1)。

【0027】

<製造例 2> 2 層コーティング層の作製

平均325メッシュの直径を有するSi粉末を塗布したことを除いては製造例 1 と同一の条件下で 2 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 50 μm)。

【0028】

<製造例 3> 2 層コーティング層の作製

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例 1 と同一の条件下で 2 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 40 μm)。

【0029】

10

<製造例 4> 2 層コーティング層の作製

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例 2 と同一の条件下で 2 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 40 μm)。

【0030】

<製造例 5> 3 層コーティング層の作製

Si粒子10gを使用する以外は製造例 1 と同一の条件下でコーティング層を得た。次いで、400°Cで3時間熱処理し、Si層の上にSiO₂酸化層を形成させた(コーティング層の厚さ: 200 μm)。

【0031】

<製造例 6> 3 層コーティング層の作製

20

平均325メッシュの直径を有するSi粉末を塗布したことを除いては製造例 5 と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 200 μm)。

【0032】

<製造例 7> 3 層コーティング層の作製

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例 5 と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 150 μm)。

【0033】

<製造例 8> 3 層コーティング層の作製

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例 6 と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 150 μm)。

30

【0034】

<製造例 9> 3 層コーティング層の作製

800°Cで1時間熱処理を施してSi層上にSiO₂酸化層を形成したことを除いては製造例 5 と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 200 μm)(図 2)。

【0035】

<製造例10> 3 層コーティング層の作製

平均325メッシュの直径を有するSi粉末を塗布したことを除いては製造例 9 と同一の条件下で 3 層コーティング層を形成した(コーティング層の厚さ: 200 μm)。

【0036】

<実施例11> 3 層コーティング層の作製

40

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例 9 と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 180 μm)。

<製造例12> 3 層コーティング層の作製

Siが表面に塗布された複合材料を1600°Cに加熱したことを除いては製造例10と同一の条件下で 3 層コーティング層を得た(コーティング層の厚さ: 180 μm)。

【0037】

<実施例 1>酸化実験

コーティング処理されていない炭素/炭素複合材料(対照区)と前記本発明の製造例 9 によって得られた複合材料を対象にして700°Cで酸化実験を行った。その結果、重量損失が対照区においては84%であったが、本発明においては2.2%で約40倍も改善されているこ

50

とが確認された。

【0038】

本発明によって得られる炭素/炭素複合材料はそのコーティング層がセラミックコーティングより形成されているものであり、接触する物質との反応が厳しく考慮されなければならない分野及び酸化雰囲気下においても使用が可能でその応用の幅が非常に広範囲である。

【図面の簡単な説明】

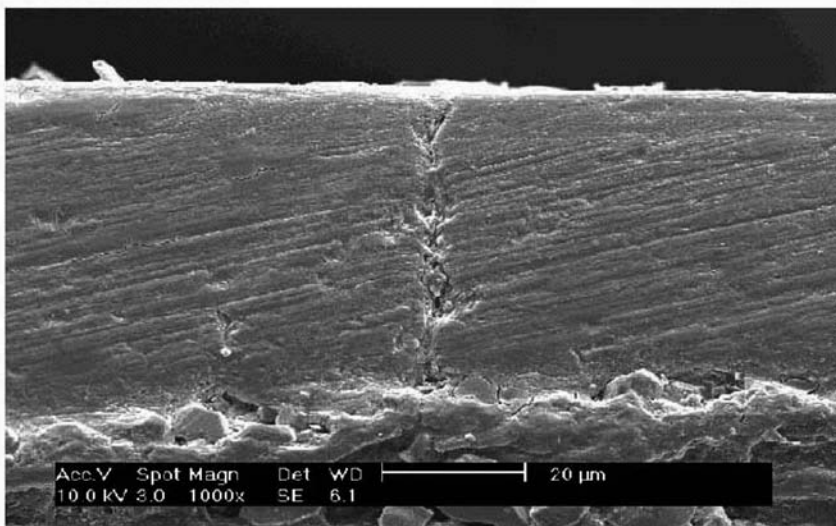
【0039】

【図1】本発明の製造例1によってコーティングされた炭素/炭素複合材料の断面を示す電子顕微鏡写真(2層コーティング層)である。

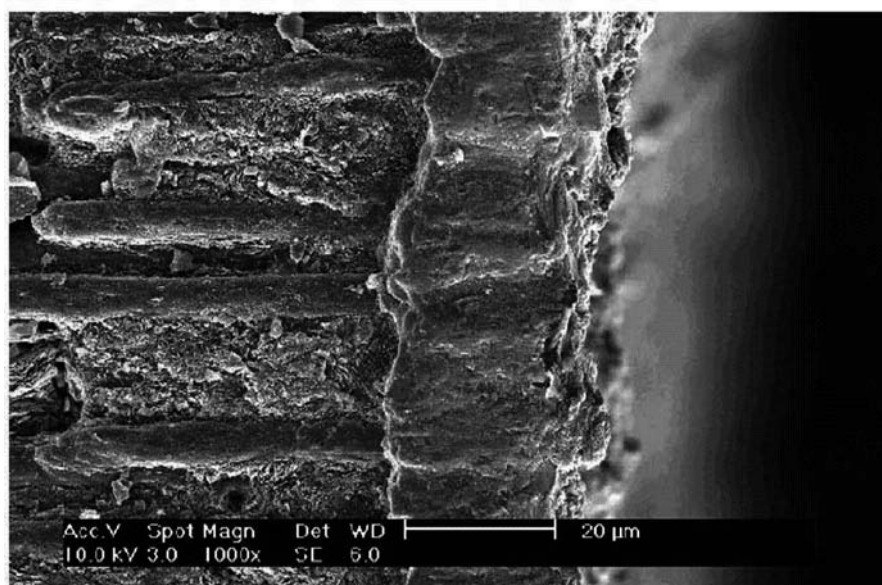
10

【図2】本発明の製造例9によってコーティングされた炭素/炭素複合材料を対象にして酸化実験を実施した後の断面構造を示す電子顕微鏡写真(3層コーティング層)である。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100077562

弁理士 高野 登志雄

(74)代理人 100096736

弁理士 中嶋 俊夫

(74)代理人 100117156

弁理士 村田 正樹

(74)代理人 100111028

弁理士 山本 博人

(72)発明者 ホン, スーン ヒュン

大韓民国 〒305-755 大田広域市 儒城区 魚穩洞 99 ハンビットアパート121-301

(72)発明者 ベイ, ヤン ホ

大韓民国 〒305-701 大田広域市 儒城区 九城洞 373-1 韓国科学技術院 材料工学科内

(72)発明者 ソン, ジ ヨン

大韓民国 〒305-701 大田広域市 儒城区 九城洞 373-1 韓国科学技術院 材料工学科内

(72)発明者 キム, ヒ ヨン

大韓民国 〒305-335 大田広域市 儒城区 弓洞 392-3番地 科技院アパード102-110

審査官 正 知晃

(56)参考文献 特開2000-081015 (JP, A)

特開平07-223884 (JP, A)

特開昭59-152268 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 41/80 - 41/91