(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2012-507629
(P2012-507629A)
(43)公表日　平成24年3月29日(2012.3.29)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C23G 5/00	(2006.01)	C23G	5/00		3B201
B01D 53/68	(2006.01)	B01D	53/34	134C	4D002
B01D 53/34	(2006.01)	B01D	53/34	ZAB	4K053
C01B 7/19	(2006.01)	C01B	7/19	A	
B08B 3/08	(2006.01)	B08B	3/08	A	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2011-534607 (P2011-534607)
(86)(22)出願日　平成21年10月19日 (2009.10.19)
(85)翻訳文提出日　平成23年4月21日 (2011.4.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/061120
(87)国際公開番号　WO2010/051174
(87)国際公開日　平成22年5月6日 (2010.5.6)
(31)優先権主張番号　12/262,779
(32)優先日　平成20年10月31日 (2008.10.31)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390041542
ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(74)代理人　100137545
弁理士　荒川　聡志
(74)代理人　100105588
弁理士　小倉　博
(74)代理人　100129779
弁理士　黒川　俊久
(72)発明者　マントコウスキ，トーマス・イー
アメリカ合衆国、４５２４３、オハイオ州、マデイラ、フォックスチェイス・レーン、６５２７番

Ｆターム(参考)　3B201 AA46　AB01　BB95　BB96　BB98

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ化物イオン洗浄のシステム及び装置

(57)【要約】
洗浄工程で、現場生成されたフッ化水素（ＨＦ）を使用するシステム及び装置を開示する。例示的なシステムは、液相又は気相のハロゲン化供給材料と水素ガスとの現場反応を促進してＨＦを形成するために十分な温度で動作する洗浄レトルトを含む。このシステムは、洗浄レトルトの外部に配置された、液相又は気相のハロゲン化供給材料源と水素ガス源とを含み、それらは、反応すると洗浄レトルト内でＨＦを生成する。洗浄レトルト内に配置されるＨＦスクラバーは、現場反応によって形成された残留ＨＦガスを実質的に除去する。例示的な装置は、洗浄レトルトを含み、洗浄レトルトは、洗浄の必要がある部品を保持できる第１の領域と、ＨＦスクラバーとして動作する第２の領域とを備える。
【選択図】図１

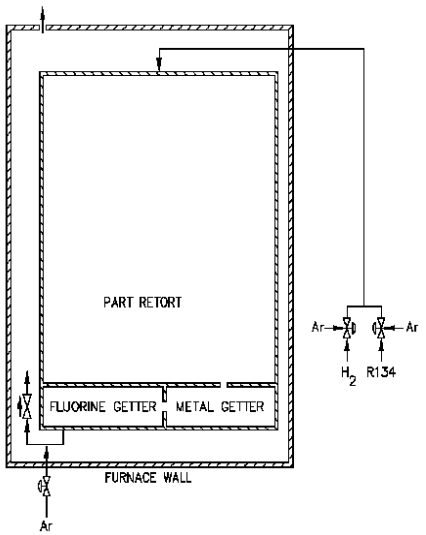


FIG. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
液相又は気相のハロゲン化供給材料と水素ガスとの現場反応を促進してフッ化水素（ＨＦ）を形成するために十分な温度で動作する洗浄レトルトと、
液相又は気相のハロゲン化供給材料の少なくとも一方を前記洗浄レトルトに供給するための、前記洗浄レトルトの外部に配置された供給材料源と、
水素ガスを洗浄レトルトに供給するための、前記洗浄レトルトの外部に配置された水素ガス源と、
現場反応によって形成された残留ＨＦガスを実質的に除去する、前記洗浄レトルト内に配置されたＨＦスクラバーと、を備えるシステム。
【請求項２】
前記供給材料はクロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）又はヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）化合物の少なくとも１つからなる、請求項１に記載のシステム。
【請求項３】
前記供給材料はテトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）からなる、請求項１に記載のシステム。
【請求項４】
前記ＨＦスクラバーは、ＨＦガスと反応すると、安定した不揮発性の高融点温度のフッ素化合物を形成可能な材料からなる充填床反応器を備える、請求項１に記載のシステム。
【請求項５】
前記材料はＣａＯを含む、請求項４に記載のシステム。
【請求項６】
前記洗浄レトルト内に配置された金属ゲッタを更に含み、前記金属ゲッタは、フッ化アルミニウム（AlF_3）又はフッ化クロム（CrF_2）の少なくとも１つと反応して、安定した不揮発性の高融点温度のフッ素化合物を形成するように動作する、請求項１に記載のシステム。
【請求項７】
前記金属ゲッタは鉄からなる、請求項６に記載のシステム。
【請求項８】
前記洗浄レトルトの温度は約１５００～約２２００°Ｆ（約８１６～約１２０４°Ｃ）の範囲にある、請求項１に記載のシステム。
【請求項９】
前記洗浄レトルト内の圧力を調整するように動作する機構を更に備える、請求項１に記載のシステム。
【請求項１０】
前記圧力調整機構は真空ポンプを備える、請求項９に記載のシステム。
【請求項１１】
液相又は気相のハロゲン化供給材料と水素ガスとの現場反応を促進してフッ化水素（ＨＦ）を形成するために十分な温度で動作する洗浄レトルトを備え、前記洗浄レトルトは、洗浄の必要がある部品を保持するようなサイズと寸法の第１の領域と、ＨＦスクラバーを含む第２の領域とを備える、装置。
【請求項１２】
前記ＨＦスクラバーは、ＨＦガスと反応すると、安定した不揮発性の高融点温度のフッ素化合物を形成可能な材料からなる充填床反応器を備える、請求項１１に記載の装置。
【請求項１３】
前記材料はＣａＯを含む、請求項１２に記載の装置。
【請求項１４】
前記洗浄レトルトは、不揮発性合金化材からなる金属ゲッタを備える第３の領域を更に備え、前記金属ゲッタはフッ化アルミニウム（AlF_3）、又はフッ化クロム（CrF_2）の少なくとも１つと反応して、安定した不揮発性の高融点温度のフッ素化合物を形成す

る、請求項１０に記載の装置。
【請求項１５】
前記不揮発性合金化材は鉄である、請求項１４に記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、概してフッ化物イオン洗浄システム及び装置に関し、特に超合金材料からなる構成部品などを洗浄するために使用されるフッ化水素を、現場で生成及び捕捉するシステム及び装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
フッ化物イオン洗浄（ＦＩＣ）は、後続のろう付け補修作業の準備で、フィールドラン（ｆｉｅｌｄ－ｒｕｎ）高温ガス通路の構成部品から酸化物を除去するために行われる。現在のＦＩＣ技術は、処理工程中にＨＦ（フッ化水素）ガスの利用可能性が限られているために効率が悪く、或いは、反応性物質としてＨＦボトルガスを使用するために装置価格及び維持費が高い。
【０００３】
市販の動的ＦＩＣ装置は、現在、原材料としてＨＦボトルガスを使用している。ＨＦは猛毒であるため、ＨＦを安全に取り扱うためには、高価で比較的複雑な装置が必要である。加えて、ＨＦは洗浄工程で過剰に使用しなければならないので、廃流にもＨＦが含まれ、スクラバー装置及びそれに必要な補助装置が必要とされる。これを組み合わせることにより、ユーザーは、ガスの取り扱い及び処理システムで、ある程度の経済効果を得るために、通常の工程から分離された大型の装置を使用することを余儀なくされる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】米国特許第４９７５１４７Ａ号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
従って、原料としてＨＦボトルガスを使用することに関する流下（ｄｏｗｎｆａｌｌｓ）がない有効な洗浄方法を有することが望まれる。更に、廃流から余剰のＨＦを除去するための別個のスクラバー装置の必要性を低減するか、若しくは排除するような有効な洗浄方法を提供することが望まれる。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
上述の必要性は、洗浄レトルト内でのＨＦの現場生成システム及び装置を提供し、洗浄レトルトから廃流を放出する前に余剰のＨＦを除去する例示的実施形態によって達成し得る。
【０００７】
本明細書に開示する例示的実施形態は、液相又は気相のハロゲン化供給材料と水素ガスとの現場反応を促進してフッ化水素（ＨＦ）を形成するために十分な温度で動作する洗浄レトルトを含むシステムである。システムは更に、液相又は気相のハロゲン化供給材料の少なくとも一方を洗浄レトルトに供給するための供給材料源と、水素ガスを洗浄レトルトに供給するための水素ガス源とを含み、供給材料源と水素ガス源は両方とも洗浄レトルトの外部に配置される。システムは更に、現場反応によって形成された残留ＨＦガスを実質的に除去するＨＦスクラバーを含み、ＨＦスクラバーは洗浄レトルト内に配置される。
【０００８】
本明細書に開示する例示的実施形態は、液相又は気相のハロゲン化供給材料と水素ガスとの現場反応を促進してフッ化水素（ＨＦ）を形成するために十分な温度で動作する洗浄

レトルトを含む装置を備え、洗浄レトルトは、洗浄の必要がある部品を保持するようなサイズと寸法の第１の領域と、ＨＦスクラバーを含む第２の領域とを備える。

【０００９】

本発明と見なされる主題は、明細書末尾で詳細に指摘され、明確に特許請求されている。しかし、本発明は添付図面を参照した以下の説明を参照することによって、最も良く理解できる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】少なくとも洗浄領域と除染領域とを有する洗浄レトルトを含む高温炉の概略図である。

【図２】ある点では図１の炉と同様であり、真空ポンプを含む高温炉の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

複数の図を通して同一の参照番号が同じ要素を示す図面を参照すると、図１は、洗浄が必要な部品又は構成部品１６が内部に配置される洗浄レトルト１４を含む高温炉１２を含む例示的システム１０を示す。洗浄レトルト１４は、ガス流１８によって投入される適宜の洗浄ガスを収容することができる。洗浄レトルト１４は少なくとも２つの領域を含む。第１の領域２０は、洗浄の必要がある部品及び構成部品１６を保持するようなサイズと寸法の領域である。第２の領域２２は、ＨＦ除染ユニット（フッ素ゲッタ）として動作する。例示的な工程では、レトルト１４が予熱され、例えばアルゴンで除去される。その後、無害のフッ素含有化合物２４及び水素ガス２６の供給材料がレトルト１４内に投入される。フッ素含有化合物は、高温で水素と反応してレトルト１４内にＨＦガス（ガス流１８）を形成する。

【００１２】

次いで、ＨＦガスは酸化物の準揮発性フッ化物への転換により部品を洗浄するように作用し、これらの準揮発性フッ化物は、フッ化物イオン洗浄工程で流れるガス流により、部品又は構成部品１６から除去される。例示的実施形態では、初期廃流２８は、レトルトから排出される前に第２の領域２２（フッ素ゲッタ）内でフッ素が除染されて、レトルトから排出される除染済み廃流３０に実質的にフッ素が含まれないようにするので、従来のフッ化物イオン洗浄工程よりも無害である。任意に、洗浄レトルト１４は、後述のようにＡｌやＣｒなどの初期廃流２８中に含まれる金属の大部分を除去する第３の領域３２（金属ゲッタ）を含んでも良い。

【００１３】

図２に示す例示的実施形態では、同様のシステム１００が使用される。システム１００は、洗浄の必要がある部品又は構成部品１１６が内部に配置される洗浄レトルト１１４を含む高温炉１１２を備える。洗浄レトルト１１４は、上述のように、領域２０、２２と同様に動作する少なくとも領域１２０及び１２２を含む。任意に、レトルト１１４は、金属ゲッタのような領域１３２を含んでも良い。例示的実施形態では、除染された廃流１３０は、レトルト１１４内の圧力を脈動又は調整する真空ポンプ１４０に接続され、準揮発性フッ化物が部品１１６の表面から蒸発することを促進し、新しいＨＦガス１１８を部品の亀裂に供給する。真空ポンプが水分汚染することを防ぐため、防湿剤１４２を廃流１３０内に入れても良い。あるいは、乾燥機を使用せずに真空させるために、液封式真空ポンプを使用することもできる。

【００１４】

例示的実施形態では、フッ化水素ガス（ＨＦ）が現場生成され、その後分解されて、従来のフッ化物イオン洗浄（ＦＩＣ）工程に伴っていた有害物質の一部が除去される。フロン１３４ａ（テトラフルオロエタン）などの無害なフッ素含有化合物が供給材料として使用され、水素と混合した後に熱分解されてＨＦが形成される。

$C_2H_2F_4 + 5H_2 \rightarrow 4HF + 2CH_4$（ＨＦ現場生成）

このように生成されたＨＦはフッ化物イオン洗浄工程で使用される。

$6HF+Al_2O_3 \rightarrow 2AlF_3+3H_2O$
$6HF+Cr_2O_3 \rightarrow 2CrF_3+3H_2O$（洗浄）
$H_2O+CH_4 \rightarrow CO+H_2$

レトルトから排気される前にＨＦを除去するために廃流が処理される。工程には、Ａｌ やＣｒなどの初期廃流に含まれる金属の大部分を除去する任意のステップがある。金属フッ素化合物の金属含有物を実質的に除去して、再構成されたＨＦを洗浄工程に再循環させるようにしても良い。あるいは、再構成されたＨＦを、後続の除染ユニットでより簡単に除去しても良い。

【００１５】

これらの元素はフッ化物として廃流中に存在し、鉄などの純犠牲金属と化合させて金属合金に還元することによって、除去できる。

$2AlF_3+2Fe+3H_2 \rightarrow 2AlFe+6HF$（及び）
$CrF_2+Fe+H_2 \rightarrow CrFe+2HF$（金属ゲッタリング）

フッ素除去ステップでは、フッ素含有種を高融点の犠牲材料と接触させるために充填床が使用される。反応の結果、安定した高融点温度のフッ素化合物が形成され、その後、レトルトが室温に戻った後に廃棄される。好ましい実施形態では、フッ素スクラバーはＣａＯなどのフッ素ゲッタを含む。

$2HF+CaO \rightarrow CaF_2+H_2O$（フッ素ゲッタリング）

ＣａＯの代わりにその他の塩又は塩の組み合わせを使用しても良い。例えば、ＣａＯとＮａＣｌの組み合わせをＳｉと混合しても良い。フッ素－ゲッタ混合物によって、ＨＦのほぼ全てを昇温状態でガス流から除去できるようになる。この工程により、無害の廃棄し易い固形廃棄物が生成される。気相副産物は炉の加熱ゾーンで燃焼し、その結果、CO_2 と水蒸気の放出物が生ずる。

【００１６】

ＨＦの現場生成と分解を組み合わせることにより、ある構成部品の洗浄が困難であるにも関わらず全ての部品について単一の共通サイクルを実行するのではなく、洗浄が必要な構成部品に洗浄工程を適応させることが可能になる。

【００１７】

従って、本明細書に開示する例示的実施形態は、ＨＦの現場生成において、原料としてＨＦボトルガスを使用することに関連する流下がない有効な洗浄方法を提供する。更に、余剰のＨＦを廃流から現場除去することで、別個のスクラバー装置の必要性は低減するか、若しくは排除される。

【００１８】

本明細書に開示する実施形態は、高温で水素と結合された液相又は気相のハロゲン化供給材料を使用して洗浄レトルト内でＨＦガスが現場生成されることで、洗浄サイクルの開始前に洗浄レトルト内にＨＦ前駆体物質を入れる必要がなく、供給材料としてＨＦガスが使用されない、フッ化物イオン洗浄のシステム及び方法を提示する。

【００１９】

本明細書は、最良の形態を含む実施例を用いて本発明を開示し、当業者が本発明を製造及び使用できるようになっている。本発明の特許可能な範囲は特許請求の範囲によって定義され、当業者が想到するその他の実施例も含み得る。このようなその他の実施例は、特許請求の範囲の文言と相違ない構成要素を含む場合、又は特許請求の範囲の文言とさほど相違ない同等の構成要素を含む場合は、特許請求の範囲内にあるものとする。

【図１】

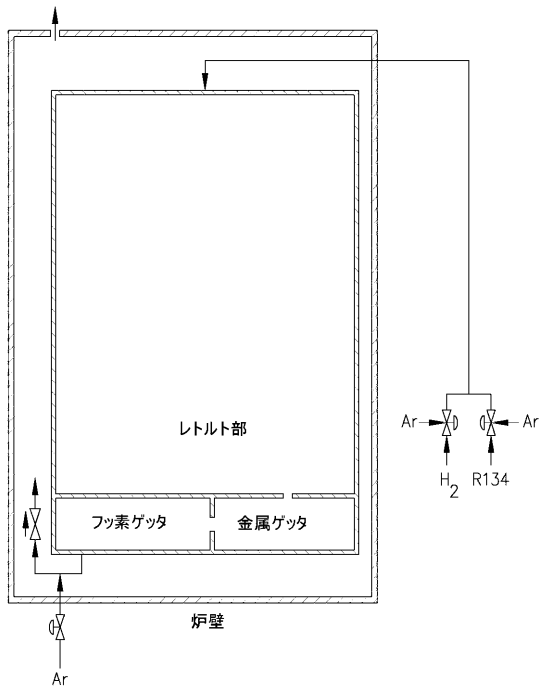


FIG. 1

【図２】

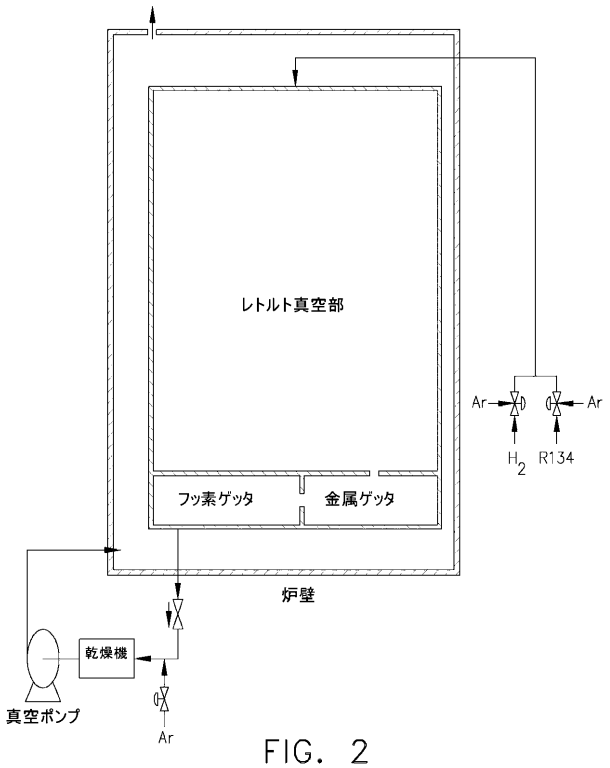


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/061120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/68 B23P6/00 C23G5/028 F01D25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D B23P C23G F01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 975 147 A (TAHARA MASAAKI [JP] ET AL) 4 December 1990 (1990-12-04) column 4, paragraph 1; figure 1	1-4,6, 8-9, 11-12,14
X	WO 00/48751 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 24 August 2000 (2000-08-24) page 5; claim 22; figure 1	1-4,6, 8-9, 11-12,14
X	US 4 098 450 A (KELLER DONALD L ET AL) 4 July 1978 (1978-07-04) column 3, paragraph 3; figure 1	1-4,6, 8-9, 11-12,14
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 January 2010	22/01/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fischer, Michael

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/061120

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/048698 A1 (SIEMENS AG [DE]; OTT MICHAEL [DE]; HEINECKE BRIGITTE [DE]) 3 May 2007 (2007-05-03) paragraph [0020]; claim 1	1,9-11
A	US 2007/087208 A1 (NG SOR T [SG] ET AL) 19 April 2007 (2007-04-19) paragraphs [0005], [0022], [0028]	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/061120

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4975147	A	04-12-1990	CH	683269 A5	15-02-1994
			CN	1052707 A	03-07-1991
			JP	2501925 B2	29-05-1996
			JP	3193861 A	23-08-1991
			SE	506508 C2	22-12-1997
			SE	9002392 A	23-06-1991
WO 0048751	A1	24-08-2000	US	2002157277 A1	31-10-2002
			US	6416589 B1	09-07-2002
US 4098450	A	04-07-1978	DE	2810598 A1	21-09-1978
			FR	2383750 A1	13-10-1978
			GB	1591436 A	24-06-1981
			IT	1093421 B	19-07-1985
			JP	1113863 C	16-09-1982
			JP	53115647 A	09-10-1978
			JP	57007855 B	13-02-1982
			SE	447488 B	17-11-1986
			SE	7805687 A	18-11-1979
			SE	447489 B	17-11-1986
			SE	8106315 A	26-10-1981
WO 2007048698	A1	03-05-2007	EP	1941077 A1	09-07-2008
US 2007087208	A1	19-04-2007	SG	131799 A1	28-05-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

Ｆターム(参考) 4D002 AA23 AC10 BA03 CA07 DA02 DA05 DA11 DA17
4K053 PA01 QA07 RA02 RA17 SA07 YA05 YA28