

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4600893号
(P4600893)

(45) 発行日 平成22年12月22日(2010.12.22)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 35/80 (2006.01) C O 4 B 35/80 G

請求項の数 25 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平10-522030	(73) 特許権者	ツェーフアーテール ゲーエムペーハー・ウ ント・コ・カーゲー
(86) (22) 出願日	平成9年11月7日(1997.11.7)		ドイツ連邦共和国 87642 ハルブレ ッヒープーフィンク, ロマンティツェ シュトラーセ 18
(65) 公表番号	特表2001-508388(P2001-508388A)	(74) 代理人	弁理士 龍華 明裕
(43) 公表日	平成13年6月26日(2001.6.26)		(72) 発明者
(86) 国際出願番号	PCT/DE1997/002597		フツィンガー, クラウス・ジエイ
(87) 国際公開番号	W01998/021163		ドイツ連邦共和国 76227 カールス ルーエ, マックスーリーバーマン-シュト ラーセ 11チュー
(87) 国際公開日	平成10年5月22日(1998.5.22)		(72) 発明者
審査請求日	平成16年11月4日(2004.11.4)		ベンツィンガー・バルター
(31) 優先権主張番号	19646094.8		ドイツ連邦共和国 67271 ノイライ ニンゲン, キルヒガーセ 3
(32) 優先日	平成8年11月8日(1996.11.8)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

(54) 【発明の名称】 特に炭素、炭化シリコンについての耐火性物質の化学気相浸透方法、及びその方法の応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐火性物質の等圧及び等温の化学気相浸透法の為の多孔構造の中の拡散に基づいた、多孔構造が反応領域においてガスの流れによって処理される方法であって、

(a) 反応領域内の温度、析出物質を含むガスの圧力、及び反応領域内の前記ガスの滞留時間が、以下のように設定される方法。

(a1) 前記析出物質の多孔構造への飽和吸着を生じる圧力で析出反応が多孔構造の中で起き、

(a2) 反応領域内の流速を調整することにより、前記ガス中の析出物質のうちの50%未満が多孔構造に析出するよう前記滞留時間が制限され、

(b) 多孔構造は、1から50mmの実質的に等しい幅をもつ、直線的に底から頂点まで流れる前記ガスの流路に隣接してさらされる。

【請求項2】

Cの気相浸透の為に、反応領域の温度が1,000から1,200の範囲内に調節された請求項1に記載の炭素の化学気相浸透のための方法。

【請求項3】

SiCの気相浸透の為に、反応領域の温度が900から1,100の範囲内に調節された請求項1に記載の炭化珪素の化学気相浸透のための方法。

【請求項4】

多孔構造が処理される前記ガスに、いかなる希ガスも混合されない請求項1から3のいずれ

れかに記載の方法。

【請求項 5】

C の気相浸透の為に、天然ガス、またはメタンが前記ガスとして使用される請求項 1、2、又は 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

S i C の気相浸透の為に、メチルトリクロロシラン、またはメチルトリクロロシランと水素の混合物が前記ガスとして使用される請求項 1、3、又は 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

メチルトリクロロシランと水素とのモル比が、1 : 1 から 1 : 100 の請求項 6 に記載の方法。

10

【請求項 8】

多孔構造が気相浸透の間に生成された副産物を備えた前記ガスの流れによって処理される請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

C の気相浸透の為に、水素が前記ガスと混合された請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

メタン又は天然ガスと、それらに混合される水素との体積比が、20 : 1 から 2 : 1 の請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

S i C の気相浸透の為に、塩化水素が前記ガスと混合される請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 12】

メチルトリクロロシランとそれに混合される塩化水素とのモル比が、5 : 1 から 1 : 5 の請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

進行する浸透時間に伴って反応領域内の、

- a) 前記ガスの圧力及び / 又は
- b) 温度

が徐々に減少される請求項 1 から 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

反応容器の壁面を加熱することにより反応領域を加熱する請求項 1 から 13 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 15】

多孔構造が、それぞれの断面の高さにおいて多孔構造に占められていない流れが通る領域を伴うようにして反応領域を構成する反応器の内部に置かれ、反応器の内部に多孔構造の形状を形成する台が、多孔構造によって占められていない反応領域内の領域を占める位置に設定され、台又は多孔構造のどちらによっても占められていない反応領域の高さにわたって一定に、全ての高さにおいて断面を通る流れが残り、反応器の内部が、反応器の底部に付けられたガス入口及び反応器の頭部に付けられたガス出口を通して垂直に流れる請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

反応領域が固定されており、多孔構造が連続して又は段階的に固定した反応領域に運び込まれ、反応領域を通して移動するような反応領域において多孔構造が前記ガスの流れに処理される請求項 1 から 14 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 17】

前記ガスが循環される請求項 1 から 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

反応領域を離れた前記ガスの一部が導き去られ、析出物質を含むガスと置き換えられる請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

化学気相析出の揮発性の中間生成物が、前記反応領域から離れた前記ガスと、このガスが

50

導き去られて析出物質を含むガスと置き換えられる前に分離される請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

化学気相析出の揮発性の中間生成物が、渦層内において前記反応領域から離れる前記ガスと反応領域内の温度より低い温度において分解されることによって分離される請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

更なる緻密にする処理を伴わない請求項 1 から 2 0 のいずれかの化学気相浸透法により、8 mm より大きい材料厚さと、1 2 % より小さい多孔性に対応する 8 8 % より大きい孔隙充填程度とを示す耐火性物質を製造し、前記耐火性物質の基質をもつ繊維強化合成物を製造する方法。

10

【請求項 2 2】

請求項 2 1 に記載の方法により、等方性構造を伴った炭素基質を示す繊維強化セラミック基質合成材料を製造する方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 1 に記載の方法により、層状構造を伴った炭素基質を示す繊維強化セラミック基質合成材料を製造する方法。

【請求項 2 4】

更なる緻密にする処理を伴わない請求項 1 から 2 0 のいずれかの化学気相浸透法により、8 mm より大きい材料厚さと、1 2 % より小さい多孔性に対応する 8 8 % より大きい孔隙充填程度とを示す耐火性物質を製造し、前記耐火性物質の基質をもつ繊維強化合成物によってブレーキパッドを製造する方法。

20

【請求項 2 5】

更なる緻密にする処理を伴わない請求項 1 から 2 0 のいずれかの化学気相浸透法により、8 mm より大きい材料厚さと、1 2 % より小さい多孔性に対応する 8 8 % より大きい孔隙充填程度とを示す耐火性物質を製造し、前記耐火性物質の基質をもつ繊維強化合成物によって骨又は関節人工器官を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、耐火性物質の化学気相浸透 (chemical gas phase infiltration) 方法に関する。特に本発明は、炭素、炭化シリコン、及び当該方法の応用に関する。

30

固相の要素を含んだ揮発性又は気体の化合物を分解して基板上に固相を析出する方法を化学蒸着法 (Chemical vapor deposition) と呼ぶ。この蒸着が多孔基板の開口孔又は多孔構造の空洞内で行われると、これは化学気相浸透法 (chemical vapor infiltration) として知られる。化学蒸着法 (CVD) 及び化学気相浸透法 (CVI) は、主に炭素、炭化物、窒化物、硼化物、酸化物等の耐火性物質の析出及び浸透に関して重要である (Encyclopedia of Composites, Vol. 1, W. J. Lackey 著 Stuart M. Lee 編集, VCH Publishers, Inc., New York, 1990, pg. 319 参照)。化学気相浸透法 (CVI) は、構造を緻密にする、又は多孔構造が繊維で構成されたとき (基質の導入)、これによって複合材を製造して繊維材料を強化することを許容する。

化学蒸着法 (CVD) 及び化学気相浸透法 (CVI) は共に非常に複雑な方法である。例えば炭化シリコンなどの化合物の化学蒸着において、一般的に一定な厚さの被覆の生成において大部分の化学量的組成の固相を析出することが困難だという問題が更に存在する。

40

化学気相浸透法には、揮発性又は気体の発端の化合物が溶解する前に孔隙の中に輸送されなければならないという別の特定の問題がある。もし溶解が多孔構造の表面の孔隙の入口で起こったならば、孔隙が詰まる。したがって、それが全ての工程の目的であるのにもかかわらず、孔隙は満たされない。

化学気相浸透法 (CVI) については色々な実施方法が知られている。手順的に最も単純に行えるのは等圧及び等温化学気相浸透法である。この方法では全ての工程の空間は一定の温度と圧力の中に存在する。ここで、しかしながら更に追加の希ガス又は希釈ガスが必要となったとき、非常に低い圧力又は分圧の排出ガスのみが使用できるので極端に長い浸透

50

時間が必要となる。

浸透時間を短くする為に、WO 95/16803に基づいて、炭化シリコンの化学気相浸透法においてメチルトリクロロシラン (MTS) を排出ガスとして用いるために、この排出ガスは、MTSの分解温度、すなわち960 から1050 より十分に高い温度に予め熱されなければならないと同時に、圧力を25kPaに設定して珪酸化合物を反応領域の出口の気相から取り除かなければならない。MTSをそのような高い温度に予熱すると、ガスに加えられた物質が高い割合で析出されて高い製造速度が達成されるのと同時に、特に表面において一様でない析出物となるので最小限度の空隙充填となる。

最適又は最大の空隙充填は、したがって極端に遅い析出又は浸透速度のみにおいて可能である(例えばChemistry and Physics of Carbon, Vol.9, W.V. Kotlensky著、P.L. Walker and P.A. Thrower, Marcel Dekker編集, New York, 1973, pg.173)。

10

浸透を首尾良く達成するには、低い圧力、そして特に低い分圧が推奨される。この工業的に応用された化学気相浸透法の条件下で達成された圧力は、標準の圧力から少なくとも1から2低いオーダーの状態にある。発端の化合物は希ガスと部分的に混合されるのでその分圧と、その分圧に伴う析出速度とが更に低くなる可能性がある。低い分圧の為に、数週間にわたる極端に長い浸透時間が必要となる。

等圧及び等温法が高速の製造及び高度の空隙充填を達成できない為に、圧力勾配、温度勾配、及び圧力スイッチ法として知られる新しい方法の開発が試みられた。この様な方法は例えばNyan-Hwa Tai and Tsu-Wei Chou, Journal of American Ceramic Society 73, 1489(1990)から知られる。

20

真空圧力脈動法において、過程の圧力は拡散を支えるために絶えず変化する。この方法の欠点は、装置の費用に加えて、まだ非常に長い浸透時間にある。

他の良く知られた方法は、温度勾配法(例US 5,411,763, US 5,348,774)である。この方法において熱は、過程ガスの流れに面する多孔基板の側面から例えば流れによって冷却するなどの適切な方法によって取り除かれる。ガスの流れの反対にある多孔基板の側面は加熱装置に隣接する。この様にしてこの方法に不可欠な温度勾配は、基板の表面に対して垂直に確立される。全くない又は少なくとも非常に小さい析出が起こるよう、冷たい側の表面温度は、ガスの流れに適合される。この様にしてこの領域における空隙が狭くなることで避けられる。この方法の欠点は、冷却の為に非常に高いガスの流量が必要となることである。析出物質の低い生産高は、長い生産時間を引き起こす。より多くの装置が加熱の為に必要となる。

30

更に知られたCVI法の実施形態(DE 41 42 261)において、確立された圧力勾配による強制的な対流に基づいて、ガスは、多孔基板を通過して流れる。浸透時間は比較的短く保つことができる。しかし、空隙充填がある程度のレベルになると、多孔構造を通過して流れることはより困難になる。US 4,580,524より、温度及び圧力勾配の手法を合わせて一つにしたCVI法が知られている。この様にして比較的短い製造時間が達成できる。この方法の欠点は、反応器の製造が複雑なことである。

本発明の基本を提供する課題は、設定前の製造時間における高いレベルの空隙充填を達成できる、又は設定前の空隙充填レベルにおける短い製造時間を達成できるCVI法を生み出すことにある。この課題は、請求項1に基づいた特徴を合わせた方法である本発明の方法によって解決される。

40

等圧、等温(「等温」という語で、反応器内の温度定数ができるだけ大きく、そしてそれが完全に達成されなくても、この等温の用語がまだ用いられることを我々は理解する)化学気相浸透法は、最も単純に実行できかつ最も一般的な技術方法であることには疑いない。耐火性物質の化学気相浸透法の創造的な方法は、特に炭素(C)及び炭化シリコン(SiC)については、多孔構造の中の拡散に基づき、等温的に機能する、言い換えれば温度勾配は意図的には確立されていない。浸透は等圧の条件下で起こる。例えば、反応領域内において、浸透される多孔構造は、ガスが流されるが、流れに左右されないの望ましい圧力勾配が形成される。ここでガスに含まれるガスの圧力又は排出ガスの分圧及び反応領域内のガスの持続性は、反応領域内の前述した温度に適合されるので、多孔構造の中にお

50

る固相を形成する気体及び揮発性化合物の飽和吸着の圧力及び分圧領域の析出反応が存在する。飽和吸着は、析出速度がガス圧又は排出ガスの分圧を上げることによって実質的に変化しない状態のままであるか、又は無視できるぐらい増加することを意味する。これは、固相、別の言葉で耐火性物質、の析出速度又は浸透速度は、0のオーダーの反応として通常に進行する、しかしいずれの場合にしても反応のオーダーは、著しく1より小さいことを意味する。更に、ガスに含まれるガスの圧力又は排出ガスの分圧及び反応領域内のガスの持続性は、前述した温度に適合されるので、排出ガスの変化が制限され、反応領域を通過する流れにおいて50%未満、そしてできるならば10%から25%の排出ガスに導入される固体生成要素が多孔構造中に析出される。更に、多孔構造は、実質的に1から50mm、できるならば25mmより小さい幅の開口部を線形的に底から頂点まで通過するガスに左右される

10

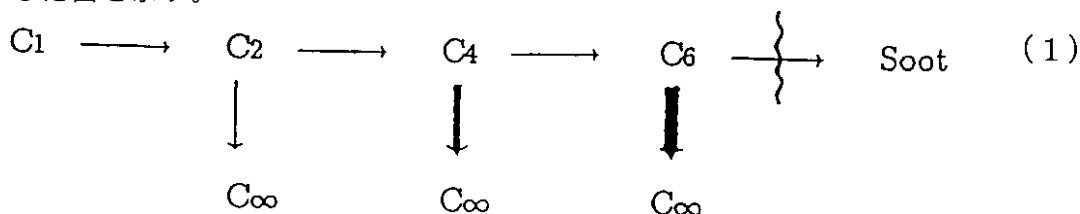
。これは、例えば従来の方法と比較して、高い又は可能な限り最も高い析出速度を可能とするために、等圧、等温法のこれら知られた方法より実質的に高い圧力及び排出ガスの分圧が設定される。従来技術から見ると、これらの圧力は、少なくとも欠点とみなされるぐらい高すぎる。そこで、このような条件は最高の浸透速度を達成するばかりでなく、最高の空隙充填の程度をも達成することを許容することを、もう一回強調する。

高い圧力を加えると同時に良い空隙充填を同時に達成するには、本発明に基づいた方法は、非常に特殊な反応制御を必要とする。ここで、発端化合物の選択が特に重要である。これはどの種類の耐火性物質の析出においても、本発明の方法の要求に最も合った特別な発端化合物が選択されなければならないことを意味する。

20

本発明に基づいた方法の性質を説明するために、固相が析出される間の発端化合物の分解についての化学及び化学反応を説明する必要がある。

簡単にする為に、炭素元素の析出を例として説明する。式(1)は、メタンを発端物質とした図を示す。



30

この図においてC1はメタン、C2及びC4は例えばエチレン、アセチレン、及びブタジエン等のC2及びC4炭化水素を表す。C6は、ベンゼンを意味し、もし適切ならばベンゼン代用物を意味する。以上の反応過程は、例えば石油化学工業(クラック反応)において知られているメタンの熱分解における気相反応を表す。気相中のナフタレン、アントラセン、及びピレン等のより高い芳香族の化合物の形成は、気相中の核生成を導き、望ましくない煤を形成するので、できる限り避けられなければならない。式(1)の下向きの矢印は、炭素の生成、別の言葉で、基板上の析出を表そうとしたものである。メタン(C1)の下向きの矢印は、メタン(C1)から生じたメタン(C1)又はC1遊離基が炭素を形成する立場にないか、少なくとも速度が減少され得ることを意味する。C2からC6への矢印の太さが大きくなっているのは、C2からC6への析出速度がかなりの程度まで増加することを明確にしようとしたものである。

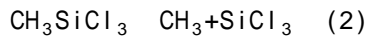
40

この図はしたがってメタンが化学気相浸透法における炭素の発端化合物として理想的であることを表す。他の炭化水素と比較してモル質量が小さいので、メタンは、最高の速度で孔隙中を拡散できるが、炭素析出は、C2,C4炭化水素及びベンゼンが形成された後において生じる。

化学気相浸透法においてメタンを用いることは新しくない。反対に、メタン又は自然ガスのみが、安価なため炭素の化学気相浸透過程において好ましく実行されていることが見出せる。この例はしかし、化学気相浸透法における発端化合物の重要性を明らかに示す。類似した例として、化学気相浸透法において炭化シリコンであってもよい。この場合、技術範囲において、すなわち工業過程においてメチルクロロシランと特にメチルトリクロロシ

50

ラン CH_3SiCl_3 がほとんどもっぱら使用される。特にこの発端化合物において、この発端化合物は、化学量的組成中の、名前を挙げるとシリコン及び炭素の析出される固相の要素をすでに含んでいると言明される。確かに、メチルトリクロロシランから炭化シリコンを析出する中で、遊離炭素の共析出が通常起こる。これを避けるために、メチルトリクロロシランと水素の混合物が用いられる。もし分解反応に注視するならば、メチルトリクロロシランは気相浸透にあまり適していないように見える(式2)。



炭化シリコンを形成できる遊離基は、シリコン原子を伴ったメチル遊離基反応及び成長する炭化シリコン層の表面上の炭素原子を伴ったシリル遊離基反応によってすぐに生じる。もし一方で温度に対してかなり更に安定な化合物 SiCl_4 及び CH_4 が使用された場合、これらは遊離基が形成される前に最初に孔隙の中に拡散でき、そこから炭化シリコンが生じる。実際には気相化学は更に複雑であるが、これらの基本的な、そして主要な反応についての考察は、原理を説明するのに十分である。

本発明によれば、孔隙開口部に隣接する、自由反応器体積と対応するガスの体積中のプロセスにおける濃度及び発端化合物の分圧は、反応器の入口におけるのと等しい、高いレベルに設定される。発端化合物の自由反応器体積中の分解は、析出温度及び最も重要な持続時間を適切に設定することにより大部分避けられる。これらの理由により非常に短い持続時間のみが実現される。これによって、延長された持続時間とそれによって導かれた表面上又は多孔基板の孔隙の入口における望ましくない析出による自由反応体積内における分解反応が避けられる。

分解反応は、メタンにおける式(1)の助けをもって特に印象的に立証できる。自由反応体積中の長い期間において C_2 及び C_4 種とベンゼンが形成でき、これは自動的に表面上及び孔隙開口部における炭素析出へと導く。発端物質の高い分圧において、この問題は非常に重大なので、高い分圧を伴った従来の方法は極めて貧弱な結果を導く。

本発明によれば、自由反応体積中の短い持続時間が孔隙中の短い時間を意味しないという事実が長所としてあげられる。本発明によって短い持続時間が設定されているにもかかわらず、分解反応は孔隙中に発生することができるので、固相が析出されることができる。持続時間の期間は、低い割合の排出ガスの変化、すなわち多孔構造の中で固相を形成する排出ガスによって運ばれる要素の固相における低い析出速度が得られるよう設定される。与えられた過程温度及び圧力における所望の析出速度を得るために設定される具体的な持続時間は、使用された排出ガスの組成及び量を固定すると同時に、気相浸透の前後に構造を重力測定することで実験を行って決定できる。

短く設定された持続時間は、本発明に基づいた方法に必要な特徴であるが、十分な特徴ではない。短い持続時間は、渦巻きの流れを形成する傾向が強い、高い流量を暗示する。渦巻きの流れの中の循環する流れの為に、基板の表面上の必要性によって化学気相浸透法において持続時間は局所的に増加し、更に顕著な析出へと導く。高い圧力及び分圧と共に本発明に基づく方法において、これは高濃度及び高い発端物質の分圧の為に特に問題となる。

しかし、多孔構造を、底から頂点までの線形の流れに従属させることによって、対流によって生じた循環流は弱められる。本発明によると、流れは実質的に1から50mm、好ましくは25mmより小さい幅に等しい幅の開口部を通過するよう流される。持続時間によって前述された流量を得るために、これらの開口部の幅は、ちょうど有害な実質圧力勾配が確立されるのを避けるのに十分な大きさであり、同時に循環の流れの形成及びその結果としての局所的な持続時間の増加が避けられるのに十分小さい。

本発明に基づいた組み合わせ自体の逆効果の手段、名前をあげると高い圧力を設定する一方で、低い析出速度を設定することは、本発明に基づいた化学気体析出が、現在に至るまでどこにおいても可能でなかった高い生産速度及び高い程度の孔隙充填を合わせて得る効果がある。ガスを小さい開口部に与えることによって孔隙充填の程度を更に増加させることができ、それによって必要な生産時間が減少されると同時に、削り落とさなければならない表面の一部上の堆積物を避ける。

10

20

30

40

50

反応器のコンストラクションと反応器の部品は、技術的及び費用的に最適な方法となる特別な条件を実行するのを許容する本発明の方法を行うのに使用される。

反応温度は本発明において決定的な役目を果たしている。反応温度は、非常に異なる方法で、反応速度、すなわち分解及び析出反応、と共に孔隙の中への又は孔隙内の拡散に影響を与える。反応速度 r の為に、一次反応を仮定して、式 (3) が最も簡単な場合として有効である。

$$|r| = k^* c_i \quad (3)$$

拡散速度 j の為に、式 (4)

$$|j| = D^* c_i \quad (4)$$

これらの式において:

k =反応速度定数

D =拡散定数

c_i =成分の濃度

反応速度定数 k 及び拡散定数 D は、次のように温度により影響される (式 (5) 及び式 (6))。

$$k \sim \exp(-E_A/RT) \quad (5)$$

$$D \sim T^{1.5} \quad (6)$$

これらの式において

E_A =活性化エネルギー

R =一般ガス定数

T =ケルビンの温度

炭素析出において、活性化エネルギーは、ある程度異常に高い。メタンの場合、活性化エネルギーは 105 kcal/mol である。温度の小さな変化は、したがって反応速度に非常に大きな変化を起こす (式 (3) 及び式 (5))、だが一方拡散における影響は比較的小さい (式 (4) 及び式 (6))。より低い温度において拡散は反応に比較して非常に促進され、これは孔隙の中における析出である孔隙内析出にとって有利である。この結論は従来の技術により与えられる。しかしながら、同時に、遅い反応速度が結果であり、長い生産時間へと導く。

本発明によれば、しかしながら、従来注目されなかった特徴が利用されている。式 (3) 及び (4) は、反応速度及び拡散速度が濃度 C_i 又は対応する分圧 P_i に依存することを示す。これらが増加すると、反応速度及び拡散速度は等しく加速される。それによって、反応速度に関しては最低拡散速度にとって不利は生じない。反応速度において温度が減少する影響は、濃度 C_i 又は分圧 P_i の顕著な増加により補償される。化学気相析出において、そしてしたがって化学気相浸透法においても、決定的なステップにおける反応は、均質な反応でなく雑多な反応であるので、表面の反応は、炭素の析出において考慮されなければならない。1 中心反応の場合において、反応速度のオーダーは、形式的に 1 から 0 へと変化する分圧の増加に伴って変化し、後者は、飽和吸着として知られている。これは、式 (3) において反応速度が、濃度 C_i 又は分圧 P_i に対して独立になることを意味する (式 (7))

$$|r| = k \quad (7)$$

濃度又は分圧が増加する場合、反応速度は一定のままであり、拡散速度は、しかしながら増加する。これは孔隙内析出にとって、優れた長所である。低い温度及び高い濃度又は分圧は、したがって本発明の方法にとって同時に優れた基準である。

本発明によれば、多孔構造が左右されるガスの流れが、例えば窒素やアルゴン等の希ガス又は希釈ガスの重要な部分を含むことが可能である。

本発明の好ましい実施形態によれば、しかしながら、希ガス又は希釈ガスはガスに加えられない。これは、少量の希ガス又は希釈ガスを自然に含む、ある自然気体のようなガスが、疑いなく使用され得ることを意味する。しかしながら、発端物質の分圧を低めるために追加の希ガス又は希釈ガスを加えてはならない。

本発明の好ましい実施形態に従って、希ガスを削除することは、多くの利点がある。従来

10

20

30

40

50

技術の工程に比較して、高い濃度又は発端物質の分圧が達成される。自由反応体積中におけるより高い濃度の発端物は、孔隙に向かって濃度勾配を増加させ、このようにして孔隙への拡散の原動力についても増加させる。できるだけ高い濃度又は分圧もまた、別の理由できわめて重要である。もし分圧が小さすぎると、孔隙の入口におけるのと同じ早さのときに発端物質は完全に反応する。そして孔隙の深さの中に析出は起こらない。更にその結果、孔隙は満たされることなしに、詰まる可能性がある。

更に、気相において、希ガスの分子が発端物質と衝突し、発端物質の分解を加速する可能性がある。希ガスはしたがって完全には不活性ではない。例えば、メタンを発端物質とした炭素析出又は炭素浸透の場合、多孔基盤の孔隙の外側の表面又は入口における炭素析出は、希ガスを削除することにより減少されるので、高い程度の孔隙充填が可能となる。

本発明の方法の好ましい実施形態において希ガス又は希釈ガスの追加を除くことは、この除外が分圧、そして分圧によっておそらく孔隙の充填を悪化させる影響があるという事実にもかかわらず、このことを考慮して行われる。

もし分圧が希ガス及び希釈ガスを用いないという要求に従って増加された場合、これは全体の圧力の増加を引き起こし、ひいては式(8)に示すように否定的な影響を拡散定数 D と、それによって拡散速度 j にも与える。

$$D \sim p^{-1} \quad (8)$$

p =全体の圧力

この全体の圧力が反応速度に与える影響は、本発明に基づいた方法にとって、どのような問題をも表さない。これは2つの理由による。

(1) 希ガスを伴わない純粋ガスの析出において飽和吸着は、低い圧力で達成される。なぜなら分圧は全体の圧力とは独立しているからである。

(2) 飽和吸着の場合、反応速度と拡散速度との比率は、式(7)による反応速度と式(9)による拡散速度が共に全体の圧力と独立であるのと同じく、発端ガスの圧力増加によって影響されない。

$$|j| = D_{(p)} \cdot c \sim 1/p \cdot p \sim 1 \quad (9)$$

$D_{(p)}$ は式(8)に対応する。

これらの効果を利用する為に、本発明は発端ガスの高い圧力を用いて孔隙内析出にとって最適の条件をつくる。多中心反応(multi-center-reactions)の場合、表面の反応の反応速度は実際にはさらに複雑である。しかしながら、この場合、発端物質の一定の分圧比においての全ての種の飽和吸着における最大の反応速度は、これはいずれにしても目指さなければならないが、表面反応の反応速度のいかなる更なる増加にも導かないことも真実である。同様に1中心反応の為の考察についても、したがって有効である。

本発明による方法にとって決定的なのは、したがって発端物質の正しい選択、高い圧力、特に発端物質の高い分圧、及び自由反応体積中において発端物質の分解をほんの少しだけ許容する短い持続時間に関連した低い温度である。

本発明によれば、適切な低い温度が、各発端物質に伴う気相浸透の為に実現される。

好ましい実施形態によれば、炭素Cの気相浸透のために反応領域において1.000から1.200の範囲の温度が設定される。

更に好ましい実施形態によれば、炭化シリコンSiCの気相浸透のために反応領域において900から1.100の範囲の温度が設定される。

本発明の好ましい実施形態によれば、ガスは気相浸透の間に生成された副産物を含む多孔構造を通り過ぎる。

水素ガスが炭素Cの気相浸透のために排出ガスに加えられることが好ましい。水素を加えられるメタン又は自然気体の体積比は、20:1から2:1であり、更に10:1から5:1であることが好ましい。塩化水素ガスが炭化シリコンSiCの気相浸透の為に排出されたガスに加えられることが好ましい。塩化水素ガスを加えられるメチルトリクロロシランのモル比は、5:1から1:5であり、更に3:1から1:2であることがこのましい。

更に2つの有利な影響が、 H_2 をメタン排出ガスに加えることによって達成できる。

(1) メタンの拡散定数は、実質的に増加される。この増加は、孔隙拡散が決定的な方法

10

20

30

40

50

で促進されることを意味する。

(2) 多孔構造の孔隙の中でのメタンの完全な炭素及び水素への分解により生じた体積の増加は、水素含有量により減少され、すすぐ影響はそれに応じて弱められる。

水素を加えることは、メタンの分圧が低いときでも飽和吸着の条件を調整することが可能となる効果がある。しかしながら、本発明によれば、温度の低下によって存在する水素の量と独立したメタンの低い分圧においても飽和吸着を達成することが可能である。この方法もしたがって、水素がメタンに加えられていないときには有効となる。例えば1,100から1,080 の、20 のオーダーの比較的小さい温度の低下においても、飽和吸着が達成されるメタンの分圧を顕著に減少するのに十分である。このような温度の小さい減少は、拡散定数が温度に対して最小限の依存しか示さないもので、多孔構造の孔隙への拡散にかろ

10

うじて影響する。飽和吸着が達成されるメタンの分圧の低下による20 の温度低下の影響は、6:1のメタン/水素比における水素を加える影響と比較できる。本発明によれば、2つの異なった、そして比較的広い範囲の圧力又は分圧内の大部分独立した要素の手段により飽和吸着を方法の決定的な基準として適合することが、したがって可能である。これに伴って、本発明に従って、特に間隙率、孔隙半径の分布、又は孔隙構造、そして特に幾何的な寸法と独立した各多孔構造の飽和吸着に関して、浸透の条件を適合することが可能となる。水素の温度及び分圧の決定的な要素の変化により、方法にとって望ましくない不利が生じないことが特に有利である。できるだけ速い浸透を達成するために、高い圧力又は分圧、特に15から25kPaの圧力が好ましい。

炭化シリコンの化学気相浸透法の場合、飽和吸着のための類似した制御手段も存在する。温度の低下は常に低い分圧での飽和吸着へと導く。したがって、温度を上昇させることにより圧力又は分圧を最適の量に適合すること、例えば圧力又は分圧を増加することも可能である。飽和吸着の時点で、これは析出速度が更に増加しないことを意味する。更に分圧が高いために拡散の原動力が強いので孔隙中の拡散の流れが増加する。

20

炭素Cの浸透の期間における飽和吸着に関して水素の果たす役目は、炭化シリコンの浸透の期間における塩化水素により仮定されている。塩化水素を用いることにより、飽和吸着が低い圧力又は分圧においても達成できる。拡散の副作用は水素の場合に比較してそれほど重要ではない。多孔構造の孔隙中におけるメチルトリクロロシランの炭化シリコン及び塩化水素への全体的な分解の期間中における体積増加の問題は、メタンの全体的な分解の期間中の体積増加より更に重要性が大きい。しかしながら、析出に混合物を使用することにより、又はメチルトリクロロシラン及び水素の量がメチルトリクロロシランの比率を何倍も越える水素から構成される炭化シリコンの浸透により既に激烈に減少される。

30

本発明に基づく方法は、特殊な反応器のコンストラクションをもつ反応器の中で、又は本発明の従属事項である特殊な台を最低備えた反応器の中で好ましく遂行される。炭素繊維強化炭素によってつくられたブレーキディスクは、特に炭素繊維構造の中への炭素についての化学気相浸透法によって大量に製造される中で最も重要な製品であり、そしてそれらは更に成長する可能性があるので、反応器製造又は反応器の部品の原則が次に述べる例によって説明される。

より良い概観を得るために、運搬又は保持器具の垂直断面は省略される。はめ込み部品は、セラミック物質によってつくることができるが、しかしながら炭素黒鉛が使用されることが好ましい。はめ込み部品及び凹部の厚さは、ブレーキディスクの厚さ及び直径に対応する。発端物質は、幅が目盛りで表されていないはめ込み部品の間の隙間を通過して流れる。はめ込み部品の間に対応する小さい距離があった場合、流れの体積が比較的小さい及び渦を形成する傾向が低いことによって非常に速い速度が達成できる。これは特に重要である、なぜなら分解のために発端物質の最低の回転率のみが許される。

40

図1に従った反応器の設計図は、比較的平坦な部品又は今の例のように直径又は長さとの厚さの比が大きい部品が浸透されるときにいつも使用できる。直径/長さとの厚さの比が中程度または小さい部品の浸透に関する作業については、図2に基づいた反応器のコンストラクションが本発明の方法に適切である。図2は、反応器の平面の断面図を示す。この場合反応器のコンストラクションは、浸透される部品を含んだ垂直のパイプを伴った全ての材

50

料、好ましくは炭素又は黒鉛によって構成される。平坦な部品の放射状の浸透が、軸方向の浸透より有利なときに、例えば層状の繊維の織物に、同じコンストラクションが使用される。

この反応器のコンストラクションを例にとると、技術において使用された小さい又は最も小さい分圧の浸透の原則は、簡単に理解できるように説明できる。非常に低い圧力の結果として、拡散速度は非常に大きい、そのため孔隙の中への拡散は有利となる。これは孔隙の開口部において発端化合物が既に反応した場合、すなわち活性中心への吸着の結果、を除外できない。発端物質が完全に転換されている、すなわち消費されてしまうので、浸透の始まりにおいて反応器の低い領域内においてのみ析出が起こる。浸透及び孔隙の充填とそれに伴って内部表面の減少が続くにつれ、この領域における発端物質の消費が落ちるので浸透が中間の領域で起こる。全体的に、これは、反応の最前線が反応器の底から頂点まで移動することを意味する。

原則的に本発明に基づいた方法は、前出した反応器を用いて実行できる。しかしながら低いレベルの発端物質の回転率があるので、循環方式が経済的に有利となる可能性がある。これを実施するには、反応器を離れるガス、主にガスの組成について考慮する必要がある。例えば、メタンからの炭素析出が観察される。式(1)に従って、高い芳香族の化合物が、図にあるのと同様に反応産物 C_2 -から C_4 -の炭化水素及びベンゼンが生成できる。これらは新鮮なメタンをガスに補給した後も炭素を形成する高い傾向があるので、かなりの混乱を起こす。したがってそれらをできるだけ取り除く必要がある。原理的に凝縮する手段により、最も有害な化合物、ベンゼン及び芳香族化合物を取り除くことができる。一つの異なった好ましい方法として C_2 と C_4 炭化水素も取り除く方法は、 C_2 と C_4 炭化水素の炭素形成中の、式(1)に示すようにメタンに比較してかなり高い分解速度を利用する。ガスの流れから炭素を取り除く前提条件は、析出のための大きい表面である。そのような条件は細かい渦状の物質を伴った流動層(fluidized bed)によってつくることができる。これは炭素粉又はセラミック粉であってもよい。流動層の操作中にある程度の新鮮な粒子が連続して加えられる。すると流動層内からあふれ出ることによって、適切な程度の新鮮な粒子が取り除かれる。これによって固定した操作が可能になる。もし酸化アルミニウム粉のようなセラミック粉がしようされると、炭素被覆粒子は、炭素を燃焼し、流動層に再び導入することによりエネルギー生産に使用できる。

望ましくない炭化水素を選択して取り除くと同時にメタンの分解を最小限にするために、流動層は、析出又は浸透反応器の温度以下で操作されなければならない。メタンを用いた炭素浸透の場合、典型的な温度は、1050から1100 である。流動層は、約100kの低い温度で操作される。望ましくない炭化水素を選択する手順は2つの理由で可能である。第1の理由は式(1)に表されている。第2の理由は、更に重要な理由であるが、 C_2 から C_4 炭化水素、ベンゼン、及び高い芳香族化合物への炭素形成に比較して、メタン分解の活性化エネルギーが実質的に高いことである。したがって高い反応速度は温度低下によりわずかに低下しているだけなので、流動層の大きい表面によってまだ支えられている望ましくない炭化水素を取り除く反応を、わずかな温度の低下は可能にする。一方、メタンの場合、分解反応は温度低下により実質的に凍結されて停止する。すなわち分解反応は全く働かないか又は働いても非常に限られた程度のみ働く。

現在に至るまでの前の観察において、析出又は浸透反応器におけるメタンの分解及び流動層内の炭素析出においても共に水素が生じる事実は、計算に入れられてなかった。もし、これが取り除かれないと、循環方式ガスに水素が繰り返し加えられる可能性がある。したがって流動層の反応器の後に、そして新鮮なメタンの供給の前に、ある程度の量のガスが外へ移動されるので循環ガス内の水素の分圧は一定のままである。外へ移動されるガスの量は、析出又は浸透反応器内のメタンの分解に第1に方向付けられる。外へ移動されるガスは、高いカロリーの燃料ガス及びある状況において析出反応器を加熱するのに使用できる。

それにもかかわらず、ある程度の水素は循環ガス内にとどまる。水素は、希ガスとして示されていない。なぜなら水素は、気相中のメタンの分解反応と共に基板表面上の炭素の析

10

20

30

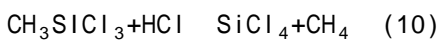
40

50

出反応にも作用するからである。化学気相浸透法において、ある程度の水素分圧は有利でさえある。水素は、モル質量が小さいので気相中のメタンの分解を減少し、孔隙内の拡散を増加する。例を用いて、循環ガス内に水素があるときが、水素がないときより更に良い孔隙充填が達成できることを示す。前述の考察は、炭素の化学気相浸透法に集中していた。炭素の化学気相浸透法は、他の耐火性物質の化学気相浸透法、特に炭化シリコンの化学気相浸透法にも有効である。この場合においても、循環ガスから取り除かれなければならない、そして同じく流動層から取り除くことができるベンゼンに似た環式化合物が、高く、そしてある程度形成できる。炭化シリコンの析出において、発生する反応ガスは、水素でなく塩化水素である。塩化水素も、水素がプロセス又は循環ガスから炭素析出において、ある程度取り除かれるのと同じように取り除かれなければならない。

10

塩化水素の形成中に、その循環システムは式(2)から逸脱する。その循環システムにおいてメチルトリクロロシランを排出ガスとして使用することも可能である。なぜならメチルトリクロロシランは、 SiCl_4 及び CH_4 の高いレベルの選択性をもって塩化水素と反応するからである(式(10))。



メチルトリクロロシランの利点は、メチルトリクロロシランの取り扱いが容易であるからである。

本発明によれば、多孔構造の表面を機械的に清掃するとき多孔構造の浸透が中断される可能性がある。しかしながら、本発明の好ましい実施形態によれば、多孔構造の表面を機械的に清掃するとき浸透の過程は中断なしに遂行される。

20

本発明による化学気相浸透法の完全なシステムは、図3に示される。

本発明によるプロセスの利点は、実験による評価により確かめられる。発明に基づいたプロセスによる利点を利用した効果を確認する炭素Cの浸透における実験の例は、以下に示される。図に対して参照がつけられる。

図においてこれらは示される：

図1 直径又は長さとの比が大きい部品の浸透反応器の概要図；

図2 直径/長さとの比が小さい媒体を伴った円筒形の部品の浸透反応器のはめ込み部品を通した平面の断面；

図3 中間産出物の析出を伴った循環システムの概要のフローチャート；

図4 試験反応器の断面の概要を表す；

30

図5 孔隙直径に依存する円筒形の基板の孔隙の累積孔隙体積；

図6 下記の条件下で浸透時間に依存する円筒形基板の孔隙の相対質量の増加； $p_{\text{total}}=20\text{kPa}$, $T=1100$, $t=0.16$ 秒、色々な配合のメタンアルゴン混合物；

図7 図6に対応する方法の条件下におけるメタン分圧に依存する相対質量の増加の初期比；

図8 図7及び式12に従った結果の図；

図9 孔隙充填の程度が式(13)及び(14)によって計算された、図6に対応した条件下の、メタンの分圧に依存する孔隙充填の程度；

図10 浸透の初期速度によって代表させた浸透速度に依存する孔隙充填の程度；

図11a 下記の浸透条件下において76時間の浸透後の円筒形基板の孔隙の累積孔隙体積： $p_{\text{total}}=20\text{kPa}$, $T=1100$, $t=0.16$ 秒, $P_{\text{CH}_4}=2.5\text{kPa}$, $P_{\text{Ar}}=17.5\text{kPa}$ ；

40

図11b 下記の浸透条件下において79時間の浸透後の円筒形基板の孔隙の累積孔隙体積： $p_{\text{total}}=20\text{kPa}$, $T=1100$, $t=0.16$ 秒, $P_{\text{CH}_4}=10\text{kPa}$, $P_{\text{Ar}}=10\text{kPa}$ ；

図12 $T=1100$, $p_{\text{total}}=P_{\text{CH}_4}$, $t=0.16$ 秒の浸透条件下における浸透時間に依存する円筒形基板の孔隙の相対質量の増加；

図13 $T=1100$, $p_{\text{total}}=20\text{kPa}$, $P_{\text{H}_2}=2.5\text{kPa}$, P_{CH_4} 上昇, P_{Ar} 降下：の浸透条件下における浸透時間に依存する円筒形基板の孔隙の相対質量の増加；

図14 図13に対応した浸透条件下におけるメタンの分圧に依存する相対質量の増加の初期速度；

図15 図13に対応した浸透条件下におけるメタンの分圧に依存する孔隙充填の程度；

50

図16 図13に対応した浸透条件下における初期浸透速度に依存する孔隙充填の程度；
 図17 下記の浸透条件下において77時間の浸透後の円筒形基板の孔隙の累積孔隙体積：
 $p_{total}=20\text{kPa}$, $T=1100$, $\tau=0.16\text{秒}$. $P_{CH_4}=15\text{kPa}$, $P_{CH_4}=2.5\text{kPa}$, $P_{H_2}=2.5\text{kPa}$;
 図18 $p_{total}=50\text{kPa}$, $T=1100$, $P_{CH_4}=43.75\text{kPa}$, $P_{H_2}=6.25\text{kPa}$ の浸透条件下における浸透時間に依存する円筒形基板の孔隙の相対質量の増加；
 図19 純粋メタンの場合におけるメタンの分圧に依存する相対質量の増加の初期速度、すなわち、図の上の曲線が全体の圧力に対応する。

実験例1

本発明に従属した方法の研究が、円錐形の流入噴流をもつ垂直な短いパイプの反応器において実行された。これは、図2に対応した析出反応器を技術的に近似する。図4は、反応器の概要のスケッチを示す。酸化アルミニウムセラミックの円筒形の多孔基板は、16mmの直径をもつ。基板と反応器の壁との開口部は、2mmの厚さをもつ。多孔基板は、上下が逆に立てられた硬質のセラミックの円錐形のコーン上に置かれる。好ましい放射方向の浸透を確実にするために、最上部は硬質のセラミックの板によって覆われている。円錐形の流入噴流は、発端ガスが実質的に分解されない状態にある反応器の円筒形の析出部に入ることとを可能にする。垂直方向の配置、コーン及び壁の間の薄い細長い穴をもつシリンダーの集中配置によって、中間のガスの流れにおける短期直接接触時間をもった渦から自由な一定のガスの流れが可能になる。

これらの条件は本発明による方法の基準を満たす。

全ての方法で用いられる多孔円筒形基板は、直径1.6cm、高さ2cmそして体積密度2.86g/cm³である。多孔円筒形基板は、アルミニウムセラミックからできている。開口の多孔度は23.24%である。閉口孔は適用できない。図5は水銀孔隙測定により測定された孔隙直径の分布を示す。孔隙直径の分布は、下記の例において浸透されたサンプルの参考として用いられる。この例と下記の全ての例の浸透は、円筒形反応器の部分について、いつも1100そして中間直接接触時間0.16sにおいて行われる。最初の例は、20kPaの全体圧力におけるメタン分圧の影響について取り扱うメタン分圧は、希ガスとしてアルゴンを追加して混ぜることにより変化する。したがって希ガスの影響についても同時に示す。

図6は、浸透された炭素が浸透時間に依存することの結果としてのサンプルの相対質量の増加を示す。0.15の相対質量の増加は94%の孔隙充填に対応する（後述される）。図6は、浸透速度がメタン分圧の増加に伴って増加し、2.5から20kPaの試験された分圧の全体の領域においても増加する。それによって後者の分圧は全体の圧力に対応する。これは特に曲線の初期上昇傾斜 $[d(m/m_0)/dt]_{t=0}$ において明確に認識できる。

図7は、これらの速度のメタンの分圧への依存を示す。曲線は明確な双曲線のコースをたどる。すなわちメタン分圧に依存する反応速度は非常に小さい分圧の場合一次の法則に従い、高い分圧の場合、オーダーは通常に零に向かって変化する。この場合、飽和吸着は到達する。すなわち、メタン分圧が連続して上昇した場合、析出速度はそれ以上増加しない。図7の双曲線は次の式(7)に単純化された形式で示すことができる。

$$[d(m/m_0)/dt]_{t=0} = (k_1 \cdot p_{CH_4}) / (k_2 + k_3 \cdot p_{CH_4}) \quad (11)$$

これから分かるように小さいメタン分圧においては反応の速度は通常一次のオーダーであり、高いメタン分圧において、すなわち飽和吸着が起こるときにおいては通常零のオーダーである。

式(11)の逆の形式は、式(12)に等しい。

$$[d(m/m_0)/dt]^{-1}_{t=0} = (k_3/k_1) + (k_2/k_1) \cdot p_{CH_4}^{-1} \quad (12)$$

式(12)に従った図7のデータ点の図は直線になる(図8)。これは、双曲線のコースと、それによって繰り返し述べられた飽和吸着を確認する。図6は、長い浸透時間を示すが、無限に長い反応時間の後においても低いメタン分圧は、高いメタンの分圧における場合と同じく相対的に最大の質量の増加は明らかに到達しない。高いメタン分圧が認識できる限られた量であるので相対質量増加に関する基板の外側の表面上における析出は無視できることから分かる。図6のデータ点を通過する曲線は、式(13)中の経験的な関数の助けをもって適合することによって描かれる。

10

20

30

40

50

$$m/m_0 = (m/m_0)_{t=\infty} (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (13)$$

$(m/m_0)_{t=\infty}$ = 各浸透における最大相対質量増加

全体の多孔度が23.24%であり、そして浸透された炭素の密度が2.07g/cmであるため、完全な孔隙の浸透における最大の可能な質量増加は、 $[(m/m_0)_{t=\infty}]_{\max} = 0.1594$ である。最大相対質量増加の比率は、式(14)において $(m/m_0)_{t=\infty}$ から $[(m/m_0)_{t=\infty}]_{\max}$ の孔隙充填の程度になる。

$$(m/m_0)_{t=\infty} / [(m/m_0)_{t=\infty}]_{\max} = \text{PFG} \quad (14)$$

図9は、メタン分圧に依存する孔隙の浸透による孔隙充填の程度を示す。孔隙充填の程度がメタン分圧に伴って増加することが明らかである。本発明による条件下において高いメタン分圧は、浸透を加速するばかりでなく、増加する高い最大孔隙充填の程度へと導く。より完全なものにするために、浸透の速度に依存して孔隙充填の程度を表すこともできる。この表現は図10に示される。この図は、直接的にそして明確に速い速度の浸透が本発明の方法により実現され、本発明の方法が最大の孔隙充填を可能にすることを示す。そして最大の孔隙充填を可能にするのが、文献、例えば「Chemistry and Physics of Carbon, Vol.9」W.V.Kotlensky著P.L.Walker, P.A.Thrower, Marcel Dekker編集, New York, 1793, pg. 187:「理論的に、最も理想的な孔隙中における熱分解の炭素析出の条件は無限に小さい析出速度により与えられる。」において前提とされた遅い浸透速度ばかりでないことを示す。更に、この結果は大変印象的に希ガス又は希釈ガスを用いて最大の孔隙充填を行うことは遅い浸透速度と同じくらい有害であることを示す。

図11a及び11bは、2.5及び10kPaのメタン分圧における浸透後の多孔円筒形基板の孔隙直径の分布を示す。後者の場合、浸透は最大相対質量増加と密接に試験される。孔隙の残りの体積は10%(図11b)である。図11aとの直接的な比較は不可能である。なぜなら浸透は、最大相対質量増加が到達する前に2.5kPaにおいて中断されるからである。しかしながら、浸透時間はほぼ同じなので高いメタンの分圧の効果は印象的である。浸透により生成される孔隙直径が0.1µmより小さい、これ以上更に浸透できない微小孔隙体積は、しかしながら驚くばかりである。これは2.5kPaから0.095cm³/gの小さいメタン分圧の場合と10kPa only 0.063cm³/gの高いメタン分圧の場合に等しい。しかしながら後者の場合孔隙充填はほぼ完了している。このことから小さいメタン分圧において孔隙は、高いメタン分圧におけるときより早く閉じることが分かる。本発明の教える範囲において高いメタン分圧を使用することが有利であることを非常に明らかにする更に15kPaのメタン分圧をもって浸透されたシリンダーの孔隙直径の分布は、更に小さいof 0.59cm³/gの微小孔隙体積を示す。

実験例2

この例は増加した全体の圧力における純粋メタンを用いた実験の結果を説明する。その他の点では浸透の条件は例1で説明したのと同じであった。言い換えれば、温度は、1,100、ガスの持続時間は0.16秒であった。

図12は、20,30,50 and 100kPaのメタン分圧における浸透時間に依存する相対質量増加を示す。曲線は式(13)の助けを得て描かれている。結果の明確な特徴から分かるように、曲線は最大の浸透を先行するよう選択された。曲線は、メタン分圧を増加することにより更に速い浸透が達成されること、そしてこれらの条件下においても満足できる、ほぼ最大の孔隙充填が達成できることを示す。

100kPaのメタンを用いた実験では、煤の形成は、7時間の浸透時間の後に観察された。この時点において孔隙は大部分減って、表面が析出するのに小さくなりすぎたので、この結果は驚くことではない。100kPaのメタンにおいて速い浸透速度を利用するには、圧力を進行する浸透に伴って減少するか、又は温度を低下させなければならない。いずれにしても、この結果は50kPaのメタン分圧においても上記の条件下で40時間未満の時間で、最大孔隙充填が達成できることを示す。20kPaのメタン分圧において、同じ結果を得るのに60時間が必要とされる。

実験例3

例3では、本発明の好ましい実施形態に基づいた、水素を含む排出ガス混合物が使用され

る。ここにおいてガスの再循環が実現される。次に述べる結果は最大孔隙充填に関して水素の影響が非常に肯定的であることを示す。

実験は、20kPaの全体の圧力のもとで、メタン/アルゴン/水素混合物を用いて、2.5kPaの一定の水素の分圧において遂行された。反応温度は、1,100、持続時間は0.16秒であった。

図13は、浸透時間に依存する多孔円筒形基板の相対質量増加を示す。浸透速度がメタンの分圧の増加に伴って増加することが明らかである。これは17.5kPaのメタン分圧及びアルゴンの希ガスがないことによる2.5kPaの水素の分圧において最適の結果が達成できることを意味する。

図14は、メタン分圧に依存する初期浸透速度 $[d(m/m_0)/dt]_{t=0}$ を示す。結果は図7と類似している。最高のメタン分圧において、飽和吸着はほぼ達成されており、浸透速度は通常零オーダーである。

更に、図15および16は、メタン分圧(図15)と共に初期浸透速度(図16)にも依存する最大可能相対質量増加を示す。依存度は水素を伴わない結果(図9及び10)の依存度と異なる。しかしながら曲線は、本発明によって教えられたのと同じく高いメタン分圧の重要性を明らかに示す。そして速い浸透速度は、ここにおいて最新技術の一般の見解及び文献(上記参照)の誤りを立証する。水素の追加による好ましい影響は、孔隙直径の分布の結果により確認される。15/2.5/2.5kPaのメタン/アルゴン/水素混合物によって浸透されたシリンダーが試験される(図17)。シリンダーの有効残存多孔性はわずかに9.6%であり、孔隙直径が0.1 μm より小さい微小孔隙体積は、0.046 cm^3/g だけである。この結果は、本発明が教えるように特に水素を加えることによって達成される。

炭素の析出、そして炭素の析出に伴って、浸透速度は水素により減少するが、これは文献から明らかな現象である。浸透速度の現象を補償するために、本発明に基づいて、高い全体圧力のメタン/水素混合物が使用される。43.75/6.25kPaの組成のメタン/水素混合物を用いた、50kPaの全体圧力におけるプロセスの実施形態の結果を図18に示す。曲線の軌道は、式(13)を用いて描かれた。この全体圧力において浸透は、40時間後ぐらいに終結する。7:1の同じメタン/水素比をもって、しかし20kPaの全体圧力、及び80時間(2倍の時間)が必要となる(図18)。この結果は、高い圧力の利点をもう一回強調し、最新技術及び文献の見解(上記参照)の誤りを立証する

実験例4

炭素の化学気相浸透中における孔隙充填の程度に対する水素を加えることによる有利な影響が例3に示された後で、本発明により教えられた飽和吸着の条件を達成する為の、工程に不可欠な水素を加えることによる有利な影響が、例4において確認される。増加する全体圧力において純粋なメタンを用いて得た例2と類似した結果は、増加する全体圧力においてメタンと水素をモル比6:1で混合したものをを用いる以外は同じ条件の得られた結果と比較される。飽和吸着を立証するには、相対質量増加の初期比率が再使用される。これらは図19に示される。純粋メタンを使用した場合、約50kPaの圧力において飽和吸着の領域が達成される。約50kPaの圧力は、部品の厚さや又は浸透される多孔構造によって高すぎる可能性がある。しかしながら、水素含有量が15%未満のメタン/水素混合物が使用されると、飽和吸着に対応する領域は、既に25から30kPaのメタン分圧に達している。本発明の好ましい実施形態は、それぞれの場合について図面に関連して説明される。

実施形態1

炭素C又は炭化シリコンSiCのような耐火性物質の化学気相浸透法の工程は主に英語の文献においてセラミック母体合成物(ceramic matrix composites(CMC))と呼ばれる繊維強化合成物質の製造に使用される。炭素の化学気相浸透法による炭素繊維構造中の炭素繊維強化炭素の製造のための本発明の好ましい実施形態が、説明される。フェルトが炭素繊維構造として用いられる。炭素繊維構造は、約19 cm^3 の体積に対応して直径36.5mm、厚さ20mmである。初期重量は3.8gである。炭素繊維の密度が約1.8 g/cm^3 とすると、炭素繊維の体積は約2 cm^3 である。浸透前の自由孔隙体積はそれによって約17 cm^3 である。

浸透は次のように実行される。

10

20

30

40

50

全体圧力 $P_{total}=20\text{kPa}$ 、温度 $T=1,100$ 、反応領域におけるガスの持続時間 $\tau=0.33$ 秒。使用されるガスは、メタンと水素をモル比7:1で混合したものである。許容できる時間内に、できるだけ完全な浸透が達成されるように条件が加えられる。これらの条件下でメタン排出ガスに加えられた約10%の炭素が多孔構造中に析出される。反応器内の繊維構造の集約は、図1による2cmの厚さの特別な台によって達成される。特別な台と側面の保持縁との間は、2mmの幅の開口である。

6日間の連続した浸透の後、浸透された繊維構造は、36.1gの重量をもつ。2.07g/cm³の析出された炭素を計算にいれると、92%を越える孔隙充填の程度、又は8%未満の残存多孔性が発見された。中間密度は、1.9g/cm³である。数週間又は数ヶ月にわたる浸透を行なっても、最新技術の工程の環境下においては、似た結果は達成できない。これに加えて、最新技術の浸透の工程は、表面を機械的に清掃するために数回にわたって中断されなければならないという困難がある。

10

実施形態2

技術的に純粋なメタンを用いた炭素の浸透が実行される。全体圧力 $P_{total}=20\text{kPa}$ 、温度 $T=1,100$ 、持続時間は0.16秒に調整される。多孔構造は、2mm幅の開口部を通したガスの流れにさらされる。50mmより小さい幅の開口部は、本発明により教えられたように飽和吸着の領域内の高い圧力のもとで、使用できる孔隙充填をもたらす。25mmより小さい幅の開口部を使用することによって、通常の工程によって得られるのより良い飽和吸着の領域内の孔隙充填が、本発明により教えられたように高い圧力のもとで達成される。この実施形態にみられるように、1から5mmの領域内において孔隙充填及び生産速度に関して最高の結果が達成される。短い持続時間において等圧の圧力条件を容易にするために、開口部の幅が1mmより大きいように選択される。

20

狭い開口部の幅を伴って等圧の圧力条件が達成される限りで、開口部の幅が1mmより小さくても良い。

実施形態3

下記の浸透条件が保たれる。

温度	T	=	1,100
全体圧力	P_{total}	=	26kPaから100kPa
純粋メタンを伴ったガスの流れ			
持続時間		=	0.16秒

30

図12から見るように、最大の孔隙充填は、許容できる生産速度に対応した50時間後に、この実施形態で定めた圧力領域内で達成できる

実施形態4

炭素の浸透のために、下記の浸透条件が保たれる。

温度	T	=	1,100
全体圧力	P_{total}	=	26kPa to 50kPa
持続時間		=	0.16秒から0.33秒
分圧	P_{CH_4}	=	$7/8 P_{total}$
分圧	P_{H_2}	=	$1/8 P_{total}$

図18から見るように、これらの反応条件下での到達できる最大の孔隙充填に近い孔隙充填の程度が30時間の浸透の後には既に到達されている。

40

実施形態5

図6及び9で使用された浸透条件と関連した炭素の浸透が実行される。これは、メタン/アルゴン混合物が使用されることを意味する。良い程度の孔隙充填が達成される、図9の曲線に示された領域に対応したメタン分圧、別の言葉で10kPaより大きい分圧が使用される。持続時間を設定することにより、析出速度は10%から25%に保たれる。

実施形態6

実施形態5に示されたのと同じ浸透条件が使用される。しかしながらメタン分圧は、図14に示された相対質量増加の曲線が平らになる領域内、言い換えれば15kPaより高い領域にある。

50

実施形態 7

炭素の浸透のために、メタンと水素が6:1の比で混合されたものを使用する。温度は、1,080 である。圧力によって、持続時間は0.01から0.9秒の間である。メタンの分圧は、飽和吸着の領域内の条件の存在を指し示す、図9の曲線が平らになる領域内において調整される。したがって、速い生産速度を特に維持する為の工程の間、15kPaより大きく30kPaより小さい圧力又は、25kPaから50kPaの圧力が保たれる。

実施形態 8

メタンがメチルトリクロロシランに置き換えられ、水素が塩化水素に置き換えられ、過程温度が約1,000 に調整された以外は、以上の実施形態に説明したのと同じ浸透条件が使用される。

【図 1 A】
反応器 断面

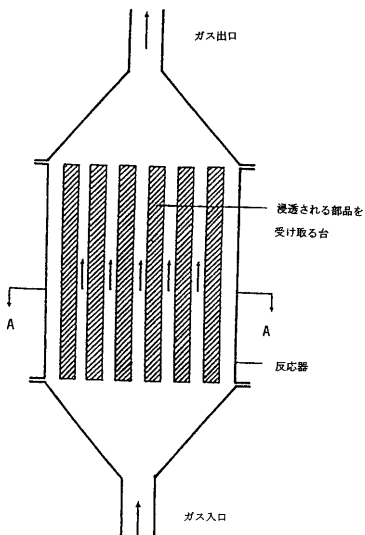


Fig. 1A

【図 1 B】
台の図

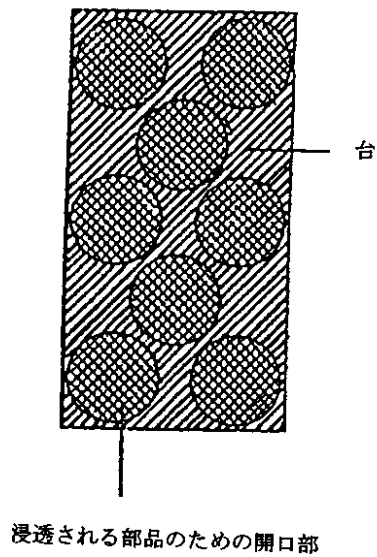


Fig. 1B

【図1C】
反応器のA-Aから見た断面図

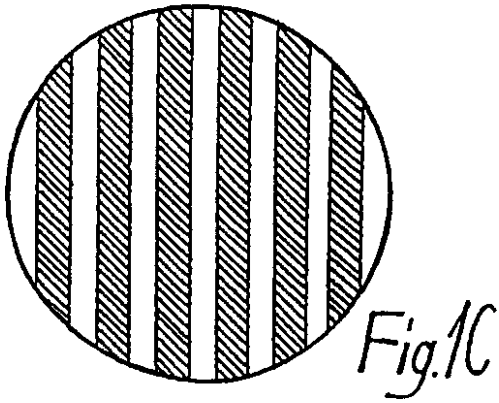


Fig.1C

【図2】
平面図

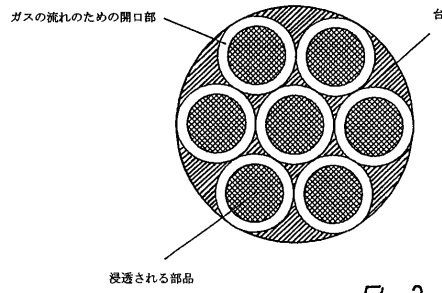


Fig.2

【図3】

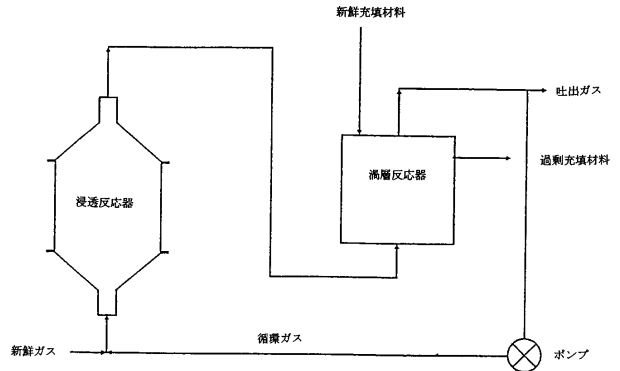


Fig.3

【図4】

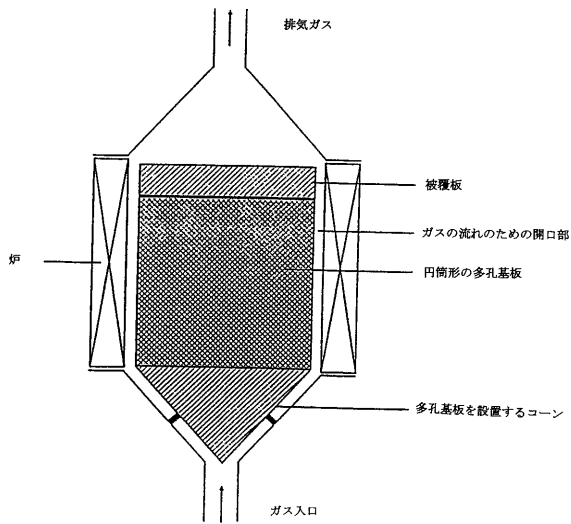


Fig.4

【図5】

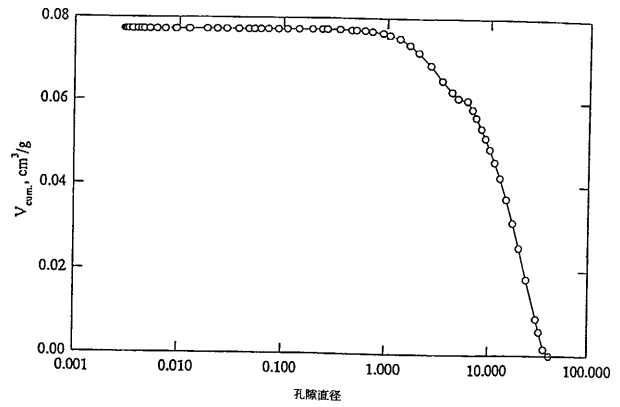


Fig.5

【 6 】

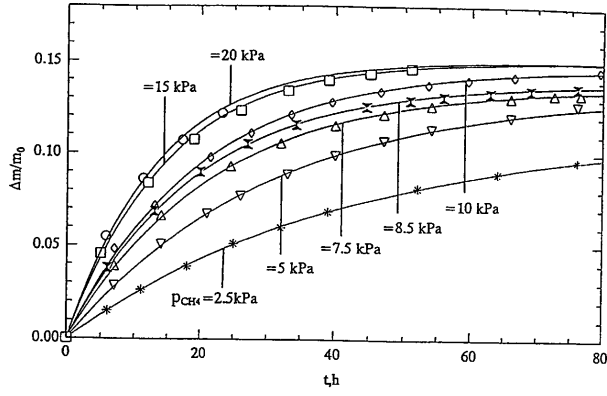


Fig. 6

【 7 】

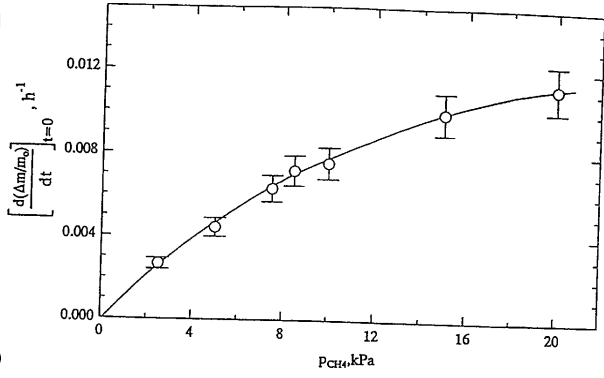


Fig. 7

【 8 】

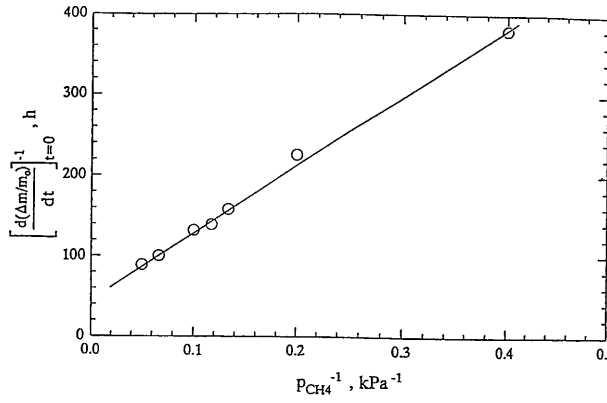


Fig. 8

【 9 】

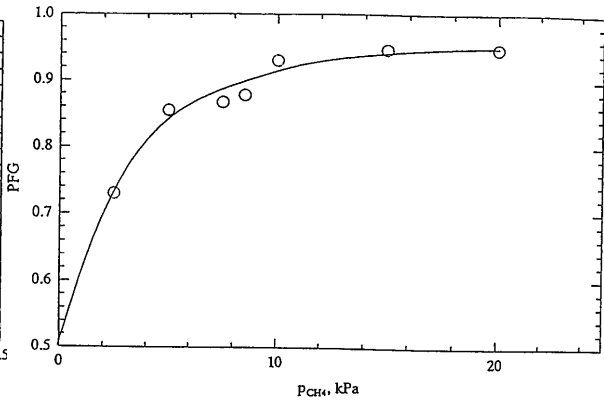


Fig. 9

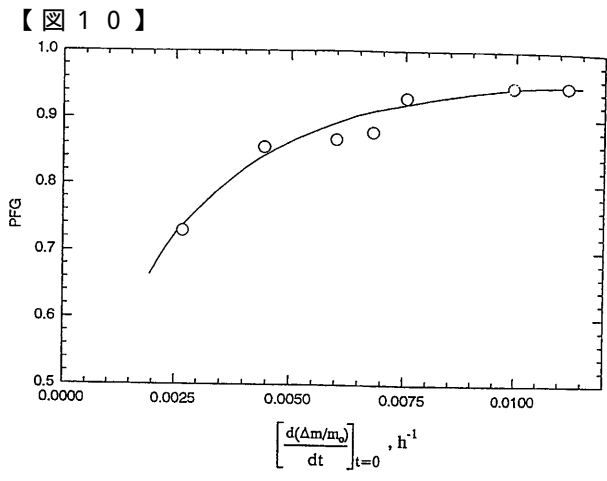


Fig. 10

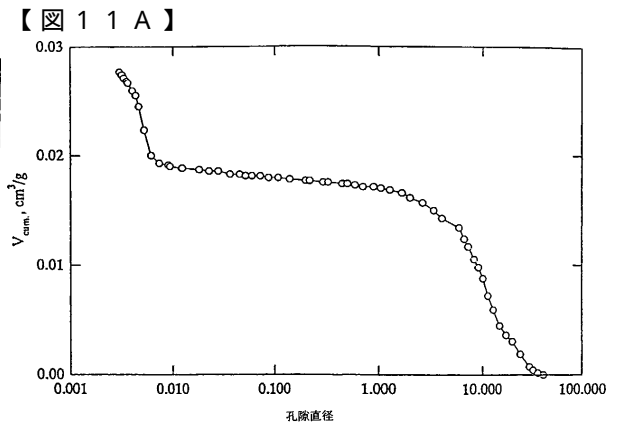


Fig. 11A

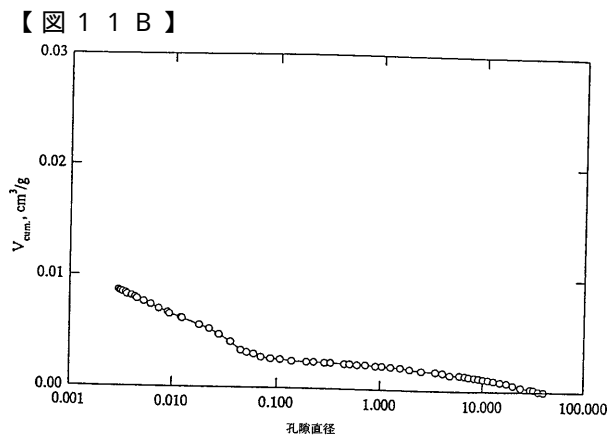


Fig. 11B

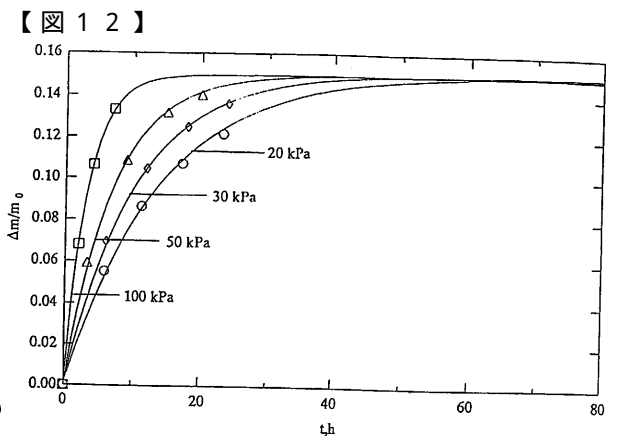


Fig. 12

【 13 】

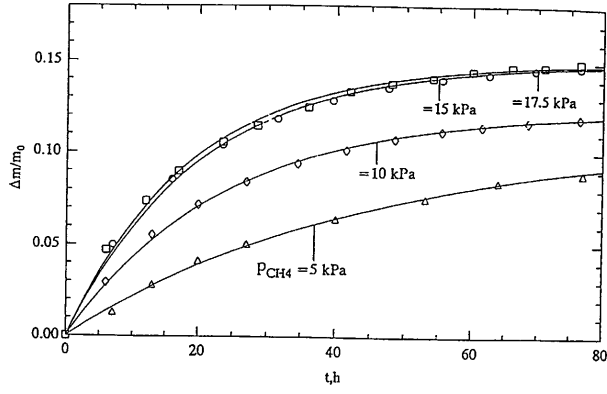


Fig. 13

【 15 】

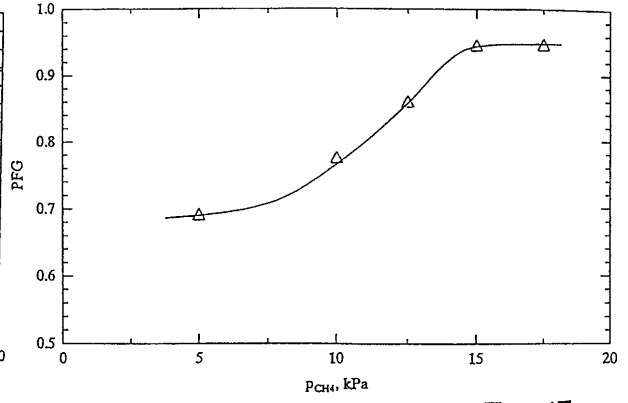


Fig. 15

【 14 】

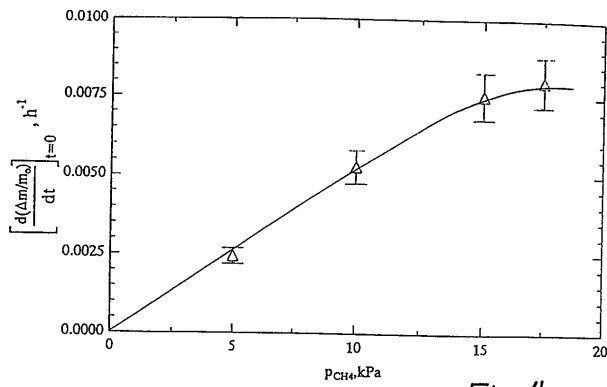


Fig. 14

【 16 】

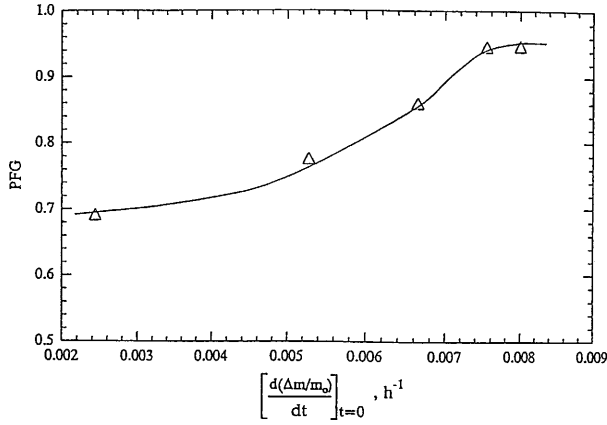


Fig. 16

【 17 】

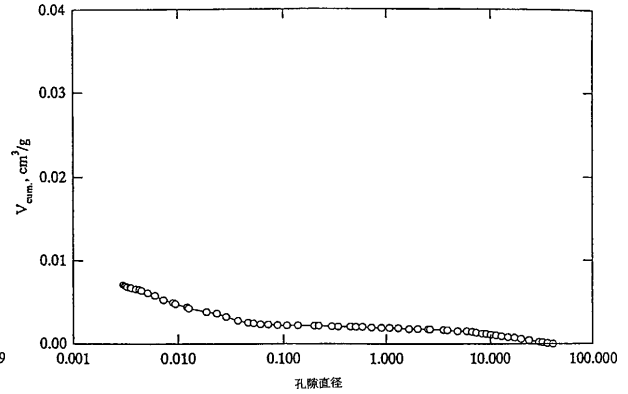


Fig. 17

【 18 】

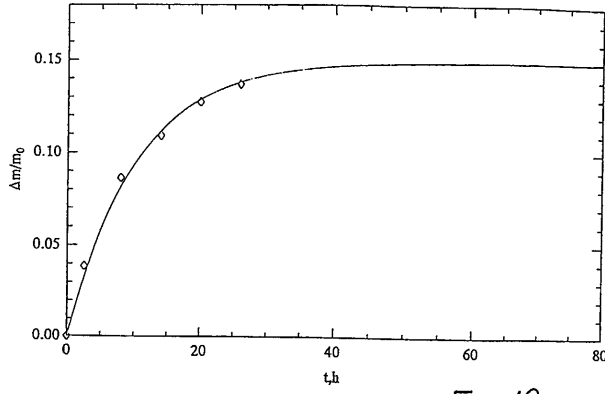


Fig. 18

【 19 】

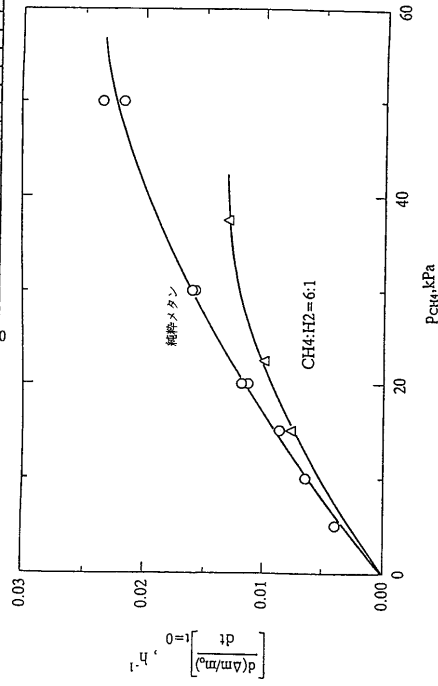


Fig. 19

フロントページの続き

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開平08 - 002976 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/80 - 35/84

C04B 35/565

C04B 41/87