

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672563号
(P3672563)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 4 B 41/85

C O 4 B 41/85

C

C O 4 B 35/52

C 2 3 C 16/44

A

C 2 3 C 16/44

C O 4 B 35/52

G

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平7-506579	(73) 特許権者	アライドシグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州079 62, モーリスタウン, コロンビア・ロー ド 101
(86) (22) 出願日	平成6年8月10日(1994.8.10)	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫
(65) 公表番号	特表平9-501394	(74) 代理人	弁理士 今井 庄亮
(43) 公表日	平成9年2月10日(1997.2.10)	(74) 代理人	弁理士 増井 忠式
(86) 国際出願番号	PCT/US1994/008984	(74) 代理人	弁理士 栗田 忠彦
(87) 国際公開番号	W01995/004841	(74) 代理人	弁理士 小林 泰
(87) 国際公開日	平成7年2月16日(1995.2.16)		
審査請求日	平成13年2月21日(2001.2.21)		
(31) 優先権主張番号	08/104,703		
(32) 優先日	平成5年8月11日(1993.8.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性構造体を迅速に緻密化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱分解すると導電性の固体残留物を形成する気体化合物を、電氣的に伝導性である、多孔性の環状体に侵入させ、前記化合物を前記環状体の気孔の中で熱分解させることにより、多孔性環状体を緻密化することによって航空機のブレーキパッドを製造する方法であって、

(a) 電磁誘導によって、前記多孔性環状体の中で及びこれを横断する、温度の高いゾーンおよび温度の低いゾーンを含む熱勾配を確立する工程と、

(b) 前記熱分解可能な化合物を含むガスを前記多孔性体に侵入させ、前記多孔性体の中の温度の高いゾーンに、導電性の固体残留物を優先的に堆積させる工程と、

(c) 前記固体残留物の堆積が進行するに従って、緻密化されたゾーンに、前記多孔性固体体の緻密化されたゾーンに誘導結合する周波数の電磁線を与えることにより、前記熱勾配を維持しながら、前記温度の高いゾーンを温度の低いゾーンに向けて徐々に移動させる工程とを備える方法であって、

前記方法が冷却壁部を有する反応容器の中で実行され、前記多孔性体とレセプタとの間のクリアランスを有する高周波数のレセプタを含む熱源の周りに前記多孔性体が設置されており、前記レセプタが60Hzから1000kHzの周波数で電磁照射に誘電結合され、これにより前記多孔性体の外側が冷却反応容器壁部に暴露される間に、前記多孔性体の内側が熱源に暴露される、

方法。

10

20

【請求項 2】

前記多孔性環状体が互いに電氣的に接触されている複数の非環状多孔性体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記多孔性体が多孔性炭素体である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記熱分解可能な化合物が炭素原子 1 ~ 8 個を有する炭化水素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記熱分解可能な化合物がメタンである、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記熱分解可能な化合物がシクロペンタンである、請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は一般式に、化学蒸着法及び化学蒸気侵入法（CVD, CVI）によって、多孔性構造体、特に炭素/炭素系の構造体に侵入させ緻密化する分野、並びに、そのような構造体を利用した、例えば、航空機用のブレーキパッドのような、構造要素に関する。

発明の背景

炭素/炭素系のような複合材料は、ブレーキパッド及び非冷却エンジン、並びに、他の航空機部品の如き、種々の航空宇宙産業及び他の用途に関して、軽量でありまた機械的性質が良好であるという利点を提供する。そのような複合構造体の最も一般的な製造方法の 1 つは、化学蒸着法（CVD）及び化学蒸気侵入法（CVI）によって、ほぼ所望の形状を有する多孔性物体を緻密化することを含む。この方法は、緻密化すべき部品を所望の元素又は化合物を含む前駆物質蒸気を分解するに十分な温度に維持しながら、そのような部品を貫通して且つその周囲に前記蒸気を流す工程を含む。適正な条件の下で、上記前駆物質は分解し、部品の細孔すなわち気孔の中に、所望の元素又は化合物を生成し、これにより、部品の密度を増大させる。

20

通常、緻密化速度は、前駆物質の分圧の増大、及び、基体温度の増大に伴って、増大する。実際的な理由から、可能な限り処理時間を短くすること、すなわち、緻密化速度を増大させることが望ましい。一方、摩擦及び磨耗速度の如き、緻密化された材料の顕微鏡的組織及びこれに対応するマクロ的な性質は、蒸着温度及び他の条件と共に変化する。また、圧力及び/又は温度の増大は、基体の気孔の中にはなく、ガス相すなわち気相に、望ましくない均質な粉体の核生成（炭素化合物の場合には、ススすなわち煤煙の形成）を生じさせることがあり、これは、表面の細孔を閉塞させ、それ以上の緻密化を阻害することに繋がる。

30

CVD / CVI の一般的な用途は、多孔性炭素基体の緻密化を含む。一般に、多数のそのような基体を、約 1,000 の温度まで均一に加熱された密閉容器の中に入れ、例えばメタンの如き前駆物質蒸気の流れに暴露させる。この手法は、ホットウォール CVD として知られており、その理由は、反応容器の壁部が、基体温度、あるいは、基体温度よりも若干高い温度に維持されるからである。この手法においては、各々の基体は、その体積全体にわたって、均一な温度にある。この手法は、所望の度合いの緻密化を得るために、600 乃至 1,200 時間程度の極めて長いサイクル時間を必要とするという大きな欠点を有している。その主要な理由は、例えば、いわゆるラフ・ラミナー（rough lamina）又はスムーズ・ラミナー（smooth lamina）と呼ばれる炭素の所望の微細組織を生成させ、スス形成を伴う気相の中の均質な核生成を阻止するために、リアクタの中の圧力及び温度を比較的低く維持しなければならないからである。また、上記プロセスは通常、基体の外側面を研磨して閉塞した表面気孔を開口させるために、少なくとも一回、多くは数回にわたって中断させる必要がある。中間の研磨作業を行わない場合には、所望の密度を得ることができない。また、反応の終点を測定することができず、従って、上記プロセスは、予め設定した時間の後に、停止される。従って、基体は、完全にあるいは最適に緻密化され

40

50

ることができず、また、適切な処理温度における時間が不必要に長くなり、資金を無駄にすると共にコストを追加する。

「熱勾配CVI」と呼ばれる手法を用いて、CVDのサイクル時間を低減することが、既に提案されている。

Kotlensky (Proc. 16th National Symposium of the Society of Aerospace, Material and Process Engineers, Anaheim, CA April pp 257-265. 14) は、熱勾配CVIプロセスを記載しており、このプロセスにおいては、多孔性の炭素/炭素系基体が、3kHzで励起される誘導コイルによって加熱される六角形のグラファイトマンドレル(レセプタ)の一辺におかれる。基体は、上記マンドレルの周囲で円周方向において連続しておらず、従って、上記コイルに結合することができない。また、上記多孔性炭素基体は、上記マンドレルよりもかなり低い導電率を有している。上記基体は、マンドレルからの熱放射によって加熱される。上記多孔性炭素基体の熱伝導率が非常に低く、また、上記基体の対向面から水冷コイル及び水冷チャンバの壁部への放射熱損失が非常に少ないので、上記対向面は、かなり低い温度にある。従って、基体を横断する十分な熱勾配が確立され、そのような熱勾配は、直ちに気孔を閉塞させることなく、等温CVIで使用される温度よりも高い温度まで、上記熱い表面を加熱することを可能とする。炭素は、最初に(主として)、基体の最も熱い部分に堆積する。基体のそのような部分が緻密化されるに従って、その熱伝導率が幾分増大して、上記温度勾配を減少させる。従って、その温度は、上記マンドレルに隣接する基体の表面から、該基体の上記対向面に向かって、時間と共に幾分上昇する。しかしながら、基体の加熱は依然として、マンドレルからの熱放射に基本的に依存しているので、マンドレルから離れている基体の部分における温度は、マンドレルに隣接する基体の領域の温度よりも低い。従って、顕微鏡的な局部的堆積速度は、最初は、マンドレルに隣接する熱い領域において大きいですが、全体的なプロセスは依然として比較的遅い。また、上記プロセスは、1atm(シーレベルすなわち海面で760 Torr)の気圧で実行されるので、気相の中の均質な核生成によって、基体の気孔の中にさえも、十分な量の望ましくないスス及びタールが形成され、これにより、熱伝導率及び導電率が低く、黒鉛化性が低く、機械的性質の劣った材料が生ずる。

Lieberman及びNoles (Proc. 4th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Boston, MA, Oct. 1973 pp. 19-29)、Stollerら (Proc. 1971 Fall Meeting of the Metallurgical Soc. of AIME, Detroit, MI, published in Weeton and Scala, Eds. Composites: State of the Art", Met. Soc. of AIME (1974) pp. 69-136)、及び、Liebermanら (J. Composite Materials 9 337-346 [1975]) は、熱勾配CVIプロセスを記載しており、このプロセスにおいては、多孔性の炭素/炭素系フェルトが、円錐形の誘導コイルによって加熱される截頭円錐形のグラファイトサスセプタ(graphite susceptor)の周囲に設けられる。元々は平坦である上記フェルトは、中空の截頭円錐体に形成され、この円錐体は、該円錐体の全長に沿ってナイロン糸で縫うことによって形成される。ナイロンは、電気絶縁性を有しているため、フェルトの周囲には電流が誘起されず、そのようなフェルトは、コイルに対して電氣的に結合されない。Stollerらは、等温プロセスに比較して、サイクル時間が2分の1しか減少せず、そのような技術は、一時に1つの品物を緻密化することに限定されることを述べている。上記プロセスはまた、非常に高い温度及び高い圧力を採用するので、フェルト基体の気孔の中にススの形成が生ずるという問題を有している。緻密化の速度も、等温プロセスで得られる速度よりもそれほど大きくなく、その理由は、フェルトの加熱は、上述のKotlenskyのプロセスと同じように、基本的には、マンドレルからの熱放射に依存しているからである。

10

20

30

40

50

Houdayerらは、米国特許第4,472,454号において、環状の多孔性炭素部品を迅速に緻密化するための方法を記載しており、この方法においては、緻密化は、そのような炭素部品を円筒形の導電性サスセプタの周囲に置き、上記アセンブリを液体前駆物質の中に浸漬させ、そのような部品を、誘導によって、上記液体が蒸発してそのような部品の気孔の内側に炭素が堆積するのに十分な温度まで加熱することによって、行われる。Houdayerらは、そのような炭素緻密化プロセスが完了するには、従来技術の蒸気相からの緻密化に比較して、約100分の1の時間を要し、また、そのようなプロセスによって緻密化された部品は、従来技術により得られるものと同じテクスチャーすなわち質感及び物理的な性質を有することを述べている。上記手法は、液体前駆物質の中に浸漬することを必要とし、これが、実的な適用に関して限定的な要因になる。前駆物質液体による熱損失によって基体に与えられる大きな熱勾配は、基体の外側部分が、CVD炭素を生成するのに十分な温度になること常に阻止する。これにより、基体の外側部分は、内側部分よりも大幅に低い密度を有することになり、これに応じて、基体の寸法を大きくすることを必要とする。中央のサスセプタだけが熱源であるので、半径方向に沿って基体に堆積した炭素の品質及び微細組織は、一定ではない。例えば、そのようなプロセスを、53.3cm(21インチ)の外径を有する基体を緻密化するようにスケールアップすることは非常に困難であるように思われ、その理由は、大きな電力の供給、及び、冷却設備が必要とされるからである。

最後に、Bristow及びHill(Inst.Chem.Eng., London, England, Sym.Ser.43[1975]pp.5-5乃至5-11)は、熱勾配化学蒸着法によって多孔性の炭素/炭素系複合材料を緻密化するために、誘導コイルを使用することに反対している。Bristow等は、誘導加熱装置は、プロセスの運転を制御できなくすることがあることを述べている。Bristowらは、中央の抵抗ヒータを用いるプロセスを述べており、サイクル時間の低減における利点を何等述べていない。

発明の概要

従来技術の欠点を解消するために、本発明は、多孔性の固体構造体を緻密化する方法を提供し、この方法は、熱分解すると固体の導電性残留物を形成する気体化合物を多孔性の固体構造体に侵入させ、そのような構造体の気孔の中で上記化合物を分解させることにより行われ、該方法は、

(a) 多孔性構造体の中にこれを横断する方向に温度勾配を確立する工程と、
(b) 熱分解可能な化合物を含むガスを多孔性構造体に侵入させ、前記多孔性構造体の中の温度の高いゾーンに、導電性の固体残留物を優先的に堆積させる工程と、
(c) 該多孔性の固形物の緻密化されたゾーンに対して誘導結合させる周波数の電磁線を緻密化されたゾーンに与えることにより、上記温度勾配を維持しながら、導電性の固体残留物の堆積が進行するに従って、上記温度の高いゾーンを温度の低いゾーンへ徐々に移動する工程とを備えている。

本明細書で使用する「導電性」という用語は、特に断らない限り、誘導加熱を行うための電磁界に結合するのに十分な電気的な伝導性を意味する。

本発明の方法は、通常は水冷される壁部である冷却壁部を有する反応容器(コールドウォールリアクタ)の中で都合良く実施される。

【図面の簡単な説明】

添付の図面を参照すると、

図1は、本発明を実施するのに適した関連する補助装置を有する化学蒸気侵入用容器の概略的な断面図であり、

図2は、図1によって概略的に示すタイプの化学蒸気侵入装置用の蒸気供給システムの概略図であり、

図3及び図4は、CVIを行う前及び後の、特定の例の炭素部品の測定密度を示しており、

図5は、サスセプタ5の周囲の環状体の構造を概略的に示している。上記環状体は、互い

10

20

30

40

50

に電氣的に導通されなければならない4つの扇形部(参照符号21乃至24で示されている)から構成されている。

本発明、好ましい実施例、及び、その実施のための現時点における最善の形態に関する、詳細な説明

本発明は、気孔の中に炭素を堆積させることにより、多孔性の炭素部品を緻密化して、航空機用のブレーキパッドの如き構造要素を提供するのに、特に適しているが、電磁線に結合することができるものであれば、どのような多孔性材料でも緻密化することができる。例示的な材料は、アルミニウム及びチタンの窒化物、硼素、ケイ素、炭化ケイ素、立方晶系ジルコニア等である。

気体化合物が、熱分解によって気孔の中に導電性の固体残留物を形成する反応条件の下で、気孔を侵入させることができる限り、気孔径及び気孔容積は重要ではない。 10

気体化合物が、熱分解によって気孔の中に導電性の固体残留物を形成する反応条件の下で、気孔を侵入させることができる限り、気孔径及び気孔容積は重要ではない。

上記気体化合物は、熱分解した時に所望の導電性の固体残留物を形成して気孔を充填する、どのような化合物とすることもできる。炭素/炭素系複合材料の形成に関して、炭素が望ましい残留物である場合には、例えば、低級アルカン、1乃至約8の炭素原子を有する、直鎖型、枝分かれ鎖型あるいは環状の炭化水素の如き、低級炭化水素が一般に好ましい。メタン及びシクロペンタンがそのような例である。室温で液体であるシクロペンタンが好ましく、その理由は、効率的に用いて炭素に変換することができるからである。

反応チャンバの中の熱分解可能な気体化合物の蒸気圧は、約 1×10^{-3} Torr (0.1 Pa) から約760 Torr (0.1 MPa) 間での、広い範囲で変化する。例えば、約800 Torr (0.105 MPa) を超えるような、化合物の過度に高い分圧は、炭素を堆積させる場合には、スス(煤煙)及びタールの如き望ましくない分解生成物の形成を極力少なくするために、避けるのが望ましい。 20

熱勾配とは、多孔性固体物質の温度が、その一側部ではより高く、その他側部に向かって徐々に低下することを意味する。環状体の場合には、その温度は、内側で最も高く、その環状体の外側で最も低いことになる。適正な温度及び温度差は、緻密化する材料のタイプ、気体化合物の性質、及び、反応チャンバの中の上記気体化合物の分圧に依存する。適正な温度の選択は、当業者の技量の範囲内である。温度勾配は、冷却される壁部を有する密封された反応チャンバ(コールドウォールリアクタ)の中でそのプロセスを実行し、緻密 30

化すべき材料の一側部を熱源に暴露することによって、都合良く確立される。熱源は、高周波(例えば、約60 Hz から約1,000 KHz までの範囲)電磁線源に誘導結合されたレセプタ(例えば、グラフィイト物体)であるのが望ましい。上記周波数は、多孔性固体物体の所望の部分に誘導結合されて、そのような物体の中に加熱を生じさせ、緻密化が進行するに連れて、温度勾配を変化させるように選択される。緻密化すべき単数又は複数の物体は、放射線源(通常は、水冷される誘導コイル)の中に包まれ、レセプタを包囲する。複数の固体の非環状体を緻密化する場合には、そのような非環状体は、図5に示すように、互いに電氣的に接触されなければならない、そうでなければ、緻密化される領域は、電磁界に誘導結合されず、誘導加熱に起因して変化する温度勾配の利益は、実現されないことになる。複数の環状体を、図1に示すように、中央のサセプタの周囲に各々設けることにより、そのような環状体を必ずしも電氣的に接触させることなく、複数の環状体を緻密化することができる。航空機のブレーキの用途に関しては、多孔性物体(本明細書においては基体とも呼ぶ)は、環状の構造を有し、レセプタを包囲するのが望ましい。基体は、半径方向の温度勾配のために、内側から外側に向かって、半径方向に緻密化される。部品の密度が増大するに連れて、そのような部品の導電率が増大する。従って、基体の緻密化された領域は、誘導コイルによって発生された電界に結合され始め、これにより、そのような電界によって発生される電流によって直接加熱されるようになる。従って、緻密化の前線は、内側から外側に向かって半径方向に移動し、上記コイルによる結合及び加熱は、そのプロセスの間に、引き続き改善される。これは次に、一定の電力において、処理時間 40

の関数として、実質的に直線的な重量増大を生ずる。対照的に、当業界の現状のプロセ 50

スは、上述のように、基体の最終的な重量まで、かなり遅い指数関数的な接近を生じさせ、その理由は、当業界の現状のプロセスにおける基体の加熱は、マンドレルからの熱放射、及び、基体と通る熱伝達によるものだけであって、そのような加熱は本発明の場合に比較して、非常に小さいからである。

本発明の方法に含まれる緻密化プロセスは、化学蒸気侵入法(CVI)として知られている。採用される装置、及び、作業は、概ね以下の通りである。

適宜な装置が、環状の多孔性炭素基体に侵入させ且つ緻密化するための、コールドウォール型の熱勾配化学蒸気侵入装置の概略図である、図面の図1に示されている。この装置は、直径が15インチ(38cm)で高さが約25インチ(63.5cm)の、ステンレス鋼製の水冷型真空チャンバ1を備えており、この装置には、多数の補助装置が結合されている。上記チャンバは、パタフライ型のスロットル弁11及びゲート弁12を介して、350cfm(595m³/h)のルーツプロア16によって吸引することができ、上記ルーツプロアの背後には、50cfm(85m³/h)の機械的な二段式ロータリポンプ17が設けられている。選択に応じて、窒素ガスの流れ(バラスト)を、入口14を介して、ロータリポンプ17及びそのオイルリザーバに供給することができる。窒素バラストの流れは、ポンプの内部及びそのオイルが凝縮可能な副生物によって汚染されるのを減少させる助けをする。ガス又は蒸気供給ライン(図2に示す)からの気体又は蒸気の炭素前駆物質が、チャンバの底部の開口7を介して、チャンバに導入される。そうではなく、幾つかのガス入口を用いて、ガスを基体に沿ってより均一に分配することができる。スロットル弁の位置に応じて、また、ルーツプロアが運転されているかあるいは運転されていないかに応じて、別のベース圧力及び作動圧力にしてチャンバの中で安定化することができる。圧力コントローラが、スロットル弁のフラッパーの位置を自動的に且つ動的に調節することにより、チャンバの中の圧力を広い圧力範囲(例えば、1.3Pa以下から0.1MPaまで)にわたって制御し、ポンプに対する流れのコンダクタンスを変えることができる。異なる直径のフラッパーを有する2つのスロットル弁を直列にして用い、より広い範囲の作動圧力すなわち運転圧力を得ることができる。絶対圧力計ダイアフラム型)8によって、上記圧力を測定し、対応する電気信号を圧力コントローラに送る。上記圧力計及び関連する電子回路は、0.13Paと0.13MPaとの間の圧力を測定する。上記チャンバとポンプとの間には、2つの冷却型のタールトラップ9と、ダストトラップ10とが設けられている。上記タールトラップは、三重巻きの金属チューブから構成されており、該金属チューブの表面は、チャンバの中のガス及び蒸気に暴露されている。タールトラップ構造は、蒸気を冷却チューブの周囲に流して該冷却チューブに接触させ、ガスの分子がチャンバから上記トラップの上方の真空チューブへ直接流れないようにしている。上記チューブすなわち配管は、約50%のエチレングリコール及び50%の水から成る混合物をその中に流すことによって、約-15℃まで冷却される。ダストトラップ10は、ステンレス鋼又は銅のゲージすなわち網を含んでおり、そのようなゲージすなわち網は、微粒子をトラップすなわち捕獲する。タールトラップ及びダストトラップの目的は、最終的にポンプに到達する液体又は固体のタール及びススの副生物の量を減少させることである。メタン、エタン及び水素の如き、ポンプを通過するどのような安定な気体副生物も燃焼ボックス18を通過して、その中で酸化される。上記燃焼ボックスは、流動空気が供給され、700-1,000(例えば870)で運転される、ホットウォール型の炉である。そうではなく、燃焼ボックス18は、上述の安定な副生物を分離して、これらをリサイクルするかあるいはエネルギー源として利用する装置とすることができる。追加の安全装置は、上記燃焼ボックスに結合された圧力リリーフ弁(圧抜き弁)15であって、この圧力リリーフ弁は、例えば5psigに設定される。侵入チャンバ1の底部に設けられるドレーン20が、チャンバへのアクセス、及び、該チャンバからの副生物の掃除を許容する。

真空チューブ1の中では、円筒形の導電性マンドレルすなわちサスセプタ3の周囲に、環状の多孔性炭素/炭素系基体4が設けられている。この基体は、比較的小さなクリアランス(間隙)で取り付け、摩擦力によってサスセプタの周囲に保持することができる。そうではなく、上記基体は、幾分大きなクリアランスで取り付け(自己保持されないように)

10

20

30

40

50

、例えば、非導電性の細いセラミック（例えばアルミナ）のロッドすなわち棒によって、下方から各々支持することができる。上記サスセプタは、例えば、モリブデン又はグラファイトから形成することができ、また、中実又は中空とすることができる。中実のサスセプタの最小直径及びノ又は外径、並びに、中空のサスセプタの肉厚（壁部の厚み）は、誘導コイル（例えば、銅製）2に効率的に結合されて該誘導コイルによって加熱されるように形成される。上記誘導コイル2は、交流電源（例えば、2 - 10 kHz）に結合されて該交流電源によって励起される。コイルは、水冷型の真空供給通路を介して、電源に結合されており、上記真空供給通路は、電流及び冷却水の通過を共に許容する。誘導コイルによってサスセプタの内側に発生された電界は、サスセプタの外側面から深さ までほぼ存在する、実質的に円周方向の循環電流を発生する。いわゆる浸透厚さと呼ばれる上記深さは、サスセプタ材料の導電率 に電界の周波数 f を掛けた値の平方根の逆数として変化し、以下の式で表される。

$$= K / (f)^{0.5}$$

上式において、 K は定数である。例えば、グラファイトのサスセプタ（ $= 1 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ ）、及び、10 kHzの周波数に関しては、 $は、約 1.4 \text{ cm}$ であり、また、モリブデンのサスセプタ（ $= 5.3 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$ ）に関しては、10 kHzのおいて、 $は約 1 \text{ mm}$ である。サスセプタの温度は、電源からコイルに与えられる電力と共に上昇する。上記電力は、手動操作で設定するか、あるいは、自動的に制御することができる。自動制御を行うための入力信号は、例えば、電源の中の真空熱電対によって測定される電力、あるいは、例えば、確実に取り付けられたあるいは埋め込まれた熱電対（例えば、Pt - 13% Rh / Pt 熱電対）を用いて測定される、サスセプタの内側のあるいは基体の単数又は複数の平均温度とすることができる。複数の基体（図1に示す装置においては、3又は5）を1つのサスセプタに設けて、一回の運転で緻密化することができる。熱絶縁シールド6、例えば、石英板及びノ又はスロット付きのグラフォイル（*graphoil*）カーボンプレートの如き、熱絶縁シールド6を、サスセプタの頂部及び底部に設け、輻射によるチャンバ壁部への熱損失を減少させ、これにより、サスセプタの長さに沿う温度の均一性を改善する。グラフォイル又は他の導電性の材料を使用した場合には、半径方向のスロットが、そのような導電性材料が誘導コイルに結合されるのを阻止し、これにより、望ましくない可能性のある加熱を生じさせる。絶縁性（すなわち、石英製）の管5を基体4とコイル2との間に設けることができる。石英管5は、主として、前駆物質蒸気又は気体を基体の付近に閉じ込め、従って、上記前駆物質の効率的な利用を高める。上記石英管はまた、基体と水冷コイル2との間に、電氣的な絶縁及び部分的な熱絶縁をもたらす。サスセプタ3は、チャンバの頂部のサポートビーム21から吊り下げられている。

必要であれば、現場型の計量装置（例えば、電子的なはかり）13を用いて、緻密化運転の間に、基体及びサスセプタの重量を連続的に監視することができる。上記重量に比例する電気信号が、上記はかりによって出力され、そのような信号又は該信号の何等かの関数（例えば、緻密化速度又は重量増大の速度に比例する、時間に関する誘導値（微分値））を、コイル及びノ又は圧力コントローラ、及びノ又は、質量流量コントローラに結合された電源に供給して、処理条件（すなわち、電力、圧力及び前駆物質の流量速度）を実時間ですなわちリアルタイムで調節して最適化することができる。炭素堆積を行うことができる活性領域の大部分は、基体の内側及び基体の気孔にあるので、緻密化の間に測定された重量増大は、緻密化プロセスの進行を直接表す。極めて少量の炭素が、サスセプタの比較的小さな露出面に堆積する。従って、条件をリアルタイムで連続的に変化させて、例えば、CVDサイクル時間を極力短くすることができる。また、上記はかりは、時間の関数としての重量増大の勾配すなわち傾斜の変化により、侵入プロセスの終点を正確に決定することを可能とする。すなわち、上記勾配すなわち傾斜は、基体の総ての開口した気孔が充填された時に、小さくなる。これにより、同じ運転すなわちランにおいて、種々の表面積を有する部品に関して、また、種々のサイズを有する部品に関してさえ、時間のかかる機器の校正を行うことなく、緻密化時間を極めて短くすることができる。電子はかりが反応副生物で汚染されるのを防止するために、少量の不活性ガス（例えばアルゴン）が上記は

10

20

30

40

50

かりの周囲に維持される。第2のスロットル弁(図示せず)を、上記はかりを収容するチャンバ19に取り付け、主侵入チャンバ1の中の圧力よりも時間高い圧力を上記チャンバ19の中に維持することができる。はかりチャンバ19は、上記はかりの動作を安定にするために、サーモスタットで室温よりも若干高い温度にされる。

図2は、炭素を含む前駆物質を侵入チャンバ(図1)の中に導入するために使用される、ガス又は蒸気供給ラインのダイアグラムである。一般的にはスチール製のガスボンベである圧力容器1が、液体又は気体の前駆物質、例えば、シクロペンタン(C_5H_{10})を収容している。手動ダイヤフラム弁13が、容器1からの前駆物質の流れを制御する。過流防止弁2が、安全装置として作用し、流量が予め設定した限界を超えた場合に、上記流れを停止する。ステンレス鋼製のメッシュフィルタすなわち網フィルタ3が、 $2\mu m$ よりも大きな塵すなわちダスト及び他の粒子を止める。ダイヤフラム式の絶対圧力計4が、ラインの中の圧力の測定、並びに、真空状態における液体前駆物質の蒸気圧の測定を可能にする。手動ダイヤフラム弁5は、前駆物質蒸気が質量流量コントローラ8へ流れることを許容する。上記質量流量コントローラは、侵入チャンバ(図1)の中への所望の前駆物質の流量を設定するために使用される。弁10、11は、ステンレス鋼のメッシュフィルタ12を介して、真空ポンプに結合され、供給ラインを真空引きすることを可能にする。弁7は、逆止弁6を通るアルゴンの如き不活性ガスで、供給ラインをパージすることを可能とし、上記逆止弁は、前駆物質が逆流して不活性ガスラインを汚染するのを阻止する。弁9は、前駆物質蒸気が侵入チャンバ(図1)の中へ流れるのを許容する。弁7、9、10、11は、ベローズ弁であって、ソレノイド作動型の第2の圧縮空気弁(図示せず)によって作動される。前駆物質ポンプ1を除く供給ライン全体は、熱絶縁された金属製の密閉容器14の中に収容されており、上記密閉容器は、液体前駆物質の沸点よりも高い温度にサーモスタットで調節されており、例えば、50で沸騰するシクロペンタンに関しては、約70に調節される。本装置及び手法は、供給ライン及び/又はその要素の中に液体前駆物質が凝縮するという望ましくない状態を防止する。上記蒸気供給ラインは、液体前駆物質用に設計されているが、例えば、フィルタ3と圧力計4に結合されるチーズ継手との間に減圧調節器を追加することにより、メタンの如き気体前駆物質を受け入れることができるように、容易に変更することができる。

侵入装置全体は、例えば、データ入出力ボードが装備されたパーソナルコンピュータ、及び、適宜なソフトウェアを用いて、遠隔から自動的に制御することができ、その理由は、電力すなわちパワー(温度を決定する)、圧力、前駆物質流量、及び、ガスオン・オフ弁は総て、電氣的に制御されるからである。適正なプログラミングによって、本侵入装置は、知能的な検知及び処理を用いて、例えば、重量増大及び温度の信号によって、ロセス条件をリアルタイムに変化させ、全サイクル時間を極力短くすることができる。

代表的な堆積すなわち蒸着手順を以下に述べる。

多孔性基体をマンドレルに取り付ける：10.5cmインチの外径(OD)、4.5cmの内径(ID)、及び、3.05cmの厚みを各々有する3つの環状の多孔性炭素/炭素系基体をモリブデンの中空マンドレル(ODが1.75インチでIDが2.5cm)に取り付ける。各々の基体の底面とその下の次の基体の頂面との間には、マンドレルの長さに沿って、1.3cmのスペースが維持され、基体位置の間のマンドレルのODは3.8cmである。

マンドレル及び基体を侵入チャンバの中に設ける：基体を有するマンドレルは、アルミナの電気絶縁体、及び、6.4mmの直径のモリブデンのロッドに結合された、6.4mmの直径のグラファイトのロッド(上から下に向かって)によって、上記チャンバの上部のスチールビームに吊り下げられる。ODが14.1cmでIDが13.5cmの石英管が、水冷される銅コイルの内側で、侵入真空チャンバの底部の中央に設けられる。マンドレル及び基体を担持する上記チャンバの頂部フランジを下降させて、上記マンドレル及び基体を上記石英管及び上記コイルの内側でこれら石英管及びコイルの中央に置く。

侵入チャンバの真空引き及びパージ：真空チャンバを閉じて真空引きする。真空チャンバは、アルゴン、あるいは、窒素の如き他の不活性ガスでパージされ、再び数回真空引きさ

10

20

30

40

50

れ、ポンプで真空引きされた状態のままにされる。

基体及びチャンバのガス抜き：例えば7.5 kHzでの例えば1 kWのパワーをコイルに与え、これにより、マンドレルを約200 の温度まで加熱する。上記パワー及び周波数は、それぞれ、例えば10.5 kW、及び、例えば8.4 kHzまで、徐々に上昇させ、マンドレルを約1,100 の温度まで加熱する。コイルに対するパワーの供給を中断し、例えば、500 s c c mのアルゴン又は窒素の流れを、例えば5.3 K P aの圧力にあるチャンバに安定的に通す。コイルを再度励起し、ガス抜きを継続させる。上記手順は、数回繰り返される。圧力変動が大きい間には、コイルに対するパワーの供給を瞬間的に中断し、放電を避ける。

前駆物質供給ラインの真空引き及びパージ：シクロペンタン供給ラインは、真空引きされ、アルゴン又は他の不活性ガスでパージされ、再度数回真空引きされ、最終的に真空の状態に維持される。

前駆物質の流れ及び多孔性基体の炭素侵入の開始：コイルの対するパワーを、例えば、周波数が8.4 kHzの10.5 kWの所望の値に調節し、上述のように、マンドレルの温度を約1,100 にする。アルゴンの流量をゼロまで徐々に減少させ、同時に、シクロペンタン蒸気をその供給ライン（図2）を介して、侵入チャンバに導入する。最後に、例えば650 s c c mで例えば全圧が40 T o r rの純粋なシクロペンタンの流れを侵入チャンバに通す。炭素の堆積すなわち蒸着は、シクロペンタンが侵入チャンバの中に最初に導入された時に、開始される。

炭素侵入の終了：前駆物質の流量を徐々に減少させ、同時に、アルゴン又は窒素を侵入チャンバの中に導入する。侵入チャンバ及び前駆物質供給ラインを真空引きし、アルゴン又は窒素で数回パージする。最後に、コイルへのパワーの供給を停止し、サスセプタ及び基体を、真空中であるいはアルゴン又は窒素が流れる中で、冷却させる。

特定の運転すなわちランにおいて、上述の一般的な手順の後に、以下の結果を得た。

ランIにおいては、10.5 cmのOD、4.5 cmのID及び3.05 cmの厚みを有する、3つの不織PANの多孔性炭素基体を、上述のモリブデンの中空マンドレルに定置し、炭素を侵入させた。シクロペンタンを647 s c c mで流し、チャンバの中の全圧を平均で6.4 K P a（0.27と12.93 K P a間）に維持した。10.5 kWのパワーを、8.4 kHzの周波数でコイルに供給した。サスセプタの中央の温度は、1,100 と評価された。サスセプタの頂部及び底部には、熱絶縁シールドを全く設けなかった。ランすなわち運転は、4時間後に中断し、その後再開して更に22時間にわたって運転し、合計で26時間の運転を行った。この運転の各々のサイクルの間に、基体は、サスセプタ上で同一の軸方向の位置に取り付けられ、緻密化の前のそれぞれの重量を、4時間後及び26時間後に記録した。重量の増加（0、4及び26時間後）、及び、密度の増加（0及び26時間後）が、下の表1に示されている。グラファイトの密度（ ρ_{graphite} ）は、 1.80 g/cm^3 である。

表 1

ディスクNo.	重 量 (g)			密度 (g/cm^3)	
	0	4	26時間	0	26時間
1 (頂部)	91.4	99.4	215.0	0.43	1.01
2 (中間)	89.3	109.8	335.6	0.41	1.54
3 (底部)	96.4	104.3	253.4	0.43	1.13

上述の22時間運転における平均緻密化速度は、最初の4時間の運転の場合よりも、1.75乃至3倍速かった。緻密化された炭素基体には、26時間後でも、開口された気孔が残っており、表面を研磨することなく、追加の緻密化が可能であることを示している。反応の正味効率は、最後の22時間では21%であり、最初の4時間では10%であった。

この挙動は、緻密化が内側から外側へ進行することと一致している。対照的に、従来技術の等温プロセスにおいては、反対の挙動が見られ、最終的な密度までの接近は、時間と共に指数関数的に低下する。X線回折の結果は、ディスク#2（黒鉛化していない）に関しては、0.346 nmの間隔を示し、これに対して、従来技術によって製造された黒鉛化した炭素基体に関しては、0.342 nmである。偏光中で撮影した光学顕微鏡写真は、CVIによってディスク#2に付加された炭素の微細組織は、ラフ・スムーズ（rough-smooth）な薄層であることを示している。これは、ラフな薄層に関するものは20°であり、また、スムーズな薄層に関しては10°である、文献の値と比較した、いわゆる「マルチーズ・クロス（Maltese cross）」パターンの消光角（16°）によって決定される。ディスク#2の中心から取った、直径が1.27 cmで長さが2.54 cmのサンプルの圧縮強度は、112.9 MPaであり、これは、この密度に関しては良好であると考えられる。より大きな密度においては、より大きな圧縮強度を得ることができる。ディスク#2の中心から取った他のサンプルを高い真空度で1,800において4時間にわたってアニーリングしたところ、測定精度（0.1 g）の範囲では、重量損失が全くなかった。このランすなわちテストの2つの外側のディスクと比較して、中間のディスクの密度が高い理由は、Mo（モリブデン）のサスセプタに沿う軸方向の温度勾配のためであり、そのような温度勾配は、熱絶縁によって大幅に低減することができる（ランII参照）。暗褐色の粘性液体として発生されるタールの量は、全前駆物質流量の僅かに約4%程度である。

ランIIにおいては、熱絶縁シールド（図1の参照符号6）を用いた。ランIと同様に、10.5 cmのOD、4.5 cmのID、及び、3.05 cmの厚みを有する、3つの不織PANの多孔性炭素基体を、モリブデンの中空マンドレルに定置し、炭素を侵入させた。シクロペンタンを647 sccmで流し、チャンバの中の全圧を5.3 kPaに維持した。10.8 kWのパワーを8.4 kHzの周波数でコイルに供給した。運転は、30時間で終了した。重量の増加及び密度の増加を下の表2に示す。

表 2

ディスクNo.	重 量 (g)		密度 (g/cm ³)	
	0	30時間	0	30時間
4 (頂部)	109.5	332.7	0.46	1.39
5 (中間)	106.2	335.2	0.45	1.43
6-1 (底部) *	103.8	50.3	0.47	1.60
6-2	"	290.4	"	1.52

*ディスク#6は、取り扱いの間に、2つの部分（6-1及び6-2）に壊れた。

サスセプタの頂部及び底部に置かれた絶縁体は、追加の絶縁体を用いることなく、ランIに示すディスク間の密度の変動を実質的に排除し、そのような3つのディスクは総て、十分に緻密化されている（図4参照）。密度が底部から頂部へ若干減少するのは、恐らく、気相の中の前駆物質濃度が不足しているからであり、そのような不足は、処理条件を調節することにより、緩和させることができる。

本発明の装置及び方法に関する上述の説明は、代表的なものである。本発明の範囲は、添付の請求の範囲によってのみ限定される。

要約すると、本発明は、多孔性基体、特に、航空機のブレーキパッドに適した炭素/炭素系基体を蒸気相で緻密化するための、迅速なワンステップすなわち1工程のプロセスを提

10

20

30

40

50

供する。C V Iのサイクル時間は、従来技術に比較して、40 - 50分の1あるいはそれ以下に減少し、表面研磨のための中断は全く必要ではない。例えば、25の基体から成る1バッチを約25時間で緻密化することができ、これに対して、従来技術は、600乃至1,200時間を必要とする。1日で基体を完全に緻密化することができる能力は、素材の在庫を大幅に減少させると共に適時な生産作業を可能とする。また、本発明のプロセスは、図1に示す装置を単純に伸ばすことによって、連続的なプロセスにすることもできる。基体の直径、並びに、1運転当たりの基体の数をスケールアップするための、基本的な技術的障害は何等存在しない。本発明において製造されたC V I炭素の微細組織は、ラフ・スムーズな薄層であって、優れた摩擦及び磨耗特性を有すると共に、ブレーキパッドにとって望ましい微細組織である。

10

炭素/炭素系以外の材料、例えば、炭化ケイ素(SiC)を、適正な前駆物質、並びに、圧力、流量及び温度の如き処理条件を選択することにより、本発明の方法を用いて緻密化することができる。このプロセスに固有の速度を利用するためには、緻密化される材料が、緻密化温度において十分な導電率を有し、これにより、コイルの電流によって発生される電界に結合されなければならない。例えば、アルミニウム又は窒化チタンの如き金属、及び、例えば硼素の如き半金属材料は、室温でも十分な導電率を有している。例えばSiC及びSiの如き半導体、及び、例えば立方晶系ジルコニアの如きある種のイオン伝導体は、室温において中間の導電率を有しているが、そのような導電率は、温度と共に指数関数的に増大し、本発明により緻密化できるようになる。

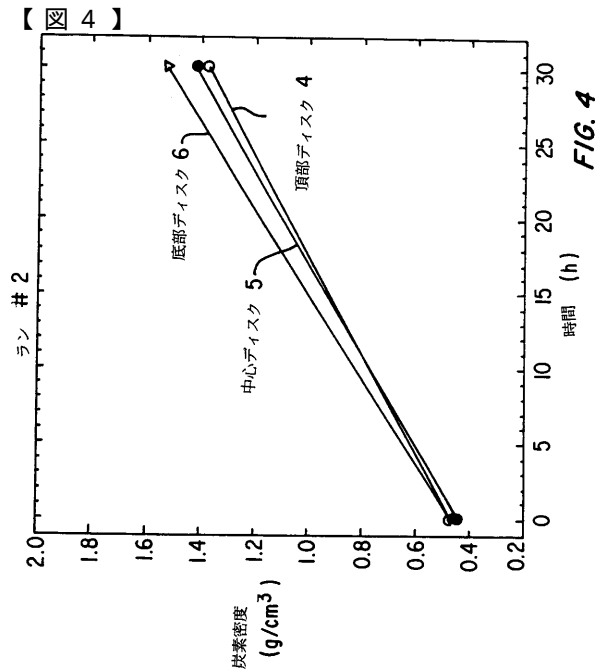
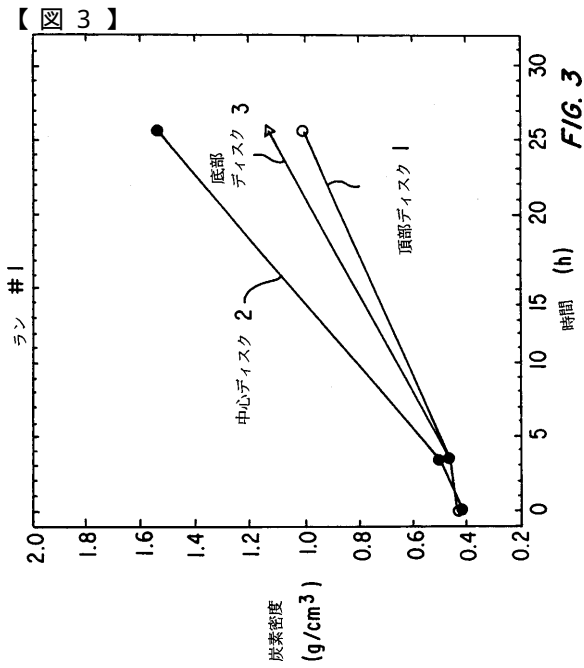
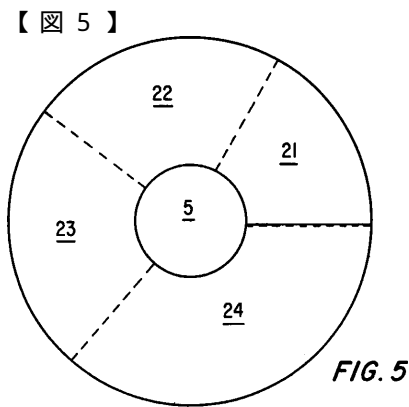
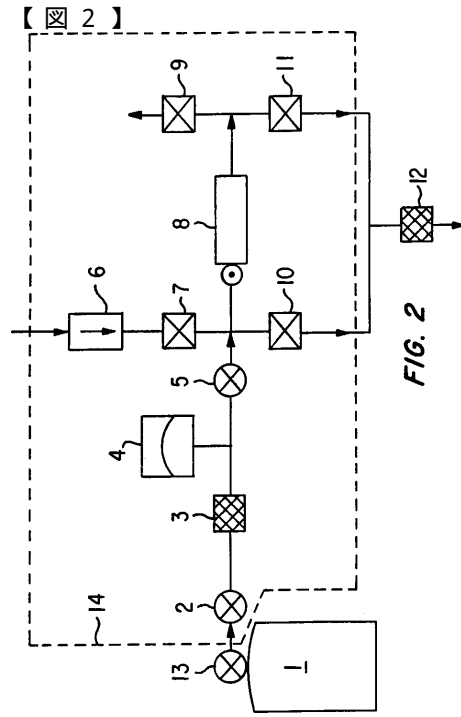
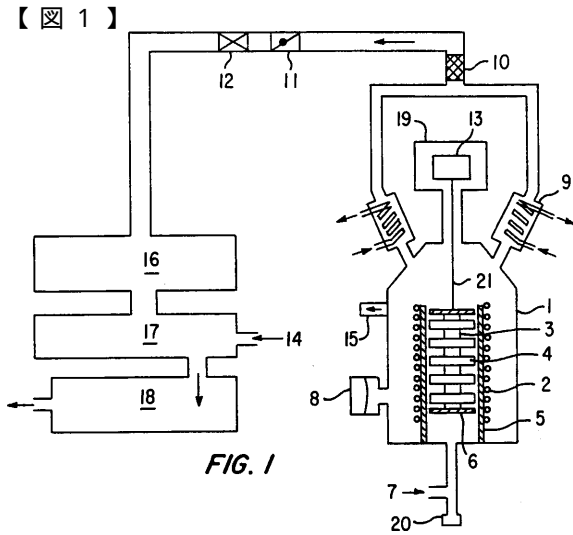
炭素/炭素系に関する本発明のプロセスの効率は、20%より高く、これは、従来技術の効率の10倍であり、コストを大幅に低減すると共に、放出物を十分に低下させる。形成されるタールは、比較的少量であり、ススの量は、殆ど問題にならない。形成されるタールは、反応チャンバを適正に設計することにより、容易に排出して回収することができる。

20

本発明における緻密化は、一定の電力条件において、ほぼ直線的に進行するが、従来技術においては、緻密化は、かなり遅くて時間と共に指数関数的に変化し、最終密度に到達するのが非常に遅い。また、本発明のプロセスは、基体の瞬間的な実時間の重量増大を入力パラメータとして用い、例えば、コイルに対する電力すなわちパワーの供給(温度に影響を与える)を変えることによって、最適な緻密化を可能とする。同じ現場型すなわち内蔵型の重量測定が、反応の終点を正確に判定することを可能とし、一方、従来技術においては、そのような終点を現場で実時間的に検知する手段がなく、反応は所定の時間において停止され、従って、幾つかの基体を不完全に緻密化された状態にすることがある。本発明のプロセスにおいては、等しくない直径及び/又は厚みを有する基体を、同じランすなわち運転で緻密化することができる。

30

本発明のプロセスは、広い圧力範囲、特に、従来発表されている温度勾配プロセスよりもかなり低い圧力で、実行することができる。本発明のプロセスはまた、従来発表されている熱勾配プロセスよりもかなり低い温度で実行することもでき、その結果、少ないエネルギー消費量でサイクル時間が大幅に低減される。



フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 吉川 明子

(72)発明者 ゴレッキー, イーラン

アメリカ合衆国ニュージャージー州07054, パーシッパニー, ヴァイル・ロード 100, ア
パートメント・エヌ 5

(72)発明者 モーリス, ロバート・シー

アメリカ合衆国ニュージャージー州07852, レッジウッド, エマンズ・ロード 98

(72)発明者 ナラシムハン, デーブ

アメリカ合衆国ニュージャージー州08822, フレミントン, サミット・トレイル 6

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開平03-064475(JP, A)

米国特許第4580524(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C04B 41/80 ~ 41/91

C04B 35/52

C23C 16/44