

(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2017-515771
(P2017-515771A)

(43) 公表日 **平成29年6月15日(2017.6.15)**

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|
| C O 4 B 35/83 (2006.01) | C O 4 B 35/83 | 3 J O 5 8 |
| C O 4 B 35/634 (2006.01) | C O 4 B 35/634 5 2 0 | |
| C O 4 B 35/532 (2006.01) | C O 4 B 35/532 | |
| F 1 6 D 69/02 (2006.01) | F 1 6 D 69/02 G | |
| C O 1 B 32/15 (2017.01) | C O 1 B 31/02 1 O 1 Z | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-554720 (P2016-554720)
 (86) (22) 出願日 平成27年3月9日 (2015.3.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月30日 (2016.8.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/019442
 (87) 国際公開番号 W02015/183369
 (87) 国際公開日 平成27年12月3日 (2015.12.3)
 (31) 優先権主張番号 61/970, 956
 (32) 優先日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 515160552
 ブルー キューブ アイピー エルエルシ
 ー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
 ミッドランド ダウ・センター 2 0 3
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100128484
 弁理士 井口 司
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素／炭素複合材料の製造方法

(57) 【要約】

(a) 液体炭素前駆体組成物を提供する工程であって、液体前駆体組成物は任意成分の添加前、硬化前、及び炭化前に、25 で約 1 0 , 0 0 0 m P a - s 未満の純粘度を有し、硬化される液体前駆体組成物は、任意成分の不在下での測定で少なくとも約 3 5 重量%の炭素収率を有する工程、(b) 工程 (a) の液体炭素前駆体組成物の注入に適合させた繊維状または多孔質の炭素材料を提供する工程、(c) 工程 (b) の繊維状または多孔質の炭素材料に、少なくとも 1 回、工程 (a) の液体炭素前駆体組成物を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成する工程、(d) 工程 (c) の液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを加熱して、炭素／炭素複合材料プリフォームを形成する工程、ならびに (e) 工程 (d) の炭素／炭素複合材料プリフォームの密度を増加させ、炭素／炭素複合材料物品を形成する工程を含む、炭素／炭素複合材料物品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素 / 炭素複合材料物品の製造方法であって、該方法が、

(a) 液体炭素前駆体組成物を提供する工程であって、該液体前駆体組成物は任意成分の添加前、硬化前、及び炭化前に、25 で約 10, 000 m P a - s 未満の純粘度を有し、硬化される液体前駆体組成物は、任意成分の不在下での測定で少なくとも約 35 重量%の炭素収率を有する前記工程と、

(b) 工程 (a) の液体炭素前駆体組成物の注入に適合させた繊維状または多孔質の炭素材料を提供する工程と、

(c) 工程 (b) の繊維状または多孔質の炭素材料に、少なくとも 1 回、工程 (a) の液体炭素前駆体組成物を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成する工程と、

(d) 工程 (c) の液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを加熱して、炭素 / 炭素複合材料プリフォームを形成する工程と、

(e) 工程 (d) の炭素 / 炭素複合材料プリフォームの密度を増加させ、炭素 / 炭素複合材料物品を形成する工程と、を含む前記方法。

【請求項 2】

工程 (e) が、化学蒸着、化学気相浸透、または化学蒸着と化学気相浸透との組み合わせによって実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (e) の炭素 / 炭素複合材料プリフォームの密度が、少なくとも約 5 % 以上増加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (d) が、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを最初に硬化し、引き続き硬化後の炭素前駆体が注入済みのプリフォームを炭化して、炭素 / 炭素複合材料プリフォームを形成することにより実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記方法が溶媒を含まずに実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (d) が、約 80 ~ 約 2000 の温度で実施される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記繊維状または多孔質の炭素材料が炭素繊維を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

硬化性液体炭素前駆体組成物が、(A) 少なくとも 1 種の芳香族エポキシ樹脂と、(B) (i) 少なくとも 1 種の芳香族共反応性硬化剤、または (B) (i i) 少なくとも 1 種の触媒硬化剤、または (B) (i i i) これらの混合物との組み合わせを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の芳香族エポキシ樹脂が、ジビニルアレーンジオキシドを含み、該ジビニルアレーンジオキシドがジビニルベンゼンジオキシドを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記硬化性液体炭素前駆体組成物が溶媒を含まない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記炭素 / 炭素複合材料の密度が、約 1.5 g / c c ~ 約 2.0 g / c c である、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は炭素 / 炭素複合材料の製造方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

炭素/炭素複合材料は、航空機及び宇宙船用の断熱性構造材、ならびに自動車、トラック、及び航空機のブレーキ用摩擦材などの最終用途への適用に有用であることが知られている。炭素/炭素複合材料は、熱成形されたガラスボトルのコンベアベルトなどの高温下の構造物への適用、または熱衝撃耐性及び/もしくは低熱膨張係数を必要とする適用に好適である。炭素/炭素複合材料は、高熱伝導率、高熱容量、優れた摩擦特性、及び優れた耐摩耗性特性などの有益な特性を示すため、摩擦材として優れた性能をもたらすことができる。

【0003】

炭素/炭素複合材料は通常、3段階で製造される。最初に、ポリマー材料またはピッチなどの有機バインダーで被覆されたカーボンフィラメント及び/またはカーボンクロスの強化材と共に、目的とする最終形状に材料を積層する。多くの場合、コークス、またはグラファイト粉末などの何らかの他の微細な炭素凝集体をバインダー混合物に添加する。次に、積層体を加熱して、熱分解によりバインダーを炭化させる。加工中にバインダーの体積が減少し、それにより空隙が形成される。凝集体の添加はこの問題を緩和するが、問題を解消することはない。第三に、数日間にわたって高温でメタンまたはアセチレンなどの炭素生成ガスを材料に通すことにより、徐々に空隙を埋める。その場で硬化され、引き続き高温にて炭化される樹脂系を用いて空隙を充填することもできる。また、この長期間の熱処理加工によって、炭素は数種類の同素体、例えばグラファイト、グラフェン、ダイヤモンド、またはこれらの混合物へと形成される。

【0004】

これまで、炭素前駆体材料から、種々の炭化された最終製品を作製するための方法がいくつが開示されてきた。炭化された最終製品を作製する既知の方法は、一般に、(i)例えば、注入、含浸、または浸透により液体炭素前駆体を多孔質物体またはプリフォーム(例えば、炭素繊維束のような炭素強化材)に導入して、注入済みのプリフォームを形成する工程、(ii)液体炭素前駆体を注入したプリフォームを凝固させて(例えば、硬化により熱硬化性物質を形成する)、凝固したプリフォームを形成する工程、(iii)凝固したプリフォームを炭化して、炭化された最終製品を形成する工程によって実施される。

【0005】

従来、上記の方法は、炭素体の表面上に、または炭素体の孔内に液体炭素前駆体または樹脂を導入して最終的に炭素/炭素複合材料を提供する、他の方法と組み合わせて使用されてきた。例えば、米国特許第7,700,014 B2号は、(1)繊維状プリフォームにピッチを浸透させ、ピッチを浸透させたプリフォームを形成する工程、(2)ピッチを浸透させたプリフォームを炭化する工程、(3)樹脂またはピッチを成形型内に射出してプリフォームにする工程、(4)充填されたプリフォームを酸素安定化する工程、(5)酸素安定化した含浸済みプリフォームを炭化及び熱処理する工程、ならびに(6)プリフォームに化学蒸着を最後の1サイクルのみ施す工程を含む、緻密な炭素/炭素複合材料の製造方法を開示している。

【0006】

WO 01/68556 A1は、繊維強化複合材料部品の形成方法及びその装置を開示している。より具体的には、WO 01/68556 A1は、未加工の繊維状材料と結合材料とを1回の混合工程で組み合わせた後に凝固させることで、繊維強化複合材料部品を完成させるまでの全体のサイクルタイムを大幅に短縮する方法及び装置を開示している。

【0007】

Delhaes, Carbon 2002; 40:641-657には、炭素材料の化学蒸着及び浸透処理に関するレビューが記載されている。このレビューは、様々な種類の反応器、様々な種類の熱分解炭素をマトリックスとする複合材料、及び種々の方法間の比較に関する分析に基づくものである。

10

20

30

40

50

【0008】

Golecki, Materials Science and Engineering 1997; R20:37-124には、誘導加熱による温度勾配、等圧下での化学気相浸透(CVI)、放射加熱による等温及び温度勾配下での強制流型CVI、液体含浸、温度勾配CVI、ならびにプラズマ励起CVIなどの技術を利用した、望ましい特性を持つ材料の製造について別の詳細なレビューが記載されている。上記の参考文献では、放射式及び誘導式のホットウォール及びコールドウォール両方の反応器など、種々の加熱方法も比較されている。

【0009】

米国特許第6,537,470 B1号は、樹脂トランスファー成形法を使用して、炭素/炭素複合材料及び多孔質プリフォームを含む高温材料を、高粘度樹脂またはピッチにて迅速に緻密化する方法について開示している。

10

【0010】

Tikhomirova, Carbon 2011; 49:147-153は、剥離したグラファイトへの化学気相浸透法の適用、更にその生成グラファイトを使用した炭素/炭素複合材料の製造について開示している。上記参考文献は、密度0.05~0.4g/cm³まで緻密化された、2種類の剥離したグラファイトのプリフォームとしての使用、ならびにラマン分光法、走査電子顕微鏡、及び低温窒素吸着を用いて検査されるような(1)浸透度、(2)熱分解炭素形態、及び(3)炭素/炭素複合材料の特性に対して、合成条件(温度、圧力、及び/または時間など)が及ぼす影響について述べている。

20

【0011】

米国特許出願公開第2011/0195182 A1号は、RTMを使用した、メソフェーズ(高炭化収率)ピッチによる炭素/炭素複合材料のピッチ緻密化に伴う資本及び材料コスト削減のための、精密な連続した処理工程の使用について開示している。加えて上記特許出願公開は、化学蒸着(CVD)及び/またはCVIを使用した、メソフェーズピッチによる炭素/炭素複合材料の緻密化について述べている。より具体的には、上記特許出願公開は、コールドタール、石油、または合成供給原料から得られる等方性(低から中の炭化収率)ピッチにて炭素/炭素複合材料を緻密化するための、真空ピッチ浸透(VPI)及び樹脂トランスファー成形(RTM)の処理工程の使用について教示している。

【0012】

しかし、上記の種々のCVD/CVI処理は、例えば、処理が高度に資本集約型であること、及び通常は完了までに数週間を要する複数の緻密化サイクルを有する長期のサイクルタイムが生じるといふ、いくつかの欠点を抱えている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の一般的な態様は、最初に液体炭素前駆体及び繊維状または多孔質の炭素材料を提供し、次に繊維状または多孔質の炭素材料に液体炭素前駆体を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成することにより、炭素/炭素複合材料を製造する方法に関する。次に、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを加工して、炭素/炭素複合材料のプリフォームを形成した後、炭素/炭素複合材料プリフォームに少なくとも1サイクルの化学蒸着及び/または少なくとも1サイクルの化学気相浸透を施し、炭素/炭素複合材料プリフォームの密度を増加させ、炭素/炭素複合材料物品を形成する。

40

【0014】

本発明は炭素/炭素複合材料を製造するための種々の方法を含み、例えば、本発明の好ましい一実施形態は、次の工程を含む炭素/炭素複合材料の製造方法を含む。

【0015】

(a)液体炭素前駆体組成物を提供する工程であって、液体前駆体組成物は任意成分の添加前、硬化前、及び炭化前に、25で約10,000mPa-s未満の純粘度を有し、硬化される液体前駆体組成物は、任意成分の不在下での測定で少なくとも約35重量%

50

(w t . %) の炭素収率を有する工程、

【 0 0 1 6 】

(b) 工程 (a) の液体炭素前駆体組成物の注入に適合させた繊維状または多孔質の炭素材料を提供する工程、

【 0 0 1 7 】

(c) 工程 (b) の繊維状または多孔質の炭素材料に、少なくとも 1 回、工程 (a) の液体炭素前駆体組成物を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成する工程、

【 0 0 1 8 】

(d) 工程 (c) の液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを加熱して、炭素 / 炭素複合材料プリフォームを形成する工程、ならびに

【 0 0 1 9 】

(e) 工程 (d) の炭素 / 炭素複合材料プリフォームの密度を増加させ、炭素 / 炭素複合材料物品を形成する工程。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

用語の定義

本明細書で「液体炭素前駆体組成物」は、加熱時に炭素を形成する液体組成物を意味する。

【 0 0 2 1 】

本明細書で「緻密化」、「緻密化する」、または「緻密化している」は、体積に対する重量比を増加させることを意味する。

【 0 0 2 2 】

「溶媒」とは、(i) 物品が完全に硬化された後は、架橋ポリマー網状組織に関与しない材料であるか、または (i i) 低沸点を持つ低粘度希釈剤のいずれかを意味する。

【 0 0 2 3 】

本明細書で「溶媒を含まない」または「無溶媒」は、材料に有意量の溶媒を添加しないことを意味する。

【 0 0 2 4 】

本明細書で「炭素材料」は、炭素豊富な材料を意味する。

【 0 0 2 5 】

本明細書で「炭素 / 炭素複合材料」は、通常は繊維または石炭などの固体相と、気化前駆体または注入される液体樹脂などの分散相という 2 つの炭素質材料を組み合わせた結果を意味する。

【 0 0 2 6 】

本明細書で炭化組成物に関する「炭素収率」とは、窒素下にて 2 5 ~ 9 0 0 、 1 0 / 分で処理された完全に硬化されたサンプルからの残留重量 % を意味する。

【 0 0 2 7 】

本明細書で凝固化組成物に関する「完全に硬化された」とは、組成物のサンプルが、溶媒によってサンプルから抽出できる溶解性留分が存在しないように処理されることを意味する。

【 0 0 2 8 】

本明細書で「熱分解」または「熱分解する」とは、不活性雰囲気下にて 6 0 0 以上の温度で加熱することを意味する。

【 0 0 2 9 】

本明細書で「炭化する」とは、非炭素材料の大部分を除去することを意味する。

【 0 0 3 0 】

本明細書で「湿潤性」とは、液体が表面に広がる能力に転換される、液体と表面との間の親和力を意味する。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

本明細書で「多孔性」とは、1片の材料の内部連続性が欠如していることを意味する。

【0032】

本明細書で「純粘度」とは、溶媒不在下で測定された粘度を意味する。

【0033】

広義の範囲では、本発明は、炭素/炭素複合材料の製造方法に関し、該方法は、例えば、(1)液体炭素前駆体組成物、(2)繊維状または多孔質の炭素材料、(3)繊維状または多孔質の炭素材料に液体炭素前駆体組成物を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成する、注入加工工程/技術、(4)液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを炭素/炭素複合材料プリフォームへと転換する熱処理加工工程/技術、及び(5)炭素/炭素複合材料プリフォームの密度を増加させ、最終的に炭素/炭素複合材料物品にする加工工程/技術を利用する。

10

【0034】

本発明の方法は、炭素/炭素複合材料の製造に有用である低粘度の液体炭素前駆体組成物を提供する第1の工程を含む。例えば、好ましい一実施形態では、本発明に有用な液体炭素前駆体は、参照により本明細書に組み込まれる、Lakroutraにより2012年6月15日に出版された米国特許仮出願第61/660417号(代理人整理番号72593)に記載の液体炭素前駆体組成物であり得る。液体炭素前駆体組成物の調製方法も、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許仮出願第61/660417号に記載されている。

【0035】

20

一実施形態では、上記特許出願に記載の液体炭素前駆体組成物は、例えば、(A)少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂と、(B)(i)少なくとも1種の芳香族共反応性硬化剤、または(B)(ii)少なくとも1種の触媒硬化剤、または(B)(iii)これらの混合物の組み合わせを含む硬化性液体炭素前駆体組成物を含み得る。上記の硬化性液体炭素前駆体組成物の調製方法は、例えば、(A)少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂と、(B)(i)少なくとも1種の芳香族共反応性硬化剤、(B)(ii)少なくとも1種の触媒硬化剤、または(B)(iii)これらの混合物と、(C)場合により、少なくとも1種の硬化触媒または他の任意の所望する成分とを混合することにより、高炭素収率かつ低い純粘度の硬化性樹脂配合物または組成物を生成することを含む。

【0036】

30

上記の本発明の液体炭素前駆体組成物では、少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂は、少なくとも1種のエポキシ化合物が芳香族エポキシ樹脂である、2種以上のエポキシ化合物の組み合わせであってもよい。本発明に有用な芳香族エポキシ樹脂として、例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル、すなわち、平均して分子当たり2つ以上の芳香族ヒドロキシル基を有する化合物、例えば、ジヒドロキシフェノール、ピフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ピフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、アルキル化ピフェノール、アルキル化ビスフェノール、トリフェノール、フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、置換フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、フェノール-炭化水素樹脂、置換フェノール-炭化水素樹脂、及びこれらのいずれかの組み合わせなどが挙げられる。別の実施形態では、エポキシ樹脂は、ポリエポキシドと、2つ以上のイソシアネート部分を含有する化合物、すなわちポリイソシアネートとの反応生成物であり得る。

40

【0037】

本発明に有用なフェノール樹脂として、例えば、1価のフェノール及び多価フェノール、すなわち、平均して分子当たり2つ以上の芳香族ヒドロキシル基を有する化合物、例えば、ジヒドロキシフェノール、ピフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ピフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、アルキル化ピフェノール、アルキル化ビスフェノール、トリフェノール、フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、置換フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、フェノール-炭化水素樹脂、置換フェノール-炭化水素樹脂、高分子量フェノール樹脂、及びこれらのいずれかの組み合わせなどが挙げられる。

【0038】

50

例えば、本発明に有用な芳香族エポキシ樹脂の好ましい一実施形態は、ジビニルアレーンジオキシドであってもよい。例えば、本発明の硬化性組成物に有用なジビニルベンゼンジオキシド(DVBDO)などのジビニルアレーンジオキシドは、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許出願第13/133510号に記載されているようなものである。

【0039】

例示的な一実施形態として、これらに限定されるものではないが、ジビニルベンゼンジオキシド、p-クレゾール、硬化触媒、及びその他の所望する任意の添加剤と一緒に混合して、硬化性液体炭素前駆体組成物を形成し得る。任意の添加剤は、例えば、ジビニルベンゼンジオキシド以外の第2の異なる追加エポキシ樹脂、別のフェノール樹脂、別の硬化触媒、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、ピッチ系前駆体、タール系前駆体、及びこれらの混合物を含み得る。

10

【0040】

例えば、上記のDVBDOとは異なる、任意の第2のエポキシ化合物は1種のエポキシ化合物を含んでいても、当該技術分野において既知である多様な種々のエポキシ化合物から選択される2種以上のエポキシ化合物の組み合わせであってもよい。例えば、いずれも参照により本明細書に組み込まれる、Pham, H. Q. and Marks, M. J., Epoxy Resins, the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Inc., オンライン, 2004年12月4日及びその中の参考文献、Lee, H. and Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, Chapter 2, p. 2-1~2-33及びその中の参考文献、May, C. A. 編, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Marcel Dekker Inc.: New York, 1988及びその中の参考文献、ならびに米国特許第3,117,099号に記載されているエポキシ化合物など、1種以上のエポキシ化合物を組成物に使用することができる。

20

【0041】

本発明の硬化性液体炭素前駆体組成物は、少なくとも1種の硬化剤を含んでもよく、また硬化剤は、1種の硬化剤を含んでいても、2種以上の硬化剤化合物の組み合わせを含んでいてもよい。本発明に有用な炭化組成物前駆体の硬化剤化合物は、アミン及びその誘導体などの窒素含有化合物、カルボン酸末端ポリエステル、無水物、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール、ビスフェノールA及びクレゾールノボラック、フェノール末端エポキシ樹脂などの酸素含有化合物、ポリスルフィド、ポリメルカプタンなどの硫黄含有化合物、三級アミン、ルイス酸、ルイス塩基などの触媒硬化剤、ならびに上記硬化剤の2種以上の組み合わせを含む、任意の既知の硬化剤(硬化剤(hardener)または架橋剤とも称される)から選択してもよい。

30

【0042】

本発明の硬化性液体炭素前駆体組成物に添加され得る他の任意の化合物は、当業者に既知である硬化性樹脂配合物に通常使用される化合物を含んでいてもよい。例えば、任意成分は、適用特性(例えば、表面張力調整剤または流動助剤)、信頼特性(例えば、接着促進剤)、反応速度、反応の選択性、及び/または触媒寿命を増強するために組成物に添加できる化合物を含んでもよい。

40

【0043】

本発明の硬化性液体炭素前駆体組成物に添加し得る他の任意の化合物として、例えば、硬化触媒、配合物の粘度を更に下げる溶媒、配合物のジビニルアレーンジオキシド樹脂と混合できるフェノール樹脂などの他の樹脂、ジビニルアレーンジオキシドとは異なる他のエポキシ樹脂(例えば、芳香族及び脂肪族グリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂)、他の硬化剤、充填剤、顔料、強化剤、流動調整剤、接着促進剤、希釈剤、安定剤、可塑剤、触媒不活化剤、難燃剤、またはこれらの混合物が挙げられる。

50

【0044】

上述のように、好ましい一実施形態の硬化性液体炭素前駆体組成物は低粘度を有し、例えば、いずれかの他の任意成分を液体前駆体組成物に添加する前、液体前駆体組成物を硬化する前、及び液体前駆体組成物を炭化する前に、25 で約10,000 mPa・s未満の純粘度である。別の実施形態では、硬化性液体炭素前駆体組成物は、いずれかの任意の化合物の添加前、硬化前、及び炭化前に、一般に25 で約10,000 mPa・s未満の純粘度を有し、25 で、別の実施形態では、1 mPa・s ~ 10,000 mPa・s、別の実施形態では、1 mPa・s ~ 5,000 mPa・s、更に別の実施形態では、5 mPa・s ~ 3,000 mPa・s、更に別の実施形態では、10 mPa・s ~ 1,000 mPa・sの純粘度を有する。他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の純粘度は、1 mPa・s以上、5 mPa・s以上、または10 mPa・s以上を含み得る。他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の純粘度は、10,000 mPa・s以下、5,000 mPa・s以下、3,000 mPa・s以下、または1,000 mPa・s以下を含み得る。更に他の実施形態では、硬化性液体炭素前駆体組成物の純粘度は、25 で、約10,000 mPa・s未満、約1,000 mPa・s未満、約500 mPa・s未満、約300 mPa・s未満、約100 mPa・s未満、及び約50 mPa・s未満を含み得る。

10

【0045】

硬化性液体炭素前駆体組成物の低粘度特性の利点の1つは、低粘度により、炭素繊維などの炭素マトリックスが加工に適した量の樹脂を取り込める点である。

20

【0046】

上述のように、別の好ましい一実施形態では、いずれかの任意の化合物の添加前、硬化前、及び炭化前に、10,000 mPa・s未満の純粘度を有する硬化性液体炭素前駆体組成物は、高炭素収率(約35重量%以上の炭素収率など)を有する硬化製品を提供することができる。この液体炭素前駆体組成物は、任意成分の不在下で、例えば熱重量分析によって測定した場合、有利には硬化時に少なくとも35重量%の炭素収率を有する。

【0047】

低粘度を有することに加えて、硬化性液体炭素前駆体組成物は、硬化前に、一実施形態では、25 で約10 mN/m ~ 約70 mN/m、別の実施形態では、約20 mN/m ~ 約60 mN/m、及び更に別の実施形態では、約30 mN/m ~ 約60 mN/mであり得る表面張力を有する。他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の表面張力は、約10 mN/m以上、約20 mN/m以上、または約30 mN/m以上を含み得る。更に他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の表面張力は、約70 mN/m以下、または約60 mN/m以下を含み得る。

30

【0048】

更に、硬化性液体炭素前駆体組成物は、炭素基材または部材の表面を容易かつ効率的に濡らすのに十分な濡れ性を有することができる。すなわち、液体前駆体は、基材の表面上に広がる液体の能力に転換される液体と表面との間の親和力を有する。

【0049】

一般に、硬化性液体炭素前駆体組成物の湿潤性能、すなわち、濡れ性は、基材の表面上に静置する硬化性液体炭素前駆体組成物の液滴の接触角に換算して測定することができる。接触角は、ASTM法D5725-99に開示された方法に準拠して基材または繊維の表面で測定したとき、周囲温度で、最低約90度未満、好ましくは0度~約90度、より好ましくは約5度~約90度、更により好ましくは10度~約60度、及び最も好ましくは約15度~約40度であり得る。他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の接触角は、約0度以上、約5度以上、10度以上、または約15度以上を含み得る。他の実施形態では、硬化前の硬化性液体炭素前駆体組成物の接触角は、90度以下、60度以下、または40度以下を含み得る。

40

【0050】

硬化性液体炭素前駆体組成物の製造に使用する化合物は、特段の労力なく混和する低粘

50

度材料が有益である。例えば、硬化性液体炭素前駆体組成物の調製は、組成物の成分を磁気攪拌子ミキサーまたはペールミキサーで混合することにより容易に達成される。例えば、硬化性液体炭素前駆体組成物は、標準的ペールミキサーを用いて1rpm~200rpmで混合できる。

【0051】

例示的な一実施形態として、硬化性液体炭素前駆体組成物は、(A)少なくとも1種の芳香族エポキシ樹脂と、(B)(i)少なくとも1種の芳香族共反応性硬化剤、(B)(ii)少なくとも1種の触媒硬化剤、または(B)(iii)これらの混合物とを一緒に混合して液体炭素前駆体組成物を形成することにより調製することができる。

【0052】

硬化性液体炭素前駆体組成物の調製、及び/またはそのいずれかの工程は、バッチ式であっても、連続式であってもよい。処理に使用される混合設備は、当業者に周知である容器及び補助的設備であればよい。

【0053】

硬化性液体炭素前駆体組成物または配合物の必須及び任意の成分または材料は、通常、特定の適用に対して所望の性質バランスを有する、効果的な硬化性液体炭素前駆体組成物の調製を可能とする温度で混合及び分散される。例えば、成分の混合中の温度は、一般に、一実施形態では約-10~約100、及び別の実施形態では約0~約50であり得る。低い混合温度は、樹脂と硬化剤成分との反応を最小限に抑え、配合物の可使用時間を最大化するのを助ける。

【0054】

本発明の方法は、上記の液体炭素前駆体を注入するのに適合させた繊維状または多孔質の炭素材料を提供することを含む。本発明に有用な繊維状または多孔質の炭素材料は、最終製品の最終用途に応じて、更に緻密化を施す際に適合させたものでもある。本発明に有用な繊維状または多孔質の炭素材料は、炭素材料の更なる緻密化のための手段として、複数の化学気相浸透(CVI)及び/または複数の化学蒸着(CVD)の処理工程を施す際にも特に適している。

【0055】

本発明に有用な繊維状または多孔質の炭素材料は、例えば、種々の織布/不織布の炭素繊維布地、及び炭素プリフォームを含み得る。例えば、炭素繊維または炭素繊維前駆体から作製された少なくとも1種の繊維状プリフォームを使用することができる。これらプリフォームは、例えば、酸化ポリアクリロニトリル繊維、安定化させたピッチ繊維、レーヨン繊維、または前記繊維の組み合わせから作製されてよく、不織布プリフォーム、ニードルパンチ繊維プリフォーム、またはランダム繊維プリフォームであってもよい。本発明では、複数のプリフォームを使用してもよい。

【0056】

別の実施形態では、炭素材料には、本発明の硬化性芳香族エポキシ樹脂液体炭素前駆体組成物または配合物の注入に適合させた種々の炭素マトリックスを含むことができ、炭素繊維、カーボンブロック、グラファイトブロック、炭素繊維マット、何らかの固形の炭素質マトリックス、及びこれらの組み合わせを含んでよいが、これらに限定されない。樹脂が注入された炭素マトリックスは、次に炭化を施され、後続の加工に合わせた炭化プリフォーム材料を形成することができる。

【0057】

本発明の炭素/炭素複合材料の製造方法は、工程(b)の繊維状または多孔質の炭素材料に工程(a)の液体炭素前駆体を注入して、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを形成する工程(c)を含む。

【0058】

上記の工程(c)で使用される注入技術の一部として、例えば、樹脂トランスファー成形、真空アシスト樹脂トランスファー成形、圧力アシスト樹脂トランスファー成形、射出成形、真空圧含浸、連続成形、ディッピング、ロール塗布、噴霧、刷毛塗り、浸漬、ウィ

10

20

30

40

50

ッキング、流し込みなどの従来の注入、含浸、もしくは浸透法、または上記技術の少なくとも2つ以上の組み合わせが挙げられる。

【0059】

注入工程の処理条件としては、例えば、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームの形成に十分な所定の温度及び所定の期間で工程を実施することが挙げられる。例えば、温度は一般に、一実施形態では、約0 ~ 約150、別の実施形態では、約20 ~ 約120、及び更に別の実施形態では、約30 ~ 約70 であり得る。一般に時間は、一実施形態では、約1分未満から約240時間超、別の実施形態では、約15分 ~ 約120時間、更に別の実施形態では、約30分間 ~ 約48時間から選択され得る。期間が約0.017分未満の場合、従来の処理条件下では、液体炭素前駆体の注入済みプリフォームの十分な成形を保証するには時間が短すぎ、約240時間以上の場合、時間が長すぎて実用的または経済的ではない場合がある。

10

【0060】

本発明の炭素/炭素複合材料の製造方法は、工程(c)の液体炭素前駆体の注入済みプリフォームを加熱して炭素/炭素複合材料プリフォームを形成する工程(d)を含む。

【0061】

炭素/炭素複合材料プリフォームの形成工程の処理条件としては、例えば、炭素/炭素複合材料プリフォームの形成に十分な所定の温度及び所定の期間で工程を実施することが挙げられる。例えば、温度は一般に、一実施形態では、約80 ~ 約2000、別の実施形態では、約100 ~ 約1500、及び更に別の実施形態では、約150 ~ 約1000 であり得る。一般に、炭素/炭素複合材料プリフォームを形成するための加熱に選択される時間は、例えば、所望するプリフォームの種類、プリフォームのサイズ、すなわち形状及び寸法に応じて、約1分 ~ 最大数週間までのいずれかの期間であってよい。一実施形態では、加熱時間は、炭素/炭素複合材料プリフォームの形成期間が例えば最大3週間となるように低速で実施してもよい。別の実施形態では、加熱時間は、炭素/炭素複合材料プリフォームの形成期間が例えば60時間以下などの3週間未満となるように迅速に実施してもよい。炭素/炭素複合材料プリフォームの製造過程は、複数の工程に分かれていてもよく、例えば、注入された配合物を硬化する第1の工程と、硬化された配合物を炭化する次の工程とを含み得る。

20

【0062】

本発明の炭素/炭素複合材料の製造方法は、工程(d)の炭素/炭素複合材料プリフォームの密度を増加させて炭素/炭素複合材料物品を形成する工程(e)を含む。

30

【0063】

工程(d)で形成された初期の炭素/炭素複合材料プリフォームに、少なくとも1サイクルまたは複数のサイクルのCVDまたはCVIを施して緻密化し、炭素/炭素複合材料物品を形成することができる。

【0064】

複合材料の緻密化工程は、一実施形態では、約1.5 g/cc以上、別の実施形態では、約1.6 g/cc以上、及び更に別の実施形態では、約1.7 g/cc以上の複合材料密度を備える複合材料を提供するような条件下で実施することができる。別の実施形態では、複合材料の密度は、約1.5 g/cc ~ 約2.0 g/ccであり得る。

40

【0065】

炭素/炭素複合材料及び炭素繊維強化プリフォームなどの高温材料の緻密化は、通常、炭素/炭素複合材料プリフォームのCVD/CVI方法、ならびに上記方法のいずれかの組み合わせを使用して実施される。CVI法及びCVD法は、当該技術分野において既知の方法である。例えば、CVDは表面または基材上への堆積である。CVDの場合、基材表面で反応及び/または分解して所望の堆積物を生成するような1種以上の揮発性前駆体に基材を曝露する。他方、CVIの場合、多孔質プリフォームなどの本体内部への堆積を伴う。Covalent Ceramics III: Non-Oxides, Vol. 4 10, Barron, A. R. Fischman, G. S. Fury, M. A., Hep

50

p, A. F. ら編, Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, 1996のBesmann, T. M., Matlin, W. M., Stinton, D. P., 「Chemical Vapor Infiltration Process Modeling and Optimization」, p441~451は、CVI法及びCVD法について、CVI法は多孔質プリフォームの内部表面上での化学蒸着を含むと定義している。

【0066】

CVDは種々の形式で実施される。この処理は一般に、化学反応が開始される手段とは異なる。例えば、CVD処理は、圧力によって分類され得る。大気圧CVD (APCVD) は、大気圧で実施されるCVD処理である。低圧CVD (LPCVD) は、大気圧以下で実施されるCVD処理である。減圧により、不要な気相反応が低減され、基材全体の被膜均一性が向上する傾向がある。超高真空CVD (UHVCVD) は、通常は約 10^{-6} Pa未満の極低圧で実施されるCVD処理である。最新のCVD処理は、LPCVDまたはUHVCVDのいずれかである。

10

【0067】

CVD処理は、蒸気の物理的特性によっても分類され得る。例えば、エアロゾルアシストCVD (AACVD) は、超音波を使って生成できる液体/気体のエアロゾルを用いて前駆体を基材へと移送するCVD処理である。この技術は、不揮発性の前駆体での使用に適している。直接液体注入CVD (DLICVD) は、前駆体が液状(簡便な溶媒に溶解された液体または固体)であるCVD処理である。溶液は、蒸発チャンバ内でインjekター(通常は自動車用インjekター)に注入される。次に前駆体の蒸気が、従来のCVD処理の場合と同様に、基材に移送される。この技術は、液体または固体の前駆体での使用に適している。この技術を使用すると、高成長率を達成することができる。

20

【0068】

CVDは、プラズマを使用して実施することもできる。例えば、プラズマ増強CVD (PECVD) は、プラズマを利用して、前駆体の化学反応速度を高速化するCVD処理である。PECVD処理により、半導体の製造で多くの場合に不可欠である低温での堆積が可能になる。低温化によって、ナノ粒子表面の機能化に使用されてきた、プラズマポリマーなどの有機コーティングの堆積も可能になる。リモートプラズマ増強CVD (RPECVD) は、基材が直接、プラズマ放電領域内にないことを除いて、PECVDと同様である。基材をプラズマ領域から分離することで、処理温度を室温にまで低下させることができる。

30

【0069】

他の例として、異なる基材の連続相に堆積して層状の結晶膜を形成する原子層CVD (ALCVD) が挙げられる。燃焼化学蒸着(CCV) (すなわち火炎熱分解) は、高品質の薄膜及びナノ材料の堆積に適した、開放雰囲気下での火炎を用いた技術である。触媒CVD (Cat-CVD) またはホットフィラメントCVD (HFCVD) としても知られるホットワイヤーCVD (HWCVD) は、高温のフィラメントを使用して原料ガスを化学的に分解する処理である。ハイブリッド物理化学蒸着(HPCVD) は、前駆体ガスの化学的堆積と固体原料の蒸発の両方を伴う処理である。有機金属化学蒸着(MOCVD) は、有機金属前駆体を使用したCVD処理である。ラピッドサーマルCVD (RTCVD) は、熱ランプまたは他の方法を使用して、ウエハ基材を急速に加熱するCVD処理である。ガスまたはチャンバ壁ではなく基材のみを加熱することで、粒子形成をもたらし得る不要な気相反応を低減するのを助ける。蒸気相エピタキシー(VPE) も、一種のCVD処理である。光開始CVD (PICVD) は、紫外線を使用して化学反応を活性化する。この処理は、プラズマが紫外放射線の強力な放射源であることから、プラズマ処理と類似している。ある種の条件下で、PICVDは大気圧で、またはほぼ大気圧で行われる。

40

【0070】

CVI処理は、薬品蒸気を基材の孔内に浸透させ、複合材料の内部構造を改質できる点を除いて、CVD処理と同様に行われる。

50

【0071】

炭素/炭素複合材料の本発明の製造方法では、炭素/炭素複合材料プリフォームを、最初に低い初期密度（初期密度1.3g/ccなど）で形成した後、炭素/炭素複合材料プリフォームの密度を増加（「緻密化」）させる。すなわち、炭素/炭素複合材料プリフォームは、高密度（1.5g/cc以上など）を要するブレーキ用の摩擦材などの最終用途への適用に使用される、最終の炭素/炭素複合材料に適切な密度を付与するのに十分な、1回または一連の複数回の「緻密化」工程を経る。一般に、炭素材料の初期密度は、一実施形態では少なくとも約5%以上、別の実施形態では10%以上、及び更に別の実施形態では15%以上、増加させることができる。

【0072】

プリフォームは、例えば、液体注入、樹脂トランスファー成形、射出成形、真空圧含浸、引抜成形、ディッピング、ロール塗布、噴霧、及び刷毛塗りなどの複数の加工によって作製することができる。樹脂トランスファー成形（RTM）加工には、乾燥繊維プリフォームを収容したマッチドモールド用成型型に、液体の熱硬化性樹脂を導入することを伴う。含浸過程で、樹脂が前方に進み、乾燥繊維プリフォームを通過することにより繊維を湿潤させ、プリフォームの空体積に充填され、部品を取り外す前に樹脂含浸された強化材が硬化される（参照により本明細書に組み込まれる、Kendallら、Composites Manufacturing 1992; Vol. 3, # 4: p 235-249）。

【0073】

好ましい一実施形態では、最終の炭素/炭素複合材料製品または物品の形成工程は、CVI及び/またはCVD処理技術を利用する緻密化工程の実施を含む。

【0074】

最終の炭素/炭素複合材料製品または物品の形成工程の処理条件としては、炭素/炭素複合材料の形成に十分な所定の温度及び所定の期間で緻密化工程を実施することが挙げられる。例えば、温度は一般に、一実施形態では、約600～約3000、別の実施形態では、約800～約2000、更に別の実施形態では、約900～約1500であってよく、時間は一般に、一実施形態では、約5時間～約200時間、別の実施形態では、約50時間～約150時間、更に別の実施形態では、約80時間～約120時間の間で選択してよい。期間が約5時間未満の場合、従来の処理条件下では、炭素/炭素複合材料の十分な形成を保証するには時間が短すぎ、約200時間以上の場合、時間が長すぎて実用的または経済的ではない場合がある。

【0075】

CVI及び/またはCVD処理工程は、材料に液体炭素前駆体を注入して、「未加工の」炭素/炭素複合材料を形成する工程（c）の前、工程（c）の後、または2つ以上の液体注入工程（c）を実施する間に行うことができる。

【0076】

加えて、本発明は、化学気相浸透法を使用して、液体注入加工により作製された炭素/炭素複合材料を緻密化する方法を含む。

【0077】

別の実施形態では、本発明は、プリフォームを樹脂トランスファー成形（RTM）によって作製する方法を含み得る。

【0078】

本発明は、炭素/炭素複合材料及び炭素繊維強化プリフォームを含む高温材料の迅速な緻密化を可能にする方法を提供することにより、当該技術分野に進歩をもたらす。

【0079】

本発明の例示的な一例として、一実施形態では、工程（e）は、硬化及び炭化された液体炭素前駆体の注入済みプリフォーム上にCVDを行い、炭素層または炭素マトリックスを形成することを含み得る。別の実施形態では、例えば、工程（e）は、硬化及び炭化された液体炭素前駆体の注入済みプリフォーム上にCVIを行い、複合材料マトリックスま

10

20

30

40

50

たは層内に追加の炭素を形成することを含み得る。

【0080】

本発明の別の実施形態は、炭素/炭素複合材料の製造方法であって、炭素/炭素複合材料プリフォーム上にC V Iを行い、より緻密な炭素/炭素複合材料プリフォームを形成し、炭素/炭素複合材料プリフォームの所望の密度が得られるまでC V I工程を繰り返し、更にその後、場合により、緻密化された炭素/炭素複合材料プリフォーム上にC V D工程を引き続き行い、密度を増した炭素/炭素複合材料を形成する方法を含み得る。

【0081】

本発明の更に別の実施形態は、炭素/炭素複合材料の製造方法であって、炭素/炭素複合材料プリフォーム上にC V I工程を行い、より緻密な炭素/炭素複合材料を形成し、次いで炭素/炭素複合材料プリフォームの所望の密度が得られるまでC V I工程を繰り返し、その後、場合により、C V I処理された炭素/炭素複合材料上に1サイクルまたは複数サイクルの液体注入を引き続き行うか、あるいは場合により、C V I処理された炭素/炭素複合材料上に1サイクルまたは複数サイクルのC V D工程を行う方法を含み得る。

10

【0082】

本発明の別の実施形態は、上述のいずれかの1種以上のC V I及び/またはC V D処理工程の組み合わせを1サイクルまたは複数サイクルで使用して、炭素/炭素複合材料を製造する方法を含み得る。

【0083】

本発明の更に別の実施形態は、(a)上述のいずれかの1種以上のC V I及び/またはC V D処理工程の組み合わせを1サイクルまたは複数サイクルで使用した後、(b)上記工程(a)の処理を繰り返して、多層の炭素/炭素複合材料を形成する工程により、炭素/炭素複合材料を製造する方法を含み得る。

20

【0084】

本発明で得られる炭素/炭素複合材料物品は、有利には、一般に少なくとも1.5 g / c cの密度を呈する。例えば、炭素/炭素複合材料物品の密度は、一般に、一実施形態では、約1.5 g / c c ~ 2.0 g / c c、別の実施形態では、約1.6 g / c c ~ 約2.0 g / c c、及び更に別の実施形態では、約1.7 g / c c ~ 約2.0 g / c cであってもよい。一般に、炭素/炭素複合材料物品の密度は、プリフォームの密度よりも、一実施形態では少なくとも約5%以上、別の実施形態では10%以上、及び更に別の実施形態では15%以上、増加する。

30

【0085】

本発明の炭素/炭素複合材料製品または物品は、高炭素収率を必要とする多様な種々の炭素製品の製造にも使用することができる。例えば、本発明の方法に従って製造された本発明の炭素/炭素複合材料製品または物品は、自動車、列車、及び航空機のブレーキパッド及びブレーキディスクなどの繊維強化された炭素/炭素複合材料部品の製造に使用することができる。炭素/炭素複合材料のブレーキディスクは、例えば、航空機の着陸用システム、自動車のブレーキシステム、及び列車のブレーキシステムのような用途に有用である。

40

【0086】

別の実施形態では、本発明の硬化性液体炭素前駆体組成物は、航空機用途、電子用途、及び高温処理のための複合材料の製造など、他の用途に使用されてもよい。例えば、本発明の炭素/炭素複合材料製品を用いている炭化緻密化された最終製品は、燃料電池、熱交換器、炭素繊維、針状コークス、グラファイトアノード、構造化炭素/炭素複合材料物品または部品、及び伝導性炭素/炭素複合材料物品または部品を含み得る。

【実施例】

【0087】

以降の実施例及び比較実施例は、本発明を更に詳細に説明するが、その範囲を限定するものとは解釈されない。

【0088】

50

炭素 / 炭素複合材料の製造実施例実施例 1 - プリフォームの作製

液体前駆体は、米国特許仮出願第 6 1 / 6 6 0 4 1 7 号 (代理人整理番号 7 2 5 9 3) の実施例 1 に記載された手順に従って作製する。炭素繊維は成形型に入れる。等重量の液体前駆体を布地に流し込み、浸漬させる。成形型を真空引きして、閉じ込められた空気を除去する。次いで成形型を加熱して、液体前駆体を硬化する。次の硬化予定を適用する。

【表 1】

| <u>温度</u> (°C) | <u>傾斜率</u> (° F / 分) | <u>抵抗力</u> (lbs) | <u>浸漬時間</u> (分、時間) | <u>合計時間</u> (時間) |
|-------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 135 (RT*から) | 1 | 100 (設定値 0. 1) | 300、5 | 8. 38 |
| 175 | 1 | 100 | 360、6 | 7. 2 |
| 185 | 1 | 100 | 240、4 | 4. 3 |
| 195 | 1 | 100 | 120、2 | 2. 3 |
| 24 | 4 | 100 | 1 | 1. 31 |
| 終了 | | | | 23. 5 |

* R T = 室温 (約 2 5 ° C)

【 0 0 8 9 】

上述のような成形型内での液体前駆体の硬化後、更に、得られた未加工の複合材料を以下の硬化予定の後、対流式オープン中で後硬化サイクルを施す。

【表 2】

| <u>初期温度</u> (°C) | <u>加熱速度</u> (°C / 分) | <u>最終温度</u> (°C) | <u>保持時間</u> (時間) | <u>合計時間</u> (時間) | <u>累計時間</u> (時間) |
|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 195 | 1 | 200 | 0. 25 | 0. 3 | 0. 3 |
| 200 | 1 | 220 | 0. 25 | 0. 6 | 0. 9 |
| 220 | 1 | 240 | 0. 25 | 0. 6 | 1. 5 |

【 0 0 9 0 】

次に、上述の後硬化された未加工のプリフォームに、以下の予定に従って熱分解処理を施す。

【表 3】

| 初期温度 (°C) | 加熱速度 (°C/分) | 最終温度 (°C) | 保持時間 (時間) | 合計時間 (時間) | 累計時間 (時間) |
|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 30 | 0.48 | 350 | 3 | 14.1 | 14.1 |
| 350 | 0.63 | 500 | 6 | 10 | 24.1 |
| 500 | 0.35 | 1000 | 2 | 25.8 | 49.9 |

10

【0091】

実施例 2 - 化学気相浸透

実施例 1 のプリフォームに、本明細書で実施形態 1 ~ 3 に開示するような C V I 処理を施す。以下の実施形態 1 ~ 3 に使用した C V I 処理は、米国特許第 6, 197, 374 号の実験実施例 2 に記載のように実施する。

【0092】

20

実施形態 1

炭素 (C) または炭化ケイ素 (SiC) などの耐火性基材の化学気相浸透処理は主に、繊維強化された複合材料 (英語文献では、セラミックマトリックス複合材料 [Ceramic Matrix Composite: CMC] と称される) の製造に使用される。炭素繊維構造体中の炭素の化学気相浸透による、炭素繊維強化型炭素の製造のための本発明の好ましい実施形態を以下に記載する。

【0093】

本実施形態 1 の炭素繊維構造体として、フェルトを使用する。構造体は、約 19 cm^3 の体積に対して、直径 36.5 mm 、厚さ 20 mm を有する。構造体の初期重量は 3.8 g である。炭素繊維の密度が約 1.8 g/cm^3 であると仮定すると、繊維は約 2 cm^3 の体積を有する。したがって、浸透前の構造体の空孔の体積は、約 17 cm^3 である。

30

【0094】

炭素繊維構造体中への樹脂の浸透は、以下のように実施される。

【0095】

本実施形態 1 では、全圧力 (P_{total}) 20 kPa 、温度 (T) $1,100$ 、及び反応ゾーンでのガスの持続時間 (t) 0.33 秒を使用する。使用したガスは、モル比 $7:1$ でメタン (CH_4) と水素 (H_2) を混合したものである。許容量の時間内に、可能な限り完全な浸透が達成されるように条件を調整する。これら条件下で、抽出ガスのメタンによって添加される炭素の約 10% が多孔質構造体に堆積する。反応器中の繊維状構造体の集積を、 2 cm 厚の特別な台で補助をして達成する。特別な台と側面の保持縁との間は、 2 mm 幅の開口である。

40

【0096】

6 日間の連続した浸透の後、浸透された繊維構造は、 36.1 g の重量を有する。堆積した炭素の密度が 2.07 g/cm^3 であることを考慮すると、細孔充填度 92% 超、すなわち 8% 未満の残存多孔性が見出された。中間密度は 1.9 g/cm^3 である。1 週間または 1 か月の長期にわたる浸透後にも、当該技術分野で既知の手順では、どの条件下でも同様の結果は達成できない。現状技術で既知の方法は、これに加え、使用する装置の表面を機械的に清掃するために、処理中の浸透工程を数回にわたって中断しなければならないという難点がある。

【0097】

50

実施形態 2

炭素の浸透は、技術上、純粋なメタンを用いて実施する。全体圧力は 20 kPa、温度は 1,100 であり、持続時間は 0.16 秒に調整する。多孔質構造体を、2 mm 幅の開口部から適用されるガス流に晒す。50 mm より小さい幅の開口部では、米国特許第 6,197,374 B1 号の開示によれば、飽和吸着領域内の高圧下で、使用に適した細孔充填が生じる。25 mm 未満の幅の開口部を使用することにより、米国特許第 6,197,374 B1 号の開示による高圧下で、通常の処理によって得られる細孔充填よりも良好な、飽和吸着領域内の細孔充填が達成される。本実施形態で明らかのように、1 mm ~ 5 mm の領域内で、細孔充填及び生産速度に関して最善の結果が達成される。等圧の圧力条件を短い持続時間で促すために、開口部の幅は 1 mm 超となるように選択する。それより狭い開口部の幅で等圧の圧力条件を達成できる限り、開口部の幅は 1 mm より小さくてもよい。

10

【0098】

実施形態 3

本実施形態 3 では、以下の浸透条件を維持する。

温度 (T) = 1,100

全体圧力 (P_{total}) = 26 kPa ~ 100 kPa

純粋メタンを伴うガス流

持続時間 () = 0.16 秒

【0099】

20

実施例 3 - 化学蒸着法

上記実施例 1 の複合材料に、本明細書で本実施例 3 に開示するような CVD 処理を施す。本実施例 3 で使用する CVD 処理は、以下のような米国特許出願公開第 20120328884 A1 号の実施例 1 に記載されているように実施する。

【0100】

鏡面研磨面を有する n 型シリコン基材を、サイズ約 1 nm のダイヤモンド粉末を有する溶液中で 30 分間、超音波処理を施し、更にアセトンを使用して超音波洗浄して、基材上の残留粒子を除去する。

【0101】

次いで、CH₄ 流量 (単位 SCCM) のアルゴン (Ar) 流量 (単位 SCCM) に対する比が 4 : 196 (すなわち、CH₄ の容量パーセントは 2 %) である、マイクロ波プラズマ増強化学蒸着 (MPECVD) 系内に基材を配置する。その後、系内で MPECVD 処理を 60 分間実施して、シリコン基材の鏡面研磨面にシーディング層を形成する。シーディング層は、非晶質炭素マトリックス、及び非晶質炭素マトリックスに分散した複数の超ナノ結晶ダイヤモンド (UNCD) 粒を含む。

30

【0102】

次に、CH₄、H₂、及び Ar の容積比が 1 : 49 : 50 になるように、H₂ を MPECVD 系に導入する。次いで、MPECVD 処理を約 7333 Pa 以下の作動圧下で 30 分間実施して、シーディング層上の結晶粒を成長させる。炭素質の複合材料を得る。

【0103】

40

実施例 4

上記実施例 2 から得た複合材料に、上記実施例 3 に記載されているような CVD 処理を施す。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2015/019442 |
|---|

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|--|--|
| INV. | C04B35/52 F16D69/02 | C04B35/524 C04B35/626 |
| | C04B35/634 | C04B35/83 |
| | | F16D65/12 |
| ADD. | | |
| 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) | | |
| C04B F16D | | |
| 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 practicable, search terms used) | | |
| EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, 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 | WO 2013/188049 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 19 December 2013 (2013-12-19) | 1,3-11 |
| Y | claims 1, 2, 4, 6, 13 page 16, lines 25-28 page 17, lines 1-3 pages 26-28; examples 1-3 | 2 |
| Y | ----- US 2006/177663 A1 (SIMPSON ALLEN H [US] ET AL) 10 August 2006 (2006-08-10) | 2 |
| A | claim 1 | 3,4,6,7, 11 |
| Y | ----- EP 2 128 479 A1 (HONEYWELL INT INC [US]) 2 December 2009 (2009-12-02) | 2 |
| A | claims 1, 3 figure 1 | 3,4,6,7, 11 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 |
| 16 November 2015 | | 26/11/2015 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Buffet, Noemie |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/019442

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 2 687 503 A1 (HONEYWELL INT INC [US]) 22 January 2014 (2014-01-22) claims 1, 3, 5 figure 2 paragraph [0028] ----- | 1,2,7,8, 11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/019442

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| WO 2013188049 A1 | 19-12-2013 | CN 104411631 A EP 2861531 A1 JP 2015525197 A US 2015115195 A1 WO 2013188049 A1 | 11-03-2015 22-04-2015 03-09-2015 30-04-2015 19-12-2013 |
| US 2006177663 A1 | 10-08-2006 | EP 1846667 A1 US 2006177663 A1 WO 2006086167 A1 | 24-10-2007 10-08-2006 17-08-2006 |
| EP 2128479 A1 | 02-12-2009 | EP 2128479 A1 US 2009297707 A1 | 02-12-2009 03-12-2009 |
| EP 2687503 A1 | 22-01-2014 | CN 103539476 A EP 2687503 A1 US 2015128828 A1 | 29-01-2014 22-01-2014 14-05-2015 |

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 1 B 32/18 (2017.01)
C 0 1 B 32/182 (2017.01)

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ラクロウト, ハメド
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, アローヘッド ドライブ 1 1 0

(72) 発明者 マークス, モーリス ジェイ.
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 , レイク ジャクソン, ジュニパー 3 0 7

(72) 発明者 バレット, ルドビク
 アメリカ合衆国 オハイオ州 4 3 5 5 1 , ペリーズバーグ, ローレンス ドライブ 5 1 4 1

(72) 発明者 バンダ, ラメック
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 7 8 , マンヴェル, サマー レイン ドライブ 2 6 2 7

F ターム (参考) 3J058 BA41 BA73 CA42 EA13 EA17 EA28 GA02 GA27 GA89