

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5415061号
(P5415061)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月22日(2013.11.22)

(51) Int.Cl. F 1
C O 4 B 41/87 (2006.01) C O 4 B 41/87 S

請求項の数 6 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-312662 (P2008-312662)</p> <p>(22) 出願日 平成20年12月8日 (2008.12.8)</p> <p>(65) 公開番号 特開2010-132518 (P2010-132518A)</p> <p>(43) 公開日 平成22年6月17日 (2010.6.17)</p> <p>審査請求日 平成23年8月3日 (2011.8.3)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000222842 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号</p> <p>(74) 代理人 100126963 弁理士 来代 哲男</p> <p>(74) 代理人 100131864 弁理士 田村 正憲</p> <p>(72) 発明者 武田 章義 香川県観音寺市大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内</p> <p>審査官 小川 武</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材の製造方法および炭素材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属を含む金属粒子と熱分解性ハロゲン化水素発生剤とを含む表面改質剤に埋め込まれた炭素基材を、該炭素基材以外の炭素部材とともに 1200 以下で加熱処理することを特徴とする炭素材の製造方法。

【請求項2】

前記炭素部材は炭素からなる容器であり、上記容器内に上記表面改質剤に埋め込まれた炭素基材を配置した後、これらを加熱処理することを特徴とする請求項1に記載の炭素材の製造方法。

【請求項3】

前記炭素部材は炭素粉末であり、該炭素粉末と、遷移金属を含む金属粒子と、熱分解性ハロゲン化水素発生剤とを含む表面改質剤に埋め込まれた炭素基材を、加熱処理することを特徴とする請求項1または2に記載の炭素材の製造方法。

【請求項4】

前記加熱処理を、常圧にて行うことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の炭素材の製造方法。

【請求項5】

前記金属粒子は、Crを含む合金の粒子であり、炭素基材の表面にCr₂CまたはCr₃C₂および金属を含む炭化金属層を形成することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の炭素材の製造方法。

【請求項 6】

前記熱分解性ハロゲン化水素発生剤は、塩化アンモニウムであり、前記遷移金属はクロムであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の炭素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面改質された炭素材の製造方法および表面改質された炭素材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素材は、軽量であるとともに、化学的・熱的安定性に優れ、非金属でありながら熱伝導性および電気伝導性が良好であるという特性を有している。しかしながら、炭素材に金属等の炭素と異なる材質の層を形成する場合には炭素材と他の層との間における密着性に問題があった。

【0003】

この密着性を改善する方法として、たとえば、特許文献 1 および特許文献 2 には、ハロゲン化クロムガスにて炭素基材を処理することによって表面に $Cr_{23}C_6$ からなる炭化クロム層を設け、その炭化クロム層に金属を溶射被覆することが記載されている。しかしながら、金属を溶射できるような $Cr_{23}C_6$ からなる層を形成するためには、非常に時間がかかるとともに、水素ガス雰囲気中で処理することが必須となっていたり、減圧下で処理したり、処理が煩雑であるという問題があった。

【特許文献 1】特開平 8 - 143384 号

【特許文献 2】特開平 8 - 143385 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、簡易で、密着性よく金属等の層を表面に形成することができる、表面改質された炭素材の製造方法、および表面改質された炭素材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の炭素材の製造方法は、遷移金属を含む金属粒子と熱分解性ハロゲン化水素発生剤とを含む表面改質剤に埋め込まれた炭素基材を、該炭素基材以外の炭素部材とともに 1200 以下で加熱処理することを特徴としている。

上記炭素部材としては、黒鉛坩堝等の炭素からなる容器、炭素粉末などが挙げられる。また、加熱処理の際の条件としては、常圧で行うことができる。更に、上記遷移金属を含む金属粒子としては、遷移金属粒子又は遷移金属を含む合金粒子を用いることができるが、特に、ステンレス等の Cr を含む合金を使用することが好ましい。これは、Cr を含む合金を使用することにより、Cr を含む炭化金属と、金属を含む炭化金属層を一回の加熱処理で形成することができるからである。

【0006】

本発明の炭素材は、炭素基材上に M_2C または M_3C_2 (M: 遷移金属元素) を含む炭化金属層を有し、該炭化金属層上に、金属または合金層を有することを特徴としている。上記 M としては Cr が好ましく、さらに炭化金属層に含まれる金属としては Cr, Fe, Ni 等の遷移金属であることが好ましい。この炭化金属層の厚さとしては $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

この炭素材は、本発明の炭素材の製造方法により好ましく製造することができる。製造方法において、遷移金属を含む金属粉としてステンレス粉を使用することにより、炭素基材に Cr_2C または Cr_3C_2 を含み、Ni および Fe を含む炭化金属層を 1 度の処理で容易に形成することができる。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0007】

本発明の炭素材の製造方法によれば、炭素材からなる容器、炭素粉末などの炭素部材を使用することにより、処理時間を短縮することができるとともに、水素ガスの供給を不要にすることができ、より簡易に炭素基材を表面改質することができる。これにより、後に表面に形成される金属等の層との密着性を向上させるとともに、炭素基材よりも強度を向上させることができる。

また、減圧を必要とせず、常圧（大気圧中）にて加熱処理することができ、処理を簡易にすることができる。

【0008】

本発明の炭素材によれば、後に表面に形成される金属等の層との密着性が良好であり、強度も向上している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明における炭素材の製造方法では、遷移金属を含む金属粒子と熱分解性ハロゲン化水素発生剤等を含む表面改質剤（粉体状）に埋め込まれた炭素基材を、該炭素基材以外の炭素部材とともに加熱処理する。

【0010】

本発明にかかる炭素材の製造方法によれば、簡便に炭素基材の表面に炭化金属層を形成することができ、後に炭素材上に形成した金属等の層との密着性を良好にすることができる。後に炭素材上に金属層等を形成する方法としては、メッキ法、溶射法等が挙げられ、特に密着性の向上する方法としては、メッキ法である。

【0011】

本発明の炭素材の製造方法においては、処理されるべき炭素基材を、その炭素基材以外の炭素部材とともに加熱処理している。この炭素部材としては、黒鉛坩堝等の炭素からなる容器、炭素粉末などが挙げられる。このように、炭素部材とともに、処理されるべき炭素基材を加熱処理することにより、短時間で炭素基材に炭化金属層を形成することができる。これは、炭素部材を用いることにより粉体に含まれる遷移金属、熱分解性ハロゲン化水素発生剤等の材料を効率的に炭素基材の表面処理に利用できるため、必要な熱量を下げる

ことができるためであると推察される。
熱処理の時間は、1時間未満の処理にて炭素基材に炭化金属層を色むらなくほぼ均一に形成することができる。この炭化金属層は、30分もあれば十分形成することができる。この処理時間は、炭化金属層を厚くする必要がある場合には、より長時間、たとえば1時間以上行ってもよい。

【0012】

上記加熱処理は、800 以上、1200 以下で行うことが好ましい。この温度範囲内で処理することにより、効率的に炭素基材を処理することができる。なお、温度が低すぎる場合には、炭化金属層の生成が遅くなる可能性があり、温度が高すぎる場合には、加熱処理において反応しなかった粉体が炭素基材に融着する可能性がある。

【0013】

また、上記加熱処理においては、常圧で処理することが好ましい。常圧で処理できることにより、真空ポンプ等の設備が不要であって、減圧にかかる時間が不要となり、処理が簡易となるとともに、処理時間の短縮となる。なお、減圧下で処理してもよいが、熱分解性ハロゲン化水素発生剤が低温での急激な分解が生じる可能性があるため、ハロゲン化水素を効率的に反応させることが困難となるとともに、粉体が飛散する可能性がある。

【0014】

さらに、本発明の炭素材の製造方法においては、水素ガスの導入が不要であるため、安全性を向上させることができ、容易に処理することができる。なお、必要であれば、窒素ガス等の不活性ガスを導入してもよい。

10

20

30

40

50

【0015】

以下、本発明において使用される各部材について説明していく。

【0016】

上記炭素基材としては、特に限定されるものではなく、たとえば等方性黒鉛材、異方性黒鉛材、炭素繊維材等が挙げられる。この炭素基材としては、かさ密度が $1.4 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、平均気孔半径 $10 \mu\text{m}$ 以下、気孔率 40% 以下であることが好ましい。

【0017】

上記熱分解性ハロゲン化水素発生剤とは、常温・常圧では固体状態を保ち、加熱により分解して、塩化水素、フッ化水素、臭化水素等のハロゲン化水素を発生するものである。この熱分解性ハロゲン化水素発生剤の熱分解温度としては、 200 以上の温度であることが、加熱する前の取り扱いが容易であり好ましい。この熱分解性ハロゲン化水素発生剤から発生したハロゲン化水素は、加熱処理中に遷移金属と反応してハロゲン化金属ガスを発生する。このハロゲン化金属ガスにより炭素基材を処理することにより炭素基材の表面に炭化金属層を形成することができる。このように炭素基材の処理がガスによるものであるため、炭素基材に穴、溝等を形成したような複雑な形状である場合においても、炭素基材にほぼ均一に炭化金属層を形成することができる。

この熱分解性ハロゲン化水素発生剤としては、入手のしやすさから塩化アンモニウムが好ましい。

【0018】

上記遷移金属を含む金属粒子としては、遷移金属を含んでいればよく、たとえば遷移金属とその他の金属との混合粉あるいは合金粉が挙げられる。上記遷移金属としては、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ta等が挙げられるが、上記ハロゲン化水素と反応してハロゲン化金属ガスを発生するものであれば特に限定されるものではない。そして発生したハロゲン化金属ガスが炭素基材における表面の炭素と反応し、金属炭化物を生成する。これらの遷移金属としては、反応性の高さからCrを含むことが好ましい。好ましい金属粒子としてはCrを含む合金粉末が好ましく、たとえばステンレス等が挙げられる。

特にCr、NiおよびFeを含む合金であるステンレスからなる金属粒子を用いた場合には、炭素基材の表面に炭化クロムおよびNi, Feを含む層を1回の加熱処理にて形成することができる。

特に、Cr、NiおよびFeを含む合金であるステンレスと塩化アンモニウムを含む粉末を用いて加熱処理することが、取り扱いの容易さ、ならびにコスト面においても好ましい。

【0019】

上記炭素部材としては、たとえば黒鉛坩堝等の炭素からなる容器、炭素粉末などが挙げられる。

炭素部材を用いることにより、炭素基材の処理時間を短縮することができるとともに、水素ガスの供給を不要にすることができ、より簡易に炭素基材を表面改質することができる。これにより、後に表面に形成される金属等の層との密着性を向上させるとともに、炭素基材よりも強度を向上させることができる。また、減圧を必要とせず、常圧（大気圧中）にて加熱処理することができ、処理を簡易にすることができる。

上記炭素部材としては、黒鉛坩堝を用いることが好ましい。処理する際に黒鉛坩堝を用いることにより、埋め込まれた炭素基材の周囲における気体の流れを抑制することができる。炭素基材の表面に色むらなくより均一に炭化金属層を形成することができる。また、粉体から発生したガスを黒鉛坩堝内にある程度留めておけるため、発生したガスを有効利用することができる。この黒鉛坩堝には蓋をしておくことが好ましく、この蓋により炭素基材の周囲における気体の流れをより抑制することができる。この蓋としては、黒鉛製のもの、黒鉛からなるシート等が挙げられる。また、容器内で発生する気体を逃がすために、容器または蓋に通気孔を設けておくことが好ましい。なお、黒鉛からなるシートを使用す

10

20

30

40

50

る場合には、単に覆っているだけであるため、特に通気孔は必要ではない。

【0020】

炭素部材として、炭素粉末を使用する場合には、容器に遷移金属を含む金属粒子、熱分解性ハロゲン化水素発生剤および炭素粉末を含む粉体を容器に充填し、この容器に充填した粉体に炭素基材を埋め込み加熱処理すればよい。なお、この炭素部材として炭素粉末を使用する場合には、容器としては特に限定されることはない。そして、処理する際に、蓋をする、あるいは黒鉛からなるシートを被せる等して、容器内の気体の流れを抑制してもよい。また、容器として上記の黒鉛坩堝を用いてもよい。

【0021】

上記説明したように、炭素基材を埋め込んだ容器には、直接導入ガスを吹き込まないようにしている。逆に、水素ガスを導入しつつ処理しようとしても、黒鉛坩堝等の容器が水素ガスの妨げとなり、効率よく水素ガスを用いた処理を行うことは困難である。

【0022】

次に、本発明の炭素材の製造方法における加熱処理を行うための加熱装置の一例について、図1を用いて説明する。ここでは、炭素部材として黒鉛坩堝を使用した場合について説明する。

図1に示すように、本発明の炭素材の製造方法に用いられる加熱装置（本加熱装置）は、加熱ヒーターを有する加熱炉1を備え、この加熱炉1内に載置された処理物を加熱処理するようになっている。この加熱炉1には、吸気口4および排気口5が設けられている。この吸気口5からは場合に応じて窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスが導入できるようになっている。

また、本加熱装置には、加熱炉1内に黒鉛坩堝6が配置されるようになっている。この黒鉛坩堝6には、粉体（表面改質剤）3が充填され、この充填された粉体3に処理される炭素基材2が埋め込まれるようになっており、さらに蓋体7で蓋がされるようになっている。この蓋体7には通気孔が設けられている。この粉体3は、熱分解性ハロゲン化水素発生剤、遷移金属を含む金属粉（金属粒子）が含まれている。なお、この粉体3には反応に関与しないアルミナ粉を添加してもよい。

【0023】

上記図1の加熱装置では、炭素部材としての黒鉛坩堝6に粉体3を充填し、この充填した粉体3に炭素基材2を埋設して、蓋7をする。そして、この黒鉛坩堝6を加熱装置に配置し、加熱する。以上の構成により、本発明の炭素材の製造方法を実施することができる。

【0024】

また、本発明の炭素材は、炭素基材上に M_2C または M_3C_2 （M：遷移金属元素）および金属を含む炭化金属層を有し、該炭化金属層上に、金属層を有している。上記MとしてはCrが好ましく、炭化金属層に含まれる金属としてはCr、Fe、Ni等の遷移金属あるいはそれらの合金であることが好ましい。この炭化金属層の最大厚さとしては100 μ m以下であることが好ましい。一方、炭化金属層の最小厚さとしては0 μ mを超えていれば本発明の作用効果は発揮できるが、より十分に作用効果を発揮させるためには0.5 μ m以上であることが望ましい。

この構成により、本発明の炭素材と、金属部材とを接合する際に金属材からなる接合材を用いた接合が容易であり、接合強度を向上させることができる。このように、炭化金属層上に金属層を積層することにより、炭素材を金属部材に接合することが可能となる。これにより、金属単体では達成しえなかった炭素材の特性を、金属材に付与することが可能となる。

【0025】

本発明にかかる炭素材は、上記本発明の炭素材の製造方法において、反応性の異なる遷移金属を用いて処理することにより製造することができる。遷移金属としてCrを含むことがCrの炭素との反応性の高さを利用できるため、 Cr_2C を含む炭化金属層を有する炭素材を容易に製造することができるため好ましい。さらに、 Cr_2C 、Fe、Niを含

10

20

30

40

50

む炭化金属層を有する炭素材は、Cr、Fe、Niを含むステンレスのような粉末を使用することにより、1回の処理で容易に製造でき、その後のNi等のメッキ層を容易に形成することができるため非常に好ましい。

また、メッキ層などを強固に形成することができるため、アルミニウム板等の金属板に容易に接着剤にて接着することができ、放熱板として使用することもできる。

【実施例】

【0026】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】

<実施例1～5>

【0028】

図1に示す装置を用い、黒鉛坩堝（東洋炭素株式会社製、型番IG-11）にステンレス粉（SUS314粉末）、塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）、アルミナ粉（ Al_2O_3 ）からなる混合粉末を充填し、この充填された混合粉末に、幅10mm×長さ60mm×厚さ10mmの炭素基材（冷間等方圧加圧成形を経た緻密質等方性黒鉛；かさ密度1.8、平均気孔半径5 μm 、気孔率20%）を埋め込み、蓋をして加熱炉に配置して加熱処理した。加熱時、吸気口から窒素を導入し、排気口から自然排気させた。

【0029】

<比較例1～2>

実施例1と同様にして、黒鉛坩堝を用いず、黒鉛坩堝の代わりに磁性坩堝を容器として使用し、炭素基材を加熱処理した。

なお、実施例および比較例における処理条件については表1に示す通りである。

【表1】

	坩堝の種類	処理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	処理時間 (min)	炉内圧力 (Torr)	粉体 (wt%)		
					SUS粉	NH_4Cl	Al_2O_3
実施例1	黒鉛坩堝	800	30	760	81.2	18.3	0.5
実施例2		1000	30				
実施例3		1200	30				
実施例4		1000	60				
実施例5		1000	180				
比較例1	磁性坩堝	800	30				
比較例2		800	120				

【0030】

上記実施例および比較例において加熱処理された製造された炭素材について、下記の項目について評価し、評価結果を表2に示す。

(1) 炭素基材に形成された層の状態 (状態)

製造された炭素材について目視および、断面SEMで観察して評価した。

(2) 炭素基材に形成された層の同定 (炭化金属層)

製造された炭素材について、株式会社堀場製作所製、EPM分析器：EMAX7000を用い、真空中にて金属の分析を行うことにより同定した。

(3) 炭素基材に形成された層の厚さ (厚さ)

製造された炭素材について目視および、断面SEMで観察して評価した。

(4) 製造された炭素材と該炭素材に形成した金属層との密着強度 (密着強度)

製造された炭素材について、無電解メッキ法によりNiメッキ層を2 μm 形成し、メッ

キ層の密着強度を J I S H 8666 に準拠して測定した。

【 0 0 3 1 】

【表 2】

	状態	炭化金属層	厚さ (μm)	密着強度 (Kg f/cm^2)
実施例 1	炭素基材全面にほぼ均一に形成されている	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	150
実施例 2	炭素基材全面にほぼ均一に形成されている	Cr_2C Fe-Ni 合金	6	150
実施例 3	炭素基材全面にほぼ均一に形成されている	Cr_2C Fe-Ni 合金	8	150
実施例 4	炭素基材全面にほぼ均一に形成されている	Cr_2C Fe-Ni 合金	6	—※1
実施例 5	炭素基材全面にほぼ均一に形成されている	Cr_2C Fe-Ni 合金	8	—※1
比較例 1	炭素基材全面には形成することができず、色むらが発生した	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	—※2
比較例 2	炭素基材全面には形成することができず、色むらが発生した	Cr_2C Fe-Ni 合金	1	—※2

※1 実施例 4、5 における密着強度は測定していない。

※2 比較例 1、2 における密着強度は層が形成されておらず測定不能であった。

【 0 0 3 2 】

上記の結果のように、炭素部材を使用しない場合には炭素基材全面には形成することができず、色むらが発生し、炭素基材に均一に炭化金属層を形成することができなかった。また、本発明の炭素材の製造方法によって製造された炭素材は、後に形成した金属層との密着性は非常に高いことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 3 】

本発明の炭素材の製造方法は、炭素基材を粉体に埋め込み、加熱という非常に簡易な処理だけで炭素基材の表面を改質することができる。

【図面の簡単な説明】


【 0 0 3 4 】

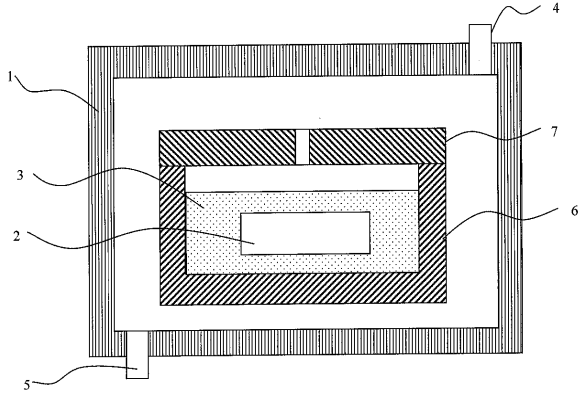
【図 1】本発明の炭素材の製造方法に用いられる加熱装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

【 0 0 3 5 】

- 1 加熱炉
- 2 炭素基材
- 3 粉末
- 4 吸気口
- 5 排気口
- 6 黒鉛坩堝
- 7 蓋体

【 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 059373 (JP, A)
特開平08 - 143384 (JP, A)
特開2008 - 137819 (JP, A)
特開2004 - 155598 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 41/87 - 41/90