

極低熱膨張三次元複合材料の開発

Development of Three Dimensional Composite with Extremely Low Thermal Expansion Properties

山内 宏 株式会社アイ・エイチ・アイ・エアロスペース 生産センター
早川 浩 永 株式会社アイ・エイチ・アイ・エアロスペース 生産センター 主幹
鈴木 茂 株式会社アイ・エイチ・アイ・エアロスペース 生産センター センター長

三次元 C/C 複合材料は、その軽量かつ耐熱性を活かしロケット用ノズル材料として 10 年程前から開発が進められてきた。株式会社アイ・エイチ・アイ・エアロスペースは、HIP 法による高密度 C/C ノズル製造技術および常圧炭素化法による大型 C/C ノズル製造技術を開発しており、実機ロケットへも適用されている。C/C は、軽量で耐熱性が優れる特長のほか低熱膨張特性をもっている。今回、C/C の空げき部に金属アルミニウムを高圧含浸させることによって、熱膨張が限りなくゼロに近い材料を新たに開発した。本稿では、その概要を紹介する。

Three dimensional carbon fiber reinforced carbon (3DC/C) composites have been used for rocket motor nozzle parts and other applications requiring heat-resistant properties for about ten years. We have developed two types of fabrication process of 3DC/C, the HIP carbonization process, and the large nozzle 3DC/C fabrication process. 3DC/C manufactured from these fabrication techniques has been applied for the C/C rocket nozzle throat. 3DC/C composites have another important characteristic of low thermal expansion. Three dimensional composites with extremely low thermal expansion properties have been newly developed by utilizing the thermal characteristics. This paper reports the fabrication processes and properties.

1. 緒 言

炭素繊維強化炭素 (C/C) 複合材料は、非酸化雰囲気においては、2 000℃以上の超高温領域で高強度をもつ軽量構造材料である。この特性を活かして、高温炉材、レース用ブレーキ材料およびロケット用のノズル材料としての用途が拡大してきている。筆者らは、三次元 C/C (以下、3DC/C と呼ぶ) によるロケット用ノズルスロート材の開発を通し、そのノズル材料としての技術を確立させてきた^{(1), (2)}。

株式会社アイ・エイチ・アイ・エアロスペースが開発した C/C 製造方法は、HIP (熱間等方加圧) 法を基本としており、高密度化の C/C 製造が可能である。気孔率は、従来法の常圧炭素化法では達成し得ない 5% 以下のレベルまで低減することが可能である。本開発では、3DC/C の空げきに金属アルミを含浸させることによって、極めて低熱膨張特性をもつ新規複合材料を製作した。

本稿では、その熱膨張特性を含め、今後期待される用途を中心に紹介する。

2. 3DC/C

2.1 3DC/C の製造方法

極低熱膨張三次元複合材料について述べる前に、本素材

開発のベース素材である 3DC/C を紹介する。3DC/C は、H2A ロケットの固体ロケットブースター (SRB-A) および M-V ロケットのノズルスロートに適用され実績を残している。その外観を第 1 図に示す。ノズルスロート部は、2 000 ~ 3 000℃の温度環境下で急速加熱されるため、熱衝撃特性に優れた材料が必要とされている。三次元に炭素繊維で強化された C/C は、グラファイト材料に比べ、はるかに優れた性能を示すことが確認されている。

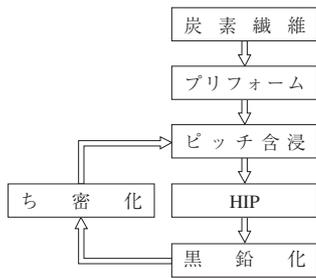
C/C の製造方法には種々のものがあるが、CFRP (炭素繊維強化プラスチック) 成形を経由して製造する方法



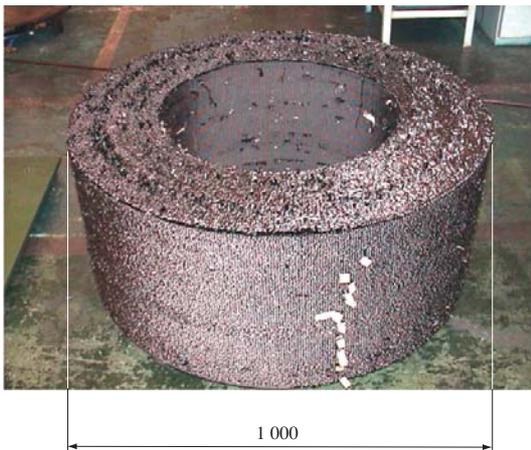
第 1 図 C/C 複合材ロケットノズル (単位 : mm)
Fig. 1 C/C composite rocket nozzle (unit : mm)

が、一般的である。第 2 図に本開発における 3DC/C 製造の基本工程フローを示す。特徴としては、炭素繊維を三次元に編みプリフォームとし（第 3 図）、その後 HIP 法によって、98 MPa の高圧下で炭素化および黒鉛化サイクルを繰り返し、高密度化を図っている。得られる 3DC/C の密度は、ち密化サイクルの増加につれ増加し、最終的には、 2.0 g/cm^3 レベルに到達させることが可能である。第 4 図に、ち密化サイクルとかさ密度の関係を示す。

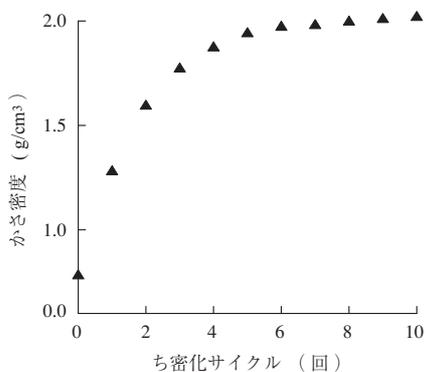
ノズル材料としては、ち密であること、均質であること



第 2 図 3DC/C 製造の基本工程のフロー
Fig. 2 Fabrication process of 3DC/C nozzle throat



第 3 図 三次元炭素繊維プリフォーム（単位：mm）
Fig. 3 3D carbon fiber preform (unit : mm)



第 4 図 ち密化サイクルとかさ密度の関係
Fig. 4 Bulk density vs. number of densification cycles

が極めて重要である。本開発における HIP 法による製造法は、最適な製造方法の一つであると考えられる。

2.2 3DC/C の特徴

3DC/C の大きな特徴は、熱膨張特性が室温～800℃までマイナスを示すことである。第 5 図に熱膨張係数の温度依存性を示す。これは、炭素繊維の構造に由来し、温度の増加に伴って熱収縮が起こることを意味している。熱膨張特性が負となる理由は、3DC/C に使用している炭素繊維中の炭素原子同士の結合が極めて強固なことに起因しているためと考えられている⁽³⁾。800℃以降はプラスに転ずるが、2000℃においても、 $1 \times 10^{-6}/\text{℃}$ と非常に小さい熱膨張特性を示す。さらに、3DC/C の各軸 (R, C, Z) 方向で熱膨張特性に差異は、認められない。したがって、ほぼ等方の性能を示すものと考えられる。

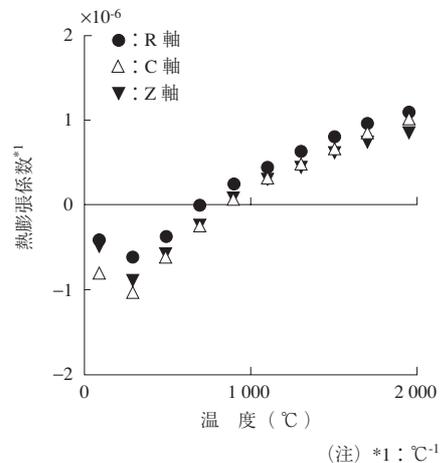
3. 極低熱膨張三次元複合材料

3.1 製造プロセス

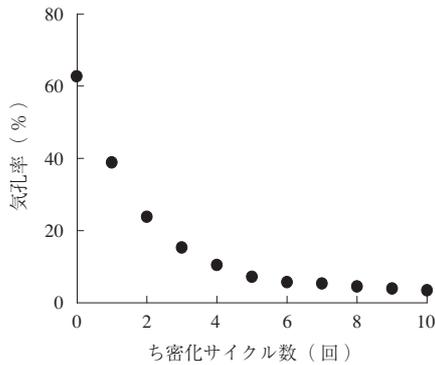
3DC/C は、製造プロセスでのち密化サイクルをコントロールすることによって空けき率を変化させることが可能である。第 6 図に、ち密化サイクルと気孔率の関係を示す。

3DC/C は第 5 図に示すとおり、室温～800℃まで、負の熱膨張特性を示すことが分かっている。その空けき部にアルミを高圧鋳造法（750℃、100 MPa 条件下）で高圧含浸することによって、気孔率のほとんど無い材料を製造できる。第 7 図に極低熱膨張材料の光学顕微鏡下組織を示す。

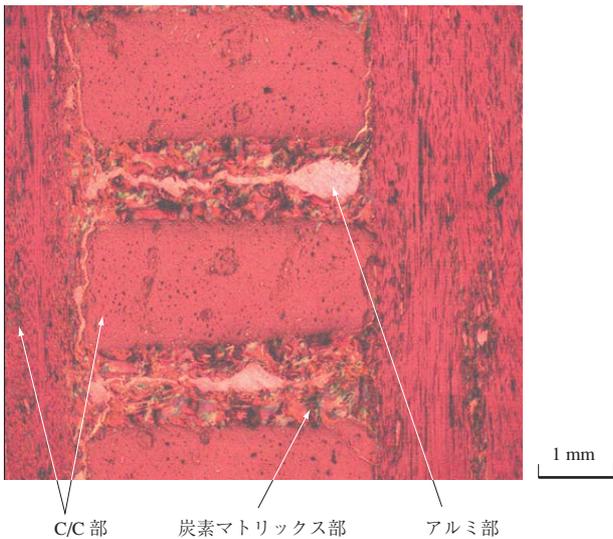
また、圧縮特性においては、母材 C/C 強度の約 1.5 倍の圧縮特性を示し高強度化される。さらに熱膨張係数は、室温～100℃の範囲で $-4 \times 10^{-7}/\text{℃} \sim 2 \times 10^{-6}/\text{℃}$ の間で可



第 5 図 熱膨張係数の温度依存性
Fig. 5 Coefficients of thermal expansion vs. temperature

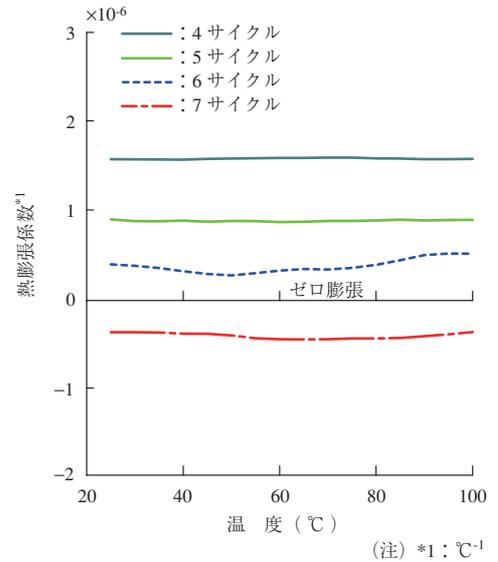


第 6 図 ち密化サイクルと気孔率の関係
Fig. 6 Porosity vs. number of densification cycles

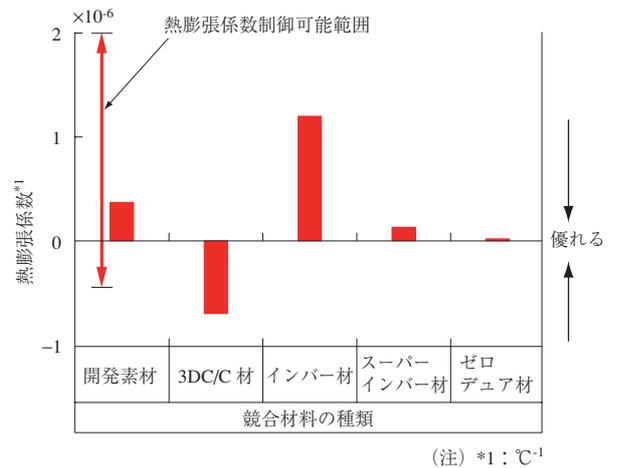


第 7 図 極低熱膨張材料の光学顕微鏡下組織
Fig. 7 Optical microstructure of 3D low C.T.E. composite

変でき、ほぼ一定の値を示す。最も小さい熱膨張特性を示すものは $3.7 \times 10^{-7}/\text{C}$ であり、熱膨張は、ほぼゼロである。第 8 図に極低熱膨張材料の熱膨張係数の温度依存性を示す。



第 8 図 極低熱膨張材料の熱膨張係数の温度依存性
Fig. 8 Temperature dependency of C.T.E. (3D low C.T.E. composite)

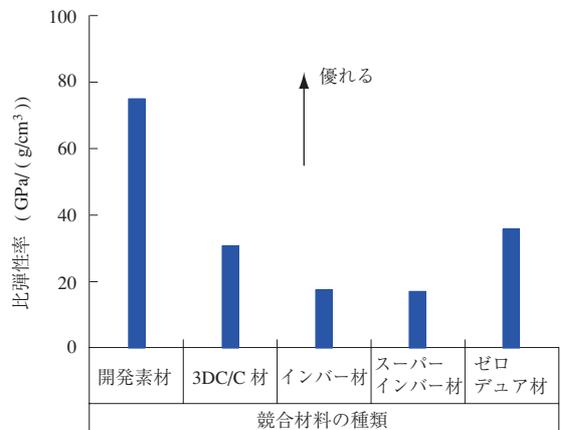


第 9 図 熱膨張係数の比較
Fig. 9 Comparison of C.T.E.

3.2 競合材料との比較

本開発材料が他競合材料に比べ優れている点は、熱膨張係数が非常に小さく、比強度、比剛性が著しく高いことである。第 9 図に熱膨張係数の比較を、第 10 図に比弾性率の比較を示す。また、第 1 表に熱機械特性の比較を示す。インバー材の熱膨張係数は、室温近傍において、非常に小さい。しかし、100℃以上ではインバー効果が失われ低熱膨張特性を示さないこと、さらには磁性をもつ欠点がある。

低熱膨張ガラス材は、熱膨張係数は非常に小さいが、加工性に難点があり、かつ大きな形状の物を製作できない難点がある。なお、本稿で開発した材料は、約 450 mm 角のブロックサイズまで試作済みであり、さらにサイズアップ

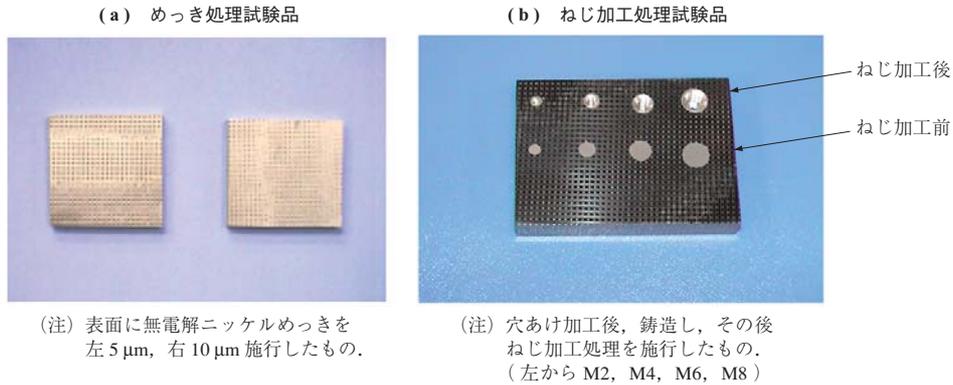


第 10 図 比弾性率の比較
Fig. 10 Comparison of coefficients of modulus

第 1 表 熱機械特性の比較

Table 1 Comparison of mechanical and thermal properties

項目	単位	極低熱膨張	3DC/C 材	インバー材	スーパーインバー材	ゼロデュア材
密度	g/cm ³	2.0	1.95	8.2	8.2	2.5
弾性率	GPa	144	60	144	140	90
比弾性率	GPa/(g/cm ³)	72.0	30.8	17.6	17.1	36.0
熱膨張係数	ppm K ⁻¹	0.37	-0.7	1.2	0.13	0.02
加工性	—	良好	良好	良好	良好	難
大型化	—	可能	可能	可能	可能	不可能



第 11 図 極低熱膨張材料の外観
Fig. 11 View of 3DC/C+Al composites

も可能である。

3.3 期待される用途

本開発材料の期待される用途は、極低熱膨張の特性から広範な分野への応用が考えられる。半導体露光装置用部品、光学用途（レーザ機器）ベース用素材、型材、さらには宇宙望遠鏡ミラー材への用途も期待される。

熱膨張係数ゼロの素材製造技術が確立できれば、さらなる用途拡大も見込まれる。第 11 図に試作した極低熱膨張材料の外観の一例を示す。

4. 今後の課題

実用化に当たっては、機械加工性評価、各種熱膨張特性をもつ材料の特性マップおよび品揃えが必要である。また C/C 複合材料の本質的な課題であるコスト低減が必須条件となる。

今後は、本稿で紹介した結果を基に本課題の改善に取組

み、実用化に向けて、さらに研究開発を進めていく所存である。

参考文献

- (1) H. Yamauchi, S. Suzuki and Y. Yamamoto : The Development of C/C Composites Aimed at the Application to the Rocket Motor Proceedings of the 6th JAPAN INTERNATIONAL SAMPE SYMPOSIUM (1999.11) pp. 1 105 - 1 110
- (2) H. Yamauchi and S. Suzuki : The Development of Large C/C Composite for the Solid Rocket Motor's Nozzle Proceedings of the 8th JAPAN INTERNATIONAL SAMPE SYMPOSIUM (2003.11) pp. 1 351 - 1 354
- (3) 炭素材料学会編：新・炭素材料入門 リアライズ社 1996年9月