

Development of Advanced Carbon-Carbon Composite for Spaceplane Application



金城 庸夫
Tsuneo Kinjo

ハイテク研究所 化学
研究センター複合材料
グループ 主任研究員
(部長補)



高野 茂
Shigeru Takano

ハイテク研究所 化学
研究センター複合材料
グループ 主任研究員
(掛長)



長谷川 和広
Kazuhiro Hasegawa

ハイテク研究所 化学
研究センター複合材料
グループ



江波戸 修
Osamu Ebato

ハイテク研究所 化学
研究センター複合材料
グループ



宇留野 智之
Tomoyuki Uruno

ハイテク研究所 化学
研究センター複合材料
グループ

要旨

スペースプレーンへの適用を目的とした優れた機械特性および耐酸化特性を有する高性能炭素繊維強化炭素複合材 (C/C 複合材) を開発した。

炭素繊維織布で2次的に強化した C/C 複合材の製造法および SiC による多層被覆を検討し、機械特性および 500°C から 1700°C の温度範囲における耐酸化性を調べた。その結果、引張強度 323 MPa、引張弾性率 132 GPa、曲げ強度 417 MPa、曲げ弾性率 119 GPa、圧縮強度 264 MPa、圧縮弾性率 129 GPa の高強度・高剛性 C/C 複合材を得た。また、多層被覆により 1700°C の空気酸化に耐えた。

Synopsis:

Advanced carbon-carbon composites for spaceplane application have been developed which have high mechanical properties and good oxidation resistant coating. The C/C composites are reinforced with two-dimensional carbon fiber fabrics and coated with multiple SiC layers by chemical vapor deposition. After the evaluation of the mechanical properties, the C/C composites have been exposed to an oxidative atmosphere in a temperature range between 500°C and 1700°C. The C/C composites have exhibited a tensile strength of 323 MPa, tensile modulus of 132 GPa, flexural strength of 417 MPa, flexural modulus of 119 GPa, compressive strength of 264 MPa, and compressive modulus of 129 GPa.

The multilayer coating has been found capable of protecting the C/C composite against air oxidation up to 1700°C.

1 緒 言

スペースシャトルの運航にともない、宇宙開発の将来性に世界各国の関心が高まっている。米国が提唱し、友好先進国に協力を呼びかけた宇宙ステーション計画が日本、米国、カナダ、欧州連合の12カ国によって動き出した。

宇宙ステーションには日本人宇宙飛行士を含め最大8人まで滞在でき、宇宙ステーションと地球との連絡便の飛行は、年5回の予定である。このため地上と宇宙ステーションとを結ぶ宇宙輸送システムの開発が急務となり、宇宙往還機、宇宙航空機、宇宙輸送機、宇宙連絡船と呼ばれるスペースプレーン研究開発プログラムが検討され、その一部はすでに着手された。

スペースプレーンは、大気圏上昇時および再突入時の空力加熱により機体表面が超高温になるため、これに耐える材料の開発が不可欠である。

ここでは、宇宙開発事業団 (NASDA) が計画している宇宙往還機 HOPE 用の主構造材や熱防護材を想定した高強度・高剛性炭素繊維強化炭素複合材 (C/C 複合材) の試作結果について報告する。

2 高性能 C/C 複合材開発の背景

わが国の宇宙開発は、衛星とロケットを2本柱とした使い捨てロケットによる宇宙片道輸送の段階から、宇宙空間利用を目指した宇宙ステーションおよびこれに使用する宇宙往還機など高度かつ総合的な宇宙システム開発を行う段階へと進展してきている。21世紀には有人完全再使用型水平離着陸往還機が実現することを予想し、宇宙開発事業団の H-II ロケット打ち上げ型の宇宙往還機 HOPE、航空宇宙技術研究所の単段スペースプレーン JASP および宇宙科学研究所の有翼飛行体 HIMES などの計画が進行中である。

米国ではポスト・シャトルとしてシャトル II と呼ばれる有人輸送システムが計画され、垂直離陸水平着陸と水平離着陸型の2種類が研究されている。欧州ではフランスが中心となって大型アリアン

* 平成元年7月20日原稿受付

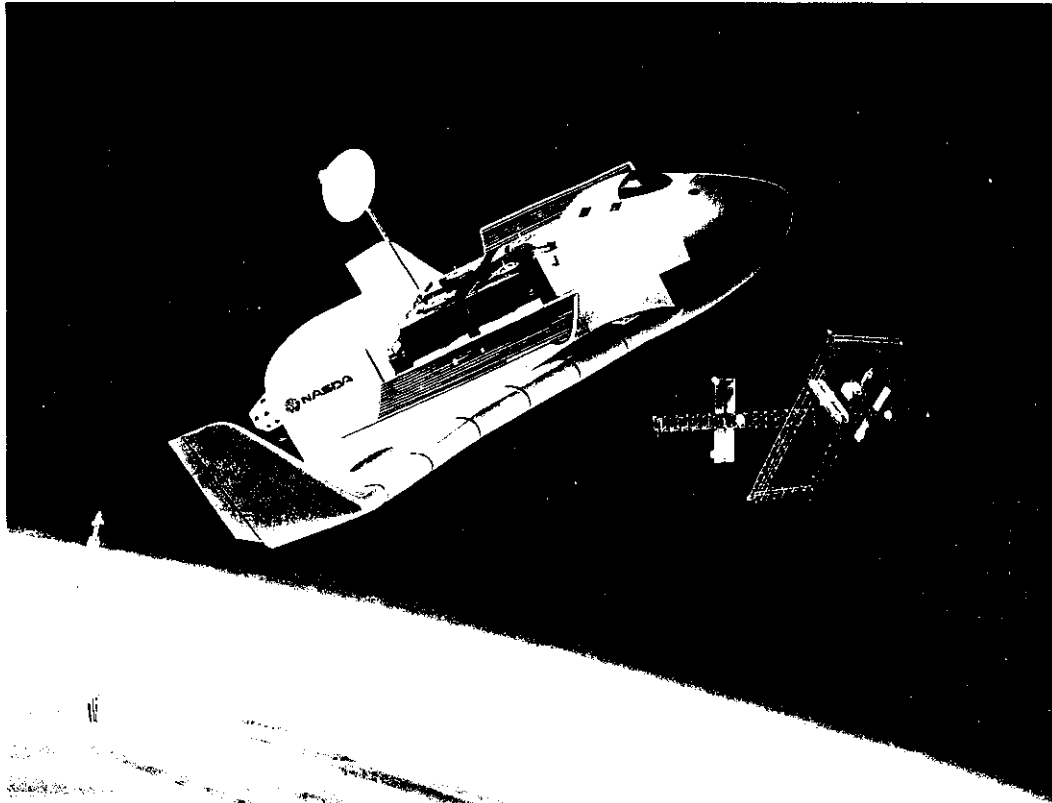


Photo 1 Conceptual illustration of "HOPE" proposed to NASDA by Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

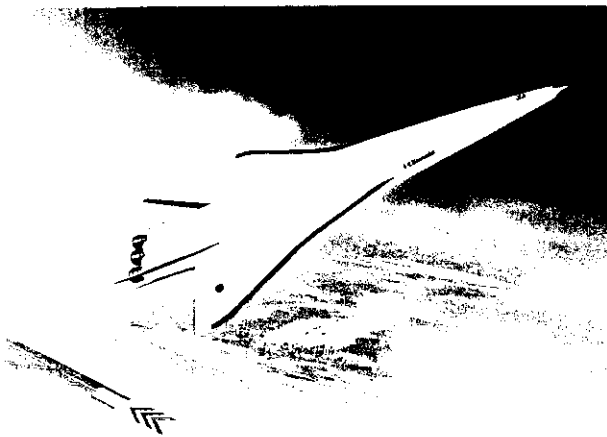


Photo 2 Spaceplane in the future illustrated by Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

5 型を開発し、これによってミニオービターを打ち上げ、宇宙からグライダーのように帰還飛行するスペースプレーン HERMES の計画がある。これは HOPE と同様、ロケット打ち上げによる垂直離陸水平着陸型宇宙往還機である。

英国では水平離着陸型有人スペースプレーン HOTOL が、西ドイツでは二段式水平離着陸型有人スペースプレーン ZÄNGER の研究が進められている。

さらに、極超音速でワシントンと東京を 2 時間で結ぶニューオリエントエクスプレス構想に代表される高速輸送も加え、21 世紀以降の航空宇宙活動に対応するため、スペースプレーンの実現に向けた努力が各国でなされている。

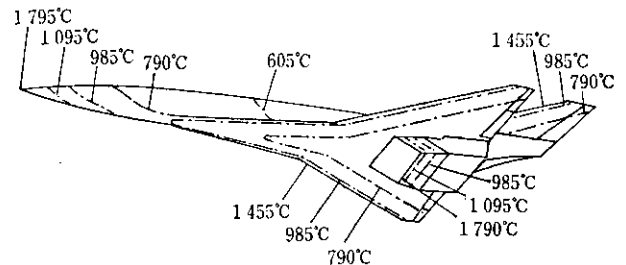


Fig. 1 Estimated temperatures on spaceplane surface

ロケット打ち上げ水平着陸型宇宙往還機および水平離着陸型のスペースプレーンの概念図を Photo 1 および 2 に示す。

スペースプレーンは大気圏上昇時および再突入時に機体表面が超高温になるが、水平離着陸型では空気を燃料とするエアブリージングエンジンを有し極めて低い高度で加速されるため、濃い大気により空力加熱量は格段に大きくなる。Fig. 1 にスペースプレーンの表面温度の計算結果の一例を示す。スペースプレーンの実現には、超高温に耐える材料の開発が必要である。

C/C 複合材は 2000°C を超える高温域でも力学強度を保持し、かつ軽量である。これに対して耐熱材料としての超合金あるいはセラミックスは 1000°C を超えると強度が低下する。

大気雰囲気での超高温に耐える高強度・高剛性の C/C 複合材はスペースプレーンの実現にとって不可欠の材料と言える。

3 高強度・高剛性 C/C 複合材の製造法と特性

C/C 複合材の製造法としては、宇宙往還機のノーズキャップ、リ

Table 1 Classification of carbon-carbon composites by reinforcement structure

Reinforcement structure	Advantage	Limitation	Total evaluation
UD (Uni-directional)	- High fiber volume fraction - Highest in-plane strength - Fiber orientation flexibility (easily get some anisotropic composites)	Conformability for complex shaping	Fair
2D (Two-directional)	- Formability and conformability for complex shaping by wringing technique - High in-plane strength as UD in case of quasi-isotropic stacking	Fiber orientation possibility	Excellent
3D (Three-directional)	- High interlaminar shear strength - High fracture toughness	- In-plane strength - Preformability and conformability for shaping	Good

ーディングエッジ、熱防護パネル (TPS) 等、大型で曲げ部、曲面部をもつ異形部品の製造に対処できる方法を目指し、素材の選定および製造条件の確定を行った。

3.1 強化用炭素繊維の形態

C/C 複合材の繊維による強化方法には、一般の樹脂マトリクス複合材料と同様に、一方向 (UD) 強化、二方向 (2D) 強化および三方向 (3D) 強化がある。これらの特徴を Table 1 に示す。

UD 強化は、複合材中の繊維体積含有率を高くでき、繊維の曲折がないため、面内強度の最も高い材料が得られる。また、適当な層構成の選択により、複合材の大きな特徴である異方性を活かすことができる。しかし、複雑な形状の3次元部品では、繊維の配列が難しくその適用はパネル形やアングル形状に限定される。

2D 強化は、層構成の自由度は小さいが、一般的な擬似等方性積層層の場合には、UD 強化とほぼ同様の面内強度の材料が得られる。また、深絞り成形が可能で、複雑な形状にも対応できる。

3D 強化は、上記2方法とは異なり、Z軸 (板厚) 方向にも強化繊維が配列されるため、一般にUDや2D強化のC/C複合材で問題となる層間強度を飛躍的に改善できる。しかし、面内強度はZ軸方向に繊維を配列した割合で低下する。また複雑な形状の、あるいは大型部品に対しては、その形状に繊維を織ることおよびマトリクスとの複合化が困難であり、適用は限定される。

以上から、形状が複雑な宇宙往還機用 C/C 複合材の製造に適した繊維強化の方法として、2D 強化を選択した。本研究の2D強化材としては炭素繊維織布を用いた。

3.2 製造法

C/C 複合材の代表的製造方法には、ホットプレス法、HIP法、CVI法および樹脂含浸法がある。ホットプレス法、HIP法、CVI法は形状選択の自由度、大型化、製造コスト等に欠点があり、樹脂含浸法を選択した。

樹脂含浸法は、一般的に用いられる製造方法で、NASA スペースシャトルの部品製造に適用された実績がある²⁾。工程を Fig. 2 に示す。炭素繊維織布で強化した合成樹脂マトリクス成形体 (FRP) を不活性雰囲気下で炭化した後、樹脂成分の一部が揮発してできた気孔に、合成樹脂、ピッチ等を含浸し、炭化黒鉛化を繰り返す方法である。この方法は部品の形状付与がFRP成形時に可能であり、かつ通常の炭化黒鉛化炉、樹脂含浸装置等が使用できるため、部品の大型化と低コスト化への対応が容易である。

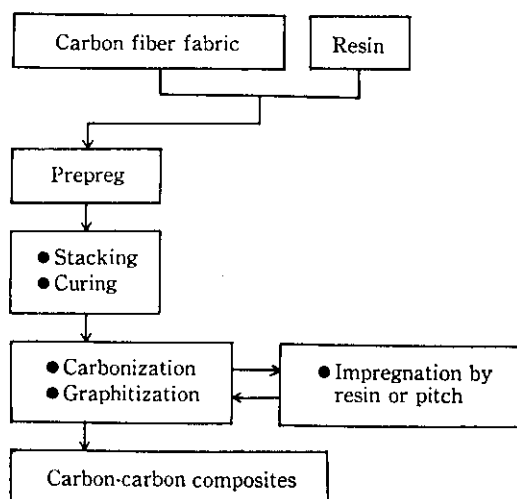


Fig. 2 Production scheme of the carbon-carbon composites by resin impregnation process

3.3 機械的特性

高強度化に適した素材の選定、製造条件を検討した結果、高強度・高剛性 C/C 複合材を得た。機械的特性を Table 2 に示す。特に曲げ強度は 417 MPa を達成した。

C/C 複合材の強度には、素材特性に加え、炭素繊維とマトリクス炭素の接着状態が大きな影響を及ぼす。炭素繊維とマトリクス炭素間の接着力が大きい場合には、き裂感受性が増し、脆性的破壊が起こり、強度が低下する。接着力が小さい場合にも、炭素繊維が十分荷重を支えきれず、同様に強度は低下する。したがって、C/C 複合材の高強度化には、接着力を最適値に制御する必要がある。試作し

Table 2 Mechanical properties of the carbon-carbon composite

Density	(g/cm ³)	1.63
V_f	(%)	54.8
Tensile strength	(MPa)	323
Tensile modulus	(GPa)	132
Flexural strength	(MPa)	417
Flexural modulus	(GPa)	119
Compressive strength	(MPa)	264
Compressive modulus	(GPa)	129
Short beam shear strength	(MPa)	23

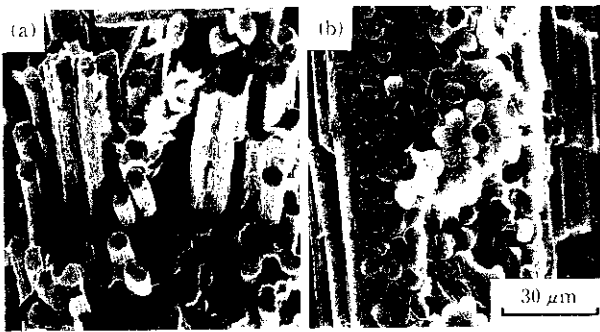


Photo 3 Comparison of fractured surface of the developed C/C composites of 417 MPa flexural strength (a) with a trial product of 137 MPa (b)

た複合材の破断面を **Photo 3** に示す。強度が低い比較材（曲げ強度 137 MPa）の破断面は比較的滑らかであるのに対し、接着状態を制御した試作材（曲げ強度 417 MPa）では適度な繊維の引き抜けが観察された。

4 C/C 複合材の耐酸化被覆

C/C 複合材は、非酸化性雰囲気下では 2000°C を超える高温領域でも強度低下がなく、かつ化学的に安定であるため、宇宙往還機の主構造材や熱防護材等への利用が期待されている。しかし、酸化性雰囲気下では、500°C 前後から急速に酸化劣化するという欠点を有する。一方、NASA スペースシャトルの例および各種空力模型を用いた風洞実験の結果等から、宇宙往還機の大気圏再突入時には、胴体、主翼、動翼の下面や垂直尾翼の外舷側面は表面温度が 1300°C、ノーズコーンやリーディングエッジ等の場合は 1600°C にも達する³⁾。したがって、上記部位に C/C 複合材を適用する場合には、耐酸化被覆が不可欠である。

4.1 被覆材料

C/C 複合材の耐酸化被覆材料には、いくつかの特性が要求される。すなわち、**Fig. 3** に示すように、1700°C 前後の高温領域における耐酸化性、低揮発性などそれ自体の特性の他に、C/C 複合材との密着性、化学的、機械的適合性などが要求される⁴⁾。さらに、航空宇宙分野に適用する場合には、経済性、および薄膜化による軽量性などが要求される。これらの条件を具備する材料はセラミックスであるが、なかでも炭化珪素 (SiC) が最も実用性のある材料と判断し、採用した。

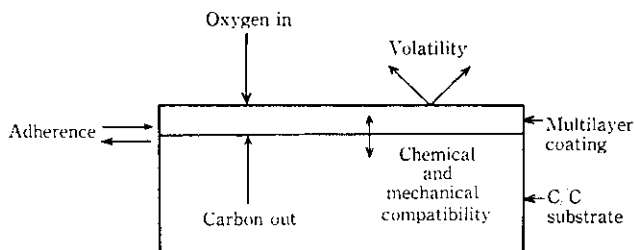


Fig. 3 Critical factors for oxidation-protection coating for carbon-carbon composites

4.2 耐酸化被覆方法

代表的なセラミックス被覆方法を **Table 3** に示す。これらの方法

Table 3 Techniques for ceramic coating

Glass-type ceramic coating
Ceramic/metal coating
Solution ceramic coating
Plasma spray
CVD
PVD

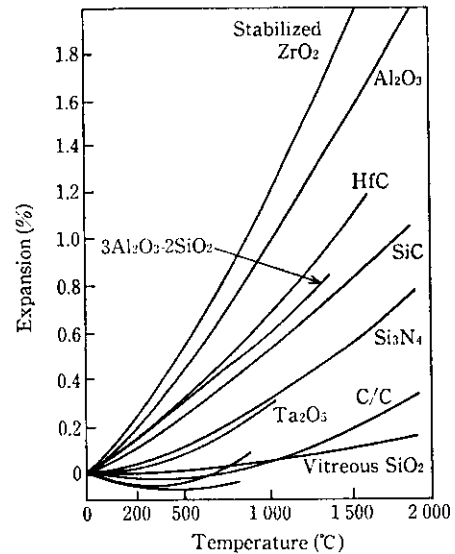


Fig. 4 Thermal expansion of ceramics

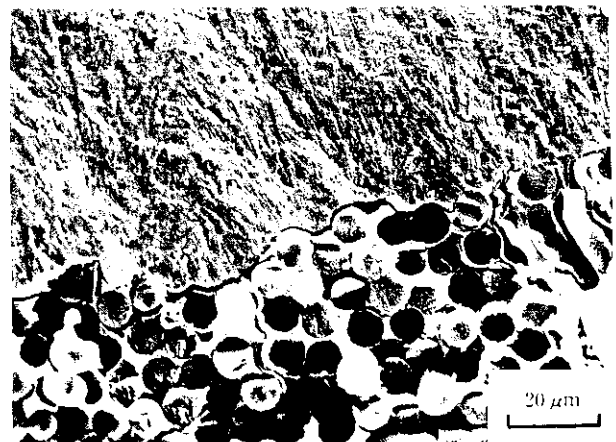


Photo 4 Delamination caused by direct deposition of CVD-SiC on the carbon-carbon composite

のうち、CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学気相蒸着) 法は、折出が原子レベルで起こり、しかも化学量論的な反応が可能であるため、不純物を含まない原料ガスを用いれば、緻密かつ均一な組成のセラミックス皮膜を得ることができる。この方法で得られる緻密な CVD-SiC は、空气中 1700°C でも安定である⁵⁾。

しかし、CVD-SiC と C/C 複合材の熱膨張率差が大きいため (**Fig. 4**)、CVD-SiC を C/C 複合材上に直接折出させた場合には、**Photo 4** に示すように、熱膨張率差に起因する熱応力により、層間に剥離が生ずる。したがって、耐酸化性の高い緻密な CVD-SiC を利用するには、何らかの熱応力緩和措置を施すことが必要となる。

本報告では、C/C 複合材と CVD-SiC の層間に新たな熱応力緩和層を導入し、層間剥離の解決を試みた。熱応力緩和層は、低密度の炭化珪素皮膜とし、その上部に緻密な CVD-SiC を析出させた。その結果、C/C 複合材と複層 SiC 皮膜との密着性は著しく改善され、層間剥離は認められなかった。さらに、熱応力緩和層の有無にかかわらず、CVD-SiC 皮膜表面には若干のマイクロクラックが発生するため、シリカ (SiO_2) による封孔処理を施し、酸素の侵入を防止した。

4.3 耐酸化特性

4.3.1 プラズマフレーム照射による動的加熱試験

宇宙往還機は、マッハ 25 前後の速度で大気圏に再突入し、機体表面は激しい空力加熱を受ける。このため、動的加熱が可能なプラズマ溶射装置を用い、空気中でのアルゴンプラズマフレーム照射により、複層被覆を施した C/C 複合材の耐酸化性を調査した。

試験方法を Fig. 5 に示す。プラズマフレームの気流速度はマッハ 2、直径は約 10 mm とした。試験体 ($50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$) は、プラズマガンの前方 20 mm に固定し、測温用熱電対を試験体の裏面に接触させた。試験温度は 1300°C 、 1500°C および 1700°C の 3 水準とした。1 回のプラズマフレーム照射時間は 6 分間とし、1 試験体当たり 10 回照射を繰り返した。また、各照射ごとに試験体の重量および板厚変化を測定した。

Fig. 6 に試験後の重量変化を示す。いずれの温度においても、照

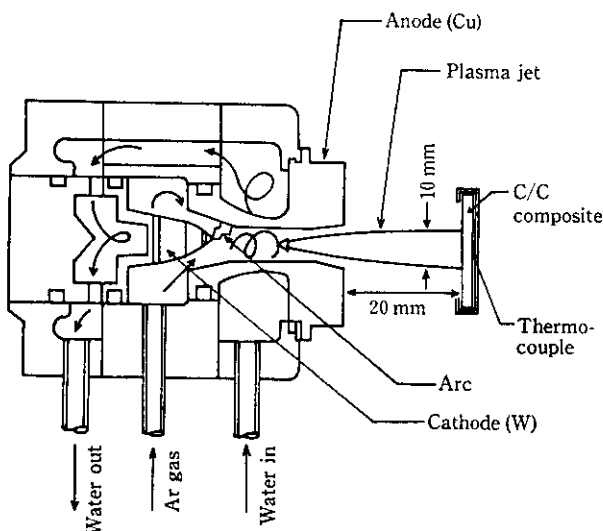


Fig. 5 Sketch of the plasma flame test equipment

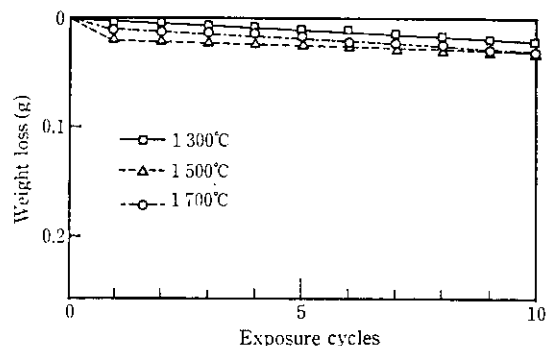


Fig. 6 Weight loss of the carbon-carbon composites with multilayer coating after the plasma flame test

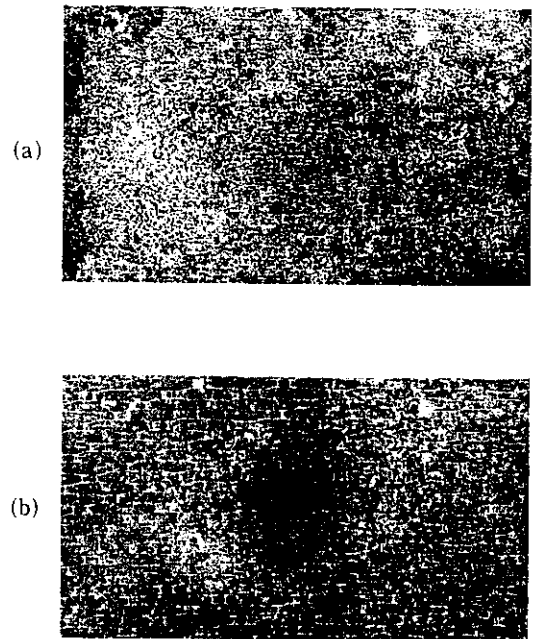


Photo 5 Carbon-carbon composites with multilayer coating before (a) and after (b) the plasma flame test at 1700°C

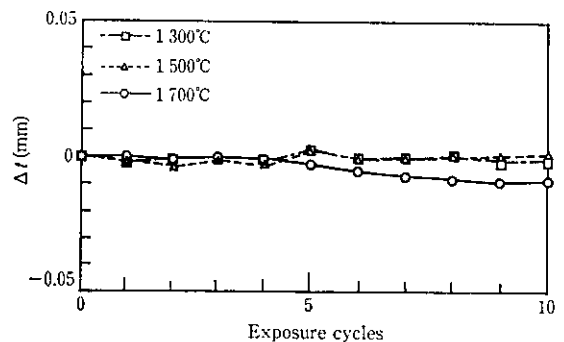


Fig. 7 Thickness changes of the carbon-carbon composites with multilayer coating after the plasma flame test

射前の試験体重量 (約 5 g) に対し、0.6 wt.% 以下の重量減少であった。この重量減少は、SiC の酸化により生成した SiO_2 の飛散およびカーボンの酸化消耗によるものと推定される。Photo 5 に示すように、プラズマフレーム照射後の試験体表面中心部に変色が見られたが、板厚変化はほとんど認められなかった (Fig. 7)。

4.3.2 静止空気による静的加熱試験

プラズマフレーム照射による動的加熱に対し、静止空気中での静的加熱による SiC 皮膜の耐酸化特性を、以下の方法により調査した。試験体 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$) を、8 kW 電気炉の内径 120 mm 反応管内に装入後、Ar ガス流通 (5 l/min) で 6°C/min で室温から昇温し、所定温度に到達後大気と置換し、30 分間加熱した。加熱後、再度 Ar 雰囲気下で室温まで冷却して試験体を取り出し、重量変化を測定した。試験は $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で、 100°C ごとに行った。

Fig. 8 に試験結果を示す。 $500 \sim 1500^\circ\text{C}$ の各温度段階において、30 分間の大気暴露による重量減少は 1 wt.% 以下である。この事実

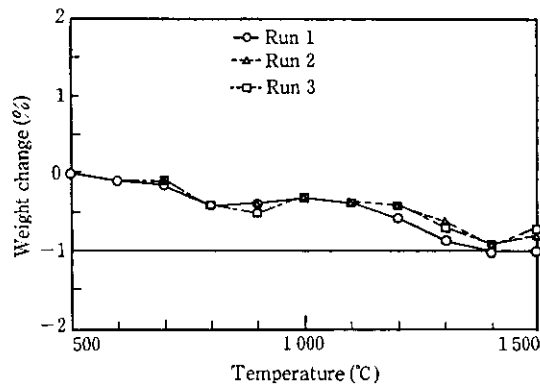


Fig. 8 Weight changes of the carbon-carbon composites with multilayer coating after the oxidation test by stagnant air

より、特に 800~1000°C の中温度域で発生するクラックからの酸素浸入による C/C 複合材の酸化消耗を防止できることがわかった。

5 結 言

スペースプレーン用、特に宇宙往還機 HOPE への適用を想定した C/C 複合材の開発を行い、以下の結果を得た。

- (1) 炭素繊維織布を用いた 2D 強化により、引張、曲げ、圧縮ともに極めて高い強度および弾性率を有する C/C 複合材を得た。
- (2) 素材特性および製造プロセスに加え、炭素繊維とマトリクス界面の接着性が C/C 複合材の機械特性に大きな影響を及ぼすことが確認された。
- (3) C/C 複合材への耐酸化性付与を目的として、熱応力緩和層を含む SiC 多層被覆を行い、酸化雰囲気下での動的、静的加熱試験を行った。酸化消耗による重量減少は 1 wt.% 以下であり、優れた耐酸化特性をもつことが明らかになった。

最後に、本報告は、宇宙開発事業団からの昭和 62 年度委託業務として川崎重工業株式会社と共同で実施した C/C 複合材の研究成果の一部に、当社の研究成果を加えたものである。研究の機会を与えて下さった宇宙開発事業団熱構造システム開発室の皆様には厚くお礼申し上げますとともに、共同研究を積極的に推進して下さい川崎重工業株式会社関係者各位に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 山中龍夫: 「航空機の進歩とその将来」, 第 15 回白石記念講座, (1988), 3, [日本鉄鋼協会]
- 2) D. M. Curry, and C. N. Webster: 24th International SAMPE Symposium, (1979), 1524
- 3) 野村 茂: 日本の化学と技術, 29 (1988) 251, 21
- 4) J. R. Strife, and J. E. Sheehan: *Ceramic Bulletin*, 67 (1988) 2, 369
- 5) G. H. Schiroy: *Advanced Ceramic Materials*, 2 (1987) 2, 137