

# CMC ノズルの開発

## Development of CMC Nozzle

中 村 武 志	航空宇宙事業本部技術開発センター材料技術部 主査
村 田 裕 茂	航空宇宙事業本部技術開発センター材料技術部
田 中 康 智	航空宇宙事業本部技術開発センター材料技術部
布 部 剛	航空宇宙事業本部防衛システム事業部航空エンジン技術部 主幹

セラミックス基複合材料 ( CMC ) は軽量で耐熱性に優れ、航空エンジン用高温部や宇宙機器用ノズルへの適用が期待される。宇宙機器用ノズルでは主に C 繊維 /SiC マトリックス材が開発されているが、繊維とマトリックスの熱伸び差によりマトリックスに割れが入る問題があった。一方、SiC 繊維 /SiC マトリックス材では 1 400°C を超える温度域では SiC 繊維の強度低下が問題であった。そこでマトリックスが割れない程度の C 繊維を SiC 繊維に混ぜたハイブリッド繊維を用いた CMC ノズルを開発し、燃焼試験で耐久性を評価した。

Ceramic Matrix Composites ( CMC ) has low density and high temperature capability and has been expected to be applied to hot section part of aero-engine and a nozzle of space application. C/SiC was developed for nozzles of space application. However, there was a problem of matrix cracking caused by the thermal expansion mismatch between C fiber and SiC matrix. SiC/SiC did not have such a problem, but the strength at high temperature beyond the 1400 degrees C tended to decrease. So, C fiber was added to the SiC fiber less than causing a crack of matrix. CMC nozzle using such hybrid fiber was manufactured and evaluated by hot gas tests.

## 1. 緒 言

軽量でかつ耐熱性が高い材料として、セラミックス繊維からなる織物にセラミックスマトリックスを含浸形成したセラミックス基複合材料 ( Ceramic Matrix Composites : 以下、CMC と呼ぶ ) の開発が進められている。なかでも炭化けい素 ( SiC ) 繊維で強化した炭化けい素マトリックス材料 ( 以下、SiC/SiC と呼ぶ ) は、宇宙機器の噴射ノズルなどへの適用が期待されている。SiC/SiC のマトリックスは、加熱された繊維織物の表面に Chemical Vapor Infiltration ( 化学気相含浸法 : 以下、CVI と呼ぶ ) 処理や Polymer Impregnation and Pyrolysis ( 液相含浸法 : 以下、PIP と呼ぶ ) 処理との組合せによって形成されている。

SiC 繊維は比較的高い耐熱性をもっているが、1 400°C 以上の高温に暴露すると結晶粒の粗大化を生じ、強度が低下する。この強度低下はアモルファス ( 非結晶 ) 状の繊維で顕著にみられる。強度低下を生じにくい SiC 繊維として、酸素などの不純物を低減させた結晶性の高い繊維が開発されている。しかし、繊維の弾性率が高くなるため破断ひずみが小さい繊維となり、織物状の成形体を形成する際に切れやすくなるという問題が生じる。ま

た、酸素などの不純物を除去する処理は、高い処理コストが掛かる。

酸化が問題とならない雰囲気下では、SiC 繊維と比較して高温での強度低下が少なく、低コストである炭素 ( C ) 繊維を用いたセラミックス基複合材料 ( 以下、C/SiC と呼ぶ ) が使用可能であり、欧米を中心に開発されている。C/SiC は、SiC/SiC と比較して高温雰囲気における強度は高いが、C 繊維と SiC マトリックス相の熱伸びに差があるため、弾性率が高く破断ひずみの小さいマトリックス相 ( 主に CVI 法によって形成された相 ) に高い残留応力が生じ、マトリックスにき裂が発生する。このマトリックスの微視的破壊によって、燃焼ガスによる内圧が掛かるノズル部品では、ノズル壁面を通過してくる高温ガスのリークや、部材としての強度低下が問題となる。

本研究は、上述した問題点を解決するため、高温での特性を維持し、かつ、マトリックスの微視的破壊を防止する材料を開発することを目的とする。

## 2. ハイブリッド繊維 CMC の開発

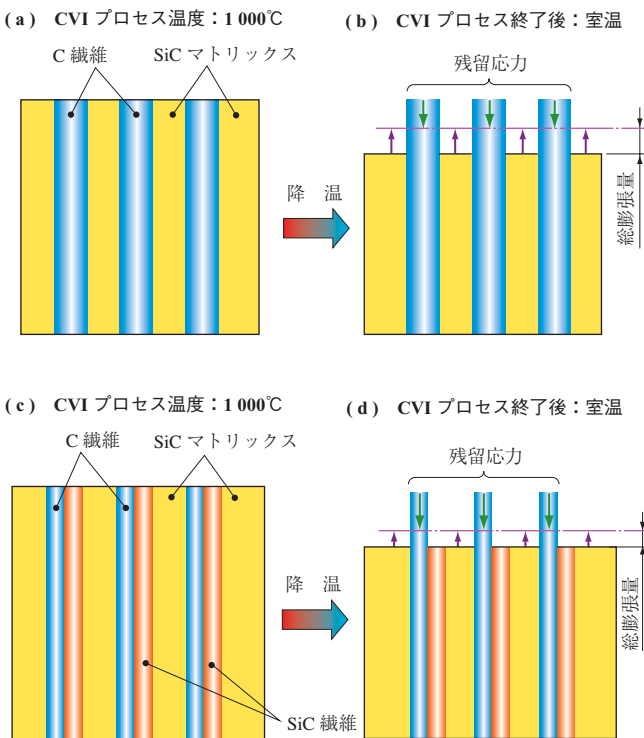
### 2.1 繊維配合割合の検討

C/SiC の製造工程を構成する CVI 工程では、約

1 000℃のプロセス温度から室温まで降温する際に、SiC マトリックス相と C 繊維の熱伸び差によって残留応力が発生する。この冷却時の残留応力は第 1 図に示すように、C 繊維には圧縮応力として CVI マトリックスには引張応力として働く。このとき CVI マトリックスに生じるひずみが破断ひずみを超えると、CVI マトリックスにき裂が生じてしまう。

上述した目的を達成するには、SiC 繊維に SiC マトリックス相が割れない程度 C 繊維を混ぜ合わせることが有効と考えられる。そこで、残留応力によるひずみが CVI マトリックス相の破断ひずみを上回らないような SiC 繊維と C 繊維の配合比を概略検討する。

CVI マトリックスに生じる熱伸び差による残留応力は、C 繊維、SiC 繊維、CVI マトリックス (SiC)、PIP マトリックス (SiC) の応力のつり合い (1) 式から CMC 全体の線膨張係数  $\alpha_c$  を求め、全体の熱伸びとの差によって生じる CVI マトリックスの引張残留応力を示す (2) 式に  $\alpha_c$  を代入して求められる。計算に用いた物性値を第 1 表に示す。なお、本計算では繊維に沿って付着形成される CVI マトリックスを主に想定しているため、繊維軸方向の熱伸び差によりマトリックスにき裂が生じると考えた場合の残留応力  $\sigma$  を検討した。



第 1 図 SiC と C の熱伸び差による残留応力の概念図  
Fig. 1 Schematic view of residual stress caused by thermal expansion mismatch between SiC and C

第 1 表 残留応力の計算に用いた物性値  
Table 1 Material properties to estimate residual stress

	ヤング率 $E$ (GPa)	線膨張係数 $\alpha$ (1/°C)	体積割合 $V$ (%)	温度差 $\Delta T$ (°C)
ZMI 繊維 *1 (SiC)	200	$4 \times 10^{-6}$	0 ~ 40	1 000
T-300 繊維 *2 (C)	230	$-0.5 \times 10^{-6}$	0 ~ 40	1 000
T-1000 繊維 *3 (C)	294	$-0.5 \times 10^{-6}$	0 ~ 40	1 000
CVI マトリックス (SiC)	400	$4 \times 10^{-6}$	22	1 000
PIP マトリックス (SiC)	30	$4 \times 10^{-6}$	22	1 000

(注) \*1 : 炭化けい素繊維の名称 (宇部興産株式会社製)  
\*2 : 炭素繊維の名称 (東レ株式会社製)  
\*3 : 炭素繊維の名称 (東レ株式会社製)

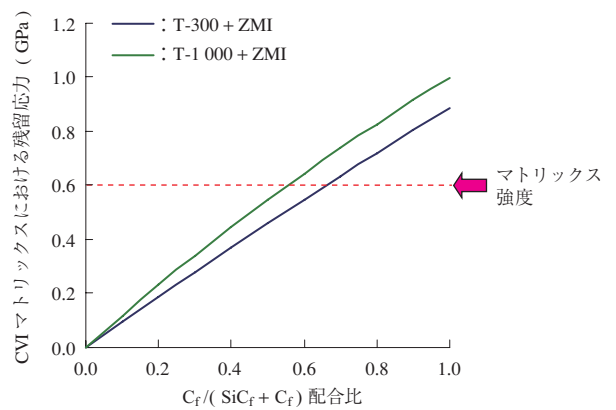
$$\sigma_c = V_{f1} \cdot E_{f1} (\alpha_{f1} - \alpha_c) \Delta T + V_{f2} \cdot E_{f2} (\alpha_{f2} - \alpha_c) \Delta T + V_{m1} \cdot E_{m1} (\alpha_{m1} - \alpha_c) \Delta T + V_{m2} \cdot E_{m2} (\alpha_{m2} - \alpha_c) \Delta T = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\sigma_{m1} = E_{m1} (\alpha_{m1} - \alpha_c) \Delta T \quad \dots \dots \dots (2)$$

$V$  : 体積割合  
 $E$  : ヤング率  
 $\Delta T$  : 温度差

添え字の  $f$  は繊維を,  $m$  はマトリックスを,  $c$  は複合材を表す。また, 1, 2 は種類の違いを表す。SiC 繊維と C 繊維の配合比と, CVI マトリックス残留応力の関係を第 2 図に示す。

以上から, SiC 繊維と C 繊維の配合比を 0.5 以下とすれば, CVI マトリックスの強度が残留応力を上回るために, き裂が生じないと推定される。また, この配合比では, 同様に検討した C 繊維に生じる圧縮応力も, 座屈破壊などを生じない程度であることが推定された。そこで本研究における CMC 供試体は, 製造上の簡便さも考慮し, 繊維の配合比を 0.5 として作製する。



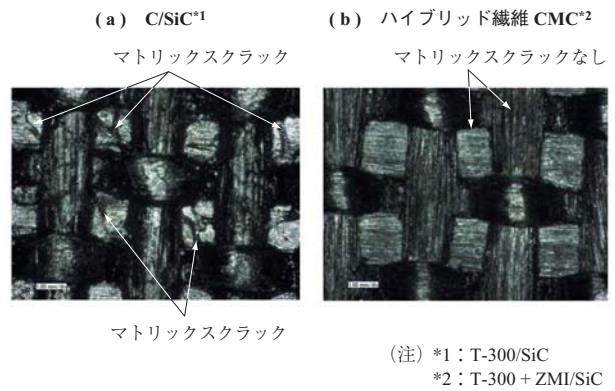
(注)  $C_f$  : 炭素繊維  
 $SiC_f$  : 炭化けい素繊維

第 2 図 繊維配合比と CVI マトリックスにおける残留応力  
Fig. 2 Diagram for hybrid fiber mixing ratio and residual stress of CVI matrix

## 2.2 平板供試体の作製

繊維には入手可能でかつ、繊維束が細径でハイブリッド化が可能な T-800 (TR-40) + ZMI, および T-300 + ZMI (以下、ハイブリッド繊維と呼ぶ) を用いた。供試体の使用繊維と配向比を第 2 表に示す。この平板織物を第 3 図に示す製造プロセスで CMC とし、引張試験片形状に切り出した。

また、作製したハイブリッド繊維 CMC に対して、外観観察を行った。C/SiC と合わせた外観比較を第 4 図に示す。外観観察からは期待されたとおりに、マトリックスにはき裂が生じていないことが分かった。第 5 図にマイクロ組織を示す。マイクロ組織では、C 繊維束の周りの CVI マトリックスに微細な割れが認められた。前述の残留応力の検討はマクロなものであり、局所的にはひずみ

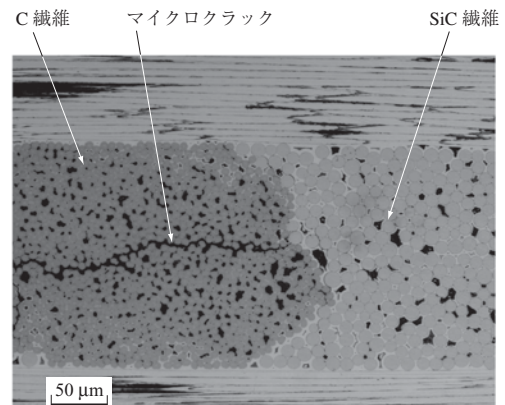


第 4 図 C/SiC とハイブリッド繊維 CMC の外観比較  
Fig. 4 Comparison of external observation between C/SiC and hybrid fiber CMC

第 2 表 供試体の使用繊維と配向比  
Table 2 Applied fibers and distribution ratios of test specimens

繊維区分	方向	繊維の種類	配向比
ハイブリッド繊維 I	応力 負荷	T-300 + ZMI	0.48
	応力 垂直	T-300 + ZMI	0.48
	板 厚	T-300 + ZMI	0.04
ハイブリッド繊維 II	応力 負荷	T-800 + ZMI	0.53
	応力 垂直	TR-40 + ZMI	0.37
	板 厚	TR-40 + ZMI	0.10

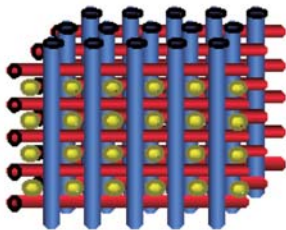
(注) T-800 : 炭素繊維の名称 (東レ株式会社製)  
TR-40 : 炭素繊維の名称 (三菱レイヨン株式会社製)



第 5 図 ハイブリッド繊維 CMC \*1 のマイクロ組織  
Fig. 5 Micro structure of hybrid fiber CMC (T-300 + ZMI/SiC)

### ① 織物作製

・繊維 500 ~ 800 本からなる繊維束で織物を作製する。



### ② インタフェースコーティング

・繊維表面をカーボンなどで薄く (0.1 ~ 0.5 μm) 被覆する。

### ③ 化学蒸着 (CVI)

・化学反応によって繊維表面に SiC を生成する。  
・主として、繊維束の中にマトリックスを形成する。

### ④ 液相浸焼成 (PIP)

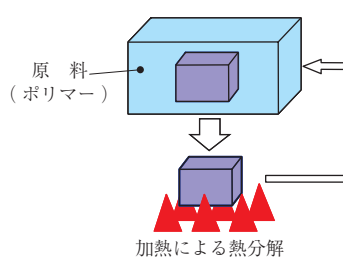
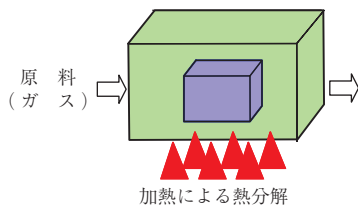
・ポリマー含有・焼成の繰返しによって SiC を生成する。  
・主として、繊維束の間の空洞にマトリックスを形成する。

### ⑤ 機械加工

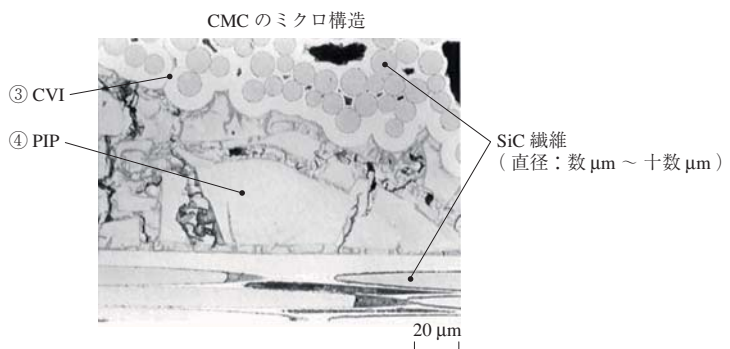
・ダイヤモンド加工によって仕上加工を行う。

### ⑥ 表面コーティング

・加工表面に薄い CVI 被膜を形成する。



第 3 図 IHI における CMC の製造プロセス  
Fig. 3 Current manufacturing method of CMC at IHI



分布が異なると考えられ、C 繊維束中では CVI マトリックスの強度を超える残留応力が発生したと思われる。別途作製した円筒状の供試体を用いて、0.7 MPa の N<sub>2</sub> ガスによるリーク試験を行い、問題がないことを確認した。表面からの観察では C/SiC に見られた顕著なマトリックスの割れが認められなかったことから、高い気密性を発現したと考えられる。

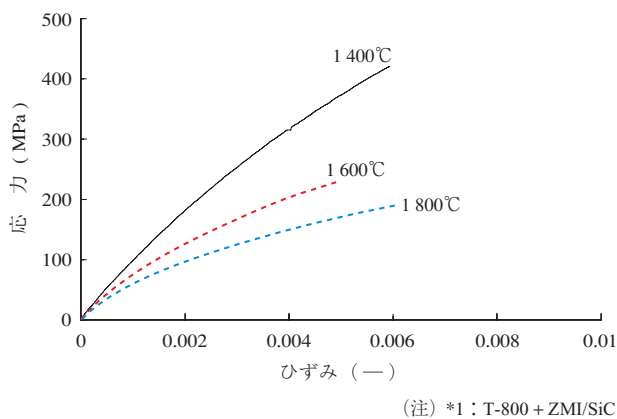
### 2.3 引張強度の取得

今回作製したハイブリッド繊維 CMC は、C 繊維を混ぜただけ高温での強度低下が少ないことが期待できる。室温および高温での引張試験を行い、その効果を確認した。引張試験は以下に示す条件で実施した。

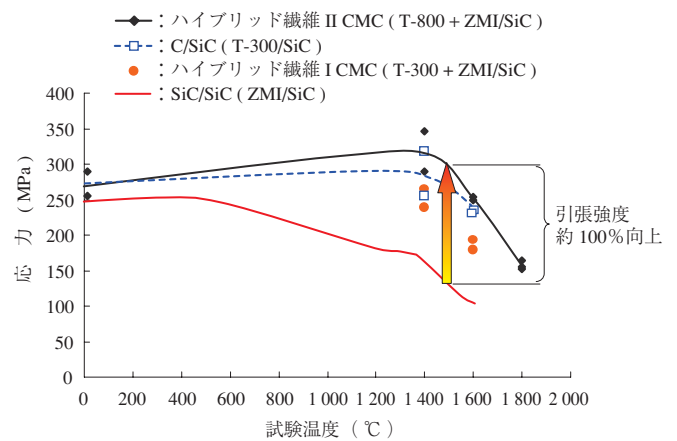
試験速度	1 mm/min (クロスヘッドスピード)
試験温度	室温, 1400℃, 1600℃, 1800℃
昇温速度	50℃/min
保持時間	なし
雰囲気	Ar (アルゴン)

ただし、常温試験は、試験速度を 0.5 mm/min とし、大気中で実施した。応力-ひずみ曲線を第 6 図に示す。各温度における引張強度の比較を第 7 図に示す。なお、図中に示す値は、応力軸方向の繊維体積率で補正した値である。常温引張試験は平行部端部で、高温引張試験の破断はすべてゲージ部で発生していた。また、各温度のヤング率は 0.05% ひずみ時点の応力から計測した。常温の結果と併せて第 8 図に示す。

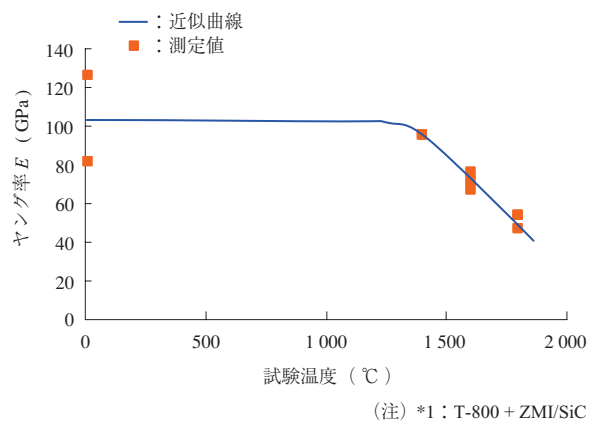
以上の結果から 1400℃ 以上の高温では、今回作製したハイブリッド繊維 CMC は従来の SiC/SiC に対して、引張強度が約 100% 向上していることが明らかになった。



第 6 図 ハイブリッド繊維 CMC<sup>\*1</sup> の応力-ひずみ曲線  
Fig. 6 Stress-strain curves of hybrid fiber CMC (T-800 + ZMI/SiC)



第 7 図 引張強度の比較  
Fig. 7 Tensile strength comparison



第 8 図 ハイブリッド繊維 CMC<sup>\*1</sup> のヤング率  
Fig. 8 Young's modulus of hybrid fiber CMC (T-800 + ZMI/SiC)

## 3. CMC ノズル燃焼試験

### 3.1 ハイブリッド繊維ノズル織物作製

ハイブリッド繊維を適用した CMC が高い高温強度をもち、C/SiC と比較してマトリックスの割れがなく高い気密性をもつことから、宇宙機器用ノズルへの適用が期待される。部品化に適した細径の TR-40 + ZMI 繊維を用い、ノズル織物を作製した。織り仕様は以下とした。

形状	内径約 15 ~ 50 mm, 長さ約 130 mm
織り方	3 軸ブレイド (Braid) 織り
組み角度	約 50 ~ 80°
繊維体積率	約 45%

製織結果として、織り仕様をほぼ満足する織物が作製できることを確認した。繊維切れや織りの目の乱れなどは確認されず、ハイブリッド繊維を用いてノズル形状の織物を製織しても、SiC 繊維のみの時と同様、問題なく



製織できることを確認した。

### 3.2 ノズル織物へのマトリックス含浸

ハイブリッド繊維を適用したノズル織物へのマトリックスの含浸では、形成効率の高い Solid Phase Infiltration（固相含浸法：以下、SPI と呼ぶ）を併用した。SPI は Si と C の粉末を繊維織物中へ含浸した後、反応焼結で SiC マトリックスを得る手法である。粉末の含浸には、分散媒中で超音波振動を用いた<sup>(1)</sup>。従来の CVI + PIP マトリックス<sup>(2)</sup>で気孔率 15%程度まで含浸した場合、製造期間として 5 か月程度必要とするが、本研究では SPI を併用することで、2 か月以下の含浸期間で気孔率を 12%に抑えられることが確認された。

ノズル織物へのマトリックス含浸条件を以下に示す。

繊維表面コーティング	カーボン
マトリックス	CVI + SPI + PIP
気孔率	15%以下
表面	CVI コーティング (SiC)

### 3.3 ノズル燃焼試験

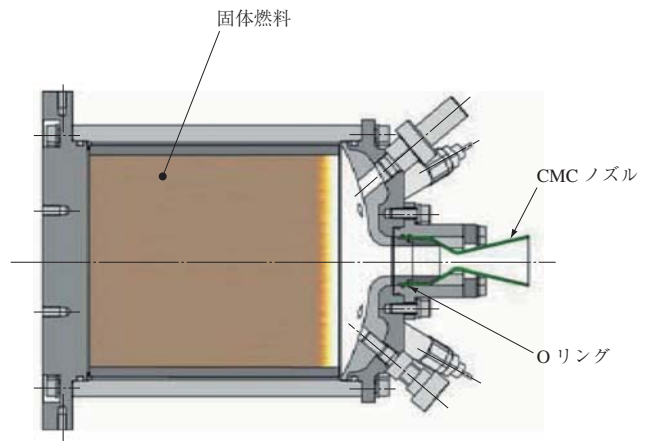
含浸が終了したノズルに、外径全面および内径のライナ部からスロート部にかけて、機械加工を実施した。第 9 図に加工後の CMC ノズルの外観を示す。また、加工後に CVI の表面コーティングを施工した。以上のプロセスによって完成した CMC ノズルを、固体燃料の燃焼試験に供試した。試験条件を以下に示す。

燃料	固体
燃焼ガス温度	2 300℃
燃焼ガス圧力	8 MPa
燃焼時間	17 s

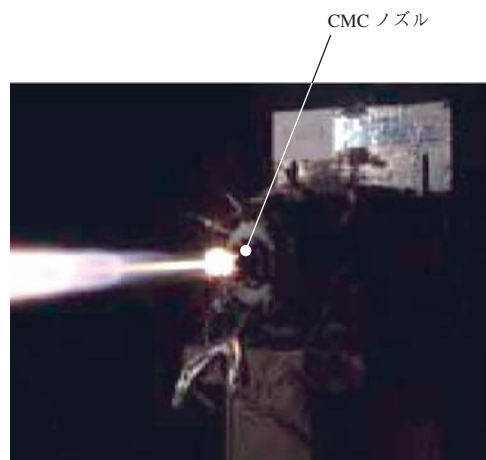
試験機への CMC ノズル組付図を第 10 図、燃焼試験実施中の様子を第 11 図、試験後の CMC ノズル外観を第 12 図に示す。試験は大きな問題なく終了し、試験後



第 9 図 加工後の CMC ノズルの外観  
Fig. 9 Appearance of CMC nozzle after machining



第 10 図 試験機への CMC ノズル組付図  
Fig. 10 CMC nozzle mounted on test equipment



第 11 図 燃焼試験実施中の様子  
Fig. 11 Hot gas testing



第 12 図 燃焼試験後の CMC ノズル外観  
Fig. 12 CMC nozzle appearance after testing with hot gas

も CMC ノズルの破損などは見られず、最も熱負荷の高いスロート部も健全であった。また、シールに用いた O リングも、試験後も顕著な変化は見られなかった。

#### 4. 結 言

C 繊維と SiC 繊維を併用したハイブリッド繊維 CMC を開発した。繊維のハイブリッド化によって、C/SiC で見られるマトリックスの割れは外観上なくすることが可能となり、SiC/SiC に対し 1 400℃以上における強度が約 2 倍に改善された。

ハイブリッド繊維を適用した CMC ノズルを製造し、固体燃焼試験に供試した。マトリックスの形成には、SPI を適用し、従来の含浸期間に比べ約 1/3 で製造することができた。2 300℃という高温での燃焼試験は問題なく実施され、開発したハイブリッド繊維 CMC が宇宙機器用ノズルへ適用可能であることが確認された。

#### 参 考 文 献

- (1) 村田裕茂, 中村武志, 田中康智: 航空エンジン用 CMC の新製造法の開発 石川島播磨技報 第 46 卷 第 3 号 2006 年 9 月 pp. 101 - 108
- (2) T. Nakamura : DEVELOPMENT OF A CMC THRUST CHAMBER 23rd Annual Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites Volume 20 Issue 4 ( 1999 ) pp. 39 - 46