

# 高速緻密化可能な膜沸騰 (FB) 法による低コスト C/C および CMC の開発

## Development of Low-Cost C/C and CMC using a Film-Boiling Process

山内 宏 株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部基盤技術室  
宇田 道正 株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部基盤技術室  
添田 晴彦 株式会社 IHI エアロスペース 基盤技術部基盤技術室 技術士 (航空宇宙)

株式会社 IHI エアロスペースは、宇宙用固体燃料ロケットを生産する国内唯一のメーカーである。膜沸騰現象を利用した FB 法は、超高速で炭素マトリックスを生成可能なフランス発の新技术で、 $3\,000^{\circ}\text{C}$  を超える熱衝撃に耐える C/C ノズルの低コスト化を目的として、国内炭素材料メーカーに先駆けて実用化を進めた。FB 法では従来技術の CVI 法と同様に緻密な炭素マトリックスが繊維周りに成長するため、硬質で高強度な C/C 材が得られる。さらに、新たな前駆体溶液の適用によって、SiC マトリックスの生成も可能であることを確認できたため、今後、新たな材料技術として注目される研究分野になると考えられる。

IHI AEROSPACE Co., Ltd. is the only company in Japan that produces solid propellant motors for space rockets. Carbon-Carbon (C-C) is a material that, due to its resistance to high temperatures, has been successfully applied to the nozzle throat section of rockets, but it is known to be highly expensive when it is fabricated using conventional processes such as Hot Isostatic Pressing (HIP). In this paper, we introduce a newly developed low-cost manufacturing process that leverages Film-Boiling (FB) technology, the basic process for which was originally developed by CEA Le Ripault of France. We have confirmed that, by making use of this technology, we can increase the density of the carbon matrices around carbon fibers to the same degree as those prepared using Chemical Vapor Infiltration (CVI) processes but in a much shorter manufacturing time. Having successfully applied FB technology in the fabrication of SiC matrices using Liquid PolySilane (LPS), we hope that this technology will be extensively utilized in the near future.

## 1. 緒 言

株式会社 IHI エアロスペース (以下、IA) では、三次元織りの製品近似形状の炭素繊維プリフォームに高圧の  $98\text{ MPa}$  で、ピッチ含浸 ~ HIP ~ 黒鉛化を繰り返す熱間等方加圧 (Hot Isostatic Pressing : HIP) 法と呼ばれる製造方法で、高強度な炭素繊維強化炭素複合材料 (以下、C/C 材) を得ている。

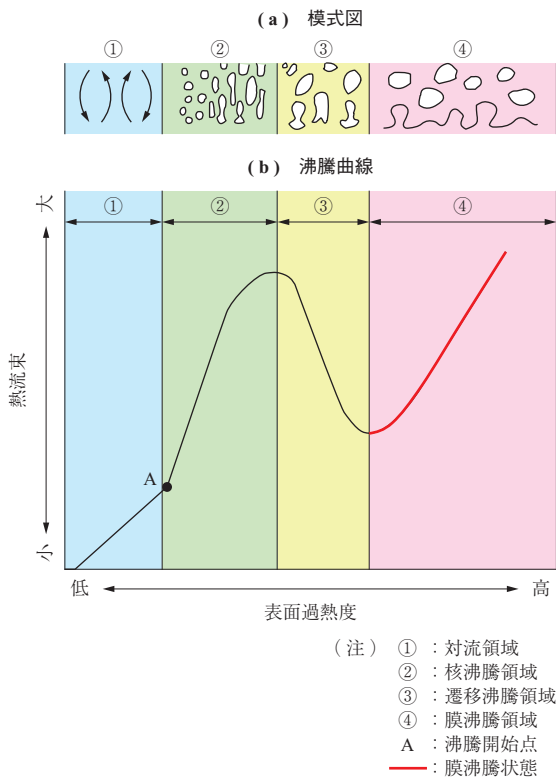
HIP 法は、高圧での炭素化によって  $0.1\ \mu\text{m}$  以下の細孔にもピッチを高充填できること、炭素収率を大きく向上できるところに特長があり<sup>(1)~(3)</sup>、その密度は  $1.95\ \text{g/cm}^3$  と、一般的な C/C (Carbon-Carbon) 材の密度  $1.5 \sim 1.7\ \text{g/cm}^3$  に比べて高い。本 C/C 材は H-II A ロケットの固体燃料ロケットブースタの C/C ノズルに適用されており、30 回に及ぶ打上げ実績を残している。しかし、設備が大掛かりで高額であること、 $1.95\ \text{g/cm}^3$  まで緻密化を進めるには、2 か月の長工期を要し高コストとなることが欠点である。

本稿で紹介する膜沸騰 (Film Boiling : FB) 法では、そ

の最大密度は  $1.8\ \text{g/cm}^3$  であるものの、HIP 法の欠点を解決できる可能性がある。また、FB 法マトリックスは化学気相含浸 (Chemical Vapor Infiltration : CVI) 法と同様に繊維周りに緻密に成長する。このことから、SiC (炭化けい素) が得られる適切な処理溶液を開発できれば、CVI 法と同様の SiC マトリックスを短時間で生成できる可能性がある。本稿では、FB 法による C/C 材の特徴と製品への適用例、そして、セラミックス基複合材料 (Ceramic Matrix Composites : CMC 材) への展開を示す。

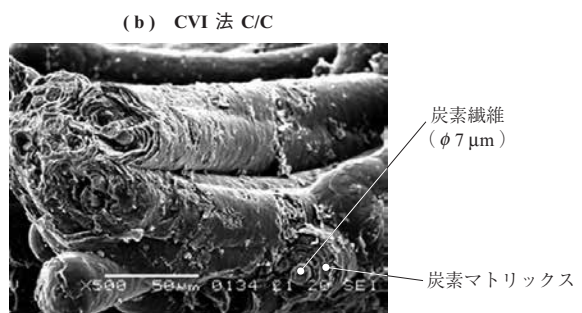
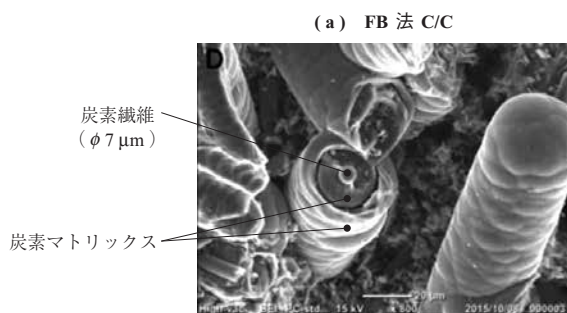
## 2. F B 法

FB は、固相に触れた液相の固相界面と液相界面の温度差 (表面過熱度) を増大させていくと生じる現象であり、化学・工学分野において伝熱に関する問題として取り扱われる。第 1 図に FB による模式図と沸騰曲線を示す。第 1 図 - (b) は、固相界面と液相界面での伝熱による沸騰現象の変化を熱流束 (固相から液相への単位面積当たりの伝熱量) と表面過熱度との関係で表した沸騰曲線である。



第 1 図 模式図と沸騰曲線<sup>(4)</sup>  
 Fig. 1 Typical boiling curve<sup>(4)</sup>

液相と接する固相を加熱すると、対流（第 1 図 - (b) : ①）、次いで核沸騰（第 1 図 - (b) : ②）が起き、表面過熱度の増大とともに熱流束も増大していく。通常、液相の沸点は核沸騰領域の後半に相当する。さらに固相温度を上げると蒸気膜ができ、やがて熱流束は減少ようになり、固相温度と液相温度ともに一定に保つのが困難になる（第 1 図 - (b) : ③）。その後再び、表面過熱度の増加とともに熱流束が増大する膜沸騰領域に入る（第 1 図 - (b) : ④）。C/C 化プロセスに膜沸騰現象を利用する場合、炭素繊維と液相（処理溶液：シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒）の界面が均一に沸騰膜で覆われ、高濃度蒸気の熱分解によって炭素マトリックスが析出していく。液中の



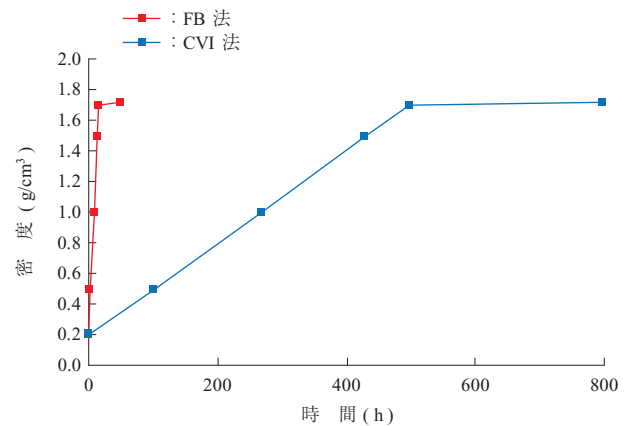
第 3 図 FB 炭と CVI 炭の SEM 観察によるマイクロ組織比較  
 Fig. 3 Optical microstructure comparison of FB carbon and CVI carbon using a Scanning Electron Microscope (SEM)

ため連続的に高濃度蒸気膜が生成されることから、緻密化が高速で進行していく。

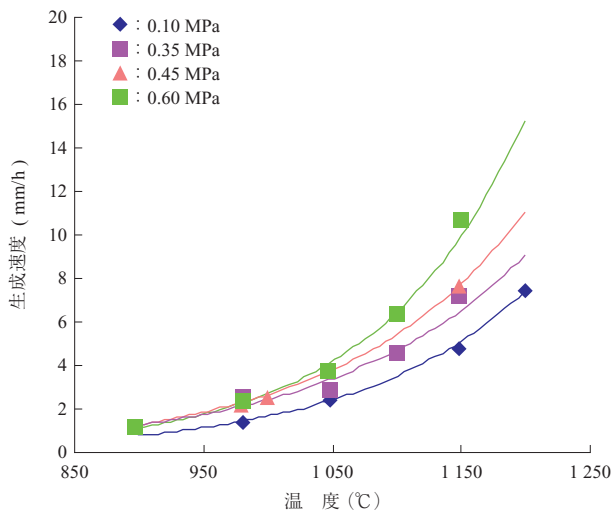
FB 法は、1990 年代からフランスの CEA 王立研究所で P. David らによって研究が進められてきた。

- FB 法の特徴として、以下の知見が得られている<sup>(5)~(7)</sup>。
- (1) 緻密化の進行が速くプロセス時間が CVI 法の 1/50 程度である（第 2 図）。
  - (2) 原料使用量を CVI 法の 1/10 程度に削減できる（2 章参照）。
  - (3) 炭素繊維と炭素マトリックスの結合が強固である（第 3 図 - (a)）。
  - (4) 得られる炭素マトリックスが CVI 炭素マトリックスと同質である（第 3 図）。
  - (5) 炭素マトリックス生成速度は、温度が高いほど、圧力が高いほど大きい（第 4 図）。
  - (6) 炭素マトリックス生成速度は、炭素含有率が高くない離エネルギーが低い溶媒の方が大きい（第 5 図）。

第 6 図に FB 処理装置構成図を、第 7 図に IA 社内に導入した FB 試作装置外観を、第 8 図に FB 試作時の反

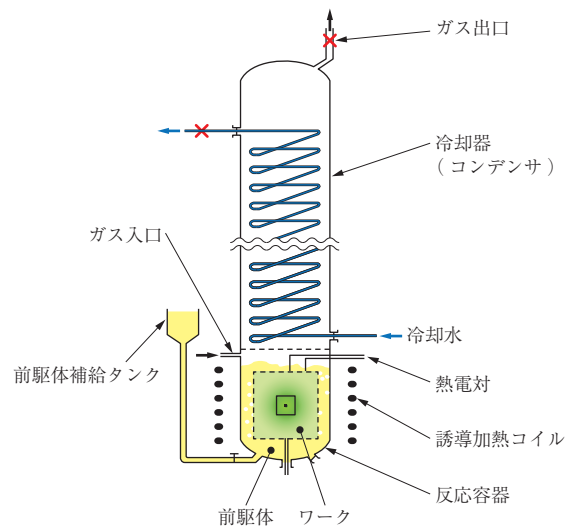


第 2 図 含浸処理時間と密度の関係<sup>(5)</sup>  
 Fig. 2 Relationship between density and infiltration time<sup>(5)</sup>



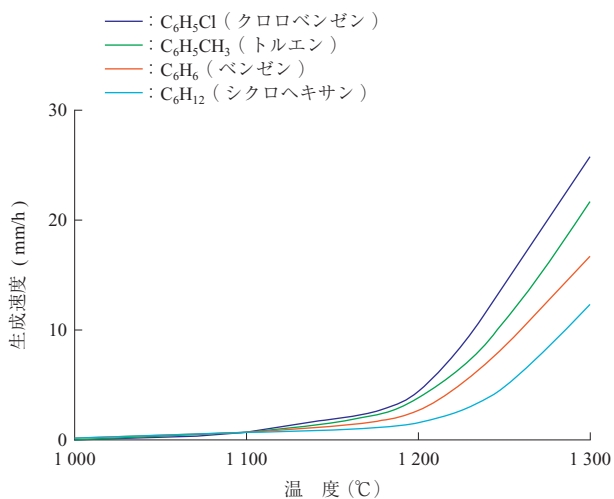
第4図 FB法の炭素マトリックス生成速度における温度および圧力依存性<sup>(6)</sup>

Fig. 4 Effects of temperature and pressure in the FB process<sup>(6)</sup>



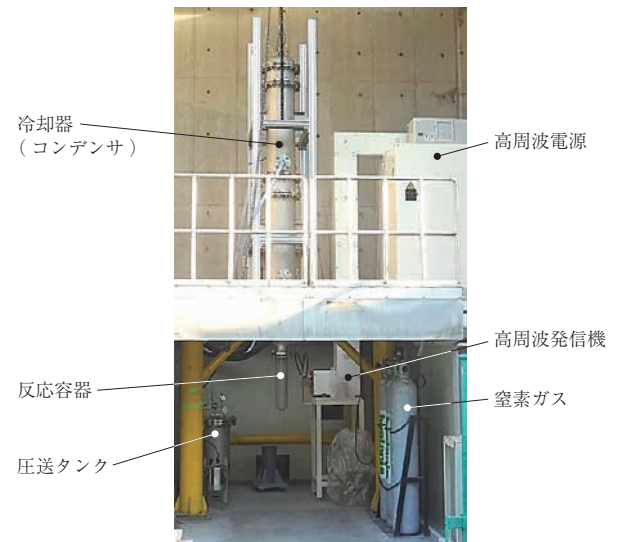
第6図 FB処理装置構成図<sup>(5)</sup>

Fig. 6 Conceptual representation of the FB treatment apparatus<sup>(5)</sup>



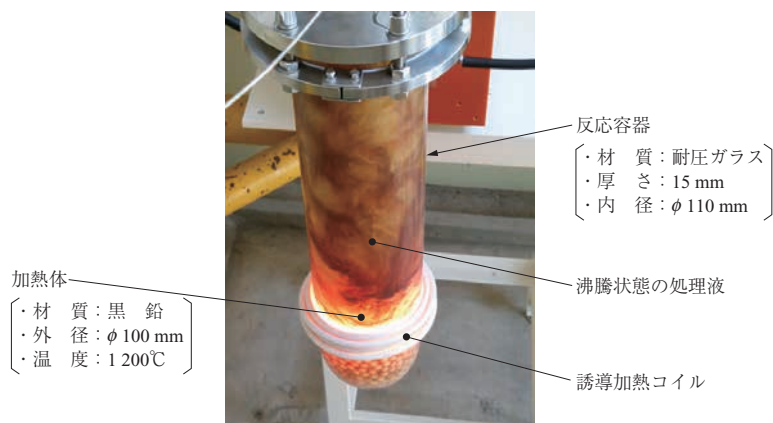
第5図 FB法の炭素マトリックス生成速度における処理溶媒および温度依存性<sup>(7)</sup>

Fig. 5 Effects of carbon precursors and temperature in the FB process<sup>(7)</sup>



第7図 FB試作装置外観

Fig. 7 External view of FB treatment apparatus for testing



第8図 FB試作時の反応容器外観

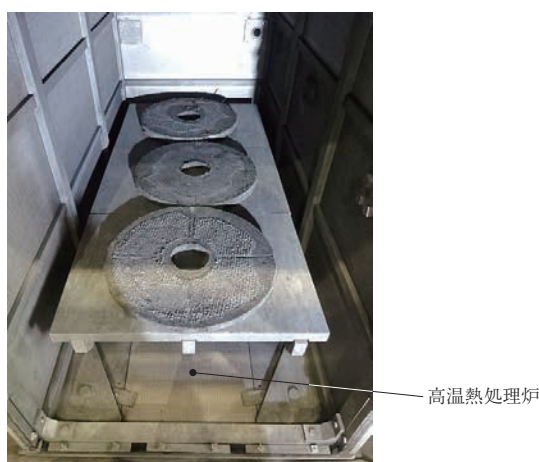
Fig. 8 External view of the reaction vessel during FB testing

応容器外観を示す。誘導加熱コイルに大電流を流すことで処理槽内の黒鉛が一気に高温化し、その黒鉛加熱体に接する炭素繊維プリフォーム内で膜沸騰によって炭素マトリックスが急速に生成されていく。処理中に大量に発生する溶液蒸気は上部の冷却器で液化され反応容器に戻され、液化されない熱分解後の残さガスだけが系外に排出されることから、CVI法と比べると炭素マトリックス生成に寄与しない溶体量が非常に少なく、原料使用量を1/10程度に削減できる。原理は単純であるが、各製品形状に対して効率的に炭素マトリックスを生成させること、および適切な密度分布を得るための実践的な生産技術手法を確立することが必要である。すでにIAは大型試作機を用いてφ500mmのC/Cブレーキの製造が可能となっている。第9図にφ500mmのFB-C/Cブレーキ加工前素材を示す。IAでは2008年度にノズルスロットをターゲットに基礎研究を開始したが<sup>(8)</sup>、2011年度からは世界のC/C材需要の7割を占めるC/Cブレーキの実用化に向けた技術開発を進めてきた。2017年度からは、ノズルスロット開発を再開する予定であり、現在、処理時間短縮に効果がある加圧処理が可能な大型試作装置の導入を進めている。

### 3. FB法のC/C材への適用

#### 3.1 FB法による生成炭素の性質（黒鉛化挙動）

FB法によって生成された炭素の特徴を理解するために、シクロヘキサン溶媒中で誘導加熱により黒鉛を約1000℃に急速加熱することで、黒鉛表面に膜沸騰による炭素（以下、FB炭）を析出させた。比較材料として、石炭系ピッチをHIP装置において650℃で炭素化したもの（以下、ピッチ炭）を用いた。両者は、塊状のまま窒素気



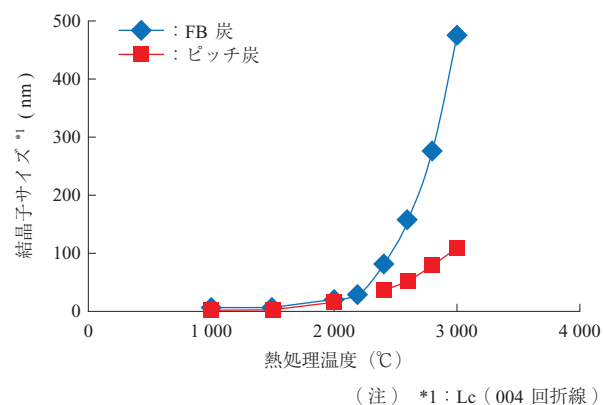
第9図 φ500mmのFB-C/Cブレーキ加工前素材  
Fig. 9 Pre-machining C/C brake (diameter : 500 mm) made using the FB method

流中1000℃で1時間熱処理をした後、粗粉碎を行い、黒鉛をつぼ中で1000～3000℃の温度範囲において熱処理を施した。各熱処理試料の100メッシュふるい通過分について学振法によるX線回折測定、偏光顕微鏡観察およびFE-SEM（Field Emission-Scanning Electron Microscope：電界放出形走査電子顕微鏡）観察などを行った。

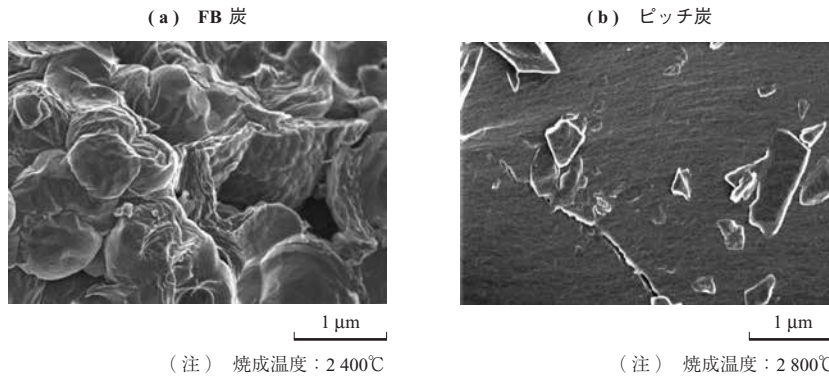
第10図にFB炭とピッチ炭の結晶性の比較を示す。X線回折図形（004回折線）からのc軸方向結晶子サイズをJIS R7651の学振法で求めた結果を示す。2400℃以上の熱処理温度で、FB炭だけに著しい結晶子サイズの増大が見られた。FB炭とピッチ炭のSEM観察結果を第11図に示す。図から、FB炭の方が三次元的に結晶成長していることが分かる。また、第12図にC/C材の偏光顕微鏡観察結果を示す。第10図から、2400℃以上の熱処理温度で異方性組織の発達が認められ、FB炭は結晶化が進みやすい易黒鉛化性炭素であることが分かる。原因は、ピッチ炭と違い炭素中に不純物を含有していないため、規則的な結晶成長が進みやすいためと考えられる。次に、第13図にC/C材の熱伝導率結果を示す。FB炭の易黒鉛化性によって、C/C材としての熱伝導率が2400℃以上で顕著に上昇することを確認できた。以上の結果から、ピッチ炭で2800℃の熱処理温度で得られる黒鉛化度を、FB炭であれば2500℃で得られるため、工業的に有利である<sup>(4) (9) (10)</sup>。黒鉛化度が進みやすく熱伝導率が高くなることは、ノズルC/Cの3000℃熱衝撃によって発生する熱応力を緩和する方向となる。

#### 3.2 FB法によるC/C材の特徴

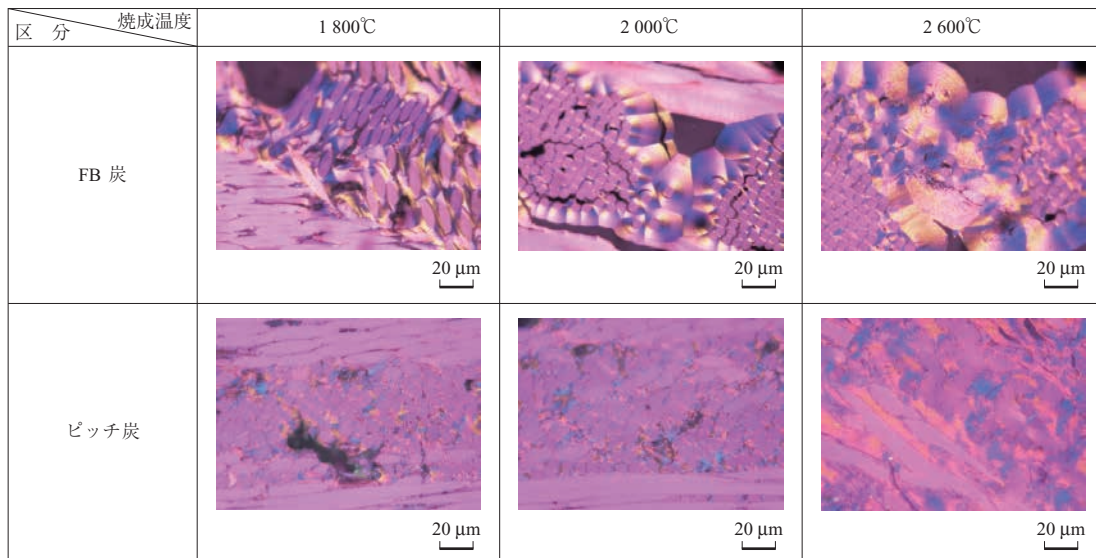
C/Cブレーキをターゲットとして、硬さおよび摩擦・摩耗特性の相関関係を確認した。硬さはバーコル硬さ試験で、摩擦・摩耗特性は、第14図に示すしゅう動試験用



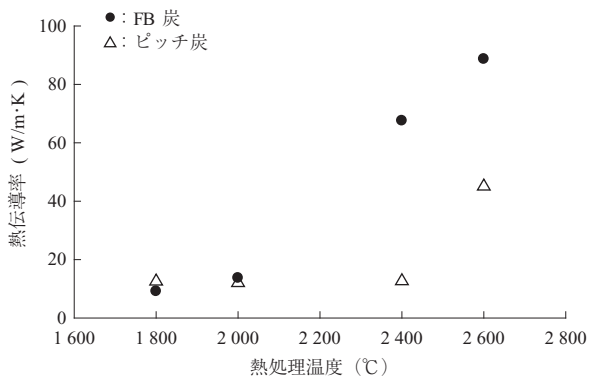
第10図 FB炭とピッチ炭の結晶性の比較  
Fig. 10 Lc (004) from X-ray powder diffraction of FB carbon and pitch carbon



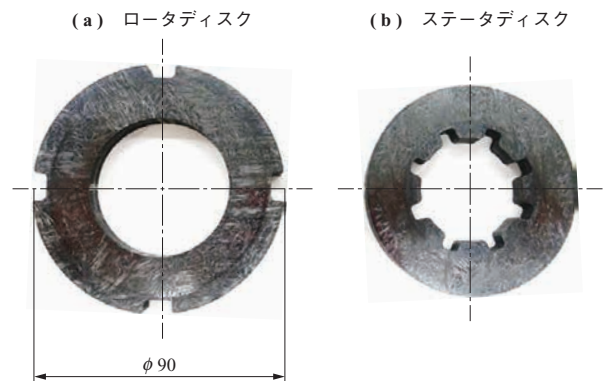
第 11 図 FB 炭とピッチ炭の SEM 観察結果  
Fig. 11 SEM micrographs of FB carbon and pitch carbon



第 12 図 C/C 材の偏光顕微鏡観察結果  
Fig. 12 Optical micrographs of C/C composites



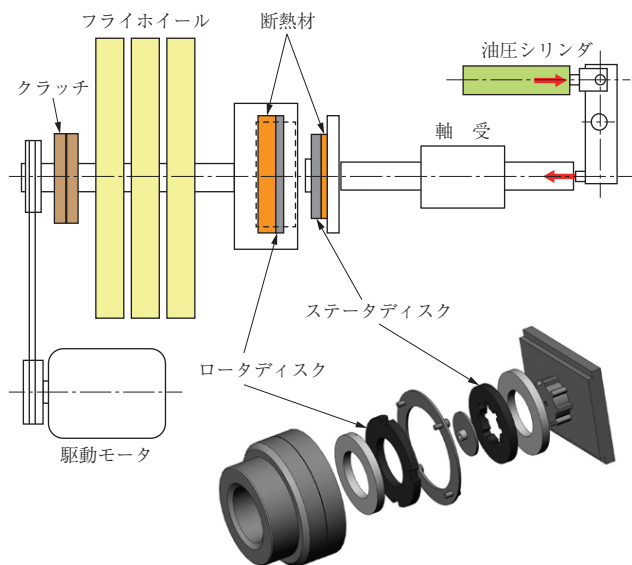
第 13 図 C/C 材の熱伝導率結果  
Fig. 13 Relationship between thermal conductivity and the heat treatment temperature



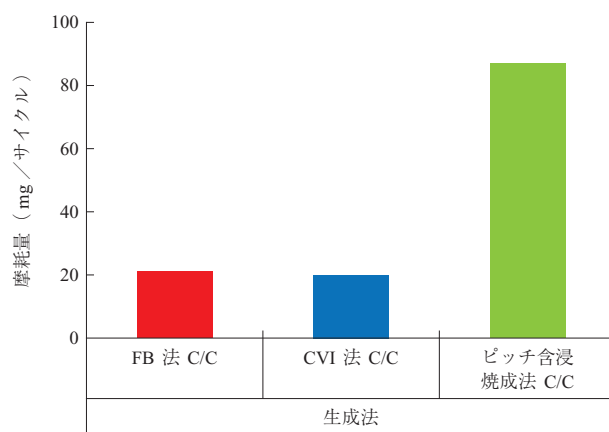
第 14 図 しゅう動試験用ロータディスクとステータディスク (単位：mm)  
Fig. 14 Rotor and stator disk used for the friction test (unit : mm)

ロータディスクとステータディスクを用いて第 15 図に示すしゅう動試験によって取得した。比較対象として、CVI 法 C/C とピッチ含浸焼成法 C/C を準備した。第 16 図に各生成法による C/C 材硬さ比較を、第 17 図にしゅう動

試験での各生成法による C/C 材摩耗量比較を示す。FB 法 C/C は CVI 法 C/C と同様に硬さがあるため、ピッチ焼成含浸法 C/C と比べて摩耗量が 1/4 程度と少なくなる。

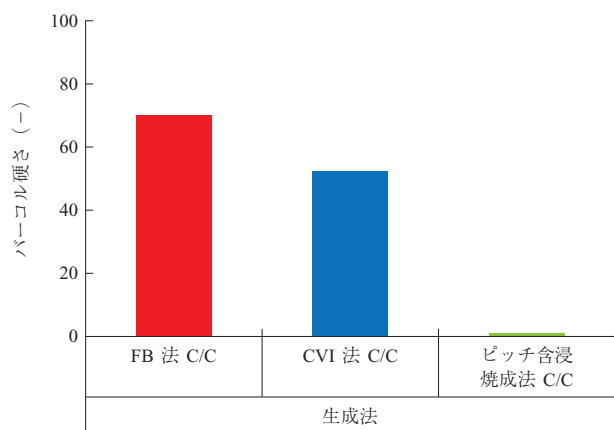


第 15 図 しゅう動試験装置  
Fig. 15 Friction test apparatus



(注) しゅう動試験条件  
 ・面圧一定 : 1.7 MPa  
 ・回転速度 : 3 750 rpm  
 ・慣性モーメント : 3 N·cm·s<sup>2</sup>

第 17 図 しゅう動試験での各生成法による C/C 材摩耗量比較  
Fig. 17 Comparison of abrasion rate for C/C composites fabricated using various processes



第 16 図 各生成法による C/C 材硬さ比較  
Fig. 16 Comparison of hardness for C/C composites fabricated using various processes

次に、PAN (ポロアクリロニトリル) 系炭素繊維の ±45° NCF (Non-Crimp Fabric) 織物と PAN 系炭素繊維フェルトを交互積層したものを、ニードルパンチ法で一体化させたプリフォーム (V<sub>f</sub> = 30%, 織物層間隔 = 0.68 mm) を用いて FB 法によって C/C を作製し、曲げ強度、層間せん断強度およびシャルピー衝撃強度を取得した。比較材として、HIP 法で作製した C/C と等方性グラファイトを準備した。各 C/C 材の炭素繊維は、2 400°C であらかじめ黒鉛化させた。第 1 表に、FB 法と HIP 法による C/C 強度データ比較を示す。FB 法 C/C は HIP 法 C/C と比べて若干密度が低いにも関わらず、曲げ強度で 15%, 層間せん断強度で 15%, 衝撃強度で 40% 高い値を示した。

第 1 表 FB 法と HIP 法による C/C 強度データ比較  
Table 1 Strength comparison for FB-C/C and HIP-C/C

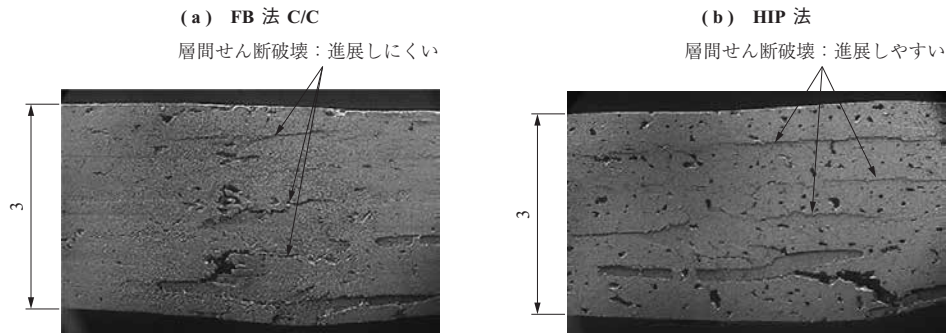
炭素マトリックス	曲げ試験		層間せん断試験		シャルピー衝撃試験	
	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	最大曲げ応力 (MPa)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	層間せん断応力 (MPa)	かさ密度 (g/cm <sup>3</sup> )	衝撃吸収エネルギー (kJ/m <sup>2</sup> )
F B 法 炭素シクロヘキサン由来	1.738	84.3	1.723	11.1	1.733	89.4
H I P 法 炭素石炭系ピッチ由来	1.793	71.3	1.791	8.7	1.790	62.0
等方性グラファイト	1.893	52.9	-	-	1.839	3.6

試験方法	試験片寸法 (mm)	試験条件
曲げ試験	3 (厚さ) × 5 (幅) × 60 (長さ)	4 点曲げ試験 : 支点間距離 17 ~ 51 mm 繊維配向角 : ±45° 試験速度 : 0.5 mm/min
層間せん断試験	3 (厚さ) × 5 (幅) × 21 (長さ)	支点間距離 : 12.7 mm 繊維配向角 : ±45° 試験速度 : 1 mm/min
シャルピー衝撃試験	□ 10 × 55 (長さ)	衝撃エネルギー : 50J (JIS 型試験機) 繊維配向角 : ±45° 打込み方向 : 積層層間方向と並行

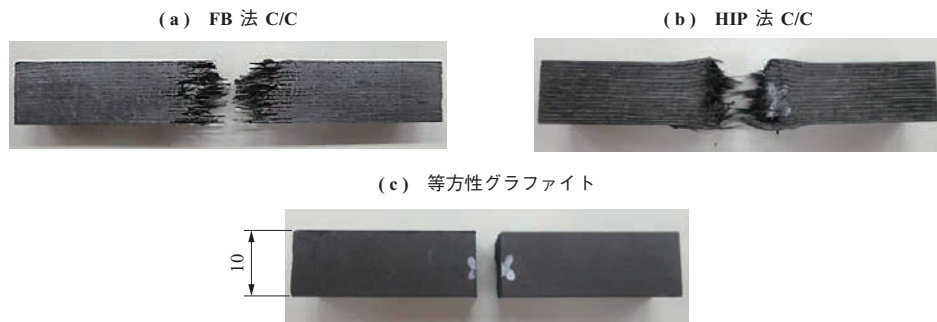
ん断強度で 20%，シャルピー衝撃強度で 30%の強度向上が認められた。等方性グラファイトと比較すると，特にシャルピー衝撃強度で著しい差異（25 倍）が認められた。層間せん断試験片破壊状況の SEM 観察結果を第 18 図に，衝撃試験片の破壊状況を第 19 図に示す。FB 法による C/C 材の方が第 18 図 - (a) では層間での破壊の進展が少なく，第 19 図 - (a) では衝撃試験後の試験片厚さ（図中上下方向）の増大が小さいことが確認できる。した

がって，FB 法 C/C の方が層間せん断破壊が進展しにくいことが，強度向上につながっていると考えられる。

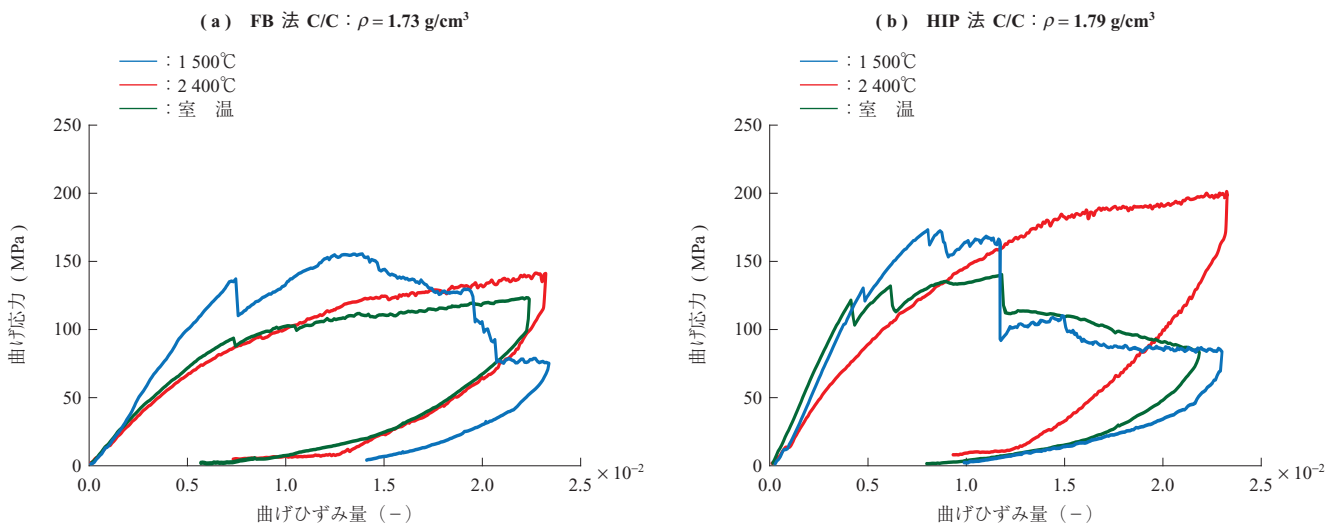
さらに，炭素繊維を 2 400℃であらかじめ黒鉛化させた FB 法 C/C と HIP 法 C/C に対して，1 500℃および 2 400℃の高温機械特性を曲げ試験で取得した<sup>(11)</sup>、<sup>(12)</sup>。第 20 図に FB 法 C/C および HIP 法 C/C の高温曲げ試験 S-S カーブを示す。これより，FB 法 C/C の方が 2 400℃において弾性率が低く，柔らかい C/C 材であるこ



第 18 図 層間せん断試験片破壊状況の SEM 観察結果（単位：mm）  
Fig. 18 SEM micrographs taken after the interlaminar shear strength test (unit : mm)



第 19 図 衝撃試験片の破壊状況（単位：mm）  
Fig. 19 Breakage after the charpy pendulum impact test (unit : mm)



第 20 図 FB 法 C/C および HIP 法 C/C の高温曲げ試験 S-S カーブ  
Fig. 20 Stress-strain curves for the high-temperature bending test

と分かる。第 21 図に 2 400°C における曲げ試験片破壊状況の SEM 観察結果を示す。これより、FB 法 C/C は 2 400°C において、HIP 法 C/C に見られる層間せん断によるマクロ破壊が起きにくいと考えられる。3 000°C の熱衝撃を受けるノズル C/C では、マクロ破壊が起きにくい FB 法 C/C の方が有利であると考えられる。

#### 4. FB 法による SiC マトリックス生成

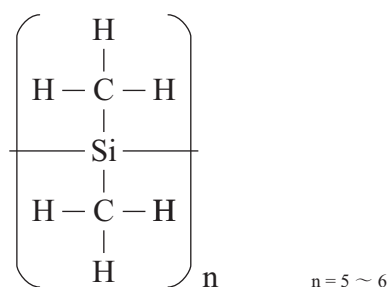
FB 法は、前駆体溶液を変えることで炭素以外のマトリックス生成やコーティング施工などへの応用展開が期待される。筆者らは、CMC (C/SiC, SiC/SiC) の研究開発も手掛けており、そのなかで FB 法による SiC マトリックス生成について、2010 年度から基礎研究を開始している。ここでは、現在得られている研究成果について述べる。

##### 4.1 FB 法 SiC マトリックスに使用する前駆体溶液

FB 法による SiC マトリックス生成に用いる前駆体溶液は、SiC 繊維の原料となるポリカルボシラン合成過程で生じるポリシランの低分子量成分 ( $M_n = 300 \sim 400$ ): 液体ポリシラン (LPS) で、第 22 図に示す化学構造式を呈していると考えられる。P. David らがメチルトリクロロシラン (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) を用いて SiC マトリックス生成しているのに対して<sup>(5), (6)</sup>, LPS は構造中に塩素を含まない材料であるため、排ガス処理などに特別な配慮をする必要がないという工業的利点がある。一方、MTS と異なり、化学構造上生成される SiC は、化学量論比 (Si : C = 1 : 1) に対して C が過剰になると考えられる。

##### 4.2 SiC マトリックスの生成

ここでは、C/C 材と同様の炭素繊維プリフォームを用いて、LPS を前駆体溶液として 1 150 ~ 1 200°C で 6 時間または 18 時間 (6 時間 × 3 回) の FB 法による SiC マトリックス生成の試作を実施した。FB 処理後、完全に

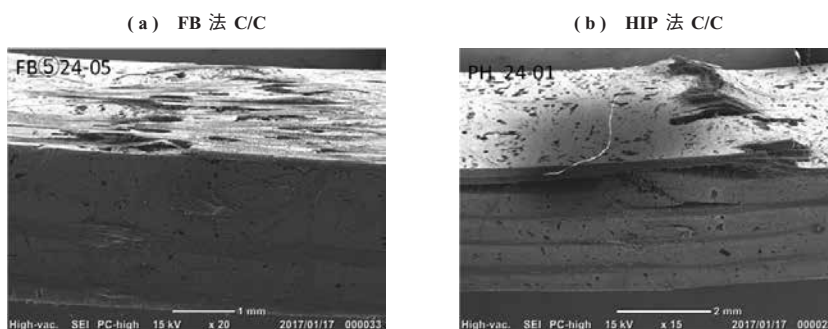


第 22 図 液体ポリシランの化学構造式  
Fig. 22 Chemical reaction formula for polysilane

セラミック化させるために、1 500°C または 1 650°C まで Ar (アルゴン) 雰囲気下で熱処理して C/SiC 複合材料 (以下、C/SiC) を得た。第 23 図に、FB 法で生成された C/SiC マトリックスの偏光顕微鏡像を示す。SiC マトリックスの生成速度は 1  $\mu\text{m}/\text{h}$  程度であり、CVI 法での生成速度 (1  $\mu\text{m}/20 \text{ h}$ ) の 20 倍となる。処理時間を延ばしていくと、C/C と同様にマトリックスが充填されていくことも分かった。SiC マトリックスに割れが発生しているが、これは炭素繊維の極端に低い熱膨張係数のためと考えられ、これを SiC 繊維に置き換えれば、大幅に改善されると考えられる。

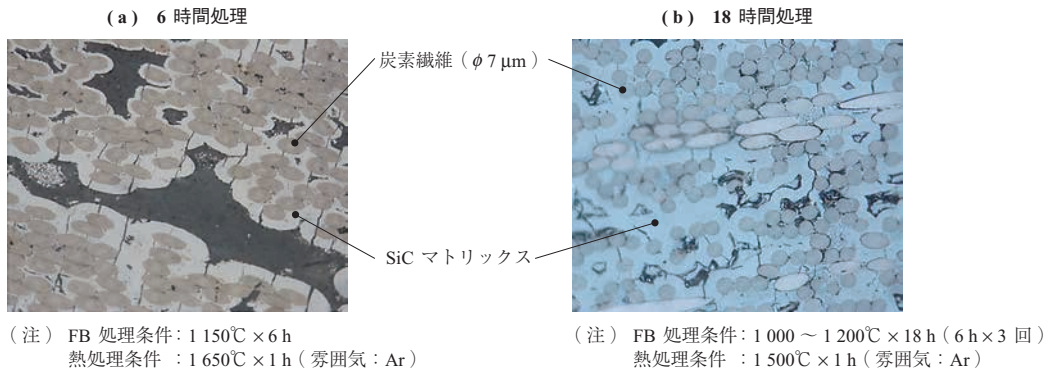
第 24 図に、FB 法 C/SiC-X 線回折測定結果を示す。図から、SiC 結合を示す高いピークが確認された。第 25 図に、FB 法 C/SiC-EPMA (Electron Probe Micro Analyzer : 電子プローブマイクロ) による分析結果を示す。図から、化学量論比 SiC に対して C が余剰であることが確認された。LPS を焼成し、最終熱処理温度を 1 000 ~ 1 500°C にして SiC を得た場合、その SiC の C/Si モル比は 1/1.7 ~ 1/1.4 となっていた。

2017 年度から、実用化に向けた開発を推し進める予定であり、現在、LPS に対応可能な FB 試作装置の改修を進めている。

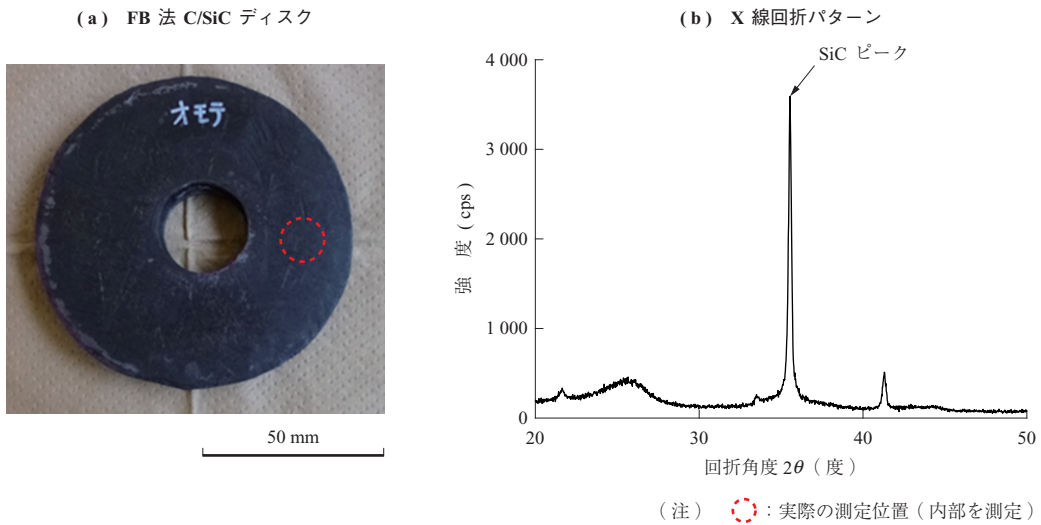


第 21 図 2 400°C における曲げ試験片破壊状況の SEM 観察結果  
Fig. 21 SEM micrographs taken after the bending test at 2 400°C

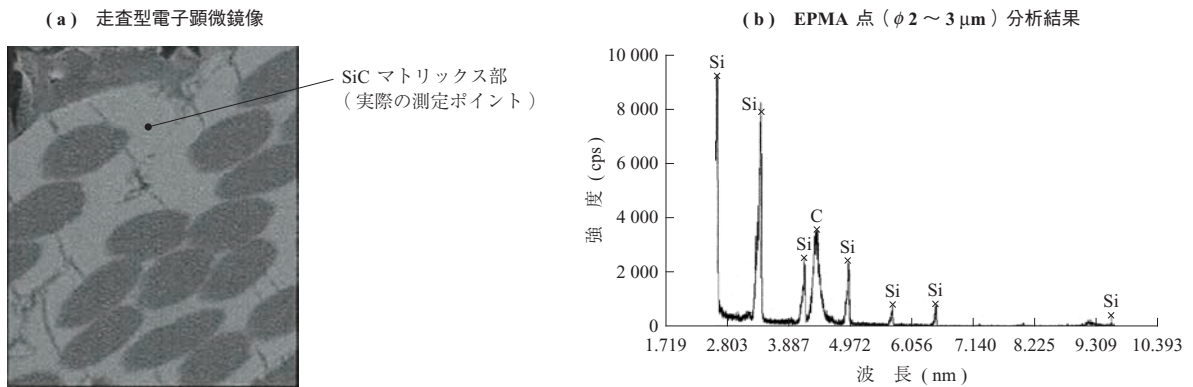




第 23 図 FB 法で生成された C/SiC マトリックスの偏光顕微鏡像  
Fig. 23 Optical micrographs of FB-C/SiC



第 24 図 FB 法 C/SiC-X 線回折測定結果  
Fig. 24 Results for X-ray diffraction (XRD) pattern of FB-C/SiC



第 25 図 FB 法 C/SiC-EPMA による分析結果  
Fig. 25 Results of EPMA analysis for matrices on FB-C/SiC

## 5. 事業展開

第 26 図に FB 法 C/C 材の用途展開を示す。FB 法 C/C 材の期待される用途としては、小型から中型の固体燃料ロケット用ノズルスロート (第 26 図 - (a))、航空機用多段ブレーキ (- (b))、摩耗量の少なさを活かした

鉄道用パンタグラフすり板 (- (c)) などが挙げられる。また、超高密度化が可能な HIP 法との適切な組合せによって、他社にはまねできない C/C 材の製造も可能になると考えている。

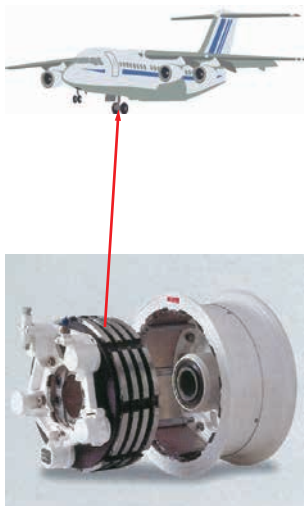
第 27 図に FB 法 CMC 材の用途展開を示す。C/SiC で宇宙用燃焼器 (第 27 図 - (a)) および液体燃料ロケット

(a) 固体燃料ロケット用ノズルスロート  
(H-IIA 固体ロケットブースタ用)



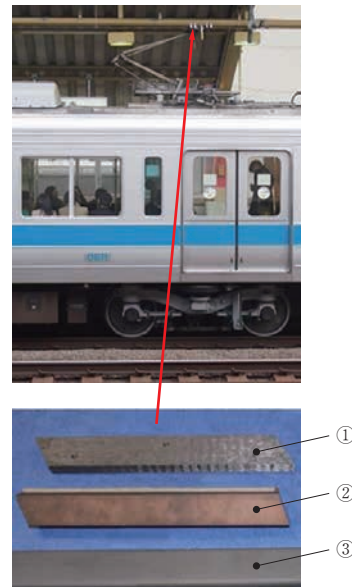
©JAXA

(b) 航空機用多段ブレーキ



(注) 出 所：KYB 株式会社 会社案内

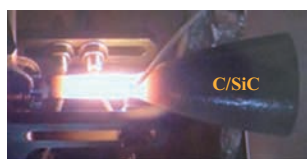
(c) 鉄道用パンタグラフすり板



(注) ① : C/C 複合材製すり板  
 ② : カーボン系すり板  
 ③ : 純カーボンすり板  
 出 所：公益財団法人鉄道総合技術  
 研究所発行「RRR2009.4」

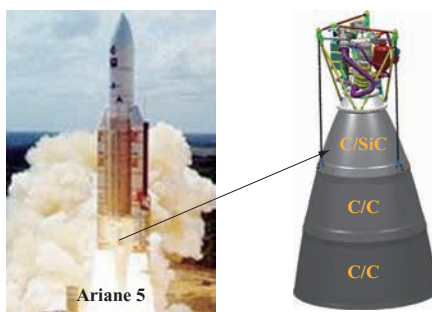
第 26 図 FB 法 C/C 材の用途展開  
Fig. 26 Applications for FB-C/C

(a) 宇宙用燃焼器



(注) ・IA 製 22N-C/SiC スラスタ  
 ・MI (Melt Infiltration) 法 SiC  
 マトリックス試作品  
 ・1 600°C × 2 000 s 燃焼試験状況

(b) 液体燃料ロケット用 -C/SiC ノズル



(注) 出 所：Snecma Propulsion Solide

(c) 航空エンジン用タービン翼



(注) 出 所：株式会社 IHI

第 27 図 FB 法 CMC 材の用途展開  
Fig. 27 Applications for FB-CMC

用ノズル (-(b)), SiC/SiC で航空エンジン用タービン翼  
(-(c)), などが挙げられる。

## 6. 結 言

### (1) FB 技術の C/C 材への適用

FB 法の適用によって、従来技術の CVI 法、HIP 法と比較して、はるかに短い工期で低コストな C/C 材が得られることを確認した。FB 法による C/C 技術開発は、処理溶液種類の影響や加圧効果、板形状へのマトリックス生成手法に関しては基礎研究段階をほぼ終了し、これから実用化に向けた開発段階に

進んでいく。

### (2) FB 技術の CMC 材への適用

FB 法による CMC 技術開発は、いまだ研究段階ではあるが、10 μm 程度の厚い SiC マトリックスを従来技術である CVI 法の 1/20 程度の処理時間で生成可能との結果を得ている。技術課題は、FB 法に最適な LPS の分子量分布および SiC マトリックス生成に最適な処理温度を見つけることと、化学量論組成 SiC に対する余剰 C 成分除去の必要性和、さらにはその除去方法が課題になる。これらの課題が解決されると、各種形状への適用を考慮した FB 処理

手法の検討に進むことができる。

CMC (SiC/SiC) は第一世代材料がようやく実用化のめどを得たところであるが、本技術は、将来訪れるであろうコスト競争に生き残るためのキーテクノロジーになる可能性を秘めている。今後、世界的により高温に耐える CMC 材料の開発が進められることになるが、本技術のような高い革新性をもつ材料技術も含めた広い視野での技術確立が望まれる。

IA で実施してきた FB 法による炭素および SiC マトリックス生成技術の研究開発状況について述べてきた。新たな材料技術が大きな技術革新につながり、新たな事業を生み出せることを、本技術を通じて示していく。

### — 謝 辞 —

本研究開発に当たっては、C/C の高温特性の取得と解析および FB 炭の詳細評価に関して国立研究開発法人産業技術総合研究所上級主任研究員 岩下哲雄氏および主任研究員 曾根田靖氏に、CMC 全般の技術開発に関して株式会社アート科学取締役 長谷川良雄氏に多大なるご協力をいただきました。また、CMC 開発を進めるうえで国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 主任研究員 青木卓哉氏、東京農工大学教授 小笠原俊夫氏には適正な技術指導を賜りました。さらに、EPMA、ラマン分光分析においては一般財団法人群馬県立群馬産業技術センター独立研究員 徳田敬二氏に技術指導をしていただきました。ここに記し、謝意を表します。

最後に、本技術開発の先鞭をつけてくださった、鈴木茂氏に深謝し、本稿の終了とさせていただきます。

### 参 考 文 献

- (1) 山内 宏：宇宙ロケット用炭素繊維強化／炭素複合材料 セラミックス 第 42 巻 第 12 号 2007 年 12 月 pp. 964 - 966
- (2) 山内 宏, 早川浩永：宇宙航空用途としての炭素繊維強化 / 炭素複合材料 化学経済 第 58 巻 第 5 号 2011 年 4 月 pp. 48 - 49
- (3) H. Yamauchi, H. Hayakawa and S. Suzuki : Development of Three Dimensional Composite with Extremely Low Thermal Expansion Properties IHI

ENGINEERING REVIEW Vol. 40 No. 1 (2007. 2) pp. 27 - 30

- (4) 曾根田 靖, 山内 宏, 宇田道正：膜沸騰法で製造した C/C 複合材マトリックス炭素の黒鉛化挙動 第 42 回炭素材料学会年会要旨集 2C02 2015 年 12 月
- (5) P. David, J. Blein, Y. Pierre, D. Rochais and M. Zabiego : New Textile Structures and Film-Boiling Densification for SiC/SiC Components EPJ Web of Conferences Vol. 51 No. 01 004 (2013. 6) p. 21
- (6) P. David, J. Blein and C. R-Brosse : Rapid densification of carbon and ceramic matrix composites materials by film boiling process 16th International Conference on Composite Materials (2007. 7)
- (7) D. Rovillain, M. Trinqucoste, E. Bruneton, A. Derré, P. David and P. Delhaès : Film boiling chemical vapor infiltration : An experimental study on carbon/carbon composite materials Carbon Vol. 39 No. 9 (2001. 8) pp. 1355 - 1365
- (8) 山内 宏, 早川浩永, 鈴木 茂, 木村壮次郎, 宮田周一郎, 小林良治：化学液相含浸法による C/C ロケットノズルの開発 第 4 回日本複合材料合同会議論文集 3C-06 2013 年 3 月
- (9) 山内 宏, 曾根田 靖, 鈴木 茂：化学液相含浸法により形成される炭素の物理・化学特性 第 41 回炭素材料学会年会要旨集 2C12 2014 年 12 月
- (10) 山内 宏, 宇田道正, 曾根田 靖, 岩下哲雄, 鈴木 茂, 添田晴彦：膜沸騰法により調製した C/C コンポジットの特性 (その 2) 第 7 回日本複合材料合同会議論文集 2B-05 2016 年 3 月
- (11) 岩下哲雄, 曾根田 靖, 宇田道正, 山内 宏：膜沸騰法により調製した C/C コンポジットの特性 (その 1) 第 7 回日本複合材料合同会議論文集 2B-04 2016 年 3 月
- (12) 岩下哲雄, 曾根田 靖, 宇田道正, 山内 宏：膜沸騰法により調製した C/C コンポジットの特性 (その 3) 第 8 回日本複合材料合同会議論文集 1C-01 2017 年 3 月