

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4458510号
(P4458510)

(45) 発行日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)

(24) 登録日 平成22年2月19日 (2010. 2. 19)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/80 (2006. 01)	C O 4 B 35/80 K
B 6 4 G 1/58 (2006. 01)	B 6 4 G 1/58
D O 3 D 1/00 (2006. 01)	D O 3 D 1/00 A
D O 3 D 11/00 (2006. 01)	D O 3 D 11/00 Z
D O 3 D 15/12 (2006. 01)	D O 3 D 15/12 Z

請求項の数 26 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-581354 (P2002-581354)	(73) 特許権者	503233015
(86) (22) 出願日	平成14年1月9日 (2002. 1. 9)		アルバニー インターナショナル テクニ
(65) 公表番号	特表2004-527441 (P2004-527441A)		ウエイブ インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成16年9月9日 (2004. 9. 9)		アメリカ合衆国、ニューハンプシャー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/000560		0 3 8 6 7、ローチェスター、エアポート
(87) 国際公開番号	W02002/083595		ドライブ 1 1 2
(87) 国際公開日	平成14年10月24日 (2002. 10. 24)	(74) 代理人	100065385
審査請求日	平成16年10月13日 (2004. 10. 13)		弁理士 山下 穰平
(31) 優先権主張番号	09/755, 160	(72) 発明者	ムーディ ヘンリー
(32) 優先日	平成13年1月10日 (2001. 1. 10)		アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 2
(33) 優先権主張国	米国 (US)		5 9 6、ウィンチェスター、ポアロイ ロ
			ード 3 5 5 1 0
		審査官	新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維可変密度を有する熱防護システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高温負荷に対して物体表面を防護するための熱防護システムは、次のものを含む：

繊維基質は外部面と、その反対側に内部面とを有し、前記外部面の面は前記物体表面から遠く、また前記内部面は前記物体表面に面し；前記繊維基質は繊維可変密度を有し、前記繊維密度は外部面から内部面に行く方向へ増加する。

【請求項 2】

前記繊維が炭素、グラファイト、炭化ケイ素又はセラミックで作られている請求項 1 の熱防護システム。

【請求項 3】

前記繊維基質は織り織物の多重層から構成される請求項 1 の熱防護システム。

【請求項 4】

前記繊維基質は不織布の織物の多重層から構成される請求項 1 の熱防護システム。

【請求項 5】

前記繊維基質は不織布及び織り織物の組み合わせの多重層から構成される請求項 1 の熱防護システム。

【請求項 6】

前記繊維基質は三次元織りプロセスによって形成される請求項 1 の熱防護システム。

【請求項 7】

前記繊維基質は薄層状である請求項 1 の熱防護システム。

10

20

【請求項 8】

前記繊維基質は垂直方向で針を通され、前記方向は外部側から内部側又は逆である請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 の熱防護システム。

【請求項 9】

前記繊維基質は内部面と、該内部面の反対側に配置された外部面とを有し、前記繊維基質は繊維から構成された支持エレメントに結合し、前記支持エレメントは第 1 面、及び第 1 面の反対側に配置された第 2 面を有し、第 1 面と第 2 面と平行な方向へ前記支持エレメントの繊維は配向させられ、前記支持エレメントは、繊維基質内部面及び繊維基質に対し 0° と 180° の間の角度で配置された支持エレメントの第 1 面と第 2 面に接し、個々の強化繊維の挿入によって前記支持エレメントと繊維基質が連結して、前記強化繊維は最初 10

【請求項 10】

前記繊維基質は有機樹脂を含浸させられ、前記樹脂は高炭素収量であり、炭素への樹脂の転化を達成するために少なくとも 1 回炭化した請求項 8 の熱防護システム。

【請求項 11】

前記繊維基質は有機樹脂を含浸させられ、前記樹脂を高炭素収量であり、炭素への樹脂の転化を達成するために少なくとも 1 回炭化した請求項 9 の熱防護システム。

【請求項 12】

炭化された繊維基質は、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂を含浸させられ、そして硬化した請求項 10 の熱防護システム。 20

【請求項 13】

前記炭化された繊維基質は、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂を含浸させられ、そして硬化した請求項 11 の熱防護システム。

【請求項 14】

前記樹脂は室温でゴム状になるシリコーン (Room temperature Vulcanization) のタイプの樹脂である請求項 12 の熱防護システム。

【請求項 15】

前記樹脂は室温でゴム状になるシリコーン (Room temperature Vulcanization) のタイプの樹脂である請求項 13 の熱防護システム。 30

【請求項 16】

高温負荷に対して物体表面を防護するための熱防護システムは、次のものを含む：

繊維基質は外部面及び反対側に内部面を有し、前記外部面の面は表面から遠く、また前記内部面は表面に面し；そして前記繊維基質は、前記繊維基質の強度及び多孔性を増加するように、内部と外部面の平面に垂直な方向へ針を通し、前記繊維基質は、繊維の可変な密度を有し、該繊維の密度は、外部面から内部面に向かう方向で増加する。

【請求項 17】

前記繊維が炭素、グラファイト、炭化ケイ素又はセラミックで作られている請求項 16 の熱防護システム。

【請求項 18】

前記繊維基質は織り織物の多重層から構成される請求項 16 の熱防護システム。 40

【請求項 19】

前記繊維基質は不織布の織物の多重層から構成される請求項 16 の熱防護システム。

【請求項 20】

前記繊維基質は不織布及び織り織物の組み合わせの多重層から構成される請求項 16 の熱防護システム。

【請求項 21】

前記繊維基質は三次元織りプロセスによって形成される請求項 16 の熱防護システム。

【請求項 22】

前記繊維基質は薄層状である請求項 16 の熱防護システム。 50

【請求項 23】

前記繊維基質は、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂を含浸させられた請求項 16 の熱防護システム。

【請求項 24】

前記樹脂は室温でゴム状になるシリコン（Room temperature Vulcanization）のタイプの樹脂である請求項 23 の熱防護システム。

【請求項 25】

前記繊維基質は内部面及び内部面の反対側に配置された外部面を有し、前記繊維基質は繊維から構成された支持エレメントに結合し、前記支持エレメントは第 1 面、及び第 1 面の反対側に配置された第 2 面を有し、第 1 面と第 2 面と平行な方向へ前記支持エレメントの繊維は配向させられ、前記支持エレメントは、繊維基質内部面及び繊維基質に対し 0° と 180° の間の角度で配置された支持エレメントの第 1 面と第 2 面に接し、個々の強化繊維の挿入によって前記支持エレメントと繊維基質が連結して、前記強化繊維は最初に繊維基質の外部側を通して挿入され、その後内部側を通り繊維基質に出て、その後支持しているエレメントの繊維配向に平行な方向に支持しているエレメント中に入っていく請求項 16 の熱防護システム。

10

【請求項 26】

前記繊維基質は、前記繊維基質の内部面へ絶縁材料が付いて結合した請求項 25 の熱防護システム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空宇宙産業のための熱防護材料（TPMs）、そして特に、含浸に先立って可変基質密度を持っている、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂を含浸させ、構造の配置を形成するために硬化しかつ製造され、TPM 及び同じ製造方法によって防護される構造物の外表面に外装して役立つ強化炭素複合材料に関係する。

【背景技術】

【0002】

大気中への再突入中に、ピークルは極度の熱条件に晒される。ピークルが超高速で大気と接触すると共に、摩擦力は外部外殻を損傷させるレベルに温度を上げることができる高レベル熱エネルギーを放出する。高温及び大気を切り裂く風からピークルを防護するために、ピークルの外部外殻は典型的に絶縁体の役割をし、これらの極度の熱条件に耐えることを目指している TPMs で覆われている。

30

【0003】

炭素－炭素（C－C）複合材料は、確認された効率を備えたそのような条件下で使用される TPM の一種類である。特定の TPM での成功は、システムが高温で十分な機械強度を持っており、分解中に吸熱反応を生じ、及び高表面放射率を有していることを必要とする。

【0004】

その最も単純な形態では、炭素－炭素複合材料は有機樹脂、通常、高炭素収量のエポキシ樹脂かフェノール樹脂を備えた炭素繊維を組み合わせることにより製造され、そして結果としてタイル、ビレット又は他の物体のような三次元の構造物を達成するために炭素繊維及び樹脂母材が硬化される。母材は密度、空隙容量及びわずかの機械的強度を有している。

40

【0005】

その後、炭素繊維と樹脂母材は、炭化又は浸炭と呼ばれる工程である単一炭素へ樹脂母材を分解する高温処理に晒される。炭化は炭素繊維を被覆する有機樹脂から樹脂被覆を遊離炭素へ変更し、また部分的に遊離炭素を有する母材の空隙空間を充満する。TPM は、高密度化として知られている工程である炭化サイクルに数回晒されてもよい。高密度化の結果、より強固な基質を作製すると共に空隙容量は減少する。基質の炭化表面は、好まし

50

い特性である高温構造能力を有する。

【0006】

従来のC-C複合材料は、最低限の多孔性を備えた高度に充満され強固な構造物を生産するためにそのような方法で製造される。石油ピッチを有する浸透、フェノールや他の有機樹脂を有する含浸、又はメタンのような低分子量炭化水素を使用した炭素蒸気浸透(CVI)を含むC-C材料を高密度させるための多くの方法がある。高密度化のために使用される全ての基質は、高炭素炭化収量を持っていなければならない。含浸と炭化の繰り返されたサイクルは、最初に炭素材料を有する材料を注入、次に浸透物を炭化するのに十分な高温(一般に500℃以上)に加熱、かつ更なる高密度化サイクル用の多孔性を作製することが要求され、5%多孔性を備えた典型的なC-C複合材料の密度範囲はおおよそ1.6~1.8g/ccで、複合材料中で使用される浸透物と炭素繊維に依存する。

10

【0007】

しかしながら、高々度極超音速の再突入ピークルが示すC-C複合TPMの長時間の使用は、厳しく飛行任務遂行を制限する傾向にあるいくつかの特性である。これらの材料の主な制限は、それらが極度の熱条件で酸化に晒されるということである。これらのTPMsが長時間再突入中に経験する酸化は、ピークル航空機外殻への大規模な形状変化に帰着することができる。ピークルの機械的強度及び航空力学に悪影響を及ぼす形状変化は承諾しがたい。形状変化に至ることになる機械的又は構造的元の状態の損失を補うために、典型的に材料の厚みが増加させる。しかしながら、厚みを増加させることは、ピークルの重量及び容量を承諾しがたいほど増加させ、それゆえペイロード能力を減少し及び費用は増加する。

20

【0008】

TPMsのC-Cクラスは、それらによる優れた高温構造特性がそれらを航空宇宙利用に対するよい候補にしているが、酸化の形状変化は今までのところまだ問題である。これに向かうために、莫大な努力がC-C複合材料のための耐酸化性被覆に費やされたが、しかしながら成功は限られていた。現在まで開発されていた被覆は、大気への再突入中又は他の高温利用でこれらが経験を積んだ以下の温度レベルに通常制限される。更に、誰かがC-C複合材料TPMsで使用するための被覆を考慮する場合、被覆費用及び耐久性(取り扱いでの微小割れ形状、ピンホール発生、粒子衝撃及び地上取り扱いからの損傷の耐久性)は、重大な問題である。

30

【0009】

アブレーション技術は、再突入中に放出された熱エネルギーの高レベルを管理するためにいくつかの機構を使用する。これらのうちの3つは、樹脂の蒸発と分解(熱分解)及び続いて起こる境界層での蒸散で冷えることなのである。これらのプロセスは全て熱を吸収する。大量のガスを生じることが、熱を吸収するアブレーションに基づいたシステムの能力の1つの基準である。ガスの生産も、C-C基質に有機材料を含浸させ、特に高熱負荷のシステムで晒され計画的に蒸発や熱分解させることにより増加させることができる。冷却材として知られているこの受動的な蒸散システム中で使用される材料は、ポリエチレン又はエポキシ樹脂、アクリル又はフェノール樹脂のような材料を含んでいる。

【0010】

40

そのようなシステム下では、有機材料が分解する温度に加熱されると、樹脂及び任意の補足の冷却材は材料内に熱分解ゾーンが作られる。その結果、熱は吸収され、熱分解ゾーン内及び/又は炭素繊維上に堆積し、及び基質の空隙容量内で残ることができる追加の炭素が生成される。従って、C-C融除材の最終重量及び熱を吸収する能力は、再突入に先立ってC-C複合材料で利用可能な樹脂量に直接関係する。

【0011】

C-C融除材の表面では炭素基質の耐熱特性により再放熱する。更に、表面での条件と比較した時、C-C融除材内の熱分解ゾーンで生まれたガスは、比較的涼しい温度で表面に放出される。熱分解ガス蒸散として知られているこの効果は、TPM表面で冷却することを提供する。ここに記述された受動的な蒸散システムの短所は、材料の高い総合密度と

50

材料内のガスの突然の増加による高い内部圧力要因を含んでいる。それに多くのガスを作製し、放出することができるアブレーション・システムは、このように再突入の熱を吸収、かつ消散する大きな容量を示す。

【0012】

この点では、C-C基質の構造物は融除材の総合効率にとって重要である。空隙容量は、ガスの生産に原料を供給するために樹脂又は他の冷却材で満たすことができる。更に、基質の構築方法は、ガスの放出用のより大きな蒸散道を考慮に入れることができる。短時間で多量のガスを生成するシステムは、更に高い内部圧力を生成する。そのような圧力は、基質中の内部クラッキング（微小割れ）と更に表面で砕けることを引き起こす。これらの結果、システムの機械的な保全に破壊的で、システム故障に結びつけることができる。従って、蒸散道を改良し、更にこの内部圧力の影響からシステムを防護した。

10

【0013】

Kostikovらの特許文献1は、C-C基質にシリコンを主成分とする樹脂の導入を通じてC-C融除材又はセラミック融除材の技術の進歩について記述している。分解と続いて起こる表面での非常に高温に晒されるのに際して、高温条件を経験する繊維上に炭化ケイ素（SiC）被覆を形成するために、シリコン樹脂は炭素基質で反応する。SiCの生成は炭素より酸化へのより多くの抵抗力があり、またそれゆえに極度の温度の領域ではSiC骨格の形成により炭素基質を強くする行為である。表面での高温及び大気を切り裂く条件が長引いた場合、SiCの損失に結び付き、新しく露出した炭素基質は新しいSiCを形成するために更に一層の反応を受け、このように防護骨格を再生成する。

20

【0014】

融除材内部の炭素基質の繊維上に生ずるSiC層は、炭素自体より熱膨張係数（CTE）の異なるものを持っている。その結果、システムが温度変化に晒された場合、炭素基質内のSiC被覆が微小割れを形成するということである。これらのクラックは、炭素基質の酸化に結びつく空気の侵入用の通路を形成し、結果として融除材の強度及び元の状態が失われる。

【0015】

Kostikovでは、炭素-SiC基質は、炭素繊維から構成された炭素-プラスチックの仕上げ前の予め成形した部品及び炭素繊維によって強化されたコークス母材を形成する熱硬化性樹脂バインダーと熱処理を得ることにより作製される。コークス母材の密度は、熱分解炭素で浸透することと1900～2000℃で仕上げ前の予め成形した部品を熱処理することにより高められる。この発明によれば、孔溝は、母材に堆積された炭素の結晶化に続いて形成される。複合材料の孔スペースでSiC骨格を形成するシリコンを備えた処理は、高密度化に続いて行われる。炭素繊維は、織ってある織物又は織ってある基質の形状にすることができる。

30

【0016】

Tranらの特許文献2は、樹脂母材の含浸に先立って約0.15～0.2g/ccの密度を備えた繊維セラミック基質を使用する低密度セラミック融除材を示す。Tranは、用語セラミックの定義内に炭素繊維を含んでいる。セラミック基質は、有機樹脂溶剤に含まれる低粘性溶液を含浸される。過浸透物は除去され、真空下での溶剤の除去に続いて、繊維被覆樹脂、及び0.15～0.4g/ccの平均密度を持っている基質が残存する。Tranは、セラミック繊維上に生じる融除材が樹脂の均一分布又は非均一分布のいずれかを持っているかもしれないことを明らかにした。非均一分布は外部表面でアブレーションに必要な程度を達成する、一方、極度の温度は経験しない内部表面で軽量である利点を持っている。

40

【0017】

更に、表面での酸化条件は、シリコンは大気の酸素と反応してシリコン酸化物（ SiO_2 ）の被覆を形成するため、それは融除材の外部表面上にガラス質層として現われる。遊離炭素及び遊離SiC混合物とこの SiO_2 は、炭素基質からの対流及び再放射により材料が表面からの熱を放射させるという能力を高める高表面放射率を持っている。

50

【0018】

Goujardらの特許文献3は、C-SiC母材の*in situ*での修理用の自己修復機構を有している炭素-SiC (C-SiC)の複合TPNを示す。母材は、SiC及びC-SiC母材上の炭化ホウ素(BC)を形成する熱処理をされた。SiC層は、システムの機械的強度を改善する。しかしながら、CTEの差により、再突入中に温度変化に晒される経験を積んだ時、母材は破壊的なクラッキングを経験する。これらのクラックは、C-SiC母材の酸化を引き起こす空気の侵入を許す道を作り、このように機械的にTPMの構造物を弱める。

【0019】

Goujardの発明は、再突入の高温及び酸化条件下に晒された炭素と反応するガラス質前駆体として利用可能な遊離シリコン及び遊離ホウ素を提供する。クラック内のガラス質層を自己修復形成するガラス質前駆体は、基質の内部酸化用の道を閉じる。

10

【0020】

アブレーション・システムの強度及び密度に加えて、材料が航空機外殻上に据え付けられる方法、及び絶縁層の追加合体は、更にTPMの成功を支えた。シュワルツらのシステム特許文献4は、一連の巻かれたワイヤが航空機外殻に付けられ、セラミックTPMが金属コイル上に据え付けられ、これにより航空機外殻とセラミックTPMの間のスペースを作ること示す。このスペースは熱に影響され易い絶縁材料で満たされ、これにより航空機外殻に追加絶縁防護を供給する。この特許は、巻かれたワイヤの使用が金属の航空機外殻とセラミック絶縁物の間の熱膨張の差を補うことを明らかにした。

20

【特許文献1】米国特許5,635,300号

【特許文献2】米国特許5,672,389号

【特許文献3】米国特許5,965,266号

【特許文献4】米国特許3,152,548号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従って、炭素-炭素(C-C)融除材で、比較的低コスト、低密度、高い機械的強度、酸化からの高度な防護を示す熱防護材料(TPM)を提供することは発明の主要な目的である。本発明は、最も安く到達可能なコストでこれら変数の最適なバランスを達成するために、TPMの厚さ又は長さによって強度、重量及び熱吸収の変数を変えることができる方法でTPMが製造されることを可能にする。更に本発明のC-C融除材は構造物に道を供給し、それは生じたガスの蒸散率の改善が見込まれる。更に本発明のC-C融除TPMは、C-C融除TPMの新しく有用な配置が見込まれる方法を含んでおり、その結果、絶縁材料がTPMとピークルの航空機外殻の間に組込まれてもよい。

30

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明のC-C基質は、織布又は不織布になりうる三次元物体である。繊維密度はTPMの厚さ方向に増加し、それによりその方向へ基質の強度を高める。繊維密度は、織り方法又は使用される織物のタイプ(つまり織ってある織物、不織布の織物又はより合わされた織物)のいずれかを変えることにより変化させることができる。更に本発明は、構造物の厚さ(z方向)方向に繊維の相互連結を増加させる織物に針を突き刺して使うことを含んでいてもよい。更に針を突き刺して使うことはz方向へ多孔性を増加させる役目をし、それにより再突入中のような高温条件下で生じたアブレーション・ガスの蒸散用の道を改善して提供する。更に三次元構造物を作製することができる改良された織り方法は、z方向へ繊維密度を変えて、かつ融除材の蒸散率を増加させるために使用されてもよい。

40

【0023】

本発明のC-C融除材は、高炭素収量を有する有機樹脂で含浸させられ、そして生じた母材が硬化される。生じた被覆基質は、基質の密度を高めるために1回以上の炭化サイクルに晒される。炭化サイクル後に、システムはシリコンを主成分とする融除のできる樹脂

50

で処理されそして硬化される。

【0024】

本発明の本質は、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂の使用である。シリコンを主成分とする樹脂は、複合材料の表面において以下で利用可能であり、加熱された時にSiCを生じる炭素と反応するために表面に流れ込む。従って、融除のできる樹脂はシステムに冷却材として役立っていると同時に、融除材内の高温で生じる化学反応は更に、耐酸化性のSiC被覆の作製によりC-C基質に機械的強度を提供する役目をする。

【0025】

再突入中の高温は炭素基質を酸化させるのに十分である。これは、融除材表面の後退に結びつき、機械的強度の低下及びピークル表面の形状変化に帰着する。これらの形状変化は、ピークルの航空力学に受け入りがたい悪影響を与えることができる。再突入中のシステムの高温は、基質の炭素を備えたシリコンとの反応からSiCを作製する。その上再突入中に、炭化層の一部は酸化する。これが生じるとともに、炭素はSiCと取り替えられ、抗酸化防護被膜を提供する。更に、後退が融除材表面で進むとともに、影響を受けた領域で炭化ケイ素の層を形成するために、露出した炭素基質は更にシリコンで反応する。

【0026】

更に、高温において、樹脂の熱分解によって生まれたガス中のシリコンが大気中の酸素と反応し、遊離炭素とSiCの混合物に加えて、融除材表面で二酸化ケイ素(SiO₂)を生じる。この混合物は高伝播することができる。一層の酸化で、SiO₂濃度は表面で増加し、表面下の炭素及びSiCに酸化防護を提供する。

【0027】

本発明の別の様相は、システムが再突入の高温に晒されるまで、SiCの生成が生じないということである。SiC母材をin situで作製するこの特徴は、C-C基質及びSiC母材が高温変化及び／又は機械的ストレスに晒された場合に生じる微小割れの破壊的な影響を回避する。

【0028】

開発されているのは耐久性の酸化防護を提供するin situでの方法で、低コストC-C複合材料の形成への唯一の近道である。この低コストの近道だけではなく、従来のC-C複合材料を使用したデータと比較してそれは改善されたアブレーション抵抗も示す。低密度C-C(1.3~1.5g/cc)が使用された。これは、要求された高密度化サイクルの少数により著しい原価の削減に帰着する。この材料は、シリコンを主成分とする融除のできる樹脂(ゼネラル・エレクトリック社によって製造されたRTVのような)を使用して樹脂・トランスファー成形プロセス(RTM)で浸透する。

【0029】

RTMプロセスは、型締めした鋳型内のサンプルの空気を排出させる及び基質の利用可能な孔を満たすためにサンプルにRTVを含浸させる圧力を含んでいる。再突入加熱中の防護のために利用可能で、RTV材料が基質内に収容されることが本発明に要求されるために、この収容領域に対する備えは、増加した空隙容量の形態で提供される。更に、C-C基質は設計され作製されるに違いなく、その結果この収容容量及び分布が予測可能になる。これは、RTVが高温に晒されている間にあまりにも高い内部ガス圧力を生じることができ、RTV量をコントロールするのが重要である。十分ではないRTVは、飛行の再突入局面中に、融除システムの防護効果の減少に帰着する。

【0030】

本発明の他の実施形態は、既知の多層連結編みの三次元織りプロセスによって作製されるC-C基質を含んでいる。この織り方法は、ある方向での繊維密度を望みの変移を備えた三次元炭素繊維基質を生産するために使用することができる。三次元織りの物体は、z方向に大きな強度を持っており、複合材料の層方向により少ない完全及び相互連結を持つことができる、二次元織物で経験された問題を回避する。

【0031】

多層連結編みは、三次元形状に形成することのできる三次元編み相互連結を考慮に入れ

10

20

30

40

50

た技法である。この技法は、 z 方向に繊維密度における変化を備えた 3D 構造物に達することができる。生じる 3D 基質は z 方向で強度を高めており、また z 方向へガス蒸散用の道の改善が見込まれる。生じる基質は、追加の相互連結及び蒸散道のために針を通すことができる。多層連結編みは、3D 編み複合材料の設計と利用、Brookstein D. (アルバニー・インターナショナルリサーチ社、複合材料に関する第 6 回ヨーロッパ会議、1993 年 9 月) とタイトルをつけられた記事に記述され、参照することによりその開示は本発明に組込まれている。

【0032】

本発明のそれ以上の長所は、当該技術の任意の複合材料によって達成できない、基質の密度に対する強度をコントロールする能力だけではなく、熱分解することが可能で、かつその結果冷却材として利用可能な融除のできる樹脂の量をコントロールする能力も有することである。本発明は、TPM の厚さ方向に可変密度及び空隙容量を持っている。より多くの空隙容量を備えた領域は、再突入中にアブレーションに利用可能な大量の RTV を含んでいる。従って、TPM の冷却能力は C-C 基質の密度に依存して変化する。外部層はより多くの冷却容量を含んでいるかもしれず、一方、内部層がより高い機械的強度を示すことができる。

10

【0033】

多孔性及びガスを抜くための上記要件を満たす材料システムを提供するために、いくつかの候補の生産技術は利用可能である。これらは編みプロセスで固有のループが RTV 収容に利用可能な多孔性の自然なポケットを提供するので、開いた織り編み構造物を含んでいる。別の概念は、RTV 収容に要求される容量を作製するために隣接した糸間に計画的な空間を備えた織り構造物である。別の概念は、ジャカード・タイプ織機を使用した多重層織り構造物である。そのような構造物中のアーキテクチャー織りは、RTV 収容のために容量を提供するために容易に調整することができる。別の概念は、最低のコスト・オプションを提示する不織布の仕上げ前の予め成形した部品である。そのような仕上げ前の予め成形した部品は、前もって成形された階層状の構造物の配向で製造することができる。更に、言及された他の概念と同様にこの概念も、元の状態の構造に追加のための針を突き刺すプロセスから利益を得ることができる。

20

【0034】

構造物用のガスを抜く道を組込む多くの方法がある。1 つの方法は、C-C 高密度化プロセス前に仕上げ前の予め成形した部品に針を通すことである。このプロセスは、通常又は特別仕上げのパターンかグリッドで織ってある仕上げ前の予め成形した部品の表面を貫通する。この針を突き刺すプロセスは、厚み繊維成分を貫いて作製され、針を使う方向に沿って一列に並べて穴の開いた繊維割合をもたらす。これはガスが構成成分から移動する道を作るだけでなく、追加の貫通厚み強化材は薄層間の機械的特性を増加させる。

30

【0035】

別の機構は、厚みガス道を通る T-成形加工を提供する。T-成形加工は、繊維が仕上げ前の予め成形した部品に直接挿入される方法である。T-成形加工は、アルバニー・インターナショナル社織り技術部門に付与された米国特許 6,103,337 号に示され、繊維強化構造物及びその製造方法とタイトルをつけられ、参照することによりその開示は本発明に組込まれている。この方法は、T-成形加工で生ずる間隔の貫通深さ及び配向をコントロールすることができる。更に T-成形加工は、支持要素に三次元構造部品を生産するために機械的に外部防護層を付けるために選択された方法でもよい。

40

【0036】

T-成形加工を使用すると、記述された材料概念は特定の用途要件に適合することができる。TPM は、再突入の熱により引き起こされた構造負荷及び操作機動の航空力学負荷に構造上耐えることができ構成で製造することができる。材料システムは、負荷を有効に転移することを目指すことができる、一方、航空機外殻からの熱の道の役割はしない。

【0037】

本発明の別の改良は、融除材とビークルの外部外殻の間に絶縁材料を付ける改善された

50

方法を含んでいる。炭素繊維基質で作られている融除材は、有利な配置で形成することができる。これらの構造上の特徴は、T-成形加工リブ及び補強材、C-Cハニカム、全体に織ってあるリブ、波状のC-C及び他の有利な形状等の形状をとることができる。波状の形状をした融除材を設置することにより生じたスペースは、システムに付加的な熱防護を加えるためにT-連結又類似した配置の絶縁材料で満たされる。

【0038】

本発明の別の実施形態は、織物表面へ含浸したシリコンを有するRTVを備えた炭素織物テープ材料を製作することである。その後、この材料は構造形状への熱及び圧力を使用して薄層状になることができ、繊維は既に適所にシリコン防護組織を有する成分で強化された。これはC-C処理を要求しない製法である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

従って、本発明によって、その目的と長所は実現されるでしょう、その記述は図面と共に得られるべきである。

【0040】

<可変密度基質>

今より明細にこれら図面を参照すると、図1は、構造物を形成する薄層状の織り織物のいくつかの層から成る織り繊維基質を示す。織物層、2a、b、cから2nの構造物は、層2aから2nまで増加する可変密度である。層2の個々の密度は、織りタイプ、織りの張り具合等の変更により変えることができる。この結果は、構造物の総合密度がtによって示された方向へ増加するということである。生じた複合材料は、t方向へ累進的密度を有する織り繊維から構成された三次元物体である。本発明の基質の製造中で使用することができる繊維のタイプは、炭素、PAN、グラファイト、炭化ケイ素又はセラミック繊維を含んでいる。

20

【0041】

図1の織り基質の外部表面（つまり層2a、t=0）では、構造物は、少数の繊維ごとに構造物全体に関するユニット・エリアであることを示し、比較的低密度及び比較的高い空隙容量を有している。あるいはまた、図1の基質の内部表面（つまり層2n及びt=t'）は、多くの繊維ごとに構造物全体に関するユニット・エリアであることを示し、比較的高い密度及び低い空隙容量を有している。この複合材料の影響は、層2n-1及び2nを含んでいる内部の層が、高強度であるだろうということであり、その結果、システムが高温に熱される時、システムはその形状及び機械的な元の状態を維持するであろう。同時に、層2a、b、cを含んでいる外部層は、蒸発、熱分解、表面のガス吹き出しのアブレーション・プロセスを通じて熱吸収を達成する、シリコン融除のできる樹脂（例えばゼネラル・エレクトリック社製の利用可能なRTV樹脂のような）で満たされた大空隙容量を含有している。このようにアブレーション・プロセスは、TPMの外部層に集中させられる。樹脂は適切なものを含んでおり、全てゼネラル・エレクトリック社製のRTV-11、12、31又は615には制限されない。

30

【0042】

多くの融除のできる樹脂を含有して高容量を持っていることに加えて、更に外部層は生じた大量のガスの流出を可能にする改善された蒸散道を提供する。放出ガスの内部圧力を減少させている間、発散されたガスの高容量はTPM表面で増加した熱吸収容量を提供し、これはTPM基質への機械的ストレス及び損傷を最小限にする。

40

【0043】

図2及び3は、発明に含まれる代わりの構造物を表す。図2は、構造物を形成するために共に薄層状の織物のいくつかの層から成る結合した織り及び不織布の繊維基質を示す。織物層、2a、b、cからnの構造物は、層2aから2nまで増加する可変密度である。層2a、b、cを含んでいる外部層は、比較的低密度及び比較的高い空隙容量を有している不織布の繊維中綿材料から成っている。この層まで含みそして層2nを含んでいる内部層は、比較的高密度及び低い空隙容量である。図1の上記の実施形態では、内部層が強度

50

を維持することを目指している、一方、外部層は融除 T P M s の本質的な熱吸収機能を行なうことを目指している。

【0044】

図3は更に針突き刺しにより処理された図2の繊維基質を表す。繊維中綿層、外部層（層2a、b、c）は、基質の内部（層2n-1、2n）でともに織り繊維織物層に針を通される。針突き刺しは、T P Mに2つの有利な効果がある。第1に、1層の繊維はクロス平面方向、z方向の新しい方向に向けられ、それによってクロス平面方向へ構造物の強度を高める。クロス平面方向へのこの追加された強度は、再突入中のように温度及び大気を切り裂く極度の条件中にT P Mの無傷状態を改善する。第2に針突き刺しは、構造物のz方向で多孔性を増加させる役目をし、再突入中に融除材によって生じた増加した放出及び蒸発のガスを使用する融除プロセスに有利な特性である。

10

【0045】

図4は、個々の繊維を貫き進み、また織物層平面間にどのように針突き刺しが層の相互連結を増加させるかを表している。針6は針ボード12に含まれており、それは多くの個々の針を含んでいる。基質を含むいくつかの層がストリッパプレート16とベッドプレート14の間を通過する際に、針は層を押し込む。針は、個々の繊維を捕らえ、クロス平面方向、z方向へそれらを押し込み、プロング8を有しており、このようにして平面にわたって繊維を新しい方向に向ける。針が引っ込んだ際に、繊維はz方向に残され、かつだいたい針サイズの織物の穴跡はその方向へ残る。

20

【0046】

上記で述べられた針突き刺しの影響は、z方向、つまり層間での薄層状の層の強度を高めることであり、それにより三次元基質に追加した無傷状態を与える。更に生じる穴は、z方向へのガス放出用の道になる。これは、T P Mのアブレーション・プロセス効率を増加させる。

【0047】

図5は、平面（x-及びy-）方向での図1で表されまた図2の織物を示すものに似ている炭素繊維基質である。孔の隙間4はハイライトされ、明部領域として示される。孔の隙間の相対的なサイズは、基質中の空隙容量の量に相当し、次には基質が含むことができる融除のできる樹脂量の量である。基質が含んでいる樹脂の量が多いほど、樹脂が生じることができるガスの量は多く、次にそれは融除材に多くの冷却を供給する。

30

【0048】

蒸発と熱分解が生じるポイントのT P Mの温度がひととき高くなる際、基質内に含まれている樹脂は蒸発し、そして放出されるに違いない内部圧力を作る。蒸散道は、この破壊的な内部圧力を取り除くために不可欠である。更に、ガスは表面へ均等に放出されるに違いなく、その結果、ガスの冷却効果が表面にわたって十分にまち散らされる。針突き刺しの影響によって増大されたガスを放出するために基質に存在する道は、従って本発明の重要な様相である。

【0049】

本発明の別の実施形態は、織物表面へ含浸したシリコンを有するR T Vを備えた炭素織物テープ材料を製作することである。その後、この材料は構造形状への熱及び圧力を使用して薄層状になることができ、繊維は既に適所にシリコン防護組織を有する成分で強化された。これはC-C処理（つまり、炭化及び高密度化）を要求しない製法である。

40

【0050】

別の実施形態は、多層連結編みとして知られている三次元編み織り技術を使用して製造された。この方法の長所は、平面でのx、y方向の二次元織りだけではなく、z方向へ構造物に大きな相互連結及び機械的強度を与える役目をする3番めのz方向でも繊維が配向されているということである。上記図1中で表された実施形態に非常に似ているこの方法によって、空隙容量と密度における変化を基質の厚さt方向で達成することができる。

【0051】

一方、多層連結編み技術は、z方向へ改善された強度及び完全な状態を備えた構造物を

50

生む、更にそれは、再突入中にアブレーション・プロセスで生じたガスの放出及び蒸散のための多くの均一の流路を供給する。ガスを放出する改善された容量は、本発明の実施形態のこの3次元的織りの長所である。ガスを放出し蒸散する構造物の容量も、更に一層z方向へ構造物に針を突き刺すことにより増加させることができる。この目的のために、構造物も針を通してよい。

【0052】

＜基質の含浸、炭化及び高密度化＞

本発明の好ましい実施形態によれば、炭素繊維基質は高炭素収量及び低灰価を有するフェノール樹脂又はエポキシ樹脂の溶液を含浸させられ上記の様に調製される。含浸プロセスの使用は、樹脂トランスファー成形プロセス（RTM）として知られている。

10

【0053】

C-C複合材料を製造するのに使用されてもよいいくつかの調製樹脂がある。それらは全て高炭素収量を共に有している。これらは、モンサントによって製造されたSC1008フェノール樹脂を含んでいる。更に、米国特許5,535,562号で参照されるように、ダウ・ケミカル、また他社のノボラックエポキシ樹脂を主成分とする材料が使用可能である。

【0054】

図6中で表されたこの製法は、そのまま又は部分的に密度が高められたC-C基質のどちらかを持って行き、RTMツール（又は金型）22及びバキュームポンプ24の使用によって空気のシステムを排出させるものにそれを設置することを含んでいる。上述されたようにSC1008又はノボラックのような調製樹脂は、送りコンテナ20に置かれる。トルエンのような溶剤は、望みの粘性を達成するためにある選択された樹脂に要求されてもよい。

20

【0055】

その後、送りコンテナ20で圧力は、それによって基質の全ての空隙隙間を通して樹脂に十分な浸透を保証する方法でC-C基質に樹脂を含浸させる圧力である55psi（+/-15psi）に上げられる。その圧力は、樹脂の存続期間を越えて保持される。

【0056】

含浸に続いて超過樹脂溶液は、流出することを許される。硬化は、特定樹脂のためのメーカー推奨に依存し、周囲条件又は適度な温度のどちらかで実行される。その後、その部分は金型22から取り除かれ、更に150℃又は適当な一定時間室温で硬化されてもよい。

30

【0057】

溶剤の除去及び硬化に際して、基質の炭素繊維は樹脂の均一の被覆のままにした。樹脂被覆は、炭素繊維基質全体にわたり炭素/樹脂母材を形成する。

【0058】

その後、基質は単一炭素へ樹脂母材を分解するのに十分なそのような一定時間、2～24時間までの時間500℃以上の温度に加熱処理される。この炭化プロセスは、炭素の母材によって強化され強固になった炭素繊維基質に帰着する。生じる材料は、炭素-炭素（C-C）基質として知られている。炭化サイクルは、C-C基質の平均密度を1.1～1.5g/ccに達成するために繰り返してもよい。しかしながら、RTVを有する最終含浸に先立った基質の密度は、C-C基質の外部層よりも内部層が大きいべきである。

40

【0059】

強固になったC-C基質は、炭化していない炭素繊維基質と比較して増加した強度及び密度によって特徴づけられる。炭化サイクルは、望みの強度、密度及び空隙の特性を達成するために繰り返してもよい。強度に加えて、外部炭層は絶縁材料の非常に耐熱性の表面特性である。好ましい実施形態は、RTVを備えた含浸に先立った2回の炭化サイクルを用いる。

【0060】

炭化に続いて、C-C基質はシリコンを主成分とする融除のできる樹脂と共にRTMプ

50

ロセスを使用して含浸させる。融除のできる樹脂は、その重要な要素の一つであるシリコンを有している。C-C基質はRTMプロセスを使用して含浸され、超過樹脂は流出され、そして含浸した基質はC-C基質の空隙隙間を99%まで満たす樹脂母材を形成するために硬化される。使用に適したシリコンを主成分とする融除のできる樹脂は、ゼネラル・エレクトリック及び／又は他のメーカーからの利用可能なRTVタイプ樹脂のいくつかのものを含んでいる。シリコンを主成分とする融除のできる樹脂を代替選択する際に、シリコンはむしろ二酸化ケイ素の形をしていないものとする。

【0061】

RTV樹脂は、全てゼネラル・エレクトリック社製のRTV-11、12、31及び615を含んでいてもよい。これらの樹脂の粘性範囲は1,500~25,000cpsである。高粘性RTV樹脂で、RTMプロセスが有効に作用するであろうレベルまで粘性を低下させるために、それらはトルエンで希釈されてもよい。硬化時間範囲は2時間~7日で；また硬化温度範囲は室温~150℃である。これらの樹脂の密度範囲は1.00g/cc~1.42g/ccである。

10

【0062】

本発明の別の実施形態は、最初の樹脂含浸及びシリコンを主成分とするRTV樹脂の含浸に先立って炭化サイクルを利用しない。より正確に言えば、炭素繊維基質はシリコン融除のできる樹脂を含浸し、硬化したRTMで、その結果シリコン融除のできる樹脂の塗布及び硬化によって強固になる炭素繊維基質になる。

20

【0063】

しかしながら、全ての実施形態については、RTV樹脂は硬化されるが炭化されない、その結果、再突入の高熱負荷への暴露に先立ってSiC又はSiO₂の生成はない。

【0064】

<T-成形加工技法及び絶縁体外装>

本発明のC-C複合融除材は、新しく有用な構造配置の製造中に使用することができる。本発明の軽量、強靱及び防護的な複合材料は、TPM背面へ絶縁材料を組込む改善された方法を提供するために、そのような方法及び配置で製造することができる。

【0065】

図7は、異なった配置を達成するために使用することができるT-成形加工の4つの方法を表している。各表示で、個々の炭素繊維26は、基質30の繊維表面を斜めに通って、また支持エレメント28の狭い端部へ挿入される。この結果、T-継ぎ目32（図8）、I-ビーム38又は波状の仕上げ前の予め成形した部品36の形状にすることができる炭素複合材料の仕上げ前の予め成形した部品32は含浸されていない。T-成形加工の結果、強化材繊維26が樹脂を含浸させられ、そして最終的に強固になった構造物の一部になる強化された仕上げ前の予め成形した部品構造物の作製である。更に繊維26の挿入は、アブレーション中に生じたガスの放出及び蒸散用の道を作る。

30

【0066】

様々な仕上げ前の予め成形した部品形状の製造が、TPMの生産の異なるステージで生じることができる。例えば、2つの炭素繊維構造物が、最初の含浸と炭化に先立ってT-成形形状に加わってもよい。これは、一様に強固になり炭化される構造物に帰着する。

40

【0067】

図8はT-成形加工方法にRTM含浸プロセスが結合したのを示す。強化された仕上げ前の予め成形した部品は、2つの構成部分—主基質30及び支持エレメント28を生産するために織り及び／又は不織の繊維織物（又は3-D織り繊維基質）の層を薄層状にすることにより作製される。支持エレメント28は、RTMツール22と支持エレメント28上に置かれた主要エレメント30が置かれる。主要エレメント30は、針ツール36を使用して基質に類似の材料の単一繊維26を挿入することにより支持エレメント28に接続される。針は、支持エレメント28中の繊維方向と平行な方向に挿入される。図7で見られるように、針26もある角度の支持エレメントに適応してもよい。

【0068】

50

2つのエレメント28、30が単一繊維26によって接続された後、RTMツール22は密閉され、そしてシステムに真空を適用することにより空気を排出する。その後、樹脂溶液は、圧力下（およそ55psi、+/-15psi）の樹脂容器20からRTMツールに供給される。

【0069】

図9はC-C複合融除材が、絶縁体を組込み、その後斜め支持がビークルの航空機外殻に取り付けられたTPM構造物を生産するT-成形加工技術に組み入れられた好ましい実施形態を示す。

【0070】

本発明の好ましい実施形態は、TPM30の背面に対して角コーナーが配置された方法のような一連のおよそ直角から成る支持エレメント38を取り付けるT-成形方法を使用し、背面に関しておよそ45度の角度で航空機外殻表面へのTEM背面から突き出て2つの支持エレメントを成形する。支持エレメントは波状構造物に類似の方法で繰り返し、その結果、TPM背面に面した2つの隣接した支持エレメントの航空機外殻での会合ポイントはおよそ直角を形成する。絶縁材料は、TPM背面及びビークルに付加的な熱防護を提供する支持エレメントに付けられる。

【0071】

他の実施形態は図10中に示され、支持エレメント28は航空機外殻40に取り付けられ、それに従って作られた隙間は絶縁材料34で満たされる。絶縁材料は次の材料である：サウサーム研究学会によるエーロゲル；ファイバー・マテリアルズ社によるファイバーホーム、又は当該技術中で既知の他の適切な絶縁材料。

【0072】

当該技術において利用可能な他のC-C融除材と比較して、本発明のC-C複合融除材はより軽量及び低コストで増加した強度及び酸化抵抗に備える。本発明の特性は、可変密度及び強度、空隙容量及び融除のできる樹脂の含有容量の増加及び再突入中に融除のできる樹脂によって生じたガスの放出能力の改善を共に含んでいる。更にシステムは、強化する、炭素-炭素の防護と修理機構及びシリコン・アブレーション・システムの長所を獲得し、それは高温と酸化の破壊的な影響を弱めるために作用する。

【0073】

好ましい実施形態はここに詳細に示されかつ記述されたが、それらの範囲はそのためにより制限されるべきではなく、より正確に言えば、それらの範囲はそれらの添付の請求項によって決められるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】ともに薄層状のいくつかの織り層から構成された炭素繊維構造物の断面図である。

【図2】炭素繊維中綿のいくつかの層及び織り炭素繊維織物のいくつかの層から構成された構造物の断面図で、前記層はともに薄層状である。

【図3】その厚さにわたって層のコミュニケーションを増加させるのに針を通された図2の構造物の断面図である。

【図4】針を突き刺すプロセスの概念図及び針を突き刺すプロセスの効力である。

【図5】繊維間の空隙隙間を表す三次元の炭素繊維基質を示した。

【図6】樹脂・トランスファー成形（RTM）プロセスの概念図である。

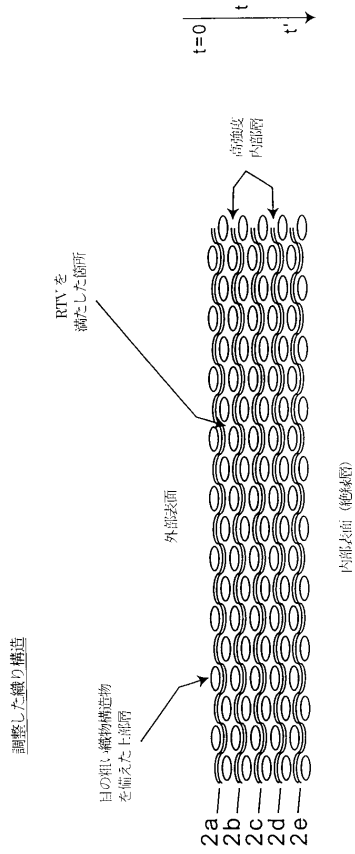
【図7】いくつかの可能なT-成形加工方法の概念図である。

【図8】結合したT-成形加工及びRTMプロセスを表した。

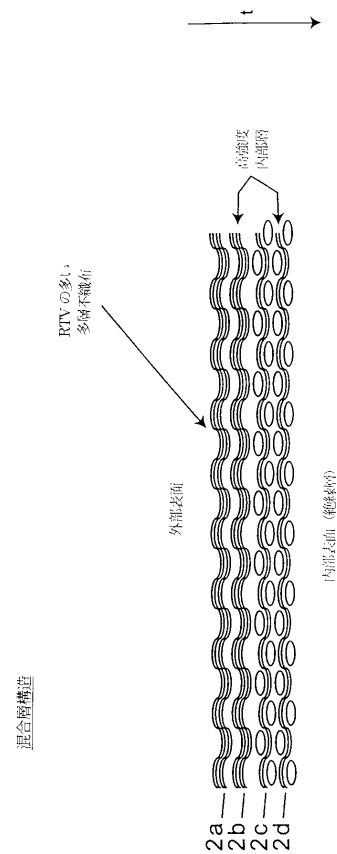
【図9】C-C複合融除材及び絶縁材料が統合した配置を示す本発明の一実施形態の透視図である。

【図10】TPM及び絶縁体が統合したいくつかの可能な配置の概念図である。

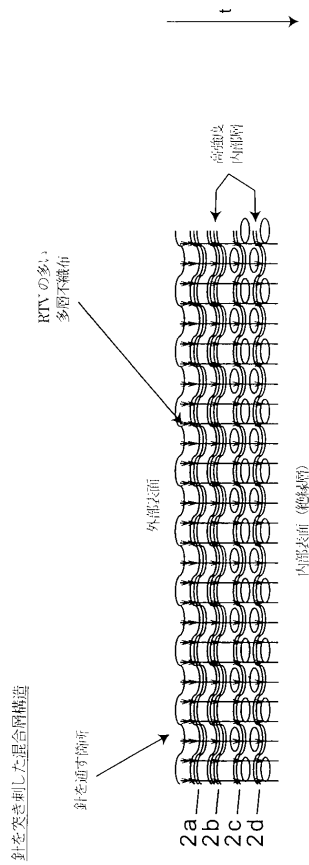
【図 1】



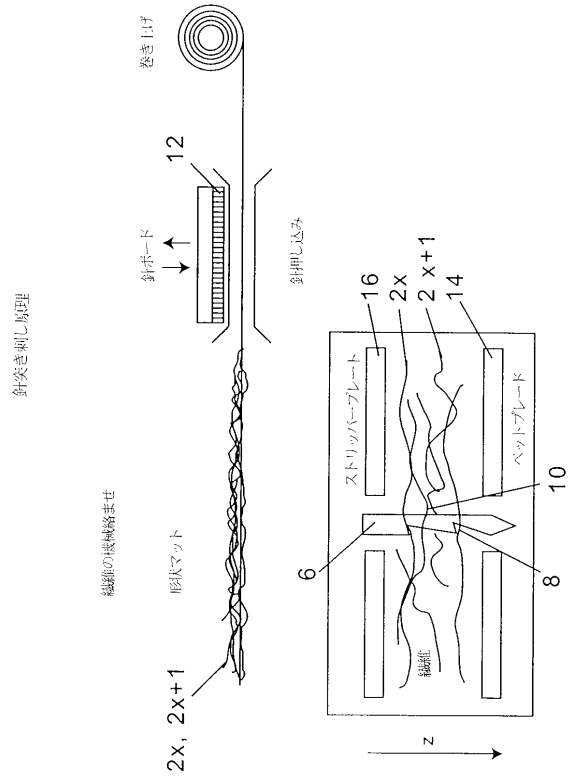
【図 2】



【図 3】

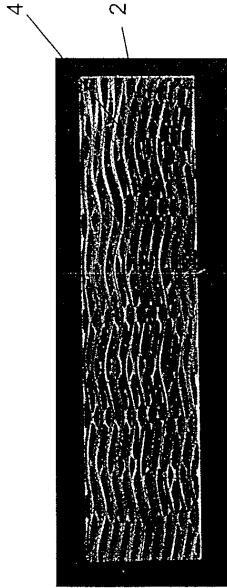


【図 4】

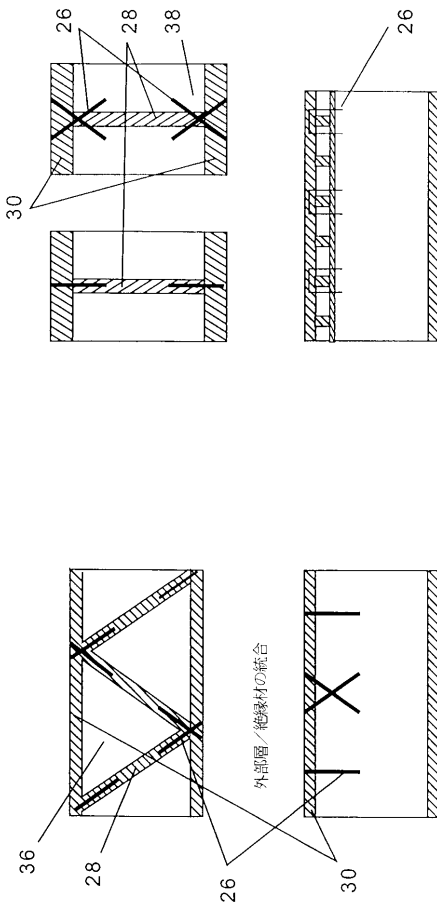


【図 5】

空隙容量を組み込んだ予め成形された部品の多方向ジャガード織り

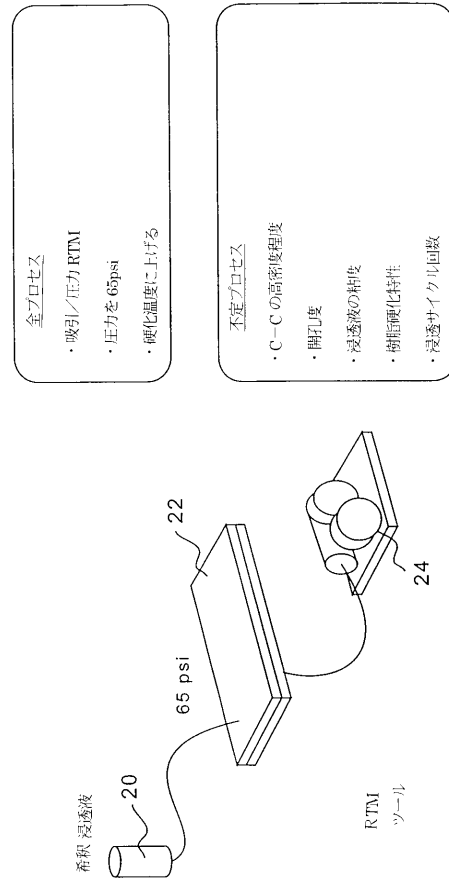


【図 7】

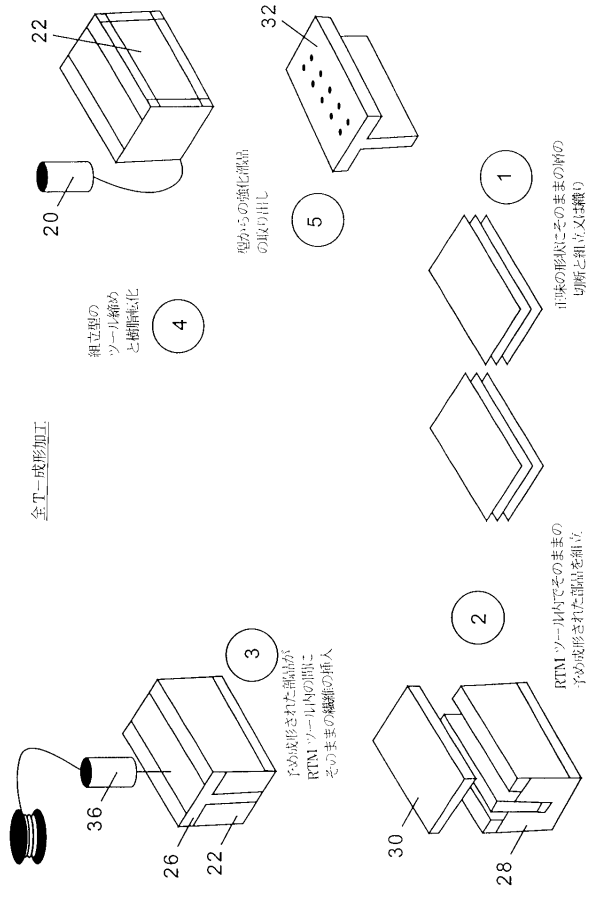


【図 6】

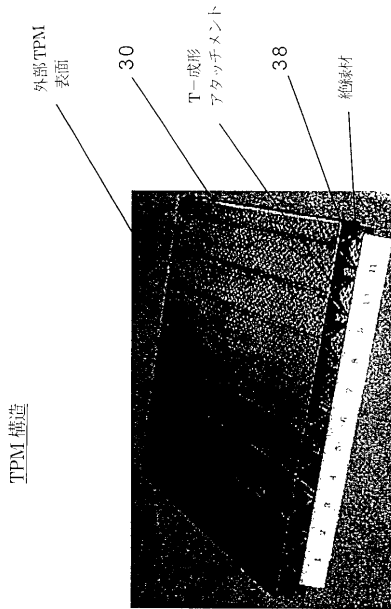
部分的に高密度炭素-炭素の RTM



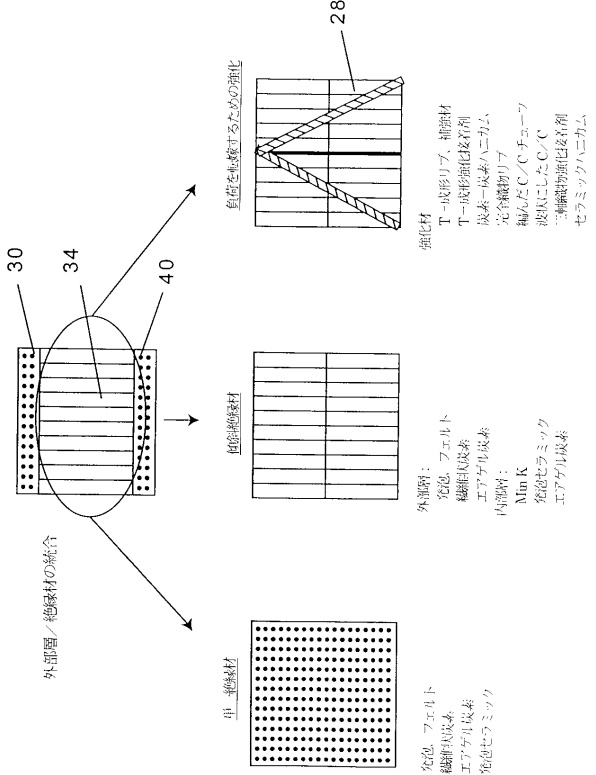
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>D 0 4 H</i>	<i>1/42</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 4 H</i>	<i>1/42</i>	<i>A</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>15/41</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 4 H</i>	<i>1/42</i>	<i>E</i>
<i>D 0 6 M</i>	<i>15/55</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i>	<i>15/41</i>	
<i>D 0 6 M</i>	<i>15/643</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i>	<i>15/55</i>	
<i>F 1 6 L</i>	<i>59/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>D 0 6 M</i>	<i>15/643</i>	
			<i>F 1 6 L</i>	<i>59/02</i>	

- (56)参考文献 特表2000-504093 (JP, A)
 特開平02-227244 (JP, A)
 特公昭62-025094 (JP, B1)
 特開平05-132359 (JP, A)
 特開平02-258245 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C04B 35/80~84