(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4517334号
(P4517334)

(45)発行日　平成22年8月4日(2010.8.4)　(24)登録日　平成22年5月28日(2010.5.28)

(51)Int.Cl.　　F I
C04B 35/80 (2006.01)　　C04B 35/80 K
C22C 49/14 (2006.01)　　C22C 49/14

請求項の数 12　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2004-2904(P2004-2904)
(22)出願日　平成16年1月8日(2004.1.8)
(65)公開番号　特開2005-194141(P2005-194141A)
(43)公開日　平成17年7月21日(2005.7.21)
審査請求日　平成18年11月24日(2006.11.24)

(73)特許権者　000000099
株式会社ＩＨＩ
東京都江東区豊洲三丁目１番１号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(72)発明者　中村　武志
東京都千代田区大手町二丁目２番１号　石川島播磨重工業株式会社内

審査官　櫻木　伸一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材料及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、
前記マトリックス相が炭化珪素によって形成され、
前記繊維織物は、炭化珪素からなる主要構成繊維と、炭素からなると共に前記繊維織物に対する混合割合が体積割合で９０％未満とされる補助繊維とを含む
ことを特徴とする複合材料。
【請求項２】
前記補助繊維が前記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれていることを特徴とする請求項１記載の複合材料。
【請求項３】
前記主要構成繊維と前記補助繊維が、一つの繊維束を構成するように束ねて合糸されることを特徴とする請求項１記載の複合材料。
【請求項４】
所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、
炭化珪素からなる主要構成繊維と、炭素からなると共に前記繊維織物に対する混合割合が体積割合で９０％未満とされる補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、
前記繊維織物に対して炭化珪素からなる前記マトリックス相を付着形成する工程と

を有することを特徴とする複合材料の製造方法。
【請求項５】
前記マトリックス相の少なくとも一部は、ＣＶＩ法によって形成されることを特徴とする請求項４記載の複合材料の製造方法。
【請求項６】
前記マトリックス相の少なくとも一部は、ＰＩＰ法によって形成されることを特徴とする請求項４記載の複合材料の製造方法。
【請求項７】
前記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成されることを特徴とする請求項４記載の複合材料の製造方法。
【請求項８】
前記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成されることを特徴とする請求項４記載の複合材料の製造方法。
【請求項９】
前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項４～８いずれかに記載の複合材料の製造方法。
【請求項１０】
前記主要構成繊維と前記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項４～８いずれかに記載の複合材料の製造方法。
【請求項１１】
前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、前記繊維織物を形成することを特徴とする請求項４～８いずれかに記載の複合材料の製造方法。
【請求項１２】
前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、前記繊維織物を形成することを特徴とする４～８いずれかに記載の複合材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合材料及びその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来から、炭化珪素からなる繊維織物に炭化珪素からなるマトリックス相を付着形成したセラミックス基複合材料（複合材料）が知られている。そして、このようなセラミックス基複合材料（以下、ＳｉＣ／ＳｉＣと称する）は、軽量でかつ耐熱性が高いため、ロケットの噴射ノズル等の形成材料として用いられている。このＳｉＣ／ＳｉＣにおけるマトリックス相は、特開２０００－２１９５７６号公報に開示されているように、加熱された繊維織物の表面にＣＶＩ（Chemical Vapor Infiltration）処理とＰＩＰ（Polymer Infiltration and Pyrolysis）処理との組合わせによって形成されている。
【特許文献１】特開２０００－２１９５７６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
しかしながら、炭化珪素は高い耐熱性を有しているものの、高温雰囲気において、その強度が低下するという特性を有している。したがって、炭化珪素からなる繊維織物と炭化珪素からなるマトリックス相とを有するＳｉＣ／ＳｉＣも高温雰囲気においては、強度が低下する。具体的には、ＳｉＣ／ＳｉＣは、約１４００℃の温度雰囲気において、その強度が室温雰囲気と比較して約半分程度にまで低下する。このため、ＳｉＣ／ＳｉＣは、常に高温雰囲気に晒される状態においては、強度が十分でないという問題を有している。このような問題を解決するための方法としては、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する方法がある。この方法によれば、炭化珪素の高温雰囲気における強度低下を抑止するこ

とができるが、このように炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去した場合には、炭化珪素繊維が脆くなり、織物形成時に切れやすくなるという問題が生じる。また、これに加え、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する処理は、高い処理コストがかかる。

【０００４】

また、炭化珪素と比較して、高温雰囲気における強度低下が少なく、また低コストである炭素からなる繊維を炭化珪素繊維の代わりに用いたセラミックス基複合材料（以下、Ｃ／ＳｉＣと称する）もある。このようなＣ／ＳｉＣは、ＳｉＣ／ＳｉＣと比較して高温雰囲気における強度が高いが、炭素繊維と炭化珪素からなるマトリックス相との熱伸びに差があるため、熱サイクルのある環境においては、マトリックス相（特に、ＣＶＩ法によって形成された密度の高い相）に高い残留応力がかかりマトリックス相が割れてしまう可能性がある。また、上述のように、マトリックス相は、１０００℃程度の高温で繊維織物の表面に付着形成されるため、マトリックス相の形成後、冷却された際にもマトリックス相に高い残留応力がかかり、マトリックス相が割れてしまう問題がある。

【０００５】

本発明は、上述する問題点に鑑みてなされたもので、高温雰囲気における特性を補完しかつマトリックス相の破壊を防止することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

上記目的を達成するために、本発明の複合材料に係る第１の手段として、所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、上記繊維織物は、炭化珪素繊維と、当該炭化珪素繊維が高温雰囲気に晒された場合における強度低下を補完する補助繊維とを含むという構成を採用する。

【０００７】

複合材料に係る第２の手段として、上記第１の手段において、上記補助繊維は、上記繊維織物と上記マトリックス相との熱伸び差に起因して上記マトリックス相にかかる残留応力が上記マトリックス相の被破壊応力以下となるような割合で上記繊維織物に含まれるという構成を採用する。

【０００８】

複合材料に係る第３の手段として、上記第１または第２の手段において、上記補助繊維は、上記繊維織物と上記マトリックス相との熱伸び差に起因して上記マトリックス相にかかる使用時の応力が上記マトリックス相の被破壊応力以下になるような割合で上記繊維織物に含まれるという構成を採用する。

【０００９】

複合材料に係る第４の手段として、上記第１～第３いずれかの手段において、上記主要構成繊維は、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、ＹＡＧ及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【００１０】

複合材料に係る第５の手段として、上記第１～第４いずれかの手段において、上記補助繊維は、上記主要構成繊維と異なる組成を有し、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、ＹＡＧ及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【００１１】

複合材料に係る第６の手段として、上記第１～第５いずれかの手段において、上記繊維織物が上記補助繊維を複数種類含むという構成を採用する。

【００１２】

複合材料に係る第７の手段として、上記第１～第６いずれかの手段において、上記マトリックス相は、炭化珪素、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、ＹＡＧ及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成を採用する。

【００１３】

複合材料に係る第８の手段として、上記第１～第７いずれかに記載の手段において、上記マトリックス相を複数種類備えるという構成を採用する。

【００１４】

複合材料に係る第９の手段として、上記第１～第８いずれかに記載の手段において、上記主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、上記補助繊維が炭素によって形成され、上記マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、上記補助繊維の上記繊維織物に対する混合割合は、９０％未満であるという構成を採用する。

【００１５】

複合材料に係る第１０の手段として、上記第１～第９いずれかに記載の手段において、上記補助繊維が上記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれているという構成を採用する。

【００１６】

複合材料に係る第１１の手段として、上記第１０の手段において、上記補助繊維の上記繊維織物に対する密度分布が板厚方向に徐々に変化されるという構成を採用する。

【００１７】

複合材料の製造方法に係る第１の手段として、所定の繊維からなる繊維織物と、該繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、主要構成繊維と、当該主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性を補完する補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、上記繊維織物に対して上記マトリックス相を付着形成する工程とを有する。

【００１８】

複合材料の製造方法に係る第２の手段として、上記第１の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、ＣＶＩ法によって形成されるという構成を採用する。

複合材料の製造方法に係る第３の手段として、上記第１の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、ＰＩＰ法によって形成されるという構成を採用する。

【００１９】

複合材料の製造方法に係る第４の手段として、上記第１の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成されるという構成を採用する。

【００２０】

複合材料の製造方法に係る第５の手段として、上記第１の手段において、上記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成されるという構成を採用する。

【００２１】

複合材料の製造方法に係る第６の手段として、上記第１～第５いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【００２２】

複合材料の製造方法に係る第７の手段として、上記第１～第５いずれかの手段において、上記主要構成繊維と上記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【００２３】

複合材料の製造方法に係る第８の手段として、上記第１～第５いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【００２４】

複合材料の製造方法に係る第９の手段として、上記第１～第８いずれかの手段において、上記主要構成繊維の束と上記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、上記繊維織物を形成するという構成を採用する。

【発明の効果】

【００２５】

本発明に係る複合材料及びその製造方法によれば、主要構成繊維が高温雰囲気に晒され

た場合における特性を補完する補助繊維が繊維織物に含まれているため、複合材料の高温雰囲気における特性を補完しかつマトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２６】

以下、図面を参照して、本発明に係る複合材料及びその製造方法の一実施形態について説明する。なお、以下の図面においては、各部材を認識可能な大きさとするために、各部材の縮尺を適宜変更している。

【００２７】

図１は、本実施形態に係るセラミックス基複合材料１（複合材料）の一部を拡大した概略構成図である。この図において、符号２は繊維織物、３はマトリックス相である。

【００２８】

繊維織物２は、炭化珪素繊維２１（主要構成繊維）、炭素繊維２２（補助繊維）とを合わせて織り込まれることによって形成されており、３次元的に織り込まれている。この炭素繊維２２は、炭化珪素繊維２１が高温雰囲気に晒された場合における強度低下（特性）を補完する補助繊維であり、繊維織物２とマトリックス相３との熱伸び差に起因してマトリックス相３にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相３の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物２に織り込まれている。なお、ここで言う被破壊応力とは、マトリックス相３が破壊されずに耐えられる残留応力あるいは使用時の応力の閾値を示すものであり、この被破壊応力以上の応力がかかった場合には、マトリックス相３に亀裂等の破損が生じる。

【００２９】

なお、ここで言う残留応力とは、セラミックス基複合材料１がマトリックス相形成時の高温雰囲気中から低温雰囲気中に移動された際に、マトリックス相３にかかる応力であり、マトリックス相３全体に均一にかかる応力である。また、使用時の応力とは、セラミックス基複合材料１が使用環境に置かれた際に、セラミックス基複合材料１内部の温度分布が生じること等に起因してマトリックス相３にかかる応力であり、マトリックス相３の各部においてその強さの異なる応力である。なお、一般的に、使用時のマトリックス相３の応力は、残留応力よりも小さい。このため、炭素繊維２２は、繊維織物２とマトリックス相３との熱伸び差に起因してマトリックス相３にかかる残留応力がマトリックス相３の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物２に織り込まれていることが好ましい。

【００３０】

マトリックス相３は、繊維織物２に対して付着形成されており、炭化珪素によって形成されている。なお、このマトリックス相３は、繊維織物２のまわりに緻密に形成される炭化珪素（以下、ＣＶＩマトリックスと称する）と、この緻密に形成される炭化珪素上に形成される細かい気孔を有した炭化珪素（以下、ＰＩＰマトリックスと称する）とから構成されている。

【００３１】

このように構成された本実施形態に係るセラミックス基複合材料１によれば、繊維織物２に炭素繊維２２が含まれているため、セラミックス基複合材料１が高温雰囲気に晒された場合であっても、セラミックス基複合材料１の強度低下を抑止することが可能となる。

また、この炭素繊維２２は、マトリックス相３にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相３の被破壊応力以下となるような範囲で繊維織物２に含まれているため、セラミックス基複合材料１の成形時や使用時において、マトリックス相３には被破壊応力以下の応力のみがかかる。このため、繊維織物２とマトリックス相３との熱伸び差に起因するマトリックス相３の破壊を防止することが可能となる。

【００３２】

なお、本実施形態においては、本発明の主要構成繊維として炭化珪素によって形成された炭化珪素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、ＹＡＧ（イットリウムアルミニウムガーネット）及び耐熱金属のいずれかによって形成される主要構成繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明の補助繊維として炭素によって形成された炭素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維と異なる組成を有する、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、ＹＡＧ及び耐熱金属のいずれかによって形成される補助繊維を用いても良い。なお、補助繊維は、１種類である必要はなく、複数種類の補助繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明のマトリックス相として炭化珪素によって形成されたものを用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、ＹＡＧ及び耐熱金属のいずれかによって形成されていても良い。なお、マトリックス相も１種類である必要はなく、複数種類のマトリックス相を用いても良い。

【００３３】

次に、図２及び図３の表を参照して本実施形態に係るセラミックス基複合材料１のシミュレーション結果を説明する。なお、図２に示す表において、炭素繊維割合は繊維織物２に対して炭素繊維２２が含まれる割合を示し、体積割合はセラミックス基複合材料１に対して繊維織物２が含まれる割合を示し、強度ＣＶＩはＣＶＩマトリックスの強度を示し、強度ＰＩＰはＰＩＰマトリックスの強度を示し、体積割合ＣＶＩはセラミックス基複合材料１に対してＣＶＩマトリックスが含まれる割合を示し、体積割合ＰＩＰはセラミックス基複合材料１に対してＰＩＰマトリックスが含まれる割合を示し、ＣＶＩ残留応力はセラミックス基複合材料１を１０００℃から室温にした場合にＣＶＩマトリックスにかかる残留応力を示し、ＰＩＰ残留応力はセラミックス基複合材料１を１０００℃から室温にした場合にＰＩＰマトリックスにかかる残留応力を示している。また、このシミュレーションにおいては、炭化珪素繊維２１として宇部興産製のチラノ（登録商標）ＺＭＩ繊維を用い、炭素繊維２２として東レ製のＴ－３００を用いた。

【００３４】

この図２に示すように、炭素繊維割合によらず、繊維織物２の体積割合は０．４である。また、強度ＣＶＩ（すなわちＣＶＩマトリックスの被破壊残留応力）は０．８ＧＰａであり、強度ＰＩＰ（すなわちＰＩＰマトリックスの被破壊残留応力）は０．２ＧＰａである。また、体積割合ＣＶＩ及び体積割合ＰＩＰは、炭素繊維割合によらず０．２２である。

【００３５】

そして、図２に示すように、炭素繊維割合が０．１から１まで高くなるにつれ、ＣＶＩ残留応力が０．０９ＧＰａから０．８９ＧＰａまで変化し、ＰＩＰ残留応力が０．０１ＧＰａから０．０７ＧＰａまで変化する。なお、ここで、ＣＩＶ残留応力がＰＩＰ残留応力よりも高いのは、ＣＶＩマトリックスがＰＩＰマトリックスよりも緻密でありマトリックスとしての弾性率が高いためである。

【００３６】

ここで、炭素繊維割合が０．９の場合と１．０の場合（繊維織物が炭素繊維のみで形成されている場合）には、ＣＶＩ残留応力が強度ＣＶＩである０．８ＧＰａを超えている。したがって、炭素繊維割合が０．９の場合と１．０の場合には、残留応力によってマトリックス相３が破壊されることが分かった。すなわち、図２からは、炭素繊維割合が０．９未満である場合には、マトリックス相３が破壊されないことが分かる。したがって、主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、補助繊維が炭素によって形成され、マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、補助繊維の繊維織物に対する混合割合は、９０％未満であることが好ましいことが分かる。

【００３７】

図３は、炭素繊維割合の変化に対して、セラミックス基複合材料１の強度がどのように変化するかを示した図であり、横軸が炭素繊維割合、縦軸がセラミックス基複合材料１の強度を示している。なお、図３（ａ）は、室温におけるセラミックス基複合材料１の強度を示した図であり、図３（ｂ）は、１６００℃におけるセラミックス基複合材料１の強度を示した図である。

【００３８】
この図３（ａ）に示すように、室温では、セラミックス基複合材料１の強度は、炭素繊維割合に対してほとんど変化がなく、約２５０ＭＰａである。これは、炭化珪素繊維２１であるＺＭＩと炭素繊維２２であるＴ－３００が室温においてほぼ同じ強度を有しているためである。したがって、例えば、Ｔ－３００よりも強度を高い繊維（例えば、Ｔ－１０００）を炭素繊維２２として用いた場合には、炭素繊維割合が高くなるにつれセラミックス基複合材料１の強度も高くなる。
【００３９】
これに対して、図３（ｂ）に示すように、１６００℃においては、セラミックス基複合材料１の強度は、炭素繊維割合が高くなるにつれて高くなる。これは、高温雰囲気においても強度の低下の少ない炭素繊維２２を繊維織物２が多く含んでおり、高温雰囲気におけるセラミックス基複合材料１の強度低下が抑制されるためである。
【００４０】
そして、これら図２及び図３から、本実施形態においては、高温雰囲気におけるセラミックス基複合材料の強度低下を抑止しかつマトリックス相の破壊を防止するために、繊維織物２に対する炭素繊維割合を０．７程度とすることが好ましいことが分かる。
【００４１】
図４は、上述のシミュレーションを裏付けるための実験データであり、（ａ）が実測値であり、（ｂ）が（ａ）の実測値をグラフ化したものである。なお、図４では、比較参考のため、繊維織物が炭素のみで形成されたセラミックス基複合材料（Ｔ－３００／ＳｉＣ）の強度も示してある。また、この図４で示される「ＺＭＩ＋（Ｔ－３００）／ＳｉＣ」が本実施形態に係るセラミックス基複合材料であり、「ＺＭＩ／ＳｉＣ」が繊維織物を炭化珪素のみで形成されたセラミックス基複合材料である。
この図に示すように、「ＺＭＩ／ＳｉＣ」は、室温（２３℃）から高温雰囲気（１６００℃）とされることによって、その強度が２５０ＭＰａから１００ＭＰａに低下しているのに対して、炭素繊維割合が０．５の「ＺＭＩ＋（Ｔ－３００）／ＳｉＣ」は、同様の条件で、その強度が２６０ＭＰａから１８６ＭＰａに変化している。また、同様の条件で、「Ｔ－３００／ＳｉＣ」は、その強度が２５２ＭＰａから２３５ＭＰａに変化している。
したがって、以上の実験データにより、上述のシミュレーションのように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、高温雰囲気における強度低下が抑止されていることが確認できた。
【００４２】
また、図５に示す写真は、セラミックス基複合材料を高温雰囲気から室温に戻した際のマトリックス相の拡大写真であり、（ａ）が「Ｔ－３００／ＳｉＣ」のマトリックス相の拡大写真、（ｂ）が本実施形態に係るセラミックス基複合材料（ＺＭＩ＋（Ｔ－３００）／ＳｉＣ）のマトリックス相の拡大写真である。この図に示すように、「Ｔ－３００／ＳｉＣ」のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できるのに対し、本実施形態に係るセラミックス基複合材料のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できない。このことから、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、マトリックス相の破壊を防止できることが確認された。
【００４３】
次に、図６のフローチャートを参照して、本実施形態に係るセラミックス基複合材料１の製造方法について説明する。
【００４４】
この図６に示すように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料１の製造方法は、繊維製造１、織り２、デサイズ３、Ｃ－ＣＶＩ４、ＳｉＣ－ＣＶＩ５、治具分離６、ＳｉＣ－ＣＶＩ７、密度測定８、ＰＩＰ９、密度測定１０、機械加工１１、ＳｉＣ－ＣＶＩ１２、検査１３の各工程の一部として用いられる。なお、治具分離６、ＳｉＣ－ＣＶＩ７、その他を省略することもできる。
【００４５】

繊維製造工程１と織り工程２では、炭化珪素繊維２１及び炭素繊維２２を所定の割合で所定形状に成形することによって繊維織物２を形成する。なお、具体的には、例えば、炭化珪素繊維２１が３００本束ねられた繊維束と、炭素繊維２２が７００本束ねられた繊維束とを合わせて合糸した後、繊維織物２を形成しても良いし、炭化珪素繊維２１が３００本、炭素繊維２２が７００本の割合で繊維同士を分散・混合させて合糸した後、繊維織物２を形成しても良い。織り工程２で成形する形状は、例えば、適用するロケットエンジンの噴射ノズル等に適した立体形状であるのがよい。なお、上述のように合糸されたものを分糸し、所定の太さとする工程をさらに行っても良い。

【００４６】

また、デサイズ工程３では、繊維織物２上に被覆された余分なポリマーを除去する。機械加工工程１１は、ＣＶＩ（Chemical Vapor Infiltration）処理とＰＩＰ（Polymer Infiltration and Pyrolysis）処理とを組み合わせたハイブリッド処理で完成したセラミックス基複合材料１を機械加工や表面研削して、所望の部品を製造する工程である。この工程では、例えばダイヤモンド砥石を用いて所定の形状に加工する。

【００４７】

本実施形態の主要な工程は、上述したハイブリッド処理、すなわち、成形した繊維織物の表面に減圧雰囲気で炭化珪素マトリックス相を形成するＣＶＩ処理と、形成したマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成するＰＩＰ処理とからなる。

【００４８】

ＣＶＩ処理は、Ｃ－ＣＶＩ工程４と３回のＳｉＣ－ＣＶＩ工程５，７及び１２とからなる。Ｃ－ＣＶＩ工程４は、成形された繊維織物２にカーボン（好ましくはグラファイトカーボン）またはＢＮ等をコーティングする工程である。コーティングの厚さは、０．１～１．０μｍ程度であるのがよい。なお、このＣ－ＣＶＩ工程４においては、炭化珪素繊維２１にのみカーボンまたはＢＮ等のコーティングを行っても良い。このコーティング相は、特開昭６３－１２６７１号公報に開示されるように、マトリックス相３と炭化珪素繊維２１とを分離し炭化珪素繊維２１の靭性を強化する役割を果たす。

【００４９】

ＳｉＣ－ＣＶＩ工程５，７，１２は、いわゆるＣＶＩ法（気相含浸法）で処理する工程であり、炉内に専用治具で固定された繊維織物２を加熱し、減圧雰囲気にて例えばメチルトリクロロシランを流入させて上述のＣＶＩマトリックスを合成させる。なお、２回のうち、最初の工程５及び７は、必要に応じて繰り返し、ＣＶＩ処理で合成されるマトリックスの体積割合を約５％以上かつ約８０％以下にする。最後の工程１２は、ＰＩＰ処理で形成されたＰＩＰマトリックスの表面に緻密なマトリックスを形成する工程である。なお、工程１２は不可欠ではなく、場合により省略してもよい。

【００５０】

ＰＩＰ処理９は、いわゆるＰＩＰ法（液相含浸法）で処理する工程であり、ＣＶＩ処理で形成したマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸する含浸工程とその後の焼成工程とからなる。含浸工程と焼成工程は、必要に応じて繰り返して行う。含浸工程に使用する有機珪素ポリマーは、ポリカルボシラン溶液、ポリビニルシラン、ポリメタロカルボシラン等、あるいはこれらと炭化珪素粉末との混合物であるのがよい。これらの有機珪素ポリマーを用いて含浸し焼成するＰＩＰ処理により、ＰＩＰマトリックスを短時間に形成することができる。

【００５１】

また、このＰＩＰ処理における含浸は、浸漬、減圧含浸、加圧含浸のいずれか、あるいはこれらの組み合わせによるのがよい。浸漬では、大量の有機珪素ポリマーを短時間に含浸させることができる。また減圧含浸では微細な隙間に有機珪素ポリマーを含浸させることができる。さらに加圧含浸では、使用時の圧力方向に加圧して含浸することにより、気密性を高めることができる。

【００５２】

このような、ＣＶＩ処理及びＰＩＰ処理等を経て、繊維織物２にマトリックス相３が付

着形成され、本実施形態に係るセラミックス基複合材料１が製造される。

【００５３】

なお、密度測定工程８，１０においては、各々の直前の工程によって形成されたマトリックス相３の密度が所望の密度となっているかを計測するための工程であり、検査工程１３は、完成したセラミックス基複合材料１が所望の性能を有しているかを検査する工程である。

【００５４】

以上、添付図面を参照しながら本発明に係る複合材料及びその製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されないことは言うまでもない。上述した実施形態において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

【００５５】

例えば、上記実施形態においては、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、強度に着目した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、熱伝導率あるいはヤング率に着目しても良い。この場合は、各特性を補完するような補助繊維が選択されることとなるが、いずれの特性に着目した場合であっても、マトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

【００５６】

また、上記実施形態においては、セラミックス基複合材料１に対する補助繊維の密度分布が一定であるものとして説明した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、セラミックス基複合材料１に対する補助繊維の密度分布に偏りを持たせても良い。例えば、セラミックス基複合材料をロケットエンジンの噴射ノズル等に用いる場合には、噴射ノズルの壁面に合わせ、セラミックス基複合材料が形状設定される。この場合には、セラミックス基複合材料の内壁面側（噴射ノズルの中心側）がより高温雰囲気に晒され、セラミックス基複合材料の外壁面側が内壁面側より低温雰囲気に晒されることとなる。したがって、補助繊維の繊維織物に対する密度分布が外壁面側から内壁面側、すなわち板厚方向に徐々に高くなるように変化させることが好ましい。

【００５７】

また、上記実施形態において、炭化珪素からなるマトリックス相３をＣＶＩ法及びＰＩＰ法によって形成した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、マトリックス相をスラリー法や反応焼結法によって形成しても良い。なお、スラリー法とは、粉末を溶媒にいれることによってスラリーを生成し、そのスラリーを焼結させることによって、マトリックス相を形成する方法であり、反応焼結法とは、複数粉末もしくは粉末と溶融金属とを高温で反応させることによってマトリックス相を形成する方法である。

【図面の簡単な説明】

【００５８】

【図１】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１の一部拡大した概略構成図である。

【図２】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１のシミュレーション結果を説明するための図である。

【図３】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１のシミュレーション結果を説明するための図である。

【図４】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１の実験データを説明するための図である。

【図５】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１の実験結果を説明するための図である。

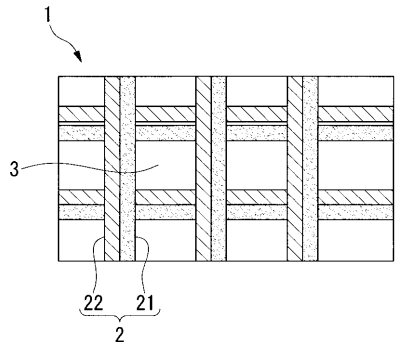
【図６】本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料１の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【符号の説明】

【００５９】

１……セラミックス基複合材料（複合材料）
２……繊維織物
２１……炭化珪素繊維（主要構成繊維）
２２……炭素繊維（補助繊維）
３……マトリックス相

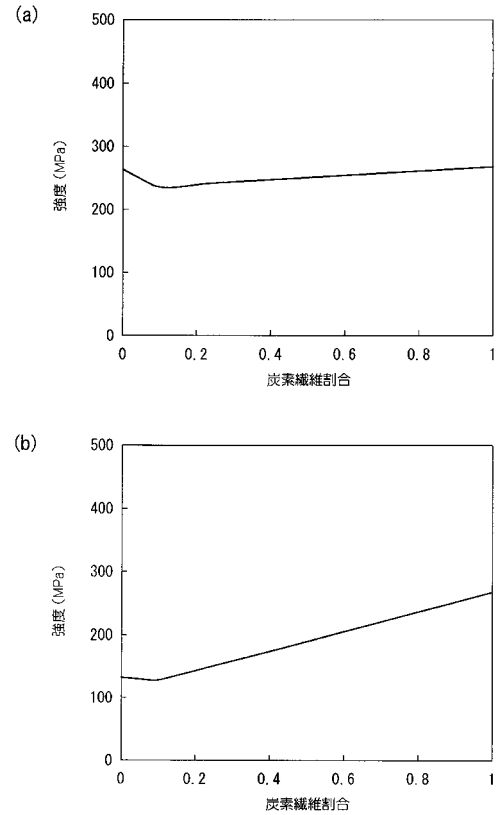
【図１】



【図２】

炭素繊維割合	体積割合	強度 CVI (GPa)	強度 PIP (GPa)	体積割合 CVI	体積割合 PIP	CVI 残留応力 (GPa)	PIP 残留応力 (GPa)
0.1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.09	0.01
0.2	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.19	0.01
0.3	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.28	0.02
0.4	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.37	0.03
0.5	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.46	0.03
0.6	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.55	0.04
0.7	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.63	0.05
0.8	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.72	0.05
0.9	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.80	0.06
1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.89	0.07

【図３】

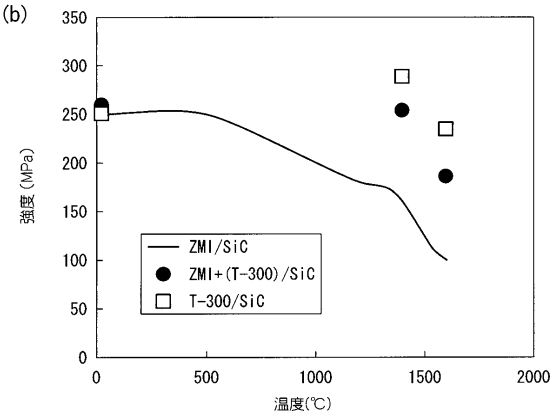


【図４】

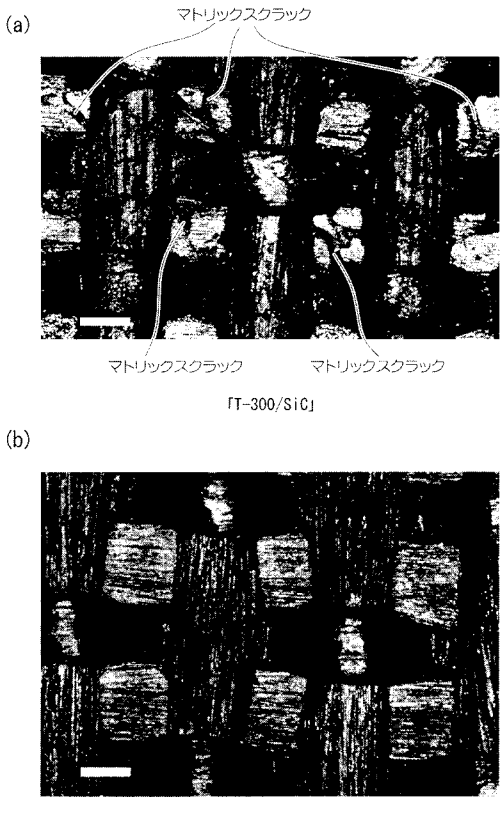
(a)

温度	ZMI/SiC	ZMI+(T-300)/SiC	T-300/SiC
23	250	260	252
500	250		
1000	200		
1200	180		
1371	168		
1400		254	288
1537	112.5		
1600	100	186	235

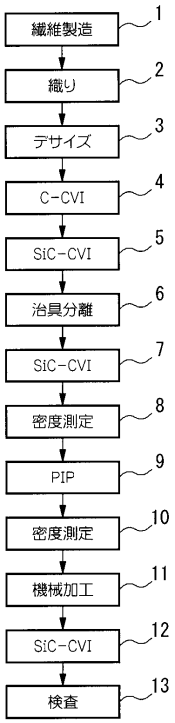
(b)



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開平１０－１９４８５６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０２０２８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ　３５／８０
Ｃ２２Ｃ　４９／１４