(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3810816号
(P3810816)
(45)発行日　平成18年8月16日(2006.8.16)　(24)登録日　平成18年6月2日(2006.6.2)

(51)Int.Cl.　F I
C04B 35/80 (2006.01)　C04B 35/80 Z

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-153460
(22)出願日　平成6年7月5日(1994.7.5)
(65)公開番号　特開平7-172942
(43)公開日　平成7年7月11日(1995.7.11)
審査請求日　平成13年7月5日(2001.7.5)
(31)優先権主張番号　9308177
(32)優先日　平成5年7月5日(1993.7.5)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　592027148
ソシエテ・ナショナル・デテユード・エ・ドウ・コンストリユクシオン・ドウ・モトール・ダヴイアシオン、“エス．エヌ．ウ．セ．エム．アー．”
フランス国、７５７２４・パリ・セデツクス・１５、ブルバール・ドユ・ジエネラル・マルシイアル・バラン・２
(74)代理人　100062144
弁理士　青山　葆
(74)代理人　100086405
弁理士　河宮　治
(74)代理人　100091465
弁理士　石井　久夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リキッドプロセスによって固化された繊維強化材からなる複合材料で製造される部材の製法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
マトリックスで稠密化された繊維強化材からなる複合材料から形成される部材を製造する方法であって、
液体状態にあるカーボン先駆物質またはセラミック先駆物質を繊維ファブリックに含浸させ、その繊維ファブリックを成形し、上記先駆物質を熱処理により結合させることにより上記プリフォームを固化させることで、製造される部材の強化材を構成する固化された繊維プリフォームを作製する工程と、
その後、上記固化された繊維プリフォーム上に中間層を形成する工程と、
その後、上記繊維プリフォームと上記マトリックス間に挿入される上記中間層により被覆された上記固化された繊維プリフォームをマトリックスにより稠密化する工程とを備え、
上記の固化された繊維プリフォームの稠密化が支持成形用具を必要なく行われることを特徴とする方法。
【請求項２】
上記中間層が化学蒸気浸透により形成される請求項１記載の方法。
【請求項３】
上記中間層がリキッドプロセスによって形成される請求項１記載の方法。
【請求項４】
上記プリフォームが化学蒸気浸透によって稠密化される請求項１ないし３のいずれかに

記載の方法。
【請求項５】
上記プリフォームがリキッドプロセスによって稠密化される請求項１ないし３のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
上記中間層の厚みが０．０３μｍから３μｍの範囲にある請求項１ないし５のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、マトリックスにより稠密化された繊維強化材からなる複合材料で製造される部材の製造方法に関すものである。本発明の適用分野は特に熱構造的複合材料、すなわち構造部材を構成するに適する機械的性質およびそれらの性質を高温での使用において保持することができる複合材料に関するもので、典型的な熱構造的複合材料は炭素－炭素（Ｃ－Ｃ）複合体および炭素マトリックス複合体（ＣＭＣｓ）であって、その繊維強化材は炭素またはセラミックから製造される耐熱性繊維からなるものである。
【０００２】
【従来の技術】
熱構造的複合材料で製造される部材の製法は一般的に、製造される部材に近い形状を有する繊維プリフォームを形成し、そのプリフォームをマトリックスで稠密化する工程からなる。
【０００３】
この繊維プリフォームは部材の強化材を構成し、その機能は部材の機械的性質にとって不可欠なものである。そのプリフォームは繊維ファブリック、糸、ケーブル、編組、布片、フェルトなどから製造される。その成形は２方向性プライである布またはケーブルシートのワインディング、ウィービングによって、必要ならばニードリングによって行われる。
【０００４】
上記繊維プリフォームはマトリックスを構成する材料によって上記プリフォームの全体にわたるボイドを充填することによって稠密化される。
【０００５】
第１の稠密化技術（リキッドプロセス）は上記プリフォームにマトリックス材の先駆物質を含む液体組成物を含浸させ、可能ならば乾燥および重合の後、その含浸させたプリフォームを数種の処理、一般的に先駆物質を変換するための熱処理に付することからなる。
【０００６】
含浸から熱処理に至る数個の連続したサイクルは通常所望の稠密化程度を達成するのに必要とされる。
【０００７】
第２の稠密化技術（ガスプロセス）は上記プリフォームに対しマトリックスを構成する材料のガス蒸気浸透を行うものである。このために、上記プリフォームはガスが導入される浸透オーブン内に配置される。予め定められた温度および圧力の下に上記ガスはプリフォームのコアに浸透し、繊維と接触してガスの分解またはガスの成分間の反応によってマトリックス構成材料が形成される。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
化学蒸気浸透を行いつつ所望の形状に上記プリフォームを保持するために、少なくとも稠密化プロセスの最初の部分の間は、一般にグラファイトから製造される成形用具を用いて上記プリフォームを通常保持させる。このような固体成形用具は特にプリフォームが複雑な形状である場合は製作が高価である。また、用具を介してプリフォームにガスを浸透させるために非常に多くの穴を機械加工する必要がある。さらに、上記用具はもろく、重たく、そして嵩高いものである。

【０００９】
不幸にも化学蒸気浸透はしばしば長く、かつ高価なプロセスである。浸透オーブンの作業容量のかなりの部分を占める用具の存在およびその多量の熱的慣性が不利な条件となる。加えて、マトリックス材料は上記用具に付着することが避けられず、それによって上記プリフォームと用具との間の接着により無視できない量の不良品ができる。いずれにしても、上記用具を直接再使用することの妨げとなる寸法変化が起こる。このようにして最善の環境の下であってもこのような付着によってしばしば用具を修理する必要がある。
【００１０】
化学蒸気浸透の間、成形工具の存在は上記プリフォームが固化されるまでは必要である。この段階はマトリックスを構成する材料がプリフォーム全体の繊維と結合するに十分な量だけ付着した時に達成され、その結果用具が除去された後にはプリフォームが所望の形状で残留し、取り扱いが可能となる。このプリフォームの稠密化は工具なしで完了させることができる。それにもかかわらず、成形工具は浸透プロセスの少なくとも一部の間残すことが必要であり、固化後、上記プロセスはこの用具を取り除くことができるように中断させる必要がある。
【００１１】
それ故に、上記プリフォームを工具内に保持させる必要なく、化学蒸気浸透プロセス全体を行うことができるようにするのが望ましい。
【００１２】
この目的のために、フランス特許第９２０１２３７号（１９９２年２月４日発行）ではリキッドプロセスによってプリフォームを固化することを提案している。このプリフォームを構成する繊維ファブリックは、マトリックスの先駆物質が含浸され、成形用具（モールドまたはシェイパー）によって成形される。その後、先駆物質は可能ならば乾燥および重合の後、熱処理によって変換され、プリフォームを固化させる固体残渣を残すことになる。
【００１３】
熱構造的複合材料、特にＣＭＣｓに対しては衝撃および亀裂に対する耐性が稠密化前に繊維強化材の繊維に適当な適合層または中間層を形成することによって得られている。この中間層を構成する材料は亀裂の伝搬モードを変えるように選択されるので、マトリックスを介して伝搬する亀裂は上記繊維に達せず、それらを通過することによって材料の機械的性質を減退させることになる。たとえば、ヨーロッパ特許ＥＰ０１７２０８２号では熱分解カーボンまたは窒化ボロンからなる中間層を形成するために化学蒸気浸透を使用することが記載されている。
【００１４】
化学蒸気浸透中の工具の必要性をなくするために上記プリフォームがリキッドプロセスによって固化されている時は、成形用具によって形状保持することなく繊維織地上に中間層を形成するか、またはプリフォームを形成する前に中間層によって前以て被覆された繊維を使用することが必要となる。
【００１５】
しかしながら、中間層の存在によって繊維ファブリックは強化され、特にプリフォームの形状が複雑な場合はそのプリフォームを成形することが困難となる。変形のための十分な能力を保つために、中間層の厚みを制限する必要があり、それによってファブリックの変形によって中間層が損傷される危険が増加する。しかしながら、中間層がその機能を効果的に発揮すべき場合は、上記プリフォームの繊維を連続的に、かつ均一に被覆する必要がある。
【００１６】
本発明の目的は複合材料で製造される部材の製法において、成形用具の必要なく、しかもプリフォームを形成するために上記繊維ファブリックに適用することができる中間層の厚みおよび変形量に制限を与えることなく、中間層が形成でき、化学蒸気浸透による稠密化が行える方法を提供することにある。

【００１７】
【課題を解決するための手段】
本発明によれば、この目的は次の方法によって達成される。この方法はマトリックスによって稠密化される繊維強化材からなる複合材料によって部材を製造する方法であって、製造される部材の繊維強化材を構成する繊維プリフォームを形成する工程と、中間層を形成する工程と、マトリックスにより稠密化する工程とからなり、上記プリフォームは成形され、繊維ファブリックをリキッドプロセスによって固化することにより製造され、上記中間層が固化されたプリフォーム上に形成されることによって固化されたプリフォームの稠密化が支持工具の必要なく行われるものである。
【００１８】
【作用および発明の効果】
上記中間層がリキッドプロセスによるプリフォームの固化後に形成される時は複合材料で製造された部材は複合材料で製造される部材の機械的強度と同等であり、その複合材料では中間層がマトリックスによる稠密化の前にファイバーに対して直接形成され、その性質はプリフォームがリキッドプロセスによって固化され、その後中間層のいかなる中間的付着なく稠密化される複合材料で製造される部材よりも非常に優れたものとなる。このようにして、良好な機械的性質を得るためには裸の繊維に対し直接中間層を形成する必要がないことが示される。
【００１９】
このような結果は化学蒸気浸透によってプリフォームが稠密化される時に特に支持工具の必要なく得ることができる。これは、プリフォームが固化される間でさえ浸透中に成形工具が必要となる従来方法よりかなりの利点を有している。明細書の最初において強調したように、支持工具は高価でもろく、かつ嵩高いので浸透作業の高いコストの大部分を占めることになる。
【００２０】
本発明方法は、次の連続工程からなる。すなわち、強化された繊維ファブリックを調製し、その繊維ファブリックを成形し、かつリキッドプロセスによって固化することにより固化されたプリフォームを得、該固化されたプリフォームに中間層を付着させ、そしてこのプリフォームを稠密化する工程からなる。
【００２１】
この初期の繊維ファブリックは種々の繊維から調製することができ、特にカーボン繊維またはセラミック繊維（例えば、炭化ケイ素繊維）によって調製することができる。リキッドプロセスを使用する成形のために、上記織物は２方向性プライ、例えば布層、糸またはケーブルのシート、ウェブまたは繊維のシートなどの形態が有利である。上記布層は連続または非連続のフィラメントからなる糸から製造することができる。
【００２２】
それ自身はよく知られているように、リキッドプロセスによる固化は、マトリックスの第１段階で必要とされる固化させるための先駆物質によって繊維ファブリックを含浸させることによって行われる。それは高いコークス含有量を有する樹脂（フェノール系樹脂、エポキシ樹脂など）、カーボン先駆物質、またはセラミック先駆物質（ポリシラン類またはポリシラザン類（炭化ケイ素の先駆物質）、ポリカーボシラン類、またはゾル／ゲルプロセスによって得られるような他の先駆物質、溶解された塩類などによって構成することができる。
【００２３】
上記含浸された繊維ファブリックはモールディングによって成形され、その後先駆物質が一般に２００℃で重合される。この段階で、成形されたファブリックは先駆物質を変換するために熱処理に付される。この熱処理は先駆物質の性質に従って、一般に５００℃～２８００℃の範囲の温度で行われる。上記ファブリックは要すれば変形を避けるためにモールド内に保持させることができる。
【００２４】

中間層は上記固化されたプリフォーム内で亀裂の進行をそらし、かつ停止させる所望の機能を達成するに十分な厚みまで付着させるが、マトリックスの次の付着に必要な空きの容量を残さなくなるほど厚くすべきではない。この厚みは０.０３～３μmの範囲が好ましい。この中間層はカーボン、特にラフに積層された熱分解カーボン、または窒化ボロンのような材料から製造される。この中間層はその厚みをできるだけ均一になるように保証するために化学蒸気浸透によって付着させるのが好ましく、支持工具を必要としないにもかかわらずリキッドプロセスによって中間層を付着させることができる。とにかく、上記固化されたプリフォームは成形工具内に保持する必要がない。

【００２５】

マトリックスは支持工具を使用することなく化学蒸気浸透によって稠密化される。リキッドプロセスを使用して稠密化することもできる。特にマトリックスを構成する材料はカーボンまたは炭化ケイ素、窒化ケイ素のようなセラミックであってもよい。

【００２６】

このようなガスプロセスまたはリキッドプロセスを使用してマトリックスを形成する技術は周知である。

【００２７】

本発明の種々の用具は以下に記載するが、制限的なものではない。

【００２８】

【実施例】

実施例１

裸のカーボン繊維で製造された繊維ファブリック（表面コーティングなく、すなわち全ての滑性材が除去された後）をサテン織物に織り上げ、これをフェノール系樹脂を含浸させ、低温度用具により構成されたモールドにより成形する。このフェノール系樹脂は重合される。このようにして固化されたプリフォームは上記用具から取り出され、上記樹脂は炭素化されて繊維を結合するカーボン残渣を残す。その後、このプリフォームに化学蒸気浸透によって約０.１μmの厚みの熱分解カーボンの中間層を設ける。この中間層はヨーロッパ特許ＥＰ０１２７４９１号に記載のものと同様にして形成され、中間層は繊維ファブリックの繊維に対し直接形成される。固化され、かつ中間層を備えるプリフォームは化学蒸気浸透によって得られる炭化ケイ素のマトリックスによってフランス特許出願第ＦＲ２４０１８８８号に記載のように稠密化される。

このようにして製造されたダンベル形状の試験片Ａに対して行われたけん引試験の結果を表Ｉに示す（最大破断応力σ_R、破断伸びε_R、およびモジュラスＥ）。

【００２９】

実施例２

繊維ファブリックとして表面コーティングが施され、プレイン織りを使用して織り上げたカーボン繊維からなるものを使用した以外は実施例１と同様にして行った。試験片Ｂに対するけん引試験の結果を表Ｉに示す。

図１から図３は得られた材料の組織を示す顕微鏡写真である。

図１（倍率２００）において、フェノール系樹脂の炭素化によって得られる樹脂コークスは、非連続の態様でプリフォームの糸を結合させている。すなわち、それは糸同士をその分離地点においてくっつけている。しかしながら、この樹脂は糸の内部にわずかに侵入しているので、糸を構成する繊維の表面の大部分は裸で残っている。その結果化学蒸気浸透によって中間層を形成する間は熱分解カーボンがこの繊維上に付着することができ、また樹脂コークスのブロックを形成している。これは図２（２０,０００倍）において観測され、カーボン繊維と炭化ケイ素マトリックスの間には熱分解カーボン中間層が見られ、図３（２０,０００倍）においてはカーボン繊維と樹脂コークスのブロックの双方を樹脂コークスと熱分解カーボン中間層が取り囲んでいる非連続の状態を示す。

図１から図３においてはピロカーボン中間層は淡く現れ、樹脂コークスは暗色に現れる（残存する穴は除いて）。

【００３０】

実施例３
実施例１と同様にして行い、化学蒸気浸透により約厚み０．５μｍを有する熱分解カーボンを形成し、その中間層はヨーロッパ特許ＥＰ０１７２０８２号に記載の方法で形成した。
試験片Ｃに対するけん引試験の結果を表Ｉに示す。
【００３１】
実施例４
固化をポリシラザン（窒化ケイ素Si_3N_4の先駆物質）を使用して行い、その先駆物質を約１，０００℃の熱処理で変化させる以外は実施例１と同様にして行う。
試験片Ｄに対するけん引試験の結果を表Ｉに示す。
【００３２】
【表１】

（けん引試験）

試験片	σ_R (MPa)	ε_R (%)	E (GPa)
A	360	0.80	80
B	340	0.61	90
C	400	0.86	76
D	330	0.76	91
E	340		
F	200		

【００３３】
比較のため、表Ｉは以下の試験片に対するけん引試験の結果を示す。
試験片Ｅは実施例１の繊維ファブリックに対し従来方法を使用して繊維に直接熱分解カーボン中間層を付着させ、化学蒸気浸透によって稠密化を行って得られる。プリフォームが十分に固化されるまで支持工具を使用した。

試験片Ｆは中間層を形成しない以外は実施例２に記載の方法を使用して得られる。
得られる結果はリキッドプロセスによる固化後中間層の形成は機械的性質においてかなりの向上を与える（試験片Ｆとの比較）。又従来と同様に中間層を繊維に対し直接形成することによって得られるものと同等の性質が得られる。

【００３４】

実施例５

宇宙船における高熱にさらされるように設計された外部構造部材を構成するＣ／ＳｉＣ複合材料のパネルを次のようにして設計した。
カーボン繊維からなるプレイン織布をフェノール系樹脂に含浸させ、樹脂量は含浸された布の全体量の６０％である。得られる含浸布は非常に変形可能で粘着性がある。この含浸布の数層を積層し、１０バールの圧力の下、１６０℃まで上昇させた温度でオートクレーブ中で成形した。製造されるパネルの形状に対応する成形工具の形状を用いた。含浸布中の樹脂量は６０～３０％でその樹脂は重合された。この段階でプリフォーム中の繊維含有量は４８％であった（すなわち繊維で現実に占められるプリフォームの見かけの容量は４８％であった）。
このようにして固化されたプリフォームを化学蒸気浸透オーブン中に配置し、そこでは重合された樹脂は炭素であり、熱分解カーボン中間層は化学蒸気浸透によって形成された。この樹脂は熱分解カーボン浸透に先立つ温度上昇中に炭素化される。これは、繊維含有量が未だ４８％であって、熱分解カーボンの容量％が１２％（熱分解カーボン中間層の厚みは約０．５μｍ）の材料を得るために行われた。このプリフォームはこれを固化した状態に比較して変形しないことがわかる。その後この材料の稠密化を炭化ケイ素のマトリックスの化学蒸気浸透によって連続して行った。
本発明の方法はリキッドプロセスによって固化されたプリフォーム上に中間層を形成することによって、裸の繊維に対し中間層を直接形成する従来の方法によって得られるものと機械的性質において同一の結果が得られる。この固化されたプリフォームは化学蒸気浸透中支持工具を必要とせず、かつプリフォームを成形する前に繊維ファブリックの繊維に対し中間層を形成する時にいかなる制限にも遭遇しない。

【図面の簡単な説明】

【図１】　実施例２で製造される複合材料の繊維の形状を示す顕微鏡写真（倍率２００）で、フェノール系樹脂の炭素化によって得られる樹脂コークスは、非連続の態様でプリフォームの糸を結合させている状態を示す。

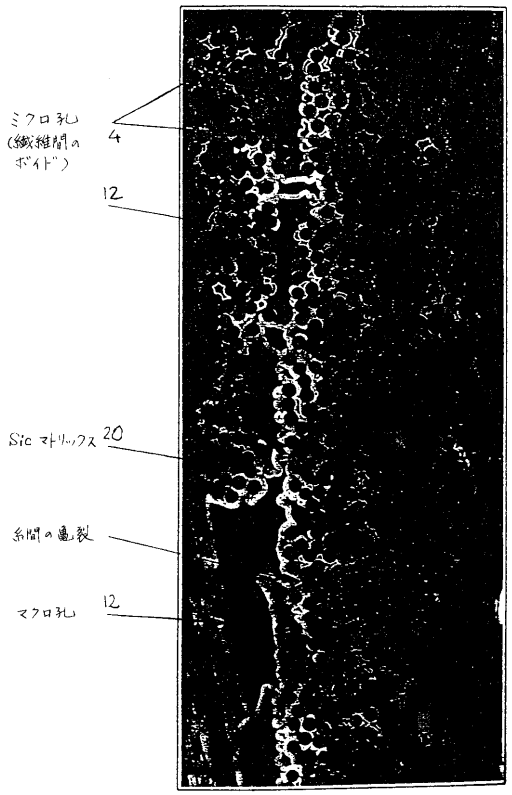
【図２】　実施例２で製造される複合材料の繊維の形状を示す顕微鏡写真（倍率２０,０００倍）で、カーボン繊維と炭化ケイ素マトリックスの間には熱分解カーボン中間層が見られる状態を示す。

【図３】　実施例２で製造される複合材料の繊維の形状を示す顕微鏡写真（倍率２０,０００倍）で、カーボン繊維と樹脂コークスのブロックの双方を樹脂コークスと熱分解カーボン中間層が取り囲んでいる非連続の状態を示す。

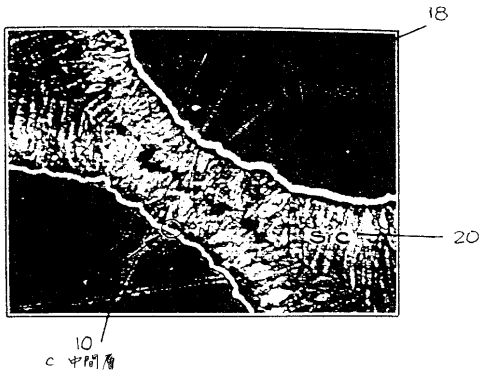
【符号の説明】

４　ミクロ孔（繊維間のボイド）
１０　熱分解カーボン中間層
１２　マクロ孔（樹脂コークス）
１８　カーボン繊維
２０　炭化ケイ素マトリックス

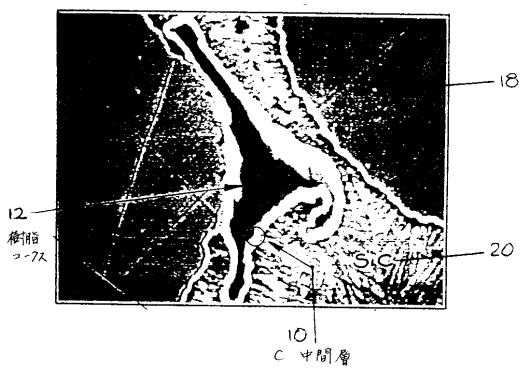
【図１】


ミクロ孔
(繊維間の
ボイド)
4
12
Sic マトリックス
20
糸間の亀裂
マクロ孔
12

【図２】


18
SiC
20
10
C 中間層

【図３】


18
12
繊維
コークス
SiC
20
10
C 中間層

フロントページの続き

(72)発明者　エリク・ブイヨン
フランス３３４００タランス、リュ・ブルバキ６３番
(72)発明者　ジャン－リュク・レリュアン
フランス３３２００ボルドー、リュ・エール・ボルディエール２８番
(72)発明者　エリク・ラヴァスリー
フランス３３１３０ベグル、リュ・ベルナール９番

審査官　三崎　仁

(56)参考文献　特開平０５－０１７２４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２７２８０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B35/80-35/84