

平成 17 年度 博士論文

# C/C 複合材料の高温接合技術の開発

**Development of high temperature bonding techniques for carbon fiber reinforced carbon matrix composites.**

総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻

指導教官 八田 博志

学籍番号 : 032B08

小山 昌志

# 目次

## 第1章 緒言

1. 超耐熱構造材料開発の意義 . . . . 1
2. 炭素繊維強化炭素(C/C)複合材料 . . . . 5
3. C/C 複合材料における接合技術の必要性 . . . . 7
  - 3.1 機械的継ぎ手
    - 3.1.1 ダブテール継ぎ手 . . . . 11
    - 3.1.2 ピン継ぎ手 . . . . 17
  - 3.2 化学的接合 . . . . 21
4. 論文の目的および構成 . . . . 23

## 第2章 炭素接着技術に関する検討

1. 目的 . . . . 26
2. 接着材料の選定
  - 2.1 接着材料選定の考え方 . . . . 26
  - 2.2 試験方法
    - 2.2.1 炭素接着方法 . . . . 27
    - 2.2.2 接着層観察 . . . . 28
    - 2.2.3 Plunger 法による接着強度測定法 . . . . 29
  - 2.3 試験結果
    - 2.3.1 炭化収率測定結果 . . . . 29
    - 2.3.2 接着層断面観察結果 . . . . 32
    - 2.3.3 Plunger 試験による強度測定結果 . . . . 34
  - 2.4 接着材料の決定 . . . . 35
3. 接着層クラックの高温顕微鏡観察 . . . . 36
4. 接着条件の確認
  - 4.1 接着層厚さ制御パラメータの確認 . . . . 36
  - 4.2 炭素化時加圧が接着強度に及ぼす影響 . . . . 38
  - 4.3 接着層熱処理温度の影響 . . . . 40
5. 常温接着強度評価

5.1 有限要素法解析 (FEM)	・・・42
5.2 試験結果	
5.2.1 FEM 応力解析結果	・・・44
5.2.2 接着強度と接着層厚さの関係	・・・46
6. 結言	・・・49

### 第3章 炭素接着の高温強度測定

1. 目的	・・・50
2. 接着方法	・・・50
3. DNC 試験方法	・・・51
4. 高温試験方法	・・・54
5. 試験結果	
5.1 予備試験結果	
5.1.1 ゲル化時間と接着層厚さの関係	・・・55
5.1.2 切りかき間距離の影響	・・・55
5.1.3 ジグの締め付けの影響	・・・57
5.2 常温試験結果	・・・58
5.3 高温試験結果	・・・60
6. 高温強度変化支配因子の考察	
6.1 概要	・・・62
6.2 吸着ガスの影響	・・・62
6.3 残留熱応力の影響	・・・64
6.4 熱処理温度の影響	・・・65
6.5 強度上昇因子のまとめ	・・・66
7. 結言	・・・66

### 第4章 Hybrid 接着方法に関する検討

1. 目的	・・・67
2. 接着方法	
2.1 SiC 接着法	・・・67
2.2 Hybrid 接着法	・・・69
3. 接着層観察結果	・・・72

4.	常温接着強度結果	
4.1	接着法による強度の比較	・・・77
4.2	Hybrid 接着の強度上昇機構	・・・80
4.3	Hybrid 接着における接着層厚さの依存性	・・・80
4.4	接着時保持時間の影響	・・・82
5.	Hybrid 接着高温強度測定結果	・・・86
6.	結言	・・・88

## 第5章 繊維配向と接着強度

1.	目的	・・・90
2.	試験方法	
2.1	接着方法	・・・90
2.2	接着強度測定法	・・・94
3.	UD-C/C における接着結果	
3.1	加圧炭素接着	・・・94
3.2	SiC 接着	・・・98
3.3	Hybrid 接着	・・・100
4.	結言	・・・102

## 第6章 3D-C/C の接着

1.	緒言	・・・103
2.	試験方法	
2.1	供試材料	・・・103
2.2	接着方法	・・・104
2.3	FEM 解析手法	・・・105
3.	3D-C/C の接着結果	・・・107
4.	結言	・・・114

## 第7章 総括および今後の展望

参考文献	・・・118
------	--------

## 第1章 緒言

### 1. 超耐熱構造材料開発の意義

地上から宇宙空間に飛行する場合、技術的に大きく異なる二つの方法が考えられる。一つは「弾道軌道」であり、Tsiolkovsky, Oberth, Goddard 等によって提案され、現在のところこの方法が主流になって実現している。もう一つは「空力軌道」であり、Sanger, Valier, von Hoefft 等によって提案され、航空機のような形態で宇宙に行く方法であるが未だ実現していない。1933年ゼンガーは空気力（揚力）を利用した単段式のロケット機を提案し、その後空気を酸化剤とする推進機関（ラムジェット）の利用を提案して空力軌道による宇宙への道を示唆した。それに続き、フェリーはスクラムジェットを用いてマッハ 10 以上の飛行速度まで加速することを提案した。米国ではX計画において空力軌道による宇宙への飛行試験が試みられた。その成果はスペースシャトル計画に生かされたが、現在のスペースシャトルは宇宙軌道からの帰還時に空気力を利用しているに過ぎない。

この二つの方法には大気の利用という点において大きな相違点がある。前者は大気の影響をできるだけ少なくする方法を選んでいるのに対して、後者は大気を機体の揚力に利用し、また、推進機関の酸化剤として利用する方法を選んでいる。前者が「ロケット」であり、後者が「スペースプレーン」である [1]。

最近、空力軌道が見直されている。なぜなら、次の世代の宇宙輸送機において民間の宇宙利用を促すには、軍事目的の宇宙開発ではあまり取り上げられなかった問題を取り除かなければならない。すなわち、

- (1) 輸送コストの低減
- (2) 安全性と信頼性および乗り心地の向上
- (3) 環境の保全

である。コストを低減する場合、開発コストと運用コストの低減を計らなければならないが、一般的に開発コストと運用コストは相反する傾向にある。その両極端として、開発コストは高いが運用コストの低い完全再使用型のもの、運用コストは高いが開発コストの低い使い捨て型のものが考えられる。現在まで開発・使用されてきた宇宙輸送機はその使用頻度の低さから使い捨て型のものが主であった。それに対し、現在のスペースシャトルは部分的な再使用型であり、約 500 回の使用によってトータルコストを安くするという計画に基づいて

開発された。今後は宇宙への大量輸送を低コストで行うことが可能である再使用型宇宙輸送機を使用する傾向が強くなると予測される。最近地球軌道上において、打ち上げロケットによって捨てられる軌道廃棄物（最終段のロケットやボルト類の小物等）によるデブリとの衝突の危険が増してきている。再使用型の宇宙輸送機は、軌道廃棄物を激減させることが可能なことや、燃料として液体水素を用いることから大気汚染の問題が少ないことも長所として挙げられている。

信頼性の高い再使用型宇宙輸送機を単段あるいは二段式で構成する場合、材料・構造技術の向上と共に推進機関の飛躍的な性能向上が不可欠である。従来のロケット推進機の性能は限界（液水／液酸ロケットの比推力：約 500 秒）に近づいており、大幅な性能向上は望めない。

弾道軌道に乗って宇宙に行く従来のロケットの飛行状態を見ると、高度 50km までの大気圏内で全推進剤の約 60～80%を消費している。また、液体水素と液体酸素を推進剤に用いているスペースシャトルの場合、全重量の約 67%が酸化剤の液体酸素で占められている。一方スペースプレーンでは、空力軌道に乗り、飛行中に酸化剤として大気中から空気を吸い込むことにより、宇宙輸送機の重量を大幅に軽減できる。この重量をペイロードや機体に振り向けることによって輸送性能の向上が可能となり、また、安全性と信頼性を高めることができる。また、大気中を飛行することにより、翼を用いた揚力を利用できるため、加速度を 1G 以下におさえられ乗り心地の向上にも期待がもてる。

このような見通しから、先進各国で航空機と同様の形態である空気吸い込み式推進機関を用いたスペースプレーンの研究開発が進められている。宇宙航空研究開発機構(JAXA)で開発を進めている ATR (Air Turbo Ram Jet) エンジン、スペースプレーンの推進システムに応用可能な空気吸い込み式推進機関の中で、最も実現性が高いものであると期待されている。宇宙科学研究所では昭和 61 年から液体水素を燃料とするエアターボラムジェット (ATR) エンジンの開発研究を開始した[2,3]。ATR はマッハ 2～3 までの低速飛行ではファンを用いて空気を吸い込み、マッハ 3～6 の高速飛行では主にエンジンに飛びこむ空気のラム圧力を利用して空気を吸い込む形式の複合エンジンである。ATR エンジンでは離陸から高度 30km 程度でマッハ 6 までスペースプレーンを加速することが可能であり、従来のロケットに比べ比推力を 5～10 倍程度向上させることができる。このように ATR エンジンは二段式スペースプレーンにおける一段目の

推進系に適している。Fig.1-1 に ATREX エンジンを構成する主要なコンポーネントの機能を示す[2,3]。

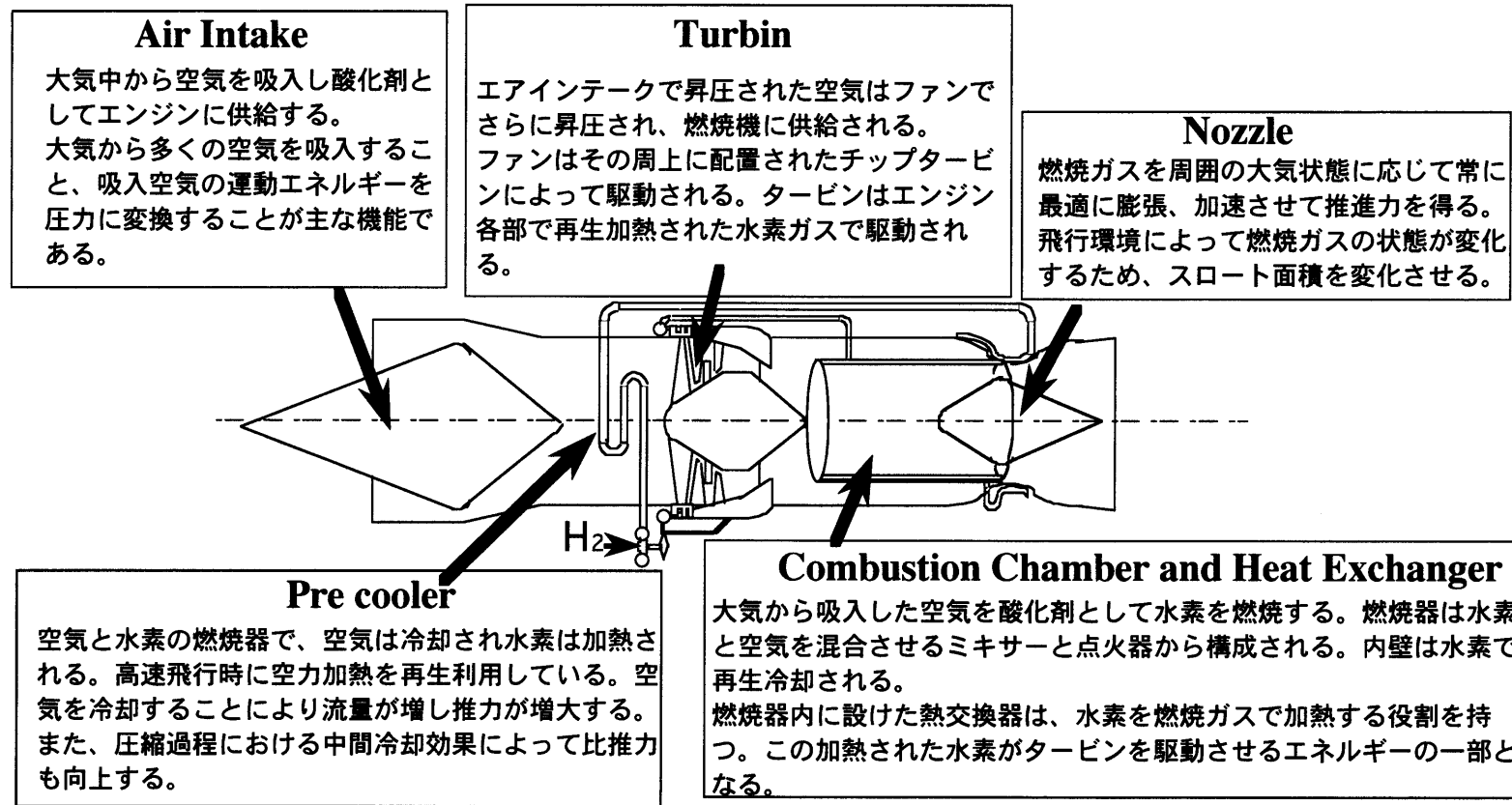


Fig.1-1 Main components of ATR engine

## 2.炭素繊維強化炭素基 (C/C) 複合材料

C/C 複合材料 (以下 C/C) は母材 (マトリックス) の炭素を炭素繊維で強化した材料で、航空宇宙分野や原子力関連の分野での極限的な耐熱性が要求される分野で大きな期待が寄せられている。C/C は不活性雰囲気中では高温環境下での特性取得試験が行われており 2273K 程度までは、数百 MPa の引っ張り強度の維持が可能であり、加えて、せん断強度、圧縮強度等の高温での強度維持特性も確認されている。また、密度も  $2.0\text{g/cm}^3$  以下と軽量であることも優秀な特性の一つと挙げられる [11-17]。Fig.1-2 に C/C の強度の温度依存性を代表的な耐熱金属、セラミックスと比較した結果を示す[18]。金属間化合物の中で最も研究が行われているものは、TiAl である。TiAl は 1400K 以上においても 100MPa 以上の強度を保持するものの[19]、低温では延性が極めて乏しいという問題点がある。次いでセラミックスとの比較を考える。エンジンの一部の部材やガスタービン用遮熱コーティング、発電用燃焼器ライナーなどに採用されている[20]炭化珪素 (SiC)、窒化珪素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) などは C/C 複合材料と同様に優れた耐熱性を有しており、かつ優れた耐酸化性を併せ持つ。しかしながら、セラミックスは脆さという弱点を含有している、そのために、弱点の改良目的とした炭素繊維や SiC 繊維との複合化が図られている。繊維強化セラミックス複合材料を考えると、SiC 繊維強化 SiC マトリックス (SiC/SiC) 複合材料、炭素繊維強化 SiC マトリックス (C/SiC) 複合材料などが注目され研究が行われている。特に高温強度と同時に優れた耐酸化性も有する SiC/SiC 複合材料活発に研究が行われている[21,22]。しかし、現時点では強化繊維である SiC 繊維自体の強度が不活性雰囲気中においても  $1300^\circ\text{C}$  以上で急激に低下するため[23]、SiC/SiC 複合材料の使用限界温度は C/C 複合材料に及ばない。

従って、1773K 以上の超高温領域での構造体への使用が可能な材料としては C/C が有力であると考えられる。C/C は寸法安定性にも優れるという長所も有している。Fig.1-3 に C/C の一方向材の熱膨張率の温度依存性を示す[24]。金属および樹脂の熱膨張率がそれぞれ、 $5\sim 30 \times 10^{-6}/\text{K}$  および  $20\sim 300 \times 10^{-6}/\text{K}$  程度であることを考えると、C/C の寸法安定性は極めて優れていることが分かる。また他にも C/C は、軽量性、摩擦・摺動特性、耐熱衝撃性、耐薬品性にも優れるという長所を有している



ATR エンジンにおいて、燃料の水素は燃焼器内に設けた熱交換器とエアークレーンテーク後部に設けたプリクーラーによって再生加熱される。特にプリクーラーは、吸い込んだ空気を冷却することによって空気流量を増加させ、推力を増大させるという重要な役目を持つ。さらに、冷却による空気密度の増大は、熱効率の改善につながるファンの圧縮仕事の低下（圧縮行程における中間冷却効果）をもたらす。このため ATR エンジンにおいて液体水素は燃料としての役割だけでなく、マッハ 4 を超える飛行領域での冷媒としても重要な役割を担う。

Table 1-1 に ATR エンジンの目標性能時における作動環境を示す。このように、ATREX にはタービンディスクの他に、燃焼室フレーム、ケーシング、熱交換器、ミキサーなど非常に高温になる部材が多数ある。この中でも構想が考えられている燃料の水素を再生加熱するための内部熱交換器は、燃焼室内に配置されるため 2000K 近くの高温になることが予想される。そのため、軽量かつ高温まで高比強度を維持が可能である炭素繊維強化炭素基 (C/C) 複合材料[4-10]の適用が検討されている。

Table 1-1 Operation environment of ATREX engine components

Turbine Type		Tip Turbine
Tip speed m/s	Turbine	600~700
	Fan	500~600
Fan Inlet Diameter n		300~600
Fan Inlet Air Temp.		1300
Turbine Inlet HTemp. K		1800
Heat Exchanger Inlet Comb.Gas Temp.		2700
Heat Exchanger Wall Temp. I		2000
Cycle		About 60 Min × 1

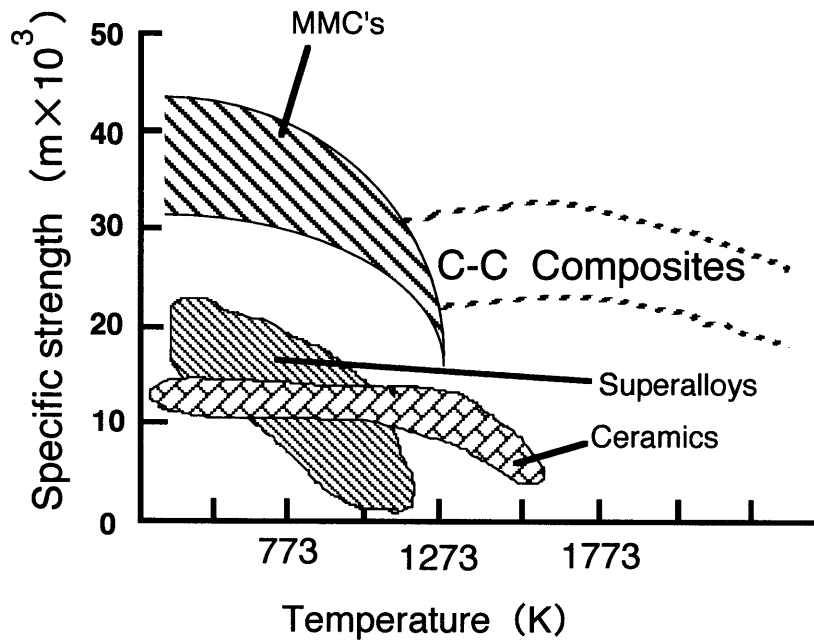


Fig.1-2 Heat dependence of specific strength of heat resistance materials.

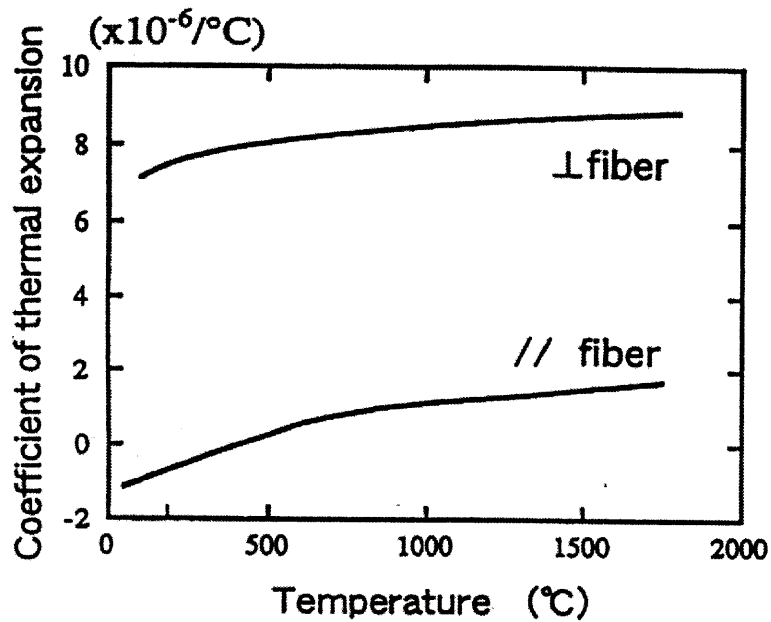


Fig.1-3 Coefficient of thermal expansion of UD-C/C with temperature.

以上のように、C/C 複合材料は炭素材料固有の優れた耐熱性を有するため、宇宙往還機に代表される超高温システム用構造材料として極めて有望である。既にコンコルドのブレーキディスク、ロケットやスペースシャトルのノーズキャップ（機首）やリーディングエッジ（主翼前縁）、ロケットノズルに実用化されており、アメリカやヨーロッパの宇宙機関のスペースプレーンや、近い過去では日本では宇宙開発事業団（NASDA）の「HOPE」での検討や、現在では、(JAXA)の次世代スペースプレーン用 ATR エンジンへの適用が検討されている [25-29]。しかしながら、C/C の実用化にむけては克服が必要な数多くの課題も含まれている。課題としては、耐酸化性の向上、ガス漏洩の防止策の検討、構造体形成のための形成技術確立などが既に指摘されている。耐酸化性に関しては現在までに多くの検討が行われており、耐酸化コーティングによる検討が行われてきた [30-36]。また、ガス漏洩防止策に対しても現在研究が進展中である [37,38]。後述するように、C/C は特殊な成形工程をへて製造されるため、複雑形状や大型構造を形成するのが困難である。本論文ではこの構造体形成技術に着目し、そのなかでの必要不可欠な接合技術に着目し検討をおこなっていくこととした。

### 3.C/C 複合材料における接合技術の必要性

C/C 構造を実現するためにいくつかの手法、工程が提案・検討されている。例えば、1) 目的形状に近い形状の三次元強化炭素繊維織物を形成し、樹脂含浸、炭化、HIP 処理を繰り返し C/C 化して成形する Near Net Shape による手法、2) ブロック状の C/C を形成し機械的二次加工により目的構造体形状を成形する手法、3) 目的条件に合わせた特性を有する C/C 部材を形成し、各部材を接合技術により組み合わせ複雑形状を成形する手法などが検討され、これらの技術を組み合わせ目的形状物の成形を実現しようとの試みが進められている[39]。

例えば、JAXA の次世代スペースプレーン用エンジンの検討モデルでは、燃焼室および、プラグノズル等では、Fig.1-4 に示すような形状が提案されている [39]。図示のようにこのエンジンを構成する各部材は複雑な形状であり、更に壁内に冷たい燃料ガス流路を通す貫通円孔が設けられている（燃焼室壁を熱交換機として利用するため）。Fig.1-5 は実際に試みられている燃焼室構造体製造過程の概要である。図示のように、まず目的形状に近い形状の炭素繊維織物（Preform）を Near net shape 形成する。その際、構造体内部にガス流路をもう

けるために、炭素との反応性の無い銅のパイプを Preform 内に織り込むことで流路を確保する。この Preform に銅の融点以下である 1300K 以下の温度で HIP 処理を数回くりかえすことによって炭素の充填、高密度化を行い C/C を得る。その後銅の融点以上の温度で熱処理をして銅を除去し、2273K での黒鉛化を経て構造体の全形を形成する。作成された C/C は目的設計形状にあわせて機械加工が施される。銅パイプを用いる方法では複雑な形状の流路形成が困難なため、本燃焼室ではこの円筒 C/C の両端にマニホールドと呼ばれる部材を設け、マニホールドに機械加工を施すことにより燃料ガスを各円孔流路に分配し集合させる流路系を形成した。マニホールドは、図示のように、円筒 C/C と接着接合する構造とした。

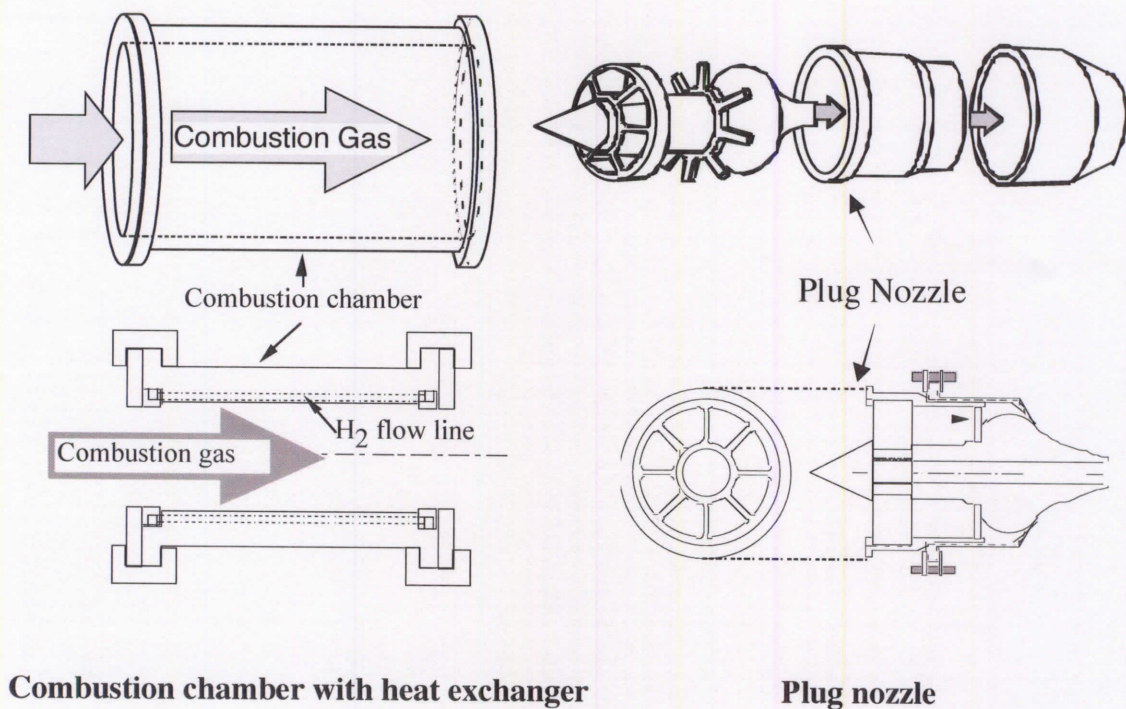


Fig.1-4 Schematic drawing for the structures of ATR engine. [39]

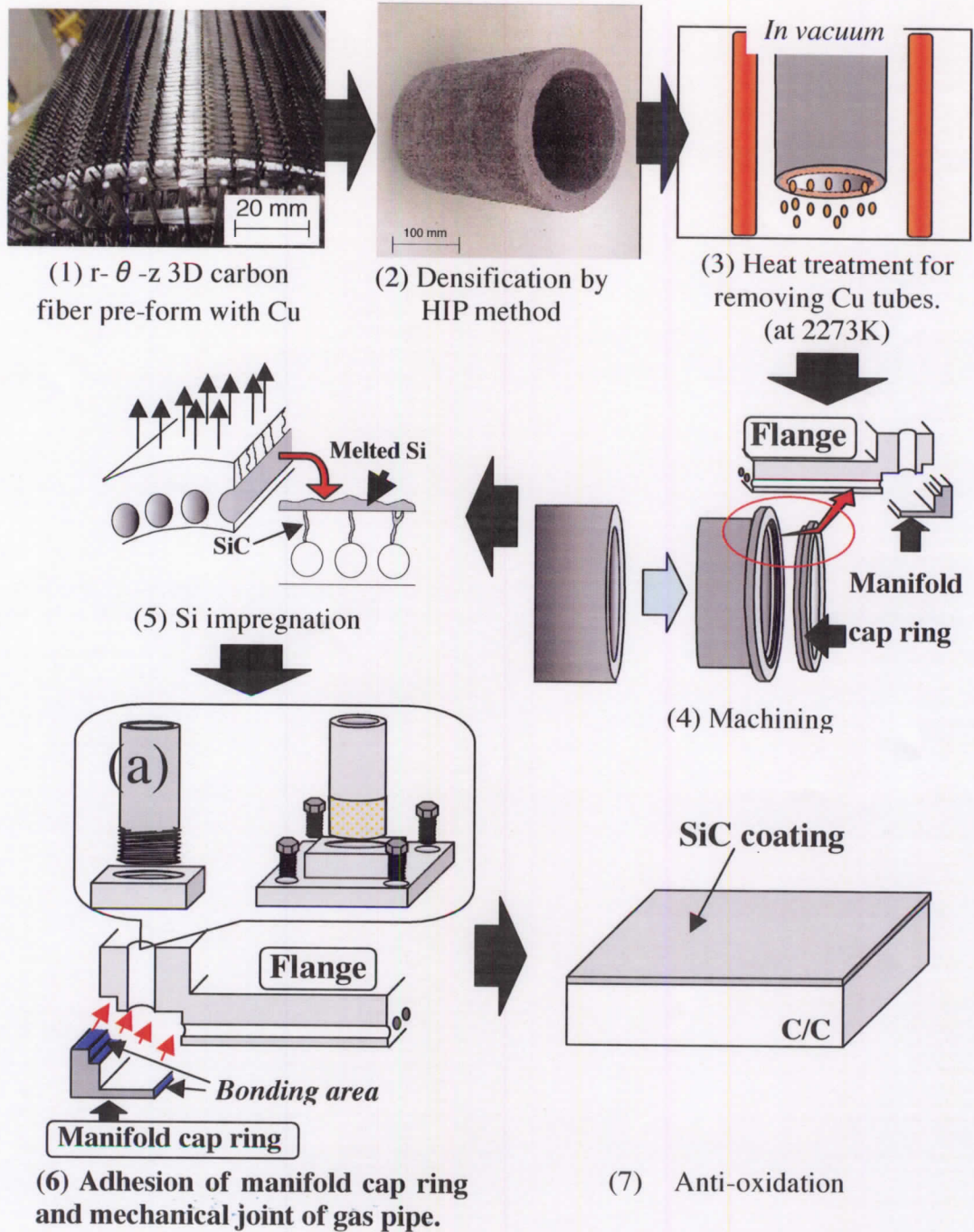


Fig.1-5 Procedure of fabrication of complex shape structures 3D C/C Composite.

一般的に接合技術は二種類に大別される。一つは機械的接合である。機械的接合にはピン接合、ダブテール接合、ネジ締結等が挙げられる。第二は化学的接合であり、中間層に異材接着材を用い接着材と被着材の化学的な結合力により接合する手法である。機械的接合は、接合強度にばらつきが小さく信頼性が高い、検査、分解、組み立てなどの整備性の良さなどが利点として挙げられ、化学的接合では、繊維破断が無いこと、重量の軽減、部品数の減少、低コストの可能性などが利点となる。一方、機械的接合においては、接合部における応力集中を避けることが出来ないことが欠点としてあげられている。繊維強化型複合材料では繊維の強化方向には強いが、繊維に沿ったせん断や、繊維直交方向の引っ張り強度、層間せん断強度が低いという弱点も持つために、接合部の応力集中による破断に注意を払う必要がある。複合材料の継ぎ手強度に及ぼす因子は数多くの研究者によって検討されている。化学的接合の欠点としては検査、分解、組み立てなどの整備性が低く、また、接合強度にばらつきが生じやすく、信頼性に劣ることが挙げられる。

C/C 複合材料の接合技術としては以下に挙げられる項目について検討が行われてきた。

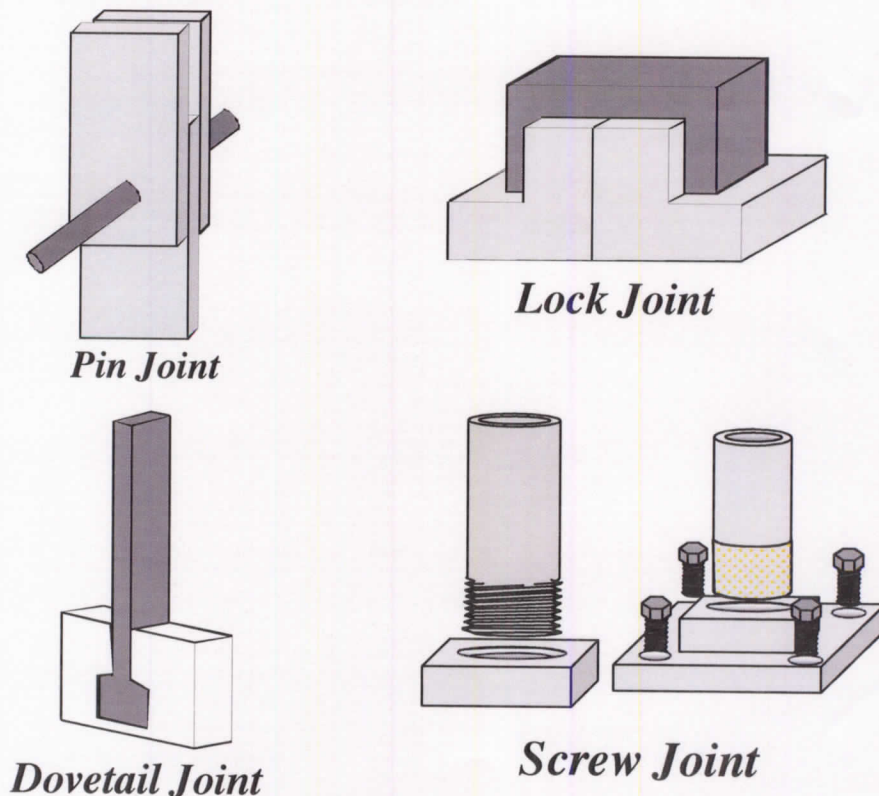


Fig.1-6 Variety of commonly used mechanical joints.

### 3.1 機械的結合

Fig.1-6 は機械的接合を分類したものである。このうち、C/C 複合材料で検討が進められているのは、ダブテール接合とピンジョイントである。以下ではこれらの検討結果の概要を述べるにとどめる。

#### 3.1.1 ダブテール継ぎ手

このタイプの接合では、金属等汎用材料の場合にはより強く信頼性の高い結合が得られるクリスマスツリー型のものがよく使われている[40]が、CFRP 等の長繊維強化複合材料では単純なダブテール接合が選定される場合が多い。CFRP のダブテール接合で有名な例は、B777 超大型 GE90 エンジン用に開発された GE 社製[41]の CFRP ファンの接合である。C/C に関しては、JAXA/ISAS で行った ATR エンジンへの C/C 適用に関連してダブテール継ぎ手の検討が行われている[42,43]。Fig.1-7 に示すように、ATR エンジンのタービンディスクでは、ファンディスク、ファンブレード、およびタービンリングを接合する三分割構造が検討された。タービンディスクは高速回転するため、高い遠心力が発生する。一方、C/C は引張強度に比べて層間がきわめて脆弱という欠点を有しており[15-17]、この欠点を克服する形状・補強構造を決定することが主たる検討課題であった[42,43]。

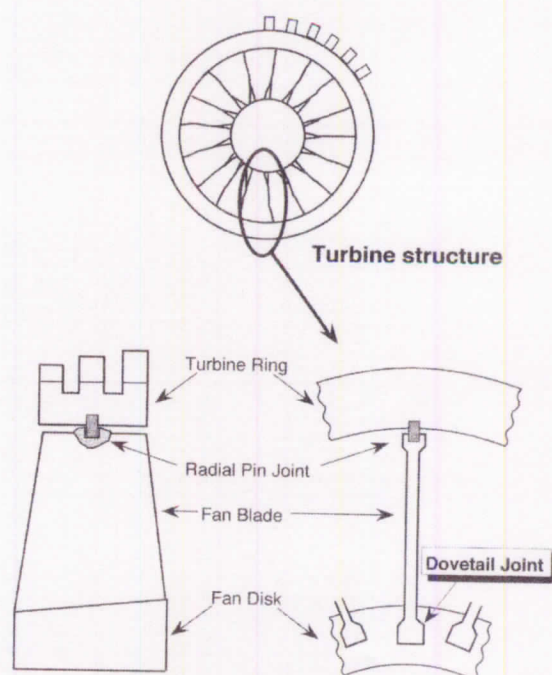


Fig.1-7 Schematic drawing for the tip-turbine disk structure for ATR engine. [42,43]

ATR の要求仕様から遠心力を求めると、最大速度マッハ 6 では継ぎ手部には単位厚さ当たり 620N の合力が作用する [44]。ダブルテール接合に二次元強化材 (2D-C/C) の適用を想定しすると、層間せん断強度が低いために、層間破壊の発生が推定された。実際、目標周速 440m/s (ATREX の運用最大周速) における応力分布を FEM 解析により求めたところ、肩部角  $30^\circ$  のものの肩部 y 方向の剪断応力は平均で 36MPa であった。この値は 2D-C/C の層間せん断強度 10MPa より大きく超えている [42]。

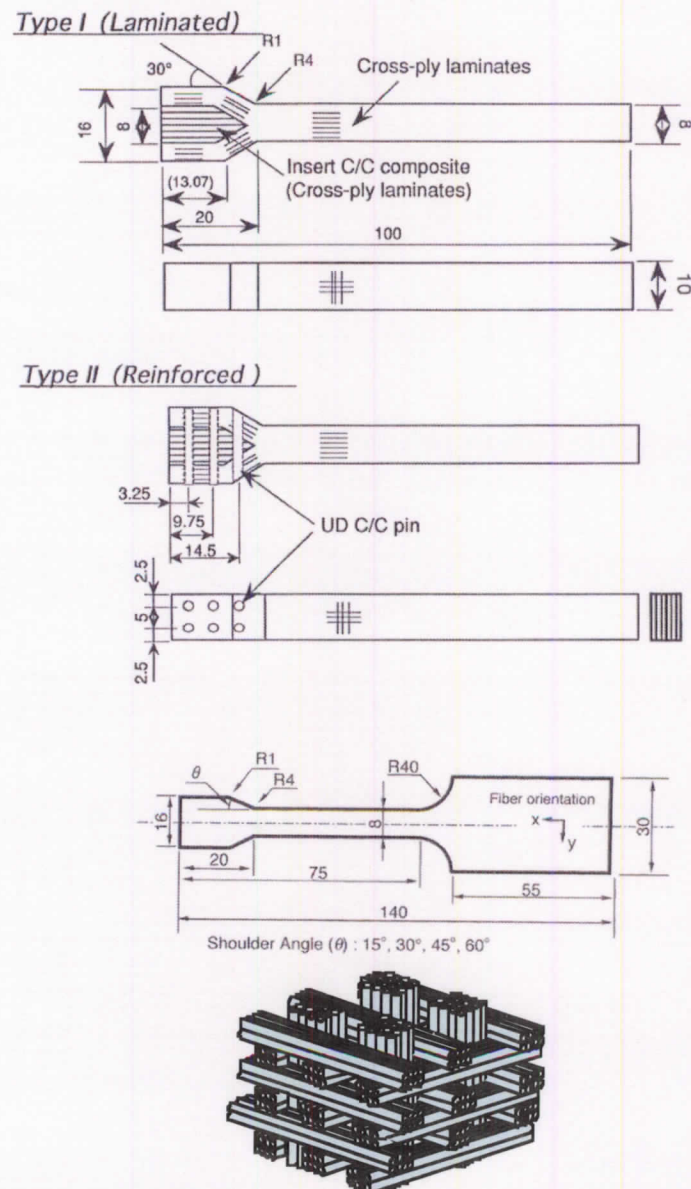


Fig.1-8 Schematic drawing for test specimens for the measurement of joining strength of dovetail joint with various stacking sequences. [42,43]



実験的検討は、2D-C/C 及び三次元強化材料 (3D-C/C) に関して行われた。2D-C/C では、Fig.1-8 (上 2 図) で示す TYPE I,II の 2 種類の構造を用いて接合強度が検討された。

TYPE I は C/C 複合材料素材中に機械加工した中子 (インサート材) を配置し、ホットプレス成形することにより作製されたものである。積層型の C/C 複合材料は層間せん断強度が著しく低いため、本試験片は層間破壊することが予測された。そこで、層間補強のために一方向強化 C/C 複合材料 (UD ピン:  $\phi 2\text{mm}$ ) で強化した TYPE II 試験片を作製した。3D-C/C については、Fig.1-8 (下図) で示すような形状の、強化繊維含有率  $V_f$  の異なる 3 種類の直交三軸強化材 ( $V_f=46\%$  (x 方向  $V_{f-x}=24\%$ ; y 方向  $V_{f-y}=17\%$ ; z 方向  $V_{f-z}=5\%$ )、 $V_f=50\%$  ( $V_{f-x}=30\%$ ;  $V_{f-y}=15\%$ ;  $V_{f-z}=5\%$ )、および、 $V_f=54\%$  ( $V_{f-x}=36\%$ ;  $V_{f-y}=13\%$ ;  $V_{f-z}=5\%$ )) が検討された。試験は Fig.1-9 に示すジグを用い行われた

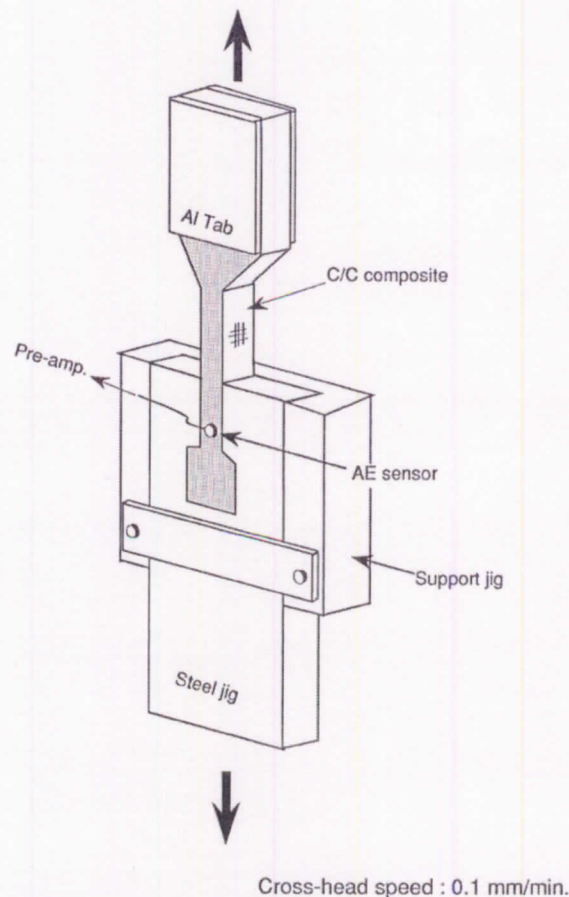
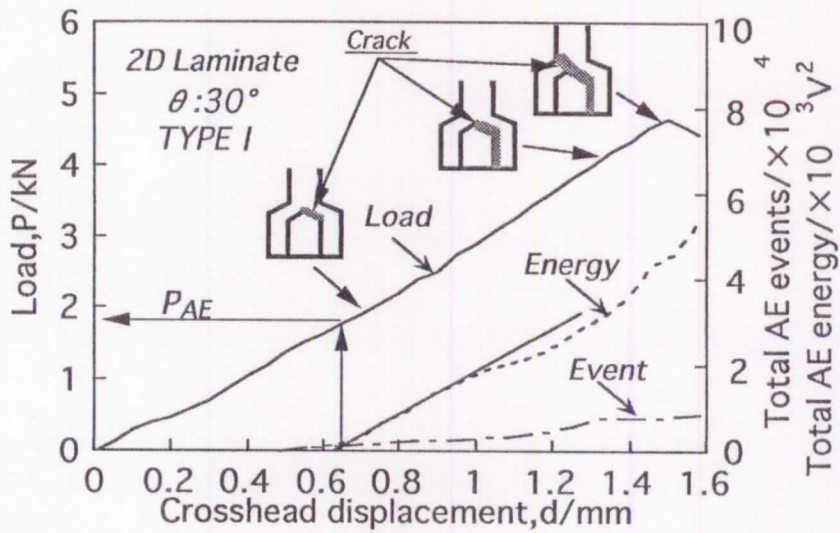
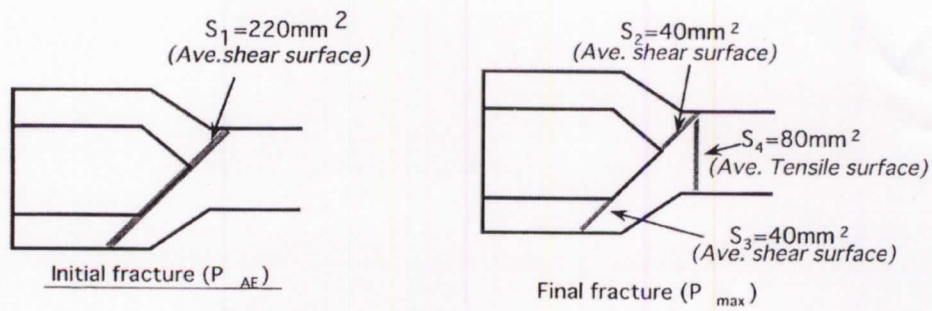
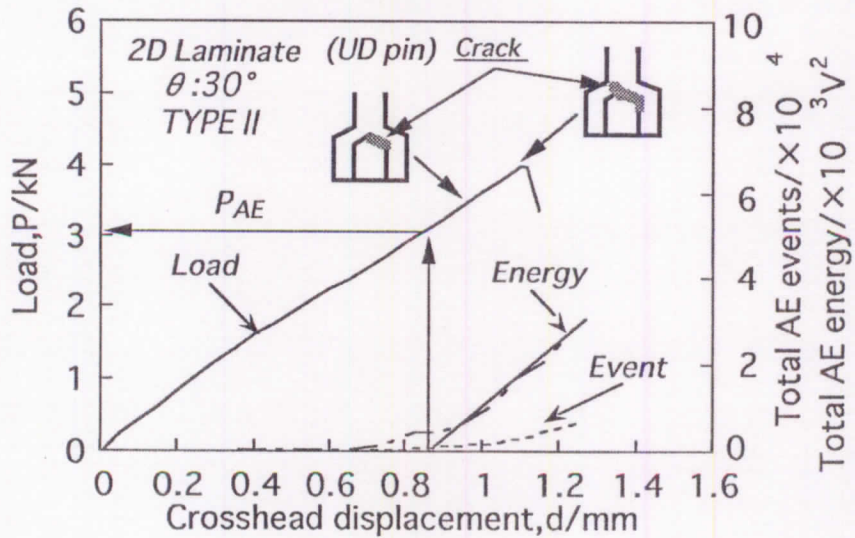


Fig.1-9 The test fixture for the measurement of joining strength of a dovetail specimen.

[42,43]



(a)



(b)

Fig.1-10 The load-crosshead displacement curves during joining strength test of C/C dovetail joint TypeI and TypeII specimens. [42]

Fig.1-10 は Type I と II の試験片を使って得られた荷重—変位曲線と破壊挙動である。また、初期亀裂発生時の荷重( $P_{AE}$ )を Fig.1-10 に示す基準面積( $S_1$ )で除した値を初期破壊応力(Initial fracture stress)、最終破壊時の荷重( $P_{MAX}$ )を基準面積( $S_2$ )で除した値を最終せん断強度(Ultimate fracture stress)としてこれらの値と各試験片の初期強度を対比した結果を、目標周速 440m/s (記述の ATREX の目標速度)での要求強度と共に Table.1-2 に示す。図示のように、TypeII のピンによる補強効果は初期破壊応力に関しては認められたが、最大荷重に関して認められなかった。Type I 及び II の最大強度は共に ATR の要求強度条件よりも低く、2D-C/C の適用は困難であることがわかった。

Table 1-2 Comparison of measurement average stresses an initial and final fracture of dovetail specimen with corresponding strengths

The number of type	Initial fracture		Final fracture	
	Stress	Strength	Stress	Strength
I	4.7MPa	* 7.5MPa	58MPa	** 40MPa
II	7.0MPa	* 7.5MPa	50MPa	** 40MPa
III	-	-	135MPa	*** 150MPa

\* ILSS

\*\* In-plane shearing strength

\*\*\* Tensile strength

三種類の 3D-C/C では、荷重-変位曲線の非線形開始点付近から顕微鏡微視的観察から破断が確認され、荷重増加と共に試験片底部に向かう亀裂進行が確認された。Fig.1-11 は 3D-C/C に及ぼす繊維含有率と肩角度の効果を示したものである。図中の 31.5 MPa の横線は、周速が 440m/s のときの発生応力であり、応力は Fig.1-12 の上側の図で説明されている平均剪断応力である。Fig.1-11 に示すように、繊維体積含有率の上昇と共に、強度の上昇が確認され、最終破断時の破断応力はどの条件においても実構造の荷重条件を達成する値が得られ、 $V_f = 54\%$ 、ショルダーアングル  $30^\circ$  の条件では初期破壊応力も 31.5 MPa を超えた。Fig.1-12 は、実験結果を平均せん断応力で整理した白丸及び黒丸と FEM で

計算したせん断応力（応力集中を考慮した最大応力説）から推定したときのダブルテールの破壊時の応力（平均応力に換算）を比較した結果である。これより、平均せん断応力クリテリオンが有効であるが、破断時の平均せん断応力が剪断強度よりも高い値が得られていることが確認された。この理由として、ダブルテール試験ではせん断滑りが起こる  $S_s$  面上で圧縮応力がはたらき、試験中二軸方向応力が生じることで強度が上昇したものと想定された。

以上のダブルテール接合試験の結果、ダブルテール部に関して二次元材の適用は低層間強度のために困難であるが、3D-C/C を用いれば強度の確保が可能であることが確認された。

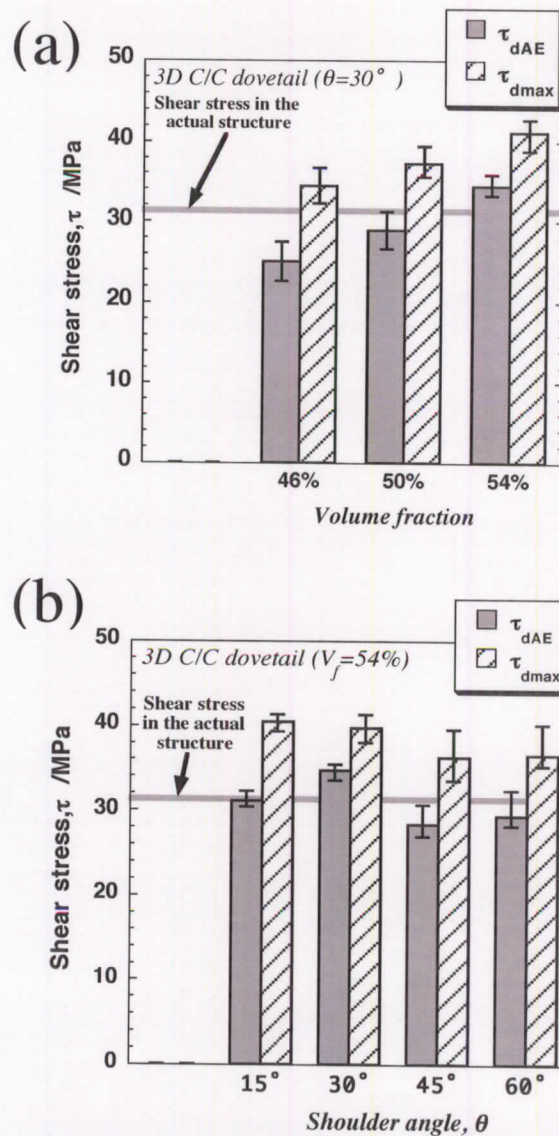


Fig.1-11 Stress-bearing capability of the 3D dovetail specimen. (a) Effect of volume fraction, (b) effect of shoulder angle. [43]

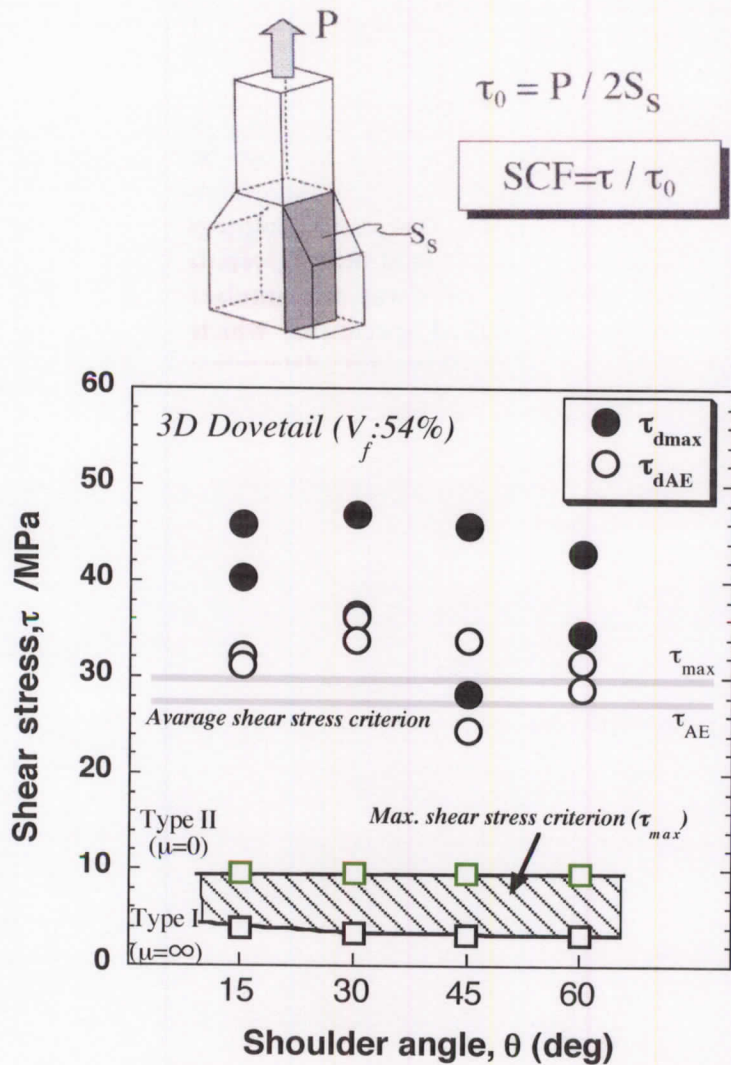


Fig.1-12 Comparison of experimental results and the predictions on load-bearing capability of the 3D dovetail specimen. [43]

### 3.1.2 ピン接合

ピン継ぎ手では、1)円孔加工による繊維の損傷、2)円孔端、ピンと円孔の接触による応力集中等により継ぎ手強度が低下する。これらの影響を見積もることが主たる検討課題になる。CFRP や GFRP などの繊維強化複合材料ではピン継ぎ手に関して詳細な検討が既に行われている [45-53]。例えば、FRP のピン継ぎ手では、円孔径と試験片幅の比によって、せん断破壊、引張破壊、面圧破

壊といった複数の破壊挙動を示すことが確認されている [51]。この破壊形態は継ぎ手強度の決定に大きく影響を及ぼすことから、各材料に関して円孔の形状、試験片の形状および、締め付け力の影響などを実験的に評価するとともに、FEM 解析により円孔付近に生じる応力集中の効果やそれによる損傷などが検討されてきた。

C/C 複合材料でも数は少ないが、ピン継ぎ手強度に関する実験的な検討が行われている [54,55]。Fig.1-13 は強度試験方法の一例を示したもので、円孔差し込まれたピンを介して荷重が加えられる。文献[55]では、材料としてプリフォームドヤーン法で成型された東レ製 M-40 を強化繊維とする 3 種類の C/C 複合材料（積層構造は $(0^\circ/90^\circ)$ 、 $(\pm 45^\circ)$ 、 $(0/90/\pm 45^\circ)$ ）を用いて検討を行っている。継ぎ手は耐荷重能力が最も重要な性能指標であり、円孔の中心と上端の距離  $e$  や試験片幅  $W$  の影響、そしてボルトの締め付け力等の対荷重能力に及ぼす効果が評価された。

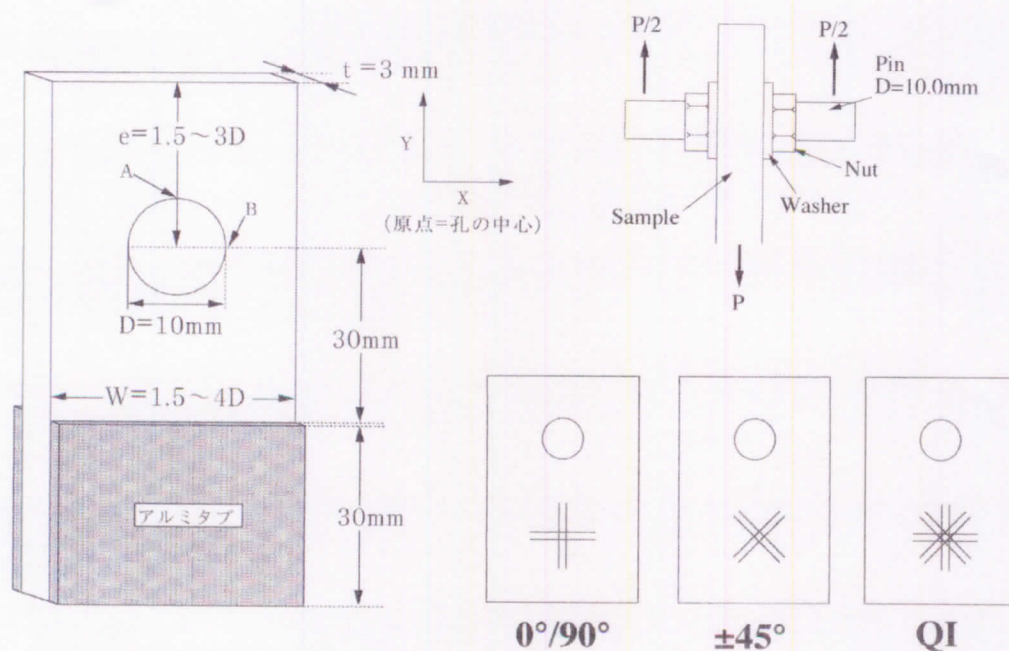


Fig.1-13 Dimension of the specimen and the coordinate axes and reinforcing directions of the specimens. [55]

孔上部が短いときには孔側面部から上方に向かうせん断破壊が生じた。(0°/90°)材ではせん断破壊の発生条件は  $e < 1.0D$  であった。この場合、応力集中係数 1.4 の弾性計算で安全側の見積もりが可能であった。 $e$  が大きいときには引張破壊が発生した。引張破壊に関しては、Fig.1-14 に示すように全ての積層タイプの試験片に対して式(1)で計算される平均応力による整理が有効であった[55]。

$$\sigma_B = \frac{P}{Dt} = \left( \frac{W}{D} - 1 \right) \sigma_{f-t} \dots 1 - (1)$$

ここで $\sigma_B$ は継ぎ手強度、 $t$ は試験片厚さ、 $\sigma_{f-t}$ は材料の引張強度である。この結果は、円孔程度の応力集中に対しては C/C はほぼ完全な応力集中不感性をもつという既往の結果[56]と一致した傾向である。 $W$ が大きくなると、破壊様式は Fig.1-14 に示すように圧縮破壊に遷移する。(±45°)材以外の圧縮破壊は、接触部の圧縮応力が  $\cos\theta$  に比例すると仮定した[57]式(2)が有効であった。

$$\sigma_B = \frac{P}{D_t} = \frac{\pi \sigma_{f-c}}{4} \dots 1 - (2)$$

ここで、 $\sigma_{f-c}$ は材料の圧縮強度である。一方(±45°)材では、著しい応力緩和が観察され、緩和係数  $k_{(conc.)} (< 1)$  の導入が必要であった。この原因としては、±45°では大きな永久変形が生じており、永久変形により孔がピンに密着させた結果、接触部の法線応力を一様化させたためと推定された。以上の結果から C/C のベアリング強度は、最大でも 125MPa 程度であり、この値は一般的な CFRP で得られる 300MPa 程度[52]の値に対して極めて小さい。

最後にピンをボルトと想定し、ボルト・ナットによる締め付けの効果が検討された。この時には、Fig.1-15 に示すように荷重-変位曲線に二つのピークが確認された。一つ目のピークは材料破断の発生点であり、二番目のピークは締め付けによる変形拘束によるものであった。最初のピーク値はネジ締結のない時の破壊荷重とほぼ一致しており、ネジ締結がある場合でも Fig.1-11 の結果が有効であることが確認された。

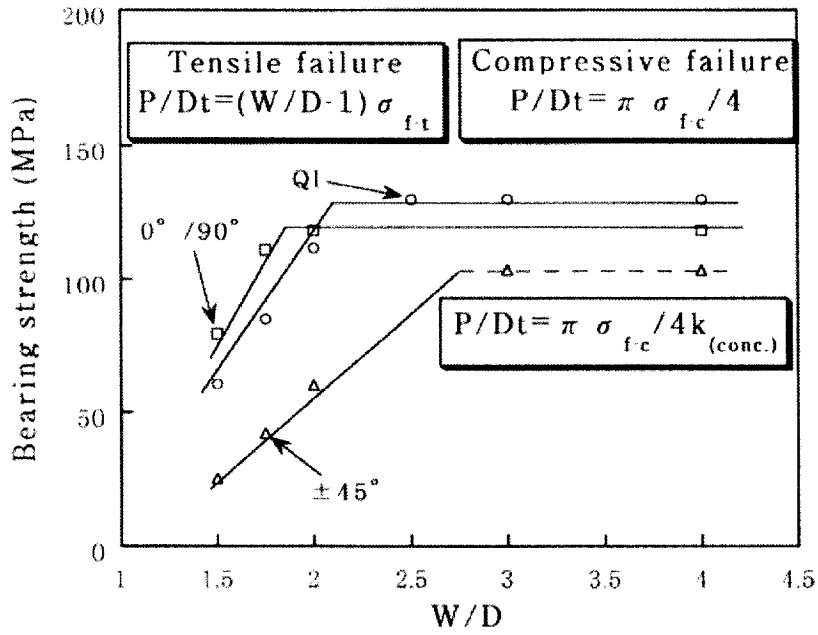


Fig.1-14 Comparison of predicted and experimentally obtained bearing strength. [55]

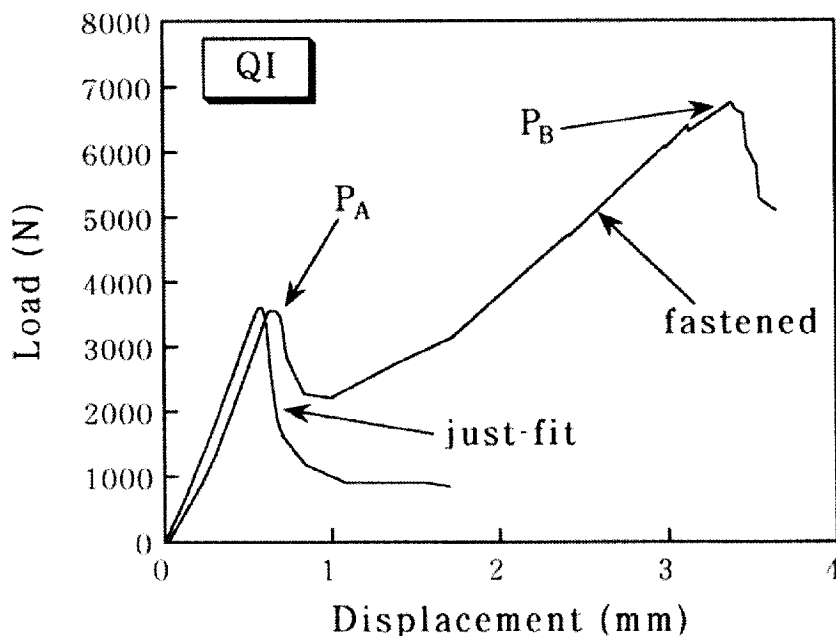


Fig1-15 Comparison of load displacement curves of the just fit and the fastened specimens. [55]



### 3.2 化学的接合

機械的接合は接合強度や信頼性が高く有用な接合技術である。しかしながら、機械的接合には構造体形状による制限が大きく、実構造体形成にはこのような幾何学的な制約の小さい化学的（接着）接合も必要不可欠な技術である。一般的な構造には、よく知られているように様々な接着剤が使用されており、接着接合強度に影響を及ぼす要因としては、接着材料物性や接着材／被着材の界面状態の他に、接着層の厚さの影響や、試験温度、雰囲気などの環境の効果など多くのものが挙げられている。通常のポリマー接着材については、これらの効果について詳細にわたる検討が行われている[58-67]。

C/C に対する化学的接着には主として通常 1) C/C の特徴である耐熱性を損なわないこと、2) 高接着強度、3) 接合手法の簡易性などが要求される。耐熱材料の成形温度は通常高く、高温で複雑形状物の任意方向に高圧をかけることは困難であり、かつ工業的なコストを増大させる。すなわち、接合処理時に高圧を必要としないことも C/C を接着する上では重要な要求事項になる。これらの要求を満足し得るもの接着剤として、過去に炭素や SiC、ボロンカーバイド等のセラミクス材料を用いた研究が行われてきた[68-79]。

Parviz Dadras らは接合部に炭素材料を用いた接着について検討を行った[68]。彼らの行った接着方法の概略図を Fig.1-16 に示す。彼らは、炭化金属(Mn,Al,Mg)を接着材料として用いて C/C 同士の接合を行い、金属の昇華温度以上で熱処理を施すことにより接着部に炭素を残留させて接合を行う方法を検討した。この方法では、金属の昇華時に多数の空孔などの欠陥が生じ、低い接着強度(2MPa程度)しか得られなかった。また、Parviz Dadras らはまた B<sub>4</sub>C および TiB<sub>2</sub> を用いた接合を検討した [69]。これらの接着は 2300K 付近まで高接着強度の維持をしたが、高い接着強度を得るためには、2300K 以上の処理温度とその温度域で約 2MPa という加圧力を要した。従って、この方法は、複雑形状構造体や大面積を有する構造体への適用は困難であると想定された。また、SiC による接合に関しては W. Krenkel ら German Aerospace Center (DLR : Germany) により検討が行われた[70,71]。Fig1-17 に示すように、彼らは基板材料として低密度の多孔質 C/C 複合材を用い、熔融 Si を C/C 内部の亀裂を経路として接合部に含浸し、接合部にあらかじめ配置しておいた接着部炭素材料（繊維、炭素フェルト等）と反応させて SiC 接着層を生成させた。この接着は、1900K 付近まで高い強度が維持した。しかしながら、この方法は多孔質 C/C のみに有効性であり、

また SiC は 1800K 以降の温度域で強度劣化を示すとされており[80]、これ以上の温度域での強度劣化が憂慮された。また、この手法で接合された構造体は SiC 部が大半を占めているために、特性が C/C とは著しく異なるものになることが問題になることも想定される[81]。すなわち、C/C 複合材料の化学的接合には、未だに不明瞭な部分や、適用に対する課題が多く残っているのである。

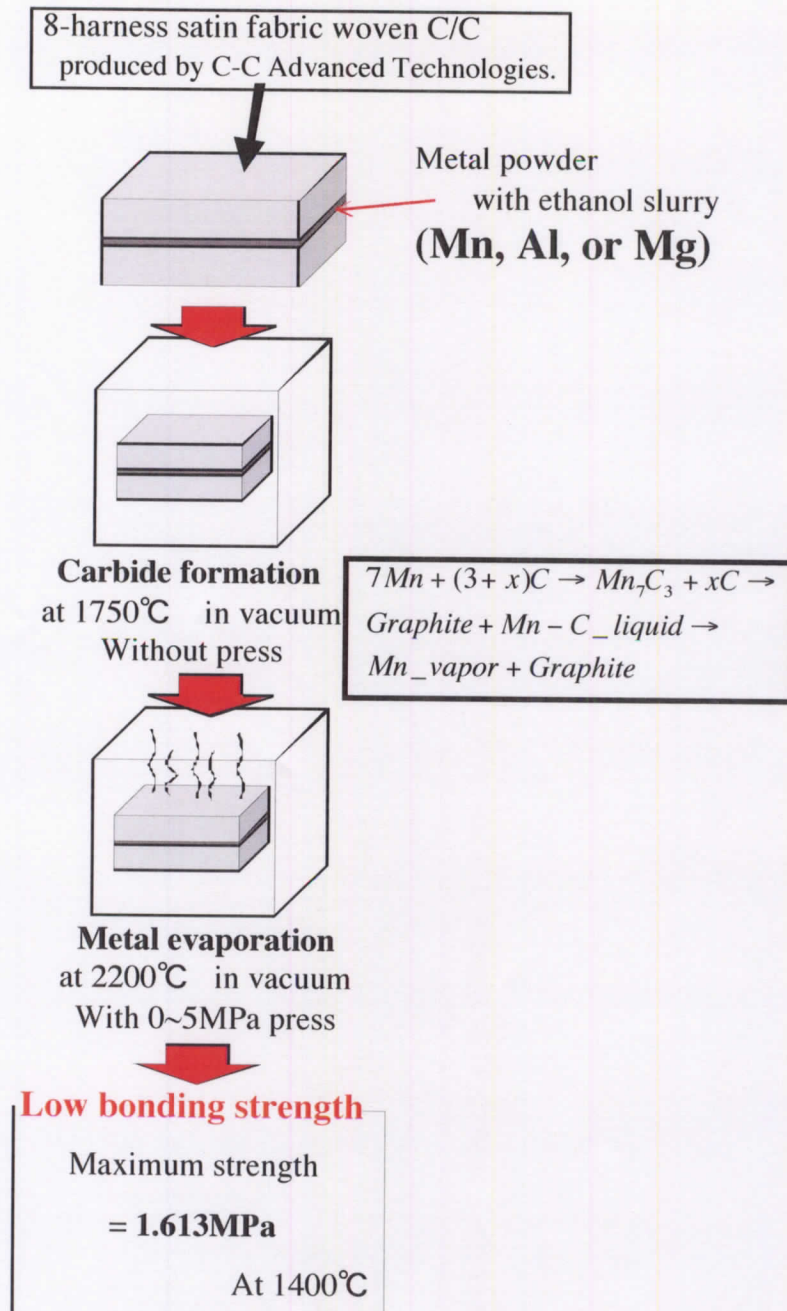


Fig.1-16 Schematic diagram of metal carbide bonding for C/C composites.[68]

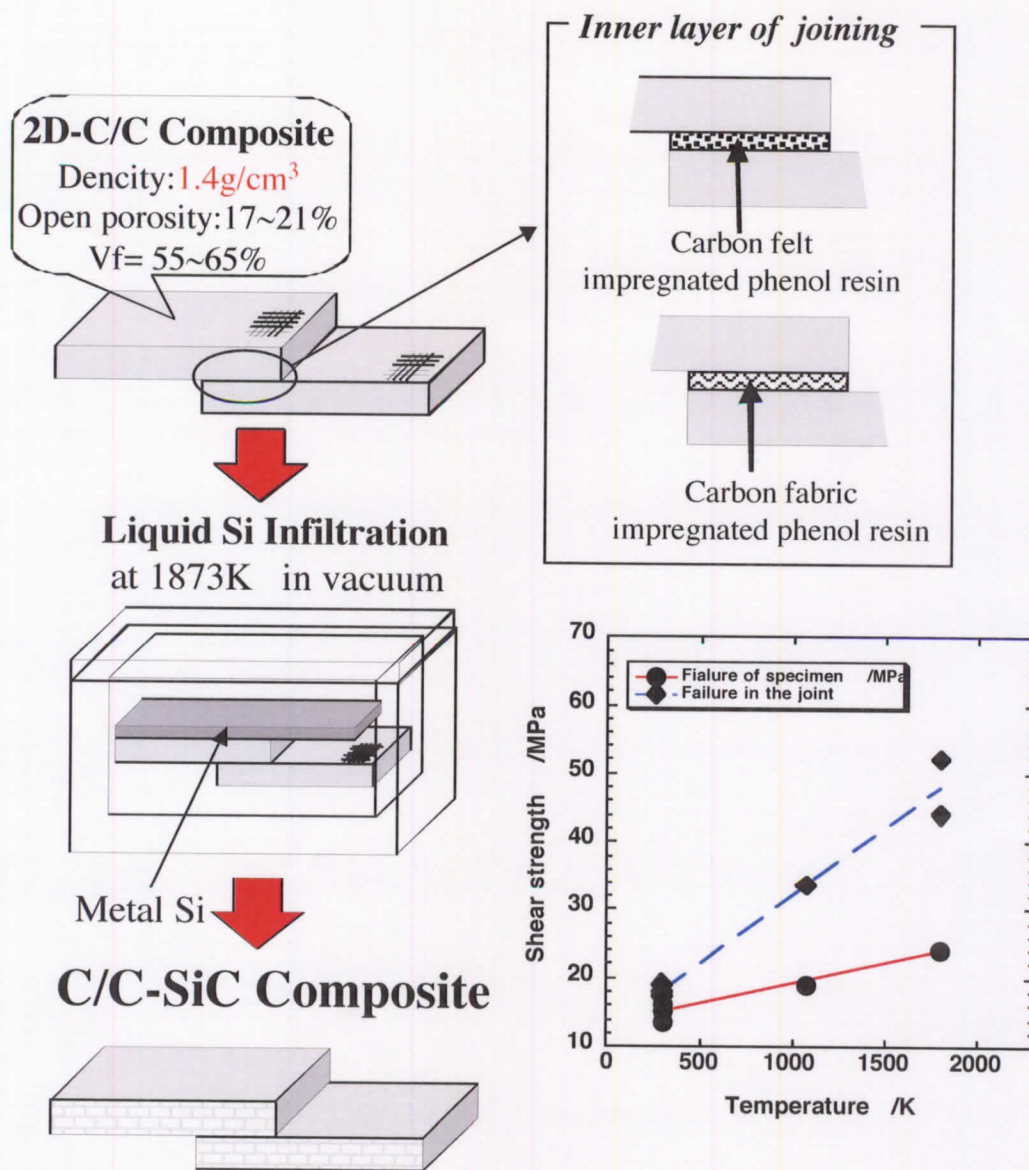


Fig.1-17 Schematic diagram of liquid Si infiltration bonding for low density C/C composites.[70,71]

#### 4. 論文の目的および構成

以上を背景に、筆者らはプリフォームドヤーン法 (PY) 法により作成された [81]比較的高密度を有する C/C 複合材料に対する高温接着技術に関する検討を

行った[76-79]。本論文の概略的な流れを Fig.1-18 のフローシートに示した。本研究では接合部材としては樹脂を前駆体とした炭素、また、基板炭素と熔融金属ケイ素 (Si) との反応により得られる炭化ケイ素 (SiC) が用いられている。高い耐熱性を有する反面、接着強度の低い炭素を接着層に用いた接着 (炭素接着 (Carbon bonding))、及び、高耐熱性、高強度が期待される、接着層に基板炭素と熔融 Si の反応物である SiC を形成させる接着 (SiC 接着 (SiC bonding))、さらに、炭素接着、SiC 接着を複合化させることにより工業的に簡易な手法を取り入れた Hybrid 接着 (Hybrid bonding)の三種類に関して、各々の常温での強度評価および強度比較、および高温での強度評価を行うことにより、最適な接合方法の導出をおこなっている。

第 1 章では背景および、研究目的について述べた。

第 2 章では、炭素接着に着目し、前駆体となる材料として、フラン樹脂、フェノール樹脂、及びポリベンゾオキサジンに対して検討を行い、最適な接着材料の選択、および、接着条件に対する吟味を行っている。

第 3 章では、先で選択されたフェノール樹脂を用いた炭素接着の高温接着強度測定を行い、また、高温での接着強度変化のメカニズムの解明を行っている

第 4 章では、より高接着強度、工業的簡易性を追求した、炭素接着と SiC 接着を複合化させた Hybrid 接着に対する検討を行い、常温で最適な接着条件の決定、高温接着強度の測定、および、高温での強度変化メカニズムの解明を試みている。

第 5 章では、基板繊維配向の強度への影響を調査するために、一方向強化 C/C (UD-C/C)を基板に用いた接着について検討を行っている。一方向材の組み合わせにより、多種の繊維配向の接着を行い、強度評価により繊維配向の影響の検討をおこなった。

第 6 章では三次元強化 C/C (3D-C/C)を基板とした接着を目的とし、接着面に対する基板 C/C の繊維配向の組み合わせの影響を考慮にいれ、3D-C/C の接着での問題点を確認した。

第 7 章では、総括として各章の結言を示した上で、化学的接合技術の将来的な展望について述べる。

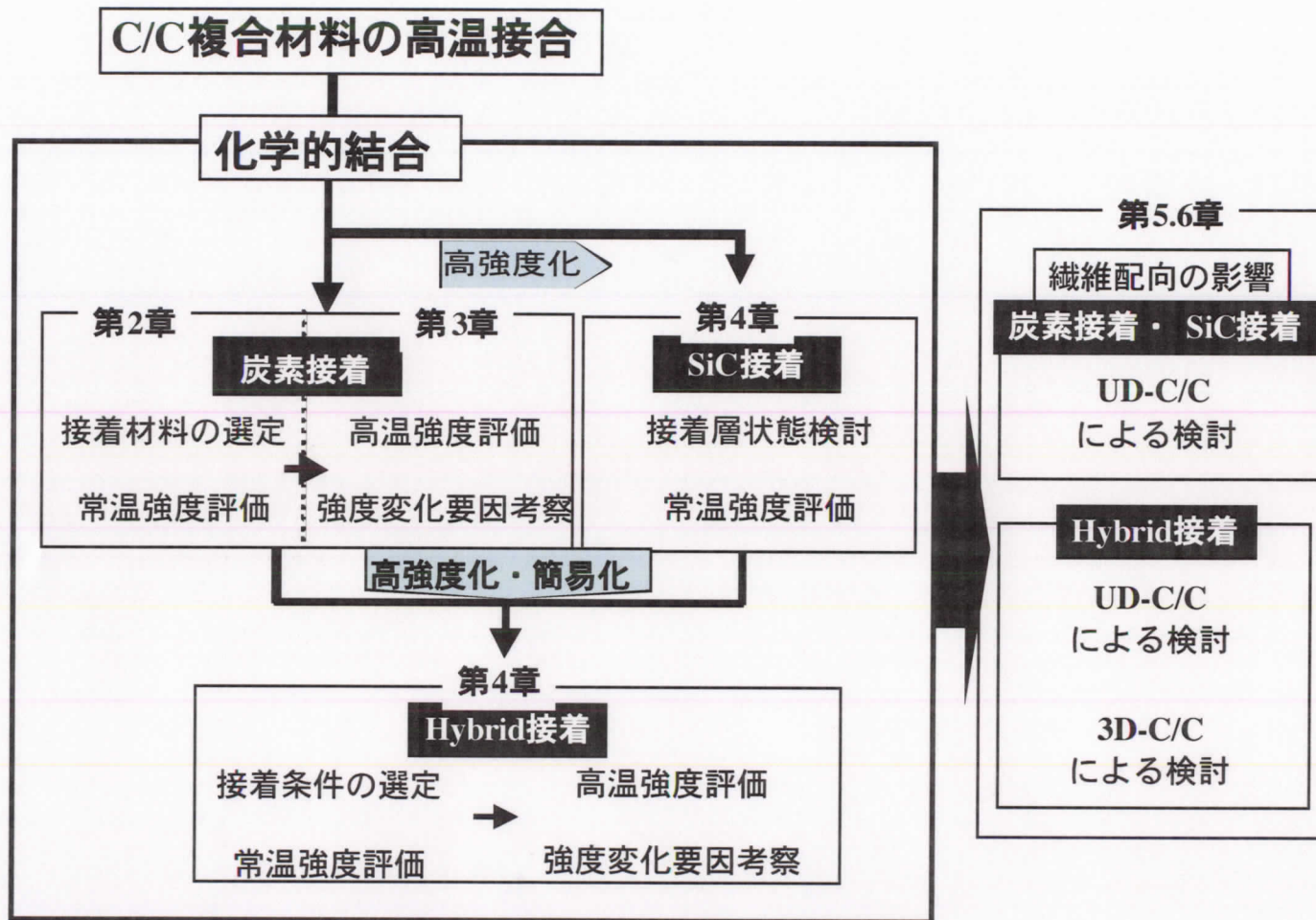


Fig.1-18 General flow sheet of this paper

## 第2章 炭素接着技術に関する検討

### 1. 目的

前章で述べたように、C/C 複合材料の化学的接合には、C/C 複合材料の耐熱性と同等程度の耐熱性が接着材に必要とされる。そこで、本研究では C/C と同じ素材である炭素を接着剤とする手法（炭素接着(Carbon bonding)）について最初に検討を行った。炭素により接着するには、粉体の炭素を直接被着材間の接着部に配置し、高温・高圧を加えて焼結させる方法も考えられる。しかし、この方法は工業化するのは困難であり、我々は炭素の前駆体である樹脂の状態で行い、前駆体を炭素化する方法であれば、比較的低温・低圧で接着できると考え検討を進めた。炭素接着材の前駆体としては炭化収率のよい樹脂と石油又は石炭から得られる pitch の2種類が考えられた。この内 pitch の場合には、1) 100°C付近の温度で一度熔融をさせて使わなければならないこと、2) 試験的に行った結果から pitch と炭素はぬれ性が低く、pitch と C/C 間に隙間を生じやすい等の欠点があり樹脂を前駆体とする方法に絞り検討を行った。樹脂は接着剤として用いられており、樹脂接着は室温・低圧で行うことが出来る。従って、その後、樹脂の接着層を高温で炭素化させることにより炭素接着層が容易に形成できる。本章では、炭化収率が高く C/C 複合材料用の接着材料前駆体として優れると想定された樹脂を数種類選定し、接着強度と接着層の形成しやすさという観点から比較検討を行い最適な樹脂を選定する。さらに、選定された樹脂に関して接着条件に関する検討を行った。

### 2. 接着材料の選定

#### 2.1 接着素材選定の考え方

C/C 複合材料用の接着樹脂に求められる条件は、

- 1) 基板 C/C 複合材料とのぬれ性がよいこと
- 2) 炭素化処理時の炭化収率が高いこと、

の2点である。樹脂炭素化時には、熱分解により原子結合が切れ、C 以外の成分がガスとして放出される。この時の体積収縮が大きいと、接着層内に欠陥の集積や、高い残留応力が発生して接着強度を低下させる。このことを考慮した条件が上記 2) である。そこで本姓では、まず炭化収率が高い樹脂を数種類選定し、樹脂の炭化特性の評価と接着強度の比較を行い、前駆体樹脂の選定を行った。続いて、選定した樹脂に関して種々の条件で接着を行い、最適な接着条件

を決定した。

## 2.2 試験方法

### 2.2.1 炭素接着方法

供試材料としてはプリフォームドヤーン(PY)法[82]によって作成されたアクロス(株)製 0/90 直交積層材、強化繊維は TORAYCA M40 (東レ(株)製、繊維体積含有率メーカー公称 50%) のものを用いた。入手した C/C 材は 300mm×300mm×3mm であり、ダイヤモンドカッターを用いて 20×18×3mm へと加工し、接着表面を平面研削盤(KVG-300)の#325 ダイヤモンドホイールで研削した。研削後、アセトン超音波洗浄を行い、大気オーブン中で十分に乾燥をおこなったものを接着用試験片として用いた。

本検討においては、樹脂材料のなかでも炭化収率が高いとされる熱硬化性のフラン樹脂(ヒタフラン 302:日立化成工業(株)製)、フェノール樹脂(スミライトレジン:住友デュレズ(株)製)、および、ポリベンゾオキサジン[83]の三種類のことを接着材料に用いた。炭化収率の測定は熱重量分析装置(Thermo-gravimetric analysis; 以下 TG)を用いて行い、高純度 Ar 雰囲気下での高温時における重量変化の割合を評価した。

接着方法を Fig.2-1 に示す。接着面を平面研削盤で研削した試験片を二片用意し各樹脂を試験片表面にドクターブレード法[84]を用いて一定の厚さで塗布した。ポリベンゾオキサジンに関しては、塗布前に溶剤により粘性の適切な制御を行う必要がある。その後、樹脂面を張り合わせた後に卓上型ホットプレス(テスター産業(株)製)で 2 MPa の一軸方向加圧を与えながら図に示した、各樹脂に指定された硬化条件(フラン樹脂: 333K, 2hrs、フェノール樹脂: 403K, 2hrs、ポリベンゾオキサジン 473K)に従い樹脂部の硬化を行った。最後に高温炉中 Ar 雰囲気(0.1MPa)で昇温速度 5K/min、降温速度 5K/min で 873K 1hr 保持、2073K 1hr 保持の条件の下、樹脂の炭素化を行い、炭素接着層を形成した。炭化処理時には一軸方向加圧を 0-10MPa に変化させて、加圧力が接着層状態、接着強度に及ぼす影響を確認した。

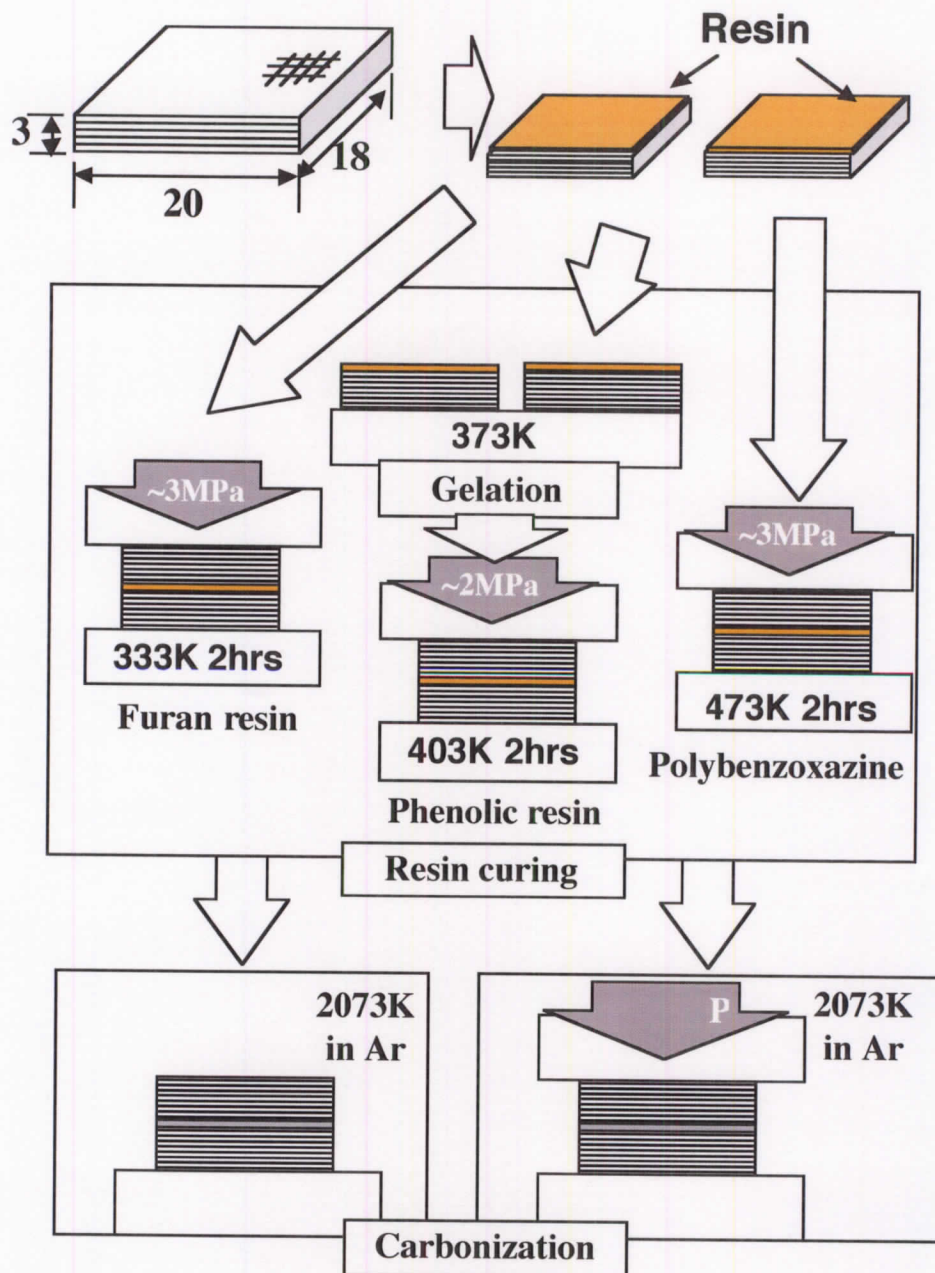


Fig.2-1 Carbon bonding process.

### 2.2.2 接着層観察

試験片の断面観察は光学顕微鏡（OLYMPUS BH2-UMA）を用いて行い、各試験片をダイヤモンドカッターで切り出し、エポキシ樹脂（SpeciFix-20, 丸本ストルアス株式会社）に埋め込み、自動研磨機（RotoPol-31, 丸本ストルアス株



式会社)で1200番研磨、 $15\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ ダイヤモンドパウダー鏡面研磨をしたものを観察用サンプルとして用いた。また、接着層内部欠陥の発生要因追求のために接着部の観察を高温顕微鏡で室温～1673Kまでの温度域で行った。本高温顕微鏡は光学顕微鏡に小型加熱炉を設置した形になっており、不活性ガス導入を行いながら試験片の加熱、観察が行えるものである。

### 2.2.3 Plunger 法による接着強度測定法

接着部の強度評価を行うために、接着後の材料をダイヤモンドカッターで Fig.2-2 のように、 $6\text{mm}\times 18\text{mm}\times 3\text{mm}$  に切り出し、Fig.2-3 に示す Plunger 法を用いて[85]、常温・大気圧でせん断接着強度( $\tau_u$ )測定試験を行なった。本手法は過去の報告[85]において、C/C 複合材料への耐酸化コーティングの接着強度を測定するための手法として検討が行われ、3mm 以下の接着幅では安定破壊を示すことが解析により確認されている。この方法では、Plate で試験片を固定し、Plunger 部で一方の被着材部を押すことにより接着層にせん断応力が負荷される。破断時の最大荷重を接着層の断面積で割った平均せん断応力を用いて接着強度の評価を行った。接着界面を Fig.2-3 に示すように Plunger の角にセットする際には、両サイドから読み取り顕微鏡と CCD カメラを用い拡大像を得ることにより、界面とサポートステージ、Plunger 角部の相対位置関係を調整した。比較のために C/C 複合材料の層間せん断強度(Inter Laminar Shear Strength (ILSS))の測定も同様の方法で行った。負荷には島津製作所(株)製オートグラフ AG500 を用い、クロスヘッド速度  $0.01\text{mm}/\text{min}$  の条件で実験を行なった。破壊挙動の観察には CCD カメラを用いた。

## 2.3 試験結果

### 2.3.1 炭化収率測定結果

Fig.2-4 にはフラン樹脂,フェノール樹脂,ポリベンゾオキサジンの炭素化の際に生じる重量変化を TG で分析した結果を示している。各樹脂とも、1273K 以上では重量減少がほとんど起こらなかったため、1273K で 2hrs 保持した後の重量から炭素収率を算出した。その結果を Table 2-1 に示す。本結果が示すように、炭素接着ではより高い炭素収率を示したフェノール樹脂とポリベンゾオキサジンで空孔の少ない接着層が形成されることが予測された。

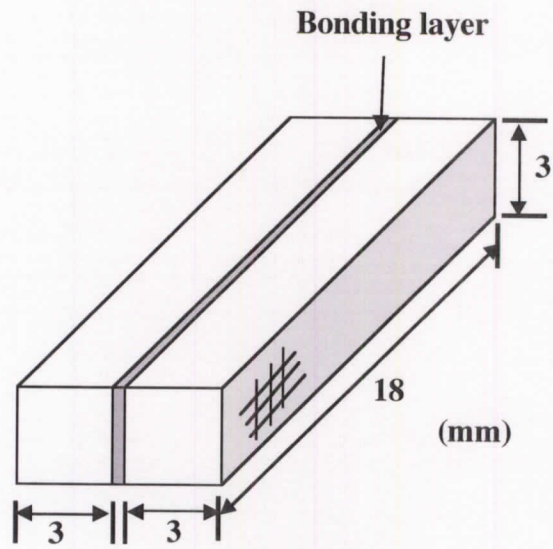


Fig.2-2 Sample configuration of plunger test specimen.

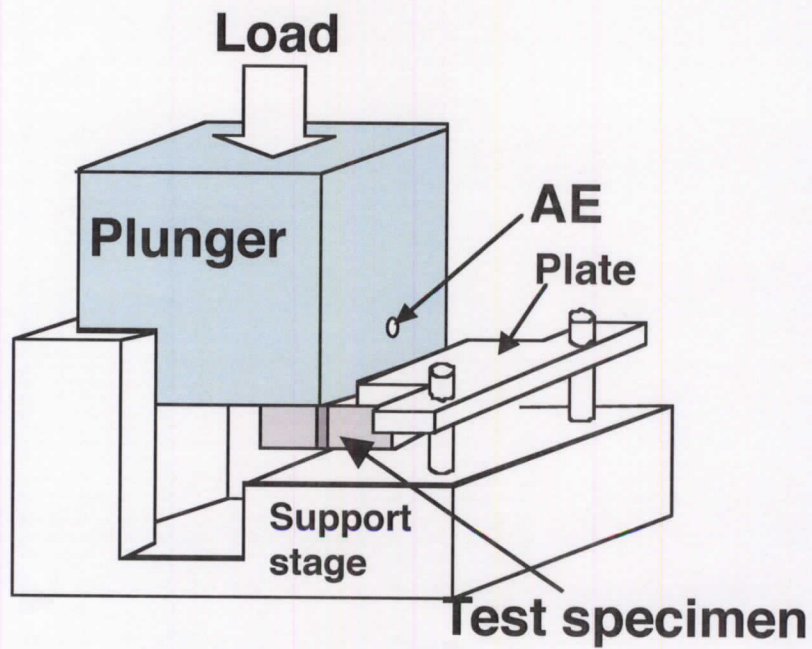


Fig.2-3 Test fixture of plunger test.

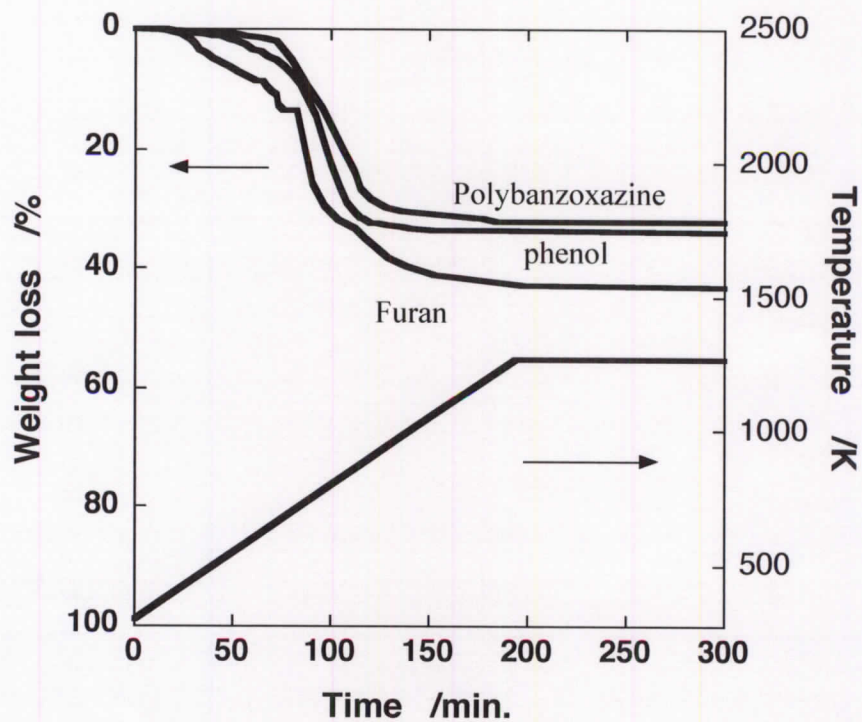


Fig.2-4 Thermo-gravimetric curves of various resin systems under  $N_2$  gas atmosphere as a function of elapsed time.

Table2-1 Char yield of various resin systems.

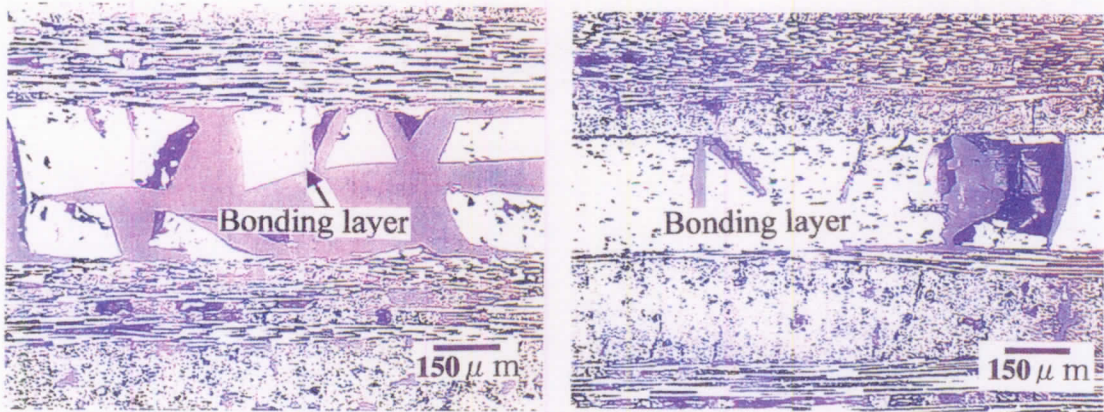
Furan-resin	50~58%
Phenol-resin	60~68%
Polybenzoxazine	65~70%

### 2.3.2 接着層断面観察結果

Fig.2-5(a),(b)はフラン樹脂を用いた炭素接着の接着層断面写真を示している。Fig.2-5(1)に見られるように無加圧で熱処理を行った物では、被着材の C/C と接着層との界面の剥離や、接着層内での破断が多数確認された。これらは、炭化収縮による体積減少、収縮応力および、内部残留熱応力等によるものであると推定される。一方 Fig.2-5(2)の接着中に加圧した接着層に関しては界面の剥離はほとんど観察されず、接着層内の破断の低減も見られた。しかしながら、炭化収率の測定結果から分かるように、フラン樹脂では炭化収率が低いことから炭素化時の収縮が激しいために、接着層内に空孔が多く存在する多孔質な状態が生じ、これらの空孔等の影響により実際の接着面積の減少生じていることが確認された。

Fig.2-6(1),(2)はフェノール樹脂を用いた炭素接着層の断面観察写真を示している。この場合もフラン樹脂を用いた際と同様に、無加圧で接着を行った接着層 (Fig.2-6(1)) には、接着層と基板 C/C の界面で大部分の剥離が生じていることが確認された。それに対して、Fig.2-6(2)に示す、加圧接着により作成された接着層では界面の剥離はほとんど見られず、炭化収縮等の影響で接着層内部に一定間隔のクラックが生じているのが確認されたが、それはフラン樹脂により接着された物に比べて緻密な接着層が形成された。

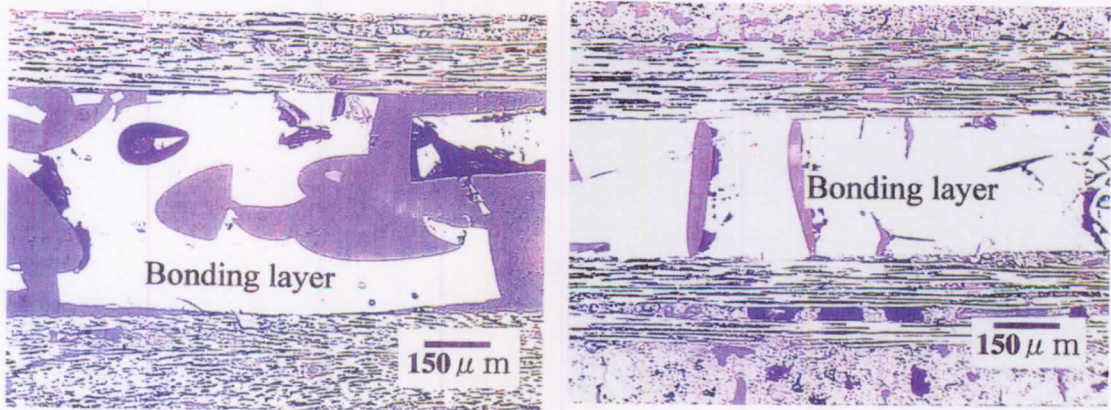
Fig.2-7(1),(2)にはポリベンゾオキサジンを用いた炭素接着層を示すが、本樹脂を用いた無加圧接着では、接着が十分に完了せず、接着力が得ることが出来なかった。理由としては、Fig.2-7(1)に示される樹脂段階での接着層のように、樹脂硬化時に生じる発泡の制御が出来なかったことにより接着層内部に大小多数の気泡が残留したこと、それに加え炭化時の炭化収縮が生じ多数の空孔生成が行われたことにより界面の有効な接着面積が稼げなかったためだと考えられる。一方、加圧炭素化を行った接着層に関しては、無加圧の際問題と考えられた空孔が加圧により押しつぶされ、除去されたことにより Fig.2-7(2)に示すような、空孔の少ない約 30 $\mu\text{m}$  程度の薄い接着層の形成が行われたと考えられる。炭素化時の加圧力により接着が制御される、すなわち接着層厚さの制御が困難であることも示唆される。



(a) Carbonization with 0MPa

(b) Carbonization with 10MPa pressure

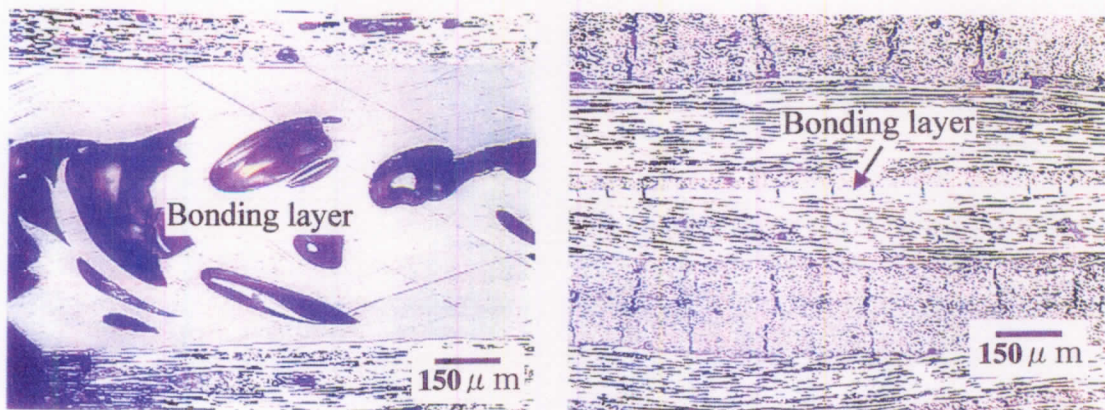
Fig.2-5 Optical-microphotograph of a cross section of bonding layer derived from furan resin without pressure process during bonding (a), with 10MPa pressure during bonding (b).



(a) Carbonization with 0MPa

(b) Carbonization with 10MPa pressure

Fig.2-6 Optical-microphotograph of a cross section of bonding layer derived from Phenolic resin without pressure process during bonding (a), with 10MPa pressure during bonding (b).



(a) after resin curing stage

(b) Carbonization with 10MPa pressure

Fig.2-7 Optical-microphotograph of a cross section of bonding layer derived from polybenzoxazine, resin bonding layer(a), with 10MPa pressure during bonding (b).

### 2.3.3 Plunger 試験による強度測定結果

Plunger 試験法での接着層破壊機構は、荷重変位曲線と Acoustic Emission (AE) を用いて確認された。Plunger と試験片の接触が生じる点までは非線形の荷重-変位曲線を示すことが確認され、このことは、その後の荷重域で線形の挙動を示したことから確認がされた。AE の累積イベント数は、最大応力付近で急増しその後の応力は急速に低下した。すなわち、このとき接着層は脆性破壊をしたものと考えられる。この傾向は無加圧、加圧両方の試験片で確認された。

破壊形態を CCD カメラで確認したところ亀裂は Plunger 角部近傍から発生していることが確認された。

Fig.2-8 には Plunger 法で測定した各炭素接着強度( $\tau_u$ )の平均値と、0/90材の ILSS を比較したものを示す。図示のように、無加圧で接着を行ったものに関してはどの接着材料でも、きわめて低い接着強度( $\tau_u$ )を示していることが確認できる。また、各樹脂とも炭化時の加圧により大幅な強度の上昇が見られていることが確認できる。この結果が示しているフェノール樹脂やポリベンゾオキサジンの加圧炭素化接着のものの中には、 $\tau_u$  が被着材(C/C 材)の ILSS 程度の強度を持つものの存在も確認された。試験片断面の観察を行ったところ、高い強度を示した試験片の中には、被着材内部で破断が生じる被着材破壊も確認された。

また、各樹脂において図のような強度の違いが生じた理由としては、先述した TG による炭化収率の測定、および、接着断面の観察の結果から接着層内の空孔の量が影響していると考えられた。すなわち、炭化収縮時に生じる空孔による接着面積の減少、接着層と基板 C/C 界面の剥離等が強度低下因子であることが考えられた。

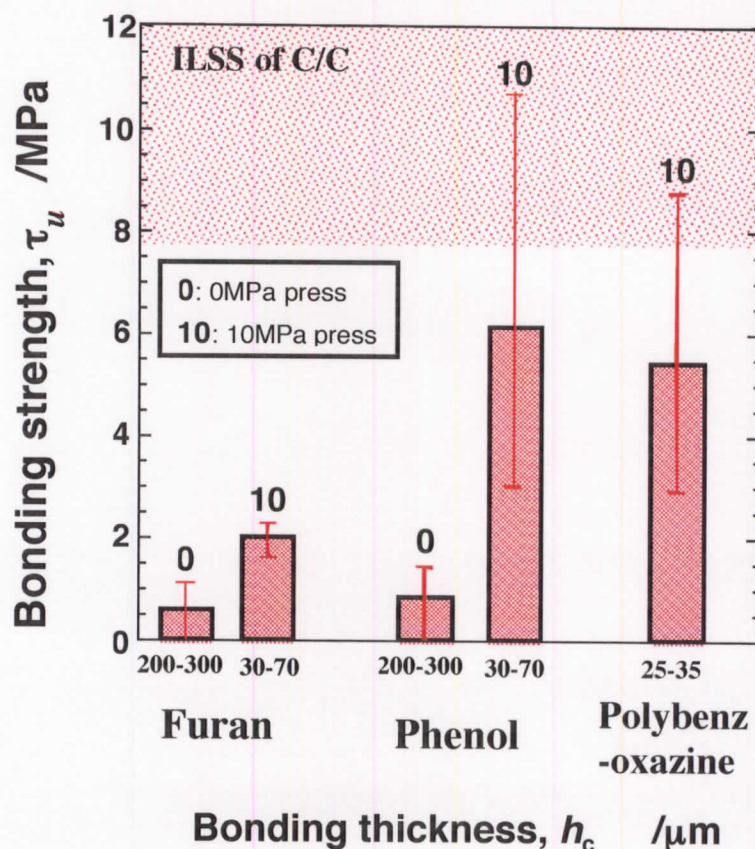


Fig.2-8 Shear bonding stresses of carbon bonding using various types resin as a precursor of the bonding layer.

## 2.4 接着材料の決定

以上の試験結果から、接着材料の決定を行った。接着技術の要求事項の一つとしてあげられていた、接着強度( $\tau_u$ )の点から、フェノール樹脂とポリベンゾオキサジンでは、被着材破壊が生じる高強度接着が可能であることが確認できた。また、実構造適用に際しては、工業的な簡易性が求められることから、より簡易な接着手法であるフェノール樹脂が本炭素接着には有効であると考えられた。加えて、フェノール樹脂での接着では無加圧でも低強度であ

るが接着が行うことが出来た点も有効性を示した。そこで、本研究の炭素接着における接着材料はフェノール樹脂と決定し、これ以降の接着にはフェノール樹脂を採用することとした。

### 3. 接着層クラックの高温顕微鏡観察

フェノール樹脂を用いた炭素接着層では、一定間隔のクラックが生じることが顕微鏡観察から確認された。このクラックの発生要因としては二つの要因が考えられた。1) 基板 C/C と接着層の熱膨張のミスマッチによる熱応力 [86]、2) 接着樹脂炭化時に生じる炭化収縮による収縮応力[87]の二つである。そこで、この要因の確認のために、高温顕微鏡を用いて観察を行った。すなわち、1) の接着時に生じる熱応力によりクラックが発生するのであれば、高温雰囲気では熱応力緩和が生じクラック開口幅が減少することが想定されるからである。そこで、試験条件としては 10K/min の昇温速度で 300K を常温として、200K ごとのクラック開口幅の観察を行うことにより要因の確認を行った。その結果の観察写真を Fig.2-9 に示す。本図から、常温から 1673K までのクラック開口幅には変化が確認されなかった。この結果はクラックの発生要因が 1) の熱応力ではないことを説明している。すなわち、接着層内部のクラックは、樹脂の炭素化時に生じる炭化収縮が要因となり引き起こされるものであることが確認された。

## 4. 接着条件の確認

### 4.1 接着層厚さ制御パラメータの確認

一般的な接着において、接着強度に影響を及ぼすパラメータとして接着層厚さがあげられる[88,89]。接着層厚さ  $h_c$  を制御することは、接着強度の制御、すなわち、接着技術の信頼性の向上につながると考えられることから、本炭素接着においても、接着層厚さ制御のパラメータの決定を行うこととした。本接着法における接着層厚さ制御のパラメータとして、樹脂の初期塗布厚さ、樹脂ゲル化時のゲル化時間( $t_g$ )、樹脂張り付け硬化時のプレスの加圧力などが考えられた。20×18×t3 の接着試験片形状の試験片に対して、各条件のうち、ゲル化時間( $t_g$ )、加圧力を変化させた際の接着層厚さ  $h_c$  の変化を求めた物を Fig.2-10 に示した。図から、プレスの加圧力、もしくは  $t_g$  によって接着層厚さが変化することが確認された。すなわち、これらのパラメータの制御により、接着層厚さ



の制御が可能であることがわかった。しかしながら、この試験結果は、この確認試験でおこなった試験片基板形状に対して有効なデータであり、試験片形状の接着面積による樹脂の表面積、体積の変化によって、パラメータ条件が変化していくことが想定される。そのことから、使用する試験片形状に対する接着層厚さと各パラメータの関係は常に調査しておく必要があると考えられた。

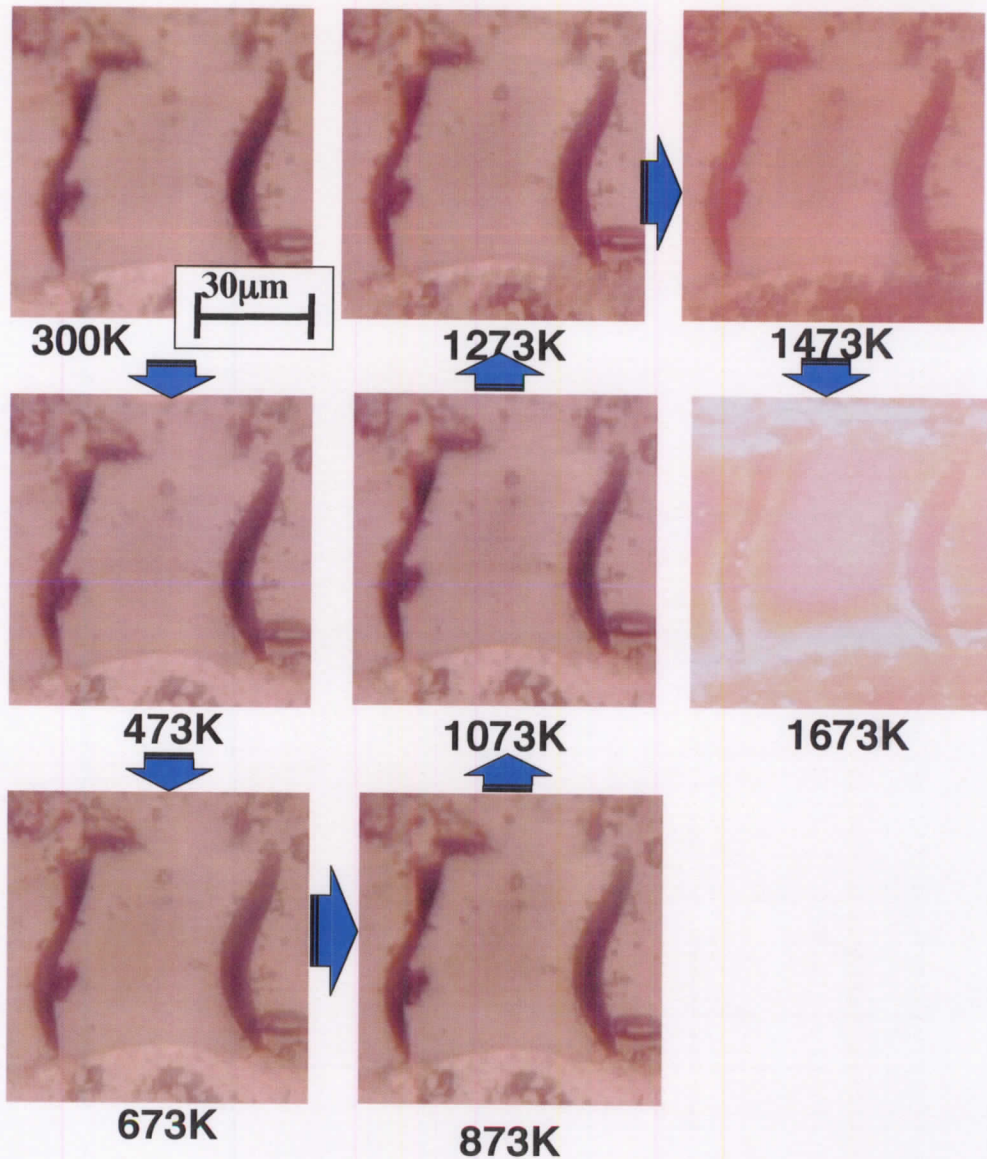


Fig.2-9 High temperature optical microphotographs of the condition of cracks within carbon bonding layer.

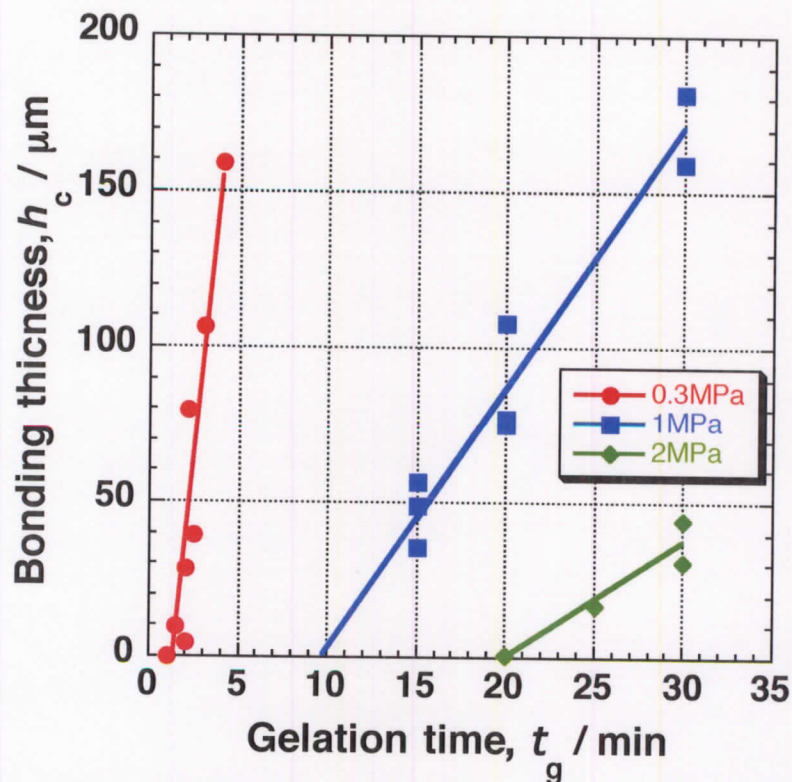


Fig.2-10 Thicknesses of phenolic adhesive layers,  $h_c$ , as functions of gelation time,  $t_g$ , and applied pressure during warm press,  $p_r$ .

#### 4.2 炭素化時加圧が接着強度に及ぼす影響

前節の接着強度測定試験の結果から、炭素接着では炭素化時の加圧によって接着強度( $\tau_u$ )が大幅に上昇することが確認された。しかしながら、実際の構造体適用の際には高温での加圧は工業的に不利な点であることから、この炭素化時の加圧力の影響に関して検討を行った。

樹脂接着段階までは同条件で接着を行い、炭素化時の加圧力を 0~10MPa の条件で接着を行った試験片の断面観察写真を Fig.2-11(a)~(c)に示す。得られた試験片の観察から、図で示されるように、無加圧(0MPa)のものに比べ、加圧した試験片接着層においては接着層中に大きな空孔等の存在が少なことが確認された。また、加圧を加えたものに関しては、各圧力条件においても接着層中の欠陥の状態の大きな相違は無く、接着層厚さもほぼ同等の状態であることが確認された。

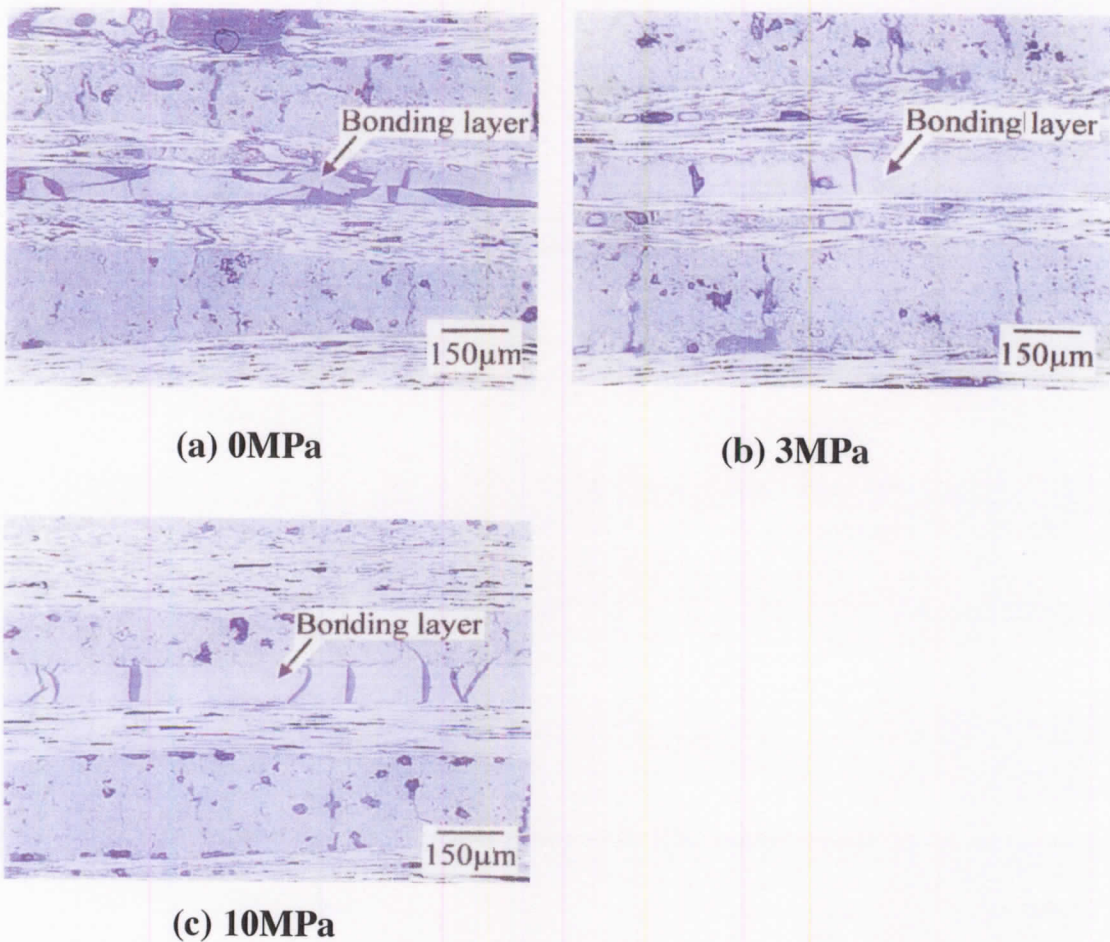


Fig.2-11 Cross sectional observations of bonding layer formed from phenolic resin with various pressure forces during carbonization process.

また、二種類の接着層厚さ（40～50mm および 90～100mm）の試験片について、加圧力と接着強度( $\tau_u$ )の関係を表した結果を Fig.2-12 に示す。図で確認できるように、同接着層厚さにおける接着強度において 1MPa 以上の条件では加圧力の大きな依存性は見られなく、無加圧のものに関してのみきわめて低い接着強度を示している。この結果は Fig.2-11 で示されたように、接着層内部の欠陥の状態が関係していると考えられた。接着層内部の欠陥、および界面の剥離は接着強度低下の要因になると考えられ、加圧により欠陥の減少が生じ高強度化につながることを確認された。以上の結果から、樹脂の炭化収縮による体積減少に起因する欠陥の生成を抑制するために、炭素化時の加圧が必要であることが確認された。加圧力としては、1MPa 程度の力でも十分な接着層が形成され

るが、一般的に化学的接合において強度のばらつきが問題視されていることから、信頼性を考慮するためには 1MPa 以上の高い加圧力による接着層形成が必要になると考えられる。

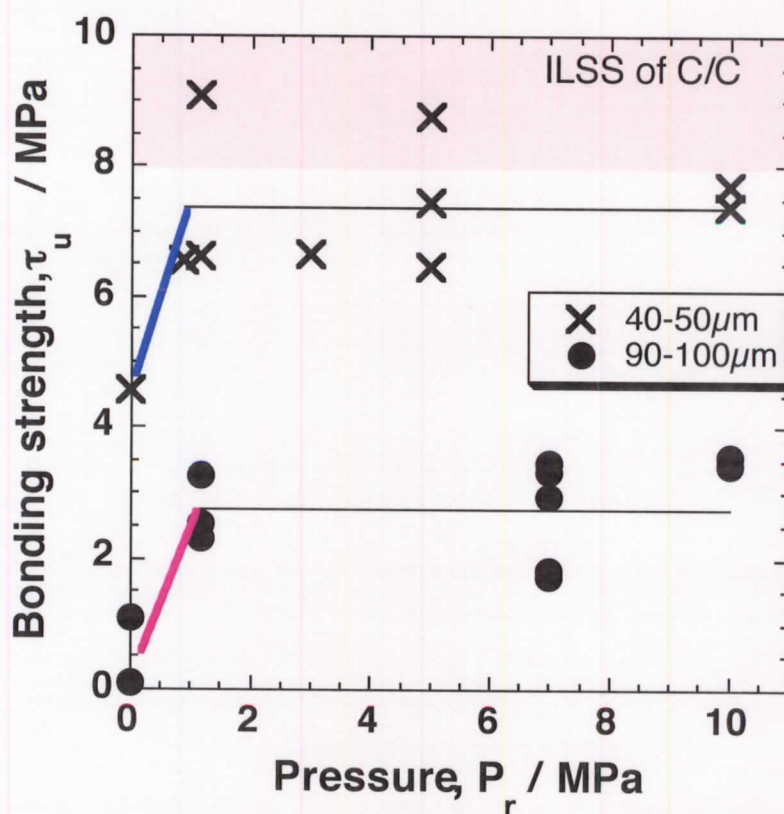


Fig.2-12 Effect of pressure ( $P_r$ ) during carbonization of phenolic resin on bonding strength.

#### 4.3 接着層熱処理温度の影響

フェノール樹脂を前駆体とした炭素材料は 2073K を越える温度域では急激な黒鉛化の進行を示すということが、X 線解析等で報告されている。[90] 接着強度( $\tau_u$ )も接着層炭素の状態に依存する、すなわち、接着工程での熱処理温度の影響を受けると考えられる。そこで、その影響を確認するために 2073K で接着を行った試験片と、2073K 接着後に 2273K で熱処理を行った試験片の接着強度

の比較を行った。その結果を Fig.2-13 に示す。また、各温度域での接着層の状態を SEM により観察した写真を Fig.2-14 に示す。熱処理温度が 2073K のものと 2273K の試験片の接着強度比較をおこなった結果を Fig.3-17 に示す。図より、熱処理温度が高い試験片が約 2 倍近い強度を示すことが確認された。また、写真から、熱処理温度が高くなるにつれて接着層炭素の配列が緻密になっていることが確認される、すなわち、黒鉛化が進行していることが説明できる。以上の結果から、熱処理温度が高い 2273K の方が良好の接着強度を示した。しかしながら、接着時の温度は工業的なコストに大きく影響することから接着温度はより低温であるほうが好ましいという理由から、本研究では接着温度を 2073K として行うこととする。この結果からも接着温度の影響生に対して更なる検討を行う余地は大きく、今後の検討課題でなりうることが示唆された。

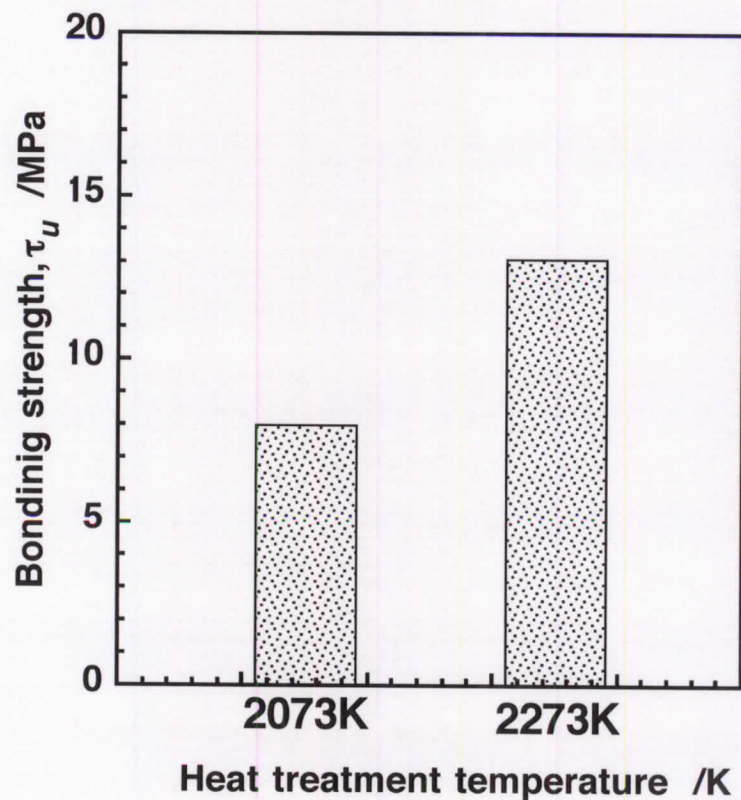
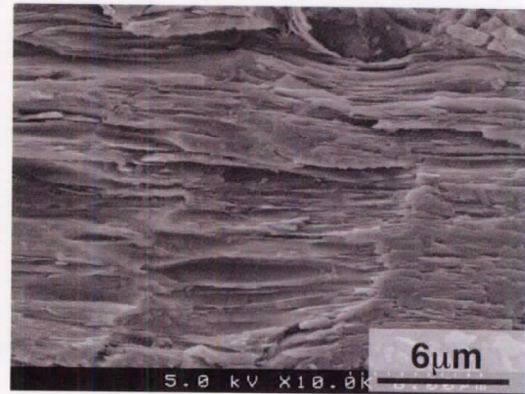


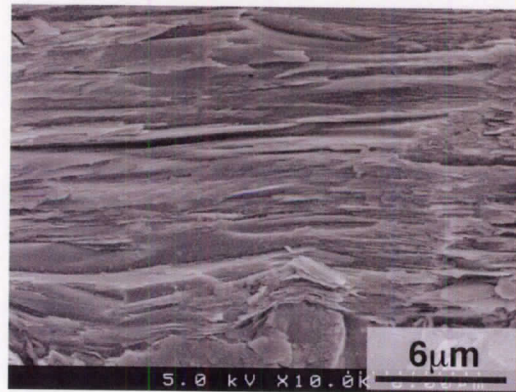
Fig.2-13 Bonding strength ( $\tau_u$ ) with variation of heat treatment temperature. (Bonding thickness,  $h=100 \mu m$ , Phenolic resin)



(a) H.T.T 1873K



(b) H.T.T 2073K



(c) H.T.T 2273K

Fig.2-14 Photographs of SEM observation of carbon bonding layer with variation of heat treatment temperature. (Bonding thickness,  $h=100\ \mu\text{m}$ , Phenolic resin)

## 5. 常温接着強度評価

### 5.1 有限要素解析法(FEM)

本接着では 2073K で接着を行い、冷却する仮定で基板 C/C と接着層との熱膨張係数の差から、接着層内部に残留熱応力が生じることが考えられる。この熱応力は、接着強度に影響を及ぼす。[88-89,91-92]そこで、実験値との比較を目的として、熱応力を考慮した際の接着強度を計算した。熱応力は有限要素法解析(FEM)を用いて算出をおこなった。本接着手法で作成された接着層には、樹脂の炭化収縮により生じたほぼ等間隔のクラックが存在していることが確認

され、また、そのクラックの先端では数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ までの基板 C/C 界面との剥離が観察された。本解析では、クラックが無い状態、クラックを考慮した状態、クラックと 30 $\mu\text{m}$  剥離を考慮した状態での熱応力解析を行った。また、加えて、強度測定試験後の破断した接着層は片方の接着面が剥離した状態であると仮定できることから、接着片面の拘束をはずしたモデルに対して解析を行い、破断後に接着層に残留する熱応力を求め、破断前、破断後の解析結果の差から、破断時に開放された熱応力が及ぼす接着強度への影響を確認した。解析に用いたモデルとしては Fig.2-15 に示すように、2 つのクラックの間を一つの解析部位として、対称性を考慮してその四分の一の部分を用いた。解析は 8 接点要素を用いてメッシュを作成したモデルに対して、接着温度である 2073K から室温までの温度降下の温度条件を与えた際の状態についての残留応力について行った。また、各拘束条件は図に示すものとした。解析には、市販ソフト ABAQUS version 5.7.1 を用いた。解析に用いた各材料物性は過去の C/C 複合材料に関する機械的特性評価から得られたものを、また、接着層には類似した製造工程を経たグラッシーカーボンの機械的特性評価から得られた特性値を代用した Table.2-2 に示す値を用いた[93-95]。

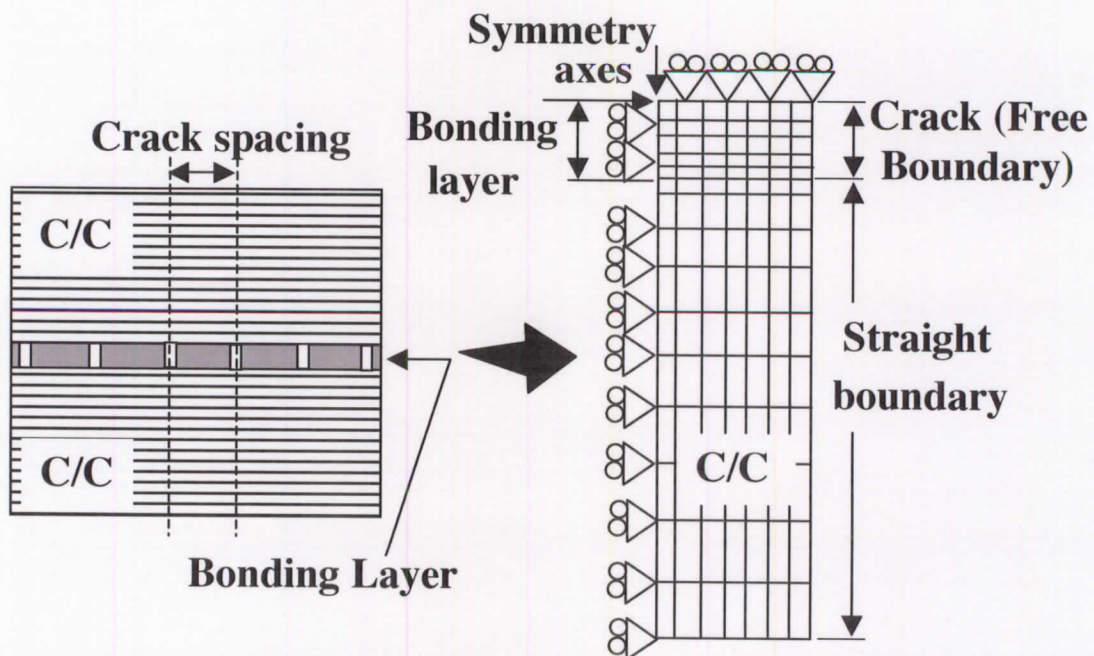


Fig.2-15 Schematic drawing of a FEM model used for calculations of stress distributions in bonding layers.

## 5.2 試験結果

### 5.2.1 FEM 応力解析結果

観察による得られた接着層厚さと平均クラック間隔の関係を示した Fig.2-16 から、本接着法で形成された接着層に生じるクラックの数およびクラック間隔は接着層厚さに依存性を持つことが確認された。接着層厚さが厚くなるにつれてクラック数は増加傾向をしめす、すなわち接着層内部の欠陥が増加していくことが確認された。

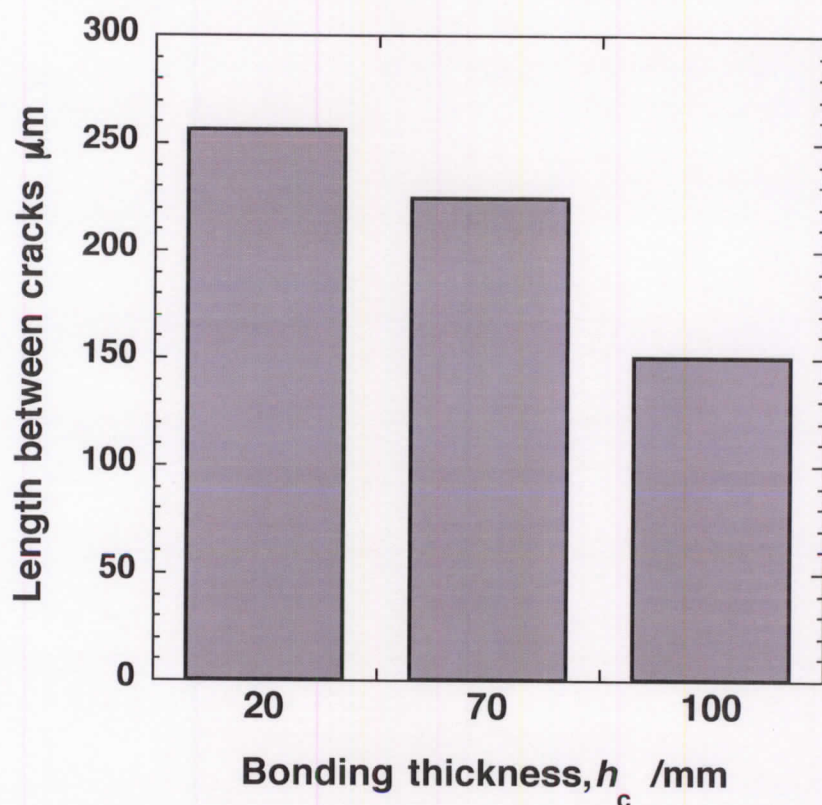
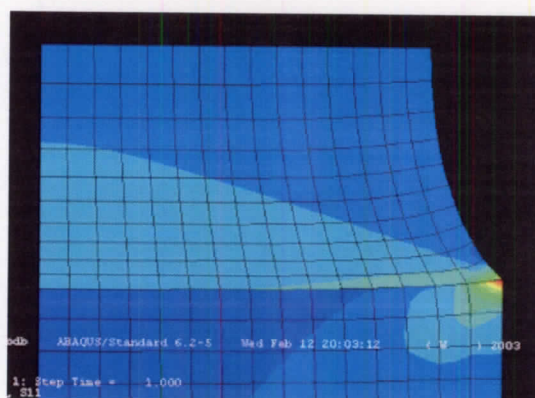


Fig.2-16 Length between cracks within bonding layer as a function of bonding thickness ( $h_c$ ).

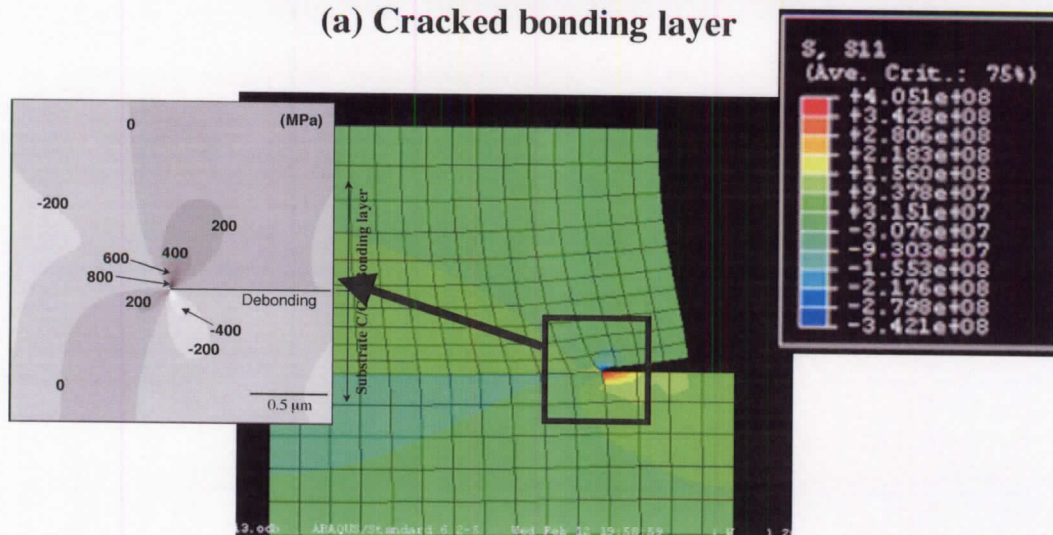
その結果得られたクラック間隔を計算に導入し計算を行った。例として  $h_c$  が  $100\mu\text{m}$  の接着層における解析により得られた変形および、応力分布状態図を Fig.2-17 に示す。本変形図は変形の様子をわかりやすくするために誇張されている。また、 $h_c$  が  $100\mu\text{m}$  および  $20\mu\text{m}$  におけるクラック間隔を用いた解析により求めた熱応力解析結果を Fig.2-18 に示す。解析結果から読みとれるように、



たとえば、接着層厚さ  $100\mu\text{m}$  の試験片では、クラックが無い状態での接着層内部に生じる残留熱応力計算値の平均値  $\sigma_r$  は約  $120\text{MPa}$  であった。そして、クラックの存在によって、残留応力の開放が生じ約  $40\text{MPa}$  へとクラック無しの値に比べて減少していることが確認できる。また、モデルへの剥離の導入により平均残留応力  $\sigma_r$  は約  $15\text{MPa}$  へと低下し、さらなる残留応力の緩和が生じていることが確認できた。加えて、片面が破断した様態での熱応力計算の結果から、片面の拘束から開放されることによって接着層内部の残留熱応力が緩和されたことも確認された。この結果を基に、また、接着層内部の大半のクラック先端には、剥離が生じていることから、実験値との比較に用いた計算には、この剥離を導入したモデルで得られた熱応力値を採用することとした。



(a) Cracked bonding layer



(b) Partly debonded bonding layer

Fig.2-17 Stress distribution and deformation diagram of  $100\mu\text{m}$  thickness bonding layer.

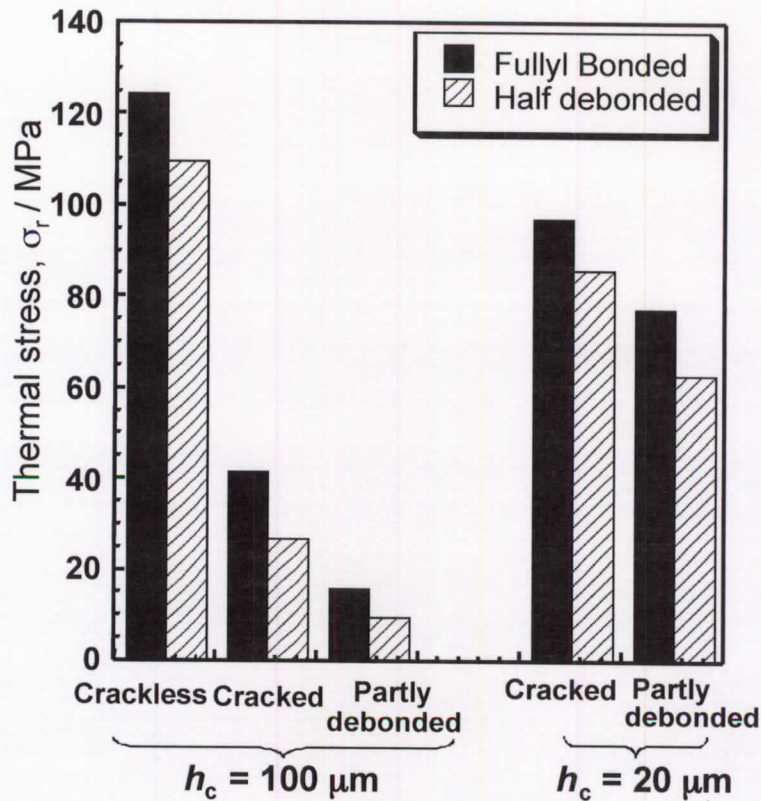


Fig.2-18 Thermal residual stress,  $\sigma_r$ , in carbon bonding layers calculated using FEM.

### 5.2.2 接着強度と接着層厚さの関係

Fig.2-19 に測定から得られた接着強度 $\tau_b$ と接着層厚さ  $h_c$  の関係を示す。図中の網掛け部は C/C 複合材料の ILSS を示している。図から、40 $\mu\text{m}$  以上の厚さでは C/C の ILSS よりも低い強度が得られ、接着強度は接着層厚さの増加と共に減少していくことが確認され、破壊は主に基板 C/C と接着層の界面もしくは、接着層内で生じていることが確認された、一方、40 $\mu\text{m}$  以下の接着層厚さでは C/C の ILSS と同等の接着強度が得られ、破断は先のものとは異なり、基板 C/C 内部に進展しているものが多数確認された。そこで、Kendall[96,97]が提唱し、一般的に用いられている、内部残留ひずみを含む接着層における接着層厚さと接着強度の関係式 2-(1)を用いて実験値をもとに計算を行った。

$$\tau_b = \left[ \frac{2E_c}{h_c} \left( 2\gamma - \frac{h_c E_c \varepsilon_r^2}{2} \right) \right]^{1/2} \dots 2-(1)$$

式中の  $E_c$  は弾性率、 $\gamma$  は表面エネルギー、 $\varepsilon_r$  は接着層中の残留ひずみを表

している。計算値と実験値を示した図を Fig.2-20 に示す

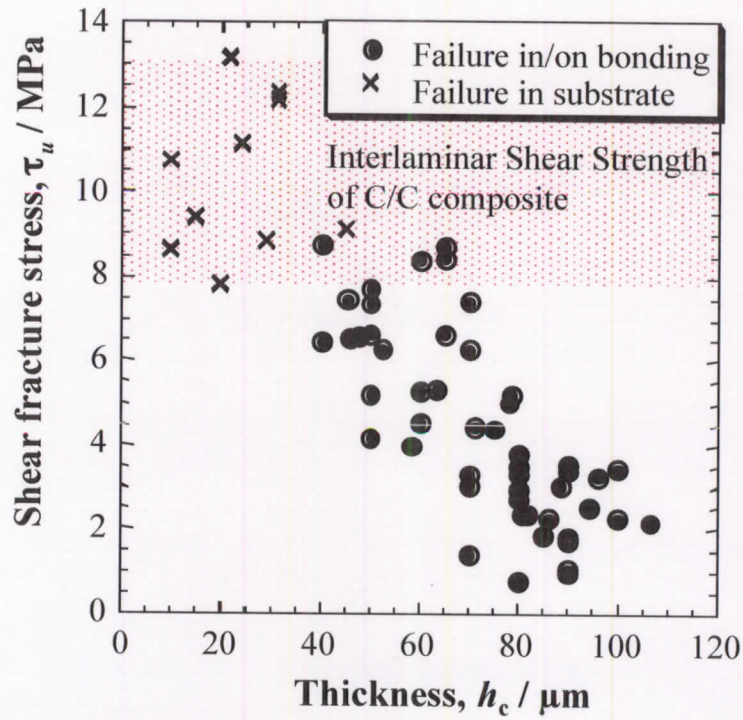


Fig.2-19 Effect of thickness of phenol-carbonized bonding layer on strength.

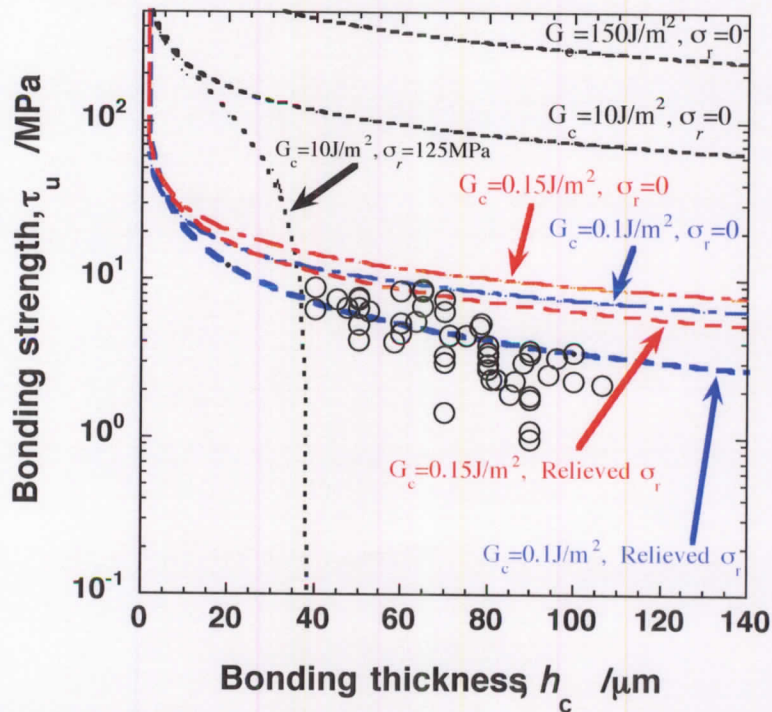


Fig.2-20 Comparison of observed bonding strengths of carbon bonding,  $\tau_{b,s}$ , with calculated results with an illustration of the effect of residual strain.

まずはじめの検討として、 $2\gamma=G_c$  (エネルギー開放率) に一般的に報告されている炭素の値  $G_c = 10\sim 150\text{J/m}^2$ [98]を代入して計算を行った。その結果を Fig2-18 上部に点線で示した。図より、実験値は本計算結果に比べてはるかに小さい、すなわち、バルク材炭素に比べて、接着層界面のエネルギー開放率が極めて低いことが確認された。同時に、無欠陥の接着層に生じる熱応力値  $125\text{MPa}$  を導入した試験結果では  $40\mu\text{m}$  程度で接着が不完全になることも示され、熱応力の緩和機構が明らかに存在していることも説明できる。次に、実験により得られたデータを含む様に計算結果をフィッティングさせて得られた曲線を青色 ( $0.1\text{J/m}^2$ )、および赤色 ( $0.15\text{J/m}^2$ ) の一点鎖線、点線で示した。一点鎖線は残留ひずみが生じていない場合を仮定した結果であり、点線は先の FEM で得られた熱応力を残留ひずみとして計算に代入した結果を示している。この結果から、本接着における  $G_c$  は  $0.1\sim 0.15\text{J/m}^2$  の範囲内で有ることが推定された。この値はバルク材炭素の値に比べ二桁以上小さな値であることが分かる。このような低いエネルギー開放率が求めた理由としては、バルク材に比べ接着層がクラック及び剥離を内包するものであることが挙げられるが明確な原因については明確ではない。また、内部熱応力の存在により一点鎖線から点線では曲線の下部への遷移が見られることから、接着時に生じる残留熱応力が接着強度の低下を引き起こしていることが確認された。

また、結果から、接着層厚さが薄い領域においては実験値と計算値はほぼ同等の値を示していることが確認された、しかしながら接着層厚さの厚い領域においては双方に大きな差が生じることがわかる。このような違いが生じた理由として、接着層の状態が影響していると推測される。Fig.2-14 で示されたように、接着層厚さが厚くなるにつれて、接着層内部のクラック、および剥離が増大していく、また Fig.2-11 に示した観察写真のように、厚い接着層厚さでは、クラックや剥離の他に多くの欠陥が生じていることが分かる。本計算においてクラック、剥離を考慮した熱応力を用いているが、それ以外の亀裂の影響については考慮していないことから、このような厚さに依存するクラックの影響が、厚い接着層厚さの領域では強度低下を引き起こしていると考えられた。

以上のように、炭素接着の接着強度は、接着層厚さに大きく依存し、接着層厚さ  $h_c$  の制御により基板 C/C と同等の接着強度の実現も可能であった。また、接着層の状態も接着層厚さ  $h_c$  に依存することが確認された。

## 6. 結言

C/C 複合材料の複雑形状構造物形成のための接合技術の検討において、耐熱性の点から炭素を接着層に用いる、炭素接着の検討を行った。その結果以下の結言が得られた。

- フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリベンゾオキサジンの三種類の樹脂を前駆体として用いた炭素接着の検討を行った結果、接着時に加圧を用いることにより C/C と同等程度の接着強度の実現が可能であった。また、工業的な簡易性を考慮した際、フェノール樹脂が最適な接着材料であると考えられた。
- 接着層厚さの制御は、樹脂ゲル化時のゲル化時間  $t_g$ 、樹脂硬化時の加圧力により行うことが出来る。
- 常温での接着強度測定結果から、接着強度  $\tau_u$  は接着層厚さ  $h_c$  に大きく依存することが確認された。また、初期熱処理温度が接着強度に影響を与えることが確認された。加えて、熱応力を考慮した計算から、熱応力が接着強度低下の要因であることが確認された。

### 第3章 炭素接着の高温接着強度

#### 1.目的

前章で、フェノール樹脂を前駆体とする炭素接着が、接着処理が簡易で比較的接着強度も高いことを確認した。C/C 複合材料を接着した接合構造には、通常高い耐熱性が要求される。高温環境下では常温試験では予測ができない現象がおこる可能性もあり、そこで、本章ではフェノール樹脂を用いた炭素接着の高温強度の確認を行った。高温における接着強度の評価技術は確立していない。そこで本章では高温接着強度測定方法に関する議論をまず行った。続いて、フェノール前駆体炭素接着に関して 2273K を最大温度とするせん断強度の温度依存性のメカニズムに関して検討を行った。

#### 2.接着方法

Fig.3-1 に炭素接着方法を示す。供試材料としては前章で用いたものと同様のアクロス(株)製 0/90 直交積層材を用いた。入手 C/C 材は 300mm×300mm×t3mm であり、ダイヤモンドカッターを用いて 50×25×t3 へと加工し、厚さ方向に積層が並ぶような状態として、接着表面を平面研削盤(KVG-300)の#325 ダイヤモンドホイールで研削した。研削後、アセトン超音波洗浄を行い、大気オーブン中で十分に乾燥をおこなったものを接着用試験片として用いた。接着方法としては、ドクターブレード法を用いて接着表面に 0.4mm の厚さでフェノール樹脂の塗布、1hr の室温での乾燥、373K での樹脂のゲル化、樹脂面を張り合わせた後に 403K で 2MPa 一軸方向加圧の条件で樹脂接着部の硬化を行った。本検討における接着層厚さは、樹脂硬化時の加圧力を 2MPa に固定し、樹脂ゲル化時間を変化させることにより制御した。前章の接着試験片サイズから変更した理由は、試験方法を高温試験用のものに変更したことによる最終試験片形状の変化に伴うものである。前章の接着層厚さ制御の検討の際に説明したように、接着試験片サイズによりゲル化時間( $t_g$ )等の条件が変化することから、本サイズにおける接着層厚さ  $h_c$  とゲル化時間( $t_g$ )の関係についての調査も同時に行った。最後に、Ar 雰囲気中昇温速度 5K/min で 10MPa 一軸加圧を与えながら、873K1hr、2073K1hr の条件下で樹脂部の炭素化をすることで接着層を形成した。その後、ダイヤモンドカッターを用いて接着強度測定用試験片形状へと加工した。

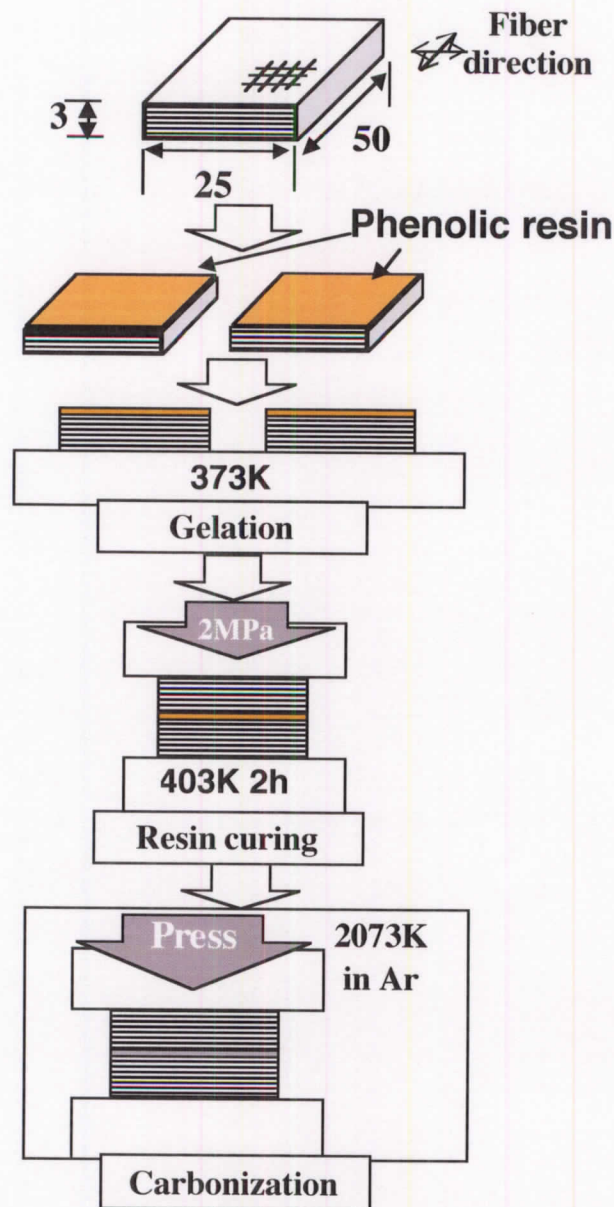


Fig.3-1 Carbon bonding process.

### 3.DNC 試験方法

前章では接着強度評価法として Plunger 試験方法を採用していた。Plunger 試験法では、第二章 2.3 で示したように、試験の際に試験片の設置、サポートステージの調整、および Plunger 角部の位置関係などの調整に CCD カメラを使うなどの微調整が必要な手法である。しかしながら、本章の目的である高温接着強度測定では、試験片、試験ジグ共に高温の雰囲気曝されることから、試験

片および試験ジグの熱膨張により、高温での試験片設置状況が変化してしまうことが想定される。すなわち Plunger 法では、常温で微調整を行ったとしても、高温ではきちんとした測定が困難であると予測される。

そこで、高温試験を目的として、本章での接着強度( $\tau_b$ )測定には ASTM D3846 に準拠した Double Notched Compression (DNC)法を採用した。試験片形状を Fig.3-2、試験概要を Fig.3-3 に示す。本試験方法は、CFRP や C/C 複合材料の層間せん断強度測定のために用いられることがある。[99-101]この試験方法は、図に示すように試験片に目違いの切りかきを入れ、試験片上部から荷重を加えることにより、切りかき間にせん断力が生じ、破断がおこる方法である。この手法では、試験片の設置に微調整を必要としないことから、ジグ、試験片等に熱膨張が生じるような高温での強度測定に対しても有効であると考えられた。接着強度( $\tau_b$ )の評価には平均せん断応力式(2)を用いた。

$$\tau = \frac{P_{\max}}{S} \dots 3 - (1)$$

$P_{\max}$  は破断時の最大荷重、 $S$  は破断面積を示している。試験片形状は、ASTM で規格化されているサイズとは異なるサイズであるが、試験片の全長および試験片厚さは試験結果に影響しないと他の報告[100]示されていることから、試験片の高さ、及び厚さは図の試験片形状を採用した。また、切りかき部間隔  $L$  は接着強度試験結果に影響を及ぼすが、この間隔は材料によって試験的に決定をする必要があるという報告[100]もされている。そこで、高温試験を行う前に、常温で試験片切りかき間隔を変えた C/C 複合材、及び炭素接着を施した試験片に関して強度測定試験を行うことにより、高温試験用試験片の切りかき間隔の決定を行った。試験片切りかき部の加工には 1 mm 幅のダイヤモンドカッターを用いた。また、本高温試験ではサポートジグとして炭素材料を用いる。常温で手締め程度の締め付けで試験片の設置を行った場合、実際試験を行う高温では Fig.3-4 に示すように試験片の熱膨張、試験ジグの熱膨張がはたらき、試験片にジグの締め付けが生じることが想定される。試験ジグの締め付けは試験片内部応力分布にも影響を及ぼすことが報告[99,100]されていることから、予備試験の一つとして、試験片をサポートするジグの締め付け力が強度測定結果に及ぼす影響に関して、3 種類のサポート条件での C/C の ILSS を測定することで検討



を行うこととした。

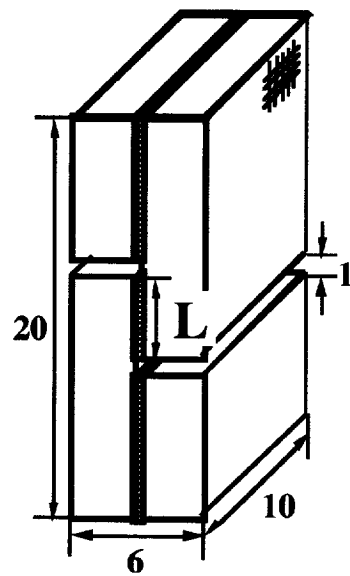


Fig.3-2 Sample configuration of DNC specimens.

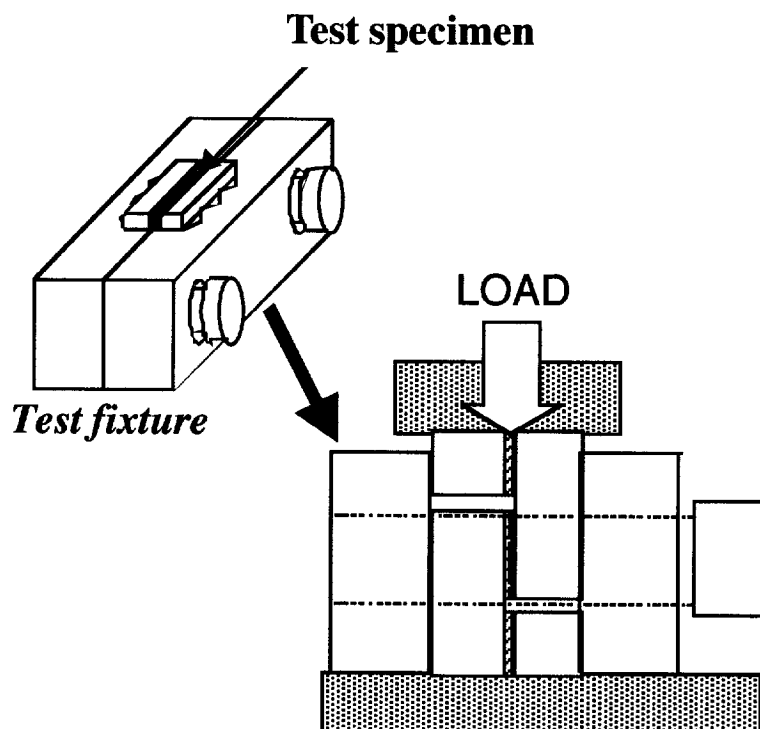


Fig.3-3 Test fixture and test procedure of the DNC method.

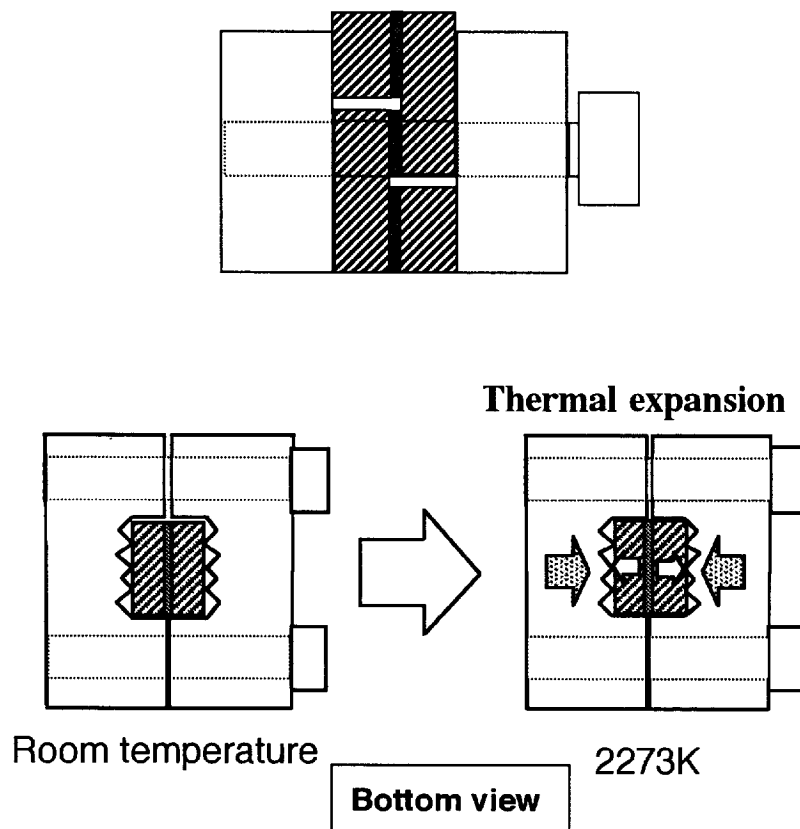


Fig.3-4 Model of the effect of tight by the thermal expansion of test fixture and specimen.

#### 4.高温試験方法

高温接着強度試験には、Fig.3-5 に略図として示す最高温度 2273K のタングステン炉が設置された島津製作所製 AUTO GRAPH (AG-10000A)を用いた。試験条件としては、真空雰囲気中 ( $1.5 \times 10^{-3}$  torr 以下)、昇温速度 10K/min、試験片内部に温度分布が生じることを防ぐために、目的試験温度到達後 30 分保持した。試験時のクロスヘッドスピードは 0.05mm/min とした。試験ジグ上下ロッドにはメカニカルカーボン製炭素ジグを用いた。試験温度は室温から 2273K の間で選択し変化を持たせた。比較のために C/C の ILSS の高温測定も同様の条件で行った。試験後の破断面の観察は試験片をエポキシ樹脂へ樹脂埋め、鏡面研磨処理後に光学顕微鏡を用いて行った。

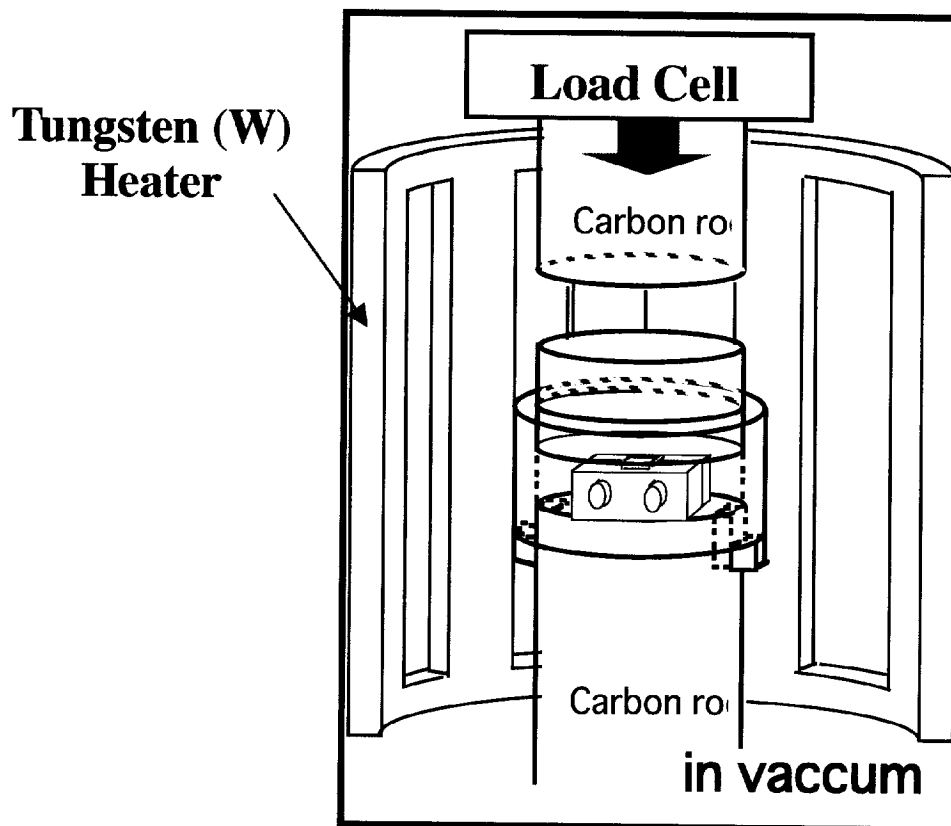


Fig.3-5 Schematic figure of high temperature testing machine.

## 5.試験結果

### 5.1 予備試験結果

#### 5.1.1 ゲル化時間と接着層厚さの関係

Fig.3-6 にゲル化時間と接着層厚さ  $h_c$  の関係を示した。前章で示した Fig.2-9 に比べて同ゲル化時間において、比較的厚い接着層が形成されていることが分かる。この結果から、ゲル化時間は接着面積に依存することが確認されたため、構造体への適用の際には、接着面積とゲル化時間の関係を調査する必要があると言える。

#### 5.1.2 切りかき間距離の影響

Fig.3-7 に測定により得られた室温での切りかき間距離  $L$  と C/C の ILSS ( $\tau_i$ )

および接着強度 ( $\tau_b$ ) の関係を示す。接着試験片には  $100\mu\text{m}$  の接着層厚さのものを用いて行った。測定結果から、 $10\text{mm}$  以上の領域では  $L$  が増加するにつれて  $\tau_b$ 、 $\tau_t$  共に減少していくことが確認された。これは、切りかき先端に生じる応力集中によるものであると考えられる。 $L$  が  $10\text{mm}$  以内の領域では、強度はほぼ一定の強度を示していることが確認され、このことから、この領域では応力集中の影響が小さいと推定出来る。そこで、高温試験用試験片の切りかき間距離は応力集中の影響が小さく、試験片形状の小型化のために  $L=4\text{mm}$  に決定した。

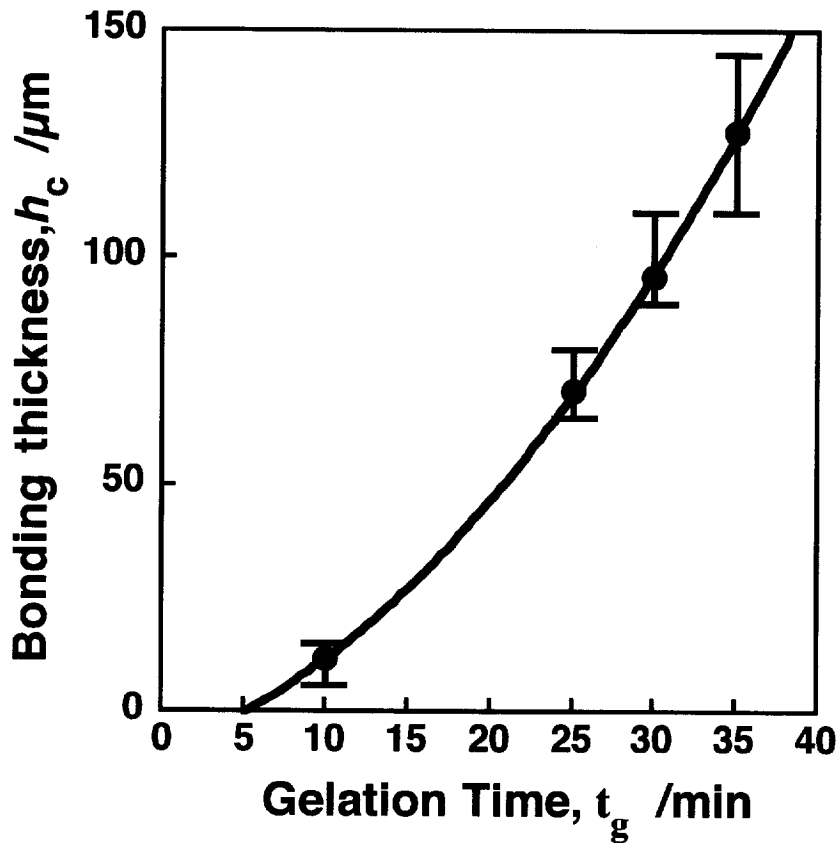


Fig.3-6 Variation of the bonding thickness ( $h_c$ ) with resin gelation time ( $t_g$ ).  
(Pressure force= 2MPa)

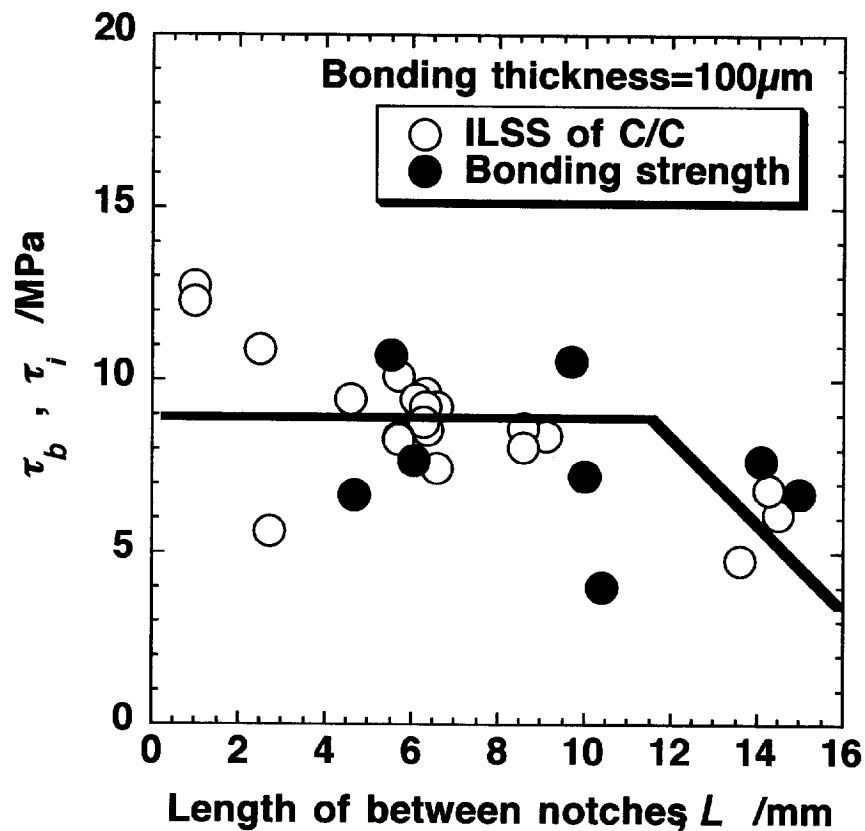


Fig.3-7 Variation of bonding strength ( $\tau_b$ ) and interlaminar shear strength (ILSS) of C/C ( $\tau_i$ ) with length between notches ( $L$ ) at room temperature.

(Bonding thickness,  $h=100 \mu m$ )

### 5.1.3 ジグの締め付けの影響

ジグの締め付け力の接着強度への影響を検討するために、3種類の条件下での強度測定を行った結果を Fig.3-8 に示す。条件としてはサポートジグを用いなかった場合 (0)、サポートジグを手締めで軽く締め、試験片を支えるだけの状態にした場合 ([0])、手締め後トルクレンチを用いて一定トルク 0.196Nm を与えた状態 (0.196) について比較している。図に示すように、一定トルクによる締め付けを行った際の接着強度は他の条件よりも高い値が得られ、見かけ上の強度上昇を引き起こすことが確認された。一方、0 と [0] の条件下では、得られた接着強度に大きな違いは見られなかった。この結果から、ジグによる測定

強度の強度に影響をおよぼすことが確認できた。高温試験では仮に常温での試験片の設置の際締めつけを行った場合、高温での試験中、試験温度によりジグの熱膨張が異なることから、各温度域において締め付け力を一定にして測定を行うことが極めて困難であると想定される。そこで、本高温試験においては、ジグは試験片を支え、倒れることを防ぐだけの状態で、かつ、試験片との隙間が十分にあいている状態で設置する条件が有効であることが確認できた。

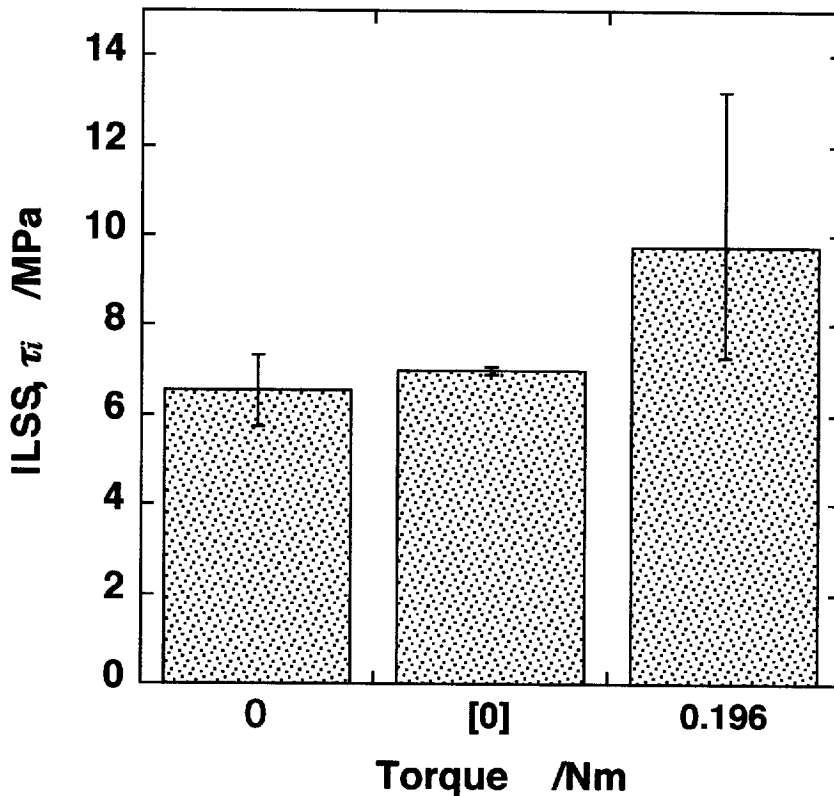


Fig.3-8 Influence of tightening torque of test fixture on ILSS of C/C.

## 5.2 常温試験結果

Fig.3-9 に常温での接着強度測定結果を示す。縦軸に接着強度 ( $\tau_b$ )、横軸に接着層厚さ( $h_c$ )を示しており、図中灰色の部分には C/C の ILSS ( $\tau_i$ )を示している。また、計算値は前章で用いた Kendall の式 2-(1)(P.42 参照)、および、熱応力の解析結果 (Fig.2-14 参照)、DNC 法での実験値とのフィッティングによって求められている。前章の Plunger 法の結果(Fig.2-18 参照)と比較すると、エネルギー開放率は同様に  $0.1 \sim 0.15 \text{ J/m}^2$  の範囲内であることが確認された。また、強度に

わずかな差が見られる。これは測定法に依存するものであると考えられるため、互いの測定法の相関関係をきちんと吟味する必要があると考えられる。

試験結果から、 $h_c < 90\mu\text{m}$  の領域では、 $\tau_b$  は  $\tau_t$  とほぼ同等の値が得られた。また、高い  $\tau_b$  が得られた試験片では破断後の一部の試験片の断面観察では基板 C/C 内部で破断が起こることが観察された。一方、 $h_c > 90\mu\text{m}$  の領域では、接着強度は接着層厚さの増加に伴い減少して行くことが確認された。光学顕微鏡観察の結果 Fig.3-10 で示されるように、 $\tau_t$  よりも低い  $\tau_b$  が得られた試験片では破断は主に、基板 C/C と接着層の界面を進行したことが確認された。

本高温試験においては接着の強さ、すなわち、接着層内部で破壊が起こる凝集破壊、もしくは接着層と被着材界面で破壊が起こる界面破壊が生じる条件での接着強度測定の評価を目的とした。そこで、この常温試験の結果から、被着材破壊が起こらない接着層厚さ  $h_c$  であり、かつ、より高い接着強度をした  $h_c=100\mu\text{m}$  を高温接着強度測定用試験片の接着層厚さに採用することに決定した。

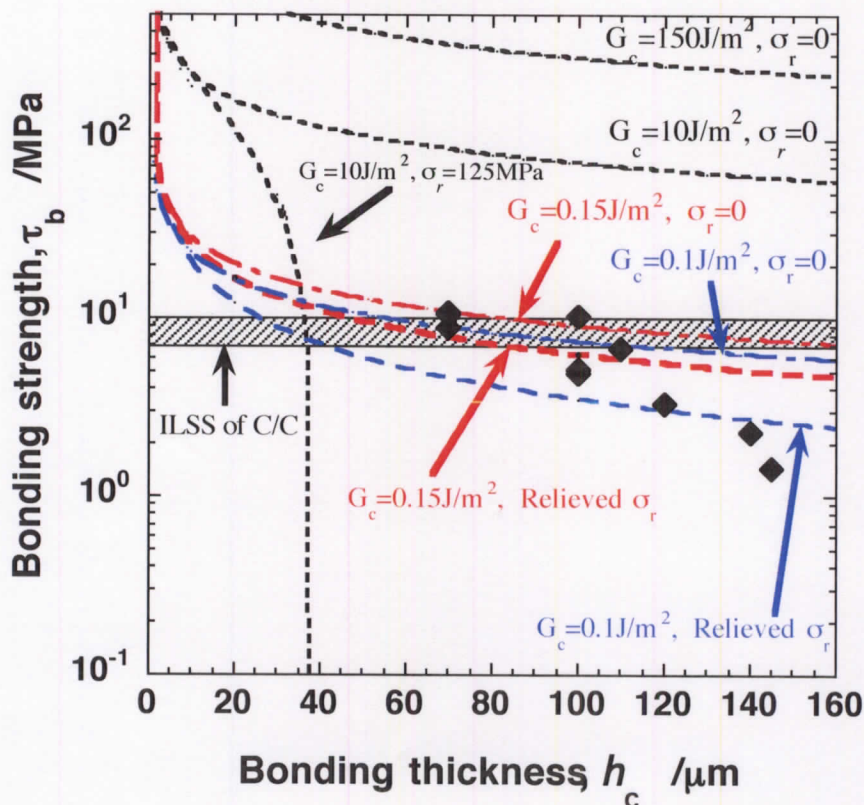


Fig.3-9 Variation of bonding strength ( $\tau_u$ ) with bonding thickness ( $h$ ) at room temperature compared with predictions using Kendall's equation.

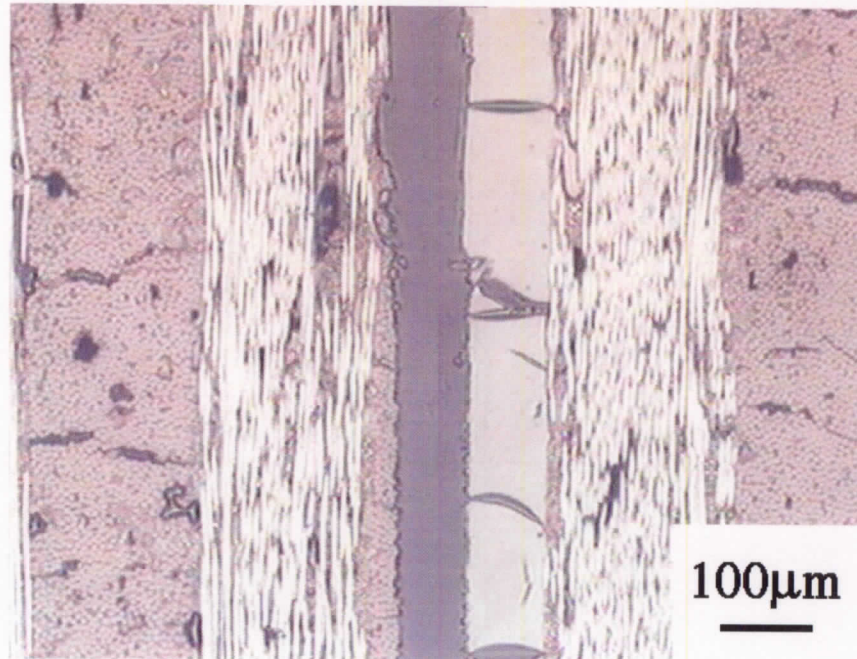


Fig.3-10 Typical interface fractured cross section of low bonding strength specimens.

### 5.3 高温試験結果

以上の予備試験、及び、常温試験の結果から、高温接着強度測定試験片は Fig.3-11 に示される形状のものを採用した。

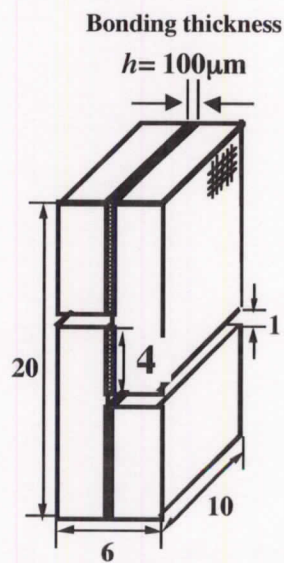


Fig.3-11 Configuration of high temperature test specimen.



$\tau_b$  と  $\tau_i$  の高温強度測定結果を Fig.3-12 に示す。図から分かるように、 $\tau_b$ 、 $\tau_i$  共に試験温度上昇に伴い強度上昇を示すことが確認された。また、2273K で  $\tau_i$  と同等程度の接着強がえられた接着試験片の断面観察を行った結果 Fig.3-13 に示されるように、基板 C/C をわずかに含む破壊も見られた。この結果から、炭素接着は高温でも接着強度  $\tau_b$  を維持することが可能な接着法であり、耐熱性の点でも有用な高温接合手法であることが確認された。

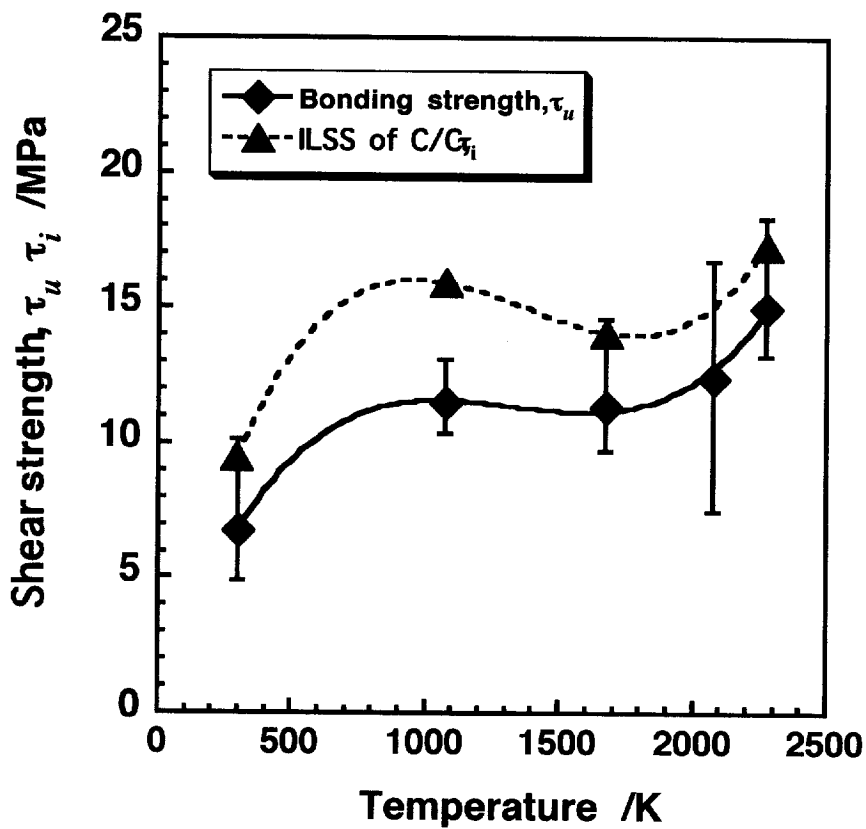


Fig.3-12 Variation of carbon bonding strength ( $\tau_b$ ) and ILSS of C/C ( $\tau_i$ ) with test temperatures. (Bonding thickness,  $h=100 \mu m$ )

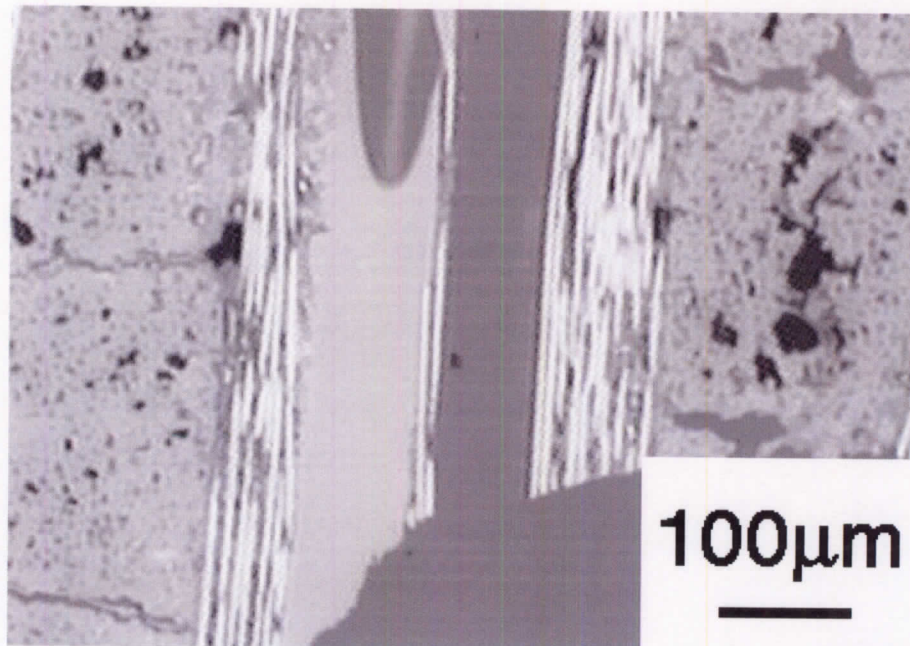


Fig.3-13 Cross sectional view of the fractured specimen after testing at 2273K.

## 6.高温強度変化に対する強度支配因子の考察

### 6.1 概要

高温試験結果から、炭素接着は試験温度上昇に伴い接着強度が上昇することが確認された。また、強度上昇の傾向は、接着温度 2073K を境に変化を見せていることから、この強度上昇にはいくつかの要因があると考えられた。そこで、この強度上昇のメカニズムの解明のために以下の3つの要因について考察を行った。考察と共に確認試験および解析をおこなうことにより、各要因の影響について確認をおこなった。

### 6.2 吸着ガスの影響

まず、吸着ガスの影響について検討をおこなった。一般的に、炭素材料は吸着ガス、主に空気中の水分により強度低下が起こることが報告されている [16,102,103]。過去の報告では、黒鉛に関して真空雰囲気中 2273K で水分の脱ガスをし、真空を維持したまま室温に降温させて行った試験でせん断強度の上昇が確認されている [103]。他の報告によると、この現象のメカニズムは炭素中の分子間の結合力を担う分子間力を水分中の OHが低下させることによる

ものだと説明されている [102]。すなわち、本研究でも接着部は炭素材料で構成されていることから、室温大気中では水分の影響により強度が低下し、高温試験中は試験片で脱ガスが生じ、それにより吸着ガスの影響が緩和され接着強度上昇につながったと推定された。

そこで、脱ガスの影響を調査するために、真空雰囲気中 1273K で 30 分間脱ガスをおこない、真空を維持したまま室温に下げた条件での接着強度測定を行った。その結果を Fig.3-14 中の◇で示した。脱ガス処理をおこなった試験片の接着強度は、未処理の接着強度の値に比べ高い強度を示したことが確認された。また、この強度は 1873K までの高温接着強度測定値とほぼ同等の値を示していることが分かる。この結果から高温試験中における試験片中の水分の脱ガスが接着温度 2073K までの強度上昇の要因として大きな割合を示していることを説明された。

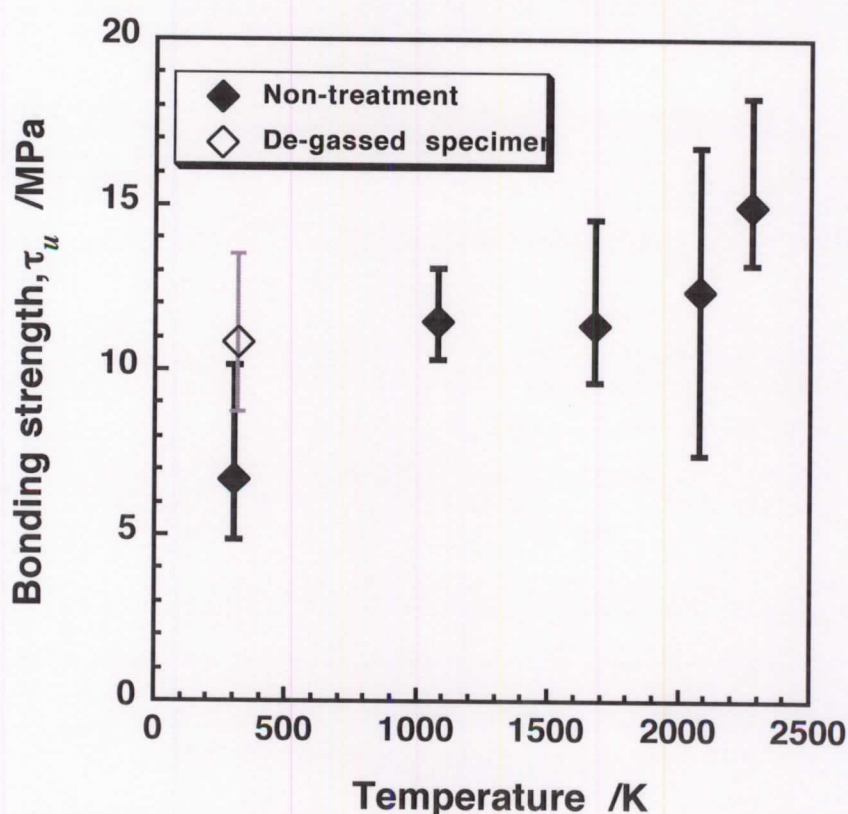


Fig.3-14 Effect of de-gassing treatment on carbon bonding strength. (Bonding thickness,  $h=100 \mu \text{m}$ )

### 6.3 残留熱応力の影響

次に、残留熱応力が接着強度に及ぼす影響について考察をおこなった。前章でも記述したように、本接着層内部には、接着工程における接着温度から室温への温度降下時に基板 C/C と接着層の熱膨張係数のミスマッチによって、残留熱応力が発生することが考えられる。本接着の場合、接着層の熱膨張係数が基板 C/C の値よりも大きいことから(Table2-2 参照)温度降下時の熱収縮の際に接着層内部に引っ張りの熱応力が生じ、この熱応力が常温での接着強度低下に働きかけることが想定される。残留熱応力は高温になるにつれて緩和していくことから、高温での強度上昇はこの熱応力緩和が要因であると考えられた。そこで、この熱応力が接着強度におよぼす影響を計算によって見積もった。

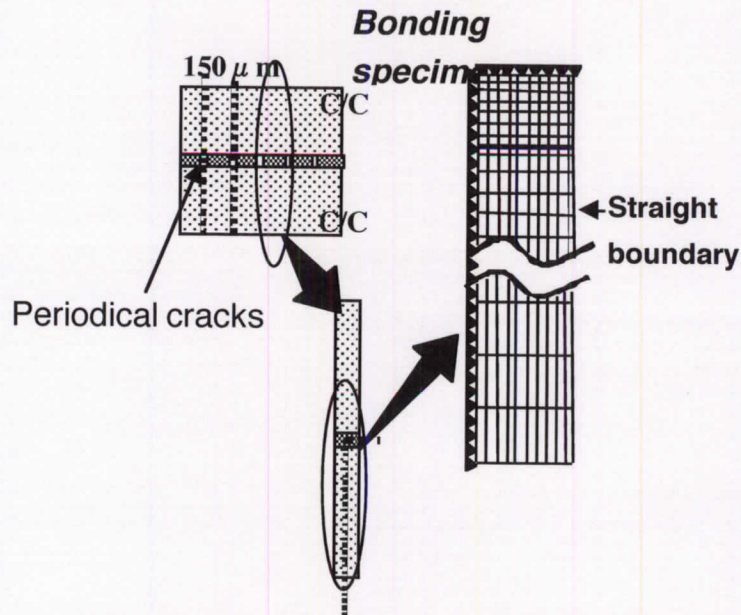


Fig.3-15 The model of FEM to analyze of residual thermal stress within bonding layer.

計算は Fig.3-15 に示すように、有限要素法(FEM)で接着層厚さ  $h_c=100\mu\text{m}$  の試験片で、クラック間隔  $150\mu\text{m}$ 、剥離長さ  $30\mu\text{m}$  を導入したモデルを用いて、2073K から 298K までの温度降下時の熱応力算出をおこない、両被着材 C/C が接着している状態と破断後を想定した、片面に被着材 C/C が接着している状態の差を求めた。その後、Kendall の式(1)に得られた熱応力値を代入することにより残留熱応力による影響分を算出するものとした。

その結果、2073K での残留熱応力の影響分は約 1.96MPa と求めた。この値

は脱ガスの影響に夜強度上昇分以外の 2073K までの強度上昇分とほぼ一致する。すなわち、この結果から 2073K までの接着強度上昇においてわずかながら、残留熱応力の緩和が要因として働いていることが説明された。

#### 6.4 熱処理温度の影響

最後に、最終熱処理温度の影響に関して考察をおこなった。本実験では接着工程において接着温度を 2073K と設定している。しかしながら、高温強度測定 の最高温度は 2273K としていることから、2273K での測定中の試験温度環境により炭素接着部に再熱処理と同様の効果が生じ、接着部の物性の変化が起こったのではないかと推定された。この要因の影響については熱処理温度を変えた試験を前章で行っており、その結果(Fig.2-13 参照)から熱処理温度が 2073K のものと 2273K の試験片では熱処理温度が高い試験片が約 2 倍近い強度を示すことが確認された。すなわち、これらの結果から、2073K 以降の、接着強度上昇挙動に変化の見られた領域での強度上昇の要因は、熱処理温度による炭素接着部の物性の変化であることが確認された。

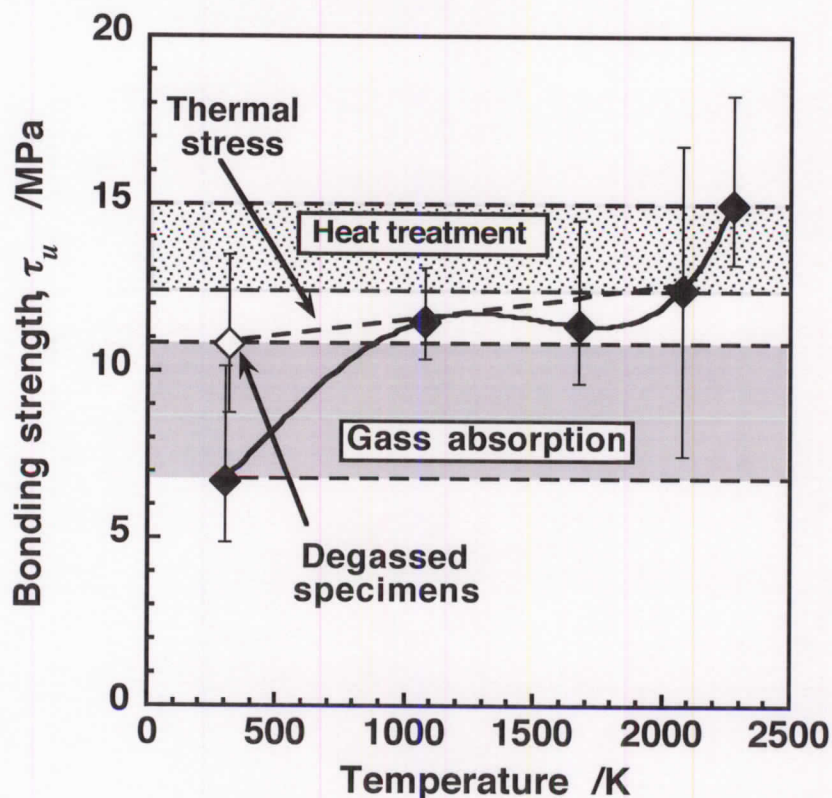


Fig.3-16 Compiled figure of the mechanisms of high temperature strength enhancement of  $\tau_u$ . (Bonding thickness,  $h=100 \mu m$ )

## 6.5 強度上昇因子のまとめ

以上の要因を一つの図にまとめた物を Fig.3-16 に示す。まず、2073K までの強度上昇の主な要因は、吸着ガスの高温での脱ガスによるものであり、それ以外の強度上昇分は、高温での接着層内部の残留熱応力の緩和によるものであると説明ができる。また、強度上昇の挙動が変化する接着温度 2073K 以降の強度上昇は、試験温度雰囲気における接着部炭素の黒鉛化に伴う物性の変化であることが確認された。

## 7. 結言

DNC 試験法を用いた炭素接着の、予備試験、常温強度測定および高温接着強度測定により以下の結言が得られた。

- DNC 試験法を採用する際、C/C 複合材料および炭素接着においては切りかき間隔  $L$  は 4mm～8mm であれば、切りかき部先端の応力集中の影響が少ない試験結果を得ることができる。また、ジグの締め付けは見かけ上の強度上昇を引き起こす。
- 接着強度は接着層厚さに依存する。接着層厚さ  $h_c < 90\mu\text{m}$  の領域では C/C の ILSS とほぼ同等程度の接着強度の実現が可能である。
- 高温接着強度測定の結果、試験温度の上昇に伴って接着強度は上昇することが確認された。この強度上昇は要因として、吸着ガスの影響、残留熱応力の影響、最終熱処理温度の影響が挙げられた。各々の確認試験、解析により、2073K までの主な要因は試験温度における試験片の脱ガス効果、それ以外の強度上昇は残留熱応力の緩和によるもの、また、2073K 以上では、試験温度における接着部炭素の黒鉛化に伴う物性の変化が強度上昇のメカニズムであることが説明された。

## 第4章 Hybrid 接着方法に関する検討

### 1. 目的

第1章で述べたように、C/C 複合材料用の接着に対する要求事項は、高接着強度、高耐熱性、工業的な簡易性である。前章までに、処理条件を選定すれば炭素接着により高強度・高耐熱性が実現できることを確認した。しかしながら、高強度を有する炭素接着を実現するには、接着時に高温での加圧工程が必要であった。高温雰囲気での加圧は、大型構造や複雑構造の形成を困難にするだけでなく、コスト上昇を招く。また、炭素接着では C/C の層間せん断強度 (Interlaminar shear strength: ILSS) 程度の接着強度の実現が可能であったが、C/C には三次元強化のような強化構造もあり、その場合にはより高い接着強度が望まれる。さらに、C/C を耐熱密閉容器として使用することを考えると、炭素接着では不可避であった接着層内の欠陥はガス漏洩経路になり、例えばエンジン燃焼器への適用では性能の低下などを引き起こすことが憂慮される。以上のような背景から、より高強度で、接着処理に高温・高圧が不要であり、接着層内部の欠陥を低減させるような発展的な接着技術の開発が必要であると判断した。

そのような接着技術として、炭化ケイ素 (SiC) を接着材料として使用する方法に着目した。既に、低密度の C/C 基板を使ってではあるが、金属 Si を高温で熔融させて C/C に含浸させることにより、基板 C/C の C と反応させて接着部に SiC を生成する方法が検討されている。この手法で得られた接着強度は炭素接着よりも高く、また Si の融点程度までの耐熱性が確認されている[69]。本章では、この技術を高密度化 C/C 基板にも適用できるものにするを目的とした検討を行った。手法としては接着層に SiC のみを形成させる接着 (SiC 接着(SiC bonding))、そして、更なる発展的手法として、炭素接着と SiC 接着を複合化させた接着 (Hybrid 接着(Hybrid bonding))の2種類の方法に対して検討を行った。

### 2. 接着方法

#### 2.1 SiC 接着法

Fig.4-1 に SiC 接着法の接着工程を示す。図に示すように、基本的には、基板 C/C 材の間に金属 Si プレートを含み込み、Si の融点以上の温度で熔融させ、基板 C と化学反応を起こさせることにより接着層に SiC を形成する方法である。しかしながら、最初の検討として未処理 C/C 材で試験的に接着をおこなったと

ころ、熔融 Si が C/C に内在する初期欠陥に流れ込み接着層に残留せず、接着が完了しなかった。そこで、接着部に Si を残留させるために、接着前に被着材 C/C に Si 含浸処理[80]を施すことにより、試験片の内部欠陥を充填する手法を採用して接着を検討した。初期 C/C 材および、Si 含浸後の C/C 内部の観察写真を Fig.4-2 に示す。図のように、Si 含浸により C/C 内部欠陥は SiC によりほぼ充填されることが確認できた。本検討でおこなった SiC 接着は、まず、1873K で Si 含浸をほどこした基板 C/C の表面を平面研削盤で研削する。その基板材料同士の間には基板サイズと同形状に切り出した 0.8mm 厚の Si プレート（純度 99.99%以上）を挟み込み、熱処理を Ar 雰囲気中 1873K で施した。検討として、熱処理中に加圧をしたもの、無加圧のものを作成し互いの比較をおこなった。接着後の試験片はダイヤモンドカッターにより加工が施された。

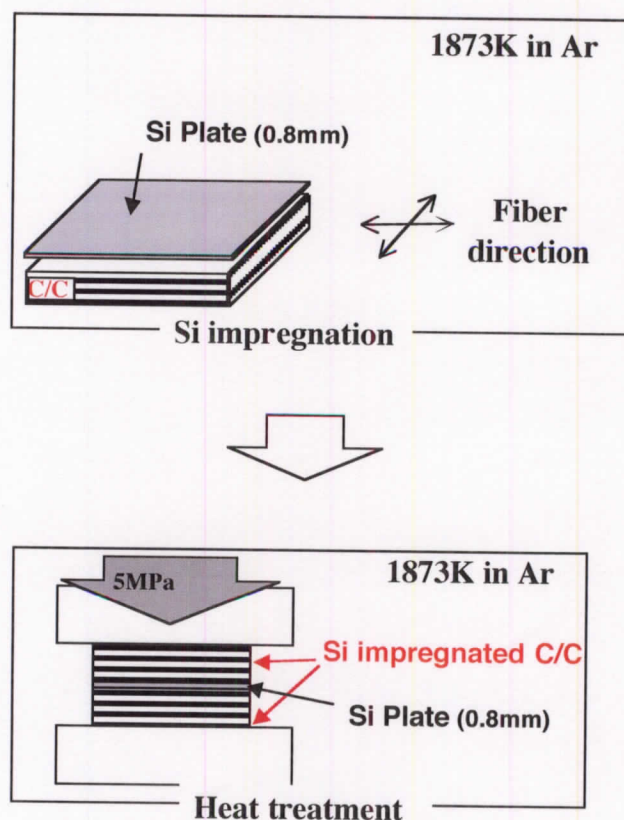
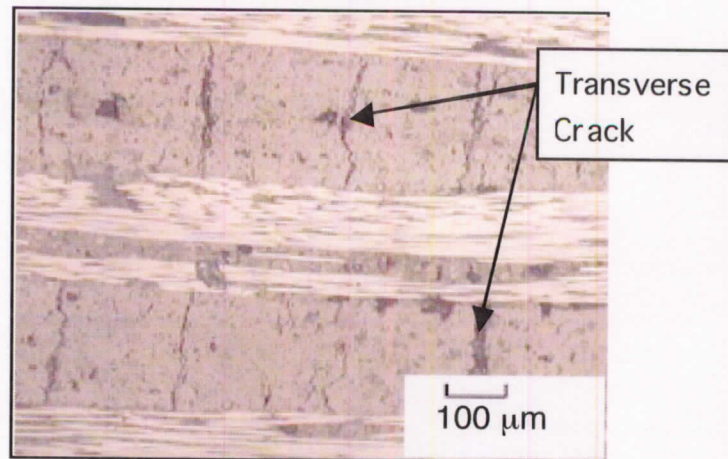
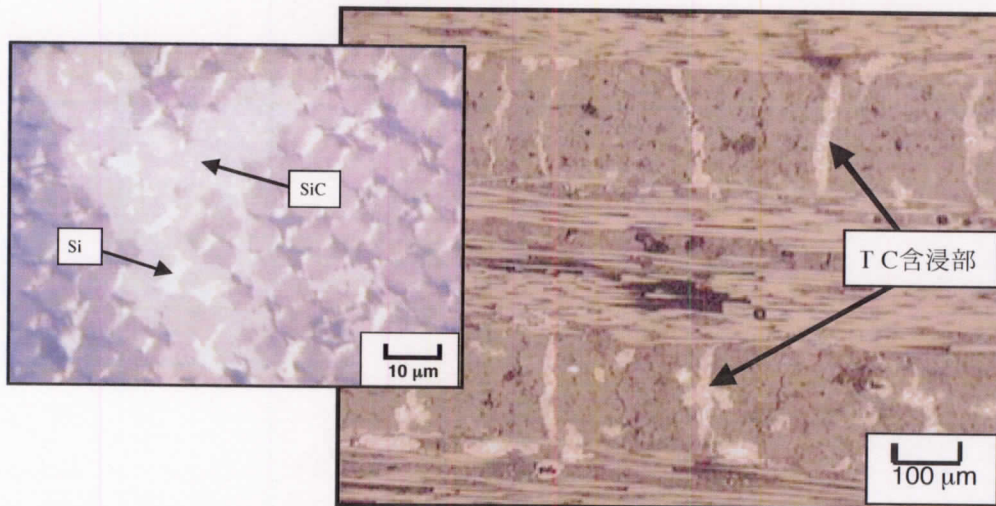


Fig.4-1 SiC bonding process.





(a) Bare C/C



(b) Si impregnated C/C

Fig.4-2 Cross sectional views of basis C/C composites and Si impregnated C/C.

## 2.2 Hybrid 接着法

次に、Si 含浸を利用し、より簡易な接着方法について検討を行った。基本的な概念を Fig.4-3 に示す。概念としてまず、図のように前章まででおこなっていた炭素接着とほぼ同様の手法で炭素接着層を形成する。前章までと異なる点は、樹脂接着層炭化時に加圧をしないことである。本手法で求められていることは、工業的に簡易である、すなわち高温下での加圧が不要、加えて高強度であること、であるから、この炭化時に加圧しないことが重要なポイントとなってくる。炭素接着で作成された接着層は樹脂の炭化収縮によってクラック、剥離などの

欠陥を内包していることが確認されている。本手法では、炭素接着後にこの接着層内の欠陥に Si を溶融合浸することで、欠陥内に SiC を形成させることを目的としている。これにより、SiC で欠陥を充填した高い接着強度を有する残留欠陥の少ない接着が可能であると考えたのである。このように、炭素を用いた接着法と、SiC を用いた接着法の利点を併せ持つ接着法であることから、本研究ではこの手法を Hybrid 接着法と呼ぶこととした。

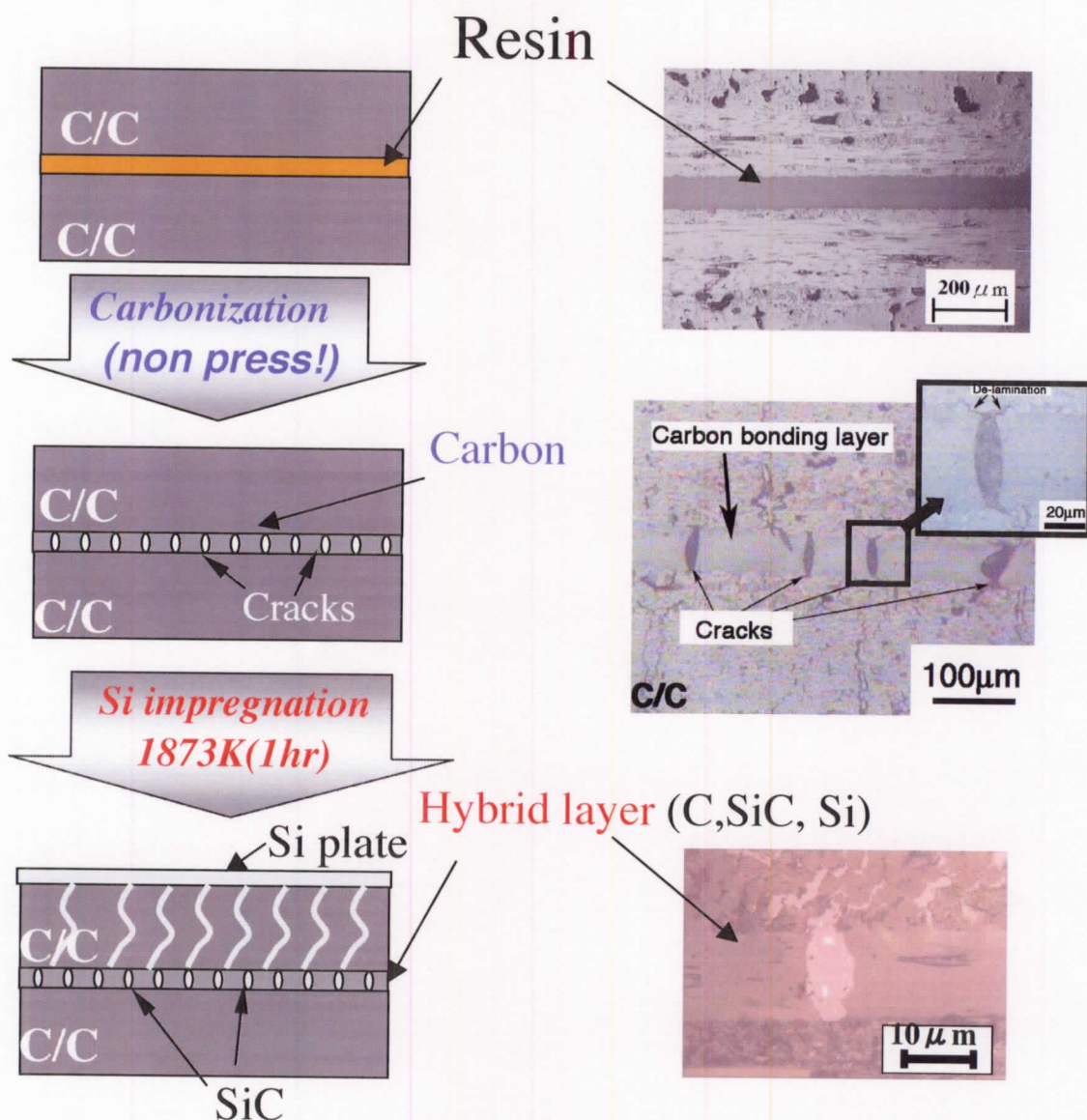


Fig.4-3 Schematic diagram of the concept of hybrid bonding method.

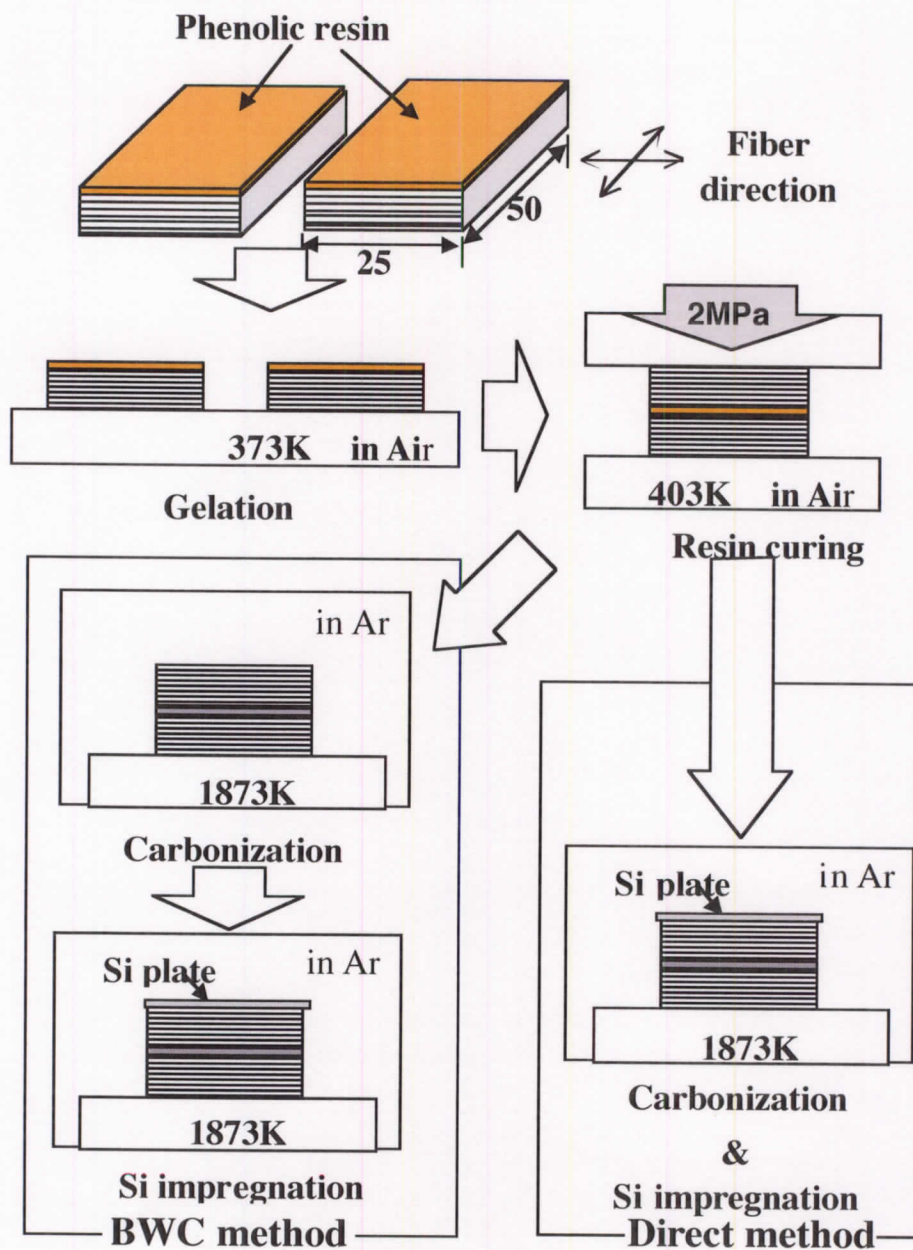


Fig.4-4 Hybrid bonding process

実際におこなった Hybrid 接着工程を Fig.4-4 に示す。炭素接着の時と同様に、接着層厚さが接着強度に及ぼす影響について検討を行うために、樹脂ゲル化時間を変化させて試験片を作成した。また、より最適かつ簡易な手法の探求として、樹脂炭化と Si 含浸を同時に行う手法（直接法（Direct hybrid bonding））と、樹脂の炭素化により炭素接着層の形成をした後に、Si 含浸を行い接着する方法

(BWC 法 (By Way of Carbonization hybrid bonding) ) の二種類の手法により接着層の作成を試みた。

接着法はまず、基板 C/C 上にフェノール樹脂を 0.4mm 厚で塗布し、室温で 1hr 乾燥を行った後、373K で樹脂のゲル化を行った。その後 2MPa 一軸加圧をしながら樹脂の硬化を 2hrs 行った。直接法では 1873K、1hr 保持、Ar 雰囲気中で樹脂部の無加圧炭素化および、Si 含浸を、そして、BWC 法では 1873K、1hr 保持、Ar 雰囲気中無加圧で樹脂部の炭素化を行った。そして、最後に Si 含浸を施した。Si 含浸は、試験片サイズと同形状の厚さ 0.8mm の Si プレートを試験片上に設置し 1873K で Ar 雰囲気中熱処理を施すことで行われた。また、C/C 複合材に Si 含浸を行った際、試験片内部では反応によって出来た SiC の他に、反応が完了せず未反応のまま残留する Si が確認されることが報告されている。[80] 高温で熔融、もしくは拡散が生じるであろうと想定される Si の存在は、本研究の目的の一つである高温での接着強度測定において強度低下を引き起こす要因になる可能性がある。そこで、本接着法での Si 含浸を行う際の高温での保持時間に関しても残留 Si の影響も考慮に入れた最適な条件導出のために、1hr、2hrs 保持の二種類について、またそれらに対して 1hr の繰り返し熱処理を行い確認する検討を行った。

### 3. 接着層観察結果

Fig.4-5~8 に SiC、Hybrid 各接着法により作成された接着層の観察写真を示す。また、Hybrid 接着法により作成した接着層の AES 分析をおこなった結果を Fig.4-9 に示す。AES 分析から、接着層クラック内部の灰色の部分は SiC であり、白色の部分は Si(Re-Si (Residual Silicon))であることが確認された。SiC 接着試験片において、無加圧で接着を行ったものは Fig.4-5 (無加圧 SiC) に示されるように、接着層の中心付近には白色の相、すなわち Re-Si で形成された相が存在し、基板 C/C 界面では化学反応により形成された SiC が存在していることが確認された。この Re-Si は、Si の融点以上では熔融してしまい、高温での使用を考慮した際には接着強度の劣化を引き起こす可能性が懸念される。そのため、無加圧 Si 接着法は有効でないと考えられた。一方、Fig.4-6 (加圧 SiC) の接着時に加圧をした SiC 接着層では、無加圧の場合とはことなり、Re-Si の存在は確認されなく、また、接着層がすべて SiC で形成されていることが確認された。この二つの方法の比較から、高温で強度を維持することができる接着という要

求に対して、SiC 接着においては接着時に高温での加圧を必要とすることがわかった。

次に Hybrid 接着法により作成された、良好な接着が行われた接着層厚さ 50 $\mu\text{m}$ のものについての接着層の比較を行った。Fig.4-7 に示した BWC 法では、炭素接着時に生じたクラック、剥離に SiC が十分に含浸されていることが確認された。しかしながら、Fig.4-8 に示すように直接法により形成された試験片では、同様の接着層厚さであるのにも関わらず、接着層クラックに十分な SiC の充填が確認できなかった。この、不十分な含浸は接着強度にも影響すると考えられた。このような不十分な含浸の原因としては、接着部樹脂層の炭素化時に生じる気体の影響が考えられた。フェノール樹脂の炭素化時には酸素が気体として発生することが想定され[105]、2章の Fig.2-4 の炭化収率の測定値に示されるように、樹脂は 873K 付近で最も激しい炭素化が生じる。この際に発生した酸素と Si が反応し、Si 溶融前に試験片上面の Si プレート表面に SiO<sub>2</sub> が形成される、SiO<sub>2</sub> は溶融しないで膜として残存することが考えられ、それにより溶融 Si の基板 C/C への含浸が妨げられたのではないかと推測された。そこで、発生ガスの影響を確認するために、Si の融点以下で、かつ炭素化が十分に進行している温度である 1473K で、直接法と同様の工程の熱処理を施した際の Si プレート表面の観察を行った。また、比較のために BWC 法で同様の熱処理を施した。その観察写真を Fig.4-10 に示す。直接法により得られた Si プレート表面は未処理の状態に比べて変化していることが確認された。一方 BWC 法で行ったものではその変化は見られなかった。すなわち、直接法においては、樹脂炭素化時に発生する気体により Si プレート表面になんらかの反応物が生成され、それが試験片への Si の流入を妨げたのだと考えられる。もしくは、発生ガスの圧による溶融 Si の含浸の妨げも原因として考えられた。

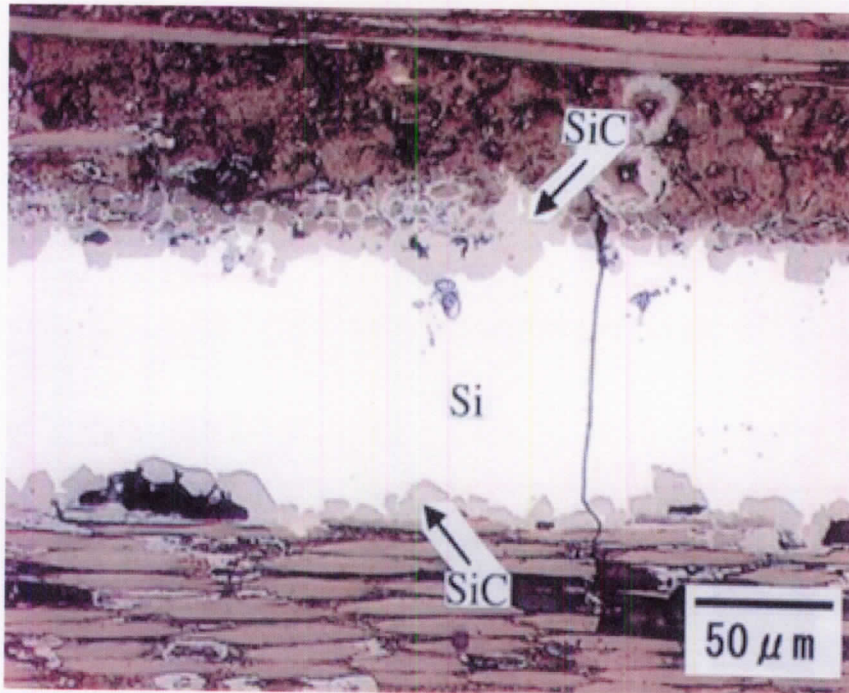


Fig.4-5 Cross sectional view of SiC bonding layer without pressure process during bonding process.

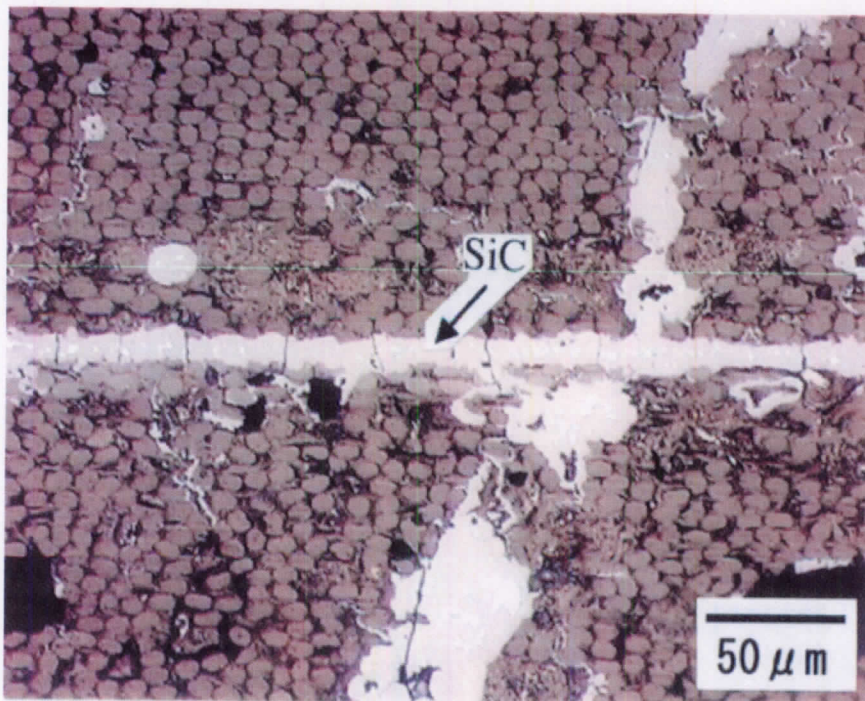


Fig.4-6 Cross sectional views of SiC bonding layer with 5MPa pressure during bonding process.

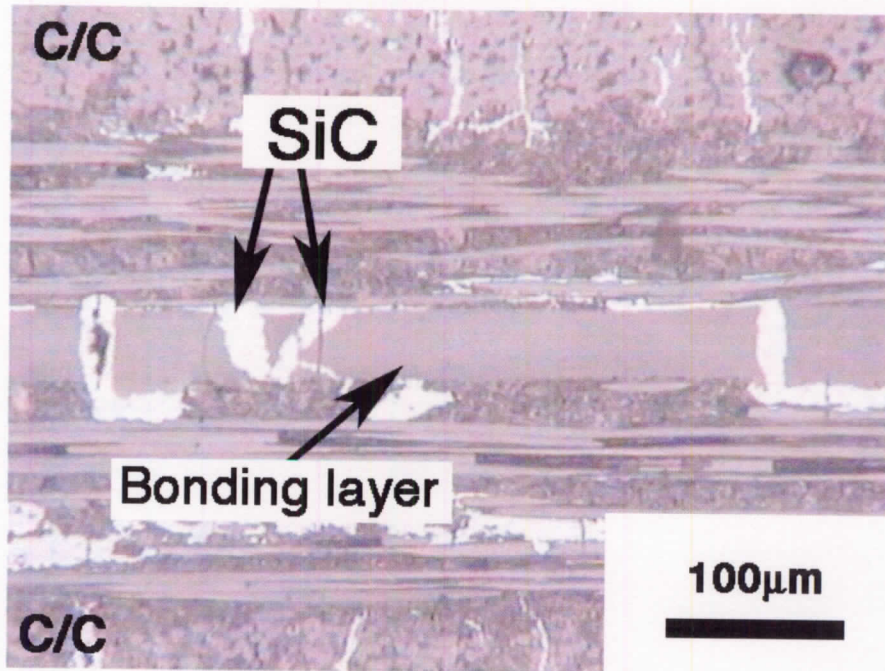
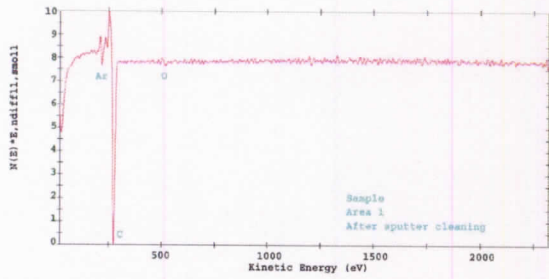
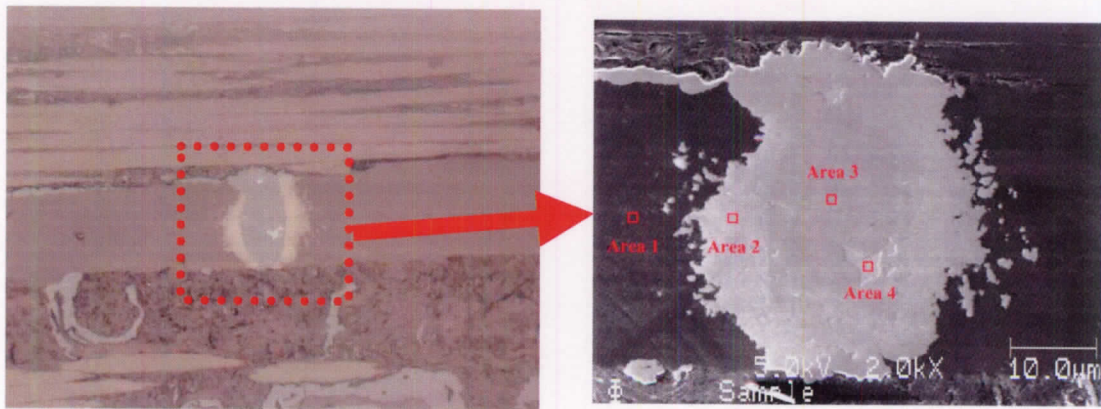


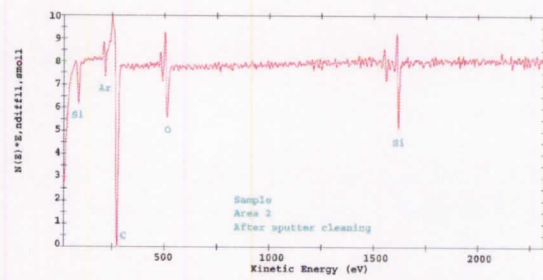
Fig.4-7 Cross sectional views of Hybrid bonding layer formed by BWC hybrid bonding.  
 (Bonding thickness,  $h=50 \mu\text{m}$ )



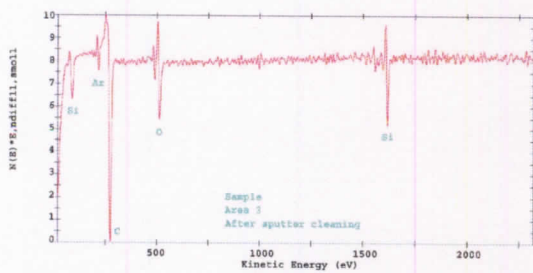
Fig.4-8 Cross sectional views of Hybrid bonding layer formed by Direct hybrid bonding.  
 (Bonding thickness,  $h=50 \mu\text{m}$ )



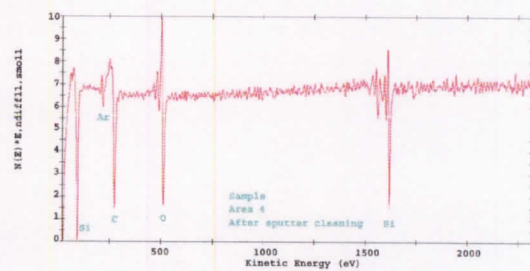
**Area 1**



**Area 2**



**Area 3**

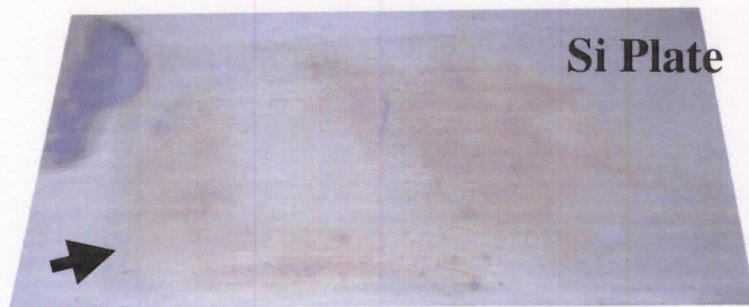


**Area 4**

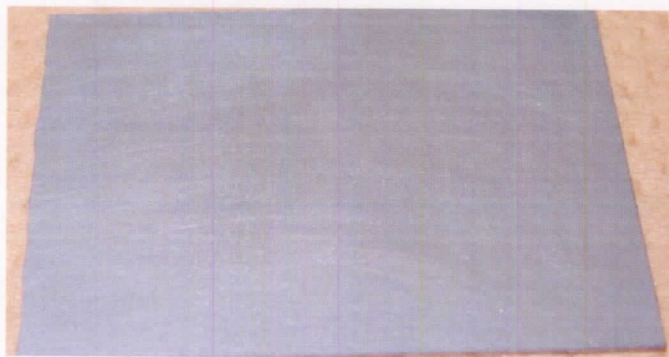
Fig.4-9 Result of AES analysis of the C and SiC region within hybrid bonding layer.

(Bonding thickness,  $h=50 \mu\text{m}$ )





**(a) Direct hybrid bonding with H.T.T. 1473K**



**(b) BWC hybrid bonding with H.T.T. 1473K**

Fig4-10 Effect of reactive gas occurred from phenolic-resin carbonization during bonding process. (H.T.T. 1473K)

#### 4. 常温強度測定結果

##### 4.1 接着法による強度の比較

Fig.4-11 に各接着法により得られた接着強度( $\tau$ )を示す。図中の斜線部分は C/C の ILSS、および網かけ部は Si 含浸処理を施した C/C の ILSS を示している。各接着強度には、最も高い接着強度が得られた接着層厚さ時の強度を採用している。図より、SiC 接着はきわめて高い $\tau_b$ を有しており、その強度は Si 含浸 C/C の ILSS とほぼ同等の値を示していることがわかる。また、破断後の試験片を観察したところ、亀裂は主に基板 C/C 内部でおこっていることが確認された。このことから、SiC 接着は接着強度に関しては大変有効な接着手法であることがわかった。また、Hybrid 接着の強度結果から、直接法で求めた( $\tau_h$ )は BWC

法に比べてきわめて低い値を示したことが確認できる。これは、先の観察結果でも示されたように、接着層内部クラックへの Si の充填が不十分であることから、クラック、剥離等が多数残留しているためであると推測される。一方、観察で Si の十分な含浸が確認された BWC 法では、SiC 接着と同程度の高い接着強度が得られた。すなわち、BWC 法も SiC 接着同様、強度に関しては有効な接着方法であると言える。

この加圧 SiC 接着法と BWC 法を比較すると、本章の目的であるより高い接着強度の点ではほぼ同等であるが、接着法の簡易性、すなわち、接着時高温での加圧に関する点では、無加圧で行うことができる BWC 法の方が実構造への適用に関してより有効であると言える。そこで、本研究では、この BWC 法を実用化にむけた一番の有効手段として採用し、本手法の接着条件の最適化を行うこととした。以下の Hybrid 接着はこの BWC 法を示すこととする。

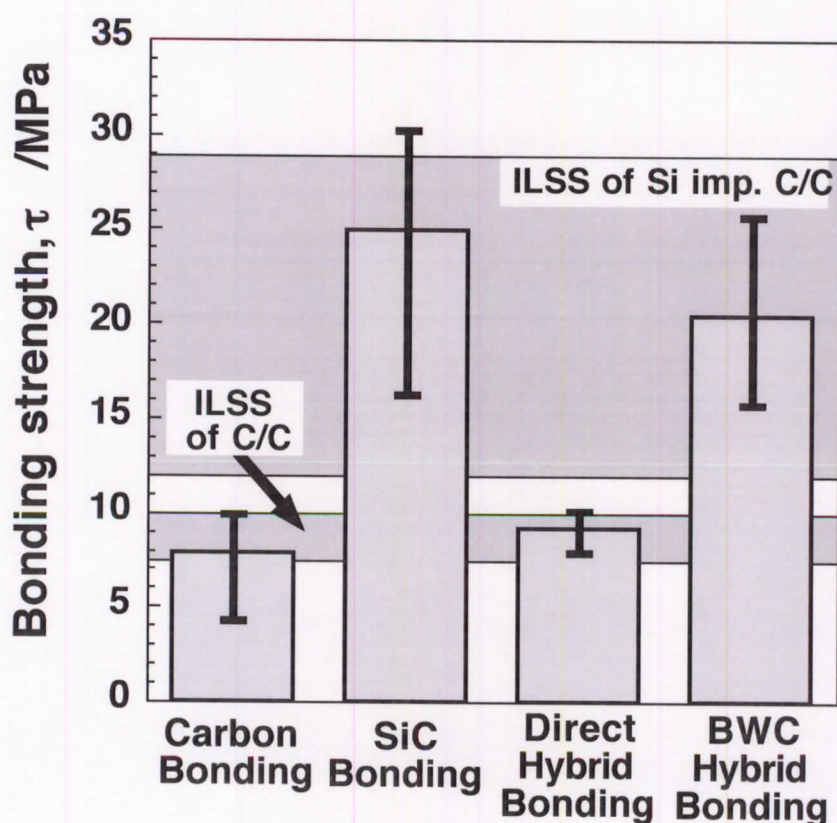
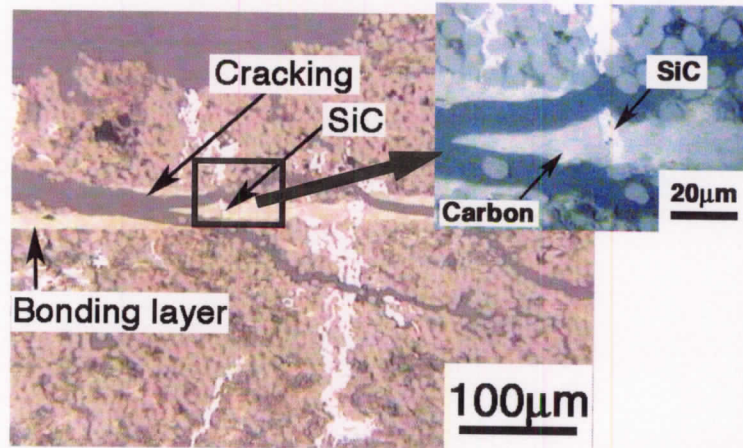
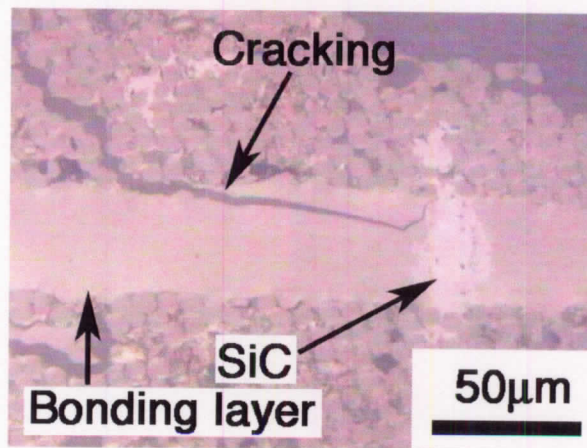


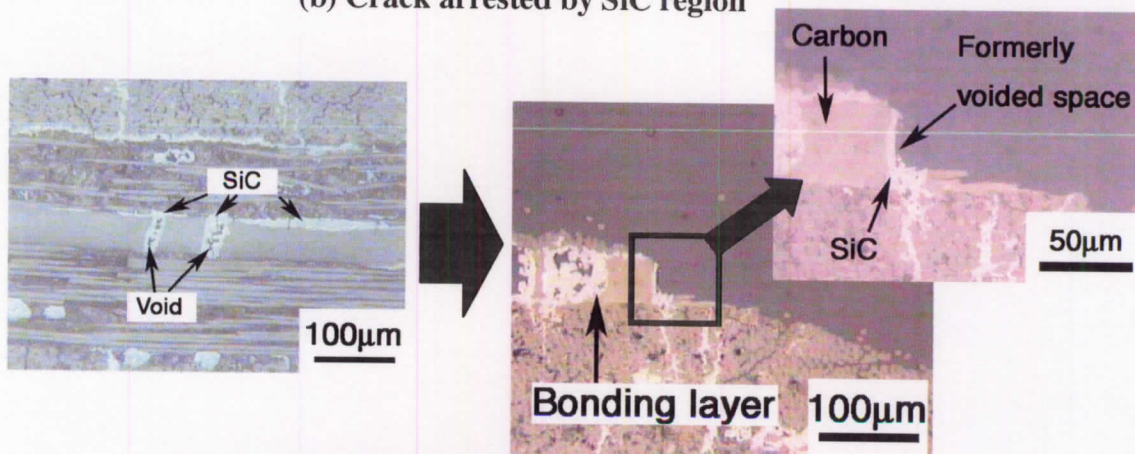
Fig.4-11 Comparison of bonding strengths formed by different bonding techniques at room temperature.



(a) Crack deflected by SiC region



(b) Crack arrested by SiC region



(c) Cracks run via. Voided space within SiC region

Fig.4-12 Observation of fracture condition of hybrid bonding layer.

(Bonding thickness,  $h=50 \mu m$ )

## 4.2 Hybrid 接着の強度上昇機構

C/C 複合材では内部欠陥に金属等が充填されることで破壊挙動に変化が生じることが報告されている [106]。Hybrid 接着でも、内部欠陥および接着層に充填された SiC の存在により、炭素接着に比べて高い接着強度を有することが考えられた。この強度上昇の機構についての考察を、光学顕微鏡観察より行った。Fig.4-12(a)~(c)に典型的な破断後の接着層の断面観察写真を示す。主に破断は基板 C/C 内部で進展して行くことが確認された。破断亀裂は試験片内部の脆弱な部分を選択的に進展し、試験片内部の SiC の影響により進展経路が決定される、Fig.4-12 (a)では、破断によるクラック進展を接着層内部の SiC が妨げることに、クラックの進展方向が複雑になっていることが確認される。Fig.4-12 (b)ではクラックの先端が SiC 部で停止していることが確認される。すなわち、この2つの観察結果からわかるように、接着層内部の SiC の存在がクラック進展に影響を及ぼし、強度の上昇を導いたと考えられた。一方、接着層クラックに充填された SiC には空孔を含むものもあり、Fig.4-12 (c)に示す様に、上面基板 C/C 内部からその空孔を経路として下面基板 C/C 内部に亀裂進展することも観察された。これは空孔先端に生じた応力集中による効果だと考えられ、接着強度が Si 含浸 C/C の ILSS に対して低い値を示す要因であると考えられた。

## 4.3 Hybrid 接着における接着層厚さの依存性

Hybrid 接着の接着層厚さ( $h$ )と接着強度( $\tau_b$ )の関係を Fig.4-13 に示す。また、参考のために加圧、無加圧炭素接着の結果も同時にしめす。炭素接着で得られた接着強度は加圧の有無に関係なく、 $h$  の増加に伴い、 $\tau_b$  が減少する、いわゆる一般的な接着強度と同様の挙動をしめした。一方、Hybrid 接着では  $h$  が 10~20 $\mu\text{m}$  程度の薄いものでは炭素接着に近い低い接着強度( $\tau_b$ )を示し、70 $\mu\text{m}$  以上の領域では高い接着強度を示すものもあれば、逆にきわめて低い接着強度を示すといったばらつきの大きいデータが確認された。また、30~60mm の領域では比較的安定した高い $\tau_b$ が得られた。

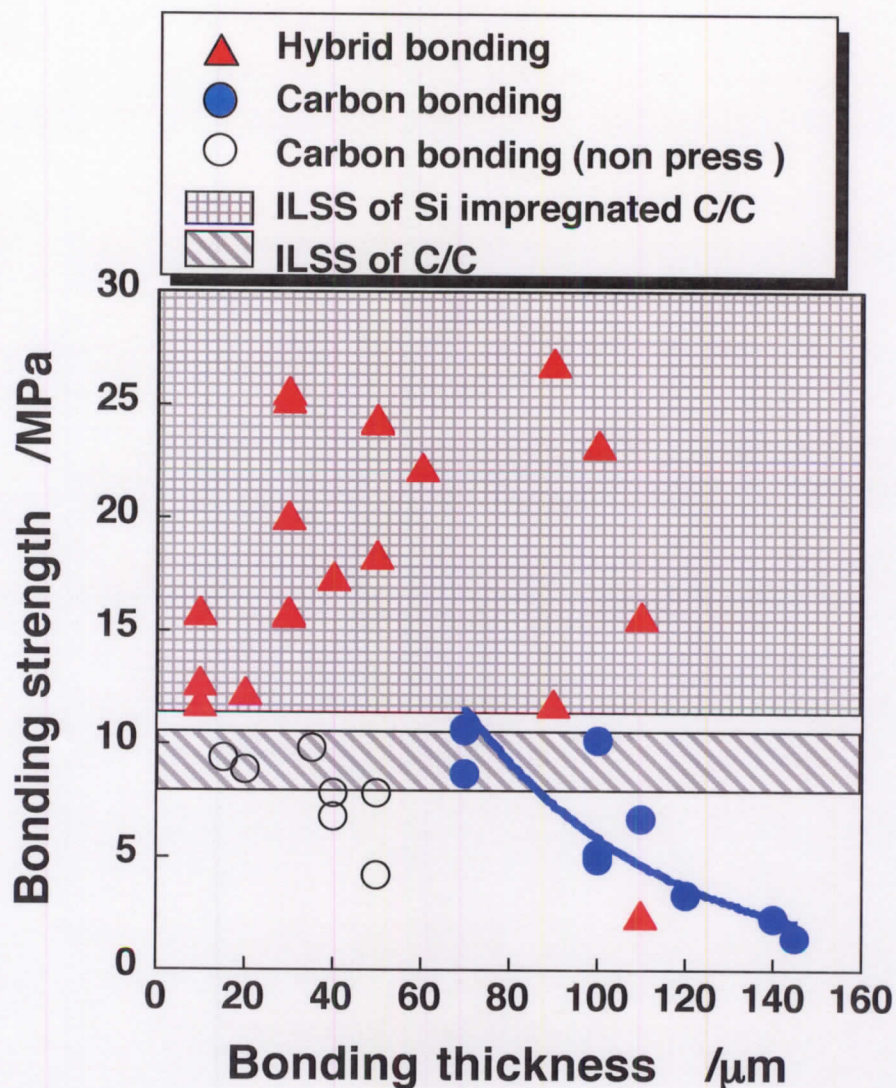


Fig.4-13 Variation of Hybrid bonding strength with bonding thickness at room temperature. (BWC bonding,  $t_f=1\text{hr}$ )

このような結果が得られた原因を調べるために、各接着層厚さ領域における典型的な接着層状態の光学顕微鏡観察を行った結果を Fig.4-14(a)~(c)に示す。炭素接着時に生じるクラック、剥離は接着層厚さに依存し、接着層厚さが厚くなるにつれて、内部の欠陥が増大していくことが2章で示されている。この接着層内部のクラック状態が接着強度に影響を及ぼしたと考えられる。(a)で示した  $20\mu\text{m}$  の接着層では、炭素化時のクラックがきわめて少ないことから、接着層への SiC の充填がほとんど行われず、本接着法の目的である SiC による強化の

効果がきわめて小さいことが考えられる。そのため、接着層がほぼ炭素で形成され、炭素接着と同等程度の接着強度しか得られなかったといえる。次に(b)で示される厚さ  $h=50\mu\text{m}$  の接着層では等間隔で生じた開口幅  $10\sim 30\mu\text{m}$  のクラックおよび剥離に十分な Si の含浸が見られる。この十分な Si の含浸は接着層の大部分で行われていることが確認された。すなわち、安定した高い接着強度は、十分な含浸により生じたものであることが確認された。最後に、(c)に示される厚さ  $80\mu\text{m}$  程度の試験片では、大量のクラック、剥離と同時に、きわめて幅の大きいクラックなどを確認することができた。幅の多いクラックには Si は十分に含浸されないことが報告されている[38]。そのために、厚い接着層では、Si の含浸状態にばらつきが生じ、含浸が不十分でクラック内部に大きな空孔が存在することが多く確認された。この空孔は破断時に応力集中を引き起こす可能性があり、それにより低い接着強度を導きだしたのであると考えられた。以上の結果から、Hybrid 接着においては、炭素接着時の接着層厚さ、すなわち接着層の状態が接着強度に大きく影響をし、本結果では接着層厚さ  $30\sim 60\mu\text{m}$  のものが最も良好な接着条件であると確認された。そこで、これ以降の検討ではこの接着層厚さを採用した試験片を用いることとする。

#### 4.4 接着時保持時間の影響

残留 Si の影響を考慮して、熱処理保持時間( $t_f$ )、および、追加熱処理の回数(HT)に変化を持たせた際の接着強度( $\tau_b$ )を示した結果を Fig.4-15 に示す。また、各状態における典型的なクラックの状態を光学顕微鏡で観察した結果を Fig.4-16(a)~(c)に示す。Fig.4-15 から読み取れるように、 $t_f=1\text{hr}$  にした試験片では、追加熱処理 1hr (HT 1)を与えることによって大きな強度低下が生じたことが確認される。このように追加熱処理により強度が減少するということは、高温強度を測定する際に、同様の現象が生じて強度低下が測定されることを示唆している。このような強度低下には、残留 Si が影響していると考えられる。Fig.4-16(a,b) をみるとわかるように、(a)の接着後の接着層クラック内部には多くの残留 Si の存在が確認できる、そして、追加熱処理により(b)に示されるように、残留 Si が溶融して排出、もしくは拡散して移動することによってクラック内部に大きな空孔が形成される。この大きな空孔によって応力集中が生じることで強度低下につながったと推定される。また、一回目の追加熱処理で残留 Si はほぼ存在しなくなったために、二回目の追加熱処理後に接着層の変化が生じなかったと

言える。一方、接着時に  $t_i = 2\text{hrs}$  の熱処理を施した試験片に関しては(c)に示されるようにクラック内部はほぼ SiC で充填され、残留 Si がほとんど観察されなかった。しかし、Si と C の反応時に生じる体積収縮[38]により生じたと思われる小さな空孔は存在し、この空孔の影響で多少の低い接着強度が得られたと推定される。 $t_i = 2\text{hrs}$  の試験片では、その後の追加熱処理による接着強度の変化も確認されなかったことから、接着時に十分な SiC 化が行われたことが確認できた。本章の目的である高温試験時には、高温での残留 Si による強度の低下を取り除くために、接着時の熱処理時間  $t_i = 2\text{hrs}$  を試験片作成条件として採用することとした。

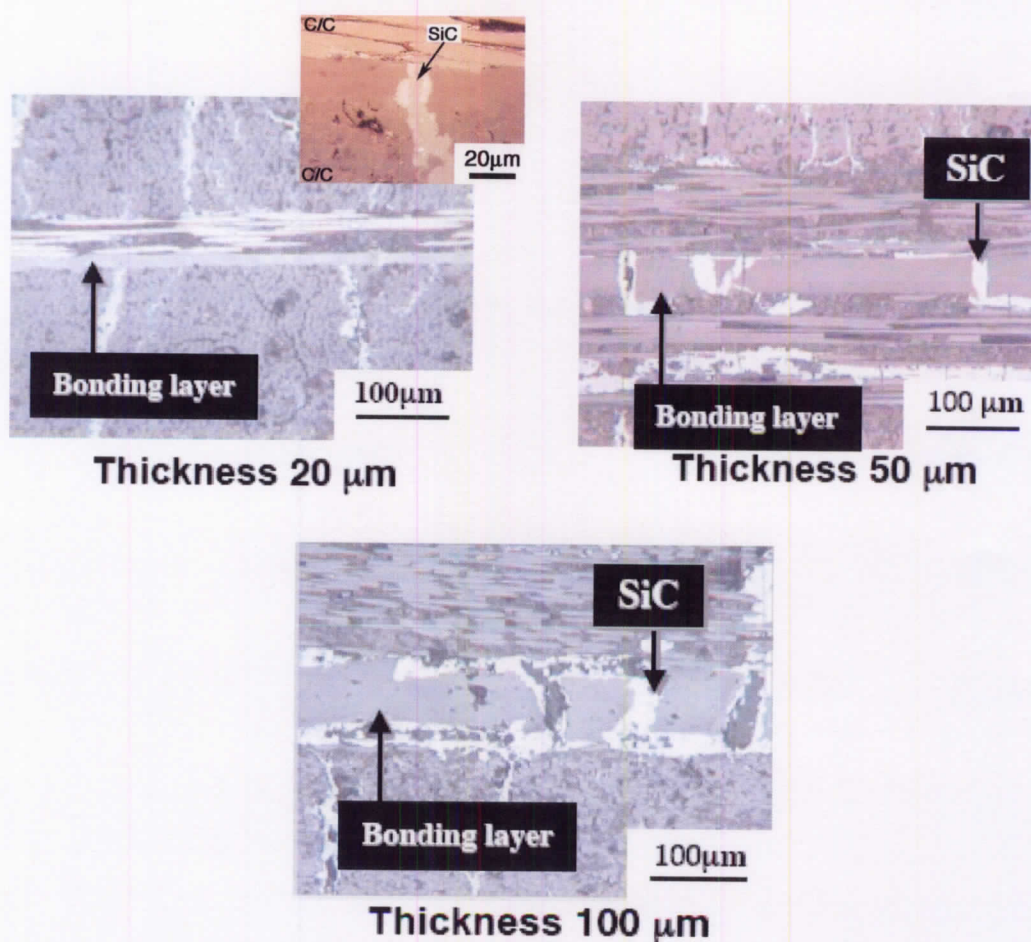


Fig.4-14 Condition of bonding layers formed by hybrid bonding method with various bonding thickness. (BWC bonding,  $t_i = 1\text{hr}$ )

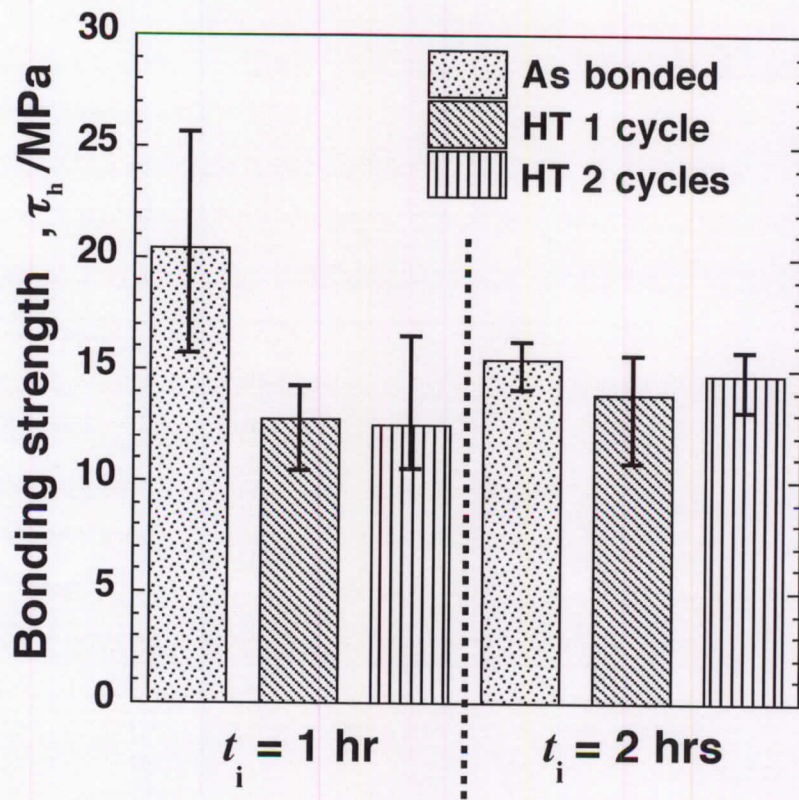
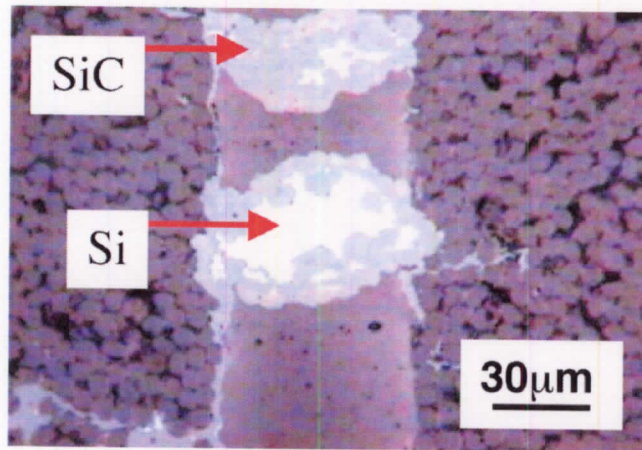
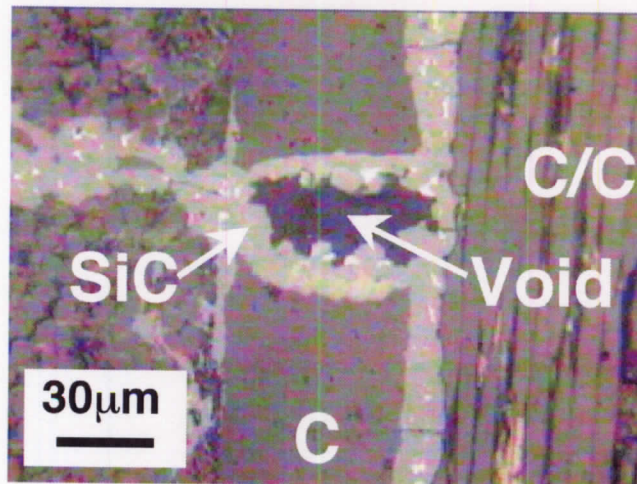


Fig.4-15 Effects of holding time  $t_i$  and post heat treatments at 1873 K on the bonding strength  $\tau$  of hybrid bonding. (Bonding thickness,  $h=50 \mu\text{ m}$ )

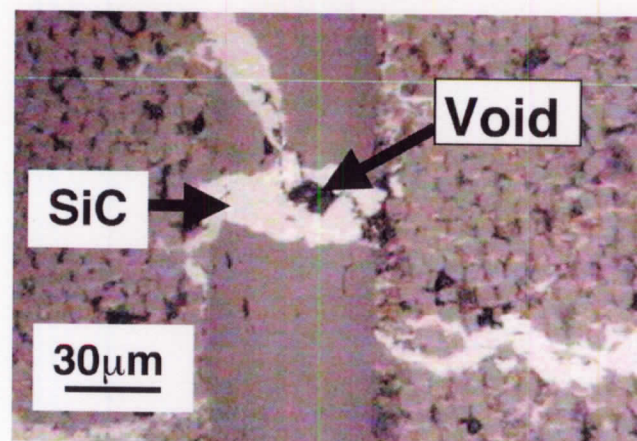




(a) As bonded,  $t_i = 1$  hrs



(b) HT 1 cycle,  $t_i = 1$  h



(c) As bonded,  $t_i = 2$  hrs

Fig.4-16 Effect of heat treatment (HT) on formation of SiC and residual Si within a hybrid bonding layer. (Bonding thickness,  $h = 30 \sim 50 \mu\text{m}$ )

## 5. Hybrid 接着高温強度測定結果

以上の検討から、Hybrid 接着の高温試験片の条件を、接着層厚さ  $h=30\sim 50\mu\text{m}$ 、接着 Si 含浸時保持時間  $t_i=2\text{hrs}$  として、高温接着強度測定を行った結果を Fig.4-17 に示す。また、比較のために、炭素接着での結果と、Si 含浸 C/C の ILSS の結果も同時に示す。

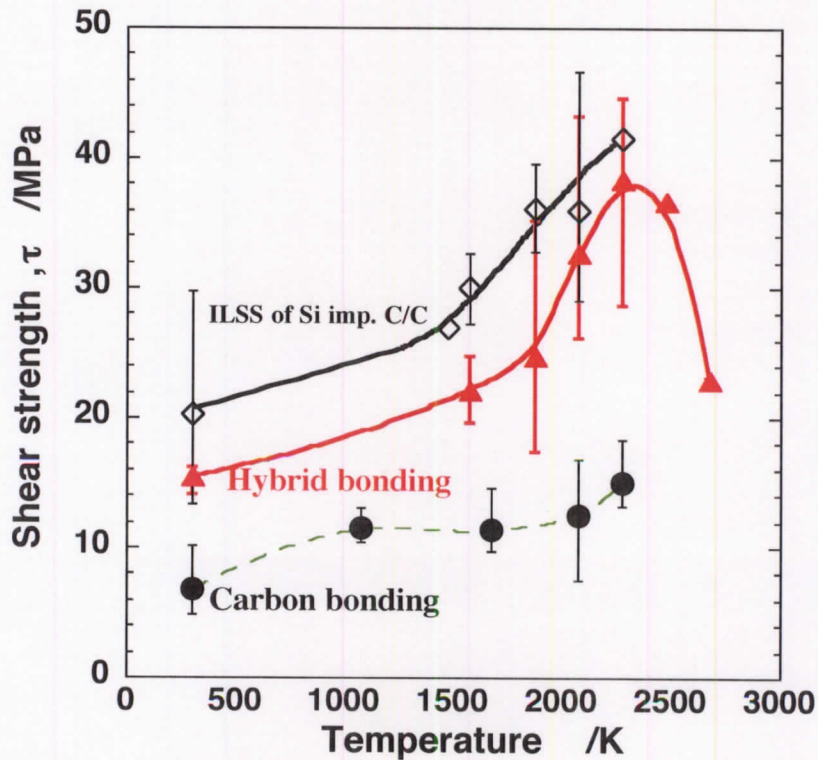


Fig.4-17 Strengths of hybrid and carbon bonding and inter laminar shear strength of Si infiltrated C/C as functions of test temperature.  
(Bonding thickness,  $h=30\sim 50\mu\text{m}$ ,  $t_i=2\text{hrs}$ )

Hybrid 接着強度( $\tau_h$ )は試験温度上昇に伴い、上昇していくことが確認された。この上昇の挙動は Si 含浸 C/C の ILSS とほぼ同様であった。また、この強度上昇の度合いは炭素接着の上昇度合いに比べて高いものであることも確認された。一般的に SiC の高温強度では 1873K 以降で強度劣化が生じると報告されている例も存在するが、本結果では 2273K まで強度上昇を続けることが確認できる。しかしながら、2473K 以降の温度域では強度は下降の傾向を示し、2673K では急激な強度低下が確認された。一般的に報告がされている SiC の昇華温度は 2273K を越える温度域である[21]ことから、この強度低下は内部に含浸された

SiC の昇華によるものであると推測された。しかしながら、Table 1-1 で示した現在検討が行われている ATR エンジンでは最高要求温度約 2000K であることから、耐熱性は十分であることが伺える。すなわち、本結果から本手法は耐熱性の点でも有効な接着手法であると言える。

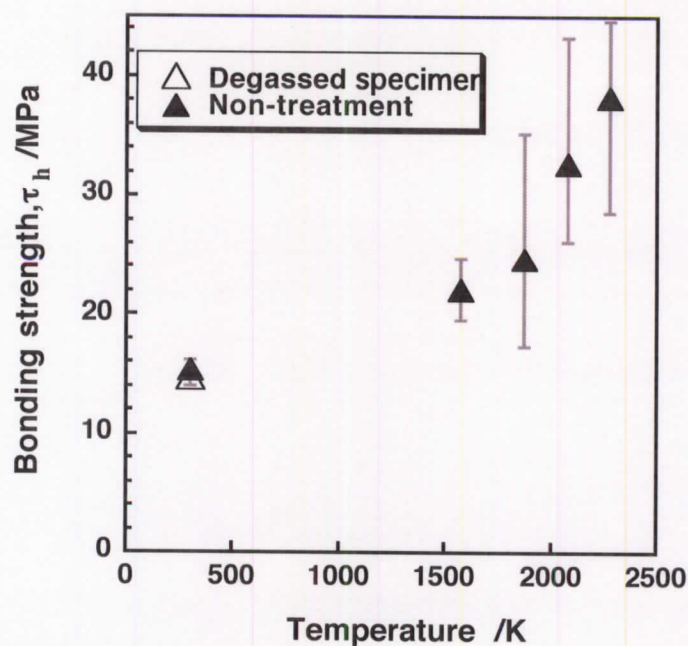


Fig.4-18 Effect of de-gassing treatment on the hybrid bonding strength. (Bonding thickness,  $h=30\sim 50\ \mu\text{ m}$ ,  $t_i=2\text{hrs}$ )

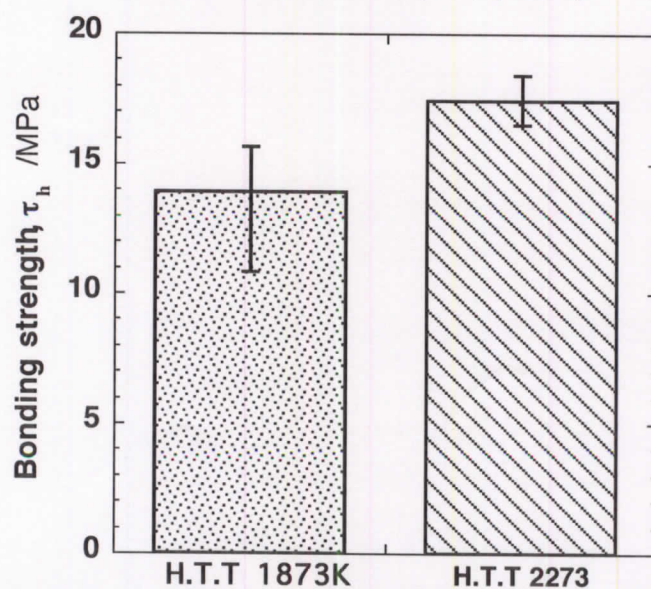


Fig.4-19 Effect of heat treatment temperature on the hybrid bonding strength. (Bonding thickness,  $h=30\sim 50\ \mu\text{ m}$ ,  $t_i=2\text{hrs}$ )

また、この強度上昇の要因を検討するために、炭素接着で検討された3点について同様の確認を行うことを考えた。まず、吸着ガスの影響に関して検討を行った。その結果を Fig.4-18 に示す。結果から、わずかな強度上昇が確認されたが、高温での強度上昇にくらべてきわめて小さいことから、吸着ガスの脱ガスは高温強度上昇の大きな要因でないことが確認された。つぎに熱応力の影響に関して検討を行った。炭素接着において接着内部の残留熱応力はクラック、剥離により緩和されており、強度への影響はきわめて小さいものであった。しかし、Hybrid 接着においては、クラック、剥離内部に SiC が存在することから、炭素接着時の緩和機構が機能せず、常温での残留応力は炭素接着時に比べてきわめて大きいことが推定される。残留熱応力が大きいことは言い換えると、高温での熱応力緩和による強度上昇が大きいということである。すなわち、接着温度以下の温度域での強度上昇の主な要因は熱応力の緩和であると推測される。しかしながらこのうち、熱応力に関しては未確認のままであり、明確な検討を行う必要があると言える。最後に、熱処理温度の影響を検討した結果を Fig.4-19 に示す。試験条件として、接着をしたものと、接着後 2073K で熱処理を施したものを採用した。図から、大きな強度上昇が確認された。このことから、上昇傾向が変化する接着温度以上の領域での強度上昇には熱処理温度が影響していることが確認された。

## 6. 結言

SiC を用いた SiC 接着法、Hybrid 接着法に対する検討より以下の結言が得られた。

- 加圧 SiC 接着法および炭素化後に Si 含浸を行う Hybrid 法では、20MPa 程度の高い接着強度を有する接着が可能であった。高接着強度に加え工業的な簡易性の点から Hybrid 法がより有効な接着法であることがわかった。
- Hybrid 接着では、接着層内部の SiC が亀裂進展に影響して強度上昇を引き起こすことが確認された。
- Hybrid 接着強度は接着層厚さに依存し、接着層が 10 $\mu$ m 程度の薄いものでは SiC による効果が少なく低い強度、また、80 $\mu$ m 程度の厚いものでは、Si の含浸状態にばらつきが生じ、接着強度でもばらつきが生じた。50 $\mu$ m 程度の接着層厚さでは良好な Si の含浸がみられ、安定して高い節

着強度が得られた。

- 高温強度測定の結果、試験温度上昇に伴い Hybrid 接着強度は上昇した。上昇の要因としては接着温度までは残留熱応力の緩和が考えられ、接着温度以上では熱処理温度の影響が確認された。しかしながら、熱応力の影響は明確にはされなかった

## 第5章 繊維配向と接着強度

### 1.目的

前章まで、2次元強化の C/C (2D-C/C) 基板に対して高強度・高耐熱性有する接着が低圧処理で実現が可能であることを示した。しかしながら、繊維強化複合材料には一方向強化材(UD-C/C)や3次元強化(3D-C/C)等多様な強化構造があり、強化構造（特に繊維の配向分布）により熱膨張係数が大きく変化する[24,93-95]。前章まで検討を行った、炭素接着、SiC 接着、および Hybrid 接着では、接着温度が 1873K 以上と高温であり、基板 C/C と接着層の熱膨張係数の差から熱応力が発生する[76,78-79]。従って、室温への冷却後の接着層における熱残留応力は大きく、基板 C/C の繊維配向によって熱残留応力の分布も異なったものとなる。基板 C/C 繊維配向の接着強度に対する影響は主としてこのような熱膨張のミスマッチによって規定されるものと推定される。本章では、最も単純な一方向強化材を使って、基板 C/C の繊維配向分布が及ぼす接着強度への影響を、熱応力に着目して検討する。

### 2. 試験方法

#### 2.1 接着方法

供試材料としては、株式会社先端材料製一方向強化性 C/C (FC1030X)、強化繊維 XN-35、密度 1.9g/cm<sup>3</sup> を用いた。この C/C は 200x 100 x 100 mm のブロックで供給されており、目的とする繊維配向を実現するために、ダイヤモンドカッターで切り出した。本 C/C は繊維体積含有率がメーカー公称値 60%で 3273K の熱処理が施されている。

検討に当たり、主として Fig.5-1 に示す Hybrid 接着強度について検討を行ったが、接着方法による違いを検討するために、一部加圧炭素接着や加圧 SiC 接着 (Fig.5-2, -3) 強度も評価した。繊維配向の組み合わせとしては、Fig.5-4 に示す 4 種類を検討した。(a) は、一方の基板繊維が接着面に対し垂直、もう一方が接着面に対して平行な基板間の接着(V-P)、(b)は 接着面に対し両基板の繊維が垂直に配向した接着(V-V)、(c)は 両基板繊維が接着面に平行であり、かつ互いの繊維が同方向の配列をもつ接着(P-P)、そして(d)は両基板繊維が接着面に平行であるが、互いの繊維が平面上で 90° 異なる配向基板の接着 (P<sub>0</sub>-P<sub>90</sub>)である。

Hybrid 接着は、前章と同様の手順で行い、接着層を無加圧炭素化した後に Si 含浸を行った。Hybrid 接着は、2D-C/C において最適な接着層厚さであった 30~50μm

のもの[79]と、 $20\mu\text{m}$  程度の薄い接着層厚さのものに関して検討を行った。

加圧炭素接着と加圧 SiC 接着は(V-P)についてのみ検討した。加圧炭素接着では、接着時のゲル化時間の制御により、接着層厚さが  $10\mu\text{m}$  の薄いものと、 $100\mu\text{m}$  程度の厚いものを試作した。SiC 接着は、前章と同様の手法で、基板 C/C に Si 含浸を施したのちに、Si プレートを含み込み一軸加圧  $3\text{MPa}$  程度を与えながら接着層形成を行った。

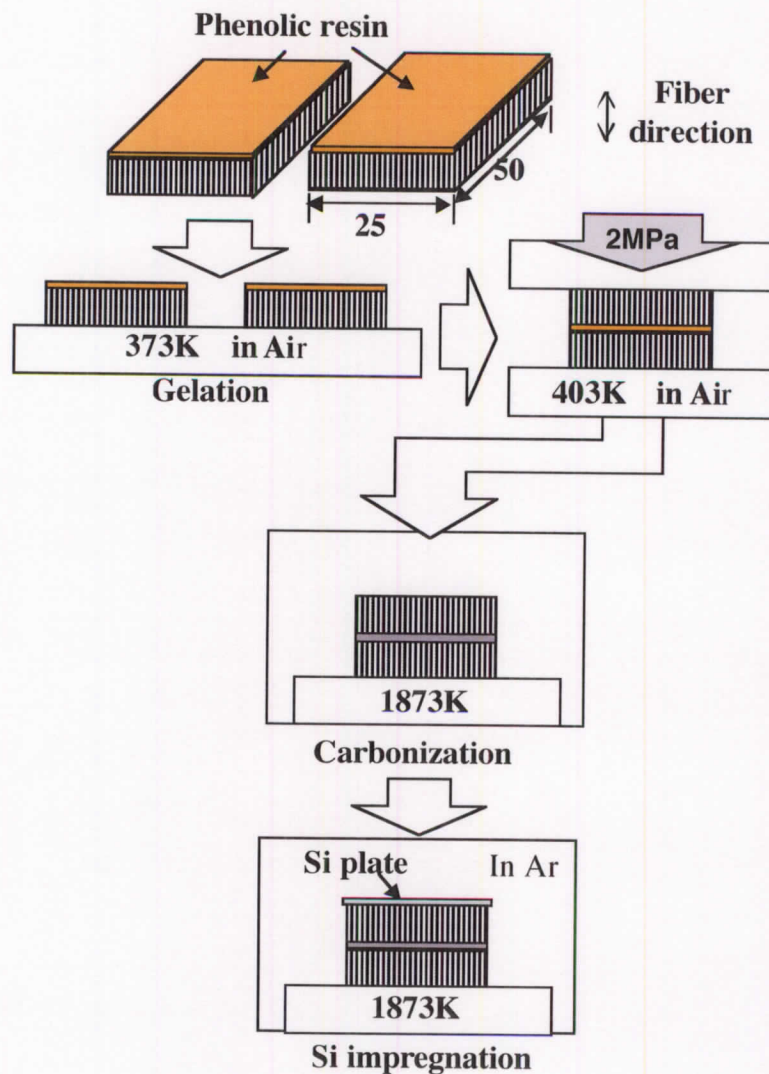


Fig.5-1 Hybrid bonding process using UD C/C substrates.

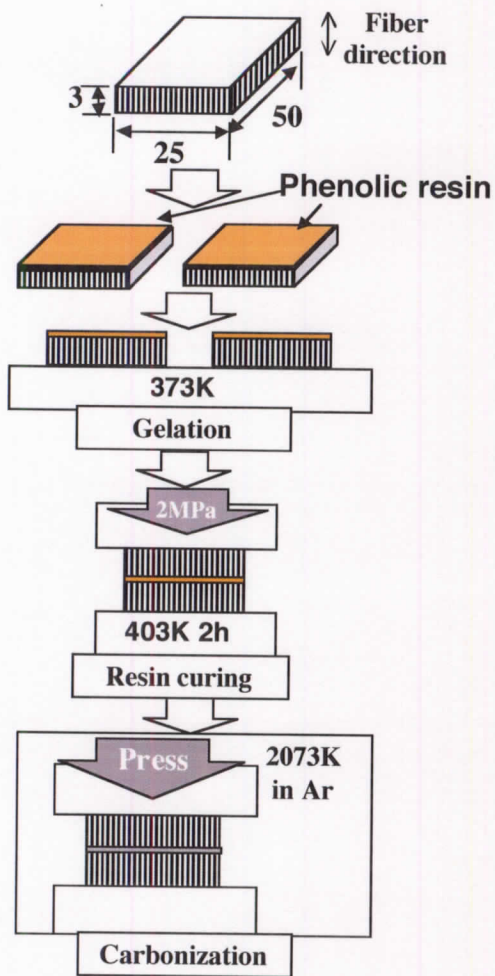


Fig.5-2 Carbon bonding process using UD C/C substrates.

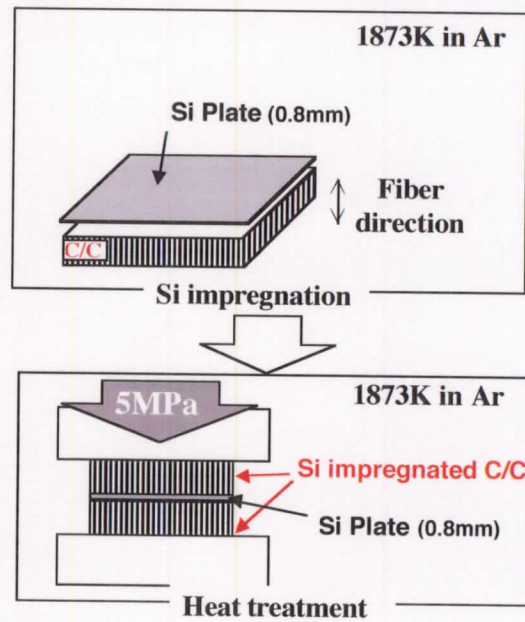
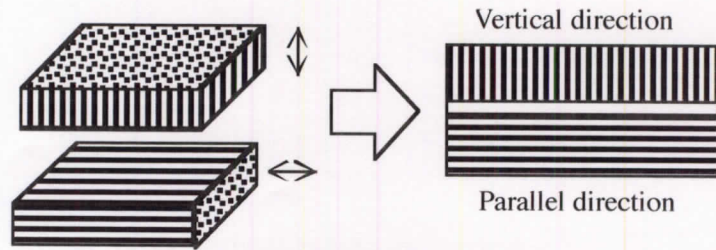
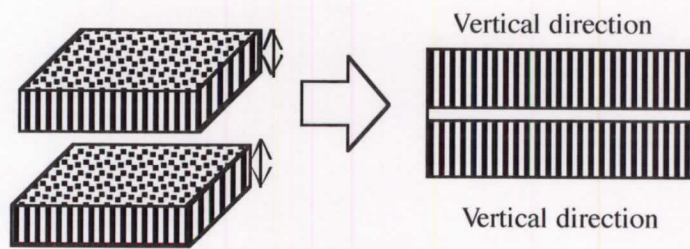


Fig.5-3 SiC bonding process using UD C/C substrates.

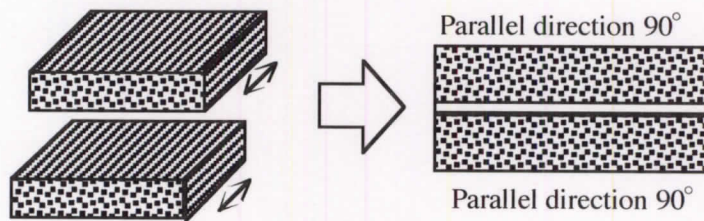




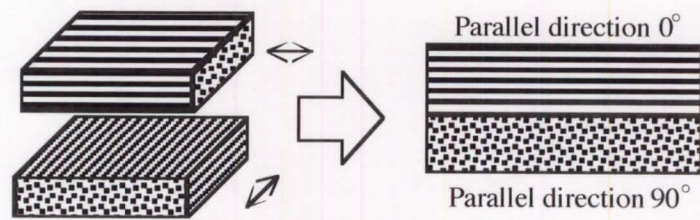
**(a) Vertical-Parallel (V-P) bonding**



**(b) Vertical-Vertical (V-V) bonding**



**(c) Parallel 90° -Parallel 90° (P-P) bonding**



**(d) Parallel 0° -Parallel 90° (P<sub>0</sub>-P<sub>90</sub>) bonding**

Fig5-4 Schematic figures of fiber direction type of basis UD-C/C on bonding layer

## 2.2 接着強度測定法

接着強度の評価は前章までと同様の DNC 試験を採用し、試験片形状も前章と同一のものとした。また、内部残留熱応力の解析には2章で行ったものと同様の FEM 解析モデルを用いた。解析に必要な各種物性値は Table1.2-2 に示すものを用いた。

## 3. UD-C/C における接着結果

### 3.1 加圧炭素接着

接着層厚さ ( $h$ )  $100\mu\text{m}$  の V-V 面の加圧炭素接着では、接着処理後に接着面全体で破断および剥離が生じた。一方、 $h=10\mu\text{m}$  の試験片では良好な接着を得ることができた。 $h=100\mu\text{m}$  試験片の破断の様子と、 $h=10\mu\text{m}$  試験片の接着直後の断面写真を Fig.5-5 及び 6 に、また両接着の破断表面の光学顕微鏡観察写真を Fig.5-7(a)及び(b)に示す。Fig5-5 に示すように、 $100\mu\text{m}$  の試験片においては接着界面に生じた剥離先端部から接着層内部に亀裂が進展したとみられる破断が生じた。この傾向は Fig.5-7(a)の破断表面の観察でも確認される。本表面観察写真において、灰色部は接着が一度完了した後に界面剥離した領域であり、黒色部は接着層の内部で破壊した領域を示している。すなわち、クラック先端から数  $10\mu\text{m}$  の領域までは灰色部（界面剥離）が生じその先端から黒色部（接着層内部での破壊）が生じたことが確認出来る。

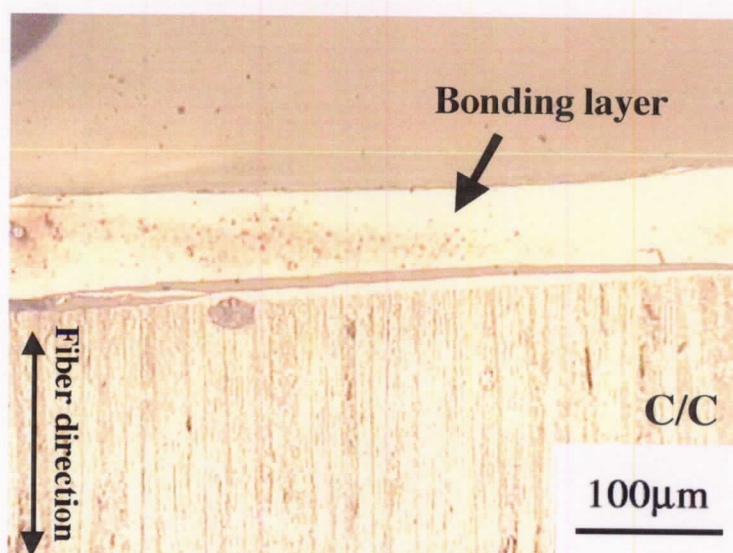


Fig5-5 Optical microphotograph of cross section of  $100\mu\text{m}$  thickness carbon bonding layer on UD C/C substrate.

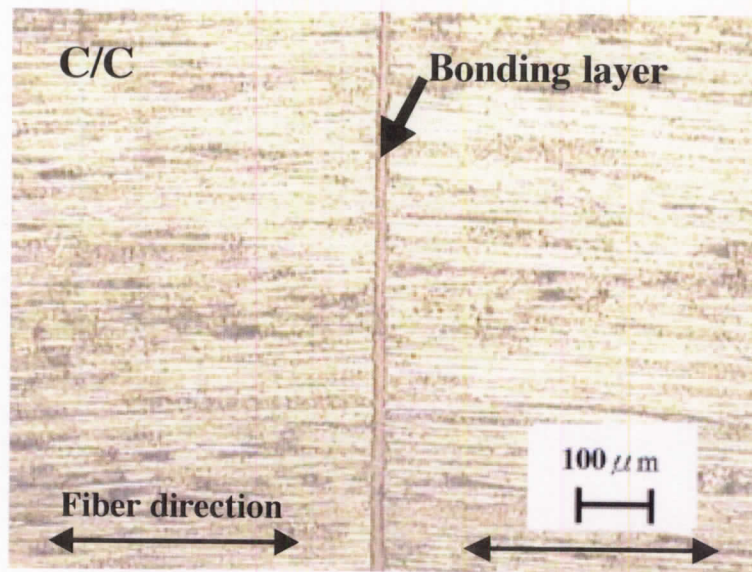


Fig5-6 Optical microphotograph of cross section of 10µm thickness carbon bonding layer on UD C/C substrate.

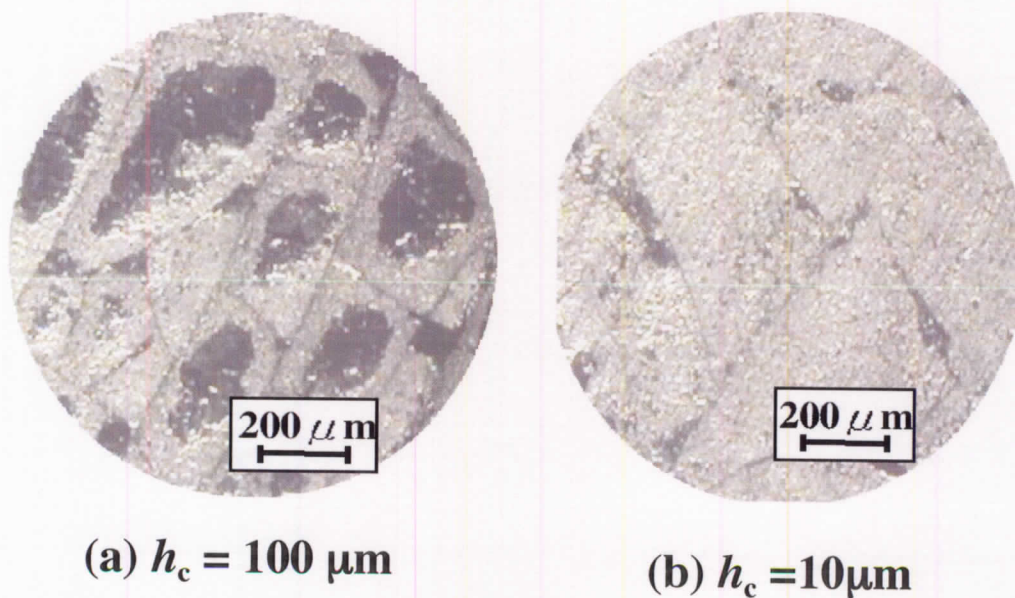


Fig.5-7 Optical microscopic observation of fractured bonding layer surfaces of (a) thin (10µm) and (b) thick (100µm) layer thickness carbon bonding on UD C/C substrate

$h = 10\mu\text{m}$  試験片の V-V 炭素接着強度は平均  $1.28\text{MPa}$  と低強度であった。この値を 2D 材加圧炭素接着で最も高い強度のもの ( $h = 70\mu\text{m}$ ) と比較した結果を Fig.5-8 に示す。図示のように、V-V 炭素接着強度は、C/C の ILSS や 2D -C/C の接着強度に比べて低い。この低接着強度は接着層内部に生じる残留熱応力の影響によるものと想定された。

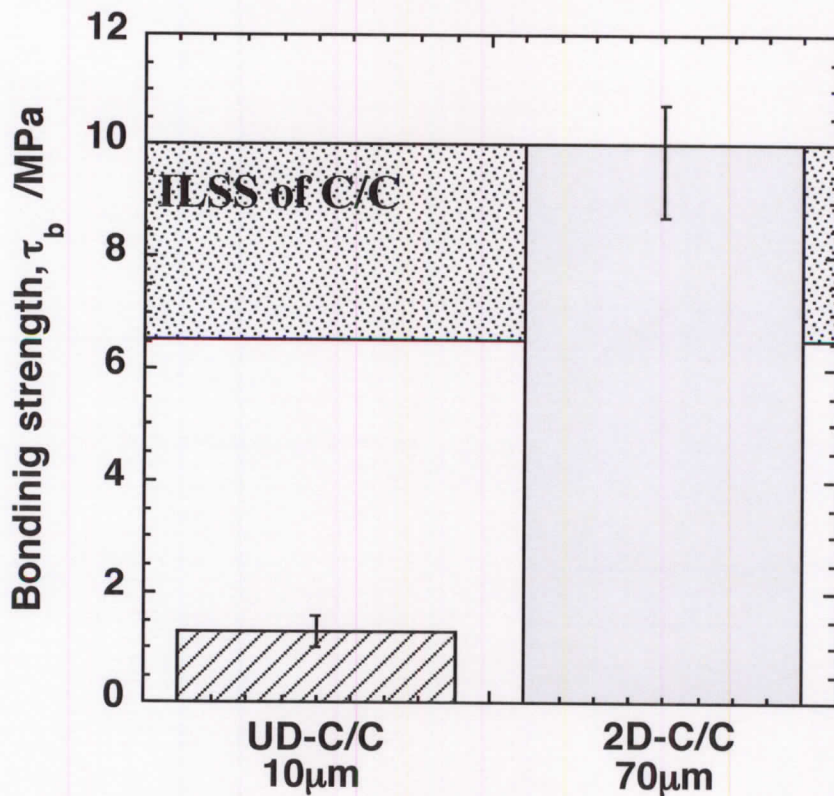


Fig.5-8 Bonding strength of carbon bonding performed with UD C/C compared with 0/90 carbon bonding strength at room temperature.

Table 5-1 は基板 C/C と接着層の熱膨張係数をまとめた結果である。この物性値を用い、FEM により接着層内の平均熱応力を計算した結果を Fig.5-9 に示す。図示の応力は、接着層に作用する界面と平行な方向の法線応力の平均値で、UD-C/C の接着時 (Fully bonded) と破壊時 (Half bonded) の差は約  $50\text{MPa}$  である。一方、2D-C/C では接着時と破断後の熱応力差は  $15\text{MPa}$  程度 (Fig.2-18 参照) であり、UD-C/C では熱応力の影響が大きいことがわかる。このようにし

て得られた熱応力を Kendall 式(1)に代入して得られた接着強度の計算結果を Fig.5-10 に示す。図示のように、第 2 章で求めた表面エネルギー値  $G_c$  は  $0.1\text{J/m}^2$  であったが、本測定結果に計算値をフィッティングして得られた  $G_c$  は  $0.033\text{J/m}^2$  であった。この結果は接着方向によって界面エネルギー即ち接着強度が異なり、V-V 接着は P-P 接着に比べて低強度であることを意味する。また、熱応力を考慮した図中左端の点線で示された曲線から、V-V 接着が成立する接着層厚さは、およそ  $10\mu\text{m}$  以下であることを示すもので、実験結果と一致した傾向である。

Table 5-1 Coefficient of Thermal expansion of C/C composites and SiC

Materials		Coefficient of Thermal expansion (/K) (1873K)
2D-C-C	In plane	$9.0 \times 10^{-6}$
	Out plane	$0.46 \times 10^{-7}$
UD-C-C	In plane	$9.0 \times 10^{-6}$
	Out plane	$0.5 \times 10^{-7}$
SiC		$4.9 \times 10^{-6}$
Bonding layer		$2.1 \times 10^{-6}$

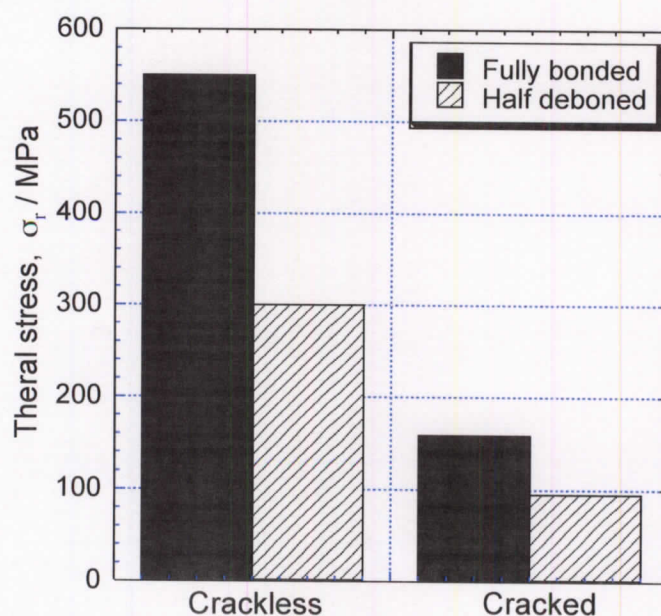


Fig.5-9 Residual thermal stresses within  $10\mu\text{m}$  carbon bonding layer calculated by FEM analysis.

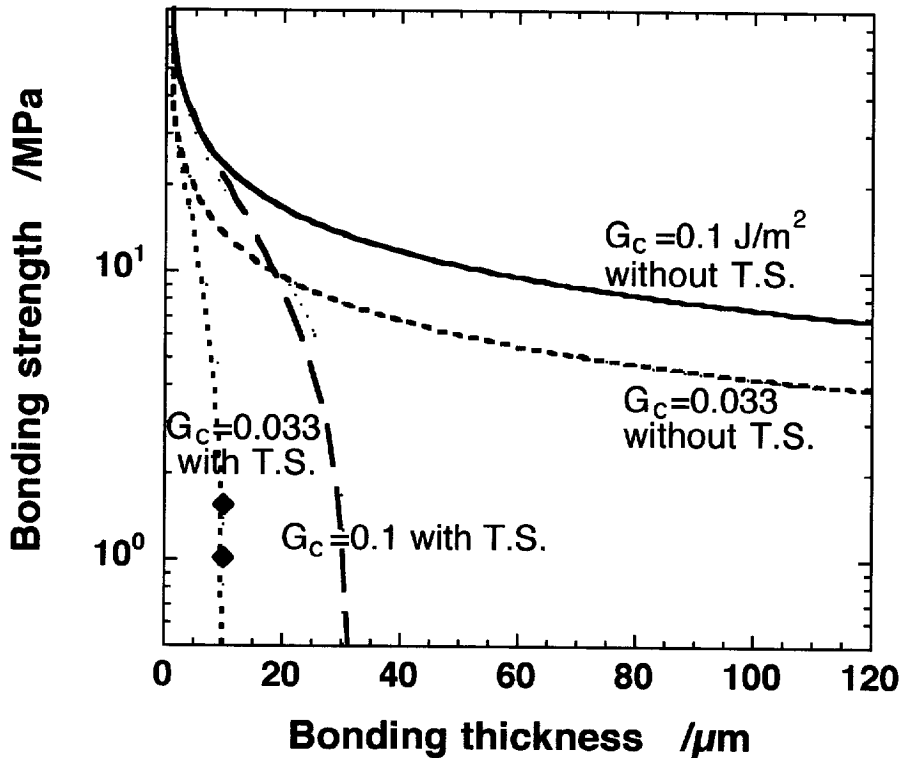


Fig.5-10 UD C/C carbon bonding strength as a function of bonding thickness with calculated result using Kendall's equation.

### 3.2 SiC 接着

SiC 接着層の断面観察写真を Fig.5-11 に示す。図示のように 10 $\mu$ m 程度の接着層が確認された。本接着では、接着時の加圧力により熔融 Si が押し出されることにより接着層の厚さが変化すると考えられ、接着層厚さの精密な制御は困難であった。V-V 基板の SiC 接着強度は、Fig.5-12 に示すように、5MPa 程度と 2D-C/C の際の約 20MPa ( $h=10\ \mu\text{m}$ ) に比べて約 1/4 程度であった。このため、接着層が厚いときには接着処理時に破断する場合は頻発した。Fig.5-13 は破断後の断面観察写真である。破断は接着層界面及び接着層内で生じている。Table 5-1 で示されるように SiC と基板 C/C の熱膨張係数の差は 2D-C/C、UDC/C どちらの場合も互いにほぼ同じであることから、両者の接着強度の差違には熱応力

の影響は小さいと考えられる。P-P と V-V で大きな違いがでた要因としては、炭素の結晶子の方向性による Si と C との反応性の違いが想定されるが、この点の解明は将来の課題とした。

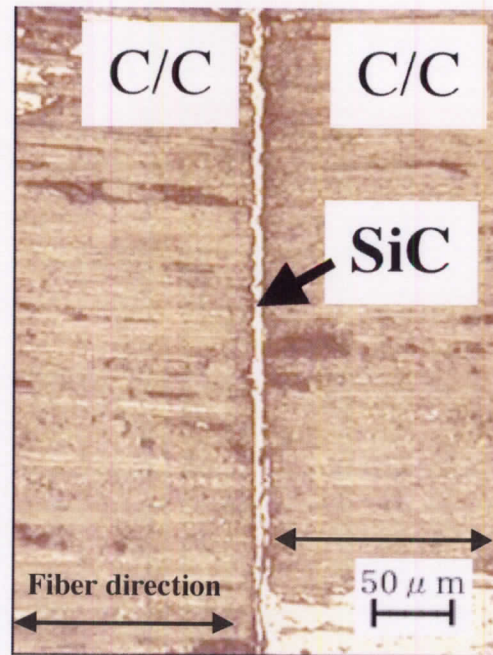


Fig.5-11 Cross sectional views of SiC bonding layer formed on UD C/C substrate.

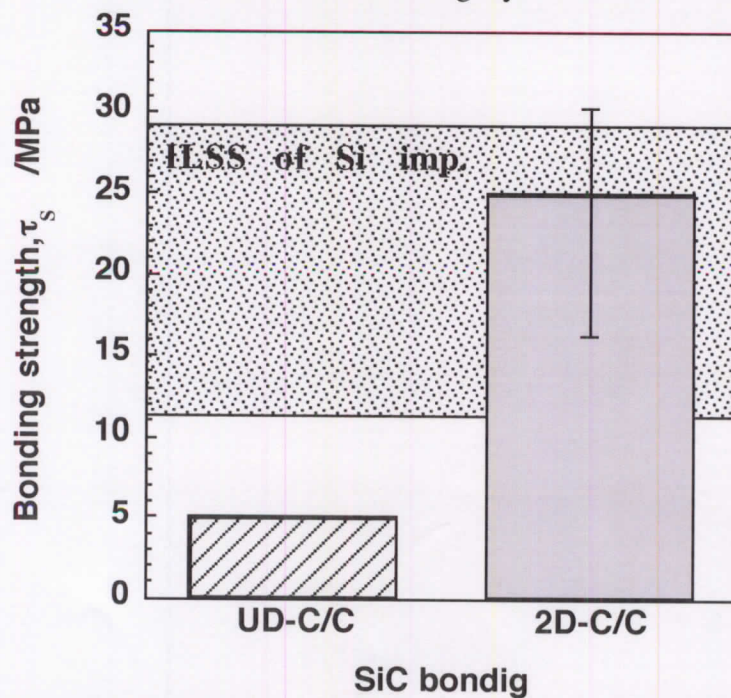


Fig.5-12 Result of bonding strength ( $\tau_s$ ) measurement of SiC bonding formed on UD C/C substrate compared with that of 0/90 substrate.

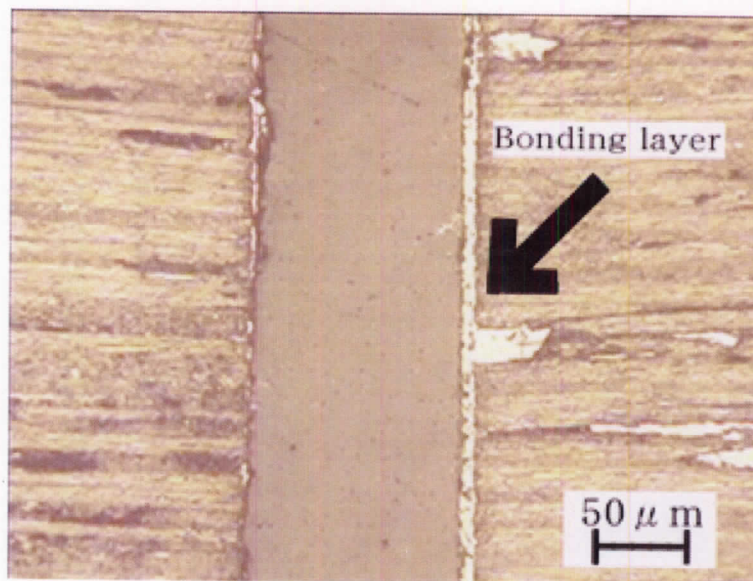


Fig.5-13 Cross sectional view of fractured SiC bonding layer formed on UD C/C substrate.

### 3.3 Hybrid 接着法

Hybrid 接着法により得られた各試験片 (V-V 及び V-P) の断面観察写真をそれぞれ Fig.5-14 及び 15 に示す。Fig.5-14 の V-V 接着層には、先の V-V 炭素接着層に観察された接着層内破断部に SiC が充填されている様子が観察される。このため、V-V 基板の Hybrid 接着層には亀裂がないことが確認された。一方、V-P 接着では、接着層がきわめて薄い場合 ( $< 20 \mu\text{m}$ ) にのみ接着が可能であった。また、Fig.5-15 の断面観察写真には接着層内部にクラックが存在しないことから、V-P 基板への接着においては SiC による強化効果が極めて小さいことが推測された。

各種基板条件での接着強度の測定結果を 2D-C/C 基板の接着強度を比較した結果を Fig.5-16 に示す。UD-C/C の V-V、V-P 接着強度はともに 2D-C/C に比べて低いことが確認され、 $P_0$ - $P_{90}$  においては接着した試験片を作成すること自体が不可能であった。一方、P-P 接着では 2D-C/C 以上の約 20MPa の接着強度が得られた。これらの結果を Fig.5-8 の結果と比較すると、V-V 基板では炭素接着で得られた約 1.3MPa に比べて Hybrid 接着では約 8MPa 程度と大きな向上が得られており、SiC を充填した Hybrid 効果が現れていることが確認された。



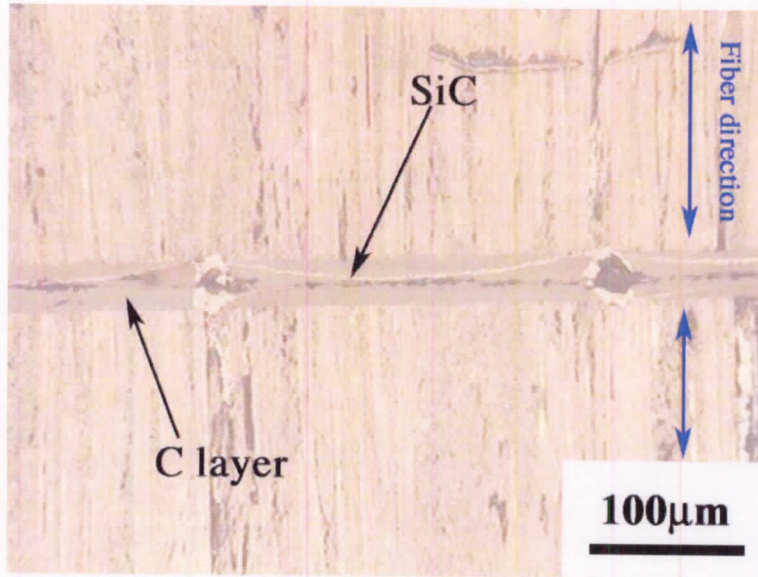


Fig.5-14 Cross sectional view of fractured V-V hybrid bonding layer formed between UD C/C substrates ( $h=50\ \mu\text{m}$ ).

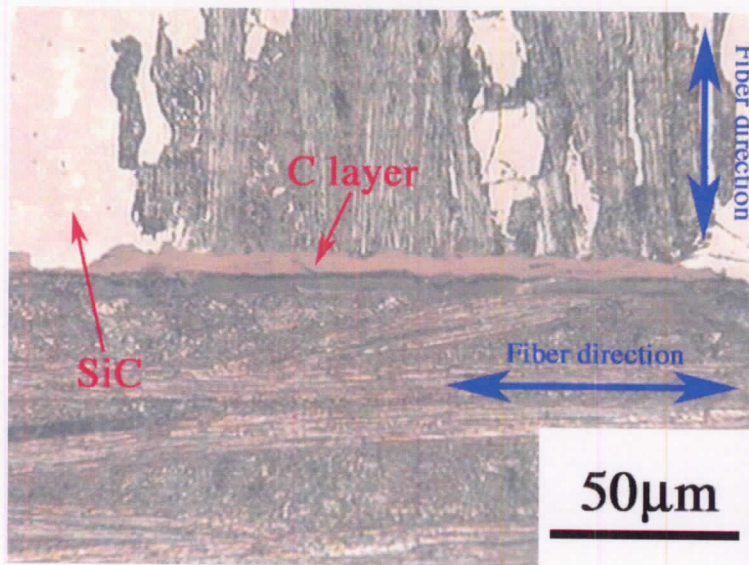


Fig.5-15 Cross sectional view of fractured V-P hybrid bonding layer formed on UD C/C substrate ( $h=10\ \mu\text{m}$ ).

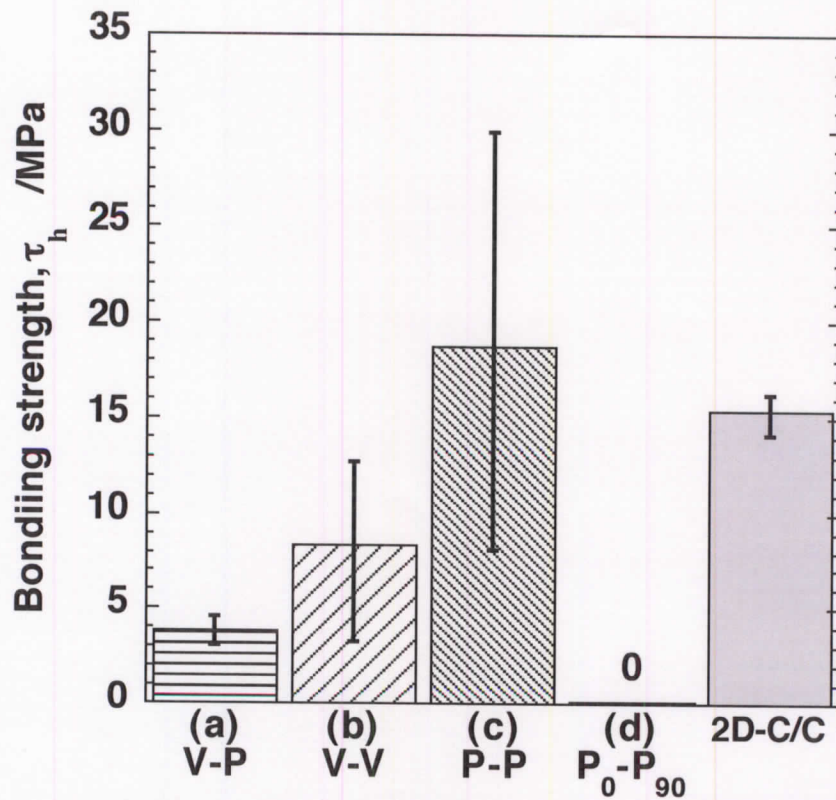


Fig.5-16 Comparison of hybrid bonding strength with various basis C/C fiber directions.

#### 4. 結言

UD-C/C を接着基板とした種々の基板繊維配向条件のときの接着強度を評価し、以下の結論を得た。

- UD-C/C の加圧炭素接着、SiC 接着、hybrid 接着に関して、これらの接着強度に対する基板 C/C の繊維配向分布の影響は極めて大きいことが確認された。

上記の影響は接着層の平均法線応力を考慮することで理解可能であると推定された。

## 第6章 3D-C/Cの接着

### 1. 緒言

現在検討が進められている ATR の C/C 実構造では、三次元強化 (3D-) C/C が適用されることが考えられている。C/C は層間強度が特に低く [16-18]、C/C を実構造に適用するときには三次元強化して使うことが多い [39]。従って、接着も 3D-C/C を基板とした技術が構築されることが期待され、本章では、3D-C/C に対する接着技術の検討を行う。更に検討結果を基に、各配向性における最適な接着条件を見出し、3D-C/C の接着技術の向上のための指針を示す。

### 2 試験方法

#### 2.1 供試材料

3D-C/C に対しては Hybrid 接着に関する検討を行った。供試材料として用いた 3D-C/C は IA (IHI Aerospace) 製、直交三軸強化材、繊維体積含有率  $V_f=48\%$  (x:16%, y:16%, z:16%)、強化繊維は T-300 である。供試 3D-C/C の外観写真(a)と強化構造モデル(b)と解析等に用いたユニットセル(c)を Fig.6-1 に示す。一般的に 3D-C/C の組織は粗く、写真の供試材も繊維束幅が 2 mm あり、交差する 3 方向の繊維が排除した部分には、 $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$  の大きさの炭素のみで形成されるマトリックスブロックが存在している。

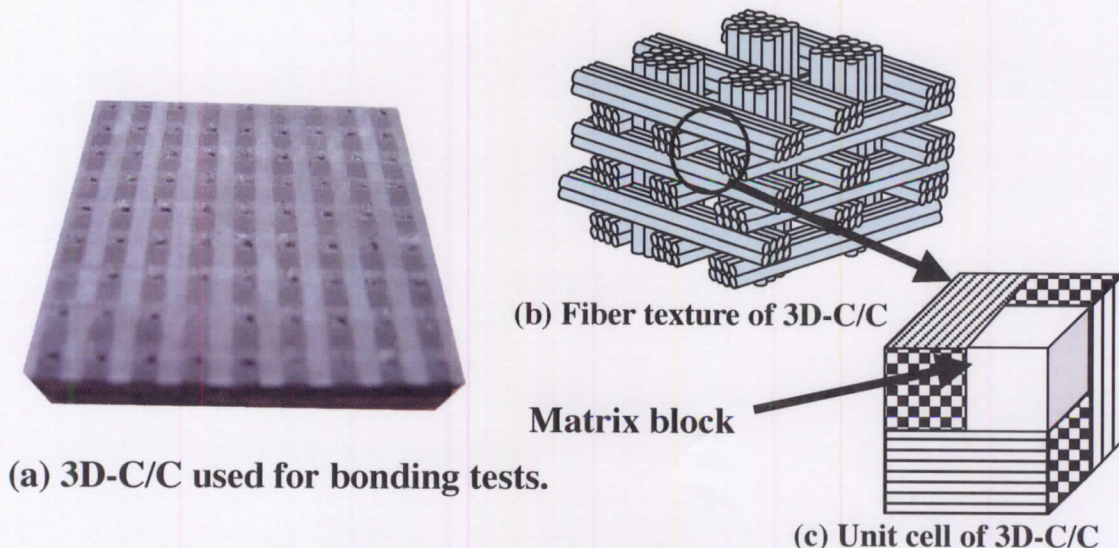


Fig.6-1 Photograph and schematic drawings of 3D-C/C substrate.

## 2.2 接着方法

Fig.6-2 に 3D-C/C に対して用いた Hybrid 接着手順を示す。3D-C/C はブロック状態で供給されており、そこから接着面が  $50 \times 25$  mm ( $h=3\sim 10$  mm) の直方体供試基板材料をダイヤモンドカッターで切り出した。その後、平面研削盤を用いて平面・平行出しを行って指定厚さまで削り込んだ。上下の接着基板表面の繊維束配列の相対位置の影響を確認するために、基板表面に平行に走る繊維束が同方向に配列する基板同士、及び、表面繊維束が直交方向に交わるように配列する基板同士に対して接着を試みた。また、接着状態の確認を行うために、炭素接着時での接着層観察、Hybrid 接着後の接着層観察も同時に行った。観察においては、実体顕微鏡による粗い観察と、エポキシ樹脂に樹脂埋めを行い、鏡面研磨を行った後の光学顕微鏡観察を行った。

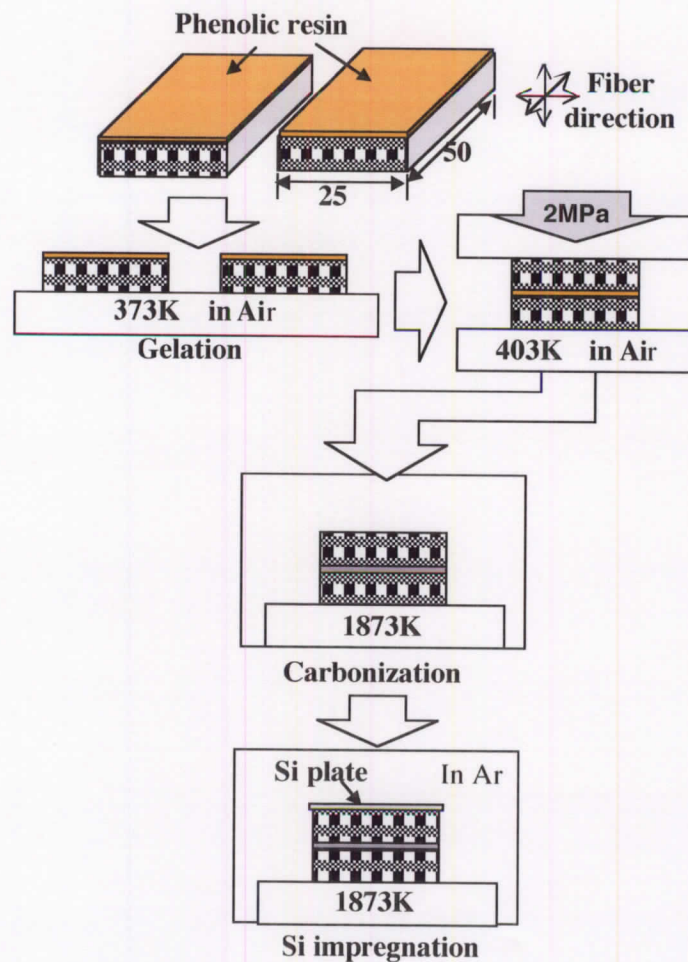


Fig.6-2 Hybrid bonding process applied for 3D-C/C substrate.

### 2.3 FEM 解析手法

本章の基板材料は三次元強化複合材であることから、解析には Fig.6-3 に示すように、対称性を考慮して板状の 3D-C/C 基板の一部分をユニットとして抜き出した三次元モデルを用いた。本モデルに使用した境界条件を Fig.6-4 に示す。境界条件として、モデルの 4 側面には対称(xsymm, ysymm, zsymm)性を導入し、上下面には側面との角度を直角に保つコマンドを与えた。この解析モデルは 8 節点ソリッド要素よりなり、Fig.6-5 に示すように接着基板内繊維束の熱膨張係数のミスマッチにより接着処理後の冷却過程において接着面に大きな熱応力が生じることが予測されるため、接着温度 1873K から 300K までの温度降下をシミュレーションした。

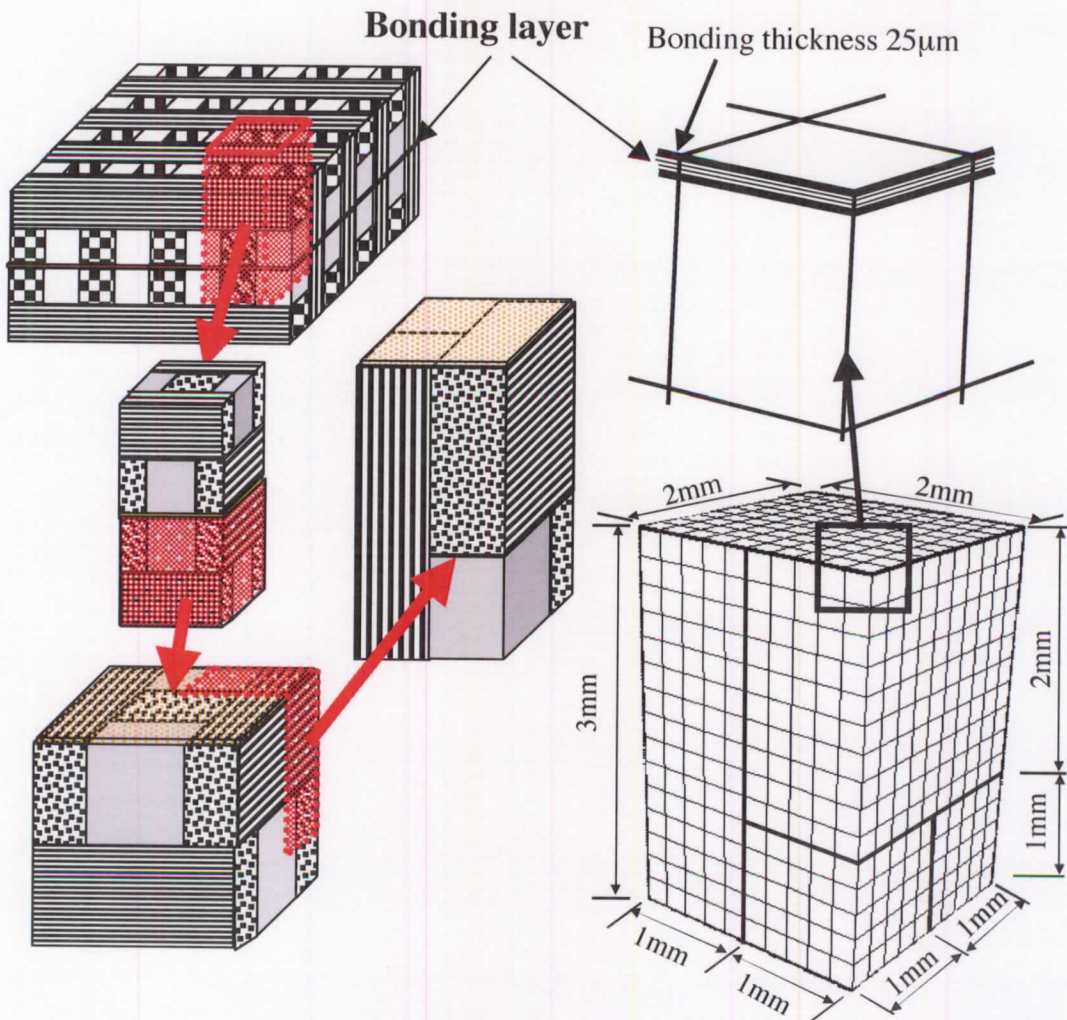


Fig.6-3 FEM model for thermal stress analysis of 3D-C/C bonding layer.

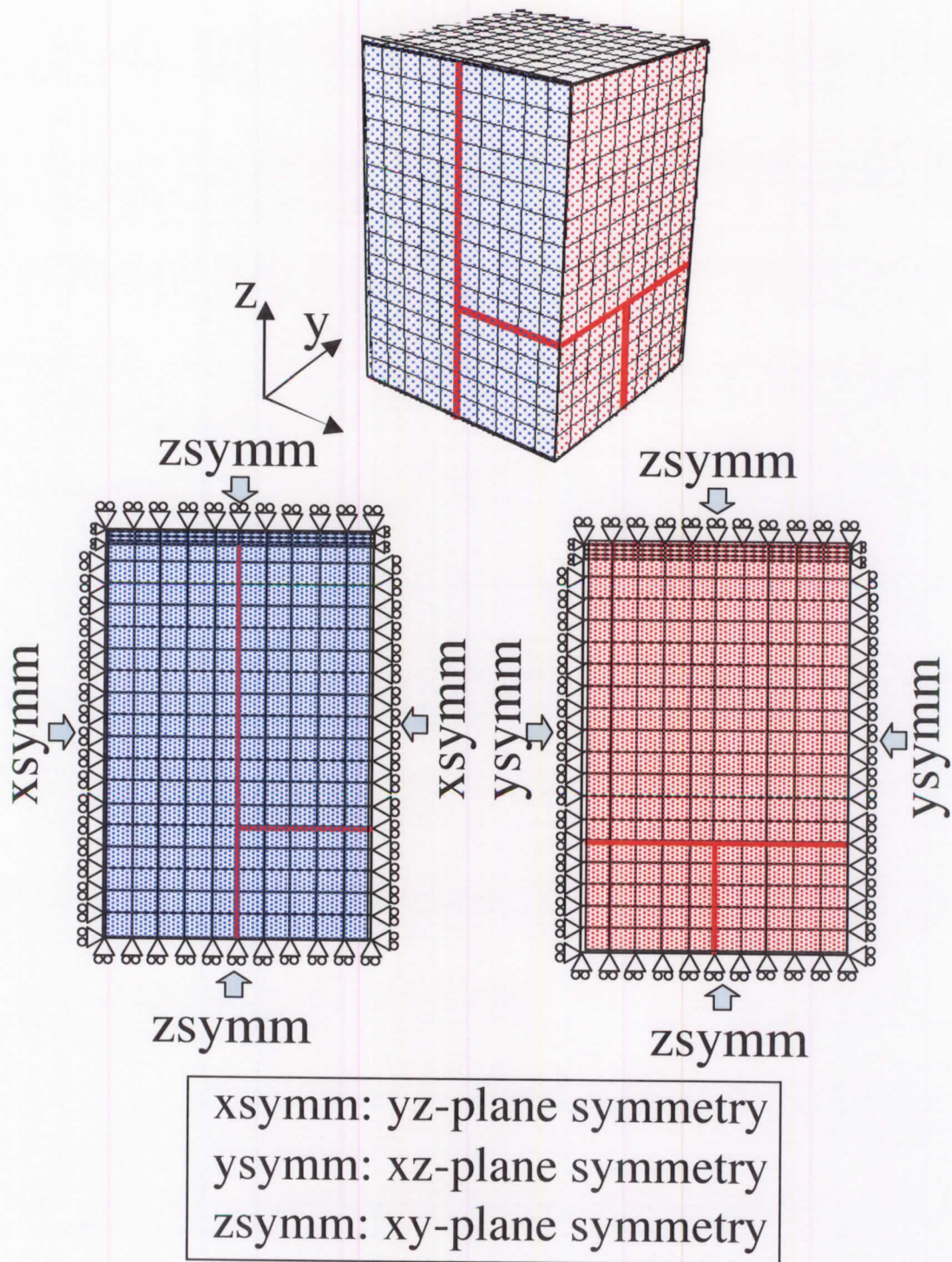


Fig.6-4 Boundary conditions used for finite element calculations of thermal stresses induced in the 3D-C/C.

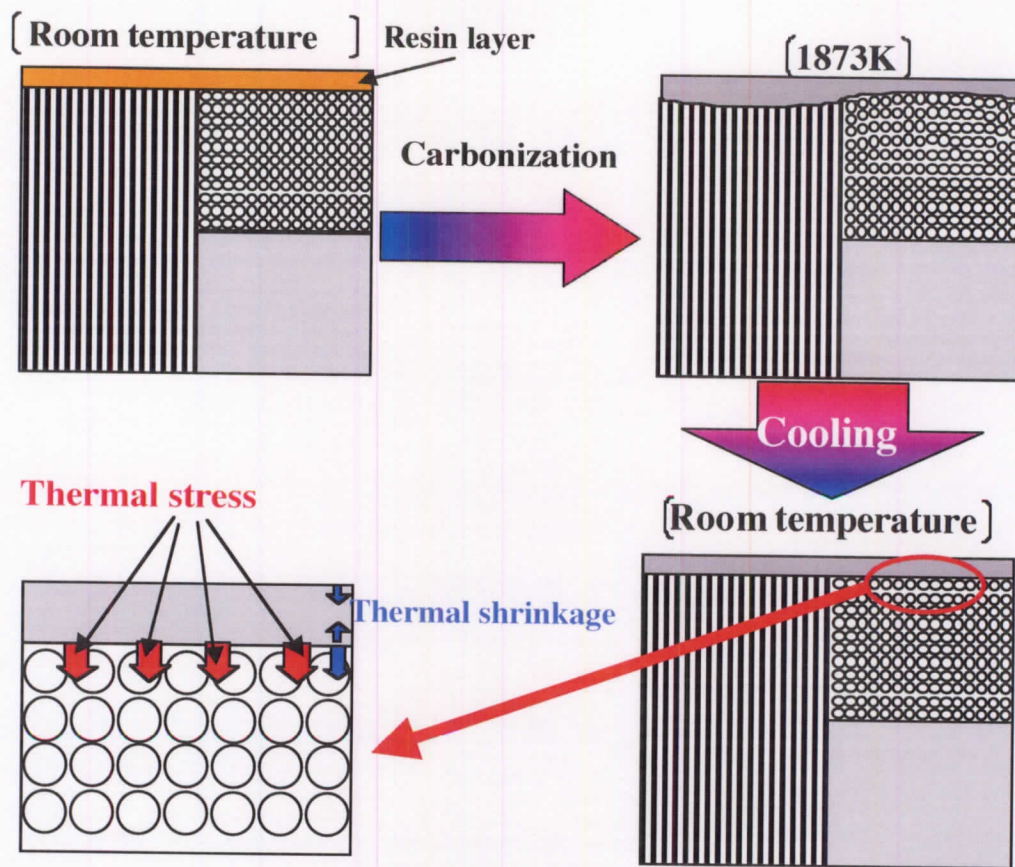


Fig.6-5 Prediction models of the effect of fiber and matrix thermal

### 3 3D-C/C の接着結果

3D-C/C に対して Hybrid 接着、SiC 接着、炭素接着を試みたが、いずれの方法でも接着をすることはできなかった。以下では、このように 3D-C/C に対しては接着が困難な理由を考察する。Hybrid 接着を試みたが、接着されなかった試験片の剥離面の顕微鏡観察写真を Fig.6-6,7 に示す。Fig.6-6 は上下の接着表面に平行な繊維束の配向が同方向の接着、Fig.6-7 は上下の表面繊維束が図中のように直交方向となる接着を試みたものである。観察写真から接着層内部、界面各所で剥離が生じたことが確認された。剥離した接着基板表面を観察した結果、同様の Fig.6-6 (a)~(c)の三種類の剥離表面が観察された。図中下部に示した概略図は観察した表面を赤色で示したものである。Fig.6-7 の観察写真でも同様に3種類の接着層破断表面が観察された。図中(a)は表面に P 繊維束形状がプリントされた接着層表面である。また、(b)の接着表面には、繊維束の形状がプリントされていないため、V 繊維束もしくは M 部の接着層剥離表面であると推定さ

れた。(c)は、接着完了後に接着面剥離が生じた P 繊維束面であることが観察された。このように、3D-C/C では各表面繊維束部分が各々独立に破断することによって全体に剥離が生じたと考えられた。

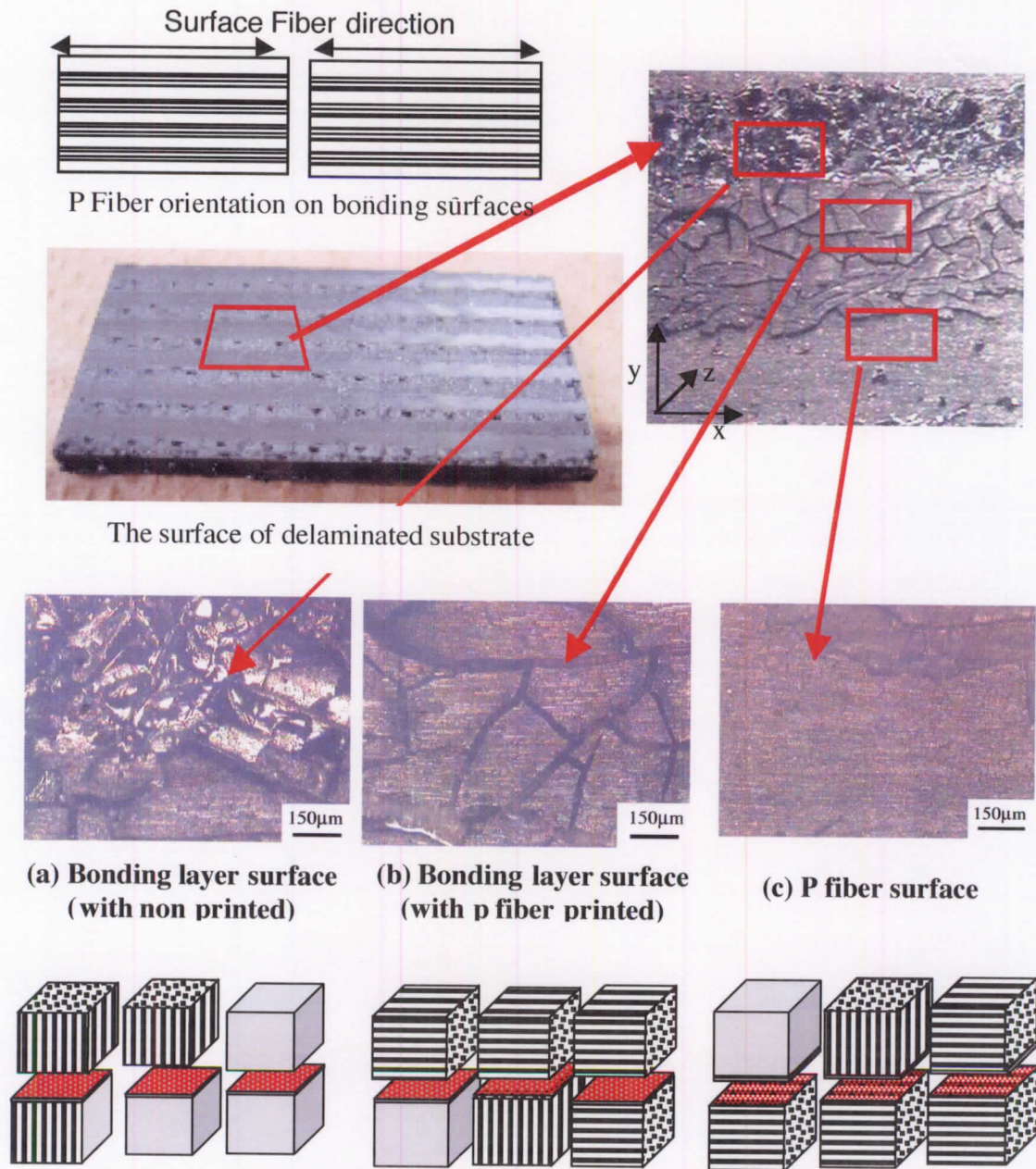
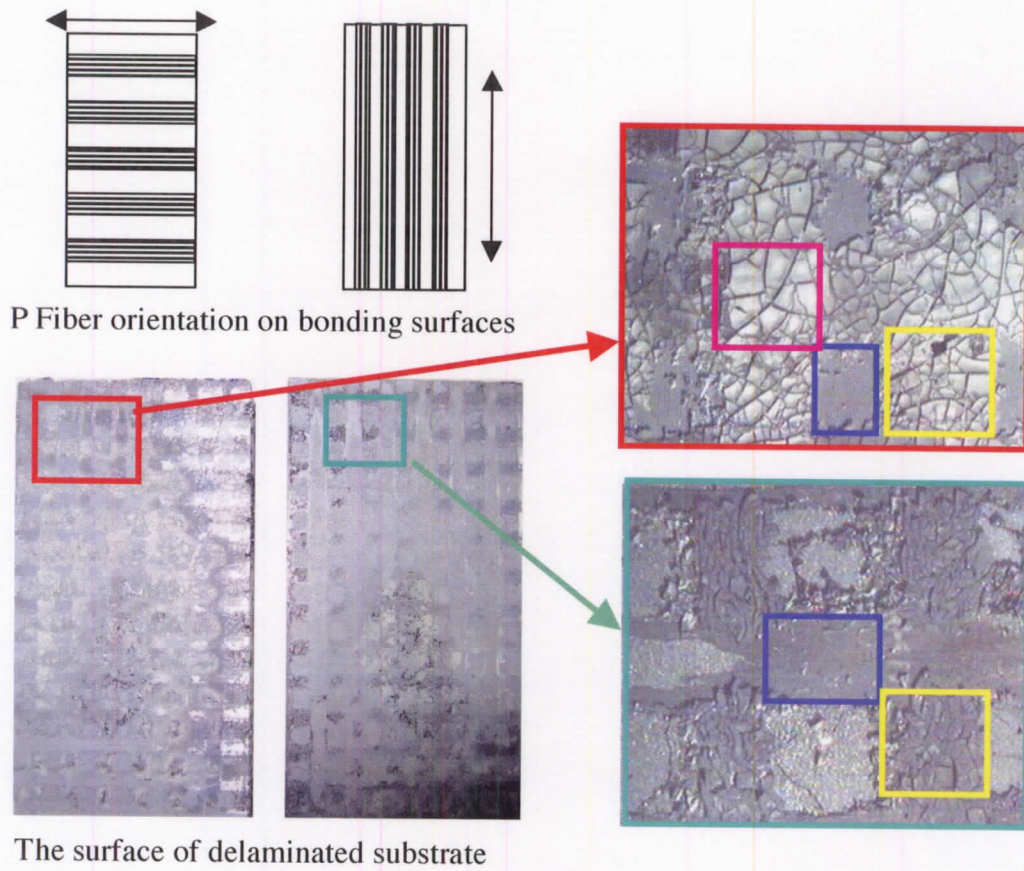


Fig6-6 Photographs of fractured bonding surface of 3D-C/C bonding.

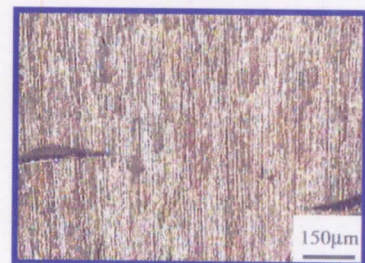




(a) Bonding layer surface (with p fiber printed)



(b) Bonding layer surface (with non printed)



(c) P fiber surface

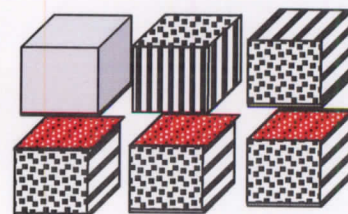
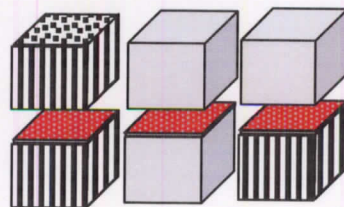
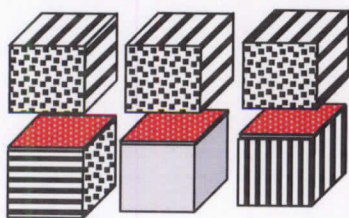


Fig6-7 Photographs of fractured bonding layer surface of 3D-C/C carbon bonding specimen with surface fiber direction of parallel- cross.

すなわち、3D-C/C 中の一つの繊維束部分に注目すると、この領域は一方向強化 (UD-) C/C であると考えられ、既述のように UD-C/C は熱膨張に関して強い異方性を持つ。従って、C/C と接着層の熱膨張のミスマッチに加え、上下の接着面に対応する表面繊維束配向状態が異なると、熱膨張のミスマッチが発生し更に接着強度を低下させると推定される。3D-C/C の接着がこのように上下の繊維束配向の組み合わせで決まると仮定できるのであれば、前章の UDC-C の Hybrid 接着の結果である table 6-1 の接着強度を用いて 3D-C/C の接着強度が Fig.6-8 のように推定される。図示のようにこの推定結果は接着面状態により異なり、図示したものは考えやすい典型例である。Fig.6-8(a)で示される状態では、V-P 接着面が 50%、P-M の接着面が 50%となる。UD-C/C の結果から、V-P 接着強度は 4MPa 程度であり、接着力は約 2MPa と推定される。Fig.6-8 (b)では、P-P 接着部が 50%を占め、この領域の約 20MPa 程度の接着強度を示す。また V-V 接着部は 8MPa 程度の接着強度を有することから、理論的には 11.5MPa 程度の接着強度が推定される。また、Fig.6-8(c),(d)の様に表示繊維束が互いに直交し合う状態では、(c)の場合  $P_0$ - $P_{90}$  が 25%、P-V が 50%、(d)の場合  $P_0$ - $P_{90}$  接着面積が 25%を占め、V-V が 25%を占めている。従って、それらの複合接着強度は約 2MPa 程度と推定される。

Table 6-1 Summary of hybrid bonding strength with variation of fiber direction.

Fiber direction	Bonding strength /MPa
V-P	3.90
P-P	18.7
V-V	8.32
$P_0$ - $P_{90}$	0
P-M	0
V-M	0

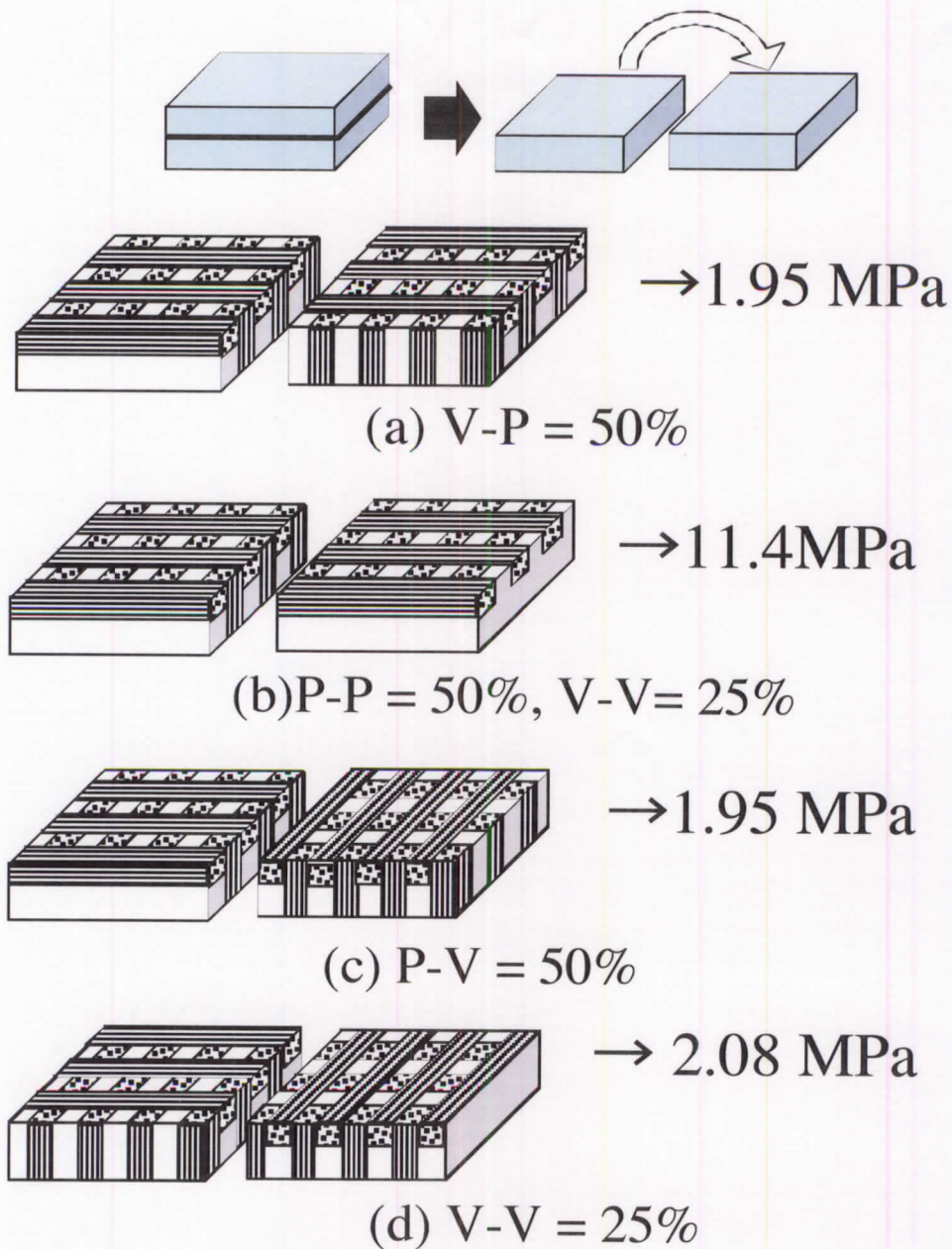
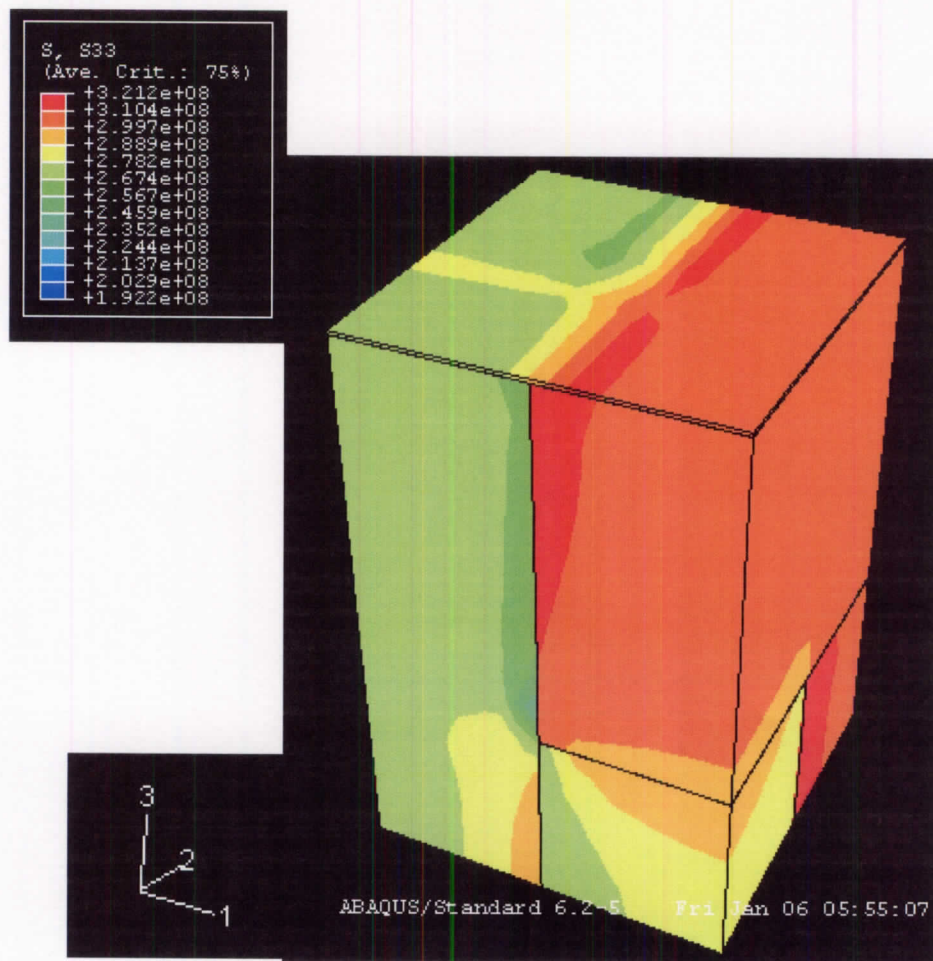
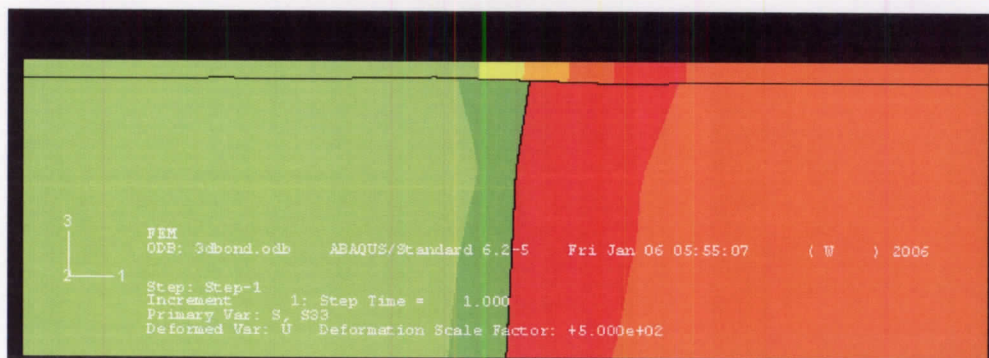


Fig.6-8 Prediction of bonding strength with various bonding surface condition

以上の結果は、3D-C/Cの接着は低強度であるが可能であることを示唆している。一方、種々接合面組み合わせで Hybrid 接着を行ったが、全て接着できないという結果を得た。この結果は、上記で考慮しなかった要因を検討する必要性を示唆する。そこで、異なる要因を求めて、熱膨張係数のミスマッチにより生じる熱応力を FEM により求め、計算結果を詳細に検討した。

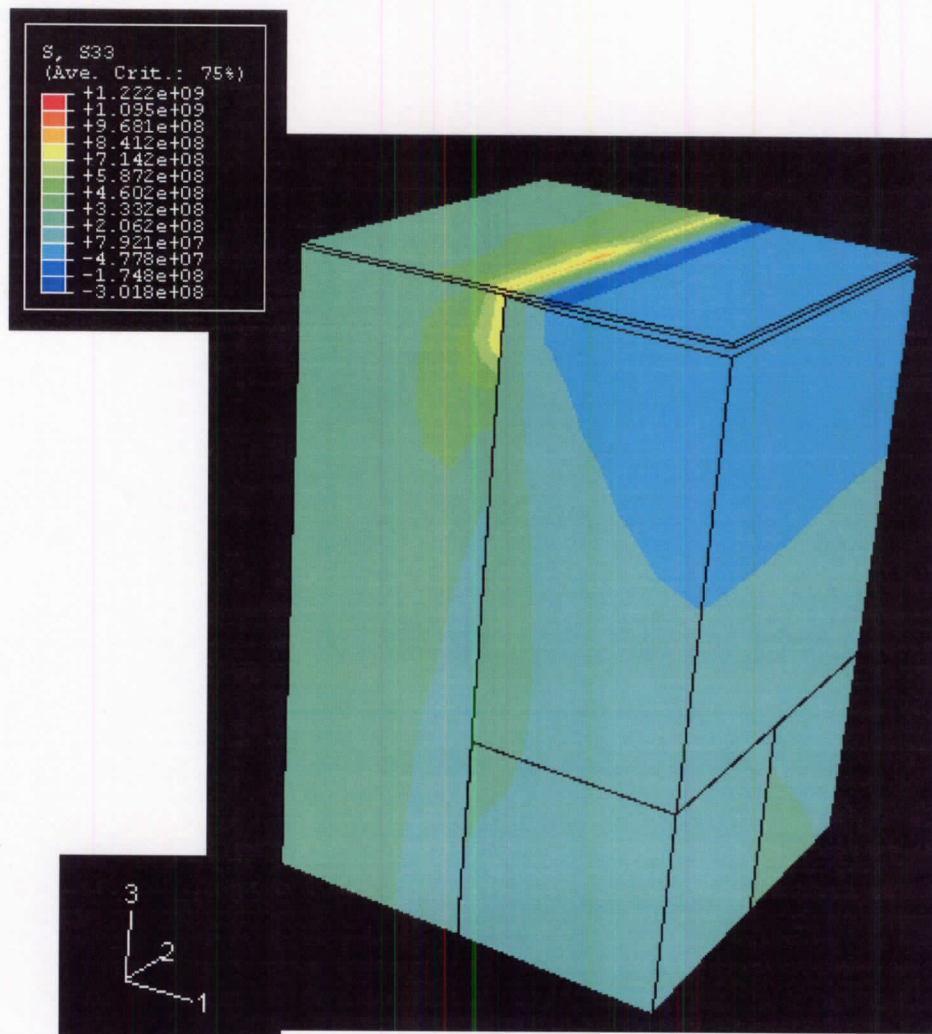


**Overall view of stress distribution.**

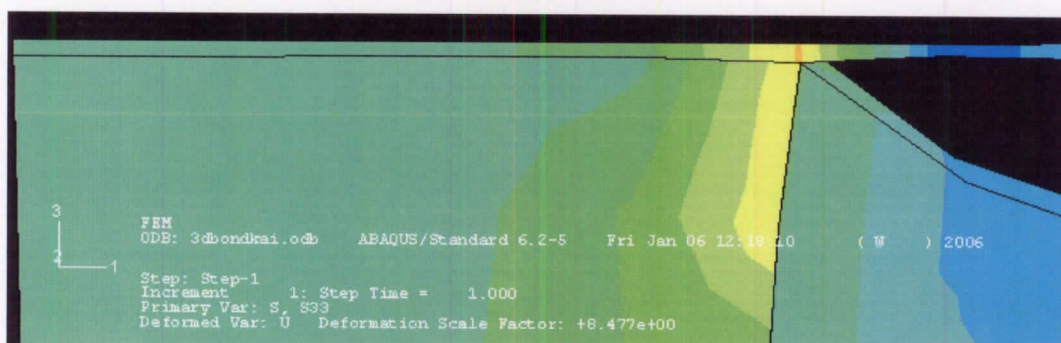


**Enlarged illustration of interface between bonding layer and 3D-C/C substrate.**

**Fig.6-9 Stress distribution within bonding layer and 3D-C/C substrate resulted by FEM analysis. (Cooling from 1873K to 300K)**



**Overall view of stress distribution.**



**Enlarged illustration of interface between bonding layer and 3D-C/C substrate.**

Fig.6-10 Stress distribution within bonding layer and 3D-C/C substrate resulted by FEM analysis with bonding layer de-bonded case. (Cooling from 1873K to 300K)

熱応力の解析結果の一例を Fig.6-9 に示す。また図中下部には界面付近の変形の様子を表した図を示した。本変形図は、変形の傾向を確認するために誇張したものになっている。この解析結果から、理想的に接着が完了した際に P-P 接着部の接着基板表面の  $P_0$  繊維束と接着層の界面付近には約 300MPa 程度の大きな引っ張り応力が生じることが確認された。この値は、接着強度として得られる 10MPa に比べて十分に高いことから、この熱応力の影響により接着層に破断が生じ、 $P_0$  繊維束間では接着が行われなかったと考えられる。変形図からも、各々の繊維束部分により熱膨張が異なり、予測と同様の変化が確認された。また、 $P_0$ - $P_0$  接着部界面で剥離破断が起きたとして、接着層界面を剥離させたモデルで解析を行った結果を Fig.6-10 に示す。剥離導入後の V-V 接着部でも、熱応力は 200MPa 程度までしか緩和されていないことが確認された。この値も、接着強度に比べて極めて高いことから、一番高い応力が生じる P-P 接着部での破断後に V-V 接着部に破断が生じ、接着面全体の破断を引き起こしていることが推測された。

#### 4. 結言

3DC/C は表面に熱膨張の異なる領域が繊維組織の相違に基づき発生し、温度変化により繊維パターンにあった熱変形が生じる。この結果として生じる高い熱応力が接着を妨げるため、現状の方法では接着できないことが示された。

## 第7章 総括および今後の展望

炭素繊維強化炭素基 (C/C) 複合材料の実用化に向けた必要技術の一つである、耐熱性接着接合技術に対しての研究は乏しい。C/C の大型複雑形状物の Near-net 成形は困難とされており、C/C で大型複雑形状構造体を形成するには接合技術が必要不可欠と想定されており、接合技術の発展により C/C の実構造適用の可能範囲は大幅に拡大するものと想定される。そこで本論文では、実構造への適用にあたり要求される高接着強度・高耐熱性・容易な接着処理工程という観点から接着技術の検討を行い、新たな接着技術の提案を行った。

第2章～第4章では  $0^\circ/90^\circ$  二次元強化 C/C に対しての接着技術に関する検討を行った。

第2章では、基板である C/C と同じ材料である炭素材料を接着材料として着目し、樹脂を前駆体とする手法について検討を行った。前駆体として、炭化収率が高いとされるフラン樹脂、フェノール樹脂、ポリベンゾオキサジンの三種類についての検討を行い、同時に接着工程時の一軸加圧力の影響に対しての検討も行った。その結果、フェノール樹脂、ポリベンゾオキサジンを用いた接着では、一軸加圧炭素化を行うことにより、C/C の層間せん断強度と同等程度の約 10MPa の接着強度の実現が可能であることが確認され、炭素化時の一軸加圧により接着層厚さを薄くできることが高接着強度化には重要な条件であることが示された。フェノール樹脂に対しさらなる検討を行った結果、接着層厚さの制御パラメータとして、樹脂ゲル化時のゲル化時間、樹脂硬化時の加圧力が挙げられた。

第3章では、前章で採用されたフェノール樹脂を用いた炭素接着法で得られた試験片の高温接着強度の評価を行った。高温試験には DNC 試験法を採用し、予備試験により 100 $\mu$ m を試験片接着層厚さ、切りかき間隔は 4mm が採用された。

高温試験の結果、試験温度上昇に伴い、接着強度の上昇が確認された。この上昇の傾向は C/C の ILSS とほぼ同程度のものであることが確認された。続いて、この高温強度上昇のメカニズムについて検討を行った。強度上昇の要因と

しては、1) 炭素の吸着ガス（主に水分）の影響による常温での強度低下、2) 接着時の接着温度から常温への温度降下時に発生する接着層内部残留熱応力の影響、3) 熱処理温度の違いによる接着層炭素の物性の変化の3点が挙げられた。各要因の影響は確認試験及びFEM解析により以下のように定量化された。

1) 1073K で脱ガス処理を行った結果、1873K までの接着強度とほぼ同等の接着強度が得られたことから、2073K までの主な強度上昇の要因であることが分かった。

2) FEM 解析による内部熱応力の算出、および Kendall の公式を用いた熱応力の接着強度への影響の計算からわずかながらの影響が確認された。

3) 2273K の熱処理を施した接着試験片と、2073K の接着試験片で常温強度測定を行った結果、高い熱処理温度を有する試験片で高い接着強度が、接着温度2073K 以上での強度上昇の要因で有ることが確認された。

第4章では、前章で得られた接着手法を基に、より高い強度をもち接着処理が容易な Hybrid 接着技術を確立した。この技術は炭素接着や SiC 接着などの従来技術の欠点を克服するものである。即ち、炭素接着は低強度であり、SiC 接着は高接着強度をもつが、接着時に 5MPa 以上の高い加圧力が必要であり、大面積接着や複雑構造には適用しがたい。一方、Hybrid 接着は、炭素接着層に発生する欠陥に SiC を生成させ強化を図るもので、SiC 接着と同等の強度を有し、接着処理時に高温雰囲気での加圧を必要としないことから、工業的な簡易性も有していることを示した。

Hybrid 接着は接着層厚さ 30~50 $\mu$ m で安定した高接着強度を示し、高温接着強度試験の結果、2000 $^{\circ}$ C までの温度上昇に伴い接着強度の上昇が確認された。強度上昇の要因として第3章の炭素接着と同様の確認を行ったところ、1) 吸着ガスの影響はなかった、2) 熱応力に関しては影響が未確認である 3) 熱処理温度の影響は接着温度以上での強度上昇の要因と確認された。結果として高接着強度、高耐熱性、易工業性の点から Hybrid 接着法の有効性が示された。

第5章では、実用化に向けて、様々な繊維配向を有する C/C 基板間の Hybrid 接着強度を明らかにするための基礎検討を行った。そのために、本章では、様々な繊維配向を有する C/C 基板を用いたときの接着強度への影響は、基板間及び基板-接着層間の熱膨張のミスマッチに基づくとの大前提を基に検討を進めた。



即ち、一方向強化材(UD-C/C)の繊維方向に平行及び直交する面で切り出した試料を組み合わせて Hybrid 接着処理を施し強度を測定した。この結果、熱膨張のミスマッチの大きさでほぼ接着強度を判定できることが明らかになった。

第6章では、実用上重要な三次元強化 (3D-) C/C 材の接着強度を評価した。3D-C/C では、接着面に現れる繊維が面に平行であったり直交したりする。この結果接着面の位置により熱膨張係数が大きく異なり、の室温で仕上げた平滑面は高温では凹凸をもつことになる。この凹凸の発生により約 300MPa もの高応力が接着界面に発生する。この応力により接着面の剥離等が生じ、3D-C/C の接着は極めて困難であることが示された。

### 今後の展望として

実構造体への接着技術の適用においては、第6章で示したように、3D-C/C に対する接着技術を開発するためにさらなる検討が必要となる。現在 JAXA で検討している C/C 製のノズルなどでも、部位によって繊維配向の状態が違うものを採用することが検討されており、この場合には 2D-C/C/3D-C/C 間の接着が想定されている。

さらに、実用化に向けて必要となることは、大型構造体への適用に対する検討である。本研究で検討した接着サンプル表面は 50×25mm と極めて狭い領域での接着である。それにもかかわらず接着層の両端部で接着層厚さの相違がしばしば観察された。本文で述べたように接着強度は接着層厚さに大きく依存しており、この接着層厚さの分布が大面積接着構造で生じた際には強度的に大きな問題になる。本研究では、加圧力、および樹脂のゲル化時間により接着強度を制御したが、このような制御方法だけで大型試料の接着層厚さを均一化できるという保証は無い。また、本研究で行ったような平面試験片ではなく様々な形状の構造体、接着面に対する接着技術を確立することも必要な課題になると考えられる。接着層厚さの均一化には、目的接着層厚さと同サイズの直径を有するグラファイトパーティクルなどを用いて行う手法などが考えられる。

以上、3D-C/C を含む繊維の配向性の影響をクリアする接手法、および大面積への信頼性の高い接着技術の確立を行うことにより、C/C の高温接着技術の適用の可能性を向上することが可能であり、C/C 製構造体のエンジン部材等への実用が現実の物になる大きく期待している。

## 参考文献

- [1] 宇宙科学研究所 将来型宇宙輸送システムワーキンググループ：ATREX エンジンを用いた 2 段式スペースプレーンの開発研究提案書（1998）.
- [2] N. Tanatsugu, et. al. : Development Study on ATREX Engine. Proc. '94 IAF (1994).
- [3] Sato, T., Tanatsugu, N., Hatta, H., Goto, K., Kobayashi, H., Omi, J. and Tomike, J., Development Study of The ATREX Engine for TSTO Spaceplane, 10<sup>th</sup> International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2001, AIAA-2001 1839.
- [4] 航空宇宙学会編：航空宇宙工学便覧（1994），920.
- [5] 八田博志，向後保雄，棚次亘弘，大鍋寿一，水谷智昭，川田宏之，重村卓：宇宙科学研究所報告，85（1996）3
- [6] E. Fitzer, A. Gkogkidis and M. Heine: High Temperatures-High Pressures. 16 (1984) 363.
- [7] E. Fitzer: Carbon, 25 (1987) 163.
- [8] J. D. Buckley and D. D. Edie: NASA Reference Publication, 1254 (1992) 267.
- [9] Hiroshi Hatta, Ken Goto, T. Sato, N. Tanatsugu, Applications of Carbon-Carbon Composites to an Engine for a Future Space Vehicle.
- [10] Hatta H., Tanatsugu N., Kogo Y., Ohnabe H., Onozuka M., Tomioka F., Application of advanced carbon-carbon composites to a tip turbine structure of the ATREX engine. In: Proc. Fifth Japan International SAMPE Symposium. 1997, p.1171-76.
- [11] B. Dacic and S. Marinkovict, Carbon, 17 (1989) 551-557.
- [12] G. Savage, Carbon-Carbon Composites, Chapmanhall, 1993.
- [13] E. Fitzer, L.M. Manocha, Carbon Reinforcement and Carbon/Carbon Composites, Springer, 1998.
- [14] Goto K, Hatta H, Oe M, Koizumi T, tensile strength and deformation of a 2D carbon-carbon composite at elevated temperatures. J. Am. Ceram. Soc. 86 (12) (2003) 2129-35.
- [15] 向後保雄、八田博志、大蔵明光、大林陽子、澤田豊、藤倉正国、C/C 複合材料の超高温下における強度靱性、東京工芸大学紀要 Vol.17 No1 (1994) 50-58
- [16] 向後保雄、八田博志、大蔵明光、藤倉正国、清宮義博、C/C 複合材料の高

- 温における曲げおよび層間せん断特性、炭素 No.166 (1995) p.40-46
- [17] 竹原正治、松本義典、金月俊樹、榎本弘毅、安田栄一、C/C 複合材料の高温における層間強度、炭素 No.173 (1996) p.168-171
- [18] 中村哲郎：セラミックスと熱、技報堂 (1985)
- [19] 中村森彦、第 5 回超耐環境性先新材料シンポジウム講演集、pp.31-38、1994、(財)次世代金属・複合材料研究開発協会、(財)日本産業技術振興協会
- [20] 山本力、島森融、日本ガスタービン学会誌、第 27 巻、第 5 号、pp. 317-321、1999.
- [21] 西尾光司、井頭堅一郎、末光毅、セラミックス、第 34 巻、第 4 号、pp.286-288、1999.
- [22] 石川敏弘、セラミックス、第 34 巻、第 4 号、pp.289-293、1999.
- [23] 岡部永年、セラミックス、第 34 巻、第 4 号、pp.253-258、1999.
- [24] (株)超高温材料研究所：超耐熱性複合材料の超高温下における耐熱性に関する研究 1993
- [25] D.L.Schmidt, K.E.Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (Part1), SAMPE J., 35 (1999) 27-39.
- [26] D.L.Schmidt, K.E.Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (Part2), SAMPE J., 35 (1999) 51-63.
- [27] D.L.Schmidt, K.E.Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (Part3), SAMPE J., 35 (1999) 47-55.
- [28] 伊藤哲一、河内山治朗、山本昌孝、上田哲彦、白水正男、日本航空宇宙学会誌、第 43 巻、第 492 号、pp.1-13、1995.
- [29] NAL/NASDA HOPE 共同研究チーム、空力データ・ブック -HOPE-XFY09 形状-、2000 年 3 月.
- [30] D.W. McKee, *Carbon*, Vol.24, pp.737, 1986.
- [31] C. Isora, P. Appendino, F. Bosco, M. Ferraris and M. Salvo, *Carbon*, Vol.36, No. 7-8, pp.1213-1218, 1998.
- [32] 新井紀男、古畑朋彦、加知岳志、平成 11 年度科学研究費補助金特定領域研究 領域番号 288 カーボンアロイ研究成果報告書、pp.294-298、2000.
- [33] Takuya Aoki, Hiroshi Hatta, Hitomi Taku, Hiroshi Fukuda, Ichiro Shiota : SiC/C multi-layered coating contributing to the antioxidation of C/C composites and the suppression of through-thickness cracks in the layer. *Carbon* 39 (2001) 1477-1483.

- [34] 田邊靖博、安田榮一、木村脩七、岡峰正治、炭素、No.131、pp.181-186、1987.
- [35] S. Goujard, L. Vandenbulcke and H. Tawil, *J. Mater, Sci*, Vol.29, pp.6212, 1994.
- [36] D.M. Barrett, W.L. Vaughn, H.G. Maahs, C.W. Ohlhorst and R.H. Martin, *Symp. High Temp. Compos. Proceedings of Am. Soc, Compos.* pp.282, 1989.
- [37] 西山勇一 八田博志 板東貴政 杉林俊雄 : C/C 複合材料中におけるガス漏洩解析 日本航空宇宙学会論文集 Vol.50, No.587, pp.483-488, 2002.
- [38] Hiroshi Hatta, Yasuhiro Kutsuwada, Hiroshi Fukuda, "Effect of Si impregnation on gas leak of 3D-C/C composites, submitted for pub. in Compos. Sci. tech.
- [39] Hiroshi Hatta, Masashi Koyama, Ken Goto, Yasuo Kogo: Heat Exchanger and Plug Nozzle Made of Carbon-Carbon Composites for a Future Space Vehicle. The 14<sup>th</sup> International Conference on composite materials 2003. Proceeding.
- [40] E. Shiratori, M. Hoshiya, N.Sakurai, Elastic design of Fir-Tree Joints for Brade fastening. Bulletin of TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY. , 80 1967 p.25-73.
- [41] Bill Gunston, Jet and Turbine Aeroengines, p.100.
- [42] Kogo Y, Hatta H, Toyoda M, Goto K, Sugibayashi T, Strength and fracture behavior of dovetail joint structure made of 2D carbon-carbon composite. Trans Japan Soc. Mech. 63 (1997) 1586-93[in japanese].
- [43] Yasuo Kogo, Hiroshi Hatta, Masaji Toyoda and Toshio Sugibayashi, Application of three-dimensionally reinforced carbon-carbon composites to dovetail joint structures. Composites Science and Technology, 62 (16)(2002), p.p.2143-2152.
- [44]八田博志、向後保雄、棚次亘弘、水谷智昭、大鍋寿一、遠藤義博 : 宇宙輸送シンポジウム、1994 p.111-115.
- [45] D. Liu, B.B. Raju, J. You, "Thickness Effects on Pinned Joints for Composites," Journal of Composites Materials, Vol.33, No.01, 1999, pp.2-21.
- [46] Y. Yan, W.D. Wen, F.K. Chang, P. Shyprykevich, "Experimental Study on Clamping Effects on The Tensile Strength of Composite Plates with a Bolt-filled Hole," Composites, Part A, 30, 1999, pp.1215-1229.
- [47] H.S. Wang, C.L. Hung, F.K. Chang, "Bearing Failure of Bolted Composite Joints. Part I : Experimental Characterization," Journal of Composites Materials, Vol.30, No.12, 1996, pp.1284-1313.
- [48] C.L. Hung, F.K. Chang, "Bearing Failure of Bolted Composite Joints. Part II : Model and Verification," Journal of Composites Materials, Vol.30, No.12, 1996,

pp.1259-1399.

[49] B. Okutan, Z. Aslan, R. Karakuzu, "A Study of Effects of Various Geometric Parameters on The Failure Strength of Pin-loaded Woven-glass-fiver Reinforced Epoxy Laminate," *Composites Science and Technology*, Vol.61, 2001, pp.1491-1497.

[50] G.J. Turvey, "Single-bolt Tension Joint Tests on Pultruded GFRP Plate – Effects of Tension Direction Relative to Pultrusion Direction," *Composite Structures*, Vol.42, 1998, pp.341-351.

[51] 岡部晴信、引き抜き成形 GFRP 機械的継手の強度特性および FEM 解析、東京理科大学大学院 修士論文、2003

[52] 春名一志、FRP 機械的継手における力学的挙動に関する研究、京都工業繊維大学 修士論文、1991

[53] Alaattin Aktas, M. Husnu Dirikolu: The effect of stacking sequence of carbon epoxy composite laminates on pinned-joint strength. *Composites Structures* 62 (2003) p.107-111

[54] J. Takahashi, H. Tsuda, J. Watanabe, K. Kenmochi, R. Hayashi and H. Fukuda, Bearing Strength of Advanced C/C Composites, Proc. of the International Session (The 73<sup>rd</sup> JSME Spring Annual Meeting), Vol. VI, No.96-1 (1996) pp.1-4.

[55] 八田博志、向後保雄、浅野正、澤田豊、C/C 複合材料のピン継手強度、日本機械学会論文集 (A 編) 63 (7) 1997、1586-93.

[56] Denk L, Hatta H, Misawa A, Somiya S, Shear fracture of C/C composites with variable stacking sequence. *Carbon* 39 (2001) 1505-13.

[57] 西田正孝著、応力集中 増補版、森北出版株式会社、p.285

[58] Ming Du Chang, K. L. Devries, M. L. Williams: The effect of plasticity in adhesive fracture. *J. Adhesion*, Vol. 4 (1972) p.221-231.

[59] S. J. Bennett, K. L. Devries, M. L. Williams: Adhesive fracture mechanics. *International Journal of Fracture*, Vol.10 No.1 (1974) p.33-43.

[60] 中尾一宗, 長谷川博一, 大久保勝史: 接着破壊の機構検討会, 講演要旨集, p. 47 (1969).

[61] 三刀基郷, 中本誠一: 大阪府立工業技術研究報告書, No. 85, pp. 5~9 (1984).

[62] 中尾一宗: Gordon Reseach conference (1971).

[63] A. N. Gent: Gordon Reseach conference (1971); *J. Polymer Sci. : A-2*, 9, (1971) p.283~294.

[64] I. Narisawa: *Adhesion* 14, London, Elsevier Appl. Sci., (1989) p.247

- [65] W. D Bascom, R. L. Cottington, R. L. Joens and P. J. Feysen : J. Appl. Polym. Sci, 19, (1975) p.2545.
- [66] D. R. Mulville, R. L. Vaishnav : J. Adhesion, 7, (1975) p.215.
- [67] 杉林俊雄, 池上皓三, : 単純重ね継手の強度向上法, 日本機化学会論文集, A編, 50 (451), (1984) p.373.
- [68] Parviz Dadras, Gopal M. Mehrotra. J. Am. Ceram. Soc. 77 (6)(1994) 1419-24.
- [69] Parviz Dadras, Gopal M. Mehrotra. J. Am. Ceram. Soc. 76 (5)(1993) 1274-1280.
- [70] W.Krenkel, T.Henk, N.Mason, Conference on CMMC, San Sebastian, Sept.1996 9-12.
- [71] W.Krenkel, T. Reimer, ESA/ESTEC Workshop on Thermal Protection Systems and High Temperature Materials., 1995.
- [72] M. Salvo, M. Ferraris, P. Lemoine, M. Appendino Montorsi, Joining of CMCs for thermonuclear fusion applications. J. Nuclear Mat. 233-237 (1996) p.949-53.
- [73] M. Salvo, P. Lemoine, M. Ferraris, M. Montorsi, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1) (1997) 206-212.
- [74] C.Isola, M. Salvo, M. Ferraris and M. Appendino Montorsi, Joining of Surface Modified Carbon/Carbon Composites using a Barium-Aluminum-Boro-Silicate glass, J. Euro. Ceram. Soc. 18 (1998)1017-24.
- [75] H. O. Davis, Secondary bonding of Carbon/Carbon Composites, J. SPACECRAFT 16(6)(1979) pp.432-435.
- [76] H. Hatta, T. Bando, Y. Kogo, K. Goto, SYSTEM MATERIALS, 18 (1999) 67-74 [in Japanese].
- [77] H. Hatta., M. Koyama, T. Bando, Y. Kogo, H. Fukuda, H. Ishida, in J. Am. Ceram. Soc., submitted for pub.
- [78] M. Koyama, Hiroshi Hatta, Hiroshi Fukuda, Effect of temperature and layer thickness on strength of carbon bonding for carbon /carbon composites. Carbon, 43 (2005) 171-177.
- [79] Ishii Kosuke, Masashi Koyama, Hiroshi Hatta, Ichiro Shiota: Hybrid bonding between Carbon-Carbon Composites using Si infiltration. 2<sup>nd</sup> JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2005 (M&P2005). Proceeding.
- [80] 化学工学会編、CVD ハンドブック、1991、p.504、朝倉書店
- [81] H. Hatta, E. Sudou, Y. Kogo, I. Shiota, J. Japan Int. Metals, 62 (9) (1998) 861-867.
- [82] T. Chang, T. Nagakagawa, A.Okura, Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, 35 (8) (1991).

- [83] Shen, SB, Ishida H, Polymer Composites, Development and Characterization of High-Performance Polybenzoxazine Composites. 1996: 17 : 710-719.
- [84] R. B. Runk, M. J. Andrejco. A Precision tape casting machine for fabricating thin ceramic tapes. 1975; 54 (2): 199
- [85] Hatta H, Nakayama Y, Goto K, Aoki T, Kogo K, Fukuda H, Bonding Strength of SiC Coating on the Surface of C/C Composite. [in Japanese] Trans JSME 1999; 65 (638): 2073-2079.
- [86] 西田俊彦、安田栄一：セラミックスの力学的特性評価、日刊工業新聞、13章 (1985), 221.
- [87] 炭素材料学会編：新・炭素材料入門、(株)リアライズ社、(1996) p.102
- [88] Henry P. Kirchner, Joseph C. Conway, Jr., A. E. Segall: Effect of Thickness and Residual Stress on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: I, Finite Element Analysis of Stresses in Joints., J. Am. Ceram. Soc., 70 [2] (1987) p.104-107
- [89] Wieslaw A. Zdaniewski, Joseph C. Conway, Jr., Henry P. Kirchner: Effect of Thickness and Residual Stress on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: II, Experimental Results., J. Am. Ceram. Soc., 70 [2] (1987) p.110-118
- [90] Katsuya Fukuyama, Takahashi Nishizawa, and Keiko Nishikawa. Small angle X-ray Scattering from Glass-like Carbon and its Graphitization Behavior. TANSO 1998; 182: 85-90 [in Japanese].
- [91] 溶接協会：セラミックス/金属接合部の強度評価 (II)、(1989)
- [92] 須賀唯知：日本金属学会報、25 (1986) p.419
- [93] 新エネルギー・産業技術開発機構、“超耐熱性複合材料の超高温下における耐久性に関する研究”平成5年度報告書、NEDO-ITK-9309, 1993.
- [94] E. Yasuda, N. Takase, S. Kimura: Graphitization of Matrix in the Composite of PhCF/PhC. REPORT OF THE RESEARCH LABORATORY OF ENGINEERING MATERIALS, TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Number 4, 1979.
- [95] 日本セラミックス協会：セラミックス工学ハンドブック (第2版) [応用]、技報堂出版、2002 p.110.
- [96] K. Kendall: The adhesion and surface energy of elastic solids. J. Phys. D: Appl. Phys., 1971; Vol. 4, p.1186-95.
- [97] K Kendall: Shrinkage and peel strength of adhesive joint. J. Phys. D: Appl. Phys., 1973; Vol. 6, p.1782-87.
- [98] S. Kimura, M. Ishizaki, K. Yasuda, Y. Matsuo, "The dependence of Porosity on the

Fracture Toughness of Polycrystalline Graphite," (in Japanese) Tanso 148, (1991) p.134-141.

[99] 野口義男、青木由雄：耐熱複合材料の層間せん断強さ試験、航空宇宙技術研究所報告、NAL TR-1408, 2000.

[100] Nancy J.-J. Fang and Tsu – Wei Chou. Characterization of Interlaminar Shear Strength of Ceramics Matrix Composites. J. Am. Ceram. Soc.;76 [10] (1993) 2539-48

[101] M. Li, R. Matsuyama, M. Sakai: Interlaminar shear strength of C/C-composites: the dependence on test methods. Carbon 37 (1999) p.1749-57.

[102] Tadashi Maruyama, Yasushi Nishimura . Effect of Adsorbed Gases on Mechanical Properties of Nuclear Graphite. TANSO 1992; [152]: 98-105.

[103] G. W. Rowe. High temperature strength of clean graphite. NUCLEAR ENGINEERING March 1962: 102-103.

[104] 岡部敏弘：ウッドセラミックス、内田老鶴圃、(1996) p.86.

[105] 飯干耕士、汪文学、松原監壯、高雄善裕：金属含浸型 C/C 複合材料の破壊強度特性、九州大学応用力学研究所共同研究集会「複合材料の強度と損傷のモデリング」、(2001) p.102-105.



## 謝辞

卒業研究以来一貫して研究指導を行って頂いた総合研究大学院大学物理科学研究科 八田博志教授には、本研究を行うにあたり、適切かつお厳しいご指導、ご助言を頂き大変感謝しております。私自身の未熟さ故に八田博志教授には大変ご迷惑をかけてしまいました。あきらめずに面倒を見てくださったことに心より御礼申し上げたいと思います。

並びに学部、修士の際に指導教官としてご指導くださり、私の研究者としての基礎を築いてくださり、また研究のフィールドを宇宙科学研究所へと導いてくださった東京理科大学福田博教授に多大なる感謝をしております。

研究生活において研究の助言、議論だけではなく実験装置の使い方からデータ整理の手法等、研究のノウハウをご指導してくださった宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部 後藤健助教授に深く感謝をしております。

学位審査に当たり、お忙しい中主査としての的確なご指導をくださった総合研究大学院大学物理科学研究科 佐藤英一助教授に、ならびに、副査として他の専門的見解の視点でご指導を頂いた総合研究大学院大学物理科学研究科 樋口健助教授に深く感謝致します。

学部、修士時代の指導だけではなく、学会等でも声をかけて頂いた東京理科大学 向後保雄教授に深く感謝致します。

宇宙科学研究本部 八田研究室に所属していた先輩方、後輩学生、現在所属している皆様には研究、私生活共に大変お世話になりました。特に、共同研究者として、研究を共に行ってくれた工学院大学大学院 塩田研究室 石井孝佑君に深く感謝致します。同時に、本研究の基礎を築いてくださり、学部時代にご指導頂いた、当時東京理科大学大学院 向後研究室 板東貴政様に感謝致します。総研大宇宙科学専攻一期生としていろいろな相談や、無駄話をして有意義な学生生活の礎を築いてくださった、同期の学生の皆様に感謝致します。

最後に、長年にわたり私のわがままに文句も言わずに経済面、精神面で支え続けてくださった祖母、両親に最大の感謝をし、御礼申し上げたいと思います。

平成 18 年 3 月