

氏 名 小山 昌志

学位（専攻分野） 博士（工学）

学位記番号 総研大甲第 933 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 宇宙科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 C/C 複合材料の高温接合技術の開発

論文審査委員	主 査	助教授	佐藤 英一
		教授	八田 博志
		助教授	樋口 健
		教授	福田 博（東京理科大学）
		助教授	後藤 健（JAXA 宇宙科学研究本部）

論文内容の要旨

将来型宇宙輸送機を実現するためには、高性能エンジンの開発が必須である。現在 JAXA で開発検討が進められている ATR エンジンの内部機関のタービン、燃焼室、プラグノズル等では 1500°C以上の過酷な温度環境に曝されることが予測され、構造体の材料として 1500°C以上の温度域でも高強度、高靱性を維持できる炭素繊維強化炭素基複合材料(C/C)を適用することが検討されている。ATR エンジン用構造体は、複雑形状をしており、しかも個別に成型された部材を組み合わせる技術も要求される。しかしながら、C/C 複合材料を用いてそのような複雑形状部材を形成することは極めて困難とされており、複雑構造物を形成するために必要な技術についての検討例も少ない。複雑構造物を形成するに当たり有効な技術の一つが接合技術であり、一般に接合技術は機械的なものと化学的なものの2種類に大別される。C/Cについては、ピン継ぎ手や Dove tail 等の機械的接合と炭素や SiC を接着剤とする化学的結合に関していくつかの実験的研究が行われたにすぎない。本論文では、技術的な適用しやすさという観点から化学的結合に着目し、C/Cに適用する際に発生する問題点を整理して最適な耐熱接着技術を提案するとともに、高温強度を評価し実用化に向けた基礎データの取得も行った。

第1章では、C/Cの接合技術に関する概要をまとめると共に、本研究の目的と論文構成を述べた。

第2章では、炭素材料を接着材料とする手法について検討を行った。接着層の前駆体としては、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要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2~4章の検討では基板 C/C としては積層型の C/C を用いた。

第3章では、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。この結果、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 の総研剪断強度 (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 接着技術を提案した。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、大型構造や複雑構造へも適用が容易な手法である。Hybrid 接着は接着層厚さ 30~50 μ 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が上昇した。強度上昇の要因として、残留熱応力の効果及び高温熱処理による接着層の結晶構造変化が主たる要因と確認された。

以上では積層型の C/C に関する検討結果であるが、実用上は様々な繊維配向分布の C/C が用いられている。そこで第5章では、Hybrid 接着強度に対する繊維配向分布の効果を明らかにするための基礎検討を行った。本章では、繊維配向分布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させて Hybrid 接着処理を施し強度を測定した。

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。

第7章では、以上の研究成果を要約すると共に、C/C の接着技術に関して今後の研究課題を提示した。

論文の審査結果の要旨

将来型の再使用宇宙輸送機を実現するためには、高性能エンジンの開発が必須である。例えば、JAXA で開発検討が進められている ATR エンジンの内部機関のタービン、燃焼室、プラグノズル等では 1500°C以上の過酷な温度環境に曝されることが予測され、構造体の材料として 1500°C以上の温度域でも高強度、高靱性を維持できる炭素繊維強化炭素基複合材料(C/C)の適用が検討されている。ATR エンジン用構造体は複雑形状をしており、さらに個別に成型された部材を組み合わせる技術も要求される。しかしながら、C/C 複合材料で複雑構造物を形成するために必要な技術についての検討例も少ない。複雑構造物を形成するに当たり有効な技術の一つが接合技術であり、本論文では、技術的な適用しやすさという観点から接着結合に着目し、C/C に適用する際に発生する問題点を整理して最適な耐熱接着技術を提案するとともに、高温強度を評価し実用化に向けた基礎データの取得も行った。

出願者は、最初にこれまで検討例のある炭素及び SiC を接着材料とする接合を検討し、炭素接着は高強度化に限界があり、SiC 接着は高強度の接合を得るためには高温での圧縮工程が必要で大面積や複雑形状の接着に著しい制約を課するものであることを確認した。そこで、これらの欠点を解消した「高強度を有しかつ高温圧縮工程を必要としない C/C 用の接着技術」を模索し、本研究では Hybrid 接着法を提案した。Hybrid 接着は、約 25MPa と SiC 接着と同様の高接着強度を有し、高温加圧工程を必要としない接着手法であり、特に C/C に対して有効である。しかも、この Hybrid 接着の高温強度は 2000°Cまでは温度と共に上昇し、その上昇傾向は既存の代表的技術である炭素接着よりも顕著であることを確認した。更に、この強度上昇の主要因は、高温における残留熱応力の緩和と接着層の構成物質である炭素及び SiC 結晶構造変化であることを見出した。

以上の検討は汎用の積層型 (2D-) の C/C に対して行ったものであり、続いて実用化に向けて一方向強化 C/C 材 (UD-C/C) や 3次元強化 (3D-) C/C 材に対する接着を検討した。その結果、接着強度は強化繊維の配向分布の組み合わせ組み合わせに顕著に依存するものであり、基板と接着層の間の熱ひずみのミスマッチに起因する熱応力の影響が顕著に現れ、強度劣化を引き起こすことが明らかになった。特に、3D-C/C 材では接着面に非均質なパターンがマクロ寸法で現れるため、熱応力による強度劣化が顕著に表れることが示され、この悪影響を回避する方法も提案された。

本研究では、C/C 複合材料に対して高強度・高耐熱性・処理法の簡便さを兼ね備えた有効な接合技術を提案し、その有効性を実証した。更に、C/C に関しては繊維配向性の相違による接着強度の低下が顕著に表れることや 3D-C/C 材に対する接着技術の適用の難しさなど、将来の技術適用において問題になると想定される点を明確にした。本研究は C/C 複合材料実用化への重要な技術提案を行うものであり、また実験的な検証、解析による理論的な追究が十分行われていると認められた。また、出願者の数回におよぶ国際学会での発表、一流国際誌への論文掲載 1編、論文要旨の英語版により語学力も十分な水準にあると判断された。以上より、出願者は学位授与にふさわしい知識と学力を有すると認められ、審査委員全員一致で試験合格と判定した。