

C/C複合材料の超高温下における強度靱性

向後保雄*¹ 八田博志*¹ 大蔵明光*¹
 大林陽子*¹ 澤田 豊*² 藤倉正国*³

Strength and Toughness of C/C composite at elevated temperature

Yasuo KOGO Hiroshi HATTA Akimitsu OKURA
 Yoko OBAYASHI Yutaka SAWADA Masakuni FUJIKURA

Mechanical properties of carbon fiber reinforced carbon (C/C) composites, fabricated by the preformed yarn method, were studied at elevated temperature up to 2300°C in vacuum. Various mechanical tests including tensile, flexural, interlamina shear and fracture toughness tests were carried out to evaluate temperature dependence of strength, Young's modulus and fracture toughness for three kinds of laminate C/C composites with uni-directional, 0°/90° and 0°/90°/±45° fiber orientations. The failure processes of C/C composites were examined mainly focused on the influence of "transverse-cracks", which had introduced during processing.

1 序論

宇宙・航空やエネルギーをはじめとする様々な分野で、これまでの材料系では満足し得ない極限的な環境条件に耐え得る材料に対する要求が高まってきている。材料に極限的な耐環境性を求める分野は、宇宙往還機や核融合炉等現在のところ一般的には夢物語として考えられている分野がほとんどであるが、このようなプロジェクトの重要性と材料開発の足の長さを考えると、できる限り早い時期に超耐環境性材料の開発を始めるべきであることは論を待たない。超耐環境性という言葉には、温度・圧力・雰囲気等の様々な極限環境が含まれており、超耐環境性材料を一般的に定義すればこの様な極限環境下で高比強度・高比剛性・寸法安定性・化学的安定性等を維持し得る材料といえるが、現在最も必要とされているものは、2000°Cまでの超高温に耐え得る材料である。実際、超耐環境性の名のもとに通産省の超高温材料開発のプロジェクト[1-3]が現在進行中であり、NASAのHOPEプロジェクト[4]やスペースプレーン用エンジンの開発[5]のキーテクノロジーも超耐熱材料である。

現在の構造材料の耐熱温度を大雑把にクラス分けすると、1000°Cまでは耐熱合金、1400°Cまでがセラミックスそれ以上は炭素材料という序列で分類できる。現在の最大の課題はこの温度限界を克服することで、金属やセラミックスに関してはマトリックスや強化繊維の改質等様々な手段が検討されている[6]。炭素材料に関しては耐熱性は十分備わっており、強度・脆さの向上という観点から複合材料化（炭素繊維強化炭素マトリックス複合材料：C/C複合材料）の試みが行われてきた[1-3]。C/C複合材料は、通常炭素繊維の織物等の強化素材に樹脂含浸・炭化の工程、またはCVD法等の気相含浸によるマトリックス炭素付着工程を繰り返して製造される。これらの方法の最大の欠点は、樹脂の炭化収率が悪い、気相成長の速度が低い等の理由で、既述の工程を多数回繰り返さねばならないため、C/C複合材料の製造に数ヶ月～半年という長時間を要することにある。このような問題点を解決することを目的として開発されたプリフォームド・ヤーン法（PY法）[7]は、他の製造方法に比較して極めて短期間（1週間程度）で製造でき、大型部材や形状付与性にも優れるなどの長所を有している。本研究ではPY法によって製造されたC/C複合材料を供試材とし、同材料の超高温域（≤2300°C）に於ける各種機械的特性について検討した。

*¹ 宇宙科学研究所

*² 本学工業化学科，助教授

*³ (株)超高温材料研究所

1994年10月12日受理

2 実験方法

2.1 C/C複合材料

実験に用いた材料は、PY法により製造されたC/C複合材料（株）アクロス製）である。PY法は炭素繊維束中にマトリックス用の炭素微粉末をあらかじめ分散させたものを素材とし、これを型内にセットしてホットプレス成形（600°C）したあとに2000°C程度の本焼成を行うことによりC/C複合材料を製造するプロセスである。実験に用いたC/C複合材料の素材構成は、強化繊維：東レM40、マトリックス：石炭系コークス+パルクメソフェーズ粒子で、成型時には、炭素繊維束中にマトリックス素材を分散させ

て高分子フィルムで包んだもの（PY）を束ねて一方向に引きそろえシート状にした素材（プリプレグ）を出発原料とした（図1）。積層構成は一方向強化材（UD）、直交材（0°/90°）、擬似等方材（0°/90°/±45°）の三種類で炭素繊維含有率（Vf）はいずれもメーカー公称50%である。PY法によって得られたC/C複合材料の特徴は、微細組織の観点から見ると、材料製造時の焼結過程及び室温までの冷却過程におけるマトリックスの収縮によって高い成型残留応力が発生し、図2の断面写真に示すようにUD材以外の積層構成において、夥しい数の繊維軸に添ったクラック（通常トランスバースクラック（TC）[8]と呼ばれる）が発生することにある。このTCの

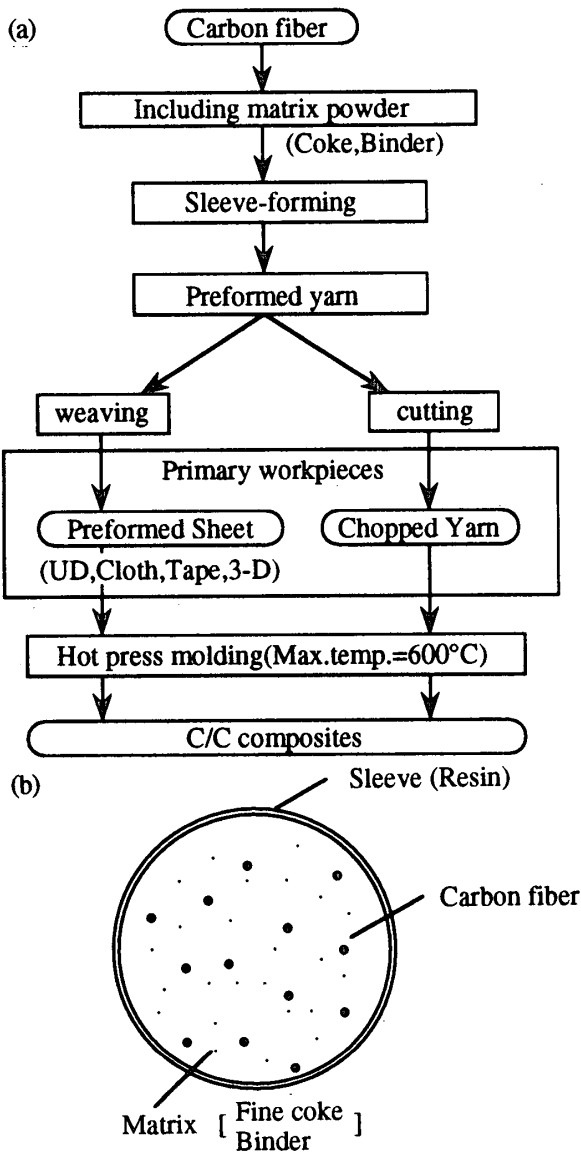


図1 プリフォームド・ヤーン法によるC/C複合材料の製造工程(a)と、プリフォームド・ヤーンの断面概念図(b)

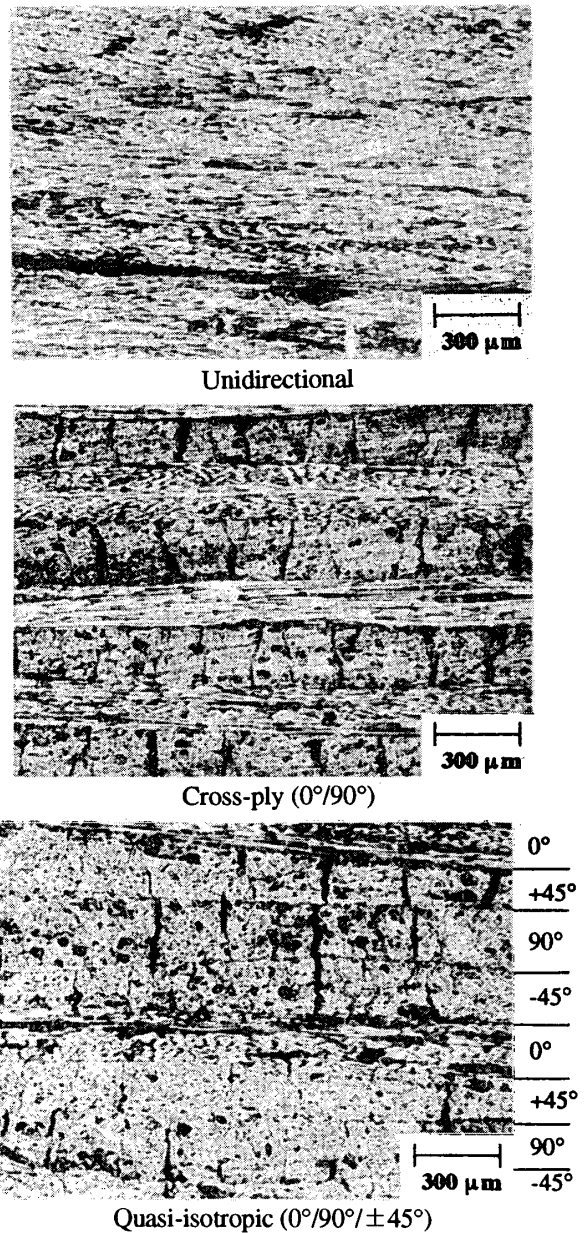


図2 C/C複合材料の組織

存在は、C/C複合材料の機械的特性に影響することが懸念されることから、本実験では、TCの挙動に注目して検討した。

2.2 引張試験

引張試験における試験条件を表1に示す。実験に用いた試験片は表中に示すようなダンベル型の平板試験片であり、チャック部には20x45x1mmのアルミタブを接着した。試験時のクロスヘッドスピードは0.1mm/minとし、ひずみ測定には室温でひずみゲージを、高温では接触式変位計を使用し、ヤング率を求めた。試験温度は0°/90°材で室温（大気中）、1000°C、1500°C、2000°C、2300°C（真空中）とし、UD材と擬似等方材では室温（大気中）および2000°C（真空中）とした。なお、試験片の加熱方法は高周波による局部加熱である。

表1 引張試験条件

	室温	高温
試験温度	室温(in air)	1000°C, 1500°C, 2000°C, 2300°C(in vac.)
クロスヘッドスピード	0.05mm/min	0.1mm/min
試験片形状		
ひずみ測定	共和電業製歪みゲージ KFRP-5-120-C1-1	接触式変位計

2.3 四点曲げ試験

四点曲げ試験は、表2に示すように、UD材、0°/90°材、擬似等方材の三種類共、室温（大気中）、1000°C、1500°C、2000°C、2300°C（真空中）で試験を行なった。試験片は機械加工により厚さ3mm、幅10mmの短冊状に加工後、破断状況の観察のために

表2 四点曲げ試験条件

	室温	高温
試験温度	室温(in air)	1000°C, 1500°C, 2000°C, 2300°C(in vac.)
クロスヘッドスピード	0.5mm/min	0.5mm/min
試験片形状		
ひずみ測定	共和電業製歪みゲージ KFRP-5-120-C1-1	光学式変位計
スパン	内スパン 27mm, 外スパン 81mm	

側面を#1200エメリー紙で研磨した。試験片の加熱は全体加熱方式により行い、黒鉛製の荷重負荷ジグを用いて試験を行った。内スパンおよび外スパンはそれぞれ27mmおよび81mmであり、クロスヘッドスピードは室温・高温共に0.5mm/minで実験を行った。ヤング率の測定のため、室温ではひずみゲージを用いて曲げ歪を測定し、高温では光学式変位計により最大たわみを測定した。

曲げ強度 σ_f は以下の式より求めた。

$$\sigma_f = 3P(L-l) / 2bd^2 \quad (1)$$

ここで、Pは破断荷重、Lおよびlは外スパン および内スパン、bおよびdは試験片の幅および厚さである。また、高温の試験ではひずみ測定に光学式変位計を使用して最大たわみを求めていることから、曲げ弾性率Eを以下の式より求めた。

$$E = Pa(3L^2 - 4a^2) / 24Iy \quad (2)$$

ここで、yは最大たわみ、Pは破断荷重、aは外荷重点と内荷重点間の距離 (=L-l/2)、Iは試験片の断面二次モーメント (=bd³/12) である。

2.4 層間せん断試験

層間せん断強度 (ILSS) は表3に示すように、厚さ3mm、幅3mmの試験片をスパン長さ16mmの三点曲げ試験を行うことにより測定した。試験は室温（大気中）および1000°C、1500°C、2000°C、2300°C（真空中）で行い、クロスヘッドスピードは0.1mm/minとした。加熱方式およびジグは四点曲げ試験の場合と同様である。

ILSS (τ_f) の計算には以下の式を用いた。

$$\tau_f = 3P/4bd \quad (3)$$

ここで、Pは破断荷重、bおよびdは試験片の幅および厚さである。

表3 層間せん断試験条件

	室温	高温
試験温度	室温(in air)	1000°C, 1500°C, 2000°C, 2300°C(in vac.)
クロスヘッドスピード	0.5mm/min	0.1mm/min
試験片形状		
スパン	16mm	

2.5 破壊靱性試験

破壊靱性試験は0°/90°材と擬似等方材について行った。実験には、表4に示すような小型引張（CT）試験片を用い、ノッチは幅3mmで試験片端部から36mm機械加工後、その先端にカッターを用いて先端半径約100μmのノッチを約2mm導入した。試験温度は室温（大気中）と1000°C,1500°C,2000°C,2300°C（真空中）であり、クロスヘッドスピードは室温・高温とも0.05mm/minとした。本実験においても全体加熱方式により加熱を行い、黒鉛製ジグにより荷重負荷を行った。試験時には光学式の変位計を用いて亀裂の開口変位を測定し、除荷コンプライアンス法により亀裂長さを推定した。

応力拡大係数（K）は以下の式より算出した。

$$K=(P/bW^{1/2})f(a/W) \quad (4)$$

$$f(a/W)=(2+a/W)(0.886+4.64a/W-13.32a^2/W^2+14.72a^3/W^3-5.6a^4/W^4)/(1-a/W)^{3/2} \quad (5)$$

ここでPは荷重、bおよびWは試験片の厚さおよび幅、aは亀裂長さである。

表4 破壊靱性試験条件

	室温	高温
試験温度	室温(in air)	1000°C, 1500°C, 2000°C, 2300°C(in vac.)
クロスヘッドスピード	0.05mm/min	0.05mm/min
試験片形状		
き裂長さ測定	読み取り顕微鏡	除荷コンプライアンス法

3 実験結果

3.1 引張試験

図3は、0°/90°材の室温から2000°Cまでの代表的な応力-ひずみ曲線を示す。図より、室温と1000°Cでは応力-ひずみ曲線はほぼ一致し直線的な挙動を示す。また、1500°Cにおいては初期の傾きは室温とほぼ同程度であるものの、歪の増加と共に非線型性を示す。この傾向は2000°Cにおいてより顕著となり、非線形性の増加と共に破断歪も増加している。図4は0°/90°材の引張強度およびヤング率の温度依存性を示している。強度は室温で約190MPaを示し、高

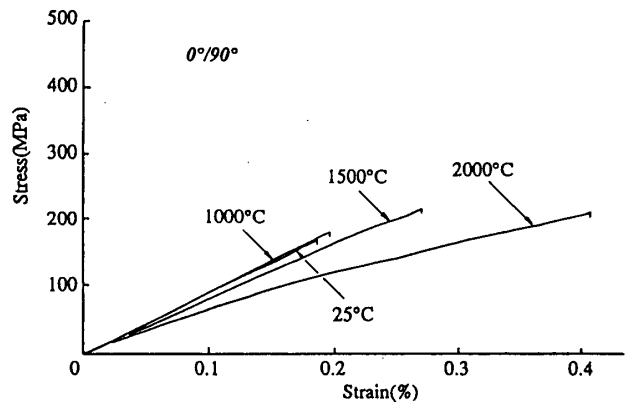


図3 引張試験による0°/90°材の応力-歪曲線

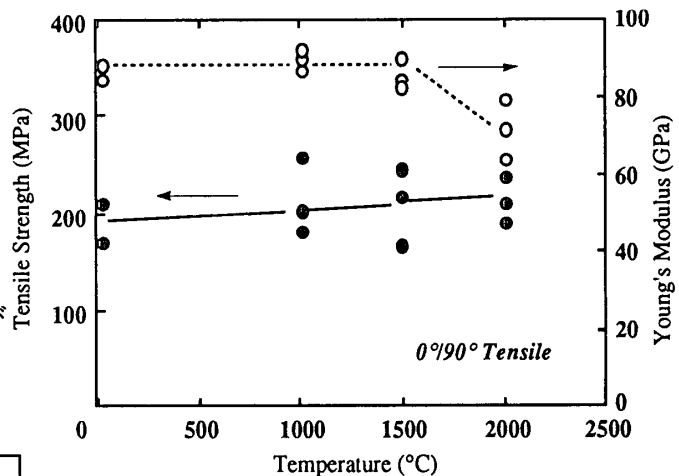


図4 引張試験による強度とヤング率の温度依存性

温域ではわずかながら上昇の傾向を示し、2000°Cでは約215MPaを示した。応力-歪曲線の初期の傾きより求められるヤング率は室温から1500°Cまではほぼ一定値を保ち93GPaであり、その後低下して2000°Cでは72GPaを示している。なお、0°/90°材では2300°Cにおいても引張試験を行ったが、タブ接着部においてすべりを生じ強度・ヤング率共、測定することができなかった。

図5(a), (b)は、25°Cと2000°Cにおける各積層構成の応力-ひずみ曲線を示している。UD材、擬似等方材共、0°/90°材の場合と同様に室温ではほぼ直線的な挙動を示し、2000°Cでは非線形性が増している。なお、2000°CのUD材ではタブ接着部においてすべりを生じ、応力-ひずみ曲線が乱れているが、最大荷重点は破断が起こった点である。

図6は、室温と2000°Cの引張強度とヤング率を、各積層構成について比較している。図中に示す数値は各試験の平均値（N=3）であり、最大値および最小値を合わせて示した。いずれの積層構成においても、室温に比べ2000°Cでは強度が上昇し、ヤング率は低下している。各積層構成間のヤング率の比

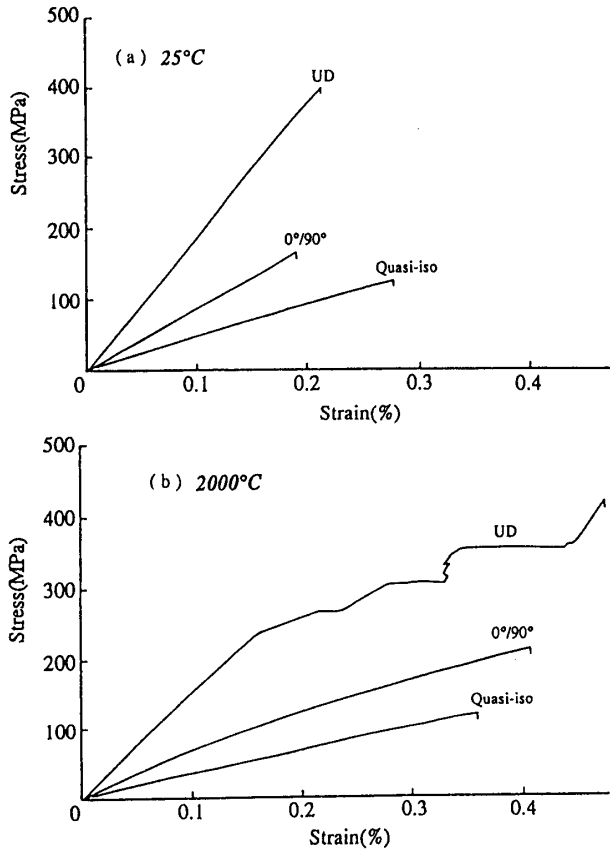


図5 引張試験による応力-歪曲線の積層構成依存性

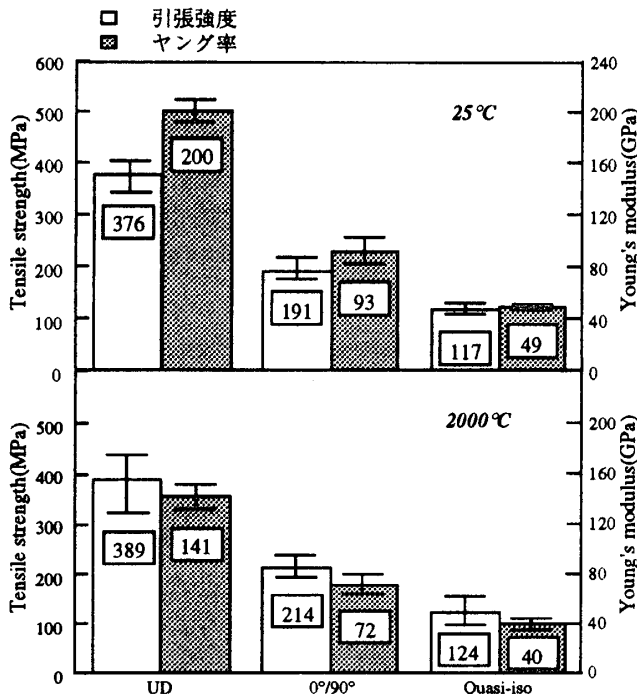


図6 引張試験による強度と弾性率の積層構成依存性

は、室温、2000°C共に試験方向に対する繊維体積含有率の比 (UD:0°/90°:擬似等方=1:0.5:0.25) にほぼ比例した値が得られており、荷重方向に直角および45°の繊維の寄与は小さいことがわかる。一方、引張強度についてはUD:0°/90°:擬似等方=1:0.5:

0.3となっており、擬似等方材で高い比率を示している。なお、試験後の破断状況を観察すると、UD材においてはつかみ部のせん断破壊を生じていることから、引張モードにより破壊する場合にはより高い強度を示すものと推測される。

3.2 四点曲げ試験

図7はUD材の代表的な荷重-最大たわみ曲線を示している。温度上昇と共に非線形性の増加が見られ、破断伸びが増加している。また、最大荷重到達後も荷重を保持しているのが特徴的である。8図はUD材の曲げ弾性率及び曲げ強さの温度依存性を示している。図中◇で示す曲げ弾性率は室温で178GPaを示し、高温域では低下しているものの2300°Cでも136GPaを保持している。図中◆で示す強度を見ると室温では359MPaであり、温度の上昇と共に上昇し、2300°Cで571MPaを示している。ただし、試験後の試験片の観察から、せん断モードで破壊していることが確認されており、本実験結果は本来の曲げ強度 (引張モードでの破壊) ではないことが理解される。

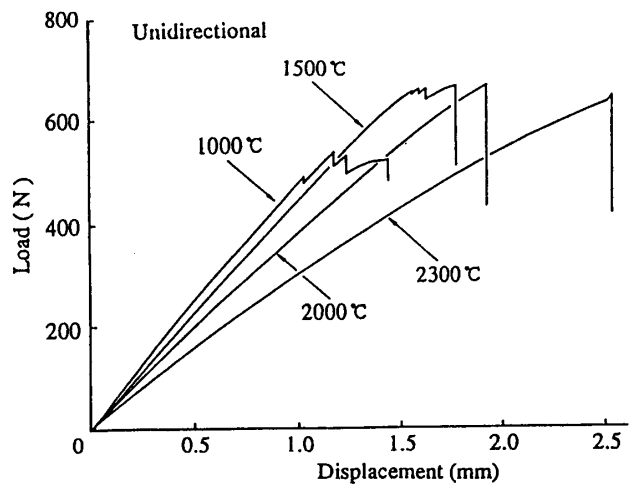


図7 曲げ試験によるUD材の荷重-最大たわみ曲線

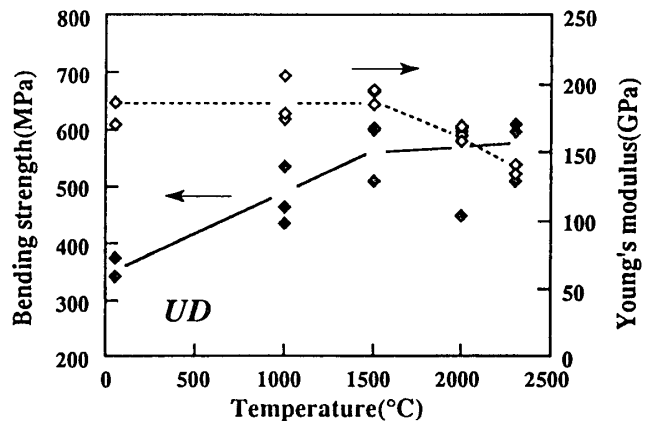


図8 曲げ試験によるUD材の強度と弾性率の温度依存性

図9は0°/90°材の代表的な荷重-最大たわみ曲線を示している。UD材同様温度上昇に伴って非線形性が増加し、最大荷重到達後も、わずかな期間ではあるが破断前の半分程度の荷重を保持する傾向を示している。また、図10中○で示す曲げ弾性率は室温で93GPa、2300°Cで65GPaを保持しており、低下の程度は小さいもののUD材同様の温度と共に減少する傾向を示している。また、この結果は、図4に示した引張試験より求めたヤング率の値とよく一致している。図中●で示す強度を見ると室温で274MPaを示し、高温では室温よりも高い値が得られている。

図11は擬似等方材の荷重-最大たわみ曲線である。擬似等方材の場合、温度上昇に伴う非線形性の増加は見られるが、UD材、0°/90°材とは異なり最大荷重到達後に荷重を保持することなく破壊している。図12は擬似等方材の曲げ弾性率及び曲げ強さの温度依存性を示し、図中△で示す弾性率は、高温でわずかに低下する傾向を示すものの、UD材や0°/90°材のような顕著な高温による強度低下は観察されなかった。一方図中▲で示す曲げ強度は室温で151MPaを示し、温度の上昇と共に上昇して2300°Cでおよそ300MPaを示している。

以上の結果において、いずれの積層構成においても曲げ弾性率の温度依存性は室温から1500°Cまではほぼ一定値を示し、以後温度の上昇と共に低下するという傾向を示した。しかし、2300°Cにおける低下は積層構成により異なっている。そこで室温から1500°Cの曲げ弾性率に対する2300°Cにおける低下量を求めると、UD材、0°/90°材、擬似等方材材でそれぞれおよそ50、25、10 GPaとなっている。これらの値の比は各積層構成における試験方向に対する繊維体積含有率の比とほぼ一致することから、高温域における曲げ弾性率の低下は、主に繊維の弾性率の低下に起因するものと推測される。

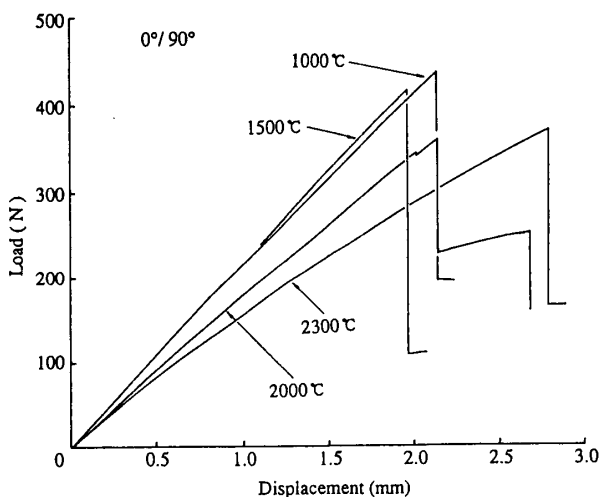


図9 曲げ試験による0°/90°材の荷重-変位曲線

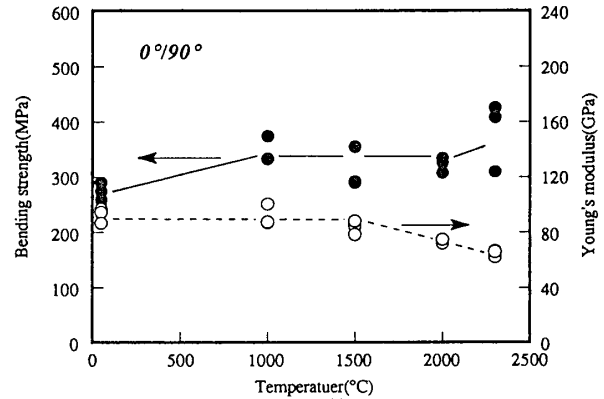


図10 曲げ試験による0°/90°材の強度と弾性率の温度依存性

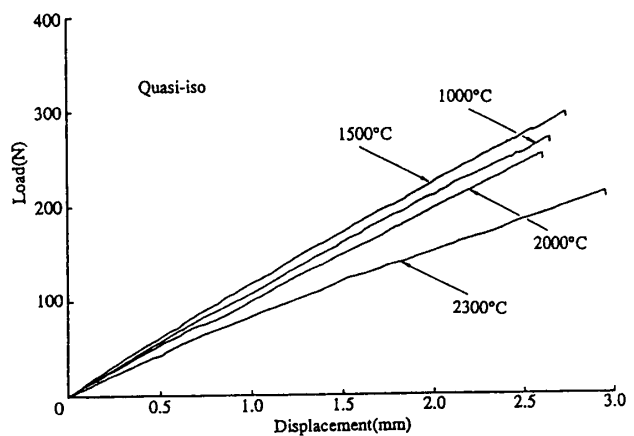


図11 曲げ試験による擬似等方材の荷重-最大たわみ曲線

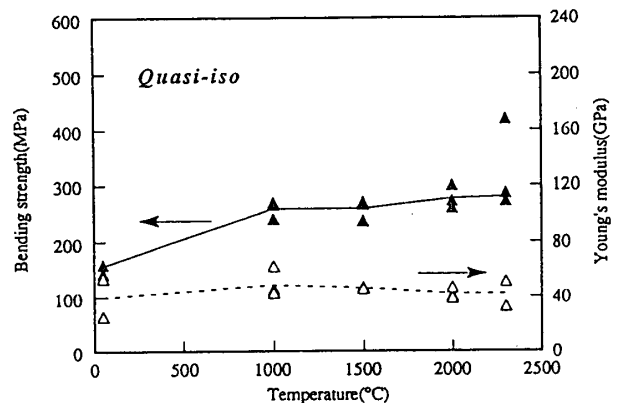


図12 曲げ試験による擬似等方材の強度と弾性率の温度依存性

3.3 層間せん断試験

図13は層間せん断強度 (ILSS) の温度依存性を示している。UD材は室温で23MPaを示し、高温試験においてはほぼ一定値の33MPaを示している。一方、0°/90°材と擬似等方材は、高温域で室温に比べ高い値を示す傾向は同様であるが、積層構成による差はほとんど無く、共に室温で12MPa、高温試験

で17MPaを示している。このように、UD材に比べ0°/90°材および擬似等方材のILSSが低い原因としては、成形応力の差異およびUD材にはTCが存在しないことが主たる要因であると推測されるが、現在のところ詳細は不明である。

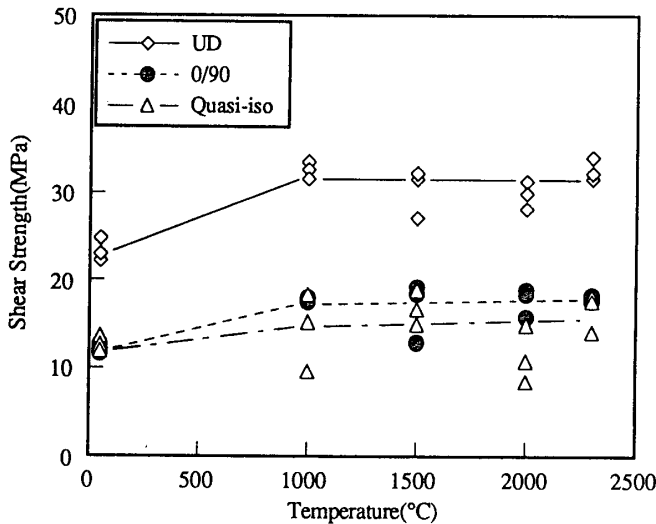


図13 層間せん断強度の温度依存性

3.4 破壊靱性試験

図14は0°/90°材のCT試験において、機械加工によって導入したノッチより亀裂進展が開始(Pop-in)する荷重より求めた破壊靱性値(K_{IC})を示している。室温において K_{IC} はおよそ6 $MPa\sqrt{m}$ を示し、試験温度の増加と共に上昇する傾向にある。また、図15は1000°Cにおいて、除荷コンプライアンス法によって求めた亀裂進展長さと応力拡大係数(K_R)の関係を示している。Pop-in時にはおよそ8 $MPa\sqrt{m}$ であった K_R 値は亀裂の進展に伴って上昇し、およそ10 $MPa\sqrt{m}$ の値で一定値となる。試験後のサンプルを観察すると、主亀裂に直交する繊維の一部が未破断であることから、繊維の橋架け効果による高靱化機構が作用していたものと推測される。

4 考察

4.1 強度発現率

複合材料では測定方向の強化繊維含有率がほぼ特性を決定する。そこでここでは、測定方向の強化繊維が強度又は弾性率に対して、どの程度有効に働いているかを見るために、本実験により得られた特性をもとに、強度又は弾性率の発現率を以下の式より求めた。

$$\text{発現率} = \frac{\text{実験より求められた強度or弾性率}}{(\text{繊維強度or弾性率}) \times \text{試験方向の繊維体積率}} \quad (6)$$

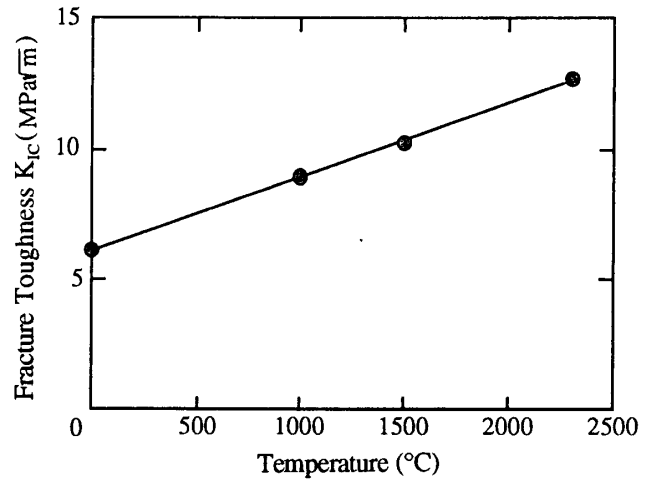


図14 0°/90°材における破壊靱性の温度依存性

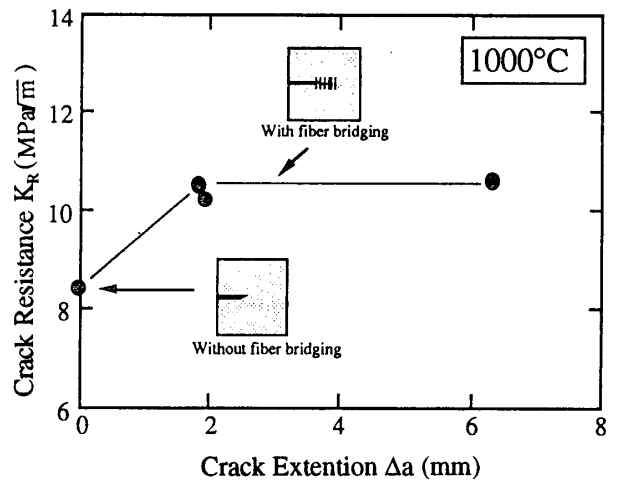


図15 1000°Cにおける0°/90°材のR曲線

図16は室温における引張および曲げ試験の結果より、強度およびヤング率の発現率を求めたものである。引張強度の発現率はUD材, 0°/90°材, 擬似等方材でそれぞれ, 33%, 34%, 41%、弾性率はUD材, 0°/90°材, 擬似等方材でそれぞれ, 102%, 95%, 99%である。また、曲げ強度の発現率はUD材, 0°/90°材, 擬似等方材でそれぞれ, 40%, 48%, 53%、弾性率はUD材, 0°/90°材, 擬似等方材でそれぞれ, 98%, 89%, 102%であった。ここで、UD材ではせん断モードにより破壊しているため、引張モードで破壊した場合に比べ低い値を示しているものと思われる。これらの結果を比較すると、いずれの積層構成においても弾性率は引張と曲げで同等の発現率を示すが、強度については引張に比べ曲げの方が高い発現率を示していることがわかる。

他の方法により製造されたC/C複合材料との比較のため、ここでは現在最も高性能なC/C複合材料を開発している、次世代基盤技術開発制度において開発されたC/C複合材料（以後次世代C/Cと略記する）の強度・弾性率との比較を行ってみる。0°/90°積層のC/C複合材料において引張試験における強度発現率を比較すると、次世代C/Cでは40%であり[9,10]、本実験の強度発現率34%に比べ高い値を示している。曲げ試験では、0°/90°積層の次世代C/Cにおいて46%~53%程度の発現率が報告されており[9,10]、一方、本実験でもほぼ同等の発現率を示した。弾性率発現率については、ほぼ100%を示すものが多いが、引張・曲げ共、100%近い値が得られている。

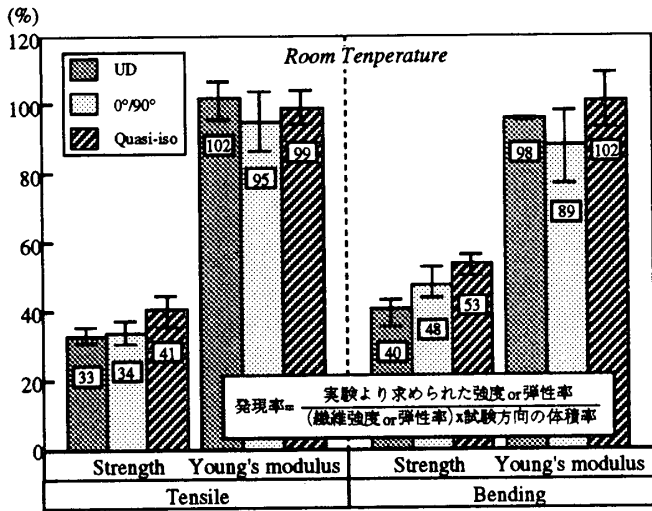


図16 発現率の積層構成依存性

4.2 トランスバースクラックの影響

前項のように、強度発現率において曲げ強度は他の製造方法によるC/C複合材料と同程度であるのに対し、引張強度は低い発現率を示した。また、本実験の引張と曲げの強度を比較しても、引張では曲げに対して70%程度の値となっている。そこで、引張試験前後の試験片を観察し、破壊挙動について検討した。

図17は、引張試験前後の試験片側面のトランスバースクラック（TC）の状況を示している。図より明らかなように、試験前に比べ1000℃の試験後では、TCの幅が大きくなっていることがわかる。このように、試験前後においてTCの幅が変化することが認められたことから、試験前後のTCの幅の分布について検討した。図18は0°/90°材について測定したTC幅のヒストグラムを示している。図中棒グラフで示す試験前には、TCの幅は30μm以下であっ

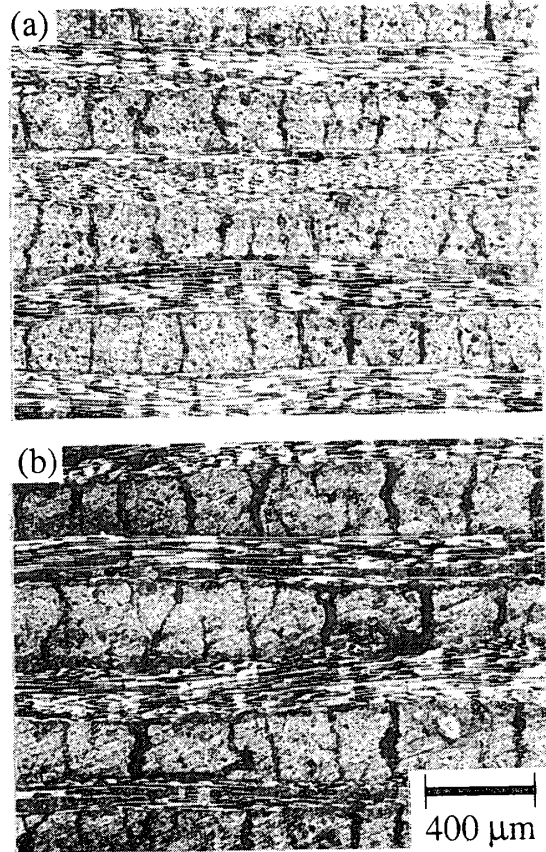


図17 引張試験後のトランスバースクラックの変化 (a)試験前, (b)1000℃試験後

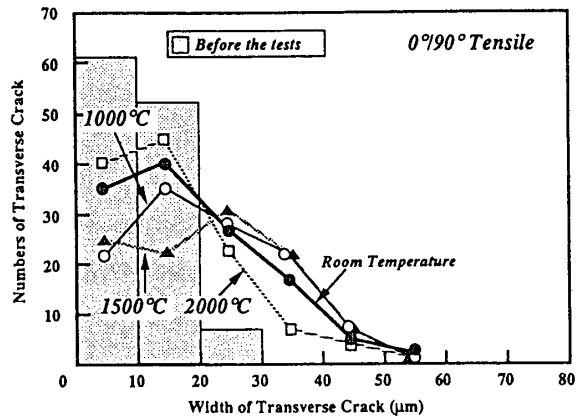


図18 0°/90°材の引張試験によるトランスバースクラックの幅の変化

たのに対し、引張試験後には各試験温度とも30~60μmの幅のクラックが増加している。これらの結果より、引張試験においては、TCが破壊挙動に大きく影響しているものと推測される。

次に引張試験と曲げ試験の差異を検討するため曲げ試験後の試験片についても同様にTC幅の分布を求めた。その際、曲げ試験においては試験片表面が最大引張応力となるため、表面近傍の90°層についてのみ測定した。図19は以上のように求めたTC

幅の分布について、試験前、1000℃の試験における引張試験後および曲げ試験後を比較したものである。引張試験では、先に示したように30~60μmの幅のTCが増加しているのに対し、曲げ試験後のサンプルでは、試験前よりはTC幅が大きくなっているものの40μm以上のTCはなく、30~40μmのTCの数も少ない。すなわち、曲げ試験においては引張試験に比べTC幅の拡がりは小さいことがわかる。以上の結果より、強度に対するTCの影響は、曲げ試験よりも引張試験において顕著に表れていると推測される。すなわち、試験方法によってTCの影響が異なることにより、強度発現率において曲げ強度に比べ引張強度の発現率が低かったものと推測される。

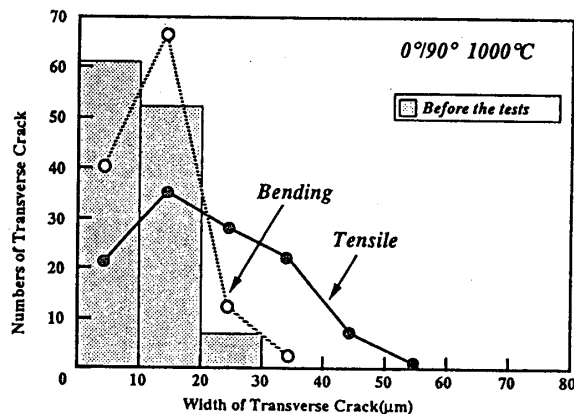


図19 引張試験と曲げ試験による
トランスバースクラック幅の比較

5 まとめ

本研究では、プリフォームド・ヤーン法により製造されたC/C複合材料の室温から超高温域における機械的特性の基礎データ採取を目的として引張試験、曲げ試験、層間せん断試験、破壊靱性試験を行った。その結果、C/C複合材料は室温から2300℃の温度域において強度・靱性を保持し、曲げ強度に関しては他の製造方法によるC/C複合材料と同等の強度発現率を示した。また、試験後の試験片を観察することにより、TCの影響により、曲げ強度に比べ引張強度の低下が大きいことが明らかとなった。したがって、トランスバースクラックを減少させることにより、引張特性の向上が期待できる。今後は、さらに超高温域におけるデータを蓄積することにより、変形・破壊のメカニズムを明かとし、より高温特性に優れたC/C複合材料の開発が望まれる。

6 参考文献

- [1]次世代金属・複合材料研究開発協会, 第1回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 1990, 東京.
- [2]次世代金属・複合材料研究開発協会, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 1991, 東京.
- [3]次世代金属・複合材料研究開発協会, 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 1992, 東京.
- [4]宇宙開発事業団筑波宇宙センター, H-IIロケット打ち上げ型有翼回収機(HOPE)概念設計, 1991-10.
- [5]棚次巨弘他, 宇宙輸送シンポジウム, pp.108-113, 1992-10, 相模原.
- [6]香川豊, 八田博志, セラミックス基複合材料, アグネ承風社, 1990.
- [7]張東殖, 中川隆夫, 大蔵明光, 東大生研報告, 35(8), pp.267-281(1991).
- [8]Z.Hashin, Trans. ASME, J. Appl. Mech., 54(12), pp.872-879(1987).
- [9]木内晃, 成田暢彦, 菅原憲明, 次世代産業基盤技術, 第2回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 24(1991).
- [10]向井幸一郎, 成田暢彦, 平野謙次, 次世代産業基盤技術, 第3回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 29(1992).

謝辞 本研究の一部は、研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査の一環として(株)超高温材料研究所がNEDOの委託を受けて、実施したものである。