

5. エンジン材料の研究

ATREXエンジンへのC/C複合材料の適用

八田 博志*・後藤 健*・向後保 雄**・福田 博**
佐藤 哲也*・棚次亘 弘*

Applications of Carbon-Carbon Composites to an ATREX Engine for a Future TSTO Space Vehicle

By

Hiroshi HATTA*, Ken Goto*, Yasuo Kougo**, H. Fukuda**,
Tetsuya Sato* and Nobuhiro TANATSUGU*

Abstract : Feasibility studies were carried out aiming at the application of carbon/carbon (C/C) composites to a turbine disk, heat exchangers, and a plug nozzle for an ATREX engine intended for use in a future TSTO space vehicle. In these applications, the maximum temperature was estimated to be about 1500°C. In order to withstand this high temperature, attempts were made to utilize three-dimensionally reinforced C/C composites. The most serious problem encountered in the application of C/Cs to the turbine disk was the loss of fragments of the composite located near the outer periphery due to strong centrifugal force, which resulted in severe vibration due to rotational imbalance. The heat exchangers and plug nozzle have complex shapes in order to realize a large heat exchanging area. Joined structures were explored for these components. The principal effort in these applications has been placed on finding structures requiring low joining strength and developing materials with low gas leakage.

I. はじめに

炭素繊維強化炭素基 (C/C) 複合材料は 2000 °C 以上の高温でも高比強度・比剛性を維持できる材料として期待されている [1-3]。実際この利点をいかすべく、宇宙輸送体や極超音速などの耐熱部材へのC/C複合材料の適用が模索されてきた [1-7]。しかしこれまで、C/C複合材料が高荷重を支持する主構造部材に適用されたことはほとんどない。このようにC/C複合材料が信頼性に欠けるとされている主要因は高温酸化に極めて脆弱であることに

*宇宙科学研究所

**東京理科大学

よる。そこで耐酸化性の向上に向けて多くの検討が行われてきた [1-4, 8-13]。現在までに達成されているのは、SiCコーティングとガラスのクラック封止材の組み合わせで、1500 °Cまでの温度環境で数時間程度の短期使用が可能になっているにすぎず、長期信頼性や1500 °C以上の環境に対しては今後の課題とされている [4, 8]。この他にも、C/C複合材料には構造設計が行えるほど十分な基礎データが蓄積されていないなどの課題も残されている。このような課題を克服すべく、特に米国・ヨーロッパ・日本などで将来の再利用型宇宙輸送体の開発プロジェクトの中で、耐熱複合材料の研究開発が積極的に行われてきた。しかしながら今まで、これらのプロジェクトが成功裏に終わったことはなく、その要因の一つは耐熱材料の開発が進まないことにあるとされている [14-17]。

上記のような困難さにもかかわらず、宇宙科学研究所のATREX (Air Turbo-Ram Jet Engine with Expander Cycle) エンジン開発プロジェクトでは、高温特性の優秀さからC/C複合材料をタービンディスク、熱交換器、及びプラグノズル用の材料として提案し、開発研究を実施してきた [17-19]。Fig. 1は上記ATREXエンジンの作動原理の概要と温度環境を示したものである。図示のように上記ATREXエンジンの温度環境は過酷であり、冷却機構の導入を最小限に制限すると適用材料はC/C複合材料しかない。上記開発研究は現在も進行中であるが、本報告ではこれまでの検討結果で明らかになった問題点と解決の指針を要約する。

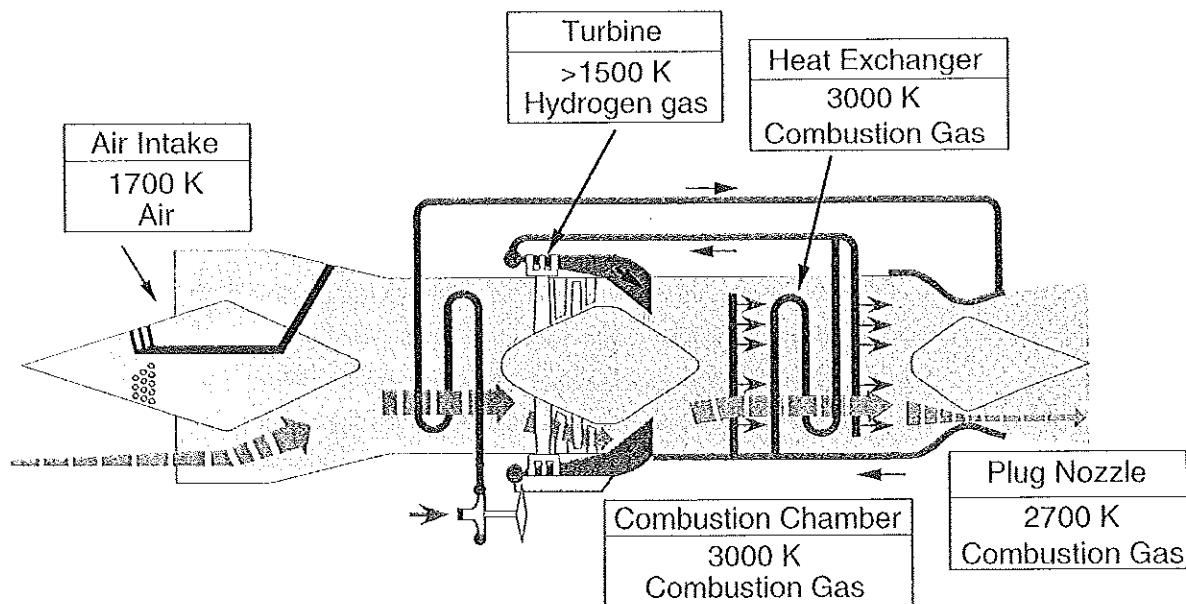


Fig.1 Schematic drawing illustrating the mechanism of an air-turbo ram-jet engine for use in a future Japanese space vehicle and its temperature environment.

2. C/C複合材料

C/C複合材料は2000 °C以上の耐熱性を有するほかにも多くの利点を持っている。例えば、タービンディスクへの適用にあっては、熱膨張係数が低く、高熱伝導率を有することが利点となる。本節では、後の適用化研究結果を論じるときに便利なように、C/C複合材料の熱機械的特性を概観する。

2.1. 機械的性質

C/C複合材料の引張強度は、Fig. 2 [3, 20, 21] に示すように一般に2500 °C程度までは温度と共に向上するが、ヤング率は1500 °C程度から低下する。同様な温度依存性は、せん断や圧縮特性にも観察され、破壊靭性値も向上するとされている [22-27]。従って、C/C複合材料の強度に関しては、室温の結果からConservativeな設計指針を得ることができる。Fig. 2に示した材料の引張強度は、例えば、タービンディスクへの適用にあっては不十分で

ある。ターピンディスクには後述のように安全率を取ると 500 MPa 程度の強度が要求される。C/C複合材料の引張強度は繊維/マトリックス間の界面強度により変化し [21, 29, 30]、界面強度を低下させることにより上記の強度を得ることは容易である [31]。しかしながら、設計に当たっては、低界面強度のC/Cは低圧縮強度 [32, 33] 及び低せん断強度 [34, 35] を示すことに注意する必要がある。

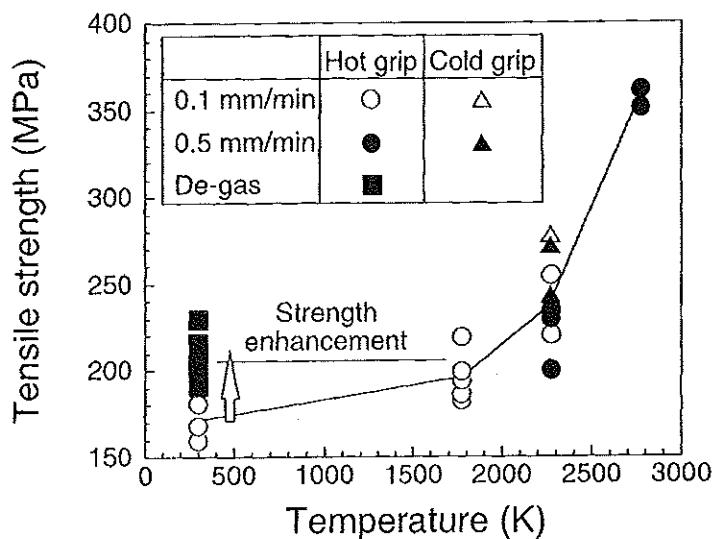


Fig.2 Temperature dependence of tensile strength in a cross-ply-laminated C/C composite obtained under a vacuum up to 2273 K and an Ar atmosphere over it [20]. The difference between C/C strengths with and without de-gas treatment represents the effect of absorbed water. The de-gas treatment was made at 1473 K under a vacuum. The strength improvement up to 2073 K was caused by the evaporation of absorbed gas, while the improvement over 2073 was due to creep deformation.

C/C複合材料の特徴としてせん断強度が極めて低いことが指摘されている [36-38]。特に2次元強化材料では、層間せん断強度は弱いと云われているCFRP (Carbon fiber reinforced plastics) に比べても1オーダ程度低く、一方向強化C/Cで20-30 MPa程度、直交積層材で5-15 MPa程度である [22-24, 26, 27, 36]。ターピンディスク、熱交換器、ノズルへの適用時には三軸の複雑な応力状態が想定される。従って、層間せん断損傷の発生の危険を避けるために、三次元強化のC/C複合材料を候補材料とすることとした [39]。三次元強化C/C複合材料には高韌性でノッチに対して完全に不敏感であるという利点もある [37, 42, 43, 44, 45]。

2.2. 熱的性質

C/C複合材料を用いることの利点の一つとして、高熱伝導率 [3, 46, 47] と低熱膨張率 (CTE) [3, 48-50] が挙げられる。例えば、C/C複合材料の室温におけるCTEは $1.5 \sim 0 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 程度で、Fig. 3 [49] に示すように 2000 °C 程度まではこの小さな値がわずかに増加するにすぎない。Fig. 3 には、直交積層C/C複合材料の面内、面外及びマトリックスの熱膨張係数がそれぞれ α_{\perp} , α_{\parallel} , α_m で示されている。従って、C/C複合材料と他の材料を接合し高温で用いるときには、この小さな熱膨張とのミスマッチに注意する必要がある。

C/C複合材料の熱伝導率は炭素繊維の種類によって大きく変化する [3, 46]。高温で熱処理されたピッチ系の炭素繊維を用いたときには、銅を凌駕する高伝導率も得られている [3, 23, 51] が、通常はCFRPを僅かに上回る程度である。高熱伝導率かつ低熱膨張率の材料は耐熱衝撃に優れることが知られており、上記の結果からC/C複合材料は耐熱衝撃が極めて高い [3]。

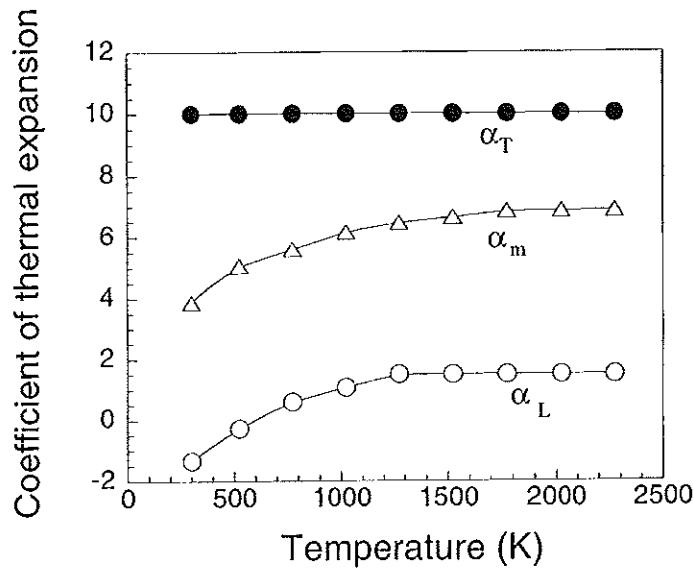


Fig.3 Temperature dependence of thermal expansion coefficients in a unidirectionally reinforced C/C composite in the fiber direction α_L and transverse direction α_T and its matrix α_m [26]

2.3. 高温酸化

C/C複合材料の最大の欠点は高温酸化に極めて弱いことにある。この欠点を克服するために、C/C複合材料の表面にセラミックス系のコーティングが施される。Fig. 4 はSiCコーティングがあるときとないときのC/C複合材料の酸化による質量減少速度を比較したものである。図示のように、コーティングを施すことにより質量減少速度は小さくなるが、多くの場合この程度の改良では十分とは言えない。C/C複合材料上のコーティングは通常 1000 ℃を越える高温で製膜され、コーティングの熱膨張率は基板のC/C複合材料に比べて大きい。従って、コーティング処理温度から室温への冷却過程でコーティング中には基板C/Cとの熱膨張のミスマッチによりたくさんの亀裂が発生する [10, 11]。これらのクラックをシールするためにガラス系のオーバーコートが一般には施される [52]。SiCコーティング+ホウ素系ガラスシーラントの組み合わせが現状では最も有効とされているが、それもコーティング自身及びオーバーコーティングの蒸発により 1700 ℃の温度で短期使用に限定される [8, 10]。コーティングクラックは温度と共に開口幅を変えコーティング処理温度でほぼ閉口する。従って、このコーティングの動きに追随するためにガラスのシーラントは酸化保護を要求される温度域で液体であることが要求される。この要求のためガラスシーラントの耐熱性は通常低く蒸気圧は高い [52]。そのため、長期間の耐酸化性の維持は、1500 ℃以下の温度域でも極めて困難である [8]。SiCは、1700 ℃以下の高温酸化雰囲気では表面に安定なSiO₂の薄膜を形成するが、Fig. 4 の左側に示したように 1700 ℃以上の温度域ではSiOガスとなって蒸発する [11, 53-55]。従って、酸化雰囲気に晒される熱交換器やノズルは 1700 ℃以下に温度に制限する必要がある。

タービンディスクは 1500 ℃以下の温度域で水素雰囲気下で使用される。水素の炭素やSiCとの反応率は酸化反応率に比べて 1/100 ~ 1/1000 とされており、短期使用に限定すればSiCコーティングで十分な耐久性が期待できる。

3. タービンディスク

3.1. タービンディスクの設計

ATREXエンジンではFig. 5 に示す形状のタービンディスクを 3D-C/Cで作製することを計画している。1300 ℃以上の温度域ではC/C複合材料が唯一の軽量高強度材料であり [1-3]，Mach 6 で飛翔という高性能が要求され

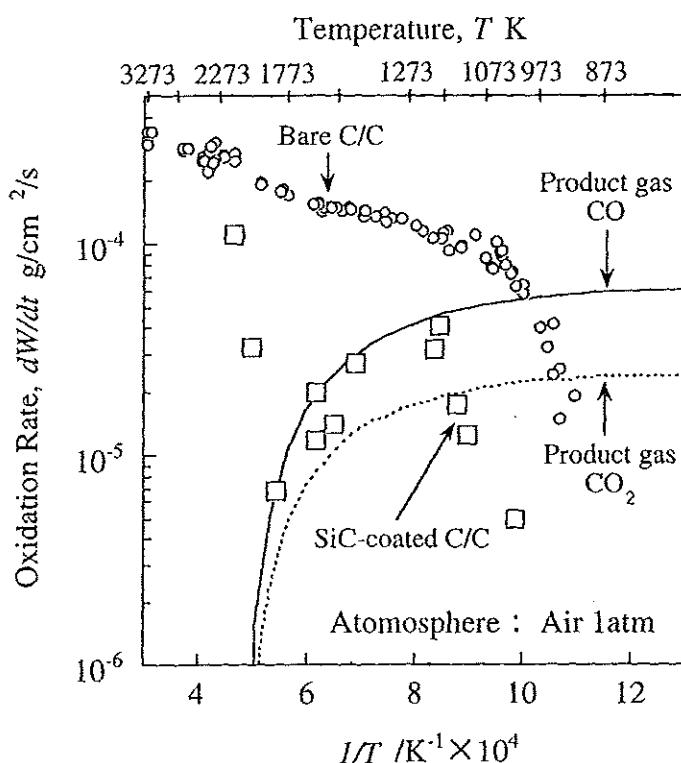


Fig.4 Mass loss rates, dW/dt , of bare and SiC-coated C/C composites due to oxidation.
The solid and dashed lines represent numerical results using diffusion model [10, 11]
under the assumption that the resultant gas by oxidation reaction is CO or CO_2 , respectively.

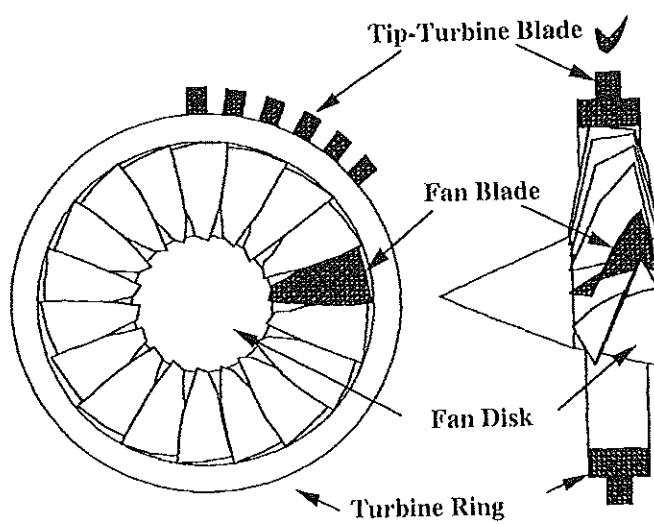


Fig.5 A tip turbine structure for the ATREX engine

るATREXエンジンにはC/C複合材料の適用が最適であると判断した [39]。この最高速度でタービンディスクの回転速度は440 m/sと見積もられており、密度の低いC/C複合材料を用いてもこの時の最大応力は350 MPaに達する。遠心力により回転円盤に生じる応力で最大のものは、内径境界に周方向に働く法線応力であり [39, 57]、繊維は周方向に最も多く配すべきである。例えば、繊維体積含有率 V_f が40, 10, 5%の三軸直交3D-C/Cを $V_f=40\%$ の方向に引張った時には、800 MPa程度の強度が容易に達成できる [31]。従って応力レベルから見れば、タービンディスクを開発することは困難ではないことが理解される。

3.2. 高速回転破壊試験

タービンディスクを高速回転させたときの問題点を検討するために、種々のC/C複合材料製円盤に関してスピナースト試験を行った。回転試験の目的の一つは、C/C複合材料に特有の密度分布に由来する回転動バランスの不整合に基づく振動現象を検討することにあった。Fig. 6は用いたスピナースト試験機の概要を示したもので、本試験機はエアタービンで駆動され最大回転速度は100,000 r.p.m.である。この試験機には回転物の歪み分布を計測するためにテレメータが設置されており、また破壊状況を写真撮影するために破壊開始を感知する銅線が試料まわりに張られている。回転試験時には試験室内はロータリーポンプで真空引きされる。

回転試験には2次元強化と3次元強化のC/Cディスクを用いた。2次元強化材に関しては外・内径比を変えたものやいろいろの長さのノッチ長さを変えたものを破壊試験した。これらの試験により、静的破壊試験で得られた引張破壊基準が回転破壊にもそのまま使用できることを実証した [57]。また、この引張破壊基準によれば、3D-C/Cを用いてタービンディスクの要求回転数を凌駕し得ることが示された。この時に用いたモデル3D-C/CディスクをFig. 7に示す。

3D-C/Cディスクの回転試験中に、上述の様なマクロの破壊以外にミクросケールの破壊現象が観察された。即ち、繊維束の界面に剥離が生じ、この剥離の進展に伴い繊維束単位の飛散現象が、引張破壊応力に達するより小さな回転数で発生した [58, 59]。多数の繊維束飛散が発生すると、ディスクの回転バランスがくずれ大振幅の振動が発生した [59]。性能維持のため、ブレード端/シュラウド間の間隙は0.2 mm以下に制御される。従って、大振幅の振動はブレード端をシュラウドに接触されることになり、ブレードを破損させる可能性がある。3D-C/Cに観察されたようなミクロ破壊は、2D-C/Cには観察されない。これは、3D-C/Cが太い繊維束を用いていることと

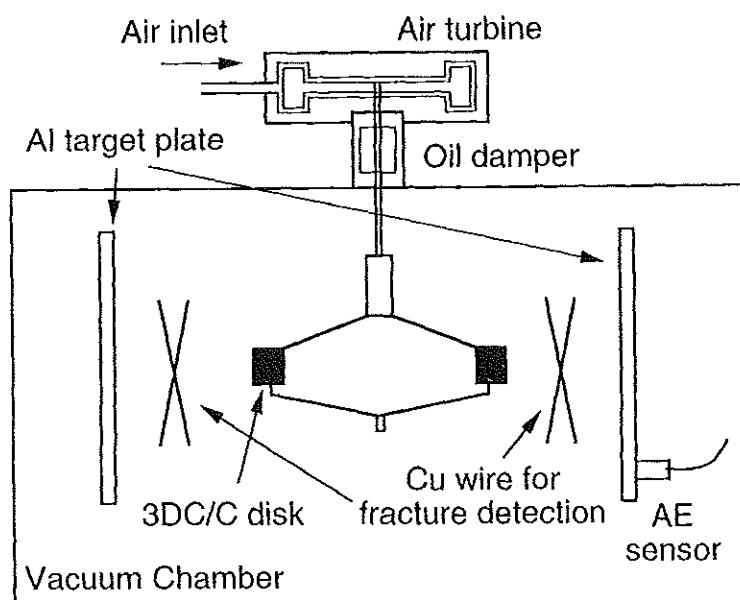


Fig.6 A schematic drawing of the spin burst tester and fracture detection set-up

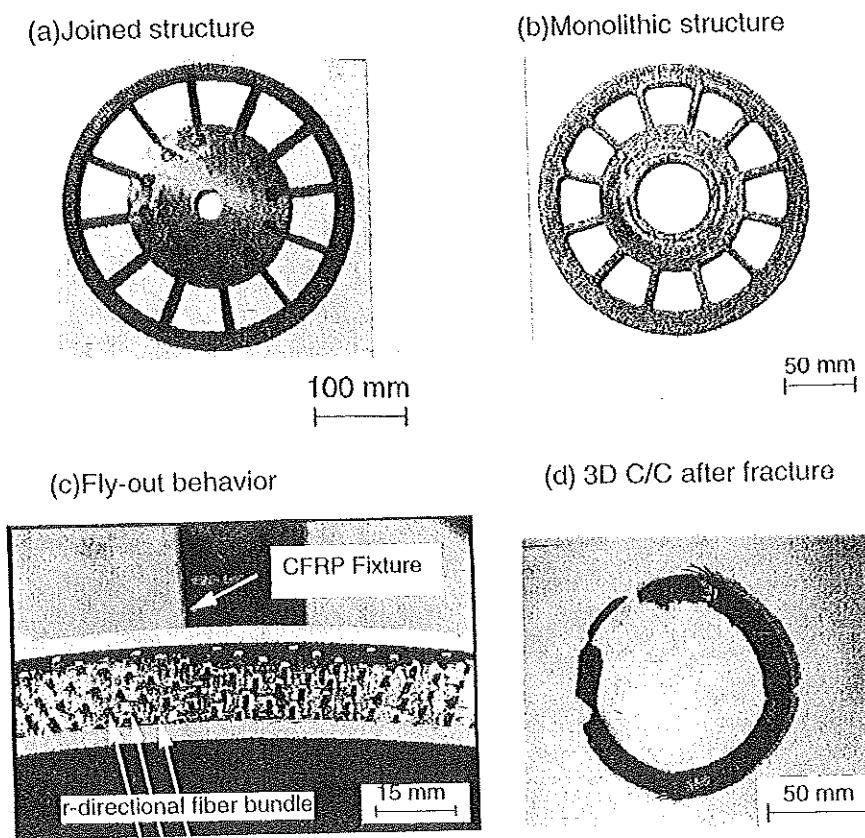


Fig.4 Simplified models of a turbine disk made of 3-dimensionally reinforced C/C composites.

- (a) Joined structure composed of an outer ring, simplified fans, and inner disk,
- (b) Monolithic structure, (c) Peripheral surface of a ring specimen after initiation of fly-out phenomenon, in which fiber bundles in the radial direction protrude,
- (d) Ring specimen after spin-burst.

3D-C/Cの繊維束界面が弱いことに起因する [40, 42]、繊維束の飛散現象に関する詳細な検討は参考文献 [58] で行われている。この論文では、同時に飛散現象の防止技術に関しても検討されている。

4. 熱交換器

4.1. 設計と製造

概要設計によれば、40 mm直径のATREXエンジンでexpanderサイクルを有効に作動するためには 10 m^2 の熱交換面積が必要になる [17, 18]。このように大きな熱交換面積を実現するには、燃焼室内に設置する通常の熱交換器に加えて燃焼室やノズルの壁など使える部分は全て熱交換として使用する必要がある。現在検討中の壁面利用型及び燃焼室内設置型熱交換器の概要をFig.8 (a) 及び (b) に示す。熱交換器は部分的にではあるが 1500°C を越える環境になるために熱交換器用材料としてC/C複合材料の適用を検討している。C/C複合材料の適用に当たり第一に問題になるのは、熱交換器の複雑構造をいかに形成するかにある。熱交換器の作動ガスである水素は最大40 atm、燃焼器内の最大圧力は10 atmに達すると見積もられている。従って、熱交換器は最大40気圧に耐え得る構造である必要がある。

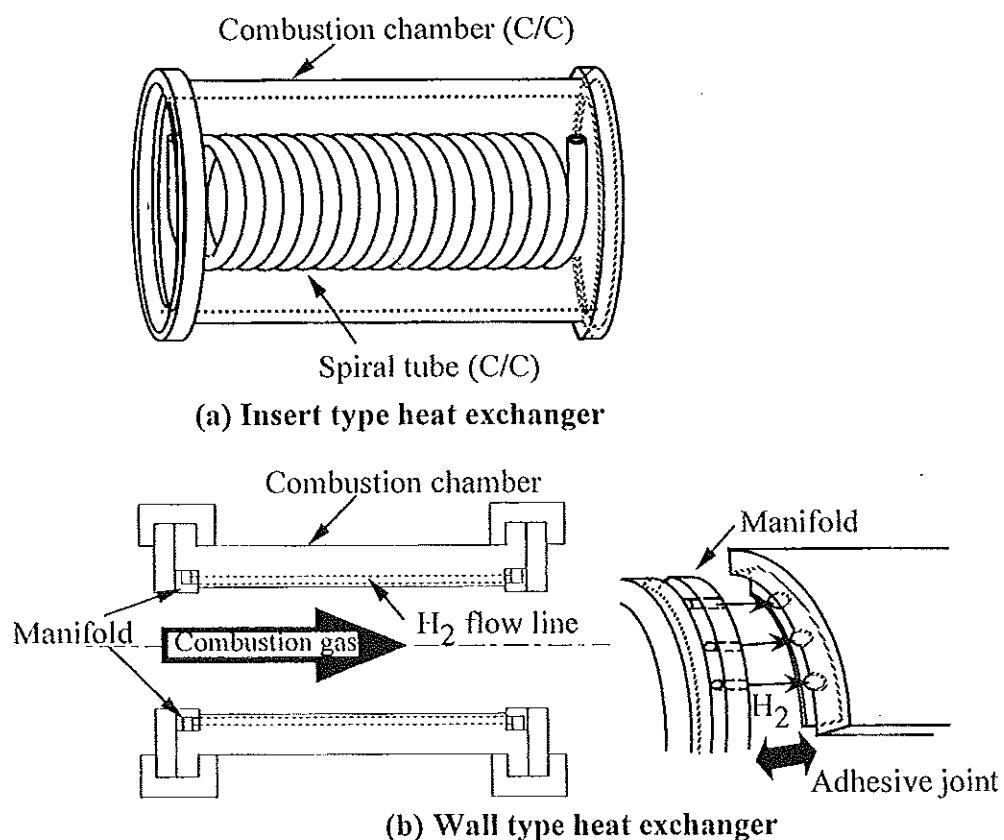


Fig.8 Heat exchangers made of C/C composites under development. (a) Spiral heat exchanger to be set in a combustion chamber, (b) Cylindrical heat exchanger utilizing the wall of a combustion chamber.

壁面利用型の熱交換器の一つは、Fig. 9 に示すように燃焼器の壁面を利用して形成される。この熱交換器は、 r - θ - z の3方向に強化された3D-C/Cが用いられており、今回の試作では各方向の繊維含有率は $V_r = 20\%$, $V_\theta = 20\%$, $V_z = 3\%$ とした。マニフォールドは燃焼室の入口と出口部分に設置され、水素ガスを熱交換用の流路に分配・導くと共に、熱交換されたガスを集めてタービン部へ送り出す。Fig. 9 (1) に示す燃焼室壁には90本の銅製パイプ（外形5mm）が埋め込まれ、最終的にはこの部分に水素ガスの熱交換流路が形成される。3D-C/C中を漏れるガスを基準以下（全熱交換器で3%以下）に抑えるために、銅パイプと表面間には3mmの距離をおいた。燃焼室を構成する三次元織物は、以下の工程で作製された。

1) ウレタンコーティングされたマンドレル上に直径0.8mmのCFRP（ここではフェノールをマトリックスとした）棒を突き刺しこれを r 方向の強化材とした。

2) フィラメントワインディング法を用い、上記CFRP棒の間に θ 及び z 軸方向に繊維束を配す。

この後、三次元織物は樹脂含浸され650°Cで熱処理されて多孔質C/C複合材料とした。統いて、銅が溶けない低温でHIP (Hot isostatic press) 成形が繰り返され、密度1.45 g/cm³のC/C複合材料を得た。密度1.45 g/cm³は通常の場合構造材とするには小さすぎる。しかしながら、今回の成形では、C/C複合材料を透過するガスの漏洩量を小さく抑えるために、後でSiの含浸処理を予定しており、Si含浸には都合のよい密度である。次に銅パイプを硝酸を用いて化学反応により除去し、2000°Cで熱処理をした後マニフォールドを接着した。

現状では以上のプロセスまでが修了している。次にはFig. 9 (6) に示すSi含浸工程を予定している。この工程は、熱交換器壁を透過して生じるガスの漏洩を最小限に抑えることを狙って行うもので、含浸処理は1600°Cで実

施する。含浸されたSi融液は3D-C/C内の開放欠陥をほぼ完全に満たし、材料内の炭素と反応してSiCを形成する。最後に、出来上がった熱交換器には耐酸化性を持たせるためにSiCがコーティングされ、コーティングクラックをシールするためのガラス質のオーバーティングが施される。オーバーティングは蒸発しやすい、従って、長時間使用するには定期的な再処理が必要になる[52]。

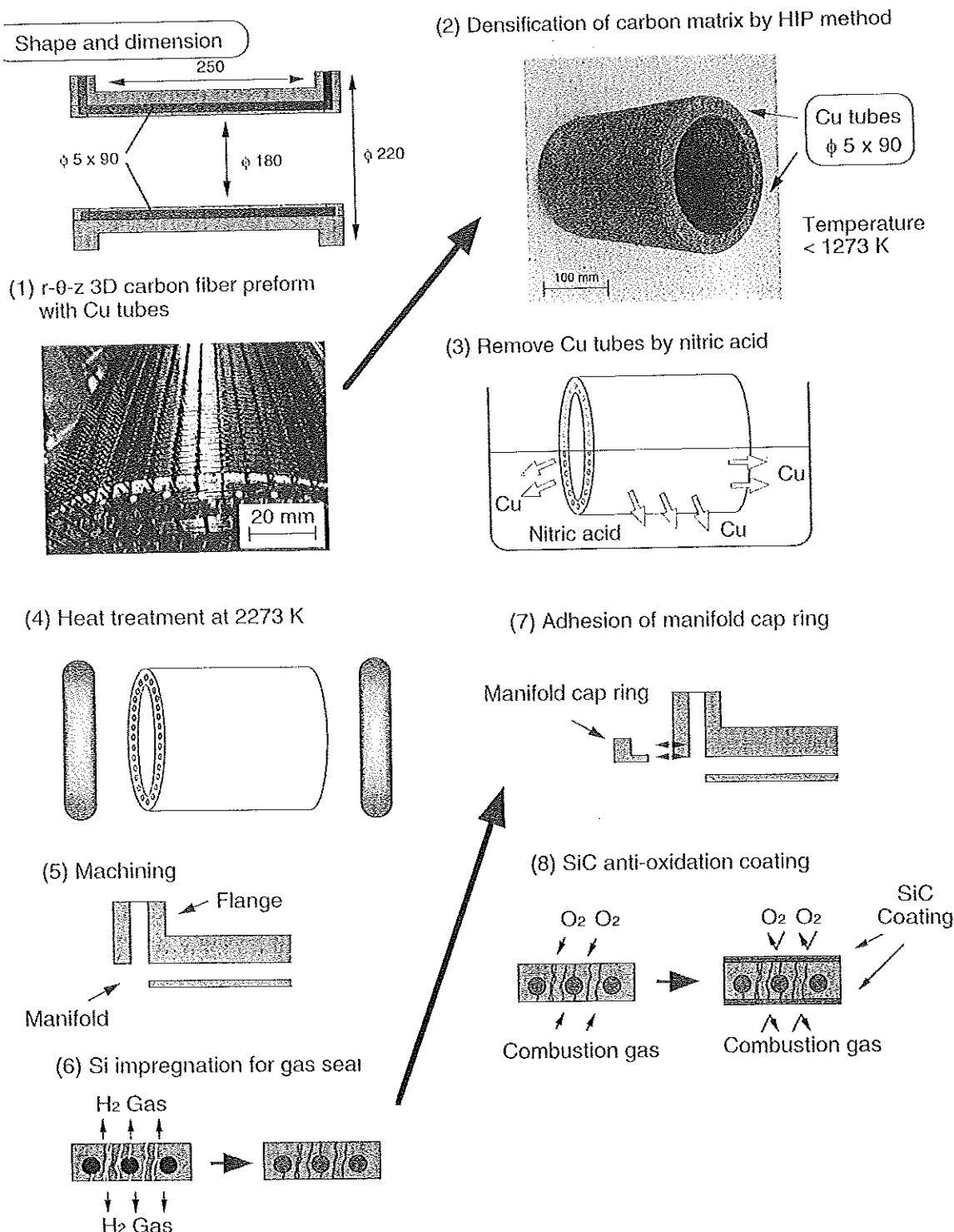


Fig.9 Schematic drawings illustrating a fabrication process of a wall-type heat exchanger

燃焼器内設置型の熱交換器はFig. 8 (a) に示すように薄肉の曲管で構成されている。C/C複合材料でもこのような形状を薄肉で成形することはできるが、ガスの漏洩を抑えることが困難である。現状の技術では肉厚が3 mm程度必要になり、曲管径も必然的に大きくなり熱交換面積も金属ほど大きくは取れない。ATREXの熱交換器の作動ガスである水素は流れ始めは低温であり、低温部では金属の使用を考える。問題は金属とC/C複合材料間の接合である。

4.2. 基礎技術

C/C複合材料製熱交換器の開発には、設計・製造技術に加えて幾つかの重要な技術の確立が前提になる。そのような技術課題としてC/C複合材料間の耐熱接合技術、C/C複合材料の耐酸化性付与技術、及びC/C複合材料中のガス透過性抑制技術が想定される。以下ではこれらの技術検討の概要と残されている問題点を手短に要約する。

4.2.1. 接着

C/C複合材料間の接着は、例えば壁面利用型熱交換器の本体にマニホールドを接合するために必要である(Fig. 9参照)。熱交換器は高温で使用されるため、接着部にも1500 °C程度の耐熱性が要求される。この耐熱温度を考慮し、接着材料にはSiC又は炭素を想定し検討を行った。炭素接着には2000 °C以上の耐熱性を、SiC接着には高強度を期待した。

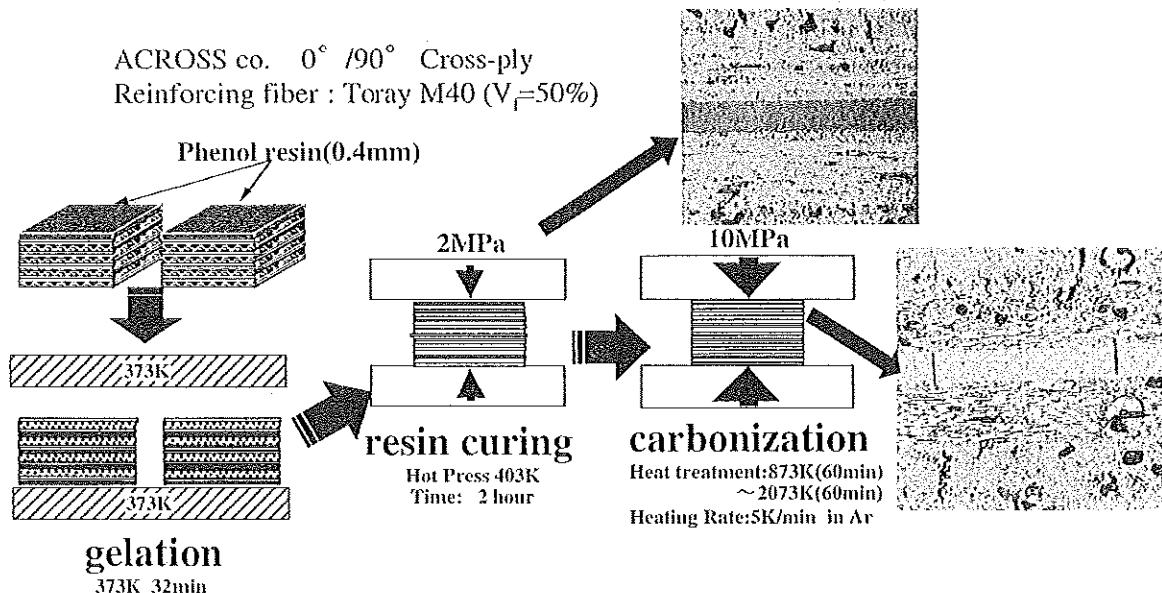


Fig.10 An explanatory diagram of the resin-carbonization-bonding process

炭素接着はFig. 10に示す手順で行った[60]。C/C複合材料間の接着強度は二重切り欠き試験片を圧縮することにより評価した。Fig. 11は直交積層C/C複合材料間の接着強度と層間せん断強度を温度の関数として示したものである。図示のように、接着強度と層間せん断強度は温度と共に向上した。向上の主要因は吸着ガスの蒸発によることが明らかになっており[61]、吸着ガスの効果は炭素材料全般に観察される現象である[62, 63]。

SiC接着は20 ~ 30 MPaの接着強度を有し、少なくとも1500 °Cまでは接着強度が上昇することが確認されている[64]。SiC接着層は、研磨された二枚のC/C複合材料の板の間にSiシートを挟み、10 MPaの圧力下1600 °Cで熱処理することにより形成された。即ち高温下でSiをC/C複合材料中の炭素と化学反応させてSiCを形成した。この時高温で圧力が必要であるが、高温下で圧力をかけることは常にできる工程ではない。そこで、以下の二段階の工程からなる代替法を検討した。

- 1) C/C複合材料を炭素接着する。

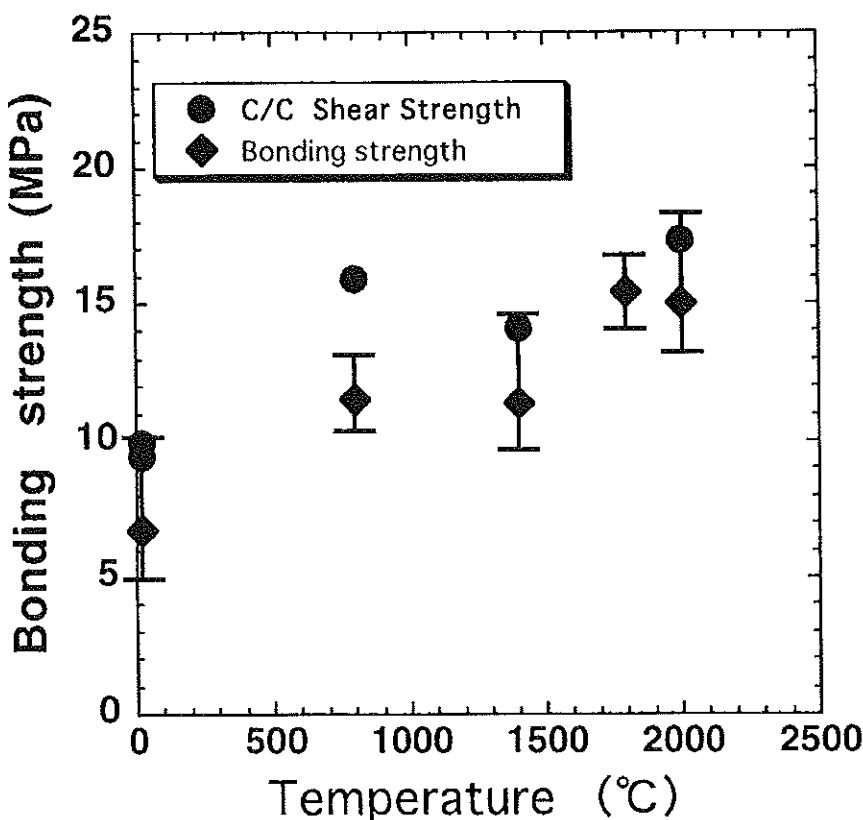


Fig.11 Temperature dependence of bonding strength between C/C composites using carbon adhesive and interlaminar shear strength of the C/C composite.

2) 炭素接着層にSi含浸する。

炭素接着層には細かな亀裂が存在しており、接着層中のSi含浸は容易である。このプロセスは高温と圧力負荷は同時に必要でなく適用も容易である。高温強度も高い上に接着層を透過するガス流量も大幅に減らすことができ、熱交換器には最適な手法といえる。

4. 2. 2. 耐酸化性

著者らは最近C/C複合材料への耐酸化コーティングに関して、SiCと炭素の薄膜よりなる多層コーティングがコーティングクラックの防止に有効であることを示した [65, 66]。コーティングを薄くし、ある臨界厚さ以下になるとコーティングクラックが防止できることは既に知られていた [65-67]。著者らの提案は、二種類のコーティング材料を臨界厚さ以下で積層するもので、少なくとも一層は大きな臨界厚さを有するものとしている。SiC/Cの多層コーティングでは、炭素が $6 \mu\text{m}$ と厚い臨界厚さを持っている (SiCの臨界厚さは $0.2 \mu\text{m}$)。Fig. 12に示すようにこのような構成にすることによりコーティングクラックは完全に無くすことができる [65]。Fig. 12で、白い層がSiC、黒い層は炭素である。基板C/Cの炭素繊維は面内の熱膨張係数を大きくするために(コーティングクラックの除去を容易にするために)傾けてある。図の(a)と(b)では、それぞれ構成層の厚さを臨界厚さより小さく又は大きく取ってあるため、(a)ではコーティングクラックが無く、(b)では存在する。炭素繊維が面内にある通常のC/C複合材料では、基板の熱膨張係数が小さすぎるために、SiC/C多層コーティングではSiC層厚さを $0.2 \mu\text{m}$ 以下と極めて小さくしなければいけない。これでは層自身の高温安定性に問題が残るため、臨界厚さがより大きい $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 多層コーティングを検討中である。ちなみに、 Si_3N_4 の臨界厚さは $1 \mu\text{m}$ 以上と見積もられている。

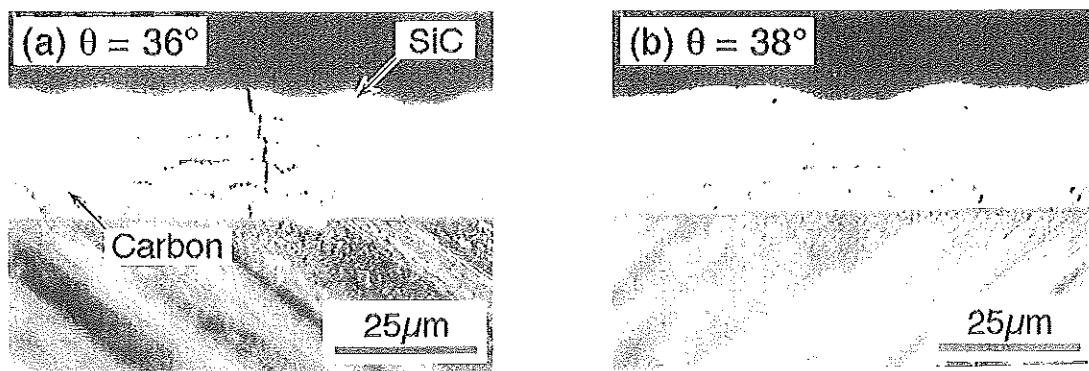


Fig.12 Cross-sectional views of SiC/C multi-layered coatings applied on unidirectionally reinforced C/C substrates inclined the fiber direction in order to change thermal expansion in the horizontal direction. Coating cracks appeared in a 36° -inclined substrate but not in a 38° -inclined substrate. This result demonstrates that crackless coating can be obtained by reducing the thermal mismatch strain between the coating and the substrate.

4. 2. 3. ガスの漏洩

Fig. 13 (a) の直交積層C/C複合材料の断面写真に例示されるように、C/C複合材料中には通常多くの気孔や亀裂が内部に含まれている。従って、C/C複合材料中をガスは容易に透過する。一方、ATREXの熱交換器では、エンジン性能を維持する観点から熱交換ガス (H_2) は漏洩量を3%以下に抑えなければいけないという制約が課せられている [17-19]。実際、C/C複合材料のガス漏洩速度は、Fig. 14に示すように材料によって大きく異なるが、破線で示す3%透過レベルに較べて高い値を示す。ガスの漏洩を抑制するために、二つの方法を検討した。最初に試みたのは、C/C複合材料内の空孔や亀裂にSi融液を含浸する方法である [68-73]。含浸処理は 1600°C で行われ、含浸されたSiはFig. 13 (b) に示すように殆ど炭素と反応してSiCとなっている。元々あった気孔や亀裂はこの処理でシールされたが、Fig. 13 (b) に観察されるように新たに細い亀裂がSi含浸処理後の冷却過程で発生した。直交積層C/C複合材料では、Fig. 15に示すように [74, 75] この処理で約3オーダー漏洩速度を低下させることができ、3mmの厚さでATREXの要求仕様を満足させることができた。第二の方法は表面を耐熱金属でメッキする方法である。図示のように、この方法は有効であるが、 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 以上の高温では金属の耐熱性が不足し、これ以下の温度で有効な手法である。

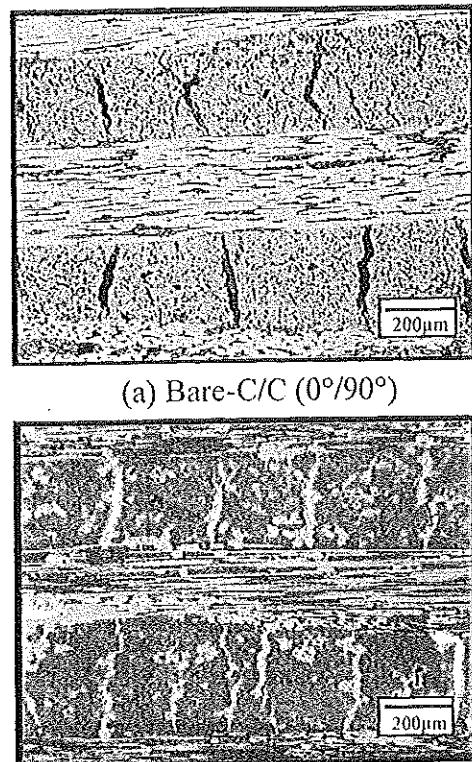


Fig.13 Cross sections of C/C with cross ply lamination before (a) and after Si infiltration (b).

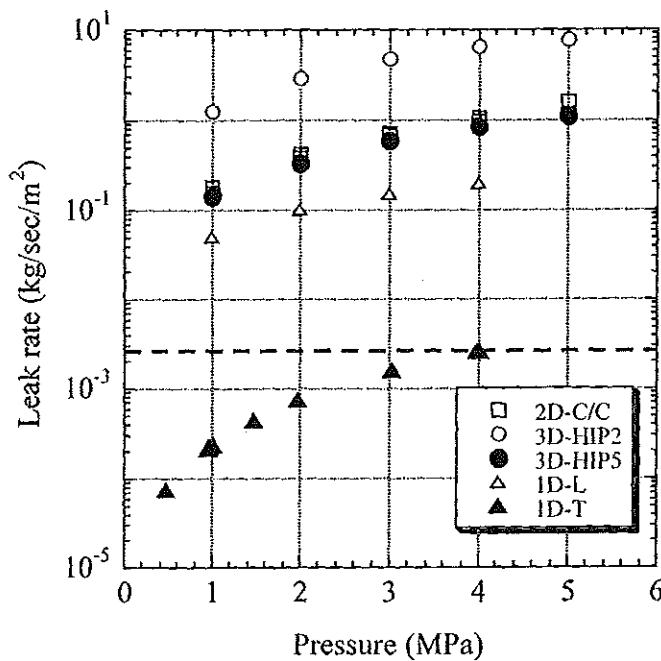


Fig.14 Nitrogen gas leak rates of various bare C/Cs as a function of gas pressure. 0/90; bare cross-ply laminate, 3D-HIP2; 3D-C/C with 2cycles of HIP-treatment, 3D-HIP5; 3D-C/C with 5 cycles of HIP-treatment, 1D-L; unidirectionally reinforced C/C in the fiber axis direction, 1D-T; unidirectionally reinforced C/C in the transverse direction.

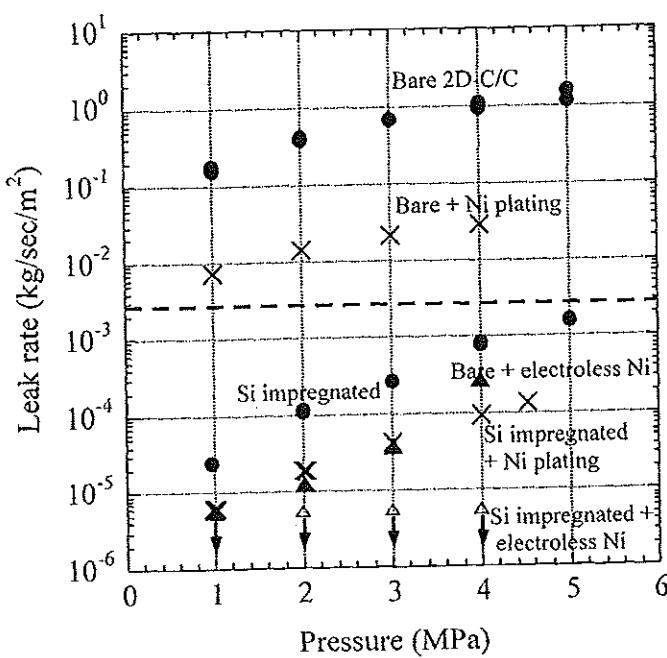


Fig.15 Nitrogen gas leak rates of various cross-ply laminated-C/Cs (2D-C/Cs) as a function of gas pressure. Bare 2D-C/C; bare cross-ply laminate, Bare + Ni plating; Ni plated on 2D-C/C by electro-process, Bare + electroless Ni; Ni plated on 2D-C/C by electroless-process, Si impregnated; 2D-C/C with Si impregnation treatment, Si impregnated + Ni plating; 2D-C/C with Si impregnation treatment applied Ni electro-plating, Si impregnated + electroless Ni; 2D-C/C with Si impregnation treatment applied Ni electroless-plating

5. プラグノズル

Fig. 16 はATREX用のプラグノズルの形状を示したものである。このノズル部は、カウル部で燃焼器と接続される。プラグは二つのストラットで支持され、燃焼ガスはプラグとカウル及び可動スカートの間の空間を流れる。この時、出口間隙の最適値は速度及び外気圧力によって異なる。スカートの位置はこの最適値を維持するように制御される。可動スカートの出口端は鋭いナイフエッジ状に加工され、この部分の温度は冷却しなければ 2000 °C 以上に上昇すると見積もられている。そこで可動スカートの内部には 3 mm 直径の穴を 45 個設け、この穴に冷却ガスを流してエッジ部を冷却することにしている。

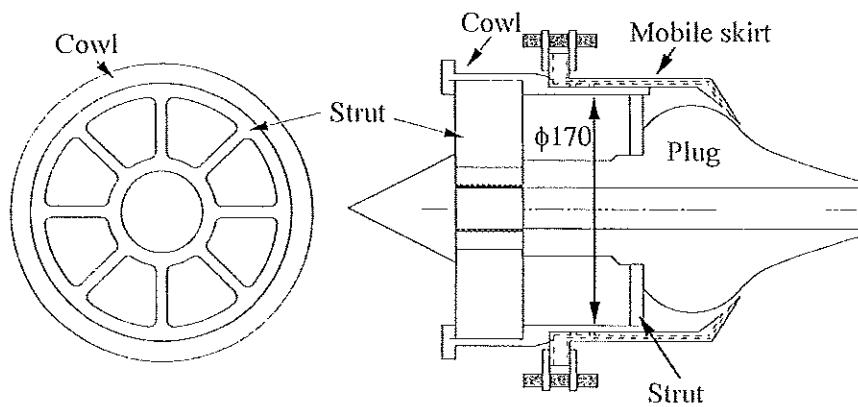


Fig.16 A schematic drawing of the plug nozzle

カウルと可動スカートは既に 3-D-C/C を用いて作製されており、可動スカートの冷却孔は壁面設置型の熱交換器で説明した銅パイプを入れて溶かす方法で生成させた。ストラットとプラグに関しては三次元織物製の強化プリフォームを現在作製中である。特にストラット用の near net shape 三次元強化プリフォームは作製困難であり、Fig. 17 に示すように、単純形状の部分に分けたものの二次元強化プリフォームをまず作製し、それらを集めて最終形状とした。その後 CFRP の細いロッドを厚さ方向に打ち込み、最終的には三次元強化のプリフォームとした。

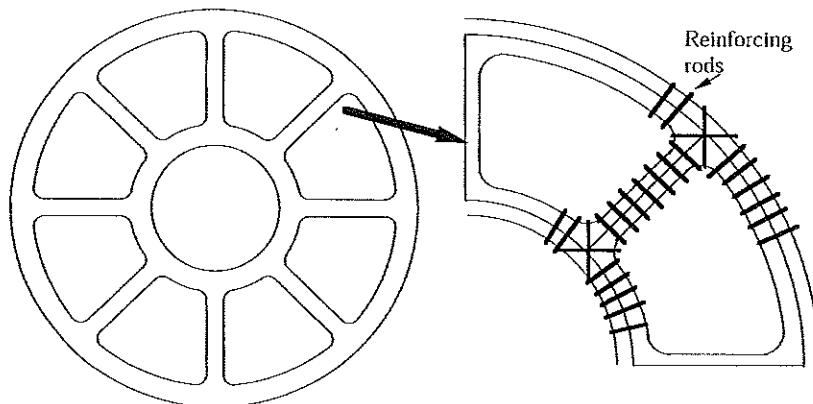


Fig.17 A schematic drawing illustrating the reinforcing pattern of the struts. Thick short lines represent thin rods for the reinforcement in the thickness direction. The rods are made of carbon fiber reinforced phenolic resin matrix composite.

6. 熱交換器

6.1. 接合

既に述べた接着以外にもC/C複合材料間の接合技術として、ピン継ぎ手 [76, 77]、ダブティル接合 [78, 79]、ネジ締結などの方法が既に検討されている。3D-C/Cは特にせん断剛性及び強度が低く、これらの接合強度もせん断強度で決まる場合が多い。Fig. 18は3D-C/Cのダブティル接合強度を示しており、ダブティル接合の破壊が破壊部面積にせん断強度 (τ_{AE} で示される初期損傷せん断応力) をかけた値で評価できることを示している。

C/C複合材料は熱膨張率が極めて低い。従って、C/C複合材料を他の材料でできた部材と接合すると、熱膨張係数の不整合により、高温時には高い熱応力を誘起する可能性がある。ATREXのように使用温度が高い構造では特にこの問題は重要で、エンジン構造が明らかにされたときには最重要課題になると認識している。

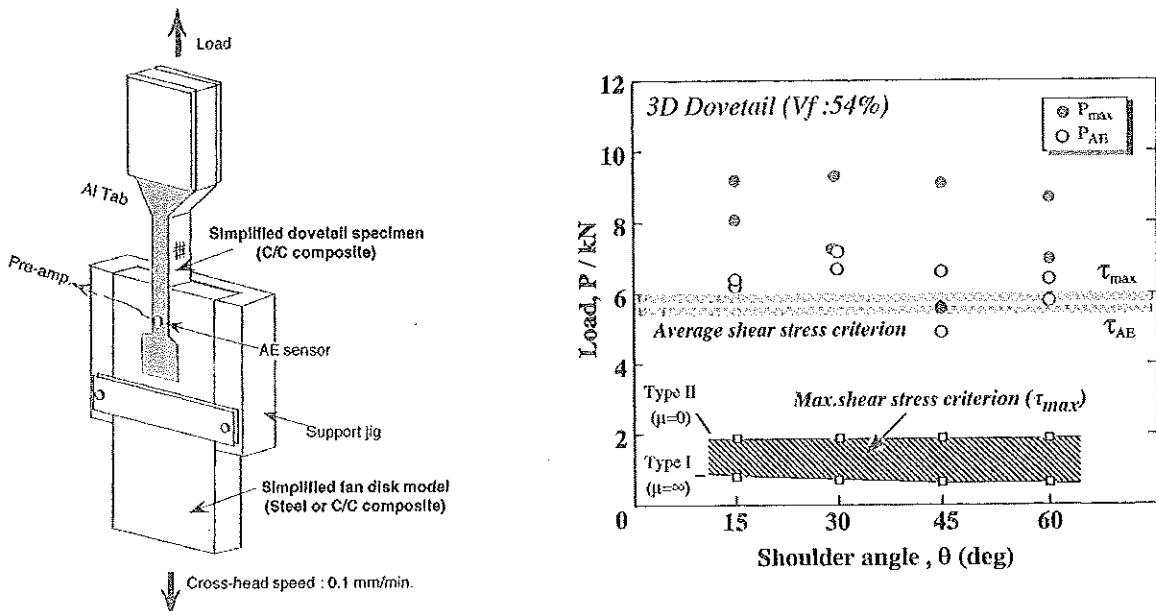


Fig.18 Comparison of experimental results and predictions on load bearing capabilities of 3-dimensionally reinforced dove-tail joints with various shoulder angles. The predictions are based on average stress criterion calculated from the fracture load divided by the load sustaining area.

6.2. パイプの成型

ATREXではExpanderサイクルを採用しており、燃料の水素ガスがエアインテークから熱交換器に移動し、熱交換器内を流れ高温になってタービンを回した後に燃焼器に入り燃焼を起こす。このときエアインテークと熱交換器及び熱交換器とタービンの間は燃料はパイプの内部を移動する。熱交換器とタービンの間では燃料ガスも高温になり、1500 °C以上に耐えられる耐熱性チューブが必要になる。燃焼器挿入型の熱交換器のところでも述べたように、C/C複合材料製のチューブは市販されており、製造は可能である。問題は、ガスの透過を抑え、軽量化し、耐酸化性を向上するかにある。

7. 結論

最近10年間著者らはATREXエンジンへの適用を前提にC/C複合材料の研究を行ってきた。このC/C複合材料に関する総説は最近の著者及び共同研究者の得た結果を基にまとめたものである。ATREXエンジンへ耐熱複合材料

を適用すべき箇所は、ここで述べたタービンディスク、熱交換器、プラグノズルだけではない。エAINテークを始めとして多くの部材が未検討の状態で残されている。再使用型の将来宇宙輸送系プロジェクトが立ち上がるうとしており、その中では当面は小型モデルに限定されるが、より実用物に近づいた部材の検討が求められ、信頼性のあるC/C複合材料部材の開発が可能であることを実証する必要がある。この目標達成は容易ではないが、検討を通して耐熱複合材料の利用技術に関して多くの成果が得られることは間違いない。

謝　　辞

この研究の一部は、文部科学省の科学研究助成金基盤研究A(N.11305047)及びNAL, NASDA, ISAS機関融和プロジェクト中の空気吸い込み型エンジンプロジェクトにより行われたものである。

REFERENCES

- [1] G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chapmanhall, 1993.
- [2] C. R. Thomas ed., "Essentials of Carbon-Carbon Composites", Roy. Soc. Chem., 1993.
- [3] E. Fitzer, L.M. Manocha, "Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites", Springer, 1998.
- [4] J. D. Buckley, D. D. Edie eds., "Carbon-Carbon Materials and Composites", NASA Reference Pub. 1254, 1992-2.
- [5] D.L. Schmidt, K.E. Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (part 1), SAMPE J., 35 (1999) 27-39.
- [6] D.L. Schmidt, K.E. Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (part 2), SAMPE J., 35 (1999) 51-63.
- [7] D.L. Schmidt, K.E. Davidson, L.S. Theibert, Unique applications of carbon-carbon composite materials (part 3), SAMPE J., 35 (1999) 47-55.
- [8] J. R. Strife, J. E. Sheehan, Ceramic coating for carbon-carbon composites, Am. Ceram. Soc. Bul., 67(1988) 369-374.
- [9] K.L. Luthra, Oxidation of SiC-containing composites, Carbon, 8(7-8) (1987) 649-653.
- [10] T. Aoki, H. Hatta, Y. Kogo, H. Fukuda, Y. Goto, T. Yarii, Oxidation behavior of SiC-coated C/C composite, Trans. Japan Soc. Metal (In Japanese) 62(1998) 404-412.
- [11] H. Hatta, T. Aoki, Y. Kogo, T. Yarii, High Temperature Oxidation Behavior of the SiC-Coated C/C Composites, Composites, Part A, 30(1999) 515-520.
- [12] H. Hatta, M. Kashimura, Y. Kogo, S. Somiya, Oxidation and strength degradation of SiC-coated C/C composites, Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Part A, (In Japanese) 64(1998) 246-252.
- [13] S. Kobayashi, S. Wakayama, T. Aoki, H. Hatta, Oxidation behavior and strength degradation of CVD-SiC coated C/C composites at high temperature in air, submitted for pub. in ACM.
- [14] H. Kuczera et al., FESTIP system activity-overview and status, Proc. IAF, 98-V.3.04, 1998.
- [15] I. Bekey, SSTO Rocket, A practical possibility, AIAA Aerospace America, 4(7), 32 (1994).
- [16] M. Maita, H. Kubota, Japanese space plane/RLV programme, AIAA 8th Inter. Spaceplane and Hypersonic System and Tech. Conf., Plenary paper, 1998.14. the United States, Europe, and Japan for development of reusable space plane
- [17] T. Sato, N. Tanatsugu, H. Kobayashi, H. Hatta, K. Goto, K. Isomura and J. Tomike: Present Status of the ATREX Engine Development toward the Flight Test: 23rd International Symposium on Space Technology and Science, 2002, ISTS 2000-a-12.
- [18] Tetsuya Sato, Nobuhiro Tanatsugu, Hiroshi Hatta, Ken Goto, Hiroaki Kobayashi, Junsuke Omi, Jun'ichiro Tomike: Development Study of The ATREX Engine for TSTO Spaceplane, 10th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2001, AIAA-2001-1839.
- [19] Tetsuya Sato, Nobuhiro Tanatsugu, Tatsuya Kimura and Jun'ichiro Tomike: Countermeasures against the Icing Problem in

the ATREX Precooler, 51st International Astronautical Congress, 2001, IAF-01-S.5.02.

- [20] Ken Goto, Hiroshi Hatta, Masato Oe, and Takashi Koizumi, Tensile strength and deformation of a 2D Carbon-Carbon composite at elevated temperatures, Submitted for pub. in J. Am. Ceram. Soc.
- [21] L.M. Manocha, The effect of heat treatment temperature on the properties of polyfuryl alcohol based carbon-carbon composites, Carbon, **32**, 213-223 (1994).
- [22] M. Takabatake, Development of petroleum pitch derived high performance C/C composites, 8th Symposium on High performance Mater. for Service Environments, Sept-1997, pp.273-282.
- [23] N. Kiuchi, Y. Ido, Y. Sohda, H. Takashima, T. Sekigawa, F. Takeda, M. Taguchi, K. Enomoto, The mechanical and thermal properties of advanced C/C composites using pitch based carbon fibers, 8th Symposium on High performance Mater. for Service Environments, Sept-1997, pp.297-306.
- [24] I. Iwata, O. Otani, Development of advanced C/C composites made of PAN-based carbon fiber, 8th Symposium on High performance Mater. for Service Environments, Sept-1997, pp.387-396.
- [25] Y. Kogo, H. Hatta, A. Okura, Y. Obayashi, Y. Sawada, M. Fujikura, Strength and toughness of C/C composite at elevated temperature, Trans. Tokyo Institute of Polytech., **17** (1), (1994) 50-58.
- [26] JUTEM, Durability of high temperature composites at ultra-high temperatures, Research report, NEDO-JTK-9209, 1993.
- [27] Y. Kogo, H. Hatta, A. Okura, M. Fujikura, Y. Seimiya, Bending and interlaminar shear strengths of C/C composites at elevated temperatures, Tanso (In Japanese), **166** (1995) 40-46.
- [28] H. Hatta, K. Suzuki, T. Shigei, S. Somiya, Y. Sawada, Strength Improvement by Densification of C/C Composites, Carbon, **39**(2001) 83-90.
- [29] Y. Kogo, R. Sumiya, H. Hatta, Y. Sawada, Examination of strength-controlling factors in C/C composites using bundle composites, submitted for pub. in ACM.
- [30] B. Trouvat, X. Bourrat, R. Naslain, Toughening mechanism in C/C minicomposites with interface control, Extended Abs. 23rd Biennial Conf. on Carbon, American Carbon Society, July-1997 at PennState, pp.536-537.
- [31] T. Ikegaki, H. Hatta, K. Goto, H. Hamada, Mechanical properties of three-dimensionally reinforced carbon/carbon composites, Proc. 6th Int. Japan SAMPE, Oct.-1999, pp.533-536.
- [32] P.S. Stieff, J. Compos. Mater., A simple model for the compressive failure of weak banded fiber-reinforced composites, **22**-September (1988) 818-828.
- [33] M.R. Piggot, J. Mater. sci., Compression strength of carbon, glass, and kevlar-49 fiber reinforced polyester resins, **15**(1981) 2523-2538.
- [34] A.G. Evans, W.F. Adler, Kinking as a mode of structural degradation in carbon fiber composites, Acta Meta., **26**, 725-738 (1978).
- [35] P.S. Stieff, A model for kinking in fiber composites-II; Kink band formation, Int. J. Solid Structures, **26**(5/6) 563-569 (1990).
- [36] A. G. Evans, F. W. ZOK, Review: The physics and mechanics of fiber-reinforced brittle matrix composites, J. Mater. Sci., **29** (1994) 3857-3896.
- [37] F. E. Heredia, , S. M. Spearing, , T. J. Mackin, , M. Y. He, A. G. Evans, P. Mosher, P. Brondsted, Notch effects in carbon matrix composites, J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2817-2827.
- [38] L. Denk, H. Hatta, A. Misawa, S. Somiya, Shear fracture of C/C composites with variable stacking sequence, Carbon **39**(10), 1505-1513 (2001).
- [39] H. Hatta, Y. Kogo, et.al., Conceptual design of turbine disk made of C/C composites for ATREX engine, ISAS Report (in Japanese), **85** (1996).
- [40] M. S. Aly-Hassan, H. Hatta, S. Wakayama, K. Miyagawa, Effect of three dimensional reinforcement on the damage and

- fracture toughness of carbon fiber reinforced carbon matrix composites, Submitted for pub. in Carbon.
- [41] M. S. Aly-Hassan, H. Hatta, S. wakayama, Effect of zigzag damage extension mechanism on fracture toughness of cross-ply laminated carbon/carbon composites, Submitted for pub. in ACM.
- [42] T. Takei, H. Hatta, T. Sugano, Compressive and interfacial strengths of skeltonized tri-axially-reinforced composites, J. Jpn. Soc. Compos. Mater. (in Japanese), **18** (1) (1992) 17-27.
- [43] H. Hatta, T. Takei, A. Mori, Thermo-mechanical properties of three-dimensionally reinforced polymer matrix composites, Materials System (in Japanese), **10** (1991) 71-80.
- [44] Y. Kogo, H. Hatta, H. Kawada, T. Machida, Effect of Stress Concentration on Tensile Fracture Behavior of Carbon-Carbon Composites, J. Compos. Mater, **32**(13) (1998) 1273-1294.
- [45] H. Hatta, Y. Kogo, H. Asano, H. Kawada, Applicability of Fracture toughness Concept to Fracture Behavior of Carbon/Carbon Composites, JSME Inter. J., Series A, **42**(2) (1999), 265-271.
- [46] E. Yasuda, Y. Tanabe, H. Machino, A. Takaku, Thermal expansion behavior of various types of carbon fibers up to 1000 °C, Proc. 13th Biennal. Conf. Carbon, 1987, pp.30-31.
- [47] H.O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes, Noyes Pub., 1993.
- [48] H.O. Pierson, D.A. Northrop, Carbon felt, carbon-matrix composites: Dependence of thermal and mechanical properties on fiber precursor and matrix structure, J. Compos. Mater., **9**, 118-137 (1975).
- [49] H. Hatta, Y. Kogo, et.al., Thermal properties at elevated temperatures of C/C composites, Materials System, **14**(1995) 15-24.
- [50] H. Hatta, T. Takei, M. Taya, Effect of Dispersed Microvoids on Thermal Expansion Behavior of Composite Materials, A285 (2000) 99-110.
- [51] J. Takayasu, E. Tsushima, T. Izumi, Thermal properties of C/C composites using matrix precursor containing pitch-powder as the main component, 6th Symp. High-Performance Mater. for Severe Environments, Nov. 1995, Tokyo, pp.293-301.
- [52] H. Hatta, T. Sotome, Y. Sawada, A. Shida, High temperature crack sealant based on SiO₂-B₂O₃ for SiC coating on carbon-carbon composites, submitted for pub in ACM. ACM
- [53] W.L. Vaughn, H.G. Maahs, Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 1540.
- [54] M. Balat, G. Flamant, G. Male, G. Pichelin, Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen, J. Mater. Sci., **27** (1992) 697-703.
- [55] D.E. Rosener, H.D. Allendorf, High temperature Kinetics of the oxidation and nitridation of pyrolytic carbide in dissociated gasses, J. Phy. Chem., **74** (1970) 1829-1838.
- [56] P.L. Walter, F.R. Rushinko, L.G. Austin, Gas reaction of carbon, Advances in Catalysis, **11**(1959) 133-221.
- [57] Y. Kogo, H. Hatta, H. Kawada, T. Shigemura, H. Ohnabe, T. Mizutani, F. Tomioka, "Spin Burst Test of Carbon-Carbon Composite Disk", **32**(11), 1016-1035 (1998).
- [58] K. Goto, H. Hatta, Y. Kogo, H. Fukuda, T. Sato, N. Tanatsugu, Carbon-carbon composite turbine disk for the air turbo-ram-jet engine, submitted for pub. in ACM.
- [59] A. Ogawa, Y. Sofue, R. Hashimoto, T. Morimoto, F. Zhou and M. Yonaiyama, "An Application Study of C/C Composites to Turbine Disk," Extended Abstract of The 3rd HYPR International Symposium on Japan National Project, (1999).
- [60] H. Hatta, T. Bando, Y. Kogo, K. Goto, H. Fukuda, Bonding of C/C composites, Material systems, **18**, 67-74 (2000)
- [61] Masashi Koyama, Hiroshi Hatta, Hiroshi Fukuda, Takamasa Bando, Strength of Carbon Bonding between C/C Composites at Elevated Temperatures, Proc. M&P2002 JSME/ASME joint conf. 2002.
- [62] G. W. Rowe, High temperature strength of clean graphite, Nuclear Eng., 102-103 (1962).
- [63] T. Maruyama, Y. Nisimura, Effect of absorbed gases on mechanical properties of nuclear graphite, Tanso (in Japanese),

- (1992), (152) 98-105.
- [64] W. Krinkel, T. Henke, N. Mason, In-situ joined CMC component, Proc. Conf. Ceram. and Metal Matrix Compos., 9-12, 1996-9, San Sebastian.
- [65] T. Aoki, H. Hatta, T. Hitomi, H. Fukuda, I. 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, 1477-1483 (2001).
- [66] H. Hatta, T. Aoki, T. Hitomi, H. Fukuda, I. Shiota, Suppression of Through-the-thickness Cracks in SiC Coating on C/C Composites", Composite Interface, 7(5-6), 425-442 (2001).
- [67] J. L. Bauth, Cracking of thin bonded films in residual tension, Inter. J. Solid Structures, 29(13) 1657-1675 (1992).
- [68] M. Tadano, M. Sato, et al., Application of C/C composites to the combustion chamber of rocket engine, Part 1 Heating tests of C/C composites with high temperature combustion gases, NAL Technical Report, TR-1264, 3-15 (1995).
- [69] M. Sato, M. Tadano et al., Application of C/C composites to the combustion chamber of rocket engine, Part 2 Fabrication and evaluation tests of rocket chamber, NAL Technical Report, TR-1268, 1-17 (1995).
- [70] H. Hatta, E. Sudo, Y. Kogo, I. Shiota, Oxidation behavior and its effect on mechanical properties of Si-impregnated C/C composites, J. Jpn. Inst. Metals, 62(9) (1998) 861-867.
- [71] W. Krenkel, Fiber ceramics for reentry vehicle hot structures, 40th IAF, Malaga/Spain, 7-13, Oct. 1989.
- [72] W. Krenkel, P. Schanz, Fiber ceramic structures based on liquid impregnation technique, 42nd IAF, Montreal/Canada, 91-299, Oct. 1991
- [73] T. Ozaki, M. Kume, Pitch-based carbon fiber reinforced SiC composites for space optics, Submitted for pub. in ACM.
- [74] H. Hatta, Y. Nishiyama, T. Bando, K. Shibuya, Y. Kogo, Gas Leakage through C/C Composites, Proc. US-Japan Conf. Compos. Mater. 2002.
- [75] Y. Nishiyama, H. Hatta, T. Bando, T. Sugabayashi, The gas leak analysis in C/C composites, J. Japan Soc. Aeronautical and Space Science, 50(587), 483-488 (2002).
- [76] H. Hatta, Y. Kogo, T. Asano, Y. Sawada, Strength of pin joints made of C/C composites, Trans. JSME (in Japanese), A 63(611) (1997) 1586-1593.
- [77] L. Denk, H. Hatta, S. Somiya, H. Misawa, Fracture behavior of multi-holed C/C composites, submitted for pub. in ACM.
- [78] Y. Kogo, H. Hatta, M. Toyoda, K. Goto, T. Sugabayashi, Strength and fracture behavior of dove tail joints made of C/C composites, J. JSCM, 24(6), 222-229 (1998).
- [79] Y. Kogo, H. Hatta, M. Toyoda, T. Sugabayashi, Application of three-dimensionally reinforced carbon-carbon composites to dove tail joint structures, In printing in Compos. Sci. Tech.

