

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

C/C 複合材の耐酸化性向上に関する研究

小野 文衛，竹腰 正雄，植田 修一

2006年9月

宇宙航空研究開発機構
Japan Aerospace Exploration Agency

目 次

1. 序 論	2
2. 化学平衡計算を用いた SiC 耐酸化膜の消耗に関する検討.....	2
2.1 化学平衡計算プログラム.....	3
2.2 Air-SiC 系.....	3
2.3 Air-SiO ₂ 系	5
2.4 SiO ₂ -C 系.....	5
2.5 SiO ₂ -SiC 系.....	6
2.6 まとめ.....	6
3. SiC 耐酸化膜付 2D-C/C 複合材の消耗特性に及ぼす加熱温度の影響	7
3.1 テストピースの製作	7
3.2 テストピースの消耗特性.....	7
3.2.1 1973Kにおける特性.....	8
3.2.2 1773Kにおける特性.....	9
3.3 まとめ.....	10
4. C/C 複合材の耐酸化性向上の試みと評価	10
4.1 中間層を設けた耐酸化膜の試作と評価	10
4.1.1 テストピースの製作.....	10
4.1.2 耐酸化性評価試験.....	11
4.1.3 試験結果および考察.....	11
4.1.3.1 基材の違いによる影響	12
4.1.3.2 耐酸化膜の構成による影響.....	14
4.1.4 まとめ	15
4.2 C/C 複合材に SiC 繊維を混紡したテストピースの試作と評価.....	16
4.2.1 テストピースの製作.....	16
4.2.1.1 基材.....	16
4.2.1.2 耐酸化コーティング	16
4.2.2 耐酸化性評価試験.....	18
4.2.3 試験結果および考察.....	18
4.2.4 まとめ	19
4.3 SiC コーティングに発生したクラックの封止の試み	19
4.3.1 テストピースのクラック封止処理	20
4.3.2 クラック封止処理したテストピースの評価.....	21
4.3.3 まとめ	22
5. 結 論	23
参考文献.....	23

C/C 複合材の耐酸化性向上に関する研究*

小野 文衛^{*1}, 竹腰 正雄^{*1}, 植田 修一^{*1}

Improvement in Oxidation Resistance of C/C-Composites with CVD-SiC Coating *

Fumiei Ono^{*1}, Masao Takegoshi^{*1} and Shuichi Ueda^{*1}

ABSTRACT

Silicon carbide formed by chemical vapor deposition (CVD-SiC) is widely used as an anti-oxidation coating on carbon/carbon (C/C) composites and graphite. The oxidation resistance of C/C composites with SiC coating is insufficient due to the generation of cracks or pinholes in the coating. In this study, the mechanism of excessive oxidation associated with coating damage was estimated from a chemical equilibrium calculation, and results of the calculation were verified through heating tests. In addition, test pieces intended to have improved of oxidation resistance were made and these confirmed the effect of processing after heating in air at 1773-1973 K. From the results of the chemical equilibrium calculation, it was expected that excessive oxidation of the SiC coating would occur in the 1800-1900 K region. This expectation was confirmed by the heating test at 1773K-1973 K. For adequate durability, the upper limit of use for C/C composites with CVD-SiC coating should be below 1773 K. Test pieces with intermediate layers under the CVD-SiC layer were made and evaluated at 1973 K. For crack suppression in the CVD-SiC layer, test pieces treated by putting an intermediate layer between the CVD-SiC layer and C/C composites, or treated by weaving SiC fiber into the surface of the C/C composites, were made and evaluated in 1973 K. Although crack generation could not be completely prevented by these methods, the mass loss of the test pieces decreased by 73-78 % over 10- and 20-hour heating periods. The improvement in durability was brought about by the continuation of the silica sealing effect for a prolonged period. The intermediate layer and the woven SiC fiber enhanced the generation of silica. A new processing method using silica formed from perhydropolysilazane (PHPS) polymer was used to seal cracks in the CVD-SiC coating. 2D-C/C composite test pieces processed with this method were heated in air at 1773 K, and lost approximately 30 % less mass.

Keywords : Silicon Carbide, Carbon-Carbon Composites, Isotropic Graphite, Oxidation Resistance, Silica Coating, Perhydropolysilazane, Chemical Equilibrium

概 要

SiC コーティングは C/C 複合材および黒鉛材の耐酸化膜として用いられるが、コーティングにクラックあるいはピンホール等の損傷が発生した場合には、コーティングおよび炭素基材の両方が急激に消耗するため、その耐久性は不十分なものとなる。本研究では、この急激な消耗について化学平衡計算を用いた検討によってその消耗のメカニズムを推測し、加熱温度を変えた評価試験を実施して検証を試みた。更に、いくつかの酸化耐久性向上の試みを行い、試作したテストピースを 1773～1973K (1500～1700℃) の空气中で加熱してその効果を調べた。化学平衡計算の結果から、1800～1900K の温度域から SiC の過大消耗が始まることが示唆された。このことは 1973K および 1773K の空气中で行った加熱試験結果との比較によって確かめられ、耐久性の観点からは SiC コーティングで被覆した C/C 複合材の使用温度上限を約 1773K 程度に抑えることが望ましいことが分かった。C/C 複合材を被覆した SiC コーティングに発生するクラックを防止するための試みとして、コーティングと基材の間に中間層を設けたテストピースおよび C/C 複合材の表層付近に SiC 繊維を混紡したテストピースを試作し、1973K の空气中で加熱してその効果を確かめた。この方法によってコーティングに発生するクラックを完全に防止するには至らなかったが、中間層を設け同時に SiC 繊維

*平成 18 年 7 月 14 日 受付 (Received, 14 July, 2006)

*1 総合技術研究本部 (Institute of Aerospace Technology) 角田宇宙センター (Kakuda Space Center)
複合推進研究グループ (Combined Propulsion Research Group)

を混紡することによって、10～20hr の加熱で消耗量を 73～78%低減することが出来た。耐酸化性が向上した理由は、中間層および混紡 SiC 繊維に由来するシリカが SiC コーティング損傷部のシール効果を持続させる働きをしたためと考えられる。常温空气中でシリカ前駆体ポリマーであるペルヒドロポリシラザン (Perhydropolysilazane, 略称 PHPS) から形成されるシリカを利用して SiC コーティングに発生したクラックの封止を試みたテストピースを試作し、1773K の空气中で加熱してその効果を確認した。PHPS ポリマーを用いたクラック封止処理によって、2D-C/C 複合材テストピースの消耗量を約 30%低減することが出来た。

1. 序 論

カーボン/カーボン(C/C)複合材は軽量で耐熱性が高く、更に 1273K (1000℃) 以上における機械的強度が他の材料に比べて優れているため、軽量化の要求が過酷な宇宙航空分野における高温用部材として期待されている¹⁾。しかしながら、C/C 複合材は高温の酸化性雰囲気中で容易に消耗するため²⁾、このような雰囲気中使用する場合には耐酸化処理が必須となる。通常、C/C 複合材、黒鉛材等の炭素材の耐酸化処理としては、セラミックス膜で表面を被覆する方法が一般的に用いられ、その代表的な被覆材として炭化ケイ素(SiC)があげられる。既報においては、SiC 膜で被覆した黒鉛材および C/C 複合材の高温空气中における消耗特性について報告した³⁾。SiC 膜で被覆することによって C/C 複合材の耐酸化性は画期的に向上するが、SiC 膜に発生するピンホールあるいはクラック等のために耐久性の面で課題があることが分かった。なお、SiC 膜に発生するクラックは基材と膜の熱膨張係数の違いに起因するものであるが^{4,5)}、基材が C/C 複合材の場合にはクラックの発生が顕著である。SiC 膜に損傷が発生した場合には、酸化性ガスの侵入によって内部の炭素材が消耗するだけでなく、損傷部付近の SiC 膜自体にも過大な消耗が見られた。このため、酸化耐久性を改善するには、SiC 膜に発生する損傷を防止することが重要になる。

本研究では、初めに化学平衡計算を用いて SiC の酸化について検討を行い、SiC 膜の損傷部における膜の過大消耗のメカニズムを明らかにすることを試みた。すなわち、SiC、空気、SiC 酸化物および炭素基材について相互間の反応を検討した。また、SiC 膜で被覆した C/C 複合材の加熱試験を行い、消耗特性に及ぼす温度の影響を計算結果の傾向と比較した。次に、C/C 複合材の耐酸化性向上を図る工夫を盛り込んだテストピースを試作し、高温の空气中で加熱してその効果を調べた。すなわち、C/C 複合材を被覆した SiC 膜に発生するクラックを抑制するために、SiC 膜と C/C 複合材の間に中間層を設けたテストピースおよび C/C 複合材の表層に SiC 繊維を混紡したテストピースの試作を行った。また、SiC 膜に発生したクラックをシリカ前駆体ポリマーから形成されるシリカによって封止し、空

気の進入を抑制して加熱初期における基材の損耗の軽減を狙ったテストピースについても試作した。これらのテストピースを 1773～1973K (1500～1700℃) の空气中で加熱して消耗特性を取得し、酸化耐久性の向上効果を調べた。以下に、これらの結果について述べる。

2. 化学平衡計算を用いた SiC 耐酸化膜の消耗に関する検討

表面に SiC をコーティングした C/C 複合材あるいは黒鉛材の酸化消耗を調べた際に、SiC 膜の損傷部、すなわちクラック部あるいは貫通ピンホール発生部において、内部の炭素基材だけではなく SiC 膜自体も著しく消耗するのが観察された³⁾。高温の酸化雰囲気中で加熱された後の SiC 膜表面はその酸化物であるシリカ(SiO₂)によって保護されており、通常、SiC の消耗は極めて少ない。このため、SiC 膜の過大消耗が発生した部分では、保護機能を阻害する何等かのメカニズムが働いたものと考えられる。このため、SiC、空気、SiC 酸化物および基材を形成している炭素について、化学平衡計算によって相互の反応を検討し、SiC 膜の過大消耗の原因を探ることを試みた。

図 2-1 に、等方性黒鉛材を被覆した SiC 膜に発生したピンホール損傷の一例を示す。試験は 1973K - 1atm の空气中で行われたものである。ピンホールの周囲にはシリカのバブリングによって出来た堆積が見られることから、ピンホール内部で気相の生成物が盛んに発生したことが推察できる。この部分ではピンホールが

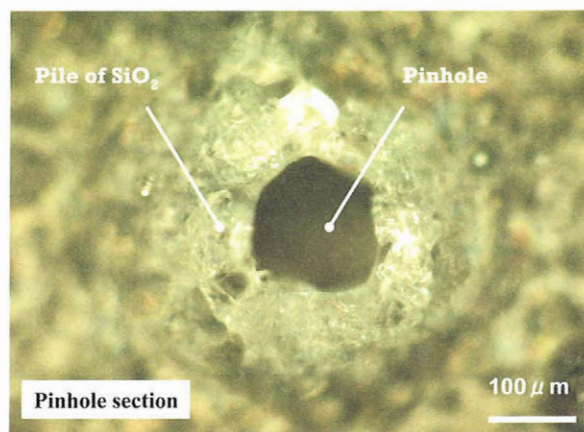


図 2-1 SiC 膜に発生したピンホール損傷の一例

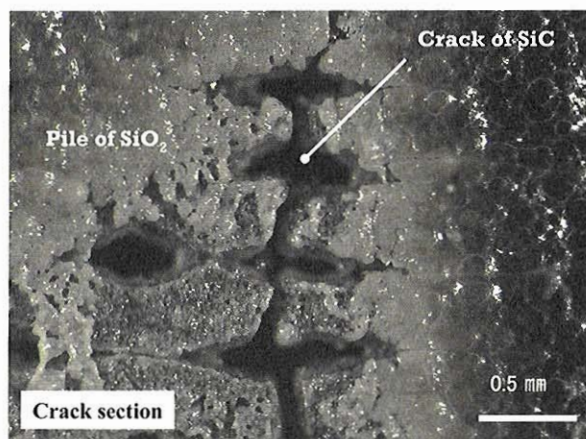


図 2-2 SiC 膜のクラック付近における過大な消耗の一例

SiC 膜を貫通しており、耐酸化機能の低下によって内部の基材炭素に消耗が発生しているものと考えられる。C/C 複合材を被覆した SiC 膜のクラック部分における SiC の消耗の一例を図 2-2 に示す。これは 1973K・1atm の空气中で加熱したケースであるが、クラックの周辺にシリカの堆積が見られ、ピンホールの場合と状況が良く似ている。

C/C 複合材を被覆した SiC 膜のクラックは基材と膜の熱膨張係数の違いが原因となって発生する。ピンホールは SiC 膜の局所的な過大消耗によって発生するが、過大消耗のメカニズムについてはまだ良く分かっていない。クラックおよびピンホールの開口部に見られる SiC 膜の過大消耗には炭素(C)が関係していることが考えられる。すなわち、C と SiO_2 が反応して CO あるいは SiO 等の気相生成物として揮散するために、クラックあるいはピンホール開口部付近において SiC 膜の過大消耗を引き起こしていることが疑われる。ことによると、ピンホールの発生機構にも関連している可能性がある。この場合の C は、SiC 中に存在する遊離 C、又は SiC の酸化過程で析出する C、あるいは炭素基材そのものに由来する C が考えられる。

2.1 化学平衡計算プログラム

化学平衡計算には NASA グレンリサーチセンターで開発されたコンピュータプログラム CEA 2 (Chemical Equilibrium with Applications 2) を用いた。このプログラムは、ギブスの自由エネルギーあるいはヘルムホルツの自由エネルギーを最小化する手法で化学平衡計算を行うものであり、その詳細については文献⁶⁻⁷⁾を参照されたい。

計算は空气中における SiC の酸化に関係すると考えられる物質の組み合わせについて行った。すなわち、Air-SiC 系、Air-SiO₂ 系、SiO₂-C 系、SiO₂-SiC 系

について化学平衡計算を行ってその生成物の検討を行った。

2.2 Air-SiC 系

高温空气中における SiC の代表的な酸化形態として、アクティブ酸化およびパッシブ酸化が知られている⁸⁾。アクティブ酸化は式 (2-1) で示され、生成物が全て気相であるために、SiC が著しく消耗する。一方、パッシブ酸化は式 (2-2) で示され、一旦、表面に酸化生成物である $\text{SiO}_{2(s)}$ の保護層が形成されると、優れた耐酸化性を発揮する。式 (2-3) は化学量論比における反応を示すが、これも $\text{SiO}_{2(s)}$ の保護層を形成するパッシブ酸化である。

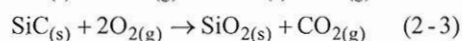
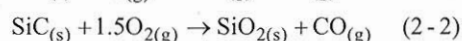
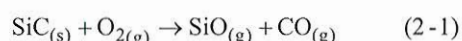


図 2-3 から図 2-6 に化学平衡計算の結果を示す。計算の条件は、圧力=1atm、温度=1273~2423K (1000~2150℃)、SiC 1 モルに対して Air が 1、4.77、7.16、9.54 モルである。なお、組成には N_2 、Ar が含まれるが、図には示していない。図 2-3、図 2-4、図 2-5 は各々、式 (2-1)、式 (2-2)、式 (2-3) に対応する。図 2-6 は極端な酸素不足のケースであり、 $\text{SiC}_{(s)} + 0.167\text{O}_{2(g)}$ の反応に相当する。

図 2-3 はアクティブ酸化のケースであるが、温度によって生成物が大きく変化することが分かる。すなわち、1300K 以下では $\text{SiO}_{2(s)}$ 、 $\text{C}_{(s)}$ が主たる生成物であるが、1300K 以上では $\text{CO}_{(g)}$ と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(s)}$ (シリコンオキシナイトライド) の生成が顕著になってくる。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ は高温での耐酸化性に優れると言われており⁹⁾、 SiO_2 と同様に SiC の保護膜として有効に働くものと思われる。1450K 以上では、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と SiO_2 の生成割合がほぼ同じになる。また、1900K 以上になると、 $\text{SiO}_{2(s)}$ と $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(s)}$ が急減し、気相の $\text{SiO}_{(g)}$ が急激に増加してくる。2100K 以上では、ほぼ $\text{SiO}_{(g)}$ と $\text{CO}_{(g)}$ のみの生成となり、式 (2-1) に示した典型的なアクティブ酸化反応となる。この状態ではもはや SiC に耐酸化性を期待することは出来ない。

一方、図 2-4 および図 2-5 から、空気が十分にある場合には広い温度範囲にわたってシリカが生成され、式 (2-2) と式 (2-3) で示される典型的なパッシブ酸化反応であることが分かる。しかしながら、2000K 以上の高温では $\text{SiO}_{2(s)}$ が軟化して流動するため、優れた耐酸化性が期待できるのは、 $\text{SiO}_{2(s)}$ の軟化点以下の温度域と考えるべきであろう。

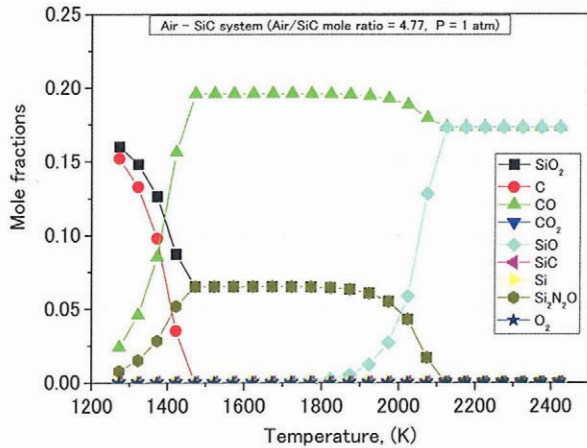


図 2-3 Air-SiC 系の生成物
(Air/SiC モル比=4.77, P=1 atm)

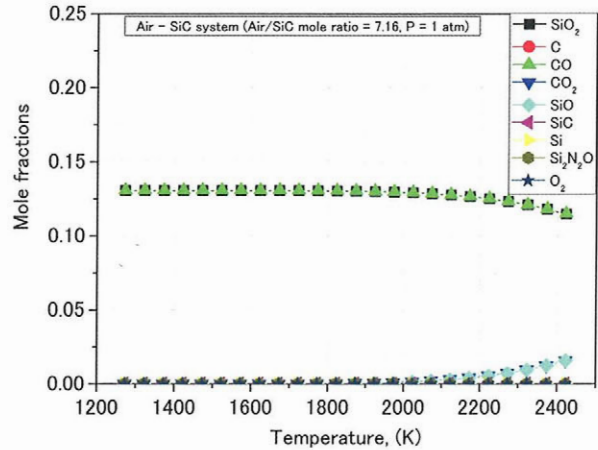


図 2-4 Air-SiC 系の生成物
(Air/SiC モル比=7.16, P=1 atm)

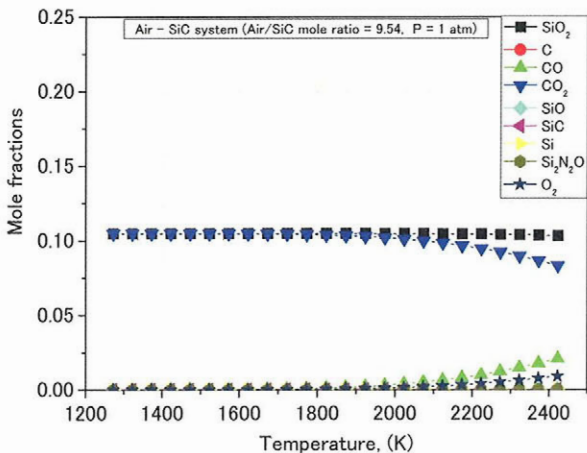


図 2-5 Air-SiC 系の生成物
(Air/SiC モル比=9.54, P=1 atm)

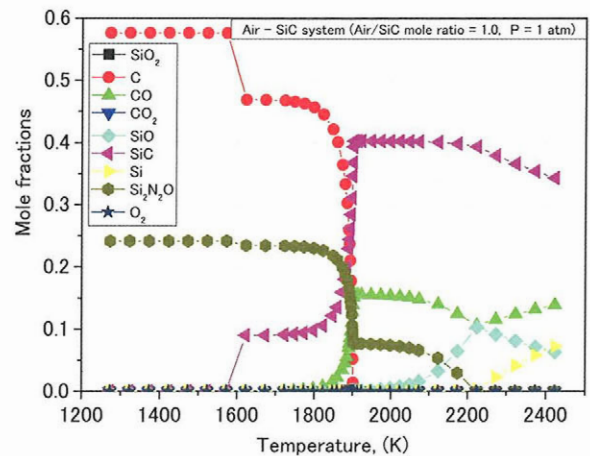


図 2-6 Air-SiC 系の生成物
(Air/SiC モル比=1.0, P=1 atm)

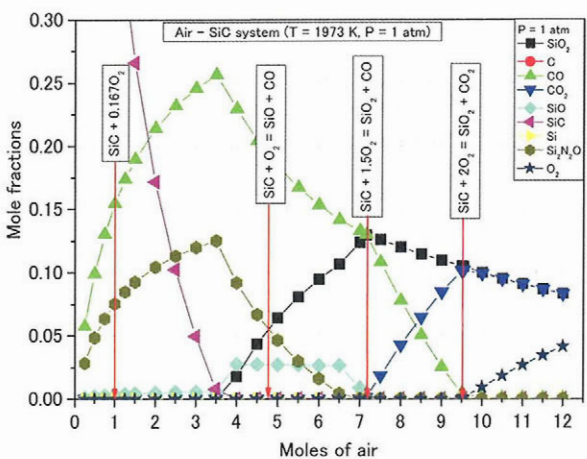


図 2-7 Air-SiC 系の生成物 (T=1973 K, P=1 atm)

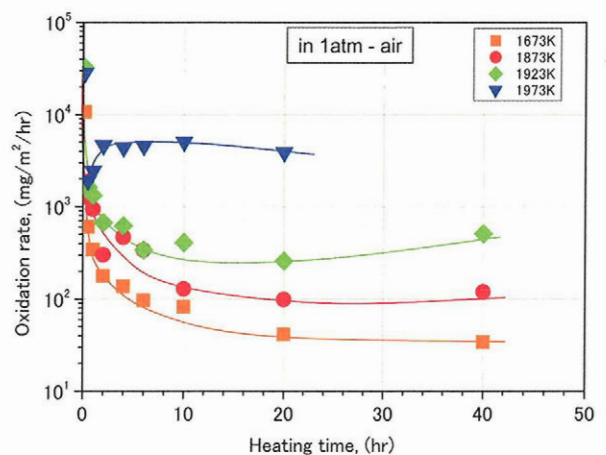


図 2-8 空気中における SiC の酸化速度の実測値
(P=1 atm)³⁾

図 2-6 から、極端に空気が不足するケースでは、ほとんど $\text{SiO}_{2(s)}$ が生成しないこと、大量に $\text{C}_{(s)}$ が生成する領域があることが分かる。1900K 付近を境にして、低温側では $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}_{(s)}$ と大量の $\text{C}_{(s)}$ の生成が見られるが、高温側ではこれらが急減し、代わりに $\text{SiC}_{(s)}$ 、 $\text{CO}_{(g)}$ 、 $\text{SiO}_{(g)}$ が増加してくる。このような空気不足の状況は、

SiC 膜の表面に $\text{SiO}_{2(s)}$ の保護層が十分に発達した後、SiC と SiO_2 の界面において生じることが予想される。

図 2-7 に、温度 1973K 一定の条件で、SiC 1 モルに対して空気のモル数を変化させた場合の計算結果を示す。図中には前述の式 (2-1) ~ (2-3) に相当する位置を示した。図から、 $\text{SiC}_{(s)}$ は空気と反応して $\text{CO}_{(g)}$ 、

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(s)}$ 、 $\text{SiO}_{2(s)}$ に変化し、空気が約 3.5 モル以上では $\text{SiC}_{(s)}$ がほぼ消失することが分かる。これらのことから、極端に空気が不足しなければ、 SiC は極めて容易に酸(窒)化物を形成することが分かる。

図 2-8 に、実験的に取得した SiC 材の高温空気中における酸化速度を示す³⁾。表面に形成された $\text{SiO}_{2(s)}$ の質量の測定から、1873K 以下では消耗した SiC のほぼ全てが $\text{SiO}_{2(s)}$ の生成に使われているのに対して、1923K 以上では $\text{SiO}_{2(s)}$ の生成に必要な量以上の SiC が消費していることが明らかになった。消耗した $\text{SiC}_{(s)}$ の内、 $\text{SiO}_{2(s)}$ の生成に関与しなかった Si 成分については、 $\text{SiO}_{(g)}$ として雰囲気中に揮散したものと考えられる。温度が高くなるほど $\text{SiO}_{2(s)}$ の生成に関与しない SiC の消耗量が大きくなり、この傾向は図 2-3 に示した化学平衡計算による $\text{SiO}_{(g)}$ の生成量の増大と符合する。

化学平衡計算の結果から、反応に関与する Air/SiC 比および温度の違いによって生成物の組成が大きく影響を受けることが示された。また、約 1800K 以上の温度では、条件によっては SiC のアクティブ酸化が徐々

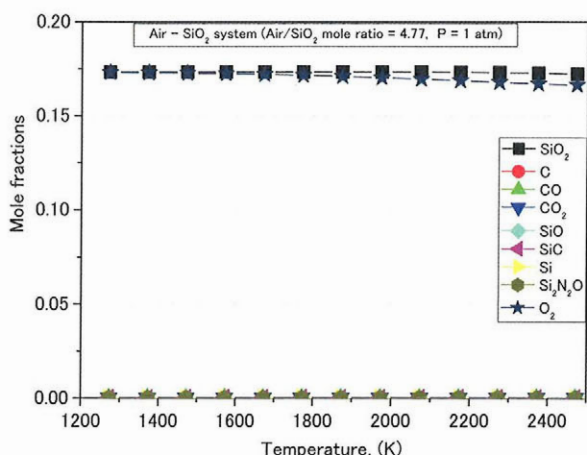


図 2-9 Air-SiO₂ 系の生成物
(Air/SiO₂ モル比=4.77, P=1 atm)

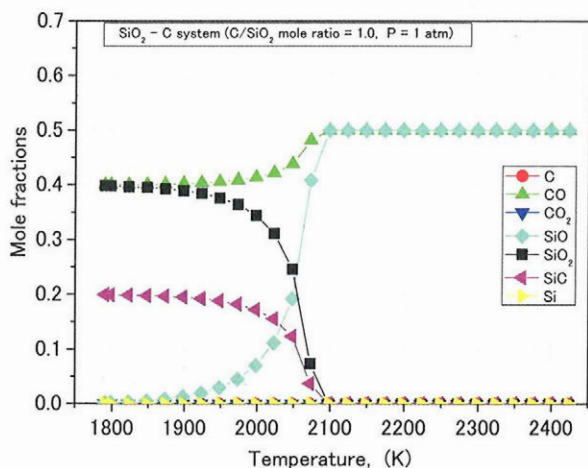


図 2-10 SiO₂-C 系の生成物
(C/SiO₂ モル比=1.0, P=1 atm)

に始まることが示唆され、この傾向は実験から得られた結果とも一致する。

2.3 Air-SiO₂ 系

パッシブ酸化によって SiC の表面に形成されるシリカと高温空気の反応を想定して計算を行った。図 2-9 に、1 atm、1273~2473K (1000~2200°C) の条件で行った計算の結果を示す。なお、 N_2 、Ar については図中表示していない。図から、高温空気中でシリカはほとんど反応せず、極めて安定であることが分かる。 SiC 自体は極めて酸化され易いものに関わらず、高い耐酸化性を発揮するのはシリカによって表面が覆われるためである。シリカは高温の空気中で極めて安定であるだけでなく、その内部を酸素や窒素等のガスが極めて拡散しにくい性質を有している¹⁰⁾。

2.4 SiO₂-C 系

以下の式 (2-4) および式 (2-5) に示す反応について化学平衡計算を行った。計算の条件は、圧力=1atm、温度=1790~2423K (1517~2150°C)、 SiO_2 1 モルに対して C が 1 モルおよび 3 モルである。計算結果を図 2-10 と図 2-11 に示す。図 2-10 が式 (2-4) に、図 2-11 が式 (2-5) に各々対応する。

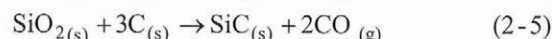
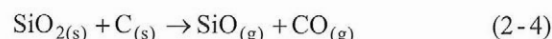


図 2-10 から、式 (2-4) に示した反応が主となるのは 2100K 以上の温度域であり、1900K 以下の温度域では $\text{SiC}_{(s)}$ と $\text{CO}_{(g)}$ が主たる生成物であり、式 (2-5) の反応に似ている。 $\text{CO}_{(g)}$ は全ての温度域で多量に発生しており、常に C が失われることが分かる。1900K から

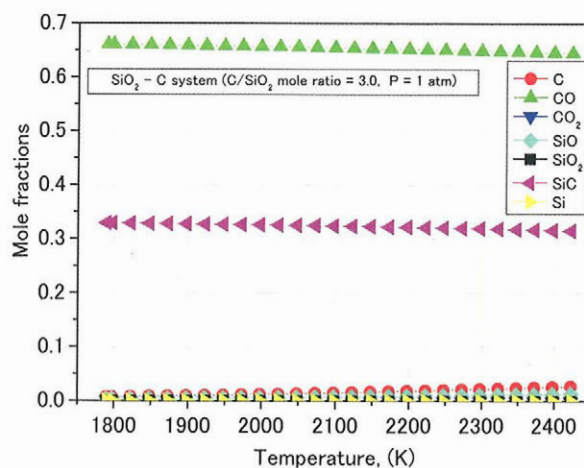


図 2-11 SiO₂-C 系の生成物
(C/SiO₂ モル比=3.0, P=1 atm)

2100K にかけては、 $\text{SiO}_{2(s)}$ と $\text{SiC}_{(s)}$ が急激に減少するのに対して、気相である $\text{SiO}_{(g)}$ が急激に増加しており、Si 成分が失われ始めることが分かる。すなわち、1900K 以上では、 $\text{SiO}_{2(s)}$ および $\text{C}_{(s)}$ の両方が消耗することが示される。図 2-11 から、式 (2-5) に示した反応は全温度域で安定して起こっており、 $\text{C}_{(s)}$ の 2/3 は $\text{CO}_{(g)}$ として揮散するが、Si 成分の全量と C 成分の 1/3 は $\text{SiC}_{(s)}$ として留まることが分かる。図 2-12 に、温度を 1973K 一定とし、 SiO_2 1 モルに対して C のモル数を変化させた場合の計算結果を示す。C が約 2.6 モル以上では SiO_2 は存在せず、C が 3 モル以下では C は存在しない。

以上の結果から、 SiO_2 と C が約 1900K 以上の高温下で共存する場合には、両者が反応して気相生成物を生じて消耗することが示唆される。

2.5 SiO_2 - SiC 系

SiO_2 と SiC の反応としては、式 (2-6) に示す反応が考えられる。この反応は生成物が全て気相であるため、生成物が揮散して $\text{SiO}_{2(s)}$ と $\text{SiC}_{(s)}$ の両方が消耗する。

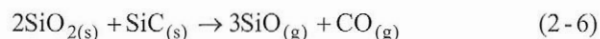


図 2-13 に、圧力=1atm、温度=2089~2423K (1816~2150℃)、SiC 1 モルに対して SiO_2 が 2 モルの条件で行った化学平衡計算の結果を示す。2100K 付近において、生成物の組成が急激に変化している。2089K 以下の温度では計算が収束しないために結果が得られなかった。図から、式 (2-6) の反応が安定して起るのは、2110K 以上の温度域であることが分かる。図 2-14 に、温度=2173K、圧力=1atm の条件で、SiC 1 モルに対して SiO_2 のモル数を変化させた結果を示す。SiC 1 モルと SiO_2 2 モルでの生成物は $\text{SiO}_{(g)}$ と $\text{CO}_{(g)}$ のみであるが、これよりも SiO_2 が少ない領域では SiC の残存と Si の析出が

認められ、反対に SiO_2 が多い領域では SiO_2 の残存が認められる。

1973K、1atm の空気中で行った加熱試験後の観察によれば、前に述べたピンホール部とクラック部付近の消耗を除いて、 SiO_2 と SiC が反応している様子は認められなかった。これらのことから、この反応が顕著になるのは、化学平衡計算で示されたように、2100K 以上の高温域であると思われる。

2.6 まとめ

Air-SiC 系は、空気過剰の領域では $\text{SiO}_{2(s)}$ が安定して生じる典型的なパッシブ酸化を示すが、空気不足の領域では $\text{C}_{(s)}$ および $\text{SiO}_{(g)}$ の生成が認められる。この $\text{SiO}_{(g)}$ の生成を伴う一種のアクティブ酸化は、約 1800K 以上で顕著になってくる。また、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(s)}$ (シリコンオキシナイトライド) の生成が示され、 $\text{SiO}_{2(s)}$ と共に SiC の保護層を形成している可能性がある。Air- SiO_2 系は 2400K の高温においても極めて安定であり、SiC の保護層となる SiO_2 は空気とほとんど反応しない。

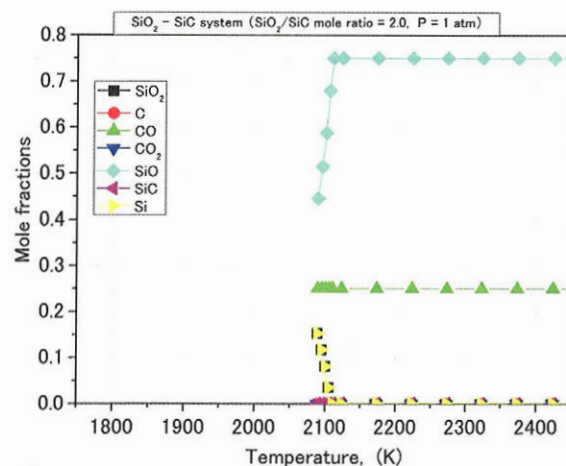


図 2-13 SiO_2 -SiC 系の生成物
(SiO_2/SiC モル比=2.0, $P=1$ atm)

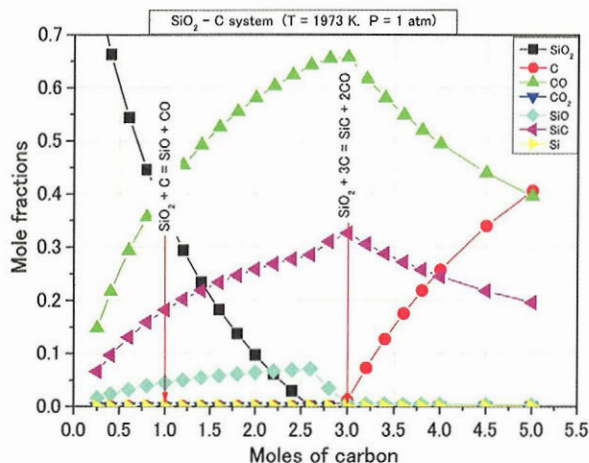


図 2-12 SiO_2 -C 系の生成物 ($T=1973$ K, $P=1$ atm)

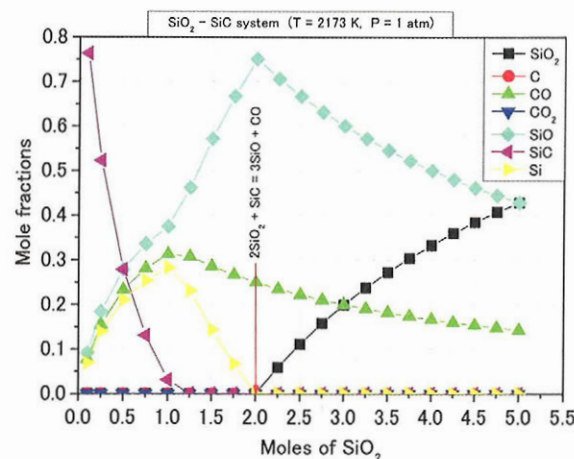


図 2-14 SiO_2 -SiC 系の生成物 ($T=2173$ K, $P=1$ atm)

SiO₂-C 系は、約 1900K 以上の領域で SiO の生成が顕著となり、SiO₂ が揮散することが示された。これは、C の関与によって SiC の耐酸化性が大きく損なわれる恐れがあることを示唆するものである。SiO₂-SiC 系は、約 2100K 以上の領域で SiO と CO のみを生成する典型的なアクティブ酸化を示し、もはや耐酸化機能は期待できない。

今回行った計算の結果から、SiC が空気と反応する場合、条件によっては C を析出することが示された。また、C と SiO₂ は約 1900K 以上で顕著に反応し、SiC の保護層であるシリカの過大消耗を引き起こす原因となり得る事が示された。これらのことから、1973K の空気中で行った加熱試験で観察された SiC 膜のピンホール発生および SiC 膜損傷部付近における SiC の過大消耗には C が関与している可能性が高い。

SiC が空気中で長時間にわたって安定して耐酸化性を発揮するには、気相生成物である SiO の生成を抑制してシリカが消耗しないことが求められる。化学平衡計算によれば、式 (2-1) に示したアクティブ酸化は、約 1800K 付近から徐々に始まり、約 2100K 以上で完全に式 (2-1) の反応に移行する。従って、SiC 膜で被覆した炭素材を 1 atm の高温空气中で使用する場合には、長時間にわたって良好な耐酸化性を持続させるためには、使用温度を約 1800K 以下に制限して SiO の生成を抑制する必要があるものと考えられる。

3. SiC 耐酸化膜付 2D-C/C 複合材の消耗特性に及ぼす加熱温度の影響

前章では SiC 材が炭素材の耐酸化コーティングとして使用される状況を想定し、発生し得る消耗反応を化学平衡計算によって検討した。本章では、CVD-SiC をコーティングした 2D-C/C 複合材テストピースの消耗特性を異なる温度で取得し、化学平衡計算の結果と定性的な比較を行った。

化学気相蒸着法によって形成される炭化ケイ素 (CVD-SiC) は極めて高純度 (通常、99.999% 以上) であり、高温での耐酸化性に優れている。これを黒鉛材の耐酸化コーティングとして用いた場合には、2000K 付近においても優れた酸化耐久性が得られる。しかしながら、C/C 複合材の耐酸化コーティングとして用いた場合には、2000K 付近における耐久性は甚だ不十分なものとなる。この原因は 2D-C/C 基材と SiC 材の熱膨張係数の不整合によって SiC 膜に発生するクラックにある。すなわち、加熱初期には耐酸化膜に生じたクラックから C/C 基材側に空気が侵入するため、基材の酸化によって顕著な質量の減少が発生する。その後、加熱時間の経過に伴ってシリカによるクラック部の封

止が進むために質量の減少が一旦は見られなくなるが、その後は再び質量の減少が顕著になって C/C 複合材が急激に消耗してしまう。前章で述べた化学平衡計算による検討結果から、シリカと炭素が共存する場合には約 1900K 以上で反応を生じて消耗が発生することが示唆された。このため、この後半の消耗はシリカと炭素基材がクラックを通して接触するために発生するものと思われる。

雰囲気温度によって消耗の様子がどのように変わるのかを見るために、テストピースの加熱温度を 1973K (1700℃) と 1773K (1500℃) として比較を行った。加熱温度の選定にあたっては化学平衡計算の結果を考慮し、シリカと炭素の反応が十分に進むと思われる温度 (1973K) と反応がほとんど進行しないと思われる温度 (1773K) とした。以下に、試験に用いたテストピースとその評価結果について述べる。

3.1 テストピースの製作

テストピースの基材には 2D-C/C 複合材 (㈱アクロス製 AC200 材) を用い、その表面に CVD-SiC コーティングを施した。テストピースの公称寸法は 30×30×t8 mm、CVD-SiC 膜の厚さは公称 100 μm とし、SiC 被覆作業は㈱住友金属工業で行った。

3.2 テストピースの消耗特性

上記のテストピースを大気雰囲気の電気炉内で加熱して酸化による消耗特性を調べた。炉床とテストピースが直接接触しないように炉床に高純度 (≧99.999%) の CVD-SiC 製の板を敷き、その上にテストピースを載せて加熱を行った。加熱時間は最大で 50hr である。電気炉内にセットしたテストピースの様子を図 3-1 に示す。各温度での試験結果については以下に述べる。

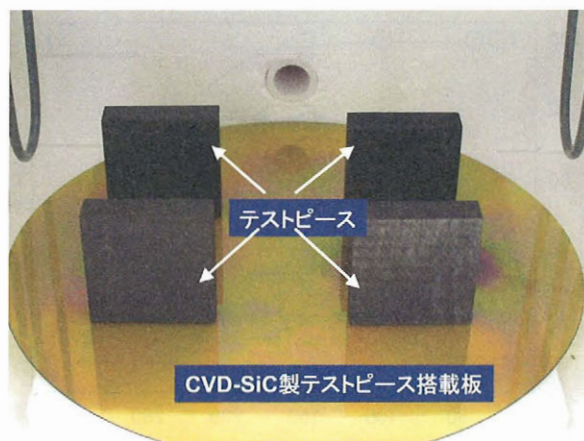


図 3-1 加熱試験のために電気炉内に設置されたテストピースの一例

3.2.1 1973K における特性

1973K の空気中における CVD-SiC コーティング 2D-C/C 複合材の酸化消耗特性を図 3-2 に示す。比較のために、等方性黒鉛材を基材としたテストピースのデータ³⁾を図中に示した。両テストピースの CVD-SiC コーティングの公称厚さは 100 μm である。等方性黒鉛材は加熱開始から約 150 hr まではほとんど消耗が見られず、CVD-SiC 膜が基本的に優れた酸化耐久性を有していることが分かる。一方、同じ耐酸化コーティングを施しているのにも関わらず、2D-C/C 複合材では加熱開始直後から急激な消耗が始まり、10hr 経過時で約 30%の質量減少がみられた。黒鉛材の場合に比べて、耐酸化性が極めて劣っていることが分かる。これは CVD-SiC 材と C/C 複合材の熱膨張係数の違いによって SiC 膜にクラックが発生し、空気が C/C 基材側に侵入するためである。なお、等方性黒鉛材を基材としたテストピースでは C/C 複合材のように加熱初期からの急激な消耗は見られないが、これは黒鉛基材と SiC 材の熱膨張係数がほぼ同じであり、CVD-SiC 膜にクラックが殆ど発生しないためである。しかしながら、黒鉛材テストピースにおいても加熱時間の経過に伴って CVD-SiC 膜の表面に直径数百 μm 程度の微小な過大消耗部が発生し、最終的に CVD-SiC 膜に貫通ピンホールが形成される。一旦 CVD-SiC 膜が損傷すると、後述の C/C 複合材テストピースと同じメカニズムで 150 hr 以降の急激な消耗が始まる。CVD-SiC 膜に発生するピンホール損傷については既報³⁾を参照されたい。

加熱試験によって 2D-C/C 複合材テストピースの CVD-SiC 膜に発生した損傷例を図 3-3 (a)~(b)に示す。(a)は加熱試験に供する前のテストピース表面の写真であり、(b)は 1973K、10hr 加熱後のテストピース表面の写真である。加熱試験後には CVD-SiC 膜が碎片化しており、小片の境界付近では SiC の消耗が著しい。こ

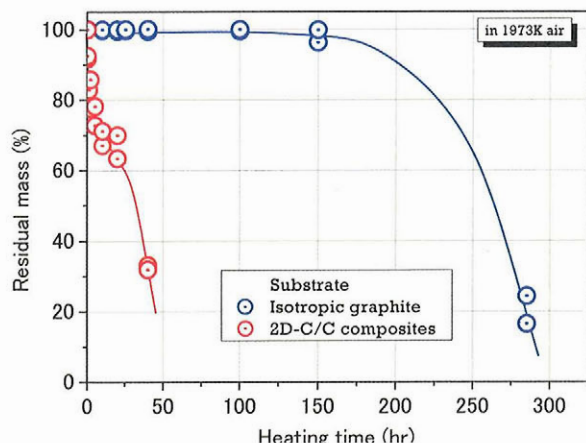
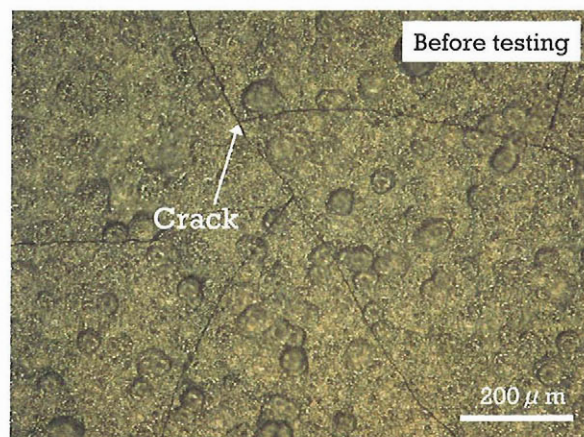
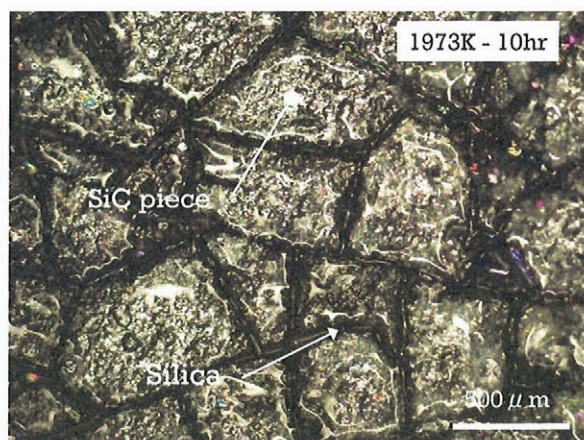


図 3-2 1973K (1700°C) におけるテストピースの残存質量特性



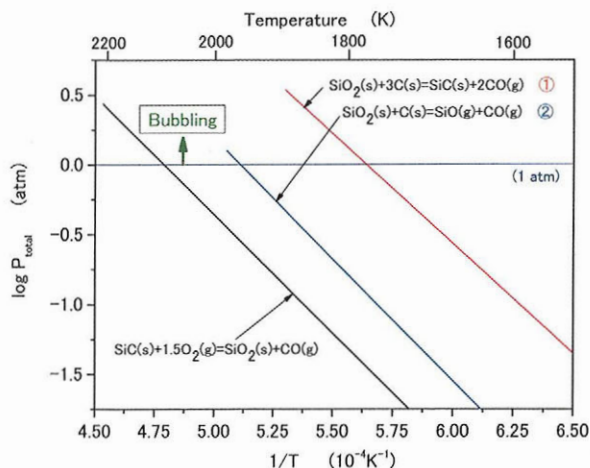
(a) 加熱試験前のテストピースの表面



(b) 1973K, 10 hr 試験後のテストピースの表面

図 3-3 1973K (1700°C)、10hr 加熱後のテストピース表面の様子

の CVD-SiC 膜の碎片化の原因は、試験温度 (1973 K) と SiC 膜をコーティングする CVD プロセス温度 (1523 K) の差が大きいことにありと推測される。すなわち、C/C 基材と SiC 膜材の熱膨張係数の違いから、CVD プロセス温度以上になると CVD-SiC 膜には圧縮応力が働くと考えられ、これが SiC 膜の碎片化に関与している可能性がある。後述するように、試験温度が 1773 K の場合には SiC 膜の碎片化は見られないため、碎片化の発生には CVD プロセス温度と試験温度の違いが少なくとも 250 K 以上は必要である。また、SiC の過大消耗は、保護層であるシリカが C/C 基材と反応して消耗することによって SiC の酸化が促進されるために発生したものと考えられる。表面およびクラックの隙間には多量のシリカの付着が認められ、内部の C/C 基材はまだ外部の空気から遮断されているように見える。図 3-2 を見ると、加熱開始から 10~20hr の領域で 2D-C/C 複合材テストピースの消耗が一時的に緩やかになっている領域がある。前記のように、この領域では既に CVD-SiC 膜が重度の損傷を受けているにもかかわらず消耗が進行しないのは、シリカによってそ

図 3-4 高温における Si-C-O 系の蒸気圧¹¹⁻¹²⁾

の損傷が封止されているためと考えられる。

加熱開始後 20hr 以上経過すると、再びテストピースの消耗が増大し、最終的に C/C 基材が完全に消失する。これは CVD-SiC 膜の損傷部を通してシリカが内部の C/C 基材と接触し、ガス化反応を起こして消耗するため、シリカ保護層が失われた部分では SiC が新たに酸化されてシリカ層を形成する自己補修作用が働く。シリカの消耗が激しい部分では必然的に CVD-SiC 膜の消耗も大きくなるため、最終的には SiC 膜が枯渇してシリカの生成が不可能になる。このような部分が一旦発生すると、内部の C/C 基材を保護する機能が失われるため、テストピースの消耗が急速に進むようになると考えられる。

SiC のパッシブ酸化およびシリカと炭素の反応について、各系の温度と総圧の関係を比較したものを図 3-4 に示す¹¹⁻¹²⁾。図から、系の総圧が環境圧以上に達した場合にはガス化による消耗が著しくなると共に、シリカが軟化するような高温においてはシリカのバブリングが発生することが予想される。図にはシリカと炭素の反応を二種類 (図中、①および②で表示) 示したが、①で示される SiC と CO を生成する反応では、系の総圧が大気圧に達する温度が約 1773K (1500℃) と低く、これ以上の温度では消耗が著しくなるものと考えられる。SiC のパッシブ酸化反応の場合は、系の総圧が大気圧に達する温度が約 2073K (1800℃) であり、図中 ①で示したシリカと炭素の反応の場合に比べて約 300K 高い。

以上のことから、高温でシリカと炭素の接触が考えられる場合には、約 1773 K 以上で SiC 膜の耐酸化機能が低下して消耗が大きくなる可能性があることが示される。このことは、今回行った加熱試験の 1973K における結果すなわち、CVD-SiC 膜の消耗が顕著であった、ことと符合している。

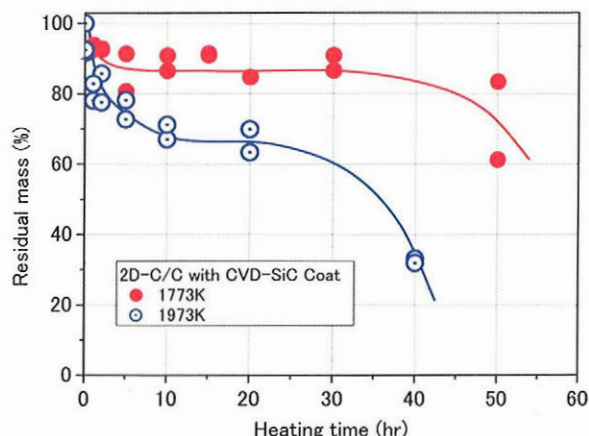


図 3-5 1773K (1500℃) と 1973K (1700℃) におけるテストピース残存質量の比較

3.2.2 1773K における特性

1773K (1500℃) および 1973K (1700℃) の空気中における CVD-SiC コーティング 2D-C/C 複合材の消耗特性を比較したものを図 3-5 に示す。加熱開始後 20hr 経過時点の残存質量を比較すると、1773K における消耗は 1973K に比べて約 20% 少なくなり、温度の影響が大きいことが分かる。1773K の場合、加熱開始後 5hr 経過までに約 10% 程度の大きな消耗が発生し、その後は 30hr 付近までほとんど消耗が進まずに経過するが、50hr 付近で再び消耗の進行が見られる。この消耗の傾向は 1973K の場合と同じであるが、1973K の場合には初期消耗量が約 30% と大きく、再び消耗が始まるまでの時間が短い。加熱初期の急激な消耗は CVD-SiC 膜に発生したクラックを通して侵入する空気によって引き起こされるが、SiC の酸化に伴って生成するシリカが CVD-SiC 膜のクラック開口部を封止するために、消耗が一旦抑制されるものと考えられる。高温状態では CVD-SiC 膜が熱膨張するために、クラックの開口幅が常温状態に比べて狭くなるものと考えられ、少量のシリカで効果的に開口部の封止が行われるものと思われる。1773K の場合には CVD-SiC 膜の顕著な消耗が認められず、内部の C/C 基材の消耗がかなり進んだ段階においても SiC 皮膜の形状は初期の形状を保っていた。このように、1973K の場合とは異なって CVD-SiC 膜の消耗が極めて少ないことから、1773K においてはシリカと内部の C/C 基材の反応がほとんど無かったものと推定される。1773K で試験した後のテストピースの一例を図 3-6 に示す。図 3-3 に示した 1973K の場合とは異なり、CVD-SiC 膜の碎片化、多量のシリカの生成、およびクラック境界付近における SiC 膜の過大消耗は認められない。

1773K ではテストピースの消耗量が 1973K の場合と比べて小さいが、加熱初期に急激な消耗が発生する傾

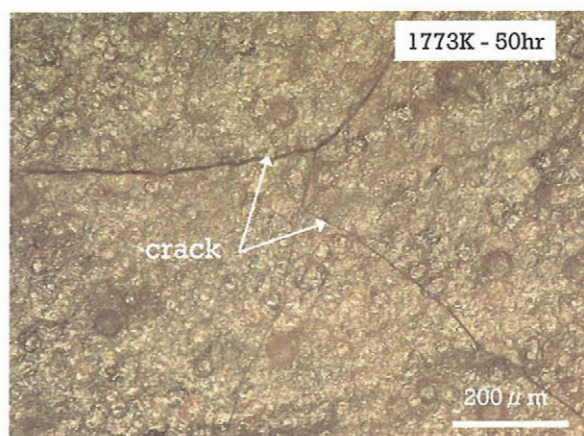


図 3-6 1773K (1500°C)、50hr 加熱後の
テストピース表面の様子

向は同じである。この初期の消耗を抑えるには、CVD-SiC 膜に発生したクラックを予め封止しておくことが効果的であると思われる。シリカ前駆体ポリマーを用いたクラック封止の試みについては後述する。

3.3 まとめ

C/C 複合材の耐酸化性向上を目的として、CVD-SiC 被覆 2D-C/C 複合材の 1773K および 1973K の空気中における消耗特性を取得した。20hr 加熱試験の結果を比較すると、1773K における消耗は 1973K の場合に比べて約 20%低下しており、温度の影響がかなり見られる。1773K ではテストピース表面の CVD-SiC 膜にほとんど消耗が見られなかったが、1973K の場合には CVD-SiC 膜に顕著な消耗が発生した。先の化学平衡計算による検討において予測されたように、1973K においては SiO_2 -C 系の反応に伴って SiC 膜の著しい消耗が発生したものと推測される。C/C 複合材の酸化耐久性を重視する場合には、約 1773K (1500°C) 以下の温度での使用が望ましいと思われる。

4. C/C 複合材の耐酸化性向上の試みと評価

これまでに述べてきたように、CVD-SiC 材を黒鉛材にコーティングした場合には優れた耐酸化性を発揮するが、C/C 複合材にコーティングした場合にはクラックの発生によって十分な耐久性が得られない問題がある。これとは別に、空気中における加熱時間が長くなった場合には SiC 膜にピンホールが発生する問題があり³⁾、これによって黒鉛材の酸化耐久性が制限される。しかしながら、C/C 複合材の場合には、このピンホールの問題は前記のクラックの問題が解決されない限り顕在化しない。

本章では C/C 複合材に被覆された SiC 膜に発生するクラックを抑制して酸化耐久性を向上させる試みにつ

いて述べる。クラックを抑制するために次の三つの試みを行った。すなわち、第一に、C/C 複合材と SiC コーティングの間に中間層を設けて熱膨張の整合を図る試みである。第二に、前と同じ目的で、C/C 複合材の表面付近に SiC 繊維を混紡する試みである。最後は SiC 膜に発生したクラックをシリカ前駆体ポリマーから形成されるシリカによって封止する試みである。これらの試みを施したテストピースを試作し、高温の空气中で加熱してその効果を調べた。

4.1 中間層を設けた耐酸化膜の試作と評価

CVD 法で形成した SiC 膜に発生するクラックの抑制を図る目的で、SiC 膜と基材である C/C 複合材の間に熱膨張係数の違いを緩和するための中間層を設けたテストピースを作成した。また、その効果を比較するために、中間層の無い標準のテストピースと等方性黒鉛材を基材に使用したテストピースも作成した。これらのテストピースを高温空气中で加熱してその効果を調べたので、その結果を以下に述べる。

4.1.1 テストピースの製作

テストピースの概要を表 4-1 に示す。テストピースは全部で 6 種類製作し、1 種類あたりの個数は 5 個とした。形状は全て同一とし、公称外形寸法は $30 \times 30 \times t$ 8mm である。耐酸化コーティングを施す基材としては、2D-C/C 複合材および比較のために等方性黒鉛材を用いた。2D-C/C 複合材は(株)大和田カーボン製 C/C-201 材、等方性黒鉛材は(株)東洋炭素製 IG-110 材である。耐酸化コーティングは①CVD-SiC 層のみ (一層構成)、②複合層+CVD-SiC 層 (二層構成)、③コンバージョン層+複合層+CVD-SiC 層 (三層構成) の三種類である。各層に期待する機能は次の通りである。すなわち、CVD-SiC 層は外部から侵入する酸素を遮蔽する機能、複合層は 2D-C/C 基材と CVD-SiC 層の熱膨張の違いを緩和して CVD-SiC 層のクラックを抑制する機能、コンバージョン層は 2D-C/C 基材とコーティング層の密着

表 4-1 テストピースの概要

T/P呼称	基 材	耐酸化コーティングの構成および膜厚
S1-G-1	等方性黒鉛材	一層構成(CVD-SiC層のみ) 総膜厚: 93 μm
S1-G-2	↑	二層構成(複合層+CVD-SiC層) 総膜厚: 152 μm
S1-G-3	↑	三層構成(コンバージョン層+複合層+CVD-SiC層) 総膜厚: 178 μm
S1-C-1	2D-C/C複合材	一層構成(CVD-SiC層のみ) 総膜厚: 136 μm
S1-C-2	↑	二層構成(複合層+CVD-SiC層) 総膜厚: 150 μm
S1-C-3	↑	三層構成(コンバージョン層+複合層+CVD-SiC層) 総膜厚: 175 μm

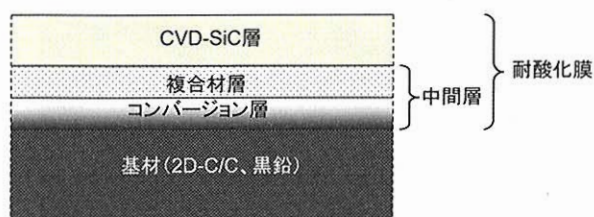


図 4-1 耐酸化膜の構成
(S1-G-3 および S1-C-3 テストピースの例)

性の向上を図る機能である。ここでは、基材と CVD-SiC 層の間に設けた複合層およびコンバージョン層のことを中間層と呼ぶ。中間層であるコンバージョン層と複合層の形成には大塚ら¹³⁻¹⁴⁾によって報告されていると同様な方法を用いた。図 4-1 に耐酸化コーティング層の模式図を示す。

耐酸化コーティング各層の形成手順は次の通りである。コンバージョン層は粒径 $10\mu\text{m}$ の Si 粉末 90wt%、ポリアセタール樹脂 9wt%、分散剤 1wt% を含んだスラリーをドクターブレード法によって基材の表面に塗布した後、 1600°C 、 0.01Pa の雰囲気中で 2hr の熱処理を行って Si/SiC 層を形成した。このようにして出来上がったコンバージョン層の厚さは $18\sim 32\mu\text{m}$ であった。次に、複合層はカーボン短繊維($\phi 7\times L40\mu\text{m}$) 8.6wt%、Si 粒 20wt%、ポリカルボシラン 17.8wt%、キシレン 53.6wt% から成るスラリーをドクターブレード法によって塗布し、後の CVD プロセス時の高温を利用して熱処理を行った。最終的に出来上がった複合層の厚さは $14\sim 59\mu\text{m}$ であり、組成はカーボン短繊維/Si/SiC から成る一種の複合材層である。最後に、CVD-SiC 層は四塩化ケイ素、メタン、水素を原料ガスとし、 1250°C 、 1.3kPa の環境下でテストピースの表面に高純度の SiC 層を形成した。4hr の CVD プロセスを 2 回行うことにより $93\sim 136\mu\text{m}$ の膜厚が得られた。

図 4-2 に試作完了後のテストピース表面の写真を示す。耐酸化コーティングに複合層を設けたテストピース (S1-G-2、S1-G-3、S1-C-2、S1-C3) では、複合層中に含まれるカーボン短繊維の形状が表面から窺われる。2D-C/C を基材としたテストピースの表面には微細なクラックが認められる。耐酸化膜が CVD-SiC 膜だけのテストピース (S1-C-1) のクラック幅は $5\sim 6\mu\text{m}$ 、耐酸化膜に中間層、すなわち複合層あるいはコンバージョン層と複合層を有するテストピース (S1-C-2 & S1-C-3) のクラックの幅は $2\sim 3\mu\text{m}$ と狭くなっており、中間層による効果が認められる。クラック密度については定量的な測定を行っていないが、顕微鏡を用いた目視観察ではクラック密度に大きな変化は見られなかった。以上の結果から、今回用いた中間層だけでは耐酸化膜に発生するクラックを完全に防止することが出

来ないことが分かった。

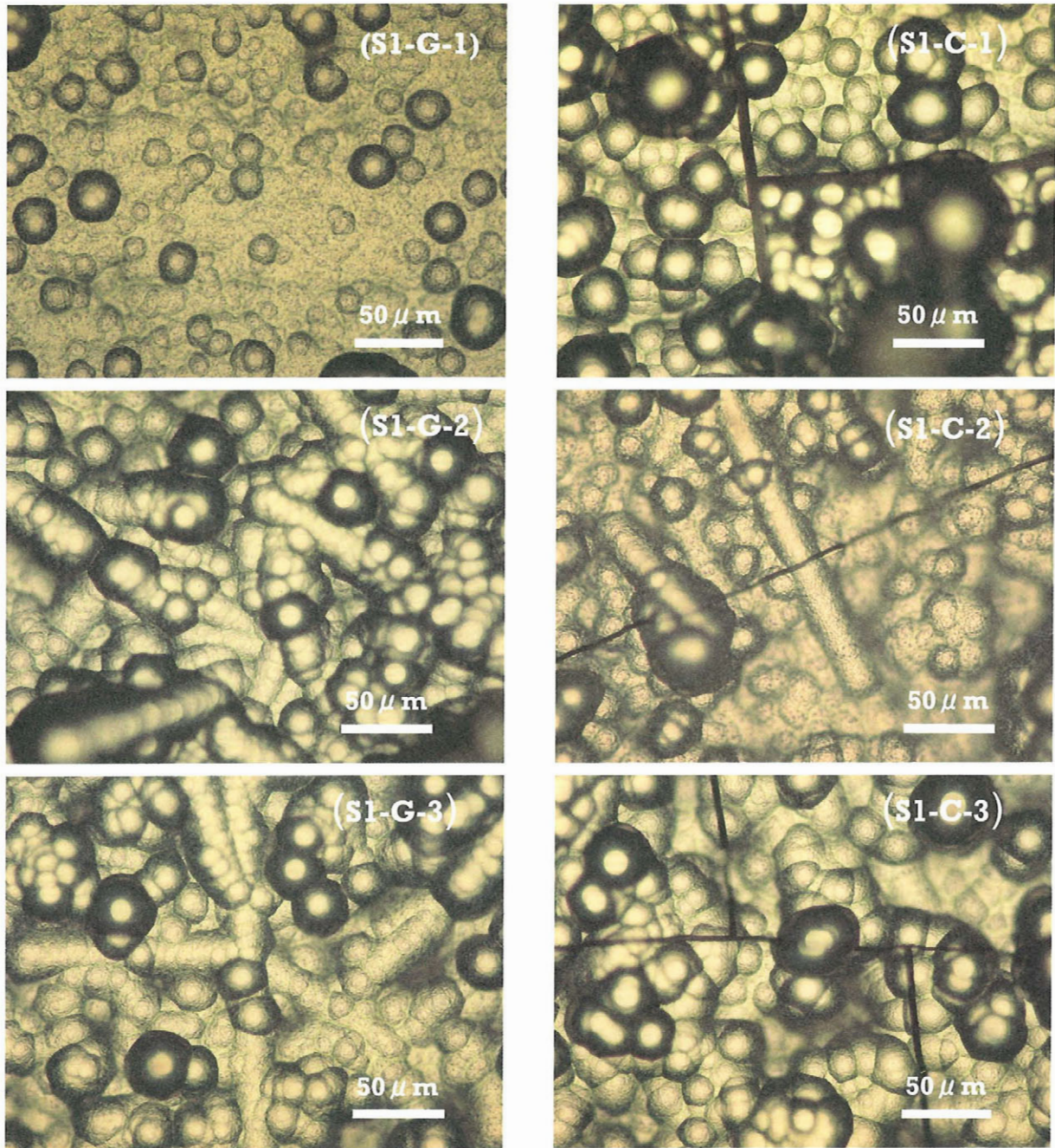
4.1.2 耐酸化性評価試験

製作が完了したテストピースは大気雰囲気電気炉によって加熱して耐酸化性の評価を行った。設定温度は 1973K (1700°C) とし、加熱時間は最大で 20.15 時間である。なお、 1973K における炉内温度の誤差は公称 $\pm 13.5\text{K}$ 以内である。テストピースを電気炉内で一定時間加熱した後、質量の変化を測定して消耗量の比較を行った。テストピースと炉壁材との接触による悪影響を避けるために、炉内に CVD-SiC 製の板を置き、その上にテストピースを載せて試験を行った。

加熱温度を決めるにあたっては以下のことを考慮した。すなわち、耐酸化膜最表面の CVD-SiC 層は、高温酸化性雰囲気でアクティブ酸化(式 2-1)あるいはパッシブ酸化(式 2-2)の反応を生じる。2 章で述べた化学平衡計算による検討から、雰囲気中の酸素の過不足によって酸化形態が影響を受けることが示された。すなわち、酸素が不足しない状態では 2000K 付近においても優れた耐酸化性を持ち、酸素不足の状態であってもアクティブ酸化が顕著になる温度は 1800K 以上と予想された。通常、CVD-SiC 耐酸化膜は表面にシリカ保護層が形成されるパッシブ酸化領域において使用されなければならない。CVD-SiC 層の保護膜となるシリカの軟化点は 1996K とされ¹⁵⁾、また SiC/SiO₂ 系の総ガス圧が 1 気圧に達する温度が約 2023K であるとの報告¹²⁾があり、これ以上の高温域ではシリカ層が溶融あるいはバブリングによって失われるものと考えられ、耐酸化性が著しく低下する恐れがある。これらの事を考慮し、また電気炉の最高使用温度が 1973K であることから、テストピースの評価温度として 1973K を選定した。

4.1.3 試験結果および考察

テストピースの残存質量および質量減少率と加熱時間との関係を各々、図 4-3 と図 4-4 に示す。なお、図 4-3 には比較のために、耐酸化膜の無い裸の等方性黒鉛材のデータを示した。図 4-3 から、全てのテストピースが裸の黒鉛材よりも酸化による消耗が著しく少なく、耐酸化膜が優れた効果を発揮していることが分る。また、テストピースの消耗特性が基材および耐酸化膜の構成の違いによって異なることが分かる。特に、図 4-4 に示した質量減少率には基材の影響が顕著に表れている。すなわち、2D-C/C 基材の場合は加熱初期の質量減少率が大きいものに対して、黒鉛基材の場合は小さいのが特徴である。これは図 4-2 の写真に示したように、耐酸化膜に発生するクラックの有無が関係している。なお、図 4-4 には裸の黒鉛材のデータを示してい



(a)基材：等方性黒鉛材

(b)基材：2D-C/C 複合材

図 4-2 加熱試験前のテストピースの表面の様子

ないが、質量減少率は約 $10,000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$ にも達しており、耐酸化膜を有するものよりも極めて大きい値である。

試験後の観察によれば、耐酸化膜が部分的に剥離している場合が認められた。剥離は最表層の CVD-SiC 層にのみ発生しており、中間層を持たない耐酸化膜では剥離の規模が大きい傾向がある。基材が 2D-C/C の場合は耐酸化膜に発生したクラックが関係するためか、基材が黒鉛の場合に比べて剥離の規模が小さい。

4.1.3.1 基材の違いによる影響

初めに、基材が 2D-C/C の場合であるが、加熱初期に急激な質量の減少が発生した後、減少が一旦停滞する領域が見られるのが特徴である。また、基材が黒鉛の場合と比べて、全体的に消耗が大きい。すなわち、2D-C/C を基材とした 3 種類のテストピースの内、2 種類 (S1-C-2, S1-C-3) については加熱初期の消耗の後、2~4hr で一旦消耗が緩やかになるが、その後再び急激に消耗が進む。残りの一つ (S1-C-1) はデータのばらつきが大きく明瞭ではないが、同様の傾向があるよう

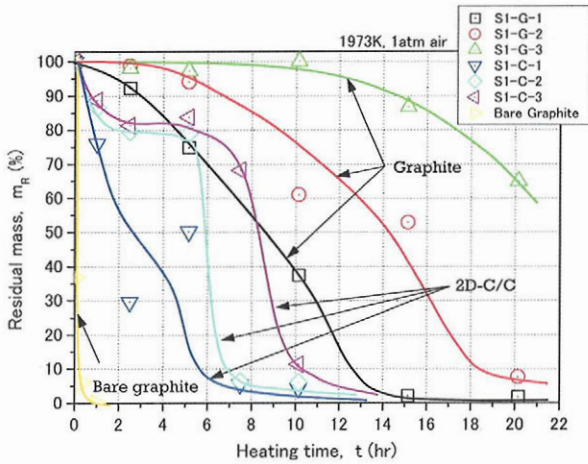


図 4-3 加熱試験後のテストピース残存質量の比較 (1973K 空气中)

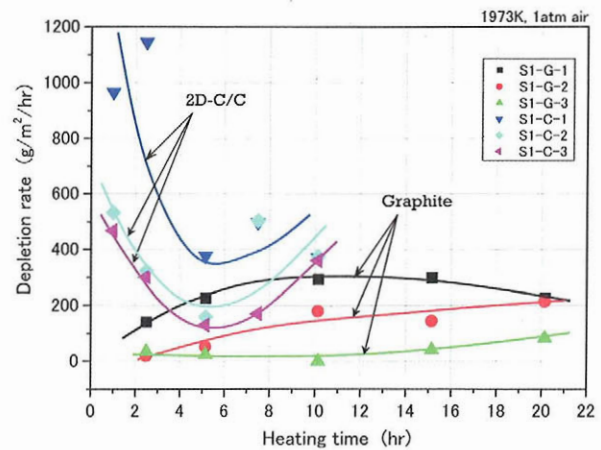
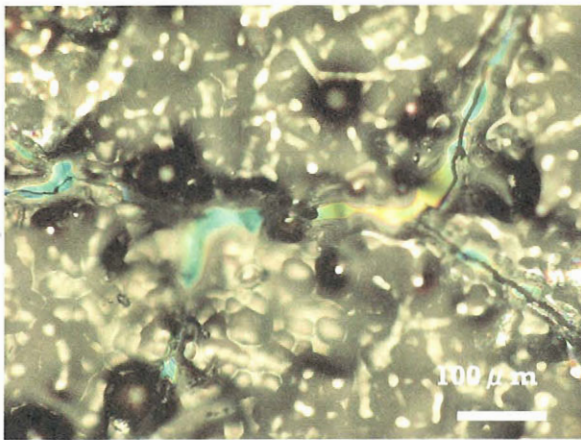
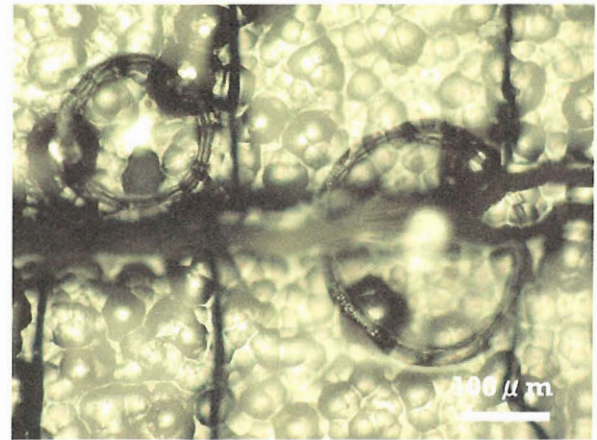


図 4-4 テストピースの消耗速度の比較 (1973K 空气中)



(a) シリカで封止されたクラック



(b) シリカの発泡

図 4-5 加熱試験後の 2D-C/C 基材テストピース表面の様子

に見える。一方、基材が黒鉛の場合は、加熱初期の質量の減少が極めて少なく、時間の経過と共に徐々に質量の減少が大きくなっていく。これらの特徴は図 4-4 に示した質量減少率からも明らかである。

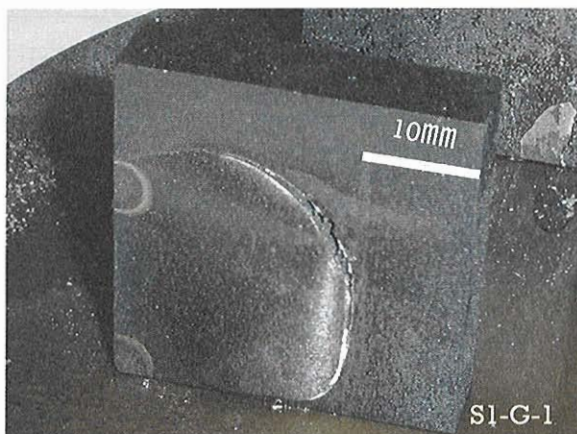
この基材による消耗特性の違いの理由は次のように説明できる。すなわち、2D-C/C 基材テストピースでは、既に耐酸化膜に生じているクラック（図 4-2 参照）を通して外部から空気が侵入するため、加熱初期に顕著な基材の酸化消耗が発生する。一方、黒鉛基材テストピースでは、耐酸化皮膜にクラックがほとんど見られないため、加熱初期の酸化消耗が顕著ではない。また、2D-C/C 基材テストピースの場合、2~4hr 付近で消耗が緩やかになるのは、耐酸化膜を構成している SiC あるいは Si が酸化されてシリカ (SiO_2) を生成し、これがクラック部分を封止するためと考えられる。図 4-5 にシリカ膜で封止されたクラックの一例を示す。

耐酸化膜にクラック等の損傷がある場合には、シリカと炭素基材が損傷部を通して接触し、式(2-4)および式(2-5)に示した反応によって消耗することが考えられる。特に、式 (2-4) は SiO の発生によってシリカが

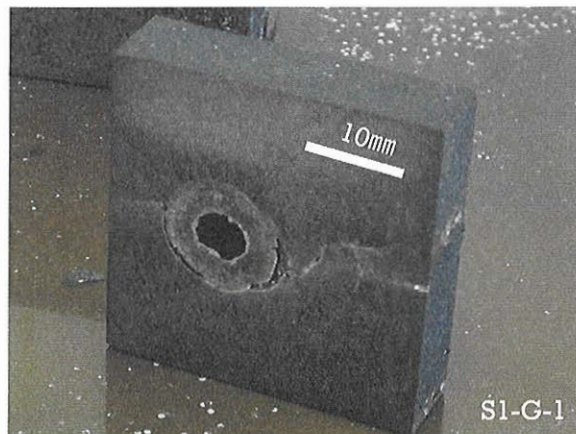
消耗する反応である。前述の化学平衡計算によれば、SiO の発生が顕著になるのは約 1900K 以上の温度であるが、約 1773K (1500°C) 以上でシリカと黒鉛が反応するとの報告¹⁶⁾もある。また、 SiO_2/C 系の総圧が 1 気圧に達するのは、 SiO_2/SiC 系よりも大幅に低い約 1773K (1500°C) とされ¹¹⁾、これ以上の高温域では内圧の上昇とシリカの粘性の低下によってシリカのパブリングが発生し易くなると考えられる。本実験では加熱温度を 1973K としたため、シリカの消耗反応およびシリカのパブリングの両方が観察された。

この場合、たとえシリカの消耗とパブリングが発生しても、SiC あるいは Si から生成されるシリカの供給が続いている限り、シリカの損傷封止機能が働いて外部からの空気の侵入が抑えられ、炭素基材の急激な消耗には至らないと考えられる。C/C 基材のテストピースで見られた、加熱初期の急激な質量の減少の後、一旦、質量の減少が停滞する領域が見られるが、この停滞区間では CVD-SiC 膜の損傷がシリカによって良好に封止されていたものと思われる。

耐酸化膜に損傷があっても、加熱開始後ある時間ま



(a)CVD-SiC 膜が剥離した例



(b)ピンホールが発生した例

図 4-6 加熱試験後の等方性黒鉛基材テストピース表面の様子

ではシリカによって損傷が封止されるためにテストピースの消耗は穏やかに進むが、この間にもシリカと炭素の反応によってシリカの消耗が続いているものと考えられる。このような状況下で発生したと思われる、CVD-SiC 膜のクラック付近で見られたシリカのバブリングの例を図 4-5(b)に示した。このようにして、シリカの生成源である SiC 膜が消耗され尽くした部分が発生すると、炭素基材の表面が酸化性雰囲気に出るため、基材部分で激しい酸化消耗が起こるものと考えられる。図 4-3 の C/C 基材テストピースが 5~8hr 以降で急激に消耗している領域がこのような状態に相当するものと考えられる。また、炭素基材が直接空気に触れる状況では、発熱によって雰囲気温度よりも高温になる部分が生じ、テストピースの消耗を一層促進することも考えられる。

一方、黒鉛基材テストピースの場合には、図 4-6 に示すような耐酸化膜の剥離あるいはピンホールの発生が消耗のきっかけとなる。2D-C/C 基材に比べて消耗が小さいのは、耐酸化膜に発生するクラックがほとんど無いためである。しかしながら、一旦、耐酸化膜に損傷が発生すると、損傷の軽重によって消耗の進み具合は異なるが、基材の酸化の進行を止めるのは困難となる。1973K (1700℃) の高温において SiC 膜の損傷部を通して炭素基材とシリカが接触した場合には、前述したように両者の消耗が起こるため、シリカ膜による SiC 損傷部の保護効果は短期的なものになると予想される。従って、耐久性を重視する場合には、使用温度をシリカと炭素の反応が無視できる 1773K (1500℃) 以下に制限すべきと思われる。

4.1.3.2 耐酸化膜の構成による影響

図 4-3 および図 4-4 に示したように、耐酸化膜の構成層数が多いテストピースほど消耗の進行が遅く、こ

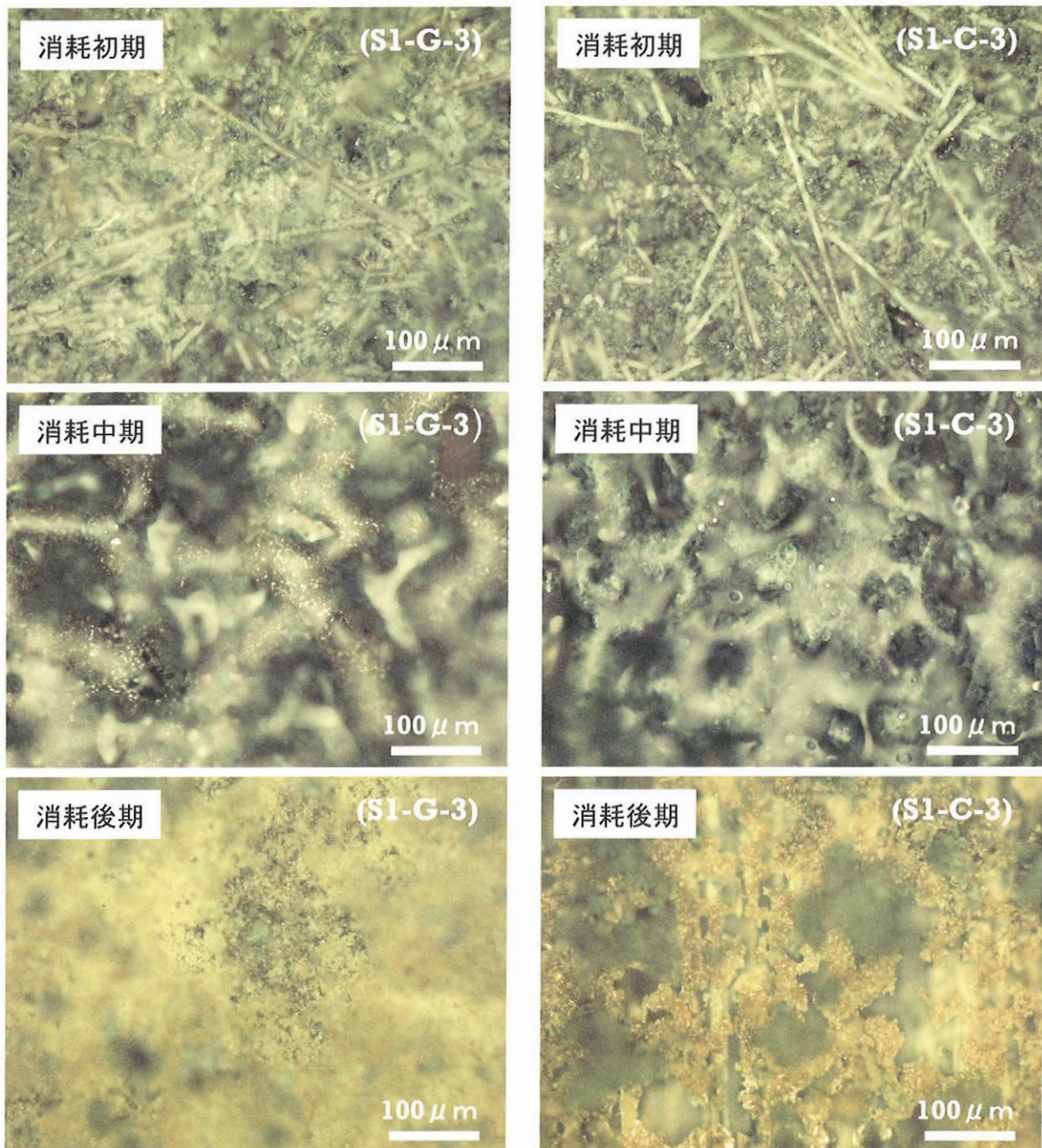
表 4-2 中間層による耐酸化性向上効果
(残存質量 80%での比較)

耐酸化膜の構成	一層構成	二層構成	三層構成
基材: 2D-C/C複合材	1	5	7
基材: 等方性黒鉛材	1	2	4

の傾向は基材の違いによるものではない。本実験ではテストピースの試作数に制約があり、多数のデータを取得することが出来なかった。このために、データのばらつきの範囲を示すまでに至らなかったが、各テストピースの耐酸化性を大雑把に比較したものを表 4-2 に示す。耐酸化性は耐酸化膜が一層構成、すなわち CVD-SiC コーティングのみを施したテストピースを基準として、各テストピースの残存質量が初期の 80% に達する時間を比較したものである。表から、基材が 2D-C/C の場合で、耐酸化膜を二層あるいは三層構成とした場合に耐酸化性の向上が特に顕著であることが分かる。

この耐酸化性の向上は以下のような理由によるものと考えられる。すなわち、二層あるいは三層構成の耐酸化膜は各々、CVD-SiC 層に加えて複合層あるいはコンバージョン層+複合層を有している。前述したように、コンバージョン層あるいは複合層を形成する際に Si 粉末を用いるが、熱処理によってこれらの一部は SiC に転化されるが、一部は Si のまま残る。特に、複合層は熱処理温度が低いために残留 Si が多くなるものと思われる。この Si リッチ層が耐酸化性の向上に寄与しているものと考えられる。

三層構成の耐酸化膜を持つテストピースで CVD-SiC 層が剥離した部分に露出した複合層の消耗の様子を図 4-7 に示す。消耗初期ではカーボン短繊維が認められるが、消耗が進むにつれて繊維は消失し、消耗後期ではコンバージョン層と基材が露出している。図の写真では明瞭ではないが、全ての段階で CVD-SiC



(a) 基材：等方性黒鉛材

(b) 基材：2D-C/C 複合材

図 4-7 CVD-SiC 層はく離部における中間層（複合層）の消耗の様子

層が剥離した部分の表面はシリカで覆われている。これらのことから、二層あるいは三層構成の耐酸化膜を持つテストピースでは、最表層の CVD-SiC 層が剥離した場合でも、その下側にある複合層およびコンバージョン層が耐酸化機能を発揮することが明らかである。この場合、シリカの消耗が激しくなるものの、1973K (1700°C) においてもシリカ膜による耐酸化機能が有効に働くことが明らかである。

4.1.4 まとめ

C/C 基材と CVD-SiC 膜の間に中間層を設けることに

よって SiC 膜に発生するクラックの抑制を図ったテストピースを試作して、1973K (1700°C)、1atm の空气中で耐酸化性の向上効果を調べた。得られた主な結果は次の通りである。

中間層を設けることによって CVD-SiC 層に発生するクラックを完全に防止することは出来なかったが、クラックの隙間を小さくする効果が認められ、耐酸化性の向上が得られた。耐酸化性の向上は、耐酸化膜の酸化によって生成するシリカが耐酸化膜自体の損傷を封止するために生じる。シリカによるこの自己封止作用は 1973K においても有効であるが、シリカと基材の

炭素が接触すると反応を起こして消耗するため、その封止効果は短期的なものである。中間層はSiC膜のクラック発生を抑制する働きの他に、シリカ生成のための原料供給源となるため、シリカによる封止効果を持続させる働きを持つ。

4.2 C/C 複合材に SiC 繊維を混紡したテストピースの試作と評価

C/C 複合材に耐酸化性を付与するために、通常、CVD-SiC 膜でその表面を被覆することが行われる。この場合、C/C 基材と SiC 材の熱膨張係数が異なることが原因で SiC 膜にクラックが発生するため、十分な酸化耐久性を得るまでには至っていない。このため、このクラックの発生を防止することは C/C 複合材の耐酸化性を高める上で重要な課題となる。前述したように、SiC 膜と基材の間に中間層を設けて熱膨張係数の整合を図る試みによって、一定の耐酸化性の向上が得られたが、その効果はまだ不十分なものである。ここでは、C/C 複合材のプリフォーム製作過程においてその表層部分に SiC 繊維を混紡し、C/C 基材と SiC コーティングの熱膨張の違いを緩和することを試みた。以下に、テストピースの試作および耐酸化性の評価について述べる。

4.2.1 テストピースの製作

4.2.1.1 基材

テストピースに用いた基材は全て 3D-C/C 複合材である。全て炭素から成る標準的な C/C 複合材の他に、C/C 基材と SiC 材の熱膨張係数の整合を図るために、C/C 複合材の表層付近に炭化ケイ素繊維を混紡した C/C 複合材を二種類作成した。図 4-8 に基材の繊維の配置を示す。図の(a)は全て炭素繊維製の標準基材、(b)は最も表面側にある炭素繊維のクロスプライ層を炭化ケイ素繊維に置き換えたもの、(c)は(b)に加えてその下層のクロスプライ層に炭素繊維と炭化ケイ素繊維を交互に織り込んだものである。C/C 基材に使用した炭素繊維は(株)東レ製のトレカ®T300-6000、混紡した炭化ケイ素繊維は(株)宇部興産製のチラノ繊維®SA である。基材のマトリックスはフェノール樹脂およびピッチを含浸して 1873K で炭化焼成を行う工程を 8 回繰り返して形成した。出来上がった基材の公称寸法は 30 mm×30 mm×t 8 mm である。

4.2.1.2 耐酸化コーティング

これら三種類の基材に被覆した耐酸化コーティングは、前節で述べた中間層付 CVD-SiC コーティングとした。中間層としてはコンバージョン層と複合層の二種類があり、コンバージョン層と複合層の両方を有する

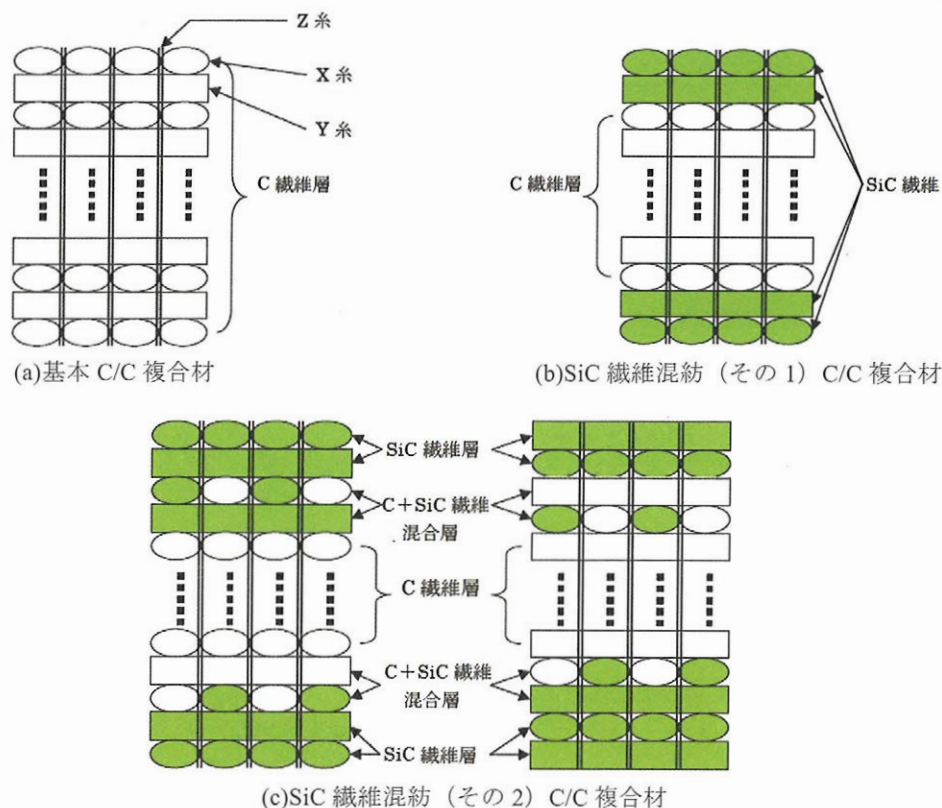


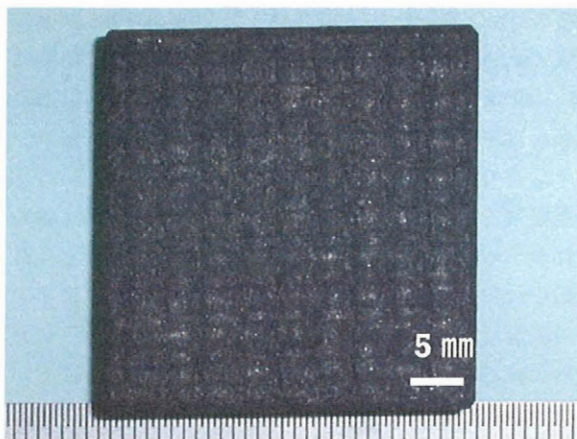
図 4-8 3D-C/C 基材とその表層部に SiC 繊維を混紡した基材の繊維配向パターン

ものと複合層だけを有するものの二種類を作成した。なお、これら中間層の詳細は先の 4.1 節で述べた通りである。テストピースの寸法の変化から求めた耐酸化コーティングの厚さは $99 \sim 129 \mu\text{m}$ であった。テストピースの概要を表 4-3 に示す。三種類の基材と二種類の耐酸化コーティングの組み合わせから、テストピースは全部で 6 種類となり、その数量は合計 27 個である。

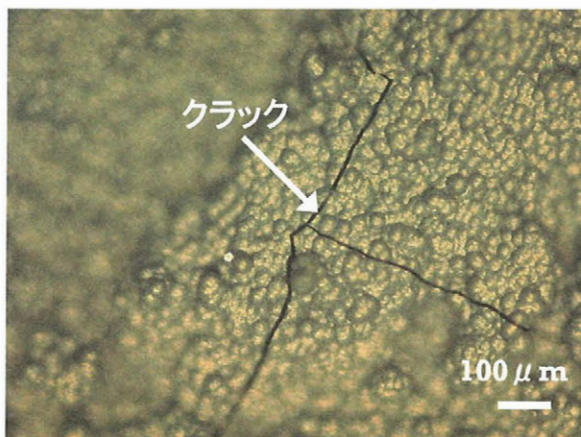
試作完了後にテストピース表面を観察したところ、耐酸化コーティングの表面にクラックが発生しているのが認められた。このことから、基材である C/C 複合

表 4-3 テストピースの諸元

テストピース呼称	基材の構成	耐酸化膜の構成	数量
S2-C1-1	3D-C/C (全てC繊維)	コンバージョン層+複合層+CVD-SiC層	7
S2-C1-2	↑	複合層+CVD-SiC層	2
S2-C2-1	3D-C/C (SiC混紡①)	コンバージョン層+複合層+CVD-SiC層	7
S2-C2-2	↑	複合層+CVD-SiC層	2
S2-C3-1	3D-C/C (SiC混紡②)	コンバージョン層+複合層+CVD-SiC層	7
S2-C3-2	↑	複合層+CVD-SiC層	2



(a) テストピースの外観



(b) 耐酸化コーティングに発生したクラック

図 4-9 テストピースの外観と耐酸化コーティングの表面 (加熱試験前)

材に SiC 繊維を混紡するだけではクラックの発生を防止するには不十分であることが示された。完成したテストピースの全体写真と耐酸化コーティングに発生したクラックの一例を図 4-9 に示す。

耐酸化コーティングに発生するクラックを抑制出来なかったのは、降温時の収縮によって発生する熱応力を C/C 基材表面に混紡した SiC 繊維によって十分に緩和、吸収しきれなかったためである。後に述べる評価試験において、耐酸化コーティングが焼失した部分で見られた、混紡 SiC 繊維の破断した例を図 4-10 に示す。この SiC 繊維の破断は、テストピースの製作が完了した時点で既に発生していたものと考えられる。

耐酸化コーティングの様子を調べるために、S2-C1-1、S2-C2-1、S2-C3-1 テストピースを各々個ずつ切断し、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて耐酸化コーティングの断面の分析を行った。図 4-11 に、S2-C3-1 テストピースの耐酸化コーティング断面の反射電子像 (組成像) の一例を示す。図 4-12 に、図 4-11 中の下部中央にある矢印で示したラインに沿って行った組成分析の結果を示す。図 4-11 に示した組成像

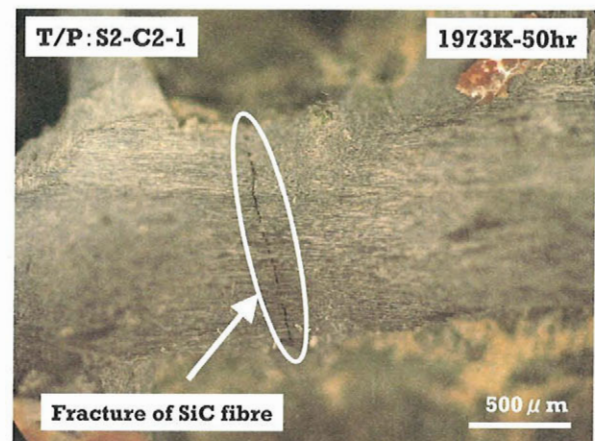


図 4-10 混紡した SiC 繊維に破断が発生した例

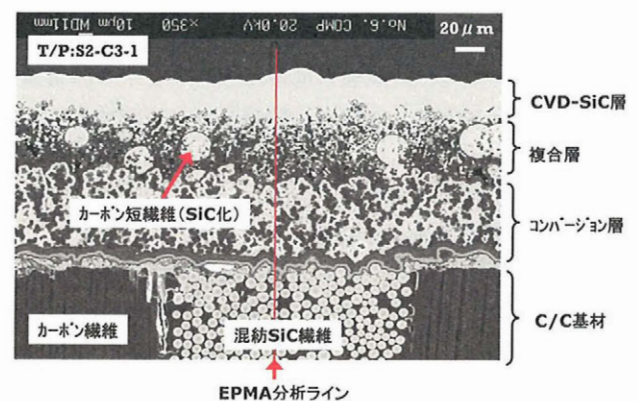


図 4-11 耐酸化コーティング断面部の反射電子像 (組成像) の一例

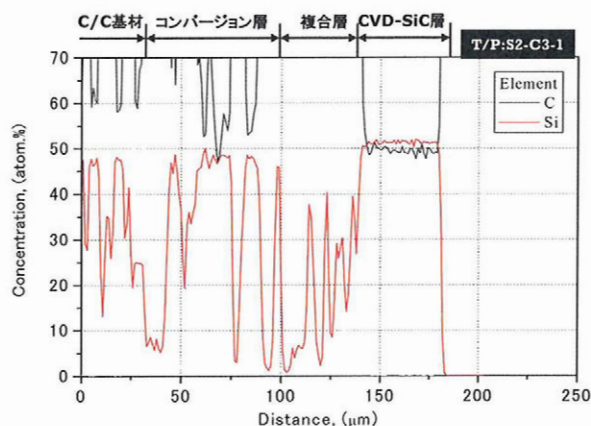


図 4-12 耐酸化コーティング断面部の組成 (EPMA 分析) の一例

は、軽い元素が暗い色、重い元素が明るい色で示されるため、そのコントラストから定性的な組成の分布を知ることが出来る。すなわち、CVD-SiC 層がかなり均一な組成であること、複合層に含まれるカーボン短繊維が SiC 化しているらしいこと、複合層とコンバージョン層では Si と C の組成がかなり不均一であることなどが分る。これらのことは、図 4-12 に示した EPMA による組成の定量結果に明瞭に現れている。

4.2.2 耐酸化性評価試験

試作したテストピースは電気炉を用いて大気圧の空气中で 1973K (1700℃) に加熱して酸化による消耗特性を調べた。テストピース S2-C1-1、S2-C2-1、S2-C3-1、すなわち耐酸化コーティングの中間層としてコンバージョン層と複合層の両方を持つテストピースについては、加熱時間を変えた 5 回の試験を行った。中間層にコンバージョン層を持たない S2-C1-2、S2-C2-2、S2-C3-2 テストピースについては、数量的な制約によって試験回数を 2 回に留めざるを得なかった。加熱時間は 1~50.15hr の範囲で変化させた。炉壁材とテストピースの接触による悪影響を防ぐために、炉床に CVD-SiC 製の板を敷いてその上にテストピースを載せて試験を行った。試験の前後にテストピースの質量の測定とテストピース表面の観察を行って耐酸化性を評価した。

4.2.3 試験結果および考察

評価試験後のテストピースの残存質量と加熱時間の関係を図 4-13 に示す。また、質量減少率と時間の関係を図 4-14 に示す。なお、比較のために、今回と同構成の耐酸化コーティングを持つ前述の 2D-C/C 基材テストピース S1-C-2、S1-C-3 のデータを両図中に示した。

最初にコンバージョン層付の S2-C1-1、S2-C2-1、

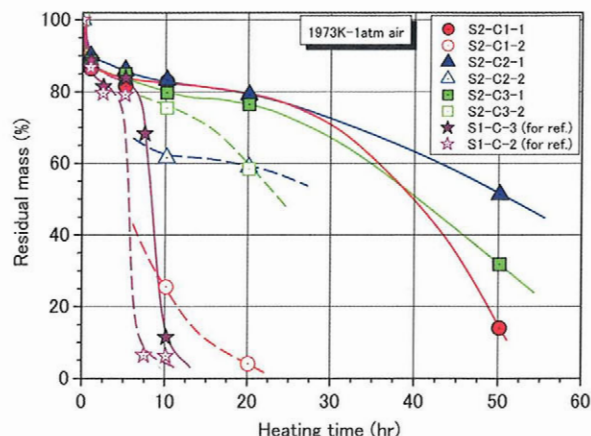


図 4-13 加熱試験後のテストピース残存質量の比較 (1973K 空气中)

S2-C3-1 テストピースの結果について述べる。この三種類のテストピースの消耗特性は 20hr まではほとんど同じであり、消耗量は 10hr 時点で 17~20%程度、20hr 時点で 21~23%程度である。S2-C1-2 テストピースの結果を基準としてこの場合の消耗低減効果を求めると、10hr 時点で -73~-78%程度、20hr 時点で -75~-78%程度となる。SiC 繊維を基材に混紡した効果は 20hr 以上の領域で認められ、50hr 時点で比較した消耗低減効果は -14~-49%程度である。また、1hr の加熱で 10%以上の顕著な質量の減少が見られ、この領域では耐酸化コーティングの機能が不完全であったことを示している。目視観察ではテストピースの表面に明瞭な損傷は認められなかったが、顕微鏡観察では耐酸化コーティングの微小な欠落が認められた。また、耐酸化コーティングの表面にはシリカ層が形成されており、コーティングの欠落部およびクラック部がシリカで封止されている様子が見られた。図 4-15 に耐酸化コーティングが欠落した部分の一例を示す。

顕微鏡観察によれば、耐酸化コーティングの欠落は複数のクラックが交わる部分で多く発生しているように見えることから、試験時に高温まで昇温される際に熱膨張に伴って発生する応力によってクラック交差部分のエッジが欠けたものと思われる。試験温度が 1973K であるのに対して、CVD-SiC コーティングプロセスの温度が 1523K と低いことから、試験温度ではコーティングに圧縮応力が働いていたものと考えられる。

加熱時間が 1 hr 以上になった場合には、テストピースの消耗は急速に小さくなり、約 20hr まで緩やかな消耗が続く。消耗が緩やかになった理由は、耐酸化コーティングの損傷部が自身の酸化に伴って生成されるシリカで封止されたためと考えられる。先の 4.1.3 節でもこのような領域があることを述べたが (図 4-13 中の S1-C-2、S1-C-3)、今回の結果は先に述べた中間層付

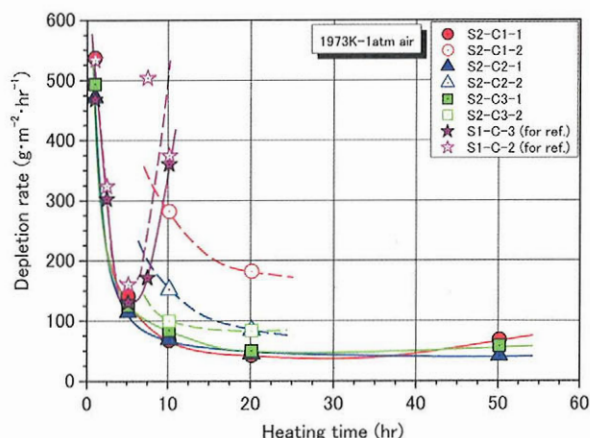


図 4-14 テストピースの消耗速度の比較(1973K 空気中)

CVD-SiC 耐酸化膜の場合と比較して、その効果が時間にして約 4 倍の間持続している。

次に、耐酸化コーティングの中間層にコンバージョン層を持たないテストピースの結果について述べる。SiC 繊維を混紡していない純粋な C/C 基材テストピース (S2-C1-2) の消耗が最も大きく、10hr 加熱後の消耗質量は約 75%、20hr 加熱後では約 96%である。一方、SiC 繊維を混紡した C/C 基材を持つテストピース (S2-C2-2, S2-C3-2) は 10hr 加熱後の消耗質量が各々、38%と 25%、20hr 加熱後では両者ともに約 41%である。S2-C1-2 テストピースの結果を基準として SiC 繊維の混紡による消耗低減効果を求めると、10hr および 20hr 加熱後の比較で -48～-67%の範囲にあった。このように、SiC 繊維の混紡によってテストピースの耐酸化性が著しく向上することが明らかになった。

表 4-4 に、全テストピースの 10hr および 20hr 加熱後の消耗質量と消耗低減効果をまとめた結果を示す。今回の試験では、中間層として設けたコンバージョン層が耐酸化性の向上に大きく寄与しているが、コンバージョン層を持たないテストピースでは C/C 基材の表層に混紡した SiC 繊維による耐酸化性の向上効果が顕著に認められた。前述したように、SiC 繊維の混紡によって耐酸化コーティングに発生するクラックを防止出来なかったため、今回得られた耐酸化性の向上は主として、コンバージョン層および C/C 基材表面に混紡した SiC 繊維の酸化に伴って形成されるシリカが長時間に亘って耐酸化コーティングの損傷を封止したことによるものと考えられる。

4.2.4 まとめ

C/C 複合材の耐酸化コーティングに発生するクラックを防止する目的で、C/C 複合材の表層に SiC 繊維を混紡し、中間層と CVD-SiC 層から成る耐酸化コーティ

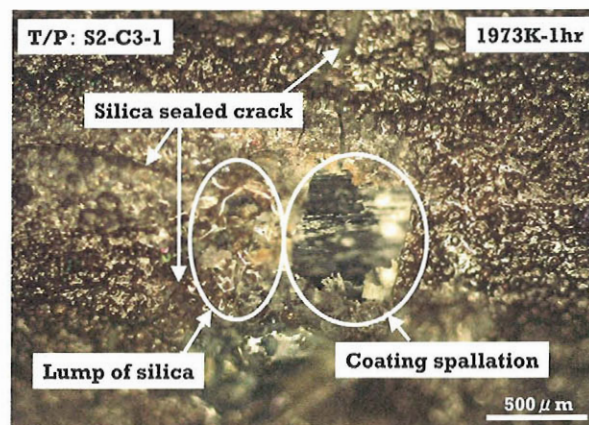


図 4-15 加熱試験によって耐酸化コーティングが欠落した例

表 4-4 SiC 混紡および中間層によるテストピースの消耗低減効果の比較

テストピース No.	加熱温度/時間: 1973K/10.15hr		加熱温度/時間: 1973K/20.15hr	
	消耗質量/初期質量	消耗低減効果	消耗質量/初期質量	消耗低減効果
S2-C1-1 (基準 C/C) (コンバージョン層有り)	17.17%	-76.94%	21.75%	-77.33%
S2-C2-1 (SiC 混紡①) (コンバージョン層有り)	16.72%	-77.55%	20.84%	-78.28%
S2-C3-1 (SiC 混紡②) (コンバージョン層有り)	20.25%	-72.81%	23.59%	-75.41%
S2-C1-2 (基準 C/C) (コンバージョン層無し)	74.48%	0% (基準)	96.94%	0% (基準)
S2-C2-2 (SiC 混紡①) (コンバージョン層無し)	38.42%	-48.42%	41.09%	-57.17%
S2-C3-2 (SiC 混紡②) (コンバージョン層無し)	24.56%	-67.02%	41.57%	-56.67%

ングを持つテストピースを試作してその耐酸化性を評価した。耐酸化コーティングに発生するクラックを完全に防止することは出来なかったが、基材に混紡した SiC 繊維および中間層に由来するシリカのクラック封止の持続によると考えられる耐酸化性の向上が認められた。10hr および 20hr 加熱時の消耗低減効果は各々、-48～-78%および -57～-78%であった。

4.3 SiC コーティングに発生したクラックの封止の試み

C/C 複合材を被覆した SiC コーティングにはクラックが発生し、これが原因となって加熱初期に C/C 複合材に大きな消耗が発生することを前節までに述べた。この初期消耗を低減させる目的で、シリカガラスによる SiC コーティングのクラックの封止を試みた。シリカの軟化点は約 2000K と高いため、シリカを溶融させてテストピースの表面に塗布することはかなりの困難を伴うと思われる。そこで、シリカ前駆体ポリマーであるペルヒドロポリシラザン (Perhydropolysilazane, PHPS) から常温の空气中で直接シリカを形成する方法

で SiC コーティングに発生したクラックの封止を試みた。更に、クラック封止処理を行ったテストピースを高温空气中で加熱してその効果を調べた。以下にこれらの結果について述べる。

4.3.1 テストピースのクラック封止処理

CVD-SiC 膜に発生したクラックを封止する物質としては、シリカガラスが最も適していると判断した。その理由は、ガラス中で最も軟化点が高く、高温における酸素の拡散係数が小さく、更に SiC の酸化物と同じ物質であるためである。シリカガラスを直接溶融して塗布することは容易でないため、シリカ前駆物質を用いて比較的容易にシリカ形成が可能な方法を選択した。通常、シリカ膜は TEOS(Tetraethyl Orthosilicate) 等を原料として、ドライ方式である CVD 法あるいは PVD 法、ウェット方式であるゾル-ゲル法等で形成される¹⁷⁻¹⁸⁾。しかしながら、前者では装置が高価であり、後者では 773K(500℃) 以上での熱処理が必要となる。更に、両方法ともに処理対象物の寸法が装置の大きさによって制限を受ける。このようなことから、寸法の制限が無く、簡便かつ安価な方法として、常温大気中でシリカガラスの形成が可能な PHPS ポリマーに着目した。PHPS を含んだ溶剤は塗料と同様に塗布することが可能であり、更に常温の空气中でシリカに転化するために高価な真空チャンバーあるいは熱処理炉等の設備が不要である。寸法、形状等による制約が無いために大型の対象物にも容易に適用できる利点がある。

PHPS がシリカに転化するプロセスは式(4-1)、式(4-2)で表される。その模式図を図 4-16 に示す。

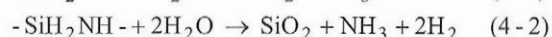
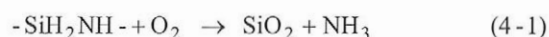
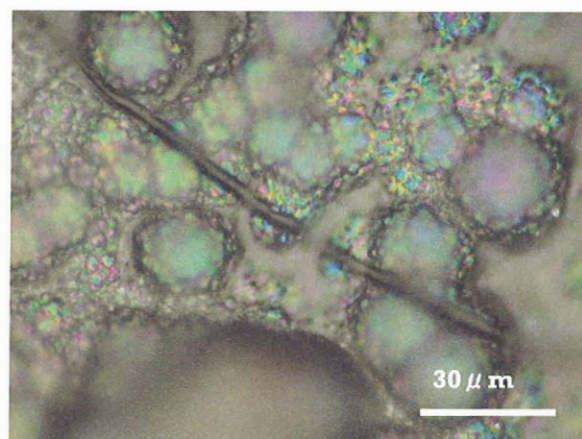


図 4-16 シリカ前駆体ポリマー (PHPS) からシリカへの転化プロセス

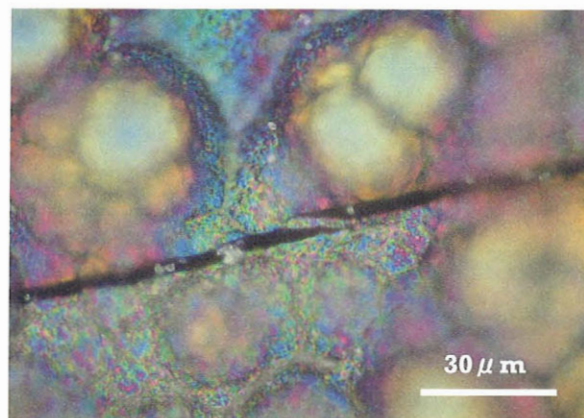
PHPS は空気中の酸素あるいは水蒸気を取込んでシリカに転化するが、(4-2)式による水蒸気との反応が支配的と考えられている。PHPS からシリカへの転化は雰囲気空气中の水分が多いほど、また温度が高いほど促進される。1回の塗布によって形成されるシリカ膜の厚さは 1~2 μm 程度とされるため¹⁹⁾、これ以上の膜厚が必要な場合には処理回数を増やして対処すれば良い。

PHPS ポリマーを用いたクラックの封止処理は次の通りである。最初に、テストピースとする CVD-SiC コーティング付 2D-C/C 複合材および裸の 2D-C/C 複合材の表面に PHPS ポリマーを 2% 含む溶剤 (商品名: ALCEDAR COAT[®]) をスプレーガンによって十分に塗布した。次に室温で 4 hr 放置して有機溶剤を蒸発させたのち、423K (150℃) の空气中で 6hr の加温処理を行ってシリカへの転化促進を図った。更に、室温の空气中に一週間放置した。シリカへの転化は室温で可能であるが、転化時間を短縮するために加温を行った。

一連のクラック封止処理を完了した CVD-SiC コーティング付 C/C 複合材テストピースの表面の写真を図 4-17(a)~(b)に示す。テストピースの表面に干渉色が認



(a)クラックの封止が良好なケース



(b)クラックの封止が不完全なケース

図 4-17 PHPS 転化シリカによる CVD-SiC 膜に発生したクラックの封止状況

められることから、表面にシリカ薄膜が形成されていることが窺える。図の(a)は PHPS 転化シリカによって CVD-SiC 膜のクラックが封止されている例、(b)はクラックの封止が不完全な例である。観察によれば、クラックの幅がおおよそ $2.5\mu\text{m}$ 以下の場合に封止が良好であることが多く、クラックの幅がこれ以上広い場合には封止が不完全であることが多い。クラックの幅が広い場合には PHPS ポリマーが隙間に保持され難いため封止が不完全になるものと考えられる。一回のシリカコート処理では封止出来るクラックの幅に限度のあることが分かったが、複数回の処理を行うことによってある程度の改善が得られるものと思われる。

4.3.2 クラック封止処理したテストピースの評価

PHPS ポリマーによるクラック封止処理を施したテストピースを 1773K (1500℃) の空气中で加熱してその効果を調べた。加熱温度を 1773K とした理由は次の通りである。すなわち、先の図 2-10 ~ 図 2-12 に示した $\text{SiO}_2\text{-C}$ 系の化学平衡計算の結果、および 3 章で述

べた 1973 K および 1773 K における加熱試験結果から、1973 K ではクラック封止に用いたシリカと炭素基材の反応が不可避と考えられる。このため、このようなシリカと炭素基材の反応がほとんど観察されず、実用的な耐久性が期待できる 1773 K を評価温度とした。

本試験では加熱初期の消耗抑制が目的であるため、加熱時間は最大で 10hr とした。図 4-18 に評価試験の結果を示す。なお、比較のために、図中にはクラック封止処理を施していないテストピースのデータも示した。PHPS ポリマーによる処理を施した 2 種類のテストピースは両方とも消耗が小さくなっており、耐酸化性の向上に寄与していることが分かる。すなわち、図 4-19 に示すように、CVD-SiC コーティング付 2D-C/C テストピースではクラック封止処理によって約 30% 程度の消耗量の低減が得られた。一方、CVD-SiC コーティングを施していないテストピースでは PHPS ポリマー処理の有無に関わらず消耗がかなり急激であるが、PHPS ポリマー処理によって 3~15% の消耗量の低減が見られた。以上から、PHPS ポリマー処理によってテストピースの耐酸化性は向上するが、外部から侵入する空気を完全に遮断出来ていないことが分かった。この原因は図 4-17 に示したようなクラックの封止が不完全な部分から空気が侵入したためと考えられる。耐酸化性が向上した理由は、部分的ながらも、PHPS 転化シリカによってクラックが封止され、クラック部全体の開口面積が減少したためと考えられる。

裸の 2D-C/C 複合材に直接 PHPS ポリマー処理を施したテストピースを 1773K で 30 分加熱した後の表面の様子を図 4-20 に示す。図の(a)はテストピース全体の様子、(b)はシリカ膜面を拡大した様子を示したものである。このテストピースは内部の 2D-C/C 基材の約半分が焼失しているにもかかわらず、表面に施されたシリカ膜は初期のテストピースの形状をほぼ保っており、C/C 基材との密着面にあった炭素繊維の配向模様が明瞭に残っている。これらのことから、PHPS ポリマーから生成されたシリカは 1773K の高温空气中では十分な耐熱、耐酸化性を発揮することが分かった。図 4-20 (b) に示したシリカ膜の表面には、大きさが 1 mm 以下の幾つかの小さな穴が認められる。裸の 2D-C/C 複合材の表面は滑らかではなく無数の凹凸および空隙があるために、塗布された PHPS 溶液が留まらない部分が発生し、これがシリカコートの小さな穴の発生につながった可能性がある。これらの多数の穴を通して侵入する空気によって内部の C/C 複合材が酸化されたものと考えられる。このテストピースには CVD-SiC 膜が付いていないため、シリカコートが損傷を被った場合には自己補修されることは無い。従って、PHPS 転

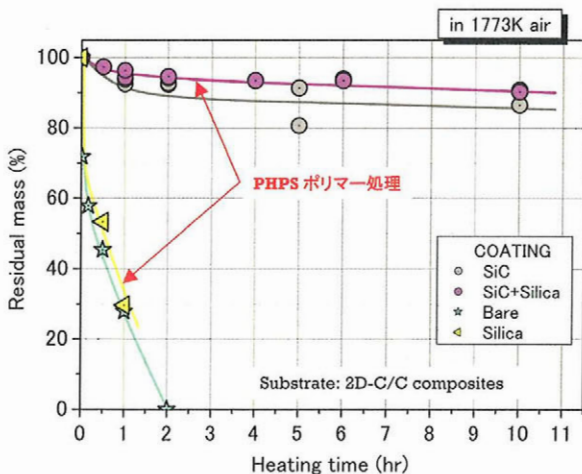


図 4-18 PHPS ポリマー処理したテストピースの消耗特性

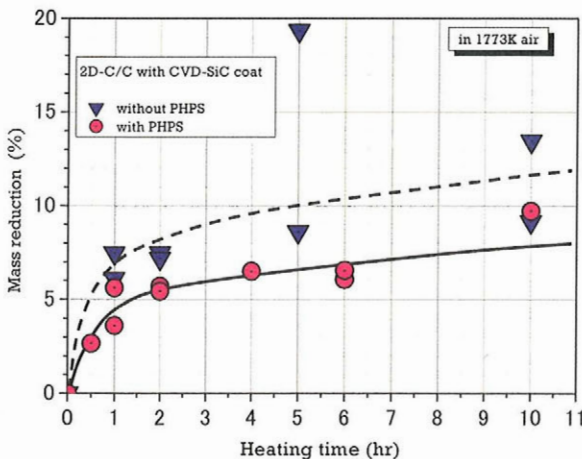


図 4-19 PHPS ポリマー処理による初期消耗の低減効果

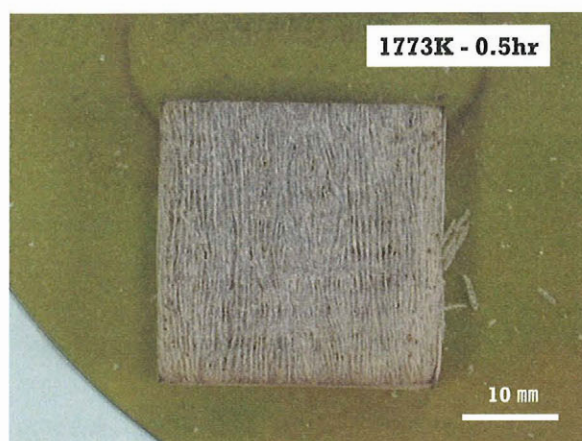
化シリカコート耐酸化性の向上に活かすためには、SiC 膜と組み合わせて用いることが望ましい。

本報で述べた耐酸化性評価試験は全て高温静止空気中で行ったものであるが、実用形態では高温高速気流中での使用も想定される。このため、高速気流中で使用された場合に発生すると予想される問題について簡単に触れておく。最も懸念されるのが、高速気流によって SiC 膜を保護するシリカ層が吹き飛ばされることである。他に、気流のよどみ部では動圧による押し込み力が働くために、SiC 膜のクラック部を通して軟化したシリカと内部の C/C 基材が接触し易くなり、材料の消耗が増大する恐れがある。シリカは高温になるほど粘性が低下し、軟化点（自重で変形を起こす温度、粘性 $\eta \approx 10^{7.6}$ poise）以上の温度では高速気流中で容易に流動するものと思われる。図 4-21 にシリカガラスの粘度と温度の関係を示す²⁰⁾。シリカの軟化点は約 2000K であるが、水酸イオンあるいはアルカリ金属イオン等の不純物の存在によって粘性が低下し²⁰⁾、条件によっては軟化点が 150 K 程度低くなる²¹⁾こともある。特に、水蒸気を含んだ燃焼ガスと接する場合には、シ

リカの軟化点温度が低下し易いものと思われる。若松²²⁾は気流総圧 0.7~0.71 MPa、気流総温 1965~2026K、マッハ数 1.95~1.96 の高速空気流中に CVD-SiC コーティング処理された 3D-C/C 複合材半球形テストピースを置いて耐酸化性を評価した際に、気流よどみ部で溶解した SiC 膜上のシリカが飛沫となって流れ、その痕跡がテストピース側面部に残っていたことを報告している。このときの気流よどみ部でのテストピース表面の輻射平行温度は 1770 ~ 1840 K であり、公称されているシリカの軟化点温度よりもかなり低い。この場合、高温空気流の発生は酸素ガス、水素ガスおよび窒素ガスの混合ガスの燃焼によって得ており、残存酸素量を空気と同じに合わせてある。従って、ここで用いられた高温気流には水蒸気が含まれているため、シリカの軟化点温度を低下させた可能性がある。以上のことから、高温高速気流中で CVD-SiC 膜で被覆した C/C 複合材を使用する場合には、静止雰囲気中に比べて使用温度の上限が低くなる可能性があると考えられる。

4.3.3 まとめ

C/C 複合材に被覆された CVD-SiC 膜に発生するクラックを PHPS ポリマーから形成されるシリカによって封止し、加熱初期に発生する消耗を抑制する試みを行



(a)加熱試験後のテストピースの外観



(b)加熱試験後のシリカ膜表面の拡大

図 4-20 PHPS 転化シリカ膜の加熱試験後の様子

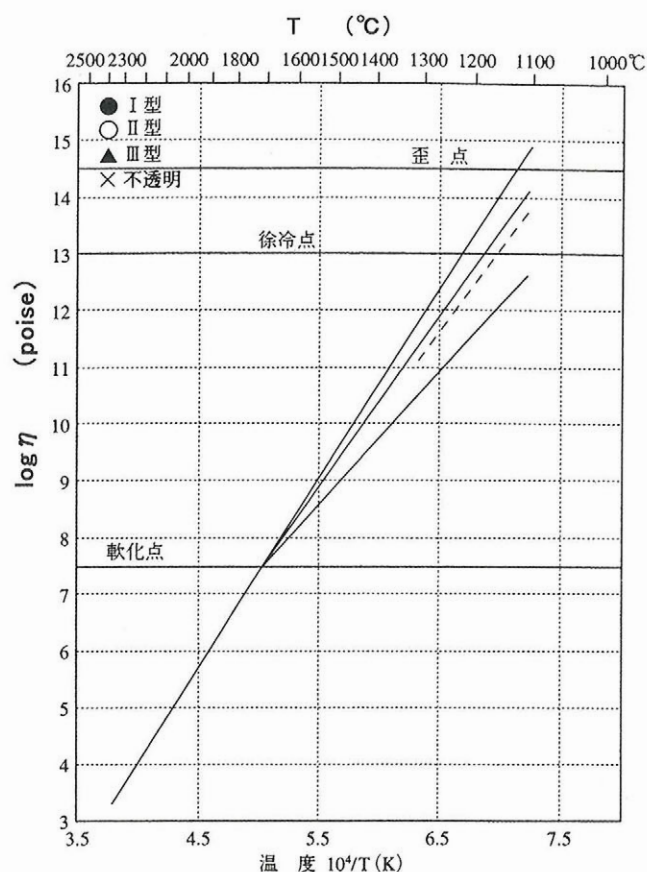


図 4-21 シリカガラスの粘性と温度の関係²⁰⁾

った。PHPS ポリマーによるクラック封止処理を施したテストピースを 1773K (1500°C) の空气中で加熱してその効果を調べた。得られた結果は次の通りである。

PHPS ポリマー処理によって CVD-SiC 膜のクラックは一部封止されるが、クラック幅が広い部分では封止が不完全になる傾向がある。クラック封止処理を施した CVD-SiC コーティング付 2D-C/C 複合材テストピースの消耗は約 30% 減少したが、初期消耗を完全に抑えることは出来なかった。PHPS ポリマーから形成されるシリカは 1773K (1500°C) の空气中では十分に安定であることが分かった。

5. 結 論

SiC コーティングは C/C 複合材および黒鉛材の耐酸化膜として用いられるが、コーティングにクラックあるいはピンホール等の損傷が発生した場合には、コーティングおよび炭素基材が急激に消耗するため、その耐久性は不十分なものとなる。本研究では、この急激な消耗について化学平衡計算を用いた検討を行ってその消耗のメカニズムを推測し、温度を変えた加熱試験を実施して検証を試みた。次に、酸化耐久性の向上を試みたテストピースを試作し、1773~1973K (1500~1700°C) の空气中で加熱してその効果を調べた。得られた結論は以下の通りである。

(1) 化学平衡計算によれば、高温空气中に置かれた SiC は空気過剰領域では優れた耐酸化保護膜となる $\text{SiO}_{2(s)}$ を安定に生成するが、空気不足領域では $\text{C}_{(s)}$ および $\text{SiO}_{(g)}$ が生成して SiC の消耗が発生することが示された。この $\text{SiO}_{(g)}$ の生成は約 1800K 以上で顕著になる。また、 $\text{SiO}_{2(s)}$ と $\text{C}_{(s)}$ が共存する場合には、約 1900K 以上の領域で $\text{SiO}_{(g)}$ の生成が顕著となり、 $\text{SiO}_{2(s)}$ が消失することが示された。すなわち、 $\text{C}_{(s)}$ が $\text{SiO}_{2(s)}$ と接触した状態にある場合には SiC の耐酸化性が大きく損なわれることを示唆している。約 2100K 以上の領域においては、 $\text{SiC}_{(s)}$ は自身の保護膜である $\text{SiO}_{2(s)}$ と反応して $\text{SiO}_{(g)}$ と $\text{CO}_{(g)}$ を生成するため耐酸化機能は期待できない。従って、SiC 膜で被覆した C/C 複合材を 1 atm の高温空气中で使用する場合、良好な酸化耐久性を保つためには使用温度を約 1800K 以下に制限する必要があると思われる。

(2) 化学平衡計算から予想される消耗特性を確認するために、CVD-SiC 膜で被覆した 2D-C/C 複合材を 1773K および 1973K の空气中で加熱して温度の影響を調べた。20hr 加熱後の結果を比較したところ、1773K における消耗は 1973K に比べて約 20% 減少しており、温度の影響が大きいことが示された。1773K では CVD-SiC 膜の消耗がほとんど見られないが、1973K では顕著な消耗

が見られた。この消耗は、(1) で述べたように、SiC の保護膜である $\text{SiO}_{2(s)}$ が SiC 膜のクラック部を通して基材の $\text{C}_{(s)}$ と接触したために発生したと見られる。SiC 膜にクラック等の損傷がある場合には、使用温度の上限を約 1773K (1500°C) 程度とするのが望ましいと思われる。これらの結果は化学平衡計算から予想された傾向と良く一致している。

(3) C/C 複合材に被覆された CVD-SiC 膜に発生するクラックを抑制するために基材と CVD-SiC 膜の間に中間層を設けたテストピースを試作し、1973K-1atm の空气中で加熱してその効果を調べた。クラックの発生を完全に防止することは出来なかったが、クラックの隙間を小さくする効果によって耐酸化性の向上が得られた。また、中間層はシリカを生成するための原料 (Si 又は SiC) の供給源となるために酸化耐久性を向上させる効果があることが分かった。二種類の間層を試した結果、C/C 複合材テストピースの耐久性を 5~7 倍に高めることが出来た。

(4) C/C 複合材の表層に SiC 繊維を混紡した基材に (2) と同様の間層を有する耐酸化コーティングを施したテストピースを試作し、1973K-1atm の空气中で加熱してその効果を調べた結果、消耗量を 73~78% 低減出来ること分かった。本方法では CVD-SiC 膜に発生するクラックを完全に防止するには至らなかったが、(2) で述べた中間層のみを設けた場合に比べてテストピースの酸化耐久性を約 4 倍に高めることが出来た。混紡した SiC 繊維に由来するシリカによって耐酸化膜の損傷部のシール効果が持続したためと考えられる。

(5) C/C 複合材に被覆された CVD-SiC 膜に発生したクラックを封止するために、シリカ前駆体ポリマー (PHPS) 処理を施したテストピースを試作し、加熱初期に発生する過大消耗を抑制することを試みた。1773K の空气中で加熱してその効果を調べた結果、クラック封止処理によって CVD-SiC コーティング付 2D-C/C 複合材テストピースの消耗は約 30% 減少した。クラックの幅が広い部分では PHPS ポリマー処理による封止が不完全になる傾向があり、初期消耗を完全に抑えることは出来なかった。PHPS ポリマーから形成されるシリカは 1773K の空気雰囲気十分に耐えられることが分かった。

参考文献

- 1) Jackson, L.R., Dixon, S.C., Tenney, D.R., Carter, A.L. and Stephens, J.R.: "Hypersonic Structures and Materials: A Progress Report," Aerospace America, Vol.25, No.10, pp. 24-30, Oct. 1987.
- 2) Fitzer, E. and Manocha, L.M.: "Carbon Reinforcements

- and Carbon/Carbon Composites,” Springer, pp. 281-288, 1998.
- 3) 小野文衛, 齋藤俊仁, 植田修一, 若松義男: “C/C 複合材用 CVD-SiC 耐酸化膜の酸化消耗特性の研究,” 宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-04-008, 2004 年 9 月.
 - 4) Fitzer, E. and Manocha, L.M.: “Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites,” Springer, pp. 254-259, 1998.
 - 5) Savage, G.: “Carbon/Carbon Composites,” Chapman & Hall, pp. 205-208, 1993.
 - 6) Gordon, S. and McBride, B.J.: “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications I. Analysis,” NASA RP-1311, October 1994.
 - 7) McBride, B.J. and Gordon, S.: “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications II. Users Manual and Program Description,” NASA RP-1311, June 1996.
 - 8) 日本学術振興会 高温セラミック材料第 124 委員会編: “SiC 系セラミック新材料 最近の展開,” 内田老鶴圃, pp. 104-116, 2001 年 6 月.
 - 9) Miyamoto, Y., Kanehira, S. and Radwan, S.: “Recycling of industrial and natural wastes to SiAlONs,” Refractories Applications and News, Vol. 9, No. 1, pp. 14-17, February 2004.
 - 10) Mazurin, O.V., et al. (Ed.): “Handbook of glass data,” Elsevier, Amsterdam, pp. 155-177, 1983.
 - 11) Savage, G.: “Carbon-carbon composites,” Chapman & Hall, pp. 211-216, 1993.
 - 12) Goto, T., et al., “Effect of oxygen partial pressure on the high-temperature oxidation of CVD SiC,” Corrosion Science 44, pp. 359-370, 2002.
 - 13) 大塚, 榊本, 田中, 北川, 新井: “Si-ポリマー法ならびに CVD 法による 3D-C/C 複合材料への耐酸化 SiC コーティングの形成とその高温 H_2O , CO_2 中での耐酸化性,” 炭素 No.190, pp. 233-240, 1999.
 - 14) Otsuka, A., Matsumura, Y., Masumoto, H., Kitagawa, K. and Arai, N.: “Improvement in oxidation resistance of a C/C composite by using CVD-SiC coating with SiC fiber-composite layer,” TANSO No. 194, pp. 254-260, 2000.
 - 15) Levin, E.M., et al.: “Phase Diagrams for Ceramists Vol. 1 5th Printing,” Am. Ceram. Soc., p. 84, 1985.
 - 16) Bahlawane, N.: “A high-temperature oxidation-resistant coating, for graphite, prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition,” Thin Solid Films 394, pp. 298-303, 2001.
 - 17) 川副博司ほか編集: “非晶質シリカ材料応用ハンドブック,” リアライズ社, pp. 19-32, 平成 11 年 5 月.
 - 18) 作花済夫: “ガラス科学の基礎と応用,” 内田老鶴圃, pp. 61-72, 1997 年 6 月.
 - 19) 株式会社クリアントジャパン: “ポリシラザン説明資料,” 2000 年 7 月.
 - 20) 川副博司ほか編集: “非晶質シリカ材料応用ハンドブック,” リアライズ社, pp. 81-90, 平成 11 年 5 月.
 - 21) Levin, E.M., et al.: “Phase Diagrams for Ceramists Vol. 1, 5th Printing,” Am. Ceram. Soc., p. 123, 1985.
 - 22) 若松義男: “スクラムジェット用 C/C 複合材上の SiC 耐酸化皮膜の健全性評価に関する研究,” 東北大学大学院工学研究科 博士学位論文, pp. 51-54, 1998 年 1 月.

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-06-003

発行 平成 18 年 9 月 29 日

編集・発行 宇宙航空研究開発機構

〒182-8522 東京都調布市深大寺東町 7-44-1

URL: <http://www.jaxa.jp/>

印刷・製本 弘久写真工業（株）

本書及び内容についてのお問い合わせは、下記にお願いいたします。

宇宙航空研究開発機構 情報システム部 研究開発情報センター

〒305-8505 茨城県つくば市千現 2-1-1

TEL: 029-868-2079 FAX: 029-868-2956

© 2006 宇宙航空研究開発機構

※ 本書の一部または全部を無断複写・転載・電子媒体等加工することを禁じます。

