

宇宙航空研究開発機構研究開発報告

JAXA Research and Development Report

C/C複合材用CVD-SiC耐酸化膜の酸化消耗特性の研究

小野 文衛，斎藤 俊仁，植田 修一，若松 義男

2004年9月

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

宇宙航空研究開発機構研究開発報告
JAXA Research and Development Report

C/C 複合材用 CVD-SiC 耐酸化膜の酸化消耗特性の研究
Study of Oxidation Characteristics of CVD-SiC for Anti-oxidation
Coating of C/C Composites

小野 文衛*¹、斎藤 俊仁*¹、植田 修一*¹、若松 義男*²

Fumiei ONO, Toshihito SAITO, Shuichi UEDA, Yoshio WAKAMATSU

- * 1 : 総合技術研究本部
(Institute of Space Technology and Aeronautics)
複合推進研究グループ
(Combined Propulsion Research Group)
- * 2 : 総合技術研究本部
(Institute of Space Technology and Aeronautics)
宇宙推進技術共同センター
(Space Propulsion Research Center)

2004 年 9 月
September 2004

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

※ 本報告書は、平成 20 年度 第 1 次 調査 結果 について、

※ 本報告書は、平成 20 年度 第 1 次 調査 結果 について、

※

※
※
※
※
※
※
※

※ 本報告書は、平成 20 年度 第 1 次 調査 結果 について、

※ 本報告書は、平成 20 年度 第 1 次 調査 結果 について、

目 次

1. まえがき	3
2. 試験片	3
2.1 CVD-SiC 板材	4
2.2 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材	6
2.3 CVD-SiC 被覆等方性黒鉛材	9
3. 試験装置および方法	11
4. 試験結果および考察	11
4.1 CVD-SiC 板材の酸化特性	11
4.2 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材の酸化特性	16
4.3 CVD-SiC 被覆等方性黒鉛材の酸化特性	18
5. 結 論	24
参考文献	25

C/C 複合材用 CVD-SiC 耐酸化膜の酸化消耗特性の研究*

小野 文衛*¹、斎藤 俊仁*¹、植田 修一*¹、若松 義男*²

Study of Oxidation Characteristics of CVD-SiC for Anti-oxidation Coating of C/C Composites *

Fumiei ONO *¹, Toshihito SAITO *¹, Shuichi UEDA *¹ and Yoshio WAKAMATSU *²

ABSTRACT

Silicon carbide made by the chemical vapor deposition method (CVD-SiC) was studied to determine its potential as an anti-oxidation coating for carbon fibre-reinforced carbon (C/C) composites. Three specimens were prepared for evaluation: CVD-SiC thin plates, two-dimensional C/C (2D-C/C) composites with a CVD-SiC protective coating, and isotropic graphite with a CVD-SiC protective coating. Tests were conducted in high-temperature still air. The temperature was varied from 1673 K to 1973 K, the heating period was varied from 1 minute to 285 hours, and ambient pressure was maintained at 1 atm.

Although the CVD-SiC thin plate was noticeably oxidized early in the heating period, the oxidation rate of the CVD-SiC decreased rapidly as a silica layer grew over the surface of the CVD-SiC thin plate. At 1873 K, the mean regression rate of the CVD-SiC surface was estimated to be about $0.6 \mu\text{m/hr}$ at 20 minutes after commencement of heating, but the rate subsequently decreased to about $0.08 \mu\text{m/hr}$. The oxidation rate of the CVD-SiC increased with increasing temperature. When the CVD-SiC specimen touched alumina at temperatures over 1923 K for over 1 hour, the oxidation rate increased owing to melting and bubbling of the silica layer on the CVD-SiC surface.

Two-dimensional C/C composites with a CVD-SiC protective coating showed a high mass loss rate early in the heating period, because the SiC layer crazed during the coating process due to the difference in thermal expansion coefficients between the CVD-SiC coating and the 2D-C/C substrate. In these cases, the rate reached about $1.2 \times 10^4 (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1})$ at 1973 K. As the heating progressed, the rate decreased to about $5 \times 10^2 (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1})$ due to crack-sealing action by the silica around the crack in the CVD-SiC coating. After that, severe mass loss due to a chemical reaction accompanied by gasification of the specimen occurred, because the silica came in contact with the C/C substrate through the cracks of the CVD-SiC coating. Furthermore, the mass loss of the C/C substrate accelerated because the silica layer partially disappeared due to the bubbling and gasification related to the above-mentioned chemical reaction.

Isotropic graphite with a CVD-SiC protective coating showed almost no mass loss early in the heating period, because the SiC protective coating had no defects such as cracks. However, as the heating

* 平成 16 年 8 月 12 日受付 (received 12 August, 2004)

*¹ 総合技術研究本部 (Institute of Space Technology and Aeronautics)
複合推進研究グループ (Combined Propulsion Research Group)

*² 総合技術研究本部 (Institute of Space Technology and Aeronautics)
宇宙推進技術共同センター (Space Propulsion Research Center)

progressed, several pinholes appeared in the CVD-SiC protective coating. Once the protective coating was damaged, the mass loss of the specimen was remarkable, occurring by the same mechanism as in the 2D-C/C composites. The free carbon generated in the CVD process or in the passive oxidation process of the CVD-SiC was thought to be the cause of pinhole formation.

CVD-SiC showed good oxidation resistance up to 1973 K under atmospheric pressure. This anti-oxidation characteristic resulted from the generation of a silica layer in the passive oxidation process of the CVD-SiC. Contact of silica with distinct materials such as carbon or alumina brought about noticeable exhaustion of the silica, and therefore the working temperature of the CVD-SiC was limited to a maximum of about 1773 K in such cases. There are two important factors for maintaining the anti-oxidation capability of a CVD-SiC coating on C/C composites. One is avoiding defects such as cracks or pinholes in the CVD-SiC protective coating. The other is isolating the silica from distinct materials such as carbon or alumina.

Keywords : technical ceramics, non-oxide ceramics, oxidation resistant layer, carbon/carbon composites

要 約

炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C複合材) の耐酸化膜の候補として、化学気相蒸着法によって成膜する炭化ケイ素 (CVD-SiC) 膜を選定し、その高温空気中における酸化特性と炭素基材との適合性を評価した。試験片としてはCVD-SiC板材、CVD-SiC被覆C/C複合材およびCVD-SiC被覆黒鉛材の三種類を用いた。評価試験は電気炉を用いて高温の常圧静止空気中に試験片を暴露する方法で行った。雰囲気温度は1673～1973K、暴露時間は1分～285時間とした。得られた主な結果は次の通りである。

CVD-SiC材の酸化速度は加熱の初期段階においては比較的に大きい、表面にSiCの酸化物であるシリカ層が発達するにつれて優れた耐酸化性を示すようになる。温度が1873Kの例では、質量の変化から求めた平均的なSiC表面の後退速度は、加熱開始後20分までは約 $0.6\mu\text{m/hr}$ と大きい、それ以降は約 $0.08\mu\text{m/hr}$ に低下する。酸化速度は高温になるほど大きくなる。また、CVD-SiC材とアルミナ材が接触した場合には、1923K以上で1h以上の加熱条件でシリカ層の溶融、発泡を生じ、SiC材の酸化速度の増大が見られた。

CVD-SiC被覆C/C複合材は加熱初期の質量減少率が大きく、1973Kの場合で $1.2 \times 10^4 [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}]$ に達するが、加熱時間の経過につれて低下し、1時間以上の加熱では $5 \times 10^2 [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}]$ 以下となる。この加熱初期の急激な消耗は、CVD-SiC成膜工程で基材との熱膨張係数の違いにより膜に発生するクラックを通して、酸素がC/C複合材側に侵入するために起こる。その後、SiCの酸化で生じるシリカによってクラックが封止されるために一時的に酸化損耗が抑制される。しかしながら、時間の経過に伴ってSiC膜のクラックを通してシリカとC/C複合材の接触が起こり、揮散反応を生じてシリカとC/C複合材の両方が損耗する。更にこの際、シリカ膜の内面の蒸気圧の上昇によってシリカ層が発泡して壊れるため、外部から侵入する酸素の遮蔽が不完全となって基材の損耗が促進される。

CVD-SiC被覆黒鉛材では加熱初期に質量の減少がほとんど見られない。加熱時間の経過と共にCVD-SiC膜にピンホール損傷が発生し、これが起点となって徐々に質量の減少が始まる。一旦CVD-SiC膜に損傷が発生すると、C/C複合材の場合と同じメカニズムで試験片の損耗が進行する。ピンホールが発生する原因としてはCVD-SiC膜の成膜過程あるいはSiC膜のパッシブ酸化過程における遊離炭素の局所的な析出が考えられ、これがSiC膜のピンホール損傷の発生に関与している疑いがある。

CVD-SiC材は常圧の空気中では約1973K (1700℃) まで優れた耐酸化性を示したが、これはSiCの酸化物であるシリカによって発現したものである。しかしながら、シリカ膜がSiC以外のアルミナ材あるいは炭素材と接触した場合にはシリカの急激な消耗を生ずるため、耐酸化膜としての使用上限温度が約1773K (1500℃) 以下に制限される。従って、可能な限り高温までSiCの耐酸化性を維持するためには、シリカの揮散損耗につながる炭素基材との接触および高温においてシリカの粘性を低下させるアルミナ等異種材との

接触を極力避けなければならない。特に、CVD-SiC 膜に発生するクラック、ピンホール等の損傷を防止することがC/C 複合材の酸化耐久性を高めるうえで極めて重要となる。

1. まえがき

カーボン/カーボン複合材料（以後、C/C 複合材と呼称する）は耐熱性が高く、1000K 以上の高温領域では他の材料に比べて優れた強度を有している。図1にC/C 複合材と他の材料の比強度および比剛性の比較を示す¹⁾。C/C 複合材のこの優れた特性は宇宙輸送機の乾燥重量の低減に寄与し、更には軽量化要求が特に過酷となる空気吸込み式エンジンを装着する再使用型宇宙輸送機等の成立性を大きく高めるものと考ええる。しかしながら、C/C 複合材は約800K 以上の空気中では酸化による消耗が顕著になるため²⁾、何らかの酸化防止対策が必要となる。通常、酸化防止策としてC/C 複合材の表面に化学気相蒸着法で成膜した炭化けい素（CVD-SiC）等の膜を被覆する方法が用いられる。現時点において、スペースシャトルオービターのノーズコーン、翼前縁部、他における熱防護システムとして、耐酸化処理を施したC/C 複合材の実用例が見られるが、再使用における耐久性および耐衝撃性に課題があることが報告されている³⁾。図2にスペースシャトルオービターにおけるC/C 複合材の適用部位と耐酸化膜の構成を示す⁴⁾。

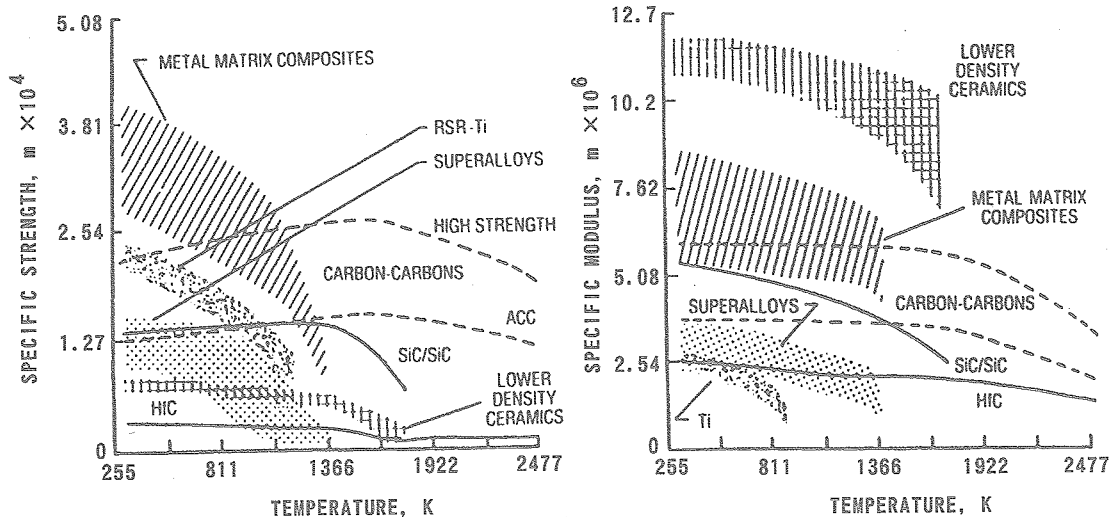
CVD-SiC 材の耐酸化性は表面に生成する酸化物であるシリカによって発現するため、CVD-SiC を耐酸化膜として利用するには表面にシリカ膜が生成し、かつそれが消失しない条件での使用に限られる。使用上限温度はシリカの融点である約2000K と考えられるが、これ以下の温

度であってもCVD-SiC 膜の急激な消耗が発生する場合があることが報告されている⁵⁻⁹⁾。また、CVD-SiC 材とC/C 複合材との熱膨張率の違いからCVD-SiC 膜にクラックが発生して耐酸化性に問題を生じることが報告されている¹⁰⁻¹¹⁾。CVD-SiC 耐酸化膜を施したC/C 複合材の1700K 以上の高温領域における酸化特性に関してはデータも少なく、その消耗メカニズムおよび耐久性に関しては十分に解明されていないのが現状である。

本研究では、CVD-SiC 材をC/C 複合材の耐酸化膜として用いる場合を想定し、材料の酸化消耗過程の把握および酸化耐久性の向上に資するデータの蓄積を目的とした実験を行った。試験片としてCVD-SiC 板材、CVD-SiC 被覆2D-C/C 複合材、およびCVD-SiC 被覆等方性黒鉛材の三種類の試験片を製作し、高温の空気中に暴露して酸化消耗特性を取得し、併せて、CVD-SiC 膜の表面に発生する消耗の観察を行った。これらの結果から、2000K 付近におけるCVD-SiC 被覆C/C 複合材の耐酸化性の低下に関して知見を得たので以下に述べる。

2. 試験片

評価試験に供した試験片は大きく分けて次の三種類である。すなわち、①CVD-SiC 材自体の特性を把握するためのCVD-SiC 板材、②C/C 複合材の耐酸化膜としての特性を把握するためのCVD-SiC 被覆C/C 複合材、③前記②で基材と耐酸化膜の熱膨張係数の違いからCVD-SiC 膜に発生するクラックを抑えたCVD-SiC 被覆等方性黒鉛材、



(a) 比強度

(b) 比剛性

図1 C/C 複合材と他の材料の比強度および比剛性の比較

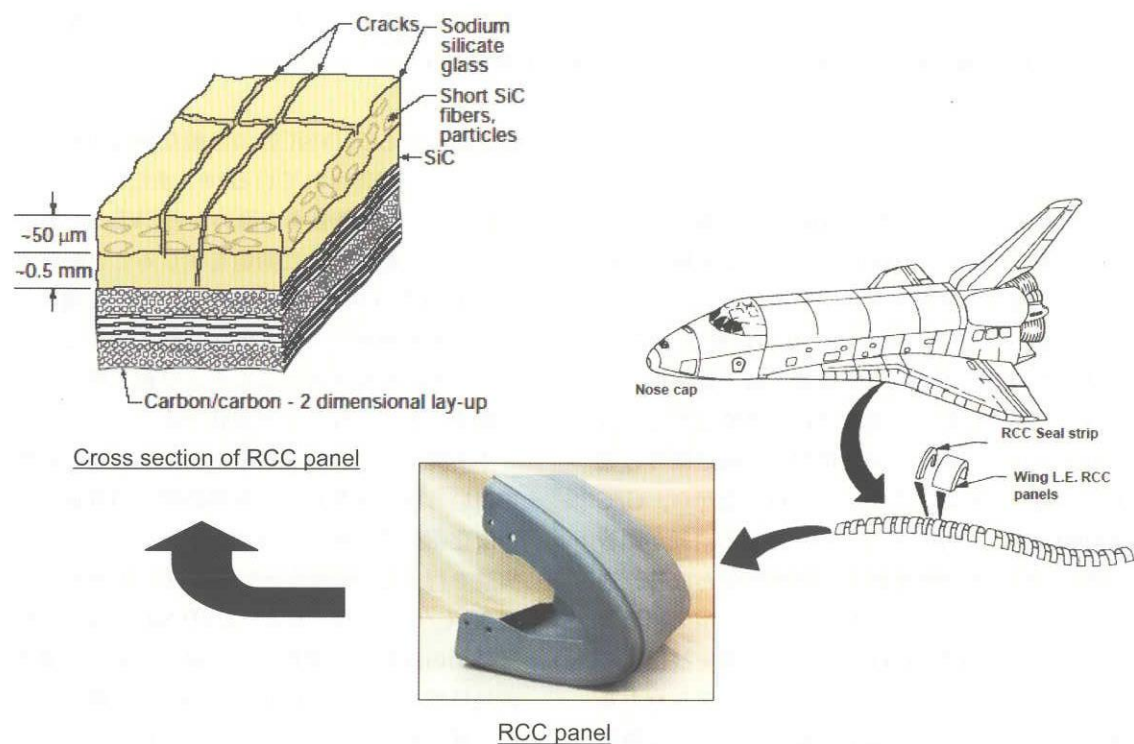


図2 スペースシャトルオービターにおけるC/C複合材の実用例

である。試験片③は試験片②で発生した耐酸化膜のクラックの影響を見るためのものである。後述するが、前記①②③の各分類にはメーカーの異なる試験片が含まれている。

2.1 CVD-SiC 板材

CVD-SiC 板材試験片の諸元を表1に示す。CVD-SiC 板材は主としてMorton Advanced Materials 社（米国、現在はRohm and Haas 社）製（SiC-4）を用いた。また、CVD-SiC メーカーの違いによる影響を確認するために、株日本石油（現在は株日石三菱）製（SiC-1）および株旭

硝子製（SiC-2, SiC-3）を比較用として用いた。結晶配向の特定および結晶粒子径の測定はX線回折法（XRD）、組成分析はJIS R6124に準拠した重量法、燃焼 - 赤外線吸収法、吸光光度法によって行なった。これ以外の物性はメーカーによる公表値である。

組成分析結果によれば、全ての試験片でC/Si比（モル比）はほぼ1であり、SiCの化学量論比に極めて近い値を示している。遊離Cおよび遊離Siは0.5%以下と少ないが、全体的にCよりもSiが多い傾向にある。全ての試料は多結晶性で結晶構造は立方晶（3C-SiC）であるが、SiC-1試験片については僅かであるが六方晶（6H-SiC）が存在す

表1 CVD-SiC 板材試験片の諸元

Specimen No.	SiC-1	SiC-2	SiC-3	SiC-4
Maker	Nippon Oil Company	Asahi Glass Company	Asahi Glass Company	Morton Advanced Materials
Total Si (atomic %)	50.1	50.0	50.7	50.3
Total C (atomic %)	49.9	50.0	49.3	49.7
Free Si/Total Si	0.16	0.16	0.18	0.48
Free C/Total C	<0.01	0.07	0.07	0.03
Crystal structure	Polycrystalline 3C-SiC (6H-SiC)	Polycrystalline 3C-SiC	Polycrystalline 3C-SiC	Polycrystalline 3C-SiC
Crystal orientation	Highly (1,1,1)	Weakly (2,0,0)	Weakly (2,0,0)	Low orientation
Purity (%)	N/A	>99.999	>99.999	>99.999
Density (g/cm ³)	N/A	3.21	3.21	3.21
Porosity (%)	N/A	0	0	N/A
Dimension (mm)	28.60 × 9.60 t=0.186	20.25 × 20.05 t=0.514	20.05 × 20.15 t=0.694	19.80 × 19.75 t=1.017

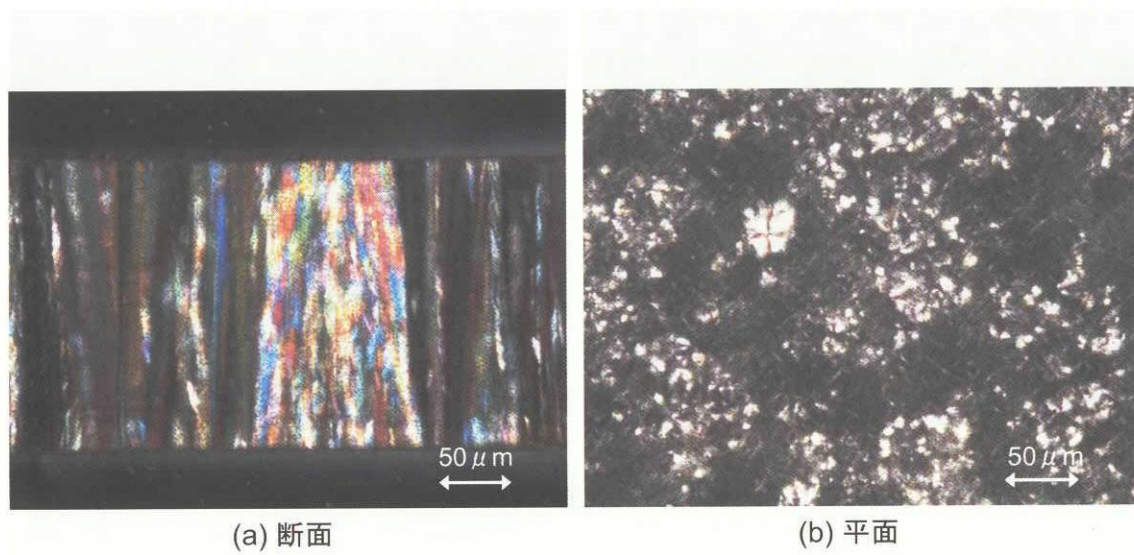


図3 CVD-SiC 材の偏光顕微鏡写真の一例 (T/P: SiC-1)

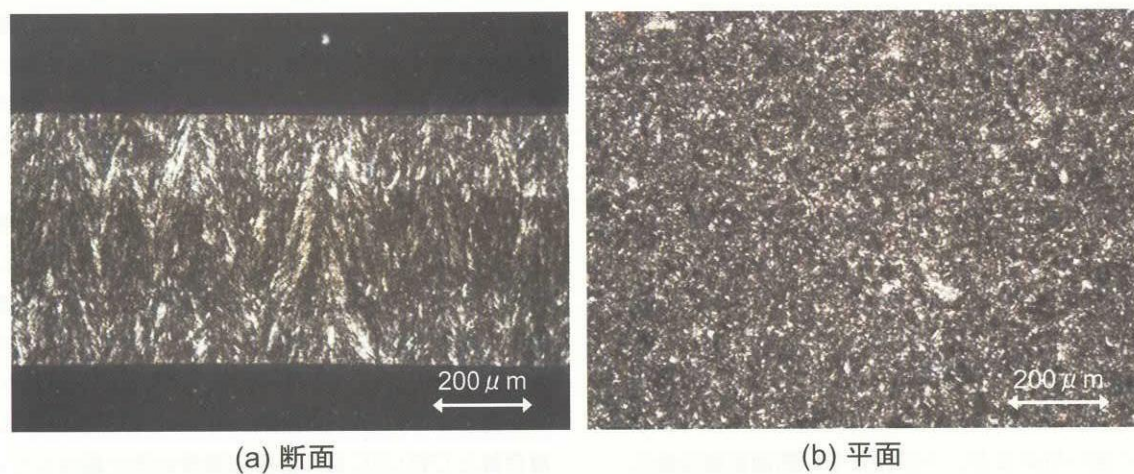


図4 CVD-SiC 材の偏光顕微鏡写真の一例 (T/P: SiC-2)

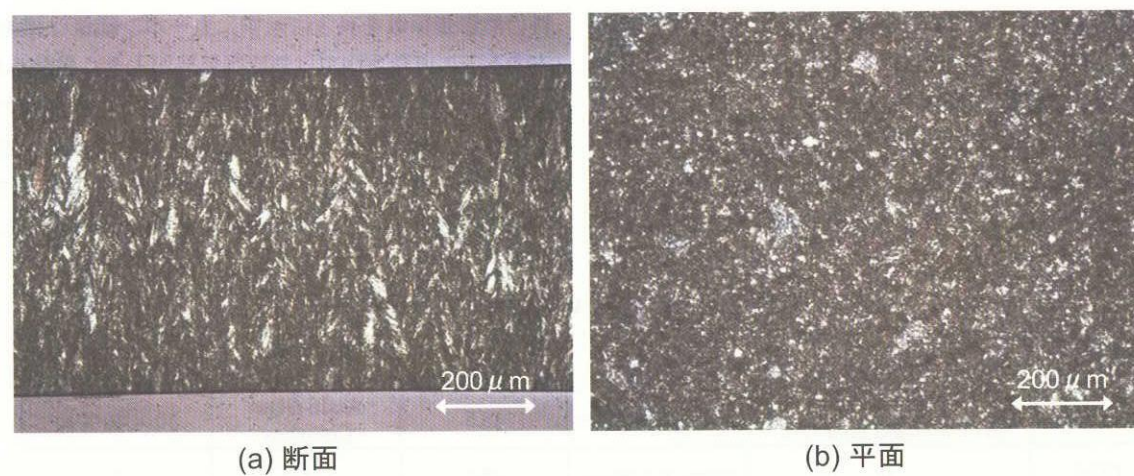
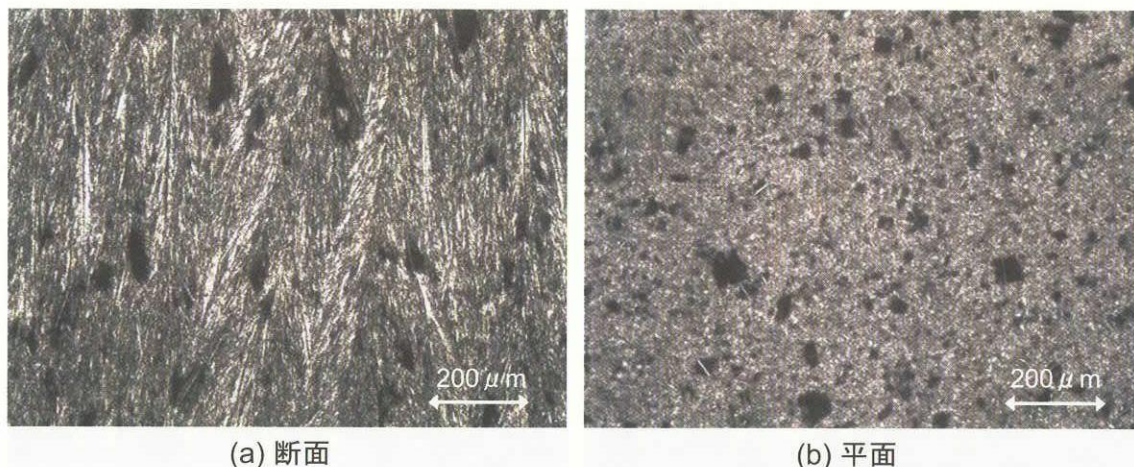


図5 CVD-SiC 材の偏光顕微鏡写真の一例 (T/P: SiC-3)



(a) 断面

(b) 平面

図6 CVD-SiC 材の偏光顕微鏡写真の一例 (T/P : SiC-4)

る可能性が示唆された。結晶配向性はメーカーによって大きく異なっていた。すなわち、SiC-1 試験片は高度に(111) 方向に配向しており、SiC2 および SiC-3 試験片は(200) 方向への配向が若干強く、SiC-4 試験片は特定方向への強い配向が認められないランダム配向であった。結晶配向性はCVDプロセスにおける温度、圧力、原料ガスの種類および濃度等の影響を受けるため^{12,13)}、メーカーによるCVDプロセス条件の違いを反映しているものと考えられる。

これらの試験片から観察用薄片（プレパラート）を作り、偏光顕微鏡を用いて組織を観察した。図3～図6に試験片の透過光偏光顕微鏡写真を示す。各図の(a)は試験片の断面、(b)は膜面を観察したものである。メーカーによって細部に違いはあるが、全試料ともに断面組織は針状あるいは柱状、膜面組織は粒子状を呈しており、強い異方性が認められる。これらからCVD-SiC 板材が厚さ方向に針状あるいは柱状の束になって成長したことが窺える。

2.2 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材

CVD-SiC 被覆 C/C 複合材試験片の諸元を表2に示す。試験片は次の四種類を準備した。すなわち、基材として不織二次元繊維積層C/C複合材および短繊維ランダム配

向C/C複合材を用い、各基材に二層（CC-1, CC-3）および四層（CC-2, CC-4）のCVD-SiC 膜を被覆したものである。基材は各々、（株）先端材料製および（株）アクロス製の市販品から切り出して使用した。CVD-SiC 膜の被覆は株旭硝子に依頼して行なった。なお、CVD-SiC 膜の被覆工程に先立ち、C/C複合材表面の不純物を除去するためにハロゲンガスによる高純化処理を行った。

CVD-SiC膜で被覆する前のC/C複合材表面の光学顕微鏡写真を図7～8に示す。図中、線状に写っているものがカーボン繊維である。CVD-SiC 膜で被覆した後の試験片表面の光学顕微鏡写真を図9～10に示す。これらの図から明らかなように、CVD-SiC 膜には無数の微細なクラックが発生しているのが観察された。このクラックはC/C複合材とCVD-SiC 材の熱膨張係数の差に起因しており、通常、1300K以上の高温で行われるCVD-SiC 成膜プロセス終了後の降温過程で発生する。本研究に関する各材料の熱膨張係数を表3に示す。カーボン繊維は繊維の軸方向とその直角方向では熱膨張係数が大きく異なるため、C/C複合材の熱膨張係数は繊維の配向方向の影響を大きく受ける。通常、C/C複合材の繊維軸方向の熱膨張係数はCVD-SiC 材の数分の一程度と極めて小さくなるため、CVD-SiC 膜にクラックが発生する原因となっている。

表2 CVD-SiC 耐酸化膜付C/C 複合材試験片の諸元

Specimen No.	Substrate	CVD-SiC coating	Mass fraction of SiC film (%)	SiC coating maker	Nominal Dimensions (mm)
CC-1	Non-woven 2D laminated fiber C/C	50 μ m \times 2 layers	13.5	Asahi Glass Company	30 \times 30 \times t3
CC-2	↑	25 μ m \times 4 layers	13.5	↑	↑
CC-3	Random oriented fiber C/C	50 μ m \times 2 layers	6.6	↑	30 \times 30 \times t8
CC-4	↑	25 μ m \times 4 layers	6.6	↑	↑

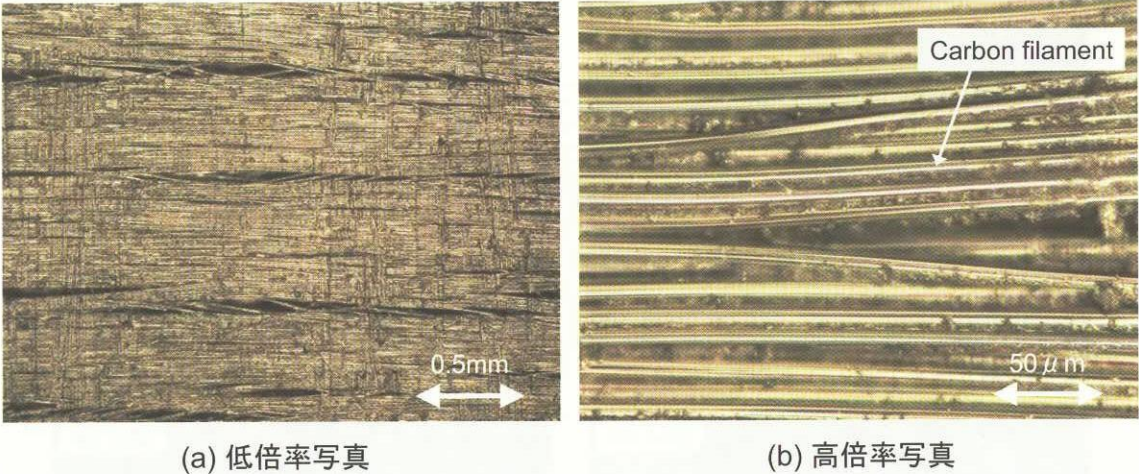


図7 不織二次元積層 C/C 複合材 (CC-1&CC-2 用基材) 表面の顕微鏡写真の一例 (CVD-SiC 被覆前)

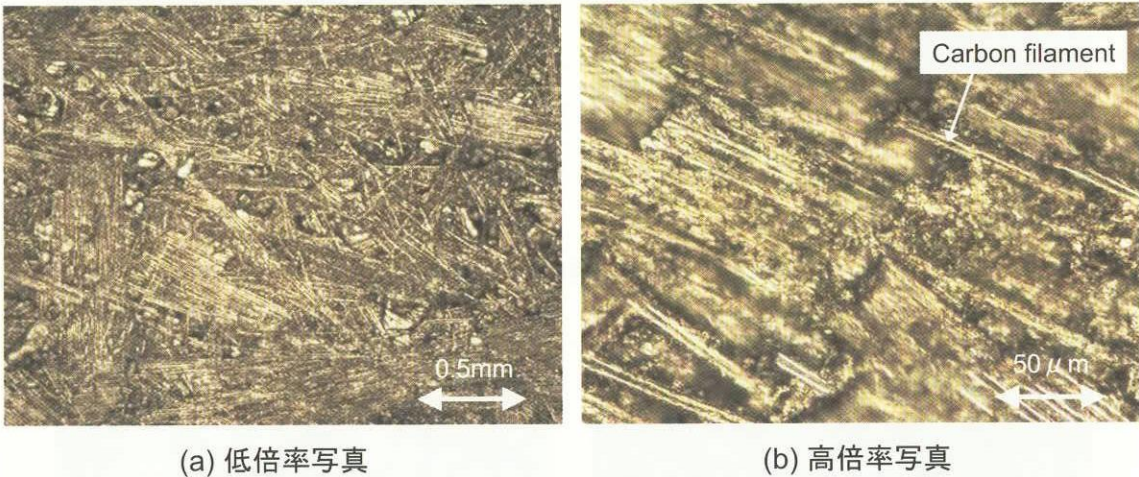


図8 短繊維ランダム配向 C/C 複合材 (CC-3&CC-4 用基材) 表面の顕微鏡写真の一例 (CVD-SiC 被覆前)

表3 各種材料の線熱膨張係数の比較

化学式	物質名	線熱膨張係数 [1/℃]	備考
C	C/C 複合材 (∥) *1	$<1 \times 10^{-6}$	RT ~ 1000℃
	C/C 複合材 (⊥) *2	$7 \sim 9 \times 10^{-6}$	RT ~ 1000℃
	等方性黒鉛	4.5×10^{-6}	RT ~ 1000℃
SiC	β-SiC (3C-SiC)	4.0×10^{-6}	25 ~ 1000℃
SiO ₂	石英ガラス	4.8×10^{-7}	0 ~ 1000℃
	トリジマイト	2.46×10^{-5}	25 ~ 300℃
	クリストバライト	2.46×10^{-5}	25 ~ 300℃
	水晶 (C 軸に垂直)	2.96×10^{-5}	0 ~ 573℃
	水晶 (C 軸に平行)	1.74×10^{-5}	0 ~ 573℃

*1) ∥ は繊維軸方向

*2) ⊥ は繊維軸に垂直方向

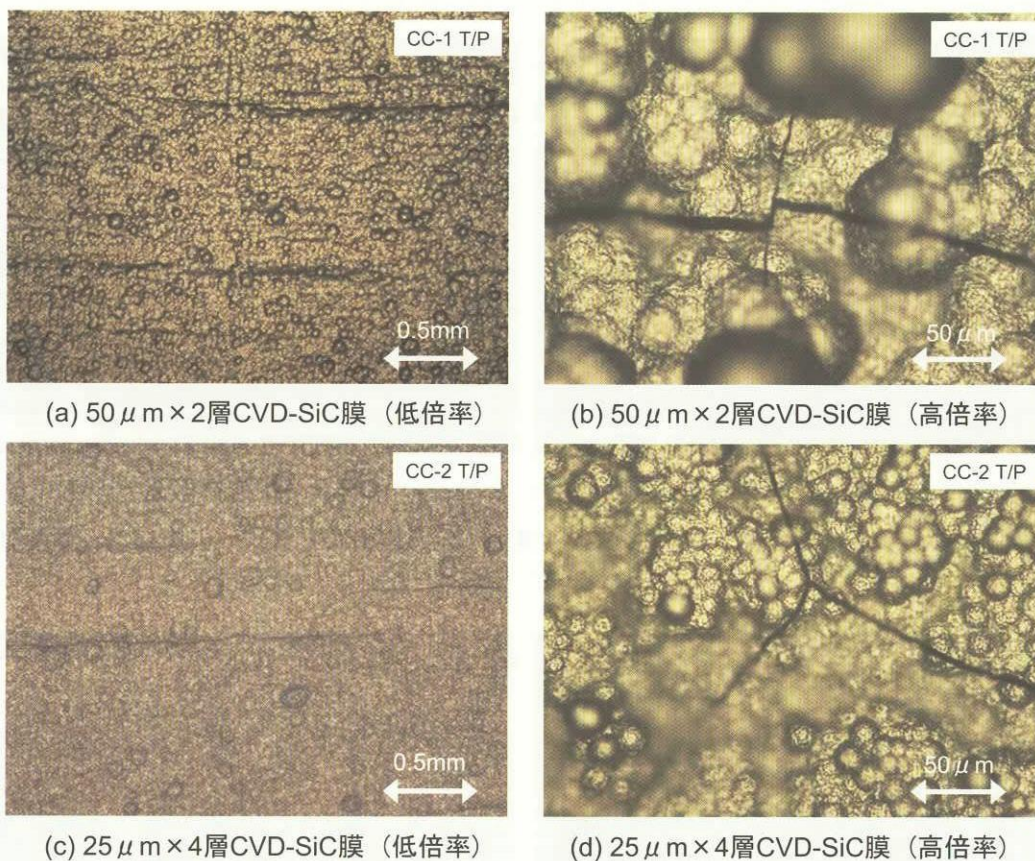


図9 不織二次元積層C/C複合材表面の顕微鏡写真の一例 (CVD-SiC被覆後)

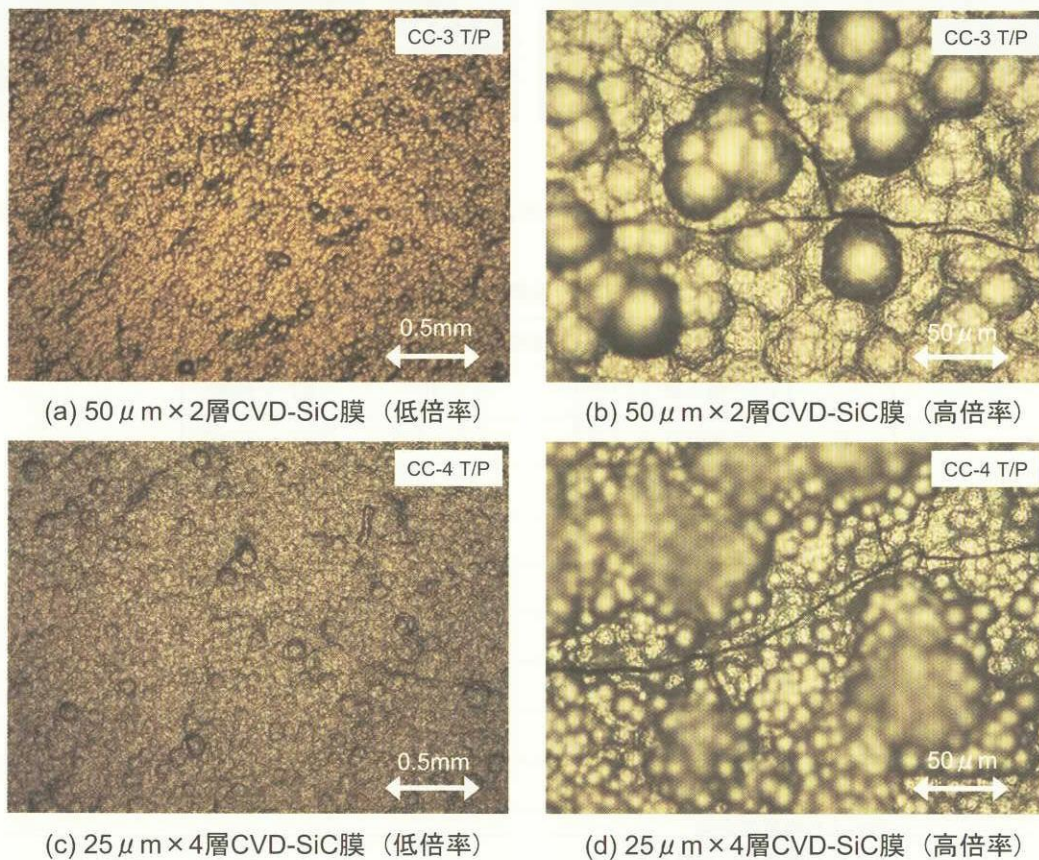


図10 短繊維ランダム配向C/C複合材表面の顕微鏡写真の一例 (CVD-SiC被覆後)

2.3 CVD-SiC 被覆等方性黒鉛材

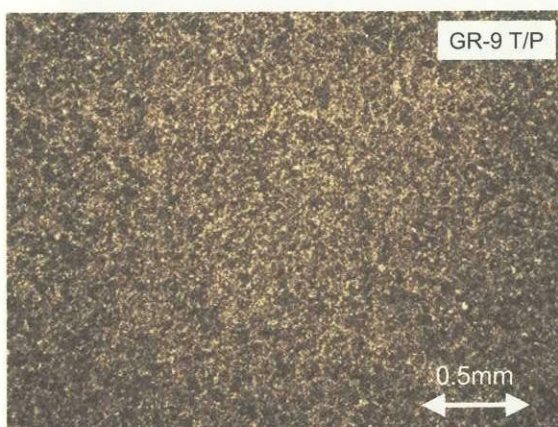
CVD-SiC被覆等方性黒鉛材試験片の諸元を表4に示す。試験片はCVD-SiC膜で被覆された八種類と、比較用として、SiC被覆の無い裸の等方性黒鉛材（GR-9）を加えた合計九種類である。基材の等方性黒鉛材は全て、半導体関連産業で用いられる高純度グレードのものを使用した。CVD-SiC膜の被覆工程に先立ち、前述のC/C複合材の場合と同様にハロゲンガスによる表面の高純化処理を行った。CVD-SiC膜被覆前後の試験片表面の一例を図11～13に示す。CVD-SiC膜で被覆した八種類の試験片の内の四種類（GR-1,GR-2,GR-3,GR-4）は、CVD-SiC膜の厚さが試験片の酸化特性に与える影響を調べるために使用した。

SiC膜の厚さは各々、25 μ m、50 μ m、100 μ m、200 μ mであり、全て(株)旭硝子に被覆を依頼した。残りの四種類（GR-5,GR-6,GR-7,GR-8）は、CVD-SiC膜の層数の違いが試験片の酸化特性に与える影響を調べるために使用した。これらの試験片のCVD-SiC膜の被覆は株旭硝子および株三井造船に依頼して行い、層数が二層と四層のものを各々一 종류ずつ製作した。

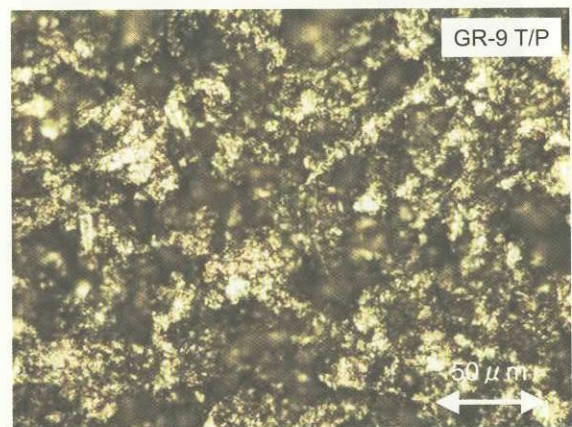
CVD-SiC膜を被覆した等方性黒鉛材試験片ではCVD-SiC膜にクラックが認められなかった。この理由は、前述の表3に示したように、CVD-SiC材と等方性黒鉛材の熱膨張係数がほぼ同じ値を持つためと考えられる。

表4 CVD-SiC 耐酸化膜付等方性黒鉛材試験片の諸元

Specimen No.	Substrate	CVD-SiC coating	Mass fraction of SiC film (%)	SiC coating maker	Nominal Dimensions (mm)
GR-1	Isotropic graphite	12.5 μ m \times 2 layers	1.7	Asahi Glass Company	30 \times 30 \times t8
GR-2	↑	25 μ m \times 2 layers	3.3	↑	↑
GR-3	↑	50 μ m \times 2 layers	6.6	↑	↑
GR-4	↑	50 μ m \times 4 layers	13.2	↑	↑
GR-5	↑	50 μ m \times 2 layers	6.6	↑	↑
GR-6	↑	25 μ m \times 4 layers	6.6	↑	↑
GR-7	↑	50 μ m \times 2 layers	8.5	Mitsui Engineering & Shipbuilding Co.,Ltd	30 \times 30 \times t5
GR-8	↑	50 μ m \times 4 layers	17.0	↑	↑
GR-9	↑	No coating	0	—	30 \times 30 \times t8



(a) 低倍率写真



(b) 高倍率写真

図11 等方性黒鉛材表面の顕微鏡写真の一例（T/P：GR-9、CVD-SiC被覆無し）

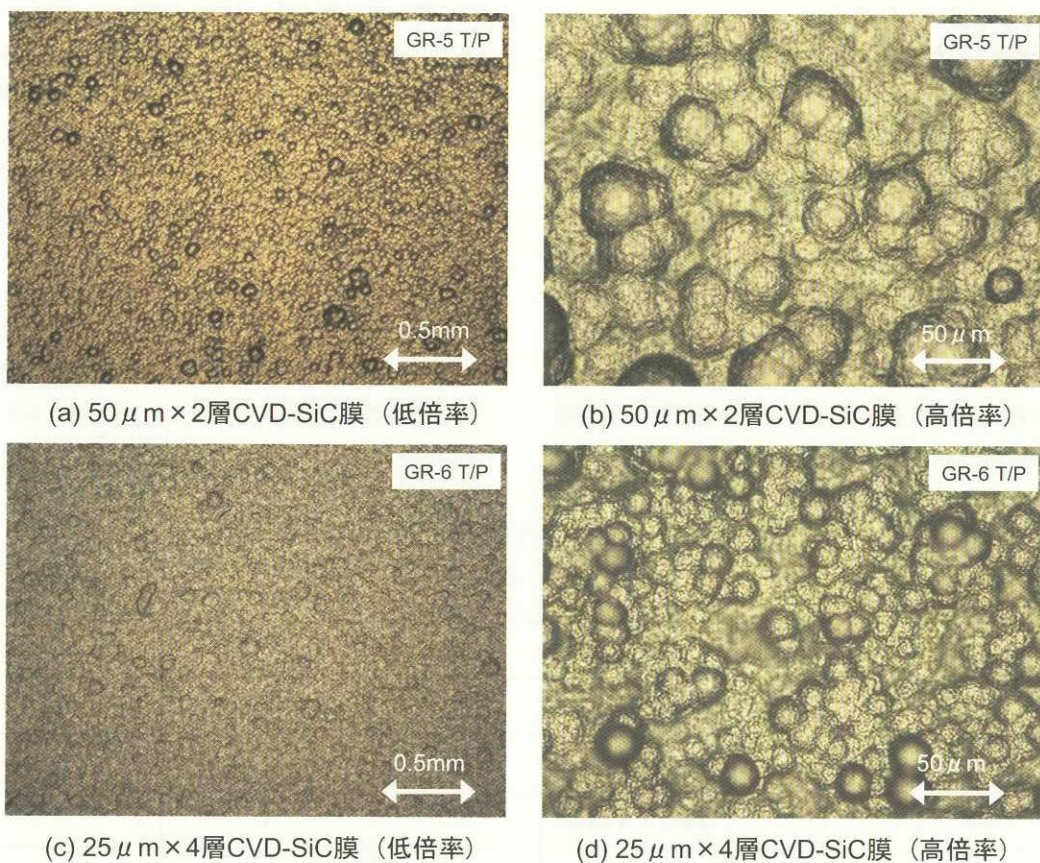


図12 等方性黒鉛材表面の顕微鏡写真の一例 (T/P : GR-5、GR-6、CVD-SiC 被覆後)

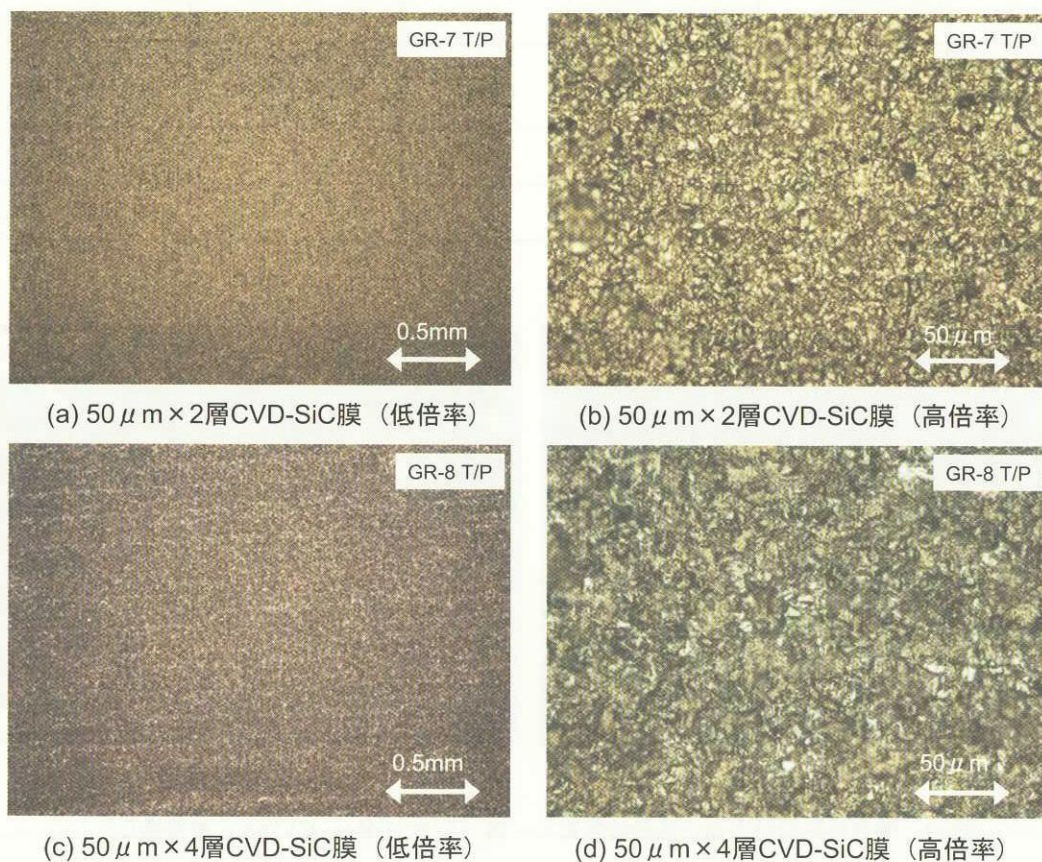
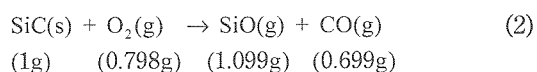
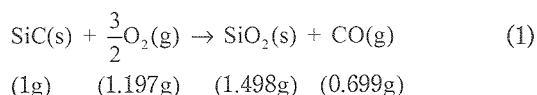


図13 等方性黒鉛材表面の顕微鏡写真の一例 (T/P : GR-7、GR-8、CVD-SiC 被覆後)



パッシブ酸化では生成物が固相と気相、アクティブ酸化では気相のみであることから、質量の増加が見られた本試験の場合はパッシブ酸化であったと考えられる。パッシブ酸化ではSiCの表面にシリカの保護層が形成されて酸化が抑制されるのに対して、アクティブ酸化では保護層が形成されないためにSiCは著しく消耗する。パッシブ/アクティブどちらの酸化形態となるかは雰囲気温度と酸素分圧によって決まる。SiCを耐酸化膜として使用する場合には、パッシブ酸化領域で使用する事が前提となる。パッシブ酸化ではシリカ保護層中における酸素の拡散が律速となり、(3)式で示す放物線則に従った挙動を示すとされている。

$$(\Delta w)^2 = \kappa_p t \quad (3)$$

ここで、 Δw は単位時間単位面積あたりの質量増加、 t は時間、 κ_p は放物線酸化速度定数である。CVD-SiCのような高純度SiCの場合は、常圧の空气中では約2000Kまでがパッシブ酸化領域とされている¹⁶⁾。なお、SiCの酸化

については文献^{16,17)}に詳しい。

TGAで見られた質量増加がシリカの生成によるものであることを確認するために、XRDおよびEPMAによる試験片表面の分析とSEMによる試験片表面の観察を行った。表5にXRD分析結果、表6にEPMA分析結果を示す。XRDによる定性分析によれば、加熱後の試験片表面にはシリカが存在しており、シリカの結晶構造は正方晶と六方晶の二種類であることが判明した。これらの結晶はシリカの多形（同質異像）であるクリストバライト（Cristobalite）と石英（Quartz）であると考えられる。また、EPMAによる定量分析によれば、試験片表面に生成した物質はSi、Oおよび微量のCから成っており、XRD分析によるシリカの存在を裏付けている。この場合のO/Siモル比は約2.2であり、シリカの化学量論比であるO/Si=2よりも少し大きい値である。加熱前および加熱後の試験片表面のSEM観察写真を図16に示す。図の(a)は未加熱、(b)は15時間、(c)は25時間、(d)は54時間加熱後の試験片表面である。未加熱の試験片表面には径1 μm 前後の窪みが多数見られるが、15時間加熱後には表面がシリカで覆われて滑らかになっている様子が分る。加熱時間が更に長い場合には、シリカ層に大きさが数十 μm のセル状のクラックが顕著に認められてくる。これはシリカ層の結晶化が進み、表3に示したように下層の

表5 熱重量測定（TG）分析前後の試験片のXRD定性分析結果

試験片	同定された成分	存在量が少ない 又は 信頼性の低い成分
未加熱	SiC [Moissanite-3C/立方晶]	認められない
1723K-15hr. 加熱後	SiC [Moissanite-3C/立方晶]	SiO ₂ [Cristobalite/正方晶] SiO ₂ [β-石英?/六方晶]
1723K-25hr. 加熱後	SiC [Moissanite-3C/立方晶]	SiO ₂ [Cristobalite/正方晶] SiO ₂ [β-石英?/六方晶]
1723K-54hr. 加熱後	SiC [Moissanite-3C/立方晶]	SiO ₂ [Cristobalite/正方晶] SiO ₂ [β-石英?/六方晶]

表6 熱重量測定（TG）分析後の試験片のEPMA定量分析※¹⁾ 結果

試験片 元素	1723K-15hr. 加熱後			1723K-25hr. 加熱後			1723K-54hr. 加熱後		
	測定①	測定②	測定③	測定①	測定②	測定③	測定①	測定②	測定③
Si [mol %]	30.33	30.15	30.19	30.28	30.55	30.22	30.17	30.19	30.08
O [mol %]	69.46	69.51	69.51	69.59	69.25	69.58	69.58	69.61	69.68
C [mol %]	0.20	0.33	0.30	0.13	0.20	0.20	0.24	0.20	0.24
O/Si 比	2.29	2.30	2.30	2.29	2.26	2.30	2.30	2.30	2.31

※1) ZAF補正法

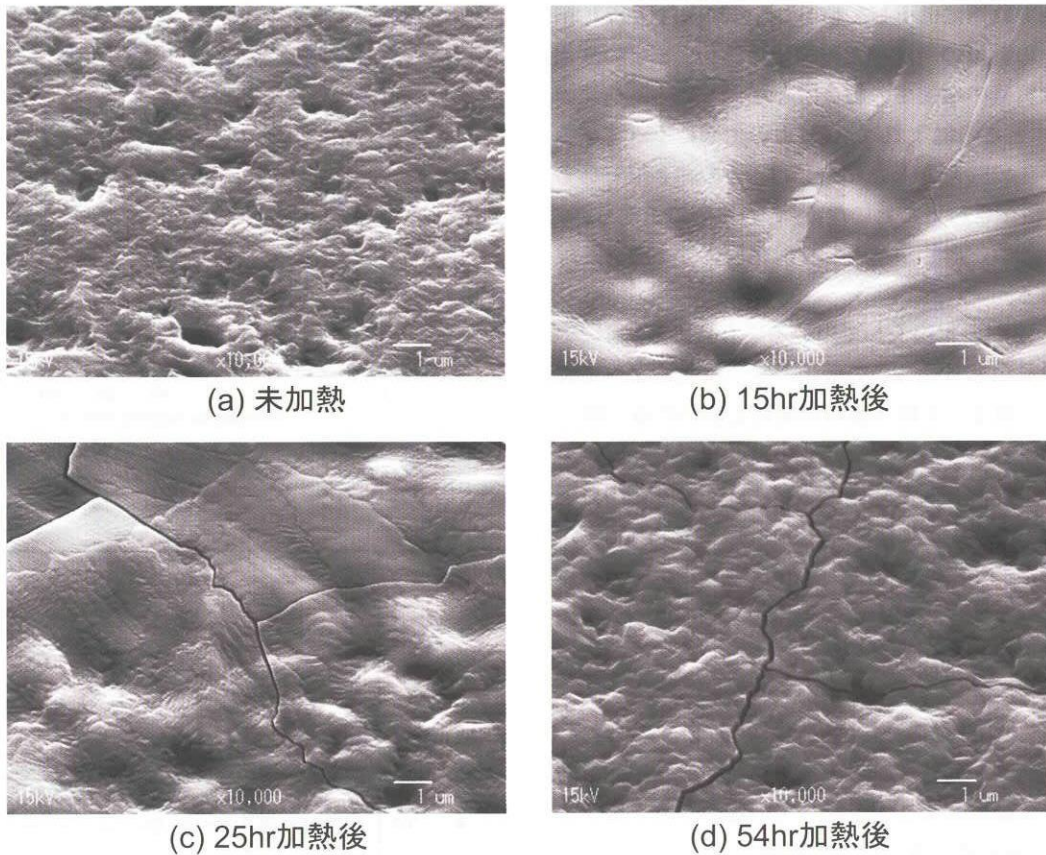


図 16 TG 試験による CVD-SiC 材表面の変化の様子

CVD-SiC との熱膨張率の差が大きくなるため、試験後の冷却過程で発生したものと考えられる。

次に、電気炉を用いて行った更に高温での試験結果について述べる。試験片として SiC-1, SiC-2, SiC-3 および SiC-4 を用いて酸化特性の比較を行なった。試験温度は 1873K, 加熱時間は最高 6 時間とした。全ての試験片で試験後の質量が試験前よりも増加した。図 17 に試験片の質

量の増加率を示す。質量増加率は加熱時間にほぼ逆比例して低下している。また、メーカーによる違いが見られないことから、CVD-SiC 材の結晶配向性等の違いは酸化特性に大きく影響しないと見て良い。

図 18 に、試験前の試験片質量とシリカ膜を除去した試験後の試験片質量から得た質量減少量から求めた SiC の酸化速度を示す。酸化速度は加熱初期に大きく、時間の

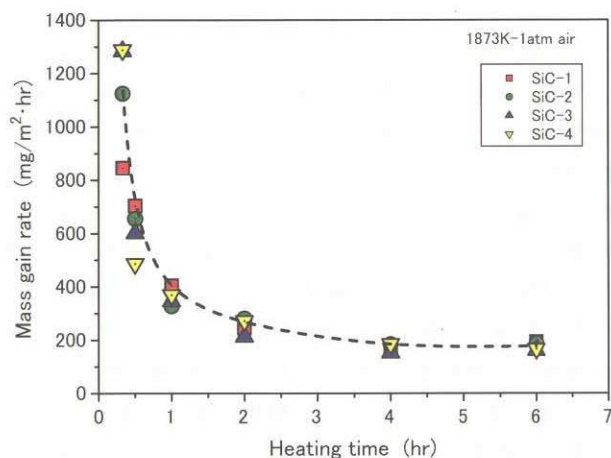


図 17 酸化による CVD-SiC 材の質量増加速度（メーカーが異なる T/P の比較、1873K）

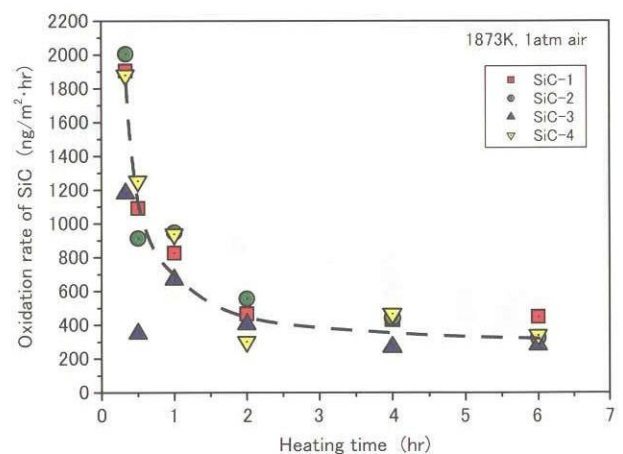


図 18 CVD-SiC 材の酸化速度（メーカーが異なる T/P の比較、1873K）

経過につれて急速に低下している。この傾向は図17に示した試験片の質量の増加率と同様であるが、SiCの酸化速度の値は質量の増加率の約2倍となっている。前述の式(1)が示すところによれば、シリカの生成によって試験片の質量が0.498g増加した場合には、その約2倍である1gのSiCが酸化されたことになる。これらのことから、本試験における酸化形態がパッシブ酸化反応であることは明らかである。

CVD-SiCを耐酸化膜として用いる場合には、SiC膜の耐久時間の見積もりにSiCの酸化厚さ（酸化によって減少したSiCの厚さ）を用いるのが便利と思われる。図19にSiCの減少質量と試験片表面積から求めた平均的なSiCの酸化厚さと加熱時間の関係を示す。加熱開始後20分間で約 $0.2\mu\text{m}$ の厚さ、すなわち約 $0.6\mu\text{m/hr}$ の速度でSiCが酸化されるが、それ以後は約 $0.08\mu\text{m/hr}$ と一桁低い速度に低下している。この加熱初期の急速な酸化は、SiC表面にシリカの保護層が十分に発達していないために起きたものである。しかしながら、酸化速度は小さいものの、6時間後でもSiCの酸化の進行は完全には止まっていない。これはシリカ層を通してSiCの酸化に使われる酸素と酸化生成物の移動があることを示している。

最後に、試験温度の違いによる影響について述べる。試験は全てSiC-4試験片を用いて行った。試験温度は1673～1973K、試験時間は最大で40hとした。試験片は試験温度ごとに一個ずつ用意し、それを時間の異なる試験に繰返して使用した。

図20に試験片の質量が加熱サイクルを経て変化する様子を示した。図中で同一時間に対して質量が二点プロットしてあるのは、酸化生成物であるシリカが付着したままの状態とこのシリカを除去した状態を示すためである。すなわち、この二つの質量の差がシリカの生成質量とな

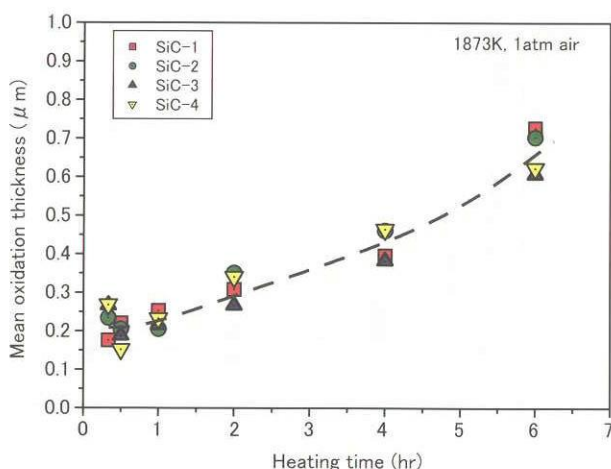


図19 CVD-SiC材の平均酸化厚さ（メーカーが異なるT/Pの比較、1873K）

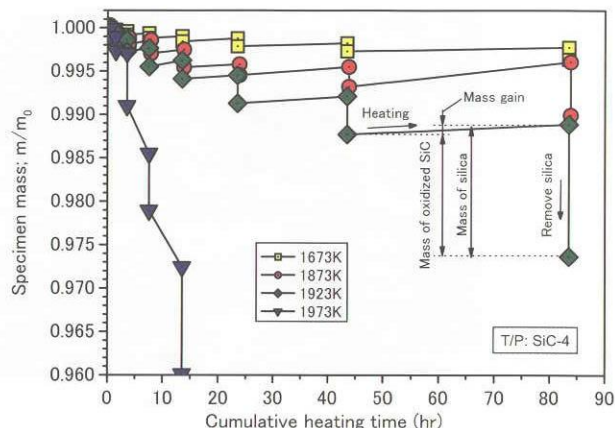


図20 加熱試験におけるテストピースの質量の変化

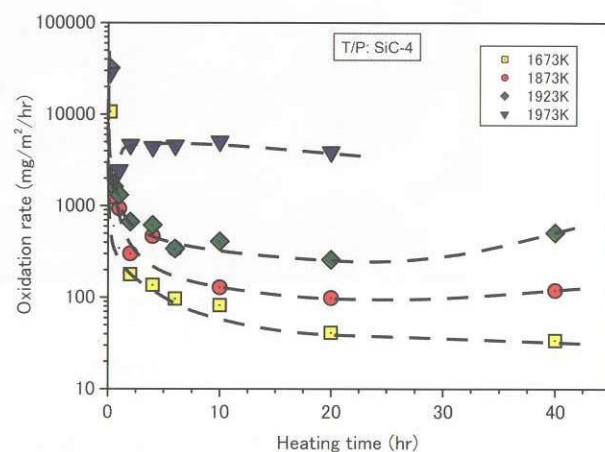


図21 CVD-SiC材の酸化速度における加熱温度の影響

る。1973K-0.5h以上の試験を除けば、加熱後の試験片に質量の増加が見られる。これは試験片の表面に生成したシリカによるものであり、シリカの除去後は加熱前に比べて試験片の質量が減少していることから、酸化によってSiCが消耗したことが分かる。加熱温度が高いほどSiCの消耗は大きくなっている。最も高温の1973Kのケースでは、加熱時間が0.5hまでは他のケースと同様な変化を示すが、1h以上では質量の増加は見られず、逆に質量の減少が発生した。観察の結果、この質量の減少は試験片の表面に生成したシリカが溶融して流れ落ち、同時に発泡して飛散したためであることが分かった。この場合には他のケースと比べてSiCの消耗が極めて大きい。加熱後の試験片からシリカを除去し、加熱前との比較から得られる質量減少量から求めた酸化速度を図21に示す。酸化速度は加熱初期には極めて大きく、時間の経過につれて急激に減少している。この酸化速度の急激な減少は、試験片の表面が酸化生成物であるシリカによって覆われるため、SiC面に供給される酸素の量が抑制されるために起こる。試験温度が高いほど酸化速度が大きくなるの

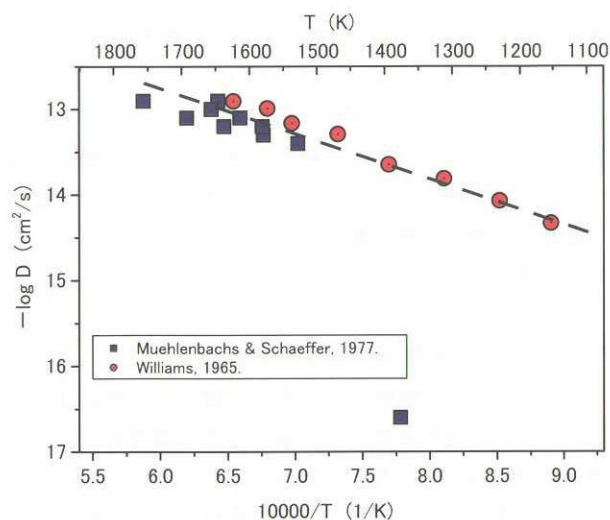
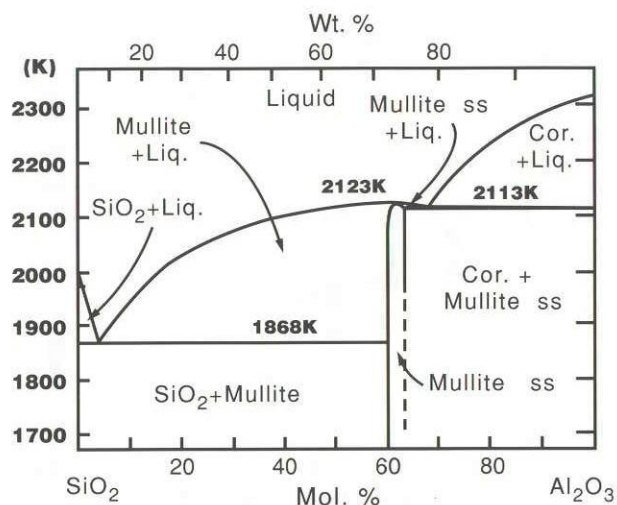


図22 シリカ中における酸素の拡散係数

は、図22に示すようにシリカ中における酸素の拡散係数が高温ほど大きくなる¹⁸⁾ ことによる。

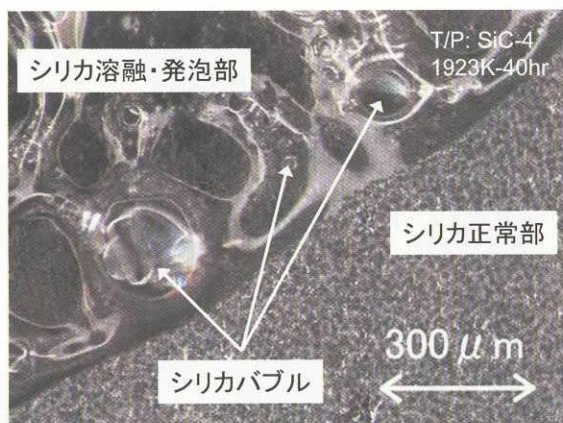
1923K-20h以上および1973K-1h以上の条件では一旦低下した酸化速度が再び増加する傾向が見られた。この場合には、試験片表面のシリカ層に部分的な溶融跡が認められ、その部分のシリカの内部には図23に示すような無数の気泡が含まれているのが認められた。この酸化速度の増加の原因としては、溶融シリカ中における酸素の拡散係数が固相中でのそれに比して著しく増大した、あるいはシリカ膜の発泡によってSiC表面が空気に暴露される部分が現れた等が考えられる。シリカの溶融は試験片の支持に用いた高純度アルミナ（純度99.999%以上）棒の成分がシリカ中に固溶拡散したために生じたものと考えられる。図24に示すSiO₂-Al₂O₃二成分系状態図によれば¹⁹⁾、アルミナの固溶によってシリカの融点（2003K）は

図24 SiO₂-Al₂O₃二成分系状態図

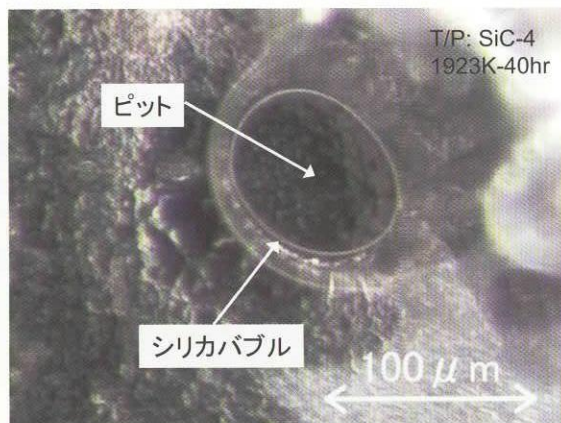
低下し、固溶量が約7wt.%で1868Kまで低下する。融点の低下はシリカ中のケイ素イオン(Si⁴⁺)の一部がアルミニウムイオン(Al³⁺)によって置換され、シリカのSi-O-Si結合が切断されるために起こるものである。アルミニウムイオン以外にも水酸イオン(OH⁻)、塩素イオン(Cl⁻)、アルカリ金属イオン(Na⁺, K⁺, etc.)、硼酸イオン(BO₃³⁻)等によっても容易に粘性低下を来たすため²⁰⁾、高温におけるこれらを含む異種材料との接触には十分に注意を払う必要がある。

放物線酸化速度をアレニウスプロットしたものを図25に示す。(4)式および(4)'式で示すアレニウス式から、CVD-SiCの酸化反応の活性化エネルギーを求めることが出来る²¹⁾。

$$\kappa_p = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$



(a) 溶融発泡部/正常部の境界付近



(b) CVD-SiC材に発生したピット

図23 アルミナとの接触によって発生したCVD-SiC表面のシリカの溶融と発泡（1923K-40hr加熱後）

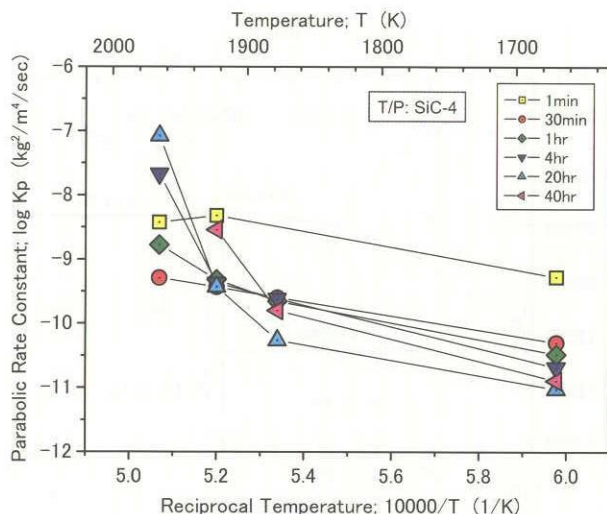


図25 CVD-SiC材の放物線酸化速度定数のアレニウスプロット

上式を展開して、

$$\log_e \kappa_p = \log_e A - \left(\frac{E}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)'$$

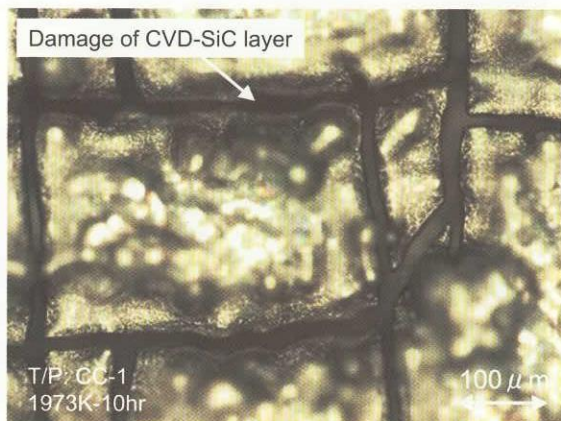
が得られる。ここで、 κ_p は放物線酸化速度定数、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 R は一般ガス定数である。(4)'式からアレニウスプロットにおける直線の勾配が $-E/R$ であり、これより活性化エネルギーが求められることが分る。加熱温度が1873K以下では各加熱時間に対する全てのプロットの直線の勾配がほぼ同じであることから、この範囲においては活性化エネルギーがほぼ同じである。この場合の活性化エネルギーは約212 kJ/molとなり、SiCの化学結合エネルギーとされる293 kJ/molに近い値である。加熱時間の経過につれてプロットが下側にシフトしているのは、シリカ層の発達に伴って反応面への酸素の供給が制限されるためであり、シリカ中の酸素

の拡散がSiC酸化の律速過程となっていることが理解できる。1873～1973Kの試験において、加熱時間が4hr、20hr、40hrのプロットの勾配が急に大きくなっている。ここは前述したシリカ層の熔融および発泡が認められた領域であることから、この酸化速度の増大は熔融、発泡によるシリカ層の薄膜化あるいは熔融シリカ中での酸素と酸化生成物の拡散係数が大きくなったことで発生したものと考えられる。

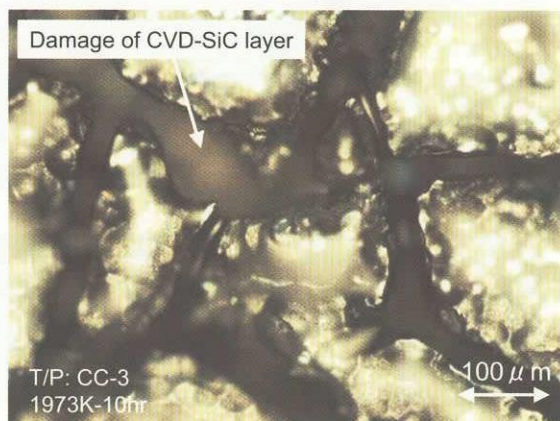
4.2 CVD-SiC被覆C/C複合材の酸化特性

表2に示した四種類のC/C基材試験片の試験結果について述べる。加熱試験後の試験片の光学顕微鏡写真の一例を図26に示す。試験時間が長くなるほど、CVD-SiC膜に発生したクラック部分の消耗が進行し、その幅が大きくなるのが認められた。また、試験片の表面にはSiCの酸化物であるシリカが認められ、加熱時間が長くなるほどシリカが明瞭となる。数時間以上の加熱では耐酸化膜のクラックはシリカによって封止され、また図27に示すように、クラック付近ではシリカが発泡しているのが認められた。この部分ではSiC膜の消耗が特に著しく、シリカの発泡と関連があるものと考えられる。

加熱時間と試験片の消耗質量および酸化速度の関係を各々、図28と図29に示す。C/C基材の場合は全ての試験片で加熱初期から顕著な質量の減少が認められたのが特徴である。試験時間が長くなるほど消耗質量が大きくなるが、その様子は基材の違いによって少し異なっている。すなわち、CC-1試験片およびCC-2試験片は不織長繊維 $0^\circ - 90^\circ$ 二次元積層C/C複合材を基材としており、5hr付近までの損耗が大きい、10～20hrの間で一旦消耗が停滞し、20hr以降に再び増加して40hr経過時で初期質量の約70%が消失した。一方、CC-3試験片およびCC-4試験片は短繊維ランダム配向C/C複合材を基材として

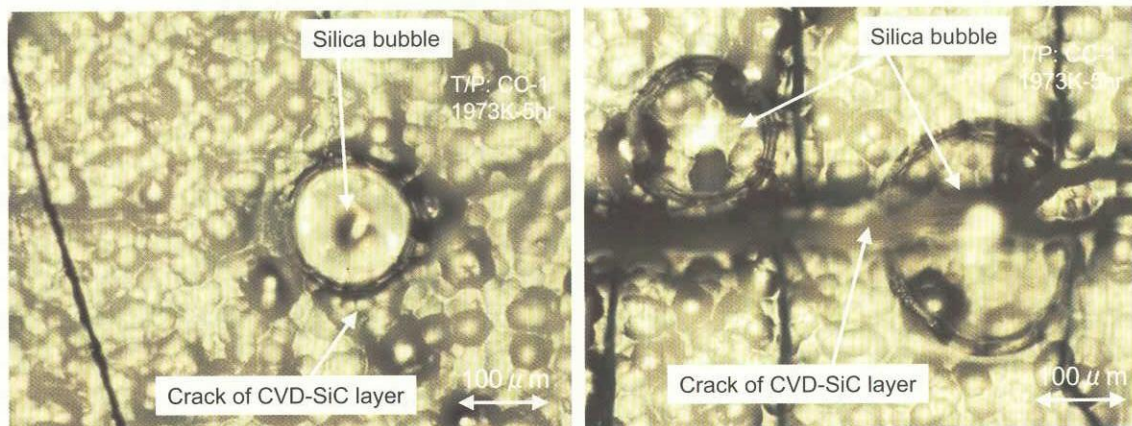


(a) CC-1試験片(2D-C/C基材)



(b) CC-3試験片(Random-C/C基材)

図26 C/C複合材上のCVD-SiC皮膜の損傷例 (T/P: CC-1&CC-3、1973K-10hr加熱後)



(a) 微細クラック上のシリカバブル

(b) 幅の広いクラック上のシリカバブル

図 27 CVD-SiC 膜のクラック部付近におけるシリカの発泡例 (T/P: CC-1、1973K-5hr 加熱後)

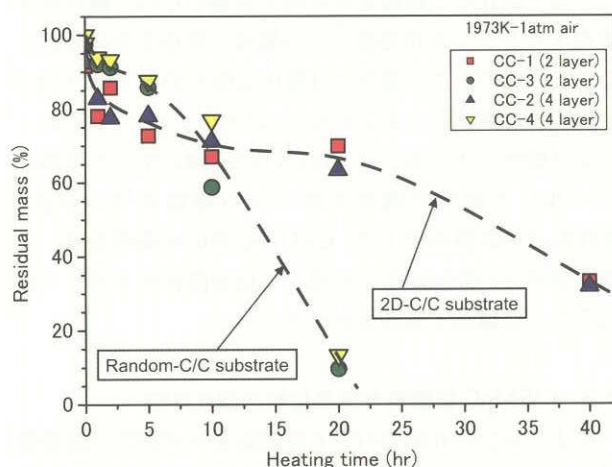


図 28 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材の残存質量

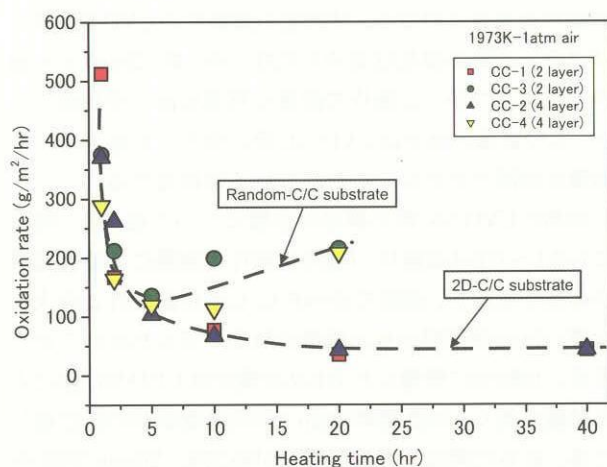


図 29 CVD-SiC 被覆 C/C 複合材の酸化速度

おり、5hr 付近までの損耗が CC-1 試験片および CC-2 試験片の場合の約半分程度と少ないが、10hr で同程度となり、これ以降急激に損耗が進み 20hr 経過時で初期質量の約 90% が消失した。これらの試験片の CVD-SiC 膜は全て同一メーカーの同一ロット品であるため、消耗の様子が異なる原因は基材の違いにあると考えられる。CVD-SiC 膜が消耗して消失した部分の C/C 基材の観察によれば、基材のマトリックス部が焼失していても繊維が残っているケースが多く、マトリックス部よりもカーボン繊維の耐酸化性が高いことが窺われる。このため、C/C 基材中の繊維の配向の違いによって C/C 基材自体の耐酸化性が異なってくることが考えられる。顕微鏡観察によれば、CC-3 試験片および CC-4 試験片は試験初期における SiC 膜のクラック幅の拡大が比較的小さいが、10hr 以降にクラック幅が急激に拡大しており、図 28 に示した急激な消耗と符合している。これらのことから、C/C 基材の違いが CVD-SiC 膜の消耗ひいては試験片の消耗特性に影響を与える場合があることが分った。CVD-SiC 膜の層数の違いの影響については、CC-1 試験片（二層）および CC-2 試験片（四層）の比較では有意な差は見られないが、CC-3 試験片（二層）および CC-4 試験片（四層）の比較では四層の方が質量の減少が僅かに少なくなっている。CVD-SiC 膜の層数の違いが試験片の消耗特性に与える影響はほとんど無いと見て良い。

全ての C/C 基材試験片で加熱初期の酸化速度は極めて大きい、加熱時間が増すにつれて急激に低下している。これは加熱開始後に次のような酸化を抑制するメカニズムが働くためと考えられる。まず、C/C 基材試験片の SiC 膜には成膜終了後の冷却過程でクラックが発生するため、加熱初期にこのクラックを通して空気が基材側に入り込んで基材の酸化を引き起こす。同時に、CVD-SiC 膜は (1)

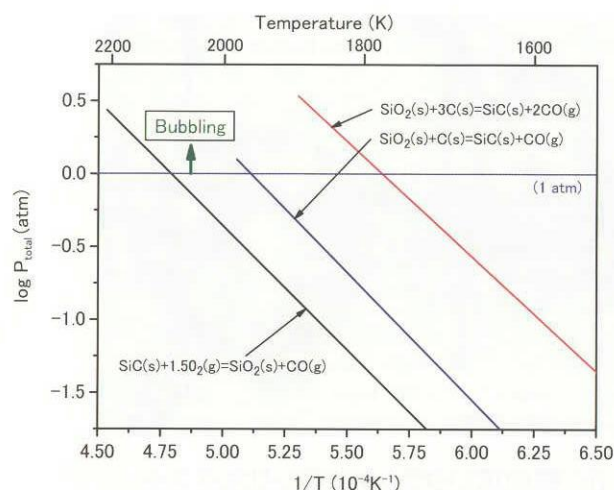
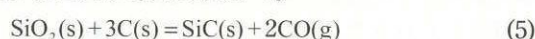


図30 Si-C-O系の温度と蒸気圧の関係

式で示したパッシブ酸化反応によって表面にシリカを生じ、このシリカがSiC膜のクラックを次第に塞ぐため、基材側への空気の侵入が抑制されて基材の酸化速度が低下する。しかしながら、クラックを通してシリカとC/C基材の接触が起きると、以下の(5)式、(6)式に示す反応により、外部から空気の侵入が無くても基材とシリカの損耗が起こることが考えられる²³⁾。



(1)式、(5)式、および(6)式に示したSi、C、Oが関係する三つの系について、温度と蒸気圧の関係を図30に示す。図から系の蒸気圧が1気圧に達する温度は(1)式の系で約2093K、(5)式の系で約1773K、(6)式の系で約1953Kであることが分る。シリカと炭素が共存すると系の蒸気圧が著しく高くなる場合があり、これに伴ってSiCの保護膜であるシリカと炭素基材がガス化反応によって著しく失われることを意味している。本試験の条件である1気圧、1973Kの空气中においては、ガス化反応による急激な試験片の消耗が十分に発生し得ることが明らかである。この場合、発生するガスによってシリカ保護層が発泡して壊れるため、炭素基材が直接雰囲気暴露される部分が生じ、更に消耗が加速されるものと思われる。また、図30から自明であるが、雰囲気が低圧になるほど、ガス化反応による消耗を抑えるためには雰囲気温度を低くしなければならない。このことより、宇宙機が大気圏に再突入するような低圧、高温の条件では耐酸化性が大きく低下する可能性が示唆される。以上のような消耗メカニズムによってクラック部の幅が広がっていくと、最後にはシリカによるクラックの封止が不可能となり、C/C基材が常時、雰囲気に露出するようになる。このようにすると、CVD-SiC膜の損傷部の開口面積に比例してC/C

基材が酸化消耗することになる²³⁾。

CVD-SiC膜による耐酸化機能の発現には、前述の(1)式で示したパッシブ酸化によるシリカの生成が不可欠となる。CVD-SiCのような高純度SiCの場合には、1気圧の空气中では約2000Kが耐酸化膜としての使用温度上限と考えられる。しかしながら、耐酸化膜にクラック等の損傷を生じた場合には、たとえシリカによる損傷の封止がなされて外部からの空気の侵入が阻止されても、シリカと基材炭素の接触による反応によって試験片の消耗が進行する。この反応では固相のSiCも一部生成されるが、SiOとCOの揮散およびシリカの発泡に伴って耐酸化機能が損なわれるために急速に消耗が進む。このような消耗は前述の(2)式で示したCVD-SiCのアクティブ酸化に似ているが、本来のアクティブ酸化よりも200K以上も低い温度域で発生する。CVD-SiC膜に発生するクラックをシリカで封止して耐酸化性を高める場合には、耐久性を重視するとシリカが発泡しない領域で使用する必要がある。このため、この場合には使用温度を約1773K (1500℃)以下に制限すべきであろう。以上のように、SiCのパッシブ酸化で生じるシリカはCVD-SiC膜に生じた損傷をシールして耐酸化機能を維持する機能を持つ反面、2000K近い高温条件では、CVD-SiC膜の損傷部を通して炭素基材との接触が生じた場合には耐酸化性を著しく損なうことに留意する必要がある。

4.3 CVD-SiC被覆等方性黒鉛材の酸化特性

表4に示した九種類の等方性黒鉛基材試験片の試験結果について述べる。加熱試験後の試験片の光学顕微鏡写真の一例を図31に示す。加熱初期における試験片の質量減少はほとんど認められず、この点がC/C複合材試験片の場合と大きく異なる。試験前の試験片のCVD-SiC膜にはクラック等の損耗は認められないが、約12hr以上の加熱ではいくつかの試験片で顕著な質量の減少が認められた。この質量の減少はCVD-SiC膜に発生したピンホール損傷が原因であるが、これについては後述する。

最初にCVD-SiC膜の膜厚の影響について述べる。図32にGR-1～GR-4試験片、GR-9試験片の加熱による質量減少の様子を示す。前節で述べたC/C基材試験片との大きな違いは加熱初期からの質量の減少が見られないことである。比較用に準備したGR-9試験片はCVD-SiC膜による被覆が無く、加熱時間0min (炉内温度が1973Kに達した後、直ちに降温) で残存質量が約37%、20minで約6%であったことから、30min程度で完全に燃え尽きるものと推定される。これに対して、CVD-SiC膜で被覆された試験片では加熱時間が5hrまでは全ての試料で質量の減少が1%以下と僅かであり、SiC膜が優れた耐酸化機能を

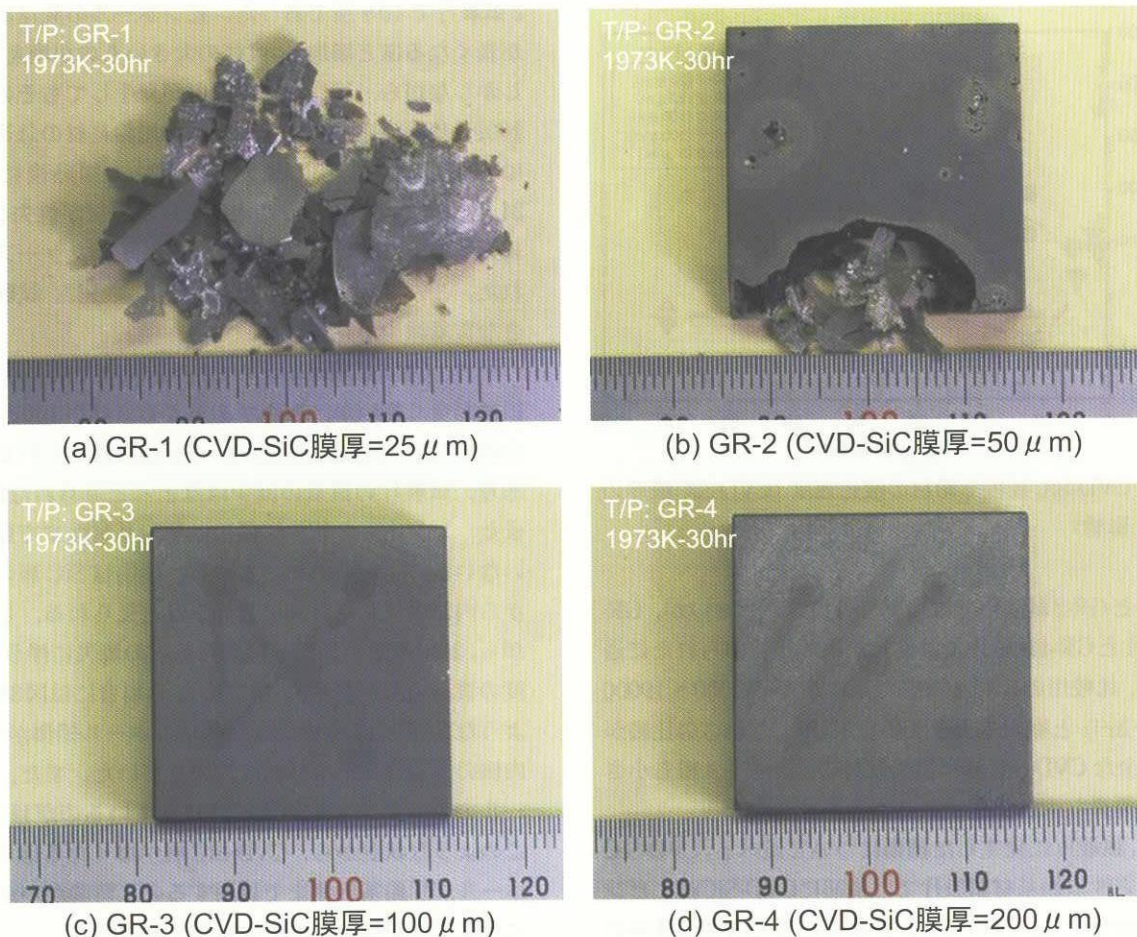


図31 CVD-SiC 被覆黒鉛材試験片の損傷の様子 (CVD-SiC 膜厚の影響、1973K-30hr 加熱後)

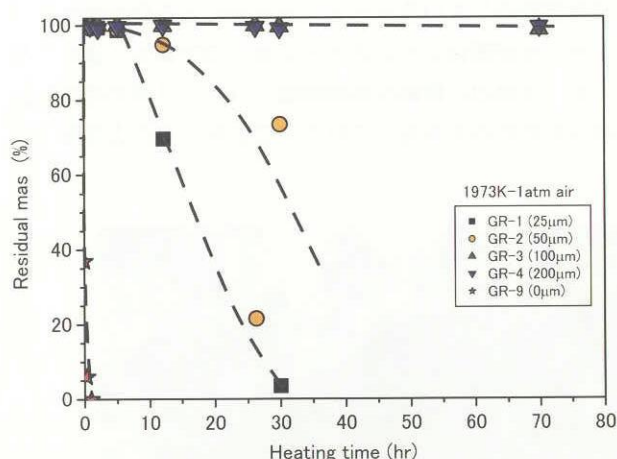


図32 CVD-SiC被覆黒鉛材の残存質量 (CVD-SiC膜厚の影響)

發揮していることが分かる。しかしながら、12hr以上の加熱ではGR-1試験片 (SiC膜厚25 μm) とGR-2試験片 (SiC膜厚50 μm) に顕著な質量の減少が認められ、GR-1試験片は30hr後に内部の黒鉛基材が完全に焼失していた。一方、GR-3試験片 (SiC膜厚100 μm) およびGR-4試験片 (SiC膜厚200 μm) は70hr加熱後でも質量の減少が1%以下であり、優れた耐酸化機能を保持している。これらのことから、CVD-SiC膜の厚さが酸化耐久性に大きく影響していることが明らかになった。

図33に加熱時間と試験片の酸化消耗率との関係を示す。5hrまではGR-1試験片、GR-2試験片およびGR-4試験片の消耗率は約10 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$) であり、図には示されていないが、GR-3試験片については0.07~1.05 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$) 程度の僅かな質量の増加が認められた。このGR-3試験片で見られた質量の増加は、先の4-1節で述べたSiCのパッシブ酸化により表面に生成するシリカによるものであり、この場合にはピンホールの発生は見られない。加熱時間が12hr以上での試験片の消耗率はGR-1試験片とGR-2試験片で20~100 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$)、GR-3試験片とGR-4試験片で0.1~1.0 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$) であった。後述するが、GR-1

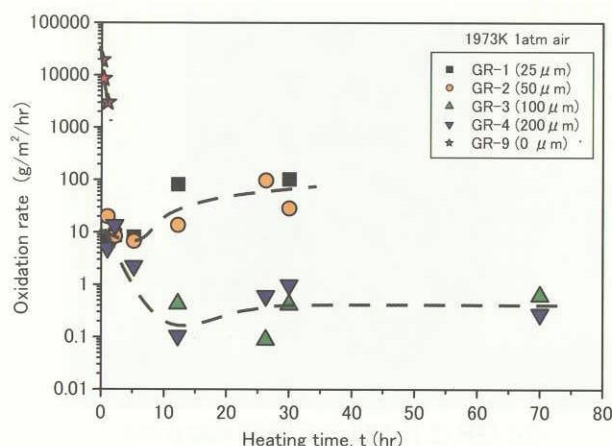


図33 CVD-SiC被覆黒鉛材の酸化速度(CVD-SiC膜厚の影響)

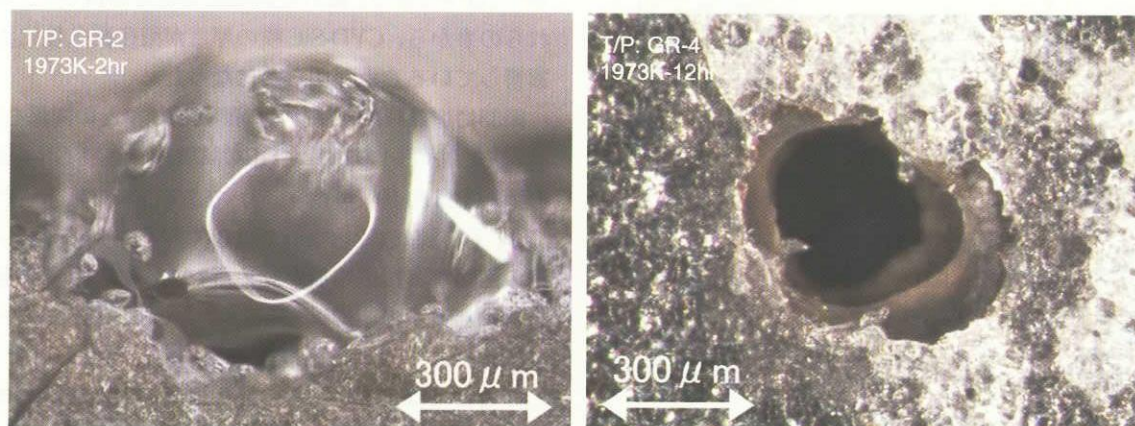
試験片とGR-2試験片では加熱後の消耗が大きい、GR-3試験片とGR-4試験片では僅かな消耗が認められたに過ぎない。比較用のGR-9試験片では消耗率が3000~19000 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$) と極めて大きな値を示した。これらの比較から、健全なCVD-SiC層は黒鉛基材の損耗率を4桁も小さくする優秀な耐酸化膜であることが分った。

次に、試験片に発生した損傷について述べる。CVD-SiC被覆等方性黒鉛基材試験片では最初にCVD-SiC膜にピンホールが発生し、続いてそこを起点として内部の基材の消耗が進行するのが特徴である。加熱試験後に認められたピンホール損傷の一例を図34の写真に示す。シリカがピンホール上で発泡している様子は前述のCC基材試験片のクラック付近の状態と良く似ている。GR-1試験片およびGR-2試験片では1hr加熱後に試料の表面にCVD-SiC層を貫通する直径50~100 μm の微細なピンホール損傷が認められた。損傷部の数はGR-1試験片で約50ヶ所、GR-

2試験片で10ヶ所であった。ピンホールの数は加熱時間が長くなるほど増加し、直径の大きいものが増えてくる。しかしながら、ピンホール損傷が発生してもその直径が100 μm 程度に達するまでは内側の黒鉛基材の急速な酸化は始まらないように見える。12hr加熱後には、図31(a),(b)に示したように内部の黒鉛基材が焼失し、その表面にあったSiC層が割れて脱落していたケースが見られた。この場合には、図32に示したように、試験片の大きな質量減少が見られた。

一方、GR-3試験片およびGR-4試験片では12hrまでは損耗が全く無いか、損耗があっても直径が100~500 μm のピンホール状のものが1~2ヶ所に認められただけであり、試験片の質量の減少はほとんど見られなかった。また、ピンホール状の損傷には黒鉛基材面まで貫通していないものも見られることから、損傷はSiC層の表面側から内部の黒鉛基材側に進行したと見られる。しかしながら、26hr以上の加熱では黒鉛基材の焼失に伴う0.5%程度の質量の減少が認められた。この場合には図35に示すようなCVD-SiC層を貫通したピンホール損傷が見られ、内側の黒鉛基材が半球状に焼失していた。また、ピンホールの表面側がすり鉢状に消耗しているのが目に付く。このような状況から、CVD-SiC層が厚くなるほど、ピンホールが黒鉛基材側まで貫通するのに時間がかかるために耐酸化性が高くなるものと考えられる。

試験後に行ったピンホール部の観察によれば、次の三つの形態が認められた。すなわち、ピンホールがシリカで封止されているケース、ピンホールを封止しているシリカが発泡しているケース、シリカによる封止が無くピンホールが開口しているケースの三つである。また、ピンホール周辺に微細な気泡が混じったシリカの堆積が認められたものもある。これらのことから次のようなプロ



(a) ピンホール上に発達したシリカバブル

(b) ピンホール周辺のシリカの堆積

図34 CVD-SiC被覆黒鉛材に発生したピンホール損傷の一例 (T/P: GR-2 & GR-4)

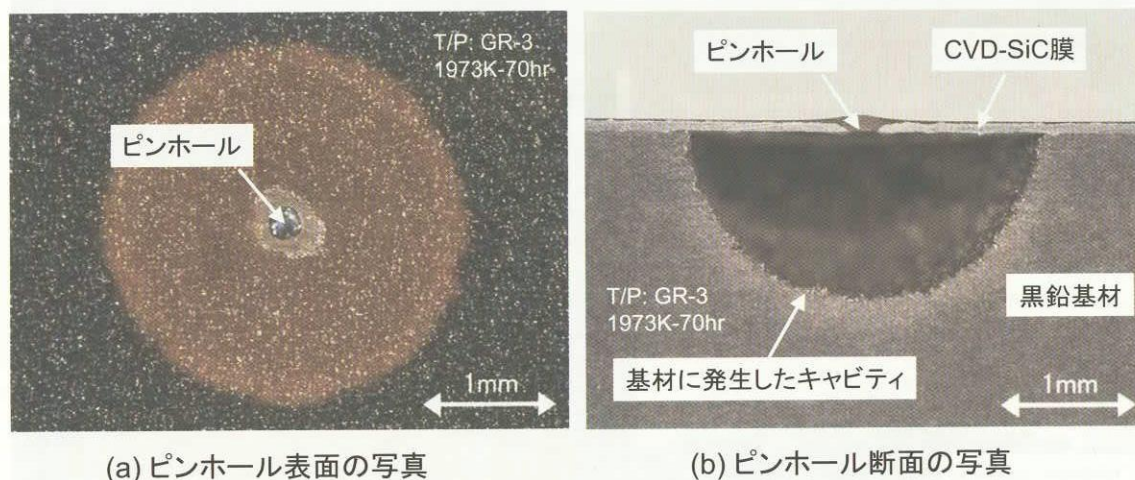


図 35 ピンホール損傷部の黒鉛基材の損耗の様子 (T/P : GR-3、1973K-70hr 加熱後)

セスが示唆される。すなわち、ピンホールを通してシリカと基材の接触が発生して前節で述べたガス化反応によってピンホール内部の圧力が高まる結果、ピンホールを封止していたシリカが発泡する。シリカ泡がある大きさまで膨らむと破裂を生じてシリカが周囲に飛散して堆積する。破裂に伴って内部のガスが吹出す際、吹き出すガスの慣性によってピンホール内側は負圧になると考えられるため、外気の吸い込みが生じてピンホール部分の黒鉛基材の酸化が促進されている可能性がある。その後、開口したピンホール部は周囲の SiC の酸化で生成するシリカによって再び封止されるが、シリカと基材の接触によってピンホール内部の圧力が高まるため、シリカの発泡と破裂が繰り返される。このようなプロセスによって試験片の損耗が進行すると考えられる。また、シリカ泡が破裂して黒鉛基材に形成された空洞からピンホールを通してガスが外部に噴出する際、ピンホールの表面側の周囲には新鮮な高温空気が巻き込まれ、この部分の酸化が局所的に促進されて図 35 (b) に示したような、ピンホール表面側のすり鉢状の消耗が発生したものと考えられる。更に、内部の黒鉛基材の酸化に伴う発熱により²⁴⁾、ピンホール周辺部は雰囲気温度である 1973K よりも高温になっていることが考えられ、これが酸化の促進に寄与している可能性がある。ピンホール周辺部のシリカに溶融、発泡した痕跡が明白に認められるのに対して、他の部分のシリカはクリストバライトの結晶組織が発達した特徴を呈していることから、ピンホール部付近が他よりも高温であったものと推察される。

ピンホールの径が数百 μm 以上に大きくなった場合には、シリカによる封止が見られないケースが多くなる。この場合にはピンホールは常に開口状態であるため、外部から黒鉛基材側への空気の侵入を阻止出来なくなる。

試験片の消耗の起点となるピンホールがなぜ発生するのか、現時点ではそのメカニズムを未だ特定できていないが、原因としては CVD-SiC 成膜プロセスにおける遊離炭素の偏析、外部由来の異物の付着、あるいは SiC の酸化過程で発生する CO に由来する炭素の析出等が考えられる。ピンホール発生の原因がいずれにあるにせよ、ピンホールの発生は CVD-SiC 耐酸化膜の耐久性を著しく損なう大きな問題である。

CVD-SiC 膜の組成の不均一の有無を調べるために、EPMA (Electron-Probe MicroAnalyzer) を用いて GR-3 試験片の CVD-SiC 膜の断面について C 元素および Si 元素のマッピングを行った。図 36 にその結果の一例を示す。図から、CVD-SiC 膜断面の C および Si 元素の分布は均一ではなく、多数の微小なむらがあることが示された。また、CVD-SiC 板材である SiC-3 試験片の表面を研磨して光学顕微鏡観察を行って見たところ、外来からの付着物とは異なる白っぽい斑点状の部分が多数認められた。光学顕微鏡写真の一例を図 37 に示す。この部分の組成を確認するためにレーザーラマン分光分析を行った。図 38 に正常部と斑点部の分析結果を示す。分析の結果、斑点部には、炭化水素の C-H 結合に由来すると推定されるピークが見られた。この理由としては、CVD-SiC 材の原料として C および H を含むガスが使用されているため、完全に SiC に転化しないものが凝集したことが考えられる。これらの CVD-SiC 膜の分析結果から、CVD-SiC 膜の組成は均一ではなく、これがピンホール発生の原因になっている可能性があることが示された。

次に CVD-SiC 膜の層数および成膜メーカーの違いによる影響について述べる。加熱時間と消耗質量および消耗速度の関係を各々、図 39 と図 40 に示す。基本的には図 32 に示したものと同様な特性であることが分る。すなわ

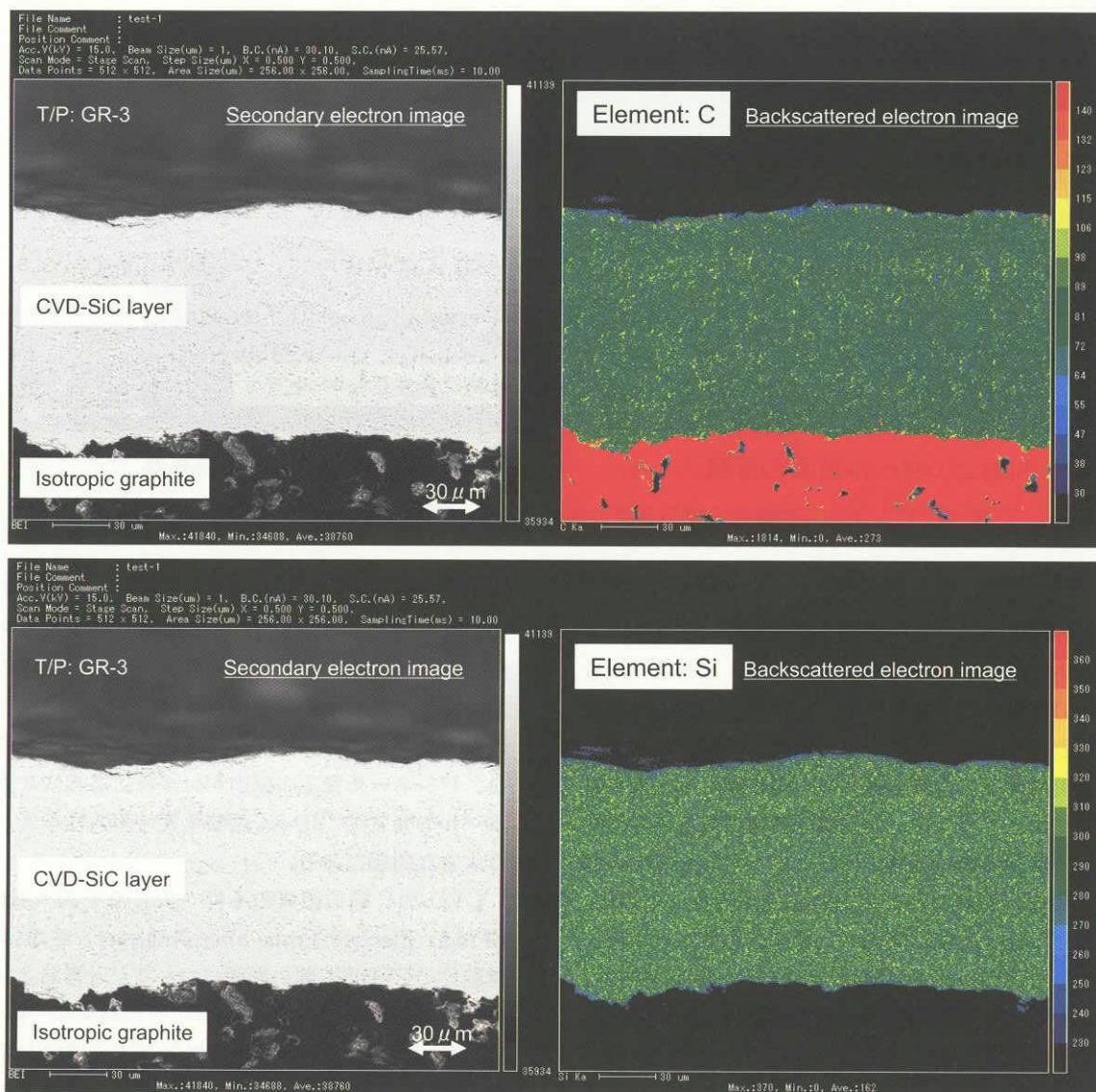
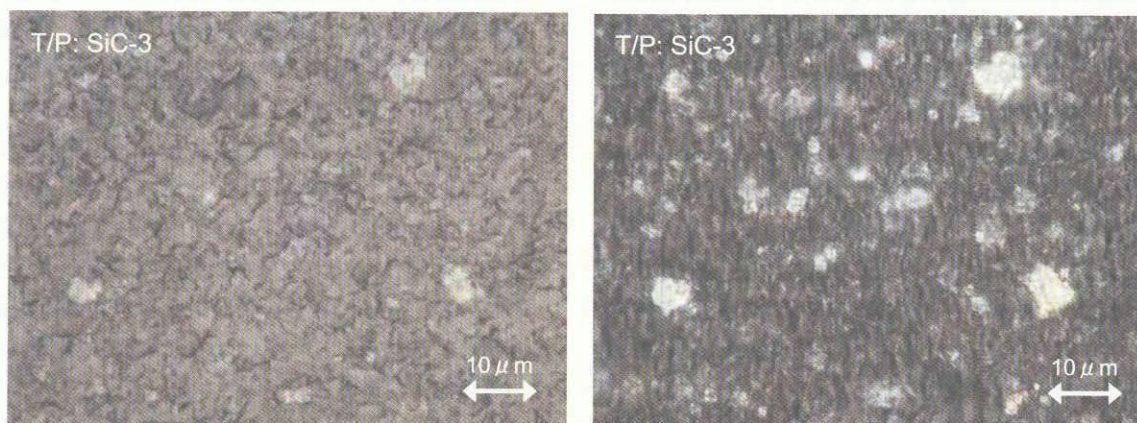


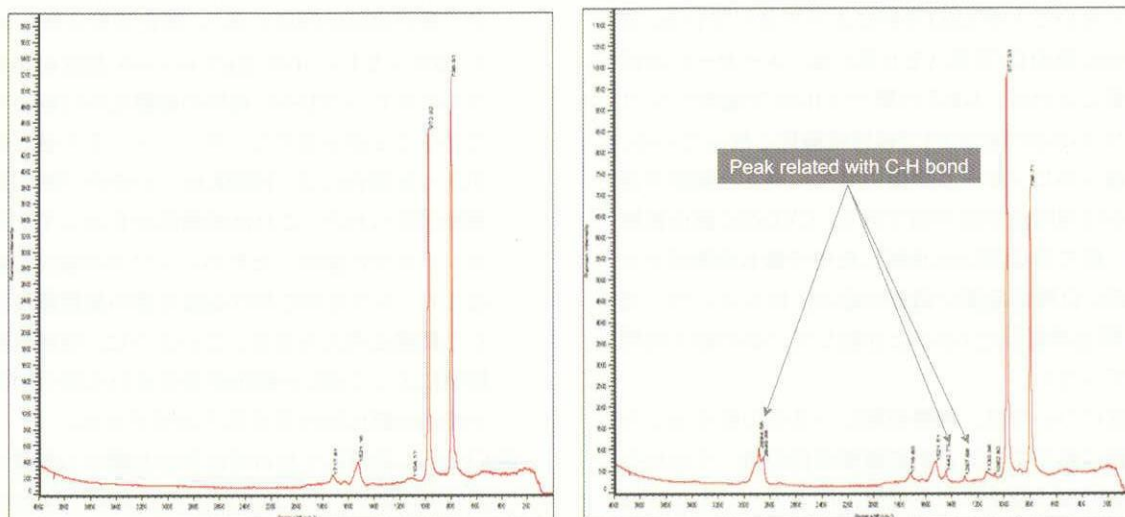
図36 EPMAによるCVD-SiC膜断面のC、Si元素のマッピング結果の一例 (T/P : GR-3)



(a) 明視野観察

(b) 偏光観察

図37 CVD-SiC材表面に見られた斑点の光学顕微鏡写真の一例 (T/P : SiC-3)



(a) 正常部分のスペクトル

(b) 斑点部分のスペクトル

図38 CVD-SiC 材表面に見られた斑点部のレーザーラマン分光分析結果

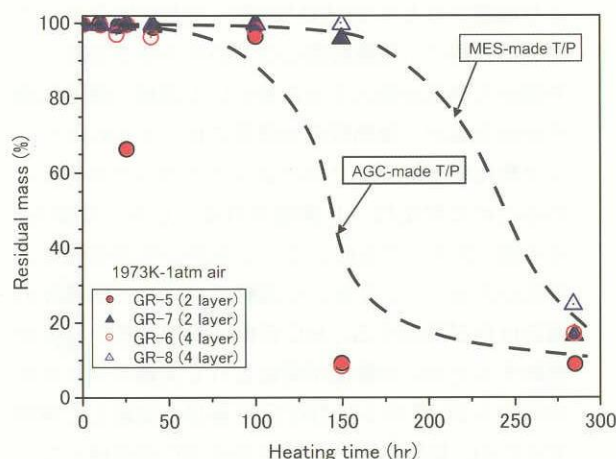


図39 CVD-SiC被覆黒鉛材の残存質量（CVD-SiC膜の層数の影響）

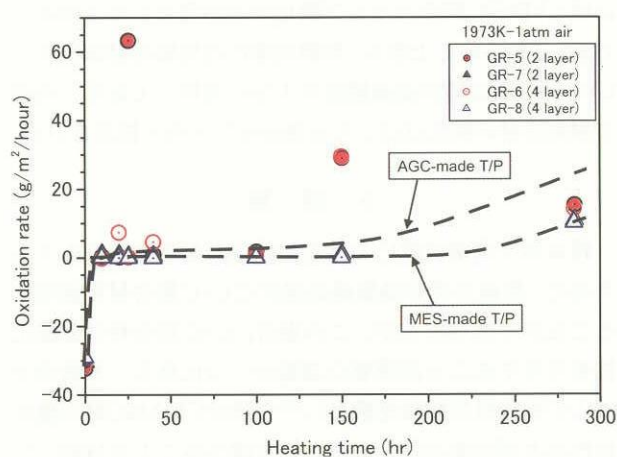


図40 CVD-SiC被覆黒鉛材の酸化速度（CVD-SiC膜の層数の影響）

ち、加熱初期に僅かな質量の増加が見られた後、僅かな質量の減少に転じ、これがしばらく続いた後で急激な質量の減少が発生している。この急激な消耗が顕著になるのは加熱開始後早くも25.5hr、大部分のケースでは100hr以上経過後であった。GR-5試験片およびGR-6試験片では、25.5hr加熱後に約33%消耗したGR-5試験片の一例を除いて、100hrまでは消耗質量が3.6%以下と僅かであるが、150hrでは消耗量が約92%以上となり急激に消耗が進んでいる。一方、GR-7試験片およびGR-8試験片では150hrまでは消耗質量が3.7%以下であったが、285hrでは消耗量が約75%以上となりGR-5試験片およびGR-6試験片の場合と同様に急激に消耗が進んでいる。このように、等方性黒鉛を基材とした場合には、ある時点までは試験片の消耗が極めて小さく、その後急激な消耗が始

まるのが特徴である。

GR-5試験片とGR-6試験片の比較から、等方性黒鉛基材試験片ではCVD-SiC膜の層数の違いによる影響については有意な違いは見られなかった。GR-5試験片とGR-7試験片の結果から、SiC膜の厚さと層数が同じでコーティングメーカーが異なる場合の比較をすると、GR-7試験片の方が基材の焼失に要する時間が約50%長く、メーカーによる違いが認められた。すなわち、GR-7試験片のCVD-SiC膜の方がGR-5試験片のものよりピンホール損傷が発生し難いことを意味している。この両者のCVD-SiC膜の違いであるが、GR-7のSiC膜の結晶が高度に(111)面に配向しているのに対し、GR-5のSiC膜の結晶配向は(111)面に68%、(200)面に7%、(220)面に12%、(311)面に11%、(222)面に1%となっており、結晶の配

向性が高くないことがXRD分析によって分っている。また、CVD-SiC膜のC/Si比（モル比）は、メーカーにおける分析結果によれば、GR-7の膜では0.96で僅かにシリッチであり、GR-5の膜では1でほぼ量論比となっている。これらの違いがピンホール損傷の発生し易さと関連があるかどうかは現時点では不明である。CVD-SiC膜の総厚さが他の二倍であるGR-8は比較した中で最も消耗が小さいが、150hr以降に急激に消耗が進み、同じメーカーでCVD-SiC膜を被覆したGR-7と比較して二倍の耐久時間は得られていない。

消耗速度については、加熱初期に一旦負の値を示した後正の値に転じている。消耗速度が負の値、すなわち質量の増加はSiC膜のパッシブ酸化によるシリカの生成によるものである。この場合、CVD-SiC膜が放物線則に従ってシリカを生成すると仮定すると、放物線酸化速度定数は $K_p=1.7 \times 10^{-10} \sim 2.1 \times 10^{-10} \text{ (kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ となり、文献に見られる値¹⁵⁾とほぼ一致することから、加熱初期にはCVD-SiC膜のパッシブ酸化のみが発生したと考えられる。これらのことから、加熱初期には黒鉛基材試験片のCVD-SiC膜は酸素遮蔽機能を十分に発揮しており、内部の黒鉛基材の酸化はほとんど無かったものと推定される。

5. 結 論

将来型宇宙輸送機における過酷な軽量化要求に応えるために、推進系等の高温構造部材にC/C複合材を使用することが考えられるが、この場合、C/C複合材に耐酸化性を付与することが重要な課題の一つになる。本研究ではC/C複合材の耐酸化膜として有望なCVD-SiC材の酸化特性および炭素基材との適合性を調べることを目的として、常圧の高温空気中においてCVD-SiC板材、CVD-SiC被覆C/C複合材、およびCVD-SiC被覆等方性黒鉛材の加熱試験を行った。試験温度はCVD-SiC板材については1673～1973K、CVD-SiC被覆C/C材およびCVD-SiC被覆等方性黒鉛材については1973Kである。試験時間は最大で285時間とした。これらの試験から以下のことが明らかになった。

- ① CVD-SiC板材の酸化形態は表面にシリカ膜が形成されるパッシブ酸化であり、加熱時間の経過につれてシリカ膜が厚くなる。酸化の律速過程がシリカ膜中における酸化種の拡散であるため、加熱時間が長くなるほど酸化速度が低下する。すなわち、加熱温度が1873 Kの場合、酸化によるSiC材の表面後退速度は加熱初期においては約 $0.6 \mu\text{m/hr}$ であるが、表面にシリカ層が充分に発達すると約 $0.08 \mu\text{m/hr}$ となり一桁低下した。この酸化挙動はいわゆる放物線則に従ったものであり、試験時間と酸化されたSiC質量

の二乗が直線の関係にある。酸化速度定数は $K_p=1.7 \times 10^{-10} \sim 2.1 \times 10^{-10} \text{ (kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ 程度の小さいレベルにあり、CVD-SiC自体の耐酸化性は極めて良好であることが示された。但し、アルミナ材との接触があった場合には、1923K以上の条件で酸化速度の増加が見られた。これは接触部分を通してアルミナがシリカ中に拡散したためにシリカの融点の低下が起こり、シリカ中における酸化種の拡散速度が増大した結果と考えられる。このように、異種材料との接触によってSiCの酸化が加速される場合があるので使用の際には注意を払う必要がある。

- ② CVD-SiC被覆C/C複合材は加熱初期から顕著な質量の減少が認められ、消耗の大きいものでは20hrの試験後に初期質量の約90%が消失した。C/C複合材中の繊維配向の違いによる影響は若干見られるが、消耗の傾向は基本的に同じである。この試験初期から始まる消耗の原因は、基材との熱膨張係数の違いにより成膜プロセスでCVD-SiC膜に発生するクラックにある。特に、加熱初期にはこのクラックを通して外部から空気が侵入するためにC/C基材の顕著な酸化が起きるが、加熱時間の経過に伴ってSiCのパッシブ酸化で生じるシリカによってクラックが封止されるために酸化は一旦抑制される。しかしながら、その後、クラックを通してシリカがC/C基材側に入り込むため、シリカとC/C基材が反応して試験片の消耗は再び増加する。SiCの保護膜であるシリカが消耗するとSiCの酸化が促進されて大量のシリカを生成するが、そのシリカはC/C基材と反応して揮散するため、結局は耐酸化膜であるSiCが消滅してしまう部分が発生してC/C基材の急速な消耗に至るものと考えられる。
- ③ CVD-SiC被覆等方性黒鉛材は加熱初期に質量の減少がほとんど見られず、SiCのパッシブ酸化に伴うシリカの生成による質量の増加が見られる場合もあった。これは黒鉛基材とCVD-SiC膜の熱膨張係数がほぼ同じであるため、クラックの無い健全なSiC膜が形成された結果、空気の遮蔽性が良好であったためと考えられる。無被覆黒鉛材との比較から、健全なCVD-SiC膜は黒鉛材の損耗速度を三～四桁小さくする優れた耐酸化膜であることが示された。しかしながら、加熱時間の経過につれてCVD-SiC膜にピンホール損傷が発生し、そこを起点として黒鉛基材の消耗が拡がることが明らかになった。ピンホールはCVD-SiC膜の表面側から基材側に成長して行き、その部分にシリカの発泡や堆積が認められる場合が多い。ピンホールが発生する原因としては遊離炭素の

存在が疑われる。遊離炭素が存在する理由としては、CVD-SiC膜の組成が均一ではなく炭素リッチの領域が存在する、あるいはSiCのパッシブ酸化過程で発生するCOガス由来の遊離炭素がSiCとシリカの界面に析出することが考えられる。このような遊離炭素とシリカの反応により局所的に過大なSiCの消耗が起こりピンホールの発生に繋がっている可能性がある。ピンホール損傷が発生するまでの時間はCVD-SiC膜が厚いほど長くなる。

- ④ CVD-SiC材自体は優れた高温耐酸化性を有するものの、炭素材の耐酸化膜として使用された場合には、一旦CVD-SiC膜にクラック、ピンホール等の損傷が発生すると耐酸化性が大きく損なわれることが判明した。SiC膜にこのような損傷が発生した場合、SiCの酸化物であるシリカによって損傷が封止されるために短時間の使用には耐えるが、長時間の使用ではシリカと炭素基材の反応による消耗が避けられない。C/C複合材を再使用型宇宙輸送機のエンジン部材等、耐久性が要求されるような用途に使うためには次のことが必要になる。すなわち、CVD-SiC膜とC/C材の熱膨張係数の整合を図るような工夫によりSiC膜に発生するクラックの防止、およびCVD-SiC膜に発生するピンホール損傷の防止が重要な課題となる。CVD-SiC膜に発生するクラックを最初からシリカガラスによって封止する方法もあるが、シリカと基材の接触を防止出来ない限り十分な耐久性は得られない。シリカと炭素基材が接触する場合には、耐久性を考慮して使用温度を約1773K (1500℃) 以下に制限する必要がある。この場合にはC/C複合材の持つ高温での優れた強度特性を十分に発揮することが出来ない。

参考文献

- 1) E.A.Thornton, "Thermal structures for aerospace applications," AIAA education series, AIAA, Virginia, pp.19-20, 1996.
- 2) 早田喜穂;「C/C コンポジット テーラーメイドの耐熱材料」, 日本機械学会第72期通常総会講演会資料集 (v), 1995年3月, pp.321-325.
- 3) Columbia Accident Investigation Board (CAIB) Report Volume II, pp.216-222, Oct. 2003.
- 4) N.S.Jacobson; "Space Shuttle Pinhole Formation Mechanism Studies," NASA/TM-1998-208659 (Nov.1998).
- 5) N.S.Jacobson; "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments," Journal of American Ceramic Society Vol.76, No.1 (Jan.1993), pp.3-28.
- 6) 後藤 孝, 成島尚之, 井口泰孝, 平井敏雄;「CVD 炭化ケイ素のアクティブ / パッシブ酸化挙動」, 第5回超耐環境性先進材料シンポジウム講演集, 1994年12月, pp.375-382.
- 7) N.S.Jacobson and R.A.Rapp; "Thermochemical Degradation Mechanisms for the Reinforced Carbon/Carbon Panels," NASA Technical Memorandum 106793 (Jan.1995).
- 8) T.Yoshinaka, M.Mizuno and Y.Morino; "The Oxidation Behavior of SiC under Atmospheric Re-entry Conditions," 22nd ISTS pre-print, ISTS 2000-C-24, (2000.6).
- 9) 末光 毅, 田中照司, 長谷川潔, 岡崎章三;「超音速気流下におけるSiC-CVDコーティングの酸化損耗」, 日本セラミックス協会1996年会講演予稿集(1996.4), p.486.
- 10) Y.Wakamatsu, T.Saito, F.Ono, K.Ishida, T.Matsuzaki, O.Hamamura, Y.Sohda and Y.Kude; "Evaluation Test of C/C Composites Coated with SiC/C FGM, under Simulated Condition for Aerospace Application," Functionally Graded Materials 1996 (1997), pp.463-468, Elsevier Science B.V..
- 11) T.Aoki, H.Hatta, K.Goto and H.Fukuda; "Characterization of Coating Cracks in Oxidation-Resistant SiC Coating on C/C Composites," CSJ Series Vol.3 (1999), pp.283-286, Trans Tech Publications.
- 12) 化学工学会編;「CVDハンドブック」朝倉書店, 1991年6月, pp.501-538.
- 13) 宗宮重行, 猪股吉三 編;「新素材シリーズ 炭化珪素セラミックス 基礎・応用・製品紹介」内田老鶴圃, 1988年9月, pp.55-72.
- 14) T.Narushima, T.Goto, and T.Hirai, "High-Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide," Journal of American Ceramic Society Vol.72, No.8, pp.1386-1390 (1989).
- 15) T.Narushima, T.Goto, and T.Hirai, "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of CVD-SiC," pp.295-300 in Composites; Corrosion/Coatings of Advanced Materials Edited by S. Kimura and M. Doyama. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1989).
- 16) 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).
- 17) N.S.Jacobson; "Corrosion of Silicon-Based Ceram-

- ics in Combustion Environments,” Journal of American Ceramic Society Vol.76, No.1, pp.3-28 (1993).
- 18) Edited by O.V.Mazurin et al., “Handbook of glass data,” Elsevier, Amsterdam, pp.155-177 (1983).
- 19) E.M.Levin et al., “Phase Diagrams for Ceramists Vol.1 5th Printing,” Am. Ceram. Soc., p.123 (1985).
- 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.40-46, pp.81-90 (1999).
- 21) 慶伊富長, 小野嘉夫, “活性化エネルギー” 共立出版, pp.23-31 (1987).
- 22) G.Savage, “Carbon-Carbon Composites,” Capman & Hall, pp.211-216 (1993).
- 23) N.S.Jacobson et al., “Oxidative attack of carbon/carbon substrates through coating pinholes,” Carbon 37, pp.411-419, 1999.
- 24) 新岡 崇, 河野通方, 佐藤順一, “燃焼現象の基礎” オーム社, pp.170-175 (2001).

宇宙航空研究開発機構研究開発報告 JAXA-RR-04-008

発行日 2004年9月15日
編集・発行 独立行政法人 宇宙航空研究開発機構
〒182-8522
東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1
TEL 0422-40-3935
印刷所 株式会社 共 進
東京都杉並区宮前1-20-19

© 2004 JAXA

※本書（誌）の一部または全部を著作権法の定める範囲を超え、無断で複写、複製、転載、テープ化およびファイル化することを禁じます。

※本書（誌）からの複写、転載等を希望される場合は、下記にご連絡ください。

※本書（誌）中、本文については再生紙を使用しております。

＜本資料に関するお問い合わせ先＞

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 情報化推進部 宇宙航空文献資料センター

