

航空宇宙技術研究所報告

TECHNICAL REPORT OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TR-1264

C/C複合材のロケット燃焼器への適用 (その1)
C/C複合材のロケット燃焼ガス加熱評価試験

只野 真 佐藤 政裕 黒田 行郎
日下 和夫 植田 修一
末 光 毅 長谷川 聰
久手 幸徳

1995年4月

航空宇宙技術研究所

NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

概要

1. まえがき	4
2. 試験装置および試験方法	4
2.1 試験装置	4
2.2 試験方法	6
2.3 試験装置の特性	6
2.3.1 燃焼ガス温度の測定	6
2.4 赤外線放射温度計による表面温度の測定	7
2.4.1 放射率の測定方法および試験片	7
2.4.2 放射率の測定結果	8
3. 供試体	8
3.1 従来型供試体 (C型)	8
3.2 マトリックス改質型供試体 (K型)	9
3.3 傾斜機能コーティング型供試体 (F型)	10
4. 試験結果	10
4.1 供試体表面	10
4.2 供試体断面	12
4.3 供試体厚さ	14
4.4 供試体質量	14
5. まとめ	14
参考文献	15

C/C複合材のロケット燃焼器への適用 (その1) C/C複合材のロケット燃焼ガス加熱評価試験*

只野 真*¹ 佐藤 政裕*¹ 黒田 行郎*¹
日下 和夫*¹ 植田 修一*¹
末光 毅*² 長谷川 聰*²
久手 幸徳*³

Application of C/C Composites to the Combustion Chamber of Rocket Engines Part 1 Heating Tests of C/C Composites with High Temperature Combustion Gases *

Makoto Tadano *¹, Masahiro Sato *¹, Yukio Kuroda *¹,
Kazuo Kusaka *¹ Shuichi Ueda *¹,
Takeshi Suemitsu *², Satoshi Hasegawa *²
and Yukinori Kude *³

ABSTRACT

Carbon fiber reinforced carbon composite (C/C composite) has various superior properties, such as high specific strength, specific modulus, and fracture strength at high temperatures of more than 1800K. Therefore, C/C composite is expected to be useful for many structural materials, such as combustion chamber of rocket engines and nose-cone of space-planes, but C/C composite lacks oxidation resistivity in high temperature environments. To meet the lifespan requirement for thermal barrier coating, ceramic coating has been employed in the hot-gas side wall. However, the main drawback to the use of C/C composite is the tendency for delamination to occur between the coating layer on the hot-gas side and the base materials on the cooling side during repeated thermal heating loads.

To improve the thermal properties of the thermal barrier coating, five different types of 30-mm diameter C/C composite specimens constructed with Functionally Gradient Materials (FGMs) and a modified matrix coating layer were fabricated. In this test, these specimens were exposed to the combustion gases of the rocket engine using nitrogen tetroxide (NTO) / monomethyl hydrazine (MMH) to evaluate the properties of thermal and erosive resistance on the thermal barrier coating after the heating test.

It was observed that modified matrix and coating with FGMs are effective in improving the thermal properties of C/C composite.

Keywords : C/C composite, FGM coating, modified matrix coating

* 平成7年2月16日受付 (received 16 February 1995)
* 1 角田宇宙推進技術研究センター (Kakuda Research Center)
* 2 川崎重工業 (株) (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)
* 3 日本石油 (株) (Nippon Oil Company, Ltd.)

概 要

炭素繊維強化炭素複合材は、炭素繊維で強化された炭素複合材であり、比重が約 2 と非常に小さく、1800K 以上ではあらゆる耐熱材料の中でも最も高い比強度を有し、しかもその強度を 2300K 以上まで保持するという、すぐれた特性を有する材料である。このため、熱的、強度的に厳しい環境での軽量構造部材として宇宙往還機のノーズコーンや機体の構造材、そしてロケット燃焼器等への応用も検討されている。しかし、C/C 材単体では高温酸化し、使用環境が限られるためセラミック等の耐酸化コーティングが必要となる。耐酸化コーティングにあたっては C/C 材とセラミックコーティング材の熱膨張率の大きな差異から、コーティング層に亀裂や剥離が生じる問題がある。

本研究の目的は、C/C 材を貯蔵性二液推進剤用ロケット燃焼器に適用することである。C/C 材をロケット燃焼器に適用するためには、燃焼器としての気密性、コーティング層の耐熱、耐食性、噴射器との接合などの問題がある。

そこで本報では、耐熱、耐食性の評価を主目的とし、5 種類の直径 30 mm C/C 材円板に SiC をコーティングした供試体を製作し、貯蔵性二液推進剤 (NTO/MMH) を用いて発生させた燃焼ガスで、供試体を繰返し加熱する評価試験を行なった。その結果、従来型の供試体に比べマトリックス改質型、傾斜機能コーティング型供試体が耐熱、耐食性の向上に有効であることが示された。

1. まえがき

炭素繊維強化炭素複合材 (以下 C/C 材と称す) は、炭素繊維で強化された炭素複合材であり、比重が約 2 と非常に小さく、1800K 以上ではあらゆる耐熱材料の中でも最も高い比強度を有し、しかも、その強度を 2300K 以上まで保持するという、すぐれた特性を有する材料である。このため、熱的、強度的に厳しい環境での軽量構造部材として宇宙往還機のノーズコーンや機体の構造材、そしてロケット燃焼器等への応用も検討されている。

本研究の目的は、C/C 材を貯蔵性二液推進剤用ロケット燃焼器 (HOPE の RCS (Reaction Control System) エンジンなど) に適用することである。フィルム冷却式エンジンの場合、エンジンの比推力性能はフィルム冷却用の燃料流量に大きく依存するため、より耐熱性の高い C/C 材を燃焼器に適用することにより、フィルム冷却量を低減すれば高い比推力が得られる。しかし、C/C 材単体では高温酸化し、使用環境が限られるため耐酸化コーティングが必要となり、本研究では、耐酸化コーティング材として SiC を選定した。SiC コーティングにあたっては C/C 材と SiC の熱膨張率の大きな差異から、SiC コーティング層に亀裂や剥離が生じる問題がある。そこで C/C 材のマトリックスを SiC 化すること、また C/C 材と SiC コーティング層との間に傾斜機能コーティング層を設けることにより、この問題の改善を試みた。C/C 材の液体ロケット燃焼器への適用する研究は、日下ら¹⁾が行なったが、燃焼器としての気密性、コーティング層の耐熱、耐食性、噴射器との接合などの問題が報告されている。この問題を全て解決するためには、C/C 材をロケット燃焼器形状に製作し評価することが必要となるが、製造コス

トが高く、かつ、製造日数が長時間を要する。

そこで本研究では、耐熱、耐食性の評価を主目的として、直径 30 mm C/C 材円板に SiC をコーティングした供試体を 5 種類製作し評価試験を行なった。評価試験は、貯蔵性二液推進剤用ロケットエンジンに用いられるものと同じ推進剤を用い、小型の燃焼器で燃焼し、発生する高温の燃焼ガスで供試体を繰返し加熱する方法で行なった。本報では、その結果について述べる。

2. 試験装置および試験方法

2.1 試験装置

試験装置の系統図を図 1 に示す。装置は大別して、推進剤供給系、ガス発生器、供試体固定装置からなる。推進剤供給系は、低推力貯蔵性推進薬エンジンの高空性能²⁾の研究で製作した装置を用いた。貯蔵性二液推進剤としては、酸化剤が四酸化二窒素 (N_2O_4 ; 以下 NTO と称す)、燃料にはモノメチルヒドラジン (CH_3HNNH_2 ; 以下 MMH と称す) の自然性推進剤を用いた。

ガス発生器として用いた噴射器の概略を図 2 に、また、噴射器と燃焼室の構成を図 3 に示す。噴射器は異種二噴流衝突型のシングルエレメントで、オリフィス径は燃料側 (F) が直径 0.8 mm、酸化剤側 (O) が直径 0.82 mm である。評価試験は繰返し行なうことを考慮し、噴射器の裏面を水冷却する構造とした。また、燃焼室は図 3 に示すように、平行部は水冷却、ノズルロート部はスロート直径 8 mm のグラファイト製とし、燃焼器出口側から挿入し袋ナットで固定する構造とすることにより、スロート損傷時には簡単に交換ができるようにした。

供試体の固定は、加工性の良いアルミナ系の耐火材を

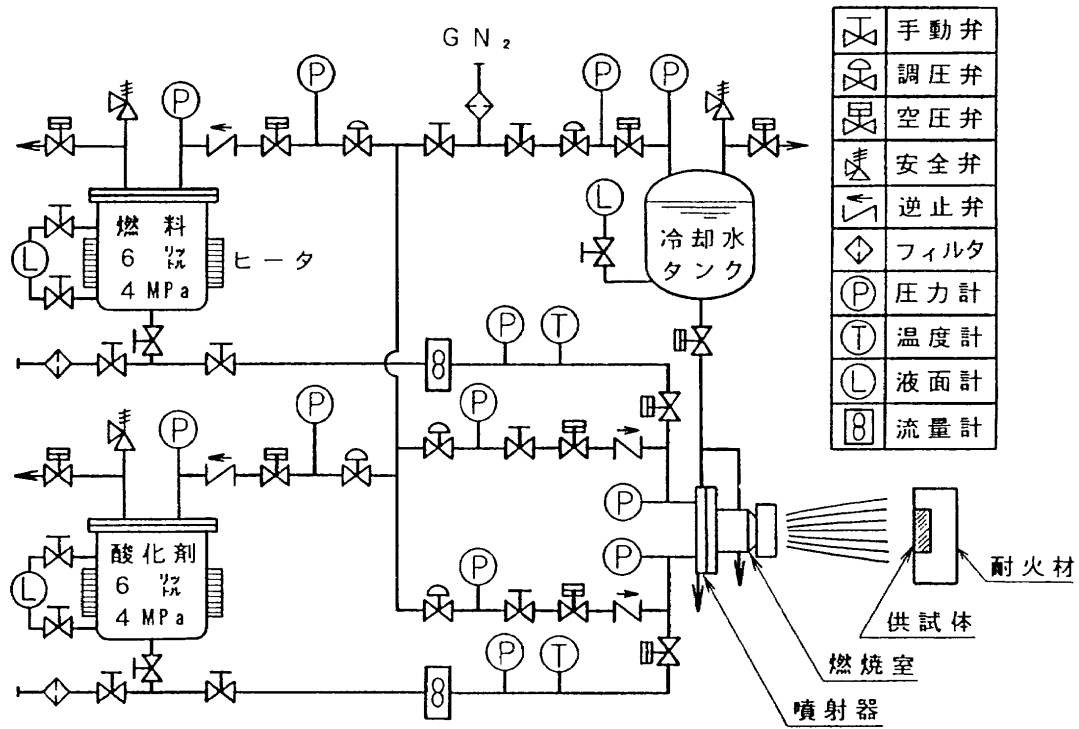


図1 試験装置系統図

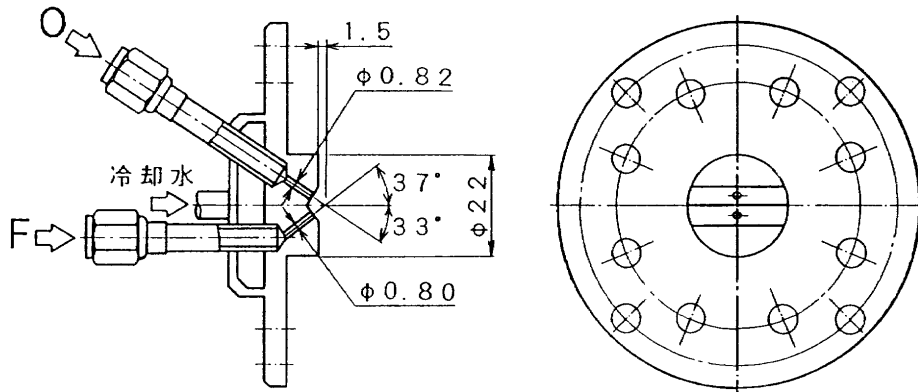


図2 噴射器

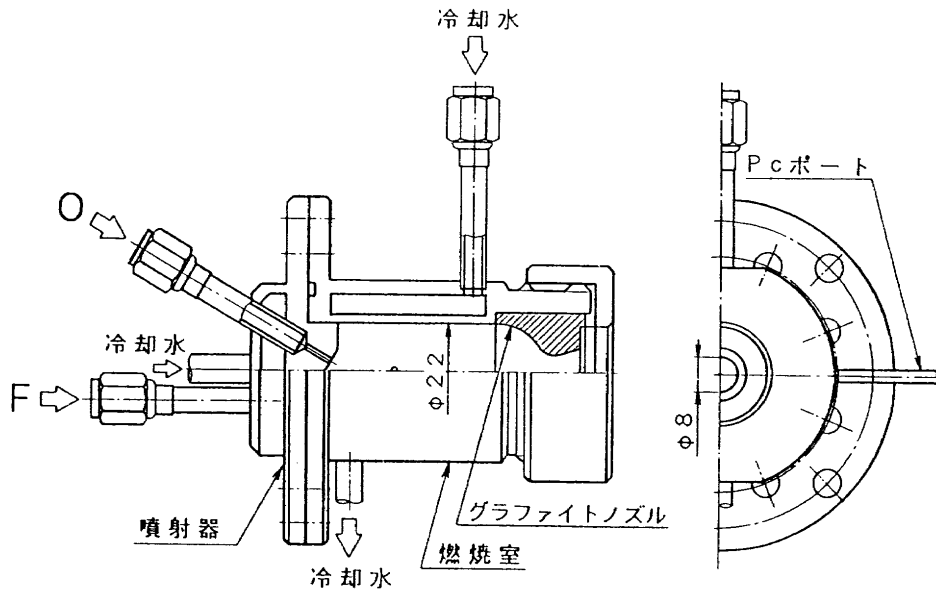


図3 噴射器と燃焼室

穴加工し、耐火材表面と供試体表面が同一の面位置になるように供試体を埋め込み固定する方法とした。

2.2 試験方法

評価試験は、酸化剤、燃料をそれぞれのタンクから加圧、圧送させて噴射器に供給し、燃焼器から排出される高温の燃焼ガスにより、供試体を繰返し加熱するサイクル試験とした。1回の加熱時間は60秒とし、供試体への最高表面負荷温度は、供試体のコーティング材であるSiCの酸化雰囲気での耐熱限界とされている2000Kとした。評価試験時の写真を図4に示す。

2.3 試験装置の特性

評価試験において供試体への負荷温度の設定は、燃焼

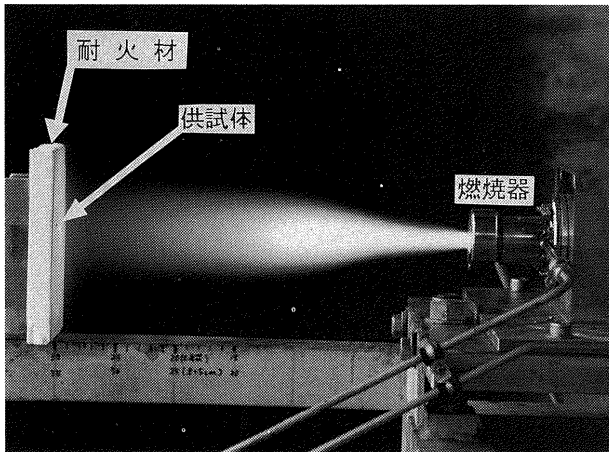


図4 評価試験状況

器の燃焼条件を一定とし、燃焼器と供試体の距離を変化させて行なう。そこで、評価試験に先立ち、燃焼器出口面からそれぞれの距離における燃焼ガスの温度および温度分布を測定した。

測定装置は、図5に示すように、評価試験時に供試体を固定するものと同じアルミナ系の耐火材に直径0.5mmの熱電対素線の先端が、燃焼ガスが衝突する側の耐火材面と同一になるように取り付け設置した。熱電対の取り付け位置は、燃焼器中心部に相当する位置に1点(T1)、供試体外径と同じ30mmの円周上に4点(T2~T5)の計5点とした。熱電対は、1800KまではJIS-Rタイプ、1800K以上はJIS-Bタイプを用いた。

2.3.1 燃焼ガス温度の測定

NTO/MMHを用い燃焼圧力(以下 P_c と称す)が0.74MPa、混合比(酸化剤質量流量/燃料質量流量、以下MRと称す)を0.8の一定とし、燃焼器出口と熱電対取り付け板までの距離を変化させ、燃焼ガス温度の測定を行なった。燃焼時間は30秒とし、29秒目の結果を図6に示す。横軸は燃焼器出口から熱電対取り付け板までの距離 L 、縦軸は温度で、熱電対5点の平均値とした。 L と T の関係は比例的で、距離が短くなるに従い温度がほぼ直線的に上昇している。この図から、供試体への最高表面負荷温度2000Kは、 $L \div 34.5$ cmで得られる。

評価試験では、供試体表面において大きな温度差が生じると、熱応力によりコーティング層が剥離することがあるため、燃焼器から排出される燃焼ガスの径方向の温度差が小さいことが望まれる。それぞれの距離における

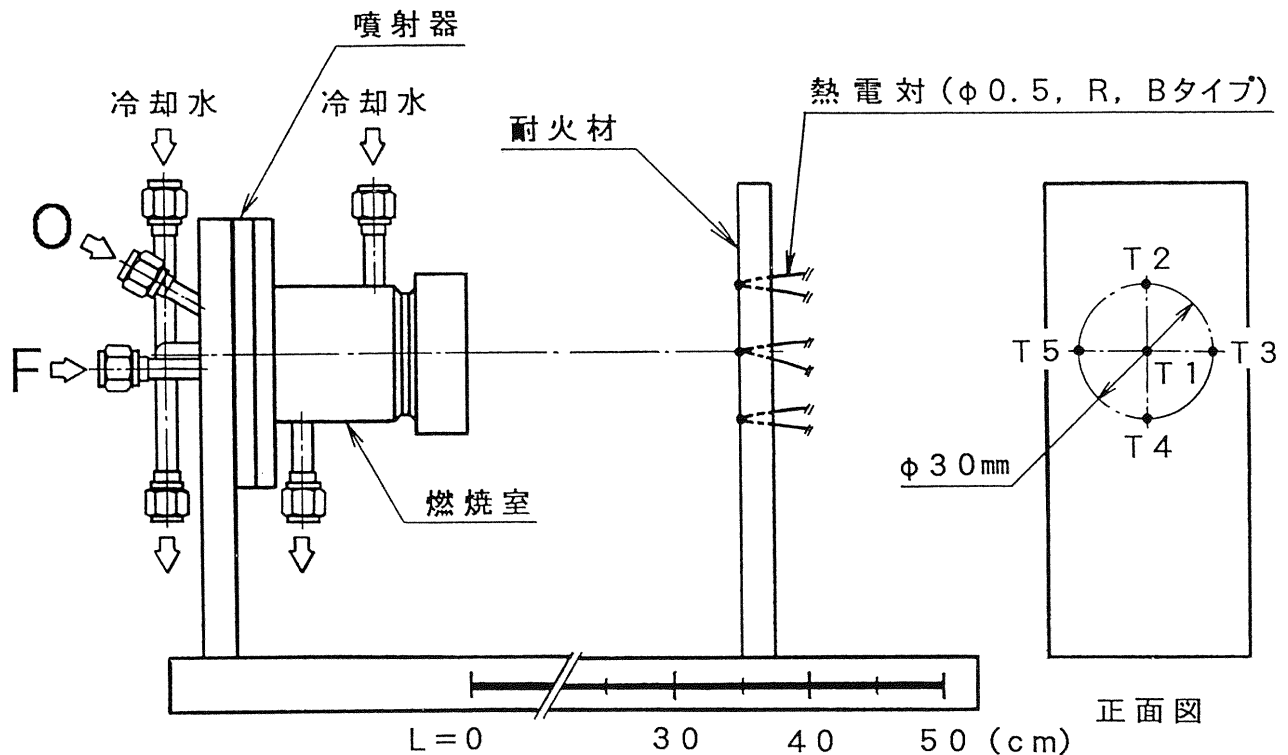


図5 燃焼ガス温度測定装置の構成図

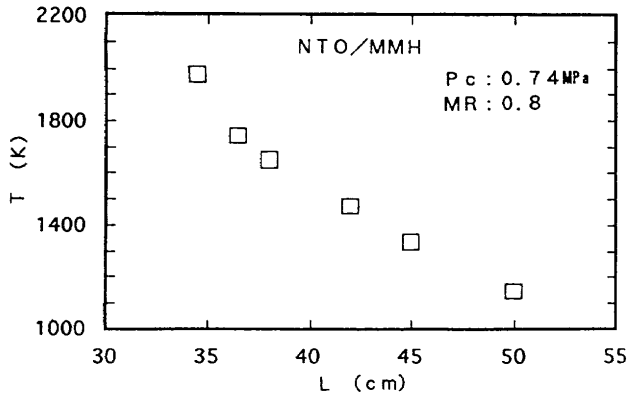


図6 燃焼器からの距離と温度

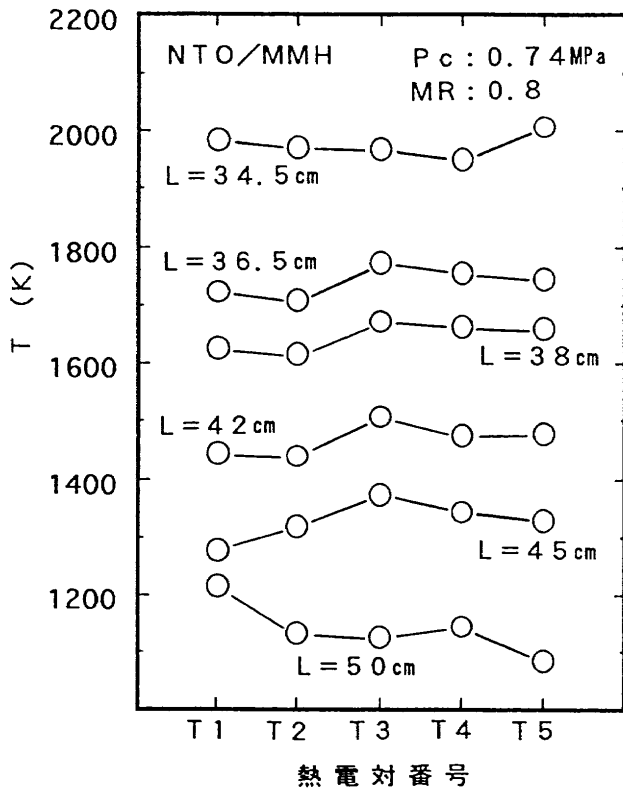


図7 燃焼器からの距離に対する温度分布

温度分布を図7に示す。横軸は図5の正面図に示す熱電対番号で、縦軸は温度、 L は燃焼器出口面から熱電対取り付け板までの距離を示す。その距離における最大温度差 ΔT は、 L が34.5 cmで56K、42 cmで68K、50 cmでは98Kとなっており、 L が大きくなるにしたがい ΔT も大きくなる傾向がみられる。しかし、いずれの距離においても ΔT は100K以下と小さい値となっている。

以上の結果から、評価試験においては燃焼条件を $P_c = 0.74 \text{ MPa}$, $MR = 0.8$ 一定とし、供試体への負荷温度の設定は、燃焼器と供試体の距離を変化させて評価試験を行なうこととした。

2.4 赤外線放射温度計による表面温度の測定

評価試験において、供試体の表面温度測定には、温度が高温となることから接触式温度計の使用が不可能であるため、非接触式の赤外線放射温度計を用いた。赤外線放射温度計には、二液推進剤の燃焼ガスによる温度計測への影響を考慮し、火炎除去フィルタを付加した。放射温度計はその原理上、精度良い温度測定には、より正確な試料の放射率が必要であるため、以下の試験を行なった。

2.4.1 放射率の測定方法および試験片

放射率測定の概要を図8に示す。試験片を耐火材に埋め込み、表面を加熱した。試験片の加熱源として、評価試験装置の二液燃焼ガスを用いる事としたが、1000K以下では燃焼器と試験片の距離が離れすぎるため、定常な温度が得られなかった。そこで、1000Kまでは、LPガスの燃焼ガスを用い、1000K以上では二液燃焼ガスを用いた。

放射温度計は、試験片の加熱表面温度を測定すべきであるが、LPガスの燃焼ガスを用いた場合には、LPガスバーナーと試験片の間隔が狭くなり、試験片表面の観測が不可能となるため、耐火材にあけた直径20 mmの穴から

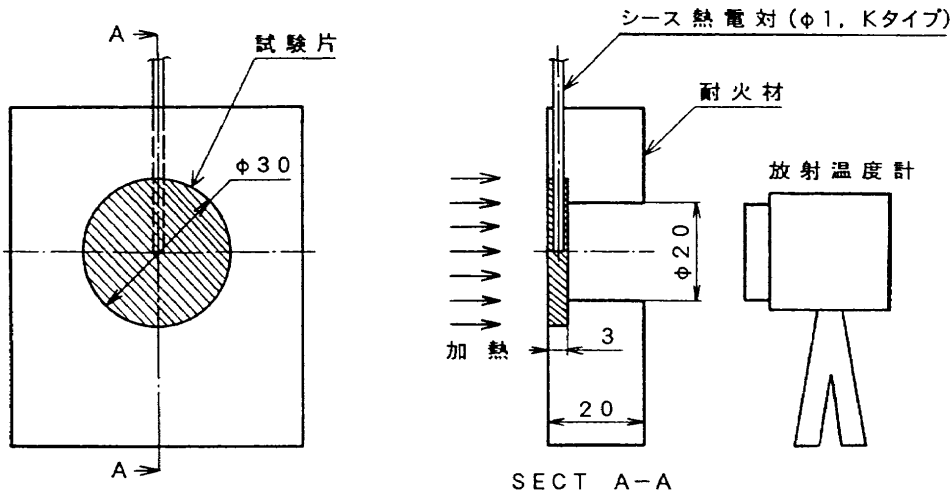


図8 放射率測定の概要図

試験片の裏面温度を測定するように設置した。試験片には、側面から中心部まで穴加工を施し、直径1mmのシース熱電対を挿入した。

放射率を求める方法は、赤外線放射温度計の放射率を1に固定して測定し、(1)の補正式³⁾により放射率を算出した。

$$\epsilon = (T_o^4 - T_a^4) / (T_t \cdot c^4 - T_a^4) \quad (1)$$

ここで、 ϵ は放射率、 T_o は $\epsilon = 1$ に設定した放射温度計の測定値 (K)、 T_a は室温 (K)、 $T_t \cdot c$ は熱電対による測定値 (K) である。

この方法は、試験片中心部に挿入した熱電対の測定値を、試験片裏面温度として放射率を求めている。しかし、試験片の中心部と裏面の温度には誤差が生じる。そこで、試験片の厚さは、熱電対を挿入する穴加工に必要な最小厚さ3mmと薄くすることにより、誤差が少なくなるように考慮した。

試験片は直径30mmの黒鉛基材に、4章で記す評価試験用供試体と同じ化学気相析出法 (CVD法) によりSiCを約100 μ mコーティングした試験片と、SiCをCVDコーティングし、さらにその表面に酸化ホウ素 (B_2O_3) をコーティングした2種類の試験片を用いた。

2.4.2 放射率の測定結果

前記装置により得られた放射率を図9に示す。横軸は温度、縦軸は放射率である。放射率の測定範囲は、シース熱電対の使用温度の制限により最高1600Kまで実施した。

図中の○印は試験片表面がSiCで、◇印はSiC表面に B_2O_3 をコーティングした試験片の結果である。図9より、SiCをCVDコーティングしたものと、SiCをCVDコーティングし表面にさらに B_2O_3 をコーティングした2種類の

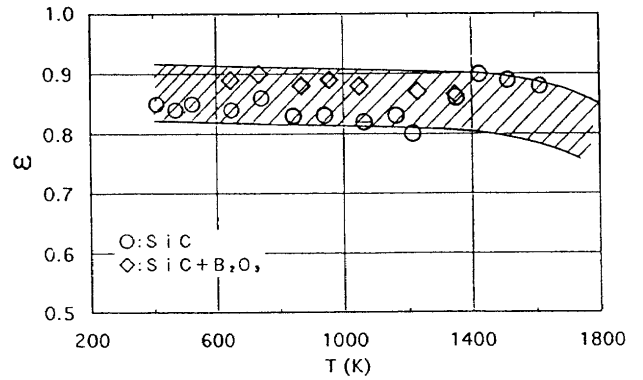


図9 温度と放射率

試験片とも、放射率の温度依存は小さく、測定した温度範囲において大きな差異は見られない。放射率は0.8から0.9を示しており、図中にハッチング部で示すSiCの文献値⁴⁾の範囲と一致する結果となった。

3. 供試体

評価試験に供した5種類の直径30mmC/C材円板供試体の構造概略を表1に、また、製造工程を図10に示す。炭素繊維は、全て石油ピッチ系のGranoc XN-40を用いた。供試体は、C型、K1型、K2型が各々2個、F5、F6は各々1個の計8個を評価試験に供した。以下に各供試体について記す。

3.1 従来供試体 (C型)

従来型は、2次元平織の炭素繊維より炭素繊維強化プラスチック (CFRP) を成形し焼成後、石油系ピッチを含浸し、熱間静水圧加圧 (Hot Isostatic Pressing ; HIP) 装置による炭化、焼成を数回繰返す高圧炭化法⁵⁾によりC/C

表1 供試体の構造概略

供試体		基 材 構 造						コーティング	供試体厚さ (mm)	
		炭素繊維および繊維構造	繊維含有率 Vf (%)	炭素分率 Vc (%)	SiC分率 V _{SiC} (%)	空隙率 V _v (%)	熱膨張率 (10 ⁶ /K)			
従来型	C型	グラノック XN-40 平織物積層	約60	約35	0	約5	1.0	SiC・CVD (約100 μ m) + B ₂ O ₃	C-1	4.32
									C-2	4.36
マトリックス改質型	K1型	グラノック XN-40 平織物積層	約55	約20	約10	約15	1.5	SiC・CVD (約100 μ m) + B ₂ O ₃	K1-1	3.64
									K1-2	3.55
	K2型	平織物積層	約45	0	約35	約20	3.8		K2-1	4.00
									K2-2	3.87
傾斜機能コーティング型	F5型	グラノック XN-40 平織物積層	約60	約35	0	約5	1.0	組成傾斜CVD (C→SiC) 傾斜層 約30 μ m SiC層 約100 μ m	F5	4.31
	F6型	グラノック XN-40 3D織物	約50	約45	0	約5	1.0		F6	5.26

注. SiC・CVD層の熱膨張率: 4.5 × 10⁶/K

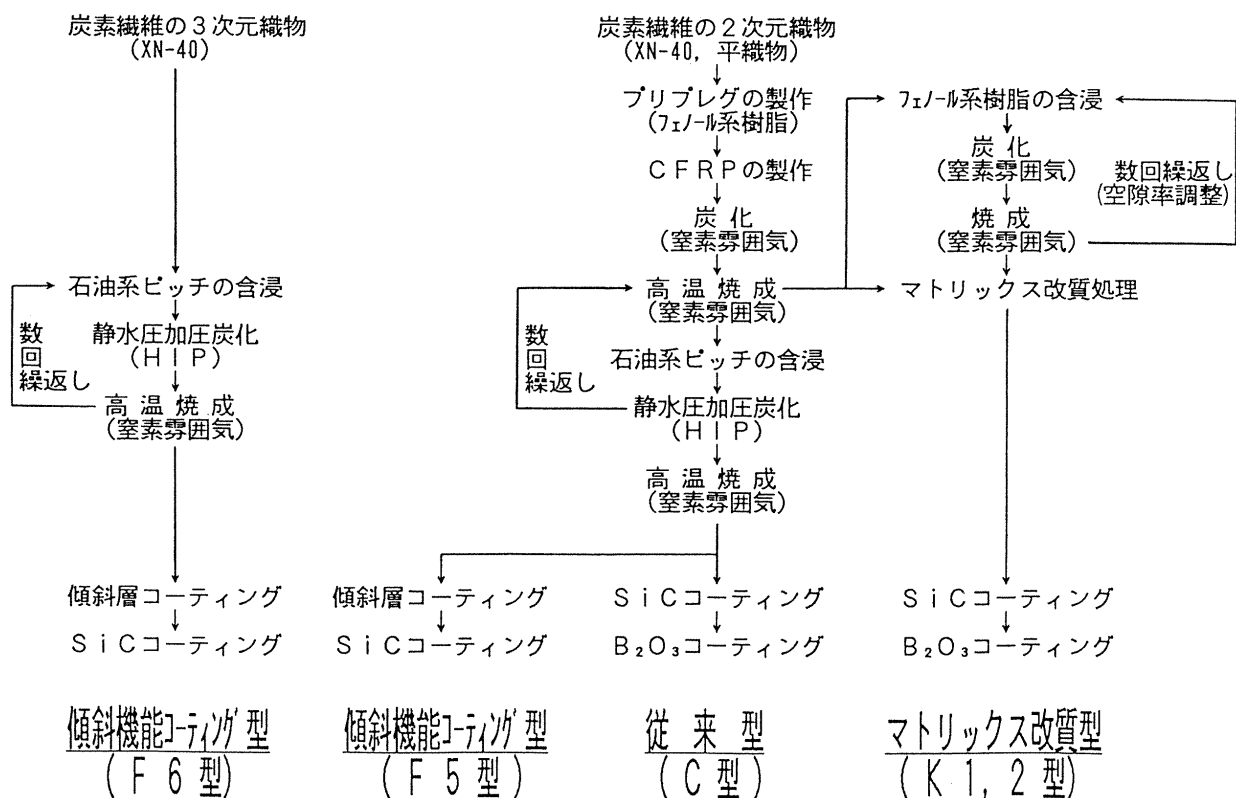


図10 製造行程図

材を製作し、C/C材の表面は、CVD法によりSiCを約100 μmコーティングした供試体である。C/C材とSiC・CVD層の熱膨張率が著しく異なるため、CVD処理時にC/C材とコーティング層の界面及びSiCコーティング層に熱応力が生じ、SiCコーティング層に多数の亀裂が発生する。そこで、亀裂を埋めるためSiC表面にはB₂O₃コーティングを施した。

3.2 マトリックス改質型供試体 (K型)

マトリックス改質型は、C/C材のマトリックスをSiC化することにより、C/C材とSiCコーティング層の熱膨張率の差を小さくしCVD処理時の熱応力を緩和することにより、SiCコーティング層の亀裂の減少を目的とした供試体である。製造方法は、2次元織の比較的ポーラスなC/C材を真空下で熔融Siと反応させて、マトリックスの一部、あるいはマトリックスの全てをSiC化させる⁶⁾。K1型は、マトリックスの一部を、K2型は、マトリックスの全てをSiC化させた供試体である。コーティングは従来型と同様にCVD法によりSiCを約100 μmコーティングし、さらにSiC表面にB₂O₃をコーティングした。

表1に示すように、熱膨張率はK1型で1.5 × 10⁻⁶/K、K2型では3.8 × 10⁻⁶/Kとなり、マトリックス中のSiC分率の上昇に伴い基材の熱膨張率が大きくなり、SiC・CVD層の熱膨張率4.5 × 10⁻⁶/Kに近くなる。従来型及びマトリックス改質型のSiC・CVD層表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図11に示す。SiC・CVD層表面の亀裂を明

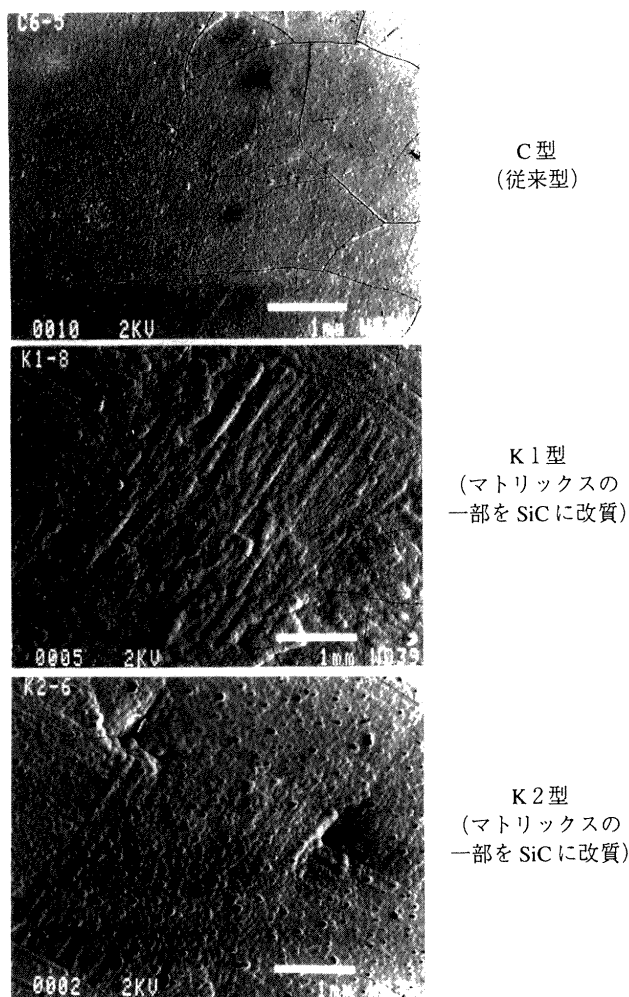


図11 SiC・CVD層表面のSEM写真

確に観察するために、 B_2O_3 コーティングを施す前の状態で観察を行なった。従来型では、 C/C 材と $SiC \cdot CVD$ 層の熱膨張率が著しく異なるため $SiC \cdot CVD$ 層に多くの亀裂が観察される。一方、マトリックス改質型においては、 C/C 材マトリックス中の SiC 分率の上昇に伴い亀裂の幅及び密度とも減少していることが観察される。

3.3 傾斜機能コーティング型供試体 (F型)

傾斜機能コーティング型は、 SiC コーティング時に C/C 材とコーティング層との間に生じる熱応力を緩和するため、 C/C 材と SiC 層との界面に炭素 (C) から SiC に徐々に組成を変化させた傾斜機能コーティング層を設けた供試体である。傾斜機能コーティングには気相浸透型熱 CVD 装置を用い、原料ガスの CH_4 、 $SiCl_4$ 、 H_2 の供給量を制御することにより、C から SiC の傾斜機能コーティング層を約 $30 \mu m$ 設け、さらに、 $SiC100\%$ の層を約 $100 \mu m$ コーティングした供試体である⁷⁾。この方法により傾斜層を合成する場合には、 C/C 材の内部から傾斜化されることになる。F5型は、 C/C 材に2次元平織物積層を用い、F6型は3次元織物を用いた。F5、6型とも SiC 表面には $K-1$ 型と同程度の微細な亀裂が観察されたが、 B_2O_3 はコーティングしていない。

4. 試験結果

評価試験は、1回の加熱時間を60秒とし、最高20サイクル(1200秒)の加熱試験を行なった。表面負荷温度2000Kの評価試験における、供試体の表面温度の時間履歴を図12に示す。表面温度は20秒程度ではほぼ定常な値に達している。

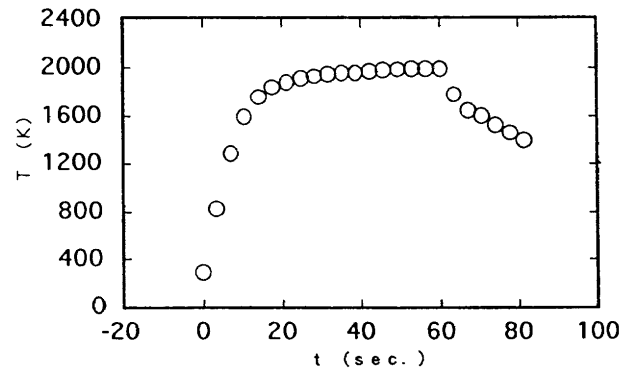


図12 表面温度の時間履歴

評価方法は、試験サイクル中の供試体表面の目視、金属顕微鏡観察及び質量、厚さの変化を観察しながら進め、試験後に供試体を切断し、表面、断面のSEM観察により評価した。試験条件および試験結果のまとめを表2に示す。表中の○印は損傷がみられなかった結果を示す。また、△印は表面の目視、金属顕微鏡観察では損傷はみられなかったが、断面のSEM観察により C/C 材と SiC 層との界面において、微視的な損傷がみられたこと、×印は SiC 層が剥離あるいは脱落したことを示す。以下に、各評価結果について述べる。

4.1 供試体表面

C型供試体は、表面負荷温度1300K、5回試験後の表面状況では、試験前とあまり変化は観察されない。しかし、2000K、1回試験後のC-2では、供試体側面に図13に示すような大きな亀裂が発生し、 SiC 層の剥離が観察された。

マトリックス改質型の試験前後の表面SEM写真を図14、15に示す。2000K、4回の試験後のK1-1の表面状

表2 試験条件および試験結果

供 試 体			温度 (K)	60 sec.	240 sec.	300 sec.	600 sec.	1200 sec.
				1サイクル	4サイクル	5サイクル	10サイクル	20サイクル
従 来 型	C	-1	1300			○		
		-2	2000	×				
マトリックス 改質型	K1	-1	2000		○			
		-2					△	
	K2	-1	2000		○			
		-2					○	
傾斜機能 コーティング型	F5	2000		×				
	F6					○		

○; 損傷なし、△; コーティング界面に微視的損傷、×; コーティング層剥離

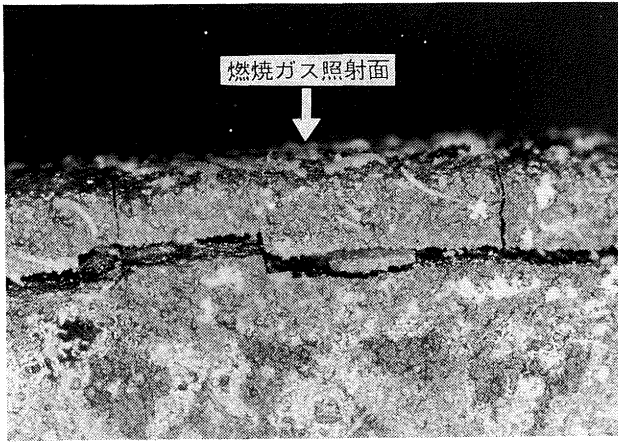
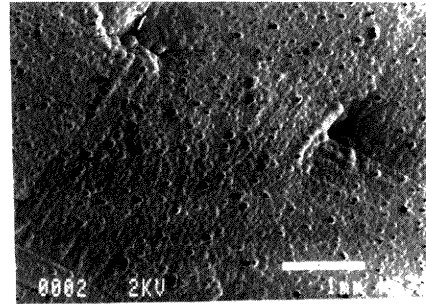
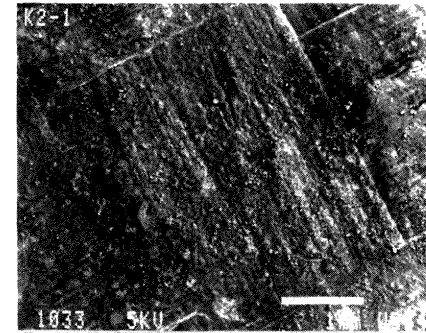


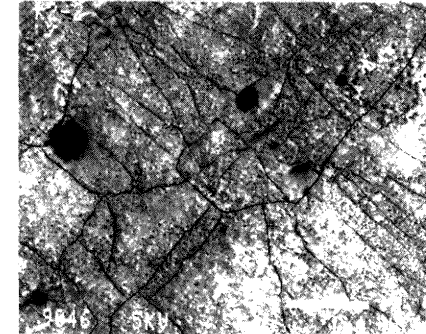
図13 C-2型の試験後の写真(側面)



試験前

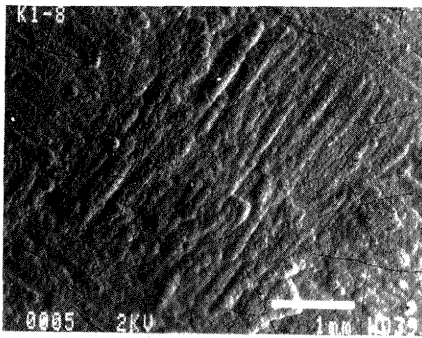


K2-1 試験後
(2000k, 60s×4回)



K2-2 試験後
(2000k, 60s×20回)

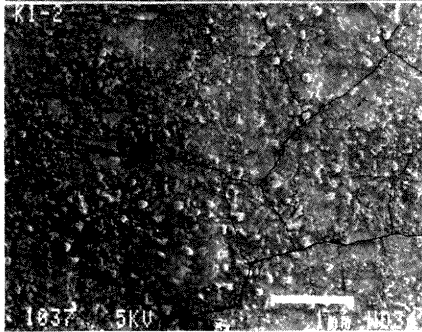
図15 K2型の試験前後の表面SEM写真



試験前

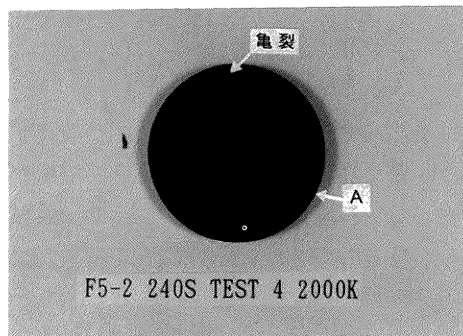


K1-1 試験後
(2000k, 60s×4回)

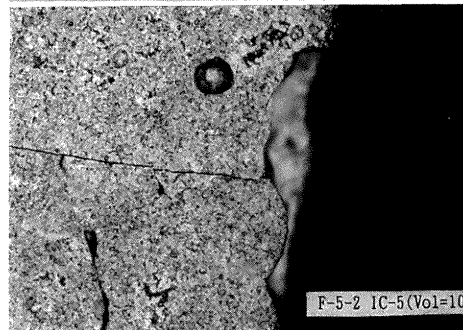


K1-2 試験後
(2000k, 60s×20回)

図14 K1型の試験前後の表面SEM写真



F5 試験後
(2000k, 60s×4回)



A部拡大

図16 F5型の試験後の写真

況は、試験前と著しい変化は見られない。しかし、2000K、20回の試験後のK1-2では、亀裂数の変化は見られないが、亀裂の幅が若干広がっている。また、K2型供試体でも、2000K、4回の試験後のK2-1では、試験前と著しい変化は見られないが、20回の試験後のK2-2では、亀裂数の著しい増加が観察された。

傾斜機能コーティング型のF5は、2000K、4回目の試

験後に、図16に示すように、供試体表面に大きな亀裂が発生し、SiC層の剥離が観察された。また、供試体端部にSiC層の剥離脱落が観察された。F6は2000K、10回の試

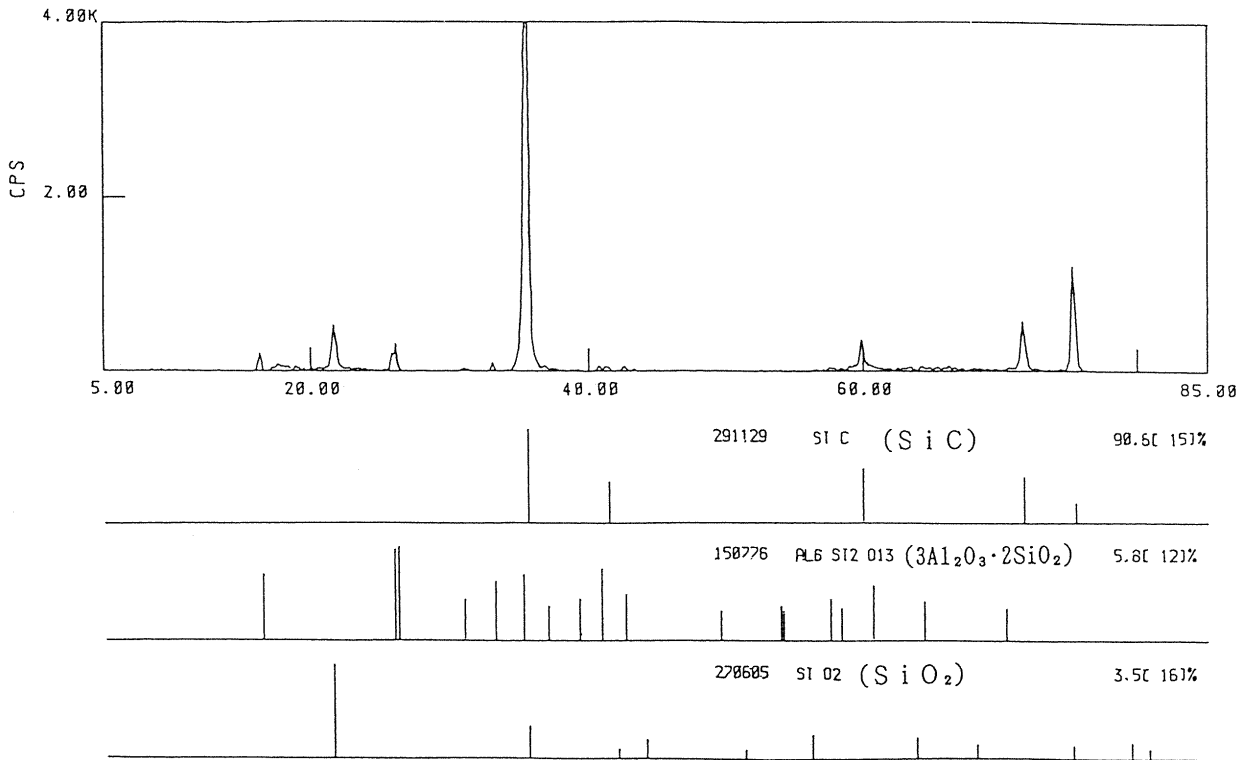


図 17 供試体表面の X 線回折結果 (K 2 型, 20 回試験後)

試験後も試験前と著しい変化は観察されなかった。

試験後いずれの供試体にも、表面に付着物が観察されたため、成分分析を行なった。供試体表面の X 線回折の結果を図 17 に示す。表面に付着しているのはムライト ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) および SiO_2 である。ムライトは供試体を保持する耐火材の主成分であることから、供試体の取り付け、取外し時に付着したものと考えられる。 SiO_2 は、燃焼中または試験後の冷却過程において、 SiC が酸化し SiO_2 になったものと思われる。なお、供試体表面温度が 2000K の評価試験と同じ燃焼器との距離において、供試体中心部にあたる位置でのガス分析を行なった結果、酸素濃度は 6.25 % (モル分率) であった。

4.2 供試体断面

各々の供試体の試験前後の断面 SEM 写真を図 18 ~ 図 22 に示す。試験前写真は、試験に供した供試体と同一の形状および製造方法により製作した供試体の断面写真を示す。

C 型供試体は、切断箇所によっては、試験前から C/C 材と SiC 層の界面の一部に剥離が観察される。しかし、表面負荷温度 1300K、5 回の試験後の C-1 断面部分では、剥離等の損傷は見られない。2000K、1 回の試験後の C-2 では C/C 材と SiC 層の界面の広い範囲で損傷が見られた。

K1 型供試体は、試験前は C/C 材と SiC 層との密着性は良好であり、界面での剥離は観察されない。さらに、2000K、4 回の試験後の K-1 でも健全で損傷等は観察さ

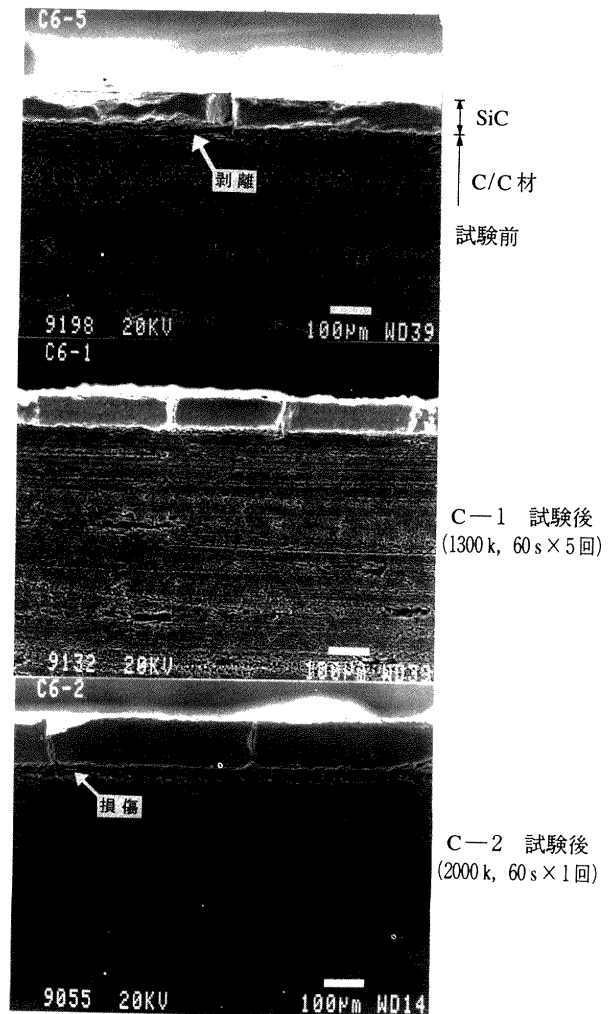


図 18 C 型の試験前後の断面 SEM 写真

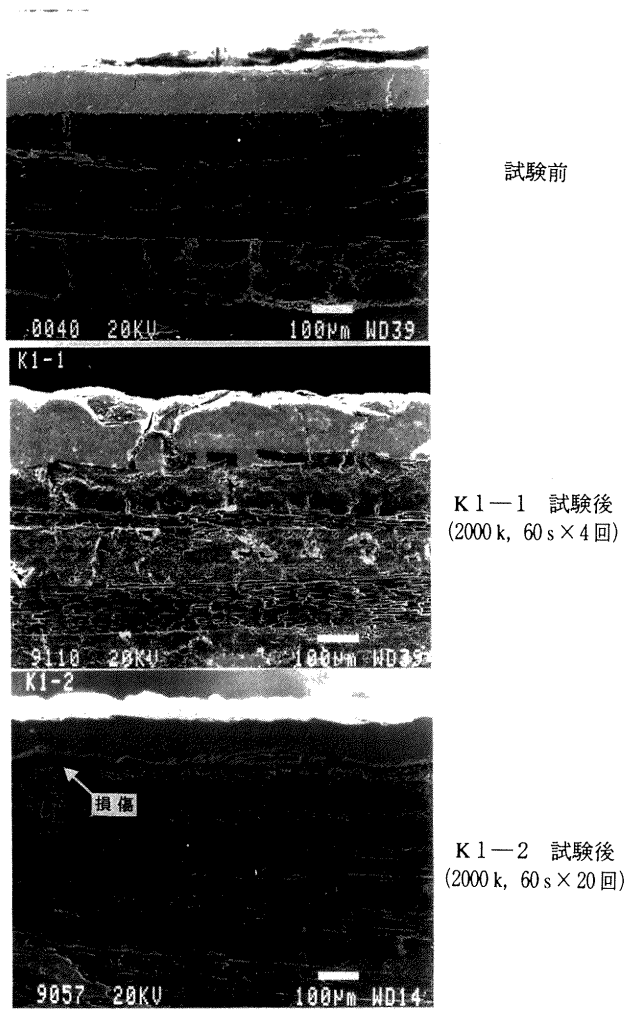


図19 K1型の試験前後の断面SEM写真

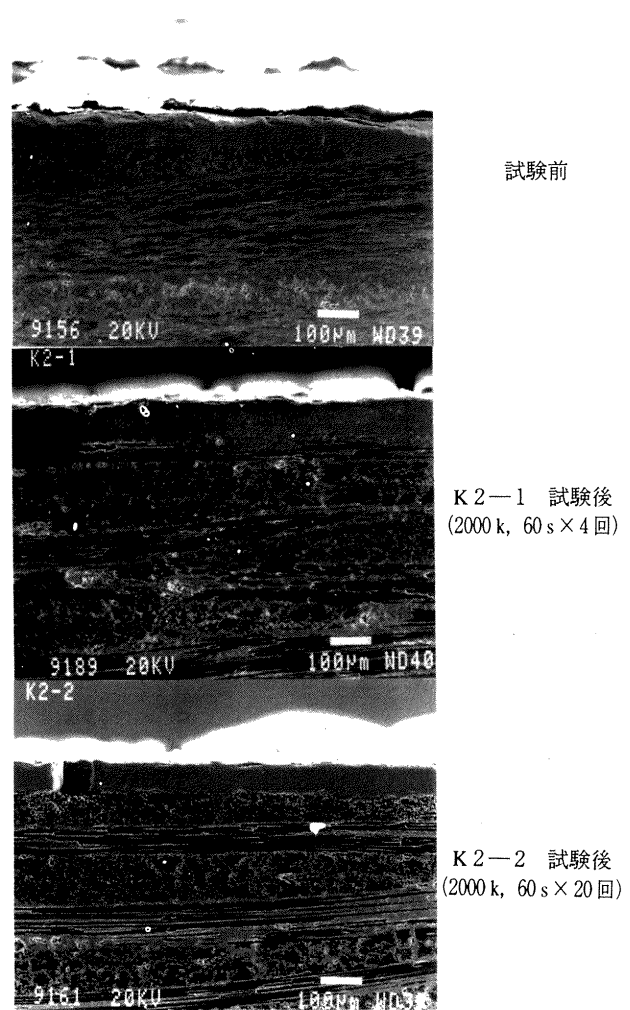


図20 K2型の試験前後の断面SEM写真

れない。しかし、20回の試験後のK1-2では、C/C材とSiC層の界面の一部で部分的な損傷が見られた。

K2型供試体は、試験前はK1型と同様にC/C材とSiC層との密着性は良好であり、界面での剥離は観察されない。さらに、2000K、4回および20回の試験後のK2-1、K2-2とも健全で損傷等は観察されなかった。

F5型供試体は、試験前はC/C材とSiC層との密着性は良好であり、界面での剥離は観察されない。しかし、2000K、4回の試験後では、C/C材とSiC層の界面での損傷およびSiC層の剥離が見られた。

F6型供試体は、試験前はF5型と同様にC/C材とSiC層との密着性は良好であり、界面での剥離は観測されない。さらに、2000K、10回の試験後でも健全で損傷等は観測されなかった。

次に、F5型およびF6型供試体に用いた、2次元平織物積層C/C材と3次元織物C/C材の熱膨張率の測定結果を図23に示す。この図から2次元平織物積層C/C材の場合、厚み方向に繊維が配向していないために、平板方向に比べて極端に熱膨張率が異なる結果となっている。F5型に

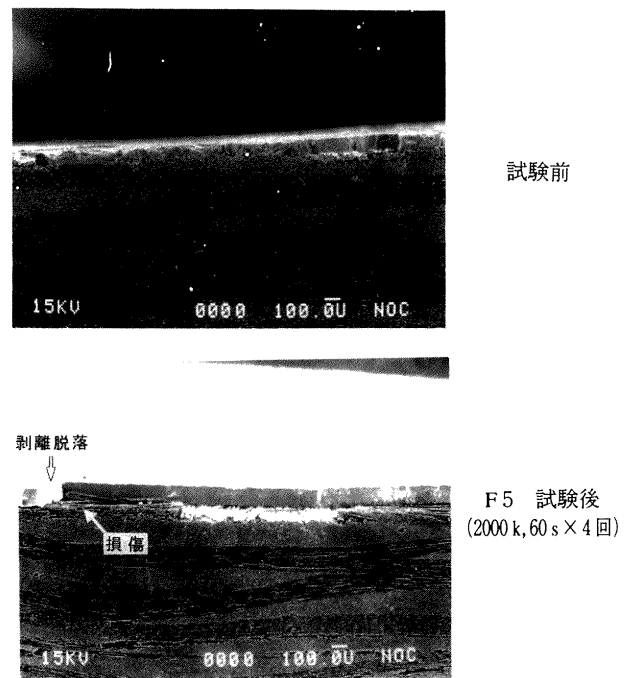


図21 F5型の試験前後の断面SEM写真

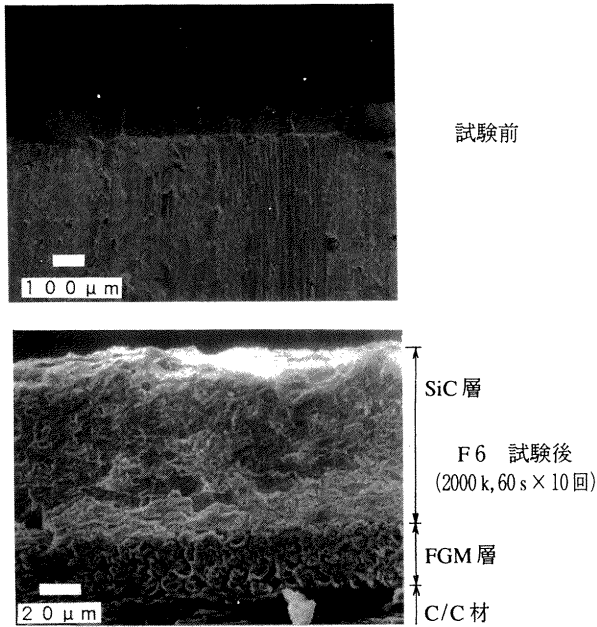


図 22 F6 型の試験前後の断面 SEM 写真

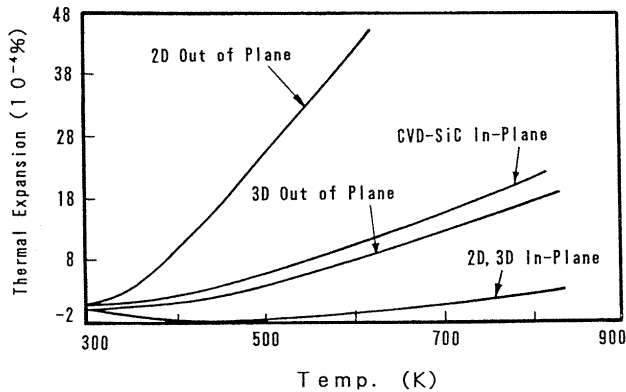


図 23 C/C 材の熱膨張率

おける SiC 層の剥離は、このような大きな熱膨張率の異方が原因と考えられる。

4.3 供試体厚さ

各サイクル後の供試体中心部における厚さの変化を図 24 に示す。計測にはマイクロメーターを用いた。K2-1 型供試体 (◆) は 1 サイクル後に急激な減少が見られるが、その後には変化は見られない。F6 型供試体 (▲) は、6 サイクルまでは緩やかな増加傾向を示すが、その後には変化は見られない。この原因は、他の供試体に比べ F6 型供試体表面の付着物が若干多かったためで、断面観察結果からも判るように SiC 層の剥離によるものではない。その他の供試体ではあまり変化は見られず、この図からは、供試体厚さの変化と損傷との関連づけは出来ない。

4.4 供試体質量

各サイクル後の供試体の質量減少量を図 25 に示す。計測には読取限度 0.01 mg の分析天びんを用いた。供試体表

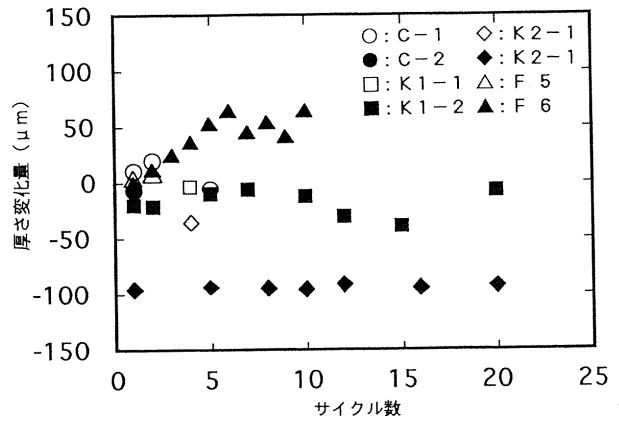


図 24 試験サイクル数と供試体厚さの変化

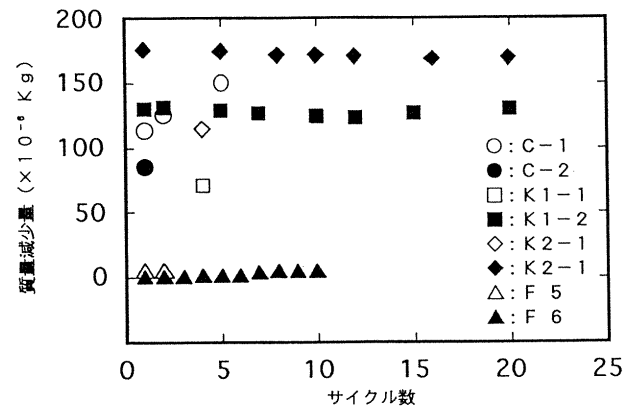


図 25 試験サイクル数と供試体の質量減少量

面に B_2O_3 をコーティングした C 型, K1, K2 型は 1 回目の試験後に急激な質量減少を示し、その後は大きな変化は見られない傾向にある。一方、供試体表面に B_2O_3 をコーティングしていない F 型は、10 回の試験後でも質量変化はほとんど見られない。次に C 型, K1, K2 型の B_2O_3 のコーティング量、試験後の質量減少量及び B_2O_3 コーティング量に対する質量減少の割合を表 3 に示す。全ての供試体で質量減少は B_2O_3 コーティング量以内であり、供試体表面負荷温度の低い C1 は、質量減少の割合が小さくなっている。また、表面負荷温度が 2000K の供試体では、試験回数に関係なく減少割合が同程度となっている。これは、表面負荷温度が 2000K では、1 回の試験で供試体表面の B_2O_3 がほとんど無くなったためと考えられる。以上のことから、C 型, K1, K2 型供試体の質量減少はほとんどが B_2O_3 の減少分であると推察される。

5. まとめ

5 種類の直径 30 mm C/C 材供試体を製作し、貯蔵性二液推進剤である NTO/MMH を用いて発生させた燃焼ガスで繰返し加熱する方法で、耐熱、耐食性の評価試験を行なった。得られた結果は、以下の通りである。

- 1) マトリックス改質型及び傾斜機能コーティング型は、

表3 B₂O₃コーティング量と質量減少

供試体		試験条件 T (K) / 回数	B ₂ O ₃	供試体	B ₂ O ₃ コーティング量
			コーティング量 ($\times 10^{-6}$ kg)	質量減少量 ($\times 10^{-6}$ kg)	に対する減少割合 (%)
C	-1	1300 / 5	263	150	57
	-2	2000 / 1	102	85	83
K1	-1	2000 / 4	77	70	91
	-2	2000 / 20	137	130	95
K2	-1	2000 / 4	135	114	84
	-2	2000 / 20	195	169	87

従来型に比べ耐熱，耐食性の向上に有効である。

- 2) C/C材のマトリックスをSiCに改質することにより，C/C材とSiC・CVD層との熱膨張率の差が小さくなり，SiC表面の亀裂の幅，密度が従来型に比べ減少することが判った。これは，C/C材をロケット燃焼器に適用するうえで，気密性の向上に期待がもてる。
- 3) 傾斜機能コーティング型において，C/C材には熱膨張率の異方性が大きい2次元平織物積層よりも，異方性が小さい3次元織物を用いたほうが耐熱，耐食性の向上に有効である。

今後，C/C材を貯蔵性二液推進剤用ロケット燃焼器に適用するためには，C/C材の耐熱，耐食性のほか，燃焼器のような複雑形状に対する製作法，コーティング法の確立，あるいは燃焼器としての気密性，噴射器との接合方法などの改良すべき点がある。これらの課題を解決すべく，現在500N級の貯蔵性二液推進剤用ロケットエンジ

ンのC/C材燃焼器を試作し，燃焼試験を実施中である。

参考文献

- 1) 日下，植田，阿部，宮島，桑原，小坂，長島；低推力貯蔵性推進薬エンジン用炭素複合材燃焼器の試作試験，航空宇宙技術研究所報告TR-946（1987）
- 2) 日下，黒田，佐藤，只野，飯原；低推力貯蔵性推進薬エンジンの高空性能，航空宇宙技術研究所報告TR-853（1985）
- 3) 日本アビオニクス株式会社，技術資料，TVS5-SD-283（1990）
- 4) Y. S. Touloukian；Thermal Radiative Properties Non-metallic Solids, Thermophysical Properties of Matter Vol. 8, IFI/PLENUM・NEW YORK-WASHINGTON. (1972) pp. 792-794
- 5) T. Suemitsu, S. Minakata, J. Fujioka, T. Nakamura, S. Uemura, Y. Sohda, Y. Ido, and N. Kawamata；Deveiopment of a New Process for Manufacturing Advanced Carbon-Carbon Composites Utilizing Hot Isostatic Pressing, Proceedings of the 5th International Symposium of the Japan Welding Society. (1990/4) pp. 417-422
- 6) 竹中，中村，藤岡，南方，黒田，植田，新野；マトリックス改質C/Cコンポジットの燃焼器への適用に関する研究，ガスタービン秋期講演会講演論文集（1990/11）pp. 167-170
- 7) 上村，早田，久手；SiC/C系傾斜機能材料の製作—CVD法による大型化の検討，第3回傾斜機能材料シンポジウム講演集（1989/9）pp. 69-73.

航空宇宙技術研究所報告1264号

平成7年4月発行

発行所 航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町7丁目44番地1
電話三鷹(0422)47-5911(大代表)〒182
印刷所 株式会社 東京プレス
東京都板橋区桜川2-27-12

Printed in Japan