

氏名	近藤 雅之
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第6号
学位授与の日付	平成11年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	C/C複合 $Y_2SiO_5$ 耐酸化被覆の研究
論文調査委員	(主査) 教授 香山 晃 教授 山崎鉄夫 教授 木村晃彦

### 論文内容の要旨

本論文は、炭素繊維強化炭素材料(以下C/C材)を、宇宙往還機が曝される過酷な高温酸化環境である大気圏再突入環境で使用する上で必要不可欠となる耐酸化被覆について、従来のSiC被覆を超える1973 K以上で20分以上の耐熱性を目標に、新規C/C材用耐酸化被覆として $Y_2SiO_5$ 被覆の開発を行った成果をまとめたもので、10章からなる。

第1章は概論である。C/C材を、宇宙往還機が曝される過酷な高温酸化環境である大気圏再突入環境で使用する上で必要不可欠となる耐酸化被覆について、従来のSiC被覆の特徴を概観し、SiC被覆を超える耐酸化性被覆の必要性を示している。宇宙往還機HOPEの仕様に耐えうる1973 Kで20分以上を目標値に設定し、新規耐酸化被覆の実現を目的とすることを示している。

第2章は、耐酸化性付与の機構を検討し、新規耐酸化被覆の概念として、酸素バリアー機能を有する $Y_2SiO_5$ を最外層とし、最外層とC/C材との間に主に両者を密着させる目的でSiC中間層を設ける基本層構成を示した。 $Y_2SiO_5$ は、酸素透過係数が小さく、SiCとの熱膨張係数が近く、融点が2253 Kと高融点であることから選定されている。その厚さは酸素透過係数による酸素の透過速度をもとに100  $\mu\text{m}$ としている。また形成手法として工業的メリットから大気圧プラズマ溶射法を選定し、 $Y_2SiO_5$ 層の気密性の目標値としてガス透過係数で $2.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 以下とするべきことを示している。SiC中間層は、従来のSiC被覆と同様に外側にCVD-SiC層を形成し、C/C材とCVD-SiC層との間にSiCコンバージョン層を形成することとしている。 $Y_2SiO_5$ 被覆を成立させる上で明らかとすべき事項および技術課題である5項目を示し、さらに耐酸化特性と輻射率の観点から評価・検証する必要性を示した。

第3章は、SiC中間層の密着性向上の指針を得るため、SiC中間層のSiCコンバージョン層の形成機構と微細組織解析に取り組んでいる。SiCコンバージョン層のSiCは炭素基材の細孔内壁に形成されるため、界面が複雑に入組んでいることを示した。これによりC/C材とSiCコンバージョン層との密着性をもたらされていると判断し、炭素材の細孔径を大きくすることでさらに密着性の改善が得られる可能性を示している。

第4章では、 $Y_2SiO_5$ 被覆の成立性を示すため $Y_2SiO_5$ とSiCとの高温安定性を評価している。 $Y_2SiO_5$ とSiCとは2073 Kでも1時間以上安定して共存可能であることを明らかにした。ただし、 $Y_2SiO_5$ /SiC界面からガスが抜け易い場合、 $Y_2SiO_5$ とSiCとは反応して、YとSiとCとOから構成される化合物(以下 $YSi_x$ )とSiOガスとCOガスをAr雰囲気もしくは真空雰囲気中で生成する。従って、 $Y_2SiO_5$ とSiCとを反応させず、安定して共存させる上でも、気密な $Y_2SiO_5$ 層の形成が必要であることを示している。

第5章では、 $Y_2SiO_5$ 層をCVD-SiC層に化学的に密着させるためのCVD-SiC層へ前処理に、 $YSi_x$ /SiC層を形成することが有効と考え、CVD-SiC層への $YSi_x$ /SiC層の形成を検討している。 $YSi_x$ /SiC層の形成条件として、100  $\mu\text{m}$ 厚さのCVD-SiC層の表面に $Y_2O_3$ 粉を15  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下塗膜し、真空中1873 K-1時間の熱処理をすることとした。

第6章では、大気圧プラズマ溶射による $Y_2SiO_5$ 層の形成を検討し、さらに $YSi_x$ /SiC層を利用して $Y_2SiO_5$ 層に化学的密着性を付与することを検討している。 $YSi_x$ /SiC層を形成によるCVD-SiC層表面の粗面化が、 $Y_2SiO_5$ 層を成膜する上で有効であることを示している。ただし、溶射ままの $Y_2SiO_5$ 層は結晶性が低く、結晶性を高める必要性も述べている。 $YSi_x$ /SiC層を形成したCVD-SiC層上に $Y_2SiO_5$ 層を成膜し、これを熱処理したところ化学的密着性が得られることを傍証する組織変

化が認められ、熱処理条件を Ar 中 1873 K-1 h と選定している。

第 7 章では、気密性の目標値  $2.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$  以下の気密性を  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層に付与するため、①原料粉末粒径の適正化と②開気孔の封止を狙った熱処理の 2 点で検討している。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  原料粉末を粒径が  $10 \sim 25 \mu\text{m}$  の範囲で粒径の標準偏差を  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  とすることで、気密性をガス透過係数で  $1 \sim 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{Pa}$  から  $1 \sim 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{Pa}$  に向上させている。熱処理による気密化では、改善された  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層に対して  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:2:2$  (モル比) の酸化物を塗布して Ar 中で 1773 K-10 時間の熱処理で、気密性を  $1.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{Pa}$  以下にまで向上させている。また、同熱処理により  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層の結晶性が改善したことを示した。

第 8 章では、大気圏再突入で使用することを考慮して、低酸素雰囲気中で  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆内部の SiC がアクティブ酸化する環境で 2 つの耐酸化性能の評価・検証を行っている。エロージョン試験では高温高速 (マッハ 3) の模擬空気気流中で  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆黒鉛材を評価し、2073 K で 50 分間以上の耐酸化機能を示すことを確認している。次に、低酸素雰囲気となる Ar-0.2 vol% $\text{O}_2$  雰囲気での静的酸化試験で  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆を評価し、1973 K-10 時間、2073 K-1 時間の耐酸化機能をj確認している。これらの評価試験の結果より、本研究で開発した  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆は 1973 K 以上の耐熱性を有していることを検証され、2073 K では 1 時間以上の耐酸化機能を有していることが判明した。

第 9 章では、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆について大気圏再突入環境での熱放射特性となる輻射率を測定している。まず、作製可能な試験片の寸法でも測定可能な輻射率測定装置を製作し、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆の分光輻射率を  $700 \sim 2500 \text{ nm}$  の波長域で 1773  $\sim$  2173 K の温度範囲にかけ測定した。分光輻射率から推定した  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆の全輻射率は 1973 K で 0.54 であり、SiC 被覆の 0.7  $\sim$  0.9 の輻射率に比べると低い値であることを示している。さらに  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆の輻射率向上の考えを示している。

第 10 章は結論である。開発した  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆は大気圏再突入環境で使用する上で総合的に SiC 被覆を凌ぐ優れた耐酸化特性が得られたことを示しており、今後の応用について展望している。

## 論文審査の結果の要旨

先進耐熱材料の耐用温度を向上させることは、エネルギーの有効利用の観点から重要であり、C/C 材を過酷な高温酸化環境である大気圏再突入環境で、従来の SiC 被覆の耐熱性 1800 K を超える 1973 K 以上で 20 分以上の耐熱性を目標に、新規 C/C 材用耐酸化被覆として  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆の開発を行った成果をまとめたもので、得られた成果は以下のようである。

1) 宇宙往還機 HOPE の仕様に耐えうる 1973 K で 20 分以上を目標値に設定し、新規耐酸化被覆として、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  を最外層とし、最外層と C/C 材との間に SiC 中間層を設ける基本層構成を提案した。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  は、酸素透過係数が小さく、SiC との熱膨張係数が近く、融点が 2253 K と高融点であることから選定され、厚さは  $100 \mu\text{m}$  としている。 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層の気密性の目標値としてガス透過係数で  $2.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$  以下とするべきことを示している。SiC 中間層は、従来の SiC 被覆と同様に外側に CVD-SiC 層を形成し、C/C 材と CVD-SiC 層との間に SiC コンヴァージョン層を形成すべきこととしている。

2) C/C 材と SiC コンヴァージョン層との密着性は界面が複雑に入組んでいる組織によることを示し、炭素材の細孔径を大きくすることでさらに密着性の改善が得られる可能性を示している。

3) 気密な  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  と SiC とは 2073 K でも 1 時間以上安定して共存可能であることを明らかにした。

4)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層を CVD-SiC 層に機械的および化学的に密着させるための CVD-SiC 層へ前処理に  $\text{YSi}_x/\text{SiC}$  層を形成することの有効性を示し、CVD-SiC 層への  $\text{YSi}_x/\text{SiC}$  層の形成手法を確立した。

5)  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層の形成手法を確立して、目標値  $2.1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$  以下の気密性の  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  層を作製することに成功した。

6) 本研究で開発した  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆は、大気圏再突入環境を模擬した環境で、1973 K 以上の耐熱性を有していることが検証され、2073 K では 1 時間以上の耐熱性を有していることが判明した。輻射率は 1973 K で 0.54 であり、SiC 被覆より低い値であるが、優れた耐熱性と総合的に従来の SiC 被覆を超えた耐酸化性能を有していることを明らかとした。

以上要するに、本論文は、1973 K-20 分間以上の大気中耐熱性を有する C/C 材用耐酸化被覆として  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  被覆を提案して、これの作製手法を確立し、大気圏再突入環境での性能を評価・検証し、優れた耐酸化性能を示すことを明らかとしており、今後の先進耐熱材料の研究・開発に展開・応用が大いに期待される。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 11 年 3 月 3 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。