

氏 名	お 小 ぐら 棕 ゆずる 謙
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 15 号
学位授与の日付	平成 12 年 9 月 25 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	Y ₂ SiO ₅ の高温物性と C / C 複合材料用耐酸化被覆材料としての機能に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 香 山 晃 教 授 山 寄 鉄 矢 教 授 木 村 晃 彦

論 文 内 容 の 要 旨

宇宙往還機へ炭素繊維強化炭素材料（以下 C / C 複合材）を適用するためには、大気圏再突入の際に受ける、従来の SiC 被覆の耐用限界を超える希薄大気中での 1700℃、1100s の空力加熱に耐える新規耐酸化被覆が不可欠である。本論文は耐酸化被覆の開発に当たり、新規被覆材料 Y₂SiO₅ を提案し、その高温物性および大気圏再突入時の過酷な高温酸化環境での開発被覆の耐酸化機能を明らかにしたもので、9 章からなる。

第 1 章は概論である。C / C 複合材を宇宙往還機が大気圏再突入時に曝される過酷な高温酸化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 系被覆および Ir 系被覆の問題点を概観し、新規耐酸化被覆の層構成として、SiC を C / C 複合材との密着性を確保するための中間層とし、SiC の減肉を防ぐために最外層に高融点酸化物を適用することを提案している。最外層の材料選定にあたっては、被覆材料に必要な高温物性として熱膨張係数、蒸発速度、酸素透過係数が重要であることを示し、これらの観点から最外層に適用する高融点酸化物として希土類珪酸塩が有望であることを示している。

第 2 章は希土類珪酸塩について、最外層の材料を選定する上で最も重要な熱膨張係数の測定を行い、Y₂SiO₅ が下地となる SiC とほぼ同じ $5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ の熱膨張係数を有すること、および製造コストの観点から Y₂SiO₅ を被覆材料として選定している。更に宇宙往還機への適用性から選定した大気圧プラズマ溶射により作製した Y₂SiO₅ 被覆の熱膨張係数を測定し、最初の加熱において結晶化に伴う異常な膨張を示すこと、溶射膜の Y₂O₃ / SiO₂ 比は溶射原料に比べ大きくなり、Y₂O₃ / SiO₂ 比が 1 からずれると熱膨張係数が増大することを明らかにした。これらの結果から溶射後に熱処理が必要なこと、溶射による Y₂O₃ / SiO₂ 比のシフトを考慮した溶射原料粉末の組成調整が必要であることを示し、Y₂O₃ / SiO₂ 比と形成できる最外層の膜厚の関係を提示した。

第 3 章は、高温での蒸発による最外層の減肉速度を評価している。予備試験として焼結体による大気中での蒸発速度測定を行い、Y₂O₃ / SiO₂ < 1 では初期蒸発速度が大きくなることから、Y₂O₃ / SiO₂ > 1 であることが必要としている。更に Y₂O₃ / SiO₂ > 1 である溶射膜を 4.6Pa および 110Pa の大気中で 1700℃ に加熱し、その蒸発速度が $3 \times 10^{-8} \text{g} / \text{cm}^2 \text{s}$ であり、宇宙往還機の大気圏再突入条件での減肉量は実用上問題ないことを明らかにした。

第 4 章では、Y₂SiO₅ の耐酸化機能の評価をする上で必要な酸素透過係数を測定するための測定装置の開発および装置性能の評価の結果を示している。Y₂SiO₅ の耐酸化機能の評価には $10^{-11} \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$ オーダーまでの酸素透過係数の測定が必要であることを示した上で、作製が容易な円板形状の供試材を用いてこの測定精度を得るために、白金ガasket に高温で一定荷重を加えることにより高温での気密性を確保するとともに、得られたデータの温度依存性から間隙等からのリークを評価し、薄膜を透過した酸素量を求める解析手法を提示している。更に、酸素透過係数が既知のジルコニア、アルミナを用いてその酸素透過係数を実測することにより、必要な測定精度が得られることを実証している。

第 5 章では、Y₂SiO₅ 焼結体を用いてその酸素透過係数を測定し、最外層としての適用性を明らかにしている。厚さ、相対密度の異なる 3 つの Y₂SiO₅ 焼結体の酸素透過係数を測定し、測定値により再現性が認められること、アレニウスプロッ

トがジルコニア、アルミナ同様、直線となることを確認し、 1700°C での Y_2SiO_5 の酸素透過係数が約 $10^{-9}\text{ g/cm}\cdot\text{s}$ となることを明らかにした。また、この値は最外層を通して侵入した酸素がSiCの酸化に消費されると仮定した場合には100pmの Y_2SiO_5 層、 $100\mu\text{m}$ のSiC層から成る耐酸化被覆の寿命は数十時間となり、宇宙往還機の耐酸化被覆としての仕様を満足することを示した。

第6章では、宇宙往還機の大気圏再突入時における希薄大気中での酸化挙動および再使用を想定した繰り返し加熱での耐酸化被覆の酸化挙動を解析するためには、高温での被覆のその場解析が必要であることから、亀裂の発生、被覆の剝離等の劣化挙動をその場観察する手法、高温で酸化反応により形成されるガスをその場で分析する手法を提示し、それらを実現する高温表面反応解析装置を開発した結果をまとめている。開発した高温表面反応解析装置では真空容器中に配置した供試材のサセプターを介したキセノンランプによるイメージ加熱、走査型レーザー顕微鏡の適用、差動排気による反応生成ガスの直接サンプリングにより、 1800°C 以上の温度まで供試材を加熱でき、その状態で供試材表面性状の観察ができること、Agの蒸気圧測定により、生成ガスの直接サンプリングが可能であることを確認している。

第7章では、高温表面反応解析装置を用いて、これまでに十分に解明されていない希薄酸素中でのCVD-SiC被覆の酸化挙動の解明と耐酸化性の評価を行っている。CVD-SiCを希薄酸素中で加熱しながら、高温質量分析を行い、発生する CO(g) 、 SiO(g) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ がある温度を境として急激に増大すること、増大後の CO(g)^+ のイオン電流強度がアクティブ酸化による損耗量に比例することから、この温度がパッシブ酸化からアクティブ酸化への転移温度であることを示している。更に転移温度と酸素の圧力の関係を従来の理論、測定値と比較し、希薄酸素中での酸化反応の特徴として、大気圧付近での酸化の際に見られる境界層の影響は小さく、むしろ酸化反応の平衡分圧と酸化反応のマスバランスによって決定される値に近いことを示した。また、大気圧では安定な SiO_2 皮膜が形成される温度、酸素分圧であっても、全圧が低い条件では SiO_2 皮膜は形成されず、酸化速度が大気中よりも大きくなることを示した。

第8章では、HOPE-Xへの適用を想定し、大気圏再突入を模擬した環境での $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{SiC}$ 被覆の耐酸化性を従来のSiC被覆と比較しながら評価している。供試材を希薄酸素中で最高温度 1700°C 、保持時間1100sで繰り返し加熱し、その際の重量変化測定、亀裂の発生状況の解析、高温質量分析を行っている。その結果、従来のSiC被覆では1回目の熱サイクルで損傷が基材に達したのに対し、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{SiC}$ 被覆では7回目後も基材は健全であることを確認している。この結果より、本研究で開発した $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{SiC}$ 被覆は当初の目標である希薄酸素中での 1700°C で1100sの加熱に耐える耐酸化性を有することが確認され、更に、熱サイクルを負荷した状態でも耐酸化性が維持されることを実証した。

第9章は結言で研究のまとめと今後の課題について述べている。

論文審査の結果の要旨

先進耐熱材料の耐用温度の向上は、エネルギーの有効利用の観点から重要であり、宇宙往還機HOPE-XへのC/C複合材の適用を図るためには従来のSiC被覆の耐熱温度 1500°C を超える 1700°C 以上での1100s以上の耐酸化性が必要である。本論分はこの要求を満たす新規被覆材料 Y_2SiO_5 を提案し、その高温物性および大気圏再突入時の過酷な高温酸化環境での開発被覆の耐酸化機能の評価結果をまとめたもので、得られた成果は以下の通りである。

- 1) 最外層を高融点酸化物、中間層をC/C複合材との密着性に優れるSiCを採用することにより、希薄酸素中、 1700°C で1100sの耐酸化性が達成できる可能性を示し、最外層の選定には熱膨張係数、蒸発速度、酸素透過係数が重要なパラメーターであることを明らかにした。更に、既存の高温特性データから最外層には希土類珪酸塩が有望であることを示した。
- 2) 焼結体を用いて希土類珪酸塩の熱膨張係数を実測し、下地となるSiC中間層に熱膨張係数が近く、製造コストの低い Y_2SiO_5 を最外層に選定した。大気圧プラズマ溶射で作製した Y_2SiO_5 被覆は最初の加熱で結晶化による異常な膨張を示すものの、加熱後には焼結体と同様の熱膨張を示すことを見出した。また、 Y_2SiO_5 被覆における $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比とSiC上に形成できる膜厚の関係を明らかにした。
- 3) Y_2SiO_5 溶射膜の4.6Pa空气中、 1700°C での蒸発速度は $3\times 10^{-8}\text{ g/cm}^2\text{s}$ で実用上問題ない蒸発速度であることを明らかにした。

- 4) 酸素透過係数測定装置および測定方法を新たに開発し、緻密な Y_2SiO_5 焼結体の酸素透過係数が 1700°C で約 $10^{-9} \text{ g/cm} \cdot \text{s}$ となり、最外層、SiC 中間層の厚さを $100 \mu\text{m}$ と仮定した場合、数十時間の SiC 中間層の寿命が期待できることを明らかにした。
- 5) 高温での耐酸化被覆の劣化機構を明らかにするために、高温での被覆の表面性状のその場観察および高温での酸化反応の進展状況のその場分析を可能とする解析装置を開発した。
- 6) 上記装置を用いて、未だ十分に解明が進んでいない希薄酸素中での SiC の酸化挙動を解析し、その酸化機構を明らかにした。
- 7) HOPE-X の大気圏再突入時の環境を模擬した環境で $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{SiC}$ 被覆を繰り返し加熱し、その耐酸化性を評価し、従来の SiC 被覆を凌駕する 1700°C で 1100s の耐酸化性を有し、熱サイクル負荷にも十分に耐えうることを実証した。

以上要するに、本論文は、HOPE-X 級の宇宙往還機耐酸化への適用性を有する CIC 材用耐酸化被覆の開発に当たったものであり、被覆材料 Y_2SiO_5 の高温特性を測定、評価し、被覆材料としての適性を有することを明らかにした。更に、高温での被覆の劣化機構を解析する装置を独自に作製し、希薄大気中での耐酸化被覆の劣化挙動を明らかにしたものであり、本論文は今後の先進耐熱材料の研究・開発への貢献が大いに期待され、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12年3月23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。