

氏名	わかまつよし お 若松 義男
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)機械知能工学専攻
学位論文の題目	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
指導教官	東北大学教授 庄子 哲雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 庄子 哲雄 東北大学教授 近藤 達男 東北大学教授 渡邊 忠雄

## 論文内容要旨

近年、宇宙輸送系の開発/運用におけるローコスト化が強く要求されている。また、有人ミッションにおいては安全性/快適性が重要な課題になることが指摘されている。地球の環境問題に影響を与えることなく、このような課題を解決する宇宙輸送手段として、水平離着陸方式の単段式宇宙往還機いわゆるスペースプレーンの研究が進められている。

スペースプレーンの成立性を左右するのは、高性能エンジンの実現とエンジン/機体の軽量化である。高性能エンジンとしては空気吸い込みエンジン、中でも広い速度範囲に渡って高性能が期待できるスクラムジェットエンジンが有望視されている。またエンジン/機体の軽量化について言えば、現在の航空機水準の30%減という厳しい軽量化が必要である。

軽量化の課題を克服する方策の一つに、エンジン/機体ともに必要となる耐熱構造用材料に、高温強度、比強度、疲労特性、クリープ特性等に優れたC/C複合材の実用化が挙げられる。C/C複合材の弱点である高温大気中での酸化焼損を防止する策として、通常はSiCによる耐酸化コーティングが施される。従ってC/C複合材の実用化には、C/C複合材上のSiC皮膜の健全性の評価が必須である。

本論文はこの課題に目標を置いて研究を行ったものである。まず実際に材料がさらされる強い対流を伴う高温場を模擬した模擬実環境評価試験を実施できる高温ガス流風洞の開発を行った。一方、SiC皮膜の接合強度を強化するために、傾斜機能材料(FGM)のコンセプトによってC/C複合材上にSiC皮膜を形成した供試体を試作した。FGM供試体を高温ガス流風洞において加熱評価を行い、ピンホール状の新しい損傷形態を見出すと共にその初生と進行の機構について考察した。また皮膜の厚みに関する非破壊評価法としてインピーダンススペクトロスコピー法の導入を図り、プローブ等の測定条件と厚みに対するインピーダンス変化の知見を得た。一方、皮膜の酸化に関する知見を得るためにCVD法によるSiC薄膜を作製して、その高温酸化による評価とインピーダンススペクトロスコピー法の適用を行った。またCVD-SiC皮膜上にインピーダンスの二次元的分散が観察されたので、物性に関しても検討を加えた。本論文は以下の内容で6章により構成されている。

第1章では、本研究の背景、研究の意義／位置づけ、C/C複合材及びSiCコーティングの国内外の研究状況についてまとめた。そして、SiC耐酸化皮膜の健全性評価に関する研究の重要性を指摘した。

第2章では、スクラムジェットやスペースプレーン機体の構造材として、初めて傾斜機能(FGM)技術を適用したSiC耐酸化コーティングC/C複合材の試作を行い、実応用の見地からSiC皮膜の健全性を評価する目的で、模擬実環境下で繰返し加熱あるいは長秒時加熱による耐熱衝撃評価試験を実施した結果について考察した。

スペースプレーン用のスクラムジェットの実作動環境は、強い対流を伴う高温環境であるために、その影響を含めた材料／構造の評価が必要である。そこで気流の流れ、温度、高温ガスの組成等、実環境を模擬した条件で材料の耐熱衝撃試験あるいは耐久性評価試験を行うことのできる模擬実環境評価試験装置を開発した。本研究では、その意義／位置づけ、装置が具備すべき条件、設計方法等について考察した。本風洞は、燃焼加熱器の中で $O_2/N_2$ を混合した模擬空気と $H_2$ とを供給して燃焼させることで高温の気流を生み出して超音速ノズルから吹き出し、供試体を加熱するものである。 $H_2/O_2/N_2$ 燃焼後のガスの供給割合を変えることで、高温の模擬空気、エンジン内の燃料噴射部気流、エンジンのノズル内流れなどを模擬して、材料の評価に必要なガスの性質を酸化性から還元性まで変えられる。風洞を試験した結果、せき止め温度1000K~3000K、せき止め圧0.9MPa~1.5MPaという広範囲で安定に燃焼させることに成功した。

ピッチ系炭素繊維の三次元織物による半球形状のC/C複合材上にCVD法によりCからSiCに変化するFGM層を形成し、その上にCVD法によってSiC耐酸化皮膜を形成する供試体を初めて試作した。

高温ガス流風洞と参考用にアーク風洞を用いて、FGM供試体の模擬実環境評価試験を行った。その結果、SiC被覆の下地となるFGM層については、基材と皮膜との熱膨張係数差に起因する熱応力による剥離等の損傷を受けず、FGM層による熱応力の緩和を確認できた。しかし、半球形状の淀み部付近のSiC皮膜にピンホール状のコロージョン損傷が発生し、ピンホール背後ではC/C基材が酸化により昇華することで健全性が損なわれることを見出した。このようなピンホール損傷は米国のスペースシャトルの翼前縁部のC/Cでも発生しているが、シャトルの場合は海風によって運ばれたNaClが原因であるとされている。しかし本研究においてはNaClの関与がないことからその機構は全く別のものである。化学平衡論と高温ガス流からの熱伝達を考慮した結果、以下の機構が推定された。製造後の供試体が冷却する過程でSiC皮膜に発生したクラックは、温度の履歴にさらされることで縁が欠けるために、皮膜の酸素遮断能力が損なわれ、C/Cの酸化反応によって高温になったSiCがアクティブ酸化してピンホールが成長することによるものと推定された。

第3章では、高温酸化雰囲気中での経年劣化に伴うSiC皮膜の厚みに関する健全性評価が必要と考えられたので、SiCの非破壊的評価手法としてのインピーダンス・スペクトロスコピー法の導入を意図して、その測定に関する技術の確立を図った。

インピーダンスを測定するためのプローブ電極に関する条件を調べた結果、測定の精度と安定性に最も影響を与えているのは電極の接触面圧と電極材質のコンプライアンスであることを見出した。電極の接触面圧については、 $25\text{kg/cm}^2$ 以上あることが必要で、理想的には $45\text{kg/cm}^2$ 以上あることが望ましいことを見出した。また金属よりもコンプライアンスの大きい導電性ゴムを電極に用いることによって、データの再現性／安定性が良くなることを見出した。このほかには印加電圧を高くする方がS/N比が良くなり、その結果、抵

安定性が良くなることを見出した。このほかには印加電圧を高くする方がS/N比が良くなり、その結果、抵抗測定の精度が上がることも確認した。

以上の成果を基に、CVD法によって作製した厚みの異なる3枚のSiC薄板のインピーダンス測定を行った。理論的には抵抗は板の厚みに比例するはずだが、抵抗と厚みとの間に完全な比例関係が得られず、また同じ板についての抵抗測定値もばらついていて、そこで1枚の板について、研磨することによって厚みを変えたところ、厚みと抵抗の間に比例関係が得られたことから、CVD-SiCの厚みをインピーダンススペクトロスコピー法によって非破壊的に測定可能なことを示した。またこの結果から、CVD-SiCの皮膜の抵抗は一律でなく二次元的な分布があること、従って、エンジンの材料にC/C複合材を使用した際のCVD-SiCの比破壊評価に当たっては、予め定めた定点についてその時間変化を辿る必要のあることを見出された。

第4章では、インピーダンス・スペクトロスコピー法によるCVD-SiCの薄板上のインピーダンス測定を実施し、比抵抗の不均一性を明らかにし、CVDによって作製した材料は、CVDプロセスの影響により一定の性質を示さない可能性があることを見出した。そこで物性的特徴について考察を行った。

X線回折によるCVD-SiCの定性分析の結果、本研究で用いたSiCの結晶構造は菱面体構造の $\alpha$ 型と考えられた。インピーダンスの面からの特徴として、文献値とはけた違いに比抵抗が大きいことが示された。また比抵抗の他にも、薄板から研磨によって作製した薄片試料の偏光顕微鏡写真からは組織のムラが観察された他、デバイ・シェラー写真からは特定の向きを有する結晶粒の存在が示唆された。CVD-SiC断面の薄片試料の偏光顕微鏡観察からは面方向へのエピタキシャルな成長の様子が観察でき、このような異方性が比抵抗に影響を与えていることが推察された。傾斜機能材の熱応力緩和設計上最も重要な熱膨張係数についてこのような異方性の影響が現れるかどうか検証するために、CVD-SiCの熱膨張係数の測定を実施したが、平面方向については、設計に用いた値と同じ結果が得られた。また以上の結果がFGM層の設計に与える影響について考察した。

第5章では、高温酸化雰囲気中での経時に伴うSiCコーティングの健全性評価の一環として、高温大気中におけるCVD-SiC薄板の酸化挙動について検討した。特に、インピーダンス・スペクトロスコピー法によるSiCの加熱前後の厚み評価に関する研究を実施した。

CVD-SiCの薄片を炉中で高温酸化させてその質量と厚みの変化を調べた。その結果、表面に形成される酸化膜SiO<sub>2</sub>の厚みは1ミクロンのオーダーであること、高温にさらされることにより速やかに形成されること、SiO<sub>2</sub>層の厚みは安定していることなどが確認できた。

高温履歴後のCVD-SiCのインピーダンスを測定すると、比抵抗の大きなSiO<sub>2</sub>層の形成により、CVD-SiCの厚みに関するインピーダンス情報は一見マスキングされてしまうように見えるが、両者の時定数と抵抗の違いに着目すれば、高周波側でCVD-SiCの抵抗値を分離できることが確認できた。またCVD-SiCの比抵抗は、高温履歴後に低下することが確認でき、これよりインピーダンススペクトロスコピー法によるCVD-SiCの厚み測定のためには予め高温における校正の必要なことを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた知見を総括している。

## 審査結果の要旨

スペースプレーンにとって、機体とエンジンの軽量化は必須の課題である。C/C複合材は有力な軽量耐熱材料であるが、その開発の成否はひとえに耐酸化皮膜の健全性の保持にかかっている。

本論文は、C/C複合材の耐酸化皮膜であるCVD-SiCの健全性評価の観点より模擬実環境下での耐熱衝撃/耐久性試験を実施し、損傷機構の解明および損傷の非破壊計測法についての成果をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、スクラムジェットエンジン用耐熱材料を模擬実環境下で熱衝撃試験を行うための高温ガス流風洞の開発について述べ、SiCコーティング傾斜機能材料としてのC/C複合材の試作を行い、高温ガス流風洞およびアーク加熱風洞を用いて模擬実環境評価試験を行っている。さらに、C/C複合材表面の耐酸化性のためSiCをCVDによりコーティングした半球状の供試体を作成し、耐久性基礎的試験を実施し、耐酸化コーティング部にピンホールが発生しC/Cサブストレートの致命的損傷に発展することを初めて見出している。CVD-SiCの不均一性に起因する損傷であり、耐久性評価上極めて重要な発見である。

第3章では、C/C複合材上のCVD-SiC耐酸化皮膜の健全性評価の一環としてインピーダンス・スペクトロスコピー法をSiC膜厚さの非破壊計測に適用し、膜厚とインピーダンスとの間には線形の対応関係が成立するが、その値は位置により大きく変化することを見出し、CVD-SiC皮膜の不均一性を明らかにすると共に、膜厚測定にはあらかじめ定めた位置での連続評価が必要である事を提案している。

第4章では、CVD-SiC皮膜の物性およびそのばらつきについて偏光顕微鏡、X線回折、EDX等により詳細に調べ、特に顕著な化学的偏析は無いが、比抵抗に1桁以上の差異が見られている事を明らかにしている。これは寿命予測の上で重要な知見である。

第5章では、CVD-SiC皮膜の高温酸化挙動について得られた成果を示しており、インピーダンス・スペクトロスコピー法による膜厚計測により、SiCとSiO<sub>2</sub>の各々の膜厚評価が可能であり、SiCの均一性を前提として、C/C複合材の使用が可能であることを支持する貴重な成果である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、C/C複合材上のSiC耐酸化皮膜の損傷機構並びに健全性評価に関する研究を行った結果、CVD-SiC皮膜の不均一性が重大な損傷の引き金になる可能性を指摘すると共に、SiC及びSiO<sub>2</sub>の厚さ評価による健全性評価手法を提案するなど非破壊検査工学及び機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。