

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 19 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360283

研究課題名（和文） 再使用型宇宙往還機の耐熱材料の試験評価技術に関する研究

研究課題名（英文） Evaluation of oxidation rates of heat resistant materials for re-entry space vehicles

研究代表者 八田 博志 (HATTA HIROSHI)

独率行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 教授

研究者番号：90095638

## 研究成果の概要：

耐熱材料の高温酸化特性の定量的評価方法を確立するために、酸化反応が生じる試験片表面の酸素分圧を特定することが不可欠であることを実証した。高温酸化試験に用いられている熱天秤において試験片表面の酸素分圧を決定するための計算方法をSiCのActiveとPassiveの二種類の異なる酸化挙動に関して明らかにし、試験片表面酸素分圧特定の有用性を示した。さらに、二元系のZrB<sub>2</sub>-SiCの酸化挙動を調査した。

In order to establish quantitative estimation technology to measure oxidation rates of high temperature materials, this study has clarified that it is required to determine partial pressure of oxygen on the surface of the materials  $P_{O_2-s}$ . To demonstrate this assertion, procedures to determine  $P_{O_2-s}$  in thermo-balances have developed for the active and passive oxidation behaviors of SiC, which has been used in reusable spaces vehicles. Next, oxidation behaviors of ZrB<sub>2</sub>-SiC were examined.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：マトリックス材

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙機は7km/s以上の速度で大気圏に再突入する。機体前面は厳しい空力加熱にさらされ、厳しい高温酸化環境から機体を保護するために、機体外面にはSiC耐酸化coatingを施したCarbon/Carbon複合材料(SiC-C/C)等の熱防御材が用いられているが、熱防御材にも酸化による劣化が生じる。従って、再使用型宇宙機を設計/開発するには、このような環境における材料劣化を定量的に把握する必要がある。しかし、酸化挙動に関して研究者によって大きく相違したデータが報告されてきた。図1は、SiCに関して多数の研究者によ

り報告されたActive/Passive酸化に関する遷移温度・酸素分圧(以下A/P遷移点)をまとめた結果である。図中各線の右下がActive酸化領域で左上はPassive酸化領域である。この図から報告によりA/P遷移点や酸化速度が大きく相違していることがわかる。同様な相違はActive酸化速度に関しても報告されている。

データに相違が生じた要因を明らかにすべく、データが豊富なC/C複合材を例に、流動・拡散・化学反応を解析し、酸化装置内の酸化環境を検討した。その結果、サンプル表面近傍と流入ガスと比較すると、酸素濃度に

は約 100 倍の開きがあることが分かった。このように、試料周りの酸素濃度は上流と大きく異なるが、これまで酸化速度等は上流の酸素濃度で整理されてきた。

## 2. 研究の目的

酸化反応は試料が気体と触れることによって起きる。Active/Passive酸化遷移や酸化反応速度を規定するのは、材料に接する酸素の濃度であり、報告者によるデータの相違は試料に接する酸素濃度をパラメータにしてデータを整理すれば解消できるはずである。本研究では、酸化実験と関連する流動・拡散・化学反応に関する数値計算を実施し、**上記仮説を実証する。**

A/P 遷移点に関して定量的な予測に結びつくモデルは提案されていない。そこで、上記仮説の有効性を示すために、SiC や宇宙機用の熱防御材として最近注目されている ZrB<sub>2</sub>-SiC に関して、**A/P 遷移点を予測する。**

酸化現象 2000℃以下の遅い流れに対して評価されてきた（以下静的酸化）。一方、再突入環境は極超音速のプラズマ雰囲気であり、宇宙機用耐熱材料の評価は、プラズマ風洞を用いて（以下動的酸化）行われてきた。しかし、衝撃波を伴うプラズマ気流の解離や電離、解離した窒素と酸素が材料表面で再結合することによる発熱（触媒効果）など、複雑な要因がからみ、材料近傍の酸化環境は特定されていない。本研究では、**静的酸化と動的酸化の相違を説明する**足掛かりを得る。

## 3. 研究の方法と成果

以下では 1) SiC Active 酸化モデル化, 2) SiC Passive 酸化モデル化, 3) ZrB<sub>2</sub> 添加材料の酸化挙動に分けて成果を既述する。

## 4. SiC の Active 酸化のモデル化

### 4.1 研究背景

熱天秤による熱重量分析では、物質の温度上昇に伴う質量変化から酸化速度を評価する。しかし、同じ材料を評価しても使用する熱天秤により異なる酸化速度が報告されている。本研究では SiC の酸化現象を例にとり測定結果に対する装置依存性を検討した。

炭化ケイ素(SiC)は、高融点・高熱伝導率に加え、1600K 以上でも優れた耐酸化性を示す。SiC の酸化挙動には、表面に SiO<sub>2</sub> 保護膜が生成されて酸化が抑制される Passive 酸化と、SiC が SiO と CO ガスとなり損耗する Active 酸化があり、前者は低温/高酸素分圧、後者は高温/低酸素分圧の環境で生じる。図 1 は、既報の Active-Passive 転移（以下：A/P 転移）条件を集めたもので、各線の右下は Active 酸化で左上が Passive 酸化領域である。図示のように、A/P 転移条件には報告者による大きな相違が見られ、Active 酸化速度についても同様な相違が観察されている。これらの評価は、

すべて流入ガスの酸素分圧( $p_{O_2}0$ ) をパラメータにして行われた。しかし酸化反応に直接関与するのは( $p_{O_2}0$ ) ではなく試料表面の酸素分圧( $p_{O_2}s$ ) のはずである。( $p_{O_2}s$ ) は装置内のガス流や酸素の拡散によって異なるはずで、本研究では図 1 の相違は、( $p_{O_2}0$ ) で整理されたために生じたと想定した。

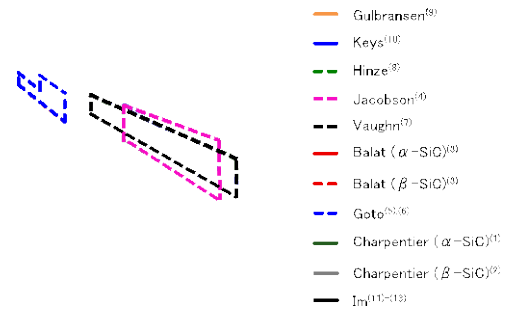


図 1 多くの研究者によって報告された SiC の Active 酸化/Passive 酸化の遷移条件。

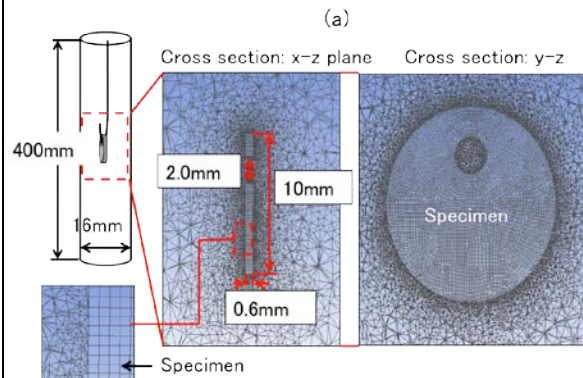
本研究では、流動・拡散・化学反応が扱える熱流体数値解析ソフト(Fluent)を使って熱天秤内流れと酸素の拡散を模擬することで、上述の想定を検証を行った。

### 4.2 解析方法

図 2(a) 及び(b)に解析を行った Cahn D-101 と TGD-9600 の試料近傍の概略と対応するメッシュモデルを示す。解析における境界条件を以下に示す。

- 1) 反応管の温度は一定で一様である。
- 2) 初期条件として反応管は Ar で満たされ計算開始時に O<sub>2</sub> が流れる。
- 3) Cahn D-101 : 径 10mm 厚さ 0.6mm の円板、TGD-9600 : 3×4×4mm の立方体である。
- 4) アルミナ反応管と SiC の放射率を 0.30、0.95 とした。

Arrhenius parameter は衝突理論（頻度因子  $A$ ）と標準反応ギブスエネルギー（活性化エネルギー  $E_a$ ）から算出した。



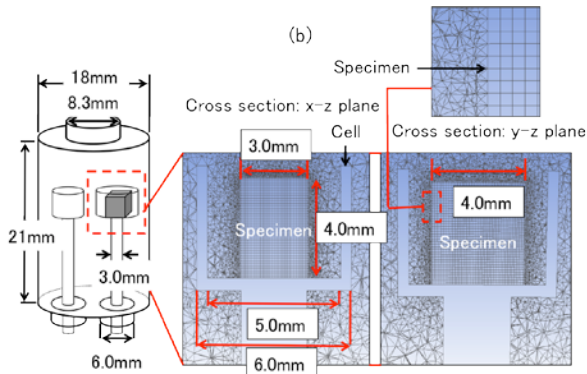


図2 (a) Cahn D-101 と (b) TGD-9600 の試験片支持法とそれらの有限要素モデル。

### 4.3 実験

SiC の質量変化は、熱天秤 (Cahn D-101) を用いて測定した。試料はアルミナ製反応管 (外形 25mm、内径 20mm) 中の均熱帯部 (温度範囲:  $\pm 1\text{K}$ 、2cm) に置かれ、外気と遮断される。

### 4.4 結果

#### a) 酸素分圧

図3に Cahn D-101 と TGD-9600 の酸化環境における試料表面の酸素分圧 ( $P_{O_2}_s$ ) と流入ガス中酸素分圧 ( $P_{O_2}_I$ ) を FLUENT を用いて計算した結果を比較した。図4には両装置における試料近傍の酸素分圧分布を示す。図3より ( $P_{O_2}_I$ ) は ( $P_{O_2}_s$ ) と比較して Cahn で約 20 倍、TGD では約 40 倍大きいことがわかる。SiC の Active 酸化速度が速く酸素の拡散が追いつかず、試料表面に酸素の分圧差が生じた。また、Cahn D-101 と TGD-9600 の間でも ( $P_{O_2}_s$ ) に相違が生じており、Cahn D-101 の方が TGD-9600 に比べ 2 倍以上 ( $P_{O_2}_s$ ) が高い。これは、Cahn D-101 では試料表面がガス流れに平行であるため酸素が試料表面に到達しやすいが、TGD-9600 では試料がセル内に設置され、ガスがセルの下部から流入されているため試料全面に酸素が到達しにくいからである。

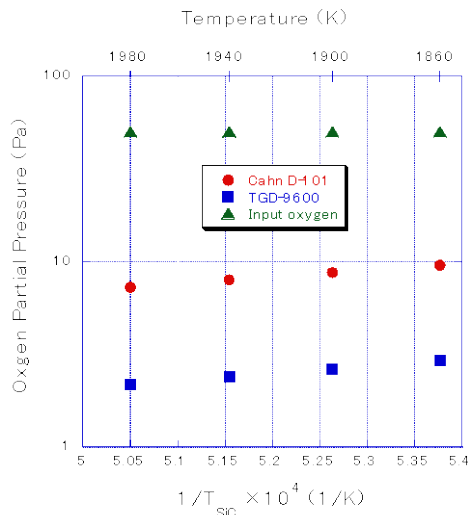


図3 Cahn と TGD の SiC 表面酸素分圧と流入ガス酸素分圧 ( $V=0.024\text{ m/s}$ ,  $(P_{O_2})_I=50\text{ Pa}$ ).

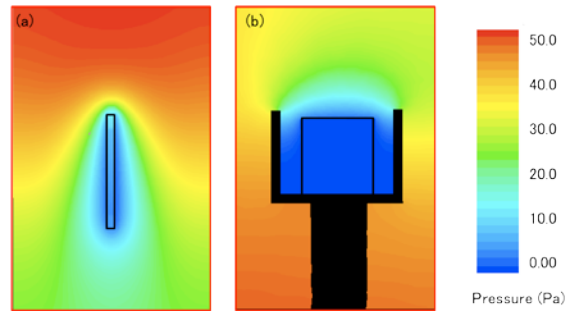


図4 Cahn D-101(a) と TGD (b) の試料近傍における酸素分圧分布 (at 1923 K,  $(P_{O_2})_I=50\text{ Pa}$ ,  $V=0.0243\text{ m/s}$ ).

#### b) Active/Passive 遷移

A/P 転移も流入ガス中の酸素分圧 ( $P_{O_2}_I$ ) で評価すべきできないのは明らかである。そのため A/P 転移の研究者間の相違の主要因の一つは酸素分圧の評価方法であり、( $P_{O_2}_s$ ) を用いて A/P 転移を再評価する必要がある。SiC の Active 酸化において、装置によるが、( $P_{O_2}_s$ ) は ( $P_{O_2}_I$ ) に比べ 10 倍から数十倍低いことが想定されるため、( $P_{O_2}_s$ ) を用いて再評価を行うことで A/P 転移は低圧側へシフトすることが推定される。図5は ( $P_{O_2}_s$ ) を用いた場合と ( $P_{O_2}_I$ ) を用いた場合の A/P 転移の相違を示した結果である。

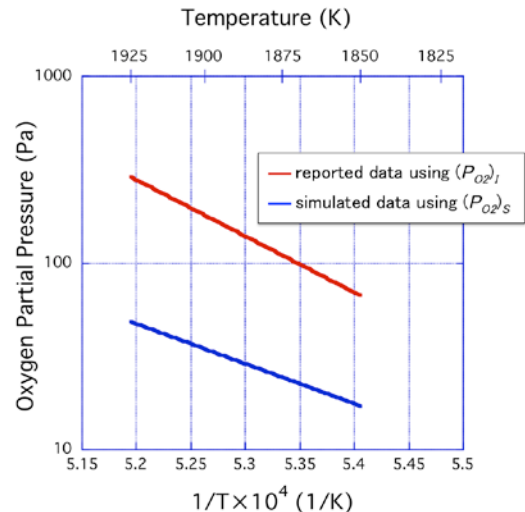


図5 SiC の Active/Passive 遷移の実験値と計算値との相違 ( $(P_{O_2})_s$  at  $V=0.0243\text{ m/s}$ ).

### 4.5 まとめ

SiC の酸化速度が速いため、試料近傍に酸素分圧分布が生じ、試料表面と流入ガス中で酸素分圧が大きく異なる。この酸素分圧分布



は試料近傍の環境に依存するため、酸化速度に比例する試料表面の酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) が装置間によって大きく異なる。これまで酸化現象は流入ガスの酸素分圧で整理されてきたために参加速度に大きな相違が生じたと想定される。

## 5. SiC の Passive 酸化のモデル化

### 5.1 研究背景

Passive 酸化は、放物線則を用いて整理されてきた。放物線則は酸化速度を整理するには便利であるが、Passive 酸化現象の詳細を議論するときには役立たない。放物線則では以下の仮定を用いている。

- 1) 酸化膜と基材間界面の酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) は 0 である。
- 2) 酸化膜内の  $P_{O_2}$  は酸化膜表面から界面に向けて直線的に減少する。

これら仮定は現象を反映していない。即ち、界面の  $P_{O_2}$  は 0 でなく、この値に比例した速度で酸化反応が起こる。ガスに接する位置の  $P_{O_2}$  は酸化膜中への酸素の溶解度によって決まり、遠隔場の  $P_{O_2}$  には一致しない。

Uematsu らと Kageshima らは、放物線則は酸化反応が進み  $SiO_2$  が厚くなってからの酸化現象を説明できるが、酸化開始直後  $SiO_2$  が薄い時の酸化現象は説明できないと考えた。すなわち、SiC の酸化時 Si の体積が膨張するため歪みが生じ、この歪みを解消するために Si と C が SiC/SiO<sub>2</sub> 界面から放出される。彼らは SiO<sub>2</sub>/Si 界面での Si の飛び出しと SiO<sub>2</sub> 内への拡散および SiO<sub>2</sub> 内部での酸化を考慮すれば Passive 酸化を計算可能なことを示した。

再突入環境での酸化現象を理解するにも同様な考え方が必要になる。即ち、Passive/Active 酸化への遷移現象を理解するためには、SiO<sub>2</sub>/Si 界面での  $P_{O_2}$  を求め、この  $P_{O_2}$  で実験結果を整理する必要がある。本節では、より高温でも有効な計算手法を提示し、有効な計算結果を例示する。

### 5.2 計算結果

図 6 に SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の酸素濃度の時間変化を図 7 に SiO<sub>2</sub> 膜厚みを示す。SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の酸素濃度がサンプル遠方よりも小さく、時間経過に従い反応面での酸素濃度が低下することがわかる。長時間加熱すれば、いずれ Active 酸化が始まり、周囲圧にもよるが、条件次第では SiO<sub>2</sub> 膜が飛散すると予想される。

図 8 は数値計算で得られた反応面での酸素濃度で Active-Passive 転移を再整理した結果である。ばらつき幅が大きく減少したことがわかる。

### 5.3 アーク風洞試験

プラズマ風洞の気流条件によって速度、解離度、電離度、動圧が異なる。一例としてア

ーク風洞試験と静的加熱試験の酸化境界を図 8 に示す。高速気流下では酸化境界が低温/高压側へ移行する。

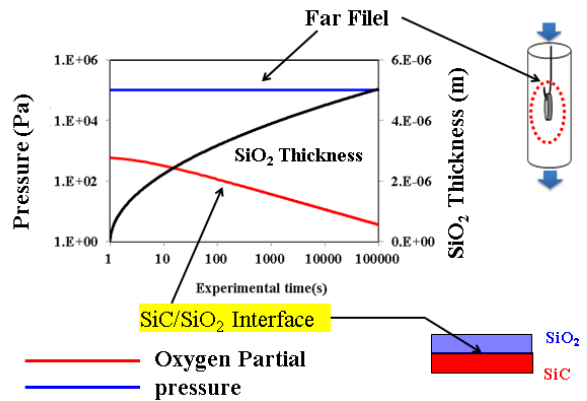


図 6 SiC の Passive 酸化時における酸素濃度と SiO<sub>2</sub> 膜成長。

### 5.4 まとめ

- Passive 酸化数値計算プログラムを開発し、SiO<sub>2</sub> 膜成長を模擬可能にした。
- SiC の酸化特性評価には、SiC/SiO<sub>2</sub> 界面の酸素分圧の把握が不可欠である。
- この成果は種々の材料の真の熱特性を把握し、信頼性の高い装置開発を可能にする。

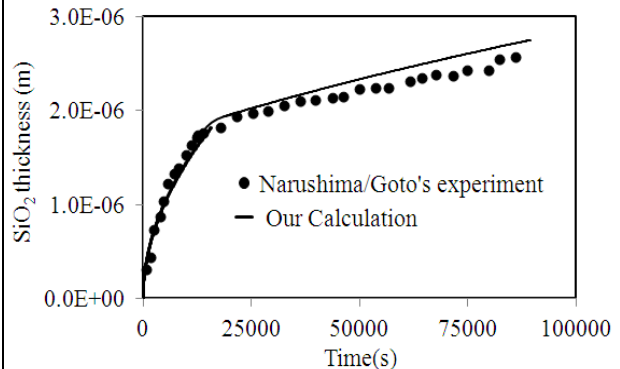


図 7 酸化膜 SiO<sub>2</sub> の成長

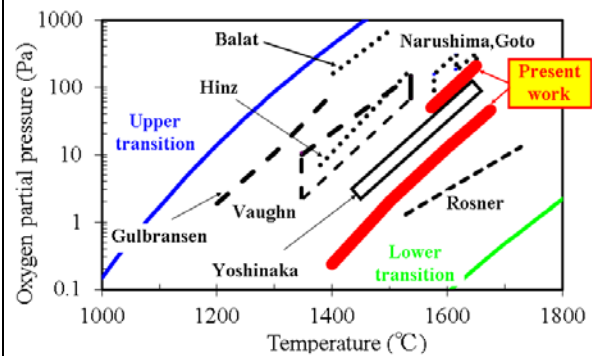


図 8 SiC の Active/Passive 酸化遷移条件。

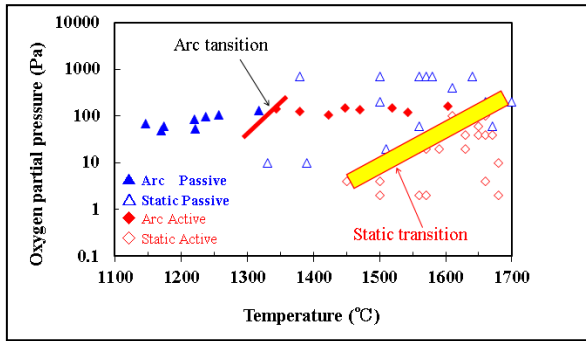


図 9 静的環境とアーク風洞環境における SiC の酸化境界.

## 6. ZrB<sub>2</sub>/SiC の酸化挙動

### 6.1 背景

ZrB<sub>2</sub> は高融点、高耐熱衝撃性、低密度を有するために、再突入飛行体用の熱防御材 (TPS) として期待されている。しかし ZrB<sub>2</sub> は再突入環境に耐え得る耐酸化性はもたない。そこで、SiC を添加して耐酸化性を向上させる努力が続けられている。本節の目的は、この実験式を用いて ZrB<sub>2</sub>-SiC の酸化挙動を明らかにし、酸化挙動をシミュレートする実験式を提案することにある。

### 6.2 実験方法

表 1 に示す組成比で ZrB<sub>2</sub> 粉と β-SiC 粉を混合し、spark plasma 焼結 (SPS) し試験片を作製した。

表 1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 共試体の組成

Composites	Composition, mass%	
	ZrB <sub>2</sub>	SiC
No addition (0%SiC)	100.0	-
15 vol.%Mn (15%SiC)	91.5	8.5
30 vol.%Mn (30%SiC)	81.5	18.5

酸化試験は、熱天秤 (Cahn D-101 ; 感度 0.5mg) を用いて行った。この時 0.10MPa 酸素分圧を 57Pa とし、1373-1923 K 間では昇温速度を 5.0K/min とした。

### 6.3 結果

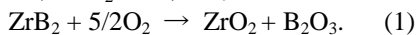
#### (1) 質量変化

ZrB<sub>2</sub>, 15%SiC, 及び 30%SiC の 1373K における質量の時間による変化 Δm を図 10 に示す。この温度ではいずれの材料も酸化により質量増加する。一方、より高温の 1673K や 1923K では質量減少を起こす。

### 6.4 考察

#### (1) 酸化反応

ZrB<sub>2</sub>-SiC 系材料の酸化反応はよく調べられており、ZrB<sub>2</sub> の酸化は次式で与えられる。



また、SiC の酸化は酸化温度と酸素分圧により変化し以下の 2 種類がある。

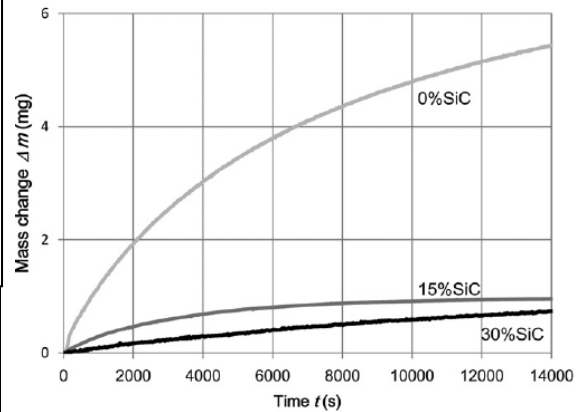
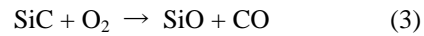
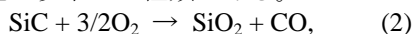


図 10 ZrB<sub>2</sub>-SiC の質量変化の SiC 混入料による変動。

式(2)は Passive 酸化で、式(3)は Active 酸化で起こる反応である。

1373K では式(6-1)と式(6-2)の反応が主として起こり、材料表面は SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりなる酸化膜で覆われるが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は蒸発する。この蒸発速度は酸化温度の上昇と共に増加し、高温での質量減少を引き起こす。しかし、1373K から 1523K へと酸化による質量増加速度が大きくなり、それ以上の温度で質量増加速度を減らしている。この 1 時的な増加は SiO<sub>2</sub> の形成速度が速くなるために生じたものと想定される。1723 度以上では SiC 粒子の微細化 (Depleting) が起こる。この現象は、SiC の酸化反応が式(2)の Passive から式(3)の Active に遷移したことを示す。

#### (2) 酸化速度の定量化

酸化による質量変化を定量的に表すために、以下の実験式を使った。

$$m_B = k_1 t \quad (4)$$

$$m_S = k_2 (1 - e^{-k_3 t}) \quad (5)$$

$$\Delta m = m_B + m_S \quad (6)$$

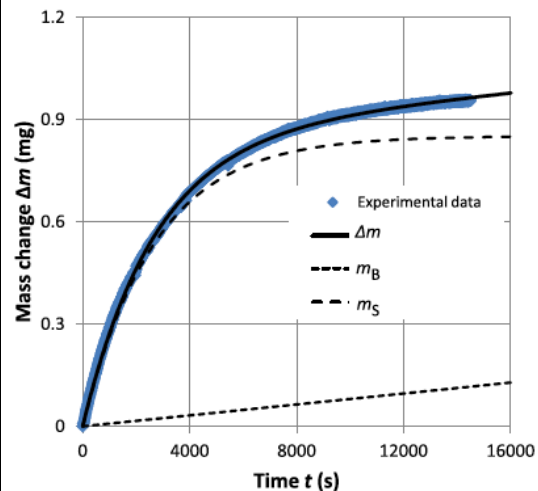


図 10 ZrB<sub>2</sub>-15%SiC の質量変化の実験式による近似。

ここで、 $k_1, k_2, k_3$  は温度により決まる定数で、一定増加を示す  $m_B$  を定常部、材料の微細構造に依存して変化する  $m_S$  を構造部と呼ぶ。図 10 の 1373K の データにこれらの式を当てはめると、最小自乗法を使って、 $k_1 = 8.02 \times 10^{-6} \text{mgs}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.852 \text{mg}$ ,  $k_3 = 3.71 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  が求まる。これらの定数を使って求めた  $\Delta m$  の推定値を実験値と比較した結果を図 10 に示す。

### (3) Passive/active 遷移の推定

Passive 酸化では  $k_1$  は正の値を取り、Active 酸化では  $k_2$  は負の値を取る。 $k_1$  の温度変化から、酸素分圧 57Pa において ZrB<sub>2</sub>-15%SiC の Passive/active 遷移は 1800K 近傍で起こることが推定される。

## 7. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. A. Momozawa, Y. Kubota, T. Rong, T. Goto, K. Takagi, K. Komurasaki and H. Hatta; "Oxidation Behavior of ZrB<sub>2</sub>-15vol.%SiC at an Oxygen Partial Pressure of 57 Pa" *Key Engineering Materials*, SCOPUS, Vol. 484 (2011) 21-25.
2. A. Momozawa, T. Rong, T. Goto, Y. Kubota, H. Hatta and K. Komurasaki; "Quantitative evaluation of the oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-15 vol.%SiC at a low oxygen partial pressure", *Vacuum*, ELSEVIER, Vol. 88 (2012) 98-102.
3. Y. Kubota, H. Hatta, T. Yoshinaka, Y. Kogo, T.Goto, and T. Rong; "Use of Volume Element Methods to Understand Experimental Differences in Active/Passive Transitions and Active Oxidation Rates for SiC", *J. Am. Ceram. Soc.* WILEY, Vol. 96 (2013) 1317-1323.

[学会発表] (計 12 件)

(国際会議)

1. Y. Kubota, T. Yoshinaka, H. Hatta, T. Goto, Y. Kogo; "Accurate Quantitative Evaluation of Active Oxidation Rate of SiC under Elevated Temperature", *4<sup>th</sup> Inter. Symp. Adv. Ceram.*, S14-076, November, 2010, Osaka, Japan
2. A. Momozawa, Y. Kubota, Rong Tu, T. Goto, K. Komurasaki, H. Hatta; "Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-15%SiC at an Oxygen Partial Pressure of 57 Pa", *4<sup>th</sup> Inter. Symp. Adv. Ceram.*, S14-075, September, 2010, Osaka, Japan,
3. T. Yoshinaka, Y. Kubota, H. Hatta, T. Goto; "Passive Oxidation and Oxidation Transition of CVD-SiC High Temp.", *4<sup>th</sup> Inter. Symp. Adv. Ceram.*, S14-077, September, 2010, Osaka, Japan
4. T. Yoshinaka, Y. Kubota, H. Hatta, "Evaluation of Passive and Active Oxidation Transition of CVD-SiC by Numerical Calculation," AIAA-2012-3007

5. A. Momozawa, Y. Kubota, H. Hatta, and K. Komurasaki; "Oxidation tests on ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites Using an Arc-Heater", *4<sup>th</sup> Inter. Workshop Plasma Appli. & Hybrid Functionally Materials*, March, 2011, Melbourne, Australia
6. Y. Kubota, T. Yoshinaka, H. Hatta, T. Goto, Y. Kogo; "Accurate Quantitative Evaluation of Active Oxidation Rate of SiC under Elevated Temperatures", *Inter. Conf. Mater. Processing*, 51093, June, 2011, Oregon, USA
7. Y. Kubota, T. Yoshinaka, H. Hatta, T. Goto, Y. Kogo; "Accurate Quantitative Evaluation of Active Oxidation Rate of SiC under Elevated Temperatures", *18<sup>th</sup> Inter. Conf. Compos. Mate.*, F09-5, August, 2011, Jeju, Korea
8. A. Momozawa, Y. Kubota, H. Hatta, and K. Komurasaki; "Oxidation tests on ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites", *5<sup>th</sup> Inter Symp Applied Plasma Science*, Sep., 2011, Hakone, Japan
9. Y. Kubota, T. Yoshinaka, H. Hatta, T. Goto, and Y. Kogo; "Accurate Quantitative Evaluation of Active Oxidation Rate of SiC under Elevated Temperatures", *10<sup>th</sup> HTCMC*, 052, 2010, Bayreuth, Germany
10. T. Yoshinaka, Y. Kubota, T. Goto, H. Hatta; "Passive Oxidation and Oxidation Transition of CVD-SiC under High Temperatures", *7<sup>th</sup> HTCMC*, 045, 2010, Bayreuth, Germany

### (4) 国内学会

1. 久保田勇希、芳仲敏成、八田博志、向後保雄、"宇宙往還機における SiC コーティングの酸化挙動の定量的評価", 第 25 回 宇宙構造材料シンポジウム, A2, 2009 年, 宇宙科学研究所
2. 久保田勇希、芳仲敏成、八田博志、向後保雄、後藤孝、桃沢愛、"宇宙往還機における SiC コーティングの酸化挙動の定量的評価", 日本機化学会第 18 回機会材料・材料加工技術講演会、106、11 月、2010 年、東京大学

## 8. 研究組織

### (1) 研究代表者

八田博志 (HATTA HIROSHI) 独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授  
研究者番号：90095638

### (2) 研究分担者

芳仲敏成 (YOSHINAKA TOSHINARI) 独立行政法人宇宙航空研究開発機構・航空本部・主任開発員  
研究者番号：40526266

### (3) 連携研究者

桃沢 愛 (MOMOZAWA AI)  
東京都市大学・工学部・講師  
研究者番号：705755597