

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560824

研究課題名(和文) ガスシール型超高温耐酸化セラミックス複合材料の創製

研究課題名(英文) Development study of gas seal functioned high temperature ceramic composites

研究代表者

後藤 健 (GOTO, KEN)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号：40300701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではSiC/SiC複合材料が使用できない温度域で使用可能なセラミックス複合材料の開発を実施した。ZrB<sub>2</sub>、ZrCおよびSiCの3相マトリックスを持つ複合材料平板の酸化試験を実施した。機械特性およびバーナーによる酸化試験を実施し、SiCのみの複合材料よりも特性が優れていることを確認した。また、炭素繊維による小型スラスター織物の作製を進め、スラスター形状の炭素繊維織物が製作できた。燃焼試験を実施できるスラスターの製作までは至らなかったが、平板の製作において確立できた製作手法は、スラスター形状にも対応可能であり、今後のスラスターの製作及び試験に対する技術課題は全て解消した。

研究成果の概要(英文)：In this study, development study on high temperature ceramic based composite which can use in the temperature range over 2000K where SiC based composite could not survive. Carbon fiber reinforced three phase Zr based ceramics (ZrB<sub>2</sub>, ZrC and SiC) matrix composite with various composition was processed by plane woven carbon fiber cloth laminates through Si impregnation technique. Oxidation resistance was examined by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gas burner rig test. Mechanical properties and Oxidation resistance of the composite was examined and the three phase ceramics matrix composite exhibited superior oxidation resistance than SiC matrix composite. Carbon fiber preform for a sub sized thruster successfully processed by three axes braiding technique. Composite thruster could not made for firing test to show its performance. However, the composite process established for a plate shaped composite panel could be adapted to the thruster shape. Finally all technical challenging issues had been cleared.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：複合材料・物性

キーワード：複合材料 セラミックス 超高温

## 1. 研究開発当初の背景

衛星、探査機などによく使用される中小型の20 Nから500 Nクラスの姿勢制御用2液スラスタでは、Nb合金に耐酸化コーティングした燃焼器、ノズルが広く使用されている。このような小型のスラスタでは、壁面近傍に冷却用に燃料を流し、壁面近傍の燃焼ガスの温度をスラスタ材料の耐熱温度以下にするフィルムクーリングが行われている。そのため、耐熱温度を向上すると冷却用の燃料を減らすことができ、性能を向上することができる。このNb合金燃焼器は、コーティングの耐熱温度が1200℃であり、より耐熱性を向上させた耐熱材料によるスラスタの開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

Nb合金に代わる耐熱材料として、セラミックスの使用が検討され、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いたスラスタが実用化されている。しかし、セラミックスは本質的に信頼性に欠けるため耐熱温度は同等であるがはるかに大きな耐損傷特性を持つセラミックス複合材料(SiC/SiC)をスラスタに適用する研究を実施している。現在、申請者を含むISAS/JAXAの研究グループでは最高耐熱温度が1600℃程度であるSiC繊維強化SiC複合材料を用いた2000N級の無毒燃料推進系 $\text{N}_2\text{O}$ /エタノール推進系用スラスタの開発を進めている。しかし、平成20年度に実施した第1回地上燃焼試験では、耐圧性能が十分あるにもかかわらず、着火後内圧の立ち上がりとほぼ同時のわずか0.03秒以下で破壊し、かなり細かい破片にまで四散する

という結果となった。想定している破壊過程は開気孔内の燃料の爆発による応力の発生である(図1)。

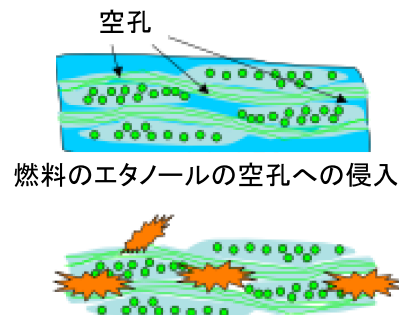


図1 開気孔への燃料侵入による材料破壊の模式図

という結果となった。想定している破壊過程は開気孔内の燃料の爆発による応力の発生である(図1)。

セラミックス複合材料は作製方法に由来する開気孔が多く含まれており、液体燃料であるエタノールは容易に浸入するため、燃料の気孔内への浸入を防止する手法の開発が必要である。その後、エンジンの起動シーケンスを見直し、着火前に燃料や水などが燃焼チャンバに付着しないようにすることにより平成21年7月に30秒の燃焼試験に成功している。今後さらに性能を向上するためには、最高使用温度の向上、ガス透過量のさらなる低減に関する研究を進める必要がある。そこで、高温のガスが侵入した際に積極的にガスシールする酸化物を発生するようなマトリックスを開発することで、内部へのガスの漏洩を防止し、さらに、酸化ガスの侵入による強化繊維の劣化を防止するようなガスシール型マトリックスを持つような繊維強化セラミックスの開発を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 耐酸化・耐水蒸気マトリックスの創製

酸素ガスと反応することで、融点の高い酸化物を生成する化合物として Zr の化合物をマトリックスとする高耐熱セラミックスを選定し酸化試験を実施すると同時に複合材料化を実施する。

#### (2) 複合材料平板の酸化試験

炭素繊維と Zr の化合物を含む SiC マトリックスを複合化した平板を製作する。製作する平板の大きさは 100 mm 角程度の大きさとする。酸化試験は水素 / 酸素ガスバーナーを用いた高温酸化試験を実施する。

#### (3) 小型スラスタ織物の製作

炭素繊維を用いたスラスタ織物を試作する。織物の構造には SiC 織物による大型スラスタの製作の際に実績のある 3 軸ブレイディング織物とする。ブレイディング織物の軸方向の送り速度を変化させると角度が変化し、織物の交差間隔を概ね 2 mm 程度として製作した。

### 4. 研究成果

#### (1) 耐酸化・耐水蒸気マトリックスの創製

Zr、Y、Hf を添加した耐酸化・耐水蒸気マトリックスの創製を実施した。ZrB<sub>2</sub> と ZrC と SiC からなる混相マトリックスを候補材料とした。図 2 の状態図に示すような組成で製作を試みた。SiC 単体では 1800 °C での酸化試験では酸化保護皮膜が形成されていないことを確認した。Zr を入れた 3 相マトリックスでは 1800 °C で酸化保護皮膜が形成されることが分かった。ZrB<sub>2</sub>-SiC とは異なり 3 相マトリク

スは大気圏再突入時の動圧や燃焼流に流されやすい液体 SiO<sub>2</sub> を保持する ZrO<sub>2</sub> 結晶骨格を伴った酸化皮膜を形成した。

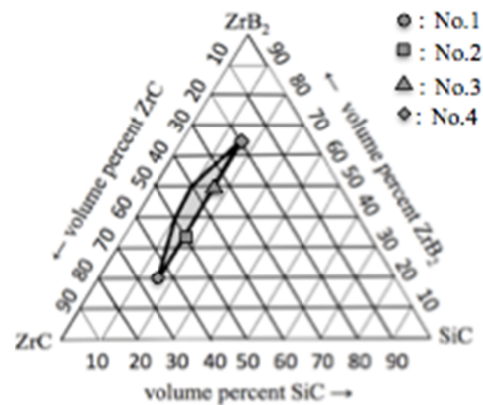


図 2 ZrB<sub>2</sub>、ZrC、SiC の 3 元系状態図

複合材料への ZrB<sub>2</sub> および ZrC の含有量が異なる複合材を試作し、プロセス条件の調整により大きな亀裂が発生しない平板 (100 x 100 mm) を製作した。Si の含浸反応の際に気孔率を調整する必要が有ることが明らかとなった。

#### (2) 複合材料平板の酸化試験

ZrB<sub>2</sub>、ZrC および SiC の 3 相マトリックスを持つ複合材料平板の酸化試験を実施した。水素 / 酸素バーナーにより急速に加熱することで、実際のスラスタに近い環境で試験が実施できることを確認した。



図 3 水素 / 酸素バーナーによる 3 相マトリ

### ックス複合材料の酸化試験の様子

平板をさらに大きく（200 x 200mm）製作し、機械特性およびバーナーによる酸化試験を実施した。図4に示すように、マトリックスがSiCのみの複合材料よりも特性が優れていることが確認できた。さらに、ZrCを多く含む方がより多くの $ZrO_2$ を生成しており、より強い保護皮膜が生成されていると推定できた。

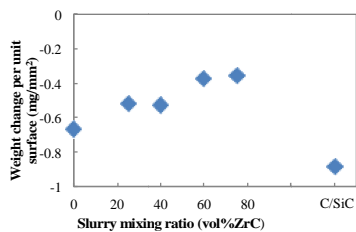


図4 3相マトリックス複合材料の酸化試験の結果

### (3) 小型スラスタ織物の製作

炭素繊維による小型スラスタ織物の作製を進めた。治具の製作(図5)などにおいてブレードング機に合わせた試作のやり直しを数回実施し、安定した織物が製作できた。

スラスタの製作については、準備までは進んだが製作に時間を要したため研究期間中に終了することができなかったため、燃焼試験についても実施できなかった。本研究の推進により混相マトリックスの最適な組成を見いだすことができた。大型の平板の製作において確立できた製作手法は、スラスタ形状にも対応可能であることを確認しており、今後のスラスタの製作及び試験に対する技術

課題は全て解消できた。



図5 小型スラスタ織物製作に使用した黒鉛製の分割型治具

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

Tran Huu Nam, Ken Goto, Effects of stretching on mechanical properties of aligned multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, Composites Part A, 査読有り、印刷中

DOI: 10.1016/j.compositesa.2014.05.013

Masahito Ueda, Ryota Shiozaki, Ken Goto and Jun Koyanagi, Tensile behavior of a quartz cable for deployable large precise space structure under cyclic load, Transaction of the Japan society for aeronautical and space science, Aerospace Technology Japan, 査読あり, Vol. 12, 2013-C-42.

[学会発表] (計4件)

Y. Arai, M. Ishikawa, Y. Kogo, S.Q. Guo, K. Goto, H. Suzuki, T. Yasuno, Evaluation

of oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>- SiC-ZrC ceramics for application at above 2000 K, 2014年1月27日, 38th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC '14), Daytona beach, USA

Y. Arai, Y. Kogo, S.Q. Guo, K. Goto, Oxidation resistant behavior of ultra high temperature ceramics at above 2000K, 2013年11月12日, 13th Japan International SAMPE Symposium & Exhibition (JISSE13), Nagoya Japan.

Rumi Kitazawa, Ken Goto, Yuuichi Yoshida, Toshiharu Fukunaga, Shinichiro Tokudome, Tuyoshi Yagishita, Application of SiC/SiC composite to thruster for upper stage liquid fuel engine, 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC '13), Florida USA, 2013 Jan

Yutaro Arai, Yasuo Kogo, Masashi Ishikawa, Guo Shu-qi, Ken Goto, Takuya Yasuno, Ultra High Temperature Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC ceramics up to 1700 °C, 37th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC '13), Florida USA, 2013 Jan

## 6 . 研究組織

### ( 1 ) 研究代表者

後藤 健 (GOTO, Ken)

独立行政法人宇宙航空研究開発機

構・宇宙科学研究所・准教授

研究者番号 : 4 0 3 0 0 7 0 1

### ( 2 ) 研究分担者

無し

### ( 3 ) 連携研究者

無し