Preparation of oxidation resistance C/C composite material by dipping process

含浸法による耐酸化性炭素繊維強化炭素複合材料の作製

Samonn TANAKA and Jun-ichi MATSUSHITA

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokai University

1117 Kitakaname, Hiratuka, Kanagawa 259-1292, Japan

TEL: 81-463-58-1211(ext.4186) FAX: 81-463-50-2012

(Received 15, November 1999 Accepted 28, February 2000)

The oxidation resistance of the C/C composite is low because all constituent material of the fiber and matrix in C/C composite consists of carbon. Therefore, the C/C composite material has some limits to the effective use of the other various excellent properties. The aim of this study was to give the resistance oxidation performance to the surface of C/C composite covered with SiB₆ by dipping process. SiB₆ powder was dispersed to a triethyleneglicol using the dipping process in order to coat this sample. The C/C composite sample was obtained with additional mass equal to about 2.5 % of the total sample mass, and surface of its sample was coated with SiB₆ powder. The sample made by the oxidation experiment showed better resistance to oxidation in comparison with the C/C composite material without its process.

Keywords: C/C composite, oxidation behavior, silicon boride, boron silicide, dipping process

1. INTRODUCTION

炭素繊維強化炭素複合材料（以下、C/C 複合材料）は、1750 K を超える超高温下で比強度が優れている。このことから高温材料などとして非常に有用な材料である。さらに原子番号 6 が示しているように、軽量であるために航空機用エンジン部材・ロケット部材などへの適用も有望視されている。しかし、C/C 複合材料は、繊維ならびにマトリックスにおいて、構成素材すべてが炭素から成っているために、800 K 以上の酸化雰囲気においての酸化消耗が激しいという短所を持っている。そこで、耐酸化性能の向上・改善が強く望まれている。この短所を解消するべくさまざまな方法がとられてきた。中でも主に、CVD(Chemical vapor deposition)法により C/C 複合材料表面に SiC などの耐酸化コーティングが検討されてきた。¹ 本研究では、ディッピングによる含浸法を用いて C/C 複合材料表面に SiB₆ を被覆し耐酸化性能を付与することを目標とした。² この方法の特徴は、C/C 複合材料を直接溶液に含浸させるために複雑な形状物にも適用できる点にある。また、ホウ化ケイ素の中で SiB₆ は、炭素と高温時において SiC、B₄C を形成し非常に強固な酸化保護膜になり得ることが期待できる。更に、SiB₆ は、酸化により表面に酸化生成物として生成する B₂O₃ と SiO₂ より成るホウケイ酸ガラスが、高温下で優れた耐酸化バリアとして機能するので、C/C 複合材料の耐酸化性能を向上させるのに適している。

II. EXPERIMENTAL

C/C 複合材料には、市販の日本カーボン製 CCM-190C を用いた。C/C 複合材料はダイヤモンドカッターを用いて、5×10×5 mm のサイズに切り出し、アセトン中で 30 分間

超音波洗浄処理を行った。この試料に SiB₆ を被覆するために、トリエチレングリコール中に SiB₆ 粉末を分散させ、含浸法により行った。含浸に用いた SiB₆ 粉末は純度 98 %、平均粒径 2.5 μm のものを用いた。含浸装置の概略図を Fig.1 に示す。得られた試料から分散媒であるトリエチレングリコールを完全に蒸発させるために、350 °C で脱脂処理を施した。これにより C/C 複合材料は、SiB₆ 量が試料全質量の約 2.5 % で、試料全表面に SiB₆ 粉末が被覆されたものとなった。

FIG.1. Outline of dipping system.

評価方法は以下の二通りの酸化試験を行った。

A. 昇温酸化試験

耐酸化性の評価で、昇温酸化では、熱質量測定器 (TGA-100; 理学電機製) を用いた。昇温速度は 10 °C/min で、室温から 1000 °C で測定した。SiB₆ 被覆による耐酸化性能の変化を比較調査するために、C/C 複合材料、SiB₆ 焼結体及び SiB₆ 粉末の昇温酸化試験を併せて行った。

B. 定温酸化試験

定温酸化の試験には、熱質量測定器用の試験片の大きさ

では、 SiB_6 被覆割合を一定に保つことが難しいために、 $5 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ の大きさの試料を用い電気炉を使用した。

III. RESULTS AND CONCLUSION

A. 昇温酸化挙動

未処理の C/C 複合材料及び含浸法により SiB_6 が被覆した試料の昇温酸化に伴う質量変化の割合を Fig.2 に示す。 SiB_6 を被覆した試料の耐酸化性能は未処理の C/C 複合材料よりも高温側にシフトした。これは、 SiB_6 が、C/C 複合材料に耐酸化性を付与していると言える。

FIG.2. TGA curves of as-received C/C composite and C/C composite+ SiB_6 powder with oxidation temperature in air.

B. 定温酸化挙動

未処理の C/C 複合材料及び含浸法により SiB_6 が被覆した試料の定温酸化に伴う質量変化の割合は、温度・時間の増加と共に減少した。減少の割合は、高温になるにつれて大きくなり、1000 °C を超えるとその傾向はより顕著に現れた。Fig.3 に質量 30 % 減少時の値より求めた酸化反応速度より作成したアレニウスプロットを示す。

FIG.3. Arrhenius plots of oxidation rate at 30 mass % burn-off.

温度による酸化反応速度の大きな違いは見受けられなかった。1000 °C を超えてからの耐酸化性能の欠落度合いが急激に増すのは、表面に生成していた B_2O_3 が 1000 °C 付近より蒸発してしまうためと思われる。これによって表面被覆が破損され耐酸化膜としての機能を十分に果たせなくなったと考えられる。

含浸法により SiB_6 が被覆した試料にて、含浸割合と耐酸化性能の関係を、1000°Cにおける定温酸化に伴う質量変化の割合として、Fig.4 に示した。含浸割合は多くなるほど耐酸化性能が向上する傾向が現れたが、2.2 % 以上で大きな違いを見受けることはできなかった。

FIG.4. Relationship between oxidation time and weight gain at oxidation temperature of 1273 K.

以上より、含浸法による SiB_6 の C/C 複合材料へのディッピングは、C/C 複合材料へ耐酸化性を向上させるのに有効な手法であると言える。今後、 SiB_6 と同じホウ化ケイ素である SiB_4 を含浸処理させた場合との比較、更に含浸処理された C/C 複合材料断面の観察から、C/C 複合材料と SiB_6 もしくは SiB_4 との反応性についても検討の必要性がある。

IV. Acknowledgement

本研究の一部は、平成 11 年度財団法人日本板硝子材料工学助成会研究助成金のご援助を受けたことを記し、深く謝意を表します。

REFERENCES

- 1 T.Aoki and H.Hatta, Zairyo-to-Kankyo, 48, 123-127 (1999).
- 2 H. Sano, K. Nakayama, Y. Uchiyama and K. Kobayashi, TANSO, 179, 176-183 (1997).

Presented at '99 SAS Intelligent Symposium