炭素繊維／炭素複合材料の引張り強度に及ぼす高温 水蒸気曝露の影響

Tensile strength degradation of carbon/carbon composites exposed to water vapor flow
at elevated temperature

○正 小笠原 俊夫 (宇宙航空研究開発機構), 青木 卓哉 (宇宙航空研究開発機構)
Toshio OGASAWARA (JAXA), Takuya AOKI, JAXA
乗京 孝明 (元青学大・院生), 小川 武史 (青学大)
Taka-aki NORIKIYO (Aoyama Gakuin Univ.), Takeshi OGAWA (Aoyama Gakuin Univ.)

Thermal oxidation behavior of cross-ply carbon fiber /carbon composites in water vapor flow was investigated at elevated temperatures (600-1400 °C) to understand the effect of water vapor oxidation on the tensile strength. It was revealed that the water vapor oxidation was controlled by chemical reaction rate, and the tensile strength degradation was mainly caused by decreasing in the active cross section area due to oxidation.

Key Words: Carbon, C/C Composites, Oxidation, Water vapor, High temperature, Tensile strength

1. 緒言

人工衛星の軌道投入用アポジェンジンや姿勢制御用のスラスタにはニオブ合金をはじめとする超耐熱合金製の燃焼器が適用されている。ニオブ合金の耐熱温度は約 1200～1400℃程度であるため、過剰な推進薬を壁面に噴射するフィルム冷却によって、燃焼器の内面温度が抑制されている。より耐熱性の高い材料を適用することによってフィルム冷却に要する推進剤を軽減できることから、結果としてシステムの性能を大きく向上することが可能となる。

炭素繊維炭素複合材料（以下、C/C）は、非酸化雰囲気であれば室温～3000℃までの温度域で優れた力学特性を有し、超耐熱合金よりもはるかに軽量で、かつ材料の入手性が良く国内での材料調達が可能である。しかしながら C/C の最も重大な難点は耐酸化性に乏しい点にある。宇宙空間では大気は存在しないが、アポジェンジンやスラスタに使用される常温貯蔵型推進剤（ヒドラジン類＋酸化剤）の燃焼ガスは多量の水蒸気を含むため、水蒸気による C/C の酸化が懸念される。C/C の水蒸気酸化挙動に関してはこれまでいくつかの研究が行われているが[1-2]、水蒸気酸化が強度に及ぼす影響については十分に明らかにされていない。本研究は、アポジェンジンやスラスタへの C/C の適用を目指して、高温水蒸気雰囲気における C/C の酸化挙動の解明と、水蒸気酸化が引張強度に及ぼす影響について明らかにすることを目的として実施しているものである。本講演では、600℃から 1400℃の範囲で C/C の水蒸気曝露を行い、水蒸気環境下における重量減少挙動と、水蒸気酸化が室温での引張強度に及ぼす影響について調査した結果について報告する。

2. 試験片形状の検討

使用した C/C は、プリフォームドヤーン法によって製造された(株)アクロス製の直交積層複合材料（直交積層[90/0]_{4s}）である。強化繊維は PAN 系炭素繊維トレカ M40、熱処理温度は 2000 °C、試験片は図 1 に示すような評価部長さ 35×5×3.5t mm のダンベル型である。

図 2 に水蒸気試験装置の概要を示す。定量ポンプを用いて純水を一定の流量で配管に吐出し、コイルヒータで配管を 367 K に加熱することで水蒸気化する。アルゴンをキャリアガスとし、水蒸気/アルゴン混合ガスが加熱炉内に導入される。混合ガスの圧力は 0.1MPa、水蒸気の実分率は 80% (分

圧 0.08 MPa) である。

水蒸気曝露試験は、まずアルゴンガス流中で試験片を試験温度まで昇温した後、水蒸気／アルゴン混合ガスを一定流量で導入しながら一定時間暴露し、その後アルゴンガス流中で冷却した。ガスの流量は 250 cm³/min、暴露時間は 5 分～5.4 時間、曝露温度は 600℃～1400℃とした。試験前のチャンバー内の酸素濃度は数 ppm 以下、試験片中央から±12.5 mm の位置における温度分布は±8℃以下である。

曝露試験後、電気機械式材料試験機（8862, Instron）と容量 100 kN のロードセルを用い、一定の変位速度 0.2 mm/min で室温での引張り試験を行った。試験片の縦ひずみはゲージ長 12.5 mm の接触型伸び計（Model 2620-602, Instron 社製）を用いて測定した。

図 1 試験片形状

図 2 試験装置の概要

3. 試験結果と考察

水蒸気モル濃度 80 %の水蒸気／Ar 混合ガス中に曝露した後の室温引張強度と水蒸気曝露時間との関係を図 3 に示す。曝露温度が 800℃までは強度低下はほとんど認められないが、1000℃を超えると引張強度が時間の増加とともに著しく低下することがわかる。同様の傾向は弾性率においても観察された。

本実験では試験片の評定部のみが水蒸気に曝露されるため、曝露前後の重量変化を直接測定することができない。そこで、引張り試験後の試験片評定部の破断部以外から長さ 6 mm 程度のサンプルを切り出し、重量および外形寸法を測定した。曝露前の重量については試験前の平均密度および外形寸法から推定した。このようにして得られた試験前後の重量変化と、曝露時間、サンプルの側面積から、単位時間・単位表面積あたりの重量減少レート $\dot{m}$ (g/mm²/s) を求めた。得られた重量減少レートのアレニウスプロットを図 4 に示す。酸化重量減少レートは本実験の試験条件範囲内では良い直線性を示しており、得られた活性化エネルギーは 155 kJ/mol であった。これは水蒸気酸化に対して報告されている値 [1]、および空気酸化における反応律速域での値 [3, 4]と概ね一致している。酸素（空気）による炭素材料および C/C 複合材料の酸化では、高温域では拡散律速となることが知られているが、今回実施した水蒸気分圧の範囲では 1400℃までの領域では反応律速であると考えられる。これは文献[1]の結果とも一致している。

次に水蒸気酸化に伴う試験片断面積の変化について簡単なモデルに基づいた見積もりを行った。試験片幅を B_0 (mm)、厚さを h_0 (mm)、密度を ρ (g/mm³)、重量減少レートを $\dot{m}$ (g/mm²/s)、試験片側面積（水蒸気と接する部分の面積）を $A_s(t)$ (mm²) とし、長手方向に 1mm の部分を取り出して考えると、 t 秒後の試験片断面積(mm²)は、

$$A(t) = A_0 - \frac{\dot{m}}{\rho} \int_0^t A_s dt \quad (1)$$

ここで、 $A_0 = B_0 h_0$ 、 $A_s(0) = 2(B_0 + h_0)$ である。全酸化減量のうち試験片表面における酸化減量の比率を f_s とすると側面積の変化量 $\dot{A}_s$ は、

$$\dot{A}_s = -f_s \dot{m} A_s / \rho \quad (2)$$

実際には f_s も時間の関数となるが、ここでは簡単のため時間全体を通して一定であると仮定する。水蒸気酸化による強度低下が、酸化による断面積減少に伴う実効的な応力の増大に起因するものと仮定すると次式が得られる。

$$\sigma_f(t) = \frac{A(t)}{A_0} \sigma_f(0) \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_f(0)$ は曝露前の強度である。(3)式によって計算された値を図 3 の曲線として示す。表面での酸化減量比率(f_s)は実際の実験結果に基づき全酸化減量の 80%として計算した。酸化による強度低下が 800℃超で顕著となることも含め、すべての温度域において試験結果と実験結果が概ね良い対応を示していることがわかる。このことから、本試験条件の範囲内では水蒸気酸化による C/C の強度低下は、酸化重量減少に伴う実効断面積の減少（すなわち実効応力の増大）に大きく依存しているものと考えられる。換言すれば、水蒸気曝露による C/C 自体の引張り強度の低下は顕著ではないことが示唆される。

今後は水蒸気モル濃度の影響や 1500℃を超える高温域での酸化挙動の把握を行うとともに、引張り強度以外の力学特性（圧縮・せん断強度）やガス透過性等へ及ぼす水蒸気酸化の影響についても検討していく予定である。

4. まとめ

直交積層 C/C 複合材料に対して 600℃から 1400℃の範囲で

C/C 複合材料の水蒸気曝露を行い、水蒸気環境下における重量減少挙動と、水蒸気酸化が室温での引張強度に及ぼす影響について調査した。その結果、今回実施した実験条件の範囲内では水蒸気酸化が反応律速であること、酸化重量減少に伴う実効断面積の減少が引張り強度に大きく影響している可能性が示唆された。

参考文献

- [1] 望月千尋, 木村雄二, 日本材料学会学術講演会講演論文集 47 (1998), pp.27-28
- [2] M-P. Bacos, J-M. Dorvaux, O. Lavigne, Y. Renollet, Carbon 38 (2000), pp.77-117.
- [3] Potts, R. L., Journal of Spacecraft and Rockets, 32 [2] (1995), pp 200-209.
- [4] 望月千尋, 木村雄二, 材料, 49 (2000), pp.892-898.

図 3 曝露時間と室温での引張り強度との関係（図中の曲線は、水蒸気酸化による断面積の減少から予想された値）

図 4 水蒸気酸化による重量減少のアレニウスプロット