

令和 3 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書
超耐環境性高強度酸化物系セラミック
複合材料の開発

令和 4 年 5 月

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人物質・材料研究機構が実施した令和3年度「超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

金属材料が使用困難な高温部位用の耐熱材料としてセラミック基複合材料（CMC）が注目を集めており、近年ジェットエンジンにSiC/SiC複合材料が使用されはじめた。しかしながら、この材料は、高温強度は良好であるものの、耐環境性に限界がある（酸化する）ため、最高使用温度は1400℃程度にとどまっている。従って、更なるジェットエンジンの性能向上をもたらすために、より高温で使用できるセラミック複合材料が求められている。

1400℃を超える超高温域においては、本質的に耐環境性が良好な酸化物系材料の適用を考慮する必要がある。しかしながら、アルミナなどの従来の酸化物系複合材料はSiC/SiCに較べると高温強度や耐熱衝撃性が大幅に低いため、超高温部位への使用は考慮されていなかった。

この状況を鑑み、本研究の提案者らはこれまでの研究において、ジルコニア連続繊維の基本的な製造技術を開発し、これを強化繊維として作製したBaZrO₃をマトリックスとする複合材料で、超高温においても繊維とマトリックスが融合しにくいこと、BaZrO₃の超高温強度が従来の酸化物と較べると著しく高いことを見出し、ジルコニア系複合材料が、耐環境性に優れた複合材料として有望であることを見出した。しかしながら、実用的セラミック複合材料の実現には、さらに高強度、高耐熱性連続繊維と量産プロセスの開発、これを用いる実用的な複合材料製造技術の開発が必須であることも明らかになった。

したがって、これまでの研究成果をベースとし、実機への適用が可能な酸化物系複合材料を実現するために、さらに耐熱性を向上させたジルコニア連続繊維の量産化から耐環境性に優れたジルコニア系複合材料製造プロセスまでの各基本プロセスを開発することを提案した。

1. 委託業務の目的

本研究では、現状のセラミック複合材料の耐用温度の大幅向上を目指し、新規に開発したジルコニア繊維/BaZrO₃マトリックスの酸化物系セラミック複合材料の量産化のための要素技術を開発する。また、試作材の実使用環境での実用特性を明らかにすることで、実機への適用可能性を明らかにする。

具体的には、より高強度化（単繊維の引張強度2GPa以上）したジルコニア連続繊維の量産化のための基本プロセスを開発するとともに、ジルコニア連続繊維に最適な界面層コーティング技術（複合材料破断時に繊維の引き抜けを可能とする界面層）を開発する。また、良好な材料特性を有する高密度な複合材料の製造技術を開発する。さらに、実環境を模擬した雰囲気での各種特性評価試験を実施する。

これら開発技術を用いて試作するセラミック複合材料は、以下の特性を有することを目標とする。

○基本材料特性

- ・室温における曲げ強度：300MPa
- ・高温強度保持率（1400～1600℃）：90%

○実用特性

1600℃までにおいて

- ・酸化環境：質量変化及びエロージョン無し
- ・耐水蒸気特性：質量変化なし
- ・クリープ、熱機械的疲労（TMF）特性；最高の単結晶Ni基超合金（TMS238；耐用温度1100℃）と同等以上

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

試作したセラミック複合材料について研究目標毎の達成度を以下に示す。

○基本材料特性

- ・室温における曲げ強度：300Mpa（達成度90%）

試作したBaZrO₃をマトリックスとする一次元強化複合材料（1D-CMC(ZB)）で1500℃処理した1D-CMCの曲げ強度は252MPaを達成した。また、引張強度は175MPa（曲げ強度は300MPa以上と推定）を示し、繊維のプルアウトも確認できた。

- ・高温強度保持率（1400～1600℃）：90%（達成度0%）

試作した1D-CMCの高温曲げ試験では、BaZrO₃あるいは安定化ジルコニア（8YSZ）をマトリックスとするいずれの1D-CMC（ZB）、1D-CMC（YSZ）でも、1400℃において試料が荷重に耐えられず変形してしまっただけで測定不可であった。高温での耐クリープ性が低く、マトリックスの焼結不足が課題であることが分かった。

○実用特性

1600℃までにおいて

- ・酸化環境：質量変化及びエロージョン無し（達成度95%）

1D-CMCについて、酸化環境で、1400℃および1500℃で1時間保持した際の質量変化はそれぞれ2.18%と2.48%であり、含有される炭素の消失推定値以上の値は示さず、高い耐酸化性を示した。

1200℃で焼成して得た2D-CMCについて、1800℃、180秒間のエロージョン試験では、2D-CMC（ZB）および2D-CMC（YSZ）に対して質量変化がそれぞれ-0.29%、-0.24%であり、厚み変化はそれぞれ-0.08%および-6.95%であった。2D-CMC（ZB）の損耗速度は 9.7×10^{-5} mm/sとなり、高いエロージョン特性を示した。

- ・耐水蒸気特性：質量変化なし（達成度90%）

1D-CMCについて、水蒸気雰囲気中、1400℃および1500℃で1時間保持した際の質量変化はそれぞれ2.88%と2.38%であり、含有される炭素の消失推定値以上の値は示さず、高い耐水蒸気特性を示した。

- ・クリープ、熱機械的疲労（TMF）特性；最高の単結晶Ni基超合金（TMS238；耐用温度1100℃）と同等以上（達成度25%）

1D-CMCの耐クリープ試験では、1000℃、8.5MPaで10時間破断することなく応力負担でき、1000℃までは複合材としての機械特性を示すことを確認した。一方で、ひずみは0.4%を示し、SiC/SiCと比較しても大きな値となった。繊維、マトリックス材について今後改良すべき課題であることが分かった。

上記理由で熱機械的疲労（TMF）特性評価は未実施となった。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3-1 克服および解明すべき要素課題

本研究開発において、現状のセラミック複合材料の耐用温度の大幅向上を目指し、既に開発したジルコニア繊維／BaZrO₃マトリックスに代表される氧化物系セラミック複合材料の性能向上と量産化のための要素技術を開発するための課題として、以下を設定した。

- ・ジルコニア連続繊維の開発

実用的なセラミック複合材料では、一般に強化繊維の引張強度は2GPaが必要とされている。ジルコニア繊維でこれを実現するためには、乾式紡糸技術の最適化により繊維径10μm以下を実現することである。また、得られた生糸を焼結する際、繊維中に気孔の発生がなく微結晶の集合体構造となるような焼成条件を把握することが必要である。

また、連続繊維の量産化のためには、マルチホールノズルによる紡糸が必要である。そのため、易紡糸性の前駆体ポリマーの分子設計、糸切れがない連続紡糸技術の開発が必要である。さらに連続繊維は平織、朱子織など織布に加工できる必要があり、そのためにも、繊維径を小さくすることでフレキシブルとする必要がある。

- ・界面層形成コーティングの開発

複合材料の靱性を向上させるためには、破断時の繊維引き抜け効果の発現が必要であり、そのためには繊維／マトリックスの結合を抑制する界面層の形成が必須である。従来のセラミック複合材料ではCやBNが界面層として用いられてきたが、耐環境性が低いため高温用途のセラミック複合材料には不適當である。

最近、アルミナ系複合材料で、繊維にあらかじめCをコーティングし、複合材料化した後にこのCを焼失させ、繊維とマトリックス間にギャップ（Cが焼失した後の空隙）を生成させることが繊維の引き抜けに極めて効果的であることが見いだされている。さらに、このギャップ中にジルコニアナノ粒子を残存させるハイブリッドコーティング界面層も、同様に繊維引き抜けに

有効なことが示唆されて。従って、これらの界面層がジルコニア繊維にも有効であるかどうかを検証する必要がある。

- ・セラミック複合材料の製造技術

界面層を形成するための炭素をコーティング済みのジルコニア繊維とBaZrO₃マトリックスを複合化し、成型、焼成することでセラミック複合材料を製造するプロセスにおいて、クラック防止や緻密化を図るため、成型、焼成条件などを最適化する必要がある。また、目標とする材料特性を得るためには、繊維の体積率や配向などを最適化する必要がある。

- ・実環境を模擬した雰囲気での各種特性評価試験

ジルコニアは水蒸気雰囲気および酸化雰囲気に優れる材料として、EBC (Environmental Barrier Coating) やTBC (Thermal Barrier Coating) に使用されており、ジルコニア繊維を用いた複合材料においてもSiC/SiCの課題である酸化劣化やAl₂O₃系複合材の課題である水蒸気劣化に対して耐久性が高いと期待される。しかしながら、開発材を実機に使用するためには、実環境を模擬した雰囲気において、実際に耐環境性が優れることを実証する必要がある。また、高温強度部材として使用するためには、エロージョン特性、クリープ特性、熱機械的疲労 (TMF) 特性などを取得する必要がある。

したがって、試作材の実使用環境での実用特性を明らかにすることで、実機への適用可能性を明らかにする。

3-2 研究実施項目と成果

以上抽出した克服および解明すべき課題について具体的な実施項目を設定した。以下に各実施項目ごとの研究の方法および成果をまとめた。

(1) ジルコニア連続繊維の量産化技術の開発 (国立研究開発法人物質・材料研究機構)

(1-1) 引張強度2GPa以上のジルコニア繊維の開発

(1-1-1) 前駆体の分子設計

研究方法

先の研究で開発したジルコニア繊維[1, 2]は、繊維中に少量の炭素を残留させることで、結晶成長を抑制し、引張強度0.8~1.9GPaをある程度達成できたが、繊維径は20-50 μmと太く織布への加工性は低く、炭素を焼失させると結晶成長が加速し、低強度となった。本研究では1600℃ (目的とする実用温度) 焼成後で引張強度2GPa以上を実現するために、Y₂O₃やCaOなど部分安定化あるいは安定化ジルコニアを生成し、なおかつ1600℃焼成で強度低下の原因となる過度な結晶成長を抑制するため、SiO₂やAl₂O₃などの添加効果を確認し、これらを分子内に均一に分布させる前駆体ポリマーの分子設計を検討する。

ジルコニア繊維は、前駆体の乾式紡糸法により製造することができる[3-5]が、1400℃以上でも結晶成長が抑制され、引張強度2GPa以上の高強度を維持する連続繊維は実現していない。

本研究では、ジルコニア連続繊維を実現するため、高温でも結晶成長を抑制する成分の探索と紡糸可能な無機高分子が得られる分子設計を以下の方法で行った。

まず、ジルコニアの出発原料は、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、Zr(OC₄H₉)₄、を用い、Zr-O結合から形成されるポリジルコノキサンとした。ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドには、鎖状高分子構造ユニットを発達させるため、n-ブトキシ基の一部を3-オキシブタン酸エチルでキレート化し、部分的に耐加水分解性を付与して用いた。こうすることにより、後の加水分解縮合で紡糸性を低下させる過度な分岐によるポリマーの三次元化を抑制した。

ポリジルコノキサン中には、焼成後、部分安定化あるいは安定化ジルコニアを生成させるため、Y₂O₃を生成するイットリウムトリ-n-ブトキシド、Y(OC₄H₉)₃、を原料としたY-O結合からなる構造ユニットを組み込んだ。

また、従来、繊維内の強度低下の原因となる過度な結晶成長を抑制する成分として、アルミナ系繊維でのSiO₂やB₂O₃など酸化物の添加効果[6]、ジルコニア系繊維での結晶粒の焼結助剤としてのSiO₂やB₂O₃の添加の効果[7]が示されている。本研究では、1400℃以上での焼成での結晶成長を抑制成分としてSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃をジルコニア中に分散させる目的で、ALCH (アルミニウ

ムエチルアセトアセテートジイソプロピレート)、 $C_{12}H_{23}AlO_5$ 、テトラエトキシシラン、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、トリエトキシボレート、 $B(OC_2H_5)_3$ 、からのAl-O、Si-O、B-O結合からなる構造ユニットを所定の割合で組み込んだ。

前駆体の合成は、これら金属アルコキシドの混合物にイソプロピルアルコールで希釈した水を滴下混合し、加水分解縮合させる方法で、所定時間、室温で攪拌しながら放置し、最終的に、ロータリーエバポレーターを用いて、減圧下で95°Cまで加熱し、反応生成物であるアルコールを除去して、固体の前駆体無機高分子を得た。

各構造ユニットをポリジルコノキサン構造中に均一に分布させる場合は、全原料アルコキシドの混合物を加水分解し、ブロックコポリマー化したい場合は、それぞれの成分を加水分解縮合した後混合し、さらに加水分解縮合を行った。

前駆体ポリマーは、添加元素 (M) の種類と合成Lot No. を用いて、Zr-M1・M2・M3- Lot No. と表記する。また、必要に応じて各元素のZrに対する原子数比を()内に記載して、Zr-M1 (M1/Zr)・M2 (M2/Zr)・M3 (M3/Zr)- Lot No. と表記した。

さらに、繊維の焼成プロセスで繊維間の融着を引き起こす懸念がある SiO_2 成分に代わるSiC成分をジルコニア結晶粒界に生成させる目的で、乾式紡糸SiC繊維の前駆体であるポリカルボシラン (PCS) [8]を所定の割合で、合成した前駆体に添加した。後述するように、XRD測定により SiO_2 成分がジルコニアを形成することが明らかとなっており[9]、粒界に SiO_2 成分を存在させるため、まずSiC成分を確実に存在させ、CMC化した後の大気中焼成で SiO_2 に転換することを目指した。すなわちジルコニアを形成する前に低融点の SiO_2 を形成しない推測できるPCSを添加した。また、後述するように、繊維中に微量の炭素を残すことは、高温での焼成時に起こる繊維間の融着の抑制に効果的であることが明らかとなり、非酸化物のSiCを残すことも繊維間の融着抑制に有効と推定した。

PCSを添加した前駆体ポリマーは、例えばZr-M1 (M1/Zr)-Lot No. +PCS (Si/Zr)のように表記した。

繊維の前駆体としてのキャラクター化は、大気中、1000°C以上で焼成して得られたセラミックス (酸化物) の収率 (以後セラミック収率とする)、結晶構造と結晶子サイズの測定、以下で述べる、モノホールノズルでの紡糸性評価、そして、得られたジルコニア系連続繊維のモノフィラメント引張試験を行った。

さらに、分子設計して前駆体に添加した元素が、セラミック化後も設計通り含有されているかどうかは、ICP発光分析法により確認した。繊維化した前駆体についても同様に分析を行った。ICP発光分析は、試料約20mgを白金るつぼに測り取り、四ホウ酸リチウム1.5gを加えて1000°Cで2時間溶解を行い、冷却後、ビーカーに移し入れ水15 mlと硝酸15mlを加え、加熱して溶解した後、100mLのメスフラスコに移し入れ、内標準としてMnを1mg添加して定容として、分析を行った。ZrおよびYはこの溶液を10倍に希釈して測定した。

研究成果

前駆体の合成は、前駆体分子中に安定化、あるいは部分安定化ジルコニアを生成し、さらに、結晶成長を抑制する成分を含有させるため、候補材料である各成分のアルコキシドを所定の割合で混合し、加水分解に必要なイソプロピルアルコールで希釈した水 (H_2O) を所定量滴下混合し、1時間程度室温および65°Cで攪拌しながら放置し、その後95°Cまで加熱しながら減圧下で加水分解縮合を行う方法で行った。

紡糸性が高い鎖状高分子を形成する構造ユニットを発達させるため、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドは、n-ブトキシ基の1部を3-オキシブタン酸エチルでキレート化し、部分的に耐加水分解性を付与して用いた。すなわちジルコニウムテトラ-n-ブトキシドはZrに対して0.8倍molから2倍molの3-オキシブタン酸エチルを加えてキレート化して用いた。

混合原料の加水分解縮合で得られたジルコニア系無機高分子の収率と、セラミック収率から、本合成方法による合成スキームを、分子構造はほぼ鎖状構造を仮定し、**図1**のような構造ユニットからなるランダム共重合体であると仮定することができた。

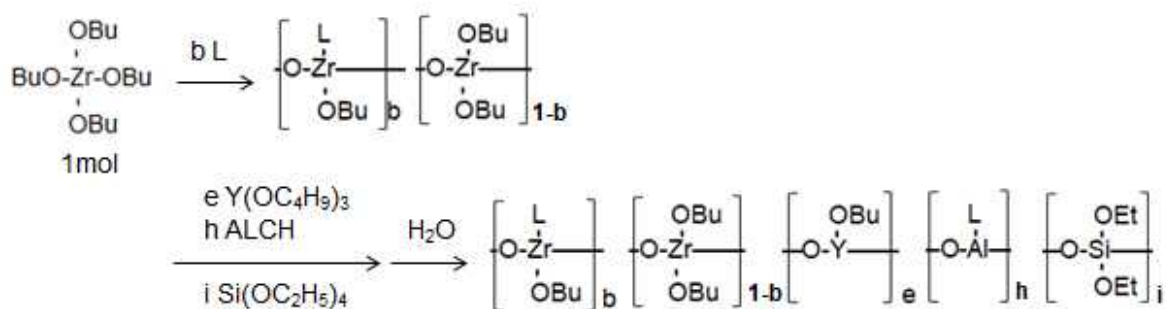


図1 ジルコニア繊維用前駆体ポリマーのランダム共重合体を形成する推定分子構造ユニット (L: Ethyl 3-Oxobutanate b、e、h、i: Zrに対するモルフラクション)

得られたいくつかの前駆体の熱重量分析の結果を、図2に示す。セラミック化前の前駆体の無機化過程が繊維特性に大きく影響することは、従来から指摘されている[3-5]。熱重量分析は前駆体を、所定温度まで200°C・h⁻¹で加熱し、1時間保持した後のセラミック収率を測定する方法で行った。前駆体の熱分解によるセラミック化は1000°C以上では質量減少がないことからほぼ完全に終了していることが分かった。それに対して、500°Cまでは急激な質量減少が起き、激しい分解反応による有機物の放出が起こることを示している。

種々の温度でセラミック化して得られたジルコニア系前駆体の結晶構造解析をXRD測定で行った。図3に、Zr-Y・Al・Si系前駆体を1500°Cで1時間保持して得られた焼成物のXRD測定結果を示す。この結果から、イットリアを含有するジルコニア結晶相はTetragonal相（系によってはCubic相）が室温でも保持されていることを確認した。

各前駆体焼成物のXRD測定結果に対して、結晶子サイズの計算をWilliamson-Hall法で行った。ホウ素を添加した系では結晶成長抑制効果が観測されず、本研究ではホウ素添加系は除外することとした。図4に、Zr-Y、Zr-Y・Al、Zr-Y・Al・Si系焼成物の焼成温度（保持時間は1時間）と結晶子サイズの関係を示す。

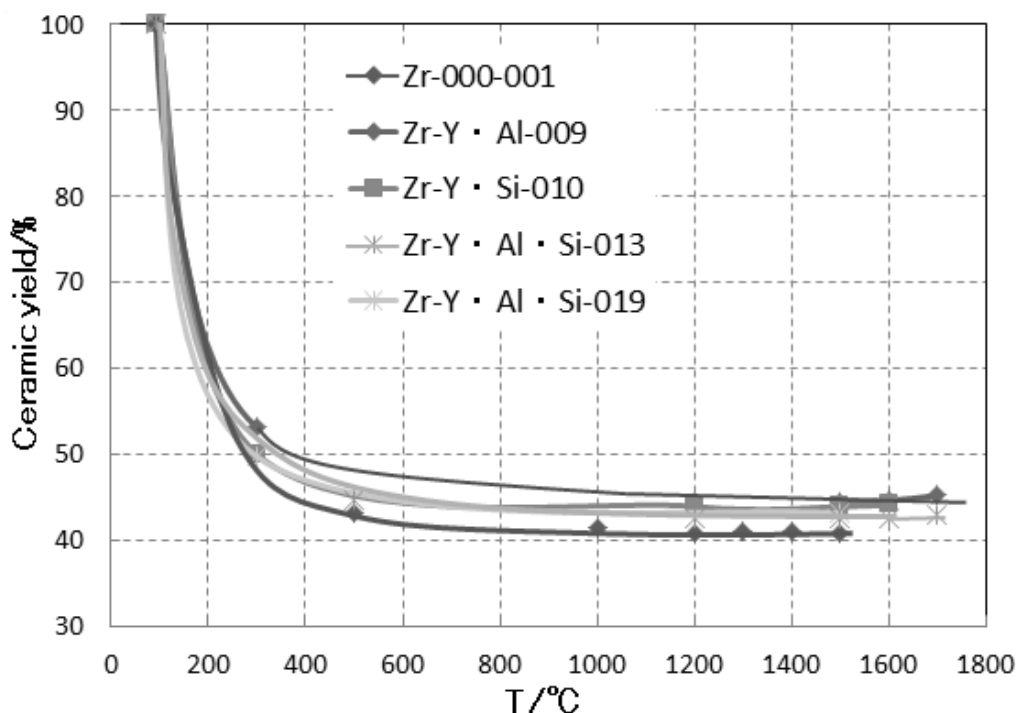


図2 分子設計したジルコニア繊維前駆体ポリマーの大気中での熱重量分析

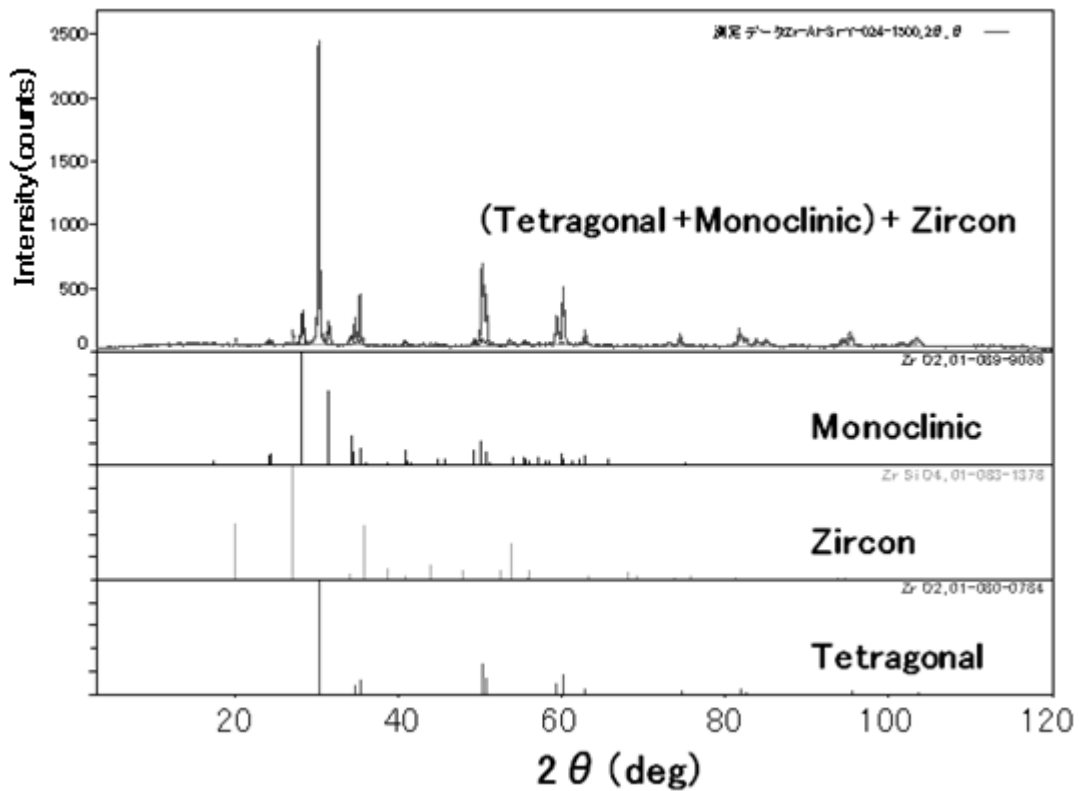


図3 1500°C、大気中で焼成した前駆体ポリマーZr-Y-Al-Siの粉末XRD測定結果

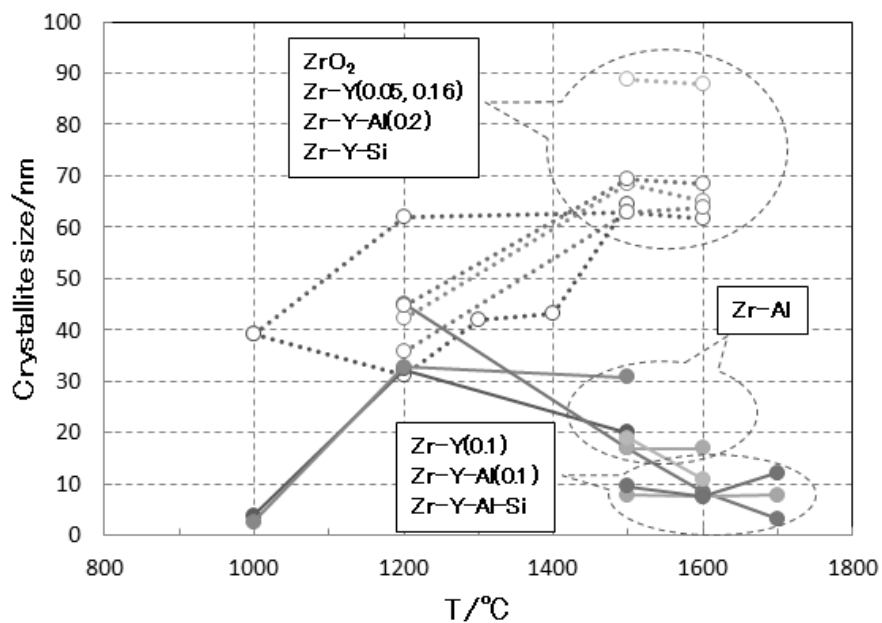


図4 種々の組成のジルコニア前駆体ポリマーの焼成温度と得られたジルコニア結晶子サイズの関係

これらの結果から、結晶子サイズが高温焼成でも10nm程度以下になる特異的な組成を確認することができた。すなわち、Y₂O₃添加系でAlおよびSiの特異な添加量と組み合わせがジルコニアの結晶成長を抑制することが見出せた。Y₂O₃を8mol%添加した系では、Zr-Y(0.16)-Al(0.1)系およびZr-Y(0.16)-Al(0.1)-Si(0.1)系で結晶子サイズが極小になり、ZrO₂に対して5mol%添加ジルコニアの結晶成長を抑制する組成としては、Zr-Y(0.1)で結晶成長が抑えられ、Zr-Y-Al(0.1)系、Zr-Y(0.1)-Al(0.1)-Si(0-0.2)系で、結晶子サイズが極小であることが確認された。すなわち、

Zr-Y-Al-Si系は、 Y_2O_3 が ZrO_2 に対して5mol%添加で結晶成長は抑制されることが明らかになった（図5）。Al、Si成分の添加は、後述するように繊維の紡糸性や高温強度に影響を及ぼすことが示唆され、今後の前駆体の分子設計に重要なデータを提供すると考えられる。

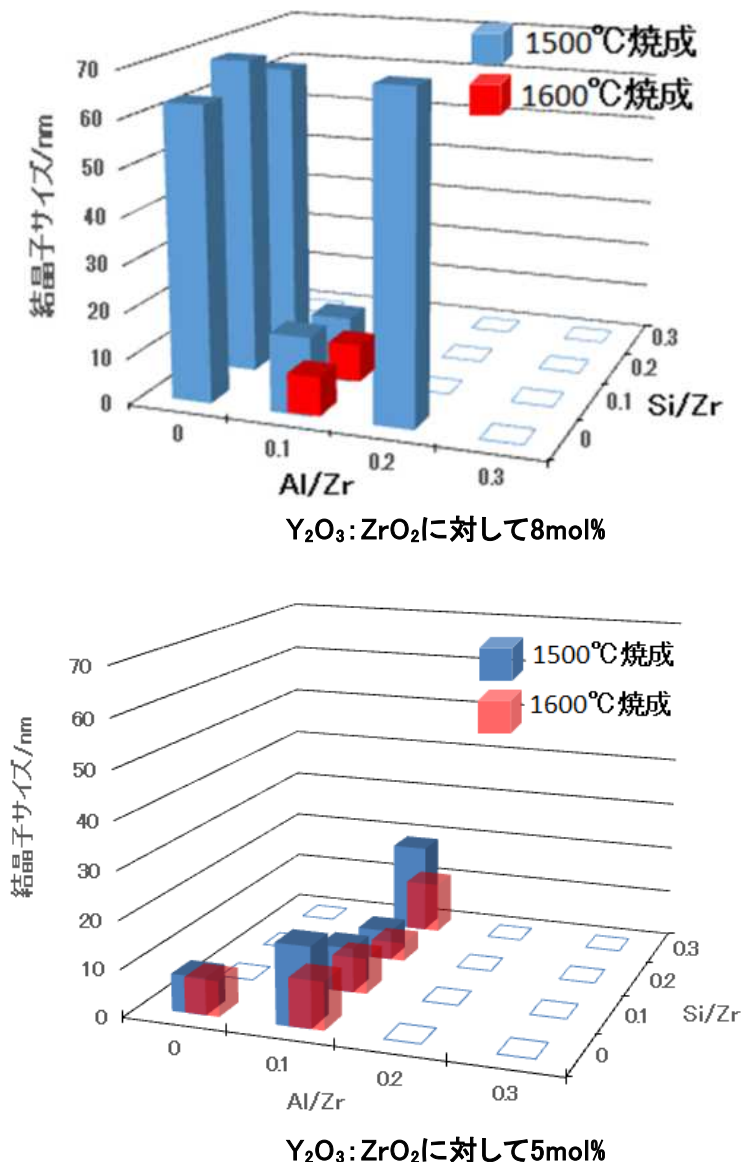


図5 Zr-Y-Al-Si系におけるセラミック化後のジルコニアの結晶子サイズの Y_2O_3 添加量および結晶成長抑制剤添加量依存性

現在SiC/SiCに用いられているNGSアドバンスファイバー(株)製SiC連続繊維Hi-Nicalon Type Sは、短時間ながら1500°C焼成されており、XRD測定結果から、その結晶子サイズは6.9nmであった。本研究で合成した前駆体のうち、図4、図5に示したように、1500°C以上の焼成で結晶子サイズが10nm以下を保持できたのは、Zr-Y-Al-Si系であることが確認できたので、この系を中心に繊維合成を行った。

また、繊維前駆体として、SiC成分をジルコニア結晶粒界に生成させる目的で、乾式紡糸SiC繊維の前駆体であるポリカルボシラン(PCS) [8]を所定の割合で、合成した前駆体に添加して、調製した。PCSの数平均分子量は2000程度であり、その分子構造は図6のような、比較的三次元的な構造を含んでいると推定されている。乾式紡糸の予備検討を行い、前駆体中の $SiC/ZrO_2 > 0.1$ では、おそらく紡糸用溶液中で分離が起こるため、紡糸性が低下することが明らかとなった。したがって、紡糸用溶液調製は、 $SiC/ZrO_2 \leq 0.1$ となるようにして用いた。

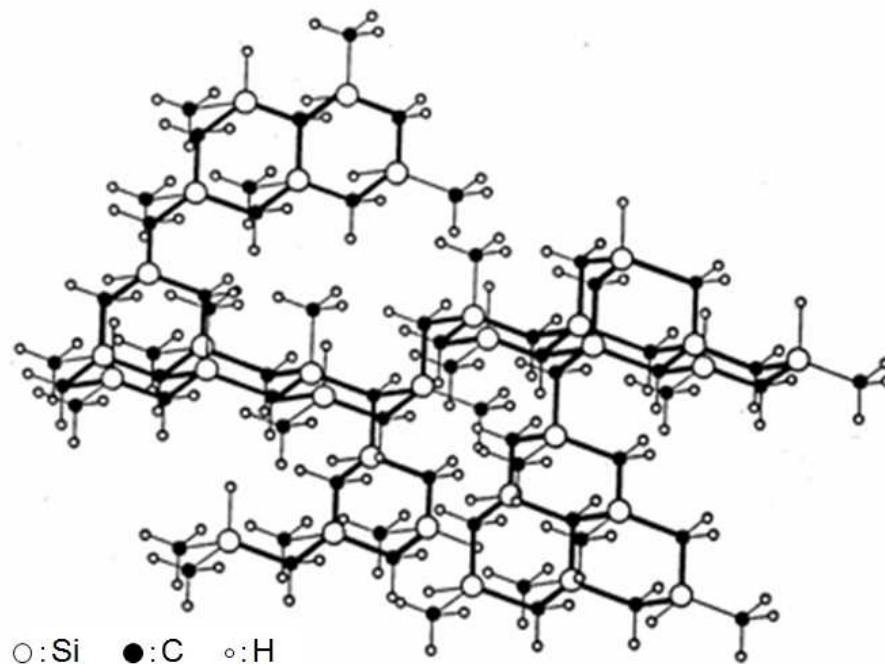


図6 平均分子量が2000程度のPCSの推定分子構造

(1-1-2) モノホール紡糸

研究方法

前駆体の紡糸は熔融紡糸あるいは乾式紡糸が可能であるが、できるだけ分子量が大きいポリマーを使用することが繊維特性の向上に有効と予想されるため、乾式紡糸する前駆体の濃度などの最適条件を検討する。また、前駆体濃度や溶媒の種類などを最適化することでこれまで困難であった繊維断面の真円化も検討する。さらに、2GPa以上の引張強度を有するジルコニア系連続繊維を実現するために、繊維径 $10\mu\text{m}$ 程度(先に開発した繊維は $20\sim 50\mu\text{m}$ [1, 2])を目標に、紡糸ノズルは従来の径 $180\mu\text{m}$ のフラットノズルに代え、径 $100\mu\text{m}$ 程度の突起ノズルなどを検討する。

まず、以下の方法で、モノホールノズルによる乾式紡糸の検討を行った。

合成した前駆体の紡糸溶液を調製し、手曳き(フラスコ内に調製した紡糸溶液表面からスパチュラなど棒状物を浸し引き上げる方法)により繊維化できることを確認した。紡糸溶液は、溶媒はトルエンあるいはキシレンとし、濃度はまず手曳きで予備検討を行い、曳糸性が発現する濃度を見出した後、所定の濃度で調製した。これらの紡糸溶液を用い紡糸装置によりモノホールノズルによる乾式紡糸を実施した(図7に装置の概念図を示す)。

紡糸溶液の溶媒を従来のトルエンに代えキシレンを検討する理由は、トルエン溶液の場合、紡糸した繊維の断面が楕円形になることがあり、繊維の強度測定の際に不都合だからである。トルエン溶液を紡糸した場合、前駆体と極性の大きいトルエンの相溶性が大きく、繊維表面が乾燥しても繊維内部からの溶媒の揮発が遅く、形成された鞘の内部の収縮により断面が変形すると推定される。したがって、トルエンよりも極性が小さく、紡糸された繊維の表面と内部からの揮発速度にトルエンほど差がないため、繊維断面がほぼ真円に近くなると予想されるキシレンを検討した。

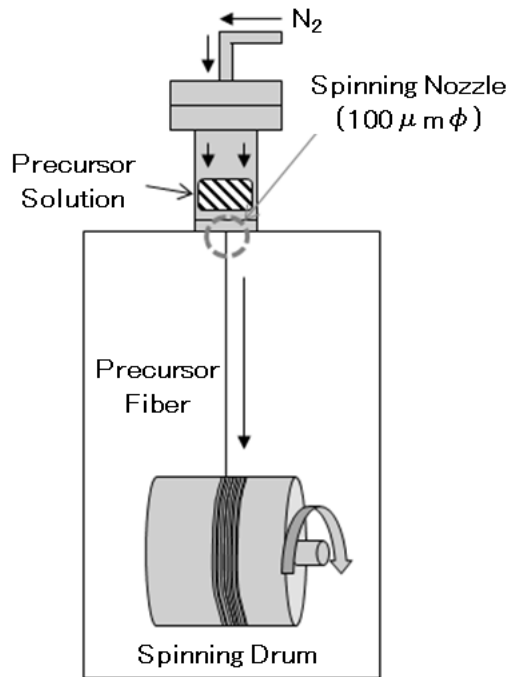


図7 乾式紡糸装置

紡糸は、紡糸ノズル径が $100\mu\text{m}$ の突起ノズルを用い、紡糸筒内を加圧（最大 2.5MPa で加圧可能）し、ノズルから前駆体繊維を吐出させ、ノズル下部に設置した回転速度可変のドラム（ドラム直径： 2300mm ）上に連続的に巻き取って行った。

この方法による各前駆体のモノホールノズルによる乾式紡糸のしやすさを、以下に示す紡糸性値（Spinnability）を定義し、評価した。紡糸性値は、すでに第4世代SiC繊維前駆体の超高分子量ポリカルボシランの乾式紡糸で導入した、紡糸性の良否を評価する値で、数値が大きいくほど前駆体は連続繊維化が容易であることを示し、工業的に実現性があるかどうかの目安とした[8]。

$$\text{紡糸性値} = \text{巻き取りドラム回転数}(\text{rpm}) \times \text{連続巻き取り時間}(\text{min}) \div \text{押し出し圧力}(\text{MPa})$$

研究成果

添加元素の含有量を変えて分子設計したZr-Y-Al-Si系前駆体のキシレン溶液を調整し、モノホールノズルによる乾式紡糸を行った。表3にそれぞれの前駆体に対する乾式紡糸結果を示す。比較のために、現在工業的製造プロセスの開発が行われている超高分子量で不融性のポリカルボシラン（PCS-UUH）の乾式紡糸データも示した[8]。ポリカルボシランは現在実用化が進められているSiC/SiC 複合材料の繊維およびマトリックスの原料である[8, 10]。表中、紡糸性値欄の数値の後の（溶着）と記載されているものは、紡糸後の繊維束内のフィラメント間で接着が起きてしまったものである。

PCS-UUHは数平均分子量が7000以上と無機高分子としては非常に大きいため乾式紡糸用溶液濃度が56wt%であるのに対して、ジルコニア系前駆体の紡糸用溶液の濃度は、83wt%以上と高い。このことは、前駆体の分子量がPCS-UUHと比べはるかに小さいことを示している。分子量が小さいために、高濃度で紡糸をしても前駆体繊維中にわずかに残存する溶媒のため前駆体繊維は液体状態と考えられ、それが溶着が起こる原因と推定される。

表1 前駆体ポリマーの乾式紡糸条件と紡糸性

前駆体ポリマー*	L/Zr**	濃度 /wt%	紡糸温度 /°C	紡糸性値
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-025	0.8	85.9	<32	~42
		83.9	(RT)	~89
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-026	0.8	87.1	(RT)	~192 (溶着)
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.2)-027	0.8	88.0	(RT)	150 (溶着)
		89.0	~60	~312 (溶着)
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.2)-028	0.8	88.1	(RT)	~100 (溶着)
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-041	2.0	82.9	(RT)	295
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1) -061		77.5	(RT)	4278
		78.0	(RT)	1168
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01) -070+PCS(0.1)		78.0	5	748
		81.0	35	40
Zr-Y(0.1)-077+ PCS(0.05)		78.0	30	680
PCS-UUH-46	-	56	(RT)	168

*前駆体ポリマーの最後の数字は合成Lot. No.

**Zr原子に配位させた3-オキソブタン酸エチルの割合

溶着が起こらなかつたZr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-025、041、061、070、077は他の前駆体に比し低濃度で紡糸が可能であり、比較的高分子量の前駆体が合成できたと考えられる。紡糸性値は、025~028とZr-Y(0.1)Al(0.1)Si(0.01)-070+PCS(0.1)の81wt%の濃度の場合を除き、PCS-UUH以上の値が得られており、PCSの添加も紡糸性に影響を及ぼさないことが確認できた。

これらの結果から、ジルコニア系前駆体の乾式紡糸が量産可能なプロセスであることが確認できた。

(1-1-3) 焼成条件の最適化

研究方法

前駆体を乾式紡糸して得られる生糸を焼成する際、1600°C焼成でも結晶成長が抑制でき、気孔の発生が無く、緻密な微結晶集合体構造を有する繊維組織となる必要がある。そのために焼成条件の最適化を検討する。具体的には、これらを可能とする添加成分を探索し組成を最適化することが重要であるが、その成分の効果を最大限に発揮させる不融化（ゲル化）条件、焼成雰囲気、昇温速度などを見出すことが重要である。なお、気孔の減少については、先の研究でエルビウム添加が有効なことを確認している[2]ので再確認する。

まず、乾式紡糸で巻き取られた繊維束は2ないし4分割し、水蒸気不融化、焼成工程を経てジルコニア系繊維へと転換した。

不融化は後の焼成工程で繊維が熔融し互いに融着しないようにするための工程で、飽和蒸気圧の水蒸気雰囲気中で所定時間保持する方法（ウォーターバス上で所定温度で所定時間保持）で行った。不融化後の繊維束は、65°Cの乾燥機中で所定時間乾燥した。

焼成は、不融化した繊維束を管状炉（アルミナ炉心管の内径は50mm）あるいは超高温焼成炉を用い、大気雰囲気あるいは、非酸化性ガス雰囲気（窒素ガスあるいはArガス）で実施した。

得られた繊維のキャラクタリゼーションは、モノフィラメント引張試験、結晶構造と結晶子サイズの測定、SEM、FE-SEM観察で行った。モノフィラメント引張試験はJIS R 7606に準拠して

繊維長100mmで実施した。繊維の引張弾性率は、必要に応じて、繊維長10～30mmで引張試験を行い、装置コンプライアンスに対する補正を行って算出した。

研究成果

次に、溶着が起こらなかった紡糸繊維（以後生糸と称する）についてジルコニア系繊維に転換するため、不融化、焼成条件を最適化する検討を行った。また、溶着が起きた前駆体028は、紡糸性は低いが生糸の量を多く回収できたため、不融化した前駆体繊維の熱分解過程評価のための熱重量分析に用いた。

生糸はそのまま焼成すると前駆体が軟化し生糸の熔融や繊維間の融着が起きるため、焼成前に、高温の飽和水蒸気雰囲気中で所定時間保持し、生糸中で前駆体の加水分解縮合を促進し、ゲル化させ不融性とすることが必要である。すなわち、この加水分解縮合を効率よく進めるための不融化プロセスの最適化が必要であり、不融化条件と得られるジルコニア系繊維の特性との関係を精査し、検討した。

Zr-Y·Al·Si系前駆体の不融化とセラミック化機構を図8に示す。

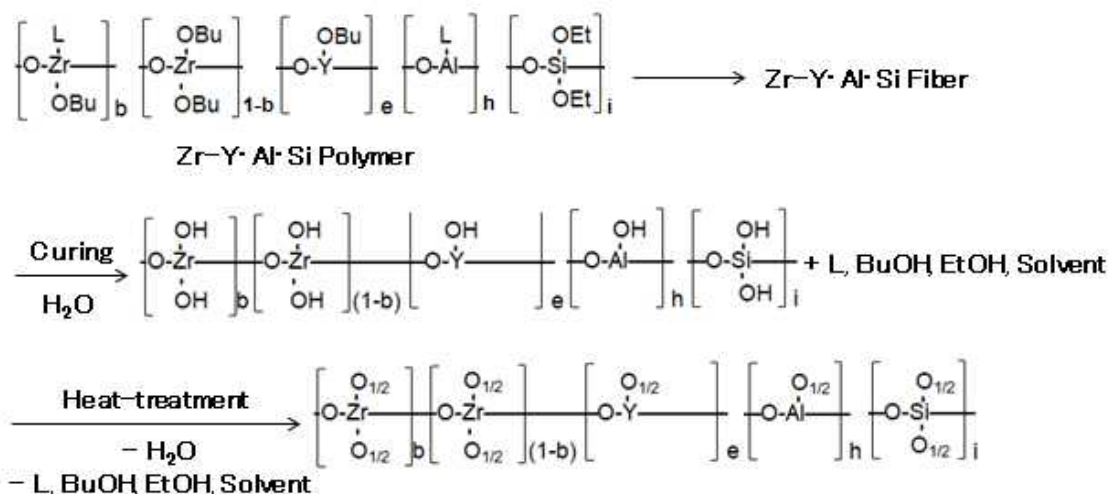


図8 Zr-Y·Al·Si系前駆体の不融化とセラミック化機構

これらの加水分解縮合およびセラミック化機構は、不融化した前駆体の熱重量分析の結果から支持された。図9に、95℃の飽和水蒸気雰囲気中で4時間保持して不融化したZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.2)-028の熱重量分析結果を示す。不融化された前駆体のセラミック収率は700℃以上で一定となり、しかも67%程度で、図2で示した、不融化なしの前駆体のセラミック収率よりはるかに大きくなっている。この理由は、図8の不融化、セラミック化メカニズムで明らかのように、前駆体が不融化工程での加水分解により-OH基を生成するプロセスで低分子量有機物を大部分放出するからである。

一方、700℃以下での焼成プロセスでは重量減少が2段階で起きている。まだ詳細は明らかではないが、300℃程度までは生成した-OH基間の脱水縮合、300℃以上では加水分解されず残留した有機配位子などの有機基が熱分解し、放出されるためと考えられる。したがって、不融化プロセスは最終的に得られるジルコニア系繊維の構造、特性に何らかの重大な影響をおよぼすと考えられる。

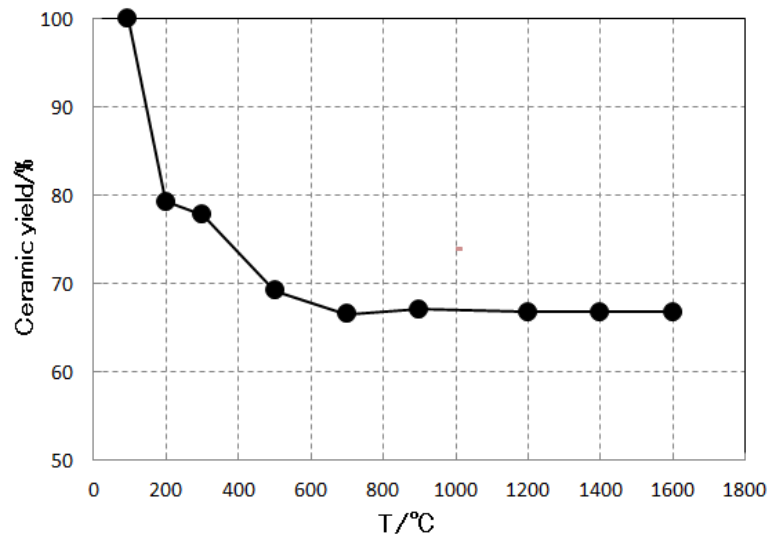


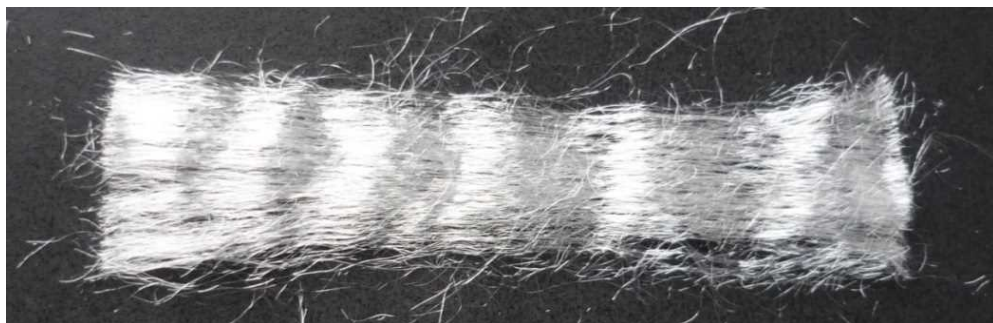
図9 95℃で4時間飽和水蒸気雰囲気中で不融化されたZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.2)-028の大気中での熱重量分析

まず、Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)-025と041から得られた生糸を、45℃で7時間あるいは48時間、および95℃で2時間保持する不融化方法のいずれかを選択して不融化した生糸を、大気中、1000℃まで60℃・h⁻¹で加熱し、1時間保持して、いわゆる一次焼成糸に転換した。一次焼成糸は、各不融化条件について再現性を確認するため数ロット作製した。一次焼成糸とは、強度の大きい繊維に転換した後、張力下でより高温で焼成しさらに繊維強度を上げることを目的に行われる二次焼成に供するための繊維である[10]。

図10に、不融化糸と大気中で1000℃で焼成して得られた繊維の外観写真を示す。不融化糸は淡褐色に着色しており、まだ有機物が残留していることを示しているが、モノフィラメント引張試験の結果、引張強度は0.32GPaあり、量産時に必要な繊維のハンドリングには耐えられる強度であった。



不融化糸 (95℃-2h)



一次焼成繊維 (1000℃、大気中)

図10 Zr-Y·Al·Si-025から得られた不融化糸と大気中1000℃で焼成して得られた繊維の外観写真

これら3種類の不融化条件で得られたジルコニア系連続繊維のモノフィラメント引張試験を行った。図11に、飽和水蒸気雰囲気中で95℃、2時間保持して不融化し、1000℃まで60℃・h⁻¹で加熱し、1時間保持して得られた繊維の引張強度とYoung率（装置コンプライアンスによる補正は行っていない）の繊維径との関係を、モノフィラメント引張強度が3GPa以上の最高強度を示したロットについて示す。

これらの結果から、ジルコニア系前駆体の乾式紡糸で得られた生糸は、不融化処理、一次焼成でジルコニア系繊維に転換し、モノフィラメント引張試験では2GPa程度の強度を示す連続繊維が製造可能であることを確認できた。

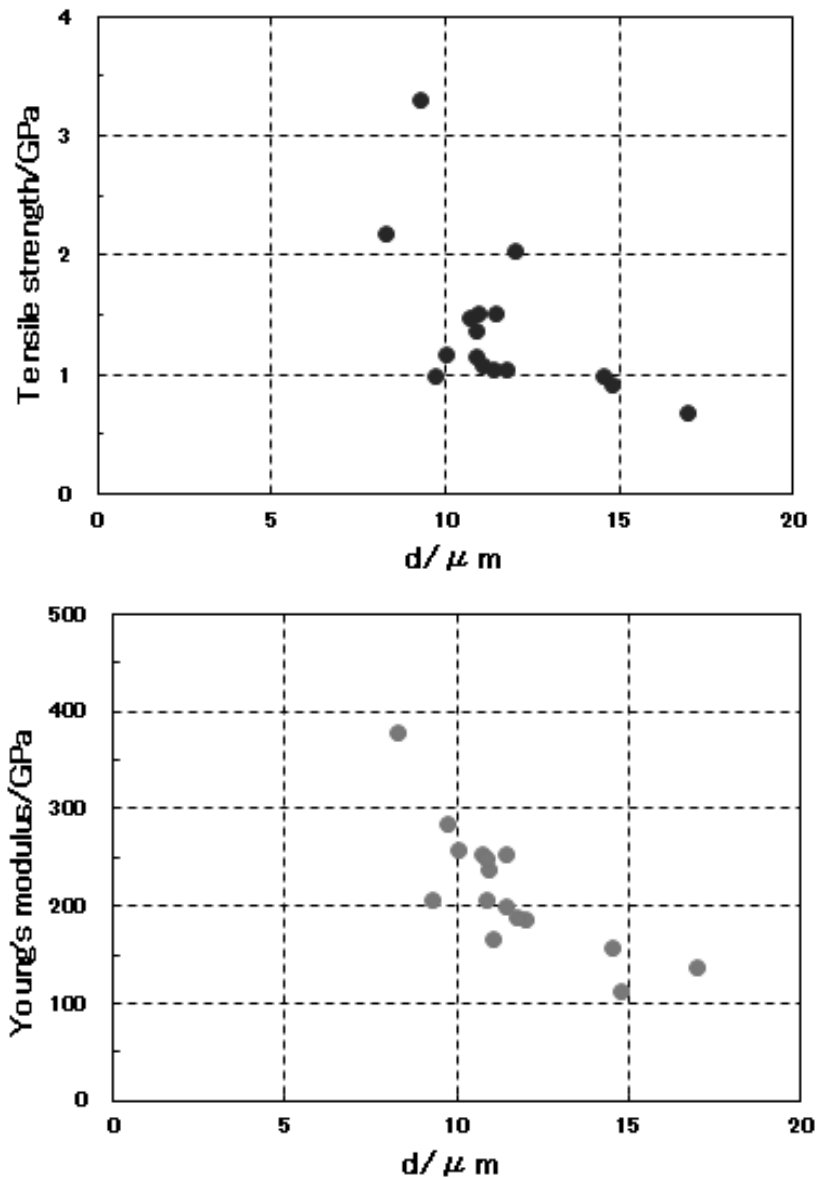


図11 Zr-Y(0.1)-Al(0.1)-Si(0.1)から得られた生糸を飽和水蒸気雰囲気中で95℃、2時間保持して不融化後1000℃焼成で得られた繊維の引張強度とヤング率の繊維径依存性

一方、図12には、繊維径10±3μm程度での不融化条件と引張強度の関係を、各条件で得られた数ロットの平均で示した。45℃の飽和水蒸気雰囲気中での不融化でも生糸の不融化は達成されていると考えられるが、95℃での短時間不融化の方が強度が高い。長時間の不融化は好ましくないことが示唆された。

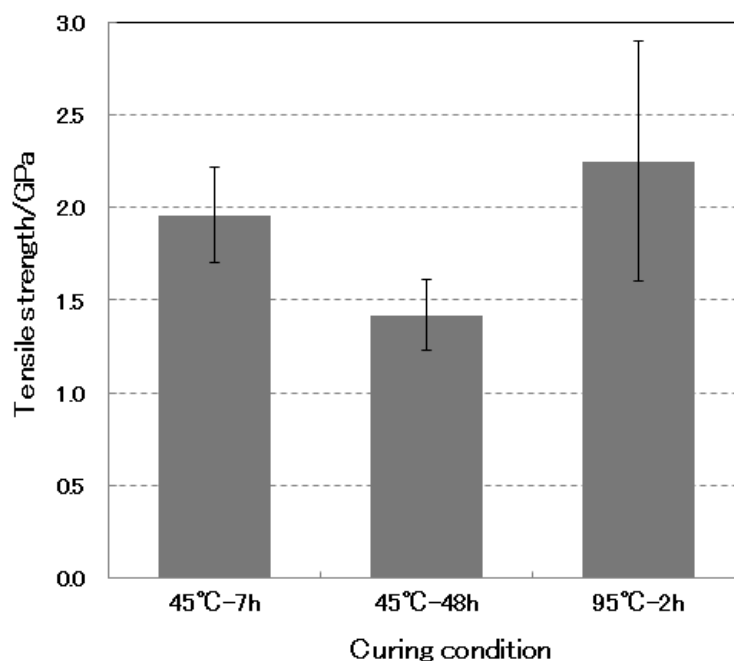


図12 Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)から得られた1000°C焼成繊維の引張強度と不融化条件の関係

以上の結果から、他のロットも含め、繊維径 $10 \pm 3 \mu\text{m}$ 程度で引張強度2Gpa以上を有するモノフィラメントの存在が確認できた。すでに明らかにしたように、高温での繊維強度の低下の原因となる結晶成長は、このZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)系前駆体では1700°Cまでほとんど起こらないことから、結晶成長による強度低下はないことが期待できる。しかしながら、繊維径依存性が大きく、前駆体および焼成ロットによってばらつきがあることも確認でき、繊維特性に影響する因子をさらに検討した。大気中の1100°C焼成で得られる前駆体ポリマーと、それを紡糸し、125°Cの飽和水蒸気雰囲気中で不融化して、大気中で1100°Cで得られた繊維の化学分析結果(表2)から、両者の化学組成に差がないことが確認された。したがって、以後の議論では、前駆体を繊維化した場合でも分子設計通りの組成の繊維が得られるという前提で議論する。

表2 大気中で1100°Cの焼成で得られたZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)からのセラミックス粉末および紡糸後95°Cで不融化し1100°C焼成で得られた繊維のICP発光分析結果

試料	元素(質量%) [M/Zr]*			
	Zr	Y	Al	Si
セラミックス	60.2 [1]	6.19 [0.106]	1.81 [0.102]	1.81 [0.098]
繊維	60.3 [1]	6.52 [0.111]	1.81 [0.101]	1.80 [0.097]

*各金属元素のZrに対する原子数比

上述したように、紡糸後の繊維は、飽和水蒸気処理(不融化処理、Curingも同義)により繊維を構成する前駆体ポリマーの一層の高分子量化が進められる。すなわち、不融化処理とは、さらに前駆体ポリマーの加水分解縮合を進め、溶媒不溶、不融化を実現するゲル化処理のことで、加水分解により前駆体中に残存する有機残基を加水分解により分離し繊維外に放出する役割がある。したがって、有機残基量は不融化温度と保持時間に依存して減少するはずであるが、低温で長時間処理は好ましくないことが示唆された。

そこで、繊維強度におよぼす不融化温度の影響をさらに検討するために、PCSを添加した前駆

体を用いて、より高温での不融化を試みた。図13に、窒素雰囲気中1000°Cで得られた繊維の不融化温度と繊維の引張り強度および結晶層であるTetragonal相のWilliamson-Hall法で計算した結晶子サイズ[9]との関係を示す。N₂中焼成は、繊維中に不融化処理で除去しきれなかった有機基を炭素として、さらにPCSから生成するSiCを残留させる効果も検討するために選択した。

この結果、不融化温度は95°C以上で繊維の強度が向上し、高温ほどさらに強度は大きくなることを示唆された。低温、すなわち不融化不足で繊維強度が小さい原因は、まず、図14に示すように繊維にき裂が生ずるためと考えられる。高温で不融化した場合はこのようなき裂は観測されなくなる。亀裂は、低温不融化後に繊維内に残留する有機物の揮散による繊維の収縮が大きすぎるために生ずると推定した。さらに、繊維強度はジルコニア結晶層（Tetragonal相）の結晶子サイズと相関しており、不融化温度の上昇、すなわち結晶子サイズの増加は繊維強度を増加させる。その理由は、前駆体の分子間縮合が促進され、繊維中で結晶子の連結が起こり結晶粒の絡み合いが起きているからであると推定でき、今後の繊維の高強度化に示唆を与えるものであることが確認できた。

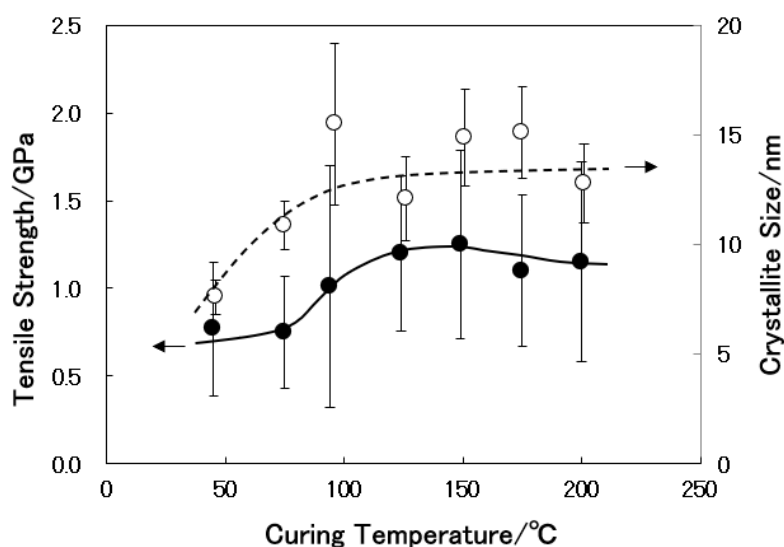


図13 不融化温度とZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.01)-070+PCS(0.1)から得られた繊維(N₂中1000°C)の引張り強度(●)および結晶子サイズ(○)の関係

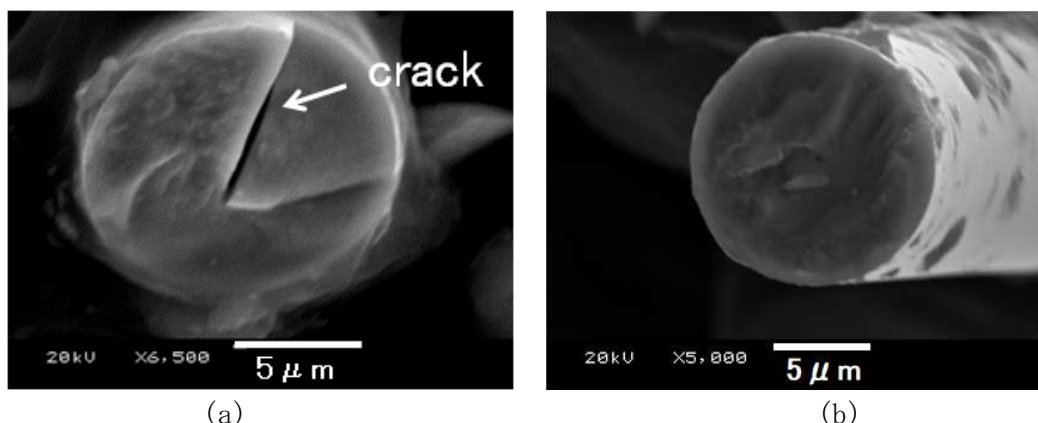


図14 (a)45°Cと(b)125°Cで不融化してZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.01)-070+PCS(0.1)から得られた繊維(N₂中1000°C)の断面のSEM写真

以上の結果から、強化材用繊維のための不融化条件は、125°Cで1時間保持とした。

このように、不融化温度を最適化して、繊維中に微量の炭素成分あるいはSiCを残し焼成を行った場合には、1300°C程度以上での高温でも繊維間の融着を回避することができた。

繊維中に残留する炭素成分は、不融化後の繊維の熱重量分析と、これまでに得られている前駆体ポリマーの、不融化後の、大気中での熱重量分析結果（セラミック収率およそ67wt%）[9]との比較から推定できた。125°Cで不融化した繊維の窒素雰囲気中でのセラミック収率は熱重量分析から、1000°Cで73wt%であり、残留する炭素成分は、高々6wt%程度と推定できた。したがって、基本的には、繊維は酸化物系セラミックスで構成されていると考えてよいと判断した。

一方、焼成雰囲気をN₂中とすることで、を前駆体中に存在するAlおよびSi成分は、1300°C以上の高温で繊維の構造に大きな影響を与え、さらに炭素成分の存在下では、繊維の高温処理に伴う結晶成長、構造変化に対して焼成雰囲気に敏感になることが分かった。

図15に示すように、Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061から得られた、大気中で焼成した炭素が残留しない繊維では、繊維断面の観察から大量の空孔が生成すること、一方、窒素雰囲気中焼成では空孔は観察されず、繊維は微粒子の集合体のままであることが確認された。

しかしながら、一方で、窒素中焼成では、ウィスカー生成とともに微細な空孔の生成が観察された。図16に、Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070 +PCS(0.1)とZr-Y(0.1)・Si(0.01)-077+PCS(0.075)から窒素中焼成で得られた繊維のSEM写真を示す。前者では繊維束上にウィスカーの生成が観察された。ウィスカーは、現在のところSi₃N₄の可能性が高いことが分析の結果から示唆されている[11]が、Al成分を含有しない前駆体を用いた場合にはウィスカーの生成は観察されなかった。ウィスカーの生成とともに繊維間の融着も起こった。この原因は現在検討中であるが、Zr-Y(0.1)・Si(0.01)-077 +PCS(0.075)では全く観察されなかった。したがってAl成分を含む場合には低融点でなおかつ窒化が起りやすい成分の生成が考えられ、CMCの強化繊維としては不適であることが示唆された。

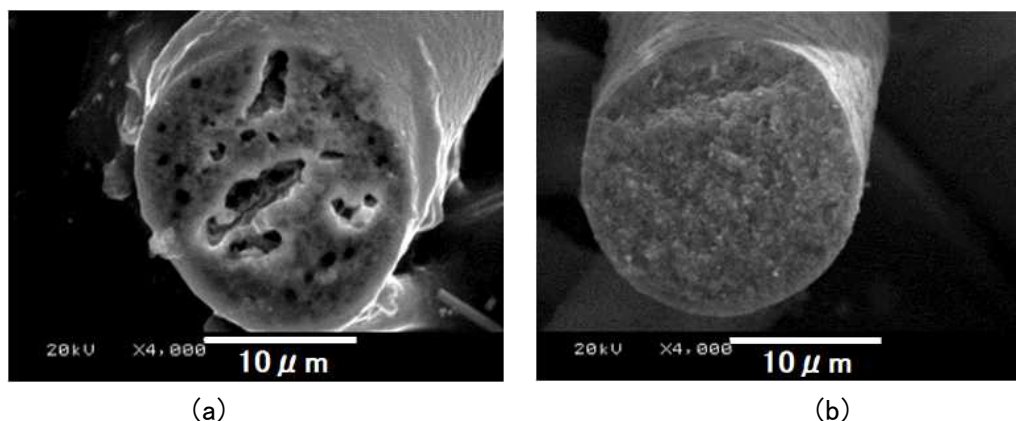


図15 Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061から得られたジルコニア繊維の断面のSEM写真
(a)大気中1400°C焼成 (b) N₂中1400°C焼成

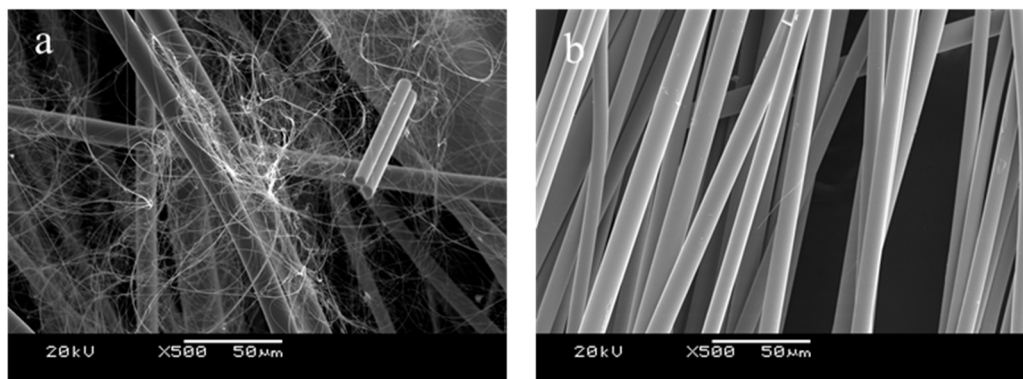


図16 N₂中1300°Cで焼成後のジルコニア繊維のSEM写真
(a)Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1)
(b)Zr-Y(0.1)・Si(0.01)-077+PCS(0.075)

さらに、Ar中焼成では、**図17**に示すように、ウィスカの生成は認められず、繊維断面にはN₂中焼成と同様、空孔の生成もないことが確認できた。こうして得られた繊維の1000℃焼成後の引張強度と繊維径の関係（**図18**）から、**図11**と比較して、繊維径が大きい場合でも2GPaを超える強度の繊維が得られることが明らかとなった。

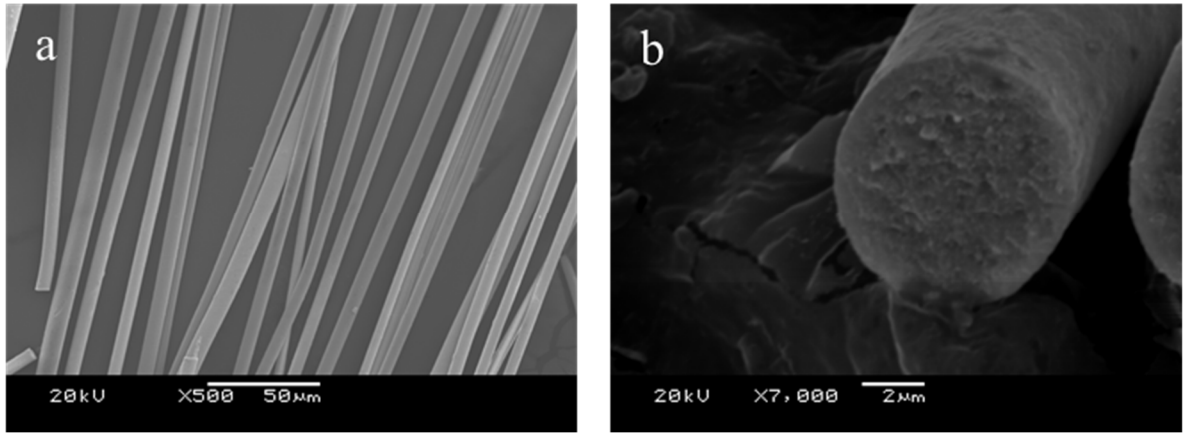


図17 Ar中1300℃で焼成後のZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.01)-070+PCS(0.1)から得られたジルコニア繊維のSEM写真 a 繊維束表面 b 繊維断面

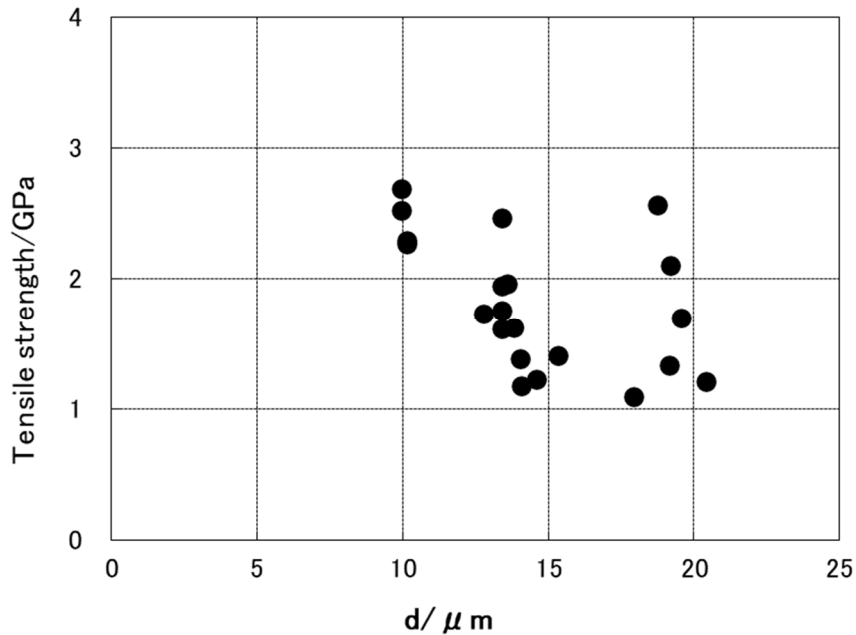


図18 Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)-061からAr中、1000℃焼成で得られた繊維の引張強度とヤング率の繊維径依存性

以上の結果に基づいて、一次焼成の焼成雰囲気をも最適化するために、1000℃までの所定温度まで室温で飽和蒸気圧の水蒸気を含むArガス雰囲気中で焼成後、Arガスに切り替えて、1000℃で1時間焼成する条件で、Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)を前駆体として繊維を合成した。その結果を**図19**に示す。この結果から、不融化後、不融化糸中に残存する可能性のある有機基を加水分解しながら焼成した方が繊維の強度は高くなる傾向が分かった。ただし1000℃では、強度が極端に低下するため、400～600℃が適当であると言える。

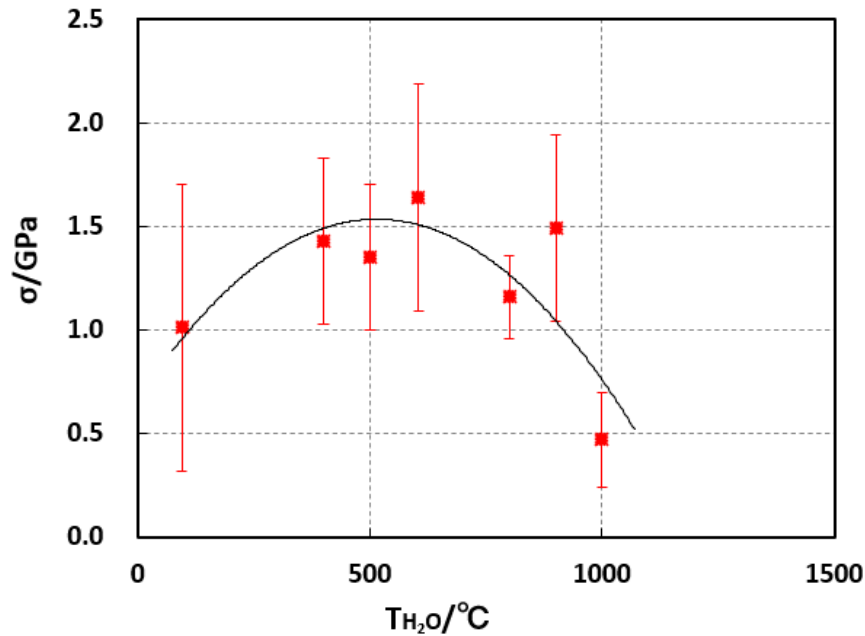


図19 1000°Cまでの所定温度(T_{H_2O})まで室温で飽和蒸気圧の水蒸気を含むArガス雰囲気中で焼成後Arガス中で1000°Cで1時間焼成して得られた繊維の引張強度

最後に、1000°C以上に焼成して、すなわち二次焼成した場合に繊維強度がどの程度維持できるかを、一次焼成をAr中で行い、その後大気中で所定温度まで焼成する方法で検討した。その結果を図20に示す。1300°Cまでは、ある程度強度を保持できることが分かった。しかしながら、1400°Cでは繊維間の融着が起こり始め、また繊維中に空孔の生成が認められるようになり、強度が低下した。

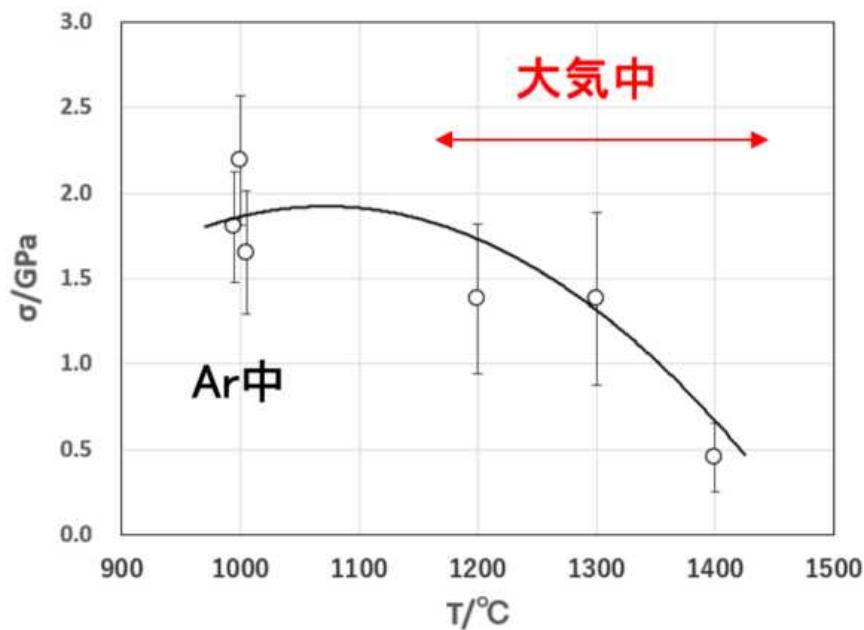


図20 Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)を前駆体としてAr中で一次焼成した繊維を大気中で所定温度まで二次焼成する方法で得た繊維の引張強度

以上の結果から、1300°Cまでは2GPaに近い引張強度を有するジルコニア連続繊維を得ることができたが、1400°Cでは強度を維持できなかった。これまでの研究で、さらに組成、焼成条件の最適化により、繊維の耐熱性向上の糸口は見たので、今後さらに研究を継続する。

こうして、最も高強度が得られる繊維は、Ar中で一次焼成した繊維ということになるが、本

研究ではCMC用強化繊維としては、窒素中焼成繊維も1000℃焼成であればAr中焼成と同等の特性の繊維であると判断し、室温での特性評価用のCMCの強化繊維として、N₂中焼成繊維も1D-CMC用強化繊維として使用した。2D-CMC強化繊維は、1100℃あるいは1300℃で大気中で焼成した繊維を使用した。

(1-2) 連続繊維の量産化技術の開発

(1-2-1) マルチホール紡糸

研究方法

ジルコニア繊維の量産化に不可欠なマルチホール紡糸技術を開発する。まず、上記のモノホール紡糸試験で得られる最適ノズル形状を50ホール程度のノズルに拡張した最適設計を行い、マルチホールノズルを作製する。

まず、50ホールノズルを乾式紡糸SiC繊維用の原料であるPCS-UUHについて設計されたもの(図21)を基本として製作した。これを用いて、糸切れがない連続繊維紡糸技術を開発する。必要であれば、生糸をドラムに巻き取らない、振り落して回収する方法も検討する。

本研究では、まず、上記で得られる紡糸用前駆体ポリマー溶液の濃度、温度などを調整して、連続乾式紡糸が可能かどうかを検討した。

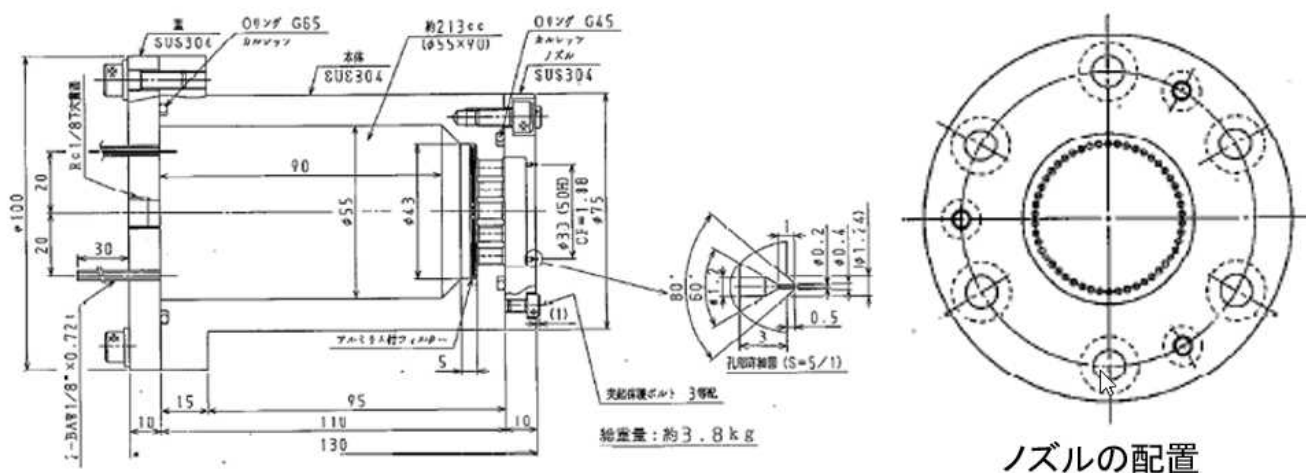


図21 設計した50H紡糸ノズル

研究成果

図21に示した、前年度モノホール紡糸で使用した突起ノズルを有する50H紡糸ノズルの設計結果に従って、図22に示す50Hノズルを製作した。このノズルは、紡糸性値168の乾式紡糸SiC繊維用原料であるPCS-UUHについて設計されたものを基本としているので、ジルコニア系繊維前駆体のこれまで得られたもっとも大きな紡糸性値から考えると、十分量産化に応える紡糸性を示すものと考えられる。連続紡糸性を考慮して、ノズル径は120 μmとした。

モノホール紡糸により検討した前駆体の紡糸性値が大きいものについてマルチホール紡糸を実施した。図23に紡糸風景を示す。表1のモノホール紡糸で溶着がなかった前駆体の紡糸条件がほぼ再現できた。生糸回収方法は、ドラムに巻き取る方法とともに、振り落して回収する方法も検討する予定であったが、振り落とす方法では現状の装置では生糸を延伸することができないため、本研究開発ではまず、ドラムに巻き取る方法で検討することが妥当との結論に達した。

一方、図23では、数本の糸切れが観測された。実際の工業的プロセスではこのような糸切れはほとんど起こらないことが必要であり、そのためにはもっと大きな紡糸性値を有する前駆体の開発が必要である。現在、紡糸性値をもっと大きくするための予備検討を行っているが、前駆体の分子量をあげることが繊維間の溶着を防止し、なおかつ分子間の絡み合いを促進することにより紡糸性値を大きくすることができると考えている。そのために、前駆体合成が原料アルコキシド間の加水分解縮合を利用していることに注目し、アルコキシドに対して添加する水

の量をできるだけ増やし、なおかつ三次元的な反応を抑制するために低温での合成条件を探索している。図24に、いくつかの添加成分も変えた前駆体も含め検討中の、添加する水の量と紡糸性値の関係を示した。まだ断定はできないが、紡糸性値と前駆体の分子量および構造に関する興味あるデータが得られつつあると考えられ、今後検討を続ける。

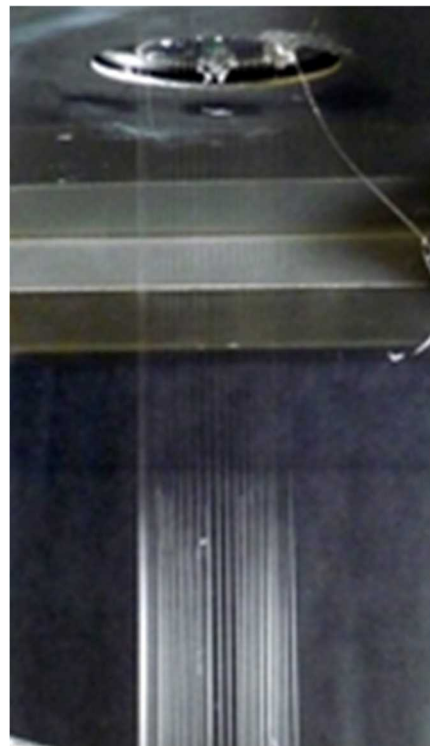


図22 製作した120 μ mのノズル径のマルチホール紡糸用50Hノズル

図23 50H紡糸風景

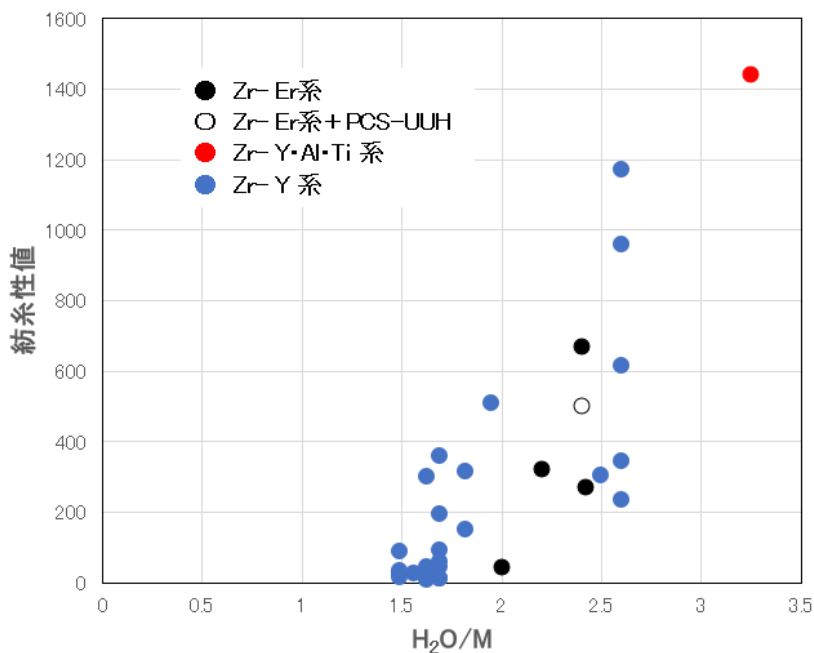


図24 前駆体合成時に添加する水の量と紡糸性値の関係

(1-2-2) ジルコニア連続繊維束の焼成

研究方法

連続繊維は通常一次焼成後、微小な引張応力下でより高温で二次焼成し、繊維の縮れなどを除去することでより高強度化できると考えられる。本研究では、まず得られた繊維束生糸に最適な一次焼成温度を検討する。次に強度向上のため、1600℃焼成条件での最適張力を検討する。

具体的には、マルチホールノズルで紡糸された繊維ではなく、モノホール紡糸でドラム上に巻き取られた繊維束を連続繊維束とみなして、適正な焼成条件を開発するために、最適な不融化条件および一次焼成温度を検討した。また、強度向上の（繊維の捲縮を抑制し繊維軸方向に対する繊維強度を最大限にする）ため、不融化、一次焼成、二次焼成のいずれの場合も、繊維束の両端にアルミナ製の錘を載せ、張力下での熱処理を行った（図25）。

得られた繊維の引張り試験は、JIS R 7606に準拠したモノフィラメント引張試験で行った。



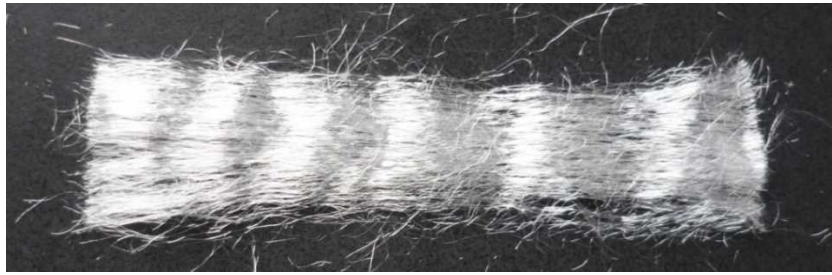
図25 繊維束の両端にアルミナ製の錘を載せた張力下での熱処理法

研究成果

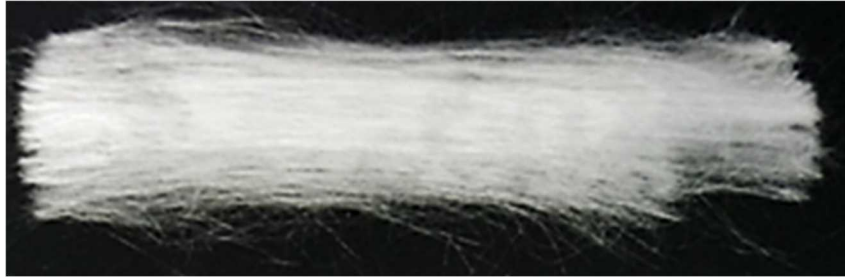
連続繊維は通常一次焼成後、微小な引張応力下でより高温で二次焼成し、繊維の縮れなどを除去することでより高強度化できると考えられ、まず得られた繊維束生糸を一次焼成し、次に強度向上のため、1000℃以上の二次焼成を張力下で行い、最適張力を検討する予定であった。しかしながら、前述したとおり、炉などの設備の整備ができず、実際の検討は、マルチホールノズルで紡糸された繊維ではなく、モノホール紡糸でドラム上に巻き取られた繊維束を連続繊維束とみなして、強度向上の（繊維の捲縮を抑制し繊維軸方向に対する繊維強度を最大限にする）ため、図25に示したように、不融化、一次焼成、二次焼成のいずれの場合も、繊維束の両端にアルミナ製の錘を載せ、張力下での熱処理を行った。

その結果、張力ありの場合、なしに比べて繊維束の捲縮がかなり防止できた（図26）。本研究結果で述べるモノホール紡糸により得られた繊維の特性は、すべて錘による張力が付加される条件で焼成が行われている。

捲縮がない繊維の場合、繊維のヤング率の測定結果は文献値に近くなり、Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-055を前駆体にして、95℃で不融化、大気中、50℃・h⁻¹で1000℃まで焼成して1時間保持して得られた繊維のヤング率は、装置コンプライアンスの補正後、図27に示すような繊維径依存性を示し、ヤングは、繊維長25mmの場合、290.6GPaを示す。このヤング率は、誤差は大きいものの文献値とほぼ一致することが分かった。



錘なし



錘あり

図26 錘なしでZr-Y-Al-Si-025の乾式紡糸繊維を1000°Cで焼成して得られた繊維と錘ありで得られた繊維の捲縮の有無の比較

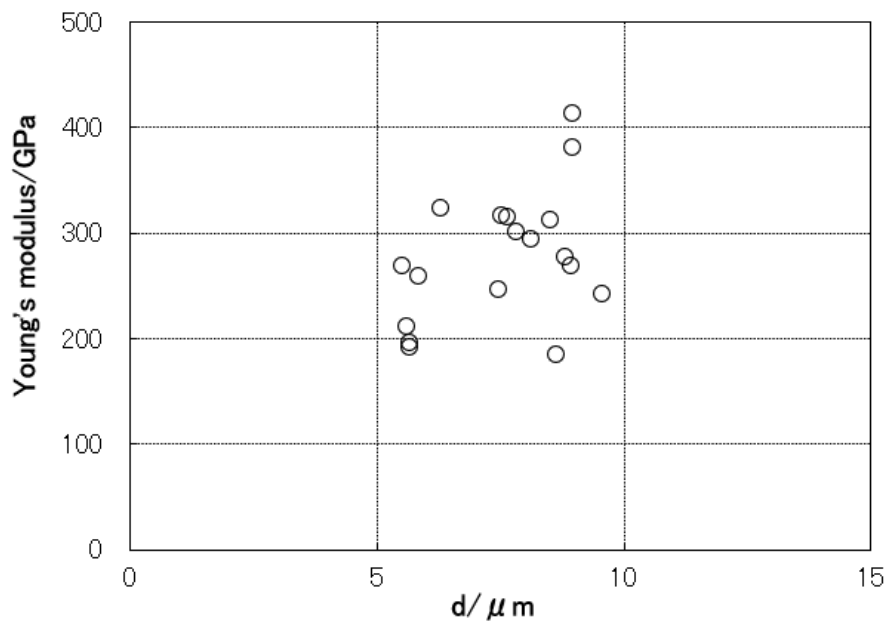


図27 Zr-Y(0.1)-Al(0.1)-Si(0.1)-055から、大気中、1000°Cで焼成して得られた繊維のヤング率の繊維径依存性

(1-2-3) 織布への加工

研究方法

繊維をCMC強化繊維として利用するためには、繊維束を平織、朱子織などに加工することが必要である。したがって、まず織布への加工性を確認する。実際の織布への加工時には繊維束のサイジングが必要であるが、加工性のある、すなわちハンドリング性のある繊維束へのサイジング方法はすでに、一般的な技術として確立されているので、界面層として炭化させることができるポリウレタンなどを用いたサイジングも将来繊維の量産技術が確立された後の検討課題とする。繊維束の加工性は、屈曲性（繊維の結び目が破断する曲率）で評価する。

そこで、織布への加工性は、モノフィラメント紡糸で得られた繊維束を用いて、繊維束から抜き出したモノフィラメントの屈曲性を評価する方法で行った。50Hノズルを用いて繊維束の紡糸を行い、織布に加工可能なことを確認する必要性は特にないと判断したが、ジルコニア系繊維はSiC繊維並みの高ヤング率を有しているため、繊維の曲げに対する強度を評価することは、加工性を評価するうえで重要である。

モノフィラメントの屈曲性の評価は、モノホール紡糸で得られた繊維束からモノフィラメントを抜き出し、デジタルマイクロスコープ観察下において、繊維の結び目が破断する曲率を評価する方法で実施した。

研究成果

繊維をCMC強化繊維として利用するためには、繊維束を平織、朱子織などに加工することが必要である。したがって、まず織布への加工性を確認する

織布への加工性は、モノフィラメント紡糸で得られた繊維束を用いて、繊維束から抜き出したモノフィラメントの屈曲性を評価した。すなわち、モノホール紡糸で得られた繊維束からモノフィラメントを抜き出し、デジタルマイクロスコープ観察下において、繊維の結び目が破断する曲率を評価した。

図28に、先に述べたZr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-025の乾式紡糸繊維を1000℃で焼成して得られた捲縮が改善された繊維に対して行った試験結果を示す。この結果は高強度SiC繊維と同程度であり、SiC繊維が織布に加工されていることから、開発したジルコニア系繊維でも1000℃焼成、すなわち1次焼成後に織布に加工し、その後さらに必要に応じて2次焼成することは十分可能であることが実証できた。

今後、50フィラメント束を数束束ねたものを平織あるいは朱子織などに加工することで、織布への加工性を確認する予定である。

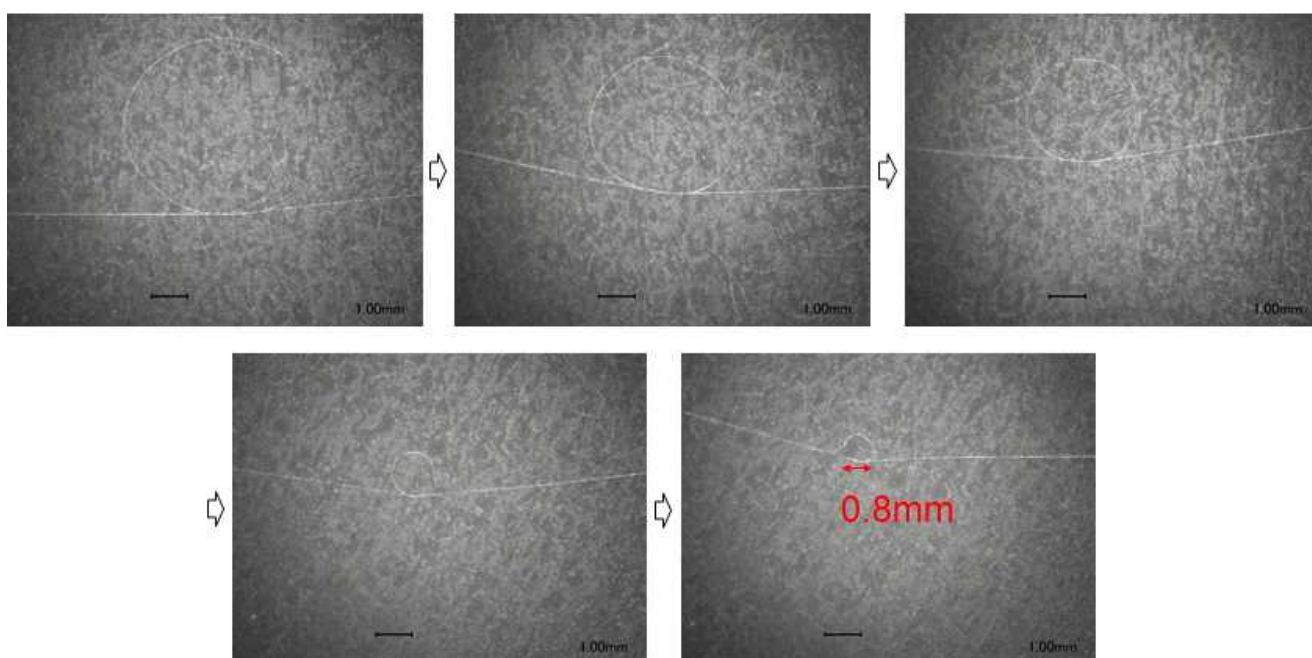


図28 捲縮が改善された繊維の結び目の破壊に至るまでの試験結果

(2) 界面層形成コーティング技術の開発 (担当：国立研究開発法人物質・材料研究機構)

(2-1) ギャップを利用する界面層形成

研究方法

一般的に、セラミックス連続繊維を複合材料用強化繊維として用いるためには、マトリックスと繊維表面との強固な結合を起こさないようにすることが重要であり、例えばアルミナ系連続繊維を用いたアルミナ系複合材料では、炭素コーティングによる界面層 (C界面層) から、炭

素を焼失させて得られるギャップを利用する界面層の効果、すなわち、アルミナ系複合材料の強制破面で繊維引き抜け効果が確認されている[12-14]。したがって、ジルコニア系CMCでも、C層を焼失させて残るギャップ界面層（図29）の有効性を確認する。

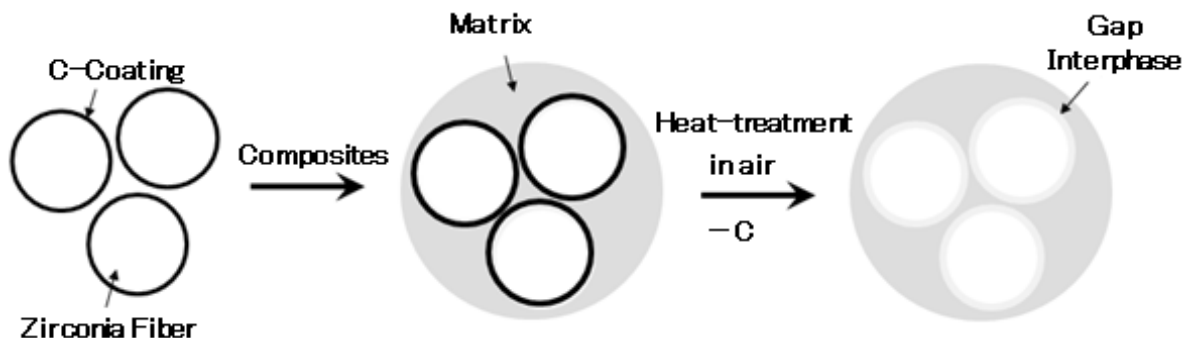


図29 繊維/マトリックス界面に形成されるギャップ界面層の概念

繊維表面への炭素コーティングは、ヘキサンバブル法[9]で行った。C界面層は、繊維束や織布のいずれに対しても形成することができ、ヘキサンなどの炭化水素蒸気雰囲気下で1000～1200℃で処理することで得ることができる。またこの条件を変えることでC層（即ちギャップ層）の厚みを変えた検討も行うこともできる。

本研究では、図30に示した方法で、管状炉中のジルコニア系繊維を1000～1200℃まで加熱昇温しながら、窒素ガスあるいはArガスを100mL・min⁻¹でヘキサン中にバブリングさせ、発生させた飽和ヘキサン蒸気を、さらに必要に応じて希釈して管状炉中に導入し、所定温度で0.5～1時間保持して繊維表面への炭素コーティングを行った。

C層の生成の有無、厚みはSEM観察により確認した。

C界面層およびギャップ界面層の有効性についてはCMC化して検討した。

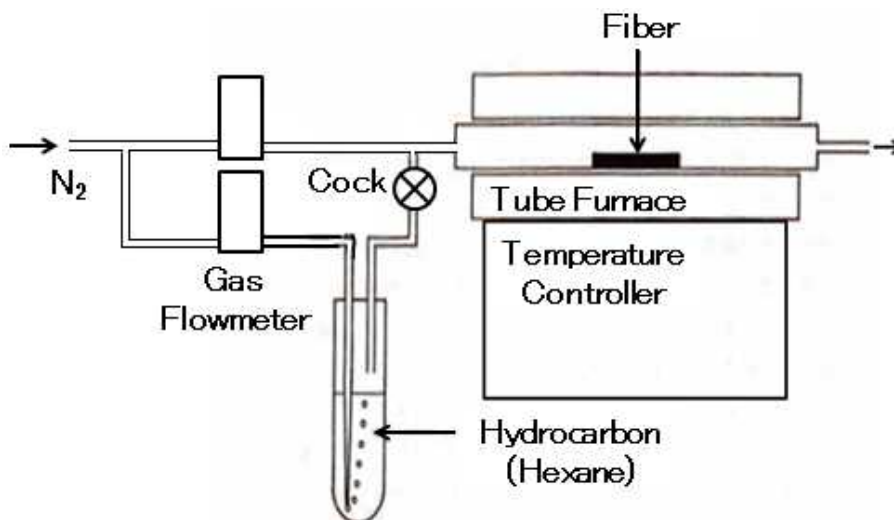


図30 バブルフロー法による繊維表面へのCコーティング法

研究成果

ギャップを利用する界面層とは、繊維表面にまずC層をコーティングし、CMC化した後、酸化焼失させて得られる繊維表面とマトリックス間に形成されるギャップ（空隙）を界面層として機能させるという概念（図29）である。

本研究では、強化繊維としてのジルコニア系繊維の開発ができたので、図30に示した装置と方法で、Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)から得られた繊維（図12の製造条件：45℃-7h不融化处理、

1000℃焼成)の繊維束の繊維表面に1200℃でCをコーティングした。また、Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)から得られた繊維を125℃で不融化し、Ar中で1000℃で焼成して得られた繊維束に1000℃でCコーティングした。これらの繊維のSEM写真を図31に示す。およそ0.5~0.8μmの厚みのCコーティングが生成していることがわかる。

繊維の断面は結晶成長および粒成長による欠陥の生成を示しておらず、本繊維の高温での結晶成長が抑制されていることも確認できた。1200℃でCコーティングした繊維のモノフィラメント引張試験による平均引張強度は、1.84GPaであった。この値は図25の1000℃焼成の1.96GPaと比べほとんど低下していなかった。

これらの結果から、ジルコニア系繊維は1200℃でのCコーティングでも強度低下は起こさないこと、すなわち、1200℃での焼成でも強度低下しないことが分かった。

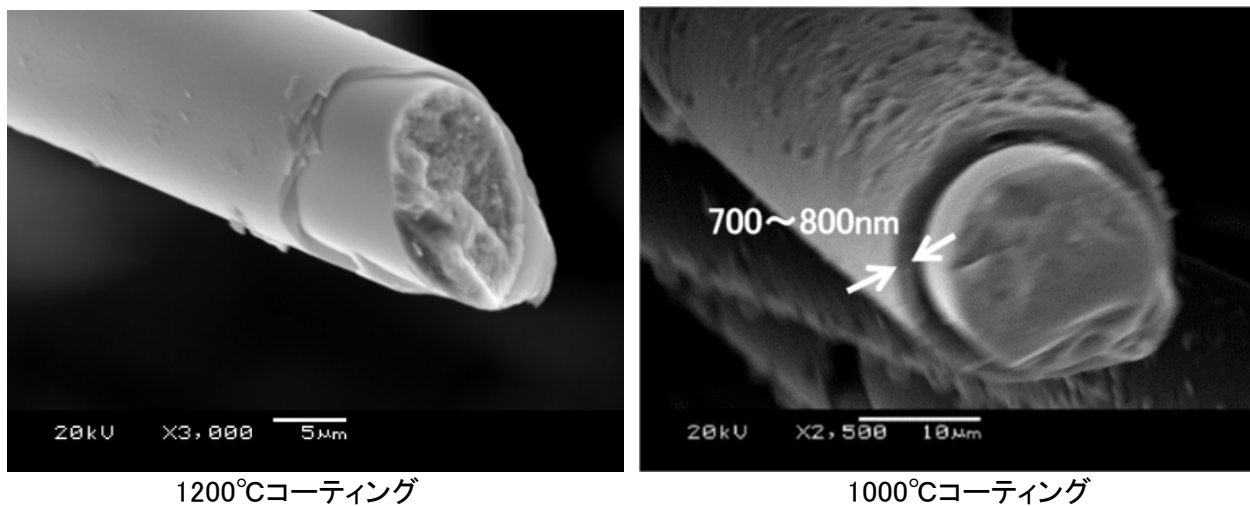


図31 Cコーティングした繊維のSEM写真

このCコーティング繊維を用い、予備検討としてミニコンポジットを作製しC界面層の有効性を確認した。ミニコンポジットの破断面のSEM写真を、図32に示す。ミニコンポジットは大気中で1000℃で焼成されており、しかも繊維の引き抜けが観測されているので、ギャップ界面層が機能していることが確認できた。

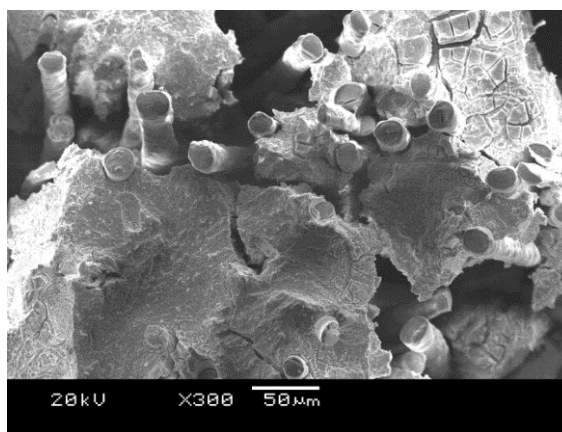


図32 試作したミニコンポジットの断面のSEM写真

(2-2)酸化物層コーティングによる界面層形成

研究方法

nm単位の微粒子であるアルミナゾル、シリカゾル、ならびにジルコニアゾル等を用い、ディップ法等によるジルコニア連続繊維表面へのコーティング層形成技術を開発する。その際、粘度、PH等のゾルの特性、ディップ条件、ならびに焼成条件等の最適化を検討する。また、アルミナ系複合材料ではジルコニアゾルの有効性が確認されているので、これと比較し最適なコーティング条件を見出す。

酸化物層コーティング用ゾルは、ジルコニアゾルである日産化学(株)のZR-40BLをまず検討することとした。粒子径は90nmであり、多孔質界面層とするには小さすぎるかもしれないが、酸

化物界面層として繊維との反応性の検討用として用いるために選択した。

研究成果

上述したギャップ界面層は、CMCを超高温で使用する場合に、繊維表面とマトリックス間の反応を長時間にわたり完全に抑制することはできない。そのために、繊維表面とマトリックス間に、反応性の低い酸化物粒子からなる多孔質層を形成させるという概念である。

酸化物層コーティング用ゾルは、ジルコニアゾルである日産化学(株)のZR-40BLをまず検討することとした。粒子径は90nmであり、多孔質界面層とするには小さすぎるかもしれないが、酸化物界面層として繊維との反応性の検討用として用いるために選択した。後述する1D-CMCの強制破面において、ギャップ界面層の効果に、繊維およびマトリックスの種類による差が観察されており、本検討において、多孔質酸化物界面層の材料選択が重要であることが確認できた

(2-3)ハイブリッドコーティングによる界面層形成

研究方法

炭素界面層-酸化物界面層による多重のハイブリッドコーティング層の相乗効果を検証する。具体的には、最終的な焼結時に繊維とマトリックスの接触を抑制しつつ、C焼失で形成されるギャップとその中に存在する多孔性の酸化物ナノ粒子よりなる界面層を形成させることを狙う(図33)。そのために、コーティング条件、焼成条件などの最適化を検討する予定であるが、本研究では、まず炭素界面層とギャップ界面層の効果を検証することとし、図33の概念設計のみに留める。

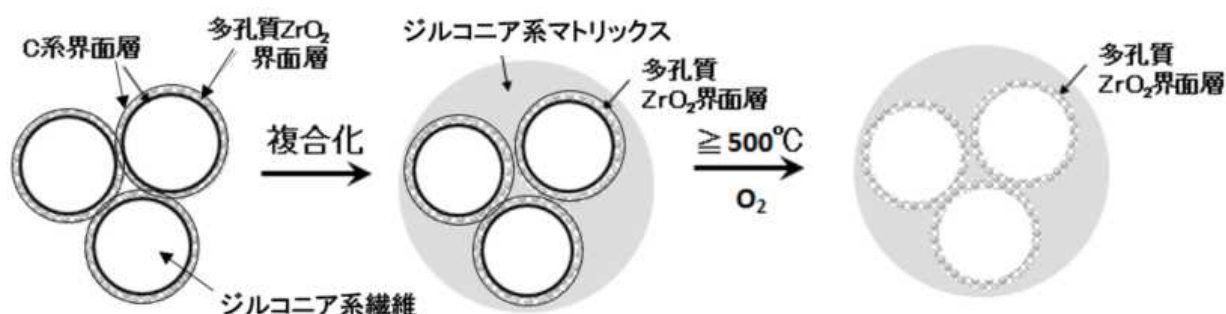


図33 炭素-酸化物-炭素ハイブリッド界面層と酸化物多孔質界面層

研究成果

CMCの最終的な焼結時に繊維とマトリックスの接触を抑制しつつ、C焼失で形成されるギャップとその中に存在する多孔性の酸化物ナノ粒子よりなる界面層を形成させることを狙う(図33)もので、基本的な考え方は、より効果的な多孔質酸化物界面層の形成方法の開発であるため、本研究では、まず炭素界面層とギャップ界面層の効果を検証することとした。

(3) セラミック複合材料の製造技術の開発 (担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

(3-1) 成型・焼成技術

界面層をコーティングした繊維とマトリックスを複合化して成型体を作製する。成型方法として液状のスラリー (BaZrO₃および他のジルコニア系材料) を用いた鋳込み成型 (一方向強化複合材料に用いたチューブ引き込み法も含める)、乾燥粉を用いたプレス成型+CIP、バギング装置を用いたバギング法、およびこれらを適宜組み合わせた方法などを用い、各プロセス条件の適正条件を検討する。

次にこの成型体を焼成することでセラミック複合材料を作製する。その際、加熱プロセス (昇温速度、保持温度、時間、降温速度など) を適正化することで、クラック防止や緻密化を行う。

また、マトリックスのクラック防止や緻密化に、ポリマー含浸焼成 (Polymer Impregnation and Pyrolysis) 法 (PIP法) の追加が有効かどうかを検証する。PIP法に用いるジルコニア前駆

体ポリマーは分子設計を行い合成する。
 具体的には以下の方法で複合材料を作製した。

(3-1-1) 1D-CMCの作製

研究方法

合成したジルコニア系繊維束を用いた複合材料は、1方向強化複合材料であるミニコンポジット (1D-CMC) を図34に示した、PIP法を緻密化に利用する方法で作製した。この方法は、SiC繊維を用いるSiC/Siでも、アルミナ系複合材料でも用いられる方法である。

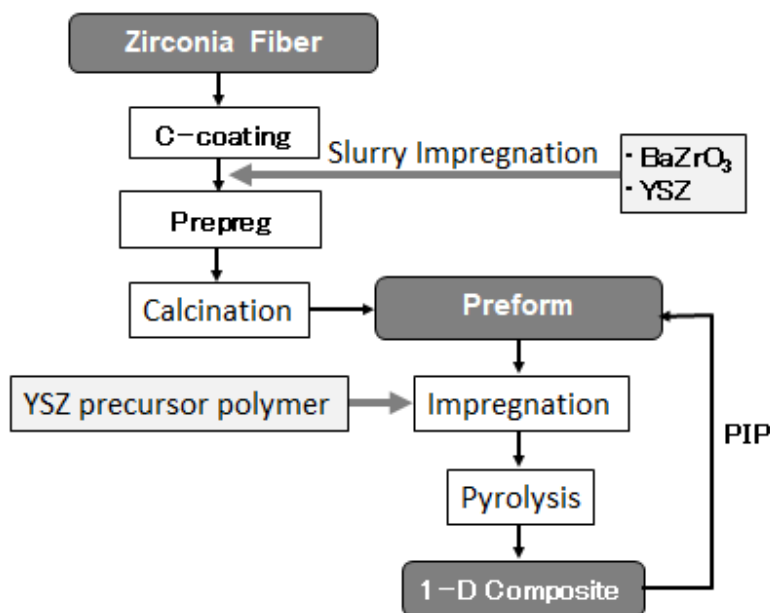


図34 PIP法を用いるCMC製造プロセス

繊維表面への炭素コーティングは、上記のヘキサンバブル法で行った。1-DCMCの場合の炭素界面層の形成は、窒素ガスを $150\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ でヘキサン中にバブルさせ、発生させた飽和ヘキサン蒸気を、 $150\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の窒素ガスで希釈しながら管状炉中に導入し、 1000°C で1時間保持する方法で行った。保持後は、窒素ガスを $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ の導入のみに切り替え、自然放冷した。飽和蒸気圧の1/2の蒸気圧でのコーティングの方が繊維間での炭素析出による結合が起こりにくく、しかも、 1000°C でも界面層として十分寄与するC層が得られることが、SiC/SiCの場合に確認できた[8]ことを参考にした。

次に、C界面層を付与したジルコニア系繊維束に、 BaZrO_3 あるいは $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 ZrO_2 (8YSZ) 微粉末を $75\text{wt}\%$ になるように調製したスラリーを含浸させ、直径 2ϕ 、長さ約 100mm あるいは 200mm のアルミナ製チューブに引き込み成型し、丸棒に成型し、乾燥後、Arガス雰囲気中、 1000°C で焼成してプリフォームを作製した(図35) それぞれのスラリーは、 BaZrO_3 はニッキ(株)製のZB-103JM-Aを、5YSZ前駆体の $50\text{wt}\%$ キシレン溶液を分散媒として調製し、8YSZはスターファイヤー社製のSL-455を用い、 $3\text{wt}\%$ のPolyvinyl alcohol (PVA) 水溶液と混合して調製した。

その後、 $5\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ を含有するように分子設計して合成した5YSZ前駆体ポリマーの $80\text{wt}\%$ キシレン溶液を用いて、前駆体の含浸と焼成を行うPIP法で一次元強化CMCであるミニコンポジット (1D-CMC) を作製した。PIPに5YSZ前駆体ポリマーを用いた理由は、高温でも結晶成長が抑制されることが確認されたからである。溶媒は、減圧含浸工程でトルエンより減圧下での蒸気圧の小さいキシレンを用い、溶媒の沸騰を抑制し含浸の効率化を図った。減圧下で前駆体溶液を含浸させた後、 85°C の飽和水蒸気雰囲気中に 0.5 時間暴露し、前駆体のゲル化を促進させた後乾燥する工程を4回繰り返したのち焼成するというプロセスを2回繰り返す方法で、ミニコンポジット内部に5YSZ前駆体から生成するマトリックスを形成させた。本検討のミニコンポジットの場合、直径が板状CMCに比し小さいため、ゲル化時間を 0.5 時間とし、プロセスを短時間化した。

焼成温度はすべて $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で昇温し、 1000°C で1時間焼成する方法とした。また、焼成雰囲気は、すべてAr雰囲気とし、1D-CMC中にごくわずかに炭素が残留した。本検討では、焼成後にもC界面層を残し、繊維と同様マトリックス化した前駆体中にも炭素を残留させ結晶化を抑制し、すなわちマトリックスの焼結に伴うクラックの生成の抑制を行った。本検討では 1000°C で生成するミニコンポジットの基本的特性を確認することを目的とし、より高温での焼成の影響は、3.4の実環境を模擬した雰囲気への暴露試験で検討した。

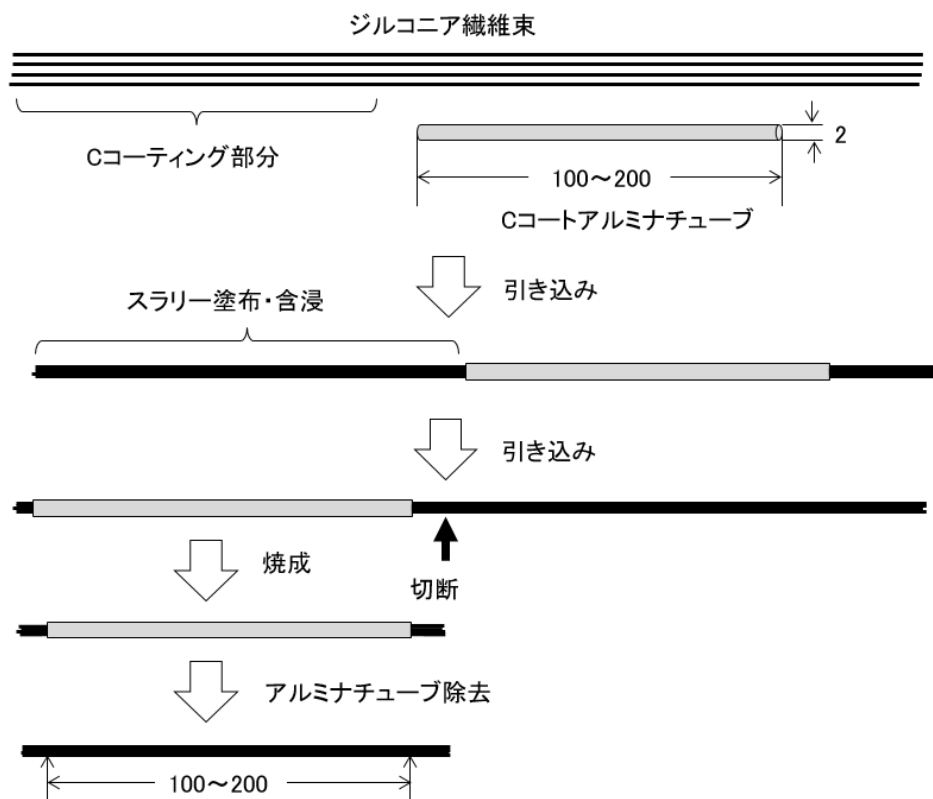


図35 ミニコンポジットプリフォーム作製方法

また、本複合材料の評価用としての有効性を確認するために、同様の作製方法で、NGSアドバンスファイバー(株)のSiC繊維、Type S、を用いて1D-CMC (SiC/SiC) を作製した。SiC微粉末((株)ニラコ製SiC粉末 ($<0.5\mu\text{m}$)) と50%PCS-UH/キシレン溶液から調製したSiC微粉末濃度50wt%のスラリーを含浸しプリフォームを作製した後、45%PCS-UH/キシレン溶液によるPIPプロセスを6回繰り返すことにより作製した[15]。以後、Type S/SiCと呼ぶ。さらに、ジルコニア繊維強化/SiC複合材料として、本研究のジルコニア系連続繊維を用い、マトリックスを、このType S/SiCと同様にSiCとした1D-CMCも作製し、1D-CMCにおよぼすマトリックスの影響の検討要とした。以後、CMC(SiC)と呼ぶ。

またジルコニア系ミニコンポジットについては、プリフォーム作製時に用いたマトリックス用微粉末、BaZrO₃、8YSZに関連付けて、それぞれCMC(ZB)、CMC(YSZ)と呼ぶ。

得られたミニコンポジットの評価は、室温での3点曲げ試験(支点間距離40mm)、断面のSEM観察で、強度と繊維の引き抜けの有無の関係などを評価することで行った。

研究成果

図34、35に示した方法で1D-CMCを作製した。

1D-CMC作製用に合成した繊維の製造条件および物性を表3に示す。各ジルコニア系繊維はいずれも $10\mu\text{m}$ 程度を示しており、各繊維間で著しい差はない。SiC/SiCに用いられているType Sは、1D-CMC製作法の有用性を確認するために用いた。1D-CMC強化繊維用ジルコニア繊維の引張強度は2GPaより幾分小さな値であるが、必要量を確保するために大量に紡糸して得たため、不

融化、焼成プロセスでの最適化が適用できていないためと考えられる。

SiC繊維より強度が低く、強度向上は今後の課題であり、継続して検討を進める予定である。

表3 1D-CMC強化繊維用ジルコニア繊維の合成条件と引張強度

前駆体	不融化温度 /°C	焼成温度/°C (雰囲気)	繊維径/μm (標準偏差)	引張強度/GPa (標準偏差)
Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)-061	85	1000 (Air)	10.91 (1.79)	1.11 (0.41)
Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.01)-070+PCS(0.1)	95	1000 (N ₂)	9.08 (2.98)	1.01 (0.69)
	125		8.75 (1.87)	1.20 (0.44)
	150		8.06 (1.67)	1.25 (0.54)
	200		8.28 (1.88)	1.15 (0.57)
Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)	125	1000 (Ar)	10.64 (2.94)	0.95 (0.29)
Type S	-	-	12.49 (0.98)	3.18 (0.87)

1D-CMC (ミニコンポジット) は以下のように作製した。

まず、強化繊維としてのジルコニア系繊維に、すでに報告した装置と方法 (ヘキサンバブルフロー法) (図30) [9]で、繊維束の繊維表面に1000°CでCをコーティングした。Type Sにも同様の方法でCコーティングした。Cコーティングした繊維のSEM観察から、およそ1μm程度の厚みのCコーティングが生成していることを確認した。

続いて、1D-CMC作製方法であるチューブ引き込み法 (図35) によりスラリーを含浸して成型し、プリプレグとした。これをAr中1000°Cで焼成後、アルミナチューブを除去してプリフォームとした。このプリフォームに5YSZ前駆体のキシレン溶液を含浸、焼成するPIP法によりマトリックスを緻密化して、1D-CMCを作製した。

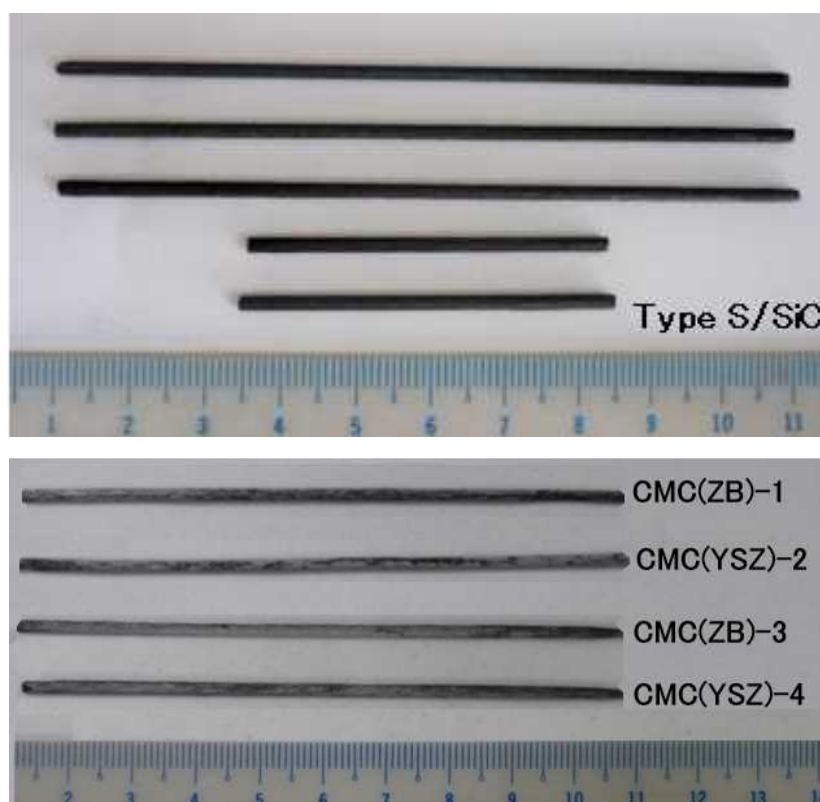


図36 作製した1D-CMCの外観

図36に、作製したミニコンポジットの外観写真を示す。比較用に作製したType S/SiCも示した。3点曲げ試験用試料は2mmφ×100mmの試料から2mmφ×50mmの試料を2本切り出して作製した。ジルコニア系CMCでは試料直径は1.6-1.7mmに収縮していることを確認した。ジルコニア系CMCで収縮が起きたのは、プリフォーム作製用スラリーのマトリックス用微粉末の体積含有率が低いこと、PIPプロセスでミニコンポジット中に含浸し焼成してマトリックス化する前駆体のセラミック収率が、45%程度(図2)でPCSの1/2程度であること、に起因する。すなわち、ミニコンポジットを形成するジルコニア系マトリックスの密度は $5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 程度であると推定され、体積残留率は、密度が小さいSiC系と比べ格段に小さくなり、繊維軸方向には収縮できないため、直径方向の収縮になると考えられる。

次に、これら作製した1D-CMCのおよび1D-SiC/SiCの室温での曲げ試験を実施した。

表4に、Cコーティングを実施していない繊維を用いたCMCも含め作製した1D-CMCの繊維含有率(V_f)および3点曲げ強度を示す。

CMCの V_f は、使用した繊維の質量を繊維の密度で除して求めた繊維体積を、得られたCMCの最終的な寸法から算出した体積で除して求めた。ジルコニア系繊維の密度は、各成分がそのまま酸化物として繊維中に含まれるとして、各成分の理論密度[16]を用いると、全て5.3~5.6の範囲内になる。これらは、本研究での焼成温度が低いことから、もう少し小さい値となることが予想され、本報告では繊維の密度は $5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と仮定した。Type Sの密度は文献値[17]である $3.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした。これにより、各CMC間で相対的に V_f が比較できる。一方、CMCの気孔率は、図34に示したように、作製過程でPIP法による緻密化する手法をとっており、マトリックスを形成するスラリー成分である無機粉末と含浸成分の前駆体からの無機成分の混合物の密度は測定できておらず、算出できていない。しかしながら、CMCの気孔率もCMCの特性におよぼす重要な因子であり、繊維の密度も含め、今後検討を進める。

表4 1D-CMCの製造条件と物性

1D-CMC	繊維前駆体	界面層	V_f^*	曲げ強度/MPa
CMC(ZB)-1	Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)-061	—	0.24	149
CMC(YSZ)-2	Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.01)-070+PCS(0.1)	-	0.29	62
CMC(ZB)-3	Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)	C	0.22	199
CMC(YSZ)-4		C	0.26	137
Type S/SiC	PCS	C	0.31	674

*ジルコニア繊維の密度は $5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ と仮定した計算値。

これらの曲げ試験結果について、1D-CMCの評価を行った。

図37に、1D-SiC/SiCの3点曲げ試験の応力-歪曲線を示す。最大曲げ強度は従来PIP法SiC/SiCで報告されている曲げ強度[22, 23]と同等以上の値である700MPa以上を示し、繊維の引き抜けも十分起きていることを示している。すなわち、本研究におけるミニコンポジットの作製方法は1D-CMCの特性を評価するために適した方法であると言える。

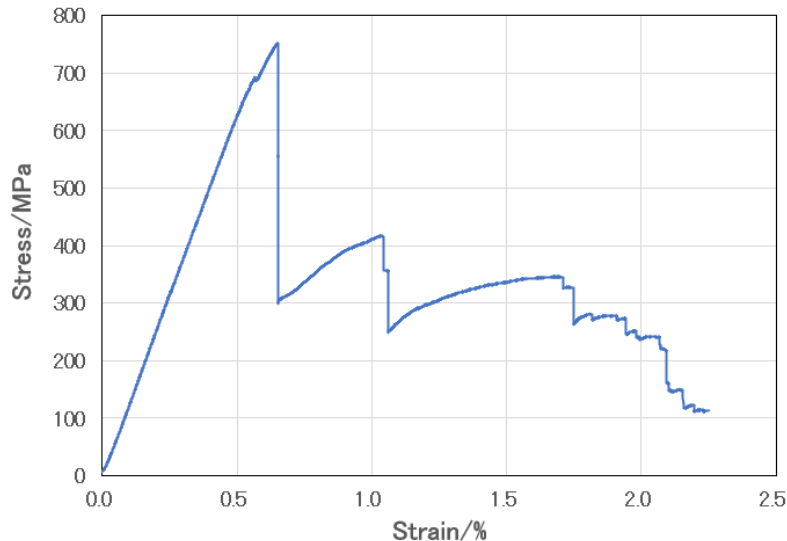


図37 Type S/SiCの3点曲げ試験の応力-歪曲線

ジルコニア系繊維を強化繊維とした場合の1D-CMCの曲げ試験結果を、表6および図38に示した。曲げ強度はType S/SiCと比較すると、かなり低い値を示しているが、その理由は以下のよう
に考えられる。

まず、開発中のジルコニア連続繊維は、Type Sと比べ、繊維束のかさ密度が小さく（使用した連続繊維束は微小応力下で焼成して繊維の捲縮を修正する工程が不十分のためである）、ミニコンポジット中の V_f を大きくすることが困難であり、実際、表4に示したように小さい値となっている。さらに大きな原因として、ジルコニア系繊維の強度がType Sと比べ、まだかなり小さいことも原因の一つと考えられ、今後、さらに繊維の強度改善を進めることが重要であることを示している。

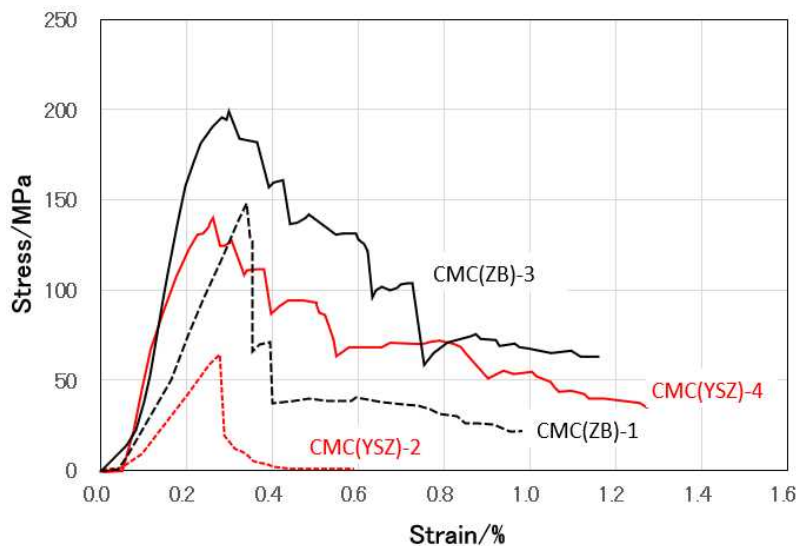


図38 ジルコニア繊維を強化戦とした1D-CMCの応力-歪曲線

しかしながら、本研究では、初期の目標であるジルコニア系CMCの曲げ強度300MPaに近い値を得ることができた。この達成のためには、繊維強度を2GPa以上とすることと、界面層として炭素界面層を高温では消失させてギャップ界面層あるいは多孔質セラミックス層として機能させること[9]が必要であるが、ここで作製した1D-CMCの曲げ試験から、C界面層の有効性は十分確認できた。また、高温曲げ強度測定に先立って行った1400°C以上の1D-CMCでは、強度は向上している場合も確認され、繊維とマトリックスの反応を抑えつつマトリックスを焼結させることが重要な因子であることも確認できている（後ほど詳述する）。

図39に、各1D-CMCの曲げ試験後の破断面のSEM写真を示す。C界面層を有するCMC(ZB)-3およびCMC(YSZ)-4では破断面に繊維の引き抜けが明瞭に観測でき、図38の応力-歪曲線の挙動とよく一致している。マトリックスも繊維間に十分充填されている。

一方、C界面層なしのCMCでは、マトリックスの粉末に依存して繊維とマトリックスの間の固着の程度に差異が認められる。CMC(ZB)-1では、比較的繊維の引き抜けが観測され、これは、表6、図38で、比較的高強度であることと関係しているように見える。

CMC(YSZ)-2では繊維の引き抜けは観測されず、低強度で、破壊は脆性的であることと一致する。この現象は、きわめて興味深い。図40に示すように、繊維とマトリックス間の状態をもう少し詳しく観測すると、CMC(ZB)-1では繊維表面とマトリックスの境界は固着せず、むしろギャップができて見えるように見える。一方、CMC(YSZ)-2では、繊維表面とマトリックスの境界では、YSZおよびYSZ前駆体ポリマーの熱分解物で形成されるマトリックスが繊維表面に固着していることがわかる。反応しているかどうかは判断できないが、脆性破壊の原因であると言える。

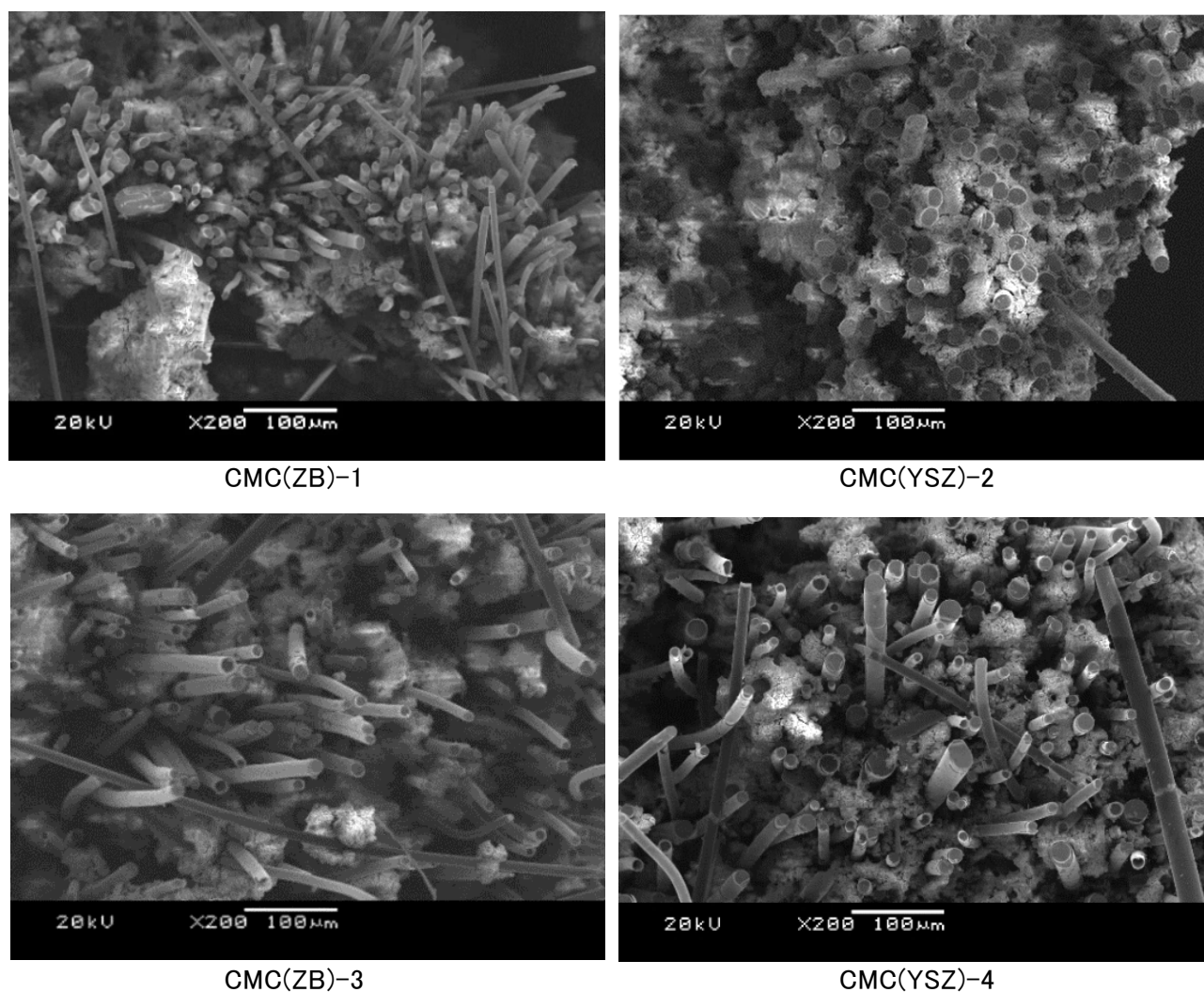
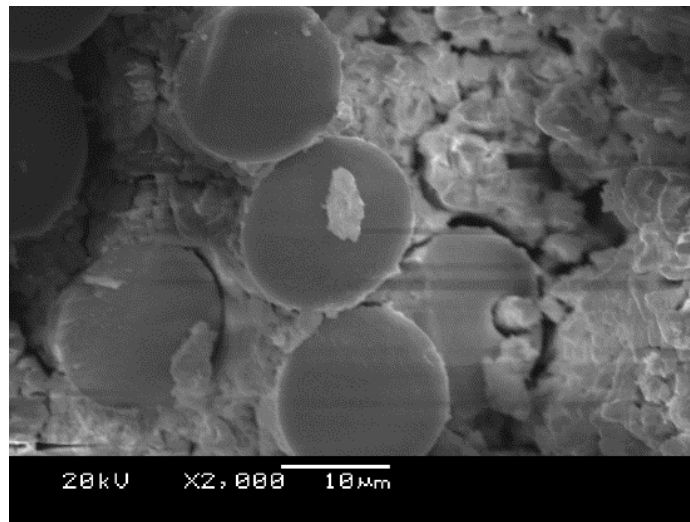
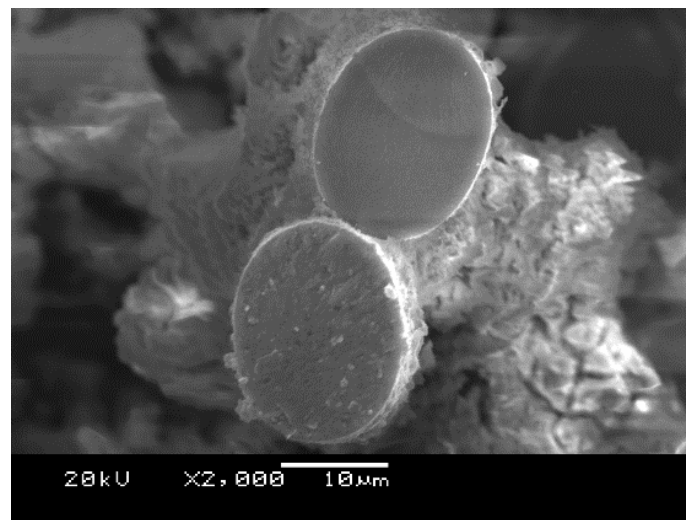


図39 ジルコニア繊維強化1D-CMCの強制破面のSEM写真

これらの結果は、上述したように、今後、SiC/SiCより耐熱性に優れた酸化物系CMCの開発の一つの方向性を示すギャップ界面層、あるいは多孔質界面層の開発にとって、きわめて有用な情報を与えた。すなわち、BaZrO₃が、ジルコニア系繊維と固着しにくいことを利用し、C界面層の存在下でより高温でマトリックスを焼結させたのち、ギャップ界面層、多孔質界面層に移行することで、高温でより高強度酸化物系CMCな開発が可能であると予想される。



CMC(ZB)-1



CMC(YSZ)-2

図40 CMC(ZB)-1とCMC(YSZ)-2の繊維/マトリックス界面層のSEM写真

次に、1D-CMCの引張り試験結果を示す。引張り湯試験片は曲げ試験用1D-CMCのCMC(ZB)-1およびCMC(YSZ)-2と同一の強化繊維を使用した。表5に、作製した1D-CMCの繊維含有率(V_f)および引張り強度を示す。

表5 1D-CMCの繊維含有率(V_f)および引張り強度

1D-CMC	繊維前駆体	界面層	V_f^*	引張り強度/MPa
CMC(ZB)-30	Zr-Y(0.1)-077+ PCS(0.05)	C	0.24	19.1
CMC(ZB)-31			0.27	175.3
CMC(YSZ)-34			0.32	78.4
CMC(YSZ)-36			0.30	86.6
CMC(YSZ)-38			0.29	54.1
CMC(SiC)-21			0.15	114.7
Type S/SiC	PCS	C	0.31	322.3

*ジルコニア繊維の密度は $5g \cdot cm^{-3}$ と仮定した計算値

図41に、1D-SiC/SiC (Type S/SiC) の引張り試験の応力-歪曲線を示す。曲げ強度よりは小さい値になるが、従来に報告されている値とほぼ同程度と考えてよい[17, 18]。図42には、CMC(ZB)とCMC(YSZ)の引張り応力-歪曲線を示す。CMC(ZB)-31で引張強度が175.3MPaを示したが、CMC(ZB)-30とCMC(YSZ)では、100MPa以下のかかなり小さい値を示している。これは、応力-歪曲線からマトリックスの焼結不足および、界面層の機能が十分発揮されていない結果とみることができる。

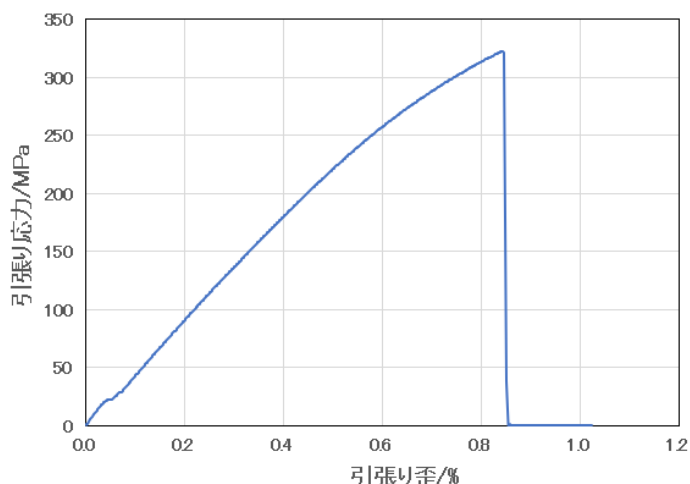


図41 1D-SiC/SiC (Type S/SiC)の引張り試験の応力-歪曲線

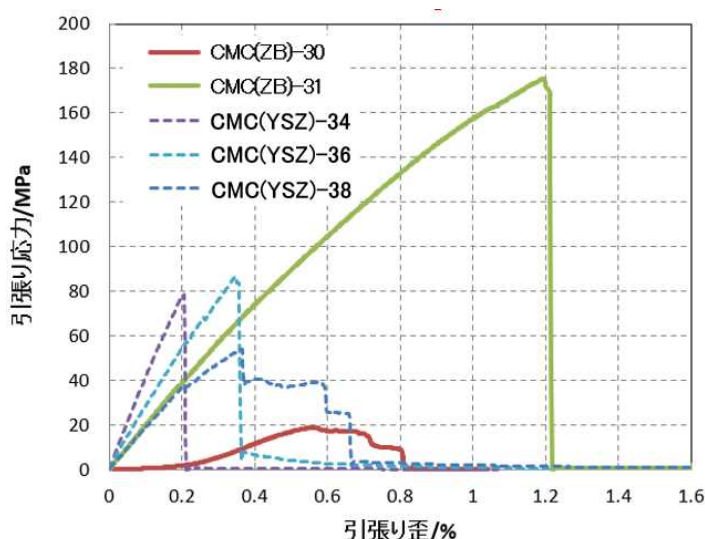


図42 CMC(ZB)とCMC(YSZ)の引張り応力-歪曲線

図43に、CMC(ZB)とCMC(YSZ)の強制破面のSEM観察結果を示す。繊維の引き抜け方には差があるように見えるが、C界面層は機能している。したがって、局所的なマトリックスと繊維表面の反応というよりは、マトリックスの影響が大きいように見える。

マトリックスの影響を検証するために作製したCMC(SiC)の曲げ試験を行った。表5に示したように V_f が小さい割には曲げ強度は114.7MPaと、比較的大きな値を示した。図44に、曲げ応力-歪曲線と強制破面のSEM観察結果を示す。界面層も繊維とマトリックスの固着が認められず、機能している。マトリックスの緻密化も十分達成できている。このCMC(SiC)についても、後述するように高温暴露試験などを行、マトリックスのCMCにおよぼす影響を議論した。

以上の結果から、引張り試験において、CMC(ZB)-31が175.3MPaを示したということは、1D-SiC/SiCの引張り強度と曲げ強度の比較から、2倍程度の曲げ強度に匹敵すると考えてよく、CMC(ZB)は目標である、室温曲げ強度は達成できる可能性が十分あると言える。

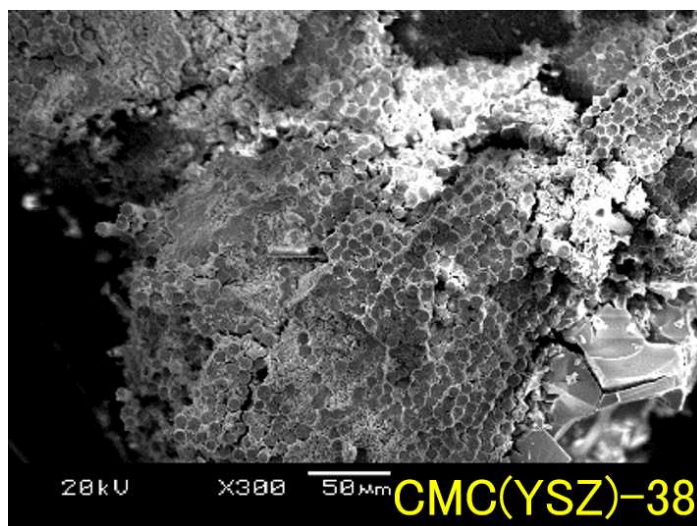
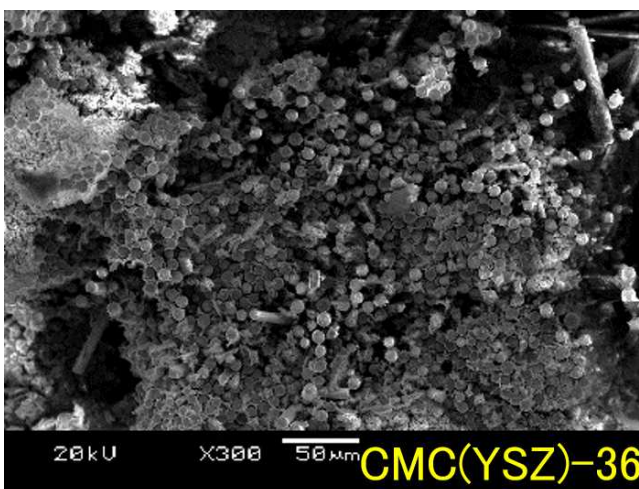
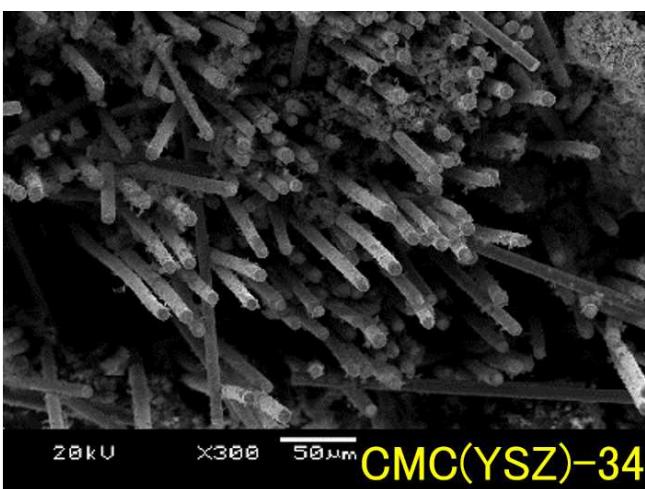
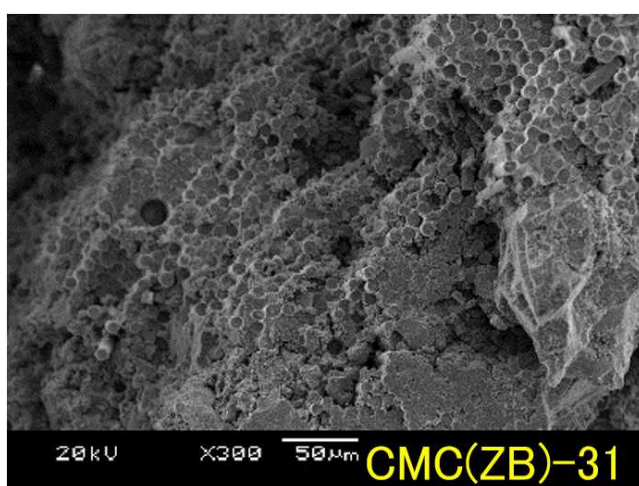
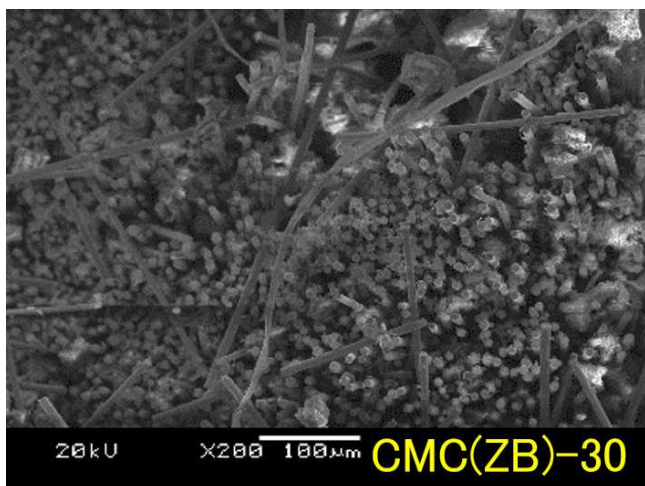


図43 CMC(ZB)とCMC(YSZ)の引張り試験後の強制破面のSEM写真

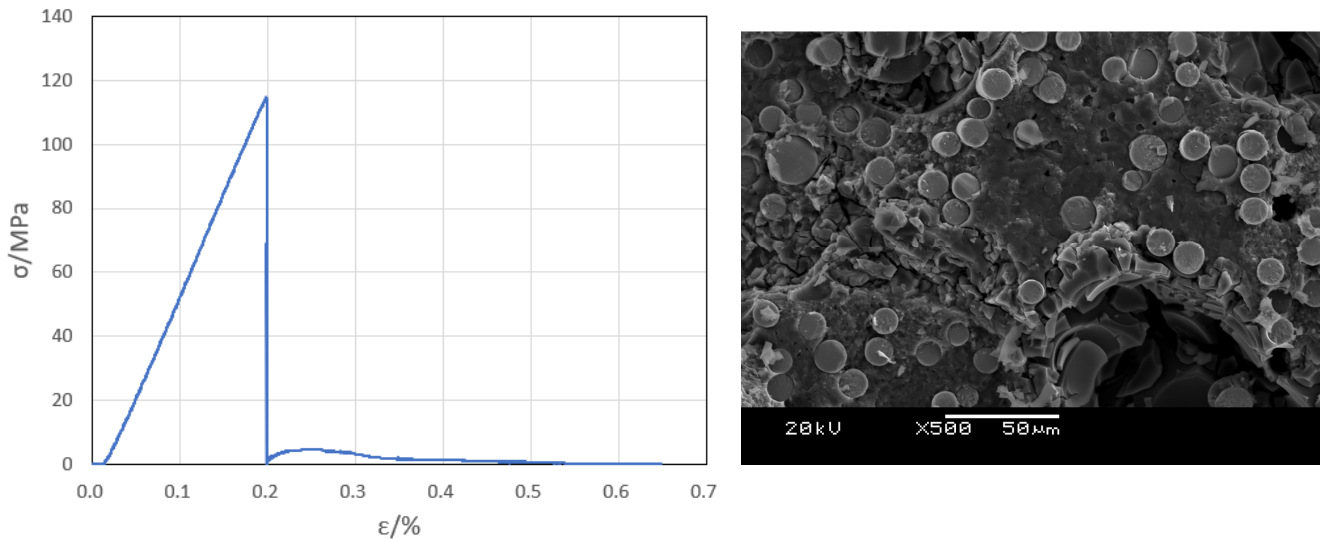


図44 CMC(SiC)の曲げ応力-歪曲線と強制破面のSEM写真

(3-1-2) 2D-CMCの作製

研究方法

ジルコニア繊維束を200tex程度に調整した繊維束に、1D-CMC用の炭素コーティングと同様の条件で、炭素コーティングを行い、これを平織りを模擬した $0^\circ/90^\circ$ に配列したのち、スラリーを塗布含浸後、3枚をバギング法で積層し、プリプレグとした。スラリーは、 BaZrO_3 または8モル% Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (8YSZ)を用い、ミニコンポジット用スラリーと同様の方法で調製した。

その後、プリプレグをSUS製の治具で挟んで厚さ $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で昇温し、2.5mmあるいは3mmのスペーサーを用いて素夏様で加圧固定して、真空中 1000°C 、あるいは 1200°C まで $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で昇温し、1時間熱処理してプリフォームとした。その後、1D-CMCと同様の方法で、5YSZ前駆体ポリマーを用いたPIP法により、真空中 1000°C 、あるいは 1200°C で熱処理を繰り返して緻密化した。

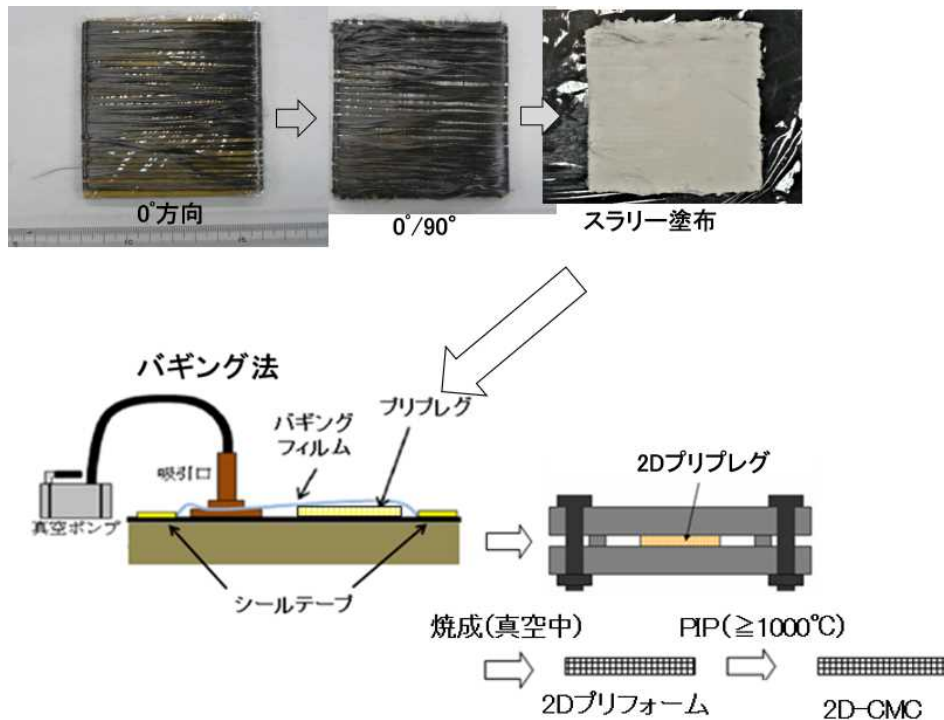


図45 2D-CMC製造プロセス

図45に、2D-CMC製造プロセスの概略を示す。

なお、比較材として、SiC系複合材料も上記1Dおよび2D-CMC作製方法と同様の方法で作製した。SiC繊維は、NGSアドバンスファイバー(株)製Hi-Nicalon Type S (8枚朱子織)、スラリー用粉末は(株)ニラコ製SiC粉末 ($0.5 \mu\text{m}$)、PIP用前駆体ポリマーはNGSアドバンスファイバー(株)製PCS-UHを用いた。

研究成果

2D-CMCの成型方法も、図34の方法を基本プロセスとして考えている。まず液状のスラリー (BaZrO₃および他のジルコニア系材料)を用いた鋳込み成型、乾燥粉を用いたプレス成型+CIP、バギング装置を用いたバギング法、でプリプレグを作製し、これを焼成して得られる成型体(密度が十分でなければプリフォームとして)を2D-CMCとする。マトリックスの緻密化が十分でなければ、PIP法の追加の有効性、およびこれらを適宜組み合わせる方法などを用い、各プロセス条件の適正条件、すなわち、加熱プロセスを適正化することで、クラック防止や緻密化を検討した。

最初に、本研究で開発するために最も有望であることが確認されているBaZrO₃[1, 19, 20]を、すでにマトリックスの緻密化を行う方法としてジルコニア短繊維を使用して実証されている方法で、連続繊維への適用の可能性について検討を行った。すなわち、2D-CMC作製に、液状のBaZrO₃スラリーを用いた、プレス成型+CIP、焼結1750°Cでの焼結、による方法を検討した。理論密度付近まで焼結させたBaZrO₃が極めて優れた高温特性を示すため、焼結温度は、あらかじめBaZrO₃成型体を作製し、その密度が相対密度98%となる温度を決定した(図46)。

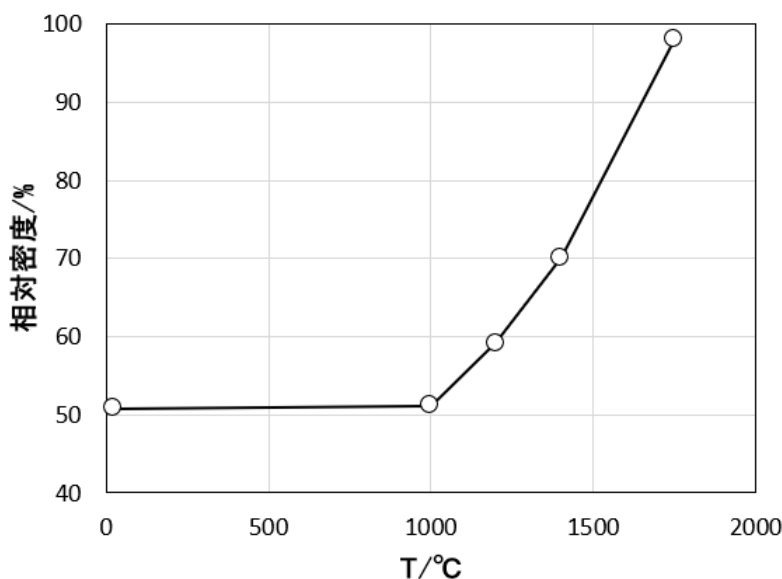


図46 BaZrO₃成型体の熱処理温度と相対密度

図47に、製造プロセスを示す。まず、ジルコニア繊維束(前駆体:Zr-Y(0.1)+PCS(0.025-0.1)、二次焼成:大気中1100°C)を200tex程度に調整した繊維束に、1D-CMC用の炭素コーティングと同様の条件で、炭素コーティングを行い、炭素コーティングした繊維束を平織りを模擬した0°/90°方向に引き揃え、スラリーを塗布含浸後、5枚を積層し、プリプレグとした。

その後、図47のプロセスで成型、1750°Cでマトリックスの焼結を行った。得られた2D-CMC(ZB)の外観写真と表面を研削した後の外観写真を図48に示す。得られたCMC板は全体にラックが発生しており、ボロボロの状態であった。これは、マトリックスであるBaZrO₃が焼結し収縮する際、繊維が収縮に抵抗するためであることを示している。

したがって、プリプレグを高温で焼成し、マトリックスを焼結させて緻密化する方法は2D-CMCの製造方法としては不適であることが分かった。

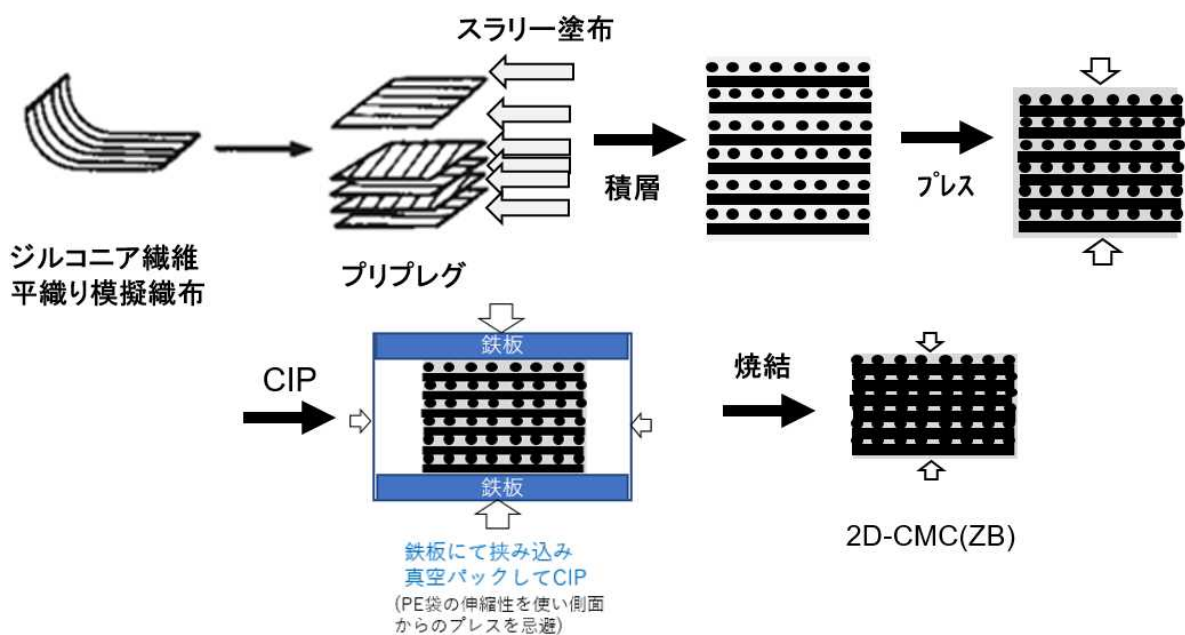


図47 マトリックスのBaZrO₃を焼結させることを目的とする2D-CMC製造プロセス

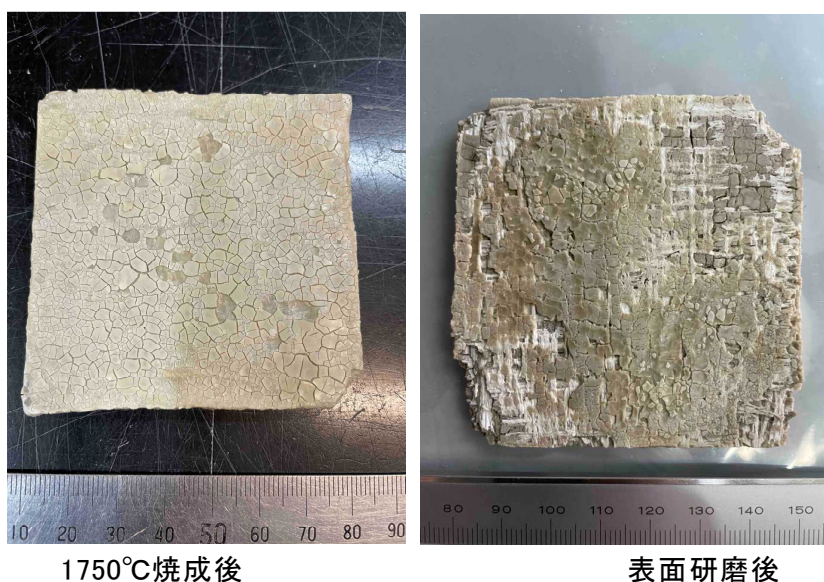


図48 1750°CでBaZrO₃マトリックスを焼結させた2D-CMC

以上の結果は、CMC作製プロセスでマトリックスを緻密化するためには、マトリックスを焼結させる助剤が必要であり、SiC/SiCですで行われているPIP法が有効であると考えられる。すなわち、プリプレグ作製時にマトリックス用に用いたSiC微粒子の焼結による収縮を抑制し、低温で粒子間を結合するPCSの含浸とその熱分解生成物であるSiCにより粒子間を架橋する手法が有効である。

したがって、次に、BaZrO₃または8モル%Y₂O₃安定化ZrO₂ (8YSZ) を用い、ミニコンポジット用スラリーと同様の方法で調製したスラリーを用いプリプレグを作製し、Zr-Y(0.1)の50%キシレン溶液を用いたPIP法で、低温焼成で2D-CMCの作製を試みた。寸法は65×65mmで厚み2.5mm援護を目標にした。

作製した0°/90°のプリプレグを3枚積層し、SUS製の治具で挟んで厚さ2.5mmあるいは3mmのスペーサーを用いてSUS板で挟んで加圧固定して、真空中1000°C、あるいは1200°Cまで200°C・h⁻¹で昇温し、1時間熱処理してプリフォームとした。プリフォームはマトリックスの緻密化が不十分であるので、1D-CMCと同様の方法で、5YSZ前駆体ポリマー溶液を含浸、焼成するPIP法によ

り、真空中1000°C、あるいは1200°Cで熱処理を繰り返して緻密化した。比較用のSiC/SiC (Type S/SiC) も作製した。SiC/SiCの場合、焼成はN₂雰囲気で行った。

得られた2D-CMCの製造条件とV_fを表6に示す。図49には外観写真を示したが、図48との比較から、クラックの無い2D-CMCが得られたことがわかる。曲げ強度の測定はしていないが、1-CMCと同様の作製方法であり、したがって同程度の強度は有していると推定される。

作製した2D-CMCはSiC/SiCとともに、エロージョン試験用とした。

表6 2D-CMCの製造条件と物性

2D-CMC	繊維前駆体	界面層	マトリックス用スラリー (微粉末濃度/分散媒)	焼成温度 /°C	平均厚み /mm	V _f *
CMC(ZB)-2	Zr-Y(0.1)+ PCS(0.025-0.1)	C	60%BaZrO ₃ /50%ZR-Y(0.1)キシレン溶液	1000	2.4	0.137
CMC(YSZ)-3		C	75%8YSZ/水	1000	2.1	0.154
CMC(ZB)-4		C	60%BaZrO ₃ /50%ZR-Y(0.1)キシレン溶液	1200	2.7	0.094
CMC(YSZ)-5		C	75%8YSZ/水	1200	1.9	0.135
Type S/SiC	PCS	C	50%SiC/50%PCS-UH キシレン溶液	1000	2.3	0.39

*ジルコニア繊維の密度は5g·cm⁻³と仮定した計算値.

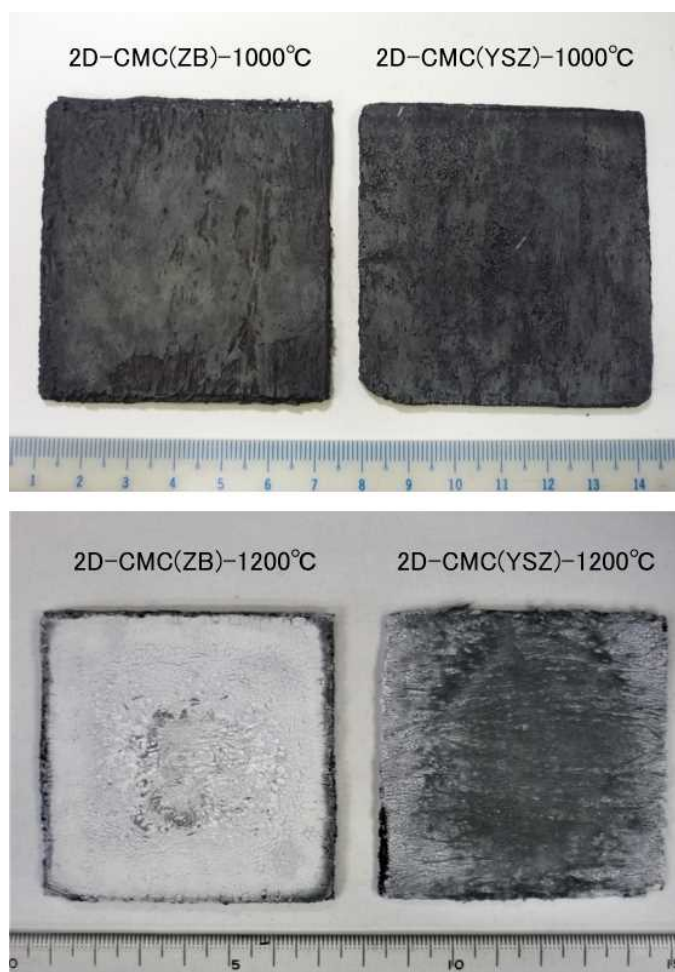


図49 PIP法を併用して作製した2D-CMCの外観写真

(3-1-3) 試作材の評価試験

研究方法

上記で作製される複合材料について、断面の微細組織を光学顕微鏡、SEM、EPMA等で観察する。また、この複合材料から加工する試験片を用い、曲げおよび引張試験等を実施し、強度、弾性率等を測定し、繊維の引き抜きの有無などを観察する。

棒状のミニコンポジットの曲げ試験と引張試験は、**図50**に示す試験片を作製し、それぞれ試験した。図中に試験条件も記載した。

2D-CMCの機械的特性など、各種特性評価試験は、次の、実環境を模擬した雰囲気での各種特性評価試験として行った。

また、これらの各種評価結果をフィードバックすることで、連続繊維製造、界面層コーティング、成型・焼成の各プロセスにおける最適条件の検討に活用した。

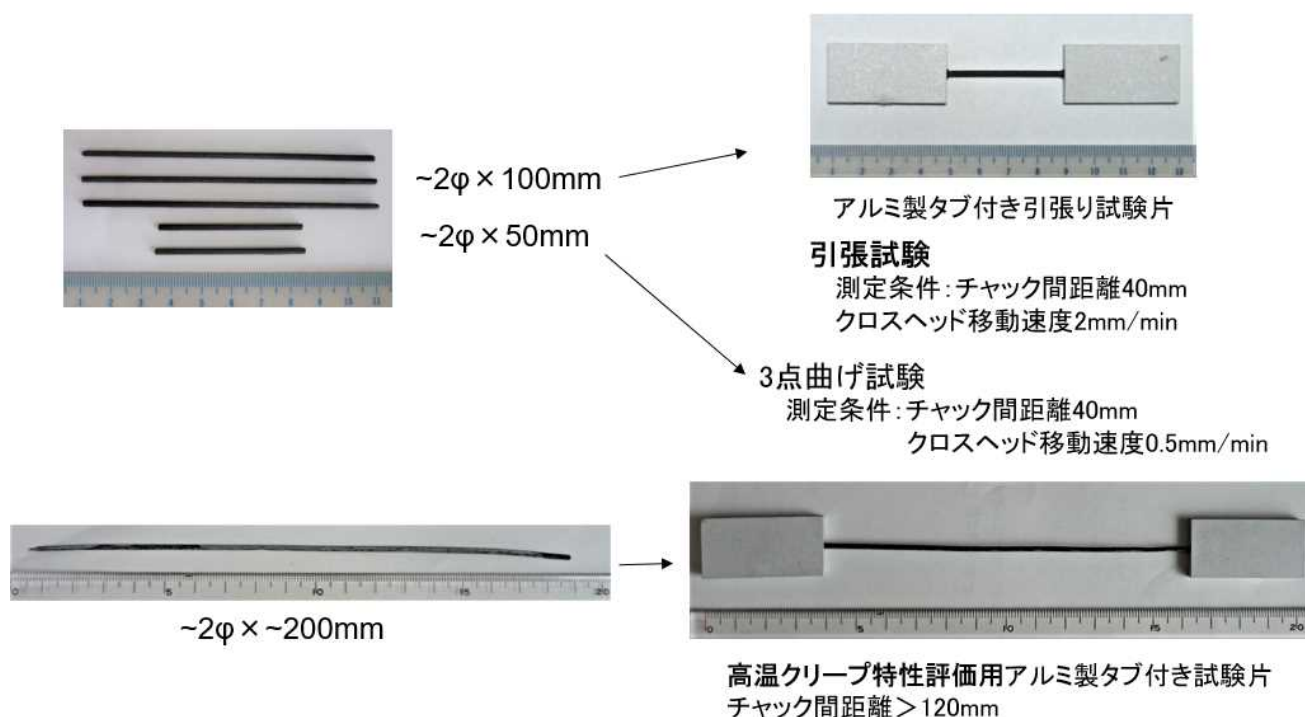


図50 棒状のミニコンポジットの曲げ試験と引張試験用試験片

(4) 新酸化物系セラミック複合材料の実用特性評価 (担当: 株式会社IHIエアロスペース)

研究方法

ジルコニアは水蒸気雰囲気および酸化雰囲気に優れる材料として、EBC (Environmental Barrier Coating) やTBC (Thermal Barrier Coating) に使用されており、ジルコニア繊維を用いた複合材料においてもSiC/SiCの課題である酸化劣化やAl₂O₃系複合材の課題である水蒸気劣化に対して耐久性が高いと期待される。しかしながら、開発材を実機に使用するためには、実環境を模擬した雰囲気において、実際に耐環境性が優れることを実証する必要がある。また、高温強度部材として使用するためには、エロージョン特性、クリープ特性、熱機械的疲労 (TMF) 特性などを取得する必要がある。

したがって、本研究では、試作された1D-CMCおよび2D-CMCについて、以下の方法で、実使用環境での実用特性を明らかにすることで、実機への適用可能性を検討した。

実環境を模擬した試験のうち、本研究では、試料の基本材料特性および高温暴露試験で得られた結果から、熱機械的疲労 (TMF) 特性評価はまだできないと判断した。

まず、1D-CMCについて以下の方法で試験を行った。

高温曲げ試験は、インストロン社製万能強度試験機4507を用いて、室温および1200°C、1400°C、1500°Cで3点曲げ試験を行った。**図51**に、試験機外観と試験条件を示す。

酸化雰囲気暴露試験は、まず、図52に示す、(株)モトヤマ製SUPER BURN SBH-2025で酸化雰囲気暴露を行った。暴露条件も図中に示した。暴露後の試料は、上記の室温曲げ試験、および、SEMによる観察を行った。



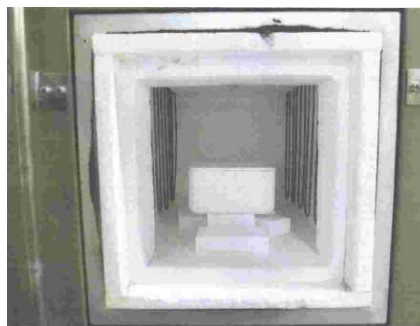
室温試験条件

試験温度(°C)	室温
試験雰囲気	大気
支点間距離(mm)	30
変位速度(mm/min)	0.5
支点直径(mm)	5
治具材質	SiC
ロードセル容量(kN)	1

高温試験条件

試験温度(°C)	1200	1400	1500
試験雰囲気	大気		
支点間距離(mm)	30		
変位速度(mm/min)	0.5		
支点直径(mm)	5		
治具材質	SiC		
ロードセル容量(kN)	1		
ヒーター	タンタルスーパー1800		
試験温度保持時間(min)	10		
試験温度測定位置	曲げ試験治具近辺		
試験温度測定方法	熱電対		
治具投入方法	治具を非加熱部から予め所定の温度へ加熱された試験部へ約 200mm の距離を 10mm/min の速度で移動させて投入した		

図51 3点曲げ試験の試験機外観と室温および高温試験条件



試験条件

温度 : 1400°C, 1500°C
 昇降温速度 : 10°C/分
 雰囲気 : 大気
 暴露時間 : 1 時間

図52 酸化雰囲気暴露装置と試験条件

水蒸気雰囲気暴露試験は、**図53**に示す熱処理装置により以下の条件で行った。

- ・温度 : 1400°C、1500°C
- ・昇降温速度 : 5°C・min⁻¹
- ・温度保持時雰囲気 : 80vol%H₂O + 20vol%空気 (室温100mL・min⁻¹相当)
 - 純水供給量 : 0.06mL・min⁻¹
 - キャリアガス種類 : アルゴンガス (太陽日酸(株)製G2グレード)
 - キャリアガス流量 : 20mL・min⁻¹
- 昇降温時雰囲気 : アルゴンガス、20mL・min⁻¹
- 暴露時間 : 1時間

暴露後の試料は、上記の室温曲げ試験、および、SEMによる観察を行った。

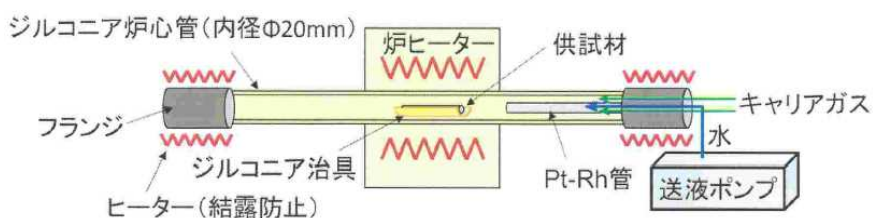


図53 水蒸気雰囲気暴露試験装置と暴露試験方法

エロージョン試験は、JAXA (高温度落差バーナー/材料・コーティング試験装置) およびJUTEM (石川島播磨重工業(株)製エロージョン試験機) を用いて2D-CMCについて実施した。試料は、焼成条件が1000°Cと1200°Cの2種類とした。試験条件を表7および表8に示す。

表7 焼成条件が1000°Cの試料の試験条件(JAXA装置)

試験条件	2D-CMC		
	SiC/SiC	CMC(ZB)-2	CMC(YSZ)-3
2D-CMC焼成条件	1000°C, N ₂ , 1h	1000°C, 真空中, 1h	1000°C,真空中, 1h
空気流量 (g/s)	46	46	46
灯油燃料流量 (g/s)	2.45	2.45	2.45
噴出口移動速度 (mm/s)	1	1	1
試験幅 (mm)	30.6	29.8	31
供試体距離 (mm)	84	98.2	119.2
気流速度 (m/s)	1021	940	821
動圧 (GPa)	178.2	146.3	109.4
温度 (°C)	1470	1580	1580
照射時間 (sec)	180	180	180

表8 焼成条件が1200°Cの試料の試験条件(JUTEM装置)
(SiC/SiCは比較材として1000°C焼成品を使用)

試験条件	2D-CMC		
	SiC/SiC	CMC(ZB)-4	CMC(YSZ)-5
2D-CMC焼成条件	(1000°C, N ₂ , 1h)	1200°C, 真空中, 1h	1200°C, 真空中, 1h
加熱方式	直流アーク加熱(20KW)		
ノズル径(mm)	φ75		
加熱率(MW/m ²)	1.5	1.2	0.8
電流(A)	150	120	78
ノズルからの距離(mm)	50	50	50
窒素流量(L/min)	40	40	40
酸素流量(L/min)	10	10	10
温度(°C)	1634	1963	1846
照射時間(sec)	180	180	180

クリープ試験は、アルミタブ付き1D-CMC試験片(図10)について、JUTEMの試験機(極超高温疲労試験機2号機(INSTRON社製 8502型)および東伸工業(株)製局部加熱炉)を用いて、以下の条件で行った。

- ・試験雰囲気/温度：大気中/1000、1200、1400°C
- ・昇温速度：20°C/min
- ・均熱時間：30min
- ・試験荷重：約20N~40N

図54に、試験機と試料のセット状況の外観を示す。

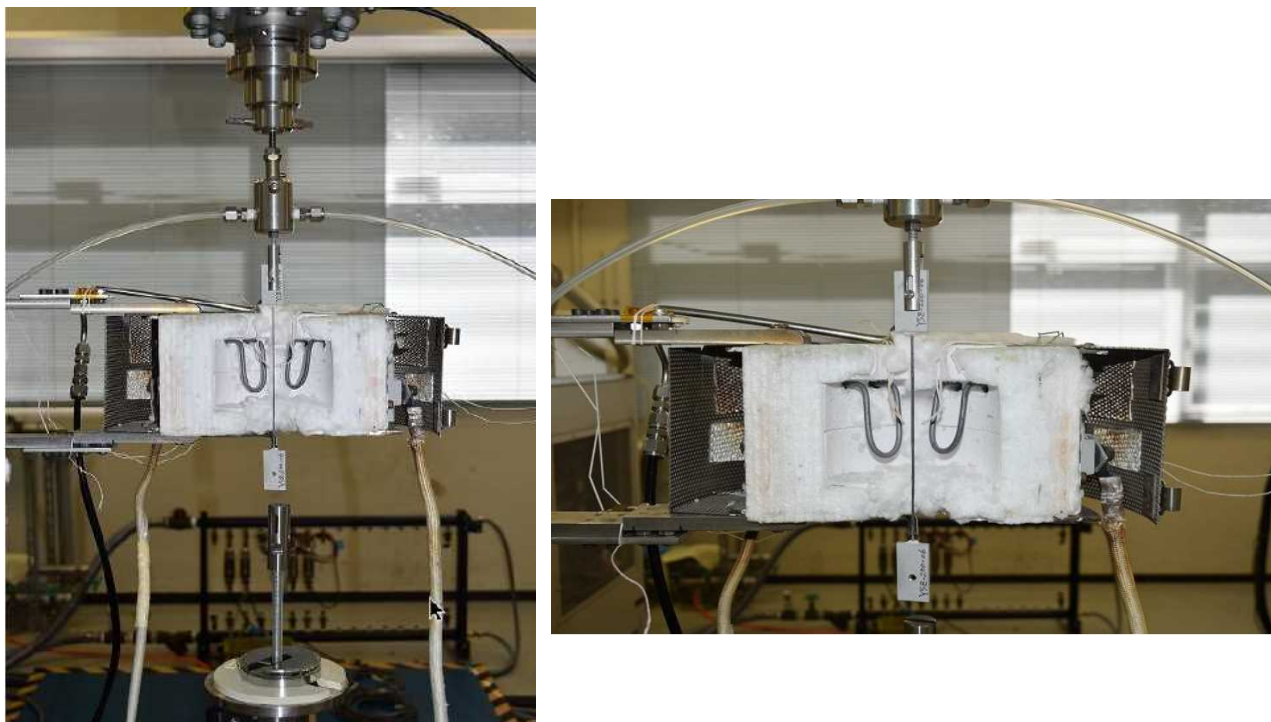


図54 クリープ試験機と試料のセット状況の外観

以下で、本研究で作製されたCMC（表9）である、1D-CMCおよび2D-CMCについて各評価項目を実施した結果を述べる。

表9 CMC 供試体仕様と試験項目

CMC	繊維前駆体	マトリックス原料	試験評価項目
CMC(ZB)	Zr-Y(0.1)-PCS(0.0125-0.075)	スラリー: BaZrO ₃ / Zr-Y(0.1)キシレン溶液 PIP: 5YSZ ポリマー	・室温曲げ試験(1D-CMC) ・高温曲げ試験(1D-CMC) ・曝露試験(酸化雰囲気、水蒸気雰囲気)(1D-CMC) ・エロージョン試験(2D-CMC) ・クリープ試験(1D-CMC) 分析(SEM 観察、EDX、XRD)
CMC(YSZ)	Zr-Y(0.1)-PCS(0.0125-0.075)	スラリー: 8YSZ/水 PIP: 5YSZ ポリマー	・室温曲げ試験(1D-CMC) ・エロージョン試験(2D-CMC) 分析(SEM 観察、EDX、XRD)
		スラリー: 8YSZ/プロパノール PIP: 5YSZ ポリマー	・高温曲げ試験(1D-CMC)
		スラリー: 8YSZ/水 PIP: 5YSZ ポリマー	・室温曲げ試験(1D-CMC) ・高温曲げ試験(1D-CMC) ・クリープ試験(1D-CMC)
CMC(SiC)	Zr-Y(0.1)-PCS(0.0125-0.075)	スラリー: SiC/PCS-UH キシレン溶液 PIP: PCS-UH	・高温曲げ試験(1D-CMC)
SiC/SiC (Type-S)	Type-S	スラリー: SiC/PCS-UH キシレン溶液 PIP: PCS-UH	・高温曲げ試験(1D-CMC) ・エロージョン試験(2D-CMC)

研究成果

(4-1) 基礎特性評価

(4-1-1) 室温曲げ試験

予備検討において、BZ系では暴露温度の上昇に伴い曲げ強度の保持率の上昇が確認されており、本検討ではCMC製造時の焼成プロセスが基礎特性に影響を及ぼすと推定されたため、CMCの焼成温度と昇温速度をパラメータとして1000℃で一次焼成された1D-CMCについて、さらに高温で熱処理を行った試料の室温曲げ試験を行った。表10に1D-CMC供試体の最高温度履歴と室温曲げ強度を示す。

図55に室温曲げ試験に使用した3点曲げ試験治具(圧子)の構成を示す。本治具は高温曲げ試験にも使用しており、曲げ試験開始前に治具質量25g、応力としてはおおよそ5MPa程度が試料に付加されている。下式(1)で計算される3点曲げ強度が5MPa以下の場合、試験開始前に試料は壊れることになる。室温曲げ試験における仕様は、図51中に示してある。

$$\sigma_{b3} = \frac{8LF}{\pi D^3} \quad (1)$$

ここで、 L は支点間距離、 F は試験片が破壊したときの最大荷重、 D は試験片の直径である。

表 10 1D-CMC 供試体の最高温度履歴と室温曲げ強度

CMC No.	最高温度履歴				繊維強度 (GPa) (標準偏差)	V _f (%)	曲げ強度 (MPa)	焼成による 重量変化率 (%)	
	温度 (°C)	昇温速度 (°C/h)	保持 時間(h)	雰囲気					
CMC (ZB)	8	1000	200	1	Ar	0.92(0.23)	13.9	34	-
	24	1300	300	1	Ar	0.92(0.23)	22.2	35	-0.04
	25	1350	300	1	Ar	0.92(0.23)	19.5	45	-0.72
	27	1400	300	1	Ar	--	13.6	31	-2.18
	14	1400	600	1	大気	--	11.6	77	-2.18
	16	1400	300	1	水蒸気	--	11.9	65	-2.88
	29	1450	300	1	Ar	--	15.3	41	-3.46
	32	1500	300	1	Ar	--	26.8	252	-2.67
	40	1500	200	0.5	Ar	0.74(0.24)	14.5	52	-
	15	1500	600	1	大気	--	11.4	121	-2.48
	18	1500	300	1	水蒸気	0.90(0.23)	12.0	139	-2.35
CMC (YSZ)	10	1000	200	1	Ar	--	10.7	71	-
	43	1500	200	0.5	Ar	--	24.8	32	-

図 56 に 1000°C 焼成供試体の室温曲げ試験における応力変位線図を示す。1000°C Ar で 1 時間焼成された CMC では ZB 系、YSZ 系いずれにおいても明確な疑延性を示し、繊維が改善された新酸化物系 CMC では界面機能を有することがわかった。この結果は図 44 の結果と一致した。

次に図 57 に 1300-1400°C 焼成供試体の応力変位線図を示す。明確な疑延性は示していないものの、応力の急激な低下を繰り返し発生しており、界面が機能することが示唆された。図 58 には、1450-1500°C で焼成した供試体の応力変位線図を示す。焼成温度が 1400°C を超えると応力の急激な低下が顕著に少なくなった。この要因としては、1500°C 焼成により界面機能の低下、もしくは、マトリックスおよび繊維の脆化劣化が生じた想定される。しかしながら、1D-CMC (ZB)-32 では、1500°C において 251MPa のおおきな曲げ強度を示した。

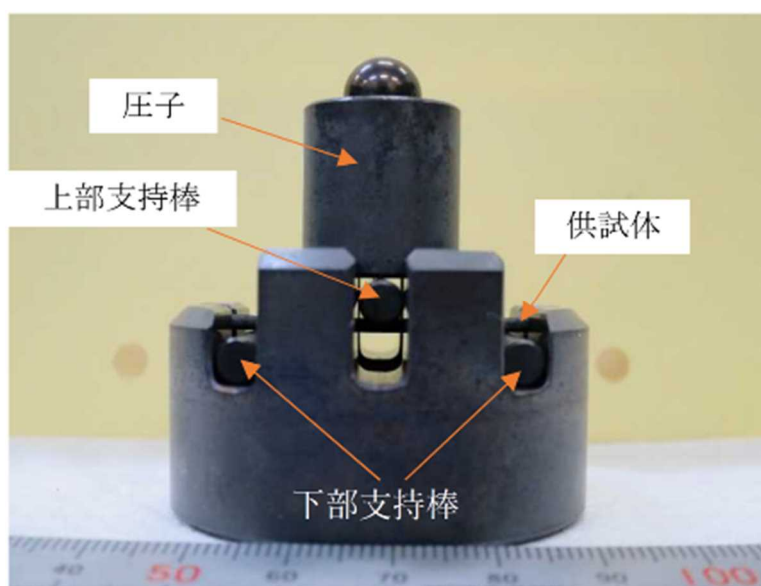


図 55 3 点曲げ試験治具構成

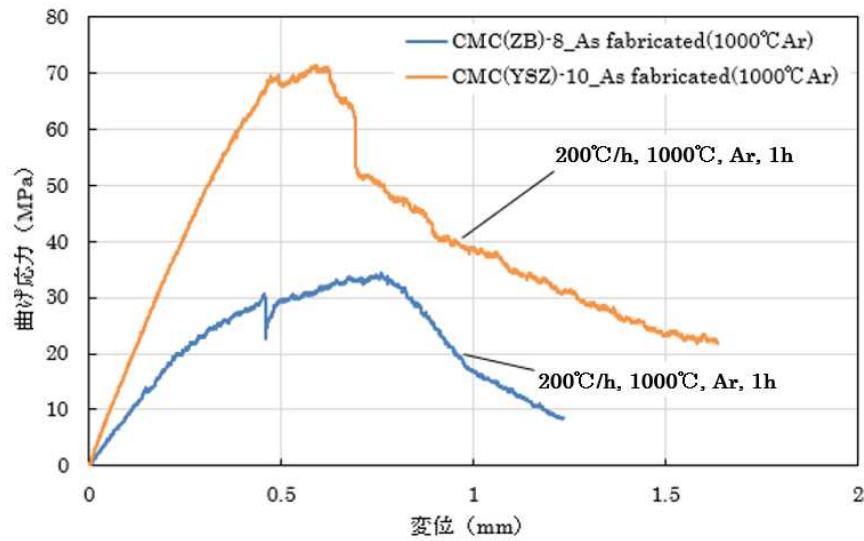


図 56 1000°C焼成 1D-CMC の室温曲げ試験における応力-変位曲線

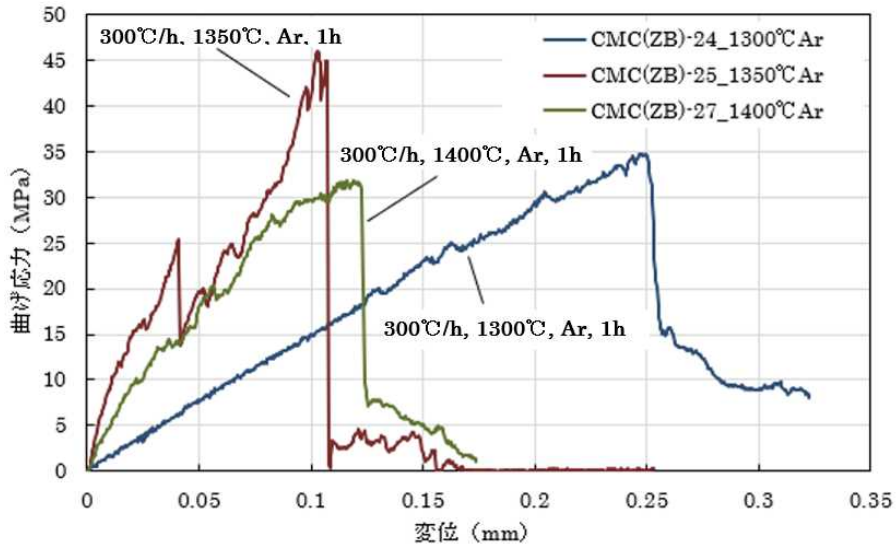


図 57 1300-1400°C焼成 1D-CMC の室温曲げ試験における応力-変位曲線

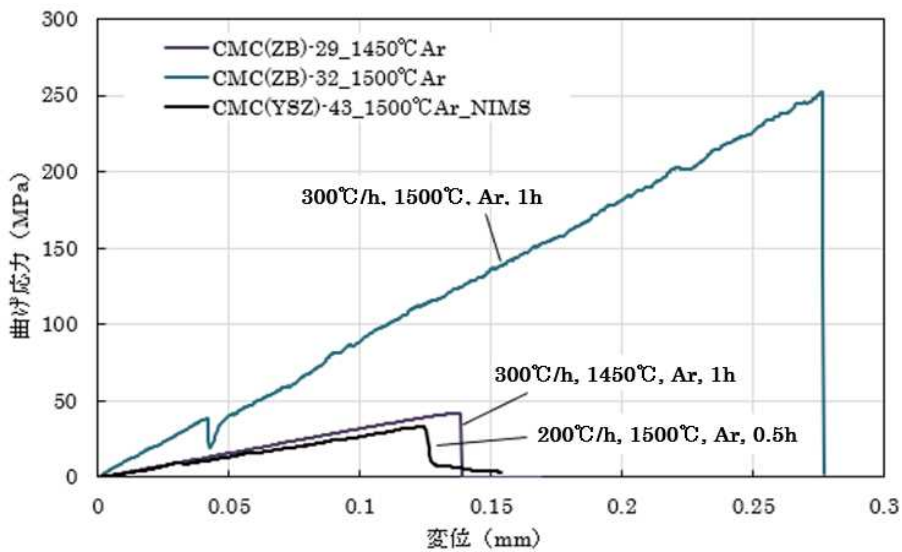


図 58 1450-1500°C焼成 1D-CMC の室温曲げ試験における応力-変位曲線

以上の結果を、1D-CMC(ZB)について、熱処理温度と曲げ強度の関係（表 10）を図 59 で可視化して比較した。昇温速度が 300°C/h、1h 保持の場合、1500°Cの熱処理において明確に強度が上昇し、特異的に 251MPa を示している。また、図 58 に示す通り、強度だけではなく、剛性も上昇している。これらは 1500°C、Ar、1 時間の焼成においてマトリックスの焼結が進んだためと推察される[21]。この現象はアルミナ系複合材料でも観察されている現象[13]である。一方、昇温速度が 200°C/h、0.5h 保持の場合は、1500°Cにおいても 52.1MPa の曲げ強度となっている。

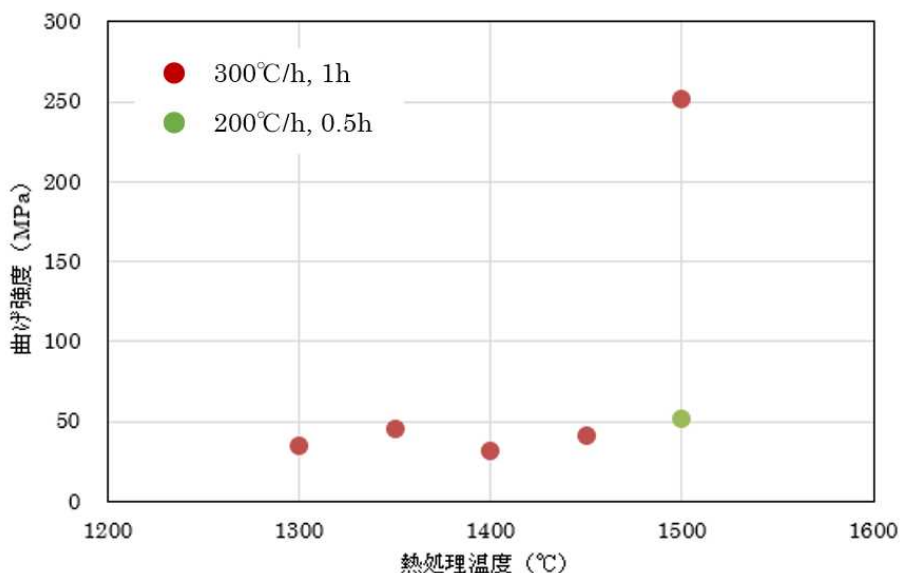


図 59 1D-CMC(ZB)の熱処理温度と室温曲げ強度の関係

これらの現象を精査するために、図 60 に、1D-CMC(ZB)の嵩密度と熱処理温度の関係を示した。昇温速度と保持時間についての比較から、昇温速度 200°C/h、0.5h 保持は 300°C/h、1h 保持に比べ、嵩密度が低い結果となった。この要因としては、昇温速度が遅い場合には、低温での焼結の進行により、昇温過程で熱応力によりき裂が多数発生したことが想定される。これにより、昇温速度 200°C/min、0.5h 保持の方が強度が低くなったと考えられる。

これらの結果は、CMC の二次焼成を 1500°Cでの高温処理を行うことでより耐熱性に優れた CMC を製造できるプロセスの可能性を示す。

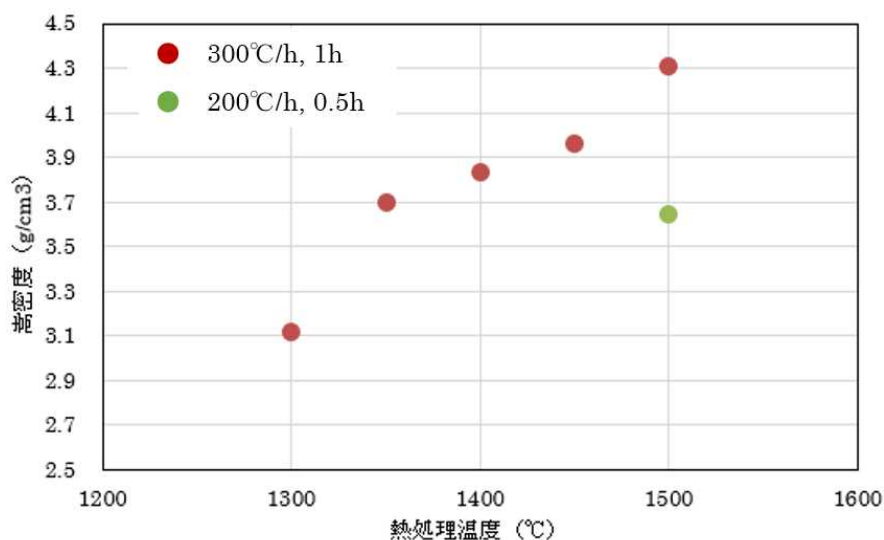


図 60 1D-CMC(ZB)の嵩密度と熱処理温度の関係

(4-1-2) 高温曲げ試験

表 11 に、1200℃、1400℃、1500℃での高温曲げ試験結果を示す。治具構成および試験機は室温曲げ試験と同様のものを使用した。また、試料の最高温度履歴は表 11 に示す通り、1000、1400、1500℃である。

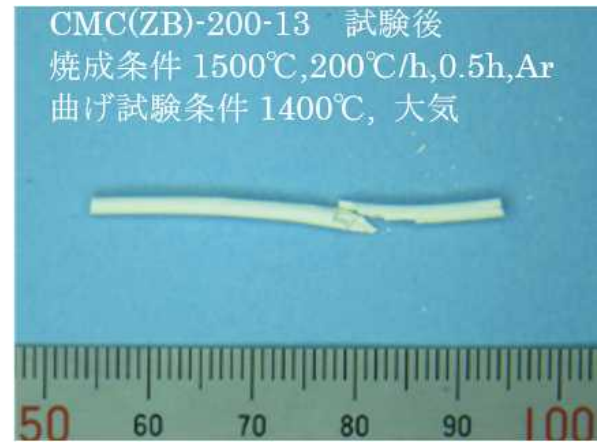
ZB 系および YSZ 系 CMC の高温曲げではいずれの試験温度においても、治具の圧子の荷重のみで破壊した。

図 61 に 1500℃、200℃/h で焼成した供試体の 1400℃高温曲げ試験前後の外観、および 1500℃、300℃/h で焼成した供試体の 1400℃高温曲げ試験前後の外観を示す。室温曲げ試験において、焼成時の昇温速度が速いと曲げ強度が低下することが確認され、焼成時でのき裂進展が多いことが示唆された。高温曲げ試験においては、いずれの昇温速度で焼成された供試体も治具の圧子で破壊していたものの、図 61 に示す通り、その形態が異なる結果となった。昇温速度が 200℃/h の場合、供試体が破断している一方で、昇温速度が 300℃/h の場合では破断せずに湾曲した。これは、先に述べたき裂による差異と考えられ、き裂が多いと想定される 200℃/h では脆性破壊を示したと想定される。破断せずに治具の最大変位まで湾曲する挙動は、ZB 系および YSZ 系 CMC では曲げ試験温度 1200℃、1400℃、1500℃いずれの温度でも確認された。高温におけるクリープ現象が確認された。

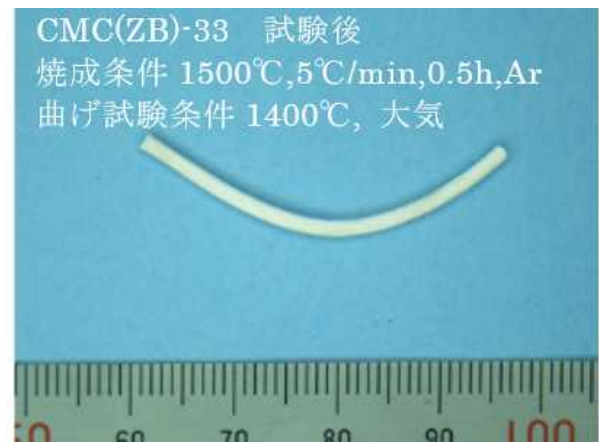
表 11 高温曲げ用 1D-CMC の最高温度履歴と高温曲げ試験結果

1D-CMC No.	供試体最高温度履歴				繊維強度 (GPa) (標準偏差)	V _f	試験温度 (℃)	高温曲げ 強度 (MPa)	焼成に よる重量 変化率 (%)	
	温度 (℃)	昇温速度 (℃/h)	保持 時間 (h)	雰囲気						
CMC (ZB)	6	1000	200	1	Ar	—	0.84	1400	—*	—
	13	1000	200	1	Ar	1.29(0.37)	0.116	1500	—*	—
	28	1400	300	1	Ar	—	0.139	1400	—*	-0.67
	33	1500	300	1	Ar	—	0.268	1400	—*	-1.9
	42	1500	200	0.5	Ar	—	0.298	1200	—*	—
	200-13	1500	200	0.5	Ar	—	0.371	1400	—*	—
CMC (YSZ)	19	1000	200	1	Ar	—	0.115	1400	—*	—
	20	1000	200	1	Ar	—	0.131	1500	—*	—
	35	1400	300	1	Ar	—	0.352	1400	—*	-2.48
	37	1500	300	1	Ar	—	0.385	1400	—*	-2.48
	44	1500	200	0.5	Ar	—	0.218	1400	—*	—
	45	1500	200	0.5	Ar	—	0.259	1200	—*	—
	200-16	1500	200	0.5	Ar	—	0.148	1200	—*	—
CMC (SiC)	22	1400	300	1	Ar	—	0.150	1400	41.7	-5.65
	23	1500	300	1	Ar	—	0.172	1400	—*	-24.31
Type-S/SiC	1400	300	300	Ar	3.18(0.87)	0.31-	1400	391	-3.94	

*曲げ試験昇温中に治具質量(約 25g)で変形した。治具質量 0.025(kg)×重力加速度 9.8(m/s²)=治具荷重 0.245(N)を算出し、治具荷重で破損した供試体の曲げ強度(MPa)を算出した。



1500°C、200°C/h で焼成した供試体



1500°C、300°C/h で焼成した供試体

図 61 焼成条件の異なる 1D-CMC の 1400°C 高温曲げ試験前後の外観

一方、表 10 に示したように、繊維のみ新氧化物系セラミックでマトリックスが SiC からなる 1400°C、300°C/h で焼成した 1D-CMC(SiC) の 1400°C での曲げ試験結果は 41.7MPa を示した。図 62 に、1400°C での曲げ試験の応力-変位線図を示す。また、図 63 に 1400°C まで 300°C/h で焼成した 1D-CMC(SiC) の 1400°C 高温曲げ試験前後の外観と、1500°C まで 300°C/h で焼成した 1D-CMC(SiC) の 1400°C 高温曲げ試験前後の外観を示す。1D-CMC(SiC) は 1400°C で焼成された供試体であれば、圧子で破壊せず、疑延性を示しつつ 41.7MPa の強度を示し、一方で、1500°C で焼成された供試体では、圧子の荷重のみで治具の最大変位まで変曲する挙動が確認された。1D-Type S/SiC が、1400°C での曲げ強度が 391MPa であることは 1D-CMC(SiC) の高温強度が 41.7MPa であった理由が、マトリックスに起因することを証明している。

これらの結果から、まず新氧化物繊維は 1400°C で焼成すれば 1400°C の耐熱性を示すことが分かった。一方で、マトリックスは少なくとも 1200°C 以上で軟化してしまうことが明らかとなった。また繊維においても 1500°C で焼成すると、軟化温度が低下し、1400°C において軟化する可能性が示唆された。繊維は Zr-Y-Si の三元系からなるセラミックである一方で、マトリックスは BaZrO₃ や YSZ、さらには SiC といった二元系あるいは単一のセラミックが複合している状態である。繊維の方が、耐熱性が高いことから、今後は平衡状態解析[22, 23]により、軟化点の最も高い多元系組成比を算出することで、新氧化物系の耐熱温度を上昇させることが可能であると考える。

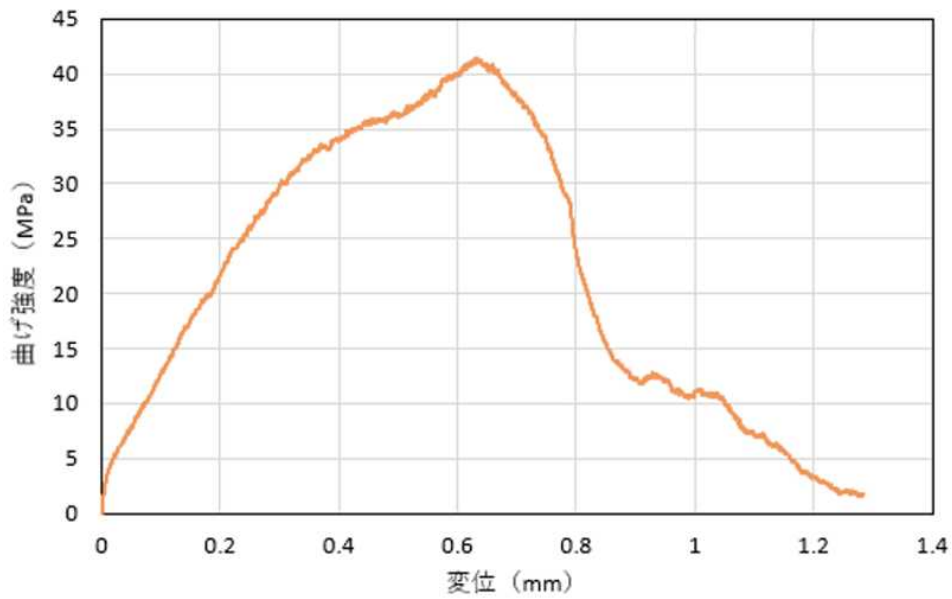


図 62 1400°C、300°C/h で焼成した1D-CMC(SiC)の 1400°C、大気中における応力変位線図

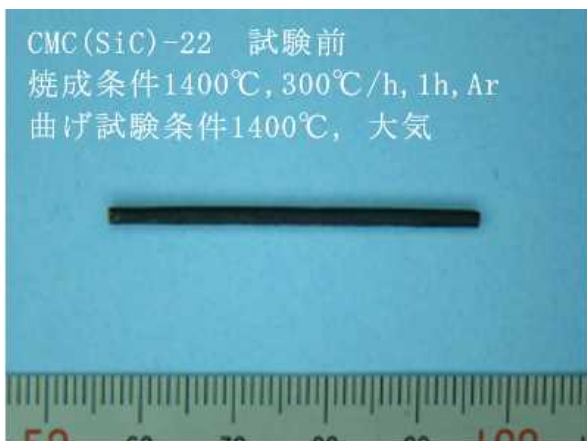


図 63 1400°Cあるいは 1500°Cまで 300°C/h で焼成した 1D-CMC(SiC)の 1400°C高温曲げ試験前後の外観

(4-2) 実用特性評価

(4-2-1) 曝露試験

酸化曝露試験および水蒸気曝露試験を所定の各曝露条件で行い、曝露後は、曝露前後での質量変化を評価するとともに、室温曲げ試験を実施した。

曝露前後での質量変化を表 12 に示す。質量変化率は Ar 雰囲気中で焼成された供試体における値と同等であり、酸化雰囲気及び水蒸気雰囲気において顕著な重量減少が生じないことがわかった。

表 12 曝露試験前後での 1D-CMC の質量および密度変化

試験		酸化曝露試験		水蒸気曝露試験	
1D-CMC		CMC(ZB)-14	CMC(ZB)-15	CMC(ZB)-16	CMC(ZB)-18
曝露温度(°C)		1400	1500	1400	1500
質量 (g)	試験前	0.2802	0.3061	0.2848	0.3107
	試験後	0.2741	0.2985	0.2766	0.3034
密度 (g/cm ³)	試験前	3.13	3.05	3.07	3.17
	試験後	3.83	4.31	3.92	4.80
質量変化率(%)		-2.18	-2.48	-2.88	-2.35
密度変化率(%)		22.3	41.4	27.8	51.5

図 64 に 1400°C、1500°C で曝露された 1D-CMC の曝露前後の曲げ強度測定結果を示す。また、図 65 に曝露後の室温曲げにおける応力変位線図を示す。図 64 に示す通り、大気中および水蒸気雰囲気中で曝露された供試体は、曝露温度の上昇に伴い強度が高くなった。表 11 に示す通り、十分な密度上昇も示しており、焼結が示唆された。また、図 65 に示したように、1400°C の酸化雰囲気では最大応力後に緩やかな応力低下が確認されたものの、破断伸びは小さく、温度上昇に伴いより顕著になった。また、疑延性はほぼ確認されず、さらには明確な繊維の引き抜けによる緩やかな応力低下も、1D-CMC (ZB)-14 を除けば確認されなかった。

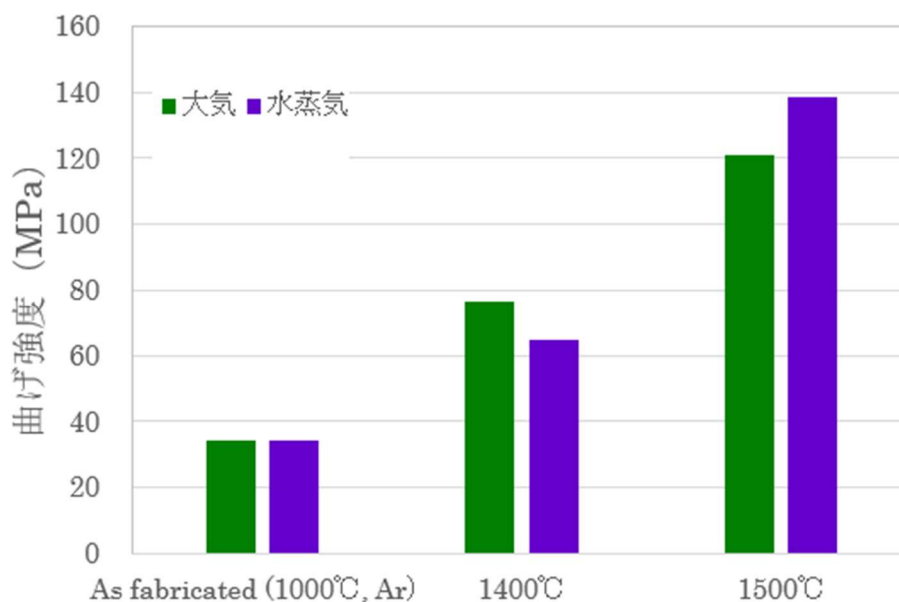


図 64 1400°C、1500°C で曝露された 1D-CMC の室温曲げ強度

図 66 に、曝露後の室温曲げ試験にて破断した 1D-CMC の破断面を示す。この破断面観察では、繊維マトリックス界面において、炭素は消失しているもののギャップが発生しており、繊維／マトリックス間の固着は確認されなかった。そのため、ギャップ界面層として機能している可能性はあるが、繊維の引き抜けはほぼ観測されず、上述の応力-変位曲線から界面機能が確認さ

れなかったことと一致する。さらに、酸化雰囲気および水蒸気繊維暴露において、1500℃では繊維に空隙が確認された。このことは、繊維は1500℃で劣化が顕著となるが、マトリックス強度は焼結により上昇し、結果的にCMCの強度が上昇したと考えるのが妥当である。繊維の劣化の原因は、温度あるいはマトリックスとの反応が考えられるが、8YSZをマトリックスとする場合も含め今後精査すべき課題である。

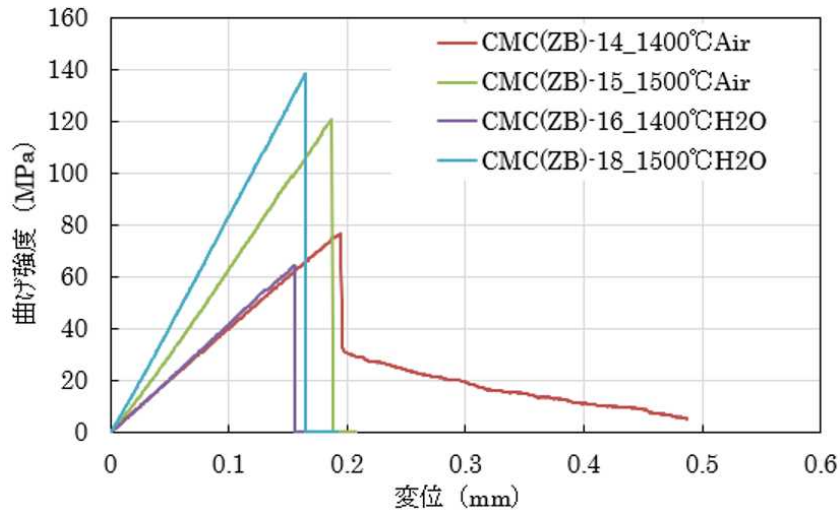


図 65 曝露後の室温曲げ試験の応力-変位曲線

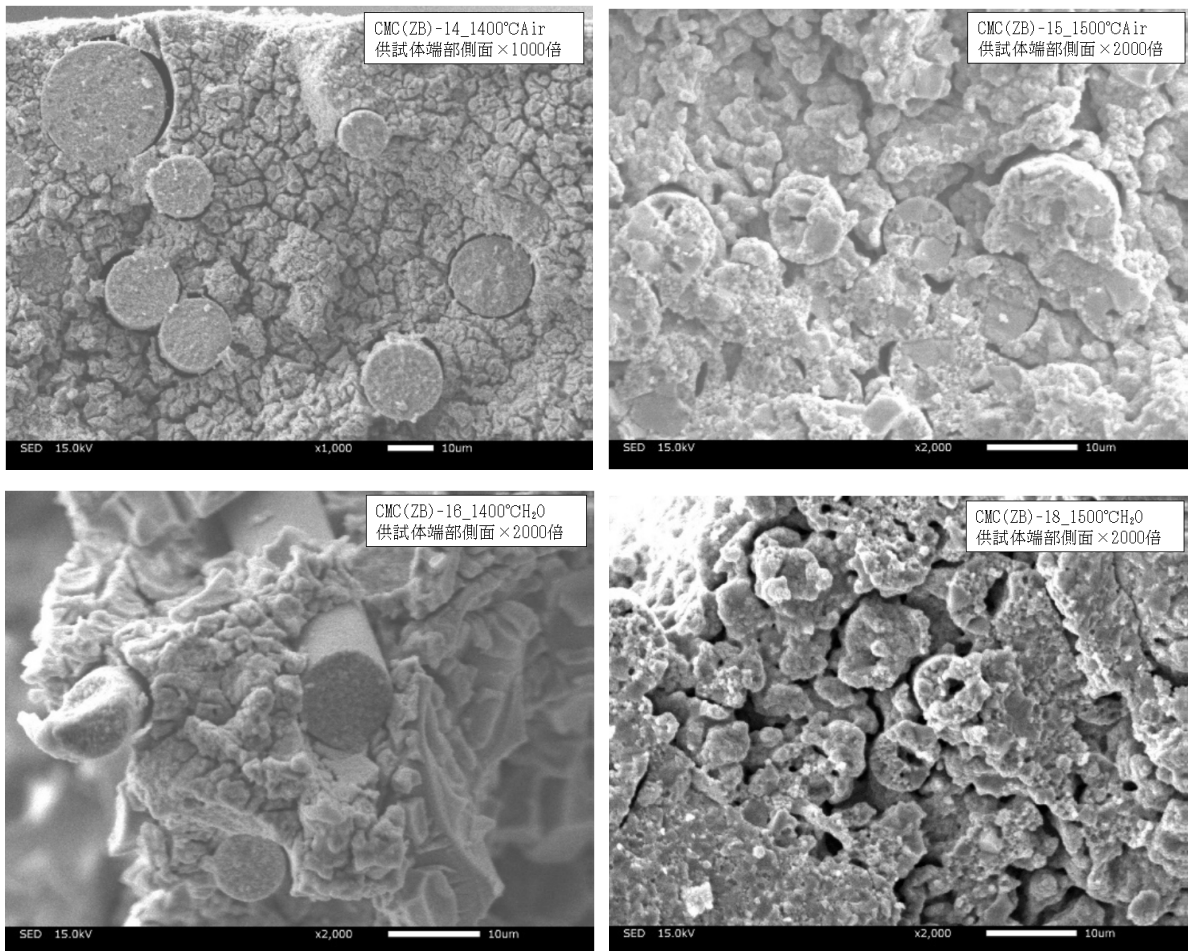


図 66 曝露試験後の室温曲げ試験による強制破面の SEM 写真

これらの結果から、暴露試験後の曲げ強度の向上はマトリックスの焼結の進行によると判断でき、マトリックス強度の方が繊維より高い状態となる可能性が示唆された。複合材料作製プロセスにおけるマトリックスの焼結条件を最適化する基本的なデータが得られた。さらに、暴露環境後における機械特性を維持する CMC 作製には、マトリックスが顕著な焼結を示す 1500℃以上の焼成において、劣化しない繊維の組成検討が、マトリックスの組成検討と同様に必要になると考えられる。

(4-2-2) エロージョン試験

エロージョン試験は JAXA と JUTEM の 2 つの設備を使用し、それぞれ表 7、表 8 に示す条件で実施した。表に示した通り、JAXA では焼成温度が 1000℃の 2D-CMC、JUTEM では 1200℃で焼成された試料を使用した。また、JAXA でのエロージョン試験装置は航空エンジンの実環境を模擬しており、JUMTE の設備では大気圏再突入などの環境を想定している。

図 67 に JAXA でのエロージョン試験における表面温度履歴および JUTEM での表面温度履歴を示す。JAXA のエロージョン試験では、ZB 系および YSZ 系の加熱条件は、2D-Type S/SiC (SiC/SiC) で 1450～1500℃程度を示した加熱条件よりも加熱率が高いにも関わらず、ZB 系および YSZ 系の表面温度が 1550～1580℃となった。

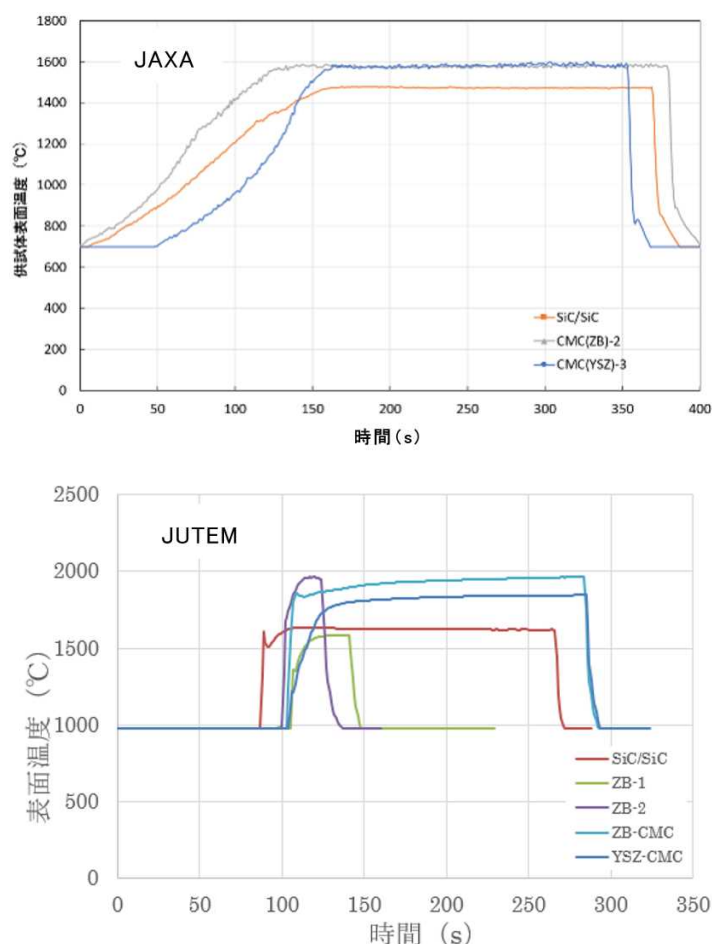


図 67 エロージョン試験における各装置での表面温度履歴(2色放射温度計)

この理由は以下のように説明できる。

図 68 に JAXA での試験前後の試料外観を示す。ZB 系および YSZ 系ともにエロージョン試験後に大きな変形を示し、また白色化している。この白色化に伴う放射率の低下により、表面温度が上昇したと考えられる。図 69 に JUTEM での試験前後の供試体外観を示す。さらに図 70 に JUTEM での試験後の加熱面および背面の ZB 系および YSZ 系の試料の外観を示す。JUTEM の試験では、加熱面ではなく背面のみが白色化した。



(試験前)

Type S/SiC

(試験後)



(試験前)

2D-CMC(ZB)-2



(試験後)



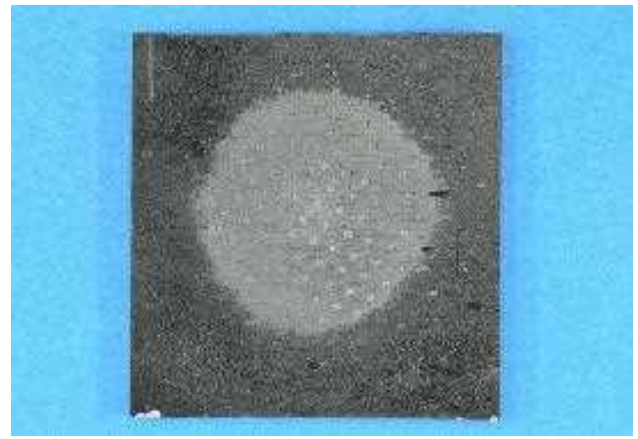
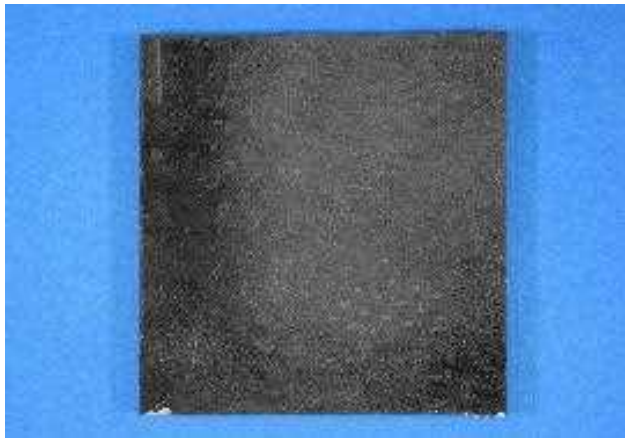
(試験前)

2D-CMC(YSZ)-3

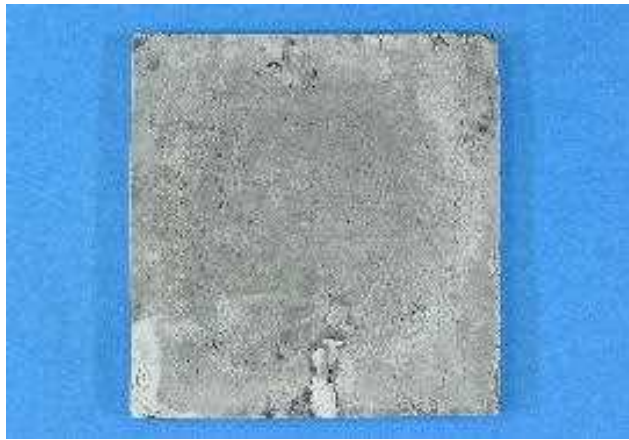


(試験後)

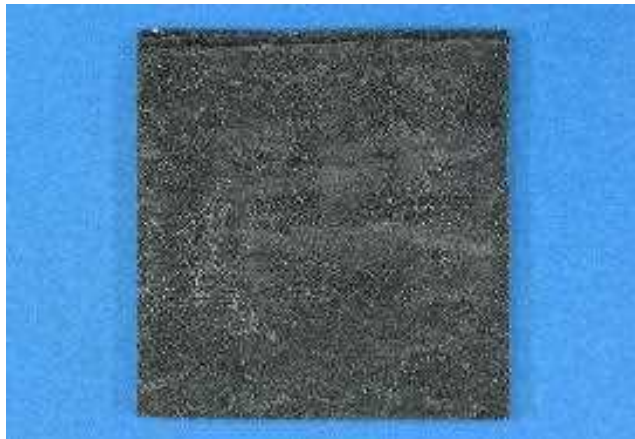
図 68 JAXA 装置による 1000°C 焼成 2D-CMC のエロージョン試験前後の試料外観写真



(試験前) Type S/SiC(1000°C焼成) (試験後)

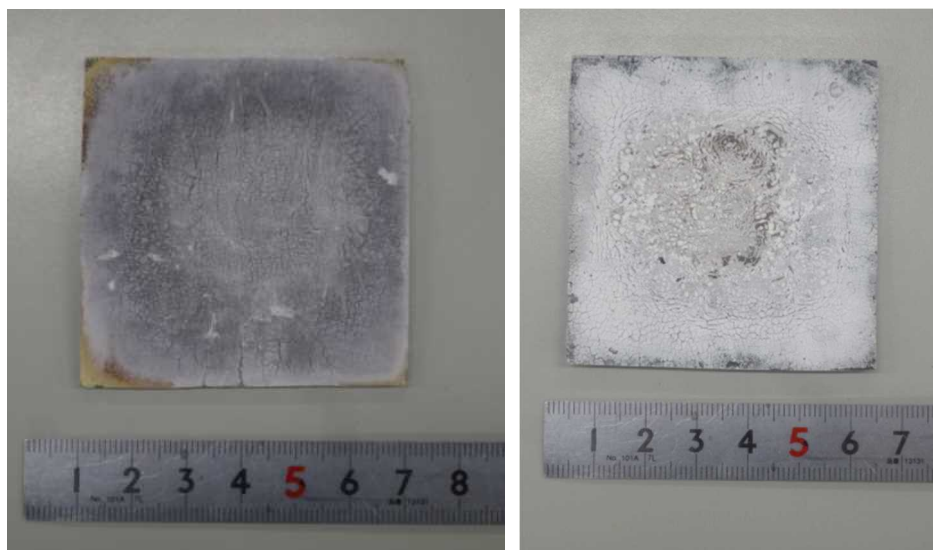


(試験前) 2D-CMC(ZB)-4(1200°C焼成) (試験後)

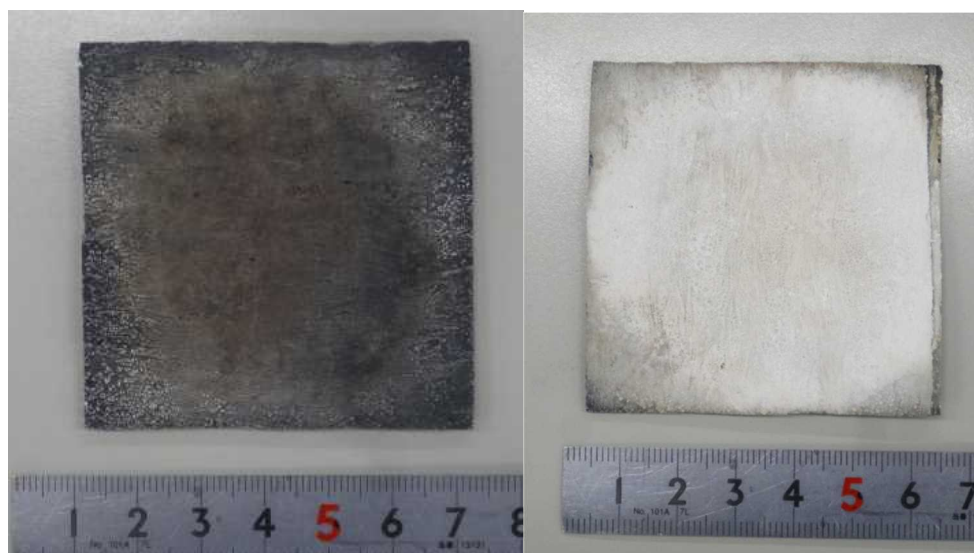


(試験前) 2D-CMC(YSZ)-5(1200°C焼成) (試験後)

図 69 JUTEM 装置による 2D-CMC のエロージョン試験前後の試料の加熱面外観写真



(加熱面) 2D-CMC(ZB)-4(1200°C焼成) (背面)



(加熱面) 2D-CMC(YSZ)-5(1200°C焼成) (背面)

図 70 JUTEM エロージョン試験後の試料加熱面および背面外観写真

白色化は酸化雰囲気である高温曲げ試験や暴露試験でも同様に観察されている。酸化雰囲気において白色化する要因としては以下の二つが考えられる。まずは繊維、マトリックスに含まれる数%程度と予想される残留炭素の酸化消失である。次に、考えられるのは原子空孔が酸素原子により閉塞されることで生じる色の変化[24, 25]である。ZrO₂にY₂O₃を添加するとZr⁴⁺イオンがY³⁺に置き換わり、格子間で自由電子が発生する。この状態で不活性にて焼成されると酸素原子が欠落した空孔が発生し、ここに自由電子が閉塞されることで黒色になる。酸化雰囲気による白色化は、空孔が酸素原子で埋まり、自由電子の閉塞が解消されるためと推定される。Ba²⁺とZr⁴⁺においても同様と予想され、ZB系およびYSZ系CMCで白色化した一因であると推察した。白色化を抑える方法としては、高融点黒色酸化物をマトリックスとすることが考えられ、例としてはNiO(融点1984°C)などが挙げられる。JUTEMでの試験において供試体背面が白色化したのは、図71に示す通り、供試体を上下で挟んでおり、気流が周り込みやすく、背面で淀みやすかったためであると推察した。つまりは、表面で上記反応が生じる前に、酸素が背面に流れたため白色化が背面でのみ生じたと考えられる。

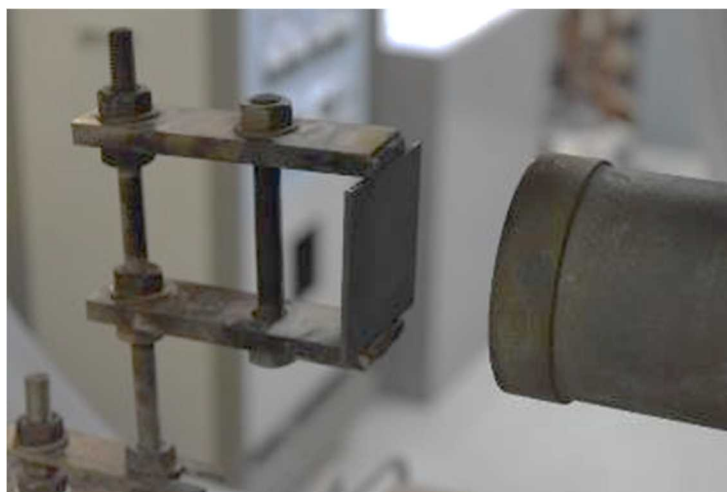


図 71 JUTEM のエロージョン試験における試料保持方法

表 13 に JAXA および JUTEM でのエロージョン試験結果をまとめて示す。JAXA のエロージョン試験では ZB 系、YSZ 系 CMC は焼成温度が 1000℃と低いため、残留する炭素量が大きく、そのためその消失に伴う重量減少が大きく、したがって、大きく変形したものの、JAXA、JUTEM 双方における試験で顕著な表面損耗は確認されなかった。また、JUTEM では動圧こそ低いものの、最高温度は 1200℃で焼成された ZB 系では 1900℃を超え、YSZ 系では 1800℃を超えた。1600℃以上の温度域では、SiC 系 CMC は Active 酸化により非常に激しい表面損耗が生じるが、新酸化物系では高い耐損耗特性を示すことが分かった。既に述べた暴露試験の結果などからも、新酸化物系が超高温で高い耐損耗特性を示すことは明らかである。また、ZB 系、YSZ 系それぞれ 1900℃、1800℃以上でも形状を維持できたことから、融点がそれ以上であることも明らかとなった。

表 13 エロージョン試験結果

試験装置	2D-CMC	表面温度 (°C)	重量減少率 (%)	エロージョン 量(mm)
JAXA	SiC/SiC	1470	0.89	0.00
	CMC(ZB)-2	1580	2.42	-0.11
	CMC(YSZ)-3	1580	4.43	-0.26
JUTEM	SiC/SiC	1634	1.03	0.07
	CMC(ZB)-4	1963	0.29	0.20
	CMC(YSZ)-5	1846	0.24	0.02

(4-2-3) クリープ試験

1 D-CMCの高温クリープ試験を所定の条件で、1000～1400℃で20～40Nにて最大10時間荷重負荷した。基本特性として先に得られた室温引張試験結果(表7、図48)では、0.1%歪み相当が20～40MPaであり、比例限界応力が20MPa程度であった。そこで、およそ10～20MPaに相当する20～40Nを荷重として設定した。

表14にクリープ試験結果を示す。1000℃では20N、8.5MPaにて10時間破断することなく、応力負担でき、40Nでは荷重負荷数秒後で破断した。本結果とこれまでの考察から、1000℃までは少なくとも複合材としての機械特性を示すことがわかった。しかし、1000℃、8.5MPa、10時間におけるひずみは0.4%となり、これはCMCとして非常に大きなひずみ量である[26-28]。例えば、SiC/SiCの場合、0.4%ひずみを発生させるのに必要な条件として1200℃、110MPaでおおよそ1000時間となる[27]。

表 14 1D-CMC のクリープ試験結果

1D-CMC	CMC(YSZ)- 200-006	CMC(YSZ)- 200-007	CMC(YSZ)- 200-010	CMC(YSZ)- 200-011	CMC(YSZ)- 200-014	
試験温度 (°C)	1000	1400	1000	1200	1400	
付加荷重 (N)	20	40	40	20	20	
錘重量 (g)	2050	4080	4080	2050	2050	
破断時間 (h)	-	-	0.001	-	0.001	
破断位置 (mm)	-	-	上 9	-	上 60	
試験前	径 (mm)	1.73	1.61	1.55	1.55	1.63
	長さ (mm)	223.27	221.62	217.96	217.47	218.13
	重量 (g)	17.963	17.857	17.676	17.614	18.234
試験後	径 (mm)	1.77	-	-	-	-
	長さ (mm)	224.17	-	-	-	-
	重量 (g)	17.918	17.541	17.809	17.676	18.207
備考	10 時間以上経過 RUNOUT	均熱時間中に 上部タブより抜け 落ちた	負荷後数秒で 破断	負荷時に上部 タブより抜け落 ちた	負荷後数秒で 破断	

高温でのクリープ特性の向上も今後の課題であり、上述した繊維と耐熱性の向上を行うことで改善できると考えられる。

参考文献

- [1] 鉄井利光, 原田広史, 長谷川良雄, “超高温用酸化物系CMCの開発”, 第43回日本ガスタービン学会定期講演会(米子)講演論文集 (2015) A-12.
- [2] 特許6238286号, “ジルコニア連続繊維とその製造方法”, 国立研究開発法人 物質・材料研究機構.
- [3] 郡司天博, “メタロキサン化合物の合成とその酸化物系セラミックス前駆体としての性質に関する研究”, 東京理科大学学位論文 (1992), pp. 62-86.
- [4] He-Yi Liu, Xian-Qin Hou, Xin-Qiang Wang, Yan-Ling Wang, Dong Xu, Chen Wang, Wei Du, Meng-Kai Lü, and Duo-Rong Yuan, “Fabrication of High-Strength Continuous Zirconia Fibers and Their Formation Mechanism Study”, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 87, No. 12 (2004), pp. 2237-2241.
- [5] Lin Wang, Benxue Liu, Yongshuai Xie, Dehua Ma, Luyi Zhu, and Xinqiang Wang, “Effect of high-pressure vapor pretreatment on the microstructure evolution and tensile strength of zirconia fibers”, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 102, No. 8 (2019) pp. 4450-4458.
- [6] 桑田和弘, 鍋井栄二, 田中伸, “アルミナ系酸化物連続繊維及びその製造方法”, 特開2017-179619号.

- [7] 川中朝一, 杉下高昭, 鍋井栄二, “ジルコニア連続繊維の製造方法”, 特開平4-91227号.
- [8] 長谷川良雄, 鈴木将, 小堀武夫, “非電子線不融化による第4世代SiC繊維(2)”, 第39回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2020), pp. 31-32.
- [9] 長谷川良雄, 秦青, 鉄井利光, “超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料用強化繊維の開発”, 日本ガスタービン学会誌, Vol. 49, No. 3 (2021), pp. 75-82.
- [10] 市川宏, “ポリカルポシランを前駆物質とする炭化ケイ素繊維の製造に関する研究”, 大阪大学学位論文 (1986), pp. 125-143.
- [11] Qing Qin, Yoshio Hasegawa, Toshimitsu Tetsui, “Development of High-strength Continuous Zirconia Fibers for Oxide/Oxide Composites”, JCS-Japan (2022) (In Press) .
- [12] 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的構造材料」研究開発成果報告書, C45 酸化物系軽量耐熱部材の開発, (2019), pp. 139-142.
- [13] 長谷川良雄, 越坂亜希子, 新関智丈, 牛田正紀, 西川紘介, 桑田和弘, 垣澤英樹, “ポリアルミノキサン系無機高分子PIP法によるアルミナ系繊維強化CMCの開発(3)”, 第37回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2018), pp. 77-78.
- [14] 福島明, 関川貴洋, 牛田正紀, 野上龍馬, 田麥あづさ, 西川紘介, 栗村隆之, 松本峰明, 垣澤英樹, 長谷川良雄, 新関智丈, 桑田和弘, “酸化物系セラミックス複合材料部材の開発”, セラミックス, 55, No. 6, pp 427-430 (2020).
- [15] 長谷川良雄, 小堀武夫, “非電子線不融化による第4世代SiC繊維(3)”, 第40回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2021), pp. 61-62.
- [16] Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, and Pierre Villars, “Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 50 (2011) 11RH02.
- [17] 梅澤正信, “PIP法によるSiC連続繊維/SiCマトリックス複合材の開発”, セラミックス, Vol. 34, No. 4 (1999), pp. 294-297.
- [18] 佐藤光彦, “チラノ繊維の開発とセラミックス基複合材料への応用”, 日本複合材料学会誌, Vol. 25, No. 1 (1999), pp. 9-15.
- [19] 鉄井利光, 原田広史, “超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発”, 第46回日本ガスタービン学会定期講演会講演論文集 (2018), A-7.
- [20] 鉄井利光, 原田広史, “ジルコニア連続繊維と酸化物系セラミックスからなる複合材料とその製造方法”, 特許6327512号.
- [21] 松井光二, “イットリア安定化ジルコニアの焼成メカニズム”, TOSOH Research & Technology Review Vol.55 2011.
- [22] 菖浦一久, “セラミック研究のための熱力学データベース開発”, 耐熱複合材・コーティングの高度化研究会 第2回ワークショップ 2021年7月8日.
- [23] 熱力学計算ソフト: CaTCalcXE and CaTCalcSE, 株式会社計算熱力学研究所.
- [24] Chen, M., Hallstedt, B., Gauckler, L., “Thermodynamic modeling of the ZrO₂-Y₂O₃ System”, Solid State Ionics, Vol.170, (2004) pp.255-274.
- [25] Constantini, J.M., Beuneu, F., Gourier, D., et.al., “Color centre production in yttria-stabilized zirconia by swift charged particle irradiations”, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.16, No.23, (2004).
- [26] Shijie Zhu, Yutaka Kagawa, “Evaluation of Creep SiC/SiC Ceramic Matrix Composites”, 生産研究 53巻, 9・10号 (2001).
- [27] A.G.Evans, C.Weber, “Creep damage in SiC/SiC composites, Materials Science and Engineering”, A 208 (1996), 6.
- [28] D.Kiser, A.Almansour, and C.Smith etc., “Evaluation of CVI SiC/SiC Composites for High Temperature Applications”, The 41st Annual Conference on Composites Materials, and Structures, 2017.

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果

CMCに必須の酸化物系強化繊維として、ジルコニア系連続繊維は現在工業的に生産されていない。その製造プロセスを構築できる可能性を本研究では見出した。室温引張強度2GPaの連続繊維開発を目標にしてはいたが、結晶成長制御が可能な組成の存在が示唆される成果は目標を超えるものであった。50Hのマルチホールノズルで紡糸を行い、繊維を量産する基本プロセスが開発できたことは、開発した繊維を用いる複合材料製造プロセス開発のモチベーションとなり、社会的インパクトは大きい。室温強度ではあるが、曲げ強度300MPaを実現できることが示せたこと、想定してはいたが、第一世代CMCであるSiC/SiCよりはるかに高温の耐エロージョン特性が確認できたことも、第二世代CMC実現の可能性を高めることができた。

今後の課題は耐高温クリープ性の向上であるが、本研究の目標が明確に定まったという観点から、研究継続のポテンシャルが高まったと考えている。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

金属材料が使用困難な高温部位用の耐熱材料としてセラミック基複合材料（CMC）が次世代材料として注目され続けてきた。2015年に、GEがCMCであるSiC/SiCを使った次世代航空機エンジンである「LEAP」の飛行テストに成功し実用化され、2019年には、2000台/年のエンジン製造が実現している。このCMCの実現を可能にしたのは、日本カーボン(株)の高性能SiC連続繊維であるが、このSiC繊維の量産のためにGEと仏サフラングループと共に合弁会社NGSアドバンストファイバー株式会社を設立し、2016年から新工場で本格量産（10トン/年）を開始し、さらに米国内にも同様の工場を建設し、既に生産を開始している。

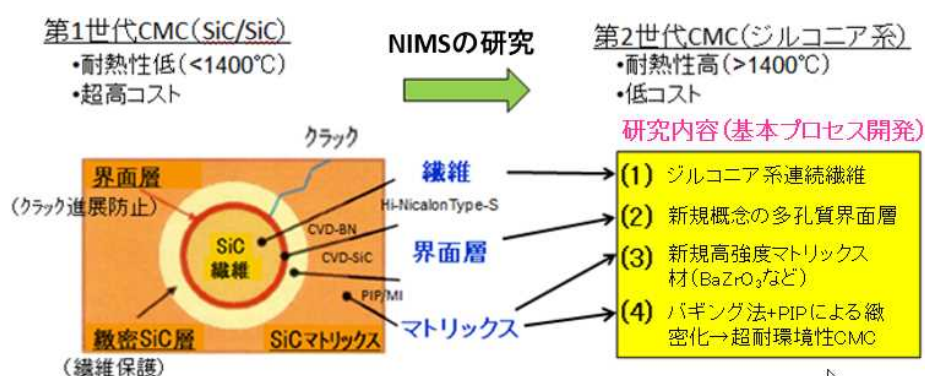
このような現状は、CMCの実用化にとっては待ちに待ったものであるが、これを契機に、これまで優位であった日本のCMCの素材と製造技術が、海外企業に先行を許すこととなった。当然、国内のCMC産業再生の社会的要請が高まってきており、我々は、その打開策として、以下のような提案をするに至っている。

SiC/SiCは、次のような二つの大きな欠点がある。①この材料は、高温強度は良好であるものの、耐環境性に限界がある（酸化する）ため、最高使用温度は1400℃程度にとどまっている。②SiC繊維およびCMCの製造プロセスは超高コストである（金より高いと言われている）。

したがって、更なるジェットエンジンの性能向上をもたらすためにはより高温で使用できる安価なセラミック複合材料（第二世代CMC）が必要である。欠点②については、SiC繊維の原料からCMCまで、各製造プロセスで現状よりはるかに低コストのプロセスを提案しており、今後、改善が大いに期待できるが、①については材料の本質的な欠点であり、SiC/SiCでは、耐環境性コーティングを施して1400℃の耐熱性を確保しているに過ぎない。

このような二つの欠点を同時に解決するためには、安価で、1400℃を超える超高温域において、本質的に耐環境性が良好な酸化物系材料の適用が必須であるという結論に至る。しかしながら、これまで検討されてきた、アルミナなどの従来の酸化物系複合材料はSiC/SiCに較べると高温強度が大幅に低いため、超高温部位への使用はできない。そこで、本研究の提案者らは、従来続けていたジルコニア系連続繊維とこれを利用する酸化物系CMCの研究を、2019年度から2021年度まで本制度を利用して継続し、実用的な強度を有するジルコニア系連続繊維の開発の可能性と、すでに開発していた新材料であるBaZrO₃や安定化ジルコニアをマトリックスに用いた複合材料が、予想通りの、SiC/SiC複合材料より優れたエロージョン特性などの耐環境性を有することを見いだすに至った。

これら、超低コストSiC/SiCの工業生産プ



第二世代 CMC 開発のための NIMS の研究

プロセスの構築や、第二世代CMCの開発を事業化しようとする国内企業は存在しており、我々ともコンタクトをとっているが、企業化するためには、さらに基礎研究と、それに基づく基盤プロセスの構築と統合が必要で、本制度のような研究支援事業を利用することが必須である。

NIMSは2022年度の防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度を利用して、株式会社ニチビとともに研究開発の継続を計画している。ニチビはアルミナ繊維を上市しており、ジルコニア繊維についても長年研究開発を行っている。水系乾式紡糸技術に経験豊富な同社は、NIMSの本研究成果に極めて大きな関心を持っており、両者の基礎研究成果と紡糸技術の融合で、第二世代CMCの実現と、国内産業の活性化に寄与できると確信している。



適用が期待されるニチビの水系乾式紡糸により試作されたジルコニア連続繊維

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本事業での研究では、4件の学会発表と3件の学術論文、および2件の特許出願（1件は出願準備中で6月中に出願予定）を行った。学会発表は、

- ・第48回日本ガスタービン学会定期講演会（2020）
- ・第49回日本ガスタービン学会定期講演会（2021）
- ・第39回無機高分子研究討論会（2020）
- ・第40回無機高分子研究討論会（2021）

学術論文は

- ・日本ガスタービン学会誌（2報）
- ・Journal of the Ceramic Society of Japan（1報）

である。

これらのうち、

- ・長谷川良雄，秦青，鉄井利光，“超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料用強化繊維の開発”，日本ガスタービン学会誌，Vol. 49，No. 3（2021），pp. 75-82.

が、学会賞（論文賞）受賞した。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

NIMS研究業務員（現在NIMSエンジニア）として本研究開発を分担して遂行するために、秦青を採用し、研究を効率よく実施した。

5. 2 経費の効率的執行

特になし。

6. まとめ、今後の予定

CMCに必須の酸化物系強化繊維として、ジルコニア系連続繊維は現在工業的に生産されていない。その製造プロセスを構築できる可能性を本研究では見出した。室温引張強度2GPaの連続繊維開発に成功し、50Hのマルチホールノズルで紡糸を行い、繊維を量産する基本プロセスが開発できた。開発した繊維を用いて製造した複合材料の耐環境性の評価から、今後の課題は繊維の耐熱性および複合材料の耐高温クリープ特性の向上であり、これを解決することにより、第二世代CMC製造技術を確立し、複合材料の分野で再び世界をリードすることができる。

そのために、本研究成果を基礎としてさらに研究を継続し、繊維の耐熱性を向上させて、なおかつ工業的製造プロセスを構築することが必須である。

具体的取り組みとして、2022年度の防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度に、株式会社ニ

チビとともに「CMC用強化材に用いる高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産プロセスの確立」をテーマに応募し、採択されれば、耐熱性ジルコニア繊維の改良と、連続繊維製造プロセス、織布化、CMC化、の基本プロセスの確立を行い、確立されたそれぞれを統合する。

また、NIMS内での自主研究はこれまで通り継続し、ガスタービン学会、無機高分子研究討論会などでの学会発表と、論文発表を行う予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	3件
学会発表	4件
展示・講演	該当なし
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号（出願日）	出願区分	出願国	登録番号（登録日）
ジルコニア連続繊維の前駆体製造方法およびジルコニア連続繊維の製造方法	鉄井利光 長谷川良雄 秦青	出願	特願 2022-79316 (2022年5月13日)	国内	日本	

(3) その他特記事項

該当なし。