

令和 4 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

高温の耐環境性に優れた高じん性共晶セラミックス複合材料の創製

令和 5 年 5 月

株式会社 超高温材料研究センター

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、株式会社超高温材料研究センターが実施した令和4年度「高温の耐環境性に優れた高じん性共晶セラミックス複合材料の創製」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、1500-2000℃のジェットエンジン内部の模擬環境に長時間暴露されても劣化せず、1500-2000℃において室温と同等の機械的強度及びジェットエンジン部材として必要な破壊じん性を有する共晶セラミックス複合材料を実現することを目的とした基礎研究を実施する。このため、5年間の業務において、まず、1500-2000℃のジェットエンジン内部の模擬環境に暴露された後に機械的強度が低下しない（例えば、高温水蒸気により腐食されやすい Al_2O_3 などを含まない）新規の共晶セラミックス材料を見出す。さらに、この共晶セラミックス材料をセラミックスマトリックス複合材料(CMC)用繊維、CMC用マトリックス及びCMC用皮膜への展開を図ることにより、共晶セラミックス材料の高温高耐環境性を維持しながら、破壊じん性にも優れる共晶セラミックス複合材料の実現を目指す。

具体的には、以下に示す材料又は技術の確立を目指した研究を実施する。

- (1) 従来にない高温高耐環境性共晶セラミックス材料を実現
- (2) (1)の材料組成物からなる繊維の紡糸技術を確立（次々世代CMC用繊維の実現）
- (3)-1 (1)の材料の破壊じん性を改善するため、同一材料組成物及びSiC繊維の複合化技術を確立（次世代CMC基材の実現）
- (3)-2 (1)の材料の破壊じん性を改善するため、同一材料組成物及び高融点扁平金属粒子の複合化技術を確立（汎用的高温高耐環境性CMC基材の実現）
- (3)-3 (1)の材料の破壊じん性を改善するため、同一材料組成物及び(2)で実現する共晶セラミックス繊維の複合化技術を確立（次々世代 CMCの実現）
- (4) (3)の各材料において、SiC繊維、共晶セラミックス繊維、高融点扁平金属粒子及び繊維の皮膜に起因して悪化する高温耐環境性を改善するため、マトリックスと同一組成の皮膜形成技術を確立

本研究の最終目標は各材料について以下のとおりとする。

- (1) 高温高耐環境性共晶セラミックス材料
 - ・1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率：80%以上
 - ・1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の90%以上
- (2) 高温高耐環境性共晶セラミックス繊維
 - ・直径：30 μ m以下
 - ・引張強度：2.5GPa以上
- (3)-1 「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料
 - ・室温曲げ強度：400MPa以上
 - ・1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の80%以上
 - ・室温破壊じん性値：15MPa \cdot m^{1/2}以上
- (3)-2 「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料
 - ・室温曲げ強度：500MPa～600MPa以上（成形法により目標値が異なる）
 - ・1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の70%以上
 - ・室温破壊じん性値：10～12MPa \cdot m^{1/2}以上（成形法により目標値が異なる）
- (3)-3 「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料
 - ・室温曲げ強度：400MPa以上
 - ・1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の90%以上
 - ・室温破壊じん性値：15MPa \cdot m^{1/2}以上
- (4) 高温高耐環境性共晶セラミックスの皮膜形成後の(3)の各複合材料

・ 1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率： 80%以上

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

最終目標を実現するために、克服又は解明すべき要素課題は以下のとおりである。

(1) 共晶セラミックス材料の高温耐環境性の改善

共晶セラミックス材料、例えば Al_2O_3 -YAG共晶セラミックス材料は、その融点直下の1700℃の高温においても室温と同等の機械的強度を維持し、また同温度の大気中に長時間暴露されても組織変化がなく、暴露前と同等の機械的強度を維持するなど、従来の高温構造材料では得られない、優れた高温耐環境性を有している。一方、ガスタービンなどの燃焼ガスには水蒸気が含まれ、優れた高温耐環境性を有する共晶セラミックス材料であっても、1400℃を越える水蒸気を含む環境下では、その構成相の Al_2O_3 が消耗し腐食が急激に進んで、短時間で機械的強度が著しく低下する。そこで、本研究においては、1500～2000℃において室温と同程度の機械的強度を有し、1500～2000℃の模擬環境に暴露されても組織変化及び機械的強度の低下が殆どない新規の共晶セラミックス材料を実現する。

(2) 高温高耐環境性共晶セラミックス繊維の紡糸技術の確立

要素課題(1)において見出された、高温高耐環境性共晶セラミックス材料を繊維化できれば、1500～2000℃の水蒸気を含む環境に長時間暴露されても暴露前と同等の機械的強度を維持する、従来のセラミックス繊維にはない、優れた高温高耐環境性を有する繊維を得ることが期待できる。そこで、要素課題(1)において実現した、高温高耐環境性共晶セラミックスについて繊維化を試み、CMCの強化用繊維として好適と考えられる、30 μ m以下の直径及び2.5GPa以上の引張強度を有する繊維を製造し得る紡糸技術を確立する。

(3) 高温高耐環境性共晶セラミックスの破壊じん性の改善

従来の共晶セラミックス材料は、他のモノリシックセラミックス材料と同様に、室温における破壊じん性が小さい。要素課題(1)において得られた共晶セラミックス材料も、そのままでは室温における破壊じん性が小さく、高い信頼性が要求される高温部材への適用は難しいと予想される。従って、要素課題(3)では、以下に示す三通りのアプローチにより共晶セラミックスの強靱化を実施する。これらの手法は「クラック進展時の繊維の引抜けや扁平金属による破壊エネルギーの吸収」現象を発現させて、セラミックスが本質的に持つ脆性を改善しようとするものである。

(3)-1 「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現

(3)-2 「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現

(3)-3 「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現

(4) 高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス複合材料の高温耐環境性の改善

要素課題(3)-1及び(3)-2において実現する、高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス複合材料の耐環境性は、SiC繊維又は高融点扁平金属粒子の耐環境性が隘路になり、要素課題(1)において実現する高温高耐環境性共晶セラミックスのそれより劣ることが予想される。また、要素課題(3)-3において実現する複合材料の耐環境性も、繊維の皮膜（繊維－マトリックスの境界層）によってはその耐環境性が隘路になり、要素課題(1)において実現する高温高耐環境性共晶セラミックスより劣る可能性がある。従って、要素課題(4)では、要素課題(3)-1及び(3)-2において実現する複合材料と、必要に応じて要素課題(3)-3において実現する複合材料に、高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜を形成する。形成する皮膜はマトリックスと同一組成とすることにより、基材（複合材料）への密着性が従来になく高く、剥がれやクラック等が生じないようにする。

3. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

前記要素課題に取り組むため、(株)超高温材料研究センター(JUTEM)では、(1)-a-1及びb、(2)-a及びb、(3)-1-a～d、(3)-2-a～c、(3)-3-a～c、(4)-b、並びに(5)を実施する。日本大学で

は、(1)-a-2及び(1)-c、並びに(4)-aを実施する。

要素課題(1)に対する実施項目及び実施機関

(1)-a 共晶セラミックス材料の組成探索

高温耐環境性に優れた共晶セラミックスを実現するため、まずアーク溶解や集光加熱溶解などの比較的簡便な方法によって各種原料を溶解し、平衡状態図が存在しない組成物の組合せも含め、広い範囲で共晶セラミックス材料の組成探索を行う。得られた材料の微細組織及び生成相から、高温高耐環境性が期待できる組成物（複合酸化物／複合酸化物など）を絞り込む。

なお、高温水蒸気により損耗することが知られている、 Al_2O_3 等の酸化物を構成相として含まない共晶組成物に限定して組成物の絞り込みを行う。また、希土類複酸化物が高温水蒸気暴露に強いことが予想されるため、希土類複酸化物／希土類複酸化物などを中心に、組成探索を実施する。さらに、平衡状態図が存在しない組成物の組合せも含めて組成探索を行うため、二機関が協力して探索手法を高度化し、また、情報を共有しながら、効率的に試験を実施する。各機関の実施項目は以下の通りである。

(1)-a-1 共晶セラミックス材料の組成探索（担当：JUTEM）

JUTEMでは、高温水蒸気により損耗する Al_2O_3 等の酸化物を含まないこと以外は、特に組成を限定しない広い範囲（非酸化物も含む）における組成探索をアーク溶解によって実施する。高温水蒸気暴露に強い可能性がある結晶相が主相として晶出する組成物については、坩堝溶解を行って（初晶が晶出しない）共晶組成を絞り込む。

本実施項目及び実施項目(1)-bについては、中間評価時点において、 $1500\sim 2000^\circ C$ において室温と同程度の機械的強度を有し、 $1500\sim 2000^\circ C$ の模擬環境に暴露されても組織変化及び機械的強度低下が殆どない共晶セラミックス材料の組成を少なくとも2種類探索することを目標とする。

(1)-a-2 急凝固の手法を用いた共晶セラミックス材料の組成探索（担当：日本大学）

日本大学では、成膜プロセスを考慮して、急冷により試料を凝固させることができる集光加熱溶解により、JUTEMと同様、高温水蒸気により損耗する Al_2O_3 等の酸化物を含まないこと以外は、特に組成を限定しない広い範囲（酸化物のみ）における組成探索を実施する。希土類含有の複酸化物は、耐熱性に優れ、かつ、高温における耐水蒸気腐食性に優れることがこれまでの開発研究で明らかになっている。そこで、まず希土類複酸化物をエッジメンバーとする高温耐環境性に優れた共晶を実現する。希土類複酸化物をエッジメンバーとする共晶系については、いくつかの研究報告例があるが、希土類複酸化物を両エッジメンバーとする共晶系に関する研究報告例はないため、多元状態図を用いて希土類複酸化物をエッジメンバー及び両エッジメンバーとする共晶系を探索する。また、急冷により非晶質化（ガラス化）する共晶組成物が見出されることも予想され、そのようなガラスを皮膜の原料として活用することも考慮しながら組成探索を実施する。

本実施項目については、中間評価時点において、融点が $1500^\circ C$ 以上で、希土類複酸化物をエッジメンバー及び両エッジメンバーとする酸化物共晶組成を見だし、その組成の共晶セラミックス材料の熱的性質及び組織形成のメカニズムを明らかにすることを目標とする。また、急冷又は溶液法により非晶質化した共晶組成物の共晶組織形成法を実現し、共晶組織の組織形成メカニズムを明らかにすることを目標とする。

(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価（担当：JUTEM）

実施項目(1)-aにおいて絞り込んだ組成物について、ブリッジマン炉を用いて一方向凝固実験を行い、凝固条件を最適化して、緻密な共晶セラミックス材料を製造する。得られた共晶セラミックス材料について、曲げ強度の温度依存性（室温～ $2000^\circ C$ ）及び高温（ $1500^\circ C$ ～）模擬環境に暴露した後の曲げ強度低下率を評価する。その結果から、複合材料の強化用繊維、複合材料のマトリックス及び皮膜の試作を実施する組成を更に絞り込む。

(1)-c 共晶セラミックス皮膜形成に関する基礎的検討（担当：日本大学）

実施項目(1)-a-2において絞り込んだ組成物について、酸化物などのセラミックス基材（模擬基材）の表面に、スラリーディッピング法によって塗布層を形成し、加熱してこの塗布層を熔融凝固させることにより、基材表面に共晶セラミックス皮膜を形成する。得られた皮膜の断面を観察して、緻密でクラックなどの欠陥が少ない均一な共晶組織が得られるかなどの観点から、当該組成物の皮膜形成性を評価する。また、集光加熱により皮膜の方向性凝固形成も実施し、同様に皮膜の健全性を評価する。

本実施項目については、中間評価時点において、実施項目(1)-a-2において見出した共晶組成材料について、貫通クラックが少なく、均一な共晶組織を持つ皮膜を模擬基材表面に形成することを目標とする。集光加熱法及びレーザー照射法による一方向熔融凝固法、又は非晶質（ガラス）共晶組成物から一方向加熱法により形成した皮膜について、組織の均一性及び貫通クラックの発生頻度の観点から皮膜の健全性を評価し、皮膜組成及び皮膜形成プロセスを絞り込む。

要素課題(2)に対する実施項目及び実施機関

(2)-a 超高温微細径繊維熔融紡糸装置の設計及び製作（担当：JUTEM）

実施項目(1)-bにおいて絞り込んだ組成物の熔融紡糸の実施には、 μ -PD（マイクロ引き下げ）法を応用する。紡糸ノズルの構造設計、及び紡糸ノズル近傍の温度勾配を50～300℃の範囲で精密に制御できるように加熱炉構成の最適化を行い、超高温微細径繊維熔融紡糸装置を設計及び製作する。

本実施項目及び実施項目(2)-bについては、中間評価時点において、100 μ m以下の直径及び2GPa以上の引張強度を有する、共晶組織の繊維の実現を目標とする。

(2)-b 高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維の紡糸技術の確立（担当：JUTEM）

実施項目(2)-aにおいて製作した超高温微細径繊維熔融紡糸装置を用いて、高温高耐環境性共晶セラミックスの繊維化を試みる。温度勾配や融液引抜速度などの紡糸条件の最適化やノズル構造の改良などを行って、CMCの強化用繊維として実用に値する直径(30 μ m以下)及び引張強度(2.5GPa以上)を有する繊維を製造し得る紡糸技術を確立する。なお、高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維を「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料に適用する場合は、マトリックス形成時に繊維が熔融しないように、繊維にはマトリックスの組成物の融点より高い融点を持つ組成物を選択することになる。

要素課題(3)-1に対する実施項目及び実施機関

要素課題(3)-1の「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現」に対しては、二通りの成形手段を検討して前記複合材料の成形技術の確立を目指す。

ひとつは、SiC繊維、及び実施項目(1)-bにおいて絞り込んだマトリックス候補材料の原料からなるプリフォームを、粉体だけでなくガスによる加圧も併用した擬似HIP（Hot Isostatic Pressing（熱間等方圧加圧法））によって、マトリックス原料を半熔融状態にして粉体中で複合材料を加圧成形する、鋳型を用いない複合加圧式半熔融凝固成形である。SiC繊維の結晶化（又は結晶粒粗大化）が進行する温度であっても、SiC繊維に特定の表面保護層を形成することにより、あるいは特定の粉体を圧力媒体に用いた擬似HIPを行うことなどにより、SiC繊維の結晶化（又は結晶粒粗大化）が抑制され、繊維及び生成する複合材料の強度低下が抑制されることが知られている。本研究では、繊維の表面状態や繊維を取り囲む環境などがSiC繊維の構造安定性に与える影響に関する知見を活用し、更に繊維の表面保護層の調整や成形時におけるガス圧の併用などにより、成形温度を高くしてもSiC繊維の強度を低下させることなく複合材料を成形する技術を確立する。

もうひとつは、繊維プリフォームが収容された鋳型にマトリックス融液を鋳込んで一方向凝固する、精密形状成形を可能にする熔融・一方向凝固鋳造である。鋳造によりSiCプリフォームの間隙に密に充填されたマトリックス融液及び凝固後のマトリックスをSiC繊維の表面保護層として機能させることにより、高温成形時のSiC繊維の結晶化（又は結晶粒粗大化）を抑制し、SiC繊維の強度低下を抑制する。一方向凝固鋳造法を最適化し、SiC繊維の強度を低下させることなく複合材料を成形する技術を確立する。

複合加圧式半熔融凝固成形については、実施項目(3)-1-b及び(3)-1-c、熔融・一方向凝固鋳造に

については実施項目(3)-1-dにおいて説明する。

(3)-1-a 半熔融凝固成形及び溶融・一方向凝固鑄造のための繊維プリフォーム成形技術の確立 (担当：JUTEM)

成形型又は鑄型に繊維一方向配行シート又は繊維織物を賦形させ、マトリックス原料粉末スラリー又はバインダーを含浸させて所定の厚さまで積層するレイアップ成形、形状によっては、ロービングを多数本引き揃えてマトリックス原料粉末スラリー又はバインダーを含浸させながらマンドレルに所定の厚さまで巻き付けるフィラメントワインディング成形により、半熔融凝固成形又は溶融・一方向凝固鑄造に供する繊維プリフォームを成形する。マトリックス原料粉末の粒度分布、スラリー濃度、分散剤やバインダー等を最適化し、半熔融凝固成形及び溶融・一方向凝固鑄造のための繊維プリフォーム成形技術を確立する。

本実施項目については、中間評価時点において、高温高耐環境性共晶セラミックス組成物からなるマトリックス原料粉末を、繊維表面に均一に固着し得るスラリー又はバインダーの実現を目標とする。

(3)-1-b 複合加圧式半熔融凝固成形装置の設計及び製作 (担当：JUTEM)

本研究で用いる擬似HIPが可能な複合加圧式半熔融凝固成形装置は、嵩密度が低く生成物に対して寸法が大きい繊維プリフォームを用いて立体形状物の擬似HIP成形を行うこと、ガス加圧を併用することや繊維プリフォームの部位によらず加熱時の温度が一定であることなどが必要な(成形時にSiC繊維が受ける温度履歴が、得られる複合材料の品質に影響を与えることが予想されるため、生成物の品質を一定に保つために、繊維プリフォーム全体が受ける温度履歴を同じにする必要がある)ことから、大容量の高圧チャンバー及びダイス内温度分布の均一性を高めるために独立温度制御が可能な全方位からの加熱機構を備えることが必要である。本研究では、以上の構成を備えた、各種製造因子の精密制御が可能な複合加圧式半熔融凝固成形装置を設計及び製作する。

本実施項目については、中間評価時点において、複合加圧式半熔融凝固成形装置の製作完了を目標とする。

(3)-1-c マトリックスの半熔融凝固による「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立 (担当：JUTEM)

実施項目(3)-1-bにおいて製作した、複合加圧式半熔融凝固成形装置を用いて「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を成形する。加圧媒体として用いる粉体を収容するダイス、成形型及び中子の構造、同粉体の種類、粒度分布及び充填量、雰囲気圧力や温度プロファイルなどの最適化を行って「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を試作し、室温の曲げ強度が400MPa以上、1500～2000℃の曲げ強度が室温の曲げ強度の80%以上であり、室温の破壊じん性値が $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である複合材料の成形技術を確立する。本実施項目については、中間評価時点において、JUTEM既設の小型ホットプレスを用いた基礎的な成形試験により、SiC繊維及び共晶組織のセラミックスマトリックスからなる複合材料を実現すること、並びに同成形試験を通じて、マトリックスの半熔融凝固による「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形における課題を抽出し、その対策を立案することを目標とする。

(3)-1-d マトリックスの溶融・一方向凝固鑄造による「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立 (担当：JUTEM)

ブリッジマン装置を用いて「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を成形する。プリフォーム成形法、鑄造法、鑄込み時の鑄型温度や一方向凝固時の温度プロファイルなどの最適化を行って、「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を試作し、室温の曲げ強度が400MPa以上、1500～2000℃の曲げ強度が室温の曲げ強度の80%以上であり、室温の破壊じん性値が $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である複合材料の成形技術を確立する。また、精密鑄造に繋がるプリフォーム成形技術及び鑄型形成技術を開発する。

本実施項目については、中間評価時点において、SiC繊維が剥き出しの状態です超高温に暴露されないマトリックス融液の鑄込み及び2500℃の超高温までの昇温を可能とする機能が付加されたブリッジマン装置の実現すること、同装置を用いたマトリックスの熔融・一方向凝固鑄造により、SiC繊維及び共晶組織のセラミックスマトリックスからなる複合材料を実現すること、並びに「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形における課題を抽出し、その対策を立案することを目標とする。

要素課題(3)-2に対する実施項目及び実施機関

(3)-2-a 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミック粒子」複合粉末の製造（担当：JUTEM）

Moを用いた高融点金属粒子及び共晶セラミック粒子をボールミル処理し、高融点金属粒子の高扁平化、並びに高融点金属粉末及び共晶セラミック粉末の均一混合を実現する。ボールの材質及び径、回転数や処理時間などのボールミル条件を最適化することにより、高融点金属粒子の含有率が50%以下の混合粉末において、長径50 μ m以上の高融点扁平金属粒子のアスペクト比10以上を実現する。

本実施項目については、中間評価時点において、長径50 μ m以上のアスペクト比10以上の高融点扁平金属粒子が含まれ、含有率が50%以下の混合粉末の実現を目標とする。

(3)-2-b 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミック粒子」複合粉末の共晶セラミック粒子の半熔融凝固による「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造（担当：JUTEM）

「高融点扁平金属粒子／共晶セラミック粒子」複合粉末のホットプレス処理又は成形体の擬似HIP処理により、共晶セラミック粒子を半熔融凝固することで「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を試作する。ホットプレスの圧力及び温度条件、又は擬似HIPのダイス構造、加圧媒体として用いる粉体の種類、粒度分布及び充填量、雰囲気圧力や温度条件などの最適化を行い、室温の曲げ強度が500MPa以上、1500～2000℃の曲げ強度が室温の曲げ強度の70%以上であり、室温の破壊じん性値が10MPa \cdot m^{1/2}以上である複合材料の成形技術を確立する。

本実施項目については、中間評価時点において、高融点扁平金属粒子が共晶組織のマトリックスに均一に分散した「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現を目標とする。

要素課題(3)-3に対する実施項目及び実施機関

(3)-3-a 高温高耐環境性共晶セラミック繊維への皮膜形成技術の確立（担当：JUTEM）

要素課題(3)-3の「高温高耐環境性共晶セラミック繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現」に対しては、要素課題(3)-1の「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の実現」と同様に、マトリックスを熔融又は半熔融状態にして成形する二通りの成形手段を検討するが、熔融又は半熔融状態の高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックスは、高温高耐環境性共晶セラミック繊維と反応することが予想されるため、高温高耐環境性共晶セラミック繊維にはマトリックスとの反応を抑制する緻密な皮膜が必要になる。そこで本研究では、高温高耐環境性共晶セラミック繊維に、共晶セラミックスマトリックスとの反応性が低い高融点金属などの皮膜を形成することを検討する。メッキ、PVD、あるいはこれらの組合せなどを検討して繊維に皮膜を形成し、得られた繊維を用いて、下記実施項目(3)-3-b及び(3)-3-cに示す複合材料の製造方法によりミニコンポジットを試作し、得られたミニコンポジットの断面を電子顕微鏡で観察して繊維とマトリックスの反応性を評価する。評価結果をフィードバックしながら皮膜形成技術の改善を進め、高温高耐環境性共晶セラミック繊維への皮膜形成技術を確立する。

本実施項目については、中間評価時点において、高温高耐環境性共晶セラミック繊維又は模擬繊維（結晶性アルミナ繊維）に、Ir、Rh、Pt又はこれらの合金からなる高融点金属の皮膜を形成して課題を抽出し、緻密化を実現するための対策を立案する。

(3)-3-b マトリックスの半熔融凝固による「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作（担当：JUTEM）

実施項目(3)-3-aの「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維への皮膜形成技術の確立」によって、皮膜が形成された高温高耐環境性共晶セラミックス繊維、及び実施項目(1)-bにおいて絞り込んだマトリックス候補材料の原料とからなるプリフォームについて、ホットプレスによってマトリックス原料半熔融状態にして加圧成形し、室温の曲げ強度が400MPa以上、1500～2000℃の曲げ強度が室温の曲げ強度の90%以上、及び室温の破壊じん性値が $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である複合材料を試作する。

本実施項目については、中間評価後に実施する。

(3)-3-c マトリックスの熔融・一方向凝固鑄造による「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作（担当：JUTEM）

実施項目(3)-3-aの「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維への皮膜形成技術の確立」によって、皮膜が形成された高温高耐環境性共晶セラミックス繊維からなるプリフォームを収容する鑄型にマトリックス融液を鑄込み一方向凝固することにより、室温の曲げ強度が400MPa以上、1500～2000℃の曲げ強度が室温の曲げ強度の90%以上であり、室温の破壊じん性値が $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である複合材料を試作する。

本実施項目については、中間評価後に実施する。

要素課題(4)に対する実施項目及び実施機関

(4)-a 原料塗布層の加熱による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立（担当：日本大学）

実施項目(3)-1-c及び(3)-1-dにおいて得られた「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料及び「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の表面に、ゾルゲル法又はスラリーディッピング法によりマトリックスと同じ組成の塗布層を形成する。集光加熱やレーザー照射により塗布層のみ（複合材料表面のみ）を部分的に熔融し、集光部やレーザー照射部を移動して塗布層を方向性凝固して、基材（複合材料）にダメージを与えることなく、複合材料のマトリックスと同一組成の皮膜を形成する。方向性凝固は皮膜の緻密化や組織の健全化にも有効であり、成膜条件を最適化して皮膜の健全性向上を図り、複合材料の高温耐環境性を改善する。

また、原料塗布層の方向性凝固については、大型基材の皮膜形成に有利なプラズマフレームの適用を検討する。原料塗布層を加熱し、加熱部位を移動することにより、原料塗布層の熔融及び方向性凝固を行い、皮膜の健全性向上を図る。

本実施項目においては、1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の各共晶セラミックスマトリックス複合材料の曲げ強度の維持率を80%以上にできる皮膜形成技術を確立する。

本実施項目については、中間評価時点において、実施項目(1)-a-2において見出した共晶組成材料、並びに実施項目(3)-1-c及びdにおいて作製される基材を構成する組成物の1500℃以上の高温における化学反応性を明らかにするとともに、基材への皮膜形成における課題を抽出し、その対策を立案することを目標とする。また、大型基材の皮膜形成への適用を想定した、プラズマフレームによる方向性熔融凝固における課題を抽出することを目標とする。

(4)-b 溶射による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立（担当：JUTEM）

実施項目(3)-1-c及びdにおいて得られた「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料及び「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の表面に、溶射法によりマトリックスと同一組成の共晶セラミックス皮膜を形成する。皮膜のクラック進展挙動の観察、高温大気暴露試験や模擬環境暴露試験等により、皮膜形成の効果を確認しながら、溶射に係る製造因子の最適化を実施する。本実施項目においても、1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の、各共晶セラミックスマトリックス複合材料の曲げ強度の維持率を80%以上にできる皮膜形成技術を確立する。

本実施項目については、中間評価後に実施する。

(5) プロジェクトの総合推進

プロジェクト全体の連携を密としつつ、円滑に運営していくため、定期的に成果報告会を開催し、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ、計画の合理化や推進策などを検討する。必要に応じて、実施者間での情報の共有、調査或いは内・外部の有識者を招聘して意見を聞くなど、プロジェクトの推進を図る。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究の最終目標に対する結果は以下のとおりであり、また全体の達成度を表1に記す。

なお、表1中の $Re_{\alpha 0}$ 、 $Re_{\beta 0}$ 、 $Re_{\gamma 0}$ 、 $Re_{\delta 0}$ 、 $Re_{\epsilon 0}$ 及び $Re_{\zeta 0}$ は、いずれも希土類複酸化物である。

(1) 高温高耐環境性共晶セラミックス材料

組成探索により、新たな共晶セラミックス組成を見出したが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標) 1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率：80%以上
⇒ 燃焼ガス暴露時に試験片が支持材に固着し、曲げ強度測定に至らなかった。
- ・(目標) 1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の90%以上
⇒ 2種の共晶セラミックス材料で目標を達成することを確認した。

(2) 高温高耐環境性共晶セラミックス繊維

燃焼ガス暴露耐性が良好な新たな共晶セラミックスからなる共晶セラミックス繊維を製造できたが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標) 直径：30 μm 以下
- ・(目標) 引張強度：2.5GPa以上
⇒ 連続紡糸できた新たな共晶セラミックス繊維の最小直径は42 μm で、同繊維の引張強度は2.2GPaであった。連続紡糸できた新たな共晶セラミックス繊維の最大引張強度は3.9GPaであったが、直径は63 μm であった。

(3)-1 「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料

共晶組織を有していないものの燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスに適用した当該複合材料を製造できたが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標) 室温曲げ強度：400MPa以上
- ・(目標) 1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の80%以上
- ・(目標) 室温破壊じん性値：15MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上
⇒ 当該複合材料の室温曲げ強度は367MPa、室温破壊靱性は11.1MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ で、1500℃曲げ強度は室温曲げ強度の63%であった。

(3)-2 「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料

燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスに適用した当該複合材料を製造したが、健全な複合材料を得るに至らなかった。高温高強度の公知の共晶セラミックスをマトリックスに適用することで、高融点扁平金属粒子及び共晶セラミックスマトリックスからなる複合材料を製造できたが、それでも以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標) 室温曲げ強度：500MPa～600MPa以上（成形法により目標値が異なる）
- ・(目標) 1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の70%以上
- ・(目標) 室温破壊じん性値：10～12MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上（成形法により目標値が異なる）
⇒ 高融点扁平金属粒子体積含有率20%の共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度は408MPa、室温破壊靱性は8.8MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ で、1500℃曲げ強度は室温曲げ強度の59%であった。

(3)-3 「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」

複合材料

共晶セラミックス繊維と熔融共晶セラミックスとの反応が認められない共晶セラミックス繊維／共晶セラミックスマトリックスのミニコンポジットを試作して、共晶セラミックス繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料が成立することを実証できたが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標)室温曲げ強度：400MPa以上
- ・(目標)1500～2000℃の曲げ強度：室温曲げ強度の90%以上
- ・(目標)室温破壊じん性値：15MPa・m^{1/2}以上

⇒特性評価可能な当該複合材料を製造するに十分な量の共晶セラミックス繊維を製造できなかったため、試験片採取に必要なサイズの当該複合材料の製造に至らず、特性評価に至らなかった。

(4) 高温高耐環境性共晶セラミックスの皮膜形成後の(3)の各複合材料

[「SiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料]

上記(3)-1で製造し、特性評価した複合材料に、当該複合材料のマトリックスと同じ組成の皮膜を形成できたが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標)1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率：80%以上
⇒1500℃燃焼ガス5時間暴露後の当該複合材料の曲げ強度維持率(暴露後強度／暴露前強度)は78%であった。

[「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料]

上記(3)-2で製造し、特性評価した複合材料に、当該複合材料のマトリックスの構成相のうち、燃焼ガス暴露耐性が良好な構成相と同じ組成の皮膜を形成できたが、以下のとおり目標達成には至らなかった。

- ・(目標)1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率：80%以上
⇒1500℃燃焼ガス5時間暴露の当該複合材料では、高融点扁平金属粒子が酸化されてその酸化物が析出し、当該複合材料内の高融点扁平金属粒子は元の形態を維持せず、著しく変質した。

[「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料]

当該複合材料は、以下のとおり皮膜形成を実施できず、目標達成には至らなかった。

- ・(目標)1500～2000℃の模擬環境に5時間暴露した後の曲げ強度の維持率：80%以上
⇒上記(3)-3で述べたとおり、当該複合材料は、試験片採取に必要なサイズの当該複合材料が製造できなかったため、皮膜形成に至らなかった。

表 1 達成度

複合材料構成要素		特性	目標値	温度	達成値	達成率 (各特性)	達成率 (各材料)	達成度		
共晶セラミックス材料	Y ₂ Al ₅ O ₁₂ /YAlO ₃ 共晶セラミックス	高温曲げ強度維持率(室温)	90%	1500°C	≥100%(447MPa/398MPa)	100%	50%	20%		
		燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	試験片が支持材と固着し試験後 強度測定不可だが、損耗なし	—				
	RE α O/RE β O/RE γ O	高温曲げ強度維持率(室温)	90%	1500°C	≥100%(445MPa/174MPa)	100%	50%			
		燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	試験片が支持材と固着し試験後 強度測定不可だが、損耗なし	—				
	RE α O/Re β O	高温曲げ強度維持率(室温)	90%	1500°C	大型凝固体の製造が困難で特性 評価に至らず	—	0%			
		燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	試験片が支持材と固着し試験後 強度測定不可だが、損耗なし	—				
	RE δ O/RE ε O/RE ζ O	高温曲げ強度維持率(室温)	90%	1500°C	凝固体の製造が困難で特性評 価に至らず	—	0%			
		燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	試験片が支持材と固着し試験後 強度測定不可だが、損耗なし	—				
	NdAl ₁₁ O ₁₈ /c-(Zr,Nd)O ₂ /NdAlO ₃ 共晶セラミックス	高温曲げ強度維持率(室温)	90%	1500°C	凝固体の製造が困難で特性評 価に至らず	—	0%			
		燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	NdAl ₁₁ O ₁₈ が損耗、試験片が支持 材と固着し試験後強度測定不可	0%				
	共晶セラミックス繊維	RE α O/Re β O 最小径繊維	直径	≤30μm	室温	42μm	71%		79%	
			引張強度	2.5GPa		2.2GPa	88%			
RE α O/Re β O 最大強度繊維		直径	≤30μm	63μm		48%				
		引張強度	2.5GPa	3.9GPa		156%				
共晶セラミックス マトリックス 複合材料	SiC繊維	高高温強度維持率・高燃焼 ガス暴露耐性確認後の共晶 セラミックスマトリックス	曲げ強度	400MPa	室温	高融点金属反応抑制層形成技 術を確立できず、マトリックス適 用組成物が限定	0%	40%		
		高温曲げ強度維持率(室温)	80%	1500°C						
		破壊靱性	15MPa/m ^{1/2}	室温						
		曲げ強度	400MPa	室温	367MPa				92%	
	RE δ O/RE ε O/RE ζ O	高温曲げ強度維持率(室温)	80%	1500°C	63%(232MPa)	79%	80%			
		破壊靱性	15MPa/m ^{1/2}	室温	11.1MPa・m ^{1/2}	74%				
		RE α O/Re β O	曲げ強度	500MPa	室温	370MPa			74%	0%
			高温曲げ強度維持率(室温)	70%	1500°C	プロセス上の問題があり、特性 評価に至らず			—	
	高融点金属 扁平粒子	20%扁平Mo粒子/ Al ₂ O ₃ /GdAlO ₃ マトリックス	曲げ強度	500MPa	室温	408MPa	82%		85%	
			高温曲げ強度維持率(室温)	70%	1500°C	59%(242MPa)	84%			
		破壊靱性	10MPa/m ^{1/2}	室温	8.8MPa・m ^{1/2}	88%				
		共晶セラミッ クス繊維	非開示	曲げ強度	400MPa	室温	複合材料製造に必要な量の共晶 セラミックス繊維を製造できず、 ミニコンボジット試作に留まる			0%
高温曲げ強度維持率(室温)	90%			1500°C						
共晶セラミッ クス繊維/共晶 セラミックス	RE δ O/RE ε O/RE ζ O皮膜 形成SiC繊維/RE δ O/RE ε O/RE ζ O複合材料	燃焼ガス暴露後 曲げ強度維持率	80%	1500°C	78% (274MPa)	98%	98%			
					Mo粒子が酸化されて、元の組 織構造を維持できず	0%	0%			
					複合材料を製造できず、試験実 施に至らず	0%	0%			

3. 委託業務における研究の方法及び成果

はじめに、本研究の各研究実施項目の関連図を図1に示す。本研究では、従来にない高温高耐環境性共晶セラミックス材料を見出し、その組成物を、共晶セラミックス繊維、SiC 繊維/共晶セラミックス複合材料、高融点扁平金属粒子/共晶セラミックス複合材料及び共晶セラミックス繊維/共晶セラミックス複合材料のマトリックス、ならびに各複合材料の皮膜に適用することで、高温の耐環境性に優れ、破壊靱性に優れる共晶セラミックス複合材料を実現することを目指した。

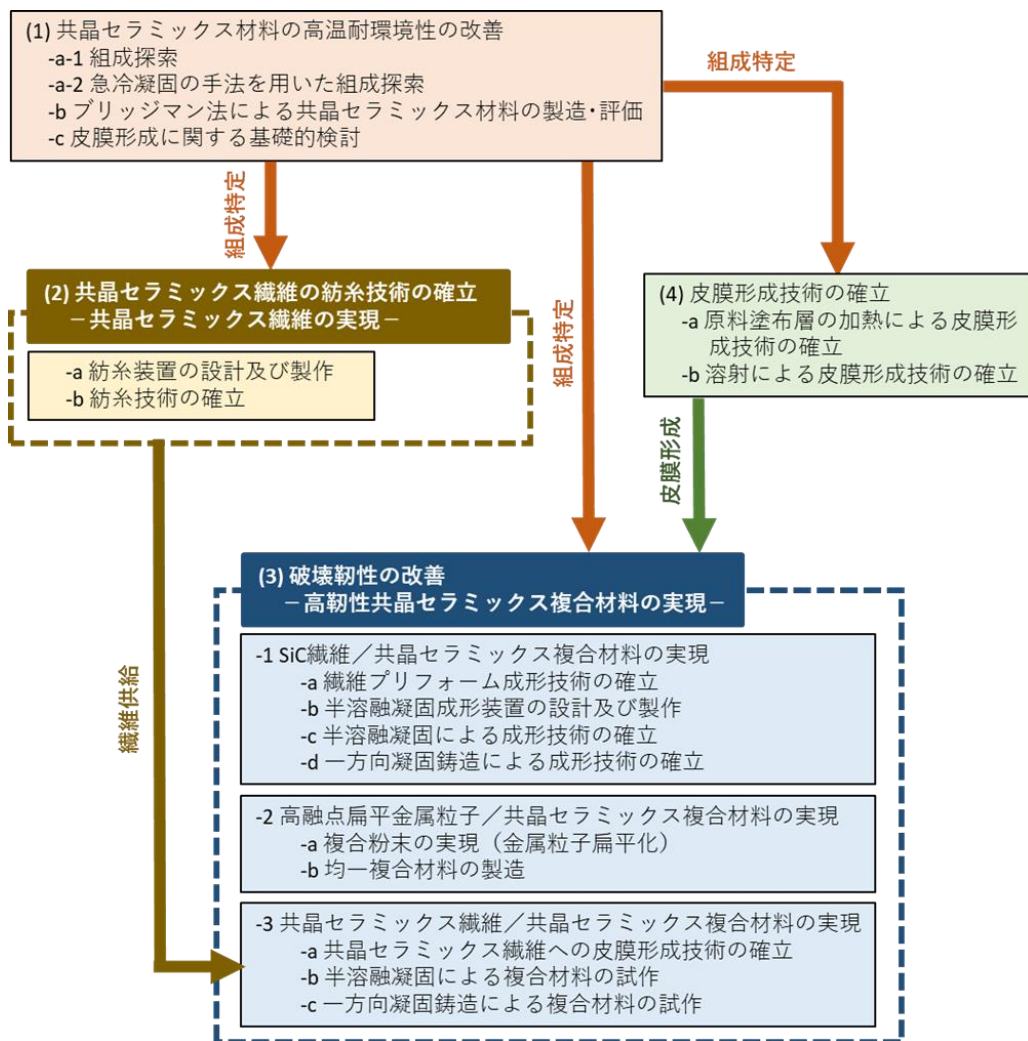


図 1 各研究実施項目の関連図

(1)-a-1 共晶セラミックス材料の組成探索（担当：JUTEM）

高温の燃焼ガスに対する腐食性等の高温耐環境性に優れると考えられている組成物としては、希土類複酸化物、一部の希土類元素等で結晶構造を安定化させた立方晶 ZrO_2 （以下、 $c-(Zr, Ln)O_2$ と記す。）等の Zr 酸化物（Zr 酸化物に物理化学的性質が類似する Hf 酸化物も含む。）がある [1, 2]。また、共晶組成では、高融点の結晶相をその結晶相の融点より低い温度で晶出させることができ、同じ温度（共晶点）で全ての構成結晶相が晶出するので、クラックの原因になる粗大な結晶相が晶出し難い。共晶組成物をセラミックス複合材料の繊維及びマトリックスに適用することで、繊維の熔融紡糸温度を低くできる、均一微細組織の繊維を製造できる、マトリックスの成形温度を低くできる等の効果が得られることが期待できる。そこで、高温耐環境性に優れる共晶セラミックス組成物を見出すため、希土類複酸化物のみからなる共晶組成物、希土類複酸化物及び Zr 酸化物からなる共晶組成物等が得られる可能性がある組成を平衡状態図データベース [3] を参考にしながら、本実施項目では、希土類シリケート、希土類アルミネート及び希土類ジルコネートの晶出が予想される組成を中心に組成探索検討を実施した。

組成探索検討は、ボタンアーク溶解による一次スクリーニングと、ブリッジマン法による一方凝固を含む坩堝溶解による二次スクリーニングにより実施した。ボタンアーク溶解は比較的冷却速度が大きく、平衡相が晶出しない、場合によっては非晶質化することもあるので、一次スクリーニングでは、粗大な結晶相が晶出することに加えて、共晶特有のラメラ状組織やロッド状組織が形成された領域が全くないような、その近傍にも共晶組成がないと思われる組成物のみを排除した。二次スクリーニングの坩堝溶解では、ラメラ状組織やロッド状組織が形成された組成のうち、希土類複酸化物のみから構成される組成物を見出し、「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」に展開した。また、ラメラ

状組織やロッド状組織が形成されていなくても、希土類複酸化物のみから構成される組織の均一性が良い組成物についても「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」に展開した。

[一次スクリーニング]

一次スクリーニングにて検討した狙いの共晶組成について、公知の平衡状態図から晶出すると予想される平衡相を表 2 に記し、組成ごとに試験方法及び試験結果を説明する。

表 2 一次スクリーニングで検討した組成

No.	狙いの共晶組成 (Ln;希土類金属元素)	枝番	ボタンアーク溶解試験を実施した狙いの共晶組成
i	$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{LnAlO}_3$		$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$
ii	$\text{Ln}\alpha\text{O}/\text{Ln}\beta\text{O}/\text{Ln}\gamma\text{O}$		$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$
iii	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$		$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$
iv	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$	1	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$
		2	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$
v	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/(\text{Zr,Ln})\text{O}_2/\text{LnAlO}_3$		$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr,Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$
vi	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_2\text{O}_3$	1	$\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$
		2	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$
		3	$\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$
vii	$\text{Ln}\delta\text{O}/\text{Ln}\epsilon\text{O}/\text{Ln}\zeta\text{O}$		$\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$
viii	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$		$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
ix	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Ln}_2\text{O}_3$		$\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Y}_2\text{O}_3$

(i) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ の平衡状態図の一例を図 2 に示す[4]。原料粉末 (Al_2O_3 粉末及び Y_2O_3 粉末) を、同平衡状態図にて $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶組成であることが示唆される組成とほぼ同じ $55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}45\text{Y}_2\text{O}_3$ 組成になるよう混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極より発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 3(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 4(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及び YAlO_3 であり、ラメラ状の共晶組織を呈していた。

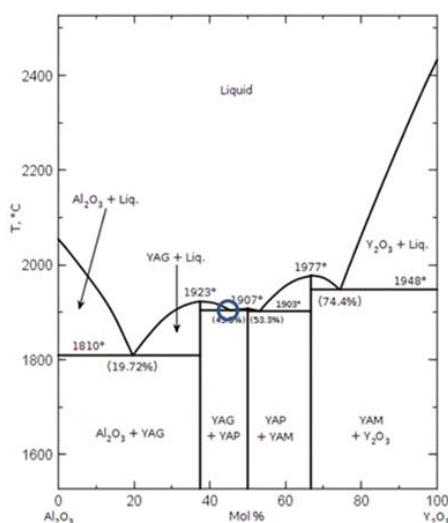
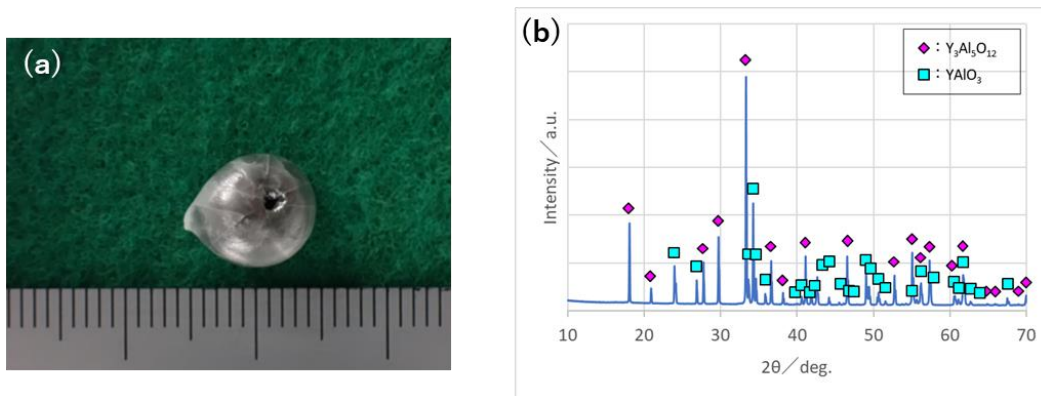
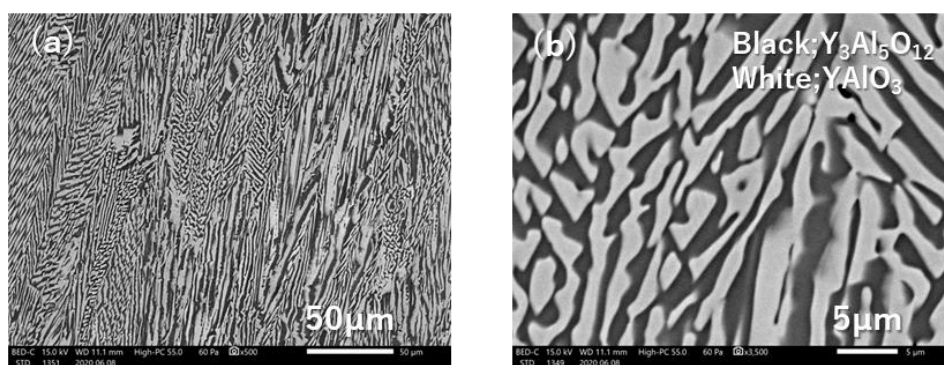


図 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 平衡状態図



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 3 55Al₂O₃-45Y₂O₃ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真
 図 4 55Al₂O₃-45Y₂O₃ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(ii) RE α O/RE β O/RE γ O

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(iii) La₂Zr₂O₇/LaAlO₃

Al₂O₃-La₂O₃-ZrO₂ の平衡状態図の一例を図 5 に示す[5]。原料粉末 (Al₂O₃ 粉末、La(OH)₃ 粉末及び ZrO₂ 粉末) を、同平衡状態図において La₂Zr₂O₇-LaAlO₃ 共融線上で最高温度を示す組成 (e_{max1}, 29.1Al₂O₃-43.08La₂O₃-27.82ZrO₂ (図中にマーキング)) に近い 26.37Al₂O₃-42.12La₂O₃-31.51ZrO₂ 組成になるように混合し 1400℃ で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 6(a) 及び (b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 7(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が La₂Zr₂O₇ 及び LaAlO₃ であり、ラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成に近い組成である可能性があるかと判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。

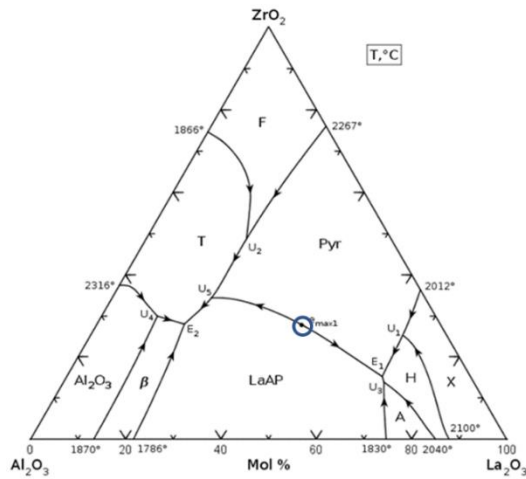
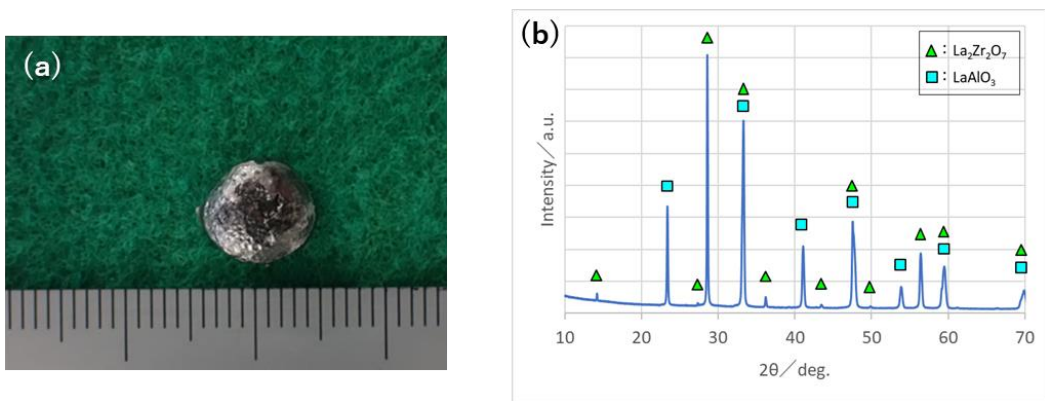
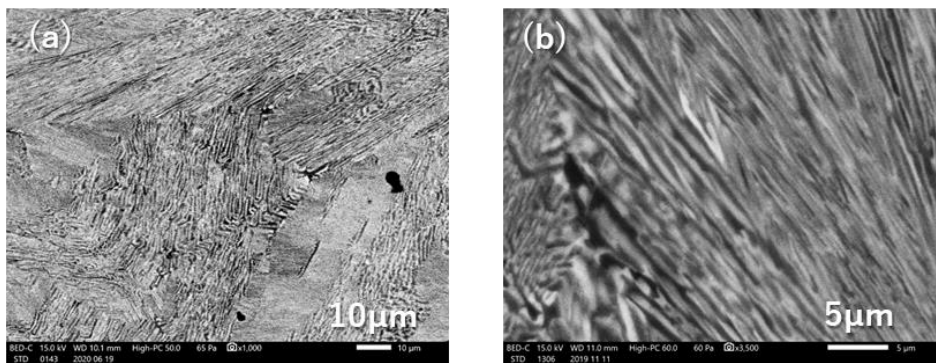


図 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 平衡状態図



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 6 $26.37\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}42.12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}31.51\text{ZrO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 7 $26.37\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}42.12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}31.51\text{ZrO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(iv)-1 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ の平衡状態図の一例を図 8 に示す[6]。原料粉末 (Al_2O_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末及び HfO_2 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 ($55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タンガステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

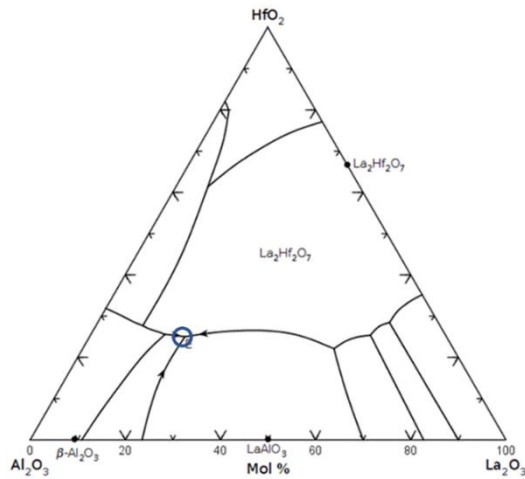
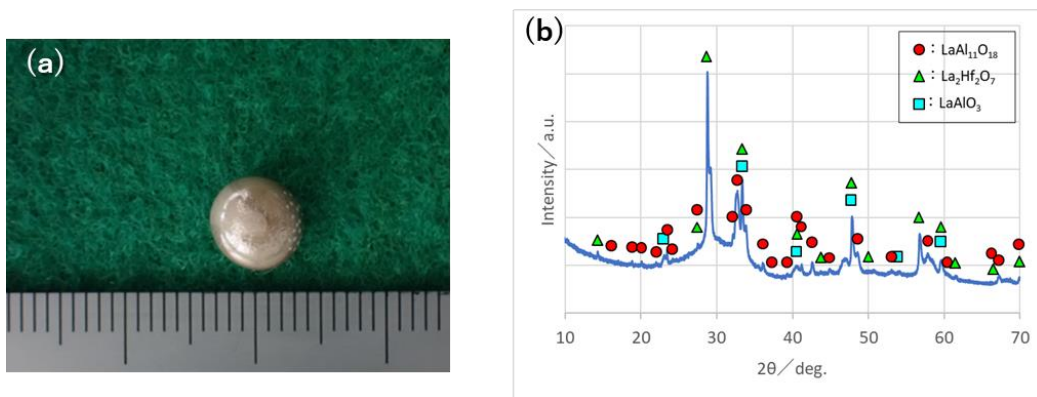


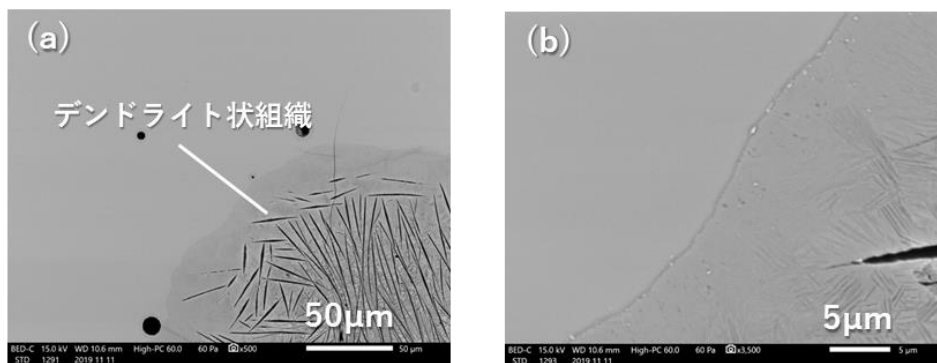
図 8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 9(a) 及び (b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 10(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、組織が確認できないガラス（非晶質）状の部分と、デンドライト状組織が混在したものであり、粉末 X 線回折パターンからは、ハローパターンと、比較的幅が広い $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 及び LaAlO_3 に帰属する回折ピークが確認された。共晶組成物及びその近傍の組成物のなかには、熔融状態から速い速度で凝固すると非晶質化するものもあるので、本組成は、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 9 $58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 10 $58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(iv)-2 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ の平衡状態図の一例を図 11 に示す[6]。原料粉末 (Al_2O_3 粉末、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 粉末及び HfO_2 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 ($58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

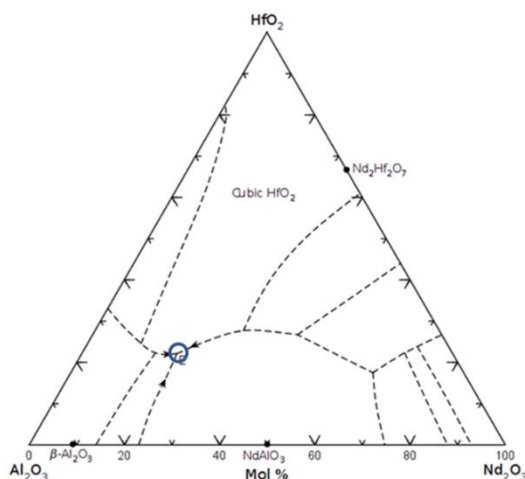
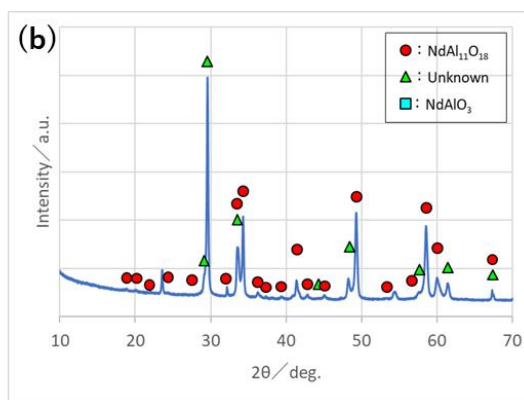


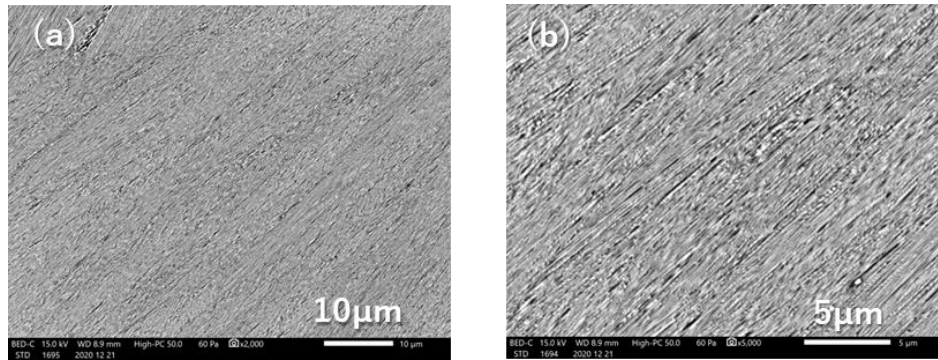
図 11 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 12(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 13(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 NdAlO_3 、及び、X 線回折パターンからは明確には特定できない結晶相 ($\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ の X 線回折ピークが数度ずれたようなパターンであり Un-known とする。) であったが、微細なラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成または共晶組成に近い組成の可能性があるかと判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 12 $58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体



(a)低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 13 58Al₂O₃-20Nd₂O₃-22HfO₂ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(v) NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃

Al₂O₃-Nd₂O₃-ZrO₂ の平衡状態図の一例を図 14 に示す[7]。原料粉末 (Al₂O₃ 粉末、Nd₂O₃ 粉末及び ZrO₂ 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 (53Al₂O₃-21Nd₂O₃-26ZrO₂ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

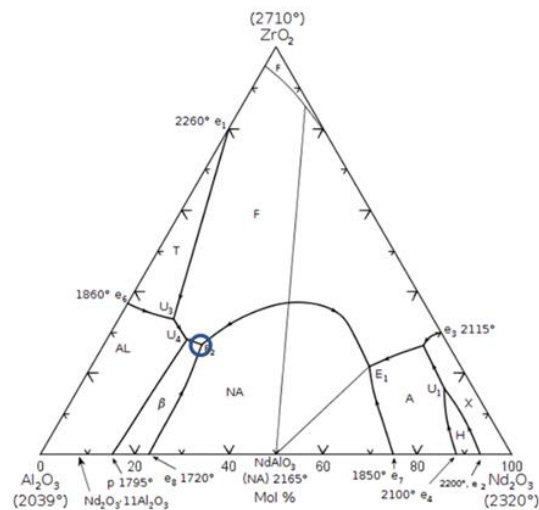
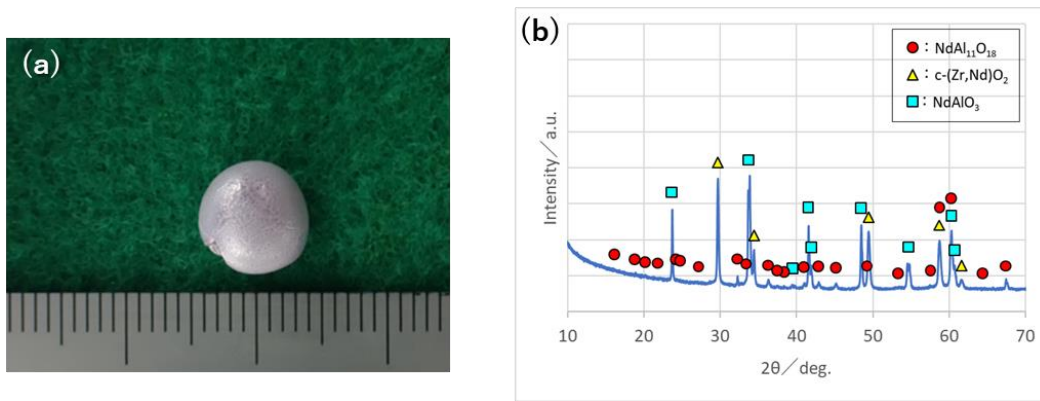
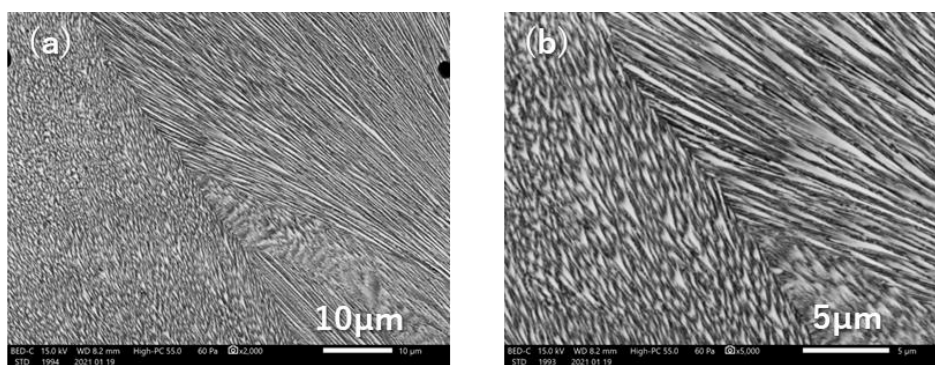


図 14 Nd₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 15(a) 及び(b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 16(a) 及び(b) に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が、NdAl₁₁O₁₈、c-(Zr, Nd)O₂ 及び NdAlO₃ であり、ラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成または共晶組成に近い組成である可能性があると判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 15 $53\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}26\text{ZrO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真
 図 16 $53\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}21\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}26\text{ZrO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体断面の電子顕微鏡写真

(vi-1) $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ の平衡状態図の一例を図 17 に示す[8]。原料粉末 (SiO_2 粉末及び $\text{Nd}(\text{OH})_2$ 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 ($39\text{SiO}_2\text{-}61\text{Nd}_2\text{O}_3$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

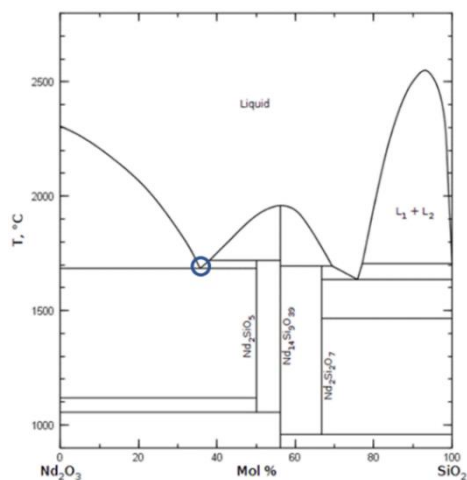
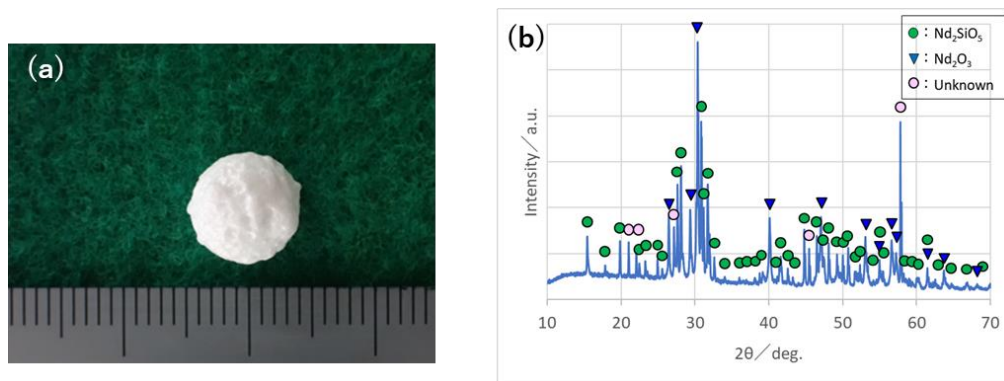
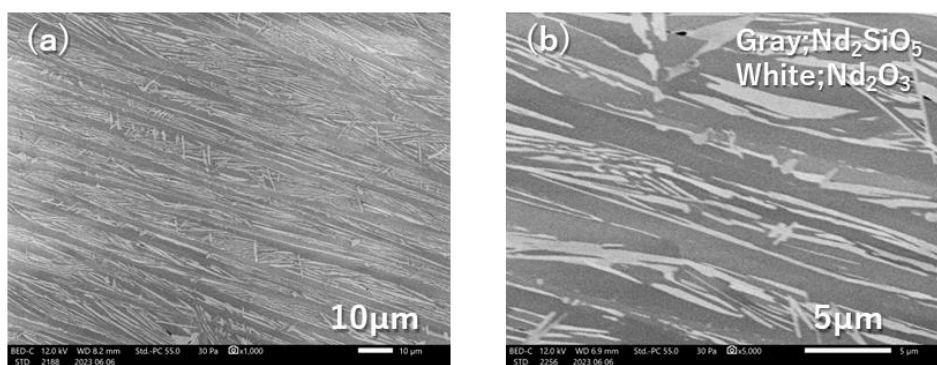


図 17 $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 18(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 19(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が、Nd₂SiO₅、Nd₂O₃ 及び Un-known 相であり、Nd₂SiO₅ 及び Nd₂O₃ からなるラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成に近い組成である可能性があるかと判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 18 55Al₂O₃-17Nd₂O₃-28ZrO₂ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真
 図 19 36SiO₂-64Nd₂O₃ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(vi-2) Gd₂SiO₅/Gd₂O₃

SiO₂-Gd₂O₃ の平衡状態図の一例を図 20 に示す[9]。原料粉末 (SiO₂ 粉末及び Gd₂O₃ 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 (39SiO₂-61Nd₂O₃ (図中にマーキング)) になるように混合したこと以外は Nd₂SiO₅/Nd₂O₃ のボタンアーク溶解と同様にしてボタン状の凝固体を得た。

得られた凝固体の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 21(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 22(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が、Gd₂SiO₅ 及び Gd₂O₃ であり、Gd₂SiO₅ 及び Gd₂O₃ からなるラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成に近い組成である可能性があるかと判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。

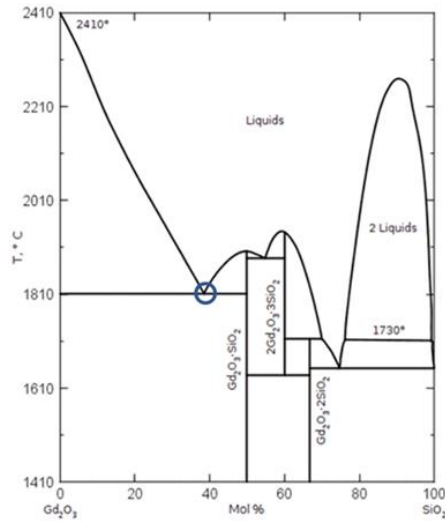
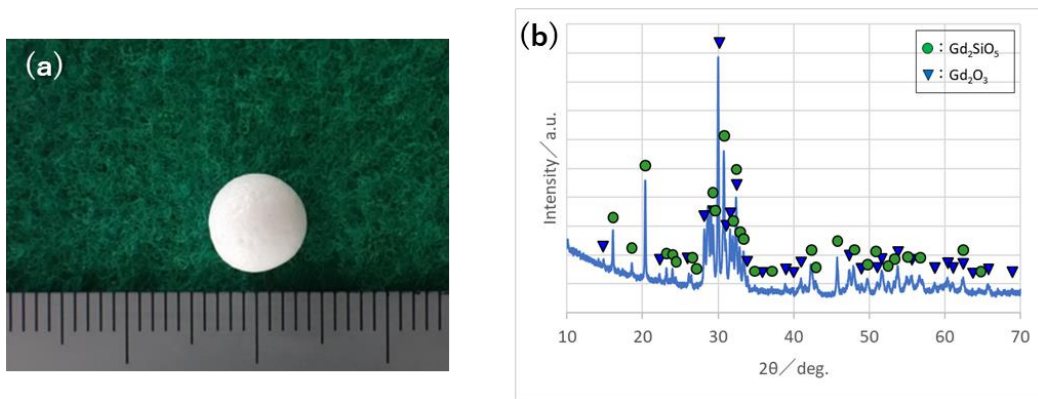
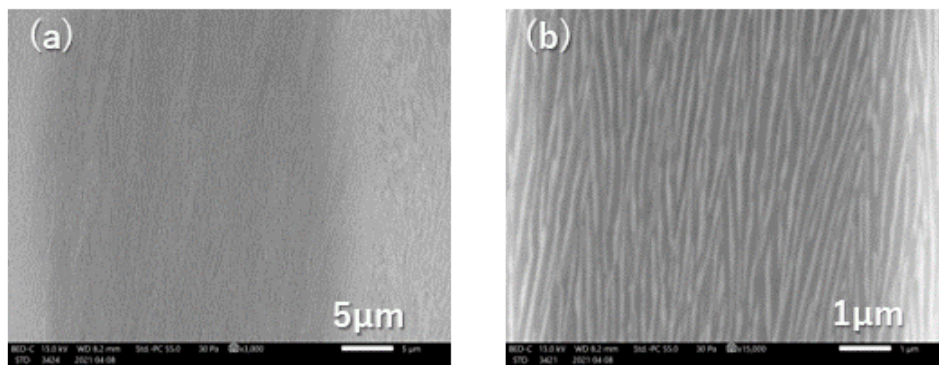


図 20 SiO₂-Gd₂O₃ 平衡状態図



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 21 39SiO₂-61Gd₂O₃ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 22 39SiO₂-61Gd₂O₃ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(vi-3) Sm₂SiO₅/Sm₂O₃

SiO₂-Sm₂O₃ の平衡状態図の一例を図 23 に示す[10]。原料粉末 (SiO₂ 粉末及び Sm₂O₃ 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 (38SiO₂-62Nd₂O₃) になるように混合したこと以外は Nd₂SiO₅/Nd₂O₃ のボタンアーク溶解と同様にしてボタン状の凝固体を得た。

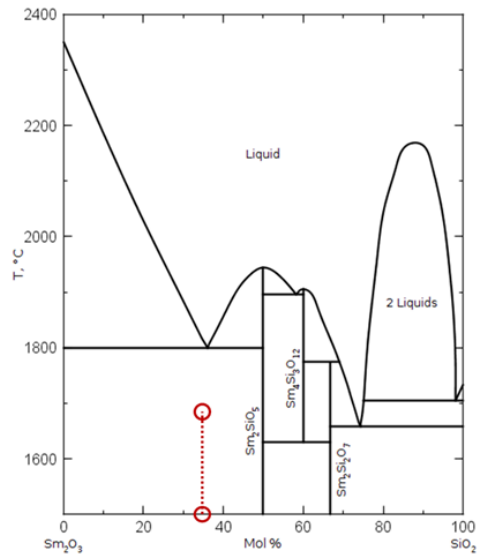
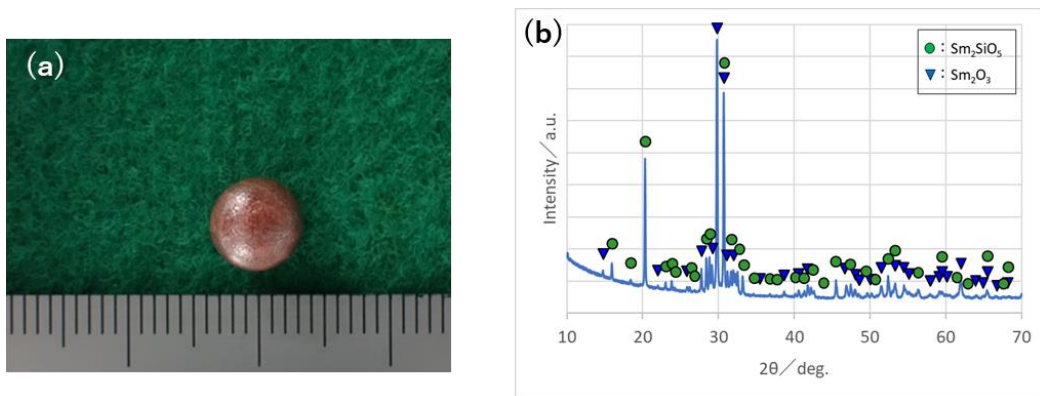


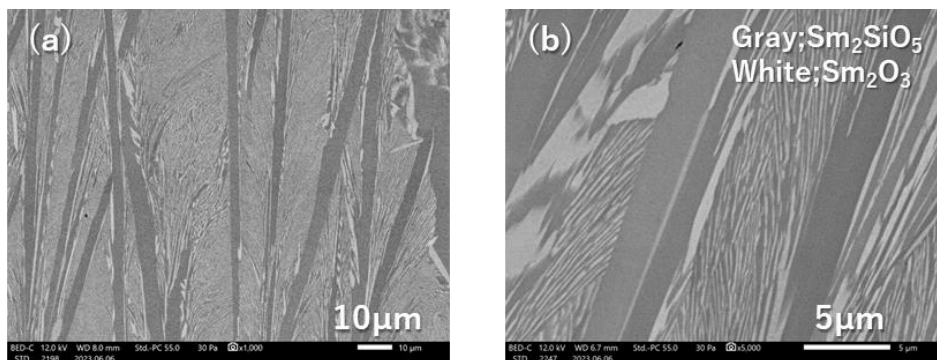
図 23 $\text{SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 24 (a) 及び (b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 25 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が、 Sm_2SiO_5 及び Sm_2O_3 であり、 Sm_2SiO_5 及び Sm_2O_3 からなるラメラ状の共晶組織を有していた。本組成は、共晶組成に近い組成である可能性があるかと判断し、二次スクリーニングで一方向凝固試験を実施することにした。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 24 $35\text{SiO}_2\text{-65Sm}_2\text{O}_3$ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 25 $35\text{SiO}_2\text{-65Sm}_2\text{O}_3$ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(vii) RE δ O/RE ε O/RE ζ O

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(viii) Gd₂SiO₅/Gd₄Al₂O₉

Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ の平衡状態図の一例を図 26 に示す[11]。同平衡状態図には明確に共晶と示された組成はないが、共晶組成の可能性のある、同図において最も融点が高い範囲にあり、三つの液相線が小さい角度で交差する組成 (図にマーキング) について検討した。原料粉末 (Gd₂O₃ 粉末、Al₂O₃ 粉末及び SiO₂ 粉末) を、上記組成 (60.4Gd₂O₃-11Al₂O₃-28.6SiO₂) になるように混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。

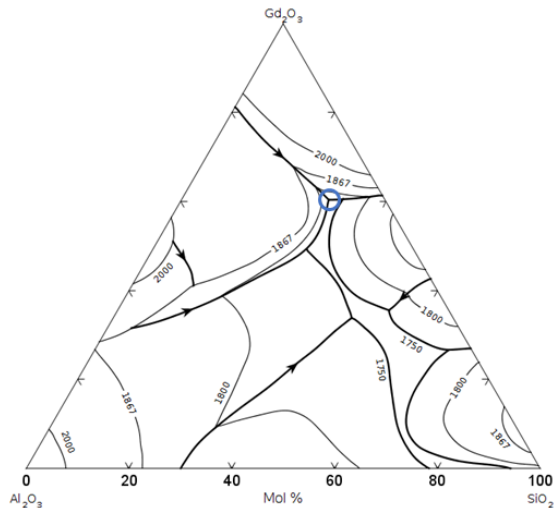
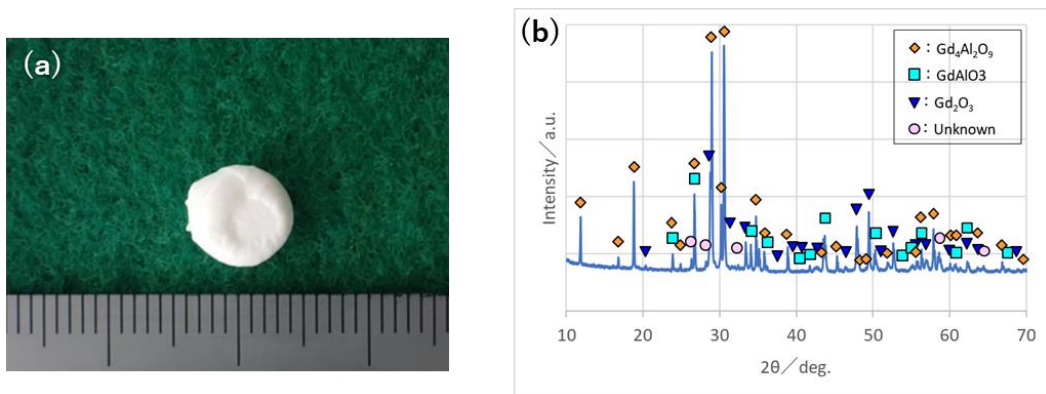


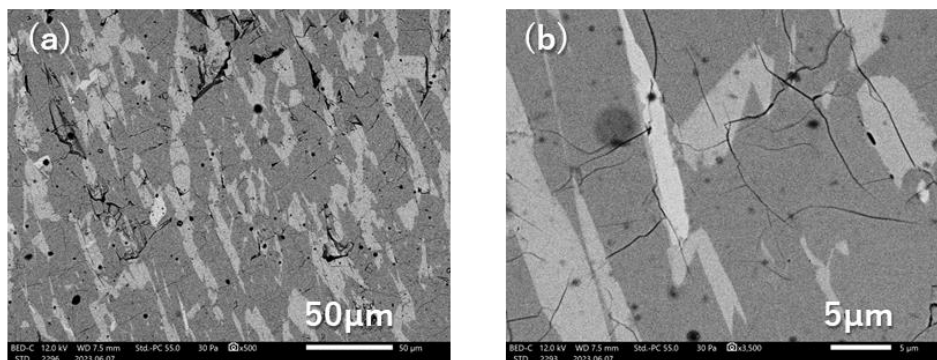
図 26 Gd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体を粉砕して得られた粉末の X 線回折パターンを図 27 (a) 及び (b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 28 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、Gd₄Al₂O₉、GdAlO₃、Gd₂O₃ 及び X 線回折パターンからは特定できない結晶相 (Un-known) からなり、その組織は粗大で、多数のクラックが発生していた。本組成については、共晶組成でも共晶組成に近い組成でもない判断し、検討を中止した。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 27 60.4Gd₂O₃-11Al₂O₃-28.6SiO₂ ボタンアーク凝固体

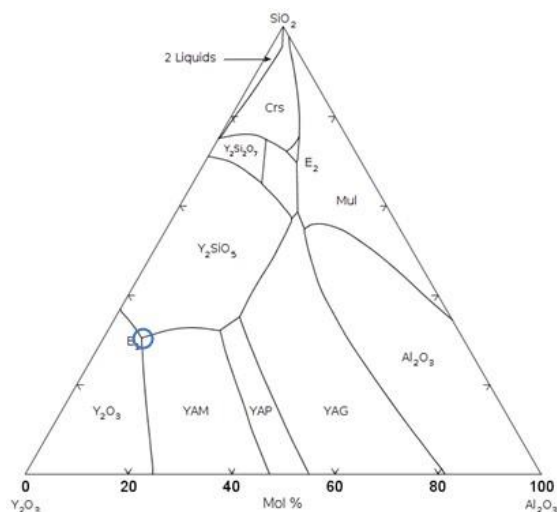


(a)低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 28 60.4Gd₂O₃-11Al₂O₃-28.6SiO₂ ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(ix) Y₂SiO₅/Y₄Al₂O₉/Y₂O₃

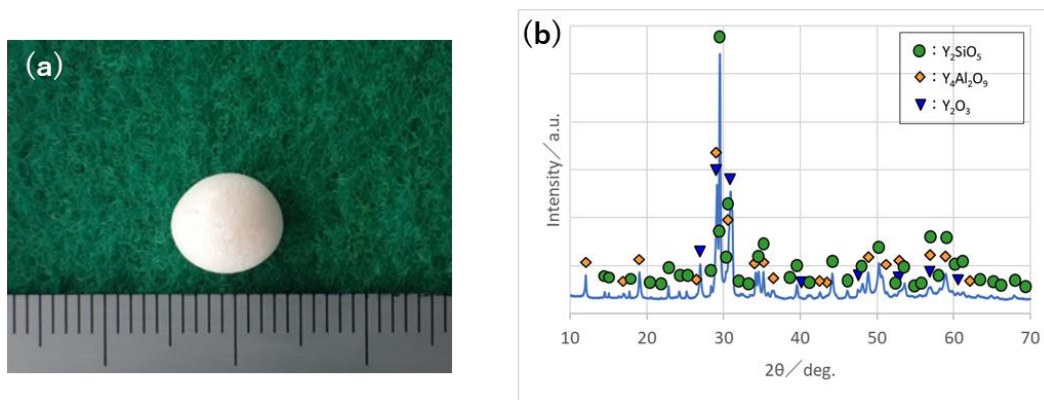
Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ の平衡状態図の一例を図 29 に示す[12]。原料粉末 (Y₂O₃、Al₂O₃ 及び SiO₂ 粉末) を、同平衡状態図に示される共晶組成 (62Y₂O₃-30.3Al₂O₃-7.7SiO₂ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400℃で焼成した。得られた粉末を直径 10mm、高さ約 7mm の円柱状に成形し、タングステン電極により発生させた Ar プラズマアークにより水冷銅ハース上で溶解しボタン状に凝固させた。



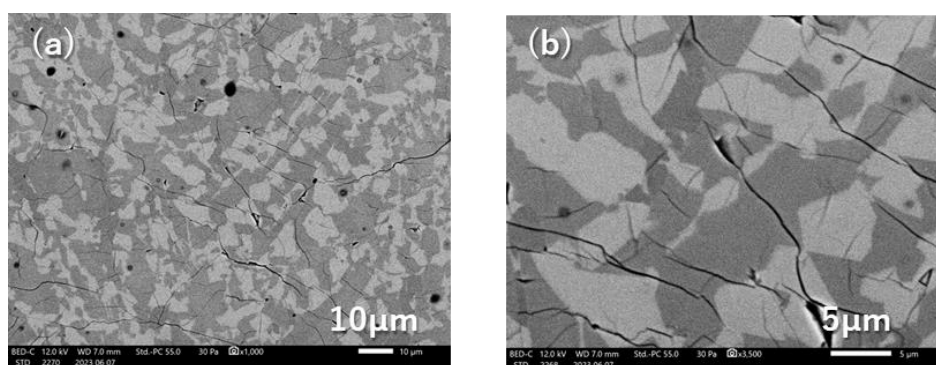
(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 29 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 平衡状態図

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体を粉砕して得られた粉末の X 線回折パターンを図 30 (a) 及び (b) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 31 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、Y₂SiO₅、Y₄Al₂O₉ 及び Y₂O₃ からなり、その組織は粗大で、多数のクラックが発生していた。本組成については、共晶組成でも、共晶組成に近い組成でもないと判断し、検討を中止した。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 30 $62\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.7\text{SiO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真
 図 31 $62\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}7.7\text{SiO}_2$ 組成ボタンアーク凝固体の断面の電子顕微鏡写真

(まとめ)

ボタンアーク溶解試験による一次スクリーニングの結果を表 3 にまとめる。前述したように、ボタンアーク溶解のような冷却速度が高い溶解凝固では平衡相が晶出しない、場合によっては非晶質相が晶出することもあるので、一次スクリーニングでは、粗大な結晶相が晶出することに加えて、共晶特有のラメラ状組織やロッド状組織が形成された領域が全くないような、その近傍にも共晶組成がないと思われる組成物のみを排除した。

粗大な組織のみからなり、多数のクラックが発生した「(viii) $\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 」及び「(ix) $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Y}_2\text{O}_3$ 」については、共晶組成でも、共晶組成に近い組成でもない判断し、一次スクリーニングの段階で検討を中止した。

少なくとも一部に共晶組織を含む「(i) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 」、 「(ii) $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$ 」、 「(iii) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 」、 「(iv)-2 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$ 」、 「(v) $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 」、 「(vi-1) $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 」、 「(vi-2) $\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 」及び「(vi-3) $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 」は、二次スクリーニングで坩堝溶解凝固試験を実施することにした。また、共晶組織が全く含まれていないと思われるものの、非晶質相を含む「(iv)-1 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 」と、比較的均一性が良い組織を有する「(vii) $\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$ 」についても、二次スクリーニングで坩堝溶解凝固試験を実施することにした。

表 3 一次スクリーニングのまとめ

No.	狙いの共晶組成 (Ln;希土類金属元素)	枝番	ポタンアーク溶解試験を 実施した狙いの共晶組成	ポタンアーク溶解試験 により晶出した結晶相	組織構造
i	$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{LnAlO}_3$		$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$	共晶組織
ii	$\text{Ln}\alpha\text{O}/\text{Ln}\beta\text{O}/\text{Ln}\gamma\text{O}$		$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$	$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$	非開示
iii	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$		$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	共晶組織
iv	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$	1	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	ブロードなピーク / $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	非晶質相とデンドライト状組織
		2	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{NdAlO}_3/\text{Unknown}$	共晶組織
v	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr,Ln})\text{O}_2/\text{LnAlO}_3$		$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr,Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr,Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$	粗大相あるが共晶組織
vi	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_2\text{O}_3$	1	$\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Unknown}$	共晶組織
		2	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$	共晶組織
		3	$\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$	共晶組織
vii	$\text{Ln}\delta\text{O}/\text{Ln}\epsilon\text{O}/\text{Ln}\zeta\text{O}$		$\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$	$\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$	非開示
viii	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$		$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	$\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{GdAlO}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Unknown}$	共晶組織ではなく粗大でクラック多数
ix	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Ln}_2\text{O}_3$		$\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9/\text{Y}_2\text{O}_3$	共晶組織ではなく粗大でクラック多数

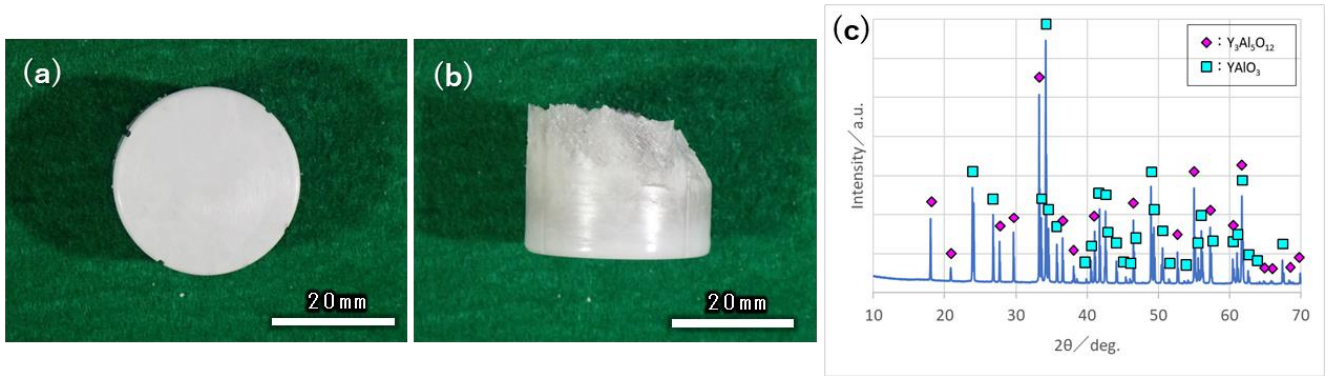
[二次スクリーニング]

一次スクリーニングにて共晶組成またはそれに近い組成の可能性があると判断された組成物、及びクラックが少なく組織の均一性が良い組成物について、Mo 坩堝を用いた溶解凝固試験を実施して平衡相を晶出させて、均一な共晶組織が得られる組成の特定を試みた。蒸発しやすい SiO_2 を含まない組成物については、平衡相が晶出しやすいと思われる一方向凝固にて製造試験を実施し、 SiO_2 を含む組成物については、融液の溶融時間が長くなりやすい一方向凝固ではなく、一定の冷却速度で冷却し融液を凝固させて製造試験を実施した。一方向凝固時の坩堝引下げ速度は、組成ごとに、組織観察に適切と思われるサイズの組織が得られそうな速度とした。一定の冷却速度で冷却する場合の冷却速度は、いずれの組成物についても $20^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、坩堝内融液全体がほぼ同じ速度で冷却されるように容積が小さい坩堝を用いた。一方向凝固試験には内径 28mm ×高さ 60mm の Mo 坩堝を用い、試験終了後に坩堝を切断し坩堝から凝固体を取り出して評価した。 SiO_2 を含む組成物の溶解凝固試験には内径 4mm ×高さ 8mm の坩堝を用い、試験終了後に坩堝ごと研削して坩堝内の凝固体を評価した。以下、組成ごとに説明する。なお、以下の組成に対応する番号(i)～(vii)は、一次スクリーニングの番号と同一である。

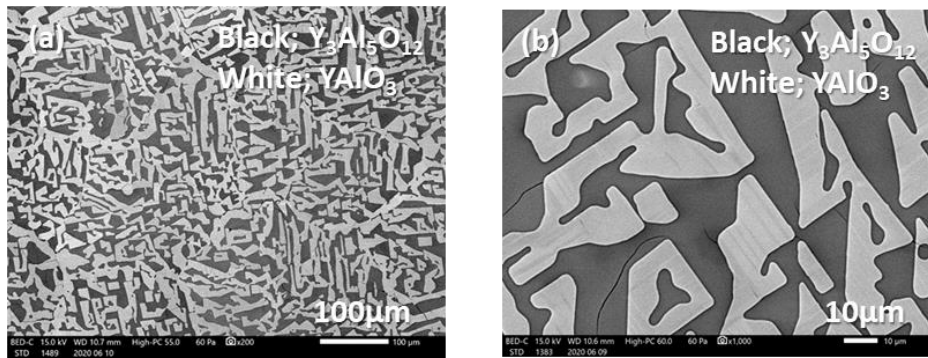
(i) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$

原料粉末 (Al_2O_3 粉末及び Y_2O_3 粉末) を、図 2 に示す Al_2O_3 - Y_2O_3 平衡状態図が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶を示唆する組成 ($55\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Y}_2\text{O}_3$) になるよう混合し 1400°C で焼成した。得られた粉末を Mo 坩堝内で溶解し、 $10\text{mm}/\text{h}$ の速度で引き下げて一方向凝固させた。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体を粉砕して得られた粉末の X 線回折パターンを図 32(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 33(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出した結晶相が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及び YAlO_3 であり、これらからなるラメラ状の共晶組織を呈していたので、 $55\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Y}_2\text{O}_3$ 組成については、「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」にて大型の凝固体を製造して試験片を採取し、諸特性を評価することにした。本研究では、 $55\text{Al}_2\text{O}_3$ - $45\text{Y}_2\text{O}_3$ 組成の融液を凝固させて得られる $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ セラミックスを $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックスと称する。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 32 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 凝固体($55Al_2O_3-45Y_2O_3$ 組成)



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 33 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 凝固体($55Al_2O_3-45Y_2O_3$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(ii)-1 RE α O/RE β O/RE γ O

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(ii)-2 RE α O/RE β O

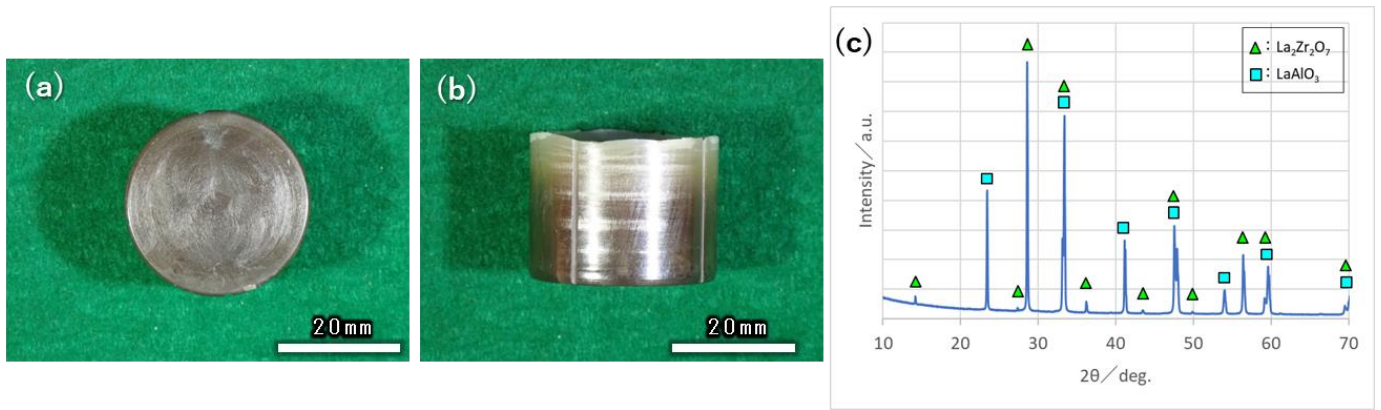
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(iii) $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$

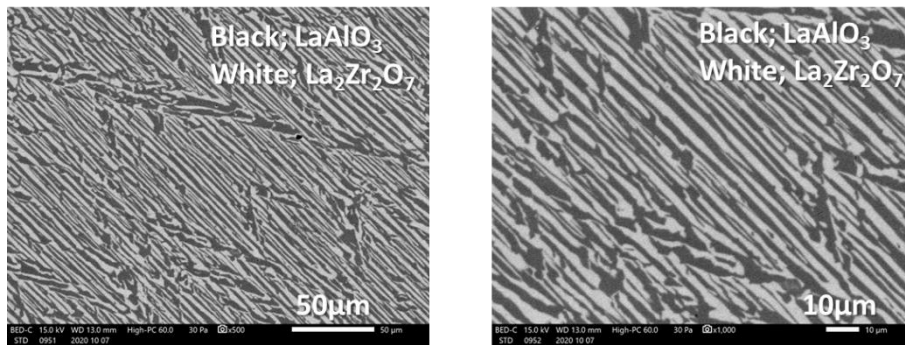
原料粉末 (Al_2O_3 粉末、 $La(OH)_3$ 粉末及び ZrO_2 粉末) を、図 5 に示す $Al_2O_3-La_2O_3-ZrO_2$ の平衡状態図が $La_2Zr_2O_7-LaAlO_3$ 共融線上で最高温度を示す組成 (e_{max1} , $29.1Al_2O_3-43.08La_2O_3-27.82ZrO_2$ (図中にマーキング)) になるように混合し $1400^\circ C$ で焼成して得た粉末を Mo 坩堝内で溶解し、 $50mm/h$ の速度で引き下げて一方向凝固させた。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 34(a) 及び(b)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 35(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出相が $La_2Zr_2O_7$ 及び $LaAlO_3$ であり、これらからなるほぼ均一なラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $29.1Al_2O_3-43.08La_2O_3-27.82ZrO_2$ 組成の融液を凝固させて得られる $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ セラミックスを $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ 共晶セラミックスと称し、「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」にて大型の凝固体を製造して試験片を採取し、諸特性を評価することにした。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 34 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体 ($26.37\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}42.12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}31.51\text{ZrO}_2$ 組成)



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

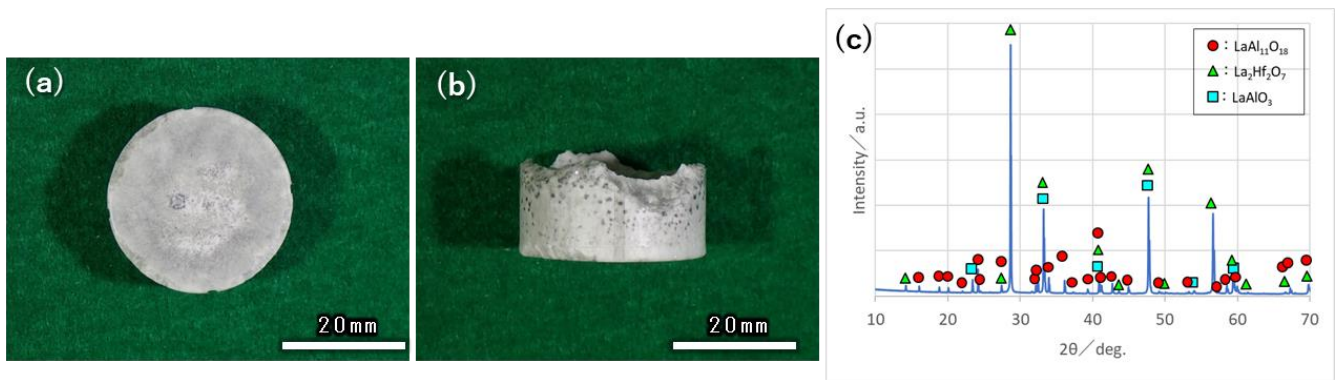
図 35 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体($26.37\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}42.12\text{La}_2\text{O}_3\text{-}31.51\text{ZrO}_2$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(iv)-1a $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$

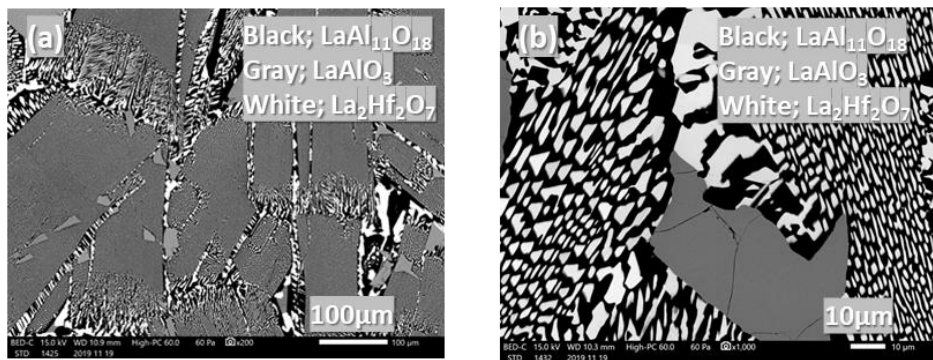
原料粉末 (Al_2O_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末及び HfO_2 粉末) を、図 8 に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図が $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶を示唆する組成 ($55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成して得た粉末を Mo 坩堝内で溶解し、 25mm/h の速度で引き下げて一方向凝固させた。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 36 (a) (b) 及び (c) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 37 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 及び LaAlO_3 であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認された。図 11 に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図は、 $55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ 組成が、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 及び LaAlO_3 の共晶組成であることを示唆するが、得られた凝固体では、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 及び $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ はラメラ状共晶組織を構成しているものの、 LaAlO_3 は共晶組織を構成しておらず、粗大でマイクロクラックを有していた。

そこで、次の「(iv)-1b」にて、 LaAlO_3 が晶出しない組成を見出すべく組成調整を行った。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 36 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体($55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ 組成)



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

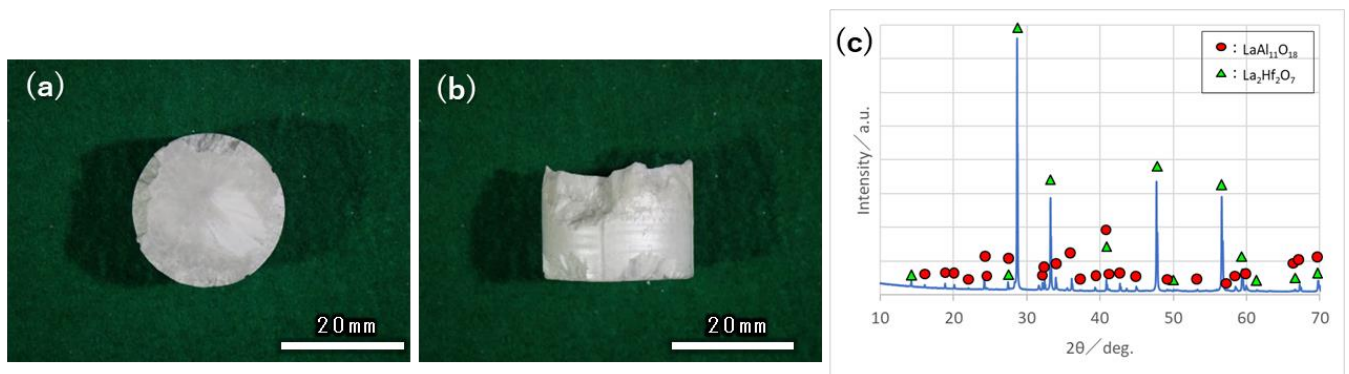
図 37 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体($55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(iv)-1b $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

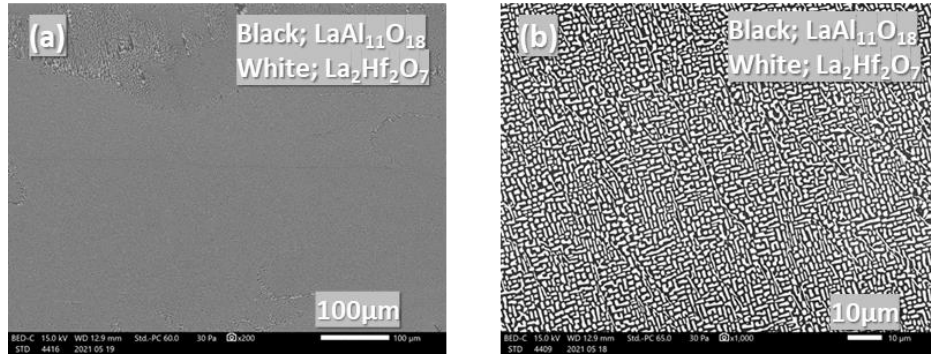
原料粉末の組成を $52\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{HfO}_2$ としたこと以外は $55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ 組成の場合と同様にして一方向凝固試験を実施した。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 38(a) (b) 及び(c)に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 39(a) 及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出相が $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 及び $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ のみであり、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 及び $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ からなるラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $52\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{HfO}_2$ 組成の融液を凝固して得られる $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ セラミックスを $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶セラミックスと称し、 $55\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{HfO}_2$ 組成の融液を凝固して得られる $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ セラミックスを $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックスと称する。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 38 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体($52\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{HfO}_2$ 組成)



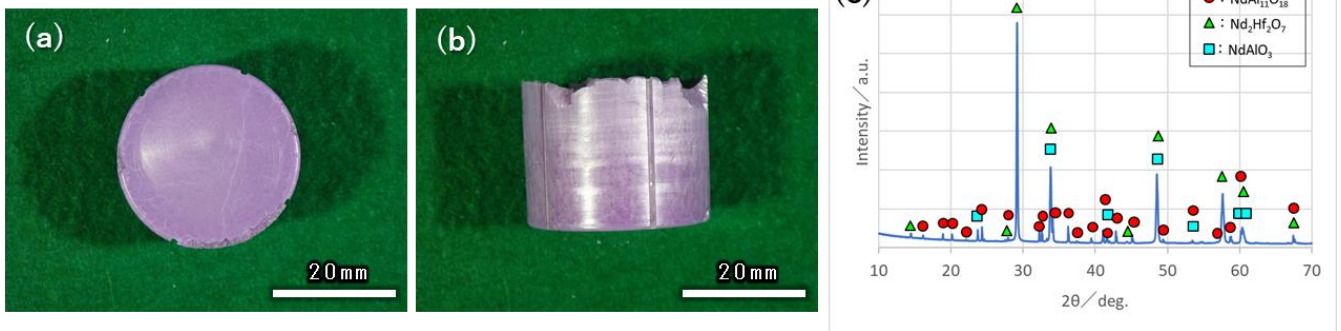
(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 39 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固体($52\text{Al}_2\text{O}_3/18\text{La}_2\text{O}_3/30\text{HfO}_2$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(iv)-2a $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$

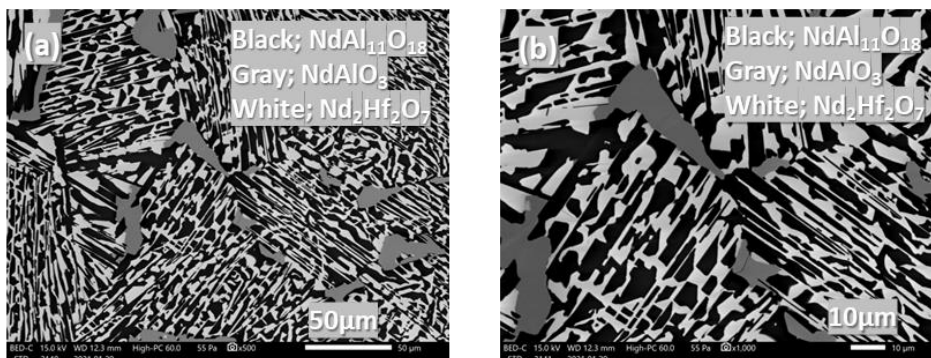
原料粉末 (Al_2O_3 粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 粉末及び HfO_2 粉末) を、図 11 に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図が $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$ 共晶を示唆する組成 ($58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成して得た粉末を Mo 坩堝内で溶解し、 25mm/h の速度で引き下げて一方向凝固させた。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 40 (a) (b) 及び (c) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 41 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体の晶出相は、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 及び NdAlO_3 であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認された。図 11 に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 平衡状態図は、 $58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成が、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 及び NdAlO_3 の共晶組成であることを示唆するが、得られた凝固体では、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 及び $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ はラメラ状共晶組織を構成しているものの、 NdAlO_3 は共晶組織を構成しておらず、粗大でマイクロクラックを有していた。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン

図 40 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$ 凝固体($58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成)



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 41 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$ 凝固体($58\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{HfO}_2$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

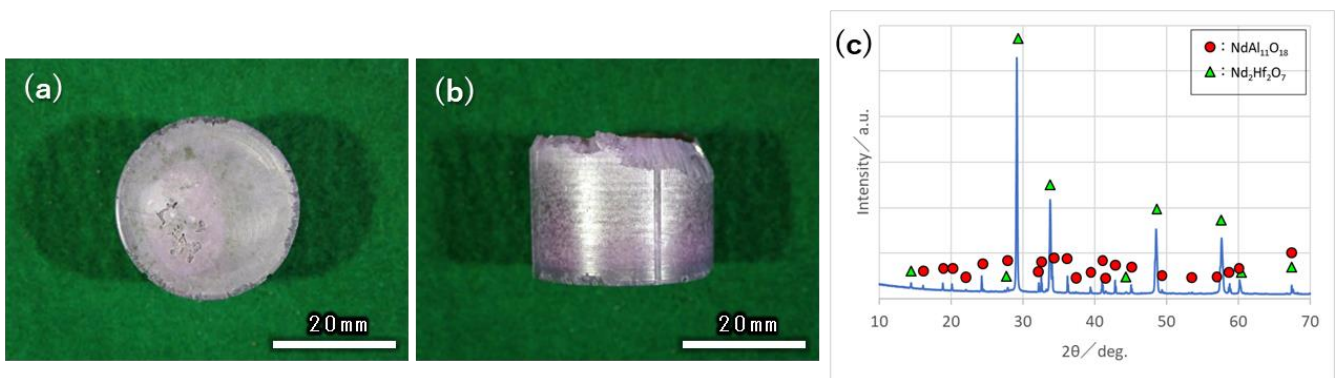
そこで、次の「(iv)-2b」にて、NdAlO₃が晶出しない組成を見出すべく組成調整を行った。

(iv)-2b NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇

原料粉末の組成を 53Al₂O₃-17Nd₂O₃-30HfO₂ としたこと以外は 58Al₂O₃-20Nd₂O₃-22HfO₂ 組成の場合と同様にして一方向凝固試験を実施した。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 42 (a) (b) 及び (c) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 43 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が NdAl₁₁O₁₈ 及び La₂Hf₂O₇ のみであり、LaAl₁₁O₁₈ 及び La₂Hf₂O₇ からなるラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、53Al₂O₃-17Nd₂O₃-30HfO₂ 組成の融液を凝固して得られる NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇ セラミックスを NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇ 共晶セラミックスと称し、58Al₂O₃-20Nd₂O₃-22HfO₂ 組成の融液を凝固して得られる NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇/NdAlO₃ セラミックスを NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇/NdAlO₃ 凝固セラミックスと称する。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 42 NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇ 凝固体(53Al₂O₃-17Nd₂O₃-30HfO₂ 組成)



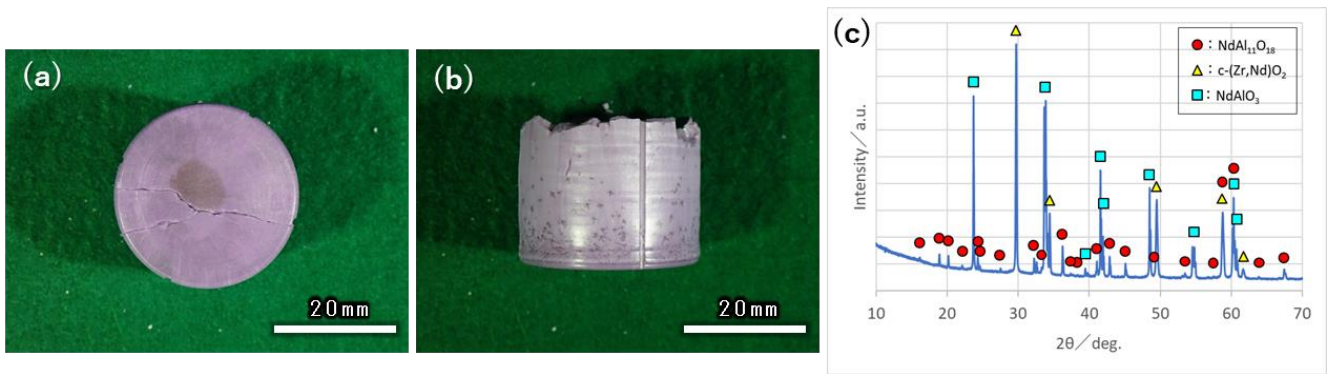
(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 43 NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇ 凝固体 (53Al₂O₃-17Nd₂O₃-30HfO₂ 組成) の断面の電子顕微鏡写真

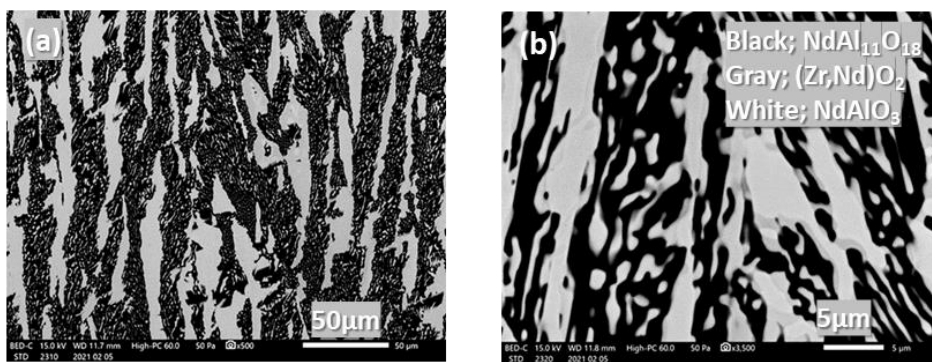
(v) NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃

原料粉末 (Al₂O₃ 粉末、Nd₂O₃ 粉末及び ZrO₂ 粉末) を、図 14 に示す Al₂O₃-Nd₂O₃-ZrO₂ 平衡状態図に示される共晶組成 (53Al₂O₃-21Nd₂O₃-26ZrO₂ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成して得た粉末を Mo 坩堝内で溶解し、25mm/h の速度で引き下げて一方向凝固させた。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 44 (a) (b) 及び (c) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 45 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体の晶出相は、NdAl₁₁O₁₈、c-(Zr, Nd)O₂ 及び NdAlO₃ であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認された。得られた凝固体では、ほぼ共晶組織に近いラメラ状の組織が形成されているものの、共晶組織にしては c-(Zr, Nd)O₂ が比較的大きく、NdAlO₃ の割合が少なく見える。そこで、NdAlO₃ の割合が多くなるように組成調整を行った。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 44 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3(53\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{Nd}_2\text{O}_3-26\text{ZrO}_2$ 組成)凝固体



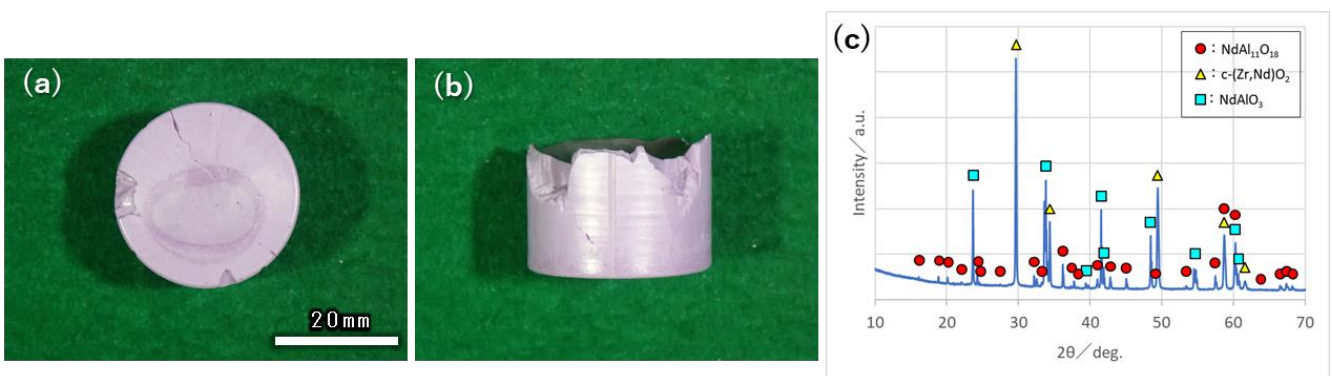
(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 45 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3(53\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{Nd}_2\text{O}_3-26\text{ZrO}_2$ 組成)凝固体断面の電子顕微鏡写真

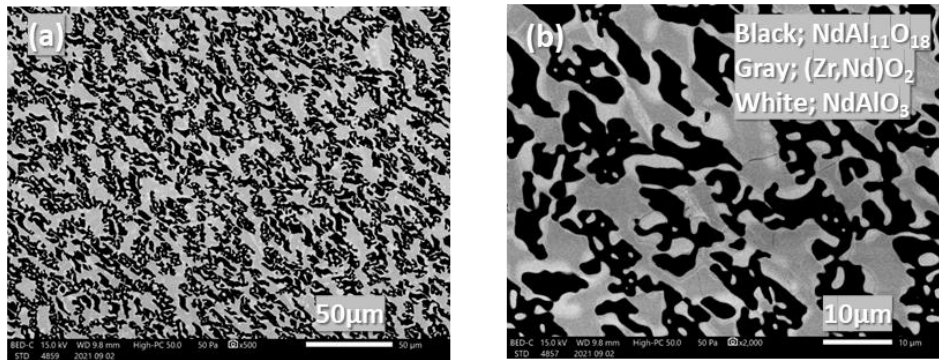
原料粉末の組成を $55\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{Nd}_2\text{O}_3-28\text{ZrO}_2$ としたこと以外は $53\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{Nd}_2\text{O}_3-26\text{ZrO}_2$ 組成の場合と同様にして一方向凝固試験を実施した。

得られた凝固体の外観写真、及び同凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 46 (a) (b) 及び (c) に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 47 (a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が $53\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{Nd}_2\text{O}_3-26\text{ZrO}_2$ 組成の場合と同様に $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2$ 及び NdAlO_3 であったが、より均一性の良いラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $55\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{Nd}_2\text{O}_3-28\text{ZrO}_2$ 組成の融液を凝固させて得られる $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ セラミックスを $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 共晶セラミックスと称する。



(a) 外観写真(底面) (b) 外観写真(側面) (c) 粉末 X 線回折パターン
 図 46 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3(55\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{Nd}_2\text{O}_3-28\text{ZrO}_2$ 組成)凝固体



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 47 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3(55\text{Al}_2\text{O}_3-17\text{Nd}_2\text{O}_3-28\text{ZrO}_2$ 組成)凝固体断面の電子顕微鏡写真

(vi)-1 $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$

原料粉末 (SiO_2 粉末及び Nd_2O_3 粉末) を、図 17 に示す SiO_2 - Nd_2O_3 平衡状態図に示される共晶組成 ($39\text{SiO}_2-61\text{Nd}_2\text{O}_3$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成して得た粉末を内径 4mm、深さ 8mm の Mo 坩堝内で溶解し、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で降温して凝固させた。

得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 48 に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 49(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が Nd_2SiO_5 及び Nd_2O_3 であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認されたが、組織の均一性が悪く、共晶組織にしては Nd_2SiO_5 の割合が高いと思われるので、組成調整を行った。

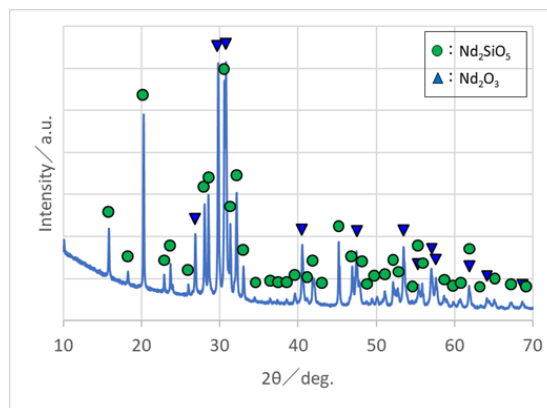
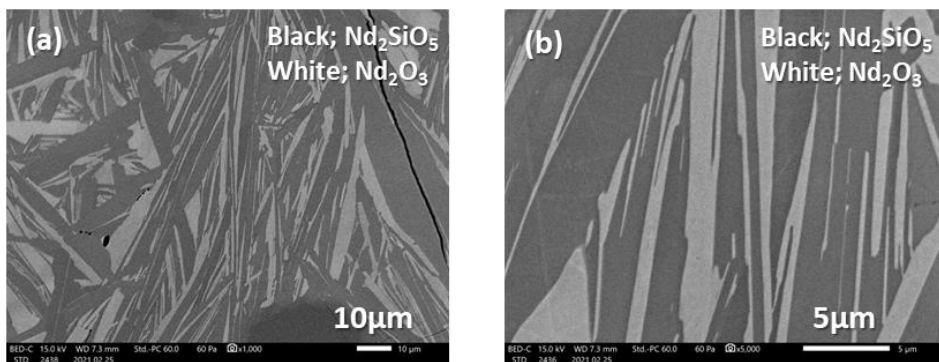


図 48 $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 凝固体 ($39\text{SiO}_2-61\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成) の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 49 $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 凝固体 ($39\text{SiO}_2-61\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成) の断面の電子顕微鏡写真

原料粉末の組成を $36\text{SiO}_2-64\text{Nd}_2\text{O}_3$ としたこと以外は $39\text{SiO}_2-61\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成の場合と同様にして溶解凝固試験を実施した。

得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 50 に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 51(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が $39\text{SiO}_2\text{-}61\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成の場合と同様に Nd_2SiO_5 及び Nd_2O_3 であったが、均一性が良く微細なラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $36\text{SiO}_2\text{-}64\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成の融液を凝固させて得られる $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ セラミックスを $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 共晶セラミックスと称する。

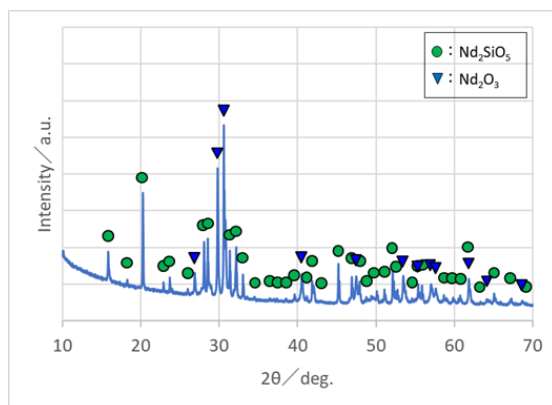
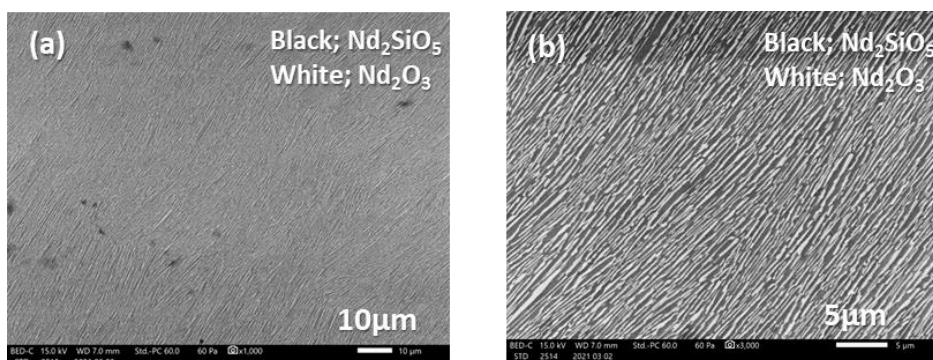


図 50 $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 凝固体 ($36\text{SiO}_2\text{-}64\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成) の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 51 $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 凝固体 ($36\text{SiO}_2\text{-}64\text{Nd}_2\text{O}_3$ 組成) の断面の電子顕微鏡写真

(vi)-2 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$

原料粉末 (SiO_2 粉末及び Gd_2O_3 粉末) を、図 20 に示す $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 平衡状態図に示される共晶組成 ($39\text{SiO}_2\text{-}61\text{Gd}_2\text{O}_3$ (図中にマーキング)) になるように混合し 1400°C で焼成して得た粉末を内径 4mm、深さ 8mm の Mo 坩堝内で溶解し、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で降温して凝固させた。

得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 52 に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 53(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が Gd_2SiO_5 及び Gd_2O_3 であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認されたが、組織の均一性が悪く、共晶組織にしては Gd_2SiO_5 の割合が高いと思われるので、組成調整を行った。

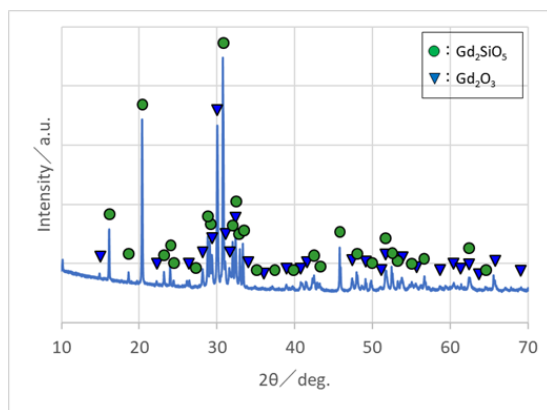
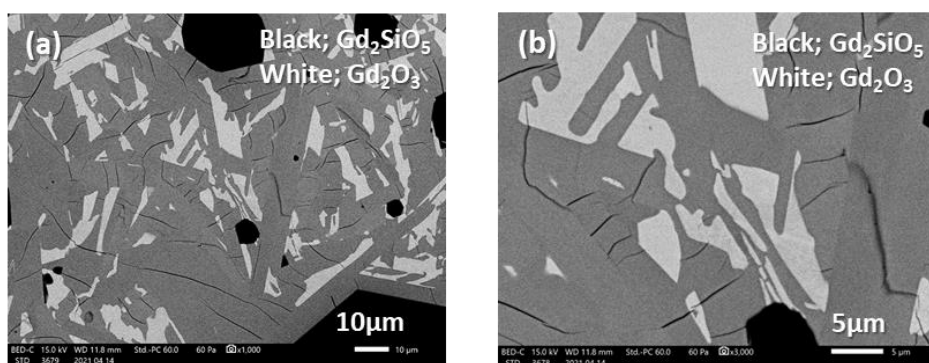


図 52 Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 凝固体($39SiO_2-61Gd_2O_3$ 組成)の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 53 Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 凝固体($39SiO_2-61Gd_2O_3$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

原料粉末の組成を $36SiO_2-64Nd_2O_3$ とした以外は $39SiO_2-61Nd_2O_3$ 組成の場合と同様にして溶解凝固試験を実施した。得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 54 に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 55(a) 及び(b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が $39SiO_2-61Nd_2O_3$ 組成の場合と同様に Gd_2SiO_5 及び Gd_2O_3 であったが、均一性が良く微細なラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $36SiO_2-64Gd_2O_3$ 組成の融液を凝固させて得られる Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 セラミックスを Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 共晶セラミックスと称する。

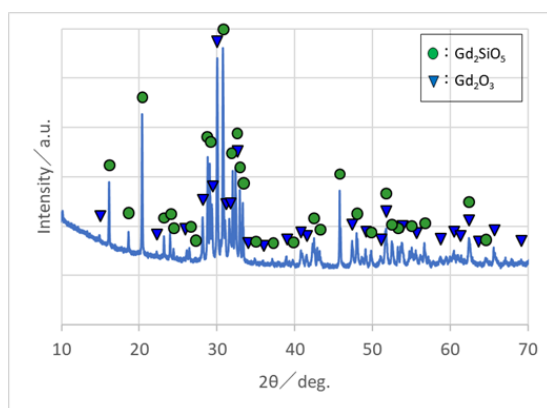
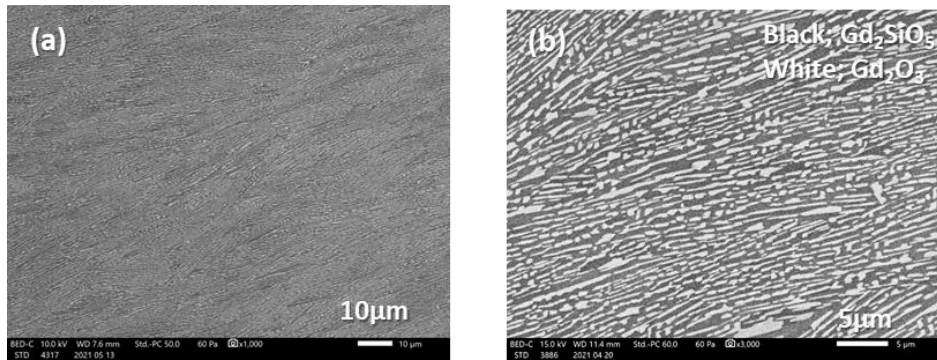


図 54 Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 凝固体($36SiO_2-64Gd_2O_3$ 組成)の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 55 Gd_2SiO_5/Gd_2O_3 凝固体($36SiO_2-64Gd_2O_3$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(vi)-3 Sm_2SiO_5/Sm_2O_3

原料粉末 (SiO_2 粉末及び Sm_2O_3 粉末) を、図 23 に示す $SiO_2-Sm_2O_3$ 平衡状態図に示される共晶組成 ($38SiO_2-62Sm_2O_3$ (図中にマーキング)) になるように混合し $1400^{\circ}C$ で焼成して得た粉末を内径 4mm、深さ 8mm の Mo 坩堝内で溶解し、 $20^{\circ}C/min$ の速度で降温して凝固させた。

得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 56 に、また、同凝固体の断面の電子顕微鏡写真を図 57(a) 及び (b) に示す。得られた凝固体は、晶出相が Sm_2SiO_5 及び Sm_2O_3 であり、平衡状態図に示唆された平衡相の晶出が確認されたが、組織の均一性が悪く、共晶組織にしては Sm_2SiO_5 の割合が高いと思われたので、組成調整を行った。

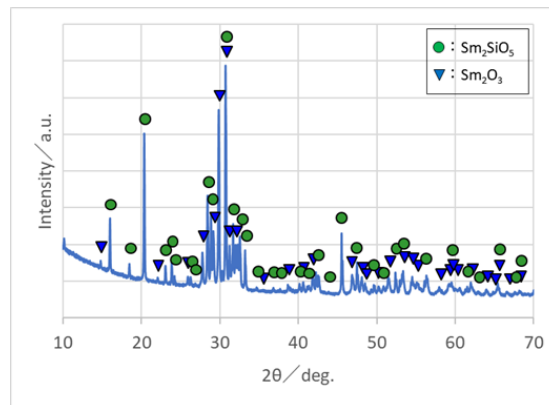
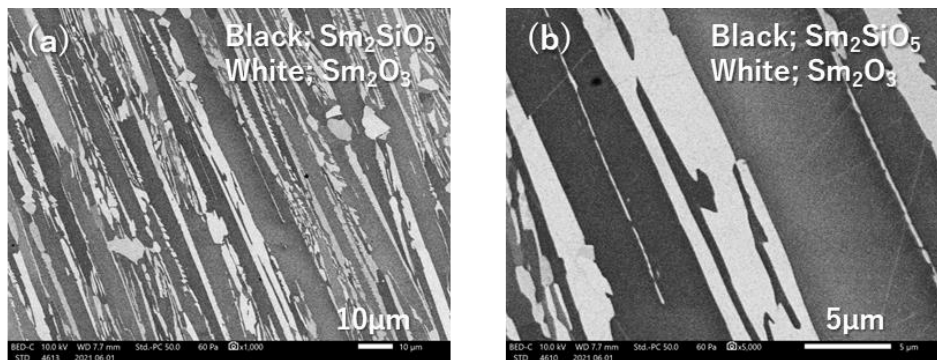


図 56 Sm_2SiO_5/Sm_2O_3 凝固体($38SiO_2-62Sm_2O_3$ 組成)の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 57 Sm_2SiO_5/Sm_2O_3 凝固体($38SiO_2-62Sm_2O_3$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

原料粉末の組成を $35SiO_2-65Sm_2O_3$ としたこと以外は $38SiO_2-62Sm_2O_3$ 組成の場合と同様にして溶解凝固試験を実施した。得られた凝固体の粉末 X 線回折パターンを図 58 に、また、同凝固体の断

面の電子顕微鏡写真を図 59(a)及び(b)に示す。得られた凝固体は、晶出相が $38\text{SiO}_2\text{-}62\text{Sm}_2\text{O}_3$ 組成の場合と同様に Sm_2SiO_5 及び Sm_2O_3 であったが、均一性が良く微細なラメラ状共晶組織を呈していた。

本研究では、 $35\text{SiO}_2\text{-}65\text{Sm}_2\text{O}_3$ 組成の融液を凝固させて得られる $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ セラミックスを $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶セラミックスと称する。

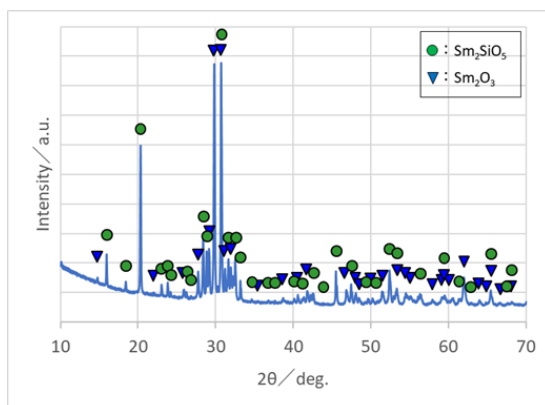
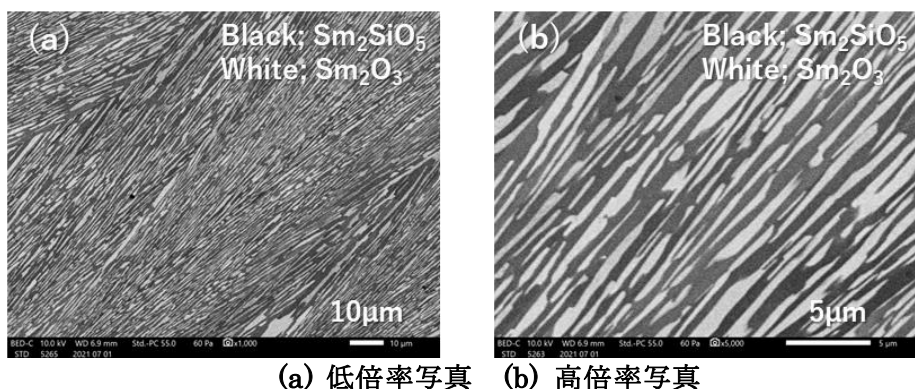


図 58 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 凝固体($35\text{SiO}_2\text{-}65\text{Gd}_2\text{O}_3$ 組成)の粉末 X 線回折パターン



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 59 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 凝固体($35\text{SiO}_2\text{-}65\text{Gd}_2\text{O}_3$ 組成)の断面の電子顕微鏡写真

(vii) $\text{RE } \delta \text{O}/\text{RE } \varepsilon \text{O}/\text{RE } \zeta \text{O}$

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(まとめ)

二次スクリーニングの結果を、熔融凝固試験時に把握できた融点を含めてまとめて表 4 に記す。共晶組織が形成される組成を特定できたのは、「(i) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 」、「(ii)-2 $\text{RE } \alpha \text{O}/\text{RE } \beta \text{O}$ 」、「(iii) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 」、「(iv)-2 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 」、「(iv)-4 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 」、「(v) $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 」、「(vi)-1a $\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$ 」、「(vi)-1b $\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 」、「(vi)-3 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 」で、共晶組織であるものの粗大な相を含んでいたのが「(ii)-1 $\text{RE } \alpha \text{O}/\text{RE } \beta \text{O}/\text{RE } \gamma \text{O}$ 」である。共晶組織と、共晶組織を構成しない粗大な相からなっていたのが、「(iv)-1a $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 」及び「(iv)-2a $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$ 」である。また、共晶組織は形成されなかったが、比較的均一性が良好な凝固組織が形成される「(vii) $\text{RE } \delta \text{O}/\text{RE } \varepsilon \text{O}/\text{RE } \zeta \text{O}$ 」を見出した。

(ii)、(iii)及び(iv)のグループの共晶セラミックスでは、ペロブスカイト構造の希土類アルミネート(LnAlO_3)が粗大でクラックの原因になっていたので、組成調整を行って LnAlO_3 を含まない共晶組成物を見出した。また、(vi)のグループの共晶セラミックスでは、軽希土類酸化物である Nd_2O_3 だけでなく、 Gd_2O_3 及び Sm_2O_3 も水和性があり、加熱により水和することがわかった[13]ので、これらの希土類酸化物を含む共晶セラミックスは、高温水蒸気を含む燃焼ガス暴露に対する耐性は期待できないと判断し、複合材料への適用検討を中止した。

表 4 二次スクリーニングのまとめ

No.	狙いの共晶組成 (Ln;希土類金属元素)	坩堝溶解試験を 実施した狙いの共晶組成	枝番	坩堝溶解試験 により晶出した結晶相	融点 (°C)	共晶 組織	均一 性	組織構造, 他	適否
i	$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{LnAlO}_3$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$		$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$	1840	○	○	共晶組織	○
ii	$\text{Ln}\alpha\text{O}/\text{Ln}\beta\text{O}/\text{Ln}\gamma\text{O}$	$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$	1	$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$	1890	非開示	非開示	非開示	非開示
			2	$\text{RE}\alpha\text{O}/\text{Re}\beta\text{O}$	1890	非開示	非開示	非開示	非開示
iii	$\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$		$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	2040	○	○	共晶組織	○
iv	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LnAlO}_3$	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	1a	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	1640	△	△	大部分共晶組織, LaAlO_3 が粗大	△
			1b	$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1640	○	○	共晶組織	○
		$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$	2a	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{NdAlO}_3$	1660	△	△	大部分共晶組織, NdAlO_3 が粗大	△
			2b	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1660	○	○	共晶組織	○
v	$\text{LnAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Ln})\text{O}_2/\text{LnAlO}_3$	$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$		$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{c}-(\text{Zr},\text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$	1700	○	○	共晶組織	○
vi	$\text{Ln}_2\text{SiO}_5/\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$	1	$\text{Nd}_2\text{SiO}_5/\text{Nd}_2\text{O}_3$	1670	○	○	共晶組織, 但し低温で水和	×
		$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$	2	$\text{Gd}_2\text{SiO}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$	1810	○	○	共晶組織, 但し加熱により水和	×
		$\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$	3	$\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$	1690	○	○	共晶組織, 但し加熱により水和	×
vii	$\text{Ln}\delta\text{O}/\text{Ln}\epsilon\text{O}/\text{Ln}\zeta\text{O}$	$\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$		$\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$	1620	非開示	非開示	非開示	非開示

(1)-a-2 急凝固の手法を用いた共晶セラミックス材料の組成探索 (担当: 日本大学)

本実施項目では、新規な希土類複酸化物間の共晶を見出す目的で、これまで詳細な報告がなされていない希土類複酸化物をエッジメンバーとする共晶が存在するか否か、および、本研究が目的とする耐熱性を有する材料が得られるか否かを実験的に検証した。既存の状態図を徹底的に見直し、①本研究が目指す 1500°C に融点を持ち、②エッジメンバーが希土類を含む複酸化物で構成され、③これまで研究報告例のない、新規の酸化物共晶を見出すことを本項目での目標とした。

同時に、④(1)-a-2 項目では、集光加熱やレーザー加熱、狭小ゾーン炉による局所加熱帯を通過させる成膜手法など、高速の凝固過程を経る成膜手法を採用する予定であることから、目的の融液を銅製皿に落下させ高速凝固させて凝固材を作製し、共晶組織が形成されるか否かについて調査した。SiC 繊維強化複合材のマトリックスおよび皮膜材料となり得る共晶組成を見出すことが当初の目的であったため、SiC 繊維の耐熱性を考慮し、1500°C を少し上回る融点を有する共晶組織を見出すことを目的とした。具体的には、下記の(i)から(iv)の系について、2種類の希土類複酸化物安定相の共結線上に液相面の交線が存在することが示唆されている。共結線上において、液相面の交線との交点が最も融点が低くなる温度となり、固溶体相の共晶が存在することが示唆されるため、調査対象とした。高温強度及び高温耐環境性が特に良好で「高融点扁平金属粒子/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料のマトリックスとして有望と思われた(v)の共晶組成に着目した。熔融凝固プロセスでは、融点以上に融液を加熱する。熔融凝固プロセスで本実施項目における研究を実施している SiC 繊維合材料との化学反応性を低く抑制する目的で、融点が 1500°C 以上ではあるものの比較的低い(vi)の組成が、SiC 繊維合材料のマトリックスとのとして有望と思われたため、(vi)の共晶組成に着目した。

選択した組成について、共晶の存在有無を確認し、また、見いだされた共晶組織の組織形成メカニズムについて調査した。急凝固材の作製は、集光型の FZ 炉を用いて進めた。目的の共晶組成となる焼結材を集光加熱により熔融させ、23cm 下方に設置した銅製皿に融液を滴下させて急凝固材を得た。

- (i) $\text{LaAlO}_3/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶
- (ii) $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶
- (iii) $\text{CaYAlO}_4/\text{YAlO}_3$ 共晶
- (iv) $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶
- (v) $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$ 共晶
- (vi) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 系共晶



図 61 急凝固材の外観

得られた急凝固材の粉末 X 線回折図形を図 62 に示す。LaAlO₃ 相および Y₄Al₂O₉ 相のみ同定された。得られた急凝固材断面の組織を図 63 に示す。凝固材の中央部および下部で微細で均一な共晶組織が確認された。得られた凝固材について 1500℃での熱処理を施した。熱処理前後の外観写真を図 64 に示す。茶色く変色したものの、熱処理前の形状を維持しており、融点は 1500℃以上であることが確認された。熱処理後試料の断面観察では、図 65 に示すように、微細な共晶組織を維持することが確認された。熱処理後試料の粉末 X 線回折図形を図 66 に示す。このパターンは、図 62 とまったく同じパターンであり、1500℃での熱処理でも相変化および組織変化は生じなかった。熱処理により組織はわずかに大きくなった。微細組織の界面における応力を緩和するために原子の拡散により組織がわずかに大きくなるものの、熱処理によっても微細な共晶組織を維持することが確認された。よって、LaAlO₃/Y₄Al₂O₉ 共晶は、本研究で想定される皮膜材料の条件を満たすものであり、比較的速い凝固条件でも微細な共晶組織が得られるため、急凝固の成膜プロセスに適していると云える。なお、図 60 の赤線で示した LaAlO₃ 相と Y₃Al₅O₁₂ 相および YAlO₃ 相を結ぶ線の融点の谷についても同様の実験を試みた。例として、LaAlO₃/Y₃Al₅O₁₂ 共晶の急凝固材の組織を図 67 に示す。共晶組織らしき 2 相組織は得られるものの、微細な共晶組織は得られなかったことから、これらの系では共晶が存在しないか、少なくとも、急凝固の条件では共晶組織を形成せず、優先成長する相が存在すると思われる。

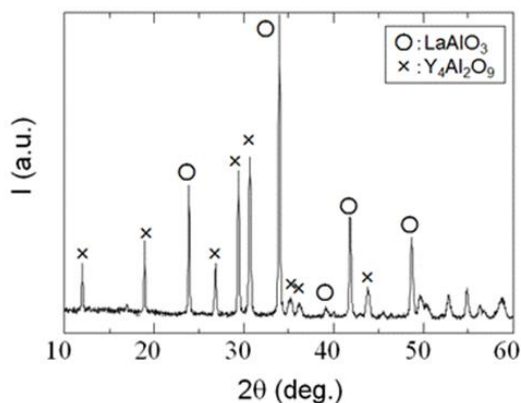


図 62 急凝固材の粉末 X 線回折図形

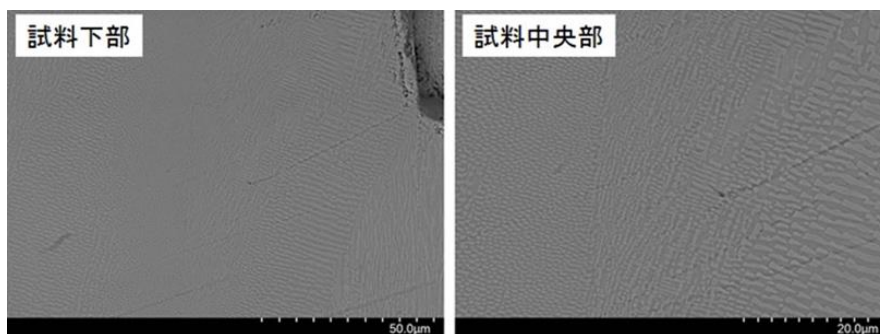


図 63 急凝固材断面の組織

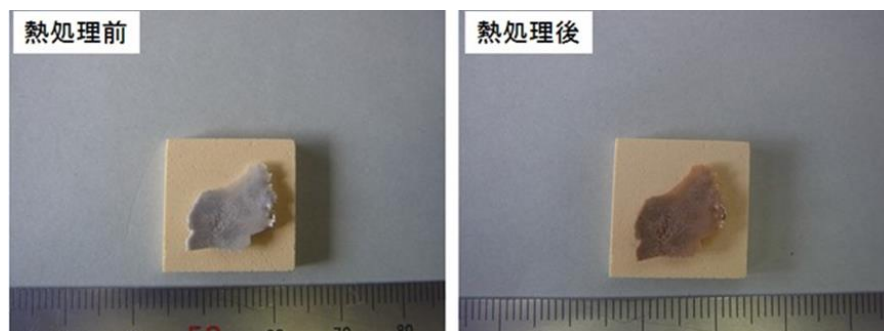


図 64 1500°C熱処理前後の外観写真

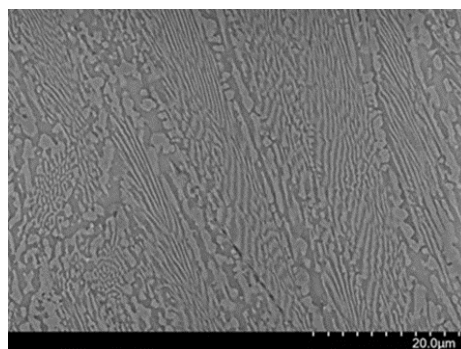


図 65 熱処理後試料の断面組織

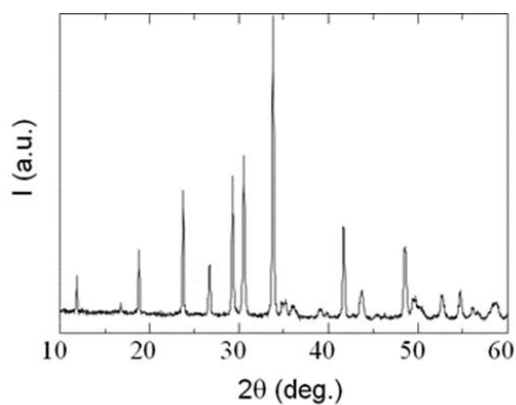


図 66 熱処理後試料の粉末 X 線回折図形

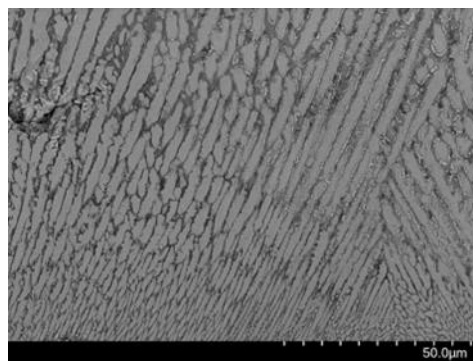


図 67 $\text{LaAlO}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶の急冷凝固材の組織

(まとめ)

一般的に、酸化物セラミックスは $50 \mu\text{m}$ 以上の欠陥や介在粒子が存在すると破壊源となる。急

れた。形成される組織は微細な組織とそれぞれの相が粒成長した $10\ \mu\text{m}$ ほどの粗大な組織が混在していた。得られた凝固材について 1500°C での熱処理で組織の安定性を調べた。熱処理前後の外観を図 72 に、また、熱処理後試料の断面組織を図 73 に示す。融点は 1500°C 以上であることが確認され、組織は 1500°C でも変化しないことが確認された。また、熱処理後試料の粉末 X 線回折図形を図 74 に示す。この回折図形は、図 70 とまったく同等であり、熱処理による相の変化はなかったといえる。

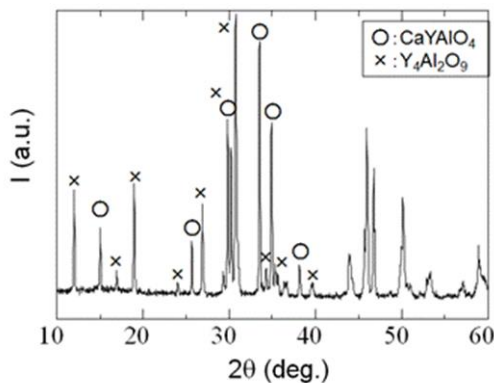


図 70 急冷凝固材の粉末 X 線回折図形

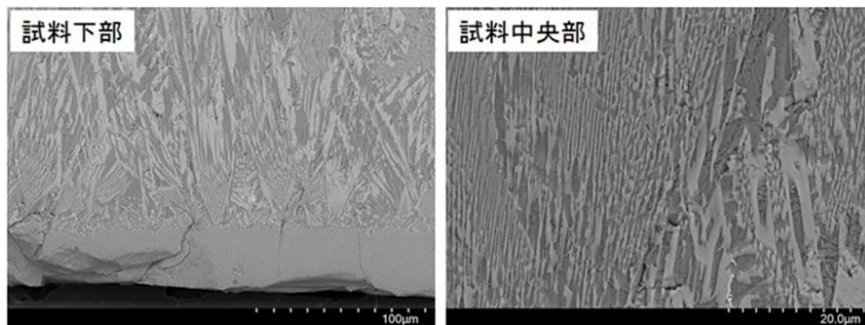


図 71 得られた急冷凝固材の断面組織

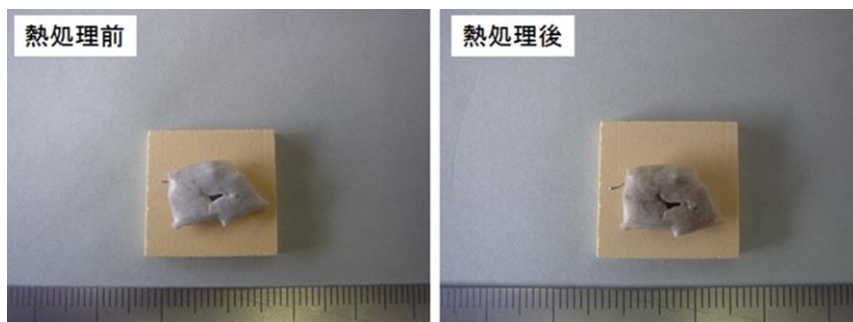


図 72 熱処理前後の試料外観

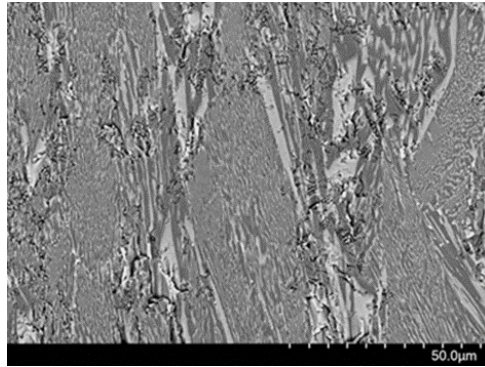


図 73 熱処理後試料の断面組織

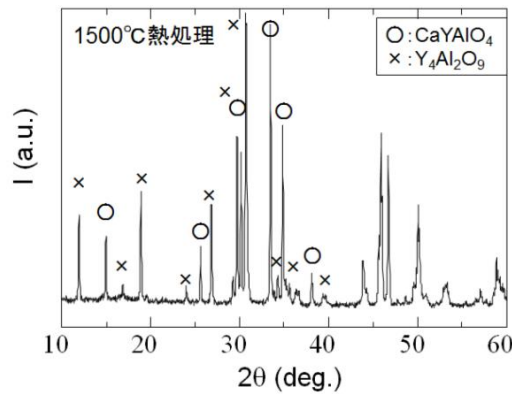


図 74 熱処理後試料の粉末 X 線回折図形

(まとめ)

この系の共晶はこれまで報告例がなく、本研究ではじめて見出されたものである。また、1500°C以上の融点を持つ。しかし、凝固初期の段階において初晶として $Y_4Al_2O_9$ 相が晶出する。急冷凝固材の断面では微細な組織と粗大化した組織が混在する。このことは、凝固速度のわずかな違いで組織の大きさが敏感に変化することを意味する。したがって、この共晶組成物を凝固プロセスで皮膜化する際には、凝固速度の精密な制御が求められる。

(iii) $CaYAlO_4/YAlO_3$ 共晶

(結果と考察)

$CaYAlO_4/YAlO_3$ 共晶について検討した結果の詳細を記す。

得られた急冷凝固材の外観を図 75 に示す。この場合は、融液滴が落下して銅製皿に衝突した後、つぶれて広がり、張力で再び中央に引き戻されて凝固していることがわかる。すなわち、この共晶組成の融液は、 $CaYAlO_4/Y_4Al_2O_9$ 共晶組成融液よりも粘性が大きく結晶化が遅いことが考えられる。



図 75 急冷凝固材の外観

得られた急凝固材の粉末 X 線回折図形を図 76 に示す。 CaYAlO_4 、 CaYAl_3O_7 、 YAlO_3 および $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 相の 4 相が同定された。図 77 に得られた急凝固材の断面組織を示す。白い相が $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ および YAlO_3 相、黒い相が CaYAlO_4 および CaYAl_3O_7 相を示す。

この系では、本来晶出すべき CaYAlO_4 相と YAlO_3 相のほかにアルミナリッチの CaYAl_3O_7 相とアルミナ欠損の $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 相が同時に晶出する。微細な共晶組織は得られるものの、急凝固条件では初期の凝固で原子拡散が完了せず多くの非平衡相が晶出したと考えられる。得られた凝固材について 1500°C での熱処理を施した。熱処理前後の試料外観を図 78 に示す。また、熱処理後試料の断面組織を図 79 に示す。熱処理により 3 相の組織に変化し、組織が粗大化した。

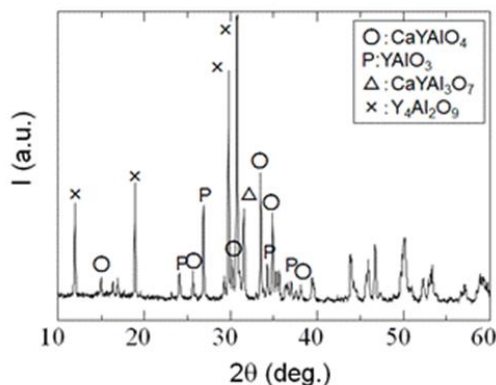


図 76 急凝固材の粉末 X 線回折図形

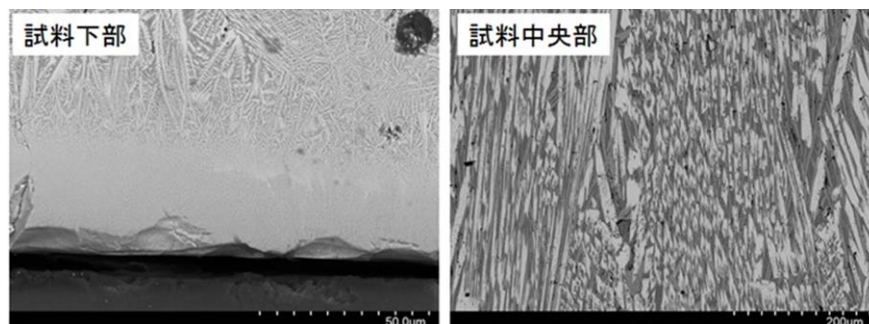


図 77 急凝固材の断面組織

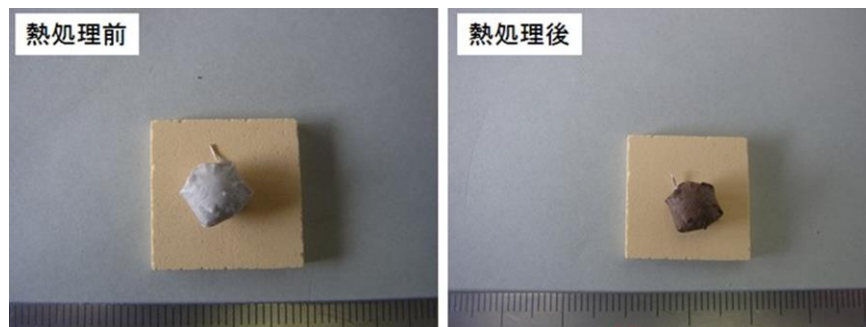


図 78 熱処理前後の試料外観

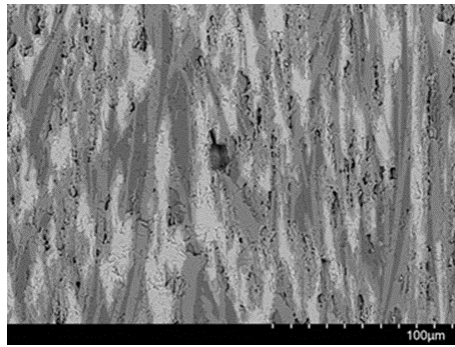


図 79 熱処理後試料の断面組織

(まとめ)

急凝固時には非平衡相としてアルミナリッチの CaYAl_3O_7 相とアルミナ欠損の $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 相が晶出するが、熱処理により平衡相へ変化していくことから、この共晶系を凝固皮膜材料として採用する際は、成膜後に熱処理を施し安定相からなる共晶組織を得る必要がある。

(iv) $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶

(結果と考察)

次に、 $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶について検討した結果を記す。

得られた急凝固材の外観を図 80 に示す。この系の場合は、融液滴が落下して銅製皿に衝突した後、つぶれて広がり、張力で再び中央に引き戻されて凝固していることが判る。すなわち、この組成の融液は、 $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶組成や $\text{CaYAlO}_4/\text{YAlO}_3$ 共晶組成の融液よりもさらに粘性が大きく結晶化が遅いと考えられる。



図 80 急凝固材の外観

得られた急凝固材の粉末 X 線回折図形を図 81 に示す。 CaYAlO_4 相および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相が同定されたものの、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相より Al_2O_3 成分が不足した YAlO_3 相および $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 相、さらに、 Al_2O_3 相も晶出した。急凝固の条件では、凝固初期の段階で原子の拡散が十分ではなく $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相が形成する前に $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 相および YAlO_3 相が形成されたと考えられる。図 82 に得られた急凝固材の下部および中央部の断面組織を示す。2 相が競争成長した組織が得られたが、黒い相内には細かい針状結晶相の成長が確認された。得られた凝固材について 1500°C にて熱処理を施した。熱処理前後の試料外観を図 83 に示す。この試料は 1500°C の熱処理でも形状が変化しないことから、 1500°C の耐熱性はあることが判る。熱処理後試料の断面組織を図 84 に示す。微細な組織へと変化した。白い相と黒い相のほかに灰色の相が晶出し 3 相の組織となった。このことは、凝固で得られる共晶組織の構成相成分の固相での拡散が 1500°C で生じ、目的とした $\text{CaYAlO}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶組織にはなり得ないことを意味する。

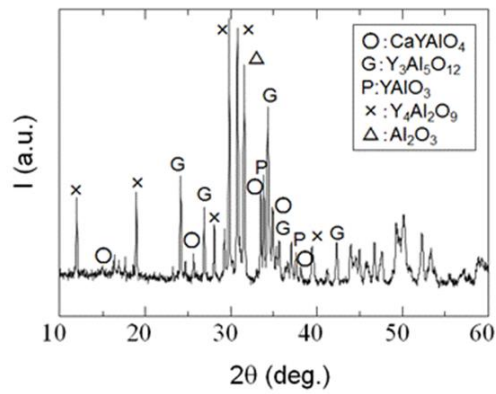


図 81 急冷凝固材の粉末 X 線回折図形

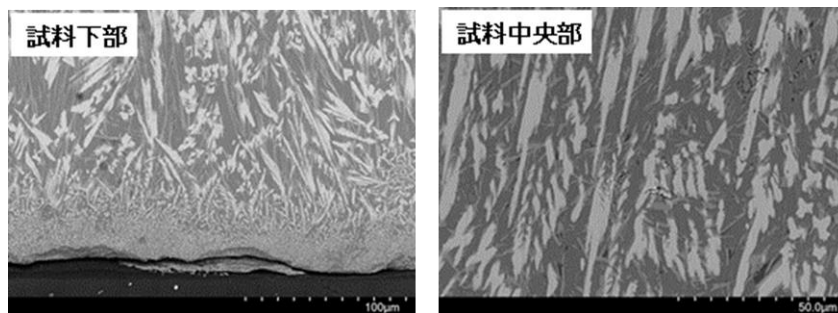


図 82 急冷凝固材の断面組織

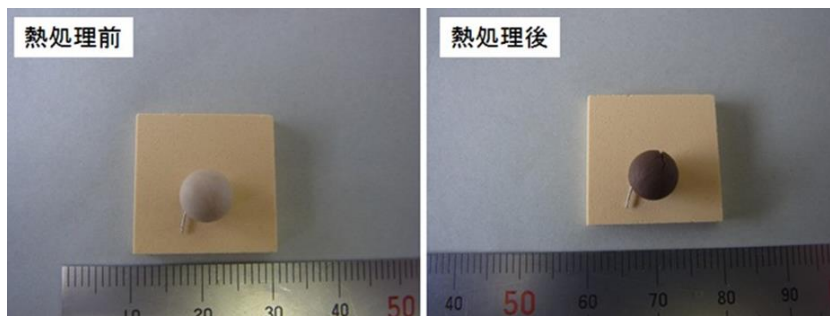


図 83 熱処理前後の試料外観

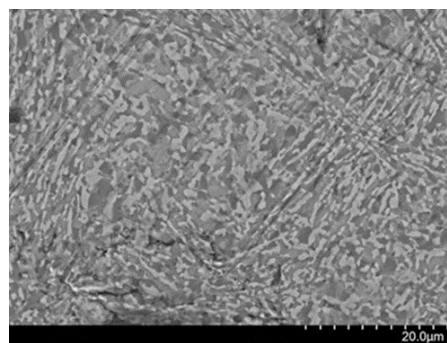


図 84 熱処理後試料の断面組織

(まとめ)

1500℃での熱処理によってもその微細な組織を維持しており、かつ均一な組織が形成された。熱平衡に近いゆっくりとした凝固速度では本来の共晶組織を形成する可能性がある。

(v) RE α O/RE β O/RE γ O 共晶

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(vi) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 系共晶

(結果と考察)

比較的融点が低く (1640°C程度)、SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスおよび皮膜材料への適用を考えやすい $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶系について、共晶組織の形成に関する調査を行った。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系の 3 元状態図は、Tishchenko によって 2014 年に提案されている。しかし、共晶組織の形成に関する報告例はない。彼が提唱した状態図では、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相、 LaAlO_3 相、 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相の 3 元共晶が予測されている。融点は 1640°C であり、SiC 繊維／共晶セラミックスマトリックス材料のマトリックスおよび皮膜材料として有用な共晶材になり得る。

状態図に記載された共晶組成に基づいて原料粉末を混合し、急冷凝固法により $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶材を作製した。得られた試料の外観を図 85 に示す。融液の表面張力が比較的大きいため、団子状の急冷凝固材となる。凝固材の裏面は透明ガラスとなっていた。凝固材断面の顕微鏡像を図 86 に示す。この共晶組成は急冷凝固でガラス化しやすく、バルクのほぼすべてはガラスであり、冷却時にバルクの周囲が一部結晶化していることが判った。結晶化した部分の SEM 像を図 87 に示す。サブミクロンオーダーの微細な共晶組織が形成された。このことから、微細化した組織がガラスの結晶化で得られることが確認された。この試料の粉末 X 線回折図形を図 88 に示す。X 線回折ピークが鋭くないため、結晶性は悪い。相としては $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相と La-Al-O 不定比相が確認された。実際にはアルミナ成分リッチのガラス相が存在すると考えられる。この試料の熱分析の結果を図 89 に示す。結晶化は 950°C から始まり、ほぼ同じ温度で 2 段階の結晶化が生じていることが判る。ガラス転移点は明確には確認されなかった。この試料を 950°C で 2 時間熱処理した試料の断面を図 90 に示す。ガラスと結晶の密度は一般に後者が高いため、結晶化が進むと体積が収縮するのに伴い、空洞が発生する。



図 85 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶の as-melt 材外観

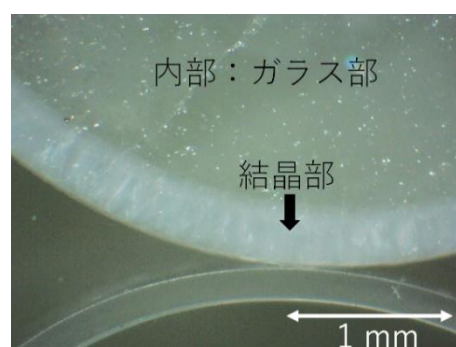


図 86 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶の as-melt 材断面の顕微鏡像

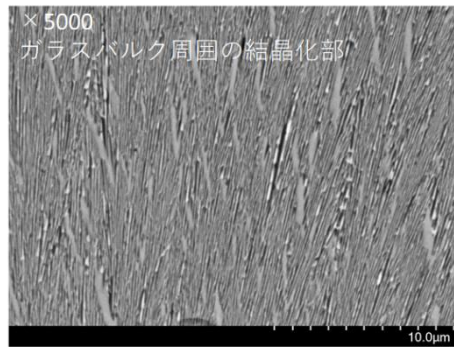


図 87 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶 as-melt 材結晶化部分の SEM 像

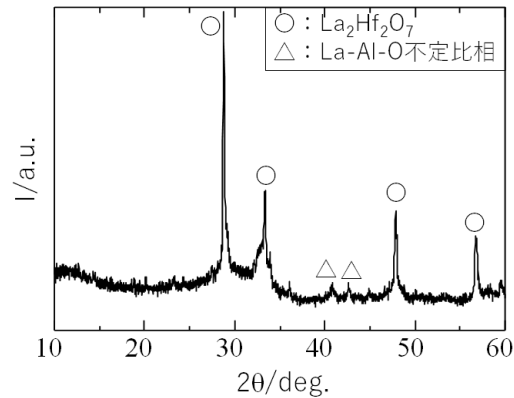


図 88 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶 as-melt 材の X 線回折図形

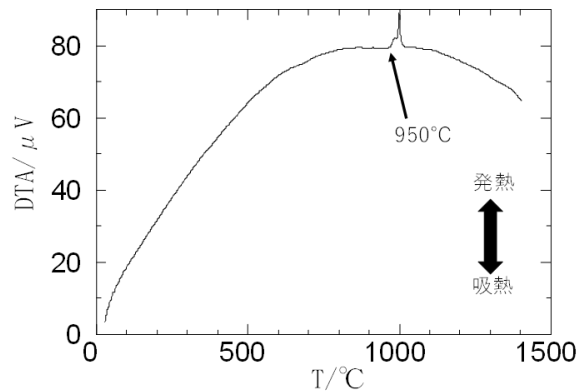


図 89 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶 as-melt 材の熱分析結果

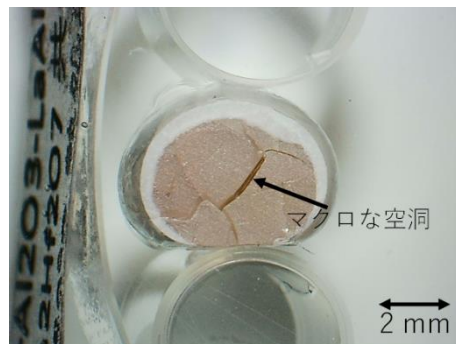


図 90 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 共晶 as-melt 材を 950°C で 2 時間熱処理した試料の断面

これらのことから、この共晶系を SiC 繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスおよび皮膜材料として用いる場合は、本共晶組成物を一旦熔融させたのちの冷却速度を遅くし、ガラス相を形成させずに結晶化させる必要があり、精密な温度制御が必要になることが示

唆される。

熱分析の結果から、凝固により共晶皮膜を作製する際には、1660°Cの融点以上に加熱して皮膜組成物を溶融させたのち、降温速度を、1000°C付近より緩やかにして結晶化させる必要があることが推察される。このことから、固化後の温度勾配を緩やかに設定できる電気炉加熱法あるいは焦点をぼかした集光加熱法が適すると考えられる。あるいはレーザー加熱により成膜する場合は、高温電気炉中で成膜し、1000°C付近の降温速度を制御する方法が適すると考えられる。

次に、ガラス相からの結晶化に伴う共晶組織形成と 1500°Cにおける組織の熱安定性を調査した。酸化物融液を滴下させて急冷凝固により結晶化させた過去の研究報告例では、融液が一旦冷却板上で広がり、張力により再び一か所に集まり、その反動でもう一度、冷却板から離れ、再び落下する。この過程を経る間に融液の温度が低下し、再度落下したときに結晶化が進むと報告されている。このような過程を経ると、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶の急冷凝固材のように団子状の凝固材が得られるとされている。図 86 で、バルクの底面から 1mm 上部で帯状に結晶化した相がガラス相内部に向かって観察されるのは、上記の過程を経たためであると考えられる。図 91 に、1500°C で 5 時間熱処理した試料断面の外観を示す。バルク内部もすべて失透していることから、バルク全体が熱処理により結晶化したことが判る。一般に、ガラス相の密度は結晶相のそれより小さいため、結晶化に伴いバルク内には引張応力が生じる。体積収縮率が大きいと、マクロなクラックが発生する。この試料を拡大して観察すると、急冷時に形成される試料表面の結晶相と内部の結晶は連続している。また、大きな亀裂はバルク中央部に存在する。

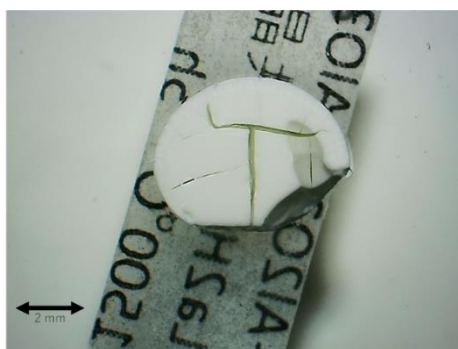


図 91 1500°C X 5 時間熱処理した試料の断面

図 92 および図 93 に、1500°C で 30 分および 5 時間熱処理した試料の断面 SEM 像を示す。いずれも試料中央部で観察した。黒い相、グレーの相及び白い相の 3 相が観察された。3 つの相の平均原子量より、黒い相は $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相、グレーの相は LaAlO_3 相、白い相は $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相を示すと考えられる。棒状の $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相の晶出と、 LaAlO_3 相中に $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相が晶出した組織となる。 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相は、幅が $0.5 \mu\text{m}$ 以下となっており、微細な 3 相組織が得られた。5 時間の熱処理では、組織形態は変化しないが、熱処理によりそれぞれの相が成長し組織が巨大化したことが判る。

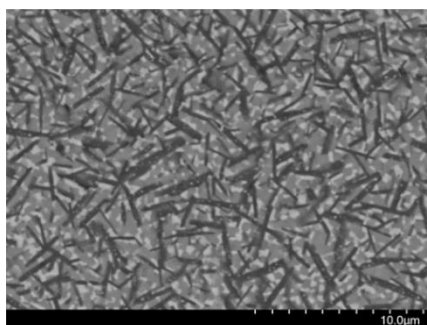


図 92 1500°C X 30 分熱処理した試料断面の SEM 像

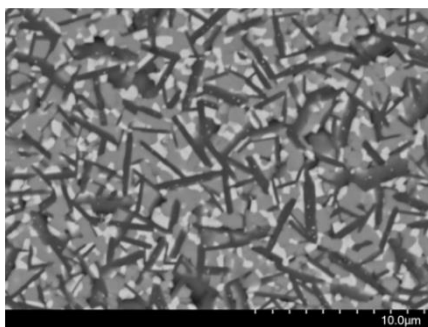


図 93 1500°C X5 時間熱処理した試料断面の SEM 像

ガラス相からの結晶化により、3つの相からなる微細構造が得られることから、共晶が存在していると考えられる。これらの結果から、この共晶系を皮膜化する場合は、皮膜組成物を熔融させて冷却する際に、十分遅い速度で凝固させる、すなわち、温度制御を正確に遅い速度で成膜すると、均質組織の凝固皮膜が得られると期待される。狭小ゾーン電気炉を用いた加熱法で成膜が可能になると期待される。

(まとめ)

以上の結果より、以下のことが云える。

- ① $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶の急冷凝固では、ガラス相が得られ、
- ② 熱処理により、バルク表面の結晶相から結晶化がバルク内部に向かって進行し、
- ③ 3つの相からなる微細な組織が得られる。
- ④ 1500°Cで5時間熱処理すると、それぞれの結晶相が粗大化する。

(本実施項目の総括)

本項目では、複合材料のマトリックスおよび皮膜材料になり得る新規の希土類複酸化物間共晶を見出すことを目的として研究を進めた。結果、本研究の本項目が当初目的とした1500°C以上の融点を有する新規の希土類複酸化物間共晶を見出すことができた。

しかし、当初目的とした強度を有する複合材料を得るために、マトリックス材のスクリーニングにより、結果的に、4-aに述べる $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶および $\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$ に絞り込まれた。

本項目では、既存の状態図を手掛かりに明らかにされていない共晶系(エッジメンバーが希土類複酸化物で構成される)を見出すことを主眼とした。新しい共晶を見出した点では、初期の目的を達成した成果が得られた。残された課題としては、急冷凝固により得られた微細な凝固材組織と構成相の長期間にわたる安定性を確認する必要があると考えられる。

(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価 (担当: JUTEM)

本実施項目における検討では、(1)-a-1及び(1)-a-2の組成探索にて見出した希土類複酸化物のみからなる共晶セラミックス、または希土類複酸化物のみからなる組織均一性が良好な凝固セラミックスの曲げ強度の温度依存性と燃焼ガス暴露耐性を評価した。燃焼ガス暴露耐性の評価は、研究計画時は燃焼ガス暴露試験後の曲げ強度測定にて行う予定であったが、試験片が、試験時に試験片サポート材に固着したため、試験前後の燃焼ガス暴露面の観察にて行った。

本研究の目的は、機械的強度の温度依存性が低く高温耐環境性が良い共晶セラミックスそのものの製造技術を開発することではなく、そのような高温特性を持つ共晶セラミックスを、繊維を含む複合材料の構成要素に展開して高温の耐環境性に優れた複合材料及び繊維を実現することにある。したがって、本実施項目では、研究効率化のため、共晶セラミックスそのものの製造技術の最適化を図らなかった。酸化物セラミックスの一方凝固技術は酸化物単結晶の育成技術そのものであり、新規な組成物で健全な大型結晶を育成するには多くの検討を要するからである。冒頭でも述べたが、本実施項目は、(1)-a-1及び(1)-a-2の検討にて見出された組成物のうち、曲げ強度の温度依存性が、従来の共晶セラミックス(例えば $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス)と同様に低く、燃焼ガス暴露耐性が、 Al_2O_3 を主成分として含む従来の共晶セラミックスより優れる組成物

を見出すことのみを目的とした。

(1)-a-2にて検討されたCa酸化物を含む共晶セラミックスについては、融点が比較的低いことが予想され、複合材料のマトリックスへの適用を考えやすい組成物ではあるが、Ca酸化物には耐環境性が良くない組成物が少なくなく、(1)-a-1にて融点が比較的低い希土類シリケートや希土類アルミネートからなる組成物が見出されているので、繊維及び複合材料への適用検討は、(1)-a-1にて見出された組成物を優先して実施することにした。

表5に、(1)-a-1にて組成検討したセラミックスの、本実施項目における検討方針を記す。「(vi)-1 Nd₂SiO₅/Nd₂O₃」、 「(vi)-2 Gd₂SiO₅/Gd₂O₃」及び「(vi)-3 Sm₂SiO₅/Sm₂O₃」の各共晶セラミックスについては、水和性があることを考慮して本実施項目における評価の対象としなかった。「(iv)-1b LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇」、 「(iv)-2a NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇/NdAlO₃」及び「(iv)-2b NdAl₁₁O₁₈/Nd₂Hf₂O₇」の各共晶セラミックスについては、(後述するが)これら組成物より先行して耐環境性評価試験を実施した「(iv)-1a LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃」共晶セラミックスの結果が悪かったことを考慮して、評価を行わなかった。また、「(ii)-2 RE α O/RE β O」共晶セラミックスは、組織が均一でクラックのない凝固体をブリッジマン法で得ることが困難であったため、共晶セラミックス繊維の製造技術でもあるマイクロ引下げ法(μ -PD法)により直径8mm×長さ50mm程度の小型凝固体を製造して高温高速燃焼ガス暴露耐性のみ評価した。「(v) NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃」共晶セラミックスは、クラックの少ない凝固体をブリッジマン法では得ることが困難であったため、ホットプレスにより加圧焼結して「(v) NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃」焼結セラミックスを製造して高温高速燃焼ガス暴露耐性のみ評価した。また、蒸発しやすいSiO₂を主成分として含み、不活性ガス雰囲気や真空中での一方向凝固が困難な「(vii) RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O」凝固体セラミックスは、ホットプレスにより加圧焼結して、凝固体セラミックスに代えてRE δ O/RE ϵ O/RE ζ O焼結セラミックスを製造して高温高速燃焼ガス暴露耐性のみ評価した。NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス及びRE δ O/RE ϵ O/RE ζ O焼結セラミックスについて、高温高速燃焼ガス暴露耐性のみ評価したのは、機械的強度の温度依存性の最重要因子が、組成ではなく、プロセスの違い(凝固か焼結か)によってもたらされる結晶相(結晶粒)の界面構造の違い(非晶質層の有無など)であるからである。

表5 「緻密質(共晶)セラミックス材料の製造と耐熱性及び耐環境性の評価」に係る検討方針

No.	枝番	坩堝溶解試験により晶出した結晶相	融点(°C)	組織構造	評価可否	大型凝固体製造・高温特性評価方針
i		Y ₃ Al ₅ O ₁₂ /YAlO ₃	1840	共晶組織	○	大型凝固体製造→高温耐環境性・高温強度評価
ii	1	RE α O/RE β O/RE γ O	1890	非開示	非開示	大型凝固体製造→高温耐環境性・高温強度評価
	2	RE α O/RE β O	1890	非開示	非開示	大型凝固体製造困難、小型凝固体製造→高温耐環境性評価
iii		La ₂ Zr ₂ O ₇ /LaAlO ₃	2040	共晶組織	○	大型凝固体製造→高温耐環境性・高温強度評価
iv	1a	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃	1640	共晶組織としてはLaAlO ₃ が粗大	○	大型凝固体製造→高温耐環境性・高温強度評価
	1b	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇	1640	共晶組織	×	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃ の高温耐環境性評価結果を踏まえ大型凝固体製造せず
	2a	NdAl ₁₁ O ₁₈ /Nd ₂ Hf ₂ O ₇ /NdAlO ₃	1660	共晶組織としてはNdAlO ₃ が粗大	×	
	2b	NdAl ₁₁ O ₁₈ /Nd ₂ Hf ₂ O ₇	1660	共晶組織	×	
v		NdAl ₁₁ O ₁₈ /c-(Zr, Nd)O ₂ /NdAlO ₃	1700	共晶組織	○	
vi	1	Nd ₂ SiO ₅ /Nd ₂ O ₃	1670	共晶組織	×	低温で水和→大型凝固体製造せず
	2	Gd ₂ SiO ₅ /Gd ₂ O ₃	1810	共晶組織	×	加熱により水和→大型凝固体製造せず
	3	Sm ₂ SiO ₅ /Sm ₂ O ₃	1690	共晶組織	×	加熱により水和→大型凝固体製造せず(適用検討中止)
vii		RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O	1620	非開示	非開示	大型凝固体製造困難、焼結体製造→高温耐環境性評価

表5に記す「(i) Y₃Al₅O₁₂/YAlO₃」、 「(ii)-2 RE α O/RE β O/RE γ O」、 「(iii) La₂Zr₂O₇/LaAlO₃」、 「(iv)-1 LaAlO₃/LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇」の各共晶セラミックスについて、特性評価用試験片の採取が可能なスケールの一方向凝固試験を実施した。また、各特性を比較するために、公知のAl₂O₃/Y₃Al₅O₁₂共晶セラミックスも一方向凝固により製造した。内径40mm、深さ200mmのMo坩堝

にチャージした試料をブリッジマン炉にて溶解し、Mo 坩堝を一定速度で引き下げて、直径 40mm、高さ約 70mm の凝固セラミックスを得た。得られる凝固体の健全性（試験片採取が可能な程度にクラックが少ないこと）や組織サイズ（組織が大きくなり過ぎて本来の特性が把握できなくなる）などを考慮して、引下げ速度を、「(i) $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 」共晶セラミックスは 50mm/h、「(ii)-1 RE α O/RE β O/RE γ O」共晶セラミックス、「(iii) $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ 」共晶セラミックス及び「(iv)-1 $LaAlO_3/LaAl_{11}O_{18}/La_2Hf_2O_7$ 」凝固セラミックスは 100mm/h、公知の $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックスは 10mm/h とした。また、「(ii)-2 RE α O/RE β O」共晶セラミックスは、前述のとおり μ -PD 法により製造し、その際の引下げ速度は 12mm/h とした。

曲げ強度の温度依存性は、上述の一方向凝固試験により得られた共晶セラミックスから曲げ試験片（幅 4mm×高さ 3mm×長さ 40mm）を採取して、JIS R1601 に準じた試験方法にて室温及び高温の曲げ強度を測定した。

高温耐環境性即ち燃焼ガス暴露耐性は、次のようにして評価した。高温高圧燃焼ガス暴露試験に用いた試験装置の試験部の詳細図を図 94 に、またテストピースハウジングの詳細図を、試験片を保持した状態の写真とあわせて図 95 に示す。テストピースハウジングに対して、上流側に燃焼器を、下流側に高温冷却配管とそれに内接させて耐火断熱レンガを設け、圧力調整を行って試験環境を調整できる構造とした。燃料にはプロパンガスを用い、燃焼器出口温度約 1500℃、供試体入口圧力約 200kPa、ガス流速 150m/s に各条件を調整して試験を実施した。

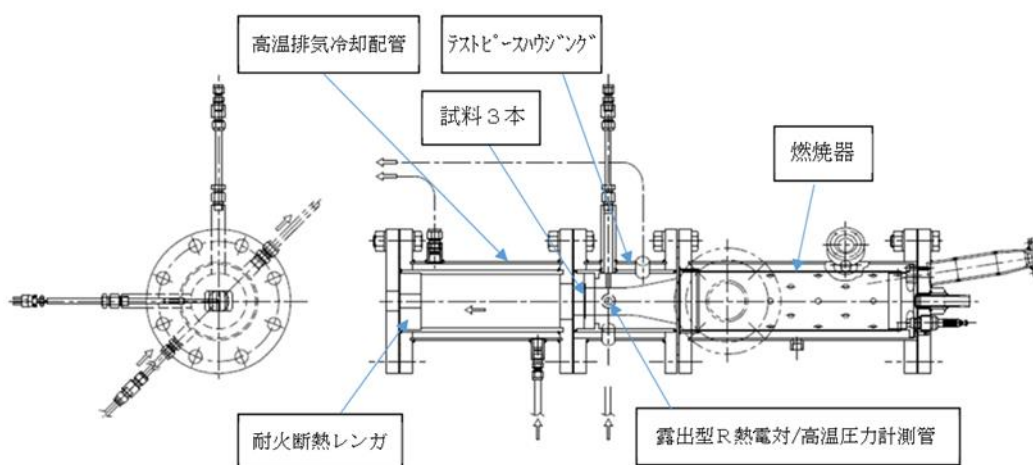


図 94 高温高圧燃焼ガス暴露試験に用いた試験装置の試験部詳細図

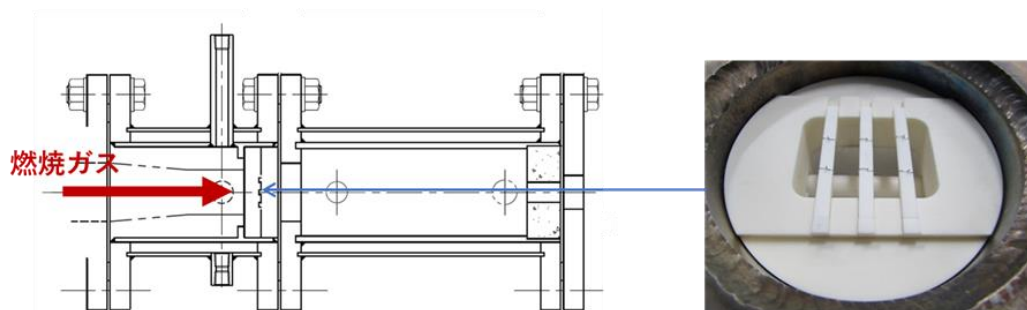


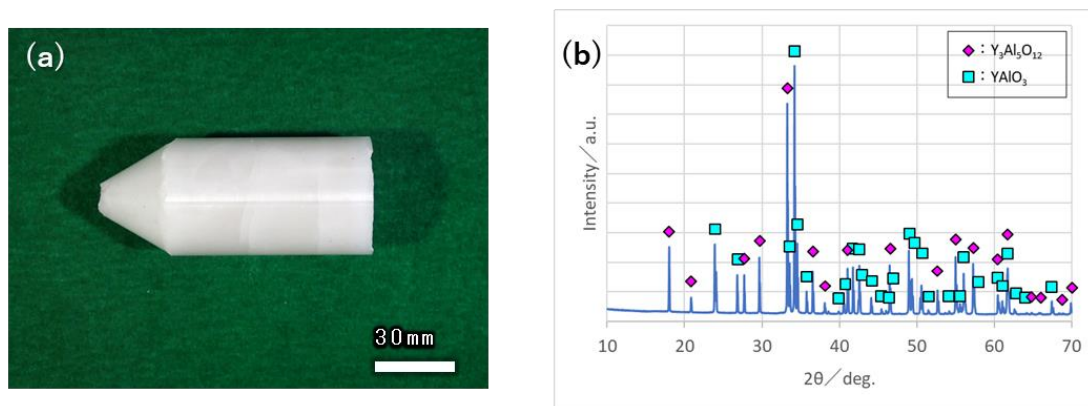
図 95 テストピースハウジングの詳細図及び試験片の写真

以下、セラミックス材料ごとに評価結果を説明する。

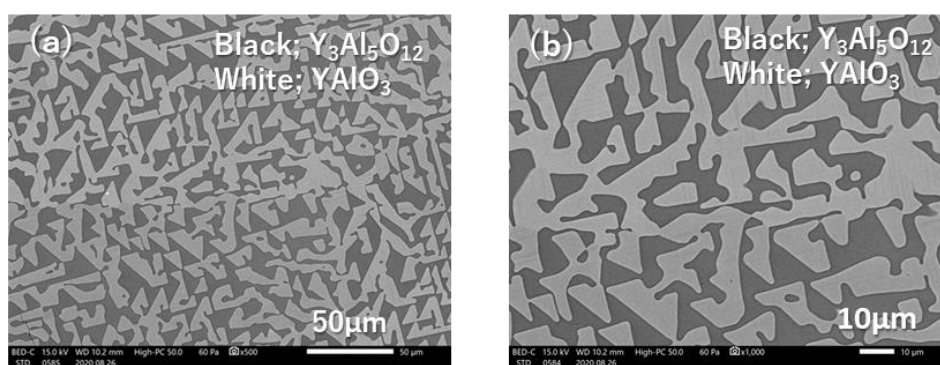
(i) $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$

ブリッジマン法により、 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス材料の二次スクリーニングの場合と同じ組成の原料を、内径 40mm、深さ 200mm の Mo 坩堝で溶解し 50mm/h の速度で引き下げて、直径

40mm、高さ約 70mm の $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス材料を製造した。得られた $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス材料の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 96(a)及び(b)に、また、同材料の断面の電子顕微鏡写真を図 97(a)及び(b)に示す。二次スクリーニングの場合と同様に、 $Y_3Al_5O_{12}$ 及び $YAlO_3$ からなる均一なラメラ状共晶組織の凝固体が得られた。

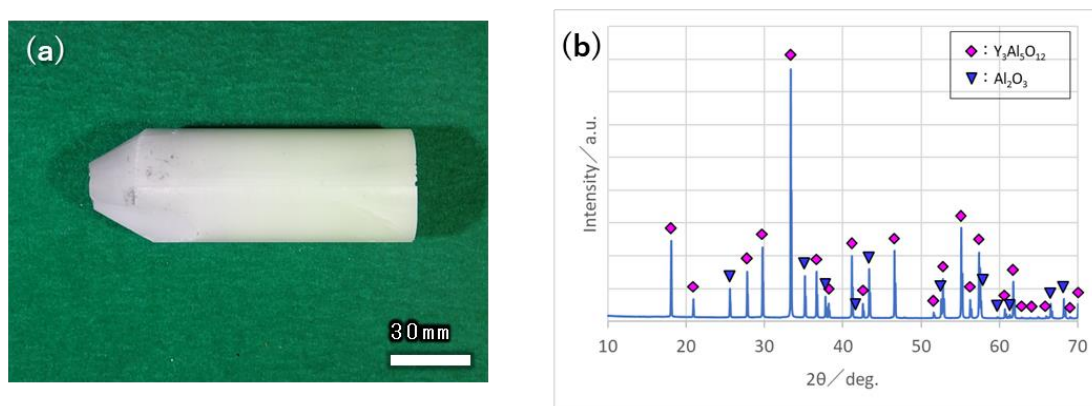


(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 96 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス材料

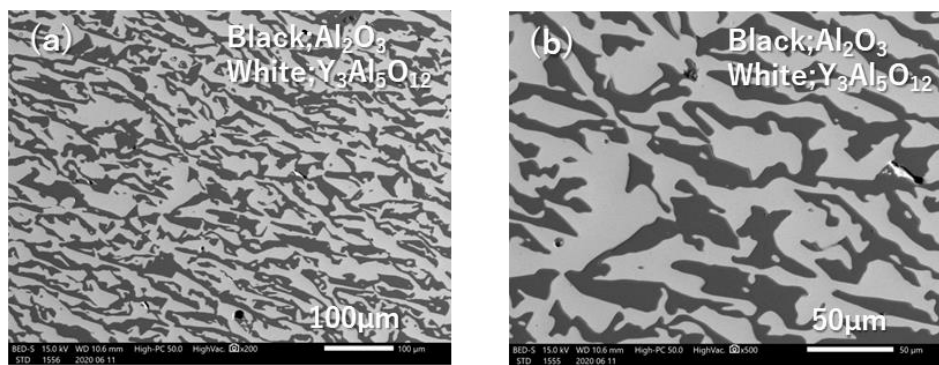


(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真
 図 97 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス材料の断面の電子顕微鏡写真

また、耐熱性及び耐環境性を比較するために、ブリッジマン法により Mo 坩堝を 10mm/h の速度で引き下げて公知の $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス材料を製造した。得られた $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス材料の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 98(a)及び(b)に、また、同材料の断面の電子顕微鏡写真を図 99(a)及び(b)に示す。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン
 図 98 $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス材料



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 99 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料の断面の電子顕微鏡写真

得られた $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料から曲げ試験片（幅 4mm×高さ 3mm×長さ 40mm）を採取して室温及び高温の曲げ強度を測定した。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の室温及び 1500～1700℃における曲げ強度を、比較用の公知の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料の室温及び 1500～1700℃における曲げ強度（とその強度維持率（/室温強度））と併せて表 6 に記し、図 100 に図示する。いずれの共晶セラミックス材料も 1600℃までは室温と同等の曲げ強度を示すが、1700℃では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料が室温の 80%強程度に低下するのに対して、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料は室温とほぼ同じ程度の強度を示す。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料は、従来の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックスと同等以上に、機械的強度の温度依存性が低いことがわかった。

表 6 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

No.	共晶(凝固)セラミックス	曲げ強度（維持率(室温曲げ強度)）			
		室温	1500℃	1600℃	1700℃
i	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$	398MPa	447MPa(≧100%)	442MPa(≧100%)	399MPa(≧100%)
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	380MPa	418MPa(≧100%)	417MPa(≧100%)	311MPa(82%)

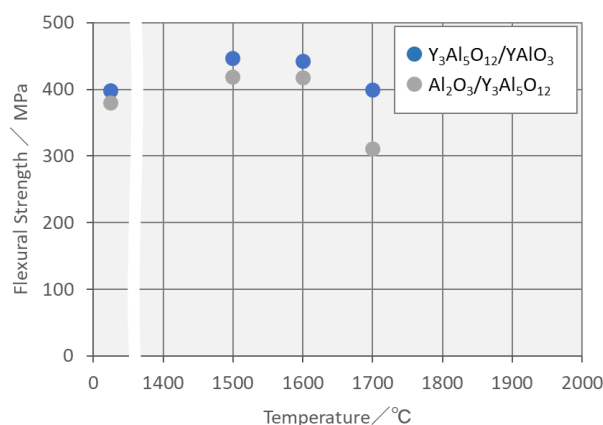
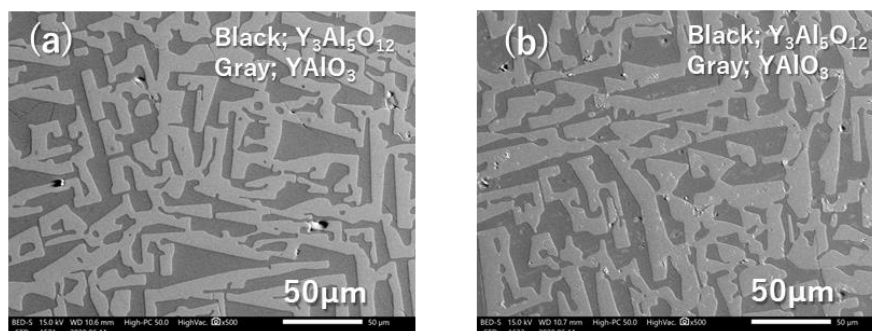


図 100 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

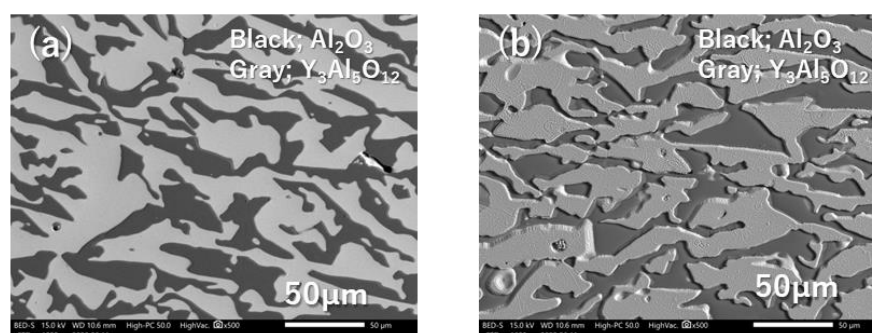
曲げ試験片と同じ寸法の試験片を用いて燃焼ガス暴露耐性（1500℃，ガス流速 150m/s）を評価した。試験前後の試験片のガス暴露面の電子顕微鏡写真を図 101(a)及び(b)に示す。また、比較のために同じ条件で燃焼ガス暴露試験を実施した、公知の共晶セラミックスである $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料の試験前後の試験片のガス暴露面の電子顕微鏡写真を図 102(a)及び(b)に

示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料では、試験後に Al_2O_3 相が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相に対して凹んで二相間に段差がついており、 Al_2O_3 相が優先的に減肉していることがわかる。それに対して、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料では、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相と YAlO_3 相との間に段差は見られず、一方の結晶相が優先的に減肉しているような形跡は見られないことから、 1500°C の燃焼ガスに対しては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と YAlO_3 は同等の良好な暴露耐性を有していることがわかった。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料は、 Al_2O_3 を含む従来の共晶セラミックスより良好な燃焼ガス暴露耐性を示した。



(a) 燃焼ガス暴露試験前表面電子顕微鏡写真 (b) 燃焼ガス暴露試験後暴露面電子顕微鏡写真
図 101 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YAlO}_3$ 共晶セラミックス材料



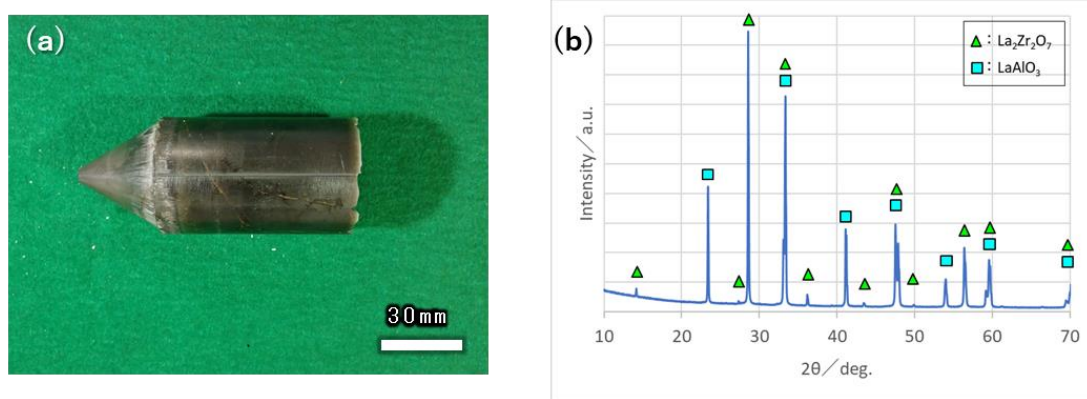
(a) 燃焼ガス暴露試験前表面電子顕微鏡写真 (b) 燃焼ガス暴露試験後暴露面電子顕微鏡写真
図 102 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料

(ii)-1 $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$ 共晶セラミックス材料、 $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶セラミックス材料
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(ii)-2 $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶セラミックス材料
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

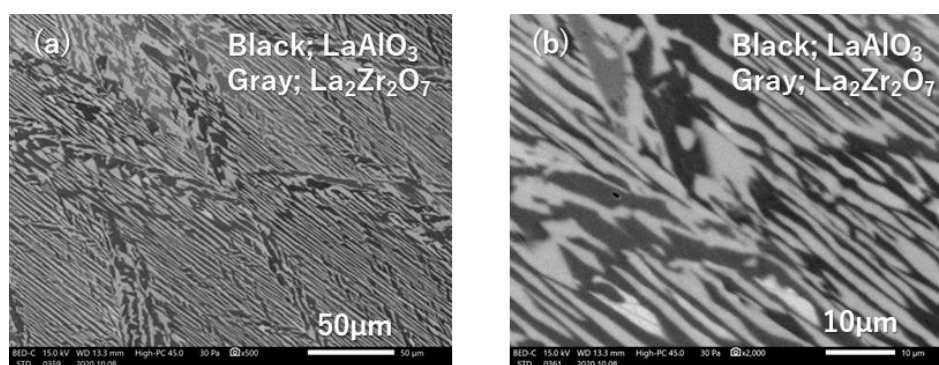
(iii) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料

ブリッジマン法により、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の二次スクリーニングの場合と同じ組成の原料を、内径 40mm、深さ 200mm の Mo 坩堝で溶解し 100mm/h の速度で引き下げて、直径 40mm、高さ約 70mm の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料を製造した。得られた同材料の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 103 (a) 及び (b) に、また、同材料の断面の電子顕微鏡写真を図 104 (a) 及び (b) に示す。二次スクリーニングの場合と同様に、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 及び LaAlO_3 からなるラメラ状共晶組織の凝固体が得られた。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 103 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 104 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の断面の電子顕微鏡写真

得られた $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料から曲げ試験片(幅 4mm×高さ 3mm×長さ 40mm)を採取して室温及び高温の曲げ強度を測定した。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の室温及び 1500~1700°Cにおける曲げ強度を、比較用の公知の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料の室温及び 1500~1700°Cにおける曲げ強度(とその強度維持率(／室温強度))と併せて表 7 に記し、図 105 に図示する。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の曲げ強度は、室温では低く、1500°C~1550°Cでは室温強度より高くなったが、1600°C以上では室温強度を下回った。

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の室温強度が低い理由も、融点 2040°Cと、他の共晶セラミックス材料と比べて高融点であるにも関わらず 1600°C以上で強度が大きく低下した理由も明らかにすることはできなかった。

表 7 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

No.	共晶(凝固)セラミックス	曲げ強度 (維持率(／室温曲げ強度))				
		室温	1500°C	1550°C	1600°C	1700°C
iii	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	182MPa	301MPa(≧100%)	274MPa(≧100%)	133MPa(73%)	113MPa(≧62%)
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	380MPa	418MPa(≧100%)	—	417MPa(≧100%)	311MPa(82%)

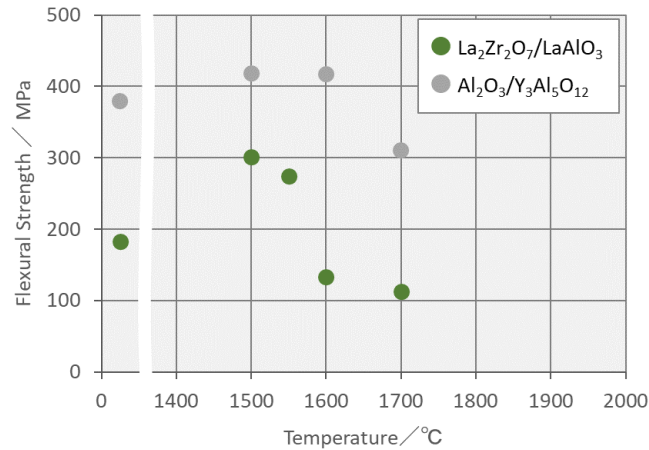
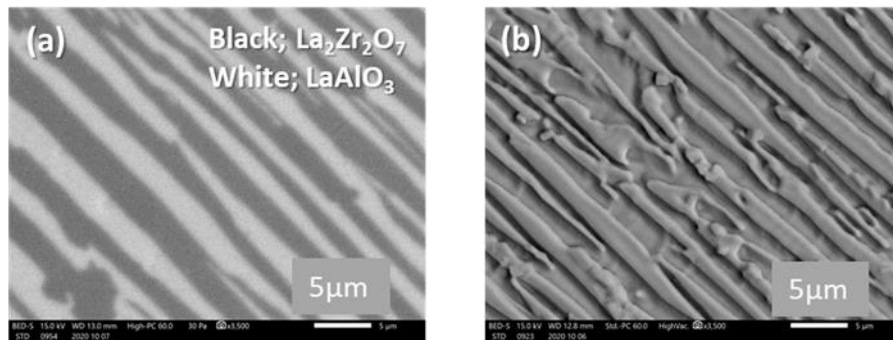


図 105 La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

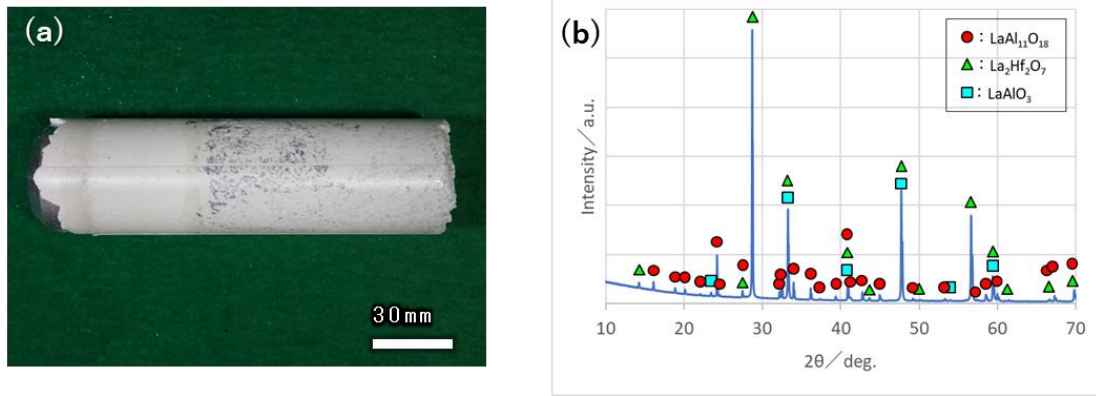
曲げ試験片と同じ寸法の試験片を用いて La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料の燃焼ガス暴露耐性 (1500°C, ガス流速 150m/s) を評価した。試験前後の Y La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料の試験片のガス暴露面の電子顕微鏡写真を図 106(a) 及び(b) に示す。燃焼ガス暴露試験後の La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料の暴露面では、LaAlO₃ 相が La₂Zr₂O₇ 相に対して凹んで二相間に段差がついており、LaAlO₃ 相が優先的に減肉することが確認された。



(a) 燃焼ガス暴露試験前表面電子顕微鏡写真 (b) 燃焼ガス暴露試験後暴露面電子顕微鏡写真
図 106 La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料

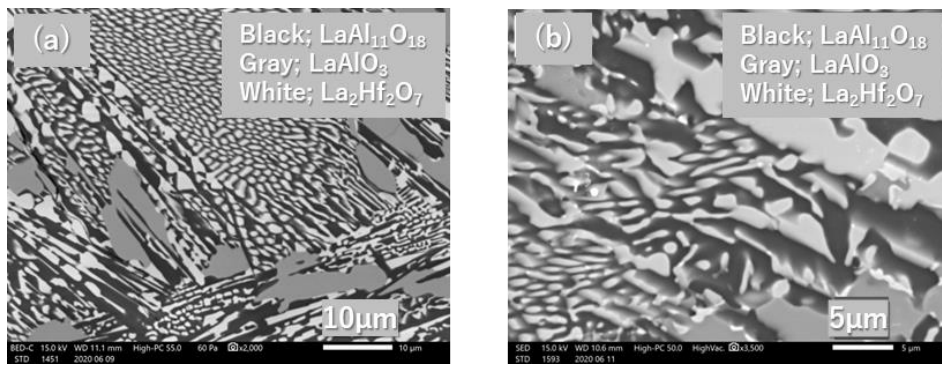
(iv) LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料

ブリッジマン法により、LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料の二次スクリーニングの場合と同じ組成の原料を、内径 40mm、深さ 200mm の Mo 坩堝で溶解し 100mm/h の速度で引き下げて、直径 40mm、高さ約 70mm の LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料を製造した。得られた同材料の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 107(a) 及び(b) に、また、同材料の断面の電子顕微鏡写真を図 108(a) 及び(b) に示す。二次スクリーニングの場合と同様に、LaAl₁₁O₁₈ 及び La₂Hf₂O₇ からなる不均一な共晶組織と粗大な LaAlO₃ から構成される組織の凝固体が得られ、LaAlO₃ の一部にはマイクロクラックが観察された。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

図 107 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 108 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックスの断面の電子顕微鏡写真

得られた $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス材料から曲げ試験片（幅 4mm×高さ 3mm×長さ 40mm）を採取して室温及び高温の曲げ強度を測定した。 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス材料の室温及び 1500～1700℃における曲げ強度を、比較用の公知の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス材料の室温及び 1500～1700℃における曲げ強度（とその強度維持率（/室温強度））と併せて表 8 に記し、図 109 に図示する。 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス材料の曲げ強度は、室温から 1600℃までほとんど温度依存性がなかったものの、100MPa 強と、どの温度域でも低かった。

低強度の原因は、粗大な LaAlO_3 相の一部に観察されるマイクロクラックと思われ、 $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}/\text{RE}\gamma\text{O}$ 共晶セラミックス材料のような、高温での切り欠き効果の低減がなかったのではないかとと思われる。

表 8 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

No.	共晶(凝固)セラミックス	曲げ強度 (維持率/室温曲げ強度)				
		室温	1500℃	1550℃	1600℃	1700℃
iv	-1 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$	95MPa	137MPa(≧100%)	112MPa(≧100%)	102MPa(≧100%)	—
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	380MPa	418MPa(≧100%)	—	417MPa	311MPa(82%)

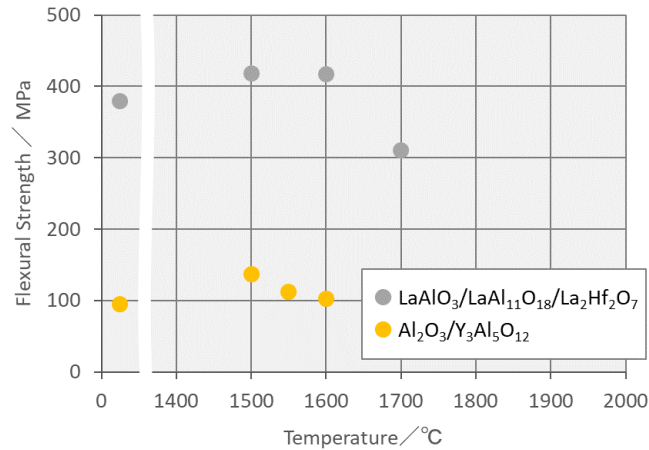
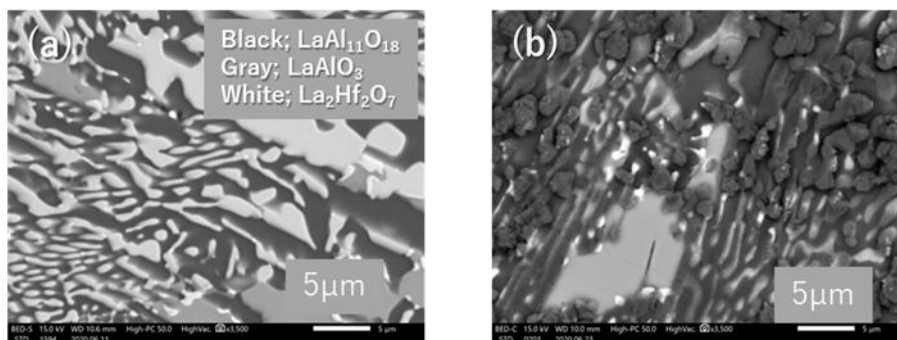


図 109 LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性

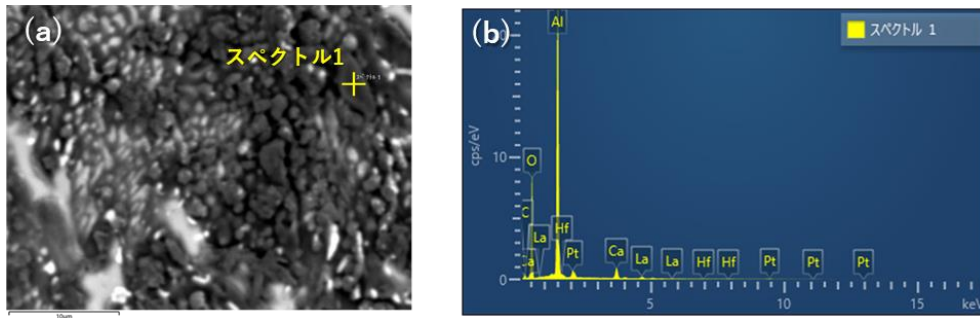
曲げ試験片と同じ寸法の試験片を用いて LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料の燃焼ガス暴露耐性 (1500°C, ガス流速 150m/s) を評価した。試験前後の LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料の試験片のガス暴露面の電子顕微鏡写真を図 110(a) 及び(b) に示す。

燃焼ガス暴露試験後の LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料の暴露面では、その表面状態に著しい変化があり、試験前にはなかった粒状物の生成が認められた。生成した粒状物について、EDS (Energy dispersive X-ray spectrometry : エネルギー分散型 X 線分析) による定性分析を行った。測定領域を明示した電子顕微鏡写真及び EDS スペクトルデータを図 111(a) 及び(b) に示す。暴露面の粒状物は、Al、La 及び Hf の比率から、LaAl₁₁O₁₈ または LaAl₁₁O₁₈ を含む構成相が変質して生成した可能性が高い (La₂Hf₂O₇ ならば La と Hf が同じように確認されると思われるし、LaAlO₃ ならば La と Al が同じように確認されると思われる。) と推察された。したがって、La アルミネートは、LaAlO₃ に加えて LaAl₁₁O₁₈ も燃焼ガス暴露耐性は良くないと思われる。

なお、EDS の測定領域は面方向及び深さ方向に広くなり、粒状物近傍の情報も一部反映されることが多い。また、Pt のピークは、試料への導電性付与のために試料表面に蒸着された Pt 由来である。



(a) 燃焼ガス暴露試験前表面電子顕微鏡写真 (b) 燃焼ガス暴露試験後暴露面電子顕微鏡写真
図 110 LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 凝固セラミックス材料



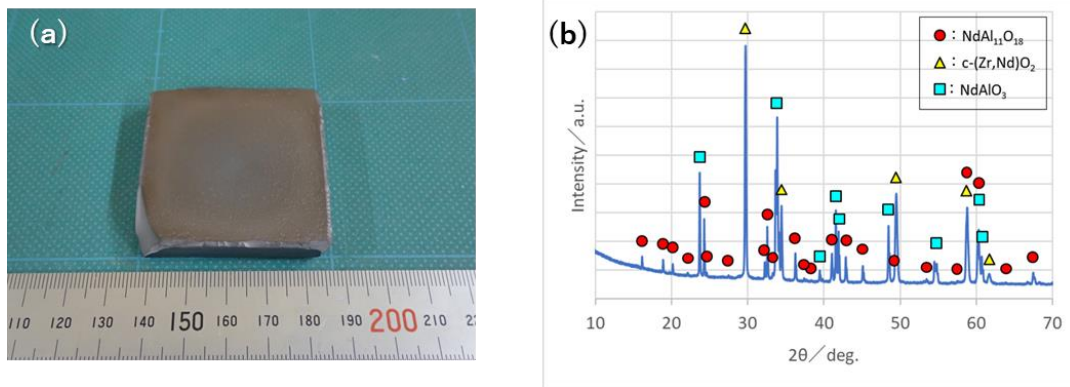
(a) 電子顕微鏡写真 (b) EDS スペクトルデータ

図 111 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 凝固セラミックス材料の燃焼ガス暴露試験後の粒状生成物

(v) $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 焼結セラミックス材料

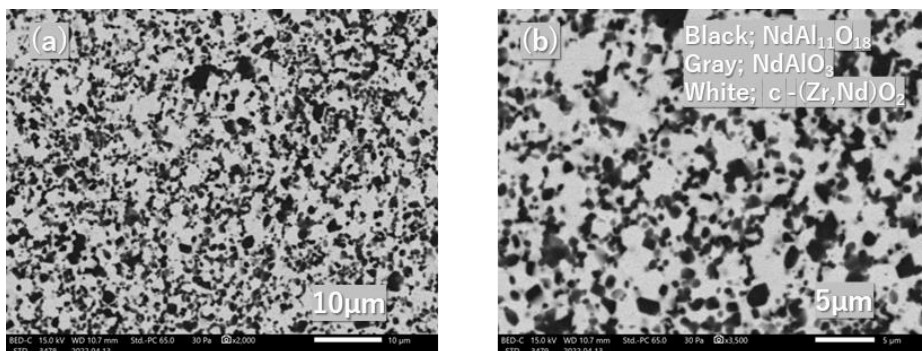
$\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 共晶セラミックスは、クラックの少ない凝固体をブリッジマン法では得ることが困難であったため、ホットプレスにより 1600°C で加圧焼結して $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 焼結セラミックスを製造し、燃焼ガス暴露耐性のみを調べた。焼結セラミックスであっても、構成相の燃焼ガス暴露耐性は評価できると思われること、酸化物焼結セラミックスは凝固体とは異なり粒界に非晶質相が形成されることが多いので、粒界滑りによって高温強度が低くなりやすく、焼結セラミックスは共晶セラミックスの高温強度を反映しないと思われるからである。

得られた $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 焼結セラミックス材料の外観写真及び粉末 X 線回折パターンを図 112(a) 及び (b) に、また、同材料の断面の電子顕微鏡写真を図 113(a) 及び (b) に示す。得られた焼結セラミックスは、同じ原料から製造した共晶セラミックスと同様に、 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2$ 及び NdAlO_3 から構成されていたが、共晶セラミックスとは異なり、焼結セラミックス特有の結晶粒の集合組織を呈していた。



(a) 外観写真 (b) 粉末 X 線回折パターン

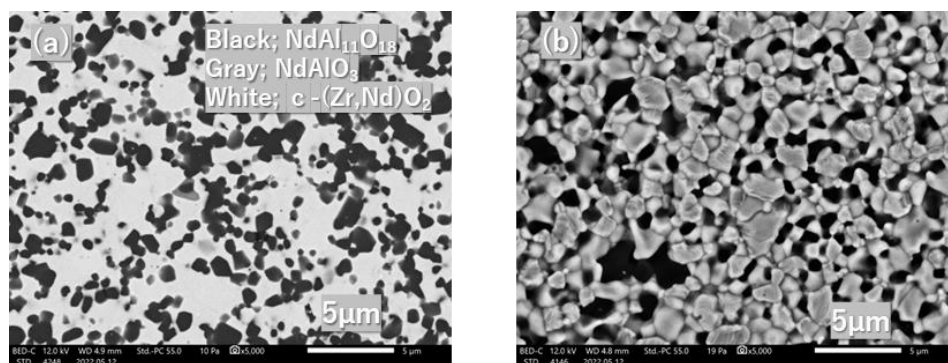
図 112 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 焼結セラミックス材料



(a) 低倍率写真 (b) 高倍率写真

図 113 $\text{NdAl}_{11}\text{O}_{18}/c-(\text{Zr}, \text{Nd})\text{O}_2/\text{NdAlO}_3$ 焼結セラミックス材料の電子顕微鏡写真

加圧焼結して得られたNdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス材料から試験片を採取して、NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス材料の高温耐環境性を評価した。試験前後のNdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス材料の試験片の燃焼ガス暴露面の電子顕微鏡写真を図114(a)及び(b)に示す。NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス材料では、c-(Zr, Nd)O₂粒子には変化がないように見えるが、一部のNdAl₁₁O₁₈粒子が試験片表面(燃焼ガス暴露面)から消失した。なお、焼結セラミックスでは粒界がエッチングされやすいことは知られており、粒界エッチングの進行により組成物の種類に関わらず粒子が脱落した可能性はあるが、NdAl₁₁O₁₈粒子が優先的に消失しているように見えることから、NdAl₁₁O₁₈の高温燃焼ガス暴露耐性は、c-(Zr, Nd)O₂と比較して悪いと思われる。NdAlO₃は含有割合が低く、確認が困難であった。



(a) 燃焼ガス暴露試験前表面電子顕微鏡写真 (b) 燃焼ガス暴露試験後暴露面電子顕微鏡写真
図 114 NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr,Nd)O₂/NdAlO₃焼結セラミックス材料

(vii) RE δ O/RE ε O/RE ζ O 焼結セラミックス材料

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(まとめ)

本研究にて燃焼ガス暴露耐性を調査した組成物のうち、高温燃焼ガスに対する耐腐食性が良いのは、Y₃Al₅O₁₂、YAlO₃、Re β O、La₂Zr₂O₇、c-(Zr, Nd)O₂、RE δ O、RE ε O 及び RE ζ O であり、高温燃焼ガスに対する耐腐食性が悪いのは、LaAlO₃、NdAlO₃ 及び NdAl₁₁O₁₈ であった。La₂Hf₂O₇ は不明であったが、物理化学的性質が似た La₂Zr₂O₇ と同様に高温燃焼ガスに対する耐腐食性は良い可能性が高いと思われる。

表 9 に、各セラミックス材料の曲げ強度の温度依存性及び燃焼ガス腐食耐性を評価した結果をまとめ、適用検討する複合材料の構成要素について記す。

1500℃の燃焼ガス暴露により、特定の結晶相の減肉や反応生成物の生成が認められなかったセラミックス材料は、(i) Y₃Al₅O₁₂/YAlO₃ 共晶セラミックス (融点 1840℃)、(ii)-1 RE α O/RE β O/RE γ O 共晶セラミックス (融点 1890℃)、(ii)-2 RE α O/RE β O 共晶セラミックス及び RE δ O/RE ε O/RE ζ O セラミックス (融点 1620℃) であった。

曲げ強度の温度依存性を評価できたセラミックス材料は、(i) Y₃Al₅O₁₂/YAlO₃ 共晶セラミックス (融点 1840℃)、(ii)-1 RE α O/RE β O/RE γ O 共晶セラミックス (融点 1890℃)、(iii) La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ 共晶セラミックス材料及び(iv)-1 LaAlO₃/LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇ セラミックス材料であり、これらのセラミックス材料のなかには 1500℃強度が室温強度より低い材料はなかった。(ii)-1 RE α O/RE β O/RE γ O 共晶セラミックス及び(iv)-1a LaAlO₃/LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇ セラミックス材料の室温強度が低い原因は、粗大結晶相に生じたマイクロクラックと思われるので、この室温強度を基準にした高温曲げ強度維持率の数値は、これらの材料の本質を必ずしも表していないが、マイクロクラックがなくても、1500℃で 455MPa の曲げ強度を示す RE α O/RE β O/RE γ O 共晶セラミックスの室温曲げ強度が、その組織サイズ等からして 1500℃曲げ強度より高いとは考え難いので、RE α O/RE β O/RE γ O 共晶セラミックスは、本質的にも曲げ強度の温度依存性が低い材料であると考えられる

表 9

No.	枝番	坩堝溶解試験 により晶出した結晶相	融点 (°C)	高温特性評価結果			適用検討する複合材料構成要素
				評 価	燃焼ガス暴露耐性	曲げ強度温度依存性	
i		$Y_3Al_5O_{12}/YAIO_3$ (重希土類複酸化物)	1840	○	損耗認められず	1600°Cまでは室温と同等以上	繊維
ii	1	$RE\alpha O/RE\beta O/RE\gamma O$	1890	非開示	損耗認められず	1600°Cまでは室温と同等以上	適用検討実施せず
	2	$RE\alpha O/Re\beta O$	1890	非開示	損耗認められず		繊維, 扁平金属粒子複合材料マトリックス
iii		$La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ (軽希土類複酸化物)	2040	×	$LaAlO_3$ が損耗	強度は低いが、1500°Cまでは 室温と同等以上	適用検討実施せず
iv	1a	$LaAl_{11}O_{18}/La_2Hf_2O_7/LaAlO_3$ (軽希土類複酸化物)	1640	×	少なくとも $LaAl_{11}O_{18}$ が変化	強度は低いが、1600°Cまでは 室温と同等以上	皮膜適用検討中止
v		[焼結体] $NdAl_{11}O_{18}/c-(Zr,Nd)O_2/NdAlO_3$ (軽希土類複酸化物)	1700	×	$NdAl_{11}O_{18}$ が損耗		共晶セラミックス繊維複合材料マトリックス
vii		$RE\delta O/RE\epsilon O/RE\zeta O$	1620	非開示	損耗認められず		SiC繊維複合材料マトリックス, 皮膜

(考察 (複合材料構成要素への適用方針))

本実施項目にて評価したセラミックス材料の複合材料構成要素への適用について説明する。

共晶セラミックス繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形 (複合化) において、共晶セラミックス繊維にダメージを与える可能性を低くするには、共晶セラミックス繊維を構成する組成物は高融点であり、マトリックスの組成物は低融点であることが好ましい。また、SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形 (複合化) においても、SiC 繊維の粒成長等に伴う劣化を抑制するためには、マトリックスの組成物は低融点であることが好ましい。一方、高融点金属扁平粒子/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形 (複合化) においては、高融点金属の再結晶と、成形用ダイスに用いる黒鉛材との反応性には留意する必要があるが、前述二種の複合材料よりは高い融点のマトリックスでも成立する可能性がある。

本研究では、損傷許容性が良い繊維強化材及び扁平金属粒子強化材を目指しているため、マトリックスについては、凝固に伴う欠陥が一切生成しないような凝固特性が必ずしも必要ではなく、複合材料の皮膜についても同様と考えている。一方で、繊維については、本質的に欠陥が生じないことと、晶出する組織の均一性が高いことが必要である。複数の構成相からなるセラミックス繊維を溶融紡糸により安定的に製造するには、全構成相が同じ温度で晶出する組成、すなわち (厳密な) 共晶組成であることが必要である。固液共存域を経て凝固するような組成では粗大結晶相が晶出シラックも生じやすいからである。

以上のような複合材料の構成要素に関する考え方に基づき、複合材料の各構成要素について、次のような方針で適用検討を実施した。共晶セラミックス繊維には、(i) $Y_3Al_5O_{12}/YAIO_3$ 共晶セラミックス (融点 1840°C) 及び(ii)-2 $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックス材料 (1890°C) の適用検討を実施した。SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料については、(後述するが) 反応抑制層 (繊維-マトリックス界面) に炭素層を選択したので、SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックス及び皮膜には、融点が低く、炭素材との反応性が低い(vii) $RE\delta O/RE\epsilon O/RE\zeta O$ 凝固セラミックス材料 (融点 1620°C) を選択して適用検討を実施した。扁平金属粒子/共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスには、融点が高い(ii)-2 $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックス材料 (1890°C) と、融点が低い(vii) $RE\delta O/RE\epsilon O/RE\zeta O$ 凝固セラミックス材料 (融点 1620°C) を選択して適用検討を実施した。また、ミニコンポジットの試作に留まった共晶セラミックス繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスには、(vii) $RE\delta O/RE\epsilon O/RE\zeta O$ 凝固セラミックス材料 (融点 1620°C) を選択して適用検討を実施した。また、共晶セラミックス繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の反応抑制層に Ir を選択した場合は、 SiO_2 と Ir の反応性が高いので、融点が比較的 low、均一性が良い共晶組織が形成される(v) $NdAl_{11}O_{18}/c-(Zr,Nd)O_2/NdAlO_3$ 共晶セラミックス材料を選択して適用検討を実施した。燃焼ガス腐食耐性が低い $NdAl_{11}O_{18}$ を含む $NdAl_{11}O_{18}/c-(Zr,Nd)O_2/NdAlO_3$ 共晶セラミックス材料を選択したのは、 SiO_2 も燃焼ガス腐食耐性が低い組成物も含まない低融点共晶セラミックスを見出

せておらず、NdAl₁₁O₁₈/c-(Zr, Nd)O₂/NdAlO₃ 共晶セラミックス材料が低融点共晶セラミックス材料のなかでは最も組織の均一性が良かったからである。

(1)-c 共晶セラミックス皮膜形成に関する基礎的検討（担当：日本大学）

実施項目(1)-a-1 および(1)-a-2 において、新規に見出された酸化物共晶の凝固皮膜を形成させる手法について、基礎的な検討を行い、成膜方法のスクリーニングと改善を行った。皮膜組成物のみ熔融凝固させる手法として、以下の加熱法を検討し、成膜方法の優劣を考慮して、最終的に温度制御可能な電気炉加熱法と入熱量の制御が可能なレーザ加熱法に絞った。本研究で検討した凝固皮膜の成膜法は以下のとおりである。

検討した成膜方法としては、

- (i) 集光加熱法
- (ii) 電気炉加熱法
- (iii) プラズマフレイム法
- (iv) プラズマアーク法
- (v) レーザ加熱法

である。それぞれの成膜法の長所を活かして、成膜条件の最適化を図った。はじめに、それぞれの成膜法について説明する。

[集光加熱法]

本方法は、輝度の高いキセノンランプ型集光加熱式の帯熔融装置を用い、デフォーカス量を3mmに設定して焦点をずらし、試料の温度勾配を小さくして、熔融帯を一方向に一定速度で移動させることにより、皮膜組成物のみを熔融させ共晶凝固皮膜を得る方法である。融点の高い材料や速い凝固速度ではガラス化しやすい共晶組成物でも、温度勾配を小さくすることで結晶化させ共晶組織を得ることが可能となる方法である。装置の概略図を図115に示す。

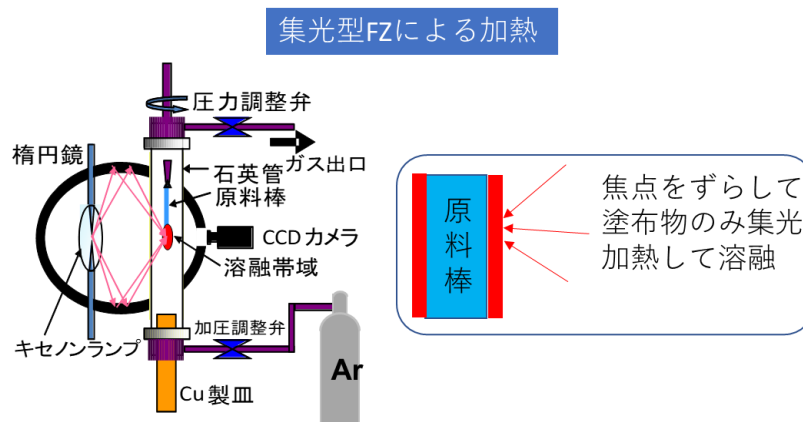


図 115 キセノンランプ型集光加熱炉を応用した成膜方法

[電気炉加熱法]

本方法は、電気炉を用いて正確に温度を制御することにより、表面からの入熱量を制御して基材表面に塗布した共晶組成物のみを熔融凝固させることにより凝固皮膜を得る方法である。電気炉を用いると、試料および雰囲気の詳細な温度制御が可能になる。熱は試料表面から入り、内部に伝わる。一度熔融させた皮膜組成物を強制粉碎により微粉末化すると、体積に対する表面積が大きくなるため、基材と皮膜が同一の場合でも、皮膜組成物のみを熔融させることは論理的に可能である。特に、成膜後に安定相を晶出させる必要がある場合やガラス状態を経ずに結晶化させる場合など、冷却速度を精密に制御する場合に有用な成膜手法である。

上記目的のために、市販のボックス炉でも均熱体が大きい小さい容量のボックス炉が有用であり、また、最高温度を帯状に設定できる電気炉(狭小ゾーン電気炉)が有用である。

1700℃まで温度を制御できるボックス炉を図116に、狭小ゾーン電気炉を図117に示す。



図 116 ボックス炉



図 117 狭小ゾーン電気炉

[プラズマフレイム法]

本方法は、プラズマ溶射設備のプラズマフレイムの熱を利用して基材表面に塗布した共晶組成物のみを熔融凝固させることにより凝固皮膜を得る方法である。プラズマ溶射設備のプラズマフレイムは3000℃に達すると報告されている。プラズマフレイムの熱を皮膜組成物に伝えることができれば、基材に塗布した皮膜組成物のみを熔融凝固させ、共晶凝固皮膜を得ることが可能となる。プラズマ溶射装置は、汎用的に工業化されており、また、自動化もされていることから、プラズマフレイムを用いて共晶凝固皮膜を得ることができれば、大型部材への成膜へ応用展開も可能になることから、本研究では、凝固皮膜成膜法の一つとして検討を進めた。

[プラズマアーク法]

本方法は、溶接機として応用されているプラズマアーク切断機の高密度エネルギープラズマアークの熱を利用して基材表面に塗布した共晶組成物のみを熔融凝固させることにより凝固皮膜を得る方法である。大気プラズマ溶射設備のプラズマフレイムで基材表面の皮膜組成物のみを熔融させる場合、プラズマフレイムの温度は3000℃に達するものの、プラズマフレイムの熱を基材へ投入する媒体がガスであるため入熱量が小さくなり、基材上の皮膜組成物を熔融させることが困難になると予測できる。そこで、同じプラズマを利用する方法として、溶接機として使われるプラズマの利用を検討した。溶接として用いられるプラズマでは基材への入熱量が大きくなるため、基材表面の塗布物のみ加熱させることは可能であると考えられる。プラズマ溶接機は、多くがロボット化されており、かつ、大型・複雑形状の基材表面に凝固皮膜を形成させることができる方法になりえる。図118に、今回検討したプラズマ溶接機を応用した設備の外観を示す。

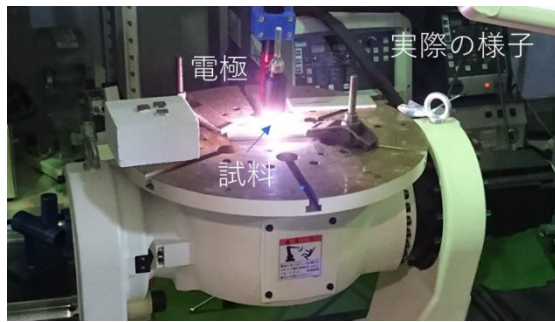


図 118 プラズマ溶接機の外観写真

[レーザ加熱法]

本方法は、焦点が絞られた高密度・高出力レーザを利用し、瞬時に基材表面に塗布した共晶組成物のみを加熱し、熔融凝固させることにより凝固皮膜を得る方法である。レーザ加工機による成膜では、マクロ的には均質な皮膜が形成されることはすでに過去の研究で明らかになっているものの、多くのクラックが生じることが問題であった。クラックの発生は、凝固皮膜形成後に生じることから、応力を緩和させる手法を組み合わせた成膜法の開発を進めた。図119に示すように電気炉内で、皮膜組成物を塗布した基材(皮膜組成物と基材は同じ組成)を1200℃～1300℃で加熱しておき、電気炉内でレーザにより表面の皮膜組成物のみ熔融させる方法を本研究では検討した。



図 119 レーザ加工機を応用した成膜方法

本研究にて各皮膜形成法について検討した結果を表10にまとめて記し、以下に説明する。

表 10 各皮膜形成方法による皮膜形成試験の結果

成膜方法	基材 (括弧内は融点)	皮膜 (括弧内は融点)	基材と皮膜の融点 の差 (基材の融点 - 皮膜の融点)	成膜条件(溶融帯移動速 度, 基材加熱温度, 基材 予加熱温度, 他)	結果	判定	
(i) 集光加熱法	a	Al ₂ O ₃ 焼結体 (2050°C)	Al ₂ O ₃ (2050°C)	なし	溶融帯移動速度 ・ 2000mm/h ・ 5000mm/h	[2000mm/h, 5000mm/h] ・ 皮膜厚み不均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 [2000mm/h] ・ 表面クラック発生せず [5000mm/h] ・ 表面クラック発生	×
	b	Al ₂ O ₃ 焼結体 (2050°C)	Al ₂ O ₃ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (1830°C)	220°C	溶融帯移動速度 ・ 400mm/h	・ 皮膜組織不均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面クラック発生せず ・ 基材表面の一部も溶融しAl ₂ O ₃ 初晶晶出	○
	c	Al ₂ O ₃ 焼結体 (2050°C)	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃ (1640°C)	410°C	溶融帯移動速度 ・ 400mm/h	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面クラック発生せず ・ 塗布物の溶融と凝固の制御が容易	○
	d	多孔質ZrO ₂ 焼結体	Y ₂ SiO ₅ /Y ₄ Al ₂ O ₉ (1400°C)	1300°C	溶融帯移動速度 ・ 400mm/h ・ 1000mm/h ・ 2000mm/h ・ 3000mm/h	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面クラック発生せず ・ 塗布物の溶融と凝固の制御が容易	○
(ii) 電気炉加熱法	a	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃ 焼結体 (1640°C)	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃ (1640°C)	なし	基材加熱温度 ・ 1645°C×30min 塗布組成物の粒径: 2μ m以下	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面クラック発生せず ・ 塗布組成物のみ溶融凝固	○
	b	HfO ₂ /Y ₂ Si ₂ O ₇ 焼結体	HfO ₂ /Y ₂ Si ₂ O ₇	なし	基材加熱温度 ・ 1580°C×5min, 60min ・ 1600°C×5min, 60min ・ 1620°C×5min, 60min ・ 1640°C×5min, 60min ・ 1660°C×5min, 60min ・ 1680°C×5min, 60min	[1620°C×5min, 1640°C×5min] ・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面クラック発生せず ・ 塗布組成物のみ溶融凝固	×
	c	SiC (-)	Sm ₂ O ₃ /Sm ₂ SiO ₅	-	基材加熱温度 ・ 1700°C 溶融帯移動速度 ・ 500 mm/h (狭小ゾーン電気炉)	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 冷却後に皮膜が基材からはく離	×
	d	SiC (-)	RE δ O/RE ε O /RE ζ O	-	基材加熱温度 ・ 1580°C×60min ・ 1590°C×60min ・ 1600°C×60min	[1580°C×60min, 1590°C×60min] ・ 凝固皮膜得られず(塗布物が溶融せず) [1600°C×60min] ・ 皮膜厚み、組織が不均一 ・ 表面クラック発生せず	×
(iii)プラズマ フレーム法	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ 焼結体 (1850°C)	Al ₂ O ₃ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	-	大気プラズマ溶射装置の プラズマフレームを利用	・ 凝固皮膜得られず(塗布物が溶融せず)	×	
(iv)プラズマ アーク法	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ 焼結体 (1850°C)	-	-	プラズマ切断機のアーク を利用	・ 凝固皮膜得られず(塗布物が溶融せず)	×	
(v) レーザー加熱法	a	RE α O/Re β O焼結体	RE α O/Re β O	なし	基材加熱なし	・ 表面クラックが多数発生 ・ 凝固皮膜が基材から剥離	○
					基材加熱温度 ・ 1200°C ・ 1300°C	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 基材を貫通するクラックが発生	
	b	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃ 焼結体 (1640°C)	LaAl ₁₁ O ₁₈ /La ₂ Hf ₂ O ₇ /LaAlO ₃	なし	基材加熱温度 ・ 1200°C ・ 1300°C	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 基材を貫通するクラックが発生	×
					基材加熱温度 ・ 1200°C ・ 1300°C	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面層のクラックが発生	
c	Sm ₂ SiO ₅ /Sm ₂ O ₃ 焼結体 (1670°C)	Sm ₂ SiO ₅ /Sm ₂ O ₃	なし	基材加熱温度 ・ 1200°C ・ 1300°C	・ 皮膜厚み、組織が均一 ・ 皮膜-基材の密着性良好 ・ 表面層のクラックが発生	×	
d	SiC (-)	Sm ₂ O ₃ /Sm ₂ SiO ₅	-	基材加熱温度 ・ 1300°C	・ 皮膜厚み、組織が不均一 ・ 皮膜組成物融液とSiCの濡れ性が悪い ・ 皮膜と基材の間に中間層が形成	○	

(i) 集光加熱法

本方法では、焦点を極限まで小さくしたハロゲンランプ式集光加熱型 FZ 炉および焦点をぼかすことができるキセノンランプ式集光加熱型 FZ 炉を併用して検証を進めた。今回は、デフォーカス量を 3 mm に設定して集光加熱を行った。

集光加熱では、基材表面に塗布した塗布物の表面部から加熱され熔融する。熱は順次、内部へ伝搬するため、凝固速度を制御することにより、基材と塗布物の融点の差がない場合でも表面の酸化物共晶塗布物のみを熔融・凝固させ共晶凝固皮膜を得ることが論理的に可能である。基材と皮膜組成物の融点の差が大きくなればなるほど、本方法による凝固皮膜の成膜が達成できると考えられるため、本項目では、基材と皮膜材の融点の差がない場合から 1000℃以上の温度差がある場合に関して、凝固皮膜の成膜実験を試みた。

具体的には、下記の材料系について凝固皮膜の作製を試みた。

(i)-a 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： Al_2O_3 、融点の差：なし

(i)-b 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶、融点の差：220℃

(i)-c 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶、融点の差：410℃

(i)-d 基材：多孔質 ZrO_2 焼結体、皮膜材： $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶、融点の差：1,300℃
の条件で集光加熱による凝固皮膜の成膜を試みた。以下に詳細を記す。

(i)-a 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： Al_2O_3 、融点の差：なし

(結果と考察)

Al_2O_3 焼結体の表面へ集光加熱により熱エネルギーを投入すると、表面から加熱され熔融が始まる。表面に投入される熱は時間の関数として固体内部に伝導することは古典的な熱伝導としてよく理解されている。よって、 Al_2O_3 焼結基材の表面のみを融点以上に加熱して熔融させ、熔融させた領域を融点以下の低温域へ一定速度で移動させることで、凝固皮膜を形成させることは理論的に可能である。均一な皮膜を得るためには、局所的に表面へ投入する熱量と熔融域の移動速度を一定にする必要がある。

多くの酸化物結晶は透明であるものの、多結晶体では結晶粒界で光の乱反射・複屈折が生じるため、光のエネルギーを熱エネルギーとして物質が吸収することは困難である。融点以上に物質表面を加熱するには高い輝度の光が必要となる。キセノンランプは高い輝度を得ることができる。キセノンランプ式の帯熔融装置を用いてアルミナ棒が十分に熔融する出力で、2,000 mm/h および 5,000 mm/h の一定速度で熔融域を移動させることでアルミナ棒表面のみを熔融・凝固させることができた。試料の外観を図 120 に示す。アルミナを熔融させるために過剰な出力に設定するため、表面を一旦、熔融させるとすぐに試料内部(全体)が熔融した。アルミナ融液とアルミナ単結晶の放射率は前者が 3 倍大きいことが知られている。このことは、集光により光エネルギーを熱エネルギーに変換する加熱手法では、一旦材料の表面が熔融し始めると、過剰の光エネルギーが液相を介して試料内部に到達して基材がすぐに加熱されるため、試料内部まですぐに熱が伝わり、基材内部もほぼ同時に熔融が始まると云える。過剰の出力のまま上記の速度で試料を移動させると、アルミナ表面に凝固皮膜を形成させることはできたものの、図 120 に示すように、移動速度を一定にしているにもかかわらず、表面の凝固皮膜は次第に薄くなり、その後は表面を熔融させることができなかった。

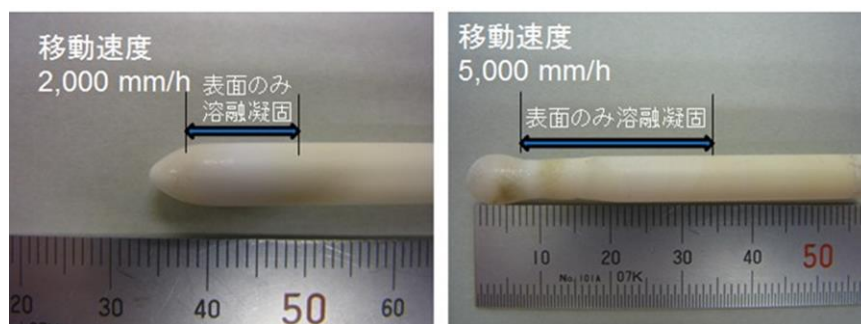


図 120 キセノンランプを用いた集光加熱法によるアルミナ焼結体表面のみの熔融凝固

また図 121 に、図 120 で示した 5,000 mm/h での移動速度で表面を熔融・凝固させた試料の拡大図を示す。表面のみを薄く熔融・凝固させることができた部分では表面にクラックが生じた。同一組成の物質でも表面温度のみ融点以上に温度が上がり、基材の温度は融点以下になっているため、その温度差分の熱膨張係数差に相当する引張応力が凝固皮膜に生じ、クラックが発生したと考えられる。



図 121 5,000 mm/h で熔融域を移動させて得られた凝固試料の拡大図

(まとめ)

集光加熱法により酸化物基材表面だけを熔融させることは可能である。得られる凝固部と基材は一体化しており密着性の良い凝固皮膜を形成するが、均一な凝固皮膜を形成させることは極めて困難である。表面のみを効率よく熔融させるためには、体積に対する表面積が大きい微粉末を予め塗布することが有効であると考えられる。

(i)-b 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶、融点の差： 220°C

(結果と考察)

キセノンランプ式集光加熱装置の焦点をずらした条件で、アルミナ基材上に $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶組成の微粉末を塗布し、熔融帯の移動速度を 400mm/h とした条件で成膜実験を試みた。この共晶は融点が高いため、熔融帯の移動速度を 1,000mm/h とすると、均質な凝固皮膜を得ることはできなかった。得られた試料の外観と断面の顕微鏡像を図 122 および図 123 に示す。



図 122 400 mm/h の移動速度で作製した試料の外観



図 123 400 mm/h の移動速度で作製した試料の断面

基材と塗布した共晶材との融点の差が 220℃あれば、焦点をずらして温度勾配を小さくした条件で凝固皮膜を成膜することができた。得られた試料の断面 SEM 像および凝固皮膜中央部の組織を図 124 および図 125 に示す。集光加熱により成膜する場合は、融液の光の透過率が単結晶のそれよりも大きくなるため、一旦溶融が始まると、内部にも光のエネルギーがすぐに伝わり、内部も溶融が始まる。基材と塗膜組成物の融点の差が 220℃ほどでは、基材を溶融させ得る熱量が内部にも伝わり、アルミナ基材の表面も溶融させるため、基材と凝固層の境界にはアルミナが多く晶出した部分が形成される。アルミナの融点が高いため、アルミナ相から凝固が始まる。凝固皮膜上部では、目的の共晶組織を有する凝固皮膜が形成された。基材と凝固皮膜の密着性は良好であり、凝固皮膜にクラックは発生しなかった。基材表面のアルミナが溶融して凝固皮膜の下部にアルミナ初晶と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶が混在する中間層が形成されるため、基材と凝固皮膜間の熱膨張係数差に起因する応力が緩和され、クラックの発生が抑制されたと考えられる。

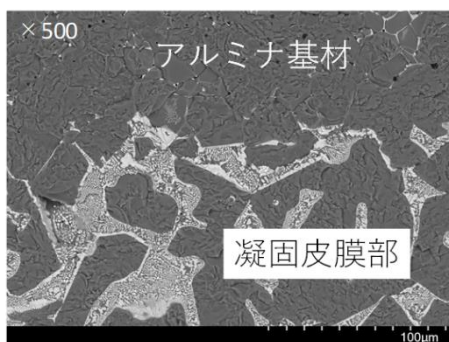


図 124 境界部の組織

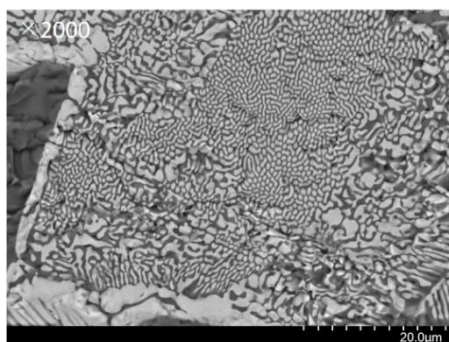


図 125 皮膜部の拡大像

(まとめ)

基材の表面が一部溶融してアルミナ相の初晶が晶出するのは、基材と凝固皮膜の密着性を考えた場合、応力緩和のための中間層として機能するため、有利であると云える。また、凝固皮膜を得るためには、体積に対する表面積が大きな微粉末を塗布することで、効率よく熱を吸収させることが判った。このことは、他の電気炉加熱法やレーザー加熱法などへも応用できる。

(i)-c 基材： Al_2O_3 焼結体、皮膜材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶、融点の差：410℃
(結果と考察)

この共晶凝固皮膜を作製するためには、凝固速度をある程度遅くすること、温度勾配を緩やかにすることが実施項目(1)-a-2 の実験で判明している。そこで、本実験では、既存の設備であるキセノンランプ型の集光加熱装置のデフォーカス量を 5 mm に設定し、大きく焦点をずらし、温度勾配を緩やかにした条件下で集光加熱装置を用いた成膜実験を行った。

アルミナ焼結体を基材とし、共晶組成物ガラスの微粉末を塗布し、表面塗布層のみ溶融させた。塗布した組成物の溶融をモニターで確認しながら、溶融帯の移動速度を 400 mm/h として、塗布層のみ溶融・凝固させた。図 126 に、移動速度 400 mm/h で作製した試料の外観を、また、図 127 に断面の顕微鏡像を示す。凝固皮膜表面にはクラックは観察されなかった。また、基材と凝固皮膜の密着性は良好である。図 128 に凝固皮膜と基材部の SEM 像および図 129 に共晶凝固皮膜の SEM

像を示す。この条件で微細な共晶組織を有する皮膜を作製できることが確認された。



図 126 400 mm/h の移動速度で成膜した試料の外観

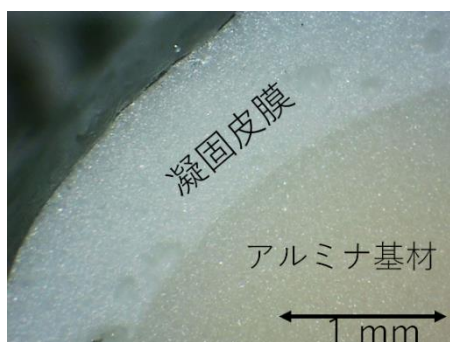


図 127 400 mm/h の移動速度で成膜した試料の断面

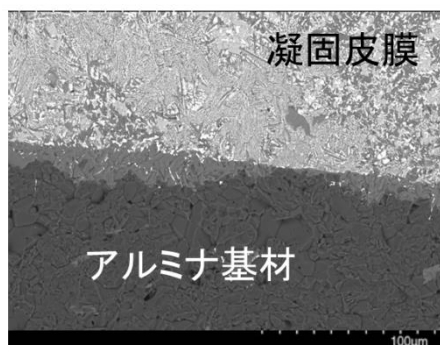


図 128 基材と共晶凝固皮膜部の境界

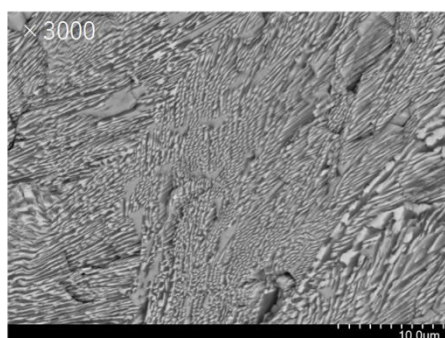


図 129 共晶凝固皮膜内部

(まとめ)

キセノンランプを用いて焦点を大きくぼかすことにより温度勾配を緩やかにした条件で、アルミナを基材にすると比較的容易に皮膜を形成させることができた。ガラス化しやすい共晶系の場合、融液からの凝固を緩やかに精度よく制御する必要がある。このような場合は、温度を精度良

く制御できる電気炉加熱法による成膜が有効な成膜方法になり得る。

(i)-d 基材：多孔質 ZrO_2 焼結体、皮膜材： $Y_2SiO_5/Y_4Al_2O_9$ 共晶、融点の差：1,300°C
(結果と考察)

凝固皮膜の作製法とし、高融点の基材へ共晶組成の酸化物を塗布し、酸化物共晶組成物のみを熔融させ、熔融帯域を一方向に移動させることで、共晶凝固皮膜をセラミックス基材表面上に形成させる方法が報告されている。そこで、基材に多孔質ジルコニアを選定し、実施項目(1)-a-2で検討した $Y_2SiO_5/YAlO_3$ 共晶組成酸化物を塗布して焼結させた後、集光加熱により表面に塗布した共晶組成物のみを熔融させ、凝固皮膜を形成させた。表面組成物の熔融帯域を400から3,000 mm/hの速度で一方向に移動させると、図130に示すようにジルコニア基材上に凝固皮膜を形成させることができた。最初に組成物を熔融させる際、基材内部まで熔融したが、同じ出力を保ったまま熔融域を移動させると、高融点の基材は熔融せず、基材上に $Y_2SiO_5/YAlO_3$ 共晶組成の凝固皮膜を形成させることができた。

また、実施項目(1)-a-2で検討した $LaAlO_3-Y_4Al_2O_9$ 共晶についても同様に、共晶組成酸化物をジルコニア基材に塗布して焼結させた後、上記の条件で表面の共晶組成物のみ熔融させた。同様の結果が得られた。



図 130 $Y_2SiO_5-YAlO_3$ 共晶組成皮膜の作製

(まとめ)

集光加熱法による凝固皮膜の成膜では、凝固皮膜材と基材の融点の差が大きくなれば、比較的容易に均質な凝固皮膜を得ることができる。しかし、本研究では、SiC 繊維/共晶セラミックス複合材料のマトリックスと同じ共晶組成の凝固皮膜を作製するため、集光加熱を利用した成膜方法は、皮膜表面の温度制御が困難であるため、最終的に成膜方法から除外した。

(ii) 電気炉加熱法

本方法では、超高温ボックス炉および大きな温度勾配を設けることができる狭小ゾーン電気炉を併用して検証を進めた。

電気炉加熱法では、試料の温度を精度良く制御することができる利点がある。したがって、集光加熱法では困難であった基材と皮膜組成物が同一物質の場合でも、基材に塗布した共晶組成物として微粉末を用いた場合は、塗布物のみを熔融させ、凝固皮膜を形成させ得る可能性がある。

そこで、本項目では、基材と皮膜組成物が同じとなる共晶皮膜の成膜実験を試みた。検証実験では、上記1-a-2項目の中で、電気炉による温度制御が可能な材料系、すなわち、融点が1700°C以下の材料系について調査した。また、本研究の最終目的がSiC繊維/共晶セラミックス複合材料であることから、SiCと酸化物融液の反応性を含めて検証することを目的とし、基材としてSiC焼結体を用い、共晶凝固皮膜の成膜実験を試みた。超高温材料研究センターにおいて複合材料のマトリックスとして、絞り込まれた Sm_2SiO_5/Sm_2O_3 共晶系及び $RE\delta O/RE\epsilon O/RE\zeta O$ 系についてSiCと酸化物融液の反応性について検討した。

具体的には、以下の条件で電気炉加熱による凝固皮膜の成膜を試みた。

- (ii)-a 基材：LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 共晶組成焼結体、皮膜材：LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 共晶
(ii)-b 基材：HfO₂/Y₂Si₂O₇ 共晶組成焼結体、皮膜材：HfO₂/Y₂Si₂O₇ 共晶
(ii)-c 基材：SiC 焼結体、皮膜材：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃ 共晶
(ii)-d 基材：SiC 焼結体、皮膜材：RE δ O/RE ε O/RE ζ O
以下、詳細を記す。

(ii)-a 基材：LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 共晶組成焼結体、皮膜材：LaAl₁₁O₁₈/La₂Hf₂O₇/LaAlO₃ 共晶
(結果と考察)

1-a-2 で述べたように、この共晶系は、融液を冷却するとガラス化しやすいため、凝固速度、とくに、融点近傍での冷却速度を遅くし、ガラス化させずに共晶組織を形成させる必要がある。融点は 1640℃であるため、1630℃から 1650℃までの温度範囲での熱処理を試みた。基材は、共晶組成になるように原料粉末を混合し、1600℃で焼結させた焼結体を用いた。塗布した微粉末は 1600℃で 2 時間焼結させた焼結体を粉砕し、遊星ボールミルで 20 時間強制粉砕させたのち、2 μm 以下に分級した。微粉末は体積に対する表面積が大きいいため、外部からの熱を効果的に吸収し、緻密な基材へ十分な熱が伝わる前に塗布した微粉末のみを熔融させることが論理的に可能である。図 131 に 1645℃で 5 分および 15 分間熱処理した試料の外観を示す。

1645℃で 5 分熱処理すると、塗布した微粉末は熔融し、凝固皮膜が得られた。15 分加熱すると、塗布しない場合でも表面が少し熔融し、凝固皮膜が得られた。焼結体のコーナーは体積に対する表面積が大きくなるため、熱は焼結体のコーナーから伝わり集中するため、どちらの試料でも、焼結体のコーナーが熔融した。このことから、この共晶系の皮膜を短冊状あるいは角がある複雑形状基材の上に成膜する際には、角の部分に微粉末を多く塗布して熱処理する必要があることが示唆される。

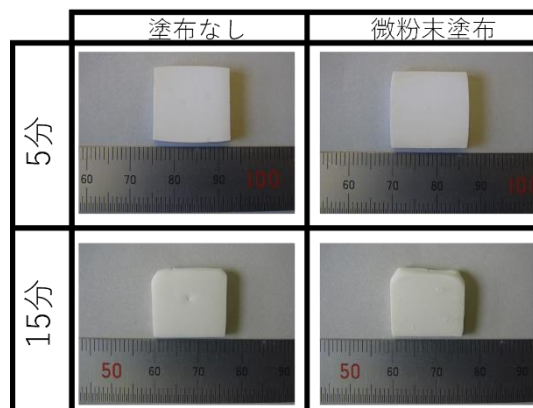


図 131 電気炉で熱処理した試料の外観

(まとめ)

電気炉内の均熱帯で熱処理したにもかかわらずわずかな温度差で大きく溶け方が変わることも今回の実験で判明した。したがって、電気炉加熱により皮膜を得るには、温度勾配を正確に設定できる狭小ゾーン電気炉による成膜が有用であると考えられる。

(ii)-b 基材：HfO₂/Y₂Si₂O₇ 共晶組成焼結体、皮膜材：HfO₂/Y₂Si₂O₇ 共晶

【結果と考察】

SiC 繊維/共晶セラミックス複合材料のマトリックス材料としての候補として、HfO₂-Y₂Si₂O₇ 共晶が検討された。そこで、HfO₂-Y₂Si₂O₇ 共晶組成の焼結体を基材とし、同組成の焼結体を粉砕して得た微粉末を基材に塗布し、融点(1600℃)以上の温度で電気炉加熱処理を行い、凝固皮膜形成について検討した。基材は、共晶組成になるように原料粉末を混合し、プレス成型した後 1500℃で焼結させた。とした粉末は、焼結体を粉砕し、遊星ボールミルを用いて微粉砕した後、2 μm 以下に分球した粉末を用いた。今回検討した条件を、表 11 にまとめる。

表 11 電気炉を用いた成膜の条件

温度 (°C)	時間 (分)	時間 (分)	時間 (分)
1600	5	—	—
1620	5	—	—
1640	5	60	—
1660	5	60	—
1680	5	60	300

図 132 に、微粉末を塗布して熱処理した場合と焼結体そのものを熱処理した場合の、熱処理後試料の外観を示す。熱処理条件は 1620°C で 5 分間とした。融点より 20°C 高い温度でも塗布層が熔融・凝固して凝固皮膜が形成した。基材に塗布した微粉末は熔融時に凝集するため、凝固皮膜は収縮したが、クラックのない均質な凝固皮膜を得ることができた。

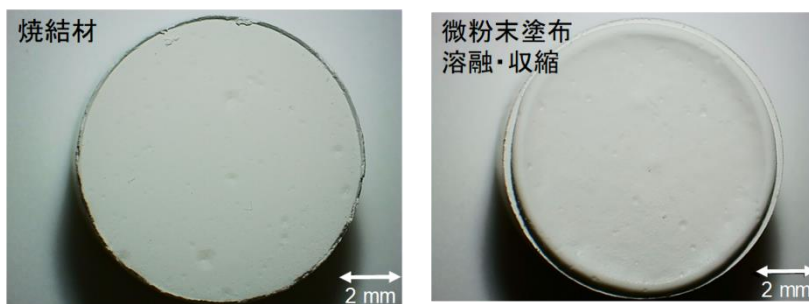


図 132 焼結体熱処理後試料(左) 微粉末塗布熱処理後試料(右)

試料表面の電子顕微鏡観察では、図 133 に示すように基材に微粉末を塗布した場合は、塗布物全てが熔融し、凝固皮膜が得られた。

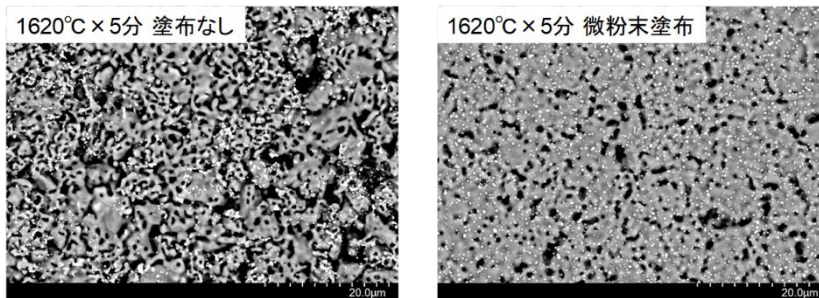


図 133 焼結体熱処理後試料表面の SEM 像(左) 微粉末塗布熱処理後試料表面の SEM 像(右)

電気炉で加熱した試料表面から得られる X 線回折図形では、図 134 に示すように、完全に熔融したのち凝固した場合、共晶構成相である HfO_2 相と $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相のみ確認される (パターン A) が、凝固により表面が形成されない場合は、焼結時に生成する Y-Si-O 系の他の相の存在が認められた (パターン B)。このことから、目的の構成相のみ確認されれば、表面が熔融・凝固して凝固皮膜が得られていることを意味する。1580°C ~ 1680°C の温度範囲で熱処理した試料の表面から得られた X 線回折図形が A、B いずれのパターンであったかを表 12 に示す。

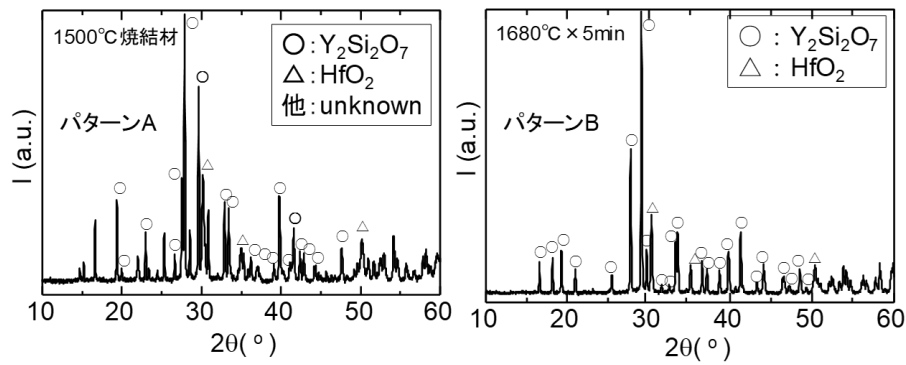


図 134 焼結体熱処理後試料表面の X 線回折図形(左) 熱処理後試料表面の X 線回折図形(右)

表 12 電気炉による皮膜作製結果

温度(°C)	5 min		60 min	
	塗布無	塗布有	塗布無	塗布有
1580	A	A	—	—
1600	A	A	—	—
1620	A	B	—	—
1640	A	B	B	B
1660	B	B	B	B
1680	B	B	B	B

(まとめ)

これらの結果から、微粉末を塗布すると、融点より少し高い温度域では、同じ組成の焼結基材にダメージを与えることなく、凝固皮膜を形成させ得ることが判った。塗布組成物として、複合材のマトリックスと同組成の凝固皮膜を得る場合は、塗布物を微粉砕することが、すべての成膜手法においても有用であると云える。

(ii)-c 基材：SiC 焼結体、皮膜材：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃ 共晶

(結果と考察)

SiC繊維/共晶セラミックス複合材料では、SiC繊維の体積分率が高くなる。上の項目で説明したとおり、基材と凝固皮膜の組成が異なる場合、基材と皮膜組成物の融液との濡れ性および酸化物融液との化学反応性が問題となる。そこで、本項目では、SiC繊維/共晶セラミックス複合材料を模擬して、SiC焼結体を基材として用い、電気炉法によるSiC焼結体へのSm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶凝固皮膜の成膜手法を検討した。

SiC基材は、ヘキサロイ (SiC焼結体) を用いた。4mm角の短冊状に切り出したのち、Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶凝固材粉末を塗布し、狭小ゾーン炉を用いて一方向加熱を行った。炉内最高温度を1700°Cに設定し、500 mm/hの速度で熔融部を上下に移動させることで凝固皮膜を得た。

図135に、得られた試料の外観を示す。基材に塗布した皮膜組成物は完全に熔融したものの、試料取り出す際のハンドリングで、凝固皮膜は基材から剥離した。

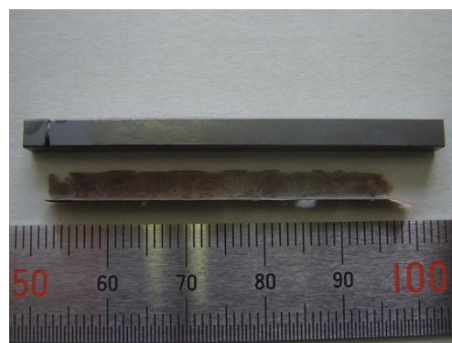


図 135 1700°C X 500 mm/h で成膜した試料の外観

(まとめ)

凝固皮膜の剥離は、共晶組成物融液のSiC基材への濡れ性が悪いことが原因であると考えられる。熱処理時に、基材表面と融液の反応を利用して中間層が形成させる仕組みが必要となる。

(ii)-d 基材：SiC 焼結体、皮膜材：RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(iii) プラズマフレーム法
(結果と考察)

プラズマ溶射法は成膜するためのトーチの移動やトーチと基材までの距離および出力など、条件を幅広く変化させることができ、立体的な基材への成膜も可能であることから、広く一般化された成膜手法である。プラズマフレームの温度は3000℃に達するため、プラズマフレームの温度を熱エネルギーとして基材に投入できれば、プラズマフレームを移動させることにより基材表面を溶かすことができる。この手法が確立されれば、工業的な生産性の観点からも有用な成膜手法になりえる。今回、プラズマフレームを基材表面に当てる実験を繰り返し行ったものの、表面を溶融させることはできなかった。

(まとめ)

基材としてAl₆Si₂O₁₃焼結体を用い、基材表面にAl₂O₃/Y₃Al₅O₁₂共晶焼結体微粉末を塗布し、1400℃で熱処理した試料について評価した。プラズマ溶射機のフレーム温度は3,000℃を超えるものの、熱を基材に投入することができなかつたため、基材表面に塗布した共晶組成物の凝固皮膜を得ることはできなかった。フレームの温度を熱エネルギーとして基材表面に伝熱させるためには、水素など燃料のキャリアガスを用いる必要があることが示唆された。成膜方法の開発には時間が要すると判断し、本研究の成膜方法としては採用しないこととした。

(iv) プラズマアーク法
(結果と考察)

プラズマ切断機のアークは熱密度が大きいため、セラミックス焼結体の表面のみ溶かすことが可能かどうかの見極めを行った。Al₆Si₂O₁₂焼結体を用い、焼結体の表面にカーボン塗布し通電性を与え、焼結対称面の溶解を試みた。アークの高温のプラズマアークの大きな熱量を表面に投入することができれば、基材表面の共晶組成物を溶融させ、共晶凝固皮膜を得る方法になり得る。通常のプラズマ溶射設備のプラズマフレームでは、前項の報告のように、基材への入熱量が小さく、表面を溶融させることができない。そこで、アース式プラズマ切断機を用いて、基材に直接アークを飛ばして凝固皮膜の成膜を試みた。基材として熱膨張係数が小さいムライトを選択した。伝導性のカーボン塗布を表面に塗布することで、基材へ通電させプラズマを発生させることができ、図136に示すように、一部表面のムライト組成の塗布物を溶融凝固させることができた。



図 136 プラズマ加熱法を応用した表面塗布物の溶融実験

(まとめ)

この方法では、入熱量が大きすぎるため、加熱時の熱衝撃で基材が破壊された。また、加熱するとすぐに伝導性カーボンが昇華し、絶縁体となるため、アークが基材に入らないため均質に表面を溶融させて凝固皮膜を得ることができなかった。成膜方法の開発には時間が要すると判断し、本研究の成膜方法としては採用しないこととした。

(v) レーザ加熱法

(結果と考察)

本成膜方法では、レーザ加工機メーカーの有償設備を利用して成膜実験を進めた。表面に塗布した皮膜組成物のみを瞬時に加熱して溶融させるため、基材と塗布物の組成が同じであっても、溶融した表面と基材の温度差が大きくなるため、成膜後の冷却過程で凝固皮膜には大きな引張応力が付加され、クラックが発生するとともに基材からはく離が予測される。したがって、レーザ加熱法では、凝固皮膜が形成された後に皮膜内部に残される応力を緩和させること必要となる。その目的で、電気炉内で試料を加熱し、加熱した状態で表面の塗布物をレーザにより溶融させ、成膜後にアニールすることにより応力を緩和させる手法について検討した。検討した共晶皮膜系は、実施項目 1-a-1 および 2 で検討を進めた共晶系に絞った。具体的には、以下の通りである。

(v)-a 基材： $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 焼結体、皮膜材： $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶

成膜温度：室温、 1200°C 、 1300°C

(v)-b 基材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶組成焼結体、皮膜材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶

成膜温度： 1200°C 、 1300°C

(v)-c 基材： $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{SiO}_5$ 共晶組成焼結体、皮膜材： $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{SiO}_5$ 共晶

成膜温度： 1200°C 、 1300°C

(v)-d 基材： SiC 焼結体、皮膜材： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶

成膜温度： 1300°C

(v)-a 基材： $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 焼結体、皮膜材： $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(v)-b 基材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶組成焼結体、皮膜材： $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶

(結果と考察)

基材として $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶組成の焼結体を用いた。 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 厚の成型体を 1500°C で1時間熱処理することにより焼結基材を得た。焼結基材の表面を目の粗いダイヤモンド研削盤で粗化したのち、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶組成を有するアトマイズ粉末(ガラス、超高温材料研究センターで調製)を刷毛で塗布し、 1500°C で1時間熱処理して基材と皮膜組成物を密着させた。レーザ加熱では、まず、塗布組成物のみを溶融させ得るレーザ出力と走査速度の最適な条件を見出した。そのレーザ条件の下、 1200°C および 1300°C に試料を加熱させた状態でレーザを照射して成膜を試みた。

図137および図138に、 1200°C および 1300°C で成膜した試料の外観を示す。いずれも、凝固皮膜表面には目視でクラックは確認されなかった。

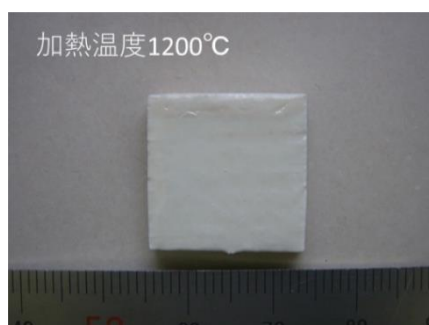


図 137 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶皮膜(1200°C)

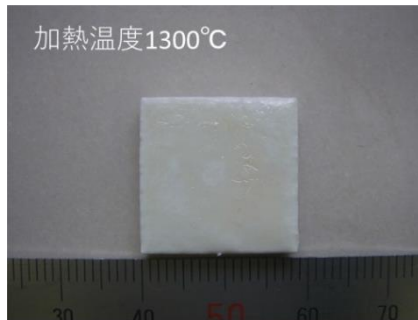


図 138 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶皮膜(1300°C)

図139および図140に、1300°Cで成膜した試料断面の高倍率光学顕微鏡像を示す。基材と皮膜との密着性は良好であることが判る。また、基材と皮膜の境界にはコントラストの異なる緻密な層が形成されていることが判る。しかし、図179に示すような皮膜と基材を貫通する大きなクラックも、小さな頻度ではあるものの観察された。1200°Cで成膜した試料でも同様な結果が得られた。



図 139 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶皮膜断面(1300°C)



図 140 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶皮膜断面クラック発生部 (1300°C)

皮膜と基材を貫通する大きなクラックは、 $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶の場合と同様、レーザを照射した際の熱衝撃で基材が破壊されることに起因すると考えられる。

$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶の場合、融液の冷却で、容易にガラス相が形成されると予測される。しかし、成膜を1300°Cの電気炉内で行っているため、ガラス皮膜は電気炉の中で結晶化する。図141に、1300°Cで成膜した試料断面のSEM像を示す。基材との密着性は良好であり、微細組織が形成される。

$\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶の成膜でも、最大に近い過冷却状態の融液がガラス化することが予測されるが、ガラスが形成されたのちに結晶化が進むため、組織形態は、実施項目1-a-1および1-a-2項に記載した組織と同じとなった。

凝固皮膜内にキャビティが発生した。これは、ガラスと結晶の密度は前者のほうが小さいため、結晶化により体積が収縮するためキャビティが生じると考察される。

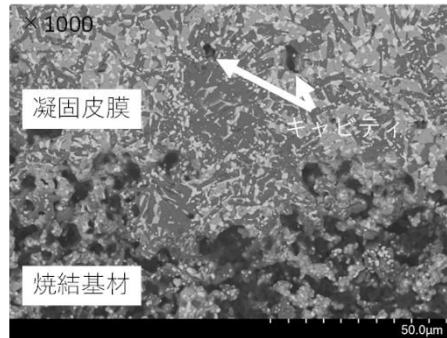


図 141 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶皮膜断面 SEM 像

(まとめ)

以上の結果から、以下のことが云える。レーザー加熱による $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶凝固皮膜の成膜では、

- ① 目視レベルではクラックのない良好な凝固皮膜が得られる。
- ② レーザ照射による熱衝撃で、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ 共晶組成の焼結基材と皮膜を貫通するクラックが発生する。
- ③ 融液の冷却でガラス相が形成されるが、 1300°C の電気炉内で成膜するため、生成するガラス相はすぐに結晶化し、共晶組織が得られる。
- ④ ガラス相から結晶化するため、ガラスと結晶の密度の差より、凝固皮膜内にキャビティが発生する。

(v)-c 基材： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成焼結体、皮膜材： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶

(結果と考察)

SiC 繊維/共晶セラミックス複合材料のマトリックス材料として、2021年度時点で最も有望視された $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶について、レーザー加熱による共晶凝固皮膜の成膜を試みた。基材として $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成の焼結体を用いた。20 mm×20 mm×5 mm厚の成型体を 1600°C で1時間熱処理することにより焼結基材を得た。焼結基材の表面を目の粗いダイヤモンド研削盤で粗化したのち、 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成を有する凝固材粉末を刷毛で塗布し、 1500°C で1時間熱処理して基材と皮膜組成物を密着させた。レーザー加熱では、まず、塗布組成物のみを熔融させ得るレーザー出力と走査速度の最適な条件を見出した。そのレーザー条件の下、 1300°C に試料を加熱させた状態でレーザーを照射して成膜を試みた。

図142に得られた試料の外観を示す。目視で、一箇所にクラックが確認された。同じ条件およびレーザーの出力を変えて作製した他の試料でも同様に、一箇所だけ目視でクラックが確認された。図143に図142で示した試料表面から得られたX線回折図形を示す。 Sm_2SiO_5 (単斜晶系)の-402面に強く配向した回折図形が得られた。凝固皮膜の組織は、実施項目1-a-2に示した組織と同等の微細組織が得られた。

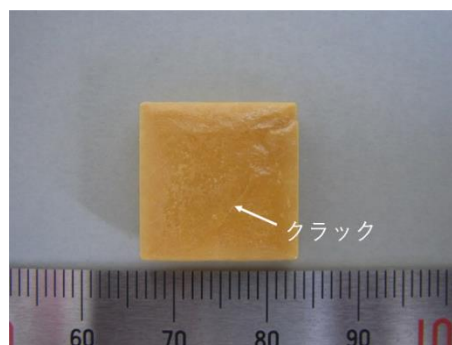


図 142 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶皮膜(1300°C)

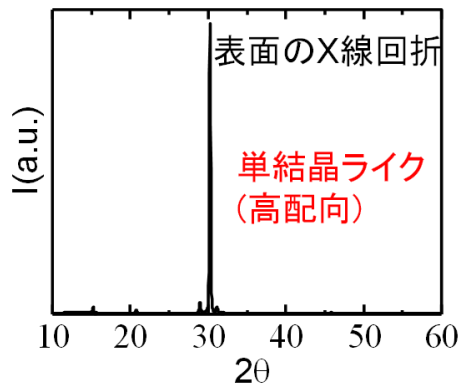


図 143 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶皮膜表面から得られた X 線回折図形

筆者が過去に行ったレーザを用いたジルコニア共晶皮膜の成膜実験でも、ジルコニア相の 200 面が強く配向した凝固皮膜が得られた。ジルコニア相のように結晶成長しやすい面と結晶成長しにくい面がある場合、大きな過冷却状態の液相から結晶化する場合、結晶化しにくい面に強く配向する凝固皮膜が得られる。 Sm_2SiO_5 相の強い配向性の皮膜が得られるのは、同様に、大きな過冷却状態から速い速度で凝固が進行するためであると考えられる。

図144に、試料の断面を示す。焼結基材と凝固皮膜の密着性は良好である。凝固皮膜の厚みはおよそ1 mmになるように成膜した。図140で確認された表面のクラックは、皮膜を貫通するクラックではなく、凝固皮膜表層のクラックであることが確認された。熔融の凝固は、基材側から進行するものの、最終段階では、拘束される試料の角から中心に向かって進行する。試料表面の中心部は最後に凝固し、周囲が結晶相で拘束されるため、中心部に大きな引張応力が付加され、応力により表面層にクラックが生じたと考えられる。

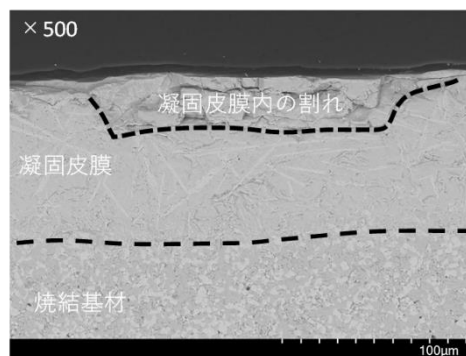


図 144 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶皮膜断面の SEM 像

(まとめ)

今回は、1300°Cに試料を加熱して凝固実験を行ったが、成膜温度をもっと高くすることで、このような表層クラックの発生は抑制できると考えられる。

以上の結果から、以下のことが云える。

- ① レーザ加熱による $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶の成膜では、凝固皮膜の表層にクラックが発生する。
- ② Sm_2SiO_5 結晶相の-402面が強く配向した単結晶ライクの凝固皮膜が得られる。
- ③ 皮膜と基材を貫通するクラックは発生しない。

(v)-d 基材：SiC 焼結体、皮膜材： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶

(結果と考察)

本研究の実施項目4-(a)では、超高温材料研究センターで開発されるSiC繊維/共晶セラミックス複合材料の表面にマトリックスと同組成の共晶凝固皮膜を成膜することを目指している。そこで、SiC焼結体を複合材料の模擬基材として使い、SiC基材表面への $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{SiO}_5$ 共晶凝固皮膜の成膜条件を検討した。SiC基材は、ヘキサロイ(SiC焼結体)を用いた。

図145に、1300°Cの電気炉内でレーザ照射して得られた試料の外観を示す。皮膜組成物のみ熔融

し、凝固皮膜をSiC焼結体表面に形成することはできたものの、不均質な皮膜が形成された。レーザー照射時に皮膜組成物の融液の多くが飛散する様子が観察された。投入する熱量が大きすぎると、融液が激しく運動し、飛散することが知られているため、レーザーの出力および走査速度を変化させて、同様の実験を繰り返した。レーザーの出力および走査速度を大きく変化させても同様の結果が得られた。融液がレーザー照射と走査時に飛散するのは、基材と融液の濡れ性に起因すると考えられる。

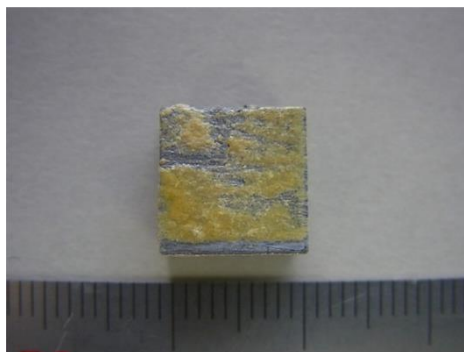


図 145 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶皮膜(1300°C)

図145の試料で、熔融凝固皮膜が形成されている箇所の断面を図146に示す。凝固皮膜の最上層部は図144で観察されたように皮膜内の割れが観察された。皮膜内部は、実施項目1-a-2で示した組織と同等な組織が観察された。凝固皮膜とSiC基材との界面には、キャビティが形成された。SiC表面のアクティブ酸化に伴う気相の発生に起因していると考えられる。また、凝固皮膜とSiC基材の境界には、中間層が形成されていた。この中間層は、 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶凝固組織の中にSiC粒子が分散された組織となっていた。

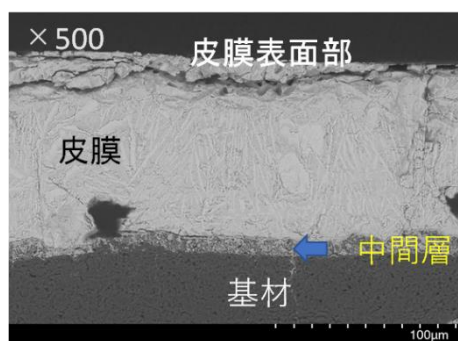


図 146 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶皮膜断面の SEM 像

(まとめ)

これらの結果は、中間層の生成により基材と熔融した皮膜組成物の濡れ性が改善されることにより、共晶凝固皮膜が形成することを示唆する。このことは、中間層を意図的に設けることにより、基材と共晶凝固皮膜の密着性および均質性を向上できると期待される。

以上の結果から、以下のことが云える。基材をSiC焼結体にするると、

- ① 凝固皮膜の表層にクラックが発生するものの、
- ② レーザによる加熱により基材表面の一部も高い温度に瞬時に加熱されるため、基材表面のSiC相が一部溶解し、すぐに凝固することで、 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶凝固組織の中にSiC粒子が分散された中間層が形成される。
- ③ 中間層が形成されると、SiCあるいはSiC繊維/共晶セラミックス複合材料表面に $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶の凝固皮膜を形成させることが可能である。

(本実施項目の総括)

本項目では、成膜手法の絞り込みと成膜条件の改善を進めた。結果として、温度制御が可能な電気炉加熱法と入熱量の制御が可能なレーザー加熱法に絞り込んだ。特に、レーザー加熱法では、溶

融凝固を1300°Cの電気炉内で行わせることによりほぼクラックのない皮膜が得られるようになり、研究の終盤に問題となってきたSiC基材と共晶酸化物融液との反応性の問題についてもその改善法を見出すことができた。

本項目では、基材表面の共晶組成物のみを熔融凝固させ、共晶凝固皮膜を得る手法について検討を重ねた。分担研究者が以前から行ってきた集光加熱を利用した方法とレーザーを利用した方法を中心に、汎用性の高いプラズマフレームを用いる方法や電気炉を用いる方法を検討した。それぞれの方法で、メリットおよびデメリットを明らかにすることができ、メリットが大きい電気炉を用いた方法とレーザーを用いた方法に絞り込みでできた上、それぞれの方法のデメリットの改善を進めた。当初の目的の通りの結果は得られている。残された課題としては、レーザーを用いた実験の場合、市販の設備では大型部材への成膜が困難であることが挙げられる。レーザー設備のメーカーとの共同による設備装置の開発が必要になる。

(2)-a 超高温微細径繊維熔融紡糸装置の設計及び製作（担当：JUTEM）

共晶セラミックスの熔融紡糸に用いる μ -PD（マイクロ引き下げ）装置を製作した。同装置の外観写真及び加熱炉の模式図を図147(a)及び(b)に、チャンバー内の加熱炉の写真を図148(a)及び(b)に示す。高周波コイルは上下可動機構を備えており、図148(a)に示すように、（底部に紡糸ノズルを備える）坩堝、アフターヒーター及びセラミックス断熱材をセットした後に、図148(b)に示すように、高周波コイルを適切な位置に移動させて試験を行う。最高使用温度は2200°C、繊維長（紡糸可能な長さ）は250mmとした。

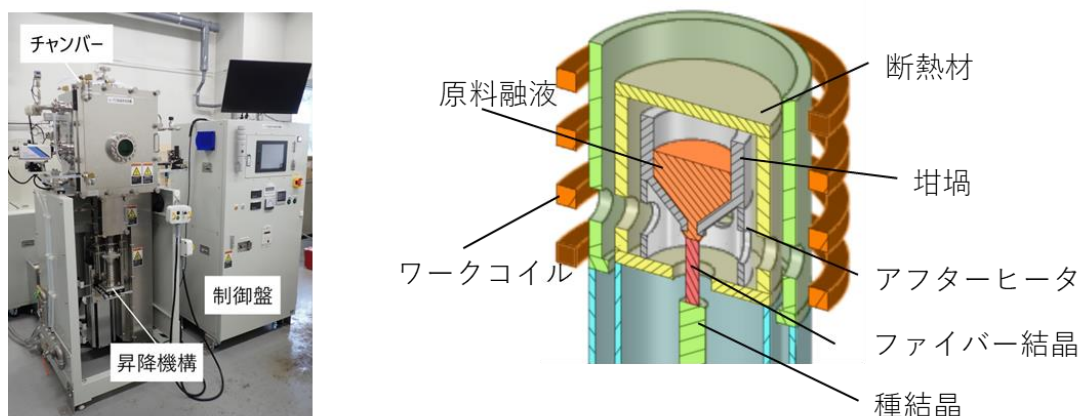
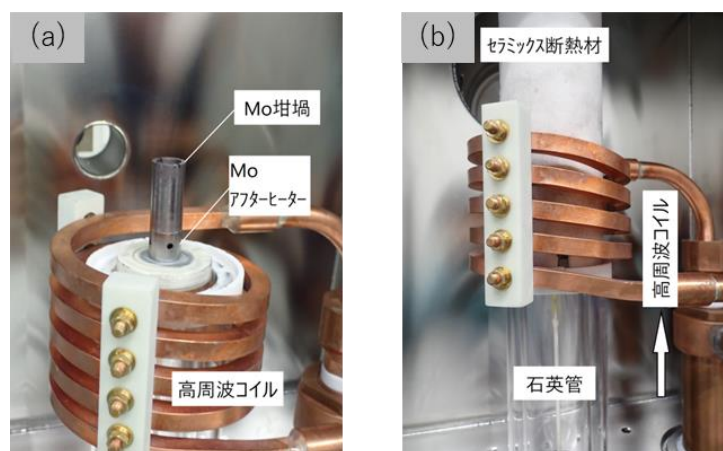


図 147 μ -PD 装置 (a) 装置外観写真, (b) 加熱炉の模式図

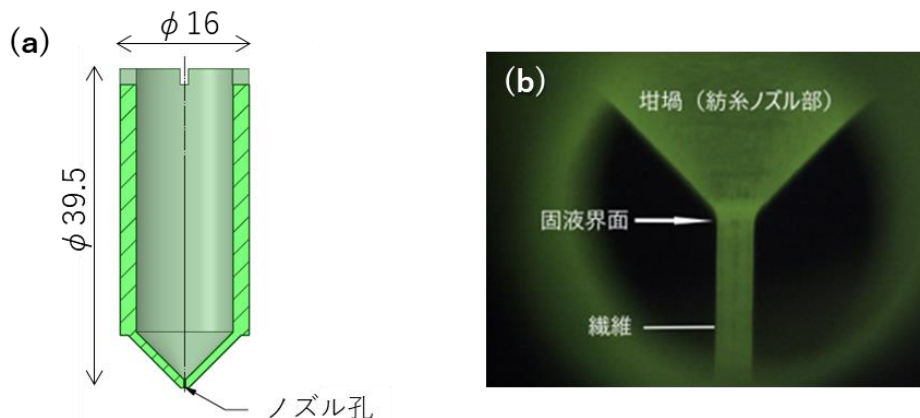


(a) 坩堝・アフターヒーターセット時 (b) 紡糸試験時

図 148 μ -PD 装置の加熱炉の写真

紡糸用の坩堝（容量約8cm³、紡糸ノズル）の模式図及び紡糸時のノズル近傍の写真を図149(a)

及び(b)に示す。坩堝及びアフターヒーターを高周波誘導加熱して坩堝に收容された繊維原料を溶解し、紡糸ノズル先端より吐出した融液に種子結晶を接触させて引き下げることで熔融紡糸を図るものである。



(a) 模式図 (b) 紡糸時のノズル近傍の写真
図 149 紡糸ノズル

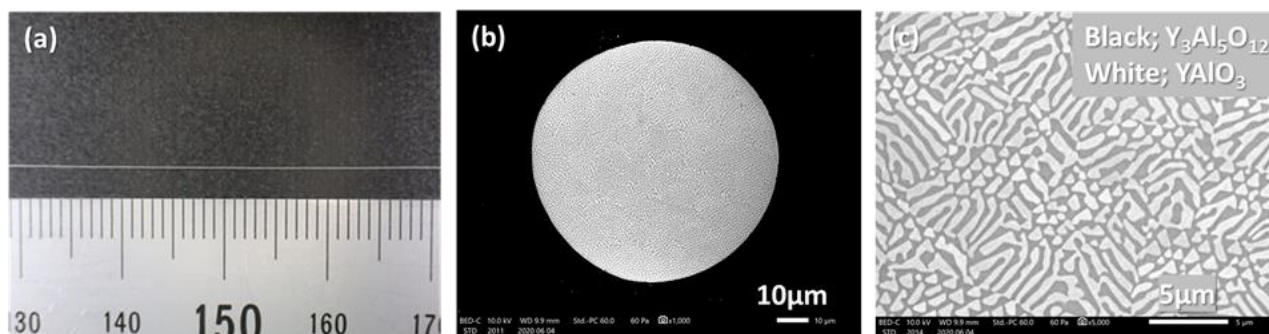
(2)-b 高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維の紡糸技術の確立 (担当: JUTEM)

「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」における検討にて、曲げ強度の温度依存性が低く、燃焼ガスに対する腐食性も低いことが確認された $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス及び $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックスについて、「(2)-a 超高温微細径繊維熔融紡糸装置の設計及び製作」にて導入した μ -PD 装置及を使用して熔融紡糸試験を実施して繊維化を検討した。

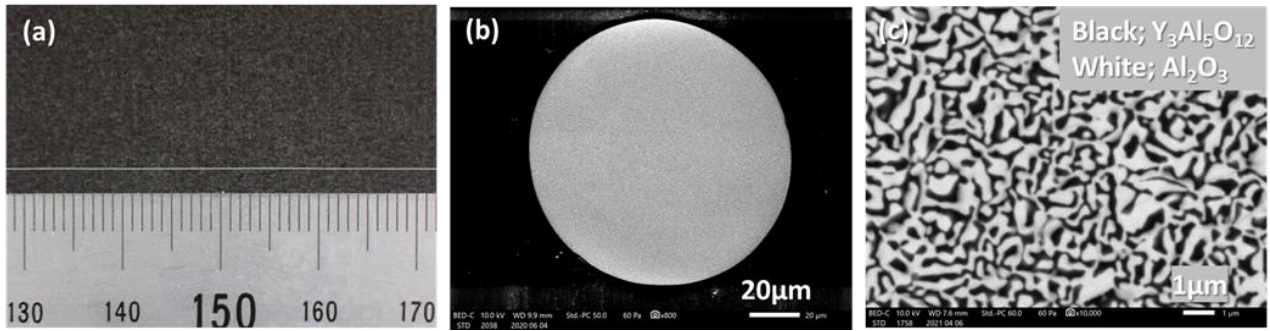
(i) $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維

[$Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の引張強度]

ノズル径 $100\mu\text{m}$ の Mo 製紡糸ノズルを用いて、 $15\text{mm}/\text{min}$ の引下げ速度で紡糸して得られた $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の外観写真及び断面の電子顕微鏡写真を図 150(a)~(c)に示す。また、同じ紡糸ノズルを用いて同じ引下げ速度で紡糸して得られた従来の共晶セラミックス組成の $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス繊維の外観写真及び断面の電子顕微鏡写真を図 151(a)~(c)に示す。 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維は、繊維径が $90\sim 110\mu\text{m}$ 程度で、 $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス繊維と同様にラメラ状の共晶組織を呈していたが、組織形状は異なり、組織サイズはかなり大きかった。



(a) 外観写真 (b) 断面の電子顕微鏡写真(全体) (c) 断面の電子顕微鏡写真(拡大)
図 150 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維 (引下げ速度 $15\text{mm}/\text{min}$)



(a) 外観写真 (b) 断面の電子顕微鏡写真(全体) (c) 断面の電子顕微鏡写真(拡大)
 図 151 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス繊維 (引下げ速度 15mm/min)

図 152 に、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YA10}_3$ 共晶セラミックス繊維及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス繊維の繊維径と引張強度との関係を表すグラフを示す。なお、繊維の引張試験は、チャック間距離 25mm、クロスヘッド速度 2mm/min の条件で実施した。いずれの繊維でも、繊維径が小さくなるにしたがって引張強度は大きくなり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶セラミックス繊維は、直径 100 μm 程度で 2GPa 以上の引張強度を示すが、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YA10}_3$ 共晶セラミックス繊維は、直径 100 μm 以下の繊維でも引張強度は 1GPa 程度に留まった。その原因について調査した。

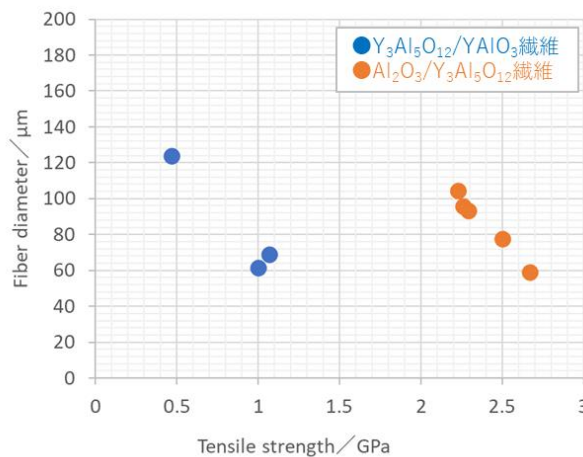
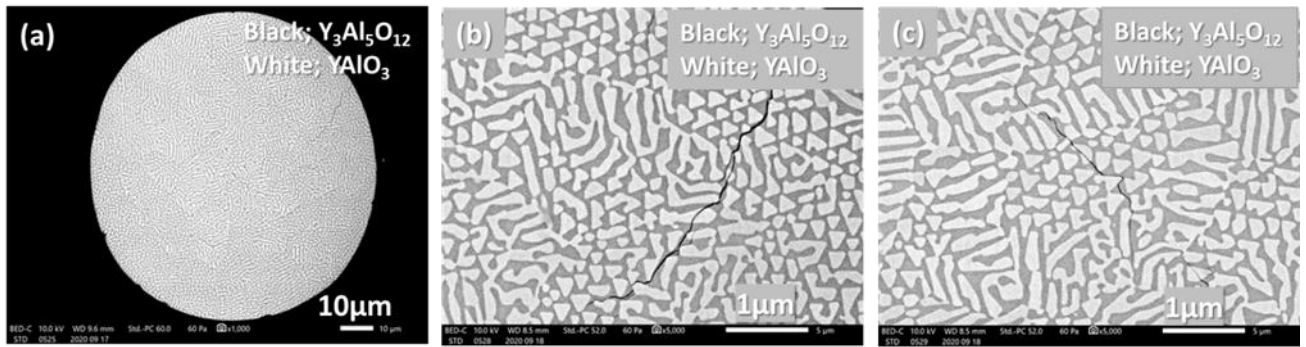


図 152 共晶セラミックス繊維の繊維径と引張強度との関係

[マイクロクラックの原因]

図 153(a)～(c)に、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YA10}_3$ 共晶セラミックス繊維の断面の電子顕微鏡写真を示す。マイクロクラックの存在が高頻度に確認された。したがって、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YA10}_3$ 共晶セラミックス繊維の低強度の原因は、このようなマイクロクラックが破壊起点になっていることによると推察された。

そこで、EBSD (Electron Backscattered Diffraction) 法により、同繊維の結晶方位解析を行った。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のみに着色した繊維断面全体の極点図*に基づく結晶方位マップを図 154 に、 YA10_3 のみに着色した繊維断面全体の結晶方位マップを図 155 に示す。また、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のみに着色したマイクロクラック近傍の結晶方位マップを図 156 に、 YA10_3 のみに着色したマイクロクラック近傍の結晶方位マップを図 157 に示す。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YA10}_3$ 共晶セラミックス繊維は、結晶配向した 10 μm 程度の複数のドメインで構成されており、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ドメインが繊維長手方向に $\langle 001 \rangle$ への配向性が強いのに対して、 YA10_3 ドメインは配向性が弱い。また、マイクロクラックは、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と YA10_3 との界面、及び各ドメイン内に発生しており、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{YA10}_3$ 界面には確認されなかった。



(a) 全体 (b) (c) マイクロクラック発生箇所

図 153 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の断面の電子顕微鏡写真 (マイクログラックあり)

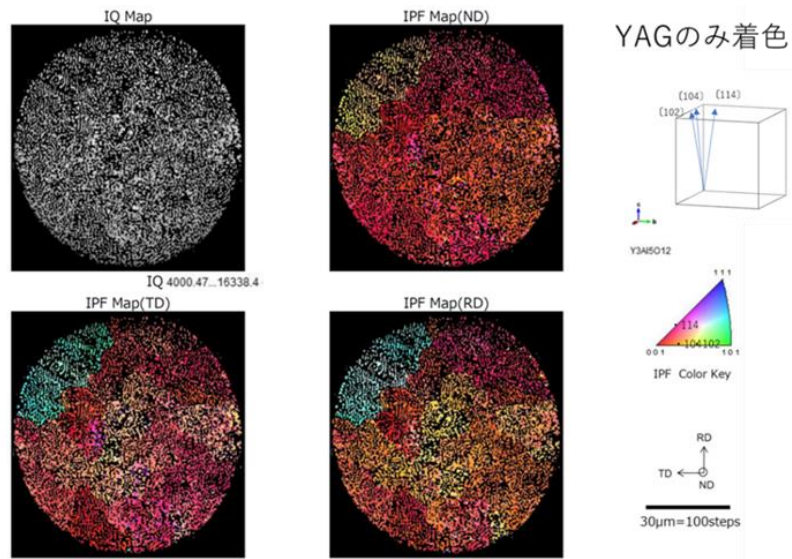


図 154 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維断面全体の結晶方位マップ ($Y_3Al_5O_{12}$)

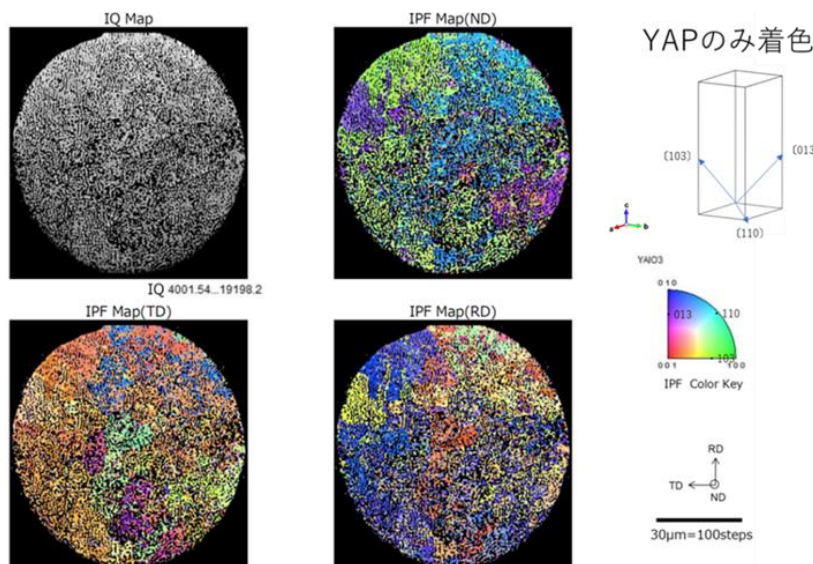


図 155 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維断面全体の結晶方位マップ ($YAlO_3$)

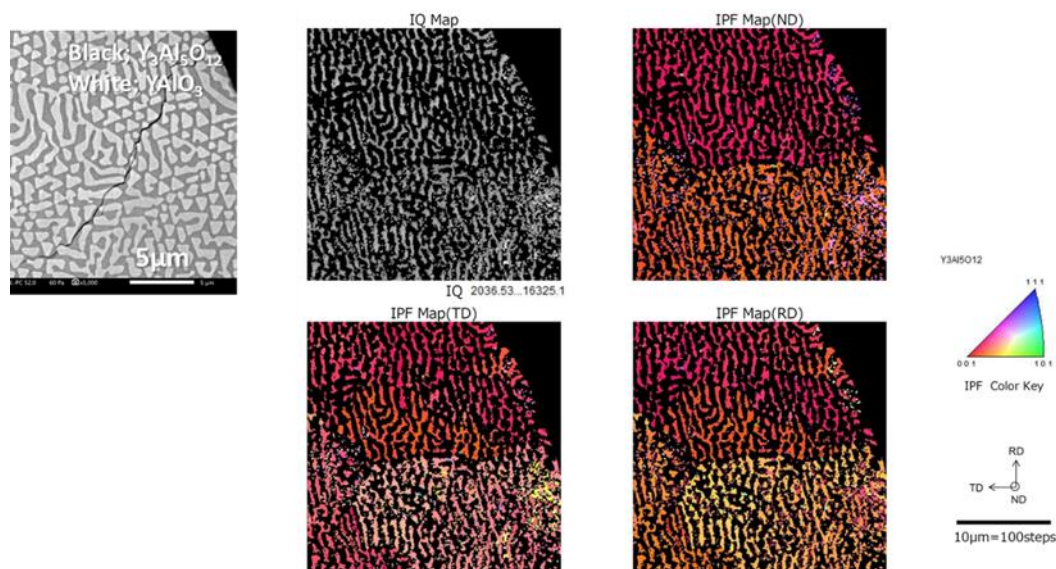


図 156 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維断面クラック近傍の結晶方位マップ ($Y_3Al_5O_{12}$)

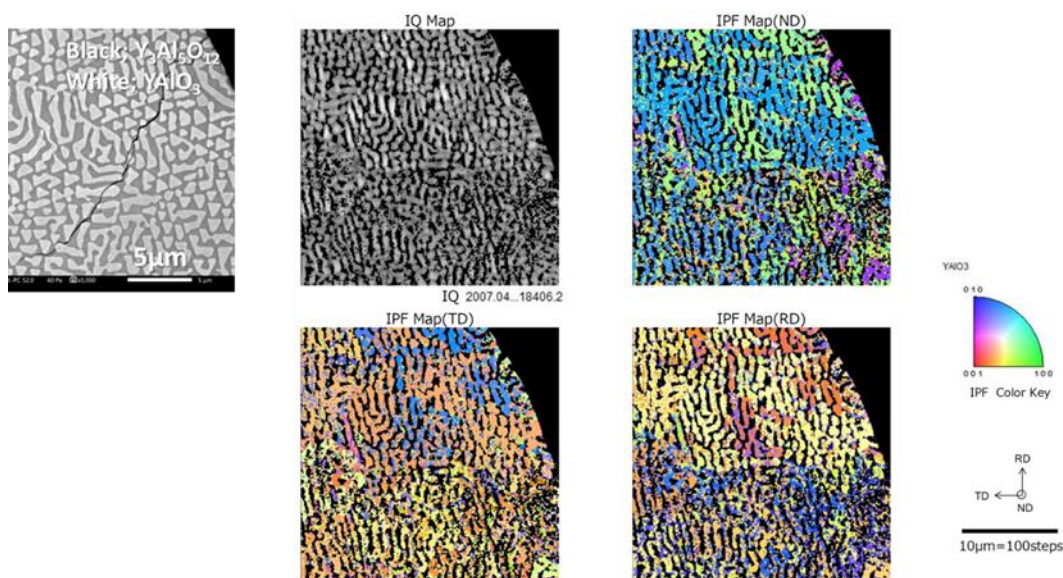


図 157 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維断面クラック近傍の結晶方位マップ ($YAlO_3$)

* 極点図 Pole Figure

特定の結晶面が試料のどの方向に配向しているかを、ステレオ投影(標準ステレオ投影)上にプロットして表した図のことである。カラーバーのスケールは、方位分散関数の計算結果から得られた配向強度(times random)を示す。

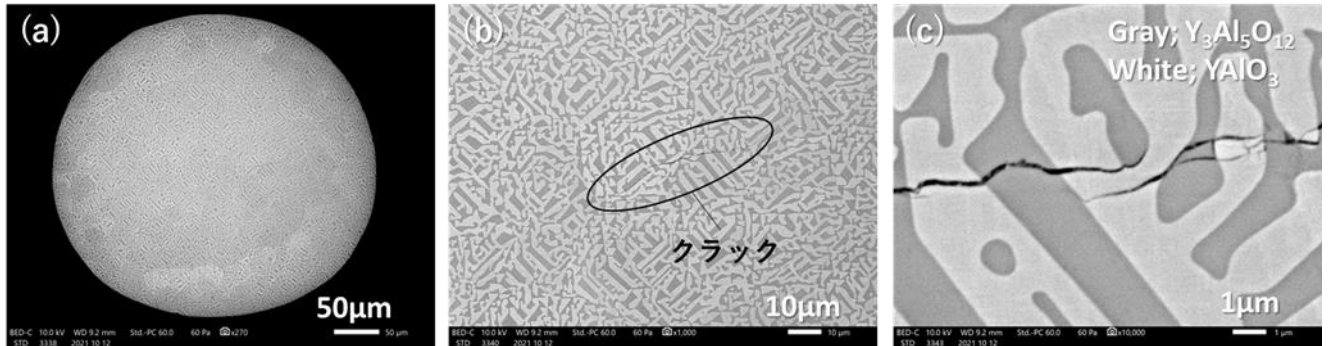
[マイクロクラック発生の抑制検討(ドメイン構造の解消)]

ドメイン内にマイクロクラックが発生しているので、ドメイン構造がマイクロクラックの原因になっているかは確かではないが、複数の結晶配向性が強い異方位ドメインからなる結晶材料では熱膨張異方性により結晶材料内部に歪が生じやすいが、セラミックスではその歪を吸収できずクラックが発生しやすい。 $Y_3Al_5O_{12}$ の熱膨張係数が結晶方位に関わらず $7 \times 10^{-6}/K$ 程度であるのに対して、 $YAlO_3$ の熱膨張係数は $2 \sim 10 \times 10^{-6}/K$ 程度と結晶方位によって大きく異なることから、 $YAlO_3$ の結晶方位が異なる複数のドメインが形成されると、特にクラックが発生しやすいと思われる。

そこで、ドメイン構造の解消、すなわち単結晶化を目的として、さらに結晶方位 $\langle 111 \rangle$ の $Y_3Al_5O_{12}$

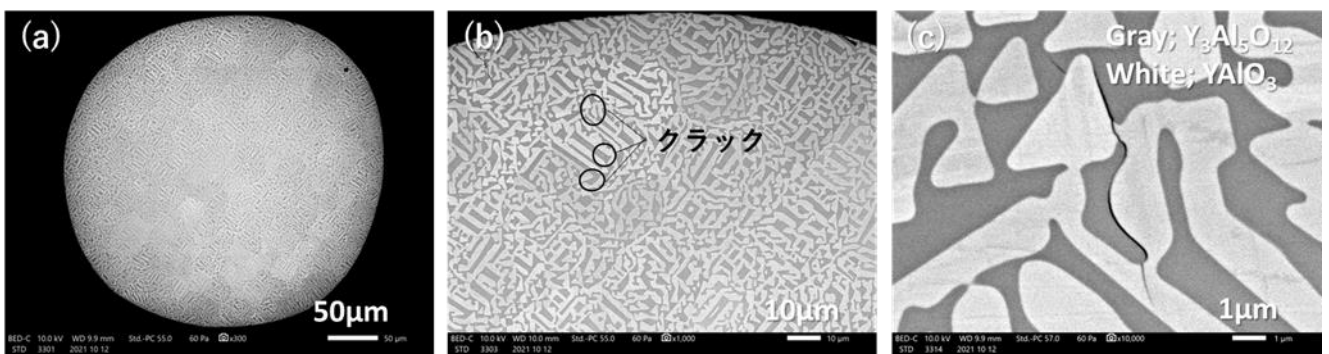
単結晶及び結晶方位〈001〉の $YAlO_3$ 単結晶を種子結晶に用いた熔融紡糸試験を実施した。

結晶方位〈111〉の $Y_3Al_5O_{12}$ 単結晶及び結晶方位〈001〉の $YAlO_3$ 単結晶を種子結晶に用い、引下げ速度を10mm/minとして熔融紡糸して得られた $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の断面の電子顕微鏡写真を図158(a)～(c)及び図159(a)～(c)に示す。いずれの単結晶を種子結晶として熔融紡糸を行っても、ドメイン構造は解消されず、マイクロクラック発生も抑制できなかった。



(a) 繊維全体 (b) マイクロクラック周辺 (c) マイクロクラック拡大

図 158 結晶方位〈111〉の $Y_3Al_5O_{12}$ 単結晶を種子結晶に用いて熔融紡糸して得られた $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の断面の電子顕微鏡写真



(a) 繊維全体 (b) マイクロクラック周辺 (c) マイクロクラック拡大

図 159 結晶方位〈001〉の $YAlO_3$ 単結晶を種子結晶に用いて熔融紡糸して得られた $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維の断面の電子顕微鏡写真

(まとめ (結論))

$Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックスは、機械的強度の温度依存性が小さく、高温耐環境性も良好な材料であるが、 $Y_3Al_5O_{12}$ 及び $YAlO_3$ の単結晶を種子結晶に用いて熔融紡糸を行っても、異方位ドメインの形成は抑制されず、マイクロクラック発生も解消されなかった。

単結晶の繊維が得られやすい、後述の $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックス繊維の研究を優先して実施することにし、 $Y_3Al_5O_{12}/YAlO_3$ 共晶セラミックス繊維に関する検討は中止した。

(ii) $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックス繊維

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(3)-1-a 半熔融凝固成形及び熔融・一方向凝固鑄造のための繊維プリフォーム成形技術の確立 (担当: JUTEM)

「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料においては、マトリックスに含まれる成分によっては、熔融マトリックス (熔融酸化物) が繊維を構成するSiCと反応することが考えられる。また、SiC 繊維表面に熔融マトリックスと反応しない反応抑制層を形成した場合、その反応抑制層がSiC 繊維と反応することも考えられる。本実施項目では、SiC 繊維表面に反応抑制層を形成する技術と、反応抑制層ともSiC 繊維とも反応しない繊維保護層を中間

層として SiC 繊維表面に形成する技術について検討した。図 160 に、本研究にて実施した反応抑制層及び繊維保護層の開発アプローチを、結果を含めて簡単にまとめた。

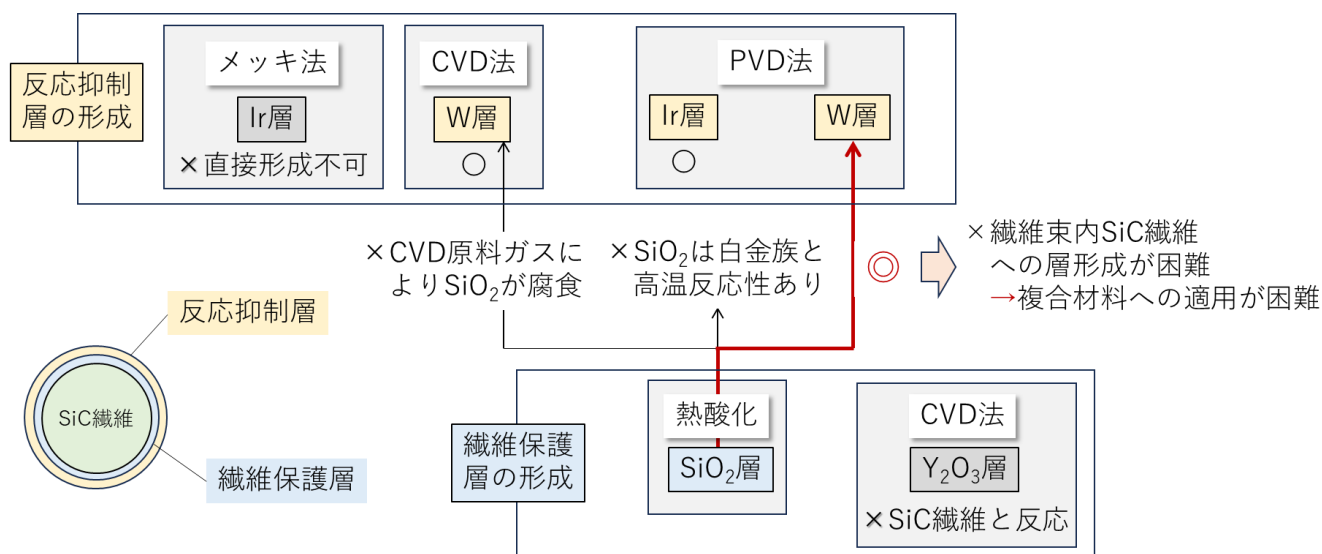


図 160 反応抑制層・繊維保護層開発アプローチとその結果

反応抑制層には、多くの熔融酸化物との反応性が低い高融点金属（白金族を含む）の適用を検討し、繊維保護層には、高融点金属に対して反応性が低く、SiC に対しても反応性が低いことが期待される酸化物を検討した。

高融点金属からなる反応抑制層の形成方法として、メッキ法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法及び PVD (Physical Vapor Deposition) 法を採用し、はじめに基礎的な検討（繊維保護層未形成の SiC 繊維を用いた検討）を実施して各方法のスクリーニングを行った。反応抑制層として、高融点で特に化学的安定性が高い Ir を優先的に検討した。メッキ原料には Ir 用原料があり、PVD 法はターゲットを用意すれば殆どの高融点金属の層形成が可能であるが、特殊な原料ガスが必要な CVD 法では皮膜形成できる金属が限定され Ir の層形成は実施できなかった。そこで、CVD 法では単体金属として最も融点が高い W の層形成を実施した。各方法のスクリーニングにより、CVD 法による W 層の形成と、PVD 法による Ir 層の形成が可能であることがわかった一方で、メッキ法では、導電性が低い SiC 繊維への Ir 層の直接形成は困難であったため、メッキ法の適用は取りやめた。

また、反応抑制層形成技術の検討と並行して繊維保護層形成技術の検討を実施した。繊維保護層として高耐熱性が期待される Y₂O₃ と、SiC との反応性が低い SiO₂ を選択し、Y₂O₃ 層の形成は CVD 法により、SiO₂ 層の形成は SiC 繊維の熱酸化により行った。Y₂O₃ 層は形成できたものの、SiC 繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料成形温度より低い 1500℃にて Y₂O₃ 層と SiC 繊維の反応が認められたので、Y₂O₃ の繊維保護層への適用検討は取りやめた。SiC 繊維の熱酸化により SiO₂ 層を形成することができたので、SiO₂ 繊維保護層が形成された SiC 繊維を、CVD 法による W 反応抑制層形成、及び PVD 法による W 反応抑制層形成に供した。CVD 法による W 反応抑制層形成では原料ガスにより SiO₂ 層が腐食されたが、PVD 法では、SiO₂ 繊維保護層の上に W 反応抑制層を形成することができた。なお、SiO₂ は、高温では Ir に対する反応性が高いので、PVD 法では基礎的検討で実績があった Ir 層ではなく、W 層の形成試験を実施した。熱酸化により SiO₂ 繊維保護層が形成され、PVD 法により W 反応抑制層が形成された SiC 繊維のみに、共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形プロセスに適用できる可能性が残った。

W 反応抑制層形成及び SiO₂ 繊維保護層が形成された SiC 繊維を複合材料の成形プロセスに適用する態様にするには、繊維束または織物の形態の SiC 繊維に対して均一性の良い層形成ができることが必要である。巻取り式の PVD 装置を用いて、SiC 繊維織物を Roll to Roll にて搬送しながら、SiC 繊維織物の両面に Mo 層の形成試験を実施したところ、織物表面の繊維であっても、ターゲットに直接面する側の反対側に全く層形成ができなかった。なお、ここで W 層ではなく Mo 層と

したのは、試験委託先で唯一層形成の実績がある高融点金属が Mo であり、層の均一性については Mo 層でも評価できると判断したからである。

様々な組成の共晶セラミックスをマトリックスに適用するために、反応抑制層に高融点金属を選択する計画であったが、唯一適用可能性があった、熱酸化により SiO₂ 繊維保護層を形成し、PVD 法により W 反応抑制層を形成する技術も（特別な装置なしには）複合材料の適用形態に対応できないと判断した。反応抑制層を高融点金属とするアプローチを本研究では断念せざるを得なくなり、次のように計画を変更した。

SiC 繊維/SiC マトリックス複合材料でも、繊維マトリックスの滑り層（繊維の引き抜け現象を誘因する層）としての実績がある炭素層を SiC 繊維表面に形成して繊維プリフォームを作製することにした。炭素層には、反応抑制層及び滑り層としての機能を期待し、炭素との反応性が低い共晶セラミックスをマトリックスに選択することにした。また、炭素層の酸化劣化の抑制等を目的として、炭素層の上に SiC 層を形成する検討も実施した。

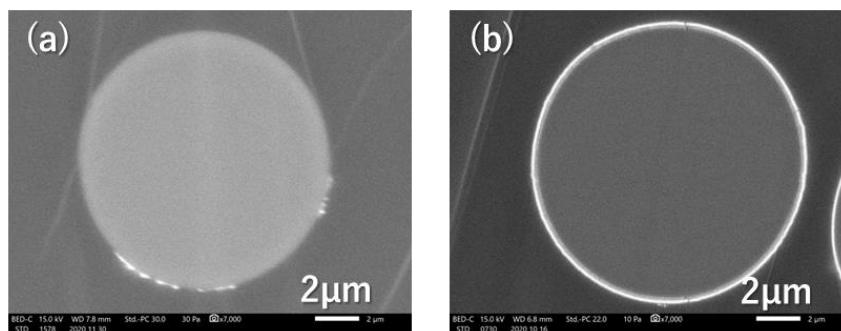
以上のとおり、SiC 繊維-共晶セラミックスマトリックスの界面の構成については、技術的理由により計画から大幅に変更した。高融点金属反応抑制層+酸化物繊維保護層の検討から炭素層+SiC 層に至る検討について以下に説明する。

(i) 反応抑制層形成技術の基礎的検討（スクリーニング）

「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料においては、マトリックスに含まれる元素によっては、熔融マトリックス（熔融酸化物）が繊維を構成する SiC と反応することが考えられる。また、SiC 繊維表面に熔融マトリックスと反応しない反応抑制層を形成した場合、その反応抑制層が SiC と反応することも想定される。そこで、SiC 繊維表面への反応抑制層の形成に関する基礎的な検討を実施した。反応抑制層には、多くの熔融酸化物と反応しない高融点金属が好適と考えられ、本研究では、SiC 繊維表面への高融点金属層形成技術として、メッキ、CVD 及び PVD について基礎的な検討を行って各技術の課題を抽出した。

[電気メッキ法]

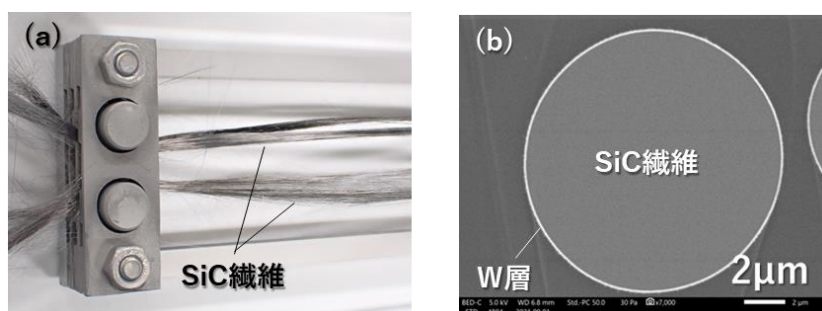
電気メッキ法とは、電気エネルギーによって、成膜物質(金属)を含む溶液中の金属イオンを還元し、溶液に浸漬した基材の表面に皮膜を形成させる方法である。SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) を基材として、電気メッキにより Ir 皮膜形成試験を実施した。電気メッキによる Ir 等高融点金属の皮膜形成を実現するには基材の電気伝導率が高いことが要求されるため、比較目的で Ni をアンダーコートして電気伝導率を高めた SiC 繊維についても Ir 皮膜形成試験を実施した。図 161(a) 及び(b)に Ir 被膜形成試験を実施した SiC 繊維及び Ni アンダーコート SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真を示す。Ni をアンダーコートした SiC 繊維に緻密な Ir 皮膜が均一に形成されているのに対し、アンダーコートのない SiC 繊維には Ir 皮膜が形成されなかった。SiC 繊維に、Ir メッキによる皮膜形成を実現するには SiC 繊維の電気伝導率が低かったものと思われる。Ni はアンダーコートとして適すとされている金属の中では最も融点が高い (1455°C) が、「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形プロセスにおいてはその融点より高い温度に曝されるため、本研究では、アンダーコートを必要とするメッキ技術は採用できない。したがって、現状のメッキ技術では、本研究が必要とする SiC 繊維への Ir 皮膜形成は実現困難と判断し、メッキによる SiC 繊維への被膜形成検討を中止した。



(a) アンダーコートなし (b) Ni アンダーコートあり
 図 161 Ir 被膜形成試験を実施した SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真

[CVD(Chemical Vapor Deposition)法]

CVD 法とは、ガス状の気体原料を基材に輸送して、熱、プラズマ、光などのエネルギーを与えて化学反応を励起・促進して薄膜を合成し、成膜物質を基材表面に付着・堆積させる方法である。SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) を基材とし、基材加熱温度を 800℃とした熱 CVD により W 皮膜形成試験を実施した。図 162(a)及び(b)に、熱 CVD 法による W 皮膜形成試験後の SiC 繊維の外観写真及び断面の電子顕微鏡写真を示す。試験後の SiC 繊維表面には金属光沢が認められ、電子顕微鏡写真からは、薄く比較的均一な厚みの W 層が形成されていることを確認できた。



(a) 外観写真 (b) 断面の電子顕微鏡写真
 図 162 熱 CVD による W 皮膜形成試験後の SiC 繊維

[PVD(Physical Vapor Deposition)法]

PVD による SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) への Ir 皮膜形成試験を実施した。PVD では粒子が直線的にしか飛散しないので、SiC 繊維の全周に様に被膜形成するにはターゲットまたは繊維の少なくとも一方を回転させるなどして繊維表面が一様にターゲットに面するよう工夫することが必要である。試験の模式図及び試験に用いた SiC 繊維を固定するボビンの写真を図 163 に示す。SiC 繊維はボビンの長手方向に配向させて、ボビンの両端にポリイミドテープを巻いて固定した。ボビン回転バレルの中で回転させながら、模式図に示すようにして PVD 皮膜形成試験を実施した。試験後のボビン及び SiC 繊維の写真を図 164(a)及び(b)に示す。また、試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真を図 165 に示す。SiC 繊維の表面に 100~200nm の緻密な Ir 層を形成することができた。

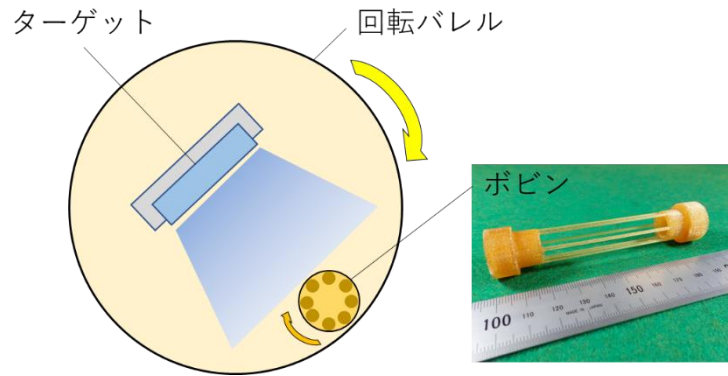
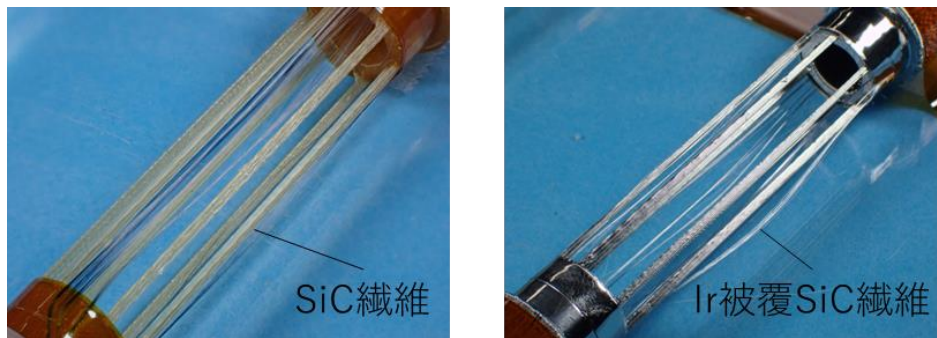


図 163 PVD 基礎試験の模式図



(a) 試験前 (b) 試験後

図 164 PVD 基礎試験前後の SiC 繊維を固定したポビン

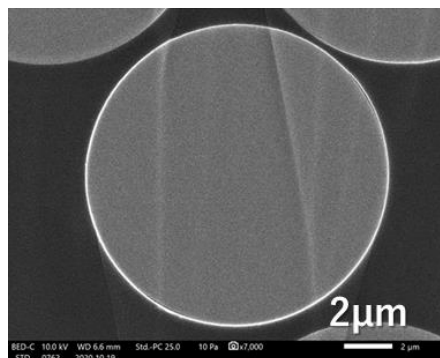
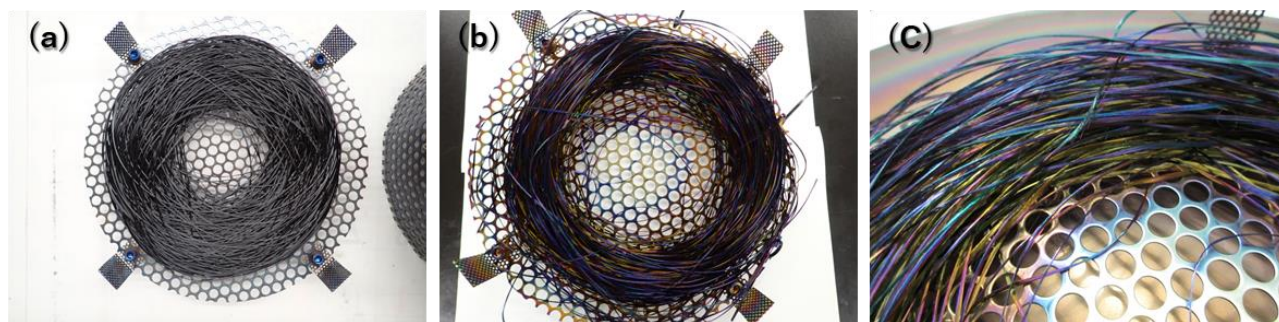


図 165 PVD 基礎試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真

(ii) 繊維保護層形成技術の基礎的検討

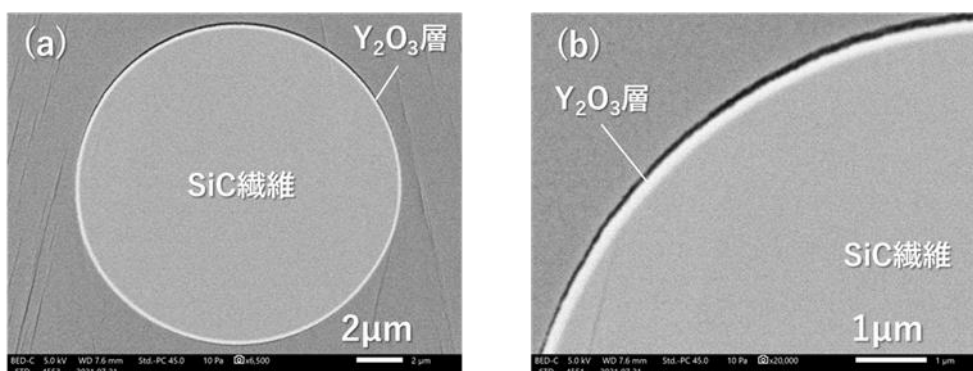
[Y_2O_3 層]

CVD 法により SiC 繊維への Y_2O_3 層形成試験を実施した。SiC 繊維の繊維束を垂下して Y_2O_3 層形成試験に供した。 Y_2O_3 層形成試験前後の SiC 繊維の写真を図 166(a)～(c)に示す。試験後の繊維の表面に干渉縞が認められ、繊維表面に薄い皮膜(層)が形成されたことが認められる。得られた SiC 繊維 (Hi-Nicalon TypeS) の破断面及び表面の電子顕微鏡写真を図 167(a)及び(b)に示す。繊維一本一本に Y_2O_3 層が均一に形成されていることが確認された。



(a) 試験前 (b) 試験後 (c) 試験後 (拡大)

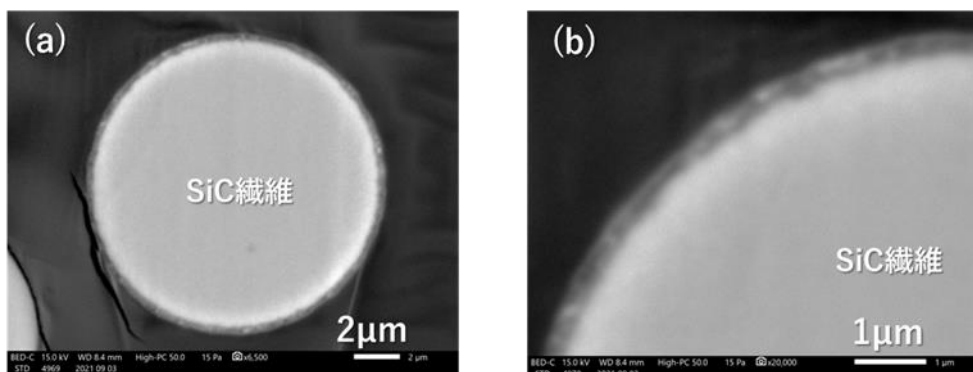
図 166 CVD による Y_2O_3 層形成試験前後の SiC 繊維



(a) 繊維全体の写真 (b) 拡大写真

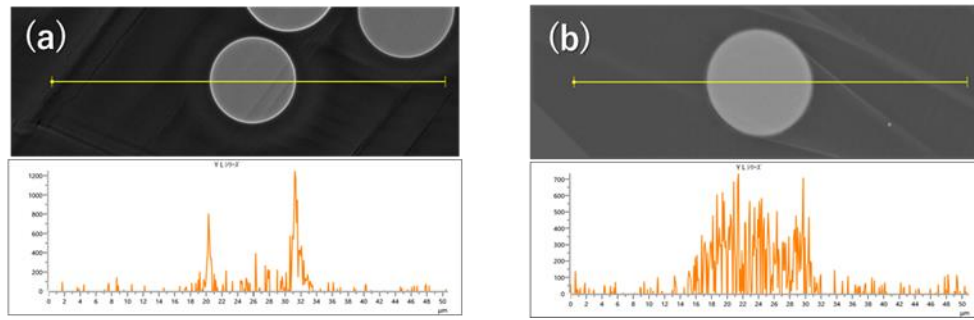
図 167 Y_2O_3 層が形成された SiC 繊維

SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形温度は $1600^{\circ}C$ 以上になると想定されるので、成形温度を考慮して、 Y_2O_3 層を形成した SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) を Ar 雰囲気中 $1600^{\circ}C$ で 1hr 加熱した。加熱前の Y_2O_3 層形成 SiC 繊維と、加熱後の同繊維の断面の電子顕微鏡写真を図 168(a) 及び (b) に示す。また、加熱前後の Y_2O_3 中間層形成 SiC 繊維の断面について、EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) のラインスキャンにより Y の組成分析を実施した結果を図 169(a) 及び (b) に示す。 $1600^{\circ}C$ の加熱により Y が SiC 繊維内に拡散し、 Y_2O_3 層がほとんど繊維表面に残らなかった。 Y_2O_3 は、SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形温度を想定した $1600^{\circ}C$ では SiC 繊維との反応性が高いと推定されるので、 Y_2O_3 を本研究の SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の SiC 繊維の繊維保護層として適用するのは困難と判断した。



(a) 繊維全体の写真 (b) 拡大写真

図 168 Ar 雰囲気中 $1600^{\circ}C$ で 1hr 加熱した後の Y_2O_3 層が形成された SiC 繊維

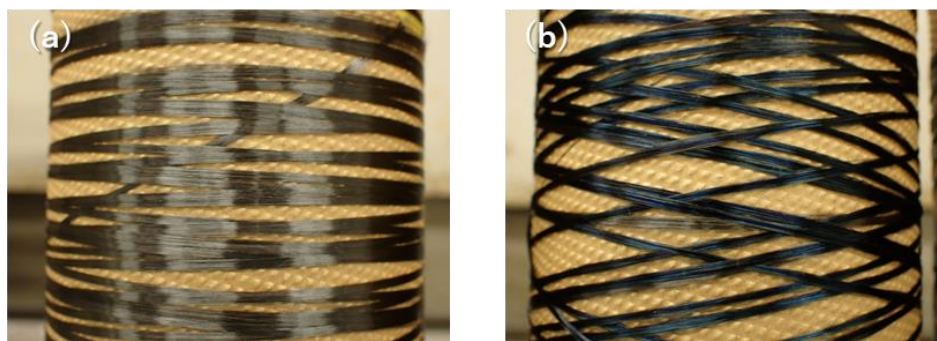


(a) 試験前 (b)試験後

図 169 1600℃×1hr 加熱試験前後の Y₂O₃ 層形成 SiC 繊維の断面の
ラインスキャンによる Y の組成分析

[SiO₂層]

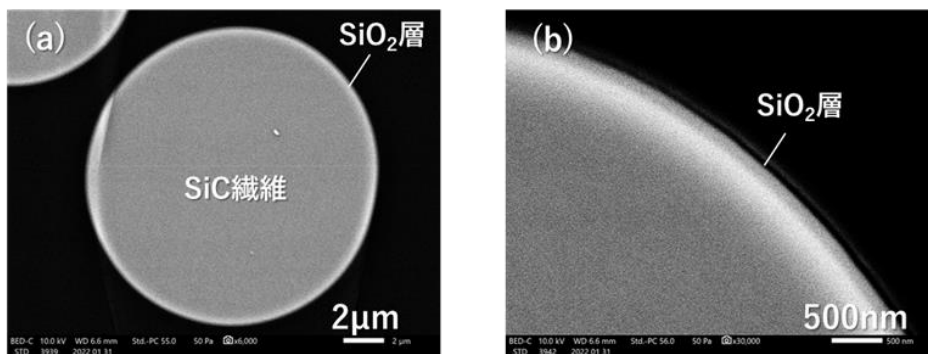
SiC 繊維の高温加熱による熱酸化により SiC 繊維への SiO₂ 層形成試験を実施した。SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) を乾燥空気流通下 1400℃にて 0.25 時間加熱した。試験前後の SiC 繊維の写真を図 170(a)及び(b)に、試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真を図 171(a)及び(b)に示す。熱酸化により SiC 表面に青みがある干渉縞が認められ、酸化層が形成されたことがわかる。図 171(a)及び(b)に示す試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真からは、SiC 繊維の表面に 150nm 前後の厚みの高結晶性 SiO₂ 層が均一に形成されたことが確認された。加熱温度を高くするほど SiO₂ の結晶性が向上するが、加熱温度を 1500℃以上にするると短時間で厚い SiO₂ 層が形成され、加熱時間による厚みの調節が難しくなるので、酸化による SiO₂ 層形成のための加熱温度は 1400℃とした。



(a) 試験前

(b) 試験後

図 170 乾燥空気流通下加熱試験 (1400℃×0.25 時間) 前後の SiC 繊維



(a) 繊維全体

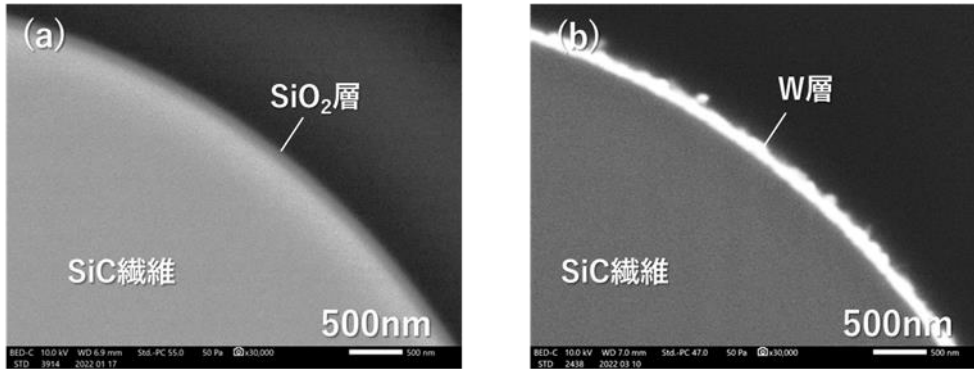
(b) 繊維表面近傍

図 171 乾燥空気流通下加熱試験 (1400℃×0.25 時間) 後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真

(iii) 繊維保護層形成技術+繊維反応抑制層形成技術の検討

[CVD 法による SiO₂ 繊維保護層形成 SiC 繊維への W 反応抑制層の形成]

乾燥空気流通下 1400°C×0.25hr の加熱により表面に SiO₂ 層が形成された SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) について、800°Cの熱 CVD により W 層形成試験を実施した。試験前の SiO₂ 層が形成された SiC 繊維と、試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真を図 172(a)及び(b)に示す。試験後の SiC 繊維の表面には SiO₂ 層が確認されず、W 層が SiC 繊維の表面に直接形成されていることが確認された。CVD による W 皮膜形成試験ではキャリアガスとしてフッ化水素系のガスを用いるので、SiO₂ 層は、800°Cの高温下でこのフッ化水素系のガスによりエッチングされた可能性が高いと推察した。

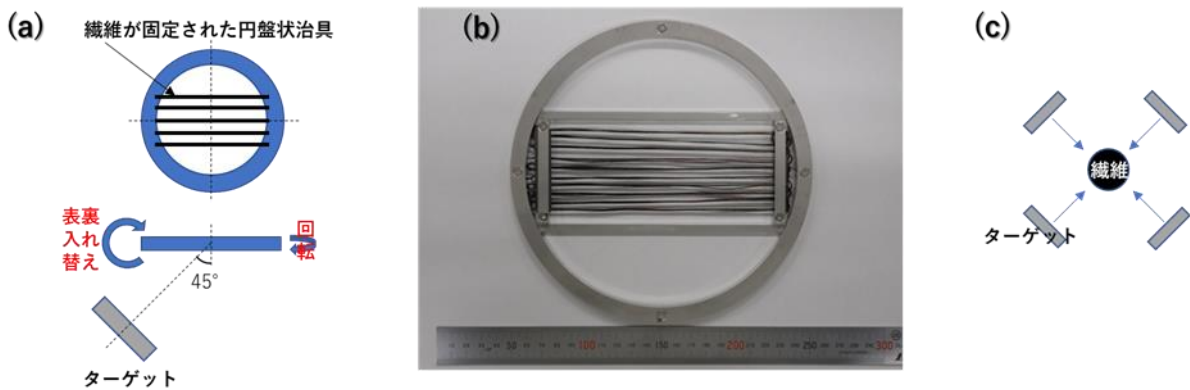


(a) 試験前 (b) 試験後

図 172 熱 CVD により W 皮膜形成試験を実施した SiO₂ 層が形成された SiC 繊維の電子顕微鏡写真

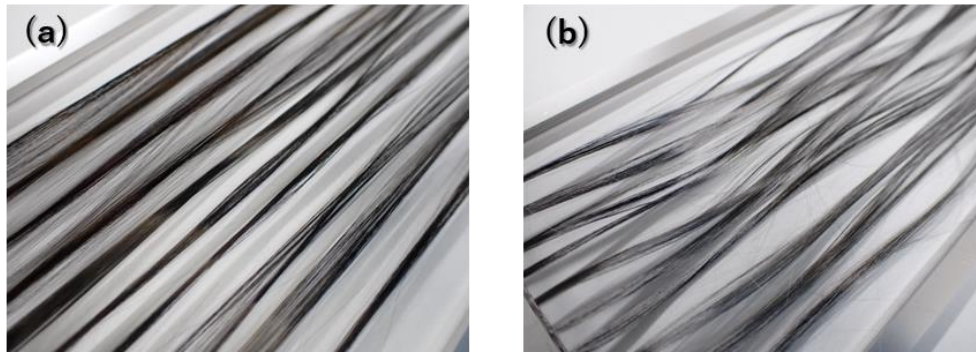
[PVD 法による SiO₂ 繊維保護層形成 SiC 繊維への W 反応抑制層の形成]

高結晶性皮膜の形成が可能な熱 PVD により、SiO₂ 層が形成された SiC 繊維に W 層形成試験を行った。PVD の基礎的検討では、SiC 繊維を固定したポピンを回転バレルの中で回転させながら PVD 処理することで Ir 皮膜を繊維全周に一樣に形成したが、基礎的検討に用いた回転バレル式の PVD 装置は熱間プロセスに対応していない。そこで、熱 PVD 処理装置の構造に合わせて、SiC 繊維の固定治具を製作し、PVD による皮膜形成試験を実施した。図 173(a)～(c)に示す円盤状の治具を製作して SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) を固定し、治具を三次元的に回転させながら 500°Cの熱 PVD 処理を実施して W 層形成試験を実施した。得られた繊維の外観写真を図 174(a)及び(b)に、断面の電子顕微鏡写真を図 175(a)～(c)に示す。試験後の繊維表面は灰色～銀色に着色しており、断面の電子顕微鏡写真からは、SiO₂ 層にダメージを与えることなく W 層が形成されていることが確認された。



(a) 繊維回転治具の模式図 (b) 繊維回転治具の写真 (c) 繊維への皮膜形成イメージ

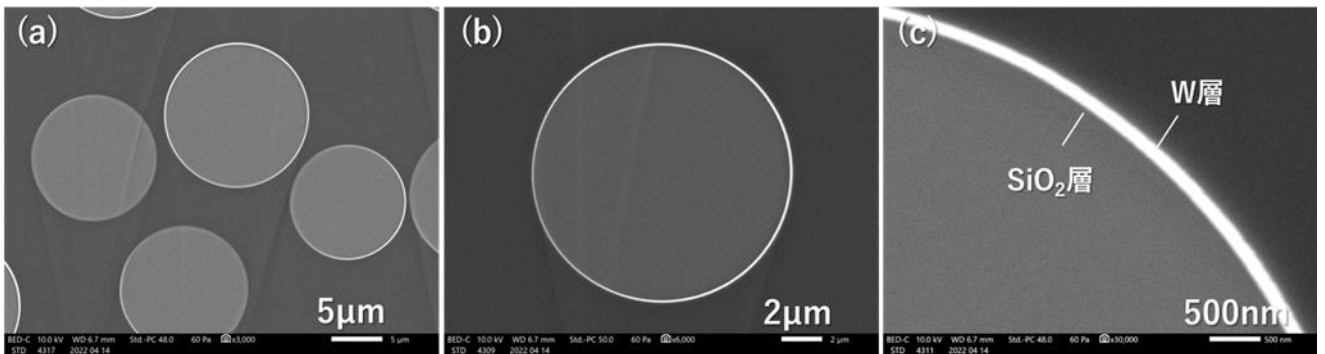
図 173 熱 PVD による W 層形成試験



(a) 試験前

(b) 試験後

図 174 熱 PVD による W 層形成試験前後の熱酸化 SiC 繊維の外観写真



(a) 複数の繊維 (b) 繊維全体 (c) 繊維表面近傍

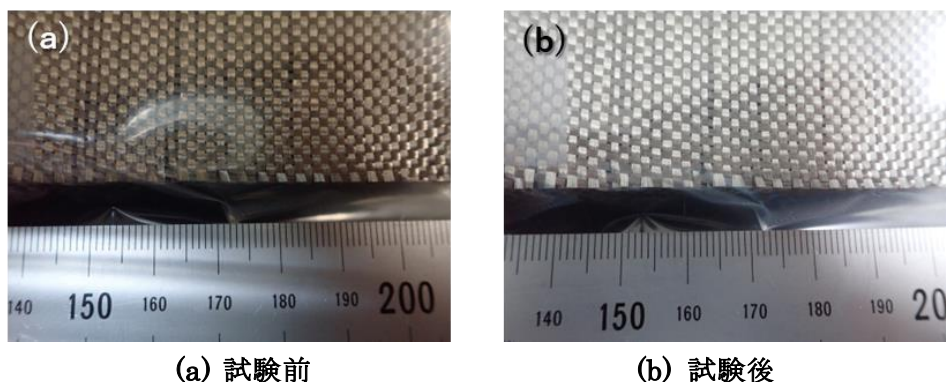
図 175 熱 PVD により W 層が形成された SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真

(iv) PVD 法による SiC 繊維織物への反応抑制層の形成

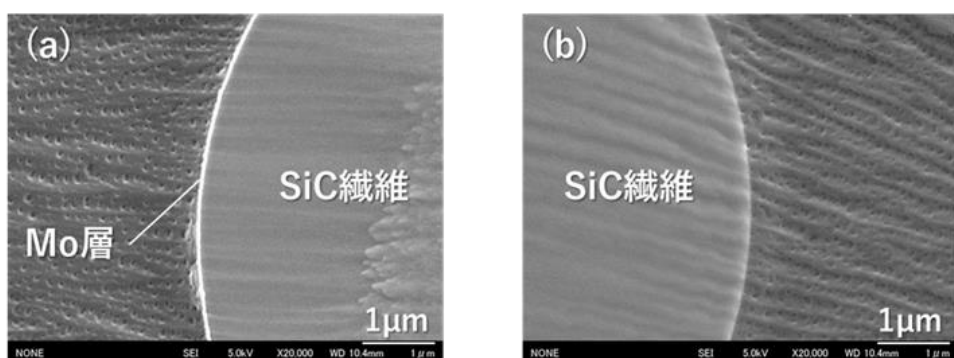
「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形試験を実施するには反応抑制層が形成された SiC 繊維が大量に必要なが、「PVD 法による SiO₂ 繊維保護層形成 SiC 繊維への W 反応抑制層の形成」にて実施した層形成試験の方法ではそれに対応できない。より工業的なプロセスにより SiC 繊維全周に均一に被膜形成できることが必要であり、フィルムや織物の PVD 処理に使用することができる Roll to Roll 搬送式の PVD 装置を用いて、SiC 繊維織物に連続的に Mo 層の形成試験を行った。SiC 繊維朱子織（以下、織物と記す。）を、ロールを回転させて送り出しながら織物の両面から PVD により Mo 層の形成試験を行った。

ここで W 層ではなく Mo 層としたのは、Roll to Roll 搬送式の PVD 装置を有する試験委託先で唯一層形成の実績がある高融点金属が Mo であり、層の均一性については Mo 層でも評価できると判断したからである。

試験前後の織物の写真を図 176(a) 及び(b)に示す。試験後の織物の表面には試験前にはなかった金属光沢があり、織物表面には Mo 層が形成されていることがわかる。得られた織物から織物の最表面の SiC 繊維を抜き取って、その断面を観察した。図 177(a) 及び(b)に、ターゲットに直接面する側の SiC 繊維の断面、及び、ターゲットに直接面する側の反対側の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真を示す。ターゲットに直接面する側には Mo 層が形成されたが、その反対側には全く Mo 層が形成されなかった。基礎試験では単繊維を回転させながら PVD コーティングしたので、繊維全周に均一に Ir を形成することができたが、織物や繊維束への PVD コーティングでは、ターゲットに直接面しない箇所への反応抑制層の形成が難しかったと考えられる。



(a) 試験前 (b) 試験後
 図 176 PVD による Mo 層形成試験前後の SiC 繊維織物



(a) ターゲットに直接面する側 (b) ターゲットに直接面する側の反対側
 図 177 PVD による Mo 層形成試験後の SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真

(まとめ (高融点金属反応抑制層形成, 課題を含む))

「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の反応抑制層として、多くの熔融酸化物との反応性が低い高融点金属の適用を計画していた。しかし、メッキ法では、アンダーコートなしには高融点金属の皮膜形成はできなかった。CVD 法では、W の皮膜形成はできるものの、SiC 繊維との反応性が低く、W 皮膜形成時の原料ガスに腐食されない繊維保護層の形成に至らなかった。PVD 法では、SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形試験に適用できる量の反応抑制層/繊維保護層形成処理ができなかった。

現状では、複合材料の成形試験に使用できるような量の SiC 繊維の PVD 処理はできず、繊維全周への一様な皮膜形成も困難であるが、単繊維あるいは十分に開織された繊維束を送り出しながら SiC 繊維に全方位から皮膜形成できる PVD 装置を構成することができれば、工業的に、多様なマトリックス組成に対応できる界面層の形成が可能になると考えられる。

(v) 炭素層形成技術の検討 (高融点金属層形成→炭素層形成)

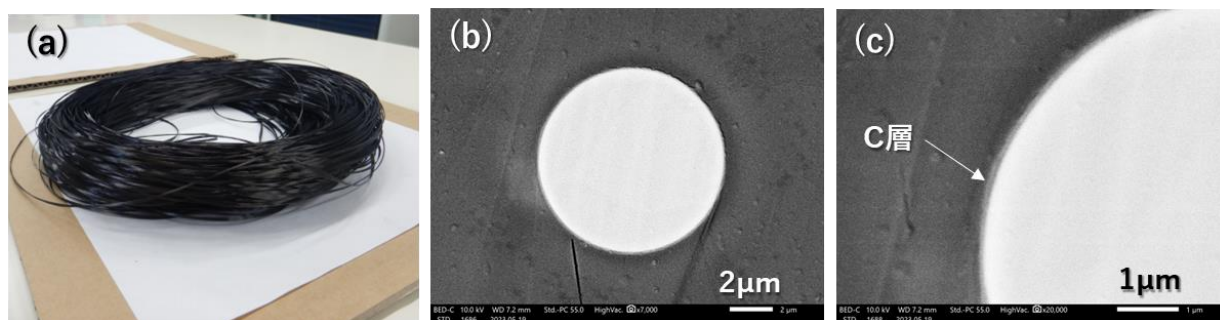
「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料のマトリックスに、様々な組成の共晶セラミックスの適用検討が実施できるように、熔融酸化物との反応性が低い高融点金属を反応抑制層に適用する計画であったが、本実施項目において実施した(i)~(iv)の検討によりその計画を断念せざるを得なくなった。

そこで、SiC 繊維/SiC マトリックス複合材料の界面層として実績がある炭素層を CVD にて SiC 繊維の表面に形成し、炭素との反応性が低い組成物をマトリックスに選択する方針に切り替えた。また、炭素層の酸化劣化と、炭素層の複合材料成形時の熔融酸化物との接触による劣化を抑制する目的で、炭素層が形成された SiC 繊維への SiC 層形成試験も実施した。

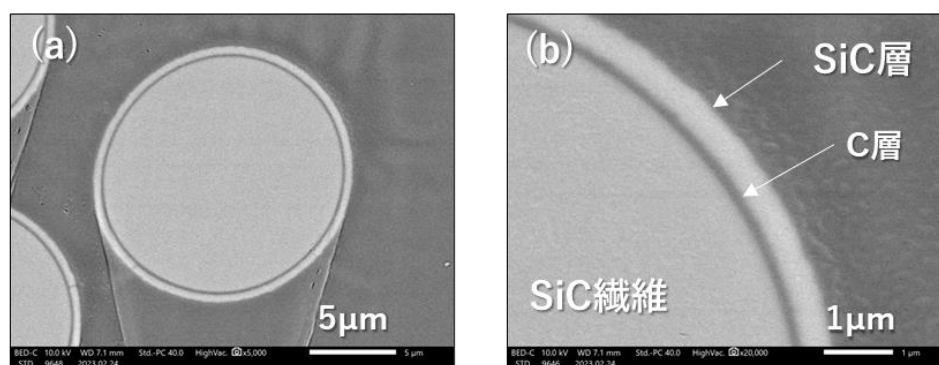
CH₄ を原料ガスとした 1180°C の熱 CVD により炭素層の形成試験を実施して得られた SiC 繊維 (High-Nicalon® typeS) の外観写真及び断面の電子顕微鏡写真を図 178(a) (b) 及び(c) に示す。均一な厚みの炭素層が形成された SiC 繊維を得ることができた (炭素層とその周りの包埋樹脂との明暗差が小さく炭素層の存在がわかり難い)。また、炭素層が形成された SiC 繊維に、さらに

SiCl₄及びCH₄を原料ガスとした1180℃の熱CVDによりSiC層の形成試験を実施して得られたSiC繊維 (High-Nicalon® typeS) の断面の電子顕微鏡写真を図179(a)及び(b)に示す。炭素層を覆うように緻密なSiC層が形成されることが確認された。なお、炭素層、SiC層のいずれの厚みも、原料ガス濃度や処理時間等によって調節することができる。

本研究では、「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形試験には、200nm程度の厚みの炭素層が形成されたSiC繊維、及び200nm程度の厚みの炭素層に加えて400nm程度の厚みのSiC層が形成されたSiC繊維を適用した。



(a) 外観写真 (b) 断面の電子顕微鏡写真 (c) 断面の表面近傍の電子顕微鏡写真
 図 178 熱 CVD により炭素層形成試験を実施して得られた SiC 繊維の断面の電子顕微鏡写真



(a) 断面の電子顕微鏡写真 (b) 断面の表面近傍の電子顕微鏡写真
 図 179 熱 CVD により炭素層形成試験及び SiC 層形成試験を実施して得られた SiC 繊維

(3)-1-b 複合加圧式半熔融凝固成形装置の設計及び製作 (担当: JUTEM)

本研究においては、加熱により半熔融状態にしたマトリックス原料を SiC 繊維プリフォーム(プリプレグシート又は織物の積層体)の繊維の間隙に加圧含浸して前記複合材料を成形する。燃焼器ライナを模した円筒状部材を成形する場合の複合加圧式半熔融凝固成形装置の炉内模式図を図180に示して、半熔融凝固成形プロセスと前記成形装置の特徴を説明する。

本研究では、粉体を加圧媒体に使うセラミックスを加圧成形する擬似 HIP (Hot Isostatic Press) といわれるプロセス技術を応用して、ホットプレスにて円筒状の SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料を製造する。上部が開いた黒鉛ダイスの内側側面に接するように SiC 繊維及び共晶セラミックスマトリックスの原料粉末からなる繊維プリプレグを積層して円筒状の繊維プリフォームを形成し、その内側に無機粉末を充填する。パンチ棒を黒鉛ダイスの開口部から挿入し無機粉末を加圧媒体として繊維プリフォームを内側から加圧する。炉内を昇温してマトリックス粉末を半熔融状態にすることで繊維プリフォームを密に成形して SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料を製造する。ホットプレスは、一般的には焼結セラミックスを含む焼結体のプロセス技術であるが、本研究の SiC 繊維/共晶セラミックスマトリックス複合材料の加圧成形においては、マトリックスを熔融させながら加圧成形する。セラミックス融液の粘度が低くなりすぎると熔融マトリックスが複合材料から流出するので、熔融マトリックス全体が適度な粘度を持つ状態を維持できるように、大きな黒鉛ダイス (製造する複合材料) であっても

黒鉛ダイス内の温度分布が大きくなりすぎないようにする必要がある。本装置は、黒鉛ダイスから熱が上下方向に逃げて黒鉛ダイスの温度分布が大きくなるようにするため、黒鉛ダイスに荷重を印加する上下ラムにも黒鉛ヒーターを備える。

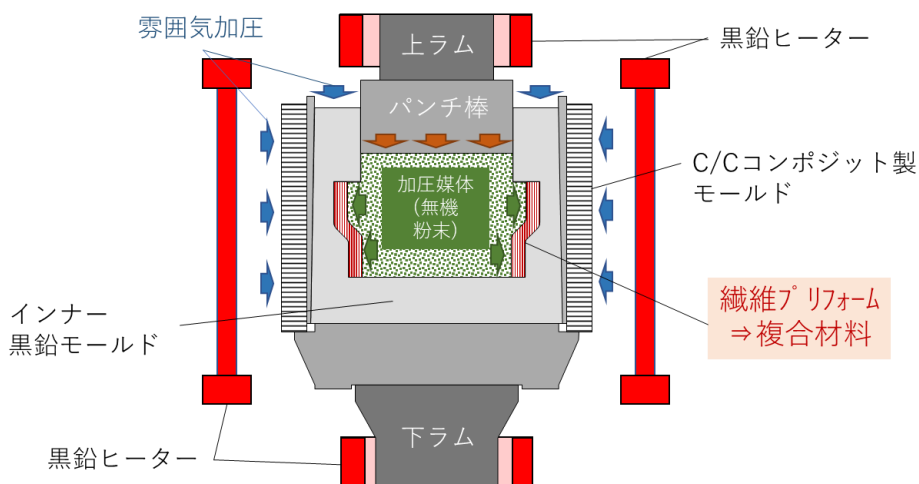
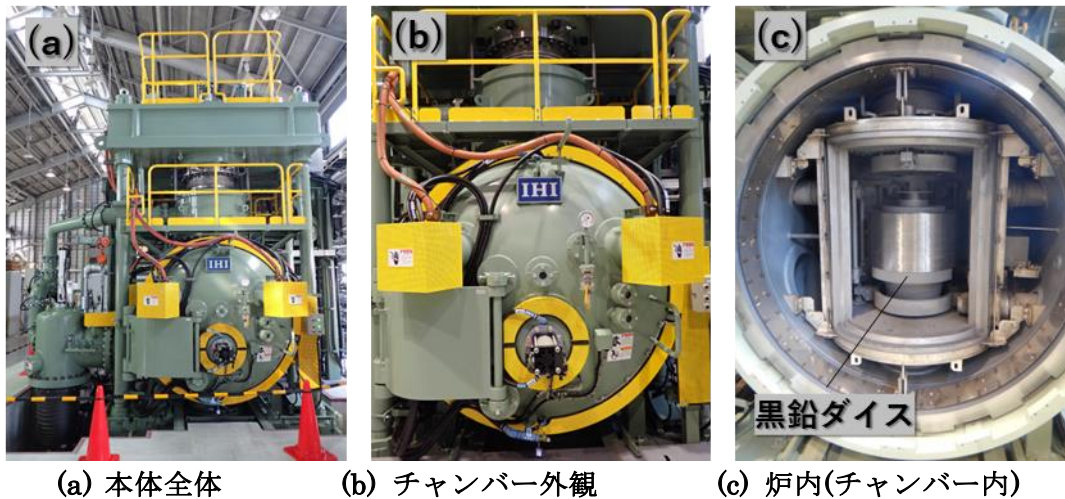


図 180 円筒状部材を成形する場合の複合加圧式半溶融凝固成形装置の炉内模式図

「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造に使用する複合加圧式半溶融凝固成形装置の製作を完了した。製作した複合加圧式半溶融凝固成形装置の本体全体写真、チャンバー外観写真及び炉内写真を図 181 (a)～(c)に示す。

また、複合加圧式半溶融凝固成形装置の代表的な装置仕様は表 13 のとおりである。モールドは C/C コンポジット製とするが、溶融マトリックスが流出しても C/C コンポジット製モールドを損



(a) 本体全体 (b) チャンバー外観 (c) 炉内(チャンバー内)

図 181 複合加圧式半溶融凝固成形装置の写真

表 13 複合加圧式半溶融凝固成形装置の代表的な仕様（基本性能）

加熱方式	抵抗加熱方式（黒鉛ヒーター）
加熱雰囲気	真空, Ar, N ₂
加熱温度	(真空)常用2000°C, (Ar, N ₂)常用2300°C
成形サイズ	最大φ420×250H
モールドサイズ	最大φ650×355H
昇温時間	2000°Cまで5時間以内
押圧能力	最大4400KN

耗させないようにするため、インナー黒鉛モールド（場合によっては犠牲になるモールド）を使用するため、成形サイズを大きくとった。

(3)-1-c マトリックスの半溶融凝固による「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立（担当：JUTEM）

マトリックスを溶融させながら「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の加圧成形試験を行い、特性を評価した。

(3)-1-d マトリックスの溶融・一方向凝固鑄造による「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立（担当：JUTEM）

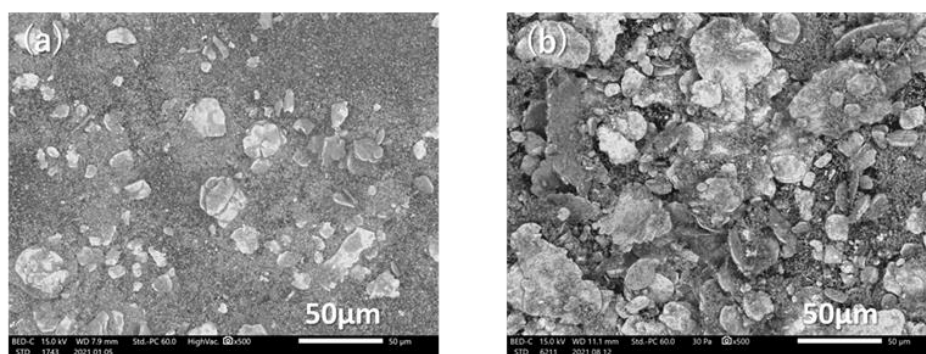
「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の鑄込み成形試験を実施した。

(3)-2-a 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミックス粒子」複合粉末の製造（担当：JUTEM）

(i) 原料粉末体積率の調整

扁平 Mo 粒子／RE α O/RE β O 共晶セラミックスマトリックス複合材料を製造する目的で、原料粉末に「Mo/RE α O/RE β O 原料」粉末を用いて Mo 粒子扁平化のための遊星ボールミル処理試験を実施した。以下のようにして、遊星ボールミル処理時の原料粉末体積率（／ポット容積）が Mo 粒子の扁平化に与える影響を調査した。

原料粉末を、得られる複合材料にて Mo の体積割合が 20 体積%になるよう調整した「Mo/RE α O/RE β O 原料」粉末とし、遊星ボールミルの容器回転条件を、公転回転数 160rpm、自転公転比 2.25 とした。ポット容積における原料粉末体積率を 10%（従来条件）及び 6%として 45hr 処理して得られた複合粉末の電子顕微鏡写真を図 182(a) 及び (b) に示す。原料粉末体積率を 6%として得られた混合粉末の Mo 粒子の扁平化が、原料粉末体積率を 10%とした場合より進行していることがわかる。Mo 粒子の扁平化の因子として、原料粉末体積率が重要であることは間違いないが、原料粉末体積率はスラリー粘度に影響するので、スラリー粘度も重要な因子である可能性が高い。原料粉末体積率が同じでも、原料粉末の組成が変わればスラリー粘度は変わることがある。この結果からは、高融点金属粒子扁平化と複合粉末調製を同時に実施する場合、組成ごとに原料粉末体積率を最適化する必要性があることが示唆された。



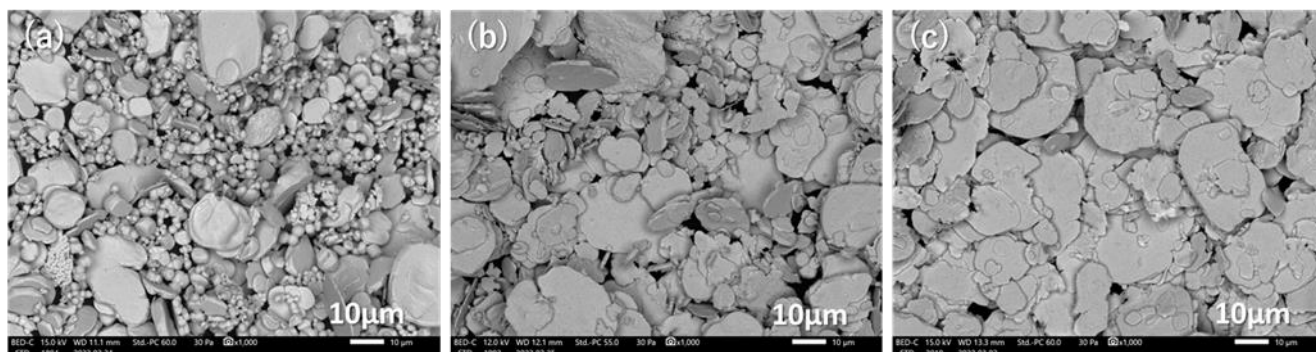
(a) 原料粉末体積率 10% (b) 原料粉末体積率 6%

図 182 45hr 遊星ボールミル処理後の「Mo/RE α O/RE β O 原料」粉末の電子顕微鏡写真

(ii) 高融点金属粒子扁平化条件の最適化

上記「(i) 原料粉末体積率の調整」の検討結果は、共晶セラミックス原料粉末の組成ごとに、また Mo の含有割合を変更するたびに、遊星ボールミル処理条件の最適化を図る必要があることを示唆した。したがって、研究効率化のためには、予め扁平化した Mo 粒子（のみ）を共晶セラミックスマトリックス原料粉末と混合して複合粉末を調製することが好ましい。そこで、Mo 粉末のみの処理による Mo 粒子扁平化条件の最適化検討を、ジルコニアポット及びジルコニアボールを用いた遊星ボールミル処理にて実施した。公転回転数 160rpm、自転公転比 2.25 の容器回転条件

で、Mo 粉末体積率を 1%として、15hr、30hr 及び 45hr の遊星ボールミル処理を行って得られた Mo 粉末の電子顕微鏡写真を図 183(a)～(c)に示す。45hr の処理により、大部分の Mo 粒子が 50 μ m 程度まで扁平化した。したがって今後は、平均粒径 6.4 μ m の Mo 粉末 (のみ) を用いて、Mo 粉末体積率 1%、容器回転条件を公転回転数 160rpm、自転公転比 2.25 の条件で遊星ボールミル処理を 45hr 行って Mo 扁平粒子からなる Mo 粉末を調製し、共晶セラミックスマトリックス原料粉末と混合することにした。これにより共晶セラミックスの組成ごとに複合粉末の調製条件を検討する必要がなくなった。



(a) 処理時間 15hr (b) 30hr (c) 45hr

図 183 公転回転数 160rpm(自転公転比 2.25)、Mo 粉末体積率 1%の遊星ボールミル処理で得られた Mo 粉末の電子顕微鏡写真

(3)-2-b 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミックス粒子」複合粉末の共晶セラミックス粒子の半熔融凝固による「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造 (担当: JUTEM)

焼結プロセスで製造される扁平 Mo 粒子／焼結セラミックスマトリックス複合材料は公知である [14]が、熔融凝固プロセスにより扁平 Mo 粒子／共晶セラミックスマトリックス複合材料が製造できることは知られていない。一部の共晶セラミックスは一方向凝固により製造できる [15]が、Mo を含む高融点金属と大半のセラミックスとは密度差が大きく、一方向凝固では高融点金属粒子が共晶セラミックスマトリックスに均一に分散した複合材料が得られるとは考え難いからである。

本研究では、扁平 Mo 粒子と熔融させた共晶セラミックスマトリックスを加圧成形することで、扁平 Mo 粒子が均一に分散した扁平 Mo 粒子／共晶セラミックスマトリックス複合材料を初めて実現し、室温及び高温の機械的特性を、同じ組成の扁平 Mo 粒子／焼結セラミックスマトリックス複合材料と比較した。

高融点金属は名称通り高融点ではあるが 1500 $^{\circ}$ Cのような高温では強度は低く、Mo もその例外ではない。したがって、Mo 扁平粒子／共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスには、機械的強度の温度依存性が特に低い共晶セラミックスを適用することが望ましい。

はじめに、Mo 扁平粒子／共晶セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスには、融点が 1890 $^{\circ}$ C程度と高く、機械的強度の温度依存性が特に低いことが期待できる RE α O/RE β O 共晶セラミックスの適用を試みたが、融液の成形用黒鉛ダイスからの流出と成形用黒鉛ダイスとの反応を抑制することが困難であった。次いで、同マトリックスに、融点が 1620 $^{\circ}$ C程度と比較的低く、黒鉛材との反応性が低いと思われる RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O 凝固セラミックスの適用を試みた。これにより、融液の成形用黒鉛ダイスからの流出と成形用黒鉛ダイスとの反応は抑制できたが、得られた複合材料は高温強度が低く、目標との乖離が大きかった。

そこで、融点が 1720 $^{\circ}$ C程度と比較的低いにも関わらず高温強度が高いことが知られている Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックス [16]の適用を試みた。融液の成形用黒鉛ダイスからの流出も成形用黒鉛ダイスとの反応も認められなかったため、Mo 扁平粒子／Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温～高温の曲げ強度及び破壊靱性を評価し、同じ組成の焼結セラミックスマトリックス複合材料と比較した。

また、複合材料における扁平 Mo 粒子の含有割合が大きくなれば、複合材料の破壊靱性は向上し高温強度は低下することが予想される。Mo は密度が大きいため、その含有割合が大きくなると、得られる複合材料の密度が大きくなるので、Mo 粒子の含有割合は、体積割合で 20%を上限として検討した。

(扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料について)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスが公知の組成物であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料では、マトリックスが本研究の計画に則った組成物ではないが、前述の通り、扁平 Mo 粒子/共晶セラミックスマトリックス複合材料自体が従来にない複合材料であり、高温高強度が期待できる上に、プロセス上の問題がなく製造できる唯一の扁平 Mo 粒子/共晶セラミックスマトリックス複合材料である。したがって、現時点では、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料が、扁平 Mo 粒子/共晶セラミックスマトリックス複合材料と扁平 Mo 粒子/焼結セラミックスマトリックス複合材料との室温及び高温の機械的特性の相違に関する基礎的知見を得るには最適な複合材料であると考えられる。

なお、 Al_2O_3 は燃焼ガス暴露耐性が良くないことが知られているので、後述の「(4)-b 溶射による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立」にて、Mo 扁平粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の皮膜に、マトリックスと同じ組成の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックスではなく、燃焼ガス暴露耐性が良く、マトリックスの構成相の一つと同じ組成の GdAlO_3 単相を選択することで、複合材料としての高温耐環境性の向上を目指す。

以下、マトリックス組成ごとに、製造検討した「高融点扁平金属粒子/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料について説明する。

(i) 扁平 Mo 粒子/ $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(ii) Mo 扁平粒子/ $\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$ セラミックスマトリックス複合材料

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(iii) 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料

[扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形試験]

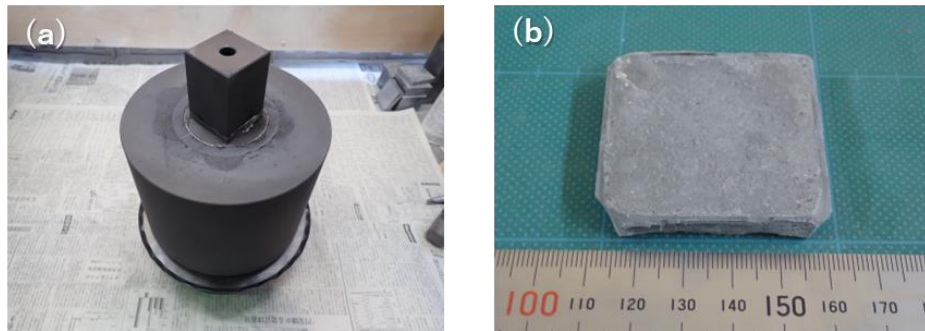
上述のとおり、扁平 Mo 粒子/ $\text{RE}\alpha\text{O}/\text{RE}\beta\text{O}$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料は成形が困難であり、扁平 Mo 粒子/ $\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\epsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$ セラミックスマトリックス複合材料は高温強度が極端に低いという問題があった。そこで、公知の共晶セラミックスではあるが、融点が比較的低いにも関わらず高温強度が高い $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスをマトリックスとして、Mo 扁平粒子複合材料の成形試験を実施した。なお、 Al_2O_3 は 1500°C の高速燃焼ガスにより腐食されることが知られているので、後述する「(4)-b 溶射による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立」にて、皮膜組成に、マトリックスの構成相の一つである GdAlO_3 を選択する方針とした。

上記「(3)-2-a 「高融点扁平金属粒子/共晶セラミックス粒子」複合粉末の製造」における検討にて 45h の遊星ボールミル処理を行って得られた Mo 粉末と、 $77\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23\text{Gd}_2\text{O}_3$ 組成の粉末をボールミル混合して、得られる複合材料にて Mo の体積割合が 10%及び 20%になる比率の「Mo 扁平粒子/ $77\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}23\text{Gd}_2\text{O}_3$ 」複合粉末を調製した。得られた複合粉末を内寸 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ の黒鉛ダイス内に充填して加熱しながら、 30MPa の面圧で加圧した。 1700°C でマトリックスが溶融することを確認し、同温度で昇温を停止して冷却して Mo の体積割合が 10%及び 20%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料を製造した。上述のとおり、複合材料の密度を抑制する（重たくなりすぎないようにする）ために Mo の体積割合の上限を 20%と設定したが、ここで、Mo の体積割合が 10%の複合材料も製造したのは、扁平 Mo 粒子の体積割合が曲げ強度の温度依存性及び破壊靱性に与える影響を調べるためである。

また、比較のために、マトリックスを溶融凝固ではなく焼結させて、Mo の体積割合が 10%及び 20%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /焼結セラミックスマトリックス複合材料を製造した。ホットプ

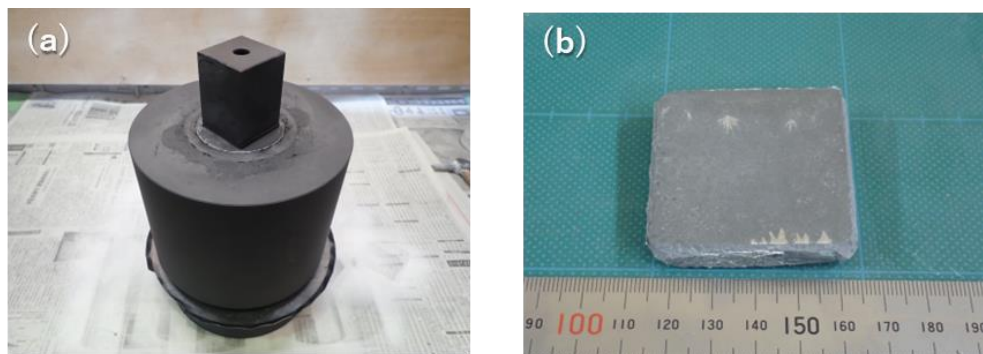
プレス時の最高温度を 1600℃として同温度で 1 時間保持した以外は扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /共晶セラミックスマトリックス複合材料と同様にして扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /焼結セラミックスマトリックス複合材料を製造した。さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ マトリックスのみからなる共晶セラミックス及び焼結セラミックスを、それぞれの複合材料と同じ条件で製造した。

Mo の体積割合が 10%及び 20%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /共晶セラミックスマトリックス複合材料成形試験後の黒鉛ダイスの写真、及び黒鉛ダイスから取り出した同複合材料の外観写真を図 184(a) (b) 及び図 185(a) (b) に、また、黒鉛ダイスから取り出した Mo の体積割合が 10%及び 20%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /焼結セラミックスマトリックス複合材料の外観写真を図 186(a) 及び (b) に示す。Mo の体積割合が 10%の場合でも 20%の場合でも、熔融マトリックスの流出がほとんどなく、得られた複合材料の黒鉛ダイスからの離型性も比較的良かった。



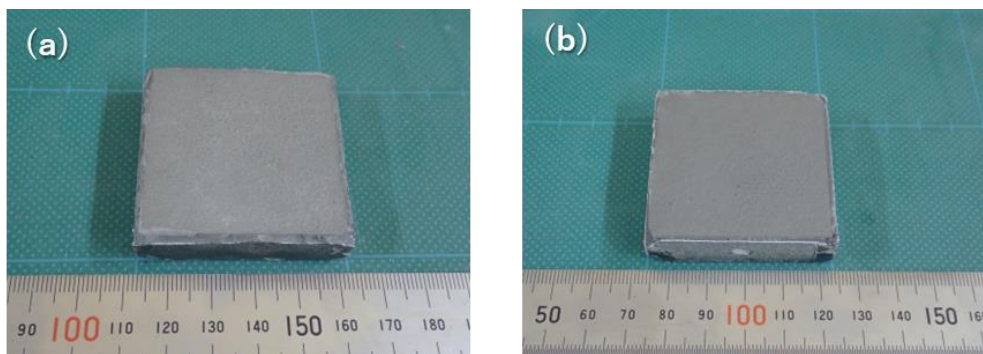
(a) 加圧成形後の黒鉛ダイスの写真 (b) 外観写真

図 184 10 体積%扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料



(a) 加圧成形後の黒鉛ダイスの写真 (b) 外観写真

図 185 20 体積%扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料



(a) Mo 体積割合 10%

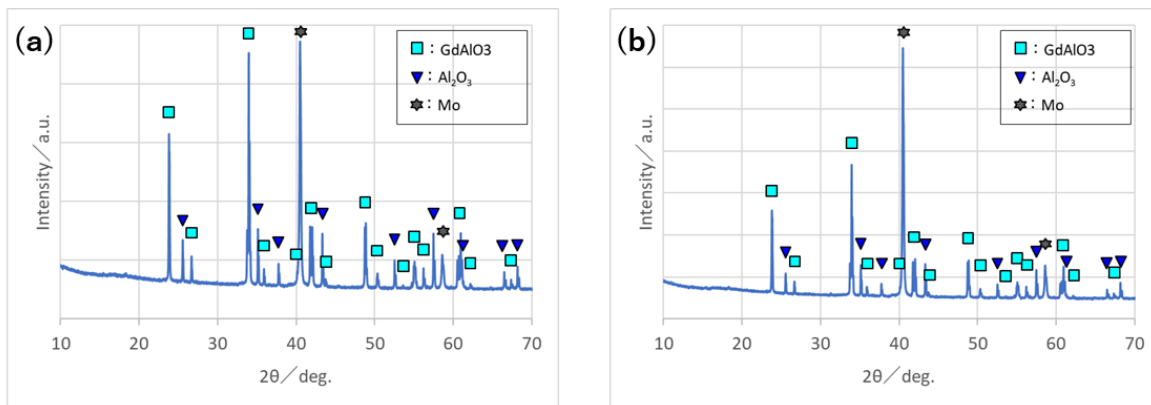
(b) Mo 体積割合 20%

図 186 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の外観写真

[扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の組織構造]

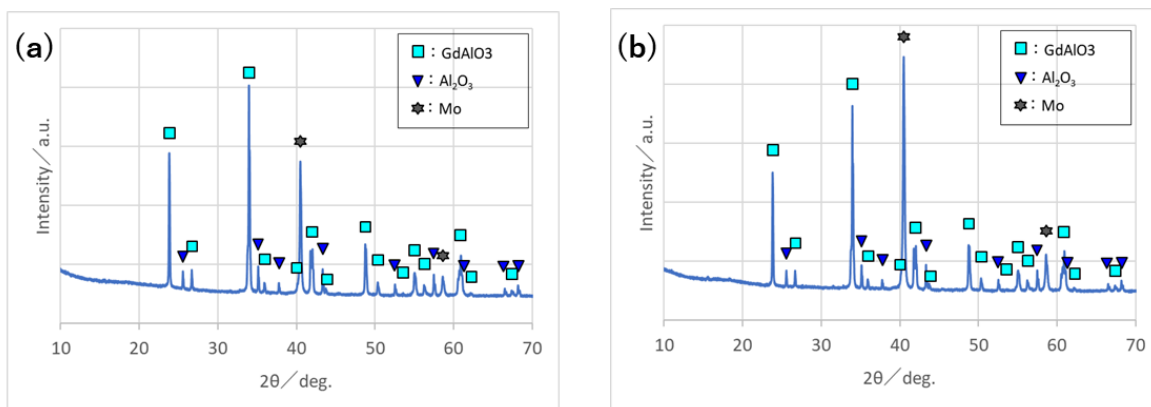
ホットプレスにより加圧成形して得られた Mo の体積割合が 10%及び 20%の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セ

ラミックスの粉末 X 線回折パターンを図 187(a)及び(b)に、Mo の体積割合が 10%及び 20%の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスの粉末 X 線回折パターンを図 188(a)及び(b)に、また、マトリックス成分のみからなる共晶セラミックス及び焼結セラミックスの粉末 X 線回折パターンを図 189(a)及び(b)に示す。得られた複合材料のマトリックスと、マトリックス成分のみからなる共晶セラミックスは、X 線回折分析によりいずれも Al_2O_3 及び GdAlO_3 と特定された。



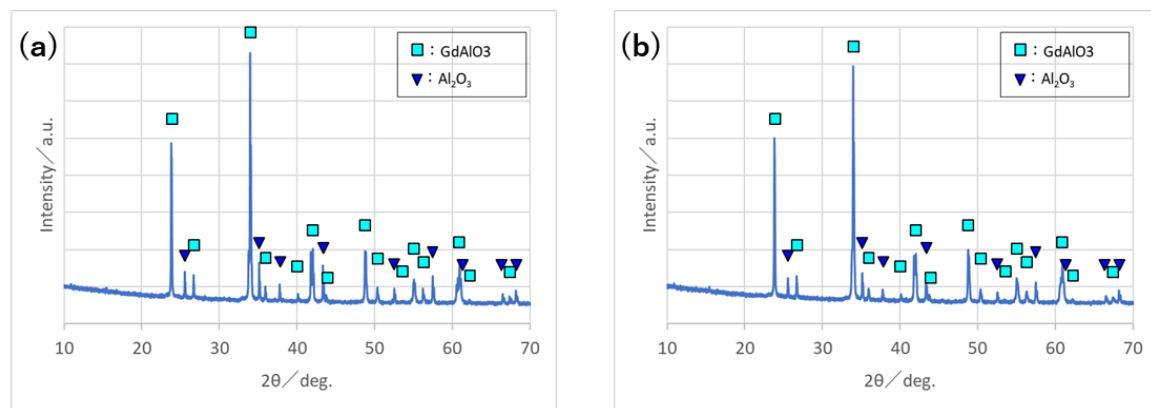
(a) Mo 体積割合 10% (b) Mo 体積割合 20%

図 187 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の粉末 X 線回折パターン



(a) Mo 体積割合 10% (b) Mo 体積割合 20%

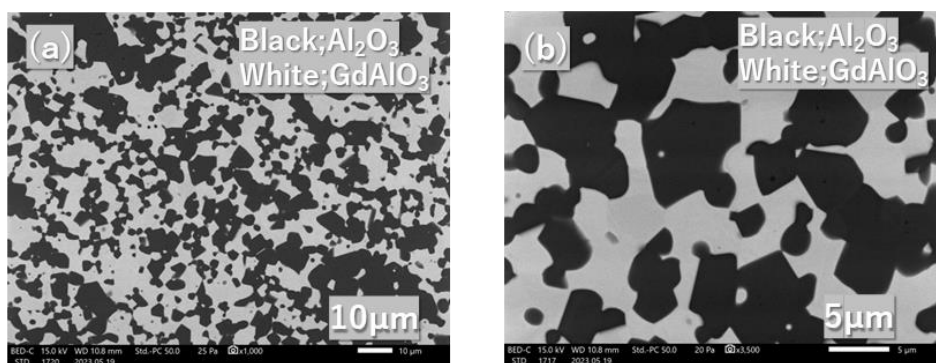
図 188 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の粉末 X 線回折パターン



(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックス (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックス

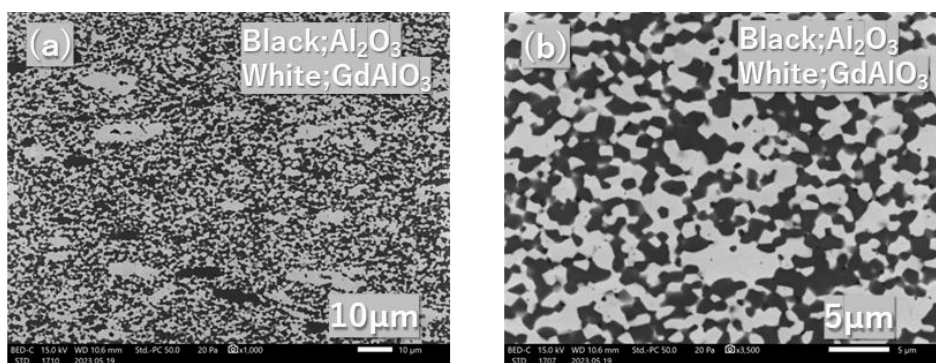
図 189 粉末 X 線回折パターン

ホットプレスにより加圧成形して得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックス及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスのホットプレス時の加圧方向に平行な断面の電子顕微鏡写真を図 190(a) (b)及び図 191(a) (b)に示す。また参考のためにブリッジマン法による一方向凝固により製造した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスの断面の電子顕微鏡写真を図 192 に示す。



(a) 低倍率電子顕微鏡写真 (b) 高倍率電子顕微鏡写真

図 190 加圧成形により製造された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスの断面の電子顕微鏡写真



(a) 低倍率電子顕微鏡写真 (b) 高倍率電子顕微鏡写真

図 191 加圧成形により製造された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスの断面の電子顕微鏡写真

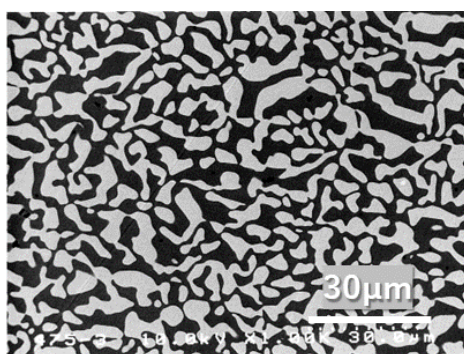
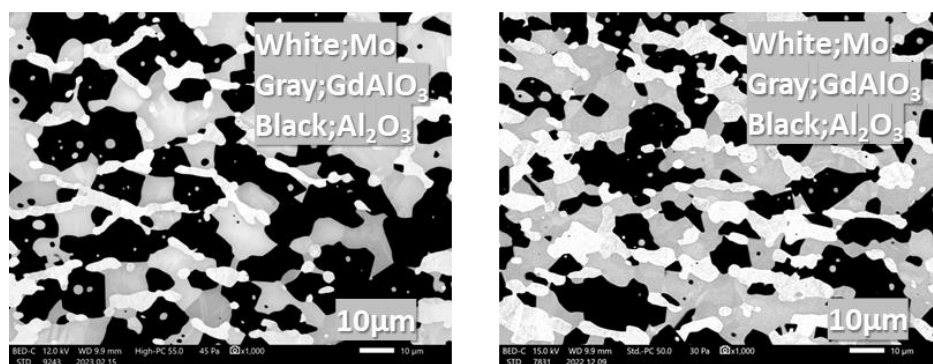


図 192 一方向凝固により製造された $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスの断面の電子顕微鏡写真

一方向凝固により得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスがラメラ状の共晶組織を有するのに対して、加圧成形して得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスの組織は、ラメラ状共晶組織ではなく、焼結セラミックスでもよく見られる板状粒組織に近いように見える。ホットプレスでは、一方向凝固の場合と比べると、冷却時に試料全体の温度が低い速度で一様になりやすく凝固時の温度勾配が小さくなりやすいと思われるので、小さな温度勾配による凝固が凝固組織の形成に影響を与えた可能性があると考えられる。一方、加圧成形して得られた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスの組織は微細な等軸結晶粒組織であった。

得られた扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料及び扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の、ホットプレス時の加圧方向に平行な断面の電子顕微鏡写真を図 193(a) (b) 及び図 194(a) (b) に示す。扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料のマトリックスの組織は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックス単体の組織とほぼ同様に見えるが、扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の組織は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックス単体の組織より明らかに大きい。その理由は明らかでないが、扁平 Mo 粒子の表面が核生成のポイントになるなど、マトリックスの凝固現象に影響を与えた可能性はあると思われる。

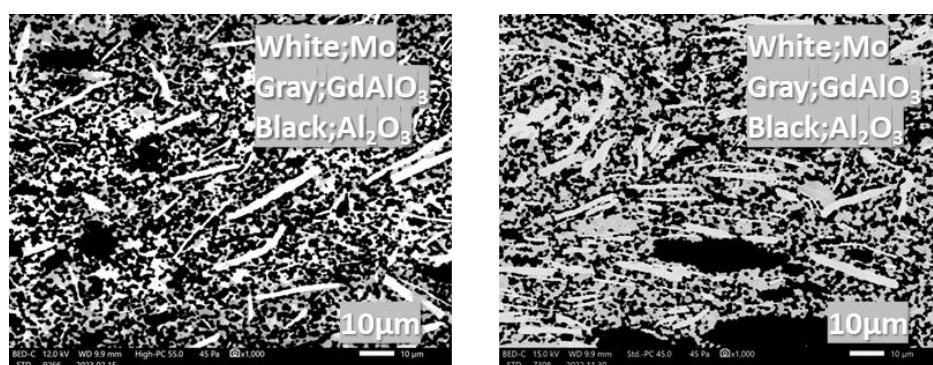
また、扁平 Mo 粒子の形状が、Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料と扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料とで異なる。扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の扁平 Mo 粒子は直線的で、おそらく複合材料成形前の形状をほぼ維持していると思われるのに対して、扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の扁平 Mo 粒子は直線性が低いように見える。共晶セラミックスマトリックス複合材料は成形温度が 1720°C と高いので、Mo の再結晶が進行しその形状が変化した可能性がある。



(a) Mo 体積割合 10%

(b) Mo 体積割合 20%

図 193 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形時の加圧方向に対して垂直な断面の電子顕微鏡写真



(a) Mo 体積割合 10%

(b) Mo 体積割合 20%

図 194 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の成形時の加圧方向に対して垂直な断面の電子顕微鏡写真

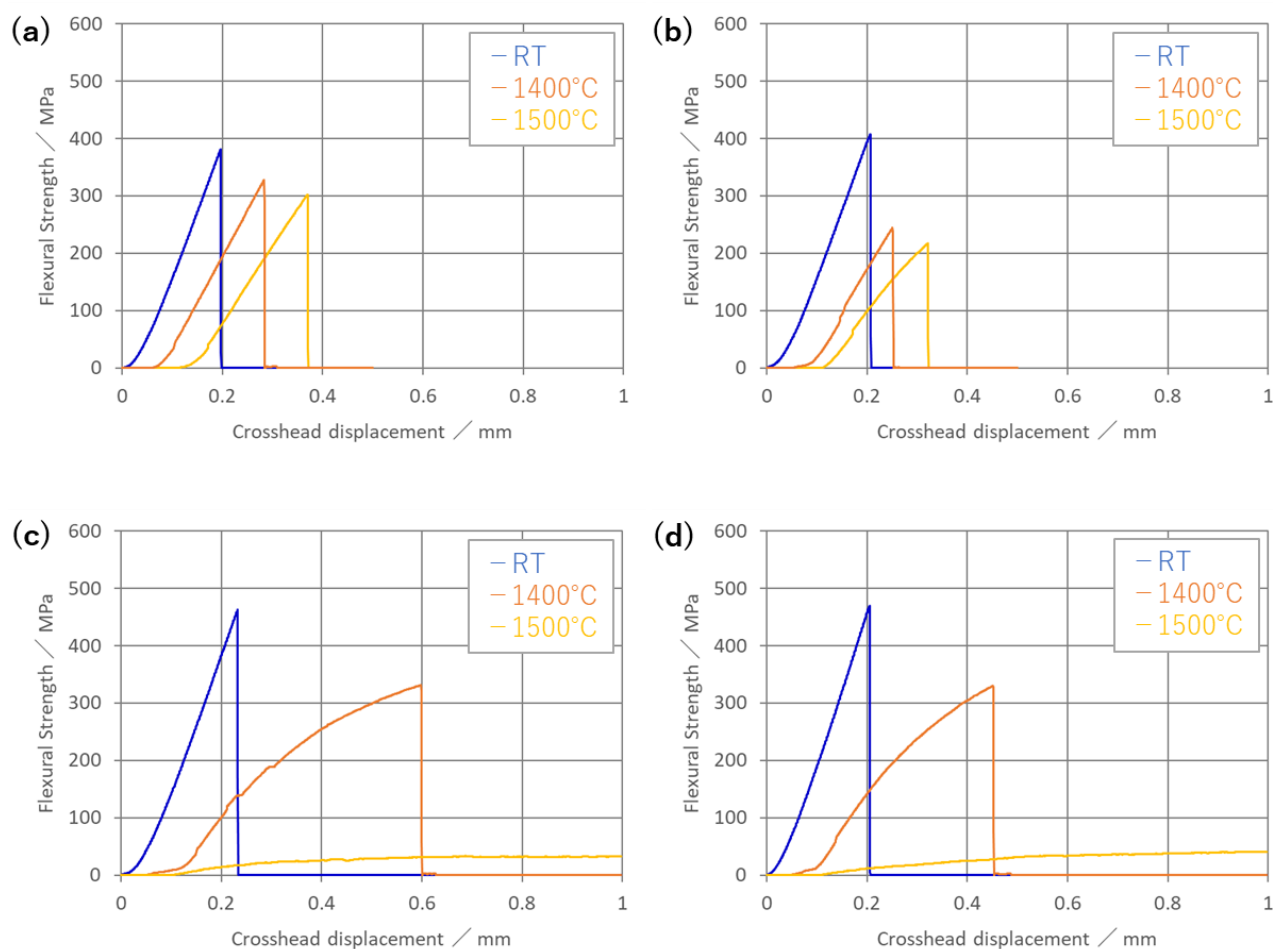
[扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の特性]

(曲げ強度)

得られた複合材料から試験片を採取して、JIS R 1601 に準じて室温及び高温の曲げ試験を実施した。得られた複合材料の室温、 1400°C 及び 1500°C の曲げ強度を表 14 に記し、室温、 1400°C 及び 1500°C の曲げ試験時の強度－変位曲線を図 195(a)～(d) に示す。

表 14 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶・焼結セラミックスマトリックス複合材料の曲げ強度

マトリックス	Mo体積割合	曲げ強度			強度維持率 (1500°C/室温)
		室温	1400°C	1500°C	
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックス	10%	381MPa	328MPa	288MPa	76%
	20%	408MPa	244MPa	217MPa	53%
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックス	10%	464MPa	322MPa	35MPa	8%
	20%	470MPa	330MPa	41MPa	9%



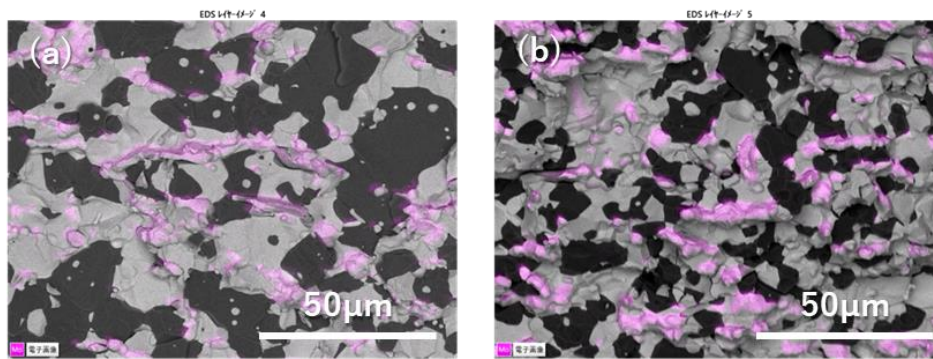
(a) Mo10vol%共晶セラミックスマトリックス (b) Mo20vol%共晶セラミックスマトリックス
(c) Mo10vol%焼結セラミックスマトリックス (d) Mo20vol%焼結セラミックスマトリックス
図 195 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ セラミックスマトリックス複合材料の
室温、1400°C及び1500°Cの曲げ試験時の強度-変位曲線

Mo の体積割合が 10%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度、1400°C及び1500°Cの曲げ強度は、381MPa、328MPa及び288MPaであり、室温曲げ強度に対する1500°Cの強度維持率は76%であった。Mo の体積割合が 20%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度、1400°C及び1500°Cの曲げ強度は、408MPa、244MPa及び217MPaであり、室温曲げ強度に対する1500°Cの強度維持率は53%であった。

一方、Mo の体積割合が 10%の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度、1400°C及び1500°Cの曲げ強度は、464MPa、322MPa及び35MPaであり、室温曲げ強度に対する1500°Cの強度維持率は8%であった。Mo の体積割合が 20%の扁平 Mo 粒子/

Al₂O₃/GdAlO₃ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度、1400℃及び 1500℃の曲げ強度は、470MPa、330MPa 及び 41MPa であり、室温曲げ強度に対する 1500℃の強度維持率は 9%であった。

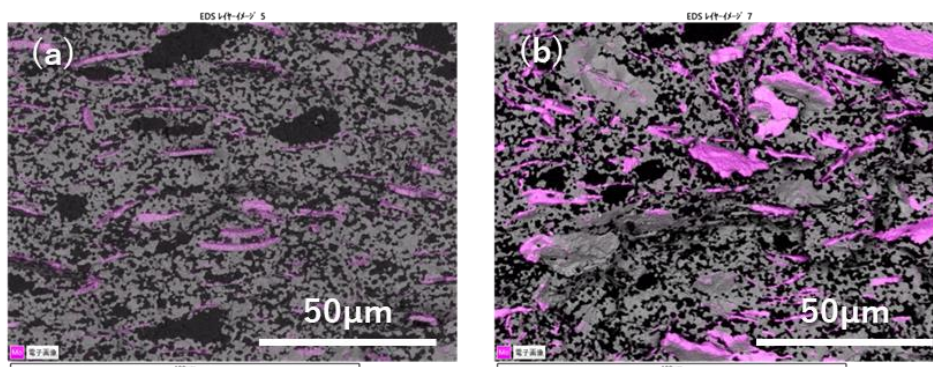
室温曲げ試験後の破面の電子顕微鏡写真及び同写真にて EDS による Mo マッピングデータを重ねて表示した（実質的には Mo 粒子が着色された）写真を図 196(a) (b)及び図 197(a) (b)に示す。Mo 粒子とマトリックスとの間で凹凸が大きく、Mo 粒子がクラック進展の阻害因子として機能したと思われる。



(a) Mo 体積割合 10%

(b) Mo 体積割合 20%

図 196 扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の破面の電子顕微鏡写真 (Mo に着色)



(a) Mo 体積割合 10%

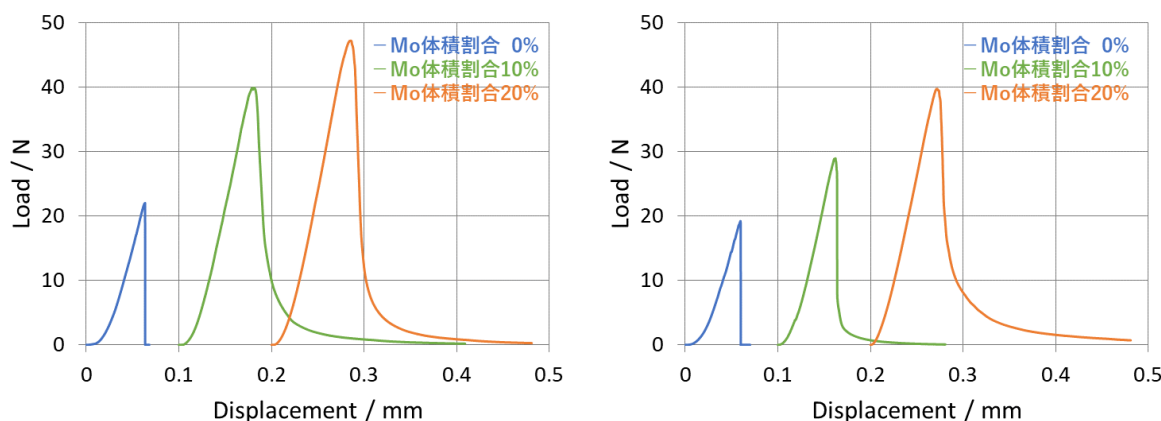
(b) Mo 体積割合 20%

図 197 扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の破面の電子顕微鏡写真 (Mo に着色)

(破壊靱性)

得られた複合材料、共晶セラミックス及び焼結セラミックスの室温破壊靱性を、SiC 繊維/RE δ O/RE ε O/RE ζ O セラミックスマトリックス複合材料の破壊靱性測定と同じ方法で測定した。破壊靱性試験時の Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックス及び扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の荷重変位曲線を図 198(a)に、また、Al₂O₃/GdAlO₃ 焼結セラミックス及び扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の荷重-変位曲線を図 198(b)に示し、その結果を表 15 にまとめて記す。

扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃/共晶セラミックスマトリックス複合材料の破壊靱性値は、Mo 体積割合 10%の場合が 7.7MPa・m^{1/2}、Mo 体積割合 20%の場合が 8.8MPa・m^{1/2} であり、扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃/焼結セラミックスマトリックス複合材料の破壊靱性値は、Mo 体積割合 10%の場合が 5.5MPa・m^{1/2}、Mo 体積割合 20%の場合が 7.7MPa・m^{1/2} であった。また、扁平 Mo 粒子を含まない共晶セラミックス及び焼結セラミックスの破壊靱性値は 4.2MPa・m^{1/2} 及び 3.6 MPa・m^{1/2} であった。



(a) 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料 (Mo 体積割合 0%を含む)
 (b) 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料 (Mo 体積割合 0%を含む)
 図 198 破壊靱性試験時の荷重変位曲線

表 15 扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ セラミックスマトリックス複合材料の破壊靱性値

マトリックス	破壊靱性値 ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)		
	Mo 0vol%	Mo 10vol%	Mo 20vol%
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックス	4.2	7.7	8.8
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックス	3.6	5.5	7.8

(まとめ (考察を含む))

以上のとおり、扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ /共晶セラミックスマトリックス複合材料は、Mo 粒子体積割合 10%の複合材料で、室温曲げ強度が 381MPa、1400℃及び 1500℃の曲げ強度維持率(／室温曲げ強度)が 67%及び 64%、破壊靱性値が $7.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、Mo 粒子体積割合 20%の複合材料で、室温曲げ強度が 408MPa、1400℃及び 1500℃の曲げ強度維持率(／室温曲げ強度)が及び 53%、破壊靱性値が $7.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料は微細等軸結晶粒組織からなっており、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料は、粗大板状粒組織に似た粗大ラメラ状組織からなっている。一般的には、微細等軸結晶粒組織のセラミックスは高強度低靱性、粗大板状粒組織のセラミックスは低強度高靱性という傾向があり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度と破壊靱性は、ほぼその傾向通りといえる。扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料と、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の破壊靱性値の差は、このマトリックスの組織構造の違いに加えて、扁平 Mo 粒子の形状の違いの影響もあるのではないかとと思われる。破面の電子顕微鏡写真からはわかりにくいですが、断面の電子顕微鏡写真によれば、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の扁平 Mo 粒子が直線的であるのに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の扁平 Mo 粒子は直線性が低いように見える。このような形状の粒子は、他の粒子との接触機会が増えるはずで、成形温度がより高いことも加味されて、粒子同士が固着しやすく複合材料の内部で網目状になっている可能性があると思われる。高靱化に寄与する扁平 Mo 粒子が分散して存在するよりも網目状に存在する方が複合材料の破壊靱性も高くなると思われ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料では後者のような構造が形成されたために、前者のような構造の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料より破壊靱性値が高くなったのではないかとと思われる。

(3)-3-a 高温高耐環境性共晶セラミックス繊維への皮膜形成技術の確立 (担当: JUTEM)

共晶セラミックス繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料を、繊維とマトリックスとを反応させずに成形するためには、共晶セラミックスとも熔融マトリックスとも反応せず、成形時に高温に加熱されても欠陥が生じない皮膜を共晶セラミックス繊維に形成する必要がある。熔融マトリックスとの反応についての検討は(3)-3-bにて実施するミニコンポジットの試作に委ね、本実施項目では、高温に加熱されても欠陥が生じない皮膜の形成を目的として検討を行った。

白金族金属を含む高融点金属は、多くの熔融酸化物との反応性が低いので、共晶セラミックス繊維に形成する皮膜には高融点金属の適用を検討した。具体的には、高融点で特に化学的安定性が高いIrと、単体金属として最も融点が高いWの適用を検討した。皮膜形成方法としては、PVD法及びCVD法を選択したが、CVD法で皮膜形成できるのはWのみである。高温高耐環境性共晶セラミックス繊維への皮膜形成技術としては、PVD法によるIr皮膜の形成技術と、PVD法及びCVD法によるW皮膜の形成技術について検討した。

(3)-3-b マトリックスの半熔融凝固による「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作（担当：JUTEM）

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(4)-a 原料塗布層の加熱による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立（担当：日本大学）

SiC繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料及び高融点扁平金属粒子／共晶セラミックスマトリックス複合材料の耐環境性は、SiC繊維及び高融点扁平金属粒子の耐環境性が隘路になり、共晶セラミックスのそれより劣る。そこで、本実施項目及び次の(4)-bでは、これら複合材料への高温高耐環境性皮膜の形成を検討した。基材（複合材料）への密着性が高く、剥がれやクラック等が生じ難い皮膜を形成するために、皮膜の組成には、マトリックスと同じ組成か、マトリックスの少なくとも一部と同じ組成を選択した。

実施項目(3)-1-cおよび(3)-1-dの複合材料試作検討において得られたSiC繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス複合材料の表面に、マトリックスと同じ組成の塗布層を形成する。実施項目1-(c)の「共晶セラミックス皮膜形成に関する基礎的検討」で求めた最適条件で、塗布層を方向性凝固して、複合材料のマトリックスと同一組成の皮膜の形成試験を実施した。

本実施項目は、1-a-1及び2で見いだされた共晶系から、超高温材料研究センターとのすり合わせより、当初目的とした強度を示したRE δ 0/RE ϵ 0/RE ζ 0系へ、次第に対象となるマトリックス及び皮膜材料が絞り込まれた。最終的には、Sm₂O₃/Sm₂SiO₅共晶系及びRE δ 0/RE ϵ 0/RE ζ 0に絞り込まれたため、本項目では、前記2つの共晶系について成膜実験を進めた。なお、Sm₂O₃/Sm₂SiO₅共晶が検討されている間、複合材料秤の複合材料として、超高温材料研究センターで試作したSiC繊維/SiO₂マトリックス複合材料を基材として用いた。

実施項目1-(c)で説明したとおり、均質な皮膜を得るには、SiC繊維/共晶セラミックス複合材料への皮膜組成物融液の濡れ性および皮膜組成物融液とSiCの化学反応性を制御する必要がある。実施項目1-(c)では、レーザー加熱法が最も優れることから、本項目での成膜方法はレーザー加熱法に絞った。しかし、凝固成膜の成膜に発生する問題点を整理する目的で、電気炉を用いて皮膜組成物を複合基材表面で熔融させる実験を進めた。皮膜共晶組成としては、2021年度時点で複合材料のマトリックスとして超高温材料研究センターにおいて検討したSm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶、および最終的に複合材料のマトリックスとして超高温材料研究センターにおいて検討したRE δ 0/RE ϵ 0/RE ζ 0に注力した。

具体的な検討項目は以下の通りである。

- (i) 電気炉を用いた問題点の整理 皮膜組成：Sm₂O₃/Sm₂SiO₅共晶
- (ii) 電気炉を用いた問題点の整理 皮膜組成：RE δ 0/RE ϵ 0/RE ζ 0
- (iii) 基材：SiC繊維/SiO₂マトリックス複合材料、皮膜組成：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶
- (iv) 基材：SiC繊維/SiO₂マトリックス複合材料、皮膜組成：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶
中間層：SiC
- (v) 基材：SiC繊維/共晶セラミックス複合材(マトリックス：RE δ 0/RE ϵ 0/RE ζ 0)、

皮膜組成：RE δ O/RE ε O/RE ζ O

(i) 電気炉を用いた問題点の整理 皮膜組成：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶
(結果と考察)

実施項目1-cで記載したとおり、Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶凝固皮膜をレーザ加熱法でSiC基材上に成膜する場合、酸化物融液とSiC基材との濡れ性が問題となった。その他の問題としては、凝固最終段階に発生する層状のクラックである。後者は膜厚を薄くすることで改善されることが予測される。前者の問題の改善策として、基材と皮膜の中間層にアルミナ成分を導入することを検討した。

濡れ性の問題に関して、中間層が形成する条件を検討した。過去の研究において、融液にアルミナ成分が存在するとSiC基材と激しく反応してAl₂O₃ガスとして系外に排出されることが判っている。そこで、中間層としてSmAlO₃焼結体の微粉末を塗布し、さらにその上にSm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶組成物を塗布して、電気炉による凝固皮膜の成膜を試みた。アルミナ成分を含む融液とSiC基材とをあえて反応させることにより融液の濡れ性を改善する手法を検討した。

狭小ゾーン電気炉を用い、電気炉の最高温度を1670℃に設定した。8 mm/minの速い移動速度で試料を加熱した。狭小ゾーン電気炉による加熱はAr気流中で行った。基材は複合材料(マトリックス：SiO₂)を用いた。加熱により得られた試料の外観を図199に示す。皮膜組成物は溶融したものの、基材と完全に剥離した。



図 199 SmAlO₃を中間層として成膜した試料の外観(雰囲気：Ar、基材：複合材)

一方、超高温電気炉を用い、大気中での熱処理を試みた。1670℃まで昇温し、10分保持したのち、170℃/3時間の速度で1500℃まで降温した。得られた試料の外観を図200に示す。ほぼ均一な皮膜を基材表面に形成することができた。保持時間が10分より長くなると、SiO₂成分のアクティブ酸化に伴い、気泡が生じた。また、冷却速度が170℃/3時間よりも遅くなると、同様に、SiO₂成分のアクティブ酸化に伴い、気泡が生じた。

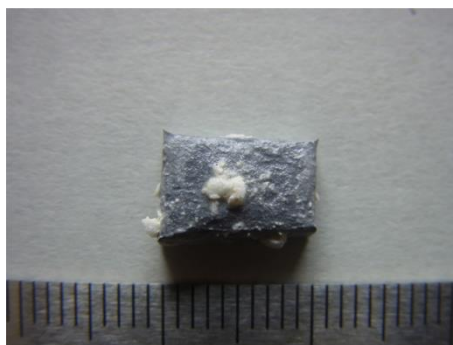


図 200 SmAlO₃を中間層として成膜した試料の外観(雰囲気：大気、基材：複合材)

(まとめ)

Ar中では皮膜が得られなかったことから、これらの結果は、

- ① SiO₂のアクティブ酸化
- ② Al₂O₃成分とSiCとの反応によるAl₂O₃の昇華
- ③ Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶組成物の溶融

が同時に起こるとき、短時間の熱処理で凝固皮膜が得られることを意味する。

(ii) 電気炉を用いた問題点の整理 皮膜組成： $\text{RE}\delta\text{O}/\text{RE}\varepsilon\text{O}/\text{RE}\zeta\text{O}$
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(iii) 基材： SiC 繊維/ SiO_2 マトリックス複合材料、皮膜組成： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶
(結果と考察)

実施項目1-4(c)で述べたように、 SiC 基材に $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成物を塗布し、レーザを照射することにより凝固皮膜を得る場合、融液の多くがレーザ照射時に飛散する。基材と塗布した皮膜組成物の間が密着していない場合、投入した熱量が基材に伝わることがないため、融液のみが強く加熱され、融液飛散につながる例が知られている。融液の飛散を抑制する目的で、皮膜組成物を予め溶射により成膜した試料を用いた。基材には、超高温材料研究センターの供試材を用いた。外観を図201に示す。溶射皮膜はハンドリングで剥離することがない。

レーザ照射による皮膜作製は、実施項目1-(c)と同じ条件で行った。図202に、試料の外観を示す。



図 201 溶射により皮膜組成物を塗布した試料の外観

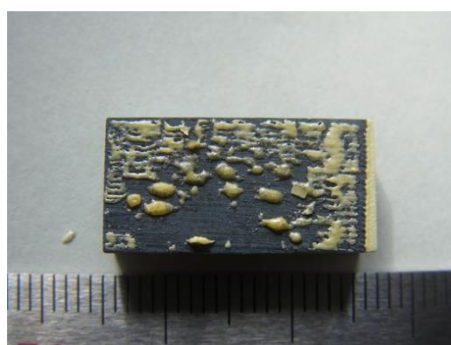


図 202 レーザにより 1300°Cで成膜した試料の外観

(まとめ)

実施項目1-cで記載した結果と同様に、融液の多くがレーザ照射に時に飛散し、均質な皮膜は得られなかった。

(iv) SiC 繊維/ SiO_2 マトリックス複合材料、皮膜組成： $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶
(結果と考察)

実施項目1-(c)で、 $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶凝固皮膜をレーザにより成膜する場合、わずかではあるが凝固皮膜が形成した。凝固皮膜が形成された個所では、中間層として SiC 粒子が $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶凝固組織内に取り込まれた組織を有することから、中間層として1% SiC 粒子を混合した $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成物を塗布し、さらにその上に $\text{Sm}_2\text{SiO}_5/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 共晶組成物を塗布して、レーザによる成膜を試みた。得られた試料の外観を図203に示す。

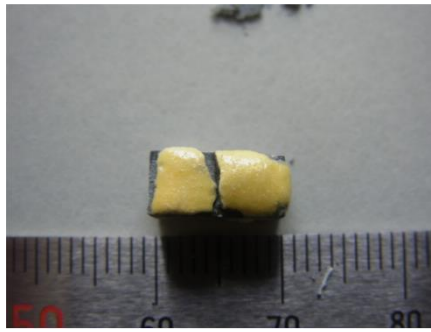


図 203 SiC を中間層として成膜した試料の外観(基材：複合材)

(まとめ)

SiC粒子を添加した層を設けることで、皮膜組成物融液の飛散を防止することができたが、基材との濡れ性は改善されなかった。

- (v) 基材：SiC繊維/共晶セラミックス複合材(マトリックス：RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O)、
皮膜組成：RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O
特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

(まとめ)

以上の結果をまとめると、SiC繊維/SiO₂マトリックス複合材料、皮膜組成：Sm₂SiO₅/Sm₂O₃共晶の場合、共晶酸化物融液と複合材料の濡れ性が悪いため、均質な凝固皮膜を得ることができなかった。分析の結果、共晶皮膜が得られる箇所では、中間層が形成されており、基材のSiC粒子が含まれていた。よって、SiC繊維/SiO₂マトリックス複合材料への成膜では、中間層を設けることが成膜条件として必要になることが示唆された。一方、基材：SiC繊維/共晶セラミックス複合材(マトリックス：RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O)、皮膜組成：RE δ O/RE ϵ O/RE ζ Oの場合、レーザ加熱法により均質な皮膜は形成するものの、成膜後に皮膜を貫通するクラックが生じ、基材内部で剥離が生じた。この問題は、成膜直後のアニール温度を1300℃として、アニール時間を30分とし、かつ、膜厚を薄くすることにより解決した。

(本実施項目の総括)

本項目では、最終的に絞り込まれたレーザ加熱法により成膜を進めた。①予め溶射により皮膜組成物を基材と密着させ、②膜厚を制御し、③凝固皮膜形成後に応力を緩和させる時間を十分設けることで、当初の目的である凝固皮膜の成膜はできるようになった。

残された課題として以下のことが挙げられる。本方法では、基材表面近傍のマトリックスも溶融させるため、皮膜と基材の密着性が強くなりすぎる。そのため、基材内でクラックが発生し剥離につながったことから、基材内部のマクロな構造に合わせた成膜条件の探索が必要であったと思われる。

(4)-b 溶射による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立 (担当：JUTEM)

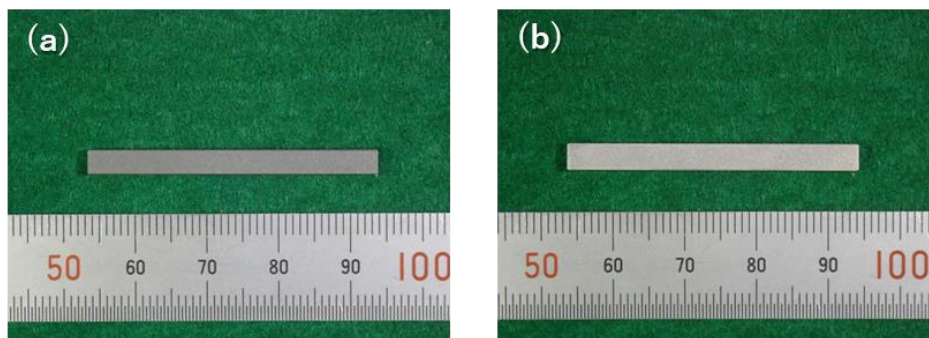
「(3)-1-c マトリックスの半熔融凝固による「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立」にて試作した「SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ Oセラミックスマトリックス」複合材料及び「(3)-2-b 「高融点扁平金属粒子/共晶セラミックス粒子」複合粉末の共晶セラミックス粒子の半熔融凝固による「高融点扁平金属粒子/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造」にて試作した扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃/共晶セラミックスマトリックス複合材料に、溶射により皮膜形成試験を実施した。

(i) SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O マトリックス複合材料への皮膜形成試験

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

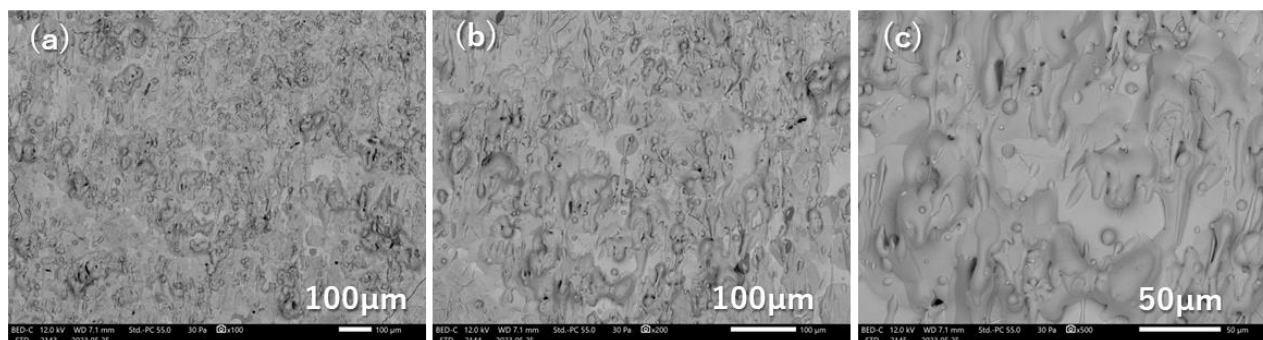
(ii) 扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料への皮膜形成試験

GdAlO₃ 組成の Al₂O₃ 粉末及び Gd₂O₂ 粉末を、水分散媒中で混合して調製したスラリーを噴霧乾燥して造粒粉末を得た。得られた造粒粉末を 1400℃で焼成して溶射材料（溶射原料粉末）を調製した。得られた溶射材料をアセチレン-酸素混合ガスの燃焼フレーム中に投入し、フレーム中で溶融させると同時に燃焼ガス流により加速させ、溶融粉末を扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料に衝突させて皮膜形成した。このときの溶射距離を 150mm とした。皮膜形成前後の扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の写真を図 204(a) 及び(b)に示す。また、皮膜形成後の扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の表面及び断面（基材-皮膜）の電子顕微鏡写真を図 205(a)～(c) 及び図 206(a)～(c)に示す。皮膜内にも、皮膜と複合材料の界面にもクラックが認められたが、気孔は極めて少なく、全体的に（皮膜の表面から複合材料との界面まで）緻密な皮膜が形成された。



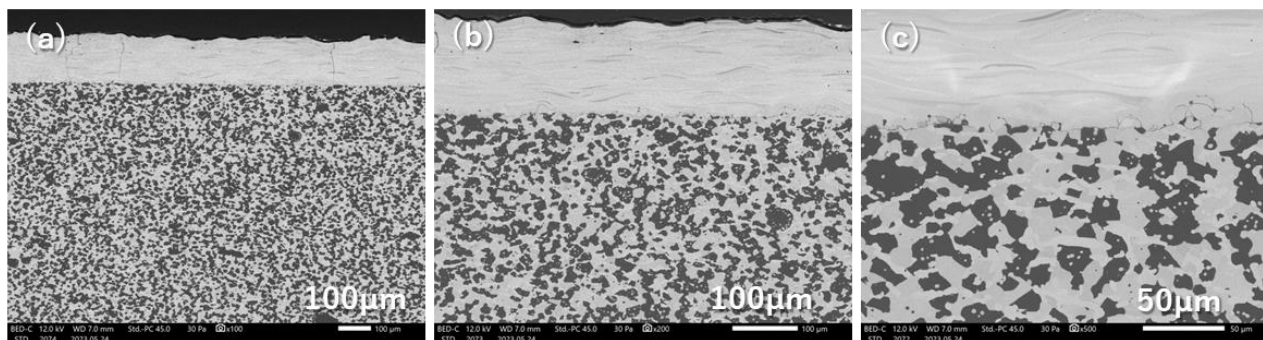
(a) 皮膜形成前 (b) 皮膜形成後

図 204 Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックス皮膜形成前後の SiC 繊維/扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の試験片



(a) 低倍率写真 (b) 中倍率写真 (c) 高倍率写真

図 205 Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックス皮膜が形成された扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の皮膜表面の電子顕微鏡写真



(a) 低倍率写真 (b) 中倍率写真 (c) 高倍率写真

図 206 Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックス皮膜が形成された扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の皮膜-複合材料断面の電子顕微鏡写真

(iii) 高温耐環境性

SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O マトリックス複合材料を基材とした RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O の皮膜形成では、(4)-a にてレーザ加熱により密着性が良い皮膜形成を実現できたが、同実施項目でも説明しているとおおり、微細なクラックが解消できなかったため、RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O 皮膜形成 SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O マトリックス複合材料の高温耐環境性(燃焼ガス暴露耐性)の評価は、本実施項目にてガスフレーム溶射にて皮膜形成した複合材料を用いて実施した。

上記皮膜形成試験で得られた SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O マトリックス複合材料及び複合材料扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料について、次のようにして高温高速燃焼ガス暴露試験を実施した。試験は、上記「(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価」にて実施した高温高速燃焼ガス暴露試験で用いた試験装置を用いて、同じ条件、すなわち、プロパンガスを燃焼させて、燃焼器出口温度 1500°C、供試体入口圧力 200kPa、ガス流速 150m/s にて 5 時間の暴露試験を実施して、複合材料及び皮膜の組織構造の変化を観察した。また、試験前後の曲げ強度を測定して、強度維持率(試験後の曲げ強度/試験前の曲げ強度)を求めた。

[SiC 繊維/RE δ O/RE ϵ O/RE ζ O マトリックス複合材料]

特許出願等を予定しているため、本書には掲載しない。

[扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料]

燃焼ガス暴露試験前後の皮膜形成扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の外観写真、断面(皮膜-複合材料)の電子顕微鏡写真及び複合材料内部の電子顕微鏡写真を図 207(a)(b)、図 208(a)~(c)及び図 209(a)(b)に示す。

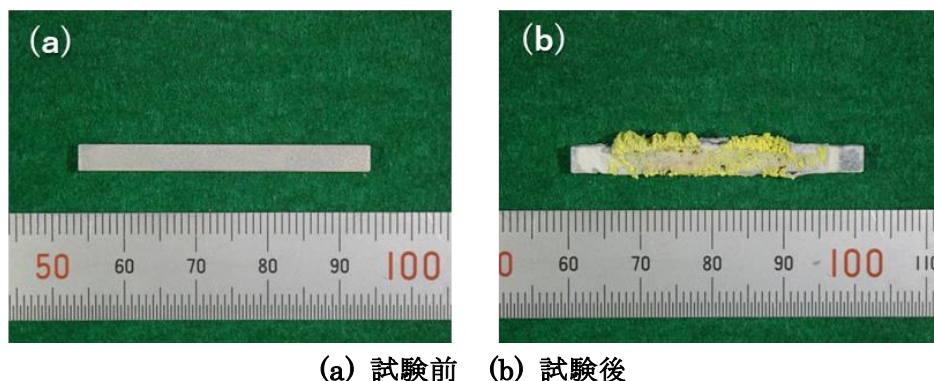
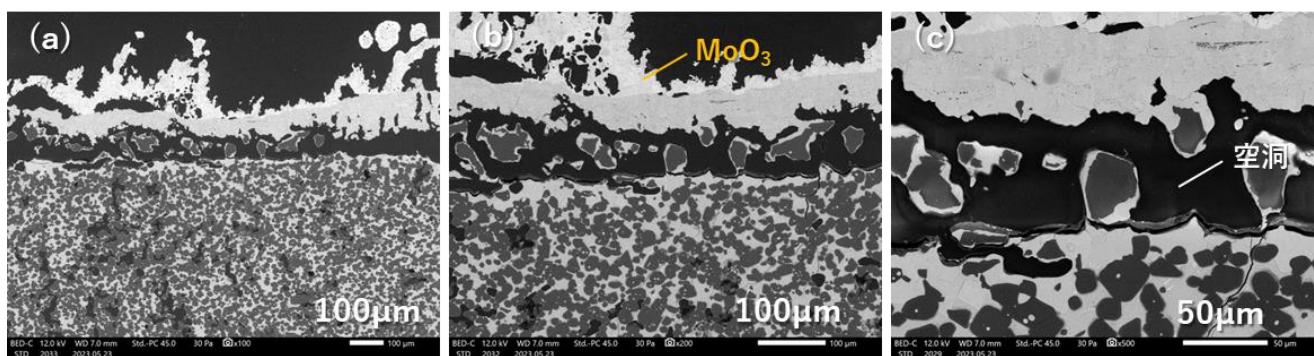
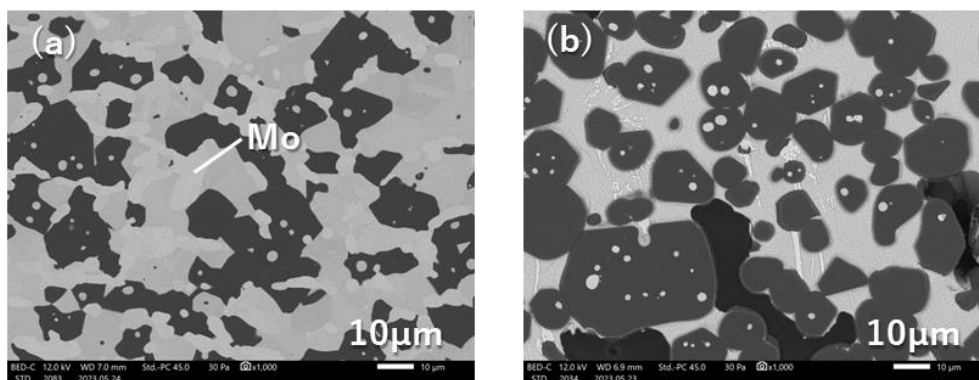


図 207 高温高速燃焼ガス暴露試験前後の皮膜形成された扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料



(a) 低倍率写真 (b) 中倍率写真 (c) 高倍率写真

図 208 高温高速燃焼ガス暴露試験後の皮膜形成された扁平 Mo 粒子/Al₂O₃/GdAlO₃ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の皮膜-複合材料断面の電子顕微鏡写真



(a) 暴露試験前 (b) 暴露試験後

図 209 高温高速燃焼ガス暴露試験前後の
皮膜形成された扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶セラミックスマトリックス複合材料の
複合材料内部の断面の電子顕微鏡写真

GdAlO_3 皮膜の上に MoO_3 の生成が認められ、皮膜と複合材料の間の一部が空洞になっていた。また、複合材料内部からは Mo 粒子は確認されず、EDS により Mo 元素が GdAlO_3 内に存在していることが確認された。

(考察 (課題を含む))

GdAlO_3 皮膜のクラック等の貫通欠陥を通じて侵入した酸素により複合材料表面の扁平 Mo 粒子が酸化されてガス化し、 GdAlO_3 皮膜の欠陥を通じて皮膜表面に排出され、皮膜表面で MoO_3 として析出したものと思われる 1500°C という温度では Mo の酸化進行速度が著しく速く、複合材料内部の Mo 粒子まで急速に酸化が進んだものと思われる。

Mo のような、高融点ではあるものの耐酸化性が悪い金属を、酸素を含むガスに暴露される環境で使用する耐熱材料に適用するためには、容易ではないが、貫通欠陥がなく、使用時にも貫通欠陥が生じない皮膜の形成技術が要求される。溶射による皮膜形成の場合は、皮膜に基材 (複合材料) と熱膨張率が近い組成物を選択することは当然ながら、基材の熱膨張率を高い温度で予加熱し、溶射終了後に徐冷するなどして、熱応力発生を抑制しながら緻密な皮膜を形成することが必要と思われる。

参考文献

- [1] Caren Gatzen, et al., “ YAlO_3 -A novel environmental barrier coating for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ceramic matrix composites”, *Coatings* 2019, **9**, 609.
- [2] 「超高温耐熱材料 MGC の創製・加工技術研究開発」事後評価報告書, p52-p60 (平成 19 年)
- [3] Phase Equilibria Diagrams Online, The American Ceramic Society
- [4] O. Fabrichnaya, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, and A. Navrotsky, *Scand. J. Metall.*, **30** [3] 175-183 (2001).
- [5] O. Fabrichnaya, G. Savinykh, and G. Schreiber, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** [1] 37-49 (2013).
- [6] Ya. S. Tishchenko, *Poroshk. Metall.*, **53** [7-8 (498)] 125-137 (2014); *Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. Transl.)*, **53** [7-8] 469-478 (2014).
- [7] S. Lakiza and L. Lopato, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** [7] 1293-1303 (2011).
- [8] T. H. Le, K. Tang, S. Arnout, A. Malfliet, B. Blanpain, and M. X. Guo, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, **55** [Part 2] 157-164 (2016).
- [9] L. Li, Z. J. Tang, W. Y. Sun, and P. L. Wang, *Phys. Chem. Glasses*, **40** [3] 126-129 (1999)
- [10] L. Li, Z. Tang, W. Sun, and P. Wang, *Phys. Chem. Glasses*, **38** [6] 323-326 (1997).
- [11] H. Nowotny, E. Parthe, R. Kieffer, and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, **85**, 255-272

(1954)

[12] J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, and H. Krieg, *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 5[2] 125-140 (1981).

[13] 希土類製品の製造および使用上の注意事項／ガイドライン, 一般社団法人 新金属協会 希土類部会

[14] Yoshiharu WAKU, Michiyuki SUZUKI, Yoshihiko ODA and Yasuhiko KOHTOKU, *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 103 [7] 713-719 (1995)

[15] Yoshiharu Waku, *The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)*, 26[3] 107-117

[16] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu & Y. Kohtoku, *nature*, 389, 49-52 (1997)

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

本研究で見出したロッド状共晶組織を有する $RE\alpha O/RE\beta O$ 共晶セラミックス繊維は、紡糸ノズルから混入した Mo 粒子が内部に存在し、それが破壊起点になったにも関わらず、目標の 2.5GPa を大きく凌ぐ 3.9GPa の引張強度を示した。本質的にはそれよりさらに高い引張強度を有している可能性があることに加えて、公知のラメラ状共晶組織の $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ 共晶セラミックス繊維と比較して高温暴露後の組織変化が起こり難く、高温暴露耐性により優れることも示唆された。現状では直径が 60 μ m 以上と大きいとはいえ、次世代セラミックス複合材料を構成する耐熱・耐環境性繊維として有望なセラミックス繊維が見出されたと考えている。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

2050年カーボンニュートラル達成に向け、産業界各分野において様々な取り組みがなされている。特に、航空機エンジン／発電用ガスタービンについては、アンモニア混焼や水素混焼による温室効果ガス削減策やその他燃料の多様化も検討されている。本研究にて取り組んだ高温高耐環境性共晶セラミックス複合材料は、燃焼ガス中に含まれる水蒸気腐食性に優れる新たな組成物／強化繊維を見出すことが出来、SiC 繊維／SiC マトリックスセラミックス複合材料の適用に必須な高度な EBC 技術を必ずしも必要としない基礎技術として、その展開に注目頂いている。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本研究にて見出した新規共晶セラミックス繊維は、従来のセラミックス繊維にはない引張強度と高温暴露耐性を有していると考えられ、弊社として重要技術と位置付けており、基本特許の獲得を何より優先させる方針である。基本特許は出願済みなので、発表によりその特許出願の新規性が失われることはないが、現時点で、組成等の重要情報を第三者に開示することは避けたいので、当該共晶セラミックス繊維については、重要情報非開示では発表できない学会発表や論文投稿はすぐには行わない方針であり、防衛装備庁から要請のあった展示に留めている。この展示では、当該共晶セラミックス繊維の組成は非開示とさせていただいた。その他の技術成果の発表については、本年 10～11 月に予定されている最終審査の後を目途に学術誌に投稿する予定である。なお、本研究にて見出した SiC 繊維複合材料については、効果があるマトリックスの組成範囲の特定に時間を要したため、研究期間内の特許出願に至らなかったが、それもほぼ特定でき、現在出願準備中である。

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

プロジェクト全体の連携を密としつつ、円滑に運営していくため、当該年度のキックオフ会議を開催し、実施内容を検討した。また、年度末に成果報告会を開催し、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ、次年度に向けた計画の合理化や推進策などを検討した。また、JUTEM 及び日本大学の間で、研究検討会を、頻りに Web 会議にて開催し、双方が進捗を報告し、課題及び研究方針を共有して意見交換を行い、プロジェクトの総合的な推進に努めた。

共晶セラミックスの組成探索及び複合材料の皮膜形成にあたっては特に情報共有を図った。

JUTEM にて見出した組成物について、その凝固現象の解析や、元素の置換などの検討を日大が実施した。また、溶射皮膜形成用の機材を、JUTEM が試作して日大に提供し、皮膜形成技術及び皮膜形成に伴う現象について意見交換を重ねた。

5. 2 経費の効率的執行

限られた期間内で本委託事業において掲げた最終目標を達成するために、関係者全員が研究経費の効率的執行を強く意識した。弊社内または再委託先との進捗報告にて、研究の進捗を十分把握し、それを踏まえて迅速に研究方針を見直し、業務に必要な物品や外注委託の手配を効率的に行った。特に高額な外注委託については、処理技術及び委託先の本研究への適合性を最小限の委託回数で見極めることができるよう取り組んだ。

6. まとめ、今後の予定

[まとめ]

(1)-a-1 共晶セラミックス材料の組成探索 (担当: JUTEM)

高温耐環境性が優れる共晶セラミックスを見出す目的で、ボタンアーク溶解試験、及び一方向凝固を含む坩堝溶解試験にて組成探索を実施した。公知の平衡状態図からは示唆されない3組成の共晶セラミックスを含む、希土類酸化物のみからなる共晶組織を有する新たな10組成の共晶セラミックスを見出した。また、共晶組織を有さないものの、比較的均一性が良好な凝固組織を有する希土類複酸化物のみからなるセラミックスを見出した。

(1)-a-2 急冷凝固の手法を用いた共晶セラミックス材料の組成探索 (担当: 日本大学)

本実施項目では、既存の状態図を利用した組成探索を行った。成膜手法を鑑み、急冷凝固により微細な共晶組織が得られる組成条件を探索した。

共晶組織の形成が示唆された組成に関して、下記の(i)から(v)の系について調査した。

(i) $\text{LaAlO}_3/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶

(ii) $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 共晶

(iii) $\text{CaYAlO}_4/\text{YAlO}_3$ 共晶

(iv) $\text{CaYAlO}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 共晶

(v) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}/\text{LaAlO}_3/\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 系共晶

上記組成において、急冷凝固により微細な共晶組織が形成することを確認した。(V)に関しては、表面部のみ共晶組織が形成した。1500℃での熱処理でも微細組織が維持されることを明らかにした。

本実施項目にて見いだされた共晶系の、高温における耐食性の評価や一方向凝固材を用いた特性評価など、学術的な基礎研究が残されており、今後順次進めていく予定である。

(1)-b ブリッジマン法による緻密質共晶セラミックス材料の製造と、その耐熱性及び耐環境性の評価 (担当: JUTEM)

実施項目(1)-a-1にて見出したセラミックスについて、燃焼ガス暴露試験(1500℃・流速150m/sec×5時間)及び高温曲げ試験を実施して、燃焼ガス暴露耐性及び曲げ強度温度依存性を調べた。

燃焼ガス暴露試験により試験片が試験片支持材に固着したため、当初計画した燃焼ガス暴露後曲げ強度の測定は実施できなかったが、3組成のセラミックスでは燃焼ガスによる腐食が認められなかった。これら3組成のセラミックスのうち、高温曲げ強度の測定ができた2組成の高融点共晶セラミックスについては、従来の共晶セラミックスと同様に、曲げ強度の温度依存性が低いことを確認した。

燃焼ガスによる腐食が認められなかったセラミックスのうち、2組成の共晶セラミックスの繊維化を検討することにし、2組成のセラミックスを複合材料マトリックスに、また1組成のセラミックスを複合材料皮膜に適用する検討を実施することにした。

(1)-c 共晶セラミックス皮膜形成に関する基礎的検討 (担当: 日本大学)

新規に見出された希土類複酸化物共晶の凝固皮膜を形成させる手法について、基礎的な検討を行い、成膜方法のスクリーニングと改善を行った。皮膜組成物のみ溶融凝固させる手法として、以下の加熱法を検討し、最終的に温度制御可能な電気炉加熱法と入熱量の制御が可能なレーザー加熱法に絞った。特に、レーザー加熱法では、溶融凝固を 1300℃の電気炉内で行わせることによりほぼクラックのない皮膜が得られるようになり、研究の終盤に問題となってきた SiC 基材と共晶セラミックス融液との反応性の問題についてもその改善法を見出すことができた。

- (i) 集光加熱法
- (ii) 電気炉加熱法
- (iii) プラズマフレイム法
- (iv) プラズマアーク法
- (v) レーザ加熱法

基材に塗布された塗膜表面への投入熱量の調節、それによる皮膜融液と基材の化学反応の制御による皮膜組織の均質性の改善等に課題があり、今後、新規材料の表面加工技術に関する研究として取り組む予定である。

(2)-a 超高温微細径繊維溶融紡糸装置の設計及び製作 (担当: JUTEM)

共晶セラミックス繊維の溶融紡糸が可能な、最高使用温度 2200℃、繊維長 (紡糸可能な長さ) 250mm の μ -PD (マイクロ引き下げ) 装置を製作した。当該装置は、高温引張試験が実施できる繊維長 250mm の高融点セラミックスの紡糸が可能であり、実施項目 (2)-a の高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維の紡糸技術の確立に向けた検討に活用した。

実施項目 (3)-3-b 及び (3)-3-a にて特性評価可能なサイズの「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料を試作するには、数十 m 以上の連続紡糸の実現が課題として残った。

(2)-b 高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維の紡糸技術の確立 (担当: JUTEM)

燃焼ガス暴露耐性が良好な新たな共晶セラミックスからなる共晶セラミックス繊維を製造できたが、目標 (直径 30 μ m 以下, 引張強度 2.5GPa 以上) 達成には至らなかった。連続紡糸できた新たな共晶セラミックス繊維の最小直径は 42 μ m で、当該繊維の引張強度は 2.2GPa であった。連続紡糸できた新たな共晶セラミックス繊維の最大引張強度は 3.9GPa であったが、当該繊維の直径は 63 μ m であった。

繊維直径が小さくても引張強度が低い原因は、紡糸ノズル由来の金属粒子混入と推察されるので、紡糸ノズルを使わない細径繊維の紡糸技術の開発が課題として残った。

(3)-1-a 半溶融凝固成形及び溶融・一方向凝固鑄造のための繊維プリフォーム成形技術の確立 (担当: JUTEM)

「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の反応抑制層として、多くの溶融酸化物との反応性が低い高融点金属の適用を計画していたが、メッキ法では、低融点金属のアンダーコートなしには高融点金属の皮膜形成ができず、CVD 法では、高融点金属皮膜形成時の原料ガスに腐食されない繊維保護層の形成に至らず、PVD 法では、複合材料の成形試験に適用できる量の反応抑制層/繊維保護層形成処理ができなかった。

そこで、SiC 繊維/SiC マトリックス複合材料の界面層として実績がある炭素層を CVD にて SiC 繊維の表面に形成し、炭素との反応性が低い組成物をマトリックスに適用することにした。また、炭素層が溶融酸化物と接するのを抑制する目的で、CVD にて炭素層の上にさらに SiC 層を形成した。密着性に課題があるものの、炭素層、SiC 層ともに均一かつ緻密に形成することができ、炭素層及び SiC 層が形成された SiC 繊維を、実施項目 (3)-1-c の「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形試験に供した。

「SiC 繊維/高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料のマトリックスの選択肢を拡げて、同複合材料のさらなる特性向上を図るには、繊維束の繊維に反応抑制層形成を実現する工業的な熱 PVD 技術の開発が課題として残った。

(3)-1-b 複合加圧式半熔融凝固成形装置の設計及び製作（担当：JUTEM）

「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造に使用する複合加圧式半熔融凝固成形装置を製作した。本装置を用いて、燃焼器ライナを模した円筒状複合材料の成形試験を、無機粉末を加圧媒体に用いた疑似HIPにより実施して、クラックがない、直径160mm、高さ100mmの円筒状複合材料が製造できることを立証した。

(3)-1-c マトリックスの半熔融凝固による「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立（担当：JUTEM）

炭素層及びSiC層が表面に形成されたSiC繊維を用いて、燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスとする複合材料を製造できたが、目標（室温曲げ強度400MPa以上、1500℃以上曲げ強度／室温曲げ強度80%以上、室温破壊靱性値 $15\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上）達成には至らなかった。当該複合材料の室温曲げ強度は367MPa、室温破壊靱性は $11.1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で、1500℃曲げ強度は室温曲げ強度の63%であった。

炭素層及びSiC層の密着性が悪く、これらの剥がれが散見されて、SiC繊維へのマトリックス構成成分の拡散も一部認められたので、室温曲げ強度及び室温破壊靱性の改善には、炭素層・SiC層形成条件の最適化が課題として残った。また、高温強度の改善には、マトリックス組成の最適化が課題として残った。

(3)-1-d マトリックスの熔融・一方向凝固鑄造による「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の成形技術の確立（担当：JUTEM）

燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスに選択して、表面に（融液に対する反応抑制効果がある）炭素過剰領域を有するSiC繊維プリプレグ積層物をセットしたMo鑄型に当該マトリックスの融液を鑄込んだが、融液は繊維プリプレグ積層物内へは全く含浸されておらず、SiC繊維との複合化はできなかった。当該マトリックスの融液が比較的高粘度であることと、炭素材に対する濡れ性が悪いことが原因ではないかと思われる。繊維表面に対して濡れ性が悪いことは反応抑制には効果的であり、高粘度であることは加圧成形には適しているが、複合化に際し加圧するなど外力を付与しない、本検討で実施しているような鑄造法では、得られる複合材を緻密に成形することは困難と思われたので、「SiC 繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料については、実施項目(3)-1-cで実施する加圧成形に注力した。

(3)-2-a 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミックス粒子」複合粉末の製造（担当：JUTEM）

高融点金属粒子にMo粒子を選択し、遊星ボールミル処理によりMo粒子の扁平化を図った。遊星ボールミル処理時のMo粉末体積率が、Mo粒子扁平化の重要因子であることを明らかにし、Mo粒子が長手方向に50 μm 程度になる（十分扁平化する）遊星ボールミルの容器回転条件、原料粉末体積率及び処理時間を特定した。得られた扁平Mo粒子からなる粉末を共晶セラミックス原料粉末と混合し、実施項目(3)-2-bの高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス複合材料の成形試験に供した。

(3)-2-b 「高融点扁平金属粒子／共晶セラミックス粒子」複合粉末の共晶セラミックス粒子の半熔融凝固による「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の製造（担当：JUTEM）

実施項目(3)-2-aにて製造した扁平Mo粒子を用いて、燃焼ガス暴露耐性が良好な新たな高融点共晶セラミックスをマトリックスとする複合材料の製造を試みたが、熔融マトリックスの成形ダイスとの反応と成形ダイスからの流出を抑制できず健全な複合材料の安定製造に至らなかった。マトリックスを燃焼ガス暴露耐性が良好な新たな低融点共晶セラミックスに変更することで、健全な複合材料が製造できたが、高温強度が著しく低かった。

上記結果を踏まえ、比較的低融点ながら高温強度が高い公知の共晶セラミックスをマトリックスに適用した。それにより、健全な複合材料を製造できたが、目標（室温曲げ強度500～600MPa以上、1500℃以上曲げ強度／室温曲げ強度70%以上、室温破壊靱性値 $10\sim 12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上）達成

には至らず、体積含有率 20%の共晶セラミックスマトリックス複合材料の室温曲げ強度は 408MPa、室温破壊靱性は $8.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で、1500°C曲げ強度は室温曲げ強度の 59%であった。一方、同じ組成の扁平 Mo 粒子/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 焼結セラミックスマトリックス複合材料の 1500°C 曲げ強度は室温曲げ強度の 10%未満に留まり、マトリックスへの共晶セラミックス適用による高温強度改善の効果を実証することはできた。

高温耐環境性及び高温強度に優れ、成形プロセス上の問題が生じない「高融点扁平金属粒子／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料に適した新たなマトリックス組成物の探索が課題として残った。

(3)-3-a 高温高耐環境性共晶セラミックス繊維への皮膜形成技術の確立 (担当: JUTEM)

熱 PVD 法及び熱 CVD 法により、共晶セラミックス繊維に均一な厚みの高融点金属皮膜を形成することができた。熱 PVD 法により 500°C で形成された Ir 皮膜と、熱 CVD 法により 800°C で形成された W 皮膜には、1500°C 及び 1700°C で 1hr 加熱されても、クラックの発生や繊維からの剥がれは認められなかった。PVD 法及び CVD 法による高融点金属の皮膜形成を熱間で実施することにより、複合材料成形温度でも欠陥が生じない皮膜が形成されることがわかったので、これらの皮膜が形成された共晶セラミックス繊維を、実施項目 (3)-3-b 及び実施項目 (3)-3-c の「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作試験に供した。

(3)-3-b マトリックスの半熔融凝固による「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作 (担当: JUTEM)

燃焼ガス暴露耐性が良好な共晶セラミックス繊維の表面に熱 PVD 法により W 層を形成し、燃焼ガス暴露耐性が良好で低融点の新たなセラミックスをマトリックスとする半熔融凝固加圧成形試験を実施して、共晶セラミックス繊維と熔融マトリックスとの反応性を調査した。共晶セラミックス繊維と熔融マトリックスとの反応が認められ、W 皮膜の残存が確認されなかった。半熔融凝固加圧成形の実績がある SiO_2 成分を含むセラミックスをマトリックスに選択し、 SiO ガスにより浸食されることがわかっている Ir ではなく W を反応抑制層として試験を実施したが、W 層も熔融マトリックスから発生した SiO ガスにより浸食されたものと推察される。

また、この半熔融凝固加圧成形試験では、反応抑制層が形成されていない共晶セラミックス繊維の端面と熔融マトリックスとの接触が避けられず、反応抑制層が浸食されなくても、共晶セラミックス繊維と熔融マトリックスとが端面から反応する可能性が高い。本実施項目の半熔融凝固加圧成形試験での検討は止めて、実施項目 (3)-3-c にて実施する、繊維端面が熔融マトリックスに接触しない手法での複合材料試作に注力した。

(3)-3-c マトリックスの熔融・一方向凝固鑄造による「高温高耐環境性共晶セラミックス繊維／高温高耐環境性共晶セラミックスマトリックス」複合材料の試作 (担当: JUTEM)

燃焼ガス暴露耐性が良好な共晶セラミックス繊維の表面に熱 PVD 法により Ir 層を形成し、 SiO_2 成分を含まない低融点の新たな共晶セラミックスをマトリックスとする熔融凝固による複合化試験を実施して、共晶セラミックス繊維と熔融マトリックスとの反応性を調査した。Ir 層が緻密さを維持しており、共晶セラミックス繊維と熔融マトリックスとの反応は認められなかった。

本検討により、共晶セラミックス繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料が成立することが実証できたが、共晶セラミックス繊維の量が足りず、特性評価できる複合材料を製造することができなかったため、目標達成には至らなかった。

(4)-a 原料塗布層の加熱による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立 (担当: 日本大学)

実施項目 (3)-1-c にて燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスとして製造した SiC 繊維複合材料を基材として、レーザ加熱法により、マトリックスと同じ組成のセラ

ミックスの皮膜形成試験を実施した。均質な皮膜が形成できたものの、皮膜形成後に皮膜を貫通するクラックが生じ、皮膜が複合材料本体の表面部分の一部と一緒に剥離した。

皮膜を薄くし、さらに、皮膜形成直後に、1300℃で30分のアニールを実施することにより、皮膜及び複合材料本体の表面部分の剥離を抑制することができた。

レーザ加熱法による皮膜形成では、皮膜及び基材に大きな熱応力が発生しやすく、皮膜のクラック発生や剥離、基材内でのクラック発生などが起きやすいと思われるが、皮膜形成後の適切な熱応力緩和処理により、このような問題を解消できることが立証できた。

(4)-b 溶射による高温高耐環境性共晶セラミックス皮膜形成技術の確立（担当：JUTEM）

実施項目(3)-1-cにて、炭素層及びSiC層が表面に形成されたSiC繊維を用いて、燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスをマトリックスとして製造した複合材料に、ガスフレーム溶射により、マトリックスと同じ組成の、当該複合材料との密着性が良い皮膜を形成した。皮膜が形成された当該複合材料に燃焼ガス暴露試験（1500℃・流速150m/sec×5時間）を実施し、燃焼ガス暴露後の曲げ強度を測定して、燃焼ガス暴露後強度／燃焼ガス暴露前強度を算出した。皮膜の剥離は起こらなかったが、目標（80%）達成には僅かに至らず、燃焼ガス暴露後強度／燃焼ガス暴露前強度は78%であった。

複合材料内部の表面近傍に、SiC繊維とマトリックスとの界面を繋ぐようなクラックの発生が認められ、強度低下の主要因と推察されるので、炭素層及びSiC層の密着性及び厚みの最適化が課題として残った。

また、実施項目(3)-2-bにて製造した、比較的低融点ながら高温強度が高い公知の共晶セラミックスをマトリックスに適用した扁平Mo粒子／共晶セラミックス複合材料に、ガスフレーム溶射により、マトリックスの一部と同じ組成の、当該複合材料との密着性が良い皮膜を形成した。皮膜が形成された当該複合材料に燃焼ガス暴露試験（1500℃・流速150m/sec×5時間）を実施したが、扁平Mo粒子が酸化されて皮膜表面にMo酸化物が析出し、扁平Mo粒子は元の形態を維持せず、目標達成には至らなかった。

酸化劣化が進行しやすい高融点扁平金属粒子を強化材とする複合材料では、貫通欠陥が一切なく、高速燃焼ガス暴露によっても貫通欠陥が生じない皮膜形成が求められる。皮膜構成の最適化、基材予加熱と徐冷等による皮膜への熱応力発生の徹底抑制が課題として残った。

また、実施項目(3)-3-cにて製造した共晶セラミックス繊維／共晶セラミックスマトリックス複合材料は、特性評価も皮膜形成もできるものではないので、皮膜形成試験を実施しておらず、目標達成には至らなかった。

[今後の予定]

共晶セラミックス繊維に関する研究発表を下記特許出願公開（2024年7月頃）後に行う予定である。日本セラミックス協会の論文誌への学術論文の投稿を2024年4月頃に、学会発表は日本セラミックス協会2024年秋季大会での学会発表を2024年9月に行う予定である。

また、SiC繊維／セラミックスマトリックス複合材料に関する特許出願を2023年8月頃に行う予定である。

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	該当なし
学会発表	1件
展示・講演	1件
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）
共晶セラミックス繊維およびその集合体	井口浩詠 大坪英樹 宮本典史 宮内良一 泉地勇生 中川成人	出願	特願2023-013155 (2023/01/31)	国内		

(3) その他特記事項

該当なし。