

1. 評価対象研究課題

- (1) 研究課題名：高温の耐環境性に優れる高じん性共晶セラミックス複合材料の創製
- (2) 研究代表者：(株)超高温材料研究センター 中川 成人
- (3) 研究期間：平成30年度～令和4年度

2. 終了評価の実施概要

日時：令和5年10月12日
場所：TKP 秋葉原カンファレンスセンター
評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授
平澤 洽 (委員長)
横浜国立大学 名誉教授
上野 誠也
東京工業大学 教授
佐藤 千明
宇宙航空研究開発機構 航空技術部門 特任担当役
嶋 英志
大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 教授
中野 貴由
公共投資ジャーナル社 論説主幹
吉葉 正行

(委員長以外は五十音順・敬称略)

3. 研究と成果の概要

研究の概要

共晶セラミックスの破壊靱性及び高温耐環境性を改善する目的で、希土類含有酸化物のみからなる新規な共晶セラミックス組成物を見出し、熔融紡糸による繊維化、複合材料のマトリックス及び皮膜への適用を目指して研究を実施した。

成果の概要

(1) 共晶セラミックス材料

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組成探索を実施し、希土類含有酸化物のみからなる共晶組織を有する新たな10種類の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。また、一部の共

晶セラミックスについては、皮膜形成を想定した急冷凝固によっても共晶組織が形成され、高温暴露後もその組織が維持されることを確認した。

燃焼ガス暴露試験（1500°C・流速 150m/sec×5 時間）の結果、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、比較的融点が高い 2 種類の組成の共晶セラミックスの繊維化を検討することにし、比較的融点が高い 2 種類の組成を含めて、計 4 種類の組成のうち 3 種類の組成のセラミックスを複合材料マトリックスに、また、そのうち特に燃焼ガス暴露耐性が良いと推察される 1 種類の組成のセラミックスを複合材料皮膜に適用することにした。

(2) 高温高耐環境性共晶セラミックス微細径繊維

μ -PD（マイクロ引き下げ）法により、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、その最小直径は 42 μ m、引張強度は 2.2GPa であった。また、最大引張強度は 3.9GPa（直径 63 μ m）であった。

紡糸ノズル由来の金属粒子混入による引張強度低下が推察され、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 「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

繊維マトリックスの反応抑制層として、炭素層及び SiC 層を表面に形成した SiC 繊維と、燃焼ガス暴露耐性が良好な新たなセラミックスのマトリックスからなる複合材料を、ホットプレスによるマトリックスの加圧熔融凝固にて成形できた。当該複合材料は、室温曲げ強度が 367MPa、室温破壊靱性が 11.1MPa \cdot m^{1/2} で、1500°C 曲げ強度が室温曲げ強度の 63%であった。

炭素層及び SiC 層の密着性が悪く、これらの剥がれや SiC 繊維へのマトリックス構成成分の拡散も認められたため、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（CVD 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。

マトリックスに適用できる組成を拓げるために、SiC 繊維に高融点金属皮膜が形成できる工業的な熱 PVD 技術の開発も課題として残った。

(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

高融点金属粒子に Mo 粒子を選択し、遊星ボールミルにより扁平化处理後、比較的融点が高く、燃焼ガス暴露耐性が良好で曲げ強度の温度依存性も低い新たな共晶セラミックスをマトリックスとする複合材料の成形を試みた。しかし、熔融マトリックスの成形ダイスとの反応及び成形ダイスからの流出を抑制できず、健全な複合材料の成形に至らなかった。

そこで、高温強度が高いが比較的融点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て複合材料を成形し諸特性を評価したところ、Mo 体積含有率 20%の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%であり、焼結セラミックスマトリックス複合材料と比較して、高温強度改善の効果を実証することができた。

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 「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

熱 PVD 法及び熱 CVD 法により、本研究にて得られた共晶セラミックス繊維に均一な厚みの高融点金属皮膜（繊維－マトリックスの反応抑制層）として Ir 皮膜及び W 皮膜を形成することができた。また、1700°C で 1hr 加熱しても、クラックや繊維からの被膜の剥がれは認められず、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を明らかにした。

熱 PVD 法により Ir 皮膜が形成された新たな共晶セラミックス繊維と、新たな共晶セラミックスマトリックスとの複合化をマトリックスの熔融凝固により実施し、ミニコンポジットを試作し、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験的に立証できた。

本格的な特性評価ができるサイズの「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」複合材料を成形するため、工業的な共晶セラミックス繊維製造及び繊維への熱 PVD 処理が課題として残った。

(4) 高温高耐環境性共晶セラミックスの皮膜形成後の各複合材料

(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」複合材料に、ガスフレーム溶射により、マトリックスと同じ組成の皮膜を形成した。燃焼ガス暴露後の曲げ強度は、暴露前の 78%であった。(3)-1 と同様に、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。

(3)-2 の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皮膜を形成後、燃焼ガス暴露試験を実施した結果、試験後の複合材料は皮膜表面に Mo 酸化物が析出し、扁平 Mo 粒子は元の形態を維持しなかった。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。

(3)-3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」複合材料は、ミニコンポジットレベルの小さな試料であり特性評価を実施できなかった。

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にも取り組み、(3)-1のSiC繊維／共晶セラミックスマトリックス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を形成した。皮膜形成後に皮膜を貫通するクラックが生じ、皮膜が一部剥離したが、皮膜の薄膜化と、皮膜形成直後のアニールにより熱応力緩和処理することで、剥離を抑制することができた。

4. 終了評価の評点

AA 期待以上の研究成果をあげた。

5. 総合コメント

高い目標を掲げて研究を実施し、全体的には優れた成果を上げたと言える。

すべての点で目標を達成してはいないが、特筆すべき高強度繊維組成を見出しており、波及効果が期待できる多くの成果も得られている。

超高温での多様な特性・組織安定性を目指した研究の更なる進展に期待する。

6. 評価の観点ごとの評価結果と個々の委員によるコメント

6-1. 研究開始時に設定した研究目標の達成度（主題的成果）

(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。

2種の共晶セラミックス材料で、1500℃曲げ強度が室温曲げ強度の90%以上を維持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微細径繊維

共晶セラミックス繊維の熔融紡糸が可能な μ -PD装置を製作した。

燃焼ガス暴露耐性が良好で、高温暴露後の組織変化が比較的起こりにくい共晶セラミックス繊維を製造できた。同繊維の最小直径は42 μ mで、引張強度は2.2GPaであった。また、最大引張強度は3.9GPa（直径63 μ m）であり、これは本研究の目標を大きく凌ぐものであった。

(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、SiC繊維を用いて複合材料を製造できた。

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 m^{1/2}で、1500℃

曲げ強度は室温曲げ強度の63%であり、目標には及ばなかったものの、SiC繊維複合材料としては比較的良好な特性を示した。

(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

高融点金属をMoとし、マトリックスとして高融点の共晶セラミックスを適用した「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。

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 $8.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で、1500°C曲げ強度は室温曲げ強度の59%であり、目標には及ばなかったが、高温の機械的強度において共晶セラミックスとすることが効果的であることは実証できた。

(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

熱PVD法によりIr皮膜が形成された共晶セラミックス繊維と、マトリックスに共晶セラミックスを用いてミニコンポジットを試作し、当該複合材料が成立することを実証できた。

ただし、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各複合材料

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

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。

1500°C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%であり、目標にわずかに及ばなかった。

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

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。

ただし、1500°C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、著しく変質してしまった。

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

当該複合材料は、上記(3)-3で述べたとおり、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。

【個々の委員によるコメント】(主題的成果)

- ・目標は十分には達成していないが、多くの知見を得ていると考える。
- ・野心的な研究でありすべての点で目標を達成してはいないが、特筆すべき高強度繊維を実現したことで総合的には目標を達成したと評価できる。
- ・高温力学特性と組織安定性を併せ持つ複合酸化物同士の新規共晶セラミックスを見出している。
- ・共晶セラミックスの特性を改善するため新たな共晶セラミックス組成物を見出し、熔融紡糸による繊維化、複合材料のマトリックス及び皮膜への適用を目指して研究を実施し、新たな共晶セラミックスを創製している。
- ・高い目標を掲げて研究を実施し、全体的には優れた成果を上げたと言える。まだ残された課題も存在するので、今後の継続的な研究・技術開発が望まれる。
- ・全般的に目標温度における到達度が低く、主題的成果としては評価が低い。しかし、相当多数の失敗作が得られているので、これらの損傷解析に基づいて副次的成果が大いに期待できる。
- ・評価基準を満たさなかった候補を解析すればより多くの成果が得られると考える。多くの課題があげられているが、解決策の実現はさらに課題を生む可能性がある。

6-2. 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)

「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適用したセラミックスは、1600℃以上で熔融凝固させても、黒鉛モールドに固着せず離型が容易で、黒鉛モールド内面の転写性も良好であった。黒鉛材による高耐熱性セラミックスのモールド成形技術、さらには精密成形技術の発展が期待される。

【個々の委員によるコメント】(副次的成果)

- ・危惧していた困難な課題に多々遭遇したが、この中から新たな貴重な知見が創出されてくるものと思う。
- ・非常に広範に材料探査を行ったので、有望な系のみならず、有望でない系も明らかとなった。これは今後の研究に有用な副次的成果と言える。
- ・基礎的なプロセス条件が確立できている。ただし、モールドレスの繊維も今後検討

が必要である。

6-3. 他の者により派生した成果（間接的成果）

特になし。

6-4. 科学技術上特筆すべき成果

本研究で見出した共晶セラミックス繊維は、紡糸ノズルから混入した金属粒子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。現状では繊維直径が 60 μm 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いえる。

【個々の委員によるコメント】（科学技術上特筆すべき成果）

- ・画期的な複合材料を発見した。これは今後大きなインパクトに繋がるであろう。
- ・共晶セラミックス繊維の成果は良好であり、波及できる応用範囲はあると考える。
- ・規則的な相構造を維持した形でファイバーの製作に成功している。これは技術的に特筆すべき点である。
- ・高温力学特性と組織安定性を併せ持つ複合酸化物同士の新規共晶セラミックスを見出している。
- ・目標未達材も含めて、超高温材料システムの研究開発上、極めて有益な研究成果が得られている。

6-5. 論文（投稿中のものも含む）、学会発表等

口頭発表 1 件 + 予定 2 件、展示会 1 件、学術論文 予定 1 件

6-6. 特許（出願中のものも含む）

出願中： 国内 1 件

【個々の委員によるコメント】（論文、特許、学会発表等の研究の成果）

- ・最も重要な材料の基本特許を出願しているので問題はない。論文化および学会発表の数が少ない。今後この点を充実すべき。

6-7. 科学技術への波及効果

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、その展開が注目される。

また、本研究にて見出された共晶セラミックス繊維は、(現時点では) 繊維径が大きいにも関わらず、従来の耐熱性セラミックス繊維を大きく凌ぐ引張強度を示しており、また、耐酸化性は言うまでもなく、共晶組織構造を持つことから高温暴露耐性にも特に優れている。「金属粒子の混入防止」及び「細径」という課題を解決できる工業的なプロセス技術を開発することができれば、次世代のセラミックスマトリックス複合材料の強化用繊維として重要な選択肢になり得る。

さらに、本研究にて見出された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は、モノリシックセラミックスでは得られない高い破壊靱性と、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て圧倒的に高い高温強度を示した。高温強度と破壊靱性のバランスが良い材料の開発の考え方の一つとして有望であり、例えば、耐酸化性が良い金属粒子と、その金属粒子に適した組成の共晶セラミックス(共晶セラミックスの融点が金属粒子の融点より低いことが必要)とが組み合わせられたセラミックス複合材料への展開等が考えられる。

6-8. 効率的な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、参画機関間で研究検討会(Web会議)を頻繁に開催し、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うなど、プロジェクトの総合的な推進がなされた。

【個々の委員によるコメント】(効率的な研究実施体制とマネジメント)

- ・ 妥当な研究体制であり、マネジメントも効果的に実施されている。
- ・ 中間評価時のコメントにも着実に対応した。
- ・ 多数のスタッフやアドバイザーによる効率的な実験研究が推進されたものと評価できる。また、多様な障害にも対処して成果を得ており、労作である。

6-9. 研究推進時に生じた問題への対応

繊維の反応抑制層形成を外注委託としたが、半導体関連分野の好況やコロナ禍の影響もあり長納期化や受注辞退が生じた。そのため、新たな委託先の調査、簡易装置の内製と同装置による予備試験実施、長納期を前提にした研究計画の再構築等により、研究に大幅な遅れが生じないよう対応がなされた。

6-10. 経費の効率的な執行

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。研究機関内または参画機関間との進捗報告にて、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。

【個々の委員によるコメント】（経費の効率的な執行）

- ・経費は妥当に執行されている。

以 上