

令和 6 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

CMC強化材用高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産プロセスの確立

令和 7 年 5 月

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人 物質・材料研究機構が令和4年度から令和6年度にかけて実施した「CMC強化材用高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産プロセスの確立」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

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

このような現状は、CMCの実用化にとっては待ちに待ったものであるが、これを契機に、これまで優位であった日本のCMCの素材と製造技術が、海外企業に先行を許すこととなった。当然、国内のCMC産業再生の社会的要請が高まってきており、我々は、その打開策として、以下のような提案をするに至った。すなわち、SiC/SiCは、①高温強度は良好であるものの、耐環境性に限界がある（酸化する）ため、最高使用温度は1400℃程度にとどまっている、②SiC繊維およびCMCの製造プロセスは超高コストである（金より高いと言われている）、という二つの大きな欠点がある。したがって、更なるジェットエンジンの性能向上をもたらす、より高温で利用できる安価なセラミック複合材料（第二世代CMC）を開発することである。欠点②については、SiC繊維の原料からCMCまで、各製造プロセスで現状よりはるかに低コストのプロセスを提案しており、今後、改善が大いに期待できる。しかしながら、①は材料の本質的な欠点であり、SiC/SiCでは、耐環境性コーティングを施して1400℃の耐熱性を確保しているに過ぎない。

したがって、国内のCMC産業再生のためには、第二世代CMCの開発が必要で、本質的に耐環境性が良好な酸化物系CMCの開発が必須であるという結論に至る。しかしながら、これまで検討されてきたアルミナなどの従来の酸化物系CMCはSiC/SiCに較べると高温強度が大幅に低いため、本研究の提案者らは、従来続けていたジルコニア系連続繊維とこれを利用する酸化物系CMCの研究を、2019年度から2021年度まで本制度を利用して継続し、高温で実用的な強度を有するジルコニア系連続繊維の開発の可能性と、開発済みの新材料、BaZrO₃、や安定化ジルコニアをマトリックスに用いた複合材料が、予想通り、SiC/SiCより優れたエロージョン特性などの耐環境性を有することを見出した。

しかしながら、開発した繊維は、高価な原料を用いる有機溶媒系乾式紡糸で製造され、CMC強化繊維としては未だ耐熱性も不十分である。また、CVD（化学気相析出）法炭素界面層を形成してCMCの高強度、高靱性を発現させなければならない。実用的で安価な耐環境性に優れたCMCの実現には、これらの基礎研究をもとに、安価な無機塩系の前駆体を用いて、環境に配慮した水系乾式紡糸での高耐熱性繊維の量産化技術、炭化して界面層に転換できるサイジング剤を利用する織布化までの量産プロセスを確立できれば、国内のCMC産業再生の社会的要請に大きく前進することができる。

株式会社ニチビは、水系乾式紡糸による耐熱性アルミナ繊維の開発に成功しており、ジルコニア繊維についても水系乾式紡糸を開発している。NIMSでの基礎研究と統合することにより、安価で高性能CMC製造に対応できる繊維製造の基盤を確立することができる段階にある。

このような現状に鑑み、これまでの研究成果をベースとして、高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産化のための基本プロセスの確立、これを強化繊維とする酸化物系CMCの製造プロセスの開発を実施することにより、格安、高性能な第二世代CMCの量産プロセスの確立を早期に実現できると期待される。さらに、これらの基本プロセスの応用によりジルコニア系繊維より高温強度に優れたBaZrO₃系繊維の製造も視野に入っている。これらの成果はCMCの民生利用の分野の要請に応えるものと期待される。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標及び要素課題

本研究では、超耐環境性酸化物系複合材料の強化材として使用できるジルコニア系連続繊維とその量産プロセスの確立が最終目標であり、具体的には、NIMSで開発中の高耐熱性繊維組成を、大量生産プロセスに反映するための基礎研究を実施するとともに、試作繊維を用いて織布化、CMC化を行い、高温強度特性や耐環境性を評価した結果をフィードバックし、繊維特性をさらに改良

して、CMC製造に対応できる繊維製造の基盤の確立を目指す。

具体的なCMC強化材としての繊維に求める最終目標を以下に示す。

- ・ 150ホール以上のノズルでの水系乾式紡糸：200～500texのジルコニア系連続繊維束の製造。
- ・ モノフィラメントの引張強度：1500℃以上の焼成後で2GPa以上。
- ・ 織布への加工：平織り、朱子織による加工性の実証。
- ・ 非反応性界面層付与技術：CMC化後に繊維およびマトリックスと反応しない界面層。
- ・ 高靱性CMC用強化材：室温における曲げ強度が300MPa、強制破面で繊維のプルアウトが発現。
- ・ 耐環境性CMC用強化材：1600℃まで、耐酸化、耐水蒸気特性で質量変化なし、エロージョン試験で酸化による損耗なし。

これら最終目標を達成するために克服すべき要素課題は以下のとおりである。

(1) 高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスの開発

先の研究で開発したジルコニア繊維は、繊維中に安定化ジルコニア形成成分、結晶成長抑制成分、焼成過程での軟化抑制成分を含有させ、焼成温度が1300℃以上でも癒着せず、1300℃で引張強度が0.8～1.9GPaを実現した。しかしながら、SiC/SiC複合材料よりも耐環境性に優れたCMC製造のためには、ジルコニア繊維の引張強度をこれまで以上に改良し、1500℃焼成後で2GPa以上を実現する必要がある。

さらに、これまでの繊維の前駆体ポリマーは、高価な金属アルコキシドを原料に合成され、なおかつキシレンなどの有機溶媒を用いた溶液の乾式紡糸法で紡糸しなければならなかった。安価な高耐熱性ジルコニア系連続繊維を製造するためには、前駆体の出発物質に安価な無機塩等を利用すること、それによって環境に配慮した水系乾式紡糸を採用できること、量産のために150ホール以上のマルチホールノズルを用いて紡糸し、200tex以上の連続繊維が効率よく製造できること、が課題となる。さらに、乾式紡糸による繊維製造プロセスにおける溶媒の乾燥工程や、異形断面の繊維の抑制、などを最適化し、工業的に成立する紡糸プロセスを確立しなければならない。

特に重要なのは、高温強度の改良のために金属あるオキシドなどを原料として検討して得られる組成を最適化した繊維を、水系乾式紡糸できる水溶性前駆体で実現することが重要で、すなわち、水系前駆体調製プロセスの開発が本研究では必須である。

(2) CMC用強化繊維の調製プロセス開発

ジルコニア系連続繊維は、CMCの強化繊維として使用できることが大前提であり、繊維径を8～20μmに制御して、織布化できることが重要で、繊維のサイジング材、一次焼成温度、テンション下での二次焼成温度の最適化も課題であり、得られた生糸に対して、1500℃でも気孔の発生がなく微結晶の集合体構造を有するような焼成条件を最適化することが必要である。

複合材料化して繊維の強化材としての妥当性を評価するためには、繊維束が、平織、朱子織など織布に加工できることが極めて重要である。織布への加工技術は既に確立され、外注で可能であるので、本研究ではフレキシブルな繊維が製造でき、連続繊維が量産できた時点で、織布への加工性を確認する。

CMC用強化繊維の調製プロセスに含まれる重要な課題は、繊維表面への界面層コーティング技術の開発である。これまでの基礎研究で、繊維／マトリックスの界面層の強度（結合の程度）をコントロールし、複合材料破断時の繊維引き抜き効果を発現させるためには、繊維にあらかじめ炭素（C）をコーティング（以下、「Cコーティング」という。）しておき、複合材料化した後、最終的にこのCを焼失させ、繊維とマトリックス間にギャップ（Cが焼失した後の空隙）を生成させ、これが、繊維の引き抜きに極めて効果的であることを見いだしている。しかしながら、ギャップは長時間の過酷な高温暴露については、マトリックスと繊維間の反応（焼結）抑制に限界があると予想され、既に提案している、反応性の低い酸化物粒子で形成される多孔質界面層あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規界面層を検討あるいは探索することが必要である。例えば多孔質界面層の形成方法として、Cコーティングの上に酸化物粒子のコーティングを施し、さらに必要によりその上にCコーティングを施したハイブリッド界面層を形成し、CMC化後C界面層を焼失させる方法の検討などを行う。

(3) セラミック複合材料と繊維の特性の関係評価

コーティング済み繊維とマトリックスを複合化して焼成することでセラミック複合材料を製造し、曲げ試験、引張試験、耐環境性評価を実施することで、最終的に、CMC強化材として有効であるかどうか判定でき、得られた結果を繊維製造プロセス、界面層や織布化などの強化用繊維調製プロセスの改良、最適化にフィードバックすることができる。繊維にとって最も重要な課題は、ポリマー含浸焼成法（PIP法）によりマトリックスを緻密化する焼成を繰り返すCMC化プロセス、あるいは、耐環境性試験中のマトリックスとの反応による劣化、などが起こらないかどうかであり、この現象が起きた際には、反応メカニズムを、化学分析を含む測定手段で観測することが重要である。この結果は、CMC製造プロセスの最適化にも貢献するはずである。

1. 2 最終目標に対する実施項目及び体制

本研究課題では、まずこれまでに見出したジルコニア系連続繊維の前駆体ポリマーの組成を、繊維の耐熱性をさらに向上させるため最適化する。そのために分子設計を行い合成した前駆体を、従来の有機溶媒系乾式紡糸で繊維化し、耐熱性評価試験を行い、1500℃焼成で2GPa以上の引張強度を有する最適繊維組成に関するデータを取得する。得られた組成の繊維前駆体を無機系組成で実現するための紡糸溶液の調製法を確立し、水系乾式紡糸法で紡糸しジルコニア系連続繊維を試作し、高温強度が再現できるかどうかを検証する。この結果を繊維組成と構造との関係に基づいて解析し、繊維強度におよぼす要因を明らかにし、量産性に優れた水系乾式紡糸による高耐熱性繊維の合成が可能であることを明らかにし、繊維の量産プロセスが成立することを確認する。そのうえで、繊維の具備すべき特性としてCMCの強化材としての成立性を、実際に織布化、界面層付与、CMC化を実施し、強度および繊維のプルアウト、耐環境性を評価し、繊維とマトリックスとの反応性、それによる繊維の劣化の有無を繊維製造プロセスにフィードバックしてプロセスの改良に結び付ける。これらの結果で得られた繊維製造プロセスとCMC製造プロセスを統合することで、CMC製造に対応できる繊維製造の基盤を確立する。

そのために、本研究課題の実施項目は、以下の(1)～(3)およびプロジェクト連携のための取り組みである(4)となる。これらの実施項目は、国立研究開発法人 物質・材料研究機構と株式会社ニチビで分担して実施する。

(1) 高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスの開発

(1)a 1500℃焼成後で引張強度2GPa以上のジルコニア繊維の開発（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

まず、高耐熱性繊維の組成の最適化を行う。これまでの研究で開発したジルコニア繊維は、 Y_2O_3 等を添加して安定化（部分安定化）ジルコニア繊維とし、さらに高温焼成での強度低下を引き起こさないための結晶成長抑制剤（結晶子サイズが10nm程度）として繊維中に Al_2O_3 や SiO_2 、さらには少量の炭素やSiCを添加することにより、焼成温度が1000℃で引張強度2GPa以上を達成したが、1300℃以上の焼成では強度の低下が起きた。その理由は主に、繊維中に生成する軟化成分による繊維間の癒着であった。この軟化成分の生成は炭素およびSiCの添加が有効であることはわかっているが、これらは恐らく結晶粒界に偏析するため、高温の焼成での強度低下を十分には抑制できないと推定され、大気中での1500℃焼成後には消失あるいは酸化物に変換して効果が失われることがわかっている。そこで、本研究では1300℃以上の焼成で軟化成分を生成せず、なおかつ結晶成長を抑制する繊維組成の最適化を行う。そのための方法は、従来法である金属アルコキシドを原料とする方法で最適組成の前駆体の分子設計を行う。得られた前駆体をモノホール紡糸と引き続く焼成プロセスで繊維化し、高温焼成後の繊維のモノホール引張試験を実施し、構造解析結果と関連付けながら高耐熱性繊維の組成と構造を決定する。

(1)b 水系前駆体調製および乾式紡糸プロセスの開発（担当：株式会社ニチビ）

最適化した高耐熱性繊維の組成を実現する水溶液化できる水系乾式紡糸用前駆体溶液の調製法を確立する。すでに特開平4-91227号に記載されているように、無機塩であるオキシ塩化ジルコニウムから得られた前駆体に酢酸イットリウムとシリカゾルさらにホウ酸アンモニウムを加えた前

駆体に紡糸助剤としてポリビニルアルコールを加えた紡糸原液の調製に成功しており、この方法を基礎にして、組成の最適化された高耐熱性繊維の紡糸性に優れた水系前駆体調製法を確立する。この前駆体を用いて、従来の50ホール程度から、量産のために150ホール以上のマルチホールノズルを用いて紡糸し、200tex以上の連続繊維が効率よく製造できる方法を確立する。繊維径は8～20 μm を実現する。そのために、前駆体濃度、紡糸ノズル径などの最適化を検討する。

得られた生糸の焼成を、1500℃焼成でも結晶成長が抑制され、気孔の発生がない、緻密な微結晶の集合体構造を有するように、焼成条件を最適化する。具体的には、不融化（ゲル化）条件、焼成条件（焼成雰囲気、昇温速度など）を変えて耐熱性が改良された繊維が得られることを確認する。連続繊維の量産にとって、焼成方法は重要であり、連続繊維は基本的に、一次焼成後、微小な引張応力下でより高温で二次焼成（1500℃以上）し、繊維の縮れなどを除去するなどして高強度化することができる。本研究では、得られた繊維束生糸に微小な張力を負荷し焼成して強度向上を確認するため、最適な一次焼成温度を確定し、1500℃焼成条件での最適張力を検証する。

(1)c 繊維の評価（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構、株式会社ニチビ）

得られた繊維についてモノフィラメントの引張試験を行い、繊維径分布、引張強度、ヤング率などの結果を前駆体の分子設計、紡糸条件、焼成条件などにフィードバックする。特に高温での軟化の現象解明のため、組成、構造の解析が必要な場合は、化学分析、構造観察を行い、原因の究明を実施する。

(2) CMC用強化繊維の調製プロセス開発

(2)a 織布作製（担当：株式会社ニチビ）

量産のために150ホール以上のマルチホールノズルを用いて紡糸し、焼成して得られた200tex以上の連続繊維の織布化を検討する。織布化に先立って、繊維のサイジング材、さらには、加工性に考慮した繊維特性とするため、一次焼成温度、二次焼成温度の最適化が重要で、織布化後により高温で処理した場合の繊維の劣化の有無についても検証する。

複合材料の強化材としての妥当性を評価するための織り方は、平織、朱子織であり、加工技術は既に確立されているので、連続繊維が量産できた時点で、外注で織布への加工性を確認する。

(2)b 繊維表面への界面層コーティング技術の開発（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

CMC用強化繊維の調製プロセスに含まれる重要な課題は、繊維表面への界面層コーティング技術の開発であり、CMCの高性能化にとって最重要課題であると言って過言ではない。これまでの基礎研究で、繊維／マトリックスの界面層の強度（結合の程度）をコントロールし、複合材料破断時の繊維引き抜き効果を発現させるためには、繊維にあらかじめCをコーティングしておき、複合材料化した後、最終的にこのCを焼失させ、繊維とマトリックス間にギャップ（Cが焼失した後の空隙）を生成させ、これが、繊維の引き抜きに極めて効果的であることが見出されている。しかしながら、ギャップは長時間の過酷な高温暴露については、マトリックスと繊維間の反応（焼結）抑制に限界があると予想され、既に提案しているが実現していない、反応性の低い酸化物粒子で形成される多孔質界面層あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規界面層を探索する。

新規界面層としては、すでに、C界面層を焼失させて残る空隙（ギャップ）に、ジルコニアなどの酸化物あるいは炭化物微粒子を介在させる多孔質界面層という概念を提案しているので、介在させる有効な微粒子の探索を行う。

多孔質界面層は、繊維表面との接触面積ができる限り小さいことが必要であり、まず繊維表面にC界面層を形成しておき、そのC層の上に微粒子分散液をコーティングし、さらに微粒子層がマトリックスとCMC化プロセスで反応しないように微粒子層をCコーティングするハイブリッドコーティング技術開発が必要である。繊維表面のC層は繊維のサイジング材に炭化する有機ポリマーを用いることにより非酸化性雰囲気焼成で容易に形成できる（アルミナ系複合材料ですでに実証された技術で、対応するサイジングは株式会社ニチビで実施できる）ので、さらに、サイジングと同様の技術で微粒子層をコーティングし、その後、やはりすでに開発済みの炭化水素ガス蒸気

を用いる方法（炭化水素バブルフロー法）でCコーティングする技術の統合で最適なコーティング（ハイブリッド界面層）形成プロセスを確立する。

界面層を形成するC層は最終的に焼失させるため、同時に、繊維表面およびマトリックスとの反応性が低い酸化物あるいは炭化物微粒子の探索も行い、最終的に、酸化雰囲気および高温での安定性（CMCの強制破面での繊維のプルアウトを維持する）に優れた多孔質界面層を開発する。探索する微粒子はサブミクロンからナノメートルサイズの微粒子が適当と予想されるため、アルミナ微粉末、アルミナゾル、ジルコニア微粉末、ジルコニアゾル等を用い、また、SiC微粒子も含め、ポリビニルアルコールなどを糊剤とするディップ法等によるジルコニア連続繊維表面へのコーティング層形成技術をサイジング基礎技術として開発する。その際、粘度、PH等のゾルの特性、ディップ条件、ならびに焼成条件等の適正化を検討する。

(3) セラミック複合材料と繊維の特性の関係評価

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

量産プロセスで試作された繊維束を用いる一方向強化複合材料（1D-CMC）、および、織布を用いる2方向強化複合材料（2D-CMC）を、既に有効性を確認したBaZrO₃あるいは安定化ジルコニアをマトリックスとして試作する。製造プロセスは、従来法である、バギング法（バギング法を模擬したチューブへの引き込み成型法）によるプリプレグ製造、プリプレグの焼成、得られたプリフォームのマトリックスの緻密化を行うポリマー含浸焼成法（PIP法）の各プロセスを改良、最適化して、CMC中の繊維の体積含有率（ V_f ）を制御できるプロセスに統合する。

PIP法に用いる含浸用前駆体は、(1)bで調製される水系前駆体を用いる方法とし、従来の有機溶媒系前駆体を用いた場合に相当あるいはそれ以上の効率の良い、すなわちPIPの回数をできる限り少なくする緻密化条件を見いだす。

プリプレグおよびPIPプロセスの焼成条件は、ハイブリッド界面層のC層を残存させるため非酸化性雰囲気あるいは真空中とし、最終的に大気中で焼成することで、マトリックスの焼結性の高い、多孔質界面層を有するセラミック複合材料を作製する。

作製した複合材料は室温での曲げ試験で300MPa以上の強度を有するか、強制破面での繊維のプルアウトが発現するかを評価し、達成できない場合は、界面層、CMC製造プロセスを最適化し、 V_f 向上、マトリックスの緻密化（気孔率の低減）を実現する。

(3)b セラミック複合材料の耐環境性評価（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

上記(3)aで作製された1D-CMCおよび2D-CMCを用いて、耐環境性能を評価する。評価方法は、高温曲げ試験、水蒸気暴露試験、酸化雰囲気暴露試験および高速気流環境における暴露試験（エロージョン試験）を実施する。複合材料としての目標を、1600℃まで、耐酸化、耐水蒸気特性で質量変化なし、エロージョン試験で酸化による損耗なし、を掲げているが、この試験により、試験後の複合材料中の繊維が、結晶成長、マトリックスと界面層、あるいはマトリックスと繊維間で反応し、劣化していないかを確認する。測定方法は、X線回折、SEM、EPMA、TEM観察などにより、組成、構造の変化を暴露温度や時間の関数として解析する。これにより繊維の複合材料中での劣化メカニズムを解明し、繊維製造プロセスの改良を行う。特に、耐環境性に寄与する材料因子を明らかにし、材料組成の最適化を目指す。

(4) プロジェクトの総合的推進（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

プロジェクト全体の連携を図り、円滑に運営していくため、担当者間の打ち合わせや技術検討会などを実施し、参画機関の連携・調整に当たる。

特に、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ、計画の円滑な進行を図り、各要素課題に関して得られた成果の統合を進め、目標達成を目指す。

本委託業務の実施により得られた成果について、国内外の学会等において積極的に発表し、本研究の更なる進展に努める。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

CMC強化材用高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産プロセスの確立と量産される繊維について研

究目標毎の達成度を以下に示す。

(1) 高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスの開発

- ・150ホール以上のノズルでの水系乾式紡糸：200～500texのジルコニア系連続繊維束の製造（達成度100%）

160～320ホールの工業的量産プロセス用紡糸装置、および自重程度微小な引張応力下で焼成し、繊維の縮れなどを除去して高強度化することができるBobbin to Bobbinで焼成できるプロセスを開発し、繊維径が8～20 μm 、引張強度～2GPa、200tex以上の連続繊維束（100m/ボビン）の繊維を、100g以上/時での量産を達成した。

- ・モノフィラメントの引張強度：1500℃以上の焼成後で2GPa以上（達成度50%）

繊維の耐熱性を向上させるため金属アルコキシドを原料として前駆体ポリマーの分子設計を行い最適繊維組成 Er_2O_3 と SiC-C 添加で検討し1400℃焼成までは繊維間の癒着を防止できたが、強度は低下した。量産プロセス用水系乾式紡糸繊維では1300℃焼成で2GPa程度の引張強度を達成したが、1300℃での長時間暴露およびさらに高温での暴露で繊維間癒着が進行し著しく低下した。原因をジルコニア本来の高温での軟化によるものと断定し、高温強度に優れる BaZrO_3 系繊維の開発に着手した。

(2) CMC用強化繊維の調製プロセス開発

- ・織布への加工：平織り、朱子織りによる加工性の実証（達成度90%）

量産した繊維束をポリウレタン系サイジング剤を用いてサイジングし平織りで織布化を達成した。朱子織は平織が問題なくできることから未実施とした。

- ・非反応性界面層付与技術：CMC化後に繊維、マトリックスと反応しない界面層（達成度80%）

反応性の低い酸化物粒子で形成される多孔質界面層あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規界面層を、ハイブリッド界面層形成プロセスおよび湿式法で検討した。有効性が確認されているC界面層をポリウレタン系サイジング剤の炭化により形成できるか検討したが、炭化収率が低いことを確認し、従来のヘキサソバブルフロー法によるC界面層のCMCに適用した結果、1500℃処理では熱炭素還元反応により消滅することを確認した。この現象が起こらない酸化物界面層を検討し、 SnO_2 多孔質界面層の湿式法による形成に成功した。

(3) セラミック複合材料と繊維の特性の関係評価

- ・高靱性CMC用強化材：室温における曲げ強度が300MPa、強制破面で繊維のプリアウト発現（達成度100%）

1D、2D-CMCを、C界面層、 SnO_2 界面層と繊維前駆体を用いるPIPプロセスで試作し、室温での曲げ強度がそれぞれ600MPa、300MPaを達成し、強制破面での繊維のプリアウトも確認できた。た。 BaZrO_3 、YSZ、新マトリックス前駆体を用いる。室温、高温特性の評価からマトリックスの緻密化

- ・耐環境性CMC用強化材：1600℃まで耐酸化、耐水蒸気特性で質量変化なし、エロージョン試験で酸化による損耗なし（達成度90%）

試作した1D、2D-CMCの大気中での高温曲げ試験、および超高温エロージョン試験（2300℃、2分）で酸化損耗がほぼないことを確認した。その結果は従来得られているジルコニア系CMCと同様であったため、耐水蒸気特性にも問題ないと推測できたため未実施とした。しかしながら、高温強度は1100℃までは25%程度の強度保持率を示すが1200℃以上では軟化（焼結体と同様）し急激に強度が低下することを確認したため、マトリックスを100% BaZrO_3 系に変換したが改善できないことを確認し、 BaZrO_3 系繊維の開発が必要であることを確認した。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

以上述べたように、本事業の「CMC強化材用高耐熱性ジルコニア連続繊維の量産プロセスの確立」について、最終目標を実現するために検討すべき要素課題を設定し、各要素課題に対する実施項目について実施した研究方法と成果を以下に示す。

(1) 高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスの開発

(1)a 1500℃焼成後で引張強度2GPa 以上のジルコニア繊維の開発（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

研究方法

防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度により令和元年度から3年度に実施した「超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発」では、複合材料用強化繊維として、1500℃焼成後で引張強度2GPa 以上のジルコニア繊維の開発を目標に研究を実施した[1]。

繊維前駆体ポリマーの原料として各構成元素の金属アルコキシドを用い、キシレンを溶媒とする有機溶媒系モノホール紡糸で、1300℃までは2GPaに近い引張強度を有するジルコニア連続繊維を得ることができたが、1300℃を超える温度では繊維間の融着現象などにより強度を維持できなかった[1-4]。

本研究では、1300℃以上の焼成で軟化成分を生成せず、なおかつ結晶成長を抑制する繊維組成の、より厳密な最適化を従来の成果に基づいて引き続き実施した。組成制御は、繊維前駆体の合成が容易な、従来法の金属アルコキシドを原料とする方法で最適組成の前駆体の分子設計を行った。前駆体合成スキームの例を図1に、組成制御により結晶成長が1600℃まで抑制できる例を図2に示す[1-4]。

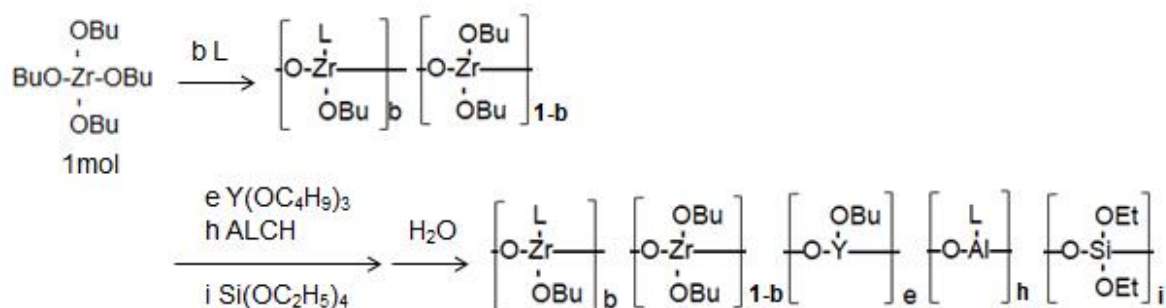


図1 ジルコニア繊維用前駆体ポリマーの合成スキーム（L: Ethyl 3-Oxobutanate b、e、h、i: Zrに対するモルフラクション）の例

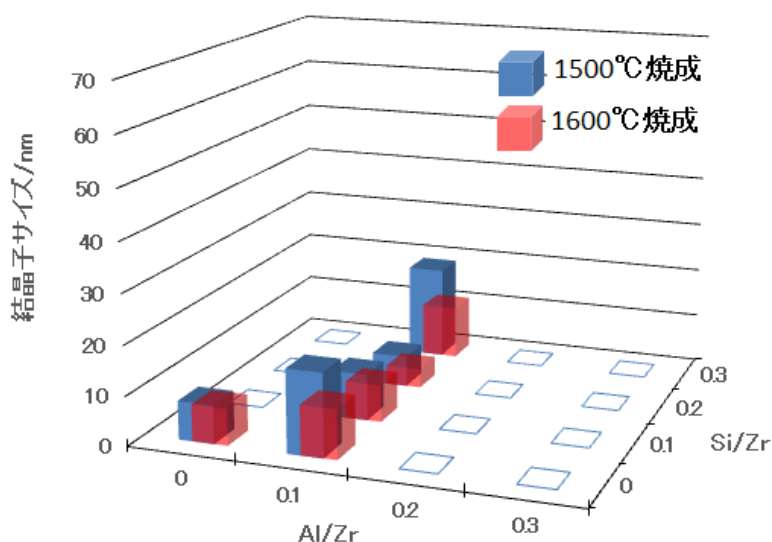


図2 5YSZ系繊維前駆体の熱分解後の結晶子サイズ

本研究では、図2に示したように、結晶成長抑制の組成制御はこれまでの研究でほぼ達成できているので、このような結晶成長を抑制できると予想される組成の領域を中心に、1300℃以上の焼成で軟化成分を生成せず、繊維間の融着現象が起こらない繊維前駆体の探索をまず行い、安定化

ジルコニア形成のための Y_2O_3 に替え、 Er_2O_3 添加のジルコニアを主に検討した。 Er_2O_3 添加も安定化ジルコニア形成と結晶成長抑制に十分効果があることはすでに確認されている[5, 6]。

さらに、1300℃以上の焼成による強度の低下を引き起こす、主に、繊維束内の繊維間の癒着現象を抑制するために、1300℃以上の焼成で繊維間の癒着を生成せず、なおかつ結晶成長を抑制する繊維組成および焼成プロセスの、より厳密な最適化の検討を行った。組成制御が容易な、従来法の金属アルコキシドを原料とする方法で最適組成の前駆体の分子設計を行い、得られた前駆体をモノホール紡糸と引き続く焼成プロセスで繊維化し、高温焼成後の繊維のモノホール引張試験を実施し、構造解析結果と関連付けながら、1500℃焼成後の引張り強度2GPa以上のジルコニア繊維の組成探索を行い、水系乾式紡糸用前駆体の分子設計にフィードバックした。

研究成果

種々の組成で繊維間の融着現象が起こらない繊維前駆体の探索を行った結果を表1に示す。引張強度が測定できている繊維は、融着現象が起きていないことを示す。

まず、繊維前駆体を図1と同様の金属アルコキシドを原料とする方法で合成し、得られた前駆体をモノホール紡糸と引き続く不融化、焼成プロセスで繊維化し、高温焼成後の繊維のモノホール引張試験を実施した。モノホール紡糸はすでに開発した方法で行い、紡糸性が良好であることを確認した[1, 2, 4]。

得られた結果を、 Er_2O_3 添加について繊維間の融着現象、繊維の強度と組成、構造解析結果を関連付けながら、以下で検討を行った。また、 Er_2O_3 添加系では(Zr-Er-Al+PCS)系では、Zr-Er(0.05)-Al(0.03-0.05)+PCS(0.1)付近であることが分かっているので、これらの系に対して焼成条件の影響を検討した。さらに、水系乾式紡糸繊維ではホウ素(B)添加の組成で繊維合成を行っているので、(Zr-B-Al+PCS)系の組成の前駆体を合成し、同様に紡糸し焼成して繊維化し、融着の有無などを調べた。

表1の繊維合成結果から、いずれの組成の繊維でも1400℃焼成でも繊維間の融着現象は起こらなかったが、低強度であった(繊維の引張試験方法は後述する)。特に、(Zr-B-Al+PCS)系では1300℃以上の焼成では繊維が極めて脆く、この組成では高強度の繊維が得られないと結論した。(1)bで述べる水系乾式紡糸繊維ではBの添加量ははるかに少ないが、強度に何らかの影響をおよぼしていることは否めないため、組成のより厳密な制御を検討しなければならないことが分かった。

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果

前駆体*	紡糸No.	焼成No.	焼成条件**		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇温速度-保持時間)	焼成 (到達温度/昇温速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏差)	引張強度 /GPa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏差)	
Zr-Y(0.1)- Al(0.1)- Si(0.1)-061	H-079	F-282	—	(600/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	13,26(3.74)	1.17(0.40)	—	
		F-284	95/7- 6.0	(600/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	13,93(2.2 3)	1.39(0.35)	—	
		F-291	—	(900/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	10.76(3.0 7)	1.49(0.45)		
	H-080	F-286	95/7.5- 18.0	(600/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	14.59(2.9 5)	1.64(0.55)	—	

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果（続き）

前駆体*	紡糸 No.	焼成 No.	焼成条件		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇 温速度-保 持時間)	焼成 (到達温度/昇温 速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏 差)	引張強度 /Gpa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏 差)	
Zr-Y(0.1)- Al(0.1)- Si(0.1)-066	H-084	F-294	95/10- 5.0	(1000/200-1.0 (H ₂ O/500))	9.03(1.09)	0.47(0.23)		
		F-296	95/10- 5.0	(1100/200-1.0 (H ₂ O/500))	16.90(1.4 2)	0.22(0.12)		融着気味
	H-086	F-298	125/10- 10.0	(800/102-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	16.87(1.2 0)	1.16(0.20)	—	
		F-300	125/10- 10.0	(500/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	17.83(2.1 0)	0.94(0.40)		
		F-301	125/10- 10.0	(400/100-0 (H ₂ O/500)) + (1000/100-1.0 (Ar/500))	17.57(2.8 6)	1.43(0.33)		
Zr-Y(0.1)-077 + PCS-UH (Si/0.075)	H-058	F-302- 1	95/10- 5.0	(1000/100-1 (Ar/250)) + (1300/500-0.5 (Ar/250))	16.07(0.89)	0.57(0.12)	—	
Zr-Y(0.1)-081	H-073	F-302- 2	125/10- 5.0	(1000/100- 1(Ar/250)) + (900/200-0 (Ar/500)) + (1000/200-0.2 (Hex100))	15.61(0.74)	0.35(0.12)	—	
Zr-Y(0.1)-095 + PCS-UH (Si/0.025)	Q-096	F-309	90/10- 1.0	(600/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100- 0(Ar/500))	10.94(3.08)	0.25(0.18)	—	
Zr-Y(0.1)-095 + PCS-UH (Si/0.05)	Q-097	F-322 ②	125/10- 1.0	(600/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100- 0(Ar/500))	13.25(1.30)	0.62(0.93)	—	
Zr-Y(0.1)-095 + PCS-UH (Si/0.01)	Q-098	F-323 ①	125/10- 1.0	(600/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	14.38(1.88)	0.09(0.08)	—	
Zr-Y(0.1)- Al(0.1)-096 + PCS-UH (Si/0.01)	Q-099	F-323 ②	125/10- 1.0	(600/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	11.00(1.89)	0.33(0.24)	—	
Zr-Er(0.1)- 102	Q-104	Q-352	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0.5 (Ar/500))	12.42(1.96)	0.23(0.21)		
		Q-353		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	—	—		粉化
		Q-354		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	—	—		粉化
		Q-355 ①	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0.5 (Ar/500))	13.25(1.73)	0.21(0.19)		

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果（続き）

前駆体*	紡糸 No.	焼成 No.	焼成条件		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇 温速度-保 持時間)	焼成 (到達温度/昇温 速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏 差)	引張強度 /Gpa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏 差)	
Zr-Er(0.1)- 102	Q-104	Q-355 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0.5 (Ar/500))	13.74(2.3)	0.36(0.25)		
		Q- 356①	125/10- 5.0		13.01(2.02)	0.13(0.12)		
		Q- 356②	125/10- 10.0		—	—		粉化
Zr-Er(0.1)- 102+PCS(0.0 1)	Q-105	Q- 357①	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	—	—		粉化
		Q- 358①	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	-	-	-	粉化
Zr-Er(0.1)- 102+PCS(0.0 25)	Q-106	Q- 357②	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	—	—		粉化
		Q- 358②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0.5 (Ar/500))	—	—		粉化
Zr-Er(0.1)- Al(0.1)-103 + PCS-UH (Si/0.025)	Q-108	Q-360	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	23.82(5.30)	0.11(0.12)	—	
		Q-361	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/300+H ex/150))- (1300/100-0 (Ar/300))	20.2(5.63)	0.24(0.28)	—	
Zr-Er(0.1)- Al(0.1)-104	Q-109	Q-362	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/300))- (1300/100-0 (Ar/300))	13.29(0.44)	0.14(0.12)	—	
Zr-Er(0.1)- Al(0.1)-104+ PCS-UH (Si/0.025)	Q-110	Q-366	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/300+H ex/150))- 1300/100-0 (Ar/300))	11.63(2.14)	0.24(0.18)	—	
		Q-367		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	15.60(1.12)	0.22(0.15)	—	
		Q-368 ①		(750/30- 2.0(Ar/300+H ₂ O/500)) — (1300/100-0 (Ar/500))	16.06(1.37)	0.29(0.18)	—	
Zr-Er(0.1)- Al(0.05)-105+ PCS-UH (Si/0.025)	Q-111	Q-368 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/300+H ₂ O/500)) — (1300/100-0 (Ar/500))	15.26(1.63)	0.44(0.28)	—	
		Q-369		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	12.01(1.34)	0.48(0.28)	—	

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果（続き）

前駆体*	紡糸 No.	焼成 No.	焼成条件		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇 温速度-保 持時間)	焼成 (到達温度/昇温 速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏 差)	引張強度 /Gpa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏 差)	
Zr-Er(0.1)- Al(0.05)-105+ PCS-UH (Si/0.025)	Q-111	Q-368 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/300+H ₂ O/500)) - (1300/100-0 (Ar/500))	15.26(1.63)	0.44(0.28)	—	
		Q-369		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	12.01(1.34)	0.48(0.28)	—	
Zr-Er(0.1)- Al(0.05)-105+ PCS-UH (Si/0.05)	Q-112	Q-370	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	13.21(2.48)	0.52(0.33)	—	
		Q-377		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	13.97 (0.66)	0.20 (0.13)	—	
Zr-Er(0.05)- Al(0.05)-106+ PCS-UH (Si/0.05)	Q-113	Q-371	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	15.57(2.12)	0.19(0.15)	—	
Zr-Er(0.05)- Al(0.05)-106+ PCS-UH (Si/0.075)	Q-114	Q-372	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	16.61(1.10)	0.28(0.20)	—	
		Q-374 ②		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	18.41 (0.92)	0.39 (0.20)	—	
Zr-Er(0.05)- Al(0.03)-106+ PCS-UH (Si/0.1)	Q-115	Q-373	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	16.94(1.21)	0.19(0.13)	—	
		Q-374 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	16.68(0.65)	0.55(0.23)	—	
		Q-383		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	16.64(0.34)	0.56(0.17)		
		Q-384 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/500-0 (Ar/500))	16.88(1.29)	0.29(0.21)		
Zr-Er(0.1)- Al(0.03)-107+ PCS-UH (Si/0.075)	Q-117	Q-375 ①	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0 (Ar/500))			—	粉化
		Q-376 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	13.32 (0.31)	0.26 (0.23)	—	

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果（続き）

前駆体*	紡糸 No.	焼成 No.	焼成条件		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇 温速度-保 持時間)	焼成 (到達温度/昇温 速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏 差)	引張強度 /Gpa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏 差)	
Zr-Er(0.1)- Al(0.03)-107+ PCS-UH (Si/0.075)	Q-117	Q-378 ①	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	14.91(0.53)	0.14(0.11)	—	
		Q-379 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	14.70(0.67)	0.23(0.17)	—	
		Q-381 ①		(650/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	14.12(0.92)	0.10(0.13)	—	
		Q-382 ②		(850/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	15.54(0.77)	0.16(0.13)	—	
Zr-Er(0.1)- Al(0.03)-107+ PCS-UH (Si/0.1)	Q-118	Q-375 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1500/100-0 (Ar/500))			—	粉化
		Q-376 ②		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	10.44 (0.25)	0.56 (0.24)	—	
		Q-378 ②		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	10.94(0.13)	0.13(0.10)	—	
		Q-379 ②		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	9.73(1.1)	0.14(0.16)	—	
Zr-Er(0.05)- Al(0.05)-110+ PCS-UH (Si/0.1)	Q-120	Q-384 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/500-0 (Ar/500))	13.10(1.40)	0.27(0.20)	—	
		Q-385 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	12.16(2.01)	0.28(0.22)	—	
Zr-Er(0.05)- Al(0.05)-110+ PCS-UH (Si/0.125)	Q-121	Q-385 ②	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/300-0 (Ar/500))	24.73 (3.22)	0.20(0.15)	—	
Zr-B(0.1)- Al(0.1)-112+ PCS-UH (Si/0.1)	Q-122	Q-385	125/10- 3.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/300-0 (Ar/500))	—	—	—	繊維脆弱 (強度測 定不可)
		Q-387 ②	125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	—	—	—	
		Q-386	125/10- 3.0 125/10- 1.0	(750/30- 2.0(Ar/500))- (1300/100-0 (Ar/500))	—	—	—	

表1 繊維前駆体の合成と繊維合成結果（続き）

前駆体*	紡糸 No.	焼成 No.	焼成条件		引張試験結果			備考
			不融化 (温度/昇 温速度-保 持時間)	焼成 (到達温度/昇温 速度-保持時間 (雰囲気))	繊維径 / μm (標準偏 差)	引張強度 /Gpa (標準偏差)	ヤング率 /Gpa (標準偏差)	
Zr-B(0.1)- Al(0.1)-112+ PCS-UH (Si/0.075)	Q-123	Q-387 ①		(750/30- 2.0(Ar/500))- (1400/100-0 (Ar/500))	—	—	—	繊維脆弱 (強度測 定不可)

* () 内の数字は各元素のZr原子に対する原子数比を示す。

**不融化は飽和水蒸気圧下、昇温条件はいずれも、到達温度($^{\circ}\text{C}$)/昇温速度($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$)/保持時間(h)を示す。焼成雰囲気は飽和水蒸気圧のArあるいはArの流速($\text{mL}/\text{min}^{-1}$)を示す。

合成した繊維の焼成条件と組成および構造の関係をSEM観察とモノフィラメント引張強度の比較により検討した。

まず、 Er_2O_3 添加について繊維間の融着現象、繊維の強度と組成、構造解析を行った。図3に Er_2O_3 添加のみ(Zr-Er(0.1))と、Zr-Er(0.1)-Al(0.03)+PCS(0.075)から得られた繊維の1400 $^{\circ}\text{C}$ と1500 $^{\circ}\text{C}$ 焼成のSEM写真の比較を示す。繊維表面および断面の比較から、Alとポリカルボシラン(PCS)を添加した場合に、1400 $^{\circ}\text{C}$ と1500 $^{\circ}\text{C}$ 焼成のいずれの場合も結晶粒の成長が抑制されていることがわかる。

次に、Zr-Er-Al+PCSの前駆体について、各添加元素の強度におよぼす影響を検討した。

図4には、PCS、すなわちSiCの添加量の影響を検討した結果を示す。SiCの添加量が増えると繊維強度が大きくなる傾向が確認できる。

図5、図6には、Zr-Er-Al(0.03)+PCS(0.075)とZr-Er-Al(0.03)+PCS(0.1)のそれぞれのPCS添加量に対する Er_2O_3 添加量の影響を示す。これらの結果は、Er比率が大きい場合には、1300 $^{\circ}\text{C}$ では同等もしくは大きな引張強度であったが、1400 $^{\circ}\text{C}$ では、Er比率が小さい方が強度は明らかに大きくなっていることを示している。この結果は、高温での繊維の癒着に関してEr比率が小さい方が起こりにくいことを示唆しており、極めて興味深い。

図7には、Zr-Er(0.1)-Al+PCSについて、AlとPCSの強度におよぼす影響を示した。これらの結果から、Al恐らく少なすぎても高温強度の低下を招き、Al(0.05)程度に最適な添加量が存在することが示唆された。

以上の結果から、耐熱性に優れた、すなわち、繊維間の癒着を起こさない最適組成は、Zr-Er-Al+PCSの系では、Zr-Er(0.05)-Al(0.03-0.05)+PCS(0.1)付近であることが分かった。

次に、これらの系に対して焼成条件の影響を検討した。図8には、750 $^{\circ}\text{C}$ までは30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}^{-1}$ で昇温し、2時間保持後、1400 $^{\circ}\text{C}$ までの昇温速度を100 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ あるいは300 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で焼成(1400 $^{\circ}\text{C}$ での保持時間は0時間)した場合の、繊維断面のSEM写真と強度を示す。Er(0.1)の系であるが、いずれの場合も、300 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で焼成した場合に強度は幾分大きくなっている。SEM写真から、昇温速度が大きい場合には粒成長が抑制されていることがわかる。

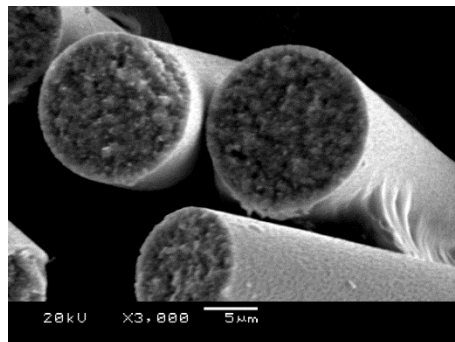
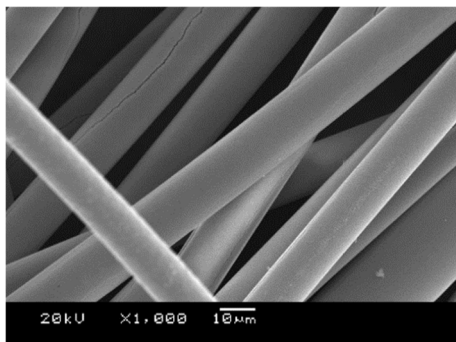
図9には、Zr-Er(0.05-0.1)-Al(0.03)+PCS(0.075-0.1)を前駆体として、750 $^{\circ}\text{C}$ から1500 $^{\circ}\text{C}$ まで100 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ あるいは300 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で焼成した場合の、昇温速度と断面SEM写真による粒成長の関係を示した。やはり、昇温速度が大きい場合には粒成長が抑制されることが分かった。

図10に、Zr-Er(0.05)-Al(0.03)-106+PCS-UH(Si/0.1)繊維の、750 $^{\circ}\text{C}$ までは30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}^{-1}$ で昇温し、1400 $^{\circ}\text{C}$ まで異なる昇温速度で焼成した場合の繊維のSEM写真と強度を示す。

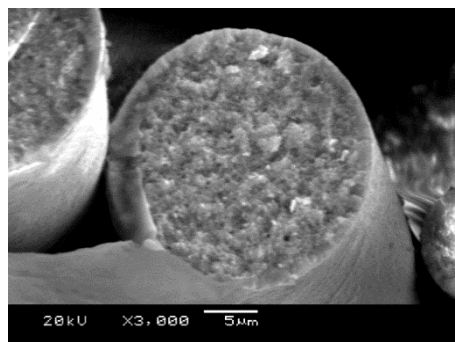
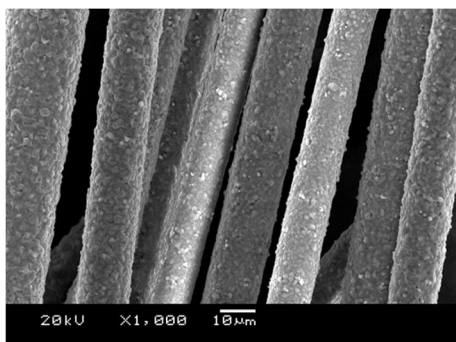
繊維の強度は、500 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で焼成した場合に幾分小さくなっている(表1)が、SEM写真からは粒成長の程度には大きな差がないように見える。

図11には、Alの添加量のみを変えて増やしたZr-Er(0.05)-Al(0.05)-110+PCS-UH(Si/0.1)繊維の、750 $^{\circ}\text{C}$ までは30 $^{\circ}\text{C}/\text{h}^{-1}$ で昇温し、1400 $^{\circ}\text{C}$ まで異なる昇温速度で焼成した場合の繊維のSEM写真と強度を示す。やはり、昇温速度と粒成長の関係は認められず、Al(0.03)の場合と比較しても差は認められない。しかしながら、強度はAl(0.03)と比較すると明らかに1/2程度に低下している。表1

Zr-Er(0.1)

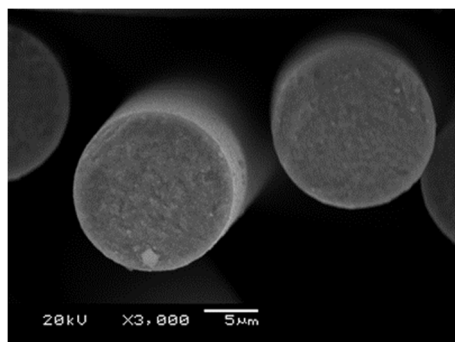
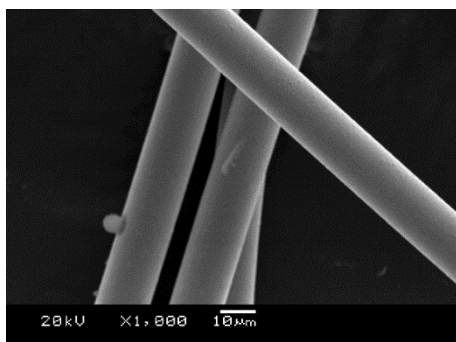


1400°C

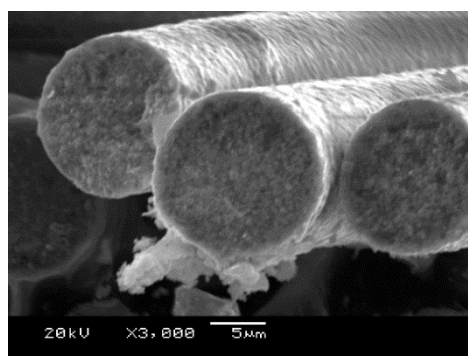
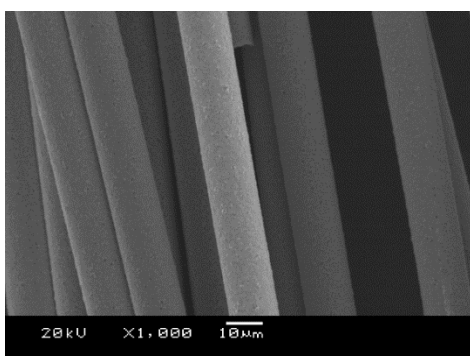


1500°C

Zr-Er(0.1)-Al(0.03)+PCS(0.075)



1400°C



1500°C

図3 Zr-Er(0.1)とZr-Er(0.1)-Al(0.03)+PCS(0.075)から得られた1400°Cおよび1500°C焼成繊維の比較

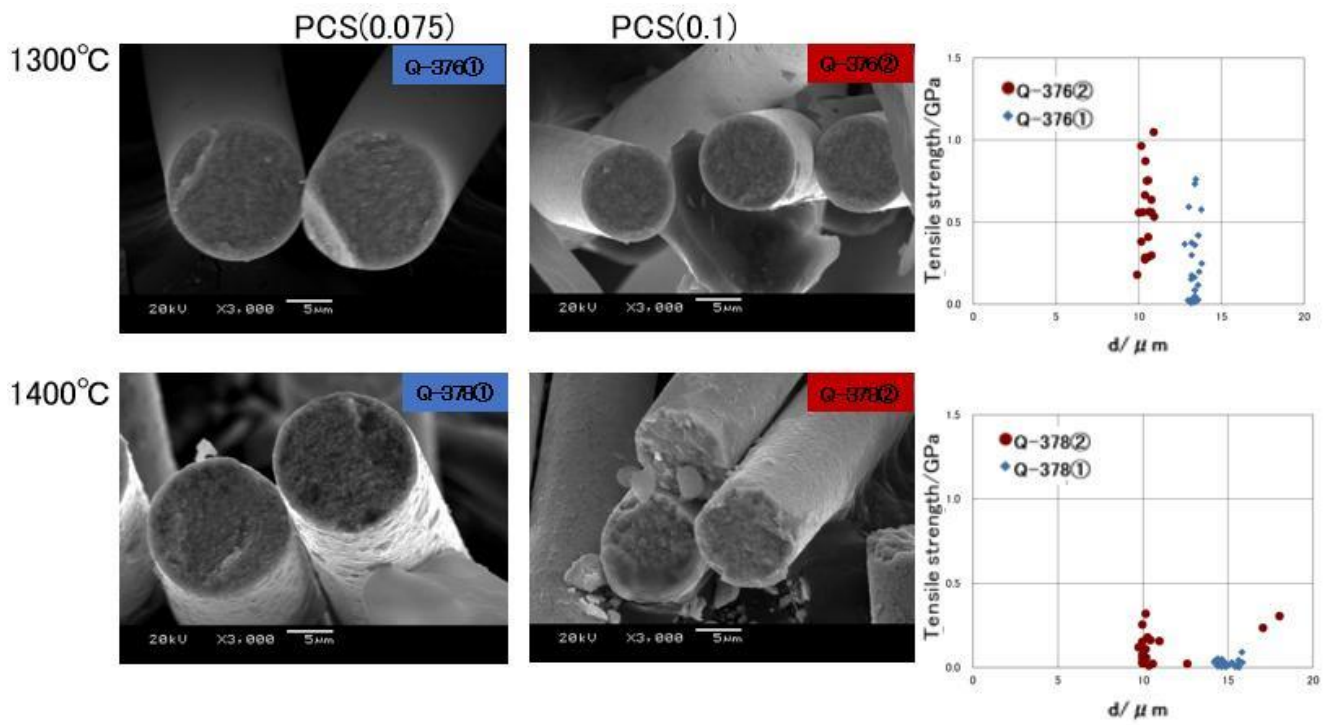


図4 Zr-Er(0.1)-Al(0.03)+PCSにおけるSiの添加量の影響

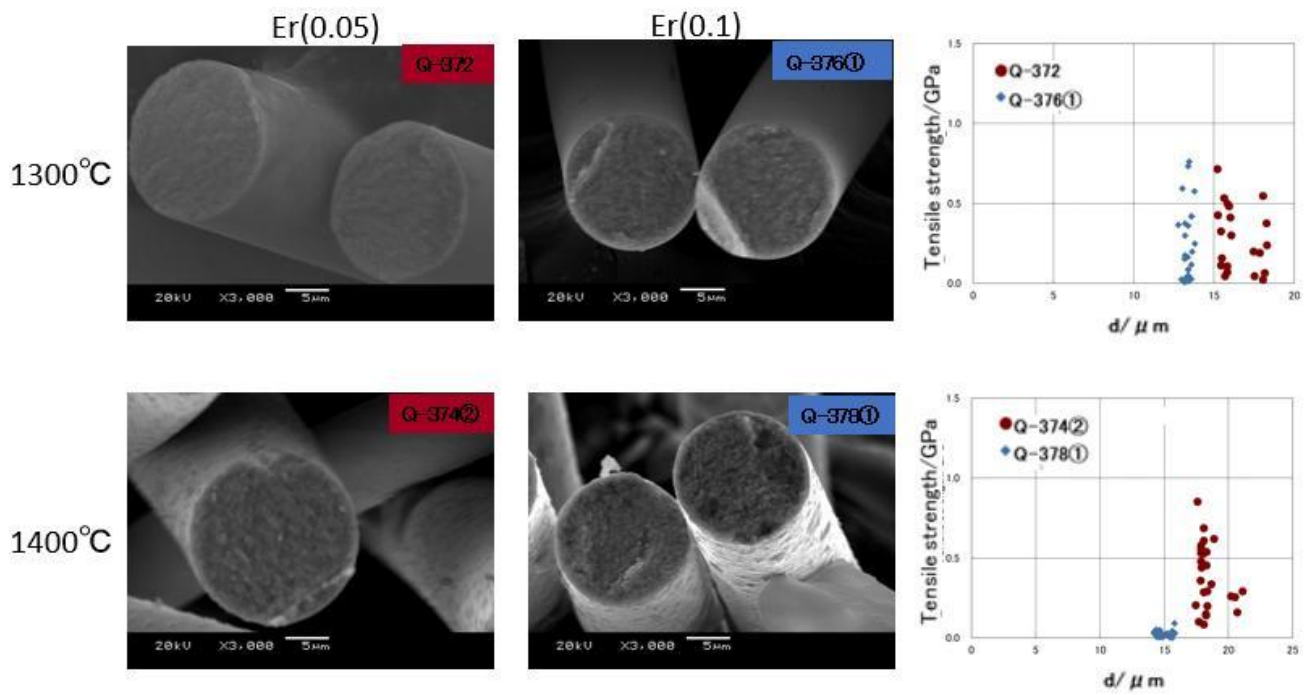


図5 Zr-Er-Al(0.03)+PCS(0.075)に対する Er_2O_3 添加量の影響

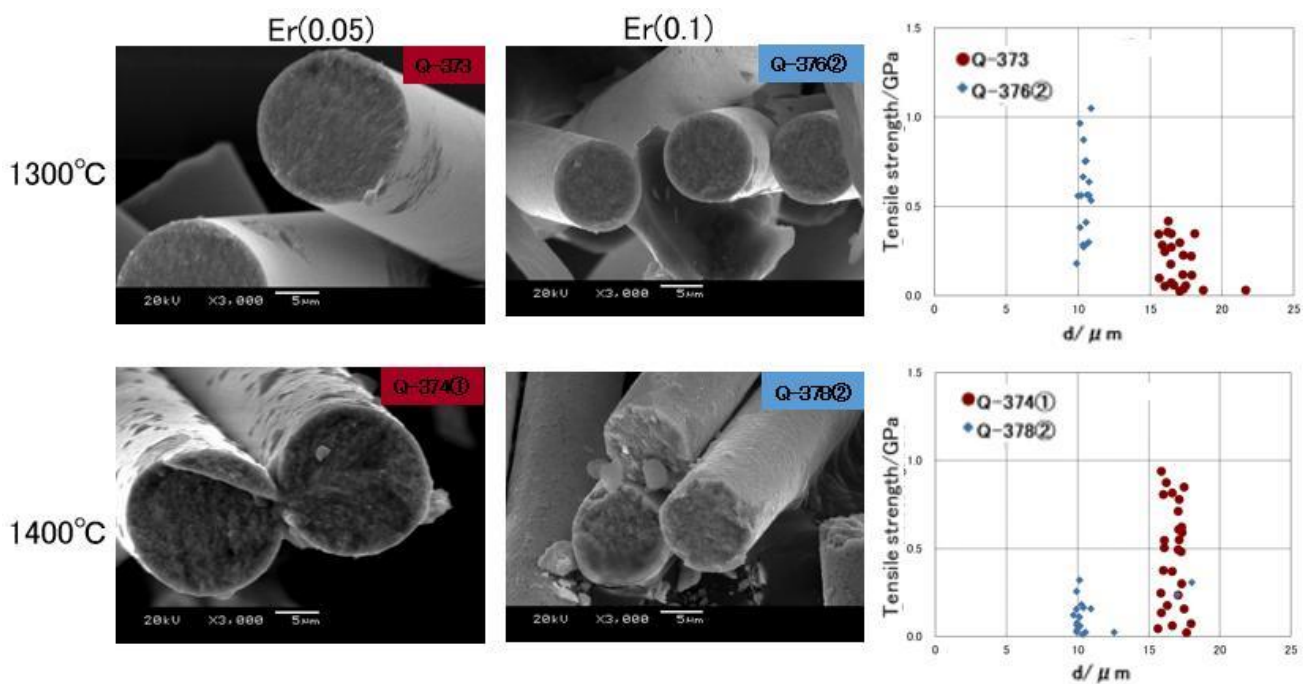


図6 $\text{Zr-Er-Al}(0.03)+\text{PCS}(0.1)$ に対する Er_2O_3 添加量の影響

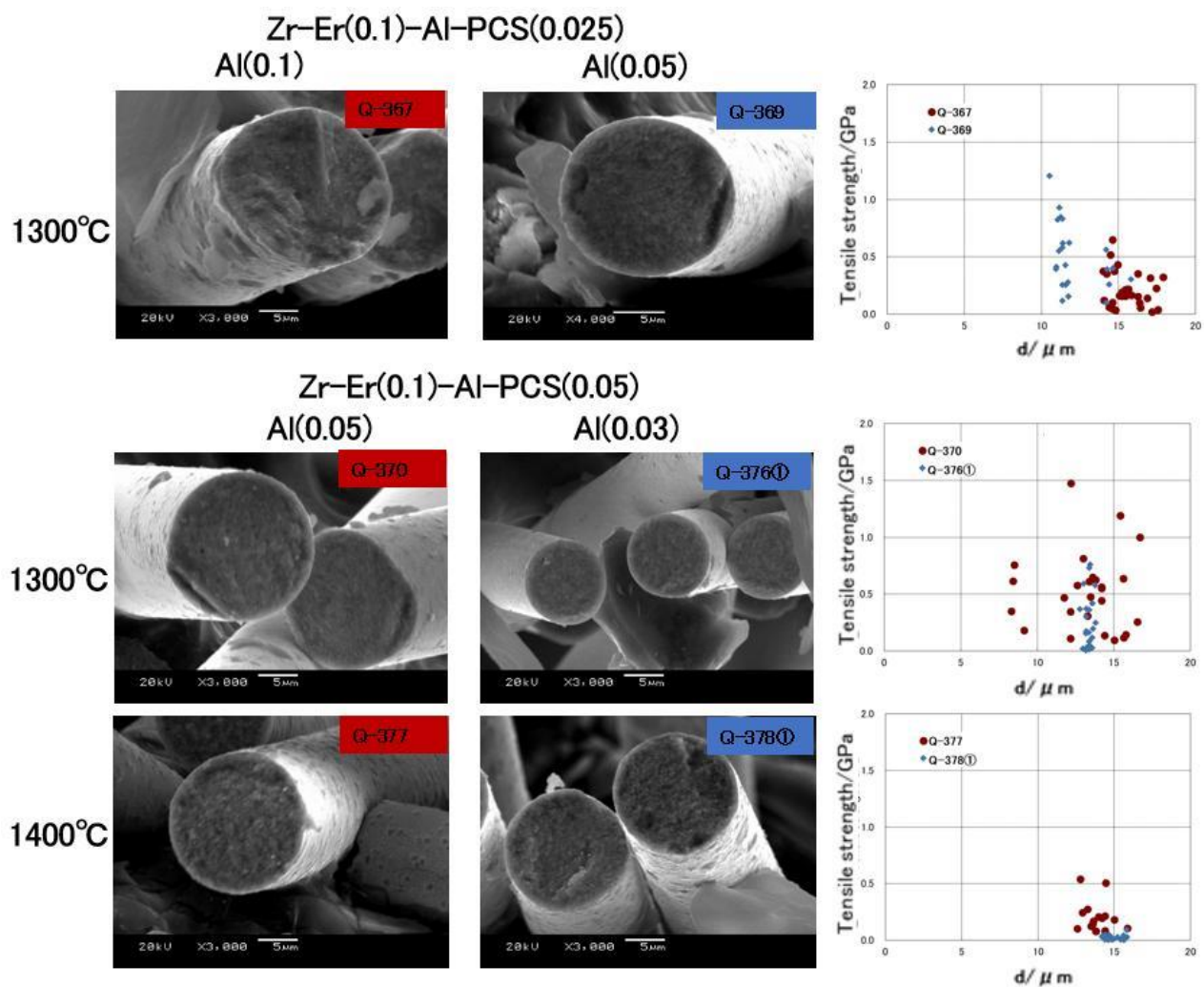


図7 $\text{Zr-Er}(0.1)-\text{Al}+\text{PCS}$ のAlとPCSの添加量の強度におよぼす影響

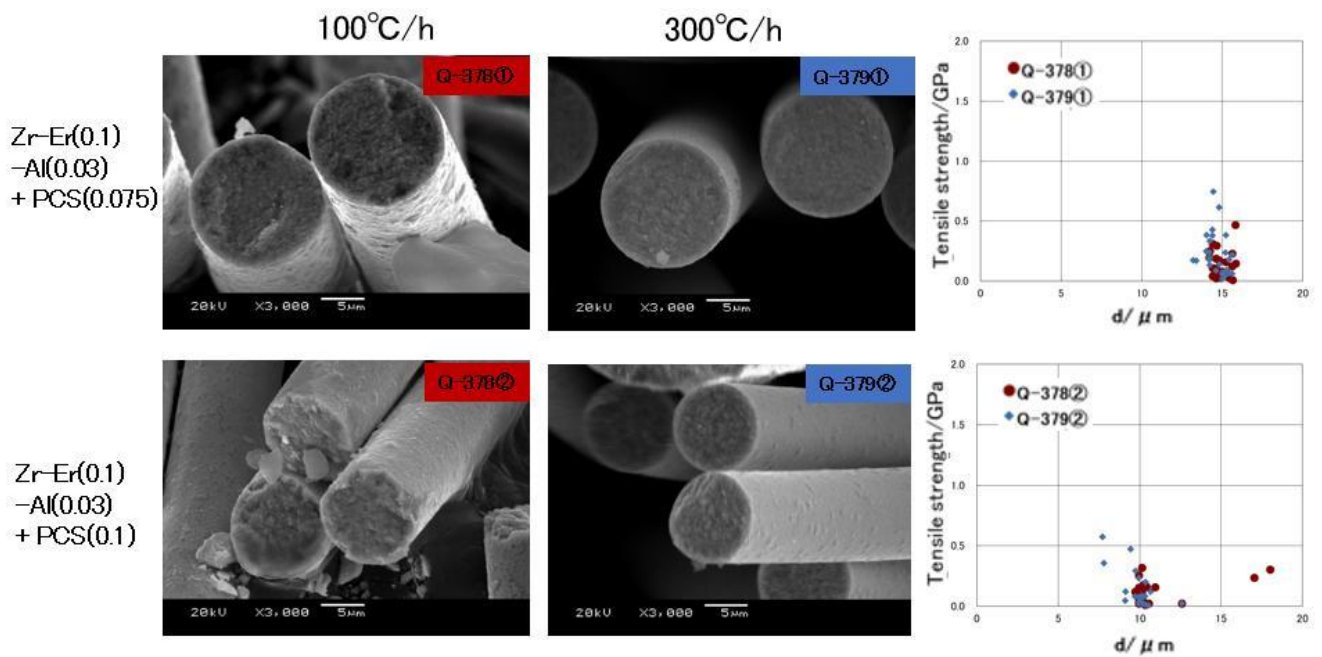


図8 Zr-Er(0.1)-Al(0.03)+PCSのPCS添加量と750°Cから1400°Cまでの昇温速度の強度におよぼす影響

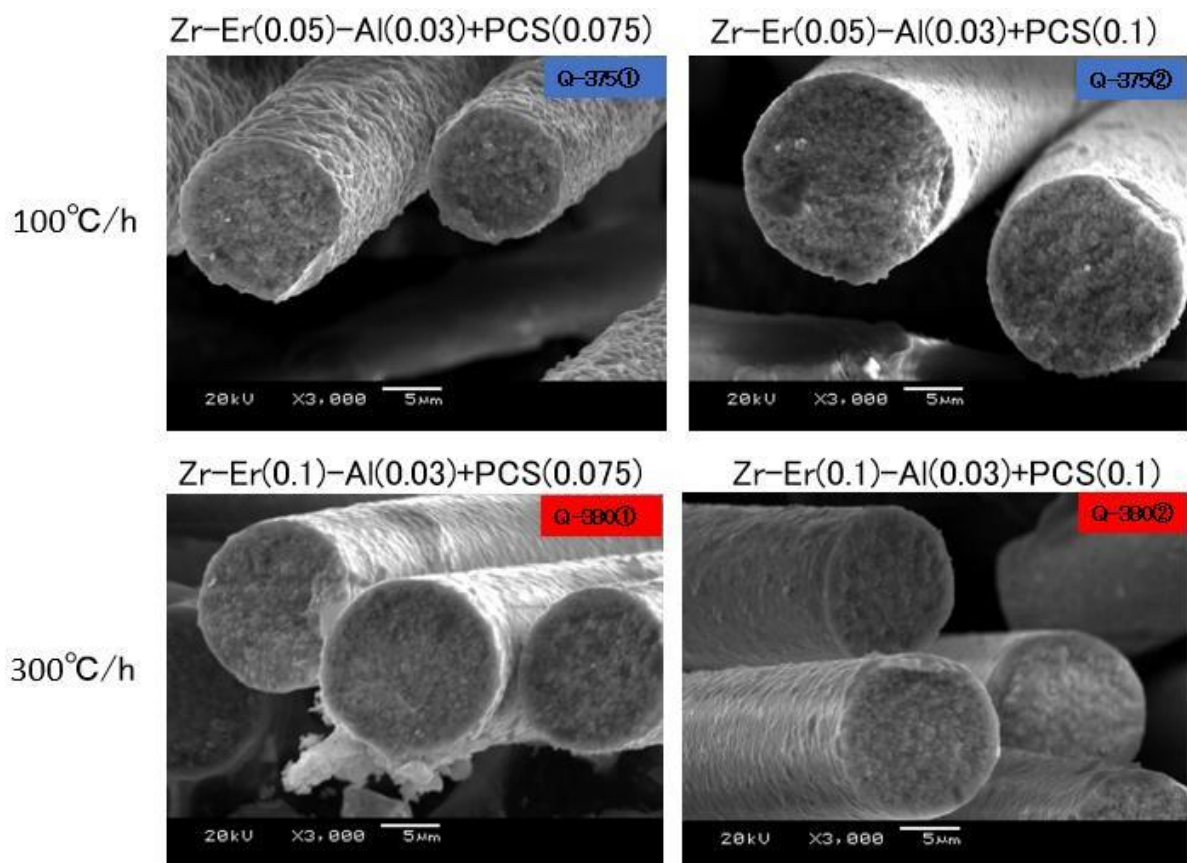


図9 Zr-Er(0.05-0.1)-Al(0.03)+PCS(0.075-0.1)の750°Cから1500°Cまでの昇温速度と断面SEM写真による粒成長の関係

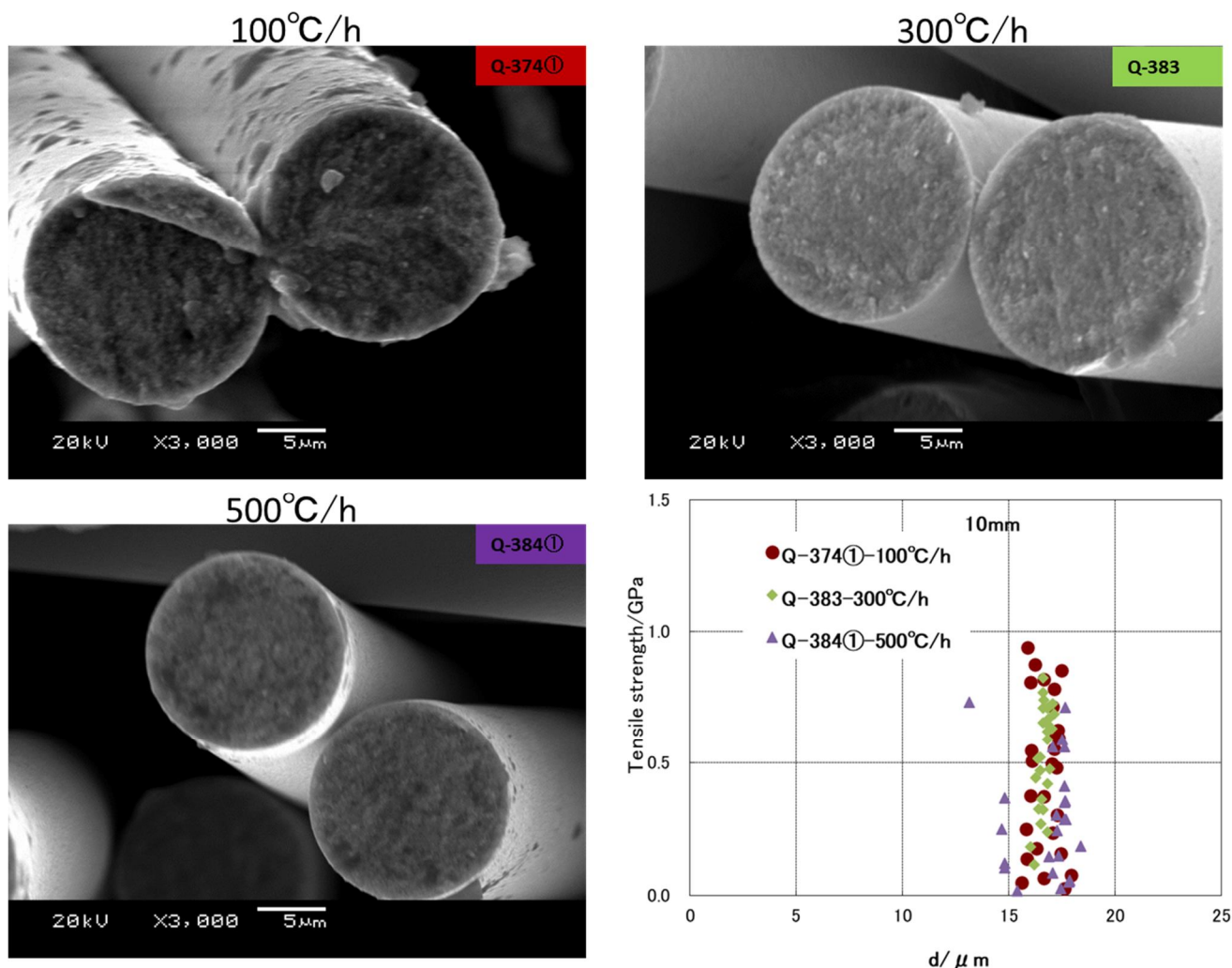


図10 750℃から1400℃までの昇温速度が異なるZr-Er(0.05)-Al(0.03)-106+PCS-UH(Si/0.1)繊維の断面SEM写真と引張強度

にも示したように繊維径が小さくなっているにもかかわらずである。これが実際に有意な差であるかどうかは今後さらに精査する必要があるが、Al添加量も最適値があることを示唆している。

同様に、PCSからのSiCとしてのSiの添加量にも最適値があることは図12から明らかである。表1からはすなわちSi添加量が0.1を超えると繊維表面に膨れが発生する。また、強度も低く、繊維径が大きいことから、紡糸性も低下していることが分かる。

ここまでは、750℃以上での温度域における焼成条件に注目して解析したが、最後に、750℃付近までの焼成温度を変えた際の繊維強度について検討を行った結果について述べる。

図13には、Zr-Er(0.1)-Al(0.03)-107+PCS-UH(Si/0.075)から得られる1300℃までの各温度での熱分解物のXRDを示す。結晶化は700℃以上で徐々に開始し、無機物になっていくことが分かる。図14には、この低温域での低昇温速度での分解を650、750、850℃までとし、その後300℃・h⁻¹で1400℃まで焼成して得た繊維のSEM写真と強度を示す。強度は650℃まで焼成した繊維が最も低く、750℃焼成が最も高くなり、750℃を超えると再び低下することが分かった。SEM写真からは、粒成長には大きな差がないと言えるが、650℃まで焼成後1400℃まで急速に昇温した場合には繊維断面に欠陥（気孔）らしきものが観測される。理由は断定できないが、前駆体中に含まれる有機物系成分の分解、揮散によるものと考えられないことはない。有機物系前駆体の熱分解による酸化物系繊維では定温域での分解を十分行わせてから高温で焼成することも必要であり、この結果はそのことを示唆しているものと考えられる。

以上の結果から、図15に示したように、高温での繊維の癒着抑制のためには、Y₂O₃に替わるEr₂O₃

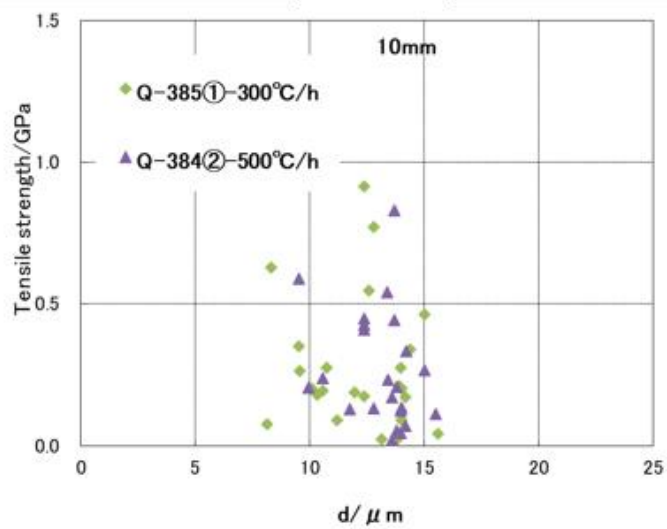
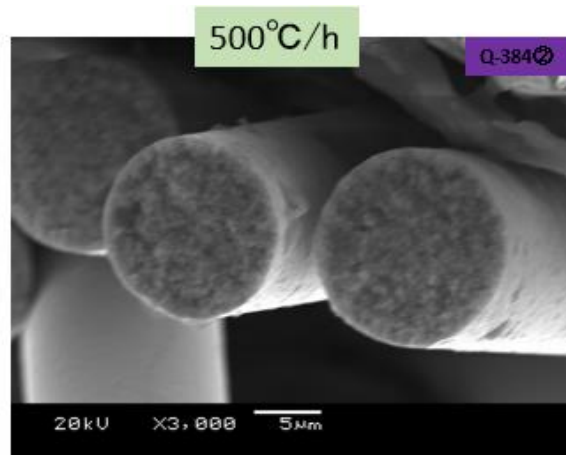
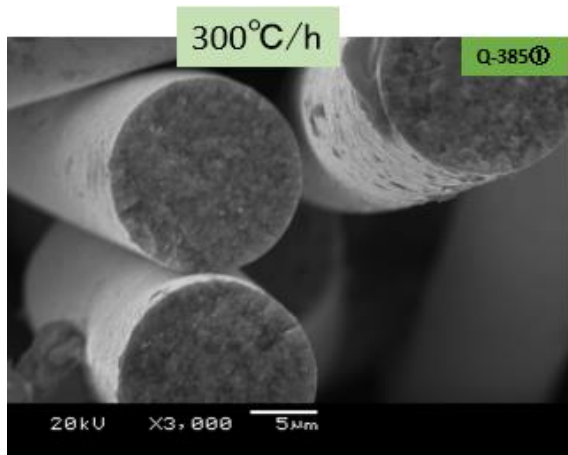


図11 750℃から1400℃までの昇温速度が異なるZr-Er(0.05)-Al(0.05)-110+PCS-UH(Si/0.1)繊維の断面SEM写真と引張強度

Q-385②

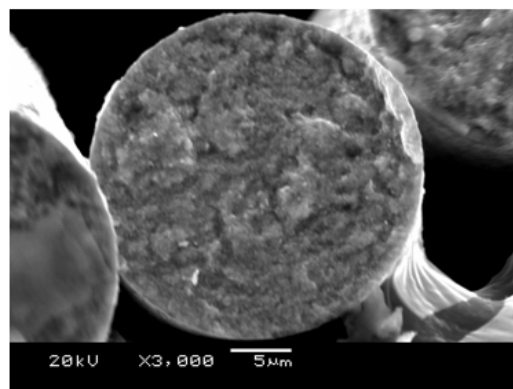
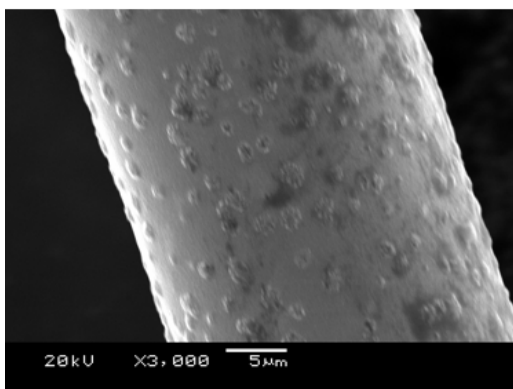


図12 1400℃で焼成されたZr-Er(0.05)-Al(0.05)-110+PCS-UH(Si/0.125)のSEM写真

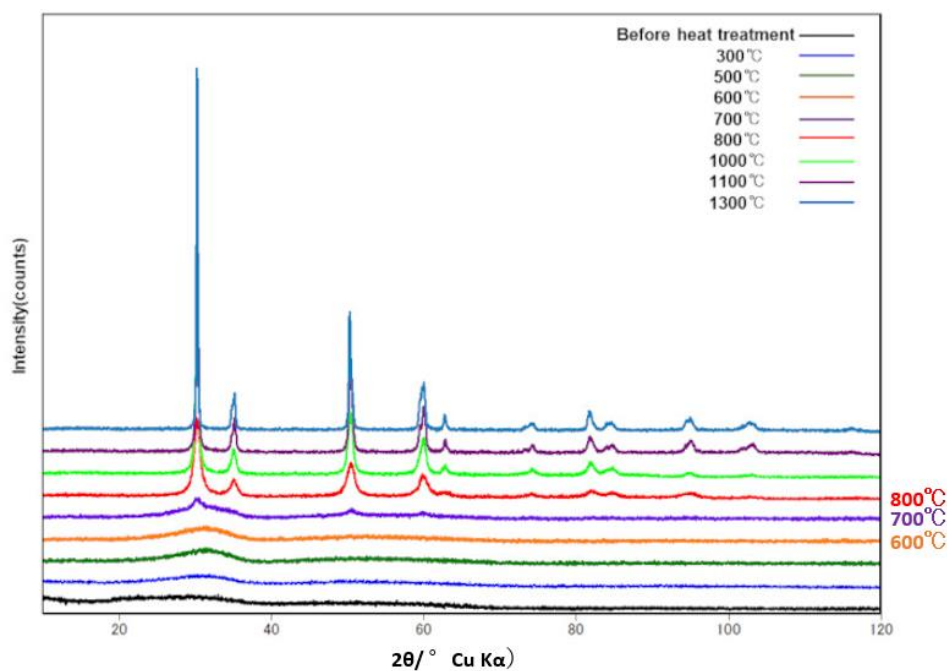


図13 Zr-Er(0.1)-Al(0.03)-107+PCS-UH(Si/0.075)から得られる
1300℃までの各温度での熱分解物のXRD

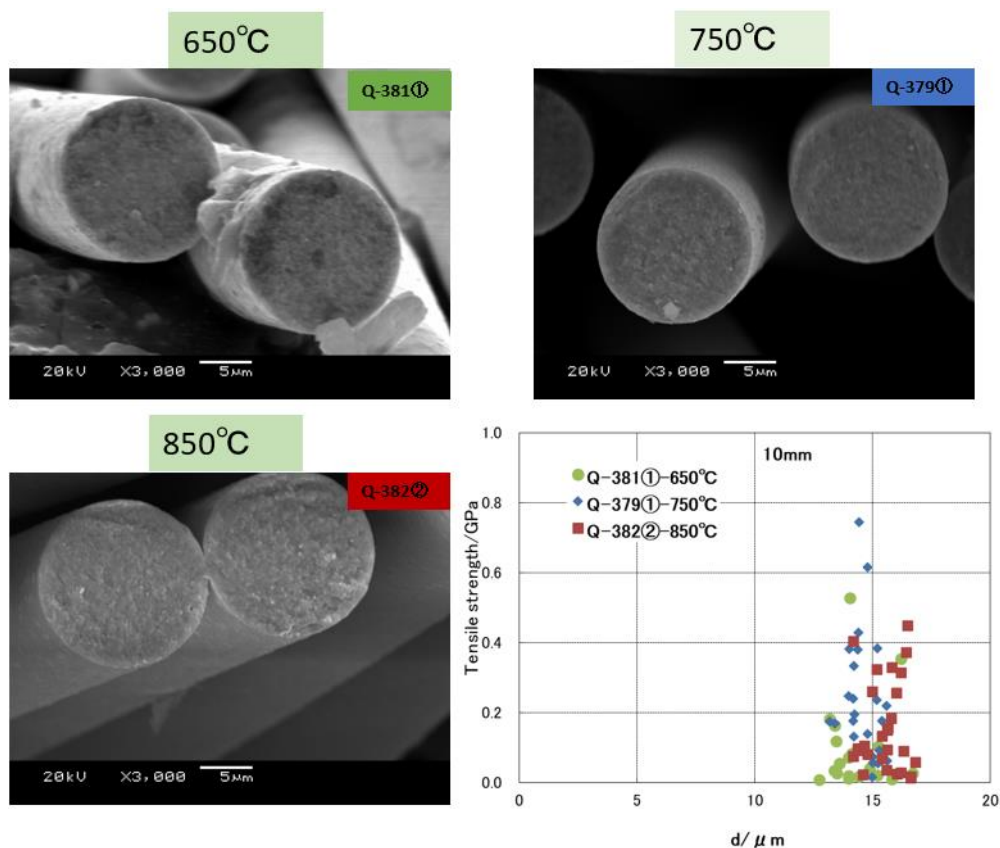


図14 低温域での低昇温速度での分解を650、750、850℃までとし、その後300℃・h⁻¹で1400℃まで焼成して得た繊維のSEM写真と強度

の添加と少量のSiC-Cの添加が効果的（癒着が起こらず少なくとも引張試験が可能であるという点で）であることを明らかにすることができた。本研究の中では、目標である1500℃焼成後で引張強度2GPa以上のジルコニア繊維の開発には至らなかったが、繊維の組成の厳密な制御と焼成条件の最適化が重要であることが分かった。今後、先に述べたように、ジルコニア系より耐熱性に

優れていると予想されるBaZrO₃系の繊維合成を行う際には、これらの結果が活かされ、以下で述べる水系乾式紡糸繊維製造のプロセスでも参考にできると考える。

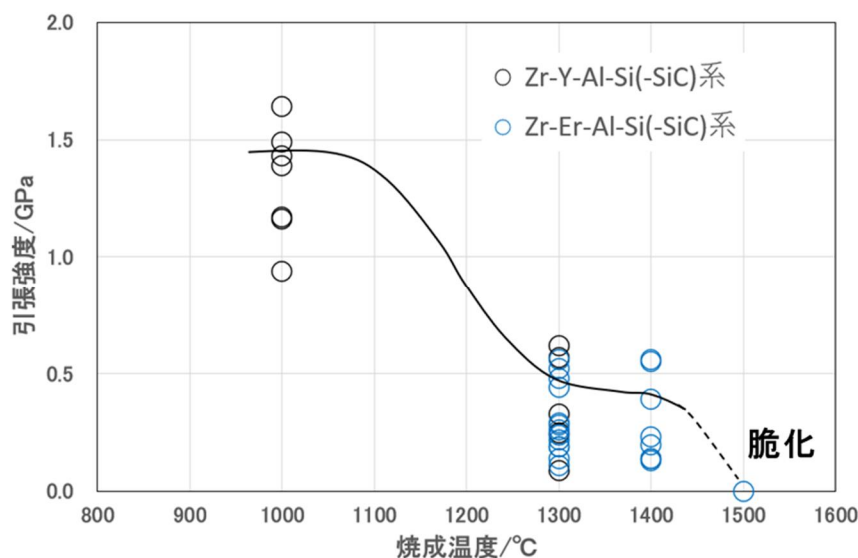


図15 Er₂O₃添加系繊維の高温での焼成温度と引張強度の関係

(1)b 水系前駆体調製および乾式紡糸プロセスの開発（担当：株式会社ニチビ）

研究方法

紡糸性に優れた水系前駆体を調製し、この前駆体を乾式紡糸するために、最適な水系乾式紡糸用マルチホールノズルを設計・試作し、繊維径が8~20 μmで、200tex以上の連続繊維が効率よく製造できる方法を確認する。(1)aで、1500℃焼成後で引張強度2GPa以上のジルコニア繊維を得るための組成の最適化には成功しておらず、従来の水系乾式紡糸法で用いられている前駆体と水系乾式紡糸法[7]を基本としてジルコニア連続繊維を合成することにより、最終的に、繊維径が8~20 μm、200tex以上の連続繊維を90あるいは160Hノズルを用いて製造する。

得られた生糸の焼成は、1500℃焼成でも結晶成長が抑制され、気孔の発生がない、緻密な微結晶の集合体構造を有するように、焼成条件を最適化する。具体的には、不融化（ゲル化）条件、焼成条件（焼成雰囲気、昇温速度など）を変えて耐熱性が改良された繊維が得られることを確認する。連続繊維は基本的に、一次焼成後、微小な引張応力下でより高温で二次焼成（1500℃以上）し、繊維の縮れなどを除去して高強度化できるので、得られた繊維束生糸に微小な張力を負荷し焼成して強度向上を確認し、最適焼成条件を決定する。

既に、これまでの研究により、水系前駆体の構成方法、繊維製造方法については検討を重ねており[7]、本研究における繊維合成の基本プロセスとして利用し、上記目標の連続繊維開発につなげる。

研究成果

従来の方法[7]を基本とし、以下のようにジルコニア繊維を合成した。

ジルコニア連続繊維の基本プロセスは以下のとおりである。

- ① ジルコニウム含有化合物と部分安定化剤、焼結助剤および紡糸助剤からなる水溶液を水系乾式紡糸原液として調製する。
 - ・ジルコニウム含有化合物：オキシ塩化ジルコニウム（+オキシ酢酸ジルコニウム）
 - ・部分安定化剤：焼成後Y₂O₃を生成する化合物
 - ・焼結助剤：焼成後SiO₂、B₂O₃を生成する化合物
SiO₂/ZrO₂=0.5/99.5-10/90、B₂O₃/ZrO₂=0/100-5/95（重量比）
 - ・紡糸助剤：ポリビニルアルコール（PVA）
平均重合度500-5000、ケン化度70-100モル%
- ② 紡糸原液を乾式紡糸法により紡糸する。

・マルチホールノズル：90ホール、160ホール（ノズル径：70～200 μm ）

本検討では、まず紡糸原液を調製した。調製の一例を図16に示す。焼結助剤としては SiO_2 以外に B_2O_3 に転換するホウ酸アンモニウムを添加した紡糸原液も調製し、紡糸助剤のPVAの添加量などを最適化し、紡糸原液を調製した。水系前駆体を易紡糸性の紡糸原液に調整するためには粘調な原液を作製しなければならないが、酸性度を高くしてゲル化等を抑制した安定な原液の作製が必要である。しかしながら、安定なジルコニア原液の腐蝕性が強く、汎用ステンレス等では腐蝕されてしまうため、本研究では、耐蝕性ノズル、耐蝕性部材を使用することにより安定して長時間紡糸することを可能にすることができた。

以後、開発した耐蝕性マルチホールノズルによる乾式紡糸プロセスについて説明する。

図17に乾式紡糸プロセスを示す。図18には、量産により効率的な160Hノズルを用いた紡糸風景を示す。紡糸原液の紡糸助剤および粘度の最適化を行い、安定した紡糸を実現した。

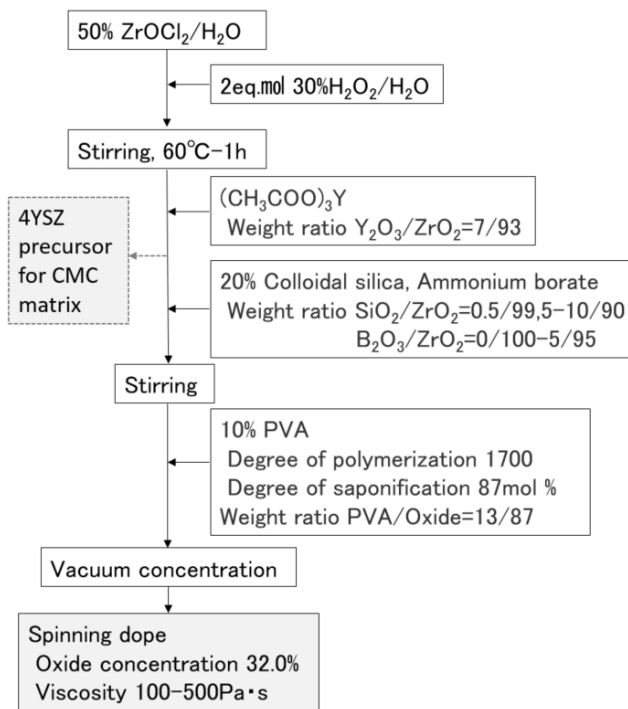


図16 紡糸原液の調製スキーム例

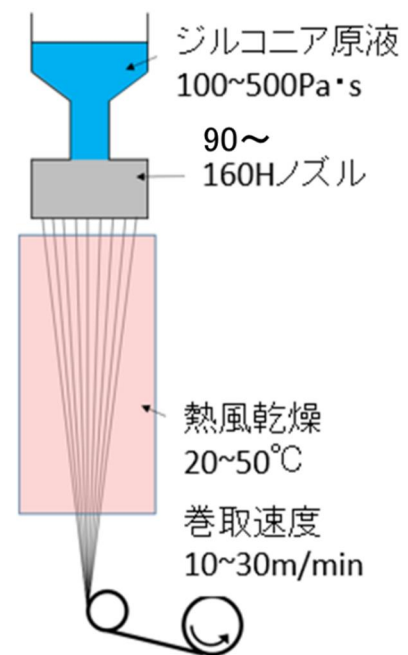


図17 乾式紡糸プロセス

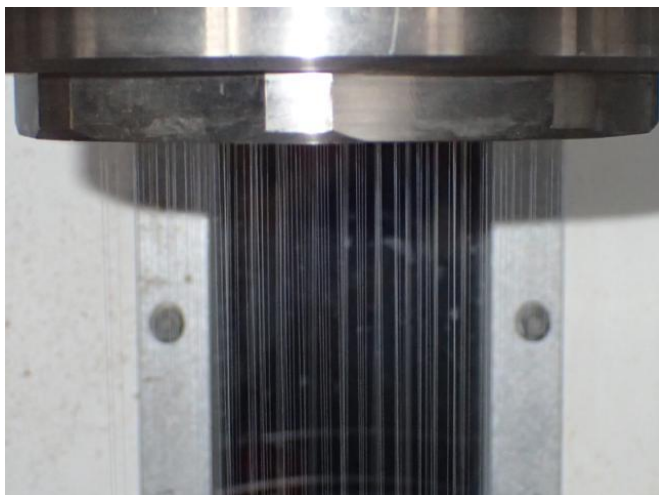


図18 160Hノズルを用いた紡糸風景と得られた $\geq 200\text{tex}$ （100m/ボビン）の繊維束

紡糸して得られた前駆体繊維束を1100～1300℃（1400℃および1500℃焼成では後述するように繊維間の癒着が起きた）で、大気中で1時間保持して焼成してジルコニア連続繊維を得た。焼成後の繊維束をさらに所定の本数を束ねることにより、100m/ボビンで $\geq 200\text{tex}$ の繊維束が作製できた（図18）。繊維のサイジングは、繊維束を扱い易くするため、従来、アルミナ系繊維で使用されているポリウレタン系サイジング剤を用いて行った。

強化繊維として用いるための繊維の焼成温度は、CMC製造プロセスの焼成温度の関係から1300℃とし、後述する方法で繊維の耐熱性の評価を行った。また、連続繊維は基本的に、微小な引張応力下で焼成し、繊維の縮れなどを除去して高強度化できるので、得られた繊維束生糸に微小な張力を負荷し焼成して強度向上を確認し、また、(1)cでの繊維の評価結果をフィードバックし、最適組成、最適焼成条件を決定した。張力は紡糸した繊維束をBobbin to Bobbinで焼成する際の自重程度としたが、詳細は非公開とする。

以上、開発したプロセスにより紡糸した前駆体繊維を1100～1300℃で大気中において焼成して得たジルコニア繊維の紡糸条件、焼成条件、繊維特性を表2に示す。図19に、Zr-Y-Al-Si系の水系乾式紡糸繊維の大気中焼成で得られた繊維の焼成温度と繊維の引張強度の関係を示す。水系乾式紡糸プロセスで得られた前駆体繊維の、大気中1300℃焼成では引張強度2GPaに近い値が得られ、1300℃までの焼成では、有機溶媒系紡糸で得られた繊維（Ar中焼成）の特性（図15）以上の結果が得られている。しかしながら1300℃を超える焼成温度では繊維間の癒着による欠陥生成で、織

表2 水系乾式紡糸の紡糸条件、焼成条件、繊維特性

前駆体組成*	酸化物組成（重量比）			連続紡糸 繊維長 /mm	焼成温度 /℃	引張試験結果			備考
	Y ₂ O ₃ / ZrO ₂	SiO ₂ / ZrO ₂	B ₂ O ₃ / ZrO ₂			繊維径 /μm (標準偏差)	引張強度 /GPa (標準偏差)	ヤング率 /GPa (標準偏差)	
Zr-Y	7/93	—	—	10～20	1300	9.2(—)	測定困難	—	90H ノズル、 従来法[7]
	7/93	—	—	<5	1300	—	測定困難	—	90H ノズル、 従来法[7]**
Zr-Y-Si	7/93	3/97	—	連続	1300	10.3(—)	1.39(—)***	—	90H ノズル、 従来法[7]
	7/93	12/88	—	連続	1300	9.6(—)	0.75(—)***	—	
Zr-Y-Si-B	7/93	2/98	0.5/99.5	連続	1300	9.8(—)	1.68(—)***	—	90H ノズル、 従来法[7]**
	7/93	5/95	0.7/99.3	連続	1300	9.7(—)	1.35(—)***	—	
	7/93	2/98		連続	1100	9.2(0.6) —	0.50(0.24) 0.90(—)***	98.1(8.3)**** —	160H ノズル
	7/93	2/98		連続	1100	8.5(0.6)	0.77(0.16)	—	
	7/93	2/98		連続	1100	9.1(0.5)	0.79(0.21)	—	
	7/93	2/98		連続	1100	7.4(0.5)	1.27(0.39)	—	
	7/93	2/98		連続	1100	9.1(0.6)	1.31(0.31)	—	
	7/93	2/98		連続	1300	9.1(0.6)	1.31(0.31)	—	
	7/93	2/98		連続	1300	6.3(0.5)	1.18(0.40)	—	
	7/93	2/98		連続	1300	8.3(—)	1.38(0.25)	—	
	7/93	2/98		連続	1300	9.1(—)	1.10(—)***	—	
	7/93	2/98		連続	1300	9.3(—)	1.66(—)***	—	
	7/93	2/98		連続	1300	6.7(—)	1.80(0.29)	—	

*含有酸化物構成金属元素

**原料ジルコニウム化合物がZrOCl₂+ZrO(CH₃COO)₂

***測定繊維長25mm、他は10mm

****装置コンプライアンス補正

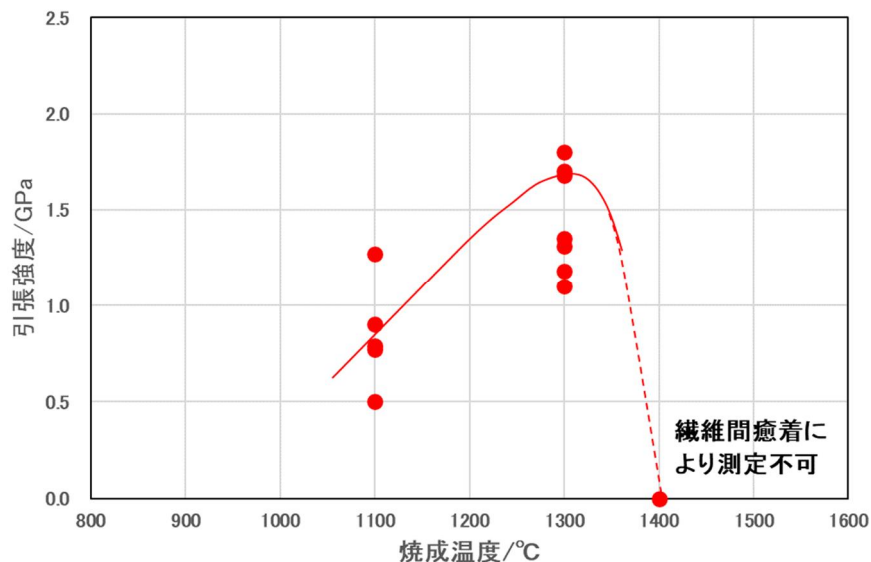
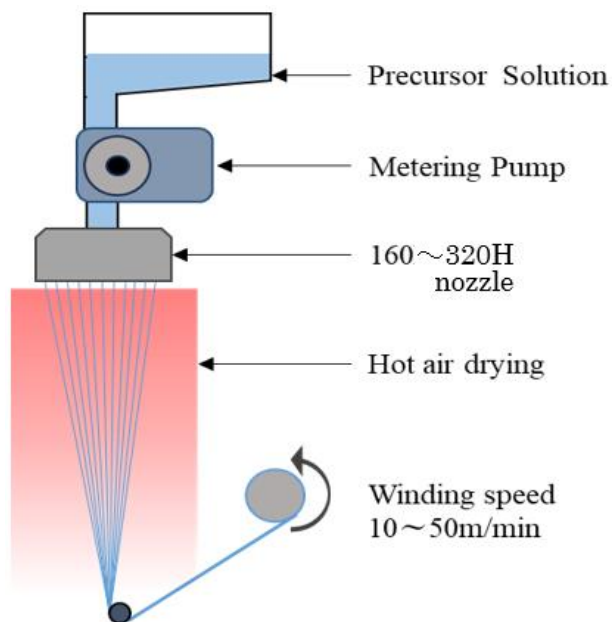


図19 水系乾式紡糸繊維の大気中焼成で得られたZr-Y-Al-Si系繊維の焼成温度とモノフィラメント引張強度の関係

維強度の測定ができなかった。

以上の検討に基づいて、図20に示したような工業的量産プロセス用紡糸装置を開発し、紡糸性に優れた水系前駆体を調製し、繊維径が8~20 μm で、200tex以上の連続繊維であるZr-Y-Si-B系繊維の量産（100 g 以上/毎時）に成功した。焼成温度は1300°Cとして織布作製検討のため製造した>200tex繊維束の例を、表3に示した。引張強度にばらつきがあるものの、引張強度が2GPaに近いものが得られ、従来、アルミナ繊維で使用されているポリウレタン系サイジング剤をコーティングした繊維束を連続繊維として得ることができた。量産した繊維は織布試作に供した。



工業的量産プロセス用紡糸装置



量産した織布試作用連続繊維

図20 工業的量産プロセス用紡糸装置と量産したZr-Y-Si-B系織布試作用連続繊維

表3 織布作製検討のため量産した>200texの繊維束の例

試作繊維束	焼成温度 /℃	繊維径 /μm	引張強度 /GPa	織度/tex		サイジング 剤付着 率/%
				デサイジ ング前	デサイジ ング後	
No.1-2	1300	9.1	1.1	318	316	0.63
No.1-3	1300	9.3	1.7	312	306	1.96

(1)c 繊維の評価（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構、株式会社ニチビ）

研究方法

繊維の評価はCMC強化繊維としての評価であり、ここでは、水系乾式紡糸繊維で得られた繊維についてモノフィラメント引張試験を行い、繊維径分布、引張強度、ヤング率などの結果を前駆体の分子設計、紡糸条件、焼成条件などにフィードバックし、CMC強化繊維として量産した繊維について評価を行う。モノフィラメント引張試験によるヤング率は装置のコンプライアンスについての補正[8]を行う。特に1300℃以上の高温で熱処理した繊維で明らかとなった強度低下の原因解明のため、組成、構造の解析を、化学分析、TG-DTA、FT-IR、XRD、EPMA、SEMなどを必要に応じて用い、実施する。

研究成果

上述した(1)aおよび(1)bで得られた繊維についてのモノフィラメント引張試験で得られた結果は、表1、表2、表に記載した通りである。

水系乾式紡糸プロセスで得られた前駆体繊維の、大気中1300℃焼成では引張強度2GPaに近い値が得られ、1300℃までの焼成では、有機溶媒系紡糸で得られた繊維（Ar中焼成）の特性以上の結果が得られている（図21）。しかしながら1300℃を超える焼成温度では繊維間の癒着による欠陥生成で、繊維強度の測定ができなかった。一方、繊維間の癒着抑制のために検討したZr-Er-Al-Si系の有機溶媒系紡糸繊維では、1400℃までは繊維間の癒着がない繊維合成に成功している。これらの結果は、水系乾式紡糸繊維でも、さらに組成および焼成条件の最適化により繊維間の癒着抑

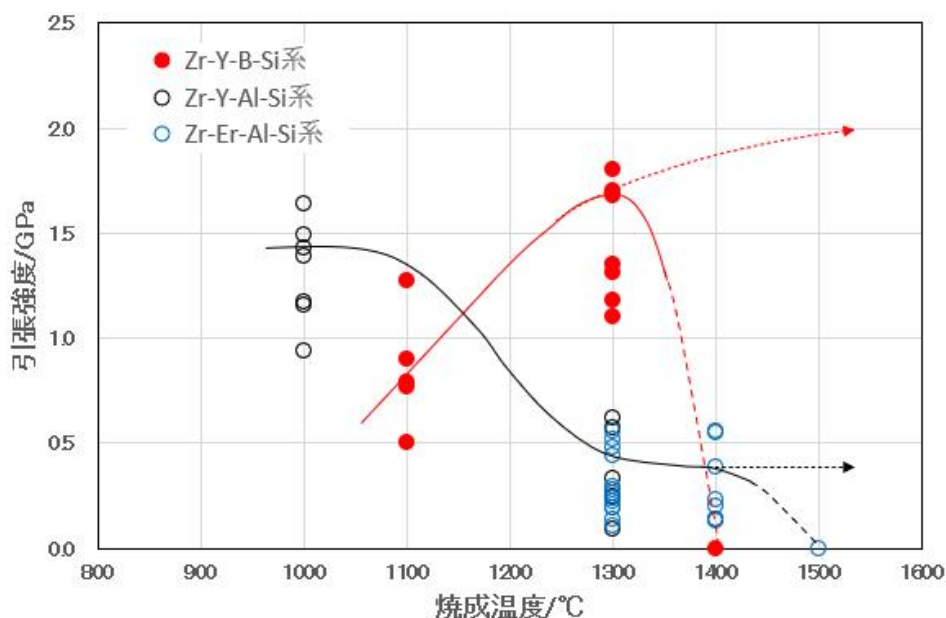


図21 Zr-Y-Al-SiおよびZr-Er-Al-Si系の有機溶媒系乾式紡糸繊維のAr中焼成で得られた繊維と水系乾式紡糸で得られたZr-Y-Si-B系繊維の大気中焼成で得られた繊維の焼成温度と繊維の引張強度の関係（→は繊維間癒着粒成長による脆化が起きなかった場合の予想し得る室温引張強度）

制の可能性を示すものであり、今後、1500℃焼成で繊維強度2GPa以上という目標達成の可能性を示しているかもしれない（図中の→で示した。）。

以下で、上記可能性を検討するために、水系乾式紡糸繊維の1300℃を超える焼成温度での繊維の癒着の原因について考察した。繊維の癒着は先の研究でジルコニア系セラミックスの高温での軟化の現象であると推定[5]しており、本研究で、ジルコニアの安定化剤として Y_2O_3 に替えて Er_2O_3 を添加した系で高温での繊維間の癒着を抑制することに成功したが、強度が著しく低下した。水系乾式紡糸繊維の1300℃焼成（1時間保持）繊維は有機溶媒系乾式紡糸繊維より強度ははるかに大きい。この温度以上での高温暴露後の室温強度の変化については、繊維の組成、構造との関係を明らかにすることが重要であり、繊維の耐熱性の基礎データを以下の方法で取得し検討した。

1100℃で焼成して得られた繊維を、1300℃および1500℃で2次焼成を行った。1300℃で1時間および3時間保持した後の繊維の室温強度（測定繊維長25mm）変化を図22に示す。3時間を超えると繊維間の癒着が顕著になり強度測定は困難になった。

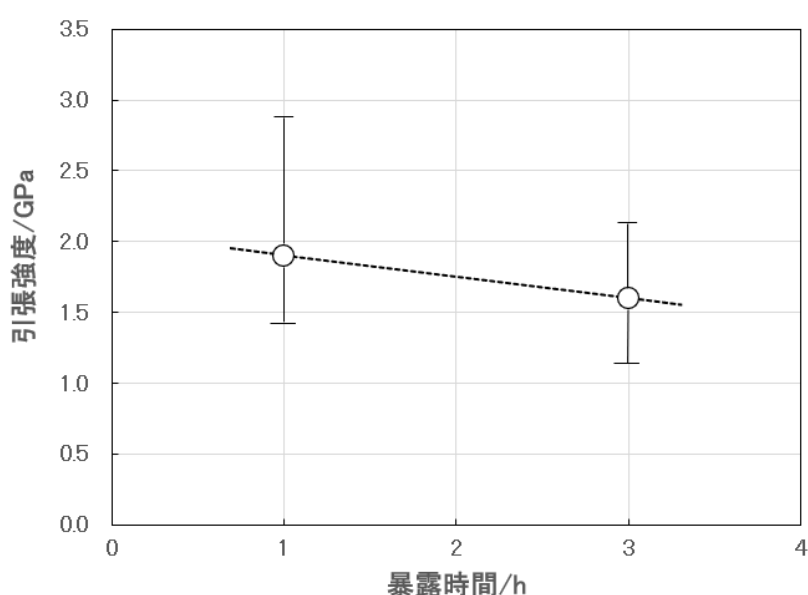


図22 水系乾式紡糸で得られたZr-Y-Si-B系繊維の大気中1300℃暴露後の暴露時間と室温強度の関係

図23には、これら1300℃で1時間および3時間保持後の繊維と1500℃で2次焼成した繊維の側面と断面のSEM写真を示す。繊維を構成する粒子のサイズは幾分高温処理ほど粒成長しているように見えるが顕著な変化ではなく、これは、1次焼成しの1500℃までの焼成（保持時間は1時間）による繊維のXRD測定（図24）の結果から算出した結晶子サイズ（Halder Wagner法）が、図25に示すようにわずかに増加する程度で、顕著な増加は起こらないことと一致している。また、繊維側面には特に大きな違いはないが、1300℃で3時間処理した繊維では、一部ではあるが繊維間の癒着を示す痕跡が観測されている部分があり、癒着の起こるメカニズムを明らかにしていくことが繊維の耐熱性向上にとって重要であることも分かった。

したがって、繊維の1300℃以上での加熱による室温強度の低下は、繊維間の癒着による表面欠陥の増加によるものだという推定は妥当であることが分かった。

そこで、1300℃で1時間焼成した繊維にヘキサシバブルフロー法[1-3]により1000℃でカーボンコーティングを行った後、Ar中1300℃で4時間保持後、大気中800℃でカーボンを焼失させ除去した合計5時間1300℃に暴露された繊維の室温強度保持率を評価した（図26）。その結果、5時間暴露後でも繊維の室温強度は80%程度保持されており、癒着が起これなければ室温強度は維持されることが明らかとなった。

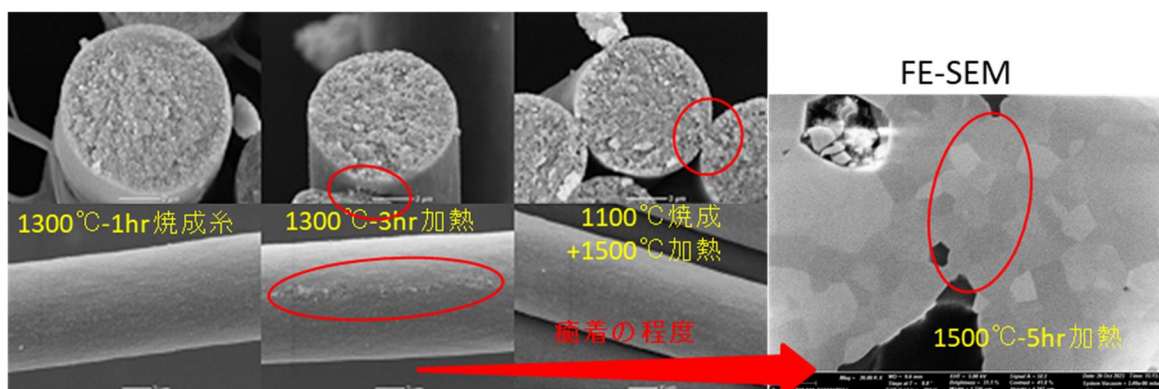


図23 1100°Cで1次焼成したZr-Y-Si-B系繊維の1300°Cおよび1500°C暴露後の繊維の側面と断面のSEMおよびFE-SEM写真（○部分が融着部）

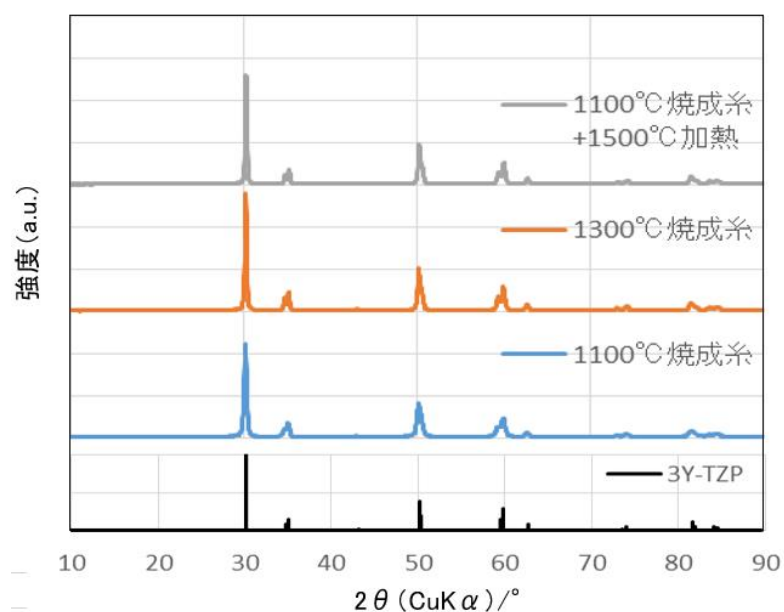


図24 Zr-Y-Si-B系繊維のXRD測定（3Y-TPZ : Y₂O₃安定化正方晶ZrO₂多結晶体
（3Y-TZP : 3 mol% Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal）

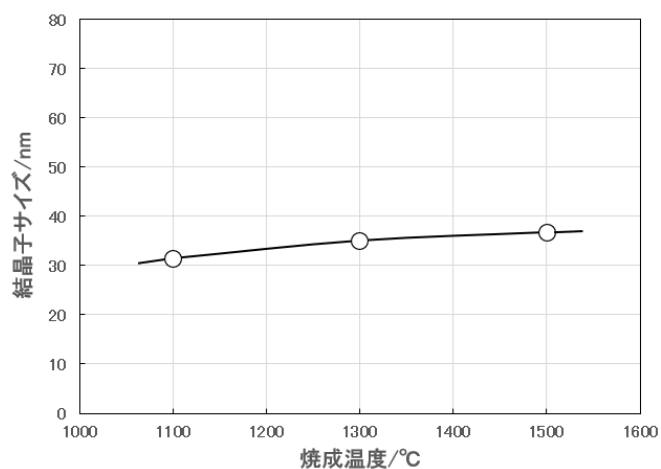


図25 1500°Cまで焼成したZr-Y-Si-B系繊維のXRD測定による結晶子サイズ（Halder Wagner法）の焼成温度依存性

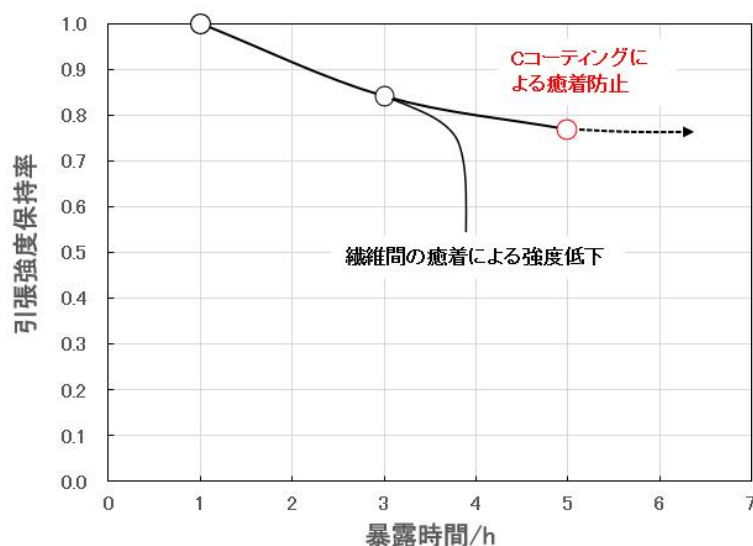


図26 Zr-Y-Si-B系繊維の1300℃での暴露時間と暴露後の室温強度保持率の関係（---→は推測）

そこで次に、癒着の原因を調査した。図23で得られたFE-SEM観察の元素分析結果から、融着部にSiの偏析が認められたため、Si成分を含まない1次焼成繊維を試作し高温暴露試験を1300℃以上で1時間保持で行い、Si成分の影響を調べた。その結果、Siの含有の有無にかかわらず1400℃では癒着が起こり、1500℃ではほぼ室温強度の測定ができない状態となった（図27）。

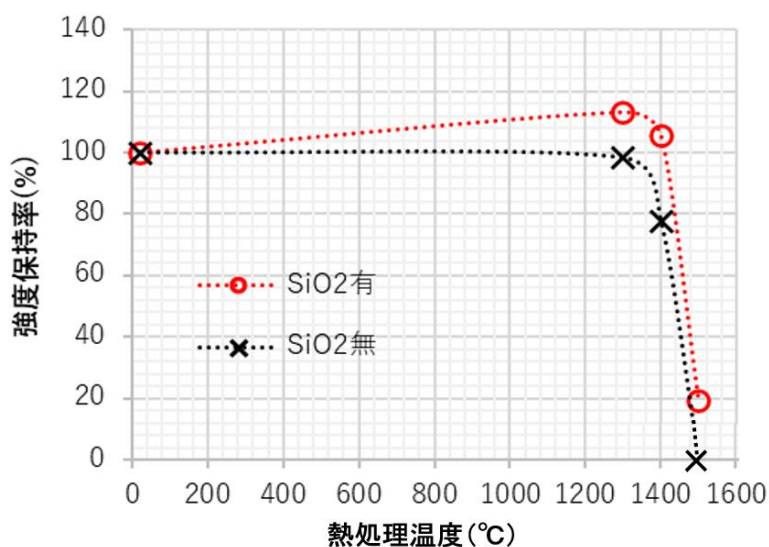


図27 繊維中のSi成分の有無と1次焼成糸の高温暴露試験後の室温引張強度との関係

これらの結果から、癒着の原因は高温での繊維の軟化による繊維間での癒着（焼結の進行）であると判断し、繊維の主成分であるジルコニアの高温での軟化の評価を行った。評価結果は、(3)b セラミック複合材料の耐環境性評価、で詳述するが、結果として1100℃以上では軟化が起きることを確認した。

そこで、以上の結果を精査した結果、組成の最適化をさらに進展させ、繊維前駆体の分子設計に反映させることにより、1500℃焼成後の引張り強度2GPa以上のジルコニア繊維を実現するためには、今後、ジルコニア系より耐熱性に優れていると予想されているBaZrO₃系の繊維合成研究を進めるべきと判断し、追加研究として、アルコキシドを原料とする前駆体を合成し、繊維化を試みた。

まず金属アルコキシドを原料とする BaZrO_3 前駆体を阿部らの方法[8]に従って合成（(株)高純度化学研究所に依頼）し、繊維化を試みた。図28に示したように、有機溶媒系前駆体を調製し有機溶媒系乾式紡糸による生糸の紡糸に成功したが、焼成糸の捲縮発生し、前駆体の部分加水分解解合の促進による高分子量化と高セラミック収率化が今後の課題であることを確認するとともに、 BaZrO_3 系連続繊維開発の意義を認識できた。

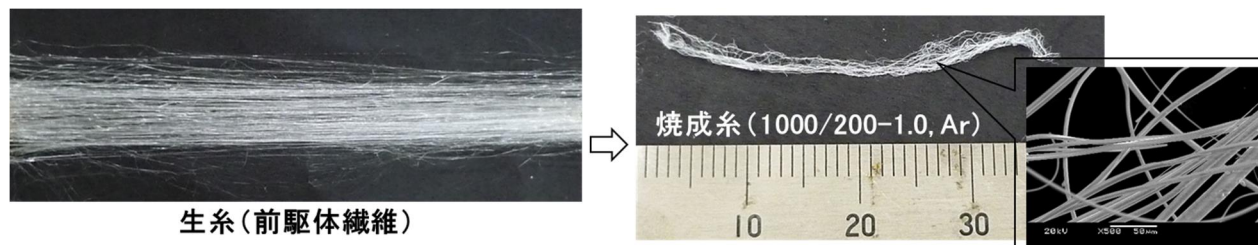


図28 有機溶媒系乾式紡糸による生糸と捲縮が発生した焼成糸

また、安価なプロセスでの量産のために水系乾式紡糸繊維の無機塩を原料とする前駆体調整を試み紡糸、焼成を行った結果を図29に示す。無機塩由来の前駆体を用いた場合、曳糸性は悪いが生糸の紡糸には成功した。しかしながら焼成糸では結晶成長（粒成長）発生し、強度測定はできなかった。前駆体の調製の最適化による曳糸性向および結晶（粒）成長抑制・焼結助剤成分の検討が必要であることが課題であるが、有機溶媒系の検討も並行して行いながら、 BaZrO_3 系繊維開発を今後の研究開発のテーマとする。

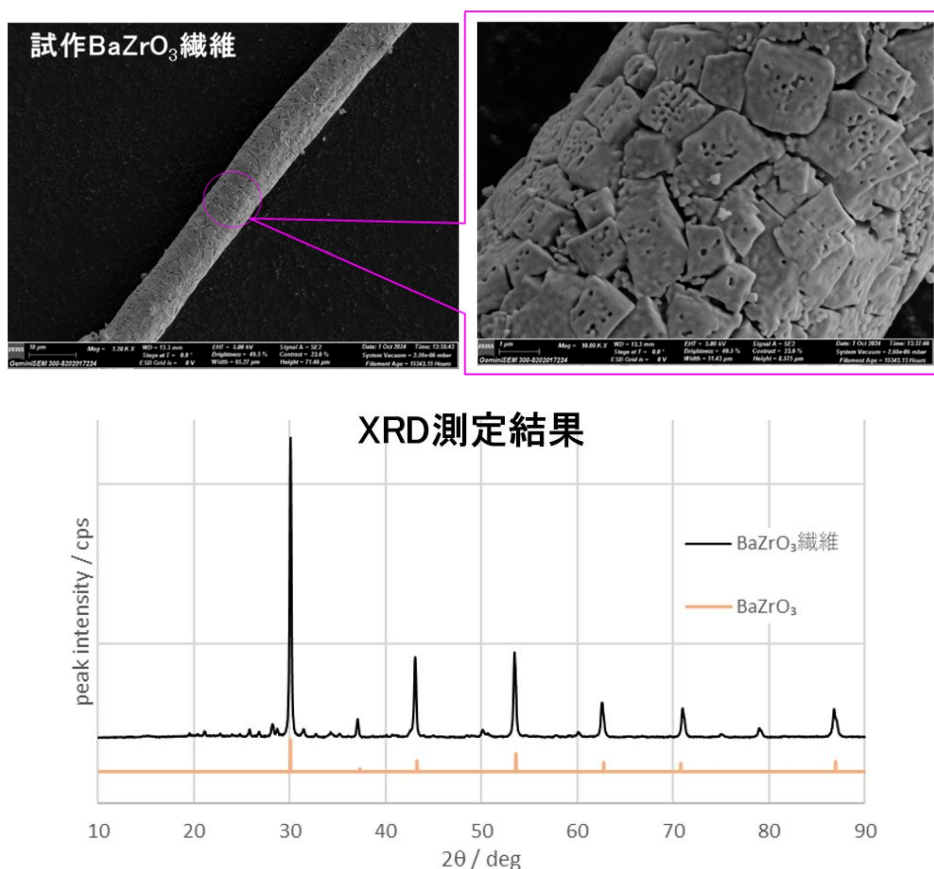


図29 水系乾式紡糸により得られた焼成繊維糸表面のSEM観察とXRD測定結果

(2) CMC用強化繊維の調製プロセス開発

(2).a 織布作製（担当：株式会社ニチビ）

研究方法

量産のために160ホールマルチホールノズルを用いて紡糸し、織布作製検討のための200tex以上の繊維束を量産する。織布化に先立って、繊維のサイジング材として、非酸化性雰囲気での焼成により界面層として機能するCコーティングを生成する材料を探索する。

次に、(1)bで量産した200tex以上の繊維束を用いて平織り、朱子織による織布を試作する。

また、(2)bで検討するハイブリッド界面層用サイジング剤の調製とサイジング法の最適化と実施が、織布化前の繊維束に適用可能かどうかを評価し、結果をフィードバックする。

研究成果

表3に示したような織布作製検討のため量産した $>200\text{tex}$ の繊維束繊維に、サイジング剤として、従来、アルミナ繊維で使用され、非酸化性雰囲気で炭化し、Cコーティングを形成することが確認されているポリウレタン系サイジング剤[10, 11]を使用して織布化を試みた。

図30に、試作した手織りの平織りの織布を示す。手織りではあるが写真に示すように目付量の大きな織布を得ることができた。さらに、超耐環境性CMC評価のために必要となった前者より目付量が小さいが、平織織布の量産にも成功した。

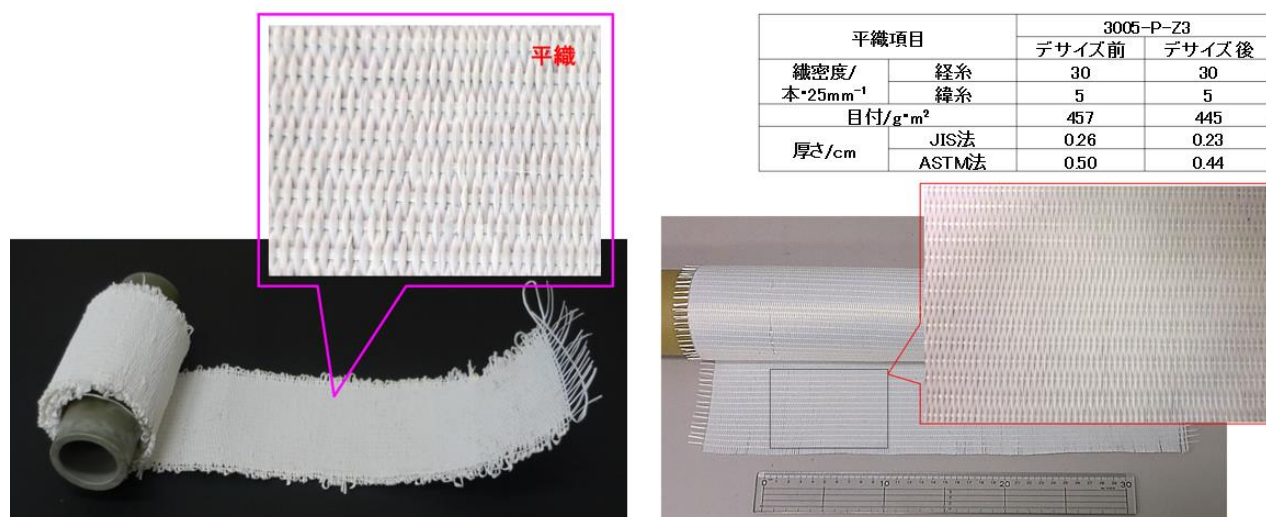


図30 試作した平織りの織布

繊維のサイジング剤として、非酸化性雰囲気での焼成により界面層として機能するCコーティングを生成する材料の探索については以下で述べる。さらに試作した織布は、二次元強化CMC (2D-CMC) の作製のために用いた。

(2).b 繊維表面への界面層コーティング技術の開発

（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構）

研究方法

最終的には、反応性の低い酸化物粒子で形成される多孔質界面層あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規界面層形成を検討する。

多孔質界面層としては、ジルコニアなどの酸化物あるいは炭化物微粒子が候補材料であり、これらを含め、サブミクロンからナノメートルサイズの微粒子として、アルミナ微粉末、アルミナゾル、ジルコニア微粉末、ジルコニアゾル等を用いることができ、これらを、ポリビニルアルコールなどを糊剤とするディップ法等によるジルコニア連続繊維表面へのコーティング層形成技術も、サイジング基礎技術として開発する。その際、粘度、PH 等のゾルの特性、ディップ条件、ならびに焼成条件等の適正化を検討する。

多孔質界面層の形成方法としては、繊維表面との接触面積をできる限り小さくするため、まず繊維表面にC界面層を形成しておき、そのC層の上に微粒子分散液をコーティングし、さらに微粒子層がマトリックスとCMC 化プロセスで反応しないように微粒子層をC でコーティングするハイブリッドコーティング技術を開発する。繊維表面のC層は繊維のサイジング剤に炭化する有機ポリマーを用いることにより非酸化性雰囲気焼成で容易に形成できる[10, 11]ので、さらに、繊維のサイジングと同様の技術で微粒子層をコーティングし、その後、やはりすでに開発済みの炭化水素ガス蒸気を用いる方法（炭化水素バブルフロー法）でC層をコーティングする技術の統合で最適なコーティング（ハイブリッド界面層）形成プロセスを確立する。

界面層の効果は、最終的に、CMC の強制破面での繊維のプルアウトで確認する。

ハイブリッド界面層には、繊維表面のC界面層がポリウレタン系サイジング剤の炭化により形成できるかが低コストプロセスにとっては重要であるため、まずこの確認を行う。

しかしながら、基本的に、ハイブリッド界面層では、最終的にC層を焼失させ、繊維およびマトリックスと多孔質酸化物界面層間にギャップ（Cが焼失した後の空隙）を生成させ、高温の大気中で複合材料が曝される場合には、繊維あるいはマトリックスが多孔質酸化物層との間での反応・焼結を抑制することを狙っている（図31）が、長時間曝されることにより徐々に効果が減少すると予想される。そこで、そもそも反応性の低い酸化物粒子で形成される多孔質界面層あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規界面層開発を最終目標として検討する。

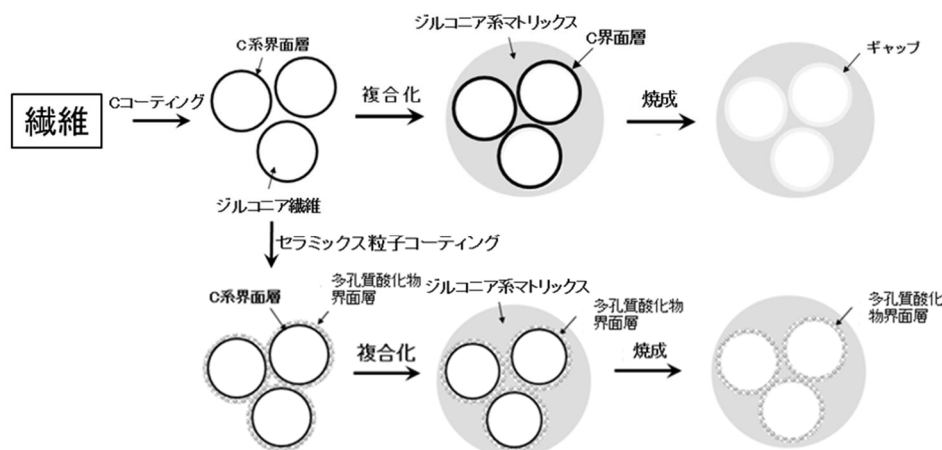


図31 酸化物系CMCで開発するギャップ界面層とハイブリッド界面層の概念

このような界面層形成技術は、乾式法に比べ格段に低コストでしかもサイジング技術と同様に湿式法でコーティングできることが重要であり、酸化物微粒子による多孔質界面層、あるいは、マトリックスおよび繊維と反応しない新規湿式法界面層（前駆体溶液のコーティングと熱分解により達成する）で検討する。

界面層の効果は、最終的に、CMCの強制破面での繊維のプルアウトで確認し、最適な界面層のための基礎データに資する。

研究成果

まず、サイジング剤付着量の異なる表3の繊維束について、非酸化性雰囲気での焼成によるサイジング剤の炭化を検討した。非酸化性雰囲気としては、Arガス雰囲気、N₂ガス雰囲気、真空中の3種類の雰囲気下での1000℃までの焼成を行った。結果を従来の（株）ニチビ製アルミナ繊維織布から抜き出したアルミナ繊維束の場合と比較して、図32に示す。Arガス雰囲気中焼成の場合はN₂ガス雰囲気とほぼ同じであった。これらの結果から、試作したサイジング剤付着量の異なるジルコニア繊維束は、いずれもCコーティングがほとんど形成されていないことが分かった。アルミナ繊維束でも従来のようなCコーティングの形成による完全な黒色化（従来の織布でのCコーティングの形成による黒色化と形成されたCコーティングのSEM写真を図33に示す[10]）は見られず、まだら模様の炭素化が観測された。真空中焼成の場合、幾分何らかのコーティングが形成されてい

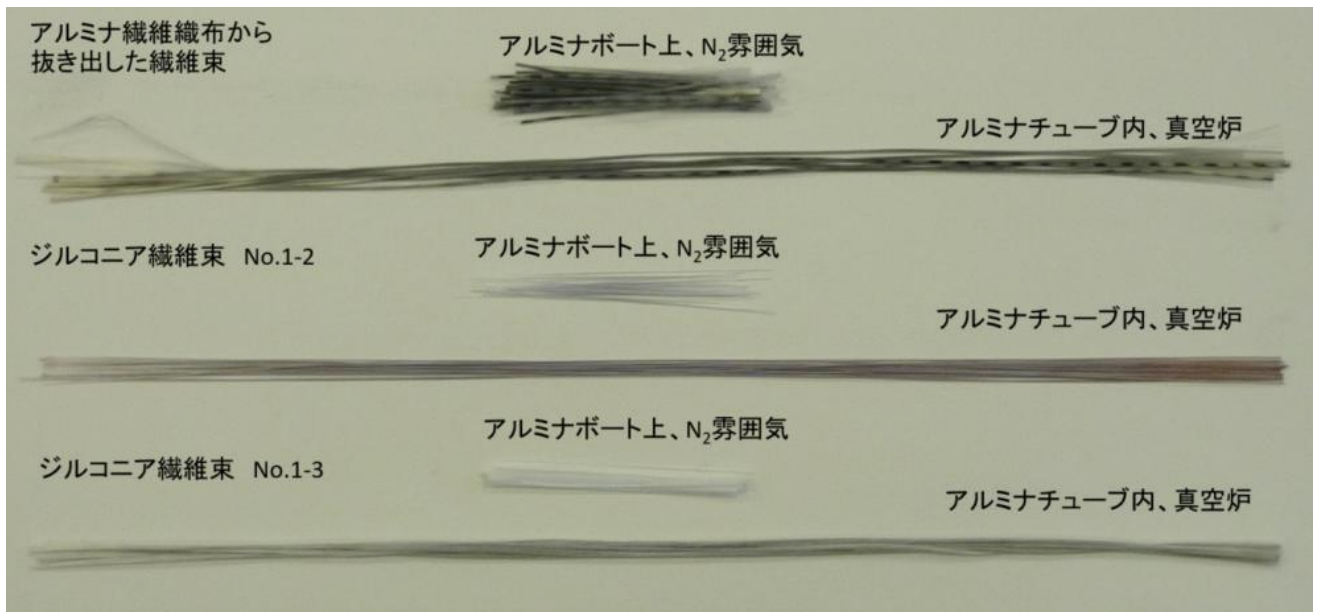


図32 ジルコニア繊維束と従来のアルミナ繊維織布から抜き出したアルミナ繊維束の非酸化性雰囲気での焼成後の外観

るように見えるが、極めて薄いことは明かであった。

これらの結果から、今回用いたサイジング剤が従来のものと炭化収率が異なること、ジルコニア表面ではさらに炭化収率が低下してしまうことが推測され、その機構解明には十分な時間が確保できないことから、本研究ではサイジング剤のこれ以上の探索は中止した。

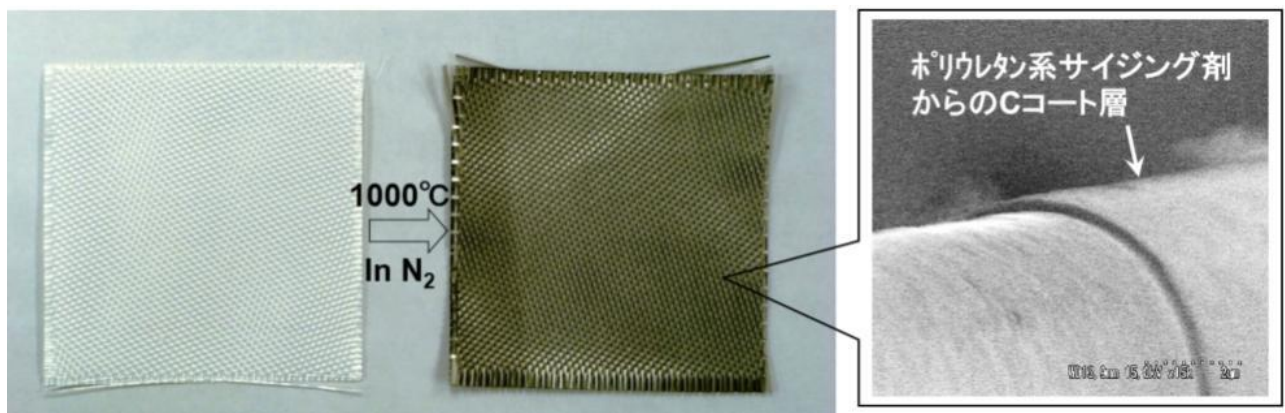


図33 従来のアルミナ繊維織布のN₂中での焼成後の外観と界面層のSEM写真[11]

しかしながら、界面層形成はCMCの強度発現にとっては最重要課題であり、サイジング剤の最適化は継続的に検討する予定であるが、当面、CMC作製に当たっては、ヘキサンバブルフロー法によるC界面層形成を行う。

一方、マトリックスおよび繊維と反応しない湿式法による新規界面層開発では大きな成果が得られた。

まず湿式法界面層を形成できる前駆体の探索と合成を試みた。SiC/SiC用強化繊維であるSiC繊維の界面層は乾式（CVD）法のBNが用いられ実用化されている。これに対して、近年、乾式および湿式法による希土類系シリケートが検討され、Ybシリケートが乾式法で効果的な界面層を形成できたが、湿式法ではうまくできなかったとの報告がある[12]。

本研究ではSnO₂界面層を湿式法で形成するための検討を行った。湿式法によるSnO₂系界面層の形成方法を図34に示す。

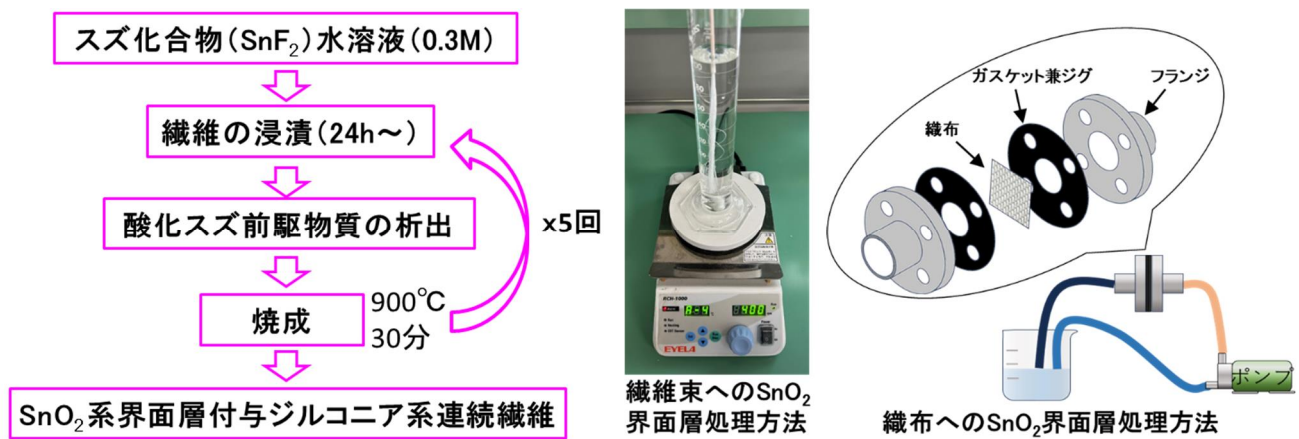


図34 湿式法による SnO_2 系界面層の形成スキームと湿式法コーティング装置

図35に、量産したジルコニア繊維束に界面層 (SEM-EDXを使用した分析で SnO_2 であることを確認) を形成した後の繊維のSEM写真と断面のFE-SEM写真を示す。界面層の厚さはそれほど厚くはないが明瞭に観測され、一部では繊維から剥離した状態も観測された、これは SnO_2 系界面層と繊維表面の結合が弱いことを示しており、界面層にとっては好ましい状態であると考えられる。

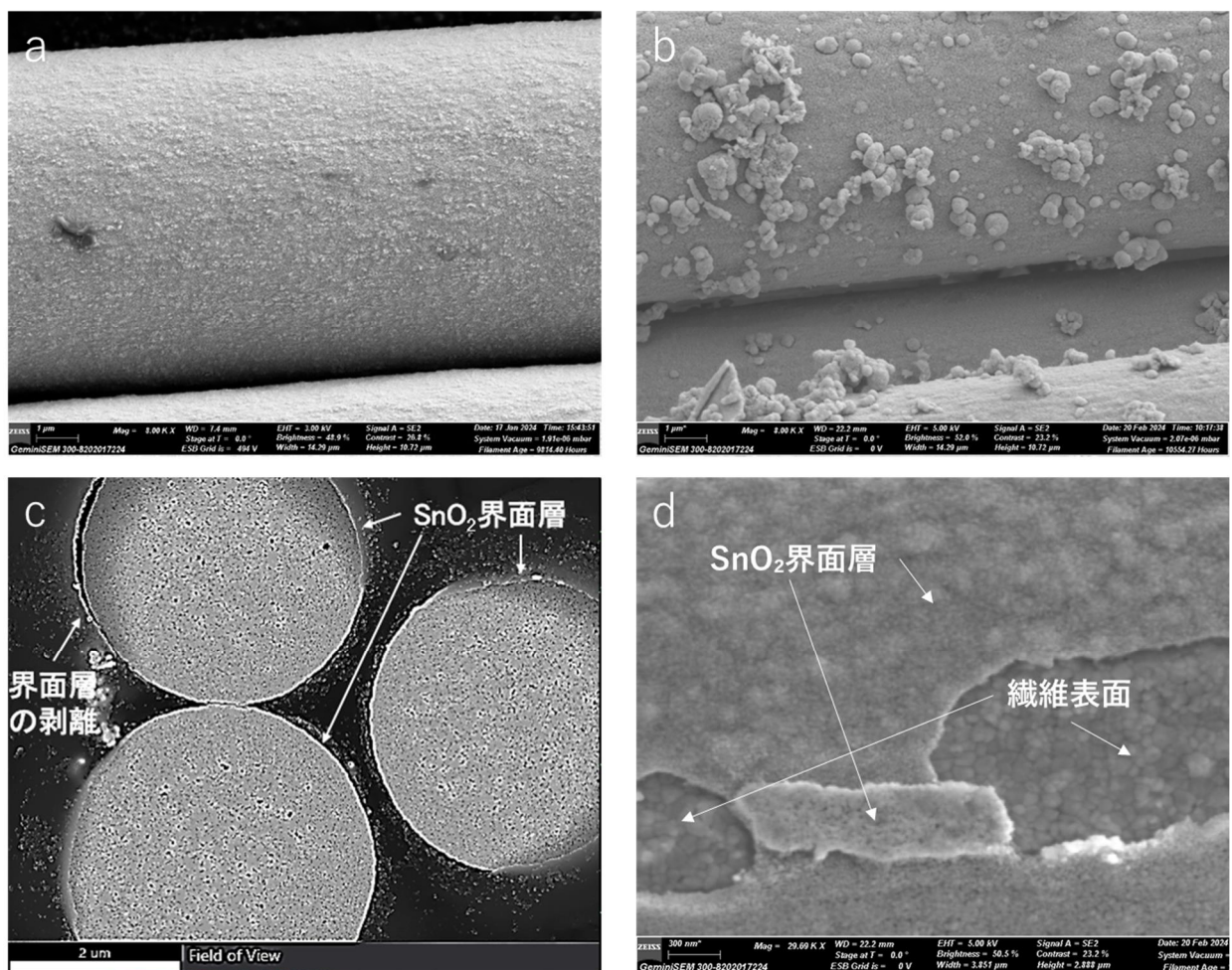


図35 ジルコニア系繊維表面のSEM、FE-SEM写真 a.未処理の繊維表面 b.界面層形成後の繊維表面c.界面層形成後のジルコニア繊維断面 d. SnO_2 界面層が剥離を起こした部分

この界面層の厚さを最適化した繊維を用いて後述するようにCMCを試作し、曲げ試験で繊維のプルアウトを確認し、界面層として機能することを確認した。

次に、織布化後の繊維の表面にも均一な湿式法の SnO_2 界面層付与ができるかを、装置化(図34)を行い検討した。界面層付与を実施した織布のFE-SEM観察結果を図36に示す。

この SnO_2 界面層を形成した繊維を用いて後述するように(アルミナチューブ引き込み+PIP)法により1D-CMCを製造し、室温で3点曲げ試験を行い、繊維および界面層の健全性を評価し、結果を界面層改良のためにフィードバックした。

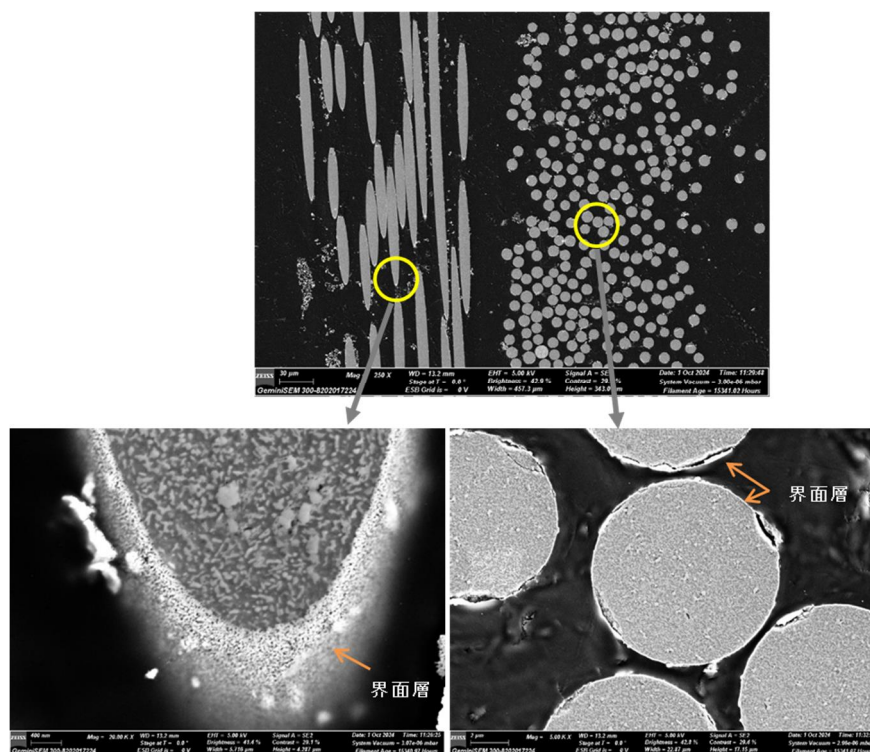


図36 SnO_2 界面層を付与した織布のFE-SEM観察結果

(3) セラミック複合材料と繊維の特性の関係評価

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

研究方法

量産プロセスで試作された繊維束を用いる一方向強化複合材料(1D-CMC)を、既に有効性を確認した BaZrO_3 あるいは安定化ジルコニアあるいはNIMSでマトリックス用に開発中の新マトリックス材料(水系乾式紡糸用前駆体)などをマトリックスとして試作する。製造プロセスは、従来法である、バギング法(バギング法を模擬したチューブへの引き込み成型法)によるプリプレグ製造、プリプレグの焼成、得られたプリフォームのマトリックスの緻密化を行うポリマー含浸焼成法(PIP法)の各プロセスを改良、最適化して、CMC中の繊維の体積含有率(V_f)を制御できるプロセスに統合する。

PIP法に用いる含浸用前駆体は、(1)(b)で調製される水系前駆体を用いる方法とし、従来の有機溶媒系前駆体を用いた場合に相当あるいはそれ以上の効率の良い、すなわちPIPの回数をできる限り少なくする緻密化条件を見いだす。

プリプレグおよびPIPプロセスの焼成条件は、C界面層の場合は、C層を残存させるため非酸化性雰囲気あるいは真空中とし、 SnO_2 界面層の場合は大気中焼成とする。最終的には 1500°C 程度で焼成することで、マトリックスの焼結性の高い、健全な界面層を有するセラミック複合材料を作製することを目指す。比較試料として1D-SiC/SiCも作製する。

作製した複合材料は室温での曲げ試験で 300MPa 以上の強度を有し、強制破面での繊維のプルアウトが発現することを確認する。最も注目し確認する点は、界面層の健全性と、繊維の劣化がな

いことであるので、曲げ試験後の試料のSEM観察やXRDによる構造解析を実施し、CMC 製造プロセスを最適化するとともに、繊維の劣化が確認される場合は、データをフィードバックし、繊維の高温特性の改善を行う。

また、また、(2)aで試作した織布を用いて、1D-CMCで最適化した方法で2D-CMCを作製し、室温での曲げ試験で300MPa以上の強度を有し、強制破面での繊維のプルアウトが発現することなどを確認するとともに、超耐環境性試験用試料を試作する。試験後の試料のSEM観察やXRDなどによる構造解析を実施し、CMC製造プロセスとの関係を精査し、繊維の劣化が確認される場合は、データをフィードバックし、繊維の高温特性の改善を行う。

研究成果

ジルコニア系繊維を用いる1D-CMCの製造はこれまでは、有機溶媒系乾式紡糸でモノホール紡糸された、短繊維束の前駆体繊維をバッチ式で焼成して製造された短繊維束を用いていた[1, 3]。この短繊維束は、繊維の縮れなどによる繊維束内での各モノフィラメントの分布が不均一で嵩高く、そのため、1D-CMCの製造方法として開発したアルミナチューブ引き込み法(図37)によるプリフォーム製造法で製造されるプリフォームの繊維含有率、 V_f 、が低く、しかも、1D-CMC内での応力負担が効率よく行われないなどの理由で、CMCとしての特性が十分には発揮できないものであった[1, 3]。このような繊維束の影響をできる限り除去するには、連続繊維は基本的に、一次焼成後、微小な引張応力下でより高温で二次焼成し、繊維の縮れなどを除去するなどして繊維束の引張強度を最大限に発揮させておくことが必要である。本研究では、得られた繊維束生糸に微小な張力を負荷し焼成しているため、繊維束を構成するモノフィラメントは縮れがなく、均一に、細い繊維束を形成することに成功しており、CMC化された後十分に強化繊維としての特性を発揮できるものと考えられる。

また、織布化に成功したことで2D-CMCの製造も容易になり、1D-CMCで最適化した方法を適用したプロセス(図38)で2D-CMCを作製した。

以下で、C界面層を有する1D-CMC、2D-CMC、および SnO_2 界面層を有する1D-CMCの試作結果について述べる。

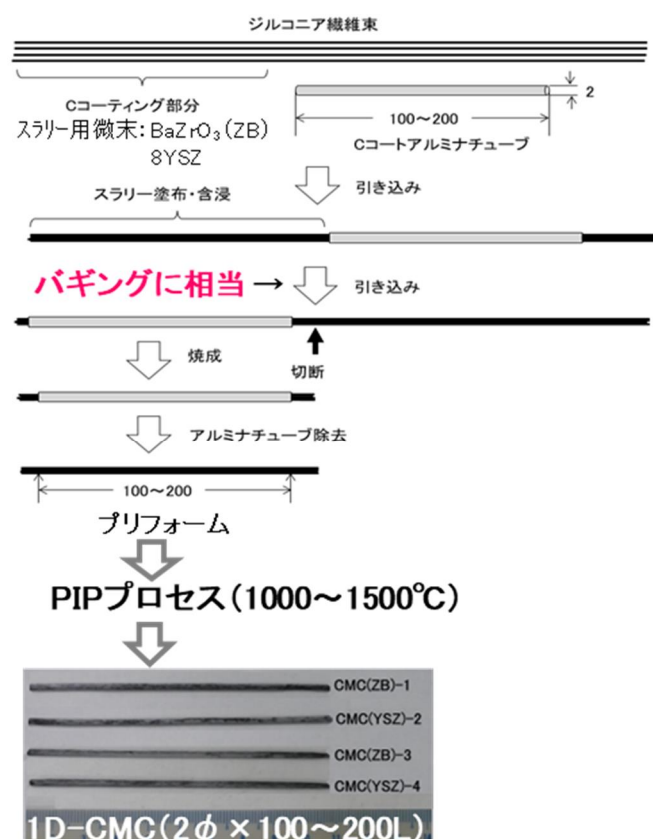


図37 アルミナチューブ引き込み法とPIP法による1D-CMCの製造方法

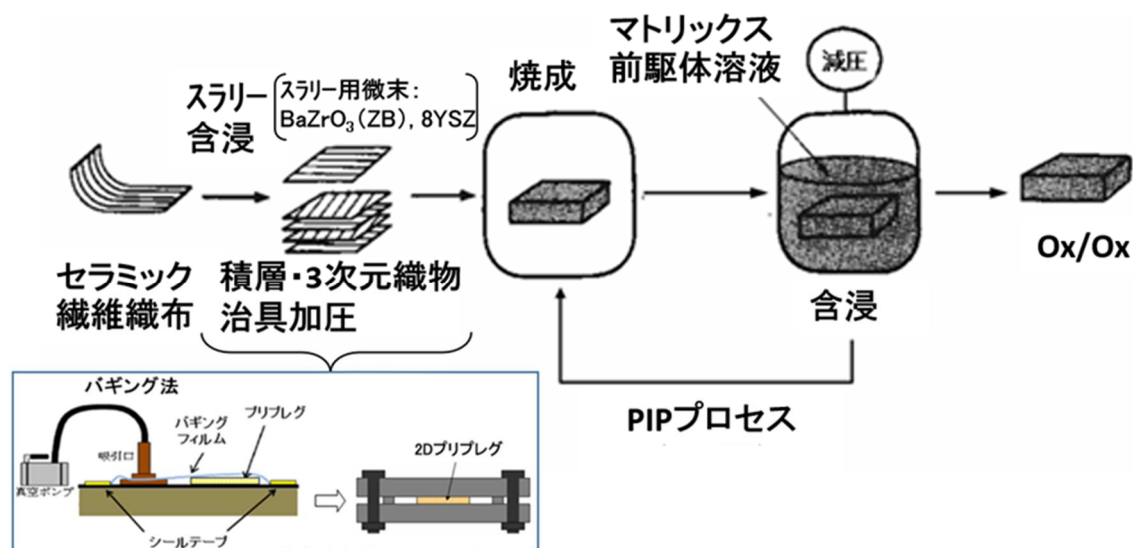


図38 2D-CMC作製用（バギング法＋）PIPプロセス

C界面層は繊維束の場合も織布の場合も、ヘキサンの飽和蒸気圧下で熱分解による繊維表面へのCコーティングを行うヘキサンバブルフロー法[1]で行った。

① C界面層1D-CMC

1D-CMC（ミニコンポジット）の作製法は、すでに報告している[3, 13]が、これまでの結果から、マトリックスの緻密化（焼結性）と繊維の耐熱性に関連付けて特性を評価することで、繊維およびマトリックスの組成制御および製造プロセスの改良が必要ながことが明らかにされ、本研究ではここに着目して検討を進めた。

具体的には、開発した200tex以上のジルコニア系連続繊維束を用い、さらに、繊維の前駆体と同様の合成法により調製した溶液をPIPプロセスの含浸用として用いることにより、強化繊維を従来以上に均一に一方向に配列させ、マトリックスの焼結性を高めることができるプロセスの改良につながったかを検証した。製造プロセス（図37）を具体的に以下に示す。

ミニコンポジットの強化材用ジルコニア系連続繊維としては、水系乾式紡糸法で得られた $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3)=91/7/2$ （重量比）の組成の繊維を用いた。また、比較用の1D-SiC/SiCは、Type S（NGS アドバンスファイバー（株）製 Hi-Nicalon Type S）[14]を用いた。これらの繊維を用いて、1D-CMCを既報[3, 13]に基づくPIP法（図37）で作製した。

まず、マトリックスと繊維表面との強固な結合を起こさないようにするC界面層形成のため、繊維表面にCコーティングをヘキサンバブルフロー法で行った。すなわち、Arガスを $150\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ でヘキサン中にバブルリングし発生させた飽和ヘキサン蒸気を、 $150\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ のArガスで希釈しながら管状炉中の繊維束に導入し、 1000°C で1時間保持して繊維表面にCコーティングを実施した。

ジルコニア系1D-CMCは、C界面層を付与したジルコニア系繊維束に、図16に示した繊維前駆体調製用4YSZ原液（ $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=93/7$ （重量比）、 1000°C 固形分41.6%）あるいは、この原液に強化繊維と同組成のジルコニア系微粉末を、微粉末と原液からの固形分の比がほぼ1:2になるように調製したスラリーを繊維束に含浸し、直径2mm、長さ約100mmの丸棒に成型した。成型は、内径2mm、長さ100mmのアルミナチューブへの引込成型で行い、乾燥後、Arガス雰囲気中、 1200°C あるいは 1300°C まで $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で加熱し1時間保持して焼成した後、アルミナチューブを除去してプリフォームとした[13]。

得られたプリフォームから、その後、繊維前駆体調製用原液（ $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=93/7$ （重量比）、 1000°C 固形分41.6%）を用いたマトリックス前駆体の含浸と焼成を行うPIP法[13]でジルコニア系1D-CMCを作製した。減圧下で前駆体溶液を含浸させた後、Ar雰囲気中で 1200°C 、 1250°C 、あるいは 1300°C まで $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で加熱し1時間保持して焼成するPIPプロセスを6回、あるいは12回行った。本検討では、焼成後にもC界面層を残すためAr雰囲気での焼成を行った。さらに、PIPプ

ロセスの焼成温度が 1300℃で得られた 1D-CMC を 1500℃まで上記熱処理条件で追加熱処理して、熱処理温度と強度および構造の関係を評価するための試料とした。ジルコニア系 1D-CMC は、以後、1D-ZrO₂/ZrO₂(マトリックス組成)-焼成温度、と表記する。得られた 1D-ZrO₂/ZrO₂-1200 の外観写真を図 39 に示す。真円に近い断面と湾曲のないほぼ均一な形態[3]のミニコンポジットが得られた。

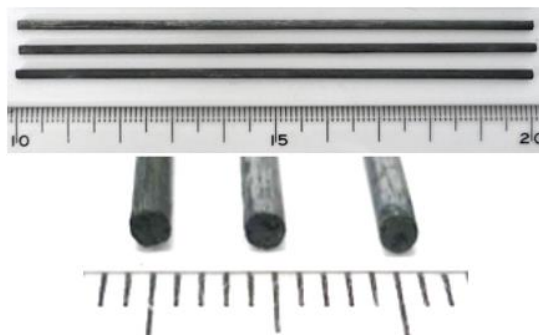


図39 1D-ZrO₂/ZrO₂-1200の外観写真

また、比較用の 1D-SiC/SiC は、Type S にジルコニア連続繊維と同条件で、ヘキサナブルフロー法で C 界面層を付与した強化繊維束に、SiC 微粉末 ((株)フジインコーポレーテッド製 SiC 微粉末 (#40、000、平均粒子径 0.27 μm)) と NGS アドバンストファイバー(株)製ポリカルボシラン、PCS-UH、の 50%キシレン溶液から調製した SiC 微粉末濃度 50wt%のスラリーを含浸してプリフォームを作製した後、45%PCS-UH/キシレン溶液による PIP プロセスを 6 回繰り返すことにより作製した[3]。焼成は、Ar 雰囲気、200℃・h⁻¹で 1000℃あるいは 1500℃まで加熱し 1 時間保持して行った。以後、1D-SiC/SiC-焼成温度、と表記した。

ミニコンポジットの評価は、基本特性として、室温での 3 点曲げ試験、引張試験を N=3 以上で行った。3 点曲げ試験は、支点間距離 40mm で、クロスヘッド移動速度 0.5mm・min⁻¹で行った。曲げ強度 σ (MPa)と曲げひずみ ε (%)の算出は以下の式により算出した。

$$\sigma = 8FL / (\pi d^3), \quad \varepsilon = 600dw / L^2$$

ここで、F は荷重(N)、L は支点間距離(mm)、d はミニコンポジットの直径(mm)、w はたわみ(mm)である。引張試験は、アルミ製タブ付き引張り試験片[13, 15]を作製し、チャック間距離 40mm、クロスヘッド移動速度 2mm・min⁻¹で行った。試験後の試料の破断面の SEM 観察で、強度と繊維の引き抜けの有無の関係などを評価し、強度との相関性を検討した。

表 4 に、作製した 1D-CMC の室温曲げおよび引張り強度を示す。各強度は N=3~4 の平均値である。CMC の繊維の体積含有率、V_f、は、使用した繊維の質量を繊維の密度で除して求めた繊維体積を、得られた CMC の最終的な寸法から算出した体積で除して求めた。ジルコニア系連続繊維 (1300℃焼成) は 5.77g・cm⁻³ (JIS R7603:1999 に準拠したエタノールを用いた液置換法による実測値)、SiC 繊維 (Type S) は 3.1g・cm⁻³を用いた[16]。また、気孔率、p、は、1-(繊維の体積含有率+マトリックスの体積含有率)、として求めたが、マトリックスの相対密度に関するデータがないため、ジルコニア系については、PIP プロセスが 1200℃、1250℃および 1500℃の場合には、密度の測定ができていない 1100℃焼成繊維の密度 (5.53g/cm⁻³) と上記の 1300℃焼成繊維の密度から、各温度でのマトリックス密度を、焼成温度依存性を仮定して内挿あるいは外挿して、推定値を算出した値を用いた。

SiC 系のマトリックスについては、NGS アドバンストファイバー(株)製 Hi-Nicalon (PCS の 1500℃での熱分解によって得られる C/Si=37.1/62.4(重量比)の SiC 繊維)の相対密度 2.74 g・cm⁻³を用いた[16]。1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)-1300 と 1D-SiC/SiC-1500 の V_fおよび p の値の比較から、本研究における PIP 法はジルコニア系 CMC についても十分適用できるものであることが分かった。

表4 1D-CMCのPIP回数、焼成温度と繊維含有率、気孔率、3点曲げ強度
および引張り強度の関係

1D-CMC	PIP 回数	焼成温度/℃	V _f	p	曲げ強度 /MPa	引張強度 /MPa
ZrO ₂ /ZrO ₂ (4YSZ)	6	1200	0.24	0.31	364.8	145.0
ZrO ₂ /ZrO ₂ (4YSZ- SiO ₂ -B ₂ O ₃)	6	1200	0.28	0.21	414.8	117.6
	6	1300	0.28	0.27	312.5	178.7
	6	1500*	0.28	0.25	332.1	-
ZrO ₂ /ZrO ₂ (4YSZ)	12	1250	0.34	0.11	522.5	-
SiC/SiC-1000	6	1000	0.29	—	1121.3	461.9
SiC/SiC-1500	6	1500	0.25	0.22	422.1	229.7

*1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)-1300をさらに1500℃で熱処理

図40に、焼成温度1200℃～1500℃の1D-ZrO₂/ZrO₂の曲げ試験の応力-歪曲線を示す。PIPプロセス6回でのいずれの結果も、従来のジルコニア系1D-CMCの強度をはるかに凌ぐ結果を示した。さらに、PIPプロセス12回では、さらに飛躍的に曲げ強度が増加した。引張り試験も同様の結果を示した。この原因は、まず、200tex以上の捲縮のない連続繊維を用いることで、繊維を一方向に均一に配向させることによりV_f=0.3程度と高く、しかも均質な構造の緻密なミニコンポジットが製造できたことによると考えられる。

さらに、これまでの最高強度は最終熱処理温度を高くしてマトリックスの焼結性を高め、1400℃処理1D-CMCで室温引張強度180MPa、1500℃処理1D-CMCで室温曲げ強度250MPaを超えることを確認している[13]が、本研究では、これらよりも低い焼成温度で、曲げ強度は2倍近い強度を、引張強度は試料間でばらつきは大きいものの最大値で189MPaを達成できた。

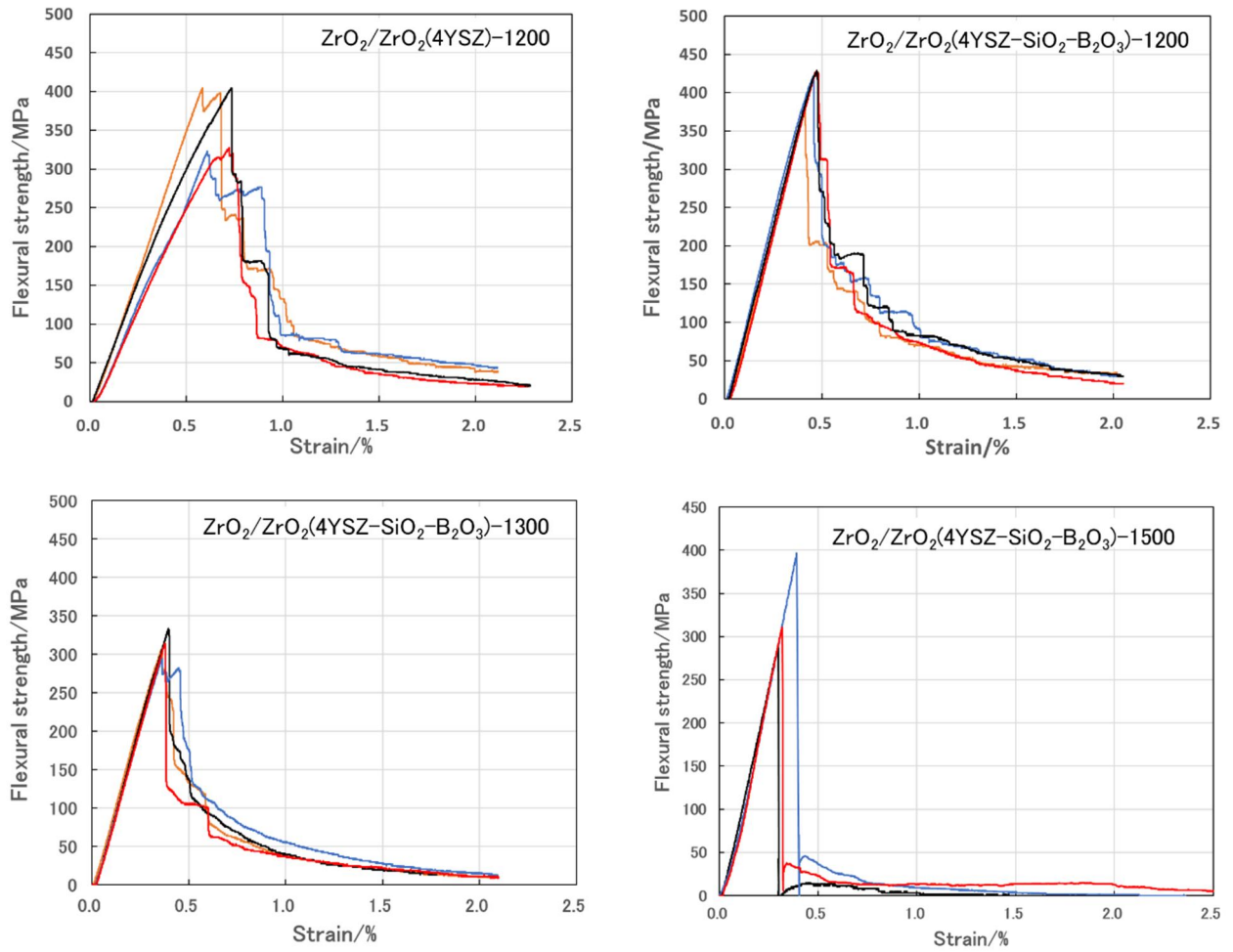
図41に、従来の有機溶媒系乾式紡糸で得られたジルコニア系連続繊維とそのYSZ前駆体とBaZrO₃微粉末（ZB）スラリーを用いて作製した1D-CMC（ZB）の最終熱処理温度を高くしてマトリックスの焼結性を高め高強度化を達成した場合[13]と比較した、本研究で得られた1D-CMCの焼成温度に対するかさ密度と曲げ強度の関係を示す。

PIPプロセス6回の場合、明らかに従来の1D-CMCに比べ、本研究の水系乾式紡糸連続繊維と4YSZをマトリックスに用いると、低温焼成で圧倒的に大きなかさ密度とそれに対応した曲げ強度が得られていることが分かる。従来の有機溶媒系の場合には1500℃でマトリックスの焼結に伴う嵩密度の増加が起こるが、この場合は繊維の劣化が急激に起きている半面、マトリックスと繊維間の焼結も起こり、気孔率は大きいモノリシックな構造に近い焼結体が形成されたためと考えられる。これは表4の1500℃焼成のZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)で気孔率がほとんど変わらないことから支持される。この焼結に伴い強度が増加する傾向も同じである。すなわち、1D-CMCの強度はマトリックスの焼結性と緻密化に依存していることは明白である。

このマトリックスの焼結性と緻密化が達成できた理由は、マトリックスの原料に、4YSZ原液を用いたためと考えられる。すなわち4YSZ原液の1000-1500℃でのセラミック収率は41.6%であり、これに対して有機溶媒系の5YSZ前駆体溶液は21～34%[2, 4, 13]であるため、プリフォーム作製プロセスおよびPIPプロセスにおける緻密化が早くなる。さらに、かさ密度が1500℃までほとんど変化しないことから焼結もより低温で起きていると推定できる。すなわち、本研究の4YSZ原液を用いることで、マトリックスが緻密化し、さらに焼結も進んでいるため、強度が従来に比べ著しく大きくなったと考えられる。

さらに、図41には、PIPプロセスを12回行った場合の曲げ強度とかさ密度の関係を示した。この結果は、上述のマトリックスの緻密化と焼結の進行により強度が増加することを示しているが、表4から、気孔率がまだ11%程度であり、さらに緻密化を進めれば更なる強度の向上が見込めることを示している。PIPプロセスを増加させることは低コスト製造プロセスにとっては望ましいことではないため、今後、PIPプロセスを増やすことなく緻密化を達成し、5%以下の気孔率のCMC製造プロセスの開発が必要であることも明らかとなった。

PIP × 6 回



PIP × 12 回

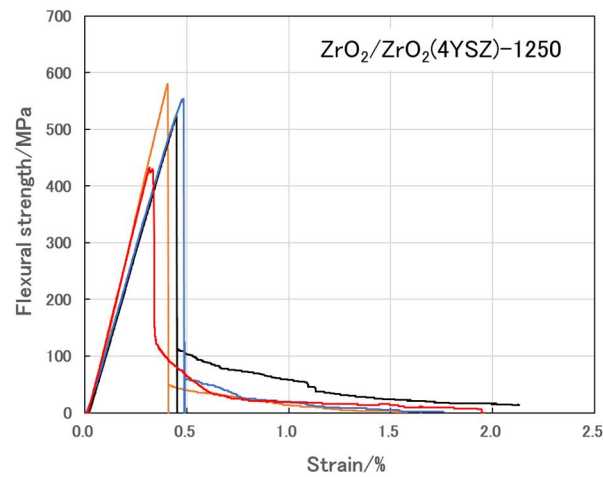


図40 PIPプロセスを6回あるいは12回行った焼成温度1200℃～1500℃の1D-ZrO₂/ZrO₂の曲げ試験の応力-歪曲線

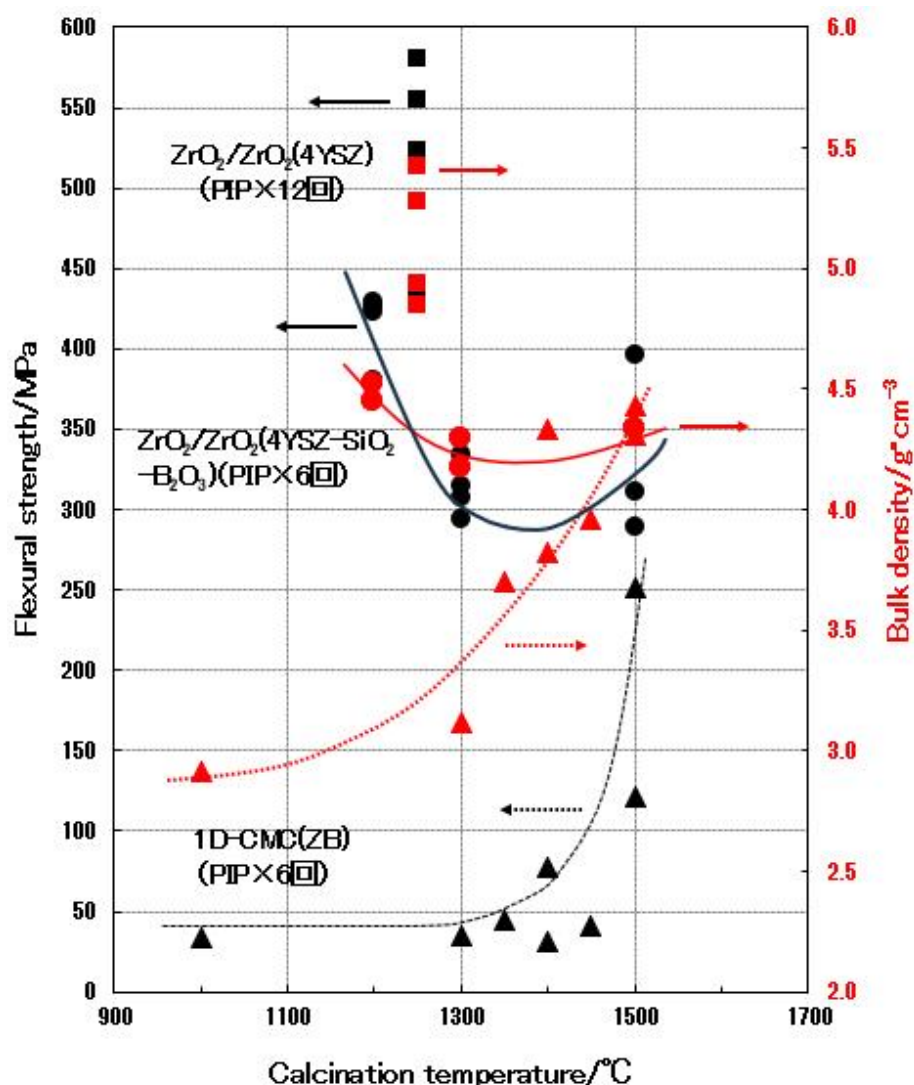


図41 1 D-ZrO₂/ZrO₂の焼成温度に対するかさ密度と曲げ強度の関係

② SnO₂界面層1D-CMC

SnO₂界面層を形成した繊維（図35による界面層厚さはおよそ120nm）を用いて、C界面層を有する繊維を用いる方法と同様の（アルミナチューブ引き込み法+PIP法）（図42）により、大気中で1000℃～1300℃で焼成する方法（PIP×6回）で1D-CMCを製造し、室温で3点曲げ試験を行った。3点曲げ試験は、支点間距離40mmで、クロスヘッド移動速度0.5mm・min⁻¹で行った。

表5に試料情報と室温曲げ強度、図43に曲げ試験の応力-変位曲線を示す。曲げ強度は上述したC界面層の場合と比べわずかに低い程度であるが、破壊は脆性的に起こっている。すなわち界面層の効果（繊維の引き抜け）が現れていない。

図44にCMCの破断面のFE-SEM写真を示す。この写真から、界面層と繊維およびマトリックスの固着が観測され、PIPプロセスで反応（焼結）が進行した可能性が推測される。その理由は、形成した界面層の厚さが図35から分かるように120nm程度とかなり薄いためではないか推定された。

そこでさらに厚い界面層を形成して検討を行った。図45に、厚さおよそ250nmのSnO₂界面層を形成して作製した1D-CMCの断面のFE-SEM観察結果を示す。この厚い界面層を有する1D-CMCの室温での3点曲げ試験の応力-変位曲線を図46に示す。曲げ強度は250MPa程度となり、また、強制破面での繊維の引き抜け、すなわち擬延性的な破壊挙動が観測され、およそ250nmの厚さの界面層の有効性が確認できた。

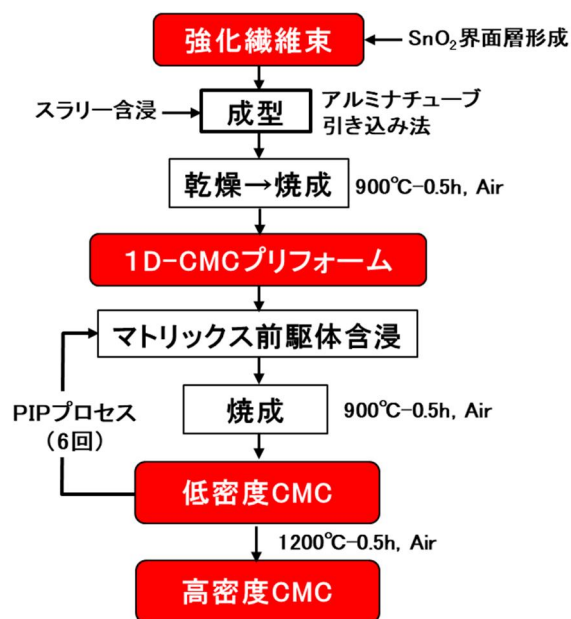


図42 SnO₂界面層形成繊維を用いる1D-CMC
作製用アルミナチューブ引き込み法

表5 SnO₂界面層(厚さ約120nm)を有する1D-CMCの試料情報と
室温曲げ強度

1D-CMC	直径/mm	破断強度/N	曲げ強度/MPa
界面層形成sample①	1.84	19.6	320.4
界面層形成sample②	1.83	17.2	285.8
未処理sample①	1.83	17.9	297.5
未処理sample②	1.83	19.1	317.4

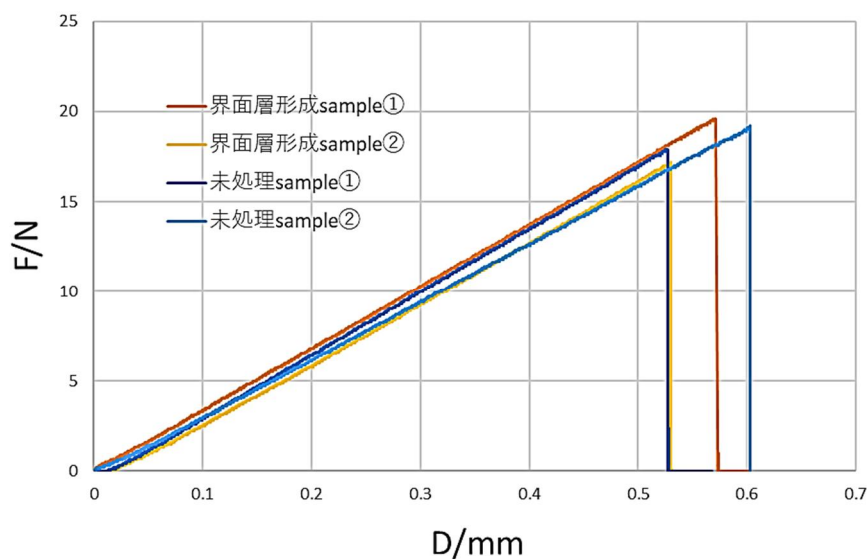


図43 SnO₂界面層(厚さ約120nm)の1D-ZrO₂/ZrO₂系CMCの
曲げ試験の応力-変位曲線

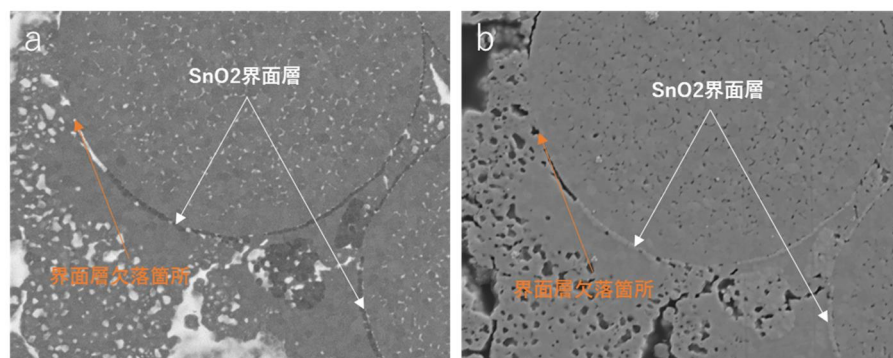


図44 脆性破壊した SnO_2 界面層の1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ 系CMCの断面のFE-SEM写真 a.反射電子 b.二次電子

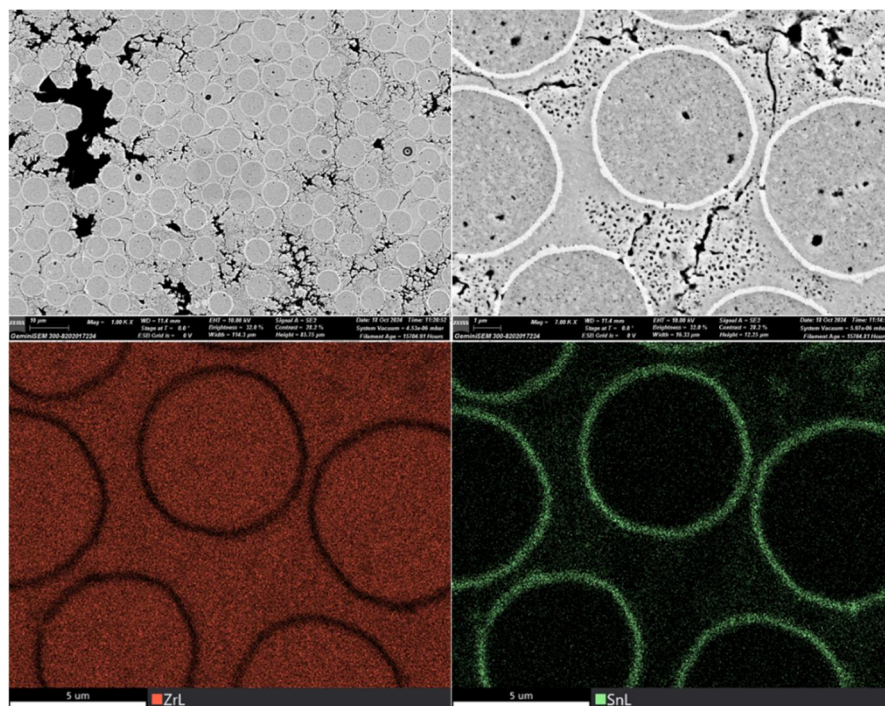
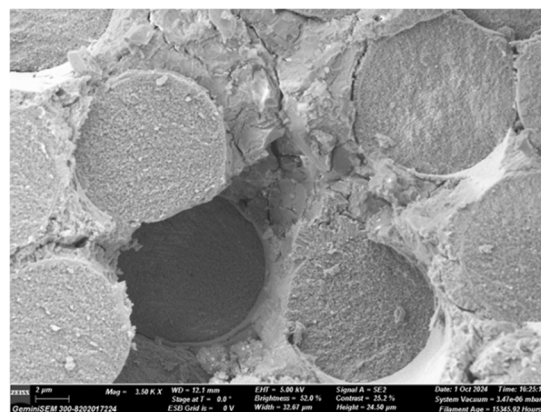
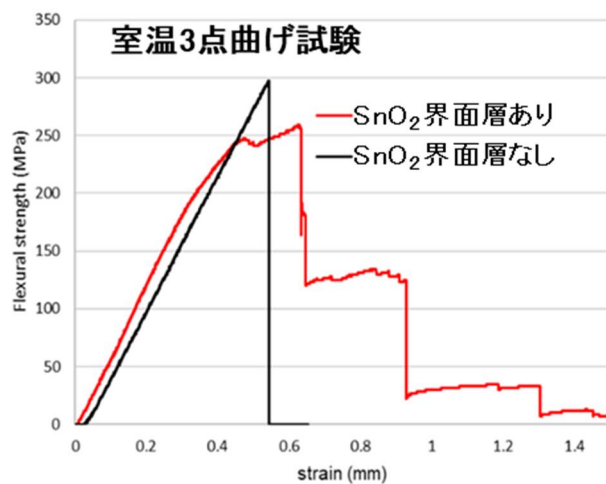


図45 厚さ約250nmの SnO_2 界面層を形成して作製した1D-CMCの断面のFE-SEM観察結果



強制破面における繊維の引き抜け

図46 SnO_2 界面層(厚さ約250nm)を有する1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ 系CMCの曲げ試験の応力-変位曲線と繊維の引き抜けを示すSEM写真

以上の結果から、湿式法による SnO_2 界面層の形成に成功した。SEM-EDX での観察では均一な酸化スズ層が繊維の表面に存在しており、CMC 作製後でも酸化スズが繊維やマトリクス内に拡散せず界面層としての形状が保たれている（図 45）。酸化スズの融点は 1600°C 以上であり 1400°C までの通常の環境では焼結し難いため、耐熱 CMC の界面層として長時間高温環境にさらされたとしても物性を変化させることなく機能し続けることが期待される。もし、繊維およびマトリクスの間で反応（焼結）が起こるのであれば、C 界面層とのハイブリッド化による焼結抑制のための干渉層を設けることで、 SnO_2 層を最終的に多孔質界面層として機能させることも考えられる。

③ C界面層2D-CMC

C界面層を形成（ヘキサンバブルフロー法： $900\text{--}1000/250\text{--}0.5$, $\text{Ar}/150+\text{Hex}(\text{Ar})/150$ ）した平織りの織布（図30の3005-P-Z3）を用いて、図47（図38を基本とする）による方法で、 $\sim 100\times\sim 100\times 5\text{t}$ の、ジルコニア繊維強化（ $\text{BaZrO}_3+\text{YSZ}$ ）マトリクス複合材である2D-CMCを作製した。プリフォーム用スラリーは、ニッキ（株）製ZB-103JM-A（ BaZrO_3 微粉末）と繊維前駆体である図16に示した4YSZ原液（ 1000°C 固形分 $\sim 39\%$ ）を用い、それぞれを10:29.2（重量比）で混合して調製した。PIP含浸用溶液は4YSZ原液（ 1000°C 固形分 $\sim 42\%$ ）を用い、焼成はNIMSマルチ冷却真空熱処理炉で、 $200^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で 1200°C まで昇温後1.0h保持（ $1200/200\text{--}1.0$, 真空中）で行い、PIPプロセスはこの条件で6回行った。作製した2D-CMCの外観写真を図48に示す。

室温での3点曲げ試験は試験片を切り出し、支点間距離40mmで、クロスヘッド移動速度 $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で行った。曲げ試験の結果の詳細は、(3)b セラミック複合材料の耐環境性評価の項目の中で詳述するが、曲げ強度は50MPa程度と低いものの繊維のプリアウトは発生し擬延性的な破壊挙動であることが確認された。

強度が低い原因は以下のように推定した。

表6に、各2D-CMCの気孔率を推定した結果を示す。気孔率(p)は、繊維の密度 $5.77\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ （ 1300°C 焼成繊維の測定結果）、マトリクスのうち、 BaZrO_3 微粉末については $5.52\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ （カタログ値）、繊維前駆体からの4YSZについては 1100°C で焼成した繊維（ $5.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）と 1300°C 焼成繊維の密度を用いて内挿法で決定した値 $5.65\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、を用いて計算した。試作した2D-CMCは、 V_f は28~29%、 p は25~30%であり、1D-CMC（ p : およそ11%）に比し2倍以上であり、これが低強度の原因であるとした。

本試料を用いた耐環境性評価結果にも気孔率の大きいことが関係しているので、次項で詳述する。

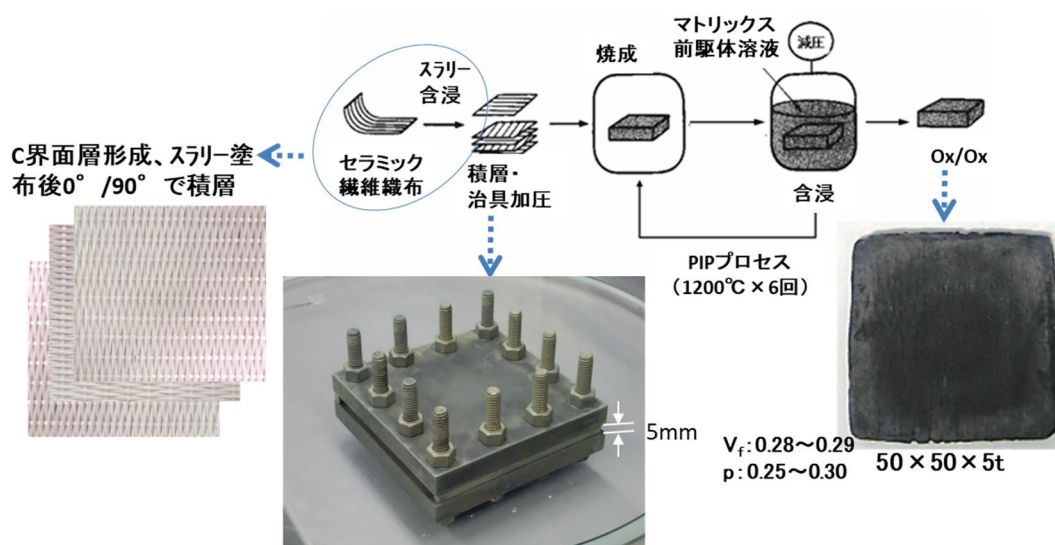


図47 平織り織布(図30の3005-P-Z3)を用いたジルコニア繊維強化（ $\text{BaZrO}_3+\text{YSZ}$ ）マトリクス2D-CMCの作製方法

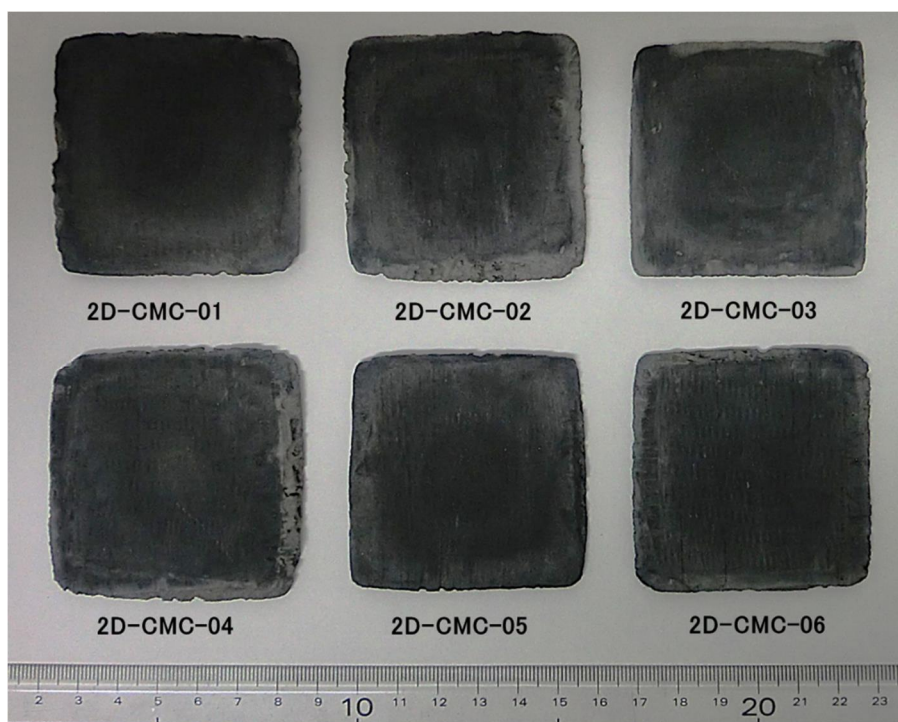


図48 作製した2D-CMCの外観写真

表 6 2D-CMC の繊維およびマトリックスの体積含有率および気孔率

2D-CMC No.	01	02	03	04	05	06
体積/cm ³	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50
質量/g	48.486	49.209	47.498	49.462	46.229	46.778
V _f	0.278	0.278	0.293	0.293	0.293	0.293
V _{slurry}	0.137	0.138	0.113	0.101	0.108	0.097
V _{preursor}	0.321	0.330	0.311	0.354	0.298	0.316
p	0.265	0.255	0.283	0.252	0.301	0.294

(3)b セラミック複合材料の耐環境性評価（担当：国立研究開発法人 物質・材料研究機構） 研究方法

試作した 1D-CMC、2D-CMCを用いて、耐環境性能をSiC/SiCと比較しながら評価し、得られたデータを繊維およびCMCのマトリックスの耐環境性改善に資する。

具体的な評価方法は、高温曲げ試験、高温クリープ試験、水蒸気暴露試験、酸化雰囲気暴露試験および高速気流環境における暴露試験（エロージョン試験）などを実施する。が、今年度は実施せず。予備検討として、1500℃以上で最終焼成した1D-CMCの室温曲げ試験、引張試験のみを行う。これによりマトリックスの焼結性と繊維の劣化の劣化メカニズムを解明し、今後の耐環境性に寄与する材料因子を明らかにしておく。試験方法の妥当性確認のため、1D-SiC/SiCについて耐環境性試験を先行して実施する。

従来から言われているように、ZrO₂系は高温力学特性がSiC/SiCに比して極めて低く[17, 18]、1D-ZrO₂/ZrO₂の高温引張クリープ特性は、1000℃、8.5MPaで10時間破断ことなく応力負担できる程度で、しかも、この時のひずみは0.4%と、CMCとして非常に大きなひずみ量であった[1]。SiC/SiCの場合、0.4%ひずみを発生させるのに必要な条件は1200℃、110MPaでおおよそ1000時間である[19, 20]。したがって、ジルコニアの高温特性を把握することも必要であり、ジルコニア焼結体（3YSZ）で高温特性を評価する。また、ZrO₂/ZrO₂の高温特性を改善するために繊維、マトリックス開発の最終目標としている材料であるBaZrO₃の焼結体の高温特性も評価する。この材料でのBaZrO₃系繊維およびマトリックス開発が、1D-ZrO₂/ZrO₂の高温力学特性、高温クリープ

特性の低さを克服できる可能性も検討する。

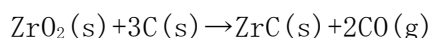
研究成果

① C界面層1D-CMC

まず、CMC製造における焼成温度のCMCの特性に及ぼす影響を調べた。

1300℃焼成で得られた1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)をAr中で1500℃に0.5時間暴露した場合、質量減少は0.32%であり、従来の有機溶媒系ジルコニア繊維および前駆体溶液を用いるPIPプロセスで作製された場合[13]の1/10程度で、平均曲げ強度は332.1MPa、弾性率は99.2GPaと従来の最大強度以上を示した。しかしながら、図40の曲げ試験の応力-歪曲線から、破壊の様式は脆性的な破壊であることが分かった。

図49に示す1300℃および1500℃で焼成（Arガス中）した1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)の破断面のSEM観察の比較から、1500℃焼成試料では繊維の引き抜けが起きていないこと、C界面層の消失していることが分かる。この場合、繊維内部には結晶成長と気孔の生成は見られず、さらに、1500℃でも過度な結晶成長を起こさず、強度の低下も繊維間の癒着が発生しない条件であれば起きないことから、脆性的な破壊を示すようになるのは、高温では以下の反応



による、ジルコニア繊維表面とC界面層間で炭素熱還元が起き、C界面層の消失と、マトリックスおよび繊維との反応による固着が原因であると考えられる。本来、本研究ではC界面層の消失とともに生成するギャップ界面層を機能させることも検討項目の一つであったが、この結果はC界面層の消失とともに繊維表面とマトリックス間で焼結が進行することを示している。

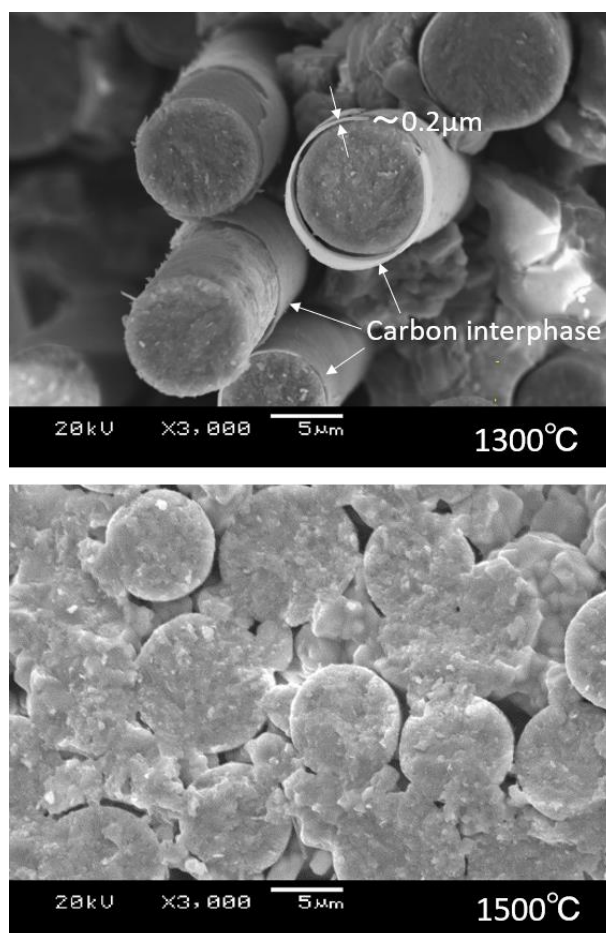


図49 1300℃と1500℃で焼成した1D-ZrO₂/ZrO₂(3YSZ-SiO₂-B₂O₃)の破断面のSEM写真

同様な現象は、1300℃で焼成（Arガス中）した1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)を大気中において1500℃で焼成した場合の破断面のSEM観察からも確認された。図50に破断面のFE-SEM写真を示す。ギャップ界面層が形成されると同時にマトリックスと繊維表面間で結合が生じている。繊維内部およびマトリックス内部でも結晶成長が認められるようになり、焼結が促進されているものと考えられる。なおこの熱処理後の試料の重量減少はC界面層の消失に帰属される程度であり、繊維、マトリックスの耐酸化性は非常に大きいと判断した。

以上の結果は、このような消失が起こらない界面層の開発が最重要課題であることを示しているが、本研究では上述したように焼失が起こらないSnO₂界面層開発に成功しており、その効果については後述する。

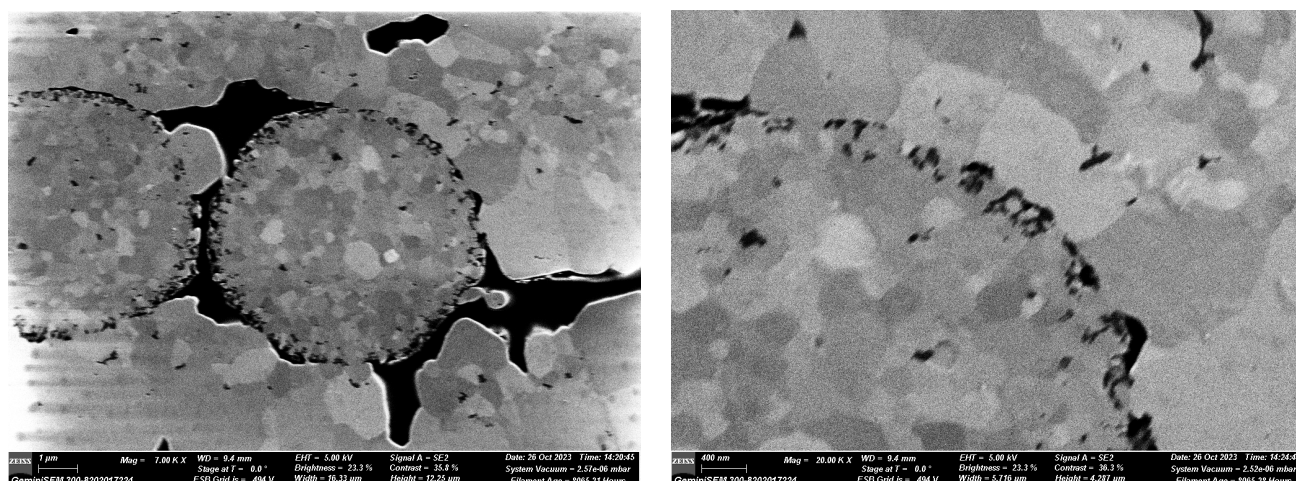


図50 1300℃で焼成した1D-ZrO₂/ZrO₂(3YSZ-SiO₂-B₂O₃)を大気中で1500℃（0.5h）で処理した場合の破断面のFE-SEM写真

以上の界面層の健全性が維持されている焼成温度で得られたジルコニア系1D-CMCの耐環境性評価を行った。必要に応じて1D-SiC/SiCと比較した。

図51に、1250℃焼成で得られたジルコニア系1D-CMC（表4のZrO₂/ZrO₂(4YSZ)）の高温三点曲げ試験結果を1D-SiC/SiCと比較して示す。ジルコニア系は1100℃までは25%程度の強度保持率を示すが1200℃以上では軟化（焼結体と同様であることは後述する）し、表4に示したSiC/SiC（1300℃でも30～40%以上の強度保持率）より劣ることを確認した。

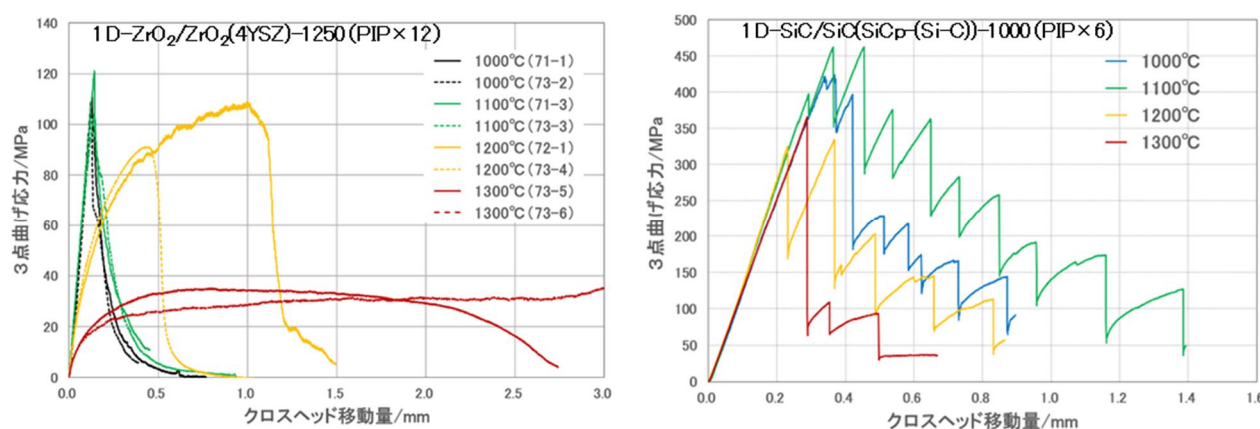


図51 1250℃焼成で得られた1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ)-1250（PIP×12）の高温三点曲げ試験結果

この現象を、SiC/SiCとの耐熱性の比較を行うことで検討した。表4および図52に示したように、

SiC/SiCの場合は、1000℃焼成では、非常に高い曲げ強度と引張強度を示すが、1500℃の焼成では強度は1/2から1/3に低下する。C界面層は存在し繊維の引き抜けを伴う擬延性的破壊挙動を示すが、SiC繊維は、図53に示すように、Ar中で1500℃に暴露されると、10時間後には引張強度は55%程度に低下する。結晶子サイズが1時間保持後で1.7倍、10時間保持後で2.1倍となり、結晶成長により繊維内に欠陥が生成し強度が低下すると考えられる。SiCマトリックスの場合も同様の原料から形成されるため結晶成長は起き、粒成長とともにマイクロクラックの生成による強度低下が起きると考えられる。

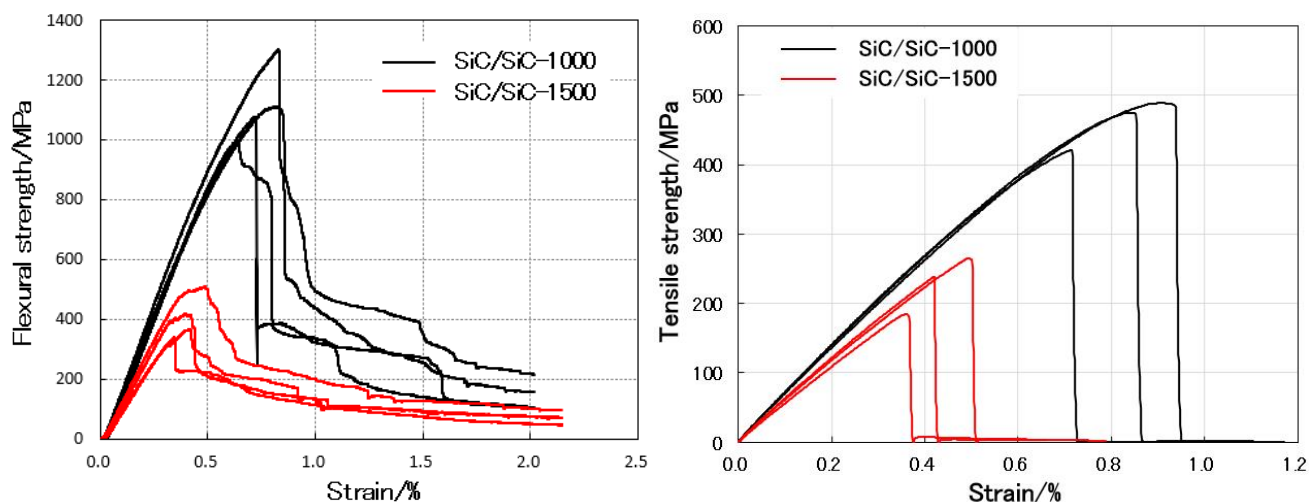


図52 1D-SiC/SiC-1000 および1500 の曲げ試験と引張試験における応力-歪曲線

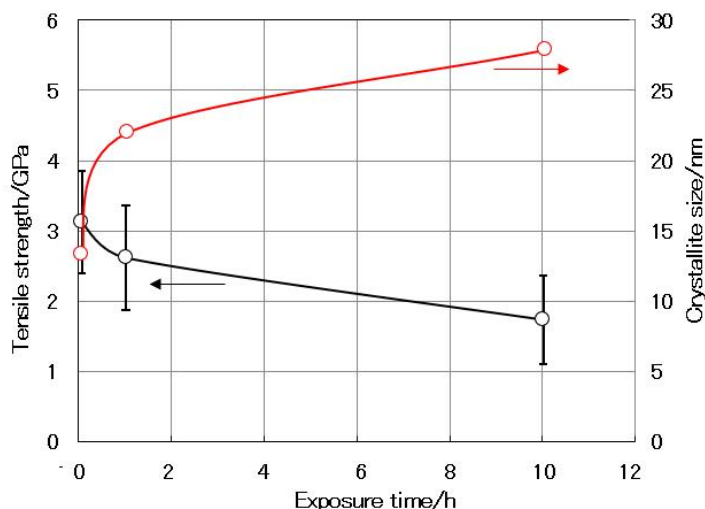


図53 Ar中1500℃に暴露されたSiC繊維の β -SiC結晶子サイズと引張強度の暴露時間依存性

これに対して、ジルコニア系では結晶成長は起きにくく、それに伴う強度低下は起こらないはずである。C界面層の消失に伴うマトリックスと繊維間の固着が強度低下の原因である。すなわち、本研究のジルコニア系連続繊維と、繊維前駆体原液を用いるPIPプロセスで作製される1D-ZrO₂/ZrO₂は、均質な構造とマトリックスの焼結性を高めることで、従来以上の強度と靱性を持たせることができた。1D-SiC/SiCが、1500℃で大きな強度低下を示すのに対して、1D-ZrO₂/ZrO₂は、1500℃暴露（焼成温度）でも室温強度低下せず、質量変化もほとんどなく、むしろマトリックスの焼結性が向上することで、強度が向上することが確認されている。

この結果を踏まえて、ジルコニア系の高温強度が1200℃以上で低下してしまうメカニズムについて検討した。すでに述べたように、ZrO₂系は高温力学特性がSiC/SiCに比して極めて低く[17, 18]、1D-ZrO₂/ZrO₂の高温引張クリープ特性は、1000℃、8.5MPaで10時間破断ことなく応力負担できる程

度で、しかも、この時のひずみは0.4%と、CMCとして非常に大きなひずみ量であることが確認されている[1]。SiC/SiCの場合、0.4%ひずみを発生させるのに必要な条件は1200℃、110MPaでおおよそ1000時間である[19, 20]。したがって、ジルコニアの高温特性を把握することも必要であり、ジルコニア焼結体（3YSZ）で高温特性を評価し、その確認を試みた。

表7に評価に用いたジルコニア丸棒の平均特性を示す。これらの室温曲げ試験と室温引張試験の応力-歪曲線の例を図54に示す。いずれも弾性変形を示し破壊に至っている。

表5 ジルコニア丸棒の平均特性

ジルコニア丸棒	直径/cm	3点曲げ試験		引張試験	
		強度/MPa	弾性率/GPa	強度/MPa	弾性率/GPa
センタレスなし	0.203	966.2	191.21	—	—
センタレス	0.200	1216.6	187.12	—	—
センタレスなし-1	0.107	—	—	695.8	116.84
センタレス	0.104	—	—	907.90	129.79

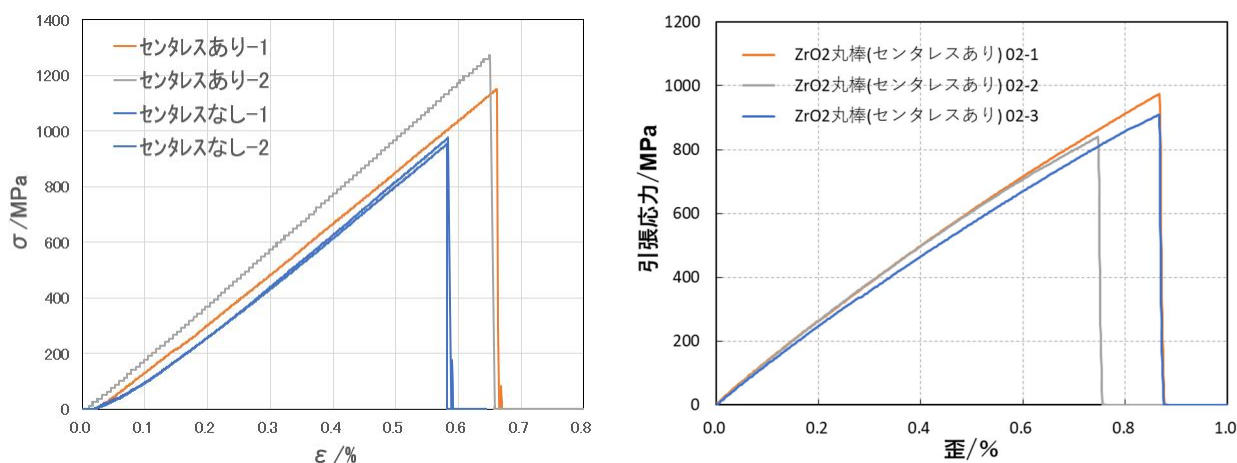


図54 ジルコニア丸棒の室温曲げ試験と室温引張試験の応力-歪曲線

これらのジルコニア丸棒（センタレス）の高温3点曲げ試験結果を表6に示す。試験条件は1D-CMCに対して実施した条件と同じであり、以下の通りである。

- ・雰囲気：大気中
- ・昇温速度：15℃・min⁻¹
- ・均熱時間：15min
- ・試験速度：0.5mm・min⁻¹
- ・治具材質：SiC

試験結果を図55に示す。1000℃および1100℃での曲げ強度はそれぞれ829MPaと845MPaであったが、試験温度1200℃および1300℃は、試験機クロスヘッドを5mm以上移動させたが破断に至らず、

表6 ジルコニア丸棒の高温3点曲げ試験結果

試験温度/℃	試験片形状/mm		破壊荷重/N	曲げ強度/MPa
	直径	長さ		
1000	2.005	40.03	87.5	829
1100	2.005	40.14	89.2	845
1200	2.010	40.22	—	—
1300	2.011	39.78	—	—

曲げ試験治具の変位許容に到達したため、そこで試験を停止した。この結果から、1100℃から軟化現象が観察され始め、さらに高温では顕著になることが分かった。

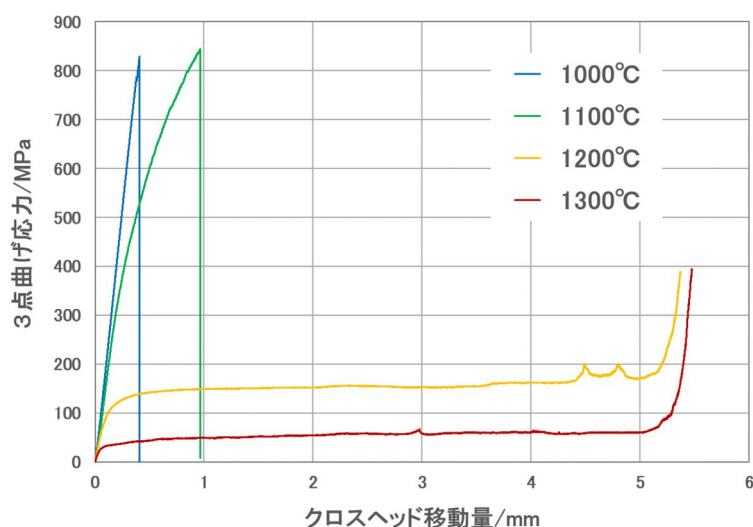


図55 ジルコニア丸棒の高温3点曲げ試験の応力-変位曲線

以上の結果に関し、さらにジルコニア丸棒（センタレス）の高温での曲げおよび引張りクリープ試験を行い、高温における機械的特性を1D-SiC/SiCと比較して評価を行った試験条件は以下のとおりである。

曲げクリープ試験条件

- ・雰囲気：大気中
- ・昇温速度：15℃・min⁻¹
- ・均熱時間：60min
- ・支点間距離：30mm
- ・治具材質：SiC

引張りクリープ試験条件

- ・雰囲気：大気中
- ・昇温速度：15℃・min⁻¹
- ・均熱時間：60min
- ・チャック間距離：190mm
- ・治具材質：SiC

図56にジルコニア丸棒の1100℃での引張りクリープ試験と3点曲げクリープ試験結果を示す。試験片に所定の応力（50MPaあるいは100MPa）を負荷し、伸び計を用いて破断までのたわみ量を測定した。曲げクリープ試験では、変位リミットを4mmに設定したため、今回の条件では容易に4mmまで変位してしまい、そこで試験が自動停止したため、負荷を50MPaとして試験を行ったところ、破断なしで83時間の試験を実施することができた。1100℃での引張りクリープ試験では、試験片に所定の応力（50MPa）を負荷し、所定時間までの変位量（クロスヘッド移動量）を測定した。その結果、100時間まで未破断であったが大きな変位量を示すことが分かった。

この結果を1D-SiC/SiCの高温クリープ試験結果（図57）と比較した。1D-SiC/SiCでは、引張クリープ試験の場合、100Paの負荷応力では7.5時間で破断しているが、おそらくC界面層の焼失に伴う強度低下が原因と考えられる。とは言え、クリープ速度はジルコニア系に比べ格段に小さいことは間違いない。

高温曲げ試験結果からは、1100℃における高温曲げ強度は、上述したように室温曲げ強度の40%程度に低下し、1200℃を超えると30%程度へと低下した。しかしながら、応力-変位曲線では繊維の引き抜けを示す破壊様式が観測され、C界面層あるいはギャップ界面層が機能していることが確認された。これは、試料が高温に曝される時間が短く、C界面層の焼失がまだ十分起きていないか、界面での焼結が進行しないためと考えられ、SiC/SiCにとっても高温で機能する界面層の開発は重要なテーマであることが再認識できた。一方、1200℃での高温曲げクリープ試験では、負荷応力100MPaで100時間後も破断することなく測定でき定いる。しかも、ジルコニア丸棒と比べればクリープ速度は格段に小さいことがここでも示された。

これらの結果から、やはりジルコニア丸棒の高温クリープ特性は1D-SiC/SiCと比べ、格段に低いことが分かった。この結果は、高温曲げ試験でのジルコニア系1D-CMCの高温強度の低下は、

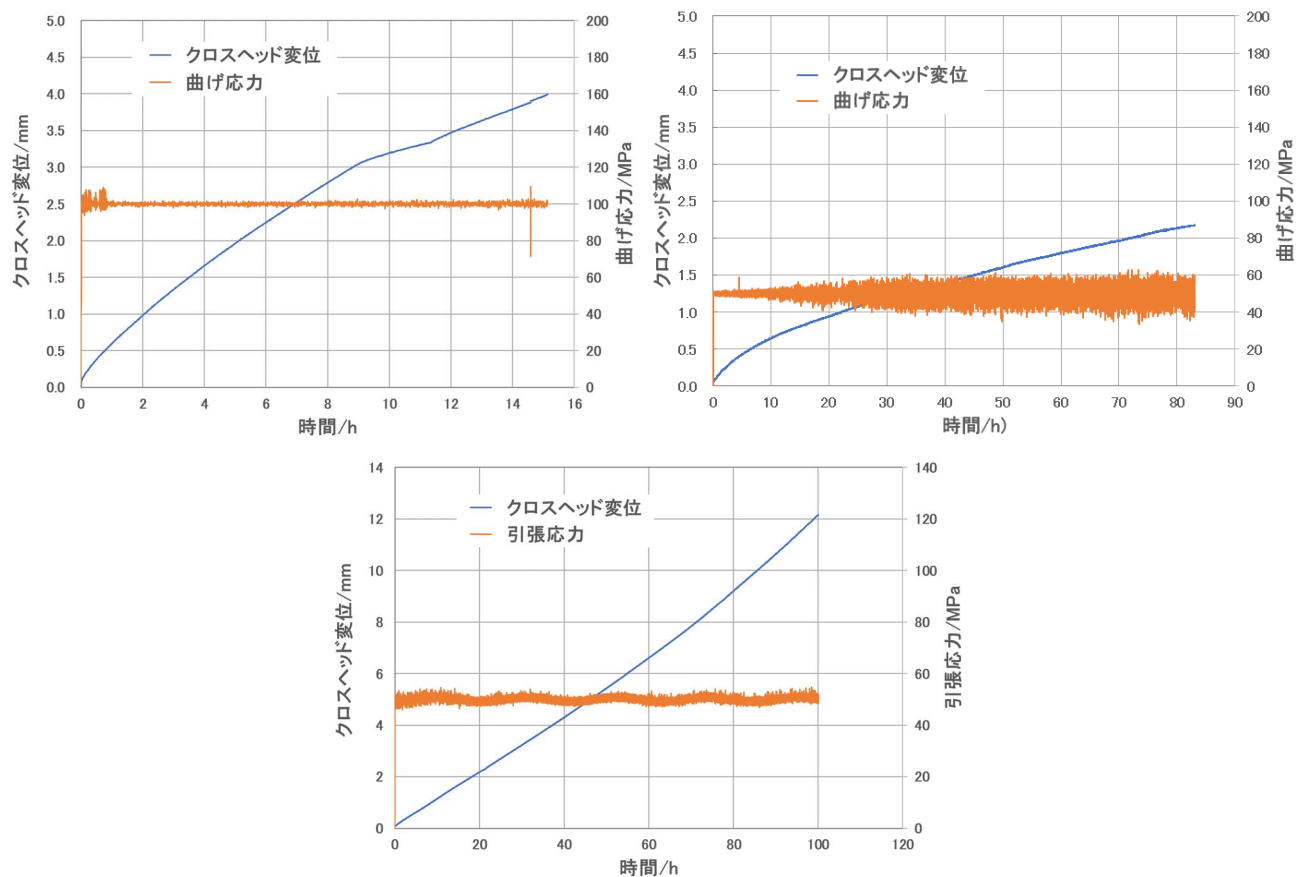


図56 ジルコニア丸棒の1100℃での曲げクリープ試験と引張りクリープ試験結果

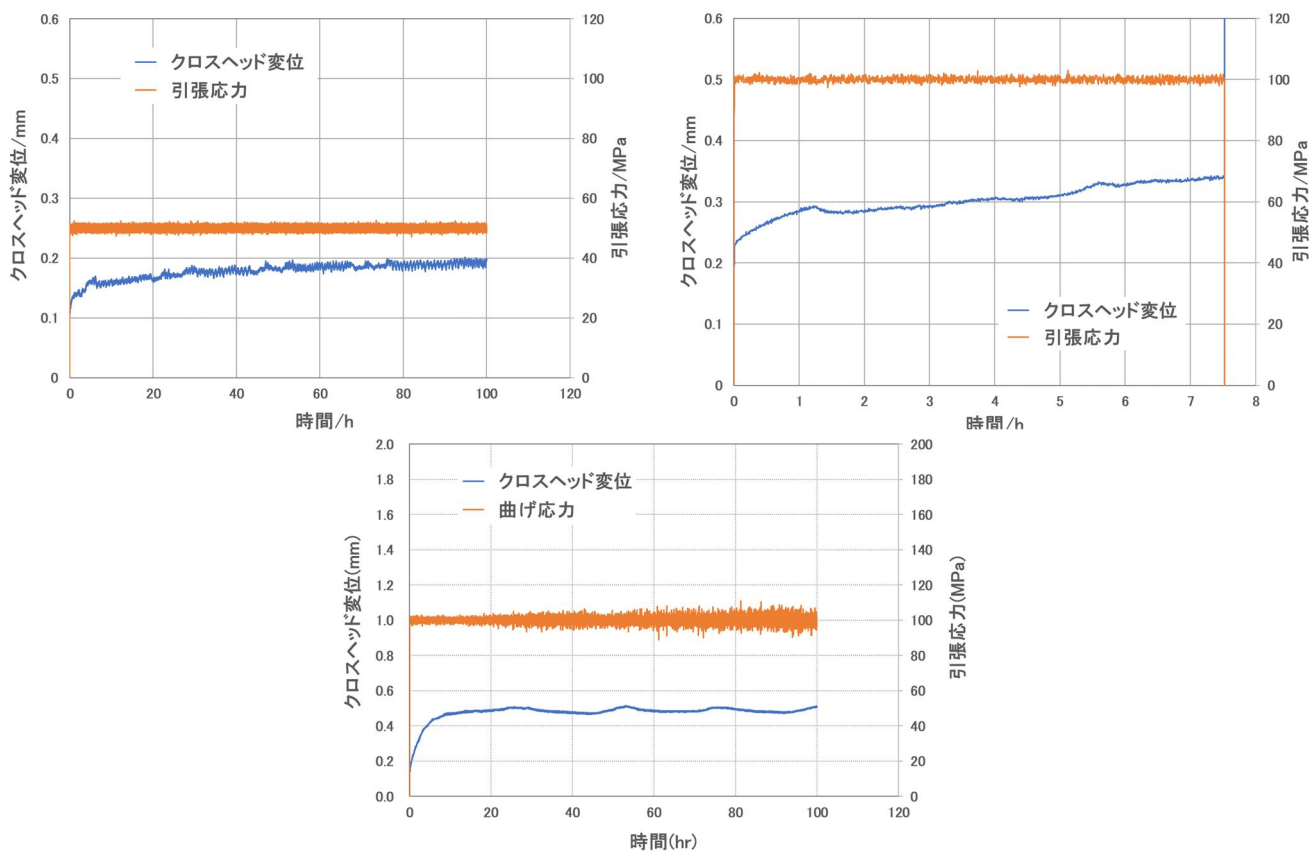


図57 1D-SiC/SiC-1000の1000℃での引張りクリープ試験と1200℃での曲げクリープ試験結果

1100℃以上でのジルコニアの軟化であるという推測を支持する。すなわちSiC/SiCの高温強度を凌ぐCMCの実現にはジルコニアに代わるより耐熱性に優れた材料を探索することが必要であることを示している。

本研究者は、ジルコニアよりはるかに耐環境性に優れた材料としてBaZrO₃系繊維、マトリックスの開発を最終目標としていることを先に述べたが、これは、図58に示したようにBaZrO₃の超高温における圧縮強度が格段に優れている[21]に基づいている。

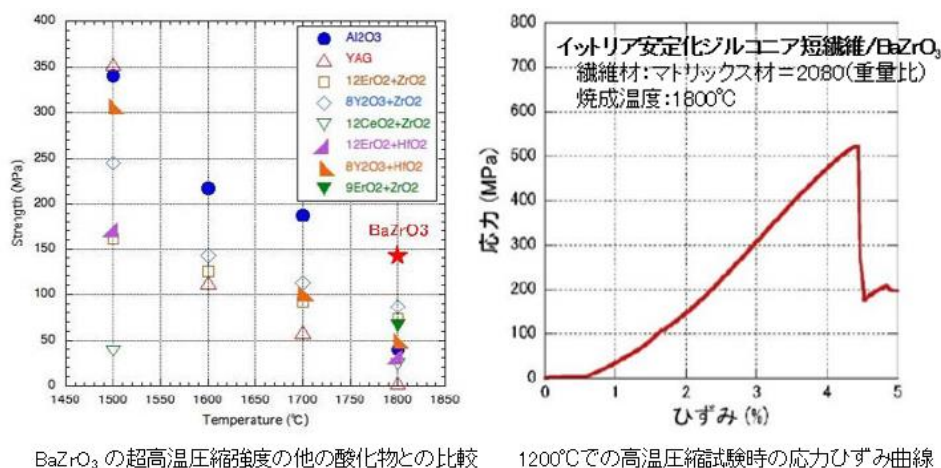


図58 BaZrO₃の超高温圧縮強度の他の酸化物との比較とジルコニア短繊維強化BaZrO₃の圧縮試験の応力-ひずみ曲線

そこで、このBaZrO₃の高温特性を検証するために焼結体の高温強度とクリープ特性を測定した。測定用試験片は、ニッキ(株)製ZB-103JM-A (BaZrO₃微粉末)を1400℃と1750℃で作製した焼結体から切り出して作製した。ジルコニア丸棒と同様の方法で高温曲げ強度測定を行った結果を図59に、高温曲げクリープ試験を行った結果を図60に示す。

高温曲げ試験の結果から、1750℃焼結体は1500℃でも軟化しないといってよい耐熱性を有することが分かった。1400℃焼結体は理論密度が70%と低く焼結不足であるため高温強度は低いが1750℃焼結では理論密度が98%であり、BaZrO₃の本来の特性であると考えられ、繊維やマトリックス開発の場合はできる限り焼結性を高めた材料とすることが必要であることも分かった。高温クリープ特性もジルコニア丸棒より非常に優れていることが分かった。1400℃-25MPaの試験では途中破断したが、SiC/SiCとの比較でも、大気中での長時間の曝露を考慮すればやはり優れていると考えてよい。SiC/SiCでは試験後の試料のFT-IR測定でマトリックスの酸化によるSi-O結合の生成が明瞭に観測され、材料組成が変わり、したがって高温特性も変化するという問題が、BaZrO₃では考えなくてよいという点で優れていることも確認された。

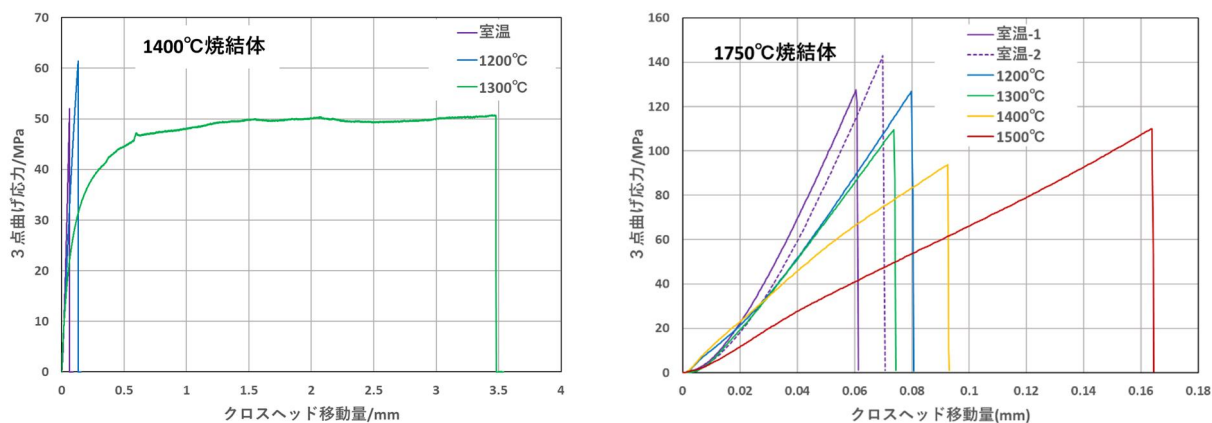


図59 BaZrO₃焼結体の高温曲げ強度測定結果

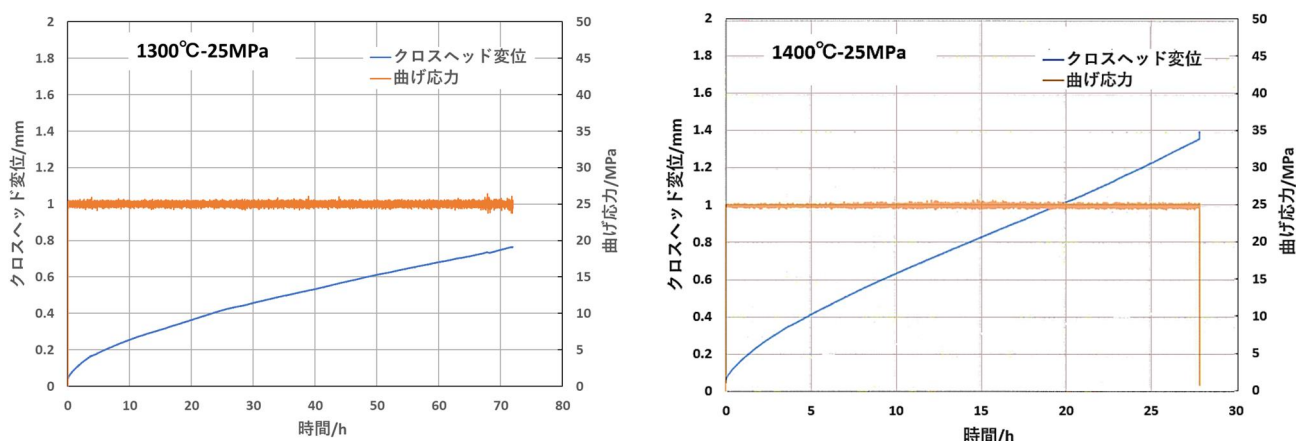


図60 BaZrO₃焼結体の高温クリープ測定結果

以上の耐環境性（耐熱性、耐酸化性）の評価から、ジルコニア系1D-CMCのマトリックスを100% BaZrO₃系に変える検討を行った。

(1)c 繊維の評価の項で、追加研究として繊維用に開発を進めている金属アルコキンドを原料とするBaZrO₃前駆体[8]溶液を、1D-CMC作製プロセス（図37）のスラリーとPIPプロセスの含浸用溶液に替えて用い、ZrO₂系繊維/BaZrO₃系1D-CMC（1D-ZrO₂/BaZrO₃）を作製した。図61に、試作したBaZrO₃前駆体溶液、PIPプロセスにおける試料の質量増加を示すPIPプロファイル、これに基づいて計算した繊維、マトリックスの体積分率、気孔率を示す。

得られた1D-ZrO₂/BaZrO₃の高温3点曲げ強度測定と高温曲げクリープ試験の結果を図62に示す。

まず、高温3点曲げ強度から、試作した1D-ZrO₂/BaZrO₃は1100℃以上でやはり軟化が起ることが分かる。この理由は二つ考えられる、一つは焼成温度が1250℃であり、しかも気孔率がおおよそ45%と高いことで分かるように、マトリックスの緻密化と焼結が進んでいないことである。このことは、室温強度の低さから裏付けられる。さらにもう一つの理由として、繊維の体積分率がマトリックスの体積分率とほぼ同じであり、1D-ZrO₂/BaZrO₃の高温特性に対する影響が反映されていると考えられる。一方、室温強度が小さいにも関わらず、高温クリープ特性は改善されているように見える。

今後、BaZrO₃のセラミック収率を高め（繊維化でも同様の方向性を指摘した）高強度な1D-ZrO₂/BaZrO₃について検討する必要がある。この検討はBaZrO₃繊維開発にも繋がる重要な研究である。

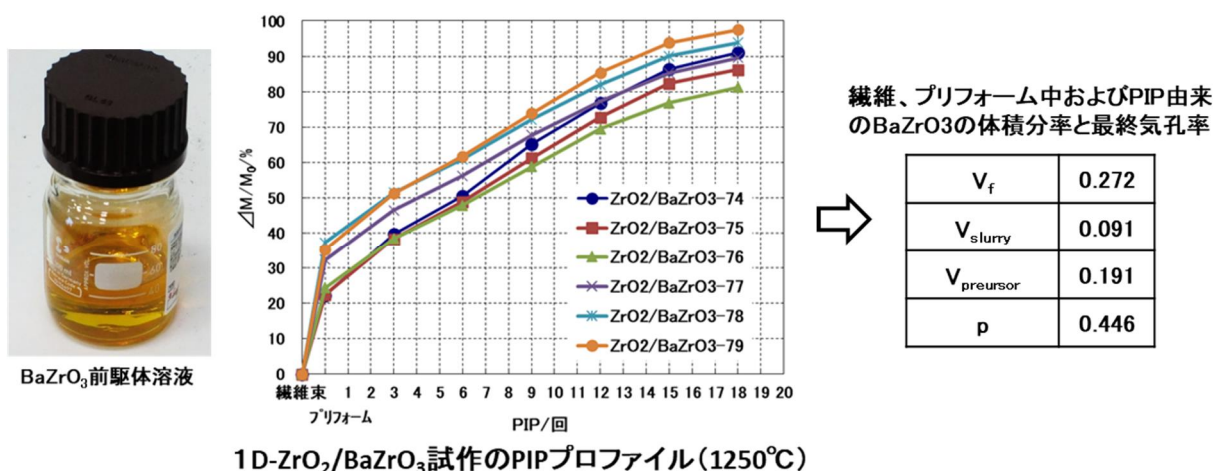


図61 試作したBaZrO₃前駆体溶液、1D-CMC製造過程のPIPプロファイル、繊維、マトリックスの体積分率、気孔率

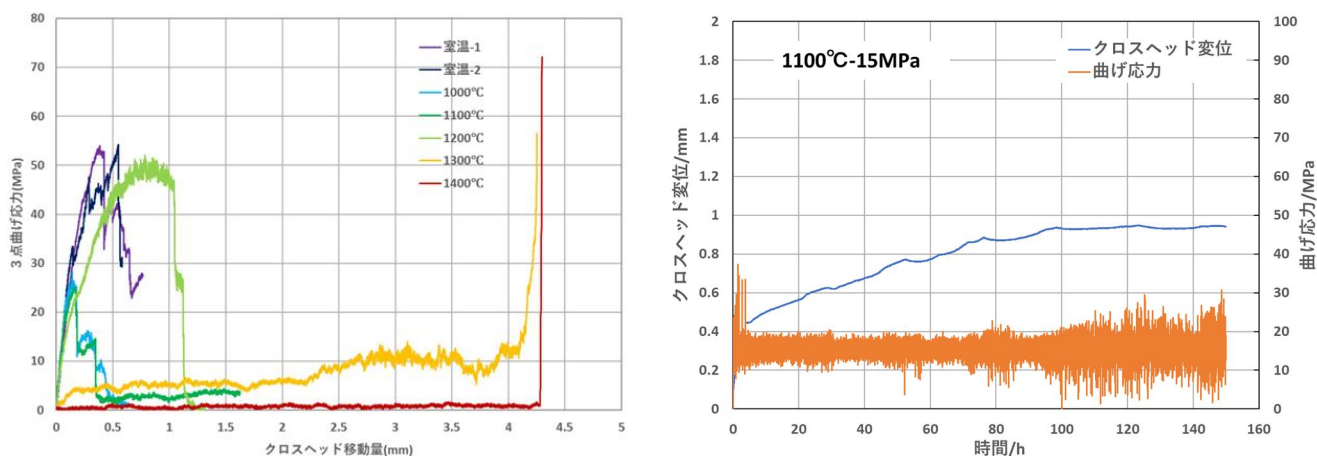
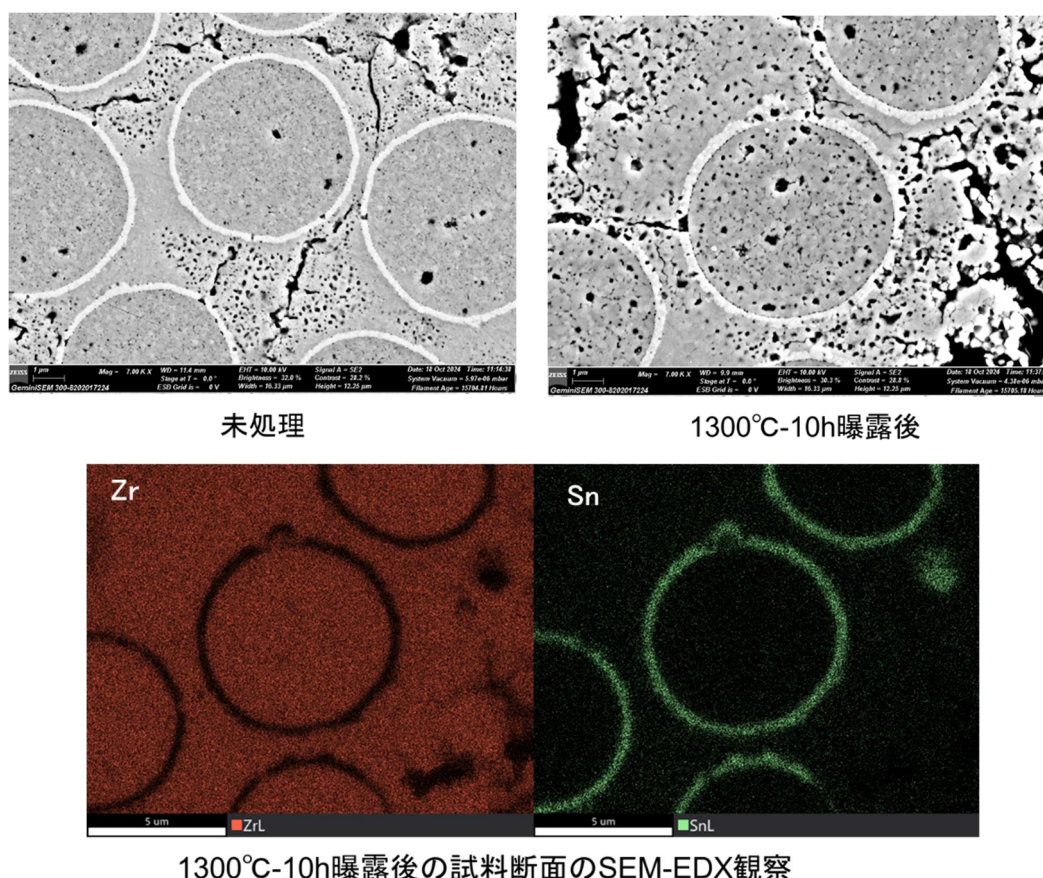


図62 1D-ZrO₂/BaZrO₃の高温3点曲げ強度測定と高温曲げクリープ試験の結果

② SnO₂界面層1D-CMC

SnO₂ 界面層 1D-CMC については界面層開発に成功したばかりであり、その耐環境性については今後検討する予定である。しかし、酸化物界面層であり、C 界面層が大気中高温で焼失することを考えれば圧倒的に耐酸化性に優れていることは間違いない。

予備検討として、以下の検討を行った。SnO₂ の融点は 1600°C 以上であり 1400°C までの通常の環境では焼結し難いと考えられるため、耐熱 CMC の界面層として長時間高温環境にさらされたとしても物性を変化させることなく機能し続けることが期待される。図 63 に試作した SnO₂ 界面層を有するジルコニア系繊維を強化材とする 1D-CMC (1200°C 焼成、図 45) を、大気中、1300°C で 10 時間曝露した後の断面の FE-SEM 観察結果を示す。SnO₂ 界面層は繊維表面にほぼ残存している



1300°C-10h曝露後の試料断面のSEM-EDX観察

図 63 SnO₂ 界面層を有するジルコニア系繊維を強化材とする 1D-CMC (1200°C 焼成) の大気中 1300°C-10h 曝露後の断面の FE-SEM 観察結果

ことが確認できた。また、SEM-EDX の観察結果も、均一な SnO_2 層が繊維の表面に存在しており、 1300°C で 10 時間曝露後でも酸化スズが繊維やマトリクス内に拡散せず界面層としての形状が保たれていることを示した。繊維の耐熱性向上の方向性が示唆された。

一方、繊維内には空孔が増加し、繊維が劣化していることが明らかとなった。これは量産繊維が有する軟化の特性を反映したもので、軟化とともに粒成長が進み、繊維間の癒着だけではなく、粒成長による欠陥の生成に伴う強度低下も示唆された。

これらの結果から、界面層として機能する SnO_2 の 1300°C 程度までの耐熱性は確認できたが、今後はさらに耐熱性を向上させるための、繊維に簡便かつスケールアップが用意な方法で付与できる SnO_2 前駆体、コーティング方法を開発することが必要である。また、ここでもジルコニア系繊維の耐熱性の低さが明らかとなったが、既に指摘している BaZrO_3 繊維、マトリクスに展開し、これら繊維、マトリクスにも有効な酸化物界面層の開発を継続して行うことが重要である。

③ C界面層2D-CMC

量産繊維を用いて作製した織布を用いた $2\text{D-ZrO}_2/(\text{ZB}+4\text{YSZ})$ の試作を実施し、PIP 法による 2D-CMC 化プロセスの有効性が確認できた。試作した $2\text{D-ZrO}_2/(\text{ZB}+4\text{YSZ})$ (図 48) について、高温強度測定と、実用材料として最も期待されている超耐環境性の中の超高温エロージョン特性の評価を行った。

図 64 に高温 3 点曲げ強度測定結果を示す。まず室温強度が小さい理由は既に述べたとおりであり、気孔率が 25~30% であり、1D-CMC (p: およそ 11%) の 2 倍以上である点に起因している。

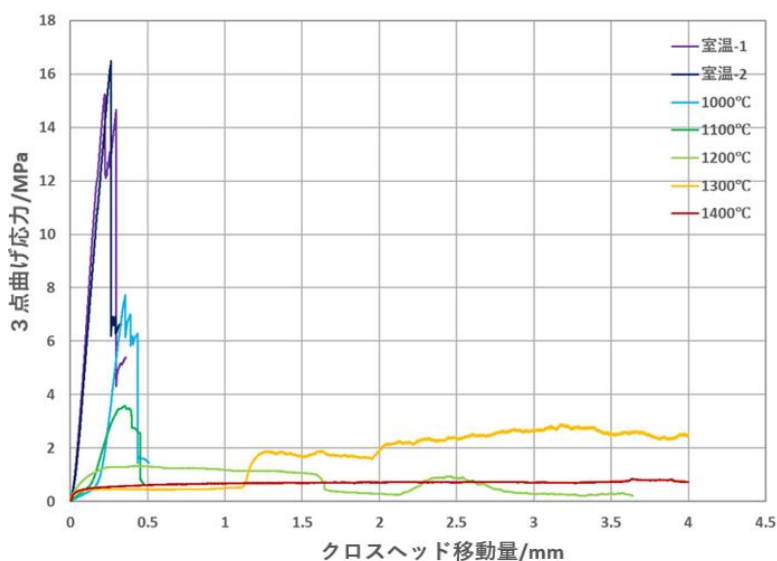


図64 $2\text{D-ZrO}_2/(\text{ZB}+4\text{YSZ})$ の高温3点曲げ強度測定結果

この試料の超高温での耐エロージョン試験を行った。

これまでのジルコニア系2D-CMCは、繊維束を $0^\circ/90^\circ$ 方向に引きそろえてプリプレグを作製しこれを積層する方法でプリフォーム化し、その後PIP法でマトリクスを緻密化する方法で作製した。これを試験片としてエロージョン試験を行い、 1900°C -3分の試験後で、燃焼ガス環境下の損耗速度 $9.7 \times 10^{-5} \text{mm/s}$ という結果を得ており、 1600°C 以上でactive酸化により激しく損耗してしまう SiC/SiC に対し、優れた耐エロージョン性を有することが確認されている[1]。

本研究では、量産に成功した連続繊維を織布化して用いた2D-CMCが、試験を実施し、従来の耐エロージョン特性を再現できるのか、あるいはそれ以上の特性を有するのかを検証した。

これまでのエロージョン試験方法は既に報告した[1]通りであり、本研究でも同様の方法で、空力加熱を模擬したアーク加熱方式で、試料表面温度 2300°C 、加熱時間2分で実施した。 $\phi 20 \text{mm} \times t 5 \text{mm}$ に切り出した $2\text{D-ZrO}_2/(\text{ZB}+4\text{YSZ})$ 試験片についての結果を図65に示す。アーク加熱方式でのエロージョン試験による加熱後も熔融することなく形状を保持するとともに、重量変化は極めて小さ

く、色の変化は炭素界面相の消失のためであると推測した。一方、板厚は幾分増加するかあるいはそりが発生したが、これはCMCの織布の積層に基づく層間の剥離によることが分かった。

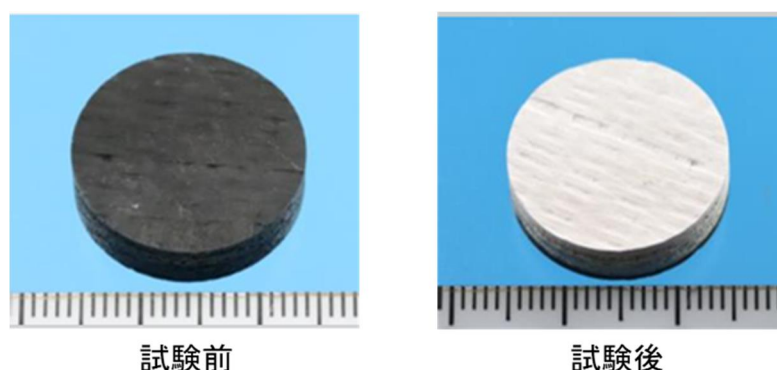


図65 2D-ZrO₂/(ZB+4YSZ)の2300℃・2分の耐エロージョン試験前後の外観

従って、本研究で作製した2D-ZrO₂/(ZB+4YSZ)は、極めて耐エロージョン性に優れ、従来の試験温度をはるかに上回る2300℃という温度で超耐エロージョン特性を示すことを確認できた。

以上の超高温における耐エロージョン試験では優れた性能を確認できたが、一方でCMC内での層間剥離やそれによる試験片のそりや膨れがわずかではあるが観測された。これは先に説明したように、試作した2D-CMCは、繊維の体積含有率は28～29%で低すぎるとは考えにくい、気孔率は25～30%であり、1D-CMC（気孔率：およそ11%）に比し2倍以上であり、これが層間剥離、試験片のそりや膨れの原因であると考えられる。さらにマトリックスの焼結性が不十分であることも理由の一つであろう。

本試験のデータをもとに、今後は織布の3次元織の検討や、界面層の酸化物系への転換、セラミック収率のより大きな前駆体を用いるPIPプロセスの最適化、さらには、BaZrO₃系長繊維/マトリックスの開発に向かうべきであると考ええる。その結果、例えば再使用型宇宙往還機に資することができる熱防護用セラミックス基複合材の創製が可能となり、第2世代CMCが実現し、実用化研究が加速されることが期待される。

参考文献

- [1] 安全保障技術研究推進制度令和3年度終了課題「超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発」成果報告書，令和4年5月．
- [2] 長谷川良雄，秦青，鉄井利光，“超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料用強化繊維の開発”，日本ガスタービン学会誌，Vol. 49，No. 3，pp. 75-82（2021）．
- [3] 長谷川良雄，秦青，鉄井利光，“ジルコニア系連続繊維を強化繊維とする酸化物系CMCの開発”，日本ガスタービン学会誌，Vol. 50，No. 4，pp. 258-265（2022）．
- [4] Qing Qin, Yoshio Hasegawa, Toshimitsu Tetsui, “Development of High-strength Continuous Zirconia Fibers for Oxide/Oxide Composites”，JCS-Japan, Vol.130, No.7, pp. 487-492（2022）．
- [5] 令和2年度防衛装備庁安全保障技術研究推進制度研究成果報告書，「超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発」，令和3年5月．
- [6] 特願2022-079316号，“ジルコニア連続繊維の前駆体製造方法およびジルコニア連続繊維の製造方法”，国立研究開発法人 物質・材料研究機構．
- [7] 特開平4-91227号，“ジルコニア連続繊維の製造方法”，株式会社ニチビ．
- [8] JIS R 7606:2000，“炭素繊維 - 短繊維の引張特性の試験方法”．
- [9] 阿部芳首，原憲一，平井健太郎，郡司天博，長尾幸徳，御園生堯久，“アセト酢酸エチル錯体を原料とするYBCO超伝導前駆体の調製と性質”，JCS-Japan, Vol.102, No.8, pp. 765-771（1994）．

- [10] 長谷川良雄, 越坂亜希子, 金田結依, 新関智丈, 牛田正紀, 西川紘介, 桑田和弘, 垣澤英樹, “ポリアルミノキサン系無機高分子PIP法によるアルミナ系繊維強化CMCの開発 (2)”, 第36回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2017) pp. 75-76.
- [11] 福島明, 関川貴洋, 牛田正紀, 野上龍馬, 田麥あづさ, 西川紘介, 栗村隆之, 松本峰明, 垣澤英樹, 長谷川良雄, 新関智丈, 桑田和弘, “特集 航空機産業向け先端セラミックス 酸化物系セラミックス複合材料部材の開発”, セラミックス, Vol. 55, No. 6 (2020) pp. 427-430.
- [12] 中村武志, 後藤健, “C42 繊維コーティング材料の開発”, JST戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」研究開発成果報告書, 2019年1月, pp. 124-132.
- [13] 長谷川良雄, 秦青, 鉄井利光, 久保田勇希, ジルコニア系連続繊維を強化繊維とする酸化物系CMCの開発(2), 日本ガスタービン学会誌, Vol. 51, No. 5 (2023), pp. 425-432.
- [14] 武田道夫, “進化を続けるSiC繊維”, 第39回無機高分子研究討論会講演要旨集, 2020, pp. 23-26.
- [15] 山根誠, 小溝陽平, 野田淳二, 合田公一, 鈴木道之, “マトリックス緻密化SiC/SiCミニコンポジットの引張疲労特性”, 日本材料学会学術講演会講演論文集, 60 (2011) pp. 313-314.
- [16] Hiroshi Ichikawa, “Development of High Performance SiC Fibers Derived from Polycarbosilane Using Electron Beam Irradiation Curing - A Review”, J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 114, No. 6 (2006) pp. 455-460.
- [17] 松末勝利, 藤沢良昭, 高原北雄, “ZrO₂-Y₂O₃系加圧焼結体の高温引っ張り強さ”, 窯業協会誌, Vol. 91, No. 1 (1983) pp. 49-51.
- [18] Jane W. Adams, Robert Ruh, K. S. Mazdiasni, “Young’s Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia versus Temperature”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 4, (1997) pp. 903-908.
- [19] A. G. Evans, C. Weber, “Creep damage in SiC/SiC composites”, Materials Science and Engineering, A 208 (1996) pp. 1-6.
- [20] Shijie Zhu and Yutaka Kagawa, “Evaluation of Creep SiC/SiC Ceramic Matrix Composites”, 生産研究 Vol. 53, No. 9・10 (2001) pp. 466-469.
- [21] 鉄井利光, 原田広史, “超耐環境性高強度酸化物系セラミック基複合材料の開発”, 第46回日本ガスタービン学会定期講演会 (鹿児島) 講演論文集, 2018. 10, A-7.

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

本研究で量産した繊維から試作した織布を用いた2D-CMCの試作に成功したが、本CMCの特筆すべき超耐環境性の一つが1900℃で確認された耐エロージョン特性であった。このデータは既にガスタービン学会や学会誌で公表していたが、織布の量産が可能であるとの情報から、超音速飛翔体への展開を検討中の企業から、評価のためのデータ取得の申し出があり、2300℃という超高温での耐エロージョン性を有することができた。従来の1900℃での耐エロージョン特性を凌ぐ温度であり、想定温度以上での試験が実施できた。

副次的効果として、本研究での繊維の高温特性評価結果から、最終的にBaZrO₃系繊維の開発が必須であることが改めて認識でき、また、CMCのマトリックス形成用の材料としてもBaZrO₃系前駆体の開発も必要であることが明らかとなったが、原料調達の過程で、原料製造の専門メーカーが、これまでの前駆体開発の経験に基づいた前駆体調製に興味を持ち、前駆体の開発に協力してくれることになった。本研究実施の過程で開発が加速でき、すでにその成果を得ることができた。同時に、想定していなかった今後の協力体制が構築でき、研究の加速が期待できる。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

金属材料が使用困難な高温部位用の耐熱材料としてCMCが次世代材料として注目され、2015年に、GEがCMCであるSiC/SiCを使った次世代航空機エンジンである「LEAP」の飛行テストに成功し実用化され、2019年には、2000台/年のエンジン製造が実現しているが、これを契機に、これまで優位であった日本のCMCの素材と製造技術が、海外企業に先行を許すこととなり、改めて、国内の

CMC産業再生の社会的要請が高まっている。本研究成果は、関連する学術・産業分野の発展に幅広く寄与し得ると考えている。

本研究の提案する最終目標は、SiC/SiCの有する二つの大きな欠点、①高温強度は良好であるが、耐環境性に限界がある（酸化する）ため、最高使用温度は1400℃程度にとどまっていること、②SiC繊維およびCMCの製造プロセスは超高コストである（金より高いと言われている）こと、である。したがって、例えば、更なるジェットエンジンの性能向上をもたらすためにはより高温で利用できる安価なセラミック複合材料（第2世代CMC）が必要である。SiC/SiCの欠点②については、SiC繊維の原料からCMCまで、各製造プロセスで現状よりはるかに低コストのプロセスを提案しており、今後、改善が大いに期待できるが、①については材料の本質的な欠点であり、SiC/SiCでは、耐環境性コーティングを施して1400℃の耐熱性を確保しているに過ぎない。

このような二つの欠点を同時に解決するための取り組みが本研究であり、安価で、1400℃を超える超高温域において、本質的に耐環境性が良好な酸化物系材料を実現することが期待でき、本研究開発では2300℃での耐エロージョン性が確認されるなど究極の耐環境性を有する材料であることが実証されており、研究の進展による第2世代CMCの実現の見通しが得られている。

しかしながら、これまで検討してきたジルコニア系CMCは、これまで本制度で実施した「超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発」（2019～2021年度）および2022年度から2024年度で実施した本研究では、ジルコニア系CMCはSiC/SiCに較べると1100℃を超える高温では強度が大幅に低化するため、一定の応力がかかる超高温部位への使用は困難であることが明らかとなっており、適用分野への制限が危惧された。そこで、本研究では、高温でも実用的な強度を有するCMCの強化材用繊維とCMCのマトリックスに適用できる材料であるBaZrO₃に着目し、研究の方向性を定めるに至った。すでに繊維およびマトリックスの前駆体の開発にはめどをつけており、研究の継続によりそれらの実現は十分見通せる段階である。

これら、第2世代CMCの開発研究は、CMC用強化繊維やそれを利用するCMC部材開発を事業化しようとする国内企業に少なからず影響を与えており、例えば超低コストSiC繊維の工業化を目指す企業はNIMSとの共同研究を通じて、CMC部材開発を事業化しようとする企業との協業の仲介を依頼している。これらの企業と今回の研究分担者である(株)ニチビとも、近い将来繊維製造法の技術提携やCMC用繊維供給で提携できる可能性も生まれている。

以上のような国内のCMC関連産業の再構築が期待できる発展性を有している。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

本事業での研究では、学会発表と学術論文での情報発信を心掛けている。その目的は、複合材料の分野で再び世界をリードできる国になるための企業との連携のきっかけづくりである。具体的には、繊維開発、複合材料用強化繊維としてCMC開発への利用法の情報発信により、すでに、低コストSiC繊維の事業化、CMC部材の事業化、超音速飛翔体への応用研究、などで、共同研究に発展したもの、共同研究に繋がる協議を進めているものがある。また、企業間の協業に発展する可能性も現れてきている。

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

研究分担者である秦 青(NIMSエンジニア)が本研究開発を分担して遂行していたが、2023年（令和5年）8月に退職したため、NIMSにおける研究を効率よく遂行するため、(株)ニチビと協議し、福興 健人（ニチビ研究員）を2023年（令和5年）10月からNIMS研究員として出向してもらうこととし、研究を効率よく遂行した。福興は月1回ニチビでの研究打ち合わせを行うため、運営委員会を開催しての研究打ち合わせの必要がなくなり、ニチビとNIMS間での情報共有が円滑になった。

5. 2 経費の効率的執行

特になし。

6. まとめ、今後の予定

以上の研究により、これまで実現していなかったジルコニア系複合材料の強化繊維として用い

ることができる高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスを確立することができた。研究課題として設定した研究実施項目毎に以下の成果を得るとともに、今後の課題を抽出した。

(1) 高強度ジルコニア系連続繊維の量産プロセスの開発

- ・160～320Hのマルチホールノズルを用いる水系乾式紡糸法により、繊維径が8～20 μ mで、 ≥ 100 m/ボビンで200tex以上の連続繊維を ≥ 100 g/時で製造する工業的量産プロセスを確立した。
- ・繊維の耐熱性評価試験により、1300℃以上で繊維間の癒着により強度が低下することを見出し、Er₂O₃添加系など組成の改良で癒着を抑制することを見出すとともに、癒着がジルコニア本来の高温で軟化する特性に基づくことを見出し、今後はより耐熱性に優れるBaZrO₃系の繊維合成を提案した。

(2) CMC用強化繊維の調製プロセス開発

- ・量産した繊維束を用いた織布化に成功した。
- ・ジルコニア系繊維に有効なSnO₂界面層を発見した。
- ・繊維束および織布への湿式法SnO₂コーティング法を開発した。

(3) セラミック複合材料と繊維の特性の関係評価

- ・C界面層あるいはSnO₂界面層を付与した強化繊維を用い、1D-CMCおよび2D-CMCの試作を繊維前駆体を用いるPIP法で行い、1D-CMCでSiC/SiCに匹敵する600MPaを達成し、量産した繊維の強化繊維としての有効性と繊維前駆体のマトリックスへの適用の有効性を確認した。
- ・試作したCMCの耐環境性の評価から繊維と同様、1100℃以上では高温強度が著しく低下すること、高温クリープ特性もSiC/SiC系CMCに比し劣ることを確認した
- ・2300℃での超高温における耐エロージョン性を確認した。
- ・繊維と同様、ジルコニア系より耐熱性に優れているBaZrO₃系のマトリックス開発の実施と、開発した繊維を用いるジルコニア系CMCの超耐エロージョン性を活かす材料開発分野への展開を提案した。

今後の課題は、BaZrO₃系繊維およびCMCのマトリックスの開発による高温強度の改善による究極の超耐環境性CMC、すなわち、開発したジルコニア系CMCも含めた第2世代CMC製造技術を確立することで、複合材料の分野で再び世界をリードできる国になることである。

そのために、本研究成果を基盤としてさらに研究を継続する。具体的取り組みとして、2025年度の防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度等に、株式会社ニチビとともに「再使用型宇宙往還機に資する熱防護用セラミックス基複合材の創製」をテーマに応募する。採択されれば、極超音速で飛行する次世代宇宙往還機の熱防護材として、再利用可能な酸化物系セラミックス基複合材を創製するため、高融点酸化物であるBaZrO₃の連続繊維化技術、更には繊維前駆体溶液を用いたマトリックス含浸技術を開発すると共に、単回使用・複数回使用でそれぞれ2300℃・1900℃の耐エロージョン特性を示すことを実証する。

また、NIMS内での自主研究はこれまで通り継続し、企業との共同研究による実用材料の開発を目指す。そのための情報発信として、ガスタービン学会、無機高分子研究討論会などでの学会発表と、論文発表を行う予定である。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
雑誌論文	2件
学会発表	7件
展示	2件
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

該当なし。

(3) その他特記事項

年月日	開催名称	実施場所	備考
2023年2月15日	第1回運営委員会	物質・材料研究機構	繊維開発状況について議論 (サイトビジット後に開催)
2023年7月20日	第1回運営委員会	物質・材料研究機構	研究進捗状況とニチビへの研 究員派遣要請について打ち合 わせ
2023年10月24日	第2回運営委員会	TKP市ヶ谷	繊維開発とCMC化の進捗状況 について議論(研究成果活用 ワークショップ(航空宇宙関 連)後に開催)
2024年2月9日	第3回運営委員会	ニチビ静岡工場	繊維開発状況について議論と R6年度の開発方針打ち合わせ
2024年2月22日	第4回運営委員会	物質・材料研究機構	令和5年度の研究進捗状況と 課題の確認(サイトビジット 後に開催)
2024年3月21日	第5回運営委員会	ニチビ静岡工場	R6年度の研究の展開の方向性 について討議
2025年2月20日	第1回運営委員会	ニチビ静岡工場	今後の研究のまとめ方および 超耐環境性CMC開発などへの 繊維の供給体制構築など議 論。