

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 (3)

Development of Oxide/Oxide Composites Using Continuous Zirconia Fiber as a Reinforcement (3)

長谷川 良雄*¹
HASEGAWA Yoshio秦 青*¹
QIN Qing鉄井 利光*¹
TETSUI Toshimitsu早川 敏之*²
HAYAKAWA Toshiyuki山岸 英明*²
YAMAGISHI Hideaki桑田 和弘*²
KUMETA Kazuhiro

ABSTRACT

The development of oxide-based CMC that can be used at higher temperatures than SiC-based CMC, which improves the performance of jet engines, is progressing. In this study, zirconia-based continuous fibers with heat resistance of 1300°C, which were successfully mass-produced by the aqueous dry spinning method, were used as reinforcing fibers, and 1D-CMC with 4YSZ as the matrix was processed by PIP (polymer impregnation and pyrolysis) method. As a result, high-strength 1D-CMCs with a remarkably uniform structure were obtained compared to the short fiber bundles that were conventionally used as reinforcing fibers. For comparison, 1D-SiC/SiC was also fabricated by the PIP method, and these CMCs were subjected to three-point bending tests and tensile tests. Furthermore, structural analysis and heat resistance evaluation were performed, and the soundness of the fiber and carbon interphase was compared with 1D-SiC/SiC to examine the superiority of zirconia-based CMC.

キーワード：ジェットエンジン，水系乾式紡糸，ジルコニア連続繊維，酸化物系複合材料，1D-CMC，PIP法，機械的特性，耐環境性

Key words：Jet Engine, Aqueous Dry Spinning, Continuous Zirconia Fiber, Oxide/Oxide Composites, 1D-CMC, PIP Method, Mechanical Property, Environmental Resistance

1. はじめに

金属材料では使用困難な高温部位用の耐熱材料としてセラミックス基複合材料 (CMC) の開発が長年進められており、高温でも十分な耐久性を示す高性能な CMC である SiC/SiC が開発され、CFM International 社製 LEAP エンジンに CMC 製 シュラウド が採用された。このエンジンは、エアバス A320neo、ボーイング 737max など新型の狭胴型航空機に搭載され、2016 年から運用が開始され、2020 年には、エンジン生産台数は、延べ 3000 基を超えている⁽¹⁾。しかしながら、SiC/SiC は、高温強度は良好であるが、酸化するため耐環境性には限界があり、最高使用温度は 1400°C 程度にとどまっている。また、SiC 繊維および CMC の製造プロセスは超高コストである。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、より高温で使用できる安価なセラミック複合材料 (第二世代 CMC) を開発することが必要である。

第二世代 CMC としては、本質的に耐酸化性に優れた酸化物系 CMC が候補に挙がる。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⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ は SiC/SiC に較べると高温強度が大幅に低い。このような欠点を改良するため、本研究の提案者らは、BaZrO₃ が SiC よりも高温で耐酸化性、高強度を示すことを見出し⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、これを第二世代 CMC 開発に利用する研究を開始した。しかしながら BaZrO₃ の連続繊維化や CMC のマトリックスとして利用するプロセスの開発についての基礎研究はこれまで行われていないため、まず BaZrO₃ の連続繊維の製造に展開できると考えられるジルコニア系連続繊維の開発と、その前駆体を CMC のマトリックスに適用するプロセスの開発から検討を開始することが必要であった。

その結果、有機溶媒系乾式紡糸によるジルコニア系連続繊維^{(8),(9)}を用いる CMC 製造方法により作製した一方向強化複合材料 (1D-CMC) は、室温での曲げ強度が、C 界面層を付与した場合、200MPa 以上を示すことが確認されている。具体的には、上記ジルコニア系連続繊維を

原稿受付 2023年10月30日

査読完了 2024年8月6日

* 1 国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究センター
〒305-0047 つくば市千現 1 丁目 2-1
E-mail: HASEGAWA.Yoshio@nims.go.jp

* 2 (株)ニチビ
〒104-0044 中央区明石町 6 番 4 号
E-mail: k.kumeta@nitivy.co.jp

用いて、BaZrO₃あるいは8YSZ微粉末スラリーとYSZ前駆体ポリマーを用いるPIP (polymer impregnation and pyrolysis) 法により、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、1400°C処理1D-CMCで室温引張強度180MPa、1500°C処理1D-CMCで室温曲げ強度250MPa程度を達成している^{(5),(7)}。

また、開発したジルコニア連続繊維を強化材とするジルコニア系二次元強化複合材料 (2D-CMC) 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^{(10),(11)}。

一方、このようなジルコニア系連続繊維とジルコニア系マトリックスからなる酸化物系CMC (ZrO₂/ZrO₂系CMC) は、従来からジルコニア系セラミックスに対して指摘されているように、高温力学特性はSiC/SiCに比して極めて低く^{(12),(13)}、高温構造材料としては使用できないとみなされている。我々も前報⁽¹⁾で、ZrO₂/ZrO₂系CMCは、高温での機械的特性が1000°Cを超えると軟化による塑性変形により低下すると結論付けた。そして、その改良には、繊維とマトリックスの耐熱性の改良、すなわち、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引き続き必須であり、高温でも高強度を示すことを確認しているBaZrO₃系のCMC⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾開発へと研究を展開することの必要性を再確認している。

しかしながら、BaZrO₃系CMCの強化材として用い得る連続繊維の量産プロセスや、ポリマー含浸熱分解法、すなわちPIP法でマトリックスを十分緻密化して強度を発揮させるための実用的な前駆体の開発やプロセスの最適化はまだ不十分である。このような現状から、BaZrO₃系CMCの開発を実現できるジルコニア系連続繊維の製造法の開発、CMC製造のためのPIP法の最適化に関する基礎データの取得を継続している。

これまで、高価な原料を用いることになる有機溶媒系乾式紡糸による連続繊維の量産プロセスの開発、これをCMC用強化繊維として用いる一方向強化複合材料 (1D-CMC) の製作と評価によるPIPプロセスの有用性を確認した⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾。また、安価な原料を用いることができる量産に適した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いる株式会社ニチビでは、ジルコニア系繊維についても水系乾式紡糸法で連続繊維の量産に着手している⁽¹⁴⁾。NIMSでの高耐熱性繊維開発の基礎研究^{(8),(9)}と統合することで、安価で高性能なCMC用強化繊維の量産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。

本研究では、BaZrO₃系のCMC開発のための予備検討の最終段階として、水系乾式紡糸法によるジルコニア系連続繊維の量産プロセスの確立と、得られた繊維と繊維前駆体溶液を用いてPIP法^{(10),(11)}で1D-CMCを作製し、乾式紡糸連続繊維のCMCの強化繊維としての有効性を評価した。さらに、SiC/SiCと同様に、PIP法がジルコニア系にも適用できるかどうかを評価した。

その結果、安価な繊維が量産できること、強化繊維として従来使用していた短繊維束に比べ、格段に均一な構造の高強度1D-CMCが製造できること、さらに、PIP法により1D-SiC/SiC⁽¹⁵⁾と同等の強度を有する、すなわちマトリックスの焼結性と緻密化が達成できることが確認できたので報告する。

2. 実験方法

2.1 ジルコニア連続繊維の合成

ジルコニア連続繊維の合成は、水系乾式紡糸ができる無機塩を出発原料とする前駆体を合成し、濃度、粘度、安定性を調整した前駆体水溶液の水系乾式紡糸法で行った⁽¹⁴⁾。

まず、すでに見出している高温でも結晶成長が抑制される紡糸可能な無機高分子の分子設計をさらに進める目的で、以下の基本プロセスでジルコニア連続繊維の前駆体の合成を行った。

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以下の原料を用いて、水系乾式紡糸原液を調製した。

- ・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%

調製の一例をFig. 1に示す。焼結助剤としてはSiO₂以外にホウ酸アンモニウムを原料とするB₂O₃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った。調製した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、耐蝕性ノズル、耐蝕性部材を使用することにした。

調製した前駆体溶液を紡糸原液とする乾式紡糸は、90あるいは160ホールマルチホールノズル (ノズル径: 70~200 μm) を用いて紡糸した。160ホールノズルを用いても糸切れがほとんどない状態で、長時間エンドレスで安定した連続紡糸が可能となり、100m以上の長さの繊維束を得た。Fig. 2に乾式紡糸プロセスを示す。

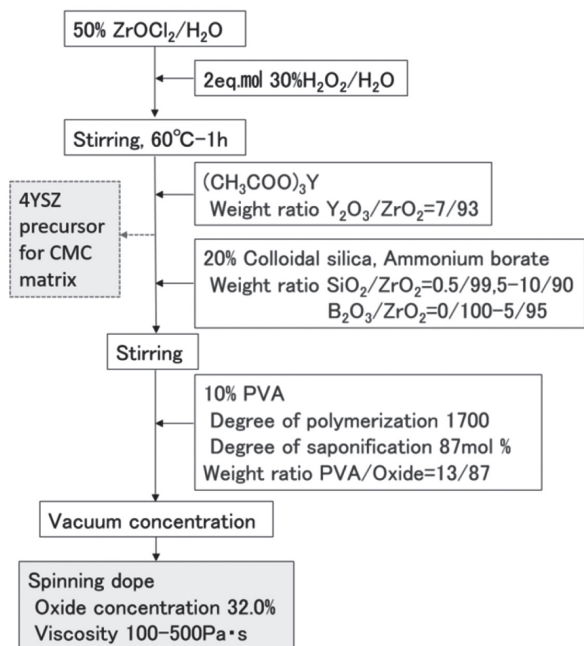


Fig. 1 Example of spinning dope preparation scheme

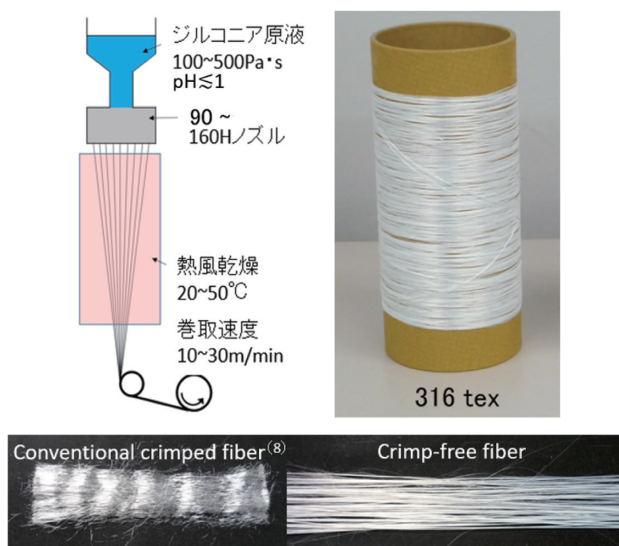


Fig. 2 Aqueous dry spinning process and continuous and crimp-free zirconia fiber over 200 tex

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時間焼成した。前駆体繊維束はボビン (Bobbin) に巻き取った状態で、繊維の縮れを除去するために、Bobbin to Bobbinで微小な張力を負荷して焼成した。張力は紡糸した繊維束のボビン間の自重程度とした。この方法で捲縮のない連続繊維束とした。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、>200texの繊維束を作製した (Fig. 2)。また、 $\geq 100\text{m}$ /ボビンで繊維束を作製することもできた。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CMC製造プロセスの焼成温度の決定のためには、後述する方法で繊維の耐熱性の評価を行った。

2.2 ミニコンポジットの作製

ミニコンポジット (1D-CMC) の強化材用ジルコニア連続繊維としては、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アドバンストファイバー (株) 製 Hi-Nicalon Type S)⁽¹⁾を用いた。これらの繊維を用いて、1D-CMCを既報^{(10),(11)}のPIP法で作製した。

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、繊維表面に炭素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℃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、Fig. 1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℃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℃あるいは1300℃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⁽¹⁾。

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℃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⁽¹⁾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℃あるいは1300℃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- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ (マトリックス組成)-焼成温度、と表記する。得られた1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ -1200の外観写真をFig. 3に示す。1D-SiC/SiCと同様の真円に近い断面と湾曲のないほぼ均一な形態⁽¹⁰⁾のミニコンポジットが得られた。

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、ヘキサンバブルフロー法でC界面層を付与した強化繊維束に、SiC微粉末 (株) フジミ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%のスラリーを含ま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¹⁰⁾。焼成は, Ar雰囲気, 200°C $\cdot\text{h}^{-1}$ で1000°Cあるいは1500°Cまで加熱し1時間保持して行った。以後, 1D-SiC/SiC-焼成温度, と表記する。

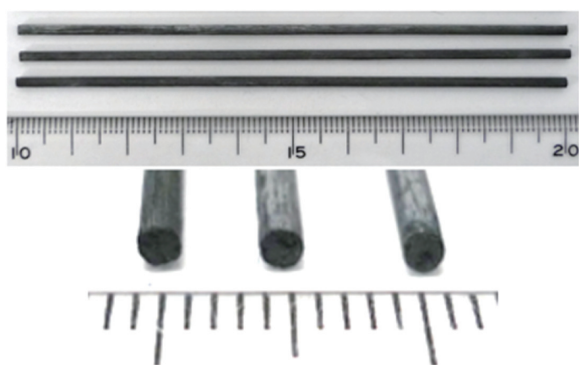


Fig. 3 Photograph of 1D-ZrO₂/ZrO₂-1200

2.3 強化繊維およびミニコンポジットの評価法

合成したジルコニア系連続繊維およびType Sのモノフィラメント引張試験は, JIS R 7606に準拠して, 繊維長25mm, $N \geq 25$ で引張強度を測定し, 引張弾性率(ヤング率)は繊維長10mm ~ 30mmで引張試験を行い, 装置コンプライアンスを求めて補正を行って算出した。繊維の直径は, (株)キーエンス製デジタルマイクロスコープVHX-1000(高解像度ズームレンズVH-Z500R)を用い, 1000倍で測定した。繊維径は, それぞれの繊維長の端部と中央部の3か所の測定値の平均値を用いた。

繊維の耐熱性評価として, 強化繊維として用いた繊維を, ジルコニア系繊維の場合は, 引張強度の1100°C以上の焼成温度依存性, 1300°Cで焼成した繊維の1300°Cでの暴露時間依存性(暴露時間には1300°Cでの焼成時間

も含めた), およびXRD測定による結晶子サイズの変化, SEMによる断面観察を行った。

SiC繊維では, Ar雰囲気中での1300-1500°Cにおける暴露時間依存性を同様に評価した。

これらの結果を用いて, 繊維の耐熱性とミニコンポジット作製時の焼成温度との関連を検討した。

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。装置コンプライアンス補正は行っていない。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 $\cdot\text{min}^{-1}$ で行った。曲げ強度 σ (MPa) と見かけの曲げひずみ 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は見かけのたわみ(mm)である。引張試験は, アルミ製タブ付き引張り試験片^{11), 12)}を作製し, チャック間距離40mm, クロスヘッド移動速度2mm $\cdot\text{min}^{-1}$ 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。

3. 実験結果および考察

3.1 ジルコニア系連続繊維

本検討では, 焼結助剤としてSiO₂やB₂O₃成分を添加し, さらに紡糸助剤のPVAの添加量などを最適化しながら, 安定して長時間紡糸できる紡糸原液を調製できるようになった。具体的には, Fig. 2に示したように粘度およびpHを調整して, ゲル化を抑制した易紡糸性の安定な原液の作製により, 巻き取り速度10 ~ 30m $\cdot\text{min}^{-1}$ で100m以上の長さの繊維束を得ることができた。

この開発中のプロセスにより紡糸した前駆体繊維を1100 ~ 1300°Cで大気中において焼成して得たジルコニア繊維の試験毎の紡糸条件, 焼成条件, 繊維特性の平均値をTable 1に示す。繊維は, その組成を繊維前駆体中の含有酸化物構成金属元素を用いて表示した。強化繊維

Table 1 Fiber composition and properties of continuous zirconia base fibers by aqueous dry-spinning

Fiber precursor composition	Oxide composition (weight ratio)			Number of holes in spinning nozzle	Calcination temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Fiber diameter / μm	Tensile strength/GPa (Standard deviation)
	Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	SiO ₂ /ZrO ₂	B ₂ O ₃ /ZrO ₂				
Zr-Y	7/93	-	-	90	1300	9.2	Not measurable
Zr-Y-Si	7/93	3/97	-		1300	10.3	1.39
	7/93	12/88	-		1300	9.6	0.75
Zr-Y-Si-B	7/93	2/98	0.5/99.5		1300	9.8	1.68
	7/93	5/95	0.7/99.3		1300	9.7	1.35
	7/93	2/98	160		1100	7.4	1.27
				1100	9.1	0.79	
				1100	9.2	0.90	
				1300	6.3	1.18 (0.40)	
				1300	8.3	1.38 (0.25)	
				1300	9.3	1.66 (0.34)	
1300	6.7	1.80 (0.29)					
Si-C (Type S) ¹⁵⁾	C/Si=31/69 (weight ratio)			-	(1500, in Ar)	12.5	3.18 (0.87)

として用いたType Sの特性も示した。

これらの結果から、ほぼ $ZrO_2/Y_2O_3/(SiO_2+B_2O_3)=91/7/2$ (重量比) の組成を有するZr-Y-Si-B系前駆体から得られる繊維が1300℃焼成後に引張強度2GPaに近い値を示しており、160Hノズルによる水系乾式紡糸も可能で連続繊維の量産性にも優れていることから、1D-CMCの強化繊維として用いることとした。

そこで、上記組成のZr-Y-Si-B系前駆体から得られた繊維について、1D-CMC製造プロセスにおける焼成温度の決定に必要な繊維の耐熱性について検討した。

この前駆体繊維の、大気中1300℃までの焼成では引張強度が増加し、2GPaに近い値が得られ、Table 1の各焼成温度で最初に得られた繊維ではヤング率の増加も確認できた (Fig. 4)。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モノフィラメントの単離が困難となり、繊維強度の測定ができなかった。

この強度およびヤング率の増加は、繊維を構成する微粒子の結晶化度の増加によるものと考えられる。XRD測定の結果、Halder Wagner法で算出した4 mol% Y_2O_3 安定化正方晶 ZrO_2 多結晶の結晶子サイズは、Fig. 5に示すように、1300℃まで焼成温度の上昇とともに増加傾向を示している。したがって、1300℃以上で加熱した繊維の測定ができないほどの室温強度の低下は、繊維間の癒着によるものと考えられることができる。

繊維間の癒着は繊維束を1300℃に長時間暴露したとき、および1300℃を超える温度 (1500℃) で焼成した際にも観測され (Fig. 6)、現状の繊維の耐熱性は1300℃が限界であることが確認できた。癒着が起きない場合には、上述したように強度低下は抑制されるはずであるため、1300℃で1時間焼成した繊維にヘキサバブルフロー法により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、すなわち合計5時間1300℃に暴露された繊維の室温強度保持率を、カーボンコーティングなしで大気中に暴露した場合と比較して調べた。Fig. 7に、繊維の強度保持率の温度依存性を示した。

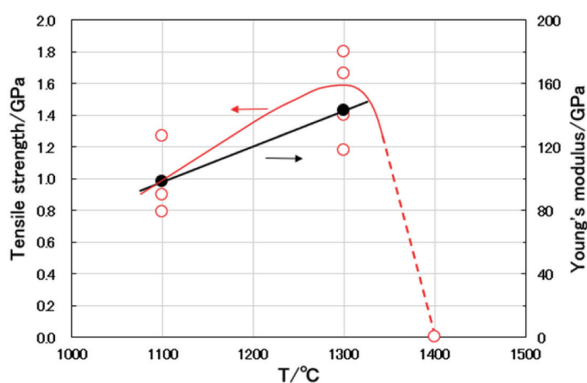


Fig. 4 Relationship between tensile strength and Young's modulus of fibers obtained by aqueous dry spinning process and firing temperature in air

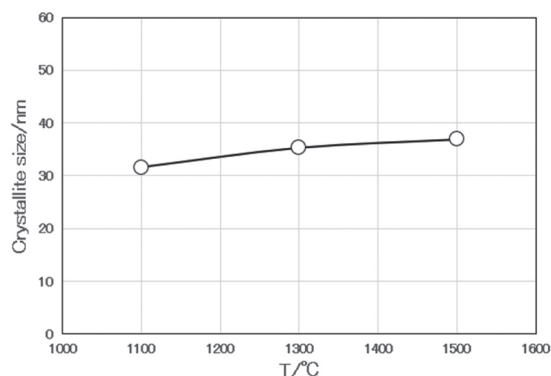


Fig. 5 Firing temperature dependence of tetragonal ZrO_2 crystallite size

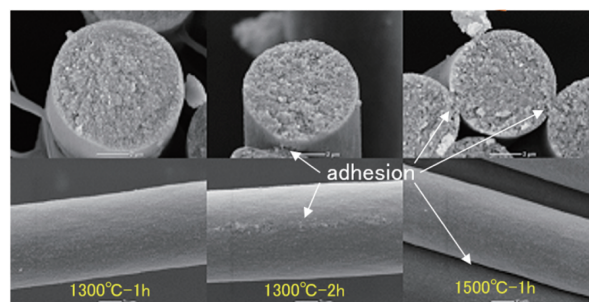


Fig. 6 Adhesion between fibers that appears when fiber bundles are exposed to temperatures above 1300°C

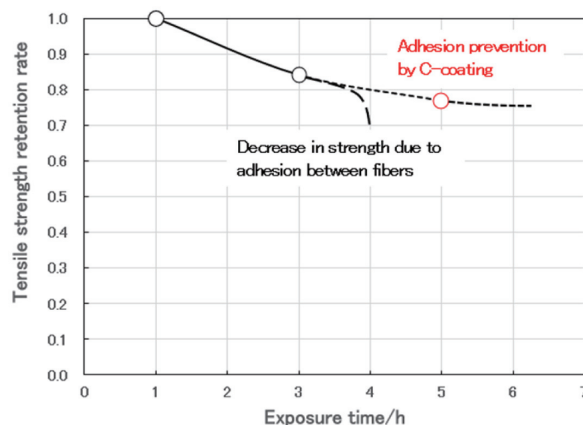


Fig. 7 Exposure time dependence of strength retention of fiber exposed to 1300°C in air

その結果、1300℃での長時間保持でも、カーボンコーティングが繊維間に介在すると繊維間の癒着が起こらず、強度保持率は80%近く、さらに長時間の暴露でも強度が保持されることが示唆された。80%程度まで強度低下が起きるのは、Fig 5で明らかなように、わずかではあるが結晶成長が起きるためであると推定できる。

組成および焼成条件の最適化による繊維間の癒着抑制と、1500℃焼成で繊維強度2GPa以上が目標ではあるが、本研究における1D-CMCの作製にとって、焼成温度が1200℃であれば、強化繊維として劣化なく用いることができると判断できた。また、あらかじめカーボンコーティングをしていることで、CMC作製時に焼成温度が

1300℃でも繊維間の癒着および劣化はほぼ起こらないと考えてよいことも明らかとなった。

3.2 ミニコンポジット

本研究のミニコンポジット作製方法は、すでに報告した方法^{(10),(11)}ではあるが、これまでの結果から、マトリックスの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、連続紡糸による200tex以上の連続繊維束を用い、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。

Table 2に、本研究で作製した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 $5.77\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (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) は文献値

Table 2 Calcination temperature and the flexural and tensile strengths at room-temperature of 1D-CMCs

1D-CMC	Calcination temperature /°C	V_f	p	Flexural strength /MPa	Tensile Strength /MPa
ZrO ₂ /ZrO ₂ (4YSZ)	1200	0.24	0.31	364.8	145.0
ZrO ₂ /ZrO ₂ (4YSZ-SiO ₂ -B ₂ O ₃)	1200	0.28	0.21	414.8	117.6
	1300	0.28	0.27	312.5	178.7
	1500*	0.28	0.25	332.1	-
SiC/SiC-1000	1000	0.29	-	1121.3	461.9
SiC/SiC-1500	1500	0.25	0.22	422.1	229.7

*1D-ZrO₂/ZrO₂(4YSZ-SiO₂-B₂O₃)-1300 exposed to 1500°C for 0.5 hours in Ar

$3.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を用いた⁽⁷⁾。また、気孔率、p、は、 $1 - (\text{繊維の体積含有率} + \text{マトリックスの体積含有率})$ 、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℃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 ($5.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 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。

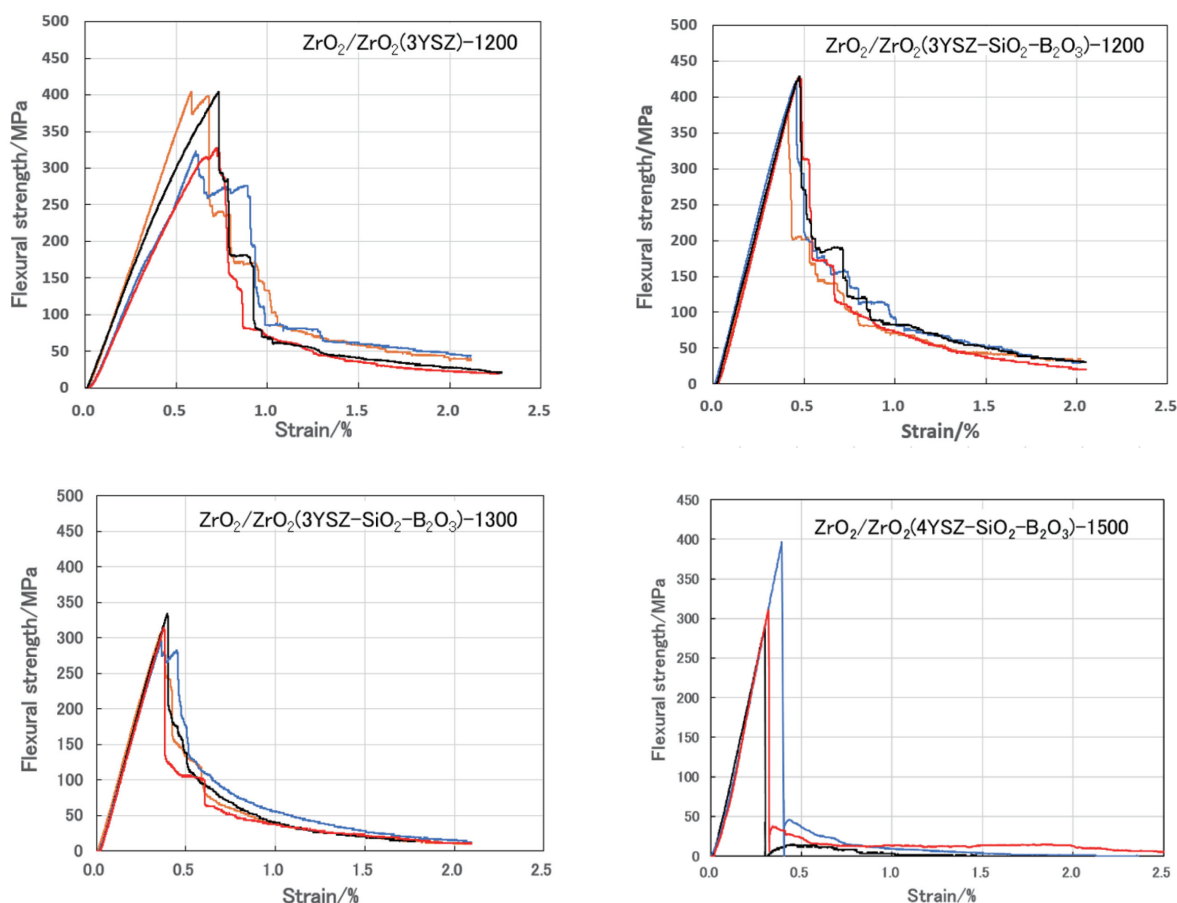


Fig. 8 Stress-strain curves of bending tests of 1D-ZrO₂/ZrO₂ sintered at 1200°C, 1300°C, and 1300°C followed by the heat exposure at 1500°C

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 (weight ratio) のSiC繊維)の相対密度 $2.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用いた¹⁷⁾。

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。

Fig. 8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。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ている。引張り試験も同様の結果を示した。この原因は、まず、これまでのバッチ式焼成による捲縮のある繊維束^{(8),(9)}を用いる代わりに、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¹¹⁾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を達成できている。

Fig. 9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¹¹⁾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。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た場合は、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を形成したためである。Table 2の1500℃焼成のZrO₂/ZrO₂ (4YSZ-SiO₂-B₂O₃)で気孔率が再び上昇する傾向を示している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%^{(8),(9),(11)}であるため、プリ

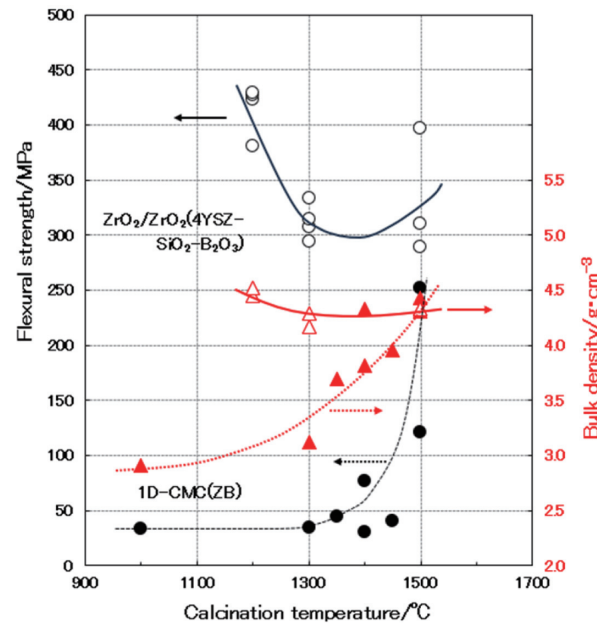
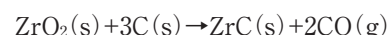


Fig. 9 Calcination temperature dependence of bulk density and bending strength of 1D-ZrO₂/ZrO₂

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。

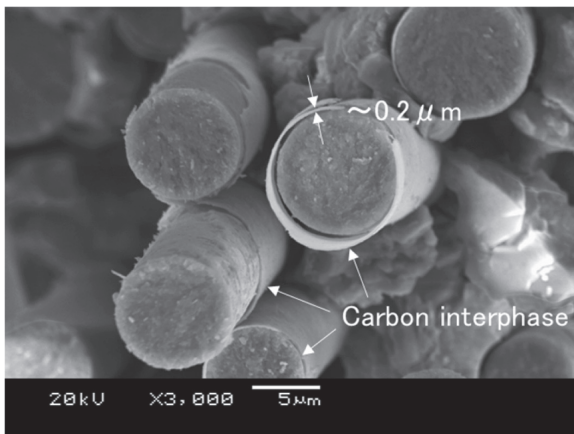
一方、1300℃焼成で得られた1D-ZrO₂/ZrO₂ (4YSZ-SiO₂-B₂O₃)をAr中で1500℃に0.5時間暴露した場合、質量減少は0.32%であり、従来の有機溶媒系ジルコニア繊維および前駆体溶液を用いるPIPプロセスで作製された場合¹¹⁾の1/10程度で、平均曲げ強度は332.1MPa、弾性率は99.2GPaと従来の最大強度以上を示した。しかしながら、Fig. 8の曲げ試験の応力-歪曲線から、破壊の様式は脆性的な破壊であることが分かった。Fig. 10に示す1300℃で焼成した1D-ZrO₂/ZrO₂ (4YSZ-SiO₂-B₂O₃)およびその1500℃暴露材の破断面のSEM観察の比較から、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、Fig. 5, Fig. 7に示したように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



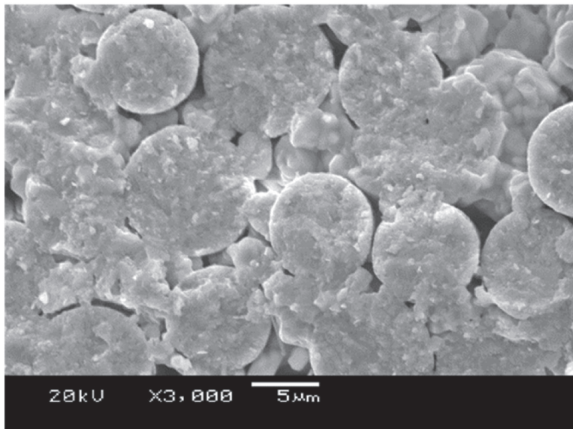
による、ジルコニア繊維表面とC界面層間で炭素熱還元が起き、C界面層の消失と、マトリックスおよび繊維との反応による固着が原因であると考えられる。

今後は、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と考えられる。

以上の現象を、SiC/SiCに対する耐熱性の優位性の観



$\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2(3\text{YSZ-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3)\text{-1300}$



$\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2(3\text{YSZ-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3)\text{-1500}$

Fig. 10 SEM photograph of fracture surfaces of 1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2(3\text{YSZ-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3)$ sintered at 1300°C with and without the heat exposure at 1500°C

点から1D-SiC/SiCと比較検討した。Table. 2およびFig. 11に示したように、SiC/SiCの場合は、1000°C焼成では、非常に高い曲げ強度と引張強度を示すが、1500°C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、Fig. 12に示すように、Ar中で1500°C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こると考えられる。

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。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- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ は、均質な構造とマトリックスの焼結性を高めることで、従来以上の強度と韌性を持たせることができた。1D-SiC/SiCが、1500°Cで大きな強度低下を

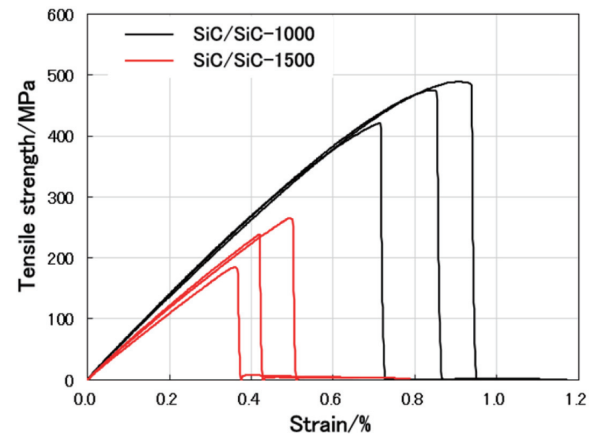
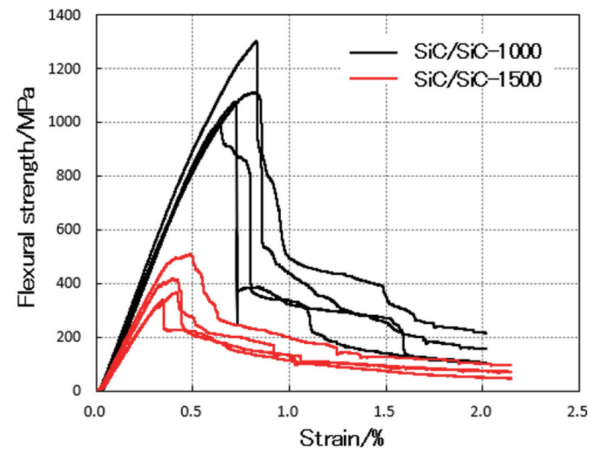


Fig. 11 Stress-strain curve of bending and tensile tests of 1D-SiC/SiC-1000 and 1500

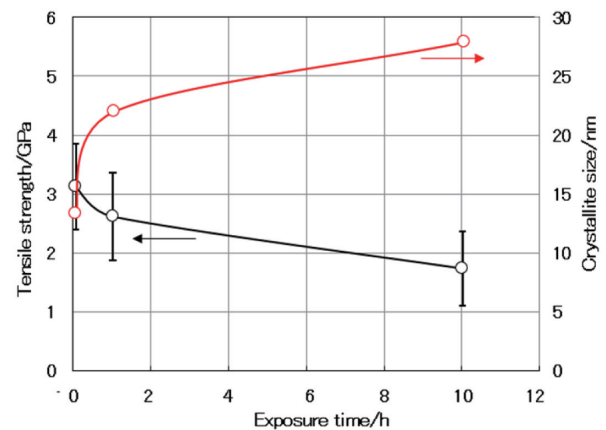


Fig. 12 Exposure time dependence of β -SiC crystallite size and tensile strength of SiC fiber exposed to 1500°C in Ar

示すのに対して、1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ は、1500°C暴露でも室温強度低下せず、むしろマトリックスの焼結性が向上することで、強度が向上している。

しかしながら、既に述べているように ZrO_2 系は高温力学特性がSiC/SiCに比して極めて低く^{(12),(13)}、1D- $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ の高温クリープ特性の予備試験⁽¹⁾では、1000°C、8.5MPaで10時間破断する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。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°C, 110MPaでおおよそ1000時間である^{(18),(19)}。

1D-ZrO₂/ZrO₂の高温力学特性, 高温クリープ特性が低いことは, BaZrO₃系繊維およびマトリックスに変換していくことで克服できると考えており, 今後, 開発を実施しながら本研究開発のCMC製造方法の適用を進める。

4. まとめ

水系乾式紡糸ジルコニア系連続繊維を強化繊維として, PIP法で均質な構造でマトリックスの焼結性を高めた1D-ZrO₂/ZrO₂を作製し, 400MPaを超える室温強度を実現できた。水系乾式紡糸ジルコニア系連続繊維が強化材として十分使用できること, およびPIP法で作製した1D-CMCは, マトリックスの焼結性が高く, 緻密でSiC/SiCと同等の室温強度を有すること, 1500°Cの高温暴露後でも, 質量変化がほとんどないことも確認できた。

課題として, 1300°Cを超える熱処理で起きるジルコニア繊維間の癒着防止, C界面層に代わる1500°C以上で繊維およびマトリックスと反応しない界面層の開発が必要なが明らかになった。これらの課題は, ジルコニアの高温強度の改良そのものであり, 本研究が本来目指すBaZrO₃系の繊維およびマトリックスの開発そのものであるが, 本研究の結果から, そのための基礎データを十分得ることができた。

今後は, 1500°C以上の耐熱性を有する繊維とマトリックスの開発と量産, 高温で安定に機能する界面層の探索, 1D-CMCの試作と高温クリープ試験などで, 耐環境性評価を実施する。

謝辞

本研究は, 防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度JPJ004596の支援を受けたものである。

参考文献

- (1) 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.
- (2) 長谷川良雄, 越坂亜希子, 新関智丈, 牛田正紀, 西川絃介, 糸田和弘, 垣澤英樹, ポリアルミノキサン系無機高分子PIP法によるアルミナ系繊維強化CMCの開発(3), 第37回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2018), pp. 77-78.
- (3) 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP)「革新的構造材料」研究開発成果報告書, C45 酸化物系軽量耐熱部材の開発, (2019), pp. 139-142.
- (4) 福島明, 関川貴洋, 牛田正紀, 野上龍馬, 田麥あづさ, 西川絃介, 栗村隆之, 松本峰明, 垣澤英樹, 長谷川良雄, 新関智丈, 糸田和弘, 酸化物系セラミックス複合材料部材の開発, セラミックス, Vol. 55, No. 6 (2020) pp. 427-430.

- (5) 鉄井利光, 原田広史, 長谷川良雄, A-12 超高温用酸化物系CMCの開発, 第43回日本ガスタービン学会定期講演会(米子)講演論文集 (2015) A-12.
- (6) 鉄井利光, 原田広史, 超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料の開発, 第46回日本ガスタービン学会定期講演会講演論文集 (2018), A-7.
- (7) 鉄井利光, 原田広史, ジルコニア連続繊維と酸化物系セラミックスからなる複合材料とその製造方法, 特許6327512号.
- (8) 長谷川良雄, 秦青, 鉄井利光, 超耐環境性高強度酸化物系セラミック複合材料用強化繊維の開発, 日本ガスタービン学会誌, Vol. 49, No. 3 (2021), pp. 75-82.
- (9) Qing Qin, Yoshio Hasegawa, and Toshimitsu Tetsui, Development of High-strength Continuous Zirconia Fibers for Oxide/Oxide Composites, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 130, No. 7 (2022) pp. 487-492.
- (10) 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 (2022), pp. 258-265.
- (11) 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.
- (12) 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.
- (13) Jane W. Adams, Robert Ruh, and K. S. Mazdiyasn, Young's Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Ytria-Stabilized Zirconia versus Temperature, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 4, (1997) pp. 903-908.
- (14) 川中朝一, 杉下高昭, 鍋井栄二, “ジルコニア連続繊維の製造方法”, 特開平4-91227号.
- (15) 長谷川良雄, 秦青, 鉄井利光, PIP法SiC/SiCの特性とマトリックスの焼結性の確認, 第41回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2022) pp. 41-42.
- (16) 山根誠, 小溝陽平, 野田淳二, 合田公一, 鈴木道之, 日本材料学会学術講演会講演論文集, 60 (2011) pp. 313-314.
- (17) 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.
- (18) A. G. Evans and C. Weber, Creep damage in SiC/SiC composites, Materials Science and Engineering, A 208 (1996) pp. 1-6.
- (19) 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.