

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

Development of Continuous Zirconia Fiber as a Reinforcement for Super Environment Resistant and High Strength Oxide/Oxide Composites

長谷川 良雄^{*1}
HASEGAWA Yoshio秦 青^{*1}
QIN Qing鉄井 利光^{*1}
TETSUI Toshimitsu

ABSTRACT

Development of the ceramics matrix composites (CMC) which can be used at higher temperature than SiC/SiC composites is being advanced. It is expected that oxide/oxide composites bring performance improvements of a jet engine. In this research, continuous zirconia fibers restrained crystal growth as reinforcements indispensable to CMC was synthesized by dry-spinning method using molecular designed zirconia precursor polymers. Then, C-coating on fibers surface by bubble-flow method with hexane vapor was formed and the fiber bundle was fabricated into zirconia fibers uni-directional reinforced composite with zirconia matrix. Finally, the gap-interphase formed at fiber/matrix interface by burnout of C-coating caused pull-out of fibers when CMC fractured. So, basic processes for mass production of continuous zirconia fibers and carbon coating appropriate for the fiber/matrix interface have been developed.

キーワード：乾式紡糸，ジルコニア連続繊維，界面層，酸化物系複合材料，ジェットエンジン

Key words : Dry-Spinning, Continuous Zirconia Fiber, Fiber/Matrix Interface, Oxide/Oxide Composites, Jet Engine

1. はじめに

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ス基複合材料 (CMC) が注目を集めており、近年ジェットエンジンにSiC/SiC複合材料が使用されはじめた^{(1),(2)}。しかしながら、この材料は、高温強度は良好であるものの、耐環境性に限界がある (酸化する) ため、最高使用温度は1400℃程度にとどまっている。従って、更なるジェットエンジンの性能向上をもたらすためにはより高温で利用できるセラミック複合材料が必要である。

1400℃を超える超高温域においては、本質的に耐環境性が良好な酸化物系材料の適用を考慮する必要がある。しかしながら、アルミナ系^{(3),(4)}などの従来の酸化物系複合材料はSiC/SiCに較べると高温強度や耐熱衝撃性が大幅に低いため、超高温部位への使用は考慮されていなかった。

この状況を鑑み、本研究の提案者らは先の研究において、新材料であるBaZrO₃の超高温強度は従来の酸化物と較べると著しく高いことを見出した⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。また、このBaZrO₃を複合材料のマトリックスとした場合、超高温

温においてもマトリックスと融合しにくい繊維用材料としてジルコニアが有望なことを見出すとともに、実験室レベルで少量ではあるがジルコニア連続繊維の基本的な製造技術を開発した⁽⁵⁾。さらに、BaZrO₃マトリックスとジルコニア繊維を複合化するとともに、試験的にジルコニア短繊維に界面層を導入して試作した新酸化物系セラミック複合材料⁽⁵⁾は、1700℃での大気酸化試験で酸化増量が0であるなど、耐環境性はSiC/SiC複合材料より著しく優れるとともに、室温において一定の塑性変形的な挙動を示すことを確認した。

本研究はこれまでの研究成果をベースとして、実用的セラミック複合材料の大幅な耐熱性向上を酸化物系複合材料で目指すものであり、具体的には、その第一歩として、強化繊維として期待されているにもかかわらず、いまだ工業的に生産されていないジルコニア連続繊維の開発を目指す。ジルコニア連続繊維が工業的に生産されていない理由は、繊維前駆体ポリマーの紡糸性の低さによる連続繊維の製造が困難なことや、ジルコニア繊維は高温で結晶成長が進展し、少なくとも1300℃程度以上では強度の著しい低下が起こることなどであると考えられる。

本研究では、これらの課題を克服して、ジルコニア連続繊維および量産化のための基本プロセスの開発、さらに、複合化に必須の、ジルコニア連続繊維に最適なコーティング技術を開発した結果について報告する。特に、高温強度に優れたジルコニア系連続繊維の開発のために、

原稿受付 2020年10月30日

査読完了 2021年4月8日

* 1 国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
〒305-0047 つくば市千現1丁目2-1
E-mail: hasegawa.yoshio@nims.go.jp

前駆体の分子設計を行い、高温での結晶成長を抑制する添加物の効果を検証した。さらにアルミナ系複合材料で実証されている炭素コーティングによるC界面層から、最終的にこれを焼失させて生成させるギャップを利用する界面層の効果を、ミニコンポジットを作製し検証した。

2. 実験方法

2.1 ジルコニア連続繊維の前駆体の合成

ジルコニア繊維は、前駆体の乾式紡糸法により製造することができる⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾が、1400℃以上でも結晶成長が抑制され、引張強度2 GPa以上の高強度を維持する連続繊維は実現していない。

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

まず、ジルコニアの出発原料は、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、 $Zr(OC_4H_9)_4$ を用い、Zr-O結合から形成されるポリジルコノキサンとした。ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドには、鎖状高分子構造ユニットを発達させるため、n-ブトキシ基の1部を3-オキシブタン酸エチルでキレート化し、部分的に耐加水分解性を付与して用いた。こうすることにより、後の加水分解縮合で紡糸性を低下させる過度な分岐によるポリマーの三次元化を抑制した。

ポリジルコノキサン中には、焼成後、部分安定化あるいは安定化ジルコニアを生成させるため、 Y_2O_3 を生成するイットリウムトリ-n-ブトキシド、 $Y(OC_4H_9)_3$ を原料としたY-O結合からなる構造ユニットを組み込んだ。

また、従来、繊維内の強度低下の原因となる過度な結晶成長を抑制する成分として、アルミナ系繊維での SiO_2 や B_2O_3 など酸化物の添加効果⁽¹¹⁾、ジルコニア系繊維での結晶粒の焼結助剤としての SiO_2 や B_2O_3 の添加の効果⁽¹²⁾が示されている。本研究では、1400℃以上での焼成での結晶成長を抑制成分として SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 をジルコニア中に分散させる目的で、ALCH（アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート）、 $Cl_2H_{23}AlO_5$ 、テトラエトキシシラン、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、トリエトキシボレート、 $B(OC_2H_5)_3$ 、からのAl-O、Si-O、B-O結合からなる構造ユニットを所定の割合で組み込んだ。

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

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

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

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

2.2 前駆体の紡糸、ジルコニア系繊維への転換

得られた前駆体から、2 GPa以上の引張強度を有するジルコニア系連続繊維を実現するために、繊維径を10 μm程度とすることを目標に、以下の方法でモノホールノズルによる乾式紡糸の検討を行った。

まず合成した前駆体の紡糸溶液を調製し、手曳き(フラスコ内に調製した紡糸溶液表面からスパチュラなど棒状物を浸し引き上げる方法)により繊維化できることを確認した。紡糸溶液は、溶媒はトルエンとし、濃度はまず手曳きで予備検討を行い、曳糸性が発現する濃度を見出した後、所定の濃度で調製した。これらの紡糸溶液を用い紡糸装置によりモノホールノズルによる乾式紡糸を実施した(Fig. 1に装置の概念図を示す)。

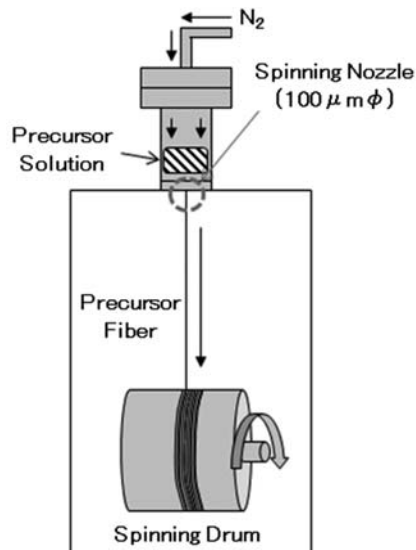


Fig. 1 Concept of apparatus for dry-spinning

紡糸は、紡糸ノズル径が100 μmの突起ノズルを用い、紡糸筒内を加圧(最大2 MPaで加圧可能)し、ノズルから前駆体繊維を吐出させ、ノズル下部に設置した回転速度可変のドラム(ドラム直径:2300mm)上に連続的に巻き取って行った。

この方法による各前駆体のモノホールノズルによる乾式紡糸のしやすさを、以下に示す紡糸性値(Spinnability)を定義し、評価した。紡糸性値は、すでに第4世代SiC

繊維前駆体の超高分子量ポリカルボシランの乾式紡糸で導入した、紡糸性の良否を評価する値で、数値が大きいほど前駆体は連続繊維化が容易で、工業的に実現性があるかどうかの目安となる¹³⁾。

紡糸性値＝巻き取りドラム回転数(rpm)×連続巻き取り時間(min)÷押し出し圧力(MPa)

巻き取られた繊維束は4分割し、水蒸気不融化、焼成工程を経てジルコニア系繊維へと転換された。

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

焼成は、不融化した繊維束を管状炉(アルミナ炉心管の内径は50mm)を用い、大気雰囲気中で実施した。

得られた繊維のキャラクタリゼーションは、モノフィラメント引張試験、結晶構造と結晶子サイズの測定、SEM、FE-SEM観察で行った。モノフィラメント引張試験はJIS R 7606に準拠して繊維長10mmで実施した。

2.3 ミニコンポジットの作製

一般に、セラミックス連続繊維を複合材料用強化繊維として用いるためには、マトリックスと繊維表面との強固な結合を起こさなくすることが重要であり、例えばアルミナ系連続繊維を用いたアルミナ系複合材料では、炭素コーティングによる界面層から、炭素を焼失させて得られるギャップを利用する界面層の効果を確している⁴⁾。そこで、ジルコニア系繊維について繊維表面への炭素コーティングの適用を試み、その有効性について以下の方法で検討した。

まず、繊維表面への炭素コーティングは、ヘキサンバブル法で行った。Fig. 2に示した方法で、管状炉中のジルコニア系繊維束を1200℃まで加熱昇温しながら、窒素ガスを100mL・min⁻¹でヘキサン中にバブリングさせ発生させた飽和ヘキサン蒸気を、管状炉中に導入し、1200℃で1時間保持した。C層の生成の有無はSEM観察により確認した。

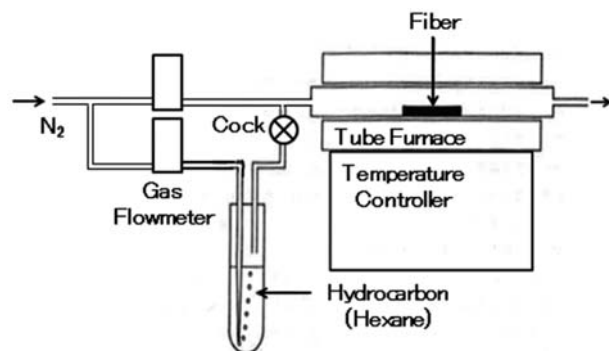


Fig. 2 Formation of C-coating on fibers surface by bubble flow method

次に、C界面層を付与したジルコニア系繊維束を用い、ジルコニア微粉末スラリーを繊維束に塗布し、これをフィルム(バギングフィルム)で包装し、真空バッグとして密閉された状態で真空引きする、すなわち外部から1気圧に近い圧をかける方法で、繊維束積層体を得た。その後、これを乾燥し、Arガス雰囲気中で1000℃で焼成してプリフォームを作製した。バギング法によりスラリーが繊維束内部に含浸され、以後のPIP法を併用することによりマトリックスが緻密化される。ジルコニア微粉末スラリーは、市販のジルコニアスラリー(8mol%Y₂O₃-ZrO₂, スターファイヤー社製, SL-455)にポリビニルアルコールを添加し、8mol%Y₂O₃-ZrO₂(以後8YSZと略記する)濃度が75wt%になるよう調製した水系スラリーとした。

その後、8mol%Y₂O₃を含有するように分子設計して合成した8YSZ前駆体ポリマーのトルエン溶液を用いて、前駆体の含浸と焼成によりマトリックスをさらに緻密化するPIP(Polymer Infiltration and Pyrolysis)法を実施し一次元強化CMCであるミニコンポジットを作製した。PIPは、減圧下で前駆体溶液を含浸させた後、85℃の飽和水蒸気雰囲気中で1時間前駆体のゲル化を促進させた後乾燥し、さらに含浸を3回繰り返す方法でミニコンポジット内部に8YSZ前駆体を十分乾燥させ、最後に1000℃で焼成する方法とした。得られたミニコンポジットを最終的には大気中で1500℃で焼成し、C界面層を焼失させて得られるギャップを界面層とするミニコンポジットを作製した。

得られたミニコンポジットの評価は断面のSEM観察で繊維の引き抜けの有無を確認することで行った。緻密なマトリックスからの繊維の引き抜けが確認できればギャップ界面層の効果がより明確に実証できる。

3. 実験結果および考察

3.1 ジルコニア連続繊維前駆体

前駆体の合成は、前駆体分子中に含有させるための各成分のアルコキシドを所定の割合で混合し、加水分解に必要なイソプロピルアルコールで希釈した水(H₂O)を所定量滴下混合し、1時間程度室温および65℃で攪拌しながら放置し、その後95℃まで加熱しながら減圧下で加水分解縮合を行う方法で行った。

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

混合原料の加水分解縮合で得られたジルコニア系無機高分子の収率と、セラミック収率から、本合成方法による合成スキームを、分子構造はほぼ鎖状構造を仮定し、

Fig. 3のような構造ユニットからなるランダム共重合体であると仮定することができた。

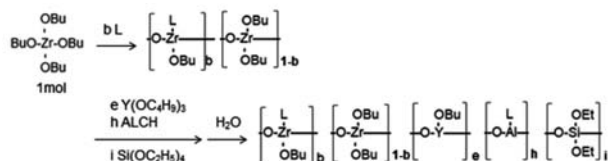


Fig. 3 Possible structural units in zirconia ceramics precursor polymer. (L : Ethyl 3-Oxobutanate, b, e, h, i : Mol fraction to Zr)

得られたそれぞれの前駆体の熱重量分析の結果を、Fig. 4に示す。セラミック化前の前駆体の無機化過程が繊維特性に大きく影響することは、従来から指摘されている^{(8)~(10)}。熱重量分析は、前駆体を所定温度まで200℃・h⁻¹で加熱し、1時間保持した後のセラミック収率を測定する方法で行った。前駆体の熱分解によるセラミック化は1000℃以上では質量減少がないことからほぼ完全に終了していることが分かった。それに対して、500℃までは急激な質量減少が起き、激しい分解反応による有機物の放出が起こることを示している。

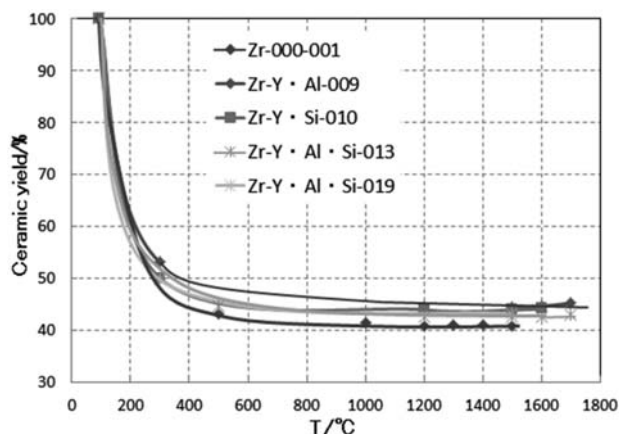


Fig. 4 Thermogravimetric curves of various zirconia precursor polymers

種々の温度でセラミック化して得られたジルコニア系前駆体の結晶構造解析をXRD測定で行った。Fig. 5に、Zr-Y · Al · Si系前駆体を1500℃で1時間保持して得られた焼成物のXRD測定結果を示す。この結果から、ジルコニア結晶相はTetragonal相（系によってはCubic相）が室温でも保持されていることを確認した。

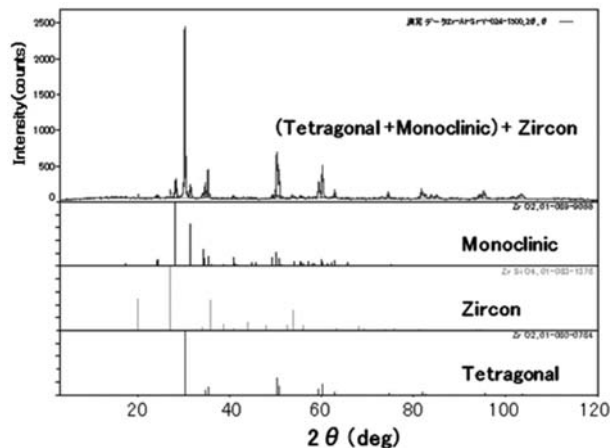


Fig. 5 XRD pattern of precursor polymer Zr-Y · Al · Si heat-treated at 1500℃ in air

各前駆体焼成物のXRD測定結果に対して、結晶子サイズの計算をWilliamson-Hall法で行った。ホウ素を添加した系では結晶成長抑制効果が観測されず、本報告ではホウ素添加系は除外した。Fig. 6に、Zr-Y, Zr-Y · Al, Zr-Y · Al · Si系焼成物の焼成温度（保持時間は1時間）と結晶子サイズの関係を示す。

これらの結果から、結晶子サイズが高温焼成でも10nm程度以下になる特異的な組成を確認することができた。すなわち、Y₂O₃添加系でAlおよびSiの特異な添加量と組み合わせがジルコニアの結晶成長を抑制することが見出された。ジルコニアの結晶成長を抑制する組成としては、Zr-Y(0.1), Zr-Y-Al(0.1)系, Zr-Y(0.1)-Al-Si系であり、Zr-Y系は、Y₂O₃がZrO₂に対して5 mol%添加(Zr-Y(0.1)に相当)で結晶子サイズが極小になり、Zr-Y-Al系ではAl/Zrが0.1で極小になり、また、Zr-Y-Al-Si系ではY₂O₃がZrO₂に対して5 mol%添加で極小になることが示唆された。

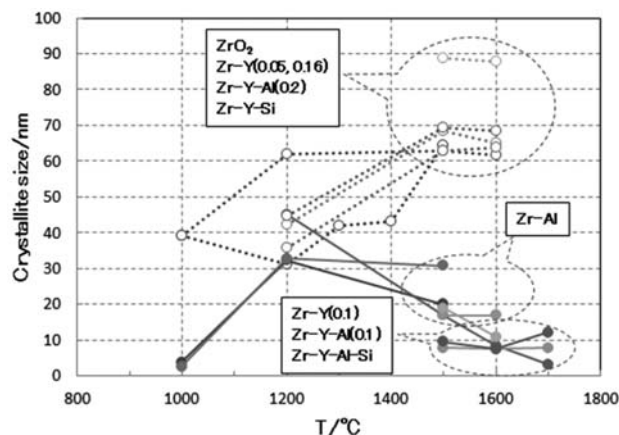


Fig. 6 Relation between zirconia crystallite sizes of various zirconia precursor polymers heat-treated and heat-treatment temperature

現在SiC/SiCに用いられているNGSアドバンストファイバー(株製SiC連続繊維Hi-Nicalon Type Sは、短時間ながら1500℃焼成されており、XRD測定結果から、その結晶子サイズは6.9nmであった。本研究で合成した前駆体のうち、Fig. 6に示すように、1500℃以上の焼成で結晶子サイズが10nm以下を保持できたのは、Zr-Y-Al-Si系であることが確認できたので、この系で繊維合成を行った。

3.2 ジルコニア連続繊維

(1) 乾式紡糸プロセス

まず、添加元素の含有量を変えて分子設計したZr-Y-Al-Si系前駆体のモノホールノズルによる乾式紡糸を行った。Table 1にそれぞれの前駆体に対する乾式紡糸結果を示す。比較のために現在開発が行われている超高分子量で不融性のポリカルボシラン (PCS-UUH) の乾式紡糸データも示した。ポリカルボシランは現在実用化が進められているSiC/SiC 複合材料の繊維およびマトリックスの原料である^{(13),(14)}。表中、紡糸性値欄の数値の後の(Adhesion)と記載されているものは、紡糸後の繊維束内のフィラメント間で接着が起きてしまったものである。

Table 1 Dry-spinning conditions and the spinnability

Precursor	L/Zr	Concentration /wt%	Temperature /℃	Spinnability
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)-025	0.8	85.9	<32	~ 42
		83.9	(RT)	~ 89
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)-026	0.8	87.1	(RT)	~ 192 (Adhesion)
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.2)-027	0.8	88.0	(RT)	150 (Adhesion)
		89.0	~ 60	~ 312 (Adhesion)
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.2)-028	0.8	88.1	(RT)	~ 100 (Adhesion)
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)-041	2.0	82.9	(RT)	295
PCS-UUH-46	-	56	(RT)	168

PCS-UUHは数平均分子量が7000以上と無機高分子としては非常に大きいため乾式紡糸用溶液濃度が56wt%であるのに対して、ジルコニア系前駆体の紡糸用溶液の濃度は、83wt%以上と高い。このことは、前駆体の分子量がPCS-UUHと比べはるかに小さいことを示している。分子量が小さいために、高濃度で紡糸をしても前駆体繊維中にわずかに残存する溶媒のため前駆体繊維は液体状態と考えられ、溶着が起ると推定される。溶着が起らなかったZr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)-025と041は他の前駆体に比し低濃度で紡糸が可能であり、比較的高分子量の前駆体が合成できたと考えられる。紡糸性値は

PCS-UUHに匹敵あるいはそれ以上の値が得られており、ジルコニア系前駆体の乾式紡糸が量産可能なプロセスであることが確認できた。

(2) 不融化・焼成プロセス

次に、溶着が起らなかったZr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)-025と041の紡糸繊維(以後生糸と称する)を不融化、焼成し、ジルコニア系繊維に転換した。また、溶着が起きた前駆体028は、紡糸性は低いが生糸の量を多く回収できたため、不融化した前駆体繊維の熱分解過程評価のための熱重量分析に用いた。

生糸はそのまま焼成すると前駆体が軟化し生糸の溶融や繊維間の融着が起きるため、焼成前に、45~95℃の飽和水蒸気雰囲気中で所定時間保持し、生糸中で前駆体の加水分解縮合を促進し、ゲル化させ不融性とする必要がある。Zr-Y · Al · Si系前駆体の不融化とセラミック化プロセスをFig. 7に示す。

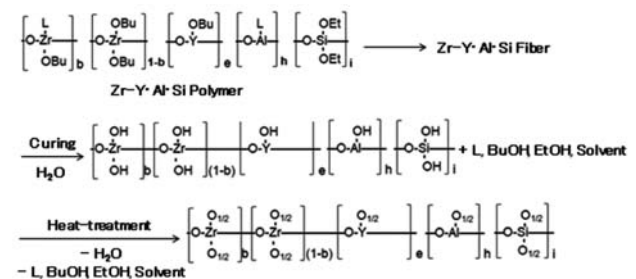


Fig. 7 Curing and Ceramization process of Zr-Y · Al · Si polymer

これらのプロセスは、不融化した前駆体の熱重量分析の結果から支持された。Fig. 8に、95℃の飽和水蒸気雰囲気中で4時間保持して不融化したZr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.2)-028の熱重量分析結果を示す。不融化された前駆体のセラミック収率は700℃以上で一定となり、しかも67%程度で、Fig. 4で示した、不融化なしの前駆体のセラミック収率よりはるかに大きくなっている。この理由は、Fig. 7の不融化、セラミック化メカニズムで明らかのように、前駆体が不融化工程での加水分解により-OH基を生成するプロセスで低分子量有機物を大部分放出するからである。

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

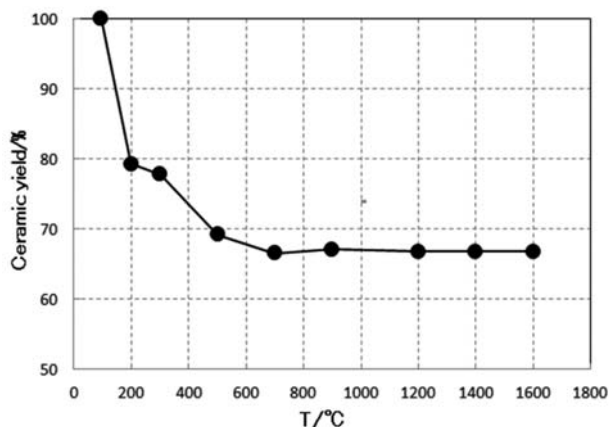


Fig. 8 Thermogravimetric curve of Zr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.2)-028 cured at 95°C for 4 hours in saturated water vapor atmosphere

本検討では、ジルコニア系繊維への転換に際し、45°Cで7時間あるいは48時間、および95°Cで2時間保持する不融化方法のいずれかを選択して不融化した生糸を、1000°Cまで60°C・h⁻¹で加熱し、1時間保持して、いわゆる一次焼成系に転換した。一次焼成系は、各不融化条件について再現性を確認するため数ロット作製した。一次焼成系とは、強度の大きい繊維に転換した後、張力下でより高温で焼成しさらに繊維強度を上げることを目的に行われる二次焼成に供するための繊維である⁽¹⁴⁾。

Fig. 9に、不融化糸と1000°Cで焼成して得られた繊維の外観写真を示す。不融化糸は淡褐色に着色しており、まだ有機物が残留していることを示しているが、モノフィラメント引張試験の結果、引張強度は0.32GPaあり、量産時に必要な繊維のハンドリングには耐えられると推定される。

(3) 繊維特性

こうして得られた3種類のジルコニア系連続繊維のモノフィラメント引張試験を行った。Fig. 10に、飽和水蒸気雰囲気中で95°C、2時間保持して不融化し、1000°Cまで60°C・h⁻¹で加熱し、1時間保持して得られた繊維の引張強度とYoung率（装置コンプライアンスによる補正は行っていない）の繊維径との関係を、モノフィラメント引張強度が3GPa以上の最高強度を示したロットについて示す。他のロットも含め、繊維径10±3μm程度で引張強度2GPa以上を有するモノフィラメントの存在が確認できた。

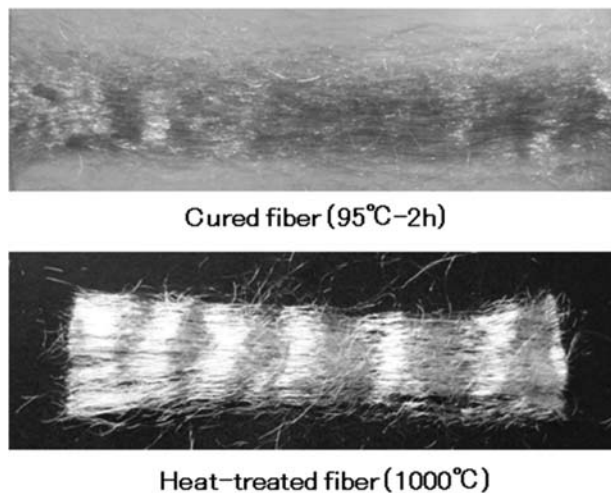


Fig. 9 Photographs of Zr-Y·Al·Si-025 fibers cured and heat-treated at 1000°C

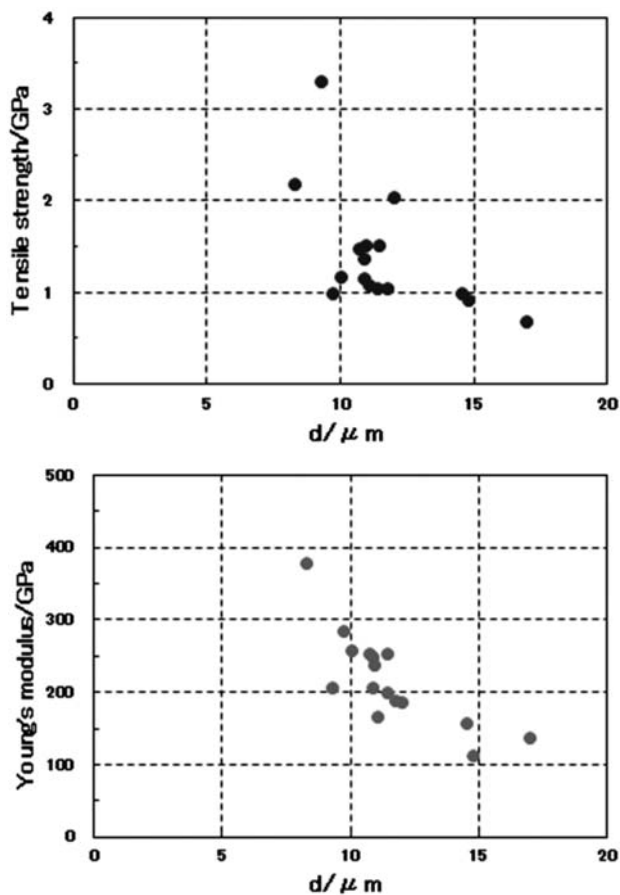


Fig. 10 Fiber diameter dependence of tensile strength and Young's modulus of zirconia fibers heat-treated at 1000°C

以上の結果から、ジルコニア系前駆体の乾式紡糸の紡糸性は良好で、一次焼成糸のモノフィラメント引張試験では2GPa程度の強度を示す連続繊維が製造可能であることを確認できた。すでに明らかにしたように、高温での繊維強度の低下の原因となる結晶成長は、このZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)系前駆体では1700°Cまでほとんど起こらないことから、強度低下もないことが期待できる。

このことについては後ほど議論する。

Fig. 11には、繊維径 $10\pm 3\mu\text{m}$ 程度での不融化条件と引張強度の関係を、各条件で得られた数ロットの平均で示した。45℃の飽和水蒸気雰囲気中での不融化でも生糸の不融化は達成されていると考えられるが、95℃での短時間不融化の方が強度が高い。長時間の不融化は好ましくないことが示唆された。

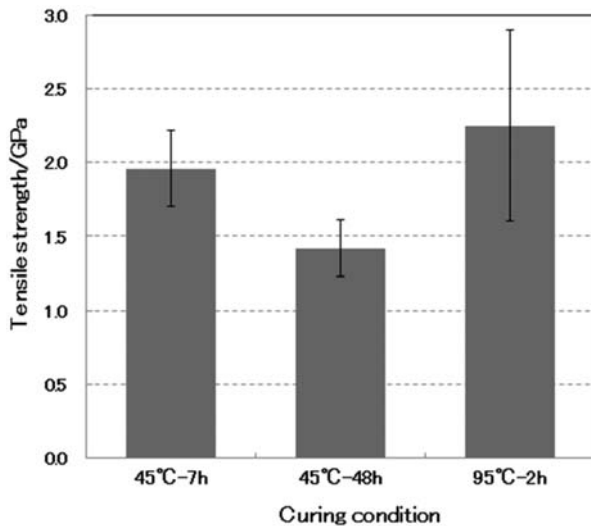


Fig. 11 Relation between tensile strength of fibers heat-treated at 1000℃ and curing conditions

3.3 界面層とミニコンポジット

ギャップを利用する界面層とは、繊維表面にまずC層をコーティングし、CMC化した後、酸化焼失させて得られる繊維表面とマトリックス間に形成されるギャップ（空隙）を界面層として機能させるという概念（Fig. 12）である。

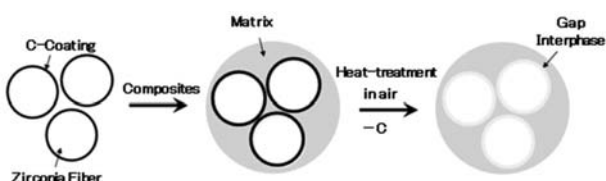


Fig. 12 Concept of gap-interphase formed at fiber/matrix interface

本研究では、強化繊維としてのジルコニア系繊維の開発ができたので、1000℃で焼成して得られた繊維に、Fig. 2に示した装置と方法で、Fig. 11の、45℃-7h不融化処理して得られた繊維束の繊維表面に1200℃でCをコーティングした。Cコーティングした繊維のSEM写真を、Fig. 13に示す。およそ0.5～0.8 μm の厚みのCコーティングが生成している。

繊維の断面は結晶成長および粒成長による欠陥の生成を示しておらず、本繊維の高温での結晶成長が抑制されていることも確認できた。Cコーティングした繊維のモノフィラメント引張試験による平均引張強度は、1.84GPaであった。この値はFig. 11の1000℃焼成の1.96GPaと比べほとんど低下していない。

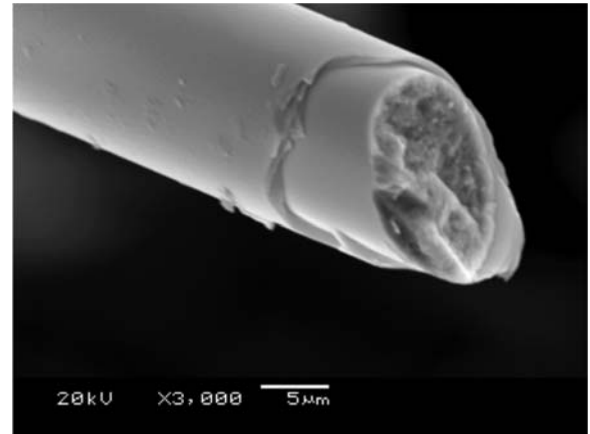


Fig. 13 SEM photograph of C-coated zirconia fiber

以上の結果から、ジルコニア系繊維はCコーティングでも強度低下は起こさず、より高温焼成で強度向上が期待できることが分かった。

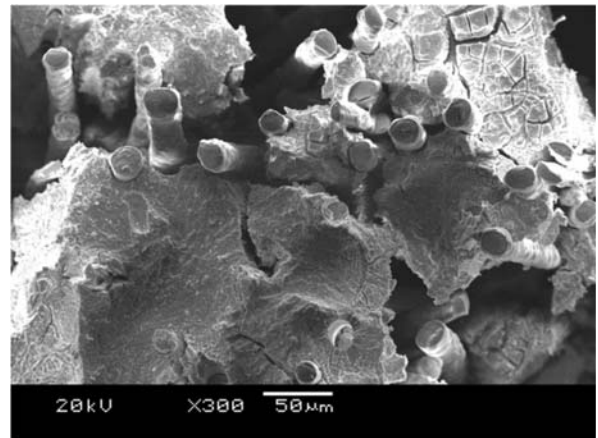


Fig. 14 SEM photograph of fracture surface of zirconia fibers uni-directional reinforced composite

このC層コーティング繊維を用い、ミニコンポジットを作製した。ミニコンポジットの破断面のSEM写真を、Fig. 14に示す。繊維の引き抜けが観測され、ギャップ界面層が機能していることを示している。

また、バギング法とPIP法により、マトリックスの緻密化も確認できた。同様の作製方法で、1250℃という高温で最終焼成されたアルミナ系CMCは、平均曲げ強度250MPa以上を達成している⁽⁴⁾ので、本コンポジットも高強度が期待できる。

4. まとめ

CMCに必須の酸化物系強化繊維として、乾式紡糸によるジルコニア系連続繊維を、前駆体の分子設計により結晶成長を抑制することで合成できた。

さらに、繊維表面とマトリックス間の結合を抑制するためにギャップの形成が有効であることを、繊維表面に炭素コーティングによるC界面層を形成させた後、ミニコンポジットを作製し、最終的にこれを焼失させる方法で、破断時に繊維の引き抜けが起こることで確認した。

今後は、結晶成長抑制メカニズムを解明し、抑制剤をさらに探索し最適化するとともに、前駆体の紡糸性も改良し、マルチホールノズルでの紡糸で繊維を量産するプロセス開発を実施する。また、開発した繊維を用いた複合材料の特性評価、実用性評価も行う予定である。

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) 倉持将史, 大田祐太郎, 小谷正浩, 南大基, ジェットエンジン用高性能材料の開発, IHI技報, Vol. 60, No. 2 (2020), pp. 29-34
- (2) 新井優太郎, 香川豊, Siボンドコート層の融解・凝固現象に基づくSiを含むセラミックス基材上の耐環境コーティング組織の変化, 日本ガスタービン学会誌, Vol. 46, No. 1 (2018), pp. 57-61.
- (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) 長谷川良雄, 越坂亜希子, 新関智文, 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.
- (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) 75-78.
- (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) 郡司天博, メタロキサン化合物の合成とその酸化物系セラミックス前駆体としての性質に関する研究, 東京理科大学学位論文 (1992), pp. 62-86.
- (9) He-Yi Liu, Xian-Qin Hou, Xin-Qiang Wang, Yan-Ling Wang, Dong Xu, Chen Wang, Wei Du, Meng-Kai Lü, and Duo-Rong Yuan, Fabrication of High-Strength Continuous Zirconia Fibers and Their Formation Mechanism Study, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 87, No. 12 (2004), pp. 2237-2241.
- (10) Lin Wang, Benxue Liu, Yongshuai Xie, Dehua Ma, Luyi Zhu, and Xinqiang Wang, Effect of high-pressure vapor pretreatment on the microstructure evolution and tensile strength of zirconia fibers, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 102, No. 8 (2019), pp. 4450-4458.
- (11) 糸田和弘, 鍋井栄二, 田中伸, アルミナ系酸化物連続繊維及びその製造方法, 特開2017-179619号.
- (12) 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.
- (13) 長谷川良雄, 鈴木将, 小堀武夫, 非電子線不融化による第4世代SiC繊維 (2), 第39回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2020), pp. 31-32.
- (14) 市川宏, ポリカルボシランを前駆物質とする炭化ケイ素繊維の製造に関する研究, 大阪大学学位論文 (1986), pp. 125-143.