技術論文

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

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

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, the heat-resistance of continuous zirconia fiber by dry-spinning was improved through molecular design of the precursor polymer and optimization of the calcinating condition. Then the uni-directional reinforced composites (1D-CMC) using improved fiber with $BaZrO_3$-matrix or YSZ-matrix were prepared, and the flexural strengths were measured. By evaluation of the relationship between the flexural strengths and the properties of fiber/matrix interface and the improved fibers, the applicability to super environment resistant and high strength CMC as reinforcements of developed zirconia fiber was estimated.

キーワード：ジェットエンジン, 乾式紡糸，ジルコニア連続繊維，界面層，酸化物系複合材料, 曲げ強度
Key words：Jet Engine, Dry-Spinning, Continuous Zirconia Fiber, Fiber/Matrix Interface, Oxide/Oxide Composites, Flexural Strength

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）が注目を集めており，すでに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，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る。そのため最高使用温度は1400℃程度にとどまっている。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ために，より高温で使用できるセラミック複合材料の開発が求められている。

そこで，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が考えられるが，例えばアルミナ系複合材料[(3),(4)]は繊維そのものの耐熱性がSiC繊維より低く，したがって，SiC/SiCより高温では強度が大幅に低下するため，超高温部位への使用には適さない。このような状況を解決するため，アルミナ系より耐熱性が期待できるジルコニア系複合材料の開発が進められてきた。

筆者らは，すでにこれまでの研究において，$BaZrO_3$の超高温強度が従来の酸化物と較べると著しく高いことを見出し[(5)-(7)]，また，この$BaZrO_3$を複合材料のマトリックスとした場合，超高温においてもマトリックスと融合しにくい維繊材料としてジルコニアが有望なことを見出している。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も開発している[(5)]。さらに，市販のジルコニア短繊維に界面層を導入して試作した$BaZrO_3$をマトリックスとする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。

これらの結果から，大幅な耐熱性向上が期待できる酸化物系複合材料の実用化を目指すために，まず，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超耐熱性ジルコニア連続繊維の開発を目指し，研究開発を進めてきた[(8)]。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。これまでに，これらの課題を克服するため，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検討した。まず，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，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，さらにアルミナ系複合

原稿受付　2021年10月17日
査読完了　2022年４月18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

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

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討を進めてきた[8]。

本研究では，ジルコニア系連続繊維の製造プロセスの最適化を行い，得られた繊維束を用い，ミニコンポジットを作製し，曲げ強度などの特性と繊維および界面層の関係を検証した結果について報告する。

2．実験方法

2.1 ジルコニア連続繊維の前駆体の合成

ジルコニア連続繊維は，すでに報告した前駆体ポリマーの乾式紡糸法で行った[8]。

本研究では，複合材料化に適した，すなわち従来より耐熱性に優れたジルコニア連続繊維を合成するため，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，以下の方法[8]で前駆体の合成を行った。

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，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，過度な分岐によるポリマーの三次元化を抑制し，Zr-O結合から形成されるポリジルコノキサンとした。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共加水分解縮合させて組み込んだ。

1400℃以上での焼成でも，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は，SiO_2，Al_2O_3とし，前駆体中に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），$C_{12}H_{23}AlO_5$，テトラエトキシシラン，$Si(OC_2H_5)_4$，からのAl-O，Si-O結合からなる構造ユニットを所定の割合で，加水分解縮合させて組み込んだ[8]。B_2O_3は結晶成長抑制効果がないことをすでに報告している[8]ので，本検討では除外した。

また，SiC成分をジルコニア結晶粒界に生成させる目的で，乾式紡糸SiC繊維の前駆体であるポリカルボシラン（PCS）[9]を所定の割合で，合成した前駆体に添加した。前報でXRD測定によりSiO_2成分がジルコンを形成することが明らかとなっており[8]，粒界にSiO_2成分を存在させるため，まずSiC成分を確実に存在させ，CMC化した後の大気中焼成でSiO_2に転換することを目指した。すなわちジルコンを形成しないと推測できるPCSを添加した。また，後述するように，繊維中に微量の炭素を残すことは，高温での焼成時に起こる繊維間の融着の抑制に効果的であることが明らかとなり，非酸化物のSiCを残すことも繊維間の融着抑制に有効と推定した。

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。また，PCSを添加した紡糸用前駆体は，例えばZr-M1(M1/Zr)-Lot No. +PCS(Si/Zr)のように表記した。

繊維の前駆体としてのキャラクタリゼーションは，以下で述べる，紡糸した繊維を焼成して得られたジルコニア系連続繊維の評価で行った。

2.2 前駆体の紡糸，ジルコニア系繊維への転換

得られた前駆体を，ノズル径が100μmのモノホールノズルによる乾式紡糸を行い[8]，繊維の高温特性の改良を行うために，以下の方法での検討を行った。

紡糸溶液は，溶媒を従来のトルエンに代えキシレンとした。トルエン溶液の場合，紡糸した繊維の断面が楕円形になることがあり，繊維の強度測定の際に不都合である。トルエン溶液を紡糸した場合，前駆体と極性の大きいトルエンの相溶性が大きく，繊維表面が乾燥しても繊維内部からの溶媒の揮発が遅く，形成された鞘の内部の収縮により断面が変形すると推定できる。トルエンよりも極性の小さいキシレンの場合，紡糸された繊維と表面と内部からのキシレンの揮発速度にトルエンほど差がなくなり，繊維断面がほぼ真円に近くなることが確認できた。

巻き取られた繊維束は，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[8]。

不融化は飽和蒸気圧の水蒸気雰囲気で，所定温度で所定時間保持する方法で最適条件を検討した。焼成は，不融化した繊維束を，大気雰囲気あるいは窒素，Arガス雰囲気中で実施し，焼成雰囲気の影響を検討した。

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，破断面のSEM観察，結晶構造と結晶子サイズの測定で行った。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 ～ 30mmで実施した。

2.3 ミニコンポジットの作製

合成したジルコニア系繊維束を用いた複合材料は，１方向強化複合材料であるミニコンポジット（1D-CMC）をFig. 1に示した方法で作製した。

ジルコニア系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いようにすることが重要である。アルミナ系連続繊維を用いたアルミナ系複合材料では，繊維表面への炭素コーティングによるC界面層，および，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が確認されており[4]，ジルコニア系繊維についても繊維表面への炭素コーティングが有効であることをすでに確認している[8]。本検討でのジルコニア系繊維への界面層もC界面層を採用した。

繊維表面への炭素コーティングは，ヘキサンバブル法[8]で行った。従来，管状炉中でジルコニア系繊維束を

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

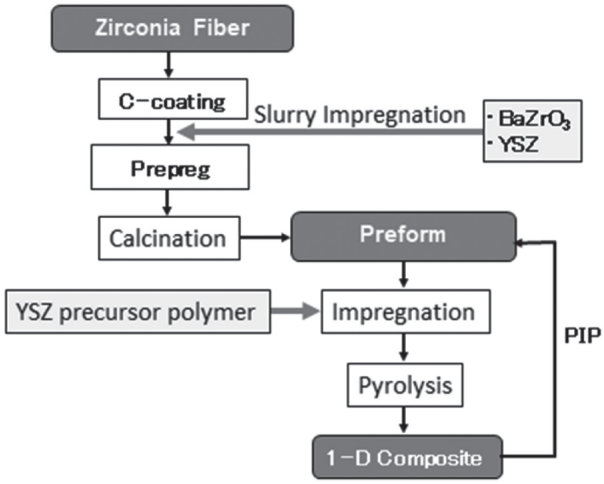


Fig. 1 Fabrication process of 1D-composites by PIP method

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時間保持する方法で行っていた。しかしながら，窒素ガスを150mL・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，150mL・min^{-1}の窒素ガスで希釈しながら管状炉中に導入し，1000℃で１時間保持する方法に変更した。保持後は，窒素ガスを300mL・min^{-1}の導入のみに切り替え，自然放冷した。飽和蒸気圧の1/2の蒸気圧でのコーティングの方が繊維間への炭素析出による結合が起こりにくく，1000℃でも界面層として十分寄与するC層が得られることが，SiC/SiCの場合に確認できたことを参考にした。C層の生成状態はSEM観察により確認した。

次に，C界面層を付与したジルコニア系繊維束に，$BaZrO_3$あるいは８mol.% Y_2O_3 安定化 ZrO_2（8YSZ）微粉末を75wt%になるように３wt%のPolyvinyl alcohol（PVA）水溶液と混合してスラリーに調製したものを繊維束に含浸させ，直径２ϕ，長さ約100mmの丸棒に成型し，乾燥後，Arガス雰囲気中，1000℃で焼成してプリフォームを作製した。$BaZrO_3$はニッキ㈱製のZB-103JM-A, 8YSZはスターファイヤー社製のSL-455を用いた。

その後，５mol％ Y_2O_3を含有するように分子設計して合成した5YSZ前駆体ポリマーの80wt%キシレン溶液を用いて前駆体の含浸と焼成を行うPIP（Polymer Impregnation and Pyrolysis）法で一次元強化CMCであるミニコンポジット（1D-CMC）を作製した。前報[8]ではPIPに8YSZ前駆体ポリマーを用いたが，本検討では，高温でも結晶成長が抑制されることが確認されている5YSZ前駆体ポリマーとし，溶媒は，減圧含浸工程でトルエンより減圧下での蒸気圧の小さいキシレンを用い，溶媒の沸騰を抑制し含浸の効率化を図った。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0.5時間前駆体のゲル化を促進させた後乾燥する工程を４回繰り返したのち焼成するというプロセスを２回繰り返す方法でミニコンポジット内部に5YSZ前駆体から生成するマトリックスを形成させた。本検討ではミニコンポジットの直径が前報に比し小さいため，ゲル化時間を１時間[8]から0.5時間に短縮し，プロセスを短時間化した。焼成温度はすべて1000℃で焼成する方法とした。また，焼成雰囲気は，今回すべてAr雰囲気とし，1D-CMC中にごくわずかに炭素を残留させる効果を検討した。本検討では，焼成後にもC界面層を残し，繊維と同様マトリックス化した前駆体中にも炭素を残留させ結晶化を抑制し，すなわちマトリックスの焼結に伴うクラックの生成の抑制を行った。本検討では1000℃で生成するミニコンポジットの基本的特性を確認することを目的とし，より高温での焼成は今後検討予定である。

また，本複合材料の評価用としての有効性を確認するために，同様の作製方法で，NGSアドバンストファイバー㈱のSiC繊維，Type S，を用いて1D-CMC（SiC/SiC）を作製した。以後，Type S/SiCと呼ぶ。

またジルコニア系ミニコンポジットについては，プリフォーム作製時に用いたマトリックス用微粉末，$BaZrO_3$，8YSZに関連付けて，それぞれCMC(ZB)，CMC(YSZ)と呼ぶ。

得られたミニコンポジットの評価は，室温での３点曲げ試験（支点間距離40mm），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することで行った。

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，すでに報告している繊維強度が結晶成長により低下しないと予想される前駆体[8]の改良を行い，それらのキシレン溶液の乾式紡糸で得られる前駆体繊維の水蒸気による不融化条件，焼成雰囲気の検討を行い，耐熱性の向上した繊維合成を目的とした。その結果，強度が改良された繊維について，複合材料化を実施した。

Table 1に，従来の最適化された前駆体とPCSを添加した前駆体の乾式紡糸条件を示す。比較のために現在工業的製造プロセスの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。紡糸性値は，Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)

Table 1 Dry-spinning condition and the spinnability

Precursor	Concentration/wt%	Temperature/℃	Spinnability
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061	77.5	(RT)	4278
	78.0	(RT)	1168
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1)	78.0	5	748
	81.0	35	40
Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)	78.0	30	680
PCS-UUH	56	(RT)	168

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

-070+PCS(0.1)の81wt%の濃度の場合を除き，各前駆体溶液に対してPCS-UUH以上の値が得られ，紡糸性は良好であることを確認した。

紡糸後の繊維は，飽和水蒸気処理（以後不融化処理，Curing，と称する）により繊維を構成する前駆体ポリマーの一層の高分子量化が進められる。すなわち，不融化処理とは，さらに前駆体ポリマーの加水分解縮合を進め，溶媒不溶，不融化を実現するゲル化処理のことで，加水分解により前駆体中に残存する有機残基を加水分解により分離し繊維外に放出する役割がある。したがって，有機残基量は不融化温度と保持時間に依存して減少する。

Fig. 2に，窒素雰囲気中1000℃で得られた繊維の不融化温度と繊維の引張り強度および結晶層であるTetragonal相のWilliamson-Hall法で計算した結晶子サイズ[8]との関係を示す。この結果，不融化温度は95℃以上で繊維の強度が向上し，高温ほどさらに強度は大きくなることが示唆された。低温，すなわち不融化不足で繊維強度が小さい原因は，まず，Fig. 3に示すように繊維にき裂が生ずるためと考えられる。高温で不融化した場合はこのようなき裂は観測されなくなる。さらに，繊維強度はジルコニア結晶層（Tetragonal相）の結晶子サイズと相関しており，不融化温度の上昇，すなわち結晶子サイズの増加は繊維強度を増加させる。その理由は，前駆体の分子間縮合が促進され，繊維中で結晶子の連結が起こり結晶粒の絡み合いが起きているからであると推定でき，今後の繊維の高強度化に示唆を与えるものであることが確認できた。

以上の結果から，強化材用繊維のための不融化条件は，125℃で1時間保持とした。

このように，不融化温度を最適化して，繊維中に微量の炭素成分を残し焼成を行った場合には，1300℃程度以上での高温でも繊維間の融着を回避することができた。

繊維中に残留する炭素成分は，不融化後の繊維の熱重量分析と，これまでに得られている前駆体ポリマーの不融化後の，大気中での熱重量分析結果（セラミック収率およそ67wt%）[8]との比較から推定できた。125℃で不融化した繊維の窒素雰囲気中でのセラミック収率は熱重量分析から，1000℃で73wt%であり，残留する炭素成分は，高々6 wt%程度と推定できた。したがって，基本的には，繊維は酸化物系セラミックスで構成されていると考えてよいと判断した。

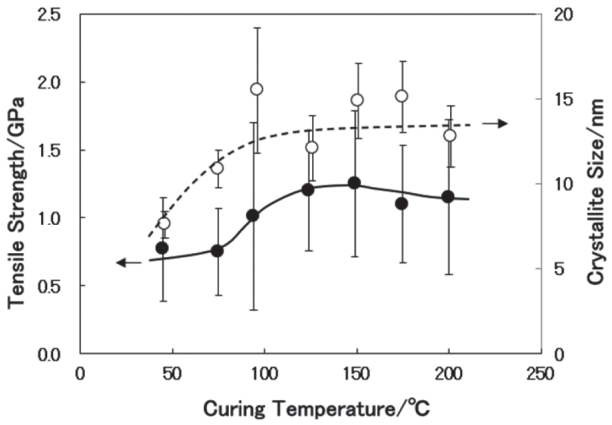
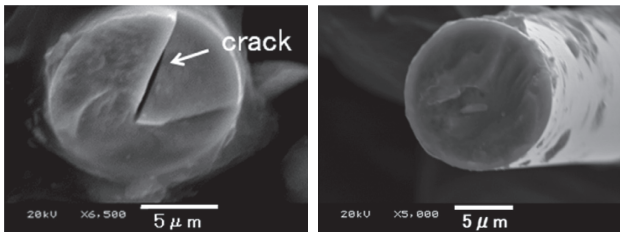


Fig. 2 The relationship between the curing temperature and the tensile strength (●) and the zirconia crystallite size (○) of zirconia fibers from Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1) heat-treated at 1000℃ in N_2



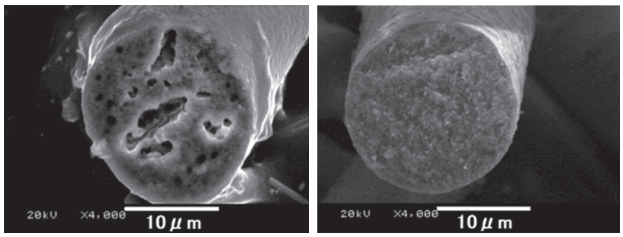
(a) (b)

Fig. 3 SEM photographs of zirconia fibers from Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1) cured at (a) 45℃ and (b) 125℃ followed by heat-treating at 1000℃ in N_2 atmosphere

一方，前駆体中に存在するAlおよびSi成分は，1300℃以上の高温で繊維の構造に大きな影響を与え，さらに炭素成分の存在下では，繊維の高温処理に伴う結晶成長，構造変化に対して焼成雰囲気に敏感になることが分かった。

Fig. 4に示すように，大気中で焼成した炭素が残留しない繊維では，繊維断面の観察から大量の空孔が生成すること，一方，窒素雰囲気中焼成では空孔は観察されず，繊維は微粒子の集合体のままであることが確認された。

しかしながら，一方で，窒素中焼成では，ウィスカー生成とともに微細な空孔の生成が観察された。Fig. 5に，(Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070 +PCS(0.1)) から窒素中焼成で得られた繊維束上のウィスカーのSEM写真を示す。ウィスカーは，現在のところSi_3N_4の可能性が高いことが分析の結果示唆されているが，Al成分，Si成分の関与の仕方は不明である。ウィスカーの生成とともに繊維間の融着も起こった。この原因は現在検討中であるが，Zr-Y(0.1)・Si(0.01)-077 +PCS(0.075) では全く観察されなかった。したがってAl成分を含む場合には低融点でなおかつ窒化が起こりやすい成分の生成が考えられ，CMCの強化繊維としては不適であることが示唆された。



(a) (b)

Fig. 4 SEM photographs of zirconia fibers from Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061 heat-treated at 1400℃ in (a) air and (b) N_2 atmosphere

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

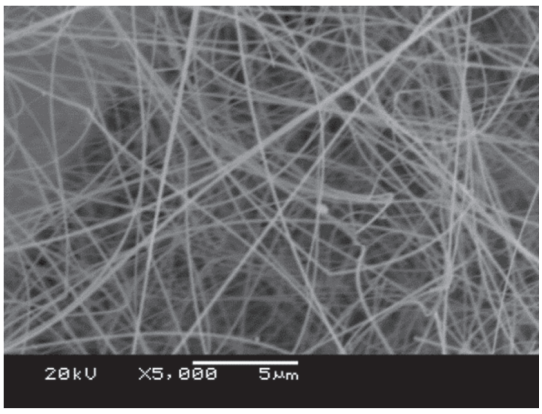


Fig.5 SEM photograph of the whisker formed on the zirconia fiber strand ((Zr-Y(0.1)・Al (0.1)・Si (0.01)-070 +PCS (0.1))

本検討では，繊維の焼成をAr雰囲気中で行った場合には，焼成後の繊維間の融着および空孔の生成，ウィスカーの生成は全く観察されず，CMC用強化繊維としてはAr雰囲気中焼成繊維が最適であると結論付けた。しかしながら，窒素中焼成繊維も1000℃焼成であればAr中焼成と同等の特性の繊維であると判断し，室温での特性評価用のCMCの強化繊維としては使用することとした。

1D-CMC作製用に合成した繊維の製造条件および物性をTable 2に示す。比較のために大気中焼成した従来の前駆体Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061から得られた繊維についても示した。繊維径も，Table 2に誤差範囲とともに示した。各ジルコニア系繊維はいずれも10μm程度を示しており，各繊維間で著しい差のないことが分かった。比較用Type Sは幾分大きな値を示すが，コンポジットの特性等に関する繊維径の影響の議論は本論文では特に行わなかった。

また，1D-CMC製作法の有用性を確認するために用いたType Sの引張り強度も示した。ジルコニア繊維はSiC繊維より強度が低く，強度向上が今後の課題であることが分かる。その理由は，Table 1に示したように，ジルコニア系繊維の前駆体溶液の濃度がSiC繊維の前駆体であるPCS-UUHの場合よりかなり大きく，これは紡糸に適した粘度に調製するためであるが，すなわち，ジルコニア系繊維前駆体分子量がかなり小さいことを示している。前駆体分子は基本的には分子に相当するサイズの微結晶を形成し，それらが絡み合った凝集体として強度を発現する。ジルコニア系の場合は結晶子間の絡み合いが形成されにくく低強度と推定される。今後，前駆体の分子量をPCS-UUHと同程度の濃度での粘度になるように高分子量化し，強度向上を検討する。

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として，まず，強化繊維としてのジルコニア系繊維に，すでに報告した装置と方法（ヘキサンバブルフロー法）[8]で，Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1) およびZr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)から得られた繊維束の繊維表面に1000℃でCをコーティングした。Type Sにも同様の方法でC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. 6に示す。およそ1～2μmの厚みのCコーティングが生成していることを確認した。

Table 3に，Cコーティングを実施していない繊維を用いたCMCも含め作製した1D-CMCの繊維含有率（V_f）および3点曲げ強度を示す。

CMCの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。ジルコニア系繊維の

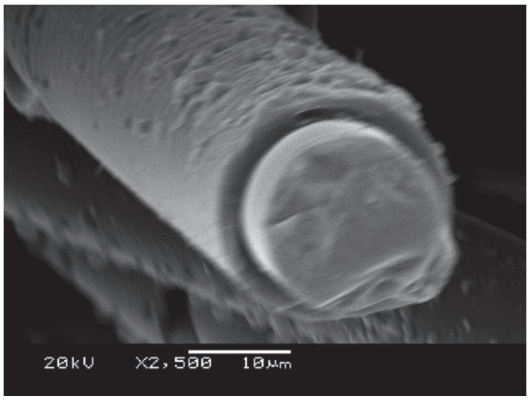


Fig. 6 SEM photograph of C-coated zirconia fiber obtained from Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)

Table 2 The preparation conditions and the tensile strengths of zirconia fibers as reinforcements

Precursor	Curing temperature/℃	Calcination temperature/℃ (atmosphere)	Fiber diameter/μm (Standard deviation)	Tensile strength/GPa (Standard deviation)
Zr-Y(0.1)・Al (0.1)・Si(0.1)-061	85	1000 (Air)	10.91 (1.79)	1.11 (0.41)
Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1)	95	1000 (N_2)	9.08 (2.98)	1.01 (0.69)
	125		8.75 (1.87)	1.20 (0.44)
	150		8.06 (1.67)	1.25 (0.54)
	200		8.28 (1.88)	1.15 (0.57)
Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)	125	1000 (Ar)	10.64 (2.94)	0.95 (0.29)
Type S	–	–	12.49 (0.98)	3.18 (0.87)

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

Table 3 Characteristics of 1D-CMC

1D-CMC	Precursor	Interphase	V_f*	Flexural Strength /MPa
CMC(ZB)-1	Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.1)-061	−	0.24	149
CMC(YSZ)-2	Zr-Y(0.1)・Al(0.1)・Si(0.01)-070+PCS(0.1)	−	0.29	62
CMC(ZB)-3	Zr-Y(0.1)-077+PCS(0.05)	C	0.22	199
CMC(YSZ)-4		C	0.26	137
Type S/SiC	PCS	C	0.31	674

密度は，各成分がそのまま酸化物として繊維中に含まれるとして，各成分の理論密度[10]を用いると，全て5.3～5.6の範囲内になる。これらは，本研究での焼成温度が低いことから，もう少し小さい値となることが予想され，本報告では繊維の密度は5g･cm^{-3}と仮定した。Type Sの密度は文献値[11]である3.1g･cm^{-3}とした。これにより，各CMC間で相対的にV_fが比較できる。一方，CMCの気孔率は，Fig. 1に示したように，作製過程でPIP法による緻密化する手法をとっており，マトリックスを形成するスラリー成分である無機粉末と含浸成分の前駆体からの無機成分の混合物の密度は測定できておらず，算出できていない。しかしながら，CMCの気孔率もCMCの特性におよぼす重要な因子であり，繊維の密度も含め，今後検討を進める。

まず，本研究の1D-CMCの作製方法および評価の妥当性を1D-SiC/SiCの曲げ試験で検討した。Fig. 7に，Type S/SiCの外観写真を示す。他の1D-CMCも同様に作製できた（Fig. 7）。3点曲げ試験用試料は2 mmφ×100mmの試料から2 mmφ×50mmの試料を2本切り出して作製した。ジルコニア系CMCでは試料直径は1.6-1.7mmに収縮していることを確認した。ジルコニア系CMCで収縮が起きたのは，プリフォーム作製用スラリーのマトリックス用微粉末の体積含有率が低いこと，前報[8]で明らかにしたように，PIPプロセスでミニコンポジット中に含浸し焼成してマトリックス化する前駆体のセラミック収率が，45%程度でPCSの1/2程度であること，に起因する。すなわち，ミニコンポジットを形成するジルコニア系マトリックスの密度は5g･cm^{-3}程度であると推定され，体積残留率は，密度が小さいSiC系と比べ格段に小さくなり，繊維軸方向には収縮できないため，直径方向の収縮になると考えられる。

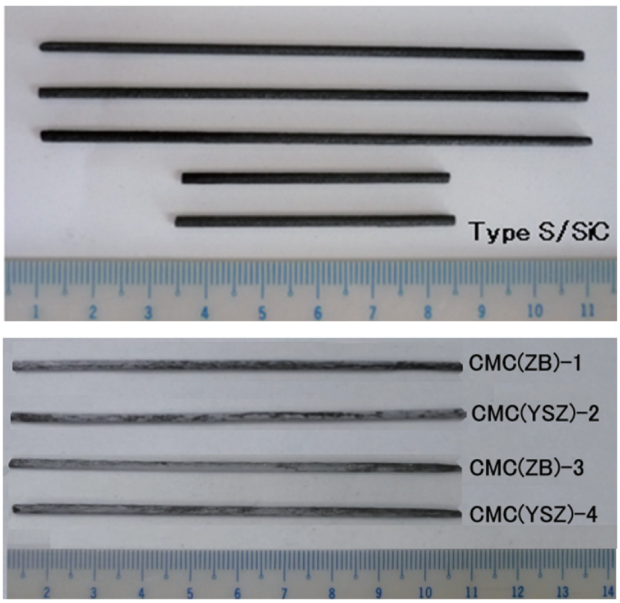


Fig. 7 Photograph of 1D-CMC

Fig. 8に，1D-SiC/SiCの3点曲げ試験の応力-歪曲線を示す。最大曲げ強度は，従来PIP法SiC/SiCで報告されている曲げ強度[11,12]と同等以上の値である700MPa以上を示し，繊維の引き抜けも十分起きていることを示している。すなわち，本研究におけるミニコンポジットの作製方法は1D-CMCの特性を評価するために適した方法であると言える。

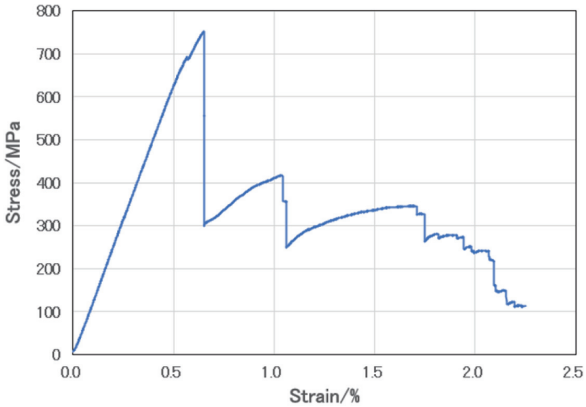


Fig. 8 Stress-strain curve of Type S/SiC

ジルコニア系繊維による1D-CMCの曲げ試験結果をFig. 9およびTable 3に示した。曲げ強度はType S/SiCと比較すると，かなり低い値を示しているが，その理由は以下のように考えられる。

まず，開発中のジルコニア連続繊維は，Type Sと比べ，繊維束のかさ密度が小さく（使用した連続繊維束は微小応力下で焼成して繊維の捲縮を修正する工程が未実施のためである），ミニコンポジット中のV_fを大きくすることが困難であり，実際，Table 3に示したように小さい値となっている。さらに大きな原因として，ジルコニア系繊維の強度がType Sと比べ，まだかなり小さいことも原因の一つと考えられ，今後，さらに繊維の強度改善を進めることが重要であることを示している。

しかしながら，本検討では，初期の目標であるジルコニア系CMCの曲げ強度300MPaに近い値を得ることができた。この達成のためには，繊維強度を2 GPa以上とすることと，界面層として炭素界面層を高温では消失させてギャップ界面層あるいは多孔質セラミックス層として機能させること[8]が必要であるが，ここで作製した

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.

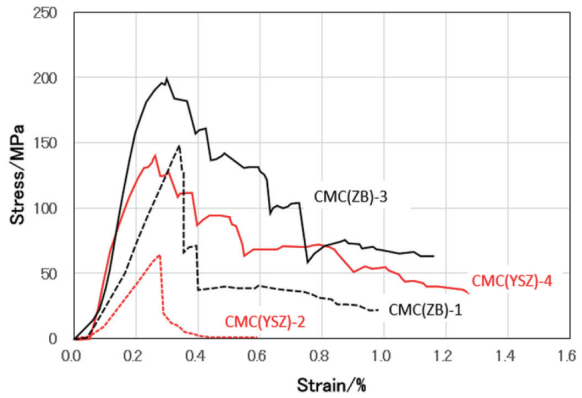


Fig. 9　Stress-strain curve of 1D-CMC using zirconia fibers as reinforcements

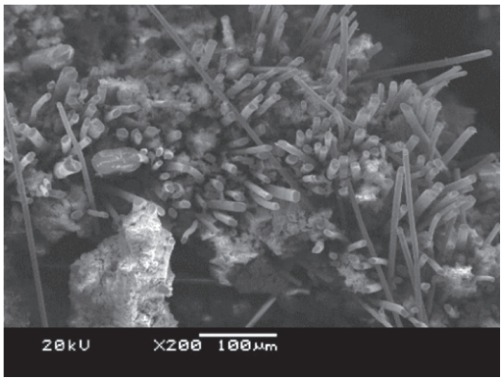
1D-CMCの曲げ試験から，C界面層の有効性が確認できた。

Fig. 10に，各1D-CMC の曲げ試験後の破断面のSEM写真を示す。C界面層を有するCMC(ZB)-3およびCMC(YSZ)-4では破断面に繊維の引き抜けが明瞭に観測でき，Fig. 9の応力-歪曲線の挙動とよく一致している。マトリックスも繊維間に十分充填されている。

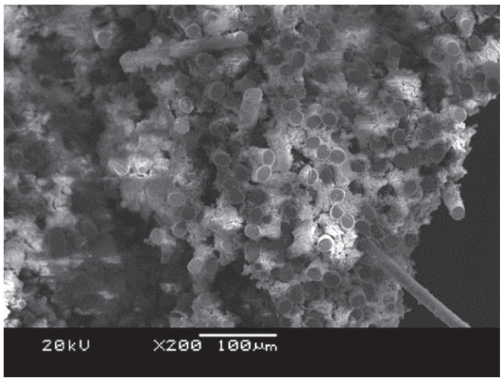
一方，C界面層なしのCMCでは，マトリックスの粉末に依存して繊維とマトリックスの間の固着の程度に差異が認められる。CMC(ZB)-1では，比較的繊維の引き抜けが観測され，これは，Table 3，Fig. 9で，比較的高強度であることと関係しているように見える。

CMC(YSZ)-2では繊維の引き抜けは観測されず，低強度で，破壊は脆性的であることと一致する。この現象は，きわめて興味深い。Fig. 11に示すように，繊維とマトリックス間の状態をもう少し詳しく観測すると，CMC(ZB)-1では繊維表面とマトリックスの境界は固着せず，むしろギャップができているように見える。一方，CMC(YSZ)-2では，繊維表面とマトリックスの境界では，YSZおよびYSZ前駆体ポリマーの熱分解物で形成されるマトリックスが繊維表面に固着していることがわかる。反応しているかどうかは判断できないが，脆性破壊の原因であると言える。

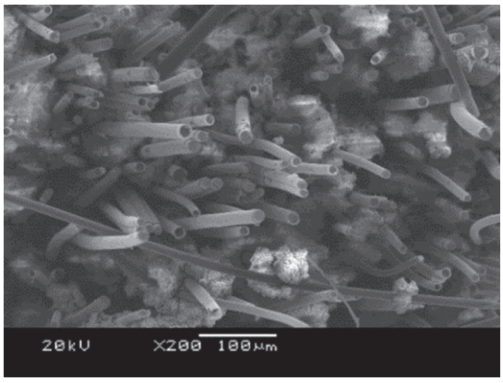
これらの結果は，上述したように，今後，SiC/SiCより耐熱性に優れた酸化物系CMCの開発の一つの方向性を示すギャップ界面層，あるいは多孔質界面層の開発にとって，きわめて有用な情報を与えた。すなわち，$BaZrO_3$が，ジルコニア系繊維と固着しにくいことを利用し，C界面層の存在下でより高温でマトリックスを焼結させたのち，ギャップ界面層，多孔質界面層に移行することで，高温でより高強度酸化物系CMCの開発が可能であると予想される。



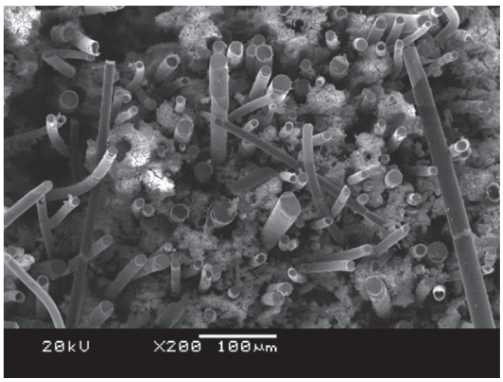
CMC(ZB)-1



CMC(YSZ)-2



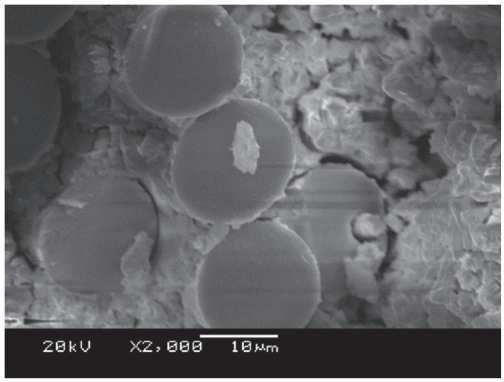
CMC(ZB)-3



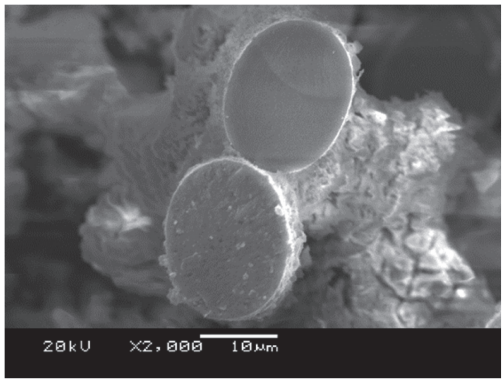
CMC(YSZ)-4

Fig. 10　SEM photographs of fracture surfaces of zirconia fiber 1D-CMCs

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.



CMC(ZB)-1



CMC(YSZ)-2

Fig. 11 SEM photographs of fiber/matrix interface of CMC (ZB)-1 and CMC(YSZ)-2

4．まとめ

超耐熱性酸化物系CMCの酸化物系強化繊維として開発中の乾式紡糸によるジルコニア系連続繊維の耐熱性の改善を，前駆体の分子設計および，不融化処理，焼成雰囲気などの最適化を行うことにより実施した。

この改良した繊維を用いて，1D-CMCであるミニコンポジットを，$BaZrO_3$(ZB)あるいは8YSZ微粉末（YSZ）スラリーとYSZ前駆体ポリマーを用いるPIP法により作製し，曲げ試験による評価を行い，以下の点を明らかにした。

・1D-SiC/SiCの曲げ強度が，従来報告されている結果以上の値を示し，本研究におけるミニコンポジット作製法の妥当性を確認した。
・C界面層を付与し，$BaZrO_3$およびYSZ前駆体ポリマーを用いるPIP法でマトリックスを形成した1D-CMC，CMC(ZB)，で室温曲げ強度200MPaを達成した。
・C界面層なしのCMC(ZB)で繊維とマトリックスの境界での固着が抑制されることを見出し，耐熱性CMCの実現の可能性を見出した。

今後は，より高温での繊維の耐熱性を実現し，マルチホールノズル紡糸での高強度繊維量産プロセス開発を実施し，1D-CMCおよび2D-CMCの作製と特性評価を行い，ジルコニア系繊維を強化繊維とする酸化物系CMCの実用性評価を行う予定である。

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, 大田祐太朗, 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, 新関智丈, 牛田正紀, 西川紘介, 粂田和弘, 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, 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) 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.
(10) Yibin Xu, Masayoshi Yamazaki, and Pierre Villars: Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material, Jpn. J. Appl. Phys., Vol 50 (2011) 11RH02.
(11) 梅澤正信, PIP法によるSiC連続繊維/SiCマトリックス複合材の開発, セラミックス, Vol. 34, No. 4 (1999), pp. 294-297.
(12) 佐藤光彦, チラノ繊維の開発とセラミックス基複合材料への応用, 日本複合材料学会誌, Vol. 25, No. 1 (1999), pp. 9-15.

Download service for the GTSJ member of ID , via 216.73.216.196, 2025/07/12.