

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)

Development of Oxide/Oxide Composites Using Continuous Zirconia Fiber as a Reinforcement (2)

長谷川 良雄*¹
HASEGAWA Yoshio秦 青*¹
QIN Qing鉄井 利光*¹
TETSUI Toshimitsu久保田 勇希*²
KUBOTA Yuki

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, using improved C-coated continuous zirconia fibers as reinforcements, CMCs with BaZrO₃-matrix or YSZ-matrix were prepared. Mechanical characterization and structural analysis of CMCs heat-treated over 1400°C to increase the sinterability of the matrix were performed to investigate the effect of fiber and matrices soundness on CMC properties. And, by evaluation of the super environment resistance of CMCs, the practicability of oxide-oxide composites was examined.

キーワード：ジェットエンジン, ジルコニア連続繊維, 酸化物系複合材料, ジルコニア系マトリックス, 機械的特性, 耐環境性

Key words : Jet Engine, Continuous Zirconia Fiber, Oxide/Oxide Composites, Zirconia Matrix, Mechanical Property, Super Environment 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, 2002年にSiとCの比率を化学量論組成に近づけ結晶性を高めたSiC繊維が開発されると, 高温でも十分な耐久性を示す高性能なCMC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。更なるジェットエンジンの性能向上には, より高温で使用できるセラミックス基複合材料の開発が必要である。

1400°C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, 例えば, アルミナ系複合材料の研究開発が進められている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾が,

改良されたとは言え, 繊維そのものの耐熱性が1200°C程度であり, 1100°Cでの引張り強度170MPa程度が得られているに過ぎない。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, BaZrO₃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ており⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾, BaZrO₃をマトリックスとする大幅な耐熱性向上が期待できる酸化物系複合材料を開発することを目的として研究開発を進めている。

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行い, 高温での結晶成長を抑制できる易紡糸性の前駆体ポリマーの乾式紡糸法により, 連続繊維の量産化のための基本プロセスを開発し報告した^{(9),(10)}。開発中のジルコニア連続繊維も, 1300°C程度以上では強度の下が起ることなどの課題の克服が十分できてはいないが, CMC強化繊維として用いるためのジルコニア連続繊維量産の基本プロセスの開発ができたこと, さらに, 複合化に必須の効果的な界面層を, 繊維表面に炭素をコーティングすることで形成し, 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, 一次元強化複合材料 (1D-CMC) であるミニコンポジットを作製し確認できた^{(9),(10)}。さらに BaZrO₃あるいはY₂O₃安定化ジルコニア (YSZ) 微粉末

原稿受付 2022年10月21日

査読完了 2023年6月22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

* 2 (株)IHIエアロスペース
〒370-2307 富岡市藤木900
E-mail: yuki-kubota@iac.ihico.jp

スラリーとYSZ前駆体ポリマーを用いるポリマー含浸焼成法 (PIP法) により作製したミニコンポジットの曲げ強度の測定により, BaZrO₃をマトリックスとするミニコンポジットで室温曲げ強度200MPaを達成した^{(9),(11)}。

本研究では引き続き1D-CMCの作製を行い, PIPプロセスの最適化を行い, さらに二次元強化複合材料 (2D-CMC) を作製し, 強度測定, 構造解析により, 繊維および界面層の健全性, さらに, マトリックスの焼結性と特性の関係を調べた。耐環境性評価結果と合わせて, 酸化物系CMCの実用性を検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 ミニコンポジットの作製

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得られた繊維を使用した⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。

使用した繊維は, 各金属アルコキッドを原料として合成した繊維前駆体ポリマーの組成, 添加元素 (M) の種類と, さらに各元素の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) と表記した。前報⁽¹¹⁾で報告した, SiCを生成するポリカルボシラン (PCS) を添加した前駆体から合成したY₂O₃安定化ジルコニア繊維は, Zr-Y (Y/Zr) · PCS (Si/Zr) のように表記した。

使用した繊維の焼成条件と室温引張強度をTable 1に示す。各ジルコニア系繊維径はいずれも10 μm程度を示しており, 引張強度も各繊維間で著しい差はない。CMCの強化繊維として, クリープ試験を含む引張試験用1D-CMCとエロージョン試験用2D-CMCについてはZr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)を用いた。曲げ試験用には3種類の繊維をそれぞれ用いて1D-CMCをほぼ同数本作製し, 区別することなく評価に用いた。Type S (NGSアドバンストファイバー(株)製Hi-Nicalon Type S)⁽¹¹⁾は比較用として用いた。

合成したジルコニア系繊維束を用いて, 一次元強化複合材料であるミニコンポジット (1D-CMC) を既報⁽¹¹⁾のFig. 1に示した方法で作製した。

Table 1 The calcination conditions and the tensile strengths of fibers as reinforcements

Fiber	Calcination temperature/°C (atmosphere)	Fiber diameter / μm	Tensile strength/GPa
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · Si (0.1)	1000 (Air)	10.91	1.11
Zr-Y (0.1) · Al (0.1) · PCS (0.1)	1000 (N ₂)	9.08	1.01
		8.75	1.20
		8.06	1.25
		8.28	1.15
Zr-Y (0.1) · PCS (0.05)	1000 (Ar)	10.64	0.95
Type S	-	12.49	3.18

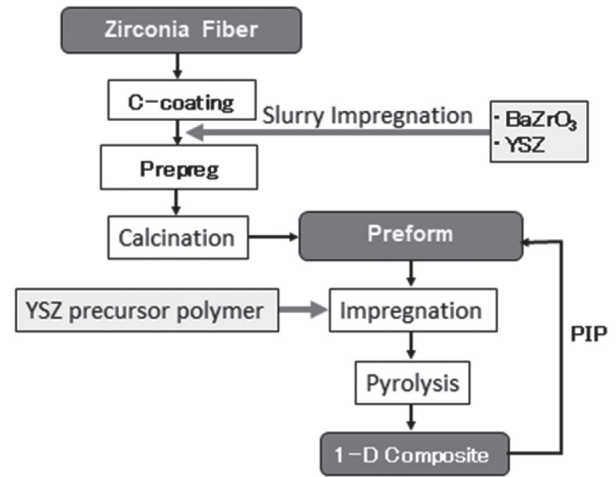


Fig. 1 Fabrication process of CMC

まず, マトリックスと繊維表面との強固な結合を起ささないようにするための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⁽⁸⁾で行った。すなわち, 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。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, BaZrO₃ (ニッキ(株)製ZB-103JM-A) あるいは8 mol% Y₂O₃安定化ZrO₂(8YSZ)微粉末 (スターファイヤー社製SL-455) を, 前者は60wt%, 後者は75wt%になるように調製したスラリーを繊維束に含浸させ, 直径2 mm, 長さ約100mmの丸棒に成型した。スラリー調製のための分散媒は, BaZrO₃については, 5 mol% Y₂O₃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50wt%キシレン溶液, 8YSZについては水を用いた。

成型プロセスは, Fig. 2に示したように, 内径2 mm, 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, 1000°Cで焼成した後, アルミナチューブを除去してプリフォームとした。

また, 長さ200mmのアルミナチューブを用いて, 直径2 mm, 長さ約200mmの丸棒も作製した。

その後, 5 mol% Y₂O₃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⁽¹¹⁾。減圧下で前駆体溶液を含浸させた後, 85°C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乾燥する工程を4回繰り返したのち焼成するプロセスを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。焼成温度は1000°Cとした。また, 焼成雰囲気はすべてAr雰囲気とし, 1D-CMC中

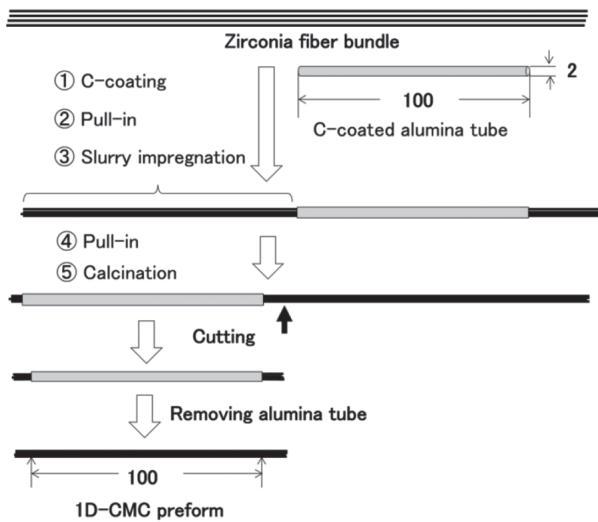


Fig. 2 Fabrication process of 1D-CMC preform

にごくわずかに炭素を残留させた。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まず確認し、その後、後述する耐環境性評価のためにより高温での焼成を行った。

ジルコニア系ミニコンポジットは、プリフォーム作製時に用いたマトリックス用微粉末、BaZrO₃、8YSZに関連付けて、それぞれCMC(ZB)、CMC(YSZ)と呼ぶ。

また、比較用にType Sを用いて1D-CMC(SiC/SiC)を作製した。C界面層を付与後、SiC微粉末(株ニラコ製SiC粉末 (<0.5 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%のスラリーを用い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¹²⁾。焼成はすべて、Ar雰囲気中で1000℃とした。以後、Type S/SiCと呼ぶ。

さらに、ジルコニア繊維強化/SiC複合材料として、本研究のジルコニア系連続繊維を用い、マトリックスをType S/SiCと同様にSiCとした1D-CMCも作製し、1D-CMCにおよぼすマトリックスの影響の検討用とした。以後、CMC(SiC)と呼ぶ。

2.2 二次元強化複合材料の作製

1D-CMCの作製で最適化した条件で、二次元強化複合材料(2D-CMC)の作製を、Table 1のZr-Y(0.1)·Al(0.1)·Si(0.1)を前駆体とする大気中、1000℃焼成繊維を用い、基本的にはFig. 1の方法で行った。

ジルコニア繊維束を200tex程度に調整し、1D-CMC用の炭素コーティングと同様の条件で、炭素コーティングを行い、これを平織りを模擬した0°/90°に配列したのち、スラリーを塗布含浸後、3枚をバギング法で積層し、プリプレグとした。スラリーは、BaZrO₃または8 mol%

Y₂O₃安定化ZrO₂(8YSZ)を用い、ミニコンポジット用スラリーと同様の方法で調製した。

その後、プリプレグをSUS製の治具で挟んで厚さ2.5mmあるいは3mmのスペーサーを用いてその厚さまで加圧固定して、真空中1200℃まで200℃・h⁻¹で昇温し、1時間熱処理してプリフォームとした。使用するジルコニア系繊維は、1300℃以上では強度が低下してしまうため^{(9),(10)}、焼成温度は1200℃とした。その後、1D-CMCと同様の方法で、5YSZ前駆体ポリマーを用いたPIP法により、真空中1200℃で熱処理を繰り返して緻密化した。

Fig. 3に、2D-CMC製造プロセスの概略を示す。

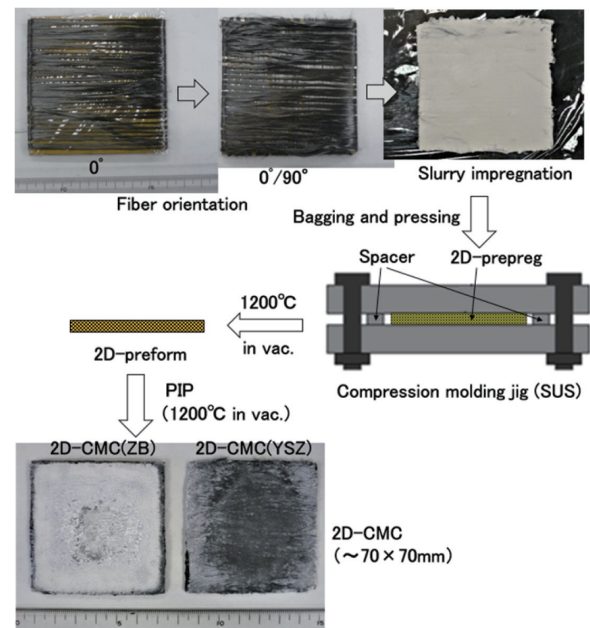


Fig. 3 Fabrication process of 2D-CMC

2.3 複合材料の評価方法

得られ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、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。

引張試験は、Fig. 4に示すようなアルミ製タブ付き引張り試験片¹³⁾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。

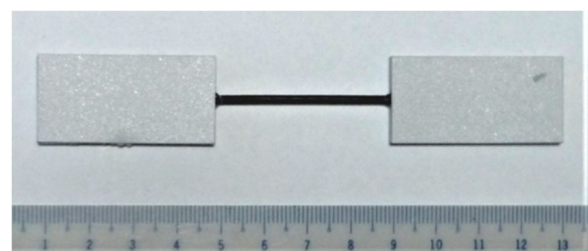


Fig. 4 Tensile test piece with aluminum tabs

耐環境性評価は、ミニコンポジットについては、1000℃で焼成したものを、さらにAr中、1400℃あるいは1500℃で0.5時間処理したものを用い、以下の評価を行った。

高温曲げ試験は、JFCCのインストロン社製万能強度試験機4507を用いて、大気中、室温および1200℃、1400℃、1500℃で、支点間距離30mm、クロスヘッド移動速度0.5mm・min⁻¹で3点曲げ試験を行った。

酸化雰囲気暴露試験は、JFCCの(株)モトヤマ製SUPER BURN SBH-2025で酸化雰囲気暴露を行った。暴露条件は大気中、10℃・min⁻¹で1400℃あるいは1500℃まで加熱し、1時間保持とした。

水蒸気雰囲気暴露試験は、Fig. 5に示すJFCCの熱処理装置により、1400℃あるいは1500℃で、80vol%H₂O+20vol%Ar雰囲気中で1時間暴露して行った。昇降温は昇温速度5℃・min⁻¹とし、Ar雰囲気下で行った。

これら雰囲気暴露後の試料は、質量変化の評価と、上記の室温曲げ試験、引張試験、およびSEMによる観察を行った。

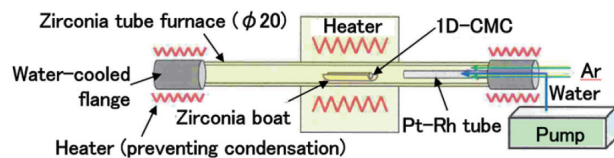


Fig. 5 Apparatus for water vapor exposure test

クリープ試験は、Fig. 4に示したアルミ製タブ付き試験片を、約200mmのミニコンポジットを用いてチャック間距離>120mmになるように作製し、JUTEMの極超高温疲労試験機2号機 (INSTRON社製 8502型) および東伸工業(株)製局部加熱炉を用いて行った。試験は大気中で、昇温速度20℃・min⁻¹で1000、1200あるいは1400℃まで加熱し、試験荷重約20N～40Nで実施した。

以上の1D-CMCに関する評価結果を用い、繊維の耐熱性、マトリックスの焼結性および界面層の健全性と特性の関係を調べ、耐環境性、実用性の可能性について検討した。

2D-CMCに関しては、エロージョン試験を、JUTEMの石川島播磨重工業(株)製エロージョン試験機を用い、超高温に加熱したプラズマ状のガスを高速で供試体に吹き付けて材料表面の損耗を評価した。試験条件は、直流アーク加熱 (20KW) で、窒素流量40L・min⁻¹、酸素流量40L・min⁻¹、ノズル (φ75) からの距離50mm、温度は、2D-CMC(ZB)は1963℃、2D-CMC(YSZ)は1846℃で、照射時間は180秒とした。

また、マトリックスの焼結の程度確認と、2D-CMCのエロージョン試験の比較用として、BaZrO₃焼結体を作製した⁽⁷⁾。造粒粉を金型を用いて縦横 50mm厚さ 3mmの平板に一軸成形し、CIP成形後、1000–1750℃で焼成した。得られた成型体の相対密度測定を行い、エ

ロージョン試験に供した。さらに、Type Sの8枚朱子織織布 (NGSアドバンスファイバー(株)製) を用いた、2D-Type S/SiCも作製し、比較用のエロージョン試験を実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 ミニコンポジットの基本特性

本研究のミニコンポジット作製方法は、Fig. 1およびFig. 2に示した方法で作製し、室温での曲げ強度は、C界面層を付与した場合、200MPaを示す可能性が確認されている⁽²⁾。本研究では、室温での曲げ強度とともに引張強度の測定を行い、1D-CMCの強度発現メカニズムを精査した。

まず、1000℃焼成後の試料をより高温で再焼成したミニコンポジットについて引張試験を行い検討した。結果を、Type S/SiCと比較してTable 2に示す。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。

Table 2 The heat-treatment temperature and the tensile strengths at room-temperature of 1D-CMCs

1D-CMC	Heat-treatment temperature/℃ (Atmosphere)	V_f	Tensile Strength/MPa
CMC(ZB)-30	1000 (Ar)	0.24	19.1
CMC(ZB)-31	1400 (Ar)	0.27	175.3
CMC(YSZ)-34	1000 (Ar)	0.32	78.4
CMC(YSZ)-36	1400 (Ar)	0.30	86.6
Type S/SiC	1000 (Ar)	0.31	329.0

Fig. 6に、引張り試験の応力-歪曲線を示す。Fig. 7にはType S/SiCの応力-歪曲線を示す。

Fig. 6のジルコニア系ミニコンポジットの引張り強度は、CMC(ZB)-30以外は80MPa程度以上の値を示した。CMC(ZB)-30の応力-歪曲線は、繊維間のマトリックスの焼結が十分ではなく強度が発現できていないことを示唆している。その他の試料については、Type S/SiCの引張り強度が300MPa以上の値を示し、すでに報告している曲げ強度670MPa以上の値⁽²⁾との比較から、やはり、曲げ強度は200MPa程度には達していることを示している。特に、1400℃処理試料では、いずれも1000℃処理の場合より引張強度は増加しており、CMC(ZB)-31では顕著で、曲げ強度は300MPaに達すると予想できる。

Fig. 8には各試験片の強制破面のSEM写真を示した。これらの結果から、1000℃処理1D-CMCの場合は、繊維の引き抜けは明瞭に観測され、繊維の劣化も見られないが、マトリックスの焼結は不十分であることがわかる。これが、引張試験において低強度であることの原因と考えられる。一方、1400℃処理試料では、1000℃処理試料と比べ、マトリックスの焼結は進んでいるように

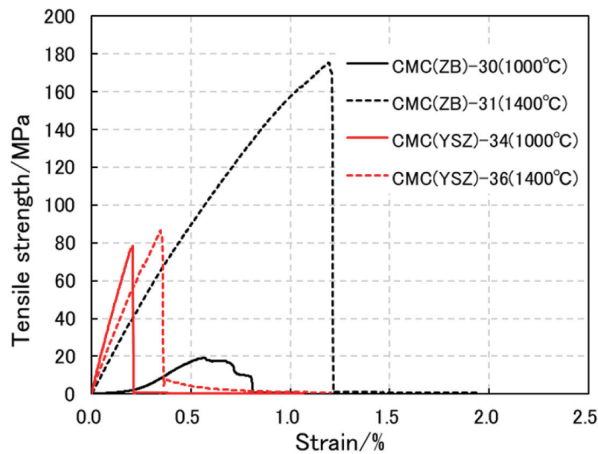


Fig. 6 Stress-strain curve of 1D-CMC

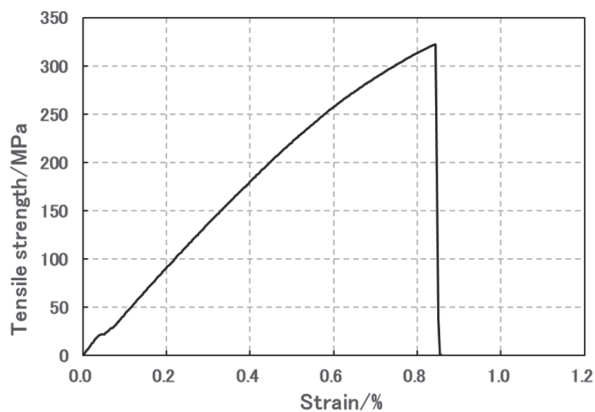
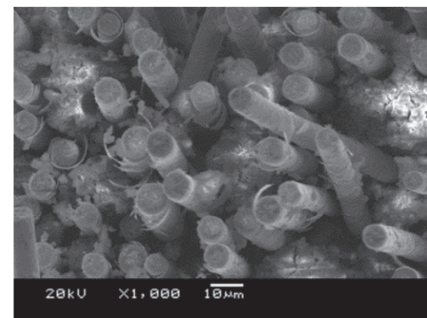


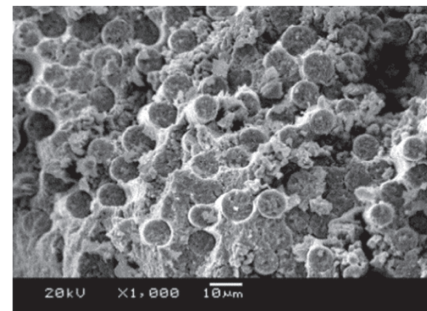
Fig. 7 Stress-strain curve of Type S/SiC

見える。特にCMC(ZB)-31(1400°C)では顕著である。しかも、CMC(ZB)-31(1400°C)の繊維は繊維中に気孔が生成しているように見え、劣化していることが明瞭である。したがって、この試料が最も大きな引張強度を示したということは、1D-CMCの強度に対するマトリックスの焼結が大きく影響していると考えられる。一方、CMC(YSZ)-36(1400°C)の場合は繊維の劣化は明確に観測されていないが、CMC(ZB)-31(1400°C)のような強度の向上が見られないのは、YSZマトリックスの焼結が進んでいないからであると推察できる。

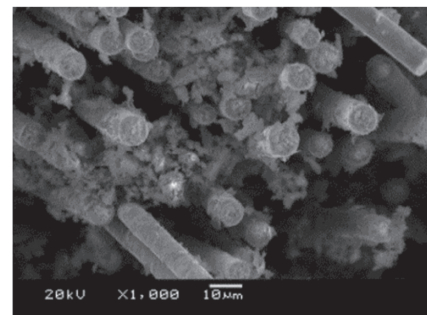
また、比較のためにジルコニア系繊維を強化繊維として、Type S/SiCと同様にマトリックスをSiCとしたCMC(SiC)-21(1000°C)の場合には、 V_f が0.15程度にもかかわらず200MPaには達しないものの115MPa程度の曲げ強度を示し、やはりマトリックスの焼結の程度が強度に大きく影響することを示した (Fig. 8)。これらの結果は、CMC(ZB)-31(1400°C)がType S/SiCと同様の非脆性的な破壊挙動である応力-歪曲線を示し、破断面において繊維の引き抜けも起きていることから、高強度化がマトリックスの緻密化で向上できれば、高靱性酸化物系CMCの実現の可能性があることを示している。



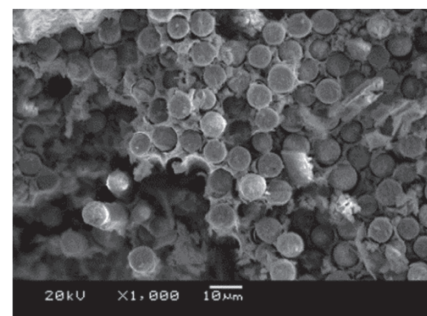
CMC(ZB)-30(1000°C)



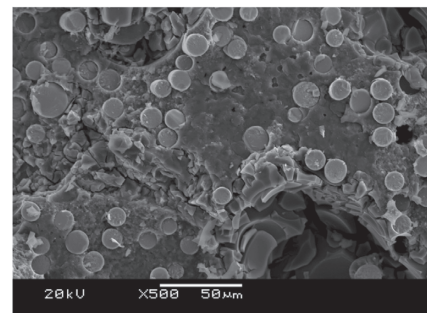
CMC(ZB)-31(1400°C)



CMC(YSZ)-34(1000°C)



CMC(YSZ)-36(1400°C)



CMC(SiC)-21(1000°C)

Fig. 8 SEM photographs of fracture surfaces of zirconia fiber 1D-CMCs heat-treated at 1000°C and 1400°C

3.2 ミニコンポジットの高温暴露特性

上述したように、特にBZ系ではミニコンポジット作製時の最終熱処理温度の上昇に伴い強度の増加が確認された。そこで、1000℃で焼成された1D-CMCについて、さらに高温で熱処理を行った試料の室温曲げ試験を行うとともに、高温暴露後の質量変化を観測し、耐環境性も評価した。Table 3に1D-CMCの最高暴露温度、雰囲気、質量変化および室温曲げ強度を示す。

Table 3 The flexural strengths at room-temperature of 1D-CMCs after exposure test at high temperatures in various atmospheres

ID-CMC	V _f	Exposure temperature/°C (Atmosphere)	Mass change rate /%	Flexural strength / MPa
CMC(ZB)-8	0.14	1000 (Ar)	-	34
CMC(ZB)-24	0.22	1300 (Ar)	-0.04	35
CMC(ZB)-25	0.20	1350 (Ar)	-0.72	45
CMC(ZB)-27	0.14	1400 (Ar)	-2.18	31
CMC(ZB)-29	0.15	1450 (Ar)	-3.46	41
CMC(ZB)-32	0.27	1500 (Ar)	-2.67	252
CMC(ZB)-14	0.12	1400 (Air)	-2.18	77
CMC(ZB)-15	0.11	1500 (Air)	-2.48	121
CMC(ZB)-16	0.12	1400 (Water vapor)	-2.88	65
CMC(ZB)-18	0.12	1500 (Water vapor)	-2.35	139
CMC(YSZ)-10	0.11	1000 (Ar)	-	71
CMC(YSZ)-43	0.25	1500 (Ar)	-2.48	32

曲げ強度 σ は、ミニコンポジットの断面がほぼ真円であり、以下の式より算出した。

$$\sigma = 8LF / (\pi D^3)$$

ここで、Lは支点間距離、Fは試験片が破壊したときの最大荷重である。

これらの暴露試験後の1D-CMCの室温における曲げ強度の測定結果から、マトリックスにBaZrO₃および5YSZ前駆体ポリマーの熱分解物を使用した場合、1500℃でいずれの雰囲気でも強度が著しく増加することが分かった。一方、マトリックスに8YSZ粉末のスラリーを用いた場合には、1500℃での強度の増加は観測されなかった。Ar雰囲気での高温暴露後の曲げ強度変化と密度変化をFig. 9に示す。大気および水蒸気暴露では、Table 3に示すように、1400℃ですでに強度増加が観測されている。この理由は、Fig. 10に示したように、BaZrO₃成型体は1000℃以上で徐々に焼結が進み、1500℃で相対密度がほぼ80%に達していることが確認できたこととよく一致する。すなわち、BaZrO₃をマトリックス中に含有するCMCで曲げ強度が増加するのは、マトリックス強度が増加するためと推定される。一方、8YSZの場合は、おそらく焼結温度がより高温側にシフトしているため、まだ強度増加が起こっていないものと推定される。

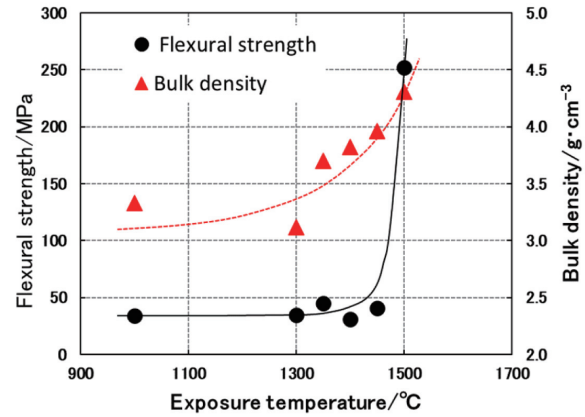


Fig. 9 The flexural strength and bulk density of 1D-CMCs heat-treated up to 1500°C in Ar atmosphere

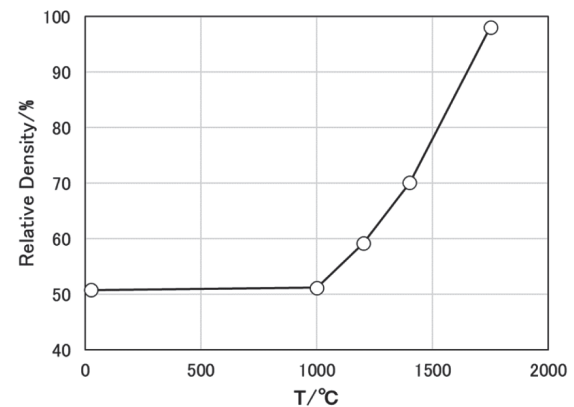


Fig. 10 The relationship between the relative density and the heat-treatment temperature of BaZrO₃ compact in air

これらの結果は、Fig. 6の引張り強度の増加とも矛盾しない。応力-歪曲線は、既に報告している1000℃焼成のミニコンポジットと同様¹¹⁾に非脆的な破壊挙動を示し、破断面では繊維の引き抜けも起きており、上述した通り高靱性酸化物系CMCの実現の可能性を確認できた。すなわち、1D-CMC(ZB)で示されたように、現状のCMCでは、まずマトリックスの焼結性を高めることが高強度CMCの実現にとって重要である。質量変化の測定から、おそらく遊離の炭素による酸化物のわずかな還元反応以外はなく、耐環境性に優れていることも確認できた。

以上の結果から、1D-CMCの高温特性は、マトリックスの焼結の程度に依存することが示唆されたので、次に、高温曲げ強度と耐クリープ特性の評価を行った。

まず、上述したAr中1500℃で焼成し室温の曲げ試験で高強度を示した試料と同条件で作製したCMC(ZB)-33の、1400℃高温曲げ試験前後の外観を、Fig. 11に示す。この試料に限らず、いずれの試料も治具の圧子の荷重0.245N以下で破壊、あるいは湾曲し、その強度は5 MPa以下と推定された。破断せずに治具の最大変位まで湾曲する挙動は、ZB系およびYSZ系CMCの両方で、曲げ試験温度1200℃、1400℃、1500℃のいずれの温度でも確認

された。すなわちマトリックスの軟化による塑性変形が確認された。一方、マトリックスがSiCのCMC(SiC)では、1400℃処理後の試験片は1400℃での曲げ試験が可能となり、41.7MPaの曲げ強度を示した。しかしながら、マトリックスがSiCおよびCの結晶成長を起こす1500℃処理後の試料では圧子の荷重のみで湾曲し、塑性変形が起きた。これらの結果から、1D-CMCの軟化はマトリックスの結晶粒と界面構造に起因することは明らかである。

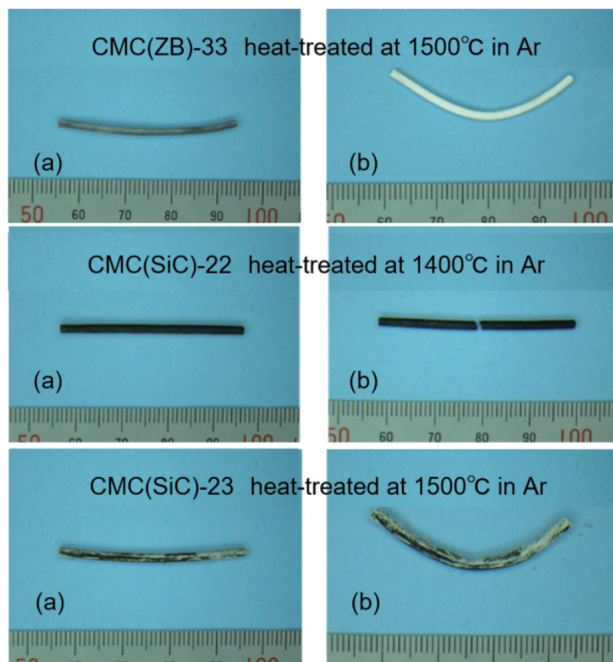


Fig. 11 The photographs of 1D-CMC (a) before and (b) after three-point bending tests at 1400℃ in air

1D-CMCの高温クリープ試験は、Table 4の条件で、長さ200mm程度で作製したミニコンポジット(1D-CMC-200)をFig. 4と同様にアルミ製タブを付加し行った。Table 4に示した以外のミニコンポジットの場合には試験開始前にタブから抜け落ちたり破断したため試験できなかった。荷重は、Fig. 6に示したように、CMC(YSZ)の室温引張試験で、比例限界応力が20MPa程度であったため、10～20MPaに相当する20あるいは40Nとした。

その結果、1000℃では20N、8.5MPaで10時間破断することなく応力負担でき、40Nでは荷重負荷数秒後で破断した。

したがって、1000℃までは複合材としての機械特性

Table 4 The results of creep tests for 1D-CMCs(YSZ) in air

1D-CMC	T/℃	Load/N	Time to rupture/h
CMC(YSZ)-200-06	1000	20	>10
CMC(YSZ)-200-10	1000	40	0.001
CMC(YSZ)-200-14	1400	20	0.001

を示すことが示唆されたが、1000℃、8.5MPa、10時間におけるひずみは0.4%となり、これはCMCとして非常に大きなひずみ量である。例えば、SiC/SiCの場合、0.4%ひずみを発生させるのに必要な条件として1200℃、110MPaでおおよそ1000時間となる^{(14),(15)}。

したがって、やはり本研究の1D-CMCの耐熱性が低い原因は、1D-CMCの軟化による塑性変形であり、マトリックスの焼結性不足、さらには繊維の耐高温特性が低いことにあると言える。この二点が今後の検討課題である。

3.3 二次元強化複合材料の耐エロージョン特性

Table 5にエロージョン試験結果を示す。BaZrO₃焼結体は、熱衝撃により割れて飛散してしまい測定不能であったが、2D-CMCについては測定可能であった。Fig. 12に示すように、1200℃で焼成されたZB系、YSZ系CMCは、試験温度がZB系では1900℃を超え、YSZ系では1800℃を超えているが顕著な表面損耗は確認されなかった。また、1600℃以上の温度域では、SiC系CMCはActive酸化により非常に激しい表面損耗が生じるが、ジルコニア系では高い耐損耗特性を示すことが分かった。

Table 5 The results of erosion tests for 2D-CMCs

2D-CMC	Surface temperature/℃	Weight loss/%	Erosion amount/mm
2D-CMC(ZB)-4	1963	0.29	0.20
2D-CMC(YSZ)-5	1846	0.24	0.02
2D-Type S/SiC	1634	1.03	0.07

これらの結果から、1200℃処理2D-CMC(ZB)、CMC(YSZ)では、試験温度が2D-Type S/SiCよりはるかに高い1800℃以上でもエロージョン量は小さく、YSZ系では損耗速度は 9.7×10^{-5} mm/sであった。また、予備検討で作製した1000℃焼成CMCでは試験中に変形する現象が観測されたため、本試験では焼成温度を1200℃としたCMCを用いたため変形せず、それぞれ1900℃、1800℃以上でも形状を維持できたことから、マトリックスの軟化する温度も向上していることが明らかとなった。2D-CMC(ZB)では、試料厚みが2D-Type S/SiCの3倍程度となったのは、焼成温度よりさらに高温に曝されることにより、BaZrO₃ではさらに焼結が進み、厚み方向に収縮したことを示している。

1D-CMCの高温での評価試験から、マトリックスの焼結性の低さ、およびジルコニア系繊維の耐熱性の低さが明らかとなったが、実用的な2D-CMCにとっても同様の課題が解決されなければならないことは明らかで、解決できればさらに耐エロージョン性の向上が期待できる。

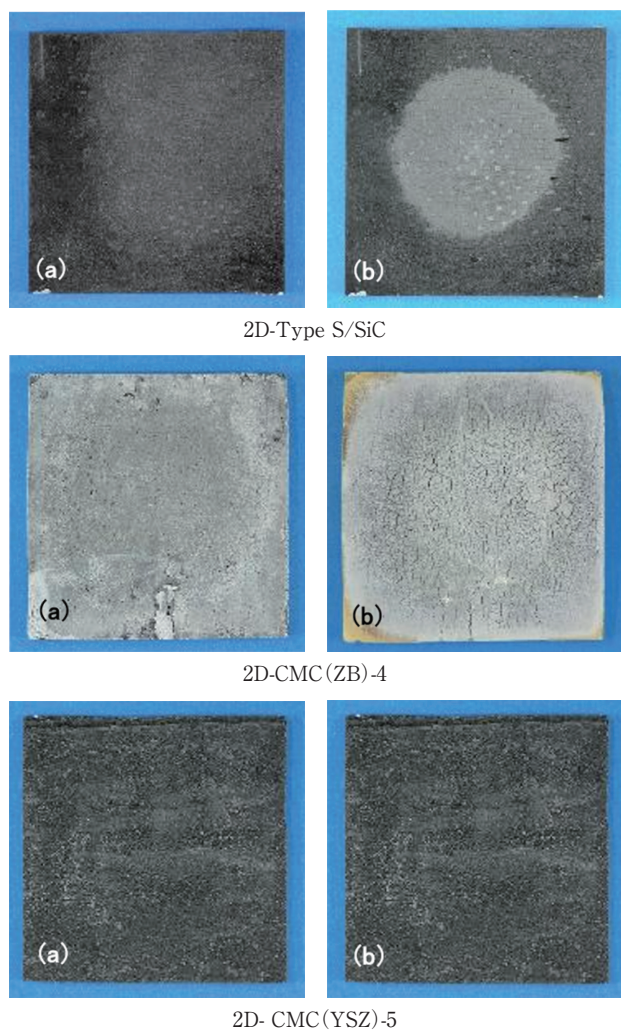


Fig. 12 The photographs of 2D-CMC (a) before and (b) after erosion tests

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ジルコニア系連続繊維を用いて、1D-CMCと2D-CMCを、 BaZrO_3 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（バギング+PIP）法により作製し、最終熱処理温度を高くしマトリックスの焼結性を高め、基本特性と耐環境性を評価し以下を明らかにした。

- ・1400℃処理1D-CMCで室温引張強度180MPa達成。
- ・1500℃処理1D-CMCの室温曲げ強度250MPa以上確認。
- ・1D-CMCの1500℃までの大気および水蒸気暴露試験で質量変化がほぼないことを確認。
- ・1200℃処理2D-CMCの耐エロージョン性は、SiC/SiCよりはるかに高温まで維持されることを確認。
- ・高温での機械的特性は1000℃を超えると軟化による塑性変形により低下。

いずれもマトリックスの焼結性と繊維の耐熱性に関連付けることができ、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の必要性も明らかにできた。

今後は、さらに繊維の耐熱性を改良し、CMC化する

マトリックスの焼結性を高めるための組成および製造プロセスの最適化を行い、酸化物系CMCの実現を目指す。

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) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 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.
- (11) 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.
- (12) 長谷川良雄, 小堀武夫, 非電子線不融化による第4世代SiC繊維(3), 第40回無機高分子研究討論会講演要旨集 (2021) pp. 61-62.
- (13) 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.
- (14) A. G. Evans and C. Weber, Creep damage in SiC/SiC composites, Materials Science and Engineering, A 208 (1996) pp. 1-6.
- (15) 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.