┃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(3)

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

長谷川 良雄<sup>\*1</sup> HASEGAWA Yoshio

秦青<sup>\*1</sup> QIN Qing

**早川 敏之**<sup>\*2</sup> HAYAKAWA Toshiyuki 山岸 英明<sup>\*2</sup> YAMAGISHI Hideaki TETSUI Toshimitsu 粂田和弘<sup>\*2</sup>

鉄井 利光<sup>\*1</sup>

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<sup>(1)</sup>。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℃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

原稿受付 2023年10月30日 查読完了 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 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<sup>(2)-(4)</sup>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、 BaZrO<sub>3</sub>がSiCよりも高温で耐酸化性、高強度を示すこ とを見出し<sup>(5)-(7)</sup>、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BaZrO<sub>3</sub>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 BaZrO<sub>3</sub>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<sup>(8),(9)</sup>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 用いて、BaZrO<sub>3</sub>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℃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程度を達成している<sup>(5),(7)</sup>。

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<sup>(0),(1)</sup>。

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(ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 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<sup>(12,03)</sup>、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<sup>(11)</sup>で,ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>系 CMCは、高温での機械的特性が1000℃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BaZrO<sub>3</sub>系のCMC<sup>(5)-(7)</sup>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、BaZrO<sub>3</sub>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、 BaZrO<sub>3</sub>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が有機溶媒 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<sup>(8)-(11)</sup>。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<sup>(14)</sup>。NIMSでの高耐熱性繊維開発の基礎研究<sup>(8),(9)</sup> 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、BaZrO<sub>3</sub>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<sup>100,111</sup>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<sup>III</sup>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<sup>(4)</sup>。

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SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成する化合物
  SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>=0.5/99.5-10/90, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>=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SiO<sub>2</sub>以 外にホウ酸アンモニウムを原料とするB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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 ~200µm)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、 ≧100m/ボビンで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ZrO<sub>2</sub>/ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=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)<sup>(1)</sup>を用い た。これらの繊維を用いて、1D-CMCを既報<sup>(0),(1)</sup>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150mL・min<sup>-1</sup>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,150mL・min<sup>-1</sup> 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(ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=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 2 mm、長さ約100mmの丸棒に成型した。成型は、内 径 2 mm、長さ約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℃・h<sup>-1</sup>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<sup>(11)</sup>。

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 (ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=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<sup>(11)</sup>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℃・h<sup>-1</sup>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-ZrO<sub>2</sub>/ ZrO<sub>2</sub>(マトリックス組成)-焼成温度,と表記する。得 られた1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-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<sup>100</sup>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(㈱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アドバンストファイバー(㈱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%のスラリーを含侵してプリフォー 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<sup>(10)</sup>。焼成は, Ar雰囲気で,200℃・h<sup>-1</sup>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,と表記する。



Fig. 3 Photograph of 1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-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≥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、(㈱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℃以上 での焼成温度依存性,1300℃で焼成した繊維の1300℃で の暴露時間依存性(暴露時間には1300℃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℃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・min<sup>-1</sup> で行った。曲げ強度 $\sigma$ (MPa)と見かけの曲げひずみ $\varepsilon$ (%)の算出は以下の式により算出した。

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

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<sup>(11),16</sup>を作製し、チャック間距離40mm、クロスヘッ ド移動速度2mm・min<sup>-1</sup>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。

#### 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SiO<sub>2</sub>やB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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·min<sup>-1</sup>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℃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

Fiber precursor	Oxide composition (weight ratio)			Number of holes in	Calcination	Fiber diameter	Tensile strength/GPa
composition	$Y_2O_3/ZrO_2$	$SiO_2/ZrO_2$	$B_2O_3/ZrO_2$	spinning nozzle	temperature/°C	/μm	(Standard deviation)
Zr-Y	7/93	-	-		1300	9.2	Not measurable
Zr-Y-Si	7/93	3/97 –			1300	10.3	1.39
	7/93	12/88	- 90		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			1100	7.4	1.27
					1100	9.1	0.79
					1100	9.2	0.90
				160	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) <sup>(15)</sup>	C/Si=31/69 (weight ratio)			_	(1500, in Ar)	12.5	3.18 (0.87)

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

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<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化正方晶ZrO<sub>2</sub>多結晶体の結晶子サイズは, 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ンバブルフロー法 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<sub>2</sub> 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<sup>(10),11)</sup>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<sub>f</sub>、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<sup>-3</sup>(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 <sub>f</sub>	р	Flexural strength /MPa	Tensile Strength /MPa
ZrO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (4YSZ)	1200	0.24	0.31	364.8	145.0
$ZrO_{2}/ZrO_{2}(4)$	1200	0.28	0.21	414.8	117.6
YSZ-SiO <sub>2</sub> -	1300	0.28	0.27	312.5	178.7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>(4YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-1300 exposed to 1500°C for 0.5 hours in Ar

3.1g・cm<sup>-3</sup>を用いた<sup>ID</sup>。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℃ および1500℃の場合には、密度の測定ができている 1100℃焼成繊維の密度(5.53g/cm<sup>-3</sup>)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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintered at 1200 $^{\circ}$ C, 1300 $^{\circ}$ C, and 1300 $^{\circ}$ C followed by the heat exposure at 1500 $^{\circ}$ 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(㈱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 g・cm<sup>-3</sup>を用いた<sup>tri</sup>。

1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (4YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) -1300と1D-SiC/ SiC-1500のV<sub>f</sub>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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>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<sup>(8),(9)</sup>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<sub>f</sub>=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<sup>111</sup>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<sup>(11)</sup>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, 気孔率は大きいが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ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (4YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で気孔率が再び上昇する傾向を示し ていることからも支持される。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%<sup>(8),(9),(11</sup>であるため、プリ



Fig. 9 Calcination temperature dependence of bulk density and bending strength of 1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>

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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (4YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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<sup>(11)</sup>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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (4YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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

 $ZrO_2(s) + 3C(s) \rightarrow ZrC(s) + 2CO(g)$ 

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



 $ZrO_2/ZrO_2(3YSZ-SiO_2-B_2O_3)-1300$ 





Fig. 10 SEM photograph of fracture surfaces of 1D-ZrO<sub>2</sub>/ ZrO<sub>2</sub> (3YSZ-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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℃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,Fig. 12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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>は、均質な構造とマトリックスの焼結性 を高めることで、従来以上の強度と靭性を持たせること ができた。1D-SiC/SiCが、1500℃で大きな強度低下を





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



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

示すのに対して、1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>は、1500℃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<sub>2</sub>系は高温 力学特性がSiC/SiCに比して極めて低く<sup>(12,13)</sup>, 1D- ZrO<sub>2</sub>/ ZrO<sub>2</sub>の高温クリープ特性の予備試験<sup>(11)</sup>では, 1000℃, 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℃,110MPaで おおよそ1000時間である<sup>(8),(9)</sup>。

1D-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>の高温力学特性,高温クリープ特性が 低いことは,BaZrO<sub>3</sub>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-ZrO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>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-CM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℃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℃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℃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 なことが明らかになった。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 BaZrO<sub>3</sub>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℃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.
- (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 紘介, 栗村隆之, 松本峰明, 垣澤英樹, 長谷川良雄, 新関智 丈, 粂田和弘, 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, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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. Mazdiyasni, 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.
- (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.
- 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.