

# セラミックス複合材料の最近の進歩

香川 豊\* 七丈 直弘\*\*

## 1. セラミックス複合材料を取り巻く環境

近年、CMCs (Ceramic Matrix Composites)の実用化への気運が高まり、国際的なレベルで実用化へ向けての研究開発が行われるようになった。(英文では CMCs と記述されることが普通であるが、日本では CMC と記述されるので、以後 CMC と記述する)。以前は、セラミックス単体(モノリシックセラミックス)に対してマトリックス中に異なる相(マトリックスと異なる相：例えば粒子や短繊維)を複合化したものが CMC と言われていた。しかし、近年では長い連続状のセラミックス繊維(長繊維)をセラミックス中に複合化したものが CMC と呼ばれている。

過去に行われていた CMC の目的はモノリシックセラミックスに欠けている破壊靱性の向上を目指す「高靱化(toughening)」と呼ばれる機構に関することであつた<sup>(1)</sup>。近年の CMC は破壊靱性の向上という概念ではなく、連続繊維をセラミックスと複合化することにより強度は犠牲にするが損傷許容性を付与することが複合化の目的になっている。このために、モノリシックセラミックスとは異なる性質を利用する材料の通称が CMC と呼ばれるようになってきている。機能発現機構としては、損傷許容性を付与するために CMC 中で微小な脆性破壊を数多く発生しても CMC 全体としては破壊に至ることがなく荷重負担能力が消失することはないことが重要である。図 1 は CMC の概念を模式的に示したものである。CMC は構成材料自体も全てセラミックスであることから耐熱性が金属系の耐熱合金よりもはるかに優れていることも材料としての魅力である。ここでは、CMC の中から工業的に重要であると考えられているものについて最近の状況を解説する。

CMC は材料中に小さなクラックを蓄積することができる特徴を有している。このために、材料組織が良好に制御されたセラミックス繊維をセラミックスマトリックス中に複合化し、損傷許容性を発現させるために複合化組織を複雑なものにしている。図 2 は、CMC に見られる代表的な複合化組織を示したものである<sup>(2)</sup>。これは代表的な SiC/SiC であり、

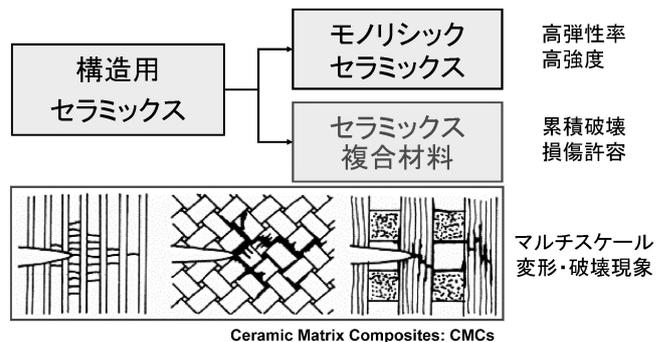


図 1 CMC の特徴をモノリシックセラミックスと比較した図。

CMC に見られる代表的な複合化組織を示している。SiC 繊維束が平織りと呼ばれる織物状になっており、その中にはマトリックスの未含浸部分、ランダムな方向や繊維束中の繊維とマトリックス間に沿ったマトリックスクラックが観察される。クラックの発生要因は繊維とマトリックス間の熱膨張係数の差に基づく熱応力や製造時の残留応力によるものである。また、数 mm オーダーのポア(マトリックスの未複合化部分)が存在することもある。繊維とマトリックス間界面には界面の特性を最適化するためにコーティングが施される組織を持つ。

## 2. CMC の分類と実用材料としての開発状況

CMC は大別して、①酸化物系 CMC (Ox(繊維)/Ox(マトリックス)と記述される：Ox は Oxide(酸化物セラミックス)の略)と②非酸化物系 CMC に大別される。図 3 は工業的な利用が考えられている CMC を構成材料の種類や複合化の方法から分類したものである。図 4 は利用温度から見た CMC の特徴を示したものである<sup>(3)</sup>。既存の耐熱材料の中では、耐熱金属材料に取って替わる軽量材料として位置付けられる。なお、CMC 用の繊維の開発は各国で行われているがここでは、割愛する。Ox/Ox CMC は構成材料自体の特性から、1000~1100°C以下の温度レンジを使用ターゲットとして開

\* 東京工科大学；教授，副学長，片柳研究所；所長(〒192-0982 八王子市片倉町1404-1)

\*\* 東京工科大学コンピュータサイエンス学部；教授

Recent Progress of Ceramic Matrix Composites; Yutaka Kagawa\*, Naohiro Shichijo\*\*(\*Katayanagi Advanced Research Laboratories, Tokyo. \*\*Tokyo University of Technology, Hachioji)

Keywords: ceramic matrix composites (CMC), SiC/SiC, Ox/Ox, microstructure, mechanical properties, high temperature structural materials, application, virtual test, mechanical properties, time dependent properties

2019年 3月19日受理[doi:10.2320/materia.58.376]

発されている。

非酸化物系 CMC の SiC/SiC は 1200℃ 級と 1400~1500℃ 級に分類される。炭素繊維を SiC 系のマトリックスに複合化したもの (C/SiC と記述) は酸化雰囲気でない場合で短時

間に 2000℃ となるような用途や、大気中では短時間だけ高温になる耐摩耗材料としての用途がある。この他にも、様々な繊維とマトリックスの組み合わせが考えられるが、実用化を対象として研究開発対象となっている大多数の CMC は①か②のどちらかである。

(1) Ox/Ox 複合材料

酸化物系 CMC は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 繊維やムライト繊維を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系などの酸化物形マトリックスと複合化したものである。Ox/Ox の製造にはセラミックスの焼結を利用した方法が用いられる。米国には、すでに 1 m~1.5 m 以上の大型部材形状を持つ Ox/Ox CMC を製造することができる企業がある。ドイツでは、主に自動車用として数 mm オーダーの薄い複雑な形状を持つものが製造されている。これらの Ox/Ox に用いられる繊維は米国 3M 社のものが多い。国内 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系繊維の多くは生産中止になったが、現在のところ国内で構造材料としての Ox/Ox 用に用いられる繊維としてニチビ(株)のものがある。国内でも航空機用エンジン部材として Ox/Ox CMC がすでに開発され、部材の形状を持つものまでが試作されるレベルまで達している<sup>(4)</sup>。

Ox/Ox では繊維とマトリックスともに酸化物系セラミックスであるために高温下では繊維とマトリックスが焼結するとともに、繊維と CMC 特有の損傷許容性を発現できなくなる。このために、繊維とマトリックス間の界面制御は非常に重要である。界面のコーティング材料に関しては過去に米国で空軍を中心に膨大な実験が行われ、モナザイトなど数種類の実用化材料に収束している<sup>(5)</sup>。Ox/Ox では高温環境下で繊維の結晶粒成長や繊維中でのポアの生成による繊維強度の低下が最大の問題である。しかし、これらの問題は、過去から指摘され続けてきており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系繊維の性能向上しかこ

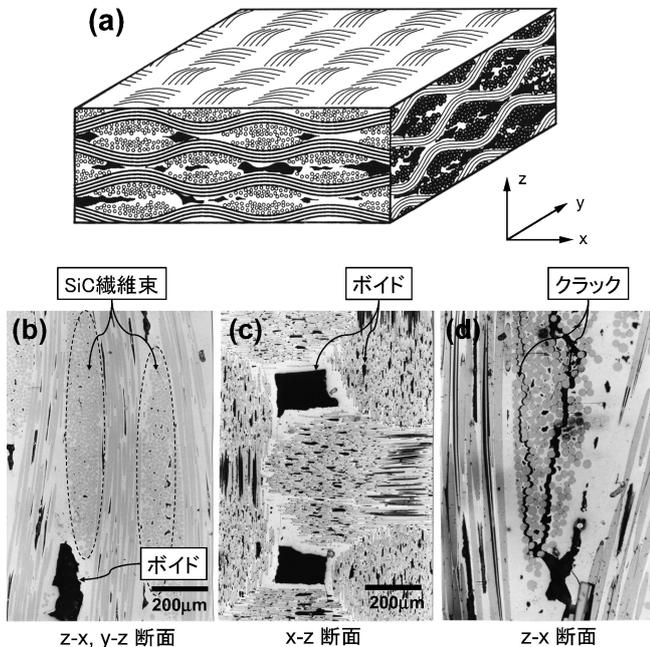


図2 CMCの代表的な複合化組織。CVI法により作成されたSiC/SiCの組織の模式図と座標軸の定義(a)。クラックの存在、ポアが存在などを許容するとともに、繊維の分布状態も不均一性を持っていることが特徴である。SiC/SiCの複合化組織例(b)、(c)、及びSiC/SiC中に熱ショックにより発生したクラックの例(d)。

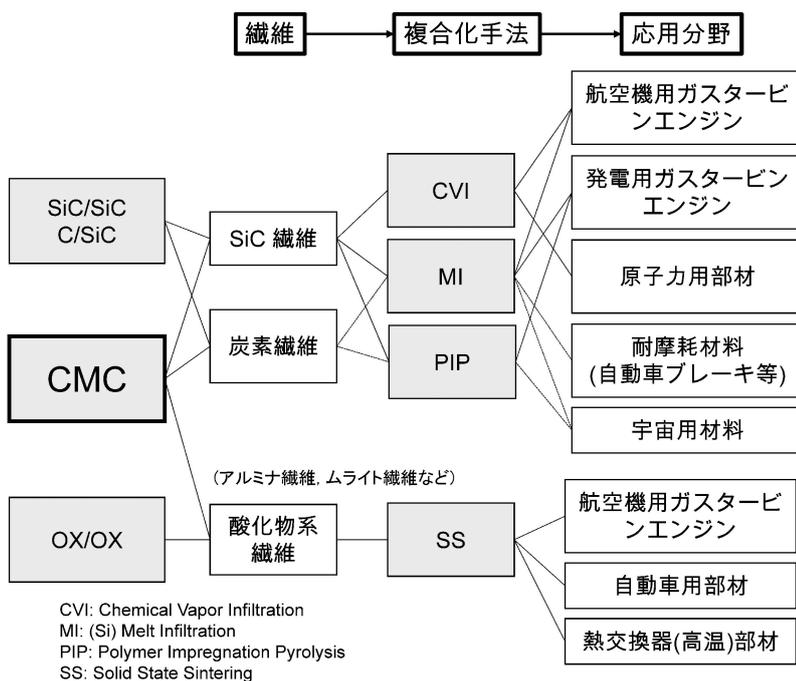


図3 工業的に利用されることが考えられているCMCの分類例。製造方法は図中に示した。

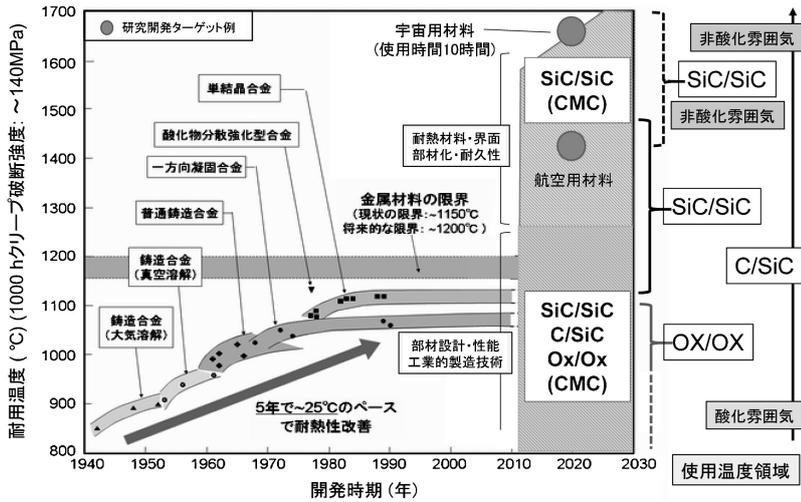


図4 耐熱材料の変遷と CMC の位置付け及び代表的な CMC (図3中に示した CMC) の使用温度領域。現状での各種 CMC の重要研究開発ターゲット及び課題。1200°C以下の温度域とそれ以上の温度域では用いられる CMC が異なり、異なる研究開発として分類される。

の問題を解決することは難しいと断定して支障ない。

## (2) 非酸化物系複合材料

C/SiC 系 CMC は自動車ブレーキローターや苛酷環境用の耐摩耗材料としてすでに実用化されている<sup>(6)</sup>。また、軽量で高温での摩耗特性が安定していることから高速車両のブレーキへの応用も行われている。国内でも同様なものが製造されている<sup>(7)</sup>。炭素繊維を用いることから耐酸化特性は犠牲となるが、軽量であることからドイツや米国では短時間超高温が必要とされる用途や宇宙関連機器に応用が考えられている。

SiC/SiC は1990年くらいから軍用機の熱シールドパネルとして使用されてきており、2014年には民間航空機用エンジンの一部に適用される段階に達した<sup>(8)</sup>。SiC/SiC の研究開発では米国及びヨーロッパ(フランスとドイツ)の研究開発が世界をリードしている。米国ではジェネラル・エレクトリック(GE)社及びプラット・アンド・ホイットニー(P&W)社により民間航空機用エンジン材料としての用途展開が検討されている。GE社では、社内で SiC 繊維及び SiC/SiC 部材製造技術を開発し、外部からの調達が必要な段階に達している。プラット・アンド・ホイットニー(P&W)やロールスロイス(RR)では社内での研究開発も進んでいるようである。米国内には CMC の製造を行うベンチャー企業が何社か存在し、CMC の製品化と製造を行なっている。このように欧米を中心に GE が先頭を走り、他の CMC のユーザー企業が研究開発を加速しているという状況である。SiC/SiC は原子力発電の燃料被覆管やチャンネルボックスへの応用も考えられている。高温で使用する SiC/SiC では BN の繊維表面へのコーティングが用いられ、原子力用では炭素コーティングが用いられる点が大きな相違点である。なお、SiC/SiC という記述から、材料の種類は一つであると言う誤解を受けることがある。SiC/SiC は素材としては SiC 繊維を SiC マトリックスと複合化したものを示すが、製造方法、繊維表面のコーティング、繊維の織物構造、マトリックスの組織などの点で極めて多くの種類の材料が存在する<sup>(9)</sup>。

SiC/SiC を用いた部材製造では、①部材の設計、②SiC 繊維、③繊維織物、④繊維表面コーティング、⑤マトリックスとの複合化、⑥検査、の過程があり、これらを通することで初めて部材として使用できる条件が整う。どれも欠かすことができず、個々の技術要素毎に実用材料レベルに対応できるものまで高められていることが必要になる。①部材の設計には CMC 固有の力学特性や劣化現象を理解することが必要であり、材料技術だけではなく使用環境下での必要特性や劣化に伴う性能低下なども設計に反映する必要がある。米国やフランスに対して国内では、実仕様環境下での経験が浅いため、現状では十分なレベルには達していない。②の SiC 繊維に関しては、現在の SiC/SiC に利用されるものが全て国産のものであるという程度に高い技術を有している。国内は日本カーボン(株)と宇部興産(株)が繊維を製造することができるが、日本カーボンの繊維は米国 GE 社とフランスのサフラン社との企業形態となり、米国内には国内工場と同じ生産ラインのものが建設中である。④の繊維表面コーティングとしては BN 系材料の利用が重要であるが、国内では限られた企業しか施工できない状況である。国際的にも、このコーティングが SiC/SiC の長時間劣化を食い止めるためには重要であるという認識のもと、旺盛な研究開発が続けられている。SiC/SiC の場合には、現在のところ BN コーティングが最良と考えられているが、新しい材料の探索も引き続き行われている。BN コーティングを行った SiC/SiC の破断面の一例を図5に示す<sup>(9)</sup>。破断面を観察したときに BN コーティングが SiC 繊維表面に残っている場合の方が耐久性が良好であると考えられている。破断面に繊維の引き抜け(プルアウト)があると良好な複合化が行われているということがあがるが、プルアウト長さは複合化後の繊維の強度や強度のバラツキ、界面剥離抵抗と剥離後の滑り抵抗などの多くのパラメータで決定されるために単純な解釈には注意が必要である。

⑤のマトリックスとの複合化では、部材の最高使用温度が高い順に CVI (Chemical Vapor Infiltration)、MI (Melt Infiltration)、PIP (Polymer Impregnation Pyrolysis) が用いら

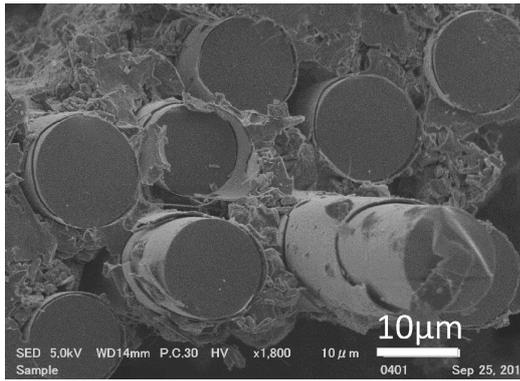


図5 熔融Si含浸法(MI法)により作製したSiC/SiC(MI)の破断面のSEM観察例。繊維表面のコーティングはBN。

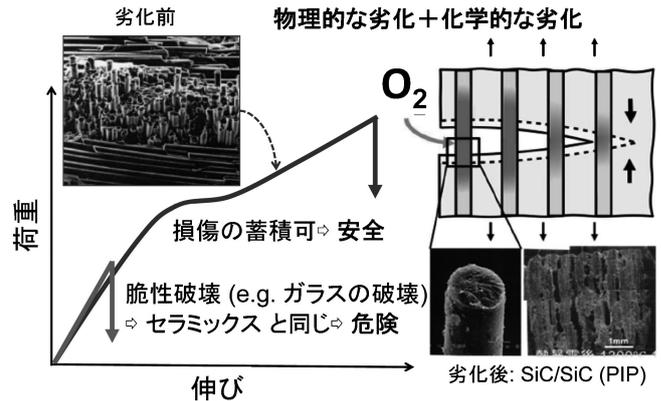


図6 SiC/SiCのクラックブリッジングに見られる高温下での化学的劣化現象(a)及び高温で化学的応力を生じた場合の応力-ひずみ曲線の変化と破断面の例(PIP法で作製したSiC/SiC: SiC/SiC(PIP))。

れる。固相での反応を利用するSR (Solid State Reaction)も利用されている実績がある。実際には、製造する部材に要求される性能に応じてこれらの製造方法を適宜組み合わせる方法が用いられる。マトリックスとの複合化として工業的に多用されているものはCVIとMIである。SiC/SiCで使用温度域の高いものではマトリックスのSiCとしても耐熱性に優れたものが求められるのでCVI法によるものが適していると考えられている。また、MI法を利用した場合には製造方法の原理上残存する未反応Si(あるいはSi合金や金属間化合物)の影響を最小にすることが求められる。このため、Siの合金化や化学反応と同時にSiが含まれる過程などの基礎研究も行われている<sup>(10)</sup>。⑥の検査技術については、製造後の部材の性能を保証する技術と、使用中に安全性を保証する技術、が求められるが現状では十分に研究開発が進んでいるとは言いがたい。CMCを部材として製造・販売しなければならない我が国のCMCメーカーのビジネスモデルを実現するには、検査技術の早急な開発が求められる。この分野では、後述するバーチャルテストや人工知能技術への期待が高まっている。

上記の①～⑥の要素技術に関しては米国、フランスがリードしている状況といえる。世界中のCMCの分野で用いられているSiC繊維の製造技術は日本にあるが、その利用技術では一部の企業を除けば欧米に遅れを取っている。一方、製造時検査技術や使用時検査技術に関しては欧米でもいまだに手法は確立されてない段階である。SiC繊維は国外への輸出が規制されているとともに、国外で製造されたCMCの日本への輸入も制限されている。国内のCMC分野の開発ではSiC繊維が入手可能性を利点として活かしたCMC部材製造技術を強化する必要がある。

### 3. CMC 関連の研究開発状況

#### (1) CMC 用素材及び製造技術

CMC製造に用いられる構成材料の研究開発は、継続されている。アメリカやドイツでは、新しい繊維の研究開発が精

力的に行われている。SiC繊維表面で用いられるBNコーティングは、BNの微細組織が繊維の高温特性に大きく影響を与えることが知られており、引き続き研究の必要な分野である。複合化プロセスについても引き続き研究開発が進められているが、基本となるプロセスはすでに開発されており、根本的に変えるようなものは提案されていない。最近の傾向としては、製造技術の研究開発に計算機科学を利用し、最適な条件を決定することや、実験では得られない現象を解明することが行われている<sup>(11)</sup>。

現在利用されているSiC繊維やプロセス技術は過去20～30年間で開発されたものである。現在のSiC/SiC開発はこれら過去の成果に基づくものであることは注意すべきである。すなわち、現在のSiC/SiC分野における基礎基盤研究とは全く新しいSiC繊維自体やプロセス自体を考えることか、開発途中で発生した新たな基礎技術課題を解決することに限られる点である。特に、これからCMCの研究を行う場合には注意が必要であろう。

#### (2) CMCの力学特性

CMCの力学特性に関して、20～25年前にはセラミックス材料の高酸化機構としてのセラミックス繊維によるセラミックス中に発生したクラックブリッジングとR曲線挙動が研究の対象となっていたが、近年ではクラックを多数含有する場合の変形や破壊挙動に注目が集まっている。すなわち、一つの素過程を考えることから多くのクラックの存在を認め、その相互作用と破壊現象を考えることが重要になった。

最近では、使用環境下での劣化現象に注目が集まっている。図6はSiC/SiCを高温環境に置いたときにクラックをブリッジしたSiC繊維が酸化現象により劣化する場合の模式図である。同様の繊維によるマトリックスクラックブリッジモデルは過去に多くの研究対象となった。化学的劣化を伴わない損傷の解析では一つのクラックから多数の異なる種類のクラックを持つ場合に移行している。一方、高温での化

学反応を伴う場合の解析では引き続き一つのクラックブリッジングが対象であるが、CMC 特有の高温化学反応を解析に取り込もうとする試みも行われている<sup>(11)</sup>。

SiC 繊維は酸化による劣化と同時に繊維のクリープや SiC 繊維表面に施行された BN コーティングの酸化や繊維とマトリックス間の相対滑りによる摩耗、繊維自身のクリープ現象などが同時に発生する極めて複雑な劣化現象である。この劣化現象により、応力-ひずみ曲線はモノリシックセラミックスに類似した挙動を示すことになる。このとき、図中に示した SiC/SiC(PIP)の破断面の観察結果から材料中に大きなボイドができていたり、SiC 繊維の表面が酸化劣化していることがわかる。この結果は、CMC の研究開発では高温長時間保持後の特性変化を調べるのが重要であることを示している。すなわち、CMC を製造してから、まず、高温・長時間保持を行い CMC が高温で使用できるかを調べる必要がある。

### (3) CMC の時間依存特性

CMC の実用化が近づくにつれて使用時の CMC の特性を部材の設計に利用する場合にも劣化現象を考慮しなければならないことも指摘されている。CMC では内部に損傷が累積されるとコンプライアンスが大きくなるため、厳密に言えば部材の共振周波数などが異なる可能性もある。図 7(a)は SiC/SiC の高温疲労試験時の負荷-除荷曲線の傾きから求めた傾きの変化(図 7(b))を 1 回目の負荷時の傾きで割った値と負荷サイクル数の関係を示している<sup>(12)</sup>。図中の応力値は疲労試験時の負荷応力である。この図を見ると、コンプライアンスの変化は負荷応力が大きなほど大きく、負荷応力が少ないほど変化が小さく、疲労破断までの繰り返し負荷数も多くなることわかる。このような損傷許容性ゆえに、部材作製前にその特性を詳細に調べることが必要である。また、安全な損傷と危険な損傷の区別を明確にし、その結果を CMC

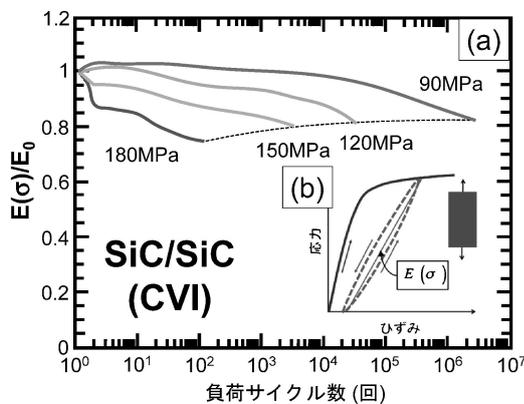


図 7 SiC/SiC(CVI) の高温疲労試験時に生じるコンプライアンスの変化(a)。初期の引張ヤング率( $E_0$ )で繰り返し引張-除荷時のヤング率( $E(\sigma)$ :  $\sigma$  は負荷応力)を規格化した値。疲労試験時のコンプライアンスの変化を求めるために用いたヒステリシス挙動の模式図。

の非破壊検査にも利用していくことが必要である。また、高温疲労やクリープが同時に働く環境下での使用時の時間依存特性の解析や評価が重要である。

### (4) 計測技術分野

設計に用いる力学特性をマルチスケールで考え、特性を理解するための計測技術も進歩した。これに伴い、1500°C で SiC 繊維 1 本の破断現象を観察できる手法<sup>(13)</sup>や、1500°C までの高温で CMC のひずみを計測する技術<sup>(14)</sup>や SiC 繊維や  $Al_2O_3$  繊維のひずみを計測する技術<sup>(15)</sup>、CMC のマクロな状況とミクロな現象であるマトリックスクラックが同時に観察できる装置<sup>(16)</sup>の開発も行われた。

### (5) 計算機科学の利用技術

従来の研究手法と異なるものとしては、計算機科学を利用した CMC 関連技術の進展がある。CMC は他の複合材と異なり、ミクロ組織の構造不均一が高い傾向にあるため、ミクロな空隙が一様に分布していることを仮定した従来の均質化法では部材設計に有益な結果を得ることができない。そこで、実際の CMC の構造を CT によって取得し、その構造を模擬したモデルを計算機中に再現し、このモデルに対して使用条件を模擬した環境下での負荷を加え、CMC や CMC に耐環境コーティングを施工した部材での応力、ひずみ、損傷の分布を得ることを目的とした「バーチャルテスト技術」が試みられている<sup>(17)</sup>。バーチャルテストでは詳細かつ膨大な情報が得られるが、その評価には多大な労力を要する。この軽減を目的として、バーチャルテストの結果を AI(人工知能)で評価する検査方法の研究も開始されている<sup>(18)</sup>。図 8 はバーチャルテストの一例として、0°/90°積層構成を持つ

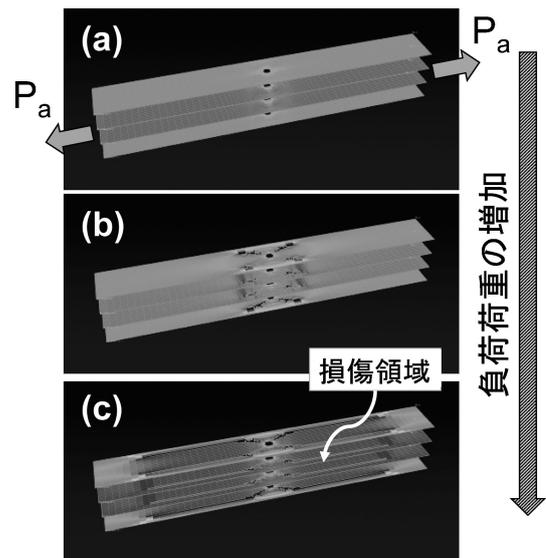


図 8 バーチャルテストの一例として 0°/90°構成の CMC に「穴を開けたものを引張った時の損傷の進展を計算した例。穴の周囲に損傷領域が進展している様子を示している。P<sub>a</sub> は引張荷重の負荷方向。

