

エンジニアリングセラミックスの研究開発動向と将来展望

Engineering Ceramics: Trends and Prospects

Key-words : Road map, Applications, Materials design, Composites, Coating

若井 史博・水野 賢一・吉田 克己・北岡 諭

Fumihito WAKAI^{*1}, Ken-ichi MIZUNO^{*2}, Katsumi YOSHIDA^{*1} and Satoshi KITAOKA^{*3}
 (*¹Tokyo Institute of Technology, *²NGK Spark Plug Co.,Ltd, *³Japan Fine Ceramics Center)

1. はじめに

エンジニアリングセラミックスは、環境・エネルギー、輸送関連、航空宇宙、製造・生産技術などの分野でさまざまな過酷な条件下で使用される重要な材料である^{1)~7)}。セラミック部材は軽量で優れた耐熱性、耐久性、機械的特性などの特長をもつが、脆性材料であり、小さな欠陥から突然壊れるという問題がある。エンジニアリングセラミックス分野の更なる発展に向けた重要な方向性が「信頼性の向上」にあることは広く認識されており、高信頼性材料・システムを実現することが「安全・安心」な社会の基盤となる。エンジニアリングセラミックス部会では、このたびロードマップを改訂し、この分野の研究開発動向と将来展望を示した。今回作成したロードマップを図1に示す。

上段に应用分野を想定した技術ロードマップ、下段に技術開発を支える先進セラミックス材料科学のロードマップを配している。以下に個別項目について述べる。

2. 技術ロードマップ

技術ロードマップでは、将来各分野において開発が必要とされる部材について記載している。例えば、航空機ジェットエンジンや発電用ガスタービンでは作動温度の高温化がシステムの高効率化につながるため、高温・高耐食性材料の研究開発が継続して進められており、新材料の適用が期待されている。SiC 繊維強化 SiC 複合材料 (SiC/SiC) は耐熱温度が 1400℃ であることと軽量化が期待されることから、後述のように航空機エンジン部材として使用され始めている。今後ガスタービン高温部品などに適用するため、先進コー

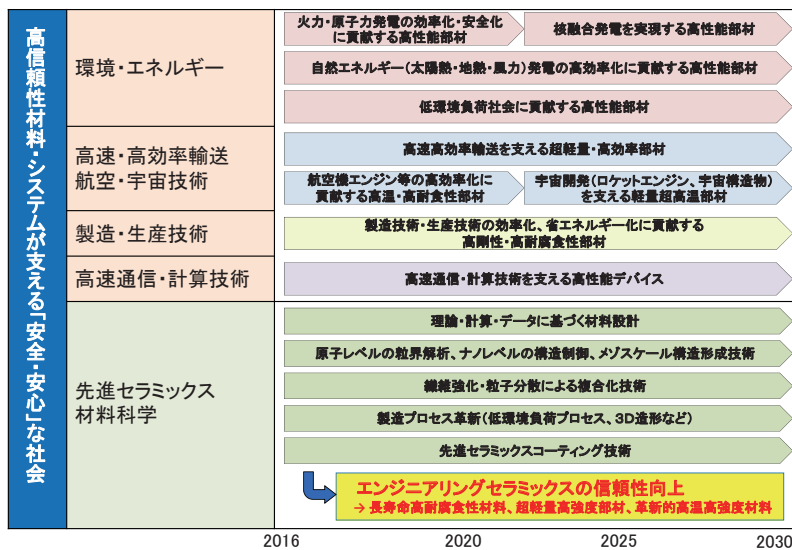


図1 エンジニアリングセラミックス部会ロードマップ

ティング技術により更なる用途拡大を目指している。

また、高集積化する半導体デバイス、大型化が進む液晶パネル、多方面に用途展開されるLEDなどの各分野においても、それらの製造装置の高性能化を高剛性・高耐熱・高耐食性であるエンジニアリングセラミックスが支えている。半導体製造装置用部品には、真空チャック、静電チャック、ヒータなどにセラミックスが使用され、部品によっては上記特性の他に高熱伝導性や高耐プラズマ性が必要とされている。さらに、生産効率の向上を目的とした製造装置の大型化が進んでおり、これに伴いセラミック部材の大型化、複雑形状化への要求がさらに強くなり、これらに対応した成型技術、接合技術などの一層の高度化が重要となる。

この他にも原子力分野、自動車や水処理におけるフィルター部材など、エンジニアリングセラミックスの応用分野は大きく広がりつつあり、製造プロセスの省エネルギー化や低コスト化という課題を克服し、科学的な研究開発がさらに進展することにより、新たな高性能セラミックスの開発が期待できる。(水野賢一)

3. 科学ロードマップ

3.1 理論・計算・データに基づく材料設計／マルチスケール構造解析

先端無機材料を構成する元素の種類は多様であり、組成には無限の組み合わせがある。しかし、エンジニアリングセラミックスとして利用される主な材料は酸化物ではアルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、コーディエライト ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) など、非酸化物では窒化ケイ素 (Si_3N_4)、炭化ケイ素 (SiC)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ホウ素 (BN) などに限られる。我が国の「元素戦略プロジェクト」では、地球上に豊富に存在する元素により構成され、卓越した機能はもちろん、コスト競争力をもち、高い環境調和性をもった新材料の開拓が行われている。新物質・材料開拓において、近年の計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、物質の特性を高精度かつ網羅的に理論予測できるようになった。このような先進材料科学、さらにはデータ科学や合成・評価実験に基づいたスクリーニングにより物質・材料開発の加速を目指した「マテリアルズ・インフォマティクス」が盛んになっている。電子機能物性はバンド理論で予測でき、最先端の第一原理計算を用いたスクリーニングによる効率的な物質選定と高圧合成実験の連携によって新材料を発見する方法論が大場、平松、細野らにより示された⁸⁾。今後、エンジニアリングセラミックスに対しても理論・計算・データに基づく材料

探索・設計の発展が予想される。硬さ、ヤング率といった基本物性は第一原理計算により理論予測可能である。最も困難な問題は製品の強度信頼性を左右する強さと靱性である。強度は製造プロセスの際に生成される内部欠陥やき裂に支配され、プロセスに依存する物性である。すなわち、強度信頼性を向上するには、成形プロセス、焼結プロセスにおける微視的・巨視的な不均質性・欠陥の形成過程を理解し、予測、制御する理論⁹⁾、技術体系の確立が不可欠である。このため、原子レベル分解能の透過型電子顕微鏡による粒界解析などに加えて、シンクロトロンX線、可視光、赤外線によるマルチスケールの3次元構造解析技術、ならびに、理論とマルチスケール構造形成シミュレーションの進歩が望まれる。

セラミックスの宿命である脆さを克服するための靱性強化機構の理論は1980年代にはほぼ確立されたが、最近、シリカ (SiO_2) の高圧相で新奇な靱性強化機構が提唱され¹⁰⁾、また、生体材料に触発されたナノ・マイクロ・マクロの階層構造¹¹⁾ など、新しい材料設計指針も出現している。

3.2 製造プロセス革新

最近の動向として、科学技術振興機構のA-STEPプログラム「セラミックスの高機能化と製造プロセス革新」(PO:目 義雄氏)が立ち上がった。これは、原料粉から後加工までセラミックス製造工程全体を見直して、価格競争力、強度信頼性を高める基盤技術を基礎科学に立脚して確立し、製造プロセスのブレークスルーを目指すものである。企業での製造に直結することを念頭に、原料粉の製造・成形技術・焼結・後加工までの製造技術全体を見通し、目視と勤と職人芸に頼る部分を廃し、科学的な観点から生産性の向上と機能向上のための「技術の体系化」の必要性が強調されている。

また、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「高付加価値セラミックス造形技術の開発」の中で3D積層造形技術とハイブリッドコーティング技術の開発が行われている。3D積層造形技術では、従来では作製困難な複雑形状部材の作製を可能とするため、セラミックスの粉末積層造形法、スラリー積層造形法、レーザー直接積層焼結法などが開発されている。ハイブリッドコーティング技術としては金属、樹脂基材上への高密着な皮膜形成を可能とするエアロゾルデポジション法などが開発されている。(若井史博)

3.3 繊維強化による複合化技術

セラミックス基複合材料の形態として、連続繊維、短繊維やウイスキーによる繊維強化型、ナノ・マイクロ

構造制御による粒子分散型およびマクロな構造制御である積層型が挙げられるが、繊維強化型、特に連続繊維強化型複合材料は、セラミックス単体の脆さを改善し、大きな破壊抵抗を示し、ノッチ不感性があることから、金属材料に代わる高信頼性耐熱材料として注目されている。なかでも、炭化ケイ素 (SiC) 基長繊維強化複合材料は、航空宇宙産業、原子力・核融合分野、高温ガスタービンなどのキーマテリアルとして研究開発が進められている。以下では SiC 基長繊維強化複合材料を中心に述べる。航空宇宙分野では、航空機ジェットエンジン用部材として、Ni 基合金よりも耐熱性に優れ、軽量である SiC 基長繊維強化複合材料をタービン翼や燃焼器ライナーなどに適用することが期待されており、なかでも航空エンジンメーカーの一つであるアメリカの General Electric (GE) 社は、LEAP エンジンの主要部品に SiC 基長繊維強化複合材料を適用することを決定している¹²⁾。すでにエンジン試験のみならず飛行試験にも成功しており、実用化は秒読み段階にある。原子力・核融合分野では、先進核融合炉ブランケット構造材料やジルカロイに替わる軽水炉燃料被覆管としての応用が期待されており、国内外において研究開発が行われている^{13),14)}。

セラミックス基長繊維強化複合材料は、基本的には「強化繊維」、「マトリックス」および「界面層」で構成されている。強化繊維は、材料の高靱化に寄与するとともに、織り込んで作製した繊維プリフォームの形状が複合材料の最終形状を決定する。ポリカルボシランの紡糸によって得られる SiC 繊維は、1970 年代の中頃に東北大学の矢島らにより発明され¹⁵⁾、日本カーボン(株) (現 NGS アドバンストファイバー) と宇部興産(株) が商業化に成功した日本の独自技術であり、この 2 社が世界シェアをほぼ独占している。

界面層は、繊維とマトリックス間に導入される厚さ 0.1~1 μm の層である。界面層が存在しない場合、セラミックス単体と同様に脆性破壊するが、最適な厚さを有する界面層を導入し、最適な界面力学特性を得ることで、セラミックス基長繊維強化複合材料に特徴的な高靱化が発現される。SiC 基長繊維強化複合材料では、一般的には化学気相蒸着 (CVD) 法により炭素や窒化ホウ素が界面層物質として繊維表面に形成される^{16),17)}。近年、電気泳動堆積 (EPD) 法による界面層形成プロセスも報告されている^{18),19)}。

マトリックスは繊維プリフォーム内部に形成され、複合材料の特性発現に寄与する。SiC 基長繊維強化複合材料の代表的なマトリックス形成プロセスとして、化学気相浸透 (CVI) 法²⁰⁾、ポリマー溶液含浸-熱分

解 (PIP) 法²¹⁾、溶融含浸 (MI: Melt Infiltration) 法^{22)~24)} などが挙げられる。なかでも、MI 法は短時間で緻密なマトリックスを形成することが可能であることから、実用化に最も近い手法である。近年、プロセス温度の低下およびマトリックスの耐熱性の向上を図るため、共晶組成の Si-Hf や Si-Y などの 2 元系合金を用いた MI 法が提案されている²⁵⁾。

このように SiC 基長繊維強化複合材料が次世代の高信頼性耐熱材料として注目されている一方で、コスト、性能および製造プロセスには未だに多くの課題が残されている。SiC 系繊維の開発・製造技術に関して日本は世界ではトップクラスであることから、日本発の優れた SiC 基長繊維強化複合材料が開発され、さまざまな分野において SiC 基長繊維強化複合材料が活躍する時代が来ることが期待される。(吉田克己)

3.4 先進セラミックスコーティング技術

セラミックスコーティングは、耐熱性、耐食性、耐摩耗性などに優れるセラミックスを、過酷環境下で使われる部材表面に付与するものであり、部材の耐久性向上と適用範囲の飛躍的拡大を可能にする。そのため、このコーティング技術は航空機ジェットエンジンやガスタービンなどの燃費向上、切削工具や半導体製造プロセス部品などの一般産業用部材の耐久性向上に広く応用されてきた。

項目 3.3 で述べたように、SiC 繊維強化 SiC 複合材料 (SiC/SiC) はジェットエンジンの耐熱コア部品への適用が精力的に検討されている。しかし、この材料は燃焼ガスに含まれる高温の水蒸気により酸化・揮散減肉するため、これを耐熱コア部品に適用するためには、部材の表面を守り、部材の長期使用を可能にする耐環境性コーティング (EBC: Environmental Barrier Coating) が不可欠となる。そのため、SiC/SiC の耐久性向上を目指した EBC 開発が世界レベルで急速に進展している。EBC には、高温の水蒸気に対する耐減肉性や、耐熱サイクル性に優れることはもちろんのこと、エンジン内に吸い込まれた空気中のケイ酸塩粒子 (砂、燃焼灰、火山灰など、CMAS: CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) の溶融付着に伴う浸食から EBC を保護する機能も求められる。通常、EBC を多相積層構造にすることで各層毎に機能を分担させて EBC 全体として優れたパフォーマンスを発現させる手法がとられる²⁶⁾。例えば、EBC を構成する素材の中で、水蒸気減肉防止層には Yb シリケートが²⁷⁾、耐 CMAS 層には溶融物と反応し結晶化を促す Yb₂O₃-HfO₂ 系複合酸化物などが注目されている¹⁾。しかし、国際的にみて製造プロセスの要素技術 (構成素材、多相積層 EBC

の機能構成)は提案されてはいるものの, その“要素技術を組み合わせたSiC/SiCとの一体化”については試行錯誤の状態である。特に, 素材性能を最大限に引き出したEBCを設計するには, 素材中の物質移動に関する定量的情報が不可欠であるが未だに皆無である。したがって, 丈夫なEBCを開発するためには, “高温において安定な構造(物質移動制御)²⁸⁾”と“耐熱サイクル性に優れた構造(熱応力緩和)²⁹⁾”の二つの観点からEBC構造を設計し, それを基にコーティング技術を確認することが重要である。コーティング法としては, 100 μ m以上の厚膜形成が可能な大気プラズマ溶射法や電子ビームPVD法などが用いられ, 組成・組織制御性や堆積効率の更なる向上が図られている。また, EBCの使用限界を定量的に評価する技術や, EBCの修復や非破壊検査などのメンテナンス技術についても検討されつつある。

さらに, SiC/SiCを高温の過酷環境下において安心して使用するためには, SiC/SiCの損傷許容性についても耐環境性に優れることが不可欠となる。現用SiC/SiCの損傷許容性はSiC繊維表面の窒化ホウ素コーティングにより発現するが, SiC/SiC基板上のEBCが損傷し窒化ホウ素層が外気に触れた場合は, 容易に水蒸気酸化するため, その領域の損傷許容性が消失することが問題となる。そのため, 窒化ホウ素よりも耐環境性に優れた新たなコーティングが切望されている。

本稿では, ジェットエンジン用部材へのコーティングの技術動向と将来展望を中心に述べたが, この開発のアプローチはその他の一般産業用部材にも大いに展開できる。(北岡 諭)

文 献

- 1) 大司達樹, セラミックス, **46**, 1037-1046 (2011).
- 2) 須山章子, セラミックス, **50**, 462-465 (2015).
- 3) 小川裕二, セラミックス, **50**, 466-468 (2015).
- 4) 吉田克己, セラミックス, **50**, 469-473 (2015).
- 5) 堀田幹則, セラミックス, **50**, 474-478 (2015).
- 6) 伊藤義康, セラミックス, **50**, 479-484 (2015).
- 7) 安田公一, セラミックス, **50**, 485-488 (2015).
- 8) Y. Hinuma et al., *Nature Comm.*, **7**, 11962 (2016).
- 9) 若井史博, 赤津 隆, 篠田 豊, セラミックス, **49**, 82-86 (2014).
- 10) N. Nishiyama et al., *Sci. Rep.*, **4**, 6558 (2014).
- 11) U. G. K. Wegst et al., *Nature Mater.*, **14**, 4089 (2014).
- 12) *CFM Newsletter*, **5**, June (2014).
- 13) C. P. Deck, H. E. Khalifa, B. Sammulu and C. A. Back, *Prog. Nucl. Energ.*, **57**, 38-45 (2012).
- 14) L. Hallstadius, S. Johnson and E. Lahoda, *Prog. Nucl. Energ.*, **57**, 71-76 (2012).
- 15) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931-934 (1975).
- 16) Y. Kagawa, *Ceram. Trans.*, **99**, 179-185 (1998).
- 17) A. Saeki, M. Takeda, A. Yokoyama and T. Yoshida, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **21**, 363-370 (2000).
- 18) K. Yoshida, H. Matsumoto, M. Imai, K. Hashimoto, Y.

- Toda and T. Yano, *Key Eng. Mater.*, **352**, 77-80 (2007).
- 19) K. Yoshida, Y. Aoyagi, H. Akimoto, T. Yano, M. Kotani and T. Ogasawara, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 1665-1670 (2012).
- 20) P. J. Geoghegan, Ed. by S. R. Levine, “Flight-Vehicle Materials, Structures and Dynamics-Assessment and Future Directions, Vol.3”, The American Society of Mechanical Engineers (1992) pp.113-137.
- 21) F. I. Hurwitz, Ed. by S. R. Levine, “Flight-Vehicle Materials, Structures and Dynamics-Assessment and Future Directions, Vol.3”, The American Society of Mechanical Engineers (1992) pp.59-77.
- 22) T. Kameda, A. Sayano, N. Amiji, H. Ichikawa, H. Hamada, A. Fujita and T. Uozumi, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18**, 419-426 (1997).
- 23) G. N. Morscher, H. M. Yun and J. A. DiCarlo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 146-153 (2005).
- 24) G. S. Corman, M. K. Brun and K. L. Luthra, *ASME Paper*, 99-GT-234 (1999).
- 25) T. Aoki, T. Ogasawara, Y. Okubo, K. Yoshida and T. Yano, *Composites: Part A*, **66**, 155-162 (2014).
- 26) D. L. Poerchke et al., *Acta Mater.*, **16**, 6743-6755 (2013).
- 27) H. Klemm, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1501-1522 (2010).
- 28) S. Kitaoka, *J. Ceram. Soc., Japan*, **124**, 1100-1109 (2016).
- 29) B. T. Richards et al., *Acta Mater.*, **103**, 448-460 (2016).

筆者紹介



若井 史博(わかい ふみひろ)

1980年京都大学大学院理学研究科修士課程修了。同年産省工業技術院名古屋工業技術試験所入所。1997年東京工業大学応用セラミックス研究所教授。2015年同研究所所長。2016年東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所所長。博士(工学)。

[連絡先] 〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-23 東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

E-mail: wakai.faa@m.titech.ac.jp



水野 賢一(みずの けんいち)

1983年東京工業大学理工学研究科無機材料工学専攻修士課程修了。同年日本特殊陶業(株)入社。窒化珪素材料の研究開発に従事。現在、技術開発本部戦略技術企画部副参事。

[連絡先] 〒108-8601 東京都港区港南2-5-7 港南ビル6F 日本特殊陶業(株) 技術開発本部戦略技術企画部

E-mail: k-mizuno@mg.ngkntk.co.jp



吉田 克己(よしだ かつみ)

東京工業大学科学技術創成研究院先端原子力研究所准教授。博士(工学)。専門はセラミックス基複合材料, 耐苛酷環境性セラミックス, セラミック多孔体。

[連絡先] 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1 N1-28 東京工業大学 科学技術創成研究院先端原子力研究所

E-mail: k-yoshida@nr.titech.ac.jp



北岡 諭(きたおか さとし)

1988年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程修了。同年(財)ファインセラミックスセンター入所。博士(工学)。コーティング, 腐食/防食技術, 拡散, 過熱水蒸気利用技術などの研究に従事。

[連絡先] 〒456-8587 名古屋市熱田区六野2-4-1 (一財)ファインセラミックスセンター

E-mail: kitaoka@fcc.or.jp