

第 3 回 エンジニアリングセラミックス

無機材料工学科
准教授 安田公一

1. エンジニアリングセラミックスの歴史

今回から、エンジニアリングセラミックスについての講義となる。最初に、エンジニアリングセラミックスの歴史を振り返ってみよう。

1970 年代 2 度のオイルショックを契機にして、アメリカ、日本、ヨーロッパにおいて、セラミックスエンジンの開発が国家プロジェクトとして、相次いで立ち上がった。

1980 年代 新素材ブーム、セラミックス超伝導ブーム、セラミックス複合材料ブームが相次いで起こり、セラミックスが夢の新材料としてもはやされ、非セラミックスメーカーが新規事業として相次いで参入していった。

その中でも、エンジニアリングセラミックスは、ガスタービンエンジンや自動車用材料として盛んに開発が行われた。これに加えて、スペースシャトルや H2 ロケットなどの航空・宇宙材料や原子炉・核融合炉の材料としても使われ始めた。

また、この頃より、日本のファインセラミックス技術は世界一になり、高強度・高靱性で加工精度の高いセラミックス部品は、日本の企業でしか作れないと言われるようになった。

1990 年代 バブルが崩壊して、新規参入した非セラミックスメーカーが相次いで事業撤退する中で、日本のセラミックス専業メーカーと重工業メーカーが共同して、セラミックスガスタービン国家プロジェクトを成功させた。通常の金属製タービンの発電効率が 28% 程度であるところを、セラミックスガスタービンは 43% の高効率であることを実証した。

2000 年代 かつては、日本の企業でしか作れなかったファインセラミックス部品を、最近では、海外のメーカーが作り始めるようになってきた。そこで、第 2 世代ファインセラミックスを開発するという計画を、現在、進めている。

2. エンジニアリングセラミックスの社会的意義・現代的意味

1970 年代のオイルショックを契機にして、セラミックスガスタービンの開発が始まり、日本において、世界で始めて、その開発を成功させたが、やはり、コストの問題で、すぐに実用化ということにはならなかった。また、インコネルやハステロイといった耐熱合金も開発されると共に、エンジンの空気冷却技術も進歩して、当座は、金属製タービンでも十分だということに 1990 年代は落ち着いていった。

しかし、これらの耐熱金属は、Ni や Co などの日本で産出されない元素を多量に使うため、政治問題などで、これらの輸入ができなくなると、日本のエネルギー安全保

障が著しく脅かされる可能性が考えられる。

そのときに、セラミックスガスタービンエンジンが日本の技術で実用化されていれば（そのためには、第2世代ファインセラミックスを開発する必要がありますが）、これらの主な原料は、シリコン、アルミニウム、窒素、炭素だけなので、資源の問題は、ほとんど考慮する必要はなくなる。

さらに、セラミックスガスタービンエンジンが、かつてのように、日本でしか作れない製品であれば、それを輸出すれば、外貨を大いに稼ぐことができる。

3. 代表的なエンジニアリングセラミックス

（1）アルミナ Al_2O_3

価格も安く、材料特性もバランスが取れているので、広く使われている。通常、 $1\ \mu\text{m}$ 前後のアルミナ粒子を成形して、大気中 1400°C で焼結すると、相対密度 99.8% 程度の焼結体を得られる。ヤング率は約 400GPa、強度は 300~500MPa 程度である。 1100°C 以上になると、強度が下がるので、高応力が負荷される部材には使えない。主に、炉心管、ろつぼなどの用途が多い。

（2）ジルコニア ZrO_2

サブミクロンのジルコニア粒子に安定化剤として、 Y_2O_3 や CeO_2 などを少量加えて、部分安定化ジルコニアとして作られる。焼結は大気中 1400°C で行われる。部分安定化ジルコニアでは、焼結後の冷却中に、正方晶から単斜晶への相変態が抑制され、準安定な正方晶が残る。そして、外部応力を負荷した際の亀裂先端の応力集中により、正方晶から単斜晶に変態して、4%の体積膨張を伴い、応力を緩和するという相変態強化機構が作動する。このため、部分安定化ジルコニアの破壊靱性は高い値を示す。しかし、高温では正方晶（あるいは、立方晶）が安定相になるため、この高靱化メカニズムが作動しないので、部分安定化ジルコニアを高温で使うことができない。また、密度が大きいというのも欠点である。ヤング率は 200GPa、強度は 700MPa 程度である。

なお、安定化剤を十分添加して、立方晶のままで安定化したジルコニアを安定化ジルコニアと言い、これは、イオン導電体として、燃料電池の電解質や、酸素センサーに使われている。

（3）窒化ケイ素 Si_3N_4

サブミクロンの α 型窒化ケイ素粒子に、 Al_2O_3 と Y_2O_3 を焼結助剤として加えて、窒素雰囲気中 1700°C で焼結させる。焼結の過程で、 Al_2O_3 と Y_2O_3 に窒化ケイ素表面の SiO_2 が反応して融液を作り、それに α 型の窒化ケイ素が溶解し、再度、析出する際に針状晶の β 型の窒化ケイ素となり、絡み合い構造の組織となるため、高強度・高靱性を示す。また、 1500°C までは、これらの機械的性質がほとんど変化しないので、ガス

タービンの動翼などの過酷な部材に使われ、現在では、ベアリングや工具にも使われている。ヤング率は 300GPa、強度は 500～1000MPa 程度である。

(4) 炭化ケイ素 SiC

サブミクロンの β 型炭化ケイ素粒子に、B と C を焼結助剤として加えて、アルゴン雰囲気中 2000℃で焼結させる。破壊靱性が窒化ケイ素にくらべて低い、2000℃付近まで、特性が変化しないという特徴を持つ。現在では、高温に耐える半導体としても着目をされている。ヤング率は 400GPa、強度は 400～600MPa 程度である。

(5) C/C コンポジット

炭素繊維強化炭素複合材料のことで、スペースシャトルの先端や翼の前縁部の黒い部分に使われる。あるいは、ジェット機やレーシングカーのブレーキ材料としても有名である。繊維の配向の仕方によって、1 方向強化、2 方向強化、3 方向強化複合材料と分類される。作製方法は、炭素繊維に高分子樹脂を含浸させて、それを固化し、窒素雰囲気中 1000℃で炭素化した後、2000～2500℃で黒鉛化させる。黒鉛化時の収縮により、マトリックスが応力黒鉛化して配向するため、高強度・高靱性を示す。一般に、炭素材料は、3000℃でも融解しないという優れた特徴を持つ。