

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エ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。

2010 年代 GE がセラミックス複合材 (SiC/SiC) でエンジン部品を作ることを表明。にわかに、エンジニアリングセラミックスへの注目度が高まっている

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℃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が、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。

(6) SiC/SiC コンポジット

SiC繊維強化SiC複合材料のことで、GE、ロールスロイスなどの航空機エンジンメーカーが次世代のジェットエンジン部品として採用すると表明をして、にわかに、注目を浴びている。これは、従来の耐熱合金製のエンジンでは、重量が重く、燃費の改善が見込めないことから、セラミックス部品を用いて、エンジンの作動温度の高温化とエンジンの軽量化を図っているものである。発電用のガスタービンの場合には、co-generator等を付加して、エネルギーの回収をすることができるが、航空機エンジンの場合は、全て、排ガスで捨ててしまうので、最初の燃焼の段階で、高効率化を図らざるを得ないということになる。

SiC繊維（長年、日本カーボンのニカロン、宇部興産のチラノ繊維の2製品であったが、最近では、GEに供給するために、日本カーボン、GE、サフランの3社でNGSアドバンスファイバーが生産開始）にCVDでコーティング層を形成してから、Wet Winding法で樹脂、炭化ケイ素粒子、炭素粒子を含むスラリーに含浸してから、乾燥してプリプレグテープを作る。次に、プリプレグテープをハンドレイアップ法で所定の形状に成形してからオートクレーブ内で加熱して固化させる。さらに、高温で加熱して樹脂分を分解して、多孔質の炭素（一部、炭化ケイ素粒子）マトリックスの複合材料にする。最後に、熔融Siを含浸して、炭素マトリックスと反応させて、SiCマトリックスに転換させる。