

〈技術レポート〉

高温用連続繊維強化複合材

T/#8360-ES 「ルビコンポES」

浜松研究所 RD部門 成田 毅

T/#8360-ES「ルビコンポES」(新規開発品)はアルミナ質セラミックスをアルミナ質連続繊維T/#8350「ルビロンクロス」で補強した複合材料であり、T/#8360「ルビコンポ」(従来品)が持つ軽量性や耐熱衝撃性などの優れた特性を維持しながら、さらに耐熱変形性を向上させた製品である。

1. はじめに

最近の進歩によりセラミックスの強度は著しく向上したが、構造材料としての普及は伸び悩んでいる。この原因はセラミックスの持つ脆さである。セラミックスは、高強度、高耐熱であるが「いつ壊れるかわからない、信頼性が低い」と考えられており、長期間使用する部材、大きな部材、薄肉な部材として安心して使用できないため、用途が限定される。

セラミックスの脆さを克服するために様々な検討がなされており、連続繊維で補強したCFCC(Continuous Fiber reinforced Ceramic Composite; 連続繊維強化セラミックス複合材)はそのひとつである。

既に発売されているT/#8360「ルビコンポ」(以下ルビコンポ)はこのCFCCにあたり、以下のように通常のセラミックスにはない特徴を有している。

- ① 加工性が良い(損傷許容性が高い)
- ② 耐熱衝撃性が良い
- ③ 薄肉が可能
- ④ 軽量である(熱容量が小さい)
- ⑤ 製品形状の自由度が高い

このように優れた特徴を有するルビコンポであるが、厳しい加熱条件で変形を生じる場合があり、耐熱変形性改良の要求に応じて検討を行った。

2. 補強(高韌化)方法

セラミックスの補強は高韌化が目的である。高韌化とは、生じた損傷(クラック)を進展しにくくする事である。つまり損傷が有するエネルギーを消費させる機構が必要である。許容できる損傷の大きさによって様々な高韌化方法が提案されている(図1)。ルビコンポは最も大きな損傷を許容する繊維ブリッジング法を用いている。

2.1 補強繊維に必要な特性

ルビコンポなどのCFCC用の補強繊維には以下の特性が必要である。

- ① マトリックス(補強されるセラミックス)よりも高強度で、マトリックス中を進展してきたクラックを容易に通過させないこと。
- ② マトリックスとの界面で適度に剥離を生じ、クラックのエネルギーを消費させること。
- ③ ①、②の特性を高温でも維持すること。
- ④ クロス加工が可能で、組織の制御及び成形が容易であること。

以上より、セラミックスを補強するためにはセラミックス繊維クロスが適しており、T/#8350「ルビロンクロス」(ニチアス製)は補強材として満足できる特性(表1参照)を有しており、ルビコンポではこれを用いた。

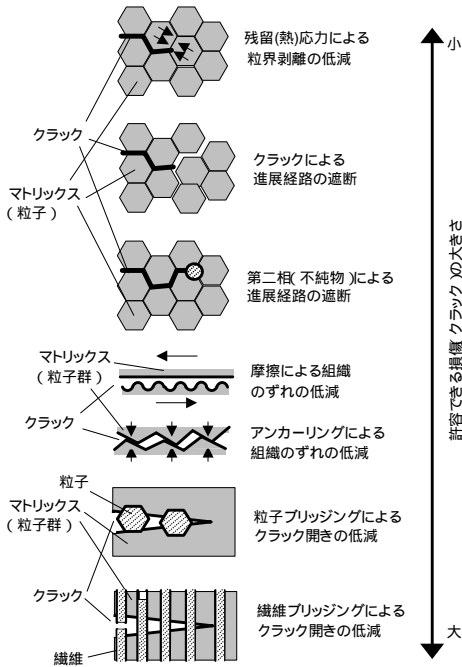


図1 セラミックスの強化〈高靱化〉方法と対象となる損傷の大きさの関係

表1 ルビロン（補強繊維）の特性

引張り強度	
常 態	1.8GPa
1,400℃×12h加熱後	0.8GPa
融 点	1,800℃
加熱後収縮率 (1,400℃×12h加熱後)	< 1%
化学組成	
Al ₂ O ₃	68mass%
SiO ₂	27mass%
B ₂ O ₃	5mass%

差圧が800mmH₂Oとなるときの通気量を測定した。膨張粒子を用いない場合は加熱時間とともに通気量が増加したが、膨張粒子を用いた場合は初期の通気量が低く通気量の増加も少なかった（図3）。通常粒子の収縮と膨張粒子の膨張でバランスが取れたと考えられる。

またこの膨張粒子は粒子間に応力を生じ、粒子間の剥離に対する抵抗となり、クラックの進展を防ぐ効果があると考えられる（図1）。

ルビコンポESは、繊維ブリッジングによる高靱化と粒子間応力による高靱化を併せ持った材料である。

3. 補強（高靱化）方法

次に高靱化の方法について述べる。ルビコンポはマトリックスの緻密性が低く（図2-a）、補強に寄与しない繊維が存在する。

T/#8360-ES「ルビコンポES」（以下ルビコンポES）は、次のような方法によってマトリックスの緻密化が可能となった（図2-b）。

- ① 膨張粒子の使用：加熱膨張する粒子をマトリックス材に配合することで、加熱によって生じる空隙を相殺した（特許出願中）。
- ② 含浸方法の改善：マトリックスの粒子をより緻密に充填することが可能な特殊添加剤と含浸方法を見出した（特許出願中）。

3.1 膨張粒子による緻密化

マトリックスの緻密化方法のうち膨張粒子による効果を加熱後の通気量で評価した。

補強材であるルビロンクロスとマトリックスを交互に6層積層したものを試料とし（厚さ：約3mm）、1000℃で所定時間加熱した後に、室温で

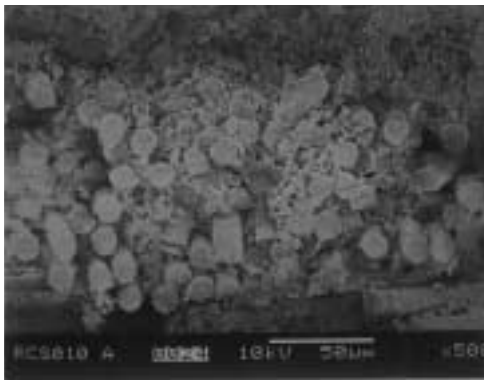
4. 耐衝撃性

補強による靱性の向上を確認するために、室温～1,400℃で焼成した試料の衝撃吸収エネルギー及び曲げ応力による破断の様子を観察した。

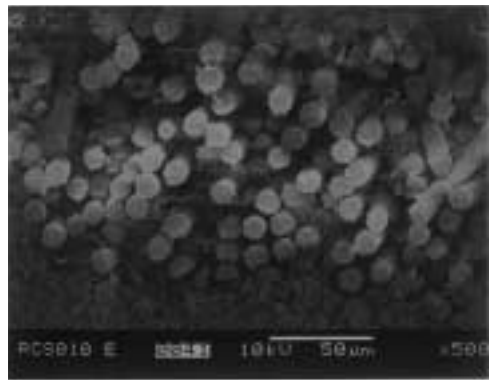
4.1 衝撃吸収エネルギー

試料の厚さは3層（約1.5mm）とし、所定温度で加熱した後に室温でシャルピー衝撃試験を行った（図4）。衝撃の方向は補強材であるクロスの積層方向に対して垂直な方向とした。

低温ではルビコンポの吸収エネルギーはルビコンポESより大きかった。ルビコンポは、マトリックスが疎で柔軟なため衝撃時のたわみが大きいことが原因と考えられた。高温では、ルビコンポESのエネルギー吸収量がルビコンポを上回っており、高温における補強効果が示された。



a ルビコンボES



b ルビコンボ

図2 膨張粒子，製造方法による粒子の充填性の向上

4.2 破断の状況—マトリックスと繊維の界面—

加熱温度によるマトリックスと繊維界面の状態を評価するために曲げ試験後の試料破断面を観察した。

ルビコンボは，1,200℃以下で，ヤーン単位での引き抜けが生じており，補強に寄与していたのはヤーンの表面であった。ルビコンボESは，1,000℃以下で単繊維の引き抜けが起こっており，全ての繊維が補強に寄与していたが，1,200℃でマトリックスと繊維の反応による一体化が始まり

(図5)，繊維の引き抜けが少なくなり，補強クロスの積層面がジグザグに屈曲し破断していた。ルビコンボESにおいて，ルビコンボよりも低い温度でマトリックスと繊維の反応が観察された原因は，反応面であるマトリックスと繊維の界面が多いためと考えられる。またルビコンボでは，ヤーン外周部の繊維がマトリックスと反応するが，ヤーン内部にはマトリックスと接触していない繊維が多数あり，これらが束で引き抜かれたためにヤーンが引き抜かれたように観察されたと考えられる。1,200℃加熱後のルビコンボは，引き抜かれた繊維（ヤーン）とマトリックスとの界面が少ないため補強効果が小さく，強度が低かった(表2)。ルビコンボESでは，繊維の表面に，マトリク

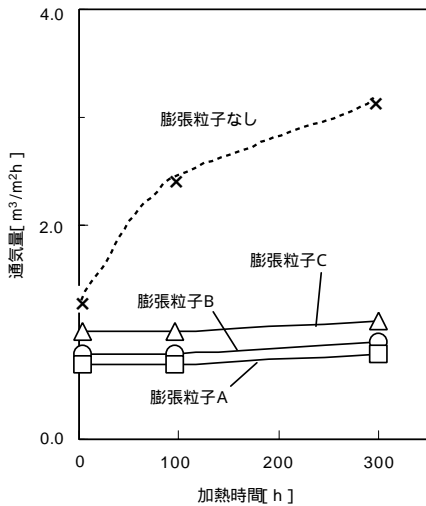


図3 膨張粒子による通気量の低減 (加熱温度：1,000℃，差圧800mm H₂O)

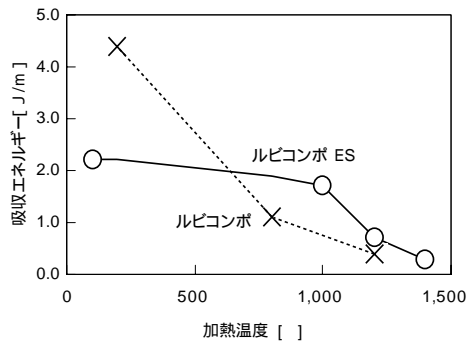


図4 ルビコンボの衝撃吸収エネルギー (シャルピー衝撃試験)

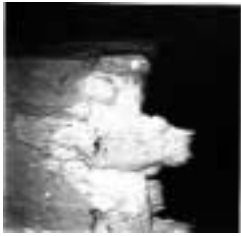






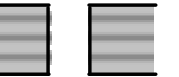

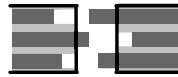

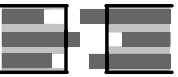

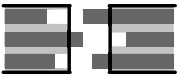
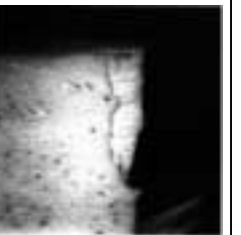
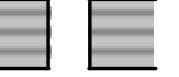
加熱温度[℃]	100	1,000	1,200	1,400
ルビコンポES	  単繊維で引き抜け	  単繊維で引き抜け	  層ごとに破断	  全体で破断
ルビコンポ	  ヤーンで引き抜け	  ヤーンで引き抜け	  ヤーンで引き抜け	  全体で破断

図5 ルビコンポES, ルビコンポの破断面

スと反応して、層が形成されたと考えられる。この層は補強材としての繊維の機械的物性を若干低下させるが、周囲のマトリックスと完全に一体化していないので、繊維とマトリックス界面の剥離による補強に寄与することができ、ヤーンのみが補強に寄与するルビコンポよりも補強効果が高いと考えられる。

1,400℃ではルビコンポ、ルビコンポESとも反応による一体化が生じ、繊維の引き抜けは見られなかった(図5)。ただし、ルビコンポが一直線状に破断しているのと比較して、ルビコンポESの破断面は複雑な形状となっており、ルビコンポと比較して補強効果が大きく、クラックの進展に対する抵抗が高いと考えられる。

ルビコンポESは補強効果の向上に加えて、マトリックスの緻密性によって高温での強度及び強度保持率が高くなった(表2)。

5. 耐熱変形試験

補強効果の向上によるルビコンポESの耐熱変形性の改善を確認するため変形量の測定を行った。

試料は150mm×25mm×約1.5mm(3層)とし、変形量として以下の2つの条件における変位量を測定した。

- ① 両持ち梁り：スパンを80mmで両端を支持し、1,500℃で加熱後の中央部の変位量(図6-a)
- ② 片持ち梁り：突き出しを120mmで一端を支持し、1,400℃で加熱後の先端部の変位量(図6-b)

変位量 y_1 (y_2)は、試料厚さ d の3乗の関数であり、厚さの影響が大きいので厚さが1.5mmの時の変位量を算出し、これを変形量とした(式1, 2)。

表2 ルビコンポ, ルビコンポESの特性

	ルビコンポ ES	ルビコンポ
加熱後変形量 [mm]		
両持ち梁 1,500℃	3.1	7.5
方持ち梁 1,400℃	72	>100
加熱後通気量 [m³/m³h]		
1,000℃×3h	0.8	10.6
1,000℃×300h	0.9	未実施
密度 [g/cm³]	2.4	1.8
曲げ強度 [MPa]	室温	50
1,000℃	39	30
1,200℃	49	30
1,400℃	32	23
1,400℃	24	8
1,500℃	42	—
急熱急冷後強度 [MPa]		
(RT ↔ 1,200℃)×10回	24	19
(RT ↔ 1,400℃)×10回	13	5
加熱後収縮率 [%]		
+は膨張を表す		
1,000℃	0.1	0.0
1,200℃	0.1	+0.1
1,400℃	+0.2	0.5
1,500℃	+0.2	0.6
熱伝導率 [W/(mK)]		
1,000℃	1.12	0.75
1,300℃	1.68	0.87
熱膨張係数 [10 ⁻⁶ /K]		
~1,000℃	7.4	6.6
組成 [mass %]		
Al ₂ O ₃	85	85
SiO ₂	14	8
P ₂ O ₅	—	6
B ₂ O ₃	1	1

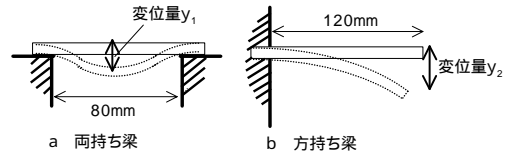


図6 耐熱変形の評価方法

○耐熱変形性

変形量が少ない(繊維質断熱材製バーナータイ
ルのライニング材として厳しい条件下で使用し、
優位性が確認された(図7))

○通気量

通気量が低く経時変化が少ない

○加熱後強度

強度低下が少ない

○急熱急冷後の強度

熱衝撃後の強度が高い

○熱伝導率

各温度域において高い

6. 応用例

韌性が向上すると損傷許容性が向上する。損傷
許容性が高いということは、構造材料として有益
である。セラミックスは損傷を生じることで著し
く強度が低下する。つまり、損傷→強度低下→応
力集中→亀裂の進展を経て破壊に到る。

ところが、ルビコンポESのようなCFCCでは、
釘を打って損傷を与えても直ちに破壊に到らない
(図8)。加工によるチッピングなども通常のセラ
ミックスと比較して少ない。

熱衝撃に関する許容性の高さも同様の理由から
説明ができる。セラミックが熱衝撃によって破壊
に到るのは、与えられた温度差と熱膨張係数の積
に比例した瞬間的な応力が部材の強度を超えるこ
とで損傷→強度低下→応力集中→亀裂の進展→破
壊へ到るからである。

ルビコンポESのようなCFCCは、局所的な加
熱の後に水中に投下しても破壊に到るような損傷
が生じない(図9)。

さらにCFCCでは、補強効果によって熱膨張
(収縮)が低減される場合があり、熱衝撃によっ
て生じる応力自体が低減することで熱衝撃に対す

$$y_1 \propto \frac{3WI_1^3}{2Ebd^3} \text{ (①両持ち梁り) } \dots\dots\dots \text{(式1)}$$

$$y_2 \propto \frac{2WI_2^3}{Ebd^3} \text{ (②片持ち梁り) } \dots\dots\dots \text{(式2)}$$

(I₁: スパン, I₂: 突き出し量, b: 幅,
W: 重さ, E: ヤング率)

補強効果の向上によるルビコンポESの耐熱変
形性向上が確認された(表2)。

6. その他の物性

ルビコンポESは補強効果の向上により耐熱変
形性を含めて物性が改良されたので(表2)、主
な点を以下に示す。



a ルビコンボES



b ルビコンボ

図7 厳しい条件下で使用したバーナータイルの耐熱変形性 (炉内温度：1,500℃以上)

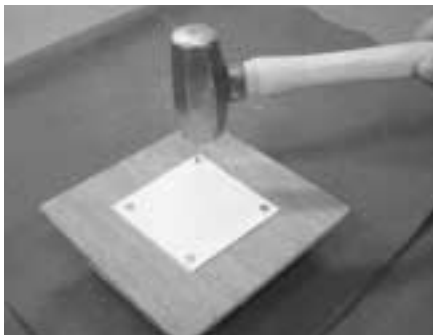


図8 ルビコンボESのマシナブル性 (1,100℃加熱後)



急熱時

急冷時

最終外観

図9 ルビコンボESの耐急熱急冷性 (○：加熱部分)

る許容性が高くなる場合がある。

このように優れた特徴を有するCFCCであるルビコンボESの応用例を次に示す。

① バーナータイルライニング

運転・停止の頻繁な繰り返しに耐える。薄肉化できるので軽量になり、取り付けが容易なる上に、繊維質断熱材と併用することで熱容量の低減が可能となり、省エネ効果が期待できる。

② 特殊ガス用反応筒

高温腐食性ガスに耐え、薄物による反応筒自体の小型化と、強制冷却による運転サイクルの短周期化が期待できる。

③ アルミニウム溶湯用部材のライニング

マトリックス材の選定により、溶湯剥離性が確保でき、鋳鉄などにライニングすることで溶損が低減でき、部材の寿命が延び、溶湯への不純物(溶損物)混入が低減される。

7. おわりに

ルビコンボESは、

- ① マトリックスと繊維界面の増加
- ② マトリックスの緻密化

によって繊維補強効果を増大させた複合材料であり、通常のセラミックスでは使用出来なかった箇所において、セラミックスの耐熱性や耐蝕性を利用できる材料である。現在、上記の用途で使用されつつあり、更なる用途展開が望まれる。

読者の皆様から忌憚のないご意見、ご要望をいただけることを願っております。

筆者紹介



成田 毅

浜松研究所 RD部門 (無機材料)