

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22039

研究課題名（和文）超高温耐熱構造材料用の窒化物アモルファスバルクの創製

研究課題名（英文）Production of amorphous bulk of nitrides for structural material at ultra-high temperature

研究代表者

朱 鴻民（Zhu, Hongmin）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80713271

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ガスタービンやジェットエンジンは熱効率改善のため超高温用材料の適用が望まれている。しかし金属系材料では限界が見えつつあり、非金属系材料が模索されている。そこで、本研究では、優れた機械的性質、抜群の耐酸化性を有し、超高温構造材料としての利用が期待される、アモルファスSi-B-C-Nのナノ粉末の合成を行うための装置の立ち上げを行った。アモルファスSi-B-C-Nナノ粉末の合成を実施し、生成物が安定して得られるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は超高温用構造材料に関して、従来とは全く異なる材料である窒化物系アモルファス材料を提案し、革新的な製造法によってこれを実用化することを目指した。学術的にもアモルファス生成に低温での強還元法を用いる点、ナノサイズ効果を利用する点、更に有機物前駆体を経ずにアモルファス窒化物を合成する点が独創的である。本材料の高温強度が確認され実用化されれば、熱機関の効率向上によって社会に大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The application of ultra-high temperature materials to gas turbines and jet engines is anticipated for improving thermal efficiency. However, the improvement by metallic materials meets the limitation, and the application of non-metallic materials is investigated. In this study, a synthetic apparatus of nano powders of amorphous Si-B-C-N that has good mechanical properties and high oxidation resistance and is anticipated as ultra-high temperature materials has been developed. Synthetic experiment of nano powders of amorphous Si-B-C-N has been conducted and the product has been stably obtained.

研究分野：材料物理化学

キーワード：超高温用材料 シリコン 窒化物 アモルファス

1. 研究開始当初の背景

$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ や $\text{Si}_4\text{B}_3\text{CN}_7$ で代表されるシリコン (Si) 系窒化物アモルファスは金属アモルファスと SiO_2 をベースとする酸化物ガラスに次ぐ新しいアモルファス材料である。この材料群は約 20 年前に発見された^[1]。その特徴として、金属アモルファスより遥かに高い結晶化温度を持ち、酸化物ガラスより優れた機械的特性を有する。そのため、超高温用構造材として期待されている。構造は、三次元に広がる共有結合性のランダム結合 (連続ランダムネットワーク) であり、強い結合力を持つことが容易に想像できる。しかも、結晶粒界が存在しないため、抜群の高温安定性が期待された。そのため、Si-B-C-N 系アモルファス化合物の研究が過去 20 年間活発に行われてきた。これまで、この化合物群は全て有機物前駆体溶液を重合し、1000~1200 で熱分解して得られている。また、ファイバーの大規模生産には成功している。しかし、この方法で合成される材料はどうしても緻密性が低く、現時点で充填率は真密度の 80% 以下に留まっている。その結果、機械的特性や耐酸化性が大きく制限されている。実際の応用例のガスタービンやジェットエンジンでは、大型の緻密なバルクが要求されるが、これまで製造には成功していない。そこで、本研究では、前駆体を用いるという素材製造プロセスを根本から変えることを考えた。具体的には、溶液反応で窒化物ナノ粒子を直接製造することを着想した。

2. 研究の目的

ガスタービンやジェットエンジンは熱効率改善のため超高温用材料の適用が望まれている。しかし金属系材料では限界が見えつつあり、非金属系材料が模索されている。有力な候補として、前述した窒化物がある。特に $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ や $\text{Si}_4\text{B}_3\text{CN}_7$ で代表されるシリコン系窒化物はアモルファス化が可能で 1700 まで結晶化しない。これらのアモルファス材料は優れた機械的性質、抜群の耐酸化性を有し、超高温構造材料としての利用が期待される。本研究では、 SiCl_4 、 BBr_3 、 CCl_4 などのハロゲン化物を原料として用い、液体アンモニア (NH_3) 中で金属ナトリウム (Na) で還元窒化させて、アモルファス Si-B-N あるいは Si-B-C-N のナノサイズ微粉末を作製する。さらに、緻密なアモルファス窒化物バルクを製造することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究で検討したナノパウダーの製造法を図 1 に、使用した製造装置を図 2 に示す。 SiCl_4 、 BBr_3 、 CCl_4 などの液体ハロゲン化物原料を混合し、混合溶液を作製した。金属 Na をあらかじめ装入したガラス製反応容器をエタノール浴に浸漬し、冷却装置で -50 まで冷却した。反応容器を真空にした後、 NH_3 ガスを導入し、液化した (液体の体積約 40 ml)。攪拌することで金属 Na を液体 NH_3 に溶解させ、還元力の強い NH_3 -Na 溶液を調製した (図 3)。溶液を攪拌しながら、液体ハロゲン化物溶液をシリンジで滴下 (導入速度 $0.05 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$)、溶解させ、還元反応を起こした。滴下終了後、30 min 攪拌を続けた。保持終了後、 NH_3 を蒸発除去して、反応容器内に残存した粉末を回収した。回収した粉末は、水洗、あるいは、液体 NH_3 還流させて反応副成物である塩化ナトリウムなどを溶解・洗浄して除去した。こうして得られたナノパウダーを様々な条件で熱処理し、結晶化温度等を調査した。

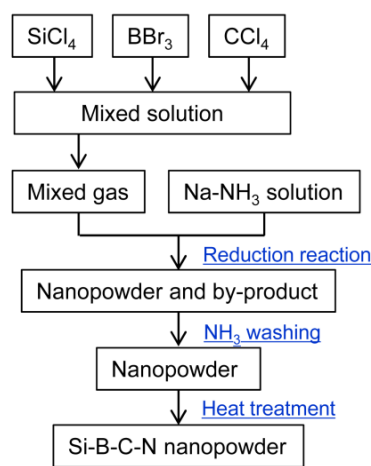


図 1 本研究で検討したナノパウダーの製造法。

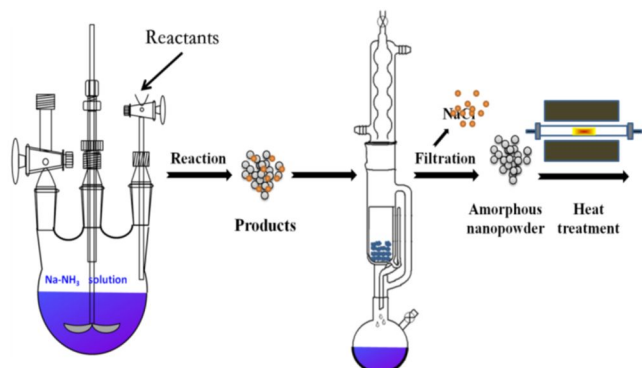


図 2 本研究で使用したナノパウダーの製造装置。

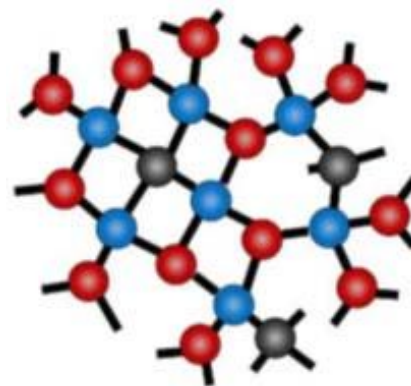


図 3 調製した NH_3 -Na 溶液。

4. 研究成果

(1) Si-B-C-N 系のアモルファスの安定性

まず初めに、Si-B-N および Si-C-N 三元系におけるアモルファス粉末の安定性に与える、B および C の含有量の影響について検討した。B は N との共有結合の結合手が 3 本である一方、C は Si との結合手が 4 本であり、結合手が 4 本である Si と、どのように結合するのが安定であるかを究明するためである。また、窒化物アモルファスネットワークへの B および C の導入限界は未知であったからである。Si/B および Si/B/C の組成比を自由に調整し、アモルファス安定温度と組成との関係を調べた。分析として、SEM や TEM 等の構造解析とともに、XPS、Raman、NMR などによって化学結合状態を解析した。その結果、Si-B-N 三元系では、 $B/Si = 0 \sim 1$ の全組成範囲で導入可能であるが、 $Si_3B_3N_7$ すなわち $B:Si = 1:1$ の組成でアモルファス構造が最も安定であった。一方、Si-C-N アモルファス構造への C の含有上限は $C:Si = 1:4$ であり、この組成で、アモルファス構造が最も安定であった。四元系の最適組成は、 $Si_4B_3CN_7$ であることがわかった。これは、Si 四原子に対し、B は三原子、C は一原子導入したことを意味する (図 4)。



● Si ● C ● N
図 4 Si-B-C-N 系における最安定構造の模式図。

(2) Si-B-C-N 系における B と C 含有量、結晶化温度、機械的特性耐酸化性への影響

(1) で決定した組成を基準として、B と C の含有量の影響を詳細に検討した。その結果、B 含有量が $B:Si = 3:4$ までは、B 含有量の増大とともに、結晶化温度が上がり、それ以降は次第に下がることが分かった。また、Si-C-N アモルファス構造に C の含有上限は $C:Si = 1:4$ であり、結晶化温度もその組成 Si_4CN_4 で最高の値を示した。4 元系では $Si_4B_3CN_7$ で最高の結晶化温度 (1650) を示した。

また、焼結して得たバルク体の機械的強度は、C 含有量の増大とともにわずかに上昇した。しかし、耐酸化性は、C 含有量の増大とともにわずかに低下した。

(3) Si-B-C-N 系アモルファスナノパウダーの焼結

上記で得られた Si-B-C-N 系アモルファスナノパウダーを、スパークプラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) の加圧焼結技術を利用して添加剤無しで焼結を行い、Si-B-C-N 系アモルファスセラミックバルクを得た。この、焼結セラミックバルクは、1650 に達した SPS 焼結過程の後も、アモルファス構造を維持していた。これは、かなりの高温でも結晶化しないことを意味し、特筆すべきことである。得られた焼結セラミックバルクの相対密度は 98.5% であり、かなりの緻密化が行われ、真密度に近い値が得られた。つまり、上記で得られた Si-B-C-N 系アモルファスナノパウダーは、非常に優れた焼結性を有し、添加剤を全く使わなくても焼結ができ、緻密なバルクを実現できるものである。

これまでに報告されている先行研究と比較して、今回のナノパウダー合成プロセスは、低い焼結温度を与え、焼結助剤を省略できるものである。こうして得られたアモルファスセラミックは、大気下、1550、100 h の耐酸化試験の後でも、優れた耐酸化性を示し、また、高い機械的特性を維持していた。耐酸化試験における試料の質量変化は約 0.01% であった。アモルファスセラミックバルクの曲げ強度は 715 MPa であつた。また、ビッカース硬度と破壊靱性値は、それぞれ、9.0 GPa および $11.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であつた。

【参考文献】

1. H. Baldus, M. Jansen, D. Sporn, Science, 285 (1999), 699.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Osamu Takeda, Masaya Yamada, Masane Kawasaki, Mayu Yamamoto, So Sakurai, Xin Lu, Hongmin Zhu	4. 巻 60
2. 論文標題 Development of wide-range viscometer and the viscosity measurement for SiO ₂ -Na ₂ O-NaF system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 590-596
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chao Du, Jiusan Xiao, Bao Zhang, Hongmin Zhu	4. 巻 129
2. 論文標題 Facile synthesis of fine Ti-Al intermetallic compound powders via sodiothermic reduction in molten CaCl ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Intermetallics	6. 最初と最後の頁 107038
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.intermet.2020.107038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 真壁太一, Lu Xin, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 熔融LiF-KF-KCl 中のシリコンイオンの拡散係数測定
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	北京科技大学			