

令和 4 年 12 月 7 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23496

研究課題名(和文)2000 酸化雰囲気で熱力学的に酸化を抑制する耐熱高エントロピー構造材料の創生

研究課題名(英文) Development of refractory high-entropy structural materials with oxidation resistance by thermodynamic mechanism

研究代表者

新井 優太郎 (Arai, Yutaro)

東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・助教

研究者番号：70844439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：近未来の超高速輸送システムとして、大気圏を音速の7～10倍で飛行する極超音速機が注目されている。極超音速機の部材は飛行中に激しい空力加熱に曝されるため、酸化雰囲気で最高1800～2200程度まで加熱される。

本研究では熱力学的に酸化を抑制する炭素繊維強化耐熱ハイエントロピーセラミックス複合材料(C/RHECs)の作製プロセスを確立し、熱力学的な系の乱雑さである混合エントロピーを増加させたC/RHECsが、2000程度の超高温酸化雰囲気中で酸化を抑制する効果があることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、酸化の抑制とは酸素を透過しにくい被膜を形成させることであった。被膜としてSiO<sub>2</sub>は1700程度までは極めて有効であったが、それ以上の温度では蒸発することが問題であった。本研究では従来の設計思想とは全く異なり、混合エントロピーが増大した耐熱セラミックス複合材料を作製した。これを1800以上の酸化雰囲気中で曝露し、エントロピーの増大が酸化の抑制に効果的であることを示し、耐熱材料の設計においてエントロピーが有効であることを示した。超高速輸送システム(極超音速機)の部材は2000程度に曝露されるため、この新しい材料の創成により、材料設計における選択肢が大きく広がったと言える。

研究成果の概要(英文)：Hypersonic vehicles with cruising at Mach 7-10 attract attention as an advanced transportation system. Components of hypersonic vehicles are heated at 1800-2200 °C in oxidizing atmosphere owing to aerodynamic heating during operation.

In the present study, carbon fiber reinforced refractory high-entropy ceramics composites (C/RHECs) is fabricated and hot corrosion of them is evaluated. The result of exposure at 1800-1900 °C reveals the suppression of oxidation is realized by the increase of mixed entropy.

研究分野：材料力学，熱力学

キーワード：ハイエントロピーセラミックス セラミックス基複合材料 酸化 溶融合浸

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近未来の超高速輸送システムとして近年、大気圏を音速の7~10倍で飛行する極超音速機が注目されている。極超音速機の部材は飛行中に激しい空力加熱に曝されるため、酸化雰囲気でも最高1800~2200°C程度まで加熱される。このような部材への応用を見据えて、これまで融点が2500°Cを超える遷移金属ホウ化物、炭化物及び窒化物である超高温セラミックス(UHTCs)の作製手法、熱的・力学的特性及び酸化挙動が評価されてきた。UHTCsの破壊靱性は一般的なセラミックス( $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{ZrO}_2$ )と同程度(4~6MPam<sup>1/2</sup>)であるため、損傷許容性を付与し、材料の強度の信頼性を確保するために炭素繊維を強化材とし、UHTCsを母材とする複合材料(C/UHTCs)として使用することが考えられている[5]。一方で、C/UHTCsの作製方法として焼結、セラミックス前駆体の含浸・分解を伴う化学気相蒸着法(CVI)やポリマー含浸焼成法(PIP)やSi溶融含浸法(Si-MI)が提案されているが、作製プロセスの確立には至っていない。焼結ではC/UHTCの力学特性が大きく低下し、CVIやPIPでは前駆体の分解に伴うセラミックスの生成効率が極めて低く、緻密な材料を作るのに時間がかかる(10回以上の繰り返し含浸が必要)という欠点がある。Si-MIは溶融したSiを繊維及びCを含む多孔質な基材に含浸し、反応させることでSiCを形成させて緻密化している。MIプロセス自体は簡便に緻密化できるプロセスであるが、SiがUHTC粒子と反応し、低融点化合物(1390°C以下)を生成することが問題となっている。さらに、UHTCs及びC/UHTCsの酸化雰囲気における耐熱性は生成する酸化物の融点、成長速度及び酸素透過係数に依存している。このため、SiCや $\text{MoSi}_2$ 等のケイ化物を添加し、 $\text{SiO}_2$ 被膜を形成させ、更なる酸化の進行を抑制している。これは2000°C以上の酸化雰囲気では $\text{SiO}_2$ が蒸発するため実現不可能であり、C/UHTCsの耐熱性を最適化する材料設計を行っても、結局のところ酸化物の耐熱性に支配されているのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では熱力学的な視点を用いて、C/UHTCのマトリックスを複数種のUHTCから構成される耐熱ハイエントロピーセラミックス(RHECs)とした、C/RHECsの創成及びその作製プロセスの確立を目指した。マトリックスをRHECsとすることで、混合エントロピーが増大し、酸化に伴うエネルギーの変化量を減少するため、熱力学的な反応抑制により耐熱性が向上すると期待される。

### 3. 研究の方法

試験片作製に関しては、原料には炭化物粉体(TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC)及びカーボンブラックの粉体を用いた。粉体の平均粒径は炭化物粉体が2~5 $\mu\text{m}$ であり、カーボンブラックが40nmである。炭素繊維には不連続炭素繊維を使用し、この時炭化物粉体及びカーボンブラックは分子比が等しくなるように各16.67mol%秤量した。これに対して炭素繊維を加えて、混合することで混合粉体とした。混合粉体にバインダーとして10wt%ポリビニルアルコール水溶液を混合粉体に対して10wt%加えてさらに混合した。これを $\phi 20\text{mm}$ のダイスとポンチを用いて圧粉し、 $\phi 20\text{mm} \times \sim 4.5\text{mm}$ の圧粉体を作製した。圧粉体は乾燥機中で80°Cにおいて12h乾燥させることでC/RHECs前駆体を作製した。その後、15×15×5mm程度に切り出したZr-63at%Ti合金(融点~1540°C)合金に圧粉体を載せ、カーボン炉内に設置した。溶融含浸時はAr雰囲気中、昇温速度50°C/minで最高温度1750°Cまで昇温した後、1750°Cで15min保持することで行った。その後炉冷で1750°Cから3~4hで室温(25°C)まで冷却した。作製後のC/RHECsはダイヤモンドカッターで切断後にエポキシ樹脂に包埋し、粒径1 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーまで使用して研磨したものを観察試料とした。観察は走査型電子顕微鏡(SEM)での観察に加えて、エネルギー分散型X線分光分析(EDX)やX線回折(XRD)分析を行った。

作製したC/RHECsの酸化挙動については、極超音速環境を模擬した加熱率1.2MW/m<sup>2</sup>で5minのアーケ洞試験を実施した。試験時の様子と温度プロファイルはFig. 1に示す。試験中の温度は放射率を1に設定した二色放射温度計で測定し、1800-1900°C程度の範囲で試験を行った。実際には複数のUHTCから構成されるRHECsの放射率は0.7-0.9程度であると推定されるため、2000°C以上で燃焼しているものと推測される。

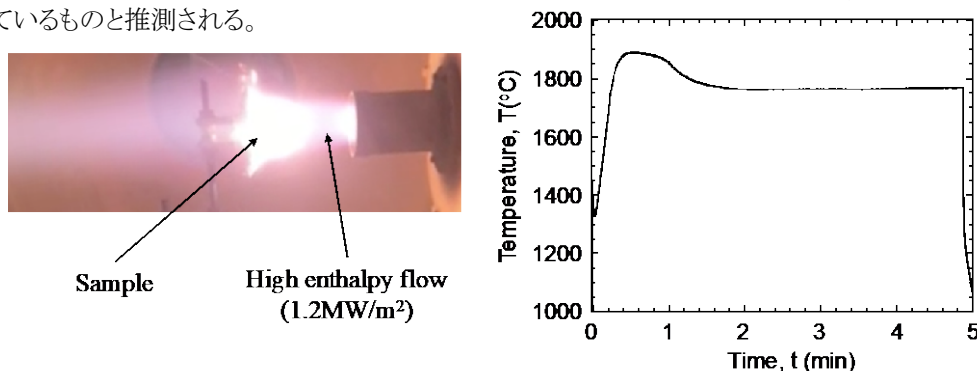


Fig. 1 Appearance of arc-jet test and temperature profile during test.

#### 4. 研究成果

Fig. 2(a)-(c) に代表的な作製後の C/RHECs の SEM での観察結果と EDX による元素分析の結果を示す。得られた C/RHECs は相対密度 92%、気孔率 6-8vol% と焼結で作製した C/UHTC 材料と同等の結果であることから、合金の圧粉体内部への含浸により、C/RHECs を作製できることがわかった。作製後の C/RHECs の組織は体積含有率 30-40vol% の炭素繊維リッチな組織とマトリックスリッチな組織及び気孔から構成されていることがわかる。含浸後に各化合物よりも 1000°C 程度融点が低い合金が残留することはなく、すべて反応してセラミックス化していたことは特筆すべき点である。合金の熔融含浸後にも炭素繊維は未反応で残存していることが明らかとなった。さらに XRD 分析の結果(Fig.3(a))からも各炭化物と同じ NaCl 型構造であることが明らかとなった。各炭化物の反応自由エネルギーが同等の値(-130~-235kJ/mol at 1750°C)を示し、XRD ピークから算出した結晶面間隔は各炭化物の平均とほぼ同等である(Fig. 3(b))ことから RHECs は TiC, ZrC, HfC, TaC, 及び NbC が相互に固溶したような状態 ((TiZrHfTaNb)C) であると考えられる。

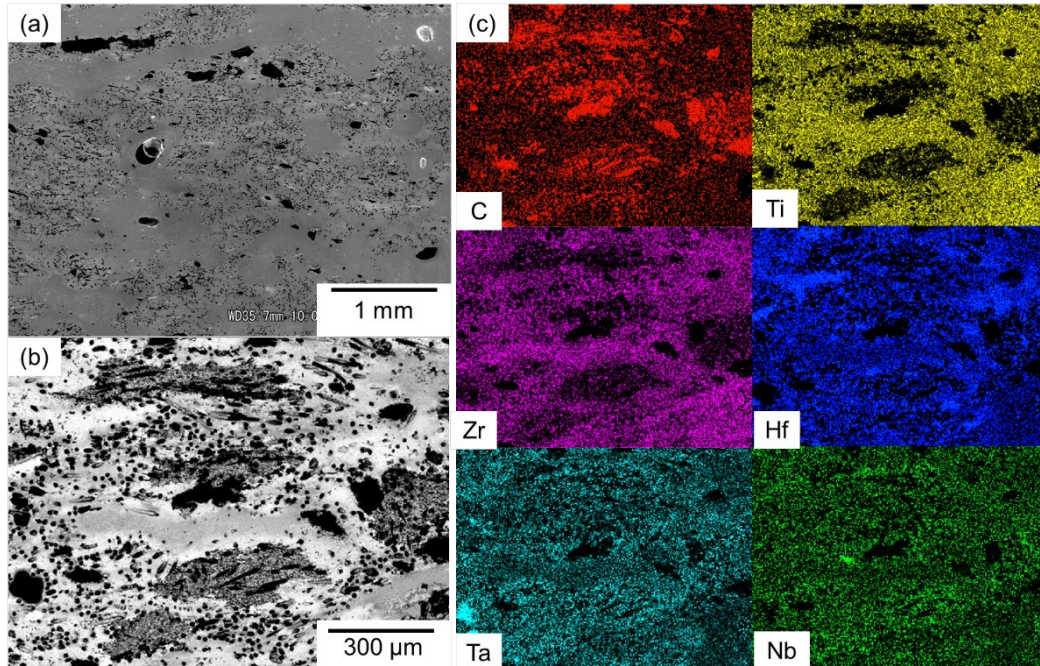


Fig. 2 (a) Typical microstructure of as-fabricated C/RHECs, (b) an enlarged view of (a), (c) EDX mapping analysis for C, Ti, Zr, Hf, Ta and Nb for (b).

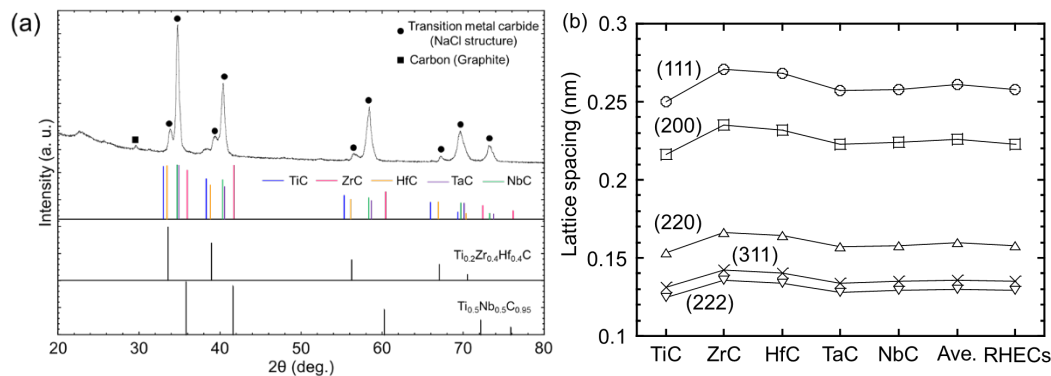


Fig. 3 (a) XRD pattern of as-fabricated C/RHECs, (b) Lattice spacing for TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC, and RHECs.

酸化前後の試料を観察(Fig. 4(a), (b))すると C/RHECs は試験後も形状を維持していた。酸化前後で平均厚さは 4.529mm から 5.038mm に増加し、損耗した様子は見られなかった。断面観察及び O の元素分析から、~500μm 程度の酸化領域が表面に形成され、内部の酸化が抑制されていた(Fig.4(c), (d))。酸化領域は主に HfO<sub>2</sub> または ZrO<sub>2</sub>(Baddeleyite) 型や Nb<sub>2</sub>Zr<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 型の構造を基本とするハイエントロピー酸化物から構成されていることがわかった。これは 2000°C 程度における酸素 1mol を消費する際の酸化に伴う反応ギブス自由エネルギーが ZrC と HfC が同程度(-550kJ/mol)であるのに対して、TiC, NbC 及び TaC が -380~-470kJ/mol とやや低いことに起因すると考えられる。従って、HfO<sub>2</sub> または ZrO<sub>2</sub> の生成が優先的に発生し、これらと Ti, Ta, Nb の酸化物が反応もしくは固溶し、複雑なハイエントロピー酸化物を形成したのではないかと推察される。



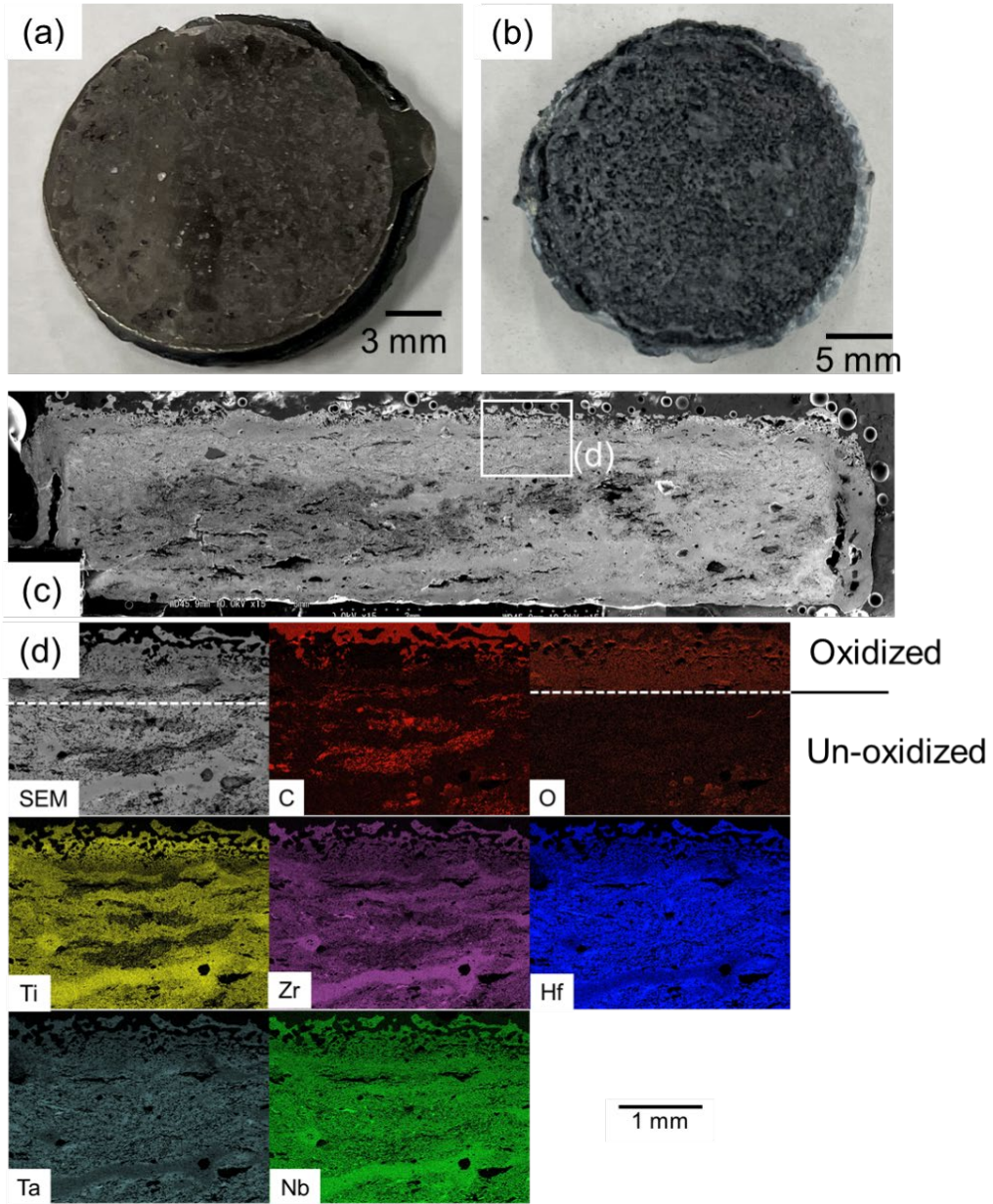


Fig. 4 Surface images of C/RHECs (a) before and (b) after arc-jet. (c) The cross-section of C/RHECs after arc-jet and (d) enlarged cross-section with EDX mapping. analysis.

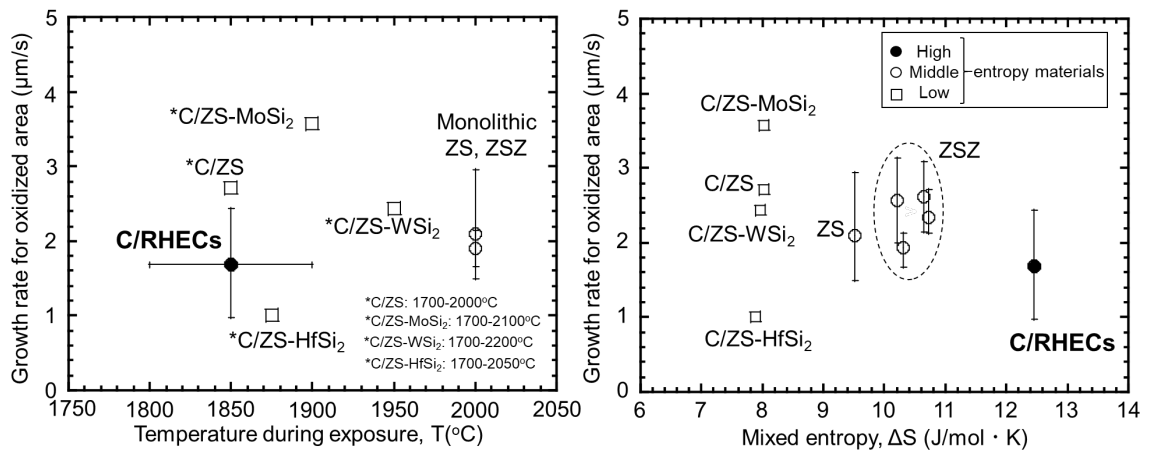


Fig. 5 Growth rate for oxidized area as a function of (a) temperature during exposure and (b) mixed entropy of the system. (ZS : ZrB<sub>2</sub>-SiC, ZSZ : ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC)

酸化前後の厚さの増加をアーク風洞の曝露時間で割った値を「酸化領域の成長速度」と定義し、温度及び混合エントロピーとの関係を Fig. 5(a)と(b)にそれぞれ示した。C/RHECsは1~2.5 $\mu\text{m/s}$ 程度であり、これは同様の温度帯で酸化雰囲気に曝露された UHTC や C/UHTC と同程度かそれ以下の値であった。UHTC や C/UHTC が積極的に酸化被膜を形成して材料を保護する思想に基づいて設計された一方で、C/RHECs は保護性の酸化被膜を形成しない炭化物のエントロピーを増大させた材料であることから混合エントロピーの増大による熱力学的な化学反応の抑制がある程度発現したものと考えられる。これらの結果から Zr-Ti 合金を用いた熔融含浸法による C/RHECs の作製が達成でき、エントロピーの増大に伴う酸化の抑制が達成できた。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Arai Y., Saito M., Samizo A., Inoue R., Nishio K., Kogo Y.	4. 巻 47
2. 論文標題 Hot-corrosion of refractory high-entropy ceramic matrix composites synthesized by alloy melt-infiltration	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 31740 ~ 31748
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2021.08.055	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新井優太郎, 齊藤愛実, 向後保雄
2. 発表標題 ハイエントロピーセラミックスの力学特性及び酸化挙動
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新井優太郎, 齊藤愛実, 向後保雄
2. 発表標題 溶融合浸法を用いたハイエントロピーセラミックス複合材料の創生
3. 学会等名 機械材料・材料加工部門 第28回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新井優太郎, 齊藤愛実, 向後保雄
2. 発表標題 ハイエントロピーセラミックス複合材料の作製及び酸化挙動評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新井優太郎, 齊藤愛実, 向後保雄
2. 発表標題 計算熱力学を用いた炭化物系耐熱ハイエントロピーセラミックス複合材料の作製と熱曝露挙動評価
3. 学会等名 日本機械学会第 29 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2021)
4. 発表年 2021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
---------	---------