

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05124

研究課題名（和文）TLP接合の原理を活用したSiC系CMC向けの拡散接合技術の開発

研究課題名（英文）Development of Diffusion-Bonding Technique for SiC CMC using the principle of TLP-Bonding

研究代表者

尾崎 友厚（Ozaki, Tomoatsu）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主任研究員

研究者番号：50736395

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、セラミックス基複合材料（CMC）を接合して航空エンジン等の高温機械部品を得るための液相拡散接合（TLP接合）技術を開発し、接合反応過程の解明に取り組んだ。TLP接合の化学反応挙動を調べるため、炭化ケイ素（SiC）セラミックを基板として様々なインサート材での接合体を作製し、接合界面を調査した。

インサート材として銅-チタンを用いた結果では、接合界面の流動性を変化させることで、接合層の厚みを制御する手法を見出すとともに、CMCへの適用で問題となる、表面に欠陥を含む基板でも良好な接合が得られた。また、TLP接合に利用できる新たな金属箔の組合せ（Cu-Hf）を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭化ケイ素（SiC）系材料に対するTLP接合の研究を進めた結果、接合処理時の接合界面の流動性を変更することで、接合層の厚みを制御する手法を見出すとともに、これまでの銅-チタン系以外のインサート材でも接合品質の高いTLP接合処理を行うことに成功した。これは本研究の接合技術の品質向上と材料の選択性の拡大に寄与する結果であり、高温機械部品の製造技術として活用が期待される。

学術的な意義としては、異なるインサート材で形成された接合界面を解析し、界面における金属箔と基板との化学反応過程を明らかにすることで、TLP接合の発現に関わるメカニズムの理解を深めることができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a liquid phase diffusion bonding (TLP bonding) technique for bonding ceramic matrix composites (CMCs) to obtain high temperature mechanical parts such as aero engines, and worked on clarifying the bonding reaction process. The bonding interface was investigated by fabricating joints with various insert metals using silicon carbide (SiC) ceramics as a substrate to study the chemical reaction behavior of TLP bonding.

In the results using Cu-Ti as the insert metal, we found a method to control the thickness of the bonding layer by changing the fluidity of the bonding interface, and good bonding was obtained even with substrates containing surface defects, which is an issue in CMCs application. We also found a new metal foil combination, Cu-Hf, that can be used for TLP bonding.

研究分野：セラミックス

キーワード：炭化ケイ素 拡散接合 金属中間層 CMC 透過型電子顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) セラミックス基複合材料(CMC)、特に熱安定性の優れた炭化ケイ素(SiC)等のセラミックス繊維で強化された繊維強化セラミックスは、優れた比強度や耐熱性、耐酸化性に加えて、本来、セラミックスには備わらない高い破壊靱性を併せ持つことから、極限環境下での高温構造材料としての応用が期待されている。近年、航空機エンジン用部材として、CMCを採用する動きが急速に活発化している。航空機の更なる省エネルギー化のため、高温稼働によるエネルギー効率化や軽量化が進められてきたが、更なる省エネルギー化の達成には現状の超耐熱合金からCMCへの素材の転換が不可欠である。

CMC実用化での喫緊の課題は製造コストの高さである。まず、CMCを構成するSiC繊維は高温不活性雰囲気下での繊細なプロセスを経て製造されるため素材そのものの製造コストが大きい。さらに、構造部材としての実用化には、複雑形状あるいは大型部品に対応できる製造プロセスが必要となる。ここで、単純形状あるいは小型のCMC部品を低コストで接合できる技術があれば、単純形状のセラミックスを組み合わせて複雑な3次元形状の大型CMC部品を製造することで、製造コストを削減することが可能となることから、有効な接合技術の確立が急務となっている。

(2) 従来、セラミックスの接合には活性金属を用いた拡散接合、ろう付け等の技術が用いられてきたが、我々は各種接合方法の中でも「中間金属層と母材を密着させての加圧、熱処理による接合方法」である拡散接合に着目し、市販されているCMC部材を用いて実際に接合体を作製し、接合部の微細組織を評価することで、熱処理温度の低温化による低コスト化と接合強度を両立する接合技術の開発を進めてきた。これまでCMCの拡散接合処理について様々な金属中間層を試してきた結果、複合材であるCMCは構造的に繊維構造に由来した異方性や多数の欠陥を含むため、それらの欠陥が接合強度に著しく影響を与えることが分かってきた(図1)。さらに、中間金属層にTi箔およびCu箔を同時に用いた接合試料において、界面で液相拡散接合(TLP接合)が発現し、CMCの繊維配置の影響を受けず、安定した接合強度が得られることを見出した(図2)。我々は接合反応に液相を介したTLP接合技術は基板内の異方性や欠陥に影響を受けにくく、CMCの接合に適した接合技術ではないかと考えた。本研究では、CMCに適用可能な新たな接合技術を開発するため、TLP接合(Transient Liquid Phase Diffusion Bonding: 液相拡散接合)の原理を活用したSiC系材料向けの接合プロセスを調査することとした。

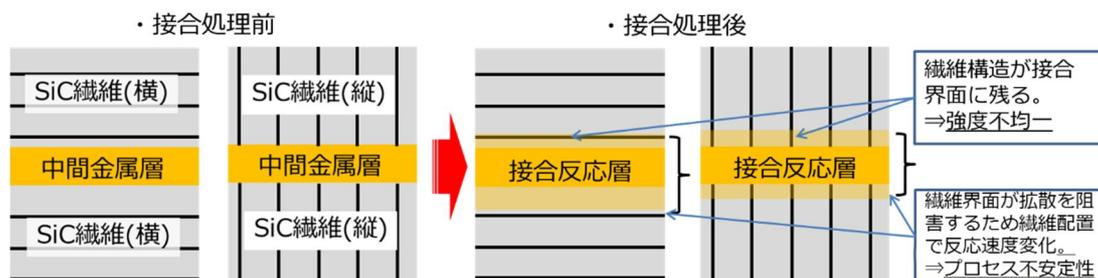


図1 解決しようとする課題

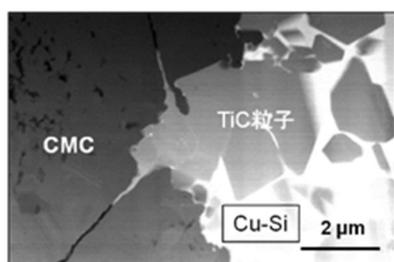


図2 TLP接合が発現したCMC接合界面部の微細組織

## 2. 研究の目的

(1) CMCの高温機械部品への利用の普及には接合技術の発展が不可欠である。CMC部品製造に適用可能な接合技術を実現するためには、CMCに内在する繊維構造が接合部に与える影響を中間金属層により形成される接合組織によって制御することが重要であることに着想し、本研究では、CMC に適応可能な新たな接合技術を開発するため、TLP 接合の原理を活用することで、CMC に内在する繊維構造に由来した異方性や欠陥の影響を受けない接合技術を開発することを目的とする。

(2) 具体的には、CMCへの適用を考慮し、SiC系材料に対してインサート材を用いた拡散接合処理を行い、中間金属層によって導入された界面微細組織を詳細に解析することで、接合界面部での微細組織の形成過程を解明し、界面微細組織を制御可能な中間金属層用金属を探索する。さらに、接合強度と界面微細組織との関係性を明らかにすることで、接合品質へのCMCの繊維構造に基づく影響を制御するための条件を明確にする。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、CMC に適した接合技術の開発を目的に、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた CMC 接合試料中の微細組織の解析による反応メカニズムの解明、中間層の新たな組合せによる TLP 接合発現の条件の抽出、および、実際にSiC基材を用いた接合体の作製と評価を実施する。

【SiC接合体の作製と接合界面の評価】不活性雰囲気中でのホットプレス処理により、SiC接合体を作製し、接合界面を評価する。接合するSiC基板は緻密なセラミックスや多孔質体を選び、基板界面の欠陥の接合界面への影響を評価する。また、インサート材であるCu箔、Ti箔の比率を変化させ、接合組織に与える影響についても評価する。

【新たな中間金属層の組合せによるTLP 接合発現の条件の抽出】TLP 接合が発現したCu, Ti 以外の中間金属層の組合せを新たに探索する。炭化物を形成する活性金属と金属溶媒として作用する炭化物を形成しない金属元素を候補として抽出し、インサート材として用いることでSiC基板のホットプレスによる接合を試みる。熱処理の結果、Cu, Ti と同様の炭化物サーメット状組織が得られる元素の組合せをリストアップすることで、CMC 接合に適した金属中間層を選定する。

【接合試料の微細組織の解析によるメカニズムの解明】様々な中間金属層を用いて拡散接合したSiC接合体に対し、TEMを用いて接合界面の微細組織を解析することで、液相を介した接合反応メカニズムを明らかにする。接合試料の界面反応を調べるためには、接合界面の微細組織の詳細な解析が必要である。そこで、集束イオンビーム装置 (FIB) を用いて接合界面から薄片試料を作製し、電子線回折法を用いた結晶構造の解析および元素分析を行うことで、界面化合物を同定し、接合界面構造を解明する。



図3 SiC接合体の構成とホットプレス処理に用いた電気炉

#### 4. 研究成果

(1) SiCセラミックスを接合母材とし、Cu箔、Ti箔をインサート材として、不活性雰囲気での熱処理が可能な電気炉を用いてホットプレスによる接合処理を実施し、接合母材を緻密体と多孔質体で検討し、母材の密度が接合界面に与える影響について明らかにした。母材を緻密体とした場合、接合時に形成される金属液相は母材への逃げ道が無いため、処理後の接合界面は分厚くなるが、開気孔を持つ多孔質体を母材とした場合、金属液相が開気孔を通じて界面から母材に流出し、薄い接合界面を形成することが確認された。

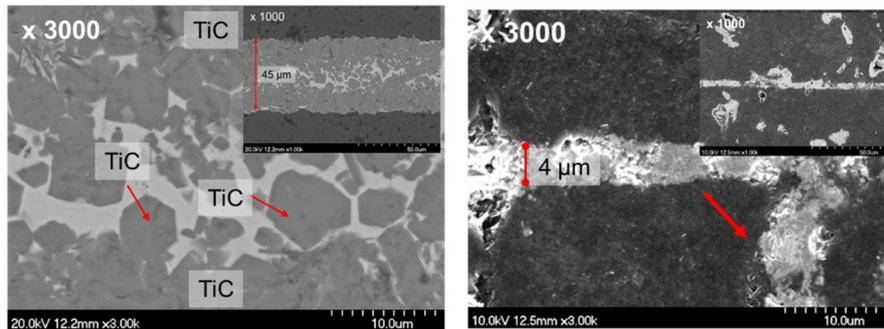


図4 緻密体基板を用いた接合体(左)と多孔質体を用いた接合体(右)の界面組織

(2) TLP接合反応を示すCu/Ti系の金属箔の組合せに対して、Cu/Tiの組成比が接合界面組織に与える影響についての調査を実施した。これまでの調査でCu単体、Ti単体のみではTLP反応は起こらず、1200 の熱処理では十分な接合強度も得られないことが分かっている。金属箔の厚みをCuの比率が大きい条件と小さい条件で調整し、ホットプレス処理を実施した結果、処理を実施した全てのサンプルで堅牢なSiC接合体が得られた。作製した接合体の接合界面をSEMにより調査した結果、TLP接合反応が起こったと考えられる界面組織が観察された。さらに、ホットプレスによって形成された接合界面は金属箔の仕込み厚さに関係なく、Cuの比率が高いほど界面厚さが薄くなることが分かった。一般的に、界面に形成される化合物が同じであれば、接合界面は界面層が薄いほど接合強度が高くなることが知られており、界面厚さの制御は接合プロセスにおいて非常に重要である。今回の結果は金属の組成比によって金属中間層の仕込み厚さに関わらず、TLP接合界面の厚さを制御できる可能性を示すものとなった。

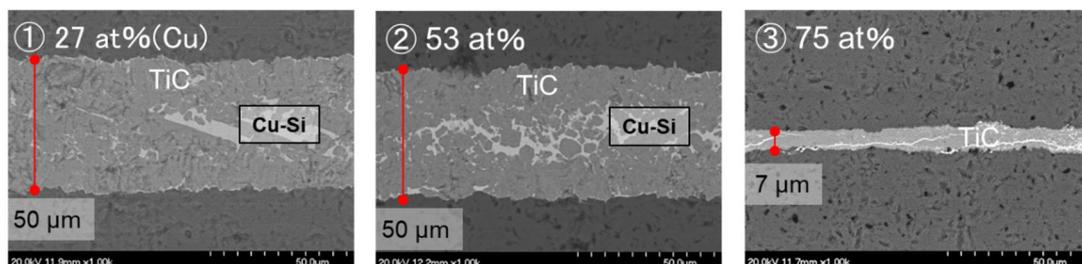


図5 Cu/Tiの比率を変えて作製したSiC接合体の界面組織

(3) SiC系基板に対してTLP接合を発現するインサート材として金属中間層の元素をCu/Tiに固定して研究を進めてきたが、TLP接合が可能なく(接合界面で液相を介して反応が進行する)新たな金属の組合せへの展開が出来ないか検討した。金属中間層の元素としてCuとHfの金属箔を用いてSiC基板のホットプレス処理を実施した結果、Hf/Cu/Hfの配置で処理したものは接合できず、Cu/Hf/Cuの配置のものは堅牢な接合が得られた。これはTi Hfになったことで中間層の融点が上昇し、液相の形成よりもHfとSiC間の固相反応が先に進行したためと考えている。そのため、Cu/Hf/Cuの配置でホットプレスした試料はCu箔がHfと基板の反応を防ぐことで、界面部で液相

を形成し、TLP接合できたと考えられる。以上の結果より、Cu-Ti以外の組合せでもSiC系材料でTLP接合が可能であることを見出すとともに、TLP接合を起こすために必要な条件についての知見が得られた。

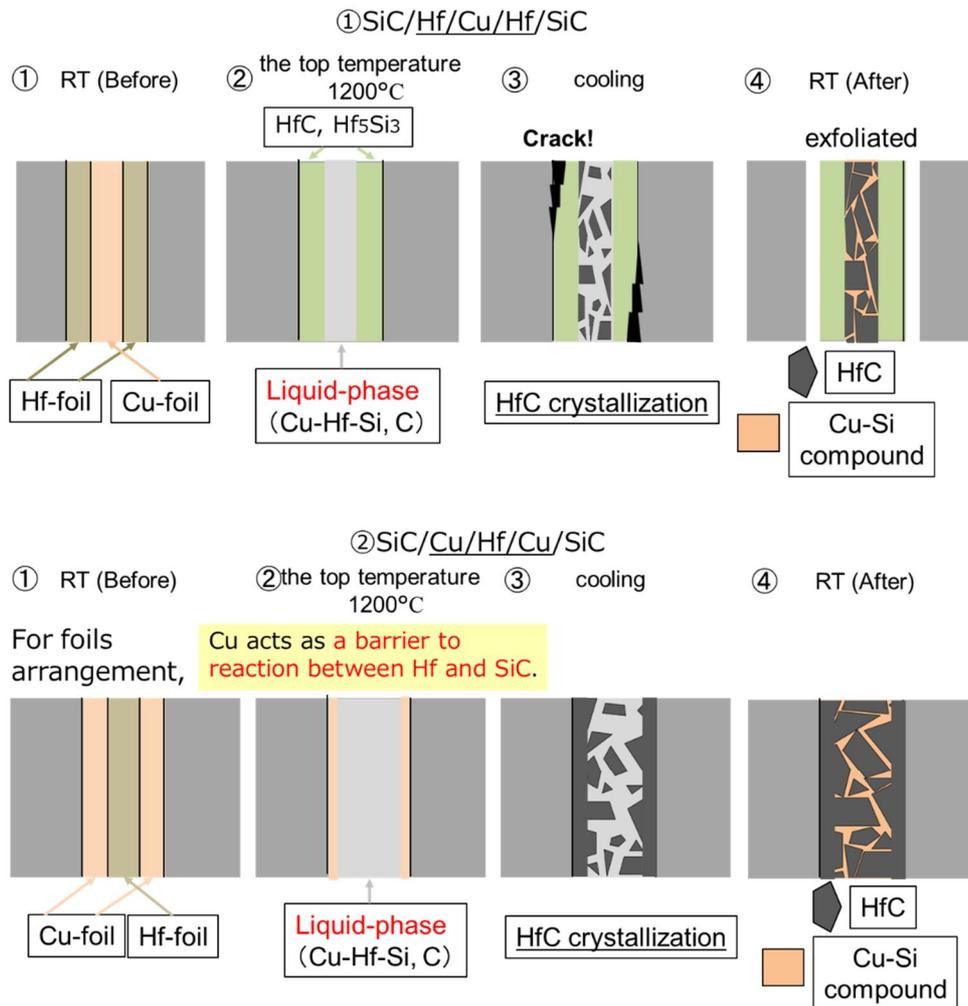


図6 Cu箔、Hf箔の配置を変えてホットプレス処理をした際の接合反応過程のイメージ図

<引用文献>

M.C. Halbig, et. al., *Ceramics International* **41** 2140-2149 (2015)

M.C. Halbig, et. al., *International Journal of Applied Ceramic Technology* **20** 972-986 (2023)

T. Ozaki, et. Al., *Ceramic Engineering and Science Proceedings, Proceedings of ICACC2017* (2017)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Halbig Michael C., Singh Mrityunjay, Tsuda Hiroshi, Asthana Rajiv	4. 巻 20
2. 論文標題 Diffusion bonding of SiC ceramics with interlayers of metallic titanium foils and PVD titanium coatings	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 972 ~ 986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijac.14255	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
1. 著者名 Sonomura Hirosuke, Katagiri Kazuaki, Yamaguchi Takuto, Tanaka Keigo, Ozaki Tomoatsu, Hasegawa Yasunori, Tanaka Tsutomu, Kakitsuji Atsushi	4. 巻 48
2. 論文標題 Laser butt joining of Al2O3 ceramic plates metallized by friction stir welding	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 23381 ~ 23386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.04.329	査読の有無 無
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 Sonomura Hirosuke, Ozaki Tomoatsu, Katagiri Kazuaki, Hasegawa Yasunori, Tanaka Tsutomu, Kakitsuji Atsushi	4. 巻 49
2. 論文標題 Invar alloy metallization of Al2O3 substrate by friction stirring	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 18624 ~ 18628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2023.02.238	査読の有無 無
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 Tsuda Hiroshi, Ozaki Tomoatsu, Mori Shigeo	4. 巻 61
2. 論文標題 Precipitation of Titanium in Titanium Carbide Particles Dispersed in Titanium Matrix Composites Synthesized from Ti?C?N System Powder Mixtures Using Arc-Melting Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1090 ~ 1095
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2019318	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Sonomura Hirosuke, Ozaki Tomoatsu, Katagiri Kazuaki, Hasegawa Yasunori, Tanaka Tsutomu, Kakitsuji Atsushi	4. 巻 46
2. 論文標題 Lap joint formed by friction stir spot welding between SiC and magnesium alloy containing aluminum	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 7654 ~ 7658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.11.266	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 Sonomura Hirosuke, Ozaki Tomoatsu, Katagiri Kazuaki, Hasegawa Yasunori, Tanaka Tsutomu, Kakitsuji Atsushi	4. 巻 47
2. 論文標題 Metallization of Al2O3 ceramic with Mg by friction stir spot welding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 12789 ~ 12794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.01.139	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16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 SiCセラミックスの液相拡散接合におけるインサート材金属元素の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大
2. 発表標題 Evaluation of Crystal Microstructure at Fiber Cross Section in SiC Fiber-Bonded Ceramics
3. 学会等名 Sintering 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 Study of Metal Elements for Insert Materials in Liquid Phase Diffusion Bonding of SiC Ceramics
3. 学会等名 The American Ceramic Society, ICACC2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 インサート材にHf,Cu金属箔を用いたSiCセラミックスの接合プロセスとその界面
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2024年年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大、森 茂生
2. 発表標題 金属中間層を用いたSiCセラミックスの液相拡散接合における接合組織
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大
2. 発表標題 SiC繊維結合セラミックスにおける繊維断面での結晶組織の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 園村 浩介、尾崎 友厚、その他
2. 発表標題 摩擦攪拌現象を利用したセラミックスと金属との接合
3. 学会等名 一般社団法人摩擦接合技術協会 2022年度第3回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大
2. 発表標題 SAチラノヘックスにおける繊維断面での結晶組織の評価
3. 学会等名 (公財)特殊無機材料研究所 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 園村 浩介、尾崎 友厚、片桐 一彰、山口 拓人、長谷川 泰則、田中 努、垣辻 篤
2. 発表標題 摩擦攪拌スポット溶接を用いたアルミナセラミックスのメタライズ
3. 学会等名 溶接学会 2021年度春季全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾崎 友厚、津田 大
2. 発表標題 SiC繊維結合セラミックスにおける繊維境界緻密化のTEMによる調査
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 尾崎 友厚, 津田 大, 森 茂生
2. 発表標題 Transient Liquid Phase Bonding of SiC Ceramics Using Ti/Cu Interlayer
3. 学会等名 46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山口 真平, 尾崎 友厚, 陶山 剛, 大谷 昌司
2. 発表標題 Regenerative spinel oxide catalysts for methane utilizations
3. 学会等名 46th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 尾崎 友厚, 長谷川 泰則, 津田 大, 森 茂生, Michael C Halbig, Rajiv Asthana, Mrityunjay Singh
2. 発表標題 SiC繊維結合型セラミックスの金属中間層を用いた接合体界面のTEM解析
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 園村 浩介, 尾崎 友厚, 片桐 一彰, 山口 拓人, 長谷川 泰則, 田中 努, 垣辻 篤
2. 発表標題 摩擦攪拌スポット溶接を用いたアルミナセラミックスのメタライズ
3. 学会等名 溶接学会 2021年度春季全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shimpei YAMAGUCHI, Tomoatsu OZAKI, Takeshi SUYAMA
2. 発表標題 Solid Oxide Fuel Cells with Red-Ox durable anode containing regenerative spinel oxides
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 尾崎 友厚, 津田 大, 森 茂生
2. 発表標題 金属中間層を用いた多孔質SiCセラミックスの液相拡散接合
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 脱脂構造体の製造方法及び脱脂構造体を用いた焼結体の製造方法	発明者 秋岡 芳彦、尾崎 友厚	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-016866	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 メタライズセラミックス部材及びその製造方法並びにセラミックス溶接体の製造方法	発明者 園村浩介、片桐一彰、山口拓人、尾崎友厚、他3名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-154429	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

NTRS - NASA Technical Reports Server <a href="https://ntrs.nasa.gov/citations/20170011560">https://ntrs.nasa.gov/citations/20170011560</a>
---

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
研究 分 担 者	津田 大  (Tsuda Hiroshi)  (80217322)	大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・客員研究員    (24403)	

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