

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14152

研究課題名(和文)ハイエントロピー合金含浸法により実現する新規耐熱材料の創成

研究課題名(英文)Development of novel heat resistance material by high-entropy alloy melt-infiltration

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・講師

研究者番号：70844439

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では次世代の革新的な輸送システムとして着目されている極超音速機の部材としての多元素セラミックス基複合材料(ハイエントロピーセラミックス基複合材料)創成を目指した。計算熱力学を援用し、Ti-Zr-Hf-Nb-B系及びTi-Zr-Hf-Nb-Si系でハイエントロピー合金含浸法を確立することが出来た。作製した多元素セラミックス複合材料を酸化雰囲気で最高温度2500 程度の環境に曝露すると表面の損耗率を10～15%程度であり、従来材料であるC/Cよりも損耗を抑制できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では従来の航空宇宙用耐熱材料のように炭素の損耗やSiO₂の被膜形成に頼ったコンセプトとは異なる損耗抑制メカニズムを発現する材料を創成した。材料設計に情報科学と熱力学の融合である計算熱力学を取り入れることで、5-6元系という複雑な材料系でも研究期間内に材料プロセスの確立という学術的意義を実現できた。この材料は次世代輸送システムとして音速の5倍以上で飛行する極超音速機用部材として魅力的な候補であり、輸送時間の短縮と効率化、省エネ化という社会的意義の達成に貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to develop multi-element ceramic matrix composites (MECMCs) as components of hypersonic vehicles, which are attracting attention as an innovative next-generation transportation system, by the combination of calculation thermodynamics and experiments. high-entropy alloy melt-infiltration methods using the Ti-Zr-Hf-Nb-B and Ti-Zr-Hf-Nb-Si systems is designed by using calculation phase diagrams and MECMCs are successfully obtained. Arc-wind tunnel tests simulating an oxidizing atmosphere with a maximum temperature of about 2500 reveal that the surface recession by ~10-15% is observed. The result shows that the recession of MECMCs is prevented in comparison with a conventional aerospace heat resistant material (C/C: carbon fiber reinforced carbon composites).

研究分野：熱力学，材料強度学

キーワード：ハイエントロピー材料 合金溶融含浸 セラミックス基複合材料 多元素セラミックス 酸化挙動

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圏内を音速の5倍以上で巡航する極超音速旅客機は空力加熱により酸化雰囲気で2000°C程度まで加熱されるとされており、実現には従来よりも高い耐熱性を有した材料が要求される。一方で、現状1800°C以上の酸化雰囲気において材料の損耗を抑制する機構を有した材料はほとんど存在しない。また、従来のように高融点材料の探索のみに依存した材料創成は限界を迎えつつある。

近年合金の分野では「ハイエントロピー」という概念が注目されており、5種類以上の構成元素をおよそ等量含有するハイエントロピー合金は、構成元素の予測不能な相互作用や異なる原子半径を持つ原子が同じ結晶構造中に存在することに起因する格子歪みにより、特異な特性を発現することが知られている。「ハイエントロピー」の概念はセラミックスにも応用され始めており、多元素から構成されるセラミックス材料はハイエントロピーセラミックスと呼ばれる。このハイエントロピーセラミックスを耐熱構造材料として応用すれば従来の耐熱材料では実現不可能な特性を発現できると期待されるが、複雑な多元素系の材料の設計は考え得る組成が膨大であるため、設計指針や材料プロセスが確立されていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、計算熱力学を援用したハイエントロピー合金含浸法による繊維強化耐熱多元素セラミックス基複合材料の作製プロセスの確立及び2000°C酸化雰囲気における損耗挙動評価である。

3. 研究の方法

炭素繊維強化耐熱多元素セラミックス基複合材料(C/RMECs)をハイエントロピー合金溶融含浸法により作製した。前駆体として繊維体積含有率が20%程度の炭素繊維を含む多孔質前駆体(プリフォーム)を用いた。プリフォームに溶融した合金を含浸することで、合金と炭素が反応し、複雑組成を有する炭化物をマトリックスとして形成した。

溶融する合金はTi, Zr, Hf, Nb, V, Mo, B, Siのいずれかを含む5元素合金であり、組成は計算状態図(CALPHAD)により設計した。設計条件は、「1700-1800°Cで溶融」、「炭素と反応して耐熱多元素セラミックスを形成」及び「含浸完了時の形成物及び残留合金の融点が設計した合金の融点よりも高くなる」ことである。組成を設計した合金はアーク溶解法により直径70mm×高さ10mm程度で作製した。合金上に縦100mm×横100mm×厚さ10mmの前駆体を設置し、カーボン炉内で1750°C-15min, Ar雰囲気下で溶融含浸によりC/RMECsを作製した。組織観察・分析を走査型電子顕微鏡(SEM)及びX線エネルギー分散分光分析(EDX)により行い、結晶構造解析をX線回折(XRD)により行った。

直径20mm×高さ10mm程度に試料を加工し、フェノール樹脂製のサンプルホルダー(図1(a))に取り付けた。JAXA/ISAS(相模原)において大気圏再突入環境を模擬したアーク風洞試験機によりC/RMECsの損耗挙動を評価した。模擬空気(N₂:O₂=4:1)を使用し、加熱率2~7MW/m²で30s曝露した。装置と取り付けられた試験片の外観は図1(b)の通りである。

4. 研究成果

(1) 計算熱力学を援用したハイエントロピー合金の設計

図3に計算状態図を作成した組成の一例として、Ti-Zr-Hf-Nb-B系の合金(MI-B合金)とTi-Zr-Hf-Nb-Si系の合金(MI-Si合金)の1700°Cにおける疑三成分系状態図に対して1400~1800°Cにおける液相線を記載したものを示す。どちらの系においても各元素の濃度変化に対して灰色で示された液相として存在する領域が存在していることから、1700°C程度で液相が形成可能である

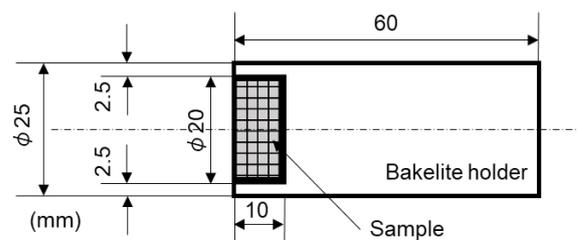


図1 アーク風洞試験片の寸法

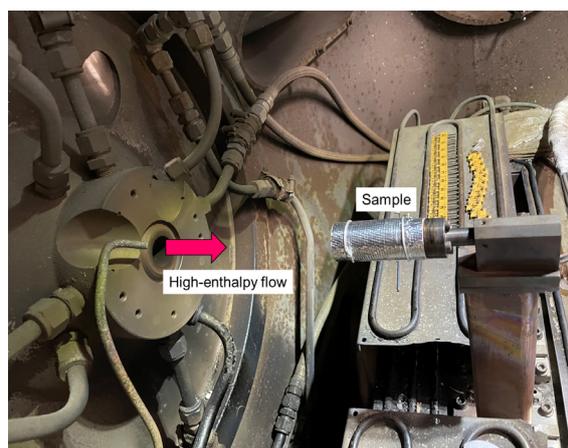


図2 アーク風洞試験装置内観

系であることが分かった。またこれらの元素は炭素と反応して融点(分解点)が 2500°C以上の化合物を形成することが分かった。各金属元素と炭素の反応により組成が変化しても液相が維持しやすい組成として、Ti-Zr-Hf-Nb-B 系では Ti-30Zr-20Hf-5Nb-10B (at%), Ti-Zr-Hf-Nb-Si 系では Ti-30Zr-20Hf-5Nb-10Si (at%)を溶融合浸に用いる合金として決定した。

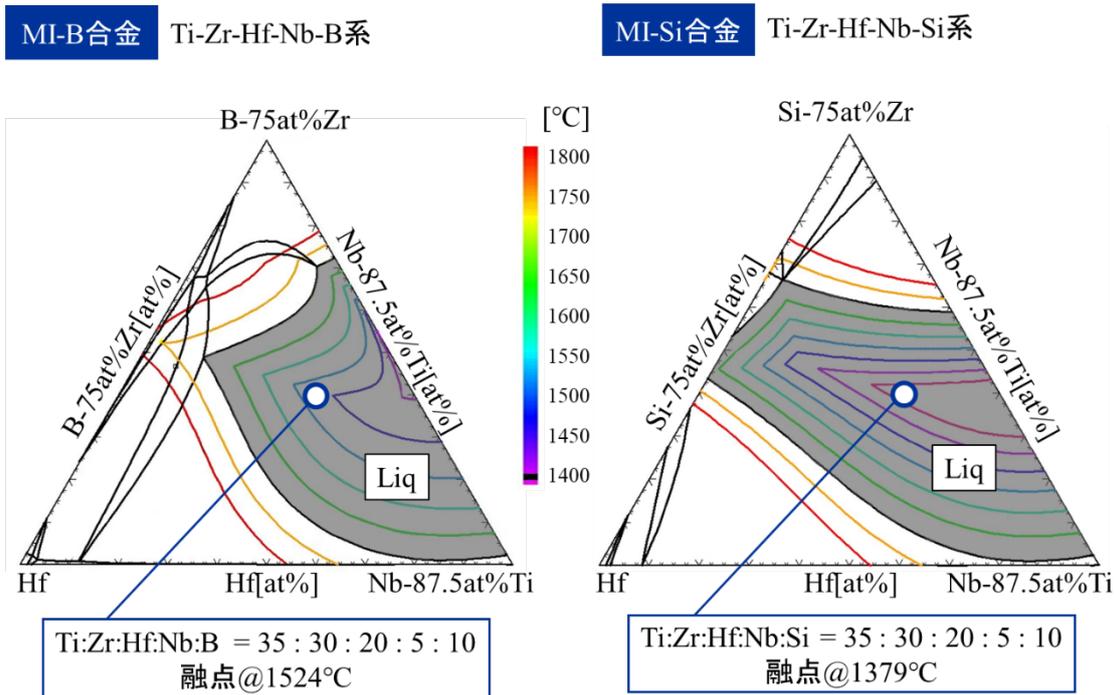


図 3 MI-B 合金及び MI-Si 合金の計算状態図(擬三成分系相図)

(2)溶融合浸による C/RMECs の作製

図 4 に作製したサンプルの分析の一例として C/(Ti,Zr,Hf,Nb,Si)C の断面の組織を観察し、X 線エネルギー分散分光分析(EDX)を行った結果を示す。熱力学計算により組成を設計した合金は前駆体である C/C 全体に含浸し、主に C/C 中の厚さ方向に連続して存在する亀裂(トランスバースクラック)を流路として含浸していることが分かった。また、金属元素はおおむね均一に分布しているものの、SEM のコントラストが 3 種類(White 領域, Gray 領域及び Black 領域)に分離しているように、一部金属元素の濃度のことなる組織が存在していることがわかった。含浸した合金と思われる組織に注目して観察すると、C

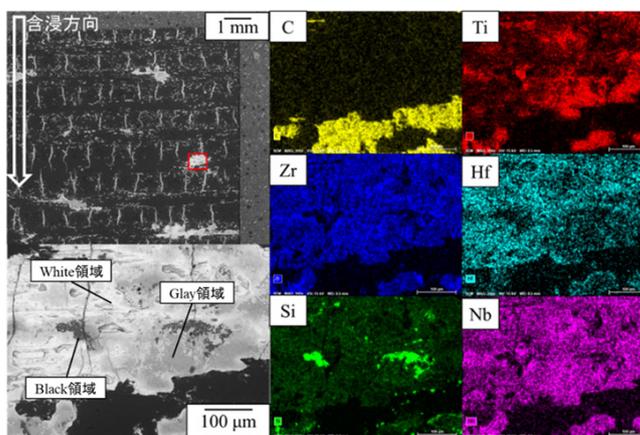


図 4 作製した C/(Ti, Zr, Hf, Nb, Si)C の断面組織と EDX 分析結果 (C, Ti, Zr, Hf, Nb, Si)

が全体に分布していることから含浸した合金は全て C と反応し、炭化物を形成していることが分かった。また結晶構造解析からも炭化物の形成が確認でき、金属相は残留していないことが分かった。これらのことから、合金設計で目標とした「1700-1800°Cで溶融」、「炭素と反応して耐熱多元素セラミックスを形成」及び「含浸完了時の形成物及び残留合金の融点が設計した合金の融点よりも高くなる」の全てを満たしたプロセス及び材料であることが示された。従って、プロセスパラメータの設計として CALPHAD による融点の設計が実際の材料作製に極めて重要であることがわかり、複雑系を設計して耐熱材料を創成するというコンセプトを実証した。

(3)アーク風洞試験による損耗挙動評価

アーク風洞試験中の様子を図 5 に示す。試験中サンプルは高エネルギーの高速気流により、2000°C以上の酸化雰囲気に曝されるため、サンプル表面は輻射により発光している。図 6(a)は試験中の表面温度と曝露時間の関係を示している。2～8MW/m²の加熱率に30s曝露することで表面温度は、2MW/m²で～1900°C、4.85MW/m²で～2400°C、6.93MW/m²で～2600°C及び8.09MW/m²で～2700°C程度まで温度が上昇した。試験後の試料の厚さを計測し、試験前の厚さに対する比を損耗率と定義すると、2MW/m²では従来材料であるC/C複合材料と同程度の損耗率であったが、4MW/m²以上ではC/Cよりも損耗が抑制されることが明らかとなった(図

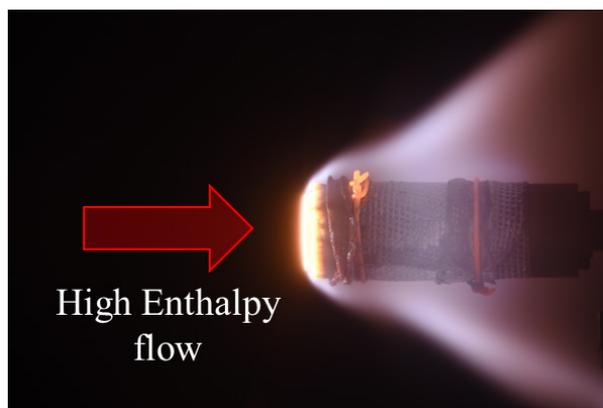


図 5 アーク風洞試験中の試料外観

6(b))。6.93MW/m²では5%以上損耗が抑制されており、複雑系の耐熱セラミックスをマトリックスとする複合材料が2000°C以上の酸化雰囲気において損耗を抑制する機構を発現することを示した。酸化後の試験片の断面組織及びEDXによる元素マッピングの結果を図7に示す。2000°Cを大きく超える2400°C付近においても表面に薄い酸化物の層が形成されている事が分かる。このことから、表面に形成された酸化物が2400°C程度の酸化雰囲気でも分解・熔融せずに酸素の材料内部への拡散を防ぐ障壁として働いたものと考えられる。また、複雑組成を有する耐熱非酸化物セラミックスの酸化により複雑組成を有する酸化物セラミックスが表面に形成されることが明らかとなった。これは、生成する酸化物の組成も併せて材料設計に組み込むことで、より損耗を低減させる材料の実現が可能であることを示している。また、複雑系の形成や反応において合金系で定義されていたエントロピーの定義が不適であることもわかっており、複雑系の材料設計に向けた新たな学術的なパラメータの設定を今後の発展的研究課題として見出すことができた。

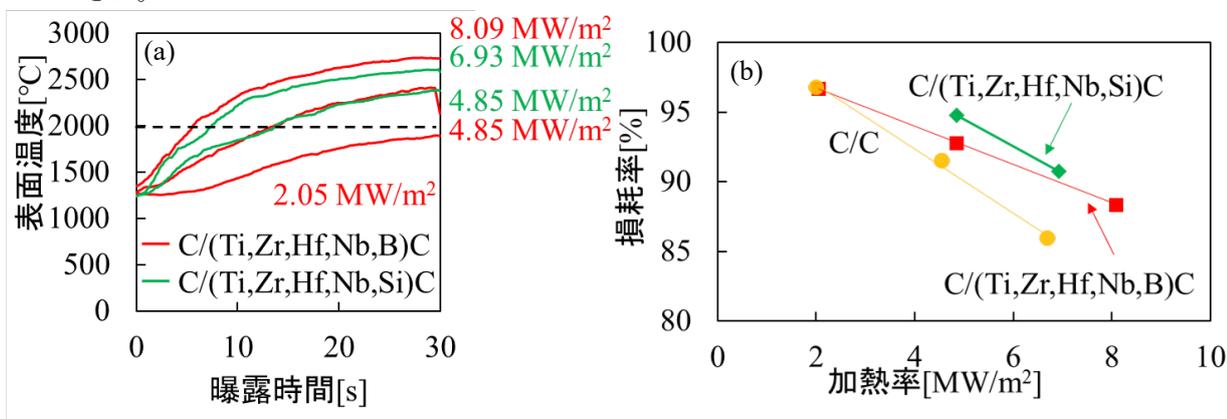


図 6 (a)アーク風洞試験中の試料表面温度及び(b)損耗率と加熱率の関係

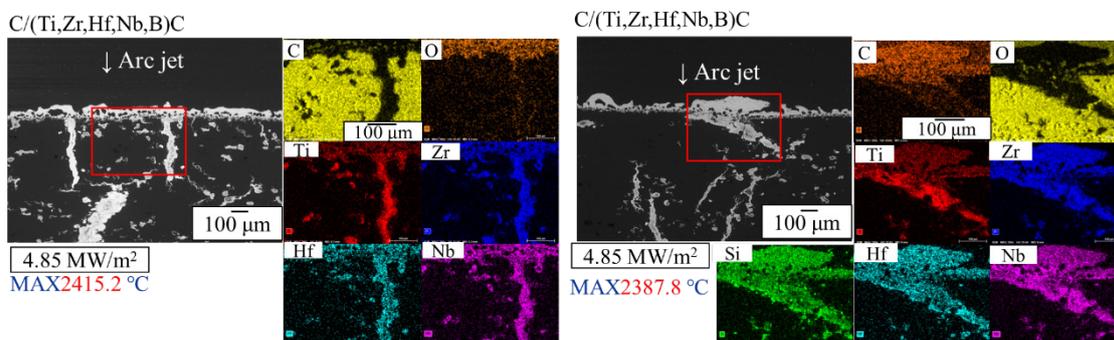


図 7 C/(Ti, Zr, Hf, Nb, B)C 及び C/(Ti, Zr, Hf, Nb, Si)C のアーク風洞試験後の断面組織及び EDX マッピング分析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Marumo Tomoki, Koide Noriatsu, Arai Yutaro, Nishimura Toshiyuki, Hasegawa Makoto, Inoue Ryo	4. 巻 42
2. 論文標題 Characterization of carbon fiber-reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites fabricated via Zr-Ti alloy melt infiltration	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 5208 ~ 5219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.040	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 Koide Noriatsu, Marumo Tomoki, Arai Yutaro, Hasegawa Makoto, Nishimura Toshiyuki, Inoue Ryo	4. 巻 57
2. 論文標題 Degradation of carbon fiber-reinforced ultra-high-temperature ceramic matrix composites at extremely high temperature using arc-wind tunnel tests	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 19785 ~ 19798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-022-07861-x	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 Arai Yutaro, Saito Manami, Samizo Akane, Inoue Ryo, Nishio Keishi, Kogo Yasuo	4. 巻 21
2. 論文標題 Material design using calculation phase diagram for refractory high entropy ceramic matrix composites	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Applied Ceramic Technology	6. 最初と最後の頁 2702 ~ 2711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/ijac.14688	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 Komiya Yuki, Kogo Yasuo, Arai Yutaro	4. 巻 -
2. 論文標題 Design of refractory high entropy alloys for extreme environment by using CALPHAD	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43580-024-00841-0	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11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 新井 優太郎, 齋藤 愛美, 向後 保雄
2. 発表標題 ハイエントロピー合金から多元素セラミックスへの遷移: TiZrHfNbTaBx
3. 学会等名 日本機械学会2022年度年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新井 優太郎, 齋藤 愛美, 向後 保雄
2. 発表標題 計算熱力学を用いたTiZrHfNbTaBxハイエントロピー材料の設計と特性評価
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 新井 優太郎, 三溝 朱音, 井上 遼, 西尾 圭史, 向後 保雄
2. 発表標題 耐熱多元素セラミックスのその場形成を可能とする多元系合金溶融含浸法の確立
3. 学会等名 日本金属学会 2022年秋期 第171回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新井優太郎, 齋藤愛美, 向後保雄
2. 発表標題 ハイエントロピーTiZrHfNbTaBx の力学特性・酸化挙動評価
3. 学会等名 第15回日本ホウ素・ホウ化物研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yutaro Arai, Ryo Tsuruoka, Yuki Komiya, Ryo Inoue, Yasuo Kogo
2. 発表標題 Carbon fiber reinforced Ti-Zr-Nb-V-B-C ceramic composites: Compositionally complex ceramic composites without containing "Si"
3. 学会等名 The XVIII th Conference of the European Ceramic Society (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yutaro Arai, Akane Samizo, Ryo Inoue, Keishi Nishio, Yasuo Kogo
2. 発表標題 Development of Material Process for High-Entropy Ceramic Matrix Composites using CALPHAD
3. 学会等名 The International Conference on Composite Materials (ICCM23) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yutaro Arai, Manami Saito, Akane Samizo, Ryo Inoue, Keishi Nishio, Yasuo Kogo
2. 発表標題 Material Design Using CALPHAD for Refractory High-entropy Ceramic Matrix Composites
3. 学会等名 11th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC11) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小宮 優輝, 新井 優太郎, 向後 保雄
2. 発表標題 耐熱ハイエントロピー合金 (RHEAs) の酸化挙動に与える複合酸化物の影響
3. 学会等名 日本機会学会 2023年度年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小宮 優輝, 新井 優太郎, 向後 保雄
2. 発表標題 熱力学平衡計算を取り入れた耐熱ハイレントロピー合金の設計及び材料特性評価
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 新井 優太郎, 鶴岡 涼, 小宮 優輝, 井上 遼, 向後 保雄
2. 発表標題 元素として“Si”を含む耐熱材料の限界を超える多元素セラミックス複合材料
3. 学会等名 M&P2023 機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 新井 優太郎, 鶴岡 涼, 小宮 優輝, 井上 遼, 向後 保雄
2. 発表標題 CALPHADによる設計で実現するハイレントロピー合金含浸法と耐熱多元素セラミックス基複合材料
3. 学会等名 M&P2023 機械材料・材料加工技術講演会
4. 発表年 2023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
---------	---------