

令和 4 年 5 月 14 日現在

機関番号：32660  
研究種目：若手研究  
研究期間：2020～2021  
課題番号：20K14613  
研究課題名（和文）情報科学を材料プロセスに取り入れた耐熱高エントロピーセラミックス構造材料の創生  
  
研究課題名（英文）Development of refractory high-entropy ceramic matrix composites by incorporating information science into the materials process  
  
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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：大気中2000℃で使用可能な材料として5種類以上の耐熱セラミックスから構成される複雑な材料（ハイエントロピーセラミックス）と炭素繊維からなる複合材料（以下、C/RHECs）を作製した。C/RHECsは熱力学データベースを用いて組成を設計した複雑な合金を溶融して原料を複数種混合した予備成形体中含浸することで初めて作製可能であり、情報科学の手法を取り入れた材料プロセスを実現した。C/RHECsは2000℃で従来材料と同等かそれ以上に酸化速度の低下しており、本提案のコンセプトが正しいことが証明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
従来耐熱材料の開発は高融点材料の探索と酸化する環境で材料自身の初期の参加により被膜を形成する材料を組み合わせることが多用されてきた。これらは試行錯誤の連続であり、1つの材料を生み出すために無数の実験を繰り返す必要があった。本提案では熱力学計算による材料設計を取り入れた材料プロセスにより2000℃酸化雰囲気中使用可能な材料を創成した。情報科学を材料プロセスに取り入れたことで必要な実験量が激減し、2年という短期間で材料プロセスの確立と目的の材料の実現の双方が可能となった。これは時間と資源の大幅な削減であり、持続可能な次世代材料創成プロセスとして応用可能な成果である。

研究成果の概要（英文）：Carbon fiber contained refractory high entropy ceramic matrix composites (hereafter denoted as C/RHECs) were successfully fabricated by alloy melt infiltration method. Compositions of alloys used for melt infiltration was designed by using thermodynamic calculation (calculation phase diagram). Arc-wind tunnel test was conducted to expose C/RHECs at 2000°C in oxidizing atmosphere and revealed that the surface of C/RHECs was covered by oxides with the complex composition and oxides probably acted as a barrier for oxygen diffusion. Since oxidation rate, which was defined as the ration of thickness of oxides and exposure time, was suppressed compared to that for conventional materials. The concept proposed in this study was proven correct and it will be a design guideline for the development of advanced heat resistant materials.

研究分野：材料強度学，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 耐熱材料

1. 研究開始当初の背景

次世代の超高速輸送システムとして音速の 5-10 倍程度で飛行する極超音速機が注目されている。実現すれば従来の旅客機の 1/10 程度の時間で目的地に到着することができるため、実現すれば社会的なインパクトは計り知れない。極超音速機は極超音速巡行時に酸化雰囲気中で 2000°C 程度に曝露されることから、極超音速機の実現を目指すうえで機体に用いることができる材料が限られるという問題がある。これまで航空宇宙用耐熱材料として炭素繊維強化炭素複合材料(C/C)に SiC や金属 Ir をコーティングした材料が適用されたが、コーティングの剥離に伴い材料が著しく減肉することが問題であった。そこで、次世代航空宇宙用耐熱材料として炭素繊維と遷移金属ホウ化物、炭化物及び窒化物のうち融点が 3000°C を超える超高温セラミックス(UHTCs)及び酸化雰囲気中で酸化被膜を形成する炭化ケイ素(SiC)を組み合わせた複合材料(C/UHTC)が開発された。一方で、SiC が 1800°C 以上で被膜(SiO<sub>2</sub>)を形成しなくなる、SiO<sub>2</sub> が 2000°C 以上では消失することから、2000°C 程度で使用できる材料は国際的に見てもほとんど存在しないのが現状である。

2. 研究の目的

これまでの材料設計指針とは異なり、情報科学を用いて UHTCs を複数種含有することで系のエントロピーが増大した耐熱ハイエントロピーセラミックス(RHECs)を母材とする、炭素繊維含有 RHECs 複合材料(C/RHECs)の作製プロセスを確立し、C/RHECs の酸化速度が従来材料である C/UHTCs より抑制されることを示す。

3. 研究の方法

C/RHECs は熱力学計算データベースにより組成を設計した Zr-Ti 合金及び Zr-Ti-Mo 合金を溶解させ、炭素及び原料粒子(UHTC)からなる前駆体に含浸・反応させることで作製した。

ZrC, TiC 及び Mo<sub>2</sub>C の生成自由エネルギーの温度依存性を Fig. 1 に示す。主に合金が炭素と反応することを考えると、Mo << Ti < Zr の順に炭素との反応性が高いことがわかる。したがって、Zr-Ti-Mo 合金と炭素を反応させた場合、未反応の合金内の Mo 濃度が相対的に上昇することが予測できる。1750°C での Zr-Ti-Mo 系相図に 1500~1800°C までの等温断面図(液相)を組み合わせたものを Fig. 2 に示す。灰色、赤及び青の○で示した組成はそれぞれ Zr-63at%Ti, Zr-

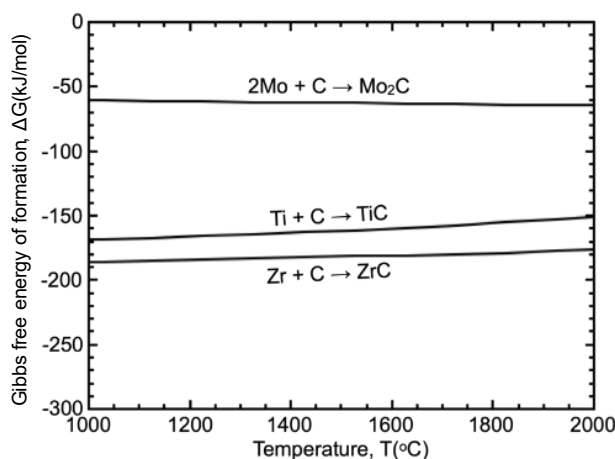


Fig. 1 炭化物の生成ギブス自由エネルギーの温度依存性

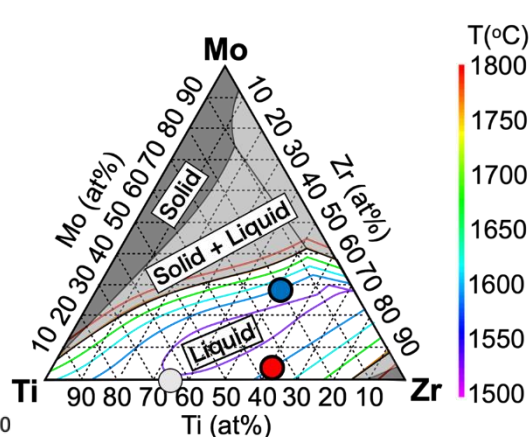


Fig. 2 Zr-Ti-Mo 相図(1750°C+等温断面図)

37.5at%Ti-2.5at%Mo 及び Zr-20at%Ti-30at%Mo を示している。これらの合金組成は Mo を含まないもの、合金内の Mo 濃度が相対的に上昇したとき融点が降下するもの、反対に融点が増加するものという基準で 3 種類選択した。

Ti, Zr 及び Mo の小塊を用いてアーク溶解炉で上記の 3 種類の合金を作製した。まずこれらの合金を 5mm 角の立方体に加工し、25×25×1(mm)の黒鉛板に載せた状態で黒鉛炉に設置した。黒鉛炉を用いて Ar 雰囲気中、1750°C-15min 間加熱することで合金を溶解させ、炭素との反応を予備的に評価した。この時、昇温前に数 Pa 程度までの真空引きと Ar の流入を 3 回繰り返した後、炉内を Ar 雰囲気とした。昇温速度は 50°C/min で含浸終了後、試験片は 6h かけて室温(25°C)まで冷却(炉例)した。

C/RHECs の前駆体はピッチ系不連続炭素繊維(繊維長さ~200µm), C, TiC, ZrC, HfC, NbC 及び TaC の粉体から作製した。平均粒径は炭化物の粉体が 2~5µm, C が 40nm である。炭化物

粉体とカーボンブラックは各 16.67mol%使用し、各原料の比率が等しくなるよう調整した。バインダーとして調整した混合粉体には 10wt%ポリビニルアルコール水溶液を粉体の重量に対して 10wt%加えた。φ20mm のダイスとポンチを用いて混合粉体を圧粉し、φ20mm×~4.5mm の圧粉体を作製した。圧粉体は 80°C-12h 乾燥させることで C/RHECs 前駆体とした。設計した 3 種類の合金を 15×15×5(mm)に加工し、合金上に C/RHECs 前駆体を載せて、BN コーティングを施した炭素のつぼ内に設置した。含浸は上記の予備実験の熱処理と同様であり、作製した C/RHECs の組織観察及び分析は走査型電子顕微鏡(SEM)及び X 線エネルギー分散分光分析(EDX)で行った(ここには示していないが、結晶相の同定には X 線回折(XRD)も用いている)。極超音速環境を模擬したアーク風洞試験により C/RHECs の酸化挙動を評価した。加熱率 1.2MW/m<sup>2</sup> で 5min のアーク風洞試験を実施した。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ている。このため温度履歴は 1800-1900°C程度の範囲であるが、実際には放射率は 0.7-0.9 程度であると原料から推定されるため、2000°C以上で曝露されていると推測される。

#### 4. 研究成果

黒鉛板上で熔融させた際の熔融前後を Fig. 3 に示す。すべての合金が熔融していることがはっきりとわかる。また、Zr-20at%Ti-30at%Mo のみ熔融中に凝固した様子が見られることから含浸中に融点が上昇したものと考えられる。これらは計算熱力学による予測と一致しており、計算状態図を用いた熔融含浸プロセスの設計が材料作製に極めて有効であることが示された。C/RHECs 前駆体に含浸した際の断面組織を Fig. 4 に示す。Zr-63at%Ti 及び Zr-37.5at%Ti-2.5at%Mo を用いた場合は全体に合金が含浸している様子が観察された。また、2 つを比較すると、Zr-37.5at%Ti-

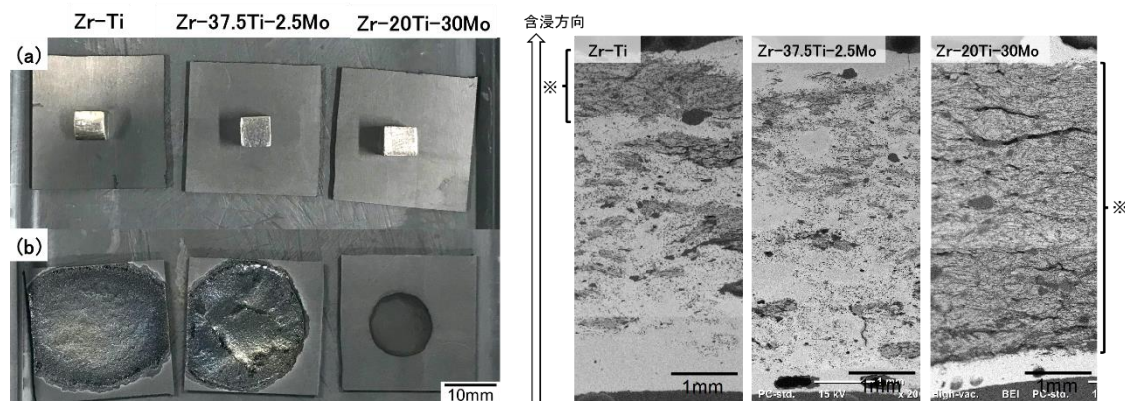


Fig. 3 黒鉛板状で熔融する前後の Zr-Ti 合金と Zr-Ti-Mo 合金 : (a)熔融前, (b)熔融後

Fig. 4 作製した C/RHECs の断面組織

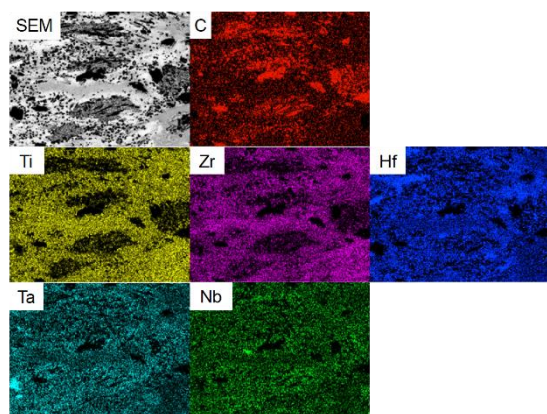


Fig. 5 C/RHECs(Zr-Ti 合金)の代表組織と EDX マッピング分析

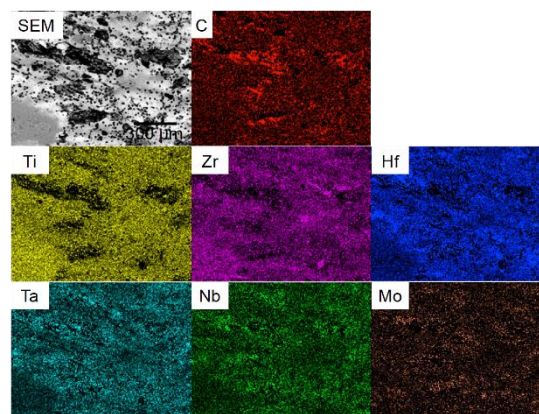


Fig. 6 C/RHECs(Zr-Ti-Mo 合金)の代表組織と EDX マッピング分析

2.5at%Mo を用いた方が未含浸領域は少ないことが分かった。一方、Zr-20at%Ti-30at%Mo では底部から~1mm のところで含浸が終了しており、内部に合金が含浸しなかった。これらの結果から、前駆体全体に含浸するためには含浸中に融点が減少する合金を設計する必要があるとわかった。Zr-20at%Ti-30at%Mo は反応生成物だけでなく残留物の融点も元の合金より上昇するが、含浸中に融点が上昇し、固相となることで含浸が途中で終了したと考えられる。以上の結果を踏まえて Zr-63at%Ti 及び Zr-37.5at%Ti-2.5at%Mo を用いて作製した C/RHECs をアーク風洞試験とした。代表組織の EDX 分析結果から(Fig. 5 及び 6)から均一に各元素が分布しており、RHECs がマトリックスとして形成されていることが明らかである。



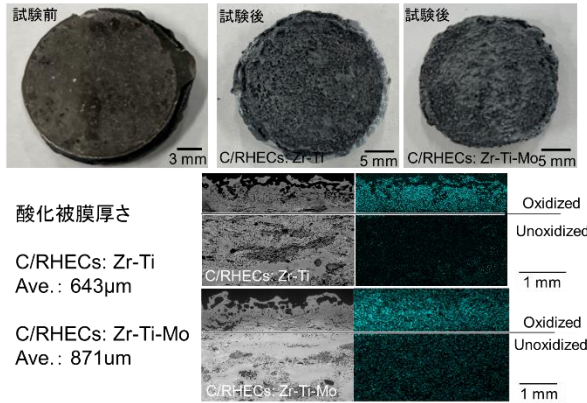


Fig. 7 試験前後の試験片外観と酸化層の厚さ

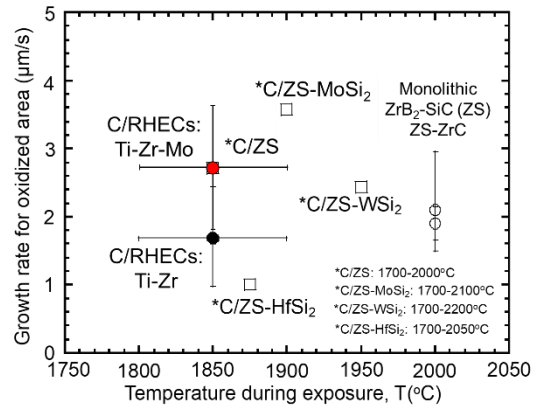


Fig. 8 酸化速度と試験温度の関係でみる  
 従来材料(C/UHTCs)と C/RHECs の比較

酸化前後の試験片の外観及び酸化層の厚さを Fig. 7 に示す。2000°C程度で 5min 保持しても未酸化領域が残留していた。酸化層厚さの平均は Zr-Ti 合金を用いたものが~643 μm, Zr-Ti-Mo 合金を用いたものが~871 μm であり, Zr-Ti 合金を用いた方が酸化層の厚さは薄かった。酸化層の厚さを試験時間(5min)で割ったものを酸化速度と定義すると, これらの材料の酸化速度は従来材料と同等かそれ以下であり, SiC を含まない次世代耐熱材料として有用な候補であることが示された。

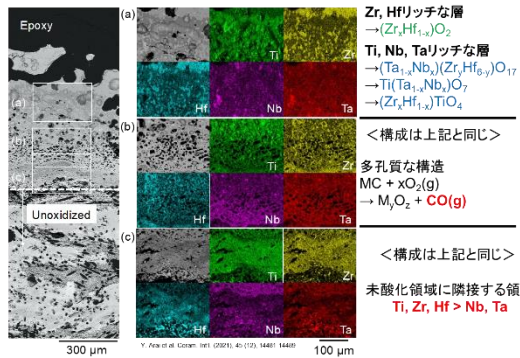


Fig. 9 C/RHECs(Zr-Ti 合金)の酸化後の代表組織(断面)と EDX マッピング分析

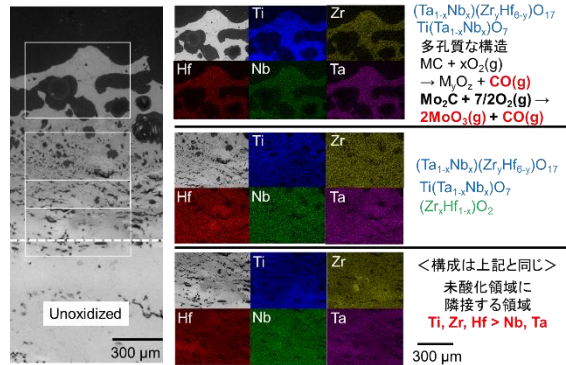


Fig. 10 C/RHECs(Zr-Ti-Mo 合金)の酸化後の代表組織(断面)と EDX マッピング分析

酸化後に表面に形成される酸化物を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。これらも極めて複雑な酸化物であることがわかる。酸化層は Zr-Ti-Mo 合金で作製した C/RHECs の方がより多孔質であり, Mo 由来の蒸気圧の高い酸化物が蒸発したことに起因すると考えられる。また, Zr-Ti 合金で作製した場合表面に 2000°Cで唯一固相である  $(Zr_xHf_{1-x})O_2$  の形成が確認された。他の形成された複合酸化物は 2000°Cでは液相である。このため, Zr-Ti 合金を用いた C/RHECs では液相酸化物が固相酸化物に保持されることで曝露中の減肉が抑制されたと考えられる。したがって, 酸化により形成される酸化物の組成も合わせて設計することが今後の課題であると考えられる。以上により, 熱力学データベースを用いた材料プロセスを実現し, 2000°C酸化雰囲気中で未酸化領域が残留する材料の作製が達成できた。プロセスの確立と特性評価を 2 年という短期間で達成できたのは情報科学の導入による必要な実験量と資源の削減の寄与が大きく, この材料プロセスが次世代材料の設計指針の一助になると考えられる。

<引用文献>

Arai, Y., Saito, M., Samizo, A., Inoue, R., Nishio, K., & Kogo, Y. (2021). Hot-corrosion of refractory high-entropy ceramic matrix composites synthesized by alloy melt-infiltration. *Ceramics International*, 47(22), 31740–31748. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.055>

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7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 齊藤 愛実, 新井 優太郎, 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 齊藤愛実, 新井優太郎, 向後保雄
2. 発表標題 TiZrHfNbTaBxハイエントロピー材料の組織と力学特性・酸化挙動の関係
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

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

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 Yutaro Arai, Manami Saito, Yasuo Kogo
2. 発表標題 Refractory high-entropy ceramic matrix composites: Synthesis and their hot corrosion
3. 学会等名 The Twelfth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC12) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutaro Arai, Manami Saito, Yasuo Kogo
2. 発表標題 Material design for TiZrHfNbTaBx: High entropy alloys to ceramics
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022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
---------	---------