

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686071

研究課題名（和文） 液相拡散を利用した超高温耐熱セラミックスの接合プロセス開発研究

課題名（英文） Transient Liquid Phase Bonding of Ultra High Temperature Ceramics

研究代表者

齊藤 敬高（SAITO NORITAKA）

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80432855

研究成果の概要（和文）：

超高温耐熱セラミックスの効果的な接合法を開発することは、同系セラミックスのアプリケーションを広げるために不可避な命題である。本研究では代表的な超高温耐熱セラミックスである二ホウ化ハフニウム（ $\text{HfB}_2$ ）系セラミックスを、焼結助剤を用いる常圧焼結によって作製し、PTLP接合法に用いるNi-Nb合金融体に対する高温濡れ性を系統的に評価した。その結果、純Ni融体は $\text{HfB}_2$ 基コンポジットに対して著しい界面反応を示したが、Nbの添加によってその界面反応を抑えることが可能であることが明らかとなった。これは、 $\text{HfB}_2$ のNi系合金融体中への溶解度の変化もしくは溶解速度の低下によるものあると考えられる。また、Ni/Nb/Niインサート層を用いた $\text{HfB}_2$ コンポジットの接合を行った結果、接合体は非常に良い密着性を示したものの、接合界面には焼結助剤起因の金属間化合物が生成し、この化合物層が接合体の機械的強度の低下を招くことがわかった。今後は接合体界面部における金属間化合物の生成を低減することのできる焼結助剤の選択および接合条件の策定が望まれる。

研究成果の概要（英文）：

An effective joining strategy suitable for ultra high temperature ceramics will have to be developed for their wider application. In the present study, the wetting behavior of molten Ni-Nb alloys that will form during the PTLP bonding using Ni/Nb/Ni interlayer on a  $\text{HfB}_2$  composite processed with  $\text{MoSi}_2$  addition was systematically investigated. Additionally, a trial on PTLP bond of  $\text{HfB}_2$  composite with a Ni/Nb/Ni interlayer was also performed at 1500 °C. The contact angles of all Ni-Nb alloys rapidly decreased with time and showed good wetting against  $\text{HfB}_2$  composite. Among them, the pure Ni droplet totally disappeared around 1400 °C during heating. SEM-WDS microstructural analysis on the cross section of the wetting sample revealed that the reaction layer contained multiple intermetallic compounds involving Si, suggesting the reaction with the sintering aid  $\text{MoSi}_2$ . With the 40at%Nb addition, the interfacial reaction at the Ni-Nb alloy/ $\text{HfB}_2$  composite interface was suppressed. Consequently, it was revealed that a well-bonding interface was achieved when  $\text{HfB}_2$  composite was bonded using the Ni/Nb/Ni interlayer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,000,000	4,800,000	20,800,000
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	21,000,000	6,300,000	27,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：融体・凝固、濡れ性

### 1. 研究開始当初の背景

超高温耐熱セラミックス (UHTC: Ultra-High Temperature Ceramics) とは融点を 3000°C 以上に有する第 IV 族遷移金属のホウ化物および炭化物系セラミックスの総称であり、優れた耐熱性・耐食性および高い熱・電気伝導率を誇る素材である。そのため、次世代大気圏再突入型宇宙船やロケット推進エンジンなど、極めて過酷な熱環境下におけるアプリケーションに期待が寄せられている。しかしながら、UHTC は総じて共有結合性が高く難焼結性を示す物質であるため、緻密な焼結体を得ることや複雑形状の製品を焼結することが困難である。したがって、上記の様なアプリケーションに耐えうる接合組織を作製することのできる UHTC の接合法を新たに開発し、同系セラミックスの弱点を克服することが実用化の上で急務であると考えられる。そこで本研究では、液相拡散接合 (PTLP: Partial Transient Liquid Phase) 法に着目し、UHTC 接合への適用を試みることによって、実用化に向けた高信頼性のセラミックス接合指針を日米間の研究交流を通じて示すことを試みる。

ここで、PTLP 接合法とは、Ni 基および Cu 基などの超耐熱合金の接合法として開発された TLP: Transient Liquid Phase 接合法をセラミックスの接合に応用した手法である。いずれの方法も高温下において生成する金属液相の拡散によって接合を行う液相拡散接合の一種であるが、接合中に生成した液相が相互拡散によって消失することが特徴である。TLP 接合法は接合温度において完全に溶融する均一なインサート材 (接合材) を用いるのに対し、PTLP 接合法は多層にわたるインサート材を用いることによって、接合層の一部のみを溶融する手法である。したがって、TLP 接合法に比較してインサート材組成設計の幅が広く、その設計次第では接合温度を低くすることが可能などの利点を有している。

### 2. 研究の目的

本研究の第一の目的は液相拡散を利用した超高温耐熱セラミックスの PTLP 接合プロセスを開発することである。また、第二の目的は構築したプロセスが単なるノウハウに終始するだけでは学術的意義が乏しいと考えられるため、接合強度や超高温下における安定性等、所望の特性を発現する接合組織を得るための、インサート材設計および接合条件などのロードマップを構築することにあ

る。具体的には、本申請課題においては代表的な UHTC である  $\text{HfB}_2$  (二ホウ化ハフニウム: 融点 3380°C) に注目し、以下の項目について調査を行う。

- 1)  $\text{HfB}_2$  原料粉末に焼結を容易に進行させるためのパウダープロセッシングを施し、適当な温度および圧力条件下において緻密な UHTC を作製する。また、得られた焼結体に対する溶融したインサート材用金属合金 (Nb-Ni 系および Nb-Co 系) の濡れ性を静滴法により系統的に評価する。
- 2) 上記の実験において、良好な濡れ性を示したインサート材を用いて UHTC の PTLP 接合を行う。その後、機械的特性や超高温下 (~2500°C) における安定性を評価する。このとき接合体の曲げ強度の目標値を 500MPa 以上とする ( $\text{HfB}_2$  自体の曲げ強度と同程度)。

### 3. 研究の方法

【平成 21 年度】

当該年度は焼結助剤を用いた  $\text{HfB}_2$  の緻密化プロセスを策定する。また、同セラミックスに対するインサート材金属の濡れ性を静滴法によって系統的に評価する。これは、PTLP 接合法の模式図にも示した様に、接合温度において溶融するインサート材を用いても、溶融金属が  $\text{HfB}_2$  セラミックスに対して濡れなければ、PTLP 接合は成功しないためである。

#### 1. 焼結助剤を用いた $\text{HfB}_2$ セラミックスの作製

Silvestroni らは  $\text{HfB}_2$  原料粉末に対して焼結助剤である  $\text{MoSi}_2$  粉末を 5~20mol% 添加した粉末を通常のボールミルによって混合した後、1950°C で 1 h 常圧焼結した結果、相対密度 97% 程度の焼結体を得ている (L. Silvestroni et al. : Scripta Materialia 57(2007) 165-168)。しかしながら、この焼結体は厚さ数 mm のペレットであり接合体作製には不適である。接合体試作には最低でも 20mm 角のブロックが必要 (ex. S. M. Hong et al. : Advanced Materials 20(2008) 1-5) であるため、本研究では  $\text{HfB}_2 + \text{MoSi}_2$  混合粉末を遊星ボールミルによって湿式粉碎混合する。その後、得られたスラリーをロータリーエバポレータを用いて十分に乾燥し、粒度調整を行う。さらに、ホットプレスを用いて Ar ガス下において緻密化することによって、より大きな焼結体を得ることが可能である。

#### 2. $\text{HfB}_2$ セラミックスに対する溶融 Nb 系合金の濡れ性評価

鏡面研磨を施した  $\text{HfB}_2$  基板を静滴法濡れ性評価炉に設置し、Nb-Ni 系および Nb-Co 系溶融合金の接触角を、He-Ne レーザーの投影像の輪郭をカーブフィッティングすることにより高精度に測定する。この Nb 系合金は次頁 3. の実験において PTLP 接合のインサート材に用いる合金系である。組成は PTLP 接合中においては連続的に変化することが予想されるため、より幅広い組成・温度範囲で測定を行えるように黒鉛製発熱体を備えている。また、昇温時の界面反応を防ぐために所定の温度に到達した時点で、基板上部より金属融体を滴下する。さらに、滴下後の界面反応による接触角の変化も連続的に測定する

【平成 22 年度】

当該年度は前年度に濡れ性を評価した合金系をインサート材として  $\text{HfB}_2$  セラミックスの PTLP 接合および接合体の機械的特性の評価を行う。

3. PTLP 法を用いた  $\text{HfB}_2$  セラミックスの接合 (研究協力者: UC Berkeley, A. M. Glaeser 教授)

Nb 箔に Ni もしくは Co を RF スパッタによってコーティングしたインサート材を用いて、前頁実験 1. で得られた  $\text{HfB}_2$  ブロックをホットプレスによって接合する。ここで、本申請課題の肝とも言うべきインサート材の組成設計は、前年度の濡れ実験の結果を元に UC Berkeley, Glaeser 教授との協議を行い決定する。

【平成 23 年度】

当該年度は前年度に得られた接合体を超高温下に曝露し、その前後の機械的特性および微視的構造変化を調査する。

4.  $\text{HfB}_2$  セラミックス接合体の超高温下における安定性評価および微視的構造観察

上記 3. の実験で得られた接合体を超高温炉によって保持時間を変化させた熱処理を行う。熱処理による接合体の変化を SEM-EDS を用いて観察すると同時に、4 点曲げ試験を行い超高温下において長時間曝露された試料の機械的特性を評価する。また、接合体試料から精密イオン研磨装置を用いて TEM 観察用試料を作製し、金属/セラミックス接合界面における結合状態やインサート金属の  $\text{HfB}_2$  粒界への拡散状況、PTLP 接合時に生じた熱応力による歪みなどを観察する。

#### 4. 研究成果

本研究において作製 (1950°C, Ar, 60min) した  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  コンポジット焼結体研磨面の SEM-BSE 像を Figure1 に示す。これより、適切なパウダープロセッシングによって焼結助剤の  $\text{MoSi}_2$  が  $\text{HfB}_2$  のマトリックス中に均一に分散していることがわかった。また、

アルキメデス法により同定した焼結体の相対密度は 97% 程度であり、濡れ性実験および PTLP 接合に供するのに十分緻密な焼結体が得られていることがわかった。

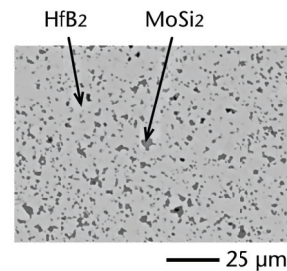


Figure 1 SEM-BSE micrograph of the polished section  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  composite sintered at 1950 °C for 60 min.

Figure2 に本研究において建造した超高温濡れ性評価装置の模式図を示す。これによって、不活性雰囲気、2000°C までの超高温下においてセラミックス基板の溶融金属に対する濡れ性を評価することができる。

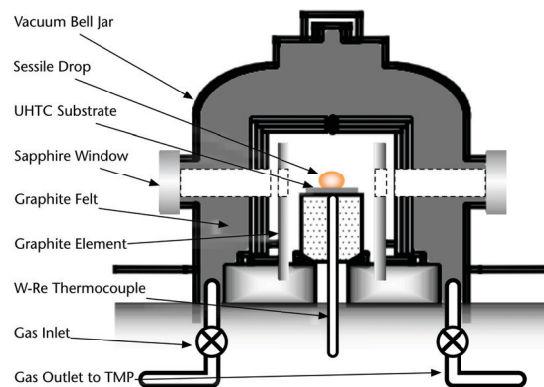


Figure 2 Schematic diagram of wetting furnace with a vacuum chamber.

Figure3 および 4 に  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  基板上における溶融 Ni および 60Ni-40Nb(at%) 合金の静滴形状変化をそれぞれ示す。Figure3 より Ni はその熱力学的融点 (1455°C) より遥かに低い温度である 1150°C 近傍で融解を開始した。これは  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  コンポジットを形成している元素の Ni への拡散によるものと考えられる。現に Ni と Hf, B, Mo および Si などの二元系平衡状態図はこれらの元素の含有によって Ni の融点が低下することを示している。その後、溶融 Ni は  $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  基板上を濡れ広がり 1400°C 近傍で基板中へ消失した。これに対して Figure4 に示す様に、60Ni-40Nb(at%) 合金その共晶温度である 1180°C 近傍において融解を開始し、純 Ni と同様に基板上を濡れ広がったが、1500°C における保持後においても、凝固した残留物が基板上に存在することがよくわかる。またこれ

らの接触角の経時変化を Figure5 にまとめて示す.

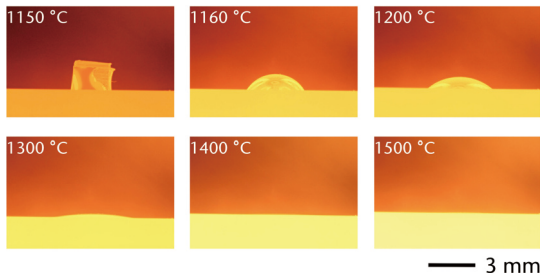


Figure 3 Photographs of the molten Ni sessile drop on HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite at given temperature.

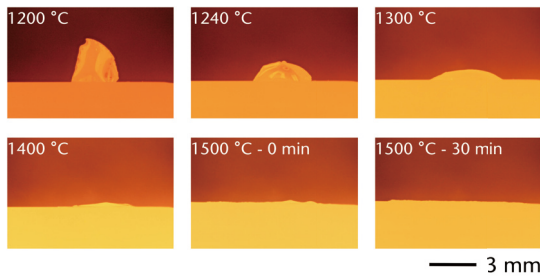


Figure 4 Photographs of the molten Ni-40at%Nb sessile drop on HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite at given temperature and time.

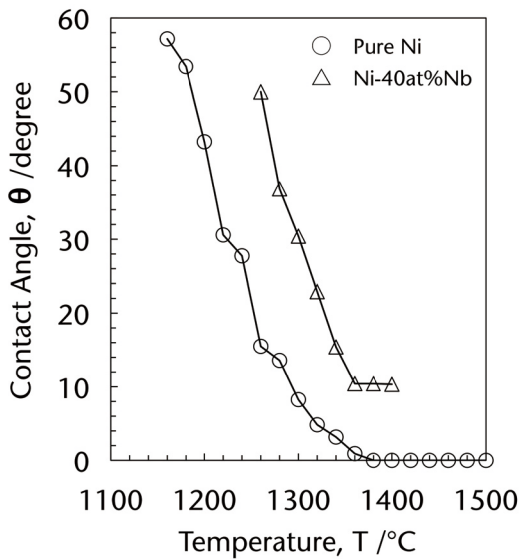


Figure 5 Contact angle of the molten Ni-Nb alloy on HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite as a function of temperature.

Figure6 に濡れ性実験後の試料外観写真を示す。これより、上面図からはいずれも同心円状に金属が濡れ広がっているが、断面図からはそれぞれの試料において界面反応の形態が大きく異なることがわかった。熔融 Ni は HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 基板表面にクレーター状の凹面および非常に厚い反応層を形成することがわかった。これは、熔融 Ni 中への HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> の溶解および熔融 Ni の基板中への浸透・拡散によるものであると考えられる。一方で 60Ni-40Nb(at%)合金は基板上に凹面

を形成せず、反応層の厚みも純 Ni に比較して薄いことがわかった。

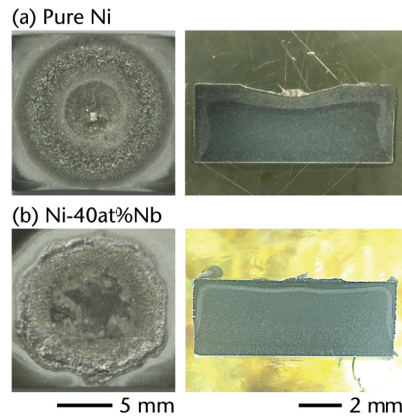


Figure 6 Top view and cross sectional images of samples, (a) Pure Ni and (b) Ni-40at%Nb, after the wetting experiment at 1500 °C for 30 min.

Figure7 に濡れ性試料断面の SEM-BSE 像を WDS の定量解析結果とともに示す。Figure7(a)より、凝固した Ni 金属試料中には数多くの金属間化合物 (Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, Hf<sub>6</sub>Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub> および MoB) が確認された。また、HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 基板中には MoSiNi が観察された。これらの金属間化合物は基板の熔融 Ni 中への溶解と Ni の基板中への浸透・拡散によるものである。さらに、凝固した Ni 中および界面領域にファセットを有した HfB<sub>2</sub> 結晶が観察されたが、これらの大きさは 30 ミクロン程度であり、焼結体中の HfB<sub>2</sub> 結晶の大きさ (2 ミクロン程度) と比較すると、非常に大きいことがわかる。これらは熔融 Ni 中に溶解した HfB<sub>2</sub> が再析出したものであると考えられる。一方 Figure7(b)より、凝固した 60Ni-40Nb(at%)合金試料中には再析出したファセットを有する HfB<sub>2</sub> 結晶は確認されな

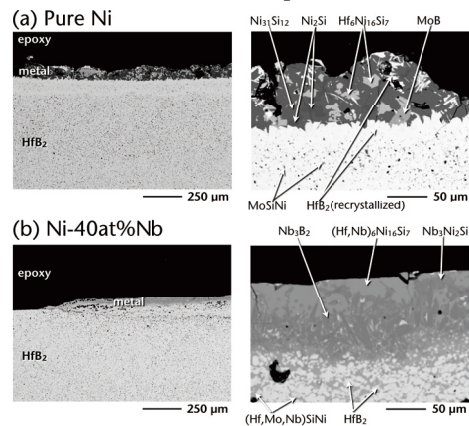


Figure 7 SEM-BSE images of polished cross section of samples (a) Pure Ni and (b) Ni-40at%Nb with results of WDS chemical analyses.

かった。これは、Nbの添加によってNi中の $\text{HfB}_2$ の溶解度が減少したか、もしくは $\text{HfB}_2$ の溶解速度が低下したためであると考えられる。また、 $\text{Nb}_3\text{B}_2$ 、 $(\text{Hf},\text{Nb})_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 、 $\text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ および $(\text{Hf},\text{Mo},\text{Nb})\text{SiNi}$ の金属間化合物が観察された。

Figure8に濡れ性試料断面のNi WDS マッピング結果を示す。これよりNbの添加によってNiの $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$ 基板中への浸透・拡散状況が大きく異なることがよくわかる。つまり、純Niの場合は拡散層が約1mm程度の厚みを持っているのに対して、60Ni-40Nb(at%)合金の場合にはその厚みは半分以下であることがよくわかる。

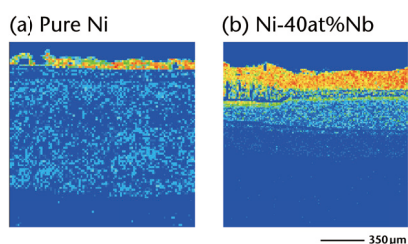


Figure 8 Ni WDS mapping images of interfacial section of samples (a) Pure Ni and (b) Ni-40at%Nb.

Figure9にNi/Nb/Ni インサート層を用いた $\text{HfB}_2$ - $\text{MoSi}_2$ コンポジットの接合体における接合界面のSEM-BSE像を示す。ここで、Ni/Nb/Ni インサート層の各厚みは2/125/2ミクロンであり、接合条件は1500°C、30minである。Figure9より、接合前に125ミクロンであったNbの厚みは約110ミクロンに減少し、2ミクロンであったNiの厚みは10~20ミクロンの反応層へと変化していることがわかった。さらにこの反応層(金属間化合物)は、濃いコントラストの $\text{NbSiNi}$ および薄いコントラストの $\text{Nb}_7\text{Si}_3$ であることが確認された。

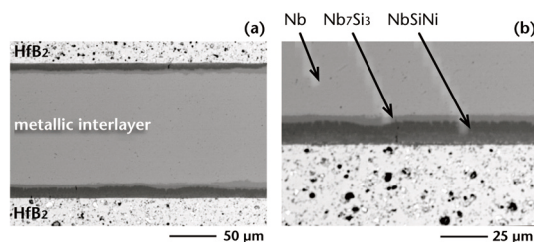


Figure 9 SEM-BSE images of interfacial region of TLP bonded  $\text{HfB}_2$  composite with Ni/Nb/Ni interlayer.

Figure10に上記接合体の界面近傍におけるマイクロビッカース圧入法によるクラック伝播試験の結果を示す。これより、圧痕によって導入されたクラックは金属間化合物

とNb層の界面を伝播しており、この化合物層の存在が接合体の強度を支配することが容易に予想できる結果となった。今後は接合体界面部における金属間化合物の生成を低減することのできる焼結助剤の選択および接合条件の策定が望まれる。

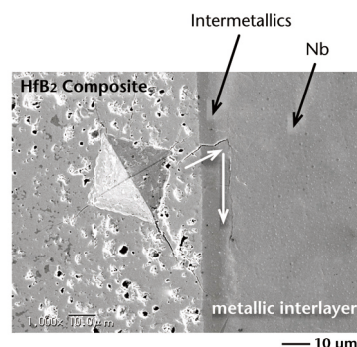


Figure 10 SEM image of a typical Vickers indent on TLP bonded  $\text{HfB}_2$  composite with Ni/Nb/Ni interlayer.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

“Wettability and Transient Liquid Phase Bonding of Hafnium Diboride Composite with Ni-Nb Alloys”

Noritaka SAITO, Hiroyuki IKEDA, Andreas M. Glaeser, and Kunihiko NAKASHIMA

Journal of Materials Science, submitted.

〔学会発表〕(計3件)

“ホウ化ハフニウムの結晶粒径に及ぼすジルコニアの影響”

山岡由宗, 助永壮平, 齊藤敬高, 中島邦彦  
資源・素材 2012 春季大会, 東京大学, 2010.3.26

“Wettability of Hafnium Diboride by Molten Ni-Nb Alloys”

Noritaka SAITO, Hiroyuki IKEDA, Andreas M. Glaeser, and Kunihiko NAKASHIMA

7th International Conference on High Temperature Capillarity, Eilat, Israel, 2012.3.18-22.

“Densification of Ultra-High Temperature Ceramics Using Sintering Aids”

Yoshinori YAMAOKA, Sohei SUKENAGA, Noritaka SAITO and Kunihiko NAKASHIMA

The 2011 International Symposium on Molecular Systems, Fukuoka, Japan, 2012.5.9-11.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤 敬高 (SAITO NORITAKA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80432855