

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686085

研究課題名(和文)高反応性金属融体を用いた超高温耐熱セラミックスの接合プロセス開発研究

研究課題名(英文)Joining of Ultra High Temperature Ceramics using Reactive Metal Melts

## 研究代表者

齊藤 敬高 (Saito, Noritaka)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80432855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円

研究成果の概要(和文)：Zrを用いたZrB<sub>2</sub>-10vol%MoSi<sub>2</sub>コンポジットの接合界面においては、Zr<sub>4</sub>SiやZr<sub>2</sub>Siなどのケイ化物が観察された。一方で、Tiを用いた接合界面においては、非常に反応が激しく、(Ti,Zr,Mo)Bや(Zr,Mo)B<sub>2</sub>などの多元系ホウ化物やTiB結晶がウィスカー状に析出することがわかった。室温における四点曲げ強度はTiをインサート材とした接合体で477.7MPa、Zrで439.0MPaであり、コンポジットの曲げ強度である376.8MPaを上回る結果となった。また、高温における強度はTiをインサート材とした接合体で495.3MPa、Zrで190.7MPaであることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Joint-region microstructural characterization revealed well-bonded interfaces with microstructures strongly dependent on the interlayer. It was found that the Ti interlayer exhibited more intensive interfacial reaction with ZrB<sub>2</sub> composite than the Zr interlayer, which is mainly attributed to the formation of Ti-Zr-Si ternary liquid phase at the bonding temperature. Additionally, the bending strength at room temperature reached 477.7±88 MPa for the Ti interlayer and 439±70 MPa for the Zr interlayer, respectively. Then at high temperature (1000 °C, under air), the bending strength exhibited 495.3±45 MPa for the Ti interlayer and 190.7±84 MPa for the Zr interlayer, respectively. These results indicated that the strength of the joints were comparable at room temperature, however at elevated temperature, the joint with Zr interlayer revealed significantly reduced strength, which is due to the residual metallic Zr at the interface and its oxidization during the bending test at 1000 °C.

研究分野：融体物理化学

キーワード：超高温セラミックス 接合 金属融体 濡れ性 界面反応 曲げ強度

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災直後に発生した福島第一原子力発電所における事故を契機に、日本国内に限らず世界的に脱原発の機運が高まっている。しかしながら、その代替として重要視されている再生可能エネルギーによる発電が十分な規模に成長するには、相当な年月が必要と考えられる。また、国内で排出されているCO<sub>2</sub>ガスの40%以上は発電所から発生しており、その大半である98%は火力発電所によって排出されていることが知られているが、前述の様な背景から火力発電が今後も引き続き主要な発電方式としての役割を果たすことは確実である。現に福島第一原発事故後の電力逼迫時には、火力発電所がフル稼働したことが記憶に新しい。

ここで、現在では火力発電の熱効率を極限まで高め、CO<sub>2</sub>排出量を劇的に低減する技術としてコンバインドサイクル発電が開発され、1990年代から各地の発電所に導入されている。この方式はガスタービンから排出される燃焼ガスの顕熱で超臨界域の水蒸気を発生させて蒸気タービンを駆動し、その両方で発電する方式であり、熱効率の上で最も優れている。ここで、一般的なコンバインドサイクル発電に用いられるガスタービンの熱効率は燃焼温度1100~1300°Cで43~48%程度であるが、燃焼温度を1700°Cまで上昇させれば熱効率を60%まで引き上げることが可能であると試算されている。したがって、この発電方式を超高効率に稼働させCO<sub>2</sub>排出量を効果的に低減させるためには、高温高压の燃焼ガス・蒸気の曝露に耐え、かつタービンの高回転にも耐える超高温耐熱材料の開発が必要不可欠である。

【国内外におけるタービン用高温耐熱材料の開発動向】

**Ni, Co基耐熱合金** 高温での強度に優れ、現在最も広く使用されている材料であり、1100°Cを越える耐用温度を有する単結晶合金も開発されている。また、耐腐食、耐酸化、遮熱等の観点から、熱伝導率の低いジルコニアベースのセラミックスコーティングが施されるが、長時間の使用による特性低下、剥離等の問題を抱える。

**金属間化合物 (TiAl基)** Ni基耐熱合金に比較して比重が約2分の1で、高温における強度、対クリープ性が同等であり実用に近いとされている。しかしながら、金属間化合物特有の低い延性がネックとなり加工性に劣るため成形技術の確立が必要である。

**炭化ケイ素系セラミックス基複合材料 (CMC: Ceramic Matrix Composites)** General Electric, IHIを中心に航空機用ジェットエンジン部材として開発が進められており、Ni基合金に比較して比重が約1/3~1/4で、耐用温度1500°C程度、カーボンファイバー等との複合化により靱性が格段に改善されているが、製造コストがNi基合金の約10倍である。

## 2. 研究の目的

前述の様に現在検討されている耐熱材料は一長一短であり、問題点が山積しているのに加えて燃焼温度1700°Cに耐える素材は見いだされていない。そこで本研究では、作動温度が1700°Cを超える次世代超高効率発電用ガスタービン部材候補として、超高温耐熱セラミックス (UHTC: Ultra-High Temperature Ceramics) に着目する。UHTCとは融点を3000°C以上に有する第IV族金属のホウ化物および炭化物 (ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, ZrC, HfC等) 系セラミックスの総称であり、優れた機械的特性・耐熱性・耐食性を誇る素材である。そのため、次世代大気圏再突入型宇宙船や超音速旅客機の耐熱部材など、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る焼結プロトコルや接合組織を作製することのできる手法を新たに開発し、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、UHTCに対して反応性の高い金属を用いるロウ付け法に着目し、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伊間の研究交流を通じて示すことを試みる。

### 3. 研究の方法

3-1. 焼結助剤を用いたホウ化物系UHTCの作製 (研究協力者: イタリアCNR-ISTEC, D.Sciti博士, L.Esposito博士, L.Silverstroni博士) 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。そこで本研究では、ホウ化物系UHTC (ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>等) + MoSi<sub>2</sub>混合粉末を遊星ボールミル (現有設備: H21-23科研費若手Aにて購入) 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 (現有設備) を用いて十分に乾燥し、粒度調整を行う。さらに、得られた原料粉末をゴム型に封入しCIP (冷間静水圧) 成形 (申請設備) する。その後、成形体を雰囲気焼結炉 (2000°C, 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。ここで、本申請課題の先行研究であるH21-23科研費若手Aプロジェクトでは、緻密なHfB<sub>2</sub>セラミックスを得るのに2年間もの試行錯誤が必要であった。今回はこの轍を踏まない様にUHTCプロセッシングの世界的拠点であるイタリアCNR-ISTECの3人の研究者に助言もしくは実際のプロセッシング指導を仰ぐ (ex. L. Silverstroni et al. : *Scripta Materialia* 57(2007) 165-168)。

3-2. 金属との界面反応を利用したホウ化物系UHTCの接合 (研究協力者: UC Berkeley,

A.M.Glaeser教授)

前頁の実験で得られたホウ化物系UHTCブロックの研磨(申請設備)面に, Ti, ZrもしくはHfをDCスパッタコーター(申請設備)を用いて数ミクロンの厚みに成膜する. もしくは, より厚い各金属箔を接合層として用いる. ここで, 接合はホットプレス(現有設備)もしくは不活性ガス雰囲気炉(現有設備)を用いて行うが, 接合温度(1600-1800°C程度)で熔融しない, つまり固体の金属と被接合UHTCが接触する場合, 接合界面に空隙が形成されSHS反応があまり進行しない可能性がある. したがって, 接合時に合金融体が形成される様に, つまり低融点組成を狙った複数の第IV属金属を層状に成膜する必要がある. ここで, 本申請課題の肝とも言うべきこのロウ付け金属の組成設計は, 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. Glaeser教授は金属を用いたセラミックスの接合ならびに異種異相界面の熱力学および動力学の第一人者であり, 申請者の米国留学時(H20-21年)の宿主研究者でもあった. また, 得られた接合体の4点曲げ強度を系統的に評価する.

3-3. UHTC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  
上記の実験で得られた接合体を超高温炉(現有設備: ~2500°C)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FESEM-EDS(現有設備)を用いて観察すると同時に, 4点曲げ試験を行い(右図)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. あるいは, 接合体をイタリアCNR-ISTECに送り, 高温in-situ(~1500°C)の曲げ試験を行うことを視野に入れる. また, 接合体試料から精密イオン研磨装置(現有設備)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HfB<sub>2</sub>粒界への拡散状況, 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(2000°C, Ar, 60min)したZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>コンポジット焼結

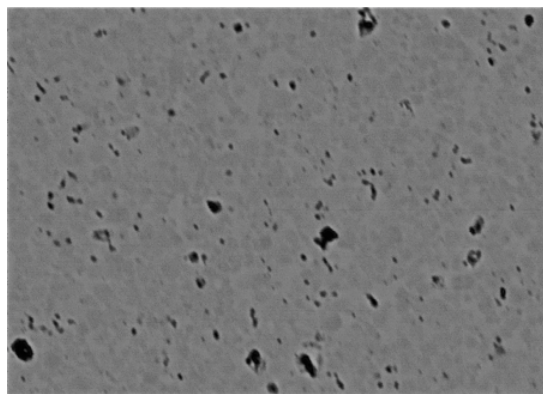


Figure 1 SEM-BSE micrograph of the polished section of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite sintered at 2000 °C for 60 min.

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MoSi<sub>2</sub>がZrB<sub>2</sub>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98%程度であり, 接合実験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.

TiもしくはZr接合層を用いて接合したZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>コンポジットの外観写真をFigure2に示す. これより, いずれの接合層を用いた場合においても, 非常に密着性の良い接合体が得られたことがわかった.



Ti Interlayer

Zr Interlayer

Figure 2 Appearance of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite joints using Ti or Zr interlayers bonded at 1500 °C for 30 min.

Figure3にZrB<sub>2</sub>-10vol%MoSi<sub>2</sub>コンポジットをTiもしくはZrインサート材を用いて接合を行った結果の一例として, その接合界面のSEM-BSE像をWDSによる界面反応生成物の同定結果とともに示す. ここで, 真空雰囲気(20Pa)下の1500°Cにおいて13MPaのホットプレスを30分保持することによって接合した. これより, 界面近傍にはマクロなクラックやボイドが確認されないことから, 良好な接合体が得られたことがわかった. しかしながら, その接合界面の様子は大きく異なることがわかった. Fig.4b)に示したZrを用いた接合界面においては, コンポジットに含まれるMoSi<sub>2</sub>との反応物であるZr<sub>4</sub>SiやZr<sub>2</sub>Siなどのケイ化物が, 接合層内部ではMoを若干固溶したZrもしくはZr単体が観察された. これらは全て接合温度である1500°Cにおいて固体であるため, Zrを用いたZrB<sub>2</sub>-10vol%MoSi<sub>2</sub>コンポジットの接合は固相拡散接合によって行われたと判断できる.

一方で, Fig.4a)に示したTiを用いた接合界面においては, Zrを用いた接合界面に比較して非常に界面反応が激しく, (Ti,Zr,Mo)Bや(Zr,Mo)B<sub>2</sub>などの多元系ホウ化物や高融点のTiB結晶がウィズカー状に析出していることがわかった. また, 接合層中心部に存在するTi-Zr-Si系の生成物はその組成から接合温度の1500°Cにおいて液相であることが考えられるため, Tiを用いたZrB<sub>2</sub>-10vol%MoSi<sub>2</sub>コンポジットの接合は液相を用いた接合によつ

て行われたと判断できる。また、この液相の生成が接合界面における拡散現象を著しく助長し、図に示すような界面反応様式を形成したものと考えられる。

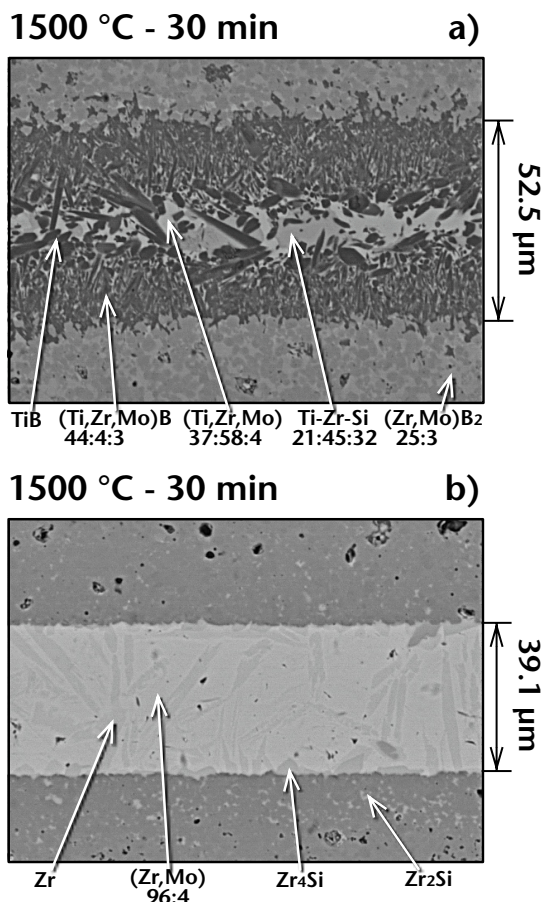


Figure 3 SEM-BSE images of polished sections of  $ZrB_2$ -10vol% $MoSi_2$  composite joints using a)Ti and b)Zr interlayer with the results of WDS compositional analyses.

ここで、Figure 4に接合体の室温および高温（1000°C大気雰囲気中）における四点曲げ強度を示す。これより、室温における四点曲げ強度はTiをインサート材とした接合体で $477.7 \pm 88 \text{ MPa}$ 、Zrをインサート材とした接合体で $439.0 \pm 70 \text{ MPa}$ であり、モノリシックな $ZrB_2$ -10vol% $MoSi_2$ コンポジットの曲げ強度である $376.8 \pm 77 \text{ MPa}$ を上回る結果となった。これは、接合に用いた金属がセラミックス側に拡散する過程でセラミックスに存在した空隙を埋め、破壊起点となる粗大な気孔を消失させた可能性が挙げられる。また、高温（1000°C大気雰囲気中）における四点曲げ強度はTiをインサート材とした接合体で $495.3 \pm 45 \text{ MPa}$ 、Zrをインサート材とした接合体で $190.7 \pm 84 \text{ MPa}$ であることがわかった。つまり、Tiをインサート材とした接合体は高温環境下においても室温の接合強度を保っているのに対し、Zrをインサート材とした接合体は高温下において接合強度が半分以下に低下することがわかった。これは、

Figure3に示したようにTiをインサート材とした接合界面においては高融点の化合物が析出していたのに対して、Zrをインサート材とした接合界面は反応が抑えられている反面、金属質のインサート材が大半残留していたためであると考えられる。

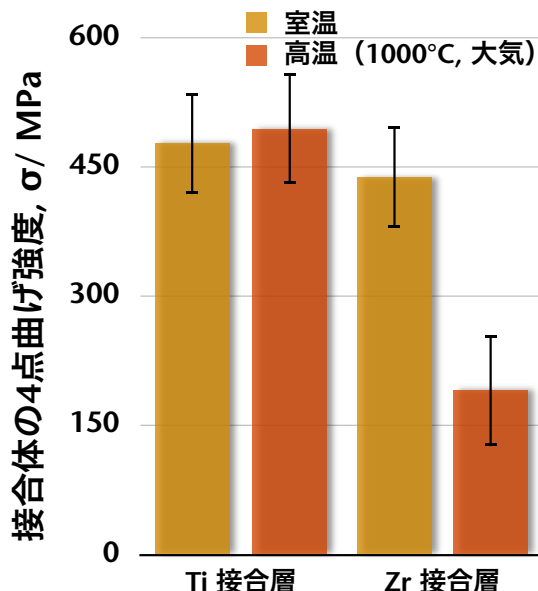


Figure 4 Four-point bending strength of  $ZrB_2$ -10vol% $MoSi_2$  composite joints using Ti and Zr interlayer.

## 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 3 件)

1. “Wettability and Transient Liquid Phase Bonding of Hafnium Diboride Composite with Ni-Nb Alloys”  
Noritaka SAITO, Hiroyuki IKEDA, Yoshinori YAMAOKA, Andreas M. GLAESER, Kunihiro NAKASHIMA  
Journal of Materials Science 47 [24] pp. 8454-8463 (2012).
2. “Advances in Transient-Liquid-Phase Bonding of Ultra-high Temperature ZrC Ceramics”  
Diletta SCITI, Laura SILVESTRONI, Laura ESPOSITO, Kunihiro NAKASHIMA, Noritaka SAITO, Yoshinori YAMAOKA, and Andreas M. GLAESER  
High Temperature Materials and Process 31 [4-5] pp.501-511 (2012).
3. “Transient Liquid Phase Bonding of HfC-based Ceramics”  
Laura ESPOSITO, Diletta SCITI, Laura SILVESTRONI, Cesare MELANDRI, Stefano GUICCIARDI, Noritaka SAITO, Kunihiro NAKASHIMA, and Andreas M.

GLAESER  
Journal of Materials Science 49 [2] pp.  
654-664 (2014)

〔学会発表〕 (計 19 件)

1. “Wettability of Hafnium Diboride by Molten Ni-Nb Alloys”  
Noritaka SAITO, Hiroyuki IKEDA,  
Yoshinori YAMAOKA, Andreas M. Glaeser,  
and Kunihiko NAKASHIMA  
7th International Conference on High  
Temperature Capillarity, Eilat, Israel,  
2012.3.18-22.
2. “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,  
2012.3.26
3. —Presentation Award, Kyushu MMIJ受  
賞—“HfB<sub>2</sub> 基板の Ni-Nb 合金に対する濡  
れ性および接合”  
池田拓之, 齊藤敬高, 中島邦彦  
資源・素材学会九州支部 平成24年度春  
季例会, 九州大学, 2012.5.25.
4. —Best Reviewer 賞受賞講演—招待講  
演—  
“液相拡散を用いたセラミックスの接合”  
齊藤敬高, Sung M. HONG, 中島邦彦,  
Andreas M. Glaeser  
日本高温学会 平成24年度春季学術総合  
講演会, 大阪大学, 2012.5.30.
5. “Effect of Zirconia on Sintering of HfB<sub>2</sub>-  
MoSi<sub>2</sub> Composite”  
Yoshinori YAMAOKA, Noritaka SAITO,  
and Kunihiko NAKASHIMA  
IFAMST-8 8th International Forum on  
Advanced Materials Science and  
Technology, Fukuoka, Japan, 2012.8.1-4.
6. “高反応性金属を用いたホウ化ジルコニ  
ウムの接合”  
西村啓, 助永壮平, 齊藤敬高, 林浩  
一, 中島邦彦  
資源・素材2013春季大会, 千葉工業大  
学, 2013.3.28-30.
7. “Joining of Zr-based UHTC Composite with  
Reactive Metals”  
Kei Nishimura, Noritaka SAITO, Andreas  
M. GLAESER, and Kunihiko  
NAKASHIMA  
The 10th Pacific Rim Conference on  
Ceramic and Glass Technology, Hotel Del  
Coronado, San Diego CA, USA, 2013.6.2-7.
8. “Transient Liquid Phase Bonding and  
Wettability of HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> Composites with  
Nb based Alloy”  
Noritaka SAITO, Hiroyuki IKEDA, Andreas  
M. GLAESER, and Kunihiko  
NAKASHIMA  
The 10th Pacific Rim Conference on  
Ceramic and Glass Technology, Hotel Del  
Coronado, San Diego CA, USA, 2013.6.2-7.
9. “Transient-liquid-phase bonding of HfC-  
based ceramics”  
Laura ESPOSITO, Diletta SCITI, Laura  
SILVESTRONI, Cesare MELANDRI,  
Stefano GUICCIARDI, Andreas M.  
GLAESER, Noritaka SAITO, Kunihiko  
NAKASHIMA  
13th International Conference and  
Exhibition of the European Ceramic Society,  
Limoges, France, 2013.6.23-27.
10. —招待講演—  
“金属融体の拡散を用いたセラミックス  
の接合”  
齊藤敬高  
ニューガラスフォーラム 評価技術研究  
会 第2回研究会 封止封着および異種間  
接合に関する先端研究開発と評価技  
術, ニューガラスフォーラム,  
2013.9.12.
11. “超高温耐熱セラミックスの液相拡散接  
合”  
本田皓, 齊藤敬高, 中島邦彦, 日野隆  
博  
平成26年度第1回材料プロセス談話会,  
九州大学, 2014.3.7.
12. “HfB<sub>2</sub>セラミックスの液相拡散接合およ  
び機械的特性評価”  
本田皓, 西村啓, 齊藤敬高, 林浩一,  
中島邦彦  
資源・素材2014春季大会, 東京大学,  
2014.3.26-28.
13. “Joining of Ultra High Temperature  
Ceramics Using Metallic Interlayers”  
Noritaka SAITO, Kunihiko NAKASHIMA,  
Laura ESPOSITO, Laura SILVESTRONI,  
Diletta SCITI, Stefano GUICCIARDI, and  
Andreas M. GLAESER  
The 4<sup>th</sup> International Symposium on  
SiAlONs and Non-Oxides, Nagahama Royal  
Hotel, Nagahama, Japan, 2014.5.26~28.
14. —招待講演—  
“Joining of UHTC Diborides using Metallic  
Interlayers”  
Noritaka SAITO, Kunihiko NAKASHIMA,  
Laura ESPOSITO, Laura SILVESTRONI,  
Diletta SCITI, Stefano GUICCIARDI, and  
Andreas M. GLAESER  
CIMTEC2014, 13<sup>th</sup> International Ceramics  
Congress, Palazzo dei Congressi,  
Montecatini Terme, Italy, 2014.6.9~13.

15. “金属融体を用いた超高温セラミックスの接合”  
齊藤敬高, 中島邦彦, Laura ESPOSITO, Laura SILVESTRONI, Diletta SCITI, Stefano GUICCIARDI, and Andreas M. GLAESER  
日本鉄鋼協会高温プロセス部会高温物性値フォーラム 日本熱物性学会研究分科会 平成26年度第1回研究会, 司ロイヤルホテル, 2014.6.20-21.
16. “HfB<sub>2</sub>接合体の機械的特性に及ぼすNi-Nbインサート材の影響”  
本田皓, 齊藤敬高, 中島邦彦, Cesare MELANDRI, Laura ESPOSITO  
平成27年度第1回材料プロセス談話会, 熊本大学, 2015.3.6.
17. —招待講演 (Keynote) —  
“Joining of UHTC Boride Composites using Metallic Interlayers”  
Noritaka SAITO, Kei NISHIMURA, Kunihiko NAKASHIMA, Cesare MELANDRI, and Laura ESPOSITO  
Ultra-high Temperature Ceramics: Materials For Extreme Environment Applications III, Outrigger Surfer’s Paradise, Gold Coast, Australia 2015.4.12-16.
18. “Effect of Ni-Nb Interlayer Thickness on Mechanical Property of HfB<sub>2</sub> Composite Joints”  
Kou HONDA, Noritaka SAITO, Kunihiko NAKASHIMA, Cesare MELANDRI, and Laura ESPOSITO  
Ultra-high Temperature Ceramics: Materials For Extreme Environment Applications III, Outrigger Surfer’s Paradise, Gold Coast, Australia 2015.4.12-16.
19. “Joining of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> Composite using Metallic Interlayer”  
Noritaka SAITO, Kou HONDA, Kei NISHIMURA, Cesare MELANDRI, Laura ESPOSITO, and Kunihiko NAKASHIMA  
8th International Conference on High Temperature Capillarity, Bad-Herrenalb, Germany, 2015.5.17-21.

〔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 (Noritaka Saito)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80432855