高温プロセッシングによる材料創製

齊　藤　敬　高*

1. はじめに

昨秋，北海道大学における講演大会において日本金属学会奨励賞を頂戴致しましたこと，関係各位に厚く御礼申し上げます．また，本紙面上に研究紹介を寄稿させて頂く機会を賜りましたので，受賞対象の研究を中心に高温融体物性の測定や金属融体を用いたセラミックスの接合，傾斜機能材料の作製等，今後の展望を含めてご紹介させて頂きたいと存じます．

2. 電気容量測定による酸化物融体の結晶化検出（結晶化挙動に及ぼすずり応力の影響）

鉄鋼精錬プロセスで精錬剤として用いられている石灰系フラックスの多くは，その操業温度において固液相共存状態にある．しかしながら，従来，脱硫，脱燐といった多元競合的な精錬反応は，均一液相を前提としたモデル解析によって，プロセスの解明がなされてきた．また，連続鋳造プロセスで用いられるモールドフラックスは，均一融体から連続冷却されたガラス・結晶を含む複雑な流体であるとともに，引き抜かれる鋳片とモールド間における巨大なずり応力を常に受けている．以上の様な観点から，これら固液相共存下での製精錬反応を最適化・高効率化するためには，応力場における多相共存フラックスの流動現象を解明する必要がある．一方において，酸化物に限らずガラスを形成する系をマトリックスとして非常に微細な結晶を分散させたガラス（ナノガラス）の開発が行われており[(1)(2)]，ガラス・セラミックスの分野では，過冷却融体の電気容量を測定することによって，ナノオーダーの結晶化を検出しようとする試みが報告されている[(3)]．固体である結晶は分極能が小さく誘電率も小さいのに比較して，過冷却融体は界面分極，配向分極等の現象を起こすために誘電率が非常に大きい．そのため，均一融体を連続的に冷却すると，結晶が晶出した時点で電気容量が急激に低下する．著者はこの方法を前述の固液相共存フラックスの結晶化検出に適用した．

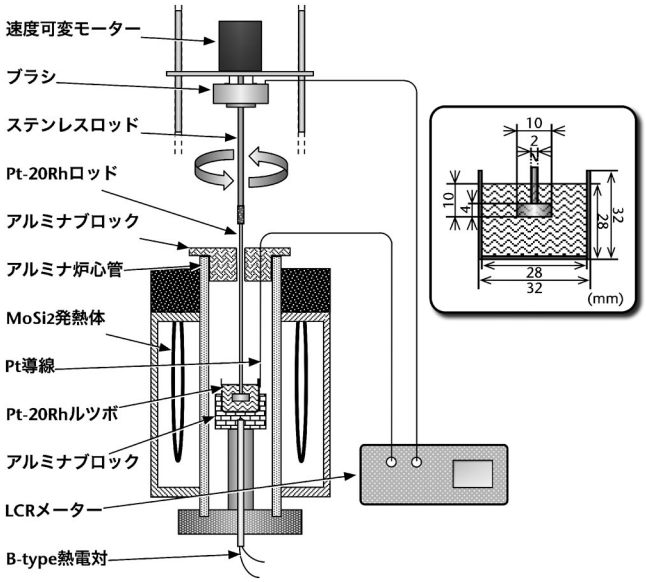

図１　酸化物融体の電気容量測定装置．

測定装置を**図１**に示す．炉の内部に設置した円筒電極系（Pt 合金製のルツボおよびロッドを電極とする）を用い，市販の LCR メータによって融体の電気容量を降温過程において測定した．また，ロッドの上端を速度可変モーターに接続することによって回転させ，ルツボ壁間にずり応力を発生させることが可能である．

図２に，50CaO–50SiO_2 mol%融体の電気容量を種々のロッド回転数で測定した結果を示す．これより，電気容量は液相線温度以下のある温度を境に急激に低下することがわかった．これは，Ohta 等の報告[(3)]にも有る様に，結晶の晶出を

* 九州大学准教授；大学院工学研究院材料工学部門（〒819–0395 福岡市西区元岡744）
Materials Fabrication via High Temperature Processing; Noritaka SAITO (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)
Keywords: *melt, viscosity, capacitance, crystallization, non–newtonian, bonding, wetting, slip–casting, functionally graded materials; FGM*
2011年１月17日受理

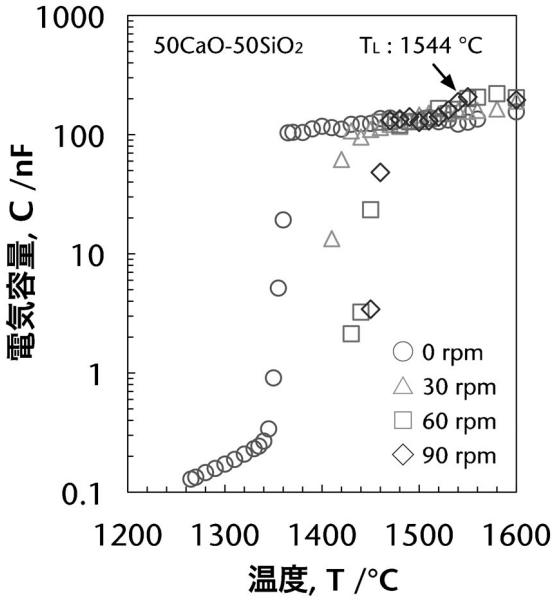

図 2　50CaO–50SiO$_2$ 融体の電気容量温度依存性に及ぼすロッドの回転数の影響.

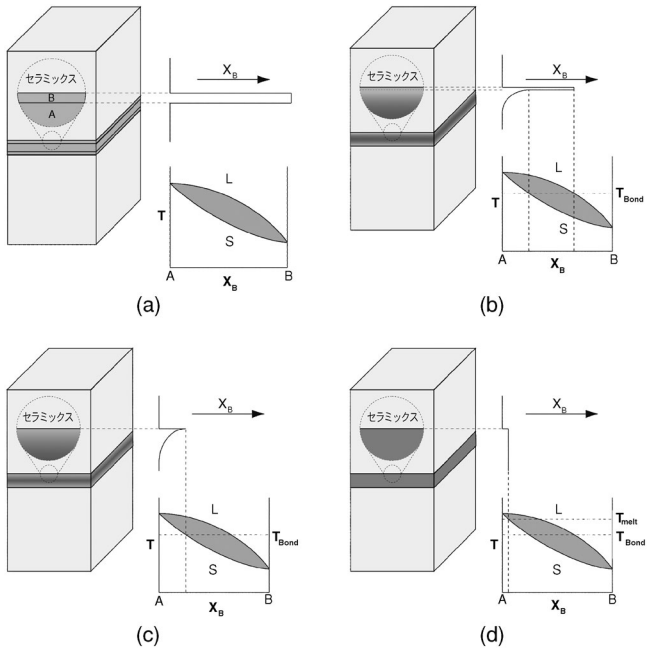

図 3　セラミックスの TLP 接合模式図およびインサート金属材の組成変化.

示している．また結晶化温度は，ロッドの回転数が大きいほど高いことがわかった．これは，ロッドの回転による撹拌効果および過冷却融体の粘性抵抗によるずり応力によって，シリケート融体の結晶化が促進されたことを示唆する興味深い結果である．本プロジェクトにおいては，来年度より酸化物融体の粘性係数と結晶化挙動を同時に測定・評価することの可能な実験装置を立ち上げる予定である．

3.　TLP 法によるセラミックスの接合

人類が使用している材料はその機能や特性を最大限に発揮する様に設計され，使途に応じた形状に界面を介して接合されている．そのなかでも構造用セラミックスのアプリケーションをさらに拡大するためには，単純形状のセラミックス焼結体から，実際の用途に応じた複雑形状を得ることのできる低コストで信頼性の高い接合方法を開発する必要がある．

TLP（Transient Liquid Phase）接合は元来，金属同士の接合を行う手法であり，具体的には以下の様なプロセスである．高融点の被接合金属間に接触させた低融点金属を融解させると，それらが相互拡散を始める．その後，接合体間の空隙を埋めた低融点金属の液相は，徐々に被接合金属に吸収され，高融点の合金へと変化する．つまり，接合部の再溶融温度が接合温度より高くなる．この TLP 法をセラミックスの接合に適用すると，被接合体であるセラミックス側に低融点金属を，コアに高融点金属の複合層を有するインサート層を用いて接合する手法が考えられる．

図 3 にインサート層の接合温度における組成変化を示す．ここで，図中の A は高融点金属，B は低融点金属（Melting-point-depressant; MPD）であり，簡単のために A–B 二元系合金は全率固溶体を形成すると仮定する．また，図中状態図上のグラフは低融点金属 B の組成を示している．接合プロセス前のサンプル（図 3(a)）を接合温度 T_{Bond}（$T_{\mathrm{mB}} < T_{\mathrm{Bond}} < T_{\mathrm{mA}}$）において加熱すると，溶融した B は接合体間の空隙を濡れ広がり，かつ液相線組成まで A を溶解し，同時に A は固相線組成まで B を固溶させる（図3(b)）．しかしながら，インサート層の B 濃度は，A 中における固溶限より遥かに低いため，B は A 中へ固溶を続けることになる．つまり，TLP（融体）は最終的に A に吸収される形となり等温凝固が起こる（図 3(c)）．B の A に対する固相拡散速度にもよるが，一般的にこの凝固過程が TLP 接合法の律速過程となる．その後，TLP が消失し，A 中における B の拡散が終了した時点で接合プロセスが完了したと見なせる（図 3(d)）．以上より，金属の TLP 接合ではインサート層が金属側（外側）へ拡散するのに対して，セラミックスの TLP 接合においては，薄膜であるインサート層側（内側）へ拡散するため，圧倒的に短い時間で接合が完了する．また金属の TLP 接合の場合と同様に，図 3(d) から接合部の再溶融温度（T_{melt}）は接合温度（T_{Bond}）より高いことがわかる．

次に重要となるのはインサート材（低融点および高融点金属）の選定である．インサート材の組合せにおける理想的な条件として，共晶点や低い MPD 融点等の融点極小を持ち，低い温度で TLP が形成されることがまず挙げられる．さらに，TLP が高融点金属（図 3 中の A）を溶解し，かつ A 単相と平衡することによって接合体間の空隙を濡れ広がるのに十分な TLP が生成されることも必要である．また，多くの二元系においては，インサート材全体に対する MPD の濃度を低減することによって，再溶融温度を上昇させることが可能である．

どのような接合技術を用いようとも，接合体の機械的特性

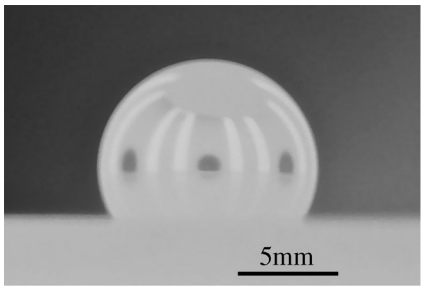

図 4　静滴法による濡れ性評価の例．（1500℃における アルミナセラミックス上の Ni 基合金融体）

は接合界面に存在する欠陥のサイズや分布に依存すると考えられる．TLP 接合の場合，界面欠陥とは気孔や残留熱応力に相当するが，これらを低減するためにはまず TLP がセラミックスとインサート材間を濡れ広がり，マクロな気孔を埋めていく必要がある．そのためには，被接合セラミックスと TLP の濡れ性を高温下において評価する必要がある．**図 4** に Al_2O_3 セラミックス上の Ni 基合金液滴の写真を示す．本プロジェクトにおいては被接合セラミックスとして超高温耐熱セラミックス（Ⅳ族元素のホウ化物や炭化物）に注目し，各種耐熱金属融体との濡れ性を高温（～2000℃）下において評価している．今後，実際に TLP 接合法によって上記セラミックスの接合を行っていく予定である．なお，このプロジェクトは UC Berkeley および CNR–ISTEC Faenza との共同研究である．

4.　スリップキャスティングによる金属–酸化物傾斜機能材料の作製

定義によれば傾斜機能材料（Functionally Graded Materials; FGM）とはひとつの材料の中で組成や機能が連続的または段階的に変化している材料[(4)(5)]のことである．この概念は，スペースシャトル用の超高温熱遮蔽材料の開発を目的として，1985年に日本において世界に先駆けて提案されたものであり，様々な FGM の作製方法が提案されてきた．例えば，組成傾斜充填法やシート積層法といったような組成の異なる混合粉末を段階的に充填・積層する方法[(6)]である．この方法によって作製された FGM は，異組成界面が材料内に存在する．また，電解析出法，プラズマ溶射法，燃焼合成法および気相析出法など，精緻な薄膜組成制御を行う方法[(7)(8)]を採れば，組成を連続的に変化させることが可能であるが，比較的大きな FGM を得るのは困難である．一方，スリップキャスティング法は透水性のあるモールドに原料粉末を液中に分散したスラリーを流し込み成形体を得る方法であり，FGM 作製にも応用が可能である．つまり，金属とガラスといったような比重の大きく異なる原料粉末の混合スラリーを，**図 5** の様に鋳込むことによって，比重が大きい金属が先に沈降するため組成が連続的に変化したバルクの FGM を得ることができる．

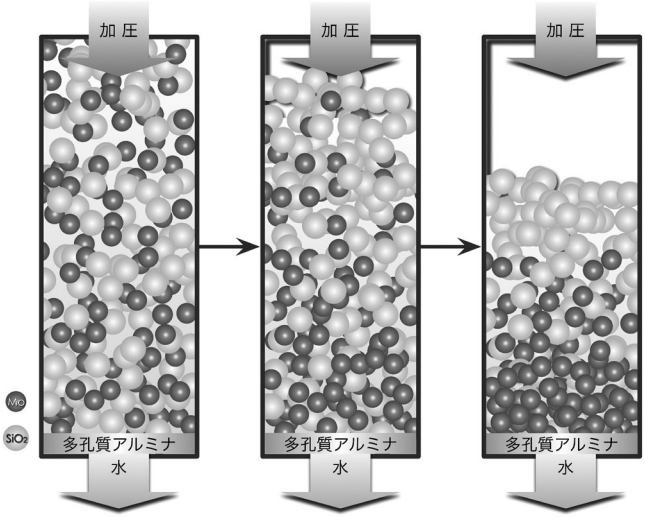

図 5　スリップキャスティングによる傾斜組成形成メカニズム．

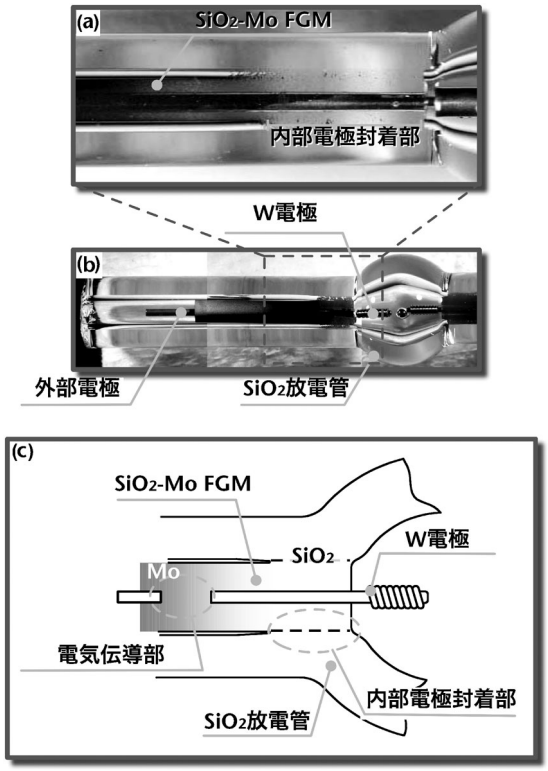

図 6　金属–酸化物傾斜機能材料の高輝度放電灯への応用例．

図 6 に上記のスリップキャスティング法によって作製した Mo–SiO_2 FGM を高輝度放電灯に適用した例[(9)(10)]を示す．図 6（a）より FGM 内部において組成が連続的に SiO_2 ガラス（透明部）から Mo（黒色部）に傾斜していることがわかる．ここで，スリップキャスティングによって得られた傾斜組成を有する成形圧粉体を焼結する際には，金属と酸化物という全く異なる物質を同時に緻密化する必要があるため，雰囲気の真空度および酸素ポテンシャルを厳密に制御することが重要

である．

従来の高輝度放電灯は，電極としてMo箔をSiO_2ガラスで圧着した構造を有していたが，界面における熱応力(放電時の発光部温度は1,000℃以上)による破壊が高出力化の妨げとなっていた．しかし，FGMを用い図6(b)および(c)に示す様な電極構造を採用すれば，放電空間の真空はFGMのSiO_2部とSiO_2放電管の接合により保たれ，MoとSiO_2の熱膨張率差による熱応力は，FGMの連続的な組成傾斜部により緩和することが可能となる．この高輝度放電灯は共同研究先の企業により商品化されている．本プロジェクトにおいては$W-SiO_2$や$W-Al_2O_3$系など他の金属-酸化物系に同様の手法を応用し，更なる用途拡大を目指している．

5. おわりに

述べてきた様に著者の研究グループでは，高温融体とそれを介した材料創製プロセスをキーワードに金属，ガラス・セラミックス等の高温プロセスについて研究・教育を展開しています．特に，ガラス・セラミックスの分野においては高温冶金学の知識が役に立つ場面が多く，今後も金属製精錬分野だけでなく高温プロセッシング全般の研究に邁進して行く所存です．

文　献

(1) K. Hirao: Bull. Ceram. Soc. Japan, **36**(2001), 652–656.
(2) K. Hirao: Bull. Ceram. Soc. Japan, **38**(2003), 323–330.
(3) Y. Ohta, M. Kitayama, K. Kaneko, S. Toh, F. Shimizu and K. Morinaga: J. Am. Ceram. Soc., **88**(2005), 1634–1636.
(4) M. Niino: Kogyozairyo, **35** (1987), 101–109.
(5) M. Niino, T. Hirai and R. Watanabe: Nihon Fukugozairyo Gakkaishi, **13** (1987), 257–264.
(6) eg. R. Kawasaki: Funtai oyobi Funmatsuyakin, **37** (1990), 922–928.
(7) I. Shiota: Kogyozairyo, **38** (1990), 33–38.
(8) R. Watanabe: **38** (1990), 39–47.
(9) A. Umemoto, K. Hayashi, K. Nakashima, N. Saito, K. Kaneko and K. Ogi: J. Am. Ceram. Soc. **89**(2006), 1133–1135.
(10) A. Umemoto, K. Hayashi, K. Hayano, N. Saito, K. Kaneko and K. Nakashima: Ceramic Transactions, **198** (2006), 219–224.

齊藤敬高

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2005年3月　九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻博士後期課程修了
2005年4月　日本学術振興会特別研究員
2006年4月　九州大学大学院工学研究院材料工学部門　講師
2008年1月　University of California at Berkeley, Visiting Professor
2009年7月　現職
専門分野：融体物理化学，高温融体物性
◎鉄鋼・金属製精錬に関わる融体の粘度，表面張力等の高温物性の測定・構造解析および融体物理化学を基礎とする高温プロセッシングによるガラス・セラミックスの開発研究を推進している．

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★