



Research

# 高融点ホウ化物の特性を下げることなく 低温焼結を可能にする新助剤開発

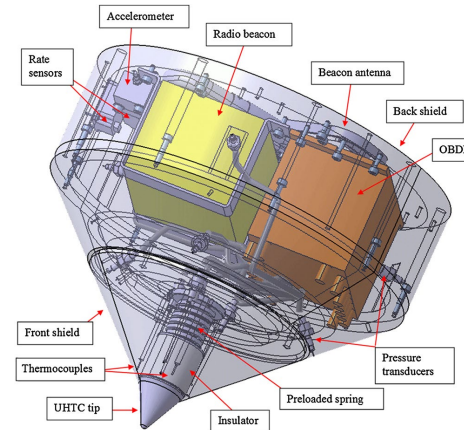
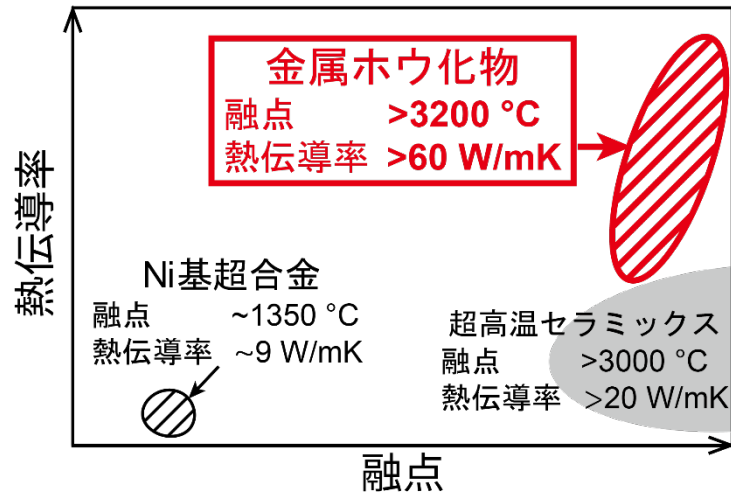
東北大学 金属材料研究所 原子力材料工学研究部門

教授 笠田竜太

令和3年7月27日

# 従来技術とその問題点

## ● 高融点ホウ化物の物性と応用の期待



## ● 助剤による焼結温度の低下と問題点

高融点ホウ化物は難焼結性で、緻密な焼結体を得るためには高温・高圧を要する。

例) 純 $\text{TiB}_2$ の焼結条件: > 1800 °C, > 30 MPa

低融点助剤の添加により焼結温度の低下に成功した研究例<sup>[3-4]</sup>.

| 組成                                    | 高温下で低融点助剤の融解に起因する<br>特性の著しい劣化が問題 | 相対密度 [%]    |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------------|
| $\text{TiB}_2$ -5, 10, 20 wt. %       |                                  | 67.9 - 97.6 |
| $\text{TiB}_2$ -5 wt. % (Fe-Ni-Ti-Al) | SPS, 1500 °C, 50 MPa, 5 min      | 97          |

# 新技術の特徴・従来技術との比較

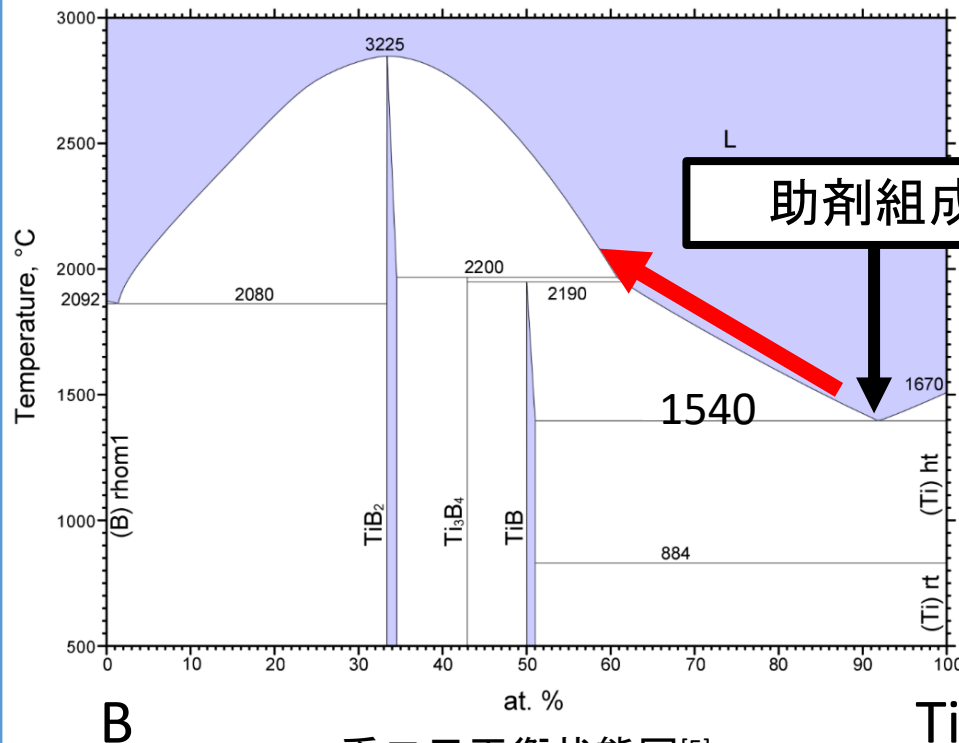
## 焼結中の拡散に着目した助剤組成

焼結前  
低融点助剤

→

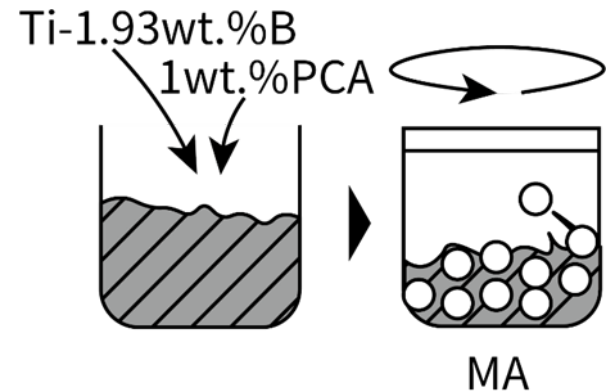
焼結後  
高融点物質

特性劣化が生じない



Ti-B 系二元平衡状態図<sup>[5]</sup>.

## ボールミルによる非平衡化



歪エネルギーの蓄積による  
助剤の融解促進

焼結温度の低下

従来技術よりも  
高温特性に優れる焼結体を

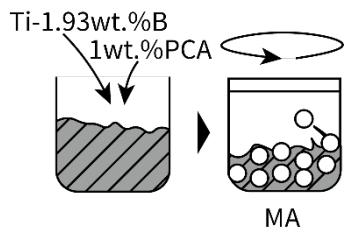
従来技術よりも  
低温で焼結可能

# 実証実験およびデータ( $\text{TiB}_2$ )

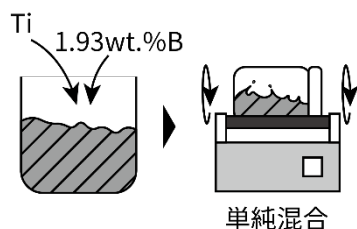
目的：開発助剤の焼結性改善効果と高融点物質化を確認する。

## 1. 助剤の作製

### MAed助剤



### Non-MA助剤



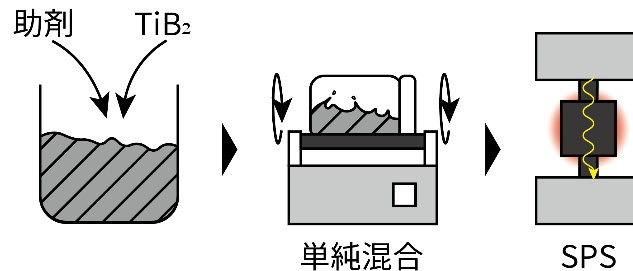
MA条件.

|          |                |
|----------|----------------|
| ボール粉末重量比 | 10:1           |
| 雰囲気      | Ar             |
| 回転数      | 300 rpm        |
| PCA      | ステアリン酸(1 wt.%) |
| 時間※      | 24 h           |

※ 運転30分ごとに15分停止

## 2. 焼結体の作製

- $\text{TiB}_2$ -20wt%MAed助剤
- $\text{TiB}_2$ -20wt.%non-MA助剤
- $\text{TiB}_2$



SPS条件.

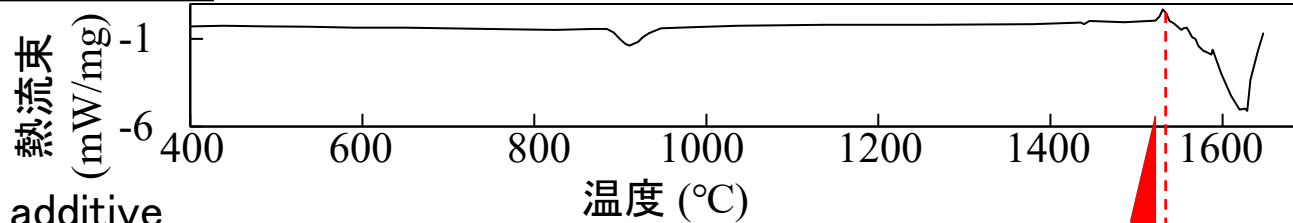
|      |              |
|------|--------------|
| 焼結温度 | 1300, 1600°C |
| 圧力   | 50 MPa       |
| 保持時間 | 15 min       |

## 3. 分析・評価

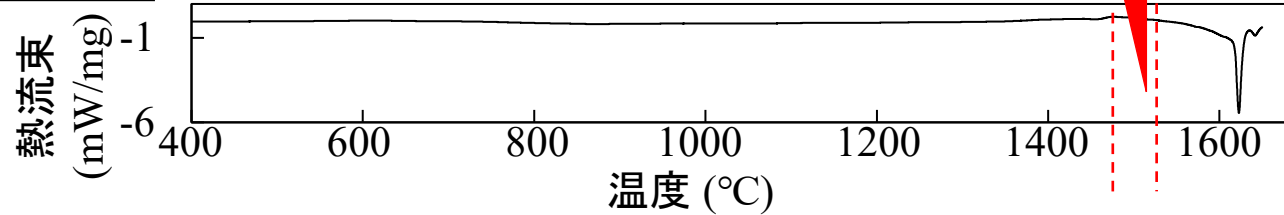
- 助剤融点測定
- 密度測定
- 断面組織観察
- 結晶構造解析
- 元素マッピング分析

# 非平衡化による助剤の低温融解

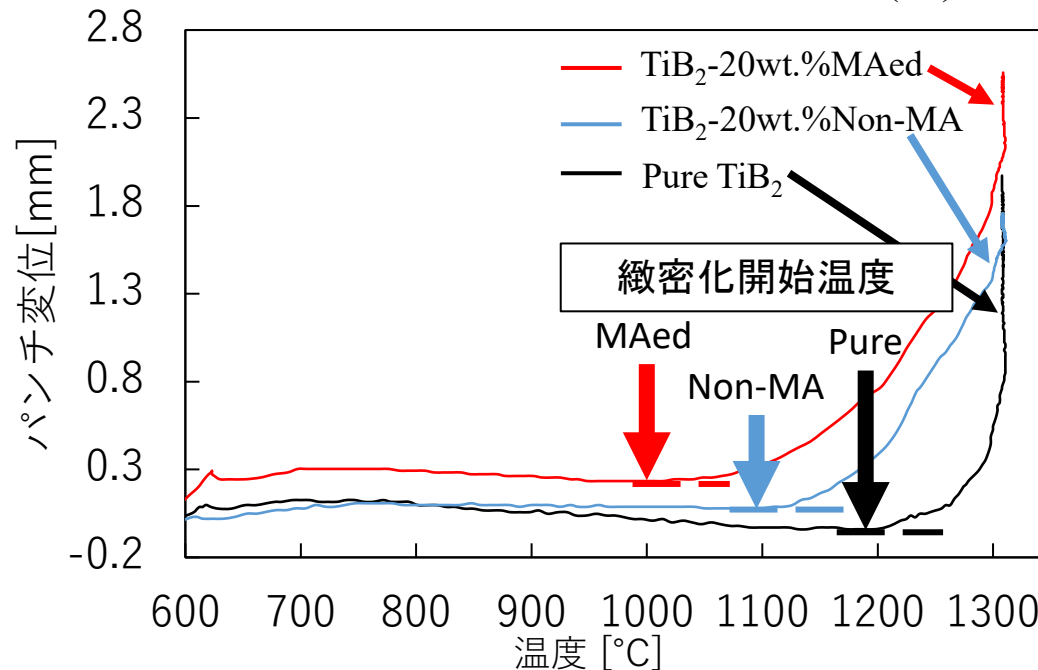
Non-MA additive



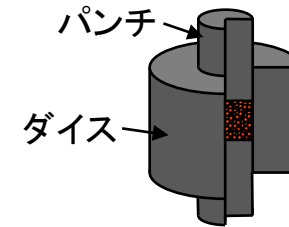
MAed additive



MAにより助剤の融解開始温度が約60°C低下



1300°C焼結中の各温度でのパンチ変位.



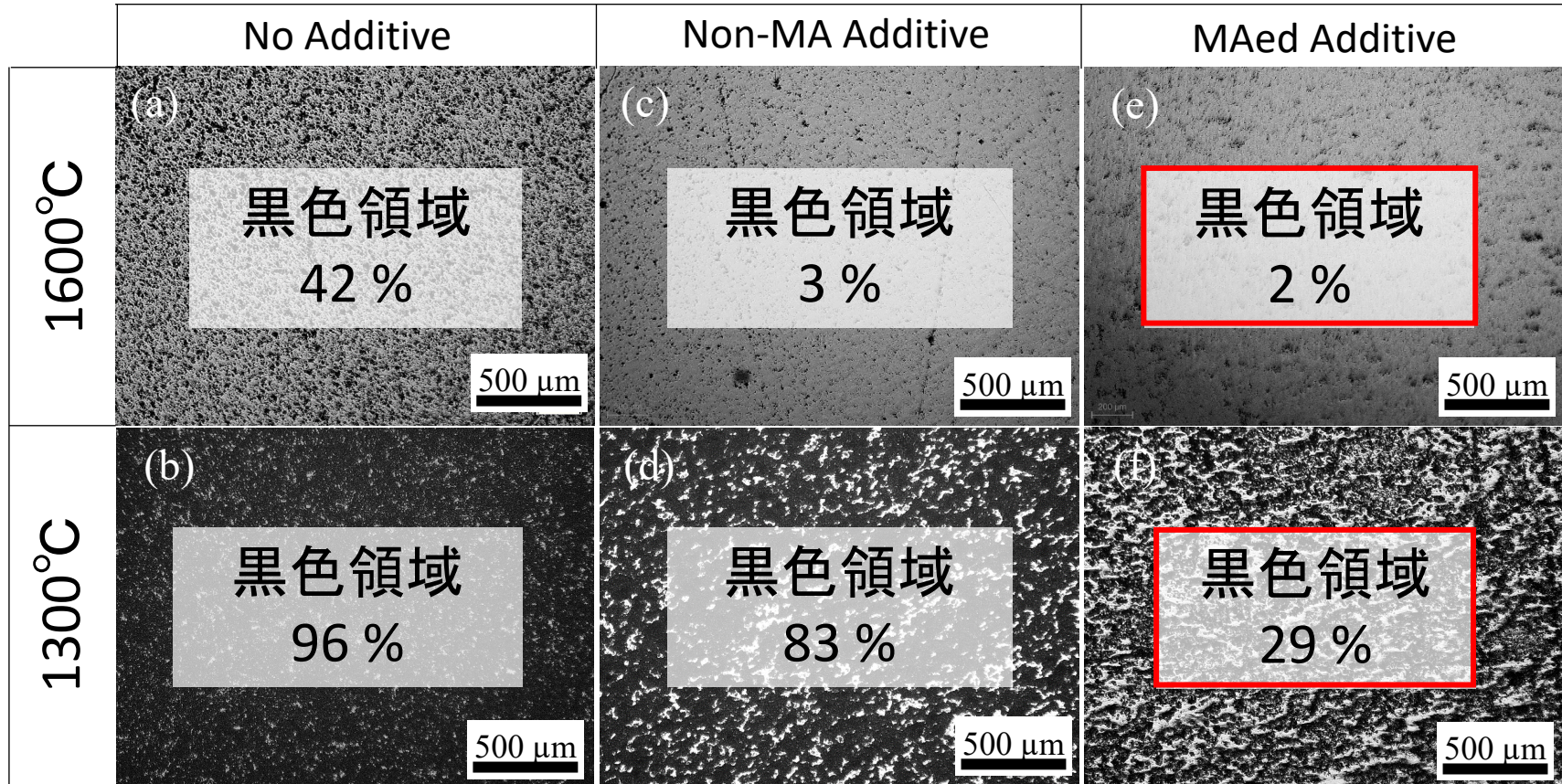
パンチ変位の正方向

||

試料体積の減少方向

MA助剤添加試料はnon-MA助剤添加試料より低い温度で緻密化を開始した。

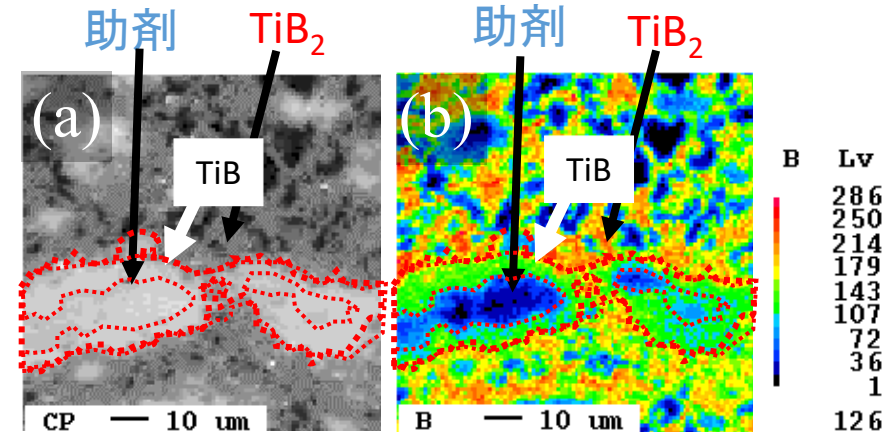
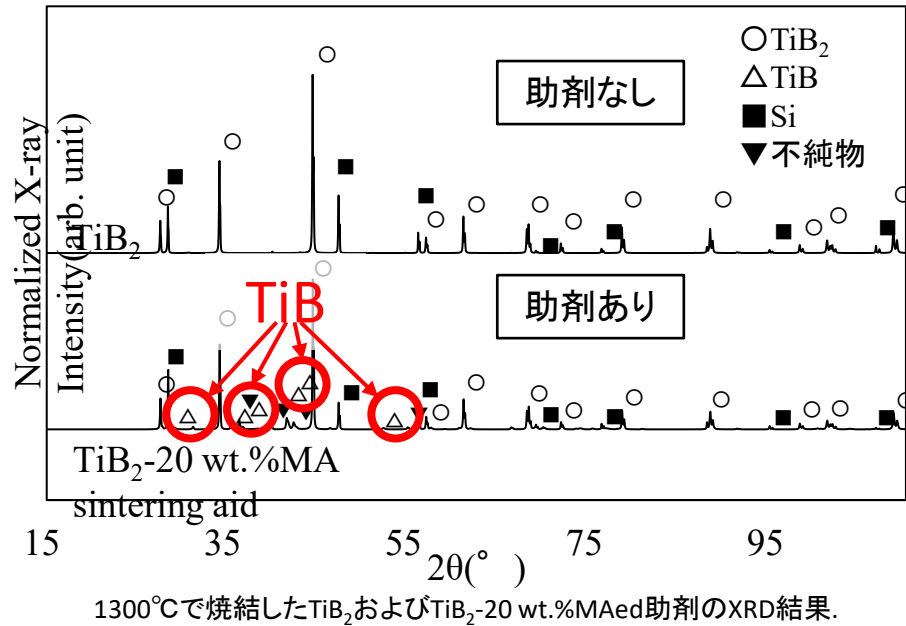
# 断面組織および気孔面積率



Typical Micrographs of polished cross-section of (a)TiB<sub>2</sub> sintered at 1600°C, (b)TiB<sub>2</sub> sintered at 1300°C, (c)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%Non-MA sintered at 1600°C, (d)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%Non-MA sintered at 1300°C, (e)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%MAed sintered at 1600°C, (f)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%MAed sintered at 1300°C.

MAed助剤は1300°Cでも緻密化を促進した。

# 焼結体構成相およびホウ素分布



1300°C焼結 $\text{TiB}_2$ -20 wt.%MAed助剤のホウ素マッピング結果.

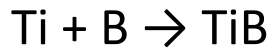
$\text{TiB}_2$ 粒-助剤界面近傍でホウ素が濃化

$\text{TiB}_2$ 粒-助剤界面で $\text{TiB}$ 生成が認められた。

# 焼結中に助剤が等温凝固

焼結温度でのTiおよびBの拡散により助剤中でホウ素が濃化した。

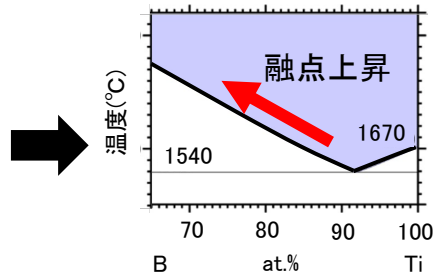
TiはBやTiB<sub>2</sub>と出会うと次式の反応によりTiBを生成する。



TiB融点  
2190°C<sup>[6]</sup>

>

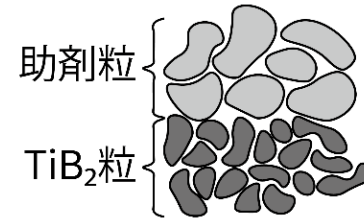
焼結温度  
1300°C



Bの濃化により助剤融点が増加

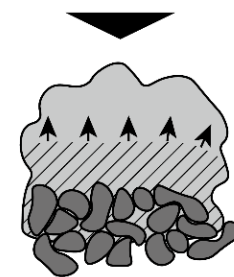
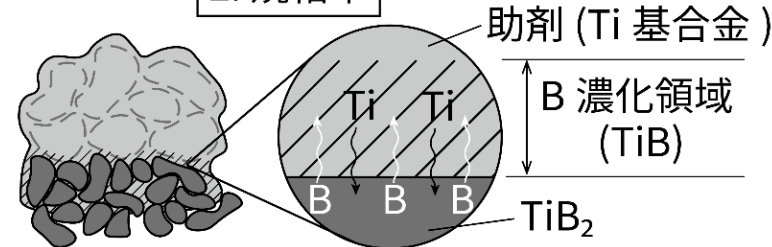
助剤はTiB生成を伴って部分的に等温凝固した可能性がある。

## 1. 焼結前



混合された粉末はTiB<sub>2</sub>粒 - 助剤界面を形成する。

## 2. 焼結中



助剤が溶融すると同時に相界面でB濃化が始まる。TiB(固相)は助剤中心に向かって広がる。

本研究における焼結過程概略図。

# 助剤添加による硬さの向上を確認

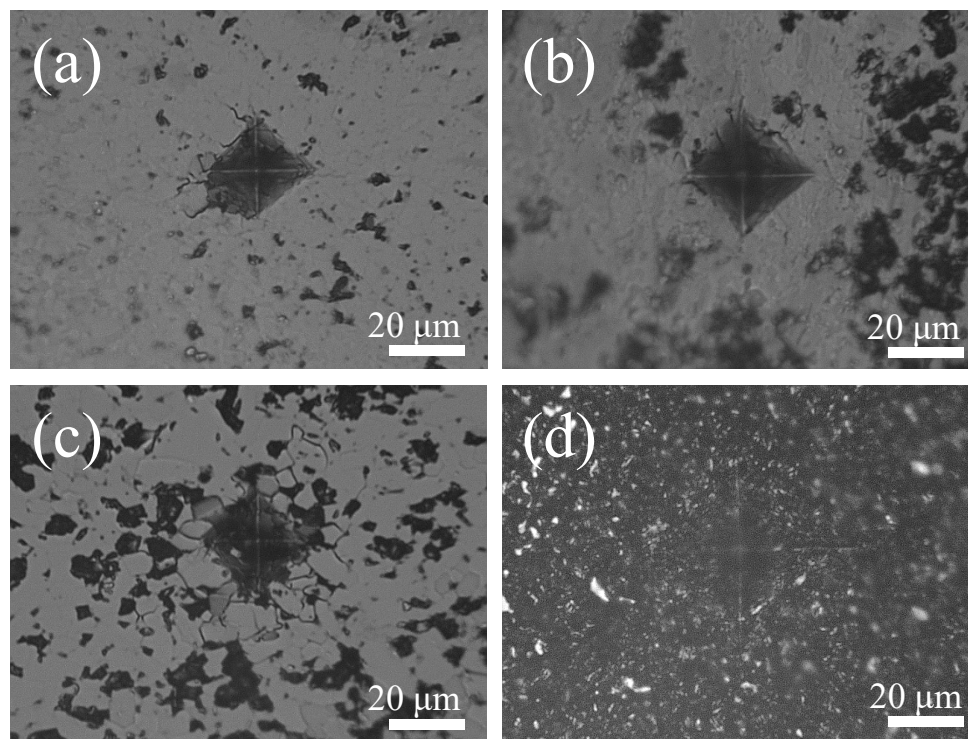


図6 マイクロビッカース硬さ試験圧痕、(a)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%MA助剤1600°C焼結体、(b)TiB<sub>2</sub>-20 wt.%MA助剤1300°C焼結体、(c)TiB<sub>2</sub>1600°C焼結体、(d)TiB<sub>2</sub>1300°C焼結体

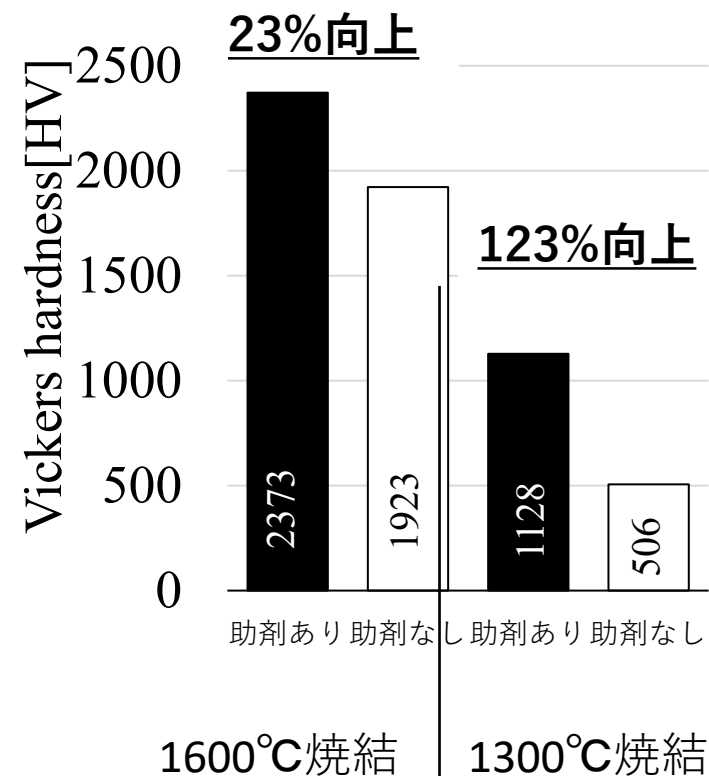


図7 各試料のマイクロビッカース硬さ試験結果

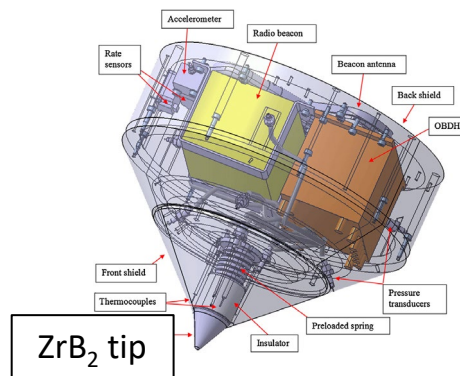
# 想定される用途

本技術は、プロセス温度を低下させることで種々の焼結法の適用を可能とし、ニアネットシェイプや大型部材等の焼成を可能とする。また、本技術は、他の高融点ホウ化物やセラミックス、ひいては耐熱材料全般の焼結・接合に応用できる可能性がある。

\*物性値は $\text{TiB}_2$ <sup>[6-7]</sup>

融点  
(3250°C)

耐熱材料用途



大気圏再突入カプセルでの実験例<sup>[1]</sup>

再使用可能ロケット

超音速輸送機 etc...

電気・熱伝導性  
(9-15  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 60-120 W/m·K)

熱伝導材料用途



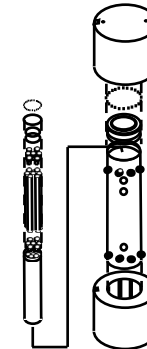
太陽熱発電に向けた応用研究<sup>[2]</sup>

高効率発電用タービン

太陽熱発電 etc...

中性子吸収能  
(1/10価層: 23 cm)

中性子吸収/遮蔽材料用途



燃料デブリ保管容器への展開

高温原子炉・核融合炉

燃料デブリ容器 etc...

[1]G. Saccone, et al., Aerosp. Sci. Technol. 58 (2016) 490–497. [2]E. Sani, et al., Scr. Mater. 186 (2020) 147–151.

[6]B.R. Golla, et al., Prog. Mater. Sci. 111 (2020) 100651. [7]T. Senda, et al., Rep. Sh. Research Inst. 36 (1999) 153–172.

# 実用化に向けた課題

## 1. 助剤製法および焼結条件の最適化

現在、ボールミルを用いた助剤作製では、粉末を微細化するためにステアリン酸を添加している。しかし、不純物元素の混入による焼結性の劣化が明らかになってきており、ステアリン酸等を使用せずに微細粉末を作成する方法を開発する必要がある。また、焼結温度や圧力の最適化も今後取り組む必要がある。

## 2. 特性に及ぼす助剤の影響の詳細分析

現在、本技術で焼結した二ホウ化チタンについて、室温での硬さ、曲げ強度の測定は済んでいる。しかし、使用が想定されている高温での特性評価も不可欠である。今後は高温での強度や熱伝導率のデータを取得し、助剤の影響を解明する。

## 3. 各種焼結・接合法の組み合わせ

実用化の幅を広げるため、バインダージェット等の焼結法との組み合わせを検討する必要がある。現時点では、加圧条件での焼結のみを行っているため、無加圧焼結の条件を最適化する必要がある。

- 各種焼結・接合法との組み合わせに関しては、既存のMIM/CIMや積層造形等の技術により開発を加速させられると考えている。
- 高温セラミックス焼結の技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 耐熱材料の焼結や接合を検討している企業には、本技術の導入が有効と思われる。

- 発明の名称: 焼結体および焼結方法
- 出願番号: PCT/JP2021/002558
- 出願人: 東北大学
- 発明者: 笠田 竜太、近藤 創介、余 浩、陣場 優貴

東北大学

産学連携機構 総合連携推進部

Website <https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/>

TEL 022-795 - 5274

FAX 022-795 - 5286

E-mail [souren@grp.tohoku.ac.jp](mailto:souren@grp.tohoku.ac.jp)