自己発熱反応による Ti-B 系セラミックスの同時合成成形

佐多延博・池内 準

(東北工業技術試験所)

Simultaneous Synthesis and Forming of Ti-B System by Self-Propagating Reaction

Nobuhiro SATA and Jun IKEUCHI

(Government Industrial Research Institute, Tohoku)
2-1, Nigatake 4-chome, Sendai-shi 983

A new technique based on a self-propagating reaction is proposed for manufacturing ceramics by inducing the synthesis reaction and forming simultaneously. In this paper the effects of one-dimensional spring pressing on the densification of ceramics have been investigated. It is important for efficient densification to maintain the compacting pressure during processing in which a product shrinks significantly and also to apply the pressure along the propagating direction of the reaction front. The density of products in Ti-B system increased with increasing pressure and with decreasing spring constant for a given initial pressure. Final products with 95% relative density were produced from initial substances containing titanium more than 50% under the pressure of 20 MPa. It has been found that crack-free products are produced by applying a large pressure at ignition time and the pressure of 10 MPa after synthesis reaction in vacuum.

[Received July 15, 1986]

Key-words : Self-propagating reaction, Ti-B system, Self-propagating high temperature synthesis (SHS), Synthesis wave, Spring constant

1. 緒 言

近年セラミックスの合成および焼結に関する技術は著しくその多様性を深めている。そのような中で著者らはテルミット反応に代表される発熱酸化還元反応を用いたセラミックスの同時合成成形技術に関する一連の研究を行ってきた^{1)~3)}。酸化物のみならず炭化物、ホウ化物、窒化物、ケイ化物、硫化物等の合成反応はそのほとんどが発熱反応系であり、反応条件が整えば原料混合物の局所に着火することにより合成反応を自己増殖的に進行させることが可能である。このような合成反応の伝ばによりセラミックスの合成を行う方法 (SHS-Process : Self-Propagating High Temperature Synthesis, 著者らは自己発熱法と名付けている) は, Merzhanov と Borovinskaya^{4), 5)} によって開発研究された。現在では自己発熱反応の特徴を生かして合成過程のみならず成形過程をも同時に行う研究が進められている^{2), 6), 7)}。

本研究では Ti-B 系の自己発熱反応において、ち密な成形体を得る圧密方法として圧縮パネを用いた非常に簡単な同時合成成形技術について検討したので、その結果について報告する。

2. 基本原理と特徴

図 1 に自己発熱法の模式図を示した。自己発熱法においては反応波面背後に高温の合成域を伴って反応が進行する。固体-固体の粉末混合物が出発原料の場合には、

この高温の合成域において溶融した金属が非金属粉末を覆うことによってその反応界面を著しく増大させることが自己発熱反応を促進させることになる。図 1 において反応波面背後の合成域においては、Ti, Zr, Si, Al 等の金属が反応熱で溶融状態となっていると考えられ、この溶融状態下にある合成域は外部からの圧力によって容易に圧縮されることが期待できる。

表 1 に自己発熱反応を起こすと考えられている反応系について、計算より求めた $T_{\max}$ と P_{melt} および収縮率 (SR) を示した。 $T_{\max}$ は 25°C より断熱的に合成が進んだとして比熱等のデータを用いて計算した反応系の最高到達温度、 P_{melt} は $T_{\max}$ において合成セラミックスが溶融している割合、 $(SR)_{\min}$ は原料粉末が 0% の気孔率で反応し理論密度に合成されたと仮定した場合の収縮率、 $(SR)_{30}$ は原料粉末が 30% の気孔率で反応し理論密度に合成されたと仮定した場合の収縮率である。表 1 か

Fig. 1. Schematic diagram of the SHS-process.

Table 1. Characteristics of reaction products calculated by densities and thermodynamic data.

Ceramics	Reaction	ΔH_{298}° (kJ/mol)	T_m (K)	T_{max} (K)	P_{melt} (%)	ρ (10^{-3} kg/m ³)	(SR) _{min} (%)	(SR) ₃₀ (%)
B ₄ C	4B+C→B ₄ C	-71.0	2623	1607	0	2.52	27.6	49.3
SiC	Si+C→SiC	-66.4	—	1740	0	3.21	28.0	49.6
TiC	Ti+C→TiC	-182.2	3423	3423	20	4.92	23.6	46.5
TiB ₂	Ti+2B→TiB ₂	-321.2	3498	3498	74	4.53	33.7	53.6
ZrB ₂	Zr+2B→ZrB ₂	-321.2	3473	3473	46	6.09	30.0	51.0
AlN	Al+0.5N ₂ →AlN	-315.8	2473d*	>2473	100	3.27	—	—
Si ₃ N ₄	3Si+2N ₂ →Si ₃ N ₄	-738.7	2173d*	>2173	100	3.18	—	—
TiN	Ti+0.5N ₂ →TiN	-333.7	3223	5329	100	5.44	—	—
TiN	3Ti+Na ₃ →3TiN+Na	-326.6	3223	4586	100	5.44	49.1	64.4
Al ₂ O ₃	8Al+3Fe ₃ O ₄ →4Al ₂ O ₃ +9Fe	-832.9	2323	3467	100	3.97	—	—

ΔH_{298}° (Heat of reaction), T_m (Melting point), T_{max} (Maximum temperature of products in adiabatic reaction), P_{melt} (Percent of molten products), ρ (Density), (SR)_{min} (Minimum shrinkage ratio of initial substance with no porosity to the final product with theoretical density), (SR)₃₀ (Shrinkage ratio of initial substance with 30% porosity to the final product with theoretical density); These parameters were calculated by using densities and thermodynamic data referred from ref.8 and ref.9.

* d: decomposes.

らわかるように標準生成熱は炭化物、ホウ化物、窒化物、酸化物の順に大きくなり、それにつれて T_{max} は上昇する。また収縮率をみると理想的な場合でも 20~30%，通常 40~50% の収縮率がないと緻密な成形体は得られない。したがって、効率的にち密化を実現するためには溶融状態の合成域が反応系を伝ばする間に反応の進行方向に沿って圧縮力を作用させて合成域のち密化を行い、同時に表 1 に示したような大きな収縮率に追従できるような装置系を組む必要がある。上記のような圧密条件を満足させる方法は種々考えられるが、本研究では圧縮パネを用いて実験を行った。本方法の特徴は、(1) 簡便な圧密方法であること、(2) パネ定数を変化させることによって合成反応前後の圧力変化を適宜設定できること、(3) パネの伸張速度が反応伝ば速度よりも 100 倍程度速いこと、である。

自己発熱反応における反応伝ば速度は原料粉体の充填密度に大きく影響される^{3), 10)}。加圧圧縮下における反応伝ば速度の測定例は見当たらないが、予備実験的に試みた結果では 50% Ti (TiB 組成) で 0.12 m/s であった。

また圧縮パネの伸張速度すなわち、一端が固定されたパネが静止圧縮状態から無荷重条件で伸張した時の自由端の移動速度をパネの各部分の重量を考慮して計算すると (1) 式が導ける。

$$V_1 = \sqrt{3k/m \cdot (x_0^2 - x^2)} \quad (1)$$

ここで、 V_1 はパネの伸張速度、 k はパネ定数、 x_0 は圧縮距離、 x はパネの伸張距離、 m はパネの重量である。図 2 にはパネ定数の異なるパネの計算結果を示したが、どのパネにおいても 1~2 mm の伸びで 10 m/s の速度に達している。したがって、自己発熱反応における反応伝ば速度が 0.1 m/s のオーダーであることを考慮すればパネの伸張速度は充分に反応伝ば速度に追従できるので、

Fig. 2. Calculated velocity of profiles of the top end of springs after releasing from the compressed condition of 20 MPa (Spring constant; a: 16.5×10^4 N/m, b: 10.0×10^4 N/m, c: 6.2×10^4 N/m, d: 4.9×10^4 N/m, e: 2.5×10^4 N/m, f: 1.1×10^4 N/m).

効率的な圧縮によるち密化が行い得るものと考えて良い。

3. 実験方法

3.1 試料調製

実験に用いた原料は三津和化学製チタン粉末 (−350 メッシュ、純度 99% 以上) とレアメタリック製アモルファスボロン (粒径 0.5 μm 以下、純度 95~97%) である。原料混合粉末は Ti と B の混合比を Ti のモル比で 33%~60% と変化させて充分混合したものを用いた。

3.2 実験装置

図 3 に本研究で用いた装置系を示す。反応治具は直接反応物と接触しないように黒鉛製の内張りを用いてい

Fig. 3. Experimental apparatus for simultaneous ceramic synthesis and forming under a self-propagating reaction.

る。圧縮断面積は 10 mm^2 である。

着火は先端に 0.2 mm 径の白金線を溶接した 2 本のタングステン棒 (1 mm 径) をあらかじめ充填粉末の端部に導入し、タングステン棒にコンデンサーから放電あるいは通電することにより行った。この方法は金属線により短絡回路を形成しておき、瞬時の通電で蒸発飛散した金属線がその後の電流の経路となることによって原料粉末混合物に強熱を与え確実な着火に導くことを特徴とする着火方法であり、著者らはこの方法を特に「細線誘導アーク法」と名付けている。

混合粉末の加圧圧縮は島津製作所製オートグラフを用いて行い、反応前後の圧力を連続的に記録させた。圧縮バネはバネ定数として $1.1 \sim 16.5 \times 10^4 \text{ N/m}$ のものを用いた。反応治具内に原料混合粉末を 2 g 充填し、真空反応容器内で真空引きした後所定の圧力下で加圧圧縮した。この時圧縮バネはバネ定数で決定される距離だけ収縮する。データのばらつきを小さくするため 50 MPa の圧力で予備圧縮を行い、30 分程度保持して圧力が安定するのを待ったのち所定の圧力下で着火した。自己発熱反応は着火点より瞬時に進行し、試料の体積収縮に伴うバネの伸張距離に応じて圧力は減少した。反応終了後すみやかに除荷し冷却後合成試料を取り出して収縮距離からみかけ密度を測定し、また粉末 X 線回折による化合物の分析を行った。

4. 実験結果および考察

図 4 に着火用部品と本方法で得られた合成成形体の一例を示した。このような合成成形体を得るための各因子

Fig. 4. Example of the sample produced from substance of 55% Ti-45% B with a graphite mold and tungsten rods used for ignition.

の影響を以下に検討した。

4.1 Ti 混合比の影響

Ti-B 系状態図¹¹⁾によれば化合物として Ti_2B 、 TiB 、 TiB_2 、 Ti_3B_5 があり、 TiB は Ti_2B と TiB_2 から析出すると考えられている。本研究で取り上げた Ti と B の混合比は Ti のモル比で $33\% \sim 60\%$ の範囲なので、状態図から見ると $50\% \text{ Ti}$ 以上では Ti-TiB 系の金属-セラミックス複合材、 $50\% \text{ Ti}$ 以下では TiB-TiB₂ 系のセラミックスが生じるはずである。しかし、図 5 の粉末 X 線

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of products in Ti-B system.

回折結果に示すように 60%Ti においても TiB_2 の存在が認められ、また 40%Ti, 33%Ti (TiB_2 組成) では金属 Ti が残留している。これは未反応物の残留や原料混合粉末の不均一性に起因するとも考えられるが、反応自体が急激なために冷却過程で生じた化合物の不均一性が常温まで持ち越されたとも考えられる。

相対密度に及ぼす Ti 配合比の影響を図 6 に示したが、Ti 配合比が増加するにつれて相対密度は急激に増大した。これは熔融状態の金属 Ti の量が密化に大きく影響しているためと考えられ、合成域における熔融状態の重要性を示唆している。なお、この時の理論密度は生成物の組成に基づき算出した。

4.2 バネ特性の影響

図 7 に相対密度に及ぼすバネ定数の影響を調べた結果を示した。着火時の圧力を 20 MPa と一定とした場合、バネ定数が小さい程同一組成では相対密度が大きくなる。これはバネ定数が小さい程試料の収縮によるバネの伸張に伴う圧力減少が小さいために加圧の効果が現れる

Fig. 6. Effects of titanium content in initial substances and compacting pressure at ignition time on relative density.

Fig. 7. Effects of spring constant on relative density.

からである。すなわち 50%Ti (TiB 組成) を例にとり着火反応後の圧力を比較すると、バネ定数が 1.1×10^4 N/m で 16.5 MPa なのに対してバネ定数が 16.5×10^4 N/m では 0.4 MPa に減少する。

4.3 圧力の影響

反応時に試料が大きく収縮するため、バネ圧縮法ではその収縮量を補償するバネの伸張により反応前後で圧力が変化する。そこで、相対密度に及ぼす着火時の圧力の影響を調べたが、その結果は前述の図 6 に示してある。図 6 より明らかなごとく、着火時の圧力を 20 MPa と一定にした場合は 33%Ti (TiB_2 組成) が相対密度 50% 程度であるのに対して 60%Ti では相対密度 95% に達した。着火時の圧力を 20 MPa から 40 MPa にすると相対密度は 20% 程度も向上し、50%Ti (TiB 組成) では相対密度は 98% 以上になった。更に着火時の圧力を 60 MPa に増やすと 45%Ti ですでに理論密度に達していた。

図 8 は図 7 の結果も含めて着火反応後の圧力で整理した結果である。着火反応後の圧力が大きくなるに従って、また Ti の混合比が増すに従って相対密度は大きくなる。急激な反応下で一方加压を行う場合、合成反応後の圧力が大きいと合成セラミックスに割れを生じてしまうので、着火反応後の圧力を低く抑えられるバネ圧縮法は非常に有利な方法と考えられる。なお図 8 にはバネ定数が異なるデータを同時に示したが、着火反応後の圧力が同じ場合にはバネ定数が大きい方が着火時の圧力が大きく相対密度が高くなることを示している。

このように考えてくると、圧縮過程はセラミックスの

Fig. 8. Relation between relative density and compacting pressure after reaction (Spring constant; $\square$ $\triangle$ $\square$ ∇ : 16.5×10^4 N/m, A: 10.0×10^4 N/m, B: 6.2×10^4 N/m, C: 4.9×10^4 N/m, D: 2.5×10^4 N/m, E and $\circ$: 1.1×10^4 N/m).

Fig. 9. Pressure profiles in simultaneous synthesis and forming process. A : Isostatic pressing used with gas, oil or water. B : Ideal compressed pattern. C : Oil pressing with piston. D : Spring pressing. E : Spring pressing with stopper.

合成成形に重要な意味を持っていると考えられる。種々の圧縮装置系を用いた場合の同時合成成形過程の印加圧力は次のように変化するものとみなされる。図9のAは試料の収縮に充分追従できるようなガス圧あるいは油圧や水圧を等方圧下で負荷した場合である。理想的には図9のBのように反応中に一定の圧力を保持し反応直後に10 MPa以下に圧力が低下することが望ましい。しかしこのような圧力変化は実現が難しいので、実際には油圧ピストンを用いた場合でも図9のCようになる。図9のD、Eはバネを用いた方法であり、Dはバネの自然伸張に任せた場合、Eはバネの伸張を反応終了時に強制的に停止させた場合である。図9のC、Eの圧縮曲線を描く方法はバネ圧縮法の改良型であり、今後その効果を明らかにしていく予定である。

5. 結 論

自己発熱反応を用いて緻密な成形体を得る同時合成成形技術として圧縮バネを用いた簡便な圧密方法を検討し、以下の結果を得た。

(1) 自己発熱反応によるセラミックスの合成法にお

いては合成域が反応系内を進行する形態をとるため、大きな収縮率に追従できるような圧縮方法をとる必要があると同時に、できるだけ反応の伝ば方向に沿って圧縮圧力を作用させることによって合成域における効率的な密化を行うことが重要である。

(2) バネ圧縮法において、合成反応前後の圧力を考えた場合、着火時の圧力を大きくして着火反応後の圧力は10 MPa程度に低く抑えることで効率的な密化と割れのない成形体を得ることができる。

(3) 50% Ti (TiB 組成) 以上の配合組成においては20 MPa程度の圧力下で95%以上の相対密度を達成できた。

現在のところ同時合成成形体の名に値する結果は50% Ti (TiB 組成) 以上の配合組成、すなわち合成物が金属-セラミックス複合材のような金属過多あるいは金属を含有したものに限定されているが、圧縮バネの改良や油圧ピストンの使用、あるいは初期の環境温度制御や添加物の使用により更に密化の改善が期待でき、これらは今後の課題として重要であると考えている。

謝 辞 本研究の遂行に際し、装置製作上御協力戴いた東北工業技術試験所主任研究官・浅野 修氏に感謝する。

文 献

- 1) 小田原 修, 池内 準, 日本金属学会誌, 45, 316-21 (1981).
- 2) 池内 準, 小田原 修, 佐多延博, サンシャインジャーナル, 6, 24-28 (1985).
- 3) 佐多延博, 東北工業技術試験所報告, 19, 33-38 (1986).
- 4) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Combustion Sci. and Tech.*, 10, 195-201 (1975).
- 5) A. G. Merzhanov, *Archivum Combustionis*, 1, 23-48 (1981).
- 6) Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, C 224 (1984).
- 7) R. W. Rice, PAT-APPL=6-662933/WGI.
- 8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" (1979).
- 9) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, "データブック高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977).
- 10) E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov and V. M. Shkiro, *Fizika Goreniya i Vzryva*, 1, 24-30 (1965).
- 11) エル・ベ・カテリニコフ他, "超高融点材料便覧", 日ソ通信社 (1977).