BN-アルミニウム間反応を利用した AlN 基複合材料の合成におけるプロセス条件の影響

小橋 眞 齋木健蔵* 金武直幸

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 10 (2011), pp. 525–531
© 2011 The Japan Institute of Metals

Effect of Processing Parameters on Synthesis of AlN Matrix Composites with the Help of Reaction between BN and Aluminum

Makoto Kobashi, Kenzo Saiki* and Naoyuki Kanetake

Department of Materials Science Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464–8603

The reactive infiltration of molten aluminum into a powder preform was investigated as a processing route for aluminum nitride (AlN) matrix composites. As the powder preform, titanium and boron nitride (BN) powders were blended and compacted, the infiltration occurred spontaneously at temperatures ranging from 1073 K to 1673 K. The conversion ratio of BN to TiB₂ and AlN turned out to be insufficient (<0.8) at temperatures below 1273 K. The conversion ratio increased by increasing the processing temperatures, and it exceeded 0.95 at 1673 K. The conversion ratio at 1473 K was almost saturated with a 3.6 ks holding and the effect of extending the holding time was not confirmed. Decreasing the BN powder size was effective to promote the reaction between aluminum, titanium and BN. The effectiveness was particularly prominent at 1473 K in comparison with the specimen fabricated at 1673 K. The titanium powder size did not show a significant effect on the formation of AlN and TiB₂. The volume fraction of AlN increased by changing the atmospheric gas from argon to nitrogen.

(Received April 11, 2011; Accepted June 6, 2011)

Keywords: reactive infiltration, aluminum nitride, boron nitride, ceramics matrix composite, titanium diboride

1. 緒 言

高熱伝導率と絶縁特性を有する材料として注目されている窒化アルミニウム (AlN) は、主に放熱基板などへ適用されているが^{1–3)}、構造用途や摺動用途などへの適用も期待されている^{4–6)}。しかしながら、AlN は共有結合性が高く、難焼結性材料である。単結晶 AlN の熱伝導率は 320 W/m·K であり、酸化アルミニウム (熱伝導率約 30 W/m·K) など他の絶縁性セラミックス材料と比較して特異的に高いものの²⁾、焼結時に緻密化が進行しないため、バルク体としての熱伝導率は、非常に低いことが知られている。そのため成形体を作製するには、Y₂O₃、CaO などの焼結助剤を添加し、2173 K 程度で焼結する方法が、一般的である^{2,7–10)}。しかしながら、焼結助剤を用いても AlN の焼結は、依然として高温を必要とするのが現状である。次に、力学特性に目を向けると AlN は、炭化ケイ素 (SiC) などの他のエンジニアリングセラミックスと比較して、破壊靱性値が低い。そこで、破壊靱性値の向上のために、AlN 中にほう化チタン (TiB₂) や窒化チタン (TiN) などの硬質第 2 相粒子を分散させて、き裂進展経路のデフレクションを誘引することが有効であることが報告されている^{11,12)}。

本研究では、成形温度の低下と力学特性の向上を目的として、固液間反応を利用した AlN 基複合材料の合成に取り組んでいる^{13–15)}。本実験手法である反応浸透法の模式図を Fig. 1 に示す。BN を主構成要素とする粉末プリフォームに、熔融アルミニウムを浸透させ、次式に示す *in situ* 反応が浸透後に生じることにより、AlN マトリックス中に TiB₂ が分散した複合材料を作製する方法である。

BN と熔融アルミニウムは、1273 K 以上で接触角が 0° まで

Fig. 1 Schematic illustration of reactive infiltration process of molten aluminum into [BN+Ti] powder preform.

* 名古屋大学大学院生、現在：イビデン㈱ (Graduate Student, Nagoya University, Present address: IBIDEN CO., LTD.)

で低下し、非常に良好な濡れ性を示し、反応相として AlN が生成することが報告されている¹⁶⁾。そのために、熔融アルミニウムは BN を主構成要素とするプリフォームへ自発的に浸透し、浸透後に AlN を生成する¹³⁻¹⁵⁾。ただし、アルミニウムと BN 間の反応では AlN 生成に伴い、アルミニウムボライド (AlB₂) が生成することも知られている¹⁷⁾。しかしながら、この AlB₂ は、およそ 1250 K にて、次式により分解するので、AlB₂ が存在すると AlN の高温材料としての特徴が損なわれることは明白である。

そこで、本研究では、粉末プリフォームにチタン粉末を添加している。アルミニウムと BN の反応系にチタンを添加して、高融点な TiB₂ を合成することを目的としている。TiB₂ はアルミニウムボライドと比較して標準生成自由エネルギーが低いので¹⁸⁾、チタンを添加することによりアルミニウムボライドの生成を抑制することが可能である。また、TiB₂ 粒子が AlN 中に分散することにより、先に述べたように破壊靱性値の向上に寄与することが期待できる。

本論文では、浸透法を用いた TiB₂ 粒子分散 AlN 基複合材料の製造において AlN および TiB₂ 生成に及ぼす各種実験因子の影響を調査したので、その結果を報告する。本プロセスで AlN 生成挙動に影響を及ぼす因子として、次のようなパラメーターが挙げられる。

- (a) ほう化物生成原料種
- (b) 加熱条件(加熱温度, 加熱保持時間)
- (c) BN 粉末, チタン粉末の粒径
- (d) 試料作製時の雰囲気

ここで、(a)ほう化物生成原料種に関しては、既に述べたようにチタンを用いた。(b)加熱条件に関しては、消費エネルギーの観点から低温短時間が理想的である。本研究では、熔融 Al と BN の濡れ性が 1273 K 以上で良好であること¹⁶⁾を考慮して、1273~1673 K の間で変化させた。保持時間については、0 s~10.8 ks の間で変化させた。(c)原料粉末粒径は、微細であるほど AlN 生成反応の進行が速いことが予想され、本実験では BN 粒径が 1 μm と 10 μm の 2 種類、チタン粒径として、10 μm, 45 μm の 2 種類を検討した。(d)試料作製時の雰囲気については、雰囲気中の窒素の影響を調べるため、アルゴン雰囲気および窒素雰囲気で行った。

2. 実験方法

2.1 プリフォームの準備

原料粉末には、粒径が異なる BN 粉末(①粒径 1 μm 以下, 純度 99.5%, ②平均粒径 10 μm, 純度 99.9%), およびチタン粉末(①平均粒径 10 μm, 純度 99%, ②粒径 45 μm 以下(以降 ≤45 μm と表記), 純度 99%)を用いた。まず、BN 粉末とチタン粉末を式(1)に示すように、モル比 2:1 となるように秤量し、自動乳鉢を用いて混合を 1.8 ks 間行なった。この混合粉末を内径 10 mm の円筒金型内に挿入し、単軸圧縮プレスを用いプリフォーム(高さ約 15 mm)を成形した。この時、上下パンチの間隔を制御することにより、プリフォームの空隙率を調整した。なお、プリフォーム空隙率

Fig. 2 Schematic illustration of experimental apparatus.

は、空隙部をアルミニウムが完全に充填した際に、式(1)が過不足なく成立するように、BN:Ti:Al のモル比が 2:1:2 となるようにした。具体的なプリフォームの空隙率の値(p)は、式(3)により 37.9% に設定した。

$$p = \frac{2M_{\text{Al}}/\rho_{\text{Al}}}{2M_{\text{BN}}/\rho_{\text{BN}} + M_{\text{Ti}}/\rho_{\text{Ti}} + 2M_{\text{Al}}/\rho_{\text{Al}}} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 M_i : i の分子量(原子量), ρ_i : i の密度である。

実際に作製したプリカーサの空隙率は、プリフォーム寸法から計算した見掛け体積と、プリフォーム質量および原料粉末密度を用いて検証し、37~39% の範囲で制御できることを確認した。

2.2 反応浸透法による試料の作製

反応浸透装置は、Fig. 2 に示すように、アルミナ製のるつぼ(内径 13 mm, 高さ 100 mm)に、まず底面が平らとなるようにアルミナ粉末を入れ、プリフォームを挿入し、その上部に純アルミニウムインゴット(純度 99.99%, 質量 7.0 g)を設置した。なお、アルミナるつぼの底部には、浸透時に雰囲気ガスがるつぼ底部から排出されるように通気穴(φ0.5 mm 程度)を開けてある。また、試料温度測定用として純アルミニウムインゴットのみを装填し、白金-白金ロジウム熱電対を挿入したるつぼを用意した。これら 2 つのるつぼを黒鉛るつぼ中に設置した後、高周波誘導炉を用いて所定の温度(1073~1473 K)まで昇温して、一定時間保持(0 s~10.8 ks)することで、熔融アルミニウムのプリフォーム中への浸透、および式(1)で示した *in situ* 反応を促した。なお、本実験での反応浸透プロセスは、炉内を一旦 10² Pa まで減圧した後、アルゴンガス(純度 99.9%)または窒素ガス(純度 99.9%)で置換して行った。反応浸透後は試料を炉内で自然冷却後、試料を取り出した。

2.3 生成物の定量評価

本プロセスでは、熔融アルミニウムのプリフォームへの浸透直後は、まずアルミニウムとチタンの反応により Al₃Ti が生成し、その後、Al₃Ti が分解して BN と反応し、AlN および TiB₂ が生成することをすでに報告した¹⁴⁾。そこで、AlN および TiB₂ の生成割合、および、その経時変化を定量的に評価するために、X 線回折(XRD)ピークを利用した TiB₂-

Al₃Ti 検量線を作成した．検量線の作成は，まず TiB₂ 粉末（粉末粒径 45 μm 以下，純度 99.5%）と Al₃Ti 粉末（粉末粒径 45 μm 以下，純度 99.5%）のモル分率が 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 となるように計 5 種類の混合粉末を作製した．次に，これらの混合粉末の XRD 結果より，回折ピーク TiB₂(100), TiB₂(101), Al₃Ti(112), Al₃Ti(004), Al₃Ti(200)の積分強度を求めた．ここで，TiB₂ と Al₃Ti の積分強度をそれぞれ J_{TiB_2} , $J_{\text{Al}_3\text{Ti}}$ とすると，

$$J_{\text{Al}_3\text{Ti}} = J_{\text{Al}_3\text{Ti}(112)} + J_{\text{Al}_3\text{Ti}(004)} + J_{\text{Al}_3\text{Ti}(200)} \quad (4)$$

$$J_{\text{TiB}_2} = J_{\text{TiB}_2(100)} + J_{\text{TiB}_2(101)} \quad (5)$$

であり， $J_{\text{TiB}_2} / (J_{\text{TiB}_2} + J_{\text{Al}_3\text{Ti}})$ の値を用いて，BN が TiB₂ および AlN に変化した割合 (BN 置換率) を評価した．

なお，浸透法により作製した試料は，浸透方向に水平な面で切断し，複合化部の高さ・幅方向の中心点が XRD 試験機のビームラインの中心に一致するように設置した．

3. 実験結果

3.1 浸透挙動に及ぼす加熱条件の影響

初めに，加熱温度を 1073, 1273, 1473, 1673 K と変化させて試料の作製を行った．実験はアルゴン雰囲気で行い，BN 粉末粒径とチタン粉末粒径は，それぞれ 10 μm, ≤45 μm とした．また，加熱保持時間は 3.6 ks で一定とした．浸透の可否に関しては，すべての条件で混合粉末層の全体に，アルミニウムの浸透が認められた．Fig. 3 に 1673 K で作製した試料の断面微視組織 (二次電子像) と各元素 (アルミニウム，窒素，チタン，ほう素) のマッピング像を示す．二次電子像中の白色粒子部分がチタンとほう素から構成され，灰色の素地部分はアルミニウムと窒素が構成成分となっていた．なお，これらの化合物は，XRD 解析結果からそれぞれ TiB₂

と AlN であることが確認でき，既報にて報告した通り AlN マトリックス中に TiB₂ 粒子が分散する微視組織であることが確認できた¹⁵⁾．ただし，Fig. 3 からアルミニウムしか検出されない部分もみられた (Fig. 3 中赤丸部分)．本実験では，プリフォーム相対密度は，空隙部に浸透したアルミニウムが過不足なく BN と反応する量となるように設定したが，実際には，アルミニウムが過剰に浸透していたことが示唆される．これは，浸透実験時にプリフォームの空隙率が上昇したことによると考えられる．チタンを含むプリフォーム中へ熔融アルミニウムが浸透する場合には，プリフォームが膨張することが知られている^{19,20)}．このため，プリフォーム空隙率が，増加し，AlN 生成反応に関与しない剰余のアルミニウムが浸透したものと考えられる．このような剰余のアルミニウムの浸透を抑制するためには，プリカーサ成形圧力を調整して，初期空隙率が，より低いプリカーサを用いるか，または，浸透時のプリフォーム膨張を抑制する^{18,21)} が必要である．これらに関しては，現在，取り組んでいるが，今回の報告では，初期プリフォーム空隙率は，実験方法で述べたようにして決定した．

次に，各温度で作製した試料の XRD 解析結果を Fig. 4 に示す．1073 K で作製した試料における AlN および TiB₂ のピーク強度は弱く，明瞭な Al₃Ti のピークが見られた．本反応系は，まず，浸透直後にアルミニウムとチタンの反応により Al₃Ti を生成し，次に，Al₃Ti と BN の間の反応により TiB₂ と AlN が生成する¹³⁾．すなわち，本実験結果は，1073 K では，式 (1) で示す反応の進行が不十分であることを示している．一方，加熱温度が高くなるにつれて，Al₃Ti のピーク強度が弱くなり，反対に AlN および TiB₂ のピーク強度が高くなった．すなわち，加熱温度の上昇に伴い出発材料である BN が分解し，反応式 (1) が，より進行することが

Fig. 3 Cross-section of AlN matrix composite fabricated at 1673 K (holding time: 3.6 ks, Ar atmosphere, BN: 10 μm, Ti: ≤45 μm), (a) Secondary electron image and X-ray images of (b) Al, (c) N, (d) Ti and (e) B.

Fig. 4 XRD data of specimens fabricated at 1073 K~1473 K (holding time: 3.6 ks, Ar atmosphere, BN: 10 μ m, Ti: $\leq$ 45 μ m).

Fig. 5 (a) XRD data of TiB_2 and Al_3Ti powder blends with various blending ratios and (b) standard curve indicating relation between mole fraction and X-ray peak intensity ratio of TiB_2 .

明らかである。そこで、反応の進行度を定量的に評価するために、回折ピークの TiB_2 と Al_3Ti の積分強度比 $J_{\text{TiB}_2}/(J_{\text{TiB}_2} + J_{\text{Al}_3\text{Ti}})$ を算出した。AlN および TiB_2 の生成は、式(1)に示す BN の置換反応により進行するが、BN の置換反応に先立ち、まず Al_3Ti が生成する¹³⁾。そのため、 $J_{\text{TiB}_2}/(J_{\text{TiB}_2} + J_{\text{Al}_3\text{Ti}})$ から AlN および TiB_2 生成反応の進行度(BN 置換率)を求めることが可能である。Fig. 5 に検量線を作成するために測定した TiB_2 と Al_3Ti 混合粉末の XRD ピークと検量線を示す。この検量線を用いて、各保持温度で作製した試料の

Fig. 6 Effect of holding temperature on BN conversion ratio (holding time: 3.6 ks, Ar atmosphere, BN: 10 μ m, Ti: $\leq$ 45 μ m).

Fig. 7 XRD data of *in situ* composites fabricated by 0 s, 1.8 ks and 10.8 ks holding periods (holding temperature: 1473 K, Ar atmosphere, BN: 10 μ m, Ti: $\leq$ 45 μ m).

Fig. 8 Effect of holding time on BN conversion ratio (holding temperature: 1473 K, Ar atmosphere, BN: 10 μ m, Ti: $\leq$ 45 μ m).

BN 置換率を Fig. 6 に示す。1073 K で保持した試料では、BN 置換率は約 0.5 であり、反応は十分に進んでいないことが明白である。加熱温度が高くなると、BN 置換率が高くなり、1473 K では 0.9 を超え、1673 K では約 0.96 となり、加熱保持温度が反応の進行に有効であることが定量的に示された。

次に、加熱保持温度を 1473 K で一定にして、加熱保持時間の影響を調べた。保持時間は 0 s, 3.6 ks, 10.8 ks とした。作製した試料の XRD 解析結果を Fig. 7 に示す。保持時間が長くなるにつれて、 Al_3Ti のピークが低くなり、 TiB_2 の

ピークが高くなることから、式(1)で示す反応が進んでいることが確認できる。次に、検量線を用いて BN 置換率を定量的に評価した結果を Fig. 8 に示す。保持時間が長くなると BN 置換率が高くなることが確認できるが、10.8 ks の保持を行っても 0.95 であり、3.6 ks 保持における 0.94 と比較して大きな変化は見られず、加熱保持時間延長の効果は、ほぼ飽和していると考えられる。

3.2 原料粉末粒径の影響

3.2.1 BN 粉末粒径の影響

前節において加熱条件(加熱温度、保持時間)が反応の進行程度に及ぼす影響を調べた結果、設定した条件下では BN の分解が十分に進まないため、 Al_3Ti が残留することが示された。加熱保持時間を 10.8 ks 以上に延長しても効果は期待できず、また、加熱温度を 1673 K 以上とすることは、諸言でも述べたような AlN の焼結温度以下でのプロセス開発という目標から、外れてしまう。そこで、加熱保持温度以外の実験因子として、原料粉末粒径に着目し、その効果を検証した。まず、本節では、BN 粉末粒径の効果について述べる。BN 粉末としては、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ と平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のものを比較した。チタン粉末は粒径 $\leq 45\ \mu\text{m}$ のものを用いた。なお、 $1\ \mu\text{m}$ の BN を用いた場合には、チタン粉末と BN 粉末の粒径比が大きいため、BN 粉末が凝集することを懸念したが、混合粉末を SEM により観察しても、BN の凝集部は観察されず、自動乳鉢により均質に混合できることを確認した。加熱条件をアルゴン雰囲気、1473 K、3.6 ks として $10\ \mu\text{m}$ および $1\ \mu\text{m}$ の BN 粉末から作製した試料の組織写真を

Fig. 9 Microstructures of *in situ* composites fabricated from (a) $10\ \mu\text{m}$ BN powder and (b) $1\ \mu\text{m}$ BN powder (holding temperature: 1473 K, holding time: 3.6 ks, Ar atmosphere, Ti: $\leq 45\ \mu\text{m}$).

Fig. 9 に示す。 $10\ \mu\text{m}$ の BN 粉末を用いた場合には、 $50\ \mu\text{m}$ を超えるような粗大な Al_3Ti が観察されたが、 $1\ \mu\text{m}$ の BN 粉末を用いた場合には、そのような粗大な Al_3Ti は観察されなくなった。試料断面全体に渡って、ほぼ均質に Fig. 9(b) に示したような AlN 素地中に TiB_2 粒子が分散する組織を呈していた。次に、XRD による生成物の同定結果を Fig. 10 に示す。XRD の結果からも BN が $1\ \mu\text{m}$ と微細な方が Al_3Ti の XRD ピーク高さが低減していることが確認できる。そこで、温度 1473 K および 1673 K、保持時間 0 s および 3.6 ks にて作製した試料について、XRD ピークから TiB_2 と Al_3Ti の積分強度を求めて、 TiB_2 モル分率を算出した結果を Fig. 11 に示す。すべての条件下において BN 細粒効果が確認された。1473 K、0 s の条件下での結果から判断して、特に、低温、短時間の条件下で、高い BN 細粒効果が得られることが期待できる。

3.2.2 チタン粉末粒径の影響

本節では、チタン粉末の粒径を変化させて、反応の進行程度に及ぼす影響を検討した結果について述べる。ここでは、 $10\ \mu\text{m}$ 、 $45\ \mu\text{m}$ のチタン粉末を用いて浸透による試料の作製を行った。BN 粉末粒径は $10\ \mu\text{m}$ とした。加熱条件として

Fig. 10 XRD data of *in situ* composites fabricated from $10\ \mu\text{m}$ and $1\ \mu\text{m}$ BN powders (holding temperature: 1473 K, holding time: 3.6 ks, Ar atmosphere, Ti: $\leq 45\ \mu\text{m}$).

Fig. 11 Effect of heating condition and BN powder size on BN conversion ratio (Ar atmosphere, Ti: $\leq 45\ \mu\text{m}$).

Fig. 12 Effect of titanium powder size and holding time on microstructure of in situ composites (holding temperature: 1473 K, Ar atmosphere, BN: 10 μm).

は、アルゴン雰囲気、温度を 1473 K、保持時間を 0 s, 3.6 ks とした。作製した試料の微視組織を Fig. 12 に示す。保持時間 0 s の試料に見られるように、浸透直後において、チタンの粒径によらず数十 μm 程度の Al_3Ti が生成しており、チタン粉末粒径による顕著な相違は見られなかった。また、保持時間 3.6 ks の試料を観察しても、0 s 保持と比較して Al_3Ti 量は低減しているもののチタン粉末粒径による明瞭な差異は見られない。既報にて報告したように、チタンとアルミニウム間の反応はアルミニウムの融点近傍で生じ、その際に高い反応熱により、生成する Al_3Ti は粗大化することが知られている¹⁹⁾。本実験においても、10 μm のチタン粉末を用いても数十 μm 程度に粗大化した Al_3Ti が生成していたことから、微細なチタン粉末を用いてもアルミニウム浸透直後に生成する Al_3Ti の粗大化を解消できないことが明らかである。XRD 解析結果を用いた BN 置換率を導出しても、チタン粉末粒径によらず、BN 置換率は、保持時間 0 s の試料は 0.75、保持時間 3.6 ks の試料は 0.94 であった。すなわちチタン粉末を微細化することで AlN 生成反応の進行速度を速くすることはできないことが判明した。

3.3 加熱雰囲気の影響

試料作製における雰囲気の影響を調べるため、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気で作製した試料の微視組織を比較した。BN 粉末粒径は 10 μm 、チタン粉末粒径は $\leq 45 \mu\text{m}$ のものを使用した。加熱条件は 1473 K, 3.6 ks とした。試料の XRD

Fig. 13 XRD data of *in situ* composites fabricated in argon and N_2 atmospheres (holding temperature: 1473 K, holding time: 3.6 ks, BN: 10 μm , Ti: $\leq 45 \mu\text{m}$).

解析結果を Fig. 13 に示す。これらの XRD ピークから BN 置換率を求めたが、雰囲気ガスによらず、いずれも 0.95 と同程度であった。しかしながら、窒素雰囲気で作製した試料をアルゴン雰囲気で作製した試料と比較すると、 TiB_2 のピーク ($2\theta = 34^\circ$) に対して AlN のピーク ($2\theta = 33^\circ$) が相対的に高くなっていることが明らかである。アルゴン雰囲気で作製した試料のすべてが、ほぼ同じピーク比で表れているのに対して、窒素雰囲気で作製した試料のみ AlN のピーク比が

有意に大きい。一般に、1 atm では、熔融アルミニウムと窒素ガスが接触すると表面に AlN 膜が形成されるのみで、それ以上窒化反応が進まなくなるが^{22,23)}、本実験では、粉末層へ熔融アルミニウムが浸透をしていく過程で、繰り返し現れる新生面が窒化されることにより、AlN 生成量が有意に増加したのではないかと考えている。雰囲気ガスが AlN の生成量に及ぼす影響の定量的評価は、さらに詳細な検討を必要とするが、試料作製雰囲気として、窒素ガスを用いることで AlN を多く含有する複合材料の作製が可能となることが示唆された。なお、窒素ガス雰囲気で作製した試料は、Al₃Ti のピークも有意に高く見られる。これは、先に述べたように、浸透時の熔融アルミニウムの表面が窒化被膜で被覆されてしまうことにより、アルミニウム、チタン、BN 間の反応の進行が遅延するためであると考えている。

4. 結 言

BN とチタン粉末から構成するプリフォームへの熔融アルミニウムの浸透プロセスにより、TiB₂ 分散 AlN 基複合材料を作製する際の諸因子の影響を調査した。

(1) 加熱温度を 1073, 1273, 1473, 1673 K と変化させて試料の作製を行った。この時、加熱保持時間は 3.6 ks で一定とした。浸透の可否に関しては、すべての条件で混合粉末層の全体に、アルミニウムの浸透が認められた。

(2) 加熱保持時間が 3.6 ks の条件で加熱温度の影響を調査した結果、1073 K で保持した試料では、BN 置換率は約 0.5 であった。加熱温度が高くなると、BN 置換率が高くなり、1473 K では 0.9 を超え、1673 K では約 0.96 となり、加熱保持温度が反応の進行に有効であった。

(3) 加熱温度で一定時間保持することにより、TiB₂ 生成反応が進行するが、1473 K では 3.6 ks の保持で、その効果は、ほぼ飽和していた。

(4) 1, 10 μm の BN 粉末を用いて、BN 粉末粒径の影響を調査した結果、BN 細粒化が BN 置換率の向上に効果を示した。特に、加熱温度 1473 K で保持時間 0 s の場合に、1 μm

の BN 粉末を用いることによる大きな効果が見られた。

(5) 微細なチタン粉末を用いても、BN 置換率の向上には効果が見られなかった。

(6) 試料作製雰囲気として、窒素ガスを用いることで、AlN を多く含有する複合材料の作製が可能であった。

文 献

- 1) G. Maranzana, I. Perry, D. Maillet and S. Rael: *Int. J. Thermal Sci.* **43**(2004) 21–29.
- 2) M. Medraj, Y. Baik, W. T. Thompson and R. A. L. Drew: *J. Mater. Process. Tech.* **161**(2005) 415–422.
- 3) A. F. Junior and D. J. Shanafield: *Ceramica* **50**(2004) 247–253.
- 4) Y. G. Gogotsi, J. Desmaison, R. A. Andrievski, D. J. Baxter, M. Desmaison and R. Fordham: *Key Eng. Mater.* **132–136**(1997) 1600–1603.
- 5) A. Tampieri and A. Bellosi: *J. Am. Ceram. Soc.* **75**(1992) 1688–1690.
- 6) H. Xinmei and C. Kuo-Chih: *Compos. Sci. Technol.* **69**(2009) 2527–2531.
- 7) Y. Baik and R. A. L. Drew: *Key Eng. Mater.* **122–124**(1996) 553–570.
- 8) L. M. Sheppard: *Am. Ceram. Bull.* **69**(1990) 1801–1812.
- 9) K. Komeya, A. Tsuge and H. Inoue: *Mater. Sci. Lett.* **1**(1982) 325–326.
- 10) K. Komeya, H. Inoue and A. Tsuge: *Yogyo-Kyokai-Shi* **89**(1981) 330–336.
- 11) G. J. Zhang and Z. Z. Jin: *Ceram. Int.* **22**(1996) 143–147.
- 12) S. Burkhardt, R. Riedel and G. Miiller: *J. Europ. Ceram. Soc.* **17**(1997) 3–12.
- 13) M. Kobashi and T. Choh: *J. Mater. Sci.* **32**(1997) 6283–6289.
- 14) M. Kobashi, N. Tonokura and T. Choh: *J. JILM* **46**(1996) 638–643.
- 15) M. Kobashi, T. Ohura and T. Choh: *J. JILM* **45**(1995) 397–402.
- 16) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: *Acta Metall. Mater.* **41**(1993) 2963–2971.
- 17) P. Shen, W. Sun, B. Zou, L. Zhan and Q. Jiang: *Chem. Eng. J.* **150**(2009) 261–268.
- 18) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, (Wiley-VCH Verlag GmbH).
- 19) T. Mohri, M. Kobashi and T. Choh: *J. Japan Inst. Metals* **60**(1996) 653–659.
- 20) T. Y. Um and R. Watanabe: *J. Japan Inst. Metals* **58**(1994) 559–563.
- 21) D. C. Dunand, J. L. Sommer and A. Mortensen: *Metall. Trans. A* **24**(1993) 2161–2170.
- 22) S. S. Sreeja Kumari, U. T. S. Pillai and B. C. Pai: *J. Alloy. Compd.* **509**(2011) 2503–2509.
- 23) H. Scholz and P. Greil: *J. Mater. Sci.* **26**(1991) 669–677.