研究速報

TiB_2 - TiC および TiB_2 - SiC セラミック複合材料の 加圧自己燃焼焼結

大阪大学産業科学研究所 宮本欽生
延世大学 Yo Chul Hyun
住友電気工業株式会社伊丹研究所 高ノ由重
大阪産業大学教養部 山田 修
龍谷大学理工学研究所 小泉光恵

Yoshinari Miyamoto, Yo Chul Hyun, Yoshishige Takano, Osamu Yamada and Mitsue Koizumi : High Pressure Combustion Sintering of TiB_2 - TiC and TiB_2 - SiC Ceramic Composites.

Titanium diboride based ceramic composites in the systems of TiB_2 - TiC and TiB_2 - SiC were fabricated without sintering aids by a high pressure combustion sintering process. They were synthesized and densified simultaneously from pelleted mixtures of the stoichiometric composition of Ti and B, and the powders of TiC or SiC added (0, 5, 10, 20, 30 wt%) by initiating highly exothermic reaction of TiB_2 formation under 3GPa.

The particles of TiC and SiC were uniquely dispersed in TiB_2 matrix without producing other compounds. For TiC additions, their bulk densities of the composites were in the range of 95~96% of theoretical, and the Vickers microhardness and fracture toughness improved. In the case of SiC addition, the sinterability tended to be lowered.

(Received August 29, 1988)

1. 緒言

セラミックスを合成すると同時にち密化する加圧自己燃焼焼結法は、セラミックスの粉末製造工程が省ける、長時間の高温加熱を必要としない、焼結が秒単位で完了するなど従来焼結法にない優れた特徴を有している^{1,2)}。又、これらプロセス上のメリットだけでなく、2000°C~3000°Cの超高温によるセラミックス同士やセラミックス-金属の新しい複合材料の創成が期待される。

セラミックス同士を複合化する場合、例えば $2\text{Ti} + 2\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{TiB}_2$ 等の反応が可能であるが、本研究ではTiと2Bの混合粉末にTiCやSiCのセラミックス粉末を添加し、 TiB_2 の生成熱を利用した複合化を試みた。高密度 TiB_2 - TiC および TiB_2 - SiC の製造は新たな高融点材料として興味深い。

2. 実験

TiB_2 組成のTi (<40 μm) と非晶質B (<2 μm) 粉末に、TiC (~1 μm) およびβ-SiC (~0.3 μm) をそれぞれ10、20、30wt%添加し、エタノール中で湿式混合後、真空乾燥した。ついでφ5×8mmに金型成型した粉末を、図1に示す円筒状黒鉛ヒーターに挿入し、正六面体式超高压発生装置により3GPaの加圧下で4.4kVA、2~3秒の通電によって側面着火し、自己燃焼焼結させた。得られた試料はX線粉末回折による相の同定、SEMによる微細組織の観察、密度(アルキメデス法)、ビッカース硬度(荷重500g)、破壊靱性(インデンテーション法、荷重1kg)測定などにより評価した。

3. 結果と考察

TiB_2 は293 kJ/molの高い生成熱を有し、燃焼合成時にこの熱量が放出される。今、放出された熱量

が全て最終的に生成物の温度上昇に費やされたと仮定すると、 TiB_2 の融解の潜熱 (92 kJ/mol) の約40%を補償するまでになり、燃焼温度は TiB_2 融点 (3193 K) に一致する。実際、二色温度計で測定した TiB_2 の燃焼合成時の温度は $2900 \sim 3000^\circ \text{C}$ となり、燃焼反応はほぼ断熱状態で伝播していると考えられる。

TiC や SiC の添加は、熱的には TiB_2 生成による発熱量を希釈することになる。図2は TiB_2 と添加した TiC 、 SiC 各相のエンタルピーをもとに熱力学計算によって求めた断熱燃焼温度の変化である。いずれも添加量が少ないときには、断熱燃焼温度は TiB_2 の融点を下らないが、 TiC では17wt%、 SiC では13wt%以上添加すると断熱燃焼温度は低下してゆく。 TiC 、 SiC 添加による発熱量の希釈、あるいは断熱燃焼温度の低下が、焼結性や微細組織、特性に影響することになる。

1) TiB_2 - TiC 系複合セラミックス

得られた焼結体はいずれも TiB_2 と TiC 相以外に微量の TiB 相を含む組成であった。 TiB_2 の格子定数は TiC 添加によって影響されず殆ど一定であった ($a = 0.3031(1)$ 、 $c = 0.3235(2) \text{ nm}$)。焼結体の密度変化を図3に示す。相対密度は何れも95~96%の範囲内であり、 TiC 添加によってち密化が妨げられることはなかった。

図4に $\text{TiC}5\text{wt}\%$ と $20\text{wt}\%$ 添加焼結体の破面を示す。 TiC 添加量が増すと TiB_2 の粒子が微細化するのが分かる。発熱量の希釈と TiC 粒子の分散が TiB_2 の粒成長を抑制しているものと見なされる。

図5にビッカース硬度の組成依存性を示す。硬度は何れも 26 GPa 以上と高く、特に $\text{TiC}20\text{wt}\%$ 添加で 29 GPa のピーク値を示し、 TiB_2 - TiC 間の粒子結合が強固であることを示唆している。実際、より詳しい組織観察からも TiB_2 、 TiC 各粒子が密に接合している様子が伺えた。破壊靱性値は $3.8 \sim 4.2 \text{ MN/m}^{3/2}$ の範囲で変化し、硬度と同様 $\text{TiC}10 \sim 20\text{wt}\%$ でピーク値を示した。

これらの結果は、 $\text{TiC}10 \sim 20\text{wt}\%$ の添加により焼結体特性が向上することを示している。 $\text{TiC}30\text{wt}\%$ ではち密化に影響はないものの相対的に発熱量が少なくなりすぎ、粒子結合が弱まっていると見なされる。

2) TiB_2 - SiC 複合セラミックス

得られた焼結体は何れも TiB_2 と $\beta\text{-SiC}$ 及び微量の TiB 相を含む組成で、互いに反応することはないと先と同様 TiB_2 の格子定数も変化しなかった。得られた焼結体の密度変化を図6に示す。相対密度は92~94%の範囲で SiC 添加と共に低下し、ち密化しにくくなる傾向にあった。

図7に $\text{SiC}10\text{wt}\%$ 添加焼結体の破面を示す。粒界破壊が多くみられる。 TiB_2 粒子は SiC 添加と共に細くなる傾向にあったが、 TiC 添加程顕著ではなかった。ビッカース硬度も図8に示すように SiC 添加と共に減少した。 SiC 添加の場合、 TiB_2 - SiC 間の粒子結合は充分ではない。ちなみに破壊靱性値は $3.8 \sim 4.1 \text{ MN/m}^{3/2}$ で、 $\text{SiC}10\text{wt}\%$ でピーク値を示す傾向にあった。

4. まとめ

加圧自己燃焼焼結法によって生成熱の高いセラミックスを合成同時焼結させる際に、他のセラミックス粉末を適量添加する方法により、緻密なセラミックス複合焼結体を作製し得ることが示された。適切なセラミックス粉末の添加は母材粒子微細化しち密化すると共に、硬度や靱性などの機械的特性を向上させる効果をもたらす。このようなセラミックス粉末の添加は加圧自己燃焼焼結における焼結体の微細組織制御法として有効である。

参考文献

1. Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) C-224
2. 宮本欽生、上條栄治、小泉光恵、粉体及び粉末冶金、34 (1987) 101

Fig. 1. A high-pressure reaction cell used for the combustion sintering

Fig. 2. Adiabatic combustion temperatures depending on TiC and SiC additions

Fig. 3. Bulk densities of TiB₂-TiC composites

TiB₂-TiC (5wt%)

TiB₂-TiC (20wt%)

Fig. 4. Fracture surfaces of TiB₂-TiC composites

Fig. 5. Vickers microhardness of TiB_2 -TiC composites

Fig. 6. Bulk densities of TiB_2 -SiC composites

Fig. 7. Fracture surface of TiB_2 -SiC (10wt%) composite

Fig. 8. Vickers microhardness of TiB_2 -SiC composites