TiとSi₃N₄のメカニカルアロイングによる複合セラミックスの合成岩瀬 裕一^{☆1}, 古閑 知明^{☆2}, 南雲 道彦^{☆3}^{☆1} 早稲田大学大学院 [(現)ソニー㈱], 〒169 新宿区大久保3-4-1.^{☆2} 早稲田大学大学院, 〒169 新宿区大久保3-4-1.^{☆3} 早稲田大学材料技術研究所, 〒169 新宿区西早稲田2-8-26.Synthesis of Ceramics Composites by Mechanical Alloying of Ti and Si₃N₄Yuichi Iwase^{☆1}, Tomoaki Koga^{☆2} and Michihiko Nagumo^{☆3}^{☆1} Graduate School, Waseda University, (Now at Sony Corporation), 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169.^{☆2} Graduate School, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169.^{☆3} Laboratory for Materials Science and Engineering, Waseda University, 2-8-26 Nishiwaseda Shinjuku-ku, Tokyo 169.

Received December 18, 1991

Mixtures of Si₃N₄ and Ti were milled with a high energy ball mill under argon atmosphere and successively sintered with a hot press. The resulted reaction products were fine mixtures of Ti, Si₃, TiSi₂, TiN and Si, their fractions varying according to initial compositions, milling time and sintering temperatures. The temperatures at which sintering proceeded was much lower than that for sintering of Si₃N₄, again depending upon compositions and milling time. The density of sintered products was high enough with hardness comparable to that of TiN. Sound indentations without cracking were noted. A model based on kinematical rather than thermodynamical equilibrium aspect was presented to explain the dependence of reaction products on process parameters.

I 緒 言

構造用セラミックスの最大の問題点は韌性が低いことと特性の信頼性に乏しいことである。韌性を改善するためにセラミックスと金属とを複合させたサーメットでは、金属はセラミックスの焼結性を改善する助材としての役割を果たしており、両者の混合状態および接合界面が特性に重要な因子である。

一方、メカニカルアロイングは粒子分散強化合金の製造法として開発され¹⁾、近年固相反応によって合金を作成する新しい方法としても注目されている²⁻³⁾。この方法では極めて微細な均一混合が可能であり、また高エネルギーミリングを行うことによって大きな歪みを与え、反応性を向

上できる。

サーメットや粒子分散強化合金ではそれぞれセラミックスあるいは金属粉を主成分としてそれらの特徴が生かされている。しかし、両者の反応によって新しい材料を期待する場合には、配合比に本質的な制約はない。メカニカルアロイングの特徴を生かせば、金属とセラミックスとの新しい分散状態を作り、その後の焼結において反応性の変化期待できる。本報ではセラミックスと金属粉とをほぼ同程度に配合し、高エネルギーボールミルを用いたメカニカルアロイングにより、新しい複合体の作成を試みた。セラミックスには高い強度と耐食性を持ち、かつ韌性が比較的高い窒化珪素を選び、また金属には比強度が高く、また反応活性な金属であるチタンを選んだ。

II 実験方法

原料として市販のSi₃N₄（宇部興産社製 SN-E10）と99.9%純度の金属チタン粉を用い、配合比をセラミックスに対してチタンの割合を重量比で10～70wt%に変えた。ミリングはFritsch社製の遊星型ボールミル P-5を用い、回転数436rpm、自転：公転比は1:2.2とした。ボールミル容器およびボール材質はSUS304で、3/8インチボール150個（約530g）に対して試料を40g加えた。

ミリングは試料の封入を含めアルゴン雰囲気で行い、また回収量を上げるためにミリング最終期の2時間にミリング助剤としてn-ヘプタンを加えた。

試料の成形焼結にはまず室温で圧力2 ton、保持時間1 minで直径10mm、厚さ2～3mmの円柱形の圧粉体を作成し、これにホットプレスを行なった。ダイスはカーボンダイスを用い、BN中に圧粉体をこめて疑似HIPの状態焼結を行なった。ダイス中の位置の違いによる焼結体密度の差は約0.4%である。ホットプレスは昇温速度20℃/min、加圧力40MPa、保持時間3hの条件で行なった。焼結雰囲気は5～6×10⁻³ Paまで真空に引いた後、アルゴンガスで置換した。

成形焼結した試料は密度をアルキメデス法によって測定した後、表面を削り、CuKα線を用いたX線回折によって生成物を同定した。また試料を破断して破面を走査型電子顕微鏡で観察した。機械的性質の評価としては試料表面を1μmのバフ研磨まで研磨した後、荷重5kg、1kg、500g、200gのビッカース硬さ試験を行なった。

III 実験結果

ミリングの進行によってSi₃N₄とTiの混合はTi粉の展伸を伴いながら微細均一化してくる。約6hr以上のミリングによってそれぞれの成分の粒径は3μm以下になる。n-ヘプタンを添加してミリングを行なう効果は、二次凝集を抑制して原料粉のボールへの付着が減少する。

ミリング後の焼結において、TiとSi₃N₄との反応がおこる。Tiの配合比を10～70wt%に変え、24hのミリングを行なった粉を1300℃で焼結した試料の生成相をX線回折で調べた結果をFig. 1に示した。これによるとTiはSi₃N₄と反応してTiNを生成し、Tiの配合比が増えるとSi₃N₄が分解して遊離したSiと、さらにTiが70wt%の試料ではTi₅Si₃の生成が認められる。

反応生成物は焼結温度およびミリング時間によっても変化する。Fig. 2は70wt% Ti配合比の試料を24hミリング

Fig.1 X-ray diffraction spectra from samples with different Ti compositions, hot-pressed at 1300℃ after milling for 24h.

Fig.2 X-ray diffraction spectra from samples of 70% Ti, hot pressed at different temperatures.

した後、焼結温度を変化させたときのX線回折結果である。焼結温度が1100℃ではTi₅Si₃の生成があるが、1300℃以上になるとTiSi₂が生じ、焼結温度が高温になるとTi珪化物がTiNに比べて減少してくる。またTiNの回折線が鋭くなることが認められる。

興味ある結果は生成相がミリング時間によって変化することである。50wt% Ti配合比の試料を1200℃で焼結した場合には、Fig. 3に示したようにミリング時間が長くなるとTi₅Si₃が不安定になってくる。またミリング時間を長くするとTiSi₂がTi₅Si₃に優先する傾向があった。しかし、TiSi₂も1400℃以上の高温では不安定になり、Siが安定に残る。

次に焼結体の密度をみると、50wt% Ti配合の試料では、Fig. 4に示したようにミリング時間に伴って増加する。焼結温度が1300℃ではミリング時間依存性が大きく、さらに焼結温度が1500℃では焼結体密度はミリング時間にあまりよらなくなる。この温度は通常のSi₃N₄の焼結に必要な

Fig.3 X-ray diffraction spectra from samples milled for different periods and hot-pressed at 1200 °C.

Fig.4 Density of samples with varying milling time and hot-press temperatures.

とされている1600°C以上に比べて低いことが注目される。

さらに焼結体密度にたいするTi配合比の影響をみると、Fig. 5にみられるように24 hミリングを行なった試料では焼結温度の上昇に伴う密度の急激な増加はTi配合比が大きい場合に顕著であり、また低温でおこるようになる。また、Ti配合比が大きいと、1300°C以上での密度の増加が少なく、ほぼ飽和することも特徴である。なお、同図で相対密度が100%を超えるのは、理論密度 ρ_0 としてTiと Si_3N_4 との配合比から計算される密度をとったが、実際は密度の大きいTiNとTi珪化物が生成するためである。相対密度をとることによって配合比の異なる試料の焼

Fig.5 Relative density of samples with varying compositions and hot-press temperatures.

Fig.6 Vickers hardness of samples with varying compositions and hot-press temperatures.

結の進行を比較し易くなる。

焼結体のビッカース硬さをFig. 6に示す。硬さはTi配合比及び焼結温度によって変化するが、TiN単体に匹敵する十分に高い硬さが得られている。Ti配合比30%の試料は一般に硬さが低く、1500°C焼結で相対密度が100%を超えているにもかかわらず硬さは500程度であった。また、Ti配合比70%の試料は一般に硬さが高く、1300°Cの低い焼結温度でも高い硬さを示している。1300°C焼結材の硬さが1400および1500°C焼結材よりも高いことが注目される。

セラミックスでは圧痕から割れが生ずる場合が多い。割れは粒界と区別するのが困難な場合が多いが、圧痕の対角線長さの四分の一以上の長さのき裂を割れと判断した。

Si_3N_4 単体では荷重500gで割れが生じたが、1300

Fig.7 Scanning electron micrographs of fracture surface of Ti-70% samples hot pressed at (a) 1100 °C, (b) 1300 °C, (c) 1500 °C.

℃焼結体の荷重 500 g 試験以外では割れは認められなかった。すなわち、今回の試料は一般にSi₃N₄よりも靱性がすぐれているといえる。

焼結の進行状態を試料を破断させ、その断面を走査電子顕微鏡で観察することによって調べた。Fig. 7はTi 配合比70% の試料の例を示したもので、焼結温度が1100℃ではミリング時の二次凝集粒の形態が残っているが、焼結温度が1300℃を超えたとほぼ緻密化した組織となって粒子の形は認められなくなる。1500℃になると粒子が平滑化した焼結の進行が認められ、また1 μm 程度の空孔が残存している。なお焼結温度の上昇に伴い、生成したTiNのX線回折線の幅は狭くなり、TiNの粒成長が起きていることが認められた。また、回折線の半値幅からScherrer法で求めた結晶粒径は1500℃焼結でも20nm程度で極めて微細である。

IV 考察

今回の実験からメカニカルアロイングを行った金属TiとSi₃N₄の混合粉は容易に反応焼結され、TiNとTi珪化物の微細複合体を生成することがわかった。TiとSi₃N₄はろう材を用いた金属とSi₃N₄の接合において反応し、界面において同様な生成物を生ずることが知られている⁴⁾。一方、今回の実験では固相反応であり、生成物がTiの配合比やミリング時間に依存することが特徴である。メカニカルアロイングされた混合粉が焼結時に固相反応する機構がまず問題になる。著者らはSi₃N₄とTiはミリング時にすでに反応してTiNを生成することを見出しているが⁵⁾、焼結時には反応がさらに別の熱活性機構で促進されることが期待される。Si₃N₄は真空中あるいはN₂分圧が低い場合には800℃程度から分解することが認められている⁶⁾。今回のホットプレスはAr雰

囲気で行われ、Si₃N₄が分解をおこし、生成したNおよびSiがTiと反応した可能性が高い。ミリングによってTiとSi₃N₄は密着した界面を持ち、分解生成物はただちに反応に寄与することが可能であろう。

TiとSi₃N₄の反応には以下のように、いくつかの種類が考えられる。それぞれの反応標準生成自由エネルギーを奈賀らの計算⁴⁾をもとに Jennis の結果⁷⁾を用いて固体Siとの反応に換算して求めると以下ようになる。

ΔG_0 の計算結果をFig. 8 に示した。

Fig.8 Calculated standard free energy of formation of TiN and Ti-silicides from reaction between Ti and Si₃N₄.

この結果から、平衡条件では今回用いた焼結温度範囲で Ti_5Si_3 の生成が優先するはずである。しかしながら Fig. 1~3 にみられたように、メカニカルアロイングを行なった材料では、反応生成物は焼結温度だけでなく、配合比やミリング時間に依存することが特徴である。すなわち、焼結温度が高くなり、またミリング時間が長くなると $TiSi_2$ が Ti_5Si_3 よりも優先的に生成されるようになる。このことは反応にたいして平衡条件だけではなく、反応速度を考慮すべきであることを示唆している。

界面反応層が Si_3N_4 と Ti のいずれに成長するかは課題であるが⁹⁾、一般に拡散速度は金属中の方がセラミックス中よりも大きいと考えてよいであろう。 Si_3N_4 の分解生成物である Si と N の Ti 中の拡散速度はそれぞれ

$$D_{Si} \text{ (cm}^2/\text{s)} = 8.1 \times 10^{-2} \exp(39700/RT) \quad (5)$$

$$D_N \text{ (cm}^2/\text{s)} = 1.2 \times 10^{-2} \exp(45200/RT) \quad (6)$$

であるから⁹⁾、今回の焼結温度範囲では Si の方が N よりも拡散速度が大きい。したがって、 Ti 中では Si はより内部へ到達することが考えられる。

X線回折の結果に見られるように、 TiN は容易に生成し、また標準生成自由エネルギーの計算結果では、今回の焼結温度では TiN は Ti 珪化物に比べて低い値を持つ。そこで反応界面では TiN の生成が珪化物に優先するとすれば、その近傍で Ti の欠乏状態となり、 Ti 比の小さい珪化物が生成することが予想される。一方で、 Ti 層の内部では拡散した Si にたいして Ti の量が多く、 Ti 比が大きく安定な Ti_5Si_3 が生成されよう。すなわち、 N と Si との拡散速度の差が生成物の違いをもたらすものと考えられる。

この考察から、焼結温度の上昇は N の拡散距離の増加に、またミリング時間の増加は Ti 層の厚さの減少によって、拡散速度における Si の N にたいする相対的な優位性が失われるために、 $TiSi_2$ の生成がおこることが理解される。 Ti 配合比の増加は Si にたいする Ti の十分な供給によって Ti_5Si_3 の生成を可能にするものであろう。

今回の実験において、 Si_3N_4 と Ti との混合粉が焼結助材を添加することなく、比較的低温で焼結が進行し、高い密度が得られたことは機構的にも、また実用的にも注目されることである。これは高エネルギーミリングの特徴の一つとしてよいであろう。この機構は今後の研究課題で

あるが、 Si_3N_4 と Ti との反応熱による局所的な温度上昇および反応界面における拡散の活性化などが考えられる。いずれにせよ工業的な観点からすれば、高エネルギーミリングを用いることによって TiN と Ti 珪化物との微細複合体が比較的低温で得られ、高い硬さと靱性を示すことはメカニカルアロイングの応用の一つの分野を示唆するものとして注目されよう。

V 結 言

Si_3N_4 と Ti 粉を高エネルギーボールミルでミリングした後、ホットプレスで反応焼結し、以下の結果を得た。

- 1) 反応生成物は TiN , Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ および Si で、その種類は焼結温度以外に Ti 配合比、ミリング時間によって変化する。
- 2) 焼結の進行は Si_3N_4 に用いられる焼結温度よりもはるかに低い温度でおこる。焼結の進行も焼結温度以外に Ti 配合比、ミリング時間に依存する。また焼結体密度は高く、硬さは TiN と同程度であり、かつ硬さ試験の圧痕に割れを生じ難かった。
- 3) 反応の生成物は平衡条件ではなく、 Ti 中の Si と N の拡散速度の差から生ずるとするモデルで説明される。

文 献

- 1) J. S. Benjamin: Met. Trans., 1 (1970), 2943.
- 2) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamery and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., 43(1983), 1017.
- 3) R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw: J. Non-Cryst. Solids, 76(1985), 281.
- 4) 奈賀, 田中, 岡本: 溶接学会論文集, 4 (1986), 597.
- 5) 古閑, 岩瀬, 南雲: 日本金属学会秋期講演大会予稿集, (1991), 217.
- 6) 幾原, 上野, 吉永: 窯業協会誌, 93(1985), 409.
- 7) H. M. Jennings: J. Mater. Sci., 18(1983), 951.
- 8) 志智, 有田, 松長: 日本セラミックス協会学術論文誌, 96(1988), 930.
- 9) ゲ. ヴェ. サムソフ: 高融点化合物便覧、日ソ通信社、(1976).