研 究

CVD・TiC-C 複合材料の合成と熱的性質

金 瑞元^{☆1}, 佐々木 眞^{☆1}
平井 敏雄^{☆1}, 鈴木 裕之^{☆2}

^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

^{☆2} トヨタ自動車(株)知的財産部, 〒471 豊田市トヨタ町1.

Preparation and Thermal Properties of CVD・TiC-C Composite Materials

Seo-Weon Kim^{☆1}, Makoto Sasaki^{☆1}
Hiroyuki Suzuki^{☆1} and Toshio Hirai^{☆2}

^{☆1} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

^{☆2} Intellectual Property Div., Toyota Motor Corp., 1 Toyota-cho, Toyota 471.

Received January 13, 1992

For the fundamental study on the fabrication processes of CVD・TiC/C functionally gradient materials, TiC-C composites in the C/(TiC+C) from 0 to 95 mol% were prepared by chemical vapor deposition (CVD) of a TiCl₄-CH₄-H₂ system. The TiC-C composites from TiC to TiC-95.2mol%C were prepared by controlling C/Ti ratio in input gas. Thermal properties of the composites were affected by the composition and morphology of C phase and micro-voids. The thermal conductivity of the composites depended on the composition and densities. The thermal expansion coefficients of CVD・TiC-C composites up to about 50 mol%TiC nearly equal to that of CVD・TiC.

1. 緒言

近年、航空・宇宙および核融合の分野において、極端環境下で使用可能な材料が必要とされている。そのような極端環境の中で、とくに核融合の分野で使用することができる材料としては、耐プラズマダメージ、高温強度、遮熱性、耐熱衝撃性などの性質に加えて、高い電気伝導性が要求される¹⁾。

本研究では遮熱性および耐熱衝撃性に優れた炭素(C)²⁾と、耐プラズマダメージ、高い電気伝導性および高温強度に優れた炭化チタン(TiC)³⁾を選択し、材料の組成および構造を比較的容易に制御できる化学気相析出(CVD)法を用いて原料ガス中のガス組成を変化させることにより、種々の組成を有する

TiC-C複合材料の合成を試みた。材料の熱的性質を調べることは高温構造材料を設計する上で重要である。したがって、本研究ではCVD・TiC/C傾斜機能材料の設計を行うために必要とされる基礎データとしてTiC-C複合材料を合成し、合成条件と得られた複合材料の組成、組織および熱的な性質との関係について明らかにする。

2. 実験方法

試料の合成には高周波誘導加熱方式のHot-wall型CVD装置を用いた。原料にはCH₄-TiCl₄-H₂を用いた。基板は直径30mm、厚さ6mmの黒鉛とし、高周波により誘導加熱されたヒータにより加熱した。合成温度

(T_{dep}) は1673Kおよび1773K、全ガス圧力 (P_{tot}) は1.3kPaとした。キャリアガスである H_2 ガスの流量は $8.3 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$ とし、 CH_4 ガスの流量は $1.3 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$ 、 $TiCl_4$ 供給量は $1.8 \times 10^{-5} \sim 2.9 \times 10^{-5} mol s^{-1}$ とした。合成時間 (t_{dep}) は10.8ksとした。

合成されたTiC-C複合材料中のTiの組成分析は水素吸光光度法により行った。アルキメデス法により密度測定を行った。X線ディフラクトメーター (RIGAKU RAD-B) を用いて、相の同定を行った。走査型電子顕微鏡 (JEOL SEM 2000EX) を用いて微細組織を観察した。複合材料の熱伝導率 (析出面に垂直な方向) はレーザーフラッシュ法、熱膨張率 (析出面に平行な方向) はレーザー干渉法により測定した。

3. 結果と考察

3-1. TiC-C複合材料の合成

Table 1 に供給した原料ガスモル比 (mC/Ti) に対して得られた試料の組成および成膜速度の関係を示す。 $T_{dep}=1773K$ で合成された試料の $C/(TiC+C)$ は (mC/Ti) が増加するにつれて0~58.4mol%まで変化し、 $T_{dep}=1673K$ で合成された試料では、 $C/(TiC+C)$ は0~62.1mol%まで変化した。しかし成膜速度についてはTable 1に示すように $T_{dep}=1773K$ より $T_{dep}=1673K$ の条件で単調に増加したので、 $T_{dep}=1673K$ の条件に固定して (mC/Ti) を増加させた結果、試料の化学組成は (mC/Ti) の増加に伴って $C/(TiC+C)=95.2mol\%$ まで変化した。

Table 2 に合成された複合材料の密度と組成との関係を示す。空隙率は、TiCの密度とCの密度をもとに計算した理論密度と、実測密度から求めた。密度は合成温度に依存せず $C/(TiC+C)$ の増加に伴って減少し、 $C/(TiC+C)=20mol\%$ までは、非常によく一致した値を示した。しかし $C/(TiC+C)$ がそれ以上の値になると、理論密度は徐々に減少し、空隙率は逆に増加した。このことからCVD・TiCは遊離Cのある組成 ($C/(TiC+C)=20mol\%$) まで空隙を含まないが、それ以上の遊離Cが複合化されると多量の空隙を形成することがわかった。CVD・Cには三次元構造の不規則性により、マイクロポイドが容易に形成されることはHiraiとYajima⁴⁾ およびBraggら⁵⁾ により報告され、CVD・Cの緻密性が低い原因の一つと考えられている。本実験のような合成温度ではCの網面配列の規則性が低いことが予想される。このことがCVD・Cの密度が

Table 1. Relation between CVD conditions and deposition rate of the TiC-C composites.

mC/Ti	$T_{dep}(K)$	$C/(TiC+C), (mol\%)$	Deposition rate, ($\mu m h^{-1}$)
2.12	1773	11.5	74.2
6.37	1773	10.3	150.9
10.62	1773	15.1	155.1
15.92	1773	34.6	150.0
21.23	1773	58.4	91.2
2.12	1673	0.0	97.5
6.37	1673	10.1	124.6
10.62	1673	18.8	144.0
15.92	1673	27.5	176.4
21.23	1673	62.1	317.6
25.00	1673	91.4	1151.4
38.75	1673	95.2	1075.5

Table 2. Density and Porosity of TiC-C composites.

Composition	Dobs. ($10^3 kg m^{-3}$)	Dcal. ($10^3 kg m^{-3}$)	Porosity (vol%)
TiC	4.899	4.910	0.22
TiC-10.1mol%C	4.744	4.787	0.89
TiC-18.8mol%C	4.646	4.666	0.43
TiC-27.5mol%C	4.219	4.534	6.95
TiC-34.6mol%C	3.946	4.089	3.62
TiC-62.1mol%C	2.888	3.806	24.12
TiC-91.4mol%C	1.939	2.731	29.01
TiC-95.2mol%C	1.785	2.533	25.18

低い原因と考えられる。

Photo. 1に生成物の表面組織と組成の関係を比較して示す。最初ファセット状だったTiC組織に約20mol%の遊離Cが含まれてもファセット状の組織が保たれているが、それ以上の組成では遊離Cの含有量の増加に伴ってドーム状から薄片状まで変化した。遊離Cが22.6mol%のファセット状では結晶粒界間の乱れが認められ、ドーム状および薄片状の試料では結晶の緻密性がなくなり、空隙が認められた。

分散相が比較的多く含まれるCVD・SiC-Cの場合、分散相の量が増えるにつれて緻密性が低下したことはKaaeとGulden⁶⁾ および平井ら⁷⁾ により報告されている。このことからTiC-C複合材料において、遊離Cが20mol%までは、CはTiC結晶間に分散して組織の緻密性が保たれているが、遊離Cの含有量が20mol%以上になると、Cは徐々にランダムに分散して、空隙が容易に形成されると考えられる。

Photo. 1. Effect of the C composition on the surface structure of CVD TiC-C composites (a) TiC, (b) TiC-22.6mol%C, (c) TiC-35.2mol%C, (d) TiC-91.4mol%C prepared at $T=1673\text{K}$.

3-2. TiC-C複合材料の熱的性質

Fig. 1に本研究で行った熱物性測定の方法を示す。熱伝導率は析出面に垂直な方向で、熱膨張係数は析出面に平行な方向で測定した。

k : Thermal conductivity
 α : Thermal expansion coefficient

Fig. 1. Schematic diagram of the specimen for the measurement of thermal conductivity and thermal expansion coefficient.

Fig. 2に組成に対する生成物の室温における熱伝導率および理論熱伝導率を示す。理論熱伝導率は母相と分散相からなる複合セラミックスの混合測⁸⁾に空隙の体積分率を加えて次のような補定式⁹⁾(1)とともに、種々の層状Cの体積分率を仮定して次のような式⁹⁾(2)より計算した。

$$k = k_c \frac{1 + 2\nu_{TiC}(1 - k_c/k_{TiC}) / (2k_c/k_{TiC} + 1)}{1 - \nu_{TiC}(1 - k_c/k_{TiC}) / (2k_c/k_{TiC} + 1)} \times \frac{(1 - \nu_p)}{(1 + 0.5\nu_p)} \quad (1)$$

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1 - f \times \nu_c}{k} + \frac{f \times \nu_c}{k_{c1}} \quad (2)$$

ここで k_{c1} は層状Cの熱伝導率¹⁰⁾で、 k はその層状C相を取り除いたTiC-C複合材料の熱伝導率で計算される。また f は全C相に対する層状C相の体積分率である。

Fig. 2. Calculated thermal conductivity of CVD TiC-C composites for various fraction of layered C in all the C phase "f" compared with the experimental results.

Fig. 3. Calculated thermal expansion coefficient of CVD TiC-C composites compared with the experimental results.

TiCの熱伝導率に関してはVasilosとRichman¹¹⁾およびRadosevich¹²⁾による報告があるが、本研究では彼らより小さい約 $15\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の値を示したのに対して遊離Cが90mol%以上の熱伝導率は等方性Cの熱伝導率¹³⁾($8.79\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上)より低く、気相分解炭素のC軸方向の熱伝導率¹⁴⁾($3.1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)より高い値であった。以上より純粋なCの理論値の設定は等方性Cの熱伝導率の平均値^{10,13)}($10.05\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)を用いた。

一般に複合セラミックスの熱伝導率はその空隙率および分散相の存在状態に大きく左右される。本研究においては、Fig. 2からわかるように、一部の遊離Cの分散状態がTiCに比べて熱伝導率が低い層状構造を形成することと空隙率の影響が重なって熱伝導率を低下させたと考えられる。

Fig. 3に析出面に平行な方向での生成物の組成に対する熱膨張係数の理論値と実測値の関係を示す。理論熱膨張係数は、Turner¹⁵⁾が提案した次のような複合体の理論熱膨張係数式(3)により計算した。理論値の設定条件は等方性のCから高配向性のCまで、熱伝導率と同様の値を仮定して計算した。

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i v_i E_i}{\sum v_i E_i} \quad (3)$$

ここで α_i は熱膨張係数、 v_i は体積分率、 E_i はヤング率である。

Nicklら¹⁶⁾はCVD法で合成したTiC_{1.00}の格子定数から求めた熱膨張係数を $6.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と報告した。本研究で測定した熱膨張係数は遊離Cが50mol%までよく一致したが、その後は減少の傾向を示した。このことから遊離Cのヤング率がTiCのヤング率に比べて非常に小さく、遊離Cが50mol%まで熱膨張係数は変化しないが、それ以上は遊離Cの導入および一部のCの配向効果が表れ、熱膨張係数が徐々に小さくなると思われる。

4. 結言

TiCl₄-CH₄-H₂混合ガスを原料とし、CVD法によりTiCからTiC-95.2mol%Cまで種々の組成のTiC-C複合材料が合成された。そのCVD・TiC-C複合材料の熱伝導率は組成および微細組織により広範囲にわたって変化し、遊離Cの導入によって熱伝導率は低下した。

また、TiCに約50mol%の遊離Cを複合化しても生成物の熱膨張係数はCVD・TiCの値とほとんど変わらなかった。

熱膨張率の測定にご協力頂いた日本石油(株)久手幸徳氏、また熱伝導率の測定にご協力頂いた宮城県工業技術センター斎藤雅弘氏に感謝致します。

なお本研究の一部は、科学技術振興調整費「熱応力緩和のための傾斜機能材料の基盤技術に関する研

究」および文部省科学研究費(Nos. 63850149, 63750730, 03NP0501)の援助の下に行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 四竈樹男, 岡田雅年: 日本金属学会会報, 23(1984)1014.
- 2) 日野友明, 山科俊明: 炭素, 130(1987)118.
- 3) Y. Murakami, T. Abe and H. Nakamura: J. Nuclear Mater., 111&112(1982)861.
- 4) T. Hirai and S. Yajima: J. Mater. Sci., 2(1967)18.
- 5) R. H. Bragg, M. L. Hammond, J. C. Robinson and P. L. Anderson: Nature, 200(1963)555.
- 6) J. L. Kase and T. D. Gulden: J. Amer. Ceram. Soc., 54(1971)605.
- 7) 平井敏雄, 後藤孝, 梶利彦: 窯業協会誌, 91(1983)502.
- 8) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: "Introduction to Ceramics, 2nd Edition", (John Wiley Sons, New York, 1976) p. 636.
- 9) Y. Wang, M. Sasaki and T. Hirai: J. Mater. Sci., 26(1991)5495.
- 10) J. C. Bokros, R. J. Price and K. Koyama: Carbon, 4(1966)293.
- 11) T. Vasilos and M. H. Richman: Met. Technol., (December, 1974)538.
- 12) L. G. Radosevich: Phys. Rev., 181(1969)1110.
- 13) R. J. Price, J. C. Bokros, K. Koyama and J. Chin: Carbon, 4(1966)263.
- 14) 矢島聖使, 平井敏雄: 炭素, 41(1965)26.
- 15) P. S. Turner: J. Res. NBS, 37(1946)239.
- 16) J. J. Nickl, M. Reiche and R. Vesper: Proc. 3rd Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, edited by F. A. Glasky, (Electrochem. Soc., 1971)p369.