TiC および TiC-Al₂O₃ 系セラミックスの自己燃焼高圧ホットプレス西田 俊彦^{☆1}, 宮崎 尚子^{☆1}斉藤 裕美^{☆2}, 浦部 和順^{☆2}^{☆1} 京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町.^{☆2} 龍谷大学理工学部物質化学科, 〒520-21 大津市瀬田大江町横谷1-5.High Pressure Hot-pressing of TiC and TiC-Al₂O₃ Ceramics Utilizing the Heat of Self-combustionToshihiko Nishida^{☆1}, Naoko Miyazaki^{☆1}Hiromi Saito^{☆2} and Kazuyori Urabe^{☆2}^{☆1} Department of Materials Technology, Faculty of Engineering & Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki Sakyo-ku, Kyoto 606.^{☆2} Department of Materials Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Ryukoku University, Seta, Ohotsu 520-21.

Received September 7, 1992

Equimolar mixture of Ti and C powders with additions of 5~40 wt% of Al₂O₃ powder was molded by using an pressure-resistant metallic mold whose inner wall was covered with a carbon insulator. The mixture in the mold was ignited by a tungsten heater and, then, compressed under a pressure of 1 GPa (10000 atm). TiC-Al₂O₃ (10wt%) body thus obtained had a microstructure in which TiC crystals of relatively small grain size were surrounded by non-crystalline phase containing Al₂O₃, and the maximum value of its Vickers hardness was 32.7 GPa.

1 緒 言

非酸化物セラミックスの多くは、非常に高融点（あるいは高分解点）を有し、通常の粉末冶金的な焼結手法では容易に緻密化できない。しかしこれらの化合物の多くは、大きな生成自由エネルギーを有するので、構成元素間の反応時にかなり発熱することが知られている。そして、その際の温度上昇によって、合成反応（Combustion synthesis）を継続させ、さらに余剰の反応熱を焼結作用に利用して、非酸化物セラミックスを短時間に緻密化させることが試みられている^{1, 2)}。この自己燃焼反応は連鎖的に進行するため、それに付随する急激な発熱作用と体積変化の影響で、大抵は多孔質体ができてしまう。高密度化を図るためには、系が

自己燃焼反応をしている高温状態の間に、ホットプレス(HP)^{3, 4)}、高温静水圧プレス(HIP)^{5, 6)}、準静水圧プレス(p-HIP)⁷⁾、衝撃⁸⁾等の圧力焼結技術が適用されている。本研究では、比較的安定した自己燃焼反応が期待できるTi-C系を取り上げ、自己燃焼反応が超高温を発生し、しかもそれが極めて短時間で完了するという特徴を活かして、通常の金属製モールドを使っての短時間・高圧ホットプレス(1 GPaの圧力を数秒間印加)することを試みた。そしてその際の技術的な問題点と、得られた焼結体の特徴を調査した。

2 実験方法

自己燃焼に供したTi, C およびAl₂O₃の粉末試薬は、

それぞれ大阪チタニウム、三菱化成、大明化学より入手した市販品である。これらの原料の主要な分析結果をTable 1に示す。粉末の調合は、まずTiとCの等mol秤量物を、アルミナ製の自動乳鉢でメタノールを媒体として混合・粉砕し、その後充分に乾燥させた。この等mol混合粉末、およびこれにAl₂O₃を5~40 wt%同様の手順で混合したAl₂O₃添加粉末を、以下に説明する自己燃焼高圧ホットプレスに供した。

実験に用いた金型をFig. 1に示す。まず、内径35φ×外径120φ×高さ50^{mm}の二重焼きばめ構造を有する耐圧性金型の内側をカーボンシートで簡易断熱し、その中に約60 gの混合粉末を充填した。次に金型をそのまま使って98 MPaの加圧で仮成形し、一旦、プレスラムを上昇させた後、成形体の上に着火用のTi-Cの等mol混合粉末を少し置いた。そしてこれにタングステンヒータで着火し、燃焼反応の進行を確認すると同時に、所定のプログラムで加圧を開始した。加圧の際のラムの降下速度プログラムは、押し棒の先端が試料の粉末成形体上面に到達するまでは30 mm/sec、その後は2~8 mm/secの一定速度を選んだ。そしてラムの降下に伴う圧力上昇が1 GPa(荷重: 100ton)に到達すると、直ちにラムを反転上昇させて除荷し、すぐに試料を金型から取り出した。ラムの降下速度を変えたのは、実験結果のところで示すように、自己燃焼伝播速度が異なる試料系について、各々が最も高温状態を保持できている間に、タイミング良く高圧を印加する目的のためである。また加圧後の試料を素早く取り出したのは、自己燃焼の激しい発熱から金型を保護するためであった。以上の実験はいずれも大気中で行ったが、試料粉末の量が多く、また自己燃焼反応は金型内で進行してしまうので、大気中の酸素によるTiO₂等の副次的な生成物は認められなかった。

得られた焼結体は、X線分析による結晶相の同定、TEM、SEMによる組織観察、並びにビッカース硬度測定等を行った。

3 結果と考察

3.1 自己燃焼高圧ホットプレスの条件

本研究で対象としたTi-C粉末混合系の自己燃焼伝播速度の報告⁹⁾もあるが、この値は原料粉末の活性度や成形条件によって変化する可能性がある。自己燃焼高圧ホットプレスを成功させるためには、粉末成形体が燃焼反応を起こし、温度上昇している内に、タイミング良く加圧することが最も重要である。そこでまず予

Table 1 Some properties of raw materials.

Ti powder	
Particle size:	<45 μm
Purity:	>99.5 %
Impurities:	Fe; <40, Si; <90, Cl; <110 Mn; <20, Mg; <70, N; <110, C; <90, H; <200, O; <3500 [ppm]
C powder	
Ash content:	0.05 %
Sulfur:	0.01 %
Lattice parameter:	La; 51.4, Lc; 71.6, d; 3.44 [Å]
Al ₂ O ₃ powder	
Particle size:	0.1 μm
Purity:	99.99 %
Impurities:	Si; 15, Na; 8, K; 3, Mg; 2, Ca; 2 Cu; 1, Cr; 1 [ppm]

Fig. 1 Metallic mold for high pressure SHS/HP.

- ① Powder compact, ② Ti-C(1:1 mol) mixture, ③ W igniter, ④ Mold(SKD61), ⑤ Mold(SNCM8), ⑥ Carbon sheet for insulation, ⑦ Push rod(SKD61)

備的な試みとして、今回採用した実験条件と同じ条件(成形圧98 MPa)で円柱状の成形体を作り、これに着火して自己燃焼伝播速度を実測した。

結果をFig. 2に示す。Ti-C系の自己燃焼伝播速度は、

既報値とほぼ同等であった。そしてこれに Al_2O_3 を添加すると、添加量が少ない時には、伝播速度が少し上昇したが、その後は添加量の増加と共に、急激に低下した。伝播速度が上昇する原因については良く分からないが、低下の原因については、 Al_2O_3 によって反応系が希釈される効果によるものと考えられた。

Fig. 2 Effect of Al_2O_3 on the propagation rate of Ti-C(1:1 mol) compacts.

3.2 焼結体の硬度

ホットプレス焼結体の緻密化の程度を調査する目的で測定したビッカース硬度をTable 2 にまとめる。硬度の測定は、得られた焼結体の研磨面全体にわたってランダムな場所で行い、平均値、分散および最高値を求めたが、測定値は焼結体の場所によって大きくばらつく傾向が認められた。とくに Al_2O_3 添加系において、添加量の増加につれて、自己燃焼反応の伝播速度が急激に低下する(Fig. 2参照)が、そのような場合に、加

Table 2 Vickers hardness of TiC and TiC- Al_2O_3 ceramics prepared by SHS/HP processing.

Composition	Hardness [GPa]		
	Mean	Dev.	Max.
TiC	18.7	3.9	23.6
TiC- Al_2O_3 (10 wt%)	26.9	3.3	32.7
TiC- Al_2O_3 (20 wt%)	20.2	5.1	25.3

Indentation load: 5 kgf

圧と同時に未反応の原料混合粉末を一部残したまま、自己燃焼反応が途中で停止してしまうことも多く、焼結体全体にわたっての平均的な硬度値を求めることができなかった(表には自己燃焼反応が完了した場合の結果だけを示してある)。高硬度材料として知られるTiC焼結体の硬度測定値としては、23⁶⁾、28~35¹⁰⁾、31.4¹¹⁾ GPa等の報告があるが、本研究で得た値もそれらと遜色のないものであった。特にTiC-10wt% Al_2O_3 では、わずか数秒の加圧処理であったにもかかわらず、最高値で32.7 GPaの高硬度値が得られた。

3.3 焼結体組織の観察

自己燃焼高圧ホットプレスによって得られた焼結体破面のSEM写真を、無加圧品と比較してPhoto. 1 に示す。無加圧品は極めて多孔性であった。一方、TiCの自己燃焼反応は液相の生成を伴う¹²⁾ので、高圧の印加は極めて有効で、短時間のホットプレスにもかかわらず十分に緻密化が進行した。写真中には30 μm 以上にまで成長したTiC粒子が観察され、粒界も直線的であった。これに較べて Al_2O_3 添加ホットプレス品の粒径はずっと小さく、ほぼ数 μm の比較的均一な粒子径分布を有し、また粒界が丸味を帯びていることが特徴であった。

以上のように Ti-Cの自己燃焼反応系に少量の Al_2O_3 を添加してホットプレスすると、小粒子径よりなる高硬度の焼結体を得られることが分かった。そこでXRD, SEM, TEMによって、TiCの焼結に及ぼす Al_2O_3 の役割について考察を加えた。

自己燃焼焼結体の粉末X線分析結果をFig. 3に示す。Ti-C等mol組成物(a)では、生成物はTiC単味となり、 TiO_2 等の酸化生成物は、少なくともX線的には同定できなかった。そしてTiCの回折線強度は Al_2O_3 の添加量の増加と共に著しく減少し(b~d)、同時に Al_2O_3 の回折も弱く認められるものの、回折線強度は、添加した Al_2O_3 の量の割にはずっと低いものであった。このことは添加した Al_2O_3 がTiCと反応して非晶質相を形成していることを示唆すると考えられる。

Photo. 2(a)にTiC-10 wt% Al_2O_3 焼結体の研磨面の反射電子像を示す。この焼結体は、白っぽく見えるTiC粒子が灰色の粒界相に取り囲まれた組織をしていることが分かる。この粒界相は、同図(b)に示すようにAlを含有していた。そしてEDXによるAl元素の分析結果では、0.2~2.0 wt% (粒子部)、22~49 wt% (粒界相部)と、粒界部のAl含有量が極めて多く、しかも粒界

Photo. 1 Fracture surfaces of TiC ceramics prepared by SHS.

(a) pressure less SHS

(b) SHS under 1 GPa

(c) SHS under 1 GPa with 10 wt% of Al₂O₃

部の測定値にはばらつきの大きいことが特徴であった。このことは Al₂O₃ の添加によって生成する粒界相が、かなり広い組成範囲で Al₂O₃ を固溶（あるいは非晶質化）している可能性を支持している。

また、自己燃焼ホットプレスTiC焼結体をTEM観察すると、粒子内にはたくさんの転位が観察され、ホットプレスの際の外力の作用で、焼結体中に歪みを残留している可能性を示唆していた。そしてこの焼結体の粒界は、Photo. 3(a) に示すように、ほぼ直線的であるが、ホットプレス時の高い外力の影響と考えられるう

Fig. 3 XRD patterns of TiC prepared by SHS.

Al₂O₃ contents of (a)~(d) are 0~10, 20, 30, 40 wt%, respectively.

Photo. 2 SEM photographs of TiC with 10 wt% of Al₂O₃.

(a) reflected electron image

(b) Al image of (a)

ねりも観察された。今回の実験で短時間ホットプレス体であるにもかかわらず、硬度がかなり高く測定され

Photo. 3 TEM photographs of TiC ceramics prepared by SHS/HP processing.

(a) TiC, (b) TiC with 10 wt% of Al_2O_3 , (c) diffraction at the grain boundary in (b)

たのは(Table 2),このような残留歪みの効果かも知れない。一方, Al_2O_3 を添加して, 自己燃焼ホットプレス焼結した試料は, Photo. 3(b) にその特徴を示すように, 粒界相の影響で TiCの粒子形状が滑らかな曲線を呈し(Photo. 1 のSEM写真をも参照), しかも粒界三重重点近傍に, 第2相の析出が観察された。この粒界析出相について電子線回折を行うと, 回折範囲が十分に絞りきれないので周囲の粒子からの回折を含んでしまうが, 同図(c) のように弱いハローが認められ, 粒界第2相が非晶質を含むことも確かめられた。このことはFig. 3に示したX線分析結果において, Al_2O_3 の添加と共に TiCの回折強度が大幅に低下し, 非晶質相の生成を示唆したことで良く一致する。

4 まとめ

Ti-C, および これに Al_2O_3 を添加した粉末混合系を自己燃焼させ, 昇温中にタイミング良く 1 GPaの高圧を印加して, 短時間に高密度化させることを試みた。その結果, Al_2O_3 を少量添加した系において 緻密化が良く進行し, ビッカース硬度の最高値が32.7 GPaの焼結体を得られた。添加した Al_2O_3 の役割は, 自己燃焼生成物のTiCの粒界部に非晶質相を形成し, この粒界相はTiC粒子の過大成長を防ぎながら それらの結合を促進していると考えられた。

なお本研究では, 自己燃焼反応における超高温状態が極めて短時間であるという特徴を利用して, 通常の高圧製金型中でホットプレスすることを試みた。そして金型の耐圧限界に近い1 GPa(10000 atm)を短時間印加したが, カーボンシート1枚の断熱だけで, 実験の期間中を通して金型に不具合や損傷が発生することがないことを確認できた。

謝 辞

本実験の一部にご協力いただきました山田和也, 和田 龍, 両君に感謝します。

文 献

- 1) A.G. Merzhanov: "Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials", VCH Pub. (1990) 1.
- 2) 燃焼合成研究会編: "燃焼合成の化学", ティー・アイ・シー (1992).
- 3) T.P. De Angelis and D.S. Weiss: "Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials", VCH Pub (1990) 144.
- 4) 佐多延博: 月刊機能材料, 8 (1988) 47.
- 5) 宮本欽生: セラミックス, 26 (1991) 227.
- 6) Y. Miyamoto: Am. Ceram. Soc. Bull., 69 (1990) 686.
- 7) 新宮秀夫, 石原慶一: 粉体および粉末冶金, 37 (1990) 670.
深水秀範, 石原慶一, 新宮秀夫: 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 99.
- 8) A. Niller, L. J. Keskes, and T. Kottke: "Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials", VCH Pub. (1990) 309.
- 9) A. P. Hardt and R. W. Holsinger: Combust. Flame, 21 (1973) 91.
- 10) The American Ceramic Society: "Ceramic Source Vol. 1" (1985) 350.
- 11) 日本セラミックス協会編: "セラミックス工学ハンドブック", 技報堂出版 (1989) 2027.
- 12) 宮本欽生: セラミックス, 22 (1987) 489.