自己燃焼高圧ホットプレス法で作製した TiC/SiC 複合焼結体

西田 俊彦^{☆1}, 山田 和也^{☆1}
中野 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, 〒 大津市瀬田横谷.

TiC/SiC Ceramic Composite Prepared by SHS/HP Processing

Toshihiko Nishida^{☆1}, Kazuya Yamada^{☆1}
Hiromi Nakano^{☆2} and Kazuyori Urabe^{☆2}

^{☆1} Department of Materials, 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 August 31, 1993

Mixtures of Ti-C and Si-C powders respectively equimolar were mixed in various ratios. The final mixture was molded by using a pressure-resistant metallic mold whose inner wall was covered with a carbon felt for insulation. The molded mixture, once set in the mold, was ignited by a tungsten heater and, then, instantaneously uniaxially compressed of 1 GPa (SHS/HP processing). SEM and TEM observations were carried out to get insight in the microstructures obtained for the TiC/SiC composites. Two separated phases, namely SiC and TiC, were present in the composites prepared from Ti-C rich mixtures. In these cases, aggregates of SiC grains, often including some large pores, were found surrounded by the bulk polycrystalline TiC body. On the other hand, fine dispersions of TiC and SiC grains were obtained when nearly equimolar mixtures of Ti-C/Si-C were employed. In this latter case, a maximum value of 28 GPa for the Vickers hardness was measured.

1 緒 言

自己燃焼合成 (Self-combustion High-temperature Synthesis; 以下SHS) は, 炭化物, ホウ化物, 窒化物など生成熱の大きい化合物を, その生成熱を利用して原料粉末単体から直接合成する新規プロセスであり, 難焼結性セラミックスの簡便な合成法として注目されている^{1, 2)}. またSHSは 反応速度が極めて速く, 反応熱も大きいので, 余剰の発熱を利用して難焼結性セラミックスの緻密化を促進させる方法としても興味を持

たれている^{3, 4)}. 筆者らは先に, Ti-C系の自己燃焼反応中に短時間・高圧の一軸加圧を行い, TiCを高密度化することを試みた⁵⁾が, 比較的SHS反応がおだやかに進行するTi-C系においてさえ, 燃焼波のフロントは極めて高温になり, 得られたセラミックス中の TiC粒子は50 μm 程度まで粗大化した. すなわちTi-C系の自己燃焼反応は, 熔融したTi融液中への Cの溶解反応によって連鎖的に進行し, 局所的には3000°C以上の高温を伴う液相焼結であるため, 生成するTiC粒子はどう

しても粗大化してしまう。セラミックスのような脆性材料の機械的性質を考慮すると、このような結晶粒子の粗大化は望ましくなく、小粒径の緻密焼結体を調製できるプロセスの開発が必要であろう。

本報では、SHS反応状態を制御する目的で、Ti-C(1:1 mol)系に、反応生成熱が小さく室温付近では連鎖的な反応を継続し難いSi-C(1:1 mol)系を種々の割合で混合した(標準生成熱はTi-Cの184.5 kJ/molに対してSiCは65.3 kJ/molと約1/3である²⁾)。そしてTi-CのSHS状態を抑制しながら、しかもTi-Cの反応熱の助けを借りてSi-CのSHS反応を継続させ、最終的にはTiC/SiC系セラミック複合材料のその場合合成・焼結ができるかどうかを調査した。

2 実験方法

まず市販のTi, Si, Cの高純度試薬をTi-C, Si-Cの等モル組成に秤量後、それぞれを自動入鉢でアルコール湿式混合して乾燥させた。自己燃焼に供する混合粉末の調整は、これら二種類の等モル組成粉末を種々の割合で調合し、上述の手法でもう一度混合した後、乾燥させた。なお各原料試薬の詳細はTable 1にまとめた。

得られた各混合粉末を十分乾燥した後、予備的な試みとして、まず50 MPaの圧力で10[°]-12[°]の円柱に金型成形し、その上端に着火して、自己燃焼波が粉末成形体中を伝播する速度を測定した。

さらにこれとは別に、混合粉末約60 gを内径35[°]mm、高さ50 mmの耐圧製の金属モールド中に充填し、その場で仮成形後、これにタングステンヒータで着火して燃焼させた。そして系がSHS反応で高温保持している間に、一軸方向から短時間の高圧圧縮(1 GPa)を行った。以下この短時間高圧ホットプレスのプロセスをSHS/HP³⁾と略記する。SHS/HPの具体的な手順は前報⁵⁾に詳しく紹介した。

SHS/HPによって得られた焼結体について、構成相のX線分析、ビッカース硬度の測定、TEM, SEMによる組織観察を行い、この混合系のSHS反応の内容に関する考察を加えた。

3 結果と考察

3.1 Ti-C/Si-C混合系の自己燃焼反応の伝播速度

Fig. 1に、各種Ti-C(1:1 mol)/Si-C(1:1 mol)混合粉末の成形体中に生じた、SHS反応の伝播速度を示す。Ti-Cに対するSi-C粉末の混合割合が0.2以上では、混

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]	
Si Powder	
Mean particle size: 2-3 μm	
Purity: 99.9 %	
Oxygen content: 4.4 %	
Impurities: Al; 300, Fe; 200, Ca; 200 [ppm]	
C Powder	
Ash content: 0.05 %	
Sulfur: 0.01%	
Lattice parameter: La; 51.4, Lc; 71.6,	
d; 3.44 [Å]

Fig. 1 Relation of SHS propagation rate and the mixing ratio of Si-C(1:1 mol)/Ti-C(1:1 mol) powder.

合割合が増加するに伴って伝播速度が低下し、Si-C粉末過剰側ではSHS反応が極めて進行し難くなった。これはTi-C系に対するAl₂O₃添加⁵⁾の際に見られたのと

同様の現象で、生成熱の小さいSi-C粉末添加による希釈効果、あるいは組成が変化した効果が現れたものであろう。ただしSi-C混合量20, 40%の時のSHSの伝播速度が、同様の手順で測定したTi-C単味のそれを上回ったが、この原因については良く分らなかった。以上の実験結果を参照しながら、SHS反応が継続している間に効果的なホットプレスが行えるように、加圧のタイミングを調節した。

3.2 複合焼結体の構成相

Fig. 2に、SHS/HP体の代表的な粉末X線回析結果を示す。同定された構成相はTiCとSiCのみで、これ以外の第三相（たとえばチタンシリサイド化合物）は少なくともX線的には明瞭に認められなかった。そしてこの結果は、1000℃程度まで予熱しなければ容易にSHS反応を継続できないと言われているSi-C系が、Ti-Cの反応熱の助けを借りて反応を継続できたことを示すものである。しかしSi-C粉末の混合量を増加した場合でも、SiC生成相からの回折線強度はかなり低く、SHS反応が完了できているかどうかについては、より詳細な調査が必要であらう。このことについては後の組織観察の項で若干の考察を行う。

3.3 複合焼結体の硬度

Fig. 3に 原料混合組成と硬度の関係を示す。測定は、焼結体の任意の場所の無作意の10点について、ビッカ

ース圧子押し込み荷重98 Nで行った。硬度測定値のばらつきは若干大きい場合もあるが、これはSHS反応が均一反応でなく、得られた焼結体の場所により組織の差が生じてしまうと言う欠点のためである。

硬度は 高硬度を有するSiC生成量が増えるにつれて上昇するが、さらにSi-Cの混合割合がTi-Cのそれを越えると減少しはじめた。これは生成熱の小さいSi-Cの添加によってSHS反応が不活発になり、加圧による緻密化効果が有効働かなかったものと考えられる。しかし本研究で採用したSHS/HPの手法では、わずか数秒の加圧操作であったにもかかわらず、かなりの硬度（平均値で30 GPa, 最高値では32.8 GPa）を備えた複合焼結体を調製できることが確認できた。

Fig. 3 Vickers hardness of TiC/SiC Composites prepared by SHS/HP processing.

3.4 複合焼結体組織の観察

Photo. 1に SHS/HPプロセスで得た代表的な焼結体研磨面 および破面のSEM写真（反射電子像）を示す。特性X線分析より、白っぽい粒子が TiC, 黒っぽい粒子がSiCであると判定された。そしてTi-C系配合量の多い時は、TiC粒子の集合体の中にSiCが島状に凝集していた(Photo. 1, a)。SHS反応の発熱によって、まず Ti, Siの融液が生成し、その中にC が溶解しながら化合物生成反応が進行することになるが、Ti配合組成が多い時はTiC結晶相の晶出が優先して、まずTiCの凝集組織を作り、その中にSiCの塊が遅れて晶出すると同時に、その周辺には若干の気孔が残留するようである。しかしTiCマトリックス相においても、Ti-C単味のSHS/HP

Fig. 2 XRD patterns of TiC/SiC composites.

Si-C(1:1 mol)/Ti-C(1:1 mol) ratio of (a)~(c) are 0.2, 0.6, 1.0, 1.2, respectively.

Photo.1 Reflected electron image of TiC/SiC composites prepared by SHS/HP processing. Composition of raw materials (Si-C/Ti-C) are 0.2 (a) and 1.0 (b), respectively.

の場合（粒径 $\approx 50 \mu\text{m}$ ）⁹⁾に較べると、複合系の粒径はずっと小さくなり、SHS反応の発熱が減少した、あるいは組成が変化したことの効果が認められた。

一方、Ti-CとSi-Cの配合比が等しくなるにつれて、Ti-CのSHSによる発熱量がさらに減少するので、液相生成は局所的となり、その結果TiCとSiCの交錯した組織が形成された(Photo. 1, b)。しかしこの複合組織においても、原料粉末の混合状態に較べると構成相の集合が認められている。

Photo. 2は、SHS/HPプロセスによって作製したSiC/TiC複合焼結体(Photo. 1と同じ試料)のTEM組織写真を示す。焼結体組織中には、短時間高圧加圧の影響で複雑に折れ曲がった粒界が観察される(Photo. 2, a)が、部分的には液相から生成したと考えられるきれいな粒

Photo. 2 TEM photographs of a TiC/SiC composite. (Same sample shown in Photo. 1, b.)

- (a) corrugated grain and grain boundary under the high-pressure sintering
- (b) Tidily shaped boundary may created from a liquid-phase reaction
- (c) C phase observed in the composite

界(Photo. 2, b)の成長も認められ, また SiC粒子の周辺には未反応のCが, SHSの際の高温でいくぶんグラファイト化しながら, 残留していることも確かめられた(Photo. 2, c). この原因としてTiCの非化学量論相⁶⁾の生成(TiC_{1-x} 等の生成によって余分のCが残留してしまうこと)も考えられるが, TEMではかなり多くの残留Cが観察がされ, しかもその分布はSiC相の周辺に局在しているようにであった. TiC生成相のX線分析結果(3.2項)に関して, 原料配合組成の割には生成したSiCからの回折が弱かったことを先に述べたが, 本プロセスにおけるSiC相のSHS反応は必ずしも完全に完了していないことを示唆するものかも知れない. ただしTEM観察によっても, 未反応Si相は確認されなかった.

Photo. 3には 複合焼結体破面のSEM写真を示した. TiC粒子は約10 μm , SiC粒子はそれよりもかなり小さく, お互いに凝集組織を形成していることが確認された. また TiC粒子はほぼ粒界に沿って破壊しており, しかも個々の粒子表面は丸く滑らかな割れ方をしていることから, Photo. 2, b)に示した液相から生成したきれいな粒界がき裂の進展経路になっているのではなく, 未反応相等の残留する粒界の破壊が優先しているものと考えられる. また本プロセスがかなりの急熱・急冷を伴うことから, 主に粒界近傍に多量の残留歪を蓄えていることも予想されよう.

以上の結果を総合すると, 原料配合組成を工夫してSHS反応を制御しながら, 組織の細かいTiC/SiC複合焼結体を緻密化させると言う所期の試みは, 一応達成されたが, 得られた焼結体の複合組織をより完成させるためへのプロセスの改良が必要なこと, および本プロセスで得た焼結体の詳細なキャラクタリゼーションを

Photo. 3 Fracture surface of a TiC/SiC composite.
(Same sample shown in Photo. 1, b)

さらに進める上での問題点が, 明かとなったと考えている.

4 まとめ

活発な自己燃焼が期待できる Ti-C(1:1 mol)混合系に, 常温付近では自己燃焼させ難い Si-C(1:1 mol)混合粉末を種々の割合で配合し, 自己燃焼反応を制御しながら短時間の加圧を行って, TiCとSiCの複合焼結材料を作製した. その結果Ti-C/Si-Cが1:1 mol配合付近で, 比較的微細な交錯組織を有する複合焼結体が調整でき, 平均ビッカース硬度は30 GPaにまで上昇した.

セラミックス系複合焼結体の種々の性質は, 組織依存性が大きいと考えられている. 確かに自己燃焼に伴う高温発生中に高圧を適用すると, 短時間の緻密化が可能となるが, これに焼結体組織制御の技術を導入し, より完成された複合化プロセスへと改良する必要がある. 本論文では, 生成熱の小さい系を混入することによって自己燃焼伝播状態を抑制し, 組織を微細化できる可能性を示した. しかし一方, 焼結体組織観察結果では, 得られた複合セラミックスが, 粉末冶金的手法による組織のレベルにまだ達していないこと, すなわち粒界構造が完全に安定化されておらず, しかも局所的に未反応原料が残留している可能性があることなど, 今後の改良に待たねばならない点も指摘された.

謝 辞

電子顕微鏡観察用の試料作製に御協力戴きました龍谷大学・理工学部の山本陽一君に感謝致します.

文 献

- 1) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, Dokl. Chem. (Eng. Transl.) 204(2) (1972) 429.
- 2) 燃焼合成研究会編: "燃焼合成の化学", ティー・アイ・シー出版 (1992).
- 3) T. P. DeAngelis and D. S. Weiss: "Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials", VCH Publ. Inc. (1990) 144.
- 4) Y. Miyamoto, K. Tanihata, Y. Matuzaki and X. Ma: Proc. 35th Jpn. Congr. Mater. Res., Soc. Mater. Sci. Publ. (1992) 1.
- 5) 西田俊彦, 宮崎尚子, 斉藤裕美, 浦部和順: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 24.
- 6) Mater. Inform. Soc: "Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed.", ASM. Publ. (1987) 888.