Si, Ti 混合粉末の窒素ガス下における高温反応プロセス

宇野 正信^{☆1}, 津田 大^{☆2}, 間瀬 博^{☆3}, 森井 賢二^{☆2}^{☆1} 大阪府立大学大学院工学研究科, 〒593 堺市学園町1-1. ^{☆2} 大阪府立大学工学部, 〒593 堺市学園町1-1.^{☆3} 大阪府立大学工学部先端科学研究所, 〒593 堺市学園町High-Temperature Reaction Process of Si-Ti Powder Mixtures
under a Nitrogen GasMasanobu Uno^{☆1}, Hiroshi Tsuda^{☆2}, Hiroshi Mabuchi^{☆3} and Kenji Morii^{☆2}^{☆1} Graduate School, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 593. ^{☆2} Department of Metallurgy and Materials Science, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 593. ^{☆3} Department of Metallurgy and Materials Science Osaka Prefecture University, and Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University, Gakuen-cho, Sakai 593.

Received December 4, 1995

SYNOPSIS

In this work, high-temperature reaction process with gaseous nitrogen led Si and Ti powders, Si and titanium silicide powders or titanium silicide powders to two phase ceramic composites consisting of Si₃N₄ (α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄) and TiN. The results of X-ray diffraction analysis showed there are remarkable differences in the ratio of α -Si₃N₄/ β -Si₃N₄ between the specimen used elemental powders and that used intermetallic powders. That is mainly caused by a difference in the starting temperature and reactivity of silicon nitridation. Thus, it is promising for synthesis of Si₃N₄-TiN composite powders to use intermetallic powders.

KEY WORDS

silicon nitride, titanium nitride, titanium silicide, Si₃N₄-TiN composite, Si-Ti-N system, high-temperature reaction, ratio of α -Si₃N₄/ β -Si₃N₄

1 緒 言

窒化珪素セラミックス(Si₃N₄)は、耐熱、耐摩耗性をはじめ種々の特性に優れており、近年エンジン部品などの高温構造用材料として一部実用化されている¹⁾。一方、特性改善を目的としたSi₃N₄基複合材料が多数開発されている。そのひとつに、電気抵抗を低下させ放電加工性を付与するために、電気抵抗率が窒化物の中でZrNについて小さいTiN粒子を分散させたSi₃N₄基複合材料がある¹⁻⁸⁾。一般にこれらのセラミックス/セラミックス複合材料は、セラミックスの混合粉末などを、HIPあるいはホットプレスすることにより作製される。

著者らはこれまで燃焼反応法などの方法を用いて、粉末(元素あるいは化合物)どうしの反応を積極的に利用

し、複合材料を in-situ (その場) かつ安価に作製してきた⁹⁻¹³⁾。本研究ではホットプレス装置を用いて雰囲気窒素ガスを利用し、セラミックス (Si₃N₄およびTiN) の合成とその複合材料の作製をin-situで行うことを目的とした。

本実験では、まずSi₃N₄とTiNの複合材料を得る最も単純な方法として、Si+Ti元素混合粉末を窒素ガス下で高温反応させることを試みた。すなわち、次式によって合成できるかどうか検討した。

Si, TiおよびNの要素となる元素どうしの反応については、例えば次式のように反応することが明らかにされている¹⁴⁾。

しかし、Si-Ti-N三元系の反応に関しては、その反応過程ならびに反応生成物について必ずしも明らかでない。特に、(4)および(5)式のようにTi-Si系の金属間化合物が形成される場合、(1)式が起こるにはこれらTi-Si系金属間化合物の分解反応が関係することになる。そこで本実験では、化合物粉末(Ti₅Si₃およびTiSi₂)を用いることによってSi₃N₄およびTiNが合成できるかどうか調べた。また、これらの反応過程についても検討した結果を述べることにする。

2 実験方法

原料粉末として、通常市販のSi粉末(純度99.9%, 200mesh), Ti粉末(純度99.5%, 350mesh)およびTi-Si系金属間化合物粉末(Ti₅Si₃およびTiSi₂, 300mesh)を用いた。化合物粉末は、市販のスポンジTi(純度99.7%以上)とSi板(純度99.99%以上)をAr雰囲気中でアーク溶解し、得られたインゴットを粉砕することによって作製した。これらの粉末を Table 1に示す組成に秤量し、乳鉢で600s混合した後、ホットプレス装置(中外炉工業社製)のグラファイト炉を用い、昇温速度0.5K/sで加熱・高温反応させた。雰囲気には1.5気圧の窒素ガスを使用

Table 1 Compositions of specimens used.

powder	Ti (at.%)	Si ₃ N ₄ : TiN
Si+Ti	25	1 : 1
Ti ₅ Si ₃ +Si	25	1 : 1
TiSi ₂ +Si	25	1 : 1
Ti ₅ Si ₃	62.5	5 : 1

し、反応過程を調べるために種々の温度(1273-2073K)ならびに保持時間(0-7.2ks)で試料を作製した。得られた試料は再び粉末(300mesh以下)にして、X線回折(CuKα)により生成物を同定した。また、Si₃N₄(α-Si₃N₄およびβ-Si₃N₄)についてはα相の割合を次式によってを求めた¹⁵⁾。

$$\alpha \text{ 率} = \frac{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210)}{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210) + I_{\beta}(101) + I_{\beta}(210)} \times 100(\%) \quad \dots\dots(6)$$

ここで、I_αおよびI_βは各回折面で測定した回折強度である。

3 実験結果

Fig.1は、Si+Ti元素混合粉末を2073K, 1.8ks保持および1773K, 7.2ks保持して得られた試料のX線回折図形を示す。いずれもSiおよびTiがすべて反応しており、ほぼ同量(モル比)のSi₃N₄とTiNが合成されている。つぎに、Fig.2にTi₅Si₃+SiおよびTiSi₂+Si混合粉末をいずれも1773K, 7.2ks保持して得られた試料のX線回折図形を示す。このように化合物粉末を使用した場合も粉末のすべてが反応し、ほぼ同量のSi₃N₄とTiNのみ合成されている。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Si+Ti mixed powder at 2073k for 1.8ks and Si+Ti mixed powder reacted at 1773K for 7.2ks in N₂ gas.

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ti₅Si₃+Si and TiSi₂+Si mixed powders reacted at 1773K for 7.2ks in N₂ gas.

Figs.1および2から, 生成した Si_3N_4 は α - Si_3N_4 と β - Si_3N_4 の二種類存在したが, それぞれ生成する量は使用した粉末の種類および熱処理条件によって異なる傾向がみられた. そこで, α 相が占める割合(%)を(6)式により求め, Table 2 に示した. 表にみられるように, 生成する α 相の割合は粉末の種類によって著しく異なるのが特徴であり, 化合物粉末を用いた場合に α 相の割合が大きく増大した. 一般に, α - Si_3N_4 と β - Si_3N_4 の生成条件は, 反応温度によって区別され, 低温型と呼ばれる α - Si_3N_4 は反応温度を低下させることによって増加させることが実際に行われている¹⁶⁾. 本実験においても, Si+Ti元素混合粉末を使用した試料の結果では, 低温(1773K)で熱処理したものが高温(2073K)より α 相の割合が高くなっている. しかし, 元素粉末を使用した試料は, 化合物粉末を使用した場合と比較して, α 相の割合は極めて小さい値であった. 以上については, 反応過程と合わせて考察でさらに検討して述べることにする.

Table 2 Ratio of the α - Si_3N_4 .

Powder	Treatment	α (%)
Si+Ti	2073K, 1.8ks	22
Si+Ti	1773K, 7.2ks	31
Ti ₅ Si ₃ +Si	1773K 7.2ks	80
TiSi ₂ +Si	1773K 7.2ks	>90

ここで, 本実験で得られた Si_3N_4 とTiNの結晶学的特徴について, X線回折図形から解析した結果をTable 3に示しておく. α - Si_3N_4 はPearsonの著書¹⁷⁾によれば二種類の空間群(P31cとP $\bar{3}$ 1c)で表される結晶構造が存在するが, 格子定数を測定した結果, 前者の結晶構造(P31c)として記載されているASTMカード¹⁸⁾の値とよく一致した. β - Si_3N_4 についてもPearsonの著書から二種類の空間群(P6 $\bar{3}$ /mとP6 $\bar{3}$)で表される結晶構造が知られている. このうち, 前者は以前から報告されている結晶構造であるが, その後, 後者の対称中心が存在しない結晶構造(P6 $\bar{3}$)であることが指摘されている¹⁹⁾. 本実験で測定した格子定数は, 後者の結晶構造としてPearsonの著書に記載されている値とよく一致した. 一方, TiNについては従来通りの結晶構造(cF8, Fm $\bar{3}$ m)であったが, 格子

定数は $0.4239\text{nm}^{17)}$ とほぼ同程度であり, 化学量論組成に近いものが合成されている.

Table 3 Crystal structure and lattice parameters of Si_3N_4 and TiN obtained.

Compound	Pearson symbol	Space group	Lattice parameter (nm)
α - Si_3N_4	hP28	P31c	$a=0.7758$ $c=0.5623$
β - Si_3N_4	hP14	P6 $\bar{3}$	$a=0.7595$ $c=0.2902$
TiN	cF8	Fm $\bar{3}$ m	0.4238-0.4241

4 考 察

Fig.3は, Si+Ti元素混合粉末を1273-1773Kの各温度まで昇温した後, 保持せずそのまま冷却した試料のX線回折図形を示す. 1273KですでにTiの窒化(TiNおよびTi₂Nの生成)が開始しており, 1673Kでほぼすべて窒化されてTiNになっている. 一方, SiはTiの窒化が完了した後, 1773Kで窒化(Si_3N_4 の生成)が開始した. このように, TiとSiは全く別々に窒化されることがわかった.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Si+Ti mixed powder heated at 1273-1773K for in N₂ gas.

次に、Fig.4はTi₅Si₃粉末を1273-1773Kの各温度まで昇温して冷却した試料のX線回折図形を示す。ここでは、1473KからTiの窒化(TiNの生成)が開始した。この場合は、Ti₅Si₃の分解をとまっており、このため分解したSi、あるいはこのSiが分解したTiと反応して形成したTiSi₂が存在している。また、分解したSiは1673Kですでに窒化(Si₃N₄の生成)が完了しており、元素混合粉末の場合と比較して著しく窒化されやすいことが指摘できる。さらに、Si₃N₄は α -Si₃N₄のみが生成している。

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Ti₅Si₃ powder heated at 1273-1773K in N₂ gas.

以上述べた反応過程を模式図で表すとFig.5のようになる。Si+Ti元素混合粉末の場合、緒言で述べたように、熱力学的データ((2)-(5)式の生成エネルギー)からTi-Si系の金属間化合物は、容易に形成されることが予想される。しかし、本実験のように窒素ガス下では、模式図でも表したように、まずTiが窒化され、その後Siが窒化されることが明らかとなった。したがって、このような反応過程では、Ti-Si系金属間化合物は全く形成されないことになる。このように、SiおよびTiがそれぞれ起こる窒化反応のみに支配され、反応生成物もSi₃N₄とTiNの複合体は全く形成されず、両者の複合粉末が合成されると考えられる。

一方、化合物(Ti₅Si₃)粉末の場合、窒素ガス下では化合物が比較的容易に分解し得ることがわかった(模式図の1473K)。さらに、分解・遊離したSiは、元素粉末状のSiより窒化されやすいことが実験結果から明らかである(模式図の1673K)。このように、化合物粉末を用いた試料では、より低温で窒化(Si₃N₄の生成)されるために α 相の割合が著しく増大したのであろう。また、化合物粉末が分解して遊離したTiも当然窒化されるわけであるが、Siの窒化(Si₃N₄の生成)と同時に起こる可能性がある。本実験では現在のところこれらの複合体が形成されるかどうか確認していないが、今後の検討課題と言える。

5 結 言

・ Si+Ti元素混合粉末およびTi-Si系化合物粉末を窒素ガス下で高温反応させることにより、Si₃N₄-TiN複合粉末が合成された。

Fig.5 Model of reaction.

・上記二種類の粉末で反応過程が大きく異なる。特にSiの窒化開始温度が異なる。このため、化合物粉末を用いた場合、 α -Si₃N₄の割合が著しく増大した。

・これら複合粉末の合成と同時にホットプレスすることにより、Si₃N₄-TiN複合材がin-situで作製可能と考えられる。

文 献

- 1) 日本学術振興会：先進セラミックス，日刊工業新聞社，(1994) 238.
- 2) 上條栄治，本多正明，樋口松夫，竹内久雄，谷村 毅：住友電気，125号(1984) 178.
- 3) 佐藤 裕，P.A.Walls，浅田修司，植木正憲：窒化珪素セラミックス2，内田老鶴圃，(1990) 117.
- 4) 平井敏雄，後藤 孝：窒化珪素セラミックス2，内田老鶴圃，(1990) 147.
- 5) T.Hirai, S.Hayashi : J.Mater.Sci., 17 [5] (1982) 1320.
- 6) T.Hirai, S.Hayashi : J.Mater.Sci., 18 (1983) 3259.
- 7) 安富義幸，祖父江昌久，三吉忠彦：窒化珪素セラミックス2，内田老鶴圃，(1990) 181.
- 8) 安富義幸，祖父江昌久，久保 裕：セラミックス論文誌，97 [7] (1989) 721.
- 9) H.Mabuchi, H.Tsuda, E.Sukedai and Y.Nakayama : J.Mater.Res., 7 (1992) 894.
- 10) H.Mabuchi, K.Harada, H.Tsuda and Y.Nakayama : International ISIJ, 31 (1991) 1272.
- 11) 間瀬 博，泰山正則，中山 豊：粉体および粉末冶金，37 (1990) 1004.
- 12) 間瀬 博，津田 大，中山 豊：粉体および粉末冶金，39 (1992) 468.
- 13) 津田 大，間瀬 博，中山 豊：粉体および粉末冶金，42 (1995) 948.
- 14) Colin A.Smithells : Metals Reference Book, Butterworths.(1976).
- 15) 鈴木和夫，菅野善則：窯業，92 (1984) 101.
- 16) 志儀忠輔，倉成洋三：工業レアメタル，73 (1980) 72.
- 17) P.Villars and L.D.Calvert : Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol.3 (1985).
- 18) X-ray Powder Data File, American Society for Testing Materials (1960).
- 19) R.Grün : Acta Cryst., B35 (1979) 800.