反応性ガス圧燃焼合成による高密度複合材料の作成[†]

山 田

修*

Fabrication of Fully Dense Composite Materials by SHS Under Pressurized Reactive-Gas Atmosphere

by

Osamu YAMADA*

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), also called as combustion synthesis, has advantages such as energy efficiency, simplicity, high reaction temperature and productivity.

The TiAl-based composite materials containing TiB₂ and Ti₂AlN were combustion-synthesised within few seconds from the mixed reactants of Ti+(0.7~0.95)Al+(0.05~0.50)B under nitrogen gas atmosphere of 30~100 atm. The combustion temperature exceeded the melting points of TiAl and Ti₂AlN, and hence most parts of the composite was fused due to high reaction heat. The molten product was isostatically pressed by surrounding nitrogen gas. The products solidified were fully dense without cracks, which consist of homogeneous grains of ~10 μm due to rapid cooling after the SHS reaction. The use of pressurized reactive gas such as nitrogen was found to be very effective for simultaneous synthesis and consolidation of nitride ceramics-dispersed TiAl intermetallic compound.

Key words: Combustion synthesis (SHS), Pressurized reactive gas, Densification, Intermetallic compound, Ceramics

1 はじめに

燃焼合成 (SHS) は元素結合時に放出される大量の化学反応熱を有効に利用するため、通常行われる外部加熱が本合成法では全く必要でなく、秒単位で高速合成されるため、その高い経済性や生産性、簡便性に加えて、高い反応温度や均一な温度分布、スケールアップの容易さ等の多くの利点を有する化合物合成法の一つである。この燃焼合成法は、原理的には単純であるがゆえに適用範囲も広く、現在まで多くの化合物粉末や複合体等が合成されてきた^{1)~11)}。

また圧力技術と組合わせて、合成と同時に焼結まで完了するさまざまなプロセスも開発され、改良が加えられてきた^{12)~17)}。基本的な反応機構の解析と共に、さらに簡便で広範なプロセス開発も重要となっている¹⁸⁾。

今回、化合物の合成と同時にち密化を達成し、最終製品形状まで加工するための必要条件を洗い出し、それらを組合わせて得た概念に基づいて、燃焼合成実験を行った。比強度の大きいことから構造材料として有望視されている TiAl 金属間化合物を中心として、その機械的特性や耐酸化特性を向上させる目的で非酸化物セラミックスを分散した複合系を対象物質として選択した。

2 ち密化の問題点

燃焼合成と同時にち密化を達成するための問題点の

一つとして、反応前後で系の体積が大きく変わることが挙げられる。Fig. 1 に示されるように、たとえば完全にち密化させた元素混合圧粉体 (反応物) を燃焼合成した場合でも、生成物は数 % から数十 % の本質的な体積収縮を伴う (ただし、気体を一原料として燃焼合成した窒化物セラミックス等は除く)。この体積収縮分だけ試料が追隨して収縮すれば、ち密な生成物が得られる。しかし現実には、反応前後の試料寸法はほとんど変わらないため、試料内部に体積収縮分だけ

Fig. 1. Intrinsic volume change before and after SHS.

[†] 原稿受理 平成 5 年 6 月 22 日 Received June 22, 1993

* 正 会 員 大阪産業大学教養部物理 〒574 大東市中垣内, College of General Education, Osaka Indust. Univ., Nakagaito, Daito, 574

Fig. 2. Various applications of pressurizing technology for combustion synthesis process.

空孔が生ずる。さらに通常の元素混合圧粉体は、完全なち密化が困難であり、すでに 10%~50% 程度の空孔を有するため、燃焼合成後の生成物はさらに大きな空孔率を示す。例えば反応物の充填率を 70%，体積収縮率を 20% とした場合、生成物の相対密度は 56% と計算され約半分近くの空孔を含む、いわゆるポーラスな物体しか得られない。

燃焼合成中に外部から圧力を付加してち密化するのが最も効果的であると考えられるが、圧力印加方法や圧力の大きさ、印加のタイミング、収縮速度に対する圧力の追従性等を考慮しなければならない。Fig. 2 には代表的な圧力印加方法である一軸加圧と等方加圧を示す。一軸加圧は比較的経済的であるが、試料形状に制約がある。また長尺試料で上部一端から着火した場合、燃焼合成時間が長くなるため上下方向の温度勾配が大きくなり、圧力印加タイミングの最適値が求めにくい。気体による等方加圧は形状の制約が少なく、燃焼面の進行に伴って生成物を順次加圧するため、印加のタイミングや圧力の追従性の点で好都合である。この中でガラスあるいは金属カプセルを用いる場合は、燃焼合成中に発生するガスを系外に放出できずち密化を阻害することがある。以上のことから、生成物の一部あるいは全体が溶融して等方加圧条件を満たす場合には、カプセルフリーの等方加圧が最も簡便であり、不純物ガスの放出も容易となって、ち密化に効果的であると考えられる (Fig. 2(c) 参照)。

3 基本概念

Fig. 3 には、燃焼合成法による化合物合成に加えてち密化と成形加工を同時に達成するために必要と考えられる概念を示している。

3・1 化合物合成と相状態

ここでは対象物質を高熔点セラミックス、金属間化合物あるいはそれらの複合体として、燃焼合成における燃焼温度と生成物の相履歴を考えた場合、以下のいずれかに分類される。すなわち生成物は固相 (燃焼温

Fig. 3. Schematic representation of the concept for the accomplishment of simultaneous combustion synthesis and densification.

度<化合物の融点)あるいは固液相 (燃焼温度=化合物の融点)か液相 (燃焼温度>化合物の融点)を経て凝固相となる。この反応直後の相状態 (固相か液相) は、後述する成形加工と密接な関係にある。一般的に金属や合金は固相での粉末冶金から固液相での半凝固加工および液相での casting 等、相状態を比較的簡単に換えることによってさまざまな成形方法を用いることができる。一方、高熔点化合物はその粉末を合成し、成形後焼結するのが一般的である。もし高熔点セラミックスや金属間化合物溶融体が作成できるならば (すなわち固液相か液相の出現)、焼結以外のさまざまな成形加工方法が適用できるようになると考えられる。

3・2 ち密化条件

ち密化の基本は、試料内部の気孔をいかにして除去するかであると考えられる。外部から加圧して試料内部の気孔を押し潰そうとした場合、閉気孔内ガス圧と外圧が釣り合う所まで気孔体積は収縮するが、完全に消滅させることは不可能である。焼結の場合、この気孔内ガスを拡散によって系外に放出させてち密化しているが比較的時間がかかるため、燃焼合成のような短時間反応の場合にはあまり期待できない。そこで気孔内ガス除去の方法として、系外に放出させるのではなく、生成物に反応吸収させることとした。すなわち、反応性雰囲気中で燃焼合成を行い、気孔内に残留する同ガスを合成した生成物と反応させ、生成物内に吸収させることによって、気孔内をほぼ真空状態まで減圧することが可能であると考えられる。

また燃焼合成は比較的容易に高温化できる方法であるが、その中でも特に原料の一つとして気体元素を用いた場合は固体元素に比べて燃焼温度が高くなる傾向にあり、化合物溶融体を作成しやすくなる。例えば、固体-固体元素の TiC の燃焼温度は融点と等しい 3290K であるのに対して、固体-気体元素の TiN の場合は完全に反応したとして 4677K と高く、TiN の融点 (3523K) を越えている。このようにして生成物が

Fig. 4. Diagram of the pass by which the simultaneous combustion synthesis and self-densification take place.

溶融した場合、さらに高圧ガス雰囲気下であれば、試料全体がカプセルフリーの等方加圧を受けち密化されることになる。これ以外にも高圧ガスの使用は、元素や化合物の沸点上昇という副次的な効果も発揮する。

3・3 成形加工

セラミックスや金属間化合物の半凝固加工や鋳造を行うためには、高温化技術が必要となる。前述の気体元素を用いた燃焼合成では、反応温度が化合物の融点以上となって液相が出現し、焼結以外の成形加工方法の適用が期待できる。

以上の結果、化合物合成に加えてち密化と成形加工を同時に達成するためには、生成物の溶融化、気孔内ガスの反応吸収、外部からの等方加圧が最低必要3条件であり、このために「高圧反応性ガス」を用いるということになる。この高圧反応性ガスを用いた燃焼合成によれば、Fig. 4に示されるような経路を通して高密度溶融凝固体ないしは成形加工体が秒単位で得られると推定される。この考えに基づいて実験を行い、これらの基本概念の妥当性を検証した。

4 実験方法

出発原料としてTi粉末（平均粒径30 μ m、純度99.5%）、Al粉末（平均粒径2 μ m、純度99.9%）、B粉末（粒径<2 μ m、純度99%）を用い、種々の組成比で乾式混合した。各混合粉末を金型成形した後、冷間静水圧縮（CIP）した円柱状試料をFig. 5に示される高圧反応容器（株式会社AKIKO製）内にセットした。高圧反応性ガスとしては、窒化物セラミックスの構成元素である窒素ガス（純度99.99%以上）を選択した。高圧反応容器内の真空脱気を行い、ガスを導入して30～100気圧まで昇圧した後、カーボンヒーターに数秒間通電して試料上部一端を強熱し、反応を励起した。反応温度の測定は、赤外放射温度計（株式会社チノ製）を用いて非接触で行った。得られた生成物はX線回折による相同定と、熱分解法による含有窒素量の測定を行った後、反応式を決定した。固体元素の含有率は混

Fig. 5. Schematic diagram of high-pressure reaction apparatus used for the combustion synthesis under the pressurized reactive gas atmosphere.

合時に決定できるが、気体元素の反応量は制御できないためである。また走査型電子顕微鏡による微細構造観察と元素分布を調べて、定性的な反応機構を検討した。

5 実験結果

5・1 Ti-Al-B系

生成物の一部分以上が溶融する反応系を選択するため、 $Ti + (1.0 \sim 0)Al + (0 \sim 2.0)B = (1.0 \sim 0)TiAl + (0 \sim 1.0)TiB_2$ の反応式に従って、TiAl-TiB₂を端成分とする複合体の断熱燃焼温度 T_{ad} を熱力学計算より求めた。その計算結果をTable Iに示す。つぎにさまざまな混合比で、50気圧Ar雰囲気下で燃焼合成した各試料の外観形状をFig. 6に示す。Ti+Al=TiAlの場合は、固相TiAlが生成する温度域であるが、実際には着火せずしたがって燃焼合成反応は進行しなかった。その他の混合比領域においては燃焼合成が進行し、計算から求めた相状態の結果と実験結果は良く一致していた。例えば $Ti + 0.6Al + 0.8B = 0.6TiAl + 0.4TiB_2$ の場合には、固相TiB₂に加えて、合成したTiAlは完全に溶融する温度 ($T_{ad}=2295K$) となっている。事実、Fig. 6(B)に示されるように、生成物は溶融形状を示した。

しかし高密度溶融凝固体を得るためには生成物の溶融化に加えて、気孔内ガスの反応吸収および等方加圧の条件をすべて満たす必要がある。今回は高圧不活性ガス雰囲気下の実験であるため、ち密化に必要な気孔内ガスの反応吸収を充足していない。このため生成物は

Table I. Calculated adiabatic combustion temperatures of Ti-Al-B system.

Reaction : [Ti]+X [Al]+2Y [B]=X [TiAl]+Y [TiB ₂]							
X	Y	Tad (K)	Ti 1933 3591	Al 933 2793	B 2450 3900	TiAl 1733	TiB ₂ 3193 (melting point) (boiling point)
1.0	0	1557	1	1	0	1 (S)	
0.9	0.1	1733	1	0.9	0.2	0.9(S)+(L)	0.1(S)
0.8	0.2	1733	1	0.8	0.4	0.8(S)+(L)	0.2(S)
0.7	0.3	1932	1	0.7	0.6	0.7(L)	0.3(S)
0.6	0.4	2295	1	0.6	0.8	0.6(L)	0.4(S)
0.5	0.5	2623	1	0.5	1.0	0.5(L)	0.5(S)
0.4	0.6	2921	1	0.4	1.2	0.4(L)	0.6(S)
0.3	0.7	3191	1	0.3	1.4	0.3(L)	0.7(S)
0.2	0.8	3193	1	0.2	1.6	0.2(L)	0.8(S)+(L)
0.1	0.9	3193	1	0.1	1.8	0.1(L)	0.9(S)+(L)
0	1.0	3193	1	0	2.0		1.0(S)+(L)

(S): Solid phase. (L): Liquid phase.

溶融化していたものの、試料内部に大きな空洞が認められた。

5・2 Ti-Al-N 系

Ti+Al+Z・N₂ の反応式に従って、50 気圧の窒素ガス雰囲気下で燃焼合成した。反応する窒素量 Z は制限できないので、後に生成物を定量分析した。Ti+Al はアルゴン雰囲気下では、燃焼温度が低いいため着火しないが、窒素雰囲気下では燃焼温度が高くなるため反応が連鎖的に進行し、溶融凝固体が得られた。またほぼ完全にち密化しており、気孔等は認められなかった。このことより高圧反応性ガスを用いて、前述した基本概念の3条件をすべて満たした場合には、高密度溶融凝固体の得られることがわかった。粉末 X 線回折による相同定から、Ti₂AlN および TiAl, TiAl₃, TiN の複合体となっており、窒素の定量分析値は 4.18 wt% (10.7 mol%) であった。ち密化は達成されたものの、反応後に急速冷却されるため、取出した試料は2つ以上に割れているか、あるいは割れずに

取出せた場合でも研削中に割れることが多かった。

5・3 Ti-Al-B-N 系

Ti-Al-B 系ではじん性は高いが、ち密化していない試料が得られた。一方、Ti-Al-N 系では高密度溶融凝固体が得られたものの、試料は割れている場合が多かった。そこで燃焼合成後の急冷に対して耐熱衝撃性の高い高密度溶融凝固体を得るために、Ti+(0.9~0.8)Al+(0.2~0.4)B+Z・N₂ の反応式に従って、50~100 気圧の窒素ガス雰囲気下で燃焼合成した。得られた試料はいずれもほぼ完全にち密化しておりポーヤクラック等は認められなかった。例えば、Ti+0.85Al+0.30B+Z・N₂ の燃焼合成より得た生成物の密度は 3.903 Mg/m³ となっており、この値は 0.85TiAl+0.15TiB₂ 複合体の理論密度 3.921 Mg/m³ にはほぼ一致しており、含有窒素量は 2.97 wt% (7.01 mol%) であった。また粉末 X 線回折から、いずれの試料も少量の TiB₂ と Ti₂AlN を含む TiAl 基複合体となっていることがわかった。Fig. 7 に、その代表的な粉末 X

Fig. 6. Appearance of products fabricated by combustion synthesis process under 5 MPa Ar atmosphere.

Fig. 7. X-ray powder diffraction pattern of product synthesized in Ti-Al-B-N system.

Table II. Calculated chemical reactions in Ti-Al-B-N system.

[Ti]+0.80 [Al]+0.40 [B]+0.059 [N ₂] =0.564 [TiAl _{1.21}]+0.20 [TiB ₂]+0.118 [Ti ₂ AlN]
[Ti]+0.85 [Al]+0.30 [B]+0.054 [N ₂] =0.633 [TiAl _{1.37}]+0.15 [TiB ₂]+0.108 [Ti ₂ AlN]
[Ti]+0.90 [Al]+0.20 [B]+0.074 [N ₂] =0.604 [TiAl _{1.25}]+0.10 [TiB ₂]+0.148 [Ti ₂ AlN]

線回折パターンを示す。これらの窒素含有量と相同定の結果から、計算より求めた各反応式を Table II に示す。いずれの場合も金属間化合物は、Al-rich な TiAl_{1+x} になっているのが特徴的である。以上のことから、高压反応性ガスを用いた燃焼合成により、耐熱衝撃性の高い TiAl 基複合材料の高密度溶融凝固体が得られるようになった。

6 考 察

6・1 高压反応性ガスの役割

高压反応性ガスの1つとして、今回選択した窒素ガスは窒化物セラミックス（ここでは Ti_2AlN ）の構成元素として使われた以外に、燃焼温度を上昇させて液相生成物を出現させ、気孔内残留ガスの反応吸収に関与すると共に、等方加圧の圧力媒体として作用した。この結果、化合物合成と密化が同時に達成されることがわかり、基本概念の正当性が実証された。

6・2 B 元素添加の効果

Ti-Al-N 系では密化は達成されたものの、生成物試料は割れる場合が多かった。これは生成物中に含まれる Ti_2AlN 量に関係するものと考えられたので、何らかの窒素反応量の制御方法を検討することにした。Fig. 8 は、B 元素を添加しない系（図中(A)）と、B 元素の添加量を多くしていった時（図中(B)→(D)）の、反応した窒素量と、生成される Ti_2AlN 量の変化を示したものである。B 添加量の増大に従って反応窒素量は減少し、生成される Ti_2AlN 量も減少している。 TiAl に比較して共有結合性が大きく、じん性が低いと考えられる Ti_2AlN セラミックス生成量を、B 添加によりコントロールできる結果、耐熱衝撃性の大きい TiAl 基複合材料が得られるようになったと考えられる。

また Fig. 9 には、B 元素添加による生成物微細構造の変化を示す。B 添加に伴って生成物粒子の微細化が認められた。燃焼温度の測定から、 TiAl および Ti_2AlN は溶融するものの、 TiB_2 は固相で析出する温度範囲であることが判明している。このことから

Fig. 8. Dependence of elemental B content on the reacted nitrogen and Ti_2AlN amounts in the products.

Fig. 9. Difference of the microstructure of the products, which were combustion synthesized under pressurized nitrogen atmosphere from the reactants with and without boron.

Ti-Al-N 系においては、ほぼ完全な溶融状態から冷却中に徐々に核発生し、粒成長するため粒子が粗大化すると考えられる。一方、 Ti-Al-B-N 系では液相中に固相 TiB_2 が析出するため、すでに反応初期段階から TiB_2 核が生ずることになる。すなわち B 添加により核発生が容易となり多数の均一な微細粒が発生して粒成長をおさえることができる結果、微細化が可能になったものと考えられる。

6・3 TiAl の不定比性制御

Table II の反応式に示されるように、 TiAl 金属間化合物はいずれも Al-rich となっていた。この不定比性は機械的性質に大きな影響を及ぼすため、その制御は重要である。例えば式 (1) に示される反応式を検討した結果、この不定比性は反応する窒素量に関係し、生成する Ti_2AlN に起因するものと考えられた。そこで一定の窒素ガス圧下で一定の相対密度を有する元素混合圧粉体を燃焼合成した場合、反応する窒素量は一定になるという仮定の基で、式 (2) に示されるような反応式を予想した。つぎに実験より求めた反応式を式 (3) に示す。実験より求めた反応式と予想した反応式はほぼ等しいことより、反応する窒素量を一定とした

仮定の正しいことが判明した。また式(1)と比較して、出発原料中のAl量を下げることによってほぼ定比のTiAl化合物となり、不定比性を制御できることがわかった。

7 おわりに

高圧窒素ガスを用いた燃焼合成により、セラミックス分散型TiAl基金属間化合物の高密度熔融凝固体を作成することができた。いずれにしても、Fig. 10を見ていただけたら高圧反応性ガスの効果が一目瞭然であろう。同一原料から出発しても、不活性雰囲気での燃焼合成では圧粉体形状の試料しか得られないものの、高圧反応性ガスでは合成と同時にち密化まで完了する。今回、成形加工まで言及しなかったが、燃焼合成後の試料が高温に保持されている間のプレス加工による最終形状付加は、製造工程の大幅な簡略化につながるた

Fig. 10. Effect of pressurized reactive gas on the appearance of the products. The shape of the product fabricated in nitrogen is differed from it in argon, whose reaction is started from the same reactant of $\text{Ti} + 0.9\text{Al} + 0.2\text{B}$.

め、工業的生産に対して期待されるプロセスである。また高圧反応性ガスとして、酸素や空気等の混合ガスを含むさまざまな種類のガスを用いた場合についても検討中である。

(平成5年4月14日 日本材料学会第6回高圧力部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 燃焼合成研究会編, “燃焼合成の化学”, p. 97 (1992) (株)ティー・アイ・シー
- 2) 山田 修, 宮本欽生, 小泉光恵, 粉体および粉末冶金, **33**, 286 (1986).
- 3) O. Yamada, K. Hirao, M. Koizumi and Y. Miyamoto, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1735 (1989).
- 4) J. Zeng, Y. Miyamoto, O. Yamada and M. Koizumi, Proc. 2nd, Int'l. Conf. on HIP, ASM International, 205 (1991).
- 5) O. Yamada, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Mater. Res., **1**, 275 (1986).
- 6) K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, J. Am. Ceram. Soc., **69**, C60 (1986).
- 7) K. Hirao, Y. Miyamoto and M. Koizumi, Adv. Ceram. Mater., **2**, 780 (1987).
- 8) J. Zeng, Y. Miyamoto and O. Yamada, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2197 (1991).
- 9) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, Combust. Sci. and Tech., **10**, 195 (1975).
- 10) J. F. Crider, Ceram. Eng. Sci. Proc., **3**, 519 (1982).
- 11) J. W. McCauley, Ceram. Eng. Sci. Proc., **11**, 1137 (1990).
- 12) 燃焼合成研究会編, “燃焼合成の化学”, p. 131 (1992) (株)ティー・アイ・シー
- 13) Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, J. Am. Ceram. Soc., **67**, 244 (1984).
- 14) Y. Miyamoto, Am. Ceram. Soc. Bull., **69**, 686 (1990).
- 15) 小田原 修, 池内 準, 日本金属学会誌, **45**, 316 (1981).
- 16) 井沢 一, 宮地良行, 山本祐嗣, 犬丸信行, ファインセラミックス, **10**, 110 (1989).
- 17) 新宮秀夫, 石原慶一, 粉体および粉末冶金, **37**, 78 (1990).
- 18) 山田 修, 宮本欽生, 日本金属学会誌, **56**, 938 (1992).