

化学反応熱を利用した炭化ケイ素粉末の衝撃焼結

明石 保*, 澤岡 昭*

チタンと炭素から炭化チタン(TiC)を合成する際に放出される反応熱を利用した炭化ケイ素(SiC)粉末の衝撃圧縮による焼結を行った。反応熱を利用して得たSiC焼結体の微小硬度は28.7GPaにも達し、その焼結体組織には微小クラックはなく均一であったのに対し、反応熱なしで得た焼結体の微小硬度は19.8GPaと低く、その組織には網目状の微小クラックの発生が見られた。TiC合成における強い発熱反応に伴う熱は、衝撃波通過後のち密化したSiC成形体中の強い粒間結合の形成を可能にし、さらに、焼結後の残留歪みを減少させる顕著な効果をもつことが分った。

1. 緒言

衝撃圧縮を利用した粉末の焼結(衝撃焼結)は、常圧法では焼結困難な添加物を含まない炭化ケイ素(SiC)や窒化ケイ素(Si₃N₄)のような非酸化物系セラミック粉末の新しい1つの焼結技術として期待されている。粉末の衝撃圧縮においては、高い圧力とその圧力の急激な立ち上りにより粉末はち密化と同時に活性化される。さらに条件によっては、衝撃圧縮に伴う高温により焼結が起きる。衝撃圧縮過程に起きるこのような粉末の活性化-ち密化-焼結の一連のプロセスは衝撃圧縮のもつ特異性によるものであり、このプロセスは通常の焼結方法では粉末のち密化さえ困難な難焼結性材料粉末の焼結を可能にする有望なプロセスと考えられる。すでに、いくつかの金属やセラミック材料粉末の衝撃焼結が試みられ、多くの興味ある結果が報告されている¹⁻⁶⁾。

しかし、この衝撃焼結技術を難焼結性セラミック粉末の焼結技術の1つとして確立していく上での問題点の1つは、この方法で得られる焼結体中における巨視的及び微視的クラックの発生である^{3, 6)}。このようなクラックの発生原因として、衝撃圧縮後の希薄波の通過による引張り応力の発生や急冷による熱応力の発生が考えられている。焼結体中でのクラックの発生度合は、経験的ではあるが、使用する圧力レベルとの関係が強く、処理圧力が高くなる程回収試料中のクラック

の発生は増加する傾向にある。従って、クラックの発生を減少あるいはなくするには、衝撃焼結に使用する圧力はできるだけ低い方が望ましい。しかし、衝撃焼結の対象となる難焼結性セラミック材料の多くは融点が高く、高温強度の高い材料であり、衝撃圧縮過程で強い粒間結合を形成するには高い温度が必要である。予備加熱のような特殊な加熱方法を採用する場合を除き通常の衝撃圧縮方法では、試料の初期密度を一定とすると、衝撃温度は衝撃圧力と相関関係にあり、高い温度を得るためにはそれに相当した高い圧力が必要となる。このため、通常の衝撃圧縮技術では、強い粒間結合をもつと同時にクラックのない焼結体を得ることは多くの場合難しい。従って、衝撃圧縮によりクラックのない強固な焼結体を得るには、衝撃圧力と温度をある程度まで独立に制御できる技術の確立が必要と考えられる。このような新しい技術の確立により、粉末はち密化に必要な最低限の低い圧力で衝撃圧縮され、そこで発生する熱は強い粒間結合の形成には不充分であるが、この不足分を他の方法で補うことができればクラックのない強固な焼結体を得られる可能性がある。筆者らは、そのような新しい衝撃焼結のプロセスを可能にする方法を探索してきた。ここでは、SiC粉末を対象材料として、上に述べた粒間結合に不足する熱をチタンと炭素からの炭化チタン合成反応に伴う反応熱から供給することを試みたので、その結果について報告する。

2. 実験方法

粉末の衝撃圧縮では微粒より粗粒の方がち密化が容易であるという報告があり⁷⁾、ここではSiCの出発原料として平均粒径10 μ mの粗粒粉末を用いた。この粉末はX線回折の結果 α 相と数%の β 相よりなる粉末であった。この粉末中の主な不純物元素はアルミニウ

昭和63年1月19日

*東芝タンガロイ(株)

〒210 川崎市幸区塚越 1-7

TEL 044-548-8733

**東京工業大学 工業材料研究所

〒227 横浜市緑区長津田町 4259

TEL 045-922-1111

ムとチタンであり各々、0.30, 0.15mass%であった。非酸化系材料の焼結において問題となる酸素含有量は放射化分析の結果、 $1.0 \pm 0.5\text{mass}\%$ であった。また、このSiC粉末中の遊離炭素量は0.08mass%であった。この粉末を相対密度60%となるように直径12mm、高さ2.0mmに成形した。相対密度60%のSiC成形体の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図1に示す。この成形の段階で粒径は約1/2に減少したことが分る。このSiC成形体を次に述べる発熱反応成分の混合物よりなる2つの成形体の間にはさみ、衝撃圧縮処理用のカプセルに充填した。ここでは、発熱反応物質として、化学量論比の炭化チタン(TiC)が生成するチタンと炭素の、モル比1:1の混合物を用いた。使用したチタンと炭素粉末の平均粒径は各々 $10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ であった。このチタンと炭素からなる混合粉末(以下Ti/Cと略す)から相対密度約60%直径12mm、高さ1.5mmの2つの成形体を作成した。図2(b)に示す衝撃圧縮処理用のカプセルの試料室の大きさは直径12mm、高さ5.0mmであり、この試料室に上で述べたTi/C-SiC-Ti/C三層構造をもつ試料を充填し衝撃処理した。本実験の予備実験として、試料室に相対密度60%のTi/C成形体を充填し、3つの異なる条件での衝撃圧縮を行った。また、比較実験として、SiC成形体の上下にTi/Cの成形体のない、相対密度60%のSiC成形体のみよりなる試料をTi/C層のある場合と同じ条件で衝撃処理した。

図2は本実験に用いた平面衝撃圧縮装置(a)とステンレス製カプセル(b)を示す。(a)に示す装置はマウス・ト

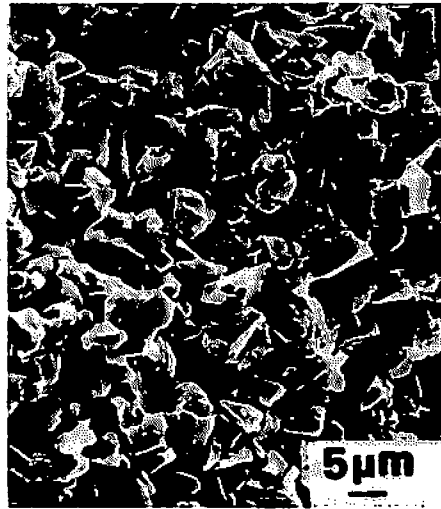


Fig. 1 SiC green compact with an initial density of 60%.

ラップ型と呼ばれる平面衝撃波発生装置と処理後のカプセルの回収を容易にするためのモーメント・トラップと呼ばれる部分よりなっている。この衝撃処理装置の直線及び平面衝撃波発生装置には爆速 7.2km/s のデータシートC-2(デュボン社、厚さ2mm)、また、主爆薬として同じくデータシートC-6(厚さ6mm)を使用した。ここでは厚さ4.3mmの鉄製飛翔板を用い、これをカプセルに所定速度で衝突させ、試料を衝撃圧縮した。予備実験としてのTi/C成形体の衝撃処理は飛翔板速度1.1, 1.6, 2.1 km/sで行い、また、発熱反応

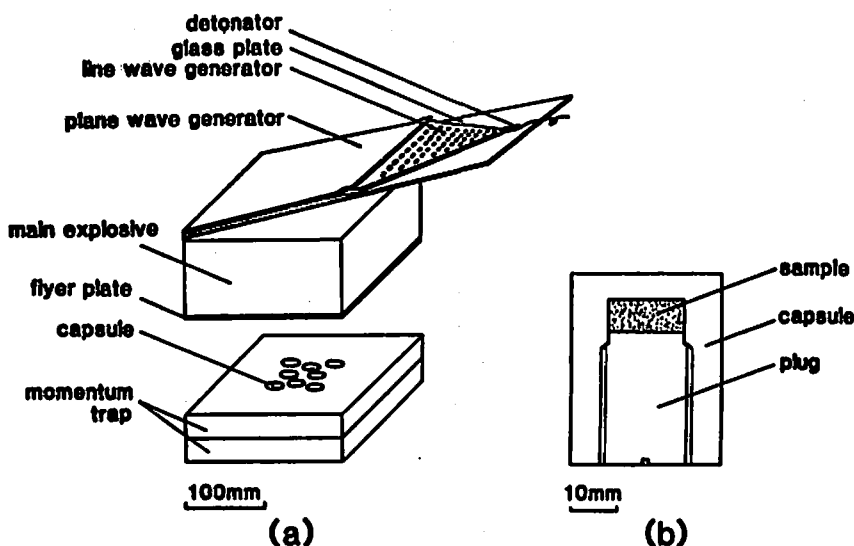


Fig. 2 Arrangement for dynamic compaction : (a) plane wave generator and momentum trap recovery system ; (b) stainless steel capsule

層 Ti/C のありとなしの場合の SiC 成形体の衝撃処理は飛翔板速度 1.6 km/s で行った。

衝撃処理後の試料はステンレス製カプセルを施削加工し、回収した。回収した SiC 焼結体の嵩密度はアルキメデス法により測定した。ビッカース微小硬度は試料の鏡面研磨した面を用いて荷重 0.49 N, 保持時間 15 秒の条件で測定した。また、衝撃処理した SiC 結晶のもつ残留歪みと結晶子径の大きさは試料の一部を粉碎、粉末化し、X 線回折図形における回折線の幅の拡がりから Hall-Williamson の式^{8, 9)}により求めた。標準物質としては出発原料の SiC 粉末を用いた。回収試料の破面及び及び研磨面の組織は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(以下 SEM と略す)により観察した。

3. 結果と考察

3.1 TiC 反応生成物

衝撃圧縮による材料合成や焼結では、使用する試料容器内での圧力、温度の分布は得られた試料を分析、評価する上で重要である。ここでは、本実験に用いた衝撃処理装置のカプセル内に発生する圧力、温度の分布を酸化チタン粉末の場合について 2次元解析コードを用いて解析した¹⁰⁾。その結果、圧力は試料円周方向に大きな分布をもつものに対し、温度は試料厚さ方向に大きな分布をもつことが分った。ここで飛翔板の衝突した側の試料面を上面、他方を下面とすると、試料下面付近での最高温度は上面付近での約 2 倍に達する。従って、ここではこのような試料内での上下方向の温度分布を考慮し、Ti/C 成形体を飛翔板速度 1.1, 1.6, 2.1 km/s で衝撃処理して得た試料を調べた。Ti/C の反応生成物は、回収試料の X 線回折の結果、飛翔板速度 1.1 km/s の試料の上面付近を除き、化学量論組成の TiC であることが確認できた。1.1 km/s で得た試料の上面側では未反応のチタンが残存していた。このことから、本実験では、チタンと炭素の反応を完全に進めることのできる条件として、飛翔板速度 1.6 km/s を選んだ。図 3 は各飛翔板速度で得た反応生成物の中央部下面側の破面の SEM 写真である。(a)~(c)に見られる TiC の粒径は飛翔板速度の増加とともに大きくなり、1.1 km/s の試料では 2~3 μm であるのに対し、2.1 km/s の試料では 5~10 μm にも達していた。この TiC の粒成長の様子は、飛翔板の衝突速度の増加による衝撃温度、さらにその後の残留温度の上昇とよく対応している。

(a)~(c)のいずれの微構造にも粒子と同じかそれよりも小さい気孔が存在し、このことは、反応で生成した TiC の液相の固化、そしてそれに伴う粒成長が主に衝撃圧縮後に起きたことを示すものと考えられる。

3.2 SiC 焼結体におけるクラック発生

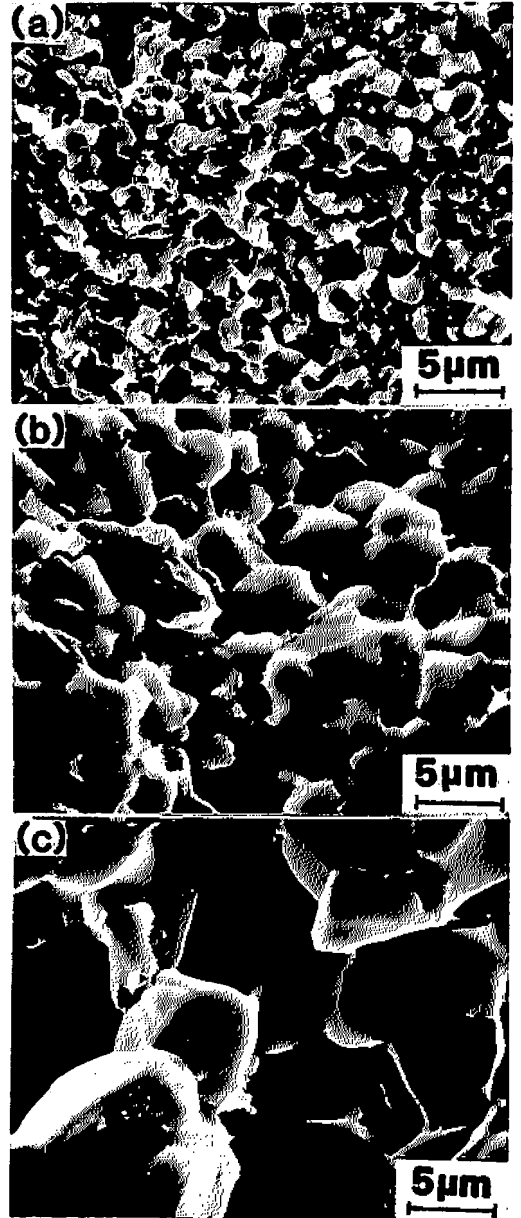


Fig. 3 Resulting products of exothermic mixture of titanium and carbon after shock treatments at impact velocities of 1.1 (a) 1.6 (b) and 2.1 km/s (c).

発熱反応層なしで SiC 粉末のみを飛翔板速度 1.6 km/s で衝撃処理して得た試料は一塊りの焼結体として回収でき、その相対密度は 98.6% であった(表 1)。しかし、この試料をその円板面に垂直な面で中央部より切断、研磨面した面を光学顕微鏡で観察したところ図 4 (a)に見られるような数+μm 間隔の網目状の微小クラックが発生していた。ここでクラックの発生量は、この試料で得た 98.6% という高い相対密度から



Fig. 4 Section views of polished surfaces for SiC compacts obtained with and without the heat of the exothermic reaction of titanium and carbon : without the heat (a), with the heat (b)

予想されるクラック又は気孔の量より多い。従って図4, (a)に見られるクラックの中には相対密度測定後の試料の切断や研摩の過程で試料のもつ残留歪が解放される際、発生したものも含まれると考えられる。一方、発熱反応層である Ti/C 層を上下に配置して同じく飛翔板速度1.6km/sで衝撃処理して得たSiC焼結体は施削加工により回収する際、すでに試料円板面に垂直な面で3~4mm角に割れていた。しかし、その割れて回収された試料の中、大きいものについて測定した相対密度は99%であった。また、図4, (b)に示すようにこの焼結体の研摩面には微小なクラックは検出されなかった。

図4に見られるような回収焼結体におけるクラックの発生と密接な関係をもつと考えられる回収試料の残留応力の程度を、直接ではないが、衝撃処理後のSiC結晶のもつ格子歪み量の解析から推定した。SiC結晶のもつ格子歪み量の解析には次のHall-Williamsonの式^{8,9)}を用いた。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 4\epsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

- λ : X線の波長
- θ : 回折角
- β : 半値幅
- D : 平均結晶子径の大きさ
- ε : 平均格子歪み量

ここで得られる格子歪みは、圧粉体を衝撃波が通過することによる圧力の急激な立ち上りと強い圧縮により結晶内にもたらされた各種の構造欠陥、特に高密度の転位の導入による弾性歪みに相当する。図5はTi/Cの発熱反応層のありとなしで衝撃処理して得たSiC焼結体のX線回折パターンにおける回折線の半値幅の測定に基づいて求めたHall-Williamsonプロットである。Hall-Williamsonの式から分るように図5の各直線の縦軸との切片よりSiC結晶の結晶子径が、また、それらの傾きから結晶のもつ格子歪み量を求めることができる。反応熱なしの条件で得た試料についてこの方法で求めた格子歪み量は0.36%であったのに対し、反応熱を利用して得た試料の格子歪はその1/6の0.06%という著しく小さい値であった。ここで、これら2つの場合の格子歪み量を比較するためには、衝撃圧縮処理に用いたカプセル内の試料構成の相異によるSiC圧粉体の受ける圧力の相異を考慮する必要がある。そこで気孔率40%のSiC成形体の衝撃圧縮曲線と、同じく気孔率40%のチタン80mass%と炭素20mass%からなる混合物の成形体の衝撃圧縮曲線をいくつかの仮定を入れて計算⁴⁾、比較した。その結果、これら2つの衝撃圧縮曲線はほぼ一致することが分った。従って、ここで得られた2つの試料における格子歪みの差は衝撃圧力の差に因るものでなく、衝撃圧縮後の熱処理の

Table 1 SiC powders dynamically compacted with and without post shock heating

Assebmly	Relative Density (%)	Vicker's * Microhardness (GPa)
SiC with post shock heating	99	28.7 + 0.8
SiC without post shock heating	98.6	19.5 + 2.0

* 4.9-N load, 15 sec.

度合の差を反映したものと考えられる。反応熱を利用して得た試料での格子歪み0.06%という値は衝撃圧縮を受けたセラミック粉末の格子歪みとしては著しく小さいが^{7, 11)}、これは、この試料が衝撃波通過後、残留温度の他、TiCの合成反応熱の作用により著しい熱処理を受け、その結果、SiC結晶の内蔵していた歪みの大部分が除去されたことを示すものと考えられる。一方、図5より反応熱ありとなして得たSiC試料での結晶子径が求まるが、この結晶子径における両者の差も格子歪みの差からの上述の考察を支持するものであった。

反応熱なしで得た試料でのSiC結晶子径は100nmであり、反応熱を利用して得た試料での結晶子径はその1.5倍の150nmであった。衝撃圧縮による結晶子径の変化も格子歪みと同じく、試料構成の相異による発生圧力の差による影響を受けると考えられる。しかし、前述の考察から、ここではTi/C層の有無によるSiC成形体での発生圧力の差は小さいことが分ったことから、ここでの結晶子径の差も衝撃圧縮後に試料の受けた残留温度及び反応熱による熱処理の程度の差によるものと考えられる。つまり、両試料構成の場合とも、衝撃波通過直後には結晶子径は少なくとも反応熱なしの場合の値100nm以下まで減少し、反応熱ありの場合には、その反応熱がSiC層へ伝播されそこで高密度に結晶中へ導入されていた転位の多くを結晶外へ除去し、その結果として、結晶子径が増加したものと考えられる。このことは熱処理効果による著しい格子歪みの減少ともよく一致した現象である。

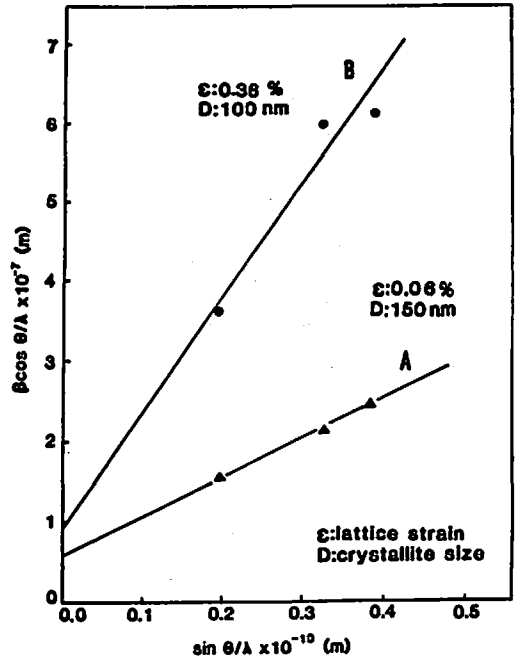


Fig. 5 Hall-Williamson plot for dynamically compacted SiC powders. (A : SiC Compact obtained with the reaction heat, B : SiC compact obtained without the reaction heat)

以上のように発熱反応を利用して得たSiC焼結体では、衝撃圧縮後、TiCの合成に伴う反応熱の伝播により、効果的な熱処理が起き、それにより、試料の微小

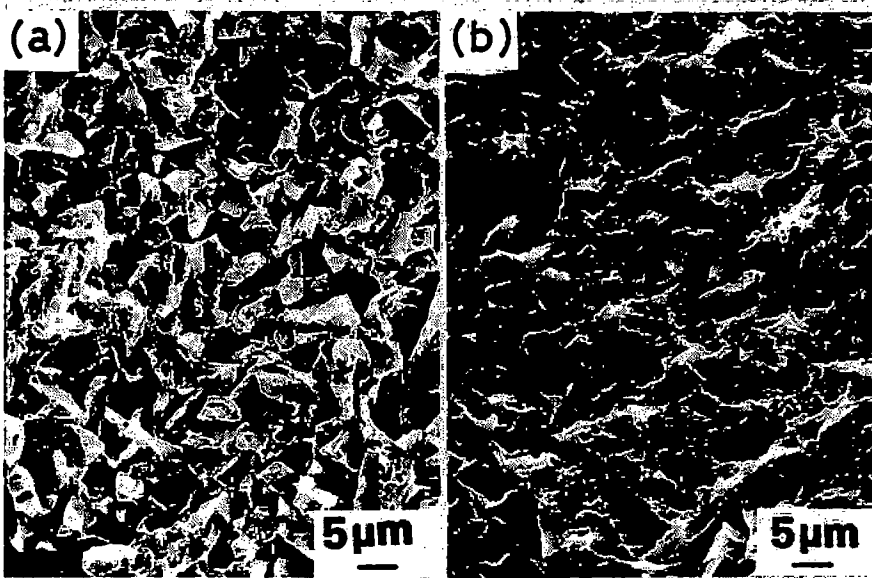


Fig. 6 Microstructures of dynamically compacted SiC powders with and without the heat of the exothermic reaction : (a) without the heat, (b) with the heat.

クラックの発生を招くような残留歪みの多くが緩和されたものと考えられる。さらに、希薄波の通過により試料内には微小クラックが発生した可能性があるが、TiCの合成反応熱は、それらのクラックが発生した部分に再び結合を形成するのに十分なエネルギーとして作用したのかもしれない。一方、発熱反応を利用して得たSiC焼結体での巨視的クラックの発生は、SiC焼結体とカプセル材料であるステンレス鋼との熱膨張率の差のため冷却過程で発生した熱応力や、希薄波の過程での比較的大きなクラックの発生と関連するものと考えられる。

3.3 SiC焼結体の硬度と組織

SiC粉末の衝撃焼結に反応熱を利用することの効果の1つは、回収試料の残留歪みを少なくし、焼結体での微小クラックの発生を押えることであった。さらにもう1つの顕著な効果は、得られた焼結体の高い硬度に認められた。発熱反応なしでSiC粉末のみを衝撃圧縮して得た焼結体のビッカース微小硬度は 19.5 ± 2.0 GPaであったのに対し、TiCの合成反応熱を利用して得た焼結体のビッカース微小硬度はそれより約10 GPaも高い、 28.7 ± 0.8 GPaであった(表I)。これらの微小硬度は各試料の円板面に垂直な面での7点の測定値から求めたもので、その誤差範囲は標準偏差で表した。ここで反応熱なしの条件で得た焼結体の硬度のばらつきが反応熱を利用して得た試料の場合に比べ異常に大きい。これは、2つの条件で得た焼結体の厚さの相異を考慮する必要はあるが、ここでは衝撃圧縮下での試料内の温度分布を反映したのと考えられる。反応熱なしの条件で得た焼結体の厚みは約3.5mmであり、この試料の中で衝撃温度の低い部分である試料上面付近での平均硬度は17.9GPaであったのに対し、高温側である試料下面付近での平均硬度は21.5GPaであり、それらの値は試料内の温度分布とよく対応していることが分る。一方、反応熱を利用して得た焼結体では、その厚さが1.2~1.3mmと薄いこともあるが、その厚み方向での硬度の分布は認められず、均一な硬さをもつ焼結体であった。この反応熱を利用したSiC粉末の衝撃焼結では次のような焼結プロセスが考えられる。まずSiC圧粉体中を衝撃波が通過することにより粉末はち密化と同時に活性化される。この時点でTiCの合成反応も開始されるが、その反応熱はまだSiC層に作用するに至っていない。一方、SiC粉末の粒径を考慮すると希薄波の通過直後には試料内に局所的に発生した高温は緩和され平衡温度に達する。しかし、この温度では、反応熱なしの場合の試料に見られるように充分強い粒間結合は形成されていない。反応熱を利用した衝撃焼結では、高温下でのTiCの合成反

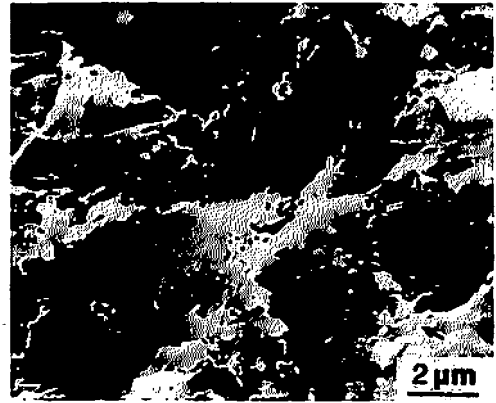


Fig. 7 High magnification view of the microstructure shown in Fig. 6 (b).

応速度を $1 \mu\text{m}/\mu\text{s}$ 程度¹²⁾と仮定すると希薄波通過直後あたりから、上下の発熱反応層から伝播した熱により試料は均一に加熱され始める。この加熱により、焼結に対して極めて活性でち密化した状態にあるSiC圧粉体の急速な焼結が実現し、結果的に均一な高い硬度をもつ焼結体が得られたものと考えられる。

図6は反応熱ありとなしの条件で得たSiC焼結体の破面のSEM写真である。これら2つの試料に見られる粒子の大きさはほぼ同じであり、また、その大きさは図2に示したSiC圧粉体の構成粒子の大きさとも大差なく、このSiC粉末の場合には見かけ上の粒径の衝撃圧縮による変化は少なかったことが分る。反応熱なしで得たSiC焼結体の破面の組織(a)は圧粉体の組成(図2)に比較し、ち密で局部的には粒間結合の形成も見られるが、破面には粒の引き抜かれた跡や粒間の隙間も見られ、この焼結体での粒同志の結合力はまだ弱いことを示している。一方、反応熱を利用して得たSiC焼結体の破面は滑らかであり、顕著な粒内破壊が認められた。このことは、この焼結体で測定された高い硬度とともに、この試料における強い粒間結合の形成を裏付けている。図7の組織は図6(b)に示した反応熱を利用して得た焼結体の組織を拡大したものである。このSEM写真には矢印で示したようにSiC粒界部分に直径 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の丸い微小粒子とそれより細かい微小な気孔よりなる特徴的な組織が認められた。このような組織は反応熱なしの条件で得た試料にはなく、この特異な組織は、SiC圧粉体が衝撃圧縮に伴う熱とさらにTiCの合成反応に伴う熱により著しく加熱され、その結果、粒子の表面層の一部が溶融あるいは昇華したことを示すものと考えられる。SiC自体は常圧下では融点を持たないが、この出発原料粉末中の酸素量が $1.0 \pm 0.5 \text{mass}\%$ という値から分るように、その表面

層には酸化物が存在すると考えられ、その酸化物と関連した液相の生成された可能性がある。従って、反応熱を利用したSiC粉末の衝撃焼結では、圧粉体の衝撃圧縮に伴う熱とTiCの合成反応に伴う熱によりSiC粒子の表面層の一部が溶解あるいは昇華し、それが衝撃圧縮後の冷却過程で固化する際、も密化した圧粉体中での強い粒間結合が形成されたものと考えられる。

4. まとめ

チタンと炭素からTiCの合成される際に放出される熱を利用したSiC粉末の衝撃圧縮による焼結を行った。TiC合成反応熱は、衝撃波通過のち密化した活性度の高いSiC圧粉体の焼結に極めて有効に作用し、さらに、焼結した試料のもつ残留歪みを減少させる顕著な効果のあることが分った。この発熱反応を利用した衝撃焼結方法は、微小クラックの発生のない均一な高い硬度をもつ焼結体を衝撃波法で得る1つの有効な方法であると考えられる。このような化学反応熱を利用した粉末の衝撃焼結技術の興味ある応用の1つは、反応熱を利用したSiC-TiCのような複合材料の合成と焼結である。発熱反応成分であるTi/CをSiC粉末に混合し衝撃圧縮することにより、TiC合成に伴う熱によりSiC粒同志及びSiCと合成されたTiCとの強固な結合がTiCの合成反応と同時に期待できる。

謝 辞

本研究はニューメキシコ工科大学、爆発技術研究所で行なわれたものであり、この研究の機会を与えて頂いたM. Brook教授とP-A. Persson所長に感謝致します。

文 献

- 1) D. Raybould, D. G. Morris and G. A. Cooper, J. Mat. Sci. Lett., 14, 2523 (1973)
- 2) D. G. Morris, Mat. Sci. Engr., 57, 187 (1983)
- 3) C. L. Hoening and C. S. Yust, Ceram, Bull., 60, 1175 (1981)
- 4) K. Kondo, S. Soga, A. Sawaoka and M. Araki, J. Mat. Sci., 20, 1033 (1985)
- 5) T. Akashi and A. B. Sawaoka, J. Mat. Sci., 22, 1127 (1987)
- 6) T. Akashi and A. B. Sawaoka, J. Mat. Sci., 22, 3276 (1987)
- 7) R. Preumner and G. Ziegler, Powder Metall. Int., 9, 11 (1977)
- 8) W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. Ser., A62 741 (1949)
- 9) G. K. Williamson and W. H. Hall, Acta. Met., 1, 22 (1953)
- 10) F. R. Norwood, R. A. Graham and A. Sawaoka, "Shock Waves in Condensed Matter-1985" edited by Y. M. Gupta, Plenum Press New York, 1987, p837
- 11) B. Morosin and R. A. Graham, Met. Sci. Engr., 66, 73 (1984)
- 12) A. I. Kirdyashkin, Yu. M. Maksimov and E. A. Nekrasov, Fizika Gorenya i Vzryva, 17, 33 (1981)

Dynamic Compaction of SiC Powder Utilizing Heat of Exothermic Reaction

by Tamotsu AKASHI* and Akira B. SAWAOKA**

Dynamic compaction of SiC powder has been performed utilizing the heat of the exothermic reaction of titanium and carbon to produce titanium carbide. Well consolidated SiC compact having 99% of the theoretical density and microhardness of 28.7Gpa was obtained by this technique, whereas microhardness of dynamically compacted SiC powder obtained without the heat of the exothermic reaction was 19.5GPa.

(*Center for Explosives Technology Research, New Mexico Institute of Mining & Technology, Socorro, New Mexico, 87801, USA

**Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama 227)