

令和元年9月19日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04211

研究課題名(和文) 放電プラズマ焼結と熱時効による遷移金属炭窒化物の相分離機構の解明とナノ構造制御

研究課題名(英文) Understanding of phase separation mechanism of transition metal-base carbide during spark plasma sintering and thermal annealing and their nano-structure control

研究代表者

後藤 孝 (GOTO, Takashi)

長岡技術科学大学・工学研究科・特任教授

研究者番号：60125549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：放電プラズマ焼結による高速焼結により、高密度TiC-ZrCおよびTiCN-ZrCN固溶体を作製し、熱時効により相分離させ、第二相の微細分散を用いて高硬度、高靱性、高強度セラミックスを開発した。二相分離がスピノーダル分解によることを明らかにするとともに、ナノメートルレベルの微細分散により、硬度と破壊靱性を同時に向上した。高融点遷移金属炭窒化物において、スピノーダル分解が起こることを初めて実証した。TiCおよびZrC中のCをNに置換することにより焼結温度および相分解温度が著しく低下できた。スピノーダル分解を用いた組織制御が高性能超高温セラミックスの開発にとって有効であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スピノーダル分解は、金属や高分子材料でよく知られた現象であるが、融点が3000Kを越す超高温セラミックスでは、状態図の形から、スピノーダル分解が理論的には予測されていたものの、実験的には示されていなかった。本研究により、超高温セラミックスにおいてスピノーダル分解が実証されたことは、学術的な意義が大きい。スピノーダル分解がセラミックスの力学特性の向上に有効であるかどうかは、これまで知られていなかった。超高温セラミックスのスピノーダル分解により微細組織を最適化することにより硬度、破壊靱性が同時に向上することを見出し、実用材料の開発に有効であることを示したことは、社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：High density TiC - ZrC and TiCN - ZrCN solid solutions were synthesized by spark plasma sintering at high-speed heating rate. By succeeding heat aging the solid solutions, highly hard and ductile ceramic composites were developed by dispersing nano-sized second phases. The phase decomposition mechanism was clarified as Spinodal decomposition, and the self-aligned nanostructure caused the simultaneous improvement of hardness and fracture toughness. This study has first experimentally demonstrated the Spinodal decomposition of high-temperature transition metal carbonitrides. By substituting C by N in TiC and ZrC, the sintering temperature and decomposition temperature significantly decreased, and high hardness and ductile ceramics were developed at moderate temperatures. Spinodal decomposition was found to be useful to develop high-performance ceramics.

研究分野：無機材料工学

キーワード：スピノーダル分解 放電プラズマ焼結 遷移金属炭窒化物 固溶体 超高温セラミックス 硬さ 破壊靱性

1. 研究開始当初の背景

Ti-および Zr-基炭化物および炭窒化物などのいわゆる超高温セラミックスは、3000K 以上の高融点で、低密度、高硬度を有し、優れた高温安定性や耐食性を有することから、工具材、ジェットエンジンなど多くの用途に期待されている。しかし、高融点で自己拡散係数が小さいことから、TiC、ZrC、TiN、ZrN などの単一材料を従来の焼結法で作製することは困難であった。一般に複合材料にすることにより、焼結性と機械的特性の両方を向上する可能性があることから、TiC-ZrC および TiN-ZrN 系についても、ホットプレス法などを用いた焼結体に関する研究が幾つか報告されてきた。しかし、いずれも 2000K 以下での焼結がほとんどであり、広範囲の組成域で緻密な焼結体は得られていなかった。TiC-ZrC および TiN-ZrN 系はいずれも全率固溶系であることは知られていたが、これまでこれらの系で全組成に渡って固溶体焼結体を作製された研究はなかった。また、これらの系は、全率固溶域の中に二相分離域があることは、熱力学計算から予測されていたが、これらの系で二相分離を実験的に示した研究はなかった。これらの化合物では、Ti と Zr のイオン半径差が大きいことや、難焼結性であり、これらの全率固溶体を作製する際、TiC および TiN と、ZrC および ZrN の焼結温度が著しく異なることも、緻密な焼結体を作製することが困難な理由であった。また、TiC-ZrC および TiN-ZrN は、それぞれ 2400K および 1610K 以下に不混和領域を有することが理論的に予測されており、これらの固溶体を作製できれば、不混和温度域での熱時効により、二相が極めて微細に分離した複合材料を作製できることが期待される。これまで、この二相分離については、研究がなく、二相分離が、通常の核発生・成長によるのか、あるいはスピノーダル分解によるのかは明らかにはされていなかった。金属材料では、スピノーダル分解を用いた時効析出による高強度材料の開発はよく行われてきたが、超高温セラミックスの分野では全くなかった。

2. 研究の目的

SPS 焼結を用い、TiC、ZrC、TiN および TiCN 粉体を用い、TiC-ZrC および TiCN-ZrCN 全率固溶二元系複合セラミックスを作製し、熱時効処理により、二相分離を起こし、熱時効条件と二相分離挙動および材料特性の関係を明らかにすることを目的とする。二相分離挙動を、高分解能電子顕微鏡を用いて調べ、二相分離が核発生・成長によるのか、スピノーダル分解によるものかを明らかにすることを目的とする。二相分離の挙動と機械的性質(硬度、破壊靱性)の関係を調べ、スピノーダル分解による高性能セラミックスの開発が可能であることを実証することを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に SPS 装置の模式図を示す。焼結中は、黒鉛ダイスと試料にパルス電流を印加する。黒鉛ダイスは、加熱源になり、原料粉体も導電性なので、ジュール熱の発生により加熱される。緻密化は、出発原料粉体の形状、粒径、粒径分布、焼結温度、焼結時間、印加圧力などに依存する。これらの焼結条件を最適化して緻密な焼結体を作製する。出発原料粉体は、TiC、ZrC、TiN、ZrN および 3 種類の TiCN 粉体 (C/N モル比:70:30、50:50 および 30:70) を用いた。これらの粉体を適量混合し、ポリエチレン容器内で少量のエチルアルコールを加え、ZrO₂ ボールを用いてボールミルを 86.4 ks 行った。得られた混合粉体を 333 K のオープン中で 86.4 ks 乾燥し、200 メッシュの篩を通した。焼結の温度範囲は 1773–2473 K とし、1.67 K s⁻¹ の昇温速度で加熱した。SPS 装置の真空度は 0.1 Pa 以下とした。50–100 MPa の圧力で粉体を一軸加圧した。焼結温度は、光温度計を用い、得られた焼結体を 723–2273 K、真空中、0.6–180 ks、熱時効処理を行った。

熱時効した試料は、ダイヤモンドペーストを用い鏡面研磨した。密度は蒸留水中、アルキメデス法で測定した。結晶構造および格子定数は X 線回折を用いた。微細組織は、走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡により観察し

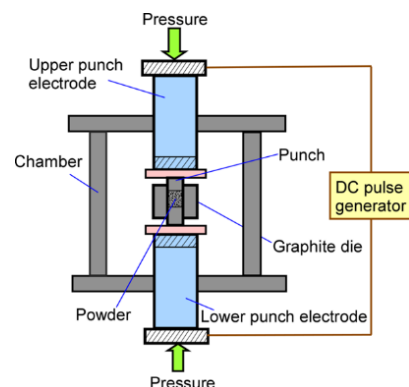


図 1 SPS 装置の模式図

た。組成の分析には、EPMA および ICP-MS を用いた。室温での微小ビッカース硬度はビッカース硬度計を用い、1.96–9.8 N の荷重で測定した。破壊靱性値(K_{Ic})は、ビッカース圧痕の周囲に生成したクラックの長さから計算した。

4. 研究成果

TiC および ZrC 粉体を出発原料とし、SPS 焼結 (焼結温度は 1773–2473 K) および熱時効による焼結・固溶挙動と相分離挙動を明らかにするため、構成相、微細組織、ビッカース硬さや破壊靱性などの機械的特性の変化を調べた。

TiC と ZrC の混合粉体の TiC 組成比が 60 mol% 以上では、SPS 焼結により 2073 K 以上で相対密度が 95 % 以上の緻密体が得られた。TiC 組成比が 20 mol% 以下では、焼結温度 2373 K でも相対密度は 90% に満たなかった。図 2 にそれぞれの組成における相対密度と焼結温度の関係を示す。TiC および ZrC は焼結中に固溶体を形成し、比較的低温 (2073 K 以下) では Ti 組成リッチの (Ti, Zr)C および Zr 組成リッチの (Zr, Ti)C の混相であり、高温域では均質な微細組織を持つ単一の固溶体が形成した。

焼結温度 1973–2273 K、TiC 組成比が 80 mol% 以上の焼結体では、ビッカース硬さが最大で 26 GPa に達した。図 3 に種々の組成の TiC–ZrC のビッカース硬さ(H_V)と焼結温度の関係を示す。

SPS 焼結により作製した TiC–ZrC 焼結体 ((Ti, Zr)C 固溶体) は熱時効により相分離することを明らかにした。90TiC–10ZrC (mol%) 焼結体は、1573 K の熱時効で $Ti_{0.97}Zr_{0.03}C$ および $Zr_{0.94}Ti_{0.06}C$ に相分離し、数 100 nm サイズの微細なノジュール状組織を形成した。図 4 に 90TiC–10ZrC の熱時効後の TEM 観察像を示す。結晶方位関係は $Ti_{0.97}Zr_{0.03}C \{100\} // Zr_{0.94}Ti_{0.06}C \{100\}$ であった。

90TiC–10ZrC では $Ti_{0.97}Zr_{0.03}C$ (マトリックス相) と $Zr_{0.94}Ti_{0.06}C$ (分散相) の境界が明確で、核発生・成長により二相分離が起こったことが示唆される。図 5 に TiC–ZrC の熱時効による相分離温度と ZrC 組成の関係を示す。TiC–ZrC 系相図における実験的なバイノーダル線は、理論的な計算値より、約 200–400K 高温であり、本研究により TiC–ZrC 系のバイノーダル線を初めて明らかにした。図 6 に種々の組成の TiC–ZrC の 1h の熱時効後の微細組織を示す。90TiC–10ZrC と 80TiC–20ZrC では分散相は明確な境界を有するが、70TiC–30ZrC、60TiC–40ZrC、40TiC–60ZrC では、境界が曖昧になり、30TiC–70ZrC では再度、明確な境界を示す。図 7 に 70TiC–30ZrC の 1973K、1h 熱時効後の TEM 観察像を示す。マトリックス相と分散相は連続的で、スピノーダル分解を示す変調構造が見られる。図 8 に種々の組成の TiC–ZrC の熱時効に伴うビッカース硬さおよび破壊靱性値の変化を示す。ビッカース硬さおよび破壊靱性値はともに、いずれの組成でも熱時効時間と

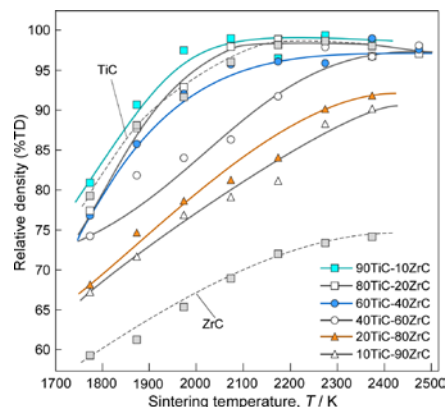


図2 種々の組成の TiC–ZrC の相対密度と焼結温度の関係

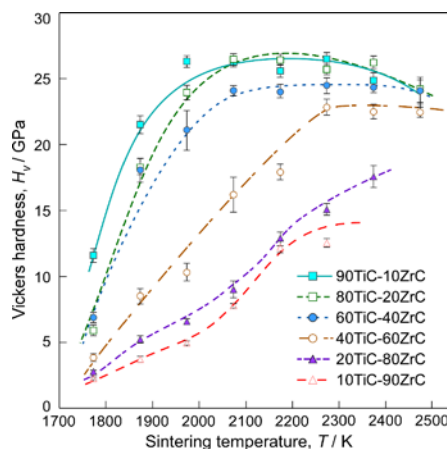


図3 種々の組成の TiC–ZrC のビッカース硬さ(H_V)と焼結温度の関係

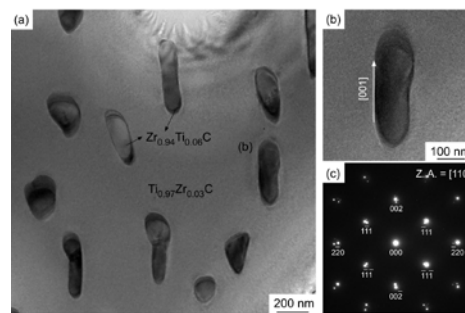


図4 90TiC–10ZrC の熱時効後の TEM 観察像

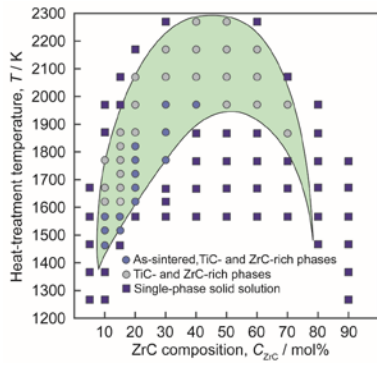


図5 TiC-ZrCの熱時効による相分離温度とZrC組成の関係(緑部:二相分離域)

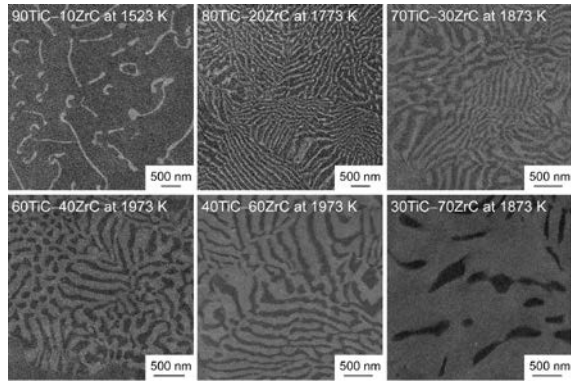


図6 種々の組成のTiC-ZrCの1h熱時効後の微細組織

ともに極大を示す。一般に硬さと破壊靱性値は反比例の関係にあり、高硬度であれば低破壊靱性であり、低硬度であれば高破壊靱性になる。しかし、本実験では、ある熱時効時間のときに硬さと破壊靱性の両方が向上することが明らかになった。

TiC-ZrC系に比べTiN-ZrN系は融点が低いことから、TiC-ZrC系においてCをNに置換することにより、系においてCをNに置換することにより、TiCN-ZrCN固溶体が生成する温度およびTiCN-ZrCN固溶体が相分離する温度が低下する。

系においてCをNに置換することにより、TiCN-ZrCN固溶体が生成する温度およびTiCN-ZrCN固溶体が相分離する温度が低下する。

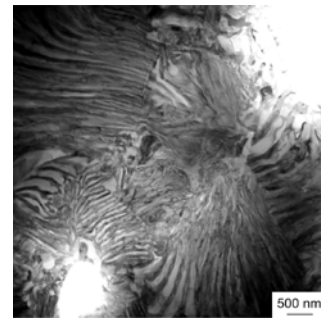


図7 70TiC-30ZrCの1973K、1h熱時効後のTEM観察像

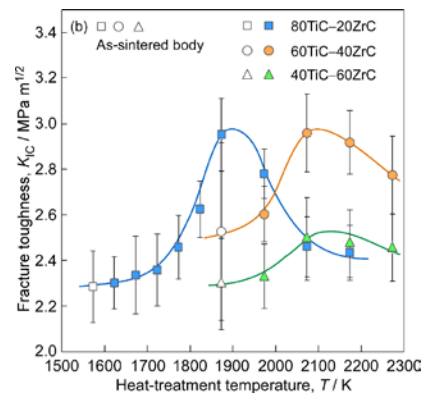
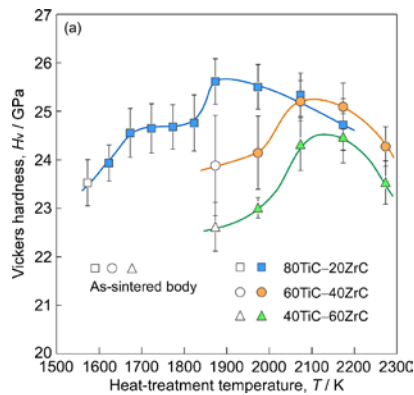


図8 種々の組成のTiC-ZrCの熱時効に伴うビッカース硬さ(a)および破壊靱性値の変化(b)

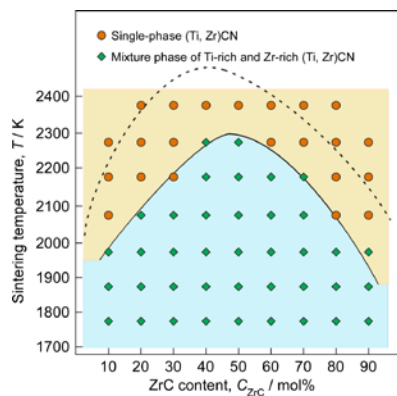


図9 TiCN-ZrCN固溶体が生成する温度とZrC組成の関係

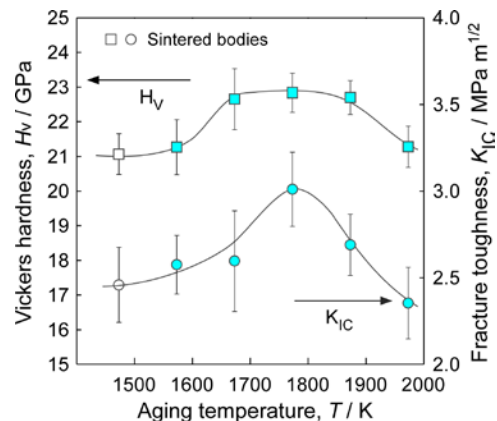


図10 70TiCN-30ZrCの熱時効に伴うビッカース硬さおよび破壊靱性値の変

図9にTiCN-ZrCN固溶体が生成する温度とZrC組成の関係を示す。比較のためにTiC-ZrC固溶体が生成する温度を破線で示した。なお、組成は $x\text{TiCN}-(1-x)\text{ZrC}$ で表している。Nを置換することによって固溶体の生成する温度が200-300 K低下する。TiCN-ZrCN固溶体はTiC-ZrC固溶体より焼結しやすく、2073 K以上の焼結温度では、いずれの組成でも密度は96-99%以上になった。ビッカース硬さもほぼ密度と同様な傾向を示し、2073K以上の焼結温度では、いずれの組成でも20 GPa以上の値を示した。一般に窒化物は炭化物に比べて硬度が低く、本実験でも、Nの置換により硬さはいずれも1-2GPa低下した。図10に70TiCN-30ZrCの熱時効に伴うビッカース硬さおよび破壊靱性値の変化を示す。TiC-ZrCと同様、熱時効とともにビッカース硬さと破壊靱性値は熱時効時間とともに極大を示した。最大のビッカース硬さは23 GPa、最大破壊靱性値は3.0 MPam^{1/2}であり、TiC-ZrCと比べ、ビッカース硬さはやや小さいが破壊靱性値はほぼ同じである。しかし、極大を示す熱時効温度は100-300 K低下することから、材料作製は容易になり、実用材料の開発にとってN置換は有意義である。

5. 主な発表論文等

① 且井 宏和、李 穎、後藤 孝、通電加圧焼結による遷移金属炭化物の焼結と相分離、査読有、セラミックス、53巻、9号、2018、625-628

② Rong Tu, Bing Xiao, Song Zhang, Zhao Deng, Qizhong Li, Meijun Yang, Takashi Goto, Lianmeng Zhang, Hitoshi Ohmori, "Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC-ZrB₂-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting", Journal of the European Ceramic Society, 査読有, Vol. 38, No. 11, pp. 3759-3766, 2018
10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.028

③ E.J. Cheng, H. Katsui, T. Goto, Microstructure of ZrB₂-ZrN directionally solidified eutectic composite by arc-melting, Journal of Asian Ceramic Societies, 査読有, Vol. 6, No. 1, 102-107, 2018
10.1080/21870764.2018.1446467

〔学会発表〕(計 3件)

① Takashi Goto, Ying Lee, Hirokazu Katsu, "Spinodal Decomposition of ZrC-TiC System", 第二十届全国高技术陶瓷学术年会, 12-14 September 2018, Hohhot, China

② Takashi Goto, "Ceramics Manufacturing by Spark Plasma Sintering", the 10th International Conference on Materials Science and Technology, 6-7 September 2018, BITEC, Bangkok, Thailand

③ Takashi Goto, Ying Li, Hirokazu Katsui, "Spinodal decomposition of TiCN-ZrCN composite prepared by SPS", Russia-Japan Joint Seminar Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling, October 1-3, 2018, Novosibirsk, Russia

〔図書〕(計 1件)

① J. Zhang, R. Tu, T. Goto, "Advances in Ceramic Matrix Composites 2nd Edition", edited by I. M. Low, Woodhead Publishing (2018).

Paperback ISBN: 9780081021668

No. of pages: 842

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：且井 宏和

ローマ字氏名：KATSUI Hirokazu

所属研究機関名：東北大学

部局名：金属材料研究所

職名：特任准教授

研究者番号：70610202

研究分担者氏名：キテワン メッタヤー

ローマ字氏名：KITIWAN Mettaya

所属研究機関名：東北大学

部局名：金属材料研究所

職名：助教

研究者番号：90780528