

セラミックスの自己燃焼合成

Self-Propagating High Temperature Synthesis of Ceramics

山田 修*
Osamu Yamada

Refractory materials have been produced by means of many synthesis methods. Self-propagating high temperature synthesis (SHS), also call as combustion synthesis, is simple, efficient and useful to fabricate numerous high quality refractory materials and other compounds. Similar process has been known as common thermites for welding. The basic study of solid-solid reaction system in the SHS process and its application has begun in recent years. Full utilization of the SHS is performed when synthesis and densification are combined in one step.

1. 諸言

元素同士の化学反応時に放出される大量の反応熱を利用して高融点化合物を瞬時に合成する自己燃焼合成 (SHS, Self-Propagating High Temperature Synthesis) は、セラミックスの新しい製造法として注目されている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。元素混合圧粉体の一部を強熱着火することにより発熱反応が連鎖的に進行する自己燃焼は、広範な元素同士の系で生じ、種々の化合物が合成できる点に大きな意義を持っている。特に融点が2000K以上に達するホウ化物、炭化物や窒化物などの高融点材料が、普通行なわれる高温長時間の外部加熱なしに、元素同士の燃焼反応によって簡単に、しかも一瞬のうちに合成される。図1は自己燃焼の進行の様子を概略的に示している。また表1には、この自己燃焼による合成反応の一般的な特性を示す。自己燃焼法の発展には反応を制御する手段の開発が不可欠であり、そのためには燃焼反応の基礎的解明とともに、反応に影響する原料粉末の粒径、混合、不純物や着火方法、圧力の効果等さまざまな要因を検討してゆく必要がある。本論文では、高融点材料である TiB_2 と TiC の自己燃焼反応の結果について報告する。また反応材構解明のために断熱温度の概念を導入し、ち密化に対しては自己燃焼時の体積収

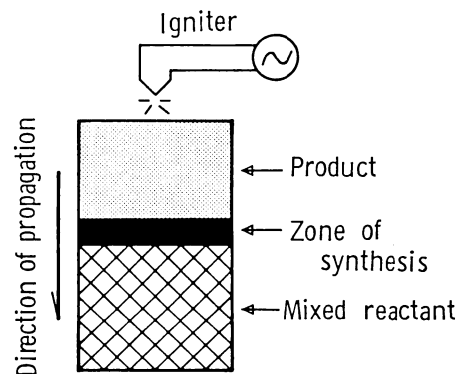


Fig.1 Schematic diagram of self-propagating high temperature synthesis (SHS).

* 大阪産業大学教養部物理

Table I Characteristics of SHS

Reaction temperature	1800–4300 K
Propagation velocity	0.1–15cm/sec
Rate of heating	10^3 – 10^6 K/sec

縮について検討を行った。

2. 実験方法

2.1. 出発原料

出発元素粉末として金属チタン粉末 ($40\ \mu\text{m}$)、非晶質ホウ素微粉末、非晶質炭素微粉末を用いた。TiB₂に対してはTi粉末とB粉末を1:2のモル比で、またTiCに対してはTi粉末とC粉末を1:1のモル比で、それぞれ湿式混合した後、真空乾燥を行い実験に供した。

2.2. 着火方法

各元素混合粉末を円柱状にプレス成形し、常圧下アルゴン雰囲気のパルジャー内に組み込まれた図2に示す着火用ヒーター上に設置した。着火は黒鉛リボン状ヒーターに約30 Aの電流を流して行い、試料の一端が白熱し反応が起ったのを確認後、通電を停止した。

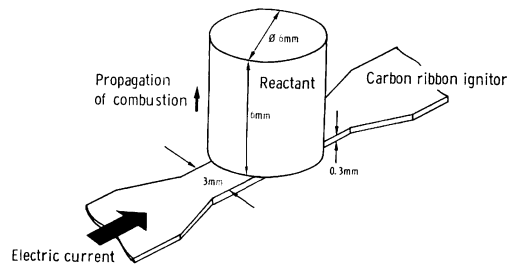


Fig. 2 Excitation method of the SHS.

2.3. 特性評価

元素混合体より化合物への転換率は、試料の粉末X線回折からピーク強度を測定し、その比(化合物/化合物+残留元素)より求めた。試料の形態観察はSEM(走査型電子顕微鏡)により行った。酸素量は「LECO」装置を用いて熱分解法により求めた。

3. 結果

多くの高融点化合物およびある種の無機化合物や合金は、数十から数百 kJ/mol の高い生成熱を有し、化合時に大量の熱を放出する。表2に自己燃焼を起こし得る代表的な物質の標準生成熱を示す。今回実験を行った TiB₂および TiC の生成熱は比較的高い部類に属する。

Table II Heat of formation of some refractory materials

Compound	$-\text{H}^{\circ}_{298\text{K}}$ (kJ/mol)
TiB ₂	293
ZrB ₂	305
TiC	185
SiC	69
NbC	141
Si ₃ N ₄	756
TiN	338
AlN	320
NiAl	118

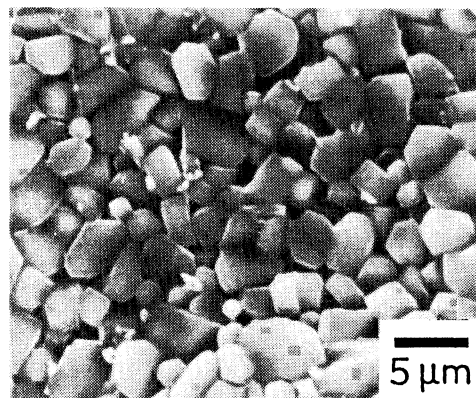


Fig. 3 Scanning electron micrograph of fracture surface of TiB₂ fabricated by the SHS.

3.1. TiB₂について

元素混合圧粉体の一部に強制着火を行うと爆発的に燃焼反応が進行し、高い燃焼性を示した。得られた生成物は反応前の原形を保てずスポンジ状の細片となり、飛び散った。粉末X線回折で同定を行った結果、定比のTiB₂の生成が確認された。未反応のチタンやホウ素の残留元素は、X線的には認められず転換率は100%となった。図3は自己燃焼させて得られたTiB₂の破面のSEM写真である。TiB₂粒子は平均粒径約5 μmの均一なもので、出発原料のTi粉末よりも微細化していた。この粒子の微細化現象は、燃焼熱による溶融金属内へのホウ素の拡散と、それに続くTiB₂の核発生によるものと考えられる。

3.2. TiCについて

TiB₂の場合と同様に、一点着火により容易に自己燃焼が励起された。反応温度は3300 K近くに達し、肉眼では直接観察できない程の白熱状態を示した。得られた生成物の形状は反応前の原形を保った灰黒色の多孔質体であった。粉末X線回折の結果、定比TiCへの転換率は99.5%となり、わずかに炭素の残留が認められた。格子定数を求めた結果 $a = 0.43285\text{nm}$ となり、報告されている定比TiCの $a = 0.4330\text{nm}$ よりも小さくなっていた。一般に、TiCに酸素が固溶すると格子定数が低下することは知られている。熱分解法を用いて試料の酸素分析を行った結果、0.34wt%の酸素がTiC内に固溶していることが判明した。同様に元素混合粉末の酸素量を測定した結果、自己燃焼で作成したTiCに含まれる酸素量と同じく、0.34wt%の値を示した。このことから格子定数は、より純度の高い出発元素粉末を用いることにより改善できると考えられる。図4は自己燃焼で得られたTiCの破断面のSEM写真である。個々の粒子は融着しており、多孔質であることがわかる。

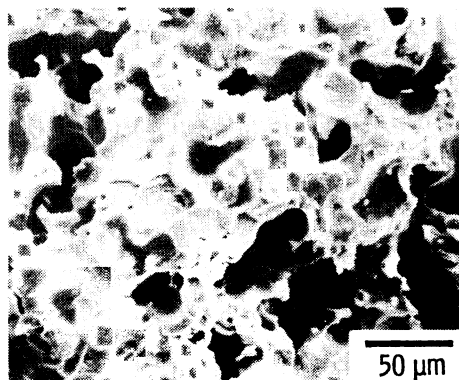


Fig. 4 Scanning electron micrograph of fracture surface of TiC fabricated by the SHS.

4. 考察

4.1. 断熱温度

燃焼状態を考察するために各反応系の断熱温度 (T_{ad}) を算出した。断熱温度とは自己燃焼時に放出される熱量が、全て化合物の温度上昇に費やされたと理論的に考えた場合に上昇し得る最高到達温度を示し、次式で定義される。

$$-\Delta H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T_m} C_p(s) dT + \gamma \Delta H_f + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_p(l) dT$$

ここで $\Delta H_{T_0}^0$ は温度 T_0 での標準生成エンタルピー、 $C_p(s)$ および $C_p(l)$ は生成物の固相および液相の定圧比熱、 ΔH_f は生成物の融解熱、 γ は溶融した割合である。実際には T_{ad} は、熱力学データを基にして図5および図6に示す方法により作図で求めることができる。TiB₂およびTiCの場合、放出する熱量が生成物の融解の潜熱を一部補償するまでになり、断熱温度

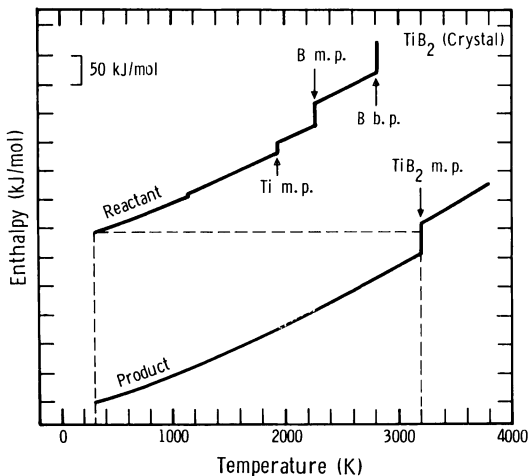


Fig. 5 Temperature dependence of enthalpy in Ti-B system.

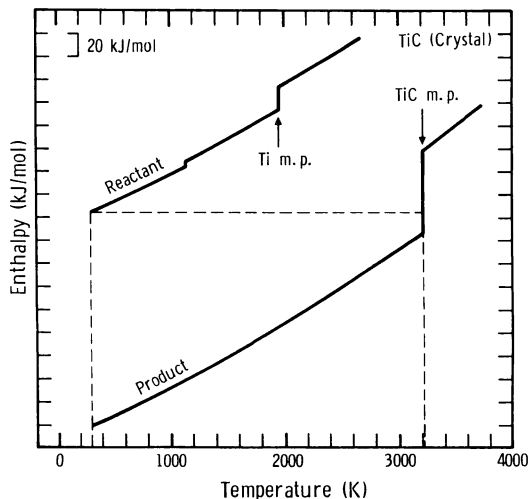


Fig. 6 Temperature dependence of enthalpy in Ti-C system.

は、ちょうど化合物の融点に等しい温度となった。実際には熱の系外への放散等を考慮しなければならないが、TiCの場合(図4参照)およびTiB₂の場合(図7参照)とも融着した部分が見られた。このことから実際の燃焼温度は理論的に見積られた断熱温度にほぼ等しく、今後の反応制御の1つの目安となることがわかった。また、この様に反応中に液相が生ずることにより原子拡散が飛躍的に促進され、自己燃焼が容易に進行したと考えられる。

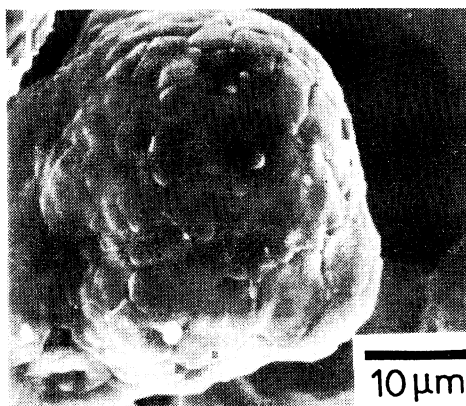


Fig. 7 Scanning electron micrograph of TiB₂ fabricated by the SHS.

4.2. 自己燃焼反応時の相変化

燃焼温度がほぼ断熱温度に等しいことから

燃焼波が進行する直前の予熱された元素粉末体の相変化について検討を行った。図8および図9はそれぞれTiB₂とTiCの温度による相変化を示す。自己燃焼により系がほぼ断熱温度に達した時、Tiは液相、Bは気相、Cは固相となっていることがわかる。TiB₂の自己燃焼に際し原形を保てない理由は、試料内でのBの気化による膨脹のためであり、TiCの場合は気相を介さないので原形を保つと推論されるが、詳細は検討中である。

4.3. 自己燃焼後の体積変化

自己燃焼反応によって反応物より生成物に転換する際には、系の体積変化を伴う。この体積変化は次式によって表わされる。

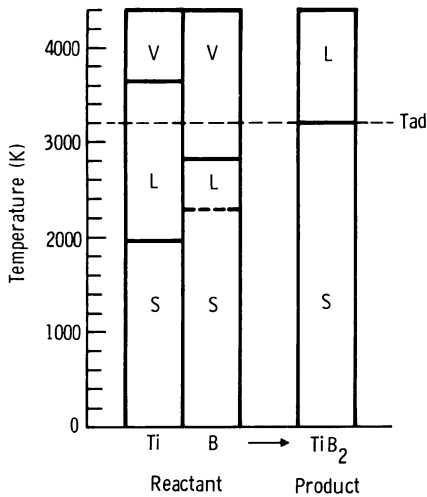


Fig. 8 Phase data in Ti-B system,
S : Solid L : Liquid V : Vapor

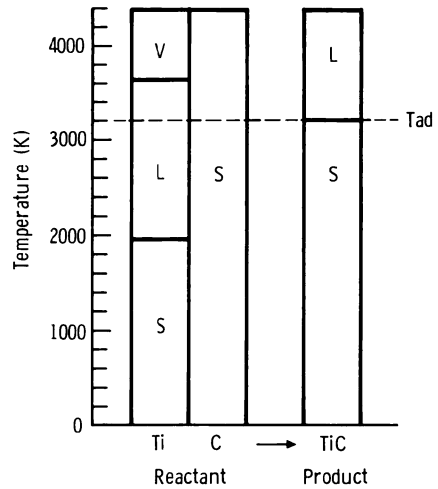


Fig. 9 Phase data in Ti-C system,
S : Solid L : Liquid V : Vapor

$$X = \frac{V_P - V_R}{V_R} = \left(\frac{M}{\rho_{thP}} - \frac{M}{\rho_{thR}} \right) / \frac{M}{\rho_{thR}}$$

ここでXは反応物に対する生成物の体積変化率、Mは系全体の質量（反応前後で変化せず、一定と仮定する）、 ρ_{thP} と ρ_{thR} はそれぞれ生成物と反応物の理論密度である。表3は、それぞれ計算して求めた体積変化率を示す。表に記載の化合物は、20%以上の体積収縮を伴うことがわかる。

生成物の寸法形状が反応物と変わらないとすると自己燃焼後、生成物中には20%以上の空隙が作られることになる。実際には、理論密度（ ρ_{thR} ）よりも低い元素混合圧粉体より出発するので、生成物の相対密度はさらに減少する。自己燃焼により生成物が

多孔質体になるのは、主にこの原因によるものと考えられる。よってセラミックスの合成と同時に、ち密な焼結体作製まで完了するには、自己燃焼中に圧力を加えることが適当である。

本論文では新しいセラミックスの合成法である自己燃焼（SHS）について述べてきたが、今後このセラミックス製造法を発展させてゆくには改良しなければならない問題点も多い。特に合成同時焼結による、ち密な焼結体を元素混合体より直接得るための圧力印加手段の最適化は重要な課題である。

最後に本研究を遂行するにあたり、本学産業科学研究所の特別研究費をうけたことを記して謝意を表します。

Table III Intrinsic volume change of some ceramics before and after combustion

		ρ_{thR} (g/cm ³)	ρ_{thP} (g/cm ³)	X (%)
Ti+2B	TiB ₂	3.5	4.5	-22
Ti+C	TiC	3.8	4.9	-22
Si+C	SiC	2.3	3.2	-28

参考文献

- 1) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskya, Doklady Chemistry, 204(1972)429
- 2) J. F. Crider, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 3 (1982)519
- 3) J. B. Holt and Z. A. Munir, Proceedings of the First International Symposium on Ceramic Components for Engine(1983)721
- 4) 山田 修、宮本欽生、小泉光恵、粉体粉末冶金協会誌33(1986)に掲載予定