# ナノ結晶 Ti-SiC 複合材料の高温変形と組織変化<sup>†</sup>

義\*\*\* 義 野 公 樹\* 熊 谷 悠 輔\*\* 宮 吉 本 Æ 和 夫\*\*\*\* 惠\*\*\*\*\* 襾 飴 Ш 磯

# High Temperature Deformation Behavior and Microstructure Change in Nano-Grain Ti-SiC Composites

by

## Naoki Miyano<sup>\*</sup>, Yusuke Kumagai<sup>\*\*</sup>, Masayoshi Yoshimoto<sup>\*\*\*</sup> Kazuo Isonishi<sup>\*\*\*\*</sup> and Kei Ameyama<sup>\*\*\*\*\*</sup>

Ti-SiC nano grain composite is produced by sintering process by using mechanical alloyed powder. Then, its high temperature transformation behavior and the microstructure change of non-equilibrium structures are investigated. TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> powders of elements Ti and SiC whose composition is Ti-20mass%SiC are blended for mechanical alloying (MA). The MA powder whose average particle size is  $20 \sim 30 \mu m$ , has an amorphous structure. The MA powder is compacted by cold compact compression machine for fabrication of a compression-test piece. As the results of the compression-test and TEM observations, it found that new phases were forming during the compression test, and the flow stress changed depending on the initial microstructure of a test piece. Especially, the existence of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and a SiC phase affected deformation resistance. Such a deformation behavior is attributed to a pseudo-superplasticity in the material, in which the phase transition of metastable microstructure occurs during the deformation.

Key words : Mechanical alloying, Non-equilibrium, Ceramics composite, Superplastic deformation, SPS

1 緒 言

TiC, TiN, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>等のチタン系セラミックスや金属間 化合物は,比強度,耐熱性,耐酸化性に非常に優れるが, 延性を欠くため加工性に乏しい.このため,工業部材な どの製作には超塑性成形加工が試みられている.しかし ながら,超塑性現象を発現させるためには高温かつ低ひ ずみ速度の条件下にて成形を行う必要があり,生産性が 高いとは言い難い.

これに対し,著者の一部らは,メカニカルアロイング (Mechanical Alloying:MA)法<sup>1)</sup>により強加工を粉体に 施してナノ結晶粒やアモルファス相などの非平衡状態を 得,そのMA粉末を用いて,非平衡からの平衡状態への 相変化を変形と同時に進行させる粉末成形方法を提案し た.<sup>2)~4)</sup>Fig.1に,従来の超塑性成形法と比較した本成 形方法の概念図を示す.Ti-Si系MA材の例では,本来 塑性変形することが極めて困難な1300K以下の温度域で の緻密化が確認された.<sup>5)</sup>また,部分的に非平衡相が残存 するTi-SiC系MA材の高温圧縮試験では,変形抵抗が著 しく低下し,低温域での変形抵抗が高温域での値よりも 低いという現象が観察された.<sup>5),6)</sup>この現象を有効に利用 すれば,より低温かつ低荷重での粉末成形ができる可能





Fig. 1 Schematic illusration of the conventional PM process and the non-equilibrium PM process.

性がある.しかしながら,このような特異な変形挙動の 原因と機構には微視的組織が影響を及ぼしていることは 推測されるが,その詳細は未だ明らかでない.

本研究では、この非平衡状態を利用した成形法の確立、 および高温変形機構を明らかにすることを目的として、 非平衡相を含む Ti-SiC 系 MA 材の焼結体における高温変



形挙動と組織変化についての詳細な検討を試みた.特に, 異なる初期組織を有する圧縮試験片を用いて,同一試験 温度における変形挙動を詳細に検討した.

## 2 実 験 方 法

MA 粉末作製には市販の純 Ti 素粉末 (純度 99.73mass%, 粒子径 < 45 $\mu$ m),  $\beta$ -SiC (純度 99.99mass%, 粒子径 < 9.36 $\mu$ m)を使用し,最終的な組成が Ti-20mol%SiC とな るように混合した. MA 粉末の作製にあたり,不純物の 混入を防ぐため MA 前に Ti 素粉末のみのミリングを行い, ポットとボールに Ti コーティングを施した. MA 処理に は,FRITSH 社製 P-5 遊星型ボールミルを用い,ボールと 粉末の重量比を 8.3:1として行った.また,ミリング処 理の助剤として n-ヘプタンを 1.0mass% 加えた.

圧縮試験用の試料作製には、冷間圧粉装置を用いた. 冷間圧粉は MA 粉末を SUS304 製の円筒管(外径7,内 径4,高さ10mm)に充填し、圧縮装置を用いて荷重約 30ton で円筒管ごと圧粉した.その後、ワイヤーカット 放電加工機により粉末部分を ø3 × 4mm に切り抜いて試 験片とした.その初期相対密度は 93% であった.

圧縮試験における試験片の上下両端面には潤滑材として BN を塗布した. 圧縮試験は Ar 雰囲気中で目標温度まで赤外線ゴールドイメージ炉にて 0.33Ks<sup>-1</sup>で昇温し,初期ひずみ速度  $4.2 \times 10^{-4}$ s<sup>-1</sup>で行った. 焼結体および圧縮試験後の試験片における相の同定には XRD, SEM, TEM を用いた.

#### 3 実験結果

## 3·1 MA による粉末作製

MA 過程における結晶構造の変化について検討するため, MA 粉末の X 線回折を行った. Fig. 2 に, MA 処理 前後の X 線回折結果を示す. MA 前では Ti と SiC の回 折パターンが観察されるが, MA 処理が進行するにつれ ブロードな回折図形となっていき, MA360ks ではピーク の大半が消滅している. この MA 粉末内部の TEM 組織



Fig. 2 XRD patterns of the MA power milled for 0, 90, 180, 270 and 360ks.



Fig. 3 TEM images with a selected area diffraction pattern of MA power after 360ks MA.

写真と制限視野回折 (SADP) 像を, Fig. 3 に示す. SADP 像からは, アモルファス相の存在を示すヘイローリング と, Ti の HCP 相に対応する回折斑点が観察される. 組織 中に分散する 10nm 程度の微結晶粒についてエネルギー 分散型 X 線分析 (EDS) 測定を行った結果, Ti-rich な相 であった. したがって, MA 処理を 360ks 行った粉末は, アモルファス相と残留した α-Ti 相が混在する組織となっ ていることがわかる.

Fig. 4 に, MA360ks 粉末の DSC 結果を示す. 結晶化 を示唆する発熱ピークが 849K に認められる. この結果 から,室温から約 849K の間では, Fig. 3 に示したよう なアモルファス相とナノ結晶粒の複合組織であると考え られる.

#### 3·2 圧縮試験結果

変形応力におよぼす微視的な初期組織の影響を検討す





Table 1 Samples for compressin-test.

Test piece	Fabrication method and/or treatment
Sample A	Cold compact (Without heat treatment)
Sample <b>B</b>	Heat-treated at 773K for 3.6 ks
Sample C	Heat-treated at 1273K for 7.2 ks

るため,初期組織の異なる三種類の試験片を用いて圧縮 試験を行った.それらをTable 1 に示す.試験片 A は冷 間圧粉材,試験片 B は A に 773K で 3.6ks 保持の熱処理 を施したもの,そして試験片 C は A に 1273K で 7.2ks 保 持の熱処理を施したものである.これらの 973K での圧 縮試験結果を Fig. 5 に示す.図より,熱処理の有無や熱 処理温度の違いにより変形挙動に大きな差が生じている



Fig. 5 Stress-strain curve for compression test at an initial strain rate of  $4.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

ことがわかる.特に,試験片Bの変形応力は冷間圧粉材 の変形応力の約1/2まで低下しており,対照的に試験片 Cでは脆性的な変形挙動を示していた.この結果から, 熱処理の効果が明確に確認できる.

破壊しなかった試験片 A および B について, 真ひずみ 10% および 30% 時の試験片を用い TEM 観察を行った. その結果を Fig. 6 に示す. 試験片 A における平均結晶 粒径はそれぞれ真ひずみ 10% では 35nm, 30% では 52nm, また, 試験片 B における平均結晶粒径はひずみ 10% では 31nm, 30% では 50nm であった. すべての TEM 像にお いて, 粒内や結晶粒界に転位の堆積は見られなかった. また, 平均結晶粒径もほぼ同じであり, いずれも等軸な 結晶組織を呈していることがわかった.

### 3·3 X線回折結果

試験片内部の組織変化を検討するため, 圧縮試験過程 でのX線回折解析を行った. Fig. 7 に, 圧縮試験中の真 ひずみ 10% および 30% の試験経過時間を想定して加熱保 持を施した後のX線回折結果を示す.保持時間 0ks は圧 縮試験の開始直後を意味し, 240ks はひずみ 10%, 624ks はひずみ 30% に対応している.また, Fig. 7 (a) および (b) の最下段には圧縮試験前の試験片のX線回折結果を示 した.

Fig. 7 (a)の試験片Aにおいて, 圧縮試験前の内部組

#### (a) Sample A: Cold Compaction without heat-treatment







Fig. 6 TEM micrographs of the compact compressed to 10 and 30% on 973K, (a) sample A and (b) sample B.



Fig. 7 XRD patterns of the compacts of (a) sample A and (b) sample B.

織はほぼブロードな X 線回折パターンを呈していること から内部組織はアモルファスな状態であると考えられる. また, 圧縮開始直後に相当する保持時間 0ks においてす でに4つの構成相を有することから, 試験片 A は非平衡 相を多く含む状態であるといえる.その後, 圧縮試験が 進行するにつれ SiC や Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>の回折ピークは減少して いくものの, 624s 保持(真ひずみ 30% 相当)の時点でも 4 相組織を保っていた.一方, Fig. 7 (b)の試験片 B で は, 圧縮試験前において相の存在を示す明確なピークが 確認できる. 圧縮試験開始直後の段階で TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>の 3 相組織であり, 圧縮が進むにつれて Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> は減少し, 624s 保持後ではほぼ 2 相組織を有していた. 特に, 最終構成相に着目すると, 試験片 A では Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> および SiC 相が存在しているが試験片 B では確認されな かった.

### 4考察

本研究では MA 法と SPS 焼結を組み合わせた手法で, 非平衡状態の組織を有する試験片が作製可能であること を活かし,異なる非平衡状態を有する圧縮試験片を用い て,同一試験温度における変形挙動を検討した.Fig.5 の圧縮試験から,試験前の熱処理が異なれば同一試験温 度であっても変形応力が異なるという結果を得た.熱処 理の結果,各試験片の初期組織はそれぞれ,試験片 A は ほぼ非平衡状態,試験片 B は非平衡相を含んだ三相,試 験片 C は完全に結晶化した状態であり,この3つの試験 片のうち最も変形抵抗が低いのは試験片 B であった.こ れは,単に初期組織が非平衡状態にあることが重要なの ではなく,特定の組織状態にあるときのみ変形抵抗が低 下することを意味している.さらに,Fig.7 (a)および (b)の X 線回折結果において 240s と 624s 保持後とでは 構成組織が異なっていた.これは組織変化が圧縮試験中 も継続して起きていることを示している.すなわち,初 期組織が異なると同一温度でも圧縮中の組織変化に差が 生じ,その組織変化が変形応力を低下させると言える. 具体的には,SiC に関連した Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> および SiC 相がより 変形抵抗の高い試験片 A のみにおいて存在していた.一 般的に炭化珪素が含まれる化合物は高いビッカース硬度 を示すことから,試験片中に高硬度の相が生成されたこ とが変形抵抗の増加を促したのではないかと推測できる.

変形挙動に関しては, Fig. 6の TEM 観察結果から明 らかなように粒内・粒界に転位の集積は見られず, 圧縮 後に等軸で微細な結晶組織を呈していた. これは, 試験 片 A および B において粒界滑りを伴った変形が生じた結 果であると考えられ, 超塑性的な変形が発生したことを 示唆している. しかしながら, 高温変形中に相変化を伴 っているため通常の超塑性的な変形とは異なっており, 粒界滑りによる応力低下に加え,上述した高温変形中の 相変化が寄与し, 結果的に極めて低い変形応力を示した ものと考えられる.

#### 5 結 言

圧縮試験, TEM 観察, およびX 線回折を用い, 異な る内部組織を有する圧縮試験片を用いて, 同一試験温度 における変形挙動を検討した結果, 以下の結論を得た.

(1) 初期組織が異なると同一温度でも圧縮中の組織変化に差が生じ、その組織変化が変形応力に影響を及ぼす.

(2) 圧縮試験中, SiC に関連した Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> および SiC 相が生成しない試験片において,変形抵抗が低くなる傾向にあった.

(3) 本研究における変形挙動は, 粒界滑りによる一般 的な超塑性変形に加え, 非平衡から平衡への相変化を伴 うものであった.

## 参考文献

- J. S. Benjamin, "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying", Metal Trans, Vol.1, No.10, pp.2943-2951 (1970).
- Y. Suehiro and K. Ameyama, "Formation of a TiN/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> nano-grain composite by a non-equilibrium PM process", Journal of Materials Processing Technology, Vol.111, No.1-3, pp.118-121 (2001).
- 3) T. Namura, N. Nagumo, Y. Matsumoto, N. Sasaki and K. Ameyama, "Superplastic behavior of composites prepared from mechanically alloyed Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders", Mater. Sci. Forum, Vol.233-234, pp.251-259 (1997).
- 4) N. Miyano, H. Iwasa, M. Matsumoto, K. Ameyama and S.

Sugiyama, "Micro-Structures of TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite produced by powder metallurgy and LIGA process", Microsystems Technologies, Vol.11, pp.374-378 (2005).

- N. Miyano, H. Iwasa, K. Isonishi and K. Ameyama, "Fabrication of a TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Nano-Grained Composite for Micro-Parts by Pseudo-Superplastric Deformation", Materials Transactions, Vol.45, No.8, pp.2552-2557 (2004).
- 6) S. Kawamori, N. Sasaki, F. Ishikawa, M, Nagumo and K. Ameyama, "Microstructure and high temperature tensile properties of TiC/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> fine composites prepared by mechanical alloying", Journal of the Japan Institute of Metals, Japan, Vol.62, No.1, pp.30-36 (1998).