

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5252595号  
(P5252595)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl. F I  
C O 4 B 35/56 (2006.01) C O 4 B 35/56 W

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2010-235290 (P2010-235290)	(73) 特許権者	504180239
(22) 出願日	平成22年10月20日(2010.10.20)		国立大学法人信州大学
(65) 公開番号	特開2012-87009 (P2012-87009A)		長野県松本市旭三丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年5月10日(2012.5.10)	(72) 発明者	中山 昇
審査請求日	平成23年12月12日(2011.12.12)		長野県長野市若里四丁目17番1号 国立 大学法人信州大学工学部内
		(72) 発明者	樽田 誠一
			長野県長野市若里四丁目17番1号 国立 大学法人信州大学工学部内
		(72) 発明者	高野 寛史
			長野県長野市若里四丁目17番1号 国立 大学法人信州大学工学部内
		(72) 発明者	萩原 芳人
			長野県長野市若里四丁目17番1号 国立 大学法人信州大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタンシリコンカーバイドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ti成分と、Si成分と、C成分とを含む原料粉末を使用してチタンシリコンカーバイドを製造する方法において、

前記Ti成分としてTi粉末とTi繊維とを使用し、Ti粉末に対するTi繊維の置換量をTi粉末の5～30wt%としてチタン繊維混合粉末を調製する工程と、

前記チタン繊維混合粉末を加圧してチタン繊維を含有する圧粉体を形成する工程と、

前記圧粉体を常圧下において加熱して焼結させる工程とを備え、

前記チタン繊維混合粉末を調製する工程においては、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するように、Ti繊維と各粉末の分量比を設定することを特徴とするチタンシリコンカーバイドの製造方法。

10

【請求項2】

前記チタン繊維混合粉末を調製する工程においては、原料粉末としてTi粉末と、SiC粉末と、C粉末とを使用し、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するようにTi繊維と、Ti粉末、SiC粉末、C粉末の分量比を設定することを特徴とする請求項1記載のチタンシリコンカーバイドの製造方法。

【請求項3】

前記チタン繊維混合粉末を加圧して圧粉体を形成する工程においては、一軸荷重により前記圧粉体を形成することを特徴とする請求項1または2記載のチタンシリコンカーバイドの製造方法。

20

## 【請求項4】

前記圧粉体を焼結させる工程においては、真空炉を用いて常圧焼結させることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項記載のチタンシリコンカーバイドの製造方法。

## 【請求項5】

前記Ti粉末として粒径45 $\mu$ mのTi粉末を使用し、前記Ti繊維として換算直径20 $\mu$ mのTi繊維を使用することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載のチタンシリコンカーバイドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願はチタンシリコンカーバイドの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

チタンシリコンカーバイドは、耐熱衝撃性、耐酸化性に優れ、切削等の機械加工が可能であり、鉛と同等の電気伝導率、熱伝導率を備えるという特徴を有し、これらの特性から、ニケイ化モリブデンに代わる発熱体として期待されている。

チタンシリコンカーバイドの合成にはいろいろな方法が行われてきた。近年は、チタン(Ti)、ケイ素(SiC)、炭化チタン(TiC)粉末、あるいはチタン(Ti)、炭化ケイ素(SiC)、炭化チタン(TiC)粉末を原料粉末とし、グラファイトからなるダイスに原料粉末を充填し、パルス通電による加圧焼結法によって製造する方法が行われている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】特開2003-20279号公報

【特許文献2】特開2007-112711号公報

【特許文献2】特開2009-107909号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、パルス通電による加圧焼結法によってチタンシリコンカーバイドを製造する方法は、型により原料粉末を加圧した状態で、型ごと加熱して焼結させるから、生産性が低いという問題がある。

これに対し、原料粉末を加圧して形成した圧粉体を常圧下で焼結させることができれば、取り扱いが容易で生産性を向上させることが可能である。しかしながら、チタンシリコンカーバイドの原料粉末を成形して得た圧粉体を単に、常圧下で加熱したのでは、反応熱や反応ガス等によって、焼結体が割れたり欠けたりして確実に焼結できないという問題や、焼結体の強度の問題で実用レベルに達しないという問題があった。

## 【0005】

本発明はこれらの課題を解決すべくなされたものであり、常圧焼結方法により、割れや欠けを生じさせずに焼結させることができ、製造が容易でかつ実用可能なチタンシリコンカーバイドの製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本出願に係るチタンシリコンカーバイドの製造方法は、Ti成分と、Si成分と、C成分とを含む原料粉末を使用してチタンシリコンカーバイドを製造する方法において、前記Ti成分としてTi粉末とTi繊維とを使用し、Ti粉末に対するTi繊維の置換量をTi粉末の5～30wt%としてチタン繊維混合粉末を調製する工程と、前記チタン繊維混合粉末を加圧してチタン繊維を含有する圧粉体を形成する工程と、前記圧粉体を常圧下において加熱して焼結させる工程とを備え、前記チタン繊維混合粉末を調製する工程においては、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するように、Ti繊維

10

20

30

40

50

と各粉末の分量比を設定することを特徴とする。

【0007】

また、前記チタン繊維混合粉末を調製する工程においては、原料粉末としてTi粉末と、SiC粉末と、C粉末とを使用し、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するようにTi繊維と、Ti粉末、SiC粉末、C粉末の分量比を設定したものが好適に使用できる。なお、チタンシリコンカーバイドを製造する原料粉末としては、Ti粉末、Si粉末、C粉末からなるものを使用することも可能であり、Ti粉末、SiC粉末、TiC粉末からなるものを使用することもできる。これらの場合も、チタン繊維混合粉末を調製する場合に、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するようにTi繊維と各粉末の分量比を設定する。

10

【0008】

また、前記チタン繊維混合粉末を加圧して圧粉体を形成する工程においては、一軸荷重により前記圧粉体を形成することによって、容易に圧粉体を形成することができる。

また、前記圧粉体を焼結させる工程においては、真空炉を用いて常圧焼結させる方法が有効に利用できる。

また、前記Ti粉末として粒径45 $\mu$ mのTi粉末を使用し、前記Ti繊維として換算直径20 $\mu$ mのTi繊維を使用することにより好適にチタンシリコンカーバイドの焼結体を得ることができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明に係るチタンシリコンカーバイドの製造方法によれば、原料粉末に含まれているTi粉末の一部をTi繊維に置換することにより、圧粉体の成形が容易に可能となり、常圧下において確実に焼結体を得ることが可能になる。これにより、チタンシリコンカーバイドの生産性を向上させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】チタン粉末に対するチタン繊維の含有量が0、5、10、20、30wt%である焼結体の各サンプルの外観写真である。

【図2】焼結体の各サンプルについてのX線回線パターンである。

【図3】焼結体の各サンプルについて、見掛け密度等を測定した結果を示すグラフである。

30

【図4】焼結体の各サンプルについてビッカース硬さを測定して結果を示すグラフである。

【図5】焼結体の各サンプルについての熱膨張係数の測定結果を示すグラフである。

【図6】焼結体の各サンプルの長手方向に直交する断面のSEM像である。

【図7】焼結体の各サンプルの長手方向に直交する断面をエッチングした後のSEM像である。

【図8】焼結体の各サンプルの耐酸化試験後の外観を示す写真である。

【図9】耐酸化試験後の各サンプルの表面近傍の断面のSEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明に係るチタンシリコンカーバイドの製造方法においては、原料のチタン粉末の一部をチタン(Ti)繊維に置き換えて、チタン繊維を混合した原料粉末から圧粉体を作製し、この圧粉体を常圧下において加熱してチタンシリコンカーバイドの焼結体を得る。以下では、このチタンシリコンカーバイドの製造方法について具体的に説明する。

40

【0012】

(チタン繊維混合粉末を調製する工程)

チタンシリコンカーバイドの焼結に用いる原料粉末として、Ti粉末(トーホーテック株式会社、純度99%、粒径45 $\mu$ m以下)と、SiC粉末(高純度化学株式会社、純度99%以上、粒径2~3 $\mu$ m)と、C粉末(高純度化学株式会社、純度99.9%、粒径20 $\mu$ m)を用い、これに長さ10mmに切断したTi繊維(ベキニット株式会社、換算直径20 $\mu$ m)

50

を加えてチタン繊維混合粉末とした。

各々の粉末は、配合比がチタンシリコンカーバイド ( $Ti_3SiC_2$ ) のモル比に一致するように、 $Ti : SiC : C = 3 : 1 : 1$  となるように混合した。

【0013】

実験では、Ti粉末に対するTi繊維の置換量を0、5、10、20、30wt%としたサンプルを作製して強度等の試験を行った。Ti粉末をTi繊維によって置換するとは、Ti粉末として、Ti繊維に置換する質量分を除いた量を使用するということである。すなわち、Ti繊維を加える場合は、Ti粉末とTi繊維を合わせて、Tiの配合比が $Ti_3SiC_2$ のモル比に一致するように調製する。なお、Ti繊維の置換量が0wt%のサンプルは、Ti繊維をまったく加えていないサンプルである。

10

【0014】

はじめに、原料粉末 (Ti粉末、SiC粉末、C粉末 : Ti繊維を加えていない粉末) を混合する操作を行う。

SKD製容器に、容器体積に対して原料粉末を10%投入し、三軸方向加振型ボールミルを使用し、アルゴン雰囲気中で、300rpm、24時間の条件で混合操作を行った。

次いで、この混合操作を行った混合粉とTi繊維とを混合する。SUS製の2枚刃をもつ粉碎機に混合粉とTi繊維とを投入し、大気中で、20,000rpm、120秒の条件で切断混合し、チタン繊維混合粉末を調製した。

【0015】

(圧粉体を形成する工程)

次に、上述した方法により調製したチタン繊維混合粉末と、混合粉末 (チタン繊維を含まないもの) を用いて圧粉体を形成した。

圧粉体は、離型剤として内面にグラファイトを塗布したSKD金型にチタン繊維混合粉末、あるいは混合粉末を充填し、万能試験機 (株式会社島津製作所、AG-IS 250kN) を用いて、加圧力500MPaの一軸荷重により、 $20 \times h40 \text{ mm}$  (円柱状) の圧粉体を作製した。チタン繊維を混合させたチタン混合粉末を用いたサンプルは、いずれも欠け等のない完全な円柱状に成形された。一方、チタン繊維を含まない混合粉末から形成した圧粉体は端面に欠けが見られ、チタン繊維を混合させることが圧粉体の成形性を向上させる上で有効であることが確かめられた。また、圧粉体の外観からもチタン繊維を混合させたサンプルは緻密で滑らかな外表面に仕上がること確かめた。

20

30

【0016】

本実施形態においては、一軸荷重を加える方法によって圧粉体を形成したが、加圧成形によって圧粉体を成形する方法は、一軸荷重を加える方法に限られるものではない。ただし、チタン繊維を混合させることによって、汎用的に用いられる一軸荷重を加える方法により好適に圧粉体を成形可能とすることは、チタンシリコンカーバイドの製造工程を容易にする上で有効である。

【0017】

(焼結工程)

上記方法により得られた圧粉体を焼結させる前に、乾燥炉を用いて、100、24時間の条件で圧粉体を乾燥させた。

40

次いで、乾燥させた圧粉体を小型高温真空炉 (株式会社アクティブ、ACA-050) を用いて焼結させた。焼結条件は、真空度0.01Pa、焼結温度1500、焼結時間2時間、昇温速度6 /min、降温速度20 /minである。サンプルは加圧せず、真空炉内に収納して常圧による焼結である。

【0018】

図1は、チタン粉末に対するチタン繊維の含有量を0、5、10、20、30wt%とした各サンプルを上記条件で焼結させて得られた焼結体の外観写真である。図1(a)は、チタン繊維を含有していないサンプル、図1(b)~(e)はチタン繊維を含有しているサンプルである。図1(a)に示すように、チタン繊維を含まないサンプルでは、焼結体の底部に欠けが生じている。これは、圧粉体を成形した際に欠けが生じたためである。一方、図1

50

(b) ~ (e) に示すチタン繊維を含有しているサンプルでは、焼結体に欠け等は生じていない。

【0019】

この圧粉体の成形および圧粉体を焼結した実験は、チタン粉末にチタン繊維を混合させたチタン繊維混合粉末を用いる方法が、チタンシリコンカーバイドの成形性の向上に有効であることを示唆する。焼結方法により製品を製造する場合は、一定程度、焼結体の寸法精度が求められる場合が多い。チタン繊維混合粉末を用いてチタンシリコンカーバイドを製造する方法は、圧粉体の成形性を向上させ、一定の寸法精度の焼結体を得る方法として有効であると考えられる。

また、上記実験においては高温真空炉を用いて常圧焼結方法によってチタンシリコンカーバイドを得ている。常圧焼結方法によって焼結体を得る方法は、加圧用の金型が不要であり、生産性を向上させる上できわめて有効である。

【0020】

(X線回折試験)

上記方法によって得られた5種類の焼結体のサンプルについて、X線回折試験を行った。図2にX線回折パターンを示す。チタン繊維を含まないサンプルと、チタン繊維を含むサンプルともに、 $Ti_3SiC_2$ とTiCの鋭いピークが確認できる。TiCの含有率が低く、高純度の $Ti_3SiC_2$ が得られている。

焼結体中のTiCの含有量をより高精度に解析するため、RIR法によってTiC含有率の定量を行った。表1にその解析結果を示す。

【0021】

【表1】

Ti繊維(wt%)	TiC含有量(wt%)
0	1.8
5	5.3
10	4.8
20	4.6
30	5.9

【0022】

表1に示した解析結果から、Ti粉末をTi繊維に置換することによってTiC含有率が増加すること、Ti繊維の置換量が相違しても、焼結体中におけるTiCの含有率は大きく変化しないことがわかる。

【0023】

(密度測定)

図3は、5種類の焼結体について、見掛け密度 (Apparent Dencity:  $g/cm^3$ )、嵩密度 (Bulk Dencity:  $g/cm^3$ )、開気孔率 (Open prosity: %) を測定した結果を示す。図中の破線はチタンシリコンカーバイドの理論密度である。

この密度測定は、JIS規定：ファインセラミックスの焼結体密度、開気孔率の測定方法に準拠して行った。焼結体から切り出した $10 \times 10 \times 5mm$ の試験片を使用し、飽水方法として真空法、媒液として純水を使用して測定を行った。

図3に示す測定結果は、焼結体サンプルの見掛け密度はチタンシリコンカーバイドの理論密度の95%であり、開気孔率が約45%で、焼結体は連続孔を有した多孔質な材料であることがわかる。見掛け密度、嵩密度、開気孔率とも、Ti繊維の置換量によって大きな変化はない。

【0024】

(ピッカース硬さ測定)

図4は、ピッカース硬さを測定した結果をグラフに示したものである。横軸が、Ti粉末を置換したTi繊維の置換量 (wt%) である。ピッカース試験は、JIS規定：ピッカース硬さ

10

20

30

40

50

試験方法に準拠して行った。試験荷重は49.03Nである。

図4に示す試験結果は、Ti繊維の置換量が増加するとともにビッカース硬さが向上する傾向を示している。ただし、図4に示す測定値は、HIP法によって作製されたチタンシリコンカーバイドのビッカース硬さ4GPaと比較すると大きく下回っている。本実験で得られた焼結体は多孔質のためである。

#### 【0025】

(熱膨張係数測定)

図5は、焼結体サンプルの熱膨張係数を測定した結果をグラフに示したものである。

10×5×5mmの試験片を使用し、圧縮荷重100mNとし、大気中において、昇温速度2 /minとして、20 から550 まで昇温させ、膨張量を測定した。

図5に示す測定結果は、Ti繊維の置換量によって熱膨張係数が大きく変化しないことを示している。

#### 【0026】

(焼結体の断面組織)

図6は、焼結体のサンプルの断面のSEM像である。サンプルを長手方向に直交する面で切断し、断面を1μmのダイヤモンド懸濁液を用いて仕上げ研磨し、研磨面を見たものである。Ti繊維によって置換したサンプルでは幅20μm程度の帯状の空孔(細長く黒く見えている部分)が生じている。また、Ti繊維の置換量が増加するとともに帯状の空孔が増加していることが見られる。

本実験において使用したTi繊維の換算直径は20μmであるから、空孔はTi繊維が存在していた部位に相当するものと考えられる。

#### 【0027】

図7は、焼結体のサンプルの長手方向に直交する断面をフッ硝酸水溶液(HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:1(体積比))によりエッチングした後のSEM像である。このSEM像には、エッチング後の組織として、10μm程度の大きさの、比較的良好なTi<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>(チタンシリコンカーバイド)の結晶粒が見られる。

#### 【0028】

(耐酸化試験)

図8は、耐酸化試験を行った後の試験片の外観を示す写真、図9は、耐酸化試験を行った後の試験片の断面のSEM像である。

耐酸化試験は、焼結体から切り出した5×5×10mmの試験片を、大気雰囲気炉中で、1200、100時間加熱する方法によって行った。図8に示すように、耐酸化試験後の試験片は、Ti繊維の置換量が増加するにともなって、試験片の表面に析出する黒色の析出物の量が増加した。

耐酸化試験後の試験片についてX線回折試験を行ったところ、試験片の表面で、TiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の鋭いピークが観察され、Ti繊維量が増加するにしたがって、SiO<sub>2</sub>のピークの高さが低くなり、Ti繊維置換量が10wt%、20wt%、30wt%のサンプルについては、SiO<sub>2</sub>のピークがあらわれなかった。

#### 【0029】

一方、試験片の内部についてX線回折試験を行ったところ、5種のすべての試験片について、TiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の二つのピークが確認された。

図9の試験片の断面のSEM像に着目すると、試験片は、表面層と、混合組織からなる内部層との二層から成り立っていることがわかる。X線回折試験の結果を考慮すると、試験片は最表面層(図のAの部分)がTiO<sub>2</sub>、内部層(図のBの部分)がTiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合層からなっていると考えられる。最表面層の外側は樹脂部分。サンプルは表面および内部とも多孔質であるため、表面近傍部分は酸化している。また、図9から、5wt%の試験片の表面層(TiO<sub>2</sub>の層)が最も薄く、Ti繊維の置換量が多くなるとともに表面層の厚さが厚くなっていることがわかる。このことは、図8に示すサンプルの外観写真の様相と一致する。

#### 【0030】

なお、前述したチタンシリコンカーバイドの製造方法においては、原料粉末としてTi粉

10

20

30

40

50

末、SiC粉末、C粉末を使用した例について説明したが、原料粉末の構成はこの例に限定されるものではなく、原料粉末としてTi粉末、Si粉末、C粉末からなるもの、Ti粉末、SiC粉末、TiC粉末からなるもの等を使用することも可能である。これらの原料粉末を使用する場合も、チタン繊維混合粉末を調製する場合に、Ti成分と、Si成分と、C成分とがチタンシリコンカーバイドのTiとSiとCのモル比に一致するようにTi繊維と各粉末の分量比を設定することは同様である。

【 0 0 3 1 】

また、チタンシリコンカーバイド以外の金属を含む種々のセラミックについて、原料粉末から圧粉体を形成し、焼結体を製造する場合に、上述した実施形態と同様に原料粉末を構成する金属の一部を金属繊維に置換し、金属繊維混合粉末を調製して焼結させる方法は常圧下において好適に焼結させる方法として有効に利用することが可能である。

10

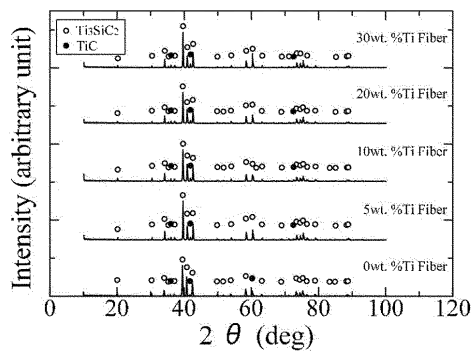
【符号の説明】

【 0 0 3 2 】

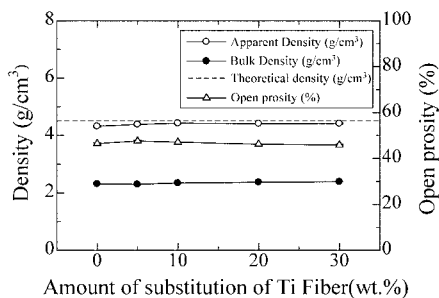
A TiO<sub>2</sub>層

B TiO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合層

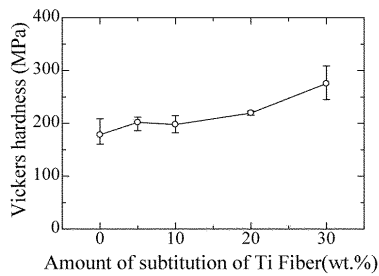
【 図 2 】



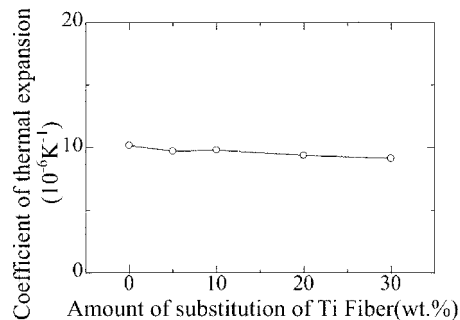
【 図 3 】



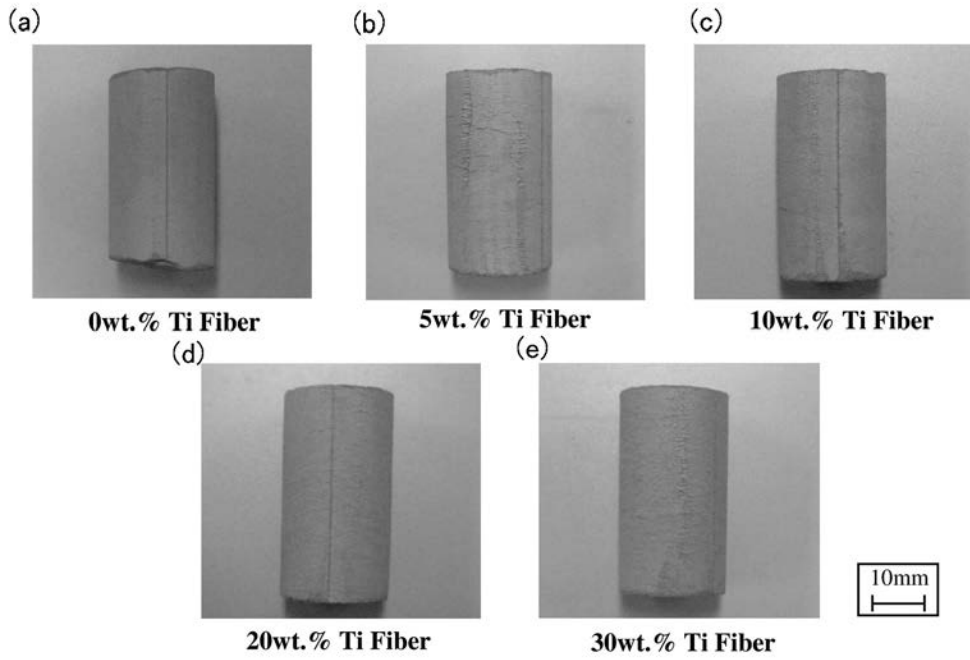
【 図 4 】



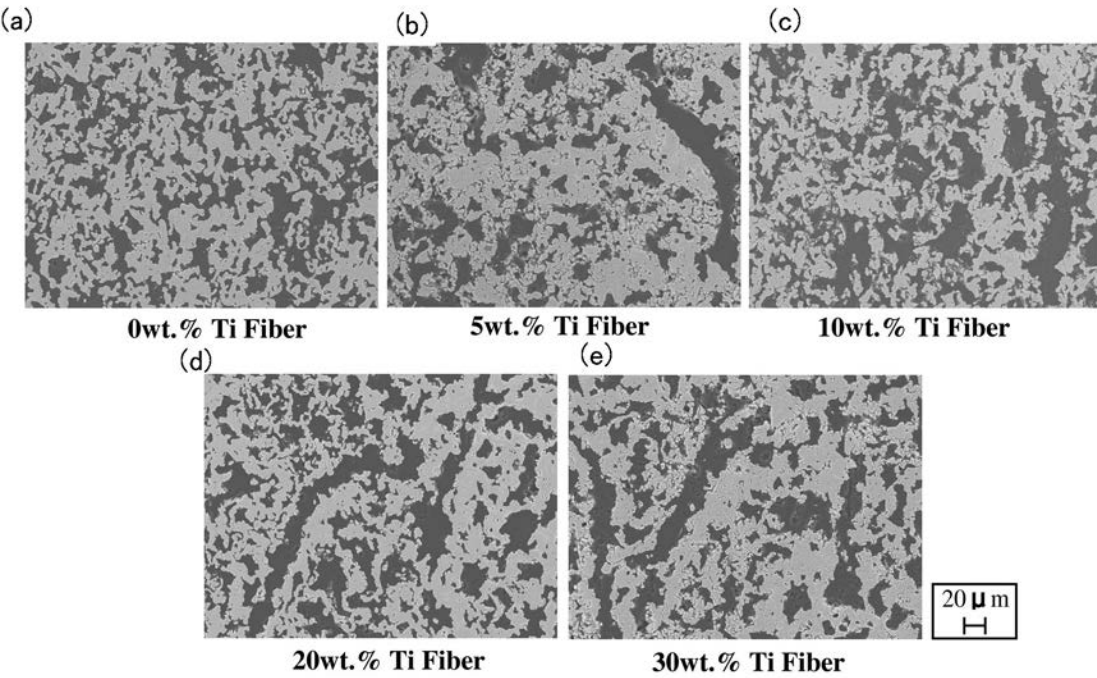
【 図 5 】



【 図 1 】

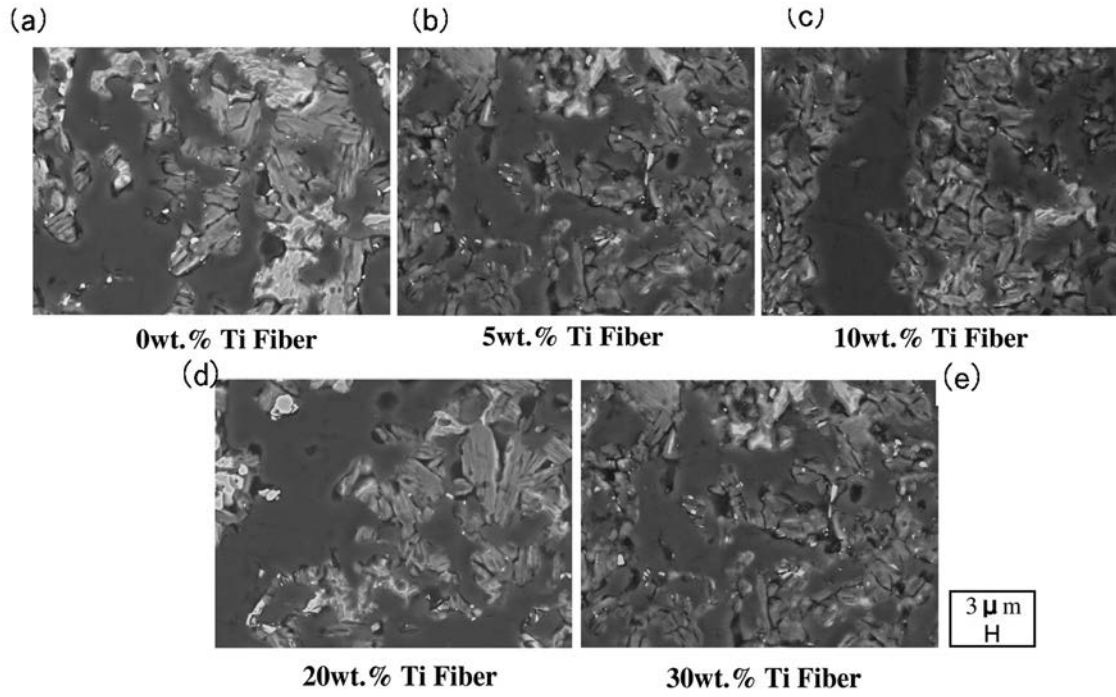


【 図 6 】

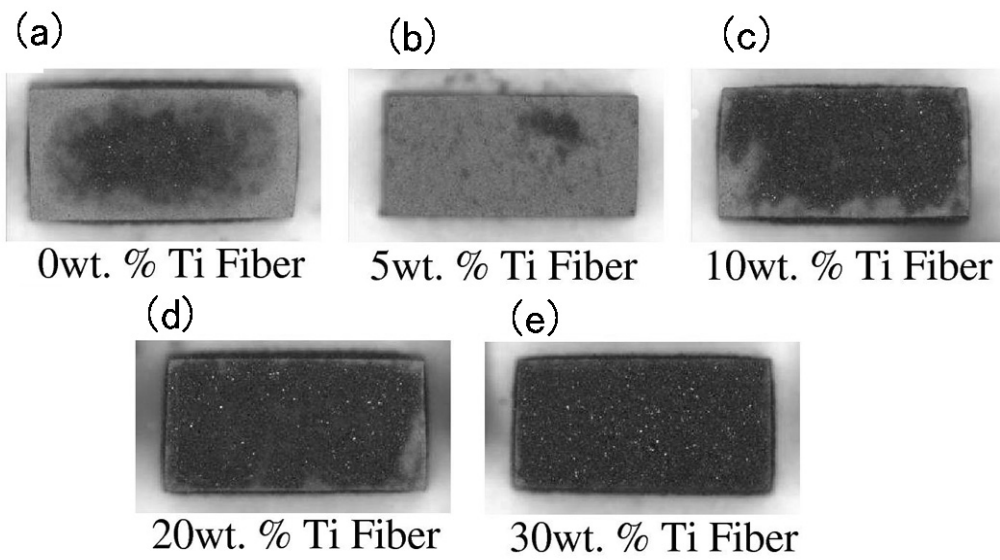




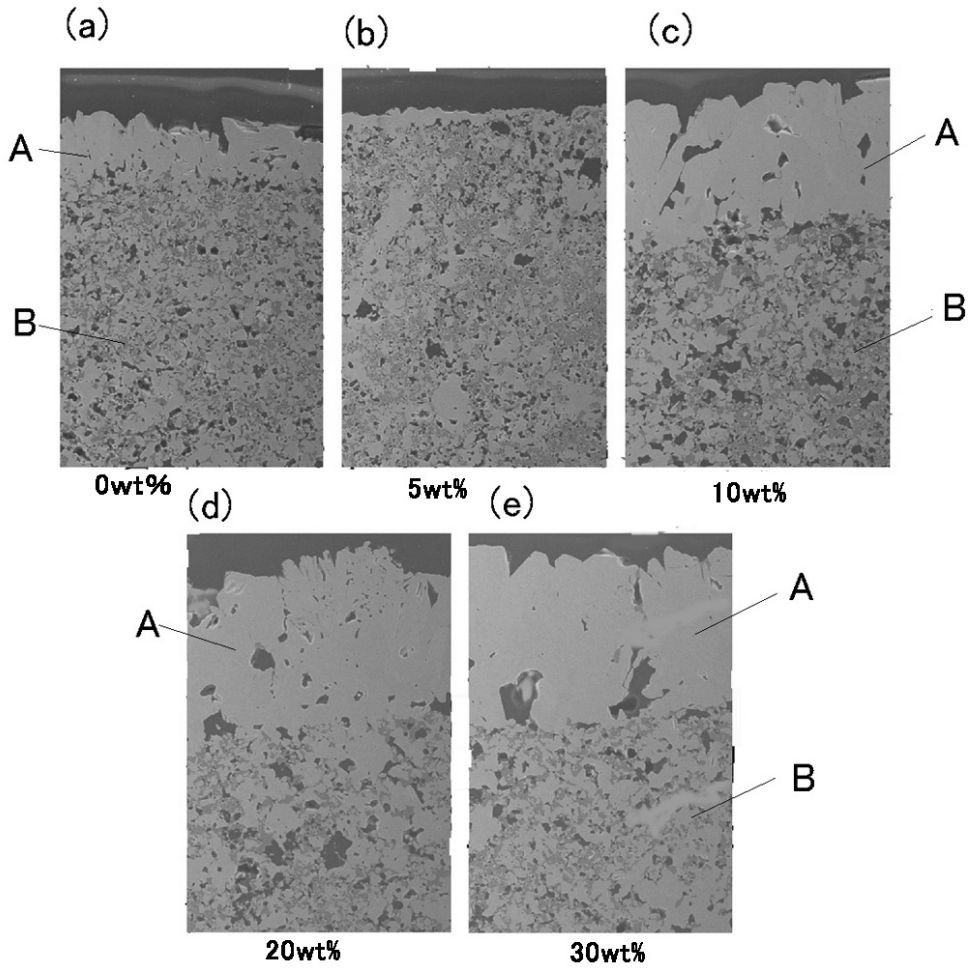
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2007-237063(JP,A)  
特開2009-107909(JP,A)  
特開2008-162875(JP,A)  
特開2005-089252(JP,A)  
特開2007-112711(JP,A)  
JUN M-Y, 兼子正生, 柳沢章, コイル材切削法によるチタン繊維の製造とその多孔質焼結体に関する研究, 粉体および粉末冶金, 2004年 8月15日, Vol.51 No.8, P.570-575

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/56 - 35/573