

# MAX 相セラミックス $Ti_3SiC_2$ 焼結体における キンク変形とキンク強化の可能性について

池田 賢一\*

## 1. はじめに

MAX 相は、 $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1\sim 3$ ) の一般式で示される三元化合物の総称であり、M は Ti, Cr, Zr, Nb などの遷移金属元素、A は Si, Al, Ge などの A グループ元素、X は C もしくは N である<sup>(1)-(3)</sup>。MAX 相は六方晶系の結晶構造を有し、結晶を構成する  $M_{n+1}X_n$  層と A 層が c 軸方向に積層するような層状構造を持つため、強い異方性を示すことが知られている。 $M_{n+1}X_n$  層と A 層がそれぞれ共有結合と金属結合を有することに起因して、セラミックス的性質と金属的性質を兼ね備えたユニークな材料<sup>(4)-(6)</sup>としても注目されている。MAX 相のように結合の強さが異なる層が交互に積層された構造をミルフィーユ構造<sup>(7)</sup>と呼び、ユニットセルが原子レベルの硬質層と軟質層で構成されるため、長周期積層規則 (Long-Period Stacking Ordered: LPSO) 構造を有する Mg 系合金と同様に、結晶構造型ミルフィーユ構造に分類することができる。セラミックスに分類される MAX 相でも LPSO 相と同様にキンク変形が生じること<sup>(1)-(3)</sup>が知られており、グラファイト<sup>(8)</sup>や雲母<sup>(9)</sup>などでも同様にその形成過程についての研究がなされてきた。セラミックスにおけるキンク変形は、主に層状物質で生じることが知られており、キンク変形した結晶粒の形態は LPSO 相と同様であるが、層間の結合力の違いから、層間剥離 (デラミネーション) が伴うことに違いがある。このため、層状化合物のキンク強化についてはほとんど議論されていないのが現状である。

そこで本報では、著者らが MAX 相セラミックスの一種である  $Ti_3SiC_2$  焼結体を用いて行った力学特性の方位依存性とキンク変形、キンク境界の特徴を評価した内容を紹介します。

MAX 相セラミックスにおけるキンク強化の可能性について述べる。

## 2. $Ti_3SiC_2$ 配向焼結体の力学特性の方位依存性

結晶性材料の力学特性の方位依存性を評価する場合は、単結晶を用いた研究が有効である。単結晶を作製することが困難な金属材料の場合は、加工熱処理や一方向凝固等によって、特定の結晶方位を配向させた結晶の集合体、いわゆる集合組織を有する多結晶体を用いた研究が行われる。MAX 相セラミックスの場合も、単結晶を作製することが困難であるため、特定の結晶方位が揃った (配向した) 結晶粒で構成される多結晶体を用いることが有効である。以降、本報ではこのような特徴を有する多結晶体のことを配向成形体や配向焼結体のように呼称する。近年、セラミックスの結晶配向制御技術が多く提案されているが、本研究では、その中でもコロイドプロセスを用いた結晶配向制御技術である磁場中スリップキャストに注目した。これは、結晶異方性を有する物質の粉末を分散したスラリーに対してスリップキャストする過程で強力な磁場を印加することにより配向成形体を作製する手法である。 $Ti_3SiC_2$  に対しても本手法による配向焼結体の作製が報告されている<sup>(10)-(12)</sup>。図 1 は、磁場中スリップキャストの模式図と得られた成形体から放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) によって作製した  $Ti_3SiC_2$  配向焼結体の結晶方位分布と 0001 正極点図である。 $Ti_3SiC_2$  の場合はスリップキャスト時に回転磁場を印加することでスリップキャスト方向に結晶の c 軸が配向することが明らかにされており、実際に図 1 (b) と (c) に示すように強い結晶配向組織が形成される。このような配向焼結体について荷重荷方向と c

\* 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門；准教授 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

Kink Deformation and The Possibility of Kink Strengthening in  $Ti_3SiC_2$  MAX Phase Ceramics; Ken-ichi Ikeda (Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

Keywords: MAX phase, kink deformation, kink strengthening, textured  $Ti_3SiC_2$  sintered body, high magnetic field, electron backscattered diffraction

2022年5月30日受理 [doi:10.2320/materia.61.572]

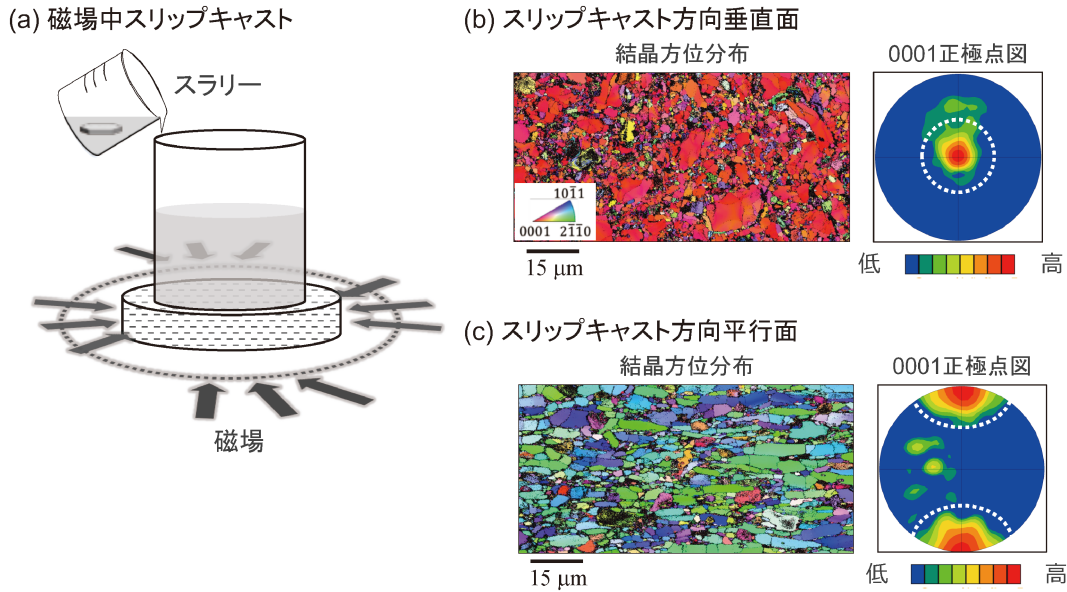


図1 (a)磁場中スリップキャストの模式図, (b), (c)スリップキャスト後にSPSによる焼結を行った  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  配向焼結体の結晶方位分布と0001正極点図. (b)スリップキャスト方向垂直面, (c)スリップキャスト方向平行面.

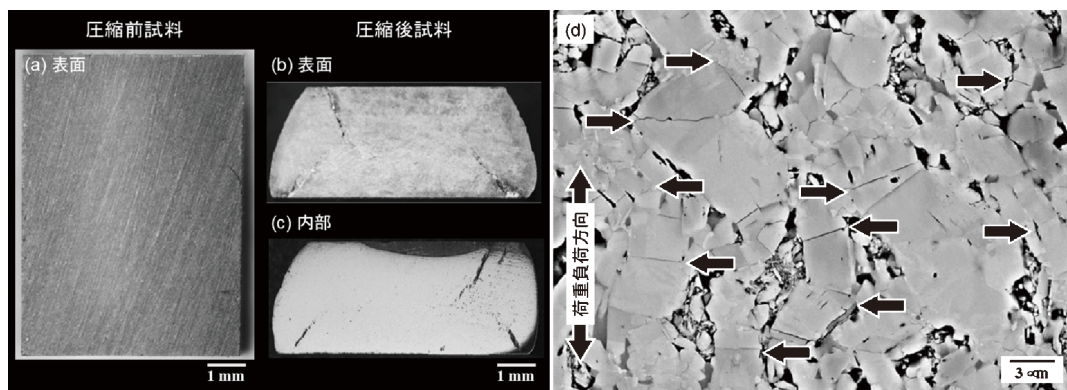


図2  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  配向焼結体を1200°Cで高温圧縮した試料の(a)-(c)試験前後の光学顕微鏡像と(d)反射電子像.

軸とのなす角度が0°, 45°および90°になるような試験片を作製し, ビッカース硬さの荷重依存性を評価した. その結果, 全ての試料において, 10 N以下の低荷重では, 荷重が低いほどビッカース硬さの値が大きくなり, 10 N以上ではほぼ一定の値となる傾向を示した. また, どの荷重においても0°試料が90°試料よりも約2 GPa, 45°試料よりも約3.5 GPa高い値を示すことが明らかになった. 試験後の圧痕近傍の表面観察を行うと90°試料において顕著にキックが形成していることが確認できた<sup>(13)</sup>. さらに著者らは,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  配向焼結体を高温環境下で圧縮することでキック変形が生じるか否かについても調査した. その結果, 90°試料をSPS装置内で1200°C, 真空環境下で圧縮荷重を施すと図2(a)-(c)に示すように大きく塑性変形することがわかった. 内部の変形組織を観察すると図2(d)の矢印で示すように多くの結晶粒にキック変形が生じていることを確認した. このように  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  配向焼結体を用いることで, 高温環境でキック境界を意図的に導入することができ, MAX相セラミックスのキ

ック変形機構の解明やキック強化の可能性について議論することが可能であることが示唆された.

### 3. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 焼結体中に形成されるキック境界の特徴

これまでの研究で, Mg-TM-RE(TM: 遷移金属, RE: 希土類元素)合金中のLPSO構造相内に導入されるキック境界には, 結晶学的な特徴を有することが報告されており, 共通回転軸や回転角等の特徴について明らかにされてきた<sup>(14)</sup>. そこで著者らは,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  焼結体に導入されるキック境界の結晶学的な特徴を評価するために電子線後方散乱回折(Electron Back Scattered Diffraction: EBSD)法を用いた解析を行い, LPSO相のキック境界の特徴と比較した. ここで, キック境界の解析に用いた試料は, 周りの結晶粒からの拘束を弱め, キック導入を促進するために意図的に気孔を導入した配向ポーラス焼結体<sup>(15)(16)</sup>を用いた. 配向ポーラス焼結体を作製するために, スラリーには  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  粉末とポリメ

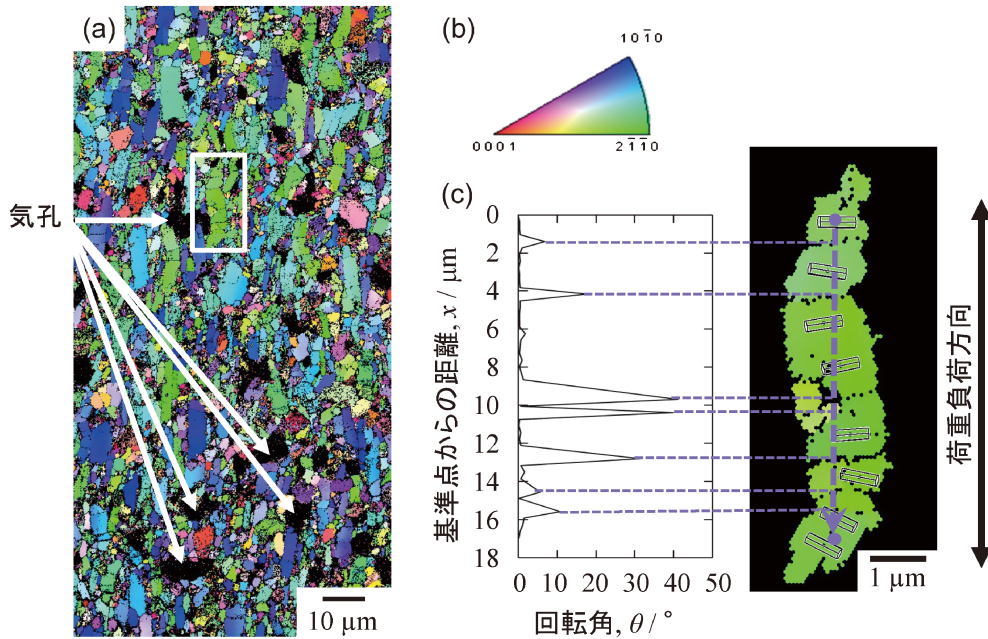


図3  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  配向ポーラス焼結体を $1200^\circ\text{C}$ で高温圧縮した試料の(a)変形後の結晶方位分布図(b)で示したカラーキーに従い、測定面法線方向の結晶方位を示している。(c)キック変形が生じた結晶粒の解析線における回転軸分布。論文(15)(16)から改変して引用。

タクリル酸メチル(polymethyl methacrylate: PMMA)粒子を混合させた。PMMAはスペーサーとして入れており、SPSによる焼結の際に焼結温度よりも低い温度で保持して焼き飛ばすことで、焼結体に意図的に気孔を導入する役割を持つ。得られた配向ポーラス焼結体から $90^\circ$ 試料を作製し、SPS装置内で $1200^\circ\text{C}$ 、真空環境下で圧縮負荷を施した。図3(a)は、高温圧縮負荷を施した配向ポーラス焼結体の荷重負荷方向と平行な面を測定面とした結晶方位分布図である。図3(b)の標準ステレオ三角形のカラーキーに従い、測定面法線方向の結晶方位を示している。図3(a)中の白矢印で示すようにPMMAに起因した気孔が導入されていること、ほぼ全ての結晶粒が(0001)面と垂直方向の面が測定面に現れていることから、本手法により配向ポーラス焼結体の作製が可能であることが示された。また、図3(a)の白四角で囲んだ結晶粒の拡大像である図3(c)で示すように結晶のc軸に垂直方向からの圧縮によって多くの結晶粒がキック変形していることが明らかになった。図中の上下方向の矢印で示す点線上の測定点間の回転角の変化を左のグラフに示した。同一結晶粒内に複数の回転角のピークが確認できる。結晶方位分布図との対応からこのピーク位置がキック境界であると判断した。複数の結晶粒内のキック境界の共通回転軸と回転角を評価した結果、共通回転軸はc軸と垂直な方位を有していること、回転角は図3(c)にも示しているように様々な角度を有することが明らかになった。これは、Mg-TM-RE合金中のLPSO相内に導入される主なキック境界の特徴と一致しており、六方晶系の結晶構造を有するミルフィーユ物質のキック境界の共通の特徴であると言える。

#### 4. おわりに～キック強化の可能性について～

おわりにMAX相セラミックスにおけるキック強化の可能性について述べる。松井らは、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ランダム焼結体に高温圧縮クリープ試験で導入されたキック境界近傍に、ナノインデンテーションによる力学特性評価を行い、圧子圧入により形成した底面すべり線がキック境界で止められていることを示した<sup>(17)</sup>。この結果は、高温で導入されたキックが室温での塑性変形の抵抗、すなわち強化に寄与することを示唆するものである。

導入されたキック境界がその後の塑性変形の抵抗になりうるのかを定量的に評価するためには、結晶配向させた試料を用いることが有効である。Hagiharaらは、Mg-Zn-Y合金の一方向凝固材を用いてキックを導入した後、これらが底面すべりの活動の抵抗になりうるのかを検証し、キック強化量の定量的な評価を行った<sup>(18)</sup>。本報で紹介した配向焼結体を用いることができれば、MAX相セラミックスのキック強化についての議論を進めることが可能である。しかし、MAX相セラミックスのような層状物質におけるキック変形には、最初にも述べたようにデラミネーションを伴う場合が多い。キック強化量を単独で評価するためには、デラミネーションを考慮に入れた評価を行わないといけない。そこで、配向焼結体と配向ポーラス焼結体を用いることが、キック強化量を評価するのに有効であると考え、現在、評価を進めているところである。

本報では、MAX相セラミックスを対象としたキック変形の特徴について紹介した。キック変形については、多くの研

究者とその機構解明等に取り組んでいるが、導入したキンクを強化や強靱化に応用するという研究はあまり行われていない。今後、様々な温度域における変形・破壊にキンクがどのように関与するのかについて明らかにすることで、新たな構造用セラミックスへの展開が開けると考えている。

本研究は JSPS 科研費・新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学」(JP19H05115, JP21H00087 および JP18H05482) の助成を受けて実施しました。また、研究の遂行に当たり、北海道大学大学院工学研究院の三浦誠司教授、北海道大学大学院工学院・大学院生の白紙悠之氏(現：株式会社 C&A, 東北大学金属材料研究所)、橋本菜々氏(現：株式会社 LIXIL)ならびに物質・材料研究機構の森田孝治博士、鈴木達博士、目義雄博士に多大なるご協力をいただきました。ここに特記して謝意を表します。

## 文 献

- (1) M. W. Barsoum: *Prog. Solid St. Chem.*, **28**(2000), 201-281.
- (2) M. W. Barsoum and M. Radovic: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**(2011), 195-227.
- (3) Z. M. Sun: *Int. Mater. Rev.*, **56**(2011), 143-166.
- (4) M. W. Barsoum, D. Brodtkin and T. El-Raghy: *Scr. Mater.*, **36**(1997), 535-541.
- (5) M. W. Barsoum and T. El-Raghy: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1996), 1953-1956.
- (6) Z. M. Sun, H. Hashimoto, Z. F. Zhang, S. L. Yang and S. Tada: *Mater. Trans.*, **47**(2006), 170-174.
- (7) <http://www.mfs-materials.jp/>
- (8) M. W. Barsoum, A. Murugaiah, S. R. Kalidindi, T. Zhen and Y. Gogotsi: *Carbon*, **42**(2004), 1435-1445.
- (9) S. Misra and J.-P. Burg: *Tectonophysics*, **548-549**(2012), 22-33.
- (10) C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. S. Suzuki and H. Tanaka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(2011), 742-748.
- (11) 佐藤仁俊, 平野洋人, 鈴木 達, 石垣隆正, 目 義雄: *粉体工学会誌*, **51**(2014), 163-168.
- (12) Y. Uchida, K. Morita, T. S. Suzuki, T. Nishimura, K. Fujimoto and Y. Sakka: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 829-834.
- (13) 白紙悠之, 池田賢一, 三浦誠司, 森田孝治, 鈴木 達, 目義雄: *粉体および粉末冶金*, **67**(2020), 607-614.
- (14) M. Yamasaki, K. Hagihara, S. Inoue, J. P. Hadorn and Y. Kawamura: *Acta Mater.*, **61**(2013), 2065-2076.
- (15) 橋本菜々, 池田賢一, 三浦誠司, 森田孝治, 鈴木 達, 目義雄: *日本金属学会誌*, **85**(2021), 256-263.
- (16) N. Hashimoto, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: *Mater. Trans.*, **63**(2022), 133-140.
- (17) 松井大輝, 森田孝治, 寺田大将, 池田賢一, 三浦誠司: *日本金属学会誌*, **85**(2021), 439-448.
- (18) K. Hagihara, M. Yamasaki, Y. Kawamura and T. Nakano: *Mater. Sci. Eng. A*, **763**(2019), 138163.



池田賢一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2001年3月 九州大学 大学院総合理工学研究科 博士後期課程修了  
2001年4月 九州大学 大学院総合理工学研究院 助手  
2007年4月 九州大学 大学院総合理工学研究院 助教  
2014年11月- 現職  
専門分野: 材料強度学, 材料組織学  
◎金属やセラミックス等の結晶性材料の力学特性と微細組織の関係ならびに金属材料の組織形成機構に関する研究に従事。各種顕微鏡法を用いた微細組織評価と様々な力学特性評価を組み合わせることで現象解明に取り組んでいる。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★