

Ti₃SiC₂ 配向無加圧焼結体の作製と高温圧縮挙動に及ぼす気孔率の影響

清 英一^{1,*} 池田賢一² 三浦誠司² 森田孝治³
鈴木 達³ 目 義雄³

¹ 北海道大学大学院工学院材料科学専攻

² 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門

³ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 11 (2024), pp. 297-305

© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Porosity on High Temperature Compressive Behavior of Textured Ti₃SiC₂ Bodies Prepared by Pressureless Sintering

Eiichi Sei^{1,*}, Ken-ichi Ikeda², Seiji Miura², Koji Morita³, Tohru S. Suzuki³ and Yoshio Sakka³

¹ Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

² Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

³ National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

To clarify the effect of pores on high temperature compressive behavior due to kink deformation, textured Ti₃SiC₂ pressureless sintered bodies were fabricated and examined by high temperature compression tests with different porosities.

The textured Ti₃SiC₂ pressureless sintered bodies were prepared by slip casting in a strong magnetic field and spark plasma sintering at 1400°C for 1 h. Samples were cut into rectangular shape with 45° between the casting direction and the compression axis, and compression tests were conducted at 1200°C at a strain rate of $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Porosity was evaluated by Archimedes method and binarization. Crystal orientation analysis using EBSD method was performed to observe the microstructure evolution before and after the compression test.

The sintered bodies had a strongly textured microstructure with homogeneous dispersed pores. The results of high temperature compression tests showed that the 0.2% proof stress depended on the porosity before compression tests. On the other hand, the work hardening coefficient was larger for pressureless sintered sample with high porosity, which attributed to the densification associated with the compression. Microstructural observations indicated that fine kink bands formed in the middle stage of the compression and then disappeared, suggesting that this is important for clarifying kink-band strengthening in the MAX phase. [doi:10.2320/jinstmet.J202406]

(Received April 23, 2024; Accepted August 5, 2024; Published October 25, 2024)

Keywords: Ti₃SiC₂, kink deformation, texture, porosity, high temperature deformation

1. 緒 言

MAX相はM_{n+1}AX_n(M: 遷移金属元素, A: Aグループ元素, X: 炭素もしくは窒素, n = 1, 2, 3)の一般式を持つ3元系化合物の総称で, 金属的性質(優れた熱・電気伝導性, 快削性など)とセラミックス的性質(低密度, 高剛性, 耐酸化性など)を併せ持つユニークな物質である[1-3]. その中でも, よく研究がなされるTi₃SiC₂は, 六方晶系の結晶構造を有しており, 格子定数は $a = 0.3067 \text{ nm}$, $c = 1.767 \text{ nm}$ である[1]. 高い c/a に加えて c 軸方向にTi-C層とSi層が積層した層状構造を有することから, 強い異方特性[4-6]を示し, 底面すべりが主要な塑性変形機構になる.

一方, 異方性を持ち, すべり系が限定される層状物質における変形機構の1つにキンク変形が知られている. キンク変

形はCd [7]やZn [8]などの金属の他, グラファイト[9], 雲母[10], 高分子[11]など多岐にわたる材料で確認されており, MAX相[12-16]においても生じる. BarsoumとEl-Raghyは, Ti₃SiC₂多結晶体に対して室温および1300°Cで圧縮試験を行い, 圧縮軸が底面に平行な結晶粒において, キンク変形が生じることを確認した[13]. また, ShirakamiらはTi₃SiC₂配向多結晶体に対して高温圧縮試験を行い, 圧縮軸と c 軸のなす角度が0°, 45°である場合に比べて, 90°である場合に顕著にキンク変形が生じることを明らかにした[6]. さらに, Matsuiらは高温圧縮クリープ試験後のTi₃SiC₂多結晶体の組織を評価したところ, 圧縮軸と結晶の底面の方位差が一定内にある結晶粒においてキンク変形が生じる頻度が高くなることを報告している[14, 15]. 一方, Higashiらは室温マイクロピラー圧縮試験を実施することで, Ti₃SiC₂単結晶においても圧縮方向が c 軸に垂直($[\bar{1}2\bar{1}0]$ や $[\bar{1}100]$)な場合にのみキンク変形が生じることを報告した[16].

キンク変形で形成する変形帯は, キンク帯とそれを挟み込

* 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

むキック境界で構成される。この変形帯が転位運動の障害物になることから、近年、新たな強化機構としてキック帯強化が提唱され、盛んに研究がなされている。キック帯強化は、長周期積層(long period stacking ordered, LPSO)構造相を持つ Mg 合金で初めて見いだされた。Mg-Zn-Y 系合金において、Kawamura らは熱間押し出し加工によりキック変形帯を導入した試料の引張試験を行い、キック帯強化により機械的強度(0.2%耐力など)が向上することを報告している[17, 18]。また、同種の合金系において、Somekawa らは 20° 以上の角度を持つキック境界が特に転位運動の障害物になると結論付けている[19]。その他、Al-Cu 系共晶合金においてもキック変形ならびに室温でのキック帯強化が報告されている[20]。

上記のように LPSO 型 Mg 合金や Al-Cu 系共晶合金ではキック帯強化が見いだされる一方、MAX 相におけるキック帯強化の研究は未だ乏しい。その要因として、MAX 相のキック変形には層間剥離の発生を伴うため、焼結時の残留気孔と同様に、その力学特性に対して強く影響を及ぼすことが挙げられる。Hashimoto らは Ti_3SiC_2 配向緻密体と配向ポーラス体に対して高温圧縮試験を行い、キック変形に及ぼす結晶粒の拘束条件の影響を調査した[21, 22]。その結果、形成するキック境界の平均角度は配向ポーラス体の方が大きく、周りからの拘束力が弱いほどキック変形による格子回転が促進されることを明らかにした。このように Ti_3SiC_2 におけるキック帯強化の理解には、強化を担うキック変形や力学特性と気孔の関係を調査する必要がある。ここで Hashimoto らが作製した配向ポーラス体はその中央部と下部で 10 vol% 程度の気孔率の差異があり、上記の検証のためには気孔が均一に分散した試料が必要である。

また、上述したようにキック変形には結晶方位と圧縮軸の方位関係が重要である。そこでキック変形挙動の観察の単純化を図るため、先行研究[6, 21, 22]に従い、結晶粒の向きを揃える、つまり配向させた多結晶体を用いた。セラミックスの配向技術はテープキャスト[23]やホットプレス[24]が一般的である。しかし、これらの技術は成形体の形状に制限があり、配向方向の制御が困難である。その他の配向技術としては強磁場中でスリップキャストを行う磁場配向技術(slip casting in a strong magnetic field, SCMF)が挙げられる[25, 26]。鑄込み成形法の一つであるスリップキャストは、原料粉末を溶媒に分散させたスラリー状の懸濁液を作製した後、多孔質モールドに流し込むことで溶媒のみを取り除き、成形体を得る粉末プロセスである。 Ti_3SiC_2 では、12 T の回転強磁場中でのスリップキャストによる配向体の作製報告がされており[4-6, 21, 22, 27-29]、本研究ではこの手法を用いた。

以上のことを踏まえ、本研究では磁場中スリップキャストと無加圧焼結を組み合わせ、(1)一様に気孔が分散する Ti_3SiC_2 配向焼結体の作製法の確立とその組織評価、および気孔率の異なる配向焼結体に対して高温圧縮試験を行い、(2)キック変形に起因する高温圧縮挙動と気孔や組織の相関関係の評価、の 2 点を目的に実施した。

2. 実験方法

2.1 スラリーの調整

市販の Ti_3SiC_2 粉末(MAXTHAL(312), KANTHAL, 粒子径 1-10 μm)を原料粉末として、溶媒のエタノールに対して粉末の濃度が 30 vol%となるようにスラリーを調整した。スラリーには、粉末の凝集を防ぐための分散剤としてポリエチレンジイミン(poly-ethylene imine, PEI, 富士フィルム和光純薬(株))を原料粉末に対して 1.5 mass%となるように添加した。得られたスラリーを室温においてスターラーで攪拌しながら超音波ホモジナイザー(GSD-600AT, (株)ソニックテクノロジー)を用いて凝集粉末の再分散処理を行うことで粒子を均一分散させた後、10 min の真空中脱泡処理を行った。

2.2 配向焼結体の作製

乾燥させた多孔質アルミナモールドにメンブレンフィルター(気孔径 0.2 μm)を敷き、その上に高さ約 30 mm, 内径 25 mm の半割したアクリル製円筒型を設置し、その中にスラリーを流し込みスリップキャストを実施した。そのとき、円筒型の内壁には、ポリエチレンテレフタレート製のフィルムを剥離材として貼付した。上記のモールドを超電導マグネット(JMTD-12T1-NC5, ジャパン スーパーコンダクタ テクノロジー(株))中に入れ、20 rpm で回転させながら、鑄込み方向と自転軸に対して垂直な方向に磁束密度 12 T の強磁場を印加した。この方向からの印加磁場により磁化容易軸が a 軸である Ti_3SiC_2 は、鑄込み方向に対して c 軸が平行になるように堆積する。最後に 350 MPa, 10 min の冷間等方圧加圧処理を施すことで配向成形体を得た。

焼結体は放電プラズマ焼結(spark plasma sintering, SPS)装置(FUJI-SPS625, 富士電波工機(株))を用いて、無加圧条件下にて作製した[21, 22]。一般に、SPS は一軸の機械的加圧と導電性ダイスへの直流パルス電流の印加で生じるジュール熱により焼結体を得る手法である。しかしながら、本研究では気孔を残存させるため、Fig. 1 に示すように焼結用ダイスの内径より大きな径のパンチを用いることで、通電を確保しながらダイスにのみ機械的加圧が及ぶようにして無加圧焼結を行った。まず、真空雰囲気中にて 600°C で 10 min 加熱し、分散剤の PEI を焼き飛ばした。真空度が回復した後、雰囲気をアルゴンに置換し、昇温速度 50°C/min, 焼結温度 1400°C, 保持時間 1 h の無加圧焼結を実施した。また、配向成形体を一軸加圧 40 MPa, 焼結温度 1300°C, 保持時間 10 min にて焼結し、比較材として用いる緻密な配向加圧焼結体を得た。

2.3 配向無加圧焼結体の組織評価

焼結体の気孔率は、ケロシンを溶媒としたアルキメデス法を用いて算出した。また、焼結体を鑄込み方向に平行な面と垂直な面で切断し、相構成と結晶粒の配向度の評価を実施した。以降、鑄込み方向に対し垂直な面を Top 面、平行な面を Side 面と呼称する。各面で切断し、Top 面、Side 面をエメリー紙で研磨後、Cu($\text{K}\alpha_1$)線を用いて X 線回折(X-ray diffraction, XRD)(装置: Smart Lab, (株)リガク)を実施した。

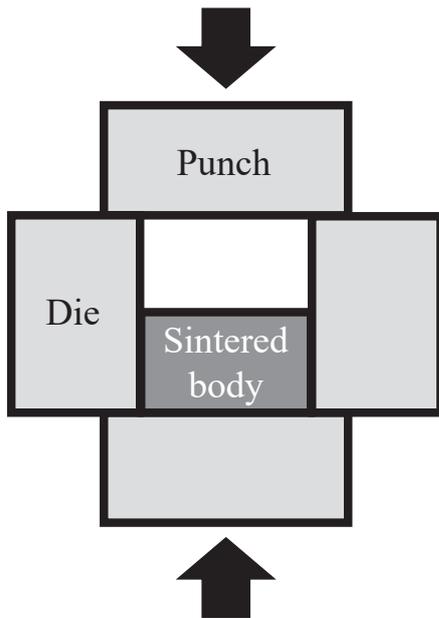


Fig. 1 Schematic image of the pressureless sintering.

さらに、Side 面をエメリー紙、ダイヤモンドフィルム、ダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げした後、電界放出型走査型電子顕微鏡 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7001FA, JSM-7200F, 日本電子(株)) を用いて反射電子 (back scattered electron, BSE) 像を取得した。

また、Side 面を上記の研磨に加えてコロイダルシリカ (粒子径 0.04 μm) で機械研磨し、FE-SEM (JSM-6500F, 日本電子(株)) を用いて電子線後方散乱回折 (electron back scattered diffraction, EBSD) 法による結晶方位解析を行った (解析装置: OIM Data Collections, (株) TSL ソリューションズ)。

2.4 高温圧縮試験と組織評価

配向加圧焼結体と気孔率の異なる 2 種類の配向無加圧焼結体から圧縮軸に対して底面すべりが容易な方向 (結晶の *c* 軸と圧縮軸が 45° をなす方向) になるように 1.5 mm × 1.5 mm × 2.25 mm の角柱試験片を切り出した。以降、順に緻密材、低気孔率材、および高气孔率材と呼称する。切り出した試料の上下面をエメリー紙で研磨し、側面は鏡面まで研磨した。ただし、側面の中で 1 面は下記の圧縮前の組織観察を行うため、コロイダルシリカによる研磨も施した。

高温圧縮には機械試験機 (8562, Instron 社) を使用した。試験片と試験機の接地面に潤滑剤として窒化ホウ素を塗布し、 4×10^{-4} Pa の真空下において約 15°C/min の速度で 1200°C まで昇温した後、ひずみ速度 3×10^{-4} s⁻¹ にて高温圧縮試験を行った。このとき、気孔率や組織に起因する変形挙動の違いを考慮するため各試料を 2 つずつ試験した。また、それぞれの試験の終了点は最終ひずみ量が 10% 程度の“途中止め”と 20% 程度の“大変形”に至るまでとした。

高温圧縮前後の組織評価として、圧縮前は試験片側面、圧縮後は試験片から圧縮軸に平行な面を切り出し、鏡面研磨を施した面に対して EBSD 法による結晶方位解析および BSE 像を得た。

取得した BSE 像は画像処理ソフト (Image J, NIH) により二値化処理し、気孔に由来するコントラストから気孔率を算出した。ここで、気孔率測定にアルキメデス法を用いなかった理由は、試験片が小さいために質量測定に誤差が大きく、値の算出に影響を与えるためである。なお、本試料においてアルキメデス法で算出される気孔率は、二値化で算出される気孔率の約 1.7 倍である。

3. 実験結果と考察

3.1 配向無加圧焼結体の評価

アルキメデス法により求めた気孔率が 6.5% の配向無加圧焼結体について、その組織評価を行った。

Fig. 2 は Ti₃SiC₂ 原料粉末と焼結体の Side 面、Top 面の XRD パターンである。図中に示す太字斜体の指数は Ti₃SiC₂ の (000*l*) 面由来のピークであることを意味する。また、不純物相として TiC を含んでおり、白抜き丸印で示している。

Side 面 (Fig. 2 (b)) と Top 面 (Fig. 2 (c)) のパターンを詳細にみると、Side 面では 33.9° や 60.2° 付近に (*hkil*) 面由来のピークが強く見られ、Top 面では 30.2° や 40.7° 付近に (000*l*) 面由来のピークが強く見られた。このことから作製した焼結体はスリップキャストの鑄込み方向に結晶の *c* 軸が強く配向していることがわかる。

さらに、定量的に配向度を評価するためロットゲーリングファクターを求めた。ロットゲーリングファクター f_L は式 (1) で与えられ、

$$f_L = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (1)$$

このとき P は式 (2) により算出される測定試料の (000*l*) および (*hkil*) 系統の回折強度 I の総和の値の比である。

$$P = \frac{\sum I_{(000l)}}{\sum I_{(hkil)}} \quad (2)$$

ここで P_0 は基準試料における P の値であり、本研究では Fig. 2 (a) に示す Ti₃SiC₂ 原料粉末を基準試料とした。実際に Top 面のパターンを用いて算出すると $f_L = 0.95$ であった。 f_L は 0-1 の値を取り、その値が大きいほど配向度が強いことを表す。十分な配向が確認されている配向加圧焼結体の値が 0.90 程度であることから、配向無加圧焼結体の *c* 軸が鑄込み方向に強く配向していることが定量的にも認められた。

次に、Side 面に対する EBSD 法を用いた結晶方位の解析結果と BSE 像を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) は、Ti₃SiC₂ の標準ステレオ三角形 (逆極点図) 上のカラーキー (Fig. 3 (b)) に基づき色付けした紙面垂直方向の結晶方位分布図 (以降、inverse pole figure map, IPF map と示す) である。また、Fig. 3 (c) は、0001 極点図 (pole figure, PF) であり、強度分布に応じて色付けしている。Fig. 3 (a) の IPF map から、短辺 2-7 μm、長辺 10-25 μm の板状の結晶粒が積層する様子、Fig. 3 (c) の PF からは (0001) 面の法線ベクトル、つまり結晶の *c* 軸が鑄込み方向である *y* 軸方向に集中する様子が見られ、組織観察においても配向組織が認められた。

ここで、IPF map 中にキンク変形した結晶粒 (Fig. 3 (a) 中の

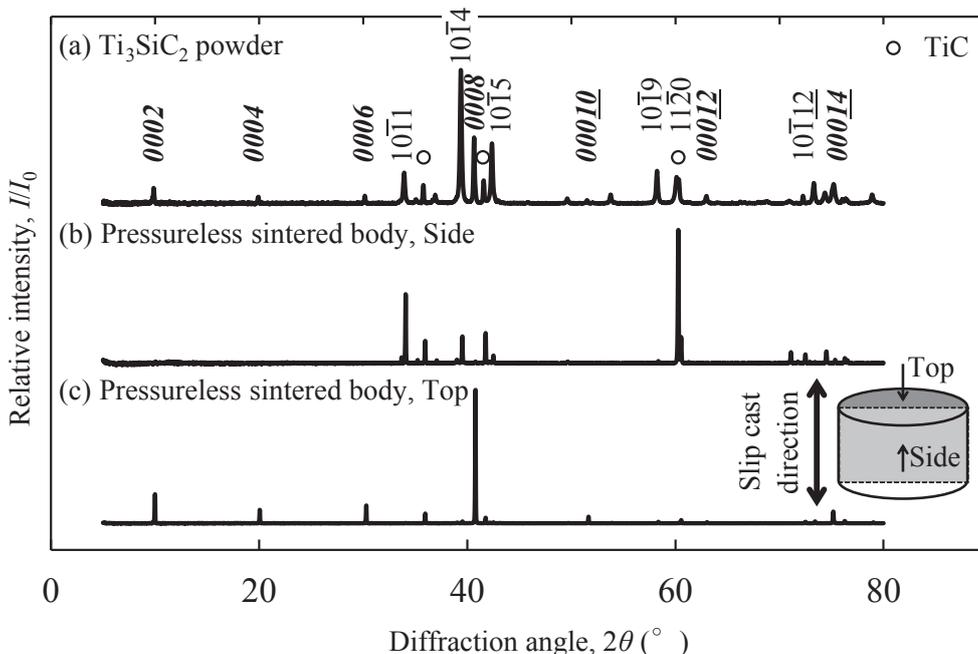


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of (a) Ti_3SiC_2 powder and the sintered body taken from (b) side surface and (c) top surface.

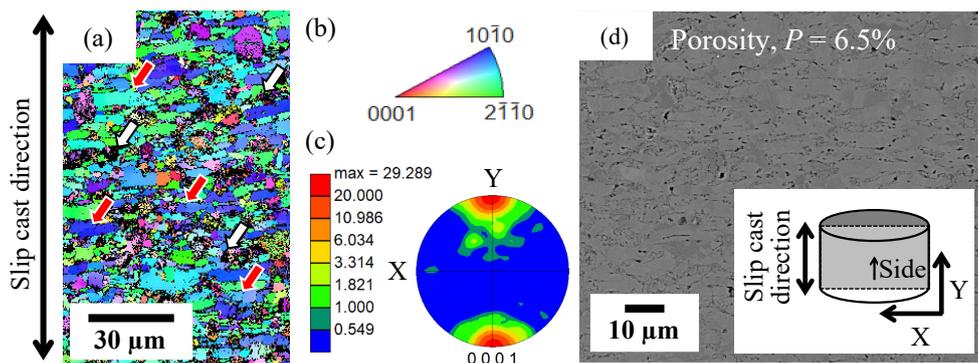


Fig. 3 (a) Inverse pole figure (IPF) map of the sintered body and (b) its color-coded map. The red and white arrows in (a) show kinked grains and pores, respectively. (c) 0001 pole figure (PF) of (a). (d) BSE image of the textured microstructure. (a) and (d) are taken from side surface.

赤矢印)が見られる。焼結温度である 1400°C は Ti_3SiC_2 の脆性-延性遷移温度である $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ [30, 31] を上回っている。したがって、キック変形した結晶粒が見られた一因として、焼結体の熱膨張に対するダイスの反作用により塑性変形(キック変形)が生じたことが考えられる。また、IPF mapの中で、黒色の部分(Fig. 3(a)中の白矢印)は結晶性が悪い領域に相当する。通常、このような領域が観察される原因には粒界や異相、ひずみの存在が考えられる。しかし、黒色領域の形状が丸型であり、観察面全体に均一に分散することから、焼結の際に残存した気孔であると推測される。気孔が観察面全体に均一に分散している様子はBSE像(Fig. 3(d))でも認められ、当初意図した気孔の残留が達成できていると判断される。

3.2 高温圧縮試験

Fig. 4 は、緻密材、低気孔率材、および高気孔率材の高温圧縮試験で得られた公称応力-公称ひずみ曲線であり、各試料の曲線において黒色は大変形試料、灰色は途中止め試料の結果である。降伏後に加工硬化が見られる曲線の概形は

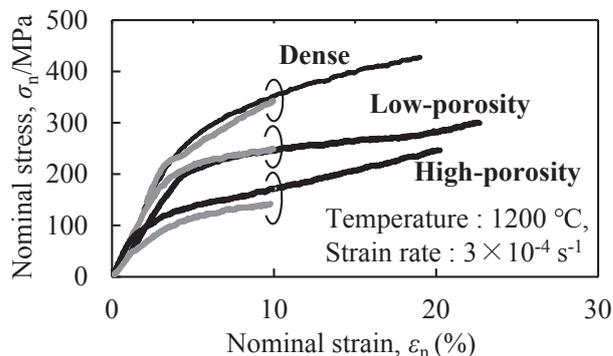


Fig. 4 Compressive stress-strain curves of samples tested at 1200°C .

Barsoum らの結果[13]と総じて一致し、大変形試料の0.2%耐力は緻密材で 221.8 MPa 、低気孔率材で 202.4 MPa 、高気孔率材で 81.9 MPa であった。Fig. 5 は得られた0.2%耐力と二値化により算出した圧縮前の気孔率の関係を示した図であり、白抜きが途中止め試料の結果である。0.2%耐力は気孔率の増

加に伴い、線形的に減少した。セラミックスやサーメットの機械的強度の気孔率依存性に関して、これまでに式(3)や式(4)のような経験式が提案されている[32-35]。

$$\sigma = \sigma_0 D^m \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-kP) \quad (4)$$

ここで、 σ は気孔を有する材料の強度、 σ_0 は気孔が存在しない場合の材料の強度、 $D (= 1 - P)$ は相対密度、 P は気孔率、 m と k は 3 以上の定数である。これらの式によると気孔率が上昇するほど材料の強度は指数関数的に低下し、その度合いは気孔率が 20% 以上になると顕著になる。今回の試料の気孔率の範囲(約 0.4-13.5%)では十分に線形関係を持つとみなすことができるため、Fig. 5 の結果は妥当である。

次に Fig. 6 に各試料の加工硬化指数 n を示す。このとき加工硬化指数は不変形領域の影響などを排除するため、塑性変形初期である降伏後から式(5)で近似可能なひずみ(公称ひずみ $\epsilon_n = 4-9\%$)の範囲で算出し、2 回の圧縮試験結果の平均値とした。

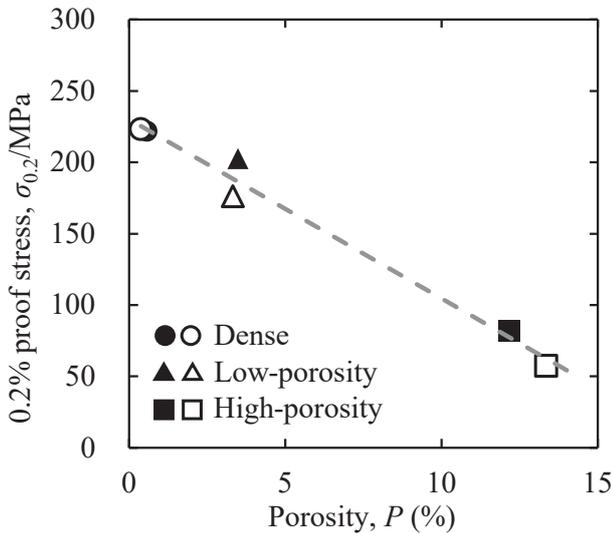


Fig. 5 Relationship between the 0.2% proof stress and porosity before the compression measured by binarization. The open symbols are the values of intermediate samples.

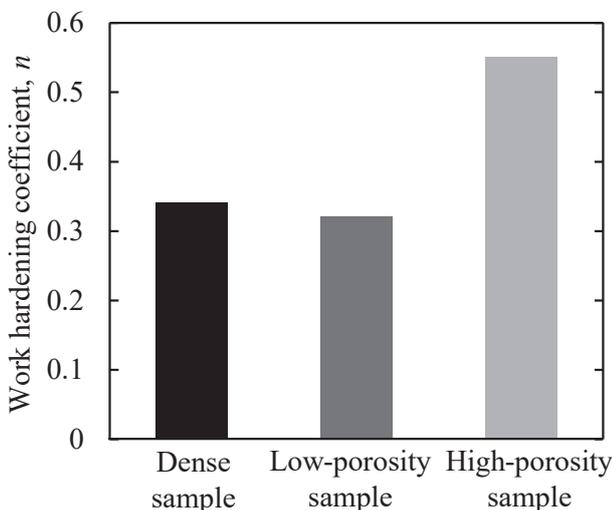


Fig. 6 Average values of work hardening coefficient of samples.

$$n = \frac{d(\ln \sigma_t)}{d(\ln \epsilon_t)} \quad (5)$$

ここで、 σ_t は真応力、 ϵ_t は真ひずみである。一般に、金属材料ではその値が大きいほど加工性、特に張り出し成形や絞り加工に優れることを意味する。ただし本研究では、加工硬化指数をある微小なひずみ($d(\ln \epsilon_t)$)を得るために必要な応力($d(\ln \sigma_t)$)とみなし、降伏以降の加工硬化の度合いを定量的に比較するための指標とした。その結果、緻密材および低気孔率材の加工硬化指数はそれぞれ 0.34、0.32 と同程度であったのに対して、高気孔率材では 0.55 と大きな値を示した。

加工硬化指数の違いの要因として、変形中の気孔率変化が影響していると考えられる。Table 1 に二値化により算出した圧縮前・後の気孔率を示す。表は各試料において上段が途中止め試料、下段が大変形試料の値である。緻密材および低気孔率材では圧縮による気孔率変化が小さい一方、高気孔率材では大きな気孔率の減少が見られた。気孔率が 80% 以上のポーラス金属において、その圧縮挙動は弾性域、定常応力域(プラトー領域)、緻密化領域に分けられる。しかし、気孔率の減少に従ってこの区別は曖昧となり、やがて定常応力域と緻密化領域が同時に出現し、降伏直後から変形応力の増加が観察される[36-38]。本結果についても同様に、降伏後の塑性変形による緻密化によって変形応力が増加したと考えられる。

3.3 高温圧縮前後の組織評価

高温圧縮による組織変化を調査するため、緻密材、低気孔率材、および高気孔率材に対して圧縮前・後で組織観察を行った。

Fig. 7 に圧縮前、Fig. 8 に大変形後の IPF map と 0001 極点図を示す。ここで、Fig. 8 の IPF map は Fig. 7 よりも高倍率のものであり、PF は Fig. 7 と同倍率のデータから取得したものである。圧縮後の IPF map (Fig. 8(a), Fig. 8(c), Fig. 8(e)) ではキンク変形した結晶粒が圧縮前 (Fig. 7(a), Fig. 7(c), Fig. 7(e)) よりも頻度高く観察され、これは Shirakami らの考察[6]ともよく一致する。

キンク変形は結晶粒の座屈を伴う。そのためキンク変形が生じると 1 つの結晶粒内で結晶方位変化が起き、その配向度は低下傾向を示す。各試料の圧縮前の PF (Fig. 7(b), Fig. 7(d), Fig. 7(f)) と圧縮後の PF (Fig. 8(b), Fig. 8(d), Fig. 8(f)) を比較すると、圧縮により最大強度が低下しており、高温圧縮中にキンク変形が生じたことが示唆される。しかし、圧縮軸が c 軸と 45° をなしていることを考慮すると、すべり変形

Table 1 Porosity of samples before and after the compression measured by binarization.

		Porosity before the compression (%)	Porosity after the compression (%)
Dense sample	$\epsilon \doteq 10\%$	0.57 ± 0.24	0.29 ± 0.16
	$\epsilon \doteq 20\%$	0.38 ± 0.19	0.30 ± 0.20
Low-porosity sample	$\epsilon \doteq 10\%$	3.49 ± 0.64	5.89 ± 1.75
	$\epsilon \doteq 20\%$	3.32 ± 0.38	5.49 ± 1.49
High-porosity sample	$\epsilon \doteq 10\%$	12.18 ± 1.42	6.12 ± 1.28
	$\epsilon \doteq 20\%$	13.35 ± 1.03	10.25 ± 0.95

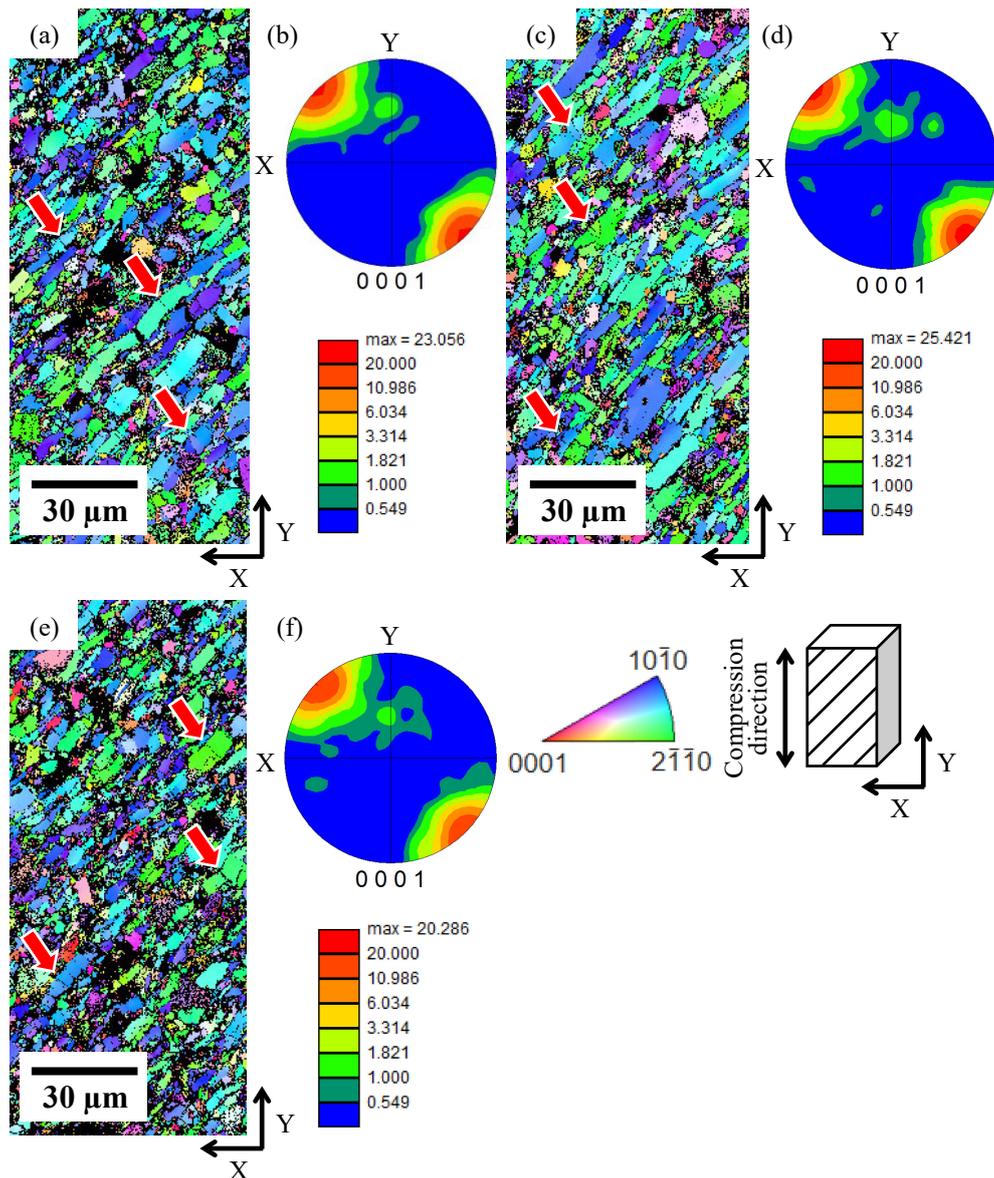


Fig. 7 (a)(c)(e) IPF maps and (b)(d)(f) 0001 PFs. These figures are obtained in (a)(b) dense, (c)(d) low-porosity sample, and (e)(f) high-porosity sample before the compression. The red arrows in IPF maps indicate kinked grains.

が生じやすく、キンク変形は起こりにくいと考えられる。この相違の理由は試料内に多くの気孔が存在することや多結晶体試料であること、不純物相を含有することによる影響であると推測される。

前節の高温圧縮挙動を理解するために行ったキンク変形帯の解析の一例を Fig. 9 に示す。EBSD 法を用いて取得した IPF map (Fig. 9(a)) より、キンク変形した結晶粒を抜き出し、その結晶粒から各測定ピクセル間の結晶方位の角度差を始点からの距離でプロットした角度プロファイル (Fig. 9(b)) を得た。そのプロファイルから結晶回転軸が c 軸に垂直であり、かつ、急峻な角度変化を生じているものをキンク境界とみなし、その数と角度を抽出した。この操作を圧縮前・後の各試料に対してキンク境界が 200 本程度になるまで行った。

Table 2 に圧縮前・後の試料から抽出したキンク境界の平均キンク数と平均キンク角度の変化量を示す。ここで、平均キンク数とは、キンク境界の総数を抜き出した結晶粒数で除

した値で、結晶粒 1 つ当たりのキンク境界数を意味する。また、表は各試料において上段が途中止め試料、下段が大変形試料の値である。高温圧縮により、平均キンク数は緻密材と低気孔率材で最終ひずみ量によらずに増加し、平均キンク角度は全ての試料で減少した。これは、高温圧縮で角度の小さいキンク境界が形成したためである。Fig. 10 は圧縮前・後の緻密材におけるキンク境界の角度のヒストグラムであり、灰色が圧縮前、塗りつぶしのないものが圧縮後の結果である。途中止め試料 (Fig. 10(a))、大変形試料 (Fig. 10(b)) のいずれでも高温圧縮により分布が小角側にシフトし、全体に占める 10° 未満の小角のキンク境界の割合が増加している。このような圧縮中のキンク変形帯 (キンク境界) の形成は、転位同士、転位とキンク境界の相互作用を生みだし、圧縮挙動に影響を与えると考えられる。

高気孔率材の平均キンク数の変化に注目すると、途中止め試料では増加し、大変形試料では減少した。これは緻密材や

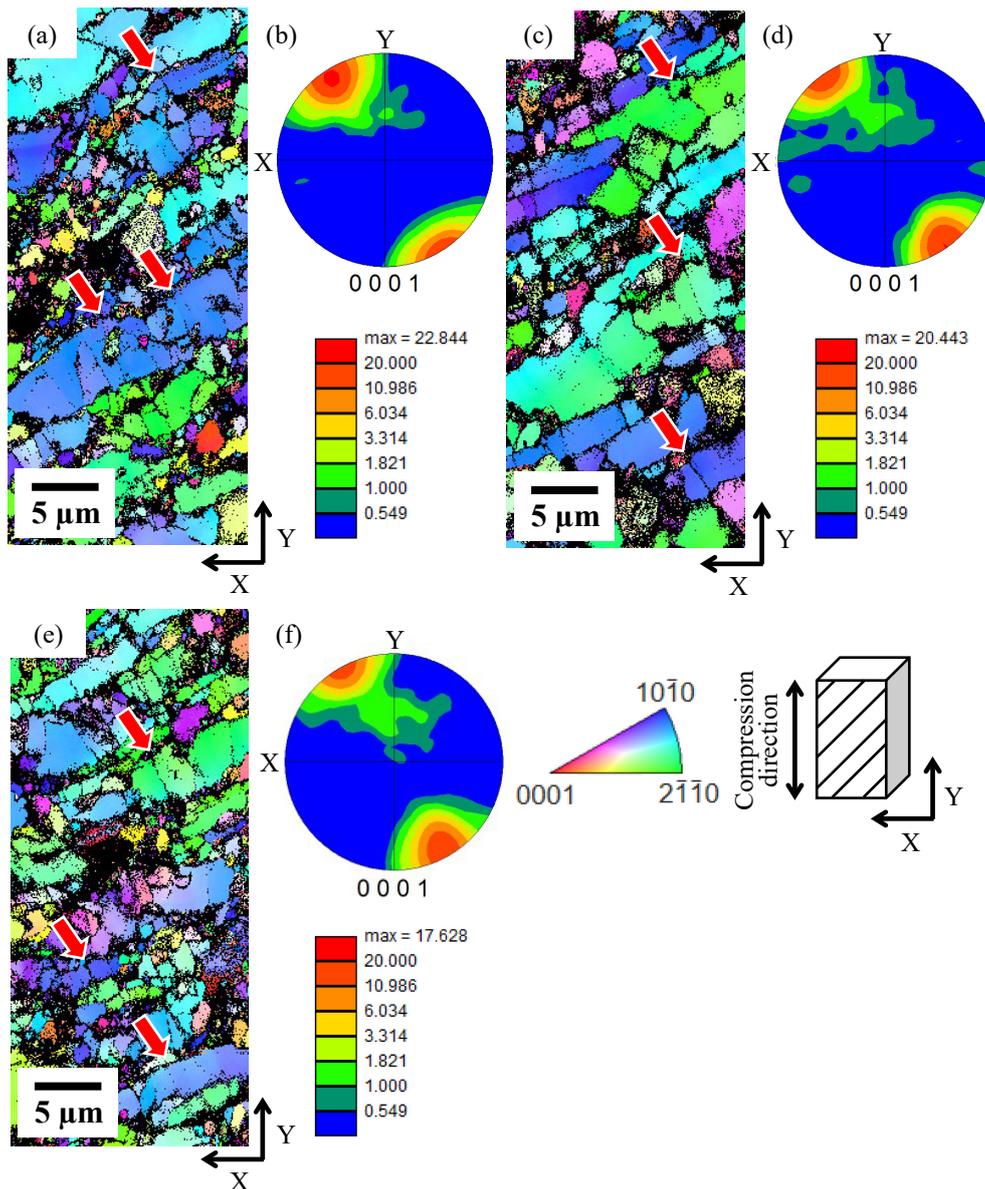


Fig. 8 (a)(c)(e) IPF maps and (b)(d)(f) 0001 PFs obtained in (a)(b) dense, (c)(d) low-porosity sample, and (e)(f) high-porosity sample after the compression up to 20% strain. Note that only IPF maps are magnified images compared to Fig. 7. The red arrows in IPF maps indicate kinked grains.

低気孔率材では見られない特異な傾向である。高気孔率材の途中止め試料の BSE 像を Fig. 11 に示す。結晶粒の内部に層間剝離に起因する暗いコントラスト (Fig. 11 中の白矢印) が見られ、その端点でキック境界 (Fig. 11 中の黒矢印) が観察される。この組織は途中止め試料で多く見られ、大変形試料では見られなかった。また、他の緻密材や低気孔率材でもほとんど観察されなかった。以上のことから、加工硬化指数が高い値を示した高気孔率材において、高温圧縮中に BSE 像で観察された層間剝離を伴う細かなキック変形帯の形成と圧縮の進行に伴う細かなキック変形帯の消失が生じる可能性が示唆された。この形成・消失メカニズムとして、既存のキック境界の移動と高温圧縮中の Ti, C の拡散および Si の蒸発による TiC 層の形成が考えられる。圧縮前に存在するキック境界の移動は Ti-Si 間に層間剝離を形成し、新たな界面の出現による系の自由エネルギー増加を生む。そして、その増分を補う

ため原子拡散により TiC 層が形成することが考えられる。また、TiC 層の形成はすべり面 (Ti-Si 界面) を減少させるため、転位運動を妨げ、強度上昇に寄与することが推察される。現時点で高気孔率材でのみ上記の現象が見られた理由は不明であるが、キック変形やキック帯強化の解明のため、この現象は重要であると考えられる。

4. 結 言

Ti₃SiC₂ の高温圧縮挙動と気孔や組織の関係を調査するため、Ti₃SiC₂ 配向無加圧焼結体の作製と組織評価および気孔率の異なる配向試料に対して高温圧縮試験を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 磁場中スリップキャストと無加圧焼結を組み合わせることで、鑄込み方向に結晶の c 軸が配向し、気孔が均一分

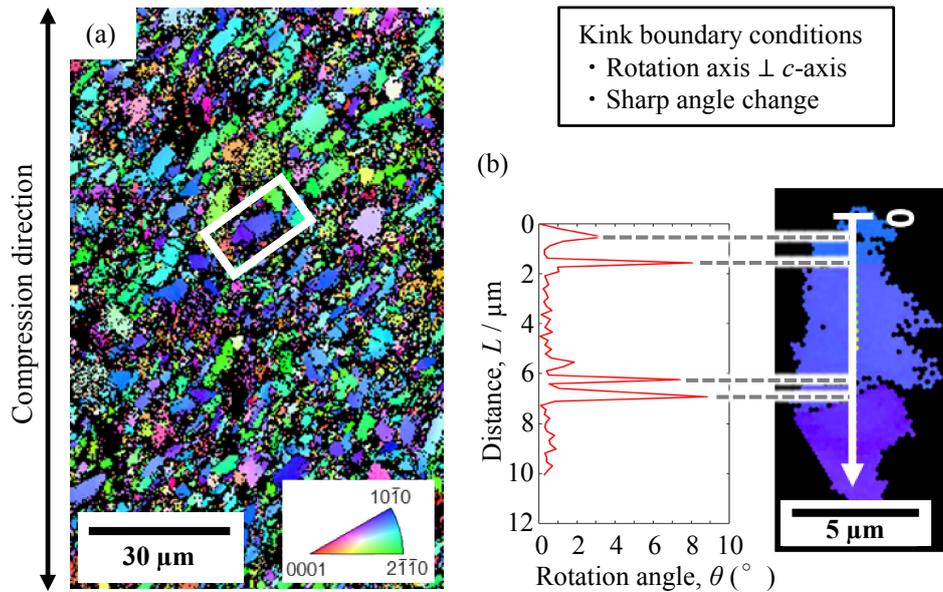


Fig. 9 Method of kink band analysis. (a) IPF map of sample. (b) Extracted IPF map of kinked grain surrounded by the white rectangular in (a) and rotation angle profile of the kinked grain.

Table 2 Difference in average number and average angle of kink boundaries (KBs) by the compression.

		Difference in average number of KBs (boundary/grain)	Difference in average angle of KBs (°)
Dense sample	$\varepsilon \doteq 10\%$	+0.10	-2.20
	$\varepsilon \doteq 20\%$	+0.30	-3.02
Low-porosity sample	$\varepsilon \doteq 10\%$	+0.25	-1.00
	$\varepsilon \doteq 20\%$	+0.24	-0.69
High-porosity sample	$\varepsilon \doteq 10\%$	+0.11	-3.40
	$\varepsilon \doteq 20\%$	-0.07	-0.47

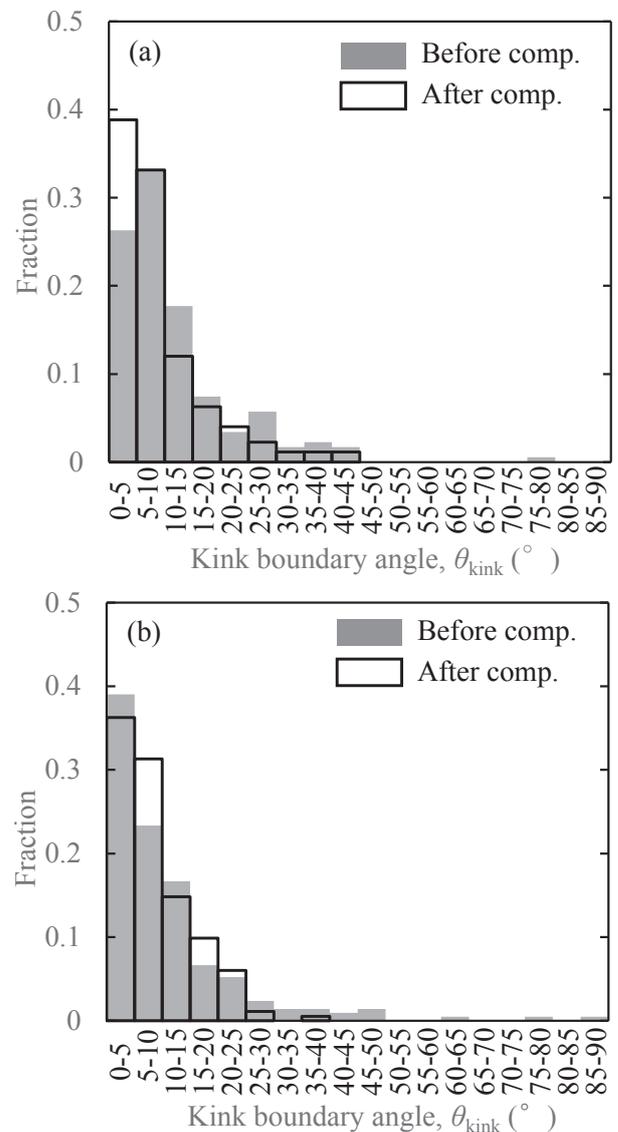


Fig. 10 Histograms of the kink boundary angles obtained from dense sample before (solid) and after (open) the compression. (a) intermediate sample, (b) large deformed sample.

散した Ti_3SiC_2 配向無加圧焼結体の作製に成功した。

(2) Ti_3SiC_2 配向試料の 0.2% 耐力は気孔率の増加に伴い線形的に減少し、圧縮前の気孔率に強く依存することが明らかになった。一方、加工硬化指数を比較すると、高気孔率材で大きな値を示した。これは高温圧縮中の緻密化に起因するものだと考えられる。

(3) キンク変形帯の解析を行ったところ、高温圧縮の進行に伴い高気孔率材でのみ結晶粒 1 つ当たりのキンク境界の数が増加した後に減少することが確認され、この傾向がキンク帯強化の解明にとって重要である可能性が示唆された。

本研究は JSPS 科研費 JP21H00087, JP21H00110, および JP18H05482 の助成を受けたものです。また本研究の一部は、文部科学省マテリアル先端リサーチ事業課題として北海道大学の支援（課題番号 JPMXP1222HK0034, JPMXP1223HK0061）、2022 年度および 2023 年度 NIMS 連携拠点推進制度による支援、ならびに北海道大学全学共同利用施設高エネルギー超強力 X 線回折室装置を利用して実施されました。ここに謝意を表します。

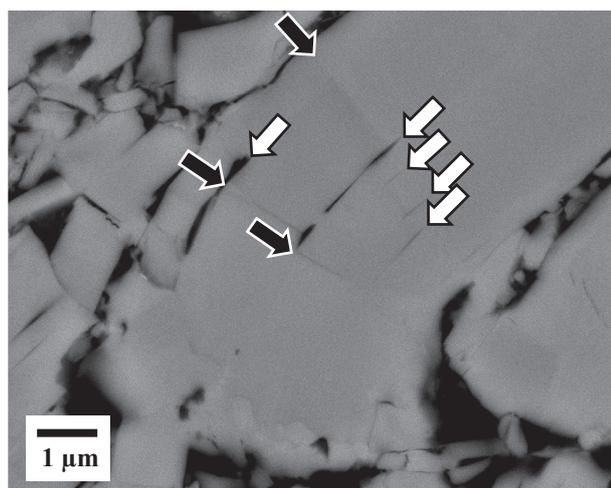


Fig. 11 BSE image of the intermediate compressive specimen of high-porosity sample tested. The black and white arrows show kink boundaries and delamination, respectively.

文 献

- [1] M.W. Barsoum: The $M_{N+1}AX_N$ Phases: A New Class of Solids, *Prog. Solid State Chem.* **28** (2000) 201-281.
- [2] M. Radovic and M.W. Barsoum: MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **92** (2013) 20-27.
- [3] J. Gonzalez-Julian: Processing of MAX phases: From synthesis to applications, *J. Am. Ceram. Soc.* **104** (2020) 659-690.
- [4] Y. Shirakami, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Orientation Dependence of Plastic Deformation Behavior and Fracture Energy Absorption Mechanism around Vickers Indentation of Textured Ti₃SiC₂ Sintered Body, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **67** (2020) 607-614.
- [5] Y. Shirakami, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Orientation Dependence of Plastic Deformation Behavior and Fracture Energy Absorption Mechanism around Vickers Indentation of Textured Ti₃SiC₂ Sintered Body, *Mater. Trans.* **64** (2023) 650-656.
- [6] Y. Shirakami, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Orientation Dependence of High Temperature Compressive Behavior of Textured Ti₃SiC₂, *Mater. Trans.* **64** (2023) 805-812.
- [7] E. Orowan: A TYPE OF PLASTIC DEFORMATION NEW IN METALS, *Nature* **149** (1942) 643-644.
- [8] J.B. Hess and C.S. Barrett: Structure and Nature of Kink Bands in Zinc, *Metals Trans.* **185** (1949) 599-606.
- [9] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen and Y. Gogotsi: Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite, *Carbon* **42** (2004) 1435-1445.
- [10] I.A. Bell, C.J.L. Wilson, A.C. McLaren and M.A. Etheridge: Kinks in mica: Role of Dislocations and (001) cleavage, *Tectonophysics* **127** (1986) 49-65.
- [11] I. Usov, G. Nyström, J. Adamcik, S. Handschin, C. Schütz, A. Fall, L. Bergström and R. Mezzenga: Understanding nanocellulose chirality and structure-properties relationship at the single fibril level, *Nat. Commun.* **6** (2015) 7564.
- [12] M.W. Barsoum, L. Farber and T. El-Raghy: Dislocations, Kink Bands, and Room-Temperature Plasticity of Ti₃SiC₂, *Metall. Mater. Trans. A* **30** (1999) 1727-1738.
- [13] M.W. Barsoum and T. El-Raghy: Room-Temperature Ductile Carbides, *Metall. Mater. Trans. A* **30** (1999) 363-369.
- [14] D. Matsui, K. Morita, D. Terada, K. Ikeda and S. Miura: Kink Formation through Creep Deformation and Possibility of Kink Strengthening in Ti₃SiC₂-MAX Phase, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **85** (2021) 439-448.
- [15] D. Matsui, K. Morita, D. Terada, K. Ikeda and S. Miura: Kink Formation through Creep Deformation and Possibility of Kink Strengthening in Ti₃SiC₂ MAX Phase, *Mater. Trans.* **63** (2022) 1055-1064.
- [16] M. Higashi, S. Momono, K. Kishida, N.L. Okamoto and H. Inui: Anisotropic plastic deformation of single crystals of the MAX phase compound Ti₃SiC₂ investigated by micropillar compression, *Acta Mater.* **161** (2018) 161-170.
- [17] Y. Kawamura: Material Characteristics and Future Perspective on LPSO-type Magnesium Alloys, *Materia Japan* **54** (2015) 44-49.
- [18] S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Microstructure and Mechanical Properties of Extruded Mg-Zn-Y Alloys with 14H Long Period Ordered Structure, *Mater. Trans.* **47** (2006) 959-965.
- [19] H. Somekawa and D. Ando: Microstructure and mechanical properties of caliber rolled Mg-Y-Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. A* **780** (2020) 139144.
- [20] K. Hagihara, T. Tokunaga, S. Ohsawa, S. Uemichi, K. Guan, D. Egusa and E. Abe: Microstructural factors governing the significant strengthening of Al/Al₂Cu mille-feuille structured alloys accompanied by kink-band formation, *Int. J. Plast.* **158** (2022) 103419.
- [21] N. Hashimoto, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Fabrication of Textured Porous Ti₃SiC₂ by Slip Casting under High Magnetic Field and Microstructural Evolution through High Temperature Deformation, *J. Japan Inst. Met. Mater.* **85** (2021) 256-263.
- [22] N. Hashimoto, K. Ikeda, S. Miura, K. Morita, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Fabrication of Textured Porous Ti₃SiC₂ by Slip Casting under High Magnetic Field and Microstructural Evolution through High Temperature Deformation, *Mater. Trans.* **63** (2022) 133-140.
- [23] Z. Jiang, S. Wang, X. Chen, W. Yang, X. Yao, X. Hu, Q. Han and H. Wang: Tape-Casting Li_{0.34}La_{0.56}TiO₃ Ceramic Electrolyte Films Permit High Energy Density of Lithium-Metal Batteries, *Adv. Mater.* **32** (2020) 1906221.
- [24] T. Takenaka and K. Sakata: Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged Bi₄Ti₃O₁₂ Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 31-39.
- [25] T.S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa: Preferred Orientation of the Texture in the SiC Whisker-Dispersed Al₂O₃ Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **109** (2001) 886-890.
- [26] C. Hu, Y. Sakka, H. Tanaka, T. Nishimura and S. Grasso: Fabrication of Textured Nb₄AlC₃ Ceramic by Slip Casting in a Strong Magnetic Field and Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 410-415.
- [27] M. Mishra, Y. Sakka, C. Hu, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi and L. Besra: Electrophoretic Deposition of Ti₃SiC₂ and Texture Development in a Strong Magnetic Field, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (2012) 2857-2862.
- [28] C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. Suzuki and H. Tanaka: Tailoring Ti₃SiC₂ Ceramic via a Strong Magnetic Field Alignment Method Followed by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 742-748.
- [29] K. Sato, M. Mishra, H. Hirano, T.S. Suzuki and Y. Sakka: Fabrication of textured Ti₃SiC₂ ceramic by slip casting in a strong magnetic field and pressureless sintering, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122** (2014) 817-821.
- [30] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos and S.R. Kalidindi: Processing and Mechanical Properties of Ti₃SiC₂: II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 2855-2860.
- [31] J.-F. Li, W. Pan, F. Sato and R. Watanabe: Mechanical Properties of Polycrystalline Ti₃SiC₂ at ambient and elevated temperatures, *Acta Mater.* **49** (2001) 937-945.
- [32] R.L. Coble and W.D. Kingery: Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (1956) 377-385.
- [33] E. Ryshkewitch: Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1953) 65-68.
- [34] W. Duckworth: Discussion of Ryshkewitch Paper by Winston Duckworth, *J. Am. Ceram. Soc.* **36** (1953) 68.
- [35] F.P. Knudsen: Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size, *J. Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 376-387.
- [36] L.J. Gibson: The mechanical behaviour of cancellous bone, *J. Biomechanics* **18** (1985) 317-328.
- [37] M. Hakamada, T. Kuromura, Y. Chino, Y. Yamada, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: Monotonic and cyclic compressive properties of porous aluminum fabricated by spacer method, *Mater. Sci. Eng. A* **459** (2007) 286-293.
- [38] M. Hakamada, Y. Asao, T. Kuromura, Y. Chen, H. Kusuda and M. Mabuchi: Density dependence of the compressive properties of porous copper over a wide density range, *Acta Mater.* **55** (2007) 2291-2299.