

常圧焼結純 TiN セラミックスの機械的及び電気的特性

—焼結温度と焼結時間の影響—

堀口勝三*¹・森山実*²

Mechanical and electrical properties of pure TiN ceramics by pressureless sintering
— Effects of the sintering temperature and time —

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

The mechanical and electrical properties of pure TiN ceramics produced by the pressureless sintering method in an Ar atmosphere were investigated. In the experiment, the powder was molded at 98 MPa, and then sintering was performed at 1800-2250°C (150°C steps) with a constant sintering time of 60 minutes, and 30, 60, 120 and 180 minutes with a constant sintering temperature of 2100°C.

The properties of the sample sintered at 2100°C for 60 minutes are as follows. The relative density is 70.5%, Vickers hardness is 7.66 GPa, 4-point bending strength is 143MPa, fracture toughness (K_{IC}) is 2.91 MPa·m^{1/2}, Young's modulus is 356 GPa, Charpy impact strength is 19.1 kJ/m², linear shrinkage is 7.56%, longitudinal wave speed of sound is 8.83km/s, transverse wave speed of sound is 5.33km/s, electrical conductivity is 1.51MS/m. TiN is a material that is difficult to sinter, but the pressureless sintering method is not subject to shape restrictions, so it is highly useful industrially.

キーワード : TiN, pressureless sintering, sintering temperature, mechanical property

1. 緒 言

TiN セラミックスは、高融点(2949°C)、高硬度(約 20GPa)、金属的性質(1000°C以上で塑性変形)、高電気伝導度、着色(金色)、超電導性(極低温)など、いくつかの優れた特性がある^{1),2)}。従って、TiN セラミックスは、高温下で塑性加工可能な、導電性を有するセラミックスとして有望な材料と思われる。現時点では、コーティング材料、サーメット材料(切削工具材料)として実用化されている^{3),4),5)}。

著者らは、既に、黒鉛型を用いたホットプレス法により高密度の純 TiN セラミックスを焼結し、その機械的および電気的特性を明らかにした⁶⁾。これに対し、常圧焼結法により作製した場合は、粉末に外部圧力がかからないため、その焼成体の高密度や機械的特性などはホットプレス法で作製したものに一般的には及ばない。しかし、任意の形状に成形できる柔軟性があるので用途が広く、工業的重要性は高い。本実験では、純 TiN 常圧焼結体が、

実際にどの程度の相対密度や強度、導電性が得られるか、焼結温度や焼結時間をパラメータとして調査した。以下にその詳細を報告する。

2. 実験方法

2-1 原料

表 1 に、本研究で用いた日本新金属製の純 TiN 粉末の組成と平均粒径を示す。平均粒径 1.2μm、N/Ti 原子組成比 0.94 の化学量論組成に近い粉末を用いた。

2-2 試料の作製

純 TiN 粉末 100g に解膠剤(中京油脂製セルナ D-735) 2g と蒸留水 68g を加え、ナイロン製ボールミルを用いて 7.5h 間混合・粉砕した。さらに、バインダー(中京油脂製セルナ WD-830)を 15g 加えてから 0.5h 混合し、スラリーを作製した。スラリーをスプレードライヤーにかけ、温度 70°C、流量 18ℓ/min の一定条件で温風(空気)を送り、粒径約 5~7μm の乾燥した球状顆粒を作製した。

次に、内径 20.8mm の円筒状金型、および、長さ 41.60mm×幅 4.75mm の角孔寸法を持つ角柱状金型に顆粒を詰め、油圧 1 軸プレスを用いて試験片成形圧が 98MPa 一定の圧力となるようにプレス成形した。成形試

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2023 年 5 月 19 日

料数は、1条件につき角柱状30個および円筒状6個で、合計8条件分を作製した。

成形後、電気管状炉を用いて、 P_2O_5 で脱水処理した高純度 N_2 ガスを0.15l/minでフローさせながら4hかけて550°Cまで加熱後1h保持し、脱バインダー処理を行った。

焼成は、黒鉛ヒーターを用いた抵抗式電気炉(富士電波工業製ハイマルチ5000型)を用いて、高純度Ar雰囲気中で表2に示す焼結条件で脱バインダー後の成形試験片を常圧焼結した。常圧焼結は炉内Ar雰囲気圧力を122kPa(1.2atm)一定に保持しながら、焼結温度を1800~2250°C(150°Cステップ)に変化させて60min間一定に保持する条件、および、焼結温度2100°C一定で保持しながら焼結時間を30~180min(30, 60, 120, 180min)に変化させる条件で行った。成形試料は、黒鉛製筒形容器に納め、試料同士が直接接しないように粗粒(325メッシュ以下)の純TiN粉末に埋めて焼成した。なお、粗粒のTiN粉末の代わりにBN粉末中に埋めた場合についても実験したが、特性は殆ど同じであったので、粗粒TiN粉末に埋めた場合の結果についてまとめた。

表1 TiN原料粉末の組成

組成 [mol%]					平均粒径 [μ m]
Ti	N	C	Fe	O	
50.57	47.52	0.45	0.03	1.43	1.2

表2 TiNの焼結条件

試料記号	焼結条件			焼成試料数	
	温度 [°C]	時間 [min]	雰囲気 ^{*1} [atm]	円筒状 [個]	角柱状 [個]
TiN 1	1800	60	Ar 1.2	6	30
TiN 2	1950	60	Ar 1.2	6	30
TiN 3	2100	60	Ar 1.2	6	30
TiN 4	2250	60	Ar 1.2	6	30
TiN 5	2100	30	Ar 1.2	6	30
TiN 6	2100	60	Ar 1.2	6	30
TiN 7	2100	120	Ar 1.2	6	30
TiN 8	2100	180	Ar 1.2	6	30

*1: 加熱前炉内真空度 17.3mPa

2-3 特性測定

X線定性分析は、円筒型試料を用いて、CuK α 線により回折角(2θ)=30°~70°をスキャンし、TiN相の生成や不純物相がないことの確認を行った。

格子定数の測定は、角柱状試験片とSi粉末を同時測定する内部標準法により、 2θ =100°~130°をスキャンし、TiN(422)面のCuK α 線回折角ピークより求めた。回折角の測定では、Siの(420)、(531)、(620)回折面を基準に、TiN回折面の精密測定を行った。

嵩密度は、マイクロメータやノギスを用いた全試験片の体積測定値および電子天秤を用いた質量測定

値を用いて、質量/体積の計算により求めた。データのバラツキは、標準偏差値でグラフ上に表した(他のデータも同様)。

相対密度は、嵩密度/理論密度の値で示した。理論密度は結晶構造から理論的に求めるX線密度(TiNの場合、5440kg/m³)を基準とした。

線収縮率は、角柱状試験片の焼成前後の長手方向の長さの変化より求めた。

見掛け密度は、試料をごく細い吊り線(ワイヤ)で水中に吊るし、以下の式により求めた⁷⁾。

$$\rho = \frac{W_1}{W_1 - (W_2 - W_3)} S \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ただし、 ρ :見掛け密度[kg/m³]、 W_1 :空気中での試料乾燥質量[kg]、 W_2 :水中での試料吊り下げ質量[kg]、 W_3 :空気中での吊り線の質量[kg]である。 S は水温 t °Cにおける水の密度[kg/m³]であり、測定時の水温も計測した。

4点曲げ強度(σ_{B4})は、JIS R 1601に従ってクロスヘットの降下速度0.5mm/minで測定した。

$$\sigma_{B4} = \frac{3P \cdot (L_1 - L_2)}{2W \cdot H^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

但し、 P :破断荷重[N]、 L_1 :下部支点間距離(30mm)、 L_2 :上部支点間距離(10mm)、 W と H :試験片の幅[m]と高さ[m]である。

硬度 H_V はビッカース硬度計を用いて圧子荷重9.8Nで次式より測定した。

$$H_V = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

但し、 P :圧子荷重[N]、 S :圧痕の表面積(四角錐側面積)[m²]、 d :圧痕の対角線長さの平均値[m]である。

破壊靱性 K_{IC} は、SENB(Single-Ended Notched Beam)法⁸⁾により厚さ0.15mmのダイヤモンドカッターを用いて曲げ試験片の中央に幅約0.15mmのノッチを入れ、3点曲げ法により曲げ荷重を測定し、次式に示す計算式より求めた。

$$K_{IC} = \frac{3P \cdot S}{2W \cdot H^2} \sqrt{a} \cdot Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (4)$$

ここで、 K_{IC} :破壊靱性値、 a :クラック(ノッチ)長[m]、 P :曲げ荷重[N]、 S :スパン長[m](17.85mm)、 W 及び H :試験片の幅[m]及び高さ[m]、 Y :形状係数である。 K_{IC} の計算には、若井らによる近似計算式⁹⁾を用いた。

ヤング率は、曲げ試験法と超音波法を用いて、両者から求めた。

曲げ試験法によるヤング率測定¹⁰⁾は、3点曲げ試験時にひずみゲージを試験片に貼り付け、応力荷重 P とひずみ ε の直線的な関係を用いて、(5)式より求めた。

$$E_{b3} = \frac{3L(P_2 - P_1)}{2WH^2(\epsilon_{S2} - \epsilon_{S1})} \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

ただし、 E_{b3} ：3点曲げ法により求めたヤング率 [Pa]、 P ：荷重[N] (荷重直線部の任意の2点、 $|P_1| < |P_2|$)、 L ：支持ロール間距離[m]、 W ：試験片の幅 [m]、 H ：試験片の高さ[m]、 ϵ_S ： P_1 と P_2 点に対応したひずみゲージの値 ϵ_{S1} 、 ϵ_{S2} である。

超音波法による弾性率、すなわち、ヤング率 E 、剛性率 G およびポアソン比 ν 測定は、JIS R 1602 に従い、5MHz の超音波インパルスを用いて、次式より算出した。

$$E = \rho \frac{3V_T^2 \cdot V_L^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad [\text{Pa}] \quad (6)$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad [\text{Pa}] \quad (7)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (8)$$

但し、 E ：ヤング率[Pa]、 G ：剛性率[Pa]、 ν ：ポアソン比、 V_L ：縦波音速[m/s]、及び、 V_T ：横波音速 [m/s]、 ρ 嵩密度値[kg/m³]である。音速は、縦波用振動子及び横波用振動子より発するインパルスを用いてヤング率測定用試験片(円筒状試料)の往復伝播時間より求め、音速の校正には音速既知の透明石英ガラスを基準として用いた。

衝撃吸収エネルギーは、シャルピー型衝撃試験機(島津製作所製低容量型シャルピー式衝撃試験機 4J 型)を用いて角柱状試験片に衝撃を加え、(9)及び(10)式により測定した。なお、角柱状試験片は焼成したままのものを用い、試験片にノッチ加工は行っていない。

$$E_s = \frac{E}{B \cdot H} \quad [J/m^2] \quad (9)$$

$$E = WgR(\cos\theta_\beta - \cos\theta_\alpha) \quad [J] \quad (10)$$

ここで、 E_s ：シャルピー衝撃値[J/m²]、 E ：吸収エネルギー[J]、 W ：ハンマー質量[kg](1.40kg)、 g ：重力加速度(9.807m/s²)、 R ：ハンマーの回転軸中心からハンマーの重心までの距離[m](0.2739m)、 θ_α ：ハンマーの持上げ角[°](60°)、 θ_β ：ハンマーの振り上がり角[°]、 B ：試験片の幅(厚み)[m]、 H ：試験片の高さ[m]である。試験片の両端を支える支持間距離は、30mm 一定とした。

電気伝導度 σ は、四端子法¹¹⁾により 0.5~2.0A の電流を流し、次式より測定した。

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{I \cdot l}{V \cdot A} \quad [S/m] \quad (11)$$

但し、 V ：電圧端子間電圧降下[V]、 I ：測定電流[A]、 R ：体積抵抗[Ω]、 l ：電圧端子間スパン長(20.85mm)、 A ：試験片断面積[m²]である。

試料の破断面の組織は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、電子ビーム加速電圧 20kV で2次電子像を観察した。

作製試料の組成分析は、島津製作所製走査型蛍光 X 線

分析装置 VF-320A を用いた。分析に用いた標準試料は、Ti 分析用：純金属 Ti 板、N：TiN 粉末、O：TiO₂ 粉末、C：黒鉛板である。

以上、測定したサンプル数は、格子定数測定と組成分析を除き 6~20 点であり、データの代表値とばらつきは、平均値と標準偏差で表した。

3. 結 果

3-1 密度

図1及び図2に、表2に示す条件下で常圧焼結して得られた純 TiN 焼結体の見掛け密度、嵩密度及び相対密度の変化を、焼結時間 60min で一定とした場合の焼結温度と、焼結温度 2100°C で一定とした場合の焼結時間をパラメータとして示す。見掛け密度¹²⁾は、質量を見掛け容積(固体部分の真容積部分+閉気孔の体積部分、ただし閉気孔体積部分を含まない)で割った値で、焼結が進んで閉気孔が減り、閉気孔が多くなると、見掛け密度値は低くなり嵩密度値に近づく。嵩密度は、質量を全体積(真容積+閉気孔体積+閉気孔体積)で割った通常計測する密度である。

1800°C から 2250°C までの焼結温度の変化に対して、嵩密度は 3695 から 3875kg/m³ まで高まり、相対密度も 67.9 から 71.2% まで上昇した。2250°C では、見掛け密度が嵩密度に近づき、気孔の大部分は閉気孔となったと推定される。しかし、窒化物としては破格の 2250°C という高温で焼結しても、相対密度は 71.2% であり、難焼結性のセラミックスと言える。

一方、焼結時間 30 から 180min の変化に対して、嵩密度は 3978 から 4105kg/m³ まで高まり、相対密度は 73.1 から 75.5% まで変化した。長時間焼結しても相対密度の向上幅は小さかった。見掛け密度もほぼ 5200kg/m³ 付近で一定であり、閉気孔化があまり進まなかったことを示している。常圧焼結法では、焼結温度および焼結時間の依存性は比較的小さく、相対密度はおおよそ 70% 程度のものが得られると言える。

3-2 硬度と曲げ強度

図3及び図4に、ビッカース硬度及び4点曲げ強度(OB₄)特性を示す。

硬度は、焼結温度変化に対して 4.35~7.81GPa、焼結時間変化に対して 6.03~12.81GPa となり、2100°C で 180min の条件のとき最高値を示した。2100°C で 60min の条件では 7.66GPa であった。

4点曲げ強度は、焼結温度変化に対して 99.3~143MPa、焼結時間変化に対して 144~171MPa となり、曲げ強度も 2100°C で 180min の条件のとき最高値を示した。2100°C で 60min の条件では 143MPa であった。

硬度、曲げ強度共に構造セラミックス材料としては比

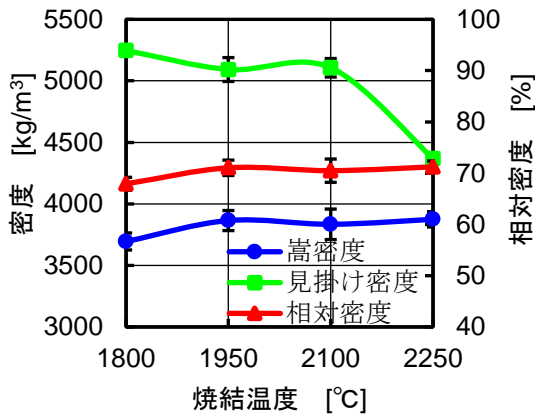


図1 TiN 常圧焼結体の高密度, 見掛け密度, 相対密度の焼結温度依存性 (焼結時間 60min 一定)

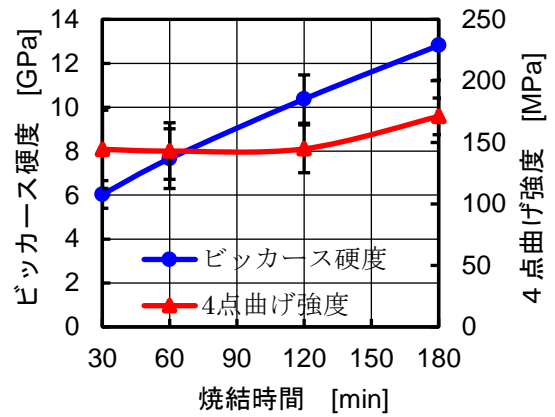


図4 TiN 常圧焼結体の硬度, 曲げ強度の焼結時間依存性

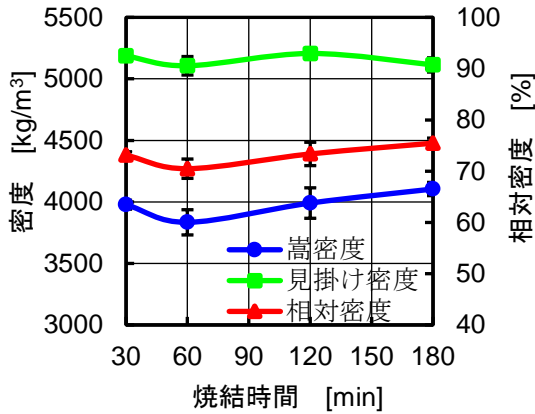


図2 TiN 常圧焼結体の高密度, 見掛け密度, 相対密度の焼結時間依存性 (焼結温度 2100°C 一定)

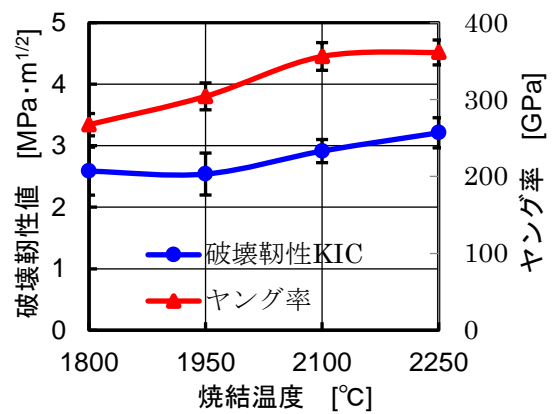


図5 TiN 常圧焼結体の破壊靱性値(K_{IC}), 3点曲げ法ヤング率の焼結温度依存性

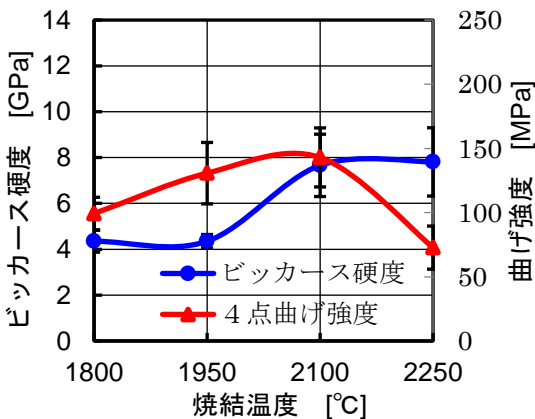


図3 TiN 常圧焼結体の硬度, 曲げ強度の焼結温度依存性

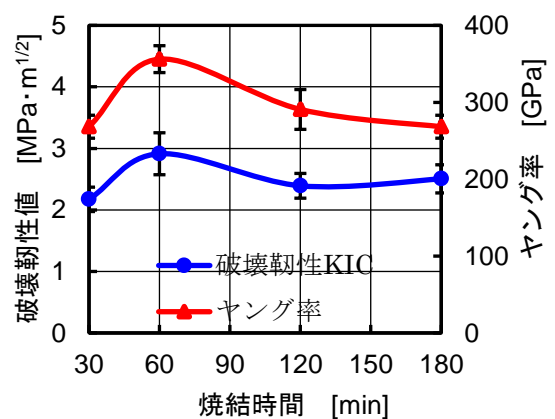


図6 TiN 常圧焼結体の破壊靱性値(K_{IC}), 3点曲げ法ヤング率の焼結時間依存性

較的低く, TiN は難焼結性の材料で, 焼結助剤を添加しないと強化が難しいことが分かる。

3-3 破壊靱性値及びヤング率

図5及び図6に, SENB法で求めた破壊靱性値(K_{IC})及

びひずみゲージを用いて3点曲げ法で計測したヤング率特性を示す。

破壊靱性値は, 焼結温度変化に対して 2.54~3.21MPa·m^{1/2}, 焼結時間変化に対して 2.17~2.91MPa·

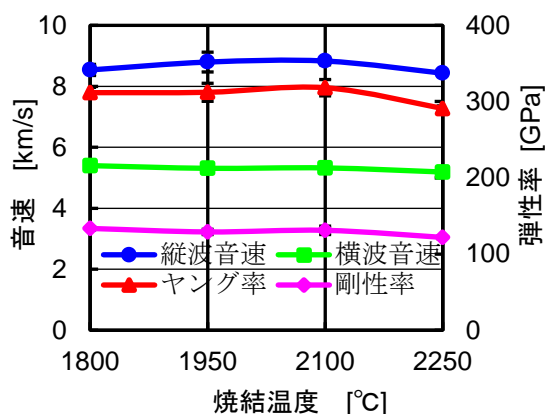


図7 TiN 常圧焼結体の音速，音響法弾性率の焼結温度依存性

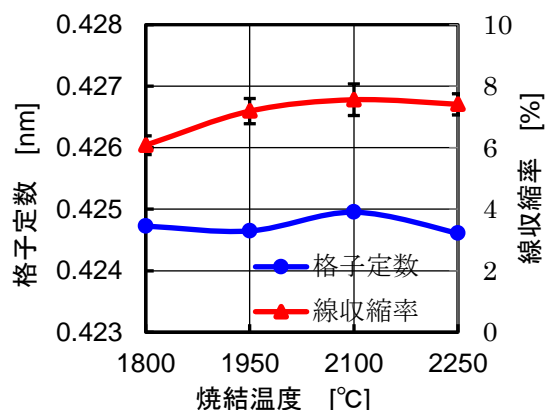


図9 TiN 常圧焼結体の格子定数，線収縮率の焼結温度依存性

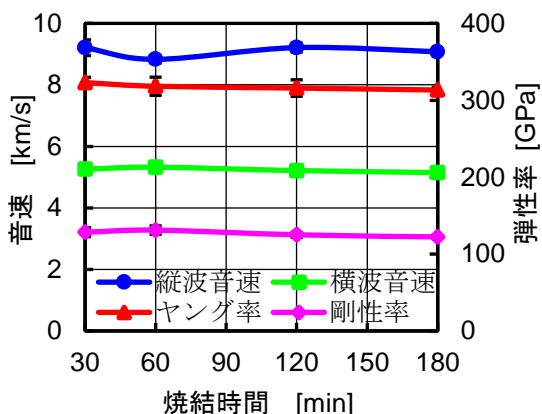


図8 TiN 常圧焼結体の音速，音響法弾性率の焼結時間依存性

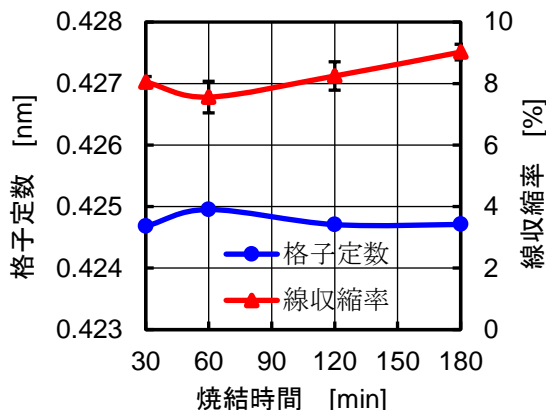


図10 TiN 常圧焼結体の格子定数，線収縮率の焼結時間依存性

m^{1/2}まで変化し，2100°Cで60minのとき2.91MPa・m^{1/2}を示した。

ヤング率は，焼結温度変化に対して267～361GPa，焼結時間変化に対して268～356GPaと変化し，2100°Cで60minのとき356GPaを示した。

破壊靱性値及びヤング率は，互いに似た形状の特性を示し，正の相関関係あると認められる。

3-4 音速及び弾性率

図7及び図8に，5MHzの超音波インパルスを用いて測定した縦波音速(V_L)及び横波音速(V_T)並びに音速から求めた弾性率(ヤング率と剛性率)を示す。縦波音速，横波音速，ヤング率，剛性率は，焼結温度や焼結時間の依存性がいずれも小さく，例えば，2100°Cで60minの例をとると，縦波音速8.83km/s，横波音速5.33km/s，ヤング率318GPa，剛性率131GPaであった。ヤング率は，前節で計測した同条件での曲げ試験法で求めたヤング率(356GPa)よりやや低い値が求めたが，ひずみゲージ法(熱平衡)と超音波法(断熱変化)による計測法違いを考慮すると，ほぼ同程度の値であると言える。

3-5 格子定数及び線収縮率

図9及び図10に，(422)面のCuX線回折ピーク角度より求めた格子定数，および，角柱状試験片の長さ方向の焼成収縮より求めた線収縮率を示す。TiNの格子定数は，0.4240nmと報告¹⁾があるが，本実験での計測値は，0.42461～0.42495nmとこれより若干大きい値が求めた。

線収縮率は，6.08～9.02%であったが，平均すると約7.0～8.0%と見積もることができる。

焼結温度と焼結時間の変化に対して，格子定数と線収縮率は，反比例の関係があると言える。同一結晶構造であれば，線収縮率が大きいほど基本格子のサイズは小さくなると考えられ，格子定数は小さな値になると考えられる。

3-6 衝撃強度，電気伝導度

図11及び図12に，シャルピー衝撃強度及び電気伝導度の変化を示す。なお，試験片には，ノッチ加工を施していない。

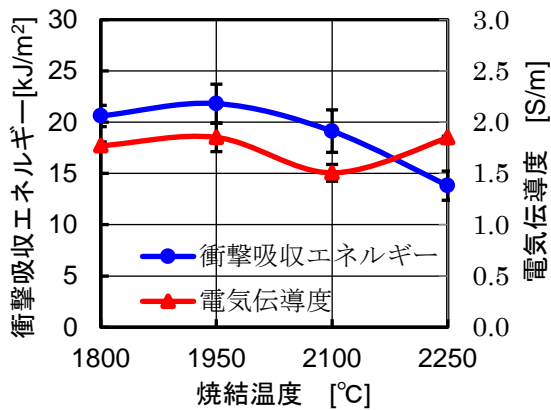


図 11 TiN 常圧焼結体の衝撃強度、電気伝導度の焼結温度依存性

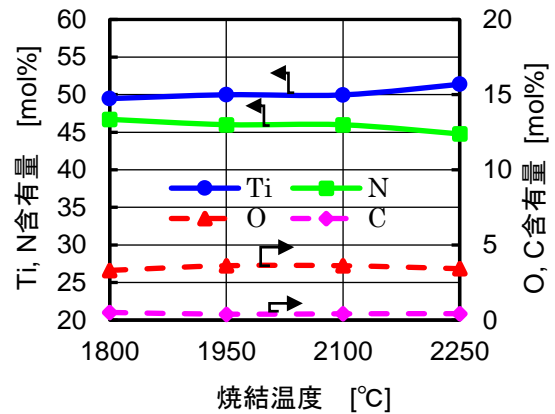


図 13 TiN 常圧焼結体の組成成分の焼結温度依存性

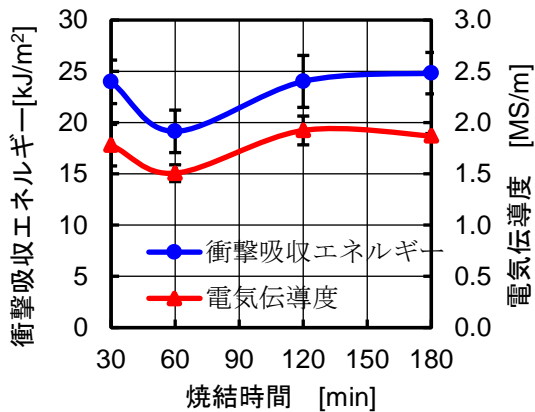


図 12 TiN 常圧焼結体の衝撃強度、電気伝導度の焼結時間依存性

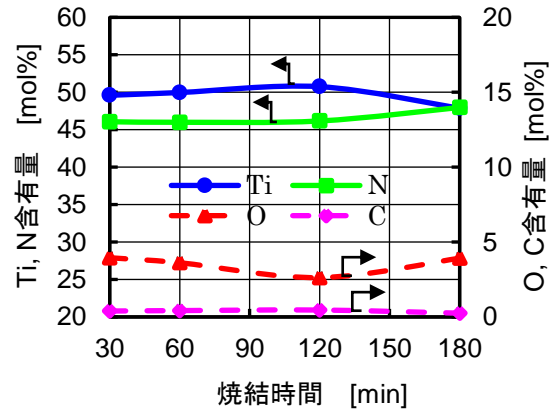


図 14 TiN 常圧焼結体の組成成分の焼結時間依存性

衝撃強度は、焼結温度変化に対して $13.8\sim 21.8\text{kJ/m}^2$ 程度であり、 1950°C の場合が最も大きく、高温になると低下する傾向を示した。また、焼結時間の変化に対しては、 $19.1\sim 24.8\text{kJ/m}^2$ の範囲にあったが、 60min の場合が最も小さく、 180min の場合が最も大きかった。なお、構造用鋼として使用される S45C のシャルピー衝撃吸収エネルギーは約 780kJ/m^2 であるので、TiN の衝撃強度は、その約 $1/40$ 程度と言える。

電気伝導度は、焼結温度変化に対して $1.51\sim 1.85\text{MS/m}$ を示し、 2100°C の場合が最も小さかった。焼結時間変化に対して $1.51\sim 1.92\text{MS/m}$ の値を示し、 60min の場合が最も小さかった。純銅の電気伝導度は 64.5MS/m であるので、Cu を基準とした%導電率は 2.8% 程度である。純金属 Ti の%導電率は 4% 程度であるが、ほぼ金属 Ti 並みの電気伝導度と言える。

4. 考 察

4-1 組成分析

図 13 及び図 14 に、焼結温度、焼結時間をパラメータ

として、蛍光 X 線分析装置により測定した含有元素の定量分析結果を示す。Ti, N, O, C 各元素を含み、例えば 2100°C で 60min 間焼結した場合、各元素の含有量は Ti:49.97, N:45.99, O:3.62, C:0.42mol% であった。N/Ti 原子組成比は 0.92 であった。

図 13 に示すように、焼結温度が上昇するほど Ti 含有量が僅か高まり、N 含有量が僅か低下する傾向が見られた。O や C 含有量については、大きな変化は認められなかった。また、図 14 に示すように、焼結時間に対しては、 2100°C で 120min 焼結した場合に Ti 含有量が最も高くなったが、全体として、組成変化の大きな傾向は特に認められなかった。以上、焼結温度や時間に対して、組成上の大きな変化が少ないことから、TiN は熱に対して化学的に安定したセラミックスであると言える。

4-2 SEM 観察組織

図 15 に、焼結した試料の破面の SEM 組織を示す。図中の TiN1~TiN4 に示す焼結温度 $1800\sim 2250^\circ\text{C}$ の変化に対して、結晶粒は $2\mu\text{m}$ 程度から $20\mu\text{m}$ 程度まで大きく成長し、開気孔状態から閉気孔状態まで焼結が進んで

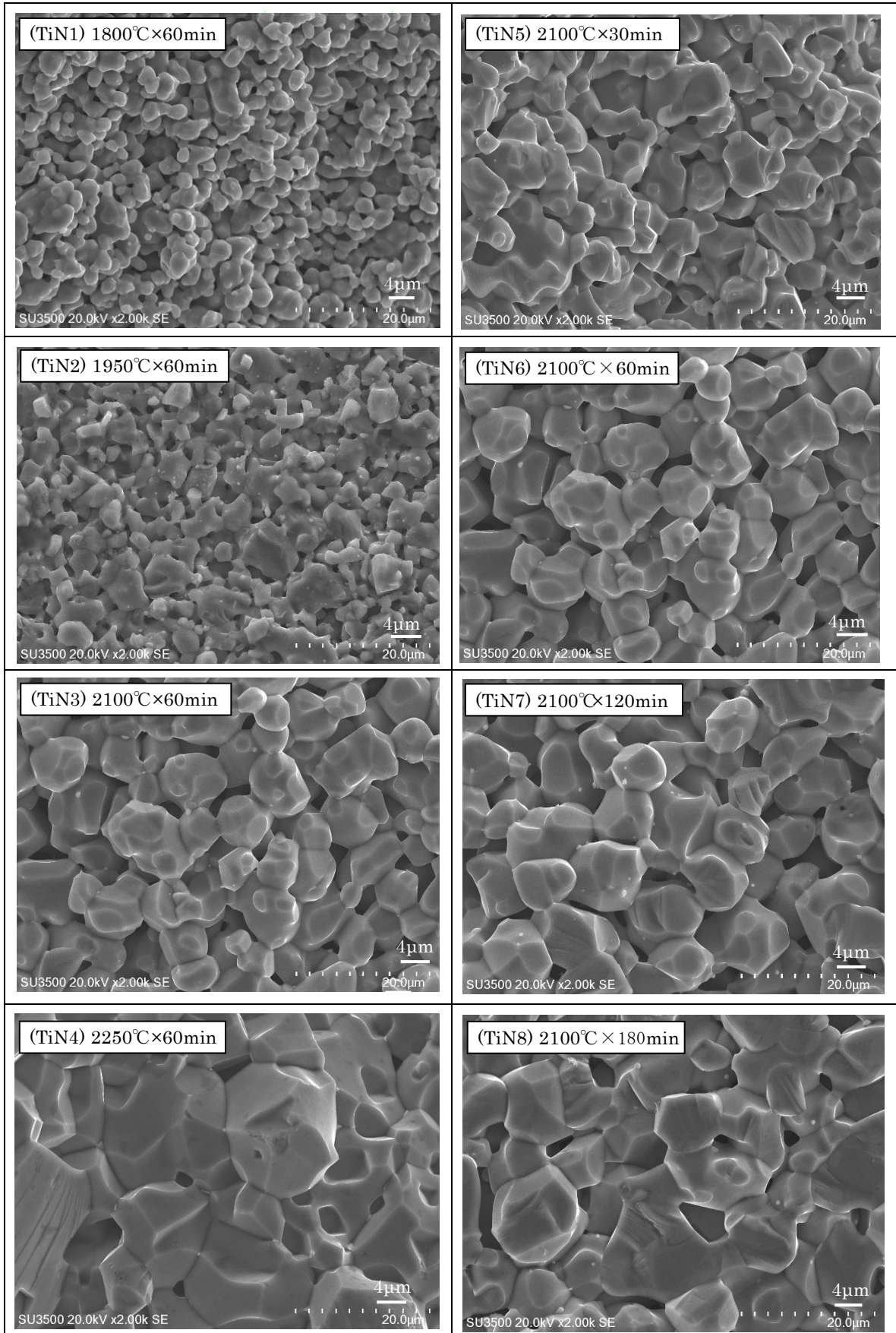


図 15 TiN 常圧焼結体の破面の SEM 組織 焼結温度の依存性：TiN1～TiN4，焼結時間の依存性：TiN5～TiN8

いることがわかる。粒成長は 1950°Cまでは小さいが、2100°Cあたりから大きく成長し始めている。結晶粒の形状は、球状というよりは多面体状である。

TiN5~TiN8 に示す焼結時間の変化に対して、結晶粒は時間と共に成長している。2100°Cで 180min 焼結した場合、粒成長と共に閉気孔が主流となるが、それより短時間では、閉気孔が多い。結晶粒の大きさは、実験した範囲では 2250°Cで焼結した TiN4 が最大であった。

4-3 ホットプレス法との特性比較

本研究の常圧焼結法で作製した純 TiN 焼結体特性と、ホットプレス(HP)法で作製した純 TiN 焼結体特性の主要特性について比較した結果を表 3 に示す。表中の HP 焼結の欄は基本的に 1950°Cで焼結した場合の特性値を示しているが、()内数値は、焼結温度 2100°Cの場合の特性値を参考として示す。常圧焼結の場合のほとんどの機械的特性は、ホットプレス焼結を行った場合の特性の約 8 割程度と推定される。形状(黒鉛型)の制約を受けない常圧焼結法は、その柔軟性を活かした工業製品作りを行なえば、メリットが大きいと思われる。

表 3 TiN 常圧焼結体とホットプレス(HP)焼結体の特性比較

	常圧焼結	HP 焼結 ^{*1}
焼結条件		
室温金型予備成形圧[MPa]	98	0
焼結温度[°C]	2100	1950 (2100)
焼結時間[min]	60	60
黒鉛型 HP 焼結圧[MPa]	0	14
雰囲気(122kPa)	Ar	Ar
密度	3834	4720 (5030)
相対密度[%]	70.5	86.8 (92.5)
硬度[GPa]	7.66	7.3 (8.6)
曲げ強度[MPa]	143	180 (270)
ヤング率[GPa]	356	300 (380)
電気伝導度[MS/m]	1.51	2.85 (2.70)

*1: HP (ホットプレス)焼結体の ()内数値は、2100°Cでの特性を示す。

5. 総括

純 TiN セラミックスについて、形状の制約を受けない常圧焼結法で作製したとき、どの位の機械的強度や電気伝導度を示すか実験的に調査した。実験は、粉末を 98MPa で金型成形後、高純度 Ar ガス 1.2atm 雰囲気中、焼結時間 60min 一定に保ちながら焼結温度 1800~2250°C (150°Cステップ)を変えた場合、および、焼結温度 2100°C 一定に保ちながら焼結時間を 30, 60, 120, 180min に変化した場合について行なった。2100°Cで 60min 焼結した場合の特性を以下示す。

- (1) 相対密度は、約 70.5%が得られた。
- (2) 機械的強度は、ビッカース硬度 7.66GPa, 4点曲げ強度 143MPa, 破壊靱性値(K_{IC})2.91MPa \cdot m^{1/2}, ヤング

率 356GPa, シャルピー衝撃強度 19.1kJ/m², 線収縮率 7.56%を示した。

- (3) 音響特性は、縦波音速 8.83km/s, 横波音速 5.33km/s, 音速から求まるヤング率 318GPa, 剛性率 131GPa を示した。
- (4) 電気伝導度は、1.51MS/m を示した。
- (5) 組成は、Ti:50.0, N:46.0, O:3.6, C:0.4mol%であった。

参考文献

- 1) ファインセラミックス事典編集委員会編:「ファインセラミックス事典」, pp.631-644, 技報堂出版(1987.4)
- 2) L.E. Toth: “Transition metal Carbides and Nitrides”, pp.1-262, Academic Press (1971)
- 3) X. Kong, Y.T. Sun, Z.B. Wang: “Enhanced bonding property of ion-plated TiN coating on stainless steel by mechanically pre-forming a gradient nanostructure”, Surface and Coatings Technology, Vol.444, No.128664, pp.1-11(2022.8)
- 4) O.J. Akinribide, B.A. Obadele, S.O. Akinwamide, H. Bilal, O.O. Ajibola, O.O. Ayeleru, S.P. Ringer, P.A. Olubambi: “Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: Processing techniques and mechanical properties: A review”, Ceramics International, Vol.45, No.17, Part A, pp.21077-21090(2019.12)
- 5) Ojo Jeremiah Akinribide, Babatunde Abiodun Obadele, Samuel Olukayode Akinwamide, Olusola Olaitan Ayeleru, Mehdi Eizadjou, Simon P. Ringer, Peter Apata Olubambi: “Microstructural characterization and mechanical behaviours of TiN-graphite composites fabricated by spark plasma sintering”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.91, No.105253, pp.1-13(2020.9)
- 6) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一: ホットプレス法による窒化チタンセラミックスの強度及び電気的特性. 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.99, No.4, pp.286-291(1991.4)
- 7) 東京工業大学工学部金属工学科・有機材料工学科・無機材料工学科:「セラミックス基礎講座 2 材料科学実験」, pp.131-144, 内田老鶴圃(1988.9)
- 8) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協

会誌, Vol.90, No.5, pp.227-233(1982.5)

9) 若井史博, 坂口修司, 松野外男:選点法による SENB 試験片の応力拡大係数の計算. 窯業協会誌, Vol.93, No.8, pp.479-480(1985.8)

10) 日本規格協会編:「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1602(1995)ファインセラミックスの

弾性率試験方法」, pp.320-326, 日本規格協会 (2007.6)

11) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)

12) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.138-144, コロナ社(2005.1)