

## TiN-TiAl 複合体の機械的特性

森 山 実\*

## Mechanical Properties of TiN-TiAl Composites

Minoru MORIYAMA

TiN-TiAl ceramics/intermetallic composites containing no additives were hot-pressed from a mixture of TiN, Ti and Al powders containing 5 up to 100mass%TiAl (5, 20, 40, 60, 80, 100mass%TiAl), which were formed from a reaction between Ti and Al. Hot-pressing was conducted at 1000°C for 7.2 ks under a pressure of 13.9 MPa in an Ar gas atmosphere. The mechanical and electrical properties were examined as a function of compositional change from 5 to 100mass%TiAl. TiN-TiAl composites containing 60~100mass%TiAl had a relative density of 67.3~71.1%, bulk density of 2380~2830kg·m<sup>-3</sup>, Vickers hardness of 506~2771MPa, flexural strength of 50~123MPa, Young's modulus of 45.9~82.4GPa, and electrical conductivity of 606~778 kS·m<sup>-1</sup>. The sufficient densification was not necessarily performed because the reaction from Ti and Al to TiAl phase was not completed by the use of coarse Ti and Al powders.

キーワード: TiN, TiAl, セラミックス/金属間化合物複合体, ホットプレス, 機械的特性, 電気伝導度, 密度, 音速

## 1. 緒 言

TiNセラミックス<sup>1)~5)</sup>は、高融点、高硬度、高導電性を有するセラミックスである。一方、TiAl金属間化合物<sup>6)~7)</sup>は、融点 1460°C、実用温度域 850~900°Cの軽量耐熱金属間化合物として最も注目されている材料である。

TiN と TiAl は、金属と比較して共に脆性材料であるが、一般に高温においては、セラミックスは硬度や強度に低下は比較的小さく、金属間化合物は延性や場合により超塑性が強くなる。これらの複合体は、高温下で使用されるタービンプレードなどの耐熱材料として有望と思われる。

著者らは、これまでセラミックス/セラミックス複合体<sup>8)~14)</sup>を焼結し、複合化による強度の向上と適用分野の拡大や開発をこれまで行ってきたが、セラミックス間の複合体は、硬度、耐熱性、耐食性の面

では優れているが、靱性、延性の面では特性向上を図る点において限界があるように思われる。

本研究では、TiN, Ti, Al 粉末を原料とし、Ti と Al を焼結と同時に化合させて TiAl 相を合成させながら、TiN-TiAl 複合体をホットプレス焼結法により作製した。また、室温における機械的特性を評価した。

## 2. 実験方法

## 2-1 試料の作製

表 1, 表 2 及び表 3 に、本研究で用いた TiN, Ti 及び Al 原料粉末の組成と平均粒径を示す。TiN(日本新金属製 TiN)は平均粒径 1.22 μm の微細な粉末を用い、Ti(大阪チタニウム製 TMP-350 グレード)は 350 メッシュのふるいを通過した粉末、Al(東洋アルミニウム製 AC-2500 グレード)は、420 メッシュのふるいを通過した粉末を用いた。

表 4 に、各試料に対する原料粉末の質量割合と焼結条件を示す。Ti と Al 粉末が過不足なく化合して

\* 電子制御工学科教授  
原稿受付 2002 年 5 月 17 日

Table 1. Compositions and mean particle size of the raw TiN powder.

Powder	Composition / mass%				Particle Size / $\mu\text{m}$
	T.C	Fe	N <sub>2</sub>	O	
TiN	0.26	0.07	21.51	0.58	1.22

Products: Japan New Metals Co. Lot No. 053670.

Table 2. Compositions and mean particle sizes of the Ti raw powder.

Powder	Composition / mass%						Mean Particle Size
	Ti	Fe	Si	Cl	Mg	O	
Ti	99.52	0.022	0.01	0.03	0.011	0.41	350mesh(38 $\mu\text{m}$ ) under

Products: Osaka Titanium Co. Type: TMP-350 Lot No. 221.

Table 3. Compositions and mean particle sizes of the Al raw powder.

Powder	Composition / mass%						Mean Particle Size / $\mu\text{m}$
	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Ti	
Al	99.74	0.14	0.12	0	0	0	420mesh(25 $\mu\text{m}$ ) under

Products: Toyo Aluminum Co. Type: AC-2500 Batch No.: 5S367.

Table 4. Mass fraction of raw powders and experimental conditions for hot-pressing of TiN-TiAl composite system.

Specimen	Content			Hot-press Condition			
	Ti / mass%	Al / mass%	TiN / mass%	Temp. / °C	Time / ks	HP-Press / MPa	Atmos.
5mass%TiAl	3.20	1.80	95.00	1000	7.2	13.9	Ar
20mass%TiAl	12.79	7.21	80.00	1000	7.2	13.9	Ar
40mass%TiAl	25.58	14.42	60.00	1000	7.2	13.9	Ar
60mass%TiAl	38.37	21.63	40.00	1000	7.2	13.9	Ar
80mass%TiAl	51.17	28.83	20.00	1000	7.2	13.9	Ar
100mass%TiAl	63.96	36.04	0.00	1000	7.2	13.9	Ar

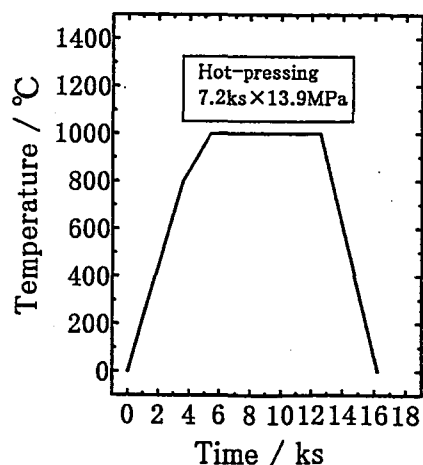


Fig.1. Program Pattern of Temperature for hot-pressing (HP). The TiN-TiAl system was hot-pressed from a mixture of TiN, Ti and Al powders at 1000°C for 7.2ks under a pressure of 13.9MPa in an Ar gas atmosphere.

TiAlを形成し、かつ、TiAlが5, 20, 40, 60, 80, 100mass%含有するように、TiN粉末、Ti粉末及びAl粉末を計量した。これらの粉末にさらにエタノールを添加し、ナイロン製ボールミルを用いて61.2ks間(17時間)混合し、スラリーを作製した。スラリーをトレイに移し自然乾燥後、乳鉢で直径50~100  $\mu\text{m}$ 程度に粉砕し、顆粒を作製した。顆粒を内径60mmの黒鉛型に直接詰め、122kPaの高純度Arガス雰囲気中、図1に示す焼結温度パターンに従って昇温し、1000°Cで7.2ks間(2時間)、プレス圧13.9MPa(全圧39.2kN)で、ホットプレス焼結した。HP炉は、黒鉛ヒーターを用いた抵抗加熱式電気炉である。ホットプレス圧は、焼結温度が1000°Cに達すると同時に圧力を印加し、所定の焼結保持時間(7.2ks)経過後、降温と同時に除加した。なお、試料と黒鉛型間の剥離剤は用いなかった。

作製した焼結体からSiCブレードを用いて、断面が約4mm×約4mmの曲げ試験片と約10×10mm

のヤング率測定用試験片を切出した。

## 2-2 特性測定

嵩密度は、切り出した試験片について、電子天秤を用いて測定した質量をマイクロメータを用いて測定した体積で除することにより求めた。

真密度は、密度が比較的low焼結体中には閉気孔が存在していなかったため、ピクノメータ法により50mlの比重瓶に焼結体を入れ測定した。

相対密度は嵩密度/真密度で表した。

硬度 Hv はピッカース硬度計を用いて圧子荷重1.96Nで次式より測定した。

$$Hv = \frac{2P \cdot \sin(136^\circ/2)}{d^2} = 1.8544 \frac{P}{d^2} \text{ [Pa]} \quad (1)$$

但し、P: 圧子荷重, d: 圧痕の対角線長さの平均値[m]である。

ヤング率 E, 剛性率 G 及びポアソン比  $\nu$  は, JIS R 1602 に従い, 縦波音速  $V_L$  [m·s<sup>-1</sup>] 及び横波音速  $V_T$  [m·s<sup>-1</sup>] と嵩密度値  $\rho$  [kg·m<sup>-3</sup>] を用いて次式から算出した。

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

$$G = \rho \cdot V_T^2 \text{ Pa} \quad (3)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4)$$

音速は、縦波用振動子及び横波用振動子より発する 5MHz の超音波インパルスを用いてヤング率測定用試験片中の往復伝播時間より求めた。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。

3点曲げ(抗折)強度( $\sigma_{B3}$ )は、JIS R 1601 に従ってクロスヘッドの降下速度 83  $\mu$ m·s<sup>-1</sup> で測定した。

$$\sigma_{B3} = \frac{3P \cdot L}{2W \cdot H^2} \text{ [Pa]} \quad (5)$$

但し、P: 破断荷重[N], L: 3点曲げ支点間距離(15mm), W と H: 試験片の幅[m]と高さ[m]である。

電気伝導度  $\sigma$  は、四端子法により 0.5~2.0A の電流を流し、次式より測定した。

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{I \cdot l}{V \cdot A} \text{ [S·m}^{-1}\text{]} \quad (6)$$

但し、V: 電圧端子間電圧降下[V], I: 測定電流[A], R: 体積抵抗[ $\Omega$ ], l: 電圧端子間スパン長(17.7mm),

A: 試験片断面積[m<sup>2</sup>]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 25kV で2次電子像を観察した。

結晶相と格子定数は Cu-K $\alpha$  線を用いた X 線回折装置(管電圧 40kV, 管電流 20mA)を用いて、直接焼結体を測定した。格子定数は、TiN 相については  $2\theta = 141.302^\circ$  付近の(511)格子面より測定した。角度は、Si 粉末を用いた内部標準法により補正した。

以上、測定したサンプル数は、格子定数測定を除き 6~10 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. 実験結果

### 3-1 密度

図 2 に、表 4 に示すホットプレス焼結条件下(1000 $^\circ$ C $\times$ 7.2ks, 13.9MPa の HP 圧)で作製した TiN-TiAl 系複合焼結体の嵩密度, 真密度及び相対密度の変化を, TiAl 理論含有量をパラメータとして示す。嵩密度は, 5mass%TiAl 組成で 2547kg·m<sup>-3</sup>, 60mass%TiAl 組成で最高の 2829kg·m<sup>-3</sup>, 100mass%TiAl 組成で 2379 kg·m<sup>-3</sup> となり, 複合組成で大きな密度となる特異な特性を示した。一方, 真密度は, 5mass%TiAl 組成の 4504kg·m<sup>-3</sup> から 100mass%TiAl 組成の 3346 kg·m<sup>-3</sup> まで一様に低下した。真密度を基準とした相対密度は, 56.6~71.1%を示し, いずれの組成においても, 比較的低い値であった。全体の傾向として, TiAl の含有量が高いほど相対密度は向上した。なお, TiN の理論密度(X 線密度)は 5440kg·m<sup>-3</sup>, TiAl のそれは 3640kg·m<sup>-3</sup> であり, 理論密度から推定される複合体理論密度と比較して真密度測定値はやや小さいが, 化学反応が完結しているとは限らず, また, 結晶相の定量的割合も定まらないため, 相対密度の算出には真密度測定値を基準とした。

### 3-2 硬度, ヤング率及び剛性率

図 3 に, ピッカース硬度, ヤング率および剛性率を示す。得られた焼結体のピッカース硬度は, 60mass%TiAl 組成のとき最高値 2771MPa, 80mass%TiAl 組成で 980MPa を示したが, 他の組成では 80~506MPa でかなり低かった。相対密度が最も向上したとき, 硬度も最高となった。

ヤング率は, 5mass%TiAl の 10GPa から 100mass%TiAl 組成の 82GPa までほぼ一様に向上したが, 全体としては低い値で, 最高値でもアルミニウムのヤング率値程度であった。

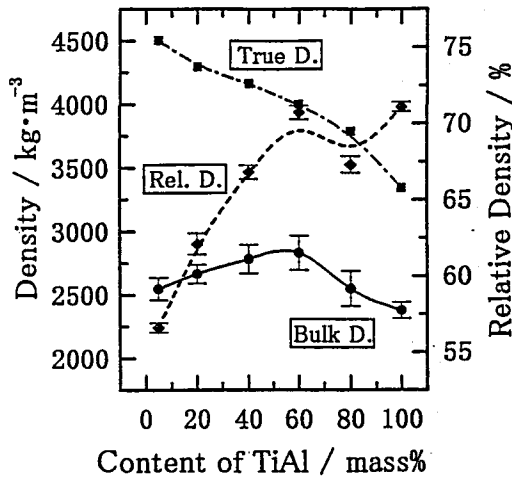


Fig. 2. True density(■), bulk density(●) and relative density(◆) of HP-TiN-TiAl system.

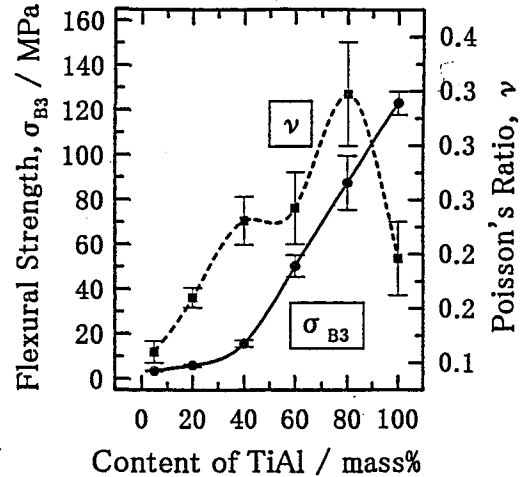


Fig. 4. Three points flexural strength( $\sigma_{B3}$ :●) and Poisson's ratio( $\nu$ :◆) of HP-TiN-TiAl system.

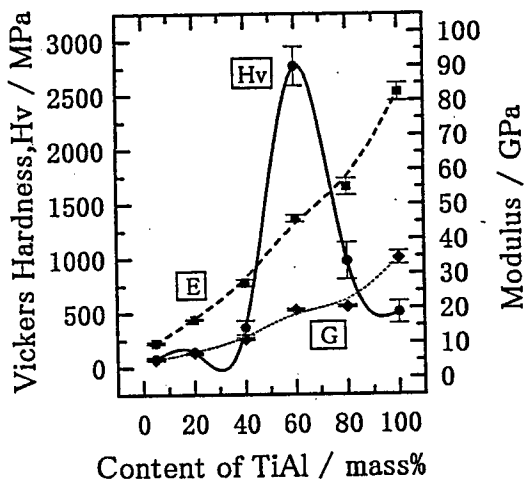


Fig. 3. Vickers hardness(Hv:●), Young's modulus(E:■) and shear modulus(G:◆) of HP-TiN-TiAl system.

また、剛性率も、ヤング率と同様に5mass%TiAlの5.2GPaから100mass%TiAl組成の34.5GPaまではほぼ一様に向上したが、ヤング率の約40~50%程度の値であった。

### 3-3 曲げ強度及びポアソン比

図4に、3点曲げ強度( $\sigma_{B3}$ )およびポアソン比を示す。

3点曲げ強度は、5~40mass%TiAl組成においては16MPa以下を示し極端に低かったが、60~100mass%TiAl組成においてはTiAl含有量に比例して向上し、100mass%TiAlで最高値123MPaを示した。全体として曲げ強度は低く、TiAl相が完全に形成されているとは限らないことを示している。無論、機械材料としては、もう少し高い曲げ強度が必要とされる。

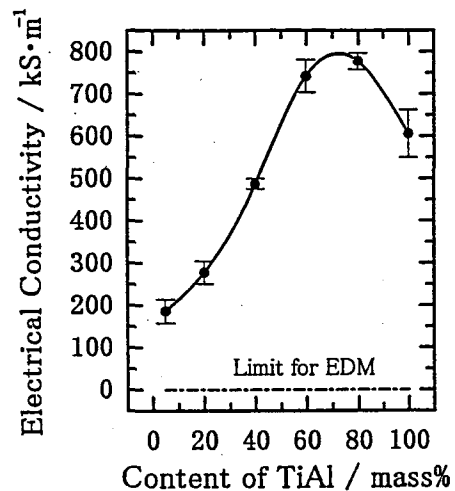


Fig. 5. Electrical conductivity of HP-TiN-TiAl system. (EDM: Electrical Discharge Machining)

ポアソン比は、0.11~0.35の値を示し、80mass%TiAl組成で最高値を示した。

### 3-4 電気伝導度

図5に、電気伝導度の組成による変化を示す。TiN, TiAl共に電気伝導体であり、電気伝導度は、186~778kS $\cdot$ m $^{-1}$ であった。特に40~100mass%TiAlで480kS $\cdot$ m $^{-1}$ 以上の高い導電性を示し、この特性変化は相対密度に深く関与していると推測される。

### 3-5 音速

図6に、5MHzの超音波インパルスを用いて測定した縦波及び横波音速( $V_L$ 及び $V_T$ )を示す。

縦波音速は、5mass%TiAl組成の1971m $\cdot$ s $^{-1}$ から100mass%TiAl組成の6207m $\cdot$ s $^{-1}$ までTiAl含有量とともに増加する傾向を示した。横波音速も同様に1422m $\cdot$ s $^{-1}$ から3807m $\cdot$ s $^{-1}$ まで増加する傾向を示し

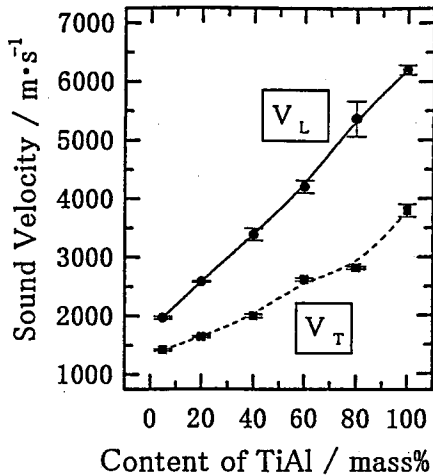


Fig. 6. Sound velocity of longitudinal ( $V_L$ :●) and transversal ( $V_T$ :■) waves of HP-TiN-TiAl system.

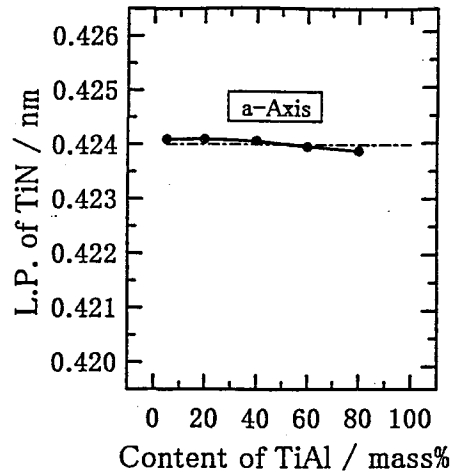


Fig. 7. Lattice parameter of TiN phase for HP-TiN-TiAl system.

Table 5. Observed crystal phases and approximate contents of the phase after HP-sintering, for TiN-TiAl composite

Specimen	Observed Crystal Phase				
	TiN #38-1420	TiAl #5-0678	Al #4-0787	Ti #5-0682	Ti <sub>3</sub> Al #9-0098
JCPDS No.					
5mass%TiAl	Mj	-	-	-	-
20mass%TiAl	Mj	St	-	St	-
40mass%TiAl	Mj	St	-	St	Mo
60mass%TiAl	Mo	Mo	-	St	Mo
80mass%TiAl	St	Mj	St	St	Mo
100mass%TiAl	-	Mj	St	-	Mo

Mj :major    Mo :moderate    St :slight    - :none

た。特に TiAl 組成側での縦波及び横波音速が大きかった。音速が大きいことは、基本的にの  $(E/\rho)^{1/2}$  値 ( $E$ :ヤング率,  $\rho$ :嵩密度)が高いことを示しており、 $E$ は化学結合の強さに比例しているため、TiAlは、他の材料と比較して軽くて強い材料であることを示すものである。

## 4. 考 察

### 4-1 結晶相

TiNは、NaCl型で立方晶系、TiAl相はCuAl型で正方晶系であるが、X線回折分析の結果、表5に示すように、試料によってはTiN、TiAl、Al、Ti<sub>3</sub>Al相の存在が認められた。結晶相の特定と定量化については、TiNを除くこれらの回折ピーク角が近いこと、困難であった。同表には、観察された結晶相の目視により判定される量を、Mj(多量)、Mo(中量)、St(少量または微量)、-(認識されない)の4段階で参考として示した。

TiとAl粉末は化合してTiAlを形成したが、両粉末とも粒径が比較的大きかったため、未反応のTi

およびAl相が観察された。両粉末とも1 $\mu$ m程度の細粒を用いるならば、化学反応、結晶相、密度、機械的特性、電気伝導度などを向上できたものと推定される。

### 4-2 格子定数

図7に、TiN-TiAl複合体のTiN相の格子定数の変化を示す。(511)格子面より求めたTiNの格子定数はTiAl含有量が多いほど微減する傾向を示したが、基本的には大きな変化はなく、焼結後もTiN相はそのまま結晶構造を変えずに存在していた。

### 4-3 組織

図8にHP法で作製したTiN-TiAl複合体試料の破断面のSEM組織を示す。(a)~(f)は、それぞれ5、20、40、60、80、100mass%TiAl組成の組織を示す。(g)は、(f)の100mass%TiAl組成のもの全体の全量が分かり難いので、その低倍率組織を示す。

(a)から(f)までの変化を観察すると、以下のことが分かる。

(1)1~2 $\mu$ m程度の細かな粒子はTiNセラミックス粉末であり、自己拡散係数が小さいのでTiN粒子

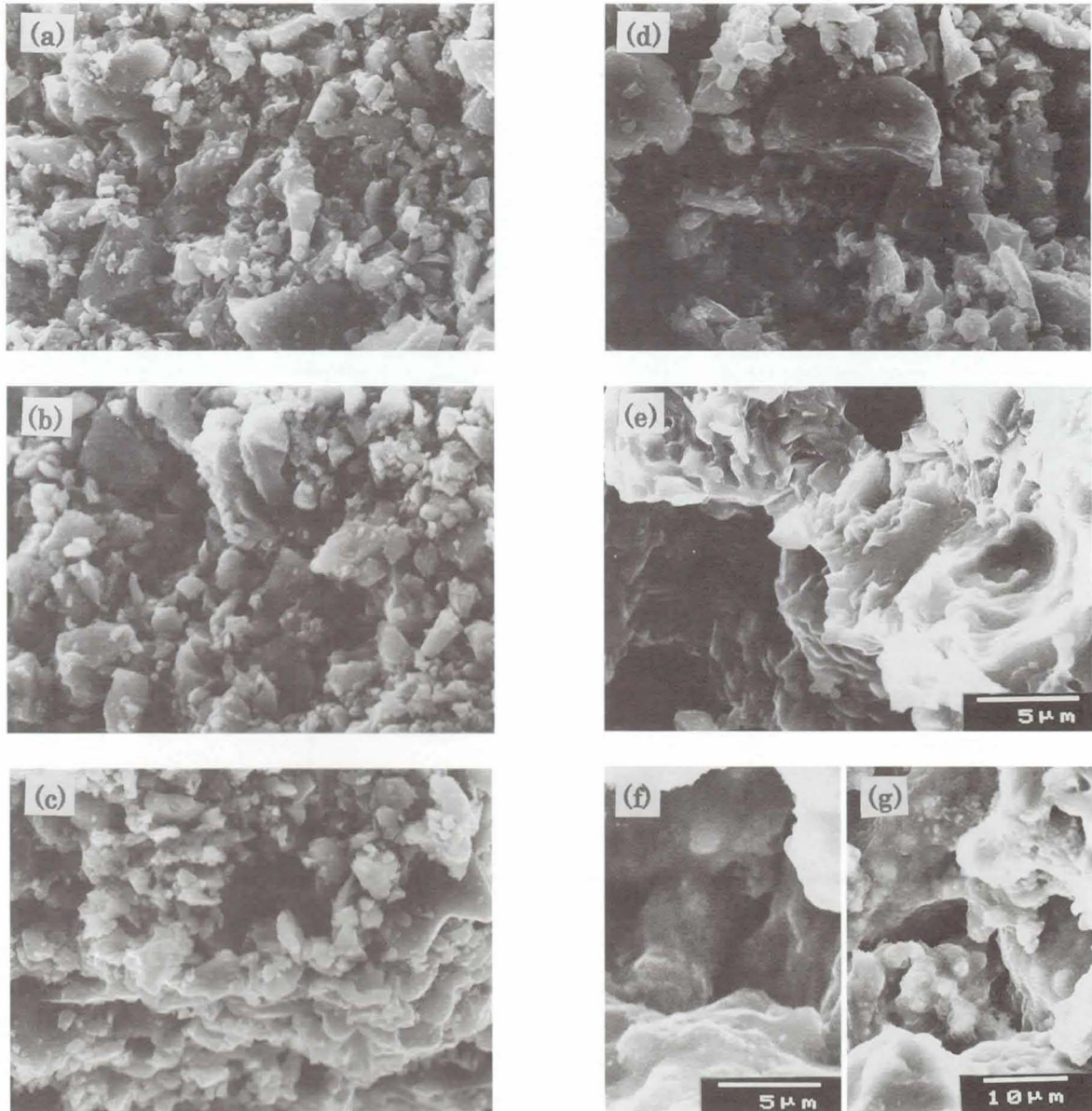


Fig. 8 SEM micrographs showing fracture surfaces of HP-TiN-TiAl system.

- |                     |                              |
|---------------------|------------------------------|
| (a) 5mass%TiAl-TiN  | (d) 60mass%TiAl-TiN          |
| (b) 20mass%TiAl-TiN | (e) 80mass%TiAl-TiN          |
| (c) 40mass%TiAl-TiN | (f) 100mass%TiAl,            |
|                     | (g) Contracted figure of (f) |

同士はほとんど焼結が進行していない。また、TiとAlは化合してTiAlが形成されたと仮定しても、TiNとTiAl粒子間の焼結もあまり進行していない。全体として低密度である。

(2)TiAl含有量に比例して次第に結晶粒が粗くなっている。特に80~100mass%TiAlでは、10 μm以上の粒子径である。但し、原料のTiとAl粉末自体がそれぞれ350mesh(38 μm)、420mesh(25 μm)通過のものを使用しているので、化合は生じているものの粒子成長が生じたかどうか明白でない。

(3)気孔はいずれの試料にも存在しているが、特に

80~100mass%TiAlでは、かなり大きい気孔が観察される。

(4)組織から判断する限り、機械的特性は比較的低いと推定される。

(5)低密度であるので、電気伝導度は比較的小さい値を示すと予想される。

## 5. 総括

TiNセラミックス粉末およびTi、Al金属粉末を混合し、Ar雰囲気中で温度1000℃、時間7.2ks、

プレス圧 13.9MPa でホットプレス焼結し、それぞれ 5, 20, 40, 60, 80, 100mass%TiAl を含む TiN セラミックス・TiAl 金属間化合物複合体を作製した。複合体の機械的特性および電気伝導度特性を調べたところ、次のことがわかった。

(1) TiAlを60~100mass%含むTiN・TiAl複合体は、嵩密度2380~2830kg・m<sup>-3</sup>の軽量複合体で、相対密度は67.3~71.1%が得られた。緻密化はあまり図ることができなかった。

(2) 上記複合体の機械的特性は、ビッカース硬度 506~2771MPa, ヤング率45.9~82.4GPa, 剛性率 19.5~34.5GPa, 曲げ強度50~123MPa, ポアソン比0.20~0.35, 縦波音速4200~6210m・s<sup>-1</sup>, 横波音速2630~3810m・s<sup>-1</sup>であった。機械的特性としては比較的低い特性であったが、この原因は、Ti, Al原料粉末の粒径が比較的大きかったため、TiAl相への化合が完結に至らなかった点にあると推定された。

(3) 上記複合体の電気伝導度は606~778kS・m<sup>-1</sup>であり、良導体金属の約1/10倍程度の導電性があった。放電加工ができる条件(100S・m<sup>-1</sup>以上)を大きく上回り、安定に放電加工可能な材料であった。

### 参 考 文 献

- 1) Toth,L.E.: "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press pp.1-262 (1971).
- 2) Schwarzkopf,P. and Kieffer,R.: "Refractory Hard Metals", the Macmillan Company, pp.223-235 (1953).
- 3) 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) 一ノ瀬昇, 桑原秀行: "ナイトライドセラミックス", 日刊工業新聞社, pp.119-174 (1998).
- 5) Tsuge,A., Inoue,H. and Komeya,K.: Yogyo-Kyokai-Shi, 82, pp.587-596 (1974).
- 6) 和泉修, 渡部勝也, 北田正弘: "金属間化合物を知る事典", アグネ承風社, pp.54-63 (1989).
- 7) 山口正治, 馬越佑吉: "金属間化合物", 日刊工業新聞社, pp. 29-127 (1984).
- 8) Moriyama, M., Kamata,K. and Kobayashi, Y.: J.Ceram.Soc.Japan,99,pp.286-291 (1991).
- 9) Moriyama,M., Aoki,H., Kobayashi,Y. and Kamata,K.: J.Ceram.Soc.Japan, 101, pp.279-284 (1993).
- 10) Moriyama,M., Aoki,H. and Kamata,K.: J. Ceram. Soc. Japan, 103, pp.844-849 (1995).
- 11) Moriyama,M. and Aoki,H.: J. Ceram. Soc. Japan, 104, pp. 333-339 (1996).
- 12) Moriyama,M., Aoki,H. and Kobayashi,Y.: J.Ceram.Soc.Japan, 106, pp.824-829 (1998).
- 13) Moriyama,M., Aoki,H. and Kobayashi,Y.: J.Ceram.Soc.Japan, 106, pp.1196-1200 (1998).
- 14) Moriyama,M.: J.Ceram.Soc.Japan,109,pp. 550-556 (2001).