

## 常圧焼結TiNセラミックスの機械的及び電気的特性に及ぼす

## CIP成形圧の影響\*

森 山 実\*\*

## Influence of the CIP Pressure for the Mechanical and Electrical Properties of Pressure-less Sintered TiN Ceramics

Minoru MORIYAMA

The pure TiN ceramic compacts were manufactured by the pressure-less sintering method from pure TiN powders with no additives. The ball-milled TiN powders were pre-formed at a uni-axial pressure of 100MPa, and then CIPed (Cold iso-static pressured) at 0, 50, 100, 200, 300 and 350MPa, respectively. The green compacts were sintered at 2100°C for 2h in ambient pure Ar gas. The sintered compacts had a relative density of 87.6~89.6%, linear contraction coefficient of 12.2~13.6%, hardness of 12.3~20.0GPa, tensile stress of 79.3~146.3MPa, tensile strain of 124~230 $\mu\epsilon$ , Young's modulus of 313~366GPa, Rigidity of 131~150GPa, Poisson's ratio of 0.19~0.24 and electrical conductivity of 1.83~2.12MS m<sup>-1</sup>. The ceramics is expected to be used as a ceramic mold material that can be machined by electrical discharge and as electro-conductive high-temperature structural materials.

キーワード: TiNセラミックス, CIP, 常圧焼結, 機械的性質, 電気伝導度

## 1. 緒 言

窒化チタン(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)、高導電性、着色(金色)、高化学的安定(耐食)性、超伝導性等幾つかの優れた特性を持つ<sup>1)~4)</sup>。著者らは、TiNセラミックスが放電加工や高温での塑性加工が可能な導電性の構造材料として有望であると考え、先ず始めに単味のTiN焼結体の機械的及び電気的な基本特性について評価を試みた。即ち、焼結助剤を全く含まない純TiN粉末を用いて、温度1800~2250°C、時間30~180min、プレス圧2~14MPa、雰囲気圧10<sup>-4</sup>~10atmの条件でホットプレス(HP)焼結し、得られた焼結体の一般特性(密度、結晶構造、組織、格子定数、音速など)、機械的特性(硬度、曲げ強度、ヤング率など)、電気的特性(体積抵抗率)について評

価した。この結果、およそ相対密度84.0~97.4%、ピッカース硬度6.67~11.5GPa、4点曲げ強度76~265MPa、ヤング率248~560GPa、体積抵抗率0.280~0.360 $\mu\Omega\text{m}$ の特性が得られ、高強度・導電性構造材料として極めて有用であることを明らかにした。また、これに関連して導電性セラミックスであるTiNやTiB<sub>2</sub>をベースにした各種非酸化物系複合セラミックスについても報告した<sup>5)~11)</sup>。

本研究では、CIP(Cold Iso-static Pressing, 水圧を用いた冷間等方圧プレス)成形後常圧焼結したTiNセラミックスの機械的及び電気的特性の評価を試み、得られた焼結体がHP焼結体と比較して特性上どの程度に異なるか調査した。機械的特性としては、硬度、引張強度、ヤング率を中心に測定した。なお、TiNは難焼結性の材料であるため、通常はCoやNi等の助剤を加えて常圧及びHP焼結し、高密度体を得ている<sup>12)~13)</sup>。しかし、粒界腐食や高温強度特性等の点で、一般的には焼結助剤を加えない方が好ましく、本実験の場合も、CIP圧の影響か焼結助剤の影響かを明確に

\* 本研究は、平成9年度一般設備で導入したCIP(冷間等方圧成形)装置を用いて行われた。

\*\* 電子制御工学科教授  
原稿受付2000年9月30日

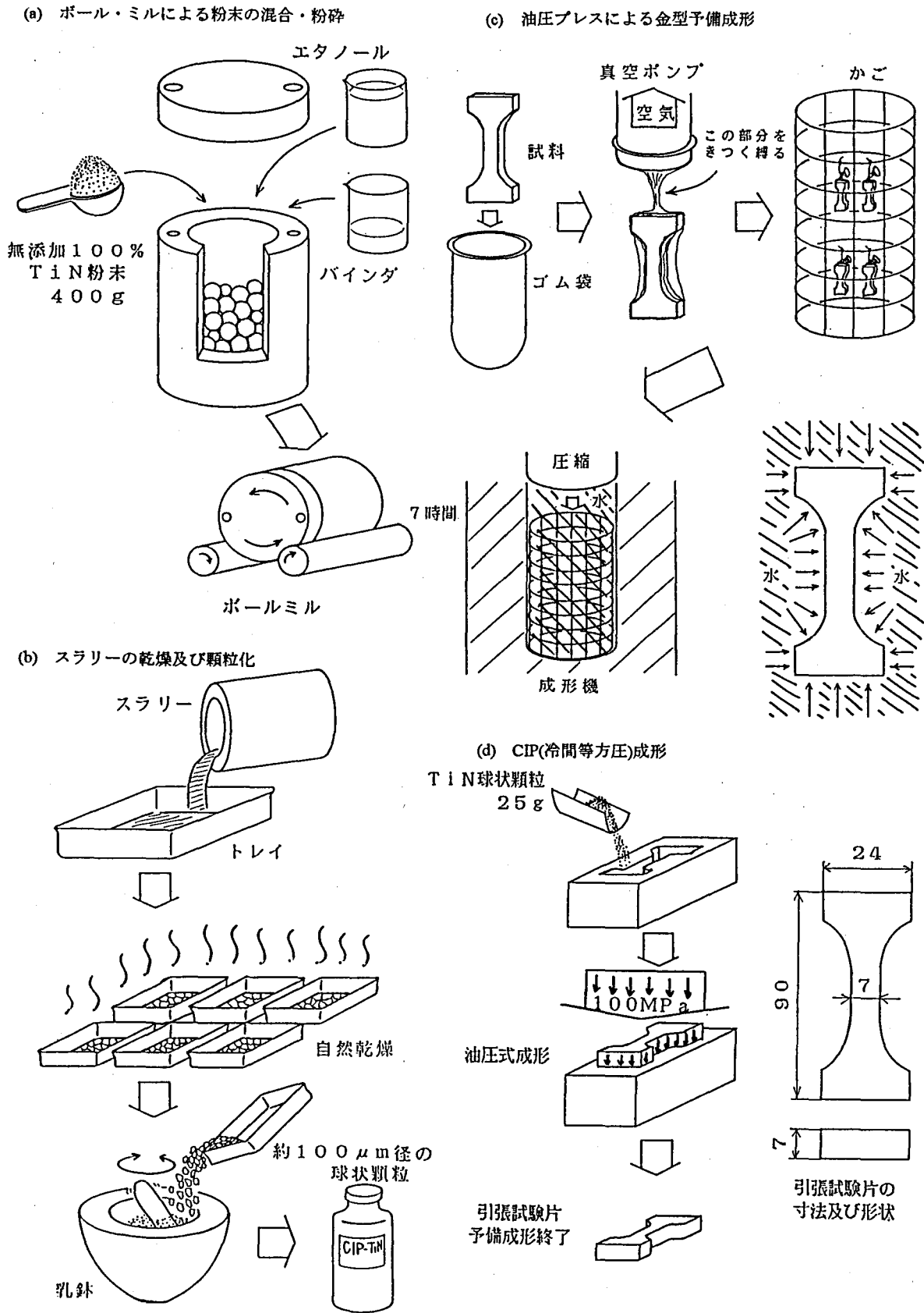


図1 試料作製手順 (a)~(d)

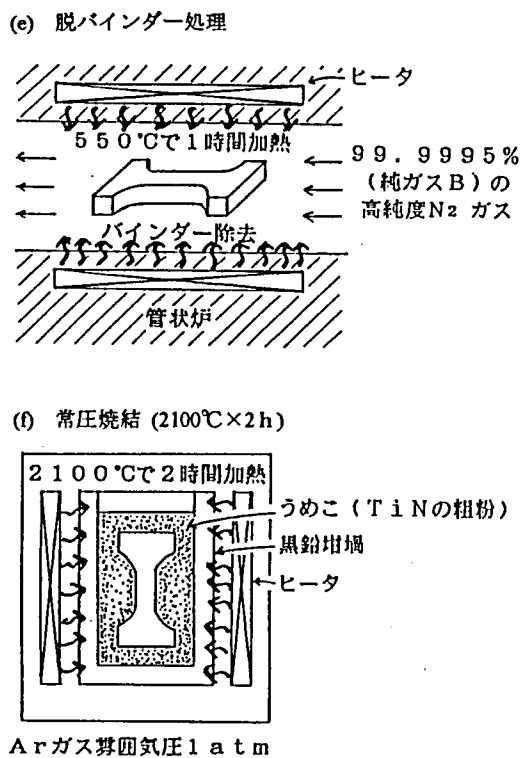


図1(続) 試料作製手順 (e)~(f)

するため、焼結助剤は一切添加せず、純TiNセラミックスのみを用いた。以下、この結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の作成

原料として用いたTiN粉末(日本新金属(株)製)は、ほぼ化学量論組成比を持つTi:77.78, N:21.38, C:0.23, Fe:0.06, O:0.55mass%の組成であり、平均粒子径は1.2 μmであった。

図1(a)~(f)に、一連の試料作製手順を示す。先ず純TiN粉末を400g秤量し、エタノール200gとバインダ(中京油脂製セルナSE-604)100gを加えて、ボールミルで7時間混合・粉碎した。作製したスラリーをトレイに移し自然乾燥させた後、乳鉢を用いて直径50~100 μm程度の顆粒を作製した。この顆粒を1つの引張試験片につき25gずつ秤量し、引張試験片用金型に充填し、圧力100MPaで油圧による一軸成形(予備成形)をした。試験片の形状並びに寸法を同図(d)に示す。予備成形体を薄いゴム袋に入れて封印し、圧力0, 50, 100, 200, 300, 350MPaの計6条件でそれぞれ6本ずつ、合計36本をCIP(日機装備製CL10-55-40型)成形した。CIP成形後の試料を高純度Arガス(純ガスB)雰囲気中で550°Cまで徐々に加熱した後1時間保持し、脱バインダーを行った。

脱バインダー後の成形品を粗粒のTiN粉末(うめこ)に埋めた状態にして内径約100mm高さ約100mmの黒鉛製試料容器の中に収め、炉内の酸素ガス等を十分取り除いた後、高純度Arガス雰囲気中、2100°Cで2時間常圧焼結した。作製した試料は、その形状上の制約からダイヤモンドカッターによる加工ができないため、そのまま引張試験片として供した。

### 2-2 特性測定

焼結体の密度測定は、JIS Z 8807による方法により、切出した試料について嵩密度と見掛密度(いずれもアルキメデス法)を測定した。TiNの理論密度(化学量論組成)は5440kgm<sup>-3</sup>である<sup>3),14)</sup>。

線収縮率は、成形体の焼結前の試料長手方向の長さを $l_0$ 、焼結後の試料長手方向の長さを $l$ とすると、 $(l_0 - l) / l$ の値で示した。

結晶子径は、Cuターゲットを用いたX線回折装置を用いて、2θ回折角42.6度付近の(200)結晶格子面回折ピーク(最強ピーク)における半価幅を利用したScherrer法により求めた<sup>15)</sup>。

格子定数は、同じくX線回折装置により、Si粉末を混合した内部標準法により測定し、測定格子面は、TiNの(420)回折面及び(422)回折面とした。なお、TiN(岩塩型構造)の格子定数は0.4240nmであることが報告されている<sup>3)</sup>。

引張強度は、JIS R 1606に従い、図1(d)に示す形状の試験片を用いて、クロスヘッド速度0.5mm・min<sup>-1</sup>で行った。本試験におけるひずみは、ひずみゲージ(精共和電業 KFG-5-120-C1-11, ゲージ長5mm, 抵抗120Ω, ゲージ・ファクター約2.10)を試験片側面に2箇所エポキシ樹脂接着剤で貼付して測定した。

硬度測定は、ピッカース微小硬度計を用い、圧子荷重を9.8Nとした。

ヤング率の測定は、歪ゲージ法による静的弾性率とJIS R 1602に従った超音波パルス法による動的弾性率を測定した。

体積抵抗率は、約5.5×2×40mmの板状試験片を引張試験片よりダイヤモンドカッターを用いて切出し、電圧降下法(4端子法)<sup>16)</sup>により、電流0.5~2.0Aの範囲で測定した。電圧端子間の距離は約15mmである。

以上、測定したサンプル数は、格子定数と結晶子径測定を除き全て6~10点であり、データの代表値とバラツキは、平均値と標準偏差値で示した。

## 3. 結果と考察

### 3-1 組織観察

図2に、純TiN粉末を圧力100MPaで金型予備成形

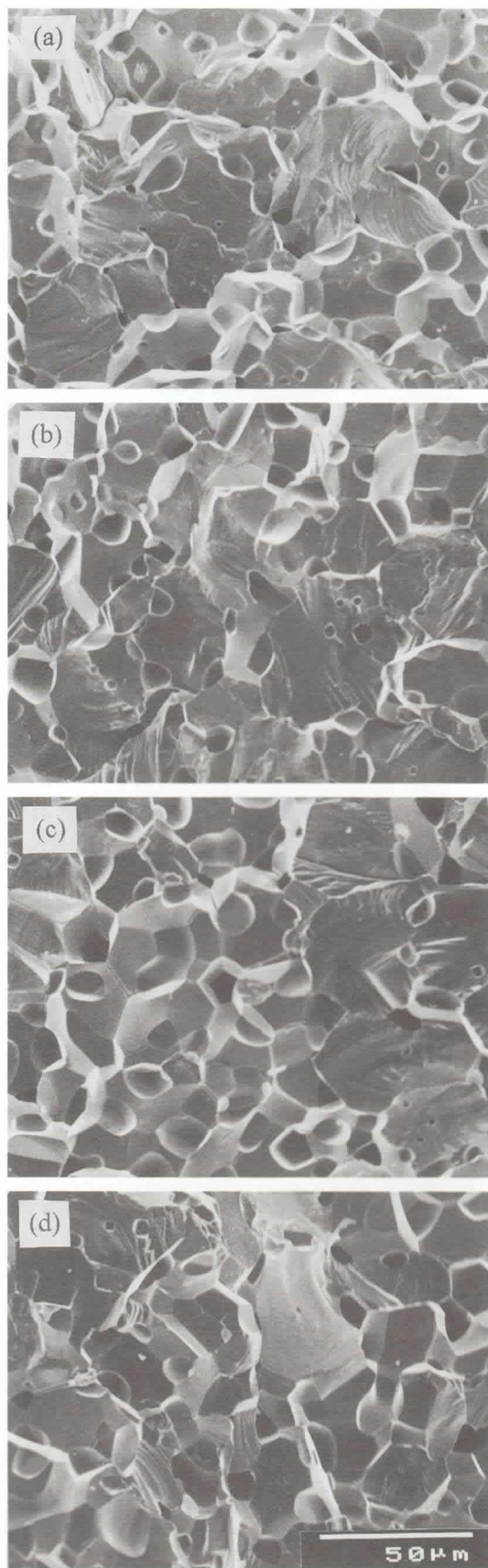


図2 CIP成形後2100°Cで2時間常圧焼結したTiNセラミックスのSEM組織 (a) CIP成形圧 100MPa, (b) 200MPa, (c) 300MPa (d) 350MPa

(一軸成形)後, 0~350MPaの圧力でCIP成形し, Ar雰囲気中, 2100°Cで2時間常圧焼結した試料破面の走査型電子顕微鏡(SEM)組織を, CIP成形圧をパラメータとして示す. CIP成形圧が100から350MPaと増加するにつれて気孔が減少し, 多面体形状の結晶粒の外輪郭が明確になる傾向があったが, 結晶粒そのものの大きさの変化は観察されなかった. また, いずれの試料にも双晶(斜め模様の線の集合)が認められた.

### 3-2 密度, 線収縮率及び結晶子径

図3に, 常圧焼結したTiNセラミックスの密度, 線収縮率および結晶子径の変化を示す. 嵩密度(Bulk Density)は, CIP成形圧0MPaの4766kgm<sup>-3</sup>から200MPaの4874kgm<sup>-3</sup>まで向上したが, 300MPa以上では一定(約4866kgm<sup>-3</sup>)となり, 飽和する傾向を示した. 本セラミックスの場合, CIP成形圧として200MPaを選べば十分で, これ以上高い成形圧を加えても高密度化(緻密化)の効果は小さいと言える. 従って, 嵩密度/理論密度より求めた相対密度は, 理論密度を5440kgm<sup>-3</sup>とした場合, 87.6~89.6%となった. 見掛け密度(Apparent Density, 外部気孔を含まない密度)は, CIP成形圧0~350MPaに対して4796~4907kgm<sup>-3</sup>となり, 当然のことながら嵩密度よりも高い値が得られ

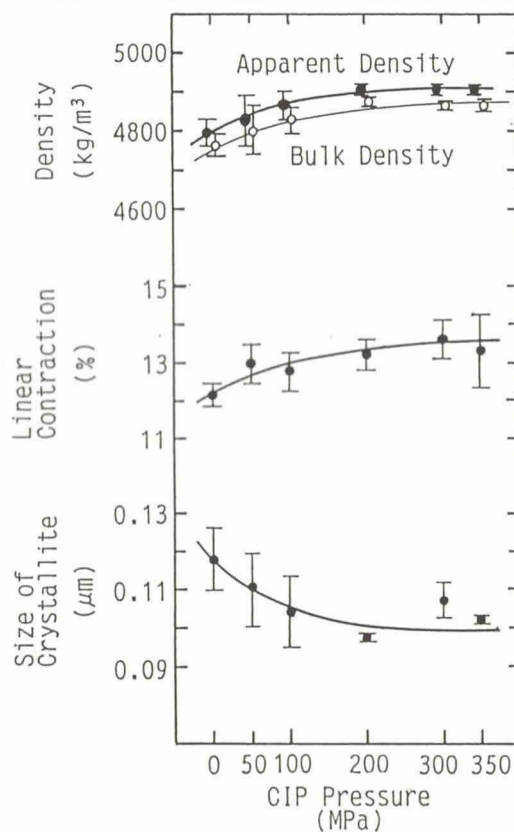


図3 常圧焼結TiNセラミックスの密度, 線収縮率及び結晶子径

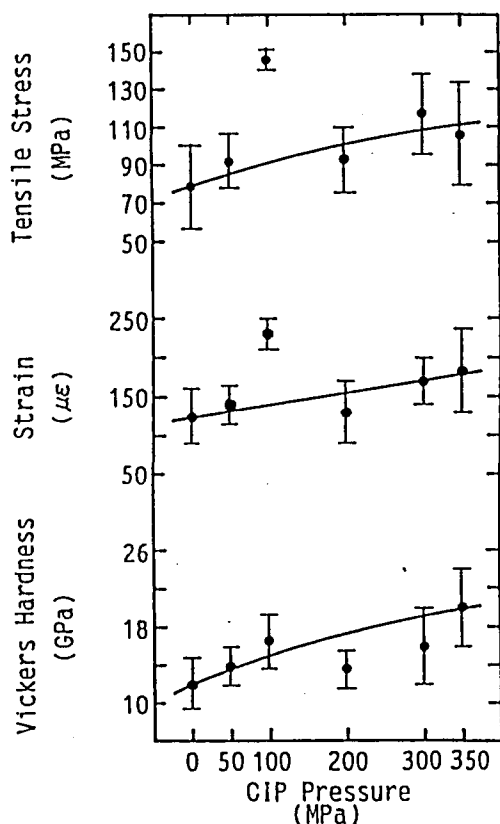


図4 常圧焼結TiNセラミックスの引張強度、ひずみ及びビッカース硬度

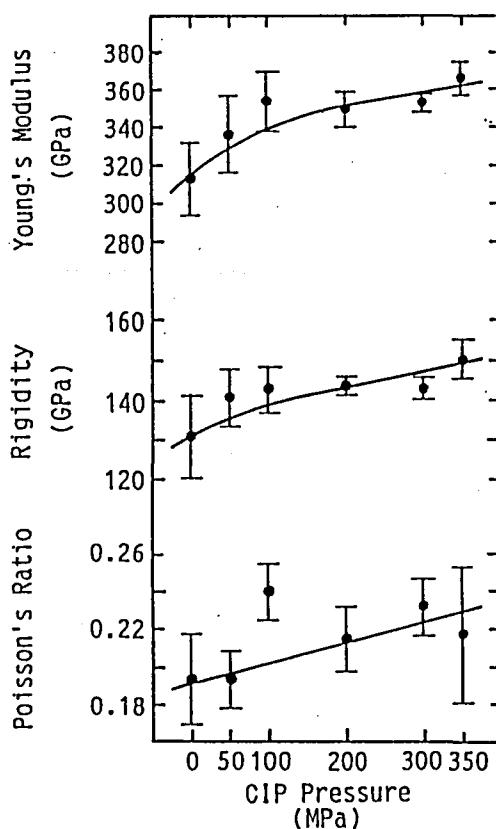


図5 常圧焼結TiNセラミックスの超音波法によるヤング率、剛性率及びポアソン比

た。また、両密度とも、CIP成形圧が大きいほど向上した。

線収縮率は、12.2~13.6%程度の値を示し、CIP成形圧に比例して増加する傾向を示した。

結晶子径は、CIP成形圧0MPaの $0.118 \mu\text{m}$ から350MPaの $0.102 \mu\text{m}$ までCIP成形圧に反比例する傾向を示した。結晶子径が小さいとホール・ペッチの関係から材料強度が向上するが、CIP成形圧が200MPa以上で結晶子径は飽和する傾向があった。

### 3-3 引張強度、ひずみ及びビッカース硬度

図4に、常圧焼結したTiNセラミックスの引張強度、ひずみ及びビッカース硬度の変化を、CIP成形圧をパラメータとして示す。セラミックスの引張強度は、一般には試料をつかむ機構が難しいため曲げ試験で代用され、引張強度特性値は貴重なデータと位置付けられるが、CIP成形圧が大きいほど引張強度が向上する傾向を示した。具体的には、CIP成形圧0MPaの79.3MPaから、CIP成形圧350MPaの106.6MPaまで、CIP成形圧0MPaの場合を基準として約1.34倍に向上した。但し、CIP成形圧が100MPaのとき最高値146.3MPa(同じくCIP成形圧0MPaの場合を基準として1.84倍)に達するなど、飛び抜けて高い値も得られた。

引張試験時のひずみ(試験片側面に2箇所取付けたひずみゲージより求めたひずみ)は、CIP成形圧に比例して向上した。CIP成形圧0~350MPaの変化に対して125~183 $\mu\epsilon$ (マイクロストレイン)となった。引張強度およびひずみがCIP成形圧に比例して向上したのは、結晶子径の減少に原因があると推定される。

引張試験における応力-ひずみ曲線の直線部勾配より求めたヤング率は、CIP成形圧0MPaの場合317GPa、200MPaの場合372GPa(最高値)、350MPaの場合298GPaと求まった。

ビッカース硬度は、CIP成形圧0MPaの12.3GPaより350MPaの20.0GPaまで、CIP成形圧に比例して向上した。但し、CIP成形圧が200および300MPaではやや低い値(13.7, 16.1GPa)が得られた。いずれにせよ12GPa以上の硬質材料であるため、工具材料、型材料として適用できるものと思われる。

### 3-4 ヤング率、剛性率及びポアソン比

図5に、常圧焼結TiNセラミックスについて、超音波法(超音波インパルスの音速)より求めたヤング率、剛性率およびポアソン比の変化を示す。

ヤング率は、CIP成形圧0MPaの313GPaより350MPaの366GPaまで、CIP成形圧にほぼ比例して向上した。

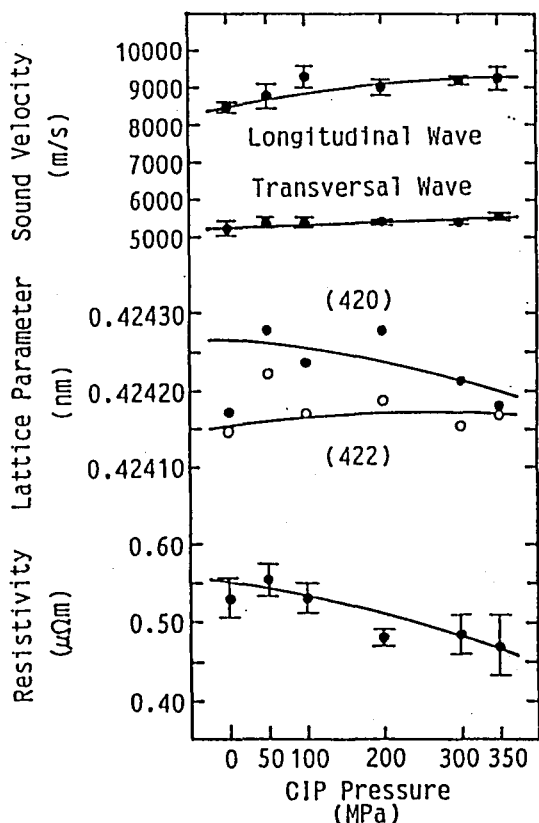


図6 常圧焼結TiNセラミックスの音速，格子定数及び抵抗率

3-3節の引張試験法の応力-ひずみ関係から求めたヤング率と比較しても，CIP成形圧350MPaの場合を除いてほぼ同じ値が得られ，測定法による差異は認められなかった．純TiN粉末の常圧焼結TiNのヤング率は，約300~350GPaであると言える．

剛性率もヤング率と同様の傾向を示したが，値はヤング率の約40%程度で，131~150GPaであった．

ポアソン比は，0.19~0.24程度であり，CIP成形圧による大きな影響は認められなかった．

### 3-5 音速，格子定数及び抵抗率

図6に，常圧焼結TiNセラミックス焼結体の音速，格子定数および抵抗率を示す．

縦波音速は，CIP成形圧0MPaの8511ms<sup>-1</sup>から350MPaの9268ms<sup>-1</sup>まで，CIP成形圧に比例して向上した．横波音速も，縦波音速と同様な傾向を示し，CIP成形圧0MPaの5243ms<sup>-1</sup>から350MPaの5558ms<sup>-1</sup>まで直線的に向上した．

X線回折法により求めた格子定数は，(420)回折面から求めた値と(422)面から求めた値とで僅かな差があり，(420)面の値の方がやや大きい値が得られ，0.424120~0.424222nmであった．いずれの場合もJCPDSファイルに記載された値0.4240nmよりも少し大きい値が得られた．この原因は，①焼結中に黒鉛

製試料容器のカーボンがうめこの役割を担っている粗粒TiN粉末を通過しTiN試料中まで拡散し結合したこと，②成形用バインダー中の有機成分が脱バインダー過程で十分抜けきれずに加熱されカーボンとして残留したこと，以上①または②の原因によりCがTiN中のN原子と一部置き換わって固溶体TiN<sub>x</sub>C<sub>y</sub>を形成し，格子定数が増大したものと推定される．

## 4. 総括

焼結助剤を一切添加しない純TiNセラミックス粉末を100MPaで金型により予備成形後，圧力0~350MPaでCIP(冷間等方圧)成形し，Ar雰囲気中，温度2100℃で2時間常圧焼結した．得られた焼結体の機械的及び電気的特性を評価したところ，CIP成形圧に応じて次のことがわかった．

- (1) 一般的特性として，特性値はCIP成形圧に比例して高まり，嵩密度4766~4874kgm<sup>-3</sup>，相対密度87.6~89.6%，線収縮率12.2~13.6%，格子定数0.424120~0.424222nmであった．
- (2) 機械的特性は，一般にCIP成形圧に比例して向上し，引張強度79.3~146.3MPa，ひずみ124~230μ $\epsilon$ ，ビッカース硬度は12.3~20.0GPa，ヤング率313~366GPa，剛性率131~150GPa，ポアソン比0.19~0.24が得られた．
- (3) 電気的特性としての体積抵抗率は，CIP成形圧が大きいほど低下し，0.472~0.544μ $\Omega$ m，電気伝導度に換算すると1.83~2.12MSm<sup>-1</sup>であった．
- (4) 音速は，CIP成形圧に比例して増加し，縦波音速8511~9298ms<sup>-1</sup>，横波音速5243~5558ms<sup>-1</sup>であった．
- (5) TiNセラミックスは，硬度，引張強度，電気伝導度，耐熱性，耐食性が高いことから，放電加工可能な型材料及び高導電性・高強度構造材料として極めて有望である．

## 参考文献

- 1) L.E. Toth: "Transition Metal Carbides and Nitrides", pp.1-262, Academic Press (1971).
- 2) P. Schwarzkopf and R. Kieffer: "Refractory Hard Metals", pp.223-235, the Macmillan Company (1953).
- 3) ファインセラミックス辞典編集委員会編: "ファインセラミックス辞典", pp.631-644, 技報堂出版 (1987).
- 4) 素木洋一: "ファインセラミックス", pp.630-635, 技報堂出版 (1976).
- 5) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一: セラミックス論文誌, 99, pp.286-291 (1991).
- 6) 森山実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎: J. Ceram.

- Soc. Japan, 101, pp.279-284 (1993).
- 7) 森山実, 青木博夫, 鎌田喜一郎: J. Ceram. Soc. Japan, 103, pp. 844-49 (1995).
  - 8) 森山実, 青木博夫, J. Ceram. Soc. Japan, 104, pp.333-339 (1996).
  - 9) 森山実, 青木博夫, 小林義一: J. Ceram. Soc. Japan, 106, pp.824-829 (1998).
  - 10) 森山実, 青木博夫, 小林義一: J. Ceram. Soc. Japan, 106, pp.1196-1200 (1998).
  - 11) 森山実: Proceedings of the 2nd Magneto-Electronics International Symposium, pp.455-458 (1999).
  - 12) A. Tsuge, H. Inoue and K. Komeya: Yogyo-Kyokai -Shi, 82, pp.587-596 (1974).
  - 13) 三谷裕康, 永井宏, 福原幹夫: 日本金属学会誌, 42, pp.582-588 (1978).
  - 14) P. Chiotti: J. Am. Ceram. Soc., 35, pp.123-130 (1952).
  - 15) 理学電機, X線回折ハンドブック, pp.79-82 (1998).
  - 16) 阿部武雄, 村山実: "電気・電子計測", pp.73-74, 森北出版 (1988).