

ホットプレス法による TiN セラミックスの特性*

—焼結助剤添加の影響—

森山 実**・鎌田喜一郎***・小林義一****

Mechanical Properties of Hot-pressed TiN Ceramics —Effect of Additives—

Minoru MORIYAMA, Kiichiro KAMATA and Yoshikazu KOBAYASHI

Experiments have been performed to investigate the effective additives of titanium nitride (TiN) ceramics for the densification and the strengthening. The additives include Al_2O_3 , Y_2O_3 and MgO as oxide ceramics, BN , AlN and Si_3N_4 as nitride ceramics, and SiC and B_4C as carbide ceramics. The TiN ceramics containing 5 and 10 wt. % of additives was hot-pressed at $1950^\circ\text{C} \times 60$ min (except the case of Si_3N_4) in the ambient Ar gas of normal pressure.

As a experimental result, 10 % Al_2O_3 and 10 % Y_2O_3 showed the relative densities of 96.6, 96.1 %, respectively. The mechanical and electrical properties are as follows: 10 % B_4C increased the hardness; 5 % BN did the flexural strength; 10 % B_4C and 10 % Y_2O_3 did the toughness of K_{Ic} ; 10 % Al_2O_3 and 10 % B_4C did the Young's modulus and the rigidity; 10 % B_4C decreased the resistivity, i. e., increased the electric conductivity.

As a whole, the 10 % Al_2O_3 , 10 % Y_2O_3 , 10 % AlN and 10 % B_4C additives contributed to both the densification and the strengthening. In these additives, the most promising additive was seemed to be 10 % B_4C for TiN ceramics from the view point of the density, the mechanical properties and the grain growth.

1. 結 言

窒化チタン (TiN) セラミックスは、放電加工や高温での塑性加工が可能な導電性耐熱構造材料として有望であると考え、筆者らは、先に純 TiN セラミックス粉末をホットプレス法により焼結し、その焼結体の強度的・電気的特性を評価した⁽¹⁾。その結果、1atm の高純度 Ar ガス雰囲気中で $1950^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ のホットプレス条件 (プレス圧14MPa) の時に相対密度86.4%、 $2100^\circ\text{C} \times 60\text{min}$ の条件の時に相対密度92.7%が得られたが、これらの条件では、

* 平成3年3月 日本機械学会北陸信越学生会第20回研究発表講演会にて発表

** 機械工学科 助教授

*** 長岡技術科学大学 化学系

**** 機械工学科 教授

原稿受付 平成3年9月30日

十分高密度な焼結体を得ることはできなかつた。純粉末だけの焼結では高密度化に限界がある場合、焼結助剤を添加して密度の向上を計る方法がしばしば行なわれているが、TiNセラミックスの場合、金属系のCoやNi等の報告⁽²⁾⁽³⁾があるのみで、種々の助剤を系統的に研究した報告は見当たらない。そこで、本実験では、酸化物系の焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 及びMgOを、窒化物系としてBN、AlN及び Si_3N_4 を、また、炭化物系としてSiC及び B_4C を選定し、それぞれ重量分率で5%、10%添加してホットプレス法により焼結し、その焼結体の特性を評価して高密度化、高強度化に有効な助剤を検討した。なお、今回の実験は、焼結助剤として何が適当であるか、また、その添加量に対する傾向を知ることを目的とし、その助剤の最適な混合重量分率を調べる等の事については、次回に報告する。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

TiN原料粉末の粒径や組成、ホットプレス法による焼結手順は前報告⁽¹⁾と同じであるから、詳細は省略する。表1にホットプレス法の焼結条件及びTiN粉末と焼結助剤粉末の配合割合を示す。表に示すように、高純度Arガス1atm雰囲気中で $1950^{\circ}C \times 60min$ 、ホットプレス圧14MPaを標準条件としたが、 Si_3N_4 助剤のみについては、 $1800^{\circ}C$ で蒸発・分解が生じるので $1750^{\circ}C \times 60min$ の条件とした。なお、原料粉末の混合は、約1時間乳鉢を用いて行った。ホットプレスの型は黒鉛製で、型内面にBN粉末を剥離材として塗布した。

2-2 特性測定

得られた焼結体のかさ密度、ビッカース硬度(圧子荷重9.8N)、4点曲げ強度(JIS R 1601)、体積抵抗率の測定法は、前報⁽¹⁾と同じである。

破壊靱性(K_{Ic})の測定はSENB(Single-Edge Notched Beam)法⁽⁴⁾⁽⁵⁾に従い、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ノッチを入れ、3点曲げ法により曲げ荷重を測定し、次式より求めた。

$$K_{Ic} = \frac{3PS}{2BW^2} (a)^{3/2} Y \quad (\text{MPam}^{1/2}) \quad (1)$$

但し、 a :クラック(ノッチ)長(m)、 P :曲げ荷重(N)、 S :スパン長(15mm)、 $B \times W$:試験片の幅(約4mm)と高さ(約3mm)、 Y :形状係数である。 K_{Ic} の計算には、若井⁽⁶⁾らによる近似計算式を用いて求めた。

超音波法(周波数5MHz)による音速、ヤング率、剛性率及びポアソン比の測定の校正には、透明石英ガラスを用いた。

助剤を含むTiN焼結体のかさ密度は、添加した助剤の密度によっても大きな影響を受け、例えば、高密度の助剤を添加した場合、高い密度が得られた事が必ずしも高密度化したとは言いきれない。そこで、添加した助剤の理論密度(表2参照)を用いて、重量分率(5, 10%)に応じた合成理論密度を求め、これを基準にして相対密度を求めた。

3. 結果

3-1 密度と抵抗率

表1に示すように、TiN粉末に各種焼結助剤を重量分率で5, 10%添加し、 $1950^{\circ}C$ で60

Table 1 Hot-pressing conditions.

Specimen	Sintering temperature (°C)	Sintering time (min)	Pressure of pressing (MPa)*	Pressure of ambient gas (atm)**	
HPS-1	Pure TiN	1950	60	14	1
HPO-1	5 % Al ₂ O ₃ -TiN	1950	60	14	1
HPO-2	10 % Al ₂ O ₃ -TiN	1950	60	14	1
HPO-3	5 % Y ₂ O ₃ -TiN	1950	60	14	1
HPO-4	10 % Y ₂ O ₃ -TiN	1950	60	14	1
HPO-5	5 % MgO-TiN	1950	60	14	1
HPO-6	10 % MgO-TiN	1950	60	14	1
HPN-1	5 % BN-TiN	1950	60	14	1
HPN-2	10 % BN-TiN	1950	60	14	1
HPN-3	5 % AlN-TiN	1950	60	14	1
HPN-4	10 % AlN-TiN	1950	60	14	1
HPN-5	5 % Si ₃ N ₄ -TiN	1750	60	14	1
HPN-6	10 % Si ₃ N ₄ -TiN	1750	60	14	1
HPC-1	5 % SiC-TiN	1950	60	14	1
HPC-2	10 % SiC-TiN	1950	60	14	1
HPC-3	5 % B ₄ C-TiN	1950	60	14	1
HPC-4	10 % B ₄ C-TiN	1950	60	14	1

* 1MPa=10.197 kgf cm⁻²

** 1 atm=101325 Pa

min (Si₃N₄の場合は1750°C×60min) 間, ホットプレス圧14MPaで焼結した場合のかさ密度, 相対密度及び電気抵抗率特性を図1に示す(黒丸印は5%, 白丸印は10%の助剤添加).

純TiN焼結体のかさ密度は約4700kgm⁻³であり, これを基準にするならば, 高密度化に有効な助剤は, 密度5110kgm⁻³が得られた10% Al₂O₃, 5170kgm⁻³が得られた10% Y₂O₃であった. 5%及び10% Si₃N₄の場合著しく低密度化したが, これは, 焼結温度が1750°Cと低いことが関係しているものと思われる.

純TiNの相対密度は86.3%であったが, 10% Al₂O₃添加で96.6%, 10% Y₂O₃で96.1%の相対密度が得られ, その他, 5% BN, 10% AlN, 10% SiC, 10% B₄Cの助剤添加時に91~92%に高密度化した.

抵抗率は, 添加した助剤自体の抵抗率や焼結体の密度の影響を大きく受けるものと思われるが, 純TiNの抵抗率測定値0.334μΩmを基準とした時, 10% B₄Cを添加した場合が最も低く(0.248μΩm), 逆に, 5, 10% MgOを添加した時は, それぞれ0.598, 0.588μΩmと極めて高い値が得られた.

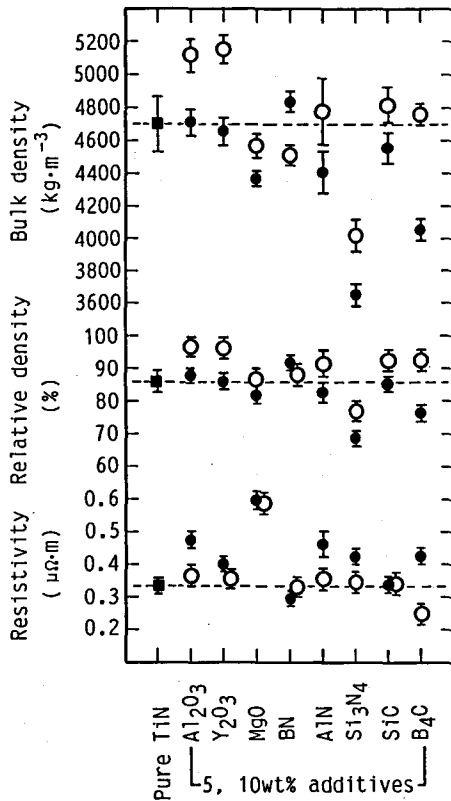


Fig. 1 The effect of the additives on the bulk density, the relative density and the resistivity of HP-TiN ceramics.

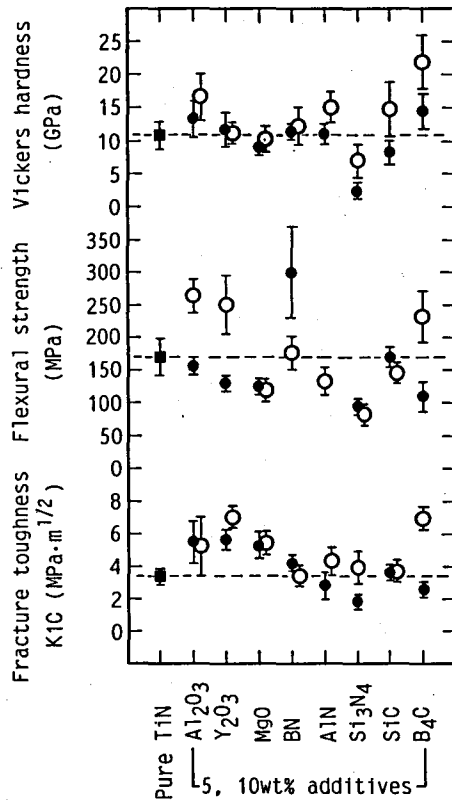


Fig. 2 The effect of the additives on the Vickers microhardness, the flexural strength and the fracture toughness (K_{1c}) of HP-TiN ceramics.

3-2 硬度・曲げ強度・破壊靱性

各種助剤を5, 10%添加した場合のビッカース硬度, 4点曲げ強度(抗折強度), SENB法により測定した破壊靱性値を図2に示す。

ビッカース硬度は, 純TiNの硬度(10.8GPa)を基準とした時, 10% B_4C 添加時が極めて高く, 21.9GPaの値が得られた。この他, 10% Al_2O_3 , 10% AlN , 10% SiC , 5% B_4C 添加時が14.5~16.7GPaに増加した。

4点曲げ強度は, 純TiNの場合の167MPaに対し, 5% BN 添加時に298MPaが得られ, 約2倍に強化された。この他に, 10% Al_2O_3 , 10% Y_2O_3 , 10% B_4C の場合が235~265MPaに強化された。

破壊靱性値(K_{1c})は, 純TiNの場合 $3.46MPa\cdot m^{1/2}$ であったが, 10% Y_2O_3 や10% B_4C 添加により, 約 $7.0MPa\cdot m^{1/2}$ に向上した。これらの他にも多数の助剤が K_{1c} 値を向上させた。

3-3 ヤング率, 剛性率, ポアソン比

縦波と横波を利用した超音波法(周波数5MHzのインパルス)により測定したヤング率, 剛性率, ポアソン比を図3に示す。

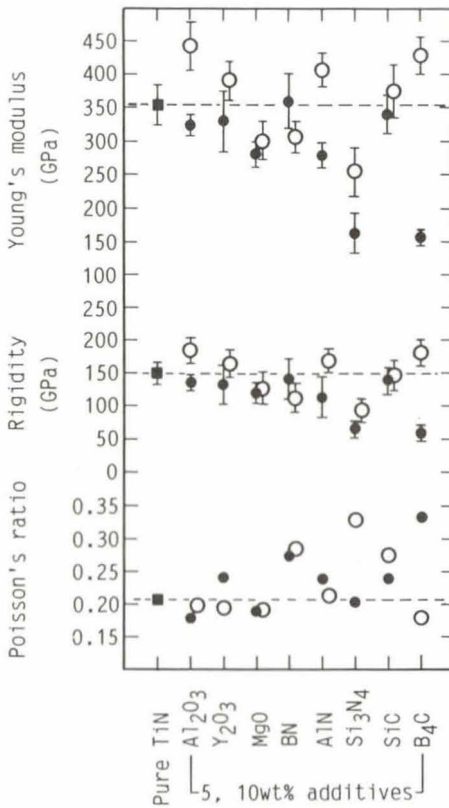


Fig. 3 The effect of the additives on the Young's modulus, the rigidity and the Poisson's ratio of HP-TiN ceramics.

純 TiN 焼結体のヤング率及び剛性率はそれぞれ353GPa, 150GPaであり、剛性率は、ヤング率の4割程度であった。また、各種助剤を添加した場合におけるヤング率と剛性率の関係はほぼ比例関係にあり、ヤング率や剛性率を向上させた助剤は、10% Al₂O₃, 10% Y₂O₃, 10% AlN, 10% B₄Cで、ヤング率は約390~440GPa, 剛性率は163~185GPaまで向上した。

純 TiN のポアソン比は0.208であり、助剤の添加により硬度やヤング率が向上した焼結体のポアソン比もほとんどこの値に近かった。

3-4 縦波・横波音速

縦波及び横波の超音波インパルス (5MHz) のセラミックス材料中伝播時間より計測した

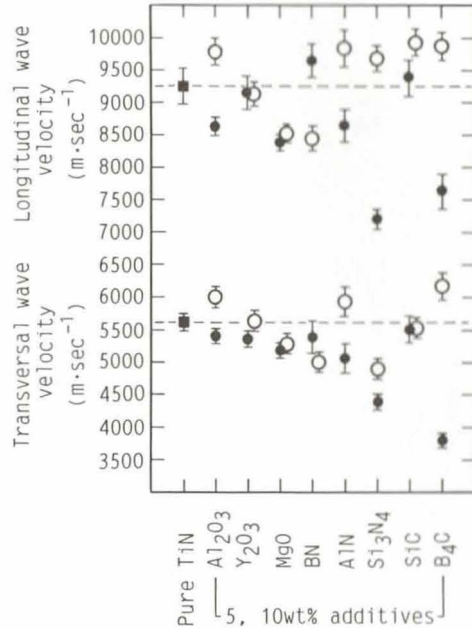


Fig. 4 The effect of the additives on the velocity of sound (longitudinal and transversal wave) of the HP-TiN ceramics.

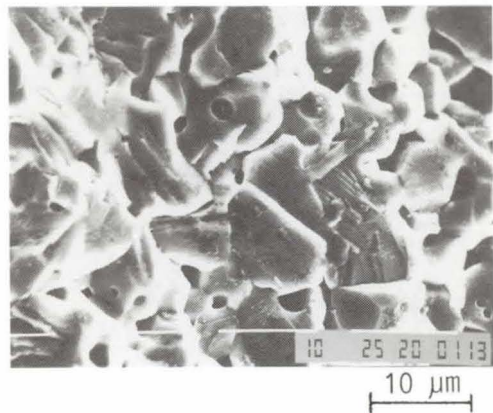


Photo. 1 SEM photograph for the pure HP-TiN ceramics.

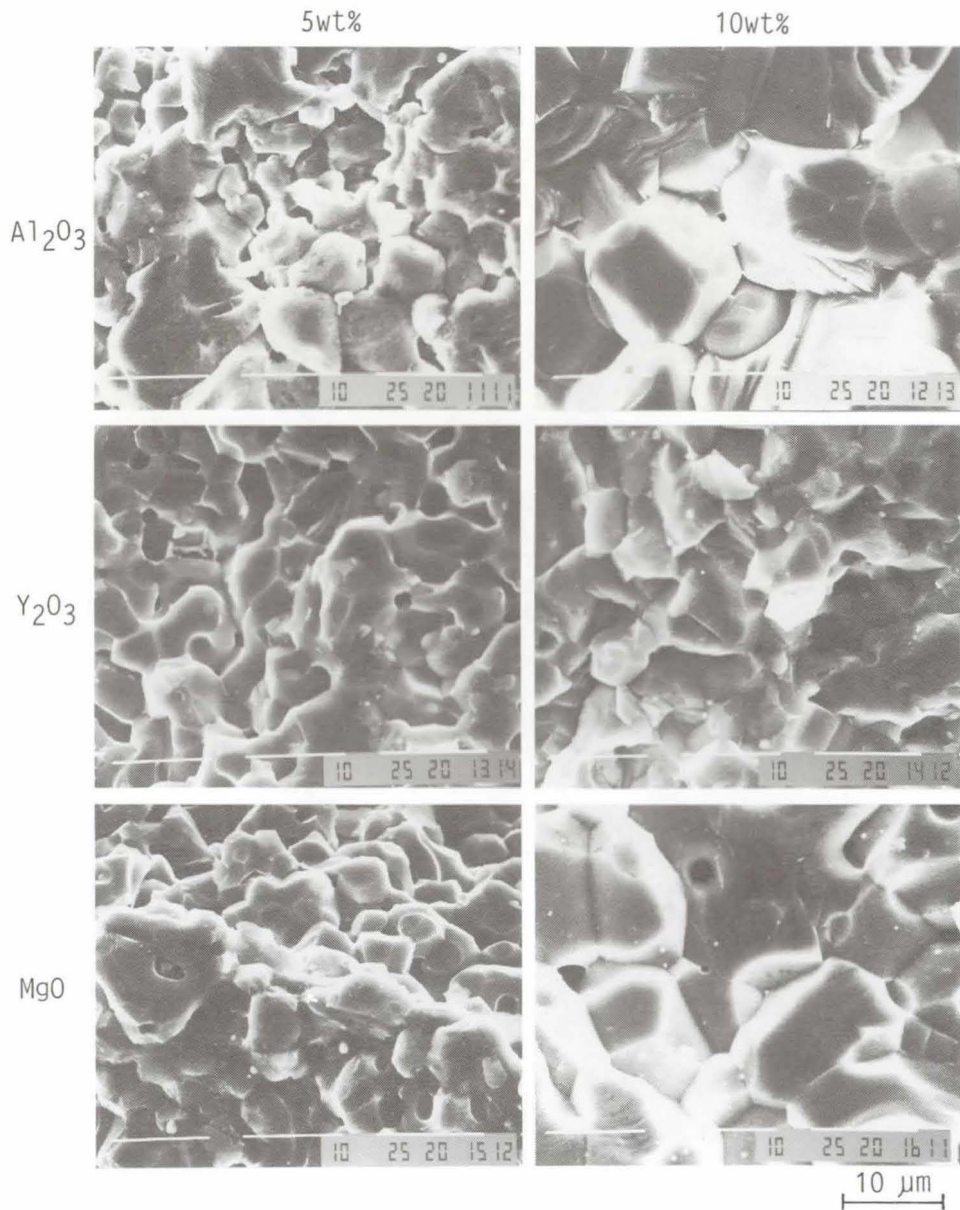


Photo. 2 SEM photographs for the HP-TiN ceramics of oxide additives.

縦波・横波音速を図4に示す。

純 TiN 焼結体の縦波と横波の音速はそれぞれ 9250msec^{-1} , 5620msec^{-1} であったが, 10% Al₂O₃, 10% AlN, 10% B₄C等では, 両波とも約1割向上した。

3-5 組織観察

高純度 Ar ガス 1 atm 雰囲気中で, 焼結温度1950°C, 時間60min, ホットプレス圧14MPaで焼結した純 TiN セラミックス焼結体の破面組織を写真1に示す。同じ焼結条件で, 酸化

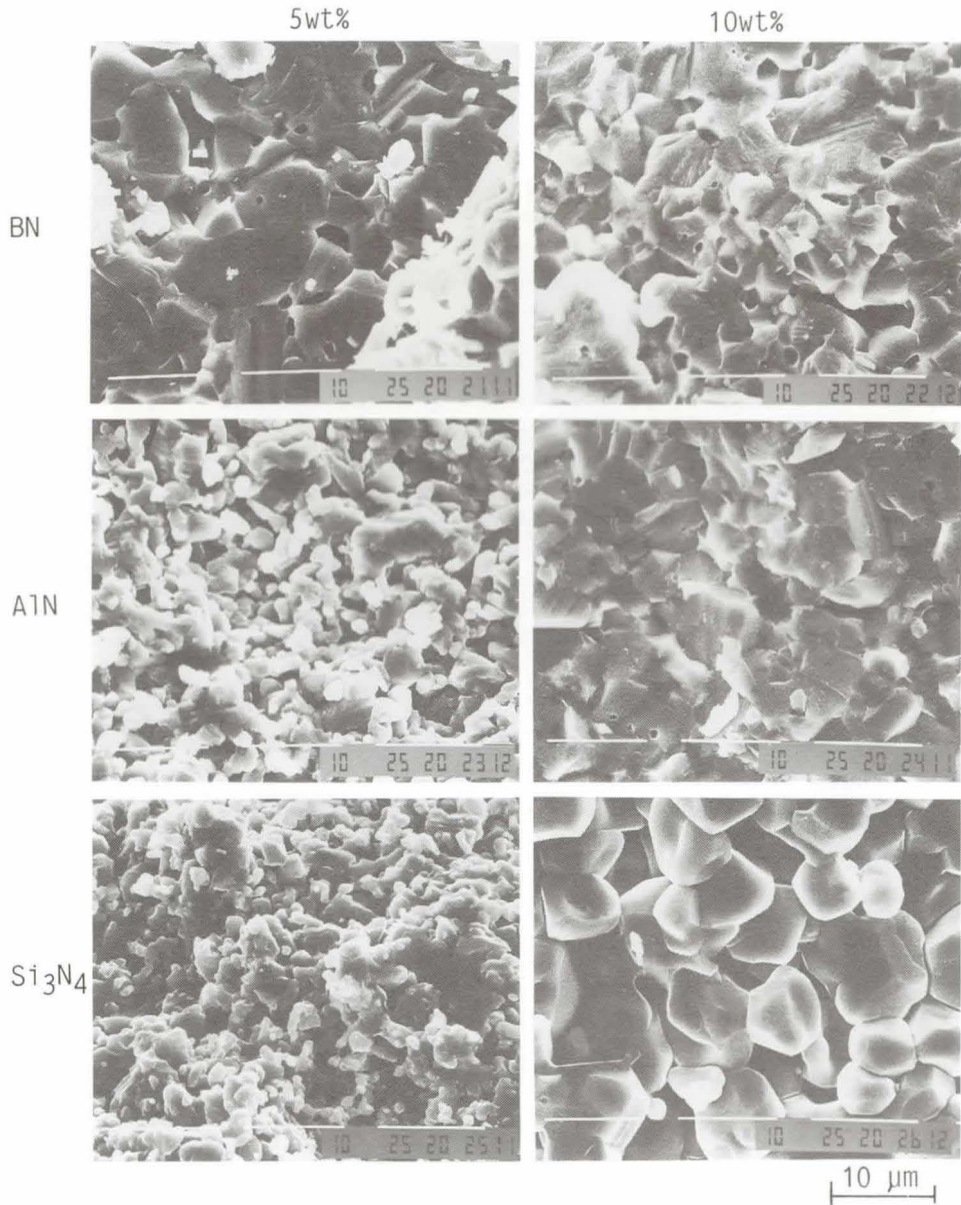


Photo. 3 SEM photographs for the HP-TiN ceramics of nitride additives.

物系，窒化物（Si₃N₄の場合は別条件）系，炭化物系各助剤を添加した場合の破面組織をそれぞれ写真2，3，4に示す。

特徴をまとめると，写真2より酸化物系においては，10% Al₂O₃の場合は気孔の消滅と粒成長，10% Y₂O₃の場合は気孔の消滅，10% MgOの場合は粒成長が認められた。写真3の窒化物系においては，5% AlN と5% Si₃N₄の場合に粒成長の抑制，10% AlNの場合は気孔の消滅が認められた。写真4の炭化物系においては，5%及び10% SiC添加の場合に粒成

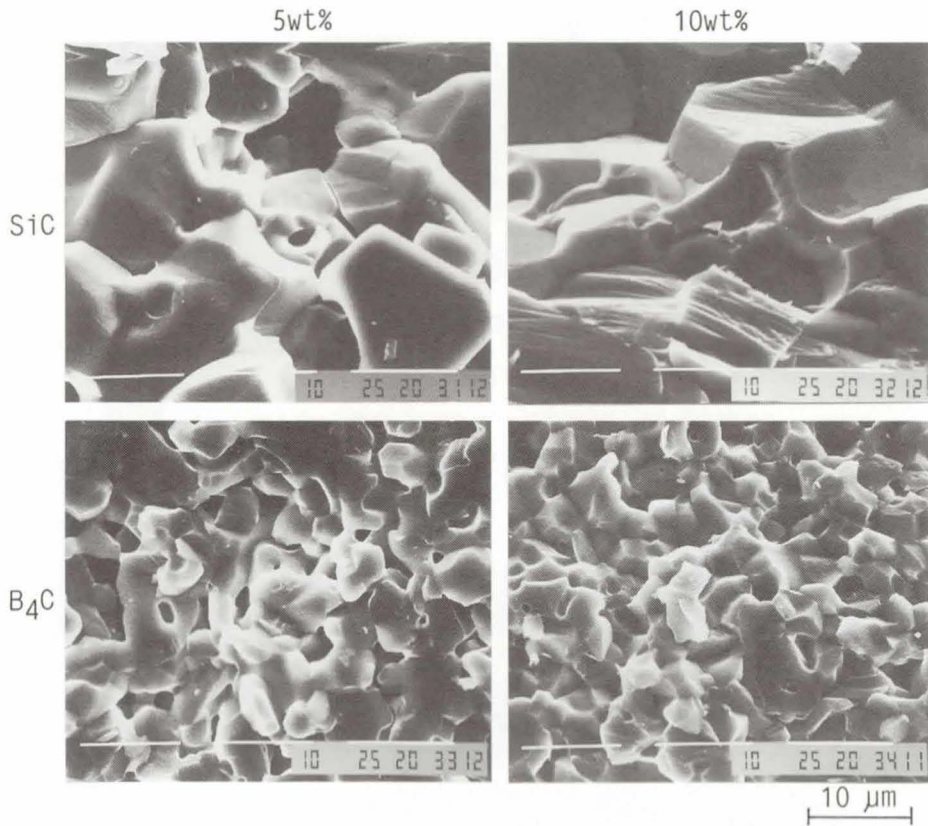


Photo. 4 SEM photographs for the HP-TiN ceramics of carbide additives.

長、10% SiC の場合に気孔の消滅、10% B₄C の場合に粒成長抑制と気孔の消滅が認められた。

10% Al₂O₃、10% Y₂O₃、10% AlN、10% B₄C 等が密度や機械的特性を向上させたが、これらの助剤を添加した場合は、組織上も気孔が消滅した状態が観察されており、特に、10% Y₂O₃、10% AlN、10% B₄C は、粒成長も観察されない理想的な組織であった。

4. 考 察

4-1 抵抗率

添加した助剤の抵抗率を表2に示す。母材である TiN セラミックスの抵抗率 (0.334 μΩm) よりも添加した助剤の抵抗率の方がいずれの場合も大きいので、もし、体積分率あるいは重量分率に比例した抵抗率を示すと仮定すれば、助剤を添加した焼結体の抵抗率は、いずれもかなり大きくなる筈である。しかし、実際には0.6μΩm 以下の値が得られ、5、10%程度の添加量では、たとえ絶縁体に近い抵抗率を持つセラミックスを加えても、抵抗率に大きな影響を与えないことがわかった。10% B₄C を添加した場合は、母材の抵抗率よりも小さくなり導電性が増加したが、この原因は、B₄C 添加により高密度化した影響と推定され

Table 2 Representative characteristics of the additives.

Powder	Particle size (μm)	Density (kgm^{-3})	Resistivity (Ωm)	Vickers hardness (GPa)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness ($\text{MPam}^{1/2}$)	Young's modulus (GPa)
TiN	1.2	5440	3.34×10^{-7}	10.8	167	3.5	353
Al_2O_3	0.4	3990	10^{12}	14-19	250-550	3.0-4.0	300-400
Y_2O_3	0.85	4840	-	-	-	-	-
MgO	0.31	3560	10^{15}	8	300	-	250
BN	3.0	2290	1.7×10^{11}	2.1-3.9	-	-	85
AlN	1.8	3260	10^{11} - 10^{13}	14	350-400	2.0-4.0	281
Si_3N_4	0.82	3180	10^{11} - 10^{12}	18	660-980	5.3-7.0	280-320
SiC	0.46	3210	4×10^{11}	25-30	470-770	4.5-5.0	410-450
B_4C	1.0	2520	$(3-8) \times 10^{-3}$	42	330-350	-	460

る。図2において、各助剤毎に密度と抵抗率を比較すると、密度の高い方が抵抗率は小さい傾向があり、添加量が少ない範囲では、抵抗率は密度と反比例する。言い換えれば、導電率は密度に比例するものと推定される。

4-2 硬度

表2に添加した助剤単味のビッカース硬度（文献値）を示す。

B_4C を添加した場合はかなり硬度が増加したが、この原因は、 B_4C の硬度が際立って高い（約42GPa）ことから推定すると、この B_4C がTiNマトリックス中に一様に分散して強化しているためと思われる。この他、10% Al_2O_3 、10% AlN、10% SiC等の場合に高い硬度が得られたが、これらはいずれも母材のTiNより硬い添加物の場合であることから、基本的には、母材よりも硬いセラミックスを添加すれば、硬度は増加するものと推定される。

4-3 曲げ強度

曲げ強度は、5% BNを添加した場合に著しく向上したが、破面組織から見ても、あるいは、密度の点からもその原因は見当たらない。曲げ強度は、焼結体中の最大の気孔の大きさ、言い換えれば、一般に密度に関係しているので、密度の向上した10% Al_2O_3 、10% Y_2O_3 、10% B_4C 等は、曲げ強度が向上した。

4-4 破壊靱性

純TiNの破壊靱性値は約3.5MPam^{1/2}であったが、この値は、表2より Al_2O_3 、AlNと同程度の値であることが分かった。10% Y_2O_3 、10% B_4C 等を添加した場合の K_{Ic} の値はほぼ2倍の約7MPam^{1/2}まで向上し、SiCや Si_3N_4 の K_{Ic} 値に匹敵することが分かった。

4-5 ヤング率

10% Al_2O_3 、10% Y_2O_3 、10% AlN、10% B_4C を添加した場合はヤング率が大きく向上したが、これは表2をみても分かるように、高ヤング率特性を持つ助剤を加えた場合とは一致していない事が多く、むしろ、焼結体の密度と深い関係があるように思われる。

5. 総 括

TiN セラミックスの焼結助剤として酸化物系の Al_2O_3 , Y_2O_3 及び MgO , 窒化物系の BN, AlN 及び Si_3N_4 , 炭化物系の SiC 及び B_4C を検討し, それぞれ5, 10%添加してホットプレス法により焼結してその焼結体の密度, 抵抗率, 硬度, 曲げ強度, K_{1c} , ヤング率, 剛性率, ポアソン比及び縦・横波音速を調べたところ, 次の事が分かった.

TiN セラミックスの高密度化, 高強度化に最も寄与した助剤は, 何れも10%添加した Al_2O_3 , Y_2O_3 , AlN, B_4C であった. 相対密度については Al_2O_3 , Y_2O_3 を添加した場合にそれぞれ96.6, 96.1%まで向上できた. 硬度は10% B_4C , 曲げ強度は5% BN, 破壊靱性 K_{1c} は10% B_4C と10% Y_2O_3 , ヤング率と剛性率は10% Al_2O_3 と10% B_4C がそれぞれ特性向上に有効であった. また, 10% B_4C は抵抗率を下げ導電性を向上させた. 今回行った助剤の内では, 10% Al_2O_3 は粒成長が生じたのでこれを考慮に入れて総合的に判断した場合, 10% B_4C が最も有望な助剤であった.

謝 辞

本研究の遂行に多大な協力をいただいた本校第24期卒業生松沢宏次君, 並びに中島雄二君に感謝の意を表します.

参 考 文 献

- (1) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99, 286-91 (1991).
- (2) A. Tsuge, H. Inoue and K. Komeya, Yogyo-Kyokai-Shi, 82, 587-96 (1974).
- (3) 三谷裕康, 永井宏, 福原幹夫, 日本金属学会誌, 42, 582-88 (1978).
- (4) L. A. Simpson, J. Am. Ceram. Soc., 57, 151-54 (1974).
- (5) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博, 窯協, 90, 227-34 (1982).
- (6) 若井史博, 阪口修司, 松野外男, 窯協, 93, 479-80 (1985).