

## 真空下における TiN 粉末の焼結とその特性

森山 実\*・小林 義一\*\*・堀内 富雄\*\*\*

Sintering of TiN powders under vacuum condition  
and characterization

Minoru MORIYAMA, Yoshikazu KOBAYASHI and Tomio HORIUCHI

Titanium nitride (TiN) ceramics has excellent properties such as high melting point (1949°C), great hardness (about 20 GPa), metallic characteristics (above 1000°C), electric conductivity, colour of its own (golden-yellow), chemical stability and superconductivity. The authors sintered TiN ceramics with containing MgO 0~10 wt.% under high vacuum condition, and investigated the general properties (crystal structure, microstructures, density and linear contraction), the mechanical properties (hardness and flexural strength) and the electrical properties (volume resistivity). The results are reported in this paper.

## 1. 緒 言

窒化チタン (TiN) セラミックスは、高融点 (1949°C)、高硬度 (約20 GPa)、金属的性質 (1000°C以上で塑性変形)、高導電性、着色 (金色)、高化学的安定性、超導電性等いくつかの優れた特性<sup>(1)~(6)</sup>を有する。しかし、酸化物系セラミックスと比較して難焼結性の材料であるため、高密度の焼結体を得ることが難しく、また、不活性ガスや真空下で焼結を行わねばならない欠点もある。本実験では、焼結体を得る第一歩の研究として、焼結助剤として酸化マグネシウム (MgO) を選定し、1800°C×3 hr 高真空下で焼結し、得られた焼結体の一般特性 (結晶構造、密度、組織、線収縮率)、機械的特性 (硬度、曲げ強度) 及び電気的特性 (抵抗率) を調べたので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

## 2-1 試料の作成

表1及び表2に原料粉末として用いた TiN 粉末 (日本新金属 (株) 装 Lot No. 6830) と MgO 粉末 (岩谷化学工業 (株) 製 MJ-30) の組成を示す。平均粒径は、TiN : 1: 20.  $\mu\text{m}$  MgO : 0.31  $\mu\text{m}$  である。

\* 機械工学科 講師

\*\* 機械工学科 教授

\*\*\* 機械工学科 技官

原稿受付 平成元年9月1日

Table 1 Compositions for raw TiN powders (wt%).

Ti	N	C	Fe	O
77.78	21.38	0.23	0.06	0.55

Table 2 Compositions for raw MgO powders (wt%).

MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O
99.93	0.0029	0.0073	0.045	0.0062	0.001

Table 3 Components of slurry.

MgO (wt%)	MgO (g)	TiN (g)	D-735 (g)	Water (g)	WD-830 (g)
0.0	0	200	4	136	30
2.5	5	195	4	136	30
5.0	10	190	4	196	30
7.5	15	185	6	204	45
10.0	20	180	6	254	45

表3に示すように、TiN粉末にMgO粉末を重量分率でそれぞれ0.0、2.5、5.0、7.5、10.0%加え、これに水と解こう剤(中京油脂(株)製セルナD-735)を加え、ボールミルを用いて7hr混合及び粉碎した。さらに、結合剤(中京油脂(株)製セルナWD-830)を添加し、0.5hr混合し、スラリーを得た。

作成したスラリーをアトマイザー方式のタービンディスク型スプレードライヤー((株)阪本技研製R-2型)を用いて、直径30~60 $\mu$ mの顆粒(図1参照)を作成した。熱風空気は、入口温度215 $^{\circ}$ C、出口温度75 $^{\circ}$ C、アトマイザー回転数12,000rpm、ローラーポンプ設定位置を10%とした。

試料の成形は、乾式一軸油圧プレスを用いた金型により行った。作成した顆粒約4gを円筒状及び角柱状金型に詰め、押し棒により成形圧98MPa(1000kgcm<sup>-2</sup>)で行った。作成した成形体の寸法は、円筒状試料: $\phi$ 21.027 $\times$ ~5mm( $\phi$ D $\times$ H)、角柱状試料:~5 $\times$ 5.060 $\times$ 41.804mm(H $\times$ W $\times$ L)である。

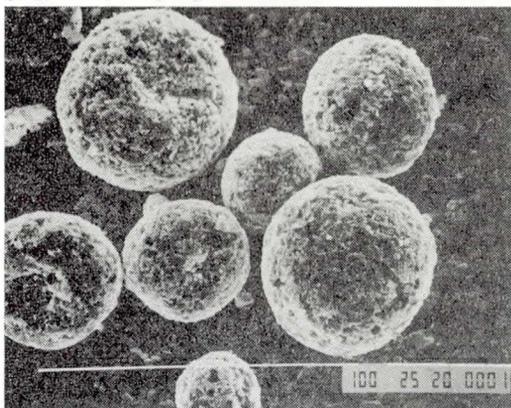


Fig. 1 SEM photographs for spray-dried TiN granules.

脱バインダー(結合剤)処理は、管状電気炉を用いて高純度N<sub>2</sub>ガス(純度99.9995%以上)雰囲気中で行った。加熱速度2.3 $^{\circ}$ Cmin<sup>-1</sup>、加熱保持温度と時間は550 $^{\circ}$ C $\times$ 1hrである。

焼結は、図2に示す焼結炉を用いて行った。まず油回転ポンプと油拡散ボ

タンクを稼働させ、油を供給し、油を

ンプを用いて常温で 24 mPa ( $1.8 \times 10^{-4}$  Torr)まで真空引きして酸素ガスなどを取り除いた後加熱し、引き続き上記2つのポンプを常時働かせた状態の高真空下(加熱中は真空圧 0.8 Pa (6 mTorr))で  $1800^\circ\text{C} \times 3 \text{ hr}$  加熱保持した。なお、試料は純黒鉛製坩堝内に納め、均熱化と黒鉛による汚染防止を計るため、TiN 粉末中に試料を埋めた状態で焼結した。

## 2-2 特性測定

### 2-2-1 X線回析法による構造の同定

Cu-K $\alpha$  特性X線を用いてハナワルト

法<sup>9)</sup>による試料の結晶構造を同定した。走査角度範囲  $20 \sim 70^\circ$ 、走査速度  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ 、チャート速度  $0.4 \text{ cmmin}^{-1}$ 、X線強度スケールレンジ 4000cps とした。

### 2-2-2 SEM による組織観察

導電性の試料なので、金スパッタリングによるコーティングは行わず、そのまま試料表面と曲げ試験後の破面観察を行った。

### 2-2-3 密度

密度測定<sup>10)</sup>は、かさ密度と見掛密度を測定した。

かさ密度は、試料の重量を幾何学的に求めた試料体積で除した値である。

$$\rho_v = \frac{W}{V} \quad (\text{kgm}^{-3}) \quad (1)$$

ただし、 $\rho_v$ ：かさ密度、 $W$ ：試料の空气中乾燥質量 (kg)、 $V$ ：試料の幾何学体積 ( $\text{m}^3$ )である。

一方、見掛密度は、試料重量を液体中で求めた体積で除した値である。

$$\rho_a = \frac{W_1}{W_1 - (W_2 - W_3)} S \quad (\text{kgm}^{-3}) \quad (2)$$

ただし、 $\rho_a$ ：見掛密度、 $W_1$ ：空气中乾燥重 (kg)、 $W_2$ ：液体中の重量 (kg)、 $W_3$ ：空气中での吊り線重量 (kg)、 $S$ ： $t^\circ\text{C}$ の液体の比重である。

### 2-2-4 線収縮率

焼結前後の角柱状試料の長さの変化から、次式により求めた。

$$C_l = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100 \quad (\%) \quad (3)$$

ただし、 $C_l$ ：線収縮率、 $l_1$ ：焼結前の試料長さ (41.804mm)、 $l_2$ ：焼結後の試料長さ (mm)である。

### 2-2-5 曲げ強度

インストロン型万能試験機 (島津制作所製 オートグラフ DCS-10T) を用いて、常温大

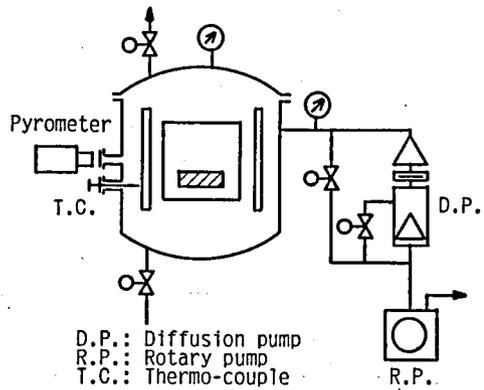


Fig. 2 Schematic diagram of electric furnace for vacuum sintering.

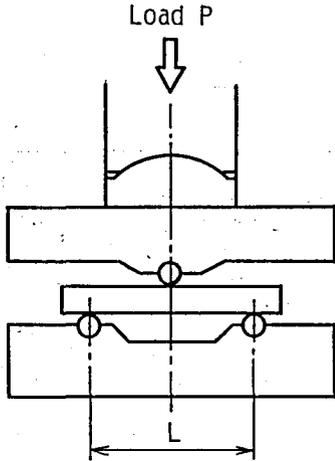


Fig. 3 Schematic diagram for flexural testing.

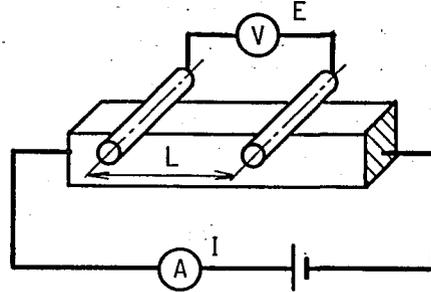


Fig. 4 Schematic diagram for measurement of volume-resistivity.

気雰囲気下での3点曲げ法(図3参照)による曲げ強度<sup>(4)</sup>を次式により求めた。クロスヘッド降下速度を  $0.5 \text{ mmmin}^{-1}$  とし、サンプル数を10点以上とした。

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2WH^2} \quad (\text{Pa}) \quad (4)$$

ただし、 $\sigma_f$ : 曲げ強度 (Pa),  $P$ : 荷重 (N),  $L$ : 支点間距離 (0.01790m),  $W$ : 試験片の幅 (m),  $H$ : 試験片の高さ (m) である。

#### 2-2-6 硬さ

微小ビッカース硬度計を用いて、次式より求めた。圧子保持時間は 20sec, 硬さ測定サンプル数は、1測定に対し20点以上とした。

$$H_V = 2\text{SIN}(\theta/2) \frac{P}{d^2} \quad (\text{Pa}) \quad (5)$$

ただし、 $H_V$ : ビッカース硬さ (Pa),  $\theta$ : 圧子対面角 ( $136^\circ$ ),  $P$ : 圧子荷重 (0.5 kg),  $d$ : 圧痕の対角線長さの平均値 (m) である。

#### 2-2-7 体積抵抗率

図4に示すように、2針法(4端子法)<sup>(5)</sup>により体積抵抗率を求めた。

$$\rho_r = \frac{EA}{IL} \quad (\Omega\text{m}) \quad (6)$$

ただし、 $\rho_r$ : 体積抵抗率 ( $\Omega\text{m}$ ),  $E$ : 電圧計Vの読み (V),  $A$ : 試料断面積,  $I$ : 電流計Aの読み (A),  $L$ : 電圧端子間の距離 (0.02025m) である。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 X線回折による結晶構造の同定

図5に MgO を添加した TiN セラミックス焼結体の回折パターンを示す。参考のため、

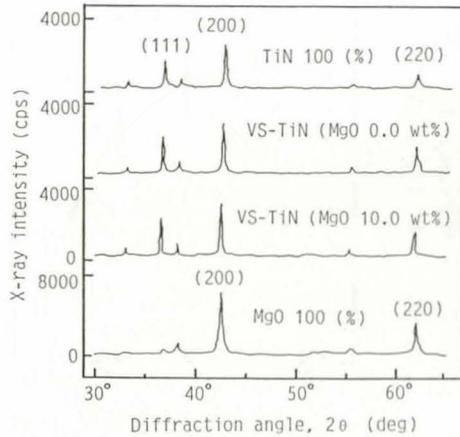


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for MgO-contained TiN ceramics.

原料の TiN 粉末と MgO 粉末の X 線回折強度を同図中に示した。本図中には示されていないが、MgO 添加量 2.5, 5.0, 7.5% についても同様のパターンが得られた。

TiN と MgO は結晶構造が同じ岩塩 (NaCl) 型構造であり、格子定数  $a$  も近い (TiN:  $a = 0.4240 \text{ nm}$ , MgO:  $a = 0.42112 \text{ nm}$ )<sup>(3)</sup>、本チャートからはその違いをはっきり区別する事ができなかった。回折パターンは、TiN の回折角表 (ASTM No. 6-0642) に一致した。

### 3-2 破面の SEM 組織観察

図 6 に、MgO 添加量 0 (a), 5.0 (b) 10.0% (c) の試料の曲げ試験後の破面組織を示す。MgO 添加量が増加するに従って、焼結状態は進行していきなく、MgO は焼結助剤としての役割を果たしていないことが推定される。

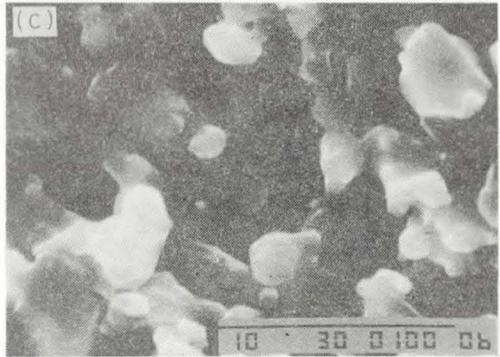
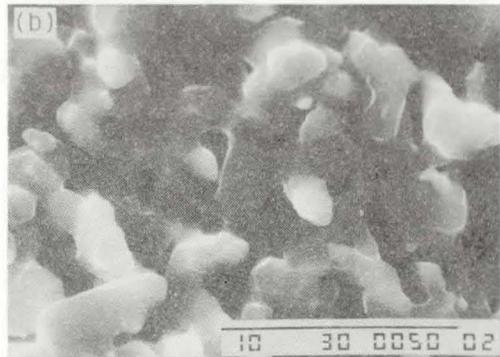


Fig. 6 SEM photographs for vacuum-sintered TiN ceramics. MgO contents are 0.0 (a), 5.0 (b) and 10.0 wt % (c).

### 3-3 密度

図 7 にかさ密度及び見掛密度の変化を示す。TiN の理論密度は  $5440 \text{ kgm}^{-3}$ <sup>(2)</sup> である。得られた焼結体は、MgO 添加量が増加するにつれてかさ密度が  $4300$  から  $3230 \text{ kgm}^{-3}$  まで直線的に低下した。一方、見掛密度は、MgO 添加量に関係なく一定 ( $\text{約} 5200 \text{ kgm}^{-3}$ ) であり、

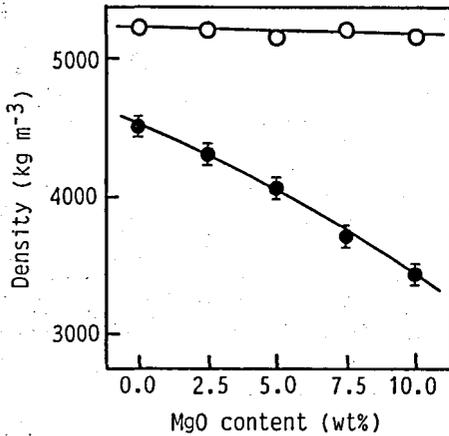


Fig. 7 Effect of MgO content on bulk (●) and apparent (○) densities for vacuum-sintered TiN ceramics.

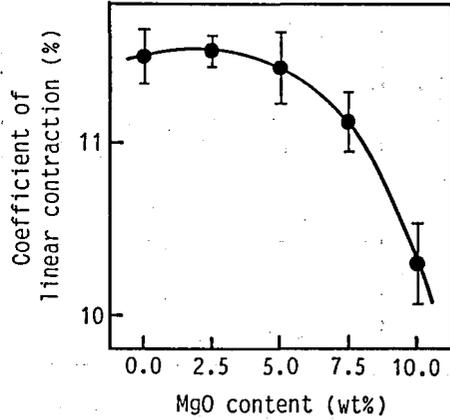


Fig. 8 Effect of MgO content on coefficient of linear contraction for vacuum-sintered TiN ceramics.

理論密度に近い。このことは、試料中の気孔はほとんど全て開気孔となっていることを示すものである。

### 3-4 線収縮率

図8に示すように線収縮率は変化したが、およそ10.3~11.5%程度であった。MgO添加量が大きいたる7.5, 10.0%の試料は、高密度化していないにもかかわらず線収縮率が大きい。このことは、真空焼結中にMgO成分が蒸発して抜け出てしまったためと推定される。

### 3-5 曲げ強度

図9に曲げ強度の変化を示す。曲げ強度は、測定値にバラツキが見られるが、およその傾向としてMgO添加量が増加する程低下し、約249から126 MPaに半減した。曲げ強度は試料密度と密な関係があり、密度の高低に対応して曲げ強度も変化していることがわかる。

### 3-6 硬 さ

図10に微小ピッカース硬さの変化を示す。曲げ強度とほぼ同様の变化を示し、MgO添加量が増加するに従って、5.04から1.59 GPaまで直線的に低下した。ほぼ理論密度のTiNのピッカース硬さ値は18~21 GPa<sup>20</sup>であるから、本実験で得られたTiNセラミックス焼結体の硬さはかなり低いものである。

### 3-7 体積抵抗率

図11に2針法(4端子法)により求めた体積抵抗率の変化を示す。絶縁体であるMgOの添加量にほぼ比例して抵抗率は0.502から1.423  $\mu\Omega\text{m}$ まで増加し、導電性は低下した。抵抗率の変化は、焼結体の密度に反比例するものと推定され、本実験結果もこのような傾向を

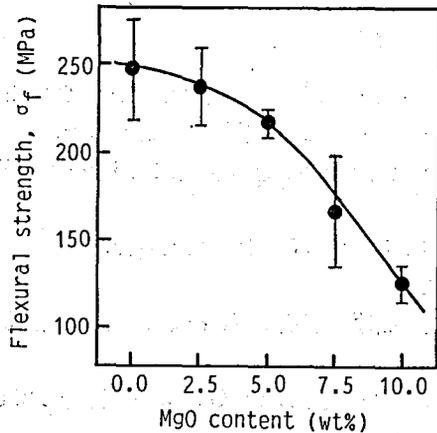


Fig. 9 Effect of MgO content on flexural strength for vacuum-sintered TiN ceramics.

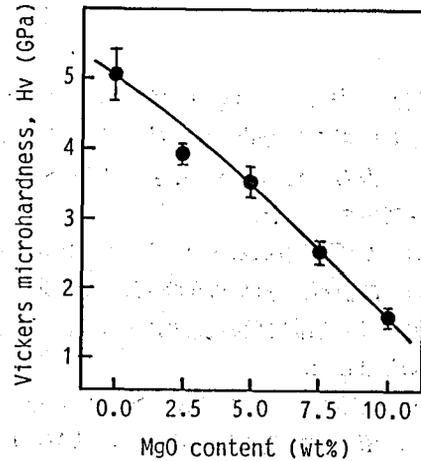


Fig. 10 Effect of MgO content on Vickers microhardness for vacuum-sintered TiN ceramics.

いる。純銅の体積抵抗率は  $0.0172 \mu\Omega\text{m}$  であるから、TiN 100%の抵抗比は純銅の29倍程である。また、純 Ti 圧粉体の抵抗率は  $28.27 \mu\Omega\text{m}$  である。

### 3-8 全体的考察

MgO 添加量が増加するにつれて、かさ密度、曲げ強度及び硬さが減少し、抵抗率が逆に増加したことから、焼結状態は当初の期待に反し悪くなり、MgO 添加による高密度化を計ることができなかったことがわかる。この主原因は真空下で焼結したため、常圧または加圧雰囲気下での焼結を施せば、このような事は無かったと推定される。

MgO (融点約  $2800^\circ\text{C}$ 、沸点  $3260^\circ\text{C}$ 、ヤング率約  $248 \text{ GPa}$ ) の蒸気圧は、酸素分圧や水蒸気分圧にも大きく依存するが、次式<sup>4)</sup>で与えられる。

$$\log P_{\text{MgO}} = -(30100 \pm 2300)/T + 13.82 \pm 2.56 \quad (\text{Pa}) \quad (7)$$

$1800^\circ\text{C}$ での蒸気圧は、上記の式にあてはめると約  $0.2 \text{ Pa}$  に達する。このように MgO の蒸気圧は高いため、 $1800^\circ\text{C}$ で3hr加熱中に MgO は添加したほとんどの量が蒸発してしまったものと推定される。なお、今後試料中に残存している MgO 量を蛍光 X線分析装置により分析調査する予定である。

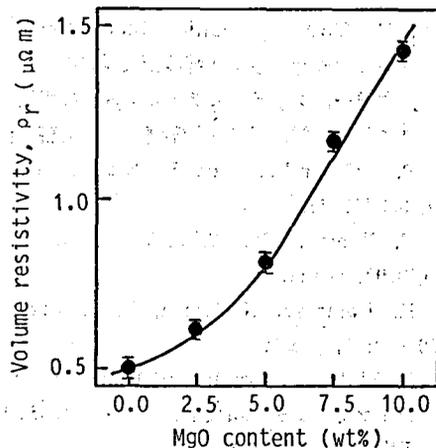


Fig. 11 Effect of MgO content on volume resistivity for vacuum-sintered TiN ceramics.

#### 4. 総 括

TiN セラミックス粉末に焼結助剤として MgO を0.0~10.0 wt %添加し、1800°C×3hr 焼結して得られた焼結体の機械的及び電気的特性を調べたところ、次の事がわかった。

- (1) 得られた焼結体の密度は 3230~4300 kgm<sup>-3</sup> 程度であり、理論密度5440 kgm<sup>-3</sup> の約 59~79%であった。
- (2) 曲げ強度は126~250 MPa, ビッカース硬さは 1.59~5.04 GPa であった。
- (3) 体積抵抗率は 0.502~1.423 μΩm であった。
- (4) MgO 添加量が増加するにつれて、かさ密度、曲げ強度及び硬さは低下し、体積抵抗率は増加した。
- (5) 焼結助剤として MgO を添加したが、真空下での焼結中に MgO は大部分蒸発してしまい、密度や強度を高めるなどの助剤として機能を十分果たさなかった。

#### 参 考 文 献

- (1) L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic press, p.7 (1971).
- (2) 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, 技報堂出版, p.631 (1987).
- (3) 素木洋一, ファインセラミックス, 技報堂出版, p.633 (1976).
- (4) 日本化学会編, 新実験化学講座8, 丸善, p.416 (1976).
- (5) P. Schwarzkopf and R. Kieffer, Refractory Hard Metals, the Macmillan company, p.223 (1953).
- (6) T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi, American Ceramic Society Bulletin, 59 (1980), p.611.
- (7) K. Uematsu, N. Kieda, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, Yogyo-Kyokai-Shi, 90 (1982), p.597.
- (8) L. Wolff, G. Bastin and Heijligers, Solid State Ionics, 16 (1985), p.105.
- (9) カリティ, X線回折要論, アグネ, p.366 (1980).
- (10) JIS Z 8807 (1976).
- (11) JIS R 1601 (1981).
- (12) 柳井久義, 中井達人, 林 敏也, 基礎電気材料, 実教出版, p.195 (1976).
- (13) 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, 技報堂出版, p.496 (1987).
- (14) 電気学会編, 電気材料, 電気学会, p.84 (1980).

#### 謝 辞

本実験の遂行に多大な協力をいただいた本校卒業生(20期) 萩原 敦, 高橋康利並びに丸山博幸君に感謝致します。また、御教示及び装置借用賜った長野県工業試験場の山田富重部長, 菱田美加さん並びに羽田喜昭さんに感謝の意を表します。