窒化チタンの鋳込成形におけるイットリア添加方法の影響

横山久範・尾畑成造・加藤布久・堀田 禎*・阿部浩也**・内藤牧男**・菊田浩一***・平野眞一***

岐阜県セラミックス技術研究所, 507-0811 岐阜県多治見市星ヶ台 3-11

*(財)ファインセラミックスセンター, 456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1

**大阪大学接合科学研究所, 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1

***名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

Effect of Addition Procedures of Yttria on Slip Casting of Titanium Nitride

Hisanori YOKOYAMA, Seizo OBATA, Nobuhisa KATO, Tadashi HOTTA,* Hiroya ABE,**

Makio NAITO,** Kouichi KIKUTA*** and Shin-ichi HIRANO***

Gifu Prefectural Ceramics Research Institute, 3-11, Hoshigadai, Tajimi-shi, Gifu 507-0811

*Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-8587

**Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi, Osaka 567-0047

***Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603

The effect of the addition of yttria was investigated on the preparation of titanium nitride aqueous slurry by ball-milling. Slip casting was carried out using the prepared slurries, and the effect of the slurry characteristics on forming and sintering behavior was studied. The amount of the dispersant to minimize the viscosity of the slurry increased with increasing both amount of yttria and milling time. A high density compact with homogeneously dispersed yttria could be prepared by slip casting the slurry prepared by long time milling. Titanium nitride sintered body could also be successfully prepared by firing in nitrogen atmosphere.

[Received July 20, 2004; Accepted September 22, 2004]

Key-words : Slip casting, Titanium nitride, Yttria, Aqueous slurry, Slurry characteristics

1. 緒 言

窒化チタン (TiN) セラミックスは、耐食性・耐熱性を兼備した高硬度・高融点化合物である。特に、美しい黄金色の色調を持ち比較的安価であるため、耐摩耗装飾用焼結体及び切削工具や装飾用被覆材として利用されている^{1),2)}。また、シリコンなどの電気伝導性を有することから、静電対策用の導電性付与剤や放電加工を目的としてアルミナや窒化ケイ素に添加した導電性セラミックスの開発も多くなされている^{3)~8)}。窒化チタン焼結体は雰囲気焼成^{9),10)}やホットプレス焼結^{10)~13)}により作製される。しかしながら、ホットプレス焼結は炭素モールドからの炭素の拡散による色調退色と複雑形状品の作製が困難なことから焼結体作製にはあまり適していない。したがって、窒化チタン焼結体の成形方法は、ほとんどが有機溶剤などを使用した混合した粉末のプレス成形によるものである。現在、有機溶剤による人体への影響や工場からの有機溶剤の溶出などの環境問題から、窒化チタンにおいても有機溶剤を使わない成形方法の開発が急務となっている。そこで、著者らは焼結助剤を含まない窒化チタンの水系鋳込成形についてスラリー特性が成形及び焼結挙動に与える影響の検討を行った¹⁴⁾。

窒化チタンは難焼結性であるため、Co や Ni 等の金属^{2),9),10)}、TiH₂ や B₄C 等の非酸化物^{2),13)}及びイットリアやアルミナ等の酸化物¹³⁾を焼結助剤に加えて高密度体を得ている。しかしながら、水を分散媒に使用する成形方法では、耐水性の低い金属粉末や非酸化物粉末を使用することができない。また、金属粉末や非酸化物粉末は微粒子が少なく、均一分散を特徴とする鋳込成形には適していない。

一方、酸化物系の焼結助剤としては、窒化ケイ素や窒化アルミニウムと同様にイットリアの添加が効果的である¹³⁾。同じ難焼結性である窒化ケイ素においては、水を分散媒に用いイット

リア等を添加した鋳込成形やプレス成形の研究が多数報告されている^{15)~20)}。しかしながら、これらの水系成形において焼結助剤に注目し、その混合条件の影響について検討した報告はほとんどない。

そこで本報では、窒化チタンの水系スラリー調製におけるイットリア添加方法の影響を調べるとともに鋳込成形を行い、スラリー特性が成形及び焼結特性に与える影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 粉体及び粉体特性

窒化チタンには TiN-01 (日本新金属：平均粒子径1.8 μm , BET 比表面積2.2 m^2/g) を使用し、焼結助剤にはイットリア NRN (第一稀元素工業：平均粒子径0.3 μm , BET 比表面積25.6 m^2/g) を使用した。また、超音波方式のゼータ電位測定装置 (Dispersion Technology 製, DT-1200) を用い 2 vol% スラリーのゼータ電位と pH の関係を調べた。

2.2 窒化チタンスラリーの調製方法

鋳込成形用のスラリーは、窒化チタンのみのスラリー (以下基礎スラリーと言う) を調製し、そのスラリーにイットリアを添加、再調製する方法で作製した。基礎スラリーはアンモニア水により pH を 9.6~9.8 に調整したイオン交換水に粉体を混合することによって調製した。基礎スラリーの粉体濃度は 80 mass%, $\phi 5$ mm のジルコニア製ボールを用い 24 h 混合した。調製した基礎スラリーにイットリア添加量が 5 mass%, 10 mass% となるように粉体と水を加え、全体の粉体濃度を 80 mass% に再調製し、2 h, 6 h, 24 h の各時間ボールミル混合を行った。このとき、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウム塩 (PAA) を添加した。

2.3 スラリー特性

調製したスラリーを真空脱泡した後、回転粘度計（芝浦システム製、VEA-K）により見掛け粘度を測定した。ローターにはB型 No. 3 を用い、25°Cにおけるずり速度を 12.7 s^{-1} とし、測定1 min後の値を見掛け粘度とした。また、pH計にてスラリーのpHを測定した。

2.4 鋳込成形及び成形体特性

スラリーをセッコウ型（ $65 \times 65 \times 7 \text{ mm}$ ）に流し込み、固形鋳込成形を行った。固化した成形体を型から取り出し、自然乾燥後寸法と重量から成形体密度を計算した。また、成形体の比表面積をBET吸着法（Quantachrome製、AS-1M）により測定した。更に、走査型電子顕微鏡（SEM；日立製作所製、S-2400）により成形体破面の観察を行った。

2.5 焼成及び焼結体特性

焼成は0.75 MPa窒素雰囲気、1850°C、3 hにて行った。得られた焼結体の密度をアルキメデス法により求めた。SEMにより研削面の組織観察を行った。また、X線回折装置（マックスイエンス製、MXP3VA）により結晶相の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 粉体特性

図1に各粉体のpHとゼータ電位の関係を示す。窒化チタンはアルカリ域で負の電位を持ち、等電点は約5であり、中性からアルカリ域では負の電位を示した。一方、イットリア粉体は弱アルカリ域でも正の電位であり、等電点は約11であった。イットリアの等電点は9~10.6という報告^{21)~23)}があり、これらの結果に近い値となった。

3.2 スラリー特性

図2にPAA添加量とスラリーのpHの関係を示す。スラリーのpHはいずれの場合も9.6~10.3の範囲にあることが分かる。また、pHが最大となるPAA添加量が示された。同じ混合時間で比較すると、イットリア添加量が5 mass%の方がpHは高くなった。また、いずれのイットリア添加の場合も混合時間が長くなるほどpHが高くなった。イットリアを水系で混合した場合、混合時間が長くなるほどイットリアが水和され、pHが高くなることが報告されている^{22),23)}。今回、混合時間が長いほどpHが高くなった原因には、イットリアの水和反応も影響していると考えられる。

図3にPAA添加量とスラリーの見掛け粘度の関係を示す。いずれのイットリア添加量や混合時間においてもPAAの添加によってスラリー粘度が変化し、粘度が最も低くなるPAA添加量が認められた。しかし、粘度を最小とするPAA添加量は混合時間が長くなるほど増加し、いずれのイットリア添加量でも24 h混合の場合2 h混合に比べて約2倍のPAA添加量が必要となった。また、イットリア添加量5 mass%と10 mass%のスラリーを比較すると、混合時間に関係なく5 mass%よりも10 mass%の方がPAAの添加量が約2倍必要となった。更に、粘度が最小となったPAA添加量における粘度は、イットリア添加量が同じ場合は同程度となり、その粘度は5 mass%の方がわずかに低くなった。

3.3 成形体特性

図4にスラリーの見掛け粘度と成形体密度の関係を示す。成形体の密度はスラリーの粘度により変化し、いずれのイットリア添加量及び混合時間においても、粘度が低いスラリーから高い密度の成形体が得られた。イットリア添加量が5 mass%の場合、混合時間にはほぼ関係なく低粘度のスラリーから同程度の密度を有する成形体を得られた。一方、添加量が10 mass%の場

Fig. 1. Zeta potential curve of the suspension of powders.

Fig. 2. pH of slurry as a function of PAA amount.

Fig. 3. Apparent viscosity of slurry as a function of PAA amount.

Fig. 4. Relationship between density of compact and apparent viscosity of slurry.

合は、粘度がほぼ同じであるスラリーにおいても24 h混合の方が成形体密度は高くなり、長時間混合することで密度の大きな成形体となった。

図5にイットリアを10 mass%添加した場合のPAA添加量と成形体の比表面積の関係を示す。いずれの混合時間においてもPAA添加量が増加するほど成形体の比表面積も増加した。これは成形体中の比表面積に固化したPAAも含まれるためと思

Fig. 5. Specific surface area of compact with 10 mass% Y₂O₃ as a function of PAA amount.

Fig. 6. SEM photograph of compact with 10 mass% Y₂O₃.

われる。そこで混合時間ごとに PAA 添加量に対する 1 次の直線に近似し、その切片を粉体のみの比表面積と考えた。その結果を用いると、混合時間が長くなるほど粉体の比表面積は増加することが示された。原料粉体の比表面積から求めたイットリア 10 mass% を含む比表面積は 4.5 m²/g であり、どの混合時間の比表面積もそれより大きな値を示した。特に、24 h 混合では 2 h 混合よりおよそ 1.2 倍比表面積が大きくなった。

図 6 にイットリア 10 mass% 添加した成形体の破面の SEM 観察像を示す。24 h 混合の成形体では窒化チタン粒子に付着するように微細なイットリア粒子が存在しているのに対し、2 h 混合ではそうしたイットリア粒子は少ない。また、2 h 混合では図中の A に示すような数 μm のイットリア粒子の凝集体が存在した。このことから、短時間混合では微細なイットリア粒子は窒化チタンと良好に液中混合できず、一部がイットリアのみの凝集体の状態で成形体に残存することが分かった。

3.4 焼結体特性

図 7 に粉末成形体の密度と焼結体密度の関係を示す。イットリア添加量が 5 mass% の場合、いずれの混合時間でも密度が大きな成形体から密度の高い焼結体が得られ、焼結体に成形体密度依存性が認められた。一方、イットリア添加量が 10 mass% の場合、混合時間が 2 h と 6 h では焼結体に成形体密度依存性が認められたが、24 h 混合では成形体の密度にかかわらず、焼結体は同程度の高い密度となった。また、どちらのイットリア添加量でも混合時間が長くなるほど焼結体密度は増加した。イットリアを添加しない場合の雰囲気焼成による焼結体密度は 3.8~4 × 10³ kg/m³ であり¹⁴⁾、イットリア添加量が多くなるほど焼結体密度が高くなり緻密化が進行したことが示された。また、ホットプレス焼結されたイットリア添加窒化チタンの密度は 5 mass% で約 4.7 × 10³ kg/m³、10 mass% では約 5.2 × 10³ kg/m³

Fig. 7. Relationship between density of sintered body and density of compact.

Fig. 8. SEM photograph of sintered body with 10 mass% Y₂O₃.

m³ である¹³⁾。今回、イットリア添加 10 mass% で 24 h 混合したスラリーを水系粉末成形及び雰囲気焼成することにより、ホットプレス焼結と同程度に緻密化させることができた。更に、焼結体の色は黄金色を有していることから、装飾用焼結体等への応用が可能であると思われる。

図 8 にイットリア 10 mass% 添加した焼結体の研削面の SEM 観察像を示す。図の反射電子像において白く観察される部分はイットリウムを含む相であり、X 線回折の結果から Y₂O₃ と Y₂TiO₅ の結晶が同定された。2 h 混合の場合、2 次電子像から多くの気孔が観察される。また、反射電子像では白い相の一部に大きな塊の存在が確認できる。一方、24 h 混合の場合は気孔が少なく緻密な組織となった。また、反射電子像における白い相により、窒化チタンの粒界にイットリアが微細に分布していることが観察された。

4. 考 察

4.1 スラリー及び成形体特性に及ぼすイットリア混合条件の影響

今回、窒化チタンスラリーにイットリアを添加し混合すると、混合時間が長くなるほど低粘度のスラリー調製に必要な分散剤が増加した。図 3 より、イットリア添加量を 2 倍に増やした場合、最小の見掛け粘度を得るためのスラリーに必要な分散剤添加量も約 2 倍に増加していることから、イットリア粉体の

添加が必要とする分散剤の増加に大きく影響しているものと考えられる。更に、図5よりスラリーの混合時間が長くなるほど成形体中の粉体の比表面積も増加することが考察されている。長時間混合によるこのような比表面積の増加は、PAA添加量が増加した一因であると考えられる。水系混合により比表面積が増大した原因をより詳細に解明するためには、イットリア粉体の表面状態分析などの解析が必要であり、今後さらに検討を行う予定である。

次に、スラリー中のイットリア粒子の分散性が成形体特性に及ぼす影響について検討する。図4より、いずれの混合時間でも粘度が低いスラリーから大きな密度の成形体を得られた。このことは既に報告した¹⁴⁾結果とほぼ同様の傾向である。一方、イットリア10 mass%添加した場合、ほぼ同じスラリー粘度であるにもかかわらずスラリーを長時間混合することにより密度の高い成形体を得られた。この原因を考察するために、図6の成形体内部のSEM観察結果を見ると、短時間混合ではイットリアの一部が凝集体として残存しているものも、長時間混合ではイットリアは成形体中で窒化チタン粉体に付着するように存在していた。このことにより、スラリーの見掛け粘度が同じでも、イットリアの液中分散状態の違いにより、成形体密度に大きな差が現れたものと考察される。

4.2 焼結特性に及ぼすイットリア混合条件の影響

今回、図7に示すように高密度の成形体から高密度の焼結体を得られるとともに、長時間混合するほど焼結体密度は向上した。また、図8のSEM像において、短時間混合の焼結体は気孔が多くかつ大きなイットリア相の存在が観察されるのに対し、長時間混合の焼結体はイットリア相が焼結体全体に微細に分布している。このことから、長時間混合を行うことによって、イットリア粒子がスラリー中に均一に分散し、その結果成形体及び焼結体密度が向上したと考える。このことは図2に示すスラリーpHが、図1にみられるようにイットリアには正の窒化チタンには負のゼータ電位を示す領域であるため、窒化チタン基礎スラリーにイットリアを添加した際にヘテロ凝集状態になり、短時間混合ではその凝集構造が破壊されにくいことも関係しているものと思われる。また、長時間ボールミル混合によって比表面積が増大していることから窒化チタンの粉碎・分散が焼結体密度の向上に影響している可能性がある。イットリア5 mass%の焼結体は3~5%の吸水率が認められ、完全な緻密化に至っていない。これはイットリア添加量が不足しているためであり、その結果混合時間にかかわらず焼結体に成形体密度依存性が認められたものと思われる。一方、イットリア添加量が10 mass%の場合、短時間混合では焼結体に成形体密度依存性が認められるが、長時間混合では成形体密度が変化してもほぼ一定の高い密度となった。窒化ケイ素の鋳込成形においても1 h混合スラリーからの焼結体では成形体密度依存性があり²⁰⁾、16 h混合スラリーからの焼結体では、成形体密度依存性は認められていない^{15)~17)}。このことから、図8にみられるように、長時間混合したスラリーではイットリア粒子が微細かつ均一に分散し、成形体全体に焼結助剤として寄与するため成形体密度が同じであるにもかかわらず、長時間混合の方が緻密化が促進されたと思われる。

5. 結 言

(1) 窒化チタンにイットリアを添加し、水系鋳込成形及び雰囲気焼成することにより黄金色でホットプレス焼結と同程度の密度を有する焼結体を作製することができた。

(2) イットリアの窒化チタンへの添加量が高いほど、スラリー混合時間が長いほど、スラリー粘度を最小とする分散剤添加量は増加した。

(3) 長時間混合スラリーの鋳込成形により、イットリアが均質に分散した成形体を得られた。その結果、スラリーの粘度が同じでも長時間混合の方が成形体密度は高くなった。

(4) 上記成形体の焼成により、窒化チタンの粒界にイットリアが微細に分布した緻密構造の焼結体を得られた。

(5) 以上の焼結体構造の形成に対して、イットリアと窒化チタンの混合状態が大きく影響することを実験的に明らかにした。

References

- 1) Chushokigyoyoujigyoudan Chushokigyoyoukenkyusho ed., "Zairyo Riyou Handbook," Nikkan Kogyo Shinbunsha (1988) pp. 245-291 [in Japanese].
- 2) Ichinose, N. and Kuwahara, H., "NITRIDE CERAMICS," Nikkan Kogyo Shinbunsha (1998) pp. 119-126 [in Japanese].
- 3) Yasutomi, Y., Nakamura, K., Sobue, M. and Kubo, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 97, pp. 148-154 (1989) [in Japanese].
- 4) Kuzjukévičs, A., Ishizaki, K., Grabis, J., Millers, T. and Kondo, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 102, pp. 225-230 (1994).
- 5) Akimune, Y., Munakata, F., Ando, M., Okamoto, Y. and Hirosaki, N., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 105, pp. 122-125 (1997) [in Japanese].
- 6) Ueno, K., Inoue, T., Sodeoka, S., Suzuki, M., Ishikawa, H., Uchiyama, K. and Inui, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 105, pp. 304-307 (1997).
- 7) Li, J., Gao, L. and Gue, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, pp. 69-74 (2003).
- 8) Iwata, Y., Shimada, T. and Kurachi, K., *R. Gifu Pref. Ceram. Res. Ins.*, pp. 1-4 (1995) [in Japanese].
- 9) Tsuge, A., Inoue, H. and Komeya, K., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, Vol. 82, pp. 587-595 (1974).
- 10) Mitani, H., Nagai, H. and Fukuhara, M., *J. Metal. Soc. Japan*, Vol. 42, pp. 582-588 (1978) [in Japanese].
- 11) Yamada, T., Shimada, M. and Koizumi, M., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 59, pp. 611-616 (1980).
- 12) Moriyama, M., Kamata, K. and Kobayashi, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 99, pp. 286-291 (1991) [in Japanese].
- 13) Moriyama, M., Aoki, H., Kobayashi, Y. and Kamata, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 279-284 (1993) [in Japanese].
- 14) Yokoyama, H., Kato, N., Nomura, T., Hotta, T., Nakahira, K., Naito, M., Sakamoto, W. and Hirano, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 107, pp. 968-972 (1999) [in Japanese].
- 15) Oda, K., Mizuta, H., Shibasaki, Y. and Ohshima, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 714-719 (1992) [in Japanese].
- 16) Ohshima, K., Oda, K. and Shibasaki, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 1032-1037 (1992) [in Japanese].
- 17) Ohshima, K., Oda, K., Sano, S. and Shibasaki, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 101, pp. 416-421 (1993) [in Japanese].
- 18) Naito, M., Fukuda, Y., Yoshikawa, N., Kamiya, H. and Tsubaki, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 17, pp. 251-257 (1997).
- 19) Kamiya, H., Naito, M., Hotta, T., Isomura, K., Tsubaki, J. and Uematsu, K., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 76, pp. 79-82 (1997).
- 20) Albano, P. M. and Garrido, B. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 837-844 (1998).
- 21) Seaverson, L. M., Luo, S. Q., Chien, P. L. and McClelland, J. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, pp. 423-429 (1986).
- 22) Yaserbe, M., Moroz, M. Z., Kemp, W. and Sturgis, D. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, pp. 1223-1227 (1996).
- 23) Uchikoshi, T., Hisashige, T. and Sakka, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 840-843 (2002) [in Japanese].