- 2) K.S. Kim and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **15**, 47 (1974).
- 3) H. Toyuki and S. Akagi, *ibid.*, **13**, 15 (1972).
- 4) H. Toyuki and S. Akagi, *ibid.*, **15**, 1 (1974).
- 5) 頓行 宏, 窯協, **84**, 439 (1976).
- 6) 頓行 宏, 窯協, **85**, 263 (1977).
- 7) 頓行 宏, 窯協, **85**, 554 (1977).
- 8) 頓行 宏, 窯協, **86**, 536 (1978).
- 9) H.G. Hecht and T.S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **46**, 23 (1967).
- 10) R.T. Sanderson, (藤原鎮男監訳) “無機化学 [上]”, 広川書店 (1975) p. 218.
- 11) C. Calro, *Acta Cryst.*, **23**, 289 (1967).
- 12) F.S. Ezra and R.L. Collin, *ibid.*, **B29**, 1398 (1973).
- 13) L. Pauling, “The Nature of the Chemical Bond”, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York (1960) chap. 7.
- 14) V. Schomaker and D.P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 37 (1941).

論文・Paper

非化学量論的 TiO 焼結体の物理的諸性質

飯泉清賢・久高克也・花澤 孝・北 均*

(東京工芸大学 工学部 工業化学科)
(* 小田合織 (株))

酸化チタンと金属チタンの混合粉末より出発し, 1350°C, 真空度 10^{-4} Torr で本焼結した O/Ti = 0.91~1.11 の非化学量論組成の TiO 焼結体の物理的諸性質及び微構造を支配する諸因子について調べ, 次の結果を得た.

(1) 生成相は主として立方晶 TiO 相であるが, $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$ では複雑な規則格子構造の TiO 相がわずかに生成し, このため格子ひずみが増加する. (2) TiO 相の酸素濃度の減少とともに結晶の大きさは増加し, 見掛け密度も増加する. (3) TiO 相の酸素濃度の減少とともに焼結体の硬さ, 曲げ強さは増加するが, これは格子ひずみの効果によると考えられる. (4) 電気抵抗は, $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$ ではほぼ一定, O/Ti > 1.02 では酸素濃度の増加とともに増加する. (5) 焼結体の研磨面の色調は, TiO 相の酸素濃度の増加にしたがって色相 (2.5 Y) は変化しないが, 明度は低下する.

(1979年6月11日受付)

Physical Properties of Non-Stoichiometric Sintered TiO Ceramics

Kiyokata IIZUMI, Katsuya KUDAKA, Takashi HANAZAWA and Hitoshi KITA*

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Polytechnics, Atsugi-shi 243-02
* Oda-Gosen Co., Komatsu-shi 923-03)

Non-stoichiometric TiO sintered bodies were produced by sintering at the temperature of 1350°C in vacuum (10^{-4} Torr), starting from the mixed powder of titanium oxide and titanium as raw materials. Some physical properties (mechanical, electrical and optical) and some factors (mean particle size, lattice strain and apparent density) governing the microstructure of the sintered bodies were measured.

The following results were obtained. (1) The TiO phase obtained is mainly cubic, but it contains complex ordered lattice structure phase only a little between $\text{TiO}_{0.94}$ and $\text{TiO}_{1.02}$. (2) As the oxygen content in TiO phase decreases, the crystal size, the apparent density and the lattice strain increase. (3) As the oxygen content in TiO phase decreases, the hardness and the bending strength of the sintered bodies increase. The facts are assumed to be the effect of the lattice strain. (4) The electrical resistances of the sintered bodies are almost constant for $\text{TiO}_{0.94} \sim \text{TiO}_{1.02}$, whereas as the oxygen content in TiO phase increases, it increases for the composition of O/Ti > 1.02. (5) According to the color analysis of the polished surface of the sintered bodies, as the oxygen content in TiO phase increases,

the lightness of Munsell value decreases, whereas the hue is almost constant (2.5 Y).

[Received June 11, 1979]

Key-words : Titanium mono-oxide, Non-stoichiometry, Sintering, Mechanical properties, Electrical conductivity, Color analysis

1. 緒 言

Ti-O 系は NaCl 構造を有する TiO 相において、かなり広い範囲の非化学量論的組成を有する。非化学量論的組成の溶融 TiO についてはその結晶構造、電気的及び磁気的性質についてかなり詳細に報告されているが¹⁾、TiO の焼結体についての報告は非常に少ない。著者らは酸化チタン（アナターゼ型）と金属チタン粉末から出発して化学量論的組成を目的とした TiO 焼結体を作製し、その物理的諸性質を測定した²⁾。本研究は、更に非化学量論的組成の TiO 焼結体において、酸素濃度(O/Ti 比)の連続的変化が TiO 焼結体の物理的諸性質に及ぼす影響について調べたものである。

2. 実験方法

平均粒径 1 μm 以下の酸化チタン（アナターゼ型）粉末と平均粒径 1 μm 以下の金属チタン粉末をボールミルで、ヘキサン中、24 時間混合した後、1 t/cm² の圧力で成形、温度 1000°C、真空度 10⁻⁴ Torr にて焼成後ボールミルにてヘキサン中 24 時間粉碎し、更にその混合粉末をアイソスタティック・プレスにより 1 t/cm² の圧力で成形、温度 1350°C、真空度 10⁻⁴ Torr にて 1 時間焼結した²⁾。酸化チタンと金属チタンの配合モル比は表 1 のごとくであった。

焼結体試料表面の微細構造は、研磨面を過酸化水素とフッ酸の混合液で腐食した後、光学顕微鏡により観察した。また X 線回折により生成物の同定、TiO 相の格子定数及び格子内の残留ひずみの測定を行った。

TiO 焼結体は表面研磨した後、見掛け密度、電気抵抗、曲げ強さ（支点間距離 20 mm）及びマイクロビッカース硬度を測定した。電気抵抗の測定は常温（約 25°C）

にて上記試料について 4 点法により行った。また、カラーアナライザーにより、TiO 焼結体研磨面の波長に対する光の反射率曲線を測定し、マンセル値を計算した。

3. 実験結果及び考察

3.1 X 線解析

表 2 は X 線回折により同定された相、測定した立方晶 TiO 相の格子定数及び立方晶 TiO の (331) 線の半値幅である。表 3 は各試料の配合比 (O/Ti 原子比で表示)、測定した格子定数から竹内らの溶融 TiO のデータ⁴⁾を用いて推定した生成 TiO 相の組成 (O/Ti 比及び化学式で表示) である。すなわち、同定成分はほとんど立方晶の TiO 相であるが、試料番号 1 及び 2 では複雑な規則格子構造の TiO 相¹⁾の弱い回折線がみられ、同時に立方晶 TiO の回折線の広がりも認められた。

表 3 において配合 O/Ti 比に比べ生成相 O/Ti 比が大きい方にずれているが、これは焼結におけるふん囲気からの酸素の拡散によるものと考えられる。図 1 (a) は回折線の広がりより求めた立方晶 TiO 内の格子ひずみ^{*2)}

Table 2. The results of X-ray analysis.

Sample NO.	Identified phase	Lattice constant of TiO (cub) ($\text{\AA}$)	Half width of (331) line ($^\circ$)
1	TiO (cub) a) TiO (comp) b) *	4.187	1.32
2	TiO (cub) TiO (comp)	4.182	1.01
3	TiO (cub)	4.176	0.62
4	TiO (cub)	4.171 ₉	0.25
5	TiO (cub)	4.170 ₁	0.23

a) TiO phase with NaCl structure.

b) TiO phase with complex ordered lattice structure.

* Weak relative intensity.

Table 3. Composition of TiO phase estimated from the results of X-ray analysis.

Sample NO.	Mixing ratio (O/Ti)	Composition of a) TiO phase (O/Ti)	Estimated chemical formula
1	0.91	0.94	TiO _{0.94}
2	0.95	1.02	TiO _{1.02}
3	1.00	1.14	TiO _{1.14}
4	1.05	1.21	TiO _{1.21}
5	1.11	1.23	TiO _{1.23}

a) These values were estimated with the measured values of lattice constant and the data of Takeuchi et al.⁴⁾ on TiO.

*1 単斜晶系 TiO と考えられる⁵⁾。

*2 後に述べるように、本焼結体の結晶粒度は 5~15 μm あり、結晶粒度による回折線の広がりも考えられず、すべて格子ひずみによるものとした。

Table 1. Mixing ratio of TiO₂ and titanium.

Sample No.	TiO ₂	Ti	O/Ti a)
1	1.0	1.2	0.91
2	1.0	1.1	0.95
3	1.0	1.0	1.00
4	1.0	0.9	1.05
5	1.0	0.8	1.11

a) Atomic ratio of oxygen to titanium at mixing.

Fig. 1. Relationship between some factors governing the microstructure of TiO sintered materials and compositions of TiO phases.

と生成立方晶 TiO 相の組成 (O/Ti 比) との関係を示すもので、酸素濃度が小さくなるにしたがって複雑な規則格子の TiO 相がわずかに生成し始め、この第2相の生成により立方晶 TiO 相内の格子ひずみは大きくなっている。

3.2 結晶粒度

図2は TiO 焼結体のうち、 $\text{TiO}_{1.02}$ 、 $\text{TiO}_{1.14}$ 及び $\text{TiO}_{1.21}$ の組成をもつものの光学顕微鏡写真であり、図1(b)はこれらの顕微鏡写真より Fullman の方法⁶⁾により測定した平均粒径と生成 TiO 相の組成との関係を示す。すなわち TiO 相の組成において酸素濃度の減少とともに粒成長するための拡散速度が大きくなると考えられるが、これは TiO 相の酸素濃度の減少とともに空格子点濃度 (Ti と O の両者の空格子点の和) が大きく

Table 4. Apparent density and porosity of TiO sintered bodies.

Sample NO.	Composition of TiO phase (O/Ti)	Apparent density (g/cm ³)	True density ^{a)} (g/cm ³)	Porosity ^{b)} (%)
1	0.94	4.78	5.00	4.4
2	1.02	4.77	4.97	4.0
3	1.14	4.73	4.93	4.1
4	1.21	4.71	4.92	4.3
5	1.23	4.69	4.88	3.9

a) The values were estimated with composition of TiO phase and data of Takeuchi et al.⁴⁾

b) Porosity = $(1 - \text{apparent density} / \text{true density}) \times 100$

なるとい報告⁴⁾と一致している。

3.3 見掛け密度

表4は水置換法により測定した焼結体の見掛け密度、竹内らのデータ⁴⁾より求めた TiO 相組成に相当する真密度及び両者より計算した焼結体の気孔率である。図1(c)に焼結体の見掛け密度と TiO 相組成との関係を示す。見掛け密度は酸素濃度の増加とともに減少し、焼結体の気孔率は各試料を通じてほぼ一定と考えられる。

3.4 硬さ及び曲げ強さ

TiO 焼結体の硬さ及び曲げ強さと生成 TiO 相の組成との関係を図3(a)及び(b)に示す。いずれの場合にも酸素濃度の減少とともに増加する。これは図1(a)で示されている TiO 相内の格子ひずみの増加による TiO 結晶格子の硬化のためと考えられる。一般に結晶粒の大きさの増加にしたがって焼結体の硬さは低下するが、本研究の TiO 焼結体においては格子ひずみの影響の方が大きいと考えられる。

3.5 電気抵抗

図3(c)に TiO 焼結体の 25°C における電気抵抗と組成の関係を示すが、O/Ti>1.02 では酸素濃度の増加とともに電気抵抗は増加しているが、O/Ti=1.02~0.94 ではほぼ一定となっている。この傾向は溶融 TiO の電気抵抗⁷⁾とほぼ一致している。すなわち O/Ti>1.02 において酸素濃度の増加とともに基本格子当たりの価電

Fig. 2. Photomicrographs of TiO sintered bodies ($\times 360$).

Fig. 3. Relationship between physical properties of TiO sintered bodies and compositions of TiO phases.

子^{*3}が減少し金属結合性は低下する。また電気抵抗の絶対値は A.A. Samsonov らの TiO 焼結体のデータ⁹⁾とよく一致している。

3.6 色

TiO 焼結体の研磨面についての可視光の反射率曲線から表 5 に示すような色度座標及びマンセル値を得た。いずれの試料も黄金色を呈し、色相は 2.5Y と一定であるが、酸素濃度の増加とともに明度は減少し、彩度は増加する。すなわち O/Ti=0.94~1.23 の範囲で非化学量論的 TiO 焼結体は色相は一定であるが、酸素濃度の

Table 5. Color specification and Munsell value of TiO sintered bodies.

Sample NO.	Composition of TiO phase (O/Ti)	Y(%)	x	y	Munsell value
1	0.94	50.0	0.355	0.361	2.5Y 7.5/3.0
2	1.02	48.1	0.363	0.368	2.5Y 7.3/3.2
3	1.14	46.6	0.373	0.373	2.5Y 7.0/3.7
4	1.21	42.2	0.386	0.386	2.5Y 6.9/4.9
5	1.23	40.6	0.396	0.394	2.5Y 6.8/5.3

^{*3} TiO_{1.00} の基本格子当たりの価電子は完全結晶として 10 個であるが、実際には約 15% の空格子点を含むため価電子は 8.5 個存在する⁹⁾。

増加にしたがって明度は減少する。これは TiO 相の金属結合性の低下による。

4. 総 括

酸化チタンと金属チタンの混合粉末の焼結により作製した TiO_{0.94}~TiO_{1.23} に相当する非化学量論的組成の TiO 焼結体の微構造を支配する諸特性及び物理的諸性質、硬さ、曲げ強さ、電気抵抗及び色調を測定し次の結果を得た。

(1) 生成相は主として立方晶 TiO 相であるが、TiO_{0.94}~TiO_{1.02} では複雑な規則格子構造の TiO 相がわずかに生成し、またこのため格子ひずみが増加する。

(2) TiO 相の酸素濃度の減少とともに結晶粒の大きさは増加するが、これは空格子点が増加し拡散速度が大きくなるためと考えられる。また TiO 相の酸素濃度の減少とともに焼結体の見掛け密度も増加する。

(3) TiO 相の酸素濃度の減少とともに、焼結体の硬さ、曲げ強さは増加するが、これは格子ひずみの増大の効果によると考えられる。

(4) 電気抵抗は、TiO_{0.94}~TiO_{1.02} でほぼ一定、O/Ti>1.02 では酸素濃度の増加とともに増加し、焼結体の金属結合性は低下する。

(5) 焼結体の研磨面の色調は、TiO 相の酸素濃度の増加にしたがって、色相(黄金色, 2.5Y)は変化せず、明度は低下する。

謝 辞 本研究に種々協力して頂いた渡辺伸也氏に感謝します。

文 献

- 1) 日本金属学会編, “非化学量論的金属化合物”, 丸善(1975) p. 1.
- 2) K. Kudaka, T. Hanazawa and H. Takai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**, 41 (1978).
- 3) 小磯 稔, “色彩の科学”, 美術出版(1972).
- 4) 竹内 栄, 鈴木謙爾, 日本金属学会誌, **31**, 611 (1967).
- 5) D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jonstons and A.S. Malin, *Acta Cryst.*, **23**, 307 (1967).
- 6) R.L. Fullman, *J. Metal*, **5**, 447 (1953).
- 7) K. Suzuki and S. Takeuchi, “Ferrites, Proceeding of the International Conference”, ed. by Y. Hoshino, S. Iida and M. Sugimoto, Univ. of Tokyo Press (1971) p. 279.
- 8) A.A. Samsonov and A.G. Rustamov, *Soviet Physics-Solid State*, **5**, 877 (1963).
- 9) S.P. Denker, *J. Less-Common Metals*, **14**, 1 (1968).