B₄C と TiN 粉末の反応による TiB₂-TiN_xC_y 複合焼結体の作製とその機械的特性

森山 実・青木博夫

長野工業高等専門学校, 381 長野市徳間 716

Fabrication and Mechanical Properties of TiB₂-TiN_xC_y Composites by Reaction Sintering of B₄C and TiN Powders

Minoru MORIYAMA and Hiroo AOKI

Nagano National College of Technology, 716, Tokuma, Nagano-shi 381

The TiB₂-TiN_xC_y composite ceramics, which have high hardnesses and electrical conductivities, and can be used for electric discharge machining, were fabricated by the reaction sintering of B₄C and TiN powders. The TiN powders containing 0-20 mass%B₄C-additives were pressed under a pressure of 100 MPa, and then sintered at 2100°C for 3.6 ks in an ambient Ar gas of normal pressure. As a result, the 27.5 mass%TiB₂-TiN_xC_y composite, for example, was obtained by the reaction sintering of TiN powders containing 8 mass%B₄C-additive. The composite had a maximum relative density of 96.1% and showed improved hardness by ~1.5 times, fracture toughness of K_{IC} by ~1.7 times, Young's modulus by ~1.3 times, electrical conductivity by ~1.7 times compared with those of pure TiN ceramics with a relative density of 87.7%. The hardness and electrical conductivity of the 67.0 mass%TiB₂-TiN_xC_y composite obtained from the TiN powders containing 20 mass%B₄C-additive were 2.0 and 2.2 times higher than those of pure TiN ceramics, respectively, in spite of the lower relative density of 90.9%.

[Received October 16, 1995; Accepted December 7, 1995]

Key-words : Reaction sintered composite, Titanium boride, Titanium carbonitride, Mechanical property, Electrical conductivity

1. 緒 言

TiN, TiC, TiB₂ など遷移金属基各種窒化物, 炭化物及びホウ化物セラミックスは, 金属並みの導電性があるため放電加工が可能である, 各種セラミックス中でも比較的高い硬度や強度を示す, などの特徴を持つ^{1)~7)}. このため, 著者らはセラミックス型素材並びに導電性の耐熱構造材料として有望であると考え, 既に純 TiN 粉末のホットプレス焼結体の強度的・電気的特性⁸⁾, TiN の高密度化・高強度化に有効なセラミックス焼結助剤⁹⁾, 並びに, TiN-TiB₂ 系常圧焼結体の機械的及び電気的特性¹⁰⁾について報告した. 特に, 焼結助剤の研究⁹⁾において, TiN の焼結に有効な助剤として代表的な酸化物, 窒化物及び炭化物セラミックス計 8 種類を調査したところ, B₄C が相対密度, 強度及び電気伝導度の向上に有効であり, 最適な助剤である結論を得た. その原因は, X 線回折分析の結果 TiN と B₄C が焼結中に化学反応を生じ TiB₂ 相を生成したためと推定された. 本研究では, ①TiN の焼結助剤として最適な B₄C 添加量を調べることで, ②B₄C と TiN を固相反応させて TiB₂-TiN (正しくは TiB₂-TiN_xC_y) 複合焼結体を作製し, その特性評価を行うこと, 以上の二つを目的として, TiN 粉末に B₄C 粉末を 0~20 mass% (4 mass%ステップ) 添加し, Ar 雰囲気中 2100°C で 3.6 ks 常圧焼結し, その焼結体の機械的・電気的特性を調べた. その結果, TiN に約 8 mass% の B₄C を添加した場合 (TiB₂ 含有量約 27.5 mass%) は, 相対密度が最高値 96.1% に達し, 無添加の

場合 (相対密度 87.7%) と比較して, 硬度約 1.5 倍, 破壊靱性値 K_{IC} 約 1.7 倍, ヤング率約 1.3 倍, 電気伝導度約 1.7 倍に向上できた. また, B₄C を 20 mass% 添加した場合は, 硬度約 2.0 倍, 電気伝導度約 2.2 倍に向上できたので, 詳細を報告する.

2. 実験方法

2.1 試料の作製

表 1 に, 原料として用いた TiN 粉末 (日本新金属製) と B₄C 粉末 (電気化学工業製) の組成を示す. 共に, ほぼ化学量論組成の粉末を用い, 平均粒径は, TiN 粉末 1.20 μ m, B₄C 粉末 1.01 μ m である. TiN 粉末に B₄C 粉末を 0~20 mass% (4 mass%ステップ) 添加し, 更にエタノールを加え, ボールミルを用いて 61.2 ks 混合・粉砕し, スラリーを作製した. このとき, バインダーなどの有機系添加剤は全く加えなかった. スラリーをトレイに移し自然

Table 1. Compositions of the Raw Powders

Powder	Composition / mass%						
	Ti	N	B	C	Fe	O	Total
TiN	77.78	21.38	0	0.23	0.06	0.55	100
B ₄ C	0	0	76.9	21.6	0.79	0.71	100

乾燥させた後乳鉢を用いて粉碎し、ふるいを通して直径約 50~100 μm の顆粒を作製した。所定量の顆粒を金型に詰め、バイブレーターを用いて均一に充填した後、100 MPa の圧力で 1 軸成形した。成形体を粗粒の TiN 粉末に埋めて黒鉛製容器内に収め、高純度 Ar ガス雰囲気中 2100°C で 3.6 ks 常圧焼結した。なお、この粗粒の TiN 粉末に埋めたのは、焼成温度分布の均一化をはかることと黒鉛容器からの炭素の汚染を防ぐためである。焼結体からダイヤモンドカッターを用いて約幅 4 mm × 高さ 3 mm × 長さ 40 mm の角棒形試験片 (JIS 曲げ試験片) と約直径 20 mm × 厚さ 10 mm の円板形試験片を作製し、供試料とした。

2.2 特性測定

焼結体のかさ密度は、切り出した試料の質量を体積で除すことによって測定した。

真密度は、固体比重測定方法 (JIS Z8807) に従い、50 μm^3 容量の Gay-Lussac 型比重びんに焼結体の微細粉碎試料約 10 g を入れ、測定した。なお、焼結体の粉碎には鉄乳鉢を用いたが、混入した鉄分除去のため希塩酸で十分溶かした後、水洗・汙過を行った。

相対密度は、かさ密度を真密度で除した値で示した。

線収縮率は、角棒形試験片の長さ方向の収縮から求めた。

焼結体の結晶構造は、Cu ターゲットを用いた X 線回折装置 (管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) を用い、真密度測定と同様に焼結体の粉碎試料を用いて同定した。

格子定数は、X 線回折で用いた粉碎試料に Si 粉末を混合し、内部標準法により測定した。TiN の測定格子面は高回折角にピークが現れる (422) 面、TiB₂ の測定格子面は同様に (103) と (300) 面とした。なお、TiN (岩塩型構造) の格子定数は 0.4240 nm であり¹⁾、TiB₂ (六方晶) の格子定数は、 a 軸: 0.303034 nm, c 軸: 0.322953 nm である¹¹⁾。

電気伝導度は、JIS 曲げ試験片を用い、電圧降下法 (四端子法)¹²⁾を用いて、電流 0.5~2.0 A の範囲で測定した。電圧端子間の距離は 20.25 mm である。

焼結体中の TiB₂ 含有量は、X 線回折法による定量分析法に従い^{13),14)}、TiN より TiB₂ まで 10 mass% ステップで組成が変化する標準試料を作り、TiN の (111) 面と (200) 面のピーク強度の和、並びに TiB₂ の (100) 面と (101) 面のピーク強度の和を用いて校正曲線を作成し、これより焼結体中の TiB₂ 量を分析した。

硬度は、ピッカース微小硬度計を用い、圧子荷重を 9.8 N として測定した。

曲げ (抗折) 強度の測定は、4 点曲げ法 (JIS R1601) より行った。クロスヘッドの降下速度を 83 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ とし、支点間距離は上部 10 mm, 下部 30 mm とした。

破壊靱性 (K_{IC}) の測定は SENB (Single-Edge Notched Beam) 法^{15),16)}に従い、厚さ 0.15 mm 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 (実測のノッチ幅は 0.161 mm) 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。

$$K_{IC} = \frac{3PS}{2BW^2} (a)^{1/2} Y \quad (\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad (1)$$

ただし、 a : クラック (ノッチ) 長 (m), P : 曲げ荷重 (N), S : スパン長 (15 mm), B : 試験片の幅 (約 4 mm), W : 試験片の高さ (約 3 mm), Y : 形状係数である。 K_{IC} の計算には、若井ら¹⁷⁾による近似計算式を用いた。

音速、ヤング率、剛性率及びポアソン比の測定は、JIS R1602 に従い、周波数 5 MHz のインパルス波形を用いた超音波法により求め、その校正には透明石英ガラスを用いた。

以上、測定したサンプル数は、真密度、格子定数測定及び元素定量分析を除きすべて 10~30 点であり、データの代表値とばらつきは、平均値と標準偏差値で示した。

3. 結果

3.1 焼結体中に存在する結晶相

TiN 粉末に B₄C 粉末を 0~20 mass% 添加し、2100°C で 3.6 ks 焼成した場合の焼結体中に存在する結晶相を X 線回折法により同定した。図 1 に、一例として 16 mass% の B₄C を添加した場合の X 線回折図を示す。なお、同図中には、添加した純 B₄C 粉末の回折ピーク位置も参考のため示した。添加した B₄C 粉末は焼結後は全く消失し、新たに TiB₂ 相が生成していた。焼成中に B₄C と TiN が化学反応を生じ TiB₂ が生成されたことが分かる。この反応は B₄C 添加量 4~20 mass% すべての場合に確認され、B₄C が残存していた試料はなかった。また、B₄C 添加量にはほぼ比例して TiN の回折ピーク角が低角側にシフトし、格子定数が増加した。TiB₂ と TiN 以外の相 (例えば C など) の回折ピークは観察されなかった。

3.2 密度及び線収縮率

図 2 に、焼結体のかさ密度、相対密度、線収縮率を示す。横軸は、B₄C 原料粉末の添加量 (mass%) を示した (以下同様)。かさ密度は、B₄C を 4 mass% 添加した場合に最高値 4822 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ を示した。相対密度は、B₄C を 8 mass% 添加した場合に最高値 96.1% に達し、無添加の場合の 87.7% と比較してかなり緻密化できた。線収縮率は、B₄C を 4 mass% 以上添加した場合は約 15.5~16.0% とな

Fig. 1. X-ray diffraction pattern for the sintered sample of 16 mass% B₄C-added TiN powders. The reaction between B in B₄C and Ti in TiN precipitates TiB₂ phase. The additive of B₄C phase was not found in the sample.

Fig. 2. Density, relative density and coefficient of linear contraction as a function of B₄C additive content for TiB₂-TiN_xC_y composites fabricated by reaction sintering of B₄C and TiN powders at 2100°C for 3.6 ks in Ar.

りほぼ一定であった。

3.3 組織観察

図3に、(a) B₄C無添加、(b) 最も相対密度が向上した8 mass%B₄C-TiN及び(c) 添加量が最も多い20 mass%B₄C-TiN焼結体試料の曲げ破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察組織を示す。(a) の試料の結晶粒表面は平滑であったが、(b) の試料の粒表面には幾本かの平行な筋が多く見られた。(c) の試料では、大きく肥大した直径約7~10 μmの気孔が50~70 μm程度の間隔で多数観察された。この気孔の肥大の原因は、4.1~4.3節で述べるように、化学反応時に生じたN₂ガスのわずかな一部が集積したものと推定される。また、(a) から(c) の順番に結晶粒の微細化が生じていた。

3.4 格子定数、電気伝導度及びTiB₂含有量

図4に、マトリックスであるTiN相とB₄Cを添加した場合に生成したTiB₂相のa軸とc軸の格子定数、電気伝導度、並びに生成したTiB₂の含有量を示す。TiNの格子

定数は、B₄Cの添加量に比例して増加したが、この原因は、4.1節及び4.3節で述べるように、添加したB₄CがTiNと化学反応を生じたときにCが生成し、このCがマトリックスのTiNに固溶してTiN_xC_y三元固溶体 (TiN-TiC全率固溶体) を形成し³⁾、格子定数の大きいTiC側へ増加したものと推定される。TiB₂の格子定数はB₄C添加量に関係なくほぼ一定であった。これは、TiB₂が2000~2200°C程度の高温でもCに対して安定で、固溶体を形成しないため¹⁸⁾と考えられる。

電気伝導度は、B₄C無添加の場合の約2.0 MS·m⁻¹からB₄Cを20 mass%添加した場合の約4.4 MS·m⁻¹までB₄C添加量に比例して増加した。この原因は、B₄C添加量が多いほど多量のTiB₂相が生成し、かつ、TiB₂の電気伝導度がTiNの電気伝導度よりも高いため¹⁰⁾増加したものと考えられる。

TiB₂含有量は、B₄C添加量に比例して増加した。例えばTiNにB₄Cを8 mass%添加したとき27.5 mass%のTiB₂、20 mass%添加したとき67.0 mass%のTiB₂が含まれていた。

3.5 硬度、曲げ強度及び破壊靱性

図5に、ビッカース硬度、曲げ強度、破壊靱性K_{IC}を示す。硬度は約10~21 GPaであり、特にB₄Cを16 mass%添加した場合に最高値21.3 GPaを示した。一般に、TiNよりTiB₂の方が高硬度を示すため^{10), 19)}、B₄C添加量 (TiB₂含有量) に比例して増加したと推定される。

曲げ強度は、約81~139 MPaであり、B₄C添加量が多いほど低下した。相対密度が無添加の場合と比較して向上しているにもかかわらず曲げ強度が低下したのは、図3(c) 及び4.1~4.3節に示すように、化学反応の結果生じたN₂ガスのわずかな一部が焼結体から抜けずに集合して一個当たりの気孔を肥大させ、これが破壊源となったためと推定される。

SENB法により求めたK_{IC}は、B₄C無添加の場合には約2.2 MPa·m^{1/2}であったが、B₄Cを8~16 mass%添加した場合は約3.4~3.6 MPa·m^{1/2}と約1.6~1.7倍に向上した。

Fig. 3. SEM micrographs showing fracture surface of TiB₂-TiN_xC_y composites for (a) 0 mass%B₄C, (b) 8 mass%B₄C, (c) 20 mass%B₄C-added TiN ceramics.

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. Lattice parameter, electrical conductivity and TiB₂ content for TiB₂-TiN_xC_y composites as a function of B₄C additive content.
 Fig. 5. Vickers hardness, flexural strength and fracture toughness (K_{IC}) for TiB₂-TiN_xC_y composites as a function of B₄C additive content.

Fig. 6. Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio for TiB₂-TiN_xC_y composites as a function of B₄C additive content.

3.6 ヤング率, 剛性率及びポアッソン比

図6に, ヤング率, 剛性率, ポアッソン比を示す. ヤング率は, B₄Cを4 mass%以上添加した場合に約440~470 GPaが得られ, 無添加の場合の約355 GPaよりも約1.2~1.3倍向上した. 剛性率は, ヤング率と同様の傾向で向上が見られ, 約145~190 GPaであった. ポアッソン比は, B₄C添加量が多いほど低下したが, 約0.18~0.24であった.

3.7 縦波及び横波音速

図7に, 周波数5 MHzの超音波インパルス波形の縦波及び横波音速の変化を示す. 縦波音速は9010~11000 m·s⁻¹であり, はばB₄C添加量に比例して向上した. 横波音速も縦波音速と同様の傾向を示し, 約5380~6900 m·s⁻¹であった.

4. 考 察

4.1 焼結中の固相反応

図1に示したように, 添加したB₄Cは, マトリックスのTiNと残らず反応して新たにTiB₂相を生成したことが分かった. 予想される化学反応式は, (2)式に示される.

1 molのTiNと0.5 molのB₄Cが反応して1 molのTiB₂と0.5 molのC, 0.5 molのN₂が生成される. TiNはTiCと全率固溶体を形成するので, 上式において生成したCは, TiNのNと置換して固溶し, TiN_xC_y固溶体を形成することが考えられる. この場合は, (3)式で示されると仮定する.

図8に, (2)式の標準生成自由エネルギー²⁰⁾を反応温度をパラメーターとして示す. 反応温度が焼結温度とほぼ等しいと仮定すると, 2100°C(2373 K)において(2)式で示されるTiB₂の生成自由エネルギーは約-91.3 kJ·mol⁻¹, (3)式で示されるTiCのそれは-36.6 kJ·mol⁻¹であり, これらの反応は, 理論的には進行すると考えられる. X線回折結果よりTiB₂相の生成が確認されたので(2)式の反応が生じたことは証明されたが, (3)式の反応については, 4.2節及び4.3節での組成面からの検討結果から推定して, やはり反応が生じたと判断した.

4.2 焼結体中のTiB₂含有量

図9に, B₄Cを添加したTiN焼結体中のTiB₂含有量の実測値(●印で示す曲線A)と理論値(曲線B~D)を示す. 曲線Bは, 前節の(2)式の反応のみが生じたと仮定してN₂が焼結体中に結合した状態で残り, TiB₂だけが単純に生成したと仮定した場合の理論含有量, 曲線Cは, (2)式においてN₂がガスとして抜けた場合のTiB₂含有量, 曲線Dは, 曲線Cの状態に更に(3)式に示すTiCの生成反応が生じ, このとき発生したN₂ガスが全量抜けたと仮定した場合のTiB₂含有量をそれぞれ示す. 一例として, B₄Cを16 mass%添加した場合は, 曲線Aの実測値52.7 mass%に対して, 曲線Bの場合40.3 mass%, 曲線Cの場合43.8 mass%, 曲線Dの場合45.8 mass%とTiB₂含有量の理論値が求まり, 最も実測値に近い曲線Dの場合でさえ, 約6.9 mass%不足していた.

一方, 既に報告したTiN粉末とTiB₂粉末を混合し, 本実験と同一焼結条件で作製したTiN-TiB₂複合焼結体¹⁰⁾においては, 添加したTiB₂量よりも多いTiB₂が含有されていた. 一例として, B₄Cを16 mass%添加した場合と

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Sound velocity of ultrasonic impulse for $\text{TiB}_2\text{-TiN}_x\text{C}_y$ composites as a function of B_4C additive content.

Fig. 8. Gibbs free energy change (ΔG) as a function of reaction temperature. The lines A and B correspond to reactions Eqs. (2) and (3), respectively.

Fig. 9. Comparison of the content of TiB_2 phase for measured values (A) with that for theoretical ones (B-D) based on reactions Eqs. (2) and (3) on the $\text{TiB}_2\text{-TiN}_x\text{C}_y$ composites.

近い組成を持つ TiB_2 を40 mass%添加して焼結した場合、47 mass%の TiB_2 を含有し、約7 mass%も実測値の方が高かった。この原因は、高温下においては TiN の蒸発速度が TiB_2 の蒸発速度と比較して約250倍も大きいので、焼結中に TiN がより多く蒸発したため²¹⁾と推定されたが、本実験の場合も TiN の蒸発が焼結中に生じたため相対的に TiB_2 含有量が増加したと推定される。したがって、曲線Dの理論値45.8 mass%に TiN の蒸発に基づく増加分約7 mass%を加えると52.8 mass%となり、これは実測値52.7 mass%とはほぼ一致した。

4.3 TiN_xC_y 中の TiC 含有量

図4に示すように、 B_4C 添加量が多いほど TiN の格子定数は増加し、 TiC の格子定数側に近づいた。これは、 TiN と TiC は共に NaCl 型結晶構造を持ち、これらの間で全率固溶体を形成する³⁾ので、(2)式の反応により生成した C が TiN に固溶して TiN_xC_y を形成したためと推定される。格子定数は、 TiN の0.4240 nm から TiC の0.4328 nm まで TiC 含有量 (mol%) の変化とともにほぼ直線的に変化する^{3), 22)}ので、Vegardの法則²³⁾を用いて TiN_xC_y 中の TiC 含有量 (mol%) を求め、また、これより C 含有量 (mass%) を算出した。図10に、その結果を示す。例えば、 B_4C を12 mass%添加した場合の格子定数は0.42523 nmであり、これより TiN_xC_y 中の TiC 含有量は14.01 mol%となる。この値は質量比で13.62 mass%に相当し、これより TiN_xC_y 中の C 含有量は2.73 mass%と求まった。

一方、 B_4C を12 mass%添加した場合において、(2)式及び(3)式の反応が進行し、生成した N_2 がガスとなって完全に試料から抜け出たと仮定した場合の TiN_xC_y 中の C 含有量の理論値は4.29 mass%となり、上記の格子定数測定に基づく C 含有量よりもやや高めではあるが、近い値となった。

以上、4.2節での TiB_2 含有量の検討結果並びに本節の格子定数に基づく TiC 含有量の検討結果から、4.1節で述

Fig. 10. Contents of TiC and C in TiN_xC_y phase for $\text{TiB}_2\text{-TiN}_x\text{C}_y$ composites as a function of B_4C additive content. The contents were determined by the measurement of lattice parameter change with the use of Vegard's law.

べた(2)式及び(3)式の反応が生じ、両式で発生した N_2 の大部分は焼結体より抜け出し、わずかな一部が気孔を拡大させ、相対密度と曲げ強度の低下を招いたと推定される。

4.4 TiB_2 添加 TiN 複合焼結体との特性比較

TiN 粉末に B_4C 粉末を混合し化学反応を介して得られた $\text{TiB}_2\text{-TiN}_x\text{C}_y$ 複合体と、 TiN 粉末に TiB_2 粉末を混合し焼結して得られた $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 複合体とでは、たとえ TiB_2 含有量が等しくても、異なった特性を示すものと思われる。

表2に、本研究での B_4C を12 mass%添加し化学反応により得た $\text{TiB}_2\text{-TiN}_x\text{C}_y$ 焼結体 (TiB_2 含有量約39.5 mass%) と TiB_2 を40 mass%添加して得た $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 焼結体 (実際の TiB_2 含有量は約47 mass%)¹⁰⁾との主要特性を比較した結果を示す。焼結条件は、共に Ar 雰囲気中 2100°C で3.6 ks間の常圧焼結で同一である。かさ密度、硬度、 K_{IC} 、ヤング率などの特性において B_4C を添加した場合の方が高い値が得られた。これは、反応により TiB_2 が析出するときに TiN マトリックスに歪を与えるために強化された²⁴⁾と推定される。曲げ強度は半減しているが、

Table 2. Comparison of the Properties of 39.5 mass% TiB₂-TiN_xC_y Composite Fabricated by the Reaction between B₄C (12 mass%) and TiN Powders with That of 47.0 mass% TiB₂-TiN Composite Fabricated by Sintering between TiB₂ (40 mass%) and TiN powders

Property	39.5mass% TiB ₂ -TiN _x C _y	47.0mass% TiB ₂ -TiN
Bulk density / kg·m ⁻³	4527	4380
Hardness, Hv / GPa	18.3	15.3
Flexural strength / MPa	117	206
K _{IC} * / MPa·m ^{1/2}	3.51	3.46
Young's modulus / GPa	458	387
Electrical conductivity / MS·m ⁻¹	3.56	3.82

* K_{IC}: Fracture toughness

これは、4.3節で述べたように化学反応により生じた N₂ ガスの影響と推定され、この改善には、ホットプレス焼結など高温下での加圧による気孔の消滅をはかることが有効と思われる。

4.5 相対密度依存性

図11に、本実験で焼成した試料の相対密度に対する硬度、曲げ強度、K_{IC}、ヤング率及び電気伝導度の依存性を示す。各特性値は、TiB₂ と TiN_xC_y の複合体のため、相対密度と組成両者の関数となることが予想される。K_{IC} 及びヤング率特性は、B₄C を 8 mass% 添加した付近で相対密度と各特性値が最も高くなる特性を示し、相対密度の依

存性が強い。一方、硬度及び電気伝導度は、相対密度よりも組成 (TiB₂ 含有量) の依存性が大きい傾向が認められた。

5. 総 括

TiN 粉末に B₄C 粉末を 0~20 mass% 添加して 100 MPa で成形後、Ar 雰囲気中 2100℃ で 3.6 ks 常圧焼結し、その機械的及び電気的特性を評価したところ、次のことが分かった。

(1) B₄C 中の B は焼結中に TiN と化学反応を生じて TiB₂ を生成し、また、同じく C は TiN に拡散して TiN_xC_y 固溶体を形成し、TiB₂-TiN_xC_y 複合焼結体を得られた。

(2) TiN の焼結助剤として緻密化に有効な B₄C 添加量は 8 mass% であった。このとき、相対密度は 96.1% の最高値に達し、無添加の場合の 87.7% よりもかなり緻密化した。

(3) B₄C を 8 mass% 添加した場合の破壊靱性値 K_{IC} (3.6 MPa·m^{1/2})、ヤング率 (468 GPa) 及び剛性率 (188 GPa) は、無添加の場合と比較して約 1.3~1.6 倍に向上した。

(4) 硬度及び電気伝導度は、B₄C 添加量 (すなわち TiB₂ 含有量) にほぼ比例して増加した。B₄C を 20 mass% 添加した場合の硬度 (19.8 GPa) 及び電気伝導度 (4.36 MS·m⁻¹) は無添加の場合と比較して約 2.0~2.2 倍に向上した。

(5) B₄C と TiN 粉末より化学反応を介して作製した TiB₂-TiN_xC_y 複合焼結体は、TiB₂ と TiN 粉末より作製したほぼ同じ TiB₂ 含有量を有する TiB₂-TiN 複合焼結体よりも硬度、K_{IC} 及びヤング率特性において高い特性値が得られた。

(平成 5 年 8 月第 9 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会にて発表)

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971) pp. 1-262.
- 2) I. E. Campbell 編, 河嶋千尋ら訳, "高温工学", コロナ社 (1963) pp. 120-202.
- 3) ファインセラミックス事典編集委員会編, "ファインセラミックス事典", 技報堂 (1987) pp. 631-44.
- 4) 素木洋一, "ファインセラミックス", 技報堂 (1976) pp. 630-35.
- 5) 中野喜久男, セラミックス, 24, 500-08 (1989).
- 6) 三宅雅也, 竹内久雄, セラミックス, 21, 719-25 (1986).
- 7) 斎藤 肇, "ファインセラミックスの活用 (上)", 大河出版 (1986) pp. 116-22.
- 8) 森山 実, 鎌田喜一郎, 小林義一, セラミックス論文誌, 99, 286-91 (1991).
- 9) 森山 実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 279-84 (1993).
- 10) 森山 実, 青木博夫, 鎌田喜一郎, J. Ceram. Soc. Japan, 103, 844-49 (1995).
- 11) JCPDS Powder Diffraction File Card, No. 35-741.
- 12) 阿部武雄, 村山 実, "電気・電子計測", 森北出版 (1988) pp. 73-74.

Fig. 11. Vickers hardness, flexural strength, fracture toughness (K_{IC}), Young's modulus and electrical conductivity for TiB₂-TiN_xC_y composites as a function of relative density.

- 13) 理学電機分析センター編, “X 線回折の手引”, 理学電機 (1982) pp. 56-65.
- 14) L. E. Alexander and H. P. Klug, *Anal. Chem.*, **20**, 886-89 (1948).
- 15) L. A. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 151-54 (1974).
- 16) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田 博, 窯協, **90**, 227-34 (1982).
- 17) 若井史博, 阪口修司, 松野外男, 窯協, **93**, 479-80 (1985).
- 18) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, “高熔点化合物便覧”, 日ソ通信社 (1977) pp. 421-47.
- 19) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, “高熔点化合物便覧”, 日ソ通信社 (1977) pp. 300-07.
- 20) M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, “JANAF Thermochemical Tables”, Am. Chem. Soc. Am. Inst. Phys. (1985) pp. 274-1542.
- 21) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, “高熔点化合物便覧”, 日ソ通信社 (1977) pp. 181-201.
- 22) P. Duwez and F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 299-304 (1950).
- 23) 理学電機分析センター編, “X 線回折の手引”, 理学電機 (1982) pp. 66-71.
- 24) W. Hayden, W. G. Moffat and J. Wulff 著, 大塚頼三, 生嶋明訳, “材料科学入門Ⅲ, 機械的性質”, 岩波書店 (1967) pp. 84-85.