研究論文

常圧焼結炭窒化チタン基焼結体の作製とその性質

有賀 敦, 岸村 浩明, 岡本 庸一, 松本 仁

防衛大学校機能材料工学科, 〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20.

Pressureless Sintered Titanium Carbonitride based ceramics and their Properties

Atsushi ARUGA, Hiroaki KISHIMURA, Yoichi OKAMOTO and Hitoshi MATSUMOTO

Dept. of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239-8686, Japan.

Received November 25, 2014

ABSTRACT

The densification of titanium carbonitride $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics were checked by sintering. Several oxides (Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2) as a sintering aid were looked for. Then Nb_2O_5 added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics were prepared by pressureless sintering at 2073 to 2473 K for 2h in Ar atmosphere. 5-10 vol% Nb_2O_5 added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ based ceramics fired at 2473 K gave the sintering density over 5.1 g/cm^3 . And their best Vickers hardness reached 15.7 GPa. The color of polished samples was orangey light brown with metallic luster. It was recommended that polished samples could be utilized for ornament.

KEY WORDS

titanium carbonitride, pressureless sintering, X-ray diffraction, optical reflection, Vickers hardness

1 諸 言

炭窒化チタン $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ は、固溶域の両端である炭化チタン TiC 及び窒化チタン TiN と同様に、高融点 (3222~3340 K)・高硬度 (ビッカース硬度: 20.4~29.6 GPa) で耐食性に優れた侵入型金属間化合物である¹⁾。炭窒化チタンの工業的利用は、耐熱鋼に添加して強度を上げたり^{2,3)}、切削工具等にコーティングして耐摩耗性の高強度な部材にしたり^{4,5)}、さらには緻密に焼き上げるにより超硬合金⁶⁾やサーメット⁷⁻⁹⁾等の高強度な耐摩耗性複合材料の作製に使われている。しかし、このような優れた機械的特性があるにも関わらず炭窒化チタン単味での応用は限られる。というのは、炭窒化チタンは共有結合性の非酸化物なので単独では緻密な焼結体を得ることが難しい。そのためよく焼結助剤を加えて真空焼結したり^{10,11)}、ホットプレス装置 (HP)^{12,13)}や熱間等方圧プレス装置 (HIP) を用いて高温・高圧下で緻密化している。このため、製造コストが比較的高目で複雑形状の部材が造りにくい。加えて硬度が高く脆いため焼成後の加工が難しく、加工途中でチッピングしたりする。このように $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の応用としては高硬度な耐摩耗性という機械的特性を利用したものが多く、 TiN の機械的強度を補うためにその組成も $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ や $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ という炭素量の多い素材が多い。しかしながら、炭素量の少な目の $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ は高硬度で傷つきにくいという機械的特性に加え、焼結体を研磨すると一般的な金属にはな

い美しい金属光沢が得られる。筆者らは以前から美しい金属光沢のある TiN ¹⁴⁾ や窒化バナジウム VN ¹⁵⁾ に着目して装飾品への応用を検討してきた。特に TiN は黄金色を呈した美しい金属光沢と高硬度で耐摩耗性を兼ね備えており、風呂場のタイルや表札・家紋など屋内外の装飾品としても使われる。この場合、必要なデザインを施し製造コストを下げるために HP や HIP ではなく常圧焼結法を用いる必要がある。また、常圧焼結できれば今はやりの 3D プリンターで成形して焼成するのも夢ではないと思う。そこで $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ に酸化物を添加して液相焼結を試み、装飾品に応用できないかを調べた。 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ は、窒化物である TiN や VN と異なり、焼成途中で含有炭素と酸化物が反応するため緻密化しにくく、焼結後の研磨面の色調も炭素量の多い $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ と $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ は順に暗めの銀色、並びに暗い紫色がかった銀色となり、共に装飾品には向かなかった。しかしながら、窒素の含有量の多い $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ だけは明るいオレンジがかった茶系の金属光沢を呈し、装飾品に使えるような焼結体が得られたので報告する。

2 実験方法

実験には主原料として日本新金属製炭窒化チタン $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 粉末 (平均粒径: 1.48 μm , 多孔率: 0.466 %, 全炭素量: 6.10 wt%, 遊離炭素量: 0.01 wt%, N: 15.22 wt%, O: 0.76 wt%; 以上メーカーの試験成績表より) と、焼結助剤として三井金属鉱業

製五酸化ニオブ Nb_2O_5 粉末（平均粒径：0.73 μm ，多孔率：0.26%，純度：>99.8%）を用いた。粉碎・混合は、100 ml ポリ容器に全量が40 g になるように主剤に各種酸化物を所望の割合で秤量し、ジルコニアボール（直径5, 10 mmφ 各75 g）とエタノール20 gを入れて密栓後、小型シェーカで任意の時間行った。このスラリーをJIS開き目75 μm の試験フルイを通してからエバポレータで減圧乾燥し、JIS開き目0.5 mmの試験フルイを通して整粒した。この顆粒を金型20 mmφに入れ約10 MPaで一次成形後、ゴム型に減圧封入して所定の圧力で冷間静水圧加圧（日機装製；CL3-22-60，以下CIPと略す）した。この成形体を同組成の混合粉末で覆うように蓋付カーボンるつぽに入れ（パウダーベッド法^{16,17)}，高周波加圧焼結ホットプレス装置（富士電波工業製；FVPHP-10）を用いて真空排気（ $<10^{-4}$ Pa）しながら1273 Kまで昇温した後Arガスを導入し、常圧のAr雰囲気中で所定の温度で2 h保持して焼成した。

はじめに粉碎時間とCIP成形圧を決めるために原料粉末のみで湿式粉碎・乾燥・成形後、焼成した。粉碎時間は1～100 h，成形圧は49～392 MPaの範囲で変化させ、焼成温度は2073 Kと2273 Kとし、成形体密度（重量・寸法より計算）・比表面積（以下BETと略す）・焼結体密度（以下S.D.と略す）で評価し、蛍光X線分析（以下XRFと略す）装置（理学電機製；GEIGERFLEX SX）でコンタミ等を調べた。BETの測定はベータソープ自動表面計（日機装製；MODEL 4200）を用いてBET一点法で行い、S.D.の測定はアルキメデス法（JIS C2141 準拠）を用いた。予備実験よりジルコニアボールからのコンタミが0.5 wt%以内で相対焼結体密度（以下R.D.と略す）が95%を超えた条件；粉碎時間15 h，成形圧294 MPaを採用した。但し、 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ の理論密度は4.2711 g/cm^3 として計算した。この値はTiNとTiCの格子定数 a がそれぞれ4.235¹⁸⁾，4.3186 Å^{19,20)}であるから、結晶形（NaCl型）から密度を計算して炭素と窒素の比で比例配分した。続いて焼結助剤の効果を見るために6種類の酸化物 { Al_2O_3 （昭和軽金属製；UA-5055）， Nb_2O_5 （三井金属鉱業製）， TiO_2 （石原産業製；CR-60）， WO_3 （和光純薬）， Y_2O_3 （日本イットリウム製，>99.9%）， ZrO_2 （大阪セメント製；OZC-3YA）} を主原料に対して5 vol%ずつ添加して2073 Kと2273 Kで常圧焼成した。最終的にR.D.を比較し、XRDによる結晶相の同定並びに研磨後の色調を考慮して、 Nb_2O_5 を焼結助剤として選択した。ここでR.D.の計算は酸化物の仕込み量5 vol%に基づいて計算した。酸化物の密度の値は Al_2O_3 ， Nb_2O_5 ， TiO_2 ， WO_3 ， Y_2O_3 ， ZrO_2 の順に3.97²¹⁾，4.47²²⁾，4.26²²⁾，7.15²²⁾，4.48²²⁾，6.133²³⁾ [g/cm^3]を用いた。

本実験は Nb_2O_5 の添加量を0～25 vol%の割合で、焼成温度を2073～2473 Kの範囲で変化させ、Ar雰囲気中2時間常圧焼成した。焼成体を研磨盤（#400）で軽く研磨後、アルキメデス法でS.D.を測り、XRDで結晶相を確認し、一部の試料についてはSi標準試料（NIST；640C）を焼結体表面にこすり付けて格子定数を精密化した。用いた装置はマックスサイエンス社製M21X systemで、Cu回転対陰極に40 kV，

100 mA印加して、モノクロメータで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、走査は θ -2 θ scanで10～90°の範囲を2°/minで行った。最小二乗法による格子定数の計算は計算プログラムCellCalc²⁴⁾を利用した。さらにいくつかの試料について鏡面研磨を施し、光の反射スペクトル、ビッカース硬度（Hv）を調べた。反射スペクトルは光音響（以下PAと略す）分光法を用いて測定した。装置構成はキセノンランプ（ウシオ電機製；XL-500）の光をモノクロメータ（Jobin Yvon製；H-201）で400～800 nmの範囲で分光・単色化し、この光をライトチョッパー（NF回路設計ブロック製；5584）で約12 Hzに断続し、レンズ系（全反射ミラーを含む）を用いて試料に照射し、その反射光を光音響検出器内のカーボンブラックに導入してマイクロフォンで音圧をピックアップし、ロックインアンプ（NF回路設計ブロック製；5610B）でPAシグナルの相関を取った。Hvの測定は微小硬度計（島津製作所製；HMV-2000）で荷重196 MPa，負荷時間10 sの条件で各試料5回の平均値を求めた。その後、研磨面をレーザ顕微鏡（キーエンス製；VK-9700，以下LMSと略す）で観察し、走査型電子顕微鏡（日立製作所製；S-4500）で反射電子（以下BSEと略す）像を撮った。最後にXRFにより焼成後の成分元素を定性・定量分析した。測定装置は島津製作所製XRF-1800で、定性分析後ファンダメンタルパラメーター法で定量分析した。この際、2473 Kで焼成した Nb_2O_5 無添加の $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 焼結体を標準試料として使い、Ti LL線とN K α 線のピーク位置が重なるためTi La線とTi LL線の比を出してN K α 線の強度から重なり強度を差し引いた。

3 結果と考察

Fig. 1に粉碎時間に対する原料粉のBET並びに294 MPaでCIP後2273 K焼成した焼成体のR.D.を示す。粉碎時間を長くするほどBET及びR.D.は上がったが、XRFで元素分析すると粉碎時間32 hではZrが0.6 wt%と多めに検出されたため、R.D.が95%以上あれば研磨後の見た目で光をよく反射したので、粉碎時間を15 hに止めた。Fig. 2に焼結助剤別のR.D.を示す。2273 K焼成で WO_3 添加と Nb_2O_5 添加が無添加の $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ よりもR.D.が高く、焼結助剤の効果が認められた。

Fig. 1 Influence of milling time for $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ powder.

但し, Fig. 3 に WO_3 添加 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 焼結体の XRD チャートを示すように, 添加した WO_3 は高温で金属の W (PDF #4-806²⁵) まで還元され, その研磨面も黒くくすんでいたため選択しなかった. また, TiO_2 添加は 2273 K 焼成で無添加に比べて若干劣る位だったが, 添加した TiO_2 も Fig. 4 に示すように金属の Ti (PDF #1-1198²⁶) まで還元されたので止めた. この他 XRD より, 高硬度・高融点の Al_2O_3 添加は粒界相が 2073 K 焼成時では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF #10-173²⁷), 2273 K 焼成時では $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF #16-394²⁸) であった. また, セラミックスでよく焼結助剤として使われる Y_2O_3 も 2073 K, 2273 K 焼成時には共に粒界相は Y_2O_3 (PDF #43-1036²⁹) であった. 但し, この 2 種は共に R.D. が低く焼結助剤の効果が無かった. さらに, 高融点高強度な添加剤である ZrO_2 は XRD より高温で $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ と固溶したが, 半値幅がかなり広く R.D. も低いことから焼結助剤としては選ばなかった. ここで, NaCl 型結晶構造から考えると $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ の格子定数 a は $4.26441 \text{ \AA}$ ³⁰ と報告される. そこで NaCl 型の金属の一酸化物について格子定数を調べると NbO, TiO, ZrO は順に 4.2101 ³¹, 4.1766 ³², 4.6258 ³³ $\text{\AA}$

Fig. 2 R.D. of several oxides-added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics.

Fig. 3 XRD profiles of 5 vol% WO_3 added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics.

であり, NbO が $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ と固溶するには一番適していることがわかる. また, ZrO は格子定数が大き過ぎて $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ と固溶するにはかなり無理があることもわかる. 以上より, R.D. が高く美しい金属光沢を呈した Nb_2O_5 添加を選択した.

Fig. 5 に Nb_2O_5 添加量に対する $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 基焼成物の各焼成温度に於ける S.D. を示す. 焼成温度が高いほど S.D. が上がり, 2273 K 以上ではほぼ 5 g/cm^3 を超えて装飾品として利用するのに十分な密度まで上がった. 特に, 2473 K で焼成した Nb_2O_5 添加量 5 vol% と 10 vol% の試料は S.D. が 5.1 g/cm^3 を超え, 常圧焼結でも緻密に焼成できることがわかった. Fig. 6 に 10 vol% Nb_2O_5 添加 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 焼成体の焼成温度別の XRD パターンを示す. 2073 K 焼成時には添加した Nb_2O_5 が高温で還元されて痕跡程度の NbO (PDF #43-1290) が見られたが, より高温の 2273 K, 2473 K 焼成時には共に NaCl 型の $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ のピークだけになった. 但し, 半値幅が広いことから, Nb_2O_5 が還元されて NaCl 型の NbO になり, さらに $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ と固溶して $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ となっている可能性が高い. いずれにせよ, 高温で単相となって緻密化したことにより装飾品として利用するのに十分な密度まで上がった.

Fig. 4 XRD profiles of 5 vol% TiO_2 added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics.

Fig. 5 S.D. of Nb_2O_5 added $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ ceramics.

Fig. 7に2473 Kで焼成した焼結体について格子定数 a の精密化を行った結果を示す。Nb₂O₅添加量の増加と共に格子定数 a が単調に増加してベガードの法則 (Vegard's Law)³⁴⁾が成り立つ。このことから炭窒化チタンのTiサイトにNbが侵入したことが示唆される。格子定数が増加したのはNaCl型の δ -NbNとNbCの格子定数が順に4.3927³⁵⁾, 4.4691 Å³⁶⁾とTi(C_{0.3}N_{0.7})やNbOの格子定数よりも大きいことから裏付けられる。そこで、XRFによる定量分析結果の主要部分をTable 1に示す。まず、Nb₂O₅の添加量を振って2743 Kで焼成した試料 (Table 1のNo.11~17)のNb元素の定量 (Nb₂O₅換算)結果をFig. 8に示す。Nb₂O₅の添加量に対してNb元

素量がほぼ比例して増加して、XRDの結果と同様に Vegard's lawが成りたつ。但し、Nb元素に対して軽元素である炭窒化チタンマトリックス中の測定なので多少励起効果が見られた。さらに詳細にTable 1を見ると、主元素であるTi元素はNb₂O₅添加量の増加に伴いその含有量が75 wt%から62 wt%まで減少したが、炭素量はどの試料も5 wt%台であった。これに対して、酸素量は仕込み量から考えるとかなり少なめで2.3 wt%から1.0 wt%まで減少し、窒素量も15 wt%から11 wt%台まで減少した。そこで、Table 1のデータを使って非金属 (C, N, O) 元素と金属 (Ti, Nb) 元素との比を取ってみた。2473 Kで焼成した試料 (Table 1のNo.11~17)は順に1.0₀, 0.99, 1.0₅, 0.93, 0.95, 0.88, 1.0₂とほぼ1に近かったが、Nb₂O₅添加量が5.0, 10, 15 vol%の試料が1より小さな値で酸素や窒素原子が減少していた。また、Nb₂O₅を10 vol%添加した試料 (Table 1のNo.15, 25, 35, 45, 55)についても、焼成温度2473, 2373, 2273, 2173, 2073 [K]の順に0.95, 1.1₄, 1.0₆, 1.0₁, 1.1₂となり、多少ばらつきがあるが明らかに2473 Kという高温で酸素だけでなく窒素原子も炭窒化チタンから飛び出していた。これは2473 Kという高温でNb₂O₅由来の酸素が還元されてかなり減少すると共に

Fig. 6 XRD profiles of Nb₂O₅ added Ti(C_{0.3}N_{0.7}) ceramics.

Fig. 7 Change of lattice constant a (Å) vs. Nb₂O₅ contents.

Table 1 XRF results of polished samples (wt%).

No.	Nb ₂ O ₅ *	[K]	Ti	N	C	Nb ₂ O ₅	O
11	non	2473	74.3	15.2	5.6	---	2.3
12	0.5	2473	75.6	14.0	5.2	0.5	2.0
13	2.5	2473	73.3	14.6	5.5	2.3	1.9
14	5.0	2473	73.3	12.8	5.4	4.6	1.3
15	10	2473	69.9	12.2	5.8	8.7	1.0
16	15	2473	68.1	11.3	5.1	12.3	1.0
17	25	2473	62.3	12.6	5.2	17.2	1.0
25	10	2373	67.3	13.9	6.0	8.1	2.4
35	10	2273	68.5	13.6	5.8	8.2	1.5
45	10	2173	69.1	12.8	5.6	8.2	1.7
55	10	2073	67.7	12.5	6.4	8.0	2.9

* added Nb₂O₅ contents [vol%]

Fig. 8 Quantum analyses of Nb₂O₅ contents in Ti(C_{0.3}N_{0.7}) ceramics.

Ar ガス中で焼成したので炭窒化チタン中の窒素も飛び出していた。いずれにしても、2473 K という高温で焼成したため、炭窒化チタンに Nb 元素が固溶して緻密化に寄与した。

Fig. 9 に 2473 K で焼成後、鏡面研磨した Nb₂O₅ 添加 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 焼結体の反射スペクトルを示す。この中で、Nb₂O₅ の添加量が 5.0 vol% と 10 vol% の試料が比較的光の反射が高目だった。また、どのスペクトルも黄緑色 (575 nm) から黄色、赤色 (650 nm 以上) の反射が強く、さらに近赤外 (850 nm 以上) の方も反射した。これを金属の金や銅と比べると、金は赤から緑色 (550 nm 以上) の反射率が高く、銅はさらに長波長の橙色 (590 nm 以上) から赤色をよく反射することから、今回作製した焼結体は金属の金と銅の中間的な色調を呈した。一般的に、金属における光の反射は金属中の自由電子によるものでドルーデの式 (Drude's equation)³⁷⁾ が成り立ち、反射率は低エネルギーに向かって単調に増大する。また、金属の色合いの違いは複雑であるが、ローレンツの式 (Lorentz's equation)³⁸⁾ に従うと束縛電子の関与から反射率が急変する波長が変化することから金色や銅色の違いを説明できる。従って、Fig. 9 より本焼結体はドルーデ・ローレンツモデル (Drude-Lorentz model) に合致した。但し、侵入型金属間化合物なので、TiN¹⁴⁾ のときと同様、光の反射は波長に対して急には変化せず徐々に変化した。特異的なのは Fig. 9 に 540~620 nm にかけての反射の極大があり、615 nm 付近に反射の極小が現れた。このため、本焼結体は全体として茶系に見えたのであろう。この極大と極小の反射率の差をみる

Fig. 9 Reflection spectra of polished samples sintered at 2473 K.

と Nb₂O₅ の添加量の増加に伴い減少 (2.6~1.7 %) している。出発原料或いは混合・粉碎時に共通に混入したコンタミに起因したものと思われるが詳細は不明である。いずれにしても、Fig. 9 のように今回作製した Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 基焼結体は独特な光の反射を呈することから、一般的な金属にはない美しい色調が得られ、そこに装飾品としての価値があると思う。

Fig. 10 に 10 vol% Nb₂O₅ 添加 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 基焼結体の Hv の焼成温度依存性を示す。2073 K では Hv が 8.4 GPa とかなり低く焼成温度不足だが、温度の上昇と共に Hv が上がり、2473 K で 15.7 GPa に達した。Fig. 11 に 2473 K で焼成した Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 基焼結体の Nb₂O₅ 添加量に対する Hv の変化を示す。2473 K で焼成すれば Nb₂O₅ の添加量が 2.5~15 vol% と非常に広範囲で Hv が 15 GPa 以上となり、硬度が高いことから本焼結体は傷つきにくいことがわかった。この値は、風呂場のタイル等で水垢が付いたり、屋外の表札や家紋等で風雨により汚れたとしても、クレンザーで磨けばまた元の鏡面研磨面を取り戻すことができる値だと言える。即ち、装飾品として利用するのに十分な硬度があった。

この他に、2473 K で焼成した焼結体研磨面を顕微鏡で観察した。Fig. 12 に LMS 像を、Fig. 13 に BSE 像を示す。Fig. 12

Fig. 10 Hv dependence on prepared temperature.

Fig. 11 Hv vs. added Nb₂O₅ contents.

Fig. 12 Selected LMS images of polished $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ based ceramics sintered at 2473 K.

Fig. 13 Selected BSE images of polished $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ based ceramics sintered at 2473 K.

より数ミクロンの収縮しきれなかったような穴があり, Nb_2O_5 無添加と添加量の多めな 15 vol% 添加の試料は穴凹が多く, R.D. の高かった Nb_2O_5 添加量 5 vol% と 10 vol% の試料は比較的穴凹が少な目であった. さらに Fig. 13 を見て驚いたのは, 平面だと思っていた研磨面がラメラ状にこまかい亀裂が入っていて, 極わずかであるが粒界に白い斑点が見られた. これは XRF による焼結体の定量分析で W : 1.3~2.0 %, Co : 0.08~0.15 %, Fe : 0.05~0.09 %, Cr : 0.02~0.04 % が検出されたので, 原料粉の粉碎の際に WC-metal 系の超硬材料が使われた可能性があり, 白い部分は W と思われる. この他にも XRF 分析では Zr : 0.4 %, Y : 0.02 % 検出され, 粉碎に使用したジルコニアボールが部分安定化ジルコニアであることも確認できた.

最後に, TiO_2 添加 TiN 基焼結体のときと同様に, 実際に装飾品として使う場合, 平面研磨だけでは一方面だけがきらりと光ってしまう. そこで, 仮焼体時にサンドブラストして無地面を作ったり, 仕上げはバレル研磨等で磨いた方が装飾品としては良いと思う. いずれにしても, 装飾品として利用するためには魅力的なデザインを施すことが大切だと思う.

4 結 論

炭窒化チタン $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ に焼結助剤としていくつかの酸化物 (Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2) を添加して, 常圧焼結により緻密化できるかどうかを調べた. 良好であった Nb_2O_5 について添加量を振り 2073~2473 K の温度範囲で Ar 雰囲気中 2 時間常圧焼成した. その結果, Nb_2O_5 添加量が 5~10 vol% の範囲で 2473 K で焼成すれば, S.D. が 5.1 g/cm^3 を超えた緻密な焼結体を得られた. この鏡面研磨面は明るいオレンジがかった茶系の金属光沢で, Hv が 15 GPa 以上ある傷つきにくいものであった. このことにより本焼結体は, 一般的金属にはない美しい色調なので, 装飾品としての応用に適していると思う.

謝 辞

本実験に際し, 炭窒化チタン基焼結体の主原料である炭窒化チタン粉末を焼結しやすいように特別に微粉碎をしてからサンプル提供していただきましたこと, 日本新金属の関係者各位に深く感謝申し上げます.

文 献

- 1) L. E. Toth: "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic, (1971) 4-7.
- 2) S. Ohta: "Ferritic Heat Resisting Steels", (Chijin Shokan, Tokyo, 1998. 4).
- 3) M. Vasudevan, S. Venkadesan, P. V. Sivaprasad: "Influence of $\text{Ti}/(\text{C} + 6/7\text{N})$ ratio on the recrystallization behavior of a cold worked 15Cr-15Ni-2.2Mo-Ti modified austenitic stainless steel", J. Nuclear Mater., **231** (1996) 231-241.
- 4) T. Takahashi, H. Itoh: "Mechanical Properties of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ Thick Films Obtained by CVD in an Ultrasonic Field", J. Metal Finishing Soc. Jpn., **30** (1979) 89-93.
- 5) H. Suzuki, H. Matsubara, A. Matsuo, K. Shibuki: "Some Properties of WC-Co Cemented Carbides Coated by PVD Process with Titanium Carbonitride Having Different C/N Ratios", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **32** (1985) 205-209.
- 6) H. Lee, T. Doutsu, H. Matsukuma, T. Watanabe: "Cutting Performance of $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ Based Ceramics Tools", J. Jpn. Soc. for Precision Engineering, **57** (1991) 1011-1016.
- 7) F. Monteverde, V. Medri, A. Bellosi: "Microstructure of hot-pressed $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -based cermets", J. Eur. Ceram. Soc., **22** (2002) 2587-2593.
- 8) K. Kobayashi, K. Ozaki, H. Nakayama: "Characterization of $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -30%WC-5% Mo_2C -20%Co Sintered Body Prepared via Mechanical Milling", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **57** (2010) 560-564.
- 9) H. Hosokawa, K. Kato, K. Shimojima, R. Furushima, A. Matsumoto: "Microstructure of $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ - Mo_2C -xNbC-Ni Cermets", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2014) 355-361.
- 10) T. Sakamoto, T. Watanabe, K. Shobu: "Vacuum Sintering of $\text{Ti}(\text{CN})$ - TiB_2 Powder", Yogyo-Kyokai-Shi, **93** (1985) 666-667.
- 11) M. Kim, T. Watanabe, H. Yamamoto: "Vacuum Sintering of $\text{Ti}(\text{CN})$ - Cr_2C_2 Mixed Powder", Yogyo-Kyokai-Shi, **97** (1989) 125-130.
- 12) K. Shobu, T. Watanabe, H. Yamamoto: "Hot Pressing of $\text{Ti}(\text{CN})$ - TiB_2 System", Yogyo-Kyokai-Shi, **93** (1985) 252-256.
- 13) I. Mizuno, T. Nakagawa, Y. Yoshizawa, F. Saito: "Preparation of $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ Ultra-fine Powders by an Arc-plasma Method and Characteristics of Bodies Sintered under Hot-pressing", J. Soc. Powder Technol. Jpn., **37** (2000) 4-9.
- 14) A. Aruga, H. Katsuta, K. Kawamura: "Effects of additives on the Color Quality of TiN Based Ceramics", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44** (1997) 1095-1099.
- 15) A. Aruga, H. Katsuta: "Pressureless Sintering of Vanadium Nitride Ceramics and their Properties", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48** (2001) 45-50.
- 16) A. Giachello, P. C. Martinengo, G. Tommasini, P. Popper: "Sintering of silicon nitride in a powder bed", J. Mater. Sci., **14** (1979) 2825-2830.
- 17) E. J. Winn, W. J. Clegg: "Role of the Powder Bed in the Densification of Silicon Carbide Sintered with Ytria and Alumina Additives", J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 3466-3470.
- 18) A. Münster, K. Sagel: "Röntgenographische Untersuchungen an Oberflächenschichten aus Titanitrid und Titancarbid", Z. Electrochem., **57** (1953) 571-579.
- 19) R. O. Elliott, C. P. Kemper: "Thermal expansion of some

- transition metal carbides”, J. Phys. Chem., **62** (1958) 630-631.
- 20) U. Zwicker: “Superconductivity of titanium and its alloys”, Z. Metallkde, **54** (1963) 477-483.
- 21) PDF card #1-1296; Aluminum Co. of America, Private Communication.
- 22) “Encyclopaedia Chimica”, by Editorial Committee of Encyclopaedia Chemica, Kyoritsu-Shuppan, (1960) 895, 919, 920, 929.
- 23) J. Málck, L. Beneš, T. Mitsuhashi: “Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO₂ at low temperature”, Powder Diffraction, **12** (1997) 96-98.
- 24) H. Miura: “CellCalc: A Unit Cell Parameter Refinement Program on Windows Computer”, Nihon Kessho Gakkaishi, **45** (2003) 145-147.
- 25) PDF #4-806; “Standard X-ray Diffraction Powder Patterns”, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, **1** (1953) 28-29.
- 26) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel: “Chemical Analysis by X-Ray Diffraction”, Anal. Chem., **10** (1938) 475-512.
- 27) PDF #10-173; “Standard X-ray Diffraction Powder Patterns”, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 539, **9** (1960) 3.
- 28) B. C. Lippens, J. H. de Boer: “Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction”, Acta Cryst., **17** (1964) 1312-1321.
- 29) D. Grier, G. McCarthy; North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICCD Grant-in-Aid (1991).
- 30) J. M. Guilemany, I. Sanchiz, X. Alcobé: “X-Ray Diffraction Analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 Solid Solutions”, Powder Diffraction, **7** (1992) 34-35.
- 31) A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel: “The crystal structure of niobium monoxide”, Acta Cryst., **21** (1966) 843.
- 32) M. E. Straumanis, H. W. Li: “Gitterkonstanten, Ausdehnungskoeffizienten, Dichten, Fehlordnung und Aufbau der Phase Titan(II)-Oxyd”, J. Anorg. Allgem. Chem., **305** (1960) 143-147.
- 33) X. Zhe, A. Hendry: “In situ synthesis of hard and conductive ceramic composites from Al and ZrO₂ mixtures by reaction hot-pressing”, J. Mater. Sci. Lett., **17** (1998) 687-689.
- 34) A. R. Denton, N. W. Ashcroft: “Vegard’s law”, Phys. Rev. A, **43** (1991) 3161-3164.
- 35) W. Lengauer, P. Ettmayer: “Preparation and Properties of Compact Cubic δ -NbN_{1-x}”, Monatsh. Chem., **117** (1986) 275-286.
- 36) PDF #32-1383; “Standard X-ray Diffraction Powder Patterns”, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, **18** (1981) 73.
- 37) P. Drude: “Electron Theory of Metals; Part II.”, Ann. Phys. **308** (1900) 369-402.
- 38) H. A. Lorentz: “The motion of electrons in metallic bodies”, Proceeding of Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW), **7** (1905) 438-453.