研 究

TiN 基焼結体の色調に及ぼす添加物の効果

有賀 敦, 勝田 一, 川村 和郎

防衛大学校材料物性工学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

Effects of Additives on the Color Quality of TiN Based Ceramics

Atsushi Ariga, Hajime Katsuta and Kazuro Kawamura

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

Received August 8, 1997

SYNOPSIS

The effects of additives on the densification and color quality of TiN ceramics were studied. Some oxides (Al_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2) as additives were prechecked by sintering, and we selected TiO_2 as an addition. TiN was densified by pressureless sintering at 1550° to 1850°C in N_2 . Samples with addition of 8wt% TiO_2 sintered at 1550° , 1700° , and 1850°C showed the relative densities of 97.7, 99.8, and 99.7%, respectively. The optical reflectivity of polished samples was similar to that of gold. Vicker's hardness of some sintered bodies reached about 16GPa. Therefore, polished sintered bodies can be used for ornament.

KEY WORDS

TiN ceramics, oxide additives, TiO_2 , pressureless sintering, optical reflectivity

1 緒 言

窒化チタンは高硬度で耐食性に優れた侵入型金属間化合物で緻密な焼結体にしたり或いは母材にコーティングすることにより高強度で摩耗しにくい部材が作れるため耐摩耗性の工具等構造用部材として使用されている。また、傷つきにくく美しい黄金色を呈することから装飾品としても一部使われている。しかしながら、窒化チタンは難焼結性物質のため単独では焼結が大変難しく、例えば単体ではホットプレス装置を用いても十分に焼結体密度が上がらない¹⁾。また、焼結助剤を添加することにより緻密な焼結体が得られ²⁾、このホットプレス装置を用いる製造方法ではコストがかなりかかると共に複雑な形状の物を焼成することができないため、これらを建築用材料 (例えば外壁用タイル) 或いは様々な形状をした装飾品用部材として使用するためにはなお一層の低コスト化を計る必要性があると共に加工費ができるだけかからないニアネットシェ

イブな焼結体を作らなければその応用並びに利用は難しいと考える。そこで、本研究では適当な焼結助剤を添加することにより難焼結性である窒化チタンを比較的低コストである常圧焼結を用いて³⁾、出来るだけ低い温度で緻密に、しかも装飾品としての美しさを十分保った状態で焼きあげることを目的とした。

2 実験方法

2.1 試料の作製方法

50cc ボリ容器に TiN 原料粉末 (日本新金属製, 平均粒径: $0.8\mu\text{m}$) と種々の焼結助剤を所望の組成比で秤量し, 全量を 30 g としてこれらにジルコニアボール ($5\text{mm}\phi$ と $10\text{mm}\phi$ 各 75 g) とエタノール 20 g を加え密栓後, 小型シェーカで任意の時間粉碎・混合した。このスラリーを JIS 開き目 $75\mu\text{m}$ の試験フルイを通してからエバポレータで減圧乾燥後, JIS 開き目 0.5mm の試験フルイを通して整粒した。この混合粉末を $20\text{mm}\phi$ の

金型を用いて10MPa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(以下CIPと略す)した。この成形体を同組成の粉末で覆ってカーボンるつば中に入れて、高周波ホットプレス装置(富士電波工業製)を用いて真空排気($<10^{-4}$ Pa)して1000℃まで昇温後窒素ガスを導入し、常圧の窒素雰囲気中で任意の温度まで昇温し2h保持して焼成した。

はじめに粉碎時間及び成形圧を固定するために原料粉末のみを用いて粉碎時間を1-100h、成形圧を50-300MPaの範囲で変化させて成形体密度・比表面積(以下BETと略す)・平均粒径及び1700℃、1900℃焼成時の焼結体密度を測定して、粉碎時間20h・成形圧200MPaとした。次に、焼結助剤の効果を見るために5種類の酸化物{ CaCO_3 (神島化学製; HP-30), Y_2O_3 (日本イットリウム製; $>99.9\%$), TiO_2 (石原産業製; CR-EL), ZrO_2 (大阪セメント製; OZC-3YA), Al_2O_3 (昭和軽金属製; UA-5055)}についてそれぞれ5.0vol%ずつ添加して1700℃と1900℃で常圧焼結して焼結体密度及び研磨後の観察により助剤の選択を行った。

その結果、比較的低温で良好であった TiO_2 について添加量を0-12wt%の割合で変化させて1550℃-1850℃の温度範囲で窒素雰囲気中で2時間常圧焼結をした。得られた焼結体についてアルキメデス法により密度を測定し、粉末X線回折(以下XRDと略す)により結晶相を同定すると共に、いくつかの試料については研磨後ビッカース硬度の測定及び光音響分光法(以下PASと略す)により反射スペクトルの測定を行った。測定試料は研磨機を用いて各研磨盤; 1: #200, 2: グラインディングディスク(ダイヤモンド砥粒9 μm 使用), 3: ケメット盤-銅(ダイヤモンド砥粒3 μm 使用), 4: バフ盤(ダイヤモンド砥粒1 μm 使用)の順で表面を研磨した。ビッカース硬度は微小硬度計(島津製作所製; HMV-2000)により荷重2kgf, 負荷時間10sの条件で各試料5回測定してその平均値を求めた。

2.2 反射スペクトルの測定

反射スペクトルの測定はキセノンランプ(ウシオ電気製; XL-500)の光をモノクロメータ(Jobin Yvon製; H-201)で400-800nm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30Hz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吸収させて音圧をマイクロフォンで検出して、ロックインアンプ(NF回路設計ブロック製; 5610B)を用いて30Hzの成分のみ増幅した。測定

はすべてパソコンで制御し、5nm毎に5回測定してその平均値をとり、全反射ミラーを用いて測定した値を使って規格化を行った。また、比較のためサファイヤガラス上に蒸着したAu膜についても測定した。

3 結果と考察

Fig.1に粉碎時間に対する成形体密度(成形圧: 50MPa)とBET値を示す。粉碎時間10hでは凝集粒が解され、BET値も増加して粒子が細かくなっている事がわかる。粉碎後の粉末を走査型電子顕微鏡(以下SEMと略す)に入れてエネルギー分散型検出器により不純物である ZrO_2 の混入量をチェックした結果、粉碎メディアからの混入が少ないことも考慮して粉碎時間を20hに抑えた。この粉はSEMで見て平均粒径が約0.4 μm で、CIPの成形圧を変えた物を焼成したところ200MPa以上では焼結体密度がほぼ上がりきってしまうので、CIPの成形圧を200MPaに固定した。

Fig.1 Green density and BET value of TiN powder shaker-milled for various hours.

Fig.2に焼結助剤別の相対密度を示す(TiN の理論密度を5.41g/cm³として計算)。比較的低温の1700℃でも助剤の効果が認められた TiO_2 を焼結助剤として選択した。Fig.3に TiO_2 添加した TiN 焼結体のXRDパターンを示す。比較のため1250℃、1400℃で焼成した物も示した。1250℃では主剤の TiN に対して $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ ⁴⁾が数%見られ、 TiO_2 は原料にルチルを用いたがルチルは検出されず、試料も仮焼体のままであった。これが1400℃になると $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ の含有量が減少し、 TiN のピークに少し広がりが見られることから酸素が TiN に侵入しているようで、試料もかなり収縮して既に焼結が始まっ

ていた。1550℃では $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ の低角側の (200) と (002) ピークがほとんど見えなくなり、スプリットしていた二本の (302) と (302) 或いは三つの分かれていた (402), (204), (204) が接近してブロードに或いは一つのピークのように見えて来ている。1700℃になると $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ の低角側のピークは完全に消滅してスプリットしていたピークも鋭く1本になっていて、対称性が上がっていることから、JCPDSの粉末データファイルには記載されていないが、 $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ の高温相ではないかと思われる。1850℃では1700℃とほとんど同じで、 $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ の高温相のピークが相対的に減少している。以上のことを要約すると、酸化チタンの酸素が窒化チタンの格子に入り込むように中間相 $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$ ができて焼結が進んだと思われる。X線マイクロアナライザーにより TiO_2 を8wt%添加して1700℃で焼成した焼結体を定性分析したところ、主元素としてチタンと窒素が見つかり酸素は少量であるが検出された。なお、 TiO_2 以外の焼結助剤 (CaCO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3) を添加して焼成した焼結体の粒相はXRDで同定したところ、順に CaTiO_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 であった。

Fig.2 Relative densities of TiN added several additives fired at 1700° and 1900℃.

Fig.4に TiO_2 添加量に対するTiN焼結体の各焼結温度に於ける相対密度を示す。焼結温度が高いほど相対密度が高くなる傾向があり、 TiO_2 8wt%添加して1700℃で焼成した焼結体が最もよく焼けて相対密度99.8%を示した。焼結体の相対密度が97%以上であった試料は1700°と1850℃で焼成した TiO_2 添加量4-12wt%のすべての試料と1550℃では唯一 TiO_2 を8wt%添加した試料だけであった。これらの試料は研磨後の輝きが装飾品

Fig.3 XRD patterns of TiN-8wt% TiO_2 sintered at 1250°, 1400°, 1550°, and 1700℃.

として満足のゆくものであった。Photo.1に研磨後の焼結体のSEM写真をいくつか示す。 TiO_2 無添加で1700℃で焼成した試料は相対密度が80%とかなり低いが、Photo.1 (a)に示すように2μm位の細かいボアが無数に空いている。Photo.1に示したその他の試料は研磨後の焼結体の輝きは実用上充分であったが、 TiO_2 を8wt%添加して1550℃焼成した試料 {Photo.1 (d)に示す} は少しは粒成長しているが (a)と同様に1-3μmの

Fig.4 Relative densities of TiN-TiO₂ sintered at 1550°, 1700°, and 1850°C.

ポアが多数見られる。これに対してその他の試料はかなり粒成長してポアの径は数 μm と大きくなっているがその数は少なくなっている。TiO₂を8wt%, 12wt%添加して焼成した試料では1850°Cで焼成した試料の方が1700°Cで焼成した試料よりも若干相対密度が下がっているが、高温側の1850°Cではいくぶん焼結体からガスの飛び出しが見られ、特にTiO₂の添加量が多い方で顕著なので酸素の影響によるものと思われる。

焼結体の反射スペクトルをFig.5に示す。比較のため測定したAuはTiN焼結体よりも全般的に反射率が良く、特に500nm以上で急峻に反射率が上がり570nm以

Fig.5 Optical reflectivity of polished TiN samples.

上の黄色から赤色を良く反射している。これに対してTiN基焼結体はよく反射する試料でも金よりも反射率が劣り500nmから680nmまで徐々に反射率が増加する傾向がある。しかしながら、全体として類似した反射スペクトルを示しているため見た目には金色に見える。焼結体密度が上がっていない試料 (例えば1700°Cで焼成したTiO₂無添加或いは添加量の少ない試料) は研磨しても黄色から赤色にかけての反射率がほとんど上がらなかった。

Photo.1 Selected SEM photographs of polished TiN added TiO₂ sintered at 1550°-1850°C.

研磨後の焼結体のピッカース硬度をFig.6に示す。これらの測定値のばらつきは平均値の5%以下で、Fig.6には平均値のみプロットした。焼結体密度も上がり、研磨後十分に輝いた試料はピッカース硬度が14GPa以上で、特にTiO₂を8wt%添加した試料は1550°-1850℃で焼いたすべての試料について16GPaに達した。いずれにしても実用上十分な強度が得られた。ただし、チップングしやすいので焼結体の角を面取りする必要がある。

4 ま と め

装飾品に適した美しいTiN基焼結体を低コストで焼成するため数種の酸化物を添加して常圧焼結した。その結果、比較的低温で効果があった酸化チタンについて添加量を0-12wt%の範囲で変化させ窒素雰囲気中で常圧焼結して最適な焼成条件を検討した。

研磨後の金属光沢から見ると、1700°と1850℃で焼成したTiO₂添加量範囲4-12wt%のすべての試料について装飾品としての光沢は充分得られており、この焼結助剤TiO₂がかなりの広範囲で有効であり、しかもTiO₂を8wt%添加した物については1550℃という低い温度でも十分な輝きがあることがわかった。また、実用上の強度もピッカース硬度が16GPaに達していることから十分である。

謝 辞

本研究の発端は特開昭 63-319262 によるもので、発明者である塩井氏には研究協力をいただいたこと、

Fig.6 Vicker's hardness of selected TiN-TiO₂ fired at 1700℃.

また、日本新金属をはじめ各原料メーカーには貴重なサンプルを提供していただいたことを紙面を借りて感謝申し上げます。

文 献

- 1) 森山 実, 鎌田喜一郎, 小林義一: 日本セラミックス, 協会学術論文誌, 99 (1991) 286-291.
- 2) 森山 実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎: J. Ceram. Soc. Jpn., 101 (1993) 279-284.
- 3) 特許, 特公平 7-53605.
- 4) file of X-ray powder diffraction standards of the American Society for Testing and Materials. Inorganic Compounds: TiO_{0.34}N_{0.74}, 44-951.