研 究

反応性放電プラズマ焼結による TiB_2 - $\text{Ti}(\text{CN})$ 複合体の合成杉山 重彰^{★1}, 浅利 孝一^{★1}, 泰松 齊^{★2}^{★1} 秋田県工業技術センター, 〒010-1623 秋田市新屋町字砂奴寄 4-11.^{★2} 秋田大学工学資源学部, 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1.Synthesis of TiB_2 - $\text{Ti}(\text{CN})$ Composites by Reactive Spark Plasma SinteringShigeaki Sugiyama^{★1}, Koichi Asari^{★1} and Hitoshi Taimatsu^{★2}^{★1} Akita Prefectural Industrial Technology Center, 4-11 Sanuki, Araya, Akita 010-1623.^{★2} Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata-Gakuen-machi, Akita 010-8502.

Received December 15, 1999

SYNOPSIS

Dense TiB_2 - $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ and TiB_2 - $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites were synthesized from powder mixtures of B_4C , BN and Ti by reactive spark plasma sintering. The reaction $2x\text{B}_4\text{C} + 2(1-x)\text{BN} + 3(x+1)\text{Ti} \rightarrow (3x+1)\text{TiB}_2 + 2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ for TiB_2 - $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ and the reaction $\text{B}_4\text{C} + \text{BN} + (5/2 + 2/y)\text{Ti} \rightarrow 5/2\text{TiB}_2 + 2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ for TiB_2 - $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ proceeded during their sintering. The relative density of the TiB_2 - $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ composites increased as the nitrogen content decreased, and the composites had relative densities more than 99 % at higher x than 0.5. The Young's modulus, Vickers hardness and fracture toughness of the composites increased with increasing x . For TiB_2 - $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites, the relative density became still higher than 99.1 % at smaller y than 1, i.e., increasing nonstoichiometry. However, the Young's modulus, Vickers hardness and fracture toughness decreased with decreasing y value.

KEY WORDS

spark plasma sintering, reaction sintering, displacement reaction, titanium diboride, titanium carbo-nitride

1 緒 言

TiB_2 - TiC , TiB_2 - TiN などの TiB_2 基焼結体は、低比重、高硬度、高融点、化学的安定性に優れる、電気伝導性に優れ放電加工が可能であるなどの性質を有し、構造材料として有望視されている。これら TiB_2 基焼結体の焼結には、 TiB_2 , TiC , TiN がそれぞれ難焼結性であるため、加圧焼結が用いられる^{1,2)}。しかし、通常の加圧焼結では理論密度に近い緻密な焼結体を得ることは容易ではない。このため、種々の焼結助剤の添加効果が検討され、緻密化し、優れた機械的性質を得るための条件が調べられている³⁻⁷⁾。

最近、このような原料粉末をそのまま緻密化する方法以外に、化合物の合成と焼結を同時に行う方法である加圧自己燃焼焼結⁸⁾や反応性ホットプレス⁹⁻¹³⁾もまた研究されてきている。前者の方法では $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ のような高い反応熱を伴う合成反応が、後者の方法では $2\text{BN} + 3\text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + 2\text{TiN}$ のような固相置換反応を起こさせながら緻密化させている。固相置換反応は燃焼合成に比べて反応が緩慢で¹⁴⁾、反応を制御しやすいため、反応性ホットプレスの場合は安定した品質の焼結

体が得られやすいと考えられる。このような観点から、著者らは、ホットプレスの代わりに短時間で昇温可能な省エネルギー型の加圧焼結である放電プラズマ焼結と固相置換反応を組み合わせ、 B_4C -Ti粉末から TiB_2 - TiC ¹⁵⁾、およびBN-Ti粉末から TiB_2 - TiN 複合体¹⁶⁾を得ることを試みた。その結果、(1)比較的大きな原料粉末を使用しても、固相反応により物質移動が促進され、組織が微細化する、(2) TiN 中のN量を原料のBNとTiの配合比で制御できる、(3)非常に緻密な焼結体を短時間で安定的に得ることができることを見いだした。そこで本研究では、固相置換反応を利用する反応性放電プラズマ焼結のさらなる有効性を確認するため、 B_4C とBNとTiの3種類の粉末を原料として、 TiB_2 - $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ および TiB_2 - $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ 複合体を合成することを試みた。得られた焼結体については、生成物の分析と組織観察を行うとともに、機械的性質の評価を行った。

2 実験方法

原料粉末として B_4C 粉末(レアメタリック, 平均粒径 $1.5\mu\text{m}$,

純度 99%) と BN 粉末 (レアメタリック, 平均粒径 $6.0\mu\text{m}$, 純度 99.5%), および Ti 粉末 (レアメタリック, 平均粒径 $24.5\mu\text{m}$, 純度 99.5%) を使用した。 B_4C は不定比性を有するが, 化学分析値から推定される組成は, 分析誤差を考慮すると, $\text{C/B} = 1.0/4$ であった。これらの粉末は, Ti(CN) の C と N の比の影響について,

を想定して, また, 不定比性の影響については,

を想定して秤量し, 乳鉢で入念に混合した。この混合粉末を外径 50mm, 内径 20mm, 高さ 40mm のグラフアイト型に充填し, 断熱のためにその周囲をグラフアイトウールで囲んだ。焼結は, 圧力 50MPa, 昇温速度 $50^\circ\text{C min}^{-1}$, 焼結温度 2000°C , 保持時間 20min の条件で放電プラズマ焼結装置 (住友石炭鉱業, SPS-2080) を用いて真空中で行った。この際, 焼結温度はグラフアイト型の表面を放射温度計で測定した値とした。得られた焼結体の生成物と組織は, X 線回折装置 (理学電機, RINT-2500VHF) と EPMA (日本電子, JXA-733) を用いて調べた。焼結体の密度はアルキメデス法を用いて測定した。焼結体の機械的性質の評価は, ヤング率, ポアソン比, ビッカース硬度, 破壊靱性値の測定によって行った。ヤング率およびポアソン比は, JIS-R1607 に基づき, 高温動弾性率測定装置 (東芝タンガロイ, UMS-HL), 探触子 5MHz を用い, 超音波パルス法により縦波の音速と横波の音速を測定して求めた。硬さは, JIS-R1610 に準拠して, 9.8N, 15s の条件で測定し, 破壊靱性値は, JIS-R1607 に基づき, 9.8N, 15s の条件で IF 法により求めた。

3 実験結果および考察

3.1 反応生成物

式 (1) の x の値を 0 から 1.0 まで変化させた場合の反応生成物を X 線回折により分析した結果, x が 0 の時は TiB_2 と TiN が生成し, x が 1.0 の時は TiB_2 と TiC が生成した。その間, TiB_2 および TiN-TiC 系の固溶体が生成していた。原料粉末の混合比と反応生成物の格子定数の関係を Fig.1 に示す。 x の値が大きくなり, 反応生成物中の C 量が多くなるとともに $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ の格子定数は Vegard の法則に従い直線的に大きくなった。また, y の値が小さくなり, $\text{Ti(Co}_5\text{N}_{0.5})_y$ の不定比性が増加するとともにその格子定数はわずかに減少した。

$(3x+1)\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 焼結体のかさ密度および相対密度と x の関係を Fig.2 に示す。かさ密度は, x の値が大きくなるとともに減少した。相対密度は, x が 0 の時 ($\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiN}$) は低く, 96.4% であった。 x の値が増加して 1.0 ($2\text{TiB}_2\text{-TiC}$) に近づくとともに相対密度は増大し, x が 1.0 の時に最大値 99.5% であった。

Hojo ら¹⁷⁾ は, TiN_x の x が 1.0 より少しでも小さいと TiN_x の分解圧は低いが, 1.0 になると分解圧は急激に高くなり, TiN_x の焼結性が低下することを報告している。また, Uematsu ら¹⁸⁾ および植松ら¹⁹⁾ も同様に, x の値が増加するとともに TiN_x の焼結性が低下することを報告している。杉山ら¹⁶⁾ は $\text{TiB}_2\text{-}2/x\text{TiN}_x$ 複合体について, x の値が増加するとともに焼結性が低下することを報告している。 $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ の x の減少は, $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ の組成が定比 TiN に近づくことを意味する。したがって, x が 0 に近づくほど相対密度が低下したのは, 定比 TiN に近いほど $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ の焼結性が悪いことによる。

$5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti(Co}_5\text{N}_{0.5})_y$ 焼結体のかさ密度および相対密度と y の関係を Fig.3 に示す。かさ密度は, y の値が減少し, Ti(CN) の不定比性が増加するとともに直線的に減少し, 相対密度は増加した。 $5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti(Co}_5\text{N}_{0.5})_y$ の y が減少すると, $\text{Ti(Co}_5\text{N}_{0.5})_y$ 中の空孔濃度が増加し, C と N の拡散速度の増大を引き起こす。このことが焼結性の向上につながったものと考えられる。

Fig.1 Lattice parameter of $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ and $\text{Ti(Co}_5\text{N}_{0.5})_y$.

Fig.2 Bulk density and relative density of $(3x+1)\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ composites.

3.2 焼結体の組織

$(3x+1)\text{TiB}_2-2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 焼結体の組織を Fig.4 に示す。 x が 0 の時は相対密度が低く、所々に大きな気孔が存在していた。 x の値が増加して 1.0 に近づくとともに黒色の組織が網目状に発達し、その割合が増えた。 x が 0.5 の時の組織について更に詳しく調べた結果を Fig.5 に示す。 反射電子像 (a) では、黒色の網の目の中に小さな黒色の粒子と白色の粒子がある。 (b), (c) から明らかなように、(a) の黒色の部分には B が多く分布し、白色の部分には C が多く分布していた。 (d) では白色の濃い部分と薄い部分が混在している。 EPMA により N と Ti を分析する場合、 Ti L_1 線は発生量は少ないが、エネルギーは N K_α 線に非常に近く、両者を検出器で分離できない。 このため、N が存在しない部分でも、Ti が存在している場合、発生 X 線は少ないが、検出される。 したがって、(d) の濃い白色部分は N K_α 線と Ti L_1 線の両方が発生している部分であり、薄い白色の部分は Ti L_1 の発生部分であると判断できる。 よって、元素分布と X 線回折の結果から考えて、網の目状の黒色の粒子は TiB_2 、白色の粒子は $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ である。

$5/2\text{TiB}_2-2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ 焼結体の組織を Fig.6 に示す。 y の値が減少するとともに TiB_2 の組織がより微細になり、白色の $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ が粒成長していた。 植松ら¹⁹⁾は、 TiN_x の焼結体について、 x の値が減少するとともに粒成長することを報告している。 また、杉山ら¹⁰⁾によると、 $\text{TiB}_2-2/x\text{TiN}_x$ の焼結体について、 x の値が減少するとともに TiB_2 の組織がより微細になり、 TiN_x が粒成長する。 本研究の結果は、これらの報告結果とよく対応する。

3.3 焼結体の機械的性質

$(3x+1)\text{TiB}_2-2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 焼結体のヤング率およびポアソン比と x の関係を Fig.7 に示す。 $2\text{TiB}_2-\text{TiN}_{1.0}$ ($x=1.0$) の場合、Fig.2 に示したように相対密度が低いので、そのヤング率は気孔の存在によって低下していると考えられる。 気孔率変化から推定した気孔ゼロの時のヤング率¹⁰⁾を考慮すると、 x の減少とともにヤング率はわずかに減少する。

Fig.3 Bulk density and relative density of $5/2\text{TiB}_2-2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites.

$5/2\text{TiB}_2-2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ 焼結体のヤング率およびポアソン比と y の関係を Fig.8 に示す。 y の値が減少し、不定比性が増加するとともにヤング率は直線的に減少した。 ポアソン比はほぼ一定であった。

$(3x+1)\text{TiB}_2-2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 焼結体のビッカース硬さと x の関係を Fig.9 に示す。 ビッカース硬さは x の値が大きくなるとともに増加し、 x が 0.5 の時に最大値になり、2120 であった。 x の値が 0.5 よりも大きくなるとビッカース硬さはわずかに減少した。 菖蒲ら²⁰⁾は、 $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}-30\text{wt}\% \text{TiB}_2$ 焼結体のビッカース硬さは x の値が 0 から 0.5 まで大きくなるとともに増加することを報告しており、本研究の結果と一致する。 また、 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})-30\text{wt}\% \text{TiB}_2$ のビッカース硬さが 2050 と報告しており、本研究の結果とほぼ一致する。

Fig.4 Microstructure (backscattered electron images) of composites. (a) $\text{TiB}_2-2\text{TiN}_{1.0}$, (b) $5\text{TiB}_2-4\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ and (c) $2\text{TiB}_2-\text{TiC}_{1.0}$.

$5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ 焼結体のピッカース硬さと y の関係を Fig.10 に示す。ピッカース硬さは、 y の値が 0.9 になるまで減

Fig.5 Microstructure of a $5\text{TiB}_2\text{-}4\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ composite. (a) backscattered electron images, (b) distribution of boron, (c) distribution of carbon and (d) distribution of nitrogen.

少ししたが、それ以下ではほぼ一定であった。Miracle ら²¹⁾は、 TiN_x と同じ結晶構造である TiC_x のヌープ硬さを調べ、 x の値が増すとともに硬さが増加することを報告している。Walter と Gibas²²⁾ によると、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}_{0.94}$ の硬さは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}_{0.80}$ に比べて高い。Arnell ら²³⁾ は、 TiN_x 薄膜のヌープ硬さは x の値が増すとともに増大することを報告している。これらの結果を総合すると、 $\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ 単体の硬さは y の値が大きくなるとともに増加すると考えて良い。本研究の結果は、これらに矛盾しない。

得られた緻密な焼結体のピッカース硬さ試験により JIS に基づいて破壊靱性値を求め、混合比との関係で整理した結果を Fig.11 に示す。破壊靱性値は x が 0.5 と 1.0 の時最大になり、4.1

Fig.6 Microstructure (backscattered electron images) of $5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites. (a) $5/2\text{TiB}_2\text{-}20/9\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_{0.9}$, (b) $5/2\text{TiB}_2\text{-}5/2\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_{0.8}$ and (c) $5/2\text{TiB}_2\text{-}20/7\text{Ti(C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_{0.7}$.

MPa m^{1/2}であった。マイクロ硬度試験法による破壊靱性値の推定については、今までに多くの半経験式が提案されている。破壊靱性値の評価によく用いられる Evans and Charles の式²⁴,

Fig. 7 Young's modulus and Poisson's ratio of $(3x+1)\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ composites.

Fig. 8 Young's modulus and Poisson's ratio of $5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites.

Fig. 9 Vickers hardness of $(3x+1)\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ composites.

Evans and Davis の式²⁵, Lankford の式²⁶, 新原の式²⁷を用いると, x が 0.5 の焼結体の値はそれぞれ 3.6 MPa m^{1/2}, 4.7 MPa m^{1/2}, 5.6 MPa m^{1/2}, 4.1 MPa m^{1/2} に対応する。菅蒲ら²⁸は, $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})\text{-}30\text{wt}\%\text{TiB}_2$ 焼結体の場合, Evans and Charles の式による破壊

Fig. 10 Vickers hardness of $5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites.

Fig. 11 Fracture toughness of $(3x+1)\text{TiB}_2\text{-}2\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ composites.

Fig. 12 Fracture toughness of $5/2\text{TiB}_2\text{-}2/y\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_y$ composites.

靱性値が4.0MPa m^{1/2}と報告しており、本研究の結果より少し高い。

5/2TiB₂-2/yTi (C_{0.5}N_{0.5})_y 焼結体の破壊靱性値と y の関係を Fig.12 に示す。破壊靱性値はビッカース硬さと同様に、y の値が減少し、不定比性が増加すると減少したが、0.9 以下ではほぼ一定であった。

4 ま と め

反応性放電プラズマ焼結を用いて、B₄C と BN と Ti の粉末を原料として、固相置換反応を起こさせて緻密な TiB₂-TiC_xN_{1-x} と TiB₂-Ti(C_{0.5}N_{0.5})_y 焼結体を合成した。得られた焼結体については組織観察と機械的性質の測定を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

- (1) (3x+1)TiB₂-2TiC_xN_{1-x} 焼結体の相対密度は、x の値が増加するとともに増大した。5/2TiB₂-2/yTi (C_{0.5}N_{0.5})_y 焼結体の場合は、y の値が減少し、不定比性が増加するとともに相対密度は増大した。
- (2) (3x+1)TiB₂-2TiC_xN_{1-x} 焼結体のヤング率は、x の値が増加するとともに増大し、x が 1.0 の時に最大値 563 GPa であった。5/2TiB₂-2/yTi (C_{0.5}N_{0.5})_y 焼結体のヤング率は、y の値が減少し、不定比性が増加するとともに直線的に減少した。
- (3) (3x+1)TiB₂-2TiC_xN_{1-x} 焼結体のビッカース硬さは x が 0.5 の時 2120 の最大値を取り、破壊靱性値は x が 0.5 と 1.0 の時最大値 4.1 MPa m^{1/2} であった。5/2TiB₂-2/yTi (C_{0.5}N_{0.5})_y 焼結体のビッカース硬さと破壊靱性値は、ともに y の値が 0.9 になるまで減少し、それ以下はほぼ一定であった。

文 献

- 1) I.I.Spivak, R.A.Andrievskii, V.V.Klimenko and V.D.Lazarenko: "Creep in the Binary Systems TiB₂-TiC and ZrB₂-ZrN", Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics (English Translation), 13(1974)617-620.
- 2) 菖蒲一久, 渡辺忠彦: "TiN-TiB₂ 系のホットプレス", 粉体および粉末冶金, 32(1985)215-218.
- 3) 鳥塚史郎, 西尾浩明: "TiB₂-ZrO₂ 焼結体の作製と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 36(1989)100-104.
- 4) 渡辺忠彦: "TiB₂ 基焼結体に関する研究", 粉体および粉末冶金, 36(1989)365-370.
- 5) 松下純一, 長島秀夫, 斎藤肇: "Cr₃C₂ を添加した TiB₂ の常圧焼結と機械的性質", J. Ceram. Soc. Japan, 98(1990)355-359.
- 6) T.J.Davies and A.A.Ogwu: "Characterisation of Composite of TiC+TiB₂ Bonded with Nickel Based Binder Alloy: Mechanical and Microstructural Properties", Powder Metallurgy, 38(1995)39-44.
- 7) 西山勝廣: "ホウ化物系硬質セラミックスの焼結および摩擦摩耗に関する研究", 粉体および粉末冶金, 43(1996)464-471.
- 8) 宮本欽生, 上條栄治, 小泉光恵: "セラミックスの加圧自己燃焼焼結", 粉体および粉末冶金, 34(1987)101-106.
- 9) M.W.Barsoum and B.Houng: "Transient Plastic Phase Processing of Titanium-Boron-Carbon Composites", J. Am. Ceram. Soc., 76(1993)1445-1451.
- 10) G.Zhang, Z.Jin and X.Yue: "TiN-TiB₂ Composites Prepared by Reactive Hot Pressing and Effects of Ni Addition", J. Am. Ceram. Soc., 78(1995)2831-2833.
- 11) F.Olevsky, P.Mogilevsky, E.Y.Gutmanas and I.Gotman: "Synthesis of *In Situ* TiB₂/TiN Ceramic Matrix Composites from Dense BN-Ti and BN-Ti-Ni Powder Blends", Metall. Mater. Trans., 27A(1996)2071-2079.
- 12) D.Brodtkin, S.R.Kalidindi, M.W.Barsoum and A.Zavaliangos: "Microstructural Evolution during Transient Plastic Phase Processing of Titanium Carbide-Titanium Boride Composites", J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)1945-1952.
- 13) D.Brodtkin, A.Zavaliangos, S.R.Kalidindi and M.W.Barsoum: "Ambient- and High-Temperature Properties of Titanium Carbide-Titanium Boride Composites Fabricated by Transient Plastic Phase Processing", J. Am. Ceram. Soc., 82(1999)665-672.
- 14) 泰松斉, 渥美太郎, 岡庭匡史, 小玉耕司: "B₄C と Ti 粉体間の固相反応による TiB₂-TiC 複合体の合成", J. Ceram. Soc. Japan, 107(1999)1041-1045.
- 15) 杉山重彰, 木村光彦, 浅利孝一, 吉田徹, 渥美太郎, 泰松斉: "B₄C と Ti の反応性放電プラズマ焼結法による TiB₂-TiC 複合体の合成", 粉体および粉末冶金, 45(1998)1065-1070.
- 16) 杉山重彰, 浅利孝一, 泰松斉: "BN と Ti の反応性放電プラズマ焼結による TiB₂-TiN 複合体の合成", 粉体および粉末冶金, 46(1999)383-389.
- 17) J.Hojo, O.Iwamoto, Y.Maruyama and K.Kato: "Defect Structure, Thermal and Electrical Properties of Ti Nitride and V Nitride Powders", J. Less-Common Met, 53(1977)265-276.
- 18) K.Uematsu, N.Kieda, O.Sakurai, N.Mizutani and M.Kato: "Effect of Non-stoichiometry on the Sintering of TiN_x", Yogyo-Kyokai-Shi, 90(1982)597-603.
- 19) 植松敬三, 中村正博, 加藤善三, 内田希, 齊藤勝一: "不定比窒化チタンの熱間等方圧焼結と熱電氣的性質", 日本セラミックス協会学術論文誌, 97(1989)63-67.
- 20) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 山本秀樹: "Ti(CN)-TiB₂ 系のホットプレス", 窯業協会誌, 93(1985)252-256.
- 21) D.B.Miracle and H.A.Lipsitt: "Mechanical Properties of Fine-Grained Substoichiometric Titanium Carbide", J. Am. Ceram. Soc., 66(1983)592-597.
- 22) J.Walter and T.Gibas: "Influence of Crystallographic Stoichiometry of Titanium Nitride on Its Sinterability and Some Properties of Composites Sintered with Aluminium Oxide", Appl. Crystallogr., 1994, (1995)375-78.
- 23) R.D.Arnell, J.S.Colligon, K.F.Minnebaev and V.E.Yurasova: "The Effect of Nitrogen Content on the Structure and Mechanical

- Properties of TiN Films Produced by Magnetron Sputtering", *Vacuum*, 47(1996)425-431.
- 24) A.G.Evans and E.A.Charles: "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(1976)371-372.
- 25) A.G.Evans: "Fracture Toughness: The Role of Indentation Techniques", in 'Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials', STP678, (ed. S.W.Freiman), Philadelphia, PA, ASTM, (1979)112-135.
- 26) J.Lankford: "Indentation Microfracture in the Palmqvist Crack Regime: Implications for Fracture Toughness Evaluation by the Indentation Method", *J. Mater. Sci. Lett.*, 1(1982)493-495.
- 27) 新原皓一: "セラミックスの微小圧子圧入破壊", *セラミックス*, 20(1985)12-18.