

TiO 焼結体の物理的諸性質におよぼす MgO 添加の影響

飯 泉 清 賢* 高 橋 直 行**
吉 野 広 幸*** 久 高 克 也****

Effect of Doping of MgO on the physical Properties of Sintered TiO

Kiyokata IZUMI, Naoyuki TAKAHASHI,
Hiroyuki YOSHINO and Katsuya KUDAKA

Some physical properties of sintered TiO doped with 0, 1, 5, 10, 15 and 20 mol% MgO were measured.

All of the TiO phases obtained were identified to be NaCl type structure and solid solubility of MgO in TiO phase was assumed to be about 15%. The grain growth of TiO was suppressed by the doping of MgO and as the addition of MgO increased, the grain size decreased. Moreover, as the addition of MgO increased, the sinterability of TiO decreased and the relative density decreased. The effect of the addition of MgO on the hardness of TiO ceramics was not so significant. Only when 15 mol% MgO was doped, the microvicker's hardness was about 1350, slightly larger than that of the maximum value of TiO ceramics without any additives. The electrical resistivity of TiO ceramics increased with an increase of the addition of MgO. This is assumed to be by reasons of the suppression of grain growth and the increase of the porosity of TiO ceramics.

要 旨

MgO を 0, 1, 5, 10, 15 および 20 mol% 添加した TiO 焼結体の物理的性質を測定し次の結果を得た。生成相はすべて NaCl 型構造の TiO で、MgO は TiO 相に約 15% まで固溶した。MgO 添加により TiO 焼結体の粒成長は抑制され、添加量の増加とともに平均粒径は減少した。MgO 添加量の増加に従って焼結性は低下し、相対密度は減少した。一般に焼結体の硬さの増加に

対する MgO 添加の効果は大きくなく、15% 添加により無添加の最大値よりわずかに大きいビッカース硬度 1350 が得られた。焼結体の電気抵抗は MgO 量の増加とともに増加した。これは MgO の添加による粒成長の抑制と気孔率の増加を原因とする。

1. 緒 言

NaCl 型構造を持つ TiO は化学量論的組成において無秩序に分布する約 15% の空格子点を有し、その電子構造は 3d 電子帯が伝導帯を形成し、熔融体の場合の電気抵抗率は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の低い値を示す¹⁾。さらに TiO 焼結体は、きわめて硬く特徴的な黄金色を呈し、電氣的に金属的特質を示す

* 工業化学科助手

** 58 年度卒研生

*** 59 年度卒研生

**** 工業化学科教授

昭和 60 年 9 月 25 日受理

興味深いセラミックである。

著者等は金属チタンと酸化チタンの混合粉末を真空中で焼結した TiO 焼結体の物理的諸性質について検討し、焼結体のマイクロビッカース硬度は最大 1350, 電気抵抗は $10^{-4} \Omega \text{cm}$ を示し, TiO 相の組成 $\text{O}/\text{Ti} > 1.02$ において酸素濃度の増加に従って焼結体の電気抵抗が増加することを報告した^{2,3)}。

本研究では TiO と同型の結晶構造をもつ MgO を添加することにより TiO 焼結体の物理的諸性質, 特に硬さおよび電気抵抗におよぼす影響について検討した。

2. 実験方法

出発原料は市販の TiH_2 粉末 (平均粒径 $2.4 \mu\text{m}$), アナターゼ型 TiO_2 粉末 (平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$) および MgO 粉末 (平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$) を使用した。混合モル比 1:1 の TiH_2 粉末と TiO_2 粉末をヘキサソール中, ボールミルにより 24 時間混合した。この混合粉末を 100 MPa の圧力で成形し, 黒鉛ルツボを使用して圧力 10^{-4}Torr . 温度 1000°C で 1 時間焼成し TiO を合成した。この TiO 焼成体をボールミルでヘキサソール中, 24 時間粉砕し平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$ の TiO 粉末を得た。

TiO に対する MgO の添加量は 0, 1, 5, 10, 15 および 20 mol% とした。所定量の TiO 粉末と MgO 粉末をボールミルでヘキサソール中 24 時間混合し, 混合粉末は 100 MPa で圧縮成形した後 10^{-5}Torr の圧力で 1350, 1400, 1450 および 1500°C の各温度で 1 時間焼結した。

焼結体は X 線回折 (Ni フィルター, $\text{CuK}\alpha$) により生成相の同定および格子定数の測定, 焼結体の研磨面の顕微鏡写真から Fullman の方法⁴⁾ による平均粒径の測定, 水置換法による相対密度の測定, 微小硬度計によるマイクロビッカース硬度の測定および四探針法による電気抵抗の測定を行い, TiO 焼結体の物理的諸性質におよぼす MgO 添加の影響について検討した。

3. 実験結果および考察

3-1 格子定数

X 線回折により同定した相はすべて NaCl 型の TiO であった。図 1 に TiO 相の格子定数と MgO 添加量の関係を示す。TiO の格子定数は MgO の添加量が増加するに従って増加し, 15% 添加で飽和した*¹。これは, TiO 相には化学量論的組成において約 15% の空格子点が存在することと一致し, 固溶する MgO の Mg^{2+} および O^{2-} イオンは TiO 格子中の空格子点を占めると推定される。

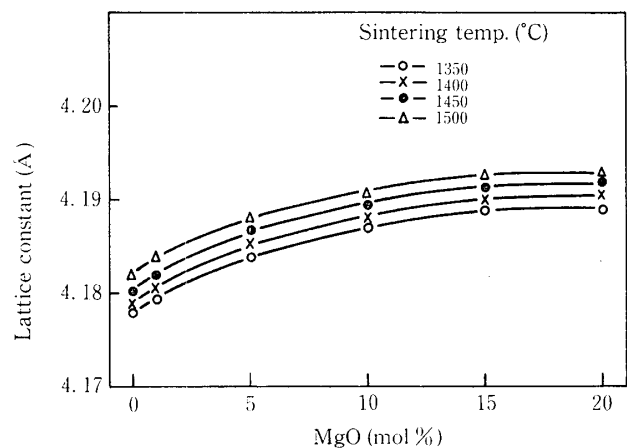


Fig. 1 Effect of the addition of MgO on the lattice constant of TiO ceramics sintered at 1350, 1400, 1450 and 1500°C .

3-2 結晶粒径

図 2 に焼結温度と TiO 焼結体の平均粒径の関係を示す。焼結温度が上昇するに従って焼結体の平均粒径は増加し, いずれの焼結温度でも MgO

*¹ MgO 無添加のとき焼結温度 1350 および 1500°C で TiO の格子定数はそれぞれ 4.178 および 4.182 であった。竹内等⁵⁾ の熔融 TiO のデータによると TiO 相の格子定数 4.178 および 4.182 は $\text{TiO}_{1.10}$ および $\text{TiO}_{1.03}$ に相当し, 焼結温度の上昇とともに酸素濃度が減少する。この場合の空格子点濃度 (Ti と O の空格子点の和) は TiO 相の組成 $\text{TiO}_{1.10}$ および $\text{TiO}_{1.03}$ に対してそれぞれ 13.5 および 14.2% となる。従って焼結温度の上昇とともに TiO 相の全空格子点濃度は増加する。

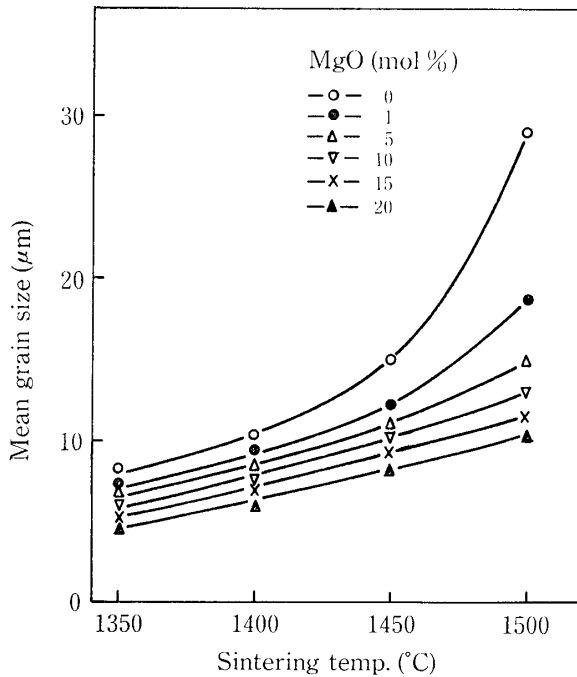


Fig. 2 Effect of sintering temperature on the mean grain size of TiO ceramics doped with 0, 1, 5, 10, 15 and 20 mol% MgO.

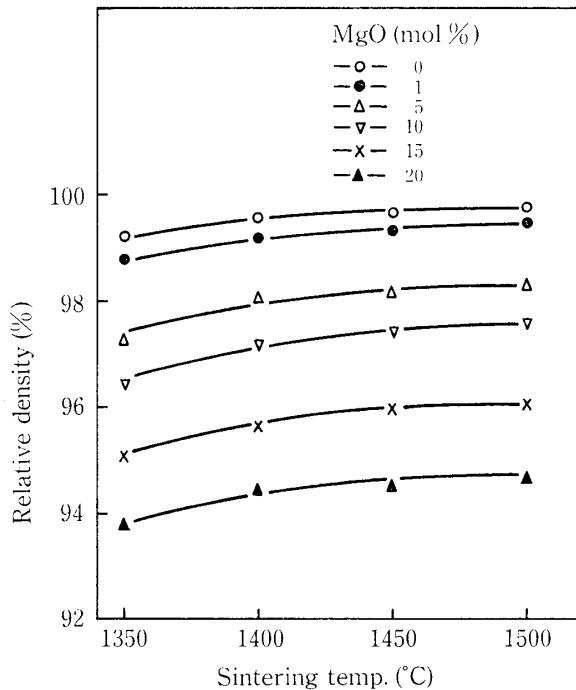


Fig. 3 Effect of sintering temperature on the relative density of TiO ceramics doped with 0, 1, 5, 10, 15 and 20 mol% MgO.

添加量が増加するに従って平均粒径は減少した。これは添加した MgO が粒成長を抑制したためと考えられる。

3-3 相対密度

図3に焼結温度と TiO 焼結体の相対密度の関係を示す。1350~1500°C の温度範囲で焼結体の相対密度はわずかに増加したが、MgO 添加量の増加により焼結は抑制され相対密度は減少した。すなわち焼結温度の上昇とともに TiO 相中への MgO の固溶は進行するが、MgO の添加は焼結性を低下させる。

3-4 硬さ

図4に焼結体の硬さと MgO 添加量の関係を示す。焼結体の硬さは、無添加のとき焼結温度の上昇とともに低下した。一般に平均粒径が細くなるに従って焼結体の硬さは増加する。従って無添加の場合、焼結温度が上昇するに従って平均粒径が増加するため焼結体の硬さが低下した。

しかし MgO 添加の場合焼結体の硬さに対する添加の効果は 1500°C 焼結の場合以外には認められなかった。無添加の場合にくらべて MgO 添加の場合 TiO の焼結性が低下したため硬さが低下

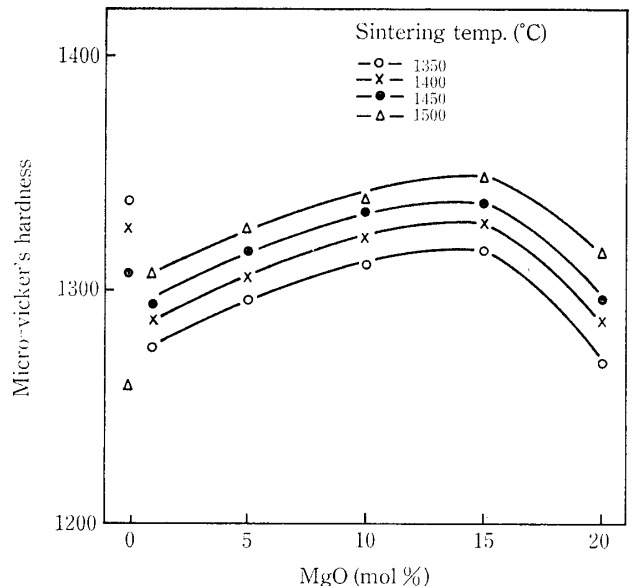


Fig. 4 Effect of the addition of MgO on the micro-vicker's hardness of TiO ceramics sintered at 1350, 1400, 1450 and 1500°C.

したと考えられる。MgO 1~20% 添加において焼結温度の上昇とともに焼結体の硬さは増加したが、これは焼結の進行とともに MgO の固溶が進んだためと考えられる。またいずれの焼結温度でも MgO 添加量が増加するに従って硬さは増加し、15% 添加で最大値を示した。これは TiO 相への MgO の固溶量の増加および MgO 添加量の増加に従って平均粒径も細くなるため、MgO 15% 以上の添加では過剰の MgO が固溶せず、焼結体の相対密度が減少するため硬さが低下したと考えられる。

3-5 電気抵抗

図5に室温(25°C)における TiO 焼結体の抵抗率と MgO 添加量の関係を示す。焼結体の抵抗率は焼結温度が上昇するに従って減少し、MgO 添加量の増加に従って増加した。図6は TiO 焼結体の全試料の抵抗率と見かけ密度の関係を示すが、一般に抵抗率は見かけ密度の増加とともに減少した。図7は TiO 焼結体の全試料の抵抗率と平均粒径の関係を示すが、一般に抵抗率は平均粒径の増加とともに減少した。

セラミックスの電気抵抗は焼結体の気孔率(見かけ密度)と結晶粒界を横切る粒界面層による

ポテンシャル散乱の効果により影響されると考えられる⁶⁾。MgO の添加により TiO 焼結体の気孔率は増加し、また MgO 量の増加に従って平均粒径が細くなり、結晶粒界面積が増加したため抵抗率は増加したと考えられる。

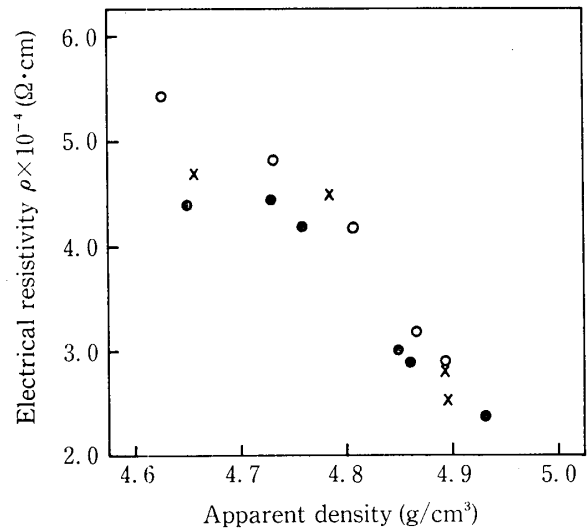


Fig. 6 Relationship between the electrical resistivity and the apparent density of TiO ceramics.

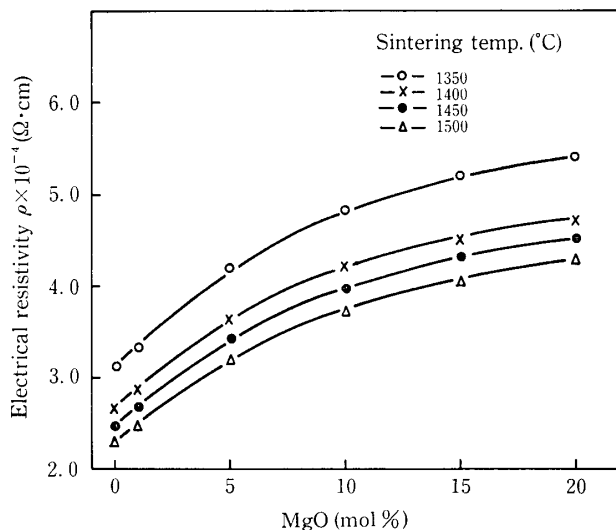


Fig. 5 Effect of the addition of MgO on the electrical resistivity of TiO ceramics sintered at 1350, 1400, 1450 and 1500°C.

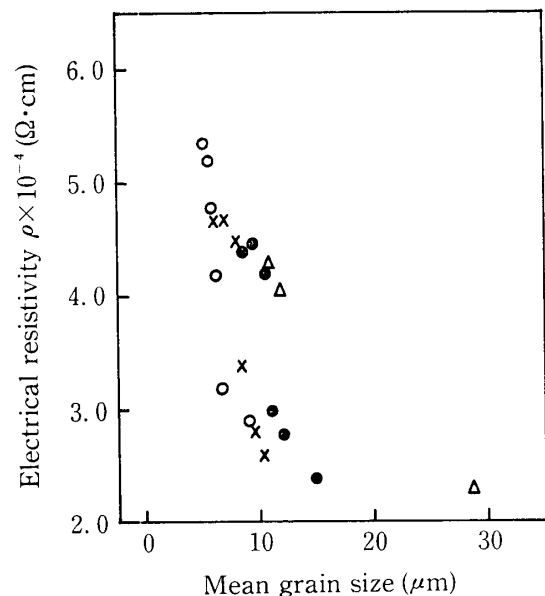


Fig. 7 Relationship between the electrical resistivity and the mean grain size of TiO ceramics.

4. 総 括

TiO 粉末に MgO 粉末を 0, 1, 5, 10, 15 および 20 mol% 添加した混合粉末の焼結により作成した TiO 焼結体の物理的諸性質を測定し次の結果を得た.

(1) 生成相のすべては NaCl 型結晶構造の TiO であり, MgO は TiO 相に約 15% まで固溶すると考えられる.

(2) MgO の添加により焼結体の粒成長は抑制され MgO 添加量の増加に従って焼結体の平均粒径は減少した.

(3) MgO の添加により TiO の焼結性は減少し MgO の増加とともに TiO 焼結体の相対密度は減少した.

(4) 一般に焼結体の硬さに対する MgO 添加の効果は大きくなかったが MgO 15% 添加, 焼

結温度 1500°C において無添加の最大値よりわずかに大きい (ビッカース硬度) 1350 が得られた.

(5) TiO の電気抵抗は MgO 量の増加に従って増加した. これは MgO 量の増加により焼結体の気孔率および結晶粒界面積が増加したためと考えられる.

文 献

- 1) 鈴木謙爾, “非化学量論的金属酸化物”, 丸善 (1975) 1.
- 2) K. Kudaka, T. Hanazawa and H. Takai, *Yogyo-Kyokai-Shi.* 86, 41 (1972).
- 3) 飯泉清賢, 久高克也, 花沢 孝, 北 均, 窯協. 88, 175 (1980).
- 4) R. L. Fullman, *J. Metal.* 5, 447 (1953).
- 5) 竹内 栄, 鈴木謙爾, 日本金属学会誌, 33, 284 (1969).
- 6) 浜川圭弘, “ニューセラミックス”, 日刊工業新聞社 (1977) 126.