論文・Paper

ZrSe₂の窒素雰囲気での焼結

田中嘉一郎・植 月 徹・山根庸史*・野崎善治**・中沢泰朗

(京都工芸繊維大学 工芸学部 無機材料工学科)
 *現在：本田技研工業(株)
 **現在：大建工業(株)

ZrSe₂の焼結について、窒素雰囲気中で、800°~1450°Cの温度範囲でホットプレス焼成と1420°~1480°Cの温度範囲で等温通常焼成を行って調べた。ホットプレスの出発原料にはZrSe₂とZrSe₃をそれぞれ単独に化学輸送法により合成して使用した。

ZrSe₃はホットプレス中、800°~1000°Cの温度範囲で分解してZrSe₂に移行した。1150°C以上のホットプレスで、ち密化の進行と圧縮強さの増加が認められた。ZrSe₃を出発原料として、1350°C、1時間、プレス圧130 kg/cm²の条件でホットプレスを行った試片は、最高の密度、理論密度の98%と最高の圧縮強さ、1850 kg/cm²を示した。ホットプレスでZrSe₃の分解を経てZrSe₂の焼結体を得る過程は活性化焼結法として応用できる。

ZrSe₂の等温通常焼成においては、時間の経過に対する試片の収縮とち密化の進行が観測された。ZrSe₂の焼結の進行はSe放出と、Se/Zr比が減少する不定比化の進行を伴っていた。

焼結の過程はSe離脱により生成する空格子を介した拡散により支配されると推察された。

(1985年7月31日受付)

Sintering of ZrSe₂ in Nitrogen Atmosphere

Kaichiro TANAKA, Toru UETSUKI, Youshi YAMANE*,
 Yoshiharu NOZAKI** and Yasuro NAKAZAWA

(Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering and Design,
 Kyoto Institute of Technology
 Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606
 * Present address : Honda Motor Co., Ltd.
 ** Present address : Daiken Trade & Industry Co., Ltd.)

Sintering of ZrSe₂ has been investigated by hot-pressing at 800°-1450°C and by isothermal, normal sintering at 1420°-1480°C in nitrogen atmosphere also. The starting materials, ZrSe₂ and ZrSe₃ were synthesized by a chemical-transport method. Decomposition and degradation of ZrSe₃ into ZrSe₂ with lower selenium content occurred during 800°-1000°C in hot-pressing. Density and compressive strength of the sintered body increased on hot-pressing above 1150°C. The compact started from ZrSe₃ reached a maximum density, 98% theoretical and a maximum compressive strength, 1850 kg/cm², under the hot-pressing conditions : 1350°C, 130 kg/cm², 1 h. Degradation of ZrSe₃ was applicable for an activated sintering in hot-pressing of ZrSe₂. Shrinkage and densification occurred also in isothermal, normal sintering of ZrSe₂. Progress in sintering of ZrSe₂ was accompanied with release of Se and with increase in non-stoichiometry in ZrSe₂ to lesser Se/Zr ratio. It was suggested that the sintering process of ZrSe₂ was governed by diffusion mechanisms.

[Received July 31, 1985]

Key-words : Sintering, ZrSe₂, ZrSe₃, Non-stoichiometry, Nitrogen atmosphere

1. 緒 言

Zr-Se 系化合物については、1950年代後半に Hahn ら¹⁾や、McTaggart ら²⁾によって結晶の育成などについて

て報告された。その後、ZrSe₃については、Krönert ら³⁾によって構造解析、Brattås ら⁴⁾によって ZrX₃ (X : カルコゲン) 型結晶構造をとる化合物の典型として報告さ

れた。ZrSe₂については、Gleizes ら⁵⁾によって非化学量論性について報告された。応用面では、ZrSe₃、ZrSe₂が鎖状及び層状の結晶構造をもつことから、インターカレーションを利用したリチウム電池など^{6),7)}に注目されている。しかし、Zr-Se 系化合物は共有結合性が高く難焼結性であると考えられるが、焼結性を含めた高温での挙動についてはほとんど報告されていない。

本研究では、Zr-Se 系化合物のうち、ZrSe₃とZrSe₂を単独に合成して、それぞれの粉末圧密体について窒素雰囲気中でホットプレスを行い、また、ZrSe₂については、一部、等温における通常焼成も行って高温における挙動や焼結性について検討した。

2. 実 験

2.1 試料の合成

試料結晶の合成はヨウ素を輸送材に用いた閉管式化学輸送法で行った。ジルコニウムは純度 99.9% のメタルシートを細く切断して使用した。セレンウムとヨウ素は純度 99.999% の化学試薬を使用した。手順は、一端を封じた内径 10 mm の石英ガラス管を用い、所定の配合比に配合した原料と、管内容積 1 cm³ あたり 5 mg のヨウ素を加えて、一端を冷却しながら 1×10^{-5} Torr まで脱気した後、約 24 cm の長さで封じ切って反応管を作製した。合成は、16°C/h で 650°C まで予備加熱をした後、温度こう配のある管状炉に移し、反応管両端の温度を高温側 950°C、低温側 800°C に保って 7 日間反応させて行った。

2.2 焼 成

合成で得られた試料は、メノウ乳鉢で粉碎して、100 メッシュの篩を通過させた後、1000 kg/cm² の圧力で、直径 6 mm、高さ 6 mm の円柱に予備成形した。

ホットプレス焼成は、試片を黒鉛の型に入れ、黒鉛の押し棒により、昇温、保持、冷却の過程を通して、130 kg/cm² の静圧を加えて、4°C/min で昇温、所定の温度で 1 時間保持した後炉内放冷を行った。炉内に導入する窒素は、180°C 及び 400°C に加熱した活性化銅と還元銅の槽を通過させて脱酸素を行った。

等温における通常焼成は、試片を外径 10 mm のアルミナ管に装てんした後、一端から窒素を導入し、所定の温度に保持した炉内にアルミナ管ごと出し入れする方法で焼成と冷却を行った。アルミナ管の装入に際しては、炉内の温度分布を利用して、600°, 800°, 1000°C の各温度で 10 分間予熱を行い、所定の温度で 6 分間の立ちあがり時間を取った。

2.3 測 定

ZrSe₃ の粉末 X 線回折ピークの指数付けは、格子定数の粗い値を用いて観測値に対して指数付けを行い、更に、格子定数を最小二乗法で精密化した。精密化の計算は、

計算機プログラム、UNICS-RLC 3 を使用して、京都大学 FACOM-230-60 で行った。

ZrSe₂ の格子定数は、内部標準物質に純度 99.99% の金属ケイ素を用いて、ZrSe₂ 面指数 (102), (003), (110), (103), (004), (211), (114) の各回折線から測定した。計算は ZrSe₃ と同じプログラムを使用した。

粉末 X 線回折による定量分析は、内部標準物質にケイ素を用いて面指数 ZrSe₃ (112), (004) と、ZrSe₂ (102), (003) と、Si (311) の回折線の積分強度比より測定した。

蛍光 X 線分析による定量分析は、合成で得た ZrSe₃ 結晶を標準物質として、相対的な定量値を求めた。測定は、ターゲットに Sn を使用して、Se 10.84 < 11.60 keV, Zr 15.32 < 16.20 keV で行った。

密度の測定は、ケロシンを浸液とする液中ひょう量法によりかさ密度を測定した。浸液のケロシンの比重は温度補正を行った。相対密度の算出は、Brattås ら⁴⁾の ZrSe₃ $d_{\text{obs.}} = 5.71$ と McTaggart ら²⁾の ZrSe₂ $d_{\text{obs.}} = 5.48$ の実測真比重を基準にして行った。不定比化進行に伴う真比重変化に対しては補正は行っていない。

圧縮強さの測定は、オートグラフのクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で行った。

3. 実験結果と考察

合成により得た結晶の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 1 に示す。ZrSe₃ は銀灰色リボン状で単斜晶系に属する結晶である。表 1 に粉末 X 線回折ピークに指数付けを行った結果を示す。格子定数は、Brattås ら⁴⁾の結果、 $a = 5.411 \text{ \AA}$, $b = 3.749 \text{ \AA}$, $c = 9.444 \text{ \AA}$, $\beta = 97.48^\circ$ と良く一致した。ZrSe₂ は六角板状、淡緑色の結晶で六方晶系 CdI₂ 型である。

図 2 は、ホットプレス焼成による結晶相の変化を粉末 X 線回折による定量分析で求めた結果である。ここで、以下、出発原料に ZrSe₃ を使用した試片を E-3、ZrSe₂ を出発原料にした試片を E-2 と称する。E-3 では、850°~1000°C の間で ZrSe₃ から ZrSe₂ へ相変化している。これは ZrSe₃ が高温で不安定であり、Se を放出して分解するが、その過程で新たに ZrSe₂ が晶出してくるものと思われる。ZrSe₃ 単独相のまま焼結するためには本実験の条件では不十分で、高温で Se 蒸気圧を高く保つ必要があると思われる。ZrSe₂ 相は本実験の条件では 1500°C 付近まで安定で、それ以上の高温では Se を放出して Zr₂Se₃ 相への移行がみられる。図 3 にホットプレス焼成を行った試片の密度の変化を示した。E-3 は 900°C 付近で相変化に伴う密度の低下がみられる。1050°C 付近から両試片ともに密度が上昇し、1350°C 以上で相対密度は最高 98% 程度に達する。圧縮強さの変化を図 4 に示した。ZrSe₂ は CdI₂ 型の層状の結晶構造

Fig. 1. SEM photographs of synthesized (a) ZrSe_3 , (b) ZrSe_2 .

Table 1. Calculated and observed spacings of synthesized ZrSe_3 .

h	k	l	d. obs.	d. calc.
0	0	1	9.368	9.361
0	0	2	4.681	4.681
0	0	3	3.125	3.120
0	1	2	2.928	2.926
1	1	2	2.483	2.485
0	0	4	2.341	2.340
1	0	4	2.050	2.050
0	1	4	1.986	1.985
0	0	5	1.872	1.872
±1	0	±5	1.846	1.843
1	2	1	1.728	1.725
1	0	5	1.702	1.700
0	1	5	1.675	1.675
0	0	6	1.561	1.560
3	0	4	1.338	1.339
2	2	3		1.339
1	3	1	1.202	1.202
0	0	8	1.170	1.170
0	1	8	1.117	1.117
2	3	1		1.117
3	2	5	1.020	1.020
0	0	10	0.936	0.936
3	0	8	0.926	0.926
0	1	10	0.908	0.908

ZrSe_3 (Cu-K α_1 fil.-Ni)
 System : Monoclinic
 $a=5.402\pm0.007$ (Å)
 $b=3.748\pm0.001$ (Å)
 $c=9.440\pm0.002$ (Å)
 $\beta=97.41\pm0.06$ (°)

Fig. 2. Change of crystal phase compositions with hot-pressing temperature for the compacts started from (a) ZrSe_3 : E-3 and (b) ZrSe_2 : E-2 (hot-pressing time : 1 h).

Fig. 3. Change of densities with hot-pressing temperature for the compacts started from ZrSe_3 : E-3 and ZrSe_2 : E-2 (hot-pressing time : 1 h).

Fig. 4. Change of compressive strength with hot-pressing temperature for the compacts started from ZrSe_3 : E-3 and ZrSe_2 : E-2 (hot-pressing time : 1 h).

を取るので絶対的な強さは大きいものではない。
 1150°C 付近から増加がみられ 1350°C で最高値を示すが、1450°C では低下がみられる。E-3 は E-2 に比べて、高温で焼成した場合、圧縮強さは大きく最高で 1850

kg/cm²を示した。圧縮強さは、微構造の変化も原因していると考えられる。図5に焼成体の破断面のSEM像を示す。E-3はX線では800°~1000°Cで、ZrSe₂に相変化しているが、外形的には1050°C付近でもりボン状のZrSe₃構造に見える。1350°Cでは明らかにこれとは

異なったZrSe₂の細かな層状の結晶で密な組織が構成されていることが分かる。一方、E-2では組織が最初から大きな板状のZrSe₂結晶で構成されているのが分かる。1350°Cでは層構造が更に発達しているように見える。このことから、ZrSe₃が分解してZrSe₂が生成

E-3 900 °C

E-2 900 °C

E-3 1050 °C

E-2 1050 °C

E-3 1350 °C

E-2 1350 °C

Fig. 5. SEM photographs of fractured surface of hotpressed compacts started from ZrSe₃: E-3 and ZrSe₂: E-2 at shown temperatures (hot-pressing time: 1 h).

する際、微細な単位から成長してくると思われる。E-3の1350°C焼成の試片が最も強い圧縮強さを持つのはこのためであろう。また1450°Cの試片は粒成長のため組織は粗大になっている。圧縮強さの低下がみられるのはこのためと考えられる。

次に、焼成の際のSeの離脱に伴う不定比化の進行をみるために、図6に蛍光X線分析によるSe/Zr比と図7にZrSe₂の格子定数の変化を示す。E-3では、ZrSe₃の分解に伴って1050°C付近までSe/Zr比の連続的な低下がみられる。E-2のSe/Zr比は1000°C付近から上で1.85程度に下がってくる。格子定数は、両試片とも1150°C付近からa軸減少c軸増加の傾向がみられる。この結果は、Gleizesら⁵⁾による報告、ZrSe₂の不定比化合物合成において、Se/Zr比減少に伴ってa軸減少、c軸増加が起こった結果と符合するものである。

以上のホットプレス焼成の結果から、1150°C以上ではち密化の進行、圧縮強さの増加より焼結が進行していると判断され、同時にZrSe₂の不定比化の進行も伴っていることが分かる。また、E-3におけるZrSe₃の分解を経てZrSe₂の焼結体を得る過程は、一種の活性化焼結と考えることができる。図8に通常焼成法による等温焼成実験の結果を示した。図8(a)は試片の直径方向の線収縮率と時間の関係を両対数軸にプロットしたもの

Fig. 6. Change of Se/Zr ratio with hot-pressing temperature for the compacts started from ZrSe₃: E-3 and ZrSe₂: E-2 by fluorescence X-ray analysis (hot-pressing time: 1 h).

Fig. 7. Change of lattice parameters of ZrSe₂ with hot-pressing temperature for the compacts started from ZrSe₃: E-3 and ZrSe₂: E-2 (hot-pressing time: 1 h).

である。試片は、急激加熱による初期膨張の影響を受けたため全収縮率は大きくはないが、収縮は時間の経過とともに進行している。直線の大体のこう配は、1/5~2/5である。図8(b)に密度の変化を示した。初期膨張の影響は受けるが、時間の経過に対するち密化の進行がみられる。図8(c)に格子定数の変化を示した。1480°C、40分付近で、 $a=3.766\text{Å}$ 、 $c=6.145\text{Å}$ を取る。この値はほぼ限界値と考えられ、Gleizesら⁵⁾の結果 $a_{\min}=3.7674$ 、 $c_{\max}=6.150\text{Å}$ 、 $n=\text{Se/Zr}=1.851$ と符合している。

以上の実験結果をまとめて次の2点から焼結の機構を考察すると、(1)焼結の過程で格子定数の変化する不定比化が進行した。(2)等温での通常焼成において、試片の時間の経過に対する収縮とち密化が進行した。

ZrSe₂はCdI₂型の結晶構造で一層おきにファンデル

Fig. 8. Changes of (a) shrinkage, (b) relative density and (c) lattice parameters with sintering time for ZrSe₂ at various temperatures under isothermal, normal (pressure-less) sintering.

ワールス力で結ばれている Se-Se 層を持つ。Se/Zr 比の低下に対する格子定数の変化, a 軸減少, c 軸増加に対して, Gleizes ら⁵⁾は特殊なモデルとして①Se 空格子の生成, ②Se 空格子位置への Zr の侵入, によるとして Se-Se 層間への Zr の侵入がないモデルを提出している。本実験の結果も同様の傾向を示し, Se の離脱により空格子が生成し, 空格子を介した Se, Zr の拡散が起こったことにより, 同モデルのような格子定数変化を起こしたと考えることができる。実験では拡散の経路は明らかではないが, Se-Se 層間の結合力は弱く, bulk 内でもこの層(層壁も含めて)を介しての拡散は容易であると仮定すると表面以外の経路の拡散, 体積拡散なども可能であると考えられる。拡散により粒子間距離が収縮するモデルとしては, Kingery ら⁸⁾の体積拡散モデルをはじめ多くの報告がある。図 8(a) の直線のこう配は Kingery ら⁸⁾の体積拡散のモデルと一致する。現段階では ZrSe_2 内の Zr 原子と Se 原子の拡散の経路や速度に関しては明らかでないので, モデル式を直接適用して解析するのは困難であると思われるが更に詳細な実験と検討が必要である。

以上の実験結果と考察より, 焼結の進行は Se 離脱により生成する空格子を介した Se 及び Zr の拡散により支配されると推察された。

4. 結 言

ZrSe_3 及び ZrSe_2 を用いて, 窒素雰囲気中 $800^\circ\sim$

1450°C でホットプレスを行った。また ZrSe_2 は, $1420^\circ\sim 1480^\circ\text{C}$ で等温における通常焼成も試みた。その結果は,

(1) ZrSe_3 は 1 気圧窒素雰囲気では, $800^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で分解して ZrSe_2 に移行する。

(2) ホットプレスで ZrSe_2 の, ち密で強固な焼結体を得る場合, (1) の過程は活性化焼結法として応用でき, 出発原料に ZrSe_3 を使用すると有利である。

(3) ZrSe_2 の焼結の進行は Se の離脱により生成する空格子を介した Se 及び Zr 原子の拡散により支配されると推察された。

文 献

- 1) H. Hahn and P. Ness, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **302**, 37-49 (1959).
- 2) F.K. McTaggart and A.D. Wadsley, *Aust. J. Chem.*, **11**, 445-86 (1959).
- 3) W. Krönert and K. Plieth, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **336**, 207-18 (1965).
- 4) L. Brattås and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3441-49 (1970).
- 5) A. Gleizes and Y. Jeannin, *J. Solid State Chem.*, **1**, 180-84 (1970).
- 6) M.S. Whittingham and F.R. Gamble Jr., *Mater. Res. Bull.*, **10**, 367-72 (1975).
- 7) Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka and H. Kamimura, *Japan. J. Appl. Phys.*, **20**, 1583-88 (1981).
- 8) W.D. Kingery and M. Berg, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1205-12 (1955).