Mg 還元テルミット法による HfN 微粉末の合成

小林秀彦・下坂建一・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

Preparation of HfN Fine Powders using Thermite Method by Reduction with Mg

Hidehiko KOBAYASHI, Kenichi SHIMOSAKA and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received May 6, 1992; Accepted July 8, 1992]

Preparation of HfN fine powders from mixtures of HfO₂ and Mg by the thermite method has been investigated by three different methods; (1) direct synthesis in a N₂ gas flow, (2) reduction of HfO₂ and subsequent nitridation of α -Hf, and (3) direct synthesis in a mixed N₂+Ar gas flow. The HfN fine powders of single phase were synthesized by the methods (2) and (3). In the former case, the powder mixture of Mg/HfO₂=6 or 7 (molar ratio) was heated at 1000°C for 1h in N₂ after heating at 800°C for 1h in Ar. In the latter case, the same powder mixture was heated at 1000°C for 1h in a N₂-Ar flow containing 75 to 90 vol% nitrogen. On the other hand, the preparation of HfN fine powders of single phase by the method (1) was very difficult, because nitridation of Mg proceeded preferentially in the reduction-nitridation process. The particle size of HfN with the composition of HfN_{0.92} prepared at 1000°C for 1h was 50-300 nm.

Key-words : HfN powder, Thermite method, HfO₂, Mg

1. 緒 言

HfN は高融点 (3387°C), 高電気伝導性 (比抵抗 32 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 及び高硬度 (1600 kg/mm²) を有する¹⁾物質であり, これらの性質から, HfN は耐熱材料, 導電材料, 硬質材料として期待されている²⁾. HfN の合成法には (a) 直接窒化法^{3)~5)}, (b) 気相合成法^{6), 7)}, (c) 自己燃焼法^{8)~10)} 及び (d) スパッタリング法, CVD 法, PVD 法^{11)~15)} が報告されている. これらの合成法の中で, 前者の二つの方法が主に粉末合成に用いられている.

著者らは, これまでに金属酸化物を金属源, N₂ ガスを窒素源として, Mg還元テルミット法を用いて 600°C, 1h の加熱で TiN¹⁶⁾ 及び ZrN^{17)~19)} 微粉末 (粒子径: 30~100 nm) を合成してきた. そこで本研究では, 出発原料に HfO₂ を用いて Mg 還元テルミット法による単一相の HfN 微粉末の合成を試み, その合成条件を調査した.

2. 実験方法

2.1 HfN 粉末の合成

出発原料には市販の HfO₂ 粉末 (高純度化学研究所, 98% HfO₂, 1.8% ZrO₂, 平均粒子径: 2 μm) 及び Mg 粉末 (高純度化学研究所, 純度: 99.9%, 粒子径: 150 μm 以下) を用いた. 原料粉末を所定モル比 (Mg/HfO₂

=2~10) となるように秤り取り, めのう乳鉢で十分に混合した. この混合粉末の 2 g を黒鉛製ボートに充填し, 石英製反応管に入れ, N₂ ガスで反応管内を十分に置換した.

HfN 粉末の合成には, 次のような 3 通りの方法を用いた. ①所定モル比に調製した混合粉末を N₂ ガス流通 (200 cm³/min) 下で 600°C~1000°C, 1h 加熱した後, 石英製反応管を水で急冷して生成物を得た. ②所定モル比に調製した混合粉末を Ar ガス流通 (200 cm³/min) 下で, 800°C, 1h 加熱し, 還元した後, N₂ ガス流通 (200 cm³/min) 下に切り替えて, 4°C/min の速度で昇温あるいは降温し, 700°C~1000°C で 1h 再加熱 (窒化処理) した後, 反応管を水で急冷して生成物を得た. ③所定モル比に調製した混合粉末を N₂+Ar 混合ガス流通 (25~100 vol% N₂, 流量 200 cm³/min) 下で, 800°C~1000°C, 1h 加熱した後, 反応管を水で急冷して生成物を得た.

得られた粉末中の副生成物を 1M HNO₃ で繰り返し酸洗処理して除去した後, 水洗, エタノール洗浄後, 遠心分離器を用いて粉末を回収した. なお, 合成した HfN 粉末は 0.5~2M HNO₃ で酸洗処理しても酸化されることはなかった.

2.2 合成した粉末の評価

HfN 相の生成率 α (HfN) は XRD を用いて, α (HfN) = $I(\text{HfN}) / (I(\text{HfN}) + I(\text{HfO}_2) + I(\text{Hf}))$ 式から算出した. なお, $I(\text{HfN})$, $I(\text{HfO}_2)$ 及び $I(\text{Hf})$ はそれぞれ立方晶 HfN の (111) と (200) 面の, 単斜晶 HfO₂ の ($\bar{1}11$) と (111) 面の回折ピーク面積の和を, そして六方晶 α -Hf の (101) 面の回折ピーク面積を表す.

また, HfN の格子定数及び結晶子径の測定には (111), (200), (220), (311) 及び (222) 面の回折線を用いた. HfN 粉末の粒子形態と粒子径の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い, 比表面積は BET 法により測定した.

3. 結果及び考察

3.1 HfO₂ の Mg による還元と Mg の N₂ ガスによる窒化

Mg 還元テルミット法による HfO₂ からの HfN 粉末の合成は (1) 式の総括反応式で表される.

この反応は HfO₂ の Mg による還元反応 ((2) 式) と (2) 式で生成した α -Hf の N₂ ガスによる窒化反応 ((3) 式) の 2

段階で進行する。また、 N_2 ガス存在下では副反応として(4)式に従った Mg の窒化反応も起こる。

そこで、まず(2)式の HfO_2 の Mg による還元を、Ar ガス流通 (200 cm³/min) 下、Mg/ HfO_2 モル比=2~5 の範囲で、600~900°C、1 h 加熱して調べた。この際の α -Hf 相の生成率 α (Hf) は、 α (Hf) = I (Hf) / (I (Hf) + I (HfO_2)) を用いて算出した。

図 1 に加熱温度と α -Hf 生成率の関係を示す。 HfO_2 の Mg による還元は600°Cでは Mg/ HfO_2 モル比に関係なくほとんど起こらず、Mg の融点 (648.8°C²⁰) 以上になると急激に進行した。 α -Hf 生成率は Mg/ HfO_2 モル比の増加及び加熱温度の上昇とともに増加した。このことから、 HfO_2 の Mg による還元 ((2)式) は Mg の融解で固液反応系となるために促進されることが分かった。一方、900°Cの加熱温度で Mg/ HfO_2 モル比=2 及び 3 の場合には α -Hf 生成率は Mg の蒸発損失のために低下した。すなわち、 HfO_2 の Mg による還元 ((2)式) を完全に進行させるには、Mg/ HfO_2 モル比及び加熱温度はそれぞれ 4 以上、800~900°Cを必要とすることが分かった。

次に、(4)式の Mg の N_2 ガスによる窒化を、 N_2 ガス流通 (200 cm³/min) 下で400~900°C、1 h 加熱して調べた。 Mg_3N_2 の生成率 α (Mg_3N_2) は、 α (Mg_3N_2) = I (Mg_3N_2) / (I (Mg_3N_2) + I (Mg)) を用いて算出した。なお、 I (Mg_3N_2) は立方晶 Mg_3N_2 の(440), (321)及び(332)面の回折ピーク面積の和を、 I (Mg) は六方晶 Mg の(101)面の回折ピーク面積を表す。

図 2 に加熱温度と Mg_3N_2 生成率の関係を示す。 Mg_3N_2 の生成は、Bickley と Gregg²¹) の結果と同様に、500°Cから開始し、加熱温度の上昇とともに急激に進行した。そして、単一相の Mg_3N_2 は600°C以上で得られることが分かった。

Dubovik ら²²) の報告によれば、(4)式に従った Mg_3N_2 の生成反応は、①700°Cまでは Mg 粒子の表面にガス不透過性の Mg_3N_2 膜を生成し、Mg の窒化を抑制する、②この膜は700°C以上で崩壊し、Mg の窒化は進行する、③900°C以上で生成した Mg_3N_2 は分解 (分解温度: 1300°C²³) し始め、 Mg_3N_2 の生成と分解が並行している、など加熱温度に影響されるために、750~800°Cの加熱温度が適切であるとしている。

このような加熱温度に対する実験結果の相違は出発原料の Mg の粒子径によるものと考えられ、本研究では150 メッシュ以下の粉末を用いたのに対して、Dubovik らは0.1~0.2 mm の粒子径のものを用いている。このために、後者の場合には単一相の Mg_3N_2 を得るのに Mg の融点以上の加熱温度を必要とすることになる。

本研究で取り扱う Mg 還元テルミット法による HfO_2 からの HfN の粉末合成では、(2)式の HfO_2 の Mg による還元反応と(4)式の Mg の N_2 ガスによる窒化反応に関する加熱温度の相違が重要な問題点となる。つまり、前者の反応は Mg の融点以上で開始して800~900°C、1 h の加熱で完全に進行する。後者の反応は600°C、1 h の加熱で完全に進行する。それゆえ、還元剤である Mg の窒化が優先的に進行してしまう可能性がある。

3.2 N_2 ガス流通下での HfN 粉末の合成

Mg 還元テルミット法による ZrN の粉末合成では、Mg/ZrO₂ モル比=5 として N_2 ガス流通下で600°C、1 h の加熱により単一相の ZrN 粉末が合成できる^{17)~19)}。そこで、HfN の粉末合成も N_2 ガス流通下で Mg/ HfO_2 モル比及び加熱条件を適切に選択すれば、ZrN の場合と同様な方法で合成できると考え、 N_2 ガス流通下での単一相の HfN 粉末の合成を試みた。

図 3 に Mg/ HfO_2 モル比=2~10 に調製した混合粉末を、 N_2 ガス流通下で600~1000°C、1 h 加熱した際の加熱温度と HfN 生成率の関係を示す。HfN の生成温度は化学量論比の Mg/ HfO_2 モル比=2 の場合には1000°Cで、Mg/

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Change in the formation rate of α -Hf with treatment temperature at the holding time of 1 h in Ar. Mg/ HfO_2 molar ratio;

○: 5, △: 4, □: 3, ▽: 2.

Fig. 2. Change in the formation rate of Mg_3N_2 as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h in N_2 .

Fig. 3. Change in the formation rate of HfN as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h in N_2 . Mg/ HfO_2 molar ratio; ○: 10, △: 7.5, □: 5, ▽: 2.

HfO₂ モル比=5~10の場合では700°C以上であった。後者の場合には HfN 生成率は加熱温度の上昇とともに増加したが、1000°Cでも単一相の HfN とはならず、わずかに HfO₂ が同定された。なお、700~1000°Cでの生成相は HfN, MgO, Mg₃N₂ 及び HfO₂ であり、Mg と α -Hf は同定されなかった。

N₂ ガス流通下では、3.1 節に既述したように Mg の N₂ ガスによる窒化が優先的に進行するために、Mg/HfO₂ モル比を大きくしても HfO₂ の Mg による還元は Mg₃N₂ の生成反応に阻害され、Mg/HfO₂ モル比=10、加熱温度 1000°C の条件でも単一相の HfN 粉末を合成できなかった。

3.3 還元・窒化を分離した方法による HfN 粉末の合成

HfO₂ の Mg による還元 (2式) と生成した α -Hf の N₂ ガスによる窒化 (3式) を分離した HfN 粉末の合成法を検討した。この方法では、前者の反応を Ar ガス流通下で行うことで、(4式)の反応に伴う還元剤の損失を防ぎ、(2式)の反応を完全に進行させた後に N₂ ガスを導入し、後者の α -Hf の N₂ ガスによる窒化を行う。この際には、HfO₂ の Mg による還元の加熱温度は反応が完全に進行し、かつ Mg の蒸発損失が比較的少ない 800°C とした。この温度では Mg と α -Hf の合金相は同定されなかった。

図 4 に HfO₂ の Mg による還元後の窒化処理温度と HfN 生成率の関係を示す。HfN 生成率に及ぼす Mg/HfO₂ モル比の影響は、700~800°C では顕著であったが、900~1000°C ではほとんど認められなかった。前者の加熱温度では (4式) の Mg₃N₂ の生成が (3式) の HfN の生成を阻害しているためである。特に、最も Mg が窒化しやすい 800°C²²⁾ では共存している Mg の窒化反応が (3式) の α -Hf の窒化反応に並行して起こるために、HfN 生成率は Mg/HfO₂ モル比を増加させると顕著に低下した。これに対して、後者の加熱温度では Mg₃N₂ の生成及び分解反応と α -Hf の窒化反応が並行して起こるため、HfN 生成率は実験範囲内で Mg/HfO₂ モル比の影響をほとんど受けなかった。

Fig. 4. Change in the formation rate of HfN as a function of nitridation temperature in the 2nd stage of separation method in N₂. Reduction condition in the 1st stage; 800°C, 1 h in Ar. Mg/HfO₂ molar ratio; ○: 8, △: 7, □: 6, ▽: 5

本節で取り扱った還元・窒化を分離した方法では、単一相の HfN 粉末は Mg/HfO₂ モル比=6 及び 7 として窒化処理温度 1000°C で合成できた。この加熱温度は α -Hf の直接窒化法^{3)~5)}による HfN の合成条件の下限値と一致していた。

3.4 N₂+Ar 混合ガス流通下での HfN 粉末の合成

3.3 節に記述した還元・窒化反応を分離した合成法の特徴は、まず HfO₂ の Mg による還元を完全に進行させ、次いで生成した α -Hf を Mg₃N₂ の分解反応の起こる加熱温度で窒化させることにより、単一相の HfN 粉末が得られるという点である。このことは、N₂ ガスを希釈することで Mg₃N₂ の生成を抑制すれば、単一相の HfN 粉末が合成できることを示唆している。そこで、N₂+Ar 混合ガス流通下での単一相の HfN 粉末の合成条件を検討した。

図 5 に Mg/HfO₂ モル比=6 とした場合の加熱温度 800°, 900° 及び 1000°C における N₂/(N₂+Ar) ガス分率と HfN 生成率の関係を示す。N₂/(N₂+Ar) ガス分率に対して HfN 生成率は 800°C では 50 vol% 以上で、900°C では 75 vol% 以上で低下した。これに対して、1000°C では N₂/(N₂+Ar) ガス分率=75~90 vol% の範囲で単一相の HfN 粉末が合成できた。図 5 に示した HfN の生成率曲線の形状から、Mg₃N₂ の生成と分解反応は各加熱温度とも並行して起こっており、N₂/(N₂+Ar) ガス分率が小さく加熱温度が高い範囲では生成した Mg₃N₂ の分解が、その逆の範囲では Mg₃N₂ の生成がそれぞれ優先的に起こることが分かった。

N₂+Ar 混合ガス流通下での HfN 粉末の合成では、Mg/HfO₂ モル比=6 及び 7 とすると、N₂/(N₂+Ar) ガス分率=75~90 vol%, 1000°C, 1 h 加熱の条件で単一相の HfN 粉末が合成できた。本方法を用いた場合でも加熱温度は還元・窒化を分離した合成法と同様に 1000°C を必要とした。

3.5 合成した HfN 粉末の特性

表 1 に単一相の HfN 粉末の格子定数、平均結晶子径、BET 比表面積、BET 平均粒子径をまとめて示す。合成した単一相の HfN の格子定数は、合成方法及び Mg/HfO₂

Fig. 5. Change in the formation rate of HfN as a function of N₂/(N₂+Ar) vol% at the holding time of 1 h. ○: 1000°C, △: 900°C, □: 800°C

Table 1. Lattice parameter, average crystallite size, specific surface area by BET method and average particle diameter for the synthesized HfN powders.

Synthesis condition	Lattice parameter (nm)	Average crystallite size (nm)	Specific surface area by BET method (m ² /g)	Average particle diameter, d _{BET} (nm)
(a) Separation method				
(1) Mg/HfO ₂ =6				
1st stage ; 800°C, 1h in Ar	0.4521	24	7.5	58
2nd stage ; 1000°C, 1h in N ₂				
(2) Mg/HfO ₂ =7				
1st stage ; 800°C, 1h in Ar	0.4520	22	6.2	70
2nd stage ; 1000°C, 1h in N ₂				
(b) Dilution method with Ar				
(1) Mg/HfO ₂ =6				
1000°C, 1h in N ₂ /(N ₂ +Ar)=90vol%	0.4521	24	9.8	44
(2) Mg/HfO ₂ =7				
1000°C, 1h in N ₂ /(N ₂ +Ar)=90vol%	0.4521	24	12	38

Fig. 6. SEM photographs of HfN powders. Starting powder mixture; Mg/HfO₂=6 (molar ratio)
 (a) Separation method. Treatment condition; 1st stage (800°C, 1h in Ar), 2nd stage (1000°C, 1h in N₂).
 (b) Dilution method with Ar. Treatment condition ; 1000°C, 1h in 90 vol% N₂.

モル比に関係なく、 $a=0.4520\sim0.4521$ nm であった。格子定数と N/Hf 原子比の関係^{3)~6)}から、合成した HfN 粉末は化学量論組成に近い HfN_{0.92} であることが分かった。また、平均結晶子径も 22~24 nm の一定値であった。

図 6 に合成した単一相の HfN 粉末の SEM 写真を示す。観察された粒子の形状はほぼ球形であり、粒子径 50~300 nm 程度の一部凝集している微粉末であった。また、表 1 の BET 値、BET 平均粒子径及び図 6 の SEM 写真から、N₂+Ar 混合ガス流通下で合成した HfN 粉末の方が還元・窒化を分離して合成した粉末よりも微細であること

が分かった。

4. 結 言

HfO₂ を出発原料とした Mg 還元テルミット法による HfN 粉末の合成を、①N₂ ガス流通下での合成法、②還元・窒化を分離した合成法、③N₂+Ar 混合ガス流通下での合成法を用いて検討したところ、次のような知見を得た。

(1) N₂ ガス流通下では、還元剤の Mg の窒化が優先的に進行するために、単一相の HfN 粉末は得られなかった。

(2) 還元・窒化を分離した場合では、Mg/HfO₂ モル比=6 及び 7 において、Ar ガス流通下、800°C, 1 h 加熱した後、N₂ ガス流通下で 1000°C, 1 h の再加熱により、単一相の HfN 粉末が合成できた。

(3) N₂+Ar 混合ガス流通下では、Mg/HfO₂ モル比=6 及び 7 において、N₂/(N₂+Ar) ガス分率=75~90 vol%, 1000°C, 1 h の加熱で単一相の HfN 粉末が合成できた。

(4) 還元・窒化を分離した合成法及び N₂+Ar 混合ガス流通下での合成法においても、Mg₃N₂ の生成は HfO₂ の Mg による還元及び生成した α -Hf の N₂ ガスによる窒化を阻害する因子となっていた。

(5) 合成した単一相の HfN 粉末は、HfN_{0.92} の組成で 50~300 nm の微粒子であった。

(1992年第30回セラミックス基礎科学討論会で発表)

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York and London (1971) pp. 1-9.
- 2) A. J. Perry, *Powder Metal. Int.*, 19, [1], 29-35 (1987).
- 3) E. Rudy and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 92, 415-41 (1961).
- 4) A. L. Giorgi, E. G. Szklarz and T. C. Wallace, *J. Br. Ceram. Soc.*, 10, 183-93 (1968).
- 5) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York and London (1971) pp. 87-90.
- 6) 矢島明政, 秋山薫代, 佐伯雄造, 日化, 1175-80 (1986).

- 7) 星野浩邦, 高野俊行, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 日本セラミックス協会昭和63年年会講演予稿集 (1988) p. 38.
- 8) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Combust. Sci. Technol.*, **10**, 195-201 (1975).
- 9) J. B. Holt and D. D. Kingman, *Mater. Sci. Res.*, **17**, 167-75 (1982).
- 10) 平尾喜代司, 宮本欽生, 小泉光恵, 材料, **36**, 12-16 (1987).
- 11) R. Nimmagadda and R. F. Bunshah, *Thin Solid Films*, **63**, 327-31 (1979).
- 12) M. Futamoto, I. Yuito and U. Kawabe, *J. Cryst. Growth*, **61**, 69-74 (1983).
- 13) B. O. Johansson, U. Helmersson, M. K. Hibbs and J-E. Sundgren, *J. Appl. Phys.*, **58**, 3104-11 (1985).
- 14) A. J. Perry, L. Schlapbach and W. D. Sproul, *Solid State Commun.*, **62**, 23-26 (1987).
- 15) A. J. Perry, M. Georgson and W. D. Sproul, *Thin Solid Films*, **157**, 255-65 (1988).
- 16) 徳永 誠, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯業協会昭和62年年会講演予稿集, 第2分冊 (1987) pp. 511-12.
- 17) T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 108-09 (1985).
- 18) 池田 勉, 森 利之, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, 窯協, **93**, 505-10 (1985).
- 19) 小林秀彦, 星野浩邦, 尾形知彦, 三田村 孝, セラミックス論文誌, **97**, 1189-94 (1989).
- 20) 日本化学会編, “化学便覧, 改訂3版, 基礎編I”, 丸善 (1984) p. 28.
- 21) R. I. Bickley and S. J. Gregg, *J. Chem. Soc. A*, 1849-54 (1966).
- 22) T. V. Dubovik, V. S. Polishchuk and G. V. Samsonov, *J. Appl. Chem. USSR*, **37**, 1812-14 (1964).
- 23) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編II”, 丸善 (1984) p. 104.