研 究

カプセルフリー N₂-HIP 処理による Al₂O₃/Mo₂N コンポジットの合成と特性評価

高岡 勝哉, 村瀬 康, 加藤 将樹, 廣田 健

同志社大学理工学部機能分子・生命化学科, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.

Synthesis of Al₂O₃/Mo₂N Composite Materials Using Capsule-free Nitrogen HIPing and their Evaluation

Katsuya Takaoka, Yasushi Murase, Masaki Kato and Ken Hirota

Department of Molecular Chemistry & Biochemistry, Faculty of Science & Engineering, Doshisha University, Kyo-Tanabe 610-0321, Japan.

Received September 18, 2009

SYNOPSIS

Synthesis of dense composite materials with the compositions of Al₂O₃/Mo₂N = 100/0 ~ 40/60 vol% has been attempted directly from Al₂O₃/Mo mixed raw powder compacts using capsule-free N₂ hot isostatic pressing (HIP). During HIPing [1500 °C/(16 ~ 20–200 MPa)/1 h], solid/gas reaction between Mo and N₂ was introduced to form Mo₂N. The most of sintered composites consisting of only Al₂O₃ and Mo₂N phases reached to a higher relative density than 98.0% with closed pores nevertheless capsule-free HIPing. Dispersion of Mo₂N particles just formed suppressed the grain growth of Al₂O₃ during sintering. Mechanical properties, such as bending strength (σ_b), Vickers hardness (H_V), fracture toughness (K_{IC}), and other properties have been evaluated as a function of their compositions. The best mechanical values of σ_b (~573 MPa), H_V (~20.3 GPa) and K_{IC} (~5.00 MPa·m^{1/2}) were attained at the composition of Al₂O₃/Mo₂N = 90/10 vol%, due to a high density (98.6%) and small grain size of Al₂O₃ matrix (G_s ~ 4.70 μ m). Further addition of Mo₂N reduced the sinterability of matrix grains, resulting in low densities of around 90% at the 40/60 vol% composition.

KEY WORDS

molybdenum nitride, aluminum oxide, composites, capsule-free hot isostatic pressing, mechanical properties

1 緒 言

一般に金属窒化物は、高融点、高硬度、優れた耐摩耗性、化学的安定性を有するので、切削工具および切削工具のコーティング材、ベアリング、半導体部品など多岐にわたる分野で使用されている。しかしながら、実際に利用されている代表的な窒化物 (AlN, BN, Si₃N₄, TiN) 以外は、合成方法、物性に関する調査・研究が充分おこなわれているとは言い難い。

Mo₂N は、インドールの水素化脱窒素反応 (HDN)¹⁻³⁾ や、チオフェンの真空ガスオイル水素化脱硫反応 (HDS)^{4,5)} の活性触媒として使用されている。その合成方法としては、H₃PMo₁₂O₄₀·26H₂O と NH₃ の間での反応⁶⁾、MoO₃ と NH₃ の反応⁷⁾、レーザー促進窒化反応⁸⁾、Li₃N もしくは NaN₃ と MoCl₅ との反応⁹⁾、オートクレーブ中にて MoCl₅ と NaN₃ を反応¹⁰⁾ させる研究が報告されている。しかしながら、金属 Mo はチッ化反応を起こしにくく、かつ、Mo₂N 単体は難焼結性であり緻密なバルク体を作製することは困難である。よって Mo₂N

バルク体の物性に関する知見、機械的特性などの評価・報告は見当たらない。そこで本研究では、代表的な窒化物 (AlN, BN, Si₃N₄, TiN) とのコンポジット化の報告例が多い、汎用性セラミックである Al₂O₃ を用いて Mo₂N との複合材料を作製し、相対的にバルク Mo₂N 単体の機械的性質を推定評価することを目的とした。

Al₂O₃ の成形体を高温で焼結する際、i) Mo 粒子をチッ化させるのに必要最少限の N₂ を Al₂O₃ 焼結体内に閉じ込めながら、ii) 緻密化を促進して系全体を閉気孔にし、成形体内部に分散させた Mo 粒子をチッ化させることにより Al₂O₃ 焼結体内の気孔生成要因として存在するガスを消費させ、iii) 次いで系外部のガス圧を上げて、カプセルフリーの HIP ではあるが Al₂O₃/Mo₂N コンポジットそれ自体をカプセル容器化して緻密化する言わば、金属窒化物の合成と同時にコンポジットを焼結するプロセスで、相対密度 ~ 95% 以上の高密度コンポジットの作製を試みた。この方法では閉気孔からなる相対密度 92

～93%以上の一次焼結体をHIP処理以前に準備せずに、カプセルフリーで成形体から直接高密度焼結をおこなうことができ、通常のN₂ガス雰囲気下では合成出来ない金属窒化物のHIPプロセスによる合成同時焼結が可能となり、HIPの新規用途開発が開ける。本論文ではAl₂O₃とMo₂Nの高密度コンポジットを作製し、その微細構造の観察および機械的、その他の特性を評価した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 焼結体の作製

出発原料としてAl₂O₃ (大明工業, TM-DAR: 平均粒径 $P_s \sim 0.1 \mu\text{m}$, 比表面積: $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 純度 $\geq 99.9\%$)とMo (日本新金属, Mo-H, $P_s \sim 1.6 \mu\text{m}$, 純度 $\geq 99.8\%$)を用いた。各種粉末を、チッ化後Moが全てMo₂Nになると仮定し、Al₂O₃/Mo₂N=100/0～40/60 vol%となるよう、Al₂O₃とMoをAl₂O₃/Mo=100/0～43.6/56.4 vol%の配合比で秤量した(Table 1)。遊星ボールミルによりZrO₂製のポットとボール(1 mm ϕ)を用いてメタノール中にて30 min湿式混合・解砕をおこなった。大気中100℃で乾燥して得られた混合粉末を整粒(開口径 $< 44 \mu\text{m}$)後、一軸金型成形(内径20 mm/10 MPa)し、ついで冷間静水圧(245 MPa)プレス処理した。相対密度は56.9% (Al₂O₃/Mo=100/0 vol%)からMoの添加量が8.76 vol% (Al₂O₃/Mo₂N=90/10 vol%相当)までは、若干低下したが、さらにMoが増加すると金属の塑性変形により単調に63.9% (Al₂O₃/Mo=43.6/56.4 vol%)まで増加し、緻密で均質な成形体を得られた。

焼結は、2段階のカプセルフリーHIP (神戸製鋼: System 5x)でおこなった。カーボンヒーターからの蒸発炭素によるMo粒子の炭化を抑制できる様に成形体($\sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$)をアルミナルツボ内に設置し、2回の減圧置換後、窒素源兼圧力媒体としてN₂を使用し、昇温速度は600℃/hとしてHIP処理を行った。各種予備実験の結果、最終的に採用したHIPパターンをFig.1に示す。昇温時にMoを一部チッ化させた後、第1段階では1500℃/16および20 MPa/1 h (Fig.1 (i)～(ii))にてアル

ミナ基焼結体を閉気孔にし、焼結体内に金属Moと反応するのに必要な量のN₂を確保することを目的とした。第2段階は同(iii)～(iv)に示す領域で、1500℃/200 MPa/1 hという条件下で主としてコンポジットを緻密化することを試みた。なお、Al₂O₃粉体のN₂中でのHIP焼結の条件は、予備実験から決定した。

2.2 焼結体の評価

焼結後試料の結晶相の同定は、粉末X線回折(XRD, リガク: RINT-2500)を用い、生成したコンポジット中のMo₂Nの大気中での安定性を、示差熱分析(DTA)および熱重量分析(TG)の測定(島津製作所: DTG-60H)により検証した。その際、高純度 α -Al₂O₃を標準物質として用い、大気中にて室温から1000℃まで昇温速度10℃/minで測定を行った。

Al₂O₃/Mo₂N=100/0～40/60 vol%相当の焼結体破面を、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日本電子: JEOL7001FD)により微細構造を観察し、平均結晶粒径をインターセプト法¹¹⁾により求め、アルキメデス法により嵩密度を測定した。機械的特性測定用試験片($\sim 3 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$)を焼結体からダイヤモンドカッターで切り出し、4側面を鏡面研磨(ダイヤモンド砥粒: $1 \sim 3 \mu\text{m}\phi$)した。機械的特性としてスパン8 mm, クロス

Fig.1 Hot isostatic pressing (HIP) pattern used for the present study.

Table 1 Compositions and densities of powder compacts fabricated under an isostatic pressing of 245 MPa.

Compositions of mixed powder compacts:	Compositions of finally sintered compacts:	Densities of powder compacts		
		Bulk density (Mg/m ³)	Theoretical density (Mg/m ³)	Relative density (%)
Al ₂ O ₃ /Mo (vol%)	Al ₂ O ₃ /Mo ₂ N (vol%)			
100/0	100/0	2.27	3.987	56.9
99.13/0.87	99/1	2.27	4.041	56.1
97.40/2.60	97/3	2.30	4.149	55.3
95.65/4.35	95/5	2.38	4.258	56.0
91.24/8.76	90/10	2.58	4.533	57.0
82.24/17.76	80/20	3.11	5.094	61.0
63.46/36.54	60/40	3.98	6.265	63.6
43.56/56.44	40/60	4.79	7.506	63.9

ヘッドスピード 0.5 mm/min で 3 点曲げ強度 (σ_b) を測定し, 荷重 19.6 N, 保持時間 15 s でビッカース硬度 (H_v) および IF 法¹²⁾ により破壊靱性値 (K_{IC}) を評価した. 試験片 ($\sim 3 \times 4 \times 8 \text{ mm}^3$) を用いて, パルスエコーオーバーラップ法¹³⁾ によりヤング率の測定を行なった. また, Xe フラッシュアナライザー (Netzsch: LFA447 Nanoflash) を用いて熱拡散率 (δ) を評価した.

3 実験結果・考察

3.1 Mo_2N の生成・分解

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo} = 91.24/8.76 \text{ vol}\%$ (Table 1: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 90/10 \text{ vol}\%$ 相当) の成形体をそのまま, 温度/窒素圧/保持時間 = $1500^\circ\text{C}/16$, または $20 \text{ MPa}/1 \text{ h}$ の条件で HIP 処理を行い, 得られた試料の XRD 分析により, Mo_2N 相の生成条件を調べた. Fig. 2 (a) に示すように N_2 圧力 $P(\text{N}_2)$ が 16 MPa では完全に Mo のチッ化反応が進んでおらず, 試料の結晶相は Al_2O_3 (JCPDS#46-1212), Mo (JCPDS#42-1120), 正方晶の $t\text{-Mo}_2\text{N}$ (JCPDS#25-1368) の 3 相が存在していたが, $P(\text{N}_2) = 20 \text{ MPa}$ では全ての Mo はチッ化して $t\text{-Mo}_2\text{N}$ 相となった (Fig. 2 (b)). なお, この $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 90/10 \text{ vol}\%$ 相当の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 成形体 ($\sim 2.987 \times 10^{-3} \text{ kg}$) では, 内部に存在する Mo が全て N_2 と過不足なく反応し, Mo_2N が生成するために必要な窒素の物質量は 0.00154 mol である. これは N_2 を理想気体と仮定した状態方程式を用いて圧力を計算すると $P(\text{N}_2) \sim 7.53 \text{ MPa}$ に相当する. 一方, Mo_2N の 1500°C での解離圧は $P(\text{N}_2) \sim 3.36 \text{ MPa}$ と推定¹⁴⁾ されるが, 本実験結果よりも低い値である. これは入手した金属 Mo 粒子表面の吸着酸素や水分等が粒子表面を遮蔽し, Mo_2N 生成のための実効的な $P(\text{N}_2)$ が高くなったと推定される. よって, Mo_2N 生成反応に必要な N_2 を解離圧以上の圧力で供給することにより, $t\text{-Mo}_2\text{N}$ 単一相が生成することが分かった. $1500^\circ\text{C}/20 \text{ MPa}/1 \text{ h}$ 処理後のコンポジット ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 90/10 \text{ vol}\%$) の相対密度は $\sim 93\%$ であり, 組織は開気孔から閉気孔に変化していた. また, 後述するが $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ の組成により生成する Mo_2N 相が変化し, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 99/1, 97/3, 60/40, 40/60 \text{ vol}\%$

組成では, 立方晶の $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (JCPDS#25-1366) 相が, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 95/5, 90/10, 80/20 \text{ vol}\%$ 組成では, 正方晶の $t\text{-Mo}_2\text{N}$ が生成していた. 比較のため Mo 粒子のみを成形し, 同条件で $\text{N}_2\text{-HIP}$ を行うと焼結体表面のみがチッ化し, 全体が均質にチッ化した Mo_2N は得られなかった.

DTA および TG より $t\text{-Mo}_2\text{N}$ の大気中での分解温度について分析をおこなった (Fig. 3). 450°C 付近で発熱ピーク (DTA) が確認され, その後ならぬ重量増加ピーク (TG) が確認された. これは $\text{Mo}_2\text{N} \rightarrow \text{MoO}_2$ への酸化反応に対応している. その後, 750°C 程度まで重量増加が認められ, それ以上の高温では急激な重量減少を示した. これは MoO_2 が昇華性の MoO_3 へと変化し, 分解酸化しているためと考えられる¹⁵⁾. Si_3N_4 , AlN , BN , TiN などの代表的な窒化物に比べ分解温度が低いのは, Mo が窒素に対して不安定であるためであると考えられる.

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N}$ の合成同時焼結

前述のように, 各種混合比率 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo} = 100/0 \sim 43.56/56.44 \text{ vol}\%$) の成形体を Fig. 1 に示す HIP 条件で処理した. 焼結体の相対密度は, 第 1 段階 (Fig. 1 (i) ~ (ii)) の $P(\text{N}_2)$ が 16 MPa の場合は, HIP 処理 ($1500^\circ\text{C}/16 \text{ MPa}/1 \text{ h} \sim 1500^\circ\text{C}/200 \text{ MPa}/1 \text{ h}$) 終了後の試料の結晶相は全て Al_2O_3 と Mo_2N であり, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 100/0 \text{ vol}\%$ 組成の試料の相対密度が $\sim 99.4\%$ に達したが, Mo_2N 量が増えると, 順次相対密度は低下し, $90/10 \text{ vol}\%$ 組成以降は $\sim 93.0 \sim 89.0\%$ となった. 一方, 第 1 段階 (Fig. 1 (i) ~ (ii)) の $P(\text{N}_2)$ が 20 MPa の場合も, 焼結体は Al_2O_3 , Mo_2N の 2 相のみからなり MoO_2 , MoO_3 などの不純物は検出されなかった. しかし, Mo_2N 相はコンポジットの組成によって変化し, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 99/1 \sim 97/3 \text{ vol}\%$ の試料, および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 60/40$ と $40/60 \text{ vol}\%$ の試料では, 低密度相 (9.474 Mg/m^3) の $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ が, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 95/5 \sim 80/20 \text{ vol}\%$ の試料では高密度相 (9.688 Mg/m^3) である $t\text{-Mo}_2\text{N}$ が生成していた (Fig. 4). 焼結体の相対密度は Table 2 に示すように, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 100/0 \sim 80/20 \text{ vol}\%$ の試料では $98.2 \sim 99.4\%$ と高密度であり, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 40/60$

Fig. 2 Crystalline phases of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo} = 91.24 : 8.76 \text{ vol}\%$ composite powder compacts after HIPing of (a) $1500^\circ\text{C}/16 \text{ MPa}/1 \text{ h}$ and (b) $1500^\circ\text{C}/20 \text{ MPa}/1 \text{ h}$.

Fig. 3 TG/DTA curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N} = 90/10 \text{ vol}\%$ composite powder prepared by HIPing of $1500^\circ\text{C}/20 \text{ MPa}/1 \text{ h}$.

Fig.4 X-ray diffraction patterns for capsule-free N₂ HIP (1500°C/20 MPa/1 h–1500°C/200 MPa/1 h) sintered Al₂O₃/Mo₂N composite materials with the compositions of (a) 100/0, (b) 97/3, (c) 90/10, (d) 60/40 vol%.

vol%組成になると、密度は90.3%まで緩やかに低下していった。これは焼結体の緻密化がもっぱら Al₂O₃ に依存し、かつ Mo₂Nが増えたために Al₂O₃ が焼結体を閉気孔にするために必要な量に達せず、焼結体がガスタイト（試料表面が緻密化し、外部からガスが試料内部に侵入できない状態：自己カプセル化）にならないため、第2段階目 (Fig.1 (iii)~(vi)) の高圧 N₂ が、緻密化に寄与しなかったことが原因と考えられる。なお、コンポジットの理論密度は Al₂O₃、γ-Mo₂N、t-Mo₂N それぞれの理論密度を 3.987 (JCPDS#46-1212), 9.474 (JCPDS#25-

1366), 9.688 Mg/m³ (JCPDS#25-1368) として算出した。中間組成の Al₂O₃/Mo₂N=95/5~80/20 vol% の試料で、高密度相の t-Mo₂N が生成し、その周辺組成で低密度相の γ-Mo₂N が生成した理由は、中間組成では Mo 量も多くなることもあり、HIP 処理時に Al₂O₃ から Mo 粒子が受ける内圧が高くなるが、その周辺組成では、Mo 量が少ないことと後述する焼結性の低下による内圧の減少等に関与すると思われる。第1段階の HIP の P(N₂) が 16 MPa では焼結体が緻密化されなかった理由は、焼結体内部に金属 Mo 粒子がチツ化せずに残存し、これが Al₂O₃ 粒子間で生じる酸素や金属 Al の相互拡散を阻害して Al₂O₃ の焼結性を低下させたと考えられる。また、第1段階の P(N₂) を 20 から 200 MPa にすると、HIP 焼結後に得られたコンポジットの密度は~92%に留った。これは気孔内に残留する P(N₂) が高く、第2段階の同一圧力の N₂ ガスでは緻密化できなかったと推定された。

3.3 Al₂O₃/Mo₂N の微細構造

カプセルフリーHIP (1500°C/20 MPa/1 h–1500°C/200 MPa/1 h) の条件で作製した、Al₂O₃/Mo₂N コンポジットの破面の SEM 写真を、Fig.5 (a)~(f) に示す。(a) は二次電子像 (Secondary Electron Image: SEI) であり、均質な Al₂O₃ 粒子が観察される。Fig.5 (b)~(f) の反射電子像 (Back-Scattered Electron Image: BEI) では、平均質量が大きい Mo₂N 粒子の方が相対的に白く見え、マトリックスの Al₂O₃ から識別され、Al₂O₃ 粒子境界の Mo₂N 粒子の分散の様子が確認できる。平均結晶粒径 G₃ は Mo₂N の比率が増加するにつれて、Al₂O₃ では 4.91 → 3.81 μm^φ と粒成長が抑制され、Mo₂N は 1.83 → 2.93 μm^φ と若干粒成長してい

Table 2 Properties of Al₂O₃/Mo₂N composite materials fabricated by capsule-free N₂ HIPing at 1500°C/20 MPa/1 h followed by 1500°C/200 MPa/1 h heating.

Compositions	Bulk	Theoretical	Relative	Grain	size	Poisson's					
Al ₂ O ₃ /Mo ₂ N	density	density	density	Al ₂ O ₃	Mo ₂ N	ratio	Thermal		diffusivity	δ (cm ² /s)	
(vol%)	(Mg/m ³)	(Mg/m ³)	(Mg/m ³)	(μ m)	(μ m)	ν	25°C	50°C	100°C	200°C	300°C
100/0	3.96	3.987	99.4	4.91	—	0.24	0.11	0.090	0.070	0.048	0.037
99/1*	3.97	4.042*	98.3	4.87	1.83	0.24					
97/3*	4.08	4.152*	98.3	4.82	1.83	0.24					
95/5 ⁺	4.21	4.272 ⁺	98.5	4.78	1.88	0.24	0.10	0.086	0.067	0.047	0.036
90/10 ⁺	4.49	4.557 ⁺	98.6	4.70	1.88	0.25	0.096	0.082	0.065	0.046	0.037
80/20 ⁺	5.03	5.127 ⁺	98.2	4.55	2.01	0.23					
60/40*	5.96	6.182*	96.3	4.18	2.83	0.24					
40/60*	6.57	7.279*	90.3	3.81	2.93	0.24					

* Crystalline phase of Mo₂N in the composite was cubic γ-Mo₂N (JCPDS# 25-1366) with the theoretical density of 9.474 Mg/m³.

+ Crystalline phase of Mo₂N in the composite was tetragonal δ-Mo₂N (JCPDS#25-1368) with the theoretical density of 9.688 Mg/m³.

Fig.5 SEM photographs for fracture surfaces of HIP (1500 °C/20 MPa/1 h – 1500 °C/200 MPa/1 h) sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N}$ composites with the compositions of (a) 100/0, (b) 95/5, (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 60/40, and (f) 40/60 vol%.

ることが確認された (Table 2). $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N}=60/40$ vol% 以降の試料で Al_2O_3 と Mo_2N の粒径が共に大きく変化しているのは、焼結体の開気孔が存在し、焼結体中に貫入する N_2 のガス圧が高くなっていることが要因と考えられる。

3.4 諸特性

上記HIP処理した試料について3点曲げ強度 (σ_b), ビッカース硬度 (H_v), および破壊靱性値 (K_{IC}) を測定評価した。結果を Fig.6 (a)~(c) に示す。微細構造を反映し、 σ_b , H_v , K_{IC} 全てにおいて、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N}=90/10$ vol% 組成の試料 (高密度: ~98.6%, 微細結晶粒子: $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 4.70 \mu\text{m}$, $\text{Mo}_2\text{N} \sim 1.88 \mu\text{m}$) が最高値、 $\sigma_b = 573 \text{ MPa}$, $H_v = 20.3 \text{ GPa}$, $K_{IC} = 5.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示し、 Al_2O_3 のモノリシック材 ($\sigma_b = 457 \text{ MPa}$, $H_v = 19.2 \text{ GPa}$, $K_{IC} = 4.43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)¹⁶⁾ より高い値が得られた。

Table 2 に示すように、微細構造の均質性を評価する指標である Poisson 比は 0.24 と略一定であり、 Mo_2N 粒子の分散が均質であることを支持している。なお、従来の Al_2O_3 セラミックスの Poisson 比の報告例¹⁵⁾ は 0.26 である。室温から 300 °C まで、非線形回帰計算を用いて評価した熱拡散率 (δ) は、セラミックスに典型的な絶対温度 T の逆数 ($1/T$) に比例する温度依存性を示し、 Mo_2N の添加量の増加とともに室温付近では δ が小さくなる傾向を示したが ($\delta = 0.11 \rightarrow 0.096 \text{ cm}^2/\text{s}$), 300 °C 近傍では、熱拡散率は組成に依存せず略一定値 (~0.037 cm^2/s) となった (Table 2)。

コンポジットのヤング率 (E) は、Fig.7 に示すように Mo_2N の含有率 v ($0 \leq v \leq 1$) に略直線的に比例し、 $E = -230v + 403$ という一次関数で近似された。なお、白丸は実測値、黒丸は相対密度で除した校正値である。この式と Voigt model ($E_u = V_2 E_2 + (1 - V_2) E_1$) から Al_2O_3 セラミックスの E は ~403 GPa と算出

Fig.6 Mechanical properties of HIP sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{N}$ composite materials with the various compositions; (a) bending strength (σ_b), (b) Vickers hardness (H_v), and (c) fracture toughness (K_{IC}).

され、 Mo_2N の E は ~200 GPa と推定された。 Al_2O_3 の E の報告値¹⁵⁾ は ~380 GPa であり、良い一致をみている。

Fig.7 Young's modulus (E) of HIP sintered Al₂O₃/Mo₂N composite materials with the various compositions; white circle indicates the observed values and black circle indicates the corrected values with respect to their relative densities.

4 ま と め

多孔質の成形体を、N₂圧力を制御した2段階のカプセルフリーHIP処理し、窒素に対して安定な金属Moを高圧下でチッ化させる合成同時焼結により、相対密度98%以上の高密度Al₂O₃/Mo₂Nコンポジットを作製した。Mo₂NをAl₂O₃の粒界に均一分散させたAl₂O₃/Mo₂N=90/10 vol%組成の試料は、3点曲げ強度 σ_b : 573 MPa、ビッカース硬度 H_v : 20.3 GPaおよび破壊靱性値 K_{IC} : 5.00 MPa $\cdot$ m^{1/2}、ヤング率: 394 GPaとAl₂O₃のモノリシック材に比べ高い値を示した。

本研究の結果から、汎用性セラミックスであるAl₂O₃とチッ化物を生成しにくい金属Moの混合物から高圧N₂を活用することで、直接緻密なAl₂O₃セラミックス/Mo₂N金属チッ化物コンポジットを低コストで作製できることがわかった。同様の方法で現在、Al₂O₃/TiN系コンポジットが合成同時焼結可能であることが確認されており、今後様々なセラミック/金属チッ化物系のコンポジットの作製が可能と思われる。また、これらのコンポジットでは容易にマトリックス中に窒化物粒子を分散させることができるため、優れた特性をもつ材料の開発が可能となるとと思われる。

文 献

- 1) S. Li, J.S. Lee, T. Hyeon, and K.S. Suslick: "Catalytic Hydrodenitrogenation of Indole over Molybdenum Nitride and Carbides with Different Structures", *Appl. Catal., A*, **184**(1999) 1-9.
- 2) U.S. Ozkan, L.P. Zhang, and P.A. Clark: "Performance and Postreaction Characterization of γ -Mo₂N Catalysts in

Simultaneous Hydrosulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions", *J. Catal.*, **172**(1997)294-306.

- 3) S. Li and J.S. Lee: "Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: II. Hydrodenitrogenation of Indole", *J. Catal.*, **173**(1998)134-144.
- 4) J. Trawczynski: "Effect of Synthesis conditions on the Molybdenum nitride catalytic activity", *Catal. Today*, **65**(2001) 343-348.
- 5) S. Li and J.S. Lee: "Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: III. Hydrodesulfurization of Benzothiophene", *J. Catal.*, **178**(1998)119-136.
- 6) S. Li and J.S. Lee: "Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacids: 1. Preparation and Characterization", *J. Catal.*, **162**(1996)76-97.
- 7) Z.B. Wei, P. Grange, and B. Delmon: "XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo₂N", *Appl. Surf. Sci.*, **135**(1998)107-114.
- 8) J.D. Wu, C.Z. Wu, Z.M. Song, and F.M. Li: "Preparation of molybdenum nitrides by laser-promoted nitridation reaction", *Thin Solid Films*, **311**(1997)62-66.
- 9) X.P. Hao, M.Y. Yu, D.L. Cui, X.G. Xu, Q.L. Wang, and M.H. Jiang: "The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals", *J. Cryst. Growth*, **241**(2002)124-128.
- 10) P. Cai, Z. Yang, C. Wang, Y. Gu, and Y. Qian: "A Simple Approach of Synthesize Mo₂N Nanocrystals", *Chem. Lett.*, **34**(2005)1360-1361.
- 11) M.I. Mendelson: "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1969)443-446.
- 12) K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman: "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**(1982)13-16.
- 13) S.P. Dodd, M. Cankurtaran, and B. James: "Ultrasonic determination of the elastic and nonlinear acoustic properties of transition-metal carbide ceramics: TiC and TaC", *J. Mer. Sci.*, **38**(2003)1107-1115.
- 14) For example: "Hand book of high-melting temperature compounds -thermodynamic properties-", Nisso-tsusinsha, Wakayama, (1972)p53.
- 15) N. Solak, M. Urgen, S. Aydin, and A.F. Cakir: "Oxidation behavior of molybdenum nitride coating", *Surf Coat Technol.*, **174/175**(2003)713-719.
- 16) W.J. Lackey, D.P. Stinton, G.A. Schaffhauserr, and L.L. Fehrenbacher: "Ceramic Coatings for Advanced Heat Engines -A Review and Projection", *Adv. Ceram. Mat.*, **2**(1) (1987)24-30.