研 究

常圧焼結による窒化バナジウム基焼成物の作製とその性質

有賀 敦, 勝田 一

防衛大学校材料物性工学教室, 〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20.

Pressureless Sintering of Vanadium Nitride Ceramics and their Properties

Atsushi Aruga and Hajime Katsuta

Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239-8686.

Received October 2, 2000

SYNOPSIS

The effects of additives on the densification of vanadium nitride (VN) ceramics were prechecked by sintering. So we selected Y_2O_3 as a sintering aid among several oxides (Al_2O_3 , $CaCO_3$, MgO , SiO_2 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 , etc.). VN ceramics were prepared by pressureless sintering at 1800 to 2200°C for 2 h in N_2 atmosphere. A sample added 5 vol% Y_2O_3 sintered at 2000°C gave the relative density (d_r) of 96.2% and its Vicker's hardness reached 16.2 GPa. As its specific resistance is $1.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ at room temperature, it is possible to cut this by using of an arc cutting machine. The optical reflectivity of polished samples is light beige with metallic luster. It is concluded that polished samples ($d_r > 95\%$) can be used for ornament.

KEY WORDS

vanadium nitride, pressureless sintering, Vicker's hardness, optical reflectivity, specific resistance

1 緒 言

窒化バナジウム(VN)は高硬度で耐食性に優れた侵入型金属間化合物で極低温で超伝導性を示すことが知られている¹⁾. 実際には特殊鋼中に添加されて強化剤として用いられているが²⁾, バルクの状態では実用例が見当たらず, その焼結例もあまり見当たらない. けれども, 高強度で摩耗しにくく導電性があることから耐摩耗性の電極材料として, 或いは端正な金属光沢を呈し傷つきにくく耐食性があることから装飾品として利用が可能であると考えられる. そこで, まず窒化バナジウム焼成物を作成し, その機械的性質や電気的性質及び光学的性質を調べ実用的な応用例を探って見た. VNはTiNと同様に難焼結性物質で単独で緻密化するためにはホットプレスや熱間等方圧プレスのような比較的製造コストがかかる方法を採用しなければ焼結体密度が上がらず, 焼結助剤の添加も必要となることが予想された. また, TiN, TiC等と比べて原料価格が高く(黄金色を呈するTiNよりも硬度が高く³⁾色調も異なる), これらを建築用材料(例えば外壁用タイル)或いは種々の形状をした装飾品用部材として使用するためにはなお一層のコストダウンを計らなければ利用されるとは思われない. 以上の

ことを考慮して, 本研究では適当な焼結助剤を添加することにより難焼結性である窒化バナジウムを比較的低コストである常圧焼結法を用い, 出来るだけ低い温度で緻密化し, しかも装飾品としての美しさを充分保持した状態で焼き上げることを目的とした.

2 実験方法

2.1 試料の作製方法

日本新金属製VN原料粉末{平均粒径: $6.94 \mu m$, 成分元素量(mol%); N: 90.94, C: 4.95, O: 4.00, Fe: 0.12 (以上, メーカーの分析証明書による)}と各種酸化物を任意の組成比で秤量(全量を30g)して50ccポリ容器に入れ, これらにジルコニアボール($5 mm \phi$ と $10 mm \phi$ 各75g)とエタノール10gを加え密封後, 小型シェーカで任意の時間粉碎・混合した. このスラリーをJIS開き目 $75 \mu m$ の試験フルイを通してからエバポレータで減圧乾燥後, JIS開き目 $0.5 mm$ の試験フルイを通して整粒した. この混合粉末を $20 mm \phi$ の金型を用いて10MPaで一次成形後, ゴム型に減圧封入して所望の圧力で冷間静水圧加圧(以下CIPと略す)した. この成形体を同組成の粉末で覆う状態でカーボ

ンるつぼ中に入れて、高周波ホットプレス装置(富士電波工業製; FVPHP-10)を用いて真空排気($<10^{-4}$ Pa)して1000°Cまで昇温後窒素ガスを導入し、常圧の窒素雰囲気中で任意の温度まで昇温し2h保持してから放冷した。

はじめに粉碎時間及び成形圧を決めるために原料粉末のみを用いて粉碎時間を1~100h、成形圧を50~300MPaの範囲で変化させて成形体密度・比表面積(以下BETと略す)及び1700, 1900°C焼成時の焼結体密度を測定した。その結果、粉碎時間を15h、成形圧を150MPaとした。比表面積の測定はベータソープ自動表面積計(日機装製; MODEL4200)を用いてBET一点法により行った。次に、焼結助剤の効果を見るために11種類の酸化物(Al_2O_3 (昭和軽金属製; UA-5055), CaCO_3 (神島化学製; 軽質炭酸カルシウムEC), MgO (神島化学製; スターマグHP-30), MnO (高純度化学研究所製; $>99.9\%$), Nb_2O_5 (三井金属工業製; $>99.8\%$), NiO (高純度化学研究所製; $>99.97\%$), SiO_2 (関東化学製; 試薬特級), TiO_2 (石原産業製; CR-EL), WO_3 (和光純薬製; 試薬特級), Y_2O_3 (日本イットリウム製; $>99.99\%$), ZrO_2 (住友大阪セメント製; OZC-3YA)}それぞれについて理論密度に換算して5.0vol%ずつ添加した後、1700, 1900°Cで常圧焼結して焼結体密度及び研磨後の観察により助剤を選択した。その結果、比較的良好であった Y_2O_3 について添加量を0~25vol%の割合で変化させて1800~2200°Cの温度範囲で窒素雰囲気中で2時間常圧焼結した。

2.2 測定方法

得られた焼結体についてアルキメデス法(JIS C2141に準拠)により密度を測定し、粉末X線回折(以下XRDと略す)により結晶相を同定した。測定は40kV, 100mAで $\text{CuK}\alpha$ 線を生じさせ、グラファイトのモノクロメータで回折線を単色化させた。VNの格子定数 a は外標準として焼結シリコン多結晶を用いて自動セッティング後、(111), (200), (220), (311), (222)の回折線から算出した。蛍光X線分析装置(以下XRFと略す。リガク電機製; ガイガーフレックスSX)により Y_2O_3 の定量分析を行った。いくつかの試料については研磨後ピッカース硬度の測定及び反射スペクトルの測定をした。測定試料は研磨機

を用いて各研磨盤; 1: #200, 2: グラインディングディスク(ダイヤモンド砥粒 $9\mu\text{m}$ 使用), 3: ケメット盤—銅(ダイヤモンド砥粒 $3\mu\text{m}$ 使用), 4: バフ盤(ダイヤモンド砥粒 $1\mu\text{m}$ 使用)の順で表面を研磨された。ピッカース硬度は微小硬度計(島津製作所製; HNV-2000)により荷重2kgf, 負荷時間10sの条件で各試料5回測定してその平均値を求めた。反射スペクトルは分光光度計(日立製作所製; U-4000型)を用いて可視光400~800nmの範囲で測定された。組織観察は研磨面を電界効果型電子顕微鏡(以下FE-SEMと略す。日立製作所製; S-4500)を用いて二次電子像と反射電子像(以下BSE像と記す)を比較した。さらに幾つかの試料について直方体(約4mm×5mm×15mm)に切断; 研磨後、熱電能測定装置(真空理工製; ZEM-1)を用いて比抵抗(四端子法)及び熱起電力を測定した。測定は真空ガス置換を時間をかけて2回行い、Heガス雰囲気(ゲージ圧: -0.05 MPa)中で室温から2K/minの速度で950Kまで昇温している間に交互に切り替えて行われた。

3 結果と考察

3.1 試料調整

Fig.1にVN原料粉末単独で粉碎された時間に対する成形体密度(成形圧: 50MPa)及びBET値を示す。粉碎時間10hでほぼ凝集粒が解され(原料は平均粒径約 $7\mu\text{m}$ と焼結するためには少し粗いが、粉碎による成形体密度の増加は微増なので原料粉末の凝集は少ない⁴⁾), 粉碎によりBET値も増加して粒子は微細化された。Fig.1より成形体密度が高く粉碎メディアからの混入量の少ない15hが粉碎時間として妥当であると判断し、以降の実験操作に用いた(ZrO_2 の混入は走査型電子顕微鏡(以下SEMと記す。日立製作所製; S-2100形)付属のエネルギー分散型検出器(堀場製作所製; 3700-2000S)で調べ、粉碎時間32hでZrが検出された)。Fig.2に成形圧の違いに対する焼結体密度(1700, 1900°Cで焼成)を示す。CIPの成形圧100MPa以上では焼結体密度がほぼ飽和するので、CIPの成形圧を150MPaとした。原料のVNはXRDより格子定数を求めると $a=4.142(2)\text{\AA}$ と文献値 $a_0=4.13916^{(5)}$ に一致したが、上述の操作で

Fig.1 Green density and BET value of VN powder shaker-milled for various hours.

Fig.2 Molding pressure dependence of relative densities on VN ceramics fired at 1700 and 1900°C.

1700, 1900°Cで焼成すると焼成物の格子定数 a は順に4.090(1), 4.115(2)Åと減少した。これは試料作製中にVNのNサイトに酸素の固溶及び原子空孔が生じたことが考えられる(一例としてVN_{0.52}O_{0.26}では $a/2=4.067$ ÅとVNに比べてかなり小さな値である)。

3.2 助剤の選定

Fig.3に添加物別に焼成物の相対密度(VNの理論密度を6.13 Mgm⁻³として計算)を示す。NiO添加以外は焼結温度が高い1900°Cの方が相対密度が高く、相対密度は高い方から順にNiO, WO₃, Y₂O₃, Al₂O₃, MgO (NiOのみ1700°C焼成物で他は1900°C焼成物)添加となり、この辺りまではVN単独の焼成物より相対密度が高いことから焼結助剤としての効果があるように見えた。けれども、NiOとWO₃を添加した焼成物はXRDの結果(後述)から実際の相対密度はもう少し低い値であると判断して焼結助剤の選択から外し、次に相対密度が95.8%と高く研磨後の金属光沢の度合いや色調も良好であったY₂O₃を焼結助剤として選択した。

Fig.4(a)に5vol%NiO添加1700°C焼成したVN焼成物(相対密度97.2%)のXRDパターンを示す。VNの主ピークに加えてNi²⁺(ピークが低角側にずれている。或いはNi₃V⁸⁾らしい副ピークとからなる。これはNiOが高温で還元されて金属(或いはVNと反応して合金)に変化したようだ。ここでNiの密度⁷⁾は8.907Mgm⁻³(或いはNi₃Vの密度⁸⁾は8.330Mgm⁻³)とNiOの密度⁹⁾6.806Mgm⁻³に比べて高いので実際の相対密度は上記の値よりも低くなると推測される。さらに主ピークも助剤無添加で1700°C焼成したVN焼成物($a=4.090(1)$ Å)に比べて低角側にシフト($a=4.113(1)$ Å)し半値幅も広いことから、NiO($a_0=4.1769$ Å⁹⁾)がVN($a_0=4.13916$ Å⁵⁾)に固溶していることが示唆される。これが1900°CになるとXRDパターンは主ピークが鋭くなり副ピークがほとんど消滅し(格子定数は $a=4.099(1)$ Åと小さくなる)、相対密度も低下し、SEMでもかなりの空孔が

観察された。これは1700°Cで固溶していたNiO或いは析出したNi(或いはNi₃V)が1900°Cの高温で気散したことによると

Fig.4 XRD patterns of VN ceramics added some oxides. (a) VN + 5.0vol%NiO (1700°C) (b) VN + 5.0vol%WO₃ (1900°C) (c) VN + 5.0vol%Y₂O₃ (1700°C) (d) VN + 5.0vol%MnO (1700°C).

Fig.3 Relative density on VN ceramic added each additive fired at 1700 and 1900°C.

思われる。次に、Fig.4(b)に5vol%WO₃添加1900°C焼成したVN焼成物のXRDパターンを示す。WO₃添加の場合も見かけ上の相対密度は96.2%と高いが、NiO添加の場合と同様に金属のWのピークが見られることからWO₃も高温で還元されてW(計算密度 $d_x=19.265\text{Mgm}^{-3}$)¹⁰⁾に変化し、実際の空孔率は高いと思われる。WはNiより高融点金属のため1700°Cよりもむしろ1900°Cの方がWのピークが強く出て、見かけ上の相対密度も上昇した。

これに対して、Al₂O₃、MgO、Y₂O₃、ZrO₂等は1700、1900°C焼成時共に添加した原料の結晶相が残っていて順に α -Al₂O₃(corundum)、MgO(periclase)、正方晶系のY₂O₃、正方晶系のZrO₂であった。代表例としてFig.4(c)に5vol%Y₂O₃添加1700°C焼成したVN焼成物のXRDパターンを示す。このほかの添加物(CaCO₃、MnO、Nb₂O₅、SiO₂、TiO₂)は焼結助剤としての効果がほとんど無い或いは逆に焼結を阻害するものもあった。CaCO₃は1900°Cでは結晶相のCaO(lime)が顕著だが1700°Cではまだ結晶相がはっきりとせず微細なCaOの状態と思われる。MnO添加では、上述のNiO添加と類似して、1700°C焼成時ではVNのピーク:(200), (220), (311), (222)の肩から高角側にMnV¹¹⁾らしきピークが見られ(Fig.4(d)に示す)、1900°CではMnVのピークは消滅してVNのピークだけになる。Nb₂O₅添加では1700°CのときVNのピークだけで、1900°C焼成時にはVNの(220)と(311)のピークの高角側に弱いピークが現れるが同定できなかった。SiO₂とTiO₂は共にVNのピーク以外は観測されない。

3.3 イットリア添加

Fig.5にY₂O₃添加量に対するVN焼成物の各焼成温度に於ける相対密度を示す。Fig.5よりこの温度範囲では焼成温度が高いほど相対密度が高くなる傾向がある。VN単独で見ると相対密度の最大値は2200°Cのときで94.8%となるが、研磨後の光沢の目安とした相対密度95%以上までは上らない。最も良く焼けたのは5vol%Y₂O₃添加2200°C焼成した焼成物で相対密度96.7%を示した。けれども、2100、2200°Cの高温では割れが

Fig.5 Relative densities of VN-Y₂O₃ sintered at the range of 1800 to 2200°C.

入った試料もあり、後述のビッカース硬度の測定からも焼成温度としては2000°Cが適当と思われる。焼結体の相対密度が95%以上の試料は1900°Cでは添加量5~15vol%, 2000°Cでは2.5~15vol%, 2100°Cでは0.5~15vol%と温度上昇と共にY₂O₃の添加量が少なくても充分焼結体密度が上がる。これらの試料は研磨後の輝きが充分で装飾品として満足のゆくものであった。蛍光X線によりVN焼成体中のY₂O₃量を定量分析したところ、25vol%Y₂O₃添加1800、1900°C焼成した試料を除き、ほぼ仕込み量のY₂O₃が焼成物中に残留していた。

Fig.6に研磨後の2000°C焼成物のいくつかの試料についてFE-SEMによるBSE像を示す。Fig.6(a)よりY₂O₃無添加の試料(相対密度93.8%とかなり低い)には数 μm 位のポアがかなりある。これがFig.6(b)に示すように5vol%Y₂O₃添加ではポア(黒い部分)が2 μm 位と小さくなりその数も減少して緻密化(相対密度96.2%)して、VN(グレーの部分)中にサブ μm から数 μm のY₂O₃(白い部分)が点在している。さらに添加量の多い15vol%Y₂O₃添加した試料(Fig.6(c)に示す)ではY₂O₃がVNの粒界を充分埋めてポアがほとんど無く、Y₂O₃の粒界同志が繋がりはじめ、25vol%Y₂O₃添加(Fig.6(d)に示す)ではY₂O₃の粒界が大きくなり粒界同志がかなり繋がっている。

Figs.7, 8に研磨後のVN焼成物のビッカース硬度を示す。これらの測定値のばらつきは平均値の5%以下で、Figs.7, 8には平均値のみプロットした。Fig.7にはY₂O₃の添加量0.0, 5.0vol%の試料について焼成温度の違いに対するビッカース硬度の変化を示した。焼成温度が1800°Cから2000°Cまでは硬度が上がるが、その後硬度が低下する。5vol%Y₂O₃添加した試料では焼成温度1900°Cでもビッカース硬度が15.6GPaあり、実用上充分な硬度がある。Fig.7より焼成温度としては2000°Cが最適と思われる。Fig.8に2000°Cで焼成した試料についてY₂O₃の添加量に対するビッカース硬度の変化を示す。焼結体密度と同様、Y₂O₃添加量5vol%のとき最大で最大値16.2GPaを示した。但し、Y₂O₃添加量2.5~8vol%までは良いが、焼結体密度の変化とは異なり、Y₂O₃添加量15vol%で既に14.8GPaとY₂O₃の影響でビッカース硬度が減少した。焼結体の相対密度が95%以上の試料は研磨後実用上充分輝いたが、ビッカース硬度も概ね14GPa以上あるので実用上充分な強度が得られる。但し、多少チッピングし易いので焼成物の角を面取りする必要がある。

Fig.9に研磨後のVN焼成物の反射スペクトルのいくつかを示す。比較のために前回作製した3.1mol%TiO₂添加TiN焼結体(窒素雰囲気中で1700°Cで常圧焼結)の反射スペクトル¹²⁾も共に載せた。VN焼成物は可視光領域全般に於いてTiN焼成物よりも反射率が良く、TiNが500~700nmの間に反射率が0.2から0.5に増加するのに対して、VNは500nmで既に反射率が0.4を超える試料(Y₂O₃添加量2.5, 5.0vol%の2000°C焼成物)もあり、570nm以上の黄色から赤色を良く反射している。反射スペクトルから全体としては金属光沢のある明るい灰黄色(ページユ色)を呈している。Y₂O₃が無色であるためY₂O₃の添加量が増加しても焼成物の色調にはあまり影響はないが、

2000°C焼成物でも Y_2O_3 を 25 vol% 添加した試料が一番良かった 5 vol% Y_2O_3 添加した試料に比べて反射率が可視光全般において 0.1 以上低下した。焼結体密度が低い試料 (例えば Y_2O_3 添

加量 0.0, 5.0 vol% の 1800°C 焼成物) は研磨しても (黄色から赤色にかけて少しは反射率が上がるが) 可視光全般に反射率は低く輝きが出ない。

(a) VN + 0.0 vol% Y_2O_3

(b) VN + 5.0 vol% Y_2O_3

(c) VN + 15 vol% Y_2O_3

(d) VN + 25 vol% Y_2O_3

Fig.6 Selected BSE images of polished VN- Y_2O_3 ceramics fired at 2000°C.

Fig.7 Fired temperature dependence of Vicker's hardness on VN based ceramics.

Fig.8 Vicker's hardness of VN- Y_2O_3 ceramics fired at 2000°C.

Fig.9 Optical reflectivity of polished VN- Y_2O_3 ceramics compared with TiN-4wt% TiO_2 sintered body.

比抵抗と熱起電力は2000°C焼成物のうち Y_2O_3 を0, 2.5, 8.0, 15vol%添加した4試料について測定した。比抵抗はいずれの試料も同じ傾向を示し、温度の上昇と共に若干比抵抗が上がるいわゆる金属的伝導を示し、負の熱起電力を示すことから電子伝導体であった。実際の比抵抗値は室温付近で $(1.2 \sim 1.4) \cdot 10^{-4} \Omega cm$, 950 K付近で $(1.4 \sim 1.7) \cdot 10^{-4} \Omega cm$ の範囲で、前述のBSE観察の結果から Y_2O_3 は添加量が増えてもVN焼成物中に島状に分布しているため半導体的性質の Y_2O_3 の影響をほとんど受けず(15vol% Y_2O_3 添加の場合だけほんのわずかなだけ比抵抗を上げた), VNの文献値¹³⁾ $200 \mu\Omega cm$ (室温)に比べると若干低い値を示した。これは前述のXRDの結果より格子定数が小さい、即ちバナジウム原子間距離が短い分だけ比抵抗が低いようだ。いずれにせよ比抵抗が $10^{-3} \Omega cm$ 以下と放電加工可能な値なので効率の良い加工が期待される。熱起電力は室温から950 Kの範囲で概ね $-(29 \sim 35) \mu V/K$ の範囲であった。

4 ま と め

窒化バナジウム基焼成物が装飾品に適するかどうか調べるために各種酸化物(Al_2O_3 , $CaCO_3$, MgO , SiO_2 , TiO_2 , WO_3 , Y_2O_3 等)を5vol%ずつ添加して比較的コストである常圧焼結を試みた。この中で一番効果が認められた Y_2O_3 について添加量を0~25vol%で変化させて焼成温度1800~2200°Cの間で窒素雰囲気中で2時間常圧で焼成した。その結果、VNに Y_2O_3 を5vol%添加して2000°Cで常圧焼結した焼成物が一番良好で、相対密度が96.2%あり、ビッカース硬度も16.2 GPaと実用上十分な硬度があった。室温に於ける比抵抗も $1.2 \times 10^{-4} \Omega cm$ と低く、放電加工が可能な領域であった。また、焼成物の色調は Y_2O_3 の添加量にあまり関係なく、金属光沢のある明るい灰黄色(ページ色)を呈した。可視光領域の反射率から見て相対密度が

95%以上の焼成物であれば研磨により金属光沢のある明るい灰黄色に輝き、これらは装飾品として利用が可能であることが判った。

謝 辞

日本新金属をはじめ各原料メーカーには貴重なサンプルを提供していただいたことを紙面を借りて感謝申し上げます。

文 献

- 1) 伊原英雄: "非酸化物系超電導体", セラミックス, 22(1987)559-567.
- 2) 太田定雄: フェライト系耐熱鋼, 地人書館, (1998)118.
- 3) 松永義夫: 物性化学, 裳華房, (1981)198.
- 4) 足立吟也, 柴山恭一, 南努共編: 先端材料の新技术, 化学同人, (1987)52.
- 5) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; VN: #35-768.
- 6) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; $VN_{0.52}O_{0.26}$: #37-1178.
- 7) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; Ni: #4-850.
- 8) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; Ni_3V : #13-523.
- 9) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; NiO : #4-835.
- 10) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; W: #4-806.
- 11) Powder data file of JCPDS-ICDD, Inorg. Compd.; MnV : #19-797.
- 12) 有賀敦, 勝田一, 川村和郎: "TiN基焼結体の色調に及ぼす添加物の効果", 粉体および粉末冶金, 44(1997)1095-1099.
- 13) R.C.Weast ed.: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, (1976)D-55.