陰イオン置換型 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ と $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 焼結体の作成[†]

山 田 修* 島 田 昌 彦** 小 泉 光 恵***

Fabrication of Anion-Substituted $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ and $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ Ceramics

by

Osamu YAMADA

(College of General Education, Osaka Industrial University, Daito)

Masahiko SHIMADA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

and Mitsue KOIZUMI

(Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki)

An attempt was made to fabricate $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ and $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$) ceramics without additives in order to obtain highly pure and dense polycrystalline anion-substituted materials by high pressure reaction hot-pressing.

Compositional and temperature dependences of Vickers microhardness, fracture toughness and thermal conductivity of ZrN - ZrC and TaN - TaC systems were examined. The compositional dependence of lattice constant of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ obeyed Vegard's law. The full solid solution of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ could not be synthesized, but a partial solid solution system with the composition range of $0.3 \leq x \leq 1.0$ was prepared. The microhardness of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ decreased with increasing nitrogen content, but the microhardness of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ increased with nitrogen content. The fracture toughness of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ decreased linearly from 4.6 to 3.3 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ with increasing mole fraction x . Little change in K_{Ic} of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ was observed at the range of $0.3 \leq x \leq 1.0$ and the value of K_{Ic} was 4.5 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$. The thermal conductivity of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ at room temperature decreased continuously with increasing x . But the thermal conductivity of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ decreased rapidly with increasing carbon content and reached the minimum value at $\text{TaN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$, and then increased with increasing amount of carbon.

(Received Dec. 20, 1983)

キー・ワード：高圧焼結，陰イオン置換型固溶体，高温硬度，破壊じん性，熱伝導度

1 緒 言

近年，炭化物，窒化物，ホウ化物等によって代表される非酸化物系セラミック材料は，一般に酸化物系材料に較べて高融点で高い硬度をもち，高温強度にもすぐれているため，エンジニアリングセラミックス材料としての応用が期待されている。これらの非酸化物系セラミックスの熱的，機械的特性や化学安定性は，金属元素と炭素や窒素等の非金属元素の結合様式に強く依存している。すなわち，共有結合性の強い非酸化物系セラミックスは結合エネルギーが大きく，かつ結合方向に異方性があることから，破壊や物質移動に対する抵抗が大きく，その結果機械的性質としてより良い特

性を備えている。それにもかかわらず非酸化物系セラミックス材料の開発利用が遅れている原因としては，共有結合性が強いために構成元素の自己拡散係数が小さくなり，無添加あるいは添加助剤物質の固相拡散のみで，高密度焼結体が得られないためである。一般には，ち密な非酸化物系セラミックスを作成するためには酸化物系助剤を添加しているが，ち密化に重要な役割をする助剤は粒界に析出し，高温強度を低下させる原因となっている。エンジニアリングセラミックスに要求される特性のほとんどが，物質の化学結合性に依存すると考えられるので，無添加で非酸化物系固溶体を作成し，その化学結合を変えたセラミックスを作ることができれば，すぐれた機械的，熱的性質をもつ新しいセラミック材料を見出すことが期待される。

いままで非酸化物系固溶体として TiCN 系¹⁾， MoBC 系²⁾ および AlN-SiC 系³⁾ についてはすでに報告してきた。

[†] 原稿受理 昭和58年12月20日

* 正 会 員 大阪産業大学教養部 大東市中垣内

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 正 会 員 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘

本研究では、以上の観点より陰イオン置換型非酸化物系固溶体として $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系と $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系を取りあげ、高圧下での固相反応による焼結体作成を試みた。それぞれの試料について高温硬度、破壊じん性値および熱伝導度を測定し、端成分試料の結果と比較検討を行った。

2 実験方法

2.1 出発物質

実験に用いた原料 ZrN 、 ZrC および TaN 、 TaC の特性を Table I に示す。それぞれの原料を所定のモル比にひょう量し、乳鉢中で湿式混合した後、真空乾燥器中で有機溶媒を取り除き、出発物質とした。

Table I. Characteristics of starting powders used in the present study.

Compound	ZrN	ZrC	TaN	TaC
Structure	F. C. C.	F. C. C.	6H	F. C. C.
Young's modulus (GN/m^2)	496	390	587	510
Source		H. C. Starck		
Purity (wt%)	91.7	97.1	96.0	98.6
Particle size (μm)	9	3-5	2-6	2-3

2.2 高圧焼結法

高圧焼結には、固体圧縮法と熱間静水圧圧縮法 (HIP) を用いた。まず固体圧縮法による高圧焼結には正六面体式高圧発生装置 (CUBIC) を用いた。粉末の室温での予備成形には金型を用い、 1000 kg/cm^2 の圧力で $5\phi \times 4^4 \text{ mm}$ の成形体を作成して、BN 製のキャプセルに詰めた後、Fig. 1 (a) に示す高圧セルに組み込んだ。加熱、加圧処理条件は 1800°C - 3 GPa - 120 min である。降温速度は 10°C/min であった。

HIP による焼結実験では、圧粉体の成形から BN 製キャプセルに詰めるまでの操作は前述した固体圧縮法の場合と同様に行い、その後 BN 製キャプセルに入れた試料をモリブデン (0.05 mm) のシートで包み、パイレックスチューブに挿入した後に真空封入した。焼結条件は 1700°C - 100 MPa - 120 min で行った。HIP 用に用いた高圧セルを Fig. 1 (b) に示す。

2.3 密度測定および結晶相同定

得られた焼結体については表面を B_4C #600 で研磨した後、アルキメデス法によりかさ密度を測定した。十分に密化していない試料のかさ密度を測定する場合には、表面にニトロセルロースラッカーを塗布して開気孔をふさいだ。

また、線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により、生成物の結晶相同定を行った。格子定数の測定には Si 焼結体を外部標準として用いた。

2.4 高温微小ビッカース硬度測定

(a) High pressure hot - pressing (HPHP) using cubic type press.

(b) Hot isostatic pressing (HIP)

Fig. 1. High pressure cell assembly.

微小ビッカース硬度測定のために試料表面は鏡面研磨する必要があり、 B_4C 粉末 (#600) およびダイヤモンドペースト ($2 \mu\text{m}$)、アルミナリキッド ($0.2 \mu\text{m}$) を順次用いた。硬度測定には日本光学社製 QM 型高温微小ビッカース硬度計を用いた。この装置は試料室を 10^{-3} Pa 以下に減圧するため、試料およびダイヤモンド圧子の高温での酸化を防止できる。圧子に加える荷重は 200 g とし、室温から 1200°C までの温度範囲で測定を行った。

2.5 破壊じん性値 (K_{Ic}) 測定

高圧焼結法で得られる試料は、直径 $4 \sim 6 \phi \text{ mm}$ と小さいため、破壊じん性値の測定には圧子打ち込み法を採用した。本実験ではビッカース硬度計を用いてクラックを伴う圧子荷重 (500 g 以上) をかけて、その圧痕の対角線長さ ($2a$) と各頂点から発生するクラック長 ($2c$) を光学顕微鏡 ($\times 400$) で読み取ることににより、 K_{Ic} を求めた。

2.6 熱伝導度測定

測定装置は真空理工社製 TC-3000 H 型を使用し、レーザーフラッシュ法により熱拡散率と比熱を測定し、その結果から熱伝導度を求めた。試料の両面は平行に鏡面仕上げし、厚さは約 1 mm 以下に統一した。測定に際しては、試料の前面にカーボン塗布し、試料裏面には熱起電力検出用の熱電対を銀ペーストで付着させた。この後、試料をアルミナ保護管内にセットして真空中に引き、電気炉で 700°C まで昇温して、試料前面のグラファイトの焼付けを行った。試料に与えられた熱エネルギーの算出には、標準物質としてサファイヤを

用いて検定を行った。

3 結果および考察

3・1 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ と $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 固溶体の格子定数

$\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では、端成分である ZrN 粉末と ZrC 粉末を所定モル比に充分混合した後、固相反応と焼結を同時に行ったのであるが、生成物の X 線回折像はすべて NaCl 型で指数づけすることができた。したがって ZrN-ZrC 系は連続固溶体を形成することが判明した。Si 焼結体を外部標準として用い、X 線回折より算出した格子定数と X 線理論密度の組成依存性を Fig. 2 に示す。格子定数は ZrN から ZrC まで直線的に変化し、固溶体に関するベガード則に従っている。ZrN の格子定数は $4.579 \text{ \AA}$ ^(7,8)、ZrC の格子定数は $4.691 \text{ \AA}$ で、それぞれ報告されている化学量論組成の格子定数とよく一致した。さらに固溶体形成時も格子定数の直線からのずれがないので、化学量論組成をもった $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体が合成できたと考えられる。また、X 線理論密度も組成に従い直線的に変化している。

高圧反応焼結法で作成した $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ の格子定数と X 線理論密度の組成依存性を Fig. 3 に示す。端成分の焼結体である TaN と TaC は X 線回折像より、

Fig. 2. Compositional dependence of lattice constant and X-ray density of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

Fig. 3. Compositional dependence of lattice constant and X-ray density of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1.0$).

それぞれ六方晶と立方晶ですべて指数づけができ、また報告されている化学量論組成の格子定数ともそれぞれよく一致している。組成が $0.3 \leq x \leq 1.0$ の範囲では、X 線回折結果より NaCl 型の単一固溶体が形成されており、窒素量がなくなる程、連続的に格子定数は減少している。しかしながら組成が $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲において、 1700°C の焼結条件下では、それぞれ六方晶系 TaN と立方晶系 $\text{TaN}_{0.7}\text{C}_{0.3}$ を端成分とする二相混合となった。この領域ではそれぞれの格子定数に変化は見られない。一方、格子定数から算出した理論密度は $x=0.3$ の組成で最大値 $\rho=15.31 \text{ g/cm}^3$ を取り、それぞれの端成分に向って減少していることがわかった。

3・2 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ および $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 焼結体の密度

$\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ および $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 焼結体の相対密度の組成依存性をそれぞれ Fig. 4 (a), (b) に示す。 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では HPHP および HIP のどちらの場合も、相対密度は端成分を結んだ直線よりも増加しており、焼結特性が固溶体において改善できたと考えられる。ZrC 焼結体の相対密度は、HPHP と HIP によってもほぼ同値で 94.5% であった。ZrN 焼結体の相対密度は HPHP で作成した試料の方が HIP で作成した試料よりも大きかった。

一方、 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の結果とは逆に、端成分の相対密度が比較的高く、特に HIP では $x=0.3$ の組成において最小値 88.5% となった。HIP に比べて HPHP を用いた場合、相対密度はより低くなっているが、現在のところこの理由は未だわかって

Fig. 4. The relation between relative density and composition x of (a) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ and (b) $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$.

いない。

3・3 高温微小ビッカース硬度

組成 $x=0, 0.5, 1.0$ の焼結体のビッカース硬度の温度依存性を室温から 1200°C まで測定した結果を Fig. 5 に示す。室温では炭化物系の ZrC の硬度が大きく 2700 kg/mm^2 であり、窒化物系 ZrN が最も低く 1100 kg/mm^2 であった。 $x=0.5$ の固溶体は 400°C 程度までその中間値を取り、室温における硬度は 2100 kg/mm^2 であった。 ZrC 焼結体は約 800°C から急激な硬度の低下が起り、 1200°C では 600 kg/mm^2 の値となった。 ZrN 焼結体も同様の傾向を示した。Table I に示したように、それぞれに含まれる不純物による影響と考えられる。 $\text{ZrN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 焼結体の温度依存性は、端成分焼結体が生じたような硬度の急激な低下はおこらず、徐々に減少した。一般に粒子の塑性変形は融点の $1/2$ 以上の温度域で起るとされており、本実験の温度域では粒内の塑性変形量は非常に少ないと考えられる。このことより $\text{ZrN}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ 焼結体の硬度低下では粒界すべりが支配的であると考えられる。

Fig. 6 に $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系焼結体の硬度の温度依存性を示す。 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系焼結体の結果とは逆に、窒化物系の TaN 焼結体の硬度が最も大きく、室温で 3100 kg/mm^2 の値となった。炭化物系の TaC 焼結体は最も低く 1300 kg/mm^2 であり、 $x=0.5$ および $x=0.3$ の固溶体の硬度はその中間値をとった。 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系焼

Fig. 5. Temperature dependence of Vickers microhardness of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$.

Fig. 6. Temperature dependence of Vickers microhardness of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$.

Fig. 7. Compositional dependence of Vickers microhardness of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ at room temperature.

Fig. 8. Compositional dependence of Vickers microhardness of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ at room temperature.

結体では 800°C 以上の温度域で硬度の急激な低下が見られた。このことは高温において粒界軟化層の存在を示唆しているものと思われる。

$\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系焼結体の室温ビッカース硬度の組成依存性を Fig. 7 に示す。HIP を用いた場合、 x の増加と共に連続的に硬度は増加しているが、HHPH を用いた場合は $x=0.5$ で最大値を取っている。これに反して、Fig. 8 に示されるように $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系焼結体の室温ビッカース硬度の組成依存性は x の増加と共に $0.3 \leq x \leq 1.0$ の範囲では、直線的に減少している。 TaN 焼結体の硬度が他の報告¹¹⁾より高くなっているのは、SEM 観察の結果からみて、微構造として針状晶が発達し複雑にからみ合うためと考えられる。また、二相混合域と単一相固溶体域では硬度の組成依存性に変化がみられた。

Fig. 4 (b)の結果と併せて考えると、固溶体では端成分にくらべて相対密度が減少しているにもかかわらず、室温における硬度は端成分の硬度の中間値をとっている。今後 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体での焼結特性の改善を行うことができれば、 $x=0.3$ の組成域付近において端成分の機械的特性を上回る固溶体作成が可能であると思われる。

3・4 破壊じん性値 (K_{Ic})

Fig. 9. Compositional dependence of fracture toughness of $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ at room temperature.

Fig. 10. Compositional dependence of fracture toughness of $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ at room temperature.

Fig. 9 に $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の室温での破壊じん性値の組成依存性を示す。ZrN 焼結体および ZrC 焼結体の破壊じん性値は、それぞれ $4.6 \text{ MN/m}^{3/2}$ および $3.3 \text{ MN/m}^{3/2}$ であり、固溶体においては炭素量の増加と共に直線的に減少している。以上の結果より、硬度は低い破壊じん性値が大きい ZrN 焼結体と、硬度は高い破壊じん性値が小さい ZrC 焼結体の間で合成できる固溶体は硬度、破壊じん性値とも中間値を取り、それぞれの端成分にない特性を補っており、実用に際して必要な条件で最適の固溶体を選択することができることがわかった。

$\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の室温での破壊じん性値の組成依存性を Fig. 10 に示す。 $0 \leq x \leq 0.3$ の二相混合域では、端成分の TaN 焼結体の $5 \text{ MN/m}^{3/2}$ と同じ破壊じん性値を取り、 $0.3 \leq x \leq 1.0$ の範囲で合成できる単一相固溶体域では、端成分の TaC 焼結体の $4.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ とほぼ同じ破壊じん性値を取った。硬度の組成変化と同じく、 $x=0.3$ を境界にして破壊じん性値の組成依存性は異なる挙動を示している。

以上のことから、 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体では硬度、破壊じん性値とも端成分の中間値を取るが、相対密度は急激に減少していることを考慮すれば、固溶体の焼結体における粒界での結合は強固になっていると考えられる。

3・5 熱伝導度

$\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系および $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の室温での熱伝導

Fig. 11. Compositional dependence of thermal conductivity at room temperature.

度の組成依存性を Fig. 11 に示す。図より $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では、ZrN 焼結体が最も高い熱伝導度 ($40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) を示し、炭素が固溶するに従い熱伝導度は連続的に減少した。ZrC 焼結体は最も低い熱伝導度 ($20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) を示した。

一方、 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系においては AlN-SiC 系固溶体の結果と同じく、固溶体では端成分よりも低い熱伝導度を示し、 $x=0.5$ では約 $10 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ まで減少した。一般に、熱伝導度は絶縁体においてはフォノンによる伝導が支配的であり、金属では電子伝導が支配的であると考えられる。 $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系のような金属的性質を示すセラミックスにおいては、熱伝導は両者の寄与によるものと考えられる。一方、フォノンによる熱伝導は、固溶体形成時に格子がゆがむことによって散乱される確率が増大すると考えられ、フォノンの熱伝導度への寄与は減少する。このことは特に $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体において顕著であった。また $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体では、 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体に比べて電子による熱伝導の寄与が大きいため、熱伝導度が組成に対し連続的に変化するものと考えられる。

4 結 論

(1) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では、ベガード則に従う連続固溶体を形成することができた。

(2) $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では、組成が $0.3 \leq x \leq 1.0$ の範囲で立方晶系の単一固溶体を形成し、 $0 \leq x \leq 0.3$ の範囲では六方晶系の TaN と立方晶系 $\text{TaN}_{0.7}\text{C}_{0.3}$ とを端成分とする二相混合となった。

(3) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では HIP および HPHP を用いて相対密度が 96% の焼結体が得られた。しかしながら $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では、固溶体の相対密度は端成分の値より減少した。

(4) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系での室温硬度は、炭素量の増加と共に連続的に増加した。一方、 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では炭素量の増加と共にほぼ直線的に減少した。両者とも固溶体の硬度は端成分の硬度の中間値を取った。

(5) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の硬度の温度依存性結果より、固

溶体の硬度の変化量は端成分の変化量より小さいことが判明し、焼結特性が改善された。

(6) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の破壊じん性値は炭素量の増加と共に直線的に減少した。 $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では組成の変化に対し、破壊じん性値はほぼ一定の $4.5 \sim 5.0 \text{ MN/m}^{3/2}$ の値となった。

(7) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系の熱伝導度は、炭素量の増加と共に連続的に減少した。しかし $\text{TaN}_{1-x}\text{C}_x$ 系では固溶体の熱伝導度は、端成分の値より小さくなった。

(8) $\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ 系固溶体では、炭素や窒素の含有量を変化させることにより、自由に硬度、じん性および熱伝導度といった機械的・熱的性質を変えることができた。

(昭和58年12月5日 第18回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) M. Shimada, T. Suzuki and M. Koizumi, Mater. Letter., **1**, 175 (1983).
- 2) *ibid.*

- 3) K. Tsukuma, M. Shimada and M. Koizumi, J. Mater. Sci., **1**, 9 (1982).
- 4) A. G. Evans and T. R. Wilshaw, Acta Met., **24**, 939 (1976).
- 5) A. G. Evans and E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 371 (1976).
- 6) K. Nihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, J. Mater. Sci. Letters, **1**, 13 (1982).
- 7) A. Christensen, X-Ray Powder Data File 31-1493 (ASTM).
- 8) Chase and Juenke, X-Ray Powder Data File 19-1487 (ASTM).
- 9) Brauer and Zopp, X-Ray Powder Data File 9-257.
- 10) Chase and Juenke, X-Ray Powder Data File 19-1292.
- 11) R. Kieffer, P. Ettmayer and M. Freudhofmeier, Metall., **25**, 1335 (1971) (in German).
- 12) M. Shimada, K. Sasaki and M. Koizumi, Proceeding of International Symposium on Ceramic Components for Engine (in printing).