

## 活性金属を用いたセラミック微粉末の合成

Preparation of Ceramic Fine Powders using Active Metal

工学部応用化学科 三田村 孝、小林 秀彦

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Takashi MITAMURA and Hidehiko KOBAYASHI

A procedure for preparing transition metal non-oxide fine powders is proposed from the viewpoint of material design. For this purpose, the formation mechanism of zirconium or hafnium boride, carbide and nitride was investigated. By-reaction of active metal and non-metal sources such as amorphous B, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> was involved in these reactions, and the conditions controlling the by-reaction to prepare the metal non-oxides were clarified. The powders were prepared at a temperature of less than 1000°C and had particle sizes of 0.03–0.5 μm. Furthermore, it was shown that this procedure is applicable to the preparation of magnetic and composite materials.

### 1. はじめに

現在注目されているセラミックス材料は金属材料、高分子材料と並んで重要な固体材料である。金属材料が単体、合金、金属間化合物などの金属元素で、また高分子材料が炭素-炭素結合を有する有機物でそれぞれ構成されているのに対して、セラミックス材料は陽性元素（金属元素）と陰性元素（非金属元素）、あるいは半金属元素同士が結合している無機化合物で構成されている。つまり、セラミックスの構成元素は希ガス類を除いた周期表上のほとんどすべての元素ということから、関係する元素の種類が多いことはそれだけ種々の性質を有するセラミックスがあることであるが、現在はまだその一部が明らかにされているに過ぎない。ファインセラミックスは、陶磁器等の従来のセラミックス（クラシックセラミックス）とは性質、製造法、用途等を異にし、金属系あるいは高分子系素材とも事情が異なる。いわば、ファインセラミックスは最も新素材らしい特徴を備えた新素材であり、原料、化学組成の選択、焼結方法、焼結条件等により多種多様の機能性を有し、その成分および特性から酸化物系、非酸化物系（ホウ

化物、炭化物、窒化物など）、ハイブリット等に分類できる。また、組織構造の観点からはモノリシック材料、複合材料および表面改質材料に、さらに形態面からは粉体、単結晶、多結晶、繊維、薄膜および薄層などに分類される。ファインセラミックスの特性はそれを構成している結晶の化学結合性および結晶構造と密接な関係にあるため、ファインセラミックス材料の高性能化および高機能化には、『合成方法』、『構造・組織』および『物性・機能』の3者を密接に関連づけて考える必要がある。これらの中でも特に合成法の重要性が指摘されており、高純度なサブミクロンの微粉末を得るための気相法や液相法などの原料合成法が開発されている。

上述した分類の中で、遷移金属のホウ化物、炭化物および窒化物は非化学量論物質と呼ばれ、高融点、高硬度、高導電性、高熱伝導性であり、しかも耐熱性、耐食性に優れたものが多い。耐熱性、耐食性を利用したエネルギー関連の構造材料、高熱伝導性と高導電性を利用した電子材料および機能性材料、高硬度、高融点を利用した耐摩耗材料および耐熱材料などの用途が期待されている<sup>1-3)</sup>。

これらの非酸化物粉体は、工業的には主として金属や金属酸化物から固相反応で合成されているが、気相反応法あるいは類似の方法が工業化されつつある<sup>4-6)</sup>。金属塩化物とNH<sub>3</sub>からの窒化物生成反応は大きな平衡定数を持ち、比較的低温で窒化物微粉末が合成できる。一方、金属化合物蒸気の反応による炭化物生成については、平衡定数の大きい反応系では1500℃以下で炭化物粉末が合成できるが、平衡定数は一般に低温では小さく、また反応速度も小さいので粉末生成には高温が必要となる。このために、炭化物粉末の合成にはプラズマを利用した例が多い。

著者らは、セラミックス材料の中で粉末合成の研究が非常に少ない遷移金属非酸化物のホウ化物、炭化物および窒化物の微粉末合成を取り扱い<sup>7-11)</sup>、低温合成可能な新規な非酸化物セラミック微粉末合成法の開発を目指し、Mgなどの活性金属を用いた高分散性の遷移金属非酸化物微粉末の合成プロセスを生成過程設計の立場から提案した。特に、非酸化物の合成過程に及ぼす活性金属の役割を中心に反応機構を解明した。また、副生成物の除去操作に酸洗処理と電気泳動電着を併用する固液分離操作を提案した。さらに、副生成物の除去操作を必要としない自己完結型の微粉末合成法を立案し、粉末の生成過程設計の立場から、出発原料に $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZn（活性金属）の組み合わせを用いてArガス流通下で、亜鉛鉄フェラ

イト微粉末およびZrO<sub>2</sub>とAl（活性金属）の組み合わせを用いてCH<sub>4</sub>ガス流通下でZrC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複合微粉末をそれぞれ合成した。

## 2. 微粉末合成の原理

活性金属と化合物の組み合わせを用いて酸化-還元反応により新たな化合物を合成する方法の一つにテルミット法がある。従来のテルミット反応に関する研究成果を踏まえて反応系を検討すると、出発原料の酸化剤としてはFe系酸化物ばかりでなく、Ti、Cr、Mn、Ni、CuあるいはMo系などの酸化物も使用でき、活性金属としてはAlの他Mg、SiあるいはZnなどを用いることもできる。さらに、反応系内の雰囲気制御することにより粉末合成ルートの自由度を増大させることが可能となる。

著者らは、活性金属を用いた非酸化物セラミック粉末の合成法を提案し、種々の粉末を合成する際の手順、検討項目および各々の合成工程を次のようにまとめた。

### ① 出発原料の調製：

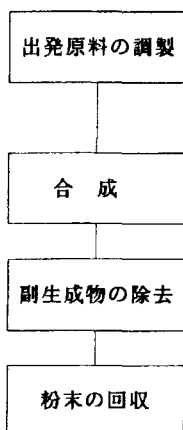
出発原料の金属酸化物にはZrO<sub>2</sub>およびHfO<sub>2</sub>粉末（粒径：0.1 μm）を、活性金属にはMg粉末（粒度：-150メッシュ）をそれぞれ選んだ。これらの組み合わせは反応系内で低級の酸化物および合金相を生成しないという特長があり、各種雰囲気中で

の非酸化物粉末の合成条件の検討とそれらの生成過程を解明するためには適切である。

### ② 合成：

合成条件としては、金属酸化物と活性金属の混合割合および加熱温度を変化させ、ホウ化物ではArガス、炭化物ではCH<sub>4</sub>ガス、窒化物ではN<sub>2</sub>ガスの流通により反応系内の雰囲気制御した。合成条件と生成微粒子の分散状態の関係は難焼結

### < 合成手順 >



合成工程	検討項目
① 出発原料の調製	○原料粉末の組み合わせ ○活性金属の選定 ○雰囲気を選択
② 合成	○加熱温度、時間、昇温速度 ○酸化物/活性金属の混合割合
③ 副生成物の除去	○固液分離操作
④ 粉末の回収	○微粒子の回収操作

性粉末の低温焼結を考えた場合に最も重要な要素となるが、凝集粒子がハードでなければ問題は無い。また、非酸化物粉末の生成過程を詳細に調査し、活性金属の生成過程における役割を解明することで、提案した微粉末合成は出発原料の組み合わせの自由度を活用することにより生成過程を設計できる。

③副生成物の除去および④粉末の回収：

合成した微粉末の簡便な回収法として、合成粉末と副生成物の酸に対する溶解度の差を利用した酸洗操作と酸洗操作後の合成粉末表面の水素イオ

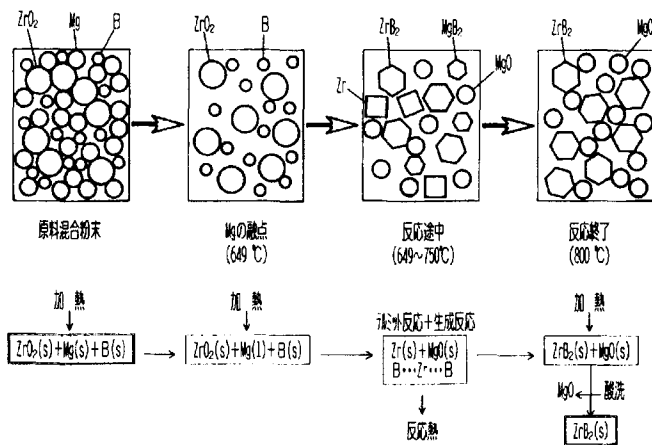
ンの帯電を利用した非水溶液中での電気泳動電着を併用する方法を提案し、この微粉末回収法を確立した。

3. 遷移金属非酸化物の粉末合成

出発原料の組み合わせとして、金属酸化物に $ZrO_2$ および $HfO_2$ を、活性金属にMgを選び、それぞれのホウ化物、炭化物および窒化物の微粉末を合成した<sup>12-18)</sup>。この際の合成条件および合成した粉末の粒子径を表1にまとめて示す。いずれの非酸化物も $1000^{\circ}C$ 以下の加熱温度で $0.03-0.5\mu m$

Table 1 Preparation conditions of zirconium or hafnium boride, carbide and nitride, and particle size of synthesized powders.

	System	Molar ratio	Heating condition		Particle size( $\mu m$ )
ZrB <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mg	1:1:9	Ar	1100°C-1h	0.03-0.1
	ZrO <sub>2</sub> -am. B-Mg	1:2:5	Ar	700-800°C-1h	
HfB <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub> -am. B-Mg	1:2:7-10	Ar	800°C-1h	0.03-0.3
ZrC	ZrO <sub>2</sub> -Mg	1:4	CH <sub>4</sub>	$\geq 700^{\circ}C-1h$	0.1-0.5
HfC	HfO <sub>2</sub> -Mg	1:4-5	CH <sub>4</sub>	800-950°C-1h	0.05-0.5
ZrN	ZrO <sub>2</sub> -Mg	1:4-5	N <sub>2</sub>	$\geq 600^{\circ}C-1h$	0.05-0.1
HfN	HfO <sub>2</sub> -Mg	1:6-7	N <sub>2</sub> +Ar	1000°C-1h	0.05-0.3



の微粉末が合成できた。一例として、Arガス流通下で $ZrO_2$ 、Mgおよび非晶質Bから $ZrB_2$ 粉末を合成する過程のモデルを左図に示す。

$ZrO_2$ および $HfO_2$ のMgによる還元反応をArガス流通下で調べたところ、いずれの還元反応も活性金属のMgの融点以上の加熱温度で固液反応系となるために反応が促進された。 $ZrO_2$ の還元反応は $\geq 700^{\circ}C$ 、Mg/ $ZrO_2$ モル比=2の条件でほぼ完結して $750^{\circ}C$ 以上

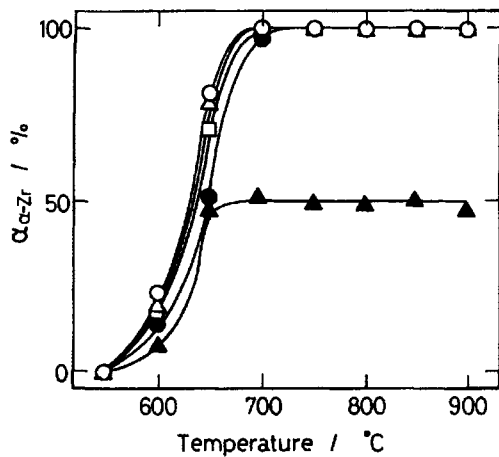


Fig. 1 Effect of heating temperature on the reduction of  $ZrO_2$  by Mg in Ar.  
Mg/ $ZrO_2$  molar ratio, ○ : 5, △ : 4,  
□ : 3, ● : 2, ▲ : 1.

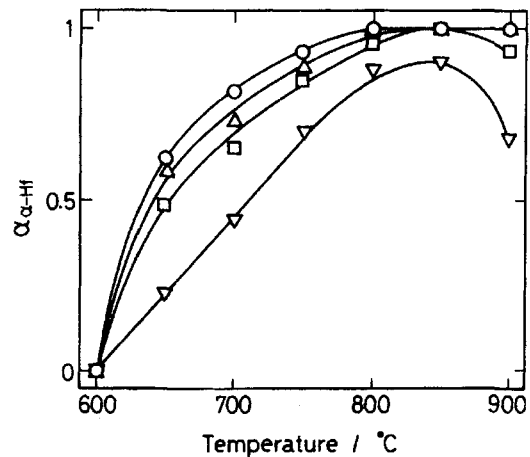


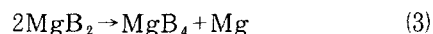
Fig. 2 Change in the formation rate of  $\alpha$ -Hf with treatment temperature at the holding time of 1h in Ar.  
Mg/ $HfO_2$  molar ratio, ○ : 5, △ : 4,  
□ : 3, ▽ : 2.

では定量的に進行し<sup>16)</sup>(図1)、 $HfO_2$ の還元反応の場合にはMg/ $HfO_2$ モル比 $\geq 4$ 、加熱温度800~900°Cで完結した<sup>15)</sup>(図2)。したがって、 $ZrO_2$ および $HfO_2$ からホウ化物、炭化物、窒化物を合成するための条件は、副反応が共存しなければ、 $ZrO_2$ ではMg/ $ZrO_2$ モル比 $\geq 2$ 、加熱温度 $\geq 700$ °Cとなり、 $HfO_2$ ではMg/ $HfO_2$ モル比 $\geq 4$ 、加熱温度 $\geq 800$ °Cとなる。

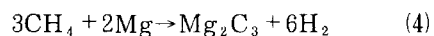
これらの粉末の合成条件には、出発原料の金属酸化物と活性金属の反応に加えて活性金属と非金属源の反応(副反応)が関与していることを明らかにした。

副反応の非晶質BとMgの反応では、まず $MgB_2$ の生成が(1)式にしたがって550°C以上で起こり、約750°Cで(2)式にしたがって分解し始めるが、生成した $MgB_2$ から(3)式の反応により安定な $MgB_4$ が850°C以上で生成する<sup>14) 18)</sup>。しかし、この $MgB_4$ の生成反応はMg蒸気存在下で抑制されるので $ZrB_2$ および $HfB_2$ 粉末を合成するには、加熱温度および非晶質B/Mgモル比の適切な選択により $MgB_4$ の生成反応を抑制することが重要である。そこでMgをモル比より過剰にしたところ、 $ZrO_2$ および $HfO_2$ のMgによる還元反応にとまう発熱量を抑制するとともに系内のMg蒸気を保持することとなり、過剰量のMgは $MgB_4$ 生成の抑制

に重要な働きをすることを解明した<sup>18)</sup>。

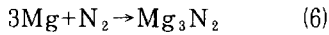


$CH_4$ ガスとMgの反応では、 $Mg_2C_3$ が700°C以上で生成(4式)したが、これは700~800°CでMgとCに分解した<sup>19)</sup>(5式)。すなわち、 $CH_4$ ガスはMgによる分解反応で水素を、また生成した $Mg_2C_3$ も熱分解反応で炭素を生成することから、反応系内に水素源と炭素源を供給することになる<sup>16) 17)</sup>。



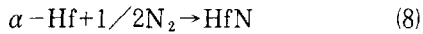
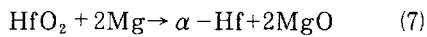
$N_2$ ガスとMgの反応では、 $Mg_3N_2$ の生成(6式)が500°Cから開始して600°C以上で単一相となり、生成した $Mg_3N_2$ は700°CまではMg粒子の表面にガス不透過性の $Mg_3N_2$ 膜を生成し、Mgの窒化を抑制するが、この膜は700°C以上で崩壊してMgの窒化は進行した。さらに900°C以上になると $Mg_3N_2$ は分解し始めて $Mg_3N_2$ の生成と分解反応が平行して起こる。したがって、Mgを用いた $ZrO_2$ あるいは $HfO_2$ からのZrNあるいはHfNの粉末合成では、Mgの $N_2$ ガスによる窒化反応に関する加熱温度が重要な問題点となり、活性金属のMgの窒化が優先的に進行すると生成した $\alpha$ -Zr

および $\alpha$ -Hfの窒化反応を阻害すること明らかにした<sup>13, 15)</sup>。



以上のように、本研究で提案した非酸化物の粉末合成法では、非金属源と活性金属の反応(副反応)が複雑に関与しているため、 $\text{ZrB}_2$ および $\text{HfB}_2$ 粉末合成では $\text{ZrO}_2$ あるいは $\text{HfO}_2$ のMgによる還元反応と $\alpha$ -Zr、 $\alpha$ -Hf、Mgのホウ化反応が競争して起こり、 $\text{ZrN}$ および $\text{HfN}$ 粉末合成ではMgの $\text{N}_2$ ガスによる窒化反応の共存は避けられない。特に $\text{N}_2$ ガス流通下での $\text{HfN}$ 粉末の合成ではMgの $\text{N}_2$ ガスによる窒化が優先的に進行し、Mg/HfO<sub>2</sub>モル比を大きくしても $\text{HfO}_2$ のMgによる還元は $\text{Mg}_3\text{N}_2$ の生成反応によって阻害され、Mg/HfO<sub>2</sub>モル比=10、加熱温度1000°Cの条件でも単一相の $\text{HfN}$ 粉末は合成できなかった<sup>15)</sup>。

そこで、Arガス流通下で(6)式の反応にともなうMgの損失を防ぎながら(7)式の酸化還元反応を完全に進行させた後、 $\text{N}_2$ ガスを導入して(8)式の $\alpha$ -Hfを窒化する還元・窒化分離法による $\text{HfN}$ 粉末の合成法を提案した<sup>15)</sup>。



$\text{HfN}$ 生成率に及ぼすMg/HfO<sub>2</sub>モル比の影響

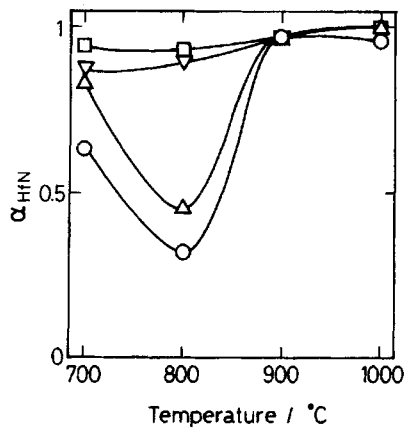


Fig. 3 Change in the formation rate of  $\text{HfN}$  as a function of nitritization temperature in the 2nd stage of separation method in  $\text{N}_2$ . Reduction condition in the 1st stage; 800°C, 1h in Ar, Mg/HfO<sub>2</sub> molar ratio, ○: 8, △: 7, □: 6, ▽: 5.

は700~800°Cで顕著であったが、900~1000°Cではほとんど認められなかった<sup>15)</sup>(図3)。これは、前者の加熱温度では(6)式の $\text{Mg}_3\text{N}_2$ の生成が(8)式の $\text{HfN}$ の生成を阻害しているためである。特に、最もMgが窒化され易い800°Cでは、共存しているMgの窒化反応が(8)式の $\alpha$ -Hfの窒化反応に平行して起こるために、 $\text{HfN}$ 生成率はMg/HfO<sub>2</sub>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 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ の生成反応および分解反応と $\alpha$ -Hfの窒化反応が平行して起こるため、 $\text{HfN}$ 生成率は実験範囲内でMg/HfO<sub>2</sub>モル比の影響をほとんど受けず、還元・窒化分離法により単一相の $\text{HfN}$ 粉末はMg/HfO<sub>2</sub>モル比=6および7、窒化処理温度1000°Cで合成できた。

この還元・窒化反応を分離した合成法の特長は、まず $\text{HfO}_2$ のMgによる還元を完全に進行させ、次いで生成した $\alpha$ -Hfを $\text{Mg}_3\text{N}_2$ 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 $\text{HfN}$ 粉末が得られるという点である。このことは、 $\text{N}_2$ ガスを希釈することで $\text{Mg}_3\text{N}_2$ の生成を抑制すれば、単一相の $\text{HfN}$ 粉末が合成できることを意味している。そこで、 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 混合ガス流通下での単一相の $\text{HfN}$ 粉末の合成を検討した。 $\text{N}_2 / (\text{N}_2 + \text{Ar})$ ガス分率に対して $\text{HfN}$ 生成率は800°Cでは50vol%以上で、900°Cでは75vol%以上で低下したが、1000°Cでは $\text{N}_2 / (\text{N}_2 + \text{Ar})$ ガス分率=

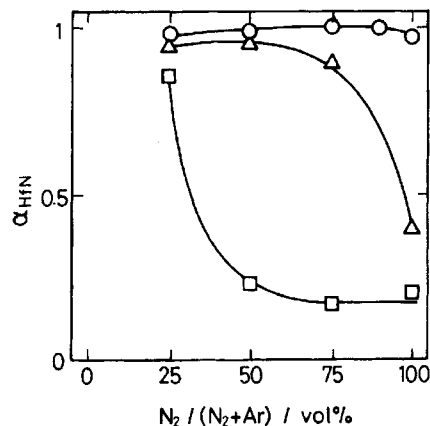
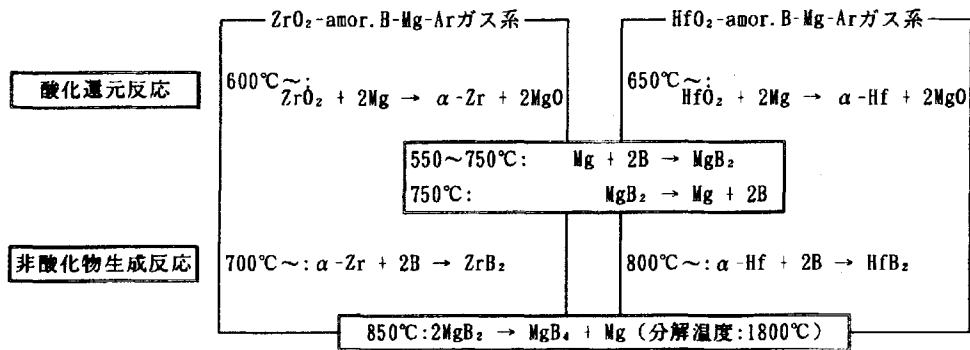


Fig. 4 Change in the formation rate of  $\text{HfN}$  as a function of  $\text{N}_2 / (\text{N}_2 + \text{Ar})$  vol% at the holding time of 1h. ○: 1000°C, △: 900°C, □: 800°C.



75~90vol%の範囲で単一相のHfN粉末が合成できた<sup>15)</sup>(図4)。すなわち、N<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub>+Ar)ガス分率が小さく加熱温度が高い範囲では生成したMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の分解が、その逆の範囲ではMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の生成がそれぞれ優先的に起こることになる。N<sub>2</sub>+Ar混合ガス流通下でのHfN粉末の合成では、Mg/HfO<sub>2</sub>モル比=6および7とすると、N<sub>2</sub>/(N<sub>2</sub>+Ar)ガス分率=75~90vol%、1000°C、1h加熱の条件で単一相のHfN粉末が合成できた<sup>15)</sup>。

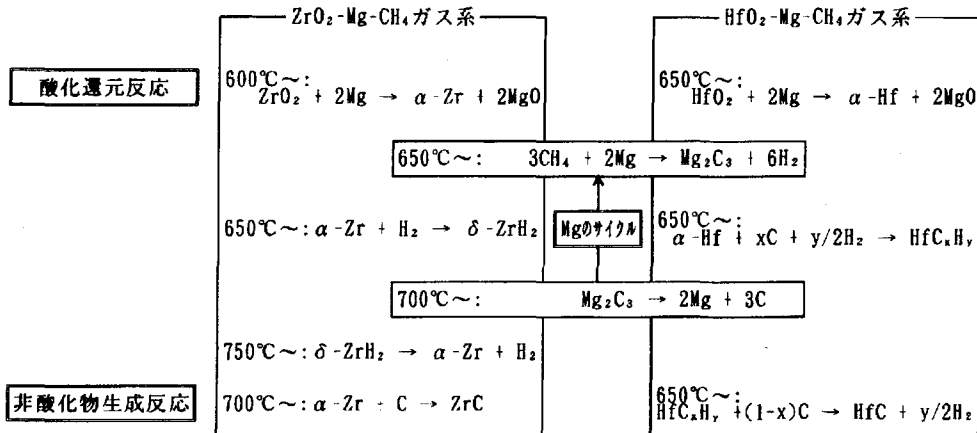
#### 4. 遷移金属微粉末の生成反応機構

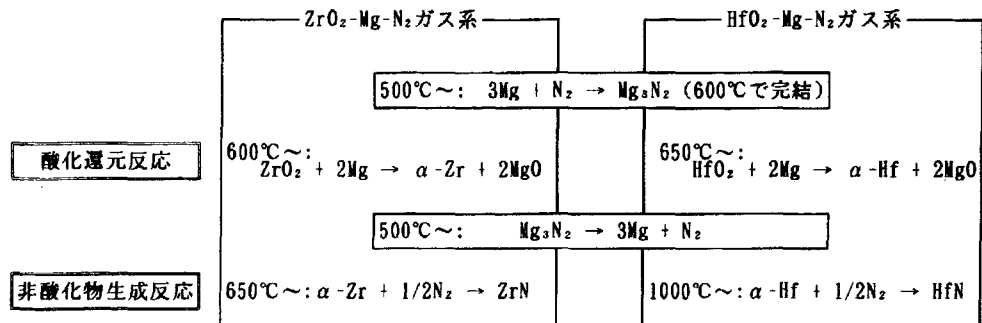
ZrO<sub>2</sub>-非晶質B-Mg系およびHfO<sub>2</sub>-非晶質B-Mg系からのZrB<sub>2</sub>およびHfB<sub>2</sub>粉末の生成過程は、①ZrO<sub>2</sub>あるいはHfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応、②Mgのホウ化反応、③MgB<sub>2</sub>の分解反応および④α-Zrあるいはα-Hfのホウ化反応で構成されており、上のようなモデルで表される。

これらの反応系では非晶質BとMgの反応が合成条件のMg/ZrO<sub>2</sub>あるいはMg/HfO<sub>2</sub>モル比および合成温度を決定している。特に、Mgのホ

ウ化反応で分解温度の高いMgB<sub>4</sub>の生成反応が起こると、α-Zrあるいはα-Hfのホウ化反応に対するB量が不足することになり、単一相のZrB<sub>2</sub>あるいはHfB<sub>2</sub>粉末の合成は困難となる。このために、反応系内に過剰量のMgを存在させることによるZrO<sub>2</sub>あるいはHfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応の発熱量の抑制と系内のMg蒸気の保持によるMgB<sub>4</sub>生成の抑制が重要となる<sup>14,18)</sup>。したがって、単一相のZrB<sub>2</sub>およびHfB<sub>2</sub>粉末の合成条件は限定されることになる。

ZrO<sub>2</sub>-Mg-CH<sub>4</sub>ガス系およびHfO<sub>2</sub>-Mg-CH<sub>4</sub>ガス系からのZrCおよびHfC粉末の生成過程は、①ZrO<sub>2</sub>あるいはHfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応、②CH<sub>4</sub>ガスのMgによる分解反応、③Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の熱分解反応、④α-Zrの水素化反応、④'α-Hfの炭水素化反応、および⑤ZrCの生成反応、⑤'HfC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>の炭化反応で構成されており、650°C以上の加熱温度ではこれらの並発反応となっており、次のようなモデルで表される。





本研究で炭素源に用いたCH<sub>4</sub>ガスはMgにより分解され<sup>19, 20)</sup>、まず水素を、次いで生成したMg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>の熱分解で炭素をそれぞれ生成することから、反応系内に水素源と炭素源を連続的に供給し、しかもこれらの反応は系内に存在するMgのリサイクルにより継続する<sup>21)</sup>。

ZrO<sub>2</sub>-Mg-N<sub>2</sub>ガス系およびHfO<sub>2</sub>-Mg-N<sub>2</sub>ガス系からのZrNおよびHfN粉末の生成過程は、①MgのN<sub>2</sub>ガスによる窒化反応、②ZrO<sub>2</sub>あるいはHfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応および③α-Zrあるいはα-HfのN<sub>2</sub>ガスによる窒化反応で構成されており、上のようなモデルで表される。

MgのN<sub>2</sub>ガスによる窒化反応は、加熱温度に対して低温側から(1)Mg粒子表面にガス不透過性のMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>膜の生成→(2)Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>膜の崩壊とMgの窒化促進→(3)Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の生成と分解の3段階の反応過程となる。このようなMgのN<sub>2</sub>ガスによる窒化反応とZrO<sub>2</sub>あるいはHfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応およびα-Zrあるいはα-HfのN<sub>2</sub>ガスによる窒化反応の組み合わせが、Mg/ZrO<sub>2</sub>あるいはMg/HfO<sub>2</sub>モル比および加熱温度と密接に関連して、ZrNあるいはHfNの粉末合成条件を決定していることが分かった。

これらの関係からZrNおよびHfN粉末の合成条件は以下のように説明できる。

(A)ZrN粉末の合成では、まずMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>のガス不透過性の膜が試料とN<sub>2</sub>ガス界面に形成されるが、試料内部ではZrO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応が進行する。次いで酸化還元反応

熱によりMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>膜が崩壊する。したがって、ZrN粉末の合成条件としては、Mg/ZrO<sub>2</sub>モル比は化学量論組成比よりも過剰量となるが、加熱温度は出発原料の仕込量を増加させて酸化還元反応熱を利用すれば600℃でも十分である<sup>12, 22, 23)</sup>。

(B)HfN微粉末の合成では、HfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応の完結する温度が800℃であり、ZrN粉末合成の場合に比べて100℃ほど高温側へ移行している。この温度の違いが生成したMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の挙動と密接に関連している。すなわち、800℃では生成したMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>膜の崩壊にともなってMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の生成が促進され、HfO<sub>2</sub>とMgの酸化還元反応を完結させるのに必要なMg/HfO<sub>2</sub>モル比は化学量論組成比に対して大過剰量となり、加熱温度は生成したMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>の分解開始温度の1000℃以上を必要とする<sup>15)</sup>。

## 5. 微粉末合成のプロセス

活性金属にMgを用いた高分散性ZrC微粉末の合成プロセスを粉末の生成過程設計の立場から提案した。この際には、次の4工程について以下にまとめた項目の最適化を検討する必要がある。

工 程	項 目
① 出発原料の調製	ZrO <sub>2</sub> 、Mgの粒子径
② 合成条件の選定	CH <sub>4</sub> ガス雰囲気、加熱温度、Mg/ZrO <sub>2</sub> モル比、昇温速度
③ 副生成物の除去	酸濃度
④ 合成粉末の回収	電気泳動電着の操作条件

①の出発原料の調製における $ZrO_2$ とMgの粒子径については、合成した非酸化物粉末の粒子径は出発原料の粒子径の影響を受けず、合成条件にMgの融点以上の加熱温度を用いる場合にはMgは液相を形成するために粒子径を考慮する必要はない。したがって、出発原料に用いる $ZrO_2$ とMgの粒子径の範囲に制限はない。

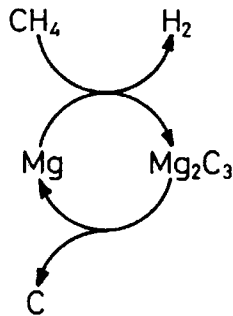


Fig. 5 Cyclic reaction of the reaction of  $CH_4$  with Mg.

②の合成条件の選定では、炭素源に $CH_4$ 、活性金属にMgの組み合わせを用いると、活性金属のMgは図5に示すようにMg- $Mg_2C_3$ のサイクル反応により反応系内にCを連続的に供給する重要な役割を果たす<sup>21)</sup>。このMgのサイクル反応を

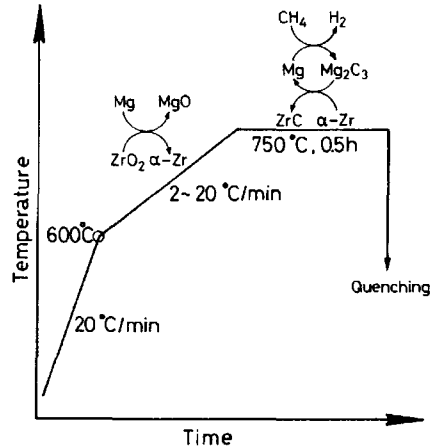


Fig. 6 Temperature program occurring in the reaction of  $ZrO_2$  with Mg and the carbonization of  $\alpha-Zr$  using cyclic reaction of Mg successively.

継続させるためにはMgの蒸発損失を抑える必要がある。図6に示すような加熱方法を用いたところ、昇温速度=20°C/min、750°C、0.5hの加熱条件でMg/ $ZrO_2$ モル比=2.2程度でもZrC粉末を合成でき、Mg量は(9)式で表される総括反応に必要な量よりも10%程度過剰とすることで十分であった<sup>21)</sup>(表2)。また、合成した単一相ZrC微粉末の凝集の程度はMg/ $ZrO_2$ モル比の影響を受

Table2 XRD results for the products derived from  $ZrO_2$ , Mg and  $CH_4$  at 750°C for 30 minutes.

Heating rate (°C/min)	Mg/ $ZrO_2$ molar ratio						
	2.0	2.2	2.3	2.5	3.0	4.0	5.0
	ZrO <sub>2</sub> content (wt%)						
	71.7	70.0	68.8	67.0	62.8	55.9	50.3
	XRD phases						
2	ZrC(91%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(94%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(99%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(99%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(99%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC	ZrC(94%) α-Zr
5	ZrC(93%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(96%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(99%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC	ZrC	ZrC(98%) α-Zr	ZrC(68%) α-Zr
10	ZrC(94%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC(99%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC(91%) α-Zr	ZrC(61%) α-Zr
20	ZrC(96%) ZrO <sub>2</sub>	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC(89%) α-Zr	ZrC(57%) α-Zr



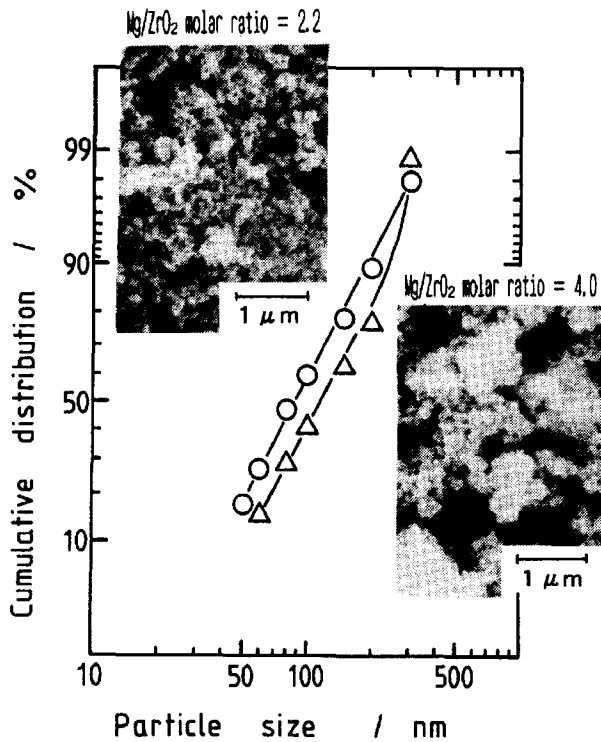
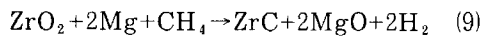


Fig. 7 Particle size distribution of ZrC powder derived from ZrO<sub>2</sub>, Mg and CH<sub>4</sub> at 750°C for 30 minutes. Mg/ZrO<sub>2</sub> molar ratio, ○:2.2, △:4.0.

けていたが、Mg/ZrO<sub>2</sub>モル比を小さくすると凝集の非常に少ない分散性の良好な微粉末が得られた(図7)。



すなわち、CH<sub>4</sub>とMgの反応を取り込んだMgのサイクル化とMgの酸化還元反応による反応熱を加熱条件に組み込むことで、合成条件としては

CH<sub>4</sub>ガス流通下、ほぼ化学量論組成比のMg/ZrO<sub>2</sub>モル比で図6に示した加熱方法を用いることが最適であった。

③のMgOなどの副生成物の除去および④の合成粉末の回収では、活性金属を用いて合成したZrC粉末が微細で導電性を有することに着目して、生成物と副生成物の分離操作を簡便に行い、かつ微粉末を効率よく回収するために、酸洗・電気泳動電着の組合せを用いる回収法を提案した<sup>24, 25)</sup>。③の副生成物の除去では、合成したZrC粉末が微細であることからZrCの溶解を防ぐために、酸濃度をできるだけ低くする必要がある。1M HClによる酸洗処理でZrC微粉末と副生成物のMgOを分離することで、ZrC粒子表面にH<sup>+</sup>イオンが帯電するために、④の電気泳動電着操作の際に新たに電解質の添加を必要としない。また、泳動電着に用いる分散媒は、Helmholtz-Smolchowskiの関係から誘電率が大きく粘性係数が小さいことが望ましく、非酸化物微粉末の合成操作の一環としての泳動電着回収となるので生成微粉末に付着した分散媒は加熱操作により容易に除去できることを考えると、エタノールが適切であった。④の合成粉末の回収では、電気泳動電着操作を用いることにより懸濁溶液の濃度、印加電圧および電着時間を変えることによってZrC微粉末の電着量を容易に制御できる<sup>25)</sup>。

以上、活性金属を用いたZrCの高分散性微粉末の合成プロセスにおける4工程の適切な範囲をまとめると次のようになる。

工 程	適切な条件
① 出発原料の調製	ZrO <sub>2</sub> 、Mgの粒子径に制限はない
② 合成条件の選定	CH <sub>4</sub> ガス雰囲気、 加熱条件： 室温～750まで20°C/minで昇温 750°Cで≤0.5hの保持 Mg/ZrO <sub>2</sub> モル比=2.1～2.2
③ 副生成物の除去	0.5～1M HClでの酸洗
④ 合成粉末の回収	エタノール中での電気泳動電着操作

著者らが提案した活性金属を用いた高分散性の非酸化物微粉末の合成プロセスは、次のような検討項目に基づいて設計することができる。

工 程	検討項目
① 出発原料の調製	金属酸化物 : ・ 活性反応経路が単純なこと 活性金属 : ・ 合金を形成しないこと
② 合成条件の選定	雰囲気 : ・ 炭化物にはCH <sub>4</sub> ガス : ・ 窒化物にはN <sub>2</sub> ガス 加熱条件 : ・ 酸化還元反応温度 : ・ 活性金属との副反応温度 : ・ 想定される反応経路の組み合わせ 活性金属/金属酸化物の割合 : ・ 副反応の影響
③ 副生成物の除去	酸洗による副生成物の溶解除去 非酸化物粒子表面へのH <sup>+</sup> イオンの帯電
④ 合成粉末の回収	電気泳動電着操作 : ・ 分散媒の選択 : ・ 粒子濃度と印加電圧

## 6. 本合成法の複合微粉末合成への応用

著者らが提案した活性金属を用いた非酸化物微粉末の合成法では、活性金属由来の副生成物の混在が合成粉末の純度あるいはその除去操作にともなう合成プロセスの複雑化などの問題となる。これらの問題を解決する一つの手段として、合成した非酸化物と副生成物(MgOおよびMg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)の固液分離に酸洗と電気泳動電着を組み合わせた簡便なZrN微粉末の回収法を新規な試みとして提案し<sup>24)</sup>、これを確立した<sup>25)</sup>。

このような考え方とは別に、全ての生成物を有効に利用し、副生成物の除去操作を必要としない活性金属を用いた粉末合成が、出発原料の金属酸化物と活性金属の組み合わせを巧みに選択して粉末の生成過程を設計することで可能となると考えた。

出発原料に金属酸化物として $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、活性金属として加熱温度で還元能力を比較的容易に制御できるZnの組み合わせを選択し、この混合粉末をArガス流通下で加熱して軟磁性材料の亜鉛鉄フェライト(Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>)の粉末合成を試みた。その結果、Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>粉末をZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比=0.35、Arガス流通(200cm<sup>3</sup>/min)下

で500℃、1~10hの加熱条件で合成できた<sup>26, 27)</sup>。合成したZn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>粉末の粒子径は0.3~0.6 $\mu$ mであり、比較的球形状で凝集の少ない微粒子であった(図8)。このZn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>粉末の飽和磁化値は97emu/gとなり、保磁力は0.11kOeであった。また、この反応系ではZn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を変化させることにより、FeとZn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>の複合微粉末も合成できた<sup>28)</sup>。

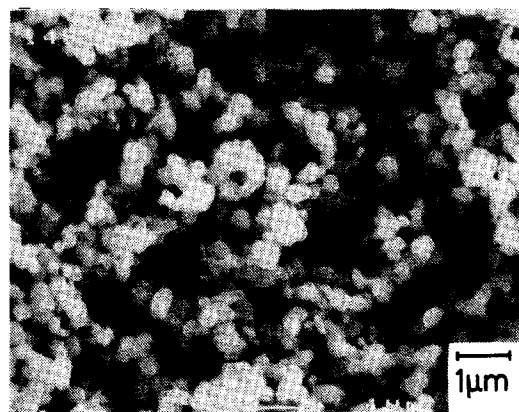


Fig. 8 Scanning electron micrograph of powders synthesized by heating the sample of Zn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio=0.35 at 500℃ for 3h in Ar.

しかし、この複合粉末は加熱温度を上昇させると、生成したFeが活性金属として働き、 $Zn_xFe_{3-x}O_4$ を分解してしまう。この問題を解決するために、著者らは $NiCl_2-Fe_2O_3-Zn$ 系を用いて反応系内でFeをNi-Fe合金として安定化させ、かつ磁気特性が低下しないNi-Fe合金と $(Zn,Ni)_xFe_{3-x}O_4$ の複合粉末を合成した<sup>29)</sup>。

同様な手法で、 $ZrO_2$ とAlの組み合わせを用いて $CH_4$ ガス流通下、 $950^\circ C$ 、1hの加熱条件でZrCと $Al_2O_3$ の複合微粉末も合成できた<sup>30, 31)</sup>。

## 7. おわりに

新規の機能、改良された性質をもつセラミックスの設計と開発のためには、物質の物性と基本構成単位である原子、分子、イオン、電子の性質、化学結合、および粒子、繊維、膜などの2次的構造との関連を究明することが重要であり、また粉体（あるいは粉末）の役割および超微粒子の新規な機能は、セラミックスの微細構造および物性・

機能の高度化にとって重要であることから、これらを制御する『粒子設計』の概念が提案されている。この考えに基づいた粉体の研究・開発動向は①微粒子化、②表面改質、③複合化の3つに要約される。

著者らの研究は①と③に関連したものであり、活性金属を用いた粉末合成法は、第1に目的とする複合粒子の設計に対しては出発原料の組み合わせとそれにとりまなう金属酸化物と活性金属の酸化還元反応による生成物から複合化の可能性が予測できる。第2には粉末生成過程の設計に対して反応系内の雰囲気および加熱条件の制御で生成物が選択できる、という特長を有している。このため、活性金属を用いたセラミック微粉末の合成法は非酸化物微粉末の合成だけでなく、非酸化物同士、非酸化物/酸化物、酸化物同士の複合微粉末の合成にも十分に応用が可能であり、著者らの研究はこれらの一部を実証したに過ぎず、今後の新たな展開を期待している。

## 文 献

- 1) 熊代幸伸、化学工業、70-77 (1986)
- 2) 斎藤進六監修、“超微粒子ハンドブック”、フジ・テクノシステム、pp.476-86 (1990)
- 3) 三田村 孝、小林秀彦、表面技術、42、793-99 (1991)
- 4) 三田村 孝、セラミックス、17、290-97 (1982)
- 5) 三田村 孝、セラミックス、17、388-93 (1982)
- 6) 三田村 孝、セラミックス、17、556-61 (1982)
- 7) 三田村 孝、飯田武揚、粉体と工業、10号、25-32 (1985)
- 8) 三田村 孝、“高度先端技術の研究開発(1)”、化学工業社、pp.116-20 (1986)
- 9) 飯田武揚、三田村 孝、化学工業、720-24 (1986)
- 10) 三田村 孝、ケミカル・エンジニアリング、130-34 (1986)
- 11) 三田村 孝、飯田武揚、“続・微粒子設計工学”、粉体と工業社、pp.118-25 (1988)
- 12) 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)
- 13) 小林秀彦、加藤巳幸、神山美英、三田村 孝、セラミックス論文誌、99、508-13 (1991)
- 14) 小林秀彦、加藤巳幸、神山美英、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan.100、172-77(1992)
- 15) 小林秀彦、下坂建一、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan.100、1338-42 (1992)
- 16) 小林秀彦、下坂建一、金田由久、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan.101、190-94(1993)
- 17) 小林秀彦、下坂建一、神山美英、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan.101、342-46(1993)
- 18) 小林秀彦、下坂建一、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan.101、456-60 (1993)
- 19) H.Kobayashi, K.Shimosaka, Y.Kaneda and T.Mitamura, DENKI KAGAKU, Vol. 61, 257-59 (1993)
- 20) 山根健二、木田伸一、森 利之、飯田武揚、三田村 孝、粉体工学会誌、23、665-70 (1986)
- 21) H.Kobayashi, K.Shimosaka, M.Saitoh and T.Mitamura, J.Am.Ceram.Soc., Vol. 76, 2389-93 (1993)
- 22) T.Ikeda, T.Mori, T.Iida and T.Mitamura, Yogyo-Kyokai-shi, Vol.93, 108-09 (1985)
- 23) 池田 勉、森 利之、野口文雄、飯田武揚、三田村 孝、窯業協会誌、93、505-10 (1985)
- 24) 小林秀彦、加藤巳幸、星野浩邦、三田村 孝、表面技術、40、1144-45 (1989)
- 25) 小林秀彦、加藤巳幸、三田村 孝、表面技術、42、746-50 (1991)
- 26) 小林秀彦、遠田博美、平塚信之、三田村 孝、日本化学会誌、426-28 (1992)
- 27) 小林秀彦、平塚信之、三田村 孝、J.Ceram.Soc., Japan, 101、779-82 (1993)
- 28) 平塚信之、遠田博美、藤田 実、小林秀彦、三田村 孝、粉体粉末冶金、39、1015-18 (1992)
- 29) 平塚信之、斎藤勝美、小林秀彦、三田村 孝、粉体粉末冶金、40、998-1001 (1993)
- 30) H.Kobayashi, K.Shimosaka, T.Kawanishi and T.Mitamura, DENKI KAGAKU, Vol.61, 929-31 (1993)
- 31) K.Shimosaka, H.Kobayashi and T.Mitamura,粉体粉末冶金、40、12号 (1993)、印刷中