

塩化ジルコニウム (IV) からの窒化ジルコニウム 粉末の合成

神山美英・荒川敏彦・森 忠芸・飯田武揚・三田村 孝

(埼玉大学 工学部 応用化学科)

ハロゲン化物法により、窒素ガス流通 (100~200 ml/min) 下、200°~1050°C の温度範囲で $ZrCl_4$ からの ZrN 粉末の合成を試みた。特に、還元剤の影響に着目し、Al, Mg 及び Zn 粉末の3種類について比較検討した。これら還元剤の中では Al が最も有効で、800°C 以上で ZrN が生成した。しかし、窒化の進行が遅い場合は合金相の Al_3Zr が生成した。この窒化反応の見掛けの活性化エネルギーは約 28.7 kcal/mol (850°~1050°C) であった。1050°C, 1 h 反応で得られた生成物は微粉末 (0.1~0.3 μm) で、単相の ZrN であり、格子定数 a は 4.575 Å, 結晶子径は 259 Å であった。しかし、 $ZrCl_4$ の昇華損失により Al の残留が認められた。残留 Al は 1 N 水酸化ナトリウムでほぼ除去できた。一方、Mg では窒化反応の進行が遅く、ZrN は粗大粒子となった。また、Zn では ZrN を合成することはできなかった。

(1983年6月20日受付)

Preparation of Zirconium Nitride Powder from Zirconium Chloride (IV)

Yoshihide KAMIYAMA, Toshihiko ARAKAWA, Tadaaki MORI,

Takeaki IIDA and Takashi MITAMURA

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

ZrN powder was prepared from $ZrCl_4$ by the halogenide process in a nitrogen gas flow (100-200 ml/min) at the temperatures from 200°C to 1050°C. Particularly, the influences of reducing agents, Al, Mg and Zn powder were examined. The Al powder was found to be the most effective reducing agent among them, and ZrN powder was obtained above 800°C. In the slow nitriding reaction, however, an alloy phase of Al_3Zr was formed. The apparent activation energy of the reaction was 28.7 kcal/mol (850°-1050°C). The fine powder (0.1-0.3 μm) of one-phase ZrN was obtained at 1050°C after 1 h. The lattice parameter a and the crystallite size of ZrN were 4.575 Å and 259 Å, respectively. However, because of the sublimation loss of $ZrCl_4$, the residual Al was found in the products. This Al was removed almost completely by washing with 1 N NaOH. On the other hand, in the system $ZrCl_4$ -Mg- N_2 , the process of the nitriding reaction was slow, and only coarse particles of ZrN were obtained. In the system $ZrCl_4$ -Zn- N_2 , ZrN was not prepared.

[Received June 20, 1983]

Key-words : Preparation, ZrN powder, $ZrCl_4$, Halogenide process, Nitrogen, Reducing agent, System $ZrCl_4$ -Al- N_2 , System $ZrCl_4$ -Mg- N_2

1. 緒 言

窒化ジルコニウム (以下 ZrN とする) は、高融点 (2982°C), 高硬度 (微小硬度; 1500 kg/mm²) を有し、熱的、電気的にも興味深い性質を持つ化合物である¹⁾。出発原料に塩化ジルコニウム (IV) (以下 $ZrCl_4$ とする) を用い、気相からの ZrN の析出については、 $ZrCl_4$ - H_2 - N_2 系で Agte らのタングステン線上的析出²⁾、

Campbell らの黒鉛上への被覆³⁾に関する報告、また、黒鉛基板上でのホイスカーの成長について高橋ら⁴⁾、及び、三好ら⁵⁾の報告がある。このほか、Juza らは $ZrCl_4$ のアンモノリシスにより金属状の ZrN を得ている⁶⁾。

著者らは、ハロゲン化物法⁷⁾により各種の遷移金属窒化物 (UN ⁸⁾, TiN ^{9),10)}, CrN ¹¹⁾) 粉末の合成について報告してきた。本研究では、 $ZrCl_4$ からの ZrN の合成を

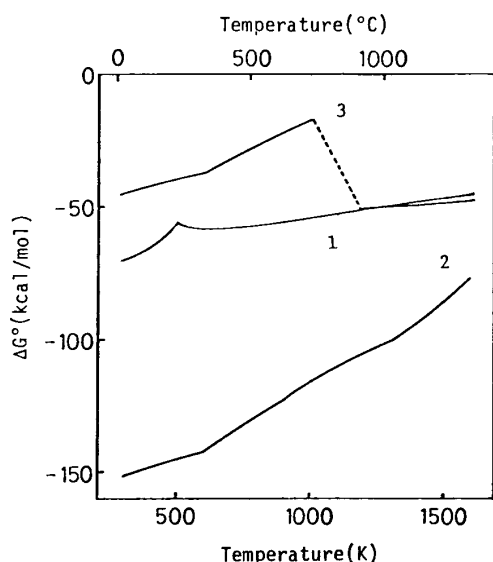


Fig. 1. Free energy changes of formation for the system of $ZrCl_4$ -Al- N_2 .

Reaction :

- (1) $ZrCl_4 + 4/3 Al + 1/2 N_2 \rightarrow ZrN + 4/3 AlCl_3$
- (2) $ZrCl_4 + 2 Mg + 1/2 N_2 \rightarrow ZrN + 2 MgCl_2$
- (3) $ZrCl_4 + 2 Zn + 1/2 N_2 \rightarrow ZrN + 2 ZnCl_2$

試み, その生成条件と反応機構を検討した. この際, 還元剤にアルミニウム, マグネシウム及び亜鉛 (以下 Al, Mg 及び Zn とする) 粉末を用いて比較した. 図 1 に 300~1600 K の温度範囲で各還元金属存在下での ZrN 生成反応についての生成自由エネルギー変化 ΔG° を示す^{12), 13)}. これによると, いずれの系でも ZrN の生成が自発的に進むことが可能であるが, 還元力は Mg が最も強く, また, Zn の還元力は沸点 (930°C) 以上で發揮されることが示唆される. Al の還元力は両者の中間に位置するようである.

2. 実験方法

市販の $ZrCl_4$ (Alfa Chemical 製, 純度 98%) を昇華精製したものと還元金属粉末 (福田金属箔粉工業製, Al: スタンプ法, 純度 99.9%, Mg: 粉砕法, 純度 99% 以上, Zn: 噴霧法, 純度 99.8%) を用い, いずれも粒度を 200 メッシュ以下にそろえ, 十分に窒素ガス置換したグローブボックス内で混合し, 出発試料とした. 試料混合比は図 1 に示した反応に従い, モル比で $ZrCl_4$:Al=3:4 及び 3:3.2, $ZrCl_4$:Mg=1:2, $ZrCl_4$:Zn=1:2 とした.

図 2 に合成装置図の概略を示す. 合成方法は, グローブボックス内で出発試料約 0.5 g を反応ボート (Al あるいは Zn を含む試料では石英製, 10×13×80 mm 厚さ 1 mm, Mg を含む試料では黒鉛製, 11×13×65 mm 厚さ 2 mm) にとり, 重量減少率を測定する場合は, ボートの重量をあらかじめ計り, ボートごと試料を精ひょうして初重量とした. これを透明石英製反応管 (内径 30

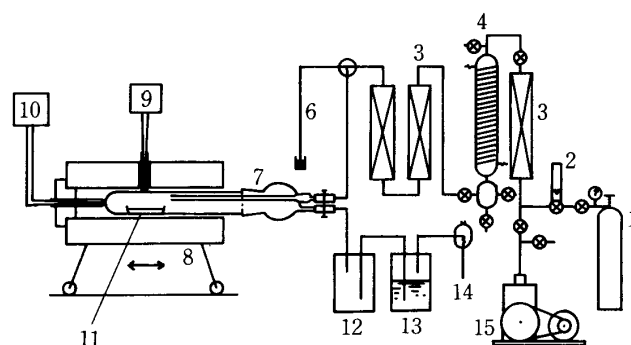


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of ZrN.

(1) : Cylinder (N_2 or Ar), (2) : Flowmeter, (3) : $CaCl_2$ tube, (4) : Activated Cu, (5) : Zeolite tube, (6) : Hg Manometer, (7) : Reaction tube, (8) : Electric furnace, (9) : Thermometer, (10) : Temp. controller, (11) : Sample and reaction boat, (12) : Receiver, (13) : Scrubbing bottle, (14) : Water-jet pump, (15) : Vacuum pump

mmφ, 長さ 450 mm) 内に装てんし, 合成装置に接続した. 反応系内の排気及び精製窒素ガス置換を数回繰り返したのち常圧で窒素ガスを流通させた. 窒素ガスの精製は, 脱酸素用の活性化銅管 (160°C に加熱), 乾燥用の塩化カルシウム管及びゼオライト管を用い, ガス流量は 100~200 ml/min とした. この状態で所定の温度に昇温しておいた電気炉を移動させ反応を開始し, 所定時間後電気炉を戻してから反応管を室温まで水で急冷して反応を終了した. 反応後の試料重量はボートごと生成物をひょう量して求めた.

得られた生成物については, 粉末法 X 線回折試験 (理学電機製 DS 型 X 線回折装置) による同定, 定量, 格子定数及び結晶子径の測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) (島津製作所製, EMX-SM) による表面観察, 比表面積の測定等を行った. X 線回折による定量等は, $ZrCl_4$ -Al- N_2 系では Si (99.9%) を $ZrCl_4$ -Mg- N_2 系では Al (99.9%) を用いた内部標準法により行い, 生成 ZrN の結晶子径は Scherrer の式¹⁴⁾を用いて計算した. また, 比表面積は, 窒素ガス吸着量を測定し, BET (一点法)¹⁵⁾により算出した.

3. 実験結果及び考察

3.1 ZrN の合成に及ぼす Al の影響

従来, 還元金属は主として Al 粉末が用いられており^{8)~11), 16)~18)}, 長時間保存しても比較的酸化が進まず, 安全性も高いなどの利点がある. また, 副生物の塩化アルミニウム (III) (以下 $AlCl_3$ とする) が比較的低温 (182.7°C) で昇華するため生成物から容易に除去される.

図 3 に, $ZrCl_4$ -Al- N_2 系, 1 h 反応の生成物を X 線回折試験で定量した結果を示す. 反応温度は 200~

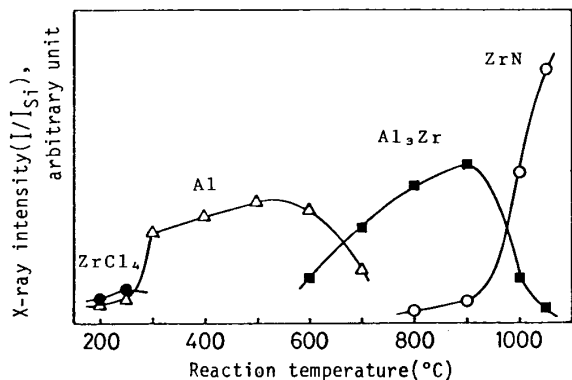


Fig. 3. Changes in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3 : 3.2, molar ratio) in N_2 .

Holding time : 1 h

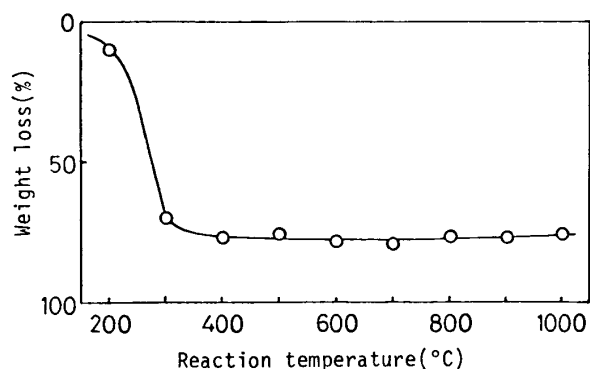


Fig. 4. Relationship between weight loss and reaction temperature in the reaction of the system of $ZrCl_4$ -Al- N_2 ($ZrCl_4$: Al=3 : 4, molar ratio).

Holding time : 1 h

1050°C の範囲である。ここでは、出発試料中の Al 混合比は量論比であるが、80% にしても同様の結果であった。

反応中、副生した $AlCl_3$ と一部昇華した $ZrCl_4$ は白煙となり反応管の冷温部に付着するが、300°C 以下ではわずかであった。ボート中の生成物には、300°C 付近までは $ZrCl_4$ が存在するが 400°C 以上では見られなかった。しかし、300°C 付近の反応では、塩化ジルコニウム(III) (以下 $ZrCl_3$ とする) が見られることもあり、反応管の付着物中に $AlCl_3$ の存在が確認されたことから低温でも還元反応が起きていることが分る。500°C までは $ZrCl_4$ の昇華が還元反応より優先したが、600°C よりアルミニウム-ジルコニウム合金 (Al_3Zr) 相が生成し、700°C で主生成物となった。金属 Zr の回折線が見られなかったが、800°C 以上で ZrN が生成し、1050°C ではほぼ ZrN 単相となった。

次に、 $ZrCl_4$ -Al- N_2 系 1 h 反応における試料の重量減少率変化を Fig. 4 に示す。試料混合比が $ZrCl_4$: Al=3 : 4 のとき、反応が完結した場合の重量減少率は 60.9% (理論値) になる。図から分かるように 300°C の反応で、

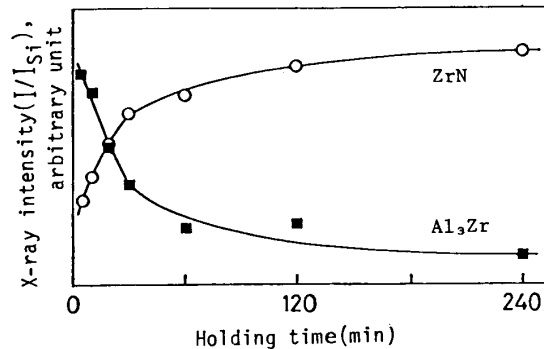


Fig. 5. Changes in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3 : 3.2, molar ratio) in N_2 .

Reaction temperature : 1000°C

既に 69.9% となり理論値を上回った。これは未反応の $ZrCl_4$ の一部昇華 (昇華温度 331°C) が原因と思われる。300°C 以上ではボート中の生成物中には $ZrCl_4$ の回折線は見られなかった。400°C 以上ではほぼ一定の約 75% となった。なお、800°C 以下では窒化反応よりも還元反応が優先して起こるため、窒化反応による重量増加はほとんど認められなかった。また、図 3 から明らかなように、窒化反応は 1000°C 以上で著しく起こる。したがって、400°C~1000°C の温度領域では重量変化がほぼ一定となる。

生成物の経時変化を調べるために、1000°C、5~240 min の反応を行い、生成物をケイ素内部標準の X 線回折試験で定量した結果を Fig. 5 に示す。反応初期において既に塩化物は存在せず、 Al_3Zr が生成した。時間の経過に伴い Al_3Zr は減少し ZrN の生成量が増大した。ZrN は 30 min までの比較的短時間のうちに急激な生成量の増加を示した。これと並行して重量減少率の変化を調べたところ、反応開始後 5 min でほぼ一定値に達しており、白煙の発生も観測されないことからこの温度では反応が短時間で終了することが分る。5 min でほぼ一定値に達するのは、この時点で ZrN は 50% 程度生成しており、また、反応の進行に伴い試料の Al 及び Zr 塩化物の蒸発が起こり Zr の窒化による重量増とほぼバランスがとれたためと思われる。したがって、見掛け上、重量の変化がない。

そこで、ZrN の生成速度を検討するために、850°C~1050°C の範囲で 50°C 間隔に ZrN 生成量の経時変化を調べた。生成物を X 線回折試験で定量した結果を Fig. 6 に示す。各温度とも反応開始後 10~20 min で ZrN 生成量がほぼ一定値に達しており、窒化反応が短時間に進行することが分った。また、ZrN 生成量は 950°C 以上で急増しており、反応温度が窒化物の生成に大きな影響を与えることが示唆される。

この結果をもとに、窒化反応の見掛けの活性化エネルギー

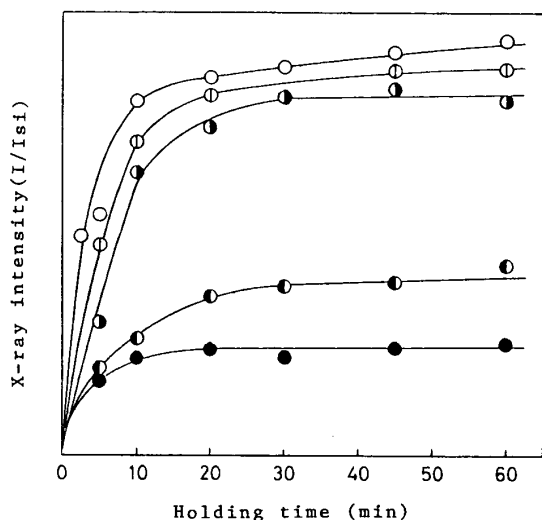


Fig. 6. Changes in relative intensity of X-ray diffraction line for ZrN obtained by heating the powder mixture of ZrCl₄ and Al (3 : 4) in N₂. Reaction temperature : ● 850°C, ● 900°C, ● 950°C, ⊙ 1000°C, ○ 1050°C

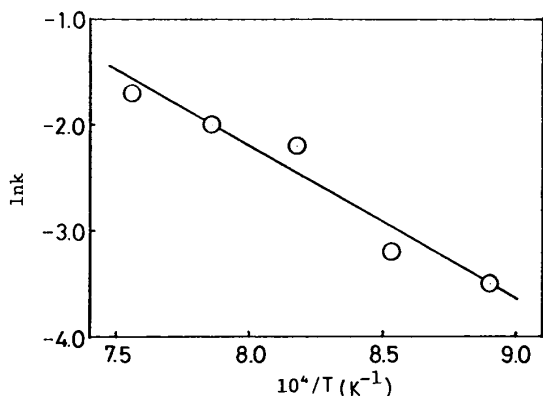


Fig. 7. Arrhenius plot for the system of ZrCl₄-Al-N₂.

ギーを算出した。反応の初期段階を1次反応と仮定し、1050°C、1 hのZrN生成量を基準とし、ZrN生成量の比から反応率を求め、各温度で速度定数 k を決定し、Arrheniusプロットを行った。図7にその結果を示す。この配から見掛けの活性化エネルギーは約28.7 kcal/molとなった。Zrの窒化反応における活性化エネルギーについては、幾つかの報告があるが、若尾らは、昇温法により860°C~980°Cの温度範囲で市販Zr粉末の窒化では44.2 kcal/mol、脱水素Zr粉末の窒化では40.4 kcal/molと報告している¹⁹⁾。単純には比較できないが、本実験の結果はこれらを下回っており反応が容易に起こることを示唆している。

ZrCl₄-Al-N₂系では生成物がAl₃ZrからZrNへ移行する過程がみられた。Al₃Zrは未反応のAlが残留した結果生成したと考えられるので、Al₃ZrがZrNの生成に与える影響を検討した。まず、流通ガスをアルゴンとし、200°C~1100°Cの温度範囲で1 h反応させた生成物のX線回折試験による定量結果を図8に示す。Al₃Zrの生成は500°Cから始まり、900°Cで最大量となった。

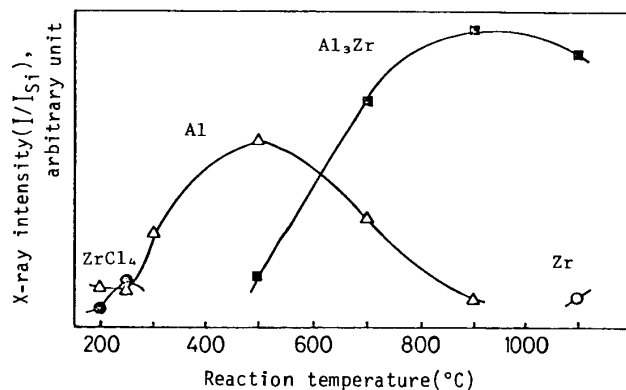


Fig. 8. Changes in relative intensity of X-ray diffraction lines for the products obtained by heating the powder mixture of ZrCl₄ and Al (3 : 4, molar ratio) in Ar.

Holding time : 1 h

また、Alは900°Cまで確認され、1100°CでZrがわずかに見られた。この結果、窒化が進まなければ高温でもAl₃Zrが残留することが分った。

そこで、AlとZr(和光純薬工業製、97%以上粒度200メッシュ以下)のモル混合比がZr:Al=1:1, 1:2及び1:3の粉末混合物を調製し、N₂ガス流通下で1 h加熱し、生成物をX線回折試験で調べた。Al-Zr合金の生成は、Alの融点(660°C)以上で見られたが、1:3の試料を用いるとAl₃Zrのみが生成するのに対し、1:2及び1:1の試料では700°CでAl₃Zr₂, Al₂Zrの合金相が見られた。1000°C以上では、各試料ともZrNが生成したが、生成量はAlの割合が少ない試料ほど多かった。図9にX線回折線の一例を示す。1:3の試料は1050°Cで加熱してもAl₃Zr量が多いことが分る。また、1:2の1000°CではAl₂Zrの回折線がわずかに見られたが、保持時間を長くすると見られなくなった。Al₃Zrの融点は1580°Cと高く²⁰⁾、安定な合金相であり、1000°C程度の反応温度では、Zrを離脱させZrNを生成することは容易ではないと考えられる。また、塩化物は反応初期でほとんど見られなくなり、竹之内らがTiCl₃-Al-N₂系からTiNの生成の際に提案した合金からの“引き抜き反応”¹⁰⁾が起こる可能性もない。むしろ、反応中は、生成したZrと残留Alが共存しても直ちに安定なAl₃Zr相とならず、NとZrが反応できる状態にあるが、窒化が進まない場合は、結果的にAl₃Zrが生成すると考えられる。このことは、アルゴンガス流通下で反応を行い、更に、流通ガスを窒素に換えて得られた生成物では、同じ温度で窒化のみを行った場合よりもAl₃Zr量が多くなることから分る。また、時間の経過に伴いAl₃Zr量が減少するのは未反応のZr塩化物と反応してAlCl₃を生成し、分離したZrがNと反応するためと思われる。

ここで、以上の結果をもとに反応過程をまとめると、300°C付近で還元が始まり、ZrCl₃が生成する。ただし、ZrCl₄の昇華量が多く、ZrCl₃は生成してもわずかであ

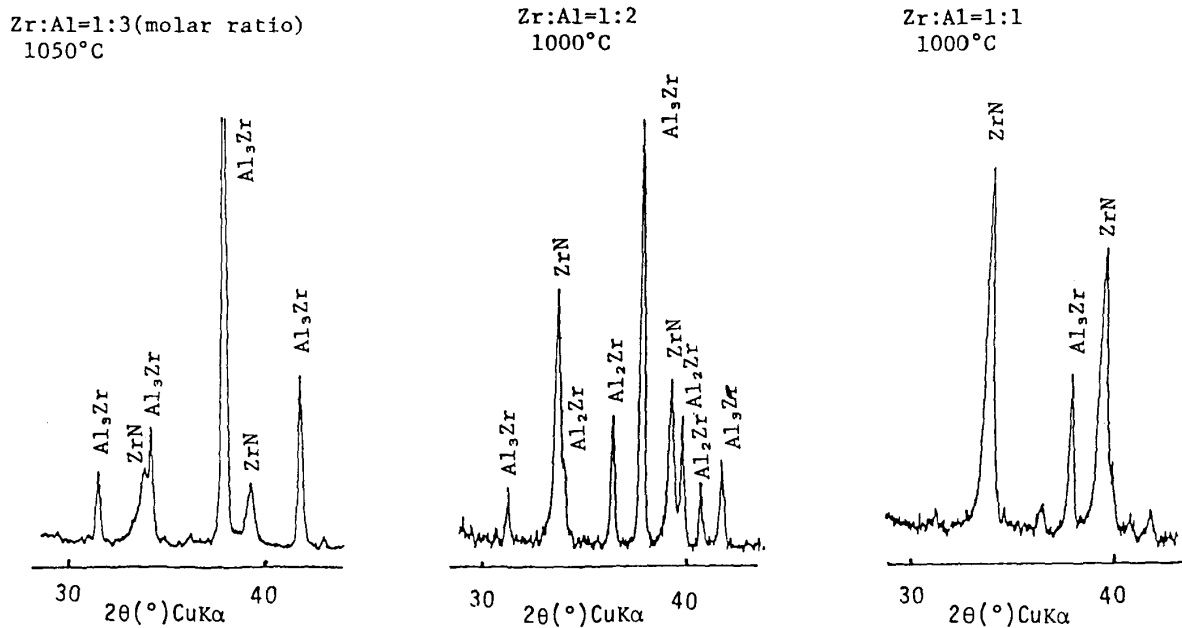
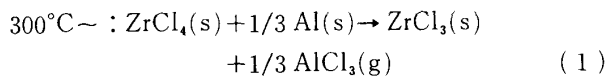


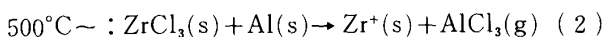
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the products obtained by heating the powder mixture of Zr and Al in N_2 .
Holding time : 1 h

る。また、 $ZrCl_3$ は分解に際して、不均化反応により $ZrCl_4$ と $ZrCl_2$ になると思われるが、分解温度が $350^\circ C$ と低いため、生成しても生成物中に残らない可能性がある。たとえ残留したとしても X 線で十分同定できるほどの量は存在しない。

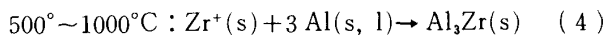
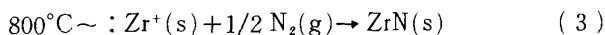


ここで、(s) は固体、(g) は気体を示す。

$500^\circ C$ 以上では、更に還元が進み、活性な Zr (以下 Zr^+ とする) が生成する。



Zr^+ は直ちに Al あるいは窒素と結合する。 $800^\circ C$ からは ZrN が生成するが、窒化が進まない場合には Al_3Zr となる。



ここで、(l) は液体を示す。

図 10 に、 $1950^\circ C$ 、1 h 反応で得られた粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。 $0.1 \sim 0.3 \mu m$ 程度の粒子が凝集している様子が観察される。この生成物の ZrN 相の格子定数 a は 4.575 \AA で文献値 4.577 \AA に近いことから、ほぼ量論組成比に近いものが得られたことが分る。また、ZrN の結晶子径の平均値は 259 \AA 、比表面積は $22.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

生成物中には、わずかの Al が残留することもあるが、試料を加圧成形し、原料粉末間の接触を改善すれば、反応率が向上し、残留 Al は減少するものと思われる。Al が残留した生成物を常温で 1 N 水酸化ナトリウム溶液中に放置したのち、蒸留水及びアセトンで洗浄したとこ



Fig. 10. Scanning electron micrograph of the product obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Al (3:4, molar ratio) in N_2 . $1050^\circ C$, 1 h

ろほぼ未反応の Al が除去できることが分った。しかし、わずかに残留する Al_3Zr は水酸化ナトリウム処理では除去することはできなかった。

3.2 ZrN の合成に及ぼす Mg 及び Zn の影響

Mg は還元力が強く、金属ジルコニウムの製造法としては $ZrCl_4$ を Mg で還元する方法²¹⁾ が一般的である。しかし、副生物の塩化マグネシウム (II) の沸点が $1418^\circ C$ と高く、生成物中に残留して反応を中断してしまうため²²⁾、ハロゲン化物法で Mg を用いた報告はない。

図 11 に、 $ZrCl_4$ -Mg- N_2 系、 $1000^\circ C$ 、1 h 反応の生成物の X 線回折図の一例を示す。合金相は見られないが、Zr の回折線が見られ、窒化が十分に進んでいないことが分る。また、得られた ZrN は、かなり大きな粒子の集合体であった。

一方、Zn は還元力はあまり強くないが、副生物の塩化亜鉛 (II) が $730^\circ C$ で気化する。Zn 自身も沸点が

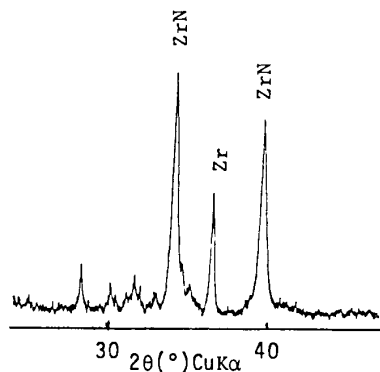
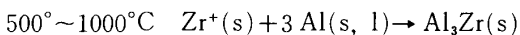
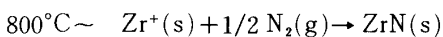
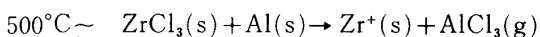
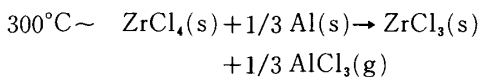


Fig.11. X-ray diffraction pattern of the product obtained by heating the powder mixture of $ZrCl_4$ and Mg (1 : 2, molar ratio) in N_2 . Holding time : 1 h

930°Cであることから純度の高い目的物質を得ることが期待できる。ハロゲン化物法でも、炭化ニオブの合成²³⁾で有効であった。しかし、 $ZrCl_4$ -Zn- N_2 系ではZrNを得ることができなかった。これは、Znの還元力は沸点以下ではほとんど発揮されず、 $ZrCl_4$ の昇華のみが起ったためであると考えられる。

4. 結 言

本研究では、還元剤にAl, Mg及びZnの粉末を用い、窒素ガス流通下で $ZrCl_4$ からのZrNの合成を試みた。まず、 $ZrCl_4$ -Al- N_2 系では次のような過程で反応が進行することが分った。



ZrNの生成は800°Cより開始するが、 $ZrCl_4$ の昇華損失が大きく、Alの残留も認められた。このAlの残留により、窒化が進まない場合、 Al_3Zr が生成することが明らかとなった。この窒化反応の見掛けの活性化エネルギーは約28.7 kcal/mol (850°~1050°C)であった。1050°C, 1 h 反応で得られた生成物は微粉末で、ZrN相の格子定数 a が4.575 Å, 結晶子径が259 Åであった。

Mg還元では、Al還元に比べて窒化の進行が遅く、粗大粒子となった。また、Zn還元ではZrNを得ることはできなかった。

以上のように、3種類の還元金属の中では、Alが最も有効であり、Al還元により比較的低温、短時間でZrNの微粉末を合成することができた。

文 献

- 1) L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides". Academic press, New York and London (1971) p. 4-28.
- 2) C. Agte and K. Moers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **198**, 233-75 (1931).
- 3) I. Campbell, C. Powell, D. Nowicki and B. Gonser, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 318-33 (1949).
- 4) 高橋武彦, 伊藤秀章, 野口章一郎, 日化, 1975, 627-31.
- 5) 三好正信, 玉利信幸, 加藤昭夫, 日化, 1978, 822-26.
- 6) R. Juza, A. Gabel, H. Rabenau and W. Klose, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **329**, 136-45 (1964).
- 7) 三田村 孝, セラミックス, **17**, 556-61 (1982).
- 8) T. Mitamura, M. Kanno and T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **5**, 60-64 (1968).
- 9) 森 忠芸, 川上 登, 竹之内雅典, 三田村 孝, 電化, **47**, 355-59 (1979).
- 10) 竹之内雅典, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 日化, 1979, 861-68.
- 11) 森 忠芸, 大石佳孝, 川上 登, 三田村 孝, 松田常雄, 電化, **45**, 489-90 (1977).
- 12) D. R. Stull, H. Prophet, "JANAF Thermochemical Table", Second edition, Nat. Bur. Stand., U.S. (1971).
- 13) O. Kubaschewski and E. L. L. Evans, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press Ltd. (1958).
- 14) 日本化学会編, 実験化学講座, 第4巻, "固体物理学", 丸善 (1956) p. 244.
- 15) 慶伊富長, "吸着", 共立出版 (1965) p. 105.
- 16) T. Mitamura, T. Mori and M. Kikuchi, *Denki Kagaku*, **44**, 704-08 (1976).
- 17) 森 忠芸, 川上 登, 神谷純生, 三田村 孝, 電化, **45**, 454-56 (1977).
- 18) 森 忠芸, 川上 登, 月館隆明, 三田村 孝, 電化, **47**, 225-28 (1979).
- 19) 若尾慎二郎, 渡辺恒美, 工化, **72**, 2202-10 (1969).
- 20) G. V. Kidson and G. D. Miller, *J. Nucl. Mater.*, **12**, 61-69 (1964).
- 21) 石塚 博, 公開特許公報, 50-109108.
- 22) F. Gorle, H. Ooms and M. Brabers, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 237-42 (1974).
- 23) 荒川敏彦, 神山美英, 森 忠芸, 飯田武揚, 三田村 孝, 電化, **50**, 357-58 (1982).