

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5565724号
(P5565724)

(45) 発行日 平成26年8月6日(2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日(2014.6.27)

(51) Int. Cl. F I
C O 4 B 35/622 (2006.01) C O 4 B 35/00 E
C O 4 B 35/48 (2006.01) C O 4 B 35/48 C

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-273280 (P2009-273280)	(73) 特許権者	503027931
(22) 出願日	平成21年12月1日(2009.12.1)		学校法人同志社
(65) 公開番号	特開2011-116574 (P2011-116574A)		京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
(43) 公開日	平成23年6月16日(2011.6.16)	(74) 代理人	110000475
審査請求日	平成24年11月13日(2012.11.13)		特許業務法人みのり特許事務所
特許法第30条第1項適用	平成21年6月2日 粉体粉末冶金協会発行の「粉体粉末冶金協会講演概要集」、及び平成21年10月3日 同志社大学及び同志社大学複合材料研究センター主催の「第13回複合材料研究センター発表会」において文書をもって発表	(72) 発明者	廣田 健 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
		(72) 発明者	高岡 勝哉 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
		(72) 発明者	村瀬 康 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カプセルフリー熱間静水圧プレスによる $A12O3/Mo2N$ コンポジットの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カプセルフリー熱間静水圧プレスにより相対密度95%以上の $A12O3/Mo2N$ コンポジットを製造するための方法であって、当該製法が、

工程A：モリブデン粉末と粉体状のアルミナを、アルミナ：窒化モリブデンの体積比が $99/1 \sim 60/40$ となるようにして混合し、得られた混合粉末を用いて成形体を製造する工程、

工程B：前記工程Aで得られた成形体を、熱間静水圧プレスの実施に適した容器内に設置して圧力20～50MPaの窒素ガス雰囲気中で、徐々に昇温させて1400～1600の温度で一次熱処理を行い、当該一次熱処理により得られる焼結体の組織を閉気孔として前記モリブデン粉末を窒化させる工程、及び

工程C：前記工程Bの後、圧力100MPa以上の窒素ガスを前記容器内に導入して1200～1800の温度を一定時間維持して二次熱処理を行い、相対密度95%以上の $A12O3/Mo2N$ コンポジットを製造する工程

とを含むことを特徴とする、カプセルフリー熱間静水圧プレスによる $A12O3/Mo2N$ コンポジットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い密度を有したセラミックス/金属窒化物コンポジット、特に高密度 $A1$

$\text{Mo}_2\text{O}_3 / \text{Mo}_2\text{N}$ コンポジットに関する。又、本発明は、カプセルフリー熱間静水圧プレスによる当該高密度セラミックス/金属窒化物コンポジットの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱間静水圧プレス(HIP)は、高温高压下で金属やセラミックス等を熱処理して高密度焼結体を作製することが出来るが、圧力媒体として気体を用いるため、試料にガスが貫入しないようガスタイトにする必要があった。それ故、従来は緻密な金属容器やガラス内に試料を密閉するか、HIP処理以前に一次焼結して試料の相対密度を92~93%以上に上げて、ガスが試料に侵入しない閉気孔体にすることが求められ、多くの複雑なプロセスや、HIP処理する試料に制限があった。

10

また、金属窒化物とセラミックスのコンポジットを作製する際には、市販の金属窒化物を購入し、これをセラミックスと混合し、次に焼結しなければならなかった。この焼結プロセスでは金属窒化物が高温下で分解したりする場合も多く、希望するコンポジットを作製することは困難であった。

【0003】

一般に、金属窒化物は、高融点、高硬度、優れた摩擦耗性、化学的安定性を有するため、高温構造用セラミックスや工具のコーティングなどに広く用いられている。電子セラミックスとしての金属窒化物は、ハード磁性材料として期待されているものや巨大飽和磁化を示すものなど優れた機能は多岐に及ぶ。

20

【0004】

金属モリブデンMoは、高融点($T_m = 2610$)を示し、化学的に安定であり、セラミック金属系コンポジットの金属部材として用いられている。しかし、Moは常圧下では窒素 N_2 と直接反応せず、ハロゲン化モリブデンに高温でアンモニアを作用させることによって Mo_2N を合成するのが一般的である。 Al_2O_3 と他の元素や化合物とのコンポジットの作製については多くの報告例があるが、 Mo_2N とのコンポジット作製に関する研究は知られていない。

窒化モリブデン Mo_2N は、インドールの水素化脱窒素反応(HDN)や、チオフェンの真空ガスオイル水素化脱硫反応(HDS)の活性触媒として使用されているが、その物性に関する知見はほとんどなく、物性、特性として未知の部分が多く存在している。 Mo_2N の合成方法としては、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ と NH_3 の間での反応(非特許文献1)、 MoO_3 と NH_3 の反応(非特許文献2)、レーザー促進窒化反応(非特許文献3)、 Li_3N もしくは NaN_3 と MoCl_5 との反応(非特許文献4)、オートクレーブ中での MoCl_5 と NaN_3 との反応(非特許文献5)等が報告されている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】S. Li, J.S. Lee: "Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacids: 1. Preparation and Characterization", J. Catal., 162 (1996) 76-97

40

【非特許文献2】Z.B. Wei, P. Grange, B. Delmon: "XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo_2N ", Appl. Surf. Sci., 135 (1998) 107-114

【非特許文献3】J.D. Wu, C.Z. Wu, Z.M. Song, F. M. Li: "Preparation of molybdenum nitrides by laser-promoted nitridation reaction", Thin Solid Films, 311 (1997) 62-66

【非特許文献4】X. P. Hao, M.Y. Yu, D.L. Cui, X.G. Xu, Q.L. Wang, M.H. Jiang: "The effect of temperature on the synthesis of BN nanocrystals", J. Cryst. Growth, 241 (2002) 124-128

【非特許文献5】P. Cai, Z. Yang, C. Wang, Y. Gu, Y. Qian: "A Simple Approach of Synthesize Mo_2N Nanocrystals", Chem. Lett., 34 (2005)1360-1361

50

【0006】

このように、実際に利用されている窒化物 (AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 TiN) 以外の窒化物の物性についてはあまり報告されておらず、相対密度95%以上のセラミックス/金属窒化物コンポジット、特に高密度 Al_2O_3/Mo_2N コンポジットを、低コストで N_2 と直接反応させて製造することが可能な方法については知られていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、従来の製法では得られなかった相対密度95%以上の緻密で高密度のセラミックス/金属窒化物コンポジット、特に高密度 Al_2O_3/Mo_2N コンポジットを、簡単に低コストで製造可能な方法を提供することを課題とする。

10

本発明者等は、種々検討を行なった結果、HIP容器内に成形体(または金属粒子をセラミックス粉体に混合した成形体)を設置し、セラミックスの母相(マトリックス)が閉気孔となる温度・時間まで、比較的低压の窒素ガス雰囲気下で熱処理して金属粒子を窒化し、閉気孔体になったら、高压のガスをHIP容器内に導入し、高压ガス雰囲気下で熱処理することで、相対密度95%以上の高密度のセラミックス/金属窒化物コンポジットが作製できることを見い出して、本発明を完成した。

【0008】

より詳しくは、 Al_2O_3 の成形体を高温で焼結する際、i) Mo 粒子をチツ化させるのに必要最少限の N_2 を Al_2O_3 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 粒子をチツ化させることにより Al_2O_3 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、カプセルフリーの熱間静水圧プレスではあるが Al_2O_3/Mo_2N 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によって、相対密度95%以上の高密度コンポジットが低コストで製造できることを見い出し、本発明を完成した。このような製法により得られた Al_2O_3/Mo_2N コンポジットについては、その微細構造の観察および機械的、その他の特性についても評価を行なった。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

前記課題を解決可能な本発明の製法は、カプセルフリー熱間静水圧プレスにより相対密度95%以上の Al_2O_3/Mo_2N コンポジットを製造するための方法であって、当該製法が、

工程A：モリブデン粉末と粉体状のアルミナを、アルミナ：窒化モリブデンの体積比が99/1～60/40となるようにして混合し、得られた混合粉末を用いて成形体を製造する工程、

工程B：前記工程Aで得られた成形体を、熱間静水圧プレスの実施に適した容器内に設置して圧力20～50MPaの窒素ガス雰囲気下で、徐々に昇温させて1400～1600の温度で一次熱処理を行い、当該一次熱処理により得られる焼結体の組織を閉気孔として前記モリブデン粉末を窒化させる工程、及び

40

工程C：前記工程Bの後、圧力100MPa以上の窒素ガスを前記容器内に導入して1200～1800の温度を一定時間維持して二次熱処理を行い、相対密度95%以上の Al_2O_3/Mo_2N コンポジットを製造する工程

とを含むことを特徴とし、図1には本発明の製法のフローチャートが示されている。

【発明の効果】

【0012】

本発明では、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 N_2 ガス雰囲気下では合成出来ない金属窒化物の熱間静水圧プレス(HIP)プロセスによる合成同時焼結が可能となる。これにより、異形状の試料を簡単に低コストで高密度

50

化でき、従来作製出来なかった高密度の金属窒化物 / セラミックスコンポジットが得られ、HIPの新規用途開発が開ける。

特に、本発明の製法においては、 Al_2O_3 / Mo 混合圧粉体をHIPを用いて高温高窒素圧下で処理し、さらにこのMoの窒化と Al_2O_3 の焼結により圧粉体の相対密度を上げて開気孔を無くし、カプセルフリーで高圧 N_2 を圧力媒体として用いることで、緻密で高密度の Al_2O_3 / Mo_2N コンポジットを製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の製法のフローチャートである。

【図2】本発明の製法におけるHIP処理を実施するのに適した、カーボンるつぼ内の試料設置状態を示す図である。

10

【図3】本実施例にて使用した熱間静水圧プレス (HIP) パターンを示す図である。

【図4】(a)は、 $1500 / 16Mpa / 1h$ のHIP後の $Al_2O_3 / Mo = 91.24 : 8.76vol\%$ コンポジット粉末成形体についての結晶相X線回折パターンであり、(b)は、 $1500 / 20Mpa / 1h$ のHIP後の $Al_2O_3 / Mo = 91.24 : 8.76vol\%$ コンポジット粉末成形体についての結晶相X線回折パターンである。

【図5】 $1500 / 20Mpa / 1h$ のHIPによって製造された $Al_2O_3 / Mo_2N = 90/10vol\%$ コンポジット粉末のTG/DTA曲線である。

【図6】(a)100/0、(b)97/3、(c)90/10、及び(d)60/40vol%の組成を有したカプセルフリー N_2 HIP ($1500 / 20Mpa / 1h - 1500 / 200Mpa / 1h$) 焼結 Al_2O_3 / Mo_2N コンポジット材料についてのX線回折パターンである。

20

【図7】 Mo_2N 含量が変化した時の Al_2O_3 / Mo_2N コンポジットの相対密度の変化を示すグラフである。

【図8】(a)100/0、(b)95/5、(c)90/10、(d)80/20、(e)60/40及び(f)40/60vol%の組成を有したHIP ($1500 / 20Mpa / 1h - 1500 / 200Mpa / 1h$) 焼結 Al_2O_3 / Mo_2N コンポジットの破砕表面のSEM写真である。

【図9】種々の組成を有したHIP焼結 Al_2O_3 / Mo_2N コンポジット材料の機械特性を示すグラフであり、(a)は曲げ強度 (σ_b)、(b)はビッカース硬度 (H_v)、(c)は破砕強度 (K_{IC}) である。

【図10】種々の組成を有したHIP焼結 Al_2O_3 / Mo_2N コンポジット材料のヤング率を示すグラフであり、白丸は実測値、黒丸は相対密度で除した校正値を示している。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

まず、本発明のカプセルフリー熱間静水圧プレスによるセラミックス / 金属窒化物コンポジットの製造方法における各工程について説明する。

第1の工程Aでは、最初に、出発原料としての金属粉末とセラミックス粉末を、チッ化後に金属の全てが金属チッ化物になると仮定した量でそれぞれ秤量し、混合して混合粉末とするが、原料としてアルミナ粉末とモリブデン粉末を使用する場合、アルミナ：窒化モリブデンの体積比が99/1~60/40、好ましくは99/1~80/20となるようにして秤量を行なう。これは、窒化モリブデンの割合が40体積%を超えると焼結体の密度が低くなって強度が低下するためである。尚、本発明では、出発原料として市販のものが利用可能であり、モリブデン粉末の他、チタン粉末を使用することもでき、セラミックス粉末としてはアルミナ粉末の他、酸化ジルコニウム粉末を使用することもできる。

40

本発明における金属粉末とセラミックス粉末との混合方法は、均質な混合が達成できる方法であれば特に限定されるものではないが、遊星ボールミルにより酸化ジルコニウム製のポットとボールを用いてアルコール中で一定時間湿式混合を行うのが好ましい。得られた混合物は乾燥を行った後、整粒し、金型成形により所望の形状の成形体とする。この成形体は、ついで冷間静水圧プレス (CIP) 処理しても良い。

【0015】

本発明における第2の工程Bでは、前記工程Aで得られた成形体を、熱間静水圧プレス

50

の実施に適した容器内に設置して圧力1～50MPa（金属粉末としてモリブデンを使用する場合には20～50MPa）の窒素ガス雰囲気下で、徐々に昇温させて1200～1800、好ましくは1400～1600の温度を一定時間維持して一次熱処理を行う。工程Bにおいては、このような熱処理によって、窒素をアルミナ焼結体内に閉じ込めながら、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金属粒子をチッ化させることによりアルミナ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る。例えば金属としてモリブデンを使用した場合には、相対密度が92～93%になるまで金属粒子がチッ化される。

本発明の製法におけるHIP処理を実施するのに適した装置としては、例えば図2に示されるようなカプセルフリーHIP装置が挙げられ、この図2には、カーボンるつぼ内の試料の設置状態が示されており、窒素ガスは、カーボンるつぼの上方から直接、及び/又は下方から粒子径の大きなアルミナ粉末を通して供給される。

10

【0016】

そして、最終工程の工程Cにおいては、前記工程Bの後、100MPa以上、好ましくは100～300MPa、特に好ましくは150～200MPaの高圧窒素ガスを容器内に導入して1200～1800、好ましくは1400～1600の温度を一定時間維持して二次熱処理を行うことにより、コンポジットが緻密化され、95%以上の相対密度を有する本発明のセラミックス/金属窒化物コンポジットが得られる。

例えば、金属としてモリブデンを使用し、工程BにおけるHIP条件が1500 /20MPa/1hで、工程CにおけるHIP条件が1500 /200MPa/1hである場合、アルミナ：窒化モリブデンの体積比が99/1～60/40の組成の成形体からは相対密度96%以上の焼結体
20
が得られ、アルミナ：窒化モリブデンの体積比が99/1～80/20の組成の成形体からは相対密度98%以上の焼結体（ Al_2O_3 / Mo_2N コンポジット）が得られる。

20

【実施例】

【0017】

1. 焼結体（ Al_2O_3 / Mo_2N コンポジット）の製造例

出発原料として Al_2O_3 粉末（大明化学工業社製、TM-DAR：平均粒径 $P_s \sim 0.1 \mu m$ 、比表面積： $14.5 m^2 / g$ 、純度 99.9%）とMo粉末（日本新金属社製、Mo-H、 $P_s \sim 0.6 \mu m$ 、純度 99.8%）を用いた。各種粉末を、チッ化後Moが全て Mo_2N になると仮定し、 $Al_2O_3 / Mo_2N = 100/0 \sim 40/60 vol\%$ となるよう、 Al_2O_3 とMoを
30
 $Al_2O_3 / Mo = 100/0 \sim 43.6/56.4 vol\%$ の配合比で秤量した（表1参照）。遊星ボールミルにより酸化ジルコニウム製のポットとボール（1mm）を用いてメタノール中にて30分間湿式混合・解砕を行なった。大気中100で乾燥して得られた混合粉末を整粒（開口径 $< 44 \mu m$ ）後、一軸金型成形（内径20mm/10Mpa）し、ついで冷間静水圧（245Mpa）プレス処理した。以下の表1には、245 Mpaの静水圧プレス成形により製造された粉末成形体の組成及び密度が示されている。

【0018】

【表 1】

混合粉末成形体の組成	最終焼結体の組成	粉末成形体の密度		
		かさ密度 (Mg/m ³)	理論密度 (Mg/m ³)	相対密度 (%)
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

【0019】

表 1 に示されるように、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 = 90/10vol% 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が得られた。

【0020】

焼結は、2段階のカプセルフリーHIP (神戸製鋼社製: System 5x) で行なった。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を、図 2 に示

10

20

30

40

50

されるようにして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窒素を使用し、昇温速度は600 /hとしてHIP処理を行なった。各種予備実験の結果、最終的に採用したHIPパターンを図3に示す。このHIPパターンでは、昇温時にMoの一部チッ化させた後、第1段階では1500 /16および20MPa/1h(図3(i)~(ii)に示す領域)にてアルミナ基焼結体を閉気孔にし、窒素を焼結体内にMo₂N生成するのに必要な量を確保することを目的とした。第2段階は図3(iii)~(iv)に示す領域で、1500 /200MPa/1h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粉末の窒素中でのHIP焼結の条件は、予備実験から決定した。

【0021】

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、リガク社製: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(島津製作所社製:DTG-60H)により検証した。その際、高純度 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、日本電子社製:JEOL7000)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(M.I. Mendelson; "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 443-446)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(~3×4×15 mm³)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:1~3 μm)した。機械的特性としてスパン8mm、クロスヘッドスピード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)及びIF法(K. Niihara, R. Morena, 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)により破壊靱性値(K_{IC})を評価した。試験片(~3×4×8 mm³)を用いて、パルスエコーオーバーラップ法(S.P. Dodd, M. Cankurtaran, 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)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()を評価した。

【0022】

3. 実験結果・考察

3.1 Mo₂Nの生成・分解

Al₂O₃ / Mo = 91.24/8.76 vol% (表1: Al₂O₃ / Mo₂N = 90/10vol%相当)の成形体をそのまま、温度/窒素圧/保持時間 = 1500 /16または20MPa/1hの条件でHIP処理を行い、得られた試料のXRD分析により、Mo₂N相の生成条件を調べた。図4(a)に示すようにN₂圧力P(N₂)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Al₂O₃(JCPDS#46-1212)、Mo(JCPDS#42-1120)、正方晶の -Mo₂N(JCPDS#25-1368)の3相が存在していたが、P(N₂) = 20 MPaでは全てのMoはチッ化して -Mo₂N相となった(図4(b))。なお、このAl₂O₃ / Mo₂N = 90 /10vol%相当のAl₂O₃ / Mo成形体では、理論上はP(N₂) ~ 6 MPa相当のN₂で完全にチッ化してMo₂Nが生成するはずであるが、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、Mo₂N生成のための実効的なP(N₂)が高くなったと推定される。よって本実験で使用したMo粒子は1500 /20MPa/1hの条件で完全に窒化し、 -Mo₂Nが生成することが分かった。1500 /20MPa/1h処理後のコンポジット(Al₂O₃ / Mo₂N = 90/10vol%)の相対密度は~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Al₂O₃ / Moの組成により生成するMo₂N相が変化し、Al₂O₃ / Mo₂N = 99/1、97/3、60/40、40/60 vol%組成では、立方晶の -Mo₂N(JCPDS#25-1366)相が、Al₂O₃ / Mo₂N = 95/5、90/10、80/20 vol%組

10

20

30

40

50

成では、正方晶の γ - Mo_2N 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 N_2 -HIP を行うと焼結体表面のみがチツ化し、全体が均質にチツ化した Mo_2N は得られなかった。

DTA および TG より γ - Mo_2N の大気中での分解温度について分析をおこなった (図 5)。450 °C 付近で発熱ピーク (DTA) が確認され、その後なだらかな重量増加ピーク (TG) が確認された。これは Mo_2N から 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、分解気化しているためと考えられる。Si₃N₄、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。

【0023】

3.2 Al₂O₃ / Mo₂N の合成同時焼結

前述のように、各種混合比率 (Al₂O₃ / Mo = 100/0 ~ 43.56/56.44 vol%) の成形体を図 3 に示す HIP 条件で処理した。焼結体の相対密度は、第 1 段階 (図 3 (i) ~ (ii)) の P (N₂) が 16 MPa の場合は、HIP 処理 (1500 °C / 16MPa / 1h - 1500 °C / 200MPa / 1h) 終了後の試料の結晶相は全て Al₂O₃ と Mo₂N であり、Al₂O₃ / Mo₂N = 100/0 vol% 組成の試料の相対密度が ~99.4% に達したが、Mo₂N 量が増えると、順次相対密度は低下し、90/10 vol% 組成以降は 93.0 ~ 89.0% となった。一方、第 1 段階 (図 3 (i) ~ (ii)) の P (N₂) が 20 MPa の場合も、焼結体は Al₂O₃、Mo₂N の 2 相のみからなり MoO₂、MoO₃ などの不純物は検出されなかった。しかし、Mo₂N 相はコンポジットの組成によって変化し、Al₂O₃ / Mo₂N = 97/3 vol% の試料および 60/40 vol% の試料では、低密度相 (9.474 Mg/m³) の γ -Mo₂N が生成し、Al₂O₃ / Mo₂N = 90/10 vol% の試料では高密度相 (9.688 Mg/m³) である β -Mo₂N が生成していた (図 6)。1500 °C / 20MPa / 1h の後に 1500 °C / 200MPa / 1h 加熱を行うカプセルフリー N_2 HIP 処理により製造された Al₂O₃ / Mo₂N コンポジット材料の特性を以下の表 2 に示す。

【0024】

10

20

【表 2】

組成 Al ₂ O ₃ /Mo ₂ N (vol%)	かさ密度 (Mg/m ³)	理論密度 (Mg/m ³)	相対密度 (Mg/m ³)	粒径		ポアソン比 ν	理論拡散率 δ, cm ² s				
				Al ₂ O ₃ (μm)	Mo ₂ N (μm)		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	0.10	0.086	0.067	0.047	0.036
95/5 ⁺	4.21	4.272 ⁺	98.5	4.78	1.88	0.24	0.096	0.082	0.065	0.046	0.037
90/10 ⁺	4.49	4.557 ⁺	98.6	4.70	1.88	0.25					
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					

* コンボジット中のMo₂Nの結晶相は、理論密度が 9.474Mg/m³の立方γ-Mo₂N (JCPDS#25-1366)であった。

+ コンボジット中のMo₂Nの結晶相は、理論密度が 9.688Mg/m³の正方δ-Mo₂N (JCPDS#25-1368)であった。

【0025】

表 2 に示されるように、焼結体の相対密度は、Al₂O₃ / Mo₂N = 100/0 ~ 80/20 vol% の試料では 98.2 ~ 99.4% と高密度であり、Al₂O₃ / Mo₂N = 40/60 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-タイトにならないため、第 2 段階目 (図 3 (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、コンボジットの理論密度は Al₂O₃、 - Mo₂N、 - Mo₂N それぞれの理論密度を 3.987 (J

10

20

30

40

50

CPDS#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 -Mo₂Nが生成し、その周辺組成で低密度相の -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起因すると思われる。

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、焼結体内に残存した金属Mo粒子がAl₂O₃の焼結性を阻害したと考えられる。また、第1段階のP(N₂)を20 MPa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、第二段階の同一圧力のN₂ガスでは緻密化できなかつたと推定された。

10

【0026】

3.3 Al₂O₃/Mo₂Nの微細構造

カプセルフリーHIP(1500 /20MPa/1h-1500 /200MPa/1h)の条件で作製した、Al₂O₃/Mo₂Nコンポジットの破面のSEM写真を、図8(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。図8(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G_sはMo₂Nの比率が増加するにつれて、Al₂O₃では4.91から3.81 μmと粒成長が抑制され、Mo₂Nは1.83から2.93 μmと若干粒成長していることが確認された(表2)。Al₂O₃/Mo₂N = 60/40 vol%以降の試料でAl₂O₃とMo₂Nの粒径が共に大きく変化しているのは、焼結体に開気孔が存在し、焼結体中に貫入するN₂のガス圧が高くなっていることが要因と考えられる。

20

【0027】

3.4 諸特性の評価

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。結果を図9(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、Al₂O₃/Mo₂N = 90/10 vol%組成の試料(高密度: ~98.6%、微細結晶粒子: Al₂O₃ ~ 4.70 μm、Mo₂N ~ 1.88 μm)が最高値、 σ_b = 573 MPa、H_v = 20.3 GPa、K_{IC} = 5.00 MPa·m^{1/2}を示し、Al₂O₃のモノリシック材(σ_b = 457 MPa、H_v = 19.2 GPa、K_{IC} = 4.43 MPa·m^{1/2})より高い値が得られた。

30

表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、Mo₂N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Al₂O₃セラミックスのPoisson比の報告例は0.26である(W.J. Lackey, D.P. Stinton, G.A. Schaffhauserr, L.L. Fehrenbacher: "Ceramic Coatings for Advanced Heat Engines --- A Review and Projection," Adv. Ceram. Mat., 2[1] (1987) 24-30)。室温から300まで、非線形回帰計算を用いて評価した熱拡散率(κ)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、Mo₂Nの添加量の増加とともに室温付近では κ が小さくなる傾向を示したが(κ : 0.11 ~ 0.096 cm²/s)、300近傍では、熱拡散率は組成に依存せず略一定値(~0.037 cm²/s)となった(表2)。

40

コンポジットのヤング率(E)は、図10に示すようにMo₂Nの含有率(V₂)に略直線的に比例し、E = -230 + 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 = V₂E₂ + (1 - V₁)E₁)からAl₂O₃セラミックスのEは~403 GPaと算出され、Mo₂NのEは~200 GPaと推定された。Al₂O₃のEの報告値は、例えばW.J. Lackey等による上記先行文献では380 GPaであり、良い一致をみている。

【0028】

4 まとめ

50

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・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。

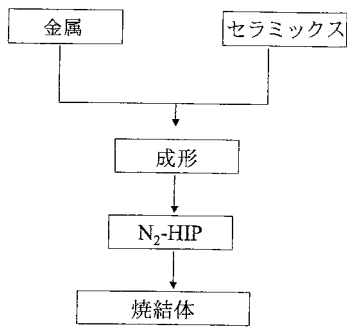
【産業上の利用可能性】

【0029】

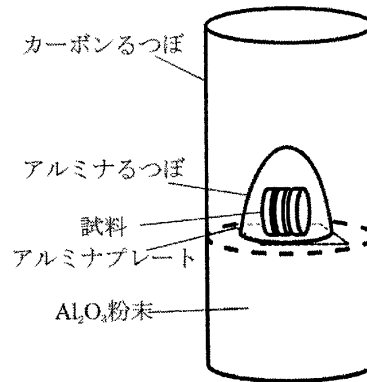
本発明のカプセルフリー熱間静水圧プレスによるセラミックス/金属窒化物コンポジットの製法を用いることにより、高圧窒素ガスをチッ化物合成用の窒素源としても活用することで金属チッ化物を合成しながら、セラミックスとのコンポジットを低コストで製造でき、容易にマトリックス中に窒化物粒子を分散させることができるため、優れた特性をもつ材料の開発が可能となる。

10

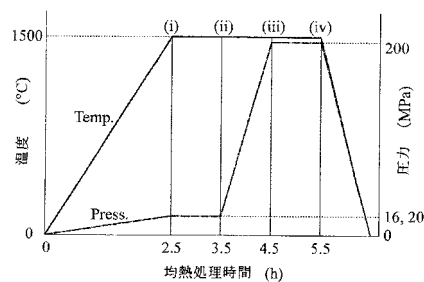
【図1】



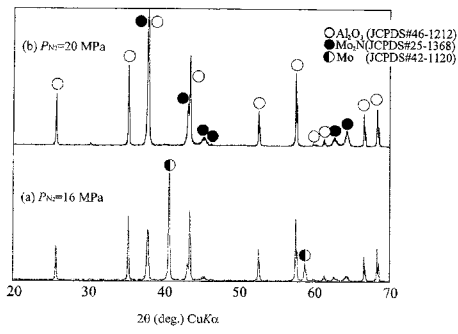
【図2】



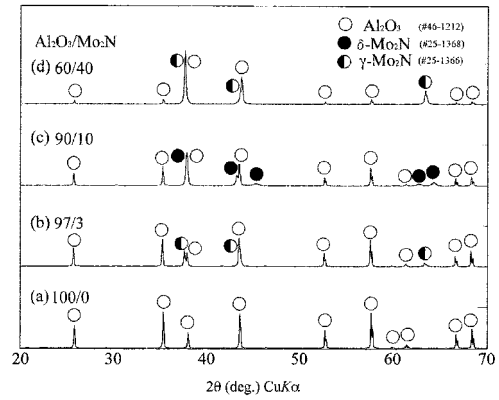
【図3】



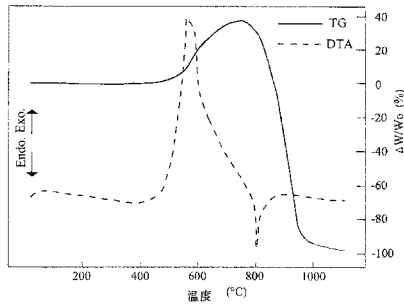
【 図 4 】



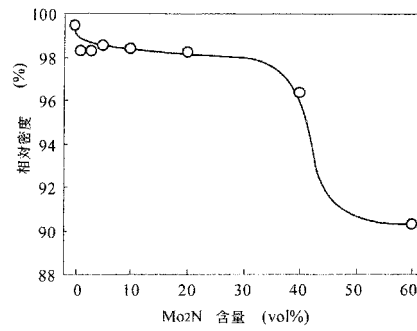
【 図 6 】



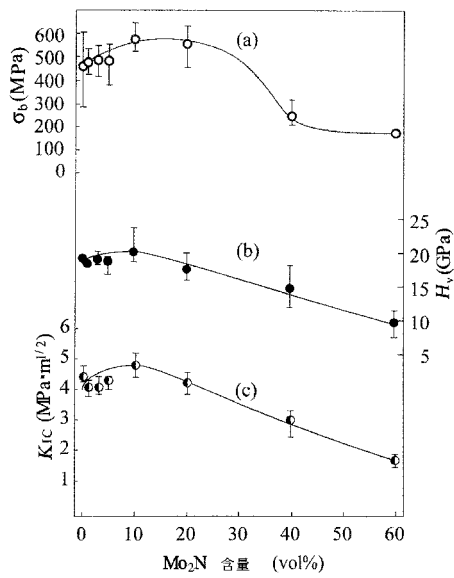
【 図 5 】



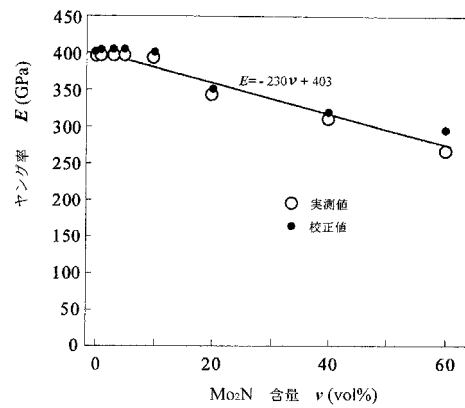
【 図 7 】



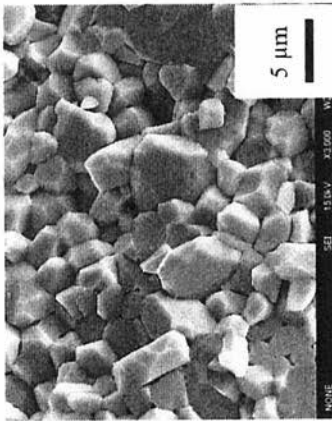
【 図 9 】



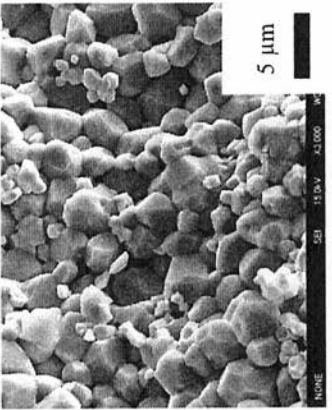
【 図 10 】



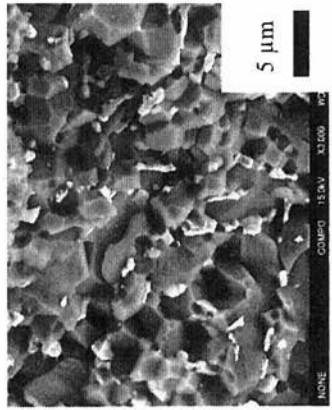
【 8 】



(a) 100/0 vol% (SEI)



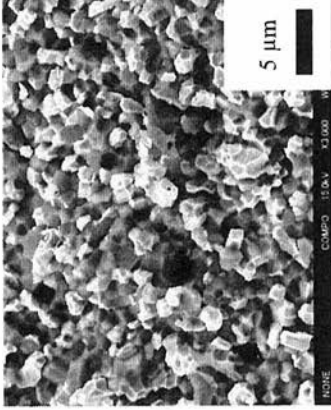
(b) 95/5 vol%



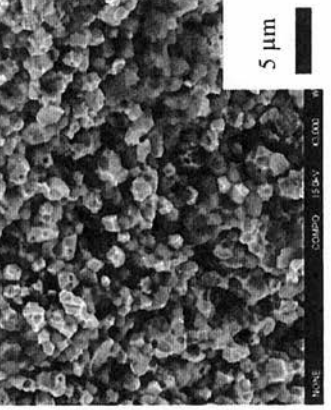
(c) 90/10 vol%



(d) 80/20 vol%



(e) 60/40 vol%



(f) 40/60 vol%

フロントページの続き

審査官 武石 卓

- (56)参考文献 特開昭55-071672(JP,A)
特開昭56-063876(JP,A)
特開平05-024926(JP,A)
特開2004-352548(JP,A)
特開昭55-007579(JP,A)
特開昭54-134717(JP,A)
特開2006-248803(JP,A)
横山勇気 他, Al2O3/Mo成形体からの高圧窒素下のカプセルフリーHIP処理による高密度Al2O3/Mo2N複合材料の作製と特性評価, 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成19年度春季大会, 日本, 粉体粉末冶金協会, 2007年, 第123頁
田村健博 他, 熱間静水圧プレス(HIP)を用いた高窒素圧下でのAl2O3/Mo2Nコンポジットの合成および物性評価, セラミックス基礎科学討論会講演要旨集, 日本, 日本セラミックス協会基礎科学部会, 2008年, 46th, 第26-27頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/622

C04B 35/10

CAplus/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)