- 4) 爾見軍治, セメント技術年報 20, 511 (1966).
 5) J.D. Watt, D.J. Thorne, *J. appl. Chem.* 15, 585 (1965).
 6) Ya.I. Frenkel, *J. Phys. USSR*, 9, 385 (1945).
 7) G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8, 339 (1925).
 8) E.P. Knudsen, *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 376 (1959).
 (8/14/1969 受付)

絶縁性窒化物と高融点金属との反応

佐 多 敏 之・浦 野 輝 男*

(東京工業大学 工業材料研究所)

Reaction between Refractory Metals and Insulating Nitrides at High Temperature

By

Toshiyuki SATA and Teruo URANO

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)

Some nitrides, BN, AlN and Si_3N_4 , are used as electric insulators up to moderate temperature. The difficult problems occurred when they were to be employed at higher temperatures than 2000°C . The reactions between those insulators and conductors of refractory metals, tungsten and tantalum, were investigated up to 2100°C in a tungsten furnace under argon atmosphere.

In all of the power reactions of W with BN with various compositions at 1100° to 2000°C for 2 hrs., W_2B was first formed, followed by WB, W_2B_5 and WB_4 stepwisely, and nitrogen gas was released. Between Ta and BN (50-50 molar composition), TaN, TaB and small amount of TaB_2 were formed. In the reactions between metals and AlN (50-50 molar composition) for 2 hrs., W did not react, but Ta formed TaN over 1600°C . Vaporisation Al and AlN were observed considerably with elevating temperature. In the reactions between metals and Si_3N_4 (50-50 molar composition) for 2 hrs., W_3Si_2 and WSi_2 , and TaN and TaSi_2 were formed, but vaporisation of Si_3N_4 was observed over 1400°C .

In the reaction between sintered pellets of W and BN, reaction layers of W_2B and WB were confirmed on the original W by means of XMA. Here kinetics of formation of W_2B from W and BN were investigated at the temperatures from 1270° to 1360°C by means of the TGA. By the method of J.H. Sharp et al., the curve of a reaction yield α with a reduced time $t/t_{0.5}$ showed that the reaction rate was controlled by the phase-boundary reaction. An activation energy of this reaction was determined to be $87.0 \pm 17.0 \text{ kcal/mole}$ from the Arrhenius plots, and this value is larger than the activation energy $64.0 \pm 6.3 \text{ kcal/mole}$ of diffusion of B in W_2B given by A.P. Epik.

Insulating properties of BN for W leads dropped at higher temperature than 1500°C owing to the formation of conducting borides. Tungsten borides were easily oxidized in air in the range of 400° to 600°C . Their resistivities have a order of 10^{-6} ohm-cm as metallic conductor. W_2B was weak paramagnetic, and WB and W_2B_5 were diamagnetic.

[Received Aug. 25, 1969]

1. 緒 言

1500°C 以上の電気絶縁の問題は、真空炉中での種々の電気測定の際困難な問題であり、精密な測定が行えない状態である。また MHD 発電用電極材料とその絶縁材料との関係の困難さも MHD 発電技術開発のネックの一つになっている。絶縁物として酸化物が通常使用

されるが、高温で発生する酸素分圧が問題にされるとき、軽元素窒化物が絶縁物として好まれる。 1000°C 以下ではその絶縁性は充分であるが、さらに高温では絶縁性の低下とともに周囲物質との化学反応による低下も充分考えられると思われる。

以上の観点から、高融点金属として通常使用されるタングステンとタンタルに焦点を合せ、絶縁物としての窒

* 現在 村壑石灰工業株式会社

化物に窒化硼素 BN, 窒化 アルミニウム AlN, 窒化珪素 Si_3N_4 を取り上げ, それぞれ相互の反応についてしらべ, 特にタングステンと窒化硼素に重点をおいて詳細に研究した結果をここに報告する。

これに関連した既往の研究については後に触れていくが, 2, 3 の報告はあるが基礎的な解明がない現状である。このような反応の研究は金属セラミック複合材料の高温使用や, 金属の硼化物化, 窒化, 珪化物化の反応に対しても重要な知識を提供するものと考ええる。

2. 実験方法

2.1 試料と配合

使用した出発原料はすべて国産品で下表に示した。

タングステン (東京タングステン製), 純度 99.5%	
タンタル (昭和電工製)	99.7%
窒化硼素 (BN) (同上)	99.5%
窒化アルミニウム (AlN) (同上)	—
窒化珪素 (Si_3N_4) (信越化学製)	—

金属粉末と窒化物とは所要のモル組成で配合し, メタノール中で充分乳鉢混合し, 僅かのメタノールとともに 3 t/cm^2 の圧力で径 12 mm, 厚さ 1 mm の円板に成形した。

2.2 焼成法

この成形ペレットの中心に穴をあけ, 0.5 mm のタングステン線で炉の中心に釣り下げ, アルゴンガス 100 mmHg の圧力下に加熱した。1000°C まで真空中で約 2 時間で昇温し, 後所定温度までアルゴン中で上昇し, 2 時間その温度に保持して反応させた。

使用した炉¹⁾ は直径 20 mm, 長さ 150 mm の円筒状のタングステン・ヒーター (厚さ 0.1 mm) を持ち, ヒ

ーターの切目 ($4 \times 40\text{ mm}$) から試料の温度を光高温計で測定する。この光高温計は白金の融点で補正した。

2.3 生成物の測定

生成物は粉末とし X 線回折計で同定した。また焼成試料をダイヤモンド・カッターで切断し, 表面を研磨し, 金属顕微鏡で観察した。表-1²⁾ には反応生成物と考えられる化合物の融点と結晶格子データを示した。

3. タングステンと窒化硼素との反応

タングステンと BN の配合モル組成として 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 10 : 90 の 5 種類の試料を作り, 1100, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000°C の各温度に 2 時間ずつ加熱し, その生成化合物を表-2 に示した。また生成量と温度との関係を図-1 a~d に示した。生成量は同一条件で X 線回折を行ない, 各化合物の 1 ピークの高さを使って表わしたもので, 生成量の相対的变化のみを示そうとしたものである。

すなわち W-BN 系反応では W-硼化物のみが生成し, W-窒化物を生成していない。Langmuir³⁾ は W の融点附近でイオン化あるいはガス状タングステンと解離した窒素とから窒化タングステンが生成するとした。松本⁴⁾ は窒素プラズマ・ゼットを用いてタングステン熔融物をつくると, 蒸発凝縮した部分に窒化タングステン W_2N が生成していること X 線回折で示している。一方 Hägg⁵⁾ はタングステンとアンモニアとの反応で 250°~260°C で中間化合物としてタングステン・イミドを作り, さらに 700°~800°C で W_2N を得た。その他タングステン上に $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ 混合ガスを送って 700°~1200°C の範囲で W_3N_4 ⁶⁾, $\beta\text{-W}_2\text{N}$ ⁷⁾ WN_2 ⁸⁾ が薄い窒化膜として得られたと報告されている。このように W と窒素とは活

Table 1. Crystallographic data, melting points and densities of borides, nitrides and silicides of tungsten and tantalum.

	Form	Type	Lattice parameter (Å)			Melting point (°C)	Density (g/cm ³)
			a	b	c		
W_2B	tetrag.	CuAl_2	5.564	—	4.740	2770 ± 80, 2670	16.72
$\alpha\text{-WB}$	tetrag.	MoB	3.115	—	16.93	2400 ± 100, 2170*	16.00
$\beta\text{-WB}$	ortho-rhombic	TaB	3.07	3.19	8.46	2665, 2860-2920	—
W_2B_3	hexag.	W_2B_3	2.982	—	13.87	2300 ± 50, 2365, 2980	13.1
WB_4	tetrag.	UB_4	6.34	—	4.50	—	8.40
Ta_2B	tetrag.	CuAl_2	5.778	—	4.864	1900	15.16
Ta_3B_2	tetrag.	U_3Si_2	6.184	—	3.187	2120, 2040	15.0
TaB	Orthorhomb.	TaB	3.276	8.70	3.157	2430	14.29
Ta_3B_4	"	Ta_3B_4	3.29	14.0	3.13	2650	13.60
TaB_2	hexag.	AlB_2	3.078	—	3.265	3100	12.60
W_2N	Cub.	NaCl	4.118	—	—	800-870	>16
WN	hexag.	MoC	2.899	—	2.832	600	15.94
WN_2	rhombohedral						—
Ta_2N	hexag. rhomb.	Mo_2C	3.048	—	4.918	2050, ~3000	15.86
TaN	hexag.	CoSn	5.185	—	2.908	3087 ± 50	14.36
W_5Si_2	Cub. tetrag.	W	4.910	—	—	2320 d.	12.21
W_5Si_3	tetrag.	W_5Si_3	9.605	—	4.964	2320 d.	12.21
WSi_2	tetrag.	MoSi_2	3.218	—	7.896	2165, 2115	9.87

* phase change to $\beta\text{-WB} + \text{W}_2\text{B}_3$

Fig. 1. Relative amounts of phases present in the products from W-BN reactions for 2 hours in argon at each temperature. Relative amounts were obtained from intensity of a peak on the X-ray diffraction diagram. Initial compositions of W-BN in mole% are as follows: (a) 70-30, (b) 50-50, (c) 30-70, (d) 10-90

Table 2. Phases present in reaction products between tungsten and boron nitride detected by X-ray diffractometer.

W-BN (mole%)	Reaction temperature (°C) for 2 hours					
	1100	1200	1400	1600	1800	2000
90-10	W, BN	W, BN	W, BN	W, BN	W, W ₂ B	W, W ₂ B
70-30	W, BN, W ₂ B	W, W ₂ B	W, W ₂ B	W, W ₂ B	W, W ₂ B	W, W ₂ B
50-50	BN, W ₂ B	BN, W ₂ B	W ₂ B, α-WB, β-WB	W ₂ B, α-WB, β-WB	α-WB, β-WB	α-WB, β-WB
30-70	BN, W ₂ B	BN, W ₂ B	BN, α-WB, β-WB	α-WB, β-WB, W ₂ B ₅	BN, W ₂ B ₅ , WB ₄	BN, W ₂ B ₅ , WB ₄
10-90	BN, W ₂ B	BN, W ₂ B, α-WB	BN, α-WB, β-WB	α-WB, β-WB, W ₂ B ₅	BN, W ₂ B ₅ , WB ₄	BN, WB ₄

性状態でのみ生成するようで、しかも生成した窒化物は1000°~1200°C以上では分解するようである。以上のことから本実験では窒化物は現われて来ず、BN中の窒素はN₂ガスとして脱離した。反応はつぎのように書くことができる。

W-B系にはW₂B, WB(α, β), W₂B₅, WB₄…4化合物が普通存在し、それらの融点、不定比性、それらの間の共融点について報告者^{9), 10)}によって異なる値が出されている。またα-WB相とβ-WB相とは転移関係にあ

り、その転移温度は1850°±50°C¹¹⁾, 2400°C¹⁰⁾の値がある。WB₂として以前に報告されたものはW₂B₅である。またWB₁₂が報告されているが、これがWB₄といかなる関係があるか不明である。それらのX線回折結果を図-2に示す。

図-1(a)~(d)に示されるように、WとBN粉末反応の経過は配合組成によらずW₂Bがまず生成し、温度が上昇するにつれてWB, W₂B₅, WB₄の順序で段階的に進行することがはっきりする。BN成分の多い組成でもまずW₂Bが生成することが特徴的である。もちろん本実験は各温度2時間の反応で、WとBNの残留が一部見られ、平衡には到達していない時間範囲である。α-WBとβ-WBとは常に平衡しており、しかも1200°C

Fig. 2. Examples of X-ray diffraction patterns of reaction products between W and BN at 1800°C for 2 hours in argon.

以上から生成が見られることは、 $\alpha\beta$ 転移温度から考えてなお不明である。W-BN 系反応については Artamonov¹²⁾ が 22 重量% BN までの 2060°~2250°C ホットプレス焼結体をつくり、生成物として W_2B , WB を認めているのが、反応研究として唯一のものである。

4. Ta と BN との反応

50~50 モル% 配合物のみについて、同様に 1200, 1400, 1600, 1800°C の各温度で 2 時間反応させたときの生成物を表-3 に示した。1200°C では Ta, BN の未反応物とともに TaB, TaN が生成し、 Ta_2B も僅か存在するが、1400°~1800°C では TaB, TaN のみが BN とと

もに生成する。この反応は 1600°~1800°C で BN が消失するのは、その蒸発によるものと考えられる。1200°C で Ta_2B が見られるように、この反応でも最初に Ta_2B の生成があるものと考えられる。

5. AlN, Si_3N_4 と W, Ta との反応

金属と窒化物を 50-50 モル% に配合し、同様に 1200°~1800°C に 2 時間ずつ加熱して生成物をしらべた。結果は一括して表-3 に示した。

W-AlN 系ではいずれの温度でも新しい生成物はなく、W と AlN が検出されるのみであり、W の格子定数も変化していない。しかし試料加熱後の重量減少は 1200°C で 1.5%, 1400°C で 1.7%, 1600°C で 3.9%, 1800°C で 17.6% と増加しており、1600°C から急増している。蒸着物は Al のみが検出された。前述のように W が N と窒化物を作らないことを考えると、AlN として蒸発したものと考えられる。この結果から W と AlN は 1800°C 以下では反応せず、その温度以上で AlN の蒸発が著しくなる。

Ta-AlN 系反応では、1200°~1400°C で Ta と AlN の未反応が残っているが、1600°~1800°C で TaN のみが生成し、Al は蒸発している。この場合 Ta_2N は現われなかった。

W- Si_3N_4 系反応では 1200°~1400°C で未反応物が見られるが、1200°C から W_5Si_3 が見られ、1400°C になると WSi_2 になる。この場合試料の重量減少は 1200°C で 11.1%, 1400°C で 17.0%, 1600°C で 26.7% となり N_2 として脱離される以外 Si_3N_4 の蒸発を含んでいると考えられる。

Ta- Si_3N_4 系反応では、1200°~1400°C で Si_3N_4 の未反応物が残留しているが、1200°C で TaN が見られ、1400°C では $TaSi_2$ が見られる。この反応でも蒸発が著しい。

以上の結果から W は窒化物を作ることなく、Ta は窒化物が 1200°C からでき易い。 Si_3N_4 との反応ではいずれも珪化物をつくる。これらの結果からも低温で最初に生成するのは金属の多い W_5Si_3 である。

6. W と BN 反応の解析

これまでの反応実験にもとづき、W-BN 系の初期反

Table 3. Phases present in reaction products between nitrides and refractory metals at 50-50 molar composition.

Reaction Temperature (°C)	Reaction systems				
	W-AlN	W- Si_3N_4	Ta-BN	Ta-AlN	Ta- Si_3N_4
1200	W, AlN	W, W_5Si_3 , Si_3N_4	Ta, Ta_2B , TaB, BN, TaN	Ta, TaN, AlN	TaN, Si_3N_4
1400	W, AlN	WSi_2 , Si_3N_4	TaB, BN, TaN	TaN, AlN	TaN, $TaSi_2$, Si_3N_4
1600	W, AlN	WSi_2	TaB, TaN	TaN	—
1800	W, AlN	—	TaB, TaN	TaN	—

Fig. 3. X-ray microprobe analyser curve of W-component on reaction layer between tungsten and BN pellets at 2000°C for 2 hours. From left side, each step corresponds to WB, W₂B and W.

応をさらに詳しく検討するため、W と BN の接触部における生成物および W-BN 系粉末間反応の速度をしらべた。

6.1 W-BN 系接触部における生成物

新たに水素還元したタングステン粉末を 3 t/cm² で成形し 300 mmHg のアルゴン中 2000°C、2 時間焼結し、表面を鏡面研磨した。同様に表面を平滑とした BN ホットプレス焼結体と先のタングステン焼結体とを密着させ、300 mmHg アルゴン中 2000°C、2 時間反応させた。ついで試料の中央を切断し、研磨して X 線マイクロ・アナライザーで検討した。

タングステン焼結体の気孔率は 24.3%，BN のホットプレス焼結体の気孔率は 18.2% であった。反応後は W の側に B が侵入して膨張させている。XMA による B の測定には満足な値が得られなかったもので、W のみについて測定し図-3 に示した。また表面から切断して W 濃度一定部分の X 線回折を行ない、これらの結果から接触面から 330 μ までは WB、さらに 750 μ までは W₂B であることがわかり、W₂B は W と接している。これらの境界は割合明瞭である。このことは W₂B が 64~70% B の範囲で不定比範囲を持つのに対し、W₂B、WB が定比性化合物であるとする報告¹⁰⁾と合う。以上のことから BN 中の B が W 中に拡散し、接触部に W₂B を生成している。すなわち W

が拡散して B 成分の多い WB₄ を BN 側に生成しないことを示している。以上の結果は W を硼化合物化するときの結果とよく一致している^{13), 14)}。

6.2 W₂B 生成反応速度

W と BN との接触反応の初期には W₂B がまず生成することが、これまでの実験で示された。したがって初期反応として

の反応速度を測定した。

W 粉末は先に示したもので、これを 1200°C、2 時間水素還元した。粒径は 4.0~4.8 μ である。W:BN モル比 2:1 に配合し、混合して 3 t/cm² の圧力で円板状に成形した。反応の経過は N₂ の脱離による試料の重量減で測定できる。重量測定には W 発熱体を持つ自動式熱天秤（日新科学 KK 製）を用い、各温度で時間とともに重量減少を X-Y 記録計に記録させた。天秤の感度は 0.1 mg である。1.5 g の円板試料をアルミナ坩堝に入れ、アルゴン雰囲気中 1000°C に保って重量の変化のないことを確かめ、後反応温度まで急上昇させた。反応温度までの到達時間は 1 分以内であった。1000°C では反応がおこらないことをあらかじめ確認しておいた。

1270~1360°C での反応率 (α) の時間変化を図-4 に示した。この結果から J.H. Sharp ら¹⁵⁾の方法に従っ

Fig. 4. Reaction yield (α) vs. reaction time (t) in the reaction between 2W and BN.

Fig. 5. Reaction yield (α) vs. reduced time (t/t_{0.5}) in the reaction between 2W and BN.

Table 4. Values of reduced time ($t/t_{0.5}$) against reaction yield (α) in the reaction between W and BN at each temperature.

Temperature (°C)	α								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1270	0.12	0.34	0.56	0.77	1.00				
1300	0.18	0.36	0.56	0.77	1.00	1.24	1.52	1.88	
1330	0.18	0.39	0.58	0.77	1.00	1.28	1.58	1.96	2.63
1345	0.15	0.34	0.55	0.76	1.00	1.27	1.56	1.87	2.36
1360	0.14	0.37	0.56	0.77	1.00	1.28	1.57	1.95	2.56
Diffusion controlled (a)	0.028	0.121	0.295	0.576	1.000	1.628	2.568	4.051	6.747
Phase-boundary reaction controlled (b)	0.165	0.349	0.544	0.762	1.000	1.277	1.607	2.014	2.602

(a) $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = (k/r^2)t = 0.0426(t/t_{0.5})$ (b) $[1 - (1 - \alpha)^{1/2}] = (u/r)t = 0.2063(t/t_{0.5})$

て反応率 0.5 に達する時間 $t_{0.5}$ を求め, reduced time $t/t_{0.5}$ に対して反応率 α をプロットすると, 図-5 に示すように各温度ともよく一致した反応率曲線を得た. 表-4 には各温度での α に対し $t/t_{0.5}$ の値を求め, 球状粒子の反応が拡散律速の場合と界面反応律速の場合の $t/t_{0.5}$ と比較した. この表から反応率曲線が

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = 0.2063(t/t_{0.5})$$

に相当することがわかる. すなわちこの反応は半径 r の W の球状粒子の表面から反応が内部に進行し, 未反応界面での化学反応が律速していることを示している. 反応率 α と t 時間の関係は

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = (u/r)t = kt$$

で表わされる. u は反応界面が未反応の内部に向かって動く速度を一定としたときの速度で, k は速度定数になる. この式に従って $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ と t の関係をプロットして図-6 を得, これらの直線から速度定数 k を求めると

Fig. 6. $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs. reaction time t in the reaction between 2W and BN. Fig. 7. Arrhenius plots ($\log k - 1/T$) in the reaction between 2W and BN.

1270°C	$3.34 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$
1300	$7.00 \times 10^{-5} \text{ ''}$
1330	$1.07 \times 10^{-4} \text{ ''}$
1345	$1.23 \times 10^{-4} \text{ ''}$
1360	$1.80 \times 10^{-4} \text{ ''}$

の値が得られ, $\log k$ と $1/T$ のアレニウス・プロットの図-7 から反応の見掛けの活性化エネルギーを求めると, $87.0 \pm 17.0 \text{ kcal/mole}$ を得た.

6.3 W_2B 生成反応機構

6.1 と 6.2 からこの反応が球状 W 粒子の表面から内部に向かっておこる反応であり, その律速過程は外部表面にできる W_2B 層と内部の W 未反応層との界面反応であり, W_2B 層を通しての拡散過程でないことが推定される. W の密度は 19.3, BN のそれは 2.27 g/cm^3 で, W/BN モル比 2 では W 粒子は BN に充分囲まれた状態にある. まず W 表面で BN が反応分解して W_2B 層をつくり, 新たな BN が W_2B 上で反応分解して僅かの WB 層をつくる. WB 中の B 濃度は W_2B 中より高く, B は W_2B 層中を拡散して未反応 W 表面に到達し, そこで反応して W_2B 層をつくる. 一方 N_2 は W_2B 表面で脱離する. ここで B 原子の W_2B 相中での拡散の活性化エネルギーは $1100^\circ \sim 1400^\circ \text{C}$ で $64.0 \pm 6.3 \text{ kcal/mole}^{(14)}$ の値が報告されている. このことから実測値 87.0 kcal/mole の値からも拡散律速でないことが言える.

W-BN 系反応はアルゴン中および真空中でおこる. しかし N_2 中では 1700°C でもおこらない. Kiessling⁽¹⁵⁾ は硼化タングステンが窒素中で 850°C 以上の温度で W + BN に分解反応するとしている. この反応は NH_3 でもおこる. BN の蒸気圧は図-8 に示すように 1300°C で

Fig. 8. Vapor pressures of BN, AlN and Si_3N_4 .

約 10^{-8} atm すなわち約 10^{-5} mmHg で、充分小さい。BN は蒸発の際は $\text{B} + \frac{1}{2}\text{N}_2$ に分解する。したがって、BN は W と硼化物をつくることで N_2 を分離するのであって、W あるいは W_2B の触媒作用で分解を促進されるのではない。さらに高温、例えば 1600°C では蒸気圧が 10^{-5} atm となり、それ自身充分分解反応をおこすようになるので、反応機構は低温の場合とは異ってくるであろう。

7. 導電金属としての W を用いたときの

BN の高温絶縁性の変化

高温絶縁物として BN を用いるとき、金属との接触反応がおき、BN の絶縁性の低下がおこり得る。それは反応によって生成する硼化タングステンの導電性が良好であるからである。この反応と絶縁性の低下の関係をしらべる意味でこの測定を行なった。BN の焼結体 (径 5

Fig. 9. Electrical resistances of BN, BeO and ThO_2 .

Fig. 10. Variation of electrical resistance of BN with time.

mm, 厚み 5 mm) 中に 1 mm 径の 2 本の W 線を間隔 2 mm で対向させて、この W 線の両端の電気抵抗を各温度で測定し、また 1000°C ~ 2000°C での抵抗の時間変化を測定した。試料は W ヒーター中に入れ、雰囲気はアルゴン、測定は交流 1000 サイクルを用い万能ブリッジで行なった。

温度変化を BeO , ThO_2 の場合と比較して図-9 に示した。比抵抗は 1500°C 以上になると急激に低下し、 1800°C では 1 桁になる。活性化エネルギーは 1500°C 以下で 37 kcal/mole であった。図 10 には 1000°C ~ 2000°C での抵抗の時間変化を示したが、BN の絶縁性の低下は BeO , ThO_2 に較べて大きく、 1600°C ~ 1800°C 以上で著しくなることがわかる。

8. タングステン硼化物の二、三の物性

W_2B , WB の単味硼化物と WB , W_2B_5 , WB_4 の混合物 (純粋物を得ることが困難であったため) について酸化特性、電気抵抗および帯磁率の測定を行なった。これらについて簡単に述べる。

空気中の酸化特性は粉末試料について 1300°C まで $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の温度上昇速度で TGA を行なった。図-11 に示すように約 400°C から酸化が始まり 600°C で著しく、 800°C でほぼ酸化が完了する。B 含量の多いほど酸化増量が大きくなるのは当然である。酸化生成物は WO_3 と B_2O_3 のみであった。

電気伝導については 3 t/cm^2 成形物を 2050°C , 2 時間

Fig. 11. Weight increases of tungsten borides by air-oxidation.

400 mmHg のアルゴン中で焼結したもので、気孔率は下に示すように大きく、焼結は不充分であった。測定は4端子法で直流を用いて測定した。常温での比抵抗はつぎに示すようである。

W ₂ B	気孔率 44.2%	比抵抗 5.9×10^{-4} ohm-cm
	17.7	3.1×10^{-5}
WB	58.6	5.9×10^{-4}
	9.7	4.5×10^{-5}
W ₂ B ₅ +WB	69.0	7.6×10^{-4}
	26.5	2.9×10^{-5}

Fig. 12. Electrical resistance of tungsten borides.

また温度変化を図-12に示した。常温での比抵抗はこれらの試料であまり異ならず、高温ではB成分の含量が多くなるほど比抵抗は増す。また温度が上るとともに比抵抗の増大があり、その増加も割合少なく、金属と同じ電子伝導性を示している。

Table 5. Measurement of magnetic susceptibility of tungsten borides.

Borides	e.m.u./mole, $\times 10^6$			e.m.u./g-atom of metal, $\times 10^6$		
	77°K	R.T.	373°K	77°K	R.T.	373°K
W ₂ B	136	118	114	66	57	55
WB	-25	-31	-33	-24	-29	-31
WB+W ₂ B ₅	—	—	—	-35	-40	-42
W					55	

磁気的性質については島津製作所製磁気天秤を用い、石英坩堝の反磁性の補正を加え、硫酸銅を標準として求め、結果を表-5に示した。すなわち W₂B は弱い常磁性を示し、その値は W の値¹⁷⁾とほぼ同じである。温度変化からパウリの常磁性を示す。WB, W₂B₅ は反磁性であるが、その値は小さく、精度はあまり期待できない。

W₂B では W-W 結合が多く、導電率から見られるように電子伝導性で、この自由電子の示す弱い常磁性が、内部の閉殻構造の反磁性(軌道反磁性)と対になった電子の反磁性効果より大きくなったためと考えられる。WB, W₂B₅ では B-B 結合、W-B 結合がより多くなり、上記の反磁性の効果が大きくなったためと考えられる。

9. 総 括

高温での導電体である W と Ta と窒化物絶縁体である BN, AlN, Si₃N₄ との化学反応は 1200°C 以上で容易に始まり、導電性の硼化物、窒化物を生成していき、またこれら窒化物の蒸発性も大きくなるので、高温での絶縁物として窒化物は適当でない。W-BN 系反応ではどの配合組成でも W₂B がまず生成しついで WB, W₂B₅, WB₄ の順序で反応が進み、N₂ が放出される。この反応は W 硼化物の純粋製造にも利用できる。Ta-BN 反応では TaN と Ta₂B, TaB が同時に生成する。AlN との反応では W とでは反応がおこらず、Ta とでは TaN の生成がある。Si₃N₄ との反応では、W とでは W₃Si₂, WSi₂ が、Ta とでは TaN と TaSi₂ が生成する。いずれの場合も 1200°C 以上で反応が始まる。

W-BN 反応の速度の 1270°~1360°C での測定から W₂B 生成反応の活性化エネルギーは 87.0 ± 17.0 kcal/mole であり、B の W₂B 層中の拡散は早く、界面反応律速であることが判明した。

BN の高温絶縁性は 1600°C 以上から W Ta, との反応により低下し、BeO, ThO₂ に劣る。

タングステン硼化物の二、三の物性を測定したが、空気中での酸化は 400°C 以上で急激におこり、WO₃ と B₂O₃ を生ずる。電気伝導性は金属と同程度であり、電子伝導性であることが推定される。磁気的性質は W₂B が常磁性、WB, W₂B₅ は反磁性であった。

本研究の結果は昭和 42 と 43 年に窯業協会総会講演会で発表した。

最後に XMA について御指導いただいた 東京工大原子炉工学研究所 鈴木弘茂, 木村脩七両先生に, また 各窒化物を御恵与戴いた 昭和電工株式会社, 信越化学工業株式会社に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) T. Sata and R. Kiyoura, *Bull. of the Tokyo Institute of Tech.* No. 53, 39-49 (1963); T. Sata, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.* **3**, 337-41 (1966).
- 2) Penum Press Handbook of High-Temperature Materials, No. 1 Materials Index, and No. 2 Properties Index (1964). Am. Cer. Soc., Engineering Properties of Selected Ceramic Materials (1966).
- 3) J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **35** 931 (1913).
- 4) O. Matsumoto and Y. Hayakawa, *J. Electrochem. Soc. Japan* **36**, 146-53 (1968).
- 5) G. Hägg, *Z. Phys. Chem.* **B 7**, 339 (1930).
- 6) H.G. Schneider, *Neue Huette* **8**, 494-98 (1963).
- 7) H. Yamamoto, *J. of Japan Inst. of Metals* **25**, 353-57 (1961).
- 8) V.I. Khitrova, *Kristallografiya*, **6**, 549-52 (1961).
- 9) R. Kieffer and F. Benesovsky, Hartstoffe, Wien, Springer (1963).
- 10) K.I. Portnoi, V.M. Romashov, YuV. Levinskii, I.V. Romanovich, *Porosh. Met.* **7** [5] 75-80 (1967).
- 11) B. Post and F.W. Glaser, *J. Chem. Physics* **20** 1050 (1952).
- 12) A.Y. Artamonov, Y.K. Lapshov, M.V. Kozachenko, D.Z. Yurchenko, and E.M. Dudnik *Porosh Met.* **7** [9] 58-63 (1967).
- 13) G.V. Samsonov, O.P. Epik, *Doporidi Akad. Nauk. Ukr. RSR*, [1] 67-70 (1964).
- 14) A.P. Epik, *Poroshkovaya Met. Akad. Nauk. Ukr. SSR*, **3** [5] 21-27 (1963).
- 15) J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N. Narahari Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [7] 379-82 (1966).
- 16) R. Kiessling and Y.H. Liu, *J. of Metals* **3** 639-42 (1951).
- 17) C.J. Kriessman, H.B. Callen, *Phys. Rev.* **94**, 837 (1954).

(8/25/1969 受付)

溶解熱法によるアルカリ珪酸塩系のエネルギー的検討

ガラスの熱的諸量について (第1報)

高 橋 克 明・吉 尾 哲 夫

(岡山大学工学部)

Energy Relations in Alkali Silicates by Solution Calorimetry

(Thermochemical Investigations of Glasses Part I)

By

Katsuaki TAKAHASHI and Tetsuo YOSHIO

(Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Okayama University, Okayama)

The energy relations in some alkali silicate glasses and crystals of the same composition at 25°C are reported. The data have been obtained by solution calorimetry in 5% HF aqueous solution and, for Na₂O-SiO₂ system, also in distilled water.

The results of these experiments in 5% HF aqueous solution are summarized as follows. Heats of solution per SiO₂ obtained for both crystals and glasses in the systems Li₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ generally show the linear relationship with mole% alkali oxide in the region above 33.3 mole% alkali oxide, and show the departure from linearity in the region below 33.3 mole% alkali oxide. Heats of solution decrease in the order Rb>K>Na>Li in all compositions. The values of intersecting points obtained by extrapolating the straight line to the ordinate correspond to the heat of solution of Si-O-Si network of the alkali silicates. These points gather at the value ca. 11 kcal/SiO₂ in crystals and in Na₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂ glasses; this value is ca. 1/3 of the heat of solution of quartz. The enthalpy differences between these glasses and crystals of the same composition decrease in the order Li>Na>K.

From the results of experiments of solution calorimetry in distilled water in the system Na₂O-SiO₂, it has been found that the sodium component is dissolved and weak-points in Si-O-Si bonds are broken to form poly-silicic acids. The average number of Si contained in a poly-silicic acid discrete anion formed by the dissolution of crystals are 2 to