WB の合成と反応焼結

松平恒昭・伊藤秀章・中 重治・浜本 弘*・大林幹男*

(名古屋大学 工学部 人工結晶研究施設)
*(株)豊田中央研究所

Synthesis and Reaction Sintering of WB

Tsuneaki MATSUDAIRA, Hideaki ITOH, Shigeharu NAKA, Hiroshi HAMAMOTO* and Mikio OBAYASHI*

(Synthetic Crystal Research Laboratory, Faculty of Engineering, Nagoya University)
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464
*Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.

The conditions for preparing WB by solid state reaction between tungsten and amorphous boron powders were investigated. The effect of added titanium or zirconium on the sinterability of the synthesized WB powder was examined under high pressure and temperature conditions. WB was obtained as a single crystalline phase, when a mixed powder containing boron 10 at% in excess of the stoichiometric composition WB, was pretreated at 500°C for 60 min in a stream of hydrogen and subsequently treated at 1400°C for 60 min in a stream of argon. The crystallinity and the amount of WB increased with increasing both heat treatment time and temperature. The atomic ratio B/W remained constant after the heat treatment below 1500°C. Sintering of the synthesized powder at 4 GPa and 1500°C for 15 min resulted in the density of 13.3 g/cm³ and microhardness of 1400 kg/mm². For 5 at% titanium addition, higher density (14.0 g/cm³) and improved microhardness (2800 kg/mm²) were attained by sintering at a lower temperature of 1300°C at 4 GPa. The densification of reaction-bonded WB is promoted possibly by the formation reaction of TiB₂ from free amorphous boron and added titanium. Similar behavior was observed with the zirconium addition also.

[Received July 15, 1986]

Key-words: WB, Solid state reaction, Reaction sintering, High pressure, Density, Microhardness

1. 緒 言

W-B 系化合物は硬度が高く、また金属と同程度の電気抵抗を示す¹⁾。高硬度および特異な導電材料としての応用が期待されているが、いわゆる“難焼結性”を示す化合物であり²⁾、焼結法の開発が重要である。W-B 系化合物には W₂B, WB, WB₂, W₂B₃, WB₄, WB₁₂ 化合物等が報告されている^{1), 3)}。しかし、これらの化合物の合成条件や性質に不明な点が多い。これらの化合物の合成条件を明らかにするために、固相反応により WB, W₂B₃, WB₄ の合成を試みた。いずれの化合物を合成する場合も、化学量論組成よりホウ素過剰組成で加熱処理することにより、これらの化合物の生成量および結晶性が向上することを認めた^{4), 5)}。

本報告では、微小硬度 3700 kg/mm² を示す⁶⁾といわれている WB の固相反応による合成条件を検討した。さらに、合成した WB 粉末の焼結に関する基礎情報を得るため、WB の焼結性に及ぼすチタンあるいはジルコニウムの添加効果を、高圧高温条件下で調べた。

2. 実験方法

2.1 原料粉末

原料として、日本新金属製の金属タングステン粉末(平

均粒径 0.5 μm, 純度 99.9%), レアメタリック製の非晶質ホウ素粉末(平均粒径 0.9 μm, 純度 96.6%), チタン粉末(純度 99%, -325 mesh), ジルコニウム粉末(純度 99.9%, -300 mesh)を用いた。

2.2 粉末合成

タングステン、非晶質ホウ素粉末を、それぞれ単独に高純度アルミナボートに充填し、真空処理(5×10⁻⁵ Torr, 600°C, 60 min) および高純度水素気流中(50 ml/min) で処理(600°C, 60 min) をし、乳鉢で両粉末を所定の配合原子比に混合した。この混合粉末を、さらに 500°C, 60 min 水素気流中で前処理した後、高純度アルゴン気流中(50 ml/min) で 1300~1500°C の処理温度、0~120 min の処理時間で加熱処理を行った。

2.3 X線回折

生成相の同定には Cu Kα 線を線源とする粉末 X 線回折装置を用いた。また、処理試料中の W-B 系化合物の生成量および結晶性の規格化には、NaCl (99.99%) を内部標準試料として用いた。測定に用いた回折ピークは、W では 110, W₂B では 211, WB では 021, W₂B₃ では 004 回折線など、それぞれのピーク高さを、NaCl の 200 回折線のピーク高さで補正した。

WB の格子定数の測定には、内部標準試料としてケ

Fig. 1. Cell arrangement for girdle type high pressure apparatus. (1) pyrophyllite holder, (2) WC disk, (3) Mo plate, (4) graphite plate, (5) graphite heater, (6) fired pyrophyllite outer sleeve, (7) BN sleeve, (8) BN disk, (9) specimen.

イ素 (99.99%) を用いた。WB の 215, 208 回折線をケイ素の 331 回折線で補正した。測定は同一試料で 5 回行い、その平均値を取った。

2.4 焼結

図 1 に焼結実験に使用したガードル型高压装置の構成⁷⁾を示す。合成粉末に 0~5 at% チタンまたはジルコニウムを混合後、20 MPa でプレス成形した試料を圧力室の中央に配置し、4 GPa, 1200~1500°C, 15 min の高压高温処理で焼結体を作製した。試料と黒鉛ヒーターの反応を抑制するため、試料と黒鉛ヒーター間に BN 製のスリーブを配置した。

2.5 粉末および焼結体の評価

処理粉末中の原子比 B/W を、ICP-発光分光分析法により測定した。また、粉末形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。焼結体については、水浸法による密度測定と微小硬度の測定を行った。微小硬度の測定は、ダイヤモンドペーストで焼結体の表面を平滑にした後、200 g 荷重で行った。測定は同一試料で 5 回行い、その平均値を取った。SEM による焼結体の破面観察も行った。

3. 結果および考察

3.1 WB 生成に及ぼす配合原子比の影響

タングステンとホウ素の配合原子比 B/W を、0.67 から 1.5 の範囲で変化させて、1400°C で 60 min の処理を行った。図 2 に配合原子比 B/W と生成相の関係を示す。B/W=1.0 以下では WB と W₂B とが共存するが、原子比 B/W の増加と共に W₂B の相対強度は減少し、WB の相対強度が増加した。B/W=1.1 組成では W₂B は消失し、一方 WB の相対強度は極大を示した。WB

Fig. 2. Relation between the relative intensity of W-B compounds and the atomic ratio of B/W.

(a) B/W=1.0

(b) B/W=1.1

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of WB treated at 1400°C for 60 min at the atomic ratio of (a) B/W=1.0 and (b) B/W=1.1.

のみの結晶相領域は B/W=1.2 付近まで続くが、WB の相対強度が著しく減少した。それ以上の原子比 B/W では W₂B₅ の生成を認め、B/W の増加と共に W₂B₅ の相対強度が増加した。図 3 に B/W の原子比 1.0 および 1.1 組成の加熱処理試料の X 線回折図形を示す。(a) B/W=1.0 組成では、WB と W₂B とが共存しているのに対し、(b) B/W=1.1 組成では、W₂B が消滅して WB のみの結晶相であり、その回折強度が著しく増大していることが認められる。WB を合成する場合、化学量論組成よりホウ素を 10% 過剰に混合して処理することにより、生成量および結晶性が向上することを示した。

3.2 WB 生成に及ぼす処理温度および時間の影響

図 4 に原子比 B/W=1.1 組成の混合粉末を、1300°C

1500°C, 0~120 min で処理した場合の, 生成 WB の相対強度と処理時間との関係を示す. 高温で長時間処理するほど WB の相対強度は増加し, 1300°C, 60 min 以上の処理条件では, 結晶相として WB のみとなった. 1500°C では, 60 min の処理で WB の相対強度が飽和し

Fig. 4. Variation of the relative intensity of WB with the holding time at various temperatures.

Fig. 5. SEM photographs of typical WB powders synthesized at (a) 1300°C, 120 min and (b) 1500°C, 120 min.

た.

WB の格子定数は, B/W = 1.1 組成, 1400°C, 60 min 処理試料で $a = 3.126 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 16.901 \pm 0.004 \text{ \AA}$ であり, 文献値 ($a = 3.128 \text{ \AA}$, $c = 16.897 \text{ \AA}$)⁸⁾ と一致した.

図 5 に代表的な合成 WB 粉末の SEM 写真を示す. 粉末の粒径は 1300°C, 120 min 処理 (図 5(a)), 1500°C, 120 min 処理 (図 5(b)) により合成した各試料では, いずれも 0.5~1 μm を示した. 粉末は比較的分散性が良く, 均一であり, また処理温度差による粒径の変化はほとんど観察されなかった.

ICP による分析では, 混合時, 前処理時, アルゴン中処理時共に原子比 B/W は 1.1 を示した. 従って, WB 粉末中には, 遊離非晶質ホウ素が共存していることが推定できる.

3.3 焼結に及ぼすチタンあるいはジルコニウムの添加効果

合成した遊離ホウ素を有する WB 粉末の焼結性に及ぼすチタンの添加効果を, 図 6 および 図 7 に示す. 図 6 は B/W = 1.1 の原子比 (WB + 0.1 B) で, 1500°C, 60

Fig. 6. Relation between the density of WB sintered compact with added titanium powder and the sintering temperature.

Fig. 7. Relation between the microhardness of WB sintered compact with added titanium powder and the sintering temperature.

Fig. 8. SEM photographs of the fractured surfaces of WB sintered compacts prepared at 4 GPa, 1300°C and 15 min. (a) WB+0.1 B, (b) WB+0.1 B+0.05 Ti, (c) WB+0.1 B+0.05 Zr.

min 処理して合成した WB 粉末にチタンを 0, 2.5, 5 at% 添加し、焼結した焼結体の密度変化を示す。焼結条件は、4 GPa, 1200°~1500°C, 15 min である。図 7 は、同条件の焼結体の微小硬度と処理温度との関係を示す。チタン無添加合成粉末 (WB+0.1 B) では、密度は 1300°C で 13.3 g/cm³ で飽和し、1400°, 1500°C でも同程度の密度であった。微小硬度は、1200°C では 1100 kg/mm² であり、処理温度の上昇につれてわずかに増加したが、1500°C でも 1400 kg/mm² と低い値を示した。チタンを 2.5 at% 添加して焼結した場合 (WB+0.025 Ti+0.1 B) は、密度は処理温度と共に増加し、1500°C で 14.0 g/cm³ に達し、硬度は 1700 kg/mm² に向上した。さらに、チタンを 5 at% 添加して焼結した場合 (WB+0.05 Ti+0.1 B) は、1300°C で密度が 14.0 g/cm³ に達し、処理温度を上昇しても変化しなかった。それに対応して、微小硬度も 1300°~1500°C で 2800 kg/mm² の一定値を示した。X 線回折による同定では、WB 以外に少量の TiB₂ を認めた。

同様に、B/W=1.1 の合成 WB 粉末に 5 at% ジルコニウムを添加し (WB+0.05 Zr+0.1 B), 4 GPa, 1300°C, 15 min の高温高压処理した場合も、密度は 14.1 g/cm³ に、微小硬度は 2600 kg/mm² に向上した。チタン添加の場合と同様に、遊離ホウ素とジルコニウムは反応し、WB 以外に少量の ZrB₂ を生成した。

図 8 に 4 GPa, 1300°C, 15 min の条件で作製した焼結体の破面を示す。無添加合成 WB 粉末の焼結体は、密度比が 89% で相当量の気孔が残存した。チタンあるいはジルコニウムを 5 at% 添加した合成 WB 粉末の焼結体は、いずれも密度比 94% で気孔が減少した。なお、密度比は、それぞれの焼結体が WB+10 at% B, WB+5 at% TiB₂, WB+5 at% ZrB₂ であると仮定した理論値

から求めた。

以上の結果は、遊離非晶質ホウ素を有する WB 粉末にチタンあるいはジルコニウムを添加することにより、反応熱を伴う TiB₂ (生成熱: 70.0 kcal/mol)¹⁾, ZrB₂ (生成熱: 71.6 kcal/mol)¹⁾ の生成が、焼結体のち密化を助長したものと考えられる。チタンあるいはジルコニウムを添加した場合、いわゆる“反応焼結”の挙動を示し、1300°C の処理温度でその効果が観察されたのであろう。この手法は、より低圧における焼結、例えばホットプレスや HIP 処理過程においても、その効果が期待できるであろう。

4. 総 括

タングステン粉末と非晶質ホウ素粉末との固相反応による WB の合成条件を検討した。さらに、この合成 WB の焼結性に及ぼすチタンあるいはジルコニウムの添加効果を高压高温条件下で調べた。以下に、結果を総括する。

(1) WB の組成よりホウ素を 10 at% 過剰の配合混合粉末を、水素気流中で前処理 (500°C, 60 min) した後、アルゴン気流中で 1400°C, 60 min 加熱処理した場合、結晶相として WB のみを生成した。WB の格子定数は $a=3.126\pm0.002\text{ \AA}$, $c=16.901\pm0.004\text{ \AA}$ であった。

(2) 原子比 B/W=1.1 の配合混合粉末を加熱処理 (1300°~1500°C, 0~120 min) した場合、高温で長時間処理するほど WB の生成量および結晶性が向上した。WB 粉末の粒径は 0.5~1 μm であり、処理温度差による粒径の変化はほとんど観察されなかった。ICP 分析の結果、原子比 B/W は加熱処理前後で一定であった。

(3) 合成 WB 粉末の高压高温条件下 (4 GPa,

1200°~1500°C, 15 min) の焼結の場合, 焼結体の密度は 1300°C で飽和し, 1500°C で焼結しても密度は 13.3 g/cm³, 微小硬度は 1400 kg/mm² を示した.

(4) 合成 WB 粉末にチタンを 5 at% 添加した試料の高圧下焼結 (4 GPa) の場合, 1300°C で密度は 14.0 g/cm³, 微小硬度は 2800 kg/mm² に達した. ジルコニウムを 5 at% 添加した場合も同様の挙動を示し, 密度は 14.1 g/cm³, 微小硬度は 2600 kg/mm² を示した.

(5) 遊離非晶質ホウ素を有する合成 WB 粉末へのチタンあるいはジルコニウムの添加効果は, TiB₂ あるいは ZrB₂ の反応熱を伴う生成反応により, 焼結体のち密化を助長する, いわゆる “反応焼結” の効果と推定される.

文 献

- 1) G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii, "Handbook of Compounds", IFI/Plenum, New York (1980) p.40.
- 2) S. S. Kiparisov, O. A. Nikiforov and Y. K. Kuzmina, *Tsvetn. Met.*, **13**, 93-95 (1970).
- 3) K. I. Portnoy, V. M. Romashov and Y. V. Levinsky, *Porosh. Met.*, 75-80 (1967).
- 4) 松平恒昭, 伊藤秀章, 中 重治, 浜本 弘, 大林幹男, 粉協昭和 61 年度春季大会講演概要集 174.
- 5) T. Matsudaira, H. Itoh, S. Naka, H. Hamamoto and M. Obayashi, *J. Mater. Sci.*, to be published.
- 6) G. V. Samsonov, *Doklady Akad. Nauk*, **113**, 1299-1304 (1957).
- 7) S. Naka, H. Hamamoto, T. Matsudaira and M. Obayashi, *J. Sci. Inst. Res.*, to be published.
- 8) 岡田 繁, 佐藤美奈子, 阿刀田徹三, 日本化学会誌, 685-91 (1985).