論文

固相反応によるタンタルホウ化物粉末の合成と焼結

伊藤 秀章・佐藤 有亮・児玉 諭・中 重治

(名古屋大学工学部人工結晶研究施設, 464-01 名古屋市千種区不老町)

Synthesis of Tantalum Boride Powder by Solid State Reaction and Its Sintering

Hideaki ITOH, Yusuke SATOH, Satoshi KODAMA and Shigeharu NAKA

(Synthetic Crystal Research Laboratory, Faculty of Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01)

Tantalum boride powders were synthesized by the solid state reaction between tantalum and amorphous boron. Five boride phases (Ta_2B , Ta_3B_2 , TaB , Ta_3B_4 and TaB_2) were formed by heat-treatment of the mixed powders at 1000°C – 1800°C for 0–120 min. Formation behavior of these borides was dependent on the heat-treatment temperature, in which structurally stable phases formed in order from low to high temperatures. Single phases of TaB_2 , TaB and Ta_3B_4 were obtained by the heat-treatment of the mixed powders with corresponding stoichiometric compositions at 800°C , 900°C and 1800°C , respectively. Sintered compacts of TaB and TaB_{2+x} were prepared by a high-pressure sintering of synthesized TaB and TaB_{2+x} powders at 4 GPa and 1600°C for 15 min. The bulk density of TaB was 13.51 g/cm^3 (relative density: 95.1%) and the Vickers microhardness was 2550 kg/mm^2 . The homogeneous range of the solid solution TaB_{2+x} was $0 < x < 0.55$, the density and the microhardness of which increased with increasing amount of boron in solid solutions.

[Received August 25, 1989; Accepted November 22, 1989]

Key-words: Tantalum boride, Solid state reaction, High pressure sintering, Amorphous boron

1. 緒 言

遷移金属ホウ化物は、高硬度、高融点であり、電気伝導性に優れているので、耐摩耗、耐食材料や電極材料への応用が期待されている^{1)–3)}。しかしながら、これらのホウ化物は難焼結性であり、焼結に適した高純度で活性なホウ化物粉末の合成法や^{4)–8)}、各種焼結助剤を含むホウ化物の高圧焼結法が開発されている^{9)–15)}。

Ta-B系では、 Ta_2B 、 Ta_3B_2 、 TaB 、 Ta_3B_4 及び TaB_2 の5相の存在が確認されている^{11, 16)–18)}。この中で、 TaB 及び TaB_2 が構造的に比較的安定である。 TaB は斜方晶系に属し、融点 2450°C 、微小硬度(H_v)は 3130 kg/mm^2 であるのに対して、 TaB_2 は六方晶系で、比較的広い固溶範囲をもち、融点は 3070°C と最も高く、微小硬度は 2500 kg/mm^2 であると報告されている^{11, 16)}。タンタルホウ化物粉末の固相合成法としては、金属とホウ素との直接反応又は金属酸化物の熱還元法などが検討されているが^{9), 19)–20)}、 1500°C 以下の比較的低温における固相反応による合成に関する研究例は少ない。また、異相を含まないホウ化物単相焼結体の性質も明らかにされていない。

本研究では、金属タンタルと非晶質ホウ素との固相反応により、各種ホウ化物粉末の合成を行い、とくに

TaB 、 Ta_3B_4 と TaB_2 の生成過程に注目し、それぞれの単相粉末を調製した。固溶体 TaB_{2+x} については、ホウ素の固溶範囲を決定した。また、 TaB 及び TaB_{2+x} 粉末を超高圧高温下で焼結し、合成粉末の焼結性と焼結体の密度及び硬度を評価した。

2. 実 験

2.1 タンタルホウ化物粉末の合成

出発原料には、タンタル粉末(粒径: $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$, 純度 $>99\text{ wt}\%$)及び非晶質ホウ素粉末(粒径: 約 $0.9\text{ }\mu\text{m}$, 純度 $>96.6\text{ wt}\%$)を用いた。それぞれの粉末を単独に真空中($5\times 10^{-5}\text{ Torr}$)で 600°C 、60 minの脱気処理を行った。その後、めのう乳鉢で両粉末を所定の配合原子比($B/Ta=0\sim 3.0$)になるように混合した。目的組成の配合試料を得るために、ホウ素粉末中の正味のホウ素量を用いて配合組成を決定した。配合試料を真空中で 500°C – 600°C 、60 minの前処理し、これを窒素気流中で再混合した。前処理試料をアルゴン気流中、 650°C – 1800°C 、0–120 minの加熱処理を行った。 TaB_{2+x} の格子定数の測定では、合成粉末の均一化のために 1800°C ×60 minの処理後、粉碎・混合し、再び 1500°C ×60 minの重複加熱処理を行った。

2.2 合成粉末の解析と観察

処理試料は、粉末X線回折法で生成相を同定し、シリコンを内部標準として、各相の格子定数を測定し、相対強度比 (I/I_{Si}) によりホウ化物の生成量及び結晶性を評価した。測定に用いた回折線は、タンタルでは110, Ta_2B では211, Ta_3B_2 では201, TaB では021, Ta_3B_4 では110, TaB_2 では101であり、これらの回折線高さをシリコン200回折線高さで補正した。また、ICP発光分光分析により加熱処理前後の配合比に変化のないことを確認した。処理粉末の粒径、粒形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

2.3 焼結体の作製と評価

合成した単相粉末をガードル型超高压装置により²¹⁾, 4 GPa, 1600°C, 15 min の条件で焼結した。焼結体の組織をSEMで観察し、アルキメデス法による密度測定及びピッカース微小硬度 (200 g 荷重) の測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 タンタルホウ化物の生成挙動

タンタルと非晶質ホウ素の配合原子比 B/Ta を 0.5 から 2.0 まで変化させて、各処理温度におけるタンタルホウ化物の生成過程を調べた。1000°C, 60 min の加熱処理では、構造的に安定な TaB 又は TaB_2 のみが全組成範囲で生成し、他の相は生成しなかった。それぞれの定比組成の混合粉末からは単相のホウ化物粉末が得られた。

図1に、1400°C, 60 min の加熱処理を重複して行った場合の B/Ta と生成相の相対強度との関係を示す。この処理では、 Ta_2B , Ta_3B_2 , TaB, Ta_3B_4 及び TaB_2 が生成した。B/Ta=1.0 及び B/Ta=2.0 の配合試料からは、それぞれ化学量論組成の TaB 及び TaB_2 の単相粉末が得られたが、他のホウ化物 (Ta_2B , Ta_3B_2 及び

Fig. 1. Relationship between the relative intensity of tantalum boride and the atomic ratio B/Ta. Treatment conditions: (1400°C×60 min)×2, $\triangle$: Ta, $\blacktriangle$: Ta_2B , $\square$: Ta_3B_2 , $\blacksquare$: TaB, $\circ$: Ta_3B_4 , $\bullet$: TaB_2 .

Fig. 2. Relationship between the relative intensity of tantalum boride and the atomic ratio B/Ta. Treatment conditions: 1800°C×60 min, $\blacktriangle$: Ta_2B , $\square$: Ta_3B_2 , $\blacksquare$: TaB, $\circ$: Ta_3B_4 , $\bullet$: TaB_2 .

Ta_3B_4) は単相としては得られなかった。

図2に、1800°C, 60 min の加熱処理を行った場合における B/Ta と生成相の相対強度との関係を示す。1400°Cでのホウ化物の生成挙動と類似しているが、 Ta_3B_4 の相対強度が強く、定比組成試料からは単相粉末が得られた。

以上の結果から、各配合組成におけるタンタルホウ化物の生成挙動は、大きな処理温度依存性を示し、構造的に安定な相が低温から高温の順に生成する。この傾向は、同様の固相反応によるニオブホウ化物の生成挙動⁹⁾とよく似ている。

3.2 単相粉末の生成に及ぼす加熱処理温度の影響

1800°Cの加熱処理で単相粉末が得られた TaB, Ta_3B_4 及び TaB_2 にそれぞれ対応する定比組成試料 B/Ta=1.0, 1.3 及び 2.0 の配合粉末について、加熱処

Fig. 3. Variations of relative intensity of formed species as a function of treatment temperature. Starting powder composition: B/Ta=1.0, Treatment time: 60 min, $\triangle$: Ta, $\blacksquare$: TaB, $\bullet$: TaB_2 .

Fig. 4. Variations of relative intensity of formed species as a function of treatment temperature. Starting powder composition: B/Ta=1.3, Treatment time: 60 min, $\triangle$: Ta, $\blacksquare$: TaB, $\circ$: Ta₃B₄, $\bullet$: TaB₂

Fig. 5. Variations of relative intensity of formed species as a function of treatment temperature. Starting powder composition: B/Ta=2.0, Treatment time: 60 min, $\triangle$: Ta, $\bullet$: TaB₂

理温度の影響を調べた。なお、加熱処理時間の生成相に及ぼす影響は、60~120 min の範囲では比較的小さかったので、処理時間は 60 min とした。

図 3 に、配合原子比 B/Ta=1.0 の組成試料を 600~1800°C, 60 min の条件で加熱処理した場合の処理温度と生成相の相対強度との関係を示す。600°C ではタングスタムの回折線のみが観察された。700°C では TaB₂ の生成を認め、処理温度の上昇とともにタングスタムの相対強度が減少して TaB₂ の生成量が增大した。800°C 以上では TaB が生成して、TaB₂ の相対強度が減少し、900°C で TaB のみの結晶相が得られた。900°C より高温で、TaB の相対強度が徐々に増大し結晶性が向上するが、1400°C 以上では飽和した。

図 4 に、B/Ta=1.3 の場合の処理温度と生成相の相対強度との関係を示す。750°C で TaB₂, 800°C で TaB

が生成した後、1200°C から Ta₃B₄ が生成を開始し、処理温度の上昇とともに TaB の相対強度が減少して Ta₃B₄ の相対強度が増大した。Ta₃B₄ のみの結晶相を得るには、1800°C の高温処理が必要であった。

図 5 に、B/Ta=2.0 の場合の処理温度と生成相の相対強度との関係を示す。TaB₂ の生成開始温度は、700°C であり、処理温度の上昇とともにタングスタムの相対強度が減少して TaB₂ の相対強度が増大し、750°C で既に TaB₂ 単相となった。

図 3~5 から明らかなように、650~800°C の低温域ではいずれの配合組成でも TaB₂ が生成するが、高温になるにつれて TaB または Ta₃B₄ などの配合組成に対応した単相の定比化合物が生成することが分かる。このようにタングスタム化合物の中でホウ素含有量の最も多い化合物である TaB₂ が比較的低温で生成するのは、他の遷移金属ホウ化物の場合と同様に^{2), 3), 10)}、二ホウ化物の高い安定性によるものであろう。

3.3 TaB_{2+x} 固溶体の均一領域

二ホウ化タングスタムはホウ素原子の比較的大きな固溶範囲をもつことが知られているので、配合原子比を B/Ta=1.9~2.9 と変化させて、格子定数を測定した。図 6 に、1500°C, 60 min×2 回の処理条件における配合組成と *a* 軸及び *c* 軸の格子定数の値との関係を示す。格子定数は、B/Ta=2.0 以上で直線的に変化し、TaB_{2+x} 固溶体の均一領域は $x=0\sim0.55$ と推定される。文献値^{16), 18)~20)}と比較すると上限はほぼ一致する。しかし、下限については文献値では 1.5~1.8 とタングスタム過剰側になっているが、本実験ではタングスタム過剰側には均一領域が認めら

Fig. 6. Lattice constant of the synthesized TaB_{2+x} powder vs. the atomic ratio (B/Ta) of starting powder. Treatment conditions: (1500°C×60 min)×2

Fig. 7. SEM of the fractured surface of the TaB_{2+x} compacts sintered at 4 GPa and 1600°C for 15 min. (a) $B/Ta=2.0$, (b) $B/Ta=2.3$. Synthetic conditions of the TaB_{2+x} powder: (1500°C×60 min)×2

れない。また、均一領域下限の格子定数は、 $a=3.097 \text{ \AA}$, $c=3.232 \text{ \AA}$ であり、上限のそれは $a=3.063 \text{ \AA}$, $c=3.289 \text{ \AA}$ と推定された。これらの値は文献値^{19)~20), 22)}とほぼ一致する。図から、固溶範囲内では配合原子比が増加すると a 軸の長さは減少し、 c 軸の長さは増加することが明らかである。これは、化学量論組成の TaB_2 は六方晶であるので、過剰のホウ素原子は結晶格子の(0, 0, 1/2)位置に侵入し、固溶体を形成することを示唆している^{3), 19)}。

3.4 合成 TaB 及び TaB_{2+x} 粉末の焼結性

合成した TaB 及び TaB_{2+x} 単相粉末の粒径及び粒形態は、いずれも原料タンタル粉末とほぼ同一であり、凝集や粒成長は観察されなかった。金属タンタルへのホウ素の拡散によりホウ化物が生成したものと推察される。

単相の合成 TaB 粉末 (a), 及びホウ素 10 mol% 過剰組成で合成した粉末 ($TaB+0.1 B$) にタンタル金属粉末を 10 mol% 添加・混合した ($TaB+0.1 B$)+0.1 Ta の組成の調製粉末 (b) をそれぞれ 4 GPa, 1600°C, 15 min の条件で TaB 単相焼結体を作製した。(a) 試料の焼結体と比べて、(b) 試料では気孔が少なく密度は 13.51 g/cm^3 (相対密度: 95.1%), 微小硬度は 2550

kg/mm² であった。焼結体の X 線回折では、タンタルは検出されず TaB のみの回折線が認められた。遊離非晶質ホウ素と添加タンタルとの反応焼結により緻密化が助長されたものと考えられる^{5), 6)}。

図 7 に、 $B/Ta=2.0$ 及び $B/Ta=2.3$ の配合組成から得られた TaB_{2+x} 固溶体粉末を同条件 (4 GPa, 1600°C, 15 min) で超高压焼結した場合の焼結体破面の SEM 写真を示す。異常粒成長は観察されず均一な組織である。化学量論組成の TaB_2 焼結体の密度及び微小硬度は、それぞれ 10.64 g/cm^3 及び 1050 kg/mm^2 であり、ホウ素の固溶度が増加するにつれて、密度と硬度が大きくなる傾向を示した。これは、前述のようにホウ素原子が過剰に存在すると、ホウ素原子の平面網目構造が強固になり硬度が増加したためであろう^{18), 19)}。しかし、これらの単相焼結体の相対密度は 85~90% とまだ低いので、硬度及び靱性の向上には焼結密度を高くするために、より微細なホウ化物粉末の合成法や焼結条件の改善が必要である。

4. 総 括

金属タンタルと非晶質ホウ素との固相反応により、タンタルホウ化物粉末を合成し、単相の合成粉末を超高压下で焼結し、次の結論を得た。

(1) 1000°~1800°C, 60 min の固相反応により、 Ta_2B , Ta_3B_2 , TaB , Ta_3B_4 , TaB_2 が生成する。各組成のホウ化物の生成挙動は、大きな加熱処理温度依存性を示し、構造的に安定な相が低温から高温の順に生成する。

(2) 単相の TaB_2 , TaB 及び Ta_3B_4 粉末は、それぞれの定比組成配合試料を 800°C, 900°C 及び 1800°C で加熱処理することによって得られる。また、 TaB_{2+x} 固溶体のホウ素の固溶範囲は $0 < x < 0.55$ であった。

(3) 合成した TaB 粉末を、4 GPa, 1600°C, 15 min の条件で超高压焼結した結果、密度 13.51 g/cm^3 (相対密度: 95.1%), 微小硬度 2550 kg/mm^2 の TaB 単相焼結体を得られた。 TaB_{2+x} 固溶体を同条件で焼結すると、ホウ素の固溶度の増加につれて密度と微小硬度の値が増加した。

文 献

- 1) G. V. Samsonov and I. M. Minitskii, "Handbook of Refractory Compounds", IFI/Plenum (1980).
- 2) V. I. Matkovich, Ed., "Boron and Refractory Boride", Springer-Verlag (1977) pp. 351-76.
- 3) 中野喜久男, セラミックス, 24, 500-08 (1989).
- 4) T. Matsudaira, H. Itoh, S. Naka, H. Hamamoto and M. Obayashi, *J. Mater. Sci.*, 23, 288-92 (1988).
- 5) H. Itoh, T. Matsudaira, S. Naka and H. Hamamoto, *J. Mater. Sci.*, 24, 420-24 (1989).
- 6) T. Matsudaira, H. Itoh, S. Naka and H. Hamamoto, *J. Less-Common Metals*, 115, 207-14 (1989).
- 7) H. Itoh, T. Matsudaira, S. Naka, H. Hamamoto and M. Obayashi, *J. Mater. Sci.*, 22, 2811-15 (1987).

- 8) 浜本 弘, 大林幹男, 松平恒昭, 伊藤秀章, 中 重治, 粉体および粉末冶金, **35**, 128-30 (1988).
 - 9) V.I. Matkovich Ed., "Boron and Refractory Boride", Springer-Verlag (1977) pp.457-93.
 - 10) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会会報, **25**, 1018-25 (1986).
 - 11) 渡辺忠彦, 粉体および粉末冶金, **36**, 365-70 (1989).
 - 12) 酒井恒蔵, セラミックス, **24**, 526-32 (1989).
 - 13) 西川 洋, セラミックス, **22**, 40-45 (1987).
 - 14) 宮本欽生, 上條栄治, 小泉光恵, 粉末および粉末冶金, **34**, 101-06 (1987).
 - 15) 小田原 修, セラミックス, **24**, 509-14 (1989).
 - 16) H. Nowotny, F. Benesovsky and R. Kieffer, *Z. Metallk.*, **50**, 417-23 (1959).
 - 17) T.B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagram", Am.Soc. Metals (1986) p.386.
 - 18) エル・ベ・カテリニコフ, エヌ・エヌ・パシルイコフ, ゼ・ゲ・ガリアクバロフ, ア・イ・カシタノフ, "超硬融点材料便覧", 日ソ通信社 (1969) pp.209-11.
 - 19) R. Kiessling, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 603-15 (1949).
 - 20) L. Brewer, D.L. Sawyer, D.H. Templeton and C.H. Dauben, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 173-79 (1951).
 - 21) 松平恒昭, 伊藤秀章, 中 重治, 浜本 弘, 大林幹男, 窯協, **95**, 248-52 (1987).
 - 22) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 高橋保夫, 日化, 1535-43 (1985).
-