研 究

NbB₂粉末のメカノケミカル合成におよぼす粉碎媒体の影響飯泉 清賢^{☆1}, 関谷 千春^{☆2}, 岡田 繁^{☆3}, 穴戸 統悦^{☆4}, 工藤 邦男^{☆5}^{☆1}東京工芸大学工学部ナノ化学科, 〒243-0297 厚木市飯山1583.^{☆2}東京工芸大学大学院工学研究科, 〒243-0297 厚木市飯山1583.^{☆3}国土館大学工学部都市システム工学科, 〒154-8515 世田谷区世田谷4-28-1.^{☆4}東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-2-1.^{☆5}神奈川大学工学部機械工学科, 〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋3-27-1.The Effect of Milling Media on Mechanochemical Synthesis of NbB₂ PowderKiyokata Iizumi^{☆1}, Chiharu Sekiya^{☆2}, Shigeru Okada^{☆3}, Toetsu Shishido^{☆4} and Kunio Kudou^{☆5}^{☆1}Department of Nanochemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi 243-0297.^{☆2}Graduate School of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi 243-0297.^{☆3}Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515.^{☆4}Institute for Material Research, Tohoku University, 2-2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.^{☆5}Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686.

Received April 19, 2005

SYNOPSIS

NbB₂ (AlB₂-type, hexagonal) powder was synthesized by ball milling of Nb-B(1:2) mixture using planetary ball mill with balls of 5 mm, 9 mm or 16 mm diameter, and the effect of the ball sizes on the preparation of NbB₂ was examined. When milled with balls of 5 mm, 9 mm and 16 mm diameters, the starting time of the NbB₂ formation was 20 hrs, 10 hrs and 5 hrs, respectively, and the single phase of NbB₂ was obtained in 50 hrs, 30 hrs and 20 hrs, respectively. The time required for the formation of the NbB₂ single phase decreased with the increase in the ball size. The lattice parameters of the NbB₂ obtained were $a = 0.3112$ nm, $c = 0.3276$ nm. The specific surface area of the NbB₂ powder decreased with increase in the ball size. The average particle size of the NbB₂ powder obtained by milling with the 5 mm diameter balls for 50 hrs was approximately 370 nm. The contaminant in NbB₂ powder from the vial and balls decreased with decrease in the ball size.

KEY WORDS

NbB₂, mechanochemical synthesis, size of milling media, particle size, crystallite size, lattice parameter

1 緒 言

遷移金属元素のホウ化物, 炭化物, 窒化物などは一般に高融点, 高硬度であり耐熱性高強度材料としての研究が数多くなされている^{1,2)}. NbB₂ (AlB₂-type, hexagonal) は高融点, 高硬度であり金属的な電気伝導性, 高熱伝導性, 比較的低い熱膨張係数などの優れた性質をもち³⁾超伝導性⁴⁾を示す興味ある化合物である. 硬さ, 融点などの性質からNbB₂は高温強度材料, 耐摩耗材料などとしての利用が期待される. Talmyら⁵⁾はCrB₂を固溶したNbB₂-CrB₂複合セラミックスのホットプレスを行い, 焼結体が高い硬さと酸化抵抗を示すことを報告した.

NbB₂の合成法は, 金属ニオブとホウ素の固相反応^{2,6)}, アー

クメルト法⁷⁾, 酸化ニオブのホウ素による熱還元法⁸⁾, 気相反応法⁹⁾, 金属フラックス法による単結晶の合成^{10,11)}など多くの方法が報告されているがこれらの方法は一般に高温を必要とする. 一方, 固体を機械的に処理処理するメカノケミカルプロセスは物理的に化学プロセスの発生を刺激する一つの方法であり, 化学プロセスへの応用の可能性が広まっている¹²⁾. 遊星型ボールミルなどの高エネルギー型ボールミルを使用して原料混合粉末をボールミリングし, 外部から大量の加熱することなしにホウ化物¹³⁻¹⁸⁾, 炭化物¹⁸⁾, 窒化物¹⁸⁾, ケイ化物¹⁹⁾などの非酸化物高融点化合物を合成するメカノケミカル合成が多く報告されている. メカノケミカル合成における反応

過程は①機械的に誘起された自己燃焼反応による目的化合物の急速な生成, ②機械的に誘起された固相拡散反応による漸進的な化合物の生成に分けられ, 生成熱の大きい化合物は①の経路をとる傾向がある。しかしメカノケミカル反応がたどる経路および化合物の生成時間などはボールミルの種類, 容器とボールの材質, 回転数, 原料混合粉末の挿入量など多くの実験的な因子によって変化する¹⁹⁾。本研究ではNb-B(1:2)混合粉末を異なった大きさのボールを使用してミリング(以下MC処理と記す)し, NbB₂粉末のメカノケミカル合成に対する粉碎媒体の大きさの影響について調べた。

2 実験方法

出発原料は金属Nb (99.9%, 45 μ m) 粉末と非晶質ホウ素粉末 (96.4%, 0.8 μ m) を使用した。Nb:B=1:2 (原子比) に配合した原料混合粉末を遊星型ボールミル(Fritsch, Pulverisette 6) を使用して回転数600回転で5-50時間までのMC処理を行った。MC処理にはステンレス製の容器とボール (直径5 mm, 9 mmあるいは16 mm) を使用してNbB₂のメカノケミカル合成におよぼすボールの大きさの影響を調べた。原料混合粉末とボールの重量比を1:20一定としてArガスを満たしたグローブボックス内で混合粉末とボールを容器に挿入した。MC処理して得られた粉末はX線回折(Rigaku, rint 2500 V, CuK α , 40 kV, 300 mA)により生成物を調べ, 生成したNbB₂の格子定数はシリコンを内部標準試料として最小二乗法によって求め, 回折線の広がりから結晶子の大きさを測定した。得られた粉末はSEM (JEOL, JSM-5310) 観察を行い, レーザー回折散乱法による平均粒径 (Coulter, LS-230) の測定および比表面積 (Coulter, SA-3100) 測定を行った。さらにMC処理の間に容器およびボールから不純物として混入するFeの量を蛍光X線 (JEOL, JSX-3200) によって測定した。

3 実験結果および考察

3.1 NbB₂の合成

Nb-B(1:2)混合粉末を直径5 mmのボールでMC処理して得られた生成物のX線回折図をFig.1に示した。出発混合粉末ではホウ素は検出されずNbの回折線だけが認められる。5時間のMC処理ではNbの回折線だけが認められるがそれぞれの回折線は低角に移動している。またNb(110)回折線は二つに分離し, 低角側に小さな回折線が認められ, その他の回折線についても同様の傾向が認められる。これはホウ素がNbに固溶し組成の異なるNb-B系固溶相が生成するためと推定される。5時間MC処理したNbの格子定数は $a=0.3312$ nmであり金属Nbの格子定数²⁰⁾に比べて約0.2%の増加が認められた。従ってNb-B(1:2)混合粉末のMC処理により固相拡散反応が誘起されNbにホウ素が拡散するため格子定数が増加すると考えられる。10時間のMC処理ではNbの回折線はブロードになり, 回折角はさらに低角に移動しているがNbB₂の生成は認められない。20時間のMC処理ではブロードの小さなNbB₂の回折線が認められ, NbB₂の生成は開始されるがまだ

未反応のNbとホウ素が残っている。50時間のMC処理ではNbの回折線はなくなり単一相のNbB₂が生成する。生成したNbB₂の回折線はブロードであり生成したNbB₂粉末は微細な結晶子を持つと推定できる。また50時間MC処理した粉末試料をAr中で1273 K, 1時間熱処理した場合には比較的ブロードなNbB₂の回折線が確認できた。

Nb-B(1:2)混合粉末を直径9 mmのボールでMC処理して得られた生成物のX線回折図をFig.2に示した。5時間のMC処理ではNbの回折線だけが認められ, 直径5 mmのボールでMC処理した時と同様にNbの回折線は分離する傾向が認められた。10時間のMC処理でNbの回折線の強度は低くなりNbB₂がわずかに生成していることがわかる。30時間以上のMC処理で単一相のNbB₂が生成した。

Nb-B(1:2)混合粉末を直径16 mmのボールでMC処理して得られた生成物のX線回折図をFig.3に示した。5時間のMC処理ではNbの回折線のほかにごくわずかなNbB₂の回折線が認められ, NbB₂の生成が開始することがわかる。10時間のMC処理ではNbの回折線の強度は低くなりブロードなNbB₂の回折線が認められる。20時間以上のMC処理では単一相のNbB₂が生成した。

使用したボールの大きさとNbB₂の生成時間の関係をTable 1に示した。直径5 mm, 9 mmおよび16 mmのボールでMC処理した場合にはNbB₂の生成開始時間はそれぞれ20時間, 10時間および5時間であり, ボールの大きさが大きくなるに

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Nb-B(1:2) mixture milled for (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 50 h and (e) as (d) and annealed at 1273 K for 1h. diameter of ball: 5 mm, ●: Nb, ○: NbB₂

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Nb-B(1:2) mixture milled for (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 30 h and (d) 40 h. diameter of ball: 9 mm, ●: Nb, ○: NbB₂

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Nb-B(1:2) mixture milled for (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, and (d) 40 h. diameter of ball: 16 mm, ●: Nb, ○: NbB₂

Table 1 Relation between the times required for the formation of NbB₂ and size of used balls.

Diameter of ball (mm)	NbB ₂ formation (h)	Formation of single phase (h)
5	20	50
9	10	30
16	5	20

Fig.4 Dependence of content of iron in as-milled Nb-B(1:2) powder on milling time. diameter of ball: ○: 5 mm, □: 9 mm, △: 16 mm

従って NbB₂ の生成開始時間は短くなることがわかる。またボールの大きさが大きくなるに従って単一相の NbB₂ の生成に要する時間も短くなることがわかる。メカのケミカルプロセスでは原料混合粉末を MC 処理することにより固相反応が促進される。ボールのサイズが大きくなるに従い衝撃によって粉末に加えられる機械的エネルギーが大きくなり固相反応が促進され NbB₂ の生成時間が短くなると推定される。また MC 処理による NbB₂ の生成はボールの大きさにかかわらず漸進的に進行しており、従ってメカノケミカルプロセスによる NbB₂ の反応経路は機械的に誘起される固相拡散反応であることがわかる。

MC 処理時間と容器およびボールから混入する不純物としての Fe の量の関係を Fig.4 に示した。MC 処理時間にかかわらず、使用するボールが大きくなるに従って Fe の混入量は増加し、特に 16 mm のボールの使用で混入量は著しく増加する。50 時間の MC 処理で直径 5 mm のボールを使用した場合の混入量は約 3.7 mass% であるのに対して、直径 16 mm のボールを使用すると約 20.2 mass% に増加することがわかった。大きなボールを使用することにより MC 処理中に圧縮、せん断、摩擦、延伸、曲げ、衝撃など多量の型式で原料粉末、容器などに加えられる機械的エネルギー¹²⁾が大きくなるため、また硬い NbB₂ の生成速度がより早くなるため容器およびボールが研削され Fe 混入量はより多くなる。従って MC 処理には容器およびボールの材質の選択に留意すべきであるが、不純物

Fig.5 SEM photographs of the NbB_2 powder obtained by milling of Nb-B(1:2) mixture with balls of (a) 5 mm, (b) 9 mm and (c) 16 mm diameters. milling time: 50 hrs

の混入を抑制するためには小さなサイズのボールの使用が有利であることがわかる。

3.2 格子定数

Nb-B(1:2) 混合粉末を直径 5 mm のボールで 50 時間 MC 処理して得られた NbB_2 の格子定数は $a = 0.3103 \text{ nm}$, $c = 0.3286 \text{ nm}$, 直径 9 mm のボールで MC 処理して得られた NbB_2 の格子定数は $a = 0.3095 \text{ nm}$, $c = 0.3279 \text{ nm}$ であり, 直径 16 mm のボールで MC 処理して得られた NbB_2 の格子定数は $a = 0.3114 \text{ nm}$,

Table 2 The results of NbB_2 powder obtained by 50 h milling.

Diameter of ball (mm)	Average particle size (nm)	Specific surface area (m^2g^{-1})	Crystallite size (nm)
5	370	2.1	6.1
9	370	2.0	6.2
16	980	1.0	5.9

$c = 0.3250 \text{ nm}$ であった。また 50 時間 MC 処理した粉末を Ar 雰囲気中で 1273 K, 1 時間熱処理して得られた NbB_2 の格子定数は使用したボールの大きさにかかわらず一定で $a = 0.3112 \text{ nm}$, $c = 0.3276 \text{ nm}$ であった。Brewer ら²⁾は固相反応により合成した NbB_2 の格子定数 $a = 0.3110 \pm 0.0002 \text{ nm}$, $c = 0.3264 \pm 0.0002 \text{ nm}$ を報告している。岡田ら¹¹⁾はアルミニウムフラックス法によって合成した NbB_2 単結晶について, 化学組成が $\text{NbB}_{1.90}$ のとき格子定数は $a = 0.3110 \pm 0.0001 \text{ nm}$, $c = 0.3284 \pm 0.0002 \text{ nm}$ であり $\text{NbB}_{1.96}$ のとき $a = 0.3102 \pm 0.0001 \text{ nm}$, $c = 0.3321 \pm 0.0002 \text{ nm}$ であることを報告している。本研究で得られた NbB_2 の格子定数はこれらの値と比較的によく一致している。

3.3 SEM 観察および粒径

Nb-B(1:2) 混合粉末を直径 5–16 mm のボールで 50 時間 MC 処理して得られた NbB_2 粉末の SEM 写真を Fig.5 に, 平均粒径, 結晶子の大きさおよび比表面積の値を Table 2 に示した。Fig.5 に示したように, MC 処理によって微細な NbB_2 粉末が得られたことがわかるが直径 5 および 9 mm のボールで MC 処理して得られた粉末は, 16 mm のボールで MC 処理して得られた粉末より微細であることがわかる。Table 2 から直径 16 mm のボールで MC 処理して得られた NbB_2 粉末の平均粒径は 980 nm であったがこれに対して直径 5 mm および 9 mm のボールで MC 処理した場合には平均粒径が約 370 nm の微細な NbB_2 粉末が得られた。また結晶子の大きさが約 5.9–6.1 nm の非常に細かい NbB_2 粉末が得られた。一定重量のボールを使用するとき, ボールの大きさが小さくなるに従ってボールと粉末の接触点が増加することで粉末は微粉砕され, より微細な粉末が得られると考えられる。以上の結果から MC 処理による不純物の混入量を抑制し, より微細な NbB_2 粉末を得るためにはより小さなボールの使用が有利であることがわかる。

4 結 論

Nb-B(1:2) 混合粉末を直径異なった大きさのボールを使用して MC 処理し, NbB_2 粉末の合成に対する粉砕媒体の大きさの影響について調べた。その結果, 以下の結論を得た。

- (1) 直径 5 mm, 9 mm あるいは 16 mm のボールを使用して MC 処理したとき NbB_2 の生成開始時間はそれぞれ 20 時間, 10 時間および 5 時間であり, 単一相の NbB_2 はそれぞれ 50 時間, 30 時間および 20 時間で得られた。
- (2) 得られた NbB_2 の格子定数は $a = 0.3112 \text{ nm}$, $c = 0.3276 \text{ nm}$ であり, 文献値と比較的によく一致した。

- (3) MC 処理で得られた NbB₂ の比表面積は使用するボールの大きさが大きくなるに従って減少した。直径 5 mm および 9 mm のボールで 50 時間 MC 処理した場合、平均粒径が約 370 nm の微細な NbB₂ 粉末が得られた。
- (4) 使用するボールの大きさが小さくなるに従って、NbB₂ の合成に必要な時間は長くなるが、より微細な NbB₂ 粉末が得られ、不純物としての Fe の混入量も少なくなる。

文 献

- 1) A.W.Weiner (ed): "Carbide, Nitride and Boride materials Synthesis and Processing", Chapman & Hall, London, (1977) p.3-38.
- 2) L.Brewer, D.L.Sawyer, D.H.Templeton and C.H.Dauben: "A study of the refractory borides", J. Am. Ceram. Soc., 34(6) (1951)173-179.
- 3) L.Kieffer and F.Benesovsky: "Hartstoffe", Springer-Verlag, Wien, (1963)p.1-43.
- 4) H.Klesnar, T.L.Aselage, E.L.Venturini, D.Emin, P.P.Newcomer and B.Morosin: "Superconductivity in niobium and molybdenum diborides", Proc. of the 11th International Symp. on Boron, Borides and Related Compds., (1993)152-153.
- 5) I.G.Talmy, E.J.Wuchina, J.A.Zaykoski and M.M.Opeka: "Properties of ceramics in the NbB₂-CrB₂ system", Ceram. Eng. & Sci. Proc., 17(1996)128-135.
- 6) T.Matsudaira, H.Itoh and S.Naka: "Synthesis of Niobium Boride Powder by Solid State Reaction Between Niobium and Amorphous Boron", J. Less-Common Met., 155(1989)207-214.
- 7) T.Lundström, B.Lönnberg and I.Westman: "A Study of Microhardness in the Homogeneity Ranges of NbB₂ and TaB₂", J. Less-Common Met., 96(1984)229-235.
- 8) P.Peshev, L.Leyarovsky and G.Bliznakov: "On the Borothermic Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Boride", J. Less-Common Met., 15(1968)259-267.
- 9) B.Armas, C.Combescurie and F.Trombe: "Chemical Vapor Deposition of NbB₂ and TaB₂ through Heating by Concentration of Solar Radiation", J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, February, (1979)308-310.
- 10) S.Okada, K.Hamano, T.Lundström and I.Higashi: "Crystal Growth of the New Compound Nb₂B₃, and the Borides NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, and NbB₂, Using Copper-Flux Method", AIP Confer. Proc., 23(1991)456-459.
- 11) S.Okada, T.Atoda and Y.Takahashi: "Preparation of NbB₂, TaB and TaB₂ Single Crystal Using Molten Aluminum Flux", J. Chem. Soc. Jpn., 1985(1985)1535-1543.
- 12) T.Kubo: "Mechanochemistry of inorganic compounds", Sougoujijyutusyuppan, (1987)1-3.
- 13) K.Kudaka, K.Iizumi, T.Sasaki and S.Okada: "Mechanochemical Synthesis of MoB₂ and Mo₂B₃", J. Alloys Compds., 315(2001)104-107.
- 14) K.Iizumi, K.Kudaka, D.Maezawa and T.Sasaki: "Mechanochemical Synthesis of Chromium Borides", J. Ceram. Soc. Jpn., 107(1999)491-493.
- 15) M.A.Morris and D.G.Morris: "Ball-milling of Elemental powders-compound formation and/or amorphization", J. Mat. Sci., 26(1991)4687-4696
- 16) A.Calka and A.P.Radlinski: "Formation of titanium boride (TiB₂) by mechanical alloying", J. Less-Common Met., 161(1) (1990)23-26.
- 17) P.Yong Ho, H.Hashimoto, M.Nakamura, T.Abe and R.Watanabe: "Phase evolution and formation process of compound during ball milling of a mixture of titanium and boron powder", 57(8)(1993)952-956.
- 18) K.Kudaka, K.Iizumi and T.Sasaki: "Mechanochemical Syntheses of Titanium Carbide, Diboride and Nitride", J. Ceram. Soc. Jpn., 107(1999)1019-1024.
- 19) K.Kudaka, K.Iizumi, T.Sasaki and H.Izumi: "Effect of milling media on the reaction kinetics of the mechanochemical synthesis of pentatitanium trisilicide", J. Am. Ceram. Soc., 83(11)(2000) 2887-2789.
- 20) International Center for Diffraction Data 34-0370.