

Mg 還元テルミット法による HfB₂ の微粉末合成と生成過程

小林秀彦・下坂建一・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市内大久保 255

Preparation and Formation Process of HfB₂ Fine Powders by Mg-Thermite Method

Hidehiko KOBAYASHI, Kenichi SHIMOSAKA and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

[Received September 24, 1992; Accepted November 20, 1992]

Preparation conditions and formation process of HfB₂ fine powders from HfO₂, amorphous B and Mg under an argon flow were examined. Fine powders of single phase HfB₂ were prepared by heating powder mixtures of HfO₂: amorphous B: and Mg in molar ratios of 1 : 2 : 7-10 at 800°C for 1 h. The HfB₂ powders had particle sizes of 0.03-0.3 μm. The formation process of HfB₂ was composed of the following reactions: ① 650°C~: HfO₂+2Mg→α-Hf+2MgO, ② 550-750°C: Mg+2B→MgB₂, ③ 750°C~: MgB₂→Mg+2B, ④ 800°C~: α-Hf+2B→HfB₂ and ⑤ 850°C~: 2MgB₂→MgB₄+Mg. MgB₂ did not interfere the formation of HfB₂ because it decomposed above 750°C, whereas MgB₄ interfered the boridation of α-Hf above 850°C because it is thermally stable. For the preparation of single phase HfB₂ powders, it is most important to suppress the formation of MgB₄ by controlling the reaction temperature below 850°C.

Key-words: Preparation, HfB₂, Mg-thermite method, Amorphous B, HfO₂

1. 緒言

ホウ化ハフニウム (HfB₂) は高融点 (3250°C), 高硬度 (2900 kg/mm²) 及び高電気導電性 (比抵抗: 10.6 μΩ·cm) を有している上に, ほかの遷移金属非酸化物に比べて優れた耐酸化性及び化学的安定性を備えており, 表面に形成される酸化物層も高融点でしかも高温で導電性を有する¹⁾ という興味深い物質である。

HfB₂ の合成法としては (1) 直接ホウ化法^{2),3)}, (2) 気相合成法^{4),5)}, 及び (3) 還元ホウ化法^{6),7)} が報告されている。本研究で取り扱う Mg 還元テルミット法は (3) の合成法に分類できるが, 還元金属に Mg を用いた HfB₂ 粉末の合成は報告されていない。

還元金属に Mg を用いた TiB₂⁸⁾ 及び ZrB₂⁹⁾ の粉末合成では, 副生成物としてホウ化マグネシウムの生成が報告されているが, Ti 及び Zr のホウ化物粉末の合成に及ぼす影響については明らかにされていない。また, 著者らは B 源に非晶質 B を用いた Mg 還元テルミット法による ZrB₂ 粉末合成において, 単一相 ZrB₂ 粉末の合成温度範囲が限定されることを報告した⁹⁾ が, この点についてもその理由を明確にできなかった。

著者らはこれまでに Mg 還元テルミット法を用いて Hf 非酸化物として HfN¹⁰⁾ 及び HfC¹¹⁾ 微粉末の合成条件及び生成過程を調査してきた。その結果, HfN 粉末の合成では N 源である N₂ ガスと還元金属の Mg の反応で Mg₃N₂ が生成し, Mg は還元金属としての能力を失うために, 100 vol% N₂ ガス流通下では HfO₂ を完全に還元することができなかった。また, HfC 粉末の合成においても C 源である CH₄ ガスと Mg の反応で Mg₂C₃ が生成したが, この Mg₂C₃ は容易に熱分解することから, HfO₂ の Mg による還元反応は妨害されず, しかも Mg₂C₃ の生成及び分解反応は系内に C 源を供給するために還元生成物である α-Hf の炭化反応を促進させていることを明らかにした。

そこで, 著者らは Mg 還元テルミット法による非酸化物粉末の生成過程と還元金属の副反応の関係を明確にすることで, 目的とする単一相粉末の合成条件を把握できると考えた。本研究では Mg 還元テルミット法による単一相の HfB₂ 微粉末の合成条件, 生成過程及び還元金属の Mg が関与する副反応について調査した。

2. 実験方法

2.1 HfB₂ 粉末の合成

出発原料には市販の HfO₂ 粉末 (高純度化学研究所製, 純度: 98% HfO₂, 1.8% ZrO₂), 非晶質 B 粉末 (レアメタリック製, 純度: 約 96%) 及び Mg 粉末 (高純度化学研究所製, 純度: 99.9% 以上, 粒度: -150 メッシュ) を用いた。これらの原料粉末を所定の混合モル比 (HfO₂: 非晶質 B: Mg = 1: 2~4: 4~10) に調製し, めのう乳鉢で十分に混合した。この混合粉末 2 g を黒鉛製ボートに充填し, ムライト燃焼管内に挿入した後, Ar ガスで反応管内を十分に置換した。その後 Ar ガス流通 (100 cm³/min) 下, 20°C/min の速度で所定温度 (800~1000°C) まで昇温させ, 1 h 保持した後放冷した。

得られた生成粉末は, まず 0.05 M HCl 溶液による酸洗処理を数回繰り返した後, 水洗, エタノール洗浄を行い HfB₂ 粉末を精製し, 次に遠心分離器を用いた固液分離操作により HfB₂ 粉末を回収した。

2.2 合成粉末の評価

生成粉末中の結晶相の生成量は Si (20 wt% 添加) を内部標準とした粉末法 X 線回折試験 (XRD) により, Si の

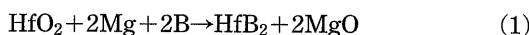
(111)面の回折ピーク面積値に対する HfB_2 の(101), HfO_2 の(111), $\alpha\text{-Hf}$ の(101), Mg の(101) 及び MgO の(200)面の各回折ピーク面積値の相対強度値から算出した。

合成した HfB_2 粉末の格子定数及び平均結晶子径の測定には(001), (100), (101), (002), (110), (200), (201)及び(211)面の回折ピークを用いた。また, HfB_2 粉末の形態及び粒子径の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を, 比表面積の測定には BET 法をそれぞれ用いた。

3. 実験結果

3.1 HfB_2 粉末の合成条件

Mg 還元テルミット法による HfB_2 粉末の合成における総括反応は(1)式で表され, (2)式の HfO_2 の Mg による還元反応 (テルミット反応) 及び(3)式の $\alpha\text{-Hf}$ のホウ化反応によって構成されている。



(2)式の反応は加熱時間 1 h で Mg/HfO_2 モル比 ≥ 4 , 加熱温度 $\geq 800^\circ\text{C}$ で完結する¹⁰⁾ ことから, HfO_2 :非晶質 B:Mg モル比 = 1:2:4~10 として 800°C で 1 h 加熱して HfB_2 粉末の合成を行った。

図 1 に Mg/HfO_2 モル比と各生成相の相対強度の関係を示す。同定された結晶相は HfB_2 , $\alpha\text{-Hf}$, MgO 及び Mg であり, HfB_2 の生成量は Mg/HfO_2 モル比の増加とともに増大し, これに対応して $\alpha\text{-Hf}$ は減少した。また, Mg は Mg/HfO_2 モル比 ≥ 7 で残存することから, これ以上に過剰量の Mg は HfB_2 の生成に関与していないことが分かった。なお, Mg 還元テルミット法による TiB_2 ⁸⁾ 及び ZrB_2 ⁹⁾

の粉末合成で報告されているホウ化マグネシウムについては, MgB_2 の回折線が HfB_2 と, MgB_4 の主回折線が $\alpha\text{-Hf}$ とそれぞれ重複するため, 混在の有無を確認できなかった。

Mg/HfO_2 モル比 ≥ 7 で生成した粉末を酸洗処理することによって単一相の HfB_2 粉末を合成することができた。単一相 HfB_2 粉末の合成に必要な非晶質 B 量は HfB_2 の化学量論組成の, 非晶質 B/ HfO_2 モル比 = 2, Mg 量は Mg/HfO_2 モル比 ≥ 7 となり(2)式に従った HfO_2 の還元反応を完結させるのに必要な Mg/HfO_2 モル比 = 4 では不十分であることが分かった。 Mg/HfO_2 モル比 ≥ 7 の合成条件ではホウ化マグネシウムは, HfB_2 の化学量論組成である非晶質 B/ HfO_2 モル比 = 2 を用いて単一相の HfB_2 粉末が合成できたこと及び HfB_2 に対する B の固溶範囲が $\text{HfB}_{1.85} \sim \text{HfB}_{2.03}$ ¹²⁾ と比較的狭いことを考慮すると, ほとんど生成していないと考えられる。

次に, HfO_2 :非晶質 B:Mg モル比 = 1:2:7 として $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で 1 h 加熱して結晶相を調べた。その結果を図 2 に示す。 HfB_2 及び MgO はいずれの加熱温度においても生成していたが, 両者とも生成量は加熱温度の上昇とともに減少傾向を示した。また, Mg は 800°C で存在していたが, 850°C 以上では同定されず, $\alpha\text{-Hf}$ は $850 \sim 900^\circ\text{C}$ で, 出発原料の HfO_2 は 950°C 以上でそれぞれ同定された。なお, 950°C 以上で同定された HfO_2 は Mg の蒸発による還元金属の不足に起因している^{9),10)} のものである。同定された各結晶相と加熱温度の関係から, 単一相 HfB_2 粉末の合成には 800°C が最適であり, それ以上の高温では未ホウ化の $\alpha\text{-Hf}$ あるいは出発原料の HfO_2 が残存することが分かった。また, ZrO_2 -非晶質 B-Mg 系からの ZrB_2 粉末の合成⁹⁾

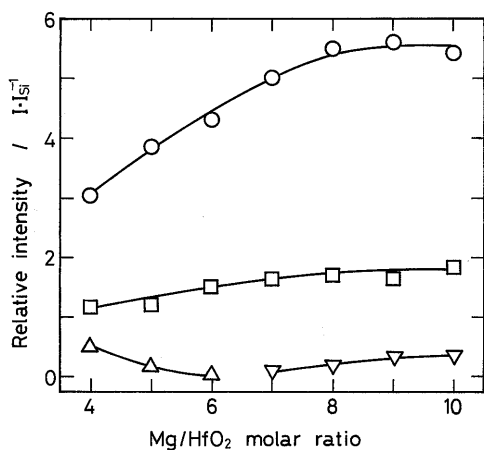


Fig. 1

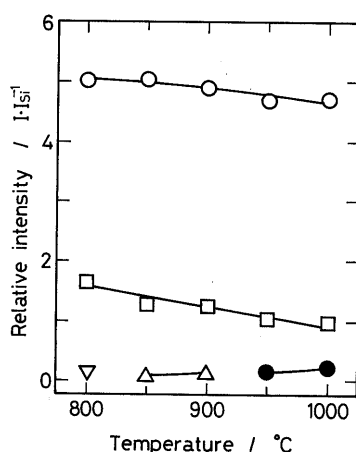


Fig. 2

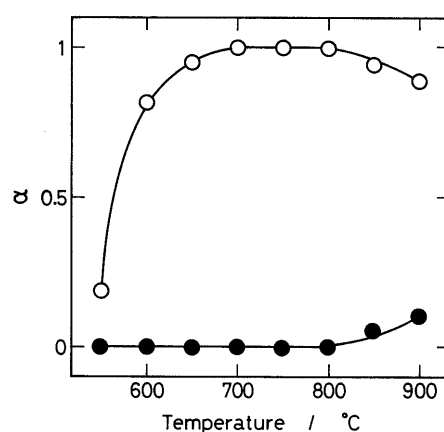


Fig. 3

Fig. 1. Relationship between relative XRD intensity of products and Mg/HfO_2 molar ratio.

Starting powder composition; HfO_2 : amorphous B: Mg molar ratio = 1:2:4-10.

Treatment condition; 800°C , 1 h in Ar.

○ HfB_2 , △ $\alpha\text{-Hf}$, □ MgO , ▽ Mg

Fig. 2. Change in relative XRD intensity of products as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h in Ar. Starting powder composition; HfO_2 : amorphous B: Mg molar ratio = 1:2:7.

○ HfB_2 , △ $\alpha\text{-Hf}$, □ MgO , ▽ Mg , ● HfO_2

Fig. 3. Change in formation rate of MgB_2 and MgB_4 as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h in Ar. Starting powder composition; amorphous B/Mg molar ratio = 2. ○ MgB_2 , ● MgB_4

においても単一相ZrB₂粉末の合成温度の上限は、本研究の場合と同様に800°Cであった。

以上のことから、単一相のHfB₂及びZrB₂粉末の合成温度の上限は両者の反応系に共通な非晶質BとMgの反応に支配されていると推察した。

3.2 ホウ化マグネシウムの生成

3.1節で述べたMgと非晶質Bの反応について、非晶質B/Mgモル比=2に調整した混合粉末を用いてArガス流通下(100 cm³/min), 550~900°Cで1h加熱して調べた。この際に同定された結晶相はMg, MgB₂及びMgB₄であったため、MgB₂及びMgB₄の生成率 $\alpha(\text{MgB}_2)$ 及び $\alpha(\text{MgB}_4)$ をそれぞれ $\alpha(\text{MgB}_2) = I(\text{MgB}_2) / [I(\text{Mg}) + I(\text{MgB}_2) + I(\text{MgB}_4)]$ 及び $\alpha(\text{MgB}_4) = I(\text{MgB}_4) / [I(\text{Mg}) + I(\text{MgB}_2) + I(\text{MgB}_4)]$ として算出した。ここで、 $I(\text{Mg})$, $I(\text{MgB}_2)$ 及び $I(\text{MgB}_4)$ はそれぞれMg(200), MgB₂(101)及びMgB₄(121)面のXRDの回折ピーク面積を表している。

図3に加熱温度とMgB₂及びMgB₄の生成率の関係を示す。MgB₂の生成は550°Cで既に認められ、その生成量は加熱温度の上昇とともに増加するが、850°C以上では逆に減少傾向を示した。これに対して、MgB₄の生成は850°Cから認められ加熱温度の上昇とともに生成量は増加する傾向を示した。加熱温度に対するMgB₂及びMgB₄の生成量の増加減少傾向から、Mgと非晶質Bの反応では、まずMgB₂の生成が(4)式に従って起こり、次に生成したMgB₂から(5)式の反応でMgB₄が生成する^{13),14)}と考えられる。



したがって、HfO₂-非晶質B-Mg系ではMgは(2)式に従ったHfO₂の還元反応以外に(4)及び(5)式で表した非晶質Bとの反応にも関与していることが分かった。

3.3 合成したHfB₂粉末

合成した単一相のHfB₂粉末の格子定数は $a=0.3142\sim 0.3146$ nm, $c=0.3468\sim 0.3472$ nm, $c/a=1.103\sim 1.104$ となり、従来の報告値である $a=0.3137\sim 0.3211$ nm, $c=0.3469\sim 0.3482$ nm, $c/a=1.084\sim 1.115$ ^{2)~4),15)}とほぼ一致していた。

図4に非晶質B/HfO₂モル比=2として800°C, 1hの加熱で合成したHfB₂粉末の平均結晶子径とMg/HfO₂モル比及び出発原料中のHfO₂重量百分率の関係を示す。平均結晶子径は、一定の加熱温度にもかかわらず、Mg/HfO₂モル比の増加とともに減少傾向を示したが、出発原料中のHfO₂重量百分率に対してはHfO₂重量百分率の増加とともに増大した。つまり、測定した平均結晶子径は(2)式のHfO₂のMgによる還元反応(テルミット反応)に伴う単位重量当たりの発熱量に対応しており、出発原料中のHfO₂の割合が大きいほど実際の加熱温度は電気炉の設定温度よりも高温になっていることが分かった。

図5に合成した単一相HfB₂粉末のSEM写真を示す。合成したHfB₂粉末の粒子径は0.03~0.3 µmであり、観

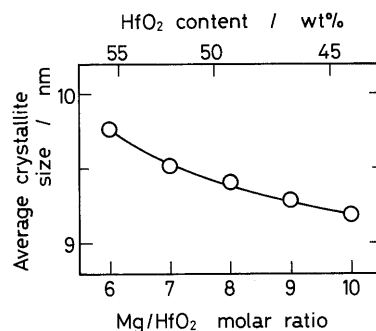


Fig. 4. Effect of Mg/HfO₂ molar ratio and HfO₂ content on average crystallite size of HfB₂.

Starting powder composition; HfO₂: amorphous B: Mg molar ratio=1:2:6-10.

Treatment condition; 800°C, 1 h in Ar.

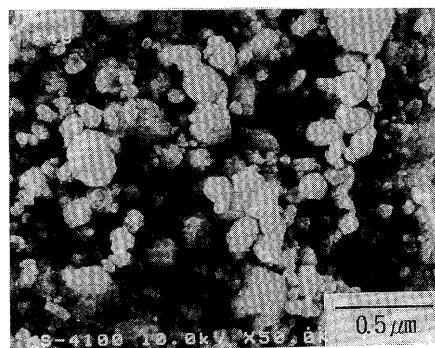


Fig. 5. SEM micrograph of HfB₂ powder synthesized at 800°C for 1 h in Ar.

Starting powder composition; HfO₂: amorphous B: Mg molar ratio=1:2:7.

察された大きな粒子は0.03~0.05 µmの粒子の凝集あるいは溶着したものであった。合成したHfB₂粉末の粒子径及び形態はHfO₂:非晶質B:Mgモル比の影響を受けていなかった。また、比表面積はHfO₂:非晶質B:Mgモル比=1:2:7, 800°C, 1h加熱の条件で合成したHfB₂粉末の場合、13.6 m²/gであった。

4. 考 察

4.1 MgB₂及びMgB₄の生成とHfB₂の粉末合成条件の関係

3.2節に既述した非晶質BとMgの反応で生成するMgB₂及びMgB₄とHfB₂の粉末合成条件との関連性を検討した。

非晶質BとMgの反応に関しては、(4)式の反応で生成するMgB₂は約750°Cで(6)式にしたがって分解し始める¹⁶⁾こと及び(5)式に従ったMgB₄の生成反応はMg蒸気存在によって抑制される¹⁴⁾ことが報告されている。



そこで、MgB₂及びMgB₄の生成は非晶質B/Mgモル比及び加熱温度に影響されていると考え、非晶質B/Mgモル比=1及び4を用いて700~1000°Cで1h加熱して得

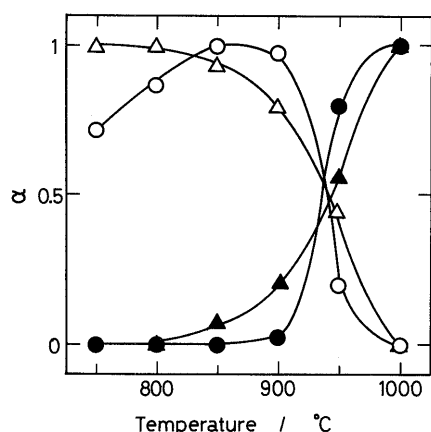


Fig. 6. Change in formation rate of MgB_2 and MgB_4 as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h in Ar. \circ , \bullet amorphous B/Mg molar ratio=1. \triangle , \blacktriangle amorphous B/Mg molar ratio=4. Open symbols: MgB_2 , Solid symbols: MgB_4

られた粉末の生成相を調べたところ、図6に示す結果が得られた。図3及び図6の結果から、 MgB_2 の生成率の減少開始温度は非晶質 B/Mg モル比の増加とともに低温側へ移行する傾向が認められ、 MgB_2 の生成率の減少に対応して MgB_4 の生成率は増加した。特に、非晶質 B/Mg モル比=1の場合には系内に MgB_2 の生成に必要な量以上にMgが存在するために、 MgB_4 の生成反応は抑制され、他の非晶質 B/Mg モル比に比べてその生成温度は高温側へ移行していた。一方、 MgB_4 の生成温度の下限は非晶質 B/Mg モル比に関係なく850°C付近であると推測されることから、非晶質Bを過剰にした非晶質 B/Mg モル比=5~10を用いて800°Cで1 h加熱した生成粉末の生成相を調べたところ、いずれの場合にも生成相は MgB_2 のみであり、 MgB_4 の生成は認められなかった。したがって、加熱時間1 hとした場合に MgB_4 が生成するためには非晶質Bを大過剰にしても850°C以上の加熱温度を必要とすることが分かった。なお、生成した MgB_4 の分解温度は約1800°C¹⁶⁾で熱的に安定である。

HfO_2 -非晶質 B-Mg 系において MgB_4 が生成した場合には α -Hfに対するB量が不足することになり、単一相の HfB_2 粉末の合成は困難となる。例えば、 HfO_2 :非晶質 B:Mg モル比=1:2~4:7として900°Cで1 h加熱した粉末中の生成相と非晶質 B/ HfO_2 モル比の関係を調べたところ、図7の結果が得られた。非晶質 B/ HfO_2 モル比の増加、つまり非晶質 B/Mg モル比の増加とともに生成した α -Hfはホウ化されずに残存する量が多くなる。この理由としては、加熱温度900°Cでは非晶質 B/Mg モル比の増加により図6に示したように MgB_4 の生成が促進され、 α -Hfのホウ化に対するB量が不足するためと考えられる。

以上のことから、単一相の HfB_2 粉末を合成するためには、加熱温度及び非晶質 B/Mg モル比の適切な選択により MgB_4 の生成反応を抑制することが重要であり、特に加熱温度は MgB_4 の生成しない800°Cとなった。

4.2 HfB_2 粉末の生成過程

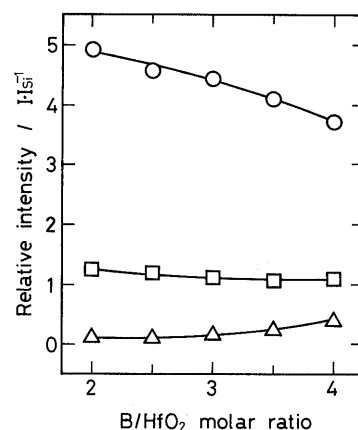


Fig. 7. Relationship between relative XRD intensity of products and amorphous B/ HfO_2 molar ratio. Starting powder composition; HfO_2 : amorphous B:Mg molar ratio=1:2~4:7. Treatment condition; 900°C, 1 h in Ar. \circ HfB_2 , \triangle α -Hf, \square MgO

HfO_2 -非晶質 B-Mg 系を用いて HfB_2 粉末の合成を行うと、(2)式に従った HfO_2 のMgによる還元反応と(4)式に従ったMgのホウ化反応が並行して起こるが、図1に示したように未反応の HfO_2 は認められず、(2)式の反応は完結している。このことから、(4)式で生成した MgB_2 は(5)式に従って分解し、その際に生成するB及びMgはそれぞれ α -Hfのホウ化反応及び(2)式の還元反応に関与すると考えられる。

これらの反応を確認するために、非晶質 B/Mg モル比=2で700°C、1 hの加熱処理で合成した MgB_2 粉末をB源に用いて HfB_2 粉末の合成を試みた。 HfO_2 : MgB_2 :Mg モル比=1:1:4としてArガス流通下で800°C、1 hの加熱を行ったところ、生成粉末の生成相は HfB_2 、 α -Hf及び MgO であり、これらの中で HfB_2 の回折強度値が最も大きかったことから、上述した反応過程は妥当であるといえる。

HfO_2 -非晶質 B-Mg 系からの HfB_2 粉末の生成過程は次のようにまとめられ、総括反応は(1)式で表される。

- ① HfO_2 のMgによる還元反応 (テルミット反応)
650°C~: $\text{HfO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \alpha\text{-Hf} + 2\text{MgO}$
- ② Mgのホウ化反応
550~750°C: $\text{Mg} + 2\text{B} \rightarrow \text{MgB}_2$
- ③ MgB_2 の分解反応
750°C~: $\text{MgB}_2 \rightarrow \text{Mg} + 2\text{B}$
- ④ α -Hfのホウ化反応
800°C~: $\alpha\text{-Hf} + 2\text{B} \rightarrow \text{HfB}_2$

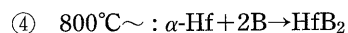
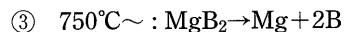
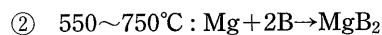
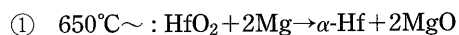
ただし、②のMgのホウ化反応において(5)式の MgB_4 の生成反応が起こると、生成した MgB_4 の分解温度が高いために④の α -Hfのホウ化反応は著しく妨害される。

5. 結 言

Mg還元テルミット法による HfB_2 の粉末合成条件、生成過程及び還元金属のMgが関与する副反応について調べ、次のような知見を得た。

(1) 単一相の HfB₂ 粉末は Ar ガス流通下で、HfO₂: 非晶質 B: Mg モル比=1:2:7~10, 800°C, 1 h 加熱の条件で合成できた。得られた HfB₂ 粉末は粒子径0.03~0.3 μm の微粉末であった。

(2) HfB₂ 粉末の生成過程は次のような反応で構成されていた。



(3) Mg と非晶質 B の反応では MgB₂ 及び MgB₄ が生成するが、前者は750°C以上で分解するために HfB₂ の生成を妨害しなかった。一方、後者は850°C以上で生成し熱的安定性が高いために α-Hf のホウ化反応を妨害した。

(4) HfO₂-非晶質 B-Mg 系において、過剰量の Mg は HfO₂ の Mg による還元反応 (テルミット反応) の発熱に伴う温度上昇を抑制していた。

文 献

- 1) 例えば, 齋藤進六ら編, 平林正之著, “セラミックス材料技術集成”, 産業技術センター (1979) pp. 978-95.
三田村 孝, 小林秀彦, 表面技術, 42, 793-99 (1991).
- 2) F. W. Glaser, D. Moskowitz and B. Post, *Trans. AIME*, 197, 1119-20 (1953).
- 3) E. Rudy and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.*, 92, 415-41 (1961).
- 4) J. J. Gebhardt and R. F. Cree, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 262-67 (1965).
- 5) J. A. Jensen, J. E. Gozum, D. M. Pollina and G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1643-44 (1988).
- 6) P. Peshev and G. Bliznakov, *J. Less-Common Metals*, 14, 23-32 (1968).
- 7) R. A. Cutler, K. M. Rigrtrup and A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 36-43 (1992).
- 8) 西山勝廣, 粉体および粉末冶金, 37, 500-07 (1990).
- 9) 小林秀彦, 加藤巳幸, 神山美英, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 172-77 (1992).
- 10) 小林秀彦, 下坂建一, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 1338-42 (1992).
- 11) 小林秀彦, 下坂建一, 神山美英, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 342-46 (1993).
- 12) “Binary Alloy Phase Diagrams”, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, U. S. (1990) pp. 488-89.
- 13) R. Naslain, A. Guette and M. Barret, *J. Solid State Chem.*, 8, 68-85 (1973).
- 14) P. Duhart, *Ann. Chim. (Paris)*, 7, 339-65 (1962).
- 15) P. Rogl and P. E. Potter, *Calphad*, 12, 207-18 (1988).
- 16) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, “Binary Alloy Phase Diagrams”, T. B. Massalski, Ed., American Society for Metals, U. S. (1990) pp. 498-500.