

# 超伝導体 NbB<sub>2</sub> 粉末のメカノケミカル合成に対する 粉砕媒体の効果

岡田 繁<sup>\*1</sup>・飯泉 清賢<sup>\*2</sup>・宍戸 統悦<sup>\*3</sup>・工藤 邦男<sup>\*4</sup>

## The effect of milling media on mechanochemical synthesis of superconductor NbB<sub>2</sub> powder

Shigeru OKADA<sup>\*1</sup>, Kiyokata IIZUMI<sup>\*2</sup>, Toetsu SHISHIDO<sup>\*3</sup>, Kunio KUDOU<sup>\*4</sup>

**Abstract:** NbB<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>-type, hexagonal, *P6/mmm*) powder was synthesized by ball milling of niobium-boron (1:2) mixture using planetary ball mill with balls of 5 mm, 9 mm or 16 mm diameter, and the effect of the ball size on the preparation of NbB<sub>2</sub> was examined. When milled with balls of 5 mm, 9 mm and 16 mm diameters, the starting time of the NbB<sub>2</sub> formation was 20 hrs, 10 hrs and 5 hrs, respectively, and the single phase of NbB<sub>2</sub> was obtained in 50 hrs, 30 hrs and 20 hrs, respectively. The time required for the NbB<sub>2</sub> formation and the single phase decreased with the increase in the ball size. The lattice parameters of the NbB<sub>2</sub> obtained were  $a=0.3112$  nm,  $c=0.3276$  nm. The specific surface area of the NbB<sub>2</sub> powder decreased with increase in the ball size. The average particle size of the NbB<sub>2</sub> powder obtained by milling with the 5 mm diameter balls for 50 hrs was approximately 370 nm.

**KEYWORDS:** Superconductor NbB<sub>2</sub>, Mechanochemical synthesis, Size of milling media, Particle size, Crystallite size

### 1. 緒 言

遷移金属素のホウ化物、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<sup>1,2)</sup>。NbB<sub>2</sub> (AlB<sub>2</sub>-type, hexagonal, *P6/mmm*) 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<sup>3)</sup>超伝導性<sup>4,5)</sup>を示す興味ある化合物である。また高硬度、高融点と高沸点の性質から NbB<sub>2</sub> は高温強度材料、耐摩耗材料などとしての応用が期待されている。Talmy ら<sup>6)</sup>は CrB<sub>2</sub> を固溶した NbB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> 複合セラミックスのホットプレスを行い、得られた焼結体が高い硬さと酸化抵抗を示すことを報告した。

NbB<sub>2</sub> の合成法は、金属ニオブとホウ素の固相反応<sup>2,7,8)</sup>、アークメルト法<sup>9)</sup>、酸化ニオブのホウ素による熱還元法<sup>10)</sup>、気相反応法<sup>11)</sup>、金属フラックス法による単結晶の合成<sup>12,13)</sup>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度を必要とする。一方、固体を機械的に処理するメカノケミカル（以下 MC と略す）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がっている<sup>14)</sup>。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、外部から大量の熱を加えることなしでホウ化物<sup>15-20)</sup>、炭化物<sup>20)</sup>、窒化物<sup>20)</sup>、ケイ化物<sup>21)</sup>などの高融点非酸化物を合成する MC 合成が多く報告されている。MC 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。このように、化合物合成の反応にかかわる系は発熱量の大きさによって決定される。例えば、生成熱が  $-130 \pm 10$  kJ/mol 以下の非酸化物では MC 反応は漸進的な固相反応で進行するが、その熱量が  $-130 \pm 10$  kJ/mol 以上の非酸化物では MC 反応は爆発的な反応が起こる<sup>22)</sup>。従って、化合物合成の目安となる生成熱は  $-130 \pm 10$  kJ/mol と云うことになる。また、MC 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（アトライター、遊星型、振動型、転動型など）、容器とボールの材質（クロム鋼、超硬合金、部分安定化

\*1 工学部都市システム工学科，教授，工学博士

\*2 東京工芸大学工学部ナノ化学科，〒243-0297 厚木市飯山1583，助教授，博士(工学)

\*3 東北大学金属材料研究所，〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-2-1，助教授，工学博士

\*4 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，助教授，博士(工学)

ジルコニア (PSZ),  $\alpha$ -アルミナ), 回転数, 原料混合粉末の挿入量とボールの重量比など多くの実験的な因子によって変化する<sup>21)</sup>。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 処理と略す) し, NbB<sub>2</sub> 粉末の MC 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 (純度99.9%, 平均粒径45  $\mu$ m) 粉末と非晶質ホウ素粉末 (純度96.4%, 平均粒径0.8  $\mu$ 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 NbB<sub>2</sub> 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の一定条件として 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 (XRD) (Rigaku, rint 2500 V, CuK $\alpha$ <sub>1</sub>, 40 kV, 300 mA) により生成物を調べ, 生成した NbB<sub>2</sub> 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 線分析 (JEOL, JSX-3200) 装置によって測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 NbB<sub>2</sub> 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<sup>23)</sup>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 NbB<sub>2</sub> 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 NbB<sub>2</sub> の

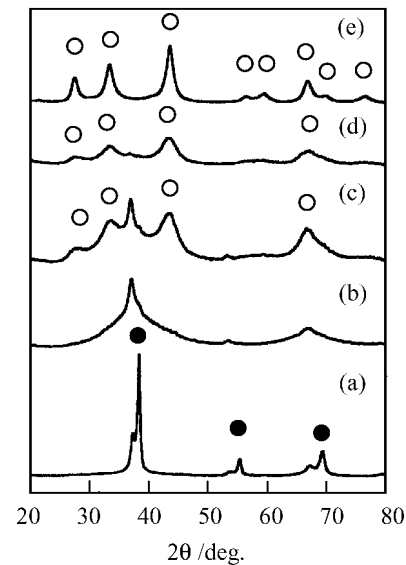


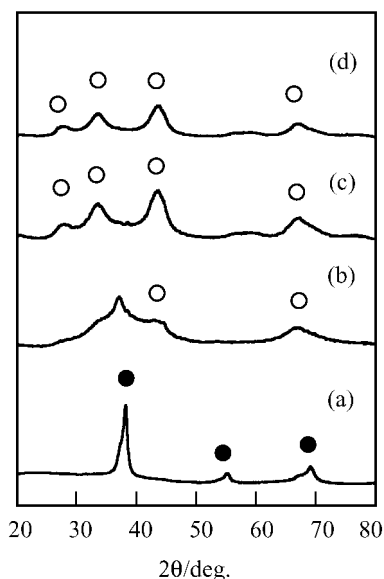
Fig. 1 XRD patterns of Nb-B (1:2) mixture milled for (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 50 h and (e) as (d) and annealed at 1273 K for 1 h. diameter of ball: 5 mm, ●: Nb, ○: NbB<sub>2</sub>

回折線が認められ, NbB<sub>2</sub> 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 NbB<sub>2</sub> が生成する。生成した NbB<sub>2</sub> の回折線はブロードであり生成した NbB<sub>2</sub> 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ブロードな NbB<sub>2</sub> の回折線が確認できた。

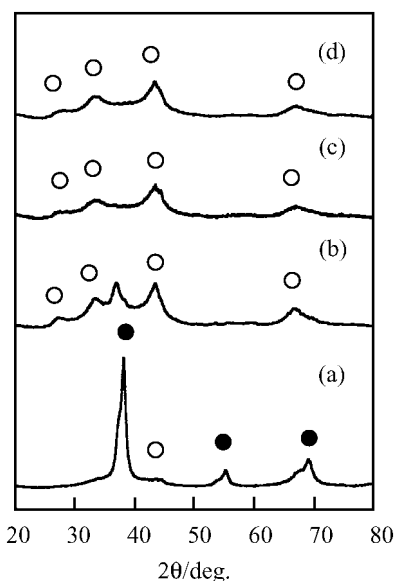
Nb-B (1:2) 混合粉末を直径9 mm のボールで MC 処理して得られた生成物の X 線回折図を Fig. 2 に示した。5 時間の MC 処理では Nb の回折線だけが認められ, 直径5 mm のボールで MC 処理した時と同様に Nb の回折線は分離する傾向が認められた。10時間の MC 処理で Nb の回折線の強度は低くなり NbB<sub>2</sub> がわずかに生成していることがわかる。30時間以上の MC 処理で単一相の NbB<sub>2</sub> が生成した。

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 NbB<sub>2</sub> の回折線が認められ, NbB<sub>2</sub> 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 NbB<sub>2</sub> 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 NbB<sub>2</sub> が生成した。

使用したボールの大きさと NbB<sub>2</sub> 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 NbB<sub>2</sub> 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



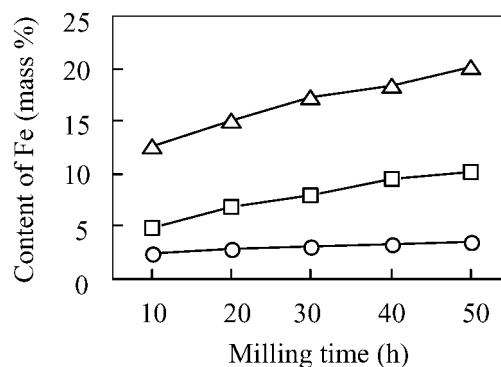
**Fig. 2** XRD patterns of Nb-B (1:2) mixture milled for (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 30 h and (d) 40 h. diameter of ball: 9 mm, ●: Nb, ○: NbB<sub>2</sub>



**Fig. 3** XRD 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, ○: NbB<sub>2</sub>

**Table 1** Relation between the times required for the formation of NbB<sub>2</sub> and size of used balls.

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



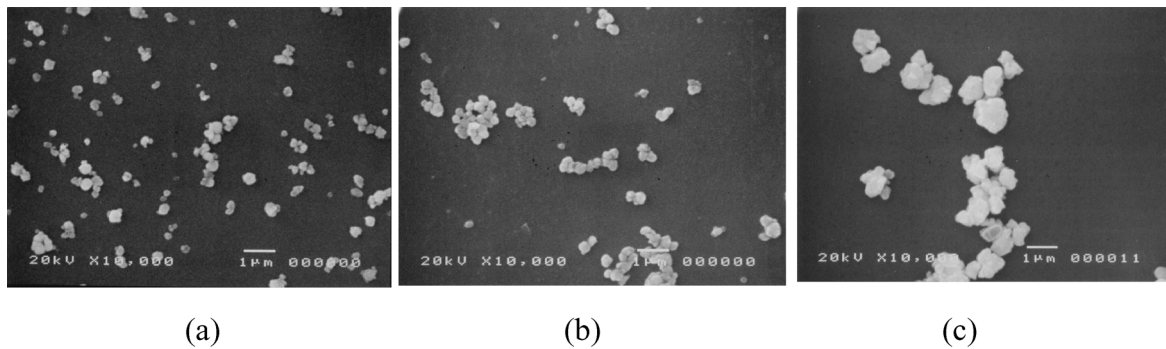
**Fig. 4** Dependence of content of iron in as-milled Nb-B (1:2) powder on milling time.

ルの大きさが大きくなるに従って NbB<sub>2</sub> の生成開始時間は短くなるのがわかる。またボールの大きさが大きくなるに従って単一相の NbB<sub>2</sub> の生成に要する時間も短くなるのがわかる。メカノケミカルプロセスでは原料混合粉末を MC 処理することで粉末に機械的エネルギーを加え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るる機械的エネルギーが大きくなり固相反応が促進され NbB<sub>2</sub> の生成時間が短くなると推定される。また MC 処理による NbB<sub>2</sub> の生成はボールの大きさにかかわらず漸進に進行しており、従ってメカノケミカルプロセスによる NbB<sub>2</sub> 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 5 mm 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、衝撃など多様な型式で原料粉末、容器などに加えらるる機械的エネルギー<sup>15)</sup> が大きくなるため、また硬い NbB<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 0.3103$  nm,  $c = 0.3286$  nm で、直径 9 mm のボールで 50 時間 MC 処理して得られた NbB<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 0.3095$  nm,  $c = 0.3279$  nm で、直径 16 mm のボールで 50 時間



**Fig. 5** SEM photographs of the NbB<sub>2</sub> 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

MC 処理して得られた NbB<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 0.3114$  nm,  $c = 0.3250$  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<sub>2</sub> 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  $a = 0.3112$  nm,  $c = 0.3276$  nm であった。Brewer ら<sup>2)</sup>は固相反応により合成した NbB<sub>2</sub> の格子定数  $a = 0.3110 \pm 0.0002$  nm,  $c = 0.3264 \pm 0.0002$  nm を報告している。岡田ら<sup>13)</sup>はアルミニウムフラックス法によって合成した NbB<sub>2</sub> 単結晶について、化学組成が NbB<sub>1.90</sub> のとき格子定数は  $a = 0.3110 \pm 0.0001$  nm,  $c = 0.3284 \pm 0.0002$  nm であり NbB<sub>1.96</sub> のとき  $a = 0.3102 \pm 0.0001$  nm,  $c = 0.3321 \pm 0.0002$  nm であることを報告している。本研究で得られた NbB<sub>2</sub> の格子定数はこれらの値と比較的よく一致している。

### 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 粉末が得られた。また結晶子の大きさ約5.9-6.1 nm の非常に細かい NbB<sub>2</sub> 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碎され、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<sub>2</sub> 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。

**Table 2** The results of NbB<sub>2</sub> powder obtained by 50 h milling.

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

## 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<sub>2</sub> の合成に対する粉碎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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> の格子定数は  $a = 0.3112$  nm,  $c = 0.3276$  nm であり、文献値と比較的よく一致した。
- 3) MC 処理で得られた NbB<sub>2</sub> 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 処理した場合の平均粒径は約370 nm で微細な NbB<sub>2</sub> 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、NbB<sub>2</sub> の合成に必要な時間は長くなるが、より微細な NbB<sub>2</sub> 粉末が得られさらに不純物としての 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: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 34, No. 6, 173, (1951) 173-179.
- 3) L. Kieffer, 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: Proc. of the 11th International Symp. on Boron, Borides and Related Compds., (1993) 152-153.
  - 5) A. Yamamoto, C. Takao, T. Masui, M. Izumi and S. Tajima: Physica C. 383, 197-206, (2002).
  - 6) I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski and M. M. Opeka: Ceram. Eng. & Sci. Proc., 17(3) (1996) 128-135.
  - 7) T. Matsudaira, H. Itoh and S. Naka: J. Less-Common Met., 155 (1989) 207-214.
  - 8) C. A. Nunes, P. Rogl, M. R. Baldissera, P. A. Suzuki, G. C. Coelho, A. Grysiv, G. André, F. Boureé and S. Okada: Acta Materialia, 53(13) (2005) 3679-3687.
  - 9) T. Lundström, B. Lönnberg and I. Westman: J. Less-Common Met., 96 (1984) 229-235.
  - 10) P. Peshev, L. Leyarovska and G. Bliznakov: J. Less-Common Met., 15 (1968) 259-267.
  - 11) B. Armas, C. Combescure and F. Trombe: J. Electrochem. Soc., February (1979) 308-310.
  - 12) S. Okada, K. Hamano, T. Lundström and I. Higashi: AIP Confer. Proc., 23 (1991) 456-459.
  - 13) S. Okada, T. Atoda and Y. Takahashi: J. Chem. Soc. Jpn., 1985 (1985) 1535-1543.
  - 14) T. Kubo: "Mechanochemistry of inorganic compounds", 総合技術出版社, (1987) 1-3.
  - 15) K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, S. Okada: J. Alloys Compds., 315 (2001) 104-107.
  - 16) K. Iizumi, K. Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki: J. Ceram. Soc. Jpn., 107 (1999) 491-493.
  - 17) M. A. Morris, D. G. Morris, J. Mat. Sci., 26 (1991) 4687-4696.
  - 18) A. Calka, A. P. Radlinski, J. Less-Common Met., 161(1) (1990) 23-26.
  - 19) P. Yong Ho, H. Hashimoto, M. Nakamura, T. Abe, R. Watanabe: 日本金属学会誌, 57(8) (1993) 952-956.
  - 20) K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki: J. Ceram. Soc. Jpn., 107 (1999) 1019-1024.
  - 21) K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, H. Izumi: J. Am. Ceram. Soc., 83(11) 2887-2789 (2000).
  - 22) B. K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, N. Sakakibara: Mater. Sci. Eng., A239-240, 515-523 (1997).
  - 23) International Center for Diffraction Data 34-0370.