論文・Paper

気相反応法による炭化チタン微粉体の合成

岡部 安三・北条 純一・加藤 昭夫

(九州大学 工学部 応用化学科)

ハロゲン化チタン-炭化ガス-水素系気相反応 (1000°~1500°C) による炭化チタン (TiC) 微粉体の合成を行い、その生成条件及び生成物の性質を調べた。

(1) TiC 粉体生成に対して、ハロゲン化チタンは $\text{TiCl}_4 < \text{TiBr}_4 < \text{TiI}_4$ の順に、炭化ガスは $\text{CCl}_4 \ll \text{C}_2\text{H}_4 < \text{CH}_4$ の順に有効であった。本反応系の生成粉体は、 TiC_x と副生炭素からなる。

(2) $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ 又は $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系において、TiC 粉体収率及び生成物の TiC 含有率は、 TiI_4 と炭化水素を 1200°~1300°C で混合反応させた場合に最高となった。 TiI_4 と CH_4 の濃度を増すと、TiC 粉体の生成量が増加するが、 $[\text{CH}_4]/[\text{TiI}_4]$ の比が高くなると TiC 粉体生成が抑制される傾向が見られ、副生炭素量が増した。

(3) 生成 TiC_x 粉体は、0.01~0.2 μm の単結晶粒子からなる。TiC 相の格子定数は 4.307~4.331 Å で、非化学量論組成 C/Ti 比 (x) 0.57~1.00 の変化に対応する。

(4) 本反応系での TiC 粒子は、TiC の均一核生成とその成長による生成過程をとり、この過程によって、本実験の結果はよく説明できた。

(1978 年 3 月 20 日受付)

Formation of Fine Titanium Carbide Powders
by a Vapor-phase Reaction

Yasuzo OKABE, Jun-ichi HOJO and Akio KATO

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka-shi 812)

The formation of fine titanium carbide powders by the vapor-phase reaction of the titanium halides-carburizing gases-hydrogen systems was studied between 1000°C and 1500°C with emphasis on the formation conditions and properties of TiC powders.

(1) For the formation of TiC powders, the titanium halides were effective as Ti-source in the sequence of $\text{TiCl}_4 < \text{TiBr}_4 < \text{TiI}_4$ and the carburizing gases as C-source in the sequence of $\text{CCl}_4 \ll \text{C}_2\text{H}_4 < \text{CH}_4$. The powder produced consisted of TiC_x and free carbon.

(2) In the system of $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ or $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$, the yield and content of TiC powder in the product were high when the mixing temperature of halide and hydrocarbon was 1200°C ~1300°C. The increase in the concentrations of TiI_4 and CH_4 accelerated TiC powder formation, but the high $[\text{CH}_4]/[\text{TiI}_4]$ mole ratio suppressed it and increased the amount of free carbon as by-product.

(3) TiC_x powders produced consisted of single-crystalline particles of 0.01 μm to 0.2 μm . The lattice constant of TiC_x was 4.307 Å to 4.331 Å which corresponds to C/Ti ratio (x) of 0.57 to 1.00.

(4) The formation of TiC particles was concluded to occur by the homogeneous nucleation of TiC and its growth process. This process could explain the experimental results satisfactorily.

[Received March 20, 1978]

1. 緒 言

超硬耐熱材料として知られる炭化チタンは、高硬度、高融点を有するほか、化学的安定性に優れ、良電導性を示すなどの特性をもつ。その用途は従来の超硬材料から各種の耐熱材料あるいは電気電子材料へと拡大している¹⁾。

炭化チタンの各種材料への応用においては、優れた微粉体原料を合成することが重要である。炭化チタン粉体は一般に、金属あるいは金属酸化物と炭素粉末の固相反応により合成されている^{2),3)}。微粉体合成法としては、気相反応の利用が活発になっているが、炭化チタンの気相合成法に関する報告は、コーティングや結晶成長が主

で^{4),5)}, 微粉体については, プラズマなどを用いた断片的な報告^{6),7)}があるのみである。

本研究では, 炭化チタン微粉体の気相合成法を開発する目的で, ハロゲン化チタン (TiCl_4 , TiBr_4 , TiI_4)-炭化水素 (CH_4 , C_2H_4) あるいは四塩化炭素 (CCl_4)-水素系の数種の気相反応による炭化チタン微粉体の合成を行った。そして, 炭化チタン微粉体の生成条件, 及び反応条件が生成粉体の性質に及ぼす影響を明らかにし, 炭化チタン粒子の生成過程について考察した。

2. 実 験

2.1 原 料

四ハロゲン化チタンは, 市販試薬 (純度: TiCl_4 99.99%, TiBr_4 99% 以上, TiI_4 99% 以上) をそのまま用いた。 CH_4 及び C_2H_4 は, 活性化銅 ($180^\circ\sim 200^\circ\text{C}$) で脱酸素し, シリカゲル及びドライアイス・エタノールトラップで脱水して使用した。 CCl_4 は, 市販品 (純度 99% 以上) をそのまま使用した。水素は, 活性化銅で脱酸素したのちにシリカゲル及び液体窒素トラップで脱水して使用した。

2.2 気 相 合 成

気相反応は流通法 (1 気圧) で行った。反応装置を図 1 に示す。 TiCl_4 (m.p. -30°C) は蒸発器 ($50^\circ\sim 70^\circ\text{C}$), TiBr_4 (m.p. 39°C) と TiI_4 (m.p. 150°C) は蒸発炉 (それぞれ 125°C , 251°C) で蒸発させ水素で反応部へ運ん

Fig. 1. Reaction apparatus.

- 1: Recrystallized alumina tube (i.d. 22 mm).
- 2: SiC resistance furnace (effective length 20 cm).
- 3: TiCl_4 evaporator.
- 4: Nichrome heater (used for vaporization of TiBr_4 or TiI_4).
- 5: C.A. thermocouple.
- 6: Pt/Pt-Rh (13%) thermocouple.
- 7: Inlet tube for (C_xH_y or CCl_4)- H_2 mixture (mullite tube, i.d. 4 mm).
- 8: Collecting flask (1 l).
- 9: Collecting bubbler (H_2O).

だ。 CH_4 あるいは C_2H_4 は水素と混合し, CCl_4 は蒸発器中で水素と混合し, それぞれ反応部へ導入した。両反応ガスは反応管中で混合反応させた。2 系統のガスの混合温度は, 炭化ガス導入細管の吹き出し口の位置で調節した。反応温度 (反応炉中央温度) は $1000^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$ の間で変えた。生成粉体は反応管出口に連結したフラスコに自然沈降させたのち, 更に排ガスを水中に通して捕集した。

2.3 X 線回折及び電子顕微鏡観察

X 線回折には Co K_α 線を用い, ケイ素粉末 (100 メッシュ) を内部標準として, 格子定数 ($\pm 0.003 \text{ \AA}$) を測定した。生成粉体中の TiC 含有率は, TiC (200) とケイ素 (220) の回折線強度比から求めた ($\pm 5\%$)。残りは遊離炭素*と考えられる。なお, 標準炭化チタンには, 市販品 ($a_0 = 4.3259 \text{ \AA}$, $\text{TiC}_{0.99}$) を用いた。

電子顕微鏡観察用試料は, 試料粉体をエタノール中に超音波で分散させ, その小滴をメッシュにのせて作製した。生成粉体の形状観察には加速電圧 50 kV, 電子線回折には 200 kV の電子顕微鏡を使用した。

2.4 ハロゲン化チタンの水素還元

原料チタン源の反応性の差を調べるために, 反応管中にグラファイト板を置き (中央温度, 1400°C), $\text{TiX}_4\text{-H}_2$ 系気相からのチタンの析出反応を行った。反応後, グラファイト板を約 100°C 間隔で切断し, 表面上の析出物を X 線回折で調べた。

2.5 炭化ガスの熱分解

原料炭素源の反応性を調べるために, CH_4 , C_2H_4 及び CCl_4 の熱分解を気相合成と類似の条件で行った。 CH_4 及び C_2H_4 の場合, 分解ガスはガスクロマトグラフィー (TCD 検出器, 充てん剤: モレキュラーシーブ 5 A 60 $\sim$ 80 メッシュ及び活性炭 60 $\sim$ 80 メッシュ) を用いて分析した。 CCl_4 の場合は, 発生塩化水素を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ 1 N 塩酸による逆滴定で定量した。

3. 結 果

3.1 炭化チタン粉体の生成

3.1.1 各種チタン源と炭素源との反応性

表 1 に, 各 3 種のチタン源及び炭素源の組み合わせに対する炭化チタン粉体状況をまとめた。

炭素源に CH_4 を用いた場合, 各チタン源において, TiC 粉体の生成が見られた。しかし, チタン源が TiBr_4 及び特に TiCl_4 の場合には, TiC 粉体の生成量は少なく, 反応管内には多量の TiC のコーティングが析出した。これらのチタン源の場合, 粉体の生成には高い CH_4

* X 線回折では, TiC 含有率 50 wt% 以下の生成粉体ではグラファイト (002) の非常にブロードな回折がみられた。グラファイトは非常に小さい粒子になっていることが分る。

Table 1. Formation of TiC powders.

Reaction condition ^{a)} and product ^{b)}	TiCl ₄	TiBr ₄	TiI ₄	
CH ₄	A	1200~1500	1400	1100~1500
	B	8~48	32	2~24
	C	2~ 5	2	1~ 4
	D	~ 2	~5	~15
	E	TiC≤C	TiC≤C	TiC>C
	F	small	small	trace
C ₂ H ₄	A	1400~1500		1000~1500
	B	12~15		2~4
	C	5		2
	D	~0		~5
	E	TiC≤C		TiC>C
	F	large		trace
CCl ₄	A	1400		
	B	14		
	C	2		
	D	0		
	E	only C		
	F	large		

(total gas flow rate=630 ml/min)

- a) A : Reaction temperature (°C).
 B : Concentration of carburizing gas (%).
 C : Concentration of titanium halide (%).
 b) D : Maximum yield of TiC powders based on TiX₄ supplied (%).
 E : Phase composition of powder produced.
 F : Amount of titanium halide unreacted.

濃度が必要であったため、CH₄の熱分解による炭素粉末が多量に副生した。これに対して、TiI₄では、TiC粉体収率は最大15%にまで増加し、CH₄濃度が低下できたので副生炭素の少ない生成物が得られた。また、TiCl₄及びTiBr₄の場合、未反応ハロゲン化合物が生成物中にかなり残存するが、TiI₄の場合は未反応率は0.1%程度**で非常に小さい。

炭素源にC₂H₄を用いた場合には、CH₄ほど高いTiC粉体収率は得られなかった。TiCl₄の場合、TiCのコーティングが生成するのみで、未反応物量が増す。更に、CCl₄を用いた場合には、TiC粉体は生成せず、反応管内にTiCのコーティングもほとんどなく、多量の未反応物を含む炭素粉末が排出されるのみであった。

3.1.2 反応条件の効果

TiC粉体の気相合成には、チタン源としてTiI₄が最も有効であったので、TiI₄-CH₄系及びTiI₄-C₂H₄系について、TiC粉体の生成に対する反応条件の効果調べた。

(1) 反応温度の効果

図2及び図3に、それぞれTiI₄-CH₄系及びTiI₄-

C₂H₄系で、反応ガスを反応炉中央で混合した場合(中央混合法と呼ぶ)のTiC粉体収率及び生成粉体中のTiC含有率の反応温度による変化を示す。TiI₄-CH₄系の場合、TiC粉体は1100°C付近から生成し、その生成量は反応温度の上昇とともに大きく増加する。C₂H₄を用いた場合には、CH₄に比べて低温の1000°CからTiC粉体が生成するが、その収率の反応温度の上昇による増加は小さい。TiC粉体収率は、TiI₄-CH₄系では1300°C以上、TiI₄-C₂H₄系では1200°C以上で再び低下する。生成粉体中のTiC含有率も同様の温度変化を示し、

Fig. 2. Variations of the yield and content of TiC powders with reaction temperature in TiI₄-CH₄ system (TiI₄ is mixed with CH₄ at the center of furnace).

[CH₄]=8%, [TiI₄]=2%, total gas flow rate = 630 ml/min.

Fig. 3. Variations of the yield and content of TiC powders with reaction temperature in TiI₄-C₂H₄ system (TiI₄ is mixed with C₂H₄ at the center of furnace).

[C₂H₄]=4%, [TiI₄]=2%, total gas flow rate = 630 ml/min.

** TiI₄ 未反応量は、生成物を塩酸で洗浄し、母液を水酸化ナトリウム水溶液で中和して生成する沈殿を加熱分解しTiO₂とする重量法で求めた。

Fig. 4. Variations of the yield and content of TiC powders with reaction temperature in TiI_4 - CH_4 system (TiI_4 is mixed with CH_4 at 1200°C).

$[\text{CH}_4]=8\%$, $[\text{TiI}_4]=2\%$, total gas flow rate=630 ml/min.

Fig. 5. Dependences of the yield and content of TiC powders on the mixing temperature of TiI_4 and CH_4 .

$[\text{CH}_4]=8\%$, $[\text{TiI}_4]=2\%$, total gas flow rate=630 ml/min, reaction temperature= 1400°C .

TiI_4 - CH_4 系では 1300°C でほぼ 100 wt% に達するが、 TiI_4 - C_2H_4 系では低く 60~80 wt% である。

図 4 は TiI_4 と CH_4 の混合温度を 1200°C として反応温度の効果を調べた結果である。反応温度の上昇とともに、TiC 粉体収率及び TiC 含有率は大きく増加する。

(2) TiI_4 と炭化水素の混合温度の効果

反応温度を 1400°C とし、 TiI_4 と CH_4 あるいは C_2H_4 との混合温度を変化させた場合の結果を図 5 及び図 6 に示す。 TiI_4 - CH_4 系の場合、TiC 粉体収率は、混合温度の上昇とともに増加するが、 1200°C 以上では再び急激に減少する。TiC 含有率も、変化は小さいがほぼ同じ傾向を示す。 TiI_4 - C_2H_4 系の場合、 TiI_4 - CH_4 系に比べ

Fig. 6. Dependences of the yield and content of TiC powders on the mixing temperature of TiI_4 and C_2H_4 .

$[\text{C}_2\text{H}_4]=4\%$, $[\text{TiI}_4]=2\%$, total gas flow rate=630 ml/min, reaction temperature= 1400°C .

Fig. 7. Variations of the yield and content of TiC powders with the concentration of methane. $\bigcirc, \bullet$: $[\text{TiI}_4]=2\%$, $\triangle, \blacktriangle$: $[\text{TiI}_4]=1\%$, total gas flow rate=630 ml/min, reaction temperature= 1400°C , mixing temperature of TiI_4 and $\text{CH}_4=1200^\circ\text{C}$.

て変化は小さいが同じ傾向が見られる。

(3) 反応ガス濃度の効果

図 7 に、 CH_4 濃度の効果を示す。TiC 粉体収率は CH_4 濃度の増加とともに大きく増加するが、 $[\text{TiI}_4]=2\%$ のとき $[\text{CH}_4]=8\%$ 以上では一定となり、 $[\text{TiI}_4]=1\%$ のとき $[\text{CH}_4]=3\%$ 付近で極大となる。また、 TiI_4 濃度の高い方が TiC 粉体収率が大きい。高 CH_4 濃度で TiC 含有率が減少するのは、 CH_4 の熱分解による副生炭素が増加するためである。

3.1.3 生成炭化チタン粒子の形状と粒径

TiI_4 - CH_4 系及び TiI_4 - C_2H_4 系の生成粉体の電子顕微鏡写真を図 8 に例示する。生成粉体は、両反応系とも $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ の粒子から成っている。粒子の形態に対しては、反応温度の効果が大きい。低温では粒子は球形で粒径が小さいが、温度の上昇とともに、粒子は単結晶

Fig. 8. Electron micrographs of TiC powders.

Reaction temperature :

M-series : $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ system (see Fig. 2) M-1 : 1200°C, M-2 : 1400°C,

E-series : $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ system (see Fig. 3) E-1 : 1000°C, E-2 : 1200°C,

E-3 : 1400°C,

ED : Electron diffraction pattern of a particle in product of $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ system at 1200°C (see Fig. 6).

Fig. 9. Effect of reaction temperature on particle size distributions.

Reaction temperature :

(A) : $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ system (see Fig. 2)

1 : 1200°C, 2 : 1300°C, 3 : 1400°C, 4 : 1500°C

(B) : $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ system (see Fig. 3)

1 : 1000°C, 2 : 1200°C, 3 : 1300°C, 4 : 1400°C, 5 : 1500°C

状の角ばったものとなり大きな粒子が多くなる。球状及び角状の粒子の 11 個について電子線回折を行ったところ、すべて NaCl 型構造の TiC の単結晶に対応する回折はん点を得られた (図 8 ED)。また、生成粉体の重量

平均径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合、重量平均径は TiC (200) の X 線回折線の半値幅より求めた結晶子の大きさとほぼ一致した。このことより、生成した TiC 粒子はほとんど単結晶粒子と考えられる。なお、 $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ 、 $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系では炭化水素濃度が低く、後述のように、この条件では炭化水素の熱分解による炭素粉末は生成しない。したがって、生成粉体中の副生炭素は、TiC 粒子表面上にコーティングとして析出しているものと考えられる。

電子顕微鏡写真から約 500 個の粒子の粒径を測定し、図 9 の粒径分布曲線を得た。 $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ 系の場合、メディアン径は $0.02\text{ }\mu\text{m}$ から $0.08\text{ }\mu\text{m}$ であり、1200°C から 1500°C で大きく増加する。 $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系では、粒径は 1000°C から 1200°C への上昇で増すが、それ以上では変化が小さい。粒径分布は、両反応系とも反応温度が高いほど広がる傾向を示す。

3.1.4 生成炭化チタン相の格子定数

本研究で生成した TiC 相の X 線回折図はすべて NaCl 型構造のものであった。 $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ 系及び $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系の TiC 相の格子定数と反応温度との関係を図 10 に示す。格子定数は反応温度の上昇とともに増加する。 $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ 系の生成物のほうが、 $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ 系に比べて、同温度での格子定数が多い。図 11 は CH_4 濃度の効果を示したものである。格子定数は CH_4 濃度の 1~10% の増加により急激に増加し、それ以上ではほぼ一定となる。

TiC 相は、非化学量論組成をとり、格子定数の変化は化学組成の変化を示す。TiC_x の格子定数 a_0 は C/Ti 比

Fig. 10. Dependence of lattice constant of titanium carbide on reaction temperature (products described in Figs. 2 and 3).
○: $\text{TiI}_4\text{-CH}_4$ system, ■: $\text{TiI}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ system

Fig. 11. Dependence of lattice constant of titanium carbide on the concentration of methane (products described in Fig. 7).
○: $[\text{TiI}_4]=2\%$, ▲: $[\text{TiI}_4]=1\%$

(x) によって $4.30 \text{ \AA}$ ($x=0.5$) から $4.33 \text{ \AA}$ ($x=1.0$) へ増加する⁹⁾。本研究の TiC_x の格子定数 $4.307 \sim 4.331 \text{ \AA}$ は C/Ti 比, $x=0.57 \sim 1.00$ に対応する。反応温度の上昇及び炭化水素濃度の増加は, 生成 TiC 相の C/Ti 比を化学量論比に向けて増加させることが分る。なお, 反応管内の TiC のコーティングの格子定数は $4.328 \text{ \AA}$ で C/Ti 比 1.00 に対応する。これより, 炭素源の存在下で熱処理を行うと化学量論組成となることが分る。

3.2 ハロゲン化チタンの被還元性

TiX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$)- H_2 系混合ガスをグラファイト上に流通したところ, グラファイト上に TiC のコーティングが生成した。金属チタンのコーティングや粉末の生成は見られなかった。図 12 に, TiC コーティング量の温

Fig. 12. Formation of TiC -coating on graphite substrate from the vapor phase of $\text{TiX}_4\text{-H}_2$ system.
○: $\text{TiI}_4\text{-H}_2$ system, ■: $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ system, $[\text{TiX}_4]=2\%$, $[\text{H}_2]=98\%$, total gas flow rate = 630 ml/min .

Fig. 13. Pyrolysis of carburizing gas.
○: $[\text{CH}_4]=8\%$, □: $[\text{C}_2\text{H}_4]=4\%$,
△: $[\text{CCl}_4]=4\%$, (balance H_2),
total gas flow rate = 620 ml/min .

度変化を X 線回折強度比 (1400°C の生成量を基準) で示した。 TiCl_4 では 900°C , TiI_4 では 750°C から TiC コーティングの生成が開始し, 析出量は温度の上昇とともに増加する。 TiI_4 は TiCl_4 に比べて析出開始温度が低く, 被還元性が高いことが分る。なお, この実験では, 多量の未反応ハロゲン化合物がガス出口側に排出された。

3.3 炭化ガスの熱分解性

CH_4 , C_2H_4 及び CCl_4 の分解率と反応温度の関係を図 13 に示す。熱分解生成物の分析から, 各炭化ガスの分解反応は次のように起こることが分った。

Fig. 14. Hydrocarbons produced in pyrolysis of ethylene.
 ○ : CH₄, ▽ : C₂H₂, □ : C₂H₄, ◆ : C₂H₆,
 ● : graphite, [C₂H₄]=4%, [H₂]=96%,
 total gas flow rate=620 ml/min.

CH₄ の熱分解は 1100°C 付近から開始し、1500°C で分解率は 70% 以上となる。分解生成物は大部分グラファイトであるが、一部、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ が生成した。

C₂H₄ の場合は複雑である。図 14 に、C₂H₄ の熱分解生成物の温度変化を示す。まず、水素化により C₂H₆ が生成するが、その生成量は 800°C 付近で最大となり、高温では再び減少する。800°C 付近から CH₄ 及びグラファイトが生成し始める。CH₄ 生成量は 1200°C 付近で最大となり、より高温では熱分解によって再び減少する。なお、1000°C 以上では、少量の C₂H₂ の生成が見られた。

CCl₄ は、CH₄ 及び C₂H₄ に比べて非常に分解しやすく、400°C 以上で熱分解が開始し、850°C で分解率は 100% に達する。分解生成物は、低温ではタール状物質及び少量の CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆ であり、高温ではグラファイトであった。

なお、これらの熱分解実験では、生成グラファイトは反応管内へのコーティングであり、粉体状のものは得られなかった。

4. 考 察

4.1 チタン及び炭素源の効果

気相反応による TiC 粉体の収率は、チタン源については、TiCl₄ < TiBr₄ < TiI₄ の順に増加した。これは、TiX₄(g) + CH₄(g) = TiC(s) + 4HX(g) の平衡定数の値 (log K_p (1600 K); 3.40 (X=Cl), 2.98 (X=Br), 3.30 (X=I))⁹⁾ の順とは一致せず、平衡論では説明できない。TiC 粉体収率の増加の序列は、各ハロゲン化チタンにおける結合エネルギー⁹⁾の減少の序列; TiCl₄ (103) > TiBr₄ (88) > TiI₄ (71) (kcal/mol, 25°C) と一致する。このことから、TiC 粉体の生成は、TiX₄ の反応性 (Ti-

X 結合の解離しやすさ) に大きく影響されることが分かる。実際、3.2 節で示したように、TiCl₄ より TiI₄ の方がグラファイトとの反応性が高い。

一方、本研究で用いた炭素源については、TiC 粉体の収率は CCl₄ < C₂H₄ < CH₄ の序列で増加した。これも、TiCl₄(g) + (1/x)C_xH_yCl_z(g) + (4x+z-y)/(2x) · H₂(g) = TiC(s) + (4x+z)/x · HCl(g) の平衡定数の値 (log K_p (1600 K); 17.71 (CCl₄), 3.32 (C₂H₄), 3.40 (CH₄))⁹⁾ の順とは一致せず、平衡論では説明できない。TiC 粉体収率の増加の序列は、TiX₄ の効果とは逆に、これら炭素源の熱安定性 (図 13) の増加のそれと一致しており、炭素源の熱安定性が TiC 粉体の生成に大きく影響することを示している。

以上の TiC 粉体生成に対するチタン源及び炭素源の効果から、次のことが結論できる。図 12 のように、ハロゲン化チタンは 800~900°C 以上で初めて反応活性となる。したがって、TiC 粉体が生成するためには、このハロゲン化チタンの反応性が大きくなる高温度域まで炭素源が安定に存在することが必要である。更に、熱安定性の高い炭素源では、その熱分解による副生炭素の混入も少なくなる。

4.2 炭化チタン粒子の生成過程

本反応系において TiC 粒子の生成過程は、次の三つが考えられる。

(C) 均一核生成

粒成長

(A) は、TiX₄ がまず水素により還元され、金属チタン粒子を生成し、それが炭化水素により炭化される過程である。WCl₆-CH₄ 系¹⁰⁾、MoCl₅-CH₄ 系¹¹⁾ 気相反応による炭化物生成はこの過程による。これらの反応系では、塩化物から W あるいは Mo への還元反応の平衡定数が非常に大きい。これに対して、TiX₄-H₂ 系では金属への還元反応の平衡定数が小さく、実際、3.2 節で述べたように気相での金属チタン粒子の生成は起こらず、(A) の過程は否定される。

(B) は、炭化水素から炭素粉末を生成し、これが TiX₄ によりチタン化される過程である。TiCl₄-CCl₄ 系、TiCl₄-C₂H₄ 系で炭素粉末は生成するが、TiC 粉体はほとんど生成せず、多量の未反応物が排出されたことよ

り、炭素粉末のチタン化速度はかなり小さいことが分る。この過程も、本実験条件下では TiC 粉体生成への寄与は小さいと考えられる。

以上より、本反応系での TiC 粉体の生成過程は、(C) の TiC の均一核生成とその成長からなると思われる。すなわち、まず気相において TiC の核が生成し ((8) 式)、これがチタン原子及び炭素原子の析出 ((9) 式) により TiC_x 粒子へと成長する***。均一核の生成には、不均一核の生成に比べて高い過飽和度が必要である。反応性の低い $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ では過飽和度が不足するために、ほとんど不均一核生成によるコーティングとなる。反応性の高い TiI_4 では、均一核生成速度が増し、TiC 粉体の生成が容易になったものと考えられる。また、 CH_4 に比べて C_2H_4 の方がより低温で TiC 粉体を生成するもの、 C_2H_4 の方が低温で高い分解活性を示し、反応性が高いためである。

4.3 反応条件の効果

4.3.1 炭化チタン粉体収率

TiC 粉体の生成量は、均一核の生成速度に大きく依存し、その速度はチタン源及び炭素源の反応性の増加及びその濃度の増加により増すと考えられる。

反応温度の上昇による TiC 粉体収率の増加は (図 2 ~ 4)、図 12、図 13 に示した TiI_4 と炭化水素の反応性の増加と一致する。しかし、炭化水素の熱分解速度が著しくなる 1300°C 以上では、その濃度の低下のために均一核生成速度が減少し、TiC 粉体収率が減少する。 TiI_4 と炭化水素は、反応管手前で混合して反応部での両ガスの混合状態を良くすることが必要であるが、混合温度が 1200°C 以下では原料が低温部での TiC コーティング生成に消費され TiC 粉体生成量は減少する。

図 7 の反応ガス濃度の増加による TiC 粉体収率の増加は、均一核生成速度が増すことによる。しかし、 $[TiI_4] = 1\%$ の場合には、高 CH_4 濃度で TiC 粉体収率がかえって低下した。これは、 CH_4 濃度の増加により、粒成長段階において粒子表面に過剰の炭素が析出し、TiC 粒子の成長を阻害するためと考えられる。同様の傾向は、 $TiCl_4-CH_4-H_2$ 系気相反応による TiC ウィスカーの生成においてみられ、 $[CH_4]/[TiCl_4] \approx 0.8$ 以上では結晶成長が阻害される⁹⁾。なお、 $[TiI_4] = 2\%$ においては、チタン原子の供給速度が速いために、 CH_4 濃度の増加による粒成長の抑制効果が顕著にみられない。

4.3.2 炭化チタン粉体の性質

反応温度が上昇すると、核生成速度に比べて成長速度が相対的に増加し、粒径が増加するとともに成長速度の

異方性のために粒子は角ばってくる。 $TiI_4-C_2H_4$ 系の場合、 C_2H_4 が CH_4 に比べて低温活性なために TiC 粒子の成長速度が速く、1300°C 以下の低温域で TiI_4-CH_4 系より大きな粒子が生成する。しかし、 $TiI_4-C_2H_4$ 系 1200°C 以上では、熱分解による炭素源濃度の低下が、反応温度の上昇による成長速度の増加を抑え、粒径は一定となる。

反応温度の上昇及び炭化水素濃度の増加により、炭素の供給速度が増し、生成 TiC 相の C/Ti 比が増加する。 $TiI_4-C_2H_4$ 系の方が、 TiI_4-CH_4 系に比べて格子定数が高いのは、 C_2H_4 が CH_4 に比べて反応性が高いことによる。

5. 結 論

(1) ハロゲン化チタン-炭化ガス-水素系の気相反応による TiC 粉体の生成に対して、ハロゲン化チタンは、 $TiCl_4 < TiBr_4 < TiI_4$ の順に、炭化ガスは、 $CCl_4 \ll C_2H_4 < CH_4$ の順に有効であった。原料 TiX_4 に対する TiC 粉体収率の最大は、 TiI_4-CH_4 系での ~15% であり、炭素含有率の少ない TiC_x 粉体が得られた。

(2) TiC_x 粉体の粒径は 0.01 ~ 0.2 μm 、格子定数は 4.307 ~ 4.331 Å (C/Ti 比、 $x = 0.57 \sim 1.00$) であり、反応条件により粒径及び C/Ti 比が制御されることが分った。

(3) 本反応系における TiC 粒子生成過程は、TiC の均一核生成とその成長からなる。TiC 粉体の生成には、ハロゲン化チタン及び炭化ガスの反応性の増大する温度域が一致することが重要である。

(4) 炭化チタン粉体の合成には、チタン源として TiI_4 が有効であるが、本実験条件下で得られた TiC 粉体収率は低く、 TiI_4 の多くは TiC コーティング析出に消費される。 TiI_4 は高価であり、工業的には安価な $TiCl_4$ を使用することが望まれる。TiC 粉体の低い収率は、主にハロゲン化チタンの反応性が低いことに起因している。反応速度の増加には温度の上昇が最も効果的であるので、プラズマの利用が有効であろう⁹⁾。比較的低温での気相反応によって TiC 粉体の収率を高める方法として、特許⁷⁾に報告されているように、 WCl_6 、 $MoCl_5$ などの核発生剤を反応系に少量添加することによって、TiC の均一核生成を促進させることが考えられる。また、反応器壁に不活性ガスを流し、コーティングの析出を抑えることも粉体収率の向上に有効であろう。

謝 辞 電子線回折は江口鉄男教授の研究室で行った。また、本研究の経費の一部は大倉和親記念研究助成金 (1976) 及び文部省科学研究費 (No. 275429, 1977) によった。記して謝意を表する。

文 献

- 1) L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides" (J.L. Margrave, ed. "Refractory Materials" Vol. 7),

*** 四ハロゲン化チタン (TiX_4) は、高温で水素還元され、低級ハロゲン化物 (TiX_3 、 TiX_2) を生成すると考えられるが、反応式では気相ハロゲン化チタンを TiX_4 で代表した。

- Academic Press, New York and London (1971) p. 1-28.
- 2) 武井 武, 河嶋千尋, “新しい工業材料の科学 A-7, 超硬耐熱材料”, 金原出版 (1967) p. 1-31.
 - 3) 榛葉久吉, “粉末冶金学”, コロナ社 (1975) p. 100-35.
 - 4) A. Kato, M. Yasunaga and N. Tamari, *J. Cryst. Growth*, **37**, 293-300 (1977).
 - 5) J.J. Nickl, M. Reichle and R. Vesper, in: Proc. 3rd Intern. Conf. on Chemical Vapor Deposition (Salt Lake City, 1972) p. 369-82.
 - 6) E. Neuenschwander, *J. Less-Common Metals*, **11**, 365-75 (1966).
 - 7) K.A. Svanstrom Elis, Ger. Offen. 2,125,018 (09 Dec. 1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 35734 (1972).
 - 8) E.D. Storms, “The Refractory Carbides”, Academic Press, New York and London (1967) p. 1-17.
 - 9) “JANAF 熱化学データ集” 堀越研究所 (1965-8) No. 1-6.
 - 10) J. Hojo, T. Oku and A. Kato, *J. Less-Common Metals*, **59**, 85-95 (1978).
 - 11) 玉利信幸, 加藤昭夫, 窯協, **84**, 409-11 (1976).

論文・Paper

The Formation of Single Phase Si-Al-O-N Ceramics

Mamoru MITOMO, Nobuyuki KURAMOTO*,
Masayuki TSUTSUMI and Hiroshige SUZUKI**

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, Niihari-gun 300-31)

* Tokuyama Soda Co., Ltd., Tokuyama-shi 745

** Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology,
Meguro-ku 152

The formation of single phase β -sialon was investigated in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ using hot pressing at 1750°C under 200 kg/cm^2 . The starting powder mixture was $z=1, 2, 3$, and 4 in $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ and it was in the range of solid solubility of $\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ into Si_3N_4 . The contamination by alumina during ball milling, the amount of SiO_2 and Al_2O_3 on Si_3N_4 and AlN powder as surface layer was considered to adjust the composition into restricted value.

Single phase β -sialon with very little amount of grain boundary phase, if any, was obtained in the composition $z=2$. A sialon with $z=1$ was incomplete in densification. Sialons with $z=3$ and 4 were pore free, but the reaction to form sialon was incomplete and a small amount of unreacted material was detected by density measurement and chemical etching by diluted mixed solution of HF and HNO_3 .

The process included in β -sialon formation was inferred to be, (1) the formation of β -sialon, α -phase and β -sialon with $z=2.3\sim 2.5$ at lower temperature than 1600°C , (2) Steep densification at higher temperature than 1600°C by liquid phase sintering with X-phase as a “transient” liquid, (3) The approaching of z value of β -sialon into predicted value as final stage.

[Received March 23, 1978]

Si-Al-O-N セラミックス単相の合成

三 友 護・倉元信行*・堤 正幸・鈴木弘茂**

(科学技術庁 無機材質研究所
* 徳山曹達(株)
** 東京工業大学 原子炉工学研究所)

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$ 系を用いて、 β -sialon 単相の合成をホットプレスにより、 1750°C , 200 kg/cm^2 の条件で行った。原料は、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_{8-z}$ において $z=1, 2, 3, 4$ になるよう粉末を混合して用いた。これは $\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の Si_3N_4 への固溶範囲内である。

ボールミルによるアルミナの混入、 Si_3N_4 , AlN 表面の酸化層である SiO_2 , Al_2O_3 を考慮し、混合後各成分が計算量になるよう調合した。

$z=2$ の組成では、単相で極めて粒界相の少ない焼結体が得られた。 $z=1$ では収縮が不完全であ