B₄C と Ti 粉体間の固相反応による TiB₂-TiC 複合体の合成

泰松 斉・渥美太郎・岡庭匡史・小玉耕司

秋田大学工学資源学部材料工学科, 010-8502 秋田市手形学園町 1-1

Synthesis of TiB₂-TiC Composites by the Solid-State Reaction between B₄C and Ti Powders

Hitoshi TAIMATSU, Taroh ATSUMI, Tadashi OKANIWA and Koji KODAMA

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita-shi 010-8502

The mechanism of solid-state reaction between B₄C and Ti powders has been examined in the temperature range between 1000°C and 1300°C. In the early stage of the reaction, TiB and nonstoichiometric TiC_{0.58} in equilibrium with C-saturated Ti were formed from B₄C and Ti; then TiB₂ and TiC_x containing higher amounts of C were formed from TiB, TiC_{0.58} and remaining B₄C until the reaction ceased at an x-value of 0.69. This reaction path was not changed basically in the temperature range examined although the reaction rate was increased with temperature. Every product grain consisted of a TiC_x core and a TiB₂ layer around the core. This suggests that B hardly migrates in products and the reaction proceeds mainly by inward C diffusion and outward Ti diffusion through the products.

[Received January 5, 1999; Accepted August 23, 1999]

Key-words : Solid-state reaction, Titanium boride, Titanium carbide, Boron carbide, Titanium, Displacement reaction

1. 緒 言

チタンの炭化物、ホウ化物、窒化物は、高硬度で、化学的安定性に優れるため、耐摩耗性が要求される部材にサーメットとして用いられている。これら化合物自体はいずれも難焼結性であるため、サーメット以外には広く利用されるまでに至っていない。しかし、比較的軽量であり、また、導電性のため放電加工ができるという特長を持ち合わせているので、種々の部材への応用の可能性がある。このため、ホットプレスやHIPなどの加圧焼結によるち密化の研究が盛んである。近年、このような単純な加圧焼結だけでなく、焼結中に反応を生じさせながらち密化させる、反応性加圧焼結が試みられている。これらは種々の加圧焼結法と燃焼合成反応^{1)~3)}や固相置換反応^{4)~6)}を組み合わせる化合物の合成とち密化を同時に行うものである。固相置換反応法は、燃焼合成法に比べると反応熱を利用することはできないが、反応がより遅いので、反応過程を制御することが可能である。このため、反応中の物質移動に伴う原子の再配列による微細組織の制御が期待できる点で興味ある方法である。この方法によってセラミックスを合成、ち密化するためには、反応過程に関する詳しい情報が不可欠である。そこで本研究では、TiB₂-TiC 複合セラミックスの固相置換反応法による合成、ち密化を目的として、B₄C と Ti 間の固相反応過程を詳しく調べ、反応機構を検討した。

2. 実 験

Ti 粒子の周囲をより細かい B₄C 粒子が取り巻く反応系になるように、固相反応の試料として微細な B₄C 粉末（レアメタリック製、純度99%）と比較的粗い Ti 粉末（レアメタリック製、純度99.5%）を用いた。レーザー散乱法粒度分布測定装置（島津製作所製、SALD-1100）によって測定した粒度分布を図1に示す。Ti 粉末は平均粒径24.5 μm で、B₄C 粉末は0.2 μm 付近と5 μm 付近の2か所にピークがあり、平均粒径は1.5 μm であった。これらの粉末を、定比の反応

(1)

を想定したモル比 Ti/B₄C=3、あるいはモル比を変えて秤量し、混合した。これらの混合粉末を200 MPa の圧力で円柱状に成形して反応試料とした。Ti の関与する反応は酸素の影響を激しく受けるので、Ar 中、あるいは石英管中に真空封入して反応させた。真空封入での反応の場合は、試料を120°C で24 h 乾燥させた黒鉛シート（東洋炭素製、不純物：Li 0.9, Mg 57, Al 130, Si 1100, K 1, V 0.5, Fe 150 wt ppm）でくるみ、スポンジ Ti とともに透明石英管中に真空封入後、1100°C に保持した炉内に投入し、所定時間反応させた。Ar 中での反応の場合は、黒鉛の容器に入れ、Ar 雰囲気下で1000~1300°C の温度で反応させた。この際、できるだけ昇温中の反応を防ぐため、800°C までは250°C・h⁻¹ で、それ以上では600°C・h⁻¹ で昇温した。反応させた後の試料は、粉末 X 線回折装置（日本電子製、JDX-3530）で生成物の分析を行うとともに、EPMA（日本電子製、JXA-733）を用いて生成物組織と元素分布を調べた。

Fig. 1. Distribution of the particle sizes of B₄C and Ti powders.

3. 結果及び考察

3.1 反応生成物

混合時のモル比 Ti/B₄C=3 のときに完全に反応すると、その反応は(1)式になる。しかし、TiC は広い範囲の不定比性を有することが知られており^{7,8)}、定比の反応は生じにくいと考えられる。本研究では、まず(1)式の反応が生じるかどうかについて調べた。

真空封入した場合の1100°Cでの生成物の XRD パターンの時間変化を図 2 に示す。反応初期では TiB と TiC が生成し、時間の経過とともに TiB がなくなり、最終的に TiB₂ と TiC が生成した。生成物の種類と時間変化の詳細については後で述べる。TiC を除く生成物の XRD ピークの 2θ 位置は反応時間によって変化しなかったが、TiC のピークは、図 3 に示すように時間とともに変化した。TiC は幅広い不定比性を有するので、このピーク位置の移動は、不定比性の変化による格子定数の変化に対応していると考えられる。

生成した TiC の格子定数の反応時間による変化を図 4 に示す。格子定数の変化は、Ar 中の場合と真空封入の場合では異なった。反応初期には格子定数は時間とともにほぼ同じように増加するが、16 h を経過すると Ar 中では逆に減少した。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of products formed in vacuum at 1100°C (Cu Kα radiation).

Fig. 3. X-ray diffraction peaks of the (111) plane of TiC in products formed in vacuum at 1100°C (Cu Kα radiation).

Storms⁷⁾は、報告されていた種々の C/Ti 比の TiC の格子定数を検討し、格子定数と不定比性の関係を求めた。この関係は Miracle と Lipsitt⁹⁾によってその後確認されているように、その信頼性は高い。Storms の求めた関係によると、TiC_x と表したとき、格子定数は、 $x=0.5$ のときの0.4299 nm から x の増加に従って増加し、 $x=0.84$ で最大値0.4331 nm になり、それ以上では逆に減少し、 $x=1.0$ のとき0.4327 nm である。また、格子定数は固溶した酸素の影響を受け、酸素量が増えると減少する。Ar 中での実験は真空封入に比べてガス中の微量の酸素や水分による酸素の供給が大きいため、反応の初期では影響が小さいが、時間が経過すると固溶酸素量の増加によって格子定数が低下したと考えられる。真空封入の場合には格子定数は0.4325 nm で一定となったが、これは $x=0.69$ に対応する。したがって、TiC は、反応の進行に伴って、C を固溶した金属 Ti と平衡する組成 (1100°Cでは TiC_{0.58}⁸⁾) から次第に C 量が増加し、64 h 経過後、TiC_{0.69} で反応が終了したと考えられ、それ以上は C 量が増加しない。

真空封入した場合と Ar 中の場合の生成割合の時間変化を図 5 に示す。ここでは、生成割合の尺度として各生成物に関する XRD の最強ピークのピーク相対強度比 $I_X/\Sigma I_X$ を用いた。

Fig. 4. Change in the lattice parameter of TiC in products formed in vacuum and Ar with time.

Fig. 5. Change in relative intensity ratio, $I_X/\Sigma I_X$, with time for products formed at 1100°C. Closed symbols: in vacuum, open symbols: in Ar.

試料温度が1100°Cに到達した時点ですでに TiC, TiB と若干の TiB₂ が生成していた。反応時間が経過するに従って, TiB が減少し, それとともに TiB₂ が増加した。64 h 以上経過すると反応は終了していたと考えられるが, B₄C は少し残留していた。TiC_{0.69} で反応が終了するとして, 生成物に残留する B₄C のモル分率を計算すると, 0.042 になる。

図 5 から明らかなように, 生成物の種類及び生成割合の時間変化については Ar 中の場合と真空封入の場合で差は認められなかったため, 1100°C 以外の温度での反応の進行については Ar 中のみで調べた。1000°C 及び 1300°C でのピーク相対強度の反応に伴う時間変化を図 6 と図 7 に示す。1000°C でも反応温度に到達した時点ですでに TiB と TiC は生成しており, TiB の減少とともに TiB₂ が増加した。1300°C の場合は, 温度が高いため, 24 h 後には反応が終了していたが, 他の温度の場合と同様, 反応後も少量の B₄C が残留していた。

混合時のモル比 Ti/B₄C を変えて, Ar 中で 1200°C, 64 h 反応させたときの生成物のピーク相対強度とモル比の関係を図 8 に示す。モル比 Ti/B₄C が 3 から 3.36 までは反応後に B₄C が残留していたが, 3.43 以上では XRD で認められなくなった。1200°C においても TiC_{0.69} で反応が完了するとして, そのときの混合のモル比を計算すると Ti/B₄C=3.45 になり, この比は

Fig. 6. Change in relative intensity ratio, $I_X/\Sigma I_X$, with time for products formed in Ar at 1000°C.

Fig. 7. Change in relative intensity ratio, $I_X/\Sigma I_X$, with time for products formed in Ar at 1300°C.

Fig. 8. Relation between relative intensity ratio, $I_X/\Sigma I_X$, for products formed at 1200°C and Ti/B₄C mixing ratio for starting powders.

実験結果とよく合う。

本研究では, Ti-B 系化合物として TiB と TiB₂ の生成が確認できた。しかし, Ti と TiB₂ の間の平衡相としては, TiB 以外に Ti₃B₄^{10),11)} の存在が知られており, 状態図中¹⁰⁾では Ti₃B₄ は低温まで安定である。これまで研究された TiB₂ 生成の燃焼合成及び固相反応合成では, TiB₂ 以外に TiB と Ti₃B₄ が生成している場合^{5),6),12),13)} と TiB しか生成していない場合⁴⁾ がある。これらの合成条件を詳しく検討すると, Ti₃B₄ が生成している場合に共通するのはいずれも 1600°C 以上の高温で合成が行われていることで, 生成していないのは本研究と同様の 1500°C 以下のときである。Ti₃B₄ が生成しない場合がある理由をこれらの結果からのみで推定することは無理であるが, 一つの可能性として, Ti₃B₄ が熱力学的に安定に存在できる温度範囲が限られており, 1500~1600°C 付近以下になると TiB と TiB₂ に分解するのかもしれない。

3.2 生成物の微細組織

1300°C, 49 h 反応後の生成物の微細組織を図 9 に示す。生成物の密化はあまり進行しておらず, 反応前の Ti 粒の形状がそのまま残っていた。図 9(b) に示すように個々の大きな粒の内部は微細な結晶粒からできている。B は粒の外周に沿う部分に多く, 中心部に少し分布している。それに対して, C は粒の内部に多く分布している。Ti は粒内に均一に分布しており, XRD の結果とあわせて考えると, B の多い部分は TiB₂ 相, C の多い部分は TiC 相に対応する。図 9 に示した組織は, 本実験よりずっと高い 1800°C (実際の試料温度は約 1990°C) で B₄C と Ti の固相反応を起こさせながら通電加圧焼結して得た緻密な TiB₂-TiC 複合体の組織⁶⁾ と基本的に同じである。このことは, 1300°C 以上でも反応機構が変化しないことを示している。

3.3 反応機構

得られた結果を総合すると, 1000~1300°C の間では, 高温になるほど反応速度は増加するが, 反応の進行過程は変化せず, 次の 2 段階で反応すると考えられる。すなわち, 反応の初期段階では,

の反応が生じる。ここで, TiC_{0.58} は 1100°C で TiC_x と Ti が平衡する組成⁸⁾ に相当する。その後,

Fig. 9. Microstructure of products after reaction at 1300°C for 49 h: (a) secondary electron image, (b) back-scattered electron image and (c), (d) and (e) distribution images of B, C and Ti, respectively.

の TiB₂ 生成反応がより遅い速度で進行し, TiC_x の C 量が増加する. 総括反応は,

で表される. この反応過程を模式的に示すと図10のようになる. 生成物の外部が TiB₂ 相, 内部が TiC_x 相の2層構造であるということは, 本来外部にあった B はあまり移動せず, 主に生成物中の Ti の外方への拡散と C の内方への拡散によって反応が進行したことを示唆している. このように反応が進行する原因は, 結局, 不定比 TiC_x の高い格子欠陥濃度のために TiC_x 相中の物質移動が速いことによる. 不定比 TiC_x の速い物質移動は, Ti と C を原料とする TiC の加圧自己燃焼焼結において不定比性が増すほど密化する傾向がある^{2,3)}ことからもうかがえる.

本研究で調べた反応と類似の固相反応である Ti+C→TiC 及び Ti+2B→TiB₂ は非常に大きな発熱を伴い, このため TiC と TiB₂ は燃焼合成することができる^{1)~3),14)}. 燃焼合成できるかどうかについての一つの尺度は反応の断熱温度 T_{ad} ^{14)~16)} である. Ti+C=TiC の反応では,

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{TiC}) + \int_{298}^{T_{\text{mp}}} C_p(\text{TiC}, \text{s}) dT + \Delta H_f(\text{TiC}) + \int_{T_{\text{mp}}}^{T_{\text{ad}}} C_p(\text{TiC}, \text{l}) dT = 0 \quad (5)$$

を満足する T_{ad} を求めればよい. ここで, ΔH_{298}° は TiC の標準生成熱, $C_p(\text{TiC}, \text{s})$ と $C_p(\text{TiC}, \text{l})$ は固体と液体の TiC の熱

Fig. 10. Schematic drawing of the solid-state reaction between B₄C and Ti.

容量, T_{mp} は TiC の融点, $\Delta H_f(\text{TiC})$ は TiC の融解熱である. Ti+2B=TiB₂ の反応の場合は, (5)式に対応する TiB₂ の熱力学諸量を代入すればよい. 熱力学データ¹⁷⁾ (TiB₂ の融解熱については文献18)) を用いて計算すると, TiC では3225°C (TiC の融点), TiB₂ では3067°C (TiB₂ の融点) に達する. B₄C と Ti の反応が(1)式であるとする, この反応の発熱量も非常に大きく,

$$2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{TiB}_2) + \Delta H_{298}^{\circ}(\text{TiC}) + \int_{298}^{T_{\text{mp}}} \{2C_p(\text{TiB}_2, \text{s}) + C_p(\text{TiC}, \text{s})\} dT + \Delta H_f(\text{TiB}_2) + \int_{T_{\text{mp}}}^{T_{\text{ad}}} \{2C_p(\text{TiB}_2, \text{l}) + C_p(\text{TiC}, \text{s})\} \times dT = 0 \quad (6)$$

より, 断熱温度は3067°C (TiB₂ の融点) になり, TiB₂ の断熱温度と同じである. しかし, B₄C と Ti の反応は本研究で示したように燃焼合成のような激しい反応ではない. B₄C と Ti の反応に関するこれまでの研究では, 燃焼が生じている場合¹³⁾ と燃焼が生じていない場合^{5),6)} がある. 燃焼が生じている場合は成形体に直接着火している. しかし, この場合でも, TiC や TiB₂ の燃焼反応より1けた以上燃焼速度が遅いと報告されている¹³⁾. 燃焼が生じていない場合は本実験のように B₄C と Ti の成形体を電気炉中で加熱あるいは通電加熱によって昇温している. 昇温速度が遅い場合, 低温時に徐々に反応して, 生成した生成物が拡散の障壁になり, 反応速度を低下させるので, 直接着火よりは燃焼しにくいと思われる. これらのことから考えると, B₄C と Ti の反応は, 高い発熱量にもかかわらず, 燃焼するかどうかの境界に位置するといえる.

混合比 Ti/B₄C=3 の試料で TiB が生成する初期反応(2)式が生じると,

の反応でおおよそ半分の B₄C が反応に関与せず残留し, これが希釈剤として作用する. この反応の T_{ad} を求めるには TiC_{0.58} の熱力学的性質が必要である. TiC_{0.58} の生成熱は組成の関数として求められており, $\Delta H_{298}^{\circ} = -118 \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるが¹⁹⁾,

熱容量の測定はない．そこで，熱容量に関して Neumann-Kopp の法則を適用して， $C_p(\text{TiC}_{0.58}) = C_p(\text{TiC}) - 0.42 \times C_p(\text{C})$ として，

$$2.096\Delta H_{298}^\circ(\text{TiB}) + 0.904\Delta H_{298}^\circ(\text{TiC}_{0.58}) - 0.524\Delta H_{298}^\circ(\text{B}_4\text{C}) + \int_{298}^{T_{\text{ad}}} \{2.096C_p(\text{TiB}, \text{s}) + 0.904C_p(\text{TiC}_{0.58}) - 0.476C_p(\text{B}_4\text{C})\} dT = 0 \quad (8)$$

より断熱温度を求めると1945°C（熱力学的性質がTiCと同じであると仮定すると2148°C）となる．この断熱温度はTiCやTiB₂の断熱温度よりもずっと低く，燃焼しにくいことを示している．

後期の反応(3)式の速度は，反応のGibbs自由エネルギー変化が(2)式よりも小さいこと，及び，図10に示したように，反応の進行のためにはすでに生成したTiBの層を通してTiとCが移動しなければならないことにより，初期反応(2)式よりも更に低い．以上のことから，B₄CとTiの反応では断熱温度が高いにもかかわらず燃焼が生じなかった理由は，電気炉内で昇温していること，1段目の反応の発熱量が小さいこと，2段目の反応が緩慢であることであると考えられる．

4. 結 論

TiB₂-TiC複合セラミックスの合成を目的として，1000～1400°Cの温度範囲でB₄CとTi粉末間の固相反応過程を調べた．温度が高くなるにつれて反応速度は高くなるが，反応機構は基本的には変化しなかった．反応の初期段階では，B₄CとTiの固相反応でTiBと不定比のTiC_{0.58}が生成し，その後，残留しているB₄Cと中間生成物のTiBとTiC_{0.58}の3相の反応でTiC_x中のC量を増加させながらTiB₂とTiC_{0.69}が生成した．得られた反応生成物は粒状をしており，粒の外周部はTiB₂相，内部は主にTiC相からできていた．このことは，Tiの周囲にあったBはあまり移動せず，主として生成物中のTiの外方への拡散とCの内方への拡散によって反応が進行したことを示唆している．このような反応の進行は，不定比TiC_x相中での速い物質移動に起因すると考えられる．

謝 辞 本研究は文部省科学研究費補助金基盤研究(C)(2)(課題番号09650727)によって行われたことを記し，感謝の意を表します．

文 献

- 1) Y. Miyamoto, M. Koizumi and O. Yamada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C224-25 (1984).
- 2) O. Yamada, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C206-08 (1987).
- 3) L. J. Kecskes, T. Kottke and A. Nüiler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1274-82 (1990).
- 4) F. Olevsky, P. Mogilevsky, E. Y. Gutmanas and I. Gotman, *Met. Mater. Trans. A*, **27A**, 2071-79 (1996).
- 5) M. W. Barsoum and B. Houg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1445-51 (1993).
- 6) S. Sugiyama, M. Kimura, K. Asari, T. Yoshida and H. Taimatsu, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **45**, 1065-70 (1998) [in Japanese].
- 7) E. K. Storms, "The Refractory Carbides," Academic Press, New York (1967) pp. 1-17.
- 8) T. B. Massalsky, "Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, 2nd ed.," The Materials Information Soc., Materials Park (1990) p. 114.
- 9) D. B. Miracle and H. A. Lipsitt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 592-97 (1983).
- 10) K. E. Spear, P. McDowell and F. McMahon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C4-5 (1986).
- 11) R. G. Fenish, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **236**, 804 (1966).
- 12) V. A. Neronov, M. A. Korchagin, V. V. Aleksandrov and S. N. Gusenko, *J. Less-Common Metals*, **82**, 125-29 (1981).
- 13) J. W. McCauley, N. D. Corbin, T. Restar and P. Wong, *Ceram. Eng. Proc.*, **3**, 538-54 (1982).
- 14) J. B. Holt and Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.*, **21**, 251-59 (1986).
- 15) Z. A. Munir, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 342-49 (1988).
- 16) H. C. Yi and J. J. More, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1159-68 (1990).
- 17) O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer, "Materials Thermochemistry, 6th ed.," Pergamon, Oxford (1993) pp. 257-323.
- 18) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, "Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, 2nd ed.," Springer Verlag, Berlin (1991) p. 2109.
- 19) V. M. Maslov, A. S. Neganov, I. P. Borovinskaya and A. G. Merzhanov, *Fiz. Goreniya. Vzryva*, **14**, 73-82 (1978).