B₄C とムライトとの反応及びその反応の抑制

趙 海雷・平櫛敬資・溝田恭夫

岡山セラミックス振興財団研究所, 705-0021 岡山県備前市西片上 1406-18

Reaction and Its Suppression of B₄C with Mullite

Hailei ZHAO, Keisuke HIRAGUSHI and Yasuo MIZOTA

Okayama Ceramic Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi, Okayama 705-0021

The reactivity of B₄C with mullite was investigated under Ar and reductive atmospheres, respectively. The results indicated that B₄C could coexist stably with mullite under Ar atmosphere below 1350°C, above which some reaction would occur to form Al₂O₃ and Al₃SiB₄₈ phases. Under a reductive atmosphere, whereas, they exhibited a relatively higher co-existing temperature of 1500°C, which is deemed to be dependent on the partial pressure of CO₂ gas in heating atmosphere. Coating technique was employed in this study to suppress the reaction between B₄C and mullite by producing a TiO₂ thin coating layer on the surface of B₄C particles. TiO₂ will react with B₄C at high temperature to produce TiB₂ and B₂O₃. The latter phase, existing on the grain boundary of B₄C particles by a liquid state at high temperature, will, together with TiB₂, serve as a barrier to inhibit the reaction between B₄C and mullite. A 2 mass% TiO₂ on B₄C powders can effectively suppress the occurrence of this reaction.

[Received November 19, 2001; Accepted February 15, 2002]

Key-words : B₄C, Mullite, Reactivity, Coating, Thermodynamics

1. 緒 言

炭化ホウ素は、ダイヤモンドや立方晶 BN に次ぐ硬度を有するものとして、研磨剤を中心に研究、生産、利用されてきた¹⁾。他方では、B₄C の酸化特性及び高温での金属との反応性を活かして、炭素含有耐火物の酸化防止剤及び鋼の表面硬化処理剤としても使用されている²⁾。最近では、硬度が高く、比重が低く、価格が比較的安いことから、材料の強化剤として注目されている。B₄C を金属や非酸化物のマトリックスに添加した場合の強化挙動は多くの研究者によって研究されているが^{3)~9)}、酸化物のマトリックスに添加強化する研究はあまり見られない。これは、B₄C と酸化物との化学的な不適合性によるものである^{10),11)}。

ムライトとムライト系の複合物は、高温性能に優れた重要な構造材料であるが¹²⁾、室温の曲げ強度及び破壊靱性が比較的低い欠点があり^{13),14)}、構造材料としての寿命や信頼性の面から不安がある。セラミックスを強靱化するために、幅広く採用された方法の一つとして、セラミックスマトリックスに強固な粒子を添加する方法がある。したがって、ムライトマトリックスに B₄C を複合化するならば、粒子分散強化や粒子成長抑制効果により、ムライトの機械的特性の向上と軽量化が期待できる。しかし、B₄C とムライトは高温で反応しやすいことで、伝統的な方法で直接結合、焼成することができない。従来、B₄C とムライトの反応性に関する報告例がないため、B₄C とムライトの反応性についての研究が必要となる。本研究では、種々の雰囲気中で B₄C とムライトとの反応を調査し、その反応を抑制するために、ゾル-ゲル方法より Ti を含有するキレート化合物を用い、B₄C 粉末をコーティングする実験を実施した。また、コーティングすることによりその反応への抑制効果と抑制機構を検討した。

2. 実験方法

原料粉末である B₄C は、市販特級試薬（和光純薬工業製）を用いた。ムライト粉末はシリカゾルとアルミナゾル（日産化学製）を用いてゾル-ゲル方法により作製し、1300°C で 2 h 仮

焼することにより調製した。得られたムライト粉末と市販 B₄C はそれぞれボールミルでエタノール中 48 h 粉碎した。B₄C とムライトとの反応を抑制するため、Ti キレート化合物（T-50, di-*i*-propoxy bis acetylacetonato titanium）を用いて B₄C の表面にコーティングする実験を行った。この化合物は、75 mass% イソプロピルアルコール溶液（日本曹達製、T-50）として市販されており、TiO₂ 換算で 16.5 mass% である。B₄C 粉末を 2 倍量のエタノール中でホモジナイザーを用いて、5000 rpm, 30 min 混合した。この混合物にエタノール中で溶解させた T-50 を添加し、更に 5000 rpm, 30 min 混合した。その際、Ti キレート化合物の添加量は、コーティングする対象としての固形物 B₄C に対して TiO₂ 換算で 0.5, 1, 2, 4, 6 mass% とした。その混合溶液は、温浴 55°C でロータリー-エバポレーターにより減圧で脱溶媒を行った。コーティングした膜を TiO₂ に酸化させるため、更に 300°C, 3 h 空気中で仮焼した。その後、80 mass% Mullite と 20 mass% B₄C の割合でムライトとコーティングした B₄C または未処理 B₄C それぞれをエタノールに入れ、減圧したロータリー-エバポレーターにより混合、乾燥した。異なる添加量の T-50 でコーティングした B₄C とムライトの混合粉末を以後それぞれ M0.5, M1, M2, M4 及び M6 とし、未処理 B₄C とムライトの混合粉末を MB とする。コーティングする実験のフローチャートを図 1 に示す。

混合したムライトと B₄C のそれぞれの粉末は、1 T/cm² の圧力で成形後、異なる条件で熱処理を行い、B₄C と Mullite との反応性を検討した。焼成は二通りの雰囲気で行った。まず、中性雰囲気として、Ar 雰囲気中で 1350~1700°C, 2 h 熱処理を行った。次に、還元雰囲気として、成形した試料を Al₂O₃ のつば中でグラファイト中に埋め込んで 1350~1700°C, 2 h 熱処理を行った。得られたサンプルの相組成の同定はマックスサイエンス製 MXP 3VA 型 X 線回折装置（XRD）を用いて、管電圧 20 mA, X 線源 0.154 nm の Cu Kα により行った。コーティングした膜が B₄C とムライトとの反応を抑制する機構を調べるために、コーティングした B₄C とムライトの混合物を 30 MPa で Ar 雰囲気中ホットプレスを用い、1600°C で 1 h 焼成した。焼

Fig. 1. Coating flow chart of B₄C by Ti-chelate compound.

結体の微構造は表面を10 mass% HF でエッチングした試料を用いて、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JEOL, JSM 6340F) で観察した。

3. 実験結果と考察

種々の条件で加熱したサンプルの結晶相を表1に示す。

Ar 雰囲気中異なる温度で加熱した未処理の B₄C とムライト混合粉末の XRD パターンを図2に示す。1350°Cで処理したサンプルにはムライトのみのピークが検出され、B₄C によるピークは認められなかった。これは、B と C は軽元素であり、X 線に対する散乱因子が低く、X 線回折により判別し難いことによるものと推測する。ムライト以外のピークが観察されていないことから、1350°Cでムライトと B₄C が反応せず安定に共存できることが示唆される。1450°Cでは、一部分のムライトは B₄C と反応し、Al₃SiB₄₈ と Al₂O₃ が反応生成物として生成した。更に温度を上げていくと、1600°Cでムライトは全部分解し、Al₂O₃ と Al₃SiB₄₈ となった。これは下記の反応によるものと考えられる。

Table 1. Phase Compositions of Samples Heat-Treated under Different Conditions

Sample	Heat treatment condition	Phase composition
MB	1350°C, 2 h, Ar	Mul.
	1450°C, 2 h, Ar	Mul. Al ₂ O ₃ , Al ₃ SiB ₄₈
	1600°C, 2 h, Ar	Al ₂ O ₃ , Al ₃ SiB ₄₈
	1500°C, embedded in graphite	Mul. Al ₂ O ₃
	1600°C, embedded in graphite	Al ₂ O ₃ , Al ₃ SiB ₄₈ (weak)
	1700°C, embedded in graphite	Al ₂ O ₃ , Al ₃ SiB ₄₈
Mx	M _{0.5}	Mul., Al ₂ O ₃ (strong), Al ₃ SiB ₄₈
	M ₁	Mul., Al ₂ O ₃ (weak), Al ₃ SiB ₄₈
	M ₂	Mul.
	M ₄	Mul.
	M ₆	Mul.

Fig. 2. XRD patterns of mullite-B₄C mixture heat-treated at different temperatures in Ar.

Al₃SiB₄₈ 物質の熱力学データが不足であるため、(1)式による反応の生成自由エネルギー変化の計算ができないが、熱処理実験を行った炉の中の実際状態を考えると、(1)式の反応が起こる可能性が高い。本実験の Ar 雰囲気では、Ar ガスが終始流れているため、(1)式によって平衡している CO 分圧が Ar ガスの流れによって低くなり、(1)式の反応が更に右へ進む。生成した CO と C は、更に(2)式と(3)式の反応に寄与し、ムライトの分解を促進する。(2)式と(3)反応式についての生成自由エネルギーを次の(4)式と(5)式にそれぞれ示す。

$$\begin{aligned}\Delta G_{1700\text{ K}} &= 346107 + 14133.8 \ln (P_{\text{SiO}}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}), \\ \Delta G_{1900\text{ K}} &= 271311 + 15796.6 \ln (P_{\text{SiO}}^2 \cdot P_{\text{CO}_2})\end{aligned}\quad (4)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1700\text{ K}} &= 489331 + 14133.8 \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2 \cdot P_{\text{SiO}}^2, \\ \Delta G_{1900\text{ K}} &= 430278 + 15796.6 \ln \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right)^2 \cdot P_{\text{SiO}}^2\end{aligned}\quad (5)$$

図3と図4は、これらの関係式に基づいて、縦軸に $\log P_{\text{SiO}}$ を、横軸に $\log P_{\text{CO}_2}$ 又は $\log (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ をそれぞれとり、図示したものである。これらの図から分かるように、Ar ガスの流れにより生成するすべてのガスの分圧が低くなると、(2)式による反応の状態は不安定の領域に落ち、反応が起こりうる条件になる。温度の上昇とともに、ムライトの不安定範囲が広くなり、ムライトの分解が起こりやすくなる。これは、温度の上昇に従ってムライトによる XRD ピークの強度が次第に低下し、1600℃になると完全に消失することの原因であると考えられる。これに対して、(3)式による反応は、Ar ガスの流れによって CO の分圧も低くなるため、図4に示しているよう、起こり得ない条件にある。これに基づき、Ar 雰囲気中で B₄C とムライトの反応機構を次のように解釈できる。熱処理温度の上昇に従い、まず、ムライトと B₄C は(1)式により反応し、固相として Al₃SiB₄₈ 及び C を生成する。中間生成物としての C は、更にムライトを(2)式の反応により Al₂O₃ に分解させる。

未処理 B₄C を用いて還元雰囲気中異なる温度で熱処理したサンプルの X 線回折パターンを図5に示す。1500℃で熱処理を行ったサンプルには、ムライトとわずかな α -Al₂O₃ が検出され、この温度は B₄C とムライトが反応し始まる温度と見なしてよい。Ar 雰囲気の場合と比べ、B₄C とムライトが還元雰囲気中で比較的に安定性が高いことを確認した。温度を更に上昇させると、ムライトは還元され、1600℃で α -Al₂O₃ と Al₃SiB₄₈ となり、1700℃で Al₃SiB₄₈ のピークは強くなった。本研究の還元雰囲気は、アルミナをつばを用いて試料をグラファイト粉末に埋め込んで大気中熱処理して行ったものである。試料ペレットにおいては、ただ外部の表面がグラファイトと接触するので、また、グラファイトは炭素の中では安定性が相対的に高いものであるため、ムライトが(2)式のようにグラファイトにより還元される可能性はない。しかし、高温でグラファイトとグラファイト粉末の中に含まれた空気中の酸素が反応し、CO + CO₂ の還元雰囲気が生じた。そのため、雰囲気中の CO の分圧が高くなると、(1)式による反応が抑制されて起こりにくくなる。すなわち、B₄C とムライトとは比較的に安定に共存できる条件にある。これは、Ar 雰囲気よりも還元雰囲気の方が反応開始温度が高くなる原因であると考えられる。温度が更に上がると、(1)式による反応が起こり、生成した C は(2)式よりムライトを分解する。同時に、(1)式より生じた CO ガスと雰囲気中の CO ガスとともに(3)式のムライトの分解に寄与する。図4から分かるように、CO の分圧が高くなると、ムライトの

Fig. 3. Relationship of equilibrium partial pressure over the Reaction (2) at different temperatures.

Fig. 4. Relationship of equilibrium partial pressure over the Reaction (3) at different temperatures.

安定性が悪くなる。(1)、(2)式及び(3)式の反応が同時に起こる結果として、B₄C とムライトとの反応及びムライトの分解の速度が速くなる。換言すれば、これらの反応が始まりからムライトが完全に分解されるまでの時間又は温度範囲が短くなった。この温度範囲は Ar 雰囲気中で 150℃以上であるのに対し、還元雰囲気の場合は 100℃位になった。還元雰囲気での B₄C とムライトとの反応開始温度が相対的に高いにもかかわらず、ムライトの分解反応が完了する温度は Ar 雰囲気の場合とほぼ同じであることが判明した。

B₄C は強固な共有結合化合物であるため、焼結し難いことが

Fig. 5. XRD patterns of mullite- B_4C mixture heat-treated at different temperature in reductive atmosphere.

Fig. 6. XRD patterns of samples composed of 80 mass% mullite and 20 mass% B_4C uncoated or coated by different amounts of TiO_2 , sintered at 1600°C in Ar.

従来から知られている。将来 Mullite- B_4C 複合物を作製するのにホットプレスを用いる必要があると考えている。しかし、ホットプレスで還元雰囲気を実現するのは容易ではないことから、実用上から考慮して、ムライトとコーティングした B_4C 混合物の反応性についての実験は Ar 雰囲気中に限り実施した。異なる量の TiO_2 でコーティングした B_4C とムライトの混合物を成形し、Ar 雰囲気中 1600°C で焼結したものの X 線回折パターンを図 6 に示す。未処理 B_4C とムライトの混合物は、1600°C で加熱すると $\alpha-Al_2O_3$ 及び Al_3SiB_{48} が生成されるのに対し、0.5 mass% TiO_2 でコーティングした B_4C を用いた

場合には、ムライトは残留しており、1 mass% TiO_2 の場合には、 $\alpha-Al_2O_3$ の X 線ピークは弱くなり、2 mass% TiO_2 の場合にはムライトのみのピークが検出された。 B_4C とムライトの反応が有効に抑制できることが判明した。2 mass% 以上の TiO_2 を用いた場合には、同じ結果で、ムライト以外のピークは観察されなかった。

TiO_2 が高温でムライトと B_4C との反応を抑制する機構を解明するために、 TiO_2 でコーティングした B_4C 粉末を Ar 雰囲気中、1350°C で加熱処理し、X 線回折により相同定を行った。その結果を図 7 に示す。 B_4C と TiB_2 及びわずかな Ti_3B_4

Fig. 7. XRD pattern of TiO₂-coated B₄C powder heat-treated at 1350°C in Ar atmosphere.

が検出され、B₄C とムライトとの反応が起こる前に TiO₂ がすでに TiB₂ へ転換したことが確認された。高温で B₄C とムライトとの反応を抑制するのはコーティング剤としての TiO₂ ではなく、B₄C と TiO₂ の反応生成物であることが判明した。高温における TiO₂ と B₄C との反応は下記の(6)式によるものであると推測する。B₂O₃ の生成量が低いことか又は B₂O₃ がアモルファス状態として存在している可能性があることから、B₂O₃ は検出されなかった。

TiB₂ の生成量は TiO₂ の添加量とはほぼ同じ程度であり、B₄C 粒子の表面を完全に被覆するにはただ(6)式の反応で生成した TiB₂ の量では不十分であると考えられる。B₄C とムライトとの反応を抑制するのに、主な役割を果たしているのは、B₂O₃ である可能性が高い。B₂O₃ の融点が低い (450°C) ので、1600°C では液体として存在していることから、B₂O₃ は TiB₂ とともに B₄C 粒子の表面を被覆し、B₄C とムライトを隔離する結果、B₄C とムライトとの反応を抑制することができる。これを証明するため、4 mass% TiO₂ でコーティングした B₄C を 20 mass% としてムライトに添加し、Ar 雰囲気中 1600°C でホットプレスした (4 mass% TiO₂ が 2 mass% TiO₂ 添加より Mullite-B₄C 複合物の機械的特性に良いことは別途報告する予定)。焼結体の表面を鏡面になるまで研磨し、10 mass% HF でエッチングしたものを走査電子顕微鏡で観察した。その SEM による反射電子像写真を図 8 に示す。黒い部分は B₄C であり、灰色の部分はムライトのマトリックスである。図 8 に示すよう、B₄C 粒子の境界にある程度の穴が示されている。これは、三角形のような規則的な形であるため、焼結に残留した気孔ではなく、HF 酸よりエッチングされた腐食孔であると考えられる。ガラス相は HF 酸に弱いので、エッチングされたとき、最初に溶解して腐食孔が生成することが従来から知られている。このことから、B₄C 粒子の境界にアモルファス相があると推定される。このアモルファスは B₂O₃ であると考えられる。高温において、B₂O₃ が液相として B₄C 粒子の表面を被覆し、ムラ

Fig. 8. SEM micrograph of Mullite/TiO₂-coated B₄C composite.

イトと B₄C との接触を妨げ、更に B₄C とムライトとの反応を防止すると推測される。

4. 結 論

未処理 B₄C、並びに TiO₂ でコーティングした B₄C をそれぞれムライトと混合し、異なる温度で Ar 雰囲気中及び還元雰囲気中で熱処理を行い、B₄C とムライトとの反応性について調査した結果、以下のことが明らかになった。

(1) B₄C とムライトは 1500°C 以下の還元雰囲気中で安定に共存できるのに対し、Ar 雰囲気では 1350°C 以上になると反応が起こりやすくなることが確認できた。Ar 雰囲気の流れがその反応を促進することも分かった。

(2) 還元雰囲気中 B₄C とムライトとの反応開始温度が相対的に高いにもかかわらず、B₄C とムライトが完全に分解される温度は Ar 雰囲気の場合とほぼ同じであることが判明した。

(3) Ti キレート化合物、di-*i*-propoxy bis acetylacetonato titanium を用いて B₄C をコーティングすることにより、B₄C とムライトとの反応を抑制できることを明らかにした。TiO₂

と B_4C との反応により生成した TiB_2 及び B_2O_3 が, B_4C 粒子の表面を被覆し, B_4C とムライトとの接触を妨げ, B_4C とムライトとの反応を防止するものと推定された.

謝 辞 本研究を支援して頂きました日本科学技術振興センターの STA Fellowship に厚くお礼申し上げます.

文 献

- 1) Tamaki, S., *Ceramics Japan*, **24**, 533-37 (1989) [in Japanese].
- 2) Yamakichi, M., *Taikabutsu*, **36**, 558 (1984) [in Japanese].
- 3) Mogilevsky, P., Gutmanas, E. Y., Gotman, I. and Telle, R., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 527-35 (1995).
- 4) Yamamori, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 550-56 (2001) [in Japanese].
- 5) Faber, K. T., Gu, W. H., Cai, H., Winholtz, R. and Magley, D. J., "Toughening Mechanisms in Quasi-Brittle Materials," Ed. by Shah, S. P., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands (1991) pp. 3-17.
- 6) Viala, J. C., Bouix, J., Gonzalez, G. and Esnouf, C., *J. Mater. Sci.*, **32**, 4559-73 (1997).
- 7) Wang, L. L., Munir, Z. A. and Holt, J. B., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 756-64 (1995).
- 8) Mileiko, S. T., Khvostunkov, A. A., Kiiko, V. M. and Gelachov, M. V., *Composites Sci. Tech.*, **59** 873-77 (1999).
- 9) Skorokhod, V., Jr. and Krstic, V. D., *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 237-39 (2000).
- 10) Goto, T., *Material Integration*, **13**, 19-22 (2000) [in Japanese].
- 11) Sigl, L. S. and Kleebe, H. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2374-80 (1995).
- 12) Aksay, I. A., Dabbs, D. M. and Sarikaya, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2343-58 (1991).
- 13) Somiya, S., Davies, R. F. and Pask, J. A., "Ceramic Transactions," Vol. 6, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1990) pp. 339-51.
- 14) Orange, G., Fantozzi, G., Cambier, F., Leblud, C., Anseau, M. R. and Leriche, A., *J. Mater. Sci.*, **20**, 2533-40 (1985).