プラズマジェットによる超微粒 TiC 粉末の製造*

三谷 裕康** 永井 宏** 福原 幹夫***

Hiroyasu Mitani, Hiroshi Nagai and Mikio Fukuhara : Preparation of Ultra-fine TiC Powders by Plasma Jet. Synthesis of ultra-fine TiC powders by vapor phase reaction between TiCl_4 and CH_4 in Ar plasma jet was investigated. The obtained TiC powders were single crystals and the particle size was in the range of 100~1500 Å, which can be controlled by changing the concentration of reactant gas and plasma jet power. The lattice parameter of TiC powders obtained was constant, being 4.327 Å regardless of the experimental conditions. Free carbon and oxygen contents in the products can be decreased by increasing the plasma jet power and purifying the reactant gases. The best result was obtained at a plasma jet power of 2.4 kW and $\text{H}_2/\text{CH}_4=3$ using purified reactant gases. Under this condition, the combined carbon, free carbon and oxygen contents of the products were 19.57, 0.92 and 0.98 wt%, respectively. Electronic temperature of Ar plasma jet measured by the Langmuir double probe method was 15600°K at the center and 7600°K at the edge of the plasma jet flame.

(Received April 30, 1976)

I. 緒 言

TiC は炭化物物中最も高い硬度を持ち、融点(3250°C)も高く、耐熱性、耐酸性に優れた性質を有しているため、各種サーメット工具および耐熱材料に使用されている。これらのサーメット材料の最大の問題点は、靱性を欠くことであるが、超硬粒子を微細化することにより靱性を著しく向上せしめ得ることが報告されている^{(1)~(3)}。しかしながら、従来の研究において使用されてきた微細粒子の粒径は、1 μm 程度が限度であり、超硬粒子をさらに微細化した場合について検討した研究はない。

TiC 粉末は、現在 TiO_2 ⁽⁴⁾、 TiH_2 ⁽⁵⁾ あるいは Ti ^{(6)~(8)} の炭化によって製造されているが、合成反応中に TiC 粒の成長を伴うため、このような固体反応による方法では 1 μm 以下の微細粒子を製造することが極めて困難である。微細な TiC 粉末を製造するには、短時間で合成反応を終了せしめ、粒成長を抑制する必要がある、目下のところ気相反応による方法が最良と思われる。

プラズマジェットを利用して、プラズマジェットフレーム中で TiCl_4 と CH_4 との気相反応を行わせた場合、反応が数千度以上の高温高速気流中で進行し、短時間で TiC が合成されるから、極めて微細な粒子が得られる。この方法は Neuenschwander⁽⁹⁾によって試みられ、1000 Å 以下の TiC 超微粒子を得ているのであるが、結合炭素量が化学量論組成よりかなり低く、しかも生成物中の遊離炭素量および酸素含有量が高いため、粉末冶金用原料としては必ずしも満足できるものではない。著者らはプラズマジェット中に供給する反応ガスのカーボンポテンシャルを変化せ

しめることにより、TiC 中の結合炭素量、遊離炭素量および粒子径などを調整し得るものと考え、プラズマジェットによる TiC 超微粉末の合成について検討し、その製造条件を明らかにすることを試みた。

II. 実 験 装 置

本研究は、ステンレス製の水冷式反応容器内で発生せしめたプラズマジェット中で、 TiCl_4 と CH_4 との気相反応を行わせることにより、超微粒 TiC 粉末を得ようとするものである。装置の概略を Fig. 1 に示す。プラズマジェットは高速気流であるから、反応を有効に行わせるにはジェットフレームと反応ガスとの混合を良好にする必要がある。本実験では、トーチ(1)より噴出せしめたジェットフレームを包むように内径 32 mm φ の水冷銅管(2)を取り付け、その側面より挿入したマグネシア管(3)を通して、反応ガスをジェットフレーム中へ混入する方法を採用した。反応容器内には、塩化物と容器との反応に起因する生成物の汚染を防いで生成物を捕収し得るように、パイレックスガラス製の挿管(4)を挿入した。

本実験に使用した Ar, H_2 および CH_4 ガスは、五酸化リンとゼオライトを通して精製した。各ガスの露点はそれぞれ -48°C, -30°C および -25°C である。また後述するように、使用ガスを溶融 Al、液体窒素およびドライアイス・アセトントラップで精製し、生成物中の遊離炭素と酸素含有量に及ぼす影響も検討した。 TiCl_4 は市販の試薬 1 級を使用した。プラズマジェット発生装置は、日本プラズマフレーム株式会社製のもので、その規格は交流入力 3 φ, 60 Hz, 220 V, 直流出力 40 V, 125 A である。

** 大阪大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

* 1974 年 4 月金属学会東京大会に発表

Fig.1 Apparatus used for TiC synthesis.

III. 実験方法

あらかじめ真空中に引いた反応容器内を精製 Ar ガスで置換した後、その Ar ガスをプラズマジェット作動ガスとして使用すべく、流速を 3 l/min 一定に保持した。次に CH₄ と H₂ の混合ガスを搬送ガスとして TiCl₄ 液中に 0.4 l/min の流速で気泡噴流せしめ、CH₄, H₂ および TiCl₄ の混合ガスをマグネシア管を通して反応容器内に送入了。その直後に、プラズマジェットを発生せしめて反応開始時間とした。この場合 TiCl₄ の濃度は、TiCl₄ 液の温度を湯浴によって 100°C 一定(蒸気圧 264 mmHg⁽¹⁰⁾)に保持し、TiCl₄ 蒸気の液体化を防ぐためマグネシア管が反応容器内に至るまでの経路をニクロム線によって約 250°C に加熱した。反応実験中プラズマジエットの噴出孔よりマグネシア導入管壁に生成物が付着し、時間の経過とともに結晶成長した。この生成物は反応ガスの送込を困難にするのみならず、ジェットフレイムへの反応ガスの混入を妨害し、合成反応の効率を低下させるため、外部より操作可能にしたカンタル線に絶えず除去した。

本実験では、反応ガス組成およびプラズマジエット出力を変化せしめ、生成した TiC 微粉末の結合炭素量、遊離炭素量、酸素含有量および結晶粒子径[†]に及ぼす影響について検討した。生成した TiC 粉末の格子定数および結晶粒子径は共に X 線ディフラクトメーターによって測定し、Si を用いた内部標準法により補正した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。遊離炭素量は、生成物を硝酸と弗酸との混合溶液によって加熱溶解し、JIS、学振法に基づいて定量した。一方、結合炭素量は全炭素量から遊離炭素量を減ずることにより求めた。酸素分析は LECO 社製酸素窒素同時分析装置(TC-30 型)を用いて行った。

IV. 実験結果

1. 生成物の同定

捕集した生成物には塩化物が含まれている。したがって

[†] 得られた TiC 微粉末は単結晶であり、X 線ラインブロードニング法から求められた結晶粒子径は外径粒子と一致することが後で証明される。

生成物を精製 H₂ 気流中 500°C で約 1 hr 加熱し、蒸発除去した。このようにして得られた生成物は黒色であり、その X 線同定結果を Fig.2 に示す。これは反応ガス中の CH₄ と H₂ の流速を各々 100 cc/min および 300 cc/min とし、プラズマジエットの出力が 1.8 kVA (15 V, 120 A) の条件で得られた生成物の X 線同定結果である。TiC のピークと微弱な TiO₂ (アナターゼ) の最高強度ピークのみが得られ、炭素および Ti は検出されなかった。

2. 反応ガス中の CH₄/H₂ 比の影響

反応ガス中の CH₄/H₂ 比を種々変化せしめ、得られた生成物を精製 H₂ 中 500°C で加熱し、塩化物を蒸発除去した後、TiC 粉末の格子定数、結晶粒子径、生成物中の遊離炭素および酸素含有量を測定した。これらの結果を Fig.3 に示す。TiC 粉末の格子定数は、反応ガス中の CH₄/H₂ 比すなわちカーボンポテンシャルに関係なく 4.327 Å の一定値を示した。結晶粒子径は CH₄ 比の増大と共に約 1500 Å から約 200 Å まで減少し、遊離炭素量は、CH₄ 量の増加に伴って約 1% から約 10% まで直線的に増大した。この際、一定流量(0.4 l/min)の搬送ガスによって供給された

Fig.2 X-ray diffraction pattern of products.

Fig.3 Effect of carrier gas concentration on TiC powders preparation.

TiCl₄ 量は TiCl₄ 液の減少量より気体体積に換算した場合、約 80 cc/min となる。この TiCl₄ ガス量と 1:1 に対応する CH₄ 量も約 80 cc/min となるが、この量より CH₄ 流量が増大すると遊離炭素が多くなる。この遊離炭素は X 線ディフラクトメーターにより検出されないことから無定型炭素であると考えられる。一方、酸素含有量は CH₄ 量の増大に伴って約 23% から約 1% まで減少する。これは反応ガス中の H₂ 量が増加するにつれて、ルシャトリエの法則により、TiCl₄ + 2 H₂ = Ti + 4 HCl の反応が右側に移行すると同時に CH₄ の分解反応を抑制するため、炭素量が TiCl₄ 量に比して不足する結果となり、炭化されずに残留する金属 Ti 量が増加して反応中あるいは反応終了後、容器外に取り出した際に酸化されるものと考えられる。事実、反応ガス中の H₂ 比が大なる場合、生成物は反応容器より大気中に取り出した直後に変色したり、衝撃や熱によって燃焼した。燃焼した場合の X 線分析の結果、燃焼前に見られたアナターゼの (101) 面のピークは消滅し、新たにルチルの (110) 面によるピークが出現した。

また実験条件により生成物中の酸素含有量が著しく変動するにもかかわらず、TiC の格子定数が一定値を示すことは、プラズマジェット中における炭化反応および酸化反応が互いに無関係に起っていることを示しており、極めて興味深い現象と思われる。

TiC 粉末製造実験中、プラズマジェット噴出孔よりジェットフレームを包むように成長するパイプ状の生成物を走査型電子顕微鏡で観察した結果を Photo.1 に示す。写真に

Photo.1 Scanning electron micrographs of the pipe-like deposits made of TiC powders.

見られるように、生成物は約 200 μ の多数の結晶からなり、その格子定数は先に示した TiC 粉末と同様 4.327 Å であった。格子定数が等しいことより、これらの結晶と微粉末とは同じ機構によって生成されたものと考えられる。

3. TiC 微粉末合成反応に及ぼす H₂ の影響

Fig.3 に示すように、反応ガス中の H₂ 混合比の増大に伴って、得られた TiC 粉末の結晶粒子径が直線的に増大し、生成物中の酸素含有量が直線的に増加すること、さらに H₂ の存在が TiC の合成に促進効果を与えるという従来の報告⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾より判断して、H₂ が TiC 微粉末合成反応に大きな役割を演じているものと考えられる。

したがって、本実験では反応ガス中の H₂ を Ar に置き換えて合成実験を行い、実験 2. の結果と比較することにより H₂ の存在の影響を明確にすることにした。反応ガス中の H₂ を Ar に置き換える以外は前項の実験 2. と全く同様の条件である。Fig.4 にこの結果を示す。

TiC 微粉末の格子定数は、H₂ を用いた場合と同様 CH₄/Ar の混合比に関係なく 4.327 Å と一定であるが、結晶粒子径は実験 2. の場合と異なり 300 Å と一定となった。この値は Fig.3 における反応ガス中の H₂ 量を零にした場合に得られた TiC 粉末の結晶粒子径と一致しており、H₂ の存在が TiC 粉末の粒子成長に寄与していることがわかる。CH₄ の分解反応を抑制する H₂ が存在しない場合、生成物中の遊離炭素量は著しく大きな値を示すと同時に、CH₄/Ar 比の増大に伴って約 14% から約 20% まで増加するが、酸素含有量は約 5% から約 1% まで減少する。この理由も Fig.3 の場合と同様、反応ガス中の CH₄ 比が増加すると、TiCl₄ 量に対して CH₄ 量が過剰になり、しかも CH₄ の分解反応を抑制する H₂ が存在しないため遊離炭素量も増加する。一方、Ar 比を増加せしめた場合には TiCl₄ 量に対して CH₄ 量が不足するため、炭化されずに残留する Ti が

Fig.4 Effect of carrier gas concentration on TiC powders preparation.

酸化される結果、酸素含有量が増加するものと考えられる。

4. TiC 微粉末の合成に及ぼす出力の影響

上記の実験で得られた TiC 微粉末は、格子定数が $4.327 \text{ \AA}$ と化学量論組成 ($4.3280 \text{ \AA}^{(15)}$) に近い値を示し良好な結果を得たのであるが、生成物中に遊離炭素量および酸素含有量が極めて高く、粉末冶金用原料として使用するには両者を極力低下せしめねばならない。遊離炭素量および酸素含有量を減少せしめるには、プラズマジェットの出力を増加して反応効率を上昇させることが考えられる。

本実験ではプラズマジェットの出力を 60, 90, 120, 150 A と変化させて、TiC 粉末の格子定数、結晶粒子径、生成物中の酸素含有量および遊離炭素量に及ぼす出力の影響について検討した。反応ガス組成は先の実験で酸素含有量の高い生成物が合成された条件、 CH_4 50 cc/min, H_2 350 cc/min 一定とした。この結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Effect of plasma jet power on TiC powders preparation.

TiC 粉末の格子定数は出力の変化に依存せず、実験 2. および 3. の結果と同様 $4.327 \text{ \AA}$ と一定値を示すが、結晶粒子径は出力の増加に伴って約 $1700 \text{ \AA}$ まで急激に増大する。一方、遊離炭素および酸素含有量は出力の増加により著しく減少せしめ得ることが明らかとなり、遊離炭素は 1% 以下まで減少したのであるが、酸素含有量は依然として高い値を示す。これは反応効率の不充分さのみに起因しているのではなく、使用ガス、主にプラズマジェット作動ガス中の酸素および水分による未反応 Ti の酸化に起因するものと考えられる。したがって、次に出力を本装置の最大値 2.25 kVA (15 V, 150 A) とし、使用ガスをさらに精製してその効果について検討した。

5. ガス精製の影響

使用ガス中に酸素あるいは水分が残存した場合、これら

は Ti との結合力が極めて大であるため炭化反応と同時に酸化反応が起きる。その結果 TiC の生成率が著しく減少するのみならず、生成物中の酸素含有量が急激に増加する。

したがって本実験では Ar ガス通路に溶融 Al トラップ、 CH_4 ガス通路にドライアイス・アセントラップおよび H_2 ガス通路に液体窒素トラップ等を追加して使用ガスの精製を行い、生成物に及ぼすガス精製の影響について検討した。ガス精製の結果、各ガスの露点は各々 Ar -60°C , CH_4 -45°C , H_2 -60°C まで低下した。

使用ガスを精製した場合の TiC 微粉末合成に及ぼす影響は極めて良好であり、プラズマジェット出力 2.25 kVA (15 V, 150 A)、反応ガス組成 CH_4 100 cc/min, H_2 300 cc/min の場合、格子定数 $4.327 \text{ \AA}$ 、結合炭素量 19.57 wt%, 遊離炭素量 0.92 wt% および酸素含有量 0.98 wt% の TiC 微粉末を得ることができた。得られた TiC 微粉末の電子顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。この写真より約 $100 \text{ \AA}$ から約 $1500 \text{ \AA}$ に至る立方晶の外形粒子が観察され、X 線回折によって求めた結晶粒子径とほぼ一致することにより、得られた TiC 微粉末は単結晶であると考えられる。

Photo. 2 Electron micrograph of TiC powders.

6. プラズマジェットの電子温度測定

プラズマジェットは大きな温度勾配を持った高温高速気流であるから、TiC 微粉末の合成反応を有効に行わせて良好な粉末を製造するためには、プラズマジェットの温度およびその分布を知ることが極めて重要である。本実験では Langmuir の静電法により⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、プラズマジェットの電子温度を測定した。0.5 mmφ のタングステン線製の複探針をジェットフレーム中に挿入し、探針にかかる電圧を変化せしめて、その電圧電流特性を求めた。その結果を Fig. 6 に示す。プラズマジェットの電子速度は maxwell 分布をしていると考えられるので、Fig. 6 に示した方法により V_s と $\log i_1/i_2$ との関係を描き、得られた直線の勾配から電子温度を求めることができる。出力 2.4 kVA の Ar プラズマジェットの場合、ジェット噴出孔より 10 mm におけるフレームの中心で 15600°K 、噴出孔より 20 mm におけるフレームの端で 7600°K を得た。

このようにジェットフレームは極めて大きな温度勾配を

Fig. 6 Electrostatic character measured by the Langmuir double probe method at center of Ar-plasma jet.

持っているから、反応効率を向上せしめるには、反応ガスとプラズマジェットフレームの混合を良好にすることが重要である。

V. 考 察

本研究における TiCl_4 と CH_4 との気相反応では、 $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 4 \text{HCl}$, $\Delta H = 121.6 \text{ kcal/mol}$ なる反応により TiC が合成すると考えられる。この反応は吸熱反応であるので高温になるほど TiC の生成量は増大する。しかしながら、高温において多量に増加した TiC は徐冷すると平衡が解離の方向に移動し、TiC の収率が減少するので生成物を急速に冷却して解離反応を阻止しなければならない。プラズマジェットは超高温の高速気流であり、高温の生成物を極短時間のうちに水冷容器にふきつけるので、粒の成長を防いで超微細な粒を合成させる等の利点を有し、本研究の目的に合致している。

本研究では TiCl_4 と CH_4 との気相反応により超微粒 TiC 粉を合成せしめたのであるが、反応ガス中の水素の存在およびプラズマジェットの出力の変化によって、反応効率、生成物中の遊離炭素量および酸素含有量等が著しく変化しており、 TiCl_4 と CH_4 の直接反応によって TiC が合成されると考えた場合これらの変化を理解しがたい。したがってこれらの原因を、測定したプラズマジェット温度を参考にして、反応の自由エネルギー変化を基に考察した。

上記の TiC 合成反応の素反応として、

なる四つの反応が考えられる。結果的には式(1)～(4)の素反応の組合せにより以下に示す三つの合成反応が起こりうる。すなわち式(1)と(4)により

が得られ、式(1)、(3)および(4)より

が考えられる。さらに式(2)と(3)および(4)より

を得ることができる。

(1)～(7)に示した各反応の自由エネルギーの値⁽¹⁰⁾を、先に求めたプラズマジェット温度まで外挿したものを Fig. 7 に示す。プラズマジェットの温度測定の結果から考えてプラズマジェットのフレームは周辺部より中心に向けて著しい正の温度勾配を持っているため高温領域が狭く、その上プラズマジェットは高速気流であるからフレーム中に送られた反応ガスが平衡に達するまで同じ場所に存在することはできなく、超短時間のうちに低温部に運ばれる。しかも各素反応の反応性は著しく異なるので、原料ガスをフレーム中に送り込んだ場合、フレームのどの領域においても TiC の合成が同じ反応、同じ効率で起こるとは限らない。

Fig. 7 Standard free energy change of various reaction.

すなわち式(1)の TiCl_4 の熱分解と式(3)の CH_4 の熱分解によって生成された Ti と C が TiC を合成する反応は式(6)であり、この反応は約 3000°K 以上の温度領域で可能となる。また CH_4 の熱分解で得られた C による TiCl_4 の炭化反応(5)は約 5500°K 以上の温度にならないと進行しないから、TiC の合成反応はフレームの中心付近の狭い高温領域に限定される。したがって H_2 ガスを用いないで熱のみにより TiC 合成を行う場合、TiC の合成効率が低下するのみならず、フレーム周辺部で生成した炭素は高速気流によって低温部に送られ、TiC の合成に関与せず多量の無定型遊離炭素として生成物中に混入する結果となる。一方、反応ガス中に水素を混入させると式(2)の還元反応は式(1)よりはるかに低温で起こりやすくなるので、反応有効断面積は増大し、フレームの比較的周辺部においても

式(7)による合成反応が起こりえるようになる。その結果、 H_2 を使用しない反応に比して TiC の合成効率が上昇し遊離炭素量も著しく減少する。しかしながら、反応ガス中の水素量が過多となった場合には、式(3)の CH_4 の分解反応が抑制されて炭素量が減少すると同時に、式(2)の反応が右側に移行して Ti 量を増加させる結果、炭素量に対して Ti 量が過剰となる。過剰な Ti は反応中および反応終了後に酸化され、酸素含有量の著しい増大の原因になるものと考えられる。上記のように、遊離炭素量および酸素含有量は相反する傾向、すなわち一方を減少せしめた場合、他方が増大する傾向を示すのであるが、本研究の場合、 $H_2/CH_4=3$ において両者の少ない TiC 微粉末を製造することができた。プラズマジェットの出力を増加させた場合にも、プラズマ温度が上昇するため TiC 合成の可能な高温領域が広がり反応効率が良好となる結果、遊離炭素および酸素含有量が減少する。一方、TiC 結晶粒子径についても、水素の存在および出力の増大によって TiC 合成可能領域が広がる結果、衝突確率の増大により粒が成長するものと考えられる。

VI. 結 言

プラズマジェット中での $TiCl_4$ と CH_4 その気相反応により超微粒 TiC 粉末の合成を試み、以下のような結果を得た。

(1) 合成された TiC 微粉末は黒色であり、その個々の粒子は立方晶を有する $100\sim1500\text{ \AA}$ の単結晶である。その粒子径は反応ガス組成およびプラズマジェットの出力等を変化せしめることにより調整可能である。

(2) 得られた TiC 微粉末の格子定数は $4.327\text{ \AA}$ であり、反応ガスのカーボンポテンシャル、プラズマジェット出力等、条件のいかに問わず一定である。

(3) 生成物中の遊離炭素および酸素含有量は、反応ガス組成、出力および使用ガスの純度によって著しく変化し、精製ガス(露点 $Ar -60^\circ C$, $H_2 -60^\circ C$, $CH_4 -45^\circ C$)を使用した場合、出力 2.25 kVA , $H_2/CH_4=3$ の条件で遊離炭

素量 0.92 , 酸素含有量 0.98 , 結合炭素量 $19.57\text{ wt\%}$ の TiC 微粉末を合成することができた。遊離炭素および酸素含有量は、プラズマジェットの出力を本実験の使用電力限度以上に増大させ、使用ガスの純度を上げることにより、さらに低下せしめ得るものと考えられる。

(4) アルゴンプラズマジェットの電子温度を静電複探針法で測定した結果、出力 2.4 kVA で中心部 $15600^\circ K$, フレームの周辺部で $7600^\circ K$ を得た。

文 献

- (1) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿: 総説粉末冶金学, 日刊工業新聞社, (1972), 93.
- (2) H. Lamprey and R.L. Ripley: J. Electrochem. Soc., **109**(1962), 713.
- (3) H. Doi and Y. Fujiwara: TMS-AIME, **6**(1969), 1457.
- (4) 橋本雍彦: 粉体および粉末冶金, **19**(1973), 236.
- (5) 久高克也, 中瀬栄一: 粉体および粉末冶金, **15**(1968) 372.
- (6) P.H. McKenna: Metals Progress, **36**(1939), 152.
- (7) R. Kieffer and H. Rassaerts: Intern., J. Powder Met., **2**(1966), 15.
- (8) G. Jangg, R. Kieffer and L. Usner: J. Less-Common Metals, **14**(1968), 269.
- (9) E. Neuenschwander: J. Less-Common Metals, **11**(1966), 365.
- (10) O. Kubaschewski and E.L.L. Evans: *Metalurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1958).
- (11) 仁田 勇監修: X線結晶学下, 丸善, (1961), 508.
- (12) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎: 粉体, 丸善, (1962), 186.
- (13) 小川和彦, 坂東尚周: 粉体および粉末冶金, **6**(1959), 160.
- (14) M.L. Pearce and R.W. Marek: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 84.
- (15) E.K. Storm: *The Refractory Carbides*, Academic Press, (1967), 1.
- (16) 八田吉典: 気体放電, 近代化学社, (1968), 116.
- (17) M.T. Dooley, W.K. McGregor and L.E. Brewer: *Characteristics of the Arc in a Gerdien type Plasma Generator*, Rocket Test Facility AEDC-TR-61-13, (1961).