水素化チタンからの炭化チタンの合成

久 高 克 也*・中 瀬 栄 一*

Katsuya Kudaka and Eiichi Nakase: Titanium Carbide Formation with Titanium Hydride.

Raw material (5.5 μ) and crushed (1.2 μ) powders of titanium hydride were mixed with graphite powder and heated at temperatures up to 1600°C in vacuum (10^{-5} Torr).

Particle size was the only factor governing the rate of carbide formation, provided that the reaction is thermodynamically favorable. It is shown that the adsorbed water was released above 100°C, that titanium hydride is dehydrogenated at 200~700°C, and that titanium carbide is formed from metallic titanium and carbon in solid state above 700°C, accompanied by the formation of carbon monoxide above 1200°C.

The oxygen content increases with decreasing particle size of the raw material. However, the difference in oxygen content due to particle size was found to decrease and disappear from 400°C to 700°C. Oxygen content increased again above 800°C and was proportional to the surface area of the sample powder. It was shown that the higher the reaction temperature, the more increases the combined carbon in the synthesized titanium carbide.

(Received September 23, 1968)

チタンと炭素と酸素の三元平衡において NaCl 型の結晶構造をもつ TiC_x あるいは TiC_xO_y の δ 固溶体はかなり広い固溶域をもっており¹⁾, 化学量論的組成の炭化チタンを得るのは非常にむずかしい。炭化チタンの製造法には酸化チタンを高温で炭化する方法, 金属溶媒中で金属チタンと炭素を反応させる方法などがあるが²⁾, 水素化チタンから出発する方法は低温度で反応が進行し, 高純度で微細な炭化チタン粉末を得るに適した方法といわれている^{3,4)}。すなわち, 水素化チタンとグラファイトの混合物を真空中で反応させると, 酸化チタンより出発した場合に比べ著しく低温, 800°C 位から反応を始め 1300°C で十分反応する³⁾。若尾らによると, 出発物質としてもちいる水素化チタンの化学量論性により得られる炭化チタンの化学量論性が左右される⁴⁾。

本研究では水素化チタンから出発する方法による高純度炭化チタン合成の可能性を調べるため, 市販の水素化チタンとグラファイトの混合粉末を 10^{-5} mmHg 程度の真空度で, 1600°C までの温度で反応させ, 化学分析 (全炭素, 遊離炭素, 酸素, 水素, 窒素, 鉄), X線解析, 電子顕微鏡による粒度測定⁵⁾ などを行なった。

原料は市販の水素化チタン, 平均粒度 5.5 μ , 水素量 3.9% (化学量論的 TiH_2 で約 4%), 酸素量 0.6% の粉末を振動ミルにてヘキサン中で湿式粉碎を行なった。Fig. 1 は粉碎時間に対する水素化チタン粉末の平均粒

径 (Subsieve Sizer 測定による.), 酸素量および水素量の変化を示す。粉碎に伴い粒径は減少, 酸素量は増加するが次第に一定値に近づく。また水素量も減少するが粉碎時間 5 時間ではほぼ一定となる。TiC 合成実験には水素化チタンの末粉碎の平均粒径 5.5 μ の粉末と 36 時間粉碎の 1.2 μ の粉末をもちい, 市販のグラファイトとモル比で 1:1 に混合し, 1 ton および 5 ton/cm² の圧力で成形した。

加熱は高温真空炉にて, 常温真空度 10^{-5} mmHg より出発し昇温速度は大体 1300°C/3hr で行なった。Fig. 2

Fig. 1 Change of grain size, hydrogen and oxygen contents of titanium hydride powder during grinding.

* 三菱金属鉱業株式会社 中央研究所 大宮市北袋町1丁目 297番地

は温度上昇曲線および真空度曲線の一例である。昇温速度は 800°C 付近で少し落ちているが、これはこの温度付近でしばしば爆発反応を生じ急激に TiC を生成する⁴⁾。このときの反応温度を二色温度計で測定し約 2000°C という結果を得た。しかし爆発反応による合成 TiC 組成のばらつきが大きく、また試料が飛散しやすいため爆発反応は好ましくない。水素化チタンと炭素の爆発反応は昇温速度の早いときおきる傾向があり、 $1300/3\text{hr}$ の昇温速度では約50%の確率で爆発する。したがって爆発反応を避けるため 800°C 付近で昇温速度を落とした。温度上昇は Fig. 2 のような方法のほか、 500° あるいは 600°C で1時間保持し脱水素反応を行なわしめた後、同じ温度勾配で温度上昇を行なった。また各反応温度に達した後、温度を保持せず直ちに炉冷した。

Fig. 2 Temperature and vacuum curves of the furnace during TiC formation.

Fig. 2 の真空曲線は常温では 10^{-5}mmHg であるが、 100°C 付近から吸着水分を放出し始め、さらに 200° から 700°C にかけて水素化チタンの分解により水素ガスを発生し、真空度は低下する。 $700\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ではふたたび真空度は 10^{-5}mmHg になり金属チタンと炭素の固相反応が進行するが、 1200°C 以上では炭素の酸化により一酸化炭素ガスを発生し、真空度はふたたび低下する⁶⁾。Fig. 3 は反応の進行に伴う試料の減量曲線で、 800°C

Fig. 3 Weight loss curve of samples during TiC formation.

までの減量は脱水素反応における水素の放出により、 1200°C 以後の減量は炭素の一酸化炭素としての放出によるものと考えられ、Fig. 2 の真空度曲線と一致している。

Fig. 4 および 5 は合成炭化チタンの結合炭素量と反応温度の関係および遊離炭素と反応温度の関係を示す。結合炭素量は分析値より計算した TiC_xO_y の x 値で表わした。実線は 5.5μ 、点線は 1.2μ の水素化チタン粉末をもちいた場合で、明らかに粒径の細かい方が反応温度は低温側にずれる。また粒径 1.2μ のものについては 500° および 600°C で1時間脱水素反応を行なったもの、圧力1あるいは 5 ton/cm^2 で成形したものについて実験したが、結果はすべて2本の点線内にばらつき互いに有意差は認められなかった。

Fig. 4 Effect of reaction temperature on x in TiC_xO_y .

Fig. 5 Effect of reaction temperature on free carbon in titanium carbide.

Fig. 6 は合成炭化チタン中の含有酸素量と反応温度の関係で、酸素量を TiC_xO_y の y 値で表わしたもので、実線は 5.5μ 、点線は 1.2μ の水素化チタンをもちいた場合の酸素量の変化を示す。原料水素化チタン中の酸素量は、 5.5μ の水素化チタンでは y 値*で0.04、 1.2μ では0.06と細くなるほど多くなっている。しかし $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ の脱水素過程で酸素も一緒に放出され含有酸素量

* 水素化チタンの場合は TiH_xO_y で、 Ti 原子1に対する O の原子比を y とした。

Fig. 6 Effect of reaction temperature on y in TiC_xO_y .

は最初の原料水素化チタン中の酸素量に無関係に急激に減少する。この結果は若尾らの結果⁴⁾に反し原料水素化チタンの純度は生成炭化チタンの化学量論性に影響を与えないことを示している。一方 900°C 以上では水素化チタンの脱水素により生じた金属チタンの炭化反応と同時に炭化チタン粉末表面の酸素の吸着が起こり含有酸素が増加する。しかし温度の上昇とともに酸素は次第に一酸化炭素として離脱し酸素量は急激に減少する。酸素量の減少は TiC 格子内の酸素の放出あるいは TiC 粒成長による表面積の減少に伴う吸着酸素の減少の 2 つの原因が考えられるが、主な原因は後者と考えられる。すなわち Fig. 7 は反応温度の上昇に伴う粒径の変化を示しており、1200°C までは著しい粒成長はないが 1300°C 以上で

Fig. 7 Grain growth of titanium carbide during reaction.

は粒成長を起こし、1600°C では 3 μ に達し酸素の減少と一致している。また 1600°C 反応で得られた炭化チタンの組成は大体 $TiC_{0.970}O_{0.015}$ 、格子定数⁷⁾は 4.327 であった。

文 献

- 1) 西村, 木村: 日本金属学会誌, 20 (1956), 589.
- 2) P. Schwarzkopf and R. Kieffer: *Refractory Hard Metals*, Macmillan Co. New York (1953); 榊葉外訳, 超硬合金およびサーメット原料 (1960), 62.
- 3) 小川, 坂東: 粉体および粉末冶金, 6 (1959), 12.
- 4) 若尾, 渡辺, 岡, 吉村: 日本化学会19年会講演予稿集第2分冊 (1966), 8; 若尾, 笠原, 越山: 日本化学会20年会講演予稿集第2分冊 (1967), 613.
- 5) R.L. Fullman: *J. Metals*, 191 (1953), 447.
- 6) 久保, 神力, 花沢: 工業化学雑誌, 62 (1958), 512; 久保, 神力: 工業化学雑誌, 63 (1959), 64.
- 7) E.K. Storm: *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York (1967), 1.

文 献

Metal Powder Report
Vol. 23 No. 7 July 1968

MANUFACTURE OF POWDERS

Production of Zinc Oxide with Reproducible Electrophotographic Properties

R. Weisbeck: *Chemie Ingenieur Technik* 40 [3] (1968), 100

Titanium Alloy Powders

W.B. Tuffin: *Precision Metal* 26 [2] (1968), 31

PRESSING AND SINTERING PRACTICE

The Manufacture of Large Size Parts from Metal Powders by Cyclic Pressing

A. Storin and V. Manolache: *Cercetari Metalurgice* 8 (1966), 685

Hydraulic Presses for Powder Metallurgy

Keramische Zeitschrift 19 [12] (1967), 769

Initial Sintering of Hematite

J.S. Smart: *Journal of Metals* 20 [1] (1968), 119 A (Abstract). Paper presented at the 1968 Annual Meeting of The Metallurgical Society of AIME, New York, February 25

NUCLEAR APPLICATIONS

Determination of the Fission Products in Coated Particles

Kerntechnik 9 [11] (1967), 486

Powder Metallurgy-Key to Improved Nuclear Test Reactor Fuel Element Performance

G.W. Gibson: *Journal of Metals* 20 [1] (1968), 144 A (Abstract) Paper presented at the 1968 Annual Meeting of The Metallurgical Society of AIME, New York, February 25