研 究

マグネシウム還元法による二ホウ化チタン超微粉の作製*

西 山 勝 廣**

Katsuhiro Nishiyama: Preparation of Ultrafine Titanium Diboride Powders by Magnesium-thermic Reduction.

A newly developed method to prepare the ultrafine and size-controlled powders of TiB_2 based on magnesium-thermic reduction was described. The preparation of TiB_2 powders from TiO_2 and B_2O_3 by magnesium-thermic reduction with MgO was examined in the temperature range from 500°C to 1000°C at Mg/TiO_2 (molar ratio)=3 to 7 and at $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=0.6$ to 3 under flowing argon gas. The TiB_2 was formed above 525°C . The TiB_2 powders were washed with 10% NH_4Cl water-solution, then 10% HNO_3 water-solution, followed by water washing and drying. The average sizes of TiB_2 powders thus obtained were in the range of $0.35\text{--}2.5\ \mu\text{m}$ with plate-like crystallite. The composition of TiB_2 was approximately equal to the stoichiometry.

(Received September 6, 1989)

I 緒 言

二ホウ化チタン (TiB_2) は金属の概観を有し、電気および熱の良導体であり、高い融点と硬さを持つ共有結合性の高い化合物である¹⁾。 TiB_2 の特性を生かした高性能の超硬質合金を開発するためには超微粉の製造法の確立が必要である。現在、市販の TiB_2 粉末の粒径は平均粒径 $3\sim 12\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $15\sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲にある。これらはいずれもボールミル、アルトライター、振動ミルなどの機械的粉碎によって得られるが、微細化の限界は平均粒径 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度である。また粉碎過程で容器などから混入する不純物の除去は困難な問題となる。

TiB_2 粉末の製造法は、およそ次の5つに分類される^{1,2)}。すなわち、(1) チタンとホウ素の直接反応 (Direct Reaction)、(2) 酸化チタンをホウ素で還元するボロン還元法 (Borothermic Reduction)、(3) 酸化チタンと無水ホウ酸の混合物を炭素で還元する炭素還元法 (Carbothermic Reduction)、(4) 酸化チタンと炭化ホウ素の混合物を炭素で還元する炭化ホウ素還元法 (Borocarbide)、(5) 酸化チタンと無水ホウ酸の混合物を活性金属で還元する金属還元法 (Metallothermic Reduction)³⁾ などである。市販の TiB_2 粉末の製造は主に (2) から (4) の方法が用いられており、 $1700^\circ\text{C}\sim 3000^\circ\text{C}$ の製造温度が必要とされるため^{1,4)}、 TiB_2 粒子の粗大化は避けられない。

本研究において、金属還元法による TiB_2 粉の製造法を検討した結果、還元金属として Mg を用い、さらに出

発原料に MgO 粉末を添加することにより TiB_2 の超微粉が得られることが明らかとなったので、ここでは粉末の合成条件とその特性について述べる。

II 熱力学的検討

金属還元法による TiB_2 生成の可能性について熱力学的な検討を行った。ここでは還元用金属として Mg , Si , Zn , Al および Ca を用いた場合の反応式と TiB_2 の生成自由エネルギー (ΔG^0) の計算結果を以下に示す。計算には文献 5) および 6) に示される熱力学的数値を用いた。

$$\Delta G_{\text{Mg}}^0 = -1132.387 \times 10^3 + 278.324T - 29.225T \ln T + 37.678 \times 10^{-3} T^2 \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{Si}}^0 = -313.540947 \times 10^3 - 53.6779T + 12.3325T \ln T - 15.59825 \times 10^{-3} T^2 \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^0 = 119.914 \times 10^3 + 144.118T - 77.79T \ln T + 52.5416 \times 10^{-3} T^2 \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{Al}}^0 = -927.5816 + 505.57756T - 67.11387T \ln T - 50.169 \times 10^{-3} T^2 \quad (8)$$

* 昭和53年10月本協会秋季大会および昭和58年11月秋季大会において一部発表，平成元年9月6日受理。

** 東京理科大学理工学部，〒278 野田市山崎2641。

Fig. 1 Changes of thermodynamic potential with temperature for the reactions of the aluminium-, zinc-, silicon-, calcium- and magnesium-thermic reduction, and involved in direct reaction, borothermic reduction and carbothermic reduction.

$$\Delta G_{Ca}^0 = -1307.416 \times 10^3 + 518.658T - 67.74T \ln T + 34.741 \times 10^{-3}T^2 \quad (10)$$

以上の計算結果からそれぞれの還元金属を用いた場合の TiB_2 生成自由エネルギー温度による変化を Fig. 1 に示す。また図中には比較のために従来の製造法によるものも示してある。図より熱力学的には、還元金属として Al, Zn を除く Ca, Mg, Si などの金属還元剤を用いるのが熱力学的に有利であると考えられる。しかし Si の場合にはスラッグとして生成する SiO_2 を化学的に除去することが困難なこと、また Ca は活性であり大気中での取扱いが困難なことなどの理由により、還元金属としては Mg を選定した。

Ⅲ 実験方法

Ⅲ-1 原料

出発原料として用いた TiO_2 粉、 B_2O_3 粉、Mg 粉と負

Table 1 Purity and particle size of the starting materials.

Starting Material	Purity (%)	Average Particle-Size (μm or mesh)
TiO_2	99.5	0.5
B_2O_3	95.0	3.0
Mg	98.5	-200 (mesh)
MgO	99.0	2

の触媒として添加した MgO 粉の純度および粒径を Table 1 に示す。表より TiO_2 粉、 B_2O_3 粉、Mg 粉および MgO 粉の粒径は、それぞれ 0.5 μm 、3 μm 、-200 メッシュ、2 μm である。これらの粉末を所定の配合比に調合し出発原料とした。混合はアルミナ製のボールミルを用いた。ボールミル容器の内容積は 2 l であり、この容器に直径 15 mm のボールミル 2 kgf と原料粉末を 0.5 kgf 充填した。また、容器の回転数は 80 rpm とした。

Ⅲ-2 反応装置

反応装置の概略を Fig. 2 に示す。混合した原料粉を内寸法 30×30×400 mm³ の黒鉛製ポートに入れ、これを内径 60 mm、長さ 2000 mm のステンレス鋼製反応管に挿入した。ポートへの原料充填量は試料混合比によって異なるが、100 gf~170 gf の範囲にある。先ずポートを反応管の端に置き、流量 1 l/min の Ar 気流中で反応管を加熱し、所定の温度に達した後、試料の入ったポートを反応管中央部に移動させた。反応終了後、ポートを冷却部に移動させ、温度が 60℃ 以下になった後、ポートを反応管から取り出した。反応管の温度はポート上面より 5 mm の位置 3ヶ所に設置した熱電対によって測定した。また、反応開始温度を測定する場合には予め原料粉内部に熱電対を挿入したポートを反応管中央部に置き、昇温を行いながら反応開始温度を求めた。また使用した

Fig. 2 Schematic illustration of the processing apparatus.

Fig. 3 Diagram of the preparation process of TiB_2 powder.

Ar ガスは露点温度 -60°C の高純度ガスであり、特別な純化精製処理は行わなかった。

III-3 精製方法

反応生成物の精製法を Fig. 3 に示す。まず、反応生成物は、10% NH_4Cl 水溶液で20分間煮沸処理後、遠心分離機を用い蒸留水で洗浄した。次いで生成物の残りを10% HCl 水溶液の中に入れ20分間煮沸後、同様の洗浄を行った。煮沸処理後の試料はさらに10%エチルアルコール水溶液で洗浄後、蒸発皿を用いて乾燥し、 TiB_2 粉を得た。

III-4 粒度分布の測定および分析

粒度分布の測定には自然沈降法および高速遠心沈降法による粒度分布測定装置を用いた。また、X線回折による格子常数の測定も行った。粉体粒子の観察は透過電子顕微鏡を用いて行った。また粉体の分析は分光分析、化学分析などの方法を用い、さらに酸素および窒素の分析は真空拡散法を用いて行った。

IV 実験結果および考察

IV-1 反応開始温度と MgO 量の影響

Fig. 4 に Mg 還元法による反応開始温度を調べた結果を示す。図において (a) は MgO 粉を添加しないもの、(b) は MgO 粉を 30 wt% 添加したものである。図より反応開始温度はいずれも 525°C であり、 MgO 粉の添加による反応開始温度の変化は認められない。また反応開始とともに反応温度は急速に上昇し約 725°C の温度上昇が認められる。Photo. 1 に反応後のボート内部の様子を示す。写真中、(a) は MgO 粉無添加の場合であり、(b) および (c) は MgO をそれぞれ原料粉の全重量に対し 15 wt% および 30 wt% 添加した場合である。 MgO 粉無添加の場合には、反応により反応管内部には原料粉が激しく飛沫し、しかも反応生成物のボートからの離型性が乏しいことが認められた。一方、 MgO 粉を添加すると反応時における反応生成物の飛散が防止できるとともに反応後の生成物は微結晶の集合体の様相を帯び、ボートからの離型性が良好になるという効果が認められた。このように出発原料に MgO 粉末を添加すると爆発的反応が抑制され、反応がゆるやかに進行するという結果が得られた。 MgO 粉の添加量は原料粉の全重量に対し 30 wt% が適当であると認められた。

IV-2 反応生成物の同定

B_2O_3 粉、 TiO_2 粉を (1) 式に示した反応式に従うモル比、すなわち $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Mg} = 1 : 1 : 5$ (モル比) に配合し、反応の終了とともに温度が 800°C まで昇温し、さらにその温度で 1 hr 保持した反応生成物および精製処理後の物質の X 線回折結果を、Fig. 5 に示す。図より反応直後の試料には TiB_2 の他に MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 の回折線が認められる。したがって Mg 還元法における反応は、(1) 式には従わず、次式で示すものであると認められる。

また精製処理後は TiB_2 の回折線のみが認められ、 NH_4Cl 処理および HCl 処理により TiB_2 以外の反応生成物を十分除去できることを示している。しかも TiB_2 の回折線は鋭く結晶性も良好であると認められる。

IV-3 原料の混合比と TiB_2 粉の収率

TiB_2 粉の収率に及ぼす TiO_2 粉、 B_2O_3 粉および Mg 粉の添加量の影響、さらに原料の混合時間の影響につい

Fig. 4 Temperature changes of the specimen (A) in reactor and the reactor tube (B) by magnesium-thermic reduction: (a) without MgO, (b) with 30 wt% MgO.

Photo. 1 Appearance of the reaction products of magnesium-thermic reduction: (a) without MgO, (b) with 15 wt% MgO, and (c) with 30 wt% MgO.

て調べた。実験は B_2O_3/TiO_2 のモル比を 1.0~1.8 の範囲で、また Mg/TiO_2 のモル比を 0.6~0.7 の範囲で行った。

(a) B_2O_3 粉の添加量の影響

$Mg/TiO_2=5$ (モル比) とし、 TiO_2 に対する B_2O_3 の添加量をモル比で 0.6~3.0 と変化させ TiB_2 の収率を調べた結果を Fig. 6 に示す。図より TiB_2 の収率は、 B_2O_3/TiO_2 のモル比とともに増加し、 $B_2O_3/TiO_2=2$ (モル比) で最大となり、以後減少する傾向が認められる。したが

って B_2O_3 の添加量は TiO_2 に対し 2 倍加える必要があると認められる。また B_2O_3/TiO_2 比が理論量では不十分であることは、 B_2O_3 の B が MgB_n ($n=2, 3, 6$) の生成に費やされるためであると考えられる。

(b) Mg 粉の添加量の影響

B_2O_3/TiO_2 の比をモル比で 1.0 および 1.8 とし、 Mg/TiO_2 の比をモル比で 3.0~7.0 と変化させ、 TiB_2 粉の収率と Mg 粉の添加量の関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。図より TiB_2 の収率は、Mg の添加量は B_2O_3/TiO_2 のモル比が 1.0 および 1.8 においても理論量である 5 モルで最大となることが認められる。

(c) ボールミル処理時間の影響

B_2O_3/TiO_2 の比をモル比で 1.0 および 1.8 とし、また $TiO_2/Mg=5$ (モル比) とし、 TiB_2 粉の収率に及ぼす原料混合物の混合時間の影響について調べた結果を Fig. 8 に示す。図より混合時間とともに TiB_2 の収率は増加し、3 hr で最大となり、以後減少する傾向が認められる。混

Fig. 5 X-ray diffraction patterns (target Cu α_1) for: (a) reaction product and (b) refinery product obtained at 800°C for 1 hr by magnesium-thermic reduction.

Fig. 6 Reaction between the yield of TiB_2 powder and the mole ratio of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ at $\text{Mg}/\text{TiO}_2=5$ (in mole) reacted at 800°C for 1 hr.

合時間が長くなるとボールミル容器の壁面に Mg の附着が認められることから、収率の減少は Mg の配合比の減少によるものと思われる。

IV-4 粒度分布、粒子形状および構造の観察

(a) 粒度分布

Fig. 7 Reaction between the yield of TiB_2 powder and the mole ratio of Mg/TiO_2 and $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ reacted at 800°C for 1 hr.

Fig. 8 Effect of mixing time on the yield of TiB_2 powder reacted at 800°C for 1 hr.

反応温度 650°C, 800°C および 1000°C で作成した TiB_2 粉の粒度分布をそれぞれ Fig. 9 に示す。図より反応温度 650°C で得られる TiB_2 の平均粒径は 0.35 μm , 最大粒径は 0.8 μm である。また反応温度 800°C では、平均粒径 0.75 μm , 最大粒径 2 μm であり、さらに反応温度 1000°C では平均粒径 2.5 μm , 最大粒径 4.5 μm であると認められる。

(b) 粉末の観察

反応温度 650°C, 800°C および 1000°C で作成した TiB_2 粉の透過電子顕微鏡写真を Photo. 2 の (a), (b) および (c) に示す。また 800°C の温度で作成した TiB_2 粉の結晶の拡大写真を Photo. 3 に示す。写真より Mg 還元反応によって得られる TiB_2 粉は薄い板状結晶であり、六

Fig. 9 Particle-size distribution of TiB_2 powder produced by the magnesium-thermic reduction: (a) at 650°C for 5 min, (b) at 800°C for 1 hr, and (c) at 1000°C for 1 hr.

Photo. 2 Transmission electron micrographs of titanium diboride powders produced by magnesium-thermic reduction: (a) at 650°C for 5 min, (b) at 800°C for 1 hr, and (c) at 1000°C for 1 hr.

方晶系特有の晶壁面（空間群は C3）が観察される。また、Mg 還元反応によって得られた TiB_2 の格子定数は、X 線回折線の拡がりから求めると、 $a=3.031\text{\AA}$ 、 $c=3.230\text{\AA}$ であると認められた。この値は報告された測定値^{7,8)}、 $a=3.028\sim 3.030\text{\AA}$ 、 $c=3.228\sim 3.229\text{\AA}$ にほぼ一致することが分かる。

(c) 酸素および窒素の分析

Mg 還元法によって得られた TiB_2 粉と市販粉の TiB_2 粉の酸素および窒素の分析結果を Table 2 に示す。表よ

り Mg 還元粉の場合には市販粉に比較し酸素量が 1.5~2.5 wt%，窒素量が 0.4~0.8 wt% と高くなる傾向が認められる。これは Mg 還元粉の場合には精製過程で蒸留水による処理を行うこと、精製した Ar ガスを用いなかったことによる影響と考えられる。また、精製処理後の Mg 還元粉の色は黒色であるが、大気中に長時間放置しておくと粉体の色調が徐々に灰白色に変化した。これは Mg 還元法によって得られる TiB_2 は超微粉であり活性度が高いため、空気中の酸素と反応し、 TiB_2 粉の表

Photo. 3 Transmission electron micrographs of titanium diboride powders produced by magnesium-thermic reduction at 800°C for of 1 hr.

Table 2 Spectrographic and chemical analysis of oxygen and nitrogen in the titanium diboride powders prepared by magnesium-thermic reduction method and obtained by commercial sources.

TiB ₂ powder	Composition (wt%)						Particle Size (μm)
Sample A (*)	Ti: 66.9	B: 29.0	C: 0.01	O: 2.48	H: 0.80	N: 0.80	0.35
Sample B (*)	Ti: 67.2	B: 30.2	C: 0.01	O: 1.56	H: 0.55	N: 0.52	0.8
Sample C (*)	Ti: 67.4	B: 30.0	C: 0.01	O: 1.50	H: 0.70	N: 0.40	2.5
Commercial A	Ti: 68.5	B: 30.4	C: 0.18	O: 0.43	H: 0.001	N: 0.05	8.0
Commercial B	Ti: 67.8	B: 30.0	C: 0.20	O: 1.02	H: 0.20	N: 0.20	9.0
Commercial C	Ti: 68.0	B: 29.9	C: 0.12	O: 1.48	H: 0.01	N: 0.12	6.0

* The TiB₂ powders were prepared by magnesium-thermic reduction method.

面が TiO₂ あるいは B₂O₃ に変化するためと推定される。

以上の結果より, Mg 還元法における反応開始温度は 525°C であり, 反応が 650~1000°C の温度範囲で 0.35 μm から 2.5 μm までの粒度調整可能な TiB₂ 粉が得られることが明らかとなった。また, この方法によって得られた超微粉は酸素および窒素の吸着量が大きいのが欠点であるが, 従来粉を粉碎により 1 μm 程度まで微細化した場合, 吸着酸素量が 6 wt% となることが報告されていることから, 本研究において示した Mg 還元法による TiB₂ の超微粉の製造法は工業的にも有用な方法であると思われる。

V 結 論

MgO を予め添加した Mg 還元法による TiB₂ 粉の合成条件並びに得られた粉体の特性を調べた結果, 次の結論を得た。

- (1) Mg 還元法における TiB₂ の生成のための反応開始温度は 525°C であると認められた。また TiB₂ の生成とともに MgB_n (n=2, 3, 6) の生成も同時に認められた。
- (2) Mg 還元法における反応は爆発的に進行するが予め出発原料に MgO 粉末を添加することにより爆発的反

を抑制することができた。また MgO 粉末の添加による反応開始温度の変化は認められなかった。

- (3) 反応生成物を 10% NH₄Cl 水溶液および 10% HCl 水溶液で煮沸処理することにより, 比較的純度の高い, しかも結晶性が良好な TiB₂ 粉末が得られた。
- (4) TiB₂ 粉末の収率が最大となる Mg の添加量は, B₂O₃/TiO₂=1(モル比) および B₂O₃/TiO₂=2(モル比) とした場合, 理論量の 5 モルであった。
- (5) TiB₂ 粉末の収率が最大となる B₂O₃ および TiO₂ の添加量は, Mg/TiO₂=5(モル比) とした場合, B₂O₃/TiO₂=2(モル比) であり, その条件下における最大収率は 70% であった。
- (6) MgO の添加および反応温度の調整により平均粒径 0.35 から 2.5 μm までの TiB₂ の微粉末が得られた。
- (7) Mg 還元法により得られた TiB₂ 粉末は薄板状の単結晶体からなる集合体である。

謝 辞

本研究において粉体の分析にご協力いただいた東京理科大学理工学部工業化学科小原猪一教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 阿刀田: チタニウム・ジルコニウム, **21** [3] (1973), 145.
 2) G. V. Samsomov: AEC-tr-5032-BIL2, (1962), 388.
 3) L. Ya. Markovskii: Proshkovaya Metallurgiya, [77] (1969).
 4) P. Peshev and G. Bliznakov: J. Less-Common Metals, **14** (1968), 23.
 5) 永廻, 伊香輪: 熱力学, 丸善, (1967), 254.
 6) Smithells Metals Reference Book, ed. by E. A. Brandes, Butterworths, (1983), 8.
 7) L. Brewer: J. Am. Cer. Soc., **34** (1951), 173.
 8) L. Kaufman and E. V. Clougherty: AD-428006 (1963).

新 入 正 会 員

(平成2年4月25日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 番 号	専 門	勤 務 先	現 住 所
上 野 和 生	京 大	56*	103035	セラミックス	563 池田市緑丘1-8-31 大阪工業技術試験所 ガラス・セラミック材料部 0727-51-8351	563 池田市五月丘3-4-8-235 0727-53-7252
谷 内 健 一	東京理大	56	171095	真空プロセス, 材料	102 千代田区紀尾井町3-23 文芸春秋ビル新館3F ㈱交流社 03-221-6333	357 飯能市本町22-2 むさしヶ丘ハイット A-202 0429-72-7796
柏 本 浩 伸	(在学中)		111092		921 石川県金沢南局区内野々市扇が丘7-1 金沢工業大学 0762-48-1100	921 金沢市横川2-107 第2伊用アパート201号室 0762-42-4125
山 田 大 輔	(在学中)		171096	磁性材料	214 川崎市多摩区東三田1-1-1 明治大学工学部 044-911-8181	211 川崎市中原区下小田中16 044-777-5646
小 林 秀 彦	埼玉大	54*	115076	セラミックスの合成	338 浦和市内大久保255 埼玉大学工学部応用化学科 048-852-2111 (2288)	369-01 埼玉県北足立郡吹上町三町免70-1 0485-48-2571
真 崎 隆 郎	秋 田 大	29	161077	電気工学	103 中央区日本橋1-13-1 TDK ㈱技術部 03-278-5277	272 市川市菅野4-17-19 0473-22-8814
菅 沼 克 昭	東 北 大	57*	123046	複合材料	239 横須賀市走水1-10-20 防衛大学校材料物性工学科 0468-41-3810	239 横須賀市走水2-25 I -5の3 0468-42-3236
Miodrag Zdujic			501043		KENZ MIHAILOVA 35/IV11000 BEOGRAD, YUGOSLAVIA Institute of Technical Science of SASA	
大 長 浩	東 海 大	63	131122		671-11 姫路市大津区勘兵衛町3-12 ㈱神戸鋳鉄所新素材部 0792-36-3221	675-01 兵庫県加古郡播磨町大中508-54 0794-35-2885
渡 辺 泰 史	東 大	52	191032	金 属	191 日野市旭が丘3-3-33 古河機械金属㈱日野研究所電子材料本部 0425-83-1251	203 東久留米市南沢5-19 古河社宅 C-326 0424-71-9519
石 浦 豊	(在学中)		102120	酸化物超伝導体	921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1 金沢工業大学 0762-48-1100	920-21 石川県石川郡鶴来町本町4丁目㊦102番地 07619-3-1166
金 子 文 隆	早稲田大	44*	111093	電子材料	251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25 湘南工科大学工学部電気工学科 0466-34-4111	214 川崎市多摩区南生田4-12-8 044-977-6171
工 藤 實 弘	東 北 大	34	113044	金属工学	360 熊谷市三ヶ尻5200 日立金属 ㈱磁性材料研究所 0845-31-1620	330 大宮市土手町1-46-1 ライオンズプラザ大宮411号 048-648-3187
日比野 敦	東 北 大	60*	152035		980 仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学工学部材料加工学科 022-222-1800	982 仙台市八木山本町1-15-9 愛香荘101 022-229-2902
矢 田 節 男	(在学中)		171097	酸化物超伝導体	921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1 金沢工業大学 0762-48-1100	921 金沢市円光寺3-10-23 ホーレン荘3 314号室 0762-45-6554