

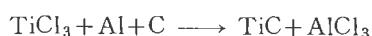
三塩化チタンからの炭化チタンの合成 (第一報)

森 忠 芸
後 藤 武 司
川 上 登

Preparation of Titanium Carbide from Titanium Trichloride Part I

Tada-aki MORI
Takeshi GOTO
Noboru KAWAKAMI

In order to establish the optimum conditions to prepare titanium carbide from titanium trichloride, aluminum metal and carbon, the influences of temperature, time, and substrate ratio on the reaction were investigated. Chemical and X-ray analyses of the product, usually obtained as fine black powder, revealed that titanium carbide was formed at temperatures above 800°C according to the following stoichiometry.



1. 緒 言

炭化チタン(TiC)は高融点(3000°C以上), モース硬度9~10高温耐酸化性にすぐれているなどの特性を備えているので, 近年, サーメット工具の原料として期待されている。従来行なわれている炭化チタンの製造法には以下のものがある。

1) 金属チタン微粉末とカーボンを混合して, 真空中高温で処理して炭化チタンとする¹⁾。

2) 水素化チタン微粉末とカーボンの混合物を 10^{-5} mmHg程度の真空度で800~1300°Cで反応させる²⁾。

3) 四塩化チタンガスと炭化水素ガスを加熱したタングステンフィラメント上に吹きつけて炭化チタンを析出させる³⁾。

4) 酸化チタンとカーボンの混合物を真空中あるいは水素気流中で2000°C以上で処理して炭化チタンとする⁴⁾。

以上の方法のうち1)は金属チタン微粉末が得られにくいこと, 2)は水素化チタンが活性で反応が爆発的に起こり, 反応の制御が困難であること, また3)は主に炭化チタンのコーティングに用いられることのために, 現在, 炭化チタン粉末を得るには, 4)の酸化チタンのカーボン還元反応が用いられている。しかし, カーボン還元反応は, 高温反応であることや固相反応であるので炭

化チタンの品位を一定に保つ事が難しいなどの欠点がある。そこで, 三塩化チタンを出発物質として, 比較的低温で炭化チタンを合成することを目的とする研究を行なった。本報告では, Alを還元剤として三塩化チタンおよびカーボンとを反応させた時の炭化反応条件の検討を, 主にX線回折および化学分析によって行なった。

2. 熱力学的検討

三塩化チタン, カーボンおよび金属とから炭化チタンを合成する場合には, 種々の反応が考えられる。Table 1はそれらの自由エネルギー変化の外挿値を示したものである。自由エネルギー変化からはCaやMgが最も適し

Table 1 Free energy of preparation of TiC from TiCl_3 , Metal and carbon.

Reaction	ΔG° (Kcal/mol)		
	500(°K)	1000(°K)	1500(°K)
$\text{TiCl}_3 + 3/2\text{Ca} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3/2\text{CaCl}_2$	-292.0	-274.2	-244.5
$\text{TiCl}_3 + 3/2\text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3/2\text{MgCl}_2$	-234.5	-215.4	-198.8
$\text{TiCl}_3 + 3/2\text{Zn} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3/2\text{ZnCl}_2$	-155.5	-141.6	-169.4
$\text{TiCl}_3 + 3/2\text{Pb} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3/2\text{PbCl}_2$	-135.8	-120.1	-118.6
$\text{TiCl}_3 + \text{Al} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{AlCl}_3$	-166.4	-167.5	-166.0
$\text{TiCl}_3 + 3/4\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 3/4\text{SiCl}_4$	-132.2	—	—
$\text{TiCl}_3 + \text{Cr} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{CrCl}_3$	-136.3	-118.6	—

*本報告を三塩化チタンからの炭化チタンの合成第1報とする。

た還元剤であるが副生する CaCl_2 の沸点は 2000°C 、 MgCl_2 のそれは 1418°C であるので生成した炭化チタンから、それらを分離することは難しい。一方、還元剤として Al を用いた場合には副生する塩化アルミニウムは 448°K で 726.4mmHg の蒸気圧を有しているので生成する炭化チタンを容易に、それと分離することが出来る。また、この際の自由エネルギー変化は十分負であるので、熱力学的には反応の進行は十分期待出来る。以上のような観点から還元剤として Al を選択し、実験は次に示す反応式を想定して行なった。



3. 実 験

[1] 試 薬

実験に用いた三塩化チタンは、東邦チタニウム社製である。分析値を Table 2 に示す。アルミニウム粉末はスタンプ法でつくられた純度 99.9%、粒度 200メッシュ以下のものを、またカーボンは日本カーボン精製のもので粒度は 325メッシュ以下のものを用いた。

Table 2 Chemical analysis of TiCl_3 .

Ti	(%)	24.49
Cl	(%)	70.81
Al	(%)	4.45
Fe	(%)	0.04
TiCl_4	(%)	0.24
MeOHins	(%)	0.008

[2] 実験装置

実験装置を Fig. 1 に示す。装置は Ar ガス精製系、

反応系および排気系で構成され、Ar ガス精製系は合成ゼオライト(商標名ゼオラム A 4)、チタンゲッターからなり、反応系は石英製反応管(内径 $35\text{mm}\phi$ 、長さ 30cm)、横型カンタル線抵抗加熱電気炉からなる。電気炉は移動出来るようになっており、反応管を反応系に取り付けたのち、電気炉を移動することによって反応時間を正確に設定することが出来る。

[3] 実験方法

Ar 置換したグローブボックス内で TiCl_3 、Al および C の粉末をメノウ乳鉢で十分混合し、その約 10g を精秤後、黒鉛ボート(厚さ 1mm 、 $80 \times 10 \times 10\text{mm}$)に充てんし、反応管に挿入する。反応管を反応系に取り付け、系内を Ar 置換した後、所定の温度に保持した電気炉を移動させて、一定時間反応させる。Ar ガス流量は副生する AlCl_3 を反応中に除去するのに必要な速度 250ml/min とする。反応終了後、電気炉を移動させて、反応管を室温まで冷却したのち、反応生成物の重量を測定し、化学分析、X線回折図の測定(粉末結晶法 X線回折装置: 理学電機精製)および走査型電子顕微鏡(日立一明石ミニセム)により表面観察を行なった。

[4] 化学分析

生成物中の全炭素量は試料を Sn と Fe をフラックスとして酸素気流中 1200°C で燃焼し、生成した二酸化ガスをクロマトリー法によって定量した。また遊離炭素は試料を硝酸および沸酸で加熱分解しホウ酸を加えてから吸引ろ過し、これを磁製ボートに移して十分乾燥したのち、フラックスを加えずに全炭素と同様にクロマトリー法により定量した。生成物中の Al の定量は原子吸光光度法によった。

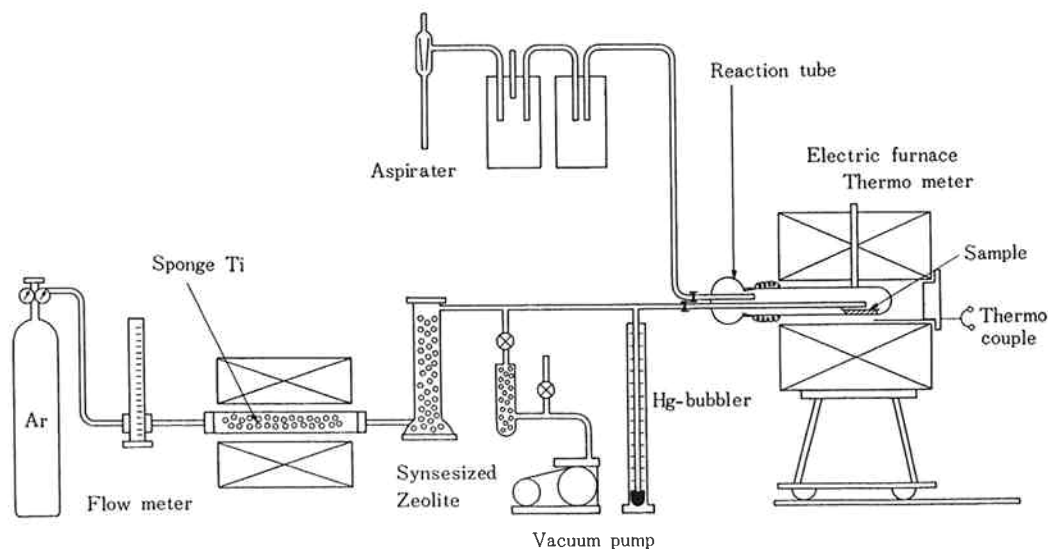


Fig. 1 Apparatus for preparing of TiC .

4. 実験結果および考察

〔1〕 反応時間の影響

TiCl₃, Al, C をそれぞれ1モルずつ混合し800~1000°Cの温度範囲で炭化反応におよぼす反応時間の影響について調べた。反応の進行に伴って、副生する AlCl₃ は、キャリアーガス Ar によって除去されるので、反応のおよその進行は、重量減少率によって示される。(1)式に従って TiC が生成し、副生する AlCl₃ が完全に除去されるならば、理論重量減少率は69.9%となる。(原料中に AlCl₃ を含まないとする。) Fig. 2は反応時間と重量減少率との関係を示したものである。800~900°Cの

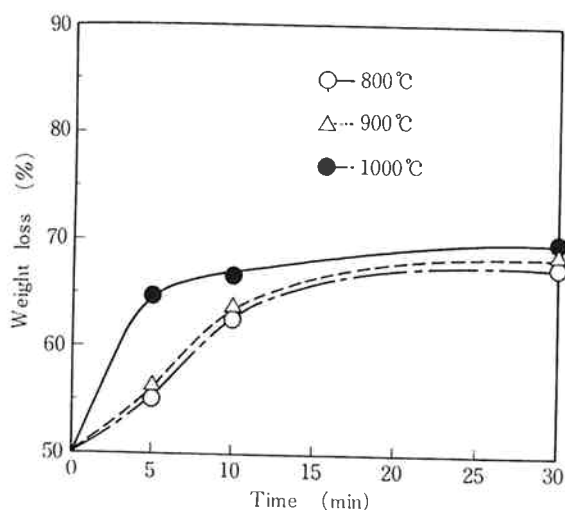


Fig. 2 Weight loss vs. Reaction time at various temperature.

場合には10分後に、ほぼ一定の値となり、30分後に重量減少率は約68%に達した。一方、1000°Cの場合には5分後に、すでに一定の値となり、30分後には理論値に近い約70%に達した。重量減少率は、どの反応温度の場合にも反応時間の経過につれて増大し、反応温度の高い程その値は大きい。この反応温度による重量減少率の差は TiCl₃ の蒸気圧は 800°Cで 4.66×10^2 , 900°Cで 2.13×10^3 , 1000°Cでは 7.75×10^3 mmHg となることに起因している。

〔2〕 反応温度の影響

炭化反応におよぼす温度の影響を調べるために、TiCl₃ に対して Al, C をそれぞれ1モルずつ添加し、700°, 800°, 900° および 1000°C の各反応温度について、反応時間30分間の重量変化を測定した。Fig. 3は、その結果を示したものである。図から明らかなように、反応温度の上昇するにつれて重量減少率は増大するが、800°C以上ではほぼ一定となり、理論重量減少率に近い

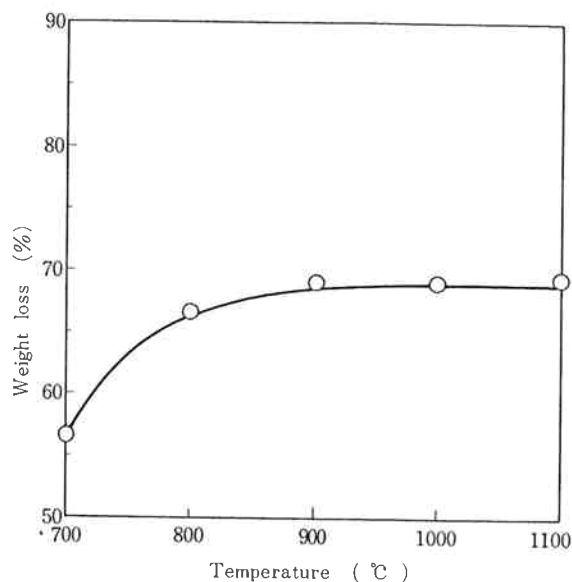


Fig. 3. Weight loss vs. Temperature (holding time: 30 min.)

値を示した。700°Cの場合には反応生成物を空気中に取り出した際に燃焼した。これは化学平衡理論的には、この温度でも十分 TiC が生成するが、反応温度が低い値のため活性であり、そのために空気中に取り出した際に発火したと思われる。Fig. 4は、各温度での反応生成物のX線回折図を示したものである。700°Cの場合には、燃焼したので、アナターゼ型とルチル型の酸化チタンとなった (Fig. 4 (a))。一方、800°C以上で得られた反応生成物のX線回折データは、ASTM カードによる炭化チタンのそれと一致し (Fig. 4 (b), (c))、また、X線回折図の相対強度は、反応温度の増加と共に大きくなっている。このことは、反応温度の増加するにつれて結晶の成長が促進されることを示している。

〔3〕 Al 添加量の影響

TiCl₃ の炭化反応におよぼす Al 添加量の影響を調べるために、TiCl₃ 1モルに対して、C 1モルを添加し、Al 添加量を 0.5~1.5モルの範囲で変化させて、重量変化を測定した。この場合、反応温度 1000°C、反応時間は30分間一定とした。Fig. 5は、その結果を示したものである。Al 添加量が増加するにつれて、重量減少率は低下するが、1モルの場合には、ほぼ理論値を示した。1.5モルの場合には、その値は約54%と低く、生成物中には灰色の金属状の塊が見られた。0.5モルの場合には、生成物を空気中に取り出した際に発火した。これは、未反応の TiCl₃ の不均化反応によって生じた揮発しにくい TiCl₂ が蒸発除去されずに、生成物中に残存していたためと思われる。Fig. 6は Al 添加量がそれぞれ

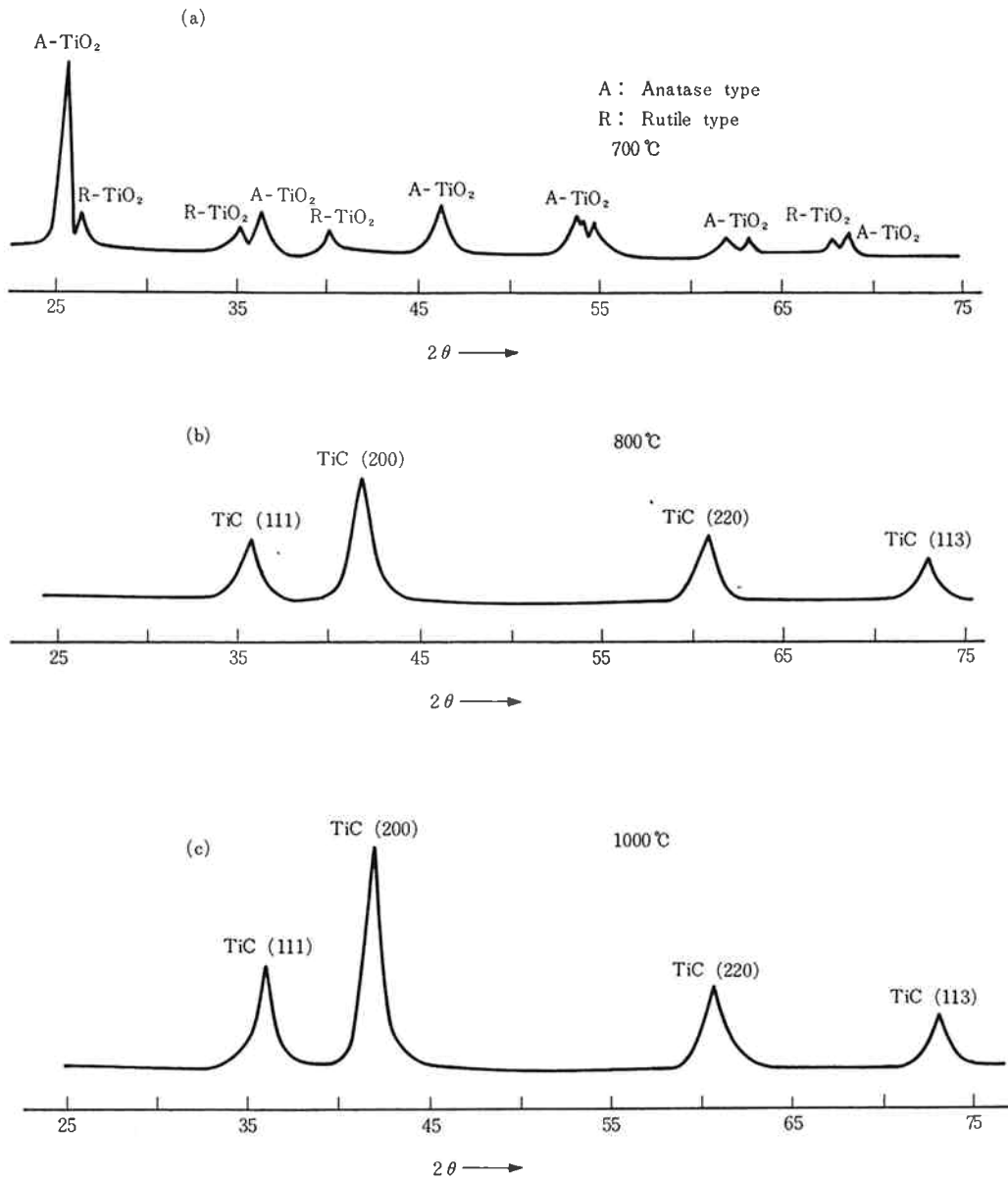


Fig. 4 X-ray patterns of products at various temperature.
 (holding time ; 30 min. Cu ; K α Filter Ni)

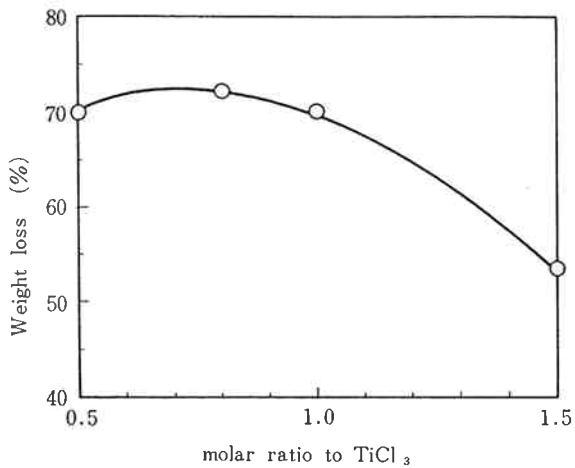


Fig. 5 Effect of Al content on the reaction.
 (holding time: 30 min.
 Reaction temperature 1000°C)

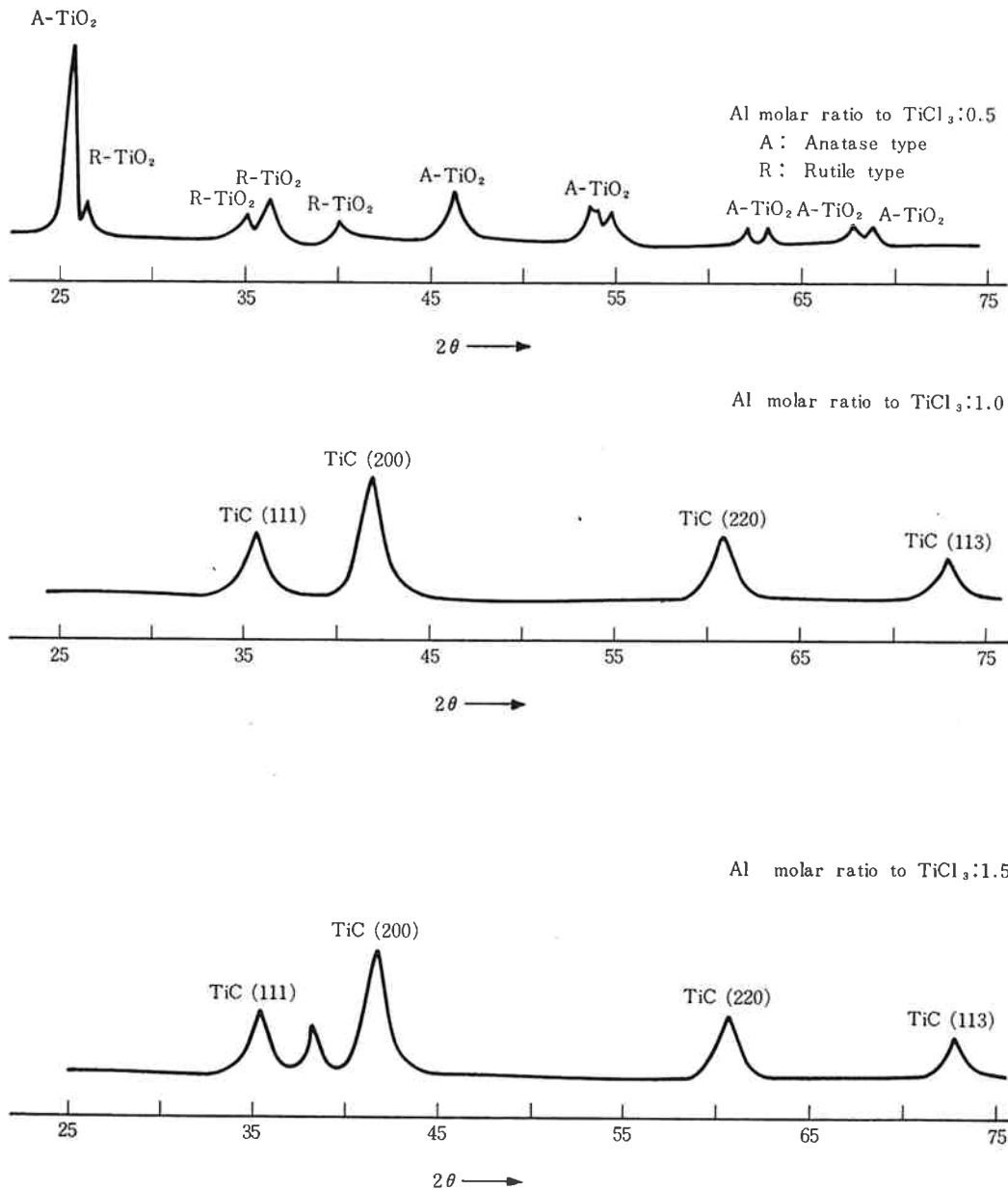


Fig. 6 X-ray patterns of products at various Al content.
 (Reaction temperature: 1000°C , holding time: 30 min. Cu: $\text{K}\alpha$, Filter Ni)

0.5, 1, 1.5モルの場合のX線回折図を示したものである。Alが0.5モルの場合には燃焼したので酸化チタンが、1モルの場合にはTiCのみが生成し、また、1.5モルの場合にはTiCの他に $2\theta=38.9^\circ$ にTiCとは異なるピークがみられた。

〔4〕 C添加量の影響

TiCl_3 , Al およびC粉末による炭化反応では生成するTiCの遊離炭素を出来るだけ低く抑える必要がある。そこで前項の結果にもとづき、 TiCl_3 1モルに対してAlを1モル添加し反応時間は30分とし反応温度は 1000°C

および 1100°C でC添加量を変えて生成物中の全炭素および遊離炭素を測定した。Fig. 7はC添加量とTiC中の全炭素との関係を示したものである。いずれの温度でもC添加量が1モルより増加するにつれて全炭素の値は直線的に増加し、その値は 1100°C の場合よりも高い。同様に、Fig. 8から明らかかなように遊離炭素の値もC添加量の増加するにつれて直線的に増大するが、この場合には 1000°C , 1100°C ともほとんどその値は変わらない。このことは反応温度の高い方が結合炭素の値の高い炭化チタンが得られることを示している。

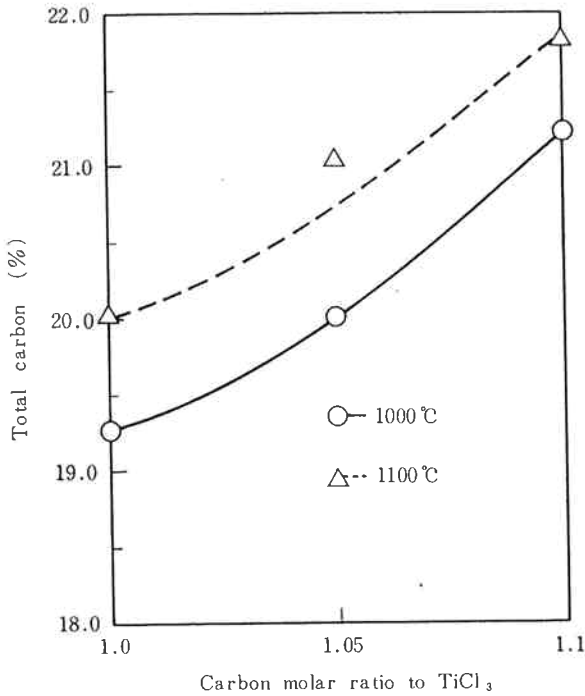


Fig. 7 The relation between Carbon molar ratio to TiCl₃ and Total Carbon. (holding time : 30 min.)

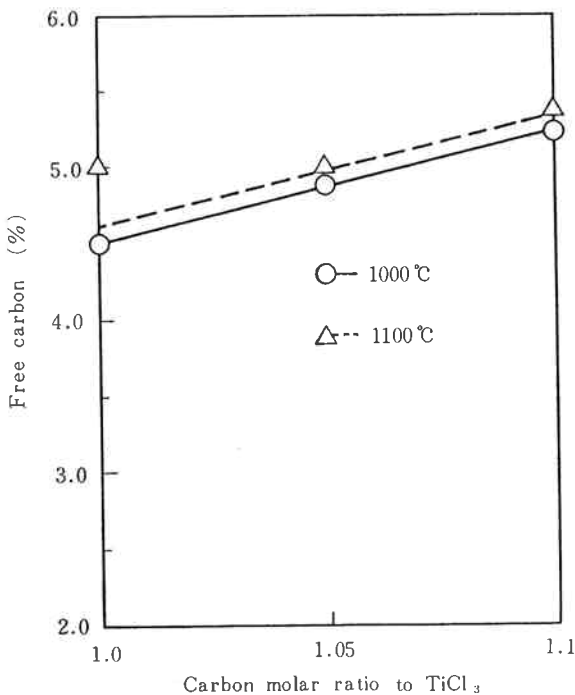


Fig. 8 The relation between Carbon molar ratio to TiCl₃ and Free Carbon. (holding time : 30 min.)

以上の結果から、TiCl₃の炭化反応はTiCl₃:Al:C=1:1:1の時が最適条件であることがわかった。

Photo. 1は1000°Cで30分間反応した際に得られた炭化チタンの走査型電子顕微鏡写真である。微細な結晶か

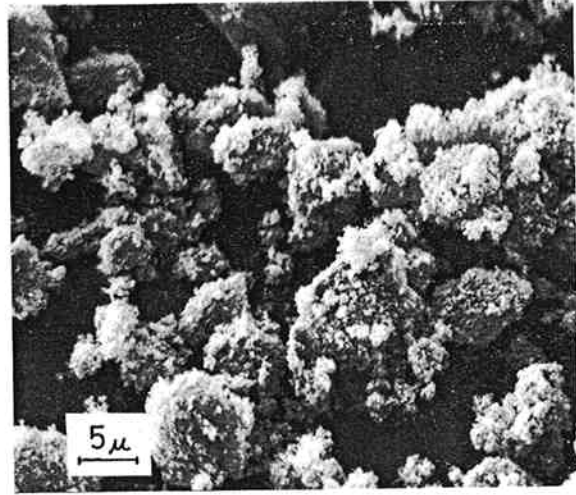


Photo. 1 S.E.M. photograph of TiC
Reaction temperature : 1000°C
holding time : 30 min. (×2000)

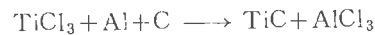
らなり、その各々が凝集していることが観察された。また、それは黒色を呈していた。

5. 総 括

本実験では Ar 流通下で TiCl₃, Al および C とから比較的低温度で TiC を合成しようということがわかった。結果を以下に要約する。

1) TiCl₃, Al, C 粉末の等モル混合物を温度 700~1100°C の範囲で反応すると TiC は 800°C 以上で生成し、反応温度の増加するにつれて X 線回折図の相対強度比は増大し結晶成長の促進が期待される。

2) TiCl₃, Al, C 粉末の混合比は重量減少率、化学分析および X 線回折図の測定から、1:1:1 でよく反応は次式に従うことがわかった。



また Al の混合比が 1 以上になると $2\theta = 38.5^\circ$ に TiC とは異なるピークが現われる。この現象については今後の研究が待たれる。

当研究を遂行するに当たり分析を担当して下さった T K S 環境技術センターの佐々木秀雄氏、長井義己氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 武井武編；“新しい工業材料の科学”，P 3，（金原出版株式会社）。
- 2) 原昭夫ら 日特公 昭48—27600。
- 3) Campbell et al.; *The vapor phase decomposition of Refractory Metals*, 96, 5 (1949)。
- 4) H.D. Carter; *Metal Industry*, 13, 123 (1954)。