



プラズマジェットによる超微粒金属炭化物、窒化物粉末製造について (速報)

三 谷 裕 康*
永 井 宏**
福 原 幹 夫***

1. 緒 言

実用的なプラズマジェット発生装置が開発されて以来、 $10^3 \sim 15^5$ °Kと云う高温度が比較的容易に得られるようになり、これを工学の諸分野に利用する試みが盛んに行われている。冶金および無機化学の分野においても、プラズマジエットの応用に関する研究が盛んになってきており、例えば製鋼工程^{1)~4)}、金属酸化物および塩化物の還元^{5)~8)}、鉱石の熱分解^{9)~11)}、化合物の合成等^{12)~19)}への応用例がある。本研究では、プラズマジェットを利用した気相反応により、サーメットあるいは分散強化型材料を対象とする超微粒 TiC, TiN 粉末を製造することを目的とする。

TiC は金属炭化物中最高硬度を有し、耐食性、耐摩耗性に優れているのみならず、資源的にも豊富であるため、タングステン炭化物に代わり得る材料として近年注目されているのであるが靱性に乏しいと言う欠点を有しているため、靱性を改善する研究が盛んに行われている。また TiC 微粉末 ($\sim 1\mu$) を Ni 合金中に分散させた分散強化型材料についても研究されており、酸化物を分散せしめた場合よりも優れた高温強度を示すことが報告されている²⁰⁾。

一方 TiN は耐食性、耐摩耗性に特に優れており、その焼結体は黄金色の光沢を有しているため裝飾用耐摩耗部品材料として注目されているのみならず、TiC と共に金属で結合することにより、超硬合金の持つ靱性、耐熱衝撃性と

サーメットの持つ高速切削性、耐摩耗性、化学的安定性とを兼ね備えた工具として注目されている。しかしながら、TiN は金属との濡れ性が悪く²¹⁾、緻密な焼結体を得ることが困難であるため、焼結性の改善に種々の試みがなされている^{22)~24)}。

上記のようなサーメットあるいは分散強化型材料の機械的強度特に靱性は、炭化物あるいは窒化物粒子を微細にし、結合相中の平均自由行程を減少することにより著しく向上することが知られており²⁵⁾、数千Å以下の超微粒粉末を分散させた場合について検討することは極めて興味深い。いまだ数千Å以下の超微粒粒子について検討した研究はない。すなわち、従来より採用されてきた炭化^{26)~28)}および窒化法²⁹⁾では、製造中に粒成長を伴うため 1μ 以下の粉末を製造することが極めて困難であり、数千Å以下の超微粒粉末を製造するには、従来とは全く異なった方法、例えばプラズマジェットを活用した気相反応法を採らねばならない。

プラズマジェットでは局所的な超高温と高速気流が得られるから、ジェットフレーム中で気相合成反応を行わしめた場合、高温部で生成した炭化物、窒化物粒子は高速気流によって速かに低温部に輸送され、短時間で合成反応が終了するため、粒成長が抑制される結果、極めて微細な粒子を得ることができる。また超高温において反応ガスはプラズマ状態(原子、イオン、電子の混合気体)になっており、活性状態にあるから、プラズマ作動ガスを反応種として利用する場合には、特に有利である。

本研究では、 A_r あるいは A_r+H_2 プラズマ中でのTiCl₄、CH₄、H₂の気相反応によりTiC超微粒粉末を、N₂プラズマ中でのTiCl₄、

* 大阪大学工学部 教授

** 大阪大学工学部 講師

*** 大阪大学工学部 大学院

H_2 あるいは $TiCl_4$, NH_3 , H_2 の反応により TiN 超微粉末の製造を試み、その製造条件と生成した TiC , TiN 粉末の特性すなわちサーメットあるいは分散強化型材料として重要であると考えられる結合炭素、遊離炭素、窒素含有量、粒子サイズ、酸素含有量および生成量等との関係について検討した。

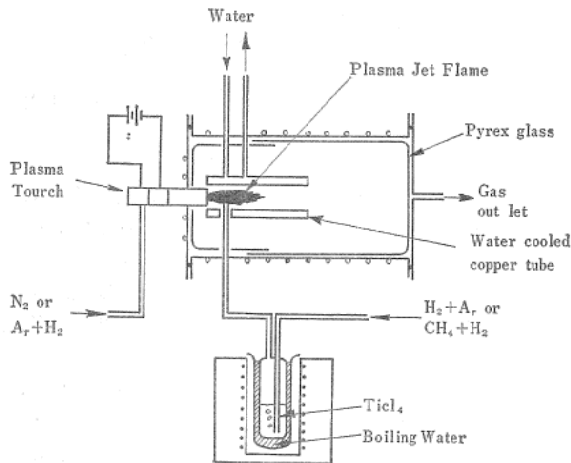


Fig 1. Schematic diagram of apparatus used for preparation of ultra-fine TiC and TiN powders.

2. 実験装置および方法

本実験に使用した装置の概略図を Fig 1 に示す。液体窒素トラップなどにより精製した $Ar+H_2$ あるいは N_2 ガスをプラズマジェット作動ガスとして使用し、プラズマフレーム中へ前記の反応ガスを送入して、気相反応により TiC および TiN 微粉末を合成した。 $TiCl_4$ は湯浴によって $100^\circ C$ に保持し、 $TiCl_4$ の搬送ガスとして 0.4 l/min の CH_4+H_2 あるいは H_2 ガスを使用した。反応によって生成した TiC , TiN はステンレス反応容器内のパイレックス内挿管およびプラズマフレームを包むように設置した水冷銅管によって回収した。回収した生成物は若干の塩化物を含んでいるので、精製 H_2 気流中で加熱除去した後、X線ディフラクトメーターによる格子定数および粒子サイズの測定を行ない、燃焼法により結合炭素、遊離炭素、窒素および酸素含有量を分析した。粒子サイズの測定は、電子顕微鏡および Bet 法によっても行った。

本実験では製造条件を変化せしめ、すなわち TiC 製造においては H_2/CH_4 混合比、プラズマ出力、プラズマ作動ガスへの H_2 の添加量、 TiN 製造においては反応ガスへの NH_3 の添加量、プラズマ出力などを変化せしめ、上記の諸量を測定した。

3. 実験結果

得られた結果の概要を以下に列記する。

3-1. TiC 超微粉末の製造

1) TiC の格子定数は、カーボンポテンシャルなど製造条件の如何を問わず一定値 4.327 \AA を示し、それに相当する結合炭素量は 19.57 wt\% と化学量論組成に近い値を有しており、サーメット材料として良好である。

2) 合成した TiC 超微粉末の粒子サイズは、 H_2/CH_4 比、プラズマ出力を変化することにより $150 \sim 1500 \text{ \AA}$ の範囲内で制御可能であり、 CH_4 混合比およびプラズマ出力の増大に伴って、粒子サイズは増大する。

3) 遊離炭素量は、 H_2 混合比の増大により減少するが、酸素含有量は逆に増大すると言う相反する傾向を示す。これは H_2 混合比が大なる場合、 $TiCl_4$ の還元による金属 Ti 量が、 CH_4 の分解によって生成した炭素量に比して過剰となり、それが反応終了後に酸化されて、酸素含有量の増加になるものと考えられる。一方 CH_4 混合比が大なる場合には、炭素が過剰となる結果、遊離炭素量が増大する。

4) 本実験における最良の結果は、結合炭素量 19.57 、遊離炭素量 0.92 、酸素含有量 0.98 wt\% 、粒子サイズ約 300 \AA であるが、プラズマ出力の増大および使用ガスの精製を強化することにより、遊離炭素および酸素含有量をさらに減少せしめ得る。

5) 合成した TiC 超微粉末は、立方晶形を有する単結晶である。

3-2. TiN 超微粉末の製造

1) TiN 格子定数は、実験条件の如何を問わず一定値 4.420 \AA を示し、化学量論組成に近い値を示す。

2) N_2 プラズマ中に $TiCl_4 + Ar$ ($or N_2$) 混合ガスを送入した場合 TiN は合成されず、

TiN の合成にはH₂の存在が必要である。

3) NH₃ガスを反応ガス (TiCl₄+H₂) と同時にN₂ プラズマ中に 送入することにより, TiN 生成量を著しく 増大せしめうるのみならず酸素含有量をも著しく減少せしめ得る。

4) NH₃ガスを使用した場合, 副生成物として NH₄Cl が生成するが, 約200°Cの加熱により容易に除去し得る。

5) 複探針法による プラズマ 温度測定の結果, A_r プラズマの場合, フレーム中心付近で 1.5×10^4 °Kであるが, N₂添加によりプラズマ温度が急激に上昇し, 100% N₂ プラズマでは 1.3×10^5 °Kとなる。

6) 合成された TiN 超微粉末は 300~500Å の立方晶形を有する単結晶であり, 大気中においても比較的安定で取扱いが容易である。

4. 参考文献

- 1) Mc Cullough, Proc. Electric Furnace Steel Conf., AIME, (1962), 319
- 2) 上中, 野崎, 江口, 徳井, 鉄と鋼, 52 (1966), 404
- 3) 野田, 浅田, 足立, 林, 電気製鋼, 41 (1970), 13
- 4) 渡辺, 稲垣, 斎藤, 磯川, 電気製鋼, 43 (1972), 75
- 5) G. E. Biggerstoff and W. R. Gollhofer, U. S. A. E. C. Report N. Y 453 (1964)
- 6) R. C. Miller and R. J. Ageu, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 8 (1969), 370
- 7) H. L. Gilles and C. W. Clump, ibid 9 (1970), 194
- 8) 三谷, 永井, 軽金属, 21 (1971), 789
- 9) V. Harris, J. D. Holmgren and S. Kormann, J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 874
- 10) P. A. Huska and C. W. Clump, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 6 (1967), 238
- 11) P. H. Wilks et al., 64 th Annual Meeting Amer. Inst. Engs. (1971)
- 12) M. H. Freeman, Adv. Chem. Ser., 80 (1969), 406
- 13) B. R. Bronfin and R. N. Hazlet, Ind. Eng. Chem. Fund. 5 (1966), 473
- 14) E. Neuenschwander, J. Less-Common Metals, 11 (1966), 365
- 15) K. Harnisch and H. Winterhager, Metall, 24 (1970), 1061
- 16) C. S. Stokes and W. W. Knipe, Ind. Eng. Chem., 52 (1960), 287
- 17) 松本, 電気化学, 35 (1967), 870
- 18) A. V. Gross, P. J. McGonigal, W. J. Murphy and C. S. Stokes, Material Res. Std., 5 (1965), 173
- 19) M. Foex, D. Terouchalmi and R. Delmas, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C, 270 (1970), 1082
- 20) D. J. Kenton and N. J. Grant, Fine Particles-Second International Conf., (1973), 308
- 21) R. Kieffer, P. Ettmayer and M. Freudhofmeier, Modern Develop. in Powder Met., 5 (1971), 201
- 22) 特開昭50—30710
- 23) 特開昭49—127806
- 24) 特開昭48—53911
- 25) H. Doi and Y. Fujiwara, Trans. AIME, 6 (1969), 1457
- 26) 橋本, 粉体および粉末冶金, 19 (1973), 236
- 27) 久高, 中瀬. ibid 15 (1968), 372
- 28) G. Jangg, R. Kieffer and L. Usner, J. Less-Common Metals, 14 (1968), 269
- 29) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. Band Titan, System-Nr. 41. Verlag Chemie, Weinheim 1951