

Mg 還元テルミット法による HfC の微粉末合成と生成過程

小林秀彦・下坂建一・神山美英*・三田村 孝

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保 255

*徳山曹達(株)藤沢研究所, 252 藤沢市遠藤 2051

Preparation and Formation Processes of HfC Fine Powders by Mg-Thermite Method

Hidehiko KOBAYASHI, Kenichi SHIMOSAKA, Yoshihide KAMIYAMA* and Takashi MITAMURA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University, 255, Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338

*Fujisawa Research Laboratory, Tokuyama Soda Co., Ltd., 2051, Endo, Fujisawa-shi 252

[Received September 2, 1992; Accepted November 20, 1992]

The preparation conditions and formation process of HfC fine powders from HfO_2 by Mg-thermite method were examined under a CH_4 flow. HfC fine powders of single phase were successfully prepared by heating powder mixtures of Mg and HfO_2 with molar ratio of 4 and 5 at $800^\circ\text{--}950^\circ\text{C}$ for 1 h in a 25–100 vol% CH_4 flow. The formation process of HfC powders was as follows: ① $\text{HfO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \alpha\text{-Hf} + 2\text{MgO}$, ② $3\text{CH}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{C}_3 + 6\text{H}_2$, ③ $\text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow 2\text{Mg} + 3\text{C}$, ④ $\alpha\text{-Hf} + x\text{C} + y/2\text{H}_2 \rightarrow \text{HfC}_x\text{H}_y$ and ⑤ $\text{HfC}_x\text{H}_y + (1-x)\text{C} \rightarrow \text{HfC} + y/2\text{H}_2$. Where, the above reactions took place above 650°C in parallel. It was found that hydrogen and carbon for HfC_xH_y were supplied by the reaction of CH_4 with Mg and by thermal decomposition of Mg_2C_3 , and carbon of HfC was also supplied by the thermal decomposition of Mg_2C_3 . The supply of hydrogen and carbon continued according to a recycle of Mg ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow \text{Mg}$) which exists in the reaction system.

Key-words : Preparation, HfC, Thermite method, Mg, CH_4

1. 緒 言

高融点 (3928°C) で高硬度 (2700 kg/mm^2) を有する炭化ハフニウム (HfC) は耐熱材料の TaC の代替材料として期待されている¹⁾。これまでに報告されている HfC の合成法には、(1) 直接炭化法^{2)~6)}、(2) CVD 法^{7)~10)}、(3) 自己燃焼合成法^{11),12)} 及び (4) 炭素還元法¹³⁾ などがあるが、いずれの方法も 1000°C 以上の加熱温度を必要とする。

著者らは既に、 1000°C 以下の加熱温度で Mg 還元テルミット法を用いて ZrN ^{14)~16)}、 ZrB_2 ¹⁷⁾、 ZrC ^{18),19)} 及び HfN ²⁰⁾ の単一相微粉末が合成できることを報告してきた。そこで本研究では、Mg 還元テルミット法による非酸化物微粉末合成の研究の一環として、 $\text{HfO}_2\text{--Mg--CH}_4$ ガスの組み合わせを用いて HfC 微粉末の合成を試み、その合成条件及び生成過程について調べた。

2. 実験方法

2.1 HfC 粉末の合成

出発原料には市販の HfO_2 粉末 (高純度化学研究所製, 98% HfO_2 , 1.8% ZrO_2 , 平均粒子径: $2 \mu\text{m}$) 及び Mg 粉末 (高純度化学研究所製, 純度: 99.9%, 粒子径: $\sim 150 \text{ m}\mu$)

シユ) を、また炭素源には CH_4 ガス (日本酸素製, 純度: 99.9%) をそれぞれ用いた。原料粉末を所定モル比 ($\text{Mg}/\text{HfO}_2 = 2 \sim 6$) に調製し、めのう乳鉢で十分に混合した。この混合粉末 2 g を黒鉛製ボートに充填し、石英製反応管に挿入した後、Ar ガスで反応管内を十分に置換した。あらかじめ所定温度 ($600^\circ\text{--}950^\circ\text{C}$) に加熱しておいた横型電気炉中へ石英製反応管を入れ、 CH_4 ガス流通 ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) 下で 1 h 保持した後、石英製反応管を水で急冷して生成物を得た。得られた生成粉末中の副生成物を 1M HCl で酸洗処理を繰り返して除去した後、水洗、エタノール洗浄を行い、遠心分離器を用いて粉末を回収した。

2.2 合成 HfC 粉末の評価

生成物中の結晶相の相対強度値は、Al (20 wt% 添加) を内部標準とした粉末 X 線回折 (XRD) 試験で得られた回折パターン中の Al (200) 面の回折ピーク面積を基準として、HfC (111), HfO_2 ($\bar{1}11$), HfC_xH_y (101), Mg (101) 及び MgO (200) 面の各回折ピーク面積を用いて算出した。また、合成した HfC の格子定数及び平均結晶子径の測定には (111), (200), (220), (311) 及び (222) 面の回折線を用いた。

HfC 粉末の形態及び粒子径の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を、また比表面積の測定には BET 法をそれぞれ用いた。

酸洗処理後の HfC 粉末中の遊離炭素量は空気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で室温から 1000°C まで昇温させた際の HfC 粉末の重量変化から (1) 式を用いて算出した。なお、(1) 式の誘導の際には HfC は空気中で加熱することにより HfO_2 に変化する²¹⁾ こと及び遊離炭素は空気中で加熱で CO_2 又は CO に変化することを仮定している。

$$W_{\text{free C}} = 100 - W(0.848 + 0.057X) \quad (1)$$

ここで、 $W_{\text{free C}}$ 及び W は遊離炭素量 (wt%) 及び加熱前を 100 wt% とした場合の加熱後の粉末の重量 (wt%) である。(1) 式中の 0.848 及び 0.057 はそれぞれ Hf/ HfO_2 比と C/ HfO_2 比の値であり、 $(0.848 + 0.057X)$ は加熱前の HfC_x と加熱後の HfO_2 の質量の比を表している。X は HfC 相の C/Hf 原子比であり、格子定数測定の結果及び Sara²⁾ の格子定数と C/Hf 原子比の関係より求めたものである。また、酸洗処理後に残存する Mg 量は 0.9 wt% 程

度^{17),18)}であったことから, Mg を含む化学種が粉末の重量変化に及ぼす影響は考慮しなかった. 更に, 空気中で 1000°C まで加熱した試料中の炭素量を炭素分析装置 (堀場製作所製, EMIA-511) で定量したところ, いずれの試料でも残存する炭素量は 0.1 wt% 程度であったため, 燃焼後の残存炭素量についても考慮しなかった.

3. 結果及び考察

3.1 HfC 粉末の合成条件

出発原料の HfO₂ は (2) 式で表される Mg 還元テルミット反応で α -Hf となる.



(2) 式の反応は加熱時間 1 h で Mg/HfO₂ モル比 ≥ 4 , 加熱温度 $\geq 800^\circ\text{C}$ の条件で完結することを HfN の粉末合成の際に報告した²⁰⁾. そこで, Mg/HfO₂ モル比 = 4 とし CH₄ ガス流通下, 600~950°C で 1h 加熱して HfC 粉末の合成を行った.

図 1 に加熱温度と生成相の相対強度値の関係を示す. なお, 同定された結晶相は HfO₂, HfC, HfC_xH_y 及び MgO であった. 600°C の場合には HfO₂ と Mg が同定され, HfO₂ の Mg による還元反応及び HfC の生成反応は進行しなかったが, これらの反応は Mg の融点 (648.8°C²²⁾) 以上の加熱温度で急激に進行した. HfO₂ は加熱温度の上昇とともに減少し, 800°C 以上では認められなかった. HfC は 650°C 以上で生成し, 加熱温度の上昇とともに増加した. HfC_xH_y の生成は 650~750°C の範囲で認められ, 700°C で相対強度値は最大となった. これらの生成相の増加減少傾向は Mg/HfO₂ モル比 = 5 とした場合も同様であったが, Mg/HfO₂ モル比 = 2 及び 3 では実験範囲内のすべての加熱温度において未反応の HfO₂ の残存が認められた.

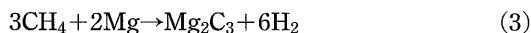
HfC と MgO のみの生成粉末は Mg/HfO₂ モル比 = 4 及び 5, 800°C 以上, 1 h の加熱により得られ, これらの粉末を酸洗処理することにより単一相の HfC 粉末を合成する

ことができた. また, Mg/HfO₂ モル比 = 4 とし 25~100 vol% CH₄ / (CH₄ + Ar) ガス流通 (200 cm³/min) 下で, 800°C, 1 h の加熱でも単一相の HfC 粉末が合成できた.

HfO₂-Mg-CH₄ ガスの組み合わせを用いた HfC 粉末の合成では, 図 1 に示したように中間生成物の HfC_xH_y の生成が認められた. この HfC_xH_y の生成温度範囲から, ZrC 粉末の合成¹⁹⁾の場合と同様に, CH₄ ガスは Mg により分解されて炭素源と水素源を系内に供給していると考えられる.

3.2 CH₄ ガスの Mg による分解

一般に CH₄ は強固な C-H 結合を有するために, その熱分解反応は 1000°C 以下ではほとんど進行しない. しかしながら, Mg 共存下では CH₄ ガスは (3) 式に従って Mg と反応し, 760°C で最も進行しやすいことが報告されている²³⁾. また, (3) 式の反応で生成した Mg₂C₃ は熱的に不安定であり 700~800°C で (4) 式に従って Mg と C に分解する²³⁾.



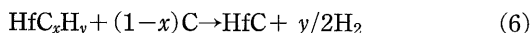
Mg 粉末を CH₄ ガス流通下で 700°C, 1 h 加熱処理した場合の生成物中に Mg₂C₃ が存在する¹⁹⁾ことから, (4) 式で表される Mg₂C₃ の熱分解反応が進行して炭素を生成することを確認するために, CH₄ ガス流通 (200 cm³/min) 下において Mg 粉末を 800°C で 1 h 加熱して得られた生成物を XRD により調べた. その結果, 酸洗処理前の粉末には Mg の炭化物は認められず, 同定相は Mg だけであったが, 酸洗処理後に回収した粉末中には結晶相が認められなかった. Mg-CH₄ 系において無定形をとり得るものは炭素以外に考えられないことから, 得られた粉末は無定形炭素であることが分かった. 以上の結果から, CH₄ ガスは, Mg により (3) 式の分解反応で水素を, また生成した Mg₂C₃ も (4) 式の熱分解反応で炭素をそれぞれ生成することから, 系内に水素源と炭素源を供給していることが確認できた.

3.3 HfC_xH_y の生成

3.1 節に既述した HfC_xH_y は 650~750°C の範囲で生成し, その生成反応は 3.2 節で述べた CH₄ ガスと Mg の反応を考慮すると, (5) 式で表される.



そこで, CH₄ ガス流通下, HfC_xH_y の生成が最大となる 700°C, 1 h の加熱条件で Mg/HfO₂ モル比を 2~6 に変化させて HfC の生成量を調べた. その結果を図 2 に示す. HfC_xH_y 及び HfC の相対強度値は Mg/HfO₂ モル比の増加とともに増大し, (2) 式の HfO₂ の還元反応に関与しない過剰量の Mg の存在により HfC_xH_y 及び HfC の生成は促進されている. 特に, 前者の生成は Mg/HfO₂ モル比 > 4 で顕著に増加していた. この HfC_xH_y は (6) 式に従って更に炭化されて HfC を生成する.



また, HfO₂-Mg-CH₄ ガスの組み合わせを用いた場合には図 2 に示した各生成相の増加減少傾向から, (2)~

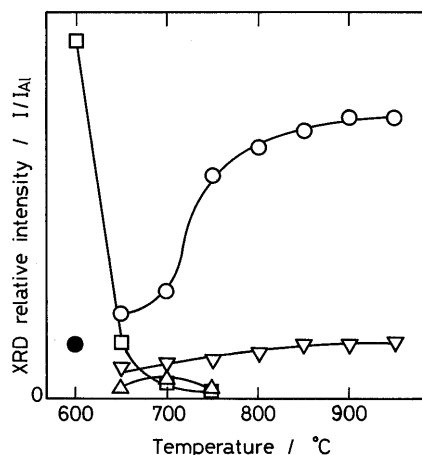


Fig. 1. Change in relative XRD intensity of products as a function of treatment temperature at the holding time of 1 h under a CH₄ flow and Mg/HfO₂ molar ratio = 4.

○ HfC, △ HfC_xH_y, □ HfO₂, ▽ MgO, ● Mg.

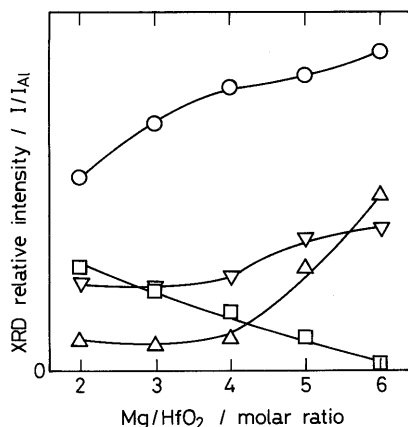


Fig. 2

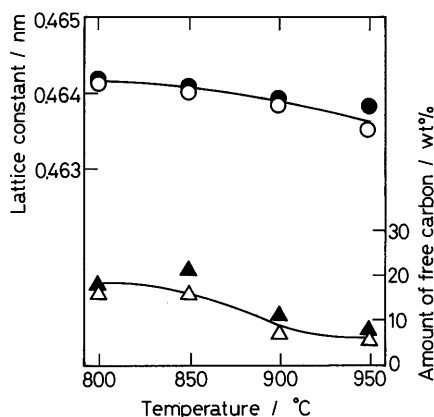


Fig. 3

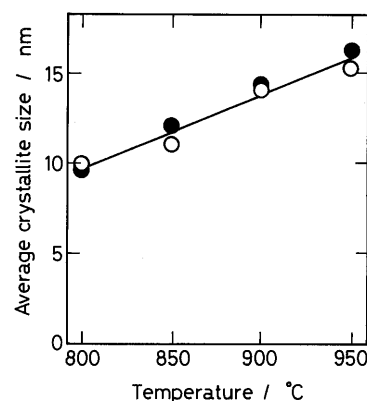


Fig. 4

Fig. 2. Relationship between relative XRD intensity of products and the Mg/HfO₂ molar ratio. Treatment conditions: 700°C, 1 h.

○ HfC, △ HfC_xH_y, □ HfO₂, ▽ MgO.

Fig. 3. Change in lattice constant and the amount of free carbon of HfC powders as a function of heating temperature at the holding time of 1 h under a CH₄ flow.

Mg/HfO₂ molar ratio: ○ △ 4, ● ▲ 5.

Fig. 4. Relationship between average crystallite size of HfC and heating temperature at the holding time of 1 h under a CH₄ flow.

Mg/HfO₂ molar ratio: ○ 4, ● 5.

(6)式の反応はMg/HfO₂モル比に関係なく並発的に起こっていることが分かる。したがって、(2)式及び(3)式で必要となるMg量は(4)式で分解生成するMgの(2)式及び(3)式へのリサイクルで供給されており、このリサイクルは系内に存在するMgが(2)式の反応のMgOの生成あるいは蒸発により系外に放出されるまで継続するものと推測される。

3.4 HfCの生成過程

本節では、3.1節に既述したHfC粉末の合成条件を用いて合成したHfC粉末の格子定数、平均結晶子径及び粉末中に残存する遊離炭素量を調べることににより、HfCの生成過程を(2)～(6)式の反応を含めて検討した。

図3に加熱温度と合成したHfC粉末の格子定数及び粉末中に含まれる遊離炭素量の関係を示す。HfCの格子定数は $a=0.4635\sim0.4642$ nmであり、加熱温度の上昇とともに減少する傾向を示した。HfCの格子定数とC/Hf原子比の関係²⁾から、合成したHfC粉末のC/Hf原子比は0.77～0.93となり、加熱温度の上昇とともに小さくなっていった。また、粉末中の遊離炭素量も加熱温度の上昇とともに減少していた。C/Hf原子比から算出した結合炭素量と遊離炭素量は、加熱温度の上昇とともに系内に存在するMgの蒸発(Mgの蒸気圧は900°Cで11.9 kPa²⁴⁾)に伴って(3)式の反応が抑制されることによって系内の炭素量が減少するために、いずれも減少することになる。このことは、同一の加熱温度における結合炭素量と遊離炭素量をMg/HfO₂モル比=4及び5の場合で比較したところ、後者の方がいずれも大きな値となっていたことから妥当であると考えられる。

図4に加熱温度とHfC粉末の平均結晶子径の関係を示す。HfC粉末の平均結晶子径はMg/HfO₂モル比=4及び5の場合とも加熱温度の上昇とともに緩やかな単調増加傾

向を示し、950°Cでも16 nm前後であった。また、HfC粉末の平均結晶子径はCH₄ガス体積分率及び加熱時間の影響を受けていなかった。HfNの結晶子径はN/Hf原子比が1に近づくとも生成熱の増大を伴うために急激に増加すると報告されている²⁵⁾。HfCもHfNと同様にC/Hf原子比の増加とともに生成熱の増大傾向が報告されている²⁶⁾。しかしながら、本研究ではC/Hf原子比は図3に示したように加熱温度の上昇とともに小さくなっていったことから、測定した平均結晶子径は加熱温度に対して緩やかな単調増加傾向を示したと考えられる。

次に、Mg/HfO₂モル比=4としてCH₄ガスをArガスで希釈して800°C、1 hの加熱条件でHfC粉末の合成を行った際のHfC粉末の格子定数と粉末中の遊離炭素量を調べた。その結果を図5に示す。HfC粉末の格子定数と粉末中の遊離炭素量は、50～100 vol%CH₄ガス流通下で

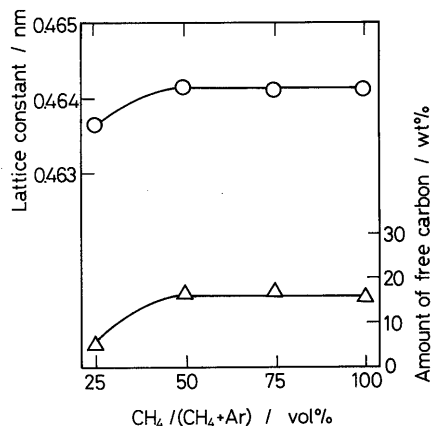


Fig. 5. Change in the lattice constant and the amount of free carbon of HfC powders as a function of CH₄/(CH₄+Ar).

Mg/HfO₂ molar ratio: 4. Treatment conditions: 800°C, 1 h.

はそれぞれ $a=0.4641\sim0.4642$ nm, 16~18 wt% とほぼ一定であったが, 25 vol% CH₄ ガス流通下ではいずれも減少していた. 合成した HfC 粉末の格子定数及び粉末中の遊離炭素量に対して CH₄ ガス体積分率に見掛け上のしきい値が見られるのは, 系内で CH₄ ガスと Mg の反応 ((3)式) と生成した Mg₂C₃ の分解反応 ((4)式) が起こり, Mg のリサイクル及び一部蒸発が並発的に起こり, 結果として系内に存在する Mg 量が遊離炭素量を決定しているためであると推測した. したがって, CH₄ ガス体積分率を単純に小さくするだけでは遊離炭素量の少ないほぼ化学量論組成の HfC 粉末を合成することは困難であると言える.

更に, Mg/HfO₂ モル比=4 として CH₄ ガス流通下で 950°C, 0.5 h 加熱の後, Ar ガス流通下に切り替えて 0~5 h 加熱して合成した単一相の HfC 粉末の格子定数を調べた. その結果, いずれの HfC 粉末も格子定数は $a=0.4637\sim0.4638$ nm と加熱時間に関係なくほぼ一定値を示した. このことから, (6)式の炭化反応は 0.5 h 程度で完結していることが分かった.

以上の結果から, HfO₂-Mg-CH₄ ガスの組み合わせを用いた場合の HfC の生成過程は, 650°C 以上の加熱温度では次のような反応で構成されており, これらの並発反応となっている.

- ① HfO₂ の Mg による還元反応

$$\text{HfO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \alpha\text{-Hf} + 2\text{MgO}$$
- ② CH₄ ガスの Mg による分解反応

$$3\text{CH}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_2\text{C}_3 + 6\text{H}_2$$
- ③ Mg₂C₃ の熱分解反応

$$\text{Mg}_2\text{C}_3 \rightarrow 2\text{Mg} + 3\text{C}$$
- ④ α -Hf の炭水素化反応

$$\alpha\text{-Hf} + x\text{C} + y/2\text{H}_2 \rightarrow \text{HfC}_x\text{H}_y$$
- ⑤ HfC_xH_y の炭化反応

$$\text{HfC}_x\text{H}_y + (1-x)\text{C} \rightarrow \text{HfC} + y/2\text{H}_2$$

3.5 合成した HfC 粉末の特性

図 6 (a) 及び (b) に 800°C, 1 h 及び 900°C, 1 h で合成した単一相の HfC 粉末の SEM 写真を示す. 合成した HfC 粉末の一次粒子径は 0.02~0.05 μm であり, 実験範囲内では Mg/HfO₂ モル比, CH₄ ガス濃度, 加熱温度及び加熱時間の影響はほとんど認められなかった. 一次粒子の凝集も観察され, 凝集粒子径は 0.2~0.5 μm であった. また, 800°C, 1 h の加熱条件で合成した HfC 粉末の比表面積は 21~25 m²/g, 900°C, 1 h の場合には 7.5~12 m²/g であ

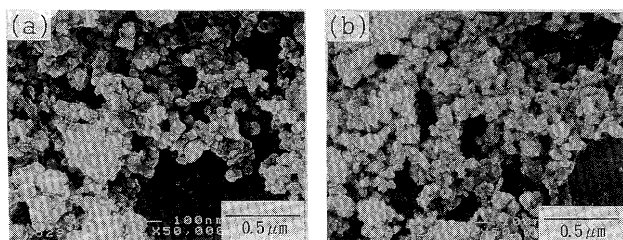


Fig. 6. SEM photographs of HfC powders prepared under a CH₄ flow and Mg/HfO₂ molar ratio=4.

Treatment conditions: (a) 800°C, 1 h, (b) 900°C, 1 h.

た. これらの値は CH₄ ガス体積分率には影響されず,むしろ加熱温度の影響を受けていた.

4. 結 言

HfO₂-Mg-CH₄ ガスの組み合わせを用いた Mg 還元テルミット法により HfC 微粉末の合成を行い, その合成条件及び生成過程を調べ, 次のような知見を得た.

(1) 単一相の HfC 粉末は 25~100 vol% CH₄ ガス流通下, Mg/HfO₂ モル比=4 及び 5, 800~950°C, 1 h の加熱で合成できた. また, ほぼ化学量論組成の HfC_{0.93} 粉末は 50~100 vol% CH₄ ガス流通下で 800~950°C, 1 h の加熱により合成できた.

(2) HfC_xH_y 及び HfC の水素源及び炭素源は, CH₄ ガスの Mg による分解反応と Mg₂C₃ の熱分解反応により供給され, しかも系内に存在する Mg のリサイクルにより継続することが分かった.

(3) HfC の生成過程は, ① HfO₂ の Mg による還元反応, ② CH₄ ガスの Mg による分解反応, ③ Mg₂C₃ の熱分解反応, ④ α -Hf の炭水素化反応及び ⑤ HfC_xH_y の炭化反応で構成されており, 650°C 以上の加熱温度ではこれらの並発反応となっていた.

(4) 合成した単一相の HfC 粉末は一次粒子径: 0.02~0.05 μm で, 凝集粒子径: 0.2~0.5 μm であり, 実験範囲内では Mg/HfO₂ モル比, CH₄ ガス濃度, 加熱温度及び加熱時間の影響をほとんど受けていなかった.

(1992年 5月 日本セラミックス協会年会で発表)

文 献

- 1) A. J. Perry, *Powder Metal. Int.*, **19**, [1], 29-35 (1987).
- 2) R. V. Sara, *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 1683-91 (1965).
- 3) M. M. Antonova, V. B. Chernogorenko, L. N. Bazhenova, G. A. Bovkun, R. A. Morozova and O. M. Kovalenko, *Ukr. Khim. Zh. (Engl. Transl.)*, **44**, 618-21 (1978).
- 4) R. L. Heestand, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**, 1365-67 (1972).
- 5) F. Benesovsky and E. Rudy, *Planseeber. Pulvermet.*, **8**, 66-71 (1960).
- 6) N. H. Krikorian, T. C. Wallace and J. L. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 587-88 (1963).
- 7) H. Lang and D. Seyferth, *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 599-606 (1990).
- 8) M. Futamoto, I. Yuito and U. Kawabe, *J. Cryst. Growth*, **61**, 69-74 (1983).
- 9) 由比藤 勇, 二本正昭, 川辺 潮, *日本金属学会誌*, **46**, 737-42 (1978).
- 10) W. J. Lackey, J. A. Hanigofsky and G. B. Freeman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1593-98 (1990).
- 11) L. J. Kecskes, R. F. Benck and P. H. Netherwood, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 383-87 (1990).
- 12) A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, *Combust. Sci. Technol.*, **10**, 195-201 (1975).
- 13) N. H. Krikorian, W. G. Witteman and M. G. Bowman, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 560-63 (1963).
- 14) T. Ikeda, T. Mori, T. Iida and T. Mitamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 108-09 (1985).
- 15) 池田 勉, 森 利之, 野口文雄, 飯田武揚, 三田村 孝, *窯協*, **93**, 505-10 (1985).
- 16) 小林秀彦, 加藤巳幸, 神山美英, 三田村 孝, *セラミックス論文誌*, **99**, 508-13 (1991).
- 17) 小林秀彦, 加藤巳幸, 神山美英, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 172-77 (1992).

- 18) 山根健二, 木田伸一, 森 利之, 飯田武揚, 三田村 孝, 粉体工学会誌, **23**, 665-70 (1986).
- 19) 小林秀彦, 下坂建一, 金田由久, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 190-94 (1993).
- 20) 小林秀彦, 下坂建一, 三田村 孝, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1338-42 (1992).
- 21) 嶋田志郎, 稲垣道夫, 日本セラミックス協会第4回秋季シンポジウム講演予稿集 (1991) p. 197.
- 22) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 I”, 丸善 (1984) p. 28.
- 23) B. Hajek, P. Karen and V. Brozek, *Collect. Czecho. Chem. Commun.*, **48**, 1963-68 (1983).
- 24) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 II”, 丸善 (1984) p. 113.
- 25) B. O. Johansson, U. Helmersson, M. K. Hibbs and J.-E. Sundgren, *J. Appl. Phys.*, **58**, 3104-11 (1985).
- 26) L. E. Toth, “Transition Metal Carbides and Nitrides”, Academic Press, New York and London (1971) pp. 115-17.