

炭化硼素の合成に関する研究

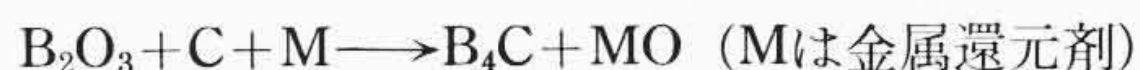
A New Process for the Production of Boron Carbide

牟田 明德* 下 条 哲 男**
Akinori Muta Tetsuo Gejô

内 容 梗 概

ダイヤモンドと同じ程度の硬度を有し、高温強度、核特性、耐酸性、耐アルカリ性などの点においても、すぐれた特性を有する炭化硼素は乳鉢、ルツボ、ボールなどの化学工業材料をはじめとし、研磨材、サーメット、工具材料、原子炉材料などに多くの応用の途が開かれているが、いまだ国内生産は行なわれておらず、価格が高い欠点がある。

この研究は、安価な炭化硼素の製造法を確立することを目的として行なわれたものである。すなわち従来の工業的製法である酸化硼素と炭素を 2,450°C で直接反応させて、炭化硼素を製造する方法に比べ、いわゆる金属還元剤添加法が熱力学的に有利である点を指摘し、



なる反応について検討した結果、1,200°C で炭化硼素が生成することを確認し、この方法による炭化硼素の合成条件を求め、さらに反応速度論の立場からこの反応を考察した。

1. 緒 言

炭化硼素は硬度がダイヤモンドと同じほど高いので、粉末としては仕上げ用研磨剤、鉄鋼添加剤に使用され、また耐熱性、耐食性にもすぐれているので、焼結成形品となって乳鉢、ルツボ、ボールなどの化学工業材料をはじめとし、サーメットおよび工具材料、抵抗体に使われるなど、その用途は多方面にわたっている。また近年、原子力工業の発展とともに物理的、化学的に安定なこと、特に蒸気圧の低いこと、成形品が軽いこと、熱中性子吸収断面積が大きいこと、などの理由によりアルミニウム板にはさみ、“Boral”の商品名で遮へい材料および制御材料として盛んに使用されはじめています。このように幾多の長所を持つため、アメリカにおいてはすでに多量に生産されているが、わが国では価格が高いことと、国産品がないため市場に普及していない。筆者らは低廉な製造法により、国内生産を可能にすることを考えた。

炭化硼素の製法に関する報文はきわめてすくなく、しかもそれらは特許が主である。それらの特許を大別すると

- (1) 無水硼酸(または硼砂)を原料として炭素と反応させるもの⁽¹⁾⁽²⁾
- (2) 硼素と炭素の直接反応によるもの⁽³⁾
- (3) 窒化硼素と炭素の反応によるもの⁽⁴⁾
- (4) 複合炭化物から合成するもの⁽⁵⁾
- (5) 無水硼酸(または硼砂)、マグネシウム、炭素の3者から製造するもの⁽⁶⁾

となる。

(1)はもっとも一般的な工業的方法である。アメリカ Norton 社では 76.5~80.0% のボロンを含む高純度炭化硼素を製造する際は密閉抵抗炉を用い、炭化硼素の融点に近い 2,450°C でこの反応を行なっている。また 67.0~76.5% のボロンを含む粗製炭化硼素を製造する際は、Higgins type のアーク炉⁽⁷⁾を用いている。しかし酸化硼素の融点は約 580°C、沸点は約 1,500°C であるので、2,450°C の高温では揮発損失が著しく炭化物の生成条件ははなはだ不安定となる。この場合密閉炉を用いても高圧の危険性が伴い、操作が困難であるためいずれの方法も国内では工業化されていない。

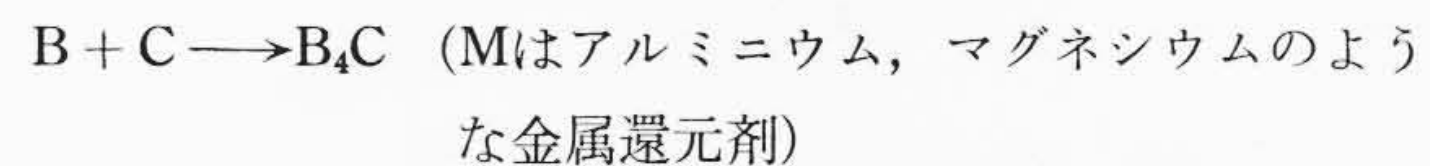
(2)の方法は純粋な製品が得やすいといわれているが、高純度の金属硼素がきわめて高価であるため、この方法は工業的には利用で

きない。

(3)の方法は当研究室で成功した低廉な製造法による窒化硼素⁽⁸⁾を利用するならば興味ある方法であると思われるが、反応温度、収率などの点についてはまったく不明である。

(4)の方法は(1)の方法による酸化硼素の損失を防ぐため、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系のガラス成分を出発原料としたものであるが、炭化チタン、炭化硼素が炭化硼素と同時に生成する欠点を持っている。

筆者らは酸化硼素と炭素にあらかじめアルミニウムとか、マグネシウムのような還元剤を加えておき



なる反応を反応管中で一度に起こさせれば、低温で炭化硼素を合成することができ、酸化硼素の揮発損失を防ぐことができると考えて、多くの反応について、熱力学的考察を行なったところ、この反応が平衡論的には常温でも起こりうるということを見いだした。この研究はこのような考察の下に企画され、始められたものであるが、本報告の実験がほぼ完了した昭和36年1月に及んで“Process for the production of B_4C ”と題するアメリカ特許⁽⁹⁾があることが判明した。この方法は酸化硼素(または硼砂)、マグネシウム、炭素を混合加熱して、炭化硼素を製造するもので、筆者らの意図と同じものである。また国内においても、同様な金属還元剤添加法による炭化硼素の合成研究に着手しているところもあるようであるが、詳細は明らかでない。このような事情により、金属還元剤添加法による炭化硼素の製造法は必ずしも新しい方法とはいえないが、われわれの熱力学的考察どおり、従来の酸化硼素と炭素から直接製造する方法に比べ約 1,000°C 低温で炭化硼素が生成されるので、本研究の結果、明らかにされたこの方法の短所を除くことができるならば、工業的に有望な方法ではないかと思われる。

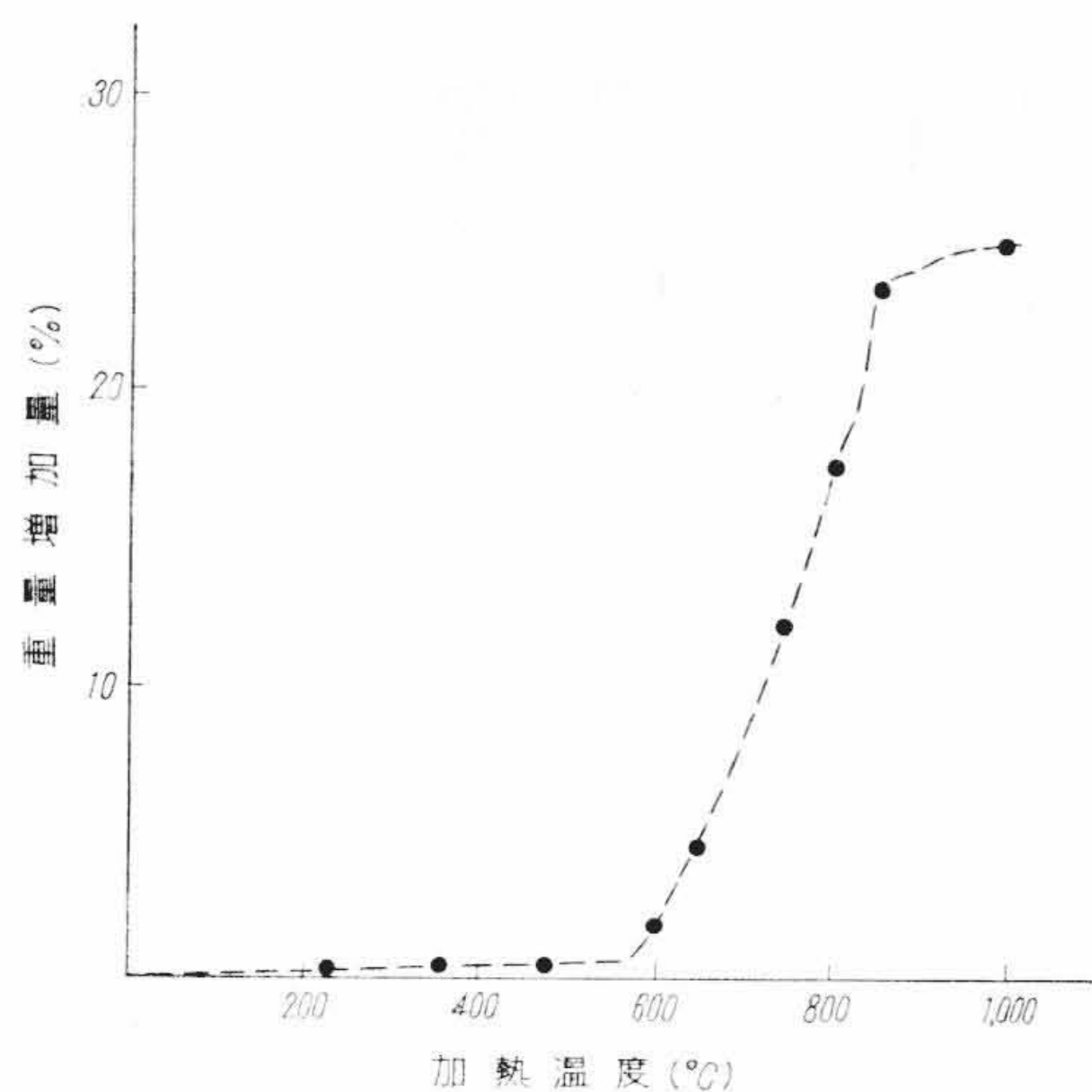
ここでは炭化硼素生成に関する反応の熱力学的考察を中心にして金属還元剤添加法による炭化硼素の合成条件を求め、さらに反応速度論の立場からこの反応を検討してみた。

2. 炭化硼素の特性

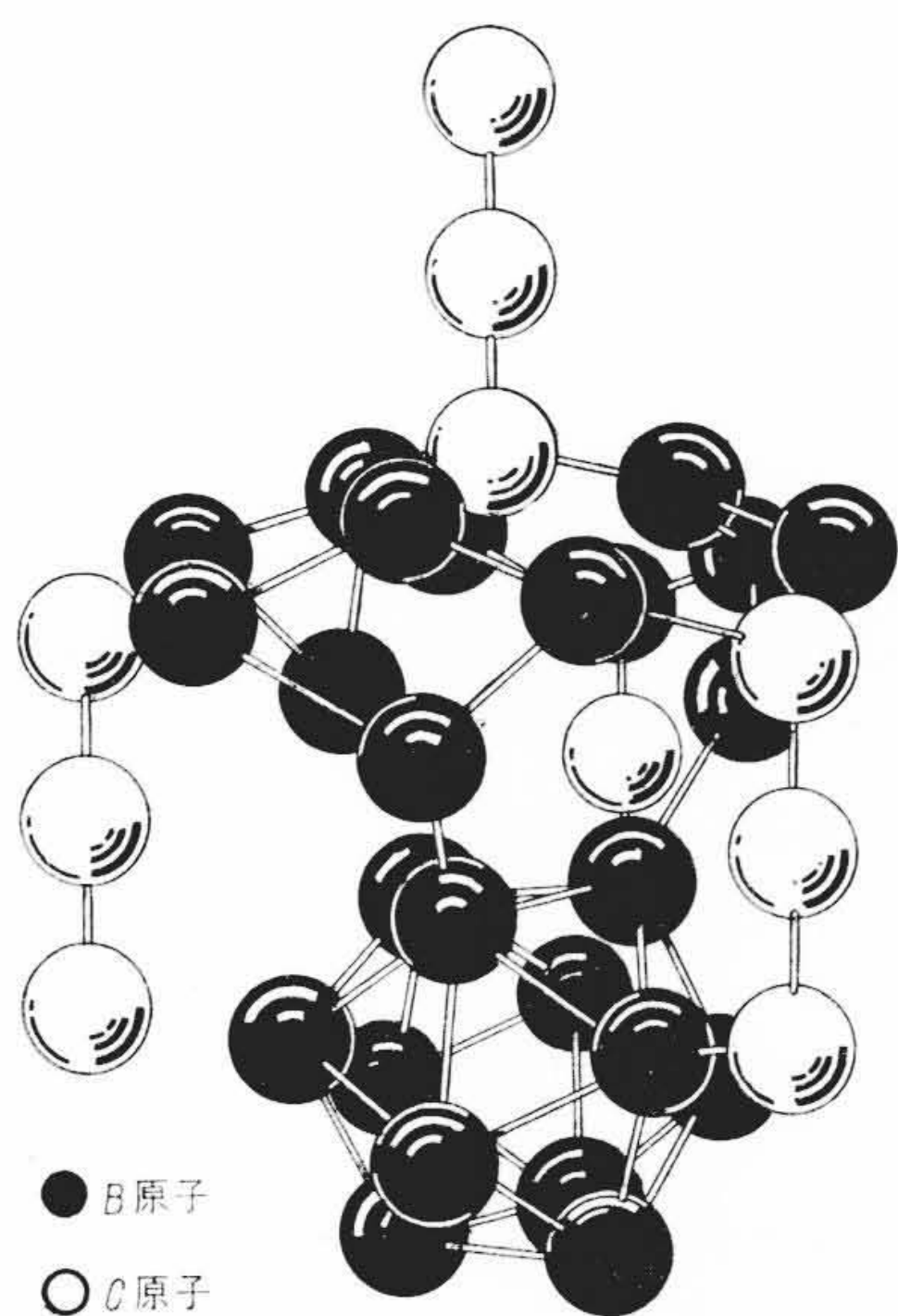
炭化硼素の特性を明らかにしておくことは、今後炭化硼素の応用面の開発に必要なことであるので、やや詳細に述べる。

* 日立製作所中央研究所 理博

** 日立製作所中央研究所 工博



第1図 炭化硼素の酸化



第2図 B₄Cの結晶構造

2.1 物理的特性

硬 度	Knoop 硬度 2,800
密 度	2.51 (g/cm ³)
融 点	2,350~2,500°C
沸 点	3,500°C 以上
比 熱	$C_p = 22.99 + 5.4 \times 10^{-3} T$ (cal/mol°C) (25°C~1,427°C)
熱 関 数	$H_T - H_{25^\circ\text{C}}$ (cal/mol) 127°C 1,640; 327°C 5,780; 527°C 8,180 727°C 16,380; 1,127°C 27,620
エントロピー	$S_T - S_{25^\circ\text{C}}$ (cal/mol°C) 127°C 4.69; 327°C 13.01; 527°C 20.10 727°C 26.15; 1,127°C 35.78
熱膨張係数	(型込め材) 4.5×10^{-6} (1°C当たり) (25~800°C)
熱伝導率	100°C 0.29*, 0.16**, 300°C 0.22*, 0.14**, 500°C 0.18*, 0.115**, 700°C 0.155*, 0.095** (cal/s·cm·°C) (*密度 2.5 g/cm ³ : **密度 1.9 g/cm ³)
引張り強さ	塊状炭化硼素 3,500 (kg/cm ²) Boral (50% 炭化硼素) 1,800 (kg/cm ²)
圧縮強さ	成形品 20,000 (kg/cm ²)

第1表 炭化硼素に関するX線回折値

hk·l	強 度	B ₄ C	B _{5.26} C	B _{5.66} C	B _{7.00} C
10.1	3	4.49	4.51	4.52	4.53
00.3	4	4.02	4.05	4.04	4.06
01.2	7	3.78	3.79	3.81	3.81
11.0	3	2.81	2.82	2.82	2.83
10.4	8	2.57	2.59	2.59	2.58
02.1	10	2.38	2.39	2.40	2.41
11.3	1	2.30	—	2.32	2.32
00.6	1	2.02	—	2.04	—
21.1	1	1.82	—	1.83	—
20.5	3	1.714	1.720	1.724	1.730
11.6	1	1.637	—	1.645	1.651
10.7	1	1.628	—	1.635	—
30.3	2	1.505	1.513	1.516	1.519
12.5	3	1.463	1.471	1.474	1.477
01.8	3	1.446	1.454	1.451	1.455
02.7	3	1.407	1.413	1.416	—
22.0	3	1.403	1.411	1.412	1.419
00.9	2	1.345	1.349	1.350	1.354
13.1	2	1.342	1.347	1.348	—
22.3	2	1.326	1.333	1.334	1.339
31.2	2	1.317	1.323	—	—
30.6	2	1.261	1.269	—	—
21.7	2	—	—	—	—
試 料		B ₄ C	B _{5.26} C	B _{5.66} C	B _{7.00} C
B/C モ ル 比		4	5.26	5.66	7.00
c ₀	(Å)	12.07	12.14	12.15	12.19
a ₀	(Å)	5.61	5.64	5.65	5.67
c ₀ /a ₀		2.151	2.154	2.150	2.150
Cell Volume	(Å) ³	328.94	334.46	335.86	339.38
% Cell 膨 張 率 (B ₄ C に対して)		hil	1.68	2.10	3.17
密 度	gm/ml	2.51	—	2.484	2.47

体 積 抵 抗 率 成形品 0.30~0.80 Ω/cm
屈 折 率 赤色光に対して 2.66
ヤ ン グ 率 4.5×10^{12} (dyne/cm²)
中性子吸収断面積 82 cm⁻¹

2.2 化学的特性

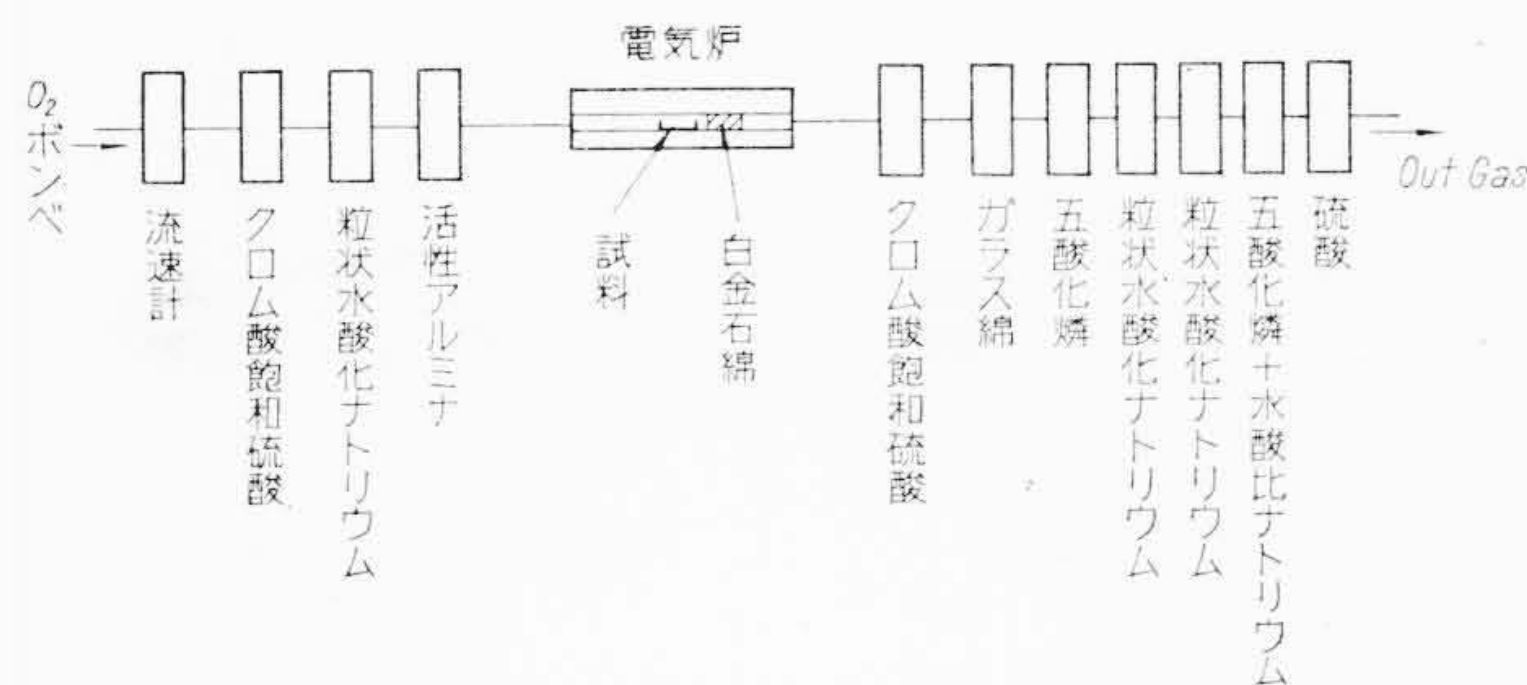
炭化硼素の化学式は B₄C として示されるが、化学量論的な化合物ではなく、金属間化合物に類似している。すなわち過剰の硼素が炭素原子と置換して、B_{5.26}C、B_{5.66}C、B_{7.00}C などの化学式をとることもあるといわれている。酸、アルカリにほとんど溶解せず、アルカリ熔融以外では試薬に侵されない。鉄族の金属または遷移金属の熔融状態のものと反応する。塩素に対しては高温で反応し、三塩化硼素を作る。酸素に対しては抵抗力弱く、粉末状のものは 570°C からすでに酸化されはじめる。N社製の粉末炭化硼素について空気中で加熱に伴う重量変化を熱天びんによって求めた結果を第1図に示す。

2.3 結晶学的特性

炭化硼素の結晶構造は H. K. Clark⁽⁹⁾ により初めてあきらかにされた。その結晶構造は菱面体晶系で $a = 5.19 \text{ Å}$, $\alpha = 65^\circ 18'$, space group $D_{3d}^5 - R \bar{3}m$ であり、unit cell の中に化学量論的な B₄C 分子を三つ持っている。これに相当する六方晶系は $a = 5.60 \text{ Å}$, $c = 12.12 \text{ Å}$ であり、この unit cell の中には九つの B₄C 分子が含まれている。

前述のように B₄C の炭素は硼素により置換されるため、B_{5.26}C、B_{5.66}C、B_{7.00}C などが報告されているが、硼素含有量が多くなるほど unit cell が膨張し、このため硬度とかその他の物理的特性が悪くなってくる。

第1表にこれらの化合物のX線回折値を、第2図に炭化硼素 B₄C の結晶構造の模型図を示す。これでは B₁₂ が正 20 面体の頂点 12 をしめる“かご状構造”をとり、この 12 の B のあるものはとなりの B₁₂ 群の B と結び、B による三次元骨組みをつくり、残りの B は C₃ 群の C と結ぶ。したがって各 B には自身の B₁₂ 群の 5 個の近い B (1.74 Å) と他の群の B (1.80 Å) か、C₃ 群の C (1.64 Å) が配位する。C₃ 群は直線形で、中央の C は自身の群の C が配位するだけの 2 配位、両端の C には 4 個の B が配位する。C-C 結合は 1.39 Å である。



第3図 炭素定量装置

組成は $B_{12}C_3$ と書くべきであろう。 B_{12} と C_3 が $NaCl$ 形に配位したため、長い C_3 の影響で、菱面体格子にゆがんだとも見られる。B は原子価電子を3個しか持っていないから、これが6本の結合を作るには、電子対による結合では電子が不足する。実際黒色光沢をして、かなりの電気伝導度をもつことから、共有結合よりも金属結合が強いとみなければならない。

3. 炭化硼素の定量法

上記の炭化硼素の化学的特性から明らかなように、炭化硼素は炭素とほとんど同じ化学的挙動を示すので、遊離炭素が炭化硼素中に含まれている場合、両者を化学分析により直接定量することは困難である。この研究では試料中の硼素および炭素を定量分析し、つぎに炭化硼素の分子式を B_4C と考えて炭化硼素量を定め、炭化硼素の含有量および収率を求めた。また遊離炭素は (遊離炭素) = (全炭素量) - (B_4C として結合した炭素) から求められる。

3.1 炭化硼素中の硼素の定量

反応生成物中には炭化硼素、遊離炭素、遊離硼素、スラッグなどが混合している。まずこれらの混合物を乳鉢で碎き、こまかくした後、濃硫酸と濃硝酸の1:1混合液中に入れ、1時間煮沸する。これをろ過し、硫酸根のなくなるまで洗浄する。洗浄後乾燥したものは遊離炭素を含んだ炭化硼素である。炭化硼素中の硼素の定量は一般硼化物中の硼素の容量分析法⁽¹⁰⁾と同様な操作で行なった。

3.2 炭化硼素中の炭素の定量

従来炭化物中の炭素の定量法としては鉄鋼中の炭素の定量法⁽¹¹⁾が用いられてきた。この方法は酸素気流中で $1,200 \sim 1,300^\circ C$ に試料を加熱し、発生する炭酸ガスをカ性ソーダに吸収させ、その重量増加から炭素の含有率を求めようとするものである。著者らはこの方法により炭化硼素中の炭素を定量したところ、その分析値は相当低い値であった。そこで

- (1) 炭化硼素は $700 \sim 800^\circ C$ で酸素気流中で酸化されること。
- (2) 炭化硼素は酸化され、酸化硼素となるが $600^\circ C$ 以上では酸化硼素は熔融し、試料面を一樣におおってしまうので、内部の炭化硼素は完全に酸化しきれない。しかし試料にあらかじめ酸化カルシウムを加えておくときは、カルシウム硼化物が形成され、これは融点高く、熔融せず $700 \sim 800^\circ C$ では多孔質な固体であるので、酸素が内部まで十分拡散し、炭化硼素は完全に酸化されと思われること。

の2点を考慮し、実験したところ $700 \sim 800^\circ C$ の低温で炭化硼素中の炭素を定量分析することができた。この方法による1試料の分析時間は約1時間である。

次に実験装置の概略を第3図に示し、操作法について述べる。

約50mgの試料を精秤し、5倍量の酸化カルシウムと十分混合し白金ボートに入れ、炉の中央部にそう入する。酸素を200 cc/minの割合で約10分間通した後、炭酸ガス吸尿管の重量をはかる。次にそのまま酸素を200 cc/minの流速で流し、炉温を $700 \sim 800^\circ C$ にあげ

第2表 炭化硼素中の炭素の定量 (%)

試料名	中 研 法	鉄鋼中の炭素定量法
アメリカN社製炭化硼素	24.60	18.47
	24.68	15.79
	24.60	19.38
中 研 製 炭 化 硼 素	28.15	20.63
	28.09	22.43
	28.19	—

第3表 炭化硼素の生成遊離エネルギー

温 度 ($^\circ K$)	ΔG° (kcal)
500	-14.2
1,000	-16.0
1,500	-17.8
2,000	-19.6

この温度に30分保った後、炭酸ガス吸尿管の重量をはかり、炭酸ガスの吸収量を求める。なお同量の酸化カルシウムを使用し、から実験を行なったが、重量増加はほとんどなかった。含有炭素量は次式から求まる。

$$\text{炭素}(\%) = \frac{\text{増量}(\text{g}) \times 27.29}{\text{試料}(\text{g})}$$

次に第2表に分析の一例を示す。

4. 熱力学的考察による炭化硼素合成の可能性

4.1 炭化硼素の生成遊離エネルギー

まず炭化硼素の生成遊離エネルギー ΔG_f° を計算する。

反応方程式 $4B + C = B_4C$ (1)

$$\Delta C_p: \quad C: 2.67 + 2.62 \times 10^{-3} T$$

$$B: 1.54 + 4.40 \times 10^{-3} T$$

$$4 \times B: 6.16 + 17.60 \times 10^{-3} T$$

$$8.83 + 20.22 \times 10^{-3} T$$

$$B_4C: 22.99 + 5.40 \times 10^{-3} T$$

$$\therefore \Delta C_p = 14.16 - 14.82 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H: \quad \Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_p \cdot dT$$

$$= \Delta H_0 + 14.16T - 7.41 \times 10^{-3} T^2$$

$$T = 298^\circ K \text{ において } \Delta H_{298} = -13,800 \text{ cal}$$

$$\Delta H_0 = -13,800 - 14.16 \times 298 + 7.41 \times 10^{-3} \times (298)^2$$

$$= -17,360$$

$$\therefore \Delta H = -17,360 + 14.16T - 7.41 \times 10^{-3} T^2$$

ΔG°_T : $\Delta G^\circ_T/T$, ΔH , T の間には次の関係式がなりたつ。

$$\frac{\partial(\Delta G^\circ_T/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ΔH の一般式を次のように変形して上式に代入し ΔG°_T を求める。

$$-\frac{\Delta H}{T^2} = 17,360T^{-2} - 14.16T^{-1} + 7.41 \times 10^{-3}$$

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T} = -17,360T^{-1} - 14.16 \ln T + 7.41 \times 10^{-3} T + I$$

$$\Delta G^\circ_T = -17,360 - 14.16 T \ln T + 7.41 \times 10^{-3} T^2 + IT$$

一方 $\Delta H_{298}^\circ = -13,800 \text{ cal}$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{298}^{B_4C} - 4S_{298}^B - S_{298}^C = 6.47 - 6.8 - 1.04$$

$$= -1.37$$

$$\therefore \Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ$$

$$= -13,400 \text{ cal}$$

$$-13,400 = -17,360 - 14.16 \times 298 \times \ln 298 + 7.4 \times 10^{-3} \times (298)^2 + I \times 298$$

第4表 酸化硼素の金属還元の ΔG^0 (kcal)

温度 (°K)	ΔG^0_{Al}	ΔG^0_{Mg}	ΔG^0_{Si}	ΔG^0_{Zn}
500	-86.5	-158.4	+31.2	-98.2
1,000	-86.6	-114.7	+22.6	- 8.0
2,000	-86.9	- 27.4	+ 5.4	+22.0

第5表 酸化硼素，亜鉛，炭素の混合物を加熱したときのX線回折値

2θ	d	I
14.6	6.07	12
25.2	3.53	12
26.5	3.36	93
28.1	3.18	160
30.2	2.96	16
32.1	2.79	7
33.5	2.67	8
35.4	2.54	14
54.5	1.68	6
58.0	1.59	8

これを解いて $I=91.6$

$$\therefore \Delta G^0_T = -17.360 - 14.16 T \ln T + 7.41 \times 10^{-3} \times T^2 + 91.6 T$$

これを近似式として一次式で表わせば

$$\Delta G^0_1 = -12,400 - 3.6 T$$

各温度に対する ΔG^0_1 の値を第3表に示す。

4.2 酸化硼素と炭素の直接反応による炭化硼素の製造法

次に



なる反応の ΔG^0_3 を求める。



に対しては

$$\Delta G^0_2 = 538,400 - 255.3 T$$

したがって

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

$$= 52,600 - 258.9 T$$

$$\Delta G^0_3 = -R T \ln K_p = -R T \ln P_{CO}$$

である。

いま一酸化炭素の分圧が1気圧になったときを反応開始点と仮定するならば

$$-R T \ln P_{CO} = -R T \ln 1 = 0$$

すなわち $\Delta G^0_3 = 0$ でなければならない。したがって、このときの温度は

$$526,000 - 258.9 T = 0$$

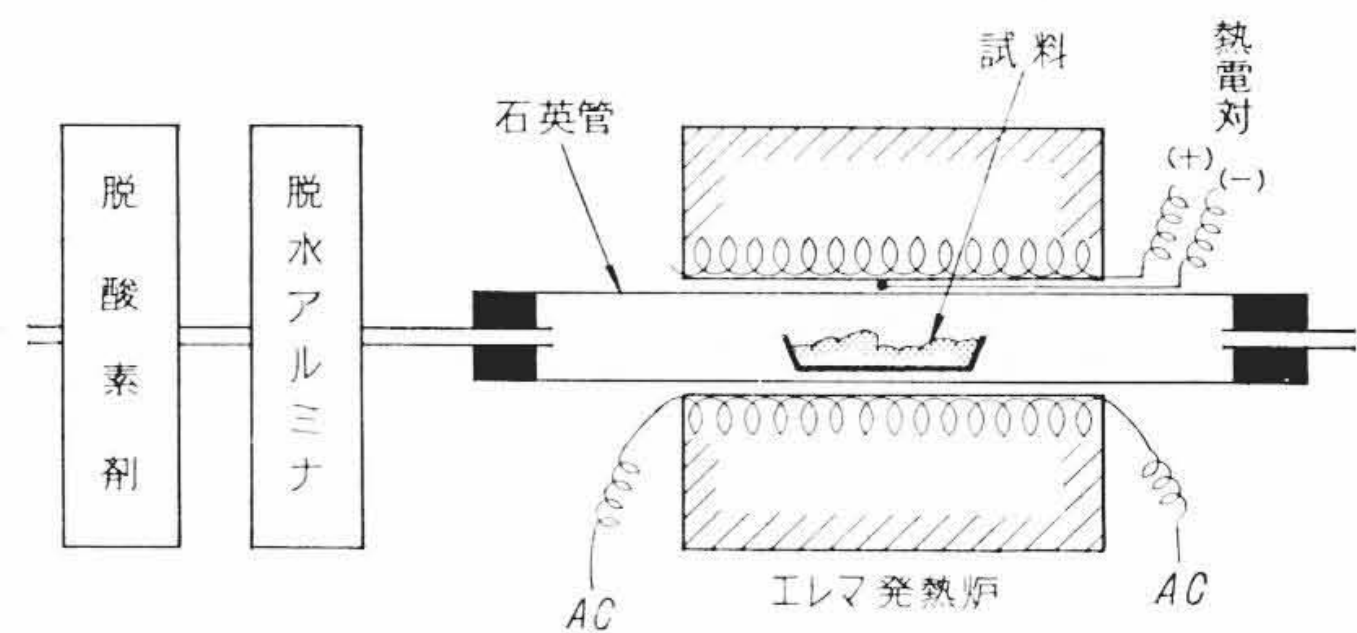
$$T = 2,030 K = 1,757^\circ C$$

これからわかるように炭化硼素の工業的製造法といわれている酸化硼素と炭素の反応は $1,757^\circ C$ という高温にならなければ平衡論的に開始しない。実際の製造温度が $2,450^\circ C$ の高温であるのも、理論反応開始温度がこのように高いことから十分予想されることである。またたとえいかなる触媒などを使用したとしても $1,575^\circ C$ より低温で製造するという事は本質的にできない。

4.3 金属還元剤添加法による炭化硼素の製造法

金属硼素は純粋なものが作りにくく、価格が非常に高いので、これを直接原料にすることは工業的にはあまり有効ではない。著者らは金属酸化物がカルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの金属で容易に還元されることを想起し、このような金属を酸化硼素と炭素の混合物中に加えておけば、酸化硼素と金属の反応がまず起こり、硼素が生成し、これと炭素が反応して炭化硼素が生成するのではないかと考えた。

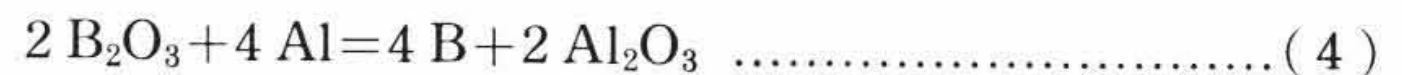
まず、この反応の容易性を検討するため、 $B_2O_3 + M + C \rightarrow B_4C$



第4図 反応装置

+MO (Mは金属還元剤) なる反応の ΔG^0 を求めてみる。

(a) アルミニウムを用いた場合



$$\Delta G^0_4 = -73,900 + 3.3 T$$

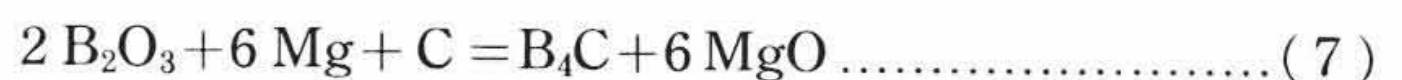


$$\Delta G^0_5 = \Delta G^0_4 + \Delta G^0_1 = -86,300 - 0.3 T$$

(b) マグネシウムを用いた場合



$$\Delta G^0_6 = -195,800 + 89.1 T$$



$$\Delta G^0_7 = \Delta G^0_6 \times 2 + \Delta G^0_1 = -202,000 + 87.3 T$$

(c) ケイ素を用いた場合

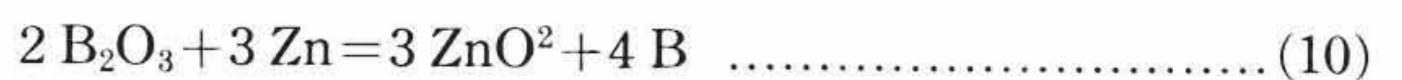


$$\Delta G^0_8 = 52,200 - 13.6 T$$

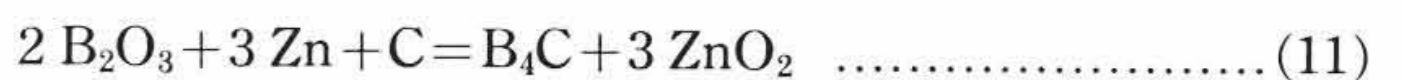


$$\Delta G^0_9 = \Delta G^0_8 + \Delta G^0_1 = 39,800 - 17.2 T$$

(d) 亜鉛を用いた場合



$$\Delta G^0_{10} = -192,000 + 216 T$$



$$\Delta G^0_{11} = \Delta G^0_{10} + \Delta G^0_1 = -204,400 + 212.4 T$$

ΔG^0_5 , ΔG^0_7 , ΔG^0_9 , ΔG^0_{11} を用いてアルミニウム、マグネシウム、ケイ素、亜鉛を用いた場合の 500, 1,000, 2,000 K における ΔG^0 を示すと第4表のとおりである。

以上四つの代表的な添加金属を用いた場合の炭化硼素生成の可能性を考察したが、熱力学的にはマグネシウム、アルミニウム、亜鉛を添加することにより、酸化硼素と炭素から常温でも炭化硼素が生成する可能性があるということを明らかにすることができた。

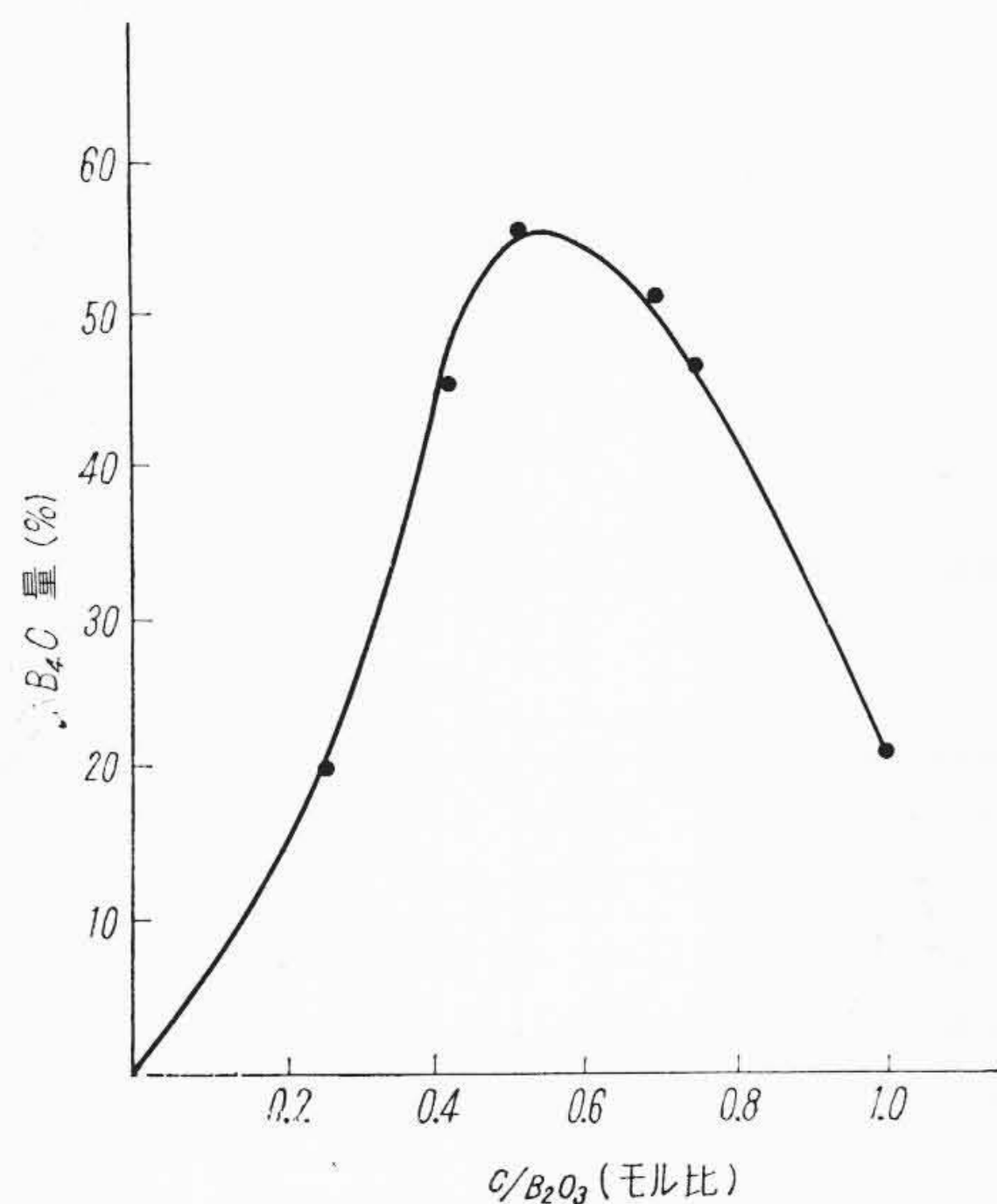
5. 反応物の種類および混合比の影響

反応装置は第4図のようなものである。はじめ試料を石英管外におき、アルゴンまたは水素気流中で反応炉を所定の温度に加熱した後、試料を反応炉中央部に送り込み、反応を起こさせる。一定時間反応を行なわせた後に試料を取り出す。反応炉の温度分布と温度調節には特に留意した結果、反応炉の温度は $\pm 5^\circ C$ の精度に保つことができた。

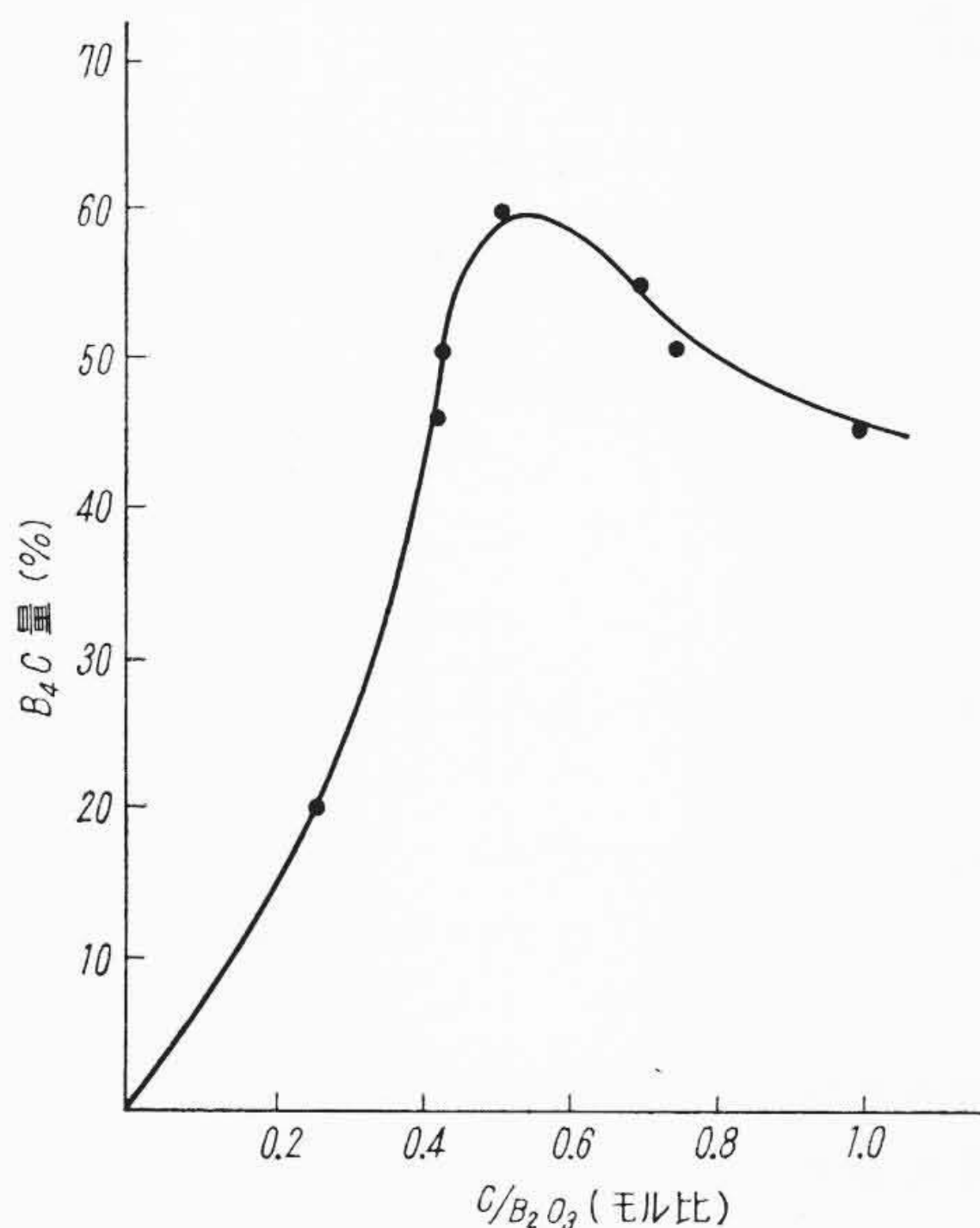
まず添加する還元剤の種類、使用する炭素の種類、反応物の混合比の影響を検討した。酸化硼素は市販特級、マグネシウムとアルミニウムは粉末状、亜鉛は粒状のもので、いずれも市販最純のものである。

5.1 添加剤の種類について

熱力学的考察の結果、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛によれば酸化硼素の還元は可能である。このとき生成するスラグはそれぞれ酸化マグネシウム、 α -アルミナ、酸化亜鉛であることがX線回析によりわかった。マグネシウムとアルミニウムを用いた場合は、生成スラグが異なる点を除いてはほとんど同一の反応が起こる。



第5図 炭素量の影響(その1)



第6図 炭素量の影響(その2)

亜鉛の場合、生成スラッグ以外のX線回折線は第5表のとおりで、炭化硼素は生成してこない。この生成物が何であるか明確ではないが、酸化亜鉛が炉の出口の低温部に凝集してくることから、 $B_2O_3 + Zn \rightarrow B + ZnO_2$ なる反応は起こっているものと考えられる。いずれにしても亜鉛を還元添加剤に選ぶことは炭化硼素を生成する目的には適さないので、マグネシウムおよびアルミニウムについて反応物の混合比および使用する炭素の種類の影響を検討した。なおこれらの還元剤以外に、アルカリ金属やカルシウムも考えられるが、アルカリ金属は酸化硼素と反応して硼砂を作ること、また過剰にナトリウムを加えた場合にはナトリウムが生成物の中に混入し、後のスラッグの処理が複雑であること、カルシウムはマグネシウムに比べ高価であることなどの理由により、これらのメタルについての実験は行なわなかった。

5.2 反応物の混合比の影響

5.2.1 炭素量の影響

まずアルミニウムの場合について述べる。酸化硼素、炭素、アルミニウムを所定量とり十分混合し、 $1,260^\circ\text{C}$ で1時間反応させ、反応生成物は濃硝酸と濃硫酸の混合液(1:1)中で加熱処理し、ろ過、水洗後乾燥させた。なおこの際の反応方程式はつぎのとおりである。

第6表 炭素量の影響(その1)

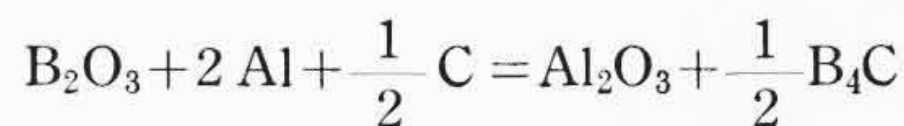
実験 番号	B_2O_3 (g)	C (g)	Al (g)	全収量 (g)	B ₄ C 量		B ₄ C 収率 (%)
					(%)	(g)	
1	4.0	0.17	3.1	1.8	20	0.35	22.0
2	4.0	0.30	3.1	1.9	45	0.85	53.4
3	4.0	0.35	3.1	2.1	55	1.15	72.4
4	4.0	0.40	3.1	2.2	50	1.10	69.2
5	4.0	0.52	3.1	1.8	45	0.80	52.6
6	4.0	0.70	3.1	2.0	20	0.50	31.4

第7表 炭素量の影響(その2)

実験 番号	B_2O_3 (g)	C (g)	Mg (g)	全収量 (g)	B ₄ C 量		B ₄ C 収率 (%)
					(%)	(g)	
1	4.0	0.17	4.2	1.64	20	0.32	20.1
2	4.0	0.30	4.2	1.88	45	0.81	51.0
3	4.0	0.35	4.2	1.91	60	1.14	71.7
4	4.0	0.40	4.2	2.06	55	1.10	69.2
5	4.0	0.52	4.2	2.10	50	1.05	66.0
6	4.0	0.70	4.2	2.15	45	0.95	59.6

第8表 マグネシウム量の影響

実験 番号	B_2O_3 (g)	C (g)	Mg (g)	全収量 (g)	B ₄ C 量		収 率 (%)
					(%)	(g)	
1	4.0	0.35	3.0	1.72	47.7	0.82	51.6
2	4.0	0.35	4.2	1.91	60.0	1.14	71.7
3	4.0	0.35	5.0	1.85	56.8	1.05	66.0
4	4.0	0.35	6.0	1.88	57.0	1.07	67.3

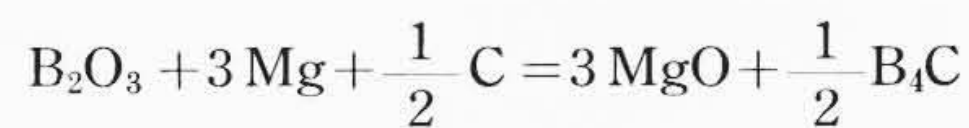


もし理論値どおり反応するならば

$$B_2O_3 : Al : C = 4.00 : 3.10 : 0.345 \quad (\text{重量比}) \\ = 1 : 2 : 0.5 \quad (\text{モル比})$$

この結果を第6表、第5図に示す。これからわかるように炭素量が理論値または理論値より、やや過剰のときに炭化硼素の収率は最高であった。炭素量が不足しているときは炭化硼素の収率は急激に悪くなる。アルミニウムを添加還元剤として用いたとき、生成するスラッグは α -アルミナである。 α -アルミナは酸またはアルカリにほとんど溶けがたく、この実験においてもカ性ソーダ、炭酸ソーダ、塩酸、硫酸などの種々の濃度のものにより溶解除去しようと努めたが、いずれの場合も完全に溶解しなかった。このような意味で、生成アルミナを炭化硼素から分離する適当な方法がない限り、アルミニウムを添加還元剤に用いることは有効ではないと考え、以下の実験ではマグネシウムについて検討した。

マグネシウムを用いた場合の反応方程式は次のとおりである。



もし理論値どおり反応するならば

$$B_2O_3 : Mg : C = 4.0 : 4.19 : 0.345 \quad (\text{重量比}) \\ = 1 : 3 : 0.5 \quad (\text{モル比})$$

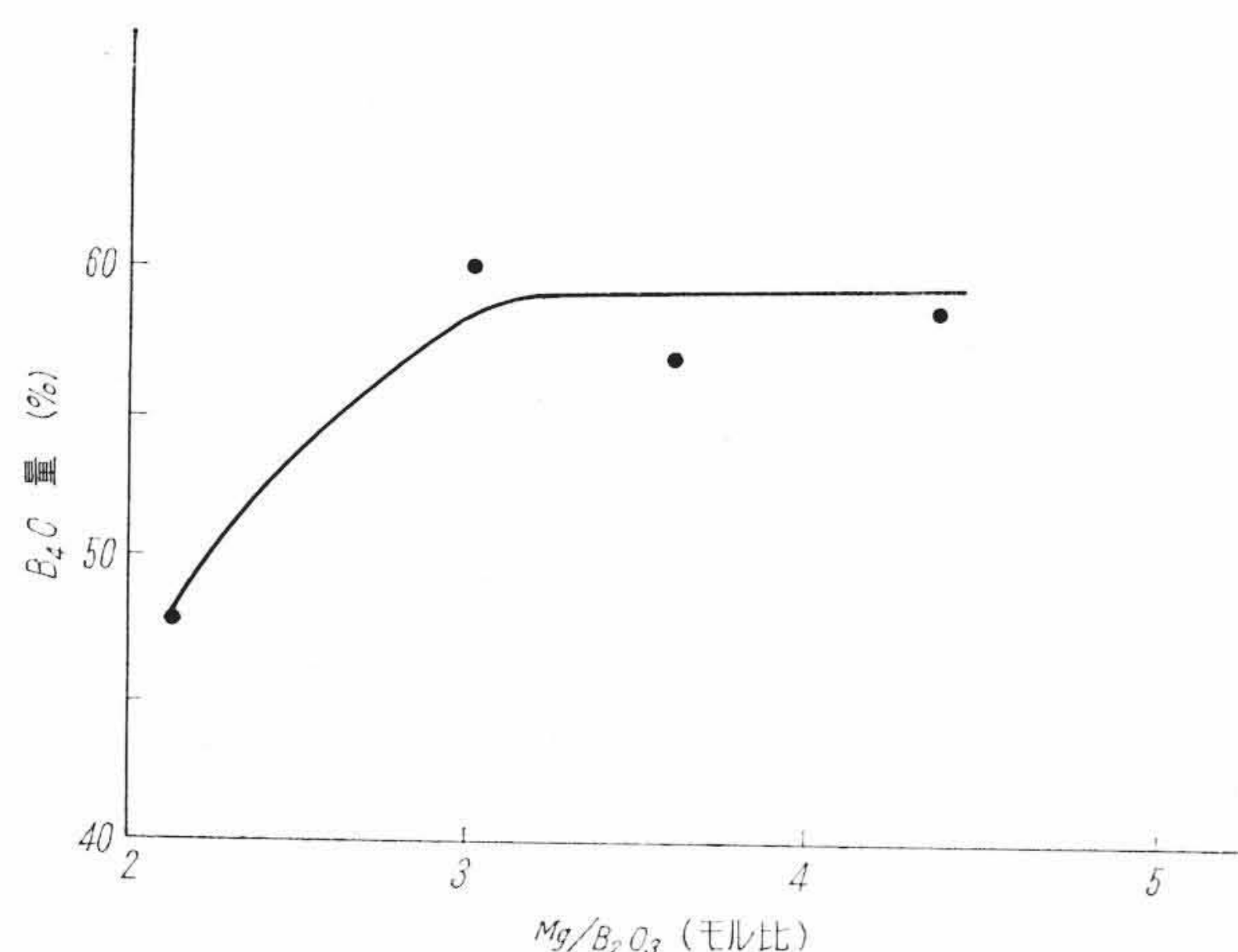
この結果を第7表、第6図に示す。

マグネシウムの場合にもアルミニウムの場合と同様、理論値($C/B_2O_3=0.5$ (モル比))だけ炭素を加えた場合、炭化硼素の収量は最高の値を示した。この際、生成物は十分濃塩酸(1:1)で処理したので、酸化マグネシウムは溶解し、酸化マグネシウムのX線回折線は認められなかった。

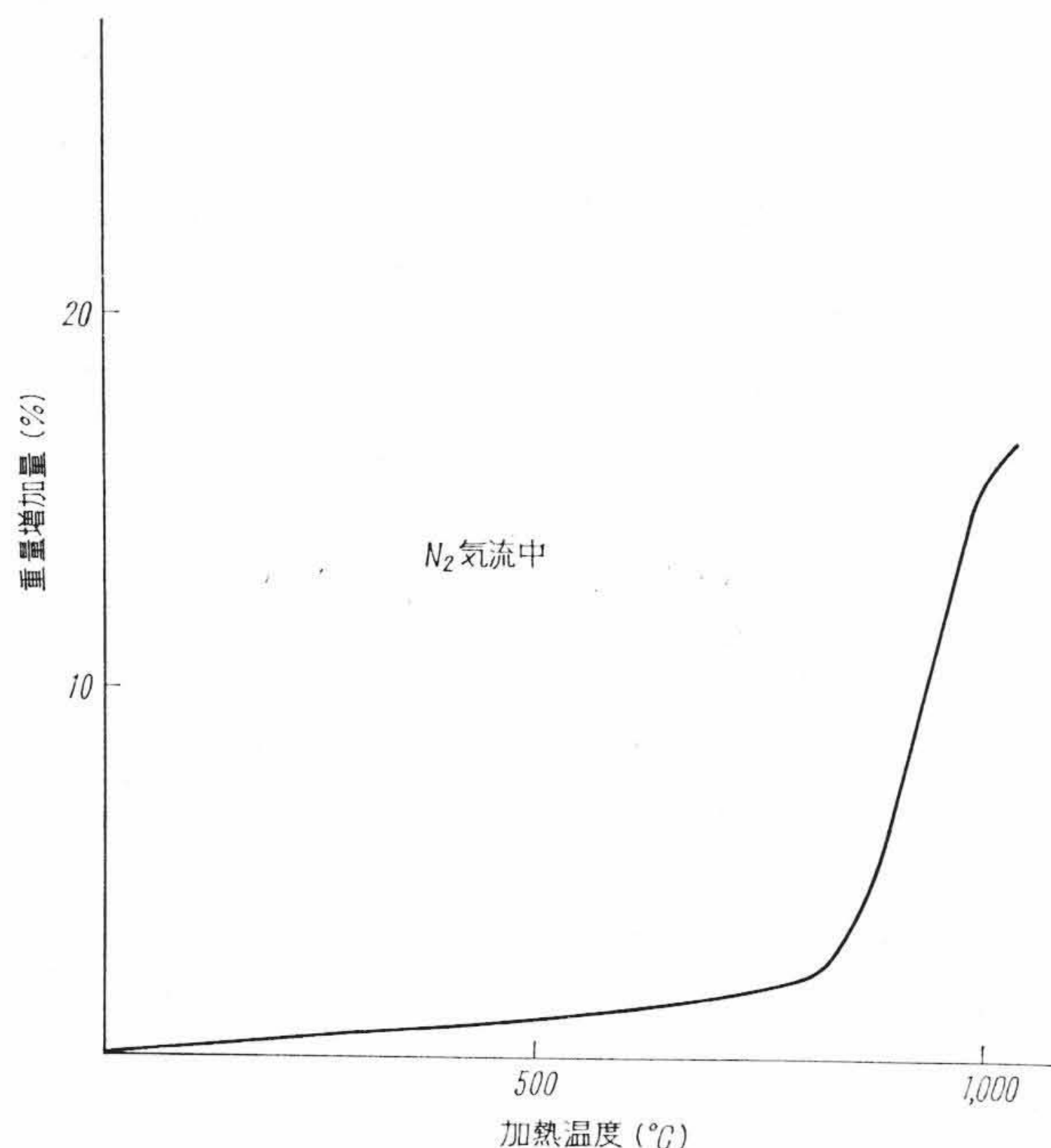
5.2.2 マグネシウム量の影響

つぎにマグネシウム量を変えた場合の炭化硼素の生成量を第8表、第7図に示す。

これからわかるように加えるべきマグネシウムは理論値で十分



第7図 マグネシウム量の影響



第8図 硼素の重量増加量

で、これ以上加えても生成する炭化硼素量は増加しない。また理論値以下では生成する炭化硼素量は減少する。

5.2.3 炭素の種類の影響

以上の実験により、添加すべきマグネシウム量および炭素量は理論値のときもっとも良好な結果を示すことを知った。そこで次にはこの条件で炭素の種類による影響を調べた。

用いた炭素は市販の活性炭、カーボンブラック、超微粉カーボン、グラファイトである。この結果を第9表に示す。

これからわかるように活性炭を除いては炭素の種類が違ってても著しい差はなかったが、カーボンブラックがもっとも良好な結果を示した。

6. ふんい気の影響

反応ふんい気は反応物および生成物が酸化されやすいものであるから、還元性ガスまたは不活性ガス中ではなければならない。還元性ガスとしては水素を、不活性ガスとしては窒素およびアルゴンを用いて実験した結果を第10表に示す。窒素ガスは第8図の熱天びんの実験からわかるように、800℃以上では硼素と反応し、徐々に重量が増加していく。このため窒素ガスふんい気中では炭化硼素の生成量が減少したものと考えられる。なお水素が酸化硼素に対して還元剤として働く可能性はつぎの熱力学的数値から不可能であること

第9表 炭素の種類の影響

炭素の種類	全収量 (g)	B ₄ C 量		収率 (%)
		(%)	(g)	
活性炭	1.84	49.5	0.91	57.2
カーボンブラック	2.00	62.0	1.24	78.0
超微粉カーボン	1.91	60.0	1.14	71.7
グラファイト	1.90	58.0	1.10	69.2

B₂O₃: 4.0g C: 0.35g Mg: 4.2g

第10表 ふんい気の影響

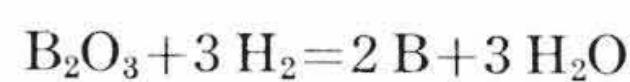
使用したガス	B ₂ O ₃ (g)	C (g)	Mg (g)	全収量 (g)	B ₄ C 量		B ₄ C 量 (%)
					(%)	(g)	
N ₂	4.0	0.35	4.2	2.24	45.0	1.01	68.4
Ar	4.0	0.35	4.2	1.85	60.0	1.11	69.9
H ₂	4.0	0.35	4.2	1.91	60.0	1.14	71.7

第11表 混合粉碎時間の影響

実験番号	混合粉碎時間	全収量 (g)	B ₄ C 量			遊離炭素量	
			純度 (%)	収量 (%)	収率 (%)	(%)	(g)
1	0	1.76	62.0	1.09	68.6	35.0	0.616
2	0.5	1.42	92.0	1.31	82.4	6.3	0.089
3	5	1.37	93.0	1.28	80.6	6.3	0.086
4	10	1.39	89.6	1.25	78.6	5.9	0.082
5	15	1.36	88.1	1.20	75.4	6.7	0.091

がわかる。

すなわち、



に対しては

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= 3\Delta G_T^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_T^{\text{B}_2\text{O}_3} \\ &= 3(-60,000 + 14T) - (-294,000 + 48T) \\ &= 114,000 - 6T\end{aligned}$$

500, 1,000 K に対して ΔG_T^0 は +111,000 cal, +108,000 cal である。事実第10表の結果からわかるように、アルゴン気流中でも、水素気流中でも、炭化硼素の生成にはほとんど差異は認められなかった。

7. ボールミルによる混合粉碎時間の影響

以上の実験では酸化硼素、炭素、還元用金属は乳鉢で混合したものであった。この際炭化硼素の純度および収率は混合比が理論値のとき最高の値を示すことがわかったが、生成した炭化硼素中には遊離炭素が含まれ、最高の純度は62%であった。そこでこのように炭化硼素の純度が悪いのは反応物の混合度が悪いいためかあるいは反応物の粒形が大きいためであると考え、磁性ボールミルにより混合粉碎し、混合粉碎時間の影響を求め、第11表、第9図のような結果を得た。

この結果からわかるように、混合粉碎時間30分以上で、純度は急速に増加し、最高の場合、炭化硼素の含有量は93%であった。なおさらに混合時間が増すと、純度が逆に悪くなるのはボールミルから不純物が混入するためと思われる。

8. 反応速度論的考察

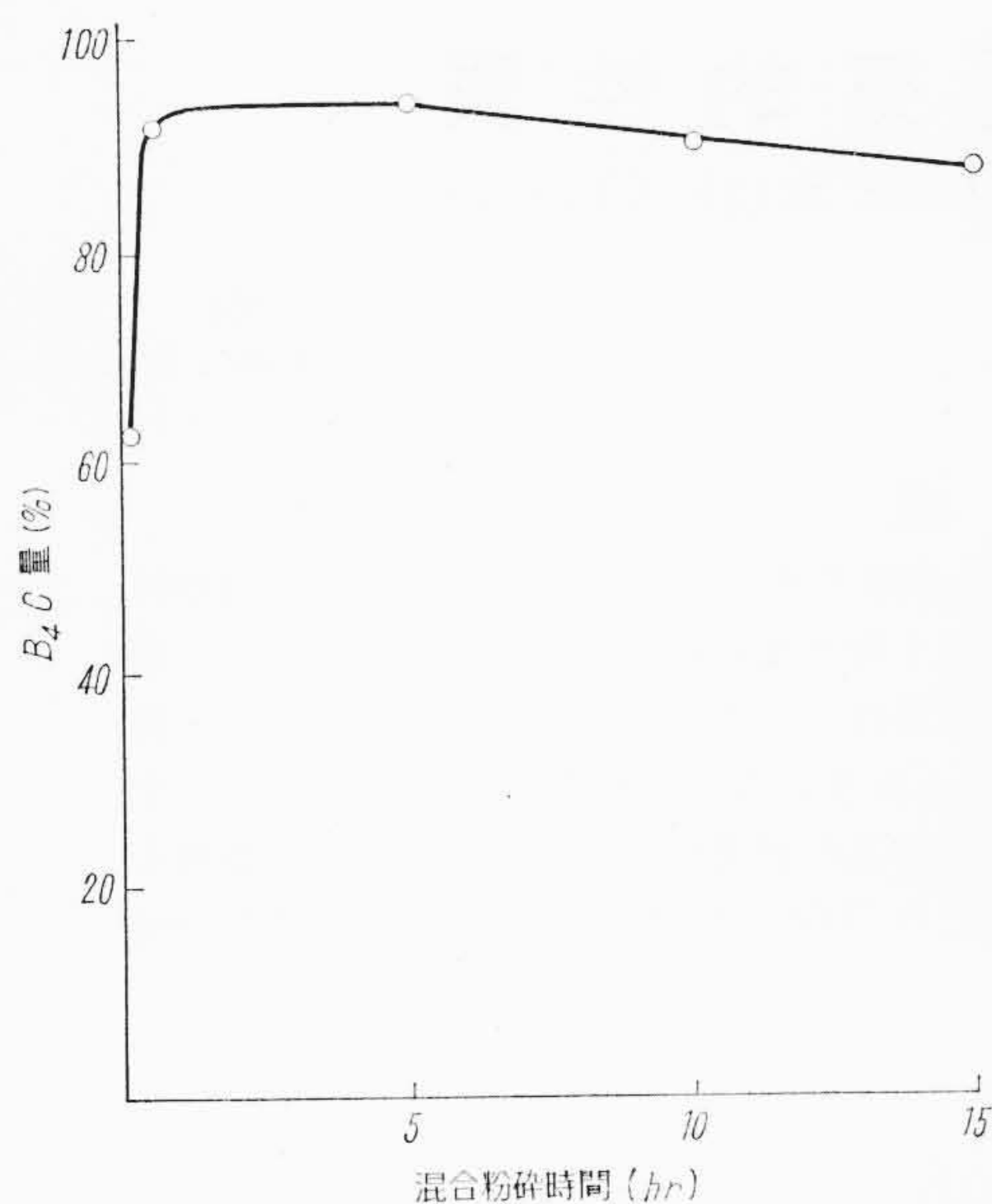
固体反応の反応速度については Jander⁽¹²⁾ が導いた次式がある。

$$(1 - \frac{1}{3}\sqrt{1-x})^2 = kt$$

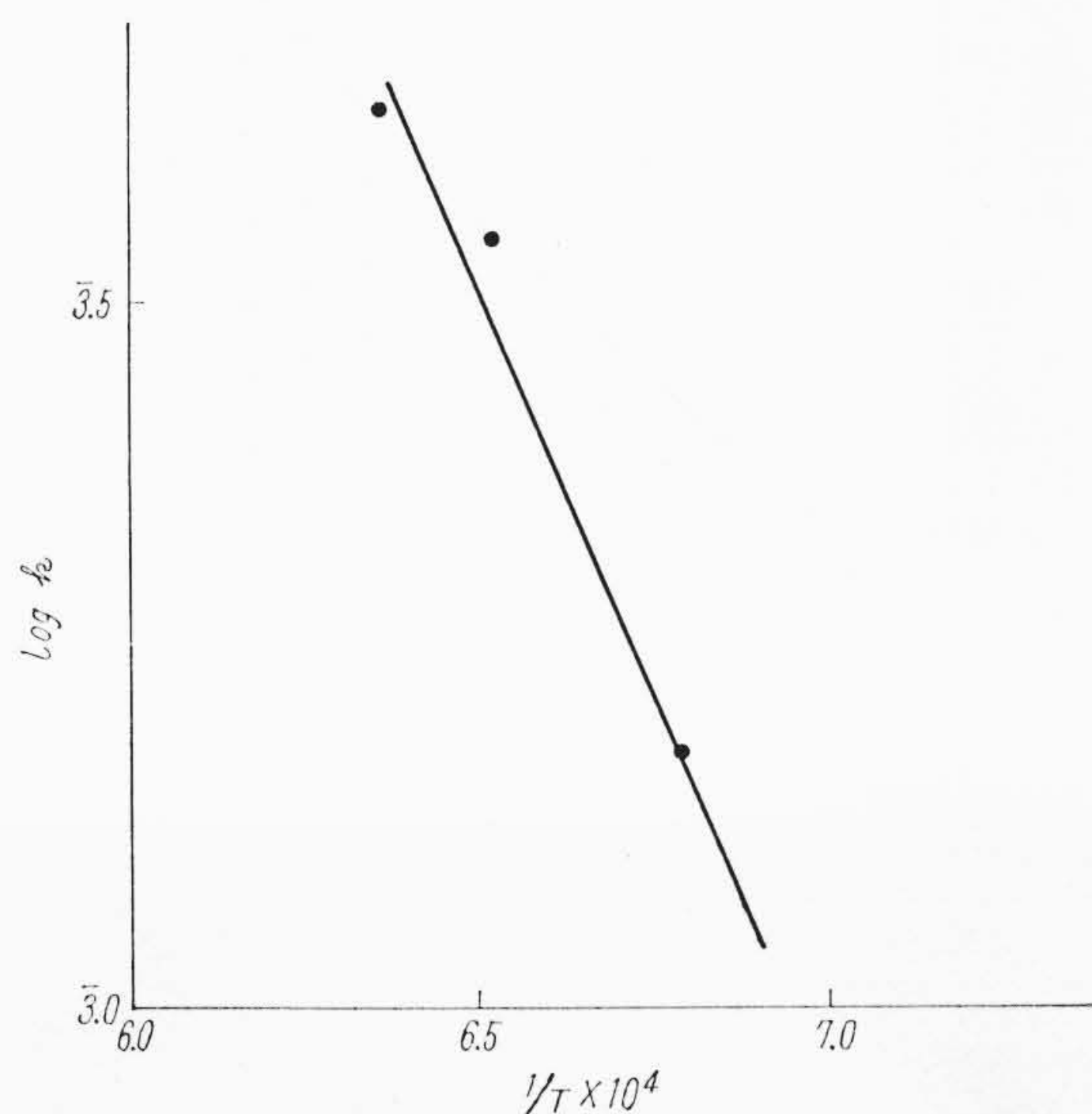
t : 時間

x : 反応した割合

k : 反応速度恒数



第9図 混合粉碎時間の影響

第10図 $\log k$ と $1/T$ の関係

この式は反応物質のうち一つだけが生成相をとおして拡散する速度によって反応が律せられるものとし、かつ粒子が球状であり、一成分があたかも溶液における溶媒のようにきわめて過剰に存在すると仮定して導いたものである。反応速度恒数 k は一定温度で時間に対する $(1 - \frac{2}{3}\sqrt{1-x})^2$ 値をプロットしたときの直線のこう配から求められる。また $\log k$ と温度の逆数 $1/T$ をプロットすることにより、活性化エネルギー Q は次式から求められる。

$$k = C \exp \frac{Q}{RT}$$

この実験では 1,200, 1,260, 1,300°C において時間の経過にともなう炭化硼素の生成量を求めた。この際の反応物は酸化硼素 4 g, 炭素 0.35 g, マグネシウム 4.2 g を反応させたものである。これらの結果を第12~14表に示す。

これらの値を Jander の式に代入して k を求めると第15表のようになり、 $\ln k - 1/T$ の関係をプロットすると第10図のようになる。

このこう配から活性化エネルギーを求めると 12.0 kcal となる。この値は一般の化学反応の活性化エネルギーとしては、比較的小さい値であるが、この反応が非常に早く進行すること、炭化チタン、

第12表 反応温度 1,200°C

時間 (分)	生成 B_4C 量 (g)	反応率 (%)
5	0.26	16.4
10	0.50	31.4
20	0.73	45.9
30	0.89	55.9
60	1.02	64.1

第13表 反応温度 1,260°C

時間 (分)	生成 B_4C 量 (g)	反応率 (%)
5	0.42	26.4
10	0.85	53.4
20	0.99	62.3
30	1.08	67.9
60	1.14	71.7

第14表 反応温度 1,300°C

時間 (分)	生成 B_4C 量 (g)	反応率 (%)
5	0.59	37.1
10	0.92	57.9
20	1.05	66.1
30	1.12	70.4
60	1.17	73.5

第15表 反応速度恒数の値

t (°C)	k
1,200	1.49×10^{-3}
1,260	3.48×10^{-3}
1,300	4.33×10^{-3}

酸化チタン、炭化硼素の固体反応により硼化チタンを生成する反応の活性化エネルギーが 15.0 kcal⁽¹³⁾ と報告されていることなどから考えて、妥当性ある数値ではないと思われる。

なお著者らは $B_2O_3 + C + M \rightarrow B_4C + MO$ (M は金属還元剤) なる反応が常温でも起こりうる可能性がある点に特に着目し、1,200°C 以下の温度で炭化硼素を合成すべく、種々の触媒を検索したところ、ある種の触媒を使えば 1,000°C 以下の低温で上記の反応が起こるとい興味ある事実を見いだしているが、これらについては稿を改めて詳細に報告することにした。

9. 結 言

金属還元剤添加法による炭化硼素の合成法について研究し、つぎの点を明らかにすることができた。

- (1) 従来の酸化硼素と炭素の直接反応は 1,757°C 以下では起こりえないが、この系に金属還元剤を添加するときは常温でも反応は平衡論的に起こる可能性があることを熱力学的にあきらかにした。
- (2) 還元剤としてはマグネシウムまたはアルミニウムが有効であり、本方法によれば 1,200°C で炭化硼素が生成する。
- (3) 酸化硼素、カーボンブラック、マグネシウムの理論量をボールミルで 30 分混合した場合、1,200°C, 1 時間の反応で、純度 92.0% の炭化硼素を取率 82.4% で製造することができた。
- (4) この反応が Jander の式に従うことを確かめ、反応速度恒数を求め、活性化エネルギー 12.0 kcal/mol の値を得た。

終わりに本研究を行なうに当たり、ご援助、ご激励くださった中央研究所星合所長、伊地山部長、日立製作所日月化学製品事業部長、日立化工株式会社倉田専務、高橋常務、斎藤課長に深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) Raymond, Ridgeway: U. S. P. 1897214 (1933) など
- (2) Raymond, Ridgeway: Can. P. 339873 (1934)
- (3) Raymond, Ridgeway: Can. P. 356201 (1939)
- (4) Podsyus: Z. anorg. Chem., 211, 41 (1933)
- (5) 鈴木: 電化 9, 1 (1941)
- (6) E. G. Gray: U. S. P. 2834651 (1958)
- (7) Higgins: Specifications of Patents, P. 4317 (November 22, 1904)
- (8) 牟田: 日本化学会第 15 年会講演 (1962) 特許 274146 (昭 36)
- (9) H. K. Clark: J. Am. Chem. Soc., 65, 2115 (1943)
- (10) 加藤: 定量分析法 p. 120 (丸善)
- (11) JIS G 1211 鋼および鉄の炭素分析法
- (12) W. Jander: Z. Anorg. Allgem. Chem., 163, 1 (1927)
- (13) 久保, 花沢: 日本化学会第 14 年会講演 (1961)