The Ceramic Society of Japan

 窯業協会誌 83 [9] 1975 453

$TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系気相反応による窒化チタン微粉体の合成

加藤昭夫*・岩田正歳*・北条純一*・永野正光**
(* 九州大学 工学部 応用化学科
** 佐賀大学 理工学部 工業化学科)

Fine Titanium Nitride Powders by the Vapor Phase Reaction of $TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 System

By
Akio KATO*, Masatoshi IWATA*, Jun, ichi HOJO* and Masamitsu NAGANO**
(* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University
** Faculty of Science and Engineering, Saga University)

The formation of fine titanium-nitride powders by the vapor phase reaction of $TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 system was investigated between 700° and 1500°C with emphasis on the effects of reaction conditions on the properties of the nitride powders. The following results were obtained.

1) Mixing temperature of $TiCl_4$ and NH_3 gave a remarkable influence on the properties of the titanium nitride powders produced. When the mixing temperature was about 250°C (method (A)), the nitride powders produced had a wide distribution of particle size from 0.01 to 0.4 μ. BET surface area (S_{BET}) of the nitride powders by method (A) was larger than the surface area estimated from the particle size distribution based on the electron micrographs (S_{EM}). On the other hand, when the mixing temperature was above 700°C (method (B)), the nitride powders produced were finer than those by method (A) and had a narrow distribution of particle size from 0.03 to 0.2 μ. In the case of method (B), the particle size can be controlled with reaction conditions (mainly with reaction temperature); it decreased with the increase of reaction temperature. S_{BET} of the nitridepowders by method (B) was nearly equal to S_{EM}.

2) These titanium nitrides showed a wide range of nonstoichiometry with an excess nitrogen; atomic ratio N/Ti=1.1-1.4. The N/Ti ratio decreased with the elevation of reaction temperature. X-ray diffraction patterns of all nitride samples showed NaCl-structure. It was found that these titanium nitrides contained Ti vacancies equivalent to the excess nitrogen.

3) For the formation process of titanium nitride particles, it was proposed that the process in method (A) consisted of the formation of $TiCl_4$-NH_3 adduct powders and the subsequent thermal decomposition into nitride, and that the process in method (B) consisted of the formation of TiN nuclei and its growth into nitride particles.

[Received March 22, 1975]

1. 緒　　言

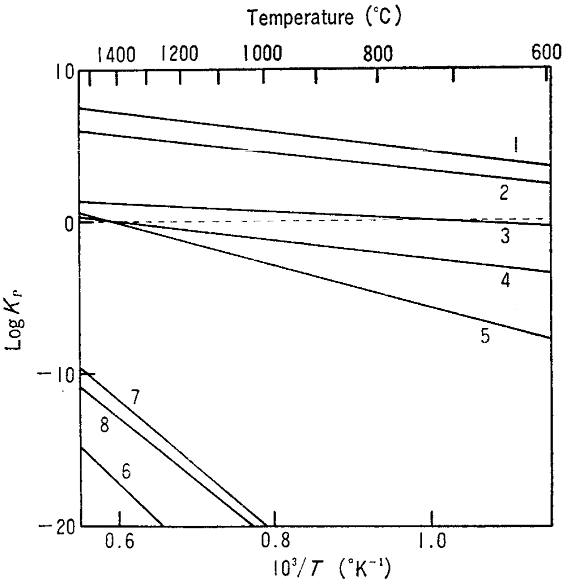
遷移金属窒化物は母金属に比べて硬度および融点が高いので，耐火材料，研磨材料としての用途があるほか，金属に近い電導性や超伝導性を示すなどのすぐれた電気的特性をもち，近年それらの利用開発が進んでいる[1]．気相からの窒化チタンの結晶成長あるいはコーティングについてはかなりの報告があるが，窒化チタン微粉体の合成に関する研究はほとんどない．上記の優れた特性から，超微粒の窒化チタンが得られれば新しい利用が考えられる．本研究では，$TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系の気相反応法による窒化チタン微粒子の合成を行い，反応条件，すなわち反応ガス組成，ガス流量，反応温度，反応ガスの混合温度などが，生成物の形状，組成，耐酸化性に及ぼす効果を調べた．

2. 関連反応の熱化学

気相反応による微粒子生成は，均一核生成とその成長の2つの過程よりなる．均一核生成のためには，かなり

NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan



1. $TiCl_4(g)+4/3\,NH_3(g)=TiN(c)+4\,HCl(g)+1/6\,N_2(g)$
2. $TiCl_4(g)+NH_3(g)+1/2\,H_2(g)=TiN(c)+4\,HCl(g)$
3. $TiCl_4(g)+1/2\,N_2(g)+2\,H_2(g)=TiN(c)+4\,HCl(g)$
4. $TiCl_4(g)+1/2\,H_2(g)=TiCl_3(g)+HCl(g)$
5. $TiCl_4(g)+H_2(g)=TiCl_2(g)+2\,HCl(g)$
6. $TiCl_4(g)+3/2\,H_2(g)=TiCl(g)+3\,HCl(g)$
7. $TiCl_4(g)+2\,H_2(g)=Ti(g)+4\,HCl(g)$
8. $TiN(c)=1/2\,N_2(g)+Ti(g)$

Fig. 1 Equilibrium constants of several reactions concerning $TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 system between 600℃ and 1500℃.

の過飽和度，すなわち，大きな熱力学的駆動力が必要である．本研究の反応系である $TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系に関連した各種反応の平衡定数を 図-1 に示す．本反応系における窒化チタン生成の総括反応は (1) あるいは (2) のいずれかである．熱力学的には (1) が若干有利である．

$$TiCl_4+4/3\,NH_3=TiN(c)+4HCl+1/6\,N_2 \qquad (1)$$

$$TiCl_4+NH_3+1/2\,H_2=TiN(c)+4HCl \qquad (2)$$

一方，反応 (3) による窒化チタンの生成も熱力学的に

$$TiCl_4+1/2\,N_2+2H_2=TiN(c)+4HCl \qquad (3)$$

は十分可能である．しかし，この反応系では，窒化チタン微粉体が得られた $TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系と類似の反応条件（反応温度 1200～1500℃, $TiCl_4$ 1～6%, 水素 17～90%, 残り窒素）下で，反応管壁への窒化チタン結晶の析出は起こるが，微粉体は得られなかった．これは自由エネルギー変化の小さい $TiCl_4$-H_2-N_2 系では，均一核生成に必要な過飽和度が得られないからである．$TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系においても，窒化チタン微粉体の生成と同時に，反応管壁への窒化チタンのかなりの結晶析出が認められた．これらのことから，窒化チタンの気相均一核生成のためには，$\log K_p>2$ 以上の熱力学的駆動力が必要であると推定される．また，高温では$TiCl_4$ から，$TiCl_3$ と $TiCl_2$ が相当量生成することがわかる．

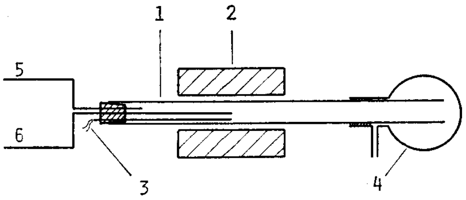
3. 実　験　法

3.1 原　　料

四塩化チタン（以下 $TiCl_4$ で示す）は一級試薬（石津製薬製）をそのまま用いた．アンモニアは 99.9%(三菱化成工業製）を固形の NaOH カラムを通して使用した．水素，窒素は活性化銅カラムを通して脱酸素を行ったのち，液体窒素トラップで乾燥して使用した．

3.2 反　　応

反応は流通法で行った．反応部の構造を 図-2 に示す．$TiCl_4$ は所定の温度に保持した蒸発器から窒素をキャリヤーガスとして反応管に導入した．一方，アンモニアと水素の混合ガスを 図-2 に示したように $TiCl_4$ 導入口より高温部側へ導入し，$TiCl_4$ と混合反応させた．研究の過程において，この $TiCl_4$ とアンモニアの混合温度が生成物の性質に大きな影響を及ぼすことがわかったので，以下の実験では NH_3-H_2 混合ガスの吹出し位置（ここの温度を以下混合温度と呼ぶ）を約 250℃ とする反応（A法，反応管は垂直）と，電気炉中央とする反応（B法，反応管は水平）を行った．生成粉末は 1l フラスコを 2～3 個連絡して捕集した．生成粉末に含まれている副生塩化アンモニウムは，窒素一水素混合ガス気流中，約 350℃ で 20 分間加熱処理して除いた．



1. Recrystallized alumina tube (i.d. 22 mm).
2. SiC resistance furnace (length, 40 cm).
3. Pt.Pt-Rh (13%) thermocouple.
4. Collecting flask (1 l).
5. Inlet tube for $TiCl_4$-N_2 mixture.
6. Inlet tube for NH_3-H_2 mixture.

Fig. 2 Reaction apparatus.

3.3 溶液法による窒化チタンの合成

乾燥 N_2-H_2 混合ガスをキャリヤーとして蒸発器から石英管中に $TiCl_4$ を凝縮させ，つぎにアンモニアを流通させて反応させた．反応の間，アセトン－ドライアイス寒剤を用いて，反応物の温度を $TiCl_4$ の融点（−30℃）付近に保持した．反応後，N_2-H_2 (40%) 気流中，約 10℃/min で 800℃ まで加熱した．

3.4 TiN 単結晶の合成

$TiCl_4$-N_2(55%)-H_2(45%) 系ガス中でタングステンフィラメントを通電加熱（1400～1500℃）し，フィラメント上へ黄金色の窒化チタンを結晶成長させた．

3.5 生成物の各種測定

X線回折には Cu K_α 線を用いた．格子定数は珪素を内部標準物質に用い，窒化チタン（NaCl 型）の (111), (200), (220) の各回折線から計算し平均した（±0.003 Å）．生成物のチタン含有量は TiO_2 に酸化する重量法

NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan

Table 1 Reaction conditions and properties of titanium nitrides.

Run	Reaction[a)] temperature (℃)	Gas composition(%)[b)] (balance: N_2~59%) TiCl$_4$	NH$_3$	H$_2$	Atomic ratio N/Ti	Lattice constant a_0(Å)	Density (g/cm^3)	Oxidation[c)] resistance t_{10} (℃)	Particle[d)] size D_{20}-D_{80}(μ)	Surface area (m^2/g) S_{BET}	S_{EM}
A- 1	1100	2.1	19	19	1.30	4.226		260	0.01—0.23	61	4.6
A- 2	1200	2.1	19	19	1.28	4.233		235	0.03—0.13		
A- 3	1300	2.1	19	19	1.23	4.235		340	0.04—0.30		
A- 4	1400	2.1	19	19	1.18	4.237		310	0.02—0.25	21	5.0
A- 5	1500	2.1	19	19	1.13	4.239		330	0.02—0.10		
A- 6	1400	2.1	32	6.4	1.14	4.237		335	0.01—0.22		
A- 7	1400	2.1	6.4	32	1.14	4.240		325	0.03—0.14		
A- 8	1400	1.6	19	19	1.19	4.236		290	0.02—0.16		
A- 9	1400	2.8	19	19	1.15	4.241		330	0.04—0.22		
A-10	1400	1.7	19	19	1.15	4.238		345	0.02—0.20		
A-11	1400	2.0	19	19	1.14	4.238		330	0.04—0.20		
B- 1	700	2.1	19	19	1.38	4.228	4.30	270	0.09—0.13	16	12
B- 2	900	2.1	19	19	1.19	4.231	4.56	320	0.07—0.11	19	14
B- 3	1100	2.1	19	19	1.18	4.237	4.62	295	0.04—0.07		19
B- 4	900	2.1	2.6	36	1.33	4.226	4.43	295	0.04—0.07	25	20
B- 5	900	2.1	5.3	33	1.22	4.226	4.57	310	0.05—0.09	20	16
B- 6	900	2.9	19	19	1.22	4.225	4.56	325	0.06—0.10	20	15
B- 7	900	1.4	19	19	1.36	4.213	4.45	330	0.05—0.09	23	20
B- 8	900	5.1	19	17	1.19	4.233	4.72	406	0.07—0.19		
C[e)]					1.15	4.238	4.89	380			
D[f)]					1.00	4.240	5.34	560			

a) Mixing temperature of $TiCl_4$ and NH_3: A series; ca 250℃, B series; reaction temperatures.
b) Flow rate of reactant gas: A-10; 100 ml/min, A-11; 500 ml/min, others; 310 ml/min.
c) Temperature at which the degree of oxidation became 10% when the nitride powders were heated at 5℃/min in air.
d) D_{20} and D_{80} are the particle sizes at 20 and 80% in the cumulative % particle-distribution curve, respectively.
e) Powder (black) produced by thermal decomposition of a low-temperature adduct of $TiCl_4$ and NH_3.
f) Single crystals (golden yellow) produced by a filament method.

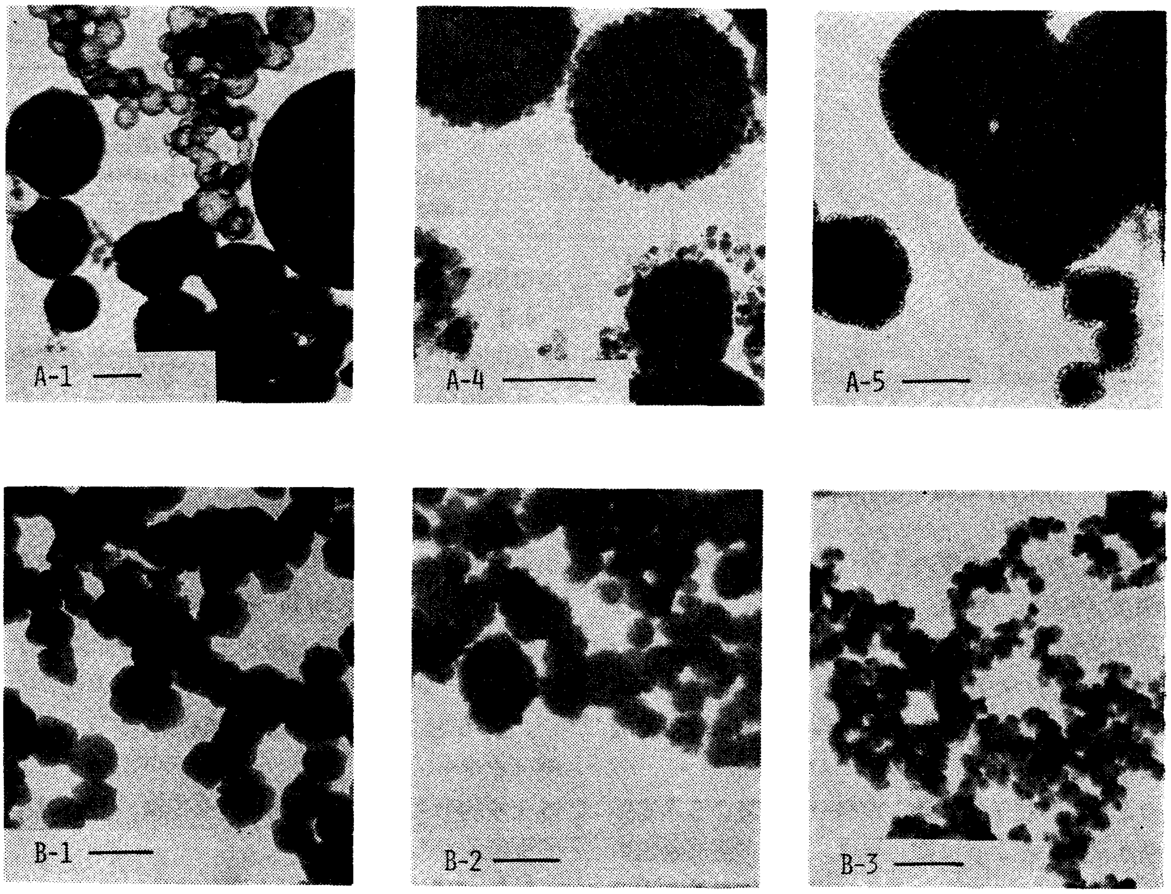


Fig. 3 Electron micrographs of the products (scales in photograph indicate 0.2 μ long).

NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan

で求めた．電子顕微鏡試料は，生成物を超音波でアルコールに分散させ，その液の小滴をメッシュにのせて作製した．BET 表面積の測定は液体窒素温度での窒素の吸着によった．耐酸化性は，生成物を空気中，5℃/min の速度で加熱して調べた．この熱重量分析の試料容器には白金坩堝を用いた．耐酸化性の尺度として窒化チタンの酸化増量が 10% となる温度（t_{10} で示す）を用いた．密度は水を浸漬液に用いるピクノメーター法で測定した．

4. 結　　果

反応条件と生成物の組成，格子定数，密度，耐酸化性，粒径および表面積を 表-1 にまとめた．

4.1 生成物の形状と粒径

生成窒化チタン微粒子の電子顕微鏡写真を 図-3 に例示した．

A法の生成物粒子は球状である．そして，A法の生成物には，A-1，A-4 のように 0.01 μ 程度の超微粒子がみられ，粒径分布が広い．一方，B法の生成物粒子はB-1 のように角ばったものや，B-2 のように表面が滑らかでなくて鋭い角度の凹凸をもったものが多い．そしてA法に比べて粒径分布が狭い．

視野の異なる5枚の電子顕微鏡写真から，合計 300～500 個の粒子の粒径を測定し，粒径分布を求めた．B法の結果を 図-4 に例示する．粒径に対しては反応温度の

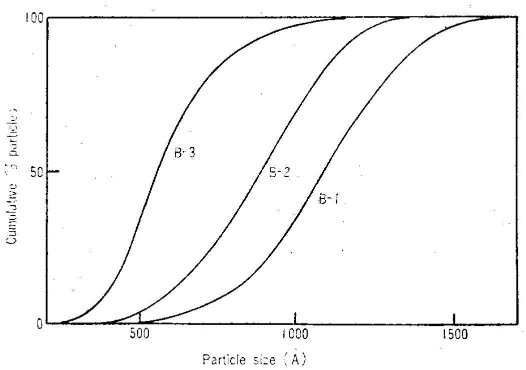
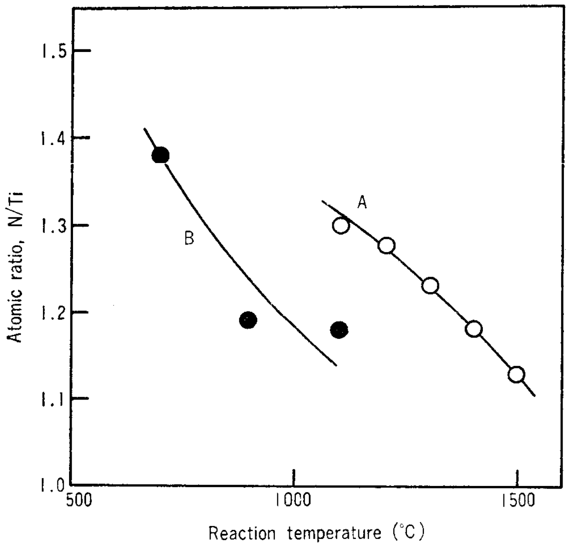


Fig. 4 Effect of reaction temperature on particle size distributions.

効果が大きく，粒径は温度の上昇によって減少する．また一定温度（900℃）では，粒径は [NH_3] あるいは [$TiCl_4$] の増加によって増大する傾向が認められる．一方，A法の生成物の粒径は 0.01 μ 程度から約 0.4 μ までの広い分布を有し，粒径と反応条件との間には系統的な関係は見出せない．

以上のように，粒子の形状，粒径分布におけるA法とB法の差は後述するように窒化チタン粒子の生成過程の相違によるものと考えるが，気相反応の反応条件の選択により，粒径が 0.1 μ 以下で，分布の狭い窒化チタン



A (—○—) : Products by method (A).
B (—●—) : Products by method (B).

Fig. 5 Dependence of the composition of titanium nitrides on reaction temperature.

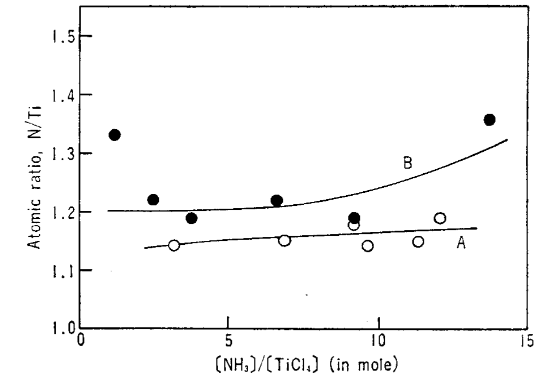


Fig. 6 Dependence of the composition of titanium nitrides on the gas compositions (symbols are the same as in Fig. 5).

微粉体が合成できることがわかる．

4.2 生成物の組成

侵入型化合物である窒化チタンは非化学量論的組成をとりやすい．本実験の生成物はいずれも窒素過剰の組成を有している．TiN 相の上限組成としては，$TiN_{1.16}$，$TiN_{1.18}$ などが報告されているが[2]，気相反応法によれば，さらに窒素過剰の窒化チタンを合成しうることがわかる．X線的にはすべての生成物が NaCl 型構造であった．図-5 に原子比 N/Ti と反応温度の関係を示す．N/Ti 比は反応温度の上昇とともに減少し，化学量論比に近ずく．N/Ti 比は 1000℃ 付近ではB法の方が小さい．図-6 に N/Ti 比とガス組成比 [NH_3]/[$TiCl_4$] の関係を示す．N/Ti 比の [NH_3]/[$TiCl_4$] 比による変化は比較的小さい．N/Ti 比に対しては，反応温度の効果が支配的である．

4.3 窒化チタン微粉体の耐酸化性

生成微粉体を空気中，5℃/min で加熱したとき，酸化

NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan

は 180°～260℃ の間で始まり，いずれの生成物も 700℃ までに完了する．酸化生成物はルチル型 TiO_2 である．耐酸化性 (t_{10}) は反応温度の上昇あるいは N/Ti 比の減少によってやや向上する傾向がある．

5. 考 察

5.1 窒化チタン微粒子の生成

生成微粒子の形状，N/Ti 比の反応温度依存性，および粒径分布において，$TiCl_4$ とアンモニアの混合温度が異なるA法とB法の間には大きな差異がある．これは窒化チタン微粒子の生成過程が両反応法で異なることを示している．同様な混合温度の影響が，VCl_4-NH_3 系気相反応による窒化バナジウム微粉体の合成においても認められた[3]．Brager[4] によると $TiCl_4$ とアンモニアの付加物は 400℃ で窒化チタンへ熱分解する．著者らも試料Cの調製において，$TiCl_4$ とアンモニアの低温反応生成物（黄褐色）は 300℃ 付近から黒色物質へ熱分解することを認めた．したがって，$TiCl_4$-NH_3 系の気相反応による窒化チタン粒子の生成過程は $TiCl_4$-NH_3 系付加物の熱分解温度（300～400℃ と推定される）を境にして変化すると考えられる．$TiCl_4$ とアンモニアを 250℃ 付近で混合したA法では，両ガスの混合時にまず付加物粒子が生成し，これが反応管の高温部を通過する際に熱分解する二段反応で窒化チタン粒子が生成する．

$$j\,TiCl_4(g) + k\,NH_3(g) \longrightarrow Ti_jN_kH_lCl_m(s)^{*)} \qquad (4)$$

$$Ti_jN_kH_lCl_m(s) \longrightarrow Ti_jN_n(s) \longrightarrow Ti_jN_{n-x} \qquad (5)$$

分解反応 (5) では，まず窒素過剰の Ti_jN_n が生成し，つぎにこれがさらに熱分解をうけて過剰窒素の一部を放出する．

一方，$TiCl_4$ とアンモニアの混合温度が 700℃ 以上のB法では，まず窒化チタンの核が生成し，これが成長する真の気相反応による粒子生成反応となる．すなわち，(6a) あるいは (6b) によって TiN(g) が生成し，これが凝集して核 $(TiN)_p$ となる．

核生成
$$\left\{\begin{array}{ll} TiCl_4 + NH_3 + 1/2H_2 = TiN(g) + 4HCl & (6a) \\ \text{or } TiCl_4 + 4/3NH_3 = TiN(g) + 4HCl + 1/6N_2 & (6b) \\ pTiN(g) = (TiN)_p(s) & (7) \end{array}\right.$$

一方，成長過程は，TiN 粒子表面上での Ti 原子と N 原子の交互の析出であって，つぎのように表わされよう．

$$TiCl_4(g) = TiCl_4(ad) \qquad (8)$$

$$TiCl_4(ad) + 4H(ad) = Ti(ad) + 4HCl \qquad (9)$$

$$NH_3(g) = N(ad) + 3H(ad) \qquad (10)$$

$$H_2(g) = 2H(ad) \qquad (11)$$

$$\left.\begin{array}{l} Ti(ad) \\ N(ad) \end{array}\right\} \longrightarrow Ti_qN_r(s) \quad (q, r \gg p) \qquad (12)$$

なお，高温ではチタン塩化物として，気相に $TiCl_3$，および $TiCl_2$ が相当量存在すると考えられるが，(8)，(9) では塩化チタンを $TiCl_4$ で代表している．反応温度の上昇によって粒径が減少するのは，温度の上昇とともに TiN(g) の圧力が増し，核生成速度が増大するからである．なお (6a) あるいは (6b) においても何らかの $TiCl_4$-NH_3 系付加中間体が生成するであろうが，それは分子的大きさのものであって，付加物粒子は生成しない．

以上の粒子生成過程は，生成物の形状からも支持される．図-3 の A-4, A-5 にみられる粒子表層部の特異な構造は付加物粒子の熱分解 (5) におけるガス発生によるものとみられる．図-3, A-1 の粒子表面は滑らかであるが，BET 表面積が粒径分布から求めた表面積より非常に大きいことが細孔の存在を示している．また，A法の超微粒子（図-3, A-1, A-4）は，付加物粒子の熱分解過程におけるその破壊によって生成したものと考える．一方，B法の生成物粒子は図-3 B-1, B-2 のように球状でなくて表面の凹凸は鋭い角度をもっており，また，BET 法と電子顕微鏡観察から求めた表面積が近い．これらのことはB法の生成物粒子が気相からの結晶成長によって生成したことを示唆している．そして，B法では 100 Å 程度の超微粒子がほとんどなくて粒径分布が狭いのは，反応の後半においては過飽和度が減少して核生成が起こらなくなるからと考える．

生成窒化チタンの組成は，A法では付加物粒子 $Ti_jN_kH_lCl_m$ における N/Ti 比とその熱分解過程における分解率によって決まる．図-5, 6 から生成物の組成は付加物粒子の分解反応 (5) の進行度によって決まるとみられる．そして，ガス流量の異なる A-10, A-4, および A-11 の N/Ti 比はほとんど等しいので，1400℃ では付加物粒子の分解反応は温度で定まるある N/Ti 比まで比較的すみやかに進行することがわかる．一方，B法の生成物の組成は，窒化チタン核の成長過程における Ti 原子とN原子の析出速度比によって決まる．図-5, 6 から，この析出速度比に対しても，温度の効果が支配的で，ガス組成比の影響は小さいといえる．

5.2 窒化チタンの欠陥構造

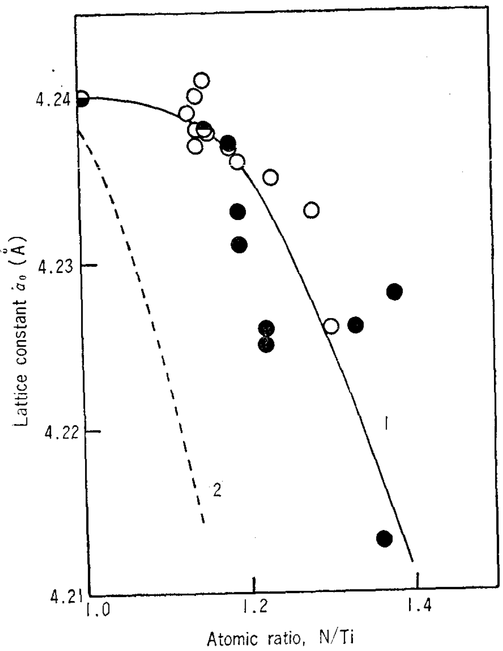
TiN 相の格子定数は，N/Ti 比が 0.4 から 1.0 へ増加するとともにゆるやかに増大し，化学量論比以上では急激に減少することが報告されている[6]．本実験の生成物の格子定数と N/Ti 比の関係を図-7 に示す．N/Ti =1.15 以上で格子定数の減少が著しくなる．

格子定数の N/Ti 比依存性は Brager[6] の値（曲線2）とかなり異なる．本研究の曲線1のように，窒化チタン

*) Fritz ら[5] はチタン金属と NH_3-Cl_2 混合ガスとの 350～450℃ での反応に対し，$TiCl_4(NH_3)_n$ という中間体を考えている．

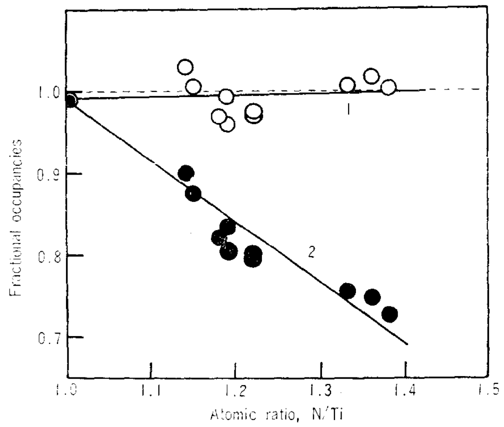
NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan



○: Products by meteod (A).
●: Products by method (B).
◓: Powder produced by thermal decomposition of a low-temperature adduct of $TiCl_4$ and NH_3.
◒: Single crystals produced by a filament method.

Fig. 7 Variation of lattice constant with atomic ratio N/Ti of titanium nitrides (curve 1 shows the present data, and curve 2 does Brager's data).



1. (—○—): for N sublattice.
2. (—●—): for Ti sublattice.

Fig. 8 Variation of the vacancies in Ti and N sublattices with atomic ratio N/Ti of titanium nitrides (products of B series, Run-C, and Run-D).

の格子定数と N/Ti 比の関係は合成法によらない．Brager[7] も $TiCl_4$-NH_3 系からの窒化チタン合成において，低温付加物の熱分解と気相法とで差がないことを認めている．一方，Straumanis ら[8] によると，Kjeldahl 法による窒素含有量は二酸化チタンへの酸化法で求めたものより約 20% 小さい．実際，曲線2の N/Ti 比を約20%ほど増加させると曲線1とよく一致し，また Straumanis ら[8] の $TiN_{1.11}$ の格子定数 4.240 Å は本研究の結果とよく一致する．したがって，曲線1と2の差は曲線2における N/Ti 比の測定値に原因があると考えられる．

化学量論的 TiN の理論密度は $a_0=4.240$ Å として計算すると 5.39 g/cm³ であるが，表-1 のように生成物の密度は理論値より小さく，N/Ti 比の増加とともに減少する．N/Ti 比の増加による格子定数と密度の減少は，N/Ti 比とともに空格子点濃度が増加することを示している．N/Ti 比，密度，および格子定数から計算した各副格子における Ti 原子およびN原子の格子点占有率を図-8 に示す*)．N副格子点の占有率は実験誤差内で1.0である．これに対し，Ti 副格子点の占有率は明らかに1以下で N/Ti 比の増加とともに減少する．Straumanis ら[8] は $TiN_{1.11}$ の試料について，Ti 副格子の占有率 0.901，窒素の副格子の占有率 0.999 を得ているが，これらの値は本研究の結果とよく一致している．以上の結果から，本実験の気相反応で生成した窒化チタン微粒子は N/Ti 比に対応した濃度の Ti 空格子点を有することがわかった．窒化チタン微粉体の利用においては，電導性などの物性と欠陥構造との関係，欠陥構造の熱力学的性質が重要であり，これらの点については現在研究中である．

*) TiN は NaCl 型構造で $z=4$ であり，格子定数を a_0(Å)，Ti および N 副格子の占有率をそれぞれ x および y とすると密度 (g/cm³)$=(4xM_{Ti}+4yM_N)/(a_0^3\times10^{-24}\times N)$，原子比 N/Ti$=y/x$ となる．M_{Ti}, M_N はチタンおよび窒素の原子量，N はアボガドロ数である．密度，N/Ti 比，格子定数の実測値から，x および y を求めた．

6. 総　括

$TiCl_4$-NH_3-H_2-N_2 系の気相反応による窒化チタン微粉体の合成を 700°C から 1500°C で行い，反応条件が生成物の性質に及ぼす効果を研究した．そしてつぎの結果を得た．

1) $TiCl_4$ とアンモニアの混合温度が生成窒化チタン微粉体の性質に大きな影響を与える．混合温度が約 250°C（A 法）の場合，生成物の粒径は 0.01 μ～0.4 μ の範囲にあって粒径分布が広い．そして BET 表面積 S_{BET} は粒径分布から求めた表面積 S_{EM} に比べかなり大きい．一方，混合温度が 700°C 以上（B法）の場合，生成物の粒径はA法に比べて小さく 0.03 μ～0.2 μ の範囲にあり，粒径分布は反応条件によって制御できる．粒径に対しては反応温度の効果が大きく，温度の上昇により粒径は減少した．B法により，粒径が 0.1 μ 以下で分布の狭い窒化チタン微粉体が合成できる．B法の生成物では S_{BET} と S_{EM} はほぼ等しい．

2) 本気相反応による窒化チタンは窒素過剰で，N/Ti 比が 1.1～1.4 であり，非化学量論性が非常に大きい．N/Ti 比は反応温度の上昇により減少した．窒素過剰型窒化チタンはすべて NaCl 型構造で，過剰窒素量に等しい濃度の Ti 空格子点を有する．

NII-Electronic Library Service

The Ceramic Society of Japan

3) 生成窒化チタン微粉体は空気中 200℃ 以上で TiO_2 (ルチル型) へ酸化される. 耐酸化性は N/Ti 比の減少により若干向上する傾向がある.

4) A法とB法とでは窒化チタン粒子の生成過程が異なる. A法での生成過程は $TiCl_4$ と NH_3 の付加物粒子の生成とその窒化チタンへの熱分解とからなり, B法での生成過程は窒化チタンの核生成とその成長からなると考えられる.

本研究に対して文部省科学研究費 (747043) を受けた. 記して感謝の意を表する.

(日本化学会第29秋季年会で一部発表)

文献

1) L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides" (J.L. Margrave, ed. "Refractory Materials" vol. 7), Academic Press, New York and London (1971) p. 1-246.
2) H.L. Schick ed., "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds", vol.1, Academic Press, New York and London (1966) p. 1-510-1-515.
3) 北条純一, 岩本修, 加藤昭夫. 日化, (**1975**) 820.
4) A. Brager, *Acta. Physicochim. URSS.* **10**, 887-902 (1939)., *Chem. Abstr.* **33**, 8074 (1939).
5) H.P. Fritz and W. Treptow, *Z. Naturforseh.*, **28b**, 575-83 (1973).
6) 文献 1) p. 87.
7) A. Brager, *Acta. Physicochim., URSS.* **11**, 617 (1939)., *Chem. Abstr.* **34**, 3150_8 (1940).
8) M.E. Straumanis, G.A. Faunce and W.J. James, *Acta Metallurgica* **15**, 65 (1967).

(3/22/1975 受付)

NII-Electronic Library Service