アルミナ系サーメットにおける 合金金属の選択について

清浦 雷作・佐多 敏之

(東京工業大学 窯業研究所)

Selection of Metals for Cermet Bodies of Alumina Series

By Raisaku KIYOURA and Toshiyuki SATA

(Research Laboratory for Ceramics, Tokyo Institute of Technology.)

The factors for the selections of metals to be added to alumina were discussed after the fabrication experiments were described. Since thirteen metals given at Table 2 could be added as metal components in the cermets, all of these metals, their mixtures and industrial ferro-alloys were used in experiments. The mixing of metal and alumina components were made in small steel mill using tungsten carbide balls and methanol for 15-20 hours. The mixed batches were pressed under 1000 Kg/cm^2 to $4 \times 12 \times 68 \text{ mm}$. bars, and were sintered for 1 hour in the molybdenum furnace in the atmosphere of hydrogen dried by P_2O_5 .

The results of sintering experiments were summarized in Table 4 and 5 where composition, sintering temperature, shrinkage, bulk density, water absorption, and transverse strength at room temperature and at 1000°C in air are listed. Contact angles of molten metals on alumina supports were measured at room temperature and listed in Table 6. From these experiments, the following results were obtained; The cermets containing Sn, Al, Ag, Cu, Mn, and Si were impossible to sinter. Al, Mn, Si, and Ti metals were partially oxidized in this atmosphere. Strengths at room temperature increased in the order of Ni, Co, Fe, Cr, this order being also that of the decrease of contact angle values (except of Co), while the 1000°C -strength was supposed to be related to the oxidation resistance of metals. Tungsten and molybdenum were oxidized and sublimed at the 1000°C -tests. The strength of alumina-chromium or alumina-chromium alloy cermets were generally high, and this might be related to small contact angles of Cr or Cr-alloy.

Two groups of factors are considered to raise the strength of cermet. These are (1) the factors to promote sintering and (2) the factors concerning to the good texture of sintered body. The former factors are; particle size and crystal grade of original materials, the slight oxidation of metal by oxygen component in the sintering atmosphere and by reaction with alumina, and contact angle and surface tension of metals; and the latter factors are the strength and the microstructure of oxide phase, metal phase, and boundary phase. The strength of boundary phase between metal and oxide is related to physical adherence and the difference in thermal expansion coefficients between oxide and metal phase. It is apparent from the above two factors that iron or chromium metal and these alloys have suitable qualities to be added to alumina.

It is considered that the different sintering atmospheres, especially some changes in oxygen content in hydrogen atmosphere, may be required for the respective metals, and these contents may be approximately the same as those in the oxidation and reduction equilibrium of metals calculated from their free energy values. The abrupt adsorption and desorption of hydrogen at temperatures of phase transformation of metals may have also an important effect on the boundary adherence. The presence of carbon in a hydrogen furnace causes the carbide formation in Cr, Mo and W metals through CO gas, and the formation of Al metal, carbide and oxycarbide by contact with alumina, finally the formation of the AlO and Al_2O vapors. The reactivity of metals with alumina to produce AlO and Al_2O increases in the order of Ni, Co, Fe, Cr with relation to the smaller contact angles. Ti has a great reactivity with alumina. The water vapor pressure in hydrogen, calculated by using the oxidation and reduction equilibrium of metal-alumina compound (for instance, spinell) is generally lower than those calculated similarly with metals alone. It is, therefore, thought from these results that the vapor pressure of water actually present in hydrogen is perhaps less than the calculated value (Table 7) from metals only. (Rf. This Journal, 64, 183 (1956))

緒 言

アルミナ系サメットにおけるアルミナに対する各種金属添加物について従来多くの研究が発表されているが、系統的に行われていない憾みがある。著者らは各種合金金属の選択およびそれらの系のサメットの酸素雰囲気における焼結方法について、特に得られたサメットの強度という観点から研究した結果を報告したい。本報告では金属含有量は主として 30 重量 % のものについて行った。

I. 実験方法

a) 原料 まずアルミナについては 3 種類のものを使用して見た。すなわち N, J, Y 記号で示すもので、その化学成分を第 1 表に示した。N は硫酸法アルミナを 100~120 hrs 磁製ボールミル内で磁製ボールを用いて湿式粉碎したもので、2 μ 以下 60% の微粉であり、予備処理温度も 1100~1200°C 程度のもので

Table 1 Chemical compositions of alumina materials used in this study, together with Bayer's alumina cakes, washed and fired.

Alumina	Ig. loss (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	Remarks.
N	—	1.8	0.17	0.19	100~120 hrs ball milling in Porcelain Pot
Y	—	0.03	0.018	0.56	1st class material, no milling.
J	—	1.3	0.024	0.56	1st class material, 100 hrs milling.
E	—	—	—	—	Produced from aluminium metal.
A	0.36	0.02	0.024	0.19	Washed alumina cake by water and fired at 1200°C
B	0.35	0.02	0.025	0.17	" " 1300°C
C	0.26	0.02	0.025	0.16	" " 1400°C
C ₁	0.21	0.01	0.025	0.11	Washed C by HCl soln.

Table 2 Physical properties of metals, considered to be suitable for the oxide-cermet fabrication. all metals were used in this study.

Metals	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Temperature at which the vapor pressure is		Thermal Expansion coeff. (10 ⁻⁶ /°C)	Specific gravity (g/cc)	Surface Tension (m.p.) (dyne/cm)
			(1 mmHg)	(10 mmHg)			
Sn	232	2337	1492	1703	20	5.8, 7.3	420
Al	660	2450	1284	1487	23	2.7	800
Ag	961	2193	1357	1575	18.9	10.5	890
Cu	1083	2582	1628	1879	16.6	8.9	1240
Mn	1244	2087	1292	1505	23	7.2	1400
Si	1410	(2600)	1724	1888	2.8—7.3	2.4	1190
Ni	1453	2800	1810	2057	12.8	8.9	1480
Co	1492	3100	—	—	12.3	8.9	1680
Fe	1535	2800	1787	2039	11.7	7.9	1700
Ti	1812	>3000	—	—	8.5	4.5	1430
Cr	1903	(2200)	1616	1845	8.2	7.1	1930
Mo	2610	(3700)	3102	3535	4	10.2	2160
W	3380	(5900)	3990	4507	4	19.3	2650

Melting and Boiling point; N.A. Lange, Handbook of Chemistry, 9th Ed. 1956.

p.100 Expansion coeff. and Specific gravity; at 20°C, ibid.

Temperature under the Vapor press; J.H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, 3rd ed. 1950, p.150.

Surface Tension; $\gamma = 167 + 3.14 T_F / V^{2/3}$, T_F ; melting point at °K, V ; atomic volume (cm³/atom), L.S. Williams and P. Murry, Metallurgia, 49, No.295, 210-7 (1954)

Table 3 Chemical compositions of ferro-alloys used in this study.

alloy	C	Si	Al	Cu	P	Cr
Ferrochrom	0.07	0.29	—	—	0.033	63.60
Ferrotitan	0.047	1.87	7.66	—	—	Ti 25.61
Ferromolybden	0.027	3.74	1.53	0.25	—	Mo 60.47
Ferrotungsten	—	—	—	—	—	W 75

ある。J はバイヤーアルミナで N と同様に粉碎したものであり、Y は市販 1 級アルミナ試薬で特に粉碎しなかった。ただこの場合混合過程で粉碎される。E は市販の純アルミナであらかじめ 1400°C で焼成したものである。アルミナの化学成分で重要なのは SiO₂ と Na₂O が考えられ、SiO₂ は回転炉の煉瓦や、磁製ボールミルから入ったものと考えられる。Na₂O は硫酸法アルミナでは少く、バイヤーアルミナでは多い。バイヤーアルミナの焼成前のものを蒸留水で傾斜洗滌をコロイド化するまで行い、これを 1200, 1300, 1400°C にガス炉焼成すると Na₂O は 0.2% まで下るがこれ以上は困難である。1400°C 焼成物を塩酸で充分洗滌しても 0.11% 程度で、バイヤーアルミナ中のアルカリの除去はこの程度までと考えられる。この洗滌実験の結果を第 1 表に共に示した。

次に金属としていかなるものが実際工業的に使用できるかについては、結局第 2 表に掲げた金属が主添加物として一応試験の対象となり得ることが判明した。アルミナの焼結は 1200°C 位から始まり、1500°C 以上で顕著となるから、金属を加えた場合もこの程度の焼結温度が少くとも必要である。したがって 1500~1800°C における金属の蒸気圧が大きくとも約 1 mmHg 程度以下であることを条件として選択した。これら金属の融点沸点、蒸気圧が 1 および 10 mmHg となる温度、熱膨張係数、表面張力を第 2 表に示した。本表については後にも触れる。実験に使用した純金属としてはこの表所載のもの全部、およびこれらの混合物ならびに市販の鉄合金である。鉄合金の組成を第 3 表に示す。

これら金属のうちで Sn, Al は塊をヤスリで削り、アルミナと一緒に粉碎した。Ag と Cu は粉末で入手し、そのまま混合した。Ti はスポンジチタンを水素化して粉碎した。他のすべての粉末で入手した金属はさらにステンレスボット中で超硬合金ボールを使用して乾式粉碎して 20~40 μ 以下にした。また鉄合金のうち Ferrochrom はヤスリで削り、他の合金は鉄乳鉢で破碎して後同様に超硬合金ボールで乾式粉碎した。

b) 混合, 成形, 焼結 アルミナと金属との配合物は鉄の小ポットで超硬合金ボールを用いて 15~20 hrs 湿式混合した。媒体はメタノール 35% 程度を用いた。原料金属の純度は Si の 98.5% を除いてすべて 99.5~99.9% のものであるが、粉碎混合過程でいく分の Fe, Ni, Co, WC が混入されるであろう。例えば上の条件でアルミナの混合過程では 0.2~0.9% の Fe が混入される (粉末度、焼結度の大きいほど大きい)。混合物は 10% のメタノールを加えて 1 ton/cm² で 4×12×68 mm³ の短冊状に成形し水素炉で焼結した。モリブデン水素炉は第 1 図に示すように炉内を二重とし焼成部分を完全乾燥できるようにした。

Fig. 1 Double walled hydrogen furnace for sintering cermets.

KOH, 銅網, 活性アルミナ, P₂O₅ で乾燥した水素は内側の炉心管部分に入り次に外側を回って外へ出る。最初 1700°C に上昇して保持し内側を乾燥するのに電流を通じてから約 5 hrs を要し (毎日炉を使用する場合), 後試料を入れる。試料は黒鉛ポット内のできるだけ同質のサーメット台あるいはアルミナ台に載せて開放のまま徐々に挿入した。焼結は所定温度で 1 hr 保持した後徐々に引張り出した。

c) 試験法 焼結体は表面をアランダム砥石で研磨後、収縮率、嵩比重、吸水率、常温および 1000°C における曲げ強さを測定した。嵩比重は試験体の外形を実測して計算した。吸水率は CCl₄ 中で 2 hrs 煮沸した後秤量瓶中で秤量し、吸収した CCl₄ を水に換

算して求めた。曲げ強さは前報¹⁾にも述べたが、焼結アルミナのナイフエッジを使用し、スパンを 5 cm として高アルミナの押棒で押し測定した。1000°C 強さの場合は同装置で空気中 1000°C に 2 hrs 保持後測定した。1000°C-2 hrs の空気中保持によって Al₂O₃-Fe 系は表面が粗になり、Co, Ni 系では変色し、W 系では白色となり、Mo 系は表面から昇華し、Cr 系では僅かに桃色に変色する程度である。このように 1000°C 強度の測定では高温における強度低下とともに金属の酸化による強度の変化とを加味している。

II. サーメットの製造試験

各配合成形物は低温から各温度に 1 hr ずつ焼結し収縮率、吸水率等を測定し、吸水率のできるだけ小さくなるまで温度を上昇して行い (最高 1750°C まで)、良好な焼結条件についてこの結果を第 4 表に示した。ここに挙げた数値は 1~3 本の平均値を示す。

まず Al₂O₃-Ni 系では Ni 含有量が増すほど、最適焼結温度はやや下がるが著しくなく、強度は次第に下降する。Ni 含有量が多いものほど 1000°C 強度が常温強度に較べて大きくなる傾向が見られる。70 Al₂O₃-30 Co では焼結温度は 1670°C である。Al₂O₃-Fe 系では Fe の量が多いほど焼結温度は大体直線的に下降し、強度も低下する。Ni, Co, Fe を比較すると、焼結温度はこの順に下る傾向があり、強度は逆に上昇する。前報で述べたように金属を酸化物として加え、水素炉内で還元してそのまま焼結すれば、還元された金属は非

Table 4 Testing results of alumina-metal series cermets.

No.	Composition wt. percent		Sintering temp. (°C)	Shrinkage (%)	Bulk density (g/cc)	Absorption (%)	Transverse strength (kg/mm ²)	
	Alumina	Metal					R.T.	1000°C
57	70 J	30 Ni	1730	20	4.5	0.2	17	16
58	50 J	50 Ni	1720	20	5.0	0.1	13	13
59	30 J	70 Ni	1670	19	5.7	1.0	9	12
65	70 Y	30 Co	1670	16	4.6	0.2	20	15
44	70 J	30 Fe	1550	20	4.6	0.01	22	15
45	50 J	50 Fe	1470	20	5.2	0.07	20	17
46	30 J	70 Fe	1400	16	5.4	1.2	16	11
47	66.5 J, 3.5 Cr ₂ O ₃	30 Fe	1550	21	4.5	0.01	20	15
49	66.5 J, 3.5 Cr ₂ O ₃	30 Ni	1700	21	4.7	0.03	18	16
50	63.0 J, 7.0 Cr ₂ O ₃	30 Ni	1740	20	4.7	0.07	20	15
43-N	70 N	30 Cr	1560	21	4.3	0.04	24	—
43-J	70 J	30 Cr	1590	22	4.3	0.3	22	—
43-Y	70 Y	30 Cr	1710	14	4.4	0.3	23	18
43-E	70 E	30 Cr	1730	18	4.5	0.04	24	22
60-J	70 J	30 Mo	1720	20	4.6	0.02	10	15
60-Y	70 Y	30 Mo	1720	13	4.9	0.6	21	<9
82	50 Y	50 W	1710	16	6.4	0.1	19	—
61	70 J	30 W	1720	22	4.9	0.03	29	8
76	70 J	30 Sn	1520	-5.6	—	—	—	—
73	85 J	15 Al	1520	-0.6	2.52	12.3	—	—
75	70 J	30 Ag	1510	13	2.1	21.1	2	—
74	70 J	30 Cu	1600	15	2.9	11.3	3	—
62	70 J	30 Mn	1510	16	3.1	5.3	4	—
66	85 Y	15 Si	1700	3.5	1.65	33.8	—	—
56	75 Y	25 Ti	1700	11	—	1.0	23	19

Table 5 Testing results of alumina-alloy series cermets

No.	Composition wt. percent		Sintering temp. (°C)	Shrinkage (%)	Bulk density (g/cc)	Absorption (%)	Transverse Strength (kg/mm ²)	
	Alumina	metals					R.T.	1000°C
67	70 J	24 Fe 6 Cr	1680	23	4.3	1.1	15	15
68	70 J	15 Fe 15 Cr	1680	22	4.4	0.2	17	14
69	70 J	6 Fe 24 Cr	1680	23	4.4	0.2	21	17
70	70 J	18 Fe 6 Ni 6 Cr	1680	23	4.4	0.4	18	14
71	70 J	6 Fe 18 Ni 6 Cr	1680	24	4.6	0.2	21	18
72	70 J	6 Fe 6 Ni 18 Cr	1700	24	4.4	0.2	19	19
80	70 Y	20 W 10 Cr	1700	14	4.9	0.05	20	12
81	70 Y	20 Mo 10 Cr	1700	14	4.7	0.07	24	20
83	70 Y	5 Ti 25 Cr	1700	13	4.3	0.21	22	23
97	70 Y	30 Ferrochrome	1730	15	4.3	1.1	17	—
95	70 Y	30 Ferrotitan	1730	9	3.9	2.2	16	—
93	70 Y	30 Ferromolybden	1690	18	4.6	0.04	16	16
96	70 Y	30 Ferrotungsten	1730	15	5.2	0.2	21	—

常に細かく、したがって強度も大きな値を示す。例えば常温 (1000°C) 強度は 70 Al₂O₃-30 Ni では 18(17), 70 Al₂O₃-30 Fe では 28(18) kg/mm² であり、特に 30 Al₂O₃-70 Fe では 28 kg/mm² である。金属として粗いものを加えた場合少くとも強度は低下する。また雰囲気の影響も大きいであろう。

つぎに Al₂O₃ に Cr₂O₃ を添加して強度を増大できることが判っていた¹⁾ のでサーメットのアルミナ部分を強化する目的で、あらかじめ Cr₂O₃ を添加したサーメットを Fe, Ni 系で作り前の値と比較したが、結果は僅かに強度が増大するのが認められる程度で特に著しい効果はなかった。特に Fe では Cr₂O₃ を入れない場合より減じた。結局 Cr₂O₃ 添加によるアルミナ部分の強化はサーメットでは特に表われず、むしろ他の弱点が強度に効いていることが考えられる。

70 Al₂O₃-30 Cr ではアルミナの粒度によって焼結温度が 1560~1710°C の範囲で著しく異なることが見られ、粒度が粗なほど当然のことながら焼成温度は高くなる。強度は常温で 22~24 kg/mm², 1000°C で 18~22 kg/mm² を示し、ここで行った単味金属のサーメットのうちでは最高である。

Al₂O₃-Mo と W 系では Mo, W は焼結温度でも熔融しないことは明らかで、焼結温度も 1720°C を要する。常温強度は 19~21 kg/mm² であるが、1000°C では W 含有物は白色に酸化し、Mo 含有物は内部が白色となり強度はいずれも著しく低下する。

つぎに Mn, Cu, Ag ではその融点がそれぞれ 1244, 1083, 960°C で、蒸気圧が 1 mmHg を示す温度は 1292, 1628, 1357°C であるから、表に示した焼結温度は Mn, Ag では高過ぎ、Cu でもこれ以上上昇できない。結果は Mn がやや焼結した程度で Cu および Ag では焼結せず、強度も小さい。すなわち、Mn, Cu, Ag はアルミナの焼結を妨害しているように思われる。

Si と Ti では、Ti が焼結したようであるが、収縮率が小さいことと内部が黄色化していることからいく

分酸化したものと思われる。すなわち Si と Ti は水素中でも非常に酸化し易く焼結に支障を来すことがわかる。

次に 2~3 元系混合金属については、Fe-Cr 系ではその組成に

関せず焼結温度は 1680°C 程度であり、Cr 含量が増すほど強度は増大する。Fe-Ni-Cr 系でも焼結温度は同程度であり、強度は Ni-Cr 側で増大する傾向がある。高温強度はいずれも Cr 含量の多いほど大きい。

Cr-W, Cr-Mo 系では焼結温度は各金属単味の場合と同様に 1700°C であり、Cr-Mo で大きな常温強度を示した。高温強度も 20 kg/mm² で合金サーメットのうちで最高の値を示す。Cr-W 系の 1000°C 強度は低下し、表面は桃黄色に粉化する。

つぎに Ti を少量 Cr に入れた場合、高温強度は大きなものが得られたが、内部は僅かに黄色を呈し、Ti が TiO になったと思われ、この酸化が大きな高温強度の原因と思われる。

つぎに鉄合金については、Fe に Mo, W が、64, 75% 合金されても、高温酸化は単味 Mo や W の場合より著しく減じることが観察された以外は特に記すことはない。

以上種々の純金属、混合金属、合金をアルミナに配合したが、常温強度の大きいものは Cr 含有物であり、また高温における耐酸化性および高温強度から見ても Cr 含有物は最も優秀であることが明らかとなった。Cr に対し Fe, Mo の添加は興味があり、Ti の少量の添加は新たに研究の余地がある。

III. アルミナに対する金属の接触試験

熔融金属とアルミナとの接着強度は相互に化学反応が起らない場合金属の表面張力が大きく、また接触角 θ が小さい方が大きい。接触角の測定は高温炉内で観察しなければならないので困難を伴い、Kingery ら²⁾ によって、Si, Ni, Fe-Al₂O₃ 系について真空中および水素中で測定されたが、他の金属についてはまだ発表がない。著者らは接触角の大きさの傾向を知る目的で次の実験を行った。すなわち N-アルミナ (第 1 表) の粉末をアルミナ坩堝内に充填し、その上に金属粉末あるいは塊を置き、前と同じ水素炉中で一定温度、一定時間加熱し急冷却し、凝固した球状の金属についてその接触角を顕微鏡下に測定した。これらの結果を第

Table 6 Results of contact tests of various metals and alloys with alumina

Metals & Alloys	Composition Weight % or ratio	Temp-Time °C hr	Adherence with alumina	Coloration of alumina	Melting of metal	Contact angle degrees
Sn	—	1500—0.5	weak	—	melt	162
Al	—	1300—0.5	no	—	(oxidized)	—
Ag	—	1300—0.5	no	no	melt	158
Cu	—	1300—0.5	weak	—	melt	170
Mn	—	1300—0.5	—	color.	(oxidized)	—
Si	—	1500—0.5	no	—	(surface oxidized)	—
Ni	—	1650—1	no	light	melt	138
Co	—	1650—1	no	light	melt	163
Fe	—	1650—1	weak	black	meet	125
Ti	—	—	—	—	—	—
Cr	—	1650—1	strong	ruby	melt	103
Mo	—	1650—1	weak	black	no	—
W	—	—	—	—	—	—
FeCr	Cr 63.60	1650—1	strong	greenish ruby	melt	111
FeTi	Ti 25.61	1650—1	no	—	(not oxidized)	—
FeMo	Mo 60.47	1650—1	strong	black	melt	102
FeW	W 75	1650—1	no	no	slight	—
CrMo	1: 2	1650—0.5	no	ruby	no	—
CrW	1: 2	1650—0.5	weak	ruby	no	—
FeNiCr	1: 2: 1	1650—0.5	no	gray	melt	116
FeNiCr	2: 1: 1	1650—0.5	no	gray	melt	142
Stainless steel	—	1650—0.5	no	—	melt	129

6表に示す。これらの結果は3~6ヶ所の平均を示すものでその範囲はに2~27° および平均14.5°であった。

金属が熔融して測定ができたもののうち、Sn, Ag, Cuは160~170°の大きな値を示し、Ni, Co, Fe, CrはCoを除いてより小さく、Ni, Fe, Crの順に小さくなる。Coについて数回の測定で161~165°の異常に大きな値を示した。Crは3回の測定で90~115°を得、最も小さい。合金ではフェロクロム、フェロモリブデンでは111, 102°で小さく、Crを含有する不銹鋼では129°であった。Fe-Ni-Cr混合物では、同一のCr含有量でNiの多いものがFeの多いものより接触角が小さく、前項で述べた強度値と関係があるようである。

ここで重要なことは水素中のH₂OおよびO₂量が著しく関係することで、この点については水素がP₂O₅管を通して乾燥されているが、炉内を完全に乾燥することは前述の予備加熱によっても不可能であって、炉内雰囲気特に検討していない。しかし大体においてはすべて同じ条件で実験が行われたことは確かにいえる。もっとH₂O含量を多くした場合1400°CではFeはアルミナに完全に浸みてしまうが、Niは僅かにアルミナを着色するのみで球形の粒として残ることもわかった。

IV. 実験結果の考察

サーメットの強度を支配する因子として考えられることは、まず第一に気孔のない、すなわち充分な焼結

をすることである。工業的には融点以下で特にできるだけ低温で完全に焼結物を得ることが必要である。次にかかる焼結物を構成するセラミック部分と金属部分およびその境界の微構造が機械的性質に良い効果を与えるようにすることが第2の重要な因子となる。アルミナ系サーメットで大きな強度を得るために如何なる金属を選ぶべきかの命題に対しては、上述の2つの因子は総合的に考えるべきである。

a) 焼結を促進する因子

第2表所載のSnからSiに至る比較的低融金属のうちで、Al, Mn, Siは本報で用いた水素雰囲気では容易に一部が酸化された。すなわちかかる金属で

は水素雰囲気内の加熱でも少量の水蒸気による酸化を防ぐことは困難である。またこれらの金属はAl₂O₃を還元し、自ら酸化する危険がある。かかる酸化生成物はアルミナあるいはその不純物と反応したり固溶したりしてアルミナの焼結に有効な作用をするが、低融点化合物の生成は高温クリープ強度には好ましくない。それ自身酸化しにくいSn, Ag, Cuについても1500~1600°Cでの焼結はほとんど困難であった。この原因として考えられることは、アルミナとの接触角が160~170°程度に大きいためにアルミナ粒子の凝集を妨げていることが最も重要な原因であろう。Ag, Cu, Mnでは収縮率13~16%であるのに反し、Sn, Alでは膨張し、Siでは収縮が著しく小さい。このことはAl₂O₃によって金属が酸化されたためと考える以外にはない。したがってこれらの金属はその蒸気圧が大きい温度範囲でもアルミナの焼結を促進しないために、かかる方法では焼成体を得ることは不可能と考えられる。

次にTiはやはりアルミナを還元して自らTiO₂となるものと考えられ、TiのAl₂O₃に対する接触角はかなり小さいであろう。Al₂O₃-Tiサーメットの収縮が割合小さいのは、接触角は小さいけれども酸化が起るためと考えられる。Ti自身も水素雰囲気内で酸化され易いから工業的に困難と考えられる。しかし副添加物としては興味がある。Ni, Co, Fe, Crの遷移金属は週期表第4週期に属し、原子番号28, 27, 26, 24番でこの順に融点は上昇し、表面張力は増大し、接触角も減少する(Coは例外でこれについては不明であ

る)。これら金属を含むサーメットの焼結の良好なことは全く表面張力と接触角とに原因しているようである。液体金属と酸化物面の付着強度は物理的には $W_{ad} = \gamma_L(1 + \cos \theta)$ erg/cm² (γ_L は金属液体の表面張力 dyn/cm, θ は接触角) で表わされ、 $1 + \cos \theta \geq 0$ であるから少くとも γ_L は大きい方がよく、融点と表面張力は相関が実験的に認められているから³⁾、融点の高い方がアルミナとの付着強度に対する貢献は大きい。問題は接触角 θ の小さいことである。 θ は酸化物表面の状況および雰囲気によって著しく異なり、Kingery らの測定結果では、アルミナとの接触角は Si 95° (1450°C 水素中)、Fe 141° (1550° 真空中)、Ni 133° (1500° 水素中) となっている。かかる表面張力と接触角の両者で効いてくる付着強度は焼結過程でアルミナ粒子の凝集に大な効果を発揮するものと考えられる。強度が Ni, Co, Fe, Cr の順に増大していることや金属の融点がこの順に増大するにもかかわらず焼結強度が下降の傾向にあることも充分関連性がある。

Mo, W 系ではこれら金属は焼結温度で熔融しない。付着強度は大きいと考えられるが、熔融しないために酸化物部分の移動が充分でなく、大きな強度が得られないのであろう。

要するに焼結過程を充分に進行せしめる要因は各構成原料の粉末度や結晶度等の原因以外には、アルミナと熔融金属との充分な接触が得られることが最も大きなものであることは充分推察出来るところである。次に金属混合物あるいは合金では単味金属から推定されるところと充分一致する。すなわち表面張力が大きく接触角の小さい金属の混合物、あるいは合金は同様に接触角も小さくサーメットの強度も大きいことである。

b) 焼結体の強度構成因子 焼結体の強度構成としてまずアルミナ部分の強度が金属の少ない場合は重要である。前報で述べたように顕微鏡で観察したところではアルミナ部分は連続相をなしているからである。このアルミナ部分を強化するために他の酸化物等を少量添加することが考えられる。一つの例として Cr₂O₃ を添加した場合を試みたが明瞭な結果は得られなかった。これはさらに検討を要するが、むしろ金属-アルミナ境界の強度が最も大きく効いているものと考えられる。

境界の強度については境界に生成する反応層の存在が有効であるかどうかは不明であるが、存在してもその厚さは非常に薄いことが必要であろう。さらに重要なことは酸化物と金属との熱膨張の差であろう。第2表に示したように Sn から Mn に至る金属の熱膨張係数は著しく大きい。アルミナの熱膨張係数は 8×10^{-6} であるから、冷却によって境界は離れる可能性がある。サーメット中に存在する 10μ 程度の金属粒

は単結晶と考えられる可能性が大きいから、恐らく方向によってさらに著しい境界層の離脱が考えられる。かかる熱膨張係数の大きな金属はアルミナと充分焼結し得ても強度は小さいであろう。

Ni, Co, Fe, Ti, Cr, Mo, W はその順に膨脹係数は減少するから焼結体の境界層における離脱も少くなり、Mo, W では逆に圧縮応力が働くことになる。かかる圧縮応力は全体的に釣合っているが、一度破壊によって亀裂が入り始めた場合にはその伝播を促進するものと考えられる。かかる点から熱膨脹係数のアルミナに近い Fe, Ti, Cr 等は好ましい。アルミナ以外の他の酸化物、例えば MgO に対して Ni が他の金属に比較してよいことは多分にこの熱膨脹係数の近似に原因している。合金系でもまずその膨脹係数を酸化物と近似させることが重要である。このようなことは金属とアルミナとの固体同志の接着が強固でなく、一方のアルミナが可塑性のない状態である場合に特に注意すべきである。

金属部分の強度構成について重要なことは高温強度に対する効果である。本報告の高温強度試験では空气中 2 hrs 保持後のものであるから金属の酸化の影響を含んでいる。むしろ酸化による強度劣化が主であろう。金属の酸化能に比例して Ni, Co, Fe の順序に 1000°C 強度の低下は著しくなり、また金属含量の多いほど低下が著しくなる。特に Mo, W は酸化に対して全く弱く、酸化生成物は昇華する。金属部分の耐酸化性に対しては耐熱合金の諸配合は充分サーメットに応用できるであろう。

以上述べた諸因子については従来の諸発表でも触れてあるが、実際のサーメットの強度との関連については記述がない。著者らの実験によって充分な程度の明瞭な関係が確認された。これらの結果からアルミナ系サーメットにおける配合金属は主配合としては、アルミナとの反応性がほとんどなく、表面張力が大きく、接触角が小さく、熱膨脹係数がアルミナに近く、耐酸化性もある程度持っている Fe, Cr が最も適当しており、サーメットの強度も大きい。特に耐酸化性が大きく、酸化した少量の Cr₂O₃ はアルミナに対して好影響を持つことを考えれば、アルミナに対する Cr の配合が有効であるとするオハイオ大学等の結果は不変のものであり、工業的にも主配合金属としてはこれ以外にないであろう。しかし合金としてはさらに考究するべき分野が残っていることが考えられる。

V. 焼結雰囲気に関する考察

酸化物サーメットの焼結では酸化物と金属とが共存し、それぞれ水素中の H₂O および O₂ 含量によって成分の変化を来す。このことが酸化物-金属界面に

化学変化をもたらす、その付着強度に影響をおよぼすであろうことは充分考えられ、前報の実験でも一部認められたところである。雰囲気の効果については具体的に取扱われた報告はまだないので、アルミナ系サーメットについて特に熱力学平衡を計算して考察してみる。酸化物が水素によって還元され、また金属が水素中の H_2O , O_2 成分で酸化されて、特にそれら表面にこれら生成物が平衡上あるいは平衡への過程において多少はあっても存在することは確かである。これらの酸化還元生成物が相互に固溶したり化合物を生成したりすることによって酸化物と固体金属との付着強度がいかに変化するかは物性論的に研究されるべきであって、固溶体や化合物が生成したために付着強度が増加するのか、あるいは減少するのかは一概に結論はできず、雰囲気の変化とサーメットの強度との関係を実験的にしらべた上でさらに考察したい。ここでは雰囲気の変化によって酸化物や金属が高温でいかに変化するか、焼結雰囲気や金属によっていかに変化させるべきか、これらの結果がこれまでの実験結果となんらかの関係があるかなどをしらべ、金属選択に対する一つの資料としたい。

a) 金属に特有な焼結雰囲気 これまでの経験によれば、水蒸気含量の非常に多い水素中では熔融ニッケルはアルミナ台上で球をなしているにかかわらず、熔融鉄は完全に台にしみてしまう。しかし本報で述べた程度の P_{H_2O} 乾燥した水素中では熔融 Ni も Fe も同様に球状をなしている。また Shevlin らもクロムサーメットの焼結で少量の水蒸気を導入することが必要だとしている⁴⁾。したがって水素雰囲気中の酸素成分の混入が酸化物サーメットの焼結に必要なことが推定される。この特性は金属と酸化物の濡れ特性に雰囲気が最も大きく影響をおよぼすためであろう。非常に少量の酸化物が金属の表面にできることが必要であろう。このことから各金属によってそれに適当な焼結雰囲気が必要であることが考えられ、それがいかなる

ものであるかを考えると、水素炉内に常に水素を流通している形式では、金属の酸化還元平衡の酸素分圧または水蒸気分圧をもつ水素が、その適当な焼結雰囲気に近いものであろうと考えられる。もちろん金属の酸化還元平衡がサーメット焼結体の内部まで達するにはなかなか不可能であろうから、これは実際の見地からすれば目安に過ぎないかもしれないが、少くともこれに近いものであろうとは確実にいえる。以上のことから各金属について酸化還元平衡圧を $\Delta F^{(5)}$ の値から H_2O 圧および O_2 圧を計算してみた。この結果を第7表に示した。第1列には金属の酸化物を金属の原子価の順に配列し、500, 1000, 1500, 2000°K の各温度で P_{H_2O}/P_{H_2} , および P_{O_2} を mmHg の単位で示した。金属あるいは酸化物の融点以下の温度では固体、融点以上の温度では液体を含むものである。ここに示した水蒸気分圧あるいは酸素分圧以上の水素を流通すれば金属は酸化し、これ以下ならば金属酸化物は還元されて金属を生成する。

この表からわかるように Cu , Ag , Ni , Co , Fe , Mo , W では雰囲気の調整は困難ではないが、 Cr , Mn , Si , Ti , Al の順に非常に困難となる。ここで Cr は Cr_2O_3 について計算し、 CrO の存在が認められていないので、この酸化物については除外してある。この結果から Si , Ti , Al の金属を混合するサーメットの製造は困難であることが予想され、 Cr , Mn のサーメットは充分注意深く調整されるべきことが考えられる。特に粉末冶金方式による微粒金属と混合して焼結する方法ではしかりである。 Ni , Co , Fe , Cr についてはこの順に水蒸気分圧、酸素分圧は減少し、 Mo , W は Fe と同程度である。平衡の O_2 含量は一般に小さく、水素中での O_2 の H_2O への反応速度が充分早ければよいが、実際には不完全と考えられるから、 O_2 の除去は相当正確に行わねばならない。

b) 金属の水素吸収 水素炉焼結では金属に対する水素吸収がなんらかの影響をもつことが予想せられ

Table 7 P_{H_2O}/P_{H_2} and P_{O_2} under the reduction equilibrium of metal oxides by Hydrogen (at 500~2000°K)

Oxide	P_{H_2O}/P_{H_2}				$P_{O_2}(\text{mmHg})$			
	500	1000	1500	2000°K	500	1000	1500	2000°K
Cu_2O	1.3×10^9	9.3×10^4	3.6×10^3	2.3×10^2	2.4×10^{-25}	4.8×10^{-8}	3.8×10^{-2}	3.47
Ag_2O	1.4×10^{23}	5.6×10^{11}	—	—	2.5×10^3	1.7×10^6	—	—
NiO	525	245	153	129	3.8×10^{-39}	3.3×10^{-13}	6.6×10^{-5}	1.10
CoO	85	38	26	23	1.0×10^{-10}	7.9×10^{-15}	1.9×10^{-6}	3.5×10^{-2}
FeO	0.042	0.400	0.780	—	2.4×10^{-46}	8.7×10^{-19}	1.7×10^{-9}	3.2×10^{-5}
MnO	3.5×10^{-14}	5.8×10^{-7}	1.4×10^{-4}	3.2×10^{-3}	1.7×10^{-70}	1.8×10^{-30}	6.0×10^{-17}	6.9×10^{-10}
TiO	6.3×10^{-27}	9.1×10^{-13}	3.7×10^{-8}	5.7×10^{-6}	5.5×10^{-96}	4.6×10^{-42}	4.0×10^{-24}	2.2×10^{-15}
SnO	0.012	3.40	10.6 (1300°K)	—	2.0×10^{-47}	6.3×10^{-17}	6.6×10^{-10} (1300°K)	—
Al_2O_3	1.2×10^{-30}	2.5×10^{-14}	7.9×10^{-9}	3.5×10^{-6}	3.8×10^{-109}	6×10^{-51}	3.1×10^{-31}	1.4×10^{-21}
Cr_2O_3	8.0×10^{-13}	6.8×10^{-6}	1.1×10^{-3}	1.5×10^{-2}	1.1×10^{-67}	2.5×10^{-28}	3.6×10^{-15}	1.4×10^{-8}
MoO_2	0.0072	0.288	0.717	1.08	7.2×10^{-38}	4.5×10^{-19}	1.5×10^{-9}	7.8×10^{-5}
WO_2	0.0030	0.390	1.69	—	1.2×10^{-48}	8.3×10^{-19}	8.3×10^{-9}	—
SiO_2	6.3×10^{-19}	6.9×10^{-9}	1.1×10^{-5}	5.8×10^{-4}	—	—	—	—

る。Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr の各金属では温度の上昇とともに水素吸収量は増大する傾向があり、その金属の変態点特に融点で急激な増大を示す。Ti, Zr では水素吸収量は著しく大きい、高温になるほど急激に減少する傾向がある⁶⁾。

したがって水素炉焼結では Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr 等 (Mo, W も同じ) では高温で吸収した水素が凝固点で急激に放出されて、金属自体の強さを弱め、またその後の金属の再結晶に伴って金属と酸化物境界に水素が押出されて、境界面の付着強度を小さくすることが考えられる。これら金属の水素溶解度は 1500~1600°C で 100 g の金属当り 20~40 cc の程度であり、1200°C 以下では Ni, Fe, Cr の順に吸収は減少している。

つぎに Ti, Zr では常温から水素中で昇温していくと、まず 400°C 程度で急激に水素が吸収されて容積膨脹を伴い、800°C から次第に水素が脱吸収されていく。逆に冷却の場合は水素吸収とともに膨脹を伴う。かかる結果は著しく金属—酸化物境界の付着を弱めることになると考えられる。以上のことから水素吸収の多い金属では真空または中性雰囲気焼結が好ましい。

c) 炉内に炭素の存在する場合 本報では前報と異なり、黒鉛ボートにアルミナ粉を置き、その上に焼結アルミナあるいはサーメットの台を置き、その上に試料を置いた。この場合黒鉛の蒸発、黒鉛による CO の生成、および Al_2O_3 との反応について平衡を考察してみる。

黒鉛の蒸気圧は 2060°K で 10^{-10} atm, 2320°K で 10^{-8} atm⁷⁾ であるから、炭素が直接蒸発して金属と作用し炭化物を作ることは 2000°K 付近ではほぼ考えられない。

次に前項に述べたように焼結に使用する水素ガス中の H_2O および O_2 は酸化物サーメット中の金属の種類に応じて変化させねばならない。酸素は銅鋼でほとんど完全に取られるとすれば、炉内の酸素は炉内充填物中に存在して除去できない H_2O の分解平衡によるもので、その平衡恒数は $\log K_p$ の値で 1500°K で -6.0, 2000°K で -3.5 で O_2 の圧は著しく小さい。したがって炉内に遊離の炭素が存在しているとき関係のある反応は次のものが考えられ、その 1500 と 2000°K における $\log K_p$ の近似値を計算してみると、

	1500°K	2000°K
(1) $C + 2H_2 = CH_4$	-2.62	—
(2) $C + H_2O = CO + H_2$	+2.75	+4.0
(3) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	+3.20	—
(4) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-0.40	-0.7
(5) $C + CO_2 = 2CO$	+3.2	+4.6
(6) $CO + 1/2 O_2 = CO_2$	+5.2	+2.8
(7) $H_2O = H_2 + 1/2 O_2$	-6.0	-3.5

である。これらの反応の K_p から CH_4 の生成は考えないでよく、特に (2) 反応による黒鉛と H_2O との反応による CO の生成が最も問題で、実際にはほとんど 10% 位の H_2O を含む H_2 ガスが黒鉛と反応した場合 98~99% CO に転化することがわかる。したがって H_2O が存在する限り炭素の存在で CO が生成することは当然である。かかる CO は炭素が存在する限り CO_2 への転化は少い。ここで生成した CO が金属に作用して炭化物を生成すること、すなわち直接接触していない炭素から H_2O を媒介として炭化物を生成する危険がある。

これについて炭化物の熱力学データのある Fe, Si, Ti, W⁸⁾ について、これら金属の CO による炭化物生成、および生成した炭化物が水素により脱炭されるかどうかについてガス相の平衡恒数を計算した。

	298°	1000°	2000°K
$3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$	17.4	-0.42	-4.2
$Si + 2CO \rightarrow SiC + CO_2$	40.0	5.21	-2.2
$Ti + 2CO \rightarrow TiC + CO_2$	62.6	30.9	15.6
$W + 2CO \rightarrow WC + CO_2$	33.9	10.6	5.7
$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4$	12.1	—	-2.7
$SiC + 2H_2 \rightarrow Si + CH_4$	-10.3	—	-4.8
$TiC + 2H_2 \rightarrow Ti + CH_4$	-32.5	—	-7.9
$WC + 2H_2 \rightarrow W + CH_4$	6.4	—	-2.3

すなわちサーメットの焼結温度付近では、CO により、Fe, Si は炭化しにくい、Ti, W は炭化物を生成しやすい。しかし、SiC, TiC は H_2 で脱炭されにくい。Cr, Mo は Ti, W と、また Ni, Co は Fe と同程度であろうと考えられる。以上のことから黒鉛の存在下で、Cr, Mo, W サーメットでは炭化物の生成を防ぐようにしなければならない。

つぎに Al_2O_3 が台として黒鉛と接触した場合、最近の Al_2O_3 -C 系の状態図の研究⁹⁾によれば、 Al_4C_3 と oxy carbide である Al_4O_3C , Al_2OC が生成する。共融点は Al_2O_3 - Al_4O_3C の間に存在し、1840°C であることが近似的に測定された。したがって Al_2O_3 に炭素が約 2.5% 入れれば著しく融点が下ることになる。しかし Al_2O_3 と炭素との反応による Al_4C_3 あるいは Al 金属の生成については、R. Bruner¹⁰⁾ の実測によれば、

	P_{CO} mmHg	
	1500°	2000°K
$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO$	0.145	98
$Al_2O_3 + 3C = 2Al(l) + 3CO$	0.012	51

であって、1700°C 付近では Al_4C_3 , $Al(l)$ の生成は相当に起る。しかし H_2 が多量に存在する場合 Al_4C_3 の生成はどうであろうか。

なる反応で $\log K_p$ は 298°K で 5.45, 2000°K では -8.9 が得られ、高温では水素中でも Al_4C_3 が安定に存在し得るようである。

以上の諸計算結果から炭素が炉内に存在することは、 H_2 中の H_2O 分により CO の生成があり、それが金属に作用して、炭化物を作り得る。かかる炭化物の生成がサーメットの機械的性質に対する影響は今後の問題である。 Al_2O_3 に炭素が直接作用すると、 Al_4C_3 および $Al(1)$ を生成してアルミナの融点を下げ、また液体 Al が蒸発して Al_2O_3 の気孔率を増大させる。したがって一般に酸化物サーメットの焼結では炭素の存在は避けねばならない。

d) AlO, Al_2O, SiO 生成 炉内に Al_2O_3 があり、また炉心管にも SiO_2 が存在する。これらが H_2 によって気体状の AlO, Al_2O, SiO を生成する。これについて次の反応式の平衡計算を行った。

$$K_{h1} = P_{AlO}^2 \cdot P_{H_2O} / P_{H_2}$$

$$K_{h2} = P_{Al_2O} \cdot P_{H_2O}^2 / P_{H_2}$$

$T^\circ K$	$\log K_{h1}$	$\log K_{h2}$
1500	-31.0	-20.5
2000	-18.3	-11.9

今固相に AlO, Al_2O が無いとすれば、 $K_{h1} = P_{H_2O}^2 / P_{H_2}$ 、 $K_{h2} = P_{H_2O}^2 / P_{H_2}$ となる。今 P_{H_2O} が P_{H_2} に比べて非常に小さいと仮定して $P_{H_2} \div 1$ とすれば $K_{h1} \div P_{H_2O}^2$ 、 $K_{h2} \div P_{H_2O}^2$ となる。この仮定に基づいて P_{H_2O} をあたって見ると

$T^\circ K$	$P_{H_2O}(1)$	$P_{H_2O}(2)$ mmHg
1500	3.5×10^{-8}	5.2×10^{-4}
2000	6×10^{-4}	8.5×10^{-2}

この結果から見ると $2000^\circ K$ での Al_2O の蒸気圧の生成は考えられる。実際には M. Hoch, H.L. Johnston¹¹⁾ の結果のように、 Al_2O は $1100 \sim 1500^\circ C$ で、 AlO は $1600^\circ C$ 以上で固体として存在することが X 線的に認められているからこれらの分圧は蒸気圧として存在することになるが、[蒸気圧の測定は Al_2O_3 の水素還元については特に発表されていない。

ここで Al_2O_3 の AlO および Al_2O への分解圧を近似計算してみると、 $2000^\circ K$ では $P_{Al_2O} = 2.5 \times 10^{-7}$ mmHg、 $P_{AlO} = 1.6 \times 10^{-6}$ mmHg で非常に小さい。

次に SiO_2 の還元による SiO の生成はよく研究されている。 $SiO_2 + H_2 = SiO + H_2O$ の還元平衡は N.C. Tomb, A.J.E. Welch¹²⁾ によって実測された。その際 SiO 固相が存在しないと、 $P_{H_2O} = P_{SiO}$ を仮定して P_{H_2O} を実測して P_{SiO} を出している。この結果は $1228^\circ C$ で 0.25, $1500^\circ C$ で 2.6, $1650^\circ C$ で 6.5 mmHg となっている。今上記の反応式で Al_2O_3 と同じ仮定で P_{SiO} を求めると

$T^\circ K$	$\log K_h$	$\log P_{H_2O}$ atm	$\log P_{H_2O}$ mmHg	$P_{H_2O} = P_{SiO}$ mmHg
1500	-8.01	-4.00	-1.12	0.076
2000	-3.54	-1.77	1.11	10.5

となり上記の実測と合ってくる。 $1300^\circ C$ で SiO が固相で存在することが X 線的に報告されたが、これに対する反駁もある。しかし常温まで徐冷すればいずれも $Al + Al_2O_3$, $Si + SiO_2$ に戻ってしまう。

以上のように SiO_2 は H_2 によって著しく還元され、 Al_2O_3 も H_2O 含量が 10^{-4} mmHg 程度であれば $1700^\circ C$ 程度で還元される。

次に炭素が存在する場合、c) 項で述べたように Al_2O_3 は Al に充分還元され、また Al によって還元される。 Al による Al_2O_3 の還元について

を考えると、(3) 反応による P_{AlO} は $2000^\circ K$ で 2.8×10^{-4} mmHg (実測 10^{-2} mmHg) (4) 反応では P_{Al_2O} は 83.5 mmHg (実測 70 mmHg) である。

また C による Al_2O_3 の還元については

が考えられ、近似計算によって $2000^\circ K$ では $P_{Al_2O} \div 36$ mmHg, $P_{AlO} = 1.9 \times 10^{-2}$ mmHg となる。

以上のように Al_2O の分圧は炭素が存在するときは相当に大きいことがわかる。したがってアルミナサーメットの焼結では、C の存在で焼結が妨げられると考えられる。また SiO_2 の存在は明らかに好ましくない。

実際に $1700^\circ C$ 程度になると炭素に近い Al_2O_3 表面に針状の結晶が付着するが、このものは M.S. Beletskii, M.B. Rapport¹³⁾ によれば Al_2O に近いといわれる。

e) 金属と Al_2O_3 との反応 前項で述べたように、 Al および Si は Al_2O_3 と反応することはすでに実験的に認められている。サーメットの焼結過程で金属と Al_2O_3 との反応として金属が酸化されてしまえばサーメットではなくなる。今 Al_2O_3 が還元されて Suboxide を生成する反応についてその分圧を計算してみる。反応式は次のようである。

この式に基づいて 1500° , $2000^\circ K$ で $\log P_{AlO}$, $\log P_{Al_2O}$ を計算し、次頁に示した。

この表からわかるようにこれらの金属のうちで Ti のみが $2000^\circ K$ 程度で Al_2O_3 と反応することがわかる。G. Economos, W.D. Kingery¹⁴⁾ によれば、Be,

M	log $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mmHg		log $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ mmHg	
	1500°	2000°	1500°	2000°
Ni	-13.8	-7.4	-21.9	-13.2
Co	-13.4	-7.0	-20.4	-11.7
Fe	-12.7	-6.2	-17.4	-8.7
Mn	-10.8	-5.1	-10.0	-4.0
Cr	-11.2	-5.4	-11.7	-5.3
Mo	-12.6	-6.3	-17.3	-9.1
W	-12.8	—	-18.0	—
Ti	-9.0	-3.7	-2.7	+1.5
Sn	-17.0*	—	-24.8*	—
Cu	-14.5	-7.5	-24.6	-13.7

*1300°K

Si, Ti, Zr, Nb は 1800°C で Al_2O_3 と反応する。上の表に挙げた金属については Al_2O_3 との反応性は週期表の順になる。例えば Ni, Co, Fe, Cr の順に反応性が大きくなる。このことは前述した強度の大きな傾向と合致するが、これが主原因であるかどうかは不明である。しかし接触角の大きさとこの平行性は意味がありそうである。

f) 金属酸化物とアルミナとの化合物の水素還元平衡 以上のように金属の酸化還元平衡に近い水蒸気圧で平衡的に生成する酸化物、およびアルミナとの反応によって生成する少量の酸化物は熔融金属に溶解したり、また Al_2O_3 と化合する。このようにして金属酸化物がいかなる状態で水素雰囲気中で存在し得るかについて簡単に考察してみる。

例として Al_2O_3 -Fe 系サーメットについて述べれば、Fe-O 系状態図¹⁵⁾で Fe の融点 1535°C は O の 0.16% 含有で 1524°C の共融点に下る。O の溶解量は温度とともに増す。FeO の溶解量 (mmol/1000 g Fe) は

$$\log m = \frac{-5750}{T} + 2.345$$

で表わされる¹⁶⁾。例えば 1900°K では 1.46 wt% の FeO がとけることになる。この溶解した FeO の水素による還元平衡は Chipman¹⁷⁾ によって研究され、次の反応について

$$\log K = \log \frac{(\text{H}_2\text{O})}{(\text{H}_2)(\% \text{FeO})} = \frac{10200}{T} - 5.50$$

が得られた。1700°C では $K=0.466$ で、実験範囲は温度 1625~1768°C ($\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2)=0.125\sim0.337$ で行われている。この ($\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ の範囲では熔鉄中の O 含量の実測値は $1700\pm5^\circ\text{C}$ で $0.060\sim0.155\%$ に変化しており、 H_2O 含量の多い水素雰囲気中で FeO 含量も増加する。

次に熔融 Ni に対しては、純 Ni の融点 1452°C が 0.236%, O の溶解で 1438°C の共融点に下り、同様に温度の上昇とともに増す。

このように水素中の H_2O 含量に応じて生成する FeO あるいは NiO が Al_2O_3 と化合してスピネル結晶を作る。かかる $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素還元平衡の計算をすれば Al_2O_3 と化合している FeO や NiO の量を得ることができるが、かかるスピネルの熱力学的データは見当たらない。

今 FeCr_2O_4 , FeSiO_3 , FeTiO_3 の自由エネルギーの値¹⁸⁾があるので、これらについて水素還元平衡を計算して FeO の還元と比較してみると、 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ の値は次のようである。

°K	FeCr_2O_4	FeSiO_3	FeTiO_3	FeO
298	3.5×10^{-10}	4.6×10^{-8}	3×10^{-48}	2.1×10^{-5}
1000	8.1×10^{-2}	—	3.5×10^{-2}	0.40

これら $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ からわかるように FeO が化合物となると、FeO のみの場合より還元しにくくなることがわかる。このことは $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ についてもいえると考えられる。したがって Fe の酸化還元平衡の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 雰囲気中では生成した FeO は直ちに Al_2O_3 と化合して、 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成してゆくことになる。このことから考えられることは第 a) 項で述べたように Al_2O_3 -Fe サーメットの焼結雰囲気は、FeO の水素還元平衡の蒸気分圧より小さい蒸気分圧を取るべきであり、その程度は例えば $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の水素還元平衡の水蒸気分圧に近いものであろうと推察される。このような点から金属酸化物とアルミナの化合物あるいは固溶体の水素還元平衡をさらに調査することが望ましい。

結 論

13 種の金属がその融点、蒸気圧、市販の価格等からサーメットに配合できるが、実際に 30% 金属を含有するアルミナサーメットとして試験した場合、Sn, Al, Ag, Cu, Mn, Si のサーメットはよく焼結せず、また融点も低いので高温使用は困難である。Ti はアルミナと反応して酸化する。結局 Ni, Co, Fe, Cr の系列と Cr, Mo, W の系列とが使用可能であり、試験結果は Ni, Co, Fe, Cr の順に常温強度が増大する。しかし高温強度の低下はその金属の酸化抵抗に関係する。

この順は熔融金属の接触角、熱膨脹係数の小さい順と同様であり、結局 Fe, Cr を主体とする単純金属あるいは合金がアルミナに対しては良い成績を示す。以上の結果からサーメットの強度を構成する因子としてはまずよく焼結せしめることであり、次に焼結物の微構造である。

これら二つの因子に関連して、水素雰囲気中に存在すべき H_2O , O_2 分圧は各金属によって異なったものであろうと考えられ、これはこれら金属の酸化物の水素による酸化還元平衡の分圧であらうと推察される。

もしこれが真であるならば Ni, Co, Fe, Mo, W では雰囲気調整は容易であるが, Cr では注意を要する. 金属の相変化温度における急激な水素の吸収あるいは脱吸収は, 金属-アルミナ境界の接触強度に影響をおよぼすであろうと考えられる. 炉内高温部に炭素が存在する場合, アルミナは直接接接触によって還元されてアルミニウム金属, 炭化物, オキシ炭化物を生成し, また AlO , Al_2O ガスを生成する. また Cr, W, Mo は CO ガスの媒介によって炭化物を生成するから, 少なくとも酸化物サーメットの焼結には炭素の存在は避けるべきである. アルミナと金属との反応性を AlO , Al_2O 生成反応について考察すれば, Ni, Co, Fe, Cr の順に増大することがわかり, これは接触角の小さい傾向と合致するから両者の間になんらかの関係があるであろう. 生成した少量のアルミナとの化合物の水素還元平衡の H_2O 分圧は, 前述した金属酸化物の平衡分圧より小さいことが予想されるから, 焼結に必要な H_2O 分圧も前述のものより小さいであろうと考えられる.

終りに臨み学術振興会サーメット研究委員会における津村利光委員長始め委員の方々の御助言に対し深謝するとともに, 本研究がこの委員会の文部省総合研究費および山内俊吉教授の主査せられた東京工業大学の協同研究費によって行われたことを付記して深謝の意を表する.

文 献

- 1) 清浦・佐多, 窯協, 66 [2] 23—27 (1958)
- 2) M. Humenik, Jr, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 18 (1954)
- 3) L.S. Williams, P. Murray, *Metallurgia*, **49**, [295] 210 (1954)
- 4) A.R. Blackburn, T.S. Shevlin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 327' (1951)
- 5) J.P. Coughlin, *Bureau of Mines, Bull.*, 542 (1954)
- 6) 金属便覧, p. 66-69 (昭 27)
- 7) L. Brewer, P. Gilles, F. Jenkins, *J. Chem. Phys.*, **16**, 797 (1948)
- 8) J.F. Wygant, W.D. Kingery, *Ceramic Bull.*, **31**, 387 (1952)
- 9) L.M. Foster, G. Long, M.S. Hunter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 1 (1956)
- 10) R. Brunner, *Z. Elektrochem.*, **38**, 55 (1932)
- 11) M. Hoch, H.L. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2560 (1954)
- 12) N.C. Tomb, A.J.E. Welch, *J. Iron and Steel Inst. (London)*, **172**, 69 (1952)
- 13) M.S. Beletskii, M.B. Rapport, *Doklady Akad. Nauk. USSR*, **80**, 751 (1951); *Cer. Abstr.* **46**, 3891 (1952)
- 14) G. Economos, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 403 (1953)
- 15) L.S. Darken, R.W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 799 (1946)
- 16) 矢島忠和, 鉄と鋼, **30**, 81 (1944)
- 17) J. Chipman, A.I.M.E., T.P. 784 (1937)

(7/22/57 受付)

チタン酸バリウム磁器の焼結, 特に高温度における CO_2 の放出過程について

岡 崎 清

(防衛大学校電気工学教室)

On the Sintering Process of Barium Titanate Ceramics, especially on the Libration CO_2 from the raw mix at High Temperature

By Kiyoshi OKAZAKI

(Electrical Engineering Department, Defense Academy)

In the previous paper, the author reported on the sintering phenomenon of Barium Titanate ceramics, especially their expansion and shrinkage characteristics during the firing process. This time, in order to find out the best firing condition of Barium Titanate ceramics, the decomposition curve of BaCO_3 at high temperature was measured. The method of measurement was to observe the change in the weight of test pieces continuously as a function of both temperature and time over the temperature range from room temperature to 1300°C , using a thermo-balance with strain meter. The results obtained are summarized as follows.

(1) In the firing process of Barium Titanate, the libration of CO_2 occurred over a temperature range from 600°C to 1100°C . It was made clear experimentally that the