タンタルカーバイド系の高温ホットプレス焼結 (第1報)

— TaC-ZrC 二成分系について —

松尾 重友**・堀江 迪彦**・十見 芳夫**

Shigetomo Matsuo, Michihiko Horie and Yoshio Jumi: Hot-Pressing of Tantalum Carbide (I) Sintering in the Binary System of TaC-ZrC

Carbides of Groups IVb, Vb, and VIb metals have high melting point, high hardness, and good electrical conductivity as well as good thermionic emissivity. Moreover, they exhibit high mechanical strength at elevated temperatures.

Among these, ZrC, HfC, TaC and their solid solutions are important as high temperature materials because of their high melting points. But, since they have poor sinterability, few precise details are known about the powdered mixture or solid solution. This study, in a series of studies on TaC base materials for incandescent filaments, is aimed at development of sintered materials resistant against thermal shock.

In this report the sintering properties in the binary system TaC-ZrC were studied by using a vacuum hot-pressing apparatus, since it was considered that the acceleration of the densification seems to control the properties, especially the mechanical properties of the sintered material.

(Received December 28, 1969)

I 緒 言

元素周期律表Ⅳ, Ⅴ, Ⅵ族b系列の金属の炭化物は, 高融点, 高硬度物質であり, 良導電体で, 熱電子放射性にすぐれ, 高温における機械的強度も高い。なかでも, ZrC, HfC, TaC やこれらの固溶体は, 特に融点が高いので興味ある高温用材料である。しかしながら, いずれも焼結性に乏しいので, これらの混合系ないし, 固溶系について詳しくは知られていない。

当研究では, 熱衝撃に強い白熱電灯用光源を対象とした TaC 系焼結材料の開発研究の一環として, TaC-ZrC 二成分系のホットプレス焼結の挙動について, 究明した。

II 実験装置

実験に使用したホットプレス装置は, 真空槽内で, グラファイトのモールドを直接通電することにより, 抵抗加熱するものである。また, 圧力印荷は同じく, グラファイトの押棒を使用した。

真空槽は, 直径 50cm, 高さ 40cm で, 周囲はすべて, water jacket になっている。真空排気は, 1500 l/min キニーポンプと, 10 inch の油拡散ポンプの連動式を採用し, 槽から排気系への接続口径は, 12 inch である。

この真空槽の底部に同じく water jacket になっている砲金鋳物の水冷電極が内蔵せられ, その中央部支持棒は, ウィルソンシールで下部油圧シリンダのピストン

ロッドにより, 槽内を上下できるように取りつけてある。この水冷電極の冷却水の入口および出口の導管は, 同じくウィルソンシールで外部に導き出し, これが電気導線との接線端子を兼ねている。上部電極 もやはり water jacket で真空槽のふたに直結している。この上部および下部水冷電極の間に, グラファイト端子をそれぞれへだてて, その間に長さ 17 cm のグラファイト管が挟圧されている。このグラファイト管が, 成形時のモールドとなり, かつ電気抵抗加熱により加熱される発熱体となるのである。なお上述のグラファイト端子は, モールド兼発熱体たるグラファイト管から水冷電極へ温度こう配をもたせる役割をしている。また, 真空槽底部で, 下部水冷電極が上下に油圧ラムで移動できるようにしたのは, グラファイトモールド兼発熱体が, 上下の電極にしっかり挟圧せられ, 接触抵抗による電力損失を防止する作用をするためである。ちなみに通電中の挟圧力は, 常時 50Kg/cm² を保つようになっている。

モールド兼発熱体の周囲は, アルミナ質熱しゃへい筒, さらに金属の熱しゃへい筒が都合 4 重に設けてある。

測温は, モールド中央部外壁を, 槽壁および熱しゃへい筒に設けた窓を通して, 幅射高温計で行なう。試料温度とモールド外壁との温度差は, たとえば, 表面温度 2800°C のとき 51.4°C と計算される⁽¹⁾が, 本報告では,

* 昭和44年10月本協会秋季大会 (広島) にて発表。

** 新潟大学工学部 長岡市学校町 1

Fig. 1 Hot-pressing mold assembly.

モールド表面温度を焼結温度として表わした。

試料への圧力印荷用のプレス部門は、ふたの上方に直結している上部水冷電極のさらに上に位置している油圧ラムによりグラファイトのプランジャーが上部水冷電極およびグラファイト端子部の中央孔を貫いてモールド中にはめ合うようになっていて、一方加圧の様式になっている。

このホットプレス装置は、著者らの一人が先に開発報告⁽¹⁾したものであるが、ここでは、モールド付近の図だけを Fig. 1 に示した。

Ⅲ 試 料

TaC は、太陽金属工業株式会社製、ZrC は、米国セラック社のもので、平均粒径はそれぞれ、 3.11μ 、 3.65μ である。前記の 6 種類の組成の炭化物試料粉末を溶融アルミナ質回転ポット(胴径 100mm)内で、2 時間攪拌混合した。なお、混合装置からの不純物混入の懸念は、X 線回折の結果見出し得なかった。また、冷間予備成形の一次粘結剤として、パラフィン⁽¹⁾を 1.1% (重量組成) 混入した。

焼結試料は、直径 8mm とし、その長さをほぼ 24mm にすべく調製した混合粉末試料をひょう量し、たて型手動油圧プレスにより、内径 8mm の三つ割タングステンカーバイド系硬質合金成形臼を用い、 5 ton/cm^2 の圧力で、冷間予備成形した。その際の密度比は、ほぼ 53~62%であった。なお、原料粉末の化学分析値を Table 1 に示す。

Ⅳ 実 験 方 法

この報告の要点は、次のとおりである。

(1) 著者らの一人が、先に開発報告⁽¹⁾した真空ホットプレス装置を使用した。

(2) 試料粉末は、重量比で 20% おき、すなわち TaC 100%, TaC 80 wt% - ZrC 20 wt%, TaC 60 wt% - ZrC 40 wt%, TaC 40 wt% - ZrC 60 wt%, TaC 20 wt% - ZrC 80 wt%, ZrC 100% の 6 種類を調製した。

(3) ホットプレス温度は、 2000°C 、 2200°C 、 2400°C 、 2600°C 、 2800°C の 5 種類である。

(4) 熱間圧力は、 310 Kg/cm^2 で、所定温度に達した後、10 分間高温維持してから圧力印荷した。

(5) 圧力印荷時間は、1 分間で、別に 2400°C 、 2600°C のものについては、5 分、10 分と時間を延長し、別途考察の資料とした。

(6) 上述のごとくして得た計 54 個の焼結体に関し、相対密度、比抵抗、抗折力の測定を行ない、固溶現象と、格子定数については、X 線回折を行なった。

実験は、発熱体兼モールドのグラファイト管中に、冷間予備成形後の試料を装着し、上下電極とのモールド挟圧力 50 Kg/cm^2 を加えたのち、 10^{-5} mmHg まで排気し、通電加熱を行なった。グラファイトモールドおよび試料に吸蔵吸着しているガス(主として CO ガス)が十分脱気するとみなされる 1500°C ⁽¹⁾ までは、 10^{-5} mmHg のオーダーの真空中で行ない、十分脱気された後は、窒素を 1 atm 導入し、そのあとは窒素流量を 2~3 l/min に保って、窒素ふん囲気中で行なった。これは、窒素が TaC と ZrC に対して、ともに不活性であることと、TaC と ZrC の高温における脱炭現象*を防止するためである。昇温速度は、 50°C/min にし、所望温度到達後その温度で、10 分間維持し、その後、油圧により熱間時

Table 1 Chemical composition of raw powder. (%)

TaC		ZrC	
TaC	99.87	ZrC	99.49
Free C	0.08	Free C	0.2
Fe	0.03	O	0.15
Si	less than 0.02	N	0.10
Ti	trace	Fe	0.03
		Si	0.01
		H	0.008
		Hf	0.008

* これは、予備実験により、特に TaC は高温真空中で、 Ta_2C に変化するおそれがあったが、この実験温度範囲では、窒素ふん囲気中で、結果的に脱炭は、防止できた。

Fig. 2 Heating and pressing schedule.

310Kg/cm² の圧力を、1分間、あるいは5分、10分印荷してから電源を切り圧力を除去して、窒素流量を増して放冷した。このスケジュールを Fig. 2 に示す。なお、上下電極とのモールド挟圧は、冷却時の伝導による放熱効果をもめるため、放冷完了まで、挟圧力を印荷したままである。

V 測 定

V-1 相 対 密 度

焼結体試料の寸法と重量からその焼結密度を計算し、その値を各組成の理論密度で割って相対密度を求めた。

V-2 比 抵 抗

試料に一定電流(0.6 A)を流し、一定区間(長さ1 cm)の電位差を測定することにより、比抵抗を算出した。なお、この場合の断面積は、焼結密度測定の際の寸法から計算した。

V-3 抗 折 力

1 ton 万能試験機を使用した。試料の長さにより支点間隔10 mm または15 mm で試料を保持し、タップの降下速度は、5mm/min であった。

V-4 X 線 回 折

使用した回折線は、Cu K α 線で、回折角は、 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ の間である。

VI 結果および考察

熱間圧力 310Kg/cm² で、1分間圧力を印荷したときの相対密度対組成の関係を Fig. 3 に示す。低温域たる

Fig. 3 Density after hot-pressing for 1 minute.

Fig. 4 Flexural strength after hot-pressing for 1 minute.

温度 2200°C までのものは、TaC の組成割合が増加するにつれて、相対密度はゆるやかに下降し、TaC 80 wt %組成付近に最小値をもつ凹形を示しているが、2400°C 以上のものは、TaC 40 wt %で一度上昇してから、2200°C 以下のものと同様に、TaC 80 wt % 付近を最小とした曲線を示している。抗折力 (Fig. 4) についても同様で、2400°C と 2600°C のものでは、TaC 40 wt %付近に極大、TaC 20 wt % と TaC 80 wt % 付近にそれぞれ極小が現われている。比抵抗 (Fig. 5) は、その物理的意味からも妥当なように、これらとは全く逆の傾向になっている。すなわち、2400°C と 2600°C のものについては、20%と80%のところに極大、40%のところに極小を示している。

なお、2800°C において、TaC 60 wt %-ZrC 40 wt %, TaC 40 wt %-ZrC 60 wt %, TaC 20 wt %-ZrC 80 wt %, ZrC 100% の各試料が、ホットプレス焼結試料としては不適当な熔融という状態になってしまい、図にはプロットできなかった。この原因としては、まだ断定できないが、高温高圧時の試料の電気抵抗が、かなり減少したた

Fig. 5 Resistivity after hot-pressing for 1 minute.

Fig. 6 Density after hot-pressing.

め、グラファイトモールドに流れていた電流が、試料中に流れ込んで、試料自身に通電した状態になり、加圧時には、測定表面よりも実際の試料温度が上昇しているためと考えられる。

次に、この二成分系の特長をよく表わしている 2400°C と 2600°C について、加圧時間を 5 分、10 分と延長したときの相対密度を Fig. 6 に示す。この際、ZrC 100% のものは、前と同様 2600°C では、熔融して焼結試料は得られなかった。2400°C 10 分加圧、2600°C 5 分と 10 分加圧の三つは、TaC の混合量の増加とともに、密度は減少し、TaC 80 wt% 組成点付近に最小値をもつ凹形を示し、1 分加圧のものとは異なっており、TaC 20 wt% 組成点付近には、極値はあらわれなかった。一方、2400°C 5 分のもものでは、TaC 20% のところにいくぶん極小を作る気配をみせながら、TaC の混合量の増加に対しては、他の三つと同じ傾向をたどっている。すなわち 1 分加圧で、TaC 20 wt% および TaC 80 wt% 付近に極値をもつというこの系特有の傾向をいくぶん残してはいるが、加圧時間を増加させて強制的な推進力を加えると、TaC 20 wt% 付近の極値は消えて、TaC 80 wt% 組成点付近に極小値をもつ凹形の傾向を示すようになる。比抵抗 (Fig. 7) ではこの逆で、80 wt% 付近に極大をもつ凸形を示している。

結局この系で加圧時間が 1 分であるということは、焼結の初期段階を意味し、5 分、10 分と延長することにより、中期、後期へと移行していくが、その進行度合いは、両成分の混合割合に依存し、本実験で、TaC 80 wt%-ZrC 20 wt% のも

Fig. 7 Resistivity after hot-pressing.

のが、もっとも焼結性に乏しいことがわかる。

Norton⁽²⁾ らによって、この二成分系では、固溶体の生成することが報告されているが、温度限界的に、あるいはまた組成別に、さらに明確にするため、X 線回折で

Fig. 8 Schematic X-ray diffraction patterns. Composition; TaC 40 wt% - ZrC 60 wt%, Pressure; 310 kg/cm² for 1 minute.

Fig. 9 Schematic X-ray diffraction patterns Sintered at 2400°C, Pressure; 310kg/cm² for 1 minute.

検討した。Fig. 8 に TaC 40 wt%-ZrC 60 wt% の組成のものを温度別に焼結した試料の回折パターンを示した。2000°C では、ZrC, TaC とともに回折ピークの位置は、原料粉末とほとんど変わりはない。2200°C では、山の高さは、著しく低下するが、(111)面、(200)面では、ZrC, TaC 双方ははっきり別々にピークが現われている。したがってこの温度付近では、固溶体生成の過渡状態と思われるが、全体的には、まだ、おのおの独立した傾向も残っている。2400°C になると、今まで ZrC と TaC とが独立したピークを持っていたのに対し、各回折面について、一つのピークしか現われていない。すなわち完全に固溶していると判定できる。各面とも固溶体のピークは、原料粉末の TaC と ZrC のピークの間に出現する。この二成分系が 2400°C で完全に固溶するということは、2600°C の回折パターンにおいて、ピークの位置

Fig. 10 Lattice parameter change in the binary system of TaC-ZrC. Hot-pressed at 2400°C for 1 minute.

(すなわち格子面間隔) が 2400°C のものと、同じ値をとっているということから断定される。

この二成分系では、2400°C 以上で完全に固溶体を形成することが判明したが、混合組成の変化に対してどのような傾向をもっているかを知るために、2400°C で焼結した試料を組成別に回折パターンを比較したのが、Fig. 9 である。また、これから格子定数を計算し、プロットしたのが、Fig. 10 である。組成は、wt% を mole% に換算してプロットしたが、格子定数は組成に対し、linear に変化していることがわかる。

W. Hume-Rothery⁽³⁾ の法則によれば、

同一結晶系で、かつ溶質、溶媒に相当する原子半径が、15%以上異なっていなければ、広い範囲に置換型固溶体を形成するとされている。ちなみに、Ta, Zr の原子半径は、それぞれ 1.43, 1.58Å であるから、この条件を満足し、置換型固溶体を形成していると考えられる。

Ⅶ 結 言

以上の結果と考察から、次のような結論を得た。

(1) TaC-ZrC 二成分系では、固溶現象は、モールド表面温度で 2200°C から始まり、2400°C で完全に固溶体を形成する。固溶は、配合成分の結晶形、原子半径から推察できるように、置換型固溶体である。各固溶体の格子定数は、4.46~4.69Å の範囲にあり、配合成分のモル比に対し、linear な関係を示した。

(2) この実験温度範囲では、加圧時間が 1 分というこ

とは、焼結の初期段階を意味する。そして、加圧時間を5分、10分と延長するにつれ、焼結の中期、後期段階へと移行していく。終局的には、密度、抗折力、電気抵抗性の各測定ごとに、いずれも、TaC 80 wt%-ZrC 20wt %組成点に、極小値をもつ。これは上記組成のものが、もっとも焼結性に乏しいという証であろう。

文 献

- 1) 松尾重友：真空 2 (1959), 418.
- 2) J. T. Norton and A. L. Mowry: Trans. AIME 185 (1949), 133.
- 3) W. Hume-Rothery, G. W. Mabbott and K. M. Channel-Evans: Phil. Trans. Royal Soc., 233 (1934), 1.

新 入 正 会 員

(昭和45年5月15日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	学位称号	専 門	勤 務 先	現 住 所
小 沼 栄 一	東 大	昭34		粉体工学	東京都江東区豊州1-1-7 小野田セメント(株)中央研究所 (531)4111	東京都中央区晴海1-7 公団アパート13-401 (531)6462
小 林 志 郎	東 京 大 理 科	昭42		物 理	埼玉県蕨市中央1-13-1 蕨特殊製鋼(株) 0484(31)6511	埼玉県浦和市領家4-12-15 0488(86)2568
井 上 浩	北 大	昭31	工 修	冶金工学	新潟県柏崎市北斗町1番37号 理研ピストリング工業(株) (柏崎) 3-3113	新潟県柏崎市鏡町5番1号
笠 井 昌 巳				金属材料	長野県諏訪市大和3丁目3-5 (株)諏訪精工舎 02665(2)3131	長野県諏訪市大和3丁目20-3
清 水 恵 己	広 島 大	昭34		物 理	広島市舟入南4丁目1-2 戸田工業(株) 0822(31)2181~3	広島市牛田町東区653 0822(21)7049
原 久 雄	大阪府大	昭39	工 修	金属物理	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200 日立金属(株)研究部 0485(32)2211	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200
武 田 茂	東 北 大			磁性材料	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200 日立金属(株)研究部 (32)2211	埼玉県熊谷市新堀新田450 日立金属和強寮 (32)6207
大 森 健 雄	東 北 大	昭44	工 修	金属物理	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200 日立金属(株)研究部 0485(32)2211	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200
大久保 正 夫	東 海 大			金属材料	東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番 東海大学学生	神奈川県川崎市土橋532 044(86)6919
宮 崎 健	東 北 大	昭23		磁性材料	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200 日立金属(株)研究部 0485(32)2211	埼玉県大宮市吉野町1-423
牟 田 明 徳	東 大	昭16	理 博	粉体物理	東京都国分寺市恋ヶ窪1丁目280 日立製作所中央研究所 0423(32)1111	東京都杉並区和田2丁目5番 地2-211 (382)4995
上 原 保 彦	名 大	昭34		化 学	千葉県茂原市早野3300 日立茂原工場 04752(3)1111	千葉県茂原市早野3550
小 泉 光 恵	京 大	昭20	理 博	窯業科学	吹田市山田上 大阪大学産業科学研究所 068(78)5111	豊中市玉井町3丁目6-22 068(52)4449
仙 名 保	慶 大		工 修	工 業 物理化学	東京都小金井市前原町4-5-11 慶応義塾大学 0423(83)2121-50	東京都調布市上石原3-45-4 0424(83)4538
松 田 雄 策	阪 大			生産技術	奈良県大和郡山市今国府町1171 三和ダイヤモンド工業(株) 07435(6)0583	奈良県大和郡山市今国府町 117-1
佐 川 繁 弥	東 北 大	昭18	工 博	粉体化学	仙台市郡山6丁目7-1 東北金属工業(株) (48)4111	仙台市宮城野1丁目14-12 (56)6440
戸 板 公 志	東 北 大	昭30		粉体化学	仙台市郡山6丁目7-1 東北金属工業(株) (48)4111	仙台市柳生字川西11-3
樺 山 資 章	東 大	昭30		粉末冶金	兵庫県伊丹市昆陽字宮東1 住友電気工業 伊丹(81)5151	吹田市千里山西4丁目13-7 大阪(384)0860
林 啓 正	東 工 大	昭32		金属工学	静岡県磐田市新貝2630 日本楽器製造(株)05383(2)7131	静岡県浜松市浅田町229 0534(53)0869
井 上 卓 也	九 工 大	昭31		金属工学 粉末冶金	千葉県松戸市稔台520 日立粉末冶金(株)0473(62)1171	千葉県松戸市常盤平3の26の 3 303号