

## 研究論文

## パルス通電焼結法による高融点炭化物の焼結

菅沼幹裕\*<sup>1</sup> 来川保紀\*<sup>1</sup>

## Pulsed Electric Current Sintering of Carbides with High Melting Temperature

Motohiro SUGANUMA and Yasunori KITAGAWA

パルス通電焼結法(P E C S)法を用いてTaCおよびHfCの焼結を試みた。TaCの場合、出発原料として純度の異なる二種類の粉末を用いた。不純物をほとんど含まない高純度(99%)粉末と、主要な不純物としてCoを数%含む低純度粉末(95%)である。低純度粉末の場合、焼結中に急激な試料の収縮が観察され、焼結体の破面には気孔以外にCoからなる粒界相が存在した。これらの観察結果から、低純度粉末の緻密化は、コバルトなどの不純物が関与した液相焼結により促進されたと推測される。事実、1900 程度の焼結でも98%の相対密度が得られた。これに対して、高純度粉末の場合には緻密化の進行が緩やかで、2500 の焼結でも96%の相対密度しか得られなかった。さらに、焼結に伴う顕著な収縮は観察されず、また粒界相も検出されなかったことから、固相焼結により緻密化が生じたものと思われる。ナノインデンテーション法によりこれらの焼結体を評価した結果、高純度粉末から作製した焼結体の方が相対密度は低いものの優れた機械的特性を示した。

## 1. はじめに

炭化物は一般に高い融点をもつが、中でも炭化タングステン(TaC)や炭化ハフニウム(HfC)は約4000の融点を示し、存在する化合物の中で最高の値をもつ。また、これらの炭化物は、金属と同程度の電気伝導度をもち、タングステン(W)よりも小さい仕事関数をもつことから、Wに代わる電子線源としての応用が考えられている。一方、耐熱性や化学的安定性にも優れているので、耐久性に優れたアーク電極としての応用も期待されている。しかし、高融点材料であるために焼結が極めて困難で、ホットプレス法など従来の方法では高純度で緻密な焼結体を作製することはできなかった。一方、パルス通電焼結(P E C S)法は、従来のホットプレス法に代わる新しい焼結法で、加圧しながら数千Aのパルス電流を導電性の型に流して加熱することにより粉末を焼結する方法である。このため、ホットプレスなどに比べて焼結時間がはるかに短い、導電性材料の場合にはパルス通電による直接加熱効果があるなどの特徴がある。しかし、これらの炭化物をP E C S法で焼結したという報告はこれまでのところない。そこで本研究では、PECS法を用いてTaCやHfCなどの高融点炭化物の焼結を試みた。この結果、出発原料の

純度に依存した焼結性や特性の違いが見い出された。低純度の粉末では比較的容易に緻密化できたが、高純度の粉末からでも相対密度96%の焼結体を得ることが明らかになった。ここでは、TaCの結果について報告する。

## 2. 実験方法

実験には純度の異なる二種類のTaC粉末を用いた。一つは低純度(95%)のTaC粉末(日本新金属)である。発光分析の結果、この粉末には、主要な不純物としてコバルト(Co)が数%程度含まれることがわかった。もう一つは高純度(99%)のTaC粉末(高純度化学)で、不純物として極微量のCoなどが検出された。これら二種類の粉末の焼結には放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業)を用いた。装置の構成を図1に示した。カーボン製の型(内径20mm)に、約20gの粉末を詰め込み、焼結装置の上下の電極を通して36MPaの圧力を加えた。装置内を真空(約1Pa)に排気した後、パルス電流によりカーボン型を加熱して粉末の焼結を行なった。装置外側に設けた放射温度計によりカーボン型側面の温度を読み取り、焼結プロセスの温度制御に用いた。焼結の進行に伴う試料の体積変化は電極間距離の変化としてモニターできる。また、型内部の温度を均一に保つため、図1に示すように円筒状のアル

\*1 材料部

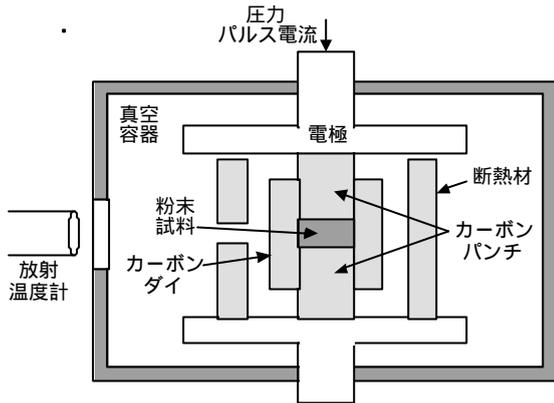


図1 放電プラズマ焼結装置の構成図

ミナ製断熱材で型を囲った。

得られた焼結体の密度をアルキメデス法により測定し、X線回折装置により焼結体の結晶構造を調べた。また、破面をSEM観察して焼結状態や粒成長の様子などを調べた。さらにナノインデンテーション法により焼結体の機械的特性を調べた。この方法では、mmサイズの微小な試料でも比較的容易に弾性率や降伏強度などが評価できる。先端曲率約5 $\mu$ mの半球形圧子を用いて、試料の応力-ひずみ曲線や弾性率を求め、密度や粉末の純度の影響などについて調べた。

### 3. 実験結果と考察

図2は、純度の異なるTaC粉末をP E C S法で焼結する際に得られた収縮曲線の一例である。低純度の粉末では、1400~1450で急激な収縮が起こっており、この狭い温度範囲で焼結が進行したことを示している（その後の緩やかな膨張は試料及びカーボン型の熱膨張による）。一方、高純度粉末の場合には、2000以上に上げてても顕著な収縮は観察されず、両者で顕著な違いが見られた。液相焼結の場合には、液相生成時の粒子の再配列による急激な収縮が生じることが知られている。低純度TaC粉末には不純物として数%のCoが含まれており、このために液相焼結が生じたと考えられる。すなわち、粉末に含まれるCoなどの不純物が1400付近で溶融して液相が生じ、緻密化が一気に進行したと推測される。実際に、後で述べるように破面のSEM観察および組成分析(EDS)からも低純度粉末の液相焼結を示唆する結果が得られている。このように、低純度粉末の場合には、液相焼結により緻密化が進行するため、1900の焼結でも98%の相対密度が得られたと思われる。

これに対して、高純度粉末から作製した焼結体の場合には、2000の加熱で94%、2500まで上げてても96%の相対密度しか得られなかった。焼結温度が高いにもかかわらず、低純度粉末の場合と比べてわずかに

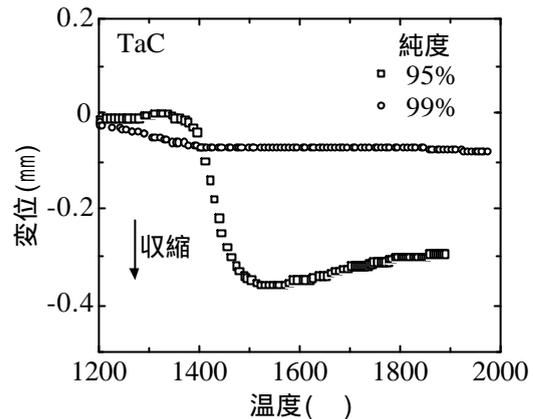


図2 低純度及び高純度TaC粉末で得られた収縮曲線の一例

低い値しか得られなかったのは、液相となる不純物が高純度粉末には含まれてなく、緻密化が固相焼結により行われた結果と思われる。事実、焼結体の破面観察からは液相が生成された証拠は見い出されなかった。

X線回折実験の結果、焼結体は純度にかかわらず粉末と同じ立方晶構造を示し、焼結に伴う構造変化はみられなかった。また、低純度粉末及びその焼結体中に存在すると思われるCoなどの不純物成分はX線回折法では検出できなかった。一方、各回折図形を詳細に検討した結果、焼結温度の上昇に伴う回折線の先鋭化が明らかになった。これは、焼結に伴う結晶粒の粗大化及び結晶中の格子欠陥などの消失により、焼結体の結晶性が上がったためと考えられる。

焼結体の破面のSEM像を図3に示す。図3(a)、(b)は高純度粉末から、また図3(c)は低純度粉末から作製した焼結体の破面である。焼結温度は、(a);1600、(b);2500、(c);1900である。1600では、粒子間のネッキングがところどころに生じてはいるものの、いたるところ空隙が観察され、また粒成長はまったく起こっていない。2500まで加熱すると、粒界や三重点に閉気孔のみが存在し、焼結の最終段階に至ったことがわかる。また、顕著な粒成長も観察され、原料粉末ではサブミクロンの粒子が数ミクロン程度の大きさに合体・成長している。一方、低純度粉末を1900まで焼結した場合(図3(c))には、粒界に滑らかな膜状の物質が観察される。分析の結果この膜からCoが検出された。出発原料中に不純物として含まれていたCoが液相となり、毛管現象によりTaCの粒界に侵入したと解釈される。また、10ミクロン以上に粗大化した結晶粒及び比較的大きな気孔の他に消失寸前の小さい気孔も観察され、液相を通して焼結物質が速やかに拡散したことを示している。これに対して、高純度粉末の焼結体の場合には、図3(b)から明らかのように、粒界に気

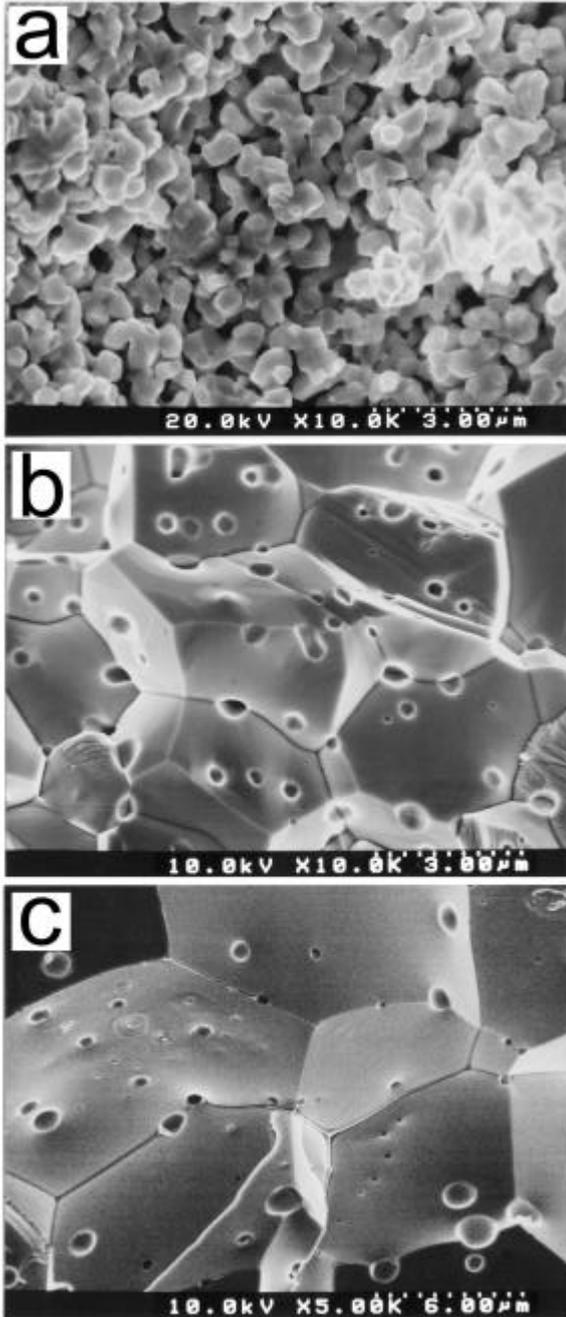
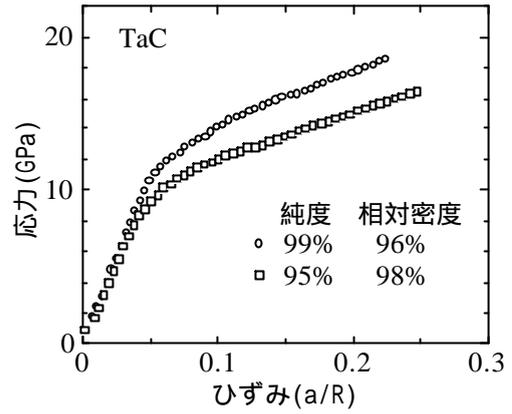


図4 ナノインデンテーション法により求めた  
 図3 焼結体の破面のSEM像



応力-ひずみ曲線の一例

孔以外の第二相は観察されず、また、2500 で

の焼結にも

かかわらず気孔の数は、図3(c)よりもはるかに多い。これらの事実は、高純度粉末では固相焼結により緻密化が進行したことを示唆している。

図4は、ナノインデンテーション法により求めた応力・ひずみ曲線の一例である。半球形圧子の押し込みにより生じた球形圧痕の半径を  $a$  とすると、応力 = (荷重)/(圧痕の投影面積、 $a^2$ ) で、ひずみ =  $a/($ 圧子の先端曲率、 $R)$  で与えられる。高純度粉末から得た相対密度96%の焼結体と、低純度粉末から得た98%の焼結体について示した。両者とも、低い応力領域では弾性変形のみであるが、降伏点を越すと塑性変形が始まることを示しているが、この降伏点は明らかに、高純度粉末から作製した焼結体の方が大きい。さらに弾性率についても同様に、高純度粉末を用いた焼結体の方がより優れた特性を示した。これは、 $Co$  などの不純物から生成される粒界相がないこと、また、固相焼結であるため、液相焼結にみられるような著しい粒成長がなく、結晶粒が小さいことなどが理由として考えられる。