

# パルス通電焼結法により作製した TaC の耐熱性

菅沼幹裕\*<sup>1</sup> 来川保紀\*<sup>1</sup>

## High-Temperature Resistance of TaC Prepared by a Pulsed Electric Current Sintering

Motohiro Suganuma and Yasunori Kitagawa

パルス通電焼結法(PECS)法を用いた炭化タンタル(TaC)について耐熱性を評価する目的で、真空中での通電加熱による溶融試験を行なった。純度99%のTaC粉末から総体密度96%の焼結体を作製し、板状のTaC試験片に加工した。アーク放電電極用のタングステン(W)合金を比較試料としたが、この合金には微量の二酸化トリウムが添加されていた。溶融試験のために特別に設計・製作した支持具を汎用の真空蒸着装置に組み込み、試験片に交流電流を流し、試料の自己加熱により溶断するまでの温度を、放射温度計で測定した。TaC試験片では2650、W合金の場合にはそれより低い2550で溶断が生じ、TaCはW合金よりも優れた耐熱性をもつことが示された。それぞれの融点よりも低い温度で溶断したのは、試験片内での温度勾配の影響によると推測された。

### 1. はじめに

炭化物は一般に高い融点をもつが、中でも炭化タンタル(TaC)や炭化ハフニウム(HfC)は約4000と、現存する化合物の中でも最高の融点を示す。また、これらの炭化物は、金属と同程度の導電性を示し、融点が約3400のタングステン(W)に代わる新しい電子材料として種々の応用が考えられている。しかし、共有結合性が強く、焼結が困難であるため、通常はコバルト(Co)などを助剤として添加する必要がある。したがって、高純度で緻密(>95%)なバルク焼結体は得られなかった。最近、高周波プラズマを利用して、高純度TaCやHfCの焼結が試みられているが、1時間の焼結でも90%程度の相対密度しか得られてない<sup>1)</sup>。炭化物の耐酸化性などの評価が、バルクではなく薄膜や粉末を使って行なわれてきたのはこうした理由による<sup>2)</sup>。

一方、パルス通電焼結(PECS)法は、従来のホットプレス法に代わる新しい焼結法で、加圧焼結の一つであるが、導電性のカーボン型を数1000Aのパルス電流で加熱して、型内部の粉末を焼結する方法である。ホットプレスなどに比べて短時間焼結が可能であること、導電性材料の場合にはパルス通電による自己発熱効果があるなどの特徴がある。本研究では、このPECS法を用いてTaCの焼結を試みた結果、99%以上の高純度粉

末から相対密度96%程度の焼結体を得ることができた<sup>3)</sup>。そこで今回は、得られたTaC焼結体の耐熱性を調べることを目的として、真空中での通電加熱による溶融試験を行ない、W合金との比較を行なった。その結果、W合金よりも高い温度まで使用できることが明らかになった。

### 2. 実験方法

約4000の融点をもつTaCの耐熱試験を行なうにあたって、種々の方法を検討した。しかし、そのような高温に耐える発熱体や支持材料がないこと、放射温度計以外に適当な温度測定方法がないこと、作製できるTaC試験片の大きさに制限があるなどから、高温強度などの測定は困難と判断し、簡便な方法を用いた相対評価を行なうこととした。比較する材料として、フィラメントやアーク放電電極など耐熱性が要求される場合によく用いられるWを選んだ。

実験に用いた試験片は、高純度(99%)のTaC粉末(高純度化学)を出発原料に用いて、放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業)により焼結した。その詳細は前報で報告した<sup>3)</sup>。直径20mm、厚さ約5mmの円板状のTaC焼結体を作製した。アルキメデス法により測定した相対密度は、前回と同様96%であった。この試験片から、ダイヤモンド砥石を用いて、長さ15,20mm、幅約4mm、厚さ約0.5mmの板状試験片を数個切り出し、

\*1 材料部

試験片とした。比較試験片として、アーク放電用電極として市販されている直径5mmのW丸棒から、同様の形状の試験片を切り出した。なお、このW電極について発光分析を行なったところ、少量のトリウム(Th)が検出された。耐熱性向上の目的で二酸化トリウム( $\text{ThO}_2$ )が添加されているため<sup>1)</sup>と思われるが、添加量などの詳細は不明である。このため、以下ではW合金と呼ぶことにする。

耐熱試験には、真空蒸着装置(真空理工製)を改良して用いた。図1に示すような試験片支持具を作製し、蒸着装置内部にある二本の銅製電極間に組み込んだ。板状試験片の片側を一方の支持具で固定し、他端に別の支持具につけたスプリングの反発力で銅製の電極を押し付けた。このような支持構造により、試験片装着時に曲げ応力の発生を防ぐことができ、また加熱による試験片の熱膨張を吸収することもできる。電極と試験片との接触部に銅箔を挟むことにより、接触抵抗を下げ、電流密度 $200\text{A}/\text{mm}^2$ 程度の電流が安定に流れるようにした。

実際に用いた支持具の外観を図2に示す。このような支持方法は、予備実験を何度か繰り返し、その都度発生する問題を解決する中で決定された。図2に示すように、試験片を真空装置内にセットした後、ガラス窓の付いた鋼製のふたをかぶせ、装置内部を真空排気した。真空度が $10^{-3}$  Pa程度まで下がった後、真空蒸着用電源(最大電流300A)からの交流電流を、二本の銅製電極を通して試験片に流して、自己発熱により試験片を加熱した。試験装置の外観を図3に示す。図のように、放射温度計(チノー、IR-AH、測定範囲600~3000)をガラス窓の外に配置し、試験片側面に放射温度計の焦点を合わせて試験片の温度を測定した。温度上昇が $1000\sim 2000$  /minになるように、電源電圧を手動で操作した。この方法は、導電性の材料にしか適用できない欠点はあるものの、耐熱材料や特殊な試験装置を用いることなく、試験片のみを数1000の高温に加熱できること、また非接触で温度計測ができることなど長所がある。

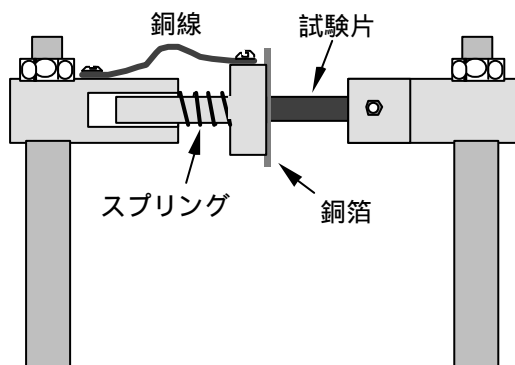


図1 試験片支持具の概略



図2 使用した試験片支持具の外観



図3 試験装置外観

### 3. 実験結果と考察

TaC及びW合金のそれぞれについての加熱曲線の一例を図4に示す。図の例では、TaCの場合2650で、またW合金の場合には2550で試験片が溶断した。この溶断温度は試験片の支持方法や測温場所などの実験条件により大きく変化したが、図2に示すような支持方法を採用し、さらに放射温度計の焦点位置を試験片の中央に固定するなどの改善を行なった結果、溶断温度のばらつきは小さくなった。また、図4に示した試験で溶断した試験片の外観をTaC及びW合金のそれぞれについて、図5に示す。試験片中央部が溶けているのが観察される。しかし、溶断時の温度は、TaCの場合には融点より1000以上、W合金でも850程度低い。融点と実際に得られた溶断温度の違いは、放射温度計による温度計測に起因すると考えられる。すなわち、電極間隔が約10mmと狭いので、長さ方向に極めて大きな温度勾配が生じているはずである。仮に試験片中央部が4000に加熱され、試験片両端が室温付近にあるとして単純計算すると、温度勾配は $800$  /mmにもなる。一方、今回の実験では、試験片から放射温度計までの距離を短くできなかったため、直径1~2mm程度の領域の温度が計測されたと推測される。この領域内で大きな温度差が生じており、このために融点よりかなり低い測定値が得られたと考えられる。実際に、

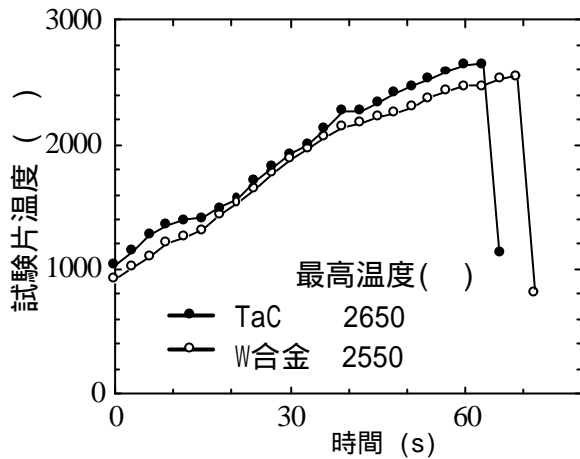


図4 耐熱試験における加熱曲線

放射温度計の視野を試験片中央部から端部方向にわずかにずらしただけで、温度の計測値は大きく低下した。また、試験片の幅を小さくしても計測値は低下した。これらのことから、試験片内での温度勾配、あるいは計測領域の大きさが測定結果に大きく影響していることが確認された。

しかし、このような温度計測上の問題は、試験片を長くする、放射温度計を試験片に近づける、あるいは微小領域での計測が可能な光ファイバー付の放射温度計を用いることなどにより、容易に解決することができ、温度勾配の影響を十分小さくすることができると思われる。

今回行ったような耐熱試験においては、材料が極めて高い温度にさらされる。こうした環境下では、原子の拡散や再結晶、粒子の粗大化が加速され、また応力下ではクリープ変形による粒界破壊やキャピテーションなどが生じることが知られている<sup>4)</sup>。これらの現象は、結晶粒径や粒界構造、不純物の有無、第二相の存在などに大きく影響されると思われる。実際に、今回比較試料として用いたアーク放電電極用W合金には、微量のThO<sub>2</sub>添加により、高温特性の改善を図っている。

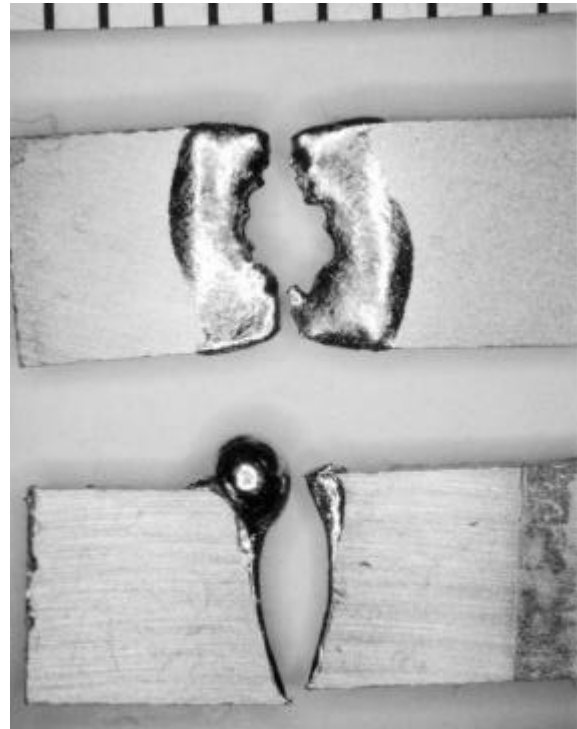


図5 試験後の試験片外観

TaC の場合にも、このような粒子を分散させることにより高温時の粒成長や粒界破壊を抑えて、耐熱性を向上させることが可能である。TaC を耐熱材料として応用するためには、高温での劣化機構の解明と伴に、このような特性改善の研究も必要と思われる。

#### 参考文献

- 1) S. Shimada, M. Inagaki and K. Matsui: J. Am. Ceram. Soc., 75[10], 2671 (1992).
- 2) 牛尾、誠夫、池内建二、田中学、林強: ニューセラミックス、10, 55 (1997).
- 3) 菅沼幹裕、来川保紀: 愛知県工業技術センター研究報告、36, 6 (2000).
- 4) 破壊と材料、日本材料科学会編、昇華房.