

グラファイト基耐熱複合材料の研究 (2)

グラファイト-タンタル複合材料

小 原 嗣 朗・武 藤 範 雄

A Study on Graphite-Base High-Temperature Composite Materials

2. Graphite-Tantalum Composite Materials.

By

Shiro KOHARA and Norio MUTO

Abstract: A study on graphite-tantalum composite material for use at ultra-high temperatures has been carried out. Powders of tantalum, graphite and phenol resin were ball-milled. The mixed powder was hot-pressed and carbonized at 600°C for one hour, and then graphitized at 1,500 to 2,000°C for one hour. During the graphitizing process, phenol resin was graphitized in part and, at the same time, tantalum reacted with carbon and tantalum carbide was formed. By selecting proper temperature of graphitizing, the composite material composed of graphite, tantalum and tantalum carbide could be obtained. In this composite material, tantalum could be embedded in the form of wire or net for strengthening graphite, as well as in the form of particle for improving thermal properties of graphite. It was shown that thermal properties of graphite-tantalum composite material were better than those of graphite-tungsten composite material.

概 要

高温で使用する材料として、グラファイト-タンタル複合材料の研究を行なった。タンタルの粒子とグラファイトの粉末および結合材としてフェノール樹脂の粉末を混合し、これを圧縮成形した後、炭化および黒鉛化を行なって複合材料を作った。この複合材料は、製造の過程で結合材の黒鉛化とタンタルの炭化が同時に進行するという点に特徴がある。したがって、複合材料はグラファイトとタンタルおよびタンタルカーバイドで構成される。タンタルは種々な形状で複合させることができる。グラファイトの機械的性質を改良するためにはタンタルを線または網状に入れて複合させ、熱的性質を改良するためには、タンタルを粒子状に分散させて複合させるとよい。グラファイト中に線状のタンタルを埋め込むことによって強度を増大させ、またタンタルの粒子を分散させることによって熱的性質を改良することができた。高温における耐熱材料としての性質は、グラファイト-タンタル複合材料の方がグラファイト-タングステン複合材料より勝れている。

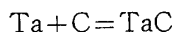
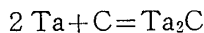
1. ま え お き

これまでに超高温で使用する材料として、グラファイト-タングステン複合材料の研究を行なった。その結果についてはすでに報告した[1]が、その後さらにグラファイト-タンタル複合材料について研究を行なったので、グラファイト-タンタル複合材料の製造法、諸特性、さらにグラファイト-タングステン複合材料との比較などについて報告する。

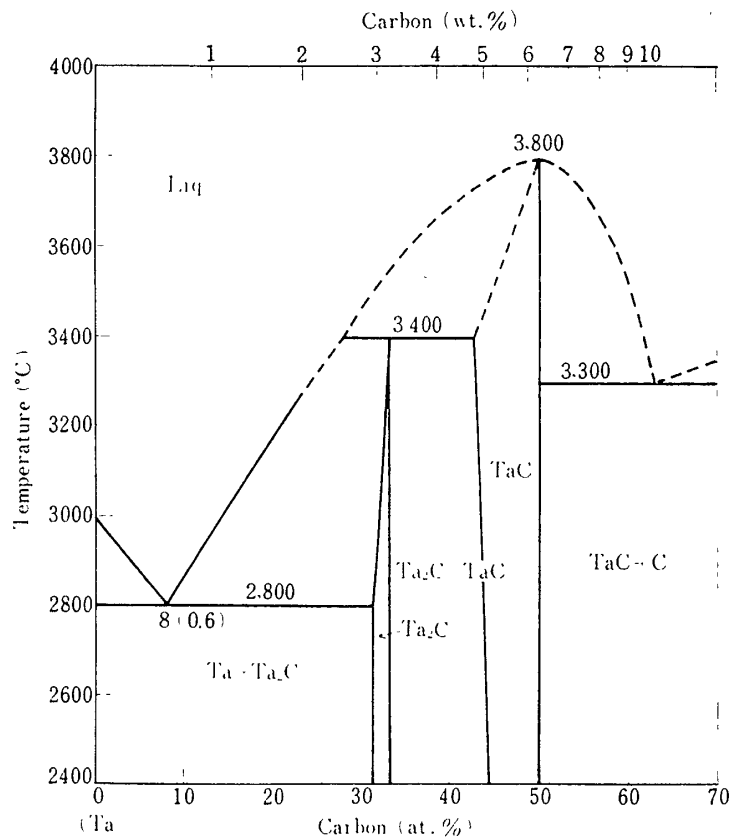
2. 理 論 的 考 察

現在、超高温で使用される耐熱材料としては、グラファイトが最も勝れた材料の一つであると考えられている。しかし、グラファイトにも、機械的強度が弱い、耐酸化性が弱い、エロージョンに対する抵抗が弱い、などの欠点がある。これらの欠点を改良するためには、グラファイト自体の改良、コーティング、複合材料の形成などの方法が考えられる。グラファイト自体の改良やコーティングについては多くの研究が行なわれているが、複合材料の形成による性能の向上に関してはまだあまり研究は行なわれていない。それで複合材料の形成によってグラファイトの性質を改良するという方法について考えてみることにする。グラファイト自体が非常に高い昇華温度をもつ物質であるから、これを強化するために組合せる物質は、少なくともかなり高い温度まで固体状態であること、すなわち融点の高い物質でなければならない。そこで融点の高い物質を周期律表のうえで探してみると、高融点の元素はIV、V、VI族に多い。またこれらの元素の炭化物も、高い融点をもつものが多い。このなかで、V族のタンタル(Ta)とVI族のタングステン(W)を複合させる相手として取り上げた。これらは、高融点金属(Refractory Metals)と呼ばれている。融点が高いが高密度であるため、宇宙材料としては不利であるという欠点がある。しかし、これらの金属以外にグラファイトを強化するための適当な物質は見当らない。このうち、グラファイト-タングステン複合材料については、すでに報告している[1]ので、ここではグラファイト-タンタル複合材料について、グラファイト-タングステン複合材料との得失を比較しながら考えることにする。

まず、タンタルと炭素の間の化合物の存在をTa-C二元系状態図で調べると、第1図[2]に示すように、タングステンの場合と同じように、Ta₂C、TaCという2種の炭化物が存在する。固相反応によるこれらの炭化物の形成は、



という反応によって起こるが、この反応は1600°Cくらいで完全に進行する[3][4]とされている。これは固相反応によるタングステン炭化物の形成の場合よりも高温である。グラファイトとタンタル、タングステン、およびそれらの炭化物の間の融点と密度の比較を第2図に示す。タングステンは融点が高いが、密度が高いという欠点がある。またタンタルの方は、融点は少し低い、密度は低い。さらに炭化物の融点を比較すると、タンタルの場合はタンタル自身より炭化物の融点の方が高いが、タングステンの場合は炭化物の融点はタングステン自身よりかなり低い。これらの点から、宇宙用の材料として考える場合は、グラファイト-タンタルの組合せの方が、グラファイト-タングステンの組合せより有利であるといえ

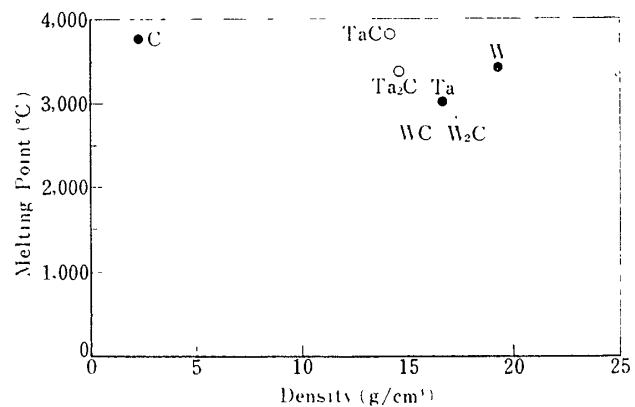


第 1 図 Ta-C 二元系状態図

る。タンタルとその炭化物，およびタングステンとその炭化物の物理的および化学的諸性質を第 2 表に示す。

複合材料は設計された材料である，といわれているが，構成物質の諸性質から，作り出される複合材料の性質を予測するということは，複合材料の研究における重要な過程である。そこでこの複合材料の諸性質を推定してみる。最初に複合材料を単純な混合物と仮定した場合，タンタルおよびタングステンを一般に金属 M として表わす

と，密度はつぎの (1) 式で与えられる。さらに金属相が炭化物を形成した場合の容積変化を考慮に入れると，密度の値は変化するが，後で述べるように，金属相は全部炭化しない状態がこの複合材料としては理想的であるので，金属相の半分が炭化物を形成し，これが等量の M_2C および MC 型の炭化物になったと仮定すると，複合材料の密度は (2) 式で与えられる。また金属相の容積比は，(3) 式で与えられる。



第 2 図 グラファイトおよびタンタル，タングステンとその炭化物の融点と密度

第1表 複合材料の各成分物質の諸性質

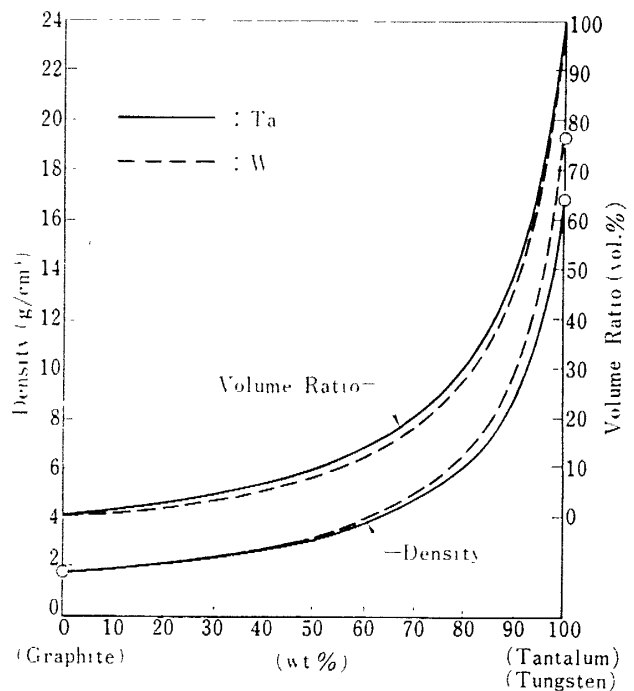
注 質	タンタルカーバ イド		タンクステン カーバイド		タンタル	タンク ステン	グラフ ァイト
	TaC	Ta ₂ C	WC	W ₂ C	Ta	W	C
密度 (g/cm ³)	14.48	15.1	15.5	17.2	16.6	19.3	2.25
融点 (°C)	3877	3400	2867	2857	2996	3410	3530*
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	8.2		6.2	6.0	6.5	4.6	2.5
比熱 (cal/g·°C)					0.034	0.033	0.165
熱伝導率 (cal/sec·cm ² ·cm·°C)	0.053				0.130	0.397	0.310
硬度 (kg/mm ²)	1800		2400	3000			
弾性率 (kg/mm ²)	29500		42800	72200	18900	39700	914.0
ΔH_f° (kcal/mol)	-38.5	-36	-8.4	-13			
ΔF_f° (kcal/mol)	-38.1		-8.9	-14.5			
ΔS_f° (kcal/mol·°C)	-1.3		1.5	5			

*: 昇華温度

$$D_c = \frac{W_G + W_M}{\frac{W_G}{D_G} + \frac{W_M}{D_M}} \quad (1)$$

$$D_c = \frac{W_G + W_M}{\frac{W_G}{D_G} - \frac{3}{8} \frac{A_C W_M}{A_M D_G} + \frac{1}{2} \frac{W_M}{D_M} + \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{A_C}{A_M}\right) \frac{W_M}{D_{M_2C}} + \frac{1}{4} \left(1 + \frac{A_C}{A_M}\right) \frac{W_M}{D_{MC}}} \quad (2)$$

$$V_M = \frac{\frac{W_M}{D_M}}{\frac{W_G}{D_G} + \frac{W_M}{D_M}} \quad (3)$$

 D_c : 複合材料の密度 D_G : グラファイトの密度 D_M : 金属の密度 D_{M_2C} : M_2C 型炭化物の密度 D_{MC} : MC 型炭化物の密度 W_G : グラファイトの重量比 W_M : 金属の重量比 A_C : 炭素の原子量 A_M : 金属の原子量 V_M : 金属の容積比

第3図 グラファイト-タンタルおよびグラファイト-タンクステン複合材料の重量比と密度および容積比の関係

これらの式から得られた、複合材料の重量比に対する諸性質の変化を以下に示す。第 3 図は、グラファイト-タンタル複合材料の重量比-密度-容積比の関係を示す。図中の破線はグラファイト-タングステンの場合であるが、グラファイト-タンタルとグラファイト-タングステンの差については、密度は金属相が多い組成範囲で差が大きくなり、これに対し容積比は中間の組成範囲で差が生じる。

つぎに二、三の熱的性質を推定してみる。熱伝導率に関しては、2 相から成る複合体について Kingery [5][6] は、つぎのような式を導いている。

$$k_c = k_m \left[\frac{1 + 2V_d \left(1 - \frac{k_m}{k_d} \right) / \left(2\frac{k_m}{k_d} + 1 \right)}{1 - V_d \left(1 - \frac{k_m}{k_d} \right) / \left(2\frac{k_m}{k_d} + 1 \right)} \right] \quad (4)$$

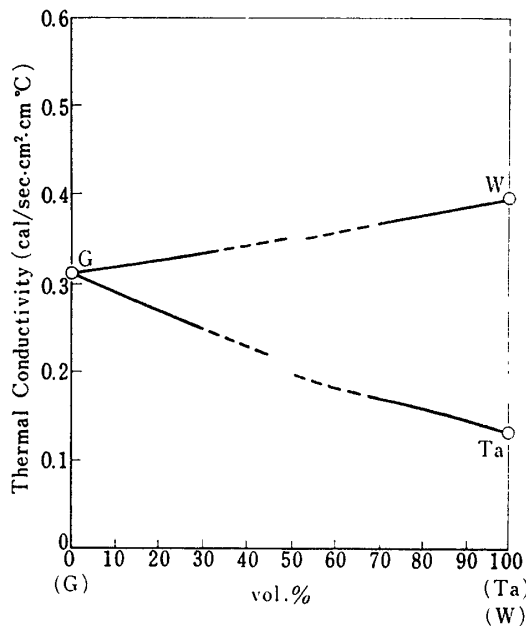
k_c : 複合材料の熱伝導率

k_d : 分散相の熱伝導率

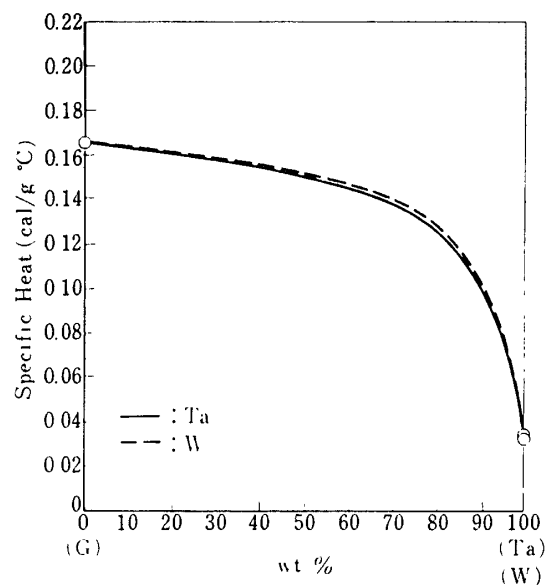
k_m : 母材の熱伝導率

V_d : 分散相の容積比

これは、一方の成分が連続体を形成している場合をもとにして導かれた式であるから、この関係は一方の相が他の相に較べて非常に多い範囲では成立つが、両者が同程度の容積比の場合は成立たない。第 4 図にグラファイト-タンタル複合材料の容積比と熱伝導率の関係を示す。熱膨張率についてはこれと同様に、一方が連続体を形成している範囲では、大体母材と同程度の値であるが、母材の連続性が乱れるような容積比に達すると大きく変化することが予想される。一方、比熱については、密度の場合と同じような混合則が成立つものとして求めることができる。第 5 図にグラファイト-タンタル複合材料の重量比と比熱の関係を示す。これらの熱的性質の値は、いずれも室温付近の値についてのみ推定を行なったものである



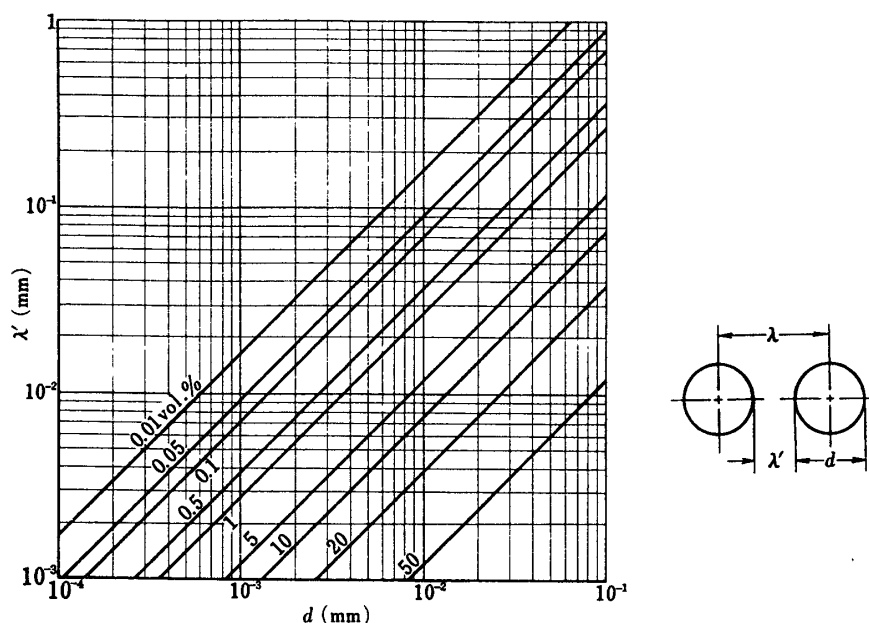
第 4 図 グラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステン複合材料の容積比と熱伝導率の関係



第 5 図 グラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステン複合材料の重量比と比熱の関係

が、の、程、だ、熱、全、い

分の、様、と、度、と、相、互、に、



第 6 図 複合材料中の分散粒子径と平均粒子間距離の関係

が、グラファイトの熱伝導率、比熱、熱膨張率などは温度によって大きく変化する [7] [8] ので、複合材料のこれらの性質の温度依存性は大きい。グラファイトの熱膨張率は、2000°C 程度までは金属と同様にしだいに増加する。したがって複合材料の熱膨張率も温度と共にしだいに増加する。一方、グラファイトの熱伝導率は温度の上昇に伴って減少し、また金属の熱伝導率も減少するので、複合材料の熱伝導率は温度の上昇に伴って減少する。

つぎに、金属相を粒子状に分散させた場合の分散状態について考察する。いま、金属相が全部直径の等しい球であるとして、母相のなかで単純立方格子を形成するような配列をしていると仮定すると、平均粒子間距離 λ' はつぎの式で与えられる。

$$\lambda' = \sqrt[3]{\frac{\pi d^3}{6V}} - d \quad (5)$$

λ' : 平均粒子間距離

V : 分散相の容積比

d : 粒子径

分散相の粒子径 d と平均粒子間距離 λ' の関係を第 6 図に示す。このような単純立方格子型の配列においては、最密配列に対応する容積比は 52.3% である。したがって、このような複合材料の最大限の組成は、約 50 vol. % と考えてよいであろう。平均粒子間距離がちょうど粒子径に等しくなるような分布状態を考えると、これは 6.5 vol. % に相当する。100 μ 程度の金属粒子を用いて、100 μ 程度の平均粒子間距離をもつ分布状態を実現できるならば、この複合材料にとっては理想的な状態といえる。しかし、実際には 100 μ 程度のタングスタンの粒子は入手不可能であって、それより少し大きい粒子径のものしか得られないので、平均粒子間距離を同程度に保つために、6.5 vol. % より少し高い容積比を目標にした。分散状態の複合材料は、10–12 vol. % のものについて実験を行なった。グラファイト–タングスタン複合材料では、10 vol. % Ta は、50.6 wt. % Ta に相当する。

金属相とグラファイトの固相反応について考察すると、カーボン中に存在する金属粒子の表面では温度の上昇に伴って最初炭素原子と金属原子の相互拡散が起こる。金属粒子の表面に炭化物の層が形成される場合、その成長速度は拡散速度および反応速度によって左右される。これが拡散によって律速される場合は、形成される炭化物の層の厚さは炭素原子の拡散速度から推定できる。タンタルおよびタングステン中の炭素原子の拡散については、拡散の活性化エネルギーおよび振動数項に関してつぎのような値が得られている [9]。

	Q	D_0
C in Ta	38.51 kcal/mol	6.1×10^{-3} cm ² /sec
C in W	112.0	2.75×10^{-3}

これらの値から各金属中の炭素原子の拡散速度を比較すると、約 2530°C までは、タンタル中の方がタングステン中よりも炭素原子の拡散速度が速く、それ以上の温度では逆になる。したがって 1500~2000°C の温度範囲では、同じ加熱条件に対してタンタルの方が炭化物の層が厚くなることになる。しかし反応律速の場合は、炭化物の形成エネルギーの値から推定するとタンタルよりタングステンの方が炭化物の層は厚くなるであろう。

以上のような考察によって、10 vol. % のグラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステン複合材料の諸性質を推測して比較すると、第 2 表のようになる。

3. 実験方法および実験結果

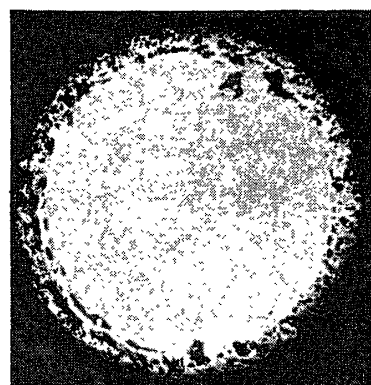
複合材料を作る方法としては、粉末を原料としてこれを圧縮成形した後、加熱して炭化および黒鉛化を行なう方法を採用した。その詳細はグラファイト-タングステン複合材料の製造法 [1] と同様である。原料は、グラファイト粉末は富士黒鉛工業製 FGK-1、結合材としてスミライトレジン PR-311 を用いた。タンタルの粒子としては適当な粒子径の粉末が入手できないので 200 $\mu\phi$ のチップを用いた。粉末をボールミルで 2 hr 混合した後、ホットプレスを行なった。条件は圧力 15 kg/cm²、温度 170°C、保持時間 10 min. である。ホットプレス後 600°C \times 1 hr の加熱を行なって結合材の炭化を行ない、その後さらに 1500~2000°C に加熱して黒鉛化を行なった。この過程における結合材の炭化および黒鉛化の進行過程や、それに伴う密度、硬さ、曲げ強さの変化に関してはすでに前報 [1] に述べたので、ここではふれないことにする。

グラファイト-タンタル複合材料について、最初に黒鉛化過程において形成される炭化層の厚さを測定した。グラファイト中に 0.5 mm ϕ および 1 mm ϕ のタンタルの線を入れて炭

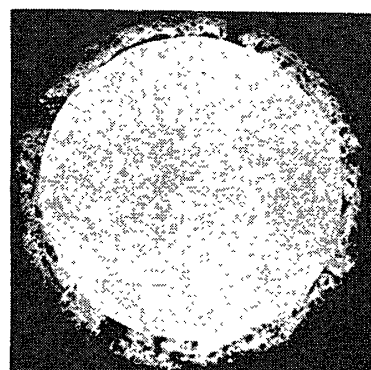
第 2 表 グラファイト基複合材料 (10 vol. %) の諸特性の推定値の比較

	グラファイト- タ ン タ ル	グラファイト- タ ン グ ス テ ン
密度 (g/cm ³)	3.28—3.58	3.55—3.90
熱伝導率 (cal/sec \cdot cm ² \cdot cm \cdot °C)	0.288	0.318
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}$ /°C)	2.9	2.7
比熱 (cal/g \cdot °C)	0.152	0.152

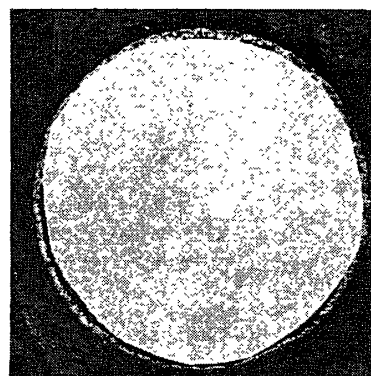
(密度は 10—12 vol. % の値)



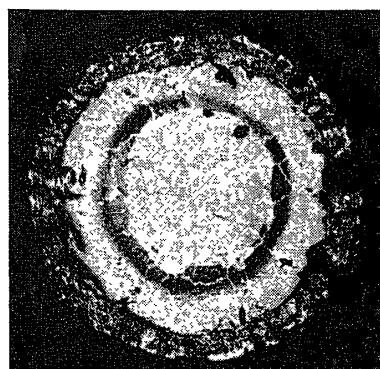
1800°C



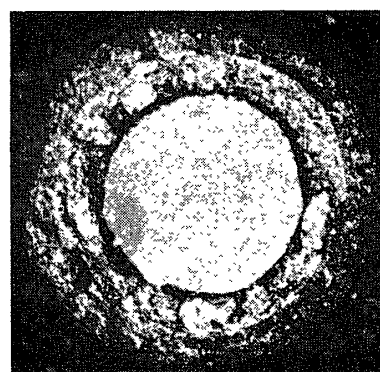
1700°C



1600°C

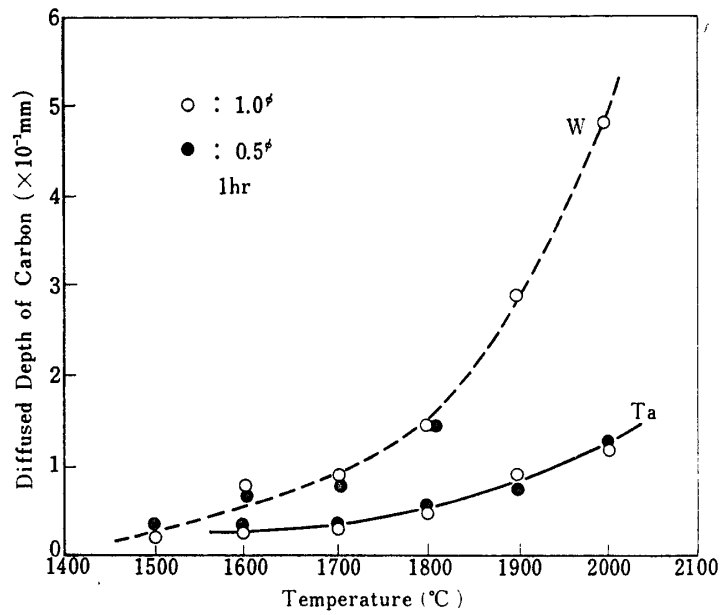


2000°C

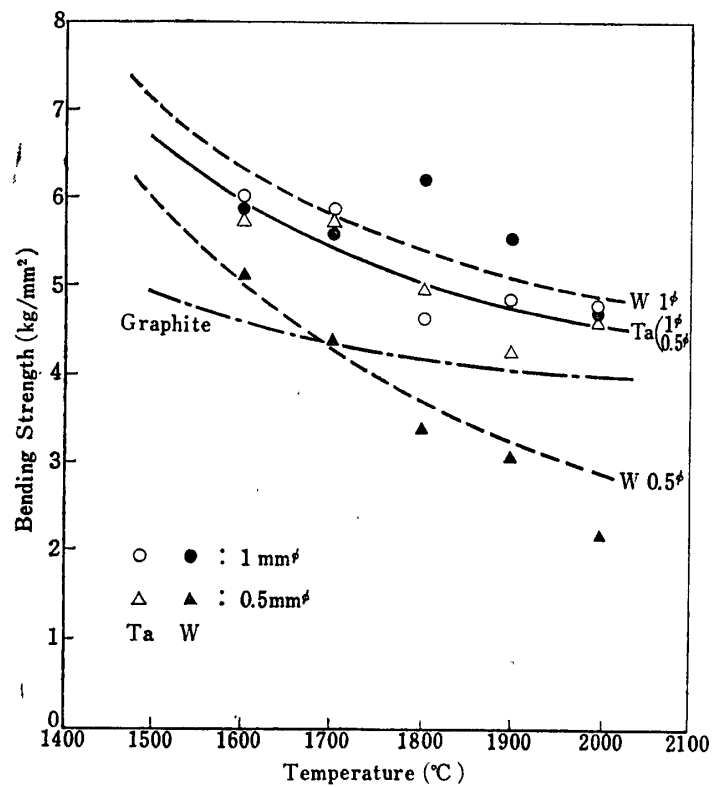


1900°C

第7図 グラファイト中のタンタルの炭化過程 (保持時間: 1 hr)



第 8 図 タンタルの炭化過程で形成される炭化物層の厚さ



第 9 図 タンタル線を複合させたグラファイトの曲げ強さ

化お
する
化温
場合
そし
よび
化物
こ
曲げ
合も
の場
相が
つ
り,
3表
げ強
びク
変化
向か
に交
速加
て,
間の
図か
量
に交
抗た

化および黒鉛化を行なった後、断面を観察して炭化物層の厚さを測定した。黒鉛化温度に対する炭化物層の成長の様相を第 7 図に示す。またこれから得られた、炭化物層の厚さと黒鉛化温度の関係を第 8 図に示す。図から明らかなように、タンタルの場合は、タングステンの場合と比較して、同じ黒鉛化の条件に対して形成される炭化物層の厚さがはるかにうすい。そして Ta_2C 相と TaC 相が明瞭に見分けられる。これは、X線マイクロアナライザー、および微小硬度計の測定によっても、光学顕微鏡像で区別される 2 相が、それぞれこれらの炭化物の層であることが認められた。

このように 1 本の線を複合させたグラファイト-タンタル複合材料の黒鉛化温度に対する曲げ強さの変化を、第 9 図に示す。比較のためにグラファイト-タングステン複合材料の場合も示してあるが、グラファイト-タンタル複合材料の場合は、0.5 mmφ の場合も、1 mmφ の場合も強化作用が大きいことが認められる。これはおそらく、どちらの場合も中心に金属相が残留していることによるのであろう。

つぎに、200 μφ のタンタルのチップを分散させたグラファイト-タンタル複合材料を作り、その諸特性を測定してグラファイト-タングステン複合材料と比較した。その結果を第 3 表にまとめて示す。密度は 3.57 g/cm³ で大体推定値に近い値を示している。硬さおよび曲げ強さは、大体グラファイトのみの場合に匹敵する。第 10 図にグラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステンの分散相複合材料 (11 vol. %) の黒鉛化温度に対する密度の変化を示す。グラファイト-タングステンの方が黒鉛化温度が高くなると比重が減少する傾向が強いが、これはタングステンの方が炭化反応が速く進行するので、金属相が全部炭化物にvari易いためであろう。さらに、25 φ×7 mm³ の試験片の一面を酸素-アセチレン焰で急速加熱して、他の面における温度上昇および重量減少、厚さ減少などを測定することによって、熱的性質を調べた。表には重量減少の割合を示してある。また、急速加熱試験 [10] の間の温度上昇をグラファイト-タングステン複合材料と比較した結果を第 11 図に示す。この図から明らかなように、グラファイト-タングステン複合材料の方が温度上昇が速い。

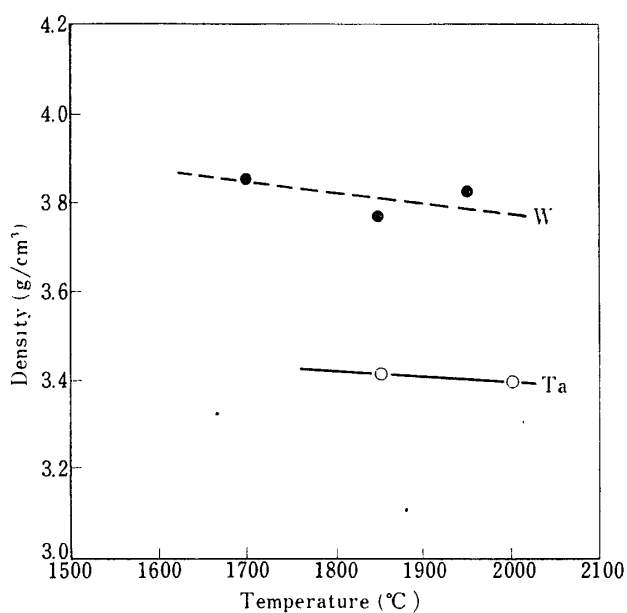
最後に、急速加熱試験を行なった後の加熱された面の写真を第 12 図に示す。黒鉛のなかに分散した粒子が突起状に残留しているのが認められるが、これはエロージョンに対する抵抗がグラファイトのみの場合より強くなるということを示している。また、粒子の表面には

第 3 表 グラファイト-タンタル複合材料 (11 vol. %) とグラファイト-タングステン複合材料 (11 vol. %) およびグラファイトの諸性質の比較

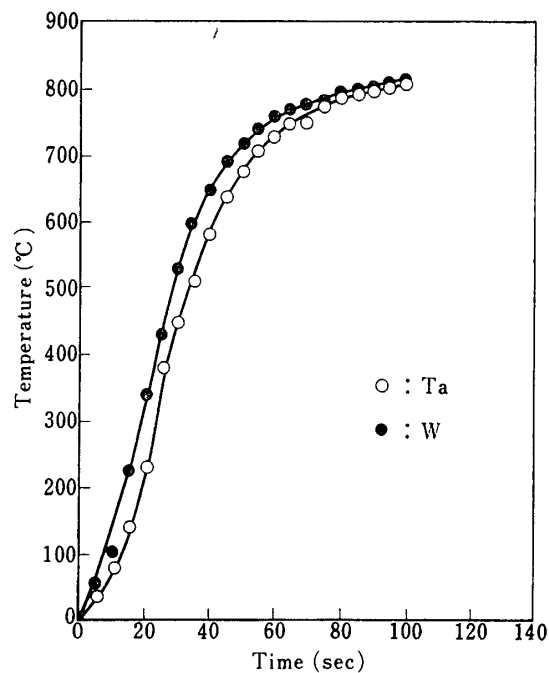
材 料	密 度 (g/cm ³)	硬 さ (H _{R-H})	曲 げ 強 さ (kg/mm ²)	急速加熱試験 (%)*
1. グラファイト-タンタル複合材料	3.57	75.0	3.7	0.8
2. グラファイト-タングステン複合材料	3.77	79.8	4.0	1.0
3. グラファイト	1.69	87.7	4.0	1.1

(1: 1850°C×2 hr; 2, 3: 1850°C×1 hr)

(*: 重量減少率)



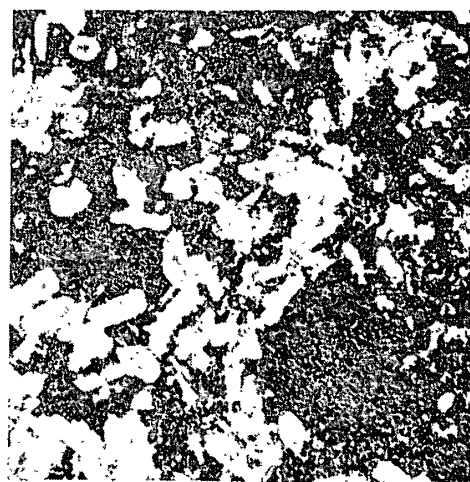
第 10 図 分散粒子を含むグラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステン複合材料の黒鉛化温度に対する密度の変化



第 11 図 グラファイト-タンタルおよびグラファイト-タングステン複合材料の急速加熱試験における温度上昇の差



(a)



(b)

第 12 図 急速加熱試験後の複合材料の表面 (a) グラファイト-タンタル (b) グラファイト-タングステン

金属によって特有の色を示す化合物が生じているのが観察されるが、これは酸素-アセチレン焔で加熱を行なっているため、粒子の表面が酸化されて、金属の酸化物が生じたのであろう。このような酸化物の層が粒子の表面に形成されると、表面からの熱伝導を妨げる効果があると考えられる。

4. 考 察

ここに述べた複合材料の製造法は、結合材相の黒鉛化と金属相の炭化を同時に進行させるという点に第1の特徴があり、また最終的に金属相を一部残留させることで勝れた特性をもたせるという点に第2の特徴がある。この方法で作られた複合材料の母材の部分は、すでに文献[1]で述べたように、市販の黒鉛材料とほとんど同程度か、あるいはそれ以上の強度を示すので、これに線状または網状に金属相を複合させれば、より勝れた強度を示すことは明らかである。また、分散粒子の形で複合させた場合も、分散相を含まない場合と大体同じ程度の強度を示しているので、強度の点では少なくとも市販の黒鉛材料の強度を上回るものとなる。したがって、分散粒子の形で複合させた場合は、強度の他に熱的性質の向上が期待できる。

つぎにグラファイトの性能改良のために複合させる物質として、タンタルとタングステンを比較してみる。黒鉛化過程における金属相の炭化物形成速度は、タンタルの方がタングステンより遅い。これらの金属中の炭素原子の拡散速度から推定すると、この実験における温度範囲ではタンタル中の拡散速度の方がはるかに速い。しかし、これは拡散に関して発表されている値は稀薄合金中の拡散に関するものであるため、この実験の例のように相互拡散が起こる場合とは異なること、およびこのように中間に化合物が形成される場合は、拡散よりも反応律速になるということによるのであろう。したがって、第2表に示すように炭化物形成の容易なタングステンの方が、同じ黒鉛化条件に対して、より厚い炭化物層を形成する。同じ程度の炭化物層を形成させるためには、タンタルの場合はタングステンより高温に加熱するか、あるいは長時間加熱する必要がある。このことは、複合材料を作る場合、より細かい粒子を用いて、しかも金属相を残留させることができるという点で、タンタルの方がタングステンより有利である。第9図で同じ0.5 mmφの線を複合させた場合、タングステンの方が黒鉛化温度の上昇とともに強度が著しく低下しているのは、金属相が全部炭化物になってしまったためである。この点、タンタルの方は、より高温になっても金属相が残留しているため複合による強化の効果が失われていない。

複合材料の特性は、どの組成においても各成分物質の混合物と仮定して扱える場合と、一方の成分の比率が高くて連続体を構成する範囲と、連続体が構成されなくなる範囲で別な扱いをしなければならない場合がある。前者の例は密度や比熱の場合であり、後者の例は熱伝導率や熱膨張係数の場合である。密度については、この複合材料の例のように、成分物質の値が1:10に近いほど極端に異なる場合は、金属成分が多い範囲では、組成の僅かな差が大きく影響する。そしてこのような範囲では、(2)式のように炭化物が形成されることに対する補正を考慮して推定しなければならない。しかし金属相が少ない範囲では、各成分物質の単純な混合物として扱って差支えない。炭化物形成に対する補正を考慮した場合との差は、タンタルの場合、金属成分が50 wt. % で1.4%、90 wt. % で7.5%であり、一方タングステンの場合は、それぞれ1.2% および6.9% である。

熱伝導率については、これは一方の成分が連続体を形成していることをもとにして計算されたものであるので、第4図に示すように、両端の各成分に近い範囲と、容積比が50:50に近い範囲とでは連続的に変化しない。熱膨張係数についても同様な変化が予想されるが、両

成分物質の値が熱伝導率の場合ほど極端な差がないので、これほど大きい相違は生じないであろう。熱伝導率の場合は、グラファイトの値と比較してタンタルは小さいが、タングステンは大きい。したがって、複合材料の熱伝導率は、金属相の容積比が増すほど、一方はグラファイトより大きい値になり、他は逆に小さい値になる。第 11 図に示す急速加熱試験における温度上昇の差は、グラファイト-タンタル複合材料の方が熱伝導率が小さいことによるのであろう。分散粒子を含む複合材料の急速加熱試験後の試験片の表面は、分散粒子が突起状に残っていて、この雰囲気では母材のグラファイトより安定であり、エロージョンに対する抵抗の増大という点で複合の効果があることを示している。試験片表面の残留粒子を観察すると、第 12 図に示すようにその表面には酸化物が形成されている。酸化物はタングステンの方が多く形成される傾向が認められる。このような酸化物の形成は、一方では表面からの熱伝導率を妨げる効果があるが、他方では分散粒子自体の消滅を速くする欠点もあるので、耐熱という点では必ずしも利点のみであるとは考えられない。

以上のような考察の結果、グラファイト-タンタル複合材料は、すでに発表したグラファイト-タングステン複合材料と同様、超高温用の耐熱材料として勝れた性質をもつものであることが明らかにされたが、グラファイト-タングステン複合材料と比較すると、グラファイト-タンタル複合材料の方が、製造過程および熱的性質などで勝れているといえる。また密度の点から、グラファイト-タンタル複合材料の方が宇宙用の耐熱材料として適しているといえる。

5. ま と め

耐熱材料としてのグラファイト-タンタル複合材料について、理論的考察と製造法、諸特性の研究を行ない、またグラファイト-タングステン複合材料との比較を行なった。

- (1) 原料としてタンタル粒子、グラファイト粉末、および結合材のフェノール樹脂粉末を混合し、ホットプレスを行なった後、 $600^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の炭化处理を行ない、さらに $1500 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化处理を行なうという方法で、グラファイト-タンタル複合材料を作った。
- (2) この製造法は、結合材相の一部黒鉛化と金属相の一部炭化を同時に進行させるという点に特徴がある。適当な条件を選ぶことによって、グラファイト、Ta, Ta_2C , TaC から成る複合材料ができる。
- (3) この複合材料は、金属相が一部未反応のまま残留した状態が最も勝れた特性を示す。金属相は、グラファイトの機械的性質を改良するためには線または網状に複合させ、熱的性質を改良するためには分散粒子状に複合させるなど、使用目的に応じた複合状態を作ることができる。
- (4) グラファイト-タンタル複合材料とグラファイト-タングステン複合材料を比較すると、製造過程および熱的性質などで、グラファイト-タンタル複合材料の方が勝れた点が多い。

1973 年 2 月 24 日 材料部

参 考 文 献

- [1] 小原, 武蔵. 東京大学宇宙航空研究所報告, **9**, 1973, 1 (A), 77.
- [2] Constitution of Binary Alloys, M. Hansen, K. Anderko, McGraw-Hill, 1958, 380.
- [3] Refractory Hard Metals, P. Schwarzkopf, R. Kieffer ed., Macmillan, 1953, 112.
- [4] L. P. Molkow, A. V. Chochlova. Redkie Metally, **4**, 1935, 1.
- [5] Introduction to Ceramics, W. D. Kingery, John Wiley & Sons, 1960, 499.
- [6] W. D. Kingery, M. C. McQuarrie: J. Am. Ceram. Soc, **37**, 1954, 67.
- [7] High-Temperature Technology, I. E. Campbell ed., Electrochem. Soc., 1954, 92.
- [8] 水島, 岡田. 炭素材料, 共立出版, 1970, 125.
- [9] Metals Reference Book vol. 2. C. J. Smithells ed., 1962, 518, 1967, 637.
- [10] 池田, 古田, 酒巻. 東京大学宇宙航空研究所報告, **1**, 1965, 3 (A), 103.