

グラファイト基耐熱複合材料の研究 (1)

グラファイト-タングステン複合材料

小原 嗣朗・武藤 範雄

A Study on Graphite-Base High-Temperature Composite Materials.

1. Graphite-Tungsten Composite Materials.

By

Shiro KOHARA and Norio MUTO

Abstract: A study on graphite-tungsten composite material for use at ultra-high temperatures has been carried out. Powders of tungsten and graphite and powdered phenol resin as binder were ball-milled. The mixed powder was hot-pressed into cylindrical specimens. The specimens were 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, tungsten reacted upon carbon and tungsten carbide was formed. By selecting the proper temperature of graphitizing, the composite material composed of graphite, tungsten, and tungsten carbide could be obtained. In this composite material, tungsten could be embedded in the form of wire or net for strengthening graphite, as well as in the form of particle for improvement of thermal properties of graphite. It was shown that the bending strength was increased by embedding tungsten wire in graphite and the resistance to erosion was improved by dispersing tungsten particles in graphite.

概 要

タングステンとグラファイトから成る耐熱複合材料の研究を行なった。タングステン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、成形したあと、炭化および黒鉛化を行なって複合材料を作った。この複合材料は黒鉛化の過程でタングステンの炭化と結合材の黒鉛化を同時に進行させるという点に特徴がある。したがって複合材料は、タングステンとタングステンカーバイドおよびグラファイトによって構成される。タングステンは粒子状だけでなく、線としても、また網状にも入れることができる。グラファイトの機械的性質を改良するためにはタングステンを線または網状に入れるとよいが、熱的性質を改良するためには粒子状に分散させるとよい。グラファイト中にタングステン線を埋めこむことによって、強度を増大させることが、またタングステン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。

1. ま え お き

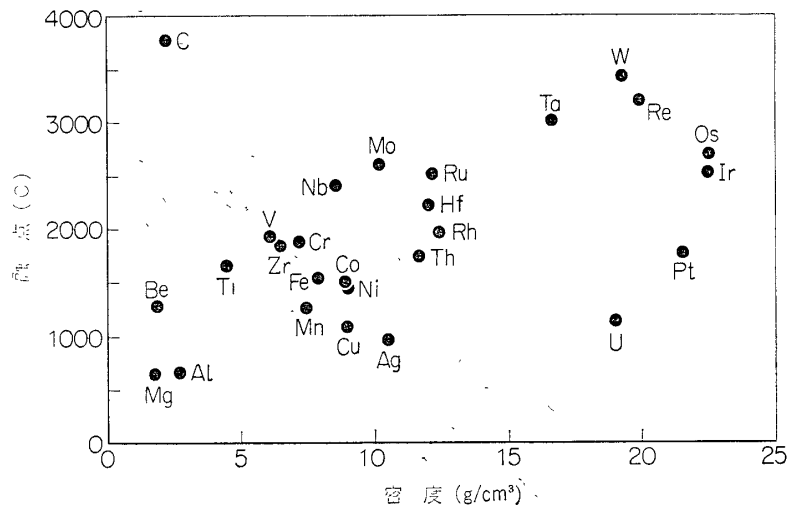
複合材料は設計された材料である、といわれる。個々の材料を組合わせて、ある特定の目的に最も適した特性をもつ材料を作り出す、というのが複合材料の本来のあり方であろう。したがって複合材料の研究には、はっきりした目標がなければならない。ここでは、ロケットのノズルの材料のような、宇宙で使用される超高温用の耐熱材料として新しい複合材料を作り出すことを試みた。以下に、そのような材料を作り出すために行なった考察と、そのような考えに従って実際に複合材料を作り出した過程、および作り出された材料の各種の特性について述べる。これは、いわば一つの複合材料の設計と製造の過程の研究である。

2. 理論的考察

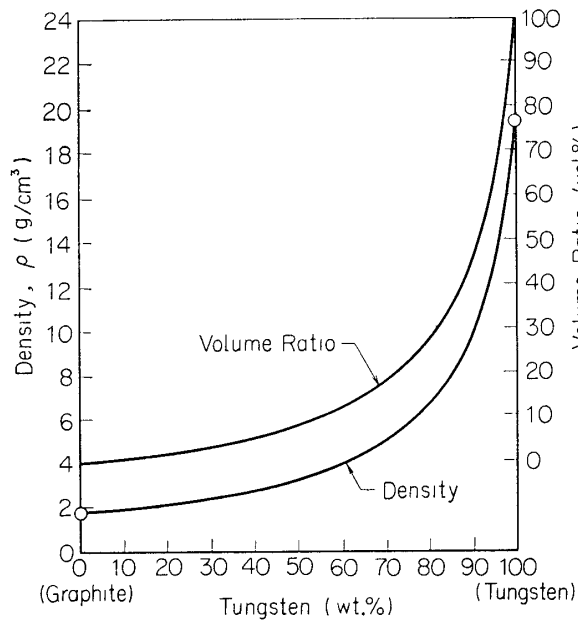
まず、宇宙で使用される材料としては、少しでも軽い、すなわち密度が小さいということが第一の条件である。つぎに、高温で使用される材料として要求される性質は各様で、用途によって異なるとしても、少なくとも高温まで固体状態が保たなければならない。このためには、材料の融点が高いということが必要条件になる。そこで、各種の元素についてこの二つの特性を調べてみることにする。第1図は、各種の元素の密度と融点の関係を示す図である。この図から明らかなように、われわれの周囲に存在する元素は、融点が高いものほど、重いということであって、一般的には宇宙で使用する耐熱材料としては、望ましくない特性をもつといえる。このなかで、軽い方の元素で比較的融点(あるいは昇華温度)の高いものは、C, Ti, Beなどである。特に炭素は密度が小さく、融点(昇華温度)も高いので最も理想的な材料といえる。また炭素は、黒鉛状態になると機械的強度もかなり高くなるので、高温用の材料としてすでに広く使用されていて、宇宙関係では、固体燃料ロケットのノズルの材料として使用されている。しかしロケットが進歩するに従って、黒鉛(グラファイト)の特性の限界に近づいてきたため、FRPのノズルインサートを併用するというように、他の材料との複合によって性能を向上させようとする試みが行なわれるようになった。高温用耐熱材料としてのグラファイトの欠点は、機械的強度が弱い、高温において酸化に弱い、エロージョンに対する抵抗が弱い、などである。そこで、高温における安定性および機械的性質がグラファイトを上回るような性質をもち、軽量で超高温に耐える複合材料を作り出すことを目標に研究を行なった。

第1図に示されるように、元素のなかではタングステン(W)はかなり融点が高い。しかし、宇宙用の材料としては密度が非常に大きいという欠点をもつ。もし、タングステンとグラファイトをうまく複合させることかできるならば、タングステンのもつ密度が大きいという欠点が改良され、またグラファイトの機械的強度が弱いとかエロージョンに弱いなどという欠点も改良されるであろう。そこで、グラファイトと、タングステンの複合材料形成の可能性とその性質を推定してみることにする。

いま、単純にグラファイトとタングステンを組合せた場合について考えると、単にグラファイトの機械的強度を向上させたいという目的のみの場合は、グラファイトにかかる応力の方向にタングステンの針金を入れるとか、あるいは網を入れるなどの複合様式で解決でき

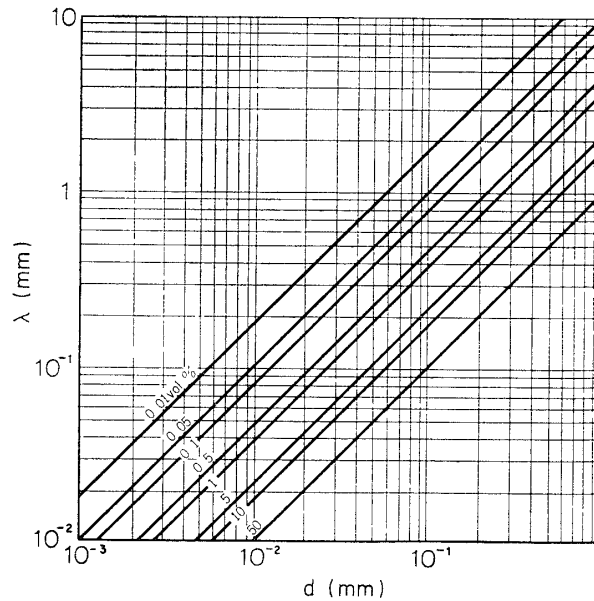


第1図 元素の密度と融点の関係



第2図 タングステン-グラファイトの重量比と密度、および容積比の関係

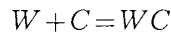
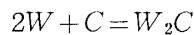
る。熱的な性質なども考慮すれば、タングステンが粒子状に分散した状態の方がよい。グラファイトの密度は、理論値は 2.25 g/cm^3 とされているが、これは理論値であって、一般に得られるグラファイトの値はもっと低い。そこで実験的に到達し得る値として 1.8 g/cm^3 とすると、グラファイトとタングステンの重量比に対する複合材料の密度の変化は第2図のようになる。また容積比の方は図に示すように変化する。タングステンが 10 vol. % 程度グラファイト中に分散した場合は、重量比でタングステン 55% 付近であり、密度は 3.5 g/cm^3 程度でかなり軽い材料となる。一方、粒子が全部球形であると仮定して、これをグラファイト



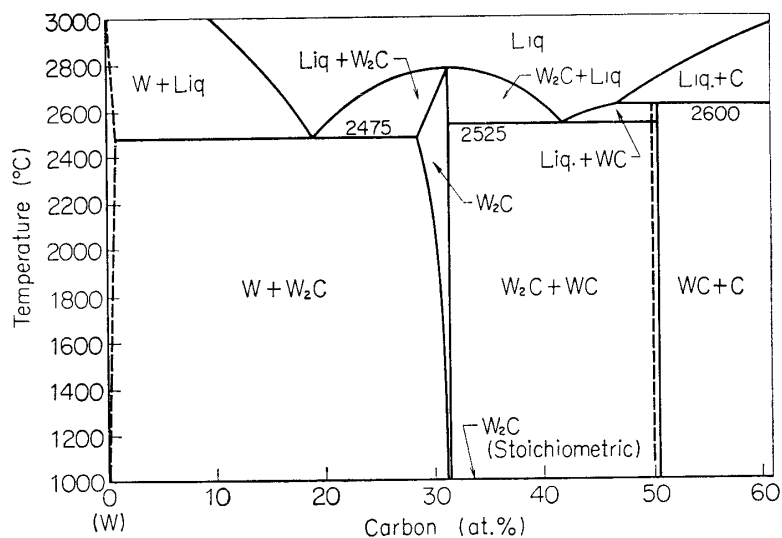
第 3 図 グラファイト-タングステン複合材料における粒子径と粒子間距離の関係

ト中に分散させた場合の粒子の直径 d と平均間隔 λ の関係を計算によって求めたものが第 3 図である。単純立方型の粒子の配列を仮定すると、約 52 vol. % (最密充填を仮定すれば約 74% になるが、この場合あまり意味がないのでこの値を取る) で d と λ が等しくなるのでタングステンとグラファイトの容積比の限度は約 50% といえる。同一の容積比に対しては粒子が細かいほど平均間隔は減少する。

炭素質の材料を黒鉛化するには、高温に加熱しなければならない。したがってタングステンとグラファイトの複合材料を作る過程においては、必然的にタングステンと炭素の反応、すなわちタングステンの炭化が起こると考えなければならない。タングステンと炭素の直接の反応はつぎのようである。



この反応は 850°C 付近で起こり始め、1,400°C 付近で完全に進行する [1] とされている。タングステンと炭素の間の反応生成物に関しては、第 4 図の $W-C$ 二元状態図 [2] から明らかなように、 W_2C および WC のタングステンカーバイドが存在するのみである。これらのカーバイドは、第 1 表 [3], [4], [5] に示すように、それぞれ 2,800°C に近い融点を持ち、また非常に硬いので、複合材料のなかにこれらのカーバイドが存在することは、機械的強度の向上に寄与し、また耐熱性という点でも勝れていると考えられる。しかし、これらのカーバイドよりタングステンの方が融点が高いので、タングステンが全部反応することなく、一部は未反応のまま残留している状態が望ましいといえる。このような反応を固相状態で行なうと、高温においては当然タングステンと炭素の間に相互拡散が起こる。したがって第 5 図 (a) のように炭素中にタングステンの粒子が存在したとすると、C 原子は



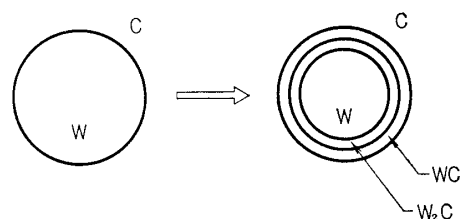
第4図 W-C 二元系状態図

第1表 グラファイト，タングステン，タングステンカーバイドの諸性質

	グラファイト C	タングステン W	タングステンカーバイド	
			W ₂ C	WC
密度 (g/cm ³)	2.25	19.3	17.20	15.50
融点 (°C)	3,530*	3,410	2,857	2,867
ヤング率 (kg/mm ²)	7×10 ²	3.9×10 ⁵	4.2×10 ⁴	7.2×10 ⁴
硬度 (モース)			9~10	9+
熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	2~3	4.6	6.0	6.2

* 昇華温度

W 中へ，また W 原子は C 中へ拡散する結果，第5図(b)のように W 粒子の外側に W₂C および WC の層が次第に形成されるであろう。このままでは最終的には WC のみになるが，適当な時間のあとに反応を停止させれば，W と W₂C および WC が存在する状態が得られる。



第5図 グラファイト中に存在するタングステン粒子の炭化反応による変化

W 中の C の拡散に関するデータ [6] から，C の W 中への侵入深さを推定することができる。計算の結果によると，直径 0.5 mm までの粒子を用いれば，1,700~2,000°C×1 hr の加熱の場合，中心部は W が未反応のまま残ることになり，このような条件で作られた複合材料は，グラファイト中に W と W₂C および WC が分散した状態のものとなる。W₂C, WC はいずれも非常に硬く，また W もかなり加工しがたい金属であるから，この複合材料はできるだけ切削加工などによらないで成形できるようにす

ることが望ましい。このため、原料に粉末を用いて、粉末冶金で用いられているホットプレスのような圧縮と同時に熱を加える方法によって成形することを考えた。しかし原料に炭素の粉末と W の粉末を用い、炭素が黒鉛化されるまで温度を上げるという方法では温度が高くなりすぎて、 W 粒子は全部 W_2C または WC に変化してしまうであろう。それで、グラファイトの粉末と W の粉末を用い、これに結合材を混合して、結合材の炭化—黒鉛化という過程を経てグラファイト—タングステンの複合材料が形成されるように考えた。

結合材としては、やはり粉末状のもので成形しやすいという点で熱硬化型のフェノール樹脂を選んだ。成形したフェノール樹脂を直接高温に加熱して黒鉛化することは困難であるので、一度低温で加熱して炭素以外の原子を離脱させる、いわゆる炭化処理を行なう必要がある。その後高温に加熱して黒鉛化を行なう。フェノール樹脂は難黒鉛化の物質であるとされている。しかし、フェノール樹脂の炭化および黒鉛化の過程では $1,000^{\circ}\text{C}$ 付近で最も密度が大きくなり、強度も大となることが明らかにされている [7]。したがって結合材相は完全に黒鉛化することが困難であっても、むしろ強度が高い状態が得られるならば、それでも差支えない。したがって、 $1,500\sim 2,000^{\circ}\text{C}$ の加熱によって W の炭化過程と同時に、結合材の炭化—黒鉛化を進行させればよいということになる。

以上のような考察によって導かれたグラファイト—タングステン耐熱複合材料を作り出す方法の要点をまとめてみると、つぎのようである

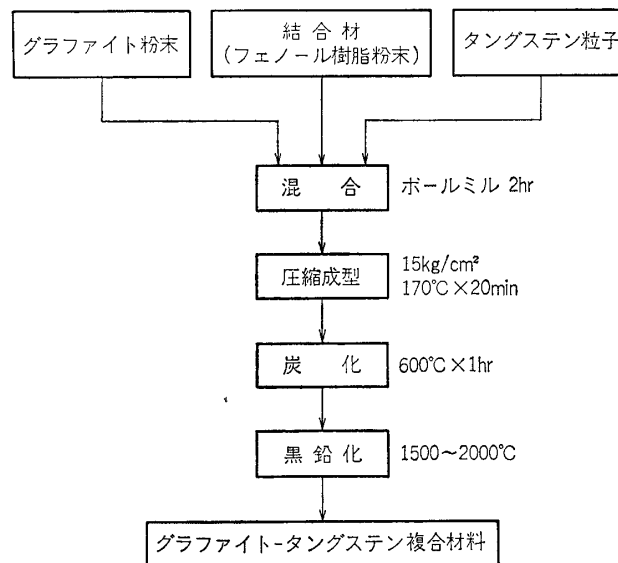
- (1) 原料は成形を容易にするため粉末状のものを用いる。
- (2) これをホットプレス成形した後加熱して結合材の炭化を行なう。
- (3) 炭化処理後 $1,500\sim 2,000^{\circ}\text{C}$ に加熱してタングステンの炭化と結合材の黒鉛化を同時に行なう。
- (4) 黒鉛化処理の際タングステンが全部タングステンカーバイドにならないで一部が未反応の状態に残るような条件を求める。

3. 実験方法

上に述べたような考察の結果、この複合材料を作る方法として第 6 図のような過程を採ることとした。原料は、グラファイト粉末は富士黒鉛工業製 FGK-1、結合材はスミライトレジン PR-311、を用いた。タングステン粒子は適当な大きさのものを入手することが困難であったので、 $150\sim 300\mu$ のチップを用いた。これらの原料粉末の混合は、ボールミルによって行なった。ただしタングステン粒子を混合する場合は、ホールミルによって混合された粉末とタングステンチップを乳鉢によって混合した。

最初に、タングステン粒子を含まない場合について成形の条件を決めるための実験を行なった。試験片は $25\text{ mm}\phi$ の円板状で、厚さ約 8 mm のものを標準にした。グラファイト粉末と結合材の比率、圧縮圧力、加熱温度、加熱時間などを変化させて最もよい試験片の得られる条件を求めた。この場合、成形後の性質のみではなく、つきに行なう炭化の過程も含めて検討した。

炭化はマッフル炉型の電気炉でセラミックの容器に黒鉛粉末を入れ、そのなかに試験片を埋めて加熱した。炭化の条件を決めるために結合材のフェノール樹脂の熱重量分析を行なっ



第 6 図 グラファイト-タングステン複合材料の製造過程

て加熱中に起こる重量変化を測定し、最も急速に変化の起こる温度範囲を調べた。炭化処理については、加熱温度、加熱時間、加熱速度などを変化させ、処理後寸法変化、密度、硬さなどを測定した。

黒鉛化処理は真空炉を用い、黒鉛るつばに黒鉛粉末を入れ、そのなかに試験片を埋めて加熱した。黒鉛化の場合、炉が大型で加熱速度を大幅に変化させることが困難であるので、加熱速度はつねに $300^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で一定にし、加熱温度、加熱時間を変化させた。黒鉛化処理の終わった後、試験片の寸法変化、密度、硬さ、強度などを測定した。硬さはロックウェル硬さ (Hスケール) およびブリネル硬さ (荷重 50 kg) を測定した。また強度は $8 \times 24 \times 6 \text{ mm}^3$ の試験片を削り出し、支点間距離 20 mm で抗折試験を行なった。これは超硬合金の強度の試験に準じた方法である。

つぎに $0.5 \text{ mm}\phi$ および $1 \text{ mm}\phi$ のタングステンの線を円板の中心を通過して直径方向に埋めた試験片を作り、炭化、黒鉛化を行なった後、縦方向にタングステン線が埋め込まれた抗折試験片を切出して強度を測定した。またタングステン線の断面の顕微鏡観察を行なって、タングステンの炭化領域の厚さを測定した。またこれと平行して樹脂のみを炭化、黒鉛化処理をしたものについて X線によって黒鉛化の程度を調べた。これにより黒鉛化の過程におけるタングステンの炭化の進行と結合材の黒鉛化の進行の適切な組合せの状態が得られる条件を求めた。

最後に、タングステンチップを混合した原料を用いて圧縮成形、炭化、黒鉛化を行なったあと、寸法変化、密度、硬さを測定し、抗折試験を行なった。また熱的性質を調べるために、酸素-アセチレンバーナーによる急速加熱試験 [8] を行なって、タングステン粒子を含まないものとの比較を行なった。

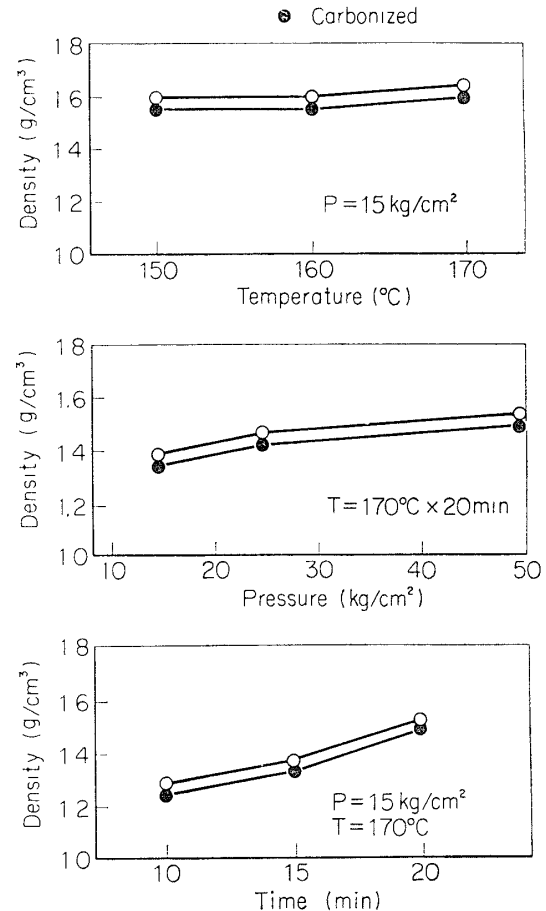
4. 実験結果

最初に、グラファイト粉末と結合材の混合物に対する圧縮成形の条件を決めるための実験を行なった。結合材のフェノール樹脂の成形条件はカタログ値によると、圧力 21 kg/cm^2 、温度 120°C 、時間 20 min. とされていたが、この場合のように混合物の比率が大きくなると、必ずしもその成形条件が適当であるとはいえない。またこの場合は、熱硬化した樹脂をそのまま使用するのではなく、さらに炭化、黒鉛化の過程を経たあとに使用するので、後の過程との関連も含めて評価しなければならない。したがってこの実験に対する最適の条件を改めて求めた。

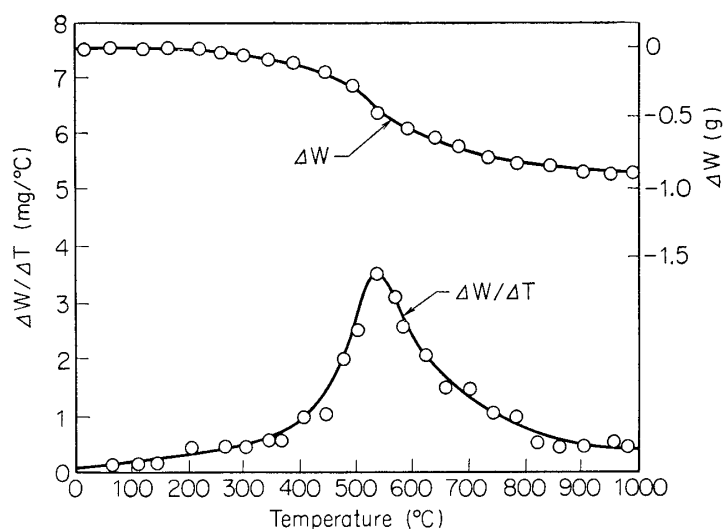
グラファイト粉末と結合材の混合はボールミルを 2 hr 行なった。グラファイトの比率を $50, 65, 75, 90\%$ の 4 段階とし、圧力は $15 \sim 1,000 \text{ kg/cm}^2$ 、温度は $120^\circ \sim 170^\circ\text{C}$ と変化させて、成形後密度の測定を行なった。一般に圧力が増すほどまた加熱時間が増すほど、密度は増加する傾向にあったが、温度の増加はそれほど密度には影響しなかった（第 7 図）。しかしこの場合成形の過程で高密度のものを得ることは必ずしも重要ではなく、つぎの炭化の過程を経たあとに、ふくれやクラックなどの欠陥を生じない条件を探ることが重要であった。圧力が高いと高密度になっても、しばしば炭化の過程で層状に割れるという欠陥を生じた。炭化過程も含めて最良の結果は、圧力 15 kg/cm^2 、温度 170°C 、加熱時間 10 min. という条件で得られた。またグ

ラファイト粉末の混合比率が多いと割れを生じ、少ないとふくれを生じるなどの欠陥が現われる傾向があった。65% の混合比のものが最も良好な結果を与えたので、以後の実験ではすべてグラファイト粉末の混合比率 65% のものを使用した。

炭化過程の実験に先立って、結合材のフェノール樹脂について熱重量分析を行なって、最も変化の著しい温度範囲を調べて加熱速度、加熱温度を決める参考にした。第 7 図に示すように、この樹脂は $500^\circ \sim 600^\circ\text{C}$ で著しい重量変化を示す。これはこの温度範囲では、加熱速度を下げ徐熱してやる必要があることを示すものである。加熱温度 $400^\circ \sim 1,000^\circ\text{C}$ 、加熱速度 $20 \sim 500^\circ\text{C/hr}$ 、保持時間 $1 \sim 5 \text{ hr}$ の範囲で変化させて、結局加熱速度 96°C/hr で $600^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の炭化で最もよい結果が得られた。この場合炭化後に現われる割れ、ふくれ、微小クラ



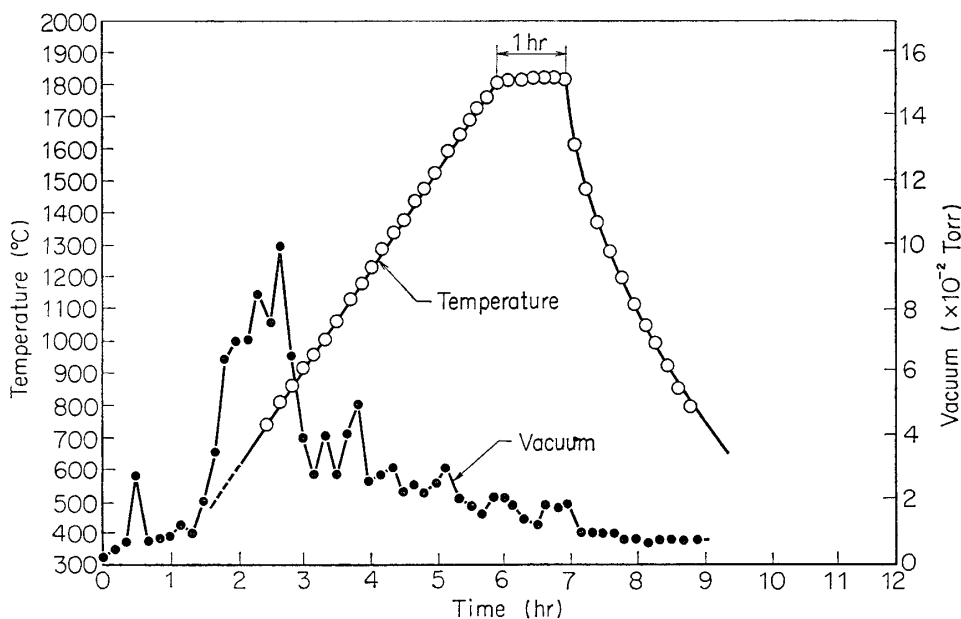
第 7 図 成形および炭化過程による密度の変化



第 8 図 結合材の熱重量分析曲線

ックなどの欠陥は圧縮成形の結果との組合せによるものであるから、この結果を炭化の条件のみについて論じることはできない。600°C×1 hr の炭化の過程と組合せた成形条件による試験片の密度変化を第 7 図に示す。これによると、一般に成形条件による密度の変化は、炭化後も同じ傾向が保たれることを示している。

黒鉛化は真空炉を用いて行なった。炉が大型のために加熱速度を変化させることが困難であるので、加熱速度はこの実験を通じて 300°C/hr で一定に保って、加熱温度、保持時間を変化させた。第 9 図に黒鉛化過程における温度と真空度の変化の典型的な例を示す。この炉

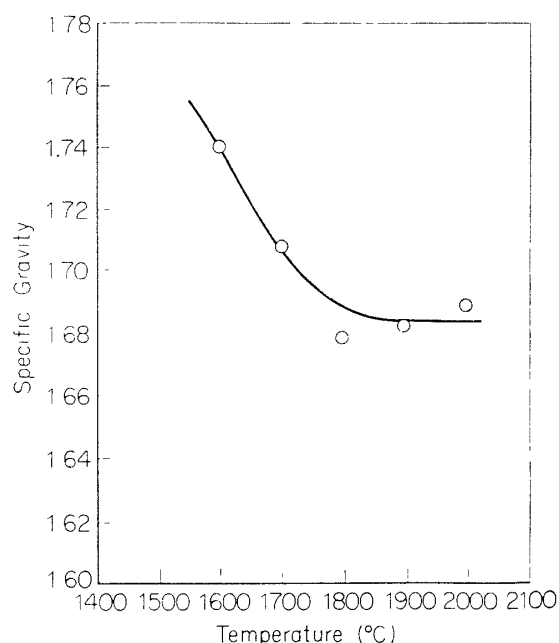


第 9 図 黒鉛化過程における温度と真空度の変化

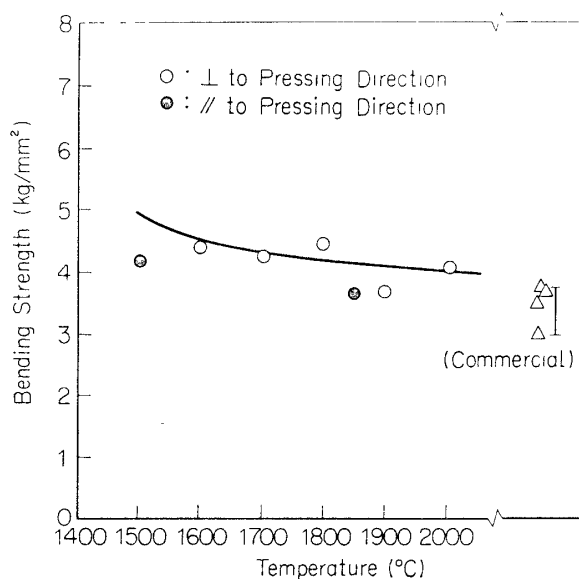
は測温を光高温計によって行なっているので低温領域の温度測定は不可能である。黒鉛化の後に寸法変化、比重、硬さ、曲げ強さなどを測定した。黒鉛化温度に対する比重の変化を第 10 図に、また曲げ強さの変化を第 11 図に示す。曲げ強さは黒鉛化温度に対してあまり変化しない。また、ホットプレスの荷重方向に垂直に取った試験片と平行に取った試験片の間にもあまり大きい差は認められなかった。図の一部に市販の黒鉛材料で最良質のもの 4 種の曲げ強さの値を示してあるが、この方法で得られた材料はこれら市販の黒鉛材料の強さを上回っている。

つぎに、タングステン線を含む試験片の曲げ強さを第 12 図に示す。1 mm ϕ のタングステン線を入れたものは明らかに強さ

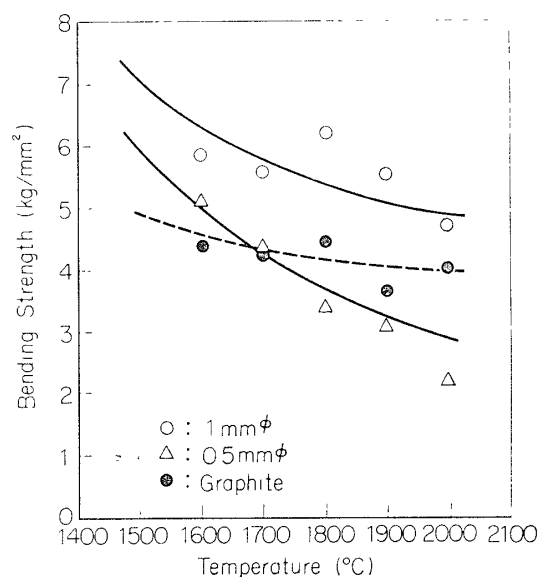
の増加が見られるが、0.5 mm ϕ のタングステン線を入れたものは強さの増加はそれほど顕著ではない。この試験片についてタングステン線の断面の顕微鏡写真を第 13 図に示す。この写真は 0.5 mm ϕ のタングステン線の断面を示すものであるが、炭素のタングステン中への拡散領域は明瞭に識別できる。1,500°C ですでに拡散が開始していることが明らかに示されているが、1,900°C ではタングステンが全部タングステンカーバイドに変化している。こ



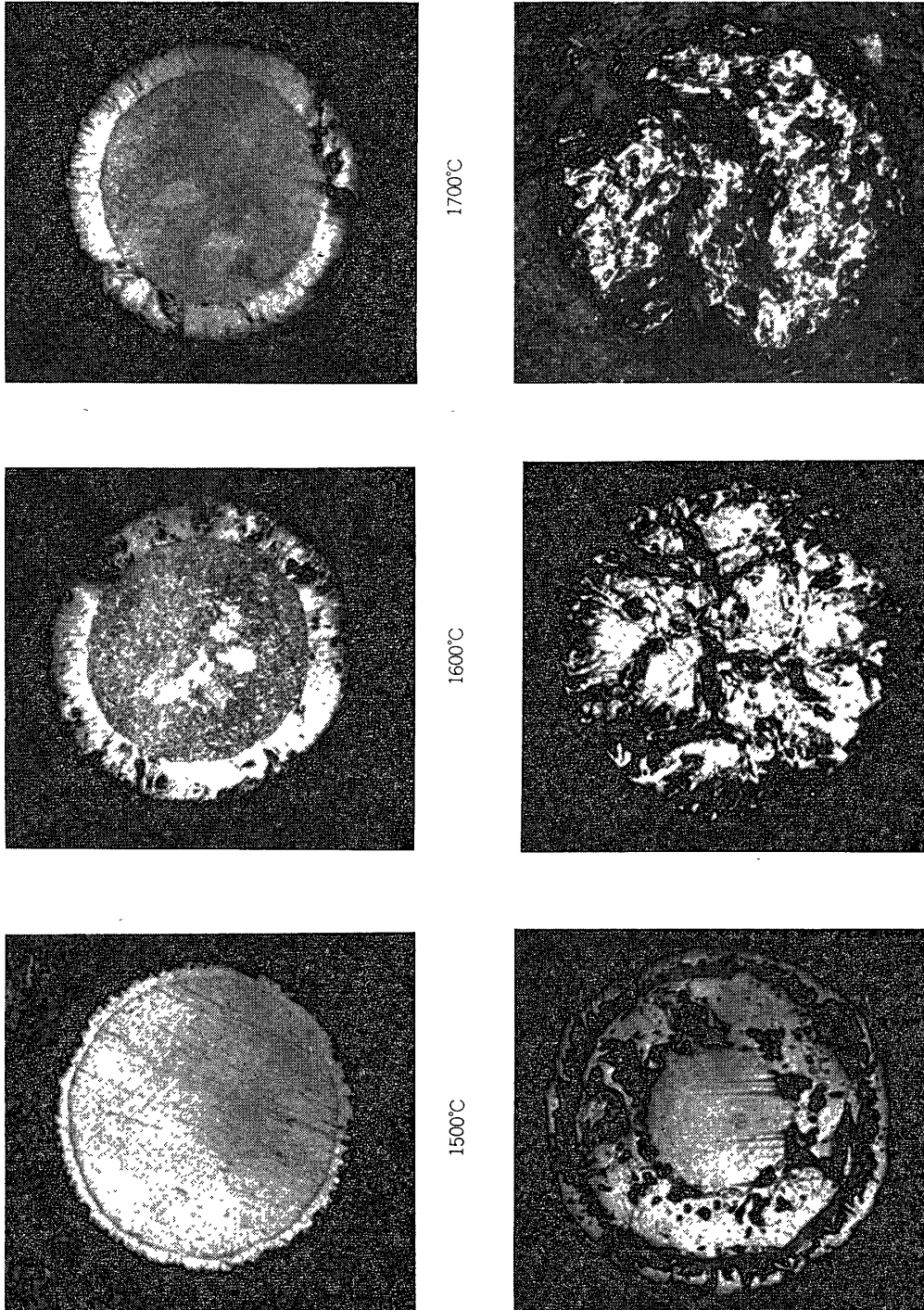
第 10 図 黒鉛化温度に対する比重の変化



第 11 図 黒鉛化温度に対する曲げ強さの変化



第 12 図 タングステン線を含む
グラファイトの曲げ強さ



第 13 図 グラファイト中のタングステンの炭化過程

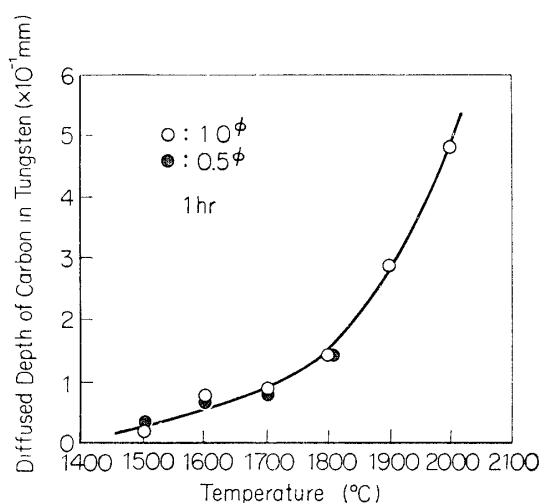
の炭素の侵入深さを黒鉛化温度に対してプロットすると、第14図が得られる。これは1 mmφ および 0.5 mmφ のタングステン線の断面から得られた値であるが、両者はよく一致している。この図から、ある黒鉛化条件に対してどれくらいの大きさの粒子はどの程度まで反応が進むかということを推定できる。

つぎに、タングステン粒子を分散させた複合材の性質についての実験結果を記す。タングステン粒子は、適当な大きさのものが入手できないので、150~300 μ のタングステンチップを用いた。第14図の結果から、たとえば1.0 mm のチップを含む場合、大体半分程度をタングステンとして残留させるには、1,900°C 付近の黒鉛化が適当であるということが推定できる。このようにして得られた複合材の試験片と、タングステン粒子を含まない試験片の性質の比較を、第2表に示す。10 vol. % のタングステンを含む試験片の比重は3.7~3.9 g/cm³ であって最初に第2図によって推定した値に近い値であった。

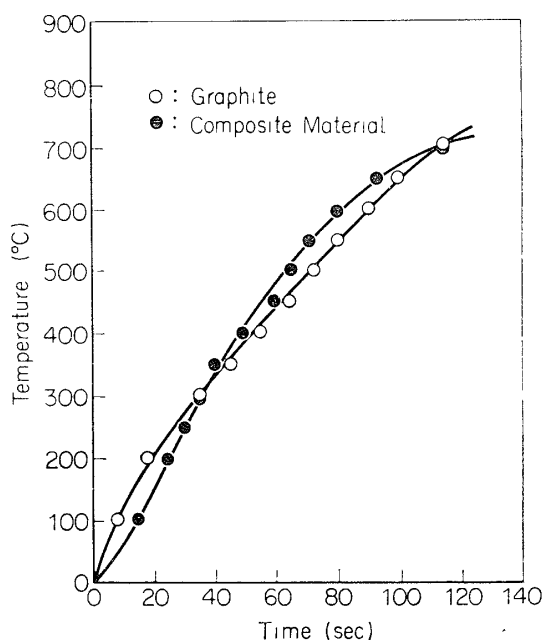
第2表 グラファイト-タングステン複合材料 (10 vol. % 分散) とグラファイトの諸性質の比較

		比 重	硬 さ	曲げ強さ	急速加熱試験
			HR-H	kg/mm ²	%
グラファイト	1	1.70	89.2	4.6	1.46
	2	1.69	87.7	4.0	1.09
グラファイト- タングステン 複合材料	1	3.85	81.3	4.5	1.30
	2	3.77	79.8	4.0	1.00

(1: 1700°C×1 hr 2: 1850°C×1 hr)
(急速加熱試験は重量減少の割合)



第14図 タングステンの炭化過程における炭素原子の侵入深さ



第15図 急速加熱による試験片の温度上昇

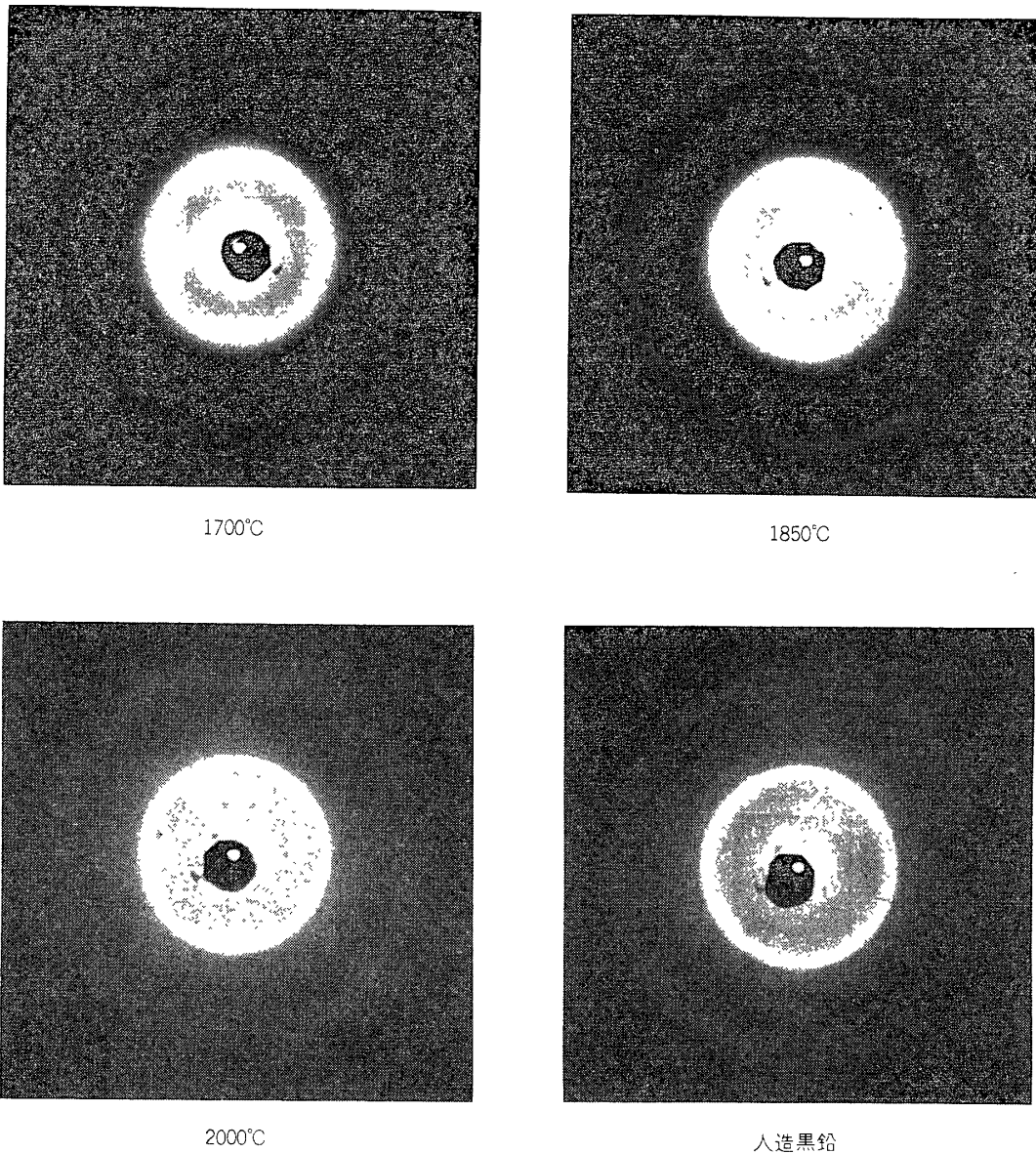
最後に、この複合材料の熱的特性を調べるため、酸素-アセチレン炎による急速加熱を行なった。第 15 図は、厚さ 7.7 mm で同じ形状の、複合材料の試料とグラファイトの試料について、一面から急速加熱した場合、他の面における温度の上昇を記録した図である。初期の段階では複合材料の方が温度上昇が遅れるが、この測定の範囲では、差はそれほど大きくない。

5. 考 察

この複合材料は成形法として粉末の原料を圧縮成形する方法を採用したが、圧縮成形法によれば適当な型を使えば各種の形状のものを作ることができる。炭化過程の間の寸法変化は直径方向で約 0.6%、厚さ方向でも約 0.6% であり、また黒鉛化過程の間の寸法変化は温度によって異なるが、それぞれ約 5~6% および約 6~8% である。成形後の過程全体を通じての寸法変化は約 6~8% に達するので、精密な寸法が必要とされる場合は、後の過程による寸法の収縮を十分考慮しなければならない。それにしてもブロック状のものから切削加工によって製品を作り出す方法よりは容易に成形できる。

炭化の過程は、結合材のフェノール樹脂から H, O などの原子が離脱して C 原子のみになる過程であり、黒鉛化の前後階として必要な処理である。これは、黒鉛化の加熱の過程で同時に行なえばよいと考えられるが、この例のような高温用の炉の場合、一つの炉で加熱速度や保持時間を適当に切替えることは非常に困難であるので、結局この過程を切離し、小型の炉を用いて加熱速度や保持時間を任意に変えられるようにした。熱重量分析曲線からみると、400°C から 600°C までのあたりで最も変化が大きい。したがって、この温度範囲をゆっくり昇温する必要がある。昇温の途中でそのこう配を変える実験も試みたが、炉温のコントロールが難しいので結局昇温は一定の速度で行なった。また保持温度はあまり高くすると表面の酸化などの欠点が現われる傾向がある。それで、保持温度は重量変化が最も著しい点を越えればよいということから、600°C にした。

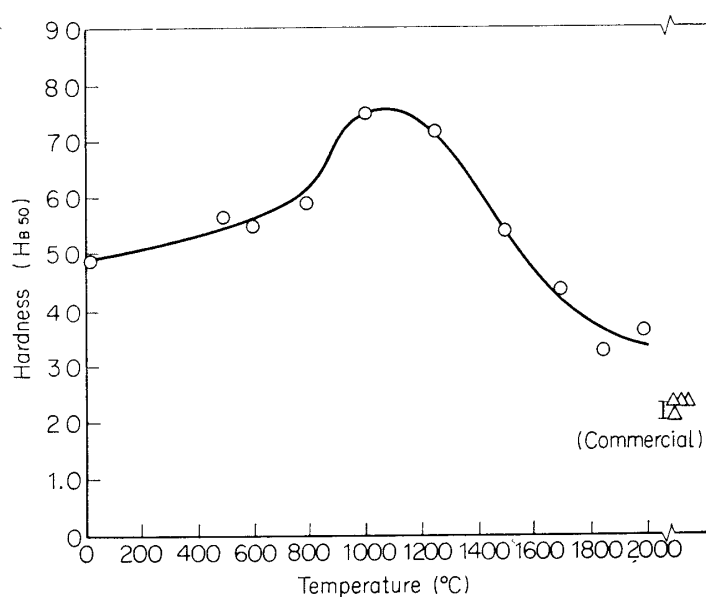
黒鉛化は真空炉を用いて行なったが、大概の場合加熱の初期の段階で真空度が一度非常に悪くなる (第 9 図)。これは炭化過程で H, O などの原子が完全に離脱しないで残っていることを示す。しかしその後、1,000°C くらいに達するまでに H, O などの離脱は終わり、真空度は再びよくなる。黒鉛化過程においてタングステンの炭化における C 原子の侵入深さは、最初の計算による推定値と実測値とでは少し差があった。これは黒鉛化が 300°C/hr という加熱速度で行なわれたため、所定の温度に達するまでに、すでに拡散が進行しているということによると思われる。またこのほかに、計算は炭素のタングステン中への拡散のみを考えているが、実際には炭素とタングステンの相互拡散が起こっていること、などによるのであろう。これは第 13 図の写真で観察されるように、反応が進むに従ってタングステン線の直径が最初の太さより増加していることから明らかである。このように、この過程におけるタングステン線の炭化はかなりはっきりしている。一方、この間における結合材の黒鉛化はどのように進行しているかということを明らかにするために、結合材のフェノール樹脂のみを成形、炭化、黒鉛化したものを X 線回折により調べた。その結果を第 16 図に示す。比較のために、人造黒鉛粉末の X 線回折写真も同時に示してあるが、(002), (101) などの回折リングが明瞭に現われていて、1,700°~1,800°C 程度の温度でも黒鉛化がかなり進行している



第 16 図 結合材の黒鉛化過程

ことがわかる．しかし完全な黒鉛状態にまでは達していない．

そこで，結合材相は完全に黒鉛化されることが必要かどうか，ということを検討する必要がある．第 17 図は結合材と黒鉛粉末を成形したものを各温度に保って，炭化または黒鉛化した後硬さを測定したものである．材料の硬さはある程度強度に対応するものであって，強度の変化を大体示すとすれば，この曲線は強度の変化に対応していると考えられる．この図が示すように，結合材のフェノール樹脂は，1,000°C 付近の温度に加熱された場合強度は最大になり，それ以上の温度になるとかえって強度は減少する．これは他のフェノール樹脂の黒鉛化の過程についてもすでに認められていることである [7]．したがって結合材相は，強度の点からいえば完全黒鉛化を必ずしも実現する必要がないといえる．

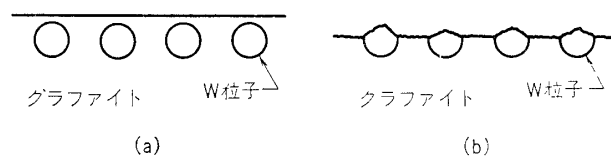


第 17 図 結合材相の加熱温度による硬さの変化

つぎに、タングステン線の複合による強化についてであるが、これは第 12 図に示されるように、複合による強化の効果が明らかに認められる。この場合、タングステン線は抗折試験片の中心部に入れられているから、その効果は、引張応力側の表面に発生したクラックの伝播に対する抵抗として作用しているのであろう。タングステン線が細くなり、また黒鉛化温度が上昇すると、この効果は減少するが、これはタングステンの炭化層が増大し、タングステンとして残っている部分の割合が少なくなるということに対応している。このことからタングステンはあまり炭化が進行しない状態で複合される方が強化の効果は上がるといえる。これは結局 ductile な金属で brittle な非金属材料を強化するという点で、最も効果的な複合作用が期待できる。グラファイトで作られた部品の強化という点では、その部品に発生する応力の状態を考慮して、タングステン線を線状に入れるとか、あるいは網状に入れるとか、種々な方法による強化法が考えられる。

タングステンを粒子状に分散させた場合については、特に強度という点での改良はあまり期待できないかも知れない。それは母材のグラファイトが本来 brittle な性質の物質であって、それが複合材のなかで連続した部分を構成しているためである。タングステンの量を増せば金属的な性質が少しは増すことが期待されるとしても、この場合は宇宙用の材料として考えているのであるから、密度の増大という点で、タングステンの量の非常に多い範囲は適当ではない。タングステン粒子を分散させた場合は、むしろ熱的な性質の効果が期待できる。これは熱的な性質の異なる物質の複合による比熱、熱伝導率などの変化である。さらに酸化、エロージョンに対する抵抗などの改良も期待できる。第 15 図の急速加熱の曲線では、最初複合材料の方がグラファイトより温度上昇は低い、これは複合材料の方が比熱が大きいためであろう。続いて今度はしだいに複合材料の温度上昇が速くなるのは、熱伝導率が高いためであろう。そして再び温度上昇が下がり始めるのは、グラファイトに比較して厚

さの減少が少ないためであろう。急速加熱の実験後加熱された面を観察すると、第 18 図(b)のように、タングステンの粒子が突起状に残っていることがわかる。これは分散したタングステン粒子が、グラファイトの消耗に対する抵抗となることを示している。このため全体の厚さの減少は、グラファイトのみの場合に比較して少ない。これはロケットのノズルの材料として適している。



第 18 図 急速加熱による複合材料表面の変化, (a)加熱前, (b)加熱後

このグラファイト-タングステン複合材料は、はじめに理論的考察によって推定した状態をかなりよく実現できることが明らかになった。したがって期待通りの複合材料を作り出せるのであるが、実際は分散状態の複合材料を作る場合、望み通りの大きさのタングステン粒子が得られないというネックがある。現在市販されているタングステンの粉末は、数 μ 程度の大きさのもののみである。この実験では、最初直径 100 μ 程度のタングステンの粒子を使用することを計画したが、残念ながら入手不可能であった。したがって実験で得られた分散状態の複合材料は理論的考察による理想状態からかなり離れたものであった。

6. ま と め

耐熱材料としてのグラファイト-タングステン複合材料について、理論的考察と、製造法、諸特性などに関する研究を行なって、つぎのような結論を得た。

- (1) 成形を容易にする方法として、粉末を原料に用いて圧縮成形を行なった。原料としては、タングステン粒子とグラファイト粉末、および結合材のフェノール樹脂の粉末を用いた。
- (2) 結合材相を炭素化するために、成形後炭化処理を行なった。炭化処理の条件は、600°C×1 hr が適当であった。
- (3) 炭化処理後 1,500~2,000°C で黒鉛化処理を行なった。この処理は結合材相の一部黒鉛化と、タングステンの炭化を同時に行なうことを目的としている。これによってグラファイト、 W 、 W_2C 、 WC からなる複合材料ができる。
- (4) この複合材料の特性は、大体理論的考察で推定した値に近い性質をもつものになることができる。タングステンが一部未反応のまま残留した状態が、複合材料として望ましい性質をもつ。
- (5) グラファイトの機械的強度を増すためには、タングステンを線または網状に複合させ、熱的性質の改良には、粒子状に分散させるなど、使用目的に適した複合状態を作ることができる。

1972年12月12日 材料部

参 考 文 献

- [1] L. D. Brownlee, G. A. Geach, T. Raine: Iron Steel Inst. Spec. Rep. No. 38, 73, 1947.
- [2] Refractory Hard Metals, P. Schwarzcopf, R. Kieffer ed., Macmillan, 138, 1953.

- [3] High Temperature Technology, I. E. Campbell ed., Electrochem. Soc., 92, 114, 1956.
- [4] 耐熱材料ハンドブック, 朝倉, 837, 1965.
- [5] 水島, 岡田: 炭素材料, 共立出版, 107, 125, 1970.
- [6] Metals Reference Book Vol. 2, C. J. Smithells ed., Butterworths, 598, 1962.
- [7] 本田, 大内, 広瀬: 日本化学雑誌, **76**, 148, 1955.
- [8] 池田, 古田, 酒巻: 東京大学宇宙航空研究所報告. **1**, 3(A), 103, 1965.