

炭化タンタルの高温変形挙動

栗下, 裕明
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

鈴木, 栄一
新日鐵化学株式会社 | 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

吉永, 日出男
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17550>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 4 (1), pp. 43-48, 1982-06-30. 九州大学大学院総合理工学
研究科
バージョン :
権利関係 :

炭化タンタルの高温変形挙動

栗下裕明*・鈴木栄一**・吉永日出男*

昭和57年3月30日 受理

High-Temperature Deformation Behavior
of Tantalum CarbideHiroaki KURISHITA, Eiichi SUZUKI
and Hideo YOSHINAGA

High-temperature deformation behavior of tantalum carbide, $TaC_{0.78}$, prepared by the floating zone technique with radio-frequency induction heating, is investigated. It is found that the crystals become appreciably ductile above 1600 K and exhibit a marked work softening phenomenon, which is characteristic of covalent-bonded crystals such as Ge and Si. The phenomenon becomes less clear with decreasing strain rate. The mechanical equation of state at the yield stress can be expressed by

$$\dot{\epsilon}_p = A \left(\frac{\sigma_y}{E} \right)^m \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right),$$

where $m=3.8$ and $Q=370$ kJ/mol in the temperature range 1600 to 2320 K. The value of Q is close to the activation energy for carbon diffusion in TaC.

1. 緒 言

新エネルギーの開発ならびにエネルギー変換効率向上のためには、従来の材料よりも一段と耐熱性に優れた超高温材料の開発が必要である。周期律表 IV_a および V_a 族遷移金属の炭化物は、広い非化学量論組成にわたり NaCl 型の結晶構造を有し、2900 K 以上の高融点、高硬度、金属同様の電気および熱伝導性を示すことから“refractory hard metal”とも呼ばれ、これからの超高温材料として重要視されている。しかし、これらの炭化物では、その高融点の故に、気孔や粘結剤等を含まない溶解試料の作製および高温における力学的性質の測定が容易でないため、高温における変形挙動に関する我々の知見は著しく限られている¹⁾。

著者らは、先に、遷移金属炭化物の中で最も比重が小さく、したがって最も比強度が高いと考えられている炭化チタン（融点 3500 K）について、高周波浮遊

帯域溶融法により単結晶を育成し、その高温変形機構を示した²⁾。本研究は、遷移金属炭化物の中でも最も高い融点（4200 K）を有し、常温で最も金属的な性質を示す炭化タンタルについて、高周波浮遊帯域溶融法により溶解試料を作製するとともに 2320 K までの温度域で高温圧縮試験を行い、その高温変形挙動を明らかにしたものである。

2. 実験方法

2.1. 試験片

平均粒径 2 μm、純度 99.9% の $TaC_{0.98}$ 粉末（高純度化学研究所製）を出発原料とし、これをゴム型に充填した後、静水圧プレスにより 280 MPa の静水圧力下で 20 秒間圧縮整形して直径約 12 mm、長さ約 170 mm の丸棒状圧粉体とした。この圧粉体をグラファイトの管に入れ、約 1670 K、 10^{-3} Pa の真空下で 1 時間高周波加熱することにより脱ガスと焼結を行って、理論密度の 69% の焼結棒とした。これらを、高周波溶解凝固装置（40 kW、400 kHz、国際電気 K. K. 製）を用い、純度 99.9999% ヘリウムガス約 2.5 気圧下で高周波浮遊帯域溶解した。その際、加熱用の水

* 材料開発工学専攻

** 材料開発工学専攻修士課程（現在、新日鉄化学株式会社）

冷銅ワークコイルには加熱入力が負荷に集中するように、内径 18 mm の 3 turns 2 段型のものを用い、約 40 K/min の速度で昇温し、安定な溶解部形成後、18 ~ 25 mm/h の速度で約 10 mm 下方に移動した。得られた炭化タantalの溶解材を焼結棒とともに Fig. 1 に示す。中央の溶解部表面は美しい黄金色を呈していた。この溶解材からまず放電加工機を用いて約 $3 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$ の角柱を切り出し、さらに放電加工機による表面の荒整形後、精度の高い研摩治具³⁾ にふうろうで固定して #240 ~ #1500 までの SiC 耐水紙で研摩し、最終的には粒径 $0.4 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を用いたバフ研摩を行って約 $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ の角柱状試験片に仕上げた。作製した溶解材を化学分析した結果 $\text{TaC}_{0.78}$ であり、含有酸素量、含有窒素量はそれぞれ 200 ppm, 110 ppm であった。また、溶解材の平均結晶粒径は 2.6 mm であり、圧縮試験片としては粒界を含まない単結晶も得られた。

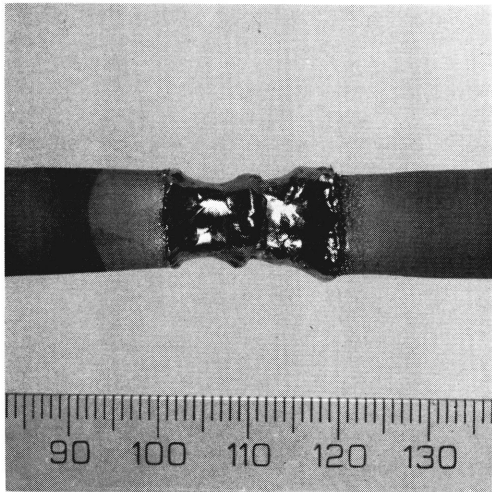


Fig. 1 As-grown $\text{TaC}_{0.78}$ crystal prepared by r. f. floating zone melting.

2.2. 試験方法

試作の超高温引張圧縮試験機（容量 20 kN, 島津製作所製, 島津サーボパルサー EHF-2 形⁴⁾）により 1 mPa 以下の真空中、1600 K から 2320 K の温度範囲、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の初ひずみ速度範囲で圧縮試験を行った。この試験機は電気油圧式のもので、高温変形機構の同定を行う際に試験機の特長として不可欠な高剛性、高応答性⁵⁾（従来のインストロン型の試験機に比べ 1 桁以上高い）の特長をもつ。

試験片の加熱は高周波誘導加熱方式により行い、長さ 56 mm のサセプター（タングステン製パイプ）を用いて温度の均一性を良くし、また P. I. D. 制御方式により高周波電流を精度よく制御することで圧縮試験時の温度変動を $\pm 2 \text{ K}$ 以下に抑えた。試験温度は、あらかじめサセプター内の試験片温度との較正を行ったサセプター表面温度を自動 2 色高温計で測定することにより決定した²⁾。試験片を直接圧縮する圧縮棒には、炭化チタン焼結棒の先端にさらに高さ約 10 mm の炭化タantal焼結材を焼結したものを用いた。また、圧縮棒と試験片の接触面には高純度グラファイトの純水懸濁液を塗布し、焼きつき防止と潤滑を図った。グラファイトとの反応により試験片の圧縮面近傍の炭素濃度が増加するものと考えられるが、降伏応力には大きな影響を与えなかったものと思われる。実際、次章で述べる繰返し焼純に際して炭素濃度が増加するものと考えられるが、降伏応力の再現性は良かった。

3. 実験結果および考察

変形初期の塑性挙動については、試料軸と荷重軸とが正確に一致しないと再現性のある正しい情報が得られない。そこで、荷重軸のわずかな偏心を防ぐために、測定前に約 2300 K で 0.2 % 以下の塑性ひずみを数回与え荷重—変位曲線の立ち上がりの直線域の勾配に再現性が得られることを確認し、その後 2350 K 以上の高温で 1.8 ks 焼なましてから所定の試験温度に 20 分間保持し、圧縮試験を行った。

3.1. 応力—ひずみ曲線

Fig. 2 は、平均粒径 2.6 mm の $\text{TaC}_{0.78}$ 溶解材を初ひずみ速度 $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で圧縮試験したときの代表的な真応力—真ひずみ曲線を示す。 $\text{TaC}_{0.78}$ 溶解材では 1600 K ($0.37 T_m$, T_m は融点) 付近になってやっとわずかな延性がみられ、2050 K ($0.49 T_m$) で 10 % 以上の延性が認められる。炭化チタンの高周波溶解材 ($\text{TiC}_{0.88}$, 平均粒径 0.5 mm) では延性の開始温度が約 1170 K ($0.33 T_m$)、また約 1310 K ($0.37 T_m$) 以上で 10 % 以上の延性が認められる³⁾ ことから、相対温度で比較しても $\text{TaC}_{0.78}$ は $\text{TiC}_{0.88}$ よりも延性—脆性の遷移温度が高いといえる。これは、高温での転位運動に対する格子摩擦力が炭化タantalでは炭化チタンよりも大きく、与えられたひずみ速度を担うだけの十分な転位運動が生ずる前にへき開破壊

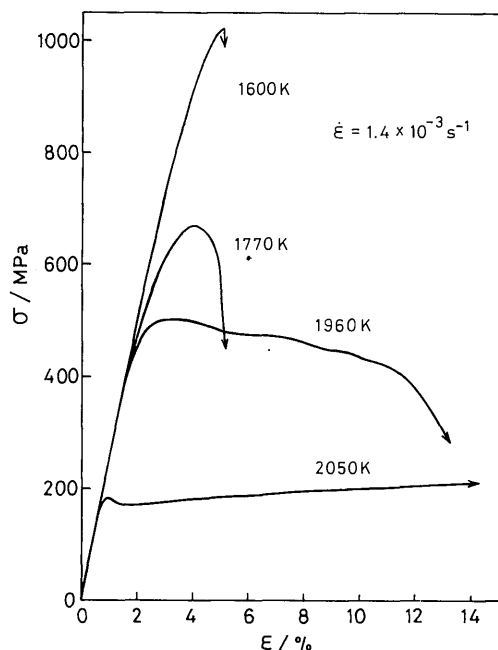


Fig. 2 Stress-strain curves of $\text{TaC}_{0.78}$ compressed at various temperatures at a strain rate of $1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

してしまい、 $0.5 T_m$ 付近になって初めて十分な転位運動が熱活性化されることを示唆している。ところで、常温での硬度値は、IV_a 族と V_a 族の遷移金属炭化物の中で、炭化タンタルが最も小さく、炭化チタンが最も大きい⁶⁾⁷⁾。したがって、温度の上昇により炭化タンタルと炭化チタンの格子摩擦力の相対的大きさが逆転することになるが、このことは、これまでに報告された活動すべり系の温度依存性および硬度値の温度依存性に対応するものと思われる。すなわち、炭化タンタルの活動すべり系は温度によらず $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ である⁹⁾ のに対し、炭化チタンの活動すべり系は約 870 K 以下で $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 、約 1070 K 以上では $\{111\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ に変化する⁹⁾。ピッカース硬度の温度依存性についての報告では、炭化タンタルは常温から 1400 K まで緩やかな低下しか示さない¹⁰⁾ が、炭化チタンは常温からの温度の上昇とともに急激な低下を示す¹¹⁾。

Fig. 2 の 1770 K と 1960 K において、一見加工軟化現象のように見える変形応力の低下が観察される。しかし、圧縮した試験片では最大応力近傍ですでにき裂の発生がみられたことから、この応力低下は加工軟化現象ではなくき裂の発生による有効断面積の減

少に起因するものと思われる。一方、 $\text{TaC}_{0.78}$ の延性が十分に認められる 2050 K では、上述のようなき裂発生による変形応力の低下とは異なり、降伏点現象が生じている。Fig. 3 にそのような降伏点現象のひずみ速度依存性を示す。これは粒界を含まない単結晶材料について十分な延性が認められる 2140 K で測定したものである。図から明らかなように、ひずみ速度の速い場合はきわめて明瞭な降伏点現象を示し、ひずみ速度の低下とともに不明瞭となる。この降伏点現象のひずみ速度依存性は Johnston 機構¹²⁾ から期待されるものと一致し、したがって転位運動に対する大きな摩擦応力の存在が実証されたものと考えられる。

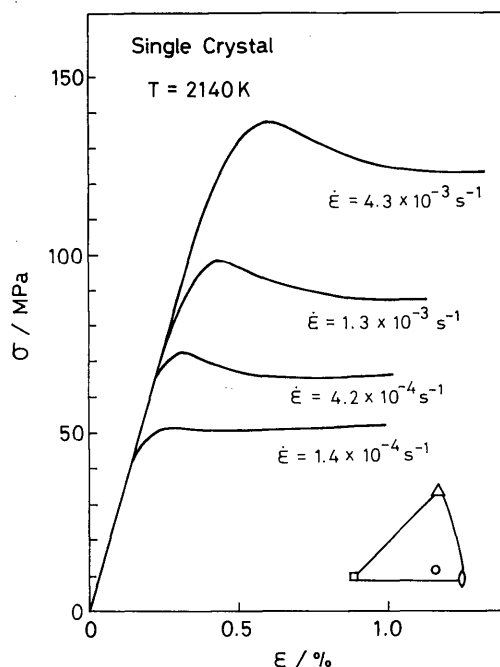


Fig. 3 Strain rate dependence of yielding behavior of a $\text{TaC}_{0.78}$ single crystal.

従来、遷移金属炭化物では炭素原子と金属原子の間の方向性の強い共有結合による大きな摩擦応力が存在するものと考えられ¹³⁾¹⁴⁾、共有結合結晶に特有な Johnston 機構に基づく明瞭な降伏点現象—加工軟化現象—が生ずるものと期待されたにもかかわらず、長年にわたり観察されず、変形抵抗の性格が実証されずにいた。著者らは最近 $\text{TiC}_{0.95}$ 単結晶について、試験機のバネ定数を高めることにより遷移金属炭化物では

初めて明瞭な加工軟化現象を見出し、大きなパイエルス応力の存在を実証した²⁾が、本研究によってさらに TaC_{0.78} でも明瞭な加工軟化現象の出現および大きな摩擦応力の存在が初めて示されたことになる。

3.2. 降伏応力の温度およびひずみ速度依存性

変形の状態方程式を得、変形の律速機構についての知見を得るには、変形応力の温度ならびにひずみ速度依存性を測定する必要がある。

Fig. 4 は、初ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ と $5.4 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ における降伏応力 (0.2%耐力) の温度依存性を示す。この測定では、試験片の違いに基づくデータのバラツキを避けるために同じひずみ速度では1個の試験片について全測定を行った。すなわち、1%以下の塑性ひずみを与え降伏挙動を測定した後 2350 K 以上で 1.8 ks 焼なますとほぼ完全に回復が生じ、再度圧縮試験した際の降伏強度は前回の値とほぼ一致することが知られたので、各測定毎に 2370 K × 1.8 ks の焼なましを繰り返しながら、試験温度の高い方から低い方へ測定を行った。また同図には比較のために、TaC_{0.78} と同様に1個の試験片について $5.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の初ひずみ速度で圧縮した高周波溶解 TiC_{0.95} 多結晶 (粒径 0.32 mm) の降伏強度の温度依存性¹⁵⁾ を示す。図から TaC_{0.78} 溶解材は TiC_{0.95} 溶解材よりも 2300 K で約2倍、1600 K では約4倍もの高い高温強度を示し、TaC_{0.78} は TiC_{0.95} よりもさらに優れた高温強度を有することが判明した。これを相対温度で見ると、 $T/T_m \geq 0.5$ では両者はほぼ同じ強度を示すが、それ以下の温度では TaC_{0.78} の強度が高く、たとえば $T/T_m = 0.4$ で2倍高い。

また降伏強度は著しく温度に依存している。TaC_{0.78} 溶解材では、以下に述べるように、前述の摩擦応力成分とともに内部応力成分も存在するものと考えられるが、Fig. 4 の著しい温度依存性は摩擦応力成分の温度依存性を反映したものと思われる。

ごく最近高周波浮遊帯域溶融法により初めて TaC_{0.83} 単結晶の育成に成功した熊代らによると、その as-grown 単結晶は約 $10^{12}/\text{m}^2$ ものかなり高い初期転位密度を含む¹⁰⁾。また、0.2%の塑性ひずみを生ずるまでに転位密度はさらに増加するであろう。よって転位間の弾性的相互作用に基づく内部応力成分の降伏応力 (0.2%耐力) への寄与は無視できないものと思われるが、本試験温度範囲ではタンタル原子の拡散速度は遅く、少なくとも0.2%塑性ひずみを生ずるまで

の短時間 (本実験条件下では12秒以下) の間には上昇運動による転位の再配列ならびに消滅は起こりえないものと思われる。すなわち、本試験温度範囲では降伏応力中の内部応力成分が回復速度の温度変化を通して温度に依存することは期待できない。

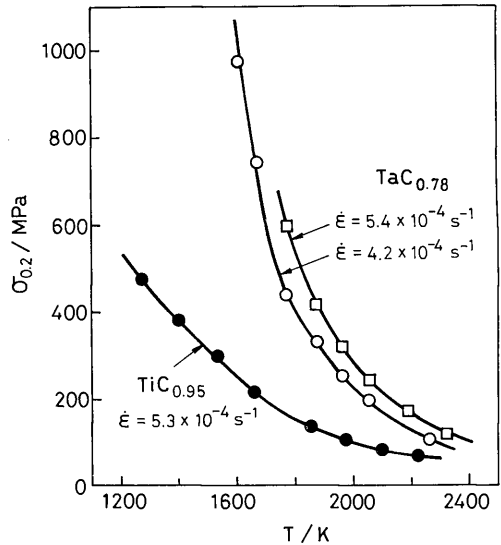


Fig. 4 Temperature dependence of yield stress in TaC_{0.78} and TiC_{0.95}.

Fig. 5 は、Fig. 4 の TaC_{0.78} 溶解材の結果に対し降伏応力をヤング率 E ¹⁶⁾ で規格化してアレニウスプロットしたものである。いずれのひずみ速度においても測定点はすべてほぼ1本の直線上に分布しており、したがって本試験温度範囲での TaC_{0.78} の変形は1つの機構により律速されているものと考えられ

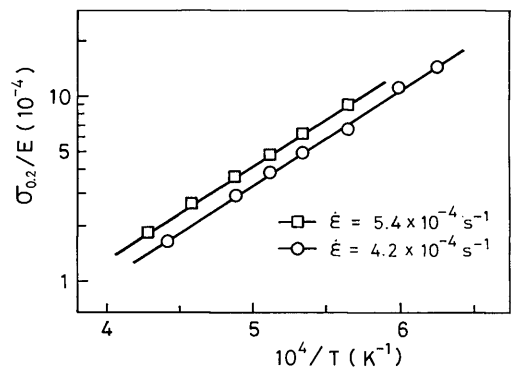


Fig. 5 Arrhenius plot of yield stress in TaC_{0.78}.

る。

Fig. 6 は、試験温度範囲の高温側 2260 K と低温側 1920 K の 2 つの温度での降伏応力 (0.2 %耐力) と塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_p$ との関係を示す。ここで塑性ひずみ速度は $\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}(1 - (d\sigma/d\epsilon)/K)$ で与えられる。 $\dot{\epsilon}$ は試験機のクロスヘッドの移動速度を試験片の高さで除したみかけのひずみ速度、 $(d\sigma/d\epsilon)$ は真応力-真ひずみ曲線上の任意の点 (本研究では 0.2 %塑性ひずみを与える点) における接線の勾配、 K は真応力-真ひずみ曲線の最初の立ち上がりの直線域の勾配である。この測定でもデータのバラツキを避けるために 1 つの温度に対して 1 個の試験片を用い、各測定毎に 2370 K \times 1.8 ks の焼なましを繰り返しながらひずみ速度の遅い方から速い方へ測定を行った。図から明らかなように、いずれの温度でも降伏応力と塑性ひずみ速度の間には良い直線関係が成立している。また、これらの直線の勾配の逆数で与えられる塑性ひずみ速度の応力指数 m は 1920 K で 3.9, 2260 K で 3.7 であり、温度にほとんど依存しない。

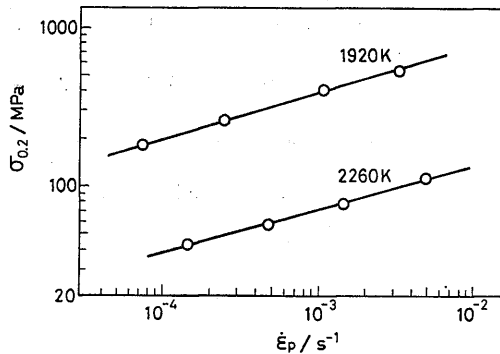


Fig. 6 Strain rate dependence of yield stress in TaC_{0.78}.

3.3. 変形の状態方程式

前節の降伏応力の温度およびひずみ速度依存性の結果から、0.2 %塑性ひずみにおける変形の状態方程式は次式の形で表わせる。

$$\dot{\epsilon}_p = A \left(\frac{\sigma_{0.2}}{E} \right)^m \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

ここに R はガス定数、 T は絶対温度である。この式の形は、上降伏点および下降伏点での TiC_{0.95} 単結晶²⁾、半導体結晶の Ge や Si¹⁷⁾¹⁸⁾ で報告されているものと同じである。Table 1 に、 A , m の値、および Fig.

5 の勾配と m 値から評価した変形のみかけの活性化エネルギー Q を示す。この Q の値は、TaC 中の炭素拡散の活性化エネルギー 360~410 kJ/mol^{19)~22)} とほぼ一致する。

Table 1 Values of A , m and Q .

A	m	Q
$2.1 \times 10^{-20} \text{s}^{-1}$	3.8 ± 0.1	$370 \pm 10 \text{kJ/mol}$

遷移金属炭化物の変形では、面心立方晶を形成する金属原子の副格子の八面体格子間位置を占めている炭素が転位の運動を妨げるとの提案²³⁾ がなされている。本試験温度範囲における TaC_{0.78} の変形の活性化エネルギーが炭素拡散の活性エネルギーにほぼ一致したことから、TaC_{0.78} の変形は炭素の拡散により律速されているものと考えられる。

4. 結 言

高周波浮遊帯域溶融した平均粒径 2.6 mm の TaC_{0.78} 溶解材について、延性の認められる 1600 K から 2320 K までの温度範囲、約 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ から $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度範囲で圧縮試験を行い、以下の結果を得た。

(1) TaC_{0.78} 溶解材は TiC_{0.88} 溶解材よりも延性に乏しく、10 %以上の延性が認められるのは 2050 K (0.49 T_m) 以上の高温であった。また TaC_{0.78} は試験温度範囲で TiC_{0.95} の 2~4 倍もの優れた高温強度を示した。

(2) 炭化タングstenでは初めて、10 %以上の延性の生ずる高温域で摩擦抵抗の存在を示す明瞭な加工軟化現象が観察された。この加工軟化現象はひずみ速度の上昇とともに明瞭となった。

(3) 降伏応力は温度に著しく依存した。この温度依存性は、転位運動に対する摩擦応力成分の温度依存性を反映したものと考えられる。

(4) 降伏応力の温度およびひずみ速度依存性の結果から、0.2 %塑性ひずみでの変形の状態方程式は次式で表わせる。

$$\dot{\epsilon}_p = A \left(\frac{\sigma_{0.2}}{E} \right)^m \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

ここで、 $m = 3.8 \pm 0.1$, $Q = 370 \pm 10 \text{kJ/mol}$ である。この変形のみかけの活性化エネルギー Q の値は、TaC 中の炭素拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。した

がって、本実験条件下での $TaC_{0.78}$ の変形は炭素拡散により律速されているものと思われる。

終りに、本実験に協力された九州大学大学院生松原正吾氏、炭化タングスタの粉末および溶解材の化学分析をしていただいた住友電工の原昭夫氏、研磨治具をはじめとする種々の装置を作製された西原良一技官の諸氏に深甚な感謝の意を表す。なお、本研究は科学研究費助成金によって行われたものであり、また本研究で使用したラバープレスは東レ科学振興会研究助成金によるものである。ここに附記して深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) L. E. Toth: Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York and London, 1971.
- 2) H. Kurishita, K. Nakajima and H. Yoshinaga: Accepted in Mater. Sci. Eng..
- 3) 原 啓二, 吉永日出男, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1039.
- 4) 吉永日出男: 金属, **49**(1979), No. 4, 15.
- 5) H. Yoshinaga, Z. Horita and H. Kurishita: Acta Met., **29** (1981), 1815.
- 6) R. Steinitz: Nuclear Applications of Non-fissionable Ceramics, Ed. by A. Boltax and J. H. Handwerk, Hinsdale, Illinois, (1966), 75.
- 7) F. W. Vahldiek and S. A. Mersol: J. Less-Common Met., **55**(1977), 265.
- 8) D. J. Rowcliffe and G. E. Hollox: J. Mater. Sci., **6** (1971), 1270.
- 9) D. K. Chatterjee, M. G. Mendiratta and H. A. Lipsitt: J. Mater. Sci., **14** (1979), 2151.
- 10) Y. Kumashiro, Y. Nagai, H. Katō, E. Sakuma, K. Watanabe and S. Misawa: J. Mater. Sci., **16** (1981) Letters 2930.
- 11) Y. Kumashiro, A. Itoh, T. Kinoshita and M. Sobajima: J. Mater. Sci., **12** (1977), 595.
- 12) W. G. Johnston: J. Appl. Phys., **33** (1962), 2716.
- 13) W. S. Williams: J. Appl. Phys., **35** (1964), 1329.
- 14) G. E. Hollox: Mater. Sci. Eng., **3** (1968/1969), 121.
- 15) 吉永日出男, 栗下裕明, 後藤正治: 九大総理工報告, **2**(1980) No. 1, 1.
- 16) エル・ベ・カテリコフ他: 超高融点材料便覧, 日ソ通信社 (1976).
- 17) H. Alexander and P. Haasen: Solid State Physics, **22**, Ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, (1968), 27.
- 18) K. Kojima and K. Sumino: Crystal Lattice Defects **2** (1971), 147.
- 19) R. Resnick, R. Steinitz and L. Seigle: Trans AIME **223** (1965), 1915.
- 20) E. Fromm, E. Gebhardt und U. Roy: Z. Metallk., **57** (1966), 808.
- 21) R. Resnick and L. Seigle: Trans. AIME **236** (1966), 1732.
- 22) W. F. Brizes: J. Nucl. Mater., **26** (1968), 227.
- 23) A. Kelly and D. J. Rowcliffe: Phys. stat. sol., **14** (1966) K 29.