

プラズマジェットの冶金反応への応用 (I)

—五酸化ニオブの炭素還元による炭化ニオブの生成—

On Application of Plasma Jet to Metallurgical Reaction (I)

—Formation of Niobium Carbide by Carbothermic Reduction of Niobium Pentaoxide—

石 塚 隆 一*・明 石 和 夫*・江 上 一 郎*

Ryūichi ISHIZUKA, Kazuo AKASHI and Ichirō EGAMI

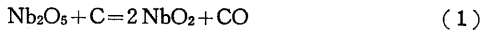
1. はじめに

近年、プラズマジェットの応用分野は広く開拓されつつあるが、製錬を含む冶金反応の領域に限定すると意外に応用例が少なく、今後の研究対象として大いに期待されている。

筆者らは先に、二、三の酸化物の炭素還元法による純金属の生成およびホウ素の溶解による精錬効果等についての報告を行ない^{1)~5)}、その実験例についての一部は本誌でも紹介した⁶⁾。今回は五酸化ニオブに還元剤として炭素を加え、前処理として温度を変えて焼成を行なった後アルゴン—水素(5%)混合ガスを作動ガスとして得られるアークプラズマジェットの高温下で反応させ炭化ニオブを得る実験を試みた結果の一部につき簡単に報告する。

2. 五酸化ニオブの炭素還元反応過程

炭化物の生成反応は $Nb_2O_5 + 7C = 2NbC + 5CO$ として五酸化ニオブと炭素の配合を決定したが、反応過程では次式が考えられる。 ΔF° は反応の自由エネルギー変化である⁷⁾。



$$\Delta F^\circ_{(1)} = 41,664 - 38.86 T$$



$$\Delta F^\circ_{(2)} = 61,164 - 45.26 T$$



$$\Delta F^\circ_{(3)} = 60,634 - 41.60 T$$



$$\Delta F^\circ_{(4)} = 87,634 - 42.00 T$$

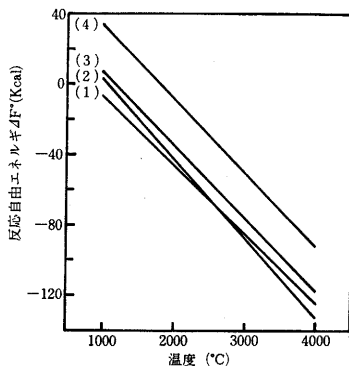


図 1 酸化ニオブと炭素の反応自由エネルギー変化

これらの ΔF° の温度依存性について示したのが図 1 である。これより炭化物の生成は平衡の上からも高温側ほど有利でありプラズマジェットの高温下で反応を急速に進行させ炭化物を得

ることができると考えられる。なお作動ガスに含まれている水素(おそらく相当量が原子状水素に解離している)も還元反応にあずかる可能性が大きい。

3. 実験方法

試料の原料には市販の Nb_2O_5 (99.6%) を、還元剤としてはピッチコークス(固定炭素99.3%)を選び、いずれも十分に乾燥し Nb_2O_5 とピッチコークスのモル比を 1:7 にして、磁性乳鉢製のライカイ機で 2 時間混合を行なった。これを 3

gr ずつに加圧成形(約 5 t/cm², 10mm $\phi \times 15$)して Ar ふんい気中各所定温度で 1 時間焼成を行なった。試料は図 2 に示すプラズマジェットト

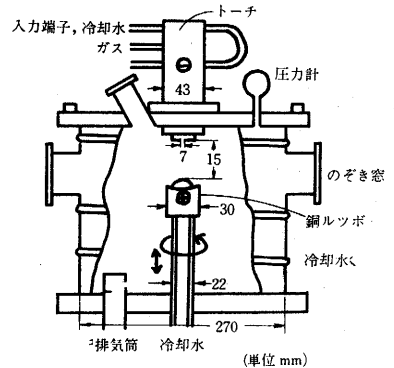


図 2 プラズマ反応器

チを組み込んだ反応装置の銅るつば上におき、Ar-H₂(5%)混合ガス(流量4.5 l/min)を作動ガスとして移送方式(トーチのノズルよりもさらに銅るつば自体に正の電圧をかける)により発生させたプラズマジェットを試料に集中させ、急速に加熱して反応を進行させた。温度は光高温計により一定時間反応させた溶融終了直前の試料表面につき測定した。反応後凝固させた試料を縦に二分し、一方を組織検査およびマイクロビッカース硬度の測定に、他方は粉碎してX線回折、化学分析に供した。

4. 実験結果と考察

(1) 焼成試料について Arふんい気中各温度で 1 時間焼成した試料を写真 1(a)に示す。焼成温度により硬さ、色調が異なり 1400°C 焼成試料ではかなりもろくなり灰黒色から茶褐色へと変化する。図 3 から焼成温度が高くなるにしたがって比電気抵抗と重量の減少が見られる。これは五酸化ニオブの炭素による還元反応の進行がほぼ 1000°C 以上でかなり顕著になるためである。また試料の比電気抵抗の値は小さくなるほどプラズマ炎の発生とその試料への集中が容易となる。また図 4 より 1400°C の焼

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

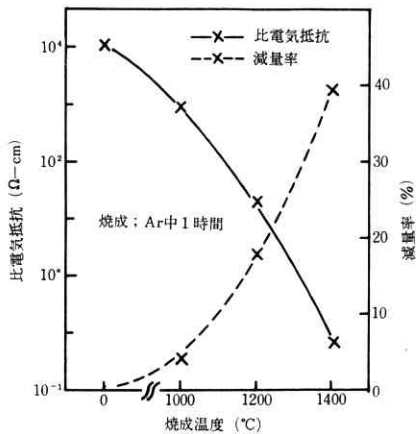


図 3 焼成試料の比電気抵抗と減量率

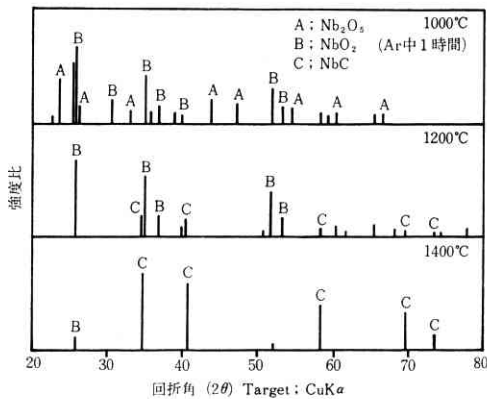


図 4 焼成試料の X 線回折

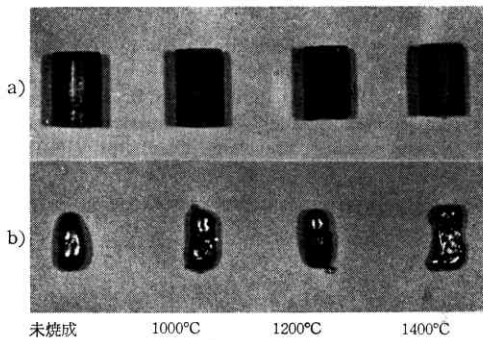


写真 1 焼成およびプラズマ溶融試料

成により炭化ニオブの回折線がめいりょうに出現するが二酸化ニオブも少量残留していることがわかる。

(2) 溶融試料について 写真 1 (a) に示した焼成試料を一定条件でプラズマ炎により溶融して得られた炭化ニオブを示したのが写真 1 (b) である。これは一様に光沢があり、これを粉砕すると灰黒色を呈する。これら試料の X 線回折結果を図 5 に示した。焼成処理をせずにそのまま溶融したものには不明な回折線も認められたが、他の回折線については明らかに炭化ニオブであることが確

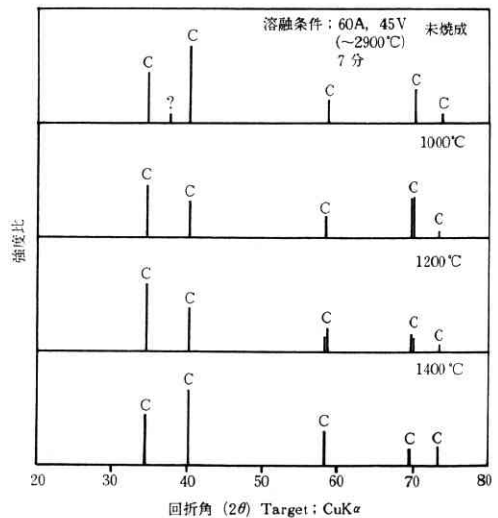


図 5 プラズマ溶融試料の X 線回折

められた。しかし前処理としての焼成温度によってその回折強度比が異なっている。図 6 は溶融前後における重量変化を示したもので、焼成温度が高い試料ほど減量率が小さく、これは還元反応の進行度合が異なるためであることは図 4 の結果からも明らかである。

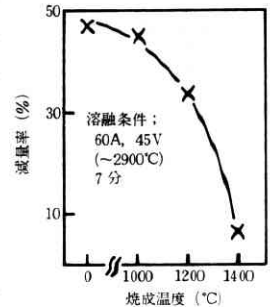


図 6 プラズマ溶融前後の重量変化

(3) 炭化ニオブ生成物の検討 プラズマ溶融生成物のニオブ並びに炭素分析結果およびマイクロビッカース硬度を図 7 に示す。Foster⁸⁾ らによれば NbC_{1.0} に近い組成の硬度として 2470 の値が与えられているが、本実験では焼成温度により約 2100~

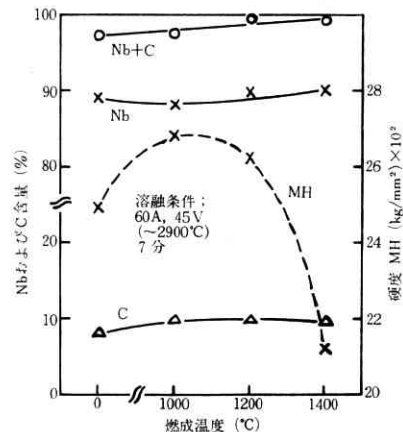


図 7 プラズマ溶融試料の Nb, C 含量および硬度

研 究 速 報

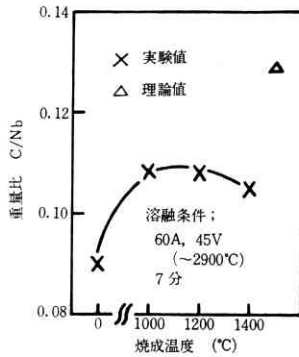


図 8 プラズマ溶融試料の C/Nb 重量比

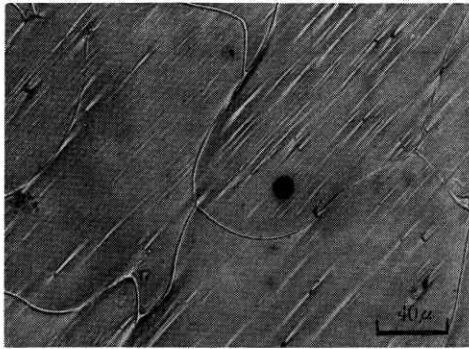


写真 2 プラズマ溶融生成炭化ニオブ

2700の硬度が得られた。図8は同じく分析結果より求めたC/Nbの重量比とその理論値を示したものである。また、1370°Cで4時間焼成をして得られた粉状炭化ニオブを加圧成形し、プラズマ溶融したものはNb% 89.4, C 10.6でNb+C% 100に達するがC/Nb重量比は0.12(硬度は2100)であり図8の実験結果と同様にその理論値とはややずれている。写真2はプラズマ溶融生成炭化ニオブ(未焼成試料の)である。結晶粒はかなり大きくその粒

界にも特徴がある。なお溶融試料は硬度が大きくもろいのでその研磨法については一考を要するものと思われる。

5. ま と め

五酸化ニオブと炭素を所定比に混合成形し、温度を変えて焼成した試料をプラズマジェット下に反応させると迅速に炭化ニオブが生成する。Nb+C%は100に近い値が得られるが、C/Nbの重量比は多少理論値とずれる傾向にある。またX線回折強度比およびマイクロ硬度にも差を生じた。Nb-C系の状態図には不完全ではあるがElliott⁹⁾、Storms¹⁰⁾の結果があるが、実験結果ならびにそれらより推定するといったん溶融後NbC_{1.0}を得るのは困難のように思われるがさらに検討を要する。またプラズマ溶融時の蒸発損失も問題であるが今回は特にふれなかった。

(1968年9月11日受理)

文 献

- 1) 江上, 明石, 塚本, 小倉: 日本鉱業会誌, **83**, 947 (1967).
- 2) 江上, 明石, 塚本, 小倉: 電気化学協会北陸支部秋季大会 (1967).
- 3) 江上, 明石, 石塚, 小倉: 同上.
- 4) 江上, 明石, 石塚, 小倉: 電気化学協会第35回大会 (1968).
- 5) 江上, 明石, 石塚: 日本鉱業会誌, **84**, 959 (1968).
- 6) 明石, 石塚, 江上: 生産研究, **20**, 3 (1968).
- 7) G. P. Sheveikim: Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk S.S.S.R., Ural Filial. **45**, 2 (1958).
- 8) L. S. Foster, L. W. Forbes, Jr., L. B. Friar, L. S. Moody, and W. H. Smith, J. Am. Ceram. Soc. **33**, 27 (1950).
- 9) Elliott, R. P., "Columbium-Carbon System," ASM Preprint No. 179, (1960).
- 10) Storms, E. K., and Krikorian, N. H., "The Niobium/Niobium Carbide System," American Chemical Society Meeting, Cleveland, Ohio, Apr. (1960).

正 誤 表 (10月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
8	左	下16~17	本 文	一台の戦車には100人の	一万の戦 は100人の
23	左	13	"	ハアーテ	ペアーラ
24	右	22	"	まだ不十分	また不十分
36			図 番 号 および 図説明文	図6 β-b ₁ 曲線 図7 σ-b ₁ 曲線 図8 発振周波数	図7 β-b ² 曲線 図8 発振周波数 図6 σ-b ₁ 曲線
44	右	下5	本 文	(当然この場合は	(当然この場合は