モリブデンと炭素および炭化物との反応

諸 住 正太郎* 菊 地 迪 夫*
菅 井 普 三** 林 正 明***

Reaction Between Molybdenum and Carbon, and Several Carbides

Shotaro Morozumi*, Michio Kikuchi*,
Shinzo Sugai** and Masaaki Hayashi***

Diffusion couples of molybdenum with carbon and several carbides, i.e. B_4C , SiC , TiC , and TaC , respectively, were heated for up to 3.6×10^5 s at various temperatures ranging from 1373 to 2223 K. The couples were then examined for composition, growth rate, structure, and hardness of reaction layers. Main results obtained are as follows:

(1) In the Mo-C system, only Mo_2C layer was formed at below 1873 K, while two sub-layers consisted of Mo_2C and η (MoC_{1-x}), respectively, were found at above 1873 K. The activation energy for growth of total layer was 374 kJ/mol.

(2) In the Mo- B_4C system, two sub-layers consisted of Mo_3B and MoB , respectively, with dispersed carbon particles were formed.

(3) In the Mo- SiC system, Mo_2C layer, including η (MoC_{1-x}) phase at high temperature, mixture of Mo_2C and Mo_3Si_2 phases, and Mo_3Si_2 phase in order from the Mo side were formed. The activation energy for growth of total layer was 477 kJ/mol.

(4) In the Mo- TiC system, two kinds of TiC in point of view of free carbon content were used; one is with 0.2% free carbon and the other is with 0.01%. In the Mo- TiC with 0.2% free carbon system, two sub-layers, i.e. relatively thick Mo_2C layer and thin (Ti,Mo) C layer, were formed, while in the Mo- TiC with 0.01% free carbon system two thin sub-layers, Mo_2C and (Ti,Mo) C , were formed; the Mo_2C layer in the latter case was very thin and was not found after short time heating at low temperature. The activation energy for growth of Mo_2C layer in the former system was 393 kJ/mol.

(5) In the Mo- TaC with 0.02% free carbon system, two thin sub-layers, (Mo, Ta) $_2C$ and (Ta, Mo) C , were observed.

(6) TEM studies on the interface between Mo(*bcc*) and Mo_2C (*hcp*) showed that there was the following orientation relation, called as the Burgers relation, between these two phases; $\{110\}Mo // \{0001\}Mo_2C$, $\langle 111 \rangle Mo // \langle 11\bar{2}0 \rangle Mo_2C$.

(Received July 7, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 12 (1980), pp. 1404~1413

I. 緒 言

高温において作動する多くの機器の開発と関連して、それらに使用される材料に対しては、温度、雰囲気等についてきびしい条件が課せられてきている。そのような条件下では、金属をセラミックスで被覆し、両者をよく接合させて金属を保護しながら使用したり、金属とセラミックスを共存させ、それぞれが機能し両立性を保ったまま使用されるといったことがある。それらのいずれを対象としても、金属とセラミックス間の固体反応について基礎的知見を確立させる必要があろう。

一方、Moはいわゆる高融点金属に属し、すぐれた高温

材料であり、将来の核融合材料として有望視されているものの一つであるが、本質的に酸化しやすいという欠点があり、かつ第一壁や防護壁などとして用いるときは壁表面においてスパッタリングを起こし、原子番号の高い Mo 原子がプラズマを汚染し、プラズマを冷却することになり非常に不利となる。それを防止する一つの方法として原子番号の低いセラミックスを Mo の表面に被覆することが考えられる。以上のような用途等を考慮して Mo とセラミックスとの固体反応、両者間の接合機構および接合強度について基礎的な知見を得ようとして本研究を計画した。その第 1 報として、本報では Mo と C および B_4C , SiC , TiC , TaC などの炭化物とのそれぞれの拡散系について、固体反応を

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院、現在：東京芝浦電気株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Toshiba Corporation, Kawasaki)

*** 東北大学工学部、現在：千代田保安用品株式会社 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Chiyoda Safety Appliances Co. Ltd., Tokyo)

行わせ、反応生成層の同定、成長速度の測定および組織観察を行ったので、その結果について報告する。

II. 実験方法

用いた Mo 試料は市販 Mo 棒(粉末冶金法により作製したもの)を直径 8 mm, 長さ 5~8 mm の円柱状に切削し, 1173 K, 7.2×10^3 s (2 h) の焼なましを行った。セラミックス試料のうち, C は電極用高純度炭素, SiC は市販の発熱体用中空棒, B_4C は市販の粉末, TiC は Ti 78.50%, 全 C 量 19.30%, 遊離 C 0.2% のものをアーク溶解したものおよびそれを帯溶融精製し遊離 C をほとんどなくしたもの(遊離 C < 0.01%, TiC_{0.88})である。また, TaC は市販の TaC_{0.9} 組成のものをアーク溶解したもので遊離 C は 0.02% であった。

以上のセラミックスは B_4C を除いて適当な形状に切削成形し, 厚さ約 3 mm として円柱状 Mo 試料間にはさんで黒鉛製円筒容器内に収め, 両端から黒鉛製ネジで押えて試料を固定した。この容器を高周波真空加熱炉において 1373~2223 K の所定温度で 3.6×10^5 s (100 h) までの各時間保持した。温度は定電圧方式により制御し, 黒鉛容器の外表面を二色高温計により測定した。また, B_4C の場合はその圧粉体を Mo 試料と接触させ, その周囲を 99.98% 純の Mo 粉末で包み, 全体をさらに圧縮成形してから W 発熱体の真空加熱炉において 1773 K, 7.2×10^3 s (2 h), 1973 K, 7.2×10^3 s および 1973 K, 3.6×10^4 s (10 h) 加熱を行っ

た。このときの温度も炉外から試料表面を二色高温計により測定した。なお, 所定の加熱時間保持後, 電源を遮断して試料を炉中で冷却したが, このときの冷却速度は, 高周波加熱炉では 1800 K 付近で 10 K/s, 1300 K 付近で 3 K/s, 1000 K 付近で 1 K/s であった。W 炉の場合はそれよりも若干速い冷却であった。

加熱処理を終えた拡散対は界面に垂直に切断し, その断面についてまず光学顕微鏡により観察し, 反応生成層の厚さを, また一部の試料においてマイクロビッカース硬さ(荷重 4.9 N)を測定した。次に, 一部は電子プローベ X 線マイクロアナライザー (EPMA) により, また一部からは粉末試料を採取し, X 線回折により同定した。さらに, 放電加工法とイオン衝撃法を併用して透過電顕用薄膜を作成し, 1000 kV の電顕により主として金属相と生成化合物相との界面について観察を行った。

III. 実験結果

1. Mo-C 系

(1) 反応生成相の同定

熱処理を施した Mo と C との拡散対の断面組織例を Photo.1 (a) および (b) に示す。1773 K, 7.2×10^4 s (20 h) のもの (a) の反応生成部は空洞を含む 1 相組織であるが, 1973 K, 1.8×10^4 s (5 h) のもの (b) の反応生成部は一見して 2 層よりなり, それぞれの層内には析出物状の組織がみ

Photo.1 Photomicrographs of reaction layer in Mo-C diffusion couple heated (a) for 7.2×10^4 s at 1773 K, and (b) for 1.8×10^4 s at 1973 K: Mo₂C contains different precipitates along the direction from $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ to Mo in (b), and cavities in (a) and (b).

られる。前者の試料の反応生成相は EPMA によると、**Fig.1** に示すように、 Mo_2C よりなるとみられ、このところを X 線回折によって格子定数を測定したところ、 $a=0.3022\sim 0.3037\text{ nm}$ 、 $c=0.4740\sim 0.4744\text{ nm}$ の値が得られ、既知の値⁽¹⁾ $a=0.3006\text{ nm}$ 、 $c=0.4733\text{ nm}$ を参照して、 Mo_2C と確認された。後者の試料での 2 つの層は、X 線回折によると、Mo 側のものが $a=0.3044\text{ nm}$ 、 $c=0.4744\text{ nm}$ 、C 側のものが $a=0.3012\text{ nm}$ 、 $c=1.466\text{ nm}$ の格子定数を有することがわかった。Mo 側のものは Mo_2C と判定され、C 側に近いものは既知の値⁽²⁾ $a=0.3006\text{ nm}$ 、 $c=1.461\text{ nm}$ から $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ であると推定された。これら 2 層中にはそれぞれ析出相が存在しているが、それらについてははっきりとした知見が得られなかった。しかし、処理温度が高いことから Mo-C 2 元系状態図⁽²⁾および Matthews らの結果⁽³⁾より判断して、 $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ 側の $\beta(\text{Mo}_2\text{C})$ 中には $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ 、それにつづいて $\beta(\text{Mo}_2\text{C})$ 中に $\alpha(\text{Mo}_2\text{C})$ 、さらに Mo 側での $\beta(\text{Mo}_2\text{C})$ 中には Mo の析出が起きていると考えられた。

(2) 反応層の硬さ

次に、Photo.1(a) の試料の断面において反応層と金属相とのマイクロビッカース硬さを測定した。その結果を **Fig.2** に示す。これをみると、化合物相 (Mo_2C) は測定値として $10063\sim 12092\text{ MN/m}^2$ (平均 11101 MN/m^2)、ビッカース数として $1020\sim 1233$ (平均 1132) である[†]。また、Photo.1(b) の試料での Mo_2C 相は $9699\sim 13131\text{ MN/m}^2$ (平均 11170 MN/m^2)、 $989\sim 1339$ (平均 1139) であった。

(3) 反応層の成長

ところで、反応生成層 (多相形成のものはそれらをすべて含めて) の厚さ (d) を加熱処理時間 (t) の平方根に対してプロットした結果を **Fig.3** に示す。これをみると

Fig.1 EPMA of Mo-C diffusion couple heated for $1.8\times 10^5\text{ s}$ at 1773 K .

$$d^2=kt \quad (1)$$

の関係が成り立つとみてよい。ここで k は定数である。そして、この k の値を温度 T の逆数に対してプロットし、その直線の傾斜から、反応層成長のみかけの活性化エネルギー (Q) を次式により求めると、

$$k=k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

$$Q=374\text{ kJ/mol},$$

また、 k_0 は

$$k_0=2.58\times 10^{-1}\text{ m}^2/\text{s},$$

となった。ここで k_0 は定数、 R はガス定数である。

(4) 反応層と Mo 相との界面組織

反応生成した Mo_2C と Mo 相との界面付近の透過電顕組織の例を **Photo.2** に示す。この写真の上部は Mo_2C で下部は Mo である。それらの中間つまり写真中央わずかな下の

Fig.2 Change of micro-Vickers hardness in Mo-C diffusion couple heated for $7.2\times 10^4\text{ s}$ at 1773 K ; Load; 4.9 N .

Fig.3 Growth of reaction layer with time at various temperatures in Mo-C diffusion couple.

[†] ビッカース硬さは、圧こんの対角線 (d , mm) と荷重 (P , kgf) から $Hv=1.8544 P/d^2(\text{kgf/mm}^2)$ により求めた数値をビッカース数として表わすが、SI 単位を用いるときは得られた数値を $9.80665(\text{MN/m}^2)$ で割るとビッカース数が求まる。

Photo.2 Example of transmission electron micrographs of Mo-Mo₂C interface (I) : Dislocation lines in Mo₂C are almost parallel to the Mo-Mo₂C boundary.

ところに両者の境界面が水平に存在している。Mo の地は著しく変形しており、高い転位密度となっている。また、一部にセル壁の形成がみられるが、Mo₂C では界面にほぼ平行に走っている直線状転位線がみられる。Mo が非常に変形しているのは薄膜試料作製中のひずみの導入によるものではなく、おそらく元の拡散対試料を加熱処理したとき、反応生成した Mo₂C の体積変化およびその後室温まで冷却してくる過程における金属相と化合物相の熱膨張係数の差により発生したひずみを軟かい金属相が負担したためであろう。

この Mo と Mo₂C との結晶構造は電子回折により既知のとおり、前者は体心立方、後者は六方構造であることを確認したが、この Photo.2 の場合、これら両者の方位関係は、

$$\{110\}_{\text{Mo}} // \{0001\}_{\text{Mo}_2\text{C}}, \\ \langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mo}_2\text{C}},$$

であることを知った。これは体心立方構造相から六方構造の相が生成する相変態において保たれる関係つまり Burgers の関係⁽⁴⁾と同じである。この方位関係にある両者間の格子のミスフィットについては後に考察する。

この Mo-Mo₂C 界面の他の様相例を Photo.3~5 に示す。Photo.3 では右上部が Mo₂C で界面の反対側が Mo である。界面はかなり凹凸があり、Mo 側には転位が多く存在しており、Mo₂C 側にはひずみ場によるコントラストがみられる。

Photo.4(a) と (b) とは入射電子ビームに対して試料薄膜をわずかに傾斜を変えたときの写真であり、界面の左下側

Photo.3 Example of transmission electron micrographs of Mo-Mo₂C interface (II) : High dislocation density in Mo and irregular interface between Mo and Mo₂C are seen.

Photo.4 Example of transmission electron micrographs of Mo-Mo₂C interface (III) : Photos. (a) and (b) are the same area, but were taken with different incident beam angles.

が Mo、右上隅が Mo₂C である。界面にある転位ループが黒色斑点状に観察され (Photo.4(b))、界面に多くの転位が存在していることがわかる。

Photo.5(a) および (b) に示す界面は、Mo-C の拡散対において、Mo の粒界中へ C が侵入してそこに Mo₂C を形成したときの Mo₂C と Mo との界面である。この場合は Mo 側の地において大きな変化が起こった形跡はみられず、むしろ、Mo₂C 側に、Photo.5(b) にみられるような転位が界面と関連してみられ、その一部は一見転位双極子を形成しているようである。界面にははっきりと界面転位の像がみられるとともに、界面内に両相の格子によって作られたと思われる微細なモアレ模様が観察された。なお、Mo₂C 相

Photo.5 Example of transmission electron micrographs of Mo-Mo₂C interface (V) : Photos. (a) and (b) are almost the same area, but were taken with different incident beam angles and under different magnification; very fine moiré pattern can be seen in the boundary.

Photo.6 Stacking fault-like image in Mo₂C.

Photo.7 Dislocation array, probably subboundary, in Mo₂C.

中には積層欠陥模様(Photo.6)や亜粒界とみられる転位配列(Photo.7)がみられた。

2. Mo-B₄C 系

Mo と B₄C との反応は、1773 K, 7.2×10^3 s (2 h) で行われており、1973 K, 3.6×10^4 s (10 h) の試料では、はっきりと反応相が2層より成り立っている。その例を Photo.8 に示す。この相を EPMA で調べたところ Fig.4 の結果を得た。この図においては、Mo-B 系化合物の生成は、Mo-B₄N 系の場合⁽⁵⁾と同じく、B₄C 側に長く伸びた MoB と Mo 側に薄い Mo₂B ができていることがわかる。しかし、Mo-B₄C 系ではそのほか明らかに遊離 C とされる相が分散している。Mo-B 化合物相の成長は Mo-B₄N の場合⁽⁵⁾と類似しているとみられるので、とくにこの系での層成長については測定していない。

3. Mo-SiC 系

Mo-SiC 系について、Mo-C と同様に、1673~1973 K で所定の時間 $7.2 \times 10^3 \sim 8.64 \times 10^4$ s (2~24 h) 加熱後、縦断面について検鏡して反応生成層の幅を測定し、かつ EPMA により組織を同定した。その結果を、層の成長については Fig.5 に、また EPMA の結果の一例について Fig.6 に示す。

反応生成相は後述するように複数存在しているが、これらを全体1層として、その成長を各温度について加熱時間に対してプロットしたのが Fig.5 であり、層の幅の測定値にかなりのバラツキはある。しかし、この図から式(2)により、層成長のみかけの活性化エネルギー ($Q=477$ kJ/mol) と定数 ($k_0=34$ m²/s) を求めた。Q の値は Mo-C 系の場合よりもわずかに大きい。

Photo.8 Photomicrograph of reaction layer in Mo-B₄C diffusion couple heated for 3.6×10^4 s at 1973 K: Dispersed carbon particles and cavities are seen.

Fig.4 EPMA of Mo-B₄C diffusion couple heated for 3.6×10^4 s at 1973 K.

この系の反応生成相は Fig.6 と Photo.9 からわかるように、Mo 側から Mo₂C (温度の高いときは γ (MoC_{1-x}) 析出相を含む)、Mo₂C と Mo₃Si₂[†] の混合相となっている。この混合領域での両相の量的割合は場所により異なるが、SiC と接する狭い領域では Mo₃Si₂ のみとなっている。ただし、この SiC に接している Mo₃Si₂ は混合領域のものに

† EPMA の Mo および Si の強度を Mo-Si₃N₄ 系の反応における結果⁽⁶⁾と比較検討して Mo₃Si₂ と判定した。この相は C により Mo₅Si₃ として安定化されるといわれており、Mo₅Si₃ とするのが正しいのかも知れないが、ここでは Mo₃Si₂ として記述した。

Fig.5 Growth of reaction layer with time at various temperatures in Mo-SiC diffusion couple.

Fig.6 EPMA of Mo-SiC diffusion couple heated for 3.24×10^4 s at 1973 K.

Photo.9 Photomicrograph of reaction layer in Mo-SiC diffusion couple heated for 3.24×10^4 s at 1873 K.

比べて Mo がわずかに少なく、C を微量含んでいる。

4. Mo-TiC 系

Mo-TiC 系では、TiC 中にかなりの遊離 C を含むものとそれが非常に少ないものとの 2 種類について実験を行ったが、これら両者において、反応生成層中の相の量的割合いや成長速度に差がみられた。つまり遊離 C の多いもので

は、Photo.10 および Fig.7 (EPMAの結果) に示すように、Mo 側には Mo_2C (温度の高いときはその中に $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ を含む) が形成される。この Mo_2C 相は Mo より遠ざかるとわずかながら Ti を固溶し、Mo を固溶する TiC すなわち (Ti, Mo)C へと続く。この (Ti, Mo)C 相は顕微鏡下では TiC 相と類似しており、それよりもわずかに白くみえるが、Photo.10 ではよく識別されない。しかし、EPMA によると (Fig.7)、この相の主要部分は Ti/Mo の比がほぼ 1 であるとみられ、TiC に近づくにつれて 1 よりも大きくなり、最後に TiC へ連続している。遊離 C が多いと Mo_2C 相が厚く生成するが、(Ti, Mo)C 相は非常に薄く、2123 K、 $5.76 \times 10^4 \text{ s}$ (16 h) で $10 \mu\text{m}$ 以下である。時間が長く、かつ温度が高くなると (Ti, Mo)C 相も厚さを増すが、その生成厚さは不均一である。

一方、遊離 C の少ない試料系について反応生成層をみると、その全層の厚さは同条件の遊離 C の多い試料の時よりもはるかに小さい。低温および短時間では、反応層は主として TiC に Mo を固溶した (Ti, Mo)C 相から成り、温度が高くなり、または反応時間が長くなると、 Mo_2C 相の生成がみられる。しかしながら、この系において生成する相

Photo.10 Photomicrograph of reaction layer in Mo-TiC diffusion couple heated for $9 \times 10^4 \text{ s}$ at 2123 K: (Ti, Mo)C phase is not clearly seen.

Fig.7 EPMA of Mo-TiC (with 0.2% free C) diffusion couple heated for $5.76 \times 10^4 \text{ s}$ at 2123 K.

の種類は遊離 C の多いときと同じである。Mo-Ti-C 3 元系状態図⁽⁶⁾によると、本実験の温度範囲では、TiC に Mo が固溶すると C 量 (原子%) はほぼ一定で、Mo/Ti の比が 0 からほぼ 20 まで変化しうるが、Mo および Ti をわずかに固溶する Mo_2C と平衡を保つときはそれらの中間の比のものとなる。

上記 2 種類の TiC について、はっきりと厚さの測定しうる Mo_2C 相のみの成長速度を調べた結果を Fig.8 および 9 に示す。遊離 C の多いもの (Fig.8) では、層の成長は式 (1) で表わされ、その活性化エネルギー (Q) と定数 k_0 は式 (2) から求められる。それらの値は $Q = 393 \text{ kJ/mol}$, $k_0 = 6.75 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ である。 Q の値は Mo-C 系とはほぼ同じであるが、 k_0 の値ははるかに小さい。

一方、遊離 C の少ないもの (Fig.9) では、2123 K 以下における層成長速度は非常に小さく、その厚さの増加は式 (1) よりもむしろ

$$d = kt \quad (3)$$

として表わされ、時間に対して直線的であるとした方が実験とよく一致を示した。この式と式 (2) とより Q および k_0 の値を求めると、 $Q = 219 \text{ kJ/mol}$, $k_0 = 6.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ となる。このような速度が層の厚さに依存しない層成長がどのような律速過程に基因するかは後に考察する。ここでは、遊離炭素の少ない TiC の場合、Mo との反応における Mo_2C 生成層の成長が式 (3) に適合し、その成長速度が非常に遅いことを強調しておくにとどめる。

5. Mo-TaC 系

この系の状態図は Mo-Ti-C 系と類似であるが、本実験温度範囲での Mo_2C 中の Ta 溶解度は、Ti のときよりも大きい。Mo-TaC 対の拡散では、比較的温度が低いと光学顕

Fig.8 Growth of reaction layer with time at various temperatures in Mo-TiC (with 0.2% free C) diffusion couple.

Fig.9 Growth of reaction layer with time at various temperatures in Mo-TiC (with about 0.01 % free C) diffusion couple.

Photo.11 Photomicrographs of reaction layer in Mo-TaC diffusion couple heated for 5.76×10^4 s at (a) 2023 and (b) 2223 K: The layer consists of two sublayers.

微鏡下では、Photo.11(a)に示すように、単一相のように見えるが、EPMAによると、TaCにMoを固溶した(Ta, Mo)C相と Mo_2C 中にTaを固溶した $(\text{Mo}, \text{Ta})_2\text{C}$ 相から成る。温度が高くなると、Photo.11(b)に示すように、それらの2層は顕微鏡下ではっきりと識別され、組成変化はFig.10のEPMAの測定例に示すようになる。この図で、

Fig.10 EPMA of Mo-TaC diffusion couple heated for 3.24×10^4 s at 2223 K.

点線により省略してあるところはほぼ連続に変化している。 $(\text{Mo}, \text{Ta})_2\text{C}$ 層の成長は遊離Cの少ないTiCの場合とほぼ同様な傾向であるが、その成長速度について正確な知見は得られなかった。

IV. 考 察

1. Mo と炭素および炭化物との反応

Moそれ自身は非常に炭化物を作りやすい。いま、 B_4C 、 Mo_2C 、 SiC 、 TaC 、 TiC および ZrC 等の生成自由エネルギー(ΔG°)を温度に対して示すとFig.11⁽⁷⁾のとおりである。これをみると、 Mo_2C の ΔG° は高温になるほど小さくなり、約1000 K以上で B_4C や SiC よりも、また約1900 K以上では TaC 、 TiC 、 ZrC 等よりも小さくなっている。このことから、本実験温度範囲においてMoを B_4C や SiC と反応させたときは、これらの炭化物の分解が起こり、より安定な化合物が生成することが期待される。本実験では、結果的に、 SiC の場合は Mo_2C (温度の高いときはその中に $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ を含む)および Mo_3Si_2 が生成した。 B_4C の場合は MoB と Mo_2B の生成がみられた。約2200 K以下では、その量の多寡にかかわらず、Cと共存してもこれらの相は安定に存在するといわれているから⁽⁸⁾⁽⁹⁾、これらは Mo_2C よりも安定であるということになる。そのような相としては Mo_2B_5 もあるが、本実験条件下ではその生成は観察されなかった。

次に、 TaC や TiC では、遊離Cが少ないとき、約1900 K以上にならないければ Mo_2C の生成は起こらない。このことは、Mo-Ti-C合金における析出炭化物相の挙動と一致している⁽¹⁰⁾。Moと TaC や TiC と圧接したものは、定性的であるが、かなりよい接合強度を有している。それゆえ、これらの炭化物とMoとを一度高温において接合させ、それらの間に薄い反応層を形成させると、かなり高い温度まで両立性が保たれ、複合材料としてよい性質をもつことが期待される。

MoとCとの反応についての最近の研究⁽²⁾によると、2188~2443 KでのMoと黒鉛との反応における Mo_2C および $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ の各層の成長では、前者がはるかに速く、その活性化エネルギーは前者で220 kJ/mol、後者で500 kJ/molであるとされている。これら両者を含む全層の成

Fig.11 Formation free energy of several carbides⁽⁷⁾.

長について計算をしておいて、みかけの活性化エネルギーを求めてみたところ、273 kJ/mol となった。また、Fries ら⁽¹¹⁾によると、Mo₂C 層の成長は 1688 K の上下で異なり、1688 K 以下では活性化エネルギーは 480 kJ/mol、以上で 285 kJ/mol の値が得られている。本実験では全反応層の成長として 374 kJ/mol であった。これらの実験値の差が何に起因するのかはよくわからないが、本実験での温度の下限が 1573 K であるため、Fries らの指摘する 2 つの領域にまたがって活性化エネルギーを求めたことも大きく影響したと思われる。

なお、本実験の Mo-C 系での反応層を Mo₂C とみなしてその層中の C の拡散定数 D_c を Wagner の方法⁽¹²⁾により求めたところ、

$$D_c = 1.81 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{341 \text{ (kJ/mol)}}{RT}\right) \text{ (m}^2/\text{s)}$$

となった。この値は Samsonov らの結果⁽¹¹⁾ ($D_0 = 1.64 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 347 \text{ kJ/mol}$) とよい一致を示すが、Scherbedinskaya らの値⁽¹¹⁾ ($D_0 = 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 280 \text{ kJ/mol}$) とは異なる。

Mo と C との反応では主として Mo₂C 層が成長し、一般にいわれているように層中を拡散する C が成長を支配しているとして測定結果が整理される。遊離 C を多く含む TiC の場合も同様であり、活性化エネルギーが Mo-C 系のときと近い値を示したが、反応にあずかる C 量が少ないから k_0 の値は著しく小さかった。それに対して、SiC の場合は反応層の構成が複相から成っており、律速過程も複雑と思われるが、その成長のみかけの活性化エネルギーは Mo-C 系よりも大きい。

一方、遊離 C の少ない TiC (おそらく TaC も同様) では、反応層中の Mo₂C の成長は加熱時間に比例し、層の厚さに無関係とみなされた。このことは、この層の成長が Mo₂C 中での C の拡散により律速されておらず、むしろ、Mo₂C (実際には Ti を固溶した (Mo, Ti)₂C) と TiC (実際には Mo を固溶した (Ti, Mo)C) との界面反応が Mo₂C の成長を律速していることを意味するものと思われる。

2. Mo と Mo₂C との界面

反応層を介して、Mo と C または炭化物とが接しているそれぞれでの界面の整合性や接合性が重要であるが、本実験で観察し得たのは Mo と反応層との界面、とくに Mo と Mo₂C との界面である。Mo と Mo₂B との界面については、Mo と BN との反応系について調べているので、近い将来発表したい。ここでは Mo-Mo₂C 界面のみについて検討する。

前述のように、Photo.2 において Mo と Mo₂C との方位関係に Burgers の関係が保たれていることがわかった。この関係は本来、体心立方と六方との相変態においてみつけれられたものであるが、最近 Mo 中での Mo₂C の析出において、析出相と地との間にこの方位関係が保たれることがわかった⁽¹³⁾。この関係は Fig. 12 のようになる。つまり Mo の体心立方格子と Mo₂C の六方格子との組合わせである。この場合 Mo₂C 結晶がその C 軸方向に成長するとすれば、これら両格子の界面は (0001) Mo₂C と (110) Mo とによって構成されるとみられる。そうであると、界面に垂直で、相互に平行な (2 $\bar{1}$ 10) Mo₂C と (100) Mo の面間隔は室温でそれぞれ 0.2994, 0.3147 nm であり、その差は 5% 以下である。また、(01 $\bar{1}$ 0) Mo₂C と (011) Mo とでは、それぞれ 0.519, 0.445 nm で約 14% の差がある。しかし、(10 $\bar{1}$ 0) Mo₂C と (111) Mo との面間隔はそれぞれ 0.519, 0.514 nm で、その差は 1% 以下であり、非常によい整合性を示す。当然、界面上のすべての方向においてよい整合性が得られるわけではないから、界面転位の導入が必要であり、おそらく、より変形しやすい Mo 側に多くの転位が発生することになる。もちろん、Mo 地には、反応後冷却してくるときに熱膨張係数の差によって生成した転位なども存在しうる。

ところで、Photo.2 では、Mo と Mo₂C との界面のトレースは Mo₂C 格子の [1120] と一致している。つまり、このトレースと底面のトレースとは一致するので、この界面

Fig.12 Lattice correspondence between Mo(bcc) and Mo₂C(hcp).

が Mo_2C 格子の底面に対応する可能性は高い。これに対して、Mo 側の方位は、電子回折によると、誤差の範囲内で Burgers の関係にある。要するに、この場合の Mo と Mo_2C との界面は結晶学的にみてかなりよい整合性をもつと考えられる。

もちろん、すべての Mo- Mo_2C 界面がこのような Burgers の関係にあるわけではない。反応界面において当初 Mo 側に Mo_2C が形成される段階では、析出現象におけると同様に、この関係を保って Mo_2C が生ずると考えられよう。しかし、それが成長して他の結晶粒に入ってくると、その先端では多様な方位関係となり、整合性の悪い多くの界面が存在することになる。

3. 結 合 性

Mo と炭素および炭化物との結合性については定量的な実験を行っていないが、定性的にそれを考えてみる。Mo と接して Mo_2C が生成する場合は結晶学的な整合性からみてこれら両者の結合強度はかなりよいと思われる。また、Mo- B_4C 系との場合も、Mo と Mo_2B との間の結合は同程度によいものと考えられる。したがって、これらの接合では、反応生成層と炭素および炭化物との結合性が問題であろう。

黒鉛と Mo_2C との結合性については Matthews ら⁽³⁾によって調べられており、それらの間の結合はある程度の強度をもつと結論されているが、本実験では実質上結合性がよいとはいえなかった。その点、TiC および TaC、とくに TaC は Mo との結合性がよいと判断された。このことは EPMA による界面を通しての組成変化がこれらの系で非常に連続的であるということからも理解できる。その他の炭化物、 B_4C および SiC、と反応生成層との結合性はよくない。

V. 結 論

Mo と炭素および数種の炭化物 (B_4C , SiC, TiC および TaC) との拡散対を 1373~2223 K において 3.6×10^5 s (100 h) までの各時間加熱保持して、その反応生成層の同定、厚さの測定およびそれによる層成長の活性化エネルギーの算出、さらに組織観察と一部の試料について硬さの測定を行った。得られた結果は次のとおりである。

(1) Mo と炭素との系では、すでに知られているように比較的低温 (約 1873 K 以下) では、 Mo_2C のみの生成がみられるが、高温 (約 1873 K 以上) では、 Mo_2C と $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ の 2 層よりなり、それら各層には他の炭化物の析出がみられる。この系での全反応生成層の成長のみかけの活性化エネルギーは 374 kJ/mol であった。

(2) Mo- B_4C 系では、反応生成層は Mo_2B と MoB の 2 層より成ると判断されたが、各相には炭素粒が分散している。

(3) Mo-SiC 系では、Mo に接して Mo_2C (高温ではその中に $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ の析出がみられる)、それについで Mo_2C と Mo_3Si_2 との混合相となっており、SiC に接するところ

に Mo_3Si_2 のみの薄い層ができています。全層について成長の活性化エネルギーは 477 kJ/mol であった。

(4) Mo-TiC 系では TiC 中の遊離 C の比較的多いもの (0.2%) と少ないもの (<0.01%) について実験を行ったが、前者では Mo に接して生成する Mo_2C (高温ではその中に $\gamma(\text{MoC}_{1-x})$ を含む) の量が多く、それについで、Mo を固溶する TiC、つまり (Ti, Mo)C、そして TiC となる。この系での Mo_2C 層の成長の活性化エネルギーは 393 kJ/mol であった。遊離 C の少ない系では Mo_2C の生成も少なく、その層成長の速度は、上記の各系では式 (1) で示されるように厚さに反比例したのに対して、厚さに無関係 (式 (3)) であった。

(5) Mo-TaC 系の場合も遊離 C が比較的小さい (0.02%) ので、その挙動は遊離 C の少ない TiC の場合と類似しており、反応生成層は Mo 側から (Mo, Ta) $_2$ C, (Ta, Mo)C となり、組成の変化が連続的である。

(6) 以上の反応系では、 B_4C の場合を除いて、Mo と接する相は $\text{Mo}_2\text{C}(\text{hcp})$ であり、透過電顕観察によると、Mo (bcc) との間に、整合性のよい Burgers の関係、つまり $\{110\}_{\text{Mo}} // \{0001\}_{\text{Mo}_2\text{C}}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{Mo}_2\text{C}}$ の関係が存在しているものがあつた。

(7) 反応生成層と炭素および炭化物との結合性は TiC や TaC 以外はよくない。このことは、非金属炭化物と金属炭化物の差異に基づくものと考えられる。

終りに、本実験中、界面の透過電顕観察に関するものは文部省科学研究費補助金 (昭和 51, 52 年度) を受け、また EPMA の実験には東北大学金属材料研究所 X 線・電顕室 佐藤多作氏のご援助を得たので、ここに深甚の謝意を表す。

文 献

- (1) Powder Diffraction File (ASTM Card), 11-680, JCPDS, International Center for Diffraction Data.
- (2) E. Rudy, St. Windisch, A. J. Stoick and J. R. Hoffman: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1247.
- (3) R. B. Matthews and G. M. Jenkins: J. Mater. Sci., **10** (1975), 1976.
- (4) A. J. J. Ginnekin and W. G. Burgers: Acta Cryst., **5** (1952), 548.
- (5) S. Morozumi, M. Kikuchi and S. Sugai: Unpublished.
- (6) E. Rudy: *Compendium of Phase Diagram Data*, (1969), Air Force Materials Laboratory, Ohio, USA.
- (7) J. F. Elliott and M. Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Vol. 1, Addison-Wesley, (1960), p. 147.
- (8) F. W. Glaser: J. Metals, **4** (1952), 391.
- (9) L. Brewer and H. Haraldsen: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 399.
- (10) N. E. Ryan and J. W. Martin: J. Less-Common Metals, **17** (1969), 363.
- (11) R. J. Fries, J. E. Cummings, C. G. Hoffman and S. A. Daily: *High Temperature Materials*, 6. Plansee Seminar 1968, (1969), p. 568.
- (12) W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, (1960), p. 70.
- (13) A. Kumar and B. L. Eyre: Acta Met., **26** (1978), 569.