低真空下における Mo-TiC ラメラ共晶複合材の 熱的組織安定性

後藤 正治* 西嶋 裕造** 吉永日出男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 2 (1986), pp. 162-167

Stability of the Lamellar Structure in a Mo-TiC Eutectic Composite
under a Low Vacuum at High Temperatures

Shoji Goto*, Yuzo Nishijima** and Hideo Yoshinaga*

Thermal stability of the lamellar structure in a Mo-TiC eutectic composite has been investigated through the heat-treatment at 1523-2223 K for 5.76×10^4 - 3.6×10^5 s under a low vacuum pressure of 13 mPa.

It was found that the TiC phase in the eutectic lamellar disappeared above the critical temperature of about 1750 K, but below the critical temperature the disappearance of TiC phase was hardly observed and TiO film was formed on the surface. The Mo matrix phase was not oxidized and was stable at all test temperatures, since its affinity for oxygen is lower than that for carbon and titanium.

It is presumed that at higher temperatures the disappearance process of TiC phase is controlled by the diffusion of carbon atoms through the matrix to the surface, and carbon and titanium atoms on the surface are removed by CO gas formation and TiO evaporation, respectively, but at lower temperatures the evaporation of TiO is so slow that the TiO film is formed on the surface.

(Received August 24, 1985)

Keywords : lamellar-eutectic composite, thermal stability, high temperature, oxidation, evaporation

I. 緒 言

近年、各種の熱機関の発達に伴い、稼動温度の上昇とともに、すぐれた高温特性を有する金属基複合材料の開発が望まれている。この種の材料に要求される特性として、高温における機械的性質がすぐれていることは当然であるが、実用化に際しては、数多くの問題が解決されなければならない。

たとえば、高温における構成相同志の反応⁽¹⁾、温度変動に伴い母相と強化相間の熱膨張差によって生ずる熱疲労⁽²⁾、使用環境との反応性などの点が挙げられる。これらはすべて複合材の機械的性質の劣化をもたらすもので、特に重要な問題とされている。

ところで、共晶系複合材料は、一般に熱力学的に安定な相の組合せによって構成されているため、高温でも比較的組織が安定で、上述の構成相同志の反応の問題は少ないものと信じられ、製造過程が容易であることと相まって、これまでも種々の共晶系合金の研究が行われてきた⁽³⁾。著者らもこれまでに、高融点物質同志の組合せで構成される

Mo-TiC ラメラ共晶複合材の高温における機械的性質を調べ、この材料はすぐれた高温強度と常温靱性を有し、高温用構造材料として有望であることを報告した⁽⁴⁾。

本複合材料を構成している Mo 相と TiC 相の熱膨張係数の差は $2.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度で⁽⁵⁾、通常の複合材の場合（たとえば Cu-W 系では $1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1(6)}$ ）と比較して小さく、温度変動によって生ずる熱疲労の問題はあまり大きくないものと推測される。

一方、使用環境との反応性に関する問題は材料の具体的な使用条件に合わせて研究されなければならない。最近井形らは Mo-TiC ラメラ共晶複合材の中性子照射特性を調べ、他の合金系にくらべて照射脆化がきわめて少なく、核融合炉の第一壁材料として有望であることを報告している⁽⁷⁾。ところで、本複合材の母相であるモリブデンは、よく知られているように、高温強度にすぐれている反面、酸素との親和力が強く、耐酸化性に劣る。酸化物の MoO_3 は蒸気圧がきわめて高い⁽⁸⁾ので、低酸素圧の雰囲気下でも酸化による消耗が著しい物質であって、高温材料として使用

* 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga)

** 九州大学大学院生、現在：三菱アルミニウム株式会社 (Graduate Student, Kyushu University, Kasuga. Present address: Mitsubishi Aluminum Co., LTD., Susono)

する場合は表面コーティング等の方法も考えられている。

しかし、TiC 相などの第二相を含む Mo 複合材の酸化挙動に関しては大気下のみならず真空中においてさえもまったく研究が行われておらず、実用材としての使用環境下における反応性に関するデータの蓄積が望まれる。そこで本研究では、Mo-TiC 共晶複合材が核融合炉の第一壁材料等のような高温用真空炉壁材料として使用される場合の有用性を明らかにするために、高温低圧真空中における材料の表面近傍の組織安定性について調べた。

II. 実験方法

粒径 $4.0\mu\text{m}$ のモリブデン粉末(純度 99.9 mass%)と粒径 $1.9\mu\text{m}$ の TiC 粉末(純度 99.54 mass%)を素材にして、これらを Mo-23.5 mol%TiC の共晶組成に配合したあと、ラバープレスにより約 250 MPa の静水圧下で 60 s 間圧縮整形して、直径約 12 mm、長さ約 170 mm の圧粉体とした。この圧粉体を 13.3 Pa の真空中、約 1500 K の温度で 3.6 ks の脱ガスおよび焼結を行ったのち、高周波浮遊帯域溶融法により、約 0.15 Pa の He ガス(純度 6N)雰囲気中、 $1.66\times 10^{-5}\text{ m/s}$ (60 mm/h) の速度で一方凝固して直径 8 mm 長さ 150 mm の丸棒状試料を得た。得られた試料を凝固方向に平行に 2 等分して、切断面を光学顕微鏡観察した結果、試料全域にわたって Fig.1 に示すような共晶ラメラ組織であることが確認された。Fig.1 は凝固方向に垂直な断面の SEM 写真の一例である。断面はラメラ状共晶組織を呈していることがわかる。X線回折および EPMA の結果、これらの構成相は、黒色相が TiC 相、白色相が Mo 相と同定された。

このラメラ組織は試料内部、表面近傍を問わずほぼ一様であったが、局所的に棒状の TiC 相が形成されているところもみられた。また凝固方向に平行な断面でも Fig.1 と同様の組織が観察された。なお、このような写真から測定したラメラ幅は Mo 相で平均 $0.7\mu\text{m}$ 、TiC 相で平均 $0.25\mu\text{m}$ であった。また共晶コロニーも凝固方向に伸びて

おり、その横断面上のサイズは直径約 $150\mu\text{m}$ であった。

このような組織を有する棒状試料を凝固方向に対して垂直に 5 mm 間隔で切断し、さらに凝固方向に 2 等分して半径 4 mm 厚さ 5 mm の半円板状試験片とした。

これらの試験片に、高周波真空加熱装置を用いて 13 mPa ($=1\times 10^{-4}\text{ Torr}$) の真空中、1523~2223 K の温度範囲で $5.76\times 10^4\sim 3.6\times 10^5\text{ s}$ (16~100 h) の間、等温保持したのち、凝固方向に平行な切断面で 2 等分した。試験片の表面および切断面について島津自記 X 線回折装置(Cu ターゲット)、日立 X 線マイクロアナライザーおよび日立走査電子顕微鏡を用いて観察し、熱処理によって生じた試験片表面近傍の組織変化について調べた。なお、高温保持中の真空中に徳田熱陰極電離真空計を用いて測定したところ約 13 mPa ($=1\times 10^{-4}\text{ Torr}$) の真空中で、ほとんど変動は認められなかった。また、試験片の温度は二色式光温度計を用いて測定し、試定温度に対する温度変動は $\pm 10\text{ K}$ 以内で制御した。

III. 実験結果

Fig.1 に示したような組織を有する試験片に、2223 K の温度で $3.6\times 10^5\text{ s}$ (100 h) の等温加熱処理を施した後の横断面の SEM 写真を Fig.2 に示す。

Fig.2(a)は試験片の表面近傍に存在する比較的大きな共晶コロニーの部分を示したものである。Fig.1 と比較して明かなように、表面近傍には表面に平行にほぼ一定の深さにわたってラメラ組織の(すなわち TiC 相の)消失した領域(lamellar free zone, 以下 LFZ と略記する)が存在している。

一方、Fig.2(b)は試験片の表面近傍に存在する共晶コロニー境界近傍の部分を示したものである。ラメラ組織の消失した領域はコロニー内部よりもコロニー境界近傍で著しいことがわかる。またコロニー境界にそって、矢印で示したように、ところどころにボイドの発生しているところも見られる。このボイド形成は共晶コロニー内部の TiC

Fig.1 Scanning electron micrograph of transverse section of unidirectionally solidified Mo-23.5 mol%TiC eutectic alloy.

Fig.2 Scanning electron micrographs showing the formation of lamellar free zone (LFZ) (a) in a large colony and (b) around a colony boundary ; arrows indicate voids at a colony boundary.

相が存在していたと思われる所にも認められたが、コロニー境界上のボイドにくらべてはるかに小さかった。

しかし、試験片内部の共晶ラメラ組織はコロニー内部、コロニー境界を問わず、熱処理前の組織と同じであった。

以上の観察結果、LFZは共晶ラメラを構成しているTiC相が分解して試験片表面に拡散し、消失したものと推察される。またボイドの成因については現在のところ不明であるが、おそらくTiC相が消失する際に、その体積をまわりのMo相が補償することができなかったために形成された、一種のカーゲンドルボイドに相当するものと思われる。

1523~2223 Kの各温度で 3.6×10^5 s (100 h)の熱処理を行ったものについて、コロニー境界の影響の入らない、比較的一様な幅のLFZの認められたところで、その幅 E を測定した結果をFig.3に示す。1523 Kおよび1673 Kの低温側では上述の保持時間でほとんどLFZの形成は認められなかったが、1873 K以上の高温では温度の上昇とともに急激に増加し、2223 Kでは $16.5 \mu\text{m}$ にも達した。

Fig.4はこのような熱処理を施した試験片の表面のSEM観察の結果である。Fig.4(a)はLFZの形成が認められた場合の一例で、2223 Kの温度で 1.8×10^5 s (50 h)加

Fig.3 Relationship between the width of LFZ, E , and temperature, T , for a holding time of 3.6×10^5 s.

Fig.4 Typical surface micrographs of Mo-23.5 mol%TiC eutectic alloy after holding at high temperatures; (a) held at 2223 K for 1.8×10^5 s (50 h), showing the void formation and (b) held at 1673 K for 3.6×10^5 s (100 h), showing the TiO film formation.

熱後の表面組織である。表面は比較的なめらかであり、共晶コロニー境界およびコロニー内に相当していたところにボイドの形成が認められたことから、これらの表面にみら

れるポイドは試験片内部のものと同種のものと推測される。

X線回折の結果、この試験片表面からは Mo の回折ピークしか認められず、顕微鏡観察の結果と相まって、TiC 相は完全に消失していることが知られた。

一方、Fig.4(b)は LFZ の形成が認められなかった場合の一例で、1673 K の温度で 3.6×10^5 s (100 h) 加熱後の表面組織である。Fig.4(a)と比較して明らかなように、ほぼ共晶コロニーサイズに相当する大きさで凹凸が生じ(コロニー境界の優先熱腐食)、その表面にところどころ裂の入った被膜の形成が認められる。X線回折の結果、これらの被膜は TiO と同定された。すなわち、このような被膜が形成された試験片では LFZ の形成は認められなかった。

Fig.5 Relationship between the width of LFZ, E , and holding time, t , at various temperatures.

Fig.6 EPMA in LFZ in Mo-23.5 mol%TiC eutectic alloy held at 2223 K for 1.8×10^5 s (50 h), showing (a) a scanning line for microanalysis and (b) intensity profiles of Mo- L_{α} , Ti- K_{α} and C- K_{α} .

LFZ の形成が認められた高温側の場合について、保持時間 t と LFZ の幅 E との関係調べた結果を Fig.5 に示す。測定点の数は少ないが、2073 K の結果をみると、 E^2 と t の間にはほぼ直線関係が成立していることがわかる。したがって LFZ の成長は TiC 相が Mo 相に固溶して、Ti-C 結合体または Ti と C に分離して拡散することが律速過程になっているものと推察される。活性化エネルギーに関する議論は IV 考察の章で述べる。

Fig.6 は EPMA によって LFZ 内における C, Ti および Mo の濃度分布を測定した一例である。Fig.6(a)の写真上に示した走査線上における C の K_{α} 線, Ti の K_{α} 線および Mo の L_{α} 線の強度分布を Fig.6(b) に示す。Mo の L_{α} 線の強度は TiC 相の存在しているところで急激に低下することをのぞけば、試験片表面にゆくまではほぼ一定である。Ti の K_{α} 線の強度分布をみると、Ti の濃度は表面に行くにつれて明らかに減少する傾向が認められる。一方 C の濃度は固溶炭素量が少ない⁽⁹⁾ので、明瞭に濃度差を検出することは不可能であるが、この場合も表面の方ほど C 量が少なくなっているものと推察される。

すなわち、TiC 相は一たん Mo 相に固溶し、Ti と C に分かれ Mo 相を通して表面に拡散したものと思われる。

IV. 考 察

1. ラメラ相の消失速度

Fig.5 に示したように、LFZ の幅 E と加熱時間 t の間にはほぼ次の関係が成立つことが知られた。

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

ここで k はラメラ相消失の速度定数で、消失過程が単一の熱活性化過程であれば、次のように表わすことができる。

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで k_0 は温度に依存しない定数、 R はガス定数また Q はラメラ相消失の活性化エネルギーである。

ラメラ相 (TiC 相) が消失するためには、TiC 相が Mo 相に固溶する過程、固溶した Ti と C が表面に拡散する過程、試料表面から除去される表面反応過程が含まれる。ところで、 $E^2 \propto t$ の関係のあることから上述の 3 つの過程のうち、Ti と C の拡散過程がラメラ相の消失速度を律速しているものと推察される。

Fig.5 の直線の勾配 k の対数と保持温度の逆数 T^{-1} との関係を示したのが Fig.7 である。式 (2) から予測されるように、これら間には良い直線関係が成立っている。これより活性化エネルギー Q を求めると約 117 kJ/mol の値が得られた。Mo 相中における C と Ti の拡散のための活性化エネルギーはそれぞれ 115 kJ/mol⁽¹⁰⁾, 209 kJ/mol⁽¹¹⁾ の値が報告されている。本実験で得られた値は C の拡散の活性化エネルギーに近く、Ti の拡散の活性化エネルギーよりかなり低いことから、TiC 相の消失過程は Mo

Fig.7 Relationship between the rate constant of LFZ, k , and temperature, T .

相に固溶して生じたC原子が試料表面に向って拡散する過程が律速過程になっているものと推察される。Cを失ったTiはMo相中に固溶し、TiC相は消失する。

2. 酸化被膜形成およびラメラ相消失の機構

Fig.4に示したように、高温で明瞭なLFZが形成された場合には試料表面にTiO被膜の形成が認められず、LFZがほとんど認められなかった比較的低温の場合にTiO被膜の形成が認められた。また、この変化の生ずる臨界温度は約1750 Kと推定された。この臨界温度の存在が自由エネルギー変化の立場から理解し得ることを以下に示す。

高温保持の初期状態では試料表面でもTiC相(δ 相)とMo相(β 相)が熱平衡状態で共存しているので⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾、TiC相に固溶したMoは β 相と、またMo相に固溶したTiやCは δ 相中のTiやCと活量が等しい。いま、 δ 相と β 相の熱力学的特性がそれぞれ、純TiCおよび純Moと大差ないものとすれば、初期状態ではそれぞれTiCとMoの酸化反応を考えればよいであろう。

文献(12)によれば、

であるから、

また、

ただし、sは標準状態で固体であることを、gは気体であることを示す。また ΔG° は標準状態(1気圧)での反応の自由エネルギー変化を単位カロリーで示したものであり、 T は絶対温度である。

いま、 O_2 と CO の分圧 P_{O_2} 、 P_{CO} がそれぞれ真空度13 mPa($=1.3 \times 10^{-7}$ atm)と同程度であるとすれば、その分圧のもとで反応が起こったときの自由エネルギー変化はそれぞれ、

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^\circ + RT \ln(P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2}) \\ \cong \Delta G_3^\circ \quad (3')$$

$$\Delta G_4 = \Delta G_4^\circ + RT \ln(1/P_{\text{O}_2}) \\ \cong \Delta G_4^\circ + 31.7 T \quad (4')$$

となり、本実験の温度範囲では $\Delta G_3 \ll \Delta G_4$ であるから式(3)の反応が支配的に起こることが知られる。

前述のように、 β 相中のTiやCの活量はTiC中のそれと同程度であると考えられるから、いずれの相の表面にもTiOが形成されるものと考えられる。

Grovers, Hoch および Johnston によればTiOの平衡蒸気圧 P_{TiO}° は次式で与えられる⁽¹³⁾。

$$\text{TiO(s)} = \text{TiO(g)} \\ \log P_{\text{TiO}}^\circ = -\frac{29421}{T} - 0.583 \times 10^{-3} \times T + 10.43 \quad (5)$$

ただし P_{TiO}° の単位はatmである。

この蒸気圧のもとで標準状態の固体TiOと平衡するのであるから、蒸気圧 P_{TiO} のもとでのこの反応の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G_5 = RT \ln(P_{\text{TiO}}/P_{\text{TiO}}^\circ) \quad (6)$$

で与えられる。

式(5)の P_{TiO}° は T に強く依存するが、1810 K以上では13 mPa以上の非常に大きな値になる。

本実験においては、排気系によって雰囲気中の真空度を、13 mPa($=1 \times 10^{-4}$ Torr)に保持されているので、試料表面近傍の雰囲気中の P_{TiO} は P_{TiO}° が真空度13 mPaより小さい低温側、大きい高温側でそれぞれ $P_{\text{TiO}} = P_{\text{TiO}}^\circ$ 、 $P_{\text{TiO}} = 13 \text{ mPa}$ ($=1.3 \times 10^{-7}$ atm)とすれば、この蒸発が起こる臨界温度 T_c は $\Delta G_5 \leq 0$ より $T_c = 1810 \text{ K}$ となる。実際の分圧は真空度と等しくはないのでこの計算は粗い近似であるが、得られた臨界温度はFig.3で推測された臨界温度1750 Kとほぼ一致する。

以上の考察から、約1750 K以上でのTiO被膜の消失は形成されたTiOが雰囲気中の真空度のもとで直接蒸発したものと考えられる。したがって、式(6)から明らかなように、 $\Delta G_5 \leq 0$ の条件から決まる臨界温度 T_c は雰囲気中の真空度(すなわち P_{TiO})に強く依存しているので、真空度が高くなればさらに低温側に遷移することが推察される。

TiO被膜が形成されない高温側では、LFZ層の生長が炭素拡散律速であることから考えて、

によって表面からCが失われ、Mo相中のCの低下によって、TiC相がMo相に固溶して消失するものと考えられる。Cが減少するにつれてMo相へのTiの固溶限は急速に増大する⁽¹⁴⁾。試験温度においてはMoとTiは全率固溶体をつくることができる⁽¹⁴⁾。Ti濃度もまた表面側に向

って減少していることから、表面より TiO として蒸発除去されるものと思われる。

TiO 被膜が形成される低温側では、この被膜によって式(7)の反応に必要な C の表面への拡散が抑制されたものと思われる。

ちなみに、一般にいわれているように、母相の Mo が酸化して、 $\text{Mo} \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$ となり蒸気圧の高い MoO_3 が上述の表面反応に関与することも考えられるが、本実験条件のもとでは式(4)の反応の $\Delta G (= \Delta G_4^\circ - RT \ln P_{\text{O}_2})$ は 1917 K 以上で正の値を示すこと、また (3a)~(3c)、(3) の反応が優先することから MoO_3 の形成はおこり得ないものと思われる。すなわち、Mo 母相は C や Ti が存在するかぎり安定である。

V. 結 論

Mo-TiC ラメラ共晶複合材を 13 mPa ($=1 \times 10^{-4}$ Torr) の真空下、1523~2223 K の温度範囲で $5.76 \times 10^4 \sim 3.6 \times 10^5$ s (16~100 h) の等温加熱処理を行い、試料表面近傍におけるラメラ相の熱的安定性を調べ、次の結論が得られた。

(1) 約 1750 K の臨界温度を境にして、これより高温側では TiC 相の消失が生ずると共に消失領域には多数のポイドが形成される。一方低温側では TiC 相の消失は検出されないほど少ないが、試料表面には TiO 被膜が形成される。

(2) 臨界温度以上における TiC 相の消失幅は時間 t の 1/2 乗に比例して増加する。また消失過程の活性化エネルギーは約 117 kJ/mol であり、Mo 中の C の拡散の活性化エネルギーと近い値である。したがって TiC 相の消失過程は Mo 母相内の C の拡散によって律速されているものと推察される。

(3) TiC 相消失と TiO 被膜形成の臨界温度は雰囲気の真空度と TiO の平衡蒸気圧の大きさの兼ね合いによって決まり、TiO の平衡蒸気圧が雰囲気の真空度より高い高温側では、母相に固溶した C、Ti がそれぞれ CO、TiO 蒸気となって除去されることによって、TiC 相の消失が進行す

る。一方 TiO 平衡蒸気圧が雰囲気の真空度より低い低温側では、Ti の酸化が顕著となり、試料表面には TiO 被膜が形成され、この被膜によって C の表面への拡散が抑制されるために、検出できるほどの TiC 相消失が生じなかったものと推察される。

終りに、本研究の一部は昭和 60 年度 科学研究費補助金 (一般研究(C)) によって行われたものである。ここに附記して感謝の意を表する。

文 献

- (1) 梅川 莊吉：金属学会セミナー“複合材料の現状，問題，展望”，日本金属学会，(1983)，p.9.
- (2) S.Umekawa, K.Wakashima and S.Yoda: Proc. ICCM-2, ASM, (1978), 828.
- (3) 中川幸也，大友 暁，雑賀喜規：日本金属学会会報，**17**(1978)，589.
- (4) 栗下裕明，吉永日出男，高尾文雄，後藤正治：日本金属学会誌，**44**(1980)，395.
- (5) G.V.Samsonov and I.M.Vinitskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, (1980), p. 201; C.J.Smithells: *Metals Reference Book*, Butterworths 5th Ed., (1976), 942.
- (6) K.K.Chawla: *Phil. Mag.*, **28**(1973)，401.
- (7) 井形直弘：私信
- (8) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 5th Ed., (1979)，358.
- (9) V.N.Eremenko and T.Ya.Velikanova: *Porosh Kovaya Metallurgiya*, **5**(1963)，3.
- (10) Y.Hirooka, M.Okadar and R.Watanabe: *J.Nucl. Mater.*, **83**(1979)，305.
- (11) 北田正弘 訳：“結晶中の原子の拡散”，共立全書，(1980)，175.
- (12) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 5th Ed., (1979)，378.
- (13) W.O.Groves, M.Hoch and H.L.Johnston: *J. Phys.Chem.*, **59**(1955)，127.
- (14) E.Rudy: Technical Report AFML-TR-65-2, *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems*, Air Force Materials Laboratory Air Force Systems Command Wright-Patterson Air Force Base, OH10, (1969), p.305.