Nb および Zr による TiC の高温における固溶硬化

連川 貞弘* 中島 雅文** 村田 顕彰***
栗下 裕明**** 吉永 日出男*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 4 (1991), pp. 390-397

Solid Solution Hardening of Titanium Carbide by Niobium and Zirconium at High-Temperatures

Sadahiro Tsurekawa*, Masafumi Nakashima**, Akira Murata***,
Hiroaki Kurishita**** and Hideo Yoshinaga*

In order to clarify the mechanism of solid solution hardening in titanium carbide at high-temperatures, the three kinds of solid solutions, whose alloying elements of Mo, Nb and Zr belong to the same period in the periodic table and neighboring groups, VI_a, V_a and IV_a, respectively, have been deformed by compression at temperatures from 980 to 2270 K and at strain rates from 1×10^{-4} to $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Further, X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) measurements have been carried out.

It is found that the solid solution hardening is smaller in TiC-Nb than that in TiC-Mo, though the size misfit parameter, ϵ_b , in TiC-Nb is larger than that in TiC-Mo, and TiC-Zr shows an extremely high strength, being 15 to 20 times higher than pure TiC_{0.90} having almost the same carbon/metal atom ratio. The XPS measurement suggests that the dislocation-solute atom interaction resulting from a change in electronic structure should be effective for solution hardening.

(Received December 6, 1990)

Keywords: titanium carbide, niobium, zirconium, solid solution hardening, high-temperature deformation, X-ray photoelectron spectroscopy measurement

I. 緒 言

炭化チタン(以下 TiC と略記)は融点が約 3300 K と非常に高く、比重が約 $5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ と小さいことから高温構造材料として有望である。常温では、炭化珪素や窒化珪素などと同様、ほとんど塑性変形することなく極めて脆いが、転位の運動が活性化される高温では、金属並の延性を示すとともに降伏応力が著しく低下するという特徴がある。延性に富むということは破壊靱性値を高める点では有利であるが、それと同時に降伏応力が著しく低下してしまうことが問題である。

TiC の高温での強度低下の主たる原因は、転位の運動障害となっている炭素の拡散によるものと考えられている⁽¹⁾。したがって、高温での強度を高めるためには、転位

の運動障害となっている炭素の拡散を抑制するか、または他の障害を導入して転位の運動に対する抵抗力を高めればよいと考えられる。

これまでに、析出強化⁽²⁾⁽³⁾や規則強化⁽⁴⁾による改善法が報告されている。また、栗下らは TiC に Mo を固溶させると著しく固溶硬化することを見出すとともに⁽⁵⁾、その合金は固溶硬化の大きな金属材料と同様の温度およびひずみ速度依存性を示すことを明らかにしている⁽⁶⁾。

転位と溶質原子との相互作用には、弾性的相互作用(寸法効果、剛性率効果)、化学的相互作用および電気的相互作用が知られているが、一般に金属材料では、寸法効果による弾性的相互作用が最も有効である場合が多い。ところが、TiC に Mo を固溶させた場合の格子定数の変化率、すなわち寸法不適合パラメーター ϵ_b ($\epsilon_b = (1/a_0)(da/dc)$), ここで a_0 は純 TiC の格子定数, a は固溶体の格子定数, c

* 九州大学大学院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, Fukuoka)

** 九州大学大学院生, 現在: 日本電装(株) (Graduate Student, Kyushu University, Kasuga. Present address: Nippondenso Co., Ltd., Kariya, Aichi)

*** 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, Kasuga)

**** 九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻, 現在: 東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設 (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka. Present address: The Oarai Branch, Institute for Materials Research, Tohoku University, Oarai, Ibaraki)

は溶質濃度)は -7.2×10^{-3} と非常に小さく, Mo による TiC の固溶硬化は寸法効果によるものとは考え難い. 共有結合性の高い TiC では, 転位と固溶原子近傍の電子状態の変化を介して共有結合性物質特有の電子論的な相互作用が働く可能性も考えられる.

そこで本研究では, 周期律表上 Mo と同一周期で族の異なる Zr と Nb を添加した固溶体について高温変形挙動を調べるとともに X 線光電子分光(XPS)測定を行い, 既報⁽⁶⁾の Mo についての結果と合わせて TiC の固溶硬化機構について検討した.

その結果, Zr 添加は Mo 添加よりさらに大きな固溶硬化を示し, その降伏応力は純 TiC の約15~20倍にも達すること, 一方, Nb 添加は Mo 添加に比べ固溶硬化は小さいが, 純 TiC の延性-脆性遷移温度(DBTT)以下の温度でも塑性変形が可能であることなどを見出した. また, XPS 測定の結果, Mo および Zr 添加材においては上述の電子論的な相互作用が固溶硬化に寄与している可能性が高いことが示唆された.

II. 実験方法

1. 試験片

東ソー(株)より供与された平均粒径 $1.6 \mu\text{m}$ の $\text{TiC}_{1.0}$ 粉末(純度97.3%)と高純度化学研究所(株)製の平均粒径 $10.0 \mu\text{m}$ の Zr 粉末(純度99.9%)および三津和化学薬品(株)製の平均粒径 $10.0 \mu\text{m}$ の Nb 粉末(純度98%)を用い, これらをそれぞれ $\text{TiC-10 mol}\%\text{Zr}$ および $\text{TiC-10 mol}\%\text{Nb}$ となるように配合し, 十分混合した後, ラバープレスにより約 200 MPa の静水圧下で 60 s 圧縮成形して, 直径約 12 mm , 長さ約 170 mm の丸棒状圧粉体を作製した. これらの圧粉体を約 13.3 MPa の真空下, 約 1550 K で 5.4 ks 高周波加熱することによって脱ガスおよび予備焼結を行った. さらに 0.2 MPa の He ガス(純度 6 N)雰囲気下, 約 2970 K で高周波加熱用のワークコイル内を $8.3 \mu\text{m/s}$ (30 mm/h)の速度で試料を移動して本焼結を行った.

結晶の育成は, 上述の He ガス 0.3 MPa の圧力下で高周波浮遊帯域溶融法により行った. 融帯の移動速度は, $1.1 \sim 2.8 \mu\text{m/s}$ とし, 移動方向は上方とした. ただし, 単結晶は得られなかった.

Table 1 に得られた結晶の化学分析値と格子定数および寸法不適合パラメーター ϵ_b を示す. 参考のために既報⁽⁶⁾

の TiC-Mo の値も示した. 表中の $(\text{Ti}, 15 \text{ Nb})\text{C}_{0.92}$ などの表示は, Nb/(Ti+Nb) 原子数比が $0.15(15\%)$, C/(Ti+Nb) 原子数比が 0.92 であることを示す. 表から明らかなように, 得られた組成は配合組成より Ti が減少し, C/Me 比(炭素原子数対金属原子数比)はほぼ 1 に近いものであった. なお, 著者らが得ることができた 1770 K における Ti-C-Me (Me=Mo, Nb, Zr) 3 元系平衡状態図⁽⁷⁾によれば, 得られた結晶の組成はいずれも固溶限内に入っており, また透過電子顕微鏡観察によっていずれも単一相であることが確認された.

このような溶解材より低速ダイヤモンドカッターにより圧縮試験片を切り出し, 研磨治具⁽⁸⁾に瞬間接着剤と封ろうで固定し, #240~#1500 までのエメリー耐水紙で研磨した. さらに, 粒径 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを用いて鏡面仕上げし, 約 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の角柱状試験片とした. 得られた試験片上下の平行性は, 試験片をマイクロメーターに挟み, 光を透かしてみたときその接触面から光が全く認められない程度であった.

2. 圧縮試験

圧縮試験は約 1.3 MPa の真空下, $980 \sim 2270 \text{ K}$ の温度範囲, 約 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ の初ひずみ速度範囲で行った. 使用した試験機, 加熱方法および温度測定法の詳細は既報⁽¹⁾と同様である. ただし, 圧縮治具には $\text{TiC-8.5 mol}\%\text{Mo-3.5 mol}\%\text{WC}$ 焼結体を用い, 試験片を直接圧縮する面には, 後述するように, 高温強度に非常に優れた $\text{TiC-10 mol}\%\text{Zr}$ 焼結材を接合して使用した.

信頼性のあるデータを得るには, 試験片と圧縮治具とのなじみを良くする必要がある. その目的で, 最高試験温度の 2270 K で 1% 以下の塑性ひずみを数回与え, 応力-ひずみ曲線の立ち上がりの勾配と比例限が再現することを確認した後, 同温度で 1.8 ks その場焼鈍を行い, 予ひずみの影響を除いた. ただし, 後述するように, $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ は 2270 K という高温でも非常に脆く, 上述のなじみ試験中に破壊する場合がしばしばあったので, 弾性域内で数回, 負荷と除荷を繰返すだけにとどめた. また, 試料の相違によるデータのばらつきを避けるために, それぞれ1個の試料について, 1% 程度の塑性変形を与えて降伏応力を測定した後, 2270 K で 1.8 ks 試験機にセットしたままその場焼鈍し, 次の温度またはひずみ速度での試験を行った. 温度依存性試験は高温側から低温側へ, ひずみ速度依

Table 1 Chemical composition (mass%), lattice parameter (nm) and size misfit-parameter of r. f. melted TiC solid solutions.

Designation	Composition	Ti	Mo	Nb	Zr	W	C (total)	O	N	H	Lattice parameter	Size misfit-parameter, ϵ_b
$(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}^{(6)}$	$(\text{Ti}_{0.868}\text{Mo}_{0.132})\text{C}_{0.945}$	61.74	19.02	—	—	2.04	17.17	<0.01	0.01	0.0030	0.43258	-7.2×10^{-3}
$(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$	$(\text{Ti}_{0.846}\text{Nb}_{0.154})\text{C}_{0.924}$	61.42	—	21.70	—	—	16.83	0.01	0.01	0.05	0.4361	5.0×10^{-2}
$(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$	$(\text{Ti}_{0.891}\text{Zr}_{0.109})\text{C}_{0.909}$	67.23	—	—	15.60	—	17.13	0.01	—	0.03	0.4381	1.13×10^{-1}

Fig. 1 Stress-strain curves for $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$, $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$, $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ ⁽⁶⁾ and $\text{TiC}_{0.90}$ ⁽⁹⁾ compressed at various temperatures. Strain rate of each material is shown in the figure.

存性試験は低ひずみ速度側から高ひずみ速度側の順で行った。

3. X線光電子分光測定

化学シフトは化合物の各原子のまわりの電子状態に対する情報を与える。そこで、溶質原子の添加によるTiCの電子状態の変化を調べるために、XPSによって化学シフトの測定を行った。この測定法では、1~3 nm程度の薄い表面層で生じた光電子のみがスペクトルに寄与するので、表面の清浄な試料を作製しなければならない。そこで、測定にはダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後、イソプロピルアルコール中で600 s超音波洗浄した試料を用いた。

また、比較材とした純Tiは極めて活性であり、試料表面が酸化膜に覆われていると考えられているのでXPSの試料室の中で浄化処理を行わなければ清浄面が得られない。そこで試料室内で試料を370 Kに加熱し水素還元処理を行った。さらに一部の試料については、 Ar^+ イオンスパッタリングも行った。

用いた測定器は、 $\text{Al-K}\alpha$ 線のモノクロメーターを装着した英国Vg-scientific社製のESCA 3 Mark IIである。

III. 実験結果および考察

1. 応力-ひずみ曲線

Fig. 1 は平均粒径 $62 \mu\text{m}$ の $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ 多結晶およ

び平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ 多結晶をそれぞれ $4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $4.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の初ひずみ速度で変形させたときの変形初期の応力-ひずみ曲線である。比較のために、 $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ 単結晶⁽⁶⁾およびそれぞれの固溶体と炭素/金属原子数比に近い $\text{TiC}_{0.90}$ 単結晶^{(9)†}の結果も併記した。

図からわかるように、 $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の降伏挙動は、不明瞭であるが $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ と同様3つの温度域に分けられる。すなわち、980~1170 Kの低温域では、降伏後、加工軟化の傾向が見られるが、温度の上昇とともにその傾向は減少し、1210 K以上では見られなくなる。また、純TiC単結晶の延性-脆性遷移温度(DBTT)が約1100 Kであるのに対し、 $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ はそれよりさらに低温の980 Kでも塑性変形することがわかる。1210~1370 Kの中温域では、降伏直後の加工硬化率が大きく変形応力の温度依存性が小さい。また、1470 K以上の高温域では、降伏後の加工硬化率が中温域に比べて小さくなるとともに変形応力の温度依存性が再び大きくなる。しかし、 $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ の高温域で見られた加工軟化は現れていない。この加工軟化は溶質雰囲気ひきずり機構、すなわち、転位の運動に対する粘性抵抗(有効応力)の上昇に起因すると考えられる⁽⁶⁾ことから、 $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の高温域で加工軟化が現れなかったことは、転位とNb溶質原子との相互作用が転位とMo溶質原子のそれよりも小さいことを示唆

† TiCは広い組成範囲にわたり不定比性を有し、降伏応力は著しく組成に依存することが知られている⁽⁹⁾。

している。

一方, $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ は結晶育成時に柱状晶となり易く, この結晶を柱状晶の長軸方向が圧縮方向と平行になるようにしたときも垂直になるようにしたときも 2070 K という非常に高い温度でさえほとんど塑性変形することなく脆性的に破壊した。図中の応力-ひずみ曲線は, 部分的に得られた等軸晶の部分から切り出した試料について得られたものである。1770 K 以上の温度では塑性変形が可能であり, 柱状晶よりも等軸晶の方が延性に富むことを示している。また, いずれの温度でも降伏直後の加工硬化率が大きく, $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ や $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ で観察された加工軟化は現れない。さらに, 変形応力が極めて高く, 固溶硬化が非常に大きいことが特筆される。しかし, 等軸晶であっても 1770 K 以下の温度では, ほとんど塑性変形せず脆性的に破壊し, $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ の DBTT が非常に高いことを示している。

Fig. 2 は $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ について上述の 3 つの温度域の代表的な温度, 1080 K, 1280 K および 1670 K で降伏挙動のひずみ速度依存性を調べたものである。1080 K では $2.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の最も遅いひずみ速度を除き変形初期の加工硬化率が小さく, 変形の進行とともに次第に大きくなるという加工軟化の傾向が観察され, その傾向はひずみ速度の上昇とともに次第に大きくなっている。最低ひずみ速度の降伏挙動は中温域の挙動に類似している。中温域の

Fig. 2 Strain-rate dependence of the yielding behaviour for $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ at typical three temperatures.

Fig. 3 Strain-rate dependence of the yielding behaviour for $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ at 1820 K and 2170 K.

1280 K ではひずみ速度の上昇とともにいったんは降伏直後の加工硬化率は大きくなるが, さらにひずみ速度が大きくなると再び加工硬化率は小さくなる傾向が見られ, 最も速いひずみ速度の $9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では加工軟化の傾向が現れ, 低温域の挙動を示すようになる。1670 K では, 降伏挙動に大きな相違は見られないが, 中間的なひずみ速度で不明瞭ながら加工軟化的な挙動が見られる。しかし, それより速いひずみ速度域でも遅いひずみ速度でもその挙動は消失する。これは, 速いひずみ速度側では中温域の変形領域に入り, 遅いひずみ速度側では, 転位の運動に対する有効応力が小さくなることに起因するものと思われる。

これらの結果は, $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ で見出されている降伏挙動のひずみ速度依存性の傾向と類似しているが, その傾向は $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ ほど明瞭ではない。

一方, **Fig. 3** に示した $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ は, 1820 K および 2170 K いずれにおいても応力-ひずみ曲線初期の形状や変形応力のひずみ速度依存性は小さく, $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ や $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ における中温域的な挙動を示す。

2. 降伏応力の温度依存性

Fig. 4 は $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ および $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ の降伏応力 (0.2%耐力) の温度依存性を示したものである。比較のために $\text{TiC}_{0.90}$ 単結晶⁽⁹⁾ および $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ 単結晶の結果⁽⁶⁾ を併せて示した。

図から明らかなように, $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ は固溶硬化が極めて大きく, その降伏応力は, 例えば, 1770 K で 1400 MPa と非常に高く, 炭素/金属原子数比がほぼ等しい $\text{TiC}_{0.90}$ の約 15~20 倍にも達する。この固溶炭化物は著者が知る限り最も高温強度の高い材料である。降伏応力の温度依存性は, 約 1900 K を境にして異なり, 境界温度よ

Fig. 4 Temperature dependence of yield stress for (Ti, 15Nb)C_{0.92}, (Ti, 11Zr)C_{0.91}, (Ti, 13Mo)C_{0.95}⁽⁶⁾ and TiC_{0.90}⁽⁹⁾ compressed at a strain-rate of about $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

り高温側では、降伏応力は温度の上昇とともに単調に低下するのに対し、低温側では温度依存性が次第に小さくなり、ハンプが現れる傾向が見られる。(Ti, 13Mo)C_{0.95}の変形挙動から類推するとさらに低温で温度依存性が再び大きくなる領域が存在すると考えられるが、(Ti, 11Zr)C_{0.91}でそのような低温域が現れていないのは、固溶硬化が非常に大きいために1770 K以下では脆性的に破壊したためと考えられる。ここで、図中の(Ti, 11Zr)C_{0.91}の1770 Kの測定点の下に矢印は、降伏後破壊したことを意味している。

一方、(Ti, 15Nb)C_{0.92}の固溶硬化は(Ti, 11Zr)C_{0.91}や(Ti, 13Mo)C_{0.95}に比べて小さい。しかし、降伏応力の温度依存性は、(Ti, 13Mo)C_{0.95}と同様、3つの温度域、低温域、中温域、高温域でそれぞれ異なる挙動を示している。すなわち、低温域と高温域では温度の上昇とともに降伏応力は単調に低下するのに対し、中温域ではほとんど温度依存性を示さずハンプが現れる。ただし、中温域は(Ti, 13Mo)C_{0.95}に比べ約300 K低温側へシフトしている。また、(Ti, 13Mo)C_{0.95}の高温域の曲線が上に凸の形状をしているのに対し、(Ti, 15Nb)C_{0.92}では下に凸の形状をしており、むしろTiC_{0.90}の曲線に類似している。

Fig. 5は降伏応力を純TiCの剛性率 G で規格化し、温度の逆数に対してプロットしたものである。なお、図中の矢印はこの点において降伏後破壊したことを示している。いずれの固溶体においてもある境界温度を境にして直線の

Fig. 5 $\log(\sigma_y/G)$ vs $1/T$ for (Ti, 15Nb)C_{0.92}, (Ti, 11Zr)C_{0.91}, (Ti, 13Mo)C_{0.95}⁽⁶⁾ and TiC_{0.90}⁽⁹⁾. Strain-rate is about $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

勾配の異なる3つないし2つの温度域が存在する。高温域の直線の勾配は、(Ti, 15Nb)C_{0.92}が最も小さく、(Ti, 11Zr)C_{0.91}では(Ti, 15Nb)C_{0.92}と(Ti, 13Mo)C_{0.95}の中間の勾配になっている。これに対応して高温域と中温域の境界温度も(Ti, 11Zr)C_{0.91}では(Ti, 15Nb)C_{0.92}より高く(Ti, 13Mo)C_{0.95}よりも僅かに低い。また、中温域では温度依存性が極めて小さい。さらに低温域では、(Ti, 15Nb)C_{0.92}の温度依存性はTiC_{0.90}よりも小さく、(Ti, 13Mo)C_{0.95}とほぼ等しい。

ここで、TiC固溶体についての剛性率に関する報告が全くないため、止むを得ずすべての固溶体について純TiCの剛性率を用いた。純TiCの剛性率には、ChangらがTiC_{0.91}単結晶について測定したスティフネスの測定値⁽¹⁰⁾から、 $(C_{11}-C_{12})/2$ と C_{44} の幾何平均値を用いた。さらに、剛性率の温度依存性についての報告値も著者らが知る限りないので、HanninkらがTiC_{0.84}多結晶について270~1820 Kまでの範囲で測定したヤング率 E の温度依存性⁽¹¹⁾を用い、 G/E の比が温度に依存しないものとして高温での G を求めた。1820 K以上の温度については、1820 K以下の温度依存性を高温域まで外挿して求めた。

3. 降伏応力のひずみ速度依存性

Fig. 6は前節で述べた温度依存性の異なる領域の代表的な温度で降伏応力のひずみ速度依存性を調べたもので、剛性率で規格化した降伏応力と塑性ひずみ速度の関係を

Fig. 6 $\text{Log}(\sigma_y/G)$ vs $\text{log } \dot{\epsilon}_p$ at various temperatures; (a) $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ and (b) $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$.

両対数プロットで示したものである。Fig. 6(a)は $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ について、Fig. 6(b)は $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ についての結果である。

Fig. 6(a)の $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ のひずみ速度依存性は、1670 Kを除き各温度とも1本の直線で表わすことができる。その依存性は、温度依存性と同様、2170 Kの高温域と1080 Kの低温域では比較的大きく、1280 Kの中温域では小さい。これらの直線の勾配の逆数で与えられるひずみ速度の応力指数 m は、高温域で9.6、中温域で20.8と極めて高く、低温域では8.4である。1670 Kでは、約 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度を境にして直線の勾配が異なり、低ひずみ速度側では2170 Kでの直線の勾配に近く、高ひずみ速度側では1280 Kでの勾配に近い。すなわち、応力指数が約10から20へ変化している。これはひずみ速度の増加にともない高温域の挙動から中温域の挙動へ遷移することを示しており、換言すれば、それぞれの温度域の境界がひずみ速度の上昇とともに高温側へシフトすることを意味している。

一方、Fig. 6(b)の $(\text{Ti}, 11\text{Zr})\text{C}_{0.91}$ では、中温域に属する1820 Kでは、 $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}^{(6)}$ や $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の中温域と同様にひずみ速度依存性が非常に小さく、応力指数 m は16と大きい。ところが、降伏応力の温度依存性が比較的大きい高温域の2170 Kでも、 $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ や $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の変形挙動からの予想に反し、ひずみ速度依存性は極めて小さく、 m 値は24と中温域での m 値よりもさらに大きい。ひずみ速度依存性が小さいことは、この温度域での変形が非熱活性化過程であることを示唆している。したがって、降伏応力の温度依存性は転位の熱活性化運動によるものではなく、例えば規則度などの温度依存

性を反映したものである可能性があるが、明らかでない。

4. 変形の状態方程式

第3節で述べた降伏応力のひずみ速度依存性から、塑性ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_p$ と降伏応力 σ_y との間には

$$\dot{\epsilon}_p \propto (\sigma_y/G)^m \quad (1)$$

の関係があることがわかる。ここで、 G は剛性率、 m はひずみ速度の応力指数である。また、一般に熱活性化過程での変形は

$$\dot{\epsilon}_p \propto \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

として表わされるとする(Q は変形の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は絶対温度)と、式(1)と式(2)から、それぞれの温度域における変形の状態方程式は

$$\dot{\epsilon}_p = A(\sigma_y/G)^m \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

で表わされる。ここで、 A は定数である。

式(3)より、Fig. 5の温度依存性の直線の勾配が $0.434(=\log_{10}e)Q/mR$ であることがわかるので、Fig. 6で求められた応力指数 m を代入することによって変形の活性化エネルギーが求められる。Table 2に $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の各温度域について求めた変形の活性化エネルギー Q と m 値を示す。ただし、中温域は温度およびひずみ速度依存性が極めて小さく、その挙動を熱活性化過程として記述することは適切でないので、 m 値のみを示した。高温域の Q の値は343 kJ/molでTiC中のNbの不純物拡散の活性化エネルギーの報告値352 kJ/mol⁽¹²⁾とほぼ一致する。また、Fig. 4に示したように中温域でハンプが現れることは、転位と溶質原子との相互作用がMoやZrほどではないがかなり大きいことを示唆しており、したがって、高温域の変形は溶質雰囲気ひずり機構によって律速されていると考えられる。また、中温域は固溶硬化型合金の中温域と同様、動的ひずみ時効によって理解できる。ただし、動的ひずみ時効が起こる場合、応力-ひずみ曲線にPortevin-LeChatelier効果と呼ばれるセレーションが観察されることが多いが、 $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ では $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}^{(6)}$ と同様、そのようなセレーションは観察されなかった。また $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ の中温域が $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}^{(6)}$ よりも約300 K低温側へシフトしているのは、TiC中のNbの不純物拡散の活性化エネルギーがTiC中のMoの不純物拡散の活性化エネルギー約820 kJ/mol⁽¹³⁾よりも小さいためと考えられる。一方、低温域における変形の活性化エネルギーは112 kJ/molと小さい。この温度域の変形は純TiCや $(\text{Ti}, 13\text{Mo})\text{C}_{0.95}$ と同様、パイエルス機構に律速

Table 2 Values of m and Q for $(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$ in the typical three temperature regions.

$(\text{Ti}, 15\text{Nb})\text{C}_{0.92}$	High temp. region	Intermediate temp. region	Low temp. region
m	9.6	20.8	8.4
$Q(\text{kJ/mol})$	343	—	112

Table 3 Shift in binding energy (eV) and half-width (eV) of the spectra in TiC solid solutions.

Compound	C1s	Ti2p _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Nb3d _{5/2}	Zr3d _{5/2}	Half-widths (eV)	
						C1s	Ti2p _{3/2}
TiC _{0.95}	-3.0	+1.8	—	—	—	1.52	1.68
(Ti, 13Mo)C _{0.95}	-3.2	+1.5	+2.3	—	—	1.10	2.63
(Ti, 15Nb)C _{0.92}	-3.3	+1.8	—	+1.5	—	1.27	1.78
(Ti, 11Zr)C _{0.91}	-3.3	+1.4	—	—	?	1.05	2.20

されていると推測されるが、 Q の値が純 TiC (TiC_{0.90}) の低温域[†]の値 260 kJ/mol⁽⁹⁾よりも小さいことは、Nb の添加により共有結合性が低下することを示唆しているものと考えられる。また、(Ti, 15Nb)C_{0.92} が純 TiC の DBTT 以下の 980 K でも塑性変形が可能であったことは、上述の推察を支持している。

一方、(Ti, 11Zr)C_{0.91} においても、ひずみ速度、降伏応力および絶対温度との関係には見かけ上、式(3)が成り立ち、高温域の変形の活性化エネルギーは 1170 kJ/mol という非常に大きな値が得られる。しかし、第3節で述べたように高温域におけるひずみ速度依存性は非常に小さく、その変形挙動は熱活性化過程として考え難い。変形の活性化エネルギーが非常に大きいのも m 値が大きいためである。したがって、得られた変形の活性化エネルギーは見かけのものであって、転位の運動を反映した本質的な値ではないと思われる。

Fig. 7 XPS spectra of TiC and its solid solutions, peaks for C1s, Ti2p_{1/2} and Ti2p_{3/2}.

[†] TiC では約 1600 K を境にして変形機構が異なり、低温域ではバリエル機構律速、高温域では炭素拡散律速と考えられている⁽¹⁾⁽⁹⁾。

5. X線光電子分光測定

Fig. 7 は純 TiC およびその固溶体について得られた XPS スペクトルである。XPS の測定から求められた C1s, Ti2p_{3/2} およびそれぞれの固溶元素の 3d_{5/2} の化学シフトと C の 1s と Ti の 2p_{3/2} のスペクトルの半値幅を Table 3 に示す。ただし、Zr の 3d_{5/2} の化学シフトは、明瞭なスペクトルが得られなかったので測定することができなかった。ここで化学シフトの基準には試料上に付着した不純物炭素の 1s を用いた。また比較のために純 Ti の結合エネルギーを求めることも試みたが、測定前に装置内で水素還元処理と Ar⁺ イオンスパッタリング処理を行っても、表面の酸化物を除去することができず、データを得ることができなかった。そこで、Ihara らの測定結果 (Ti の 2p_{3/2} の結合エネルギー: 453.8 eV)⁽¹⁴⁾ を用いた。

表からわかるように、純 TiC およびいずれの固溶体においても C の 1s の化学シフトは負であり、Ti の 2p_{3/2} のそれは正である。この結果はこれまで純 TiC について報告されている結果⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ と同様、固溶体においても電子が金属原子から炭素原子へ移動していることを示している。添加元素の種類によって比較してみると、C の 1s の化学シフトにはほとんど差がないが、Ti の 2p_{3/2} の化学シフトとスペクトルの半値幅は (Ti, 13Mo)C_{0.95} と (Ti, 11Zr)C_{0.91} において TiC_{0.95} との差が大きく、(Ti, 15Nb)C_{0.92} では差が小さい。このことは、Mo と Zr の添加は Nb 添加よりも TiC の電子状態に与える影響が大きいことを意味するものと思われる。

6. 炭化チタン固溶体における転位と溶質原子の相互作用

序論で述べたように、(Ti, 13Mo)C_{0.95} の寸法不適合パラメーター ϵ_b は非常に小さく、転位と Mo との相互作用は寸法効果では考え難い。前節で述べた電子論的な相互作用が固溶硬化の主因となっている可能性が高い。(Ti, 15Nb)C_{0.92} と (Ti, 13Mo)C_{0.95} の圧縮試験の結果を比較すると (Ti, 13Mo)C_{0.95} の方が ϵ_b が小さいにもかかわらず添加元素の族の番号の大きな Mo の方が固溶硬化が大きい。一方、 ϵ_b が (Ti, 13Mo)C_{0.95} よりも大きな (Ti, 11Zr)C_{0.91} は、Zr が Ti と周期律表上同一族であるにもかかわらず最

も大きな固溶硬化を示している。価数の効果を明らかにするには固溶硬化に及ぼす寸法効果の寄与が各固溶体間で等しいことが望まれる。本研究で対象とした固溶体の ϵ_b は Table 1 に示したようにそれぞれ異なり、したがって、固溶硬化に寄与する寸法効果の寄与が異なる。しかし、(Ti, 13Mo)C_{0.95} の ϵ_b が (Ti, 15Nb)C_{0.92} のそれよりも小さいにもかかわらず強度が高かったことは、転位と溶質原子との間に寸法効果以外の効果が作用していることを示している。

転位のまわりにはひずみ場があり、このひずみ場によっても電子状態が変化すると考えられる。また、溶質原子の添加によっても電子状態が変化する。したがって、これらの電子状態の変化を介して転位と溶質原子との相互作用が生ずる可能性が考えられる。詳細は今後の研究にまたなければならないが、測定結果は寸法効果の他に上述の電子論の効果もあることを示唆している。

なお、(Ti, 11Zr)C_{0.91} で見出された非常に大きな固溶硬化は、大きな寸法効果と大きな電子論の効果による相乗効果によるものと思われる。また、(Ti, 15Nb)C_{0.92} で固溶硬化が小さいのは寸法効果も電子論の効果も小さいためと考えられる。ただし、(Ti, 11Zr)C_{0.91} が高温域で加工軟化を示さず、降伏応力のひずみ速度依存性が著しく少ないことの理由は不明である。

IV. 結 論

TiC の固溶硬化機構を明らかにするために、周期律表上で周期が同じく族の異なる 3 種類の元素 (Mo, Nb, Zr) を添加した TiC 固溶体について 980~2270 K の温度範囲、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度範囲で圧縮試験を行い、高温変形挙動を調べる (Mo を添加した固溶体の変形挙動については、別報⁶⁾ で詳細に報告しているので、この結果を用いた。) とともに XPS による化学シフトの測定を行って以下の結果を得た。

(1) (Ti, 15Nb)C_{0.92} の変形挙動は (Ti, 13Mo)C_{0.95} と同様、3 つの温度域、すなわち低温域、中温域、高温域に分けられる。変形は低温域ではパイエルス機構律速、中温域は動的ひずみ時効、高温域は溶質雰囲気ひきずり機構によって支配されていると考えられる。

(2) (Ti, 11Zr)C_{0.91} は極めて著しい固溶硬化を示し、その降伏応力は炭素/金属原子数比がほぼ等しい TiC_{0.90} の約 15~20 倍も大きい。

(3) 純 TiC に対する Ti2p_{3/2} の化学シフトとスペクトルの半値幅は純 TiC に比べ、(Ti, 13Mo)C_{0.95} と (Ti, 11Zr)C_{0.91} では大きく、(Ti, 15Nb)C_{0.92} ではほとんど差がない。このことは、Mo や Zr の添加は Nb 添加に比べて TiC の電子状態に与える影響が大きいことを示している。

(4) 転位や溶質原子近傍における電子状態の変化を介してこれらの間に相互作用が働くことが考えられる。もしこの種の相互作用が大きければ、XPS の測定結果から固溶硬化は、(Ti, 15Nb)C_{0.92} では小さく、(Ti, 13Mo)C_{0.95} と (Ti, 11Zr)C_{0.91} では大きくなると推論されるが、実験結果はこの推論とよく対応する。

(5) (Ti, 11Zr)C_{0.91} では極めて大きな固溶硬化が生じたが、その原因は、大きな寸法効果と大きな電子論の効果の相乗作用による可能性が高い。

おわりに、TiC 粉末を供与された東ソー(株)、化学分析をされた住友電気工業(株)、圧縮治具を作製された東陶機器(株)の林 浩一氏、XPS 測定に協力された松嶋茂憲博士、西山宣昭博士、本実験に協力された本学大学院生(現在：日本電気(株)の石橋正博氏ならびに本学学生(現在：九州日本電気(株)の坂田 太氏に心から感謝する。また、格子定数の測定と XPS 測定は九州大学中央分析センターにおいて行われたものである。ここに関係各位に心から感謝の意を表するものである。

なお、本研究は昭和60~63年度科学研究費助成一般(A)により行われたものである。ここに特記して深甚な感謝の意を表する。

文 献

- (1) H. Kurishita, K. Nakajima and H. Yoshinaga: Mater. Sci. Eng., **54**(1982), 177.
- (2) W. S. Williams: Trans. AIME, **236**(1966), 211.
- (3) J. D. Venables: Phil. Mag., **16**(1967), 873.
- (4) G. E. Hollox: Mater. Sci. Eng., **3**(1968/1969), 873.
- (5) 栗下裕明, 白石順一, 松原礼志, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **49**(1985), 963; Trans. JIM, **28**(1987), 20.
- (6) 栗下裕明, 松原礼志, 白石順一, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **49**(1985), 1064; Trans. JIM, **27**(1986), 858.
- (7) 原 啓二, 吉永日出男, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1039.
- (8) E. Rudy: *Compendium of Phase Diagram Data*, AFML-TR-62-2, Part V, (1969).
- (9) 連川貞弘, 桑山健太, 栗下裕明, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **53**(1989), 20; Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 1016.
- (10) R. Chang and L. J. Graham: J. Appl. Phys., **37**(1966), 3778.
- (11) R. H. Hannink and M. J. Murray: J. Mater. Sci., **9**(1974), 203.
- (12) M. L. Baskin, V. I. Tret'yakov and I. I. Chaprova: Fiz. Met. Metalloved, **14**(1962), 422.
- (13) 安藤 健: 私信.
- (14) H. Ihara, Y. Kumashiro, A. Itoh and K. Maeda: Japan J. Appl. Phys., **12**(1973), 1462.
- (15) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, **30**(1969), 1835.