粉末冶金 Mo 合金の延性-脆性遷移特性に 及ぼす固溶 Ti の効果

吉村 悟^{*†} 平岡 裕^{*} 武部克嗣^{**}

^{*}岡山理科大学大学院理学研究科

^{**}東京タングステン株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 7 (1994), pp. 734-739

Effect of Ti in Solution on Ductile-Brittle Transition Characteristics of Powder-Metallurgy Molybdenum Alloys

Satoru Yoshimura^{*}, Yutaka Hiraoka^{*} and Katsushi Takebe^{**}

^{*}Graduate School of Science, Okayama University of Science, Okayama

^{**}Research & Development Division, Tokyo Tungsten, Co., LTD, Toyama

By adding TiC (target content of Ti: 0.1-1.0 mass%), molybdenum-titanium alloys having titanium in solution up to 1 mass% and a certain content of oxygen were produced by powder-metallurgy technique. For these materials, tensile tests were performed at temperatures from 173 to 363 K. Yield and fracture (or tensile) strengths and total elongations were calculated from the load-displacement curves obtained at each temperature.

Then the critical stress and temperature that were parameters representing the low-temperature fracture strength and the ductility of the material, respectively, were evaluated after correcting for the grain size effect. Finally the effect of titanium in solution on the ductile-brittle transition characteristics was discussed in terms of apparent intergranular and transgranular fracture strengths and yield strength.

The results are summarized as follows.

(1) TiC additions induced a relative reduction of oxygen content and a slight decrease of grain size compared to titanium additions.

(2) The critical stress increased with increasing content of titanium in solution. Both the intergranular and transgranular fracture strengths increased with increasing content of titanium in solution up to 0.3 mass%. With a further increase of titanium in solution up to 1 mass%, the apparent transgranular fracture strength tended to decrease, whilst the apparent intergranular fracture strength was almost constant.

(3) Corresponding to the increase of critical stress, the critical temperature was decreased with increasing the titanium in solution up to 0.3-0.5 mass%. However, the critical temperature began to increase at 1 mass% of titanium in solution, notwithstanding the critical stress was almost constant. The latter result is due to the relative increase of yield strength with the increase of the content of titanium in solution.

(4) The fracture mode was mainly intergranular fracture, though the proportion of transgranular fracture tended to increase slightly for the alloy having 1 mass% of titanium in solution.

(Received November 15, 1993)

Keywords: molybdenum-titanium alloys, powder-metallurgy, low-temperature fracture strength, low-temperature ductility, critical stress, critical temperature

I. 緒 言

著者らは最近 Ti を 0.1~1.0 mass% 添加して粉末冶金法により試作した Mo 合金の低温破断挙動について報告した⁽¹⁾。この Mo 合金においては、残留 Ti 量の増加に伴い酸素含有量が著しく増加したことから、大部分の Ti は酸化物(TiO₂)になっており、全 Ti 量の約23~32%が固溶していると推測された。また、残留 Ti 量の増加に伴い平均結晶粒径が減少したので、結晶粒径の違いが強度に及ぼす影響を考慮しそれに対する補正を行って、低温破断強度および延性-脆性遷移温度を見積

† 岡山理科大学大学院生

もった。その結果、低温破断強度は残留 Ti 量の増加に伴い上昇し、それに対応して延性-脆性遷移温度は低下することが明らかになった。李と諸住は、アーク溶解法により酸素含有量の非常に少ない Mo-Ti 合金鑄塊を作製し、延性-脆性遷移温度に及ぼす Ti の影響を調べ、0.5 mass% 以上の Ti 添加により延性-脆性遷移温度が上昇することを示した⁽²⁾。われわれの研究結果は李と諸住の結果と一致しない。しかしながら前述のように、われわれの場合、合金中の固溶 Ti 量が少なく固溶 Ti 量は高々約 0.3 mass% でありまた酸化物量もかなり多いことを考え併せれば、このような不一致が本質的なことか否かは不明である。したがって、モリブデンの延性-脆性遷移特性に及ぼす Ti 添加の効果について、さらに厳密に李と諸住らの結果と

比較検討を行うためには、Ti 酸化物の影響を無視できるほど酸素含有量を低減した固溶 Ti 量が少なくとも 0.5 mass% 以上になるような合金を作製し、研究を進める必要がある。

本研究では、Ti 酸化物の生成を抑制し結果的に固溶 Ti 量を多くすることを目的にして、Ti の単独添加の代わりに TiC を 0.1, 0.5, 1.0 mass% 添加した後、粉末冶金法により Mo 合金を作製した。そして試験温度 173~363 K で引張試験を行い、低温破断強度および延性-脆性遷移温度を評価した。さらにこれらの Mo 合金の低温破断特性を酸化物の量あるいは固溶 Ti 量、および結晶粒径の違いなどの観点より、粒界破断強度および粒内破断強度の変化を用いて議論し、また低温破断強度と低温延性との関連性についても検討した。最後に、以上により得られた結果を酸素含有量が非常に多い Ti を単独添加して作製した Mo-Ti 合金板の結果あるいは酸素含有量が非常に少ない Mo-Ti 合金鋳塊に対して得た李や諸住らの結果と比較した。

II. 実験方法

本研究に用いた材料は、TiC を添加(添加量: 0.1, 0.5, 1.0 mass%) して粉末冶金法により作製した Mo 合金である。製造工程の概略は以下のとおりである。まずモリブデン粉末と所定の量の TiC 粉末の混合粉末に対して油圧プレスを行った。次に水素雰囲気中で焼結(温度 2073 K)後、熱間・温間圧延、さらに冷間圧延を経て約 1 mm の厚さの合金板を得た。後で述べるような再結晶処理後の化学組成を Table 1 に示す。参考のために純モリブデン⁽³⁾および Ti を添加して作製した合金⁽¹⁾の値も記載した。なお、Table 1 中の“Mo”は純モリブデンを、“0.1TiC”は 0.1 mass% の TiC を添加して作製した Mo 合金、“0.1Ti”は 0.1 mass% の Ti を添加して作製した Mo 合金をそれぞれ示している。また表中の目標値は TiC 添加の場合、TiC の量ではなくてそのなかの Ti の量を表す。今回作製した Mo 合金において、実際の添加 TiC 量は不明であるが、残留 Ti 量より判断して、Ti の歩留りは Ti 単独添加の場合とほぼ同程度であるものと推察される。また、酸素含有量は Ti 添加の場合に比べて全体的にかなり低減された。また炭素はほとんど残留しておらず、純 Mo と同程度に低いレベルであった。したがって、本研究で用いた Mo 合金は事実上 Mo-Ti 合金といえる。このような酸素含有量の低減化あるいは炭素が残留し

ないことは予備実験により経験的に明らかにされたものであり、その理由については不明である。

これらの板より平行部の寸法が幅 4 mm、長さ 14 mm の引張試験片を切り出し、試験片の表面をエメリー紙を用いて研磨した後、電解研磨を行った。次に約 1.3×10^{-4} Pa の真空中で 1773 K, 3.6 ks の条件で再結晶処理を行った。再結晶処理後、光学顕微鏡により組織観察を行った結果、平均結晶粒径は少量の TiC 添加により小さくなる傾向が見られた。また、TiC を添加した方が同量の Ti を単独添加して作製した合金に比べて平均結晶粒径が小さくなった。純 Mo の平均結晶粒径が 20 μm であるのに対して、0.1 mass% および 0.5 mass% の TiC 添加の場合の平均結晶粒径はそれぞれ 18 μm および 14 μm であった。一方、1.0 mass% の TiC を添加した場合、板厚方向に表面から内部にかけて結晶粒が細くなる傾向が見られ、表面付近での平均結晶粒径は 15 μm であったが、中央部での平均結晶粒径は 10 μm であった。以上の Ti 単独添加あるいは

Fig. 1 Changes of average grain size as a function of residual Ti content for Mo and Mo-Ti alloys.

Table 1 Chemical compositions of TiC-added Mo alloys, Ti-added Mo alloys and pure Mo.

Designation of sample	Target content of Ti in TiC (mass%)	Target content of Ti (mass%)	Content of residual Ti (mass%)	Oxygen content (mass ppm)	Carbon content (mass ppm)	Content of Ti in solution (mass%)
Mo	0	0	—	24	<10	—
0.1TiC	0.1	—	0.14	49	<10	0.12
0.5TiC	0.5	—	0.55	220	<10	0.32
1.0TiC	1.0	—	1.10	107	<10	1.06
0.1Ti	—	0.1	0.12	640	<10	0.03
0.2Ti	—	0.2	0.21	1070	<10	0.05
0.5Ti	—	0.5	0.54	2780	<10	0.12
1.0Ti	—	1.0	1.00	5000	<10	0.26

TiC 添加による平均結晶粒径の変化を Fig. 1 に示す。

引張試験は、インストロン型試験機を用いて、試験温度 173~363 K、見かけのひずみ速度 $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。各試験温度において 2 本の試験片より得られた荷重-変位曲線より降伏強度、破断強度および全伸びを算出した。なおこの全伸びは弾性変形を含まないものである。破断後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破断面の観察を行い、破断様相および析出物、介在物等の有無を調べた。

III. 実験結果および考察

1. σ_c および T_c の見積もり

本研究において、材料の低温における破断強度および延性を、それぞれ σ_c および T_c という 2 つのパラメーターを用いて議論する。 σ_c および T_c は、Fig. 2 に模式的に示すように、降伏強度および破断強度の両方の温度変化により決められる⁽⁴⁾。 σ_c は降伏強度が破断強度に等しくなるときの応力であり、結晶粒界等に発生したき裂が粒界あるいは粒内を伝播するのに要する応力である。一方、 T_c は無延性遷移温度と呼ばれるものである。材料の低温延性が改善されれば T_c は低下、すなわちその逆数の $(1/T_c)$ は増加することより、 $(1/T_c)$ はちょうど材料の低温延性の目安になる量である。

各試験温度で得られた荷重-変位曲線より降伏強度、破断強度および全伸びを求め、それらの温度変化から σ_c および T_c を見積もった。Fig. 3(a) および (b) に、それぞれ σ_c および T_c を残留 Ti 量に対してプロットした。図中の“Mo”、“Ti-added” および “TiC-added” は、それぞれ純モリブデン⁽³⁾、Ti を単独添加して作製した Mo-Ti 合金⁽¹⁾ および TiC を添加して作製した Mo-Ti 合金の結果である。TiC を添加した Mo-Ti 合金の σ_c 値は残留 Ti 量の増加に伴い単調に増加し、0.15~0.5 mass% の範囲において Ti 単独添加の場合と比べて高い値を示した。一方、 T_c 値については TiC 添加と Ti 添加で明らかに

Fig. 2 Schematic drawing of the temperature dependence of yield and fracture strengths, and total elongation, and definition of critical stress (σ_c) and critical temperature (T_c).

挙動が異なった。Ti を添加した場合、 T_c は残留 Ti 量が 1.0 mass% まで σ_c の増加に対応して単調に低下した。しかしながら、TiC を添加した場合、残留 Ti 量が 0.5 mass% までは Ti を添加した場合と同様に低下したが、1.0 mass% では逆に上昇する傾向を示した。

2. σ_c に及ぼす固溶 Ti の効果

すでに述べたように、残留 Ti 量が同程度であっても固溶 Ti 量、酸化物量が異なり、また結晶粒径も異なる。Ti 添加および TiC 添加によって結晶粒が微細化した理由については以下のように推察される⁽⁵⁾。Ti 添加の場合、分散した TiO_2 が第二相粒子として働き、純モリブデンに比べて顕著に結晶粒成長を抑制する。さらに TiC 添加の場合、 TiO_2 による結晶粒成長抑制効果に加えて固溶 Ti 量の増加による Mo 原子自体の拡散が抑制されるためと考えられる。そこで、まず結晶粒径が強度に及ぼす効果について考える。Hall-Petch⁽⁶⁾⁽⁷⁾ の関係に従い、結晶粒径が小さくなるとともに、降伏強度および破断強度はともに上昇する。例えば Mo において、低温での降伏強度および破断強度に及ぼす結晶粒径の寄与分は、それぞれ $\Delta\sigma_y/d^{-1/2} \approx 78 \text{ MPa/mm}^{-1/2}$ および $\Delta\sigma_f/d^{-1/2} \approx 55 \text{ MPa/mm}^{-1/2}$ である⁽⁴⁾。ただし、 σ_y は降伏強度、 σ_f は破断強度、 d は平均結晶粒径である。Mo-Ti 合金における強度に対する結晶粒径の寄与分は、便宜上 Mo についての値を用いることにする。結晶粒径の違いを補正した、すなわち各合金の結晶粒径を純 Mo と同じ 20 μm に規格化した σ_c (および T_c) の見積もり方を、Fig. 4 に 1.0TiC 合金の場合を例に挙げて示す。また、Fig. 1 に示したように 1.0TiC 合金の場合、板の中心付近での結晶粒径が表面近傍に比べて小さくなっていたが、破壊起点は表面付

Fig. 3 Plots of (a) σ_c and (b) T_c as a function of residual Ti content for Mo and Mo-Ti alloys.

近であったので、表面付近の結晶粒径の値を用いて補正を行った。

次に、固溶 Ti 量については以下のように推定する。Ti 単独添加の場合、大部分の Ti は Ti 酸化物(TiO_2)として存在することが破断面の SEM 観察および EPMA 解析により示唆された⁽¹⁾。一方、TiC を添加した合金の破断面の SEM 観察によれば、Ti 酸化物らしき介在物はほとんど認められなかった。しかしながら、酸素が Mo 中ほとんど固溶しないことおよび Ti と結合して酸化物を生成しやすいという理由により、酸素はやはり Ti 酸化物になっていると考えられる。したがって TiC 添加の場合、酸素含有量が Ti 添加の場合に比べて顕著に低減したことを考慮すれば、酸化物の量も少なくなり結果的に固溶 Ti 量が増えたことが推察できる。ここで固溶 Ti 量は、Ti を単独添加した場合⁽¹⁾と同様に、生成されたと考えられる TiO_2 に相当した Ti 量を残留 Ti 量から差し引くことにより算出した。各合金に対して見積もられた固溶 Ti 量を Table 1 に示す。

Fig. 5 に、結晶粒径の違いを補正して見積もった σ_c を固溶 Ti 量に対してプロットした。同図に Ti を単独添加して作製した合金の結果も示した。 σ_c は、TiC 添加あるいは Ti 添加の如何にかかわらず、固溶 Ti 量だけに依存し、固溶 Ti 量の増加に伴い単調に増加した。ただし、0.3 mass% 以上ではほとんど値が一定になった。またこの結果より、酸化物の量の違いの影響はほとんど無視できると結論される。

3. σ_c と破断様相の関係

Fig. 6 に粒界破面率 PIF (Percent Intergranular Fracture) と

Fig. 4 Definition of the parameters, σ_c and T_c , after corrected for grain refining (example for 1.0 mass% TiC-added Mo alloy).

結晶粒径の違いを補正した σ_c との関係を示す。図中の各測定点の添字は Ti および TiC 添加における Ti 量の目標値を示しており、表記法は Table 1 と同様である。PIF は、破面写真より、全破断面積に占める粒界破面の割合として算出される。ここで全破断面積とは破壊の起点を中心にした約 $200 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ の範囲である。このような PIF の算出法は、後述する他の合金に対して行った方法と同様である。SEM による破面観察の結果、0.1TiC 合金の場合は Mo と同様に主に粒界破断であった。一方、0.5TiC および 1.0TiC 合金の場合も破壊の起点付近は主に粒界破断であったが、残留 Ti 量の増加とともに PIF は少し減少し、すなわち粒内破断の割合が増加する傾向を示した。 σ_c はすでに述べたように、結晶粒界等に発生したき裂が粒界あるいは粒内を通して伝播するのに要する応力を表すので、図中の PIF は破壊起点付近の破面写真より算出した値を用いた。ところで、図中の直線は炭素量の異なる Mo-C 合金に対して得られた結果⁽³⁾である。ここで炭素含有量あるいは粒界強化に有効な炭素量は、以下の処理により変えたものである。まず再結晶材の表面に炭素を蒸着させたものに対して 1473~1773 K で浸炭処理を行うことにより、炭素含有量が 14~30 mass ppm になる。さらに粒界強化に有効な炭素量は、

Fig. 5 Plots of σ_c as a function of Ti content in solution for Mo and Mo-Ti alloys.

Fig. 6 Relationship between PIF and σ_c for Mo and Mo-Ti alloys.

浸炭処理後の真空中熱処理(脱炭処理)により変えることができる。以上の処理により作製した複数の Mo-C 合金に対する実験値(σ_c , PIF)をプロットして得られた直線関係が図中の直線であり、 σ_c が増加するに伴い PIF が直線的に減少することを表す。このことは以下のように解釈される。上述した Mo-C 合金の場合、炭素量が微量であることおよび Mo 中の炭素の固溶限は非常に小さいことを考慮すれば、添加した炭素のほとんどは粒界に偏析あるいは析出物の形で存在し、熱処理により粒界強化に有効な炭素量だけが変化することが推察できる。すなわち、炭素含有量あるいは粒界強化に有効な炭素量の違いにより、粒内破断強度が一定で主に粒界破断強度のみが増加したために、結果的に PIF が直線的に減少したものである。したがって、 σ_c は多結晶材料における見かけの粒界破断強度(σ_{IG})を表すものと考えられる。 σ_{IG} を定量的に見積もることはできないが、その挙動は σ_c と似ていると考えられるので、本研究では σ_{IG} のかわりに σ_c を用いて議論する。一方、PIF=0%に外挿された σ_c 値(図中矢印)は、き裂が粒内を通して伝播するために必要な応力を表し、多結晶材料における見かけの粒内破断強度(σ_{TG})を表すものと考えられる。Fig. 6において、Mo および炭素量の異なる Mo-C 合金に対して得られた直線関係は、次式で表される。

$$PIF = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_c}{500} \times 100 \quad (1)$$

この式は、Mo-C 合金に限らず、見かけの粒内破断強度が一定で、見かけの粒界破断強度だけが変化するような合金(ただし、結晶粒径が 20 μm)に対しても成り立つものと考えられる。このことは、Mo-Re あるいは Mo-Re-C 合金に関する平岡の研究⁽⁸⁾により明らかである。したがって、各合金に対して得られた σ_c 値および PIF 値をこの実験式に代入すれば、その合金に対する σ_{TG} が見積もられる。この σ_{TG} は必ずしも Mo あるいは Mo-C 合金に対して得られた σ_{TG} と一致する必要はない。また、見かけの粒界破断強度は実験値 σ_c に対応する。Fig. 7 に、このようにして見積もった σ_{TG} を固溶 Ti 量に対してプロットした。Fig. 5 および Fig. 7 より、粒界破断強度と粒内破断強度に及ぼす固溶 Ti の効果は、以下のように推察できる。固溶 Ti 量が 0.3 mass% までは σ_{IG} および σ_{TG} はともに増加するが、 σ_{IG} は 0.5 mass% 以上になってもほとんど一定であるのに対して、 σ_{TG} は急激に減少し始める。以上の点を考慮すれば、TiC を添加した Mo-Ti 合金における σ_c と破断様相の関係は以下のように説明される。固溶 Ti 量が 0.3 mass% (すなわち 0.5TiC 合金)までは Ti 量の増加に伴い粒界破断強度および粒内破断強度がともに増加し、結果的に破断様相にはほとんど変化がなく粒界破断が主であった。一方、固溶 Ti 量が 1 mass% (すなわち 1.0TiC 合金)の場合、粒界破断強度はほぼ一定であるが、粒内破断強度が減少したため、結果的に破断様相は粒内破断が多くなる傾向を示した。見かけの粒内破断強度の低下は、炭素量の多い電子ビーム溶解材⁽⁴⁾、高温で浸炭処理を行った炭素量の比較的多い粉末冶金材⁽⁹⁾、あるいは 0.4 mass% の Nb を添加した合金⁽⁴⁾においても認められている。しかし、これらの場合はいずれも見かけの粒界破断強度も同時に低下しているため、本研究の場合と挙動が異なる。したがって、現在のところ、固溶 Ti 量が 0.3~0.5 mass% 以上で見かけの粒内破

断強度が低下する機構は不明である。

4. ($1/T_c$)に及ぼす固溶 Ti の効果

Fig. 4 により、 σ_c と同様に、 T_c に対しても結晶粒径の違いを補正することができる。Fig. 8 に、このようにして見積もった T_c の逆数を固溶 Ti 量に対してプロットした。 σ_c に比べて全体的にバラツキが大きい以下のことが明らかである。 $(1/T_c)$ は、固溶 Ti 量が 0.15 から 0.5 mass% の範囲で Mo に比べて高い値を示す。すなわちこの範囲で低温延性が改善されることを示す。しかしながら、Ti 量が 1 mass% になると逆に減少する傾向が示され、結果的に Mo とほぼ同じ値となった。また、Ti を単独添加して作製した合金のデータは、固溶 Ti 量が約 0.3 mass% までであるが、TiC を添加した合金の結果とほぼ一致した。以上により、 $(1/T_c)$ で表される低温延性も、 σ_c と同様に、主として固溶 Ti 量のみ依存し酸化物の影響は無視できるものと結論される。そして 0.3 から 0.5 mass% の固溶 Ti 量において低温延性が改善されるが、それ以上の量になると再び低下する傾向にあると結論される。

最後に、 σ_c と $(1/T_c)$ との関連性について議論する。Fig. 9 に、結晶粒径の違いを補正して見積もった $(1/T_c)$ を σ_c に対し

Fig. 7 Plots of σ_{TG} as a function of Ti content in solution for Mo and Mo-Ti alloys.

Fig. 8 Plots of $(1/T_c)$ as a function of Ti content in solution for Mo and Mo-Ti alloys.

Fig. 9 Relationship between $(1/T_c)$ and σ_c for Mo and Mo-Ti alloys.

てプロットした。図中の直線は Mo および炭素量の異なる Mo-C 合金(平均粒径 20 μm)に対して得られた結果であり⁽⁴⁾、低温延性が一義的に σ_c 値により決まることを示している。この結果は以下のように説明される。 $(1/T_c)$ あるいは T_c は、Fig. 1 に示したように、一般的に低温における破断強度だけでなく降伏強度にも依存する。しかしながら、Mo および Mo-C 合金の場合、破断強度の変化に対して降伏強度の変化が小さいため、結果的に、 $(1/T_c)$ は低温破断強度を示すパラメータである σ_c の一次関数になったものと考えられる。Ti 単独添加の場合⁽¹⁾および固溶 Ti 量が少ない TiC 添加の場合、測定点のバラツキが破線で示したような範囲内に抑えられており、Mo および Mo-C 合金の結果とほぼ同様の直線関係にしたがった。このような結果は、Fig. 5 および Fig. 8 において 0.5 mass% までは σ_c および $(1/T_c)$ ともに同じように増加することおよびこれらの材料間での降伏強度の違いが無視できる程度であることを反映したものであり、容易に理解できる。バラツキが大きくなった理由として、実験値(σ_c , T_c)の誤差、結晶粒径の補正に係わる誤差などが総合的に加わったものと推察される。一方 1.0TiC 合金の場合、測定点がこのバンドからわずかながら下方に外れる傾向を示した。この結果は、破断強度の増分に対して降伏強度の増分が無視できなくなったためである。すなわち固溶 Ti 量が多くなったために降伏強度が顕著に高くなったためであると考えられる。

Lee と Morozumi⁽²⁾によれば、酸素含有量の非常に少ない Mo-Ti 合金鑄塊において、0.5 mass% 以上の Ti 添加により延性-脆性遷移温度は上昇した。これは固溶 Ti 量が 0.5 mass% 以上では低温延性が減少することを示唆している。また、破断強度は Ti 添加量に依存せずほぼ一定であったが、降伏強度は 0.5 mass% 以上の Ti 添加により上昇し、その結果、延性-脆性遷移温度が上昇した⁽¹⁰⁾と結論している。本研究において、0.5

mass% 以上の Ti 量(ただし固溶 Ti 量)において $(1/T_c)$ すなわち低温延性が減少する傾向を示したことは、酸素含有量あるいは結晶粒径などが大きく違うが、李と諸住らの結果と定性的に一致しているといえる。しかしながら、0.5 mass% 以下の少量の固溶 Ti 量における低温延性の改善は、本研究で再確認あるいは明らかにされたものである。このように少量の固溶 Ti 量における低温延性の改善あるいは改悪は、李と諸住らの研究では明確ではなかった。

N. 総 括

TiC を添加して粉末冶金法により Mo 合金を作製し、低温破断強度および低温延性に及ぼす固溶 Ti の効果を調べた。結果をまとめると以下のとおりである。

(1) TiC を添加した場合、Ti を単独添加した場合に比べて酸素含有量がかなり低減された。また残留 Ti 量の増加に伴い結晶粒径が小さくなり、同量の Ti を単独添加した場合と比べて全体的に結晶粒径がやや小さくなった。

(2) 低温破断強度(σ_c)は固溶 Ti 量の増加に伴い単調に増加した。固溶 Ti 量が 0.3 mass% まで、粒界破断強度および粒内破断強度はともに同程度上昇した。しかし、それ以上の固溶 Ti 量では、粒界破断強度はほぼ一定であったが、粒内破断強度はとくに 1 mass% で減少する傾向を示した。

(3) 低温延性($1/T_c$)は、固溶 Ti 量が 0.3~0.5 mass% までは σ_c の増加に対応して増加した。しかしながら 1 mass% では逆に減少する傾向を示した。後者の理由は、TiC 添加量の増加により固溶 Ti 量が増加し、それに伴い σ_c がほとんど変化しないのに対して降伏強度が相対的に上昇したためである。後者の結果は李と諸住らの結果と定性的に一致した。

(4) いずれの合金においても破壊起点付近の破断様相は主に粒界破断であったが、1.0TiC 合金の場合、わずかながら粒内破断の割合が多くなる傾向を示した。

高温真空加熱炉を用いた再結晶処理および走査型電子顕微鏡を用いた破面観察は、岡山セラミックス技術振興財団(岡山県備前市)の施設を利用して行った。

文 献

- (1) Y. Hiraoka, S. Yoshimura and K. Takebe: Refractory Met. & Hard Mater., (1994), in printing.
- (2) K. S. Lee and S. Morozumi: Trans., JIM, **25**(1984), 401.
- (3) Y. Hiraoka, M. Okada and R. Watanabe: J. Less-Common Metals., **75**(1980), 31.
- (4) Y. Hiraoka: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 861.
- (5) 平岡 裕, 谷川基善: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1994), p. 139.
- (6) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc., London, **B64**(1953), 747.
- (7) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., **174**(1953), 25.
- (8) 平岡 裕: 日本金属学会誌, **56**(1992), 161.
- (9) Y. Hiraoka, S. Yoshimura and K. Takebe: accepted (1994) Refractory Met. & Hard Mater., submitted, (1994).
- (10) K. S. Lee and S. Morozumi: J. Japan. Inst. Metals., **48**(1984), 262.