研究

TiC-Mo₂C-Ni 合金に生じる異常炭化物*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 寺田 修**

Hisashi Suzuki, Kozi Hayashi and Osamu Terada: Studies on the Anomalous Carbide in TiC-Mo₂C-Ni Alloy.

The mechanism of formation of anomalous carbide (named here for the carbide occluding plate-shaped titanium carbide) in TiC-Mo₂C-Ni alloy was in detail studied. The factors affecting the mean grain size of carbide in the alloy, controlled by the mean grain size of two sorts of carbides, that is, normal carbide (occluding granular titanium carbide) and the anomalous carbide were also studied.

The results obtained were as follows: (1) It was found that the anomalous carbide formed by solution-reprecipitation of titanium carbide in the localized region of TiC-Ni alloy; such a region has been formed by the non-uniform distribution of Mo₂C particles due to inadequate milling. (2) Therefore, the mechanism of formation and the composition of the anomalous carbide were believed to be essentially different from those of normal carbide. (3) The mean grain size of carbides in the alloy has been explained by taking into account the mechanisms of formation of both carbides, alloy compositions and manufacturing conditions, etc.

(Received June 12, 1972)

I 緒 言

著者らは TiC-Mo₂C-Ni 合金に関し、その2相域の巾^{1),2)}、性質と原料炭化チタン(以下 TiC と略記)の結合炭素量との関係³⁾、周辺組織^{***}形成機構⁵⁾、機械的性質と炭化物粒度との関係⁶⁾などの一連の研究を行ってきた。しかし炭化物およびその粒度に注目するとなお検討の余地があると思われる。すなわち、生じる炭化物相を詳細に観察すると、芯部 TiC が粒状でなく片板状のものが散見され⁶⁾、この種の炭化物生成は既報の周辺組織形成機構⁵⁾から理解しにくいばかりか粗粒化の傾向が顕著で、機械的性質に悪影響を与えと考えられるが、目下その成因すら知られていない。またこの種の炭化物粒度は、普通の粒状炭化物(芯の TiC が粒状であり全体としても粒状)の粒度と同様、合金組成によって変化すると思われるが、これに関する知見もまだ得られていない。したがってここでは芯部に片板状 TiC を有する炭化物(以下異常炭化物と呼称)の形成機構を主体として、2種の炭化物粒度におよぼす合金組成の影響を検討した。結果として、異常炭化物形成の機構が明らかにされ、均一微粒組織をうる手法も導かれた。

II 試料および実験方法

原料としては市販の TiC 粉末(結合炭素量, 19.4%),

Mo₂C 粉末(結合炭素量, 5.89%) およびカーボニル Ni 粉末を用い、Fig. 1 に示す各試料を、各時間の湿式ミル、(1255~1540)°C×(0~5) hr の真空焼結により作った。その他、焼結温度からの油焼入れなども行なった。接着試

Fig. 1. Composition of alloy specimens expressed as the ratios of Mo₂C/(TiC+Mo₂C) and Mo₂C/Ni.

* 昭和47年5月本協会春季大会(東京)にて発表, 昭和47年6月12日受理

** 東京大学工学部冶金学科, 東京都文京区本郷7-3-1

*** 周辺組織 (surrounding structure) は拡散層 (diffusion zone)⁴⁾ などとも呼ばれる。本系合金中に生じる炭化物相は芯部に TiC を有し、これを Ti-Mo-C 固溶体を取り囲む2重構造を示すことから、この固溶体相を指して周辺組織と呼ぶ。これを以下 s.s. と略記。

料の焼結も行なった。

得られた試料については、主として組織観察，X線回折，EPMA 分析などを行ない，異常炭化物の形成機構をまず調べ，併せて異常炭化物，粒状炭化物の粒度におよぼす合金組成の影響を検討した。

Ⅲ 実験結果および考察

Ⅲ-1 異常炭化物の形成機構

まず TiC-20%Mo₂C-20%Ni 合金について異常炭化物の生成におよぼすミル時間（1時間～6日）の影響を調べた。1400°C×1hr 焼結の試料組織例を Photo. 1 に示す。これによると炭化物平均粒度は短時間ミルのものでは著しく大であるのはもちろんであるが，異常炭化物は，2日ミルのようにある程度ミル不十分な条件下で，とくに生成，成長しやすいことが示される。6日ミルの合金にも粒度は小であるが異常炭化物が認められないではない。

次に異常炭化物の生成と合金組成との関係調べる目的で，異常炭化物の生成しやすい条件である2日間のミル，1400°C×1hr 焼結で作った各試料につき組織観察を行なった。結果は Photo. 2 に示す通りであり，Ni 量によらず低 Mo₂C 合金ほど異常炭化物は生成しやすく，Mo₂C 量一定の場合は Ni が少なくないほど生成しやすいことがわかった。

以上の結果に基づき，異常炭化物の形成過程すなわち，

Photo. 1. Effects of milling time on microstructures of TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy sintered at 1400°C for 1 hr, showing that the anomalous carbide (occluding plate-shaped titanium carbide) is apt to be formed under the condition of inadequate milling. (×1000)

片板状 TiC とその表面に生じる s.s. の形成過程を調べる目的で，短時間ミルした合金の組織と焼結条件との関係を詳しく調べた。Photo. 3 (a～f) は (1255～1300)°C × (1min～1hr) 焼結の TiC-20%Mo₂C-20%Ni 合金の組織例であるが，これによれば片板状 TiC は 1255°C の等温焼結では (a) 図に示すように焼結時間約 1 hr までは生成しない（また，ミル後の粉末中に，むしろこのよ

Photo. 2. Effects of alloy compositions on microstructures of TiC-Mo₂C-Ni alloys milled for 2 days and sintered at 1400°C for 1 hr, showing that anomalous carbide is apt to form with decreasing amounts of Mo₂C and Ni. (×1000)

Photo. 3. Effects of sintering conditions on microstructures of TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy milled for 2 days. The surrounding structure (s.s.) does not form on the surface of plate-shaped titanium carbide, so far as provided that the alloy is sintered at 1300°C for times up to about 5 min or at 1255°C for about 1 hr. But, even under these conditions, s.s. has already formed on the surface of granular titanium carbide. (a)~(e), $\times 1000$; (f), $\times 4000$.

うな片板状 TiC が存在しないことも示される)。より高温の 1300°C 焼結の場合は (b) 図のように、焼結時間約 1 min までの間にすでに生成してしまうことがわかり、1300°C $\times$ 5 min の焼結では (c) 図のように片板状 TiC が成長する。しかし片板状 TiC の表面にはまだ s.s. が見られないようであるが、粒状 TiC の表面には s.s. が散見されるようになる。この電顕組織を (f) 図に示す。そこで焼結時間を 15 min に延長すると (d) 図にみられるように、片板状 TiC の表面にも s.s. を形成するようになり、その後は焼結時間とともに (e) 図のように s.s. の厚さを増加し、この状態に達すると片板状 TiC の成長が停止することがわかった。片板状 TiC および粒状 TiC の粒度およびその表面の s.s. の厚さは高温焼結ほど大となる⁶⁾ (Photo. 2 参照)。片板状 TiC 表面への s.s. 形成開始時間は上記のように焼結温度が高い程短くなるが、Ni 量一定の場合は Mo₂C 量の多い合金程短時間となることを認めた。この s.s. の厚さによらず焼結後の冷却速度の影響を調べたところ、冷却速度は s.s. の厚さにほとんど影響しないことを認めた。これは冷却中の析出に基づく s.s. の厚さ増加が極めてわずかであることを示す。

Photo. 3 に示した各条件下の試料に対し、炭化物相の X 線回折を行なった結果を Fig. 2 に示す。これによると併示した純 TiC、TiC-75%Mo₂C 固溶体炭化物の回折線の位置から考えて直ちにわかるように、1255°C $\times$ 1 hr、1300°C $\times$ (1~5) min 焼結により生成した s.s. の回折線は TiC のそれとほぼ重なる。したがってそれら s.s. の組成は TiC-Mo₂C-Ni 3 元系状態⁵⁾における P 組成 (TiC-75% Mo₂C) よりも TiC が多量となっている (残留 Mo₂C は検出されず)。このことはこれらの条件下で粒状炭化物上に生じた s.s. は、焼結後期の s.s. 形成機構⁵⁾に従っていることを示す。すなわち片板状 TiC 表面に

Fig. 2. Changes in X-ray diffraction (420) patterns of carbide phase in TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy shown in Photo. 3. Diffraction angles from (420) plane of titanium carbide powder and TiC-75% Mo₂C solid solution are also shown. Co K α ray, used.

やが生じる s.s. の組成は最初から TiC 濃度が高いことを示す。

上記した異常炭化物形成に関する諸結果を矛盾なく説明しようとする、まず片板状 TiC の生成は Mo₂C 粒子の偏在が原因となろう。換言すると TiC-Mo₂C-Ni 合金中には TiC-Ni 単純合金とみなせる領域が存在する場合に、この領域内の TiC 粒子が溶解・析出の機構によって著しく粒成長を起こすのが原因と思われる。しかし、この点は、普通の TiC-Ni 合金の TiC 粒が片板状になることがないので、なお検討の要がある。そこで、前述の単純合金とみなせる領域にも当然少量の Mo が存在することを考慮し、Mo₂C を約 1% ときわめて少量含む TiC-30%Ni 合金を調製し、その組織を観察したところ、Photo. 4 を得た。すなわち合金中には粗大な片板状 TiC が観察された。よって TiC は、Mo を少量含む Ni 融液中で成長するときは片板状になると結論された。また、

Photo. 4. Microstructure of TiC-30%Ni alloy (with a small amount of Mo₂C) sintered at 1300°C for 15 min, showing the formation of plate-shaped anomalous carbide. ($\times 1000$)

このようなことから片板状に成長する TiC は当然少量の Mo を固溶し、かつ合金中 Mo₂C 量の増加とともにその量は増加すると思われた。すなわち片板状 TiC の組成は粒状炭化物の芯にある TiC とは異なり、少量の Mo を固溶するが、ここではこれまでと同様以下これを片板状 TiC と呼ぶことにする。

さて上記の考え方は、TiC-Ni 偏在域に少量の Mo が存在することを前提としている。しかし焼結温度において、偏在する Mo₂C の、融液中での拡散距離が著しく大ならば、この前提は崩れるであろう。したがってこの点を確認するために TiC-17.5%Mo₂C-30%Ni 合金と TiC-30%Ni 合金との圧粉体を互いに接着させたものを 1450°C $\times$ 30 min 焼結し、その接合界面の組織を観察した。Photo. 5 に示すように両合金の接合界面は非常に明瞭であり、その拡散距離は TiC 粒子のたかだか 1~2 倍であることがわかった。このように Mo の拡散距離が小さいのは、Mo が拡散の過程で成長する TiC の表面にとらえられ、TiC 中に固溶するためと思われた。なお Mo を少量含む融液中で、TiC が成長する時、何故片板状となるのかの理由は今後検討に値する。またこの場合、界面において多くの片板状 TiC の出現が期待されたが、必

(TiC-17.5%Mo₂C-30%Ni) (TiC-30%Ni)

Photo. 5. Microstructure near the welding interface between TiC-30%Ni and TiC-17.5%Mo₂C-30%Ni alloys sintered at 1450°C for 30 min, showing the molybdenum-diffusion-distance from the interface is very small. ($\times 1000$)

ずしもそうでない結果が得られた。これについても検討の余地がある。片板状 TiC は NaCl 型ではなく他の晶系に属しているのではないかと考え、X 線的に種々検討を加えたが、晶系の変化は認められなかった。

以上のことから、本合金を等温焼結した場合の異常炭化物形成機構を焼結時間 ($t_1 < \dots < t_4$) との関係で模式的に示すと Fig. 3 のようになろう。融液を生じた直後の時間 t_1 における焼結体内の粉末の分布状態は不均一であり、図中の閉曲線で示すように単純合金と考えられる領域がある。時間 t_2 に達すると、閉曲線の外部領域では、初期の s.s. 形成機構⁵⁾による s.s. を粒状 TiC の上に生じるが、曲線の内部では、TiC 粒相互の溶解・析出による片板状粒 TiC の成長を生じる。時間 t_3 に至ると、片板状 TiC と閉曲線の外部にある粒状炭化物表面との間に溶解・析出による質量移動を生じ片板状 TiC の表面に s.s. 形成が始まる。その後は時間とともにその厚さが増加する。すなわち片板状 TiC 表面に生じる s.s. は、

Fig. 3. Schematic drawing of the formation-process of anomalous carbide in TiC-Mo₂C-Ni alloy. Various sintering times ($t_1 < t_2 < t_3 < t_4$) are assumed. Closed dotted circle shows the region regarded as consisting of TiC-Ni alloy due to non-uniform distribution of Mo₂C particle in the alloy.

普通の粒状炭化物における後期の s.s. 形成機構⁵⁾と類似の機構(析出の場所が s.s. でなく TiC 表面であることが異なる)によって形成すると解される。したがって例えば s.s. 中の TiC 濃度は、片板状 TiC 上に生じるものの方が普通の粒状 TiC 上のそれに比べて高い筈であり、この点はすでに Fig. 2 に関連して述べた。EPMA 分析により、さらにこの点を実証しようとしたが、s.s. の厚さが $3\sim 4\mu$ と薄いためにしかるべき結果の得られなかったことを付記しておく。しかし上記のモデルは、異常炭化物の生成におよぼすミル時間、組成、焼結温度および時間などの影響をことごとく説明できるので妥当性が高いと考えられた。また焼結温度が例えば $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ のようになら高い場合を想定すれば、昇温速度が小なる程昇温過程において片板状 TiC が形成される筈であることも、上記モデルは示している。なお本合金の強度解析には、このように性状が本質的に異なる 2 種の炭化物の存在を考慮すべきと思われた。

最後に片板状 TiC と、凝集接着によって生じる粗大な粒状 TiC との生成条件の相違についてふれておくと、いずれも Mo の偏在によって生じるが、後者は Ni 量、 Mo_2C 量がともに少ない合金系ないし領域に生じやすい⁸⁾ことはいうまでもなからう。

III-2 炭化物の粒度

以上述べたところにより異常炭化物の生成機構ならびに性状がわかった。それゆえ普通の粒状炭化物を考慮すると、合金中に生じる 2 種の炭化物の平均粒度がいかなる要因に主として支配されるのかが導かれると思われる。合金中炭化物の平均粒度は、合金の機械的性質に対し重要な役割を果たすと考えられるので、以下この点を検討した。

Fig. 4 は炭化物平均粒度が合金組成はもとより、その他いかなる要因に支配されるかを模式的に示したものである。焼結温度および時間は普通と考えているが、仮り

にそれが変化したとしても本質的には同様とならう。さて炭化物粒度はいうまでもなく 2 種の炭化物粒度とそれらの粒子数とによって決まる。そして各炭化物の粒度は芯部 TiC 粒度と s.s. の厚さによって決まるが、それらが合金組成によってどのように変わるかは図示の通りで

Fig. 4. Schematic drawing for explaining the mean grain size of carbide in TiC-Mo₂C-Ni alloy containing about 20%Ni. Mean grain size of carbide is controlled by the mean grain size of normal carbide and anomalous carbide. $f = (\text{mean grain size of normal carbide}) \times \{(\text{number of the carbide grain}) / (\text{total number of carbide grain})\}$, $f' = (\text{mean grain size of anomalous carbide}) \times \{(\text{number of the carbide grain}) / (\text{total number of carbide grain})\}$.

Photo. 6. Microstructures of TiC-Mo₂C-20%Ni alloys. (a), milled for 2 days and sintered at 1300°C for 15 min; (b) milled for 3 days and sintered at 1350°C for 1 hr. ($\times 1000$)

ある。すなわち s.s. の厚みが、高 Mo₂C 合金ほど大となるのは s.s. が (Ti, Mo)C であることを考えれば当然であり、さらに s.s. の厚みが、ある Mo₂C 量以下で大になるのは TiC-Ni 合金中の TiC の粒成長速度が著しく大になることから合理的と考えられる。片板状 TiC についてはすでに述べたとおりである。また粒状 TiC については、TiC-Ni 合金に近づくほど成長するのは、このような組成のものほど凝集成長しやすい⁸⁾ ことによる。以上のように各要素の組成依存性を考えると、結果として炭化物平均粒度はある合金組成において最小となるが、これは図示のようになる。

いま炭化物平均粒度が最小となる Mo₂C 量に注目し、ミル時間の影響を考えてみると、ミル時間が短いほど、低 Mo₂C 合金ほど片板状 TiC がとくに生成しやすい (Photo. 1, 2 参照) から粒度最小を与える Mo₂C 量はより多量の方へ移ろう。焼結条件の影響については低温・短時間焼結ほど、s.s. の厚みがとくに薄くなることから、粒度最小となる Mo₂C 量は同じく多量の方へずれると考えられる。長時間ミル、高温・長時間焼結の場合は、上記と逆にその量は少量の方へずれる筈である。Photo. 6 に示す実験結果は上記考察の正しいことを示す。よって均粒かつ微粒合金をうるためには Mo₂C 量を適当とし、充分ミルすることにより異常炭化物の成長はもとより、粒状 TiC の凝集成長を極小に抑える必要があると考えられた。このような炭化物組織とすることは、本系合金の機械的性質の向上に対し、重要な役割を果たすと思われる。

IV 総 括

各種組成の TiC-Mo₂C-Ni 合金を各種条件下で焼結し、

それらの組織観察、X線回折などにより、異常炭化物 (芯部の TiC が片板状の炭化物で、芯部が粒状の普通のものとは異なる) の形成機構を主として検討し、以下の諸結果を得た。

(1) 異常炭化物中に生じる片板状 TiC およびその表面の周辺組織 (s.s.) の形成機構は以下のように考えられた。すなわち Mo₂C 粒子の偏在により合金中に TiC-Ni 単純合金と考えられる領域があり、かつ生じる融液中に少量の Mo が溶解している場合は、この領域内の TiC 粒子が溶解・析出機構により、まず片板状に粗大化する。やがて、領域の外部で形成された粒状炭化物 (s.s. を有する) との間に質量移動を生じ、片板状 TiC 表面に s.s. を形成する。そして片板状 TiC の成長は停止する。以上により異常炭化物の性状、組成は普通の粒状炭化物と相違する。

(2) 異常炭化物粒度と普通の炭化物粒度との関数として示される合金中平均炭化物粒度におよぼす合金組成、製造条件の影響を考察し、均一微粒組織をうるための指針を示した。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 寺田: 東京大学工学部紀要 A-8 (1970), 52.
- 2) 鈴木, 林, 寺田: 金属学会誌, 35 (1971), 146.
- 3) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, 17 (1971), 342.
- 4) D. Moskowitz and M. Humenik, Jr: Modern Development in Powder Met. (III), Plenum Press, (1966), 83.
- 5) 鈴木, 林, 寺田: 金属学会誌, 35 (1971), 936.
- 6) 鈴木, 林, 寺田: 金属学会誌, 36 (1972), 514.
- 7) T. J. Whalen and M. Humenik, Jr: Trans. Met. Soc. AIME, **218** (1960), 401.
- 8) N. M. Parikh and M. Humenik, Jr: J. Amer. Ceramic Soc., **40** (1957), 315.