研 究

Ni-Ti-O 系における Ni 側等温状態図*

橋 本 雍 彦**, 香 山 滉一郎**
大 森 慎一郎**, 新 見 義 朗***

Yasuhiko Hashimoto, Koichiro Koyama, Shinichiro Omori and Yoshiro Arami:
Isothermal Phase Relationships in the Nickel-rich Region of the Nickel-Titanium-Oxygen System.

In order to study fundamentally the influences of oxygen on the properties of TiC-base cermets, the phase relationships of the Ni-Ti-O system, which is a part of the four ternary systems constituting the Ni-Ti-C-O quaternary system, were determined at 1000°C (in a solid state) and at about 2000°C (in a liquid state) mainly in the region of less than 50 at % Ti.

Even in the molten state at 2000°C or above, the oxide-metal phase separation was observed over a wide composition range, and the mutual solubility scarcely changed with temperature. At 1000°C, a nickel solid solution (γ -phase) was in equilibrium with Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Magnéli phases, TiO_2 , $NiTiO_3$ and NiO in turn as the titanium content decreased. The solubility of oxygen in the γ -phase was minimum at about 4 at % Ti.

(Received November 2, 1979)

I 緒 言

TiC 基サーメットに及ぼす酸素の影響については古くから報告¹⁻³⁾があるが結果は必ずしも一致していない。この一因として構成成分としてOまで含めた平衡論的研究の不十分さが挙げられよう。この観点から、著者らはTiC 基サーメットに対するOの影響をまず状態図的に把握することを考えた。ところでOも含めた相平衡は最も単純なTiC-Ni系でも4成分平衡となり、この検討には関連する4個の3成分系、Ni-Ti-C, Ni-Ti-O, Ti-C-O, およびNi-C-Oの各系に関する知見を必要とする。これらのうちNi-Ti-C系についてはStoverら⁴⁾の詳細な研究がある。しかしながら他の系、すなわちTi-C-Oに関する西村ら⁵⁾の報告では高C高O側が、Ni-Ti-O系に関するRostoker⁶⁾の報告ではNi側が欠如しており、ともにTiC 基サーメットの平衡論的検討には不満足である。Ni-C-O系については現在報告が見当たらない。したがって前述の4成分系の検討にはこれらの3成分系の欠如部分を補うことが先決である。このため本報ではNi-Ti-O系のNi側の相関係を明らかにする。

II 実験方法

予備実験として、ニッケル粉、酸化チタンおよびスポンジチタンを所定の割合に配合してアルゴンアーク炉中で溶製を行った。ところが相当広い組成範囲にわたり、

アークの高温下(約2000°Cあるいはそれより若干高いと推定される)でなお熔融金属相+熔融酸化物相の相分離が観察された。そこで相分離を生じた試料については各相を別々に分析し、高温における相関係を求めた。さらに1000°Cにおける相関係を焼結試料および薄板試料によって求め、等温断面図を作成した。試料調製に用いた原料をTable 1に示す。

アルゴンアーク溶解は全量を10gとし、タングステン電極を用い、試料の表裏を反転させて少なくとも2回の反復溶解を行って組成の均一化をはかった。得られた鋳塊に軽い打撃を与えて金属相と酸化物相を分離した。金属相については、1つの面を研磨して蛍光X線分析によるNi, Tiの定量、X線回折($CuK\alpha$)による出現相の同定および顕微鏡観察による相の確認を行い、一部を切り取ってOの定量(アルゴン送気、クーロマチック法)を行った。酸化物相については、粉碎後蛍光X線分析によるNi/Ti比の測定、X線回折による出現相の同定および酸化還元滴定法によるTiの定量等を行い、これらの結果から両相の共役関係を求めた。

焼結試料はカーボニルニッケル、酸化チタン、水素化チタン、酸化ニッケル等の粉末原料を所定の割合に配合

* 昭和51年度本協会秋季(京都)大会にて発表, 昭和54年11月2日受理

** 姫路工業大学 金属材料工学教室, 〒671-22 姫路市書写2167.

*** 姫路工業大学大学院, 現在福田金属箔粉工業株式会社

Table 1 Chemical analyses and the particle sizes of the raw materials for preparation of the alloy specimens.

Material	Chemical analyses (wt%)									Particle size
	Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	C	H	O	
Titanium sponge	0.022	<0.010	0.080	<0.002	0.022	0.004	0.007	0.002	0.047	6-12 mm
Titanium hydride	0.020	<0.010	<0.010	<0.002	<0.007	0.003		4.0		<325 mesh
Carbonyl nickel							0.2	S 0.001	0.15	2.6-3.3 μ
Titanium dioxide	0.0007	TiO ₂ 99.8								0.1-0.2 μ

し、アランダム乳鉢中で充分に混合、圧力 1.5 t/cm で直径 15 mm 高さ約 13 mm の円柱に成形後、真空度 10^{-3} mmHg、温度 1200°C に 4 hr 保持して調製した。(NiO 含有の場合は熱分解を防ぐ目的で 1000°C とした。) ついでこれを石英管中に真空封入し、 1000°C 、500 hr 熱処理を行った。熱処理後試料表面を研削除去し、X線回折によって出現相を同定して相の共役関係を求め、さらに試料を構成する Ni 固溶体相 (γ 相) の格子定数をその {420} の回折角によって測定した。標準試料には純ニッケル焼結体 (自製) を用いた。

しかし格子定数だけでは γ 相の組成は求まらないので、薄板試料による実験を行った。いま Ni または適当な Ti 濃度の Ni-Ti 合金の薄板を多量の Ti 酸化物粉末とともに密閉容器に封入し長時間加熱保持すれば、雰囲気はその酸化物と平衡する p_{O_2} および $p_{\text{Ti}}(a_{\text{Ti}})$ に保たれ、薄板中の Ti および O 濃度はその平衡へ向って変化するが、多量に存在する酸化物は事実上組成変化をしないと考えられるので、熱処理後取り出された薄板試料を分析すればその酸化物と平衡状態にある Ti および O 濃度が求められるはずである。用いる酸化物が ($\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5$) のような隣接する酸化物の混合物であればこの 2 つの酸化物と 3 相平衡にある γ 相の組成を決定できることになる。

薄板試料はニッケルまたはニッケルと水素化チタンを原料としてアルゴンアーク溶製した Ni または Ni-Ti 合金鑄塊を厚さ約 0.3 mm に切断後両面を研摩して調製した。薄板と共存させる酸化物粉末は酸化チタンとスポンジチタンを原料としてアーク溶製後、アランダム乳鉢中で粉碎して調製した。合金の Ti 濃度の選択については後述する。薄板試料と酸化物との組み合わせは [(Ni-Ti) + ($\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_4\text{O}_7$)], [(Ni-Ti) + ($\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5$)] および [(Ni-Ti) + (Ti_2O_3)] の 3 種のほかに [Ni + (Ni + NiO)] を加え 4 種とした。[Ni + (Ni + NiO)] は、後述するように Ni 中の O の溶解度を求めるためのものである。熱処理は 1000°C で 500 hr 行い、熱処理後の薄板試料について蛍光 X 線分析による Ni, Ti の定量、および化学分析による O の定量 (アルゴン送気、クロマチック法) を行った。

III 実験結果および考察

III-1 高温域 (約 2000°C) における相関係

アーク溶解中に 2 液相分離を起こした試料の外観を Photo. 1 に、高温 (約 2000°C) における相関係を Fig. 1 に示す。図中 2 相領域内に設けられた多数の線分は分離した両相の分析により得られた共役線である。Fig. 2 は γ 相領域の詳細を示し、Table 2 は相分離した酸化物の分析値と凝固後における出現相を示す。Fig. 1 に見られ

Photo. 1 Arc-melted Ni-Ti-O alloy specimens which separated into two layers of oxide phase and metal phase in the molten state, 1 div. = 1 mm.

Fig. 1 Isothermal phase relationships of the Ni-Ti-O system at about 2000°C .

Table 2 Analyses of the oxide phase separated from the metal phase in the molten state at about 2000°C^{a)}.

Experiment No.	Phase identified in the solid state ^{b)}	Analyses of the oxide phase (at%)		
		Ni ^{c)}	Ti ^{d)}	O ^{e)}
15	TiO, Ti ₂ O ₃	0.42	43.1	56.48
13	TiO, Ti ₂ O ₃	0.22	41.8	57.98
18	Ti ₂ O ₃	0.16	40.0	59.84
10	Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅	0.18	36.9	62.92
11	TiO ₂	4.39	33.0	62.61
32	TiO ₂ , NiTiO ₃	10.9	24.3	64.8

a) Analyses were carried out at room temperature.

b) By X-ray diffraction analysis.

c) By fluorescent X-ray analysis.

d) By chemical analysis.

e) [100-(Ni+Ti)].

るように、2相分離範囲は約 50 at% 以下の非常に広い組成域を占め、大きな閉曲線を形成している。また Table 2 における酸化物中の Ni が一般に少ないこと、Fig. 2 における金属相中の O の溶解度が小さいことから、金属相と酸化物相の相互溶解度は一般に小さいことがわかる。

分離した両相を検鏡すると、微量ながら金属相中には酸化物相が、酸化物相中には金属相が、いずれも微細球形粒子として介在していた。樹枝状晶でないことから、これらは冷却中に相互溶解度の低下により晶出したものではなく、溶解時に分離が完全でなかったことによるものと考えられる。したがって約 2000°C 以下では相互溶解度の温度変化は少ないと推定され、このことから Fig. 1 および Fig. 2 に示した等温断面図の形状は約 2000°C 以下の液相状態でもほとんど同一と推定される。約 2000°C 以上でも、著しく高温でない限りその形状に大きな変化はないであろう。

III-2 1000°C における等温断面状態図

焼結法による試料調製ではアーク溶解時のようなマクロな相分離は起こらず、若干の寸法収縮を伴って外観的

Fig. 2 Solubility of oxygen in the liquid metal phase at about 2000°C.

Photo. 2 Typical microstructure of sintered Ni-Ti-O alloy specimen, unetched. (73 at% Ni, 12 at% Ti and 15 at% O. Sintered at 1200°C for 4 hr, followed by annealing at 1000°C for 500 hr.)

には均一な焼結体を得られた。Photo. 2 はその断面の顕微鏡組織の一例を示し、金属相（白色）の基質中に酸化物相がほぼ均一に分散しているのが認められる。

サーメットでは γ 相の関与する反応が重要であるから、本研究は金属相として γ 相および $\gamma + \text{Ni}_3\text{Ti}$ 相が関与する組成範囲に限定し相関係の検討を行った。焼結体の X 線回折の結果、最も高 Ti 側で $\gamma + \text{Ni}_3\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{O}_3$ 3 相共存が出現し、Ti の減少に伴い、まず $\gamma + \text{Ti}_2\text{O}_3$ 2 相共存を生じ、以下 γ 相の Ti 濃度の低下に伴ってこれと共役する酸化物相は Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=4\sim 10$, Magneli 相), TiO_2 , NiTiO_3 , NiO の順に γ 相と 2 相あるいは 3 相共存を形成しながら移行することが認められた。ただし Magneli 相については、この場合も各 n 値に相当する相を分離同定し得るに至らなかった。さらに γ 相の格子定数を測定し、つぎに述べる薄板試料による結果と組み合わせる相領域を決定した。これについては後述する。

500 hr の熱処理時間が平衡を得るのに充分か否かの検討として、約 10 種類の試料について同一組成の試料を異なった O 源、すなわち TiO_2 あるいは NiO を用いて調

製し、熱処理後試料中の出現相を比較した。いずれの場合も同一結果が得られたことから、ほぼ満足し得る熱処理時間と考えられるが、Magneli 相のおおのを分離出現させ得るまでに至らなかったで、完全に平衡に達していないことは明らかである。しかし各 n 値の Magneli 相は組成、平衡酸素分圧 p_{O_2} ともに近接している⁷⁾ のでこれらの分離には相当長時間を要するであろう。

前項で述べたように、熱処理前の薄板試料の組成は任意でよいが、実際上は、平衡値から極端に離れていることは好ましくないで、前述のアーク溶解による実験結果等を参照して平衡 Ti 濃度を予想し、予想値より Ti 濃度のやや高い試料と低い試料によって実験を行った。1000°C 500 hr 熱処理後の薄板試料の Ti および O 分析値は高 Ti 試料でも低 Ti 試料でもほとんど同一であったこ

とから、この実験条件でほぼ平衡に達し得たものと思われる。実験結果を Table 3 に示す。表中 [(Ni)+(Ni+NiO)] によって得られた Ni 中への O の溶解度 0.048 at% は Seybolt⁸⁾ による値 0.051 at% と良好な一致を示している。[(Ni-Ti)+(Ti₂O₃)] による実験は高 Ti 域における相境界を求めるために行った。これらの測定点を連結することにより γ 相の酸素溶解度線が描かれるが、酸化物相との相関係は γ +Ti₂O₃+Ti₃O₅ および γ +Ti₃O₅+Ti₄O₇ の 2 種類だけが定量的に求められたに過ぎず、不充分である。

これを補うために前述焼結試料中の γ 相の格子定数(以下 a_T と書く)を用いる。まず Poole ら⁹⁾ および Taylor ら¹⁰⁾ による Ni-Ti 合金の組成と格子定数の関係、 γ +NiO 焼結体の a_T (3.5246 Å, Table 4 参照), および Ni-

Table 3 Results of equilibrating heat-treatment for Ni or Ni-Ti thin plate specimens with various oxides at 1000°C (for 500 hr).

Specimen No.	Nominal composition of thin plate specimen before heat treatment(at%)		Oxide(s) for equilibration	Analyses of thin plate specimen after heat treatment (at%)		
	Ni	Ti		Ti ^{a)}	O ^{b)}	Ni ^{c)}
A8	100	0	Ni+NiO	0.0	0.048	99.95
A9	97.5	2.5	Ti ₃ O ₅ +Ti ₄ O ₇	1.1	0.041	98.86
A10	95.5	4.5	Ti ₂ O ₃ +Ti ₃ O ₅	4.1	0.022	95.88
A11	93.0	7.0	Ti ₂ O ₃	9.3	0.078	90.62

a) By fluorescent X-ray analysis. b) By chemical analysis. c) [100-(Ti+O)]

Table 4 Phases identified, and the lattice parameters and the calculated composition of the γ -phase in the sintered and annealed Ni-Ti-O alloy specimens (annealing condition: 1000°C, 500 hr).

Specimen No.	Composition (at%) ^{a)}			Phases identified by X-ray diffraction analysis	Lattice parameter of γ -phase (Å)	Calculated composition of γ -phase (at%)		
	Ni	Ti	O			Ti	O	Ni ^{b)}
A12	98.5	0.0	1.5	γ , NiO	3.5246	0.0	0.048	99.95
A13	97.0	0.0	3.0	γ , NiO	3.5246	0.0	0.048	99.95
84H	56.0	4.0	40.0	γ , NiO, NiTiO ₃	3.5246	0.0	0.048	99.95
36H	79.0	6.0	15.0	γ , TiO ₂ , Magneli phases	3.5253	0.2	0.046	99.75
A14	76.0	9.0	15.0	γ , Magneli phases	3.5259	0.5	0.043	99.46
52H	76.0	9.0	15.0	γ , Magneli phases	3.5272	0.8	0.040	99.16
A15	62.0	14.0	24.0	γ , Magneli phases, Ti ₃ O ₅	3.5280	1.0	0.037	98.96
A16	76.0	19.0	15.0	γ , Ti ₃ O ₅	3.5287	1.3	0.034	98.67
A17	75.0	10.0	15.0	γ , Ti ₃ O ₅	3.5318	2.3	0.027	97.67
A18	60.0	16.0	24.0	γ , Ti ₃ O ₅	3.5355	3.3	0.023	96.68
A19	73.0	12.0	15.0	γ , Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃	3.5384	4.2	0.023	95.78
A20	71.0	14.0	15.0	γ , Ti ₂ O ₃	3.5471	6.6	0.050	93.35
A21	69.0	16.0	15.0	γ , Ti ₂ O ₃	3.5586	9.7	0.095	90.23
43H	65.0	20.0	15.0	γ , Ni ₃ Ti, Ti ₂ O ₃	3.5703	12.9		

a) Nominal composition of starting mixture.

b) [100-(Ti+O)].

Fig. 3 Isothermal diagram of the Ni-Ti-O system at 1000°C.

○ γ +NiO	● γ +NiO+NiTiO ₃
① γ +NiTiO ₃	⊙ γ +NiTiO ₃ +TiO ₂
⊕ γ +TiO ₂	⊖ γ +Ti ₅ O _{8n-1}
△ γ +Ti ₃ O ₅	▲ γ +Ti ₃ O ₅ +Ti ₂ O ₃
△ γ +Ti ₂ O ₃	□ γ +Ni ₃ Ti+Ti ₂ O ₃
■ Ni ₃ Ti+Ti ₂ O ₃	▣ Ni ₃ Ti+Ti ₂ O ₃ +TiO
▤ Ni ₃ Ti+TiO	◇ γ +Ni ₃ Ti
▥ NiO+NiTiO ₃	◆ γ
	▨ NiTiO ₃ +TiO ₂

O 系の飽和 O 濃度 0.048 at% を用い, Vegard の法則が 2 元系, 3 元系にすべて適用されるとして* Ni-Ti-O 系の等格子定数値を求め, これに薄板試料の実験による O 溶解度線を重ねると溶解度線上の a_T が求まる. 焼結試料中の γ 相の組成はすべてこの溶解度線上にあるはずであるから, その a_T から逆に γ 相の組成が求まる. このようにして得られた結果を Table 4 に示す.

以上の諸結果を総合して得られた 1000°C における Ni 側等温断面図を Fig. 3 に, γ 相部分の詳細を Fig. 4 に示す. Fig. 4 から, γ 相への O の溶解度は約 4 at%Ti 付近で最小値約 0.02 at% を示し, この傾向は高温の場合と同様である.

Rostoker⁶⁾ は高 Ti 側の等温断面図を報告しているので, 本研究結果 (Fig. 3) と結合させることにより本 3 成分系の 1000°C 等温断面図は全組成域にわたって完成されたことになる.

* 8), 9) によれば, Ni-Ti 系における a_T の変化は充分 Ti 濃度に比例し, Vegard の法則を適用できる.

Fig. 4 Partial isothermal phase diagram in the nickel-rich corner of the Ti-Ni-O system at 1000°C.

N 結 言

TiC 基サーメットに対する酸素の影響を状態図的に検討する目的で, Ti-Ni-C-O 4 成分系を構成する 4 個の 3 成分系の 1 つである Ni-Ti-O 系の, 約 50 at%Ti 以下の組成範囲における相関係ならびに高 Ni 側金属相中の Ti 濃度と酸素溶解度との関係を, 約 2000°C の熔融状態および 1000°C について明らかにし, これらに基づいて各温度の等温状態図を作成した.

最後に, 本研究に際し熱心に協力された卒業研究学生 浜本忠之君に厚く感謝する. また試料原料に関し特別のご配慮を賜った福田金属箔粉工業㈱, 古河鋳業㈱ならびに大阪チタニウム製造㈱に対し御礼申し上げます.

文 献

- 1) P. Schwalzkopf and R. Kieffer: *Refractory Hard Metals*, McGraw, (1953), 73.
- 2) M. Humenik and N. M. Parikh: *J. A. Cer. Soc.*, **39** (1956), 60.
- 3) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **17** (1970), 16.
- 4) E. R. Stover and J. Wulff: *Trans. AIME.*, **215** (1959), 127.
- 5) 西村, 木村: 日本金属学会誌, **20** (1956), 589.
- 6) W. Rostoker: *J. Metals*, **7** (1955), 113.
- 7) 鈴木, 三本木: 鉄と鋼, **12** (1972), 1579.
- 8) A. U. Seybolt, Dissertation, Yale Univ., New Haven, Conn. 1936., M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw, (1958), 1024.
- 9) D. M. Poole and W. Hume Rothery: *J. Inst. Metals*, **83** (1955), 473.
- 10) A. Taylor and R. W. Floyd: *J. Inst. Metals*, **80** (1952), 577.