研 究

Ni-Ti-Mo-C 系に出現する新炭化物相について*

橋 本 雍 彦**, 香 山 滉一郎**
鈴 木 建 次**, 高 橋 輝 男***

Yasuhiko Hashimoto, Koichiro Koyama, Kenji Suzuki and Teruo Takahashi: New Carbides in the Ni-Ti-Mo-C System.

Two new carbide phases, M1-phase and M2-phase, were found in the Ni-Ti-Mo-C quaternary system at 1273 K. M1-phase with the composition $(\text{Ti}_{0.46}\text{Mo}_{0.54})\text{C}$ is hexagonal with $a=0.60313$ nm, $c=1.02371$ nm. M2-phase with the composition $(\text{Ti}_{0.28}\text{Mo}_{0.72})\text{C}$ is orthorhombic with $a=0.51610$ nm, $b=1.58280$ nm, $c=0.29810$ nm. The Ni content in the both compounds was less than 0.1 at %. Phase relationships among such phases as $[\gamma + \text{C} + \delta + \text{M1}]$, $[\gamma + \text{C} + \text{M1} + \text{M2}]$, $[\gamma + \text{C} + \text{M2} + \alpha\text{-MoC}_{1-x}]$, $[\gamma + \delta + \text{M1} + \text{M2}]$, $[\gamma + \delta + \text{M2} + \alpha\text{-MoC}_{1-x}]$ were also established.

(Received May 12, 1989)

I 緒 言

工具材料として多用されている TiC-Ni-Mo 系サーメットは Ni-Ti-Mo-C4 成分合金であり, この合金の研究, 改良を行うには本 4 成分系に関する状態図的知見が必要である。しかしながらこれに関する報告は極めて少ない¹⁾。この現実から, 著者らは本系に関する状態図的検討を行った結果, 実用 TiC 系サーメットは単純な $(\gamma + \delta)$ 2 相合金 (γ 相は Ni 固溶体相, δ 相は NaCl 型 Ti-C 固溶体相) ではあるが, 状態図的には複雑であり, δ 相存在領域に隣接して 2 つの未知炭化物相の存在領域があることを見出し, さらにその炭化物の組成, 結晶形の決定及び指数付けを行った。今回はこれに関して報告する。

II 実 験 方 法

試料作製用原料にはカーボニルニッケル粉 (INCO 製, 粒度約 3 μm , 純度 99.9 mass%), モリブデン粉 (日本新金属製, 平均粒度 0.64 μm , 純度 99.93 mass%), Mo_2C 粉 (日本新金属製, 粒度約 3 μm), 水素化チタン粉 (大阪チタニウム製, 粒度 ≤ 44 μm , 純度 ≥ 99.4 mass%) および黒鉛粉 (協和カーボン製人造黒鉛粉, 粒度 ≤ 150 μm , 純度約 99.9 mass%) を用いた。これらの粉末原料のうち, ニッケル粉およびモリブデン粉は使用前にパラジウム触媒により精製した水素中でそれぞれ 673 K および 1223 K に加熱保持して表面酸化物の還元除去を行った。

これらの所定量を配合 (1 配合 10 g), 磁製乳鉢中で十分に混合後圧粉成形し, アルゴンアーク炉中でボタ

状鋳塊とした。得られた鋳塊をチタンゲッターとともに真空封入し, 1273 K, 3.6 Ms 以上加熱保持熱処理を行い空冷した。これらの試料について顕微鏡観察, X線回折, EPMA による定量分析 (EDX 法) などを行った。比較のため, 粉末原料の液相焼結によっても試料を調製したが, 結果は同様であった。

さらに炭化物相の結晶形および組成を正確に把握するために, 試料の塩酸処理により炭化物相を不溶性残渣として回収し, これを用いて検討を行った。すなわち, 試料を鉄乳鉢により粒度 150 μm 以下に粉砕, 温度約 320 K の (1+1)HCl に浸漬, 時々取り出して磁製乳鉢で摩擦を行いながら長時間 (約 10 day 以上) 保持し, 基質 γ 相を完全に溶解した後ろ過, 真空乾燥して残渣を回収した。回収された残渣の一部をアルミナ乳鉢中で十分に摩擦し, 高純度ケイ素粉末 (純度 $\geq 99.99\%$) を内部標準試料として X線回折角の精密測定を行い, 得られた面間隔 d を入力データとし, Visser²⁾ の開発したプログラムを用いた電算機処理により炭化物相の結晶系および格子常数を決定し, 回折線の指数付けを行った。さらに残渣の一部を用いて蛍光 X線分析による Ni/Ti/Mo 比の定量, 化学分析 (燃焼, 電量法) による全 C 及び遊離 C の定量を行い, これらの結果を総合し, さらに酸処理前試料の EPMA 分析値も参考にして炭化物相の化学組成を決定した。

* 昭和61年5月本協会春季大会にて発表, 平成元年5月12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。

*** 兵庫県立工業試験場, 〒654 神戸市須磨区行平町3-1-12。

III 実験結果および考察

III-1 出現相と相関係

まず熱処理前の試料（鋳造試料），および熱処理後の試料（焼鈍試料）について顕微鏡組織観察とX線回折等により出現相を検討した．代表的試料の配合組成と出現相を Table 1 に，顕微鏡組織を Photo. 1～Photo. 3 に示す．

（高C領域）：まずC相（黒鉛相）が共存する高C領域を検討するために，試料組成を $\text{Ni}=50\text{at}\%$ ， $\text{C}=27.5\text{at}\%$ 一定とし，Ti/Mo 配合モル比を Ti 側 (Ti/Mo=100/0) から Mo 側 (Ti/Mo=0/100) へと変化させた．鋳造試料では，Table 1 に見られるように，全試料とも γ 相基質中に黒鉛相と炭化物相が共存する組織を呈したが，出現炭化物相は Ti/Mo=100/0 組成から10/90までの広い範囲にわたって δ 相でありこれより Mo 側への組成移動に伴って順次 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 相， Mo_2C 相へと変化した．これら以外の炭化物相（未知炭化物，4元炭化物など）

の出現は認められなかった． γ 相の共存を無視してC相と炭化物相だけに注目すると，組成と出現相との関係は Rudy³⁾，あるいは Velikanova ら⁴⁾ の示した Ti-Mo-C 3元等温状態図とよく一致している．なお， $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ 相は Mo-C 2成分系では高温域のみに出現する相であるが^{5,6)}，Ti-Mo-C 3元系では Ti の固溶によって安定化され，比較的低温域でも存在するとされている相である．

ついで，焼鈍試料について同様の検討を行った．Ti 側試料は焼鈍によって顕微鏡組織，炭化物相ともに変化しなかったが，Mo の増加に伴って著しい変化を示した．たとえば，Photo. 1(a)（鋳造のまま）と (b)（鋳造後 3.6 Ms 焼鈍）（試料601，Ti/Mo=54/46）とを比較して明らかなように，鋳造試料では全く観察されなかった湾曲した針状晶が出現し，それに伴って新しいX線回折線が現れた．これよりやや Mo 寄りの試料では Photo. 2 に見られるように，形態は酷似しているが走査型電子顕微鏡の反射電子像によってコントラストを生じる別の相が出現し，それに伴って別のX線回折線が現れた．試料組成がさらに Mo 側に移行すると，炭化物組織は複雑となり，Photo. 3(e), (f) のように光学顕微鏡ならびに SEM

Photo. 1 Typical microstructures of Ni-Ti-Mo-C alloy before and after annealing at 1273 K for 3.6 Ms. (Alloy No. 601 in Table 1) (a) As cast, $\gamma + \delta + \text{C}$ (b) Annealed, $\gamma + \delta + \text{M1} + \text{C}$

Photo. 2 SEM microphotograph (reflection electron image) of annealed 50.0Ni-7.65Ti-14.9Mo-27.5C alloy (Alloy No. 625 in Table 1) showing M1 and M2 phases.

Table 1 Alloy composition and phases identified before and after annealing at 1273 K for 3.6 Ms.

Specimen No.	Nominal composition (at %)				Ti/Mo mole ratio	Phases identified	
	Ni	Ti	Mo	C		As cast	After annealing
619	50.0	22.5	0	27.5	100/ 0	γ, δ, C	γ, δ, C
601	50.0	12.2	10.3	27.5	54/ 46	γ, δ, C	$\gamma, \delta, \text{M1}, \text{C}$
531	50.0	10.1	12.4	27.5	45/ 55	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \text{M1}, \text{C}$
625	50.0	7.65	14.9	27.5	34/ 66	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \text{M1}, \text{M2}, \text{C}$
626	50.0	6.75	15.8	27.5	30/ 70	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \text{M2}, \text{C}$
628	50.0	4.95	19.6	27.5	20/ 80	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \text{M2}, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$
630	50.0	3.15	19.4	27.5	14/ 86	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \gamma\text{-MoC}, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{Mo}_2\text{C}, \text{C}$
631	50.0	2.25	20.3	27.5	10/ 90	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{C}$	$\gamma, \gamma\text{-MoC}, \text{Mo}_2\text{C}, \text{C}$
632	50.0	1.13	21.4	27.5	5/ 95	$\gamma, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{Mo}_2\text{C}, \text{C}$	$\gamma, \gamma\text{-MoC}, \text{C}$
633	50.0	0	22.5	27.5	0/100	$\gamma, \text{Mo}_2\text{C}, \text{C}$	$\gamma, \gamma\text{-MoC}, \text{C}$
609	50.0	13.0	13.0	24.0	50/ 50	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}$	$\gamma, \delta, \text{M1}$
645	50.0	10.6	15.9	23.5	40/ 60	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}$	$\gamma, \text{M1}, \text{M2}$
646	50.0	11.0	16.5	22.5	40/ 60	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}$	$\gamma, \delta, \text{M1}, \text{M2}$
648	50.0	11.8	17.7	20.5	40/ 60	γ, δ	$\gamma, \delta, \alpha\text{-MoC}_{1-x}, \text{Mo}_2\text{C}$

Photo. 3 Typical microstructures of the Ni-Ti-Mo-C alloy specimens annealed at 1273 K for 3.6 Ms (Etched in $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ aqueous solution).

による識別も困難となったが、X線回折の結果、出現炭化物相は $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ から Mo_2C へと移行し、Ti=0 組成付近で $\gamma\text{-MoC}$ となった。このことから、この領域には δ , $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, Mo_2C , $\gamma\text{-MoC}$ 相の他にさらに2種の炭化物相が存在することが分かる。Velikanova ら¹⁾ による

Ni-Ti-Mo-C 系の研究ではこのような新相を見出しておらず、他にこれらの相に関連する報告も見当たらないので、これらはともに未知相であると考え、M1 相および M2 相と名づけ、次項でさらに検討する。なお、別の未知炭化物が存在するかどうかを調べるため、50~99at% Ni

を含有する試料を広範囲に作製して検討を行ったが、上記以外の炭化物相は見出されなかった。

Mo-C 2 元系の高 C 領域では、1423 K 以下の低温では Mo_2C は存在せず $\gamma\text{-MoC}$ が出現するとされ⁷⁾、本研究の場合も $\text{Ti}/\text{Mo} \leq 5/95$ 試料で同様の結果が得られたが、若干の Ti の含有により Mo_2C が出現した。この現象も前述の $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ の出現と同様、Ti の固溶による高温相の安定化現象かも知れない。

Table 1 試料630では5相の出現があり、相律的に矛盾するが、この組成付近は僅かの組成変化で出現相が大きく変化するので、試料の組成的均一性がなお十分でなかったものと思われる。したがって、高 C 領域の相関係として、 $[\gamma + \text{C} + \delta + \text{M1}]$, $[\gamma + \text{C} + \text{M1} + \text{M2}]$, $[\gamma + \text{C} + \text{M2} + \alpha\text{-MoC}_{1-x}]$ の4相平衡と、これらに関連する2相、3相平衡の存在は確認できたが、これより高 Mo 域の相

関係の決定は非常に困難であった。今後さらに検討を要する。

(中, 低 C 領域): 中, 低 C 領域における相関係を検討するために、 $\text{Ni}=50 \text{ at}\%$ 一定、 Ti/Mo 配合モル比も同一実験系列では一定として C を変化させた。焼鈍試料の顕微鏡組織は Photo. 3 (h)~(k) に見られるようにきわめて複雑なため、相の同定は主として X 線回折によった。その結果、Table 1, 試料609~648 に示されるように、鑄造試料の炭化物相が δ 相、あるいは $[\delta + (\alpha\text{-MoC}_{1-x})]$ であった試料のいくつかは、焼鈍によって M1 相や M2 相を生成し、これらの検討から、 $[\gamma + \delta + \text{M1} + \text{M2}]$, $[\gamma + \delta + \text{M2} + \alpha\text{-MoC}_{1-x}]$, $[\gamma + \delta + \alpha\text{-MoC}_{1-x} + \text{Mo}_2\text{C}]$ の4相平衡と関連する2, 3相平衡が存在することが認められた。

さらに低 C になると、 Ni_3Ti , $(\text{Ni}, \text{Mo})_3\text{Ti}^{8,9)}$, η 相など

Table 2 X-ray diffraction data for M1-phase (Cu-K α)
Hexagonal, $a=0.60313 \text{ nm}$, $c=1.02371 \text{ nm}$,
 $c/a=1.6973$

h k l	d (calc.) (nm)	d (obs.) (nm)	I/I ₀ (%)
0 0 2	0.5118	0.5118	94
0 0 4	0.2559	0.2559	100
2 0 1	0.2529	0.2529	55
2 2 2	0.2326	0.2326	83
2 0 3	0.2073	0.2073	73
0 0 6	0.1706	0.1707	3
2 0 5	0.1611	0.1611	38
4 2 0	0.1507	0.1507	20
4 2 2	0.1446	0.1446	3
2 0 6	0.1428	0.1428	28
4 2 4	0.1299	0.1299	33
0 0 8	0.1280	0.1279	19
2 2 7	0.1276	0.1276	21
4 0 2	0.1264	0.1264	11
4 0 3	0.1219	0.1219	9
2 2 6	0.1129	0.1129	3
4 0 5	0.1100	0.1100	8
2 2 9	0.1043	0.1043	9
4 0 6	0.1036	0.1036	6
6 4 1	0.0982	0.0982	1
4 2 1	0.0982	0.0982	3
2 2 8	0.0975	0.0975	27
4 0 7	0.0974	0.0974	19
6 2 2	0.0969	0.0969	12
2 0 10	0.0953	0.0953	10
6 2 3	0.0948	0.0948	9
6 2 5	0.0889	0.0889	10
2 2 11	0.0877	0.0877	11
6 0 0	0.0870	0.0870	6
4 2 6	0.0854	0.0854	19
4 2 10	0.0847	0.0847	1
6 0 4	0.0824	0.0824	12
4 2 7	0.0818	0.0818	7
4 0 10	0.0805	0.0805	1

Table 3 X-ray diffraction data for M2-phase (Cu-K α)
Orthorhombic(P), $a=0.51610 \text{ nm}$, $b=1.58280 \text{ nm}$,
 $c=0.29810 \text{ nm}$

h k l	d (calc.) (nm)	d (obs.) (nm)	I/I ₀ (%)
0 2 0	0.7913	0.7913	34
0 4 0	0.3956	0.3957	40
0 6 0	0.2638	0.2638	100
2 0 0	0.2580	0.2581	8
1 1 1	0.2548	0.2548	66
2 2 0	0.2453	0.2453	47
1 4 1	0.2162	0.2162	48
2 5 0	0.2000	0.2001	80
1 7 1	0.1701	0.1701	46
1 10 0	0.1583	0.1583	6
1 8 1	0.1570	0.1571	13
3 0 1	0.1490	0.1490	30
1 9 1	0.1453	0.1454	5
0 4 2	0.1395	0.1395	2
1 10 1	0.1349	0.1350	20
1 12 0	0.1319	0.1319	26
3 6 1	0.1297	0.1297	38
4 1 0	0.1286	0.1286	6
2 2 2	0.1274	0.1274	4
2 11 0	0.1257	0.1257	31
4 4 0	0.1227	0.1227	5
4 5 0	0.1195	0.1195	10
1 12 1	0.1174	0.1175	3
4 7 0	0.1121	0.1120	6
2 13 0	0.1101	0.1101	5
0 10 2	0.1085	0.1085	3
4 10 0	0.1000	0.1000	4
3 12 1	0.0988	0.0987	36
4 1 2	0.0974	0.0974	5
5 4 1	0.0947	0.0947	3
5 5 1	0.0932	0.0932	6
2 16 0	0.0924	0.0924	6
5 7 1	0.0896	0.0895	4
2 17 0	0.0876	0.0876	11

Table 4 Chemical analyses of M1 and M2 phases

Phase	Chemical analyses (at %)			
	Ni	Ti	Mo	C
M1	<0.1	23	27	49.8
M2	<0.1	14	36.5	49.4

が生成する領域に入るが、今回はこの範囲までは取り扱わないこととする。

III-2 M1 相および M2 相の結晶系

粗大な初晶炭化物を含まない試料として約 80at% の Ni を含有する高 Ni (低合金濃度) 試料を作製し、これらの中から、炭化物相の殆どが M1 相あるいは M2 相となっているものを選び出し、それらの組成付近の合金を注意深く溶製し、特に長時間 (7.2 Ms) の焼鈍を行った。これらの試料から塩酸処理によって炭化物粉末を分離回収し、高純度 Si を内部標準試料とした X 線回折を行い、回折角データの電算機処理により結晶系および格子定数を決定し、回折線の指数付けを行った。Table 2 および Table 3 に M1 相および M2 相の X 線回折データと結晶系を示す。表示のように、M1 相は六方晶系で、格子定数は $a=0.60313$ nm, $c=1.02371$ nm, $c/a=1.6973$; M2 相は斜方晶系で、格子定数は $a=0.51610$ nm, $b=1.58280$ nm, $c=0.29810$ nm という結果が得られた。

III-3 M1 相および M2 相の化学組成

両相の化学組成を決定するために焼鈍試料研磨面の EPMA による微所分析、塩酸処理残渣の蛍光 X 線分析および化学分析を行い、これらの結果を総合的に判断して、M1 相および M2 相の組成を決定した。結果を Table 4 に示す。

M1, M2 相とも C は約 50at% で、組成的には MC 型炭化物であるが、両相とも Ni 含有量が 0.1 at% 以下と、Ti-Mo-C 3 元炭化物と考えられるほどに少なく、組成的に M1 相は $(\text{Ti}_{0.46}\text{Mo}_{0.54})\text{C}$, M2 相は $(\text{Ti}_{0.28}\text{Mo}_{0.72})\text{C}$ に近いことが注目される。この両炭化物相が Ni-Ti-Mo-C 系に属する 4 元炭化物相か、あるいは Ni が単に触媒として作用しその出現を促進した結果生成した Ti-Mo-C 3 元炭化物かの判断は困難で、今後種々の角度から慎重に検討する必要がある。Ti-Mo-C 3 元系状態図に関し

ては、Rudy³⁾, Velikanova ら⁴⁾のほか Albert ら⁹⁾の研究など、いくつかの報告があるが、いずれも M1, M2 型炭化物に触れてはいない。

IV 結 言

TiC-Ni-Mo 系サーメットの状態図的検討を目的として、1273 K における Ni-Ti-Mo-C 4 成分系の相関係を検討し、つぎの結果を得た。

- (1) 長時間焼鈍試料の顕微鏡組織観察および X 線回折の結果、2 種類の未知炭化物相 M1 相および M2 相の存在が確認された。
- (2) M1 相は六方晶系に属し、格子定数は、 $a=0.60313$ nm, $c=1.02371$ nm, $c/a=1.6973$ であった。組成的にはほぼ $(\text{Ti}_{0.46}\text{Mo}_{0.54})\text{C}$ に該当し、Ni 含有量は 0.1at% 以下の微量であった。
- (3) M2 相は斜方晶系に属し、格子定数は、 $a=0.51610$ nm, $b=1.58280$ nm, $c=0.29810$ nm であった。組成的にはほぼ $(\text{Ti}_{0.28}\text{Mo}_{0.72})\text{C}$ に該当し、Ni 含有量は M1 相同様、0.1at% 以下の微量であった。
- (4) 1273 K における M1, M2, あるいは両相が関与する相関係を決定した。

終わりに、本研究を遂行するに当たり、熱心に協力された、当時の卒業研究学生、園田修三、井上隆昌、三船英嗣、梅林茂、藤田一二三の各氏に謝意を表します。

文 献

- 1) T. Ya. Velikanova, L. A. Petrenko, and S. V. Shabanova: Porosh. Met., (1) (1979), 37.
- 2) J. W. Visser: J. Appl. Cryst., **2** (1969), 89.
- 3) E. Rudy: *Compendium of Phase Data*, (1969), AFML-TR-65-2 Part V.
- 4) T. Ya. Velikanova and V. N. Elemenko: Porosh. Met., (4) (1974), 46.
- 5) E. Rudy, St. Windish, A. J. Stosick, and J. R. Hoffman: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1247.
- 6) E. K. Stoms: *Refractory Carbides*, Academic Press, (1967), 149.
- 7) T. B. Massalski et al.: *Binary Alloy Phase Diagrams* A.S.M. (1986), 574.
- 8) 橋本, 香山, 新見: 粉体粉末冶金協会昭和52年度秋季大会講演概要集, 42.
- 9) R. W. Guard and E. A. Smith: J. Inst. Metals, **88** (1960), 369.
- 10) H. J. Albert and J. T. Norton: Planseeber. Pulvermet., **4** (1956), 2.