

## 技 術 資 料

### 遷移金属炭化物の結晶構造\*

菊池 実\*\*・長倉繁磨\*\*\*・桶谷繁雄\*\*

#### Crystal Structures of Transition Metal Carbides

Makoto KIKUCHI, Sigemaro NAGAKURA, and Shiguo OKETANI

#### 1. ま え が き

代表的な遷移金属であるⅣa族元素(Ti, Zr, Hf), Ⅴa族元素(V, Nb, Ta), Ⅵa族元素(Cr, Mo, W), Ⅶa族元素(Mn), およびⅧ族元素(Fe, Co, Ni)は炭素と結合して典型的な侵入型化合物である炭化物を形成する。

これらの炭化物は鉄鋼中の微量組織成分(minor constituent)としてその性質に大きな影響をあたえるために、とくに鉄鋼中の炭化物の挙動に関連して今日までに膨大な研究がなされてきている。他方これらの炭化物は高い硬度をもち、熱的にも化学的にも安定であるために、超硬合金、超硬耐熱合金として利用されている。このためにこの方面の研究もまた非常に多く行なわれてきた。この二つの分野は相互に重なりあう領域をもちながらも、用途にできるだけ即応した材料を開発しようとする技術的要請もあつて、近年までほとんど別々に発展してきた。この間いずれの分野においても材料開発という観点から、多元系のある特別な組成範囲が集中的に研究された。一方、基礎的研究は比較的少なかつた。これは材料の純度を高めること、とくに侵入型不純物元素を除去することが困難であつたことや、高温における安定した測定技術が確立されていなかつたためである。このため遷移金属と炭素との二元系の平衡状態図すら長い間不明確であつて、最近になつてかなり大幅に最き改められている。

しかし二元系、三元系の系統的な研究が進むにつれて、当然のことではあるが、この二つの分野は炭素を含む合金系として統一的に論ぜられるべきであるということが強調されるようになってきている。

すでに述べたように遷移金属炭化物を含む材料、とくに炭化物が母体となつている超硬合金、超硬耐熱材料では、つぎにあげる特性を利用している。(i)硬度が高い(もろい)、(ii)熱的に安定で高い融点をもつ、(iii)化学的にも安定で耐酸化性がよい、(iv)熱や電気の良い良導体である、(v)広い組成範囲をもつ。これらのうち(i)、(ii)、(iii)は共有結合性物質やイオン結合性物質の性質である

が、(iv)、(v)は金属、合金の特性である。このようにいくつかの結合様式の性質を合わせもつている化合物として遷移金属炭化物は興味ある物質であり、とくにNaCl型炭化物について物性論の立場から、実験的には電気的、磁氣的、熱的さらには機械的性質などの測定が行なわれ、理論的にはバンド構造の計算を中心に研究が進められている。このためこの方面の理解も近年急速に進んでいるが、これらの点については目片ら<sup>1)</sup>、WILLIAMS<sup>2)</sup>、DENKER<sup>3)</sup>、RAMQUIST<sup>4)</sup>などによる解説がある。

上に述べた合金学的ならびに物性論的研究の基礎をなす領域に、結晶学的あるいは結晶化学的分野がある。ここではまず原子配列の決定がなされ、ついで、どのような要素が個々の炭化物の構造を安定化しているかを研究する。これらの問題は鉄鋼中に炭化物が析出するとき、どのような種類の炭化物が析出してくるかということと密接に関係している。この要素を明らかにするために、複雑な炭化物をつぎつぎ合成して、それらの構造を分類するという手法がとられる。これは二元系に現われる化合物の構造が単体金属の構造の安定性を示唆し、三元系に現われる相の構造の研究が、典型的な二元系の相の構造の安定性を理解するために重要な役割をはたすという法則があるため、単純な構造の理解のためにも複雑な多元系炭化物の研究を行なう必要がある。

炭化物を含む遷移金属の侵入型化合物の結晶構造の系統的な研究を、X線回折法を用いて最初に手がけたのは北欧のWESTGRENやHÄGGである。WESTGRENら<sup>5)</sup>は1922年には最も重要な炭化物であるセメントタイトの結晶構造解析を単結晶を用いて試みている。HÄGG<sup>6)</sup>は侵入型化合物の結晶構造を系統的に研究して、1930年に、現在HÄGGの規則と呼ばれているものを提唱した。これは「金属原子の原子半径を $R_M$ 、非金属原子の原子半径を $R_X$ とすると、半径比が $R_X/R_M \leq 0.59$ の場合には化合物は簡単な構造をとるが、半径比がこの値を越えると、化合物の構造は複雑になる」というものである。この規則に

\* 昭和45年9月29日受付(依頼技術資料)

\*\* 東京工業大学工学部 工博

\*\*\* 東京工業大学工学部 理博

はいくつかの例外もあるが、侵入型化合物の構造を幾何学的に金属原子と非金属原子の原子半径比で整理したものである。GOLDSCHMIDT<sup>7)</sup>は1948年に合金鋼中の炭化物を中心に総合報告を発表した。彼はこの中で炭化物の構造を周期律表を用いて分類し、両者の間の相関性を指摘した。その後電子線さらには中性子線回折法も炭化物構造の研究に利用されるようになった。その結果従来のX線回折法では不明であった炭化物中の炭素原子位置も、次第に明らかになってきた。また最近電子顕微鏡が制限視野回折法と併用されて広範に利用されるようになって、鉄鋼中の炭化物を研究するにあつても、母相と炭化物との方位関係や整合性を、原子配列の観点から理解しようという立場が一般化している。このため複雑な原子配列をもつ炭化物の構造を詳細に検討することが必要になってきている。筆者ら(長倉<sup>8)</sup>, 長倉, 桶谷<sup>9)</sup>は遷移金属炭化物および窒化物を、結晶構造にしたがつて分類整理することを試みてきたが、本報告では遷移金属炭化物を結晶構造にしたがつて分類し、構造については炭素原子位置を中心に最近の進歩を総括することを試みた。

## 2. 炭化物の構造研究とX線, 電子線および中性子線回折法

X線回折法は結晶構造解析のもつとも一般的な方法である。この場合、結晶構造解析はつぎのような手続をとる。まず化学分析などで組成がわかっている単結晶の回折写真をとり、消滅則、反射強度の対称性などを含めた回折斑点の三次元的配列から、結晶系、格子定数、空間群を決める。一方、単位格子中に含まれる原子数は密度の測定からわかる。さらにいろいろな格子面からの反射強度のデータを集める。簡単な構造の場合は試謬法(method of trial and error)で原子の位置を決めることができる。複雑な結晶の場合にはパターン・フーリエ法などによつて原子位置が決める。原子位置のパラメータを精密化するためには、通常最小二乗法が用いられる。しかし上に述べたようなX線回折法による結晶構造解析に適当な大きさの炭化物単結晶(約0.1 mmφ)は、必ずしも入手できるわけではなく、このような場合には、粉末法によつて結晶構造解析を行なわなければならない。しかし複雑な構造をもつ物質の結晶構造を粉末法だけから決定することは非常に困難である。鉄の $\gamma$ -炭化物の存在は粉末写真からも明らかであつたが、粉末写真からはその結晶系すら決めることができなかつた。 $\gamma$ -炭化物の結晶構造は、これと同形のPd<sub>3</sub>B<sub>2</sub>の単結晶について、構造解析がなされてはじめて決められた\*が、この例からも粉末法の限界を知ることができよう。

X線に対する炭素原子の原子構造因子、 $f_C^x$ は遷移金属原子のそれ、 $f_M^x$ にくらべてかなり小さいので、回折

強度におよぼす炭素原子からの寄与は相対的に小さい。このためX線回折法では、炭化物中の炭素の位置決定はかなりむずかしい。電子線に対する炭素原子の原子構造因子、 $f_C^e$ と金属原子のそれ、 $f_M^e$ との比、 $f_C^e/f_M^e$ はX線に対するものの比、 $f_C^x/f_M^x$ の2~4倍程度で、重い金属原子の間に位置する炭素原子の位置決定には、電子線がX線よりも有利となる。また電子線回折法のためには、ごく少量の試料(厚さ~1000Å以下)があれば足りるということも、この方法の特徴である。このため単結晶試料の観察も容易にできる。とくに鉄鋼中に微細に分散した炭化物の構造の研究は、電子顕微鏡法を併用した制限視野回折法によるのが最善の方法である。これらの特徴のほかに、電子線回折法によれば、低次の反射強度の比較的あらい測定から、侵入子が規則的に配列している炭化物や窒化物の炭素や窒素のイオン化状態を容易に決めることができる<sup>10)~12)</sup>。侵入子のイオン化状態の決定はX線回折法でも可能ではあるが、この場合には反射強度の精密測定を行なう必要がある。他方中性子線回折法ではこのような測定はできない。電子線回折法は上に述べたような多くの利点をもつてはいるが、電子線と物質との相互作用が、X線や中性子線の場合にくらべて桁ちがいに大きく、電子は結晶内で多重散乱をおこす。このことのために回折強度の実測値を直接結晶構造解析に用いることができない。それ故電子線回折による構造解析の場合には、この動力学的効果を適切に補正してやらないと、誤まつた構造に導かれる危険がある。電子回折法に用いる炭化物試料は金属薄膜を浸炭するなどの方法で作製される。最近われわれの研究室では、真空電弧蒸着法で蒸着金属と蒸着炭素膜あるいは劈開したグラファイトとを直接反応させて炭化物薄膜を合成して、その構造を電子線回折法で研究した<sup>13)~16)</sup>。この方法によれば高温でのみ安定な炭化物をも比較的容易に合成することができ、これを常温にまでもちきたすことが可能である。

中性子線回折法は遷移金属炭化物中の炭素位置決定の点では、上に述べた二つの方法にくらべて非常に有利な方法である。これは中性子線に対する炭素原子の散乱振幅が、金属原子のそれと同程度であつて、反射強度に対する炭素原子からの寄与が金属原子からのそれと同程度であるためである。しかし中性子線に対する原子の散乱振幅は、X線に対するものの1/10程度であるために、X線回折法のための試料にくらべて、中性子線回折法のためには多量の試料を必要とする。また、単結晶を用いる研究では比較的大きな結晶が必要である。複雑な構造をもつ炭化物では、このような大きさの単結晶は入手しがたいということもあつて、中性子線回折法による炭化物の研究はほとんど粉末法によつている。通常X線回折法によつて炭化物中の金属原子位置は十分正確に決定できるので、金属原子に対してはX線回折法によつて決められた値を用いて、炭素原子位置のパラメータを決定した

\* このことについては、12「M<sub>3</sub>C<sub>2</sub>型炭化物の構造」の章で詳しく述べる。

り、精密化したりするために、中性子線回折法が用いられている。特別な場合には、X線回折法では認められなかつた余分の回折線が観察される。これは炭素原子が占める位置に規則的に配列しているため、このような例が最近かなり知られてきている。このほか磁気構造との関連で研究が進められた遷移金属炭化物も多いことはいうまでもない。

以上炭化物の構造研究にあたって、X線、電子線および中性子線回折法のもつ長所、短所を簡単に述べたが、実際にはこれらの得失を考えた上で、研究の目的に応じた方法を選ぶべきである。場合によつてはいくつかの方法を併用する必要も起こる。たとえば新しい炭化物の構造決定をおこなう場合、まず金属原子の配列はX線回折法によつて決定し、ついで中性子線回折法、場合によつては電子線回折法で炭素位置の決定を行なうのが一般的手続きであると考えられる。

ここで析出炭化物などの同定について若干の点を指摘しておきたい。同定にX線回折法を用いる場合は、従来から X-ray Powder Data File (通常 ASTM カードと呼ばれている)をおもなよりどころとしている。しかし近年普及した電子顕微鏡を用いた制限視野回折法に、このデータを利用するにあたって問題が生じている。元来 X-ray Powder Data File を同定に使用するとき、単に面間距離のデータだけでなく、反射強度のデータもあわせて用いてはじめて信頼性のある結果が得られる。つまりX線粉末法で同定を行なう場合、問題の物質の反射強度も X-ray Powder Data File のそれと矛盾がないことを示すことが同定の必要条件である。電子線回折法で同定を行なう場合、回折像が粉末図形に近い場合でも、回折環が切れ切れであるとか、試料に繊維組織が存在することなどのために、反射強度が X-ray Powder Data File のデータと直接対応しないことが多く、同定の信頼性は低くなる。制限視野回折法の利用とともに網目状電子回折図形から同定を行なう必要性が増してきているが、この場合反射強度を利用することがほとんど不可能で、同定の信頼性はさらに低くなる。このため面間距離しか利用できない網目状電子回折図形の場合には、単に回折斑点の面間距離と X-ray Powder Data File のそれとを比較しただけでは不十分であつて、その網目状回折図形が問題の結晶のどの逆格子面に対応しているかを、各回折斑点に指数づけをして決める必要がある。1枚の網目状電子回折図形は三次元結晶の一断面を見たものにあたり、より信頼性の高い同定のためには入射方向の異なる2枚以上の網目状回折図形が必要とされる。実際の同定にあたっては、いくつかの可能性のある物質のうちのどれであるかを決定すればよい場合も多く、このような場合には1本の回折環、1点の回折斑点の有無で物質を選定することもできるのであるが、このような場合には同定した物質とともに考慮した範囲をも表示する

ことがのぞましい。

### 3. 遷移金属炭化物構造の分類

Table 1 は遷移金属炭化物を構造によつて分類したものである。

遷移金属炭化物の構造は遷移金属と炭素との二元系に現われる炭化物(A)と三元以上の系でなければ現われない炭化物(B)との2つに大きく分かれる。このうち二元系炭化物は Hägg<sup>6)</sup>の分類にしたがつてさらに2つに分類できる。1つはいわゆる単純な構造をもつ炭化物(A-1)で、これは金属原子の配列によつてさらに5種類に分けられる。同じ金属原子の配列をもつ炭化物でも、炭素原子の配列をも考慮すると、さらに何種類かの構造に分かれる。二元系炭化物の中で(A-2)として分類したものは、Hägg が複雑な構造の炭化物と呼んだものである。(A-2)は5種類の主要な炭化物を含むが、これらは結晶構造によつて分類されている。

これらの二元系炭化物の構造を周期律表にしたがつて配列したものが Table 2 である。この Table 2 で炭化物の組成を括弧で囲んであるものは、その存在が不確実なものである。GOLDSCHMIDT<sup>7)</sup>がはじめて指摘したように Table 2 から金属の構造とその炭化物の構造との間には、周期律表に応じて一定の関係があることがわかる。IIa 族の Sc, Y および希土類金属(RE)は、いくつかの例外はあるが、fcc 群に属する NaCl 型炭化物、Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 型炭化物 M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> および CaC<sub>2</sub> 型炭化物 MC<sub>2</sub> を形成する。以下の各論では IIa 族の炭化物については、とくに fcc 群に属する炭化物とその規則構造についてだけ論ずる。これはこの群の炭化物が IVa 族以上の NaCl 型炭化物と密接な関連をもつからである。これ以外の Pu<sub>2</sub>C<sub>3</sub> 型炭化物および CaC<sub>2</sub> 型炭化物については、たとえば GSCHNEIDNER の著書<sup>17)</sup>を参照されたい。IVa 族の Ti, Zr, Hf は常温では最密六方晶であるが、それらの炭化物は fcc 群に属する NaCl 型炭化物 MC だけである。Va 族の V, Nb, Ta は体心立方晶であるが、それらの炭化物は hcp 群に属する M<sub>2</sub>C, fcc 群に属する MC と、組成が M<sub>2</sub>C と MC との間にある ζ-炭化物、ζ-M<sub>4</sub>C<sub>3</sub> である。VIa 族の Mo, W は体心立方晶であるが、hcp 群に属する M<sub>2</sub>C, fcc 群に属する MC のほかに、W は sh 群に属する WC を、Mo は変調群に属する η-Mo<sub>4</sub>C<sub>3</sub> を形成する。VIIa 族に属する fcc 群の炭化物はいずれもごく高い温度範囲で安定に存在し、低温では分解する。VIIa 族の Cr は原子半径が小さいために、VIIa 族の Mn と同じように、複雑な構造をもつ一連の炭化物を形成する。Cr および Mn の炭化物はすべて安定な炭化物であるが、VIII 族の Fe, Co, Ni がつくる炭化物は、単純な構造の炭化物も複雑な構造の炭化物も、すべて不安定である。Table 2 で鉄が炭化物形成という点で、安定な炭化物を形成する元素と不安定な炭化物を形

Table 1. Structural classification of binary and ternary transition metal carbides.

(A)	Binary transition metal carbides		
(A-1)	Simple structure		
	bcc group	bcc arrangement of metals	oct.*
	hcp group	hcp arrangement of metals	oct.
	fcc group	fcc arrangement of metals	oct.
	sh group	sh arrangement of metals	prism**
	Modified group	mixed stacking sequence of oct. and/or prism closed packed metal layers	
(A-2)	Complex structure		
	$M_{23}C_6$ type	M represents transition deca.***	
	$M_3C$ type	metals in this column	prism
	$M_7C_3$ type		prism
	$M_5C_2$ type		prism
	$M_3C_2$ type		prism
	Other type		
(B)	Ternary carbides		
(B-1)	Carbides between $T^I$ and $T^{II}$ transition metals		
	$T_{2-4}^I T_{4-2}^{II} C$ type	$\eta_1$ -carbide	oct. $T_6^{II} C$ ****
	$T_6^I T_6^{II} C$ type	$\eta_2$ -carbide	oct. $T_6^{II} C$
	$T_3^I T_9^{II} C_4$ type	$\kappa$ -carbide	oct. $T_6^{II} C$
(B-2)	Carbides between transition, T, and nontransition, M, metals		
	$T_2MC$ type	H-carbide	oct. $T_6C$
	$T_3MC$ type	Perovskite type	oct. $T_6C$
	$T_3M_2C$ type	$\pi$ -carbide	oct. $T_6C$
	$T_5M_3C$ type	$Mn_5Si_3$ type	oct. $T_6C$

\* Oct. means that carbon atoms are located at the center of the octahedral interstice.

\*\* Prism means that carbon atoms are located at the center of the trigonal prism formed by six metal atoms.

\*\*\* Deca. means that carbon atoms are located at the center of the decahedron formed by eight metal atoms.

The above abbreviations are used in the following tables.

\*\*\*\* Carbon atoms are surrounded by six  $T^{II}$  type transition metals.

成する元素の境界に位置していることがわかる。

以上簡単に述べたように、形成される炭化物の種類という点から、遷移金属元素をほぼ周期律表の族にしたがつて、つぎの6種類に分類するのが便利である。

第Ⅱ類金属	Ⅲa 族金属	Sc, Y, 希土類金属
第Ⅳ類金属	Ⅳa 族金属	Ti, Zr, Hf
第Ⅴ類金属	Ⅴa 族金属	V, Nb, Ta
第Ⅵ類金属	Ⅵa 族金属の一部	Mo, W
第Ⅶ類金属	Ⅵa 族金属の一部 とⅦa 族金属	Cr Mn
第Ⅷ類金属	Ⅷa 族金属	Fe, Co, Ni

二元系炭化物についてはかなりの部分が明らかになってきたといえるが、三元系以上の炭化物についてはまだ不明な点が多い。Table 1の(B)には現在までに知られている代表的な三元系炭化物をあげた。(B-1)には遷移金属元素間に形成される三元系炭化物を、(B-2)には遷移金属と非遷移金属元素との間に形成される三元系炭化物をあげた。二元系炭化物の分類では、特別な場合を除いて、慣用にしたがって遷移金属をMで表わしたが、ここでは遷移金属をT、非遷移金属をMで表わし両者の区別を明確にした。しかしすべての三元系炭化物が(B-1)

と(B-2)とに画然と分類できるものではない。たとえば $\eta$ -炭化物は(B-1)に分類されているが、遷移金属と非遷移金属との間にも形成される。三元以上の系では、つぎつぎと新しい炭化物が合成されたり、合金中に発見されたりしており、Table 1の(B)の分類は一つの試みにすぎない。今後多元系の炭化物について、いろいろな金属元素の組み合わせで、どのような構造が安定化されるかという研究が進められて、この部分の分類もさらにすすきりしたものになることが望まれる。4章以下ではTable 1の分類にしたがつて、まず二元系炭化物、つぎに三元系炭化物について、おのおの炭化物構造の炭素原子を含めた原子配列について述べる。

#### 4. 二元系の体心立方炭化物の構造

遷移金属の中には純金属の状態では体心立方晶であるものが多い。これらの金属には炭素原子は通常わずかしこ固溶しない。この固溶限を越えた組成をもち、体心立方格子のすき間位置に侵入子が規則配列をとっているような、いくつかの炭化物が知られている。鋼の正方晶マルテンサイトも部分的に規則構造をとっていると見なす<sup>16)</sup>こともできる。ほぼ完全な規則構造をとるものとしては、

Table 2. Classification of binary transition metal carbides based on the periodic table. (Carbides whose existence has not fully been confirmed are shown in parentheses.)

Simple structure Group	IIIa			IVa			Va			VIa			VIIa			VIII			Type		
	Class			Class			Class			Class			Class			Class					
	Sc Y RE*	Ti Zr Hf	V Nb Ta	Cr Mo W	Mn	Fe	Co	Ni													
Sc <sub>2</sub> C	ScC <sub>x</sub>	TiC	V <sub>2</sub> C	(CrC)	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>				M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>												
	Y <sub>2</sub> C	ZrC	Nb <sub>2</sub> C	MoC <sub>x</sub>	Mn <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C	Co <sub>3</sub> C	Ni <sub>3</sub> C												M <sub>3</sub> C	
RE <sub>2</sub> C	RE <sub>2</sub> C <sub>x</sub>	Ta <sub>6</sub> C	Ta <sub>2</sub> C	WC	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>				M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>												
	Trig.	bcc	fcc	fcc	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>																M <sub>5</sub> C <sub>2</sub>
Complex structure (W <sub>5</sub> C <sub>3</sub> )	ScC <sub>3</sub>	TiC	V <sub>2</sub> C	(CrC)	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>				Mn <sub>4</sub> C												
	Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	ZrC	Nb <sub>2</sub> C	MoC <sub>x</sub>		Mn <sub>3</sub> C	Co <sub>3</sub> C	Ni <sub>3</sub> C													
RE <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	RE <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Ta <sub>6</sub> C	Ta <sub>2</sub> C	WC	(W <sub>5</sub> C <sub>3</sub> )				Mn <sub>6</sub> C <sub>2</sub>												
	REC <sub>2</sub>	HfC	Mod.	fcc		Mn <sub>9</sub> C <sub>2</sub>															
Complex structure																	M <sub>15</sub> C <sub>4</sub>	Others			

\* RE indicates rare earth elements.

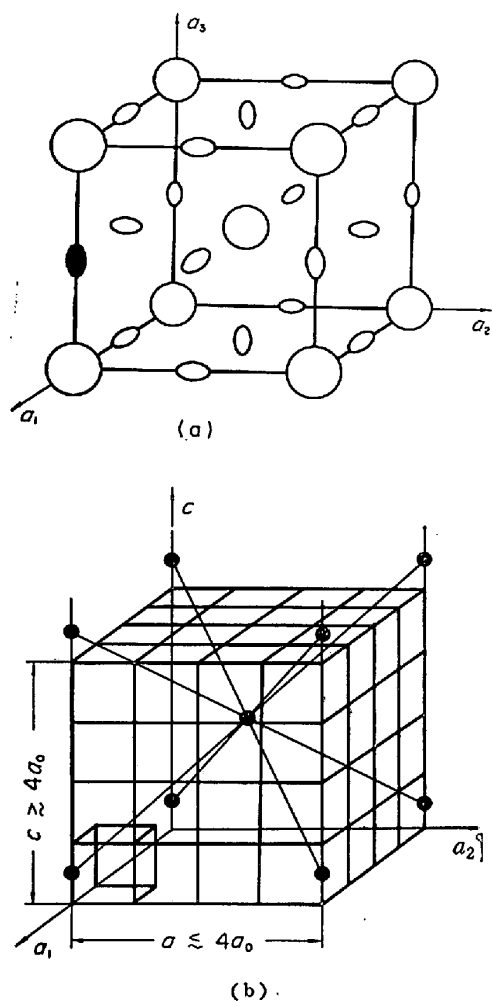


Fig. 1. Schematic representation of the structure of  $Ta_{64}C$ . (a) Unit cell of bcc tantalum containing a carbon atom. Large open circles represent tantalum atoms. Small ellipses represent octahedral interstices which are at the face and edge centers of the lattice. The longer axis of the ellipses indicates the direction of dilatation, when the interstices are occupied. A filled ellipse represents an occupied site by a carbon atom. (b) Unit cell of  $Ta_{64}C$ , which is tetragonal with the lattice dimension of  $a \leq 4a_0$  and  $c \geq 4a_0$  where  $a_0$  is the lattice parameter of bcc tantalum. The carbon atoms represented by small filled circles take an ordered arrangement.

$Ta_{64}C$  が現在まで知られている唯一の例である。しかし遷移金属-窒素系では  $Ta_{27}N^{19)}$  および  $\alpha''-Fe_{16}N_2^{20)}$  が知られている。また酸素を侵入子と見なすことができるか否かについて問題はあるが、遷移金属-酸素系では、酸素原子が規則配列をしている規則構造の例がかなり存在する<sup>21)</sup>。

VILLAGRANA と THOMAS<sup>22)</sup> は商用の高純度タンタルを帯溶融法でさらに純度をあげたものに、1.54~2.94at% の炭素を 1000°C から 1500°C で 1~2 日間拡散させた

ものを試料として、電子顕微鏡を用いて研究した。得られた規則構造は  $c/a=1.128$  の正方晶で、理想的な組成は  $Ta_{64}C$  にあたり、単位格子の大きさは体心立方晶のタンタルの格子定数を  $a_0$  とすると、 $a \leq 4a_0$ 、 $c \geq 4a_0$  である。炭素原子の正確な位置を決めることはできなかったが、彼らは Fig. 1 (a) に示す体心立方晶の八面体位置に炭素原子が分布しているものと考えた。すなわち Fig. 1 (b) に示すように、この構造は炭素原子が単位格子の角と体心を占めていて、体心正方晶である。体心立方晶の八面体位置が侵入子に占められると、1つの結晶軸 ( $c$  軸) 方向に結晶が引きのばされ、その周囲の侵入子はすべてその方向に沿った八面体位置を占めて、全体として結晶が正方晶になる。この点でマルテンサイトと  $Ta_{64}C$  は類似している。しかし  $c/a$  は  $Ta_{64}C$  では 1.128 であるのに対して、マルテンサイトではこの組成では約 1.02 程度で大きな差異がある。

タンタル以外にもこのような規則構造が存在することが考えられ、このような規則構造をとる組成では、材料が 1 次固溶体と違った特性をもつことも十分考えられる。

## 5. 二元系の最密六方炭化物の構造

二元系の最密六方炭化物 (hcp 炭化物) は Table 2 の分類で第 V、第 VII および第 VIII 類金属と炭素の間に形成される。第 V および第 VII 類金属の hcp 炭化物は、 $M_2C$  を中心とした比較的狭い範囲の組成をもち、融点にいたるまで安定である。一方、第 VIII 類金属の hcp 炭化物は準安定なもので、高温では金属と炭素とに分解する。

### 5.1 最密六方炭化物のいろいろな構造

単位格子の大きさが  $a_0$ 、 $c_0$  の最密六方構造をとる金属原子の配列を Fig. 2 に大きな白丸で示す。金属原子の配列は最密面の積み重ねて書き表わすと、(0, 0, 0) の位置を大文字の A、(2/3, 1/3, 1/3) の位置を大文字の B としたとき、 $ABAB \dots$  となる。これが剛体球の積み重ねでできているときは  $c_0/a_0=1.633$  となるが、実際の最密六方構造の  $c_0/a_0$  は純金属の場合でも化合物の場合でも、この理想値からずれている。金属原子で囲まれた八面体すき間位置は Fig. 2 では小さな白丸で表わされている。これらの位置は (1/3, 2/3, 1/4) および (1/3, 2/3, 3/4) で、この位置を小文字の c で表わすと c 層は最密原子層 AB および BA の中央に位置している。炭素原子はこの c 位置を占めることができ、c 位置だけを考えると、単位格子の大きさ、 $a_0$ 、 $(1/2)c_0$  の単純六方構造となる。c 位置の数は金属原子の数と同じだけあつて、すべての c 位置が炭素原子で占められると、組成は MC となるが、通常は 1/2~1/3 の c 位置が占められるだけで、この占め方によつて以下に述べるようないろいろな構造が現われるが、金属原子の配列は基本的には最密六方構造である。

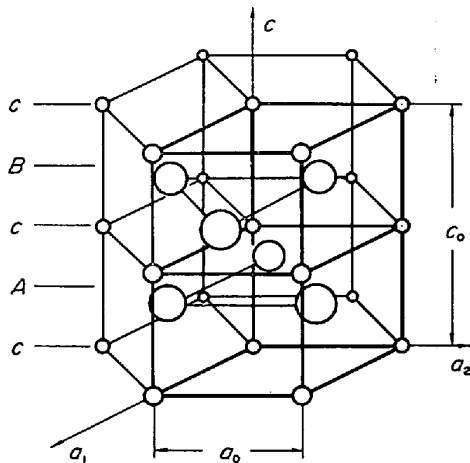


Fig. 2. Schematic representation of the basic arrangement of atoms in hcp group carbides. Large open circles represent metal atoms forming a hcp structure and small open ones the octahedral interstices. *A* and *B* layers are formed by the metal atoms at  $(1/3, 2/3, 1/4)$  and equivalent positions (*A* sites) and at  $(2/3, 1/3, 3/4)$  and equivalent positions (*B* sites), respectively. Two *c* layers are formed by the octahedral interstices at  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$ , and their equivalent positions (*c* sites). Each *c* layer lies in the middle of the *A* and *B* layers. One-third or half of the *c* sites are occupied by carbon atoms in the hcp group carbides, depending on the chemical composition.

#### 5.1.1 L'3 型\*

組成  $M_2C$  の hcp 炭化物で、炭素原子が *c* 位置を不規則に占めている構造は L'3 型と呼ばれる。この構造の単位格子の大きさは  $a=a_0$ ,  $c=c_0$  で、金属原子のつくる格子と同じ大きさである。この構造を最密原子面の積み重ねて書くと  $Ac'Bc'Ac'Bc' \dots$  となる。ここで *c'* は炭素原子が *c* 位置の半分を不規則に占めている層を表わしている。遷移金属炭化物中の炭素原子位置は、X線回折法では容易に決められないという理由から、従来は組成  $M_2C$  の hcp 炭化物の構造はすべて L'3 型であると考えられていたが、以下に詳しく述べるように、最近の研究によつて、この型の構造は通常高温でのみ安定に存在するものであることが明らかにされた。

#### 5.1.2 Anti-CdI<sub>2</sub> 型 (C6 型)

組成  $M_2C$  の hcp 炭化物で、*c* 位置の一方の層 (たとえば *AB* 間の *c* 位置) がすべて炭素原子に占められ、他方の層 (*BA* 間の *c* 位置) はまったく炭素原子に占められず空になっている場合、この構造は anti-CdI<sub>2</sub> 型あるいは C6 型と呼ばれる。この構造を原子層の積み重ねて書くと  $cA \square BcA \square B \dots$  となる。ここで  $\square$  はこの位置にあたる *c* 位置が空であることを表わしている。この

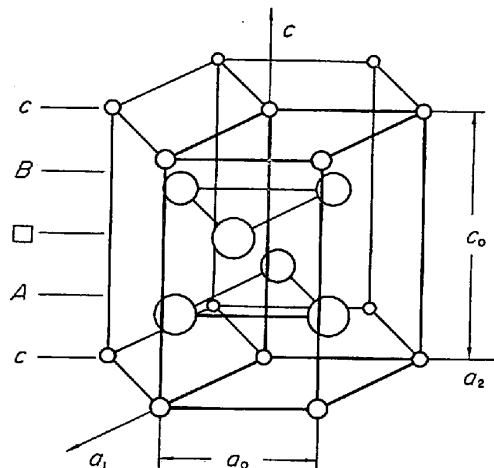


Fig. 3. Schematic representation of the structure of anti-CdI<sub>2</sub> (C6) type carbides. Large and small circles represent metal and carbon atoms, respectively. Half of the octahedral interstices (*c* layers) are left unoccupied. They are designated as  $\square$ . The stacking sequence of the structure can be expressed as  $cA \square BcA \square B \dots$ .

構造の空間群は  $P\bar{3}m1$  で、格子定数  $a=a_0$ ,  $c=c_0$  の六方晶で、原子配列は Fig. 3 に示した。

#### 5.1.3 $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C 型

組成が  $M_3C$  の場合には、*c* 位置の 1/3 だけが炭素原子で占められるにすぎない。 $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C 型では、Fig. 4 で小さな丸印で示した *c* 位置のうち、第 1 の炭素原子面 *c* では、1/3 の小さな黒丸で示した  $c_1$  の位置だけが炭素原子で占められ、第 2 の *c* 面では小さな二重丸で示した  $c_2$  の位置が、第 3 の *c* 面では小さな白丸で示した  $c_3$  の位置が炭素原子で占められている。この構造の炭素原子面だけの積み重ね順序は  $c_1c_2c_3c_1c_2c_3 \dots$  であり、炭素原子のつくる単位格子は  $a'=\sqrt{3}a_0$ ,  $c'=(3/2)c_0$  の大きさの三方晶となつている。金属原子の配列を考慮すると積み重ね順序は  $c_1Ac_2Bc_3Ac_1Bc_2Ac_3B \dots$  となり、全体としては金属原子 6 層からなる空間群  $R\bar{3}c$  の三方晶で、単位格子の大きさは  $a=\sqrt{3}a_0$ ,  $c=3c_0$  である。この構造の原子配列を Fig. 5 に示した。

#### 5.1.4 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 型

炭素原子面 *c* に対して、Fig. 4 の記号を使うと、 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N 型の場合には、炭素原子面の積み重ね順序が  $c_1c_2c_1c_2 \dots$  となつていて、 $c_3$  の位置はいずれの *c* 層でも空になつている。金属原子を含めた積み重ね順序は  $c_1Ac_2Bc_1Ac_2B \dots$  となり、空間群  $P6_322$  の六方晶で、単位格子の大きさは  $a=\sqrt{3}a_0$ ,  $c=c_0$  である。この構造の原子配列は Fig. 6 に示した。

#### 5.1.5 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型

鉄-窒素系では  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N にさらに窒素を加えていくと  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N が形成される。 $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N では第 1 の *c* 層は  $c_1$  位置だけが、第 2 の *c* 層は  $c_2$  位置だけが窒素原子で占め

\* L'3 型, C6 型などの分類は Strukturbericht<sup>105)</sup> に用いられている記法によつている。

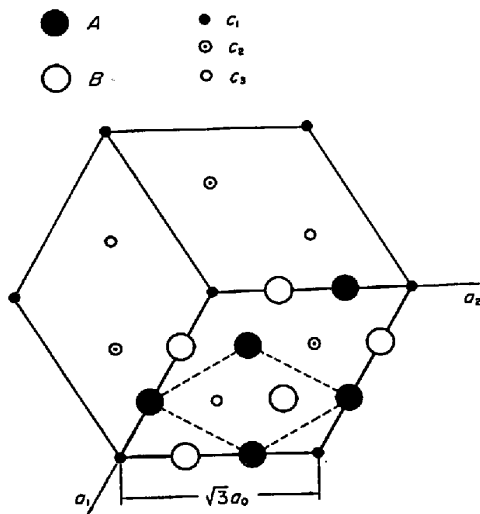


Fig. 4. Basal plane projection of some hcp group carbides. Large filled and large open circles are at the height of  $(1/4)c_0$  (A sites) and  $(3/4)c_0$  (B sites), respectively. Both sites are occupied metal atoms. Small circles represent octahedral interstices ( $c$  sites), partly occupied by carbon atoms. The height of the occupied  $c$  sites varies according to the structure type. The following table shows the occupied sites and the resulting unit cell dimensions. Broken lines indicate the hcp metal lattice with the lattice parameters of  $a_0$  and  $c_0$  and full lines the hexagonal superlattice with  $a = \sqrt{3}a_0$  and  $c = c_0$ .

Structure type	Notation of sites and height	Unit cell dimension
C6	$c_1 : 0$ $c_2 : 0$ $c_3 : 0$	$a = a_0, c = c_0$
$\epsilon$ -Ni <sub>3</sub> C	$c_1 : 0$ $c_2 : (1/2)c_0$ $c_3 : (3/2)c_0$	$a = \sqrt{3}a_0, c = 3c_0$
$\epsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	$c_1 : 0$ $c_2 : (1/2)c_0$ $c_3 : \text{vacant}$	$a = \sqrt{3}a_0, c = c_0$
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	$c_1 : 0$ $c_2 : (1/2)c_0$ $c_3 : 0$	$a = \sqrt{3}a_0, c = c_0$

られていた。これに窒素を添加していくと、第1の  $c$  層の  $c_3$  位置をも窒素原子が占めるようになる。第1の  $c$  層の  $c_3$  位置が  $c_1$  位置とともに完全に占められると、組成は Fe<sub>2</sub>N となり、この構造は  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N と呼ばれる。第2の  $c$  層は  $c_2$  位置だけが窒素原子で占められていて、この層の窒素原子の配列は  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N の場合と同じである。このため  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N では  $c_1$  と  $c_3$  の位置が窒素原子で占められた第1の  $c$  層は、 $c_2$  の位置だけが窒素原子で占められた第2の  $c$  層の2倍の窒素原子を含んでいる。この構造の金属原子を含めた積み重ね順序は  $c_{1,3}Ac_2Bc_{1,3}Ac_2B \dots$  となり、空間群 P312 の六方晶で、単位格子の大きさは  $a = \sqrt{3}a_0, c = c_0$  である。この構造の原子配列を Fig. 7 に示した。

5.1.6 Co<sub>2</sub>N 型

組成が M<sub>2</sub>C で表わされる hcp 炭化物のうち、すでに述べた anti-CdI<sub>2</sub> 型および  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の構造では、

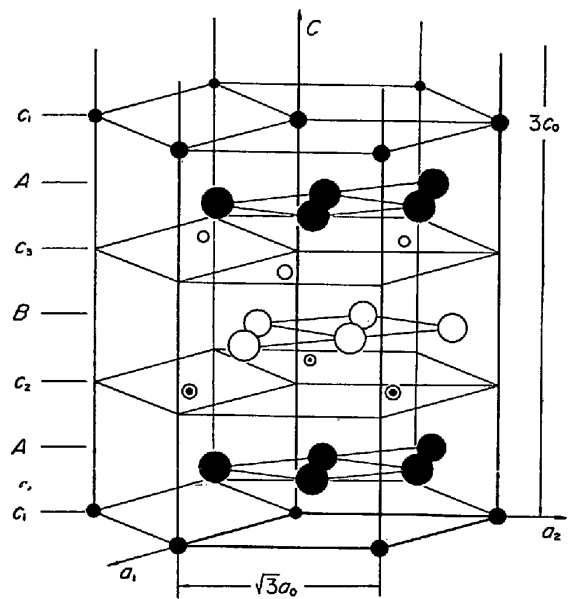


Fig. 5. Schematic representation of the structure of  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C. Half of the unit cell is shown. Heavy lines indicate the unit cell. Large circles represent nickel atoms with the hcp arrangement and small ones carbon atoms at the octahedral interstices. One-third of the interstitial sites in each  $c$  layer is occupied by carbon atom. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $c_1Ac_2Bc_3Ac_1Bc_2Ac_3B \dots$ .

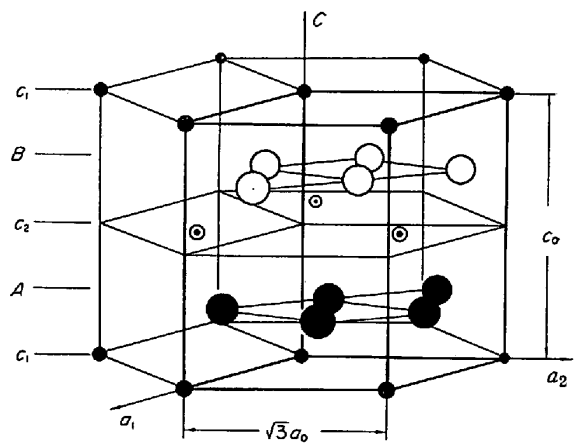


Fig. 6. Schematic representation of the structure of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N type carbides. Large circles represent metal atoms with the hcp arrangement and small ones carbon atoms at the  $c_1$  and  $c_2$  interstitial sites. All the  $c_3$  sites are left unoccupied. All the metal and carbon atoms in the unit cell are shown in the figure. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $c_1Ac_2Bc_1Ac_2B \dots$ .

第1炭素原子層と第2炭素原子層に含まれる炭素の原子数が異なっている。炭素原子が規則配列をしていて、2つの層が等しい炭素原子を含む構造の hcp 炭化物として、3種類の斜方晶炭化物がある。



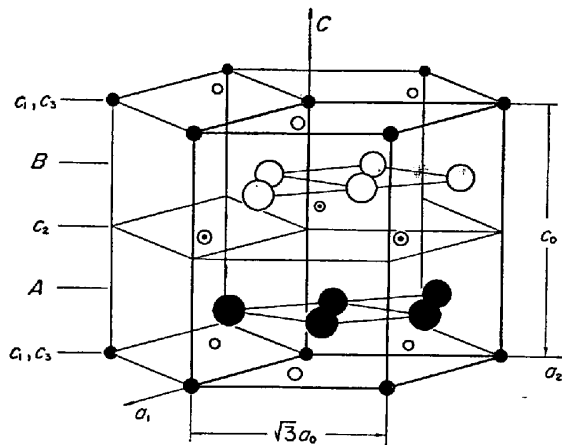
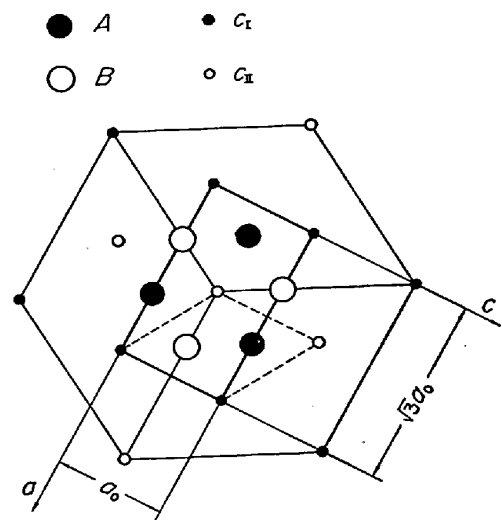


Fig. 7. Schematic representation of the structure of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  type carbides. Large circles represent metal atoms with the hcp arrangement and small ones carbon atoms at the  $c_1$ ,  $c_3$  and  $c_2$  interstitial sites. All the metal and carbon atoms in the unit cell are shown in the figure. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $(c_1, c_3)Ac_2B(c_1, c_3)Ac_2B\cdots$ .

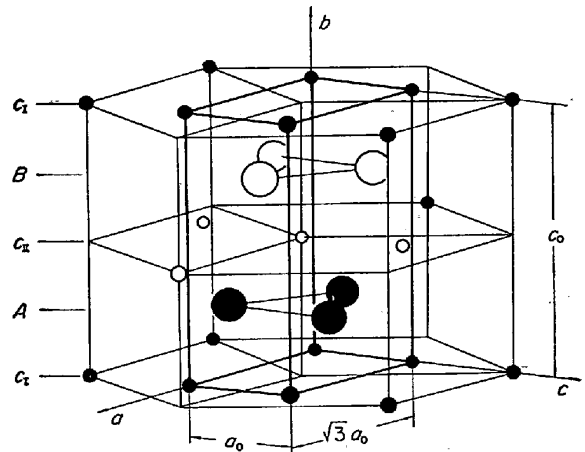
$\text{Co}_2\text{N}$  型の場合は、Fig. 8(a)に小さな丸で示した炭素原子の占める  $c$  位置のうち、第1の  $c$  層では  $\sqrt{3}a_0$  の間隔で平行に直線的にならんだ、黒丸で示した  $c_I$  の位置が炭素原子で占められ、第2の  $c$  層では同じようにならんだ白丸で示した  $c_{II}$  の位置が占められている。金属原子を含めた積み重ね順序は  $c_I A c_{II} B c_I A c_{II} B \cdots$  で、周期性のみを考慮して、六方晶の単位格子をとると、その大きさは  $a' = 2a_0$ ,  $c' = c_0$  となる。しかし炭素原子の配列は六方対称をもたないので、真の結晶系は斜方晶で、空間群は  $Pnmm$ 、単位格子の大きさは  $a = \sqrt{3}a_0$ ,  $b = c_0$ ,  $c = a_0$  である。この構造の原子配列を Fig. 8(b) に示した。実際には炭素原子の配列が、このように規則化すると金属原子の配列も六方対称からずれて、 $\text{Co}_2\text{C}$  の場合では  $a \leq \sqrt{3}a_0$ ,  $c \geq a_0$ , すなわち斜方晶の  $a$  軸方向には縮み、 $c$  軸方向には伸びていて、 $a = \sqrt{3}c$  の関係は成立していない。

#### 5-1-7 $\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ 型および $\zeta'$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ 型

$\zeta$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  の場合は、Fig. 9(a)に小さな丸で示した  $c$  位置のうち、第1の  $c$  層では黒丸で示した  $c_I$  の位置が、第2の  $c$  層では白丸で示した  $c_{II}$  の位置が炭素原子で占められている。金属原子を含めた積み重ね順序は  $c_I A c_{II} B c_I A c_{II} B \cdots$  で、周期性のみを考えて六方晶の単位格子をとると、その大きさは  $a' = 4a_0$ ,  $c = c_0$  となる。しかし炭素原子の規則配列のために、結晶系は斜方晶で、空間群は  $Pbn$ 、単位格子の大きさは  $a = c_0$ ,  $b = 2a_0$ ,  $c = \sqrt{3}a_0$  となる。単位格子の大きさは  $\text{Co}_2\text{N}$  型の大きさの倍である。この構造の原子配列を Fig. 9(b) に示した。この場合も炭素原子の規則配列によつて、単位格子が斜方晶へ変形するが、 $\text{Mo}_2\text{C}$  の場合のようにほとんど



(a)



(b)

Fig. 8. Structure of  $\text{Co}_2\text{N}$  type carbides. (a) Basal plane projection. Large filled and large open circles are at the height of  $(1/4)c_0$  ( $A$  sites) and  $(3/4)c_0$  ( $B$  sites), respectively. Both are occupied by metal atoms. Small filled and small open circles are at the height of zero ( $c_I$  sites) and  $(1/2)c_0$  ( $c_{II}$  sites), respectively. Both are occupied by carbon atoms. Broken lines indicate the hcp metal lattice with the lattice parameters of  $a_0$  and  $c_0$  and full lines orthorhombic superlattice with  $a = c_0$ ,  $b = \sqrt{3}a_0$ , and  $c = a_0$ . (b) Schematic representation of the structure of  $\text{Co}_2\text{N}$  type carbides. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $c_I A c_{II} B c_I A c_{II} B \cdots$ .

変形しない場合もある。この変形については個々の例について説明するが、ある炭化物では斜方晶の  $b$  軸方向に伸び、 $c$  軸方向に縮むが、別の炭化物ではこれが逆になるというようになりかなり複雑である。

$\text{V}_2\text{C}$  と  $\text{Nb}_2\text{C}$  の規則構造の中には、原子配列はまだ知られていないが、単位格子の大きさが  $a = c_0$ ,  $b = 4a_0$ ,

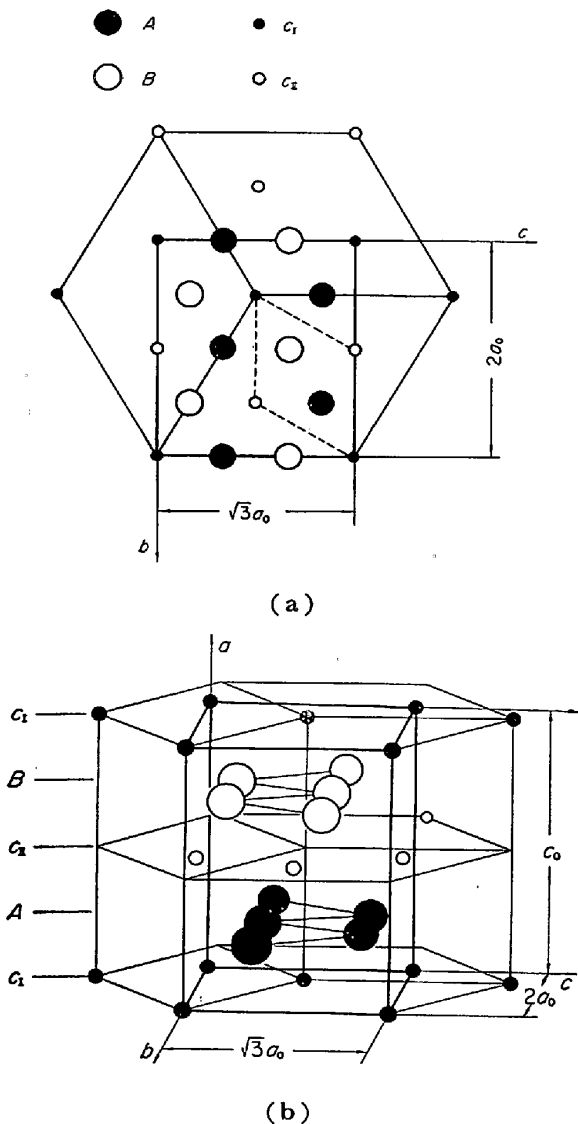


Fig. 9. Structure of  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N type carbides. (a) Basal plane projection. Large filled and large open circles are at the height of  $(1/4)c_0$  ( $A$  sites) and  $(3/4)c_0$  ( $B$  sites), respectively. Both are occupied by metal atoms. Small filled and small open circles are at the height of zero ( $c_{11}$  sites) and  $(1/2)c_0$  ( $c_{II}$  sites), respectively. Both are occupied by carbon atoms. Broken lines indicate the hcp metal lattice with the lattice parameters of  $a_0$  and  $c_0$ . Full lines indicate orthorhombic super lattice with  $a = c_0$ ,  $b = 2a_0$ , and  $c = \sqrt{3}a_0$ . (b) Schematic representation of the structure of  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N type carbides. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $c_1Ac_{11}Bc_1Ac_{11}B$ .....

$c = 2\sqrt{3}a_0$ , すなわち  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の単位格子の  $b$  および  $c$  軸の長さを 2 倍にしたものが存在する。また Mo<sub>2</sub>C の規則構造の中には、 $a = c_0$ ,  $b = 8a_0$ ,  $c = 4\sqrt{3}a_0$  の単位格子のものが存在することが知られている。この場合も原子配列はまだ明らかにされていない。これらの規則構造をここでは  $\zeta'$ -Fe<sub>2</sub>N 型と呼ぶことにする。

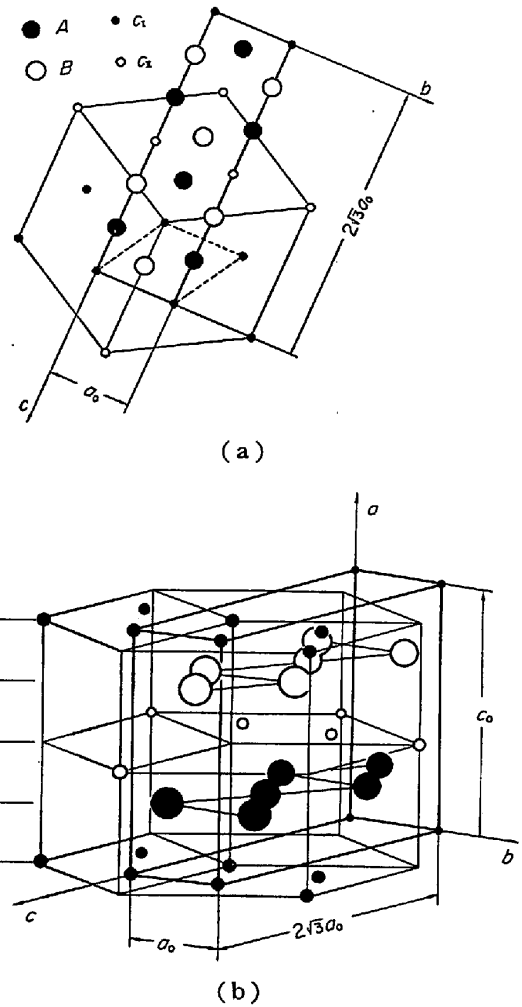


Fig. 10. Structure of  $\xi$ -Nb<sub>2</sub>C type carbides. (a) Basal plane projection. Large filled and large open circles are at the height of  $(1/4)c_0$  ( $A$  sites) and  $(3/4)c_0$  ( $B$  sites), respectively. Both are occupied by metal atoms. Small filled and small open circles are at the height of zero ( $c_{11}$  sites) and  $(1/2)c_0$  ( $c_{II}$  sites), respectively. Both are occupied by carbon atoms. Broken lines indicate the hcp metal lattice with the lattice parameters of  $a_0$  and  $c_0$ . Full lines indicate orthorhombic super lattice with  $a = c_0$ ,  $b = a_0$ , and  $c = 2\sqrt{3}a_0$ . (b) Schematic representation of the structure of  $\xi$ -Nb<sub>2</sub>C type carbides. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $c_1Ac_{11}Bc_1Ac_{11}B$ .....

#### 5.1.8 $\xi$ -Nb<sub>2</sub>C 型

$\xi$ -Nb<sub>2</sub>C 型の場合は、Fig. 10(a) に小さな丸で示した  $c$  位置のうち、第 1 の  $c$  層では黒丸で示した  $c_{11}$  の位置が、第 2 の  $c$  層では白丸で示した  $c_{II}$  の位置が炭素原子で占められている。金属原子を含めた積み重ね順序は  $c_1Ac_{11}Bc_1Ac_{11}B$ .....で、この場合も結晶系は斜方晶で、空間群は  $Pnma$ 、単位格子の大きさは  $a = c_0$ ,  $b = a_0$ ,  $c = 2\sqrt{3}a_0$  である。この単位格子の大きさは  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の

Table 3. Number of occupied octahedral interstices around a carbon atom in various ordered structures of hcp group binary carbides.

Structure type	<i>n</i> th neighbour	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
	Distance*	$(1/2)c_0 = 0.816a_0$	$a_0$	$\sqrt{a_0^2 + (1/4)c_0^2} = 1.288a_0$	$c_0 = 1.633a_0$	$\sqrt{3}a_0 = 1.732a_0$
	Number of available sites	2	6	12	2	6
L'3 anti-Cd I <sub>2</sub>	Number of occupied sites	1	3	6	1	3
$\xi$ -Nb <sub>2</sub> C		0	6	0	2	6
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N**		0	4	4	2	2
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N Co <sub>2</sub> N		0	0	12	2	6
		(0)	3	6	2	6
	0	(2)	(8)	(2)	(6)	
	0	2	8	2	4	
	0	2	8	2	2	

\* Values expressed in terms of  $a_0$  are calculated on the assumption  $c_0/a_0 = 1.633$ .

\*\* There are two types of carbon position. Number in the brackets indicates the mean value.

Table 4. Crystallographic data for hcp group binary carbides with L'3 type.

Carbide	Composition range (at% C)	Lattice parameters (Å)	Axial ratio $c_0/a_0$	Composition range* (at % C)	Thermal stability
V <sub>2</sub> C	(26) to 33 at 1 630°C	$a_0 = 2.8855$ to $2.9020$ $c_0 = 4.5705$ to $4.5770$	1.5840 to 1.5772	32 to 33	< 2 165°C
Nb <sub>2</sub> C	26.5 to 33 at 2 350°C	$a_0 = 3.127$ to $3.127$ $c_0 = 4.965$ to $4.972$	1.588 to 1.590	32 to 33	< 3 050°C
Ta <sub>2</sub> C	26.5 to 33.3 at 2 850°C	$a_0 = 3.101$ to $3.106$ $c_0 = 4.933$ to $4.945$	1.591 to 1.592	29 to 33	< 3 350°C
Mo <sub>2</sub> C	26 to 34 at 2 200°C	$a_0 = 2.998$ to $3.011$ $c_0 = 4.742$ to $4.773$	1.582 to 1.585	31 to 34	< 2 522°C
W <sub>2</sub> C	25.5 to 34.5 at 2 710°C	$a_0 = 3.001$ $c_0 = 4.736$	1.578	34	1 215 to 2 776°C

\* Composition range corresponding to the tabulated lattice parameters.

大きさと同じで、Co<sub>2</sub>N 型の大きさの 2 倍である。この構造の原子配列を Fig. 10(b) に示した。この構造の Nb<sub>2</sub>C は斜方晶の *b* 軸方向に縮み、*c* 軸方向に伸びている。

hcp 炭化物は組成や炭素原子の規則配列の様式によって、上にあげたようないろいろな構造をとる。しかし炭素原子の規則-不規則配列にともなう変態の研究はほとんど行なわれておらず、いかなる要素が異なる種類の規則構造をもたらすかについてはわかっていない。Table 3 は各種の構造の中で 1 個の炭素原子の周囲を、他の炭素原子がどのように占めていくかを示したものである。Table 3 では炭素原子間距離を計算する場合、金属原子の配列は理想的な最密六方充填 ( $c_0/a_0 = 1.633$ ) であるとして、炭素原子の規則配列による単位格子の歪などの影響は無視している。L'3 型を除くすべての規則構造では、第 1 隣接位置には他の炭素原子が入れないという原

則があることが、この表からわかる。またこの表の方法ですべての構造の差異を明らかにするためには、第 5 隣接位置までを考慮する必要があることも知られる。

## 5.2 第 V 類および第 VI 類金属の hcp 炭化物

第 V 類および第 VI 類金属の hcp 炭化物 M<sub>2</sub>C の格子定数、組成範囲、安定に存在する温度範囲などを Table 4 にまとめた<sup>37)~42)</sup>。この表の格子定数は六方晶の  $a_0, c_0$  である。これは炭化物中の炭素原子が不規則な配列をしている L'3 型の構造に対応している。以下でおのおの炭化物について詳しく述べるが、これらの炭化物には炭素原子が規則配列をした規則構造が存在することが最近明らかにされた。Table 4 の結果はこのことが知られる以前のデータを多数含んでいるため、この表に示した値は今後再検討する必要がある。Table 5 にはこれらの hcp 炭化物がどんな種類の規則構造をとるかを示した。以下ではこれらの規則構造の間の関係について述べる。

Table 5. Crystallographic data for hcp group binary carbides with ordered carbon arrangement.

Struc- ture type	System	Space group	M*	Lattice dimension	Lattice parameters (Å)				
					V <sub>2</sub> C	Nb <sub>2</sub> C	Ta <sub>2</sub> C	Mo <sub>2</sub> C	W <sub>2</sub> C
Anti- CdI <sub>2</sub>	Hex.	P $\bar{3}m1$	1	$a \approx a_0$ $c \approx c_0$	—	—	$a = 3.1030$ $c = 4.9378$	—	$a = 2.98$ $c = 4.71$
$\epsilon$ - Fe <sub>2</sub> N	Hex.	P312	3	$a \approx \sqrt{3}a_0$ $c = c_0$	$a = 5.00_3$ $= \sqrt{3} \times 2.89_0$ $c = 4.55_1$	$a = 5.40_7$ $= \sqrt{3} \times 3.12_2$ $c = 4.96_0$	—	—	$a = 5.18_4$ $= \sqrt{3} \times 2.99_2$ $c = 4.72_1$
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	Ortho.	Pbcn	4	$a \approx c_0$ $b \approx 2a_0$ $c \approx \sqrt{3}a_0$	$a = 4.57_7$ $b = 5.74_2$ $= 2 \times 2.87_1$ $c = 5.03_7$ $= \sqrt{3} \times 2.90_8$ $a = 4.57_5$ $b = 5.76_0$ $= 2 \times 2.88_0$ $c = 5.02_0$ $= \sqrt{3} \times 2.89_8$	—	$a = 4.94$ $b = 6.20$ $= 2 \times 3.10$ $c = 5.37$ $= \sqrt{3} \times 3.10$	$a = 4.72_4$ $b = 6.00_4$ $= 2 \times 3.00_2$ $c = 5.19_0$ $= \sqrt{3} \times 3.00_2$ $a = 4.731$ $b = 6.027$ $= 2 \times 3.014$ $c = 5.199$ $= \sqrt{3} \times 3.002$	$a = 4.728$ $b = 6.009$ $= 2 \times 3.005$ $c = 5.193$ $= \sqrt{3} \times 2.998$
$\zeta'$ -Fe <sub>2</sub> N	Ortho.		8	$a \approx c_0$ $b \approx 4a_0$ $c \approx 2\sqrt{3}a_0$	$a = 4.554$ $b = 11.49$ $= 4 \times 2.872$ $c = 10.06$ $= 2\sqrt{3} \times 2.904$	$a = 4.96_8$ $b = 12.36$ $= 4 \times 3.090$ $c = 10.89_5$ $= 2\sqrt{3} \times 3.145$	—	—	—
			16	$a \approx c_0$ $b \approx 8a_0$ $c \approx 4\sqrt{3}a_0$	—	—	—	$a = 4.748$ $b = 24.08$ $= 8 \times 3.010$ $c = 22.05$ $= 4\sqrt{3} \times 3.010$	—
$\xi$ -Nb <sub>2</sub> C	Ortho.	Pnma	4	$a \approx c_0$ $b \approx a_0$ $c \approx 2\sqrt{3}a_0$	$a = 4.97_4$ $b = 3.09_0$ $c = 10.92_0$ $= 2\sqrt{3} \times 3.15_1$ $a = 4.9688$ $b = 3.0960$ $c = 10.9060$ $= 2\sqrt{3} \times 3.1483$	—	—	—	—

\* M indicates the number of formula units in a unit cell. The same notation is used in the following tables.

### 5.2.1 V<sub>2</sub>C

V<sub>2</sub>C については Table 5 に示したように、現在までに 3 種類の規則構造が報告されている。炭素原子の規則配列を中性子線回折法で研究するために、BOWMAN ら<sup>23)</sup> は 1400°C で加熱処理を行なった V<sub>2</sub>C 粉末を使用した。彼らはこの熱処理では炭素原子の規則配列を認めず、V<sub>2</sub>C の構造は 5.1.1 で説明した L'3 型であると結論した。当時われわれはモリブデンおよびタンゲステン炭化物中の炭素原子の規則配列を研究しており、この問題を論ずる場合は試料の温度履歴がとくに重要であることを指摘した<sup>24)</sup>。YVON ら<sup>25)</sup> は 1350°C で合成した V<sub>2</sub>C を粉末 X 線回折法で研究し、これが  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型構造であることを見だし、後に中性子線回折法でこれを確認した<sup>26)</sup>。炭素原子が不規則に配列した L'3 型では、構造は六方晶でその格子定数は  $a_0, c_0$  であるが、炭素原子が斜方晶に規則配列をすると、金属原子位置もこの規則配列の影響を受けて通常変形する。このため  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の格子定数は  $a=c_0, b=2a_0, c=\sqrt{3}a_0$  からずれる。 $\zeta$ -

Fe<sub>2</sub>N 型の V<sub>2</sub>C の単位格子は斜方晶の  $b$  軸方向にわずかに縮み、 $c$  軸方向にわずかに伸びている。彼らは V 原子位置の変位について論じているが、粉末法による強度の測定法が視察によるものであるため、この結果は十分信頼できるものとはいえない。YVON ら<sup>26)</sup> は  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の規則構造も 900°C で合成されることを報告している。一方 RUDY と BRUKL<sup>27)</sup> は示差熱膨張測定などで V<sub>2</sub>C を研究し、800°C 付近とそれ以上の温度に 2 種類の変態点が存在することを見出した。彼らは 800°C 以下で安定な V<sub>2</sub>C の粉末 X 線回折写真のすべての回折線に指数づけするためには、 $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の単位格子の  $b$  軸および  $c$  軸方向の格子定数を 2 倍にとる必要があると報告している。この構造は 5.1.7 に説明した  $\zeta'$ -Fe<sub>2</sub>N 型に属するものである。YVON らの報告による  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の V<sub>2</sub>C と同じように、 $\zeta'$ -Fe<sub>2</sub>N 型の場合も斜方晶の  $b$  軸方向には縮み、 $c$  軸方向には伸びている。RUDY らは 800°C 以上では、つぎに述べる Nb<sub>2</sub>C の変態挙動との類推から  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の V<sub>2</sub>C になつていると考えている。さ

らに高い温度では炭素原子が不規則に分布した L'3 型になると考えるのが自然であり、BOWMAN らの試料はこのような高温の状態に対応したものであると考えられる。

### 5.2.2 Nb<sub>2</sub>C

寺尾<sup>26)</sup>は Nb と炭素の二重蒸着膜を  $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$  mm Hg 程度の真空中で 1600~1800°C に加熱して、Nb<sub>2</sub>C 薄膜を合成して、電子線回折法で研究を行ない、Nb<sub>2</sub>C が  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の規則構造をとることを見いだした。その後 YVON ら<sup>26)</sup>は 2000°C で 10hr Nb とグラファイト粉末の混合物を加熱して合成した Nb<sub>2</sub>C を 1700°C で 7hr 保持したものを中性子線回折法によつて調べ、寺尾の報告した  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の Nb<sub>2</sub>C の存在を確認した。さらに YVON ら<sup>26)</sup>は上と同じようにして合成した試料を 2000°C でさらに 20hr 保持すると、1700°C で得られた回折線の一部が分離してくることを見いだした。彼らはこの規則構造を中性子線回折法によつて研究し、炭素位置を決定した。彼らはこの規則構造を  $\xi$ -Nb<sub>2</sub>C 型と呼ぶことを提案している。

一方、RUDY と BRUKL<sup>27)</sup>は Nb<sub>2</sub>C の炭素位置の配列の変化にともなう規則-不規則変態を、示差熱分析などで研究し、Nb<sub>2</sub>C は 1200°C および 2500°C 付近で 2 種類の変態をおこすことを見いだした。彼らは 1200°C 以下の温度領域での規則構造を X 線回折法で調べ、これが  $\zeta$ '-Fe<sub>2</sub>N 型であることを明らかにした。彼らは寺尾の結果を参照して、試料を加熱した場合、この  $\zeta$ '-Fe<sub>2</sub>N 型の構造が 1200°C で  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の構造に変態し、さらにこの  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の構造が 2500°C 付近で炭素原子の配列が不規則な L'3 型の構造へ変態するものと考えている。YVON らの結果は 1200°C と 2500°C の間にもう一つ別の変態を暗示しているものと思われるが、詳細はさらに検討する必要がある。

### 5.2.3 Ta<sub>2</sub>C

BOWMAN ら<sup>23)</sup>は 1600°C で均質化処理をした Ta<sub>2</sub>C 粉末を中性子線回折法で調べ、Ta<sub>2</sub>C が anti-CdI<sub>2</sub> 型 (C6 構造) の構造をもち、炭素原子配列をも含めて最密原子面が *c* 軸方向に積み重なった層状構造となつてゐることを明らかにした。反射強度の測定結果から、Ta 原子層は L'3 型の場合からわずかに *c* 軸方向に変位していることが見いだされた。すなわち炭素原子層を間にはさむ Ta 原子層間隔は 0.64% だけ広がっており、逆に炭素原子層を間にもたない Ta 原子層間隔は 0.64% だけ縮んでいる。これは炭素原子を侵入子とする考え方、すなわち炭素原子層は金属原子層間隔を押し広げるということから理解できる。RUDY と BRUKL<sup>27)</sup>は 1500°C から 3100°C の温度範囲で Ta<sub>2</sub>C の示差熱分析を行ない、2200°C 付近に変態のあることを見いだした。彼らはこれを炭素原子が規則配列をしている anti-CdI<sub>2</sub> 型の Ta<sub>2</sub>C が不規則配列の L'3 型に移る変化であると考えてい

る。最近のわれわれの研究<sup>29)</sup>によると Ta<sub>2</sub>C にはもう一つ別の規則配列も存在することがわかつた。われわれは蒸着炭素膜を 1000°C および 1300°C に加熱し、その上に Ta を蒸着して直接反応させて Ta<sub>2</sub>C 膜を合成し電子線回折法で構造を研究した結果、anti-CdI<sub>2</sub> 型の Ta<sub>2</sub>C のほかに  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の Ta<sub>2</sub>C が存在することを明らかにした。この  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の Ta<sub>2</sub>C がどのような温度範囲で安定に存在するのか、また他の規則構造との関係がどうなつてゐるのかなど、なお検討すべき点が多い。

### 5.2.4 Mo<sub>2</sub>C

PARTHÉ と SADAGOPAN<sup>30)</sup>は中性子線回折法を hcp 型炭化物 M<sub>2</sub>C 中の炭素原子の規則配列の研究にはじめて用いた。彼らは Mo<sub>2</sub>C を研究し、この炭化物は炭素原子が規則配列をした  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型であることを明らかにした。われわれ<sup>24)</sup>はモリブデン炭化物薄膜の電子線回折法による研究で、結晶方位のそろつた Mo<sub>2</sub>C 薄膜を作製して、Mo<sub>2</sub>C が  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型になることを確認した。さらに特別な場合の熱処理条件では Table 5 に示したように、単位格子が  $a=c_0$ ,  $b=8a_0$ ,  $c=4\sqrt{3}a_0$  で指数づけのできる構造が存在する<sup>31)</sup>。RUDY ら<sup>32)</sup>はモリブデン-炭素系の状態図を詳細に研究し、Mo<sub>2</sub>C の炭素原子配列の規則-不規則変態についてもかなり詳しく調べている。これによれば 1400°C 付近に変態点があり、これより低温で安定な  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の Mo<sub>2</sub>C は炭素原子の不規則な配列の L'3 型に変態する。しかし  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型の Mo<sub>2</sub>C には 2 種類あつて、それらは Table 5 にあるように炭素原子が規則的に配列しても、Mo 原子位置が L'3 型のものから変位しない構造と、斜方晶の単位格子の *b* 軸方向に伸び、*c* 軸方向にやや縮む構造とである。彼らは前者を  $\alpha'$ -Mo<sub>2</sub>C、後者を  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C と呼んでいる。PARTHÉ と SADAGOPAN の試料もわれわれの試料も  $c/b=\sqrt{3}/2$  であり RUDY らのいう  $\alpha'$ -Mo<sub>2</sub>C であると考えられる。

### 5.2.5 W<sub>2</sub>C

BUTORINA と PINSKER<sup>33)</sup>は蒸着タンゲステン薄膜を 1100°C で 5 min、一酸化炭素ガス中で浸炭して合成した W<sub>2</sub>C を電子線回折法で研究し、anti-CdI<sub>2</sub> 型の規則構造が存在することを見いだした。われわれ<sup>24)</sup>はタンゲステン炭化物薄膜の電子線回折法による研究で、W<sub>2</sub>C が  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型および  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N 型の規則構造をとることを認めた。RUDY と WINDISCH<sup>34)</sup>は示差熱分析の結果から、1250°C 以上で安定である<sup>35)</sup> W<sub>2</sub>C は、2100°C と 2450°C とに 2 種類の変態点をもつてゐることを見いだした。彼らは 2000, 2200, 2400, 2650°C におのおの 10 min 保持した試料を 300°C の錫浴中に焼入れて、X 線回折法で調べ、2000°C で保持したものは六方晶であるが、2200°C と 2400°C で保持したものでは六方晶の回折線の一部が明確に分離してゐて、この炭化物が  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N 型であるとするすべての回折線を説明できると報告して

いる。W<sub>2</sub>C は炭素原子が規則配列をして ζ-Fe<sub>2</sub>N 型となると、斜方晶の *b* 軸方向に伸び、*c* 軸方向に縮む。彼らは BUTORINA と PINSKER の結果を参照して W<sub>2</sub>C は 2100°C 以下では anti-CdI<sub>2</sub> 型であり、2100°C と 2450°C の間では ζ-Fe<sub>2</sub>N 型となり、2450°C 以上の温度では炭素原子が不規則に配列している L'3 型となるものと考えている。一方、YVON ら<sup>30)</sup>は 2100, 2200, 2300, 2400°C に保持した試料を錫浴に焼入れて、この試料を中性子線回折法によつて調べ、すべての場合 ε-Fe<sub>2</sub>N 型となつていたと報告している。RUDY と WINDISCH の結果と YVON らの結果はたがいに矛盾していて、単に焼入速度の問題と考えてよいかどうかは明らかではない。

以上第 V 類および第 VI 類の hcp 炭化物の規則構造を温度の観点から見てきたが、組成によつて規則構造が安定に存在する温度範囲は、変化することはいうまでもない。また不純物などによつても、規則構造が大幅に変化することも考えられ、この種の規則-不規則変態には今後の研究に待つ点が多い。

### 5.3 第 VIII 類金属の hcp 炭化物

第 VIII 類金属の hcp 炭化物の結晶構造に関するデータを Table 6 にまとめた。

鉄の hcp 炭化物は鉄窒化物 ε-Fe<sub>2-3</sub>N と鉄の原子配列は同じであるので、ここでは ε-Fe<sub>2-3</sub>C と書くことにする。この炭化物の組成範囲についてはあまり詳細な研究はなく、Fe<sub>2</sub>C, Fe<sub>2.4</sub>C, Fe<sub>3</sub>C などと書かれることもある。HOFER ら<sup>43)</sup>は FISCHER-TROPSCH 合成に用いる鉄触媒を一酸化炭素ガスで浸炭し、ε-Fe<sub>2-3</sub>C を合成して X 線回折法および磁気測定を行なつた。JACK<sup>44)</sup>は 450°C で、γ'-Fe<sub>4</sub>N を一酸化炭素ガスと反応させたとき、浸炭が進み炭素で窒素が置換されて χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> が形成される以前に、ε-Fe<sub>2</sub>(C, N) の炭窒化物が形成されることを見いだした。HEIDENREICH ら<sup>45)</sup>は炭素 0.9%, 窒素 0.0056% の焼入れた試料を 200°C で焼戻した場合、hcp 化合物の存在を電子線回折法によつて認めている。

この炭化物はまた 250°C 以下の温度で一酸化炭素を用いて純鉄の蒸着薄膜を浸炭して合成することもできる。われわれ<sup>46)47)</sup>は ε-Fe<sub>2-3</sub>C を電子線回折により研究し、鉄の最密六方充填構造の中で、炭素原子が八面体の中心位置を規則的に占めて、この構造は ε-Fe<sub>3</sub>N 型になつてゐることを明らかにした。この炭化物は不安定で、合成した ε-Fe<sub>2-3</sub>C は真空中で 380°C に加熱すると χ-Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> に変わる。BARTON と GALE<sup>48)</sup>は FISCHER-TROPSCH 合成に使用した鉄触媒を X 線回折法で研究し、格子定数  $a=b=2.794$ ,  $c=4.360\text{Å}$ ,  $\gamma=120.92^\circ$  の単斜晶である鉄炭化物を見いだした。これは擬六方晶であつて、真空中 320°C で数時間加熱すると六方晶の ε-Fe<sub>2-3</sub>C になる。彼らは結晶系が単斜晶であること、加熱によつて ε-Fe<sub>2-3</sub>C に変化することを、少量の酸素のためであるとしている。

焼入れマルテンサイトの焼戻しにともなう炭化物の析出挙動を電子顕微鏡で観察した例は多いが、低温度で焼戻したとき析出すると信じられている ε-Fe<sub>2-3</sub>C の存在を確証したといえる報告は炭素鋼についてはない。われわれは高純度鉄を浸炭して作製した 1.13% C 炭素鋼を 120°C で焼戻したとき析出する炭化物について研究し、このとき析出する炭化物は ε-Fe<sub>2-3</sub>C ではなくて、これと類似した構造をもつ Co<sub>2</sub>N 型の炭化物であることを明らかにした<sup>49)</sup>。焼戻し時に ε-Fe<sub>2-3</sub>C 以外の炭化物を認めたという報告はこのほかにもあり<sup>50)</sup>、不安定な析出炭化物の種類と構造についてはなお解決すべき問題は多い。

Co<sub>2</sub>C は不安定な炭化物であるが、500°C 以下で一酸化炭素ガスを用いてコバルトを浸炭して合成される。この構造が Table 6 に示したように、Co<sub>2</sub>N 型であることは、CLARK と JACK<sup>51)</sup>によつて X 線回折法を用いて決定され、後にわれわれ<sup>52)</sup>も電子線回折法を用いて確認した。さらにわれわれは Co<sub>2</sub>C を真空中で加熱すると 450°C で分解してコバルトと炭素とになることを明らかにした。

Table 6. Crystallographic data for hcp group binary carbides of class VIII metals.

Carbide	Composition range (at % C)	Metal lattice			Carbon atom		System	Type	Lattice parameters	Space group	<i>M</i>	Thermal stability
		Type	Lattice parameters (Å)	Axial ratio $c_0/a_0$	Position	Distribution						
Fe <sub>2-3</sub> C ε-	(25 to 33)	hcp	$a_0=2.752$ $c_0=4.353$	1.582	Oct.	Order	Hex.	ε-Fe <sub>3</sub> N	$a = \sqrt{3} a_0$ $c = c_0$	<i>P6<sub>3</sub>22</i>	3	<370°C
Co <sub>2</sub> C		pseudo-hcp			Oct.	Order	Ortho.	Co <sub>2</sub> N	$a = 4.469$ $b = 4.426$ $c = 2.910$	<i>Pnmn</i>	2	<450°C
ε-Ni <sub>3</sub> C		hcp	$a_0=2.628$ $c_0=4.306$	1.639	Oct.	Order	Trig.	ε-Ni <sub>3</sub> C	$a = \sqrt{3} a_0$ $c = c_0$	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	9	<430°C

$\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C\* はやはり不安定な炭化物であるが、JACOBSON と WESTGREN<sup>53)</sup>がその存在を報告し、粉末X線回折法によつて、この炭化物が六方晶であることを明らかにした。われわれ<sup>54)55)</sup>は多結晶およびいわゆる単結晶の蒸着薄膜を一酸化炭素ガスを用いて 450°C 以下の温度で浸炭して、 $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C を合成し、その構造を電子線回折法で決定した。この結晶構造の詳細は 5.1.3 で述べた。この炭化物は真空中で加熱すると 430°C で分解してニッケルと炭素となる。炭化物中の炭素の規則配列はこの分解温度まで崩れない。

以上述べたように、第Ⅷ類金属の hcp 炭化物中で炭素原子が規則配列をしていることは、主として電子線回折法によつて明らかにされた。この規則配列は高温では不規則になることが予想されるが、規則-不規則変態を認めたという報告はない。これはこの類の炭化物はいずれも不安定で低温で分解するか、他の炭化物に変わるために分解温度が炭素位置の規則-不規則変態温度より低いためであると考えられる。

## 6. 二元系の面心立方炭化物の構造

面心立方二元炭化物の原子配列を Fig. 11 に示した。この図で大きな白丸は最密立方に配列している金属原子を、小さな黒丸は金属原子がつくる八面体すき間位置を示している。第Ⅲ、第Ⅳ、第Ⅴおよび第Ⅵ類に属する金属と炭素との間に形成される fcc 炭化物の炭素原子はこの八面体すき間位置を占めている。すべてのすき間位置が炭素原子によつて占められると、組成が MC の NaCl

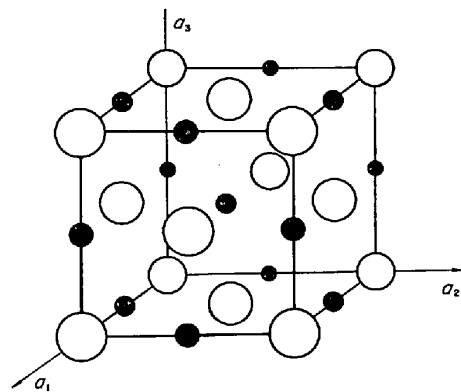


Fig. 11. Schematic representation of the structure of fcc group carbides. Large open and small filled circles represent metal atoms and octahedral interstices to be occupied by carbon atoms, respectively. In the case of NaCl type carbides with stoichiometric composition, all the interstices are occupied, but in the case of understoichiometric composition, some of the interstices are left vacant.

型構造となる。通常第Ⅲ、第Ⅳ、第Ⅴおよび第Ⅵ類金属の fcc 炭化物は、その組成を  $MC_x$  と書くと  $x \leq 1$  のかなり広い組成範囲に存在する。炭素原子が八面体すき間位置を不規則に占めているときは、 $x < 1$  の組成でも NaCl 型炭化物と呼ばれる。また Fig. 11 の体心に当たる八面体すき間位置だけが、炭素原子で規則的に占められると Fig. 28 のようになり、組成が  $M_4C$  のペロブスカイト (Perovskite) 構造になる。この構造については三元系の  $T_3MC$  型炭化物として後に 18 章でふれる。面心立方配列をしている金属原子のつくる、別のすき間位置である四面体すき間位置を炭素原子が占めている例は、PINSKER と KAVERIN<sup>56)</sup>の報告した  $Fe_4C$  以外に知られていない。

### 6.1 第Ⅲ類金属の fcc 炭化物

第Ⅲ類金属の fcc 炭化物の組成範囲は  $M_2C$  を中心に広がっていると考えられている。この類の炭化物は、典型的な侵入型化合物である NaCl 型炭化物の構造について、以下に述べるような興味ある問題を提供している。スカンジウム fcc 炭化物  $ScC_x$  では炭素濃度が  $x = 0.3$  から  $0.5$  まで増加すると格子定数は  $a = 4.67$  から  $a = 4.72 \text{ \AA}$  まで増加する<sup>57)</sup>。しかし  $YC_x$ <sup>58)</sup> および  $RE C_x$ <sup>59)</sup> に属する  $GdC_x$ ,  $HoC_x$ ,  $ErC_x$ ,  $YbC_x$  について、格子定数濃度を炭素濃度の上限と下限とで測定した結果は、Table 7 に示すように炭素濃度の増加とともに、格子定数が減少することを示している。また軽い希土類金属に属する La, Pr, Ce, Nd には NaCl 型炭化物は存在しない<sup>58)</sup>。

これは定性的にはつぎのように考えることができる。Table 7 には金属原子の半径、 $R_M(L12)$ 、および炭素原子の半径を  $R_C = 0.771 \text{ \AA}$  としたときの  $R_C/R_M$  の値を NaCl 型炭化物の格子定数とともにあげてある。最密充填配列をしている金属原子のすき間位置の大きさは  $0.414 R_M$  であつて、第Ⅲ類金属と炭素との原子半径比  $R_C/R_M$  はほぼ  $0.414$  に近い値となつている。まず  $R_C/R_M < 0.414$ 、すなわち八面体すき間位置の大きさが炭素原子の大きさよりも大きくなると、金属原子と炭素原子との結合が不安定となつて、NaCl 型の構造が存在できなくなるということが考えられる。さらに NaCl 型構造が安定となる境界付近、 $R_C/R_M \approx 0.414$  では、炭素原子と金属原子との結合の影響が直接格子定数に反映して、炭素濃度が増加すると格子定数は減少する。すき間位置の大きさが小さくなつて、 $R_C/R_M > 0.414$  となると、炭素原子と金属原子との結合のための結合間隔の減少より、炭素原子を小さなすき間位置に押し込めるという寸法効果の影響が大きく、格子定数は炭素濃度の増加とともに増大する。Table 7 によると、上に述べたような NaCl 型構造が安定化されるか否かの境界が、希土類金属の系列にあることがわかる。しかし実際には  $R_C/R_M = 0.414$  の理想的な値が境ではなく、 $0.425$  付近を境としている。すなわち  $R_C/R_M < 0.425$  である軽い希土類金属には NaCl 型炭化物は存在せず、 $0.425 < R_C/R_M < 0.45$  では炭素原

\* 10 で述べるセメントイトと同形の斜方晶  $Ni_3C$  とこのニッケルの hcp 炭化物とを区別するために、ここでは hcp 炭化物を  $\epsilon$ -Ni<sub>3</sub>C と呼ぶ。

Table 7. Lattice parameters of NaCl (B1) type carbides in rare earth—carbon systems.

Element	Lattice parameters (Å)		R(L12)** (Å)	R <sub>C</sub> *** / R(L12)
	By LALLEMENT	By GESCHNEIDNER et al.		
Sc	4.67 to 4.72*	—	1.641	0.470
Y	—	5.127 to 5.102	1.797	0.429
La	—	×	1.877	0.411
Ce	×	×	1.827	0.422
Pr	×	×	1.828	0.422
Nd	—	×	1.821	0.423
Pm	—	—	—	—
Sm	5.059	5.172	1.804	0.427
Eu	—	—	(2.028)	(0.380)
Gd	5.04 to 5.03	5.126	1.801	0.428
Tb	5.06 to 5.02	—	—	—
Dy	—	5.107	1.780	0.433
Ho	5.01	5.079	1.772	0.435
Er	4.99 to 4.95	5.061	1.764	0.437
Tm	4.97 to 4.94	5.034	1.755	0.439
Yb	—	5.016	1.744	0.442
Lu	4.96 to 4.88	4.993	(1.940)	(0.398)
	—	4.962	1.733	0.445

\* The lattice parameters have been taken from Rassaerts et al.'s data.

\*\* R(L12) indicates the metallic radius for ligancy 12.

\*\*\* R<sub>C</sub> is the single bond radius of carbon, R<sub>C</sub>=0.771 Å.

× Attempts to produce an NaCl type carbide have failed.

子濃度の増加とともに、格子定数は減少する。しかし  $R_C/R_M=0.47$  のスカンジウム炭化物の場合には寸法効果が支配的になつていて、炭素濃度の増加とともに格子定数は増大する。

この第Ⅲ類金属の NaCl 型炭化物は、比較的低い温度では、炭素原子が規則配列をした理想的組成が  $M_2C$  である、三方晶で空間群が  $R\bar{3}m$  の anti-CdCl<sub>2</sub> 型の構造となることが知られている。このことは Gd<sub>2</sub>C, Dy<sub>2</sub>C, Er<sub>2</sub>C, Ho<sub>2</sub>C, Y<sub>2</sub>C<sup>60)</sup> については、粉末 X 線回折法によつて、Ho<sub>2</sub>C<sup>61)</sup> および Tb<sub>2</sub>C<sup>62)</sup> については中性子線回折法によつて、また Y<sub>2</sub>C<sup>63)64)</sup> については単結晶を用いた X 線回折法と粉末の中性子線回折法によつて明らかにされた。これらの炭化物の結晶構造に関するデータを、後述の Table 9 にまとめてある。またこの構造の原子配列を Fig. 12(a) に示した。

Fig. 12 はイットリウム炭化物について、炭素原子が不規則に配列している NaCl 型 YC<sub>x</sub> と、規則的に配列している anti-CdCl<sub>2</sub> 型 Y<sub>2</sub>C との関係を示してある。すなわち両者の原子配列を最密面の積み重ねで表わすと、MC<sub>0.5</sub> の場合は  $Ac'Ba'Cb'Ac'Ba'Cb' \dots$  となり、一方 M<sub>2</sub>C では  $AcB \square CbA \square BaC \square \dots$  となつている。ここで hcp 炭化物の規則構造の説明に用いたと同じように、大文字は金属の最密原子面を、小文字は炭素の最密原子面を表わし、□ は空の面を、a', b', c' などは半分の位置が不規則に占められている炭素原子面を表わしている。ここで興味あることは、原子位置が決められた Y<sub>2</sub>C, Tb<sub>2</sub>C および Ho<sub>2</sub>C ではいずれも炭素原子層をはさんだ金属原子層の間隔、すなわち AcB の AB 間の距離は、炭

素原子層をはさまない金属原子層の間隔、すなわち B□C の BC 間の距離よりも狭くなつてきていることである。これは金属原子と炭素原子との結合によつて結合距離が短くなつていているものと考えられ、NaCl 型の YC<sub>x</sub>, TbC<sub>x</sub> HoC<sub>x</sub> では炭素濃度の増加とともに格子定数が減少するという事実と対応している。

Sc<sub>2</sub>C の規則構造に関して RASSAERTS ら<sup>57)</sup> は、粉末 X 線回折法で研究した。その構造は Fig. 13 に示してある。NaCl 型構造の ScC<sub>x</sub> の格子定数を  $a_0$  とすると、規則構造の単位格子の大きさは  $a=2a_0$  であり、立方晶で空間群  $Fd\bar{3}m$  である。この結晶構造に関するデータは Table 9 にまとめてある。しかし構造決定のために用いた反射強度は視察によつていていること、また RASSAERTS らの測定強度は Y<sub>2</sub>C, Tb<sub>2</sub>C あるいは Ho<sub>2</sub>C と同じ anti-CdCl<sub>2</sub> 型であるとしても説明ができる<sup>63)64)</sup> ことなど問題があり、Sc<sub>2</sub>C が実際いずれの構造であるかは中性子線回折法などでさらに検討する必要がある。

## 6.2 第Ⅳ類および第Ⅴ類金属の fcc 炭化物

第Ⅳ類および第Ⅴ類に属する金属の NaCl 型炭化物は、Table 8 に見られるように最大の炭素濃度を MC におき、かなり広い組成範囲にわたつて存在するという点で類似している。第Ⅳ類金属は炭化物として NaCl 型炭化物を一種類だけ形成する。格子定数は炭素濃度の増加とともに増加するが、炭化物の組成を MC<sub>x</sub> と書き表わしたとき、 $x=1$  よりもやや小さな炭素濃度のところで、格子定数の極大を示すことが報告されている<sup>41)65)66)</sup>。

第Ⅳ類および第Ⅴ類に属する金属の NaCl 型炭化物の炭素濃度変化にともなう格子定数の変化は多くの研究



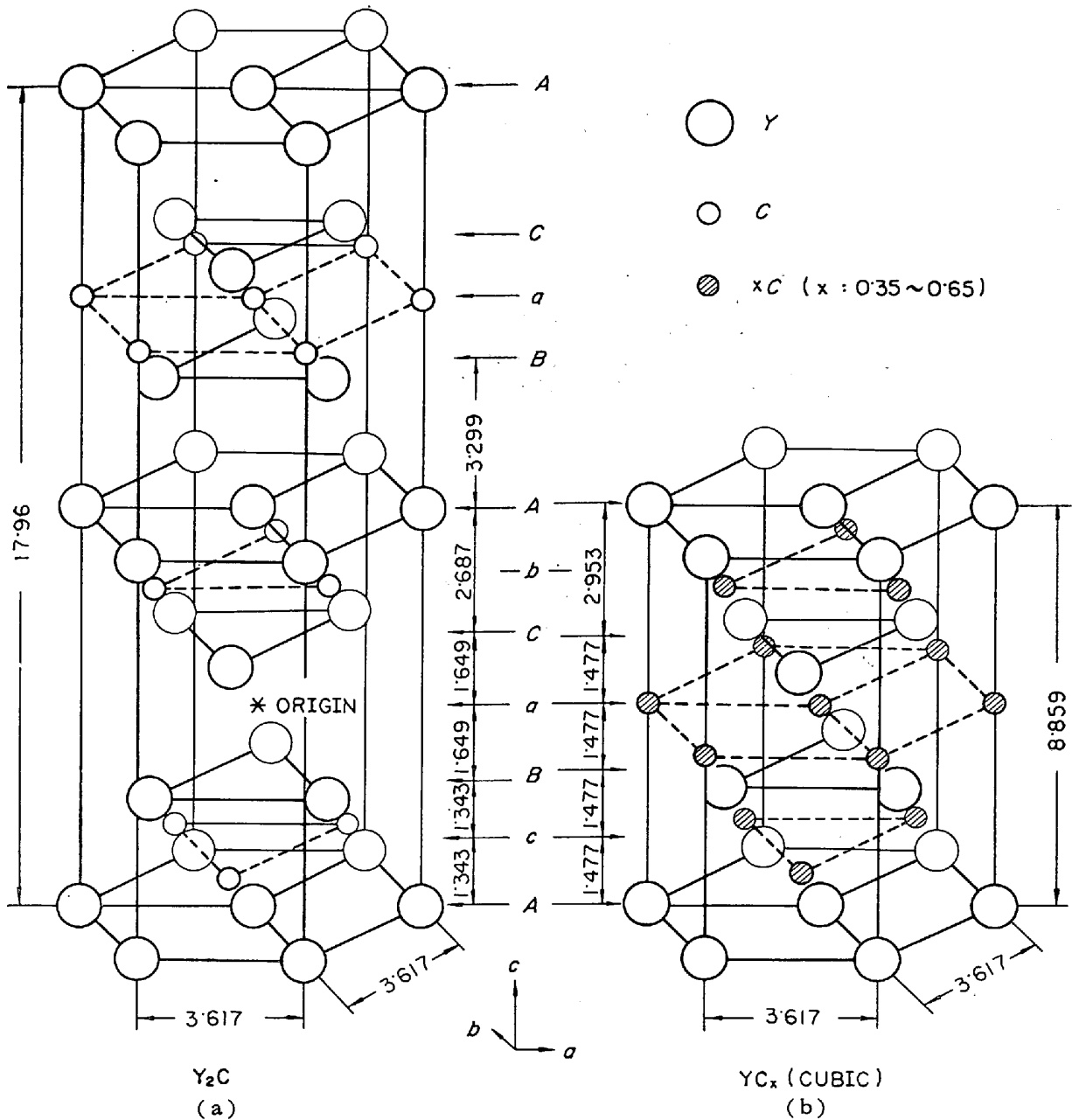


Fig. 12. Schematic representations of the structures of the cubic and trigonal yttrium hypocarbides. The cubic structure is drawn in the trigonal axes. The "origin" marked in the trigonal  $\text{Y}_2\text{C}$  drawing is placed at  $(0, 0, 1/2)$ . The capitals A, B, and C signify the close packed yttrium layers, whereas the lower cases a, b, and c designate the close packed carbon layers. The stacking sequences of the cubic and the trigonal carbides can be expressed as  $A \square B \square a \square C \square b \square A \square C \square B \square a \square C \square b \dots$  and  $AcB \square CbA \square BaC \square \dots$ , respectively. Interlayer distances are given in Angstrom unit.

者によつて測定されているが、最近になつて0.1 wt%程度の微量の窒素や酸素などの混入が、格子定数に大きな影響をあたえることがわかつてきて、従来の測定結果を見なおす必要が生じてきた。この点については STORMS<sup>41)</sup>による批判的な集録を参照していただきたい。

Fig. 14 には最近 RAMQVIST<sup>66)</sup>の報告した、格子定数の炭素濃度依存を示したが、彼は使用した試料のガス不純物の分析を行なつており、これは現在信頼のおける測定結果の一例である。

第V類金属は NaCl 型炭化物  $\text{MC}_x$  のほかに金属側の1次固溶体との間に Table 2 に示したように組成が  $\text{M}_2\text{C}$  の hcp 炭化物および  $\gamma$ -炭化物を形成するので、第IV類金属の NaCl 型炭化物とくらべると、この類の fcc 群炭化物の組成範囲はいくぶんせまくなつている。格子定数は炭素濃度の増加とともに、最大炭素濃度まで、Fig. 14 に示すように単調に増加し、第IV類金属の NaCl 型炭化物の場合のように格子定数に極大が現われるようなことはない。

第IV類および第V類に属する金属の NaCl 型炭化物

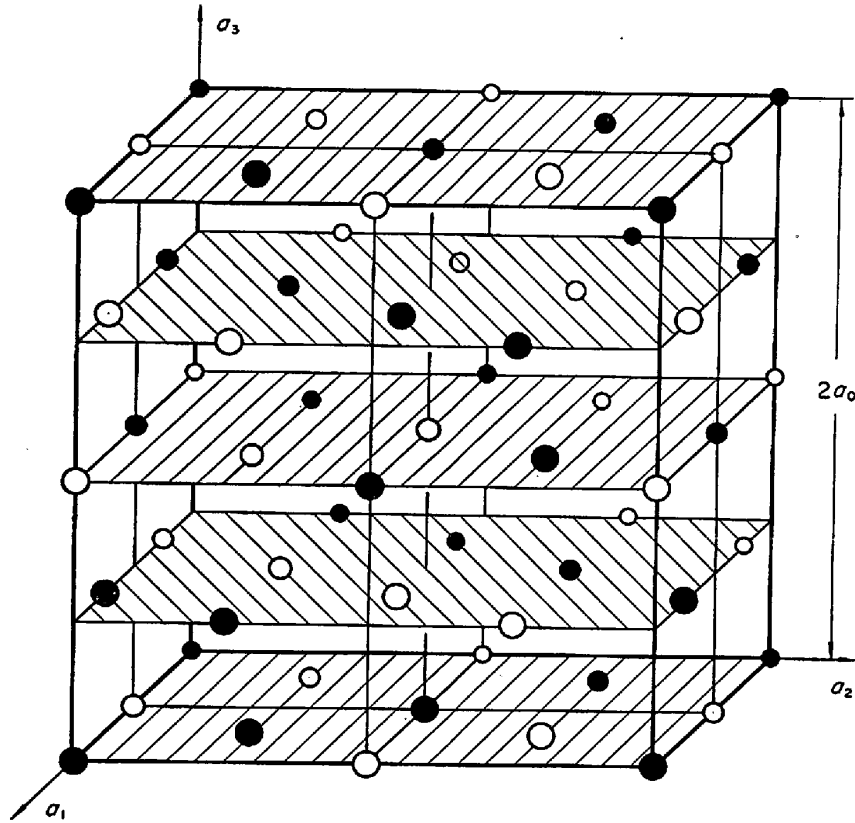


Fig. 13. Schematic representation of the structure of  $\text{Sc}_2\text{C}$ . Only the octahedral interstices are shown by the circles. Half of the interstitial sites represented by filled circles are occupied by carbon atoms. Open circles represent vacant interstices. The dimension of the unit cell is  $a=2a_0$ , where  $a_0$  signifies the lattice parameter when the carbon atoms are distributed at random.

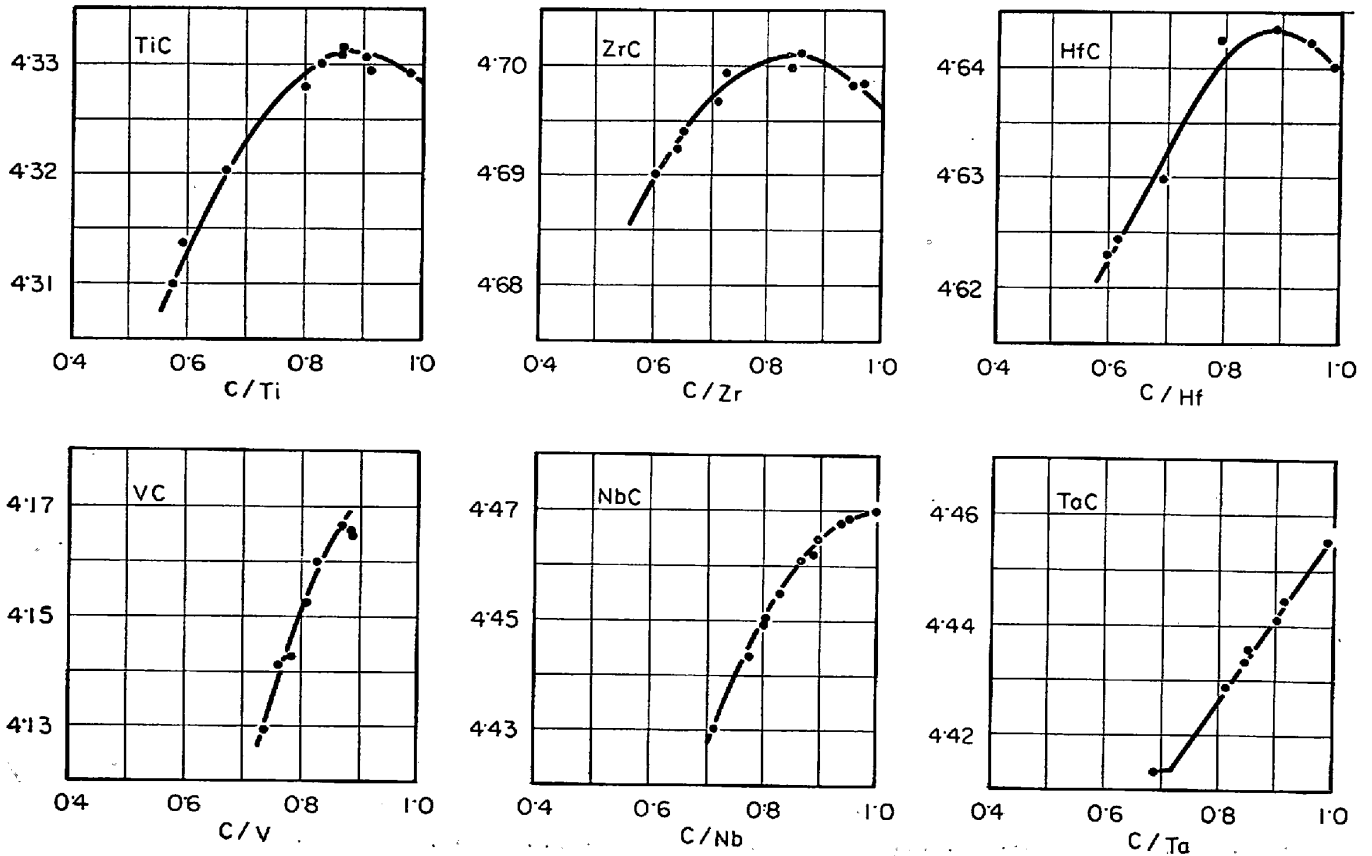


Fig. 14. Variation of lattice parameters ( $\text{\AA}$ ) with composition of class IV and V metal carbides with NaCl (B1) type structure.

Table 8. Crystallographic data for NaCl (B1) type binary carbides of class IV, V, VI and VII metals.

Carbide	Composition range (at % C)	Lattice parameters (Å)	Corresponding composition (at % C)	Thermal stability	Remarks
TiC	33 to 50 at 1645°C	4.310 4.329	36.5 49.5	3250°C (m.p.)	Maximum lattice parameter $a_0=4.331\text{Å}$ at 46.4 at% C
ZrC	38.5 to 50 at 1860°C	4.683 4.698	36.5 49.4	3420°C (m.p.)	Maximum lattice parameter $a_0=4.701\text{Å}$ at 46.1 at% C
HfC	38.2 to 50 at 2210°C	4.623 4.640	37.3 49.6	3830°C (m.p.)	Maximum lattice parameter $a_0=4.644\text{Å}$ at 47.1 at% C
VC	37.5 to 46.5 at 2165°C	4.130 4.167	42.4 46.5	2650°C (m.p.)	—
NbC	41.8 to 50 at 2400°C	4.433 4.470	41.8 50.0	3480°C (m.p.)	—
TaC	41.5 to 49.7 at 2400°C	4.410 4.456	41.5 49.7	3825°C (m.p.)	—
(CrC)	—	3.62	—	> 2000°C	—
MoC <sub>x</sub>	39.5 to 43 at 2550°C	4.266 4.281	39.7 43	1960 to 2600°C (m.p.)	$a_0=4.256\text{Å}$ at 35 at% C
WC <sub>x</sub>	37.5 to 39.5 at 2720°C	See remarks		2530 to 2750°C (m.p.)	$a_0=4.215\text{Å}$ at 45 at% C

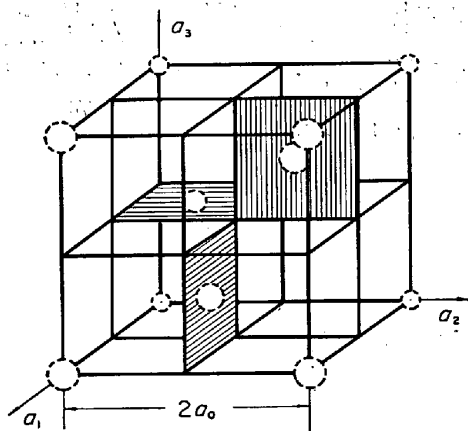


Fig. 15. Schematic representation of the structure of  $V_8C_7$ . Vacant octahedral interstices represented by broken circles take an ordered arrangement in the cubic lattice with the dimension of  $a=2a_0$ , where  $a_0$  signifies the lattice parameter when the carbon atoms are distributed at random. The vacant interstices are placed at the corners of the cube and the centers of the hatched planes. Metal and carbon atoms are not shown in the figure.

$MC_x$  で、炭素濃度が  $x < 1$  のときは炭素原子が入りうる八面体すき間位置に炭素原子によつて占められていない空格子点ができる。この空格子点の規則配列については、最近になつて研究がはじめられたばかりで、まだ不明な点が多い。

GORETZKI<sup>67)</sup>は  $TiC_x$  の帯磁率が炭素濃度に対して、

不連続に変化することから、炭素原子の規則配列を推定し、中性子線回折法で研究した。その結果  $TiC_{0.5}$  付近に Fig. 13 に示した  $Sc_2C$  と同じ構造をもつた規則構造が存在することを見いだした。彼は  $ZrC_x$  にも炭素の低濃度境界付近に同様な規則構造が存在することを報告している。

$VC_x$  には現在までに  $V_8C_7$  と  $V_6C_5$  の2種類の規則構造が知られているが、従来から知られていた C-炭化物との関係などいまだに不明な点が多い。FROIDEVAUX と ROSSIER<sup>68)</sup>は NaCl 型  $VC_x$  の NMR の測定から炭素原子の規則配列の存在を推定し、De NOVION<sup>69)</sup>はこの規則構造が組成  $V_8C_7$  の空間群  $P4_332$  のものであることを明らかにした。この結晶構造に関するデータを Table 9 に、炭素原子位置の空格子点の配列を Fig. 15 に示した。この規則構造の単位格子の大きさは、炭素原子が不規則な配列をしている NaCl 型炭化物の格子定数を  $a_0$  とすると  $a=2a_0$  である。KORDES<sup>70)</sup>はこの規則構造の粉末 X線強度を測定して、炭素原子の規則化にともない V 原子位置もわずかに変位すると報告している。

この  $V_8C_7$  の規則構造の存在は VENABLES<sup>71)</sup>も認めている。彼らはこのほかに  $V_6C_5$  の規則構造を、主として電子線回折法で研究した。この  $V_6C_5$  の結晶構造のデータは Table 9 に、原子配列は Fig. 16 に示した。この構造は最密原子面の積み重ねで考えると6層の金属原子面からなつていて、 $aC[\square]AcB[\square]CbA[\square]B\cdots$  と書きあらわされる。ここで  $[\square]$ ,  $[\square]$ ,  $[\square]$ などは、この炭素原子層

Table 9. Crystallographic data for superstructures based on NaCl (B1) type carbides with ordered arrangements of deficient carbon atoms.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	M	Space group	Carbon atom position	Thermal stability	Remarks
Sc <sub>2</sub> C*	Cubic	—	$a \cong 2a_0 = 9.44$	16	<i>Fd</i> 3 <i>m</i>	Oct.	—	Composition range 35 to 40 at% C
TiC <sub>0.5</sub> *	Cubic	—	$a \cong 2a_0 = 8.6$	32	<i>Fd</i> 3 <i>m</i>	Oct.	< 1900°C	Composition range 32 to 36 at% C $x=0.245$
V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> **	Cubic	—	$a \cong 2a_0 = 8.334_0$	4	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2	Oct.	—	—
Y <sub>2</sub> C***	Trig.	C19	$a \cong (1/\sqrt{2})a_0 = 3.617$ $c \cong 2\sqrt{3}a_0 = 17.96$ $c/a = 4.965$	3	<i>R</i> 3 <i>m</i>	Oct.	< ~1000°C	—
Ho <sub>2</sub> C***	Trig.	C19	$a \cong (1/\sqrt{2})a_0 = 3.552$ $c \cong 2\sqrt{3}a_0 = 17.68$ $c/a = 4.976$	3	<i>R</i> 3 <i>m</i>	Oct.	—	$z = 0.256$
Tb <sub>2</sub> C***	Trig.	C19	$a \cong (1/\sqrt{2})a_0 = 3.595$ $c \cong 2\sqrt{3}a_0 = 18.19$ $c/a = 5.060$	3	<i>R</i> 3 <i>m</i>	Oct.	—	$z = 0.2593$
V <sub>8</sub> C <sub>5</sub> ****	Trig.	—	$a = (\sqrt{6}/2)a_0 = 5.09$ $c = 2\sqrt{3}a_0 = 14.40$ $c/a = 2.83$	3	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	Oct.	—	Mainly electron data

\* Atom positions for Sc<sub>2</sub>C: origin at center  $\bar{3}m$ .  
32 Sc at 32(e) with  $x=3/8$ , 16C at 16(d).

32(e): (0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +  $\{x, x, x; x, 1/4-x, 1/4-x; 1/4-x, x, 1/4-x; 1/4-x, 1/4-x, x; \bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 3/4+x, 3/4+x; 3/4+x, \bar{x}, 3/4+x; 3/4+x, 3/4+x, \bar{x}; 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4; 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2.$

\*\* Atom positions for V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>:

24V at 24 (e) with  $x=0.133$ ,  $y=3/8$ ,  $z=1/8$ , 8V at 8(c) with  $x=3/8$ , 12C at 12(d<sub>1</sub>) with  $x=5/8$ , 12C at 12(d<sub>2</sub>) with  $x=5/8$ , 4c at 4(a).

24(e):  $\{x, y, z; 1/2+x, 1/2-y, \bar{z}; \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z; 1/2-x, \bar{y}, 1/2-z; -x, y; 1/2+z, 1/2-x, \bar{y}; \bar{z}, 1/2+x, 1/2-y; 1/2-z, \bar{x}, 1/2+y; y, z, x; 1/2+y, 1/2-z, \bar{x}; \bar{y}, 1/2+z, 1/2-x; 1/2-y, \bar{z}, 1/2+x; 1/4-x, 1/4-z, 1/4-y; 3/4+x, 3/4-z, 1/4+y; 1/4-y, 1/4-x, 1/4-z; 3/4+y, 3/4-x, 1/4+z; 1/4-z, 1/4-y, 1/4-x; 3/4+z, 3/4-y, 1/4+x; 3/4-x, 1/4+z, 3/4+y; 1/4+x, 3/4+z, 3/4-y; 3/4-y, 1/4+x, 3/4+z; 1/4+y, 3/4+x, 3/4-z; 3/4-z, 1/4+y, 3/4+x; 1/4+z, 3/4+y, 3/4-x; 1/8, x, 1/4-x; 3/8, \bar{x}, 3/4-x; 5/8, 1/2-x, 3/4+x; 7/8, 1/2+x, 1/4+x; 1/4-x, 1/8, x; 3/4-x, 3/8, \bar{x}; 3/4+x, 5/8, 1/2-x; 1/4+x, 7/8, 1/2+x; x, 1/4-x, 1/8; \bar{x}, 3/4-x, 3/8; 1/2-x, 3/4+x, 5/8; 1/2+x, 1/4+x, 7/8;$

8(c):  $\{x, x, x; 1/4-x, 1/4-x, 1/4-x; 1/2+x, 1/2-x, \bar{x}; 3/4-x, 1/4+x, 3/4+x; \bar{x}, 1/2+x, 1/2-x;$

4(a):  $1/8, 1/8, 1/8; 5/8, 3/8, 7/8; 7/8, 5/8, 3/8; 3/8, 7/8, 5/8.$

\*\*\* Atom positions for Y<sub>2</sub>C: origin at  $\bar{3}m$ .

6Y at 6(c) with  $z=0.2585$ , 3C at 3(a).

6(c): (0, 0, 0; 2/3, 1/3, 1/3; 1/3, 2/3, 2/3) +  $0, 0, z; 0, 0, \bar{z};$

3(a): (0, 0, 0).

\*\*\*\* Atom positions for V<sub>8</sub>C<sub>5</sub>:

3V at 3(a) with  $x=4/9$ ,  $y=-1/9$ ,  $z=1/4$ , 3V at 3(a) with  $x=-2/9$ ,  $y=-4/9$ ,  $z=1/4$ ,

3V at 3(a) with  $x=1/9$ ,  $y=2/9$ ,  $z=1/4$ , 3V at 3(a) with  $x=-2/9$ ,  $y=-1/9$ ,  $z=1/12$ ,

3V at 3(a) with  $x=4/9$ ,  $y=2/9$ ,  $z=1/12$ , 3V at 3(a) with  $x=1/9$ ,  $y=-4/9$ ,  $z=1/12$ ,

3C at 3(a) with  $x=1/9$ ,  $y=-4/9$ ,  $z=1/3$ , 3C at 3(a) with  $x=-2/9$ ,  $y=-1/9$ ,  $z=1/3$ ,

3C at 3(a) with  $x=4/9$ ,  $y=2/9$ ,  $z=1/3$ , 3C at 3(a) with  $x=-2/9$ ,  $y=2/9$ ,  $z=1/6$ ,

3C at 3(a) with  $x=4/9$ ,  $y=5/9$ ,  $z=1/6$ .

3(a):  $x, y, z; \bar{y}, x-y, 1/3+z; y-x, \bar{x}, 2/3+z.$

の 2/3 が、炭素原子によつて規則的に占められていることを示している。このように炭素原子の規則配列の存在が明らかにされてきているが、規則構造を含めた状態図的研究は行なわれていない。さらにこのような NaCl 型の規則構造はチタン炭化物、バナジウム炭化物以外の系にも存在する可能性があるように思われる。

### 6.3 第VI類金属の fcc 炭化物

第VII類に属するモリブデンおよびタンゲステンの NaCl 型炭化物の存在は、議論的となつていたが、今日では高温で安定に存在することが明らかにされており、存在する温度および組成範囲も状態図中でほぼ確定している。これらの結晶構造に関するデータを Table 8 に示してある。

Nowotny と Kieffer<sup>72)</sup>が現在  $\eta$ -Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> として知られている 8 章で述べる、NaCl 型炭化物と類似した構造をもつ炭化物を、NaCl 型炭化物であると報告したために、NaCl 型モリブデン炭化物 MoC<sub>x</sub> の存在に関してはやや混乱を生じた。Clougherty ら<sup>73)</sup>は Mo<sub>2</sub>C 粉末とグラファイト粉末とを 1:1 に混合したものを 1800~2500°C の温度で 40~70 kb に加圧して MoC<sub>x</sub> を合成した。この炭化物は圧力を減じて常圧にしても安定に存在した。その後 Toth ら<sup>74)</sup>は高温からの急冷で MoC<sub>x</sub> の存在を確かめた。Rudy ら<sup>32)</sup>はモリブデン-炭素系の平衡状態図を検討して、MoC<sub>x</sub> の安定な温度および組成領域を決定した。われわれ<sup>15)24)</sup>は蒸着炭素膜と蒸着モリブデンとを直接反応させることによつて、MoC<sub>x</sub> を合成

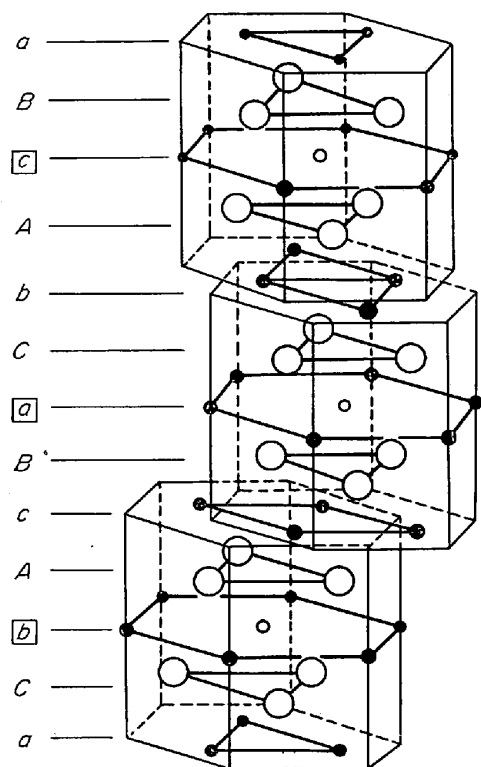


Fig. 16. Schematic representation of a part of the structure of  $V_6C_5$ . Large open circles represent vanadium atoms. Small filled ones represent octahedral interstices occupied by carbon atoms. Small open circles placed at the center of each structural unit are vacant octahedral interstices. A complete unit cell consists of nine such structural units, and contains 54 vanadium atoms and 45 carbon atoms. The stacking sequence of the structure can be expressed as  $aC\bar{b}AcB\bar{a}CbA\bar{c}B\cdots$ , where the capitals  $A$ ,  $B$ , and  $C$  signify the close packed vanadium layers and the lower cases;  $a$ ,  $b$ , and  $c$  designate the carbon layers.

できることを示し、電子線回折法によつて粉末図形の強度を測定し、炭素が八面体すき間位置を占めていることを明らかにした。

NaCl 型タンゲステン炭化物  $WC_x$  は、高温で hcp 炭化物  $W_2C$  と sh 炭化物  $WC$  とに急速に分解するため、高温でのみ安定な  $MoC_x$  の存在の証明に成功したと同じ、熔融状態からの急冷などの方法によつても、 $WC_x$  を常温まで持ちきたすことになかなか成功せず<sup>74)</sup>、スパーク浸炭法などの特殊な方法でその存在が認められていたにすぎなかつた<sup>75)</sup>。しかし最近 SARA<sup>76)</sup> および RUDY と HOFFMAN<sup>42)</sup> によるタンゲステン-炭素系の平衡状態図の、とくに高温領域の研究によつて、 $WC_x$  の安定な温度および組成領域が明らかにされた。この結果は結晶構造のデータとともに Table 8 にあげておいた。われわれ<sup>15)24)</sup>も  $MoC_x$  を合成したと同様な方法、すなわち蒸着

炭素膜と蒸着タンゲステンをとを直接反応させることによつて  $WC_x$  を合成し、炭素原子が八面体すき間位置を不規則に占めていることを明らかにした。

#### 6.4 クロムおよび鉄の fcc 炭化物

NaCl 型クロム炭化物について、EPPRECHT<sup>77)</sup>は 2000 °C 以上で安定に存在し、その格子定数は  $a = 3.62 \text{ \AA}$  であると報告したが、BLOOM と GRANT<sup>78)</sup>はその存在を否定している。その後この炭化物の存在は報告されていない。KAUFMAN と CLOUGHERTY<sup>79)</sup>は、高温高压下での侵入型化合物の安定性を熱力学的見地から論じたが、この中で 40~50 at% C の組成領域のクロム-炭素系をさらに研究する必要があると述べている。彼らは NaCl 型クロム炭化物が存在すれば、その格子定数は組成  $CrC$  のとき  $a = 4.14 \text{ \AA}$ 、 $CrC_{0.67}$  のとき  $a = 4.08 \text{ \AA}$  程度であろうと予測している。

PINSKER と KAVARIN<sup>80)</sup>は鉄の蒸着膜を 400~480 °C で一酸化炭素を用い、あるいは 650~750 °C でアセチレンガスを用いて浸炭をおこない、格子定数  $a = 3.875 \text{ \AA}$  の面心立方炭化物を合成した。彼らによれば、この炭化物の組成は  $Fe_4C$  で原子配列は Fig. 17 に示すようなものであり、炭素原子は四面体すき間位置を占めている。面心立方晶の  $\gamma$  鉄は 1150 °C で炭素原子を 9.2 at% 固溶することができるが、 $\gamma$  鉄中の炭素原子位置については、たとえば Fe-Mn 合金中の炭素位置についての中性子線回折法による結果<sup>80)</sup>などからしても、八面体すき間位置にあることが知られている。この炭素を固溶した  $\gamma$  鉄と同じ鉄原子配列をもつ fcc 炭化物では、炭素原子の占める位置は八面体すき間位置ではなくて、四面体すき間位置であるということは大変興味あることである。しかし現在まで PINSKER ら以外の研究者はこの  $Fe_4C$  の合成に成功していない。

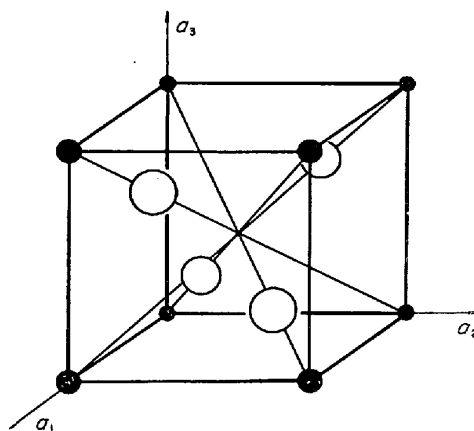


Fig. 17. Schematic representation of the structure of an iron carbide,  $Fe_4C$ . Large open and small filled circles represent iron and carbon atoms, respectively. Carbon atoms are located at tetrahedral interstices.

Table 10. Crystallographic data for sh group binary carbides.

Carbide	Composition (at %C)	Metal lattice			Carbon atom		System	Type	Lattice parameters	Space group	M	Thermal stability	Remarks
		Type	Lattice parameters (Å)	Axial ratio $c_0/a_0$	Position	Distribution							
( $\gamma$ -MoC)	—	sh	$a_0=2.894$ $c_0=2.809$	0.969	Prism	—	—	—	—	—	—	—	Impurity stabilized
WC	50	sh	$a_0=2.9065$ $c_0=2.8366$	0.9761	Prism	Order	Hex.	$B_h$	$a=a_0$ $c=c_0$	$P\bar{6}m2$	1	<2776°C	Neutron powder data

Atom positions for WC: origin at  $\bar{6}m2$ ,  
1W at 1(a), 1C at 1(d). 1(d): 1/3, 2/3, 1/2, 1(a): 0,0,0.

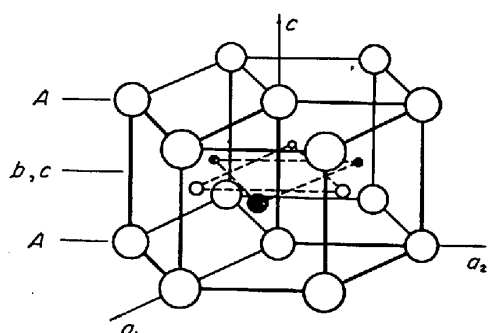


Fig. 18. Schematic representation of the structure of sh group carbides. Large open circles represent metal atoms (A sites). Both small filled and open circles represent the center of trigonal prisms formed by six metal atoms (b and c sites, respectively). These sites can be occupied by carbon atoms.

## 7. 二元系の単純六方炭化物の構造

WCで代表される単純六方炭化物を以下ではsh炭化物と書く。このsh炭化物はTable 2で第Ⅶ類金属として分類したモリブデンとタングステンの炭化物として存在することが報告されている。この炭化物の組成はMCに相当していて、組成範囲は狭いと考えられている。この炭化物の結晶構造に関するデータはTable 10に、原子配列はFig. 18に示してある。この図で大きな白丸は金属原子を示し、小さな黒丸および白丸は炭素原子の占めうる位置を示している。金属原子は最密原子面を形成し、この面がc軸方向にAAAA……のように積み重なり、単純六方晶をなしている。この金属原子層の積み重ねの中間に、炭素原子が占めうる位置はb, cの2種類ある。組成はMCであるので、実際には炭素原子は占めうる位置の半分を満たしている。b, cいずれの位置も、金属原子6個がつくるプリズムの中央にあたっている。炭素原子を考慮しないで、剛体球である金属原子だけからなる単純六方晶を考えると、 $c/a=1$ であるが、実際にはTable 10の値のように $c/a < 1$ となっていて、炭素原子によるc軸方向の結合のかなり強いことを示唆している。

WESTGREN と PHRAGMÉN<sup>81)</sup>は、WC中のW原子の配列が単純六方晶であることを、X線回折法によつて明らかにした。炭素原子の配列については、幾何学的考察から3種類の可能性が考えられた<sup>82)</sup>。この3種類の構造を最密面の積み重ねで書くと、

- (i)  $AbAbAbAb\cdots$
- (ii)  $AbAcAbAc\cdots$
- (iii)  $A\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}A\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}A\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}A\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}\cdots$

である。ここで大文字は金属原子の最密面を、小文字は炭素原子の最密面を表わし、 $\begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix}$ はbおよびcの位置の半分が炭素によつて不規則に占められたものを表わしている。この炭素位置の問題は中性子線回折法の利用で(i)の構造が正しいことが明らかにされた<sup>83)~85)</sup>。薄膜試料を用いた、BUTORINA<sup>86)</sup>およびわれわれ<sup>24)</sup>の電子線回折法による研究でも、(ii)の構造は認められなかつた。

金属モリブデンを一酸化炭素で浸炭することによつて、Kuo と HÄGG<sup>87)</sup>はWCと同じ構造をもつモリブデン炭化物を合成し、 $\gamma$ -MoCと呼んだ。CLOUGHERTYら<sup>78)</sup>はこの炭化物を高温高压で合成したと報告した。われわれ<sup>24)</sup>はKuoらとほぼ同一温度で、一酸化炭素を用いてモリブデン蒸着膜の浸炭を行なつたが、この $\gamma$ -MoCは合成できなかつた。RUDYら<sup>32)</sup>によるモリブデン-炭素系の平衡状態図の研究でも、この炭化物の存在を認めない。このため彼らは $\gamma$ -MoCは、窒素あるいは酸素などのガス不純物の混入によつて安定化されたものであろうと考えている。この炭化物の生成条件および炭化物中の炭素位置については、今後さらに明らかにすべき問題である。

## 8. 二元系の最密混合積み重ね構造をもつ炭化物の構造

ここではこれまで述べてきた hcp 炭化物、fcc 炭化物および sh 炭化物以外の二元炭化物で、金属原子の配列が最密面の積み重ねでできているものについて述べる。

第Ⅴ類金属として分類したバナジウム、ニオブ、タン

タルの炭化物には、すでに述べた hcp 炭化物  $M_2C$  および fcc 炭化物  $MC$  のほかに、組成が  $M_2C$  と  $MC$  の中間に位置する  $\zeta$ -炭化物と呼ばれる炭化物の存在が報告されていた<sup>89)89)~90)</sup>. 最近の YVON と PARTHÉ<sup>91)</sup>の単結晶による X線回折の研究によると、 $\zeta$ -炭化物の金属原子の配列は最密面の積み重ねで書くと、Table 11 に示すように、 $ABABCACABCBC\cdots$  の 12 層が 1 周期となつていて、いずれの炭化物でも金属原子の配列は同じである。彼らはこれらの炭化物の組成を  $\zeta$ - $V_4C_3$ 、 $\zeta$ - $Nb_4C_3$ 、 $\zeta$ - $Ta_4C_3$  であるとしている。炭素原子の位置はバナジウム炭化物の場合は、V 原子のつくる八面体位置を不規則に占めているが、X線回折法を用いているために、ニオブ炭化物およびタンタル炭化物の場合には、炭素原子が規則配列をしているかどうかは明らかではない。この  $\zeta$ -炭化物については平衡状態図中にどのように位置づけるかなど不明な点が多い。

モリブデン-炭素系には、すでに述べた hcp 炭化物  $Mo_2C$ 、fcc 炭化物  $MoC_x$ 、および sh 炭化物  $\gamma$ - $MoC$  以外に 2 種類の炭化物  $\eta$ - $Mo_3C_2$  と  $\gamma'$ - $MoC$  が存在し、この構造はいずれも金属原子のつくる最密面の積み重ねとして理解することができる。これらの構造の結晶学的データは Table 11 に示してある。

$\eta$ - $Mo_3C_2$  は最密面の積み重なりが  $ABCACB\cdots$  で表わされる 6 層の構造で、NOWOTNY ら<sup>92)</sup>によつてその存在が報告された。その後 KOVAL'SKII と SEMENOVSKAYA<sup>93)</sup>は  $1750 \pm 50^\circ C$  の温度で数  $100 \text{ kg/cm}^2$  の圧力を加えて、高圧ほど  $\eta$ - $Mo_3C_2$  の形成に有利であることを見いだした。RUDY ら<sup>32)</sup>の状態図の研究によると、 $\eta$ - $Mo_3C_2$  は  $1655^\circ C$  以上  $2500^\circ C$  の融点まで安定で、組成は  $Mo_2C$  と  $MoC_x$  との間にある。この炭化物は  $1655^\circ C$

で  $\eta$ - $Mo_3C_2 \rightarrow Mo_2C + C$  (グラファイト) に共折分解する。われわれ<sup>94)</sup>も蒸着炭素膜とモリブデンを直接反応させて合成した  $MoC_x$  の薄膜を、強い電子線で照射加熱すると  $\eta$ - $Mo_3C_2$  が形成されること、さらにこの  $\eta$ - $Mo_3C_2$  には非常に多くの積層欠陥が含まれていることを見いだした。これは  $\eta$ - $Mo_3C_2$  が fcc 炭化物  $MoC_x$  と hcp 炭化物  $Mo_2C$  の積み重ねの混合したものであるということから説明できるように思われる。しかし  $\eta$ - $Mo_3C_2$  中の炭素位置については研究が行なわれておらず、積み重ねに対して炭素がいかなる影響をおよぼしているかなどはわかつていない。

Kuo と HÄGG<sup>87)</sup>は  $\gamma$ - $MoC$  の存在とともに  $\gamma'$ - $MoC$  の存在を報告した。 $\gamma'$ - $MoC$  の積み重ねは  $AABBAABB\cdots$  で表わされ、この炭化物は容易に  $\gamma$ - $MoC$  に変化すると報告されている。CLOUGHERTY ら<sup>73)</sup>もその存在を認めているが、RUDY ら<sup>32)</sup>の状態図の研究によれば、 $\gamma'$ - $MoC$  は純粋のモリブデン-炭素系には存在せず、彼らはこれも  $\gamma$ - $MoC$  と同じように、酸素あるいは窒素などの不純物によつて安定化された炭化物であろうと考えている。

## 9. $M_{23}C_6$ 型炭化物の構造

これまで 4 章から 8 章にわたつて、いわゆる単純な構造をもつ二元炭化物の構造について述べたが、9 章から 14 章までは、いわゆる複雑な構造をもつ二元炭化物の構造について述べる。

$M_{23}C_6$  型の二元炭化物としては  $Cr_{23}C_6$  と  $Mn_{23}C_6$  とが存在する。この炭化物は面心立方晶であり、単位格子中に金属原子 92 個、炭素原子 12 個を含み、かなり複雑な原子配列をしている。この型の炭化物のほかに同形の硼化物も多数存在し、これらを  $\tau$  相と総称する。WEST-

Table 11. Crystallographic data for modified group binary carbides.

Carbide	Composition range (at %C)	Metal lattice			Carbon atom position	System	Space group	M	Thermal stability	Remarks
		Stacking sequence	Lattice parameters (Å)	Axial ratio $c_0/a_0$						
$\zeta$ - $V_4C_3$	—	$ABABCA$ $CABCBC\cdots$	$a_0=2.917$ $c_0=27.83$	9.541	Oct.	Trig.	$R\bar{3}m^*$	3	—	X-ray single crystal data
$\eta$ - $Mo_3C_2$	37.0 to 39.8	$ABCACB\cdots$	$a_0=3.013$ $c_0=14.63$	4.859	Oct.	Hex.	$P6_3/mmc^{**}$	2	1655 to 2500°C	$\eta$ - $MoC$ or $\eta$ - $MoC_x$
( $\gamma'$ - $MoC$ )	—	$AABB\cdots$	$a_0=2.932$ $c_0=10.97$	3.742	Oct. & Prism	—	—	—	—	Impurity stabilized

\* Atom positions for  $\zeta$ - $V_4C_3$ : origin at center  $\bar{3}m$ .  
 6 V at  $6(C_I)$  with  $z_I=0.1265$ , 6 V at  $6(C_{II})$  with  $z_{II}=0.291$ ,  
 6 C at  $6(d)$  with  $z=0.417$ , 3 C at  $3(a)$  and  $3(b)$  randomly.  
 6 (c):  $0, 0, z; 0, 0, \bar{z}$ ,  
 3 (b):  $(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3) + 0, 0, 1/2$ ;  
 3 (a):  $0, 0, 0$ .

\*\* Atom positions for  $\eta$ - $Mo_3C_2$ : origin at center  $\bar{3}m1$ .  
 2 Mo at  $2(b)$ , 4 Mo at  $4(f)$  with  $z=1/12$ , 2 C at both  $2(a)$  and  $4(f)$  with  $z=1/3$ .  
 4 (f):  $1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, \bar{z}; 2/3, 1/3, 1/2+z; 1/3, 2/3, 1/2-z$ ; 2 (b):  $0, 0, 1/4; 0, 0, 3/4$ ,  
 2 (a):  $0, 0, 0; 0, 0, 1/2$ .

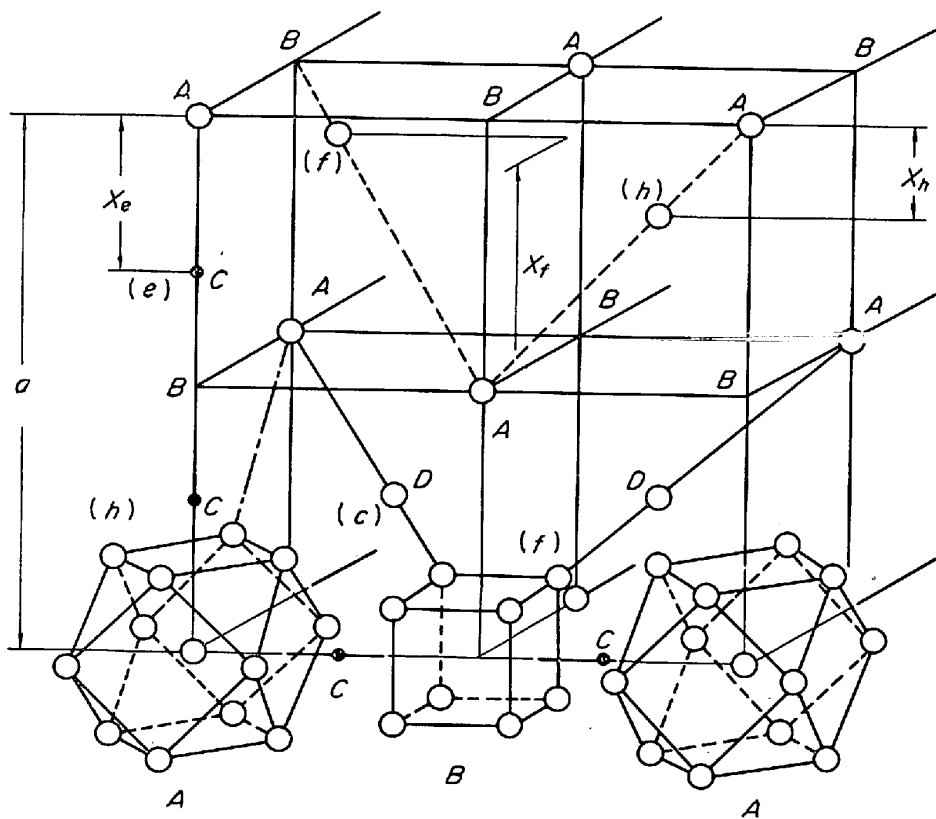


Fig. 19. Schematic representation of the structure of  $M_{23}C_6$  type carbides. Large open and small filled circles represent metal and carbon atoms, respectively. Each cubo-octahedron formed by twelve metal atoms at  $48(h)$  positions contains a metal atom at the center of the cubo-octahedron ( $4(a)$  positions). The cubo-octahedron is labelled  $A$  and is placed at the fcc lattice points. Cubes formed by eight metal atoms at  $32(f)$  positions are labelled  $B$  and are placed at the edge and body centers of the lattice. Eight metal atoms as  $8(c)$  positions are labelled  $D$  and are located at the body centers of  $1/8$  sublattices. Carbon atoms at  $24(e)$  positions are labelled  $C$  and are located between the cubo-octahedron and the cube. Each carbon atom is surrounded by eight metal atoms which form a distorted octahedron.

Table 12. Crystallographic data for  $M_{23}C_6$  type binary carbides.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Thermal stability	Remarks
$Cr_{23}C_6$	Cubic	$D 8_4$	$a = 10.638$	4	$Fm\bar{3}m$	Deca*	$< 1518^\circ C$	X-ray single crystal data neutron powder data
$Mn_{23}C_6$	Cubic	$D 8_4$	$a = 10.585$	4	$Fm\bar{3}m$	Deca*	$< 1025^\circ C$	—

Atom positions for  $Cr_{23}C_6$ : origin at center  $m\bar{3}m$ .

48 Cr at  $48(h)$  with  $x_h = 0.165$ , 32 Cr at  $32(f)$  with  $x_f = 0.385$ , 8 Cr at  $8(c)$ , 4 Cr at  $4(a)$ , 24 C at  $24(e)$  with  $x_e = 0.275$ .

$48(h)$ :  $\{0, x, x; x, 0, x; x, x, 0; 0, x, \bar{x}; \bar{x}, 0, x; x, \bar{x}, 0; 0, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, 0, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, 0; 0, \bar{x}, x; x, 0, \bar{x}; x, \bar{x}, 0\}$   
 $32(f)$ :  $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +$   
 $24(e)$ :  $\{x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x; \bar{x}, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, x; x, \bar{x}, x; x, x, \bar{x}; x, 0, 0; 0, x, 0; 0, 0, x; \bar{x}, 0, 0; 0, \bar{x}, 0; 0, 0, \bar{x}\}$   
 $8(c)$ :  $\{1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4\}$   
 $4(a)$ :  $\{0, 0, 0\}$

GREN<sup>95,96</sup>) は  $Cr_{23}C_6$  の結晶構造を決定し、当時まで  $Cr_4C$  であると考えられていたクロム炭化物の組成は、 $Cr_{23}C_6$  であることを明らかにした。  $Cr_{23}C_6$  と同じ結晶構造をもつ  $Mn_{23}C_6$  の存在は、WESTGREN<sup>96</sup>)および ÖHMAN<sup>97</sup>)によつて報告された。 MEINHARDTとKRISEMENT<sup>85</sup>)

は中性子線回折法を用いて  $Cr_{23}C_6$  を研究し、WESTGRENが与えた結晶構造の妥当性を確認している。  $Cr_{23}C_6$  についての結晶構造に関するデータを Table 12 に、その原子配列を Fig. 19 に示した。

Fig. 19からわかるように、この構造は  $(h)$  位置にある



12個の金属原子がつくる立方八面体4個が面心立方格子の格子点を占め、この立方八面体がつくる八面体すき間位置を、(f)位置にある8個の金属原子がつくる立方体占めている。立方八面体の中心である(a)位置を1個の金属原子が占めていて、(a)位置を占める金属原子の数は単位格子中に総計4個存在する。このほかに単位格子中に総計8個の金属原子が(c)位置を占めている。炭素などの非金属原子は、(h)位置にある4個の金属原子と(f)位置にある4個の金属原子、合計8個の金属原子に囲まれた十面体の中心である(e)位置を占めている。ここで8個の原子がつくる立方体とか、12個の原子がつくる立方八面体などの原子集団を単位として原子配列を記述したが、これは便宜的なものであつて、このような原子集団が、分子のようなものとして結晶中に存在するものではないことはいままでのない。(h)位置と(a)位置を占める金属原子が、すべて同じ大きさの剛体球であつて、(h)位置と(a)位置を占める金属原子が、(h)位置どうし(a)位置どうしがいに接触しているばかりでなく、(h)位置と(a)位置との間でもたがいに接触しているとすれば、格子定数 $a$ と金属原子の原子半径 $R_M$ との間には $a=6R_M$ の関係が成り立つ。この場合、(h)位置と(a)位置とでつくる原子配列は、この位置を占めている金属原子がつくる面心立方晶の原子配列の一部分とまったく同等である。また(h)位置を占める金属原子と(f)位置を占める金属原子の原子半径が同じであるとするとき、(f)および(e)位置のパラメータは、おのおの $x_h=0.167$ ,  $x_f=0.382$ ,  $x_e=0.275$ となり、この場合は(h)位置の原子と(f)位置の原子はたがいに接触せず、(e)位置のすき間の大きさは、(e)位置を囲む8個の金属原子が接触している場合よりも大きくなつてゐる<sup>98)</sup>。

GOLDSCHMIDT<sup>7)</sup>は $M_{23}C_6$ 構造を幾何学的に考察し、(c)位置は最近接原子数が4であること、このすき間位置自体が大きいことから、(h)あるいは(f)位置を占める原子よりも大きな原子半径をもつ原子が、この(c)位置を占めるものと考えた。 $Cr_{23}C_6$ のクロムは約30%まで鉄で置き換えられるが、これは(f)位置のクロムは鉄で置き換えられるが、(h)位置のクロムは鉄では置き換えられないためであるとして説明した。さらにクロムや鉄よりも大きな原子半径をもつ、モリブデンやタングステンが(c)位置を占めた $M_{23}C_6$ では、(f)位置ばかりでなく(h)位置をも含めたすべてのクロム位置が、鉄で置換されることが可能となり、 $Fe_{21}Mo_2C_6$ あるいは $Fe_{21}W_2C_6$ の組成の炭化物が形成されると説明した。

この $M_{23}C_6$ 構造の安定性については、同じ構造をもつ一連の硼化物の研究によつて最近かなり明らかになつた<sup>99)</sup>。第Ⅶ類金属に属するクロムとマンガンは、おのおの二元炭化物 $Cr_{23}C_6$ ,  $Mn_{23}C_6$ を形成するが、第Ⅷ類金属に属するコバルトとニッケルは、炭素より原子番号の1少ない硼素と $Co_{20}Al_3B_6$ あるいは $Ni_{20}Al_3B_6$ のよ

うな硼化物を形成する。周期律表でこれらの中間に位置する金属元素である鉄は $Fe_{23}C_3B_3$ <sup>100)</sup>の組成で $\tau$ 相が安定となる。 $\tau$ 相形成の主要な遷移金属元素であるCr, Mn, Fe, Co, NiをT, その他の金属元素をMで表わし、非金属元素である炭素、硼素をXで表わすと、 $T_{21}M_2X_6$ あるいは $T_{20}M_3X_6$ の組成の $\tau$ 相がよく現われる。いずれの場合も、Mは $\tau$ 相の安定化元素であると通常考えられている。組成が $T_{21}M_2C_6$ の $\tau$ 相では、Mは(c)位置を占め、 $T_{20}M_3X_6$ の場合は(c)位置と(a)位置とを占めている。さらにMの濃度が増して $T < 20 M > 3 X_6$ の組成となると、(a)位置と(c)位置に入りきれない余分のMは、(h)位置と(f)位置とにTを置換して不規則に入つていく。この観点からすれば、 $Fe_{21}Mo_2C_6$ および $Fe_{21}W_2C_6$ のモリブデンおよびタングステンは、おのおの $\tau$ 相の安定化元素であつて(c)位置を占めていると考えられる。なおコバルトおよびニッケルの硼化物の $\tau$ 相は、必ず安定化元素の存在を必要とし $Co_{23}B_6$ あるいは $Ni_{23}B_6$ のごとき二元硼化物は存在しない。これらの硼化物を安定化する元素として現在までおのおの20種類程度の元素が知られているが、この点についてはSTADELMAIERの報告<sup>99)</sup>を参照していただきたい。

クロムとそれ以外の遷移金属と炭素との三元系についてはRASSAERTSらが、かなり系統的に研究している。これによると $Cr_{23}C_6$ 中への他の遷移金属元素の1350°Cでの固溶度は、原子%でおのおのつぎのようである。15at%Mo<sup>101)</sup>; 12at%V<sup>102)</sup>; 1at%Nb<sup>103)</sup>; 1at%Ta<sup>103)</sup>; 4at%Ti<sup>104)</sup>; 1at%Hf<sup>104)</sup>。ここで注意すべきことは $Cr_{23}C_6$ はそれ自身安定な炭化物であつて、上にあげた元素は必ずしも $Cr_{23}C_6$ に対する安定化元素とは考えられないことである。

鉄鋼中に現われる $\tau$ 相は、クロムが他のいろいろな合金元素で置換されていて、通常 $M_{23}C_6$ と書かれる。これらの $M_{23}C_6$ の組成などの系統的な検討はあまり行なわれていないようである。この $M_{23}C_6$ の格子定数はオーステナイト鋼の格子定数のほぼ3倍であり、原子配列もすでに述べたように、たがいに非常によく似ている。Table 13にはいくつかの $M_{23}C_6$ の格子定数<sup>105)</sup>をあげておいた。

Table 13. Lattice parameters of some ternary  $M_{23}C_6$  type carbides.

Carbide	Lattice parameter (Å)
$Fe_{23}C_3B_3$	10.594*
$Fe_{21}Mo_2C_6$	10.56
$Fe_{21}W_2C_6$	10.54

\* Carbon rich boundary

10.  $M_3C$  型炭化物の構造

この型の二元炭化物には、鉄の代表的炭化物  $Fe_3C$  のほかに  $Mn_3C$ ,  $Co_3C$ ,  $Ni_3C$  が存在し、これらはすべて同形である。 $Fe_3C$  の単位格子が斜方晶であることは、すでに 1922 年に WESTGREN と PHRAGMÉN<sup>5)</sup> が単結晶のラウエ写真から決定した。その後、彼ら<sup>106)</sup> はこの単結晶の回折写真をとり、回折斑点の反射強度を測定した。HENDRICKS<sup>107)</sup> はこの強度を使って  $Fe_3C$  中の鉄原子位置を決定した。彼はフェライトおよびオーステナイト中の固溶炭素位置から類推して、炭素が 6 個の Fe 原子で囲まれた八面体の中央に位置する構造を提案した。この構造はその後 GARDIN<sup>108)</sup> の電子線回折法による研究でとりあげられたが、現在では以下に詳しく述べるように完全に否定されている\*。WESTGREN<sup>109)</sup> は HENDRICKS の提案した八面体中心は、炭素の大きさに比して小さすぎることを指摘し、6 個の Fe 原子のつくる三角プリズムの中央の位置は、炭素原子の大きさとほぼ同程度であることから、この位置を炭素原子が占めると考えた方が無理がないと主張した。しかし X 線の反射強度からは炭素原子がいずれの位置を占めているかは判定できなかつた。この炭素位置の実験的決定は LIPSON と PETCH<sup>110)</sup> によつてなされた。彼らは回折線の分離をよくするために半径の大きな粉末用回折カメラを用いて、24 本の回折線の反射強度を視察で求め、鉄の位置を精密化するとともに、フーリエ合成を用いて炭素位置が WESTGREN<sup>109)</sup> の提案したものであることを明らかにした。その後粉末試料について中性子線回折法を併用して、炭素位置を精密化する試みがなされたが<sup>85)111)112)</sup> LIPSON らのパラメータを本質的に改善するほどの成果はあげられなかつた。最近 FASISKA と JEFFREY<sup>113)</sup> は結晶成長を容易にするためにマンガンを含めた  $(Fe_{2.7}Mn_{0.3})C$  の単結晶の構造解析を、780 の独立の反射の反射強度を測定して行なつた。彼らの結晶構造についての結果を Table 14 にあげてある。また原子配列は Fig. 20 に示した。

Fig. 20 に見られるように、炭素原子は 6 個の Fe 原子のつくる三角プリズムの中央に位置していて、結晶構造はこのプリズムを単位として考えることができる。 $M_3C$  型構造はこの点で、後述の  $M_5C_2$  炭化物の構造と類似している。プリズムを単位とすると、 $M_3C$  型炭化物はつぎのように記述できる。すなわち、斜方晶の  $a$  軸にほぼ平行な軸をもつプリズムが底面を共有しながら  $a$  軸方向に連なり列を形成する。このようなプリズム列が、プリズムの 1 側面とその対辺を交互に共有しながら  $c$  軸方向に積みあげられ、全体として 1 枚の面をつくる。この面が  $c$  軸方向にプリズム 1 個分だけずれながら  $b$  軸方向に積み重なっている。炭素原子は隣りあうプリズムに

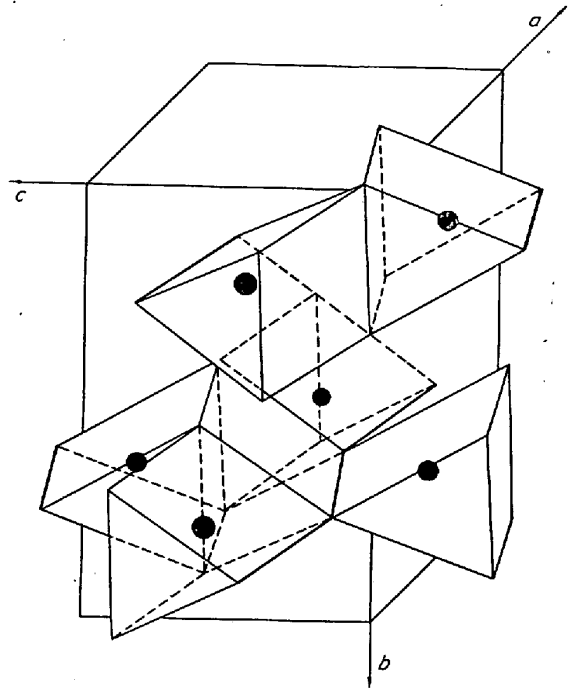


Fig. 20. Schematic representation of the structure of  $M_3C$  type carbides. The structure is considered to be built of distorted trigonal prisms formed by six metal atoms. All the axes of the prisms lie in the  $b$  planes. Half the prisms contain a carbon atom at the center of each prism.

同時には含まれず、炭素原子を含むプリズムは交互にならび、全体としては半分のプリズムが炭素原子で占められている。

セメンタイトと呼ばれる  $\theta$ - $Fe_3C$  が、準安定な炭化物であることはよく知られているが、 $Mn_3C$  は安定な炭化物で<sup>114)</sup>、 $M_3C$  型炭化物は、 $Mn_3C \rightarrow Fe_3C \rightarrow Co_3C \rightarrow Ni_3C$  の順に不安定になつていく。 $Co_3C$  の存在ははじめ MEYER<sup>115)</sup> によつて報告され、その後われわれは蒸着コバルトを都市ガスで浸炭して  $Co_3C$  を合成することに成功し、このコバルト炭化物薄膜を電子線回折法で研究した<sup>46)</sup>。KOHLHAAS と MEYER<sup>116)</sup> はニッケル粉末を  $260^\circ C$  に加熱し炭化水素で 200hr 浸炭して、セメンタイトと同じ構造をもつ  $Ni_3C$  を合成したと報告しているが、彼らは格子定数を与えていない。この  $Ni_3C$  は真空中で  $420^\circ C$  から  $500^\circ C$  の間の温度に加熱すると、ニッケルと炭素とに分解すると報告されている。

上にあげた安定性の順序からみて、セメンタイト中の鉄がクロムあるいはマンガンと置換すると、セメンタイトは安定化すると考えられる。セメンタイト中の鉄が合金鋼中の合金元素によつてどの程度置換されるかは合金鋼における基本的問題の一つである。この置換によつて合金鋼中のセメンタイトの格子定数はわずかず異なる値となる。ここでは合金元素がセメンタイトの格子定

\* 日本金属学会編の新版材料精鉄鋼 I にはセメンタイトの構造として HENDRICKS の炭素位置が示されているが、いずれかの機会に訂正されるべきであろう。

Table 14. Crystallographic data for  $M_3C$  type binary carbides.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Thermal stability	Remarks
$Mn_3C$	Ortho.	$DO_{11}$	$a = 5.080$ $b = 6.772$ $c = 4.530$	4	$Pnma$	Prism	950 to 1050°C	—
$Fe_3C$	Ortho.	$DO_{11}$	$a = 5.0896$ $b = 6.7443$ $c = 4.5248$	4	$Pnma$	Prism	<550°C	X-ray single crystal data
$Co_3C$	Ortho.	$DO_{11}$	$a = 5.033$ $b = 6.731$ $c = 4.483$	4	$Pnma$	Prism	<480°C	—

Atom positions for  $Fe_3C$ : origin at  $\bar{1}$ .8 Fe at 8( $d$ ) with  $x=0.1816$ ,  $y=0.10666$ ,  $z=0.3374$ , 4 Fe at 4( $c$ ) with  $x=0.0367$ ,  $z=0.8402$ ,4 C at 4( $c$ ) with  $x=0.877$ ,  $z=0.444$ .8( $d$ ):  $x, y, z$ ;  $1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$ ;  $\bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$ ;  $1/2-x, \bar{y}, 1/2+z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ ; $x, 1/2-y, z$ ;  $1/2+x, y, 1/2-z$ ;4( $c$ ):  $x, 1/4, z$ ;  $\bar{x}, 3/4, \bar{z}$ ;  $1/2-x, 3/4, 1/2+x$ ;  $1/2+x, 1/4, 1/2-z$ .Table 15. Variation in lattice parameters of some iron-manganese carbides with  $M_3C$  type structure.

Carbide composition	Lattice parameters (Å)		
	$a$	$b$	$c$
$Fe_3C$	5.0896	6.7443	4.5248
$Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$	5.059 <sub>8</sub>	6.746 <sub>2</sub>	4.507 <sub>4</sub>
$Fe_{2.4}Mn_{0.6}C$	5.062 <sub>4</sub>	6.750 <sub>5</sub>	4.511 <sub>7</sub>
$Fe_{1.8}Mn_{1.2}C$	5.073 <sub>9</sub>	6.757 <sub>2</sub>	4.520 <sub>6</sub>
$Fe_{1.2}Mn_{1.8}C$	5.084 <sub>0</sub>	6.763 <sub>6</sub>	4.528 <sub>0</sub>
$Mn_3C$	5.080	6.772	4.530

数におよぼす影響について、いくつかの例をあげておく。DUGGIN ら<sup>117)</sup>は  $Fe_3C$ - $Mn_3C$  擬二元系について研究し、 $Fe_3C$  と  $Mn_3C$  とは全率固溶液をつくることを示し、その格子定数の組成による変化を測定した。彼らの得た結果を Table 15 に示した。特徴的なことは斜方晶の格子定数のうち  $b$  は組成の変化に対してほぼ直線的に変化するが、 $a$  と  $c$  とは組成が  $Fe_{2.7}Mn_{0.3}C$  付近で極小

を示すことである。セメンタイト中の鉄をクロムで置換すると格子定数は増加するが<sup>118)</sup>、このときクロム原子は鉄と不規則に置換するのではなく、クロムが Table 14 に示したセメンタイト構造の中の 8( $d$ )位置に入る確率が 4( $c$ )位置に入る確率より高いことが報告されている。セメンタイト中の炭素が硼素に 5.0 wt% まで置換された場合の格子定数の変化は FASISKA と JEFFREY<sup>119)</sup> によつて報告されていて、硼素の増加につれて  $a$  は増大するが、 $b$  と  $c$  とは減少する。

### 11. $M_7C_3$ 型炭化物の構造

この型の二元炭化物には  $Cr_7C_3$ ,  $Mn_7C_3$ ,  $Fe_7C_3$  が存在する。これらの炭化物について今日までに得られた結晶構造に関するデータを Table 16 にあげた。これら3つの炭化物は斜方晶であり、すべて同形であると考えられている。この型の炭化物の原子配列を Fig. 21(c) に示した。この図の原子配列は ARONSSON<sup>119)</sup> が、単結晶を用いて決定した  $Ru_7B_3$  の構造をもとにして、 $M_7C_3$  と  $Ru_7B_3$  との構造の類似性から推定したもので、炭素原子位置に

Table 16. Crystallographic data for  $M_7C_3$  type binary carbides.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Thermal stability	Remarks
$Cr_7C_3$	Ortho.	Closely related to $Ru_7B_3$	$a = 4.526$ $b = 7.010$ $c = 12.142$	4	$Pnma$	Prism	1780°C (m.p.)	X-ray single crystal data
$Mn_7C_3$	Ortho.	Closely related to $Ru_7B_3$	$a = 4.546$ $b = 6.959$ $c = 11.979$	4	$Pnma$	Prism	1520°C (m.p.)	—
$Fe_7C_3$	Ortho.	Closely related to $Ru_7B_3$	$a = 4.540$ $b = 6.879$ $c = 11.942$	4	$Pnma$	Prism	Metastable	—
$Ru_7B_3$	Hex.	$D10_2$	$a = 7.467$ $c = 4.713$ $c/a = 0.6311$	2	$P6_3mc$	Prism	—	X-ray single crystal data

Atom positions for  $Ru_7B_3$ : origin at  $6_3$  ( $3m$ ).6 Ru at 6( $c_I$ ) with  $x=0.456_3$ ,  $z=0.318$ ; 6 Ru at 6( $c_{II}$ ) with  $x=0.121_9$ ,  $z=0.000$ ; 2 Ru at 2( $b$ ) with  $z=0.818$ ;6 B at 6( $c$ ) with  $x=0.187$ ,  $z=0.58_0$ .6( $c$ ):  $x, \bar{x}, z$ ;  $x, 2x, z$ ;  $2\bar{x}, \bar{x}, z$ ;  $\bar{x}, x, 1/2+z$ ;  $\bar{x}, 2\bar{x}, 1/2+z$ ;  $2x, x, 1/2+z$ ;2( $b$ ):  $1/3, 2/3, z$ ;  $2/3, 1/3, 1/2+z$ .

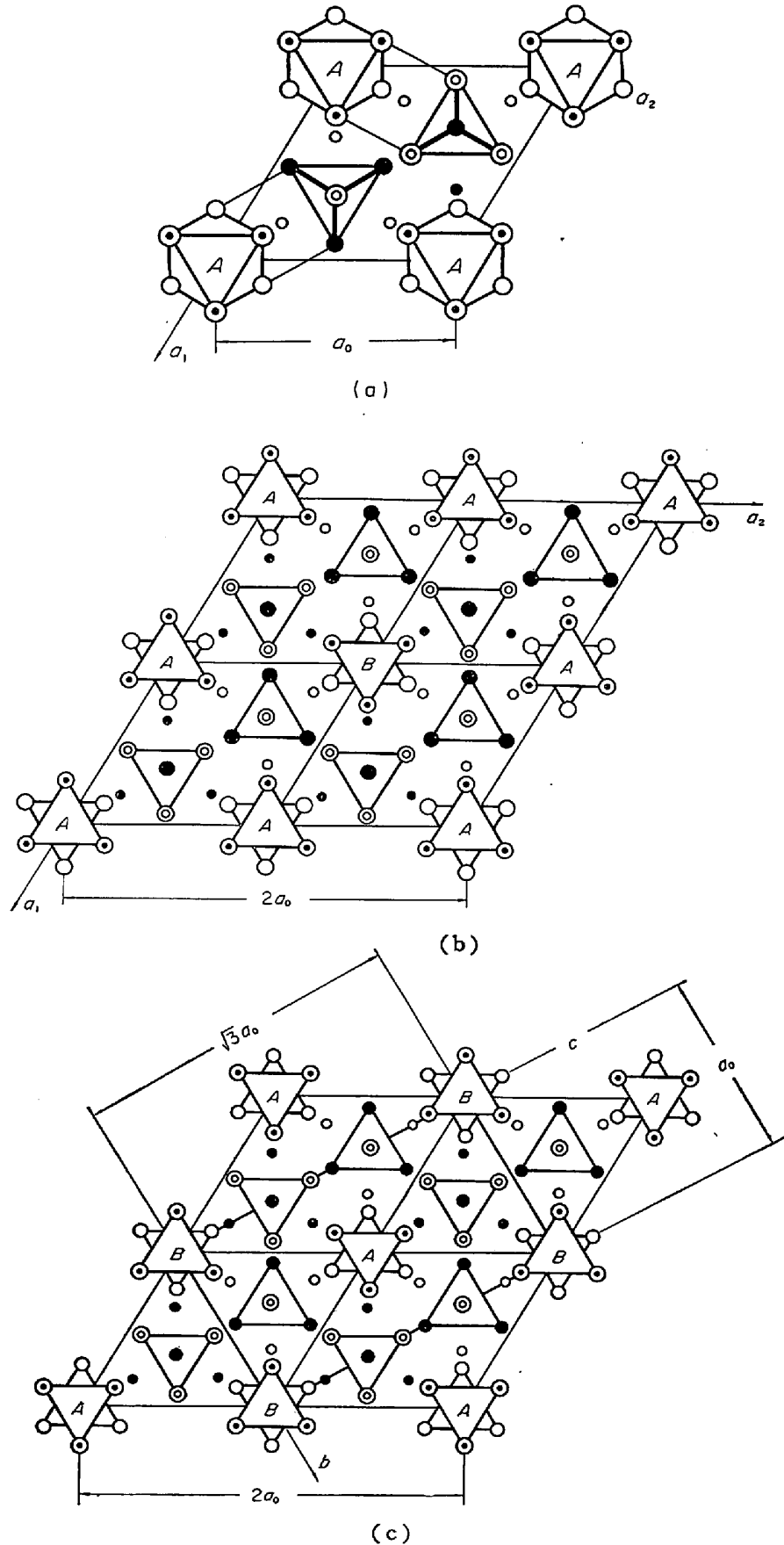


Fig. 21. Basal plane projection of  $M_7C_3$  type carbides. (a) Structure of  $Ru_7B_3$ . The octahedra (A type) formed by six metal atoms represented by large circles are located at the corner of the unit

cell. The tetrahedra mutually in the opposite orientation with respect to  $c_0$  axis are located at the centers of the prisms formed by the six octahedra. Non-metal atoms represented by small circles are placed between the octahedra and the tetrahedra. Each is surrounded by six metal atoms forming a bistorted trigonal prism. (b) Structure of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  proposed by Westgren in 1935. One-fourth of the  $A$  type octahedra rotate around  $c_0$  axis by  $180^\circ$  to make the  $B$  type octahedra. The cell edge length becomes twice of the structure of  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  type. Recent investigation by Fruchart *et al.* casts a doubt on the validity of the interpretation of the data from which Westgren derived the structure of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . See text. (c) Structure of  $\text{M}_7\text{C}_3$  type carbides. Half of the  $A$  type octahedra rotate around  $c_0$  axis by  $180^\circ$  to become the  $B$  type octahedra. The cell length becomes twice of the structure of  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  type, but this unit cell can be reduced to orthorhombic with the lattice dimension of  $a=c_0$ ,  $b=a_0$ , and  $c=\sqrt{3}a_0$  as shown by the full lines.

についてはさらに研究が必要であると考えられる。

$\text{Ru}_7\text{B}_3$  は六方晶であつて、Fig. 21(a)にはこの原子配列を六方晶の底面に投影して示している。この構造では図中  $A$  で示した 6 個の Ru 原子がつくる八面体が六方晶の隅の格子点を占め、4 個の Ru 原子がつくる四面体 2 個が、 $A$  の八面体がつくるプリズムの中央の位置を上下逆向きに占めている。硼素原子は八面体と四面体とを結ぶはずんだ三角プリズムの中央付近を占めている。

$\text{Cr}_7\text{C}_3$  の構造は、はじめ単結晶を用いて WESTGREN<sup>120)</sup> によつて研究された。この研究で彼は  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  を三方晶であると、 $\text{Ru}_7\text{B}_3$  と同形の六方晶の格子定数を  $a_0$ ,  $c_0$  とすると、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  の単位格子の大きさは  $a=2a_0$ ,  $c=c_0$  であると報告した。Fig. 21(b) には彼の報告した  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  の原子配列を示した。Fig. 21(a) と (b) の比較から、 $\text{Ru}_7\text{B}_3$  と WESTGREN の与えた  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  との構造の類似性が読みとれるであろう。最近 FRUCHART と ROUAULT<sup>121)</sup> は、 $1800^\circ\text{C}$  で作製した単結晶試料を X 線回折法で研究し、回折斑点の反射強度を含めた対称性は斜方晶であつて、三方晶ではないことを明らかにした。彼らの結果は  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  が Fig. 21(c) に示した  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  や  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  と同形であるとすれば説明できる。彼らの単結晶は、Fig. 21(c) に示す方位をもつた領域のほかに、斜方晶の  $a$  軸に対して  $60^\circ$  および  $120^\circ$  回転した方位の領域を含んだもので、真の単結晶ではなかつた。彼らの用いた試料はこの 3 つの領域の体積比が異なつていたために斜方晶であることがわかつた。これに対して WESTGREN の試料はこの 3 つの領域の体積が等しかつたために、対称性を誤つて三方晶であるという結論が得られたものと考えられる。

$\text{Mn}_7\text{C}_3$ <sup>122)</sup> と  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ <sup>123)</sup> は、いずれも粉末 X 線回折法で研究されている。これらの原子配列は  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  を基準に考えると、金属原子のつくる八面体の半分が  $A$  位置から  $B$  位置に回転していて、結晶は斜方晶となり単位格子の大きさは、WESTGREN のあたえた  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  の場合に対してと同じような表わし方を使うと、 $a=c_0$ ,  $b=a_0$ ,  $c=\sqrt{3}a_0$  となる。この構造は  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  構造の超格子と考えられる。炭素原子は  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  中の硼素と同じはずんだプリズムの中央を占めていると考えられている。

$\text{Cr}_7\text{C}_3$  および  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  は、安定な炭化物であり、その存在は比較的早くから知られていた。一方、 $\text{Fe}_7\text{C}_3$  は、は

じめ ECKSTROM と ADCOCK<sup>124)</sup> によつて炭化水素合成の触媒として用いた鉄中に見いだされた。彼らはこの炭化物のキュリー温度が  $250 \pm 3^\circ\text{C}$  であること、また結晶構造は従来知られていた鉄炭化物と異なつていて、 $600^\circ\text{C}$  で 30 min 加熱すると完全に  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  に変わることを明らかにした。その後 KOHN と ECKART<sup>125)</sup> によつて、この炭化物が鉄を炭素の溶媒に用いた、高温高压下でのダイヤモンド合成のさいの反応生成物中に存在することが見いだされた。この炭化物はかなり不安定なものであると考えられており、現在までのところ実験室的な方法、たとえば鉄を浸炭するような方法では合成されていない。HERBSTEIN と SNYMAN<sup>126)</sup> は、この炭化物の X 線粉末写真が  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  や  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  のそれと類似していることから、この炭化物は組成が  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  で示される  $\text{Ru}_7\text{B}_3$  と同形の構造をもつことを明らかにした。後に FRUCHART ら<sup>123)</sup> は HERBSTEIN と SNYMAN が説明できず、不純物によるものであろうとしていた弱い回折線は、 $\text{Fe}_7\text{C}_3$  が  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  と同じ構造であるとすれば説明できることを示した。

Cr 鋼中に析出炭化物として現われる  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  の Cr 原子は Fe 原子で 50% 程度まで置換されている場合があることが知られているが、普通炭素鋼中に  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  と同形の  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  が析出することはないと考えられている。

## 12. $\text{M}_5\text{C}_2$ 型炭化物の構造

この型の二元炭化物には  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  と  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  とが存在する。 $\text{Fe}_5\text{C}_2$  は従来からその構造が議論的であつた  $\lambda$ -炭化物のことである。この炭化物の存在は 1934 年に HÄGG<sup>127)</sup> によつて報告され、その構造は JACK<sup>128)</sup> によつて研究されたが、結晶構造は最近になつて決定された。 $\text{M}_5\text{C}_2$  の結晶は単斜晶で、Table 17 に示すように空間群は  $C2/c$  で、理想組成では単位格子中に Fe 原子 20 個炭素原子 6 個を含む。

$\text{Mn}_5\text{C}_2$  は安定な炭化物である。この炭化物の結晶系と格子定数とは KUO と PERSSON<sup>114)</sup> によつて与えられたが、彼らは ÖHMAN<sup>97)</sup> がフェロ・マンガン炭化物について提案した結晶構造は、 $\text{Mn}_5\text{C}_2$  の X 線粉末写真の反射強度を説明できないことを指摘した。その後 STENBERG<sup>129)</sup> は  $\text{Pd}_5\text{B}_2$  単結晶の構造解析を行ない、彼の決定した  $\text{Pd}_5\text{B}_2$  の構造からパラジウムをマンガンで、硼素を炭素

Table 17. Crystallographic data for  $M_5C_2$  type binary carbides.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Thermal Stability
$Mn_5C_2$	Monocl.	$Pd_5B_2$	$a = 11.66$ $b = 4.573$ $c = 5.086$ $\beta = 97.75^\circ$	4	$C 2/c$	Prism	$< 1050^\circ C$
$Fe_5C_2$	Monocl.	$Pd_5B_2$	$a = 11.562$ $b = 4.5727$ $c = 5.0595$ $\beta = 97.74^\circ$	4	$C 2/c$	Prism	$< \sim 500^\circ C$

Atom positions for  $Fe_5C_2$ : origin at  $\bar{1}$  on glide plane  $c$ .

8 Fe at 8 ( $f_1$ ) with  $x=0.0957, y=0.0879, z=0.4184$ , 8 Fe at 8 ( $f_{11}$ ) with  $x=0.2147, y=0.5837, z=0.3060$ ,  
4 Fe at 4 ( $e$ ) with  $y=0.5732$ , 8 C at 8 ( $f$ ) with  $x=0.115, y=0.303, z=0.084$ .

8 ( $f$ ):  $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) + x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, 1/2-z; x, \bar{y}, 1/2+z;$

4 ( $e$ ):  $0, y, 1/4; 0, \bar{y}, 3/4.$

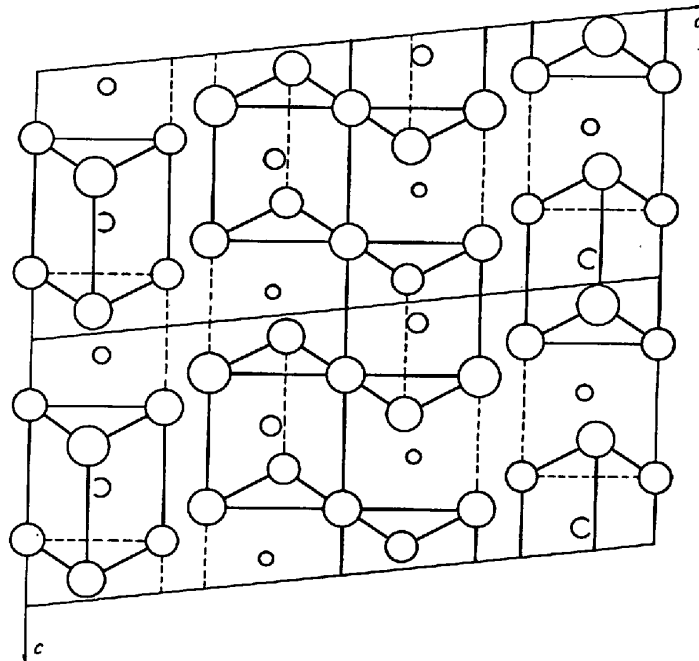


Fig. 22. Projection on the (010) plane of the structure of  $M_5C_2$  type carbides. The structure is considered to be built of distorted trigonal prisms formed by six metal atoms. All the axes of the prisms lie in the (001) planes. Half the prisms contain a carbon atom at the center of each prism.

で置換した  $Mn_5C_2$  を考えると、この構造は  $Mn_5C_2$  の X線粉末写真の反射強度をうまく説明できることを示した。

$Fe_5C_2$  は不安定な炭化物で、真空中で  $500^\circ C$  に加熱すると  $\theta-Fe_3C$  とグラファイトに分解する。この炭化物は Hägg の炭化物、過炭化物あるいは  $\lambda$ -炭化物などと呼ばれている。Jack<sup>128)</sup>はこの炭化物の組成が  $Fe_{20}C_9$  に相当することを明らかにし、X線粉末写真の回折線の位置は斜方晶または六方晶を考慮して指数づけできると報告したが、後に彼自身結晶系についてのこの報告は誤りであったことを認めている。SÉNATEUR<sup>130)</sup>は  $Mn_5C_2$  との類推から、 $Fe_5C_2$  に対して単斜晶の格子定数を与えた。さら

に SÉNATEUR と FRUCHART<sup>131)</sup>は  $Pd_5B_2$  との類推から、 $Fe_5C_2$  が  $Pd_5B_2$  と同じ結晶構造であるとする、X線粉末写真の反射強度がうまく説明できることを示した。DUGGIN と HOFER<sup>132)</sup>も SÉNATEUR らの単斜晶の単位格子で、彼らの粉末写真の指数づけができることを確認した。また JACK と WILD<sup>133)</sup>は SÉNATEUR らとは独立に、粉末写真の反射強度から原子位置を決定して、SÉNATEUR らと同様な結果を得ている。DUGGIN<sup>117)</sup>は中性子線粉末法で鉄原子位置は JACK<sup>133)</sup>の与えたものを用いて、炭素原子位置を決定している。以上のようにして得られた最も信頼性のある結晶構造のデータを Table 17 に示した。また  $M_5C_2$  の原子配列を Fig. 22 に示した。この

構造では炭素原子は  $M_3C$  型の構造の場合と同様に、6個の金属原子のつくる三角プリズムのほぼ中央に位置している。全体の構造はこのプリズムを単位として考えることができる。単斜晶の  $c$  軸にはほぼ平行な軸をもつプリズムが底面を共有しながら  $c$  軸方向に1列に連なり、このようなプリズム列が、プリズムの1側面とその対辺を交互に別のプリズム列と共有しながら、 $b$  軸方向に積みあげられて全体として1枚の面をつくる。 $M_3C$ 型構造ではこの面がプリズム1個分だけずれて、 $a$  軸方向に積み重なっているが、 $M_5C_2$  型構造ではこのような2つの面が、 $a$  軸方向の辺を共有して対をなして、この対になつた2枚重なつた面が  $b$  軸方向にプリズム1個分だけずれて、つぎつぎに  $a$  軸方向に積み重なっている。ここで炭素原子は隣りあうプリズムの中に同時には含まれず、炭素原子を含むプリズムは交互に配列し、全体としては半分のプリズムが炭素原子で占められている。

$Fe_5C_2$  は鉄を  $350^\circ C$  以下の温度で浸炭したり<sup>134)</sup>、 $\gamma'$ - $Fe_4N$  を  $450^\circ C$  で浸炭<sup>128)</sup>する方法で合成することができる。また  $\epsilon$ - $Fe_2-3C$  を  $380^\circ C$  以上に加熱すると、この炭化物は  $Fe_5C_2$  に変化する<sup>135)</sup>。この  $\chi$ - $Fe_5C_2$  炭化物が鋼の焼戻し過程に現われるか否かについては、いまだに議論がなされている<sup>136)</sup>が、その存在が結晶学的に確認されることが望まれている。この点について JACK ら<sup>133)</sup>は  $Fe_5C_2$  と  $Fe_3C$  の類似性から、薄い板の場合は

$Fe_5C_2$  と  $Fe_3C$  とは簡単には識別できないので、回折を用いた手法でも  $Fe_5C_2$  の存在が完全に否定されているとは考えられないという見解を述べている。

### 13. $M_3C_2$ 型炭化物の構造

この型の二元炭化物は  $Cr_3C_2$  だけである。この結晶構造は HELLBOM と WESTGREN<sup>137)</sup> が単結晶を用いて研究を行ない、クロムと炭素の原子位置を決定した。MEINHARDT と KRISEMENT<sup>138)</sup> は粉末試料を用いた中性子線回折法で  $Cr_3C_2$  中の炭素位置を研究した。彼らは測定強度の解析にあつて、クロムの位置には HELLBOM らの値を用い、炭素原子位置の精密化を行なつた。最近 RUNDGQIST と RUNNSJÖ<sup>139)</sup>はこの炭化物の単結晶の X線による構造解析を行なつた。彼らは計数管を用いて測定した 485 の独立な反射の反射強度から、原子位置のパラメータを決定した。彼らの得た結晶構造に関するデータと原子配列を Table 18 と Fig. 23 に示した。

この炭化物の結晶系は斜方晶で Fig. 23 に見られるように、炭素原子は6個の Cr 原子のつくる三角プリズムのほぼ中央に位置している。原子配列はこのプリズムを単位として考えることができる。 $b$  軸に平行な軸をもつプリズムは、 $b$  方向にはたがいに底面を接して積みあげられていてプリズム列をつくっている。このプリズム列は同方向に連なる別のプリズム列と辺を共有して、プリ

Table 18. Crystallographic data for  $Cr_3C_2$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Melting point	Remarks
$Cr_3C_2$	Ortho.	$D5_{10}$	$a = 5.5329$ $b = 2.8290$ $c = 11.4719$	4	$Pnma$	Prism	$1820^\circ C$	X-ray single crystal data

Atom positions: origin at  $\bar{1}$ .

4 Cr at 4 ( $c_1$ ) with  $x=0.01632$ ,  $z=0.40165$ , 4 Cr at 4 ( $c_{11}$ ) with  $x=0.18079$ ,  $z=0.77351$ ,

4 Cr at 4 ( $c_{111}$ ) with  $x=0.86913$ ,  $z=0.93131$ , 4 C at 4 ( $c_1$ ) with  $x=0.0993$ ,  $z=0.2061$ ,

4 C at 4 ( $c_2$ ) with  $x=0.2404$ ,  $z=0.9531$ .

4 ( $c$ ):  $x, 1/4, z; \bar{x}, 3/4, \bar{z}; 1/2-x, 3/4, 1/2+z; 1/2+x, 1/4, 1/2-z$ .

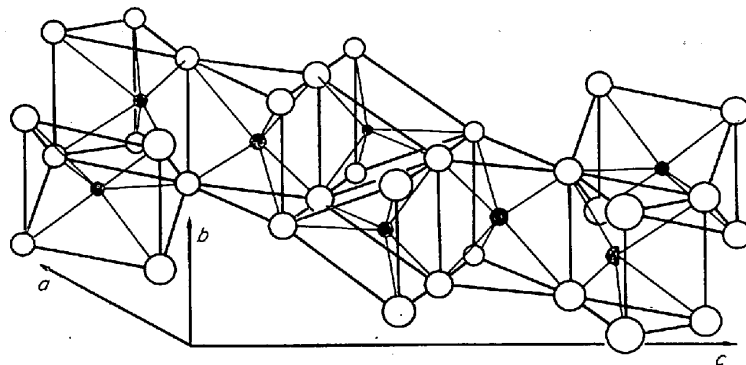


Fig. 23. Schematic representation of the structure of  $Cr_3C_2$ . The structure is considered to be built of distorted trigonal prisms formed by six chromium atoms. The axes of one-third of the prisms are parallel to  $[010]$  direction, whereas two-thirds have the axes within the  $(010)$  planes. Each prism contains a carbon atom at its center.

ズムの頂角を+ $c$ 方向,  $-c$ 方向に交互に向けて,  $a$ 軸方向に連なつて1つの面をつくる. この面が( $a/4, 0, c/2$ )だけ平行移動した面との間を,  $b$ 面内に軸をもち $b$ 軸方向に連らなつて2列のプリズム列が結びつけている. このようにプリズムを基本単位として構造を考慮することができる点は,  $M_3C$ 型や $M_5C_2$ 型などの構造と似ているが, プリズムの軸方向が一平面内だけでなく, ほぼ垂直な3方向のプリズムがあることがほかの構造と異なる点である.

#### 14. そのほかの二元炭化物の構造

##### 14.1 マンガン-炭素系の炭化物の構造

マンガン炭化物のうち  $Mn_{23}C_6$ ,  $Mn_3C$ ,  $Mn_7C_3$ ,  $Mn_5C_2$  についてはすでに述べた. マンガン-炭素系にはこのほかに, いくつかの炭化物の存在が報告されているが, マンガン-炭素系の状態図が十分研究されていないために, これらの炭化物がたがいどのような関係にあるのかは明らかではない. 以下にこれまで報告された. マンガン炭化物を列挙する.

Kuo と PERSSON<sup>141)</sup>は組成が  $Mn_7C_2$  である炭化物が存在すると報告したが, 彼らはこの結晶構造については何も述べていない. その後 PICON と FLACHAULT<sup>140)</sup><sup>141)</sup>は4種類のマンガン炭化物  $Mn_4C$ ,  $Mn_6C_2$ ,  $Mn_8C_3$  (rhomb.),  $Mn_6C_3$  (tri) を新しく見いだした. これらの炭化物の結晶系, 格子定数を Table 19 にあげた. ここで  $Mn_6C_2$  は六方晶の準安定相であつて, セメントイトと同形である斜方晶の  $Mn_3C$  とは異なる. 彼らは三方晶の  $Mn_6C_3$  が Kuo らの報告した  $Mn_7C_2$  であろうと考えた.

BOUCHAUD と FRUCHART<sup>142)</sup><sup>143)</sup>は Kuo らのいう  $Mn_7C_2$  の合成を試みて六方晶の  $Mn_{15}C_4$  を得た. 最近 DUGGIN<sup>144)</sup> はマンガンをも10% 鉄で置換したマンガン・鉄炭化物を研究して, 正方晶の  $(Mn_{0.9}Fe_{0.1})_4C$ , 六方晶の  $(Mn_{0.9}Fe_{0.1})_6C_2$  の存在を確認した, また DUGGIN<sup>145)</sup> は  $Mn_7C_2$  については  $Mn_{15}C_4$  と  $Mn_4C$  との混合物であろうと報告している. しかし Table 19 でわかるように, マンガンを鉄で10% 置換した炭化物の格子定数はマン

Table 19. Lattice parameters of some manganese and manganese-iron carbides.

Carbide	System	Lattice parameters (Å)		
		$a$	$c$	$c/a$
$Mn_4C$ ( $Mn_{0.9}Fe_{0.1}$ ) <sub>4</sub> C	Tet.	7.66 6.772	10.57 9.427	1.38 1.387
$Mn_6C_2$ ( $Mn_{0.9}Fe_{0.1}$ ) <sub>6</sub> C <sub>2</sub>	Hex.	5.48 5.77	6.71 6.98	1.22 1.21
$Mn_8C_3$	Trig.	13.90	4.55	0.327
$Mn_6C_3$	Tricl.	11.06*		
$Mn_{15}C_4$ ( $Mn_{0.9}Fe_{0.1}$ ) <sub>15</sub> C <sub>4</sub>	Hex.	7.492 7.471	12.070 12.044	1.611 1.612

\* Other lattice parameters have not been reported.

ガン炭化物のそれとかなり異なつていて, マンガン・鉄炭化物とマンガン炭化物とが同じものであるとする DUGGIN の解釈の正当性には, まだ問題が残されているように思われる.

##### 14.2 $W_5C_3$ 炭化物

DOLLOFF と SARA<sup>146)</sup>は  $W_5C_3$  の組成をもつタンゲステン炭化物の存在を報告した. 彼らはこの炭化物の結晶構造は  $W_5Si_3$  と同形であろうと示唆した. その後 SARA<sup>76)</sup>はタンゲステン-炭素系の平衡状態図を詳細に研究し, この炭化物がすでに 6.3 で述べた面心立方晶タンゲステン炭化物  $WC_x$  であることを明らかにし,  $W_5C_3$  炭化物の存在を否定した. 現在では  $W_5Si_3$  と同形の  $W_5C_3$  炭化物は存在しないと考えられている.

#### 15. $\eta_1$ -および $\eta_2$ -炭化物の構造

しばしば  $M_6C$  および  $M_{12}C$  と表わされる炭化物は,  $\eta$ -炭化物と総称される. この炭化物はおもに異なる遷移金属元素間に形成される. この種の炭化物は, はじめ WESTGREN と PHRAGMÉN<sup>147)</sup>によつて  $Fe_3W_3C$  の組成をもつ炭化物として高速度鋼中に見いだされた. その後 WESTGREN<sup>148)</sup>はこの炭化物の結晶構造を決定した. 彼の

Table 20. Crystallographic data for a representative  $\eta_1$ -carbide,  $Fe_3W_3C$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position
$Fe_3W_3C$	Cubic	$E9_3$	$a = 11.06$	16	$Fd3m$	Oct. [ $W_6C$ ]

Atom positions: origin at  $\bar{4}3m$  from center  $\bar{3}m$  by  $1/8, 1/8, 1/8$ .

48W at 48( $f$ ) with  $x=0.195$ , 32Fe at 32( $e$ ) with  $x=0.825$ , 16Fe at 16( $d$ ), 16C at 16( $c$ ).

48( $f$ ):  $\{x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; 1/4+x, 1/4, 1/4; 1/4-x, 1/4, 1/4; 0, x, 0; 0, \bar{x}, 0; 1/4, 1/4+x, 1/4; 1/4, 1/4-x, 1/4; 0, 0, x; 0, 0, \bar{x}; 1/4, 1/4, 1/4+x; 1/4, 1/4, 1/4-x\}$

32( $e$ ):  $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) + \{x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x; 1/4-x, 1/4-x, 1/4-x; 1/4-x, 1/4+x, 1/4+x; 1/4+x, 1/4-x, 1/4+x; 1/4+x, 1/4+x, 1/4-x\}$

16( $d$ ):  $5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8;$

16( $c$ ):  $1/8, 1/8, 1/8; 1/8, 3/8, 3/8; 3/8, 1/8, 3/8; 3/8, 3/8, 1/8.$



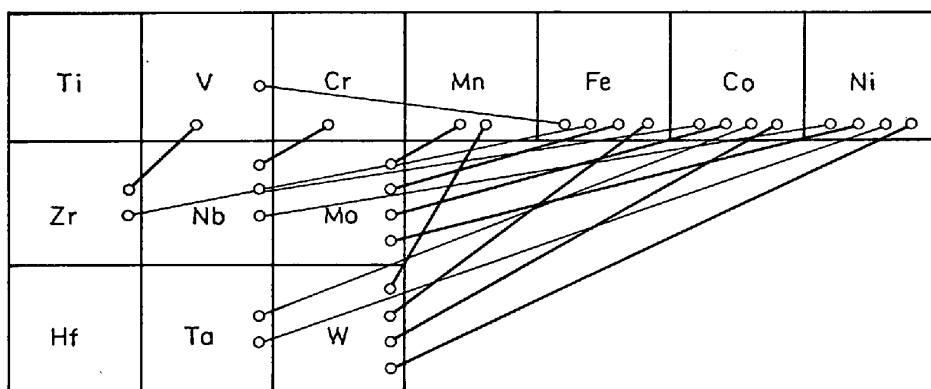


Fig. 24. Combination of transition metal elements in the periodic table, where ternary  $\eta_1$ -carbides formation takes place. Elements placed at the right hand side of a combination are designated as  $T^I$ , while those at the left hand side as  $T^{II}$ .

Table 21. Lattice parameters of some  $\eta_1$ -type carbides,  $T_{2-4}^I T_{4-2}^{II} C$ .

Carbide	Lattice parameter (Å)	Carbide	Lattice parameter (Å)	Carbide	Lattice parameter (Å)
$Ni_3W_3C$	11.17	$Zn_2Ti_4C_x$	11.55 <sub>8</sub>	$CuAl_2Ta_3C$	11.62
$Ni_2Nb_4C$	11.62	$Zn_2Zr_4C_x$	12.16 <sub>0</sub>	$Ni_2AlTa_3C$	11.4 <sub>9</sub>
$Ni_3Nb_3C$	11.698	$Zn_2Hf_4C_x$	12.04 <sub>4</sub>	$CoAl_2Ta_3C$	11.56
$Ni_2Ta_4C$	11.61	$Zn_2Nb_4C_x$	11.74 <sub>6</sub>	$FeAl_2Ta_3C$	11.5 <sub>7</sub>
$Co_2W_4C$	11.21 <sub>0</sub>	$ZnAl_2Ta_3C$	11.63	$MnAl_2Ta_3C$	11.61
$Co_3W_3C$	11.01			$CrAl_2Ta_3C$	11.60
$Co_4W_2C$	11.03	$(Cr, Cu)_3Ta_3C$	11.52	$VAL_2Ta_3C$	11.67
$Co_2Nb_4C$	11.63	$(Cr, Ni)_3Ta_3C$	11.35	$Ni_2AlNb_3C$	11.5 <sub>5</sub>
$Co_3Nb_3C$	11.633	$(Cr, Co)_3Ta_3C$	11.40	$FeAl_2Nb_3C$	11.63
$Co_2Ta_4C$	11.59	$(Cr, Fe)_3Ta_3C$	11.40	$MnAl_2Nb_3C$	11.69
$Co_3Ta_3C$	11.618	$(V, Ni)_3Ta_3C$	11.56	$CrAl_2Nb_3C$	11.71
$Fe_3W_3C$	11.06	$(V, Co)_3Ta_3C$	11.56	$VAL_2Nb_3C$	11.77
$Fe_4W_2C$	11.01	$(V, Fe)_3Ta_3C$	11.54		
$Fe_3V_3C$	10.877	$(V, Ni)_3Nb_3C$	11.50		
$Fe_3Zr_3C$	11.90				
$Mn_3W_3C$	11.13				
$Mn_3Mo_3C$	11.13				
$Cr_3Nb_3C$	11.49				
$V_3Zr_3C$	12.12				
$Os_2Zr_4C$	12.41				

与えた結果を Table 20 にあげた。この結果が大筋において正しいものであることは、その後の研究によつて確かめられている。

三元の  $\eta_1$ -炭化物は Table 21 にあげてあるように Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Os などと W, Mo, Ta, Nb, Zr, Hf などとの間に形成される。ここでは前者の一群の元素を  $T^I$ 、後者のものを  $T^{II}$  で表わすことにする。Kuo<sup>149)</sup>は  $\eta_1$ -炭化物は Fig. 24 に示すように、周期律表で  $T^I$  と  $T^{II}$  とがたがいで対角線の位置にあるときに形成されることを指摘した。なお通常  $\eta$ -炭化物が形成される  $T^I$  と  $T^{II}$  との間には、 $\eta$ -炭化物と同じ組成で同じ構造をもつ炭素を含まない金属間化合物が形成されることはない。すなわち  $\eta$ -炭化物で代表される  $E9_3$  で表わされる構造は、炭素、窒素、酸素などの侵入型元素によつて安定化された、多元系の侵入型化合物にあらわれる

ものである。

$\eta$ -炭化物中の金属原子間の原子比によつて、Kuo<sup>149)</sup>は  $T_4^I T_2^{II} C$  から  $T_3^I T_3^{II} C$  の組成範囲を  $\eta_1$ -炭化物、 $T_2^I T_4^{II} C$  を  $\eta_2$ -炭化物と呼んだ。KISLYAKOVA<sup>150)</sup>は  $T_2^I T_4^{II} C$  の組成をもつ  $Co_2W_4C$  を研究し、この構造が  $T_3^I T_3^{II} C$  の組成の  $Fe_3W_3C$  の構造と同形であることを明らかにした。このことはその後 KIESSLING<sup>151)</sup>によつても確かめられた。最近 FRAKER と STADELMAIER<sup>152)</sup>は Fe-Mo-C, Co-Mo-C, Ni-Mo-C の 3 種類の三元系の平衡状態図の 1000°C での断面を研究して、これらの三元系では、 $T_1^I >_3 T_1^{II} <_3 C$  から  $T_2^I T_4^{II} C$  の組成範囲にわたつて  $\eta$ -炭化物は、単一相として存在することを明らかにした。Table 22 にはこれらの  $\eta$ -炭化物の組成にともなう格子定数の変化を示した。

Table 22. Variation in lattice parameters of molybdenum-iron, molybdenum-cobalt and molybdenum-nickel  $\eta_1$ -carbides with composition.

Carbide composition	Lattice parameter (Å); <i>a</i>
Fe <sub>3.2</sub> Mo <sub>3.0</sub> C	11.098
Fe <sub>3.1</sub> Mo <sub>3.1</sub> C	11.122
Fe <sub>3.0</sub> Mo <sub>3.2</sub> C	11.140
Co <sub>3.3</sub> Mo <sub>2.9</sub> C	11.058
Co <sub>3.1</sub> Mo <sub>3.0</sub> C	11.102
Co <sub>2.9</sub> Mo <sub>3.3</sub> C	11.132
Co <sub>2.6</sub> Mo <sub>3.6</sub> C	11.185
Co <sub>2.4</sub> Mo <sub>3.7</sub> C	11.214
Co <sub>2.1</sub> Mo <sub>4.0</sub> C	11.244
Ni <sub>4.0</sub> Mo <sub>3.3</sub> C	11.161
Ni <sub>3.8</sub> Mo <sub>3.5</sub> C	11.141
Ni <sub>3.5</sub> Mo <sub>3.2</sub> C	11.143
Ni <sub>2.3</sub> Mo <sub>3.3</sub> C	11.188
Ni <sub>1.9</sub> Mo <sub>3.4</sub> C	11.216
Ni <sub>1.6</sub> Mo <sub>3.5</sub> C	11.255

単一相を組成によつて Kuo が提唱したように  $\eta_1$ -炭化物,  $\eta_2$ -炭化物と区別することは, あまり意味がないと考えられるので, ここではこの相をすべて  $\eta$ -炭化物と呼ぶことにする.  $\eta_1$ -炭化物の組成は  $T_{4-2}^I T_{2-4}^{II} C$  と書き表わすことができ,  $T^I$  と  $T^{II}$  との比率はかなり大幅に変化するが, 炭素原子の金属原子に対する比はほぼ 1/6 で一定である. 同じ  $E9_3$  構造をもつ酸化物では,  $\eta$ 相は  $T^I$  と  $T^{II}$  との比が一定で侵入子である酸素原子の金属原子に対する比が変化し<sup>153)</sup>,  $\eta$ -炭化物とはかなり挙動を異にする.

$\eta_1$ -炭化物の結晶構造についてのデータは Table 20 にあげた. すなわち  $\eta_1$ -炭化物は立方晶であつて, 単位格子中に 96 個の金属原子と 16 個の炭素原子を含み,  $E9_3$  構造と呼ばれる. この構造の原子配列を Fig. 25 に示した. この図で A で示した (f) 位置の 6 個の原子からなる八面体が, 単位格子の隅と面心位置, および単位格子を 1/8 に分割した 8 個の立方体のうち 4 個の体心位置を占めて, 八面体単位がダイヤモンド構造の配列をしている. 一方 B で示した (e) 位置の 4 個の原子からなる四面体は, 単位格子の各辺の中心位置と体心位置, および 1/8 に分割した 8 個の立方体の残りの 4 個の体心位置を占めていて, 四面体単位もまたダイヤモンド構造の配列をしている. このほかに 2 つの四面体を結ぶ 16 個の (d) 位置を金属原子が占めている. 炭素原子は 2 つの八面体を結ぶ 16 個の (c) 位置を占めていて, この位置は 6 個の金属原子のつくるひずんだ八面体の中央になつている. この炭素位置は BOJARSKI と LECIEJEWICZ<sup>154)</sup> によつて中性子線回折法を用いて確かめられている. Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C のように  $T_3^I T_3^{II} C$  の組成の場合には, 八面体をつくる (f) 位置は  $T^{II}$  原子で, 四面体をつくる (e) 位置と四面体を

結ぶ (d) 位置は  $T^I$  原子で占められ, 炭素原子は炭素と親和力が強く最近接位置を占めた  $T^{II}$  で周囲をかこまれている. 組成が  $T_{>3}^I T_{<3}^{II} C$  となつて  $T_3^I T_3^{II} C$  からずれると, (f) 位置を占めていた  $T^{II}$  が  $T^I$  に不規則に置き換わり, 炭素原子の周囲はそれに応じた部分だけ  $T^I$  が占めることになる. 逆の方向に組成がずれて  $T_2^I T_4^{II} C$  となると (d) 位置の  $T^I$  が  $T^{II}$  で置き換えられることになり, このときは炭素原子の周囲はすべて  $T^{II}$  で占められることになるのは  $T_3^I T_3^{II} C$  の場合と変わらない. Table 21 にはいろいろな  $\eta$ -炭化物があつてあるが, この中には M を非遷移金属元素とすると,  $T^I M_2 T_3^{II} C$  で表わされる四元炭化物がある. この場合は  $T^{II}$  は (f) 位置を,  $T^I$  は (d) 位置を, M は (e) 位置をおのおの占めていて考えられている. 一般に  $\eta$ -炭化物は遷移金属元素間に形成される多元炭化物であるが, Cu, Zn, Al などを含む  $\eta$ -炭化物も存在する. これらの非遷移金属元素は  $\eta$ -炭化物を安定化する役割をもつていると考えられる.

KISLYAKOVA<sup>150)</sup> はコバルト-タングステン-炭素系を研究して, Co<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C のほかに, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C の組成の炭化物を見だし, これを  $\eta_2$ -Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C と呼んだ. UMANSKII と CHEBOTAREV<sup>155)</sup> は Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C と構造の類似した Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C を見だした. LECIEJEWICZ<sup>156)</sup> はこの構造を中性子線回折法で研究し, 金属原子の配列は Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C と同じであるが, 炭素原子位置はひずんだ八面体中心である (c) 位置ではなく, (f) 位置の W 原子がつくる正八面体の中心である (a) 位置であることを明らかにした. 単位格子中に (a) 位置は 8 個存在し, この数は (c) 位置の 16 個の半分にあたり, この場合の理想組成は金属原子 12 に対して炭素原子 1 である. Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C の結晶構造についてのデータを Table 23 にあげた.

FRAKER と STADELMAIER<sup>152)</sup> は  $\eta_1$ -炭化物についての項で述べた 3 種の 3 元系についての研究で, Co-Mo-C と Ni-Mo-C の 2 つの系には Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C と同形の Co<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C および Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C の組成の炭化物が存在し, これらは  $\eta_1$ -Co<sub>2-4</sub>Mo<sub>4-2</sub>C および  $\eta_1$ -Ni<sub>2-4</sub>Mo<sub>4-2</sub>C とは別の炭化物相をなしていることを明らかにした. ここではこの炭化物を, Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C を見だした KISLYAKOVA<sup>150)</sup> の呼び方にしたがつて,  $\eta_2$ -炭化物\*と呼ぶことにする. すでに述べたように,  $\eta_1$ -炭化物と  $\eta_2$ -炭化物との違いは, おもに炭素原子が  $\eta_1$ -炭化物では (c) 位置を占めているが,  $\eta_2$ -炭化物では (a) 位置を占めていることによつていられる.

FRAKER ら<sup>152)</sup> の研究した Ni<sub>2-4</sub>Mo<sub>4-2</sub>C は, 炭素原子が金属原子の 1/6 以上含まれる組成で形成される. このことから  $\eta_1$ -Ni<sub>2-4</sub>Mo<sub>4-2</sub>C 中の炭素原子は (c) 位置の

\* すでに本文中で指摘したように, この  $\eta_2$ -炭化物は  $T_2^I T_4^{II} C$  とは別の炭化物である. 呼び方でやや混乱がおきることも考えられるのでとくに注意していただきたい.

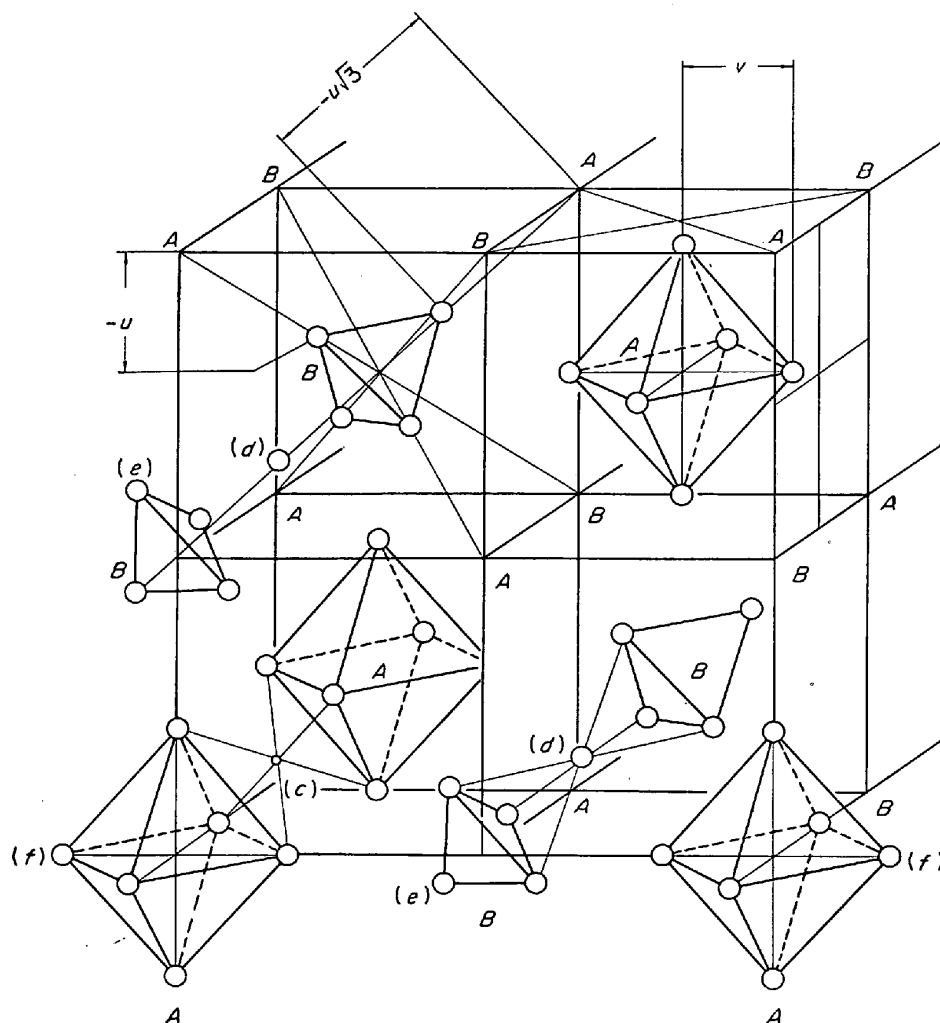


Fig. 25. Schematic representation of the structure on  $\eta$ -carbides. Large open and small filled circles represent metal and carbon atoms, respectively. Octahedra formed by six metal atoms at 48( $f$ ) positions are labelled  $A$  and are placed both at the fcc lattice points and at the body centers of four  $1/8$  sublattices. Tetrahedra formed by four metal atoms at 32( $e$ ) positions are labelled  $B$  and are placed both at the edge and body centers of the lattice and at the body centers of the other four  $1/8$  sublattices. The other metal atoms are placed at 16( $d$ ) positions between the tetrahedra. In the structure of  $\eta_1$ -carbides, carbon atoms are located at 16( $c$ ) positions which are at the centers of the distorted octahedra formed by six metal atoms at 48( $f$ ) positions. On the other hand, in the structure of  $\eta_2$ -carbides, carbon atoms are located at 8( $a$ ) positions which are at the centers of the  $A$  type octahedra.

Table 23. Crystallographic data for a  $\eta_2$ -carbide,  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter (Å)	$M$	Space group	Carbon atom position	Remarks
$\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$	Cubic	Closely related to $\text{E}9_3$	$a = 10.934$	8	$Fd\bar{3}m$	Oct. [ $\text{W}_6\text{C}$ ]	Neutron powder data

Atom positions: origin at  $\bar{4}3m$ , from center  $\bar{3}m$  by  $1/8, 1/8, 1/8$ .

48W at 48( $f$ ) with  $x=0.195$ , 32Fe at 32( $e$ ) with  $x=0.830$ , 16Fe at 16( $d$ ), 8C at ( $a$ ).

48( $f$ ):  
 $\{x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0; 1/4+x, 1/4, 1/4; 1/4-x, 1/4, 1/4;$   
 $0, x, 0; 0, \bar{x}, 0; 1/4, 1/4+x, 1/4; 1/4, 1/4-x, 1/4;$   
 $0, 0, x; 0, 0, \bar{x}; 1/4, 1/4, 1/4+x; 1/4, 1/4, 1/4-x;$   
 32( $e$ ):  $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0) +$   
 $\{x, x, x; x, \bar{x}, \bar{x}; \bar{x}, x, \bar{x}; \bar{x}, \bar{x}, x; 1/4-x, 1/4-x, 1/4-x;$   
 $1/4-x, 1/4+x, 1/4+x; 1/4+x, 1/4-x, 1/4+x; 1/4+x, 1/4+x, 1/4-x;$   
 16( $d$ ):  
 $5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 7/8, 5/8;$   
 8( $a$ ):  
 $0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4.$

Table 24. Lattice parameters of some  $\eta_2$ -carbides,  $T_6^I T_6^{II} C$ .

Carbide	Lattice parameter (Å) <i>a</i>
$Fe_6W_6C$	10.956 to 10.958
$Co_6W_6C$	10.894 to 10.902
$Co_6Mo_6C$	10.897
$Ni_6Mo_6C$	10.894

ほかに 1 部分 (*a*) 位置を占めていることが推察され, STADELMAIER<sup>99)</sup>は炭素位置として, (*a*)位置と(*c*)位置の区別が決定的なものではないとして,  $\eta_1$ -炭化物を $\eta_1-T_2^I T_4^{II} C$ と $\eta_2-T_6^I T_6^{II} C$ とに分類することに必ずしも重要性を認めていない. しかし構造上は類似性が存在しても分離した相として存在することが明らかな以上, 両者を $\eta_1$ -炭化物, $\eta_2$ -炭化物と呼んで区別することが, 便利であると考えられる. いくつかの $\eta_2$ -炭化物とその格子定数を Table 24 にあげた.

### 16. $\kappa$ -炭化物の構造

$\kappa$ -炭化物と総称される遷移金属元素間に形成される, 一群の多元炭化物が存在する. RAUTALA と NORTON<sup>157)</sup>は Co-W-C 系を研究し, はじめてこの炭化物を見だし  $\kappa$ -炭化物と呼んだ. 彼らはその組成を  $Co_9W_{10}C_4$  であるとした. 後に SCHÖNBERG<sup>158)</sup>は  $Co_{2.94}W_{9.03}C_{4.00}$  の組成をもつ炭化物の結晶構造を粉末 X 線回折法を用いて決定した. これによると, この炭化物は空間群  $P6_3/mmc$  の六方晶で, 単位格子中に 24 個の金属原子と 8 個の炭素原子を含んでいる. この構造は現在では  $\kappa$ -炭化物と呼ばれ, 六方晶の軸比が  $c/a \approx 1$  であることが特徴である. 彼の得た結果を Table 25 にあげ, この構造の原子配列を Fig. 26 に示した.

Fig. 26 にあげた結果は視察による反射強度を用いた粉末法にもとづいているため, 細部については必ずしも十分信頼できるものではないように思われる. すなわち Table 25 では 12(*k*) の位置はすべて W 原子で占められ 6(*h*<sub>I</sub>) と 6(*h*<sub>II</sub>) の位置は 6 個の W 原子と 6 個の Co 原子によつて不規則に占められているとされているが, 12(*k*) 位置と 6(*h*<sub>I</sub>) と 6(*h*<sub>II</sub>) 位置が, 異なる金属元素によつてどのように占められるかは炭化物の種類に

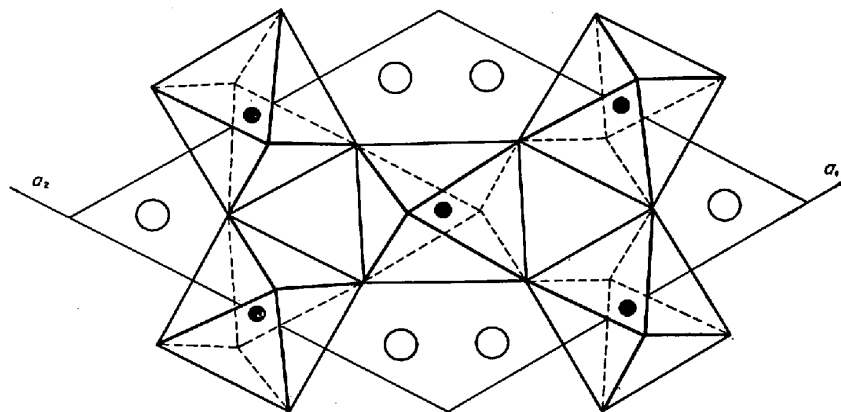


Fig. 26. Basal plane projection of the structure of  $\kappa$ -carbides. Distorted octahedra formed by six transition metal atoms ( $T^{II}$ ) at 12(*k*) and 6(*h*<sub>II</sub>) positions are connected at the corner with each other. Each one of them contains at its center (6(*g*)) a carbon atom which is represented by filled circles. Large open circles represent 6(*g*<sub>I</sub>) positions which are supposed to be occupied by the other type of transition metal atoms ( $T^I$ ).

Table 25. Crystallographic data for a representative  $\kappa$ -carbide,  $W_9Co_3C_4$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter (Å)	<i>M</i>	Space group	Carbon atom position
$W_9Co_3C_4$	Hex.	—	$a = 7.826$ $c = 7.826$ $c/a = 1.000$	2	$P6_3/mmc$	Oct. [(W, Co) <sub>6</sub> C]

Atom positions: origin at center  $\bar{3}m1$ .

12W at 12(*k*) with  $x=0.205$ ,  $z=0.075$ , 3Co+3W at 6(*h*<sub>I</sub>) with  $x=0.890$ ,

3Co+3W at 6(*h*<sub>II</sub>) with  $x=0.555$ , 6C at 6(*g*), 2C at 2(*c*).

12(*k*):  $x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, z; \bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}; 2x, x, \bar{z}; \bar{x}, x, \bar{z}; \bar{x}, 2\bar{x}, 1/2+z; 2x, x, 1/2+z; \bar{x}, x, 1/2+z;$   
 $x, 2x, 1/2-z; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/2-z; \bar{x}, \bar{x}, 1/2-z;$

6(*h*):  $x, 2x, 1/4; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/4; x, \bar{x}, 1/4; \bar{x}, 2\bar{x}, 3/4; 2x, x, 3/4; \bar{x}, x, 3/4;$

6(*g*):  $1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 1/2;$

2(*c*):  $1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4;$

2(*a*):  $0, 0, 0; 0, 0, 1/2.$

よつても異なる可能性がある。さらに炭素原子位置は原子配列の幾何学的考察にもとづいているため、最終的な結論とはいえない。このためたとえばNOWOTNYとBENESOVSKY<sup>159)</sup>は6(g)位置だけが炭素原子で占められたκ-炭化物の存在を考えている。この6(g)位置は12(k)位置の4個と6(h<sub>II</sub>)位置の2個の金属原子で構成されるひずんだ八面体の中心にあたっている。複雑な構造をもつ炭化物では、通常炭素原子は炭素と親和力の強い元素でとり囲まれている。このことから考えて Fig. 26 に示すように、Co<sub>3</sub>W<sub>9</sub>C<sub>4</sub> の場合には12(k)位置と6(h<sub>II</sub>)位置はすべてW原子で占められ、6(h<sub>I</sub>)位置はすべてCo原子で占められている可能性も考えられる。この場合は理想組成はT<sub>3</sub><sup>I</sup>T<sub>9</sub><sup>II</sup>Cで表わされる。

Table 26 にはκ-炭化物が形成される合金系と、形成された炭化物の格子定数をあげた。この Table 26 からアルミニウムを含有するκ-炭化物が多数存在することがわかる。NOWOTNYとBENESOVSKY<sup>159)</sup>は、このときAl原子はT<sup>I</sup>の遷移金属原子と置換するばかりでなく、Table 25 の2(a)位置を占めると考えている。

現在までに知られているκ-炭化物構造をもつ化合物は、ほとんど炭化物にかぎられている。この原子配列については実験的証拠が不十分で、今後明らかにすべき問題が多い。

## 17. H-炭化物の構造

H-炭化物の理想組成は遷移金属元素をT、非遷移金属元素をMで表わすと、T<sub>2</sub>MCである。遷移金属元素と非遷移金属元素との間に形成され、この組成をもつ一群の炭化物はおもにJEITSCHKO、NOWOTNY、BENESOVSKYら<sup>160)~166)</sup>によつて合成され研究された。JEITSCHKOら<sup>161)</sup>によつて研究された代表的なH-炭化物である、Cr<sub>2</sub>AlCの単結晶に関する結果をTable 27に、この炭化物の原子配列をFig. 27に示す。この図で大きな白丸は非遷移金

Table 26. Lattice parameters of some κ-carbides, T<sub>9</sub><sup>II</sup>T<sub>3</sub><sup>I</sup>C<sub>4</sub>.

Carbide	Lattice parameter (Å)		
	a	c	c/a
W-Mn-C	7.756	7.756	1.000
W <sub>3</sub> FeC	7.806	7.806	1.000
	to 7.810	to 7.810	
W <sub>10</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	7.848	7.848	1.000
W <sub>9</sub> Co <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	7.826	7.826	1.000
W <sub>16</sub> Ni <sub>3</sub> C <sub>6</sub>	7.818	7.818	1.000
W-Ni-C	7.848	7.848	1.000
W-Mn-Al-C	7.90 <sub>3</sub>	7.78 <sub>7</sub>	0.986
W-Fe-Al-C	7.89 <sub>5</sub>	7.85 <sub>7</sub>	0.995
Mo-Mn-Al-C	7.87 <sub>6</sub>	7.86 <sub>7</sub>	0.999
Mo-Fe-Al-C	7.849	7.848	1.000
Mo-Co-Al-C	7.95 <sub>0</sub>	7.84 <sub>3</sub>	0.986
Mo-Ni-Al-C	7.89 <sub>3</sub>	7.85 <sub>0</sub>	0.995
Mo <sub>12</sub> Cu <sub>3</sub> Al <sub>11</sub> C <sub>6</sub>	7.95 <sub>2</sub>	7.86 <sub>5</sub>	0.989

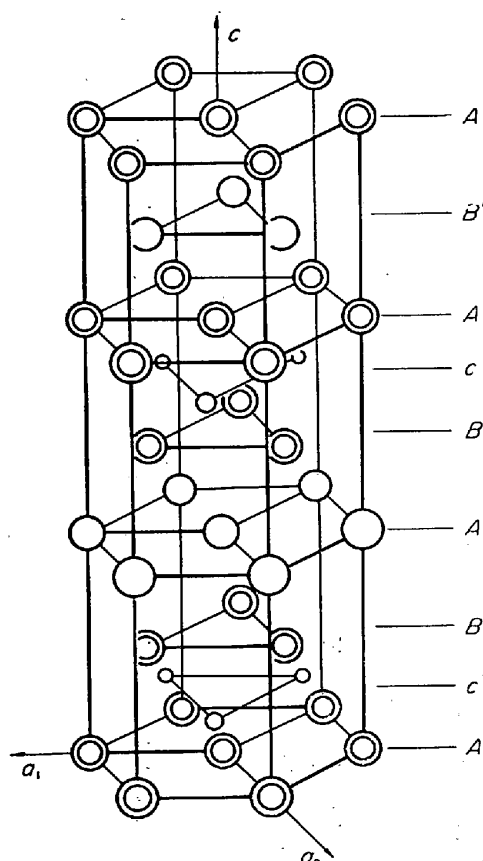


Fig. 27. Schematic representation of the structure of H-carbides, T<sub>2</sub>MC. Large open and large double circles represent non-transition (M) and transition (T) metal atoms, respectively. Both types of metal atoms make an hcp arrangement. Small circles represent carbon atoms which are located at the centers of octahedra formed by six transition metal atoms. The stacking sequence of the structure can be expressed as AcB□A'□BcA□B'□....

属原子を、大きな二重丸は遷移金属原子を示している。また小さな白丸は炭素原子を示している。Fig. 27 からわかるように、同種類の原子が最密面を形成していて、この炭化物の構造はこれらの最密面の積み重ねで表現できる。すなわち遷移金属原子のつくる最密原子層をA、B、非遷移金属原子のつくる最密原子層をA'B'、炭素原子層を小文字のcで表わすと、この構造はAcB□A'□BcA□B'□……と表わされ、二種類の金属原子を区別しないとすれば、金属原子の配列は最密六方構造の積み重ねと同じである。炭素原子層は遷移金属原子層にはさまれ、炭素原子は6個の遷移金属原子がつくる八面体を占めている。また炭素原子は非遷移金属原子と直接には接していないが、この点はずきに述べるペロブスカイト型炭化物の場合と類似している。

金属原子のみを考慮して、構造が理想的な最密充填構造をとっているものとするれば、軸比は $c/a = \sqrt{24} = 4.899$

Table 27. Crystallographic data for a representative H-carbide, Cr<sub>2</sub>AlC.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	M	Space group	Carbon atom position	Remarks
Cr <sub>2</sub> AlC	Hex.	H-phase	$a = 2.86_0$ $c = 12.8_2$ $c/a = 4.48_3$	2	$P6_3/mmc$	Oct. [Cr <sub>6</sub> C]	X-ray single crystal data

Atom positions: origin at center  $\bar{3}m1$ .

4 Cr at 4 (*f*) with  $z=0.086$ , 2 Al at 2 (*d*), 2 C at 2 (*a*).

4 (*f*):  $1/3, 2/3, z$ ;  $2/3, 2/3, \bar{z}$ ;  $2/3, 1/3, 1/2+z$ ;  $1/3, 2/3, 1/2-z$ ;

2 (*d*):  $1/3, 2/3, 3/4$ ;  $2/3, 1/3, 1/4$ ;

2 (*a*):  $0, 0, 0$ ;  $0, 0, 1/2$ .

Table 28. Lattice parameter of some H-carbides, T<sub>2</sub>MC.

Carbide	Lattice parameters (Å)		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Ti <sub>2</sub> CdC	3.09 <sub>9</sub>	14.41	4.65 <sub>3</sub>
Ti <sub>2</sub> AlC	3.04	13.6 <sub>0</sub>	4.47
Ti <sub>2</sub> GaC	3.06 <sub>4</sub>	13.30 <sub>5</sub>	4.34 <sub>2</sub>
Ti <sub>2</sub> InC	3.13 <sub>2</sub>	14.06	4.49 <sub>0</sub>
Ti <sub>2</sub> TlC	3.15 <sub>8</sub>	13.98	4.42 <sub>6</sub>
Ti <sub>2</sub> GeC	3.07 <sub>9</sub>	12.93	4.19 <sub>3</sub>
Ti <sub>2</sub> SnC	3.16 <sub>3</sub>	13.67	4.32 <sub>3</sub>
Ti <sub>2</sub> PbC	3.20 <sub>9</sub>	13.81	4.30 <sub>2</sub>
Zr <sub>2</sub> InC	3.34 <sub>7</sub>	14.91	4.45 <sub>5</sub>
Zr <sub>2</sub> TlC	3.36 <sub>3</sub>	14.79	4.39 <sub>5</sub>
Zr <sub>2</sub> SnC	3.34 <sub>7</sub>	14.59	4.35 <sub>9</sub>
Zr <sub>2</sub> PbC	3.38 <sub>4</sub>	14.67	4.33 <sub>3</sub>
Hf <sub>2</sub> InC	3.30 <sub>7</sub>	14.73	4.45 <sub>5</sub>
Hf <sub>2</sub> TlC	3.32 <sub>2</sub>	14.62 <sub>5</sub>	4.40 <sub>3</sub>
Hf <sub>2</sub> SnC	3.31 <sub>2</sub>	14.3 <sub>9</sub>	4.34 <sub>4</sub>
Hf <sub>2</sub> PbC	3.35 <sub>8</sub>	14.46 <sub>5</sub>	4.30 <sub>8</sub>
V <sub>2</sub> AlC	2.91 <sub>3</sub>	13.1 <sub>4</sub>	4.51 <sub>1</sub>
V <sub>2</sub> GaC	2.93 <sub>8</sub>	12.84	4.37 <sub>0</sub>
V <sub>2</sub> GeC	3.00 <sub>1</sub>	12.25	4.08 <sub>3</sub>
Nb <sub>2</sub> AlC	3.10 <sub>3</sub>	13.8 <sub>8</sub>	4.46 <sub>4</sub>
Nb <sub>2</sub> GaC	3.13 <sub>1</sub>	13.56 <sub>5</sub>	4.33 <sub>2</sub>
Nb <sub>2</sub> InC	3.17 <sub>2</sub>	14.37	4.53 <sub>0</sub>
Nb <sub>2</sub> SnC	3.24 <sub>5</sub>	13.77	4.24 <sub>3</sub>
Ta <sub>2</sub> AlC	3.07 <sub>5</sub>	13.8 <sub>3</sub>	4.49 <sub>3</sub>
Ta <sub>2</sub> GaC	3.10 <sub>4</sub>	13.5 <sub>7</sub>	4.37 <sub>1</sub>
Cr <sub>2</sub> AlC	2.86 <sub>0</sub>	12.8 <sub>2</sub>	4.48 <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> GaC	2.88 <sub>6</sub>	12.61 <sub>6</sub>	4.37 <sub>0</sub>
Cr <sub>2</sub> GeC	2.95 <sub>4</sub>	12.08	4.09 <sub>0</sub>
Mo <sub>2</sub> GaC	3.01 <sub>7</sub>	13.18	4.36 <sub>9</sub>

となるが、実際には  $c/a < \sqrt{24}$  となっている。炭素原子をはさむ遷移金属原子層間隔は Table 27 の  $z$  の値が  $1/12$  よりも大きいことからわかるように炭素原子によつて  $c$  軸方向におし拡げられているが、遷移金属原子層と非遷移金属原子層との間隔が結合によつて  $c$  軸方向に縮まっているために、全体としては軸比が理想的な値よりも小さくなっている。Table 28 には現在までに知られている H-炭化物とそれらの格子定数をあげた。Table 28 では組成はすべて理想組成のものとしてあるが、安定な組成範囲についての研究はほとんど行なわれていない。この表から H-炭化物は Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo などの遷移金属と Cd, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb などの非遷移金属との間の多数の組み合わせについて形成されるものであることがわかる。

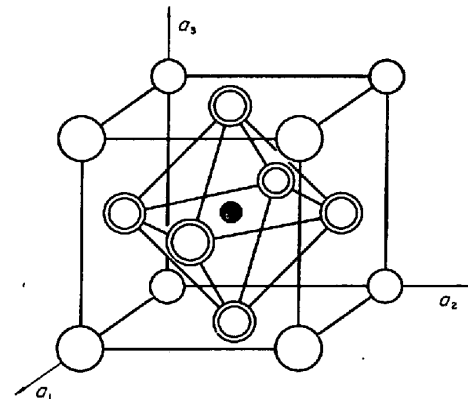


Fig. 28. Schematic representation of the structure of perovskite type carbides, T<sub>2</sub>MC. Large open and large double circles represent nontransition (M) and transition (T) metal atoms, respectively. Small filled circle represents a carbon atom. It is located at the body center of the lattice and is surrounded by six transition metal atoms which form an octahedron.

## 18. ペロブスカイト型炭化物の構造

ペロブスカイト型炭化物の理想組成は、遷移金属元素を T, 非遷移金属元素を M で表わすと T<sub>2</sub>MC であるが、実際にはこの炭化物は T-M-C の三元系で T<sub>3</sub>MC と T<sub>4</sub>C と T<sub>3</sub>M とで結ばれる三角形の内部の組成をとる。典型的なペロブスカイト型炭化物である Fe<sub>3</sub>AlC の結晶構造についてのデータを Table 29 に、原子配列を Fig. 28 に示した。

Fig. 28 で大きな白丸は非遷移金属原子を表わし、大きな二重丸は遷移金属原子を表わす。また小さな黒丸は炭素原子を表わしている。この図からもわかるように金属原子の配列は、典型的な規則格子構造である Au<sub>3</sub>CuI とじて、単位格子の隅を非遷移金属原子が占め、面心の位置を遷移金属原子が占めている。炭素原子は単位格子の体心の位置を占めている。この位置は遷移金属原子 6 個のつくる八面体の中心であつて、炭素原子は非遷移金属原子と直接には接していない。この構造は E2<sub>1</sub> と表記され、理想組成をもつ場合には T 原子と M 原子は完全に規則化して、Fig. 28 に示す位置をおのおの占めていることが、Mn<sub>3</sub>ZnC<sup>(167)</sup>, Mn<sub>3</sub>AlC<sup>(168)</sup>, Y<sub>3</sub>AlC<sup>(169)</sup>,

Table 29. Crystallographic data for a representative perovskite carbide, Fe<sub>3</sub>AlC.

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter (Å)	M	Space group	Carbon atom position	Remarks
Fe <sub>3</sub> AlC	Cubic	E 2 <sub>1</sub> (Perovskite)	$a = 3.758$	1	<i>Pm3m</i>	Oct. [Fe <sub>6</sub> C]	Ferromagnetic

Atom positions: origin at center *m3m*.3 Fe at 3 (*c*), 1 Al at 1 (*c*), 1 C at 1 (*b*).3 (*c*): 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2; 1 (*b*): 1/2, 1/2, 1/2; 1 (*a*): 0, 0, 0.Table 30. Lattice parameters of some perovskite carbides, T<sub>3</sub>MC.

Carbide	Lattice parameter (Å)	Carbide	Lattice parameter (Å)
Sc <sub>3</sub> AlC	4.48	Mn <sub>3</sub> ZnC	3.924 <sub>9</sub>
Y <sub>3</sub> AlC	4.878	Mn <sub>3</sub> AlC	3.869
Y <sub>3</sub> TiC <sub>x</sub>	4.88 <sub>9</sub>	Mn <sub>3</sub> GaC	3.884
La <sub>3</sub> InC <sub>x</sub>	5.14	Mn <sub>3</sub> GeC	3.87
Ce <sub>3</sub> InC <sub>x</sub>	5.10 <sub>3</sub>	Mn <sub>3.15</sub> Sn <sub>0.85</sub> C	3.967
Ce <sub>3</sub> TiC <sub>x</sub>	5.09 <sub>6</sub>	Fe <sub>3</sub> ZnC <sub>x</sub>	3.81
Ce <sub>3</sub> SnC <sub>x</sub>	5.10 <sub>1</sub>	Fe <sub>3</sub> AlC	3.758
Ce <sub>3</sub> PbC <sub>x</sub>	5.11 <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> GaC <sub>x</sub>	3.74
Pr <sub>3</sub> GaC <sub>x</sub>	5.16	Fe <sub>3</sub> InC <sub>x</sub>	3.88
Pr <sub>3</sub> InC <sub>x</sub>	5.09	Fe <sub>3</sub> GeC <sub>0.45</sub>	3.66
Pr <sub>3</sub> TiC <sub>x</sub>	5.08	Fe <sub>3</sub> SnC	3.86
Pr <sub>3</sub> SnC <sub>x</sub>	5.06	Co <sub>3</sub> MgC <sub>x</sub>	3.82
Pr <sub>3</sub> PbC <sub>x</sub>	5.07	Co <sub>3</sub> ZnC	3.73
Nd <sub>3</sub> AlC <sub>0.9</sub>	4.96	Co <sub>3</sub> AlC <sub>0.59</sub>	3.70
Gd <sub>3</sub> AlC <sub>0.9</sub>	4.90	Co <sub>3</sub> GaC <sub>x</sub>	3.647
Dy <sub>3</sub> AlC <sub>0.7</sub>	4.85	CoInC <sub>0.75</sub>	3.86
Dy <sub>3</sub> GaC <sub>x</sub>	5.07	Co <sub>3</sub> GeC <sub>0.25</sub>	3.61
Dy <sub>3</sub> InC <sub>x</sub>	4.88	Co <sub>3</sub> SnC <sub>0.7</sub>	3.78
Dy <sub>3</sub> SnC <sub>x</sub>	4.85	Ni <sub>3</sub> MgC	3.73
Ho <sub>3</sub> AlC <sub>0.7</sub>	4.81	Ni <sub>3</sub> ZnC <sub>0.7</sub>	3.66
Ti <sub>3</sub> AlC	4.15 <sub>6</sub>	Ni <sub>3</sub> AlC <sub>0.29</sub>	3.62
Ti <sub>3</sub> InC	4.19 <sub>9</sub>	Ni <sub>3</sub> GaC <sub>x</sub>	3.597
Ti <sub>3</sub> TiC	4.20 <sub>9</sub>	Ni <sub>3</sub> InC <sub>0.5</sub>	3.79
		Ni <sub>3</sub> GeC <sub>0.15</sub>	3.58
		Pd <sub>3</sub> InC	3.97 <sub>5</sub>
		Pt <sub>3</sub> MgC <sub>0.17</sub>	3.90 <sub>4</sub>
		Pt <sub>3</sub> AlC	3.89 <sub>3</sub>
		Pt <sub>3</sub> InC	3.98 <sub>3</sub>
		Pt <sub>3</sub> SnC	3.89 <sub>0</sub>
		Pt <sub>3</sub> PbC	3.97 <sub>5</sub>

Sc<sub>3</sub>AlC<sup>(170)</sup> および Pt<sub>3</sub>PbC<sup>(170)</sup> についてX線回折法によつて確かめられている。

組成が理想組成からずれている場合、たとえばT原子が余分の場合には、余分のT原子はM位置を不規則に占める。逆にM原子が余分の場合には、余分のM原子はT位置を不規則に占める<sup>(171)</sup>。Table 30 にはペロブスカイト型炭化物とその格子定数をあげてある。この表からペロブスカイト型炭化物は希土類金属、Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt などの遷移金属と Mg, Zn, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb などの非遷移金属との間の多数の組み合わせについて形成されることがわかる。

ペロブスカイト型の二元炭化物は知られていないが、窒化物には Mn<sub>3</sub>N<sup>(105)</sup>, Fe<sub>3</sub>N<sup>(105)</sup> が存在する。これらの窒化物では Fig. 28 の位置をも T 原子が占めている。中性

子線回折による研究で<sup>(172)~(174)</sup>, T 位置を占める T 原子と M 位置を占める T 原子では、その磁率気能が異なっていることがわかっているが、これは位置によつて電子状態が異なると考えれば説明できる。

ペロブスカイト型炭化物は金属間化合物中の金属原子の大きさについて興味ある問題を示唆している。いま配位数 12 の T 原子および M 原子の原子半径を  $t_{12}$ ,  $m_{12}$  とすると、 $m_{12} > t_{12}$  の場合は格子定数は  $\sqrt{2}(t_{12} + m_{12})$  より小さくなり、 $m_{12} < t_{12}$  の場合は大きくなる。ROSEN と SPRANG<sup>(169)</sup> はこれをつぎのように説明した。この構造では、おのおのの原子は原子半径をわずかに変化させて、最終的には  $t = t_{12} + \Delta t$ , および  $m = m_{12} + \Delta m$  となつてい

$$\text{そこで} \quad t_{12} + \Delta t = m_{12} + \Delta m, \\ 12\pi^2 \Delta t + 4\pi^2 \Delta m = 0$$

が成立することになる。これから

$$\Delta t = (m_{12} - t_{12})/4, \\ \Delta m = -3(m_{12} - t_{12})/4$$

となり、格子定数の変化は

$$\Delta m + \Delta t = -(m_{12} - t_{12})/4$$

に比例することが結論される。これから  $m_{12} > t_{12}$  の場合は  $\Delta m + \Delta t < 0$  となつて格子は縮み、逆に  $m_{12} < t_{12}$  の場合は  $\Delta m + \Delta t > 0$  となつて格子は広がることがわかる。この取扱いは侵入子の効果をまったく無視しているが、ペロブスカイト型炭化物の格子定数の変化の主要な部分は、定量的に上に述べた取扱いで説明できることが STADELMAIER<sup>(99)</sup> の報告に示されている。二種類の金属元素からなるペロブスカイト構造では通常原子半径は異なり、空間占有率の観点からは真の意味では最密充填構造になつてはいない。そこで単位格子中に存在する原子の体積の総和を一定に保ちながら、原子半径比が 1 になるように大きさを調整することを、上の解釈は示唆しているものとして興味深い。

## 19. $\beta$ -Mn型炭化物の構造

JEITSCHKO ら<sup>(175)</sup> はモリブデン、アルミニウム、炭素の混合粉末を 1500°C に加熱して、組成が Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C の三元

Table 31. Crystallographic data for a representative  $\beta$ -Mn type carbide,  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	$M$	Space group	Carbon atom position
$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$	Cubic	$\beta$ -Mn	$a = 6.86_5$	4	$P 4_132$	Oct. [ $\text{Mo}_6\text{C}$ ]

Atom positions: origin at 3.

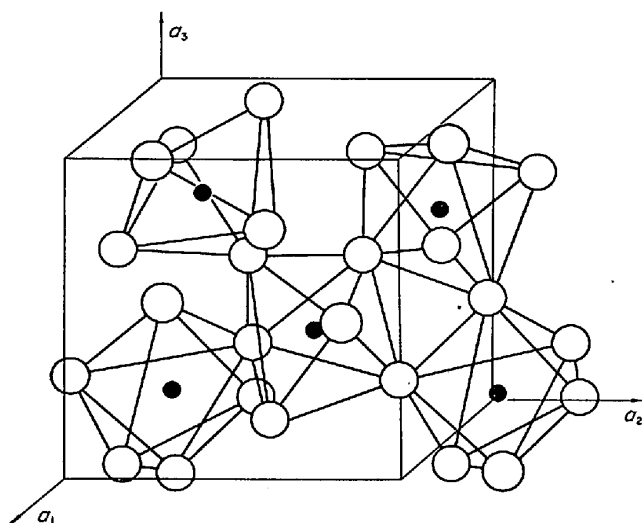
12Mo at 12( $d$ ) with  $x=0.206$ , 8Al at 8( $c$ ) with  $x=0.061$ , 4C at 4( $a$ ).12( $d$ ):  $1/8, x, 1/4+x; 3/8, \bar{x}, 3/4+x; 7/8, 1/2+x, 1/4-x; 5/8, 1/2-x, 3/4-x; 1/4+x, 1/8, x; 3/4+x, 3/8, \bar{x}; 1/4-x, 7/8, 1/2+x; 3/4-x, 5/8, 1/2-x; x, 1/4+x, 1/8; \bar{x}, 3/4+x, 3/8; 1/2+x, 1/4-x, 7/8; 1/2-x, 3/4-x, 5/8;$ 8( $c$ ):  $x, x, x; 3/4-x, 3/4-x, 3/4-x; 1/2+x, 1/2-x, \bar{x}; \bar{x}, 1/2+x, 1/2-x;$  $1/2-x, \bar{x}, 1/2+x; 1/4-x, 3/4+x, 1/4+x; 1/4+x, 1/4-x, 3/4+x; 3/4+x, 1/4+x, 1/4-x;$ 4( $a$ ):  $3/8, 3/8, 3/8; 7/8, 1/8, 5/8; 5/8, 7/8, 1/8; 1/8, 5/8, 7/8,$ 

Fig. 29. Schematic representation of a part of the structure of  $\beta$ -Mn type carbides,  $\text{T}_3\text{M}_2\text{C}$ . Large open circles represent transition metal atoms (T) at 12( $d$ ) positions. They form distorted octahedra which are connected at the corners with each other. Small filled circles represent carbon atoms at 4( $a$ ) positions. They are located at the center of the octahedra. Non-transition metal atoms (M) at 8( $c$ ) position are not shown in the figure.

炭化物を見いだした。彼らはこの炭化物が以下に述べるような規則化した  $\beta$ -Mn 型であることを X線粉末法で明らかにした。この炭化物の結晶構造に関するデータを Table 31 に、炭素原子を中心とした原子配列の一部を Fig. 29 に示した。

$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  では単位格子中の 12 個の Mo 原子は 12( $d$ ) 位置を占め、8 個の Al 原子は 8( $c$ ) 位置を占めている。炭素原子は 6 個の Mo 原子のつくるひずんだ八面体の中心である 4( $a$ ) 位置を占めていると考えられている。 $\beta$ -Mn の場合でも、12( $d$ ) 位置を占めている Mn 原子と 8( $c$ ) 位置を占めている Mn 原子では、その電子状態が異なることが知られており<sup>176)</sup>、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$  炭化物の場合に上に述べたように Mo 原子と Al 原子が 12( $d$ ) 位置と 8( $c$ ) 位置とに規則的に配列するということが理解できることである。Fig. 29 を見てわかるよう

Table 32. Lattice parameter of some  $\beta$ -Mn type carbides,  $\text{T}_3\text{M}_2\text{C}$ .

Carbide	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	$7.07_2$ to $7.07_9^*$
$\text{Nb}_3(\text{Au}_{2/3}\text{Ga}_{1/3})_2\text{C}$	$7.084$
$\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$	$7.03_8$
$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$	$6.86_0$ to $6.86_6^*$
W-Fe-C	$6.39_5$
$\text{W}_3\text{Re}_2\text{C}$	$6.85_9$

\* Aluminum poor boundary

に、この構造は [ $\text{Mo}_6\text{C}$ ] のひずんだ八面体とその隅をたがいにより共有しながら、三次元的に組みあげられたものである。

$\beta$ -Mn 型の炭化物とその格子定数を Table 32 にまとめた。この表からわかるように、この種の炭化物は遷移金属元素と非遷移金属元素との間に形成され、その理想組成は  $\text{T}_3\text{M}_2\text{C}$  である。窒化物にもこれと同形の構造をもつものが存在し、この種の侵入型化合物は  $\pi$  相と総称される。GOLDSCHMIDT<sup>118)</sup>はこの  $\pi$  相を金属間化合物に近い侵入型化合物であると考えている。この規則化した  $\beta$ -Mn 型の化合物にはしばしば純マンガンの  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  変態に対応した相変態が存在する。規則化した  $\alpha$ -Mn 型の構造をもつ多元炭化物は通常  $\lambda$ -相と呼ばれるが、この変態についてはほとんど研究がなく、とくにこの変態におよぼす炭素の役割については今後研究すべき問題である。

## 20. $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ 型炭化物の構造

Nowotny 相と呼ばれる<sup>177)</sup>、遷移金属元素と非遷移金属元素との間に形成される侵入型化合物が存在する。Nowotny<sup>178)</sup>は Mo-Si-C 三元系を研究したさいに、 $\text{Mo}_{\leq 5}\text{Si}_3\text{C}_{\leq 1}$  の組成をもつ炭化物を見いだした。その後この炭化物と同形の炭化物、窒化物、硼化物が多数見いだされた。これらのうちの炭化物を Table 33 にあげた。

Nowotny<sup>178)</sup>は  $\text{Mo}_{\leq 5}\text{Si}_3\text{C}_{\leq 1}$  の Mo 原子と Si 原子の配列が、 $D_{8h}$  で表わされる六方晶の  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ <sup>179)</sup>と同じであることを X線による粉末法で明らかにした。この炭化物は広い組成範囲をもち、このことを説明するために炭素原子位置をも含めて 4 種類の原子配列が提案され



ていたが、PARTHÉ ら<sup>180)</sup>は粉末中性子線回折法を用いて4種類の中でTable 34にあげたものが正しい構造である

Table 33. Lattice parameters of some  $Mn_5Si_3$  type carbides,  $T_5M_3C$ .

Carbide	Lattice parameter (Å)		
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Zr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>0.2</sub>	7.91	5.88	0.705
Hf <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	8.052	5.690	0.7067
Hf <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.89	5.56	0.705
Hf <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.88 <sub>3</sub>	5.53 <sub>7</sub>	0.702 <sub>4</sub>
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.12 <sub>1</sub>	4.83 <sub>2</sub>	0.678 <sub>6</sub>
V <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.28	4.96	0.682
V <sub>5</sub> P <sub>3</sub> C <sub>0.7</sub>	6.924	4.799	0.693 <sub>1</sub>
V <sub>5</sub> As <sub>3</sub> C <sub>0.7</sub>	7.121	4.963	0.6970
Nb <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.72	5.27	0.682
Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.52 <sub>1</sub>	5.23 <sub>8</sub>	0.696 <sub>4</sub>
Nb <sub>5</sub> Ge <sub>3+y</sub> C <sub>x</sub>	7.66	5.25	0.685
Ta <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.66 <sub>1</sub>	5.28 <sub>0</sub>	0.689 <sub>2</sub>
Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.47 <sub>4</sub>	5.22 <sub>4</sub>	0.699 <sub>0</sub>
Ta <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.58 <sub>1</sub>	5.23 <sub>5</sub>	0.690 <sub>5</sub>
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	6.99 <sub>3</sub>	4.72 <sub>6</sub>	0.675 <sub>3</sub>
Mo <sub>4.8</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>0.6</sub>	7.28 <sub>3</sub>	5.04 <sub>6</sub>	0.692 <sub>6</sub>
Mo <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.36 <sub>1</sub>	5.04 <sub>7</sub>	0.685 <sub>6</sub>
W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub>	7.19	4.85	0.675

ことを明らかにした. すなわち 6(*g*<sub>I</sub>) 位置は Mo 原子により, また 6(*g*<sub>II</sub>) 位置は Si 原子によつてすべて占められているが, 4(*d*) 位置は Mo 原子によつて部分的に占められているだけで, この位置の占有の割合でモリブデンの炭化物中の含有量が変わる. 炭素原子は 6(*g*<sub>I</sub>) 位置の炭素との親和力の強い Mo 原子がつくる八面体の中心である 2(*b*) 位置を部分的に占めていて, 炭素濃度も広い組成範囲をとることができる. 以上をまとめて組成を単位格子中の原子数で書き表わすと  $T_6^{II}T_{\leq 4}^I M_6C_{\leq 2}$  となる. ここで T<sup>I</sup>と T<sup>II</sup>は遷移金属原子を, Mは非遷移金属原子を表わす. T<sup>I</sup>と T<sup>II</sup>が同種の元素である場合には三元炭化物が形成されるが, 異種の元素である場合には四元炭化物となる. 四元炭化物の場合には炭素原子と親和力の強い遷移金属元素 T<sup>II</sup>が 6(*g*<sub>I</sub>) 位置を占め, 炭素原子は T<sup>II</sup> 原子のつくる八面体位置の中心を占める. 炭素原子は Nowotny 相を安定化する元素であると考えられているが, 必ずしも (*b*) 位置がすべて炭素原子で占められるわけではない. 金属原子と炭素原子の割合からすれば, Nowotny 相は β-Mn 型炭化物よりもさらに金属間化合物に近い侵入型化合物であるといえる. この構造の原子配列の部分的な様子を Table 30 に

Table 34. Crystallographic data for a representative  $Mn_5Si_3$  type carbide.  $T_6^{II}T_{\leq 4}^I M_6C_{\leq 2}$ .

Carbide	System	Structure type	Lattice parameters (Å)	<i>M</i>	Space group	Carbon atom position	Remarks
Mo <sub>4.8</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>0.6</sub>	Hex.	Closely related to D-8 <sub>8</sub>	<i>a</i> = 7.286 <i>c</i> = 5.046 <i>c/a</i> = 0.6926	2	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mcm</i>	Oct. [Mo <sub>6</sub> C]	Neutron powder data

Atom positions: origin at center  $\bar{3}1m$ .

6 Mo at 6(*g*<sub>I</sub>) with *x* = 0.240, 6 Si at 6(*g*<sub>II</sub>) with *x* = 0.60, 3.6 Mo at 4(*d*), 1.2 C at 2(*b*).

6 (*g*) : *x*, 0, 1/4; 0, *x*, 1/4;  $\bar{x}$ ,  $\bar{x}$ , 1/4;  $\bar{x}$ , 0, 3/4; 0,  $\bar{x}$ , 3/4; *x*, *x*, 3/4;

4 (*d*) : 1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3, 0; 1/3, 2/3, 1/2; 2/3, 1/3, 1/2;

2 (*b*) : 0, 0, 0; 0, 0, 1/2,

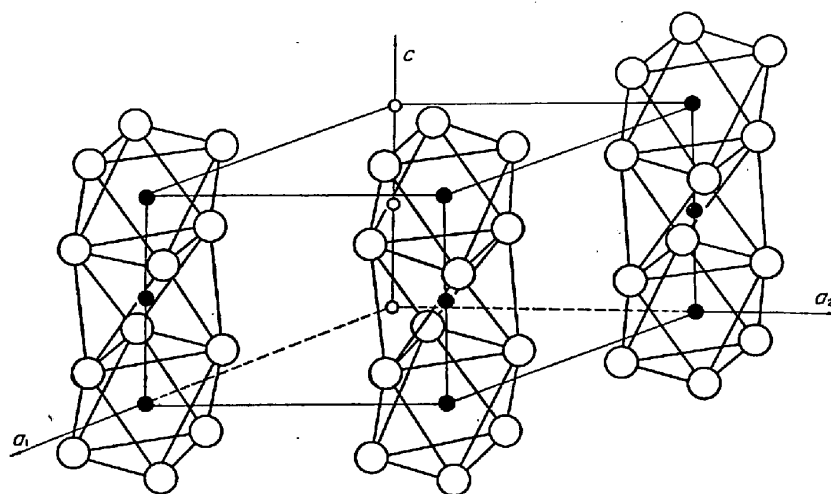


Fig. 30. Schematic representation of a part of the structure of  $Mn_5Si_3$  type carbides. Large open circles represent transition metal atoms (T) at 6(*g*<sub>I</sub>) positions. They form distorted octahedra which are linked with other octahedra by planes. Small circles represent carbon atoms at 2(*b*) positions. They are located at the center of the octahedra. Other metal atoms at 6(*g*<sub>II</sub>) and 4(*d*) positions are not shown in the figure.

示した。

## 21. あとがき

この報告では遷移金属炭化物を分類し、それらの結晶構造について述べた。すべての二元系炭化物を単純な構造をもつ炭化物(A-1)と複雑な構造をもつもの(A-2)とに大別し、これらを周期律表に対照して示した。多元系炭化物は、異なる遷移金属元素間に形成される炭化物(B-1)と遷移金属元素と非遷移金属元素との間に形成されるもの(B-2)とに分けられる。他方大部分の多元系炭化物は、結晶構造からは7種類に分類されるが、一つの種類に属する炭化物は大部分(B-1)か(B-2)のどちらか一方に属する。

遷移金属炭化物について、ここで述べた分類は、侵入型化合物全般についての分類の一断面である。本文中でもしばしば指摘したように、炭化物は窒化物と硼化物にはさまれた位置を占めていて、多元炭化物を含めた複雑な構造をもつ炭化物の結晶構造は硼化物と多くの点で類似している。

結晶構造については、とくに遷移金属炭化物中の炭素位置について詳しく述べた。複雑な構造をもつ炭化物では、炭素位置は結晶構造上かぎられていて、通常炭素原子はこの位置を100%近く占めているために、この種の炭化物の組成はほとんど決まっておき、炭素の組成範囲はせまい。他方単純な構造をもつ炭化物は、炭素濃度が、炭素の占める位置の数分の1である場合にも存在でき、炭素の組成範囲が広い。後者の場合、炭素原子が占めるすき間位置に不規則に配列する場合のほかに、規則的に配列することもある。このことに関連して、炭素原子位置についての、いわゆる規則-不規則変態が起こることが、多くの炭化物に見いだされ、最近注目されている。

炭素原子の周囲の金属原子の配列の様式は八面体型、三角プリズム型および十面体型の三種類である。多元炭化物においては、いずれの配列をとるにせよ、通常炭素原子の周囲は、炭素原子と強い結合をつくる元素で占められる。すなわち(B-2)に属する多元炭化物中の炭素原子は遷移金属原子で囲まれ、(B-1)に属するものの炭素原子は、炭化物を構成する数種類の遷移金属中で、炭素原子と最も強く結合する遷移金属原子で囲まれる。このことは炭化物中での炭素原子と金属原子の結合の重要性を示すものである。この点に着目すると、遷移金属炭化物の結晶構造は、炭素原子と金属原子との結合によつて形成された、金属原子のつくる八面体あるいは三角プリズムが構成単位となつていて、この単位が三次元的に配列して、構造の骨格を形成していると思ふことができる。この観点は複雑な構造をもつ炭化物や多元系炭化物については有効である。他方、典型的な侵入型化合物である単純な構造をもつ炭化物、たとえば不規則な炭素原子配列をもつ、hcp群の炭化物の場合については、上に述

べた観点からは、構造を理解することはできない。しかしこの炭化物中の炭素原子が規則配列すると、上の観点が有効になる。このことから炭化物中の炭素原子の規則-不規則配列をとまなう変態は興味ある問題である。

筆者らの一人(菊池)は、この技術資料を作成するにあたりまして、ご指導ご鞭撻をいただきました田中良平教授に深く感謝いたします、また助成をいただきました、河上記念財団に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 目片, 植田, 高木: 金属物理, 8(1962), p. 229  
目片, 高木: 日本金属学会会報, 4(1965), p. 379
- 2) W. S. WILLIAMS: Science, 152(1966), p. 34
- 3) S. P. DENKER: J. Less-Common Metals, 14(1968), p. 1
- 4) L. RAMQVIST: Jernkont. Ann., 153(1969), p. 159
- 5) A. WESTGREN and G. PHRAGMÉN: JISI, 105(1922), p. 241
- 6) G. HÄGG: Z. Phys. Chem., B6(1930), p. 221  
G. HÄGG: Z. Phys. Chem., B12(1931), p. 33
- 7) H. J. GOLDSCHMIDT: JISI, 160(1948), p. 345  
H. J. GOLDSCHMIDT: JISI, 170(1952), p. 189
- 8) 長倉: 材料科学, 3(1966), p. 70
- 9) S. NAGAKURA and S. OKETANI: Trans. ISIJ, 8(1968), p. 265
- 10) S. NAGAKURA, M. KIKUCHI, and S. OKETANI: Acta Cryst., 21(1966), p. 1009
- 11) S. NAGAKURA: J. Phys. Soc. Japan, 25(1968), p. 488
- 12) S. NAGAKURA, and K. TANEHASHI: J. Phys. Soc. Japan, 25(1968), p. 840
- 13) M. KIKUCHI, S. NAGAKURA, H. OHMURA, and S. OKETANI: Japan J. Appl. Phys., 4(1965), p. 940
- 14) S. NAGAKURA, M. KIKUCHI, K. AIHARA and S. OKETANI: 6th Inter. Cong. Electron Microscopy, Kyoto, (1966), p. 267 [Maruzen, Tokyo]
- 15) 菊池, 長倉, 桶谷: 応用物理, 35(1966), p. 890
- 16) M. KIKUCHI, S. NAGAKURA, and S. OKETANI: 6th Inter. Cong. Electron Microscopy, Kyoto, (1966), p. 497 [Maruzen, Tokyo]
- 17) K. A. GSCHNEIDNER, Jr.: Rare Earth Alloys, (1961) [D. Van Nostrand Co., Princeton]
- 18) C. ZENER: Trans. AIME, 167(1946), p. 550
- 19) D. P. SERAPHIM, N. R. STEMPLE, and D. T. NOVICK: J. Appl. Phys., 33(1962), p. 136
- 20) K. H. JACK: Acta Cryst., 3(1950), p. 392
- 21) 寺尾: 日本金属学会会報, 8(1969), p. 509
- 22) R. E. VILLAGRANA, and G. THOMAS: phys. stat. sol., 9(1965), p. 499
- 23) A. L. BOWMAN, T. C. WALLACE, J. L. YARNELL, R. G. WENZEL, and E. K. STORMS: Acta Cryst., 19(1965), p. 6
- 24) 菊池: 東京工業大学学位論文 (1966)
- 25) K. YVON, W. RIEGER, and H. NOWOTNY: Mh. Chem., 97(1966), p. 689
- 26) K. YVON, H. NOWOTNY, and R. KIEFFER: Mh. Chem., 98(1967), p. 34

- 27) E. RUDY and C. E. BRUKL: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50(1967), p. 265
- 28) N. TERAQ: *Japan. J. App. Phys.*, 3 (1964), p. 104
- 29) 藍原, 長倉, 桶谷: 日本金属学会第61回大会講演, (1967)
- 30) E. PARTHÉ and V. SADAGOPAN: *Acta Cryst.*, 16(1963), p. 202
- 31) 菊池: 未発表
- 32) E. RUDY, St. WINDISCH, A. J. STOSICK, and J. R. HOFFMAN: *Trans. AIME*, 239(1967), p. 1247
- 33) L. N. BUTORINA and Z. G. PINSKER: *Soviet Phys. Cryst.*, 5(1960), p. 560
- 34) E. RUDY and St. WINDISCH: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50(1967), p. 272
- 35) G. W. ORTON: *Trans. AIME*, 230(1964), p. 600
- 36) K. YVON, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 99(1968), p. 726
- 37) E. K. STORMS and R. J. MCNEAL: *J. Phys. Chem.*, 66(1962), p. 1401
- 38) E. K. STORMS and N. H. KRİKORIAN: *J. Phys. Chem.*, 64(1960), p. 1471
- 39) R. LESSER and G. BRAUER: *Z. Metallk.*, 49 (1958), p. 622
- 40) E. RUDY and D. P. HARMON: AFML-TR-65-2 Part I Vol. V (1965) cited in 41)
- 41) E. K. STORMS: *The Refractory Carbides*, (1967) [Academic Press, New York]
- 42) E. RUDY and J. R. HOFFMAN: *Planseeber. Pulvermet.*, 15(1967), p. 174
- 43) L. J. E. HOFER, E. M. COHN, and W. C. PEBBLES: *J. Amer. Chem. Soc.*, 71(1949), p. 189
- 44) K. H. JACK: *Proc. Roy. Soc.*, A195(1948), p. 41
- 45) R. D. HEIDENREICH, L. STURKEY, and H. L. WOOD: *J. Appl. Phys.*, 17(1946), p. 127
- 46) 桶谷, 長倉: 日本金属学会誌, 20(1956), p. 460
- 47) S. NAGAKURA: *J. Phys. Soc. Japan*, 14(1959), p. 186
- 48) G. H. BARTON and B. GALE: *Acta Cryst.* 17 (1964), p. 1460
- 49) Y. HIROTSU, S. NAGAKURA, and S. OKETANI: *Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Iron Steel*, (1970).
- 50) R. A. TEWARI and P. R. DHAR: *JISI*, 208 (1970), p. 87
- 51) J. CLARK and K. H. JACK: *Chem. and Ind.*, 46(1951), p. 1004
- 52) S. NAGAKURA: *J. Phys. Soc. Japan*, 16(1961), p. 1213
- 53) B. JACOBSON and A. WESTGREN: *Z. Phys. Chem.*, B20(1933), p. 361
- 54) 桶谷, 長倉, 土屋: 日本金属学会誌, 18(1954), p. 325
- 55) S. NAGAKURA: *J. Phys. Soc. Japan*, 12(1957), p. 482  
S. NAGAKURA: *J. Phys. Soc. Japan*, 13(1958), p. 1005
- 56) Z. G. PINSKER and S. V. KAVERIN: *Soviet Phys. Cryst.*, 1(1956), p. 66  
Z. G. PINSKER and S. V. KAVERIN: *Soviet Phys. Cryst.*, 2(1957), p. 380
- 57) H. RASSAERTS, H. NOWOTNY, G. VINEK, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 98(1967), p. 460
- 58) F. H. SPEDDING, K. GSCHNEIDNER, Jr., and A. H. DAANE: *J. Amer. Chem. Soc.*, 80(1958), p. 4499
- 59) R. LALLEMENT: *Rapport Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, CEA-R3043* (1966)
- 60) G. DEAN, R. LALLEMENT, R. LORENZELLI, and R. PASCARD: *Compt. Rend.*, 259(1964), p. 2442
- 61) G. L. BACCHELLA, P. MÉRIEL, M. PINOT, and R. LALLEMENT: *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 89(1966), p. 226
- 62) M. ATOJI: *J. Chem. Phys.*, 51(1969), p. 3872
- 63) M. ATOJI and M. KIKUCHI: *Argonne National Laboratory Report, ANL-7441* (1968)
- 64) M. ATOJI and M. KIKUCHI: *J. Chem. Phys.*, 51(1969), p. 3863
- 65) L. RAMQVIST: *Jernkont. Ann.*, 152(1968), p. 517
- 66) L. RAMQVIST: *Jernkont. Ann.*, 153(1969), p. 159
- 67) H. GORETZKI: *phys. stat. sol.*, 20(1967), p. K141
- 68) C. FROIDEVAUX and D. ROSSIER: *J. Phys. Chem. Solids*, 28(1967), p. 1197
- 69) C. DENOVION, R. LORENZELL, and P. COSTA: *Compt. Rend.*, 263(1966), p. 775
- 70) D. KORDES: *phys. stat. sol.*, 26(1968), p. K103
- 71) J. D. VENABLES, D. KAHN, and R. G. LYE: *Phil. Mag.*, 18(1968), p. 177
- 72) H. NOWOTNY and R. KIEFFER: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 267(1952), p. 261
- 73) E. V. CLOUGHERTY, K. H. LOTHROP, and J. A. KAFALAS: *Nature*, 191(1961), p. 1194
- 74) L. E. TOTH, E. RUDY, J. JOHNSTON, and E. R. PARKER: *J. Phys. Chem. Solids*, 26(1965), p. 517
- 75) H. J. GOLDSCHMIDT and J. A. BRAND: *J. Less-Common Metals*, 5(1963), p. 181
- 76) R. V. SARA: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48(1965), p. 251
- 77) W. EPPRECHT: *Chemica*, 5(1951), p. 49
- 78) D. S. BLOOM and N. J. GRANT: *Trans. AIME*, 188(1950), p. 41
- 79) L. KAUFMAN and E. V. CLOUGHERTY: in K. A. GSCHNEIDNER, Jr., M. T. NEPWRORTH, and N. A. D. PARLEE ed., *Metallurgy at High Pressure and High Temperature*, (1964), p. 322 [Gordon and Breach, New York]
- 80) V. KANDARPA, G. W. POWELL, R. A. ERICKSON, and J. V. SPRETNAK: *Trans. AIME*, 236(1966), p. 840
- 81) A. WESTGREN and G. PHRAZGMÉN: *Z. Anorg. Chem.*, 156(1926), p. 27
- 82) H. PFAU and W. RIX: *Z. Metallk.*, 45(1954), p. 116
- 83) J. LECIEJEWICZ: *Acta Cryst.*, 14(1961), p. 200
- 84) E. PARTHÉ and V. SADAGOPAN: *Mh. Chem.*, 93(1962), p. 263
- 85) D. MEINHARDT and O. KRISEMENT: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33(1962), p. 493
- 86) L. N. BUTORINA: *Soviet Phys. Cryst.*, 5(1960),

- p. 216
- 87) K. KUO and G. HÄGG: *Nature*, 170 (1952), p. 245
- 88) G. BRAUER and R. LESSER: *Z. Metallk.*, 50 (1959), p. 8
- 89) I. ZAPLATYNSKY: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49(1966), p. 109
- 90) W. F. BRIZES and J. M. TOBIN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50(1967), p. 115
- 91) K. YVON and E. PARTHÉ: *Acta Cryst.*, A25 (1969), p. 100  
K. YVON and E. PARTHÉ: *Acta Cryst.*, B26 (1970), p. 149
- 92) H. NOWOTNY, E. PARTHÉ, R. KIEFFER, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 85(1954), p. 255
- 93) A. E. KOVAL'SKII and S. V. SEMENOVSKAYA: *Soviet Phys. Cryst.*, 4(1959), p. 878
- 94) 菊池: 未発表
- 95) A. WESTGREN: *Nature*, 132(1933), p. 480
- 96) A. WESTGREN: *Jernkont. Ann.*, 177(1933), p. 501
- 97) E. ÖHMAN: *Jernkont. Ann.*, 128(1944), p. 13
- 98) H. H. STADELMAIER, R. A. DRAUGHN, and G. HOFER: *Z. Metallk.*, 54(1963), p. 640
- 99) H. H. STADELMAIER: in B. C. GIESSEN ed., *Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases*, (1969), p. 141 [Plenum Press, New York]
- 100) H. H. STADELMAIER and R. A. GREGG: *Metall.*, 17(1963), p. 412
- 101) Yu. B. KUZ'MA and T. F. FEDOROV: *Poroshkovaya Metallurgiya*, (1965) 11, p. 62 cited in 99)
- 102) H. RASSAERTS, F. BENESOVSKY, and H. NOWOTNY: *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 14(1966), p. 178
- 103) H. RASSAERTS, F. BENESOVSKY, and H. NOWOTNY: *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 13(1965), p. 199
- 104) H. RASSAERTS, F. BENESOVSKY, and H. NOWOTNY: *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 14(1966), p. 23
- 105) W. B. PEARSON: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 1(1958), Vol. 2(1967) [Pergamon Press, Oxford]
- 106) A. WESTGREN and G. PHRAGMÉN: *JISI*, 109 (1924), p. 159
- 107) S. B. HENDRICKS: *Z. Krist.*, 74(1930), p. 534
- 108) A. I. GARDIN: *Soviet Phys. Cryst.*, 7(1963), p. 694
- 109) A. WESTGREN: *Jernkont. Ann.*, 87(1932), p. 457
- 110) H. LIPSON and N. J. PETCH: *JISI*, 142(1940), p. 951
- 111) F. H. HERBSTEIN and J. SMUTS: *Acta Cryst.*, 17(1964), p. 1331
- 112) B. G. LYASHCHENKO and L. M. SOROKIN: *Soviet Phys. Cryst.*, 8(1963), p. 300
- 113) E. J. FASISKA and G. A. JEFFREY: *Acta Cryst.*, 19(1965), p. 463
- 114) K. KUO and L. E. PERSSON: *JISI*, 178 (1954), p. 39
- 115) W. F. MEYER: *Z. Krist.*, 97(1938), p. 145
- 116) R. KOHLHASS and W. F. MEYER: *Metalwirtsch.*, 17(1938), p. 786
- 117) M. J. DUGGIN, D. COX, and L. ZWELL: *Trans. AIME*, 236(1966), p. 1342
- 118) H. J. GOLDSCHMIDT: *Interstitial Alloys*, (1967) [Butterworths, London]
- 119) B. ARONSSON: *Acta Chem. Scand.*, 13(1959), p. 109
- 120) A. WESTGREN: *Jernkont. Ann.*, 119(1935), p. 231
- 121) R. FRUCHART and A. ROUAULT: *Ann. Chim.*, 4(1969), p. 143
- 122) J. BOUCHAUD and R. FRUCHART: *Compt. Rend.*, 259(1964), p. 160
- 123) R. FRUCHART, J. SÉNATEUR, J. BOUCHAUD, and A. MICHEL: *Compt. Rend.*, 260(1965), p. 913
- 124) H. C. ECKSTROM and W. A. ADCOCK: *J. Amer. Chem. Soc.*, 72(1950), p. 1043
- 125) J. A. KOHN and D. W. ECKART: *Am. Mineralogist*: 47(1962), p. 1422
- 126) F. H. HERSBTEIN and J. A. SNYMAN: *Inorg. Chem.*, 3(1964), p. 894
- 127) G. HÄGG: *Z. Krist.*, 89(1934), p. 92
- 128) K. JACK: *Proc. Roy. Soc.*, A195(1948), p. 56
- 129) E. STENBERG: *Acta Chem. Scand.*, 15(1961), p. 861
- 130) J. SÉNATEUR, R. FRUCHART, and A. MICHEL: *Compt. Rend.*, 255(1962), p. 1615
- 131) J. SÉNATEUR, and R. FRUCHART: *Compt. Rend.*, 256(1963), p. 3114
- 132) M. J. DUGGIN, and L. J. E. HOFER: *Nature*, 212(1966), p. 248
- 133) K. H. JACK and S. WILD: *Nature*, 212(1966), p. 248
- 134) J. J. TRILLAT, and S. OKETANI: *Metaux Corrosion Industries*, (1951) No 308
- 135) S. NAGAKURA: *J. Phys. Soc. Japan*, 14(1959), p. 186
- 136) 井野, 守屋, 藤田: *鉄と鋼*, 54(1968), p. 34
- 137) K. HELLBOM and A. WESTGREN: *Svensk. Kemi. Tidskr.*, 45(1933), p. 141, cited in 105)
- 138) D. MEINHARDT and O. KRISEMENT: *Z. Naturforsch.*, 15 a(1960), p. 880
- 139) S. RUNDQVIST and G. RUNNSJÖ: *Acta Chem. Scand.*, 23(1969), p. 1191
- 140) M. PICON and J. FLAHAUT: *Compt. Rend.*, 245 (1957), p. 62
- 141) M. PICON and J. FLAHAUT: *Compt. Rend.*, 245 (1957), p. 534
- 142) J. BOUCHAUD and R. FRUCHART: *Compt. Rend.*, 258(1964), p. 3495
- 143) J. BOUCHAUD and R. FRUCHART: *Bull. Soc. Chim. France*, (1964), p. 1579
- 144) M. J. DUGGIN: *Nature*, 216(1967), p. 362
- 145) M. J. DUGGIN: *Trans. AIME*, 245(1969), p. 1347
- 146) R. T. DOLLOFF and R. V. SARA: *WADD Tech. Rept.*, 60-143 (1961) pt. II, p. 19
- 147) A. WESTGREN and G. PHRAGMÉN: *Trans. Amer. Soc. Steel Treating*, 13(1928), p. 539

- 148) A. WESTGREN: *Jernkont. Ann.*, 117(1933), p. 1  
149) K. KUO: *Acta Met.*, 1(1953), p. 301  
150) E. N. KISLYAKOVA: *Zhur. Fiz. Khim.*, 17(1943), p. 108  
151) R. KIESSLING: *J. Metals*, 5(1953), p. 745  
152) A. C. FRAKER and H. H. STADELMAIER: *Trans. AIME*, 245(1969), p. 847  
153) M. H. MUELLER and H. W. KNOTT: *Trans. AIME*, 227(1963), p. 674  
154) Z. BOJARSKI and J. LECIEJEWICZ: Institute of Nuclear Research Warsaw, Rept. No. 665 (1965), cited in 99)  
155) Ya. S. UMANSKII and N. T. Chebotarev: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 15(1951), p. 24  
156) J. LECIEJEWICZ: *J. Less-Common Metals*, 7(1964), p. 318  
157) P. RAUTALA and J. T. NORTON: *Trans. AIME*, 4(1952), p. 1045  
158) N. SCHÖNBERG: *Acta Met.*, 2(1954), p. 837  
159) H. NOWOTNY and F. BENESOVSKY: in P. S. RUDMAN, J. STRINGER, and R. I. JAFFEE ed., *Phase Stability in Metals and Alloys*, (1967), p. 319[McGraw-Hill, New York]  
160) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 332  
161) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 672  
162) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 844  
163) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 1198  
164) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 1201  
165) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 95(1964), p. 178  
166) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *J. Less-Common Metals*, 7(1964), p. 133  
167) R. G. BUTTERS and H. P. MYERS: *Phil. Mag.*, (1955), p. 132  
168) R. G. BUTTERS and H. P. MYERS: *Phil. Mag.*, 46(1955), p. 895  
169) S. ROSEN and P. G. SPRANG: *Adv. X-ray Analysis*, 8(1965), p. 91  
170) H. H. STADELMAIER: unpublished research cited in 99)  
171) E. GÄNGLBERGER, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 96(1965), p. 1781  
172) B. C. FRAZER: *Phys. Rev.*, 112(1958), p. 751  
173) W. J. TAKEI and G. SHIRANE: *Phys. Rev.*, 119(1960), p. 1223  
174) W. J. TAKEI, R. R. HEIKES, and G. SHIRANE: *Phys. Rev.*, 125(1962), p. 1893  
175) W. JEITSCHKO, H. NOWOTNY, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 94(1963), p. 247  
176) G. D. PRESTON: *Phil. Mag.*, 50(1928), p. 1198  
177) R. KIEFFER, F. BENESOVSKY, and B. LUX: *Planseeber. Pulvermetallurgie*, 4(1956), p. 30  
178) H. NOWOTNY, E. PARTHÉ, R. KIEFFER, and F. BENESOVSKY: *Mh. Chem.*, 85(1954), p. 255  
179) B. ARONSSON: *Acta Chem. Scand.*, 14(1960), p. 1414  
180) E. PARTHÉ, W. JEITSCHKO, and V. SADAGOPAN: *Acta Cryst.*, 19(1965), p. 1031