研 究

TiC-Cr₃C₂ 擬二元系における Cr₃C₂ の固溶機構*

蜂 須 賀 武 治**

Takeji Hachisuka: Solution Mechanism of Cr₃C₂ in TiC-Cr₃C₂ Pseudo-Binary System.

To clarify solution mechanism of chromium carbide in TiC-Cr₃C₂ system, the compacts of carbide mixtures containing up to 12.5 mol% Cr₃C₂ embedded in carbon black were solution treated in vacuo at temperatures below melting point of Cr₃C₂.

Changes in lattice parameter of δ phase were occurred at temperature not more than 1300°C, due to solution of any chromium carbide. At the same time, the formations of Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆ were observed. At higher temperatures Cr₃C₂ was disappeared because of complete solution, and δ phase showed constant lattice parameter. On the other hand, Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆ were vaporized from the bodies resulting increased weight loss. But small amount of them remain in the bodies even after complete solution of Cr₃C₂ into δ phase.

It was confirmed from these results that the solute substance into δ phase in TiC-Cr₃C₂ system was cubic CrC. Approximate lattice parameter of CrC calculated based on the results was 3.88Å.

(Received November 10, 1989)

I 緒 言

遷移金属の炭化物は高融点高硬度物質であるが、TiC は特にこの特性に優れ、密度も小さい。800°C 以上で圧縮塑性変形^{1~3)} が起こり、高温塑性改善の余地^{4~6)} もある。一方、強度の優れた温度依存性^{7,8)} も確認されている。さらに、金属結合性⁹⁾ に起因する易加工性、鉄族金属との良好な濡れ性に依存する易接合性を有する。これらの特性が高温用セラミックスとして有望視されながら、今日まで TiC 基セラミックスはほとんど実用化されていない。その主因に、高融点に起因する緻密化の困難さ^{10,11)} と、金属不純物による高温特性劣化^{7,12)} が挙げられる。

これらの問題解決に複合化は有力な手段と考えられる。この場合、斜方晶 Cr₃C₂ は複合材としての多くの有利な特性を具備する。とりわけ、低溶融点と TiC への易固溶性^{13,14)} は、緻密化促進に有効であろう。

TiC-Cr₃C₂ 擬二元系は異型結晶系であり固溶は限定されるが、Cr₃C₂ の固溶に伴い TiC (δ 相) の格子定数が縮小し、硬度が上昇する^{13,15)}。TiC-Cr₇C₃¹⁵⁾ および TiC-Cr¹⁶⁾ 擬二元系でも、同様に δ 相の格子定数は縮小する。しかしこの格子定数の変化に対し、固溶機構に基づく理解はほとんど得られていない。一方、未確認の高温安定相 CrC^{13,17,18)} は、TiC との固溶体としての常温安定性¹⁸⁾

が指摘されている。これは、TiC への固溶に際し、Cr 炭化物の CrC としての固溶を示唆する。さらに、 δ 相は低炭素側に広い非化学量論組成域をもち、炭素量に依存して格子定数は縮小する⁹⁾。したがって、TiC-Cr₃C₂ 擬二元系における δ 相の格子定数縮小は、必ずしも溶質物質としての Cr₃C₂ の固溶を立証するものではない。現に TiC-Cr 擬二元系¹⁶⁾ では、 δ 相の炭素量に依存して Cr 固溶限は低下し、相境界では不溶となるが、その機構は明らかでない。このように、TiC と Cr あるいは Cr 炭化物との擬二元系の固溶機構に関しては、依然として不明な点が多い。

そこで本報では、TiC 基複合セラミックス開発のための基礎研究として、まず、TiC-Cr₃C₂ 擬二元系における固溶機構について検討した。

II 試料および実験方法

固溶方法には、炭化物混合粉末圧粉体の真空加熱を採用した。Table 1 に示す市販の炭化物粉末を 2, 5, 10, 15, 20, 25 および 30 wt% Cr₃C₂ の組成に配合し、ヘキサンを添加してメノウ乳鉢で周到に混合した。混合粉末は 15×15×4 mm の形状に 0.8 t/cm² で加圧成形し、固溶実験に供した。成形潤滑剤はダイスに塗布した。

* 平成元年11月10日受理。

** (株)不二越, 〒930 富山市石金20。

Table 1 Carbon content, impurities and particle size of carbide powders used.

Carbide	Carbon content (%)			Impurity (%)				Particle size (μm)
	Total C	Free C	Comb. C	Fe	Si	O	N	
TiC	19.75	0.09	19.66	0.10	0.01	0.22	0.08	0.96
Cr ₃ C ₂	13.33	0.08	13.25	0.09	0.08	0.11		2.00

固溶過程での脱炭防止¹⁹⁾ のため圧粉体はカーボンブラックでパッキングし、 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg の真空雰囲気中 1800°C までの所定温度に 2 hr 加熱して固溶させた。脱炭には特に留意し、加熱は既報¹⁹⁾ に準じて行った。最高加熱温度は Cr₃C₂ の溶融点 (1895°C)⁹⁾ を考慮*して決定した。30 wt% の Cr₃C₂ は 12.5 mol% に相当するが、TiC-Cr₃C₂ 擬二元系における δ 相への Cr₃C₂ 固溶限は 40 wt%¹³⁾、あるいは 1725°C で 25 mol%¹⁴⁾ と報告されており、1800°C は本試料の Cr₃C₂ が完全に固溶し得る温度である。試片は炉冷を原則としたが、1800°C 処理後直ちに冷却室へ移動して急冷¹⁹⁾ し、固溶体の安定度についても検討した。

固溶試片は重量減少と顕微鏡組織とを調査した後、粉碎して X 線回折による相分析ならびに格子定数測定を行った。組織観察には vol% で 35HNO₃-15HCl-5HF-45H₂O の腐食液²¹⁾ を用いた。格子定数測定には通常のゴニオメーターを使用して CuKα 線を用いたが、相分析にはさらに CrKα 線ならびに理学電機(株)製 Rotaflex RVA も併用して同定を行った。この場合の X 線は CuKα である。一部の試片については、炭素分析ならびにビッカース微小硬度の測定も実施した。

III 実験結果

後述するように、本系では固溶過程で低次 Cr 炭化物 Cr₇C₃ ならびに Cr₂₃C₆ が生成する。この低次炭化物生成と固溶過程での脱炭との関係を検討するため、主として 1600°C 以上で処理した 25 および 30 wt% Cr₃C₂ の試片について、炭素分析を行った。その結果、配合粉末炭素量に対し 0.03~0.26 wt% の減少が確認されたが、脱炭量と Cr₃C₂ 量あるいは固溶処理温度との間に一定の傾向は認められなかった。すなわち、Cr₃C₂ 量と脱炭量との間に相関関係は存在しない。

つぎに、高温処理後の試片周辺ではパッキングカーボンが灰色を帯び、高 Cr₃C₂ 試片では試片表面にカーボンが付着する。これは固溶過程での液相発生と、その揮散とを裏付ける。揮散による重量減少を Fig. 1 に示す。揮散は Cr₃C₂ 量と処理温度とに比例して増加する。パッキング材中へ揮散した物質は揮散後カーボンと反応し、炭化が進行するであろう。この影響を少なくするためパッ

キングを施さずに加熱し、カーボントレイの蓋に揮散物を凝着させた。その状況を Photo. 1 に示す。これを粉碎し、X 線回折により揮散物を同定した。Fig. 2 は回折結果の一部であるが、凝着物には多量の Cr₇C₃ および Cr₂₃C₆ と、少量の Cr₃C₂ とが混在する。金属 Cr の存在は確認できなかった。固溶過程で Cr₇C₃ と Cr₂₃C₆ とが生成し

Fig. 1 Weight loss in the compacts of TiC and Cr₃C₂ mixed powders due to evaporation during solution treatment as a function of Cr₃C₂ content.

Photo. 1 Appearance of the condensation on carbon tray evaporated from TiC-Cr₃C₂ compacts during solution treatment.

* Cr₃C₂ への TiC 固溶限は 10 wt%²⁰⁾ である。状態図は明らかでないが、Cr₃C₂ 固溶体が溶融しないよう配慮した。

Table 2 Crystallographic and physical properties of titanium and chromium carbides³⁾.

Carbide	Crystal structure		Molecule per unit cell	Density (X-ray)	Melting point, °C	Microhardness Kg/mm ²
	Type	Spacings, Å				
TiC	Cubic B1	4.3280	4	4.94	3140	3200
Cr ₃ C ₂	Orthorhombic D ₁₆ ^{2h}	a = 2.82 b = 5.53 c = 11.47	4 (20 atoms)	6.68	1895	1300
Cr ₇ C ₃	Complex hex. P31C	a = 4.59 c = 14.01	8 (80 atoms)	6.92	1665	1600
Cr ₂₃ C ₆	Complex cubic DB ₄	10.60	4 (116 atoms)	6.97	1580	1000

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the substance evaporated from the compacts of TiC and Cr₃C₂ mixed powders during solution treatment: (○) Cr₃C₂, (△) Cr₇C₃ and (▲) Cr₂₃C₆.

共存した場合、凝着物におけるこの炭化物混在状況は、Table 2 に示す各炭化物の特性と矛盾するものではない。

これらの結果から、低次 Cr 炭化物の生成は脱炭に起因するものではないことが明らかとなった。

固溶処理温度と δ 相の格子定数との関係を Fig. 3 に示す。1300°C で既に格子定数の減少がみられるが、固溶は比較的緩慢に進行し、30 wt%Cr₃C₂ では 1700°C まで格子定数は縮小を続ける。ここで注目されることは、格子定数が一定値を示す範囲においても、Fig. 1 に示した

Fig. 3 Change in lattice parameter of TiC as a function of solution treating temperature.

ように、処理温度の上昇に伴って重量減少の増大が起こる。

この事実は Cr₃C₂ が揮散に直接関与していないことを示唆するが、これは X 線回折で裏付けられる。すなわち、固溶の進行に伴って明らかに Cr₃C₂ の減少が認められる一方、Cr₇C₃ と Cr₂₃C₆ とが生成する。Cr₃C₂ は遂には消失するに至るが、この温度は δ 相の格子定数が一定値に達する温度にほぼ一致する。Cr₇C₃ と Cr₂₃C₆ とは処理温度の上昇とともに一般に減少傾向を示すが、高 Cr₃C₂ 試料では、1800°C 処理でも依然として両者の共存が確認される。30 wt%Cr₃C₂ 試料における相変化を Fig. 4 に示す。したがって、重量減少は主として Cr₇C₃ および Cr₂₃C₆ の揮散に基づくものと理解される。

さらに、1800°C からの急冷試片では顕微鏡組織、格子定数ならびに X 線回折結果に特に変化は認められなかった。換言すれば、固溶体は安定しており、低次炭化物は冷却過程での固溶体の分解あるいは固溶体からの析出によって生成するものではない。

Cr₃C₂ 量の増加は明らかに焼結性を向上し、粒成長を

Fig. 4 Change in room temperature X-ray diffraction pattern of the TiC-30 wt%Cr₃C₂ compacts after solution treatment at various temperatures: (○) Cr₃C₂, (△) Cr₇C₃ and (▲) Cr₂₃C₆.

助長するが、1600°C 以下での処理試片では、高 Cr₃C₂ 試料においても一般に多量の微細なポアが存在する。このポアは処理温度の上昇とともに大型化するが、この傾向は高 Cr₃C₂ 試料においても顕著となる。したがって、この大型のポアの発生は、低次 Cr 炭化物の揮散に起因するものと考えられる。

多量の微細なポアが存在し、かつ粒度も微細な試片では、 δ 相粒界に存在する相の識別は困難であるが、高 Cr₃C₂ 試料の高温処理試片では粒界相の識別が可能とな

Fig. 5 The relation between lattice parameter of solid solutions and Cr₃C₂ content in TiC-Cr₃C₂ and TiC-Cr₇C₃ systems.

る。上記の Cr 炭化物の挙動は、顕微鏡組織とも良好な対応を示す。すなわち、固溶進行過程では δ 相以外に 3 相が存在するが、格子定数が一定値を示す固溶完了後は、1 相が消失して 2 相となる。30 wt%Cr₃C₂ 試料におけるこの状況を Photo. 2 に示す。1600°C 処理試片における球状の白色相が未固溶の Cr₃C₂ 相である。粒界に伸長する 2 相のうち、伸長傾向の強い着色相が溶融点の低い Cr₂₃C₆ 相であろうと推定される。

Fig. 3 から格子定数と Cr₃C₂ 量 (mol%) との関係を求めると、Fig. 5 となる。格子定数の縮小傾向は併示した従来¹³⁾の結果に近似するが、直線関係は成立しない。なお、Rüdiger¹⁵⁾の結果については次項で説明する。

1800°C 処理試片の微小硬度を Fig. 6 に示す。Cr₃C₂ 量に比例して硬度は上昇する。これは従来^{13,15)}と

Photo. 2 Microstructures of the TiC-30 wt%Cr₃C₂ compacts solution-treated at 1600°C, 1700°C and 1800°C for 2 hours, respectively.

Fig. 6 Microhardness of the solid solution as a function of Cr_3C_2 content in the compacts of TiC and Cr_3C_2 mixed powders.

一致するが、従来の結果も本結果も一般に硬度がきわめて低い。併示した TiC の 1900°C 焼結試片でも、硬度は正常値 ($\text{Hv}3200$)⁹⁾ に比べて著しく低い。この理由は、焼結不足による多数の微細ポア存在にある。同様のことが低 Cr_3C_2 試料についても起こる。また高 Cr_3C_2 試料では既述の大型ポアが存在する。低荷重 (300 g) で測定したが、硬度はなおこのポアの影響を受け、標準偏差も大きい。換言すれば、Fig. 6 の傾向は試片の緻密度に強く依存するものと解され、高 Cr_3C_2 試料の硬度も信頼性はかなり低い。したがって、 Cr_3C_2 の固溶に伴う δ 相の硬度上昇^{13,15)} は、本結果からは判断し難い。

IV 考 察

TiC- Cr_3C_2 擬二元系の固溶過程において、本実験では低次 Cr 炭化物の生成が確認された。この現象は、従来全く報告されていない。そこで、低次炭化物生成機構について考察する。

遷移金属炭化物の擬二元系における固溶体形成には、固溶反応にあずかる実質的な両炭化物の結晶 isomorphy が本質的条件であり、この場合、結合様式や電子構造の類似性などの他の条件も同時に充たされる¹³⁾。TiC-TaC 系など全率固溶を示す多くの擬二元系がこれに属する。TiC-WC 系、TiC- Mo_2C 系などの異型結晶系でもかなりの固溶を示すことは良く知られた事実であるが、固溶反応にあずかる溶質物質に関しては、特に後者では“MoC” Problem¹³⁾ として、立方晶 $\text{MoC}^{22-24)}$ である可能性も存在する。

さらに、Cr 炭化物は炭素と Cr との格子半径比が 0.60 であり、Hägg の法則 (<0.59) が成立しない唯一の遷移金属炭化物である。そのために、Table 2 に示したように独特の複雑な結晶構造を示す各 Cr 炭化物との擬二元系では、固溶反応における溶質物質の問題は全く未解決の分野といえる。たとえば、TiC- Cr_3C_2 ^{13,14)}、TiC- Cr_7C_3 ¹⁵⁾ 以外に、VC- Cr_3C_2 (Cr_{23}C_6)、NbC- Cr_3C_2 (Cr_{23}C_6)、TaC- Cr_3C_2 (Cr_{23}C_6) などの擬二元系でも限定固溶¹³⁾ が認められているものの、上記の表示からも明らかなように、 Cr_3C_2 が溶質物質である根拠は薄く、 Cr_{23}C_6 としての固溶を示唆している。しかし、これは単に Cr_{23}C_6 の結晶構造が complex cubic D₈ であることに準拠したものと思われ、これを立証する具体的な結果は報告されていない。

一方、Bloom and Grant²⁵⁾ によって古くからの指摘¹⁷⁾ が否定されたにもかかわらず、なおその存在が肯定^{13,18)} されている高温安定相 CrC は、結晶構造が TiC と同一の NaCl 型立方晶^{18,26)} である。したがって結晶構造の同一性と相俟って、CrC の固溶体としての安定性に関する既述の指摘は、TiC- Cr_3C_2 擬二元系における溶質物質としての CrC の可能性を強く示唆するものと理解することができよう。

TiC- Cr_3C_2 擬二元系において Cr_3C_2 が CrC として δ 相へ固溶すれば、固溶の進行に伴って未固溶 Cr_3C_2 における炭素の比率が順次低下するから、必然的に低次 Cr 炭化物が生成することになる。

後述するように、(1) 式で生成した Cr_7C_3 が、さらに次式により Cr_{23}C_6 を生成する可能性は存在する。

固溶過程で生成するこれらの低次炭化物は、その結晶構造から、 Cr_3C_2 と同様に δ 相へ Cr_7C_3 あるいは Cr_{23}C_6 としては固溶し難いと推察されるため、当然残存することになる。この低次炭化物生成機構とその挙動は、本実験結果と良く対応する。ただし、低次炭化物の生成が (1) 式 $\rightarrow$ (2) 式の過程を辿るか、それとも (1) 式と (2) 式が同時に進行するかについては、ほぼ同量の Cr_7C_3 と Cr_{23}C_6 とが共存し、両者の蒸気圧²⁷⁾ もほぼ等しいことから、本実験結果からは明らかでない。

そこで、TiC- Cr_7C_3 擬二元系に関する Rüdiger¹⁵⁾ の結果から、(3) 式の可能性を検討した。彼は Cr_7C_3 としての固溶を前提とし、 δ 相の格子定数と Cr_7C_3 固溶量との間に次の関係が存在することを示した。

$$a_0 = 4.320 - 0.0136X \quad (4)$$

ここで、 a_0 : δ 相の格子定数 ($\text{\AA}$)

X: Cr_7C_3 固溶量 (mol%)

Fig. 5 の TiC- Cr_3C_2 系¹³⁾ における比例項の定数と (4)

Fig. 7 Lattice parameter of TiC-CrC solid solutions.

式のそれとを比較すれば、後者は2倍以上の値である。これは、TiC-Cr₃C₂系とTiC-Cr₇C₃系とは溶質物質がそれぞれ異なることを示唆しているように思われる。ところが、TiC-Cr₇C₃系におけるCr₇C₃量をCr量を基準にしてCr₃C₂量に換算し、—これは加炭を意味する—このCr₃C₂量と格子定数との関係をプロットすれば、Fig. 5に併示した直線となり、次式が得られる。

$$a_0 = 4.320 - 0.0059X \quad (5)$$

すなわち、比例項常数は両系においてほぼ完全に一致する。これは両系における溶質物質が同一物質であり、それがCrCであることを立証するものであると同時に、少量(3.13 mol%¹⁵⁾)のCr₇C₃は、(3)式によっても固溶する可能性があると理解される。

以上の考察から、 δ 相への溶質物質はCrCであると、本実験におけるCrC固溶量を(1)式に基づいて算出した。このCrC固溶量と格子定数との関係をFig. 7に示す。かなり良好な直線関係が成立し、次式が得られる。

$$a_0 = 4.3238 - 0.0044X \quad (6)$$

Vegardの法則を適用して求めたCrCの格子定数は3.88 Åであり、従来の推定値3.62 Å²⁶⁾に比べ大きい値となった。

V 結 論

TiC基複合セラミックス開発のための基礎研究として、30 wt%Cr₃C₂までのTiC-Cr₃C₂擬二元系における固溶機構について検討した結果、次の事項が明らかとなった。

(1)本擬二元系では固溶過程で低次Cr炭化物Cr₇C₃およびCr₂₃C₆が生成するが、これはCr₃C₂がCrCとしてTiCへ固溶するためと理解される。これらの低次Cr炭化物は、TiCへは難固溶性でありCr₃C₂固溶完了後も残存する一方、高い蒸気圧に起因し、特に溶融点以

上の高温真空中では急速に揮散して大型ポアを形成する。

(2)TiCへの易固溶性に基づき、Cr₃C₂との複合化は明らかにTiCの焼結性を改善するが、緻密焼結体を得るには上記大型ポアの発生を防止する考慮が必要である。

(3)TiC-Cr₃C₂擬二元系において、Cr₃C₂(CrC)の固溶により δ 相硬度が上昇するとする従来の知見には問題がある。固溶体において、TiCの正常値以上の硬度が得られるか否かが重要であるが、この点に関しては再検討が必要である。

(4)本実験結果から概算した未確認高温安定相CrCの格子定数は、3.88 Åである。これは従来の推定値より0.26 Å大きい。

文 献

- W. S. Williams and R. D. Schaal: J. Appl. Phys., **33** (1962), 955.
- G. E. Hollox and R. E. Smallman: J. Appl. Phys., **37** (1966), 813.
- D. K. Chatterjee, M. G. Mendiratta and H. A. Lipsitt: J. Mater. Sci., **14** (1979), 2151.
- L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York (1971).
- J. D. Venables: Philos. Mag., **16** (1967), 873.
- W. S. Williams: J. Appl. Phys., **35** (1964), 1329.
- G. Das, K. S. Mazdiyasn and H. A. Lipsitt: J. Amer. Cer. Soc., **65** (1982), 104.
- D. B. Miracle and H. A. Lipsitt: J. Amer. Cer. Soc., **66** (1983), 592.
- E. K. Storms: *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York (1967).
- L. Ramqvist: Powder Metallurgy, **9** (1966), 26.
- 蜂須賀: 粉体粉体冶金協会, 超硬合金分科会資料, No. 213 (1983).
- A. P. Katz, H. A. Lipsitt, T. Mah and M. G. Mendiratta: J. Mater. Sci., **18** (1983), 1983.
- H. J. Goldschmidt: *Interstitial Alloys*, Butterworths, London (1967).
- W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Specings and Structure of Metals and Alloys*, 2 (Pergamon Press, London (1967)).
- O. Rüdiger: Metall, **9** (1953), 967.
- R. J. Kerans, K. S. Mazdiyasn, R. Ruh and H. A. Lipsitt: J. Amer. Cer. Soc., **67** (1984), 34.
- W. Epprecht: Chemica, **5** (1951), 49.
- P. Schwarzkopf and R. Kieffer: *Refractory Hard Metals*, Macmillan, New York (1953).
- 蜂須賀: 粉体および粉末冶金, **15** (1968), 110.
- L. P. Molkov and I. V. Vicker: Vest. Metalloprom, **8** (1936), 75.
- Y. Murata, H. P. Julien and E. D. Whitney: Cer. Bull., **46** (1967), 643.
- H. Kimura and Y. Sasaki: Trans. Japan Inst. Metals, **2** (1963), 98.
- E. V. Clougherty: Nature, Lond., **191** (1961), 1194.
- G. Kaye: Nature, Lond., **195** (1862), 1195.
- D. S. Bloom and N. J. Grant: J. Metals, **2** (1950), 41.
- S. Nagakura and S. Oketani: Trans. I.S.I.J., **8** (1968), 265.
- 高融点化合物便覧, 日・ソ通信社, 和歌山 (1977).