



In-situ TiC 粒子強化 Fe₃Al 基複合材料中の TiC の抽出分離および定量

石黒 三岐雄*・高 世炫*²・高田 九二雄*・花田 修治*

Separation and Determination of TiC in in-situ TiC Particle Reinforced Fe₃Al Based Alloys

Mikio ISHIKURO, Ko SE-HYUN, Kunio TAKADA and Shuji HANADA

Synopsis : A method for separation and determination of TiC in in-situ TiC particle reinforced Fe₃Al based alloys has been investigated. The results obtained are summarized as follows:

(1) When samples were dissolved in a 6 N hydrochloric acid at 60~80°C, TiC remained as a residue. TiC was separated from the acid solution by filtration.

Amount and composition of separated TiC could be determined quantitatively.

(2) Fe, Al and Cr in samples were detected as soluble elements in an acidic solution, while Ti was found in the insoluble residue (TiC). Mo was detected in both the acidic solution and insoluble residue.

(3) Two types of TiC particles were observed. Large ones with sizes of about 5~30 μm have well developed facet structure, while small ones less than 1 μm in diameter have dendritic structure.

(4) Separation procedure along with the particle size was examined. Large particles were sedimented but small particles were dispersed in acetone, so they were able to be separated by filtration. Both large and small particles in samples are identified to TiC independent of the particle size.

Key words: TiC; Fe₃Al; in-situ composite; separation; hydrochloric acid; element analysis; phase analysis.

1. 緒言

Fe₃Al 基合金は高温での耐酸化性、耐硫化性に優れていること、ステンレス鋼に比べ軽量であること、原料が比較的廉価であることなどから注目されている^{1,2)}。近年では他の金属間化合物に比べ高い破壊靱性値を有することも明らかにされている³⁾。また、高温での強度を高めるために微細なホウ化物 (TiB₂)⁴⁾ または酸化物 (Y₂O₃)⁵⁾ などを分散させる研究がなされている。

炭化物 TiC 分散に関する最近の研究⁶⁾によれば、Fe, Al, Ti および Fe-C の混合物をアーク溶解すると Fe₃Al マトリックス中に TiC 粒子が均一に分散するので、この方法によって高温での高強度、さらに耐摩耗性に優れた複合材料が安価に製造できることが期待される。

この in-situ TiC 粒子強化 Fe₃Al 基複合材料の機械的性質を解明するためには、試料中に分散している TiC の存在形態および存在量を明らかにする必要がある。

TiC は塩酸、硫酸 (20°C)、リン酸および過塩素酸 (20°C) に対して安定であり、硝酸およびフッ化水素酸には溶解するといわれている⁷⁾、多くの研究がなされている鉄鋼材料中の TiC に関してさえその分析化学的な性質については

必ずしも明らかでなく、析出形態によっては試薬に対する化学的安定度が異なるといわれている⁸⁻¹⁵⁾。

日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会非金属介在物分析分科会の共同実験報告書¹⁶⁾によると、鋼中の TiC の抽出のために、塩酸 (1+1)、硫酸 (1+5)、リン酸 (2+1) を用いた酸溶解法および 10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノール電解液 (AA 系電解液)、7% 塩酸-3% 塩化第二鉄-エチレングリコール電解液を用いた電解法について比較検討している。その結果、焼戻し時間の長い試料、即ち比較的大きな TiC が析出している試料では酸溶解法、電解法の方法間による TiC 抽出率の差はなかったが、焼戻し時間の短い試料、即ち比較的小さい析出物が析出している試料では酸溶解法がやや低い回収率を示し、AA 系電解液による電解法が良い回収率を示した。

しかし、Fe₃Al 金属間化合物中に分散した TiC を抽出分離した報告はなく、鋼中の TiC 抽出法をそのまま適用できるかは不明である。本研究では in-situ TiC 粒子強化 Fe₃Al 基複合材料中の TiC を抽出分離し、定量および解析を行う方法について検討した。

平成 10 年 6 月 26 日受付 平成 10 年 8 月 12 日受理 (Received on June 26, 1998; Accepted on Aug. 12, 1998)

* 東北大学金属材料研究所 (Research Institute for Materials, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 東北大学大学院生 (現: 東北工業技術研究所) (Graduate Student, Tohoku University, now Tohoku National Industrial Research Institute)

Table 1. Chemical compositions of specimens.

No.	Sample	Mass %					
	Mol %	Fe	Al	Ti	Cr	Mo	C
1	Fe-28Al-3.2Ti - - 3C	79.6	16.4	3.32	-	-	0.78
2	Fe-28Al-9.6Ti - - 9C	69.3	17.5	10.7	-	-	2.51
3	Fe-28Al-3.2Ti-2Cr-1Mo-3C	76.9	15.1	3.23	2.08	1.91	0.77
4	Fe-28Al-6.4Ti-2Cr-1Mo-6C	73.5	14.4	6.62	1.98	1.83	1.57
5	Fe-28Al-9.6Ti-2Cr-1Mo-9C	70.0	13.7	10.2	1.89	1.74	2.41
6	Fe-28Al-3.2Ti-2Cr-2Mo-3C	75.2	15.0	3.25	2.06	3.80	0.76
7	Fe-28Al-6.4Ti-2Cr-2Mo-6C	71.9	14.3	6.67	1.97	3.63	1.56
8	Fe-28Al-9.6Ti-2Cr-2Mo-9C	68.5	13.6	10.2	1.88	3.46	2.39
9	Fe-28Al-3.2Ti-2Cr-4Mo-3C	71.8	14.7	3.18	2.03	7.48	0.75
10	Fe-28Al-3.2Ti-2Cr-6Mo-3C	68.6	14.5	3.13	2.00	11.1	0.74
11	Fe-28Al-3.2Ti-2Cr-10Mo-3C	62.4	14.1	3.04	1.94	17.9	0.72

Table 2. Instrumental parameters for ICP-OES (Hitachi P-5200).

R.F.frequency(MHz)	27.12
Incident power(kW)	1
Ar gas(l/min)	
Outer	12.0
Intermediate	0.5
Nebulizer	0.45
Observation height(mm)	15(above road coil)
Spectral line(nm)	
Fe Π 238.204, Al I 396.153	
Ti Π 334.941, Cr Π 267.716	
Mo Π 281.615, Y Π 371.029(as internal)	

2. 実験方法

2.1 試料

試料作製の原料として、純度99.9%の電解鉄、Al、TiおよびFe-3.9mass%Cを使用した。

FeにAl、TiおよびFe-3.9mass%Cをそれぞれ16mass%、3~11mass%、0.7~2.5mass%混合し、アルゴン雰囲気下でアーク溶解して試料を作製した。電極にはタングステンを使用した。試料の均一性を良くするために、試料を裏返して4回繰返してアーク溶解を行った。他に室温での延性を向上させるためにCrを2mass%、高温での強度を高めるためにMoを2~18mass%添加した試料も同様な方法で作製した。作製した試料の組成をTable 1に示した。

2.2 装置

金属元素は誘導結合プラズマ発光分光分析装置(日立P-5200, 以下ICP-OESと略記)、炭素は燃焼-赤外線吸収法による装置(堀場EMIA-2200)を用いてそれぞれ定量した。ICP-OESの装置条件をTable 2に示した。

使用した光学顕微鏡はオリンパス製BH2-UMA型、走査型電子顕微鏡(SEM)は日立製S-3100型、X線マイクロアナライザー(EPMA)はJEOL製JXA-8621MA型およびX線回折装置はPHILIP製X'pert型である。

2.3 抽出分離法

試料0.5gをビーカーに秤り取り、塩酸(1+1)25mlを加えて60~80℃の温浴中で温めながら溶解する。試料から反応の気泡が出なくなり溶解が終了した後にさらに30分

加温を続ける。放冷後0.05 μ m孔径のニュークリポアフィルターで吸引ろ過して、溶解部と不溶解残さとに分ける。残さはうすい塩酸(1+100)および温水で洗浄した。残さおよびフィルターはロートからはずす前にメチルアルコールで洗浄した。

2.4 抽出残さの解析

試料および抽出後フィルターからはく離した残さを顕微鏡、X線マイクロアナライザー(EPMA)観察およびX線回折によって解析した。

2.5 定量方法

残さの収率はろ過前後のフィルターおよび残さの重量を測定し、その差(残さ量)の試料量に対する割合として計算した。

溶液と洗液を合わせた後に適度に希釈し、内標準としてY溶液を一定量加え、蒸留水で定容とし、ICP-OESによってFe、Al、Ti、CrおよびMoを定量した。

残さの一部(20mg)を白金るつば中に秤り取り、硫酸水素カリウム2gを加えて融解し、融成物を塩酸で溶解した。内標準としてY溶液を一定量加えた後蒸留水で定容とし、ICP-OESによってFe、Al、Ti、CrおよびMoを定量した。

同じく残さの一部(数mg)を用いて残さ中の炭素を燃焼-赤外線吸収法によって定量した。炭素の定量には助燃剤としてFeとWを用いた。

別に抽出した残さをアセトン中に超音波で分散し、約10分静置後、小さな粒子が懸濁していると考えられる溶液上部と、大きな粒子が沈降していると考えられる溶液下部とに分けてそれぞれろ過し、抽出した残さの粒度による分別とその組成の解析、定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 TiCの抽出分離

TiCの抽出にはAA系電解液を用いた電解法が最良であるとされているが¹⁶⁾、本研究で対象とした試料中に析出しているTiCは、既報¹⁶⁾で報告されている塩酸には安定な比較的大きな粒子(0.025~0.37 μ m)に比べても十分に大きく(1~30 μ m)安定であり、また量が多いと想定できたこと、抽出分離の操作が容易で多くの試料を処理できること、および後のICP-OESによる定量操作における溶媒の影響を考慮して、試料を60~80℃の塩酸(1+1)で溶解し、目的のTiCを抽出することにした。

切削した試料0.5gを酸に溶解するのに要する時間は、試料によって若干異なったが約100分であった。不溶解残さが多く、試料が完全に溶解したことの確認が難しかったので、試料から反応の気泡が出なくなった後さらに30分加温を続けることにした。不溶解残さの分離には酸にも安定で、ストレートな小さな孔(孔径0.05 μ m)を有しているニュークリポアフィルターを使用することにした。

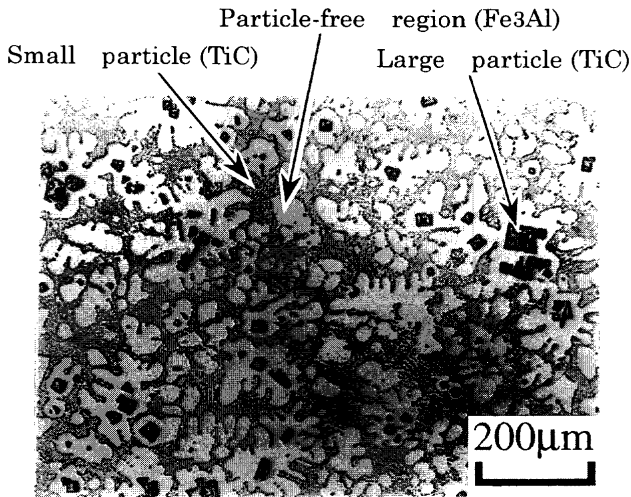


Fig. 1. Optical micrograph of No. 1 specimen.

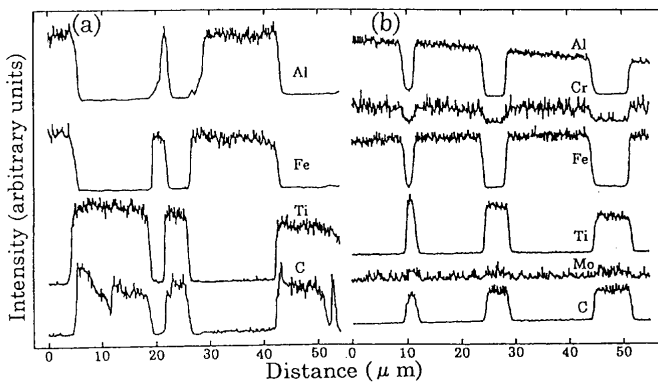


Fig. 2. X-ray microanalysis of particles in (a) No. 2 and (b) No. 5 specimens.

3・2 顕微鏡, EPMA 観察およびX線回折結果

Cr, Mo を含まない試料 (No. 1) の光学顕微鏡写真を Fig. 1 に示した。試料中には大きな粒子と、小さな粒子および粒子の存在しない領域が観測された。

Cr, Mo を含まない試料 (No. 2) と、それらを含む試料 (No. 5) の EPMA 観察結果を Fig. 2 に示した。観測された粒子には Cr, Mo を含まない試料では Ti と C が検出され, Cr, Mo を含む試料では Ti, C の他にわずかに Mo も検出された。

試料 (No.1) を塩酸 (1+1) で溶解抽出した後の残さの SEM 像を Fig. 3 に示した。抽出した残さは 5~30 μm 程度の大きな角状のものと、粒径 1 μm 程度の小さな樹枝状のものが観測された。

試料および抽出残さの X 線回折パターンを Fig. 4 に示した。試料中では Fe₃Al と TiC が同定されたが、残さ中では TiC のみが同定された。このことより塩酸 (1+1) によってマトリックスの Fe₃Al は溶解され, TiC のみが選択的に抽出できることがわかった。Cr および Mo を含む試料でも X 線回折の TiC ピークが高角度側にややシフトしたがほぼ同様な結果が得られた。TiC は約 35 mol% の Mo 固溶限をもっており¹⁷⁾, Mo が固溶することにより TiC の格子定数は

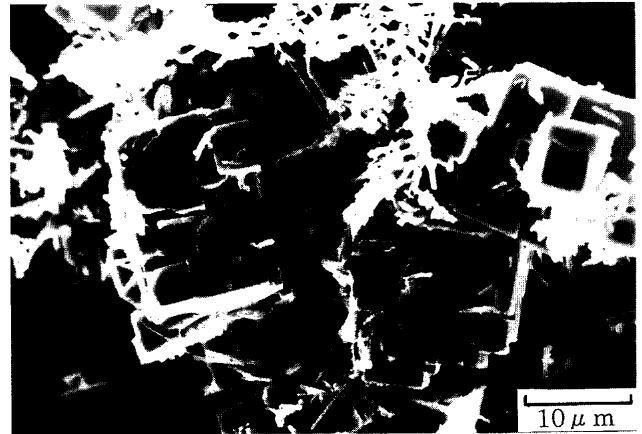


Fig. 3. SEM micrograph of residue separated from No. 1 specimen.

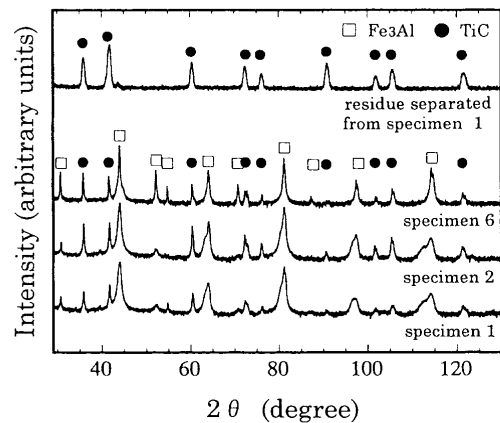


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens (Nos. 1, 2 and 6) and residue separated from No. 1 specimen.

Table 3. Analytical results of elements in acid solution and yield of insoluble residue. (mass %)

Sample No.	Fe	Al	Ti	Cr	Mo	Residue	Total
1	81.0	15.4	0.04	—	—	4.01	100.45
2	73.1	13.5	0.14	—	—	13.18	99.92
3	78.1	15.1	0.35	2.06	1.33	3.53	100.47
4	74.3	14.2	0.54	1.96	1.08	8.57	100.65
5	72.9	13.7	0.70	1.89	0.83	10.09	100.11
6	76.4	15.0	0.65	2.07	3.05	3.18	100.35
7	72.6	14.2	1.08	1.94	2.58	8.14	100.54
8	72.3	13.6	1.55	1.87	2.26	8.70	100.28
9	73.0	14.7	0.49	2.01	6.39	4.13	100.63
10	69.5	14.6	0.53	2.01	9.68	4.19	100.51
11	62.7	14.2	0.60	1.93	15.9	5.06	100.39

減少することが報告されている¹⁸⁾。

3・3 定量結果

塩酸で溶解した元素の定量値および残さの収率の結果を Table 3 に、また残さ中の金属元素および炭素の定量結果を Table 4 に示した。酸で溶解した金属元素定量値と残さ収率の合計および残さ中の各元素の定量値の合計はそれぞれほぼ 100% になった。

試料中の Fe, Al および Cr はほとんどその全量が塩酸に溶

解し、酸溶液中から検出され、残さ中では0.9%以下と少ない含有率であった。

一方、Tiはその大部分が残さ中から定量され、酸溶解で得た溶液中のTiは低値を示した。またMoは酸溶解液中および残さ中の両方から定量された。

すべての試料で残さ中のTiとMoの定量値の合計は約80%であった。Ti, MoおよびCの定量値 (mass%)をmol%に換算し、(Ti+Mo)とCのmol比を求めると、0.99~1.09であった。

これらのことからCr, Moを含む試料では、Moの一部がTiCに固溶していることがわかった。

3・4 粒度別解析結果

3・2で示したように試料中に析出したTiCは、大きさが

Table 4. Analytical results of insoluble residue (mass % in residue) and (Ti+Mo)/C molar ratio.

Sample No.	Mass% in residue							(Ti+Mo)/C molar ratio
	Fe	Al	Ti	Cr	Mo	C	total	
1	0.90	0.20	79.9	—	—	18.6	99.60	1.08
2	0.20	<0.10	81.0	—	—	18.9	100.10	1.07
3	0.66	0.21	68.3	0.63	13.0	18.5	101.30	1.01
4	0.38	0.19	72.8	0.29	8.37	18.8	100.83	1.03
5	0.27	<0.10	74.5	0.22	6.87	18.9	100.76	1.03
6	0.28	0.38	62.4	0.41	17.7	18.1	99.27	0.99
7	0.29	0.29	68.6	0.23	12.5	18.3	100.21	1.02
8	0.28	0.30	70.6	0.23	10.0	18.5	99.91	1.02
9	0.34	0.43	58.6	0.32	23.9	17.0	100.59	1.04
10	0.40	0.49	55.7	0.30	27.4	16.2	100.49	1.07
11	0.42	0.54	47.8	0.24	34.8	15.0	98.80	1.09

5~30 μm 程度の大きな角状のものと、粒径1 μm 程度の小さな樹枝状のものが存在していることがわかったので、その粒度の違いによる分別と、その解析および定量を行った。

試料にはTable 1の試料No. 1およびその試料を真空雰囲気下1100°Cで48時間熱処理後に炉冷した試料を用いた。

塊状試料6~7gを60~80°C温浴中塩酸(1+1)100mlで溶解し、不溶解残さをニュークリポアフィルター(孔径0.05 μm)でろ別する。アセトン100mlを入れたビーカーに残さとフィルターを入れ、超音波で残さをはく離し、フィルターをアセトンで洗浄して取除く。その後、さらに超音波を約5分かけて残さをアセトン中に均一に分散させる。残さの粒径によって沈降速度が違うと考え、約10分静置後アセトン溶液中で小さな粒子が懸濁していると考えられる上部と、大きな粒子が沈降していると考えられる下部とに分けてそれぞれニュークリポアフィルター(孔径0.05 μm)でろ別した。分別したそれぞれの残さの収率は、ろ過前後のフィルターおよび残さの重量を測定し、その差(残さ量)の試料量に対する割合として計算した。さらにSEM観察、X線回折および構成元素(Fe, Al, Ti, C)を定量した。

分別した残さのSEM観察の結果をFig. 5に示した。粒子が懸濁しているアセトン溶液上部中の残さは粒径1 μm 程度の樹枝状の小さなものであり、一方粒子が沈降しているアセトン溶液下部中の残さは5~30 μm 程度の大きな角状

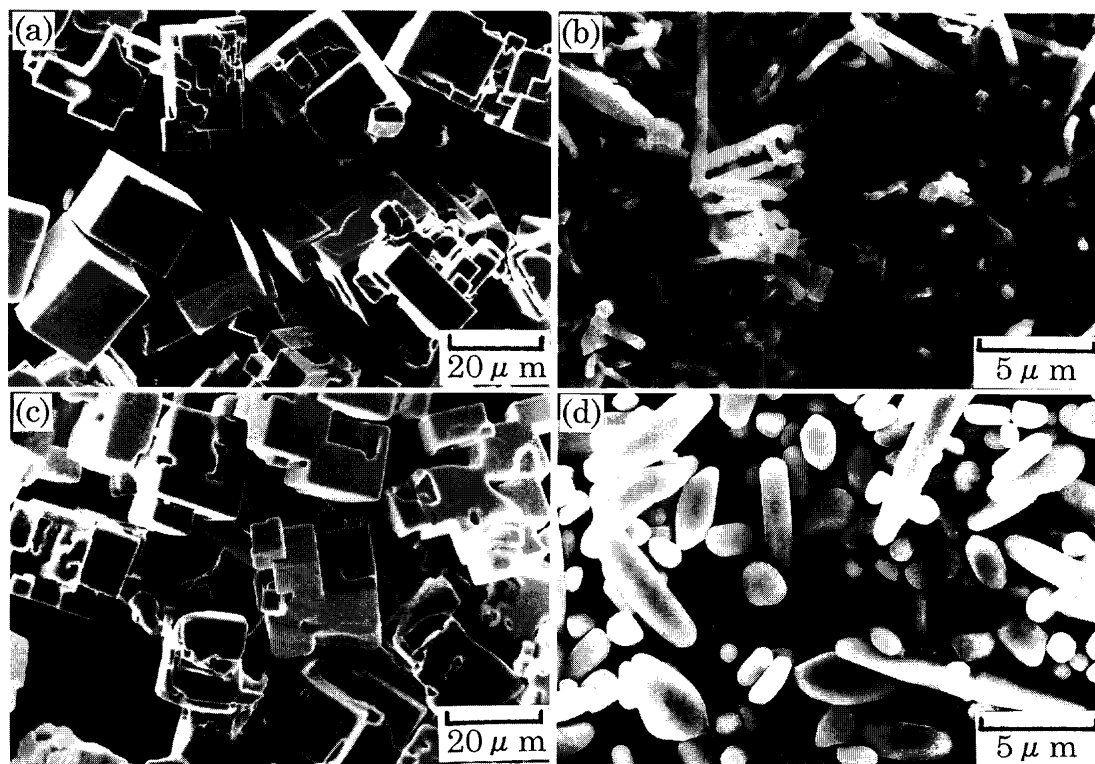


Fig. 5. SEM micrographs of two types of TiC particles after separation along with the particle size.
(a) large and (b) small particles separated from as-cast specimen No. 1
(c) large and (d) small particles separated from specimen No.1 followed by heat treatment at 1100°C for 48 h

Table 5. Yield of residue and analytical results of insoluble residue in No. 1 specimen. (mass %)

Sample		Yield of residue in sample	Analytical result in residue				
Heat treatment	Particle size		Ti	Fe	Al	C	Total
As cast	Large	2.48	79.5	0.85	0.21	18.2	98.76
	Small	1.35	80.1	0.80	0.17	18.0	99.07
1100°C for 48h	Large	2.60	79.4	0.87	0.20	18.0	98.47
	Small	1.06	79.3	0.24	0.12	18.3	97.96

のものであった。このことより、完全ではないが沈降速度の違いによって粒子の大きさによる分別ができたと考えられる。

Fig. 5より熱処理をしたことによって、大きな粒子は粒径には変化がないが粒子の角がやや丸みをおびてくること、また小さな粒子は小結晶が互いに凝集し合って、目立って球状化していることがわかった。

残さのX線回折結果では、粒子の大きさによる違いはなくTiCのみが確認された。

粒度別の残さの収率および残さの構成元素の定量結果をTable 5に示した。アセトン溶液中の上部（小さな粒子）および下部（大きな粒子）中から別したそれぞれの残さの収率は、試料中の割合でそれぞれ1.06~1.35, 2.48~2.60%であった。この数値を全残さ中の割合に換算するとそれぞれ29~36%, 64~71%になり、アセトン溶液下部中、即ち粒子の大きな残さの割合が多いことがわかった。

残さの構成元素の定量値には熱処理による違いは認められなかった。残さ中のFe, Alの定量値は低く、ほとんどTiとCであった。定量値のTiとCのmol比は粒子の大小に関係なく約1.1であった。

4. 結言

in-situ TiC 粒子強化 Fe₃Al 基複合材料中のTiCの抽出分離定量法を検討し、次のことが明らかになった。

- (1) 試料中のTiCは60~80°Cの塩酸(1+1)で安定に抽出できる。
- (2) 抽出された残さ中に確認されるのはTiCのみである。
- (3) 試料中のFe, AlおよびCrの大部分は酸溶解液中

で定量される。一方TiとCはその大部分が不溶解性残さ中で定量され、TiCとして存在している。Moは酸溶解液中および不溶解性残さ中の両方で定量され、Moの一部はTiCに固溶していると考えられる。

(4) 試料中のTiCは5~30 μm程度の大きな角状結晶のものと、粒径1 μm程度の小さな樹枝状結晶のものとが共存している。

(5) アセトン中での沈降速度を利用した粒度別分別によって、5~30 μm程度の大きな粒子と、1 μm程度の小さな粒子を分離できる。抽出された残さは粒子の大小には関係なくいずれもTiCである。

終わりに、本研究を行うにあたり炭素定量で協力いただいた当所材料分析研究コア芦野哲也氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) C.G.Mckamey, J.H.Devan, P.F.Tortorelli and V.K.Sikka: *J. Mater. Res.*, **6** (1991), 1779.
- 2) U.Prakash, R.A.Buckley, H.Jones and C.M.Sellers: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 1113.
- 3) S.H.Ko, R.Gnanamoorthy and S.Hanada: *Mater. Sci. Eng.*, **A222** (1997), 133.
- 4) C.G.Mckamey, J.A.Horton and C.T.Liu: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloy II, Vol. 81, Material Research Society, Pennsylvania, (1987), 321.
- 5) J.H.Schneibel, P.Grahle and J.Rösler: *Mater. Sci. Eng.*, **A153** (1992), 684.
- 6) 高 世 炫: 東北大学博士学位論文, (1998).
- 7) L. A. レイ 著, 井関孝善訳: セラミックス耐食性ハンドブック, 共立出版, 東京, (1985), 120.
- 8) O.Kanmori, I.Taguchi, K.Suzuki and A.Ono: *J. Jpn. Inst. Met.*, **32** (1968), 1185.
- 9) S.Wakamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **55** (1969), 287.
- 10) K.Narita, A.Miyamoto and H.Matsumoto: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 68.
- 11) K.Kawamura, S.Watanabe and T.Uchida: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 94.
- 12) K.Narita, A.Miyamoto and H.Matsumoto: *Tetsu-to-Hagané*, **58** (1972), 482.
- 13) T.Ishii and M.Ihida: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1957.
- 14) K.Narita, H.Hara, A.Miyamoto and H.Iwakiri: *Tetsu-to-Hagané*, **60** (1974), 1962.
- 15) I.S.Busheina and J.B.Headridge: *Analyst*, **106** (1981), 221.
- 16) K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1971), 2119.
- 17) V.N.Eremenko and T.Ya.Velikanova: Scientific Principles of Powder Metallurgy, (1963), 347.
- 18) H.Kurishita, R.Matsubara, J.Shioishi and H.Yoshinaga: *J. Jpn. Inst. Met.*, **49** (1985), 1064.