

ノート

金属炭化物系化合物の分析

早野 弘道, *佐藤宗衛, **八丁直義*

Analysis of Various Metal Carbides and Metal Carbonitrides

Hiromichi HAYANO, * Soei SATO ** and Naoyoshi HATCHO **

*Central Customs Laboratory Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

**Tokyo Customs Laboratory

5-5-30, Konan Minato-ku, Tokyo 108, Japan

Quantitative and qualitative analysis of WC, TiC, VC, TaC, NbC, TiN, VN and these solid solution were investigated.

Metallic elements was detected by X-ray fluorescence spectrometry. This method was useful compared with emission spectrometry. Nitrogen was detected by the classical Lassaigne test.

For the determination of nitrogen in metal nitrides and carbonitrides, the ordinary Kjeldahl procedure was attemptd. The results was almost satisfactory.

The determination of metal in the monocarbides or the monocarbonitrides was calculated from the weight of the metallic oxide residues. It was found that this method was simple and precise in compared with another method.

Whereas in the case of binery solid solution of the type TiC-WC and TaC-NbC, metal content was determined by means of X-ray fluorescence ayalysis.

Determination of metal such as Co in the metal carbide could be obtained from the hydrochloride solubility.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

近年, 内燃機関, ガスタービン, ジェット機関, ロケット材料, 原子炉材料及び超硬工具などに使用される超硬合金は, ますますその需要が高まり目ざましい進歩をしている。超硬合金は, セラミック成分とメタル成分を焼結して得られるものでサーメットとも呼称され, セラミックの高硬度, 高融点, 耐薬品性, 耐衝撃性などの特性に加えてメタルの強靭性と可塑性も兼備している。

セラミック成分の原料としては, 周期律表の第4, 5, 6族の酸化物, 炭化物, ちっ化物, けい化物などが知られているが, このうち最も重要なものは, タングステンカーバイト(WC), チタンカーバイト(TiC), タンタルカーバイト(TaC), ニオブカーバイト(NbC)などの遷移金属炭化物である。超硬合金材料は, 物理的性質の優れていることが要求されるため単独の炭化物を用いることが少なく, 使用目的に応じて複合炭化物あるいは金属ちっ化物 金属炭化物(以下ちっ化物 炭化物と言う。)を用いることが多い。

超硬合金製造用材料と称して輸入されるものは,

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 東京税関輸入部分析室 108 東京都港区港南 5-5-30

チタンカーバイト - タングステンカーバイト(TiC - WC)タンタルカーバイト - ニオブカーバイト(TaC - NbC)等の二元炭化物(複合炭化物の一種),あるいはチタンナイトライド - チタンカーバイト(TiN - TiC), バナジウムナイトライド - バナジウムカーバイト(VN - VC)等のちっ化物 - 炭化物を原料としているものが多く, ものによってはコバルトなどのメタル成分あるいはワックス(酸化防止剤または成型剤)等を含有していることもある。

関税率表の分類を行う場合, 組成によってこれらのものが炭化物(税番 28.56 号), 金属炭化物の固溶体及び混合物(税番 38.19 号 - 11 - [1]), サーメット(税番 81.04 号), あるいは, これらの一いずれにも該当しない化学工業調製品(税番 38.19 号 - 11 - [2])のいずれに該当するものであるかを確認する必要がある。

ここでは, チタン, タングステン, タンタル, ニオブなどの遷移金属からなる金属炭化物, 金属ちっ化物及び輸入品について定性分析を検討し, 若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

実験に用いた試料は, 超硬工具製造用原料として輸入された金属炭化物系化合物及び試薬(TiC, VC, TaC, NbC, TiN 及び VN: 添川理化学, 三津和化学)である。これらの性状は Table 1 に示した。

Table 1 Properties of sample used for the analysis

Sample	Elements and Components
Imported goods	
A	W, Ti, Ta, Nb, Co, Wax
B	Ti, N TiN-TiC (70:30)
C	V, N VN - VC (43:57)
D	Ta, Nb TaC - NbC (95: 5)
E	W, Ti WC - TiC (70:30)
Reagent	
TiC	Ti: 78.5%, T.C: 19.3%, F.C: 0.2%
TiN	Ti: 79.11%, N: 20.25%
VC	V: 79.3%, T.C: 16.46%, F.C: 0.04%
VN	V: 77.65%, N: 21.34%
TaC	Ta, Nb: 92.6%, Nb: 4%, T.C: 6.65%, F.C: 0.04%
NbC	T.C: 11.26%, F.C: 0.12%
WC	T.C: 6.12%, F.C: 0.05%

2・2 装置

けい光 X 線分析装置(理学電機 SX-1)

分光結晶: ふっ化リチウム, 管球: クロム対陰極, 管電圧: 50KV, 管電流: 40mA, 計数管: シンチレーションカウンター, 試料マスク: アルミニウム板

X 線回折装置(理学電機 D-9C)

管球: 銅対陰極, 計数管: シンチレーションカウンター, 管電圧: 35KV, 管電流: 20mA

ガラスピード試料作成装置(竹田理化工業, TR Auto Bead 1000 S)融解温度及び時間: 1050, 15 min.

原子吸光光度計(島津 AA 650)

デジタルケルダール分析装置(三菱化成工業, KN-01型)

2・3 定性分析

試料を構成している金属元素の定性は, けい光 X 線分析法により, 非金属元素であるちっ素の定性は, ラセニュ試験によった。X 線回折図の解析のため, 試料のほかに試料を構成している金属炭化物や金属ちっ化物の X 線回折図を測定してこれらの回折角(2)から d 値を求め, あわせて JCPDS* カードの d 値との比較検討も行った。

* Joint Committee on Powder diffraction Standard.

2・4 定量分析

(1) 金属ちっ化物, ちっ化物 - 炭化物に含まれているちっ素の定量は, 次のように行った。

微粉末(200 メッシュ程度)にした試料を 50 ~ 100mg 精秤する。これに濃硫酸約 15ml と硫酸ナトリウム約 3 ~ 5g を加え, バーナーで加熱しながら溶解する。溶解の程度により過酸化水素水及び濃硫酸の追加並びにバーナーの調整を行う。溶解後, 溶解液を一定量に希釈して, デジタルケルダール分析装置によりちっ素を定量する。

(2) 金属炭化物, 金属ちっ化物及びちっ化物 - 炭化物の構成金属が一種の場合, 金属の定量は, 試料を電気炉で加熱して酸化物の形にすれば, 次式から求めることができる。

$$(例) \text{ 金属(%)} = \frac{\text{金属酸化物の重量}}{\text{金属炭化物の重量}}$$

$$\times \frac{\text{金属の原子量}}{\text{金属酸化物の分子量}} \times 100$$

(3) 構成金属が二種以上の場合における金属の定量は、次によった。

はじめに試料を電気炉で加熱して酸化物の形にする。これをガラスピード作製用白金皿に定量しようとする金属の含有量に応じて 5~100mg 採取する。次にほう酸ナトリウムを加えて全量を 10g にし、離型剤としてよう化カリウムを約 20mg 加え、1,050 で 15 分加熱してガラスピード試料を作製する。定量はけい光 X 線分析による標準添加法で行った。

(4) メタル成分としてコバルトを含んでいる場合は、微粉末試料に塩酸を加えて加熱溶解し、塩酸可溶分について原子吸光光度法によりコバルトを定量した。

3 結果と考察

3・1 元素定性分析及び X 線回折の検討

一般に構成元素を確認する方法として、試料量が少なく感度のすぐれていることなどから発光分光分析法が広く利用されている。しかし、超硬合金に使用される金属炭化物系化合物は、タングステン、チタン、タンタル、ニオブ、バナジウムなど遷移金属元素を構成元素としているため発光分光分析法では多数のスペクトル線が検出され、しかも構成元素が二種以上になると一層複雑となり、スペクトルの解

Table 2 d value measured from x-ray diffraction patterns

	d Å				
	(h k l)				
	111	200	220	311	222
Imported goods					
B	2.460	2.130	1.507	1.286	1.231
C	2.396	2.079	1.470	1.252	1.200
D	2.569	2.225	1.574	1.341	1.286
E	2.493	2.159	1.527	1.301	1.246
Reagent					
TiC	2.506	2.169	1.531	1.306	1.250
TiN	2.460	2.130	1.502	1.281	1.225
V C	2.415	2.092	1.474	1.257	1.203
V N	2.400	2.074	1.468	1.250	1.196
TaC	2.576	2.231	1.576	1.343	1.286
NbC	2.590	2.241	1.584	1.350	1.292

析が困難となってくる。

このような場合、けい光 X 線分析法を用いると構成元素の種類が多くてもこれらを簡単に検出することができ、金属炭化物類の元素定性分析に有効であった。

Fig.1 にタングステン、チタン、タンタル、ニオブ及びコバルトを構成元素とする輸入品 A のけい光 X 線スペクトルを示すが、各金属の特性 X 線は明瞭に確認することができる。なお、本実験では、クロム管球を使用しているがクロムカーバイド中のクロムを検出する場合には、管球をクロム管球以外のものに交換する必要がある。

輸入品及びこれらの構成成分と考えられる金属炭

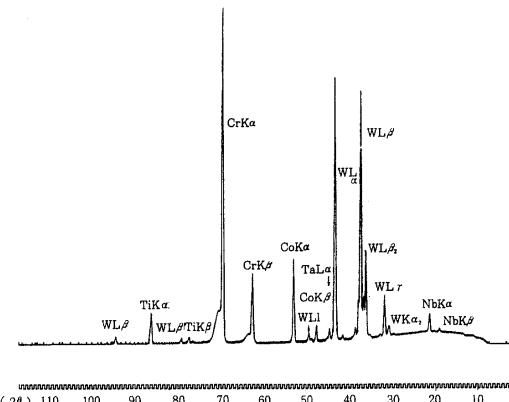


Fig.1 X-ray fluorescent spectrum

化物あるいは金属ちっ化物の試薬の X 線回折図から得られた立方晶形 (111) 面、(200) 面、(220) 面、(311) 面及び (222) 面の d 値を Table 2 に示した。また、これら金属炭化物及び金属ちっ化物に対応する化合物の d 値を JCPDS カードから求め、Table 3 に示した。

輸入品 A は、タングステンパウダーとして輸入されたものであるが、Fig.1 に示したように元素定性分析ではタングステンのほかにチタン、タンタル、ニオブ及びコバルトが検出された。また X 線回折図 Fig.2 では、タングステンカーバイトによる強い回折線のほかにチタンカーバイト、タンタルカーバイド(ニオブカーバイド)による弱い回折線も認められた。このほか、試料に塩酸を加えて塩酸可溶分

Table 3 d Value of JCPDS cards

Compound	JCPDS Card NO.	Composition	d Å (h k l)				
			111	200	220	311	222
			2.51	2.179	1.535	1.311	1.255
TiC	6- 614	C : 15.3 %	2.44	2.12	1.496	1.277	1.223
TiN	6- 642		2.40	2.07	1.47	1.25	1.20
V C	1-1159	C : 14 %	2.361	2.045	1.446	1.233	1.181
V N	25-1252	N : 18 %	2.571	2.227	1.575	1.344	1.287
TaC	19-1292	T.C : 6.32 %, F.C : 0.27 %	2.58	2.23	1.580	1.348	1.290
NbC	10- 181	C / Ta (chem) : 0.973	2.429	2.107	1.495	1.277	1.221
β -WC _{1-x}	20-1316						

を分離すると残渣にはコバルトが検出されないことから試料には金属コバルトの形で存在しているものと考えられる。したがって、輸入品Aはタンゲステンカーバイド、チタンカーバイド、タンタルカーバイド及びニオブカーバイドの混合物に金属コバルトが添加されたものと考えられる。

輸入品Bは、チタンナイトライド-チタンカーバイドとして輸入されたもので元素定性分析によりチタンとチッ素が検出された。X線回折図はFig.3に示したとおりであるが、Table 2に示したd値は、試薬チタンナイトライドのd値にほぼ一致している。一方、Table 3に示したJCPDSカードによれば、輪

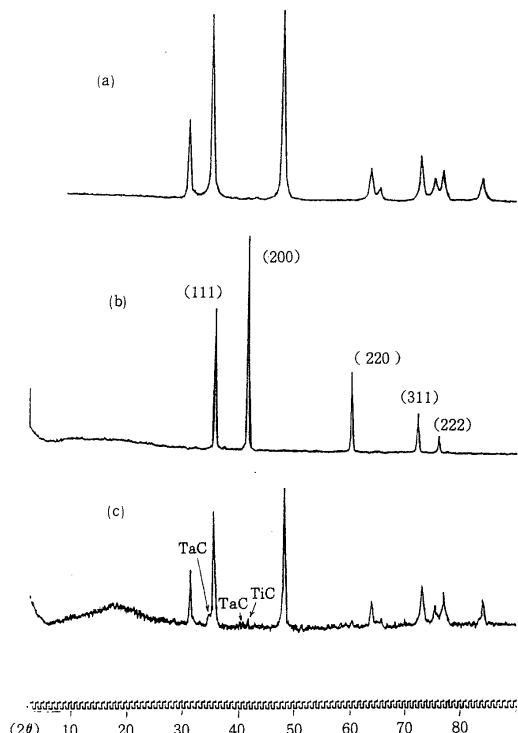


Fig.2 X-ray diffraction patterns

- (a) WC
- (b) TiC
- (c) Imported goods A

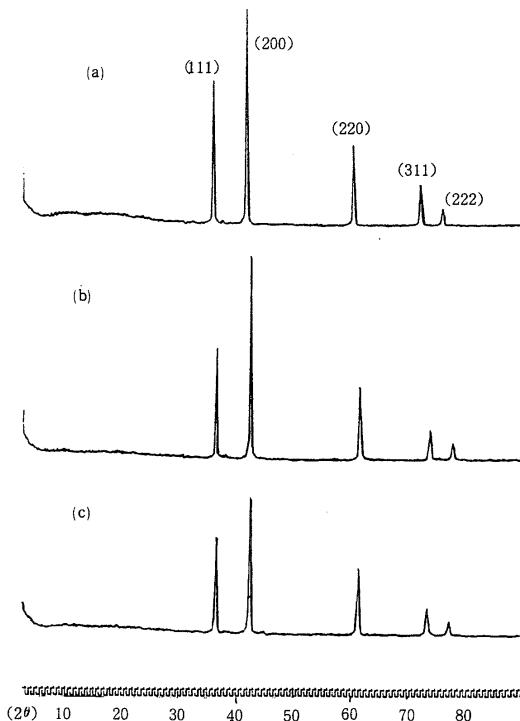


Fig.3 X-ray diffraction patterns

- (a) TiC
- (b) TiN
- (c) Imported goods B

入品BのB値はチタンカーバイトのd値とチタンナイトライドのd値の中間の値を示している。

チタンカーバイトやチタンナイトライドのような化合物は侵入型化合物と言われ、広い組成範囲で一定の結晶構造をとるが格子定数は炭素やチッ素の含有量によって変化する。そのためこれらのX線回折図を測定して標準物質や標準カードのd値と一致しない場合、固溶体によるためか否かの解析が必要となる。

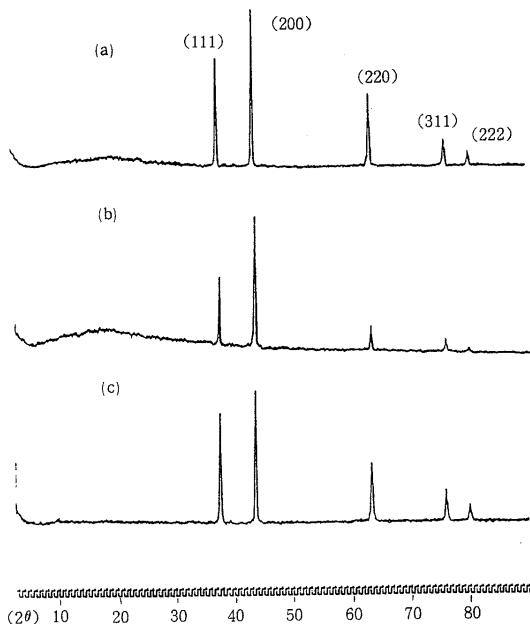


Fig.4 X-ray diffraction patterns

- (a) VN
- (b) VC
- (c) Imported goods C

ドによるとバナジウムカーバイトのd値に近似している。しかし、輸入品Cは輸入品Bと同様にチッ素の定量結果を考慮するとバナジウムカーバイトとバナジウムナイトライドの固溶体であることがわかった。

輸入品Dは元素定性分析によりタンタル及びニオブが検出されたが、チッ素は検出されなかった。X線回折図はFig.5に示したとおりであるが、そのd値を比較すると試薬タンタルカーバイト及び試薬ニオブカーバイトのd値より小さかった。

また、Table 3に示したJCPDSカードによるとタ

ルタルカーバイトのd値はニオブカーバイトのd値よりわずかに小さいが近似している。一方、輸入品Dのd値は、両者の中間の値を示さずタンタルカーバイトのd値よりわずかに小さかった。このようにd値の比較では一見固溶体を形成していないようにも考えられるが、ニオブの定量結果を考慮すると輸入品Dはタンタルカーバイトとニオブカーバイト

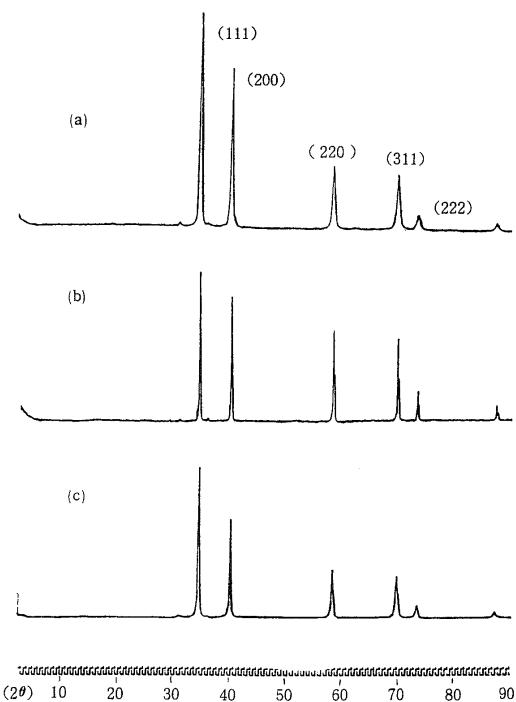


Fig.5 X-ray diffraction patterns

- (a) TaC
- (b) NbC
- (c) Imported goods D

ルタルカーバイトのd値はニオブカーバイトのd値よりわずかに小さいが近似している。一方、輸入品Dのd値は、両者の中間の値を示さずタンタルカーバイトのd値よりわずかに小さかった。このようにd値の比較では一見固溶体を形成していないようにも考えられるが、ニオブの定量結果を考慮すると輸入品Dはタンタルカーバイトとニオブカーバイト

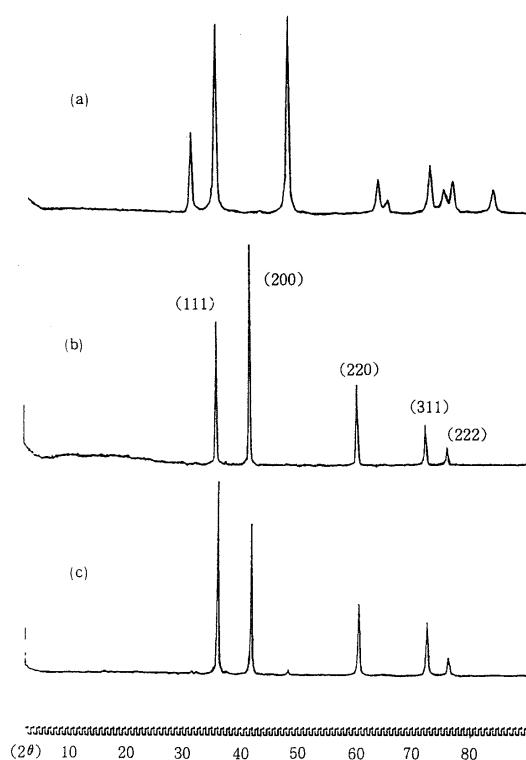


Fig.6 X-ray diffraction patterns

- (a) WC
- (b) TiC
- (c) Imported goods E

の固溶体であることがわかった。

輸入品 E は、元素定性分析によりタンゲステン及びチタンが検出されたが、ちっ素は検出されなかつた。X線回折図は Fig.6 に示したとおりであるが、タンゲステンカーバイトの六方晶形による回折線は認められず立方晶形の回折線を示している。また、Table 2 及び 3 からわかるように輸入品 E の d 値は、試薬チタンカーバイト及び JCPDS カードのチタンカーバイトの d 値と比較するとこれらよりわずかに小さい。なお、輸入品 E はチタンカーバイトの存在下で六方晶形のタンゲステンカーバイトが立方晶形のタンゲステンカーバイトに変態したものと考えられ、チタンの定量結果を考慮するとタンゲステンカーバイトとチタンカーバイトの固溶体であることがわかった。

以上のことから複合炭化物あるいはちっ化物 - 炭化物は、反応温度、反応時間などの製造条件によって炭素やちっ素の含有量が異なる幅広い組成範囲の結晶が得られその格子定数は一定でないため、標準試薬や標準データと必ずしも一致しないことが多い。したがって、これらの化合物の分析を行う場合は、定性分析のほかに定量分析を行うことが重要であると考えられる。

3・2 定量分析

ちっ素の定量分析を行う場合、試料を微粉細 (200

Table 4 Analytical results of Sample

Sample	Nitrogen (%)		Metal Content (%)				Atomic Absorption	
			Gravimetric determination		X-ray fluorescence			
	Measured	Nominal	Measured	Nominal	Measured	Nominal		
Imported goods								
A	16.5	14.7	78.0	78.8(Ti)	7.5(Ti)		9.7(Co)	
B	10.4	About 11.0	78.7	78~81(v)				
C					4.3			
D					26.4	4.4(Ta)		
E						24.0(Ti)		
Reagent								
TiC			79.5	79.5				
TiN	20.1	20.3	77.0	78.3				
VC			79.9	79.3				
VN	16.7	21.3	76.9	77.7				
TiN-TiC(50:50)	10.6	10.5	78.5	78.7				

メッシュ以上) にすると分解が促進された。また、バーナで強熱している最中に酸化物の生成があるため分解に注意することが必要である。バナジウムナイトライド バナジウムカーバイドは、チタンナイトライド チタンカーバイドに比べて分解されにくく、濃塩酸、過酸化水素水を適宜加えると効果的であった。なお、ちっ素の定量は、デジタルケルダール装置によらなくても常法のアンモニア蒸留法によっても可能である。

タンゲステン、チタン、バナジウム等を含む化合物は通常の溶解条件では溶解されにくいためアシッドダイジェッションポンプが広く用いられている。しかしこのような装置がなく構成金属が一種の場合、試料を酸化物の形にしてその重量変化から金属量を算出するのが簡便で正確な方法であった。

構成金属が二種以上の場合には、上記方法が利用できないので試料の調製が簡単なガラスピード溶融法を行い、マトリックス効果が相殺されるようにけい光X線分析による標準添加法を用いた。

これらの方法を用いて、輸入品及び試薬についてちっ素と金属を定量した結果はTable 4のとおりである。試薬チタンナイトライド及びチタンナイトライド チタンカーバイド(50:50)のちっ素定量値は、メーカー分析値にほぼ一致したが、試薬バナジウムナイトライドの場合はメーカー分析値に比べてかなり低かった。この点については、分解条件に原因のあることや試薬自身がバナジウムカーバイドとバナジウムナイトライドの固溶体になっている可能性なども考えられるが、ここでは明らかにすることはできなかった。輸入品のB及びCについては、ほぼメーカー分析値を満足するものであった。構成金属が一種の場合、重量法によって求めた金属の定量結果は、輸入品及び試薬ともメーカー分析値にほぼ一致し、満足すべき結果が得られた。構成金属が二種の場合

けい光X線分析による標準添加法で定量したため金属含有量が4%程度のものは良好な値を示したが、20%程度のものではやゝ誤差の大きい値を示した。

4 要 約

金属元素としてタンゲステン、チタン、タンタルニオブ等、非金属元素として炭素及びちっ素を構成元素とする金属ちっ化物 炭化物について定性分析及び定量分析を検討した。金属元素の定性分析は発光分光分析法によると多数のスペクトル線が検出され定性困難であるが、けい光X線スペクトルによるとこれらの元素を簡単に検出することができ有効な手段であることがわかった。ちっ素の定量は、試料をケルダール分解し、アンモニア体ちっ素として求めることができた。バナジウムナイトライドのちっ素の定量はさらに分解条件等を検討する必要がある。構成金属が一種の場合、試料を加熱して酸化物に変えその重量変化から算出する方法が簡便でかつ正確であった。また、構成金属が二種以上の場合、ガラスピード試料を作製しけい光X線分析法によるのが便利であるが、標準添加法を用いた場合、金属含有量の多いものの定量は困難であった。結合剤として含まれているコバルトの定量は、塩酸溶解後、塩酸可溶分から求めることができた。

侵入型化合物ではちっ素あるいは炭素の含有量によって格子定数が変化するため、標準JCPDSカードあるいは標準試薬などのデータと比較した場合一致しないことがある。したがって、未知試料の同定を行う場合、X線回折図から直接判定することは危険で元素定性分析や定量分析の結果を総合的に判断することが必要と考えられる。

文 献

- 1) 棚 葉 久 吉, 荒 木 盈 二, 原 田 共 一 共訳: 超硬合金並びにサーメットの原料(コロナ社)
- 2) 窯業協会編: 新編窯業工学ハンドブック(技報堂)
- 3) 武 井 武, 河 嶋 千 尋 編: 新しい工業材料の科学 - 超硬耐熱材料(金原出版株式会社)