チタニウム加熱雰囲気としての窒素ガスについて

西 村 敬 三*

ON NITROGEN AS THE HEATING ATMOSPHERE OF TITANIUM

KEIZO NISHIMURA*

The usefulness of nitrogen as the heating atmosphere of titanium was examined and evaluated by comparing with air atmosphere which is undesirable to titanium, and argon atmosphere which is inert to titanium. The results obtained are as follows:

- (1) Increase in weight by heating is much less in nitrogen than in air.
- (2) With molten caustic soda, the nitride formed on the surface of titanium in nitrogen atmosphere can be removed fairly easily than the oxide formed in air atmosphere.
- (3) Embrittlement of titanium due to contamination by atmospheric gas is fairly less with nitrogen than with air.
- (4) Putting all the results together, it may be said that as the heating atmosphere of titanium nitrogen is generally superior to air, especially in the case of heating at above 800°C.

(Received Feb. 1, 1956)

1. 緒 言

チタニウムの加工工程中に於てチタニウムを加熱する必要がしばしば起るが、空気中で加熱すると一般に次の如き障害が起る。

(1) チタニウム表面に酸化物が生じ高温生成の酸化物ほど厚くて除去が厄介になる。

(2) チタニウムが空気中の酸素及び窒素を溶解吸収して硬く脆くなる。

このような障害を回避する方法として著者は窒素ガス雰囲気中でチタニウムを加熱することを研究してみた。窒素ガスを選んだ理由は次の如くである。

(1) 窒素は高温でチタニウムと反応してチタニウムの窒化物を作り、同時に窒素はチタニウム中に溶解してチタニウムの性質を硬く脆くするが、窒素のチタニウムに対する反応速度は酸素がチタニウムに対する反応速度に比べて遙かに遅いこと¹⁾、及び空気中加熱によつてチタニウム表面に生ずる加熱生成物は殆んど酸化物であつて窒化物が認められないこと²⁾が知られているから、同一加熱条件では窒素中加熱の方が空気中加熱よりも上記の二つの障害の何れも可成り小さいことが予想される。

(2) チタニウムと全く反応しない不活性ガスのアルゴンに比べて窒素はチタニウムと反応する点で劣るが遙かに安価であるという利点を有する。

(2) 窒素ガス以外に多種類の所謂 protective furnace atmosphere なるものがあるが、チタニウムはこれ

らのすべてと反応する。またこれらのガスはチタニウムに対して有害な水素を含むものが多い。

2. 実験の方法

加熱雰囲気としての窒素ガスを評価するために、窒素の他に無害な雰囲気としてアルゴンガスを、有害な雰囲気として空気を選び、これら3種の雰囲気中でチタニウムを加熱した後に次の4点について比較して見た。

- (1) チタニウム表面の加熱生成物の状況
- (2) 加熱による重量増加
- (3) 熔融苛性ソーダ浴浸漬による加熱生成物除去の難易
- (4) Gas contamination によりチタニウムの機械的性質が害される程度

実験材料のチタニウムは厚さ 0.5mm の冷間圧延板（加工度30%）を使用した。このような比較的薄い板を使用した理由は Gas contamination の影響を鋭敏に見出すためである。

実験に用いたアルゴンガスは市販の熔接用高純度アルゴンであつて、その公称純度は $O_2 < 0.002\%$, $N_2 < 0.03\%$, $H_2 < 0.002\%$, 水分 $< 10\text{mg/m}^3$ であり、窒素ガスは市販の高純度窒素であつてその公称純度は、 $N_2: 99.9\%$, $O_2 < 0.1\%$ である。アルゴン、窒素ともボンベ詰のまま用いて脱酸素脱水分の如き特別の処理は行わなかつた。雰囲気ガスは加熱中は流さず静止の状態で加熱し、冷却はガスを満したまま炉中冷却を行つた。

* 古河電工 日光電気精銅所

* Furukawa Electric Co.

3. 実験結果とその考察

3.1 チタニウム表面の加熱生成物の状況

前記3種類の雰囲気中で種々の温度で30分間加熱した後のチタニウム表面の加熱生成物の状況は次の如くである。

空気中加熱の場合: 650°加熱では黒灰色の、750°では黒色の固着性の比較的薄い被膜を生ずる。860°では灰色の剝離性ある酸化物層が生じこの層の下地は黒色の固着性の被膜である。920°では剝離性の上部層は白味を加え厚さも増し剝離性も一層著しくなる。

窒素中加熱の場合: 650°では紫金色とも云うべき色調の、750°では黄褐色の何れも極く薄い透明な感じの被膜である。860°では黄褐色の被膜、920°では美麗な黄金色の窒化被膜を生ずる。窒素中加熱によつて生ずる被膜は空気中加熱のものに比べて高温生成のものでも剝離性なく強い固着性を示し、厚さも遙かに薄い感じである。

アルゴン中加熱の場合: 650°加熱で水色に着色した。860°では淡い黄色に着色した。920°では紫金色に着色した。アルゴン中加熱の場合の着色はアルゴン中に不純物として含まれる微量の酸素或は窒素によるものであると思われる。なお920°加熱の場合は著しく生長粗大化した

結晶粒が粒毎に着色の程度を異にしている、これにより粗大結晶粒組織が肉眼で明瞭に認められた。

3.2 加熱による重量増加

3種類の加熱雰囲気中で30分間加熱した場合の単位面積当りの重量増加と加熱温度の関係を Fig. 1 に示す。

加熱による重量増加は空気中加熱の場合が最も大きく且つ高温になるほど増大し、殊に 800° 付近より急増する。これに比べて窒素中加熱による重量増加は高温に至るも小さくてむしろアルゴン中加熱の場合に近く、空気中加熱に比べて加熱生成物及びガス吸収の小さい点で有利であることを示している。なお空気中加熱の場合高温に於て著しい重量増加を示すが、この場合前述した如く厚い酸化物層が生成しているので他の金属チタニウム自体への酸素の溶解量は Fig. 1 の曲線に比例するほど大きいものではないと思われる。

3.3 熔融苛性ソーダ浴浸漬による加熱生成物の除去の難易

チタニウムを空気中で加熱した場合に生ずる酸化物を除去するには一般に熔融苛性ソーダ浴中に浸漬して酸化物の殆どを落した後、次に硝酸水溶液中に漬けることによつて完全に金属肌を出す方法が用いられている。本実験に於てもこの方法に従つて3種類の雰囲気中で種々の

温度に30分間加熱したチタニウム板表面の加熱生成物を処理してみた。その結果を Table. 1 に総括して示す。処理条件は硝酸水溶液の濃度は10% HNO_3 -2% HF に、その浸漬は室温で5分間に一定し、苛性ソーダ浴の浸漬は400°×10分間、425°×10分間、425°×20分間の3種類とした。

Table. 1 から知られる如く、同一加熱条件では窒素中加熱の方が空気中加熱よりも加熱生成物の除去は可成り容易である。即ち例えば920°加熱の場合、窒素中加熱のものは425°×20分間のソーダ浴浸漬で加熱生成物の除去は完全であるが、空気中加熱のものはこの浸漬条件では極く僅かの金属面が現われるに過ぎない。また750°加熱の場合、窒素中加熱のものは400°×10分間のソーダ浴浸漬で充分であるが、空気中加熱のものはこの浸漬条件では全く効果が無い。チタニウムの窒化物は化学的には酸化物に劣らず安定であると考えられるが、このように酸化物よりも除去され易いのは主として生成した窒化物の厚さが酸化物の厚さよりも可成り薄いことによるものと思われる。なおアルゴン中加熱による着色は920°加熱のものでも400°×10分間のソーダ浴浸漬で充分であつて極めて除去が容易である

Fig. 1 Effect of heating atmosphere on weight increase of titanium.

Table 1 Removability of the scale formed by heating in air, nitrogen and argon.

Heating atmosphere	Heating temperature °C	Descaling condition	Surface condition after descaling
air	650	A	○○
		B	○○
	750	A	××
		B	○○
nitrogen	650	A	○○
		B	○○
	750	A	○○
		B	○○
argon	860	A	×
		B	×
	920	C	×
		C	○○

The meanings of signs in table are as follows:

A...immersed 400°×10min. in molten caustic soda,

B...immersed 425°×20min. in molten caustic soda,

All immersions were followed by pickling in 10% HNO₃-2% HF solution at room temperature for 5 min.

○○...All surface was completely descaled,

○...the greater part of the surface was descaled,

×...the smaller part of the surface was descaled,

××...any part of the surface was not descaled,

3. 4 Gas contamination により機械的性質が害される程度

3種類の雰囲気中で加熱した後、苛性ソーダ浴と硝酸酸液で表面の加熱生成物を除去したチタニウム板について測定した機械的性質を Fig. 2 に示す。加熱条件は650°×120分間、750°×90分間、860°×60分間、920°×30分間の4種類である。引張試験片の寸法は平行部の巾は、 $\frac{1}{4}$ inch, gage length は 1 inch とし、屈曲試験片は巾 9mm、曲げ半径は 1mm にした。

高温で加熱されることによつてチタニウムの性質が変化する原因として一般に次の三つが考えられる。

(1) 雰囲気よりのガス吸収 (gas contamination) により生ずるチタニウムの組成の変化

(2) grain growth

(3) $\alpha \rightarrow \beta$ 変態に伴つて起る組織の変化

アルゴン中加熱の場合は (1) の gas contamination は一応無視出来るから、この場合の加熱による性能変化は

(2) との原因のみによつて起されたものと考えてよい。従つて Fig. 2 に於てアルゴンの曲線より離れた挙動を示すものほど gas contamination による害が大きいと考ええてよい。このような観点から Fig. 2 を見ると空気中加熱の場合に gas contamination による害が最大であることが明瞭である。ことに800°付近以上からの伸の減少が目立つ。これに比べると窒素中加熱の場合の gas contamination の害は可成り少く、伸は高温に至つてもアルゴン中加熱の場合とほぼ同じ値を示している。屈曲試

(a)

(b)

(c)

Photo. 1 Microphotograph of the sections of surface of titanium heated 920×30 min. in (a) argon, (b) air and, (c) nitrogen and then descaled. ×300

Fig. 2 Effect of heating atmosphere on mechanical properties of descaled titanium sheet.

験は試験片の板の極く表面の部分の性質に大きく影響されるから、窒素中加熱の場合はチタニウム表面の gas contamination による薄い硬化層(これは窒化物層の下地で metallic であつて窒化物除去後も残つていると考えられる)の存在が影響してアルゴン中加熱に比べて全般的に劣つた値を示すが、それでも空气中加熱の場合の値に比べれば明らかに良好である。

なお上記の如く加熱生成物除去後もまだチタニウム表面に残る gas contaminated layer に関係した興味ある現象は、920°加熱後に加熱生成物除去処理を行われた試料の表面はアルゴン中加熱のものは著しく粗大化した結晶粒の肉眼組織を示したが、これに対して空气中及び窒素中加熱のものは表面に於てこのような結晶粒の粗大化が認められなかつたことである。このことは Photo. 1 a, b, c の切断面の顕微鏡写真に見られる如く、アルゴン中加熱のもの(a)は表面部に gas contaminated layer が認められず、全体がβ相の温度範囲で加熱されたことを示す粗大な針状組織であるが、これに対して空气中加熱(b)及び窒素中加熱(c)のものは内部はアルゴン中加熱のものと同じ粗大な針状組織であるが、表面の薄い層が比較的細い結晶粒の組織であることによる。この表面層の細い結晶粒組織はこの部分が gas contamination によつて酸素或は窒素の含有量が増大したためα↔β変態温度が上昇し、その結果920°の加熱温度でもなおα相のままに留つて内部のようにβ相での加熱によつて起るとそれからの冷却に伴つて起る組織の粗大針状化が無かつたために生じたものであろう。

Fig. 3 は加熱後表面に加熱生成物の付着したまま測定したヴィツカース硬度を示す。空气中で860°と920°に加熱されたものは剝離し易い上部酸化物層を予め除去して測定した。荷重30kgの場合は荷重が比較的大きいので加熱生成物の硬度の外に内部の金属部分の硬度が可成り大きい程

度に反映されていると考えられ、荷重 10kg の場合は30kg の場合よりも加熱生成物層の硬度がより大きく反映されていると考えられる。何れにしても Fig. 3 から窒素中加熱の方が空气中加熱よりも gas contamination の害が小さいことが知られる。

Fig. 3 Effect of heating atmosphere on the surface hardness of not-descaled titanium.

4. 総 括

チタニウム加熱雰囲気としての窒素ガスの有用性を調べる目的で、加熱雰囲気として窒素、アルゴン、空気を選びこの3種の雰囲気中でチタニウムを加熱して比較実験を行つた。その結果次のことが知られた。

(1) 窒素中加熱によりチタニウム表面に生ずる窒化物は高温加熱の場合でも薄く固着性の強い被膜であり、これに対して空気中加熱によつて生ずる酸化物は厚く、高温加熱の場合は剝離性を示す。

(2) 窒素中加熱によるチタニウムの重量増加は空気中加熱の場合に比べて遙かに少く、且つ高温に至るも増加は少い。これに対して空気中加熱の場合は800°付近より重量増加が著しい。

(3) 熔融苛性ソーダ浴中の浸漬で加熱生成物を除去する際、窒素中加熱のものの方が空気中加熱のものよりも容易に除去されうる。

(4) 窒素中加熱の場合の gas contamination による性能劣化は空気中加熱の場合に比べて可成り小さい。

(5) 得られた実験結果の総合的考察によれば、チタニウム加熱雰囲気として窒素は空気に比べて一般に勝れ、ことに800°以上加熱の場合に、而も加熱温度の高いほど一層勝れた結果を示す。

終りに本研究の発表を許可された会社上司の方々に感謝すると共に、実験の遂行に熱心に協力された湯沢信芳君に対し厚く謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) L. S. Richardson and N. J. Grant; J. of Metals, Jan., 1954, p. 69.

(この他にも窒素のチタニウムに対する反応速度が酸素のそれに比べて遅いことを示す文献は多い)

- 2) D. H. Marton and W. M. Baldwin, Jr.; Transaction of A. S. M., Vol. 44, (1952), p. 1004