Ti の 窒 化 に つ い て*

高 村 昭**

Akira Takamura: Nitriding of Titanium. A kinetic study of the nitriding process of titanium in nitrogen stream was carried out in order to establish a method to improve the frictional properties of titanium. The diffusion layer formed by nitriding was covered by a very thin compound layer (TiN). The maximum hardness of the diffusion layer was above Vickers 1000, but the rate of its growth was comparatively low. The rate of reaction of titanium with nitrogen was found to follow the parabolic law at 800~900°, and the rate-controlling process was considered to be the diffusion process in both the compound layer and the diffusion layer. As the rate of growth of the diffusion layer is considered to be controlled exclusively by the solubility and the diffusion coefficients of nitrogen in α -titanium, both of which are functions of temperature only, it is necessary to operate at higher temperature and for longer time in order to make the hardened layer deeper. However, the nitriding at a temperature above the transformation point of titanium is not practical because of the formation of surface reliefs produced in the course of $\beta \rightarrow \alpha$ transformation and the deformation of material nitrided at high temperature. Therefore, it is concluded that the most practical nitriding temperature is about 850°C. The diffusion coefficients of nitrogen in α -titanium and the compound layer were also determined at 850°C as follows: $D_\alpha = 1.3 \times 10^{-11}$ cm²/sec and $D_r = 1.4 \times 10^{-12}$ cm²/sec.

(Received March 2, 1960)

I. 緒 言

近年 Ti の化学工業方面への利用開発が進められ、その需要は急激に増大しつつあるが、Ti の耐摩耗性は必ずしも良好でない。この欠点を改善するため種々の表面処理法が試みられているが、そのうち窒化による表面硬化法が最も有望とされている⁽¹⁾。Ti の窒化については従来より窒素ガスによる方法とアンモニアガスによる方法が報告されている。すなわち Hanzel⁽¹⁾、Bungardt-Rüdinger⁽²⁾、吉田・磯野⁽³⁾および竹内ら⁽⁴⁾は窒素ガスによる窒化法について、また Silk⁽⁵⁾、Wyatt-Grant⁽⁶⁾ 及び Bungardt-Rüdinger⁽²⁾ はアンモニアガスによる窒化法について検討しているが、窒化により生成する硬化層は比較的薄く、またアンモニア法による場合は水素収収のため母材の脆化が甚しい。

これらの点は実用的な見地からさらに検

討を要する問題であると考え、著者は窒素ガスによる Ti の表面硬化法の実用化の研究の一環として窒化条件と窒化

Table 1 Chemical composition of specimen.

	Fe	Si	C	O ₂	N ₂	H ₂	Ti
%	0.051	0.05	0.025	0.07	0.026	0.005	Bal.

** 神戸製鋼所神戸研究部

* 1958年10月本会名古屋大会に発表; Tiの表面硬化に関する研究(第1報)

(1) R.W.Hanzel: Met. Progr., 65(1954), 89.

(2) K.Bungardt & K.Rüdinger: Z.Metallk., 47(1956), 577.

(3) 吉田, 磯野: 機械試験所々報, 10(1956), 78.

(4) 竹内, 川西, 師岡, 渡辺, 小川: 本誌, 23(1959), 410.

速度ならびに硬化層の性質との関係を調べ、さらに硬化層を厚くするための条件について検討した。

II. 試料ならびに実験方法

1. 試料

消耗電極二重熔解法による 500 kg インゴットより順次鍛造、熱間圧延、酸洗、冷間圧延ならびに真空焼鈍を経て製作した 2 mm 厚の板より 1.5×10×25 mm の試片を切出

(5) E.J.Silk: Iron Age, Nov.13(1952), 166.

(6) J.L.Wyatt & N.J.Grant: Trans. ASM, 46(1954), 540.

し、エメリー紙 No.05 まで研磨、脱脂、洗滌して窒化試験に供した。その化学成分を Table 1 に示す。

2. 窒化方法

Fig.1 に示すごとき装置により窒化を行った。窒素は市販の 99.9% と称するボンベ窒素を使用し過塩素酸マグネシウム、加熱銅屑、加熱 Ti 屑により酸素、水蒸気および CO_2 などを除去して用いた。窒素ガスの流速は 100~1,000 mL/min の範囲では実験結果に影響を及ぼさないが、全く窒素ガスを流さない場合は装置のリークのため試料の酸化が認められる場合があったので、およそ 200 mL/min に保った。なお試料は予めガス出しを行った磁製ポートにのせて窒化を行った。

3. 電子回折的観察

日立 HU 10 型電子顕微鏡の高分解能電子回折装置を使用し反射法によった。加速電圧は約 100 kV であった。

III. 実験結果

1. 窒化増量

800°, 850° および 900° における窒化増量と窒化時間の関係は Fig.2 のようであり、大体抛物線則に従う。窒化増量 W と時間 t の間に $W^2 = kt$ なる関係が存在するとして速度定数 k を求めると Fig.2 に記した値が得られる。これを従来の測定結果と比較すると Table 2 のようであり、Wasilewski-Kehl⁽⁸⁾ の値は幾分低い。

Fig.2 Relation between the weight gain and reaction time.

Table 2 Parabolic rate constant k , (g/cm^2)²·sec⁻¹.

Temperature (°C)	800°	850°	900°
Experimental	1.5×10^{-12}	3.5×10^{-12}	8.6×10^{-12}
Gulbransen-Andrew ⁽⁷⁾	1.5×10^{-12}	3.2×10^{-12}	—
Wasilewski-Kehl ⁽⁸⁾	3.6×10^{-13}	1.1×10^{-12}	3.1×10^{-12}
吉田-磯野 ⁽³⁾	—	5×10^{-12}	—

(7) E.A.Gulbransen & K.F.Andrew: J.Metals, Oct. (1949), 741.

(8) R.J.Wasilewski & G.L.Kehl: J.Inst. Met., 83(1954/55), 94.

2. 硬度分布

硬度分布は Fig.3 のようであり、最表面附近の硬度はビッカース 1,000 以上と推定される。硬化層の厚さは処理温度が高いほど大であり、また同一温度では大体窒化時間の平方根に比例しているが、850°×16 hr の場合約 50 μ である。

3. 窒化層の組織

Photo.1 は 850°×48 hr 窒化した試料の断面の顕微鏡組織であるが、850°以下

3Fig Hardness gradients for Ti nitrided at 800°, 850° and 900°.

Photo.1 Case and core structure of Ti nitrided at 850° for 85 hr.

(4)はX線回折あるいは電子回折の結果この化合物層はTiNより成ると結論しているが、他の化合物の存在については明らかでない。

Photo.3は表面の実物写真であるが、900°×24 hr 窒化したものは表面に凹凸のしわが生成している。これは900°において窒化した場合常に認められその高低の差は約 40 μ に達するが、850°以下で窒化した場合は認められない。この生因については $\beta \rightarrow \alpha$ マルテンサイト変態の際の剪断移行 (shear process) によるものと考えられているが⁽¹⁰⁾、Tiの耐摩耗性向上を目的として窒化を行う場合には、このような凹凸ができると平滑な摩擦面が得られなくなるので900°以上で窒化を行うことは不適当である。

(9) ASTM, Diffraction Data Card, (1942~56).

(10) 芥川, 馬田: 本誌, 21(1957)614.

IV. 考 察

以上述べたごとく 850° で得られる硬化層の厚さは窒化

Table 3 Observed lattice spacings.

850° × 16 hr in N ₂		TiN ⁽⁹⁾	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>
3.28	w	2.44	77
2.68	m		
2.42	s		
2.32	s		
2.11 (br.)	m		
1.79 ₅	vs	2.12	100
1.65	vw		
1.54	m		
1.50 (br.)	m		
1.38	s		
1.33	w	1.496	56
1.30	s		
1.23	vw		
1.21	vw		
1.17	m		
1.23	vw	1.277	26
1.21	vw		
1.17	m	1.223	33

Photo. 2 Diffraction pattern obtained from Ti nitrided at 850° for 16 hr.

Photo. 3 Appearance of specimens nitrided at (a) 850° for 24 hr and (b) 900° for 24 hr.

行い、窒化反応の速度は他の金属の酸化の場合と同様に表面に生成する化合物層中における窒素あるいは Ti の拡散によつて律せられるものと考えている。しかし Ti に対する窒素の溶解度は他金属と比較して著しく大であり、これが窒化反応の速度ならびに硬化層の厚さに大きい影響を与えるものと考えられるので、Ti 中における窒素の拡散について考察を行つてみる。

まづ次の二つの仮定をする。すなわち (1) 簡単のため気相、化合物相および α-Ti 相のみを考え、異相間の境界反応の速度は拡散速度に較べて充分速かであり、従つて Fig. 4 に示した境界における窒素濃度 C_r^* , C_i^* および C_o^* は Ti-窒素系平衡状態図に対応するものとする。(2) 化合物相*ならびに α-Ti 相いづれにおいても拡散恒数は濃度の函数でない。化合物相および α-Ti 相中における窒素の拡散恒数

Fig. 4 Concentration of nitrogen near the surface in the course of diffusion.

を D_r および D_a , 窒素濃度をそれぞれ C_r および C_a とすれば拡散の方程式は次のようになる。

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 C_r}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \xi \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2}, \quad x > \xi \quad (2)$$

化合物相の厚さ ξ は $\sqrt{t}$ に比例するので (3) のようにおく。

$$\xi = 2\nu\sqrt{D_r t} \quad (3)$$

ν は両相における窒素の溶

解度ならびに拡散恒数のみに依存するパラメーターである。また dt 時間中における化合物相-α 相の境界の移動が $d\xi$ であるとすれば

$$(C_i^* - C_o^*) d\xi = \left\{ -D_r \left(\frac{\partial C_r}{\partial x} \right)_{x=\xi-0} + D_a \left(\frac{\partial C_a}{\partial x} \right)_{x=\xi+0} \right\} dt \quad (4)$$

(1), (2), (3) および (4) より

Table 4 Calculation of diffusion constant at 850°.

No.	Reaction time (hr)	Weight gain (mg/cm ²)	ξ (μ)	ξ/W (cm ³ /g)	ξ^2/t (cm ² /sec)	ν	D_r (cm ² /sec)	φ	D_a (cm ² /sec)
1	8	0.34	1.8	0.53	1.12×10^{-12}				
2	8	0.31	1.6	0.52	0.89×10^{-12}				
3	16	0.42	2.5	0.60	1.08×10^{-12}				
4	16	0.46	2.5	0.54	1.08×10^{-12}				
5	16	0.43	2.3	0.54	0.92×10^{-12}				
6	24	0.62	3.4	0.55	1.34×10^{-12}				
7	24	0.66	3.1	0.47	1.11×10^{-12}				
8	48	0.73	4.4	0.60	1.12×10^{-12}				
9	85	0.87	5.1	0.59	0.85×10^{-12}				
mean value				0.55	1.06×10^{-12}	0.44	1.37×10^{-12}	0.10 ₂	1.34×10^{-11}
Wasilewski-Kehl ⁽⁹⁾							4.0×10^{-13}		1.9×10^{-11}

$$(C_i^* - C_o^*) = \frac{C_r^* - C_i^*}{\nu\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-\varphi^2}}{\text{erf } \varphi} - \frac{C_o^* - C_i^*}{\nu\sqrt{\pi\varphi}} \cdot \frac{e^{-\varphi^2}}{1 - \text{erf } (\nu\sqrt{\varphi})} \quad (5)$$

* 化合物相中では実際には窒素の内側への拡散のみならず Ti イオンの外側への拡散も同時に起っている害であるが、ここでは簡単のため両者の効果を合わせた chemical diffusion coefficient を考える。

ただし $\varphi = D_r/D_\alpha$, C_i^r は試料中の窒素の初濃度である。

(3), (4) および (5) に初期条件ならびに境界条件を入れて (1) および (2) を解くと次のようになる。

$$C^r = C_0^r - \frac{C_0^r - C_i^r}{\operatorname{erf} \nu} \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_r t}} \right), \quad 0 < x < \xi \quad (6)$$

$$C^\alpha = C_i^\alpha + \frac{C_0^r - C_i^r}{1 - \operatorname{erf}(\nu\sqrt{\varphi})} \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}} \right) \right\}, \quad x > \xi \quad (7)$$

次に窒化反応の速度 $\frac{dW}{dt}$ は化合物相表面の単位時間中における窒素の拡散速度に等しいので

$$\frac{dW}{dt} = -D_r \left(\frac{\partial C^r}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{C_0^r - C_i^r}{\operatorname{erf} \nu} \sqrt{\frac{D_r}{\pi t}} \quad (8)$$

また窒化増量 W は (8) を積分して次のようになる。

$$W = \frac{2(C_0^r - C_i^r)}{\operatorname{erf} \nu} \cdot \sqrt{\frac{D_r t}{\pi}} \quad (9)$$

(3), (5) および (9) より C_0^r , C_i^r , C_0^α および C_i^α が既知の場合には実測値 ξ , W および t より D_r および D_α を求めることができる。850° における C_0^r , C_i^r および C_0^α の値を Palty-Nielsen⁽¹¹⁾ の Ti-窒素系状態図および Ehrlich⁽¹²⁾ の Ti-窒素系の比重より求めると次のようになる。

$$C_0^r = 22.6 \text{ wt \%} = 1.117 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{比重: } 5.21)$$

$$C_i^r = 10.7 \text{ wt \%} = 0.521 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{比重: } 4.87)$$

$$C_0^\alpha = 5.6 \text{ wt \%} = 0.261 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{比重: } 4.68)$$

$C_i^\alpha = 0$ として 850° における拡散恒数を求めると Table 4 のようになる。これを Wasilewski-Kehl の得た値と比較すると D_α は大体一致しているが、 D_r は Wasilewski-Kehl の値の約 3 倍となつている。これは (3) において Wasilewski-Kehl は簡単に $\xi = 2.5\sqrt{D_r t}$ とおっていることならびに III. で述べた速度恒数 k の差によるものと考えられる。

Fig. 5 Calculated concentration of nitrogen near the surface in the course of diffusion.

Fig. 3 に示した硬度分布測定結果とよく一致している。これは初めに述べた (1) の仮定が大体妥当であること、すなわち反応は初期を除いてはおもむね Fig. 4 に示したような

(11) A. E. Palty, H. Margolin & J. P. Nielsen: Trans. ASM, **46** (1954), 312.

(12) P. Ehrlich: Z. anorg. Chem., **259** (1949), 9.

(13) R. I. Jaffee & I. E. Campbell: Trans. AIME, **185** (1949), 646.

モデルに従つて進行することを示すものと考えられる。

(8) から判るごとくある時刻における窒化反応の速度 (Ti と窒素との反応速度) $\frac{dW}{dt}$ は化合物相中の限界濃度、

D_r および ν によつて定まる。850° において ν と D_r/D_α との関係 (5) より求めると Fig. 6 のようになり、 D_r が一

Fig. 6 ν versus D_r/D_α .

定な場合 D_α が大きくなると ν は小さくなる。従つて反応速度 $\frac{dW}{dt}$ が大なるためには $C_0^r - C_i^r$, D_r あるいは D_α が大なる必要があり、しかも 850° では $\frac{dW}{dt}$ に対する D_α の影響は D_r のそれとほぼ等しい。このように反応速度

が化合物相中の拡散恒数のみならず α 相中の拡散恒数にも支配されることは注目すべきことである。

α 相への窒素の拡散速度は (7) から次のようになる。

$$D_\alpha \left(\frac{\partial C^\alpha}{\partial x} \right)_{x=\xi} = \frac{e^{-\nu^2 \varphi}}{1 - \operatorname{erf}(\nu\sqrt{\varphi})} \cdot (C_0^r - C_i^r) \cdot \sqrt{\frac{D_r}{\pi t}} \quad (10)$$

上式の $e^{-\nu^2 \varphi} / \{1 - \operatorname{erf}(\nu\sqrt{\varphi})\}$ は 850° においては D_α 一定なる場合 D_r が変つても殆んど変らない。従つて α 相への窒素の拡散速度は α 相中における窒素の溶解度ならびに拡散恒数の平方根に比例する。窒化による表面硬化は α -Ti 中への窒素の固溶体硬化にもつづくものであるから、硬化層の厚さは α -Ti 中の窒素の拡散速度のみに依存し、表面の化合物層は殆んどこれに関与しない。しかも (10) の C_0^r および D_α は Ti-窒素 2 元系では温度のみに関係するので、硬化層を厚くする手段としては窒化温度を高くすることおよび窒化時間を長くすることのみとなる。

V. 総 括

窒素ガスによる Ti の窒化に関し金相学的ならびに動力学的研究を行い次のような結果が得られた。

(1) 窒素ガスにより Ti の窒化を行うと最表面に主として TiN よりなる緻密な化合物層が生成し、その内側に α -Ti への窒素の固溶体硬化による硬化層が生成する。化合物層ならびに硬化層の厚さはいずれも一定温度においては大体窒化時間の平方根に比例するが、例えば 850° × 16 hr の場合化合物層ならびに硬化層の厚さはそれぞれ約 3 μ , 50 μ である。硬化層の最表面附近の硬度はビッカース 1,000 以上と推定される。

(2) 窒素と Ti の反応速度は最表面に生成する化合物層中の拡散ならびに α -Ti 中の窒素の拡散によつて律せられると考えられる。実測によれば反応速度は 800~900° ではほぼ抛物線則に従い、その速度恒数 k は次のようであつた。

$$800^\circ: 1.5 \times 10^{-12} \text{ (g/cm}^2\text{)}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$850^\circ: 3.5 \times 10^{-12} \quad \nabla$$

$$900^{\circ}: 8.6 \times 10^{-12} \quad \nearrow$$

(3) 850° における化合物層ならびに α -Ti 中の窒素の拡散恒数を計算し、次の値を得た。

$$D_{\gamma} = 1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{\alpha} = 1.3 \times 10^{-11} \quad \nearrow$$

(4) 硬化層の生長速度は α -Ti 中における窒素の溶解度ならびに拡散恒数に支配されるが、これらは Ti-窒素 2 元系においては温度のみによつて定まる値である。従つて一

定時間中に生ずる硬化層の厚さを大にするには窒化温度を高くする以外に方法はないが、Ti の変態点以上で窒化を行うことには $\beta \rightarrow \alpha$ 変態にもとづくしわの発生ならびに高温における被処理材の変形などの難点があるため、窒化の実用的処理温度としては 850° が適当と考えられる。

終りに本研究の遂行に当つて種々御指導賜つた当社研究部長高尾善一郎氏ならびに電子回折を実施して頂いた研究部森 憲二氏に深く感謝する次第である。