ESCA によるチタン窒化層の測定*

宮 城 政 和** 佐 藤 幸 弘**
水 野 利 昭** 沢 田 重 政**

Masakazu Miyagi, Yukihiro Sato, Toshiaki Mizuno and Sigemasa Sawada : ESCA Study on Nitriding of Titanium. Titanium surfaces nitrided in a N_2 or NH_3 stream and ion-nitrided in an atmosphere of N_2 or a N_2 - H_2 gas mixture were examined by ESCA. The following results were obtained. (1) The ESCA spectrum of $Ti2p_{3/2}$ obtained from nitrided titanium was able to be deconvoluted into three peaks. A peak at a B.E. of 457.3 eV was interpreted as originating from TiN_x ($x > 1$), which was a hyperstoichiometric mononitride. The other peaks at 458.8 and 455.4 eV were identified as TiO_2 and TiN , respectively. (2) As the N1s spectrum excited by Mg- $K\alpha$ radiation exhibited two peaks, the existence of two kinds of titanium nitrides, that is, TiN and TiN_x , is thought to be reasonable; the main peak at 397.2 eV seemed to be due to TiN and the minor one at 395.8 eV due to TiN_x . (3) The dependence of ESCA peak intensities on the take-off angle of photo-electrons suggested that the nitrided titanium surface consisted of three layers; a topmost layer of TiO_2 , a middle layer of TiN_x and an inner layer of TiN . (4) TiN_x was readily formed when hydrogen was contained in the nitriding atmosphere. (5) The titanium nitrides were formed at temperatures above 823 K by N_2 gas-nitriding, and above 623 K by ion-nitriding. The formation of titanium nitride at low temperature by ion-nitriding seemed to suggest the essential difference in the nitriding process between gas and ion-nitriding.

(Received April 19, 1979)

I. 緒 言

最近の工業技術の進歩に伴い、金属材料はより過酷な条件下で使用されるようになり、それに対応して各種の優れた金属材料が開発されてきた。その中でチタンは高い比強度と優れた耐食性を備えた金属として知られている。しかし、使用目的によっては、このような特性でも不十分で、さらに優れた耐食性を、あるいはチタンに欠けている耐摩耗性および耐焼付性の向上が要求される場合がある。これらの目的を達成するために、最近ではチタンに窒化処理を施して実用されている。

窒化したチタン表面層の構造解析は主として、X線・電子線回折によって行なわれているが、これらの情報は数 10 nm～数 μm の深さから得られるもので、最表層からの情報ではない。

最近、高橋ら⁽¹⁾はチタンの窒化層の最表層には TiN よりも N 濃度の高い窒化物が形成されていると推論した報告を発表した。しかし、この窒化物は非常に薄く、X線回折では検出されず、また電子線回折によっても明確に同定されていない⁽²⁾。そこで、著者らは表面分析に適している ESCA を用いて、窒化層の最表層の状態分析を行なうと共に、窒化方法および窒化ガスの種類、試料温度およびその表面状態が窒化層にどのような影響を及ぼすかを調べた。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

試料には市販の 1 mm 厚の純チタン板 (神鋼 KS 35) を使用し、試料寸法は 20 mm × 8 mm × 1 mm で、一端に $\phi 2.5$ mm の穴をあけた。これは ESCA で測定する際の取付け穴である。

窒化処理前に試料表面を精密用ダイヤモンドヤスリで研摩するか、あるいは $HF:HNO_3=1:3$ の混酸で酸洗して酸化皮膜を除去した。

2. 窒 化 処 理

窒化処理には二つの方法を用いた。すなわち、試料をガス気流中で加熱する熱処理による方法 (以下ガス窒化と呼ぶ) および希薄ガス中でのグロー放電によるイオン衝撃法 (以下イオン窒化と呼ぶ) を用いた。

(1) ガス 窒 化

Fig. 1 に使用したガス窒化装置の概略図を示した。加熱には横型管状電気炉を用いた。処理手順は、まず炉を所定の温度に加熱したのち、一端に鉄片を接続した石英ポートに試料をのせ、反応管の中に入れ、電気炉の加熱部のすぐ外側まで導入する。つぎに一旦、反応管を密封し、約 1.3×10^{-3} Pa の真空中に排気したのち、清浄化した N_2 ガスを反

** 大阪府立工業技術研究所 (Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Osaka)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会および 1978 年 4 月東京大会に発表

1: Furnace, 2: Thermocouple, 3: Specimen, 4: Quartz boat, 5: Cooling water, 6: A piece of iron, 7: Ion gauge, 8: Activated copper, 9: Silica gel, 10: Activated aluminum oxide, 11: Geisler tube.

Fig.1 Schematic diagram of gas-nitriding apparatus.

応管に導入し、他端の水銀溜を通じて大気中に放出する。したがって、反応管中には新鮮な N_2 ガスが連続的に流れ、1 気圧より少し高い圧力を保っていることになる。この状態で反応管の外側から磁石を操作して石英ポートを電気炉の中心部に導き、所定の時間加熱する。加熱後再び磁石を用いて石英ポートを炉の加熱部の外側に引出し、そのまま放冷した。ガス窒化処理の雰囲気ガスには N_2 および NH_3 ガスを使用した。これらのガスは 443 K に加熱した活性化銅、常温の活性化アルミナおよびシリカゲルを通過させて清浄化して使用した。なお、 NH_3 ガスの清浄化には、シリカゲルの代わりにソーダライムを使用した。窒化処理は処理温度を 623~1373 K に、処理時間を 3.6~14.4 ks に変えて行った。

(2) イオン窒化

Fig.2 に使用したイオン窒化装置の概略図を示した。陰極の試料はイオン衝撃の際に発生する熱により加熱されるが、所定の温度を保持するために、電流および電圧を調

1: Bell-jar, 2: Anode, 3: Specimen, 4: Specimen holder, 5: Cathode, 6: Thermocouple, 7: Gas inlet tube.

Fig.2 Schematic diagram of ion-nitriding apparatus.

整して SCR 制御した。処理温度は試料ホルダーに挿入した $\phi 1$ mm の CA シース熱電対で測定した。なお、試料ホルダーは純チタンで作製した。

イオン窒化処理の雰囲気には N_2 と、 $N_2:H_2=9:1$ および $5:1$ の混合ガスを使用し、ガス圧は $5 \times 1.33 \times 10^2$ Pa であった。そして、窒化処理は試料温度を 623~1023 K に、処理時間を 3.6~14.4 ks に変えて行なった。なお、使用したイオン窒化装置の容量が小さいため、1023 K より以上の加熱を行なうことができなかった。また、イオン窒化処理では使用したガスの清浄化は行なわず、市販のボンベガスをそのまま使用した。

3. ESCA による測定

測定に使用した ESCA は AEI 社製の ES 200 型で、励起 X 線源には Al-K α および Mg-K α を使用した。各電子の結合エネルギー (以下 B.E.) はバックグラウンドの C1s 光電子スペクトルのピークを 285.0 eV として補正した。試料室の真空度は 1.33×10^{-6} Pa であった。なお、測定は常温で行なった。

窒化層の表面層構造を検討するため、Fadley ら⁽³⁾と同様な方法を用いて光電子強度の角度依存性の測定を行なった。

光電子強度の角度依存性の測定には、励起 X 線源および電子分光器を固定し、試料を回転する方法を用いた。ただし、試料の回転にともなって励起 X 線の照射面積が変わることによるスペクトル強度への影響を相殺するため、各測定角度で、それぞれのピーク強度の比をとり比較した。

AEI 社の ES 200 に附属しているサンプルホルダーでは、試料棒の回転にともなって試料面が移動し、回転角度によっては、電子分光器の視野からはずれる。そこで、サンプルホルダーチップを改良し、試料棒の中心軸上に試料面がくるようにして、分光器の視野からはずれるのを防いだ。また、光電子スペクトル強度をかせぐ目的で、試料の幅を標準規格の 6 mm から 8 mm に増大した。

III. 実験結果および考察

1. ガス窒化層

N_2 ガス窒化処理された試料表面を観察すると、623~1023 K の処理では殆んど着色せず、1073 K 以上の処理では光沢性のある黄金色を呈するようになり、1373 K、14.4 ks の処理では幾分くすんだ黄金色になる。

Fig.3 は 1273 K、14.4 ks の N_2 ガス窒化処理を施した試料をワイドスキャンして得られた光電子スペクトルである。

Fig.3(a) は試料面と光電子の取り出し方向のなす角 θ が 0.09~0.17 rad で、試料面が光電子の取り出し方向に平行に近い状態 (以下 // 記号で表示) で測定したもので、Fig.3(b) は θ が 1.40~1.48 rad で、光電子の取り出し方向が試料面に対し垂直に近い状態 (以下 $\perp$ 記号で表示) で測

Fig.3 Spectra of titanium nitrided at 1273 K for 14.4 ks in N_2 stream, excited by Al-K α radiation. (a) The take-off angle of photoelectrons is about 0.09~0.17 rad, and (b) the angle is about 1.40~1.48 rad.

定したものである。図にみられるように窒化した試料表面から検出された元素は Ti, N, O および C であった。これらのうち C は真空試料室内での汚染によるバックグラウンドの C である。

Fig.3(a)に示した//位置および Fig.3(b)に示した⊥位置での O1s と Ti2p のスペクトル強度を比較してみると、//位置では O1s の Ti2p に対する相対強度が、⊥位置でのそれより増大していることがわかる。このことから、O 原子の方が Ti 原子より表面に存在していると考えられる。

つぎに、ワイドスキャンでは各元素の存在状態が明らかでないで、ナロースキャンを行ない状態分析を試みた。

Fig.4 に 1273 K, 14.4 ks の N_2 ガス窒化処理を施した試料から得られた Ti2p 光電子スペクトルを示した。なお、1373 K, 14.4 ks の処理でも Fig.4 に示したものと殆んど同じ光電子スペクトルが得られた。図にみられるように、得られた光電子スペクトルの下部に、装置に附属しているミニコンを用いて、deconvolution を行なった結果を附記したが、六つのスペクトルに分解することができた。このミニコンによって得た結果は必ずしも正しいとはいえないので、検討を加えてみた。Fig.4 に示した B.E.455.4 eV と B.E.458.8 eV に認められるピークは、文献値⁽⁴⁾⁽⁵⁾や酸化チタンの標準試料から得られた実測値と比較してみると、それぞれ TiN-Ti2p_{3/2} および TiO₂-Ti2p_{3/2} に由来するピークと解される。また、それらピークの高 B.E.

Fig.4 Observed and deconvoluted spectra of titanium nitrided at 1273 K for 14.4 ks, excited by Al-K α radiation.

側に TiN および TiO₂ の Ti2p_{1/2} に由来するピークも観察される。しかし、TiN-Ti2p_{3/2} と TiO₂-Ti2p_{3/2} の中間に存在するピークは文献にみられないピークで、どのような状態の化合物に由来するピークかは不明である。窒化処理の実験条件と、このピークの化学シフトから推測される状態は、TiO₂ より低価の酸化物か、あるいは TiN より N 濃度の高い窒化物(以下 TiN_x と呼ぶ)に由来するピークのどちらかであると思われる。著者らがこれまで得たデータでは、単に真空中で加熱されただけのチタン試料から得られた Ti2p 光電子スペクトルは鋭く、単純で TiO₂ の状態であった。このことから、ESCA で測定される表面深さの範囲では、前述のピークが TiO₂ より低価の酸化物である可能性は少ないと思われる。

一方、TiN_x が形成されていると仮定し、B.E.457.3 eV のピークを TiN_x に由来するピークと仮定すると、N1s 光電子スペクトルを測定すれば、TiN に由来する N1s ピーク以外に、電荷移動を考慮すれば、TiN_x に由来する N1s ピークが TiN より低 B.E.側に観察されるはずである。そこで、N1s 光電子スペクトルの測定を行なったが、励起 X 線として Al-K α を用いた場合には、Fig.5(a) に示したように半価幅の広い一つのピークとして観察されるだけであった[†]。しかし、Mg-K α を用いて測定すると、分解能が向上し、Fig.5(b)に示したように N1s スペクトルは二つのピークに明確に分離しているのが観察された。そのうち B.E.397.2 eV の主ピークは TiN に由来するもので、それより低 B.E.側にある 395.8 eV のピークは TiN_x に由来するものと考えられる。したがって、前述の仮定は正しく、Fig.4 に示した Ti2p_{3/2} 光電子スペクトル中の B.E.457.3 eV にあるピークは、TiN_x に由来するもので、窒化処理によって TiN と、これより N 濃度の

† 主ピークの左すそに観察される幅広いピークは、吸着ガスによるものと考えられ、これは議論の対象外とする。

Fig. 5 N 1s spectra of titanium nitrided at 1273 K for 14.4 ks. (a) Al-K α excitation, (b) Mg-K α excitation.

高い窒化物である TiN_x が形成されたと考えた方が妥当であろう。

高橋ら⁽¹⁾は窒化チタンの電気化学的な測定を行ない、最表層に TiN より N 濃度の高い窒化物が形成されていると推定したが、恐らくここで観察された TiN_x がそれに相当するものと思われる。

つぎに、この TiN_x は TiN よりも表層に形成されているのかどうかという問題であるが、前述の Fadley らの方法を用いて検討した。

ここで、 I_B を表面層からの光電子スペクトルの強度とし、 I_A をその内側の層からの光電子スペクトル強度と仮定する。そして、比 $R_{B/A}$ を次のように定め、

$$R_{B/A} = (I_B/I_A)_{//} / (I_B/I_A)_{\perp} > 1$$

この比 $R_{B/A}$ が 1 より大であれば、前もって定めた表層か内層かの仮定が正しいといえる。

N 1s 光電子スペクトルの $\perp$ および $//$ 位置での TiN_x および TiN のピーク強度を測定し、比 $R_{B/A}$ を求めると、 $R_{\text{TiN}_x/\text{TiN}} = 1.12 > 1$ となり、 TiN_x の方が TiN よりも表層に存在しているという結果が得られた。なお、さらに $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 光電子スペクトルを用いて同様の測定を行ない、比 $R_{B/A}$ を求めると、 $R_{\text{TiN}_x/\text{TiN}} = 1.05 > 1$ 、 $R_{\text{TiO}_2/\text{TiN}_x} = 1.18 > 1$ となり、前の測定結果を保証するような結果が得られた。

以上の測定結果から窒化層の層構造を推定すると、光電子の脱出深さ範囲内(約 2 nm)で、最表層には TiO_2 が存在し、つぎの層には TiN_x が、ついで TiN が存在するという構造によっていると考えられる。

ESCA による測定について、X 線回折を行なったが、高温、長時間の窒化試料(1373 K, 14.4 ks)では、主として TiN による回折線が観察された。また、低温、短時間の窒化試料(1173 K, 3.6 ks)では主として Ti_2N による回折線が観察され、わずかに TiN による弱い回折線が観察された。このほか純チタンの α -Ti よりも格子定数が大きく、窒素を固溶した α -Ti による回折線も観察された。これらの X 線回折結果から判断すると、前述の ESCA によ

る測定結果から推定した層の下部、すなわち、TiN の下層には Ti_2N が存在し、ついで窒素の固溶した α -Ti、それについて下地の純チタンが存在するという層構造になっていると考えられる。

つぎに、 N_2 ガスの代わりに NH_3 ガスを用いた場合、窒化処理温度では NH_3 ガスは分解し、雰囲気中に窒素以外に水素が存在するので、 N_2 ガス窒化層とくらべて、得られた窒化層に違いがあるかどうかを調べた。 NH_3 ガス窒化試料表面を観察すると、823 K 以下の処理温度では赤味を帯びた黄色を呈し、酸化物が形成され、窒化されていない。しかし、923 K 以上に加熱すると光沢のある黄金色を呈するようになり、窒化物が形成される。

Fig. 6 および Fig. 7 に NH_3 ガスを用いて 1023 K, 3.6

Fig. 6 Ti 2p spectra of nitrided titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Nitrided at 1023 K for 3.6 ks in N_2 stream, (b) in NH_3 stream, (c) deconvoluted spectrum (a).

Fig. 7 N 1s spectra of nitrided titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Nitrided at 1023 K for 3.6 ks in N_2 stream, (b) in NH_3 stream.

ks の窒化処理を施した試料から得られた Ti 2p および N 1s の光電子スペクトルを示した。比較のために N₂ ガス窒化試料から得た光電子スペクトルを一緒に記載した。Fig.6 に示した NH₃ ガス窒化試料の Ti 2p_{3/2} 光電子スペクトルで、TiN に由来すると思われるピークの位置が N₂ ガス窒化試料のそれにくらべて高 B.E. 側にシフトしているのが認められる。これは、後述のイオン窒化層の項で詳しく検討するけれども、スペクトルのプロファイルから判断しても、TiN に由来するピークそのもののシフトというよりも、むしろ B.E.457.3 eV に出現する TiN_x に由来するピークの強度が増大したため、見かけ上シフトしたようにみえると考えた方が妥当なようである。

一方、N 1s 光電子スペクトルを観察すると、Fig.7 に示したように NH₃ ガス窒化試料の N 1s ピークは、N₂ ガス窒化試料の N 1s ピークより低 B.E. 側にシフトしている。これは Fig.6 にみられたピークシフトに対応するもので、Fig.5(b) に示した B.E.395.8 eV に出現する TiN_x に由来する N 1s ピークの強度が増大し、見かけ上ピークがシフトしたと思われる。

以上の実験結果から判断すると、窒化処理を行なう場合、水素ガスを含んだ雰囲気では、TiN_x が形成されやすいといえる。ESCA では水素の光電子スペクトルを測定することができないので、明確なことはいえないが、水素の含まれていない N₂ ガス窒化窒理でも TiN_x が形成されることから、TiN_x の形成には水素の存在が必須条件であるとは考えにくく、恐らく水素は触媒的な役割を演じているものと思われる。

なお、後述するように、イオン窒化試料でも雰囲気は N₂ 以外に水素が混合された場合に、前述のピークシフトが観察されている。

2. イオン窒化層

前項で述べたガス窒化層とイオン窒化された窒化層との間に相違があるかどうかを検討するため、Fig.2 に示した装置を用いて、次のような処理条件で純チタン板にイオン窒化処理を施した。すなわち、雰囲気は N₂ ガスのみ、および N₂ と H₂ の混合ガスを用い、N₂:H₂ の混合比を 9:1 および 5:1 に変えた。ガス圧、試料加熱温度および処理時間は一定で、それぞれ $5 \times 1.33 \times 10^2$ Pa, 923 K, 3.6 ks であった。イオン窒化試料表面を観察すると、N₂ ガス単独では窒化チタン特有の黄銅色はみられず、下地のチタンの金属色が少しくすんだような色であった。しかし、H₂ ガスを混合すると、光沢のある黄銅色を呈するようになった。

Fig.8 にイオン窒化試料から得られた Ti 2p 光電子スペクトルを示した。比較のために N₂ ガス窒化試料から得られた光電子スペクトルを一緒に記載した。Fig.8 にみられるように、各イオン窒化試料の TiN-Ti 2p_{3/2} ピークは N₂ ガス窒化試料のそれより高 B.E. 側にシフトしている。

Fig.8 Ti 2p spectra of nitrided titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Nitrided at 1273 K for 3.6 ks in N₂ stream, (b), (c) and (d) ion-nitrided at 923 K for 3.6 ks; (b) in an atmosphere of N₂, (c) N₂-H₂ gas mixture (N₂:H₂=9:1), (d) N₂:H₂=5:1.

これは NH₃ ガス窒化処理のところで述べたように、TiN_x がより多く形成されたことによると解される。ただし、N₂ のみでイオン窒化した場合でもシフトが観察され、このシフトを水素に起因しているとした前述の結論と矛盾しているように思える。しかしながら、これは使用した N₂ ガスが清浄化されていないこと、イオン窒化処理では処理前に行なう排気の到達真空度がガス窒化処理にくらべて低く、不純物として含まれている水素および水分の分圧がかなり高いと考えられること、さらにまた、本実験のイオン窒化処理条件では水分、炭化水素などがある程度雰囲気に存在し、それらがグロー放電によって電離分解し、遊離水素として存在することも考えられる。したがって、その水素が TiN_x の形成に寄与したと考えれば説明することができる。

前述の Ti 2p 光電子スペクトルのピークシフトは、これに対応して N 1s 光電子スペクトルにも観察されるはずである。Fig.9 にイオン窒化試料から得られた N 1s 光電子スペクトルを示した。なお、比較のために N₂ ガス窒化試料から得られた光電子スペクトルを一緒に記載した。Fig.9 にみられるように、イオン窒化した場合には、N 1s ピークはガス窒化したものに比べ約 0.5 eV 低 B.E. 側にシフトしている。これは Fig.8 に示した TiN-Ti 2p_{3/2} ピークが高 B.E. 側にシフトしている挙動と対応している。

Fig.9 に示した N 1s 光電子スペクトルは励起 X 線源に Al-K α 線を用いて測定したものであるが、これらのスペクトルをくわしく検討してみると、処理方法の違いによって半価幅に相違が観察される。すなわち、ガス窒化試料で

は N1s スペクトルの半価幅は 1.6 eV と狭いが, イオン窒化試料のそれは 1.9 eV と広いことである. そこで, 励起 X 線源として Mg-K α 線を用いて, 両者の N1s スペクトルを再測定すると, Fig.10 に示したように N1s スペクトルは, 両者とも明確に二つのピークに分離しているのが観察される. そして, 高 B.E. 側が TiN 由来し, 低 B.E. 側が TiN_x 由来するピークである. イオン窒化試料では, TiN_x のピーク強度はガス窒化試料のそれより増大しているのが明確に認められ, TiN_x が多く形成されていることがわかる. したがって, Fig.9 に示したイオン窒化試料の N1s スペクトルの半価幅の増大は, TiN_x の多量形成に起因すると考えられる. また, この結果は Fig.7 に示された N1s スペクトルのピークシフト, すなわち, N₂ ガスと NH₃ ガス窒化試料間に観察されたピークシフトは, TiN と TiN_x のそれぞれのピーク強度が異なるた

め, 見かけ上ピークがシフトしたようにみえるかと推定した解釈が正しいことを裏付けている.

Fig.9 に示した N1s 光電子スペクトルで, N₂ ガスのみでイオン窒化した場合, B.E.402~404 eV のところに弱いピークが観察されるが, このピークは雰囲気中に H₂ ガスを添加すると消失する. この B.E.402~404 eV のピークはこれまでに報告されたデータ⁽⁶⁾から判断して, NO イオンに由来するピークと推察され[†], 恐らく Ti-NO の化学吸着に由来するものであろう. このピークが水素添加によって消失するのは, 水素によって還元が行われたものと思われる.

つぎに, イオン窒化試料から得られた O1s 光電子スペクトルを Fig.11 に示した. 参考のために N₂ ガス窒化試料から得られた O1s 光電子スペクトルと一緒に記載した. 図中の 530.2 eV に観察されるピークは酸化物に由来

Fig.9 N1s spectra of nitrated titanium, excited by Al-K α radiation. The nitrating conditions are the same as in Fig.8.

Fig.11 O1s spectra of nitrated titanium, excited by Al-K α radiation. The nitrating conditions are the same as in Fig.8.

Fig.10 N1s spectra of nitrated titanium, excited by Mg-K α radiation.

(a) Nitrided at 1273 K for 3.6 ks in N₂ stream, (b) ion-nitrided at 923 K for 3.6 ks in an atmosphere of N₂-H₂ gas mixture (N₂:H₂=9:1).

するもので, 処理条件が異なっても, その位置は殆んど変化せず TiO₂ に由来するピークと考えられる. なお, N₂ ガス窒化試料では, 532 eV 附近に観察される吸着の酸素に由来するピーク強度が高く, イオン窒化試料より多くの吸着酸素が表面に存在していることを示している. イオン窒化試料で, 吸着酸素に由来するピーク強化が低いのは, 試料表面がイオンによって衝撃され, 酸素が放出されたためであろう.

3. 窒化におよぼす処理温度の影響

ガスおよびイオン窒化処理を施した場合, 試料の加熱温度が窒化層の構造および形成にどのような影響を与えるかを知らるため, 試料温度を 623~1023 K に変え, 処理時間

[†] イオン窒化処理では, 使用した N₂ ガスを清浄化していないので, N₂ の酸化が考えられる.

を 3.6 ks と一定にして、窒化処理を施し ESCA で測定した。

Fig.12 および Fig.13 に、それぞれ N_2 ガス窒化試料およびイオン窒化試料から得られた Ti 2p 光電子スペクトル

Fig.12 Ti 2p spectra of nitrided titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Nitrided at 1023 K for 3.6 ks in N_2 stream after filing off the surface with diamond file, (b) 923 K, 3.6 ks, (c) 823 K, 3.6 ks, (d) 723 K, 3.6 ks, (e) 623 K, 3.6 ks. The dashed line was obtained just after filing off a specimen surface with diamond file.

Fig.13 Ti 2p spectra of ion-nitrided titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Ion-Nitrided at 1023 K for 3.6 ks in an atmosphere of N_2 - H_2 gas mixture ($N_2:H_2=9:1$), (b) 923 K, 3.6 ks, (c) 823 K, 3.6 ks, (d) 723 K, 3.6 ks, (e) 623 K, 3.6 ks.

トルを示した。Fig.12 にみられるように、1023 および 923 K のガス窒化処理では、Fig.4 に示した 1273 K で処理した場合と全く同じような光電子スペクトルが得られ、ESCA で観察される範囲内では、923 K というような比較的低い温度でも 1273 K という高温で得られる窒化層と同じものが形成されているのがわかる。しかし、823 K になると TiN に由来するピーク強度が急激に減少し、窒化が起り難くなることを示すと共に、 TiO_2 に由来するピークが鋭くなり、酸化が進んでいることを示している。しかしながら、なお TiN の形成が明確に認められる。723 K になると、TiN に由来すると思われるピークの強度がさらに低下し、metallic Ti と TiN のピークを合成したようなスペクトルが観察される。しかしこれは、(1) metallic Ti に由来するピーク強度の大幅な低下、(2) TiO_2 に由来するピークの鋭さ、(3) N1s 光電子スペクトルを測定すると、TiN に由来する N1s ピークの強度がヤスリ研磨直後の窒化前の試料から得られた強度[†]と差がないこと、(4) TiN に由来するピークの代わりに Ti の低価酸化物、例えば TiO に由来するピークが観察されている可能性があること、などから推察して、この温度では窒化よりむしろ N_2 ガス中の残留酸素による酸化が進行していると考えられる。623 K でも酸化が進行しているのが認められるが、723 K よりも metallic Ti に由来するピーク強度が高いのは、低温のため酸化の進行が遅いためと思われる。なお、比較のために、Fig.12 にヤスリ研磨直後の純チタン板から得られた Ti 2p 光電子スペクトルを点線で記載した。

竹内ら⁽⁷⁾は窒化処理を施した Ti 表面について反射電子線回折を行ない、1023 K 以上では TiN の形成を観察しているが、1023 K 以下では Rutile 型 TiO_2 のみの形成を観察し、酸化が生じており、窒化は起らなかったと報告している。しかし、前述したように本実験では、823 K でも窒化物の形成が明確に認められ、かなり低温度でも窒化が進行することがわかった。これは後述するように窒化処理前の試料の表面状態によっても、窒化の進行状態が異なり、また、使用した N_2 ガスの純度、窒化反応装置の気密度、あるいは表面分析法の相違によって異なった観察結果が得られたものと考えられる。

一方、イオン窒化処理では、Fig.13 にみられるように、823 K の処理でも、得られた Ti 2p 光電子スペクトルは、より高温の処理で得られたものと殆ど同じプロファイルを示し、623 K でもかなりの強度の TiN に由来するピークが観察され、窒化が進行していることがわかる。これはガス窒化とイオン窒化での窒化物の生成過程の違いを明確に示すものである。すなわち、ガス窒化では Fig.12 に示

[†] 純チタン板の表面を大気中でヤスリ研磨すると、B.E.397.3 eV のところに TiN に由来する N1s ピークが観察される。詳細については別報で報告予定である。

したように、窒化物の形成は温度の影響を著しく受け、拡散が支配的であることがわかる。それに対して、イオン窒化では Fig.13 に示したように、623 K でも窒化物が形成されており、試料温度の影響は極めて少なく、一般にいわれているイオン窒化過程、すなわち、窒素イオンによって試料表面からスパッタされた Ti イオンまたは原子が雰囲気中の N と化合し、再び試料表面に堆積するという過程を裏付けるものであった。

4. 窒化におよぼす試料の表面状態の影響

試料の表面状態の相違が、あとで施す窒化にどのような影響をおよぼすかを調べるため、ヤスリ研磨および酸洗を施した試料について N_2 ガス窒化を行ない ESCA で測定した。ヤスリ研磨直後の試料から得られた Ti 2p 光電子スペクトルは Fig.12 に点線で示したが、metallic Ti, TiO , Ti_2O_3 および TiO_2 に由来するピークを合成したものと考えられる†。

Fig.14 に酸洗直後の試料から得た Ti 2p 光電子スペクトルを示したが、ヤスリ研磨試料とくらべて metallic Ti に由来するピーク強度が低く、そして、酸化物に由来するピーク強度は高く、このピーク附近のスペクトルは Ti_2O_3 および TiO_2 に由来するピークを合成したものと考えられる†。これらのことから、酸洗試料はヤスリ研磨試料よりも表面の酸化が進み、かつ酸化皮膜が厚いことがわかる。このような表面状態の異なる試料に N_2 ガス窒化処理を施す

Fig.14 Ti 2p spectra of nitrated titanium, excited by Al-K α radiation.

(a) Nitrated at 1023 K for 3.6 ks in N_2 stream after dipping into the mixed acid (HF:HNO₃=1:3), (b) 923 K, 3.6 ks, (c) 823 K, 3.6 ks, (d) 723 K, 3.6 ks, (e) 623 K, 3.6 ks. The dashed line was obtained just after dipping into the mixed acid.

† 詳細については別報で報告予定である。

と、Fig.12 および Fig.14 に示したように、処理温度によって窒化物の形成にかなりの相違が認められる。すなわち、ヤスリ研磨試料では、923 K 処理でも TiN に由来するピークは 1023~1273 K の高温で処理されたものと同程度の強度が得られ、823 K の処理でも窒化物の形成が認められる。それに対して、酸洗試料では 1023 K の処理で、すでに TiN に由来するピーク強度が低下し、そして 923 K の処理ではわずかに窒化物の形成が認められるものの、823 K 処理では全く窒化は起らず酸化のみが生じている。このような窒化状態の違いは、当然のことながら、試料表面の清浄度や酸化皮膜の状態や、厚さの相違によると考えられるが、それ以外にツギのようなことも考えられる。

窒化チタンの形成は核生成-生長過程によると考えられるが、前述の脚注で述べたように、ヤスリ研磨試料表面上には大気中での研磨作業によって、すでに窒化チタンが形成されているので、これが核となって窒化物が成長しやすくなり、窒化を促進する一因となっている事が考えられる。

IV. 結 言

純チタン板に種々な条件でガスおよびイオン窒化処理を施し、得られた窒化層を ESCA で測定し、ツギのような結果が得られた。

(1) N_2 ガス窒化層から得られた Ti 2p_{3/2} スペクトルは deconvolution によって、三つのピークに分けることができた。そのうち、B.E.457.3 eV に現われるピークは、TiN より N 濃度の高い窒化物である TiN_x に由来するピークと考えられ、B.E.458.8 eV および B.E.455.4 eV に現われるピークは、それぞれ TiO_2 および TiN に由来するピークと同定した。

(2) 励起 X 線源に Mg-K α 線を使用すると、N 1s 光電子スペクトルは明確に二つのピークに分離するのが観察された。そして、B.E.397.2 eV に現われるピークは TiN に由来し、B.E.395.8 eV に現われるピークは TiN_x に由来するピークと考えられる。このように、窒化層の表層近くに 2 種類の窒化物が存在していることを見出した。

(3) Fadley ら⁽³⁾の報告した方法に基づき、光電子スペクトルの角度依存性を調べた結果、最表層には TiO_2 が存在し、ついで、 TiN_x , TiN という順序で窒化物が形成されていることがわかった。

(4) 窒化雰囲気中に水素が含まれていると、 TiN_x が形成されやすいことがわかった。

(5) N_2 ガス窒化では、試料温度を 823 K 以上にする、窒化物が形成されるが、イオン窒化では 623 K でも窒化物の形成が観察される。これはガス窒化とイオン窒化で、窒化物の形成過程が本質的に異なることを示すものであると考えられる。

終りに本研究の遂行に当って、イオン窒化を実施して頂

いた当研究所研究員 曾根 匠氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- (1) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **24**(1975), 231.
- (2) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **25**(1976), 213.
- (3) C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov and S. Å. L. Bergström: J. Electron Spectr., **4**(1974), 93.
- (4) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling: J. Phys. Chem. Solids, **30**(1969), 1835.
- (5) L. I. Johansson, A. L. Hagström, B. E. Jacobson and B. M. Hagström: J. Electron Spectr., **10**(1977), 259.
- (6) たとえば, F. Honda and K. Hirokawa: J. Electron Spectr., **8**(1976), 199.
- (7) 竹内 庸, 川西六郎, 師岡保弘, 渡辺伝次郎, 小川四郎: 日本金属学会誌, **23**(1959), 410.

14MeV中性子放射化分析法による亜鉛末中の酸素の定量*

千 葉 実**

Minoru Chiba: Determination of Oxygen in Zinc Dusts by 14 MeV Neutron Activation Analysis. Oxygen in zinc dust was determined by means of non-destructive 14 MeV neutron activation analysis. Oxygen was determined by counting of gamma-rays radiated from ^{16}N produced by the $^{16}\text{O}(n, p)$ reaction.

Interferences caused by ^{63}Zn , ^{66}Cu and ^{68}Cu which are the main radio active nuclides produced from matrix zinc by 14 MeV neutron irradiation were eliminated by counting the energy range of 4.5~8 MeV of gamma-rays of ^{16}N . A small interference caused by the random sum counts of ^{63}Zn was removed by counting 30 s twice after 1.5 and 60 s of decay duration from the end of 14 MeV neutron irradiation and subtracting the second counts from the first counts as the background.

A calibration curve with good linearity and analytical results with good reproducibility were obtained by adopting the external method which consists of the simultaneous irradiation of a standard or analytical sample and an external standard, and calculation of count ratio of ^{16}N produced in the standard or the analytical sample and the external standard, respectively.

The irradiation of samples with 14 MeV neutron flux was carried out by the constant time method. A series of standard samples were prepared by adding a known amount of oxygen in a zinc dust.

As the result, oxygen contents of 0.42~3.24% with coefficient of variations of repetition of 4.03~7.15% were obtained for two trial-produced zinc dusts (gas atomizing and stamping methods) and four commercial zinc dusts.

The duration needed for the 14 MeV neutron irradiation and counting was about 2.5 m for a sample.

The presence of stearic acid used as a lubricant was not effective to protect zinc dust from oxidation.

(Received April 25, 1979)

I. 緒 言

粉末冶金法は複雑な形状や特殊な性質を持つ製品の製造, また溶解鋳造法では作ることの困難な製品の製造にしばしば用いられる。これらの原料となる金属粉の製造法には機械的粉砕法, ガス噴霧法, 蒸溜凝縮法などの方法がある。これら金属粉中の酸素は酸化物もしくは吸着酸素などとして存在するが, 酸化物として存在するときは, 圧縮成

型や合金化を妨害するものと考えられ, また製品の強度などにも影響があるものと考えられる。

金属粉中の酸素の定量法には水素還元による減量から求める方法^{(1)~(3)}や生成する水を定量する方法⁽⁴⁾があるが, これらの方法を適用できる金属の種類には制限が多く, 亜鉛のような高蒸気圧, 低融点の金属中の酸素分析に用いることはできない。

** 金属材料技術研究所金属化学研究部(Metal Chemistry Division, National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1973年11月日本分析化学会第22年会に一部発表