レーザ熱源を用いる反応性ガスアトマイズ法 による Ti - N 粉末の製造とその物性*

次 田 泰 裕¹ 福 原 秀 樹² 山 中 良 明³
西 田 稔⁴ 荒 木 孝 雄⁵

Ti - N Powder produced by Reactive Gas Atomization Process using Laser and its Properties

by Yasuhiro TSUGITA¹, Hideki HUKUHARA², Yoshiaki YAMANAKA²
Minoru NISHIDA² and Takao ARAKI²

1. Sumitomo Metal and Mining Co., Ltd., Niihama Research Lab., Niihama-shi, Ehime 792

2. Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama-shi, Ehime 790

A laser spray coating system comprising of a spray nozzle was used to atomize titanium-metal feed-wire and inject thus produced TiN droplets into a stationary bath of liquid cryogenic nitrogen. The cryogenic-bath rapid-solidification approach allows achieving nonequilibrium microstructure as well as reducing the size of atomization chamber and minimizing environmental contamination of the product.

Spherical TiN powders recovered in liquid N₂ could be separated into two types of powder by decantation. Coarse particles vary from 10 to 200 μm and fine powders are smaller than 10 μm. The spherical TiN powder contains over 30 at % of nitrogen resulting in the composition of N deficient TiN (consisting of TiN and TiN_{0.3}).

KEY WORDS : Laser, Atomization, Spherical Powder, TiN, Liquid Nitrogen

1. 結 言

窒化チタン (TiN) は、一種のセラミックスで、化学的に安定な材料であり、物理的特性も高硬度、高融点、高ヤング率、低膨張率など優れた性質を有する¹⁾。これらの物性に関わる、耐摩耗性、耐腐食性、耐熱性、耐熱衝撃性などの機能を利用した切削材料や高温構造材料として期待されている。これらの材料の製造方法には、粉末冶金法、スプレーフォーム法、スプレーコーティング法などが考えられるが、成形体の緻密化あるいは動的荷重や繰り返し荷重がかかる材料のクラックの核生成防止のため、流動性の良い、いいかえれば球状の TiN 粉末が望まれる²⁾。

従来の TiN の粉末製造法では、TiN 粉末は数ミクロン程度の微粉末でしか得ることができず、取り扱いをしやすいするために、顆粒状に焼結された粒子が用いられている³⁾。しかし、この焼結により顆粒状にされた TiN 粉末は多孔質であり、緻密化が難しい欠点がある。他方、球状の TiN 粉末の製造方法としては REP, PREP, あるいは IDM 法などの応用が考えられるが、装置が大型であり、高価である欠点がある²⁾。ところでレーザ熱源を用いる溶射法においては、液滴が効率よく基材の上に溶射積層されることが知られている⁴⁾。このレーザ熱源を用いる溶射法の

応用として、生成液滴をアトマイズにより微粉化し、液体窒素中に急冷回収することにより球状で微細組織を有する粉末が製造できる可能性が示された⁵⁾。

しかし、レーザ熱源を利用して反応性ガスアトマイズ法により窒化チタン粉末を生成する場合、レーザ出力、噴霧圧力および原料送給速度等の実験条件が、どの程度粉末特性に影響するかを調査した研究はほとんどなされていない。

そこで、本研究ではチタン金属からの直接的な窒化法を選択し、エネルギー源としてレーザ熱源を用いるアトマイズ法による窒化チタン粉末の製造条件の検討と生成した TiN 粉体の物性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験装置および方法

2・1 実験装置

TiN 粉末作成用に用いた Ti ワイヤは、Table 1 に示す組成の工業用純 Ti ワイヤ (直径: 0.8 mm φ) である。アトマイズおよび窒化用の N₂ ガスは工業用の純度のガスを用いた。

Fig. 1 に、実験装置の概略図を示した。本装置は、大別して、粉末生成系と粉末回収系に分けられる。

粉末生成系には、アトマイズ用の二重ノズルを用い、熱源として波長 10.6 μm の熱流型シングルモードタイプの CO₂ レーザ発振器 (ダイヘン製, ELA - 1501 型, 最大出力 1.4 kW) を用いた。粉末回収媒体には、窒化物の急冷および雰囲気を不活性雰囲気

Table 1 Chemical composition of Ti wire (wt %).

O ₂	N ₂	C	H ₂	Fe	Ti
0.118	0.007	0.006	0.019	0.046	Bal.

* 1995 年 5 月 11 日受付 7 月 7 日受理 資源・素材学会平成 6 年度春季大会 (1994 年 3 月 31 日) にて一部発表

1. 正会員 住友金属鉱山(株)新居浜研究所

2. 愛媛大学大学院 工学研究科材料工学専攻

3. 愛媛大学学生 工学部材料工学科

4. 工博 愛媛大学助教授 工学部材料工学科

5. 工博 愛媛大学教授 工学部材料工学科

[著者連絡先] FAX 0897-37-7173 (住友金属鉱山新居浜研)

キーワード: レーザ, 噴霧, 球状粉末, 窒化チタン, 液体窒素

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for atomization and recovery of TiN powder.

するために液体窒素をデュワ瓶に入れて用いた。

本実験における粉末回収方法の特徴は、噴霧により生成した熔融液滴の回収媒体に液体窒素を選択した点にある。液体窒素を回収媒体として用いた理由は、通常用いられている水や鉱物油のような回収媒体と同様に液体であり、さらに 77 K という極低温の液体であることから噴霧により生成した熔融液滴の冷却速度を大きくでき、急冷効果が大きいこと、比較的粉末との分離が簡単で取り扱いやすいこと、熔融液滴との窒化反応が起こる可能性があること、周囲の環境から回収粉末の汚染が防止できること、粉末回収装置が単純でコンパクトになることなどが挙げられる。

2・2 アトマイズ条件の選定

アトマイズ条件の選定にあたっては安定なスプレーが生成する条件⁶⁾を参考としてレーザ出力、ワイヤ供給速度、噴霧ガス圧力および液体窒素の飛散状況などを考慮して Table 2 に示すような条件で変化させた。ただし、噴霧ガス圧力はゲージ圧で示す。

2・3 TiN 粉末の評価方法

生成した粉末は目視による外観観察後、粒子の形状、粒径ならびに表面形態は、日立製作所製 S - 510 形走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

回収された TiN 粉末の粒度測定は、セイシン企業製のレーザミクロナイザー粒度測定装置を用いた。

粉末中に存在する相の同定には X 線回折装置、理学電機製 RAD - 2A を使用して、X 線発生管に Cu、管電圧 30 kV、管電流 20 mA、走査速度 1°/min の条件を設定、回折湾曲モノクロメータ (グラファイト (002) 面) を用いて単色化して使用した。

生成粉末の粒子表面および粒子内部の元素分布の分析は、日立製 X - 650 形 (堀場製 EMAX - 2200EDX 付属) X 線マイクロアナライザーを用いて行った。

硬さは、微小ビッカース硬度計 (荷重 0.98 N) を用いて測定した。

Table 2 Conditions of atomization.

要 因	水 準
(1) レーザ出力	1.0, 1.1, 1.2 kW
(2) ワイヤ供給速度	20, 30, 35 mm/sec
(3) 噴霧ガス圧力 (ゲージ圧)	98, 196, 294 kPa

3. 結果および考察

3・1 粒子の形状観察

粉末を取り扱う場合、粉末の流動性が重要であり、流動性には粒子の表面状態や形状が関係する。回収された粉末を目視により観察すると、色は灰黒色を呈し、粗粒部分は、非常に流動性が高いが、比較して微粒部分の流動性は良くなかった。そこで、ふるい分けを行い、105~250 μm の粗粒部分と 45 μm 以下の微粒部分に分けて観察してみると微粒部分には黒色の微粉末が混在していた。詳細に粒子を観察するために SEM 観察を行った。

Fig. 2(a) は、粗粒部分の SEM 写真であり、比較的滑らかな表面を持ち、ほぼ球形または球形に近い形状を示すが、一部の粒子の表面には細かい段差が見られた。他方、Fig. 2(b) の微粒部分の SEM 写真では粒子の表面に微粒子が付着している様子が観察され、この微粒子が黒色微粉末と考えられ、この付着した微粒子が原因で流動性も悪いものと思われる。比較のために Fig. 3

(a) Coarse particles

(b) Fine particles

Fig. 2 Scanning electron micrograph of typical particles.

Fig. 3 Scanning electron micrograph of TiN powder. (commercial)

Fig. 4 Histogram of particle size of TiN powder under various conditions.

に市販（新日本金属(株)製）の TiN 粉末の SEM 写真を示す。数 μm の TiN 粒子を固結した顆粒状のものであり、多孔質である。これに対して本研究で生成した TiN 粒子が球形である原因は、Ti ワイヤがレーザ照射により、加熱、溶融するとともに瞬時に N_2 と反応し溶融 TiN になり噴霧された後、生成した液滴自身の表面張力により球状になったためと思われる。TiN は、高融点を有するが、Ti と窒素ガスとの燃焼合成反応 ($\text{Ti} + 1/2\text{N}_2(\text{g}) = \text{TiN}$) では、約 340 kJ/mol の反応生成熱が解放され、反応熱のすべてが、生成 TiN の温度上昇に使われるとして TiN の比熱と融解熱のデータより計算した断熱温度は、 $4,900 \text{ K}$ になる⁹⁾。Ti および TiN の融点は、それぞれ $1,941 \text{ K}$ と $3,200 \text{ K}$ である。したがって、生成 TiN 粒子は、レーザによる加熱と共に反応熱により溶融しているものと推察される。

3・2 粒度分布および平均粒径に及ぼす実験条件の影響

Fig. 4 にレーザ出力を 1.2 kW の一定とし、噴霧ガス圧力を 98 kPa から 294 kPa に変化させた場合の粉末粒度毎の重量割合のヒストグラムを示す。噴霧ガス圧力 98 kPa の粉末は、粉末全体の重量に占める割合のうち粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下の粒子は非常に少ないが、粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上になると粉末全体に占める重量の割合が徐々に大きくなり、粒径 $149 \mu\text{m}$ 以上の粗粒側で非常に大きくなっていった。噴霧ガス圧力 196 kPa の粉末についても、粒径 $20 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粉末全体に占める重量の割合は小さく、粒径 $20 \mu\text{m}$ 以上で急に大きくなり、粒径 $149 \mu\text{m}$ から $210 \mu\text{m}$ の粒子が全体の重量に占める割合が最も大であった。さらに噴霧ガス圧力 294 kPa の場合には $75 \mu\text{m}$ から $105 \mu\text{m}$ の粒子が、最も多くなっており、噴霧ガス圧力により粒度分布が変化し、粒度は、噴霧ガス圧力が大きくなるほど小さくなることが示された。なお粉末の粒度分布はレーザ出力を変化させてもほとんど変化しない。

Fig. 5 に TiN 粉末のふるい上積算重量割合と粒子径の関係を

Fig. 5 Relation between particle size and cumulative oversize of TiN powder.

Fig. 6 Relation between average particle size and gas pressure.

ロジーンラメラ線図に示す。レーザ出力 1.2 kW の場合、噴霧ガス圧力 98 、 196 および 294 kPa いずれもほぼ直線で示され、噴霧ガス圧力が大きくなるにしたがい直線は、低粒度側にシフトしている。このロジーンラメラ線図を用いて重量基準の 50% 平均粒径 d_{50} を求め以下の解析を行った。

Fig. 6 に平均粒径 d_{50} と噴霧ガス圧力との関係を示す。噴霧圧力は 98 から 294 kPa に変化させ、レーザ出力は 1.0 から 1.2 kW とした。噴霧圧力 98 kPa では $d_{50} = 197 \sim 199 \mu\text{m}$ 、 196 kPa では $103 \sim 120 \mu\text{m}$ 、 294 kPa では $93 \mu\text{m}$ となっている。噴霧ガス圧力の増加とともに平均粒径 d_{50} は小さくなるが、レーザ出力の影響はほとんどない。

一般に噴霧媒体の圧力が増大すると平均粒径が小さくなること知られており、本実験においても同様の傾向を示すことから、粉末の平均粒径推定には従来からのアトマイズ理論が適用できると考えられる。アトマイズ粉末の平均粒径とアトマイズ条件の関係については、いままでも多くの検討がなされ、ガスアトマイズ粉末の平均粒径に関する経験式も数多くあるが、次の Lubanska⁸⁾ の式が広く適用されている。

$$d_{50} = C \cdot D_n \{ \nu_m (1 + M_m/M_g) / (\nu_g We) \}^n \quad \dots\dots (1)$$

ここで We はウエーバー数で、 $We = \rho_m D_n V_g^2 / \sigma_m$ で定義される。

- d_{50} : 平均粒径 [m]
- C : 実験で定まる定数
- D_n : ノズル直径 [m]
- ν_m, ν_g : 溶湯、ガスの動粘性係数 [m^2/s]
- M_m, M_g : 溶湯、ガスの質量流量 [kg/s]
- ρ_m : 溶湯の密度 [kg/m^3]
- V_g : 溶湯に衝突するガス速度 [m/s]
- σ_m : 溶湯の表面張力 [N/m]
- n : 噴霧角度などで異なる定数

この式は、溶滴の慣性力と表面張力とのバランスをもとに導出されている。粉化される溶融金属が同一で、表面張力、密度、動粘度などの物性および溶融金属流の流下条件が同一であれば、噴霧媒の運動エネルギーにより平均粒子径はコントロールされる。ガスアトマイズ法における粉末の平均粒径 d_{50} は、アトマイズガスの流速（あるいは、ノズル径が、同じであれば圧力）に依存すると考えられる。しかし、この式は、溶湯を不活性雰囲気中でガスアトマイズすることを想定している。本実験のように固体状の Ti ワイヤから反応性アトマイズ法により直接的に TiN 粒子を製造する場合にも適用できるかどうか検討した。

まず、(1)式における各パラメータのうち TiN の融点以上での

Fig. 7 Relation between Lubanska parameter and average particle size.

ν_m , ρ_m , σ_m は不明であるが、本実験範囲ではレーザ出力によりほとんど平均粒径の変化が見られないので一定と考えた。また、 C , n (通常 0.5) はノズルを一種類しか用いていないので一定である。(1)式におけるノズルから流出落下する溶湯径 D_n は、レーザ照射により Ti ワイヤが加熱、窒化、熔融され、瞬時に TiN の液滴になると考えられるのでワイヤ径に相当すると考えられる。このような仮定をおいて(1)式を(2)式に変形し実験結果を整理した。

$$d_{50} = K \{D_n V_g^{-2} (1 + M_m/M_g)\}^{0.5} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、右辺の K 以外の項を便宜上 “Lubanska parameter” と名付ける。粒径に及ぼす重要因子である噴霧ガスの速度 V_g は、窒素ガスが断熱膨張し、ガス圧力 p_1 、体積 v_1 の気体が背圧 p_0 、体積 v_0 の外部に先細ノズルから噴出する場合、次の(3)式で与えられる。

$$V_g = \{2g(p_0 v_0)[1 - (p_1/p_0)^{(s-1/s)}]s/(s-1)\}^{0.5} \dots (3)$$

ここで、 g : 重力加速度 [m/s^2], s : 比熱比 [-], p : 圧力 [Pa], v : 体積 [m^3] であり、添字は 0: 初期状態, 1: 最終状態を表す。しかし、使用したノズルが溶射用二重ノズルであり先細ノズルと異なって、窒素ガスボンベから噴霧ノズル出口までの経路が複雑なため圧力損失を算出することが困難であるので出口における噴霧ガスの速度 V_g は、噴霧ガス流量の実測値と全噴出断面積から近似的に算出した値を用いた。(2)式を用いて Fig. 6 を整理すると Fig. 7 のように粒径と Lubanska parameter の関係は直線で示され、次の(4)式で示される回帰式が得られた。

$$d_{50} = 4.67 \times 10^{-6} \times [D_n V_g^{-2} (1 + M_m/M_g)]^{0.5} - 112.13 \times 10^{-6} \quad \dots\dots\dots (4)$$

このように反応性アトマイズ法においても従来のガスアトマイズ法と同様に噴霧ガス速度により平均粒径が予測できる可能性が示された。

3・3 粒子硬さと実験条件の関係

粒子内部の硬さ分布を調べるために、粒子断面の中心部から外側方向に向けて硬さ測定を行った。粒子断面の表面近傍は粒子が破壊するため測定をすることはできなかった。粒子断面の硬さ分布は Fig. 8 に示すように、粒子断面の位置に応じて変化するような傾向は認められなかった。ここで 0 は中心を 1 は表面を示し測定箇所を粒子の半径で除した dimensionless distance で示す。ところで、M. Uzawa⁷⁾ は窒素プラズマを用いた回転電極法を利用して Ti-TiN 短繊維を作製し、繊維断面の硬さは、中心部から最表部に向かって上昇していることを報告している。この理由は、窒素プラズマにより Ti が熔融して液滴が形成される

Fig. 8 Hardness profile across particle as a function of dimensionless distance. (a) $p = 98 \text{ kPa}$, $d = 200 \mu\text{m}$, (b) $p = 196 \text{ kPa}$, $d = 120 \mu\text{m}$

と、瞬時に N が液滴に侵入して最表層に緻密な TiN 相を形成し、この TiN 相が液滴内部まで N が侵入するのを妨げた結果であると考察している。

本実験で生成した粒子断面の硬さ分布が、粒子断面の中心部から最表部に向かって著しい硬さの変化がない理由は、粒子硬さの上昇が粒子表面からの窒素の拡散機構によらないためと推察できた。つまり、Ti ワイヤがレーザ照射により、加熱、熔融するとともに瞬時に N_2 と反応し TiN 液滴となり噴霧により分散されたものと思われる。

粒子内の硬さはほぼ一定であると考えられたので粒子の断面中心部の硬さを粒子硬さとした。噴霧ガス圧力が 98 kPa あるいは 196 kPa で生成される平均粒径を想定してそれぞれ粒子断面の径が 200 μm および 120 μm の粒子を選択した。

Fig. 9 に平均粒子硬さと粒子径との関係を示す。噴霧ガス圧力 98 kPa で生成した粉末の場合、粒径 120 μm の粒子の平均硬さは HV 1,432~1,573 であり、粒径 200 μm の粒子の平均硬さは、HV 1,501~1,630 であった。粒径 120 μm と 200 μm の粒子を比べると、粒径 200 μm の粒子の平均硬さの方が HV 69~141 程度高い値を示した。また噴霧圧力 196 kPa で生成した粉末の場合、粒径 120 μm の粒子の平均硬さは HV 1,372~1,462 であり、粒径 200 μm の粒子の平均硬さは、HV 1,666~1,982 であった。粒径 120 μm と 200 μm の粒子を比べると、粒径 200 μm の粒子の方が HV 268~466 程度硬さが高い。このように噴霧ガス圧力が小さい場合には粒径の影響が小さいが、噴霧ガス圧力が大きくなると、粒径の影響が大きくなり、粒子の平均硬さが大きくなる傾向が認められた。これは窒化反応とガスの冷却効果の大小が関係しているものと考えられる。つまり粒子内に生成した

Fig. 9 Effect of particle size on hardness at cross section in particle.

Fig. 10 X - ray diffraction pattern of TiN powder.

TiN 相の種類が異なることが考えられる。そこで粉体中の相の種類について検討した。

3・4 粉体中の相の種類

Fig. 10(a)に示す X 線回折結果より本実験で生成した粉末は、NaCl 型の結晶構造をもつ TiN 相および六方晶構造の $\text{TiN}_{0.3}$ 相の二相で構成されていることが分かった。TiN 相と $\text{TiN}_{0.3}$ 相の回折ピークを比較すると TiN 相の回折ピークは $\text{TiN}_{0.3}$ 相の回折

強度より高く、粉末の大部分は TiN 相であると判断される。しかし、Fig. 10(b)に示すように TiN 相および $\text{TiN}_{0.3}$ 相と同等された回折ピークは、全ての条件において高角度側にシフトしており、角度が大きくなるほどシフトが大きい。シフトの大きさは、TiN の方が、 $\text{TiN}_{0.3}$ よりかなり大きい。

Ti - N 系状態図¹⁰⁾によると、TiN 相は、幅広い N 組成をもつ非化学量論的化合物を形成することは明らかであり、生成粉末の TiN 相の回折ピークが高角度側にシフトしていた原因は、非化学量論的な TiN 相の生成であると考えられる。また $\text{TiN}_{0.3}$ 相は、Lenguaer¹¹⁾によると TiN と Ti 混合物をアーク溶解し、1,400 K で焼鈍処理すると $\text{TiN}_{0.3}$ 相が出現すること、格子定数は N 品位に依存し、組成は、 α - Ti 相の N - rich 側に近いことを報告している。本実験で生成した粉末は熔融状態にある液滴を液体窒素で捕集しているにもかかわらず、 $\text{TiN}_{0.3}$ 相のような焼鈍処理により出現する相が X 線回折結果から同等されたのは興味深い。次に生成 TiN 粉体中に含まれる相の種類に及ぼす実験条件の影響について示す。

Fig. 11(a)は噴霧ガス圧力 196 kPa、Ti ワイヤ送給速度を 20 mm/s と一定条件にして、レーザ出力を 1.0 kW から 1.2 kW に変化させたとき生成される粉末の X 線回折結果を示す。測定さ

Fig. 11(a) X - ray diffraction pattern of TiN powder under various laser power.

Fig. 11(b) X - ray diffraction pattern of TiN powder under various wire feeding rate.

Fig. 11(c) X - ray diffraction pattern of TiN powder under various gas pressure.

Fig. 12 X-ray microanalyzer line analysis across particle.

れた回折ピークはTiN相とTiN_{0.3}相であり、それ以外の回折ピークが認められず、レーザ出力の変化は生成相の種類にほとんど影響しないようであった。

Fig. 11(b)はレーザ出力1.2kW、噴霧ガス圧力196kPaと一定条件にして、Tiワイヤ送給速度を20mm/sから35mm/sに変化させたとき、生成される粉末のX線回折結果を示す。Tiワイヤ送給速度が大きくなると、回折角 $2\theta = 39.74^\circ$ 付近にあるTiN_{0.3}相の(101)面の回折強度が大きくなる傾向が認められ、ワイヤ送給速度は粉末の生成相に対してTiN_{0.3}を増加させると思われる。なおワイヤ送給速度を大きくするとスプレー状態が不安定となる傾向が認められることからワイヤ送給速度が大きすぎると熱量不足で窒化が進みにくくなるものと考えられる。

Fig. 11(c)はレーザ出力1.2kW、Tiワイヤ送給速度20mm/sの条件において噴霧ガス圧力を98kPaから294kPaに変化させた時、生成される粉末のX線回折結果を示す。噴霧ガス圧力を変化させても測定された回折ピークは、いずれもTiN相とTiN_{0.3}相の回折ピークであり、生成相の種類は噴霧ガス圧力にはほとんど影響されなかった。

以上、種々の条件で作製した粉末についてX線回折を行い粉末の生成相に及ぼす実験条件の影響について検討したが、レーザ出力、Tiワイヤ送給速度あるいは噴霧ガス圧力のいずれも、生成相の種類に及ぼす影響は小さく、ほとんど差が認められなかった。しかし、生成相が同じであるのに平均硬さでは明らかに異なっているのは、別報¹²⁾で詳細に述べるが、TiN生成量の差およびTiN品位あるいはTiNとTiN_{0.3}相の混合状態、つまり微細組織に関係しているものと考えられる。

3・5 粉末の組成分析結果

Fig. 12に生成粉末の組成についてEPMAによるTi, O, Nのライン分析を示す。EPMAでのチタン窒化物系の化合物の分析を行う場合、NK α 線とTiL₁線が重畳¹³⁾するのでNのライン分析はNK α + TiL₁で測定を行った。TiとNの存在を示す分析線はほぼ平坦であるから、粒子内のTiとNはともにほぼ均一な分布状態であると考えられ、このことは粒子内の平均硬さと同様な傾向を示す。しかし、詳細に観察してみるとTiの分析線に比べてN分析線の振幅が大きく、これは粒子内部のN濃度の変化、すなわちX線回折により同定されたTiN相あるいはTiN_{0.3}相のようにN品位の違う相が存在しているものと考えられる。

Fig. 13に劈開面を有する凹部と平坦部のEPMA-WDXによる定性分析結果を示す。TiNに相当する波長におけるピーク強度について比較してみるとNK α + TiL₁のピーク強度は凹部の方が平坦部より高いので、相対的に凹部の方が平坦部よりN品位が高いことが示され、それぞれの部分が、TiNあるいはTiN_{0.3}相である傍証を示していると思われる。

4. 結 論

Fig. 13 Spectra of NK α + TiL₁ of pure TiN and sample.

レーザ熱源を用いる反応性ガスアトマイズ法によるTiN粉末の製造に及ぼすレーザ出力、噴霧圧力および原料送給速度の影響について調べた。得られたTiN粉末の特性は、以下のである。

1) SEM観察によると粒形は製造条件にほとんど影響を受けず球形であり、粗粒部分は流動性が良い。他方、微粒部分には黒色のさらに微細な粉末が付着し流動性も悪かった。

2) 粒度分布はロジーンラメラ線図で直線で示され、平均粒径は主に噴霧ガス圧力に依存しガス圧力が高い方が、平均粒径は小さくなる。平均粒径は、Lubanskaの式と類似の式で推定可能であった。

3) 生成TiN粉末は、製造条件によらずTiNおよびTiN_{0.3}相の2相から構成されていた。TiN相のX線回折ピークは、高角度側にシフトしており非化学量論的なTiN_{1-x}相と考えられた。他方、TiN_{0.3}相のX線回折ピークの高角度側へのシフトは小さかった。

4) 生成TiN粉末の硬さは、平均硬さで比較してみると粒子内において位置に応じて変化するような傾向は認められなかった。これは、窒化が表面からの拡散によるのでないことを示唆していると考えられた。

5) EPMA観察によるとTiN粒子内の組成はほぼ均一であるが、微視的にはTiNおよびTiN_{0.3}からなる微細組織と考えられた。

引 用 文 献

- 1) Toth, L. E.: Transition Metal Carbides and Nitrides, (1971), Academic Press. New York and London.
- 2) Zbigniew, et al.: Adv. Powder Metall Part Mater., Vol. 1, p. 51-63, (1993)
- 3) 土井博司: 資源処理技術, Vol. 35, p. 157-165, (1988)
- 4) 福本昌宏: 材料科学, Vol. 30, p. 61-69, (1993)
- 5) 次田泰裕ら: 資源・素材学会平成6年度春季大会講演要旨集, p. 417-418, (1994)
- 6) 内海明博ら: 日本金属学会誌, Vol. 50, p. 342-343, (1986)
- 7) Uzawa, M., et al.: Journal of materials science, Vol. 28, p. 5731-5736, (1993)
- 8) Lubanska, H.: J. Met., Vol. 20, p. 45-49, (1970)
- 9) 小田原修ら: 日本化学会誌, Vol. 10, p. 1461-1463, (1991)
- 10) Murray, J. L.: Phase Diagram of Titanium Alloys, ASM, p. 182, (1987)
- 11) Lenguaer, W., et al.: Acta. Metall., Vol. 39, p. 2985-2996, (1991)
- 12) 次田泰裕ら: 資源・素材学会 投稿予定
- 13) 三浦健一ら: 日本金属学会誌, Vol. 58, p. 461-467, (1994)