スポンジチタンのガス窒化挙動と窒化スポンジチタンのチタン合金溶湯中への溶解挙動

水上 英夫^{1)*}・北浦 知之²⁾・白井 善久³⁾

Nitriding Behavior of Titanium Sponge Studied using Nitrogen Gas and Dissolution Behavior of a Titanium Nitride Sponge in Titanium Alloy Melt

Hideo MIZUKAMI, Tomoyuki KITAURA and Yoshihisa SHIRAI

Synopsis : The nitriding behavior of titanium sponges with nitrogen gas and the dissolution behavior of titanium nitride titanium sponges in titanium alloy melt were examined.

A titanium nitride sponge was produced using nitrogen gas. A high nitriding temperature corresponded to a longer nitriding time, and thus to a higher nitrogen concentration in the sponge. Both the titanium sponge and titanium nitride sponge featured a porous structure. Porous structures at both the surface layer and inside were formed at intervals of about 5.0×10^{-5} m. When the titanium nitride sponge was immersed into a titanium alloy melt, the melt permeated into the pores. The nominal dissolution rate of the titanium nitride sponge in the titanium alloy melt depends on the temperature of the melt. Higher melt temperatures corresponded to higher nominal dissolution rates. However, the concentration of nitrogen in the titanium nitride sponge had no influence on the nominal dissolution rate. Nitriding models of the titanium sponge with nitrogen gas, and the dissolution model of the titanium nitride sponge into the titanium alloy melt were proposed. These models considered the structure of the sponge; thus, the behavior of both the nitriding and dissolution sponges was predicted and confirmed.

Key words : titanium; sponge; nitride; inclusion; dissolution.

1. 諸言

航空機向けチタン合金鋳塊に要求される品質は厳しく、原料起因の介在物が万が一混入した場合でも除去することが重要である。

チタン合金の介在物には高密度介在物 (High Density Inclusion) と低密度介在物 (Low Density Inclusion) がある。高密度介在物は、チタン合金鋳塊の製造時に外部から混入する機械部品の破片であるため、溶解原料を処理する際の管理強化で混入の防止が可能である。ところが、低密度介在物は原料に起因する反応生成物であるため、溶解原料への混入を防止することは困難である。このため低密度介在物のチタン合金鋳塊への混入を防止するには、鋳造前の溶湯において低密度介在物を溶解することが不可欠である。

このため従来から低密度介在物の溶解速度に関する研究¹⁻⁹⁾が行われてきた。溶解原料にスポンジチタンが用いられる場合は、窒化スポンジチタンが低密度介在物になるため、スポンジチタンの窒化挙動から窒化スポンジチタン

の溶解挙動まで、一貫して理解することが必要である。しかしながら、これまでに系統的な研究は見当たらない。

そこで本研究では、スポンジチタンを原料として窒素濃度を変えた窒化スポンジチタンを作製するとともに、窒素ガスによる窒化挙動について検討した。また、チタン合金溶湯中における窒化スポンジチタンの溶解挙動について、小型電子ビーム溶解炉を用いた実験を行い検討した。

2. 実験方法

2・1 スポンジチタンの窒化

本研究では模擬介在物としてスポンジチタンを対象として窒化挙動の検討を行った。これには窒素濃度を特定した窒化スポンジチタンの作製が必要である。チタン合金板を対象とした窒化挙動に関する研究¹⁰⁻¹⁷⁾は数多くある。スポンジチタンの窒化挙動に関する研究は少ないが、Ar-5vol% N_2 混合ガス雰囲気中で熱処理した研究¹⁶⁾が行われている。そこで本研究では、スポンジチタンのAr-5vol% N_2 混

原著論文: ISIJ Int., Vol.59 (2019), No.1, pp.104-112

2019年2月26日受付 2019年4月18日受理 (Received on Feb. 26, 2019; Accepted on Apr. 18, 2019; originally published in ISIJ Int., Vol.59, 2019, No.1, pp.104-112)

1) 日本製鉄 (株) 技術開発本部鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Research & Development Bureau, Nippon Steel Corporation, 2-12-1 Minato Joetsu Niigata 942-8510)

2) 日本製鉄 (株) 直江津製造所 (Naoetsu Works, Nippon Steel Corporation)

3) 日本製鉄 (株) 技術開発本部鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Research & Development Bureau, Nippon Steel Corporation)

* Corresponding author: E-mail: mizukami.4m7.hideo@jp.nipponsteel.com

DOI: <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-018>

合ガスによる窒化挙動について検討を行った。ここで、窒化スポンジチタン内における窒素濃度の均一化を図るため、従来の研究より窒化処理の温度を下げて窒化スポンジチタン内部の温度勾配を低下させるとともに処理時間を長くした。

Fig.1に本研究で用いた熱処理炉の模式図を示す。スポンジチタンを目開き $5.6\sim 6.7\times 10^{-3}$ mの篩を用いて粒度を整えた。このスポンジチタンをモリブデン製の容器に入れ、熱処理炉内にセットした。炉内を 1.0×10^{-1} Paまで減圧後、Ar-5vol%N₂混合ガスを供給し大気圧まで復圧した。その後、炉の排気バルブを開け、混合ガスを流量 $9.5\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ で供給した。熱処理時間を3 hとして、熱処理温度を変えて窒化スポンジチタンの窒素濃度を変化させた。なお、窒素の分析は熱伝導度法を用いた。

2・2 窒化スポンジチタンの溶解

Fig.2に実験装置の模式図を示す。真空容器内に置かれた水冷銅坩堝に予め溶解して作製したチタン合金のインゴッ

Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment furnace for titanium sponges with nitrogen gas.

Fig. 2. Schematic diagram of electron beam furnace for dissolution of titanium nitride sponge in titanium alloy melt.

トをセットした。このインゴットは、上部 $\phi 1.8\times 10^{-1}$ m、下部 $\phi 1.2\times 10^{-1}$ m、高さ 9.0×10^{-2} mのTi-6 mass%Al-4 mass%Vである。実験には出力30 kW、電流0.8~1.0 Aの電子ビーム溶解炉を用いた。電子ビームをインゴットの上面に照射して、熔融プールを形成させた。電子ビームの形状は任意に設定でき、インゴットの中央領域には電子ビームを照射しないように円環形状とした。電子ビームを照射してから約1 h経過して溶湯が所定の温度に達した後に、上方に配置した窒化スポンジチタンを溶湯内に 1.5×10^{-2} m浸漬させた。この位置で、窒化スポンジチタンが完全に溶湯中に浸ることになる。20~120 s後に、窒化スポンジチタンを引き上げた。

実験で用いた窒化スポンジチタンには $\phi 1.1\sim 1.3\times 10^{-2}$ mの範囲内に篩分けしたスポンジチタンを用い、これを窒化処理して窒素濃度が5~15 mass%になるように作製した。この窒化スポンジチタンの中央に $\phi 3.5\times 10^{-3}$ mの孔を開け、先端がL字型で直径 $\phi 3.0\times 10^{-3}$ mのタングステン製の棒に取り付けた。窒化スポンジチタンは電子ビームが直接照射されない円環の中央領域に浸漬させた。これは電子ビームが窒化スポンジチタンに当たり、窒化スポンジチタンが溶解するのを防ぐためである。

溶湯の温度は、二色光温度計を用いて、真空チャンバーの覗き窓を通して測定した。二色光温度計の校正には、W-5 mass%Re/W-26 mass%Reの熱電対を用いた溶湯の温度の測定結果を用いた。

3. 結果および考察

3・1 スポンジチタンの窒化

チタン合金板を対象とした窒化に関する研究は従来から行われている。本研究では、多孔質のスポンジチタンを用いることから、実験方法の妥当性について検討した。

Fig.3に、熱処理温度1323 Kの場合における窒化スポンジチタンの窒素濃度と時間の関係を示す。窒素濃度は時間

Fig. 3. Relationship between concentration of nitrogen in titanium nitride sponge and time.

の増加につれて増大し、約12 h以降で濃度が飽和する。

Fig.4に熱処理時間を3 hとした場合の窒化スポンジチタンの窒素濃度と温度の関係を示す。窒素濃度は温度の上昇につれて増大するが、温度1273 Kを超えると温度に対する濃度の増加割合は低下する。熱処理温度を変えることで、

Fig. 4. Change in concentration of nitrogen titanium nitride sponge with temperature for a duration of 3 h.

Fig. 5. (a) External view, (b) surface, and (c) center of titanium sponge before nitriding, respectively. (Online version in color.)

所望の窒素濃度の窒化スポンジチタンを作製することが可能である。

スポンジチタンの窒化挙動は、スポンジチタンの構造に依存すると考えられる。そこで、スポンジチタンの構造を調査した。

Fig.5にスポンジチタンの構造の観察結果を示す。Fig.5 (b) は表面の二次電子像である。表面は間隔が約 5.0×10^{-5} mのポーラス構造であることが分かった。Fig.5 (c) はスポンジチタンの中心部の断面を光学顕微鏡で観察した結果である。中心部においてもポーラス構造をしており、その間隔は表面と同じで約 5.0×10^{-5} mとなっている。スポンジチタンは全体がポーラス構造であることから、窒素ガスが気孔内に浸入し易く、厚みが約 5.0×10^{-5} mの固相の両面から窒化反応が進行する。

Fig.6に窒化スポンジチタンの構造の観察結果を示す。Fig.6 (b) は表面の二次電子像であり、Fig.6 (c) は中心部の断面を光学顕微鏡で観察した結果である。スポンジチタンの場合と同様にポーラス構造であり、間隔が約 5.0×10^{-5} mであることが分かった。

Fig.7 (a) に、窒素濃度が8 mass%である窒化スポンジチ

Fig. 6. (a) External view, (b) surface and (c) center of titanium nitride sponge, respectively. (Online version in color.)

タンの断面を光学顕微鏡で観察した結果を示す。窒化スポンジチタンの外周の白色部分は、埋め込み樹脂が浸入した部分である。Fig.7 (b) は、窒化スポンジチタンの表面と中心部の窒素とチタンのEDS分析結果である。これらの結果から、表面および中心とも均一に窒化されていることが確認できた。窒素ガスがポーラス構造の気孔内に浸入することで、表面と中心の窒化反応がほぼ同時に進行したためと考えられる。このことから、スポンジチタンの窒化挙動を検討するには、表面および中心のいずれの場所においても、固相のチタンと窒素ガスで構成される要素内の反応を検討すればよいと考えられる。

チタンと窒素ガスの反応物は、窒素濃度により変化すると考えられる。そこで、窒素濃度の異なる窒化スポンジチタンを構成する相をX線回折法で検討した。

Fig.8にスポンジチタンおよび窒化スポンジチタンの窒化物の分析結果を示す。スポンジチタンおよび窒化スポンジチタンの窒化物はTiN, Ti_2N で構成されることが明らか

になった。

Fig.9に窒化物の割合と窒素濃度の関係を示す。窒化物の割合は参照強度法を用いた。窒化物としてTiN, Ti_2N が形成され、窒素濃度が高くなると窒化物の割合が増加する。

ただ、いずれの窒化物TiN, Ti_2N においても窒素1 molとの反応生成物であり、窒素ガスの拡散に依存することからTiNと Ti_2N の生成には大きな差異がないと考えられるため、以下の解析では、窒化スポンジチタンはTiNであると仮定した。

Fig.10にはスポンジチタンの窒化反応モデルの模式図を示す。スポンジチタンはポーラス構造であり、固相であるチタンの周囲は窒素ガスと接しているため、2次元の単純な解析モデルを作成した。

チタンの表面に到達した窒素ガスの流束 J_{N_2} は、気体分子運動論¹⁸⁾に従うと仮定すると、次式で表すことができる。

	(a) surface	(b) center
EDS of N		
EDS of Ti		

Fig. 7. EDS analysis of N and Ti at surface and center of titanium nitride sponge. (Online version in color.)

$$J_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 m ：窒素ガスの分子量（＝28.014）、 k_B ：ボルツマン定数（＝ $1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ）、 T ：温度（K）、 p_{N_2} ：窒素ガス分圧（atm）であり、従来の研究¹⁹⁾から 10^{-10} atmと見積もった。

固相であるチタン内部における拡散は、次式の拡散方程式に従い変化し、本研究では汎用の解析ソフト²⁰⁾を用いた。

Fig. 8. Phases of titanium nitride in titanium nitride sponge determined by X-ray diffraction analysis. Concentration of nitrogen: (a) 0 mass%, (b) 3, (c) 8 and (d) 15.

Fig. 9. Relationship between fraction of titanium nitride phase and concentration of nitrogen determine by X-ray diffraction analysis.

Fig. 10. Schematic diagram of model for nitriding titanium sponge using nitrogen gas.

Fig. 11. Relationship between concentration of nitrogen in titanium sponge and distance. (a) 1073 K, (b) 1173 K and (c) 1323 K.

$$J_{Ti} = -\frac{dC}{dx} \quad (2)$$

ここで、固相のチタンと窒素ガスの界面で質量バランスが成り立つと仮定した。

$$J_{N_2} = J_{Ti} \quad (3)$$

Fig.11に解析要素における固相内の窒素の濃度分布の時間変化を示す。温度は1073, 1173, 1323 Kである。いずれの場合も熱処理時間が長い方が窒素濃度は高い。また、窒素の濃度勾配は小さいが、これは解析領域が 2.5×10^{-5} mと小さいため拡散の進行が速いためと考えられる。

熱処理時間を3 h一定として計算で求めた窒素濃度と温度の関係をFig.4に併せて示す。温度が高くなるにつれて窒素濃度は高くなる。計算結果は実験結果とほぼ一致していることから、本解析が妥当であることが分かった。

Fig. 12. Measurement result of melt temperature by thermocouple made with W-5%Re/W-26%Re.

Fig. 13. Molten pool depth near top surface of titanium alloy ingot. Dashed line shows interface between melt and solid. (Online version in color.)

3・2 窒化スポンジチタンの溶解

二色光温度計の温度の校正を行うために、熱電対を用いて溶湯の温度を測定した。その結果例をFig.12に示す。熱電対は素線径が 0.5×10^{-3} mのW-5%Re/W-26%Re製であり、外径 9.0×10^{-3} m、内径 4.0×10^{-3} mの炭素製保護管に入れた。保護管と熱電対を溶湯の上方で保持して予熱した後、溶湯中に浸漬した。熱電対の先端は、浸漬された窒化スポンジチタンの中心位置に相当する。この結果の場合、溶湯温度は1173 Kであり、約200 sの間一定温度に保持できることが確認できた。電子ビームの出力を変えて溶湯の温度を変化させた。熱電対による温度測定を繰り返して行い、二色光温度計の校正を行った。

Fig.13に窒化スポンジチタンを浸漬するチタン合金溶湯のプール形状を示す。インゴットの上部を溶解後に凝固させた。このインゴットの中央の縦断面の組織を5%弗硝酸溶液を用いて顕出し、溶融部の境界を評価した。溶融プールの深さは約40 mmあり、プールの底部に接触させない状態で、窒化スポンジチタンを完全に浸漬し保持できることが可能である。

Fig.14に溶湯中への浸漬前後の窒化スポンジチタンの外観を示す。この例では、窒化スポンジチタンの窒素濃度は8 mass%である。浸漬後の窒化スポンジチタンは、浸漬前に比べて小さくなっている。局所的な溶解は認められず、ほぼ均等に溶解していることが確認できた。これは、チタン合金の溶湯中の温度が均一な領域に保持されているため

Fig. 14. Titanium nitride sponge (a) before and (b) after immersion into titanium alloy melt. (Online version in color.)

と考えられる。溶解速度は、窒化スポンジチタンの溶湯中への浸漬前と浸漬後の直径の変化と浸漬時間から算出した。

Fig.15に実験で求めた溶解速度と温度の逆数の関係を示す。実験では窒素濃度が5～15 mass%である窒化スポンジチタンを用いた。いずれの場合も、溶湯の温度が高い方が溶解速度は大きい。ただ、測定結果には幅があり、窒素濃度の影響は明確には認められなかった。これは窒化スポンジチタンがポーラス構造をしており、気孔内に溶湯が浸入

Fig. 15. Change in nominal dissolution rate of titanium nitride sponges with temperature of titanium alloy melt.

Fig. 16. Titanium nitride sponge after immersion into titanium alloy melt.

し、約 5.0×10^{-5} m厚みの固相の溶解が速いため窒素濃度の影響が認められなかったものと考えられる。同図中には従来の研究^{2,4)}で得られた溶解速度と温度の逆数の関係を併せて示す。これらの値は本研究で得られた値の下限に近い。これは溶湯中に添加された模擬介在物が溶融プールの底部に沈んだことで、未溶融の試料への抜熱により溶解速度が小さくなったためと考えられる。

窒化スポンジチタンの溶解速度を予測するため、単純な

Fig. 17. Analytical model for dissolution of titanium nitride sponge immersed in titanium alloy melt. (a) Entire titanium nitride sponge, (b) ordered configuration of sponge and melt and (c) interface movement by diffusion in the volume element.

溶解モデルを作成し、実験結果との対応を検討した。従来の研究⁴⁾では、模擬介在物を構成する α 相と β 相が同心円状に配置され、その外周を溶湯が覆っていると仮定して、各相の間で窒素の拡散を計算している。平衡状態図の窒素濃度と温度の関係を用いて、溶湯の温度における溶解の可否の検討を行っている。

Fig.16に溶湯中に60 s間浸漬してから引き上げた窒化スポンジチタンの断面を光学顕微鏡を用いて観察した結果

を示す。窒化スポンジチタンの気孔には表層だけでなく中心まで溶湯が浸入していることが明らかになった。このため、ポーラス構造を有する窒化スポンジチタンの溶解モデルを新たに作成する必要がある。

窒化スポンジチタンはポーラス構造であるためFig.17 (a)に示すように一辺が 5.0×10^{-5} mの固相と液相が交互に配置した構造を仮定した。構造の対称性からFig.17 (b)に示すように、固相である窒化スポンジチタンと液相であ

Fig. 18. Calculated relationship between concentration of (a) nitrogen, (b) aluminum and (c) vanadium and distance.

Fig. 19. Calculated relationship between fraction of liquid and time at (a) 2023 K, (b) 2073 K and (c) 2123 K.

る溶湯で構成される解析要素を切り出した。この解析要素を用いて溶解速度の評価を行った。

固相である窒化スポンジチタン側から液相である溶湯中へNが拡散し、逆に液相側から窒化スポンジチタン側にAl, Vが拡散する。窒化スポンジチタンと溶湯の界面で局所平衡が成り立つように、界面が時間とともに移動する。窒化スポンジチタンはポーラス構造であるため熱伝導率が小さく、チタン合金の溶湯中に浸漬された場合には、表面と内部で温度勾配が生じることになる。このため溶湯と接している温度の最も高い最外周の第n層から溶解が進行すると考えられる。そこで、第n層の溶解が完了してから、第(n+1)層における溶解を判定し、層の溶解が順次進行すると仮定した。第n層の溶解時間が分かれば、解析要素の一辺の長さから溶解速度を算出することができる。

Fig.18に窒化スポンジチタンのNの初期濃度が8 mass%, 溶湯のAlの初期濃度が6 mass%, Vの初期濃度が4 mass%である場合の濃度の時間変化を示す。窒化スポンジチタン内の窒素濃度は溶湯中に拡散して低下する。一方で、アルミニウムの濃度とバナジウムの濃度は窒化スポンジチタン側に拡散して濃度が低下する。

Fig.19に解析要素における液相率と時間の関係を示す。温度が2023, 2073, 2123 Kの場合である。液相率が1.0に達した時点で、解析要素内の窒化スポンジチタンが完全に溶解したことになる。いずれの温度の場合も、時間の経過とともに液相率は増大し、最終的に液相率が1.0に達する。この液相率が1.0に達する時間は溶湯の温度が高い方が短い。

解析で求めた窒化スポンジチタンの溶解速度と温度の関係をFig.15に併せて示す。溶解速度の予測結果は実験結果の範囲内にあり、本解析モデルで窒化スポンジチタンの溶解速度の予測が可能であることが確認できた。

4. 結言

航空機向けチタン合金鋳塊に要求される品質は厳しく、原料起因の介在物が混入した場合でも除去することが重要である。ただし、介在物である窒化物は原料に起因した反応生成物であるため混入の防止は困難であり、鋳造前の溶湯内で溶解する必要がある。

そこで本研究では、スポンジチタンを原料にして介在物となる窒化スポンジチタンの生成挙動について検討するとともに、この窒化スポンジチタンの溶湯中における溶解挙動について検討した。その結果、以下が明らかになった。

(1) スポンジチタンおよびその窒化物である窒化スポンジ

チタンはポーラス構造である。表層および内部における気孔の幅はいずれの場合も約 5.0×10^{-5} mであった。窒化スポンジチタンがチタン合金溶湯中に浸漬されると、気孔内に溶湯が浸入する。

- (2) スポンジチタンを原料にして窒素ガスを用いて窒化スポンジチタンの作製が可能である。窒化スポンジチタンの窒素濃度は、窒化温度が高く窒化時間が長いほど高い。
- (3) 窒化スポンジチタンのチタン合金溶湯中への溶解速度は、溶湯の温度に依存し、温度の高い方が溶解速度は大きい。溶解速度に及ぼす窒化スポンジチタンの窒素濃度の影響は小さかった。
- (4) スポンジチタンの窒素ガスによる窒化モデルを作成した。また、窒化スポンジチタンのチタン合金溶湯中への溶解モデルを作成した。これらのモデルを用いて、窒化挙動と溶解挙動の予測が可能である。

文 献

- 1) R.Reddy: Proc. Conf. on Electron Beam Melting and Refining State of Art, Bakish Materials, Englewood, NJ, (1990), 119.
- 2) W.Buttrill and C.Shamblen: Proc. Titanium'95, Institute of Materials, London, (1995), 1446.
- 3) J.Bellot, S.Hans, E.Hess, C.Edie, B.Foster and A.Mitchell: Proc. Titanium'95, Institute of Materials, London, (1995), 1454.
- 4) J.Bellot, B.Foster, S.Hans, E.Hess, D.Ablitzer and A.Mitchell: *Metall. Mater. Trans. B*, **28**(1997), 1001.
- 5) A.James, V.Avyle, J.Brooks and A.Powell: *JOM*, **50**(1998), 22.
- 6) G.Ghazal, A.Jardy, P.Chapelle and Y.Millet: *Metall. Mater. Trans. B*, **41**(2010), 646.
- 7) G.Ghazal, P.Chapelle, A.Jardy, J.Jourdan and Y.Millet: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 1.
- 8) J.Bellot, B.Detay, J.Jourdan, P.Chapelle and A.Jardy: *J. Mater. Eng. Perform.*, **21**(2012), 2140.
- 9) Y.Morikawa, O.Matsuwaka and S.Ishida: *CAMP-ISIJ*, **29**(2016), 874, CD-ROM (in Japanese).
- 10) E.Gulbransen and K.Andrew: *Met. Trans.*, **185**(1949), 741.
- 11) R.Washilewski and G.Kehl: *J. Inst. Met.*, **83**(1954), 94.
- 12) Y.Takeuchi, R.Kawanishi, Y.Morooka, D.Watanabe and S.Ogawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **23**(1959), 410 (in Japanese).
- 13) A.Takamura: *J. Jpn. Inst. Met.*, **24**(1960), 565 (in Japanese).
- 14) N.McDonald and G.Wallwork: *Oxid. Met.*, **2**(1970), 263.
- 15) K.Strafford and J.Towell: *Oxid. Met.*, **10**(1976), 41.
- 16) D.Malley and M.Belahak: Proc. Conf. on Electron Beam Melting and Refining State of Art, Bakish Materials, Englewood, NJ, (1990), 224.
- 17) L.Liu, F.Ernst, G.Michal and A.Heuer: *Metall. Mater. Trans. A*, **36**(2005), 2429.
- 18) G.Geiger and D.Poerier: *Transport Phenomena in Metallurgy*, Addison-Wesley, Boston, (1980), 560.
- 19) H.Ohtani and M.Hillert: *Calphad*, **14**(1990), 289.
- 20) J.Ågren: *ISIJ Int.*, **32**(1992), 291.