

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06509

研究課題名(和文)チタン及びその酸化物に対する新しい熱還元・炭窒化プロセス開発

研究課題名(英文)Development of Novel Thermal Reduction and Carbonitriding Processes for Titanium and Its Oxide

研究代表者

森園 靖浩 (MORIZONO, Yasuhiro)

久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・教授

研究者番号：70274694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：アルミナ坩堝の中にチタン粉末を入れ、その上を鉄粉、グラファイト粉、アルミナ粉から成る混合粉末で覆い、大気中で1273 K付近に加熱した。熱処理後、チタン粉末は濃灰色を呈し、その表面にはチタン炭窒化物、Ti(C, N) が形成された。これは、加熱時に混合粉末の下部に非酸化性の雰囲気が生じ、混合粉末中の炭素、大気中の窒素がそれぞれチタン中へ拡散したことを示している。この熱処理法は、酸化チタン(ルチル)粉末の熱還元にも利用可能であった。

研究成果の概要(英文)：Titanium powder was put in an alumina crucible and covered with mixtures of iron, graphite and alumina powders. The crucible was set in an electric furnace, and then heated in the vicinity of 1273 K in the air. After heat treatment, the titanium powder became dark gray in color and titanium carbonitride, Ti(C, N), was formed on the titanium surface. This indicates that carbon in the powder mixture and nitrogen in the air were diffused into titanium by generating a non-oxidizing atmosphere in the crucible during heating. This unique heat treatment method was also applicable to the thermal reduction of titanium dioxide (rutile) powder.

研究分野：材料組織制御学

キーワード：チタン 酸化チタン 鉄粉 グラファイト アルミナ 炭窒化 還元

### 1. 研究開始当初の背景

現在、環境性能の向上に向けた様々な技術開発が世界的規模で行われている。例えば、自動車産業では「燃費効率の改善」・「バイオ燃料や電気などの新エネルギーへの移行」・「車体重量の軽減」が喫緊の課題である。同時に、安全性能も十分に確保しなければならない。このため、自動車の主たる構成材料である鉄鋼に比べて比重が半分である“軽くて強い”チタン材料は、鉄鋼の有力な代替材料であり、その利用拡大が環境技術における重要な指針の1つと考えられている。

チタン材料は高い比強度と優れた耐食性を有する素材であるが、大きな課題が2つある。1つは製造コストが高いこと、もう1つは鉄鋼に比較して耐摩耗性に劣ることである。特に後者については、大量に使用され、かつ効果が見込める産業機械部品、特に摺動部材への適用が制限されているのが現状である。その改善策として PVD やプラズマ窒化などによる表面改質が試みられているが、特殊な設備を必要とし、また処理工程が複雑になりやすいなどの問題を抱えている。

ところで、我々のグループはこれまでに純チタンや Ti-Al 合金と、構造材料として大量に使用される鉄鋼の接合技術について様々な検討を行ってきた。この研究を通して、チタン材料表面に硬質な炭窒化チタン [Ti(C, N)] 層を容易に形成できる、画期的な表面改質法を見出した。具体的には、粉末冶金の分野で多用される“カーボニル鉄粉”と“炭素粉 (活性炭, グラファイト)”から成る混合粉末に純チタンを埋め込み、窒素ガスを流しながら 1273 K に 3.6 ks 加熱・保持するという、極めてシンプルな熱処理法である。処理後のチタン表面には厚さ約 10 μm の Ti(C, N)層が均一に形成され、その表面硬さは最大で HV = 1500 に達し、処理前に比べて7倍以上に硬化する。

本法は、市販の鉄粉を用いることが特徴で、それ以外には炭素の供給源となる炭素粉、さらに焼結防止を目的としたアルミナ粉を混ぜ、酸化を防ぐために窒素ガスを流しながら熱処理しただけであり、通常の熱処理操作と大差ない。しかしながら、その表面改質効果は絶大で、チタンの他、モリブデンやタングステン、さらには難浸炭材として知られるステンレス鋼に至るまで、炭素や窒素を拡散浸透できる。

その後の研究で、この方法は酸化物の還元にも利用可能であることがわかってきた。さらに、窒素ガスを流さず、そのまま大気中で熱処理した場合であっても炭素等の拡散浸透現象や、酸化物に対する還元作用が発現することが予備実験を通して確認された。“鉄粉+炭素粉”という単純な組み合わせを使用するだけで、大気中であっても炭窒化や還元が可能になるのであれば、熱処理工程にかかる費用を大幅に削減することが可能になり、

産業界へのインパクトが大きい。

### 2. 研究の目的

前述したように、チタンやステンレス鋼のような材料中へ炭素や窒素を容易に拡散浸透させる技術を新たに見出している。これは、鉄粉と炭素粉を含む混合粉末に被処理材を埋め込み、窒素フロー中で加熱・保持するという非常に簡便な熱処理法である。この現象については、

- ①加熱過程 (973 K 付近) で鉄粉表面の酸化皮膜がグラファイトにより還元され、一酸化炭素 (CO) が一時的に発生する。
- ②清浄な鉄粉表面が現れ、それがグラファイト粉と接触することで炭素の動きが活発化する。
- ③それに伴って CO の発生がさらに促進される一方で、坩堝内の酸素分圧が低下する。
- ④これにより被処理材の表面の酸化皮膜が分解・消失し、炭素や窒素の拡散が生じやすい環境が作られる。

といったプロセスを考えている。特に②は、鉄粉の触媒的な作用によるものと推測する。

この炭素・窒素拡散のプロセス、つまり被処理材表面の酸化皮膜の分解・消失を伴う炭素や窒素の拡散現象は、酸化チタンなどの酸化物の還元にも応用できることがわかってきた。さらに、窒素ガスを流さない、大気中での加熱であっても、これらの現象が発現することを確認した。そこで本研究では、鉄・炭素混合粉末の下にチタン粉末や酸化チタン粉末を配置し、大気中で加熱・保持した場合のこれらの粉末の変化について調査した。

### 3. 研究の方法

供試材として、市販の純チタン粉末および酸化チタン (ルチル, TiO<sub>2</sub>) 粉末を用いた。図 1 に示すように、これらの粉末をアルミナ坩堝の底に約 1 mL 敷き、この上にカーボニル鉄粉 (D<sub>50</sub> = 3.9–5.2 μm, 0.75–0.90 mass% C, 0.65–0.90 mass% N, 0.15–0.40 mass% O)、グラファイト粉、アルミナ粉から成る混合粉末約 6 mL で覆い、坩堝に蓋をした。アルミナ粉は、混合粉末の過度の焼結を避け、その中でガスの流路を確保するために添加したもので、このアルミナ粉とグラファイト粉を体積比 1 : 1 で混合したものを『炭素源粉末』と呼称した。混合粉末は、鉄粉と炭素源粉末を混ぜ合わせることで用意され、それら

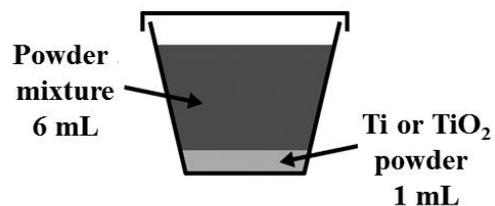


図 1 坩堝内の様子

の体積比は鉄粉：炭素源粉末=1：2，1：3，1：4（体積比）の3通りとした。

チタン粉末またはTiO<sub>2</sub>粉末と、混合粉末が入った坩堝を電気炉にセットしてから加熱を開始し、大気中、873–1473 Kの温度域に最大8.1 ks保持した。その後、室温まで炉冷した。得られた試料粉末や焼結した混合粉末を光学顕微鏡観察，SEM観察，TEM観察，EPMA分析，XRD測定に供した。

#### 4. 研究成果

##### (1) チタン粉末に対する改質

###### a. 鉄粉利用の効果

混合粉末に含まれる鉄粉の作用について調査するため、まず炭素源粉末（グラファイト粉+アルミナ粉）のみでチタン粉末を覆ってから、大気中、1273 K，3.6 ksの条件で熱処理した。熱処理前のチタン粉末は銀灰色を呈していたが、熱処理後は焼結して塊となり、その一部は白色を呈した。次に、鉄粉：炭素源粉末=1：3の混合粉末を使って同様に熱処理したところ、チタン粉末は焼結されず、粉末状を保っており、またその外観は濃灰色であった。

これらの試料粉末に対してXRD測定を行った。炭素源粉末のみを使用した場合、 $\alpha$ -チタン以外にTi(C, N)やTiO<sub>2</sub>の回折ピークが認められた。なお、Ti(C, N)に相当するピークは全て、炭化チタン(TiC)と窒化チタンの回折角の間に位置していた。一方、鉄粉：炭素源粉末=1：3を使って熱処理した場合には、 $\alpha$ -チタンに対するTi(C, N)のピーク強度比が、炭素源粉末のみの場合よりも大きく、Ti(C, N)の生成がより促進されたと思われる。注目すべきは、TiO<sub>2</sub>の回折ピークが検出されなかった点であった。このことは、熱処理前にチタン粉末周辺に存在した酸素が熱処理中に排除され、非酸化性の雰囲気によってチタン粉末の酸化が抑制されたことを示している。

図2(a)は、熱処理前のチタン粉末断面の反射電子像である。チタン粉末そのものは球状であり、 $\alpha$ -チタン相から構成された。この粉末に鉄粉：炭素源粉末=1：3の混合粉末を覆いかぶせて、大気中、1273 K，3.6 ksの条件で熱処理した。この場合の断面組織を図2(b)に示す。チタン粉末の外周部に黒い粒子を含む、内部とは異なるコントラストの領域が観察される。図3は、図2(b)と同様に熱処理したチタン粉末の断面に対するEPMA分析の結果である。図2(b)における粉末外周部では、炭素や窒素の濃度が高く、酸素の濃度が低くなっている。言い換えれば、チタン粉末の表面付近では、炭素源粉末中の炭素、大気に含まれる窒素がそれぞれ拡散していることを意味する。

鉄粉と炭素源粉末から成る混合粉末に囲まれた領域では、試料表面の酸化が抑えられる一方、炭素や窒素を拡散しやすい環境が作られる。これは、真空排気装置を使用しなくても酸化を防げる、手軽な熱処理法として発

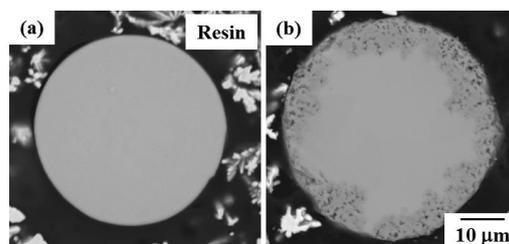


図2 チタン粉末断面の反射電子像  
(a) 熱処理前 (b) 熱処理後（鉄粉：炭素源粉末=1：3，1273 K，3.6 ks）

展する可能性がある。

###### b. 加熱温度の影響

鉄粉：炭素源粉末=1：3の混合粉末を使ってチタン粉末を覆い、大気中、1073–1473 Kの温度域に3.6 ks保持してから炉冷した。熱処理後のチタン粉末はすべて濃灰色であり、加熱温度の影響はなかった。さらに、1373 Kや1473 Kといった高温で加熱した場合であっても、試料粉末同士が焼結することはなかった。

熱処理後のチタン粉末に対してXRD測定を行った結果、いずれの加熱温度でもTiO<sub>2</sub>の回折ピークは認められず、 $\alpha$ -チタンとTi(C, N)で指数付けできた。また、 $\alpha$ -チタンの回折ピークは加熱温度の増加とともに小さくなった一方で、Ti(C, N)については大きくなった。特に1473 Kでは、Ti(C, N)の回折ピークのみが検出された。

熱処理後のチタン粉末の断面組織を調査した結果、1073 Kの場合には図2(a)のような状態であった。しかしながら、1173 K以上では図2(b)のように粉末外周部に組織変化が見られた。このような領域、すなわち炭素や窒素が拡散した領域は、加熱温度の上昇とともに粉末内部に向かって拡大し、1473 Kでは粉末中心部にまで達した。そこで、1473 Kで熱処理したチタン粉末に対して炭素・窒素・酸素の定量分析を行った。粉末外周部では平均で炭素22 mol%、窒素16 mol%、酸素13 mol%、合計51 mol%であったのに対して、粉末中心部では酸素24 mol%、窒素13 mol%、炭素7 mol%、合計44 mol%となっていた。この粉末に対してVickers硬さ試験を行った結果、HV=1500以上を示し（熱処理前は約180）、酸

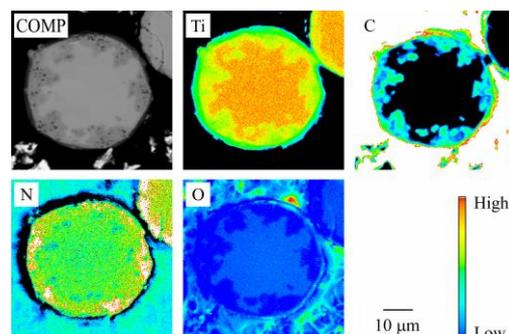


図3 チタン粉末断面に対する元素マッピング（鉄粉：炭素源粉末=1：3，1273 K，3.6 ks）

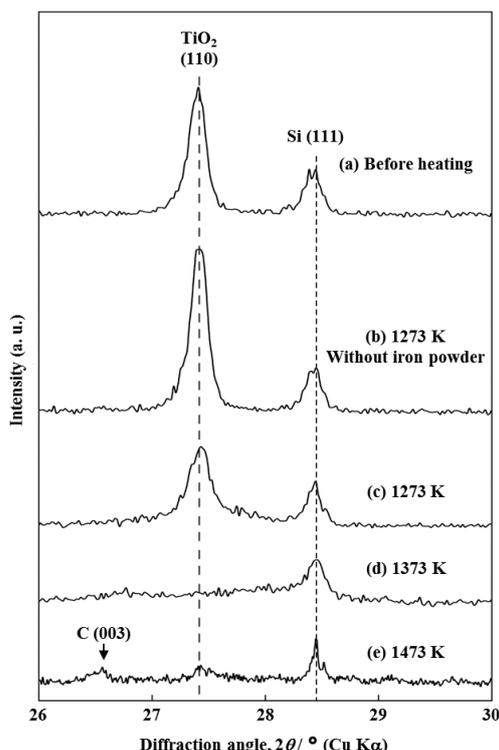


図4 所定の温度域に 3.6 ks 保持した後の TiO<sub>2</sub> 粉末の XRD 測定結果

素が含まれるものの、硬質の炭窒化チタン粉末に変化していることがわかった。

### (2) 酸化チタン粉末に対する改質

鉄粉と炭素源粉末から成る混合粉末約 6 mL で TiO<sub>2</sub> 粉末約 1 mL を覆い、大気中で加熱した。使用した混合粉末は体積比で鉄粉：炭素源粉末=1:2 であり、大気中、1173–1473 K の温度域に 3.6 ks 保持した。熱処理前の TiO<sub>2</sub> 粉末は白色であり、1173 K に加熱することで若干青味がかかった。1273 K では青白色、1373 K で濃い青色、1473 K で黒色となり、加熱温度の上昇とともに黒味を帯びてきた。TiO<sub>2</sub> は還元に伴い Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> で表される低次酸化チタンになり、n の値が小さくなるにつれて、白色、灰色、青黒色、紫黒色、青銅色へと変化することが知られている。したがって、本研究の場合にも加熱温度の上昇に伴って TiO<sub>2</sub> の還元が進行した可能性が高い。

図4は、1273–1473 K の各温度域に 3.6 ks 保持した後の TiO<sub>2</sub> 粉末の XRD 測定結果である。混合粉末には鉄粉：炭素源粉末=1:2 を使用し、また測定に際しては、内部参照試料としてシリコン粉末を混合した。図4は TiO<sub>2</sub> の(110)ピークとシリコンの(111)ピークに注目したものであり、炭素源粉末のみで熱処理した場合には熱処理前と比較して変化が無いことがわかる。しかし、炭素源粉末に鉄粉を加えることで、TiO<sub>2</sub> の(110)ピークは小さくなり、1373 K 以上では認められなくなる。この場合、2θ=20~80° の測定範囲内では TiO<sub>2</sub> の(101)や(111)の回折ピークは見られたが、ピーク強度は熱処理前に比べて著しく低下していた。また、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のような低次酸化チタン

に相当する回折ピークは確認されなかった。

そこで、1373 K で熱処理した TiO<sub>2</sub> 粉末 (図4(d)に相当) に対して TEM 観察を行った。TiO<sub>2</sub> 粉末はアモルファス状の炭素で覆われ、また TiO<sub>2</sub> 内部には縞状の組織が見られた。縞状の組織は、酸素欠損によって生じた面欠陥の可能性がある。しかしながら、詳細な解析には至っておらず、今後もさらに調査を続ける。

熱処理時の保持時間の影響についても調査した。前項(1)のチタン粉末における結果を勘案すると、保持時間を増加すれば、TiO<sub>2</sub> 粉末から Ti(C, N)粉末が直接得られることが期待されたためである。しかしながら、そのような結果を得ることはできなかった。これは、大気中で加熱しているため、混合粉末中の鉄粉の酸化が進行し、TiO<sub>2</sub> 粉末に変化をもたらす雰囲気長時間維持することが困難になるためであった。したがって、TiO<sub>2</sub> 粉末から Ti(C, N)粉末を直接作り出す、熱還元・炭窒化連続プロセスの実現は難しいといえる。このため、TiO<sub>2</sub> を加熱・還元することで黒色顔料として利用することを新たな目標に据えて、研究に取り組む予定である。

### (3) その他の研究成果

上記(1)や(2)は、図1に示す坩堝の下部にチタン粉末や TiO<sub>2</sub> 粉末を挿入して、大気中で加熱した場合の結果である。チタン粉末や TiO<sub>2</sub> 粉末の替わりに、チタン板を設置した場合の断面写真を図5に示す。なお、使

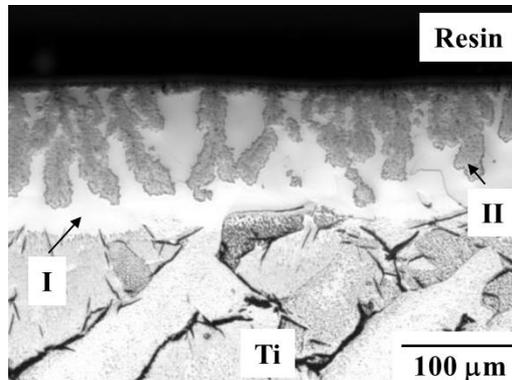


図5 鉄粉を含む混合粉末で覆ってから熱処理したチタン板の断面組織 (大気中、1273 K、3.6 ks)

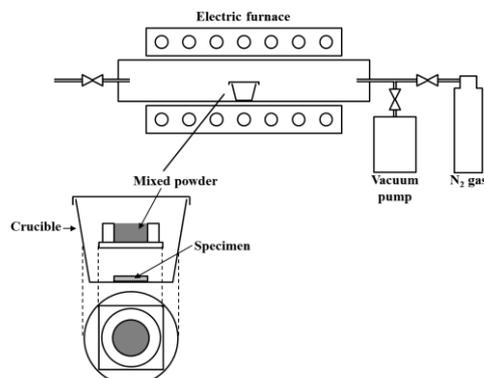


図6 チタンの新しい窒化法

用した混合粉末は鉄粉：グラファイト粉＝1：1であり、大気中、1273 K、3.6 ks の条件で熱処理した。チタン板の表面付近は特徴的な組織が生じており、表面硬さも HV=1000 以上を示した。図中の I で示す領域は酸素を含む $\alpha$ -チタンであり、II は酸素を含む TiC であった。このような組織は 1173 K で加熱した場合には観察されず、その組織形成過程について現在調査中である。

また、試料酸化を抑えるために窒素ガスを流しながら熱処理する方法となるが、鉄粉を含む混合粉末と被処理材のチタン板を約 10 mm 離して設置した状態であっても、チタン板表面を十分に改質できることを新たに見出した。図 6 は、その実験装置の模式図である。これによってチタン表面への鉄粉等の付着を避けることができるようになり、よりきれいな表面状態を保てるようになった。本法については平成 27 (2015) 年に特許出願を行った。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①Y. Morizono, S. Tsurekawa, T. Yamamuro, S. Yoshida and Y. Kawano, Effect of Heating Conditions on Surface Modification of Titanium with a Mixture of Iron, Graphite and Alumina Powders, Materials Transactions, 査読有, Vol. 58, No. 4 (2017), pp. 600-605

②Y. Morizono, S. Tsurekawa and T. Yamamuro, A Novel Surface Modification Technique Using Iron Powder, Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, 査読無, Vol. 37, No. 4 (2017), pp. 193-197

③M. Yoshimoto, S. Agawa, Y. Morizono and S. Tsurekawa, Reduction and Carbonitriding of Anodic Titanium Oxide Film by Using a Mixture of Iron and Carbon Powders, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 123, No. 9 (2015), pp. 903-907

[学会発表] (計 31 件)

①森園靖造, 山東知陽, 連川貞弘, 硬質クロムめっき皮膜に対する簡易炭窒化処理, 日本金属学会 2018 年 (第 162 回) 春期講演大会, 平成 30 年 3 月 19 日, 千葉工業大学新習志野キャンパス (千葉県)

②永岡佑脩, 森園靖造, 山室賢輝, 連川貞弘, 鉄・グラファイト・アルミナ混合粉末を利用したチタンの表面硬化, 日本金属学会 2018 年 (第 162 回) 春期講演大会, 平成 30 年 3 月 21 日, 千葉工業大学新習志野キャンパス (千葉県)

③安井晶俊, 森園靖造, 連川貞弘, 山室賢輝, 鉄・グラファイト混合粉末を使った新しい固体浸炭法, 日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会, 平成 30 年 3 月 21 日, 千葉工業大学新習

志野キャンパス (千葉県)

④大久保昇輝, 森園靖造, 連川貞弘, 山室賢輝, 鉄・グラファイト混合粉末中で加熱した純鉄に生じる浸炭組織の定量評価, 日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会, 平成 30 年 3 月 21 日, 千葉工業大学新習志野キャンパス (千葉県)

⑤前田大樹, 森園靖造, 連川貞弘, 山室賢輝, 炭素や窒素を拡散浸透させた SUS304 鋼の微細組織, 日本鉄鋼協会第 175 回春季講演大会, 平成 30 年 3 月 21 日, 千葉工業大学新習志野キャンパス (千葉県)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 金属材料の表面処理方法

発明者: 森園靖造, 連川貞弘, 岩田大輝

権利者: 熊本大学

種類: 特許

番号: 特願 2015-179368

出願年月日: 平成 27 年 9 月 11 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

名称: 金属の表面処理法

発明者: 森園靖造, 連川貞弘, 迫達也, 根本洋之, 河野友香

権利者: 熊本大学

種類: 特許

番号: 特許第 5927646 号 (特願 2011-551720)

取得年月日: 平成 28 年 5 月 13 日

国内外の別: 国内

名称: 導電性材料の製造方法

発明者: 森園靖造, 連川貞弘, 吉本光宇

権利者: 熊本大学, (株) 熊防メタル

種類: 特許

番号: 特許第 60829356 号 (特願 2012-209047)

取得年月日: 平成 29 年 2 月 3 日

国内外の別: 国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

森園靖造 (MORIZONO, Yasuhiro)

久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・教授

研究者番号: 70274694