

氏 名	たま き まさ や 玉 置 昌 哉
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 124 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	熱プラズマによる純チタンの窒化処理と反応機構に関する研究

論文調査委員	(主 査)	教授 山本直一	教授 山本行男	教授 花田禎一
		教授 小野勝敏	助教授 富井洋一	

論 文 内 容 の 要 旨

非酸化物系の化合物は、強い耐磨耗性を持つ高硬度材料として、工具、金型、軸受け部などに広く活用されている。特に炭化物あるいは窒化物は、非常にすぐれた特性を持っている。しかしながら非酸化物の合成には反応性その他において色々な困難が伴い、これを克服するため、非平衡状態を利用した種々の合成法が案出されている。本論文は、その優れた特性のための注目されている物質の一つである窒化チタン（以下 Ti-N と記す）を取り上げ、熱プラズマを使用した新規合成法の開発と、これに伴う諸現象の解析の研究を試みたものである。論文構成は以下の通りである。

第 1 章は、本研究に至る背景と目的について述べている。これまでも、プラズマ窒化法を用い、純チタンおよびチタン系合金の表面に窒化物を形成させて表面を改質する試みが行われていたが、その大部分は DC グロー放電のような低温プラズマを用いるもので、高温の熱プラズマを用いた例は極めて少ない。生成される窒化膜についても、その内部構造あるいは膜生成過程等の基本的な点が明らかにされているとは言えない。またプラズマ窒化の際に、原料ガスとして純窒素ガスに水素ガスを混合して使用すると窒化反応が著しく促進される現象が経験的に知られているが、その原因についてもいくつかの理由が推測されているにとどまっている。本章ではこのような問題点を指摘するとともに、耐磨耗性の高い硬高度の Ti-N の化合物を素材として熱プラズマを用いた合成、この反応における窒化層の形成過程解明と、水素添加による窒化反応の促進効果に関する解析を目標とするにいたった経緯を説明している。

第 2 章は、実験装置、及び手順を記述している。窒化処理は、独自に開発したプラズマジェット材料合成装置を用いて行った。金属チタン試料は、スポンジチタンを電子ビーム溶解して作製したインゴットを所定の形状に切り出し使用した。窒化後の試料は、切り出し、研磨処理を施した後、各種評価用に供した。熱プラズマ中で生成される活性種は、発光分光法によって検出した。

第 3 章は、各種実験の結果を述べている。熱プラズマによる窒化層の形成過程では、熱プラズマを利用すると数十秒の窒化時間で、 δ -TiN が形成され、通常の低温プラズマ窒化に比較して反応性が格段に高かった。窒化後の最終的に生成した Ti-N 厚膜は、表面から順番に δ -TiN、 ϵ -Ti₂N、 α -Ti(N) が形成されている厚膜部と、針状組織が現れている α -Ti(N) の拡散層から構成され、膜上部には特異な特定の結晶方位面に囲まれたポイドが存在することを見出した。ポイドは、試料最表面の δ -TiN の領域にのみ存在し、表面から内部に向かうに従ってサイズが大きくなる。固体中の EPMA による窒素濃度測定および SIMS と ERD による極微量の固溶水素濃度を測定し、水素は拡散層より厚膜部で高く窒素濃度と比例関係にあることを報告している。窒化反応促進に及ぼす水素の影響では、プラズマ中で生成される反応性ラジカル種と、原料ガス中の窒素と水素ガスの混合比の関係を実験的に導きだしている。すなわち水素ガスの添加は N₂、N ラジカルの発生を抑制し、NH、H ラジカルを生成させること、NH ラジカルの発光強度と生成する膜の窒化層の厚さがほぼ比例することを見出した。

第4章は、熱プラズマによる窒化層の形成過程の解明と水素添加による窒化反応の促進に関する考察である。表面では反応の進行するにしたがって、固溶窒素量が増加し、それとともに β -Ti(N) \rightarrow α -Ti(N) \rightarrow δ -TiNの順に相が変化していく、また ϵ -Ti₂Nと拡散相中の針状組織は、冷却過程において各々窒素欠損型の δ 相と高温型の β 相から形成されたものと推論している。また、特異な形状のポイドは、窒化過程で窒素欠損型の δ -TiNの窒素副格子上に大量に存在する空孔が凝集・析出したものと推測している。水素ガス添加による窒化反応促進の要因としては、試料中の固溶水素の関与より、プラズマ中で窒化反応に有効なNH等の活性種が生成されることの影響の方が大きいと論じている。

第5章は結言であり、本論文を編纂するにあたって展開された各種の実験結果と、それに基づいて検討された窒化過程、水素添加による反応過程、特異なポイドの成因などについての考察を包括的に網羅している。

論文審査の結果の要旨

本論文は熱プラズマを用いた窒化チタン（以下、Ti-Nと記す）厚膜の合成とその反応過程に関する研究である。近年種々のプラズマプロセスを用いた窒化合成反応が試みられ、反応機構についての基礎的な研究も始まっている。これらの分野の中で熱プラズマを用いる直接窒化とその反応過程は、反応が非平衡状態でありその解析に熱力学的な手法をもちいることが出来ないこと、実験に高度の技術を必要とすること、プラズマ中の活性種、原材料、反応界面に対しての包括的なアプローチが必要なこともあり、従来ほとんど研究されていなかったとあって良い。また経験的に知られている水素添加による窒化反応促進の過程についても殆ど推測の域を出ていない。

本論文では、熱プラズマによる窒化反応を研究するために、プラズマジェットを安定的に発生させる独自の反応装置を考案している。この装置に窒素、水素およびアルゴンガスが所定の割合で導入されると、プラズマ中でイオンやラジカル等の活性種が生成され、水冷板上で一定温度に保持されたTiの金属板の表面に接触し固体内に取り込まれてTi-Nの厚膜を形成する。この装置は前面に大きな窓を持ちプラズマ中の活性種を分光学的な同時観察が可能となっている。この装置は非常にすぐれた特性をもち、その開発組み立てにより窒化合成反応の制御が著しく容易になっている。申請者は上記の装置により再現性よく合成されるTi-N厚膜の内部構造を種々の測定手段を駆使して観察し、固体相が表面より順に δ -TiN、 ϵ -TiN、 α -Ti相の順に構成されていることを見出し、さらに α -Ti相はNの固溶体であるが生成過程の違いにより2種類の窒素含有量の異なった組織を持つことを見出している。このような精緻な厚膜構造の解析、EPMAをもちいた窒素含有量が異なった α -Ti相の新たな発見はこれまで知られていなかったものであり非常に高く評価されている。また δ -TiN相で見出された特定の結晶方位面に囲まれたポイドについては、固相反応でこのような形状のポイド形成を報告した最初の例であり、チタン窒化層形成過程との関連において多大な興味を持たれている。生成した固体中で水素が存在するのかわか、もし存在するとすれば、どのような形態をとっているのかを実験的に検証している。SIMSおよびERDによるTi-N厚膜の吸蔵水素量の厚さ方向依存性測定の結果、吸蔵水素量は全体に極めて少量であり、最大でも約15wt.ppmであることを見出している。本実験は固体中の水素の直接測定により、反応ガス中への水素添加による窒化促進反応で水素が最終の生成化合物に殆ど含まれないことを明らかにした最初の実験であり、この研究分野においてきわめて高く評価されている。反応ガス中への水素添加による窒化促進の過程を解明するために、窒素—水素ガスの混合比を変化させることによる、生成Ti-N厚膜への影響について実験を行った。一定反応時間では生成するTi-N層の膜厚は水素ガスの混合比が増加するとともに増し、混合比が40~50%の間でおおむね一定の最大値を示し、更に混合比が増大すると膜厚は減少する事実を見出している。さらに最大の膜厚を生成する混合比をもつガスの、プラズマガス中で存在する活性種を分光学的手法で解析し、水素無添加の窒素ガスのスペクトルを比較して、NHラジカルの存在が窒化促進に大きな役割をはたしていることを初めて明らかにした。新たに得られたスペクトル分析および生成Ti-N化合物の固体化学的な知見を総合して、申請者は水素—窒素混合ガスを添加した熱プラズマによる窒化反応でTi-N化合物が生成する反応過程は、Ti金属表面で



の反応より生じた活性化Nad \downarrow が試料内部に固溶することにより進行し、窒化反応は促進するが、NHラジカルのHはTi金属に固溶しないと結論づけている。また、Ti-N厚膜では最表面の δ 層は化学量論的組成に近づくことと結晶構造より水素吸蔵が困難になること、最下部分の α 層は、試料が冷却される時 $\beta \rightarrow \alpha$ 層の結晶変態により生じ、上部の α 層と金属組織が

異なることを結論している。以上、申請論文は熱プラズマ合成法について、総合的に精緻な実験と解析を行い、非平衡状態の Ti-N 化合物合成反応の解明に極めてすぐれた業績をあげ、学会においても高く評価されており、本研究科の物質環境解析論の研究に大きく寄与するものである。

よって、本論文は、博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。