

# イオン窒化処理したチタン合金の表面改質特性(第2報)

古谷国夫・日原政彦・斉藤 修

## Surface Modification Property of Ion Nitrided Titanium Alloy (Part II)

Kunio FURUYA, Masahiko HIHARA and Osamu SAITOH

### 要 約

イオン窒化法により、チタン合金およびC・Pチタンを850°C~1100°Cの温度範囲で窒化処理を行い、温度、N<sub>2</sub>ガス流量、時間など処理条件が化合物層の組成、表面硬さ、窒化層深さなど表面改質特性におよぼす影響について調べ、耐凝着摩耗特性との関係について検討した。その結果、850°C~1000°Cの処理範囲では、処理温度が高くなる程、チタン合金、C・Pチタンとも化合物層の組成は $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nから窒素濃度の高い $\delta$ -TiNへと変化する、窒化層の表面硬さ、内部硬さは著しく硬化すると共に、化合物層の厚み、窒化層の深さも増大する傾向を示した。しかし、1000°Cを超えると窒素拡散層およびマトリックスの組織が粗大化すると共に、脆化傾向を示し、1100°C処理においては化合物層の剥離を生じた。

N<sub>2</sub>ガス流量、処理時間の増加は同様に窒化層のこれらの値を増大させると共に、剥離の少ない均一な化合物層の生成が観察された。

軽荷重領域における耐凝着摩耗特性の改善には窒素濃度の少ない $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N主体の化合物層が生成される850°C付近の処理が摩擦係数も少なく、適している。

### 1. はじめに

チタンおよびチタン合金は軽量で高い比強度と優れた耐食性を有しているので、最近では高価であるという障害をこえて、使用分野が拡大されつつある。

しかし、使用目的によってはチタン材料のもつ特性でも不十分で、特に、トライボロジー(摩擦、摩耗)面に関しては摩擦係数が高く、耐摩耗性が劣るため、摺動機械部品には適用が困難であるなど多くの工学面での応用が制限されている。

したがって、チタン材料の耐摩耗性、耐焼付性を改善し、用途拡大を目的に昭和63年、平成元年度では、それぞれ、イオン窒化法、真空炉による減圧下での窒化法(以下、真空窒化法と記す)によりTi-6Al-4Vチタン合金およびC・Pチタンに窒化処理を行い、窒化層の組成、マイクロ組織、硬さなどの表面特性ならびにFALEX試験機により耐摩耗性を調べた。その結果、イオン窒化処理のN<sub>2</sub>ガス流量; 3 l/min, 処理時間6hrにおける、FALEX試験機による耐凝着摩耗特性は850°C処理が最も低い摩擦係数を示し、次いで1000°C処理の順で良い値となり、凝着摩耗特性の

改善を示した。<sup>1)</sup>

また、真空窒化法では、1000°C、850°C処理の順で低い摩擦係数を示し、イオン窒化と同様に耐凝着摩耗特性の改善を示した。<sup>2)</sup>

そこで、本年度はイオン窒化処理の際のN<sub>2</sub>ガス流量、時間および温度など処理条件が表面硬さ、化合物層の組成などの表面特性におよぼす影響について調べ、併せて前報などで報告した摩耗試験結果との関係について検討した。

### 2. 実験方法

供試材は前回と同一で、表1の化学組成に示す市販の $\alpha + \beta$ 型チタン合金(Ti-6Al-4V)およびC・Pチタン(TB-35H)であり、納入時に既に熱間引き抜き、焼なまし処理された丸棒である。

試験片形状はチタン合金およびC・Pチタンの両者とも窒化処理した表面の生成層、マイクロ組織、硬さおよび硬化層深さなど、表面特性を調べるため16mm $\phi$ ×50mmに機械加工された丸棒試験片である。

イオン窒化処理は前回と同様、Ti材の汚染を防

表1 供試材の化学組成

Test piece	化学成分 (%)						
	O	N	Fe	C	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V	0.18	0.008	0.21	0.033	6.26	4.15	REM.
CP-Ti(TB35H)	0.08	0.007	0.058	0.06	-	-	REM.

ぐため図1に示すような試料台(陰極)をTi製に改良したイオン窒化装置を使用した。

処理にあたっては、丸棒試験片をアセトンで洗浄脱脂後試料台にセットし、850°C、1000°Cおよび1100°Cの各温度でN<sub>2</sub>ガス流量および処理時間を変化させて、処理圧力は1.7Torr一定とし、99.999%以上の高純度窒素ガスのグロー放電中で窒化した。温度測定はPR熱電対と赤外線放射温度計の両方で行い、熱電対での測定値を基準に赤外

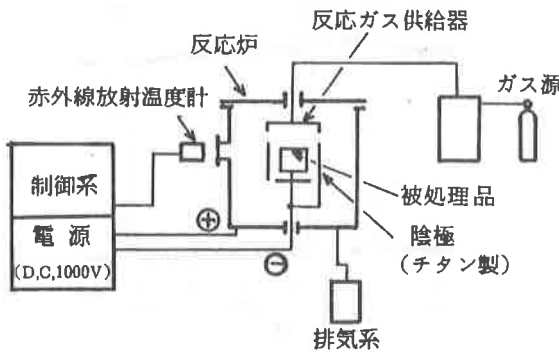


図1 イオン窒化装置

線放射温度計の値を補正して設定温度とした。

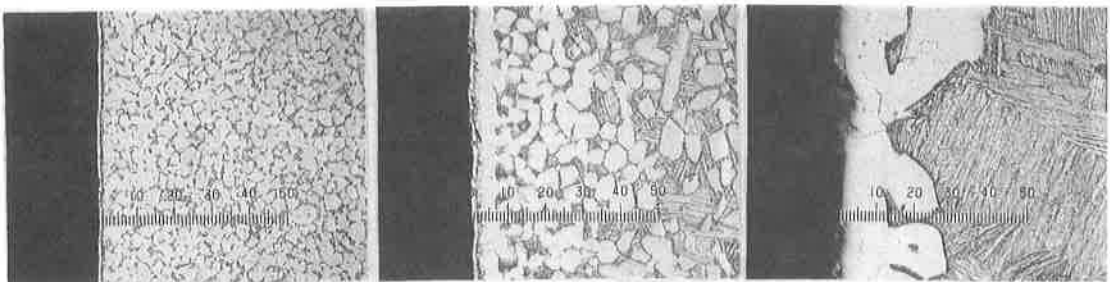
イオン窒化処理後、試料表面の硬さ測定および断面の硬さ分布測定、顕微鏡組織観察、X線回折による化合物層の同定ならびにX線マイクロアナライザー(平成二年度、日本小型自動車振興会補助設備)による窒化層における窒素の濃度分布などを調べ、イオン窒化における処理温度、処理時間、N<sub>2</sub>ガス流量が表面特性におよぼす影響について検討した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3-1 イオン窒化後のマイクロ組織と化合物層

写真1の(a), (b), (c)はチタン合金を窒素ガス流量; 6 l/minのもとで、それぞれ850°C、1000°C、1100°Cのイオン窒化処理した試料の顕微鏡組織を示す。(a)の850°C処理では表面に化合物層、その下に窒素拡散層、その内側にマトリックスの $\alpha + \beta$ 相が存在する。(b)の1000°Cでは表面に化合物層、その下に $\alpha$ 相から成る窒素富化拡散層<sup>3)</sup>が存在する。処理温度が $\beta$ トランスス以上であることからマトリックスはウッドマステン状 $\alpha$ を伴った $\beta$ 相となる。(c)の1100°Cでは表面の化合物層の存在が認められないが、これは試料作成時の研磨の際、化合物層が剥離したと考えられる。したがって、表面には粗粒化した $\alpha$ 相から成る窒素富化拡散層のみ存在する。マトリックスは処理温度が高いため、 $\beta$ 相は粗粒化している。

写真1の(a), (b)に示す化合物層は二つの領域に区別されるが如き観察される。図2の(c)および図3の(a)のX線回折の結果から850°Cおよび1000°C処理とも $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nと $\delta$ -TiNから成る化合物層



(a)850°C × 6 hr

(b)1000°C × 6 hr

(c)1100°C × 6 hr

N<sub>2</sub>ガス流量; 6 l/min

N<sub>2</sub>ガス流量; 6 l/min

N<sub>2</sub>ガス流量; 6 l/min

写真1 チタン合金(Ti-6Al-4V)のイオン窒化後の顕微鏡組織 ×400

になっており、850°C処理で2.5~3.0 μm、1000°C処理で4~5 μm程度である。これは前回実験のN<sub>2</sub>ガス流量3 l/minの同一処理温度に比べ、それぞれ若干厚くなっていた。また、1100°C処理

では図3の(b)のX線回折図形の結果より表面にはδ-TiN単一相から成る化合物層が存在していることが推察できる。

したがって、試料作成時の研磨の際、化合物層

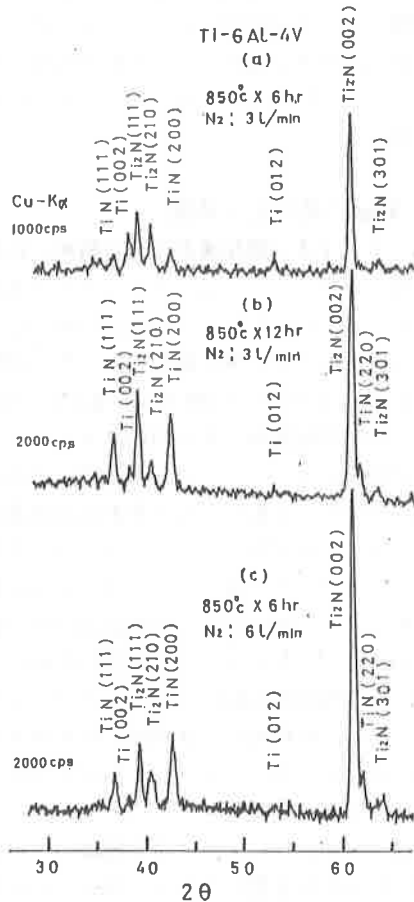


図2 チタン合金 (Ti-6Al-4V) のイオン窒化処理条件とX線回折図形

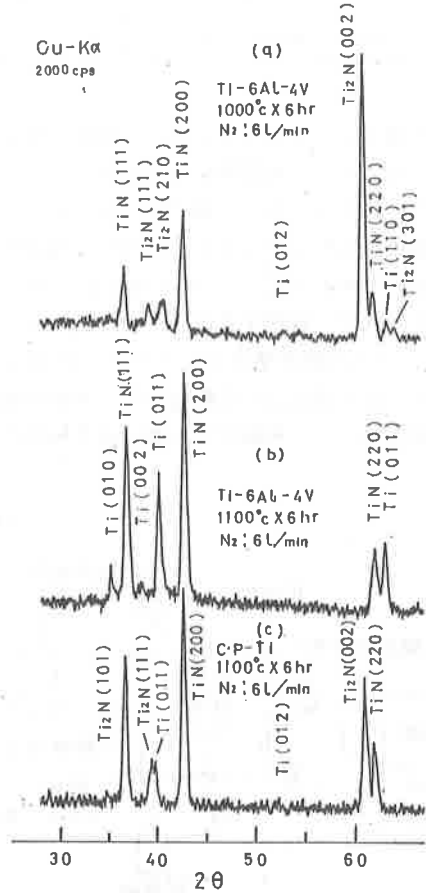
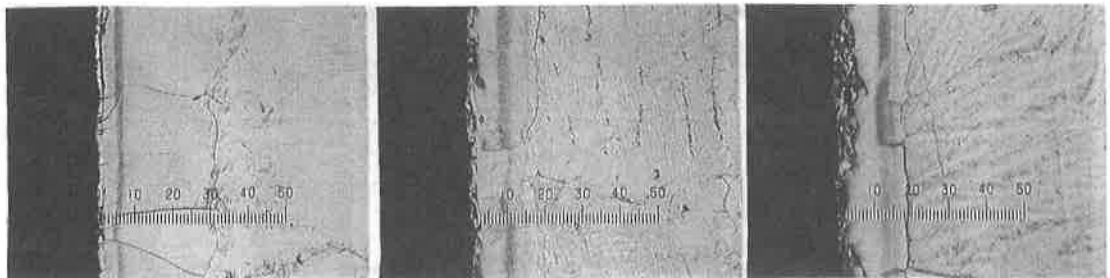


図3 チタン合金およびC・Pチタンのイオン窒化処理後のX線回折図形



(a)850°C×6hr

(b)1000°C×6hr

(c)1100°C×6hr

N<sub>2</sub>ガス流量；6 l/min

N<sub>2</sub>ガス流量；6 l/min

N<sub>2</sub>ガス流量；6 l/min

写真2 C・Pチタン (TB-35H) のイオン窒化処理後の顕微鏡組織 ×400

に剥離が生じた要因として次のことが考えられる。

1100℃では $\delta$ -TiN単一相で $N_2$ 濃度が高く、かつ硬さの高い化合物層が生成されると同時に、写真1の(c)の剥離した化合物層直下の窒素富化拡散層の $\alpha$ 粒は粗粒化が著しく、粒界の結合も弱い。うえ、硬さも高く、脆化状態と考えられ、この脆化した組織と上記の化合物層の界面構成により容易に剥離を生じたものとする。なお、1000℃以下の処理温度では前回実験の $N_2$ ガス流量：3 l/minに比べ、化合物層の剥離は少なく、比較的均一に生成されているのが観察された。

次に、上記と同一条件でC・Pチタンをイオン窒化処理した顕微鏡組織を写真2の(a), (b), (c)にそれぞれ示す。C・Pチタンにおいても窒化層の形成が認められる。 $N_2$ ガス流量が3 l/minの前の試料では化合物層の識別が困難であったが、今回の6 l/minの試料では識別が可能であった。

850℃、1000℃、1100℃と処理温度が高くなるにつれて化合物層の組成は $N_2$ 濃度の高い化合物層へと変化し、その厚みも大きくなる。しかし、1100℃処理では図3の(c)のX線回折図形に示すように $N_2$ ガス流量が多い分、 $\delta$ -TiNのピーク強度は高くなるが、チタン合金の場合と異なり、 $\delta$ -TiN単一相にはならなかった。C・Pチタンの場合も1000℃以下では $N_2$ ガス流量；3 l/minに比べ、化合物層の剥離は少なく、比較的均一に生成されているのが観察された。

### 3-2 窒化処理条件と表面硬さ

$N_2$ ガス流量、処理時間および処理温度と表面硬さの関係を図4、図5に示す。

図に示すように、処理温度が高くなる程、 $\delta$ -TiNのピーク強度は高くなり、 $N_2$ 濃度の高い化合物層が生成され、表面硬さは上昇するが、 $N_2$ ガス流量が3 l/minから6 l/minに、処理時間が6 hrから12hrに増加した場合にも図2のX線回折図形に示すように $\delta$ -TiNのピーク強度は高くなり、上記と同様に表面硬さは著しく上昇する。

写真3-1、写真3-2はチタン合金を、それぞれ $N_2$ ガス流量；3 l/minで850℃×6 hr処理および $N_2$ ガス流量；6 l/minで1000℃×12hr処理した試料の化合物層付近における窒素の濃度分布をX線マイクロアナライザーにより同一測定条件で調べたものである。

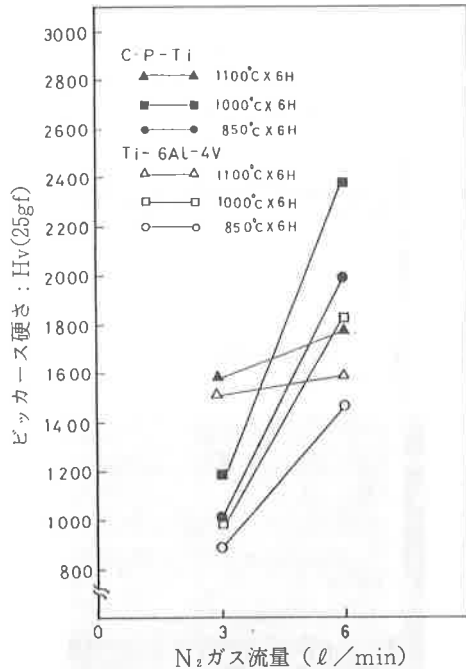


図4  $N_2$ ガス流量と表面硬さの関係

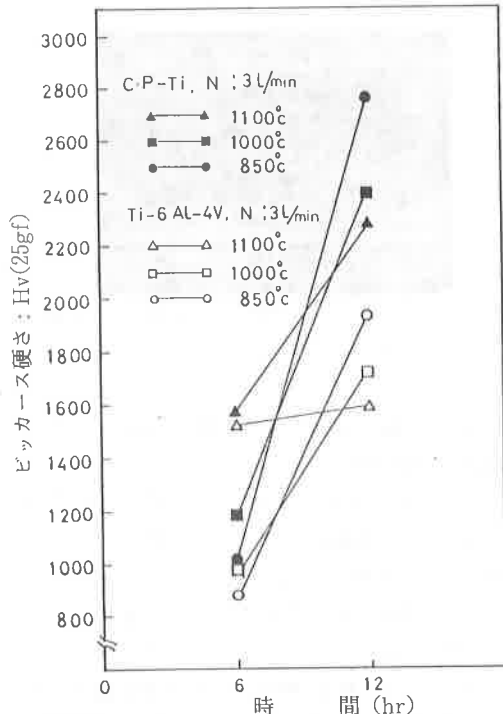


図5 イオン窒化処理時間と表面硬さの関係

窒素の線分析、面分析の結果より、両処理試料とも化合物層の窒素濃度は拡散層に比べ、一段と高い。また、化合物層と拡散層の界面には窒素の急激な濃度低下が認められた。この部分は前述の顕微鏡組織で化合物層が、あたかも二つの領域に

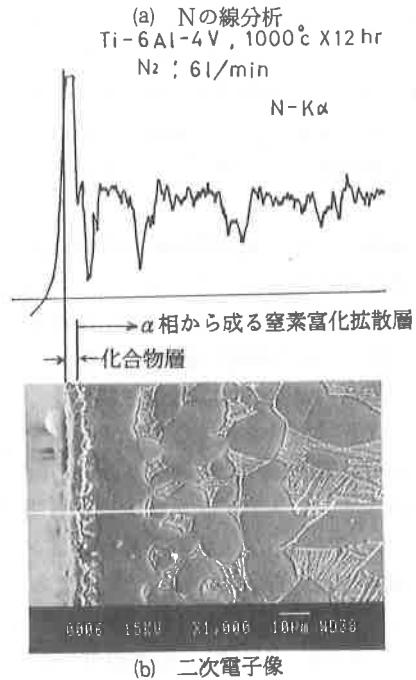
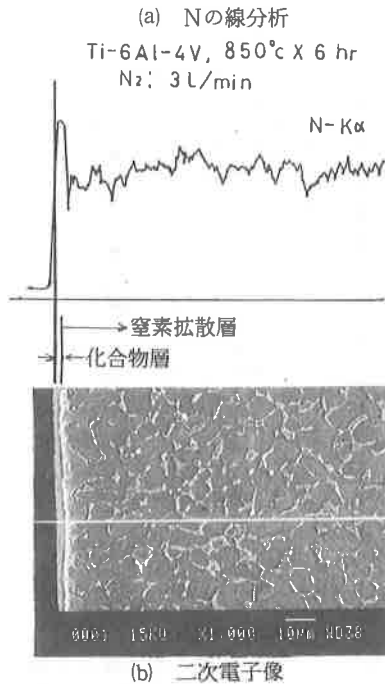


写真3-1 (c) N-Kαによる面分析(X線像)

写真3-2 (c) N-Kαによる面分析(X線像)

写真3 X線マイクロアナライザーによる化合物層付近の窒素の線分析および面分析

区別されるが如く観察された内側の領域に相当し、窒素濃度の低い相であることが判明した。

N<sub>2</sub>ガス流量；6 l/minで1000°C×12hr処理は化合物層の窒素濃度がN<sub>2</sub>ガス流量；3 l/minで850°C×6 hr処理に比べ高く、X線回折における化学量論的組成の結果と対応し、表面硬さの著しい増加を示すと考えられる。また、線分析の結果に示すように拡散層内のα相は窒素濃度が高い窒素富化拡散層の形成が認められ、窒素の濃度変化が大きく、拡散層ではこれに対応した硬さの挙動が見られた。

次に、処理温度の上昇、N<sub>2</sub>ガス流量、処理時間の増加に伴う表面硬さの硬化度はC・Pチタンの方がチタン合金に比べ、顕著であった。

なお、1100°Cの処理ではチタン合金、C・Pチ

タンとも表面硬さの低下を示すが、これは写真1の(c)に見られるように化合物層の剥離により正確な硬さの測定ができなかったものと考えられる。

### 3-3 窒化処理条件と硬さ推移曲線

処理温度、処理時間およびN<sub>2</sub>ガス流量が窒化層の硬さおよび深さにおよぼす影響について調べた結果を図6、図7、図8および図9に示す。

図6、図7はそれぞれ、チタン合金およびC・PチタンをN<sub>2</sub>ガス流量6 l/min、6 hrイオン窒化処理を行い、処理温度の影響を示したもので、チタン合金、C・Pチタンとも処理温度が850°C、1000°Cと高くなる程、拡散層内のα相における窒素の富化と拡散が進行し、内部硬さは上昇する。また、それに伴い、窒化層も表2に示すように深

くなる傾向を示した。この内部硬さの上昇傾向はチタン合金に比べC・Pチタンの方が顕著であった。なお、図6に示すようにチタン合金の1100℃処理では化合物層の剥離が原因で、850℃と同程度の内部硬さであった。

図8、図9はそれぞれ、チタン合金およびC・PチタンをN<sub>2</sub>ガス流量；3ℓ/min、処理温度が850℃、1000℃でイオン窒化処理を行い、処理

温度と処理時間の影響について調べた結果である。

N<sub>2</sub>ガス流量；3ℓ/minにおいても処理温度が850℃、1000℃と高くなるにつれて内部硬さは増加し、窒化層の深さは大きくなる。一方、同一処理温度においても処理時間が6hrから12hrへと長くなると、チタン合金、C・Pチタンとも内部硬さは増加し、硬さの増加割合はやはりC・Pチタンの方がチタン合金に比べ顕著であった。しか

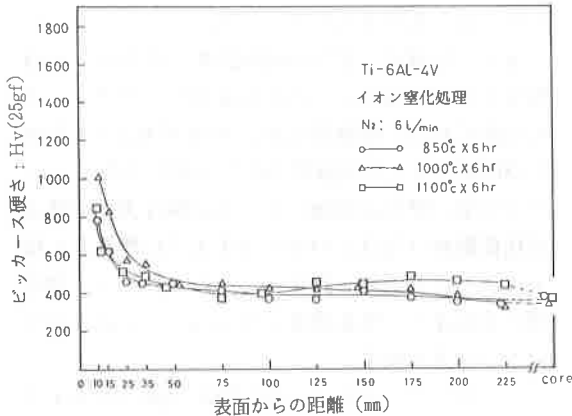


図6 チタン合金 (Ti-6Al-4V) のイオン窒化処理温度と硬さ推移曲線の関係

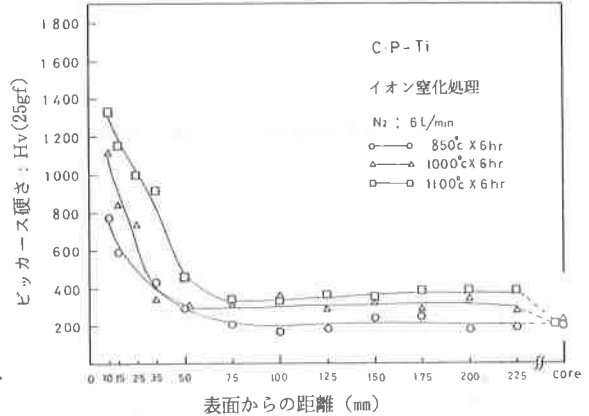


図7 C・P(TB-35H)チタンにおけるイオン窒化処理温度と硬さ推移曲線

表-2 イオン窒化処理条件と窒化層深さ

	処理温度 (°C)	N <sub>2</sub> ガス流量 ℓ/min	処理時間 (hr)	窒化層深さ (μm)
チタン合金	850	3	6	75
		3	12	125
		6	6	150
	1000	3	6	150
		3	12	650
		6	6	225
1100	3	6	250	
	6	6	425	
C・Pチタン	850	3	6	100
		3	12	125
		6	6	125
	1000	3	6	250
		3	12	600
		6	6	275
	1100	3	6	300
		6	6	900

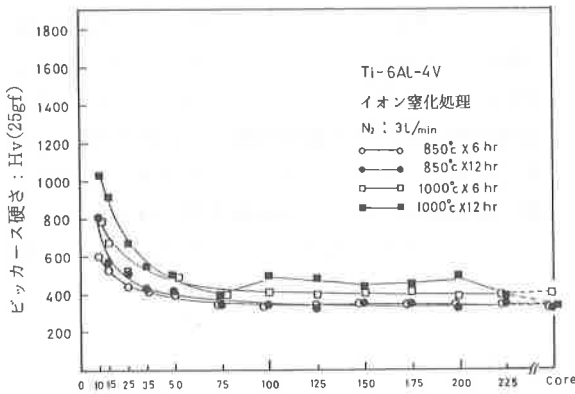


図8 チタン合金 (Ti-6Al-4V) におけるイオン窒化処理時間と硬さ推移曲線

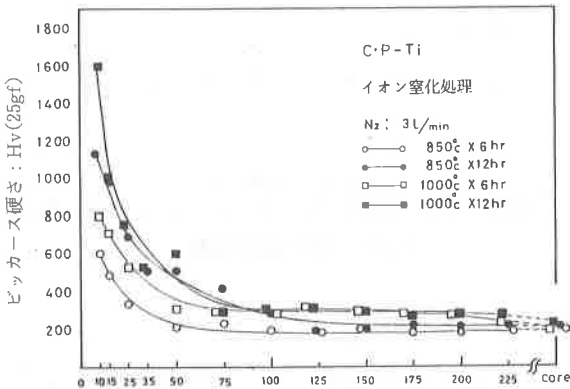


図9 C·Pチタン(TB-35H)におけるイオン窒化処理時間と硬さ推移曲線

し、窒化層の深さに対する処理時間の影響は表2に示すように処理温度が低い850°Cではチタン合金、C·Pチタンとも、それ程大きくないが、処理温度の高い1000°Cでは処理時間の影響が両者とも顕著に現われる傾向を示した。

また、窒化層深さに対するN<sub>2</sub>ガス流量の影響も窒化時間と同様に、チタン合金、C·Pチタンとも処理温度が高い程、この影響が顕著に現われた。

このように窒化層深さに対する処理温度の影響が最も大きいのが、これは一般的に拡散係数Dにおよぼす温度の影響が非常に大きいことから理解できる。

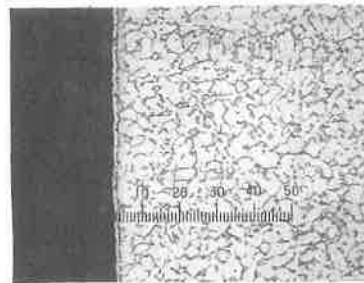
### 3-4 摩耗特性と窒化処理条件

既報で報告したように、イオン窒化処理ではチタン合金およびC·Pチタンとも850°C処理の摩擦係数が、それぞれ0.12以下および0.08以下と処理温度の中では最も小さい値を示し、次に1000°C処理が小さな値であり、耐凝着摩耗特性が改善された。

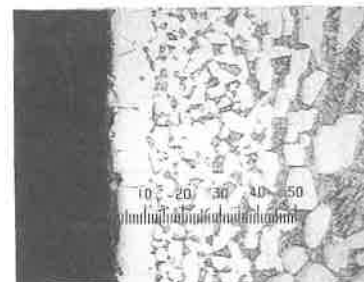
チタン合金を850°Cでイオン窒化処理した摩耗試験後の試験片表面は写真4の(a)に示すように特に、摩耗した様子もなく、化合物層が試験前とほとんど同じ状態で残っていた。

また、処理後、化合物層が認められなかった真空窒化処理ではチタン合金およびC·Pチタンとも1000°C処理の摩擦係数が、それぞれ0.1以下および0.08以下と処理温度の中では最も小さく、チタン合金の摩耗試験後における試験片表面の窒素富化拡散層は写真4の(b)に示すように摩耗した様子はほとんど認められない。このことから、窒化層の表面硬さ、窒素濃度は余り高くする必要がないように思われる。

したがって、表面に化合物層が生成されるイオン窒化処理ではε-Ti<sub>2</sub>N主体の化合物層が均一に生成される850°C付近の処理温度で、N<sub>2</sub>ガス流量；3ℓ/min、12hr処理が適当と考える。



(a)イオン窒化処理  
850°C×6hr  
N<sub>2</sub>ガス流量；  
3ℓ/min



(b)真空窒化処理  
1000°C×6hr

写真4 イオン窒化および真空窒化処理の摩耗試験後の顕微鏡組織 ×400

#### 4. おわりに

イオン窒化法により、チタン合金およびC・Pチタンを850°C~1100°Cで窒化処理を行い、温度、N<sub>2</sub>ガス流量、時間など処理条件が化合物層の組成、表面硬さ、窒化層深さなど表面改質特性におよぼす影響について調べ、耐凝着摩耗特性との関係について検討し、次のことがわかった。

- 1) チタン合金およびC・Pチタンのイオン窒化処理温度が高くなる程、化合物層の組成は $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>Nから窒素濃度の高い $\delta$ -TiNへと変化し、窒化層の表面硬さ、内部硬さは著しく高くなる傾向を示すと共に、化合物層の厚み、窒化層の深さも増大する傾向にあった。N<sub>2</sub>ガス流量、処理時間の増加は同様にこれらの値を増大させたが、処理温度の影響に比べ、小さかった。
- 2) チタン合金およびC・Pチタンとも処理温度が1000°Cを超えると窒素拡散層およびマトリックスの組織が粗大化すると共に、脆化傾向を示し、1100°C処理では化合物層の剥離を生じ、窒化層の表面硬さ、内部硬さの低下となって現われた。
- 3) 850°C~1000°Cの処理温度範囲ではN<sub>2</sub>ガス流量、処理時間の増加により、化合物層は均一に

生成されているのが観察され、剥離を生じにくくなっていた。

- 4) 850°C~1000°Cの処理温度範囲ではC・Pチタンの方がチタン合金に比べ、処理温度、N<sub>2</sub>ガス流量、処理時間の増大による窒化層の表面硬さ、内部硬さの増加は大きかった。
- 5) チタン合金およびC・Pチタンの軽荷重領域における耐凝着摩耗特性改善にはイオン窒化処理が有効であり、このためには比較的窒素濃度の低い $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N主体の化合物層が生成される850°C附近の処理温度が摩擦係数も少なく、適当である。

#### 文 献

- 1) 古谷国夫他：山梨県工業技術センター研究報告 Vol.3 (1989) 56-60
- 2) 古谷国夫他：山梨県工業技術センター研究報告 Vol.4 (1990) 56-61
- 3) Jamaes L. Wyatt, and Nicholas J. Grant: Transacion of ASM, Vol.46 (1954)
- 4) 長田幸雄：熱処理 Vol.27 (1987) 336-341
- 5) 草道英武他：金属チタンとその応用 日刊工業新聞社