

チタンおよびチタン合金の表面改質に関する研究

古谷 国夫・橘田 美

Study on the Surface Modification of Titanium and Titanium Alloy

Kunio FURUYA and Konomu KITTA

要 約

チタンおよびチタン合金の耐摩耗性・耐焼付性を改善し、用途拡大を目的に真空炉による減圧下での窒化処理を試み、窒化層の組成、マイクロ組織、表面硬さ、硬化層深さなどの表面特性および耐摩耗性を調べ、表面改質特性について検討した。その結果、チタンおよびチタン合金の窒化材表面にはTiN、Ti₂Nの化合物層およびα相からなる窒素富化拡散層が形成され、表面硬さ、拡散層硬さの最高はそれぞれ、Hv1500、Hv1000程度と著しく硬化した。FALEX試験機による摩耗試験の結果、両窒化材は未処理材に比べ、低い摩擦係数を示し、イオン窒化材と同様に耐凝着摩耗特性が改善された。

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が、トライボロジー（摩擦、摩耗）面に関しては摩擦係数が高く、耐摩耗性も劣るため、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。そこで、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、前年度はイオン窒化法によりチタン合金（Ti-6Al-4V）および工業用純チタン（TB35H）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耐摩耗性を調べた。Ti-6Al-4Vチタン合金を850℃×6 Hr処理したものは未処理材に比べ摩擦係数は0.124以下と小さく、テストピンの摩耗痕跡もほとんど認められず、耐凝着摩耗特性が改善された。

本年度は容易に窒化できる方法として真空加熱炉による減圧下での窒化処理（以下、真空窒化処理と記す）を試み、Ti-6Al-4Vチタン合金および工業用純チタンに窒化処理を行い、前年度のイオン窒化処理と同様、窒化層の組成、マイクロ組織、表面硬さなどの表面特性ならびに耐摩耗性を調べ、表面改質特性について検討した。

2. 実験方法

供試材は表-1の化学組成に示すような市販の

α+β型のTi-6Al-4Vチタン合金（以下、チタン合金と記す）および工業用純チタン（以下C・Pチタンと記す）で、納入時に既に、熱間引き抜き、焼き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チタン材の両者とも窒化した表面の組成、マイクロ組織、硬さおよび硬化層深さなどの表面特性を調べるために16mmφ×50mmに機械加工された丸棒試験片ならびに摩擦・摩耗特性を調べるために6.35mmφ×34.5に機械加工された摩耗試験片の二種類とした。

真空窒化処理は両試験片をアセトンで洗浄脱脂後、炉内にセットし、 9×10^{-2} Paまで減圧した後昇温を開始し、設定温度に到達後、N₂ガスを導入し、処理圧力 9×10 Pa一定とし、700℃、850℃、1000℃の各温度で6 Hrの処理を行った。図1に850℃の真空窒化処理プロセスの1例を示す。

摩耗試験は前回のイオン窒化処理と同様、チタン合金およびC・Pチタンの窒化層の耐摩耗・凝着摩耗特性を調べるためにFALEX試験機を使用した。

表-1 供試材の化学組成

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

本試験機は一般的には摩擦挙動を評価するために使用されるが、一定条件下での相対的な摩擦挙動の比較も可能である。試験片は図2のように2つのVブロックに挟まれた状態で回転され、2つのVブロック間に加えられた力は段階的に増加する。この時の回転トルクより摩擦係数 μ が次式によって求められる。

$$\mu = 6.2160 \times \frac{T}{DL}$$

T : 回転トルク (摩擦トルク)

DL : ダイレクトロード

試験はS45Cを調質したVブロック (HRC30) とSEA30の潤滑油を用いて、50 lbで1分間なじみを行い、100 lb→800 lbまで段階的に荷重を上昇させながら各荷重で1分間保ち、油温の測定、

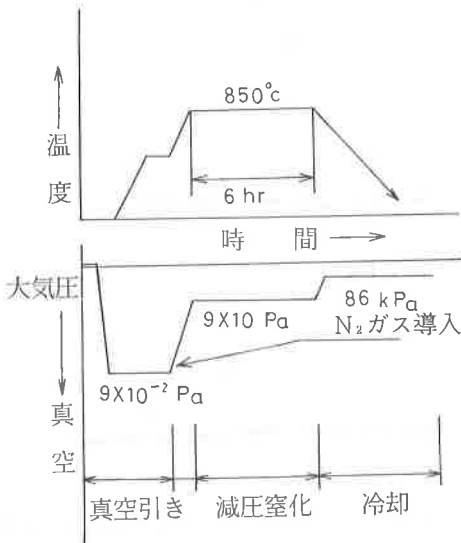


図1 850°Cの真空室化処理プロセスの一例

摩擦力の測定などから焼付点と摩擦係数を求めた。

また、試験中、焼付を生じなく、最終荷重の800 lbを終了した試験片については試験前後の重量測定から摩擦量を求めた。

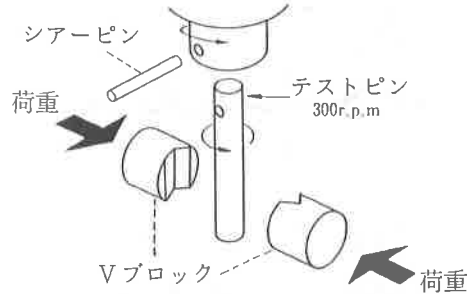
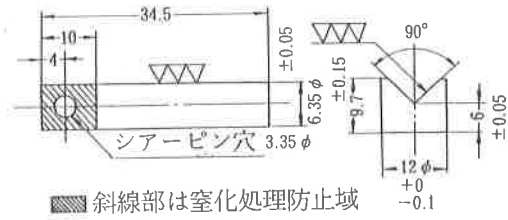


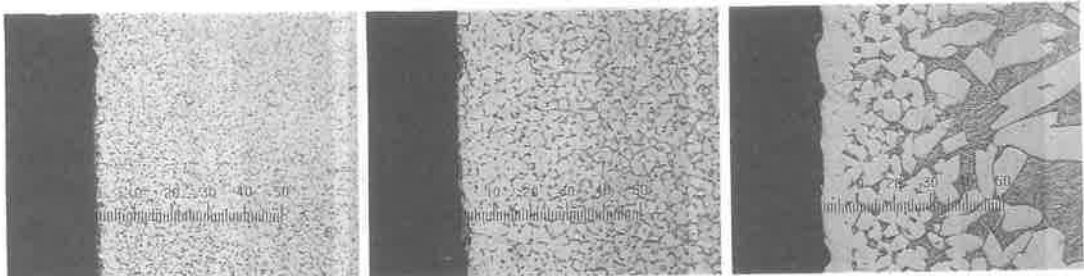
図2 摩耗試験片、Vブロックの形状および摩擦形式

3. 実験結果および考察

3-1 真空室化後の試片外観、マイクロ組織

真空室化後のチタン合金およびC・Pチタン試片表面はイオン窒化処理のように、鮮やかな金色は呈しないが、700°Cから1000°Cへと高温になると、チタン合金は暗い青紫の干渉色から鈍く暗い金色へと変化した。C・Pチタンも暗い青紫の干渉色から鈍い灰色を帯びた金色へと変化した。

写真1はチタン合金を700°C、850°C、1000°Cの



(a) 700°C × 6 hr

(b) 850°C × 6 hr

(c) 1000°C × 6 hr

写真1 チタン合金 (Ti-6Al-4V) の真空室化後の顕微鏡組織

×400

温度で、それぞれ6 Hr 真空窒化処理した顕微鏡組織である。

850°Cの窒化処理では、写真1の(b)に示すように表面に化合物層、その下に窒素拡散層、その内

側にマトリックスの $\alpha + \beta$ 2相が存在する。しかし、表面の化合物層はイオン窒化処理に比べ、薄く、まれに認められる程度であった。写真1の(c)に示す1000°Cの窒化処理では表面の化合物層は薄

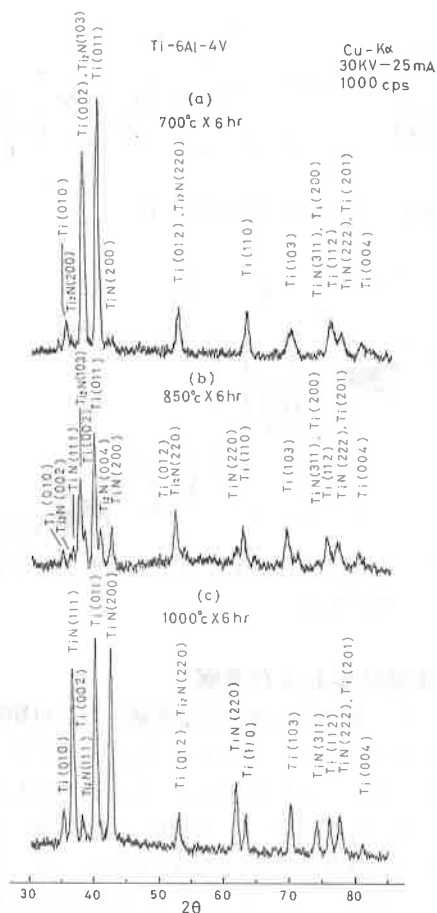


図3 チタン合金 (Ti-6Al-4V) の真空窒化試料表面のX線回折図形

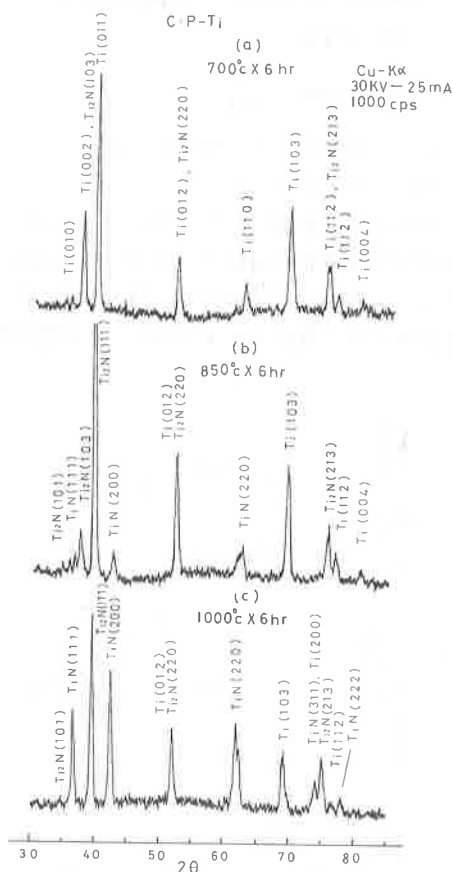


図4 C・P-Ti (TB-35H) の真空窒化試料表面のX線回折図形

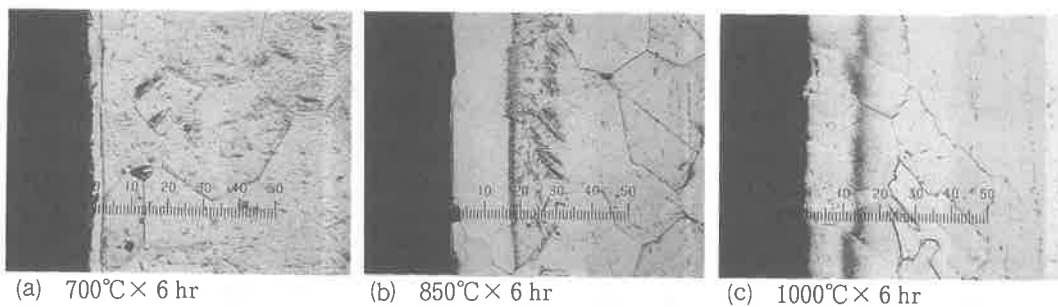


写真2 C・Pチタン (TB35H) の真空窒化後の顕微鏡組織

×400

いのか、研磨の際、剥離したためか、いずれにしても認められず、 $12\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の α 相から成る窒素富化拡散層のみ存在した。この層は前報¹⁾で報告したように化合物層と母相の間に存在する α 相から成る層で、 β トランザス以上の処理温度では、処理の開始とともに表面組織は $\alpha + \beta$ に変態し粒成長を伴う。しかし、窒化が進行すると β 相は不安定となり、粗粒化した α 相が化合物層と母相の間に形成される。今回の真空窒化処理では化合物層の生成が認められず表面に窒素富化拡散層が観察された。

母相自体の組織は α 粒とウッドマステン状 α を伴った β とからなる。

表面の窒化層の組成は図3の(a)~(c)のX線回折図形に示すように $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ では $\delta\text{-TiN}$ と $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ の窒化物の回折線が認められ、処理温度が高くなる程、 $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ から $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N} + \delta\text{-TiN}$ 化合物層へと変化した。

C・Pチタンの顕微鏡組織は写真2の(a)~(c)に示すようにイオン窒化処理と同様な窒化組織を呈している²⁾ことから窒素が富化した拡散層が存在すると考えられる。また、同様に、 α 単一相のため、化合物層と窒素拡散層(α 相)を区別することは顕微鏡組織からは困難であった。

図4の(a)~(c)のX線回折図形で示される表面の化合物層は窒化温度が $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ と高くなるにしたがって、 $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ から $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N} + \delta\text{-TiN}$ 化合物層へと変化した。

3-2 窒化層の硬さおよび硬化層深さ

図5、図6は、チタン合金およびC・Pチタンを 700°C 、 850°C 、 1000°C の各温度で6Hrの真空窒化処理した表面硬さおよび断面硬さ分布を示す。

チタン合金の窒化層における最表面および拡散層の最高硬さは、それぞれ、Hv1300、Hv950程度である。一方、C・Pチタンの窒化層における最表面および拡散層の最高硬さは、それぞれ、Hv1500、Hv1000程度であり、チタン合金およびC・Pチタンの α 拡散層の硬さは、いずれも内部に向かって低下していた。この α 拡散層の硬さは主として、窒素の固溶によるものと思われるが、酸素の影響¹⁾もあると考えられる。

また、図5、図6の断面硬さ分布に示すように素材の硬さはチタン合金の方が高いことから、窒

化による硬化度合はC・Pチタンの方が大きいと判断される。

700°C 、 850°C および 1000°C 処理の硬化層深さはチタン合金で、それぞれ、 $75\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ および $225\mu\text{m}$ 程度であり、C・Pチタンの場合は、それぞれ、 $50\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ および $225\mu\text{m}$ であった。

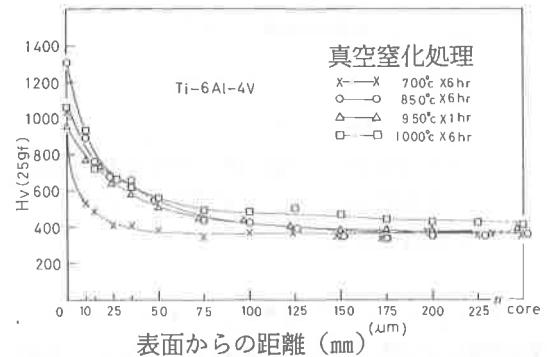


図5 真空窒化処理したチタン合金 (Ti-6Al-4V) の表面硬さおよび断面硬さ分布

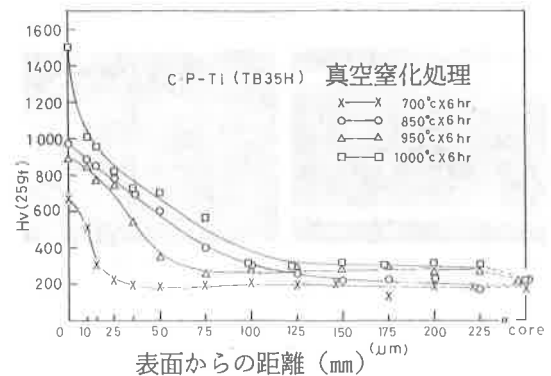


図6 真空窒化処理したC・P-Ti (TB-35H) の表面硬さおよび断面硬さ分布

3-3 摩耗試験

図7、図8は、それぞれチタン合金およびC・Pチタンの未処理と真空窒化処理材のFALEX段階荷重法による摩耗試験の結果を示す。

チタン合金の未処理材の摩擦係数は前報で既に報告したように、約0.3以上と高く、急速な凝着摩耗により約10秒で焼付きを生じ、試験を中止した。テストピンの極端な摩耗の様子を写真3の(a)

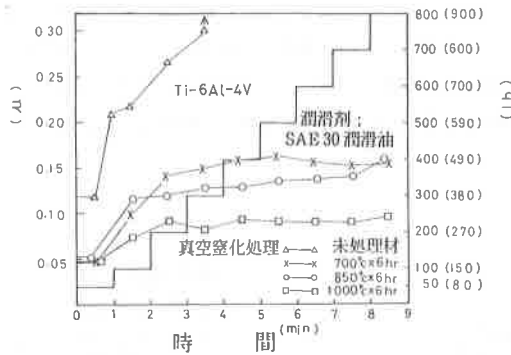


図7 チタン合金 (Ti-6Al-4V) の未処理および真空窒化試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験結果

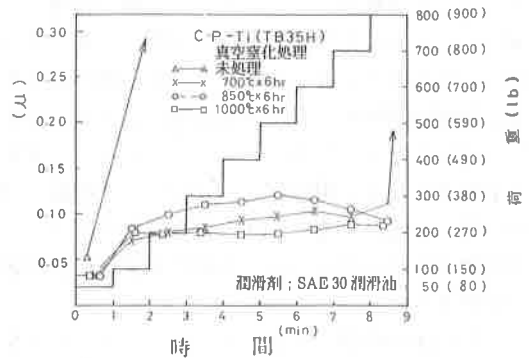


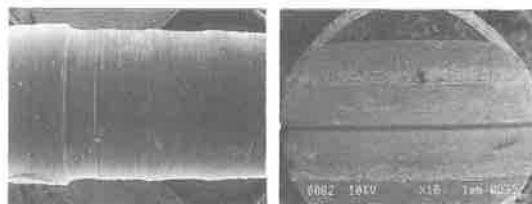
図8 C・P-Ti (TB35H) の未処理および真空窒化試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験結果

の左側に示す。それとは逆に、相手Vブロックの摩耗痕跡は写真3の(a)の右側に示すように、わずかに認められるだけであった。

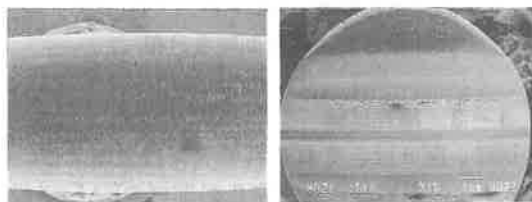
C・Pチタンの未処理材は荷重をかけた直後に焼付きを生じ、摩擦係数の測定は不可能で試験を中止した。

テストピンの極端な摩耗の様子を写真4-(a)の左側に示す。それとは逆に、相手Vブロックのテストピン接触部の摩耗損傷は写真4-(a)の右側に示すようにわずかに認められる程度であった。

これに対して、チタン合金ならびにC・Pチタンの850°C×6 Hrおよび1000°C×6 Hr真空窒化処理材では図7、図8に示すように未処理材に比べ、摩擦係数も低く、850°C×6 Hr処理の写真3、4の(b)の左側に示すように、テストピンには摩耗の痕跡はほとんど認められず、これとは反対に相手Vブロックのテストピン接触部に写真3、4の右側に示すように摩耗による凹みを生じていた。



(a) 未処理材 テストピン ×12 ブロック ×10



(b) 850°C×6 hr テストピン ×12 ブロック ×10

写真3 Ti-6Al-4Vの未処理および真空窒化処理試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験後の外観写真

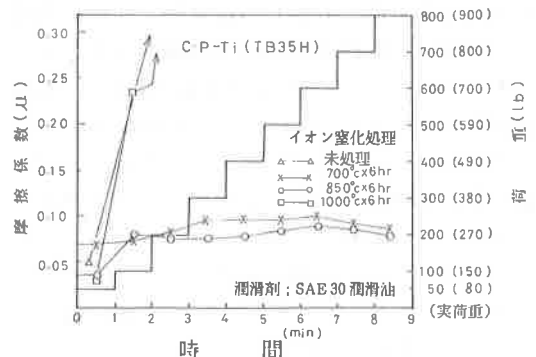
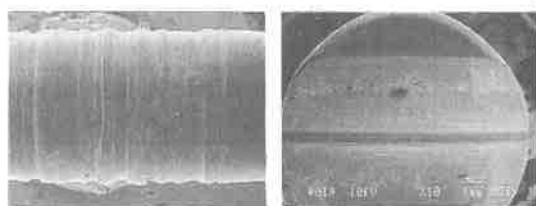


図9 C・P-Ti (TB35H) の未処理およびイオン窒化試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験結果

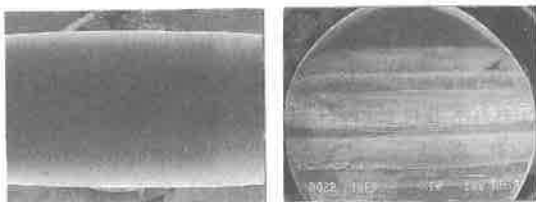
図9はC・Pチタンのイオン窒化処理材のFALEX摩耗試験結果で、850°Cのイオン窒化処理材は摩擦係数も0.09と低く、写真5の(a)に示すように、850°Cの真空窒化処理材と同様、テストピンには摩耗の痕跡は認められず、また、Vブロックの摩耗の様子も同様であった。

このように、真空窒化処理は表面における化合物層の形成には難があるものの、 α 相から成る窒素富化拡散層により、イオン窒化材と同様に、本実験の摩擦条件下(軽荷重領域)では耐凝着摩耗特性の改善を示した。



(a) 未処理材
テストピン ×12

Vブロック ×10



(b) 850°C×6 hr
テストピン ×12

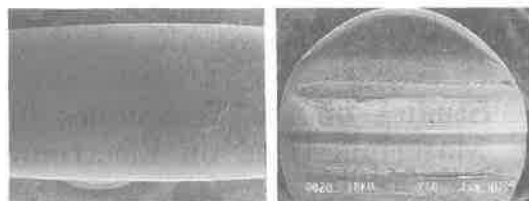
Vブロック ×10

写真4 C・P-Ti (TB35H) の未処理および真空窒化処理試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験後の外観写真

4. おわりに

チタン合金およびC・Pチタンの耐摩耗性・耐焼付性の改善を目的に真空窒化処理を行い、表面特性、耐摩耗性を調べ、表面改質特性についてイオン窒化処理材と比較検討し、次のようなことがわかった。

- 1) 真空加熱炉でも窒素ガスを導入することにより、窒化処理は可能で、チタン合金および



(a) 850°C×6 hr

Vブロック ×10

テストピン ×12

写真5 C・P-Ti (TB35H) のイオン窒化試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験後の外観写真

C・Pチタン表面には硬さの著しく高い窒化硬化層が形成された。

- 2) β トランザス以上の温度で真空窒化処理したチタン合金にはイオン窒化処理と同様窒素富化拡散層が形成された。
- 3) チタン合金およびC・Pチタン窒化材とも窒化層の組成は窒化温度が高くなるにしたがい ϵ -Ti₂Nから δ -TiNへと変化した。しかし、光学顕微鏡では化合物層の存在が顕著に認められなかった。
- 4) チタン合金およびC・Pチタンの真空窒化処理材の耐摩耗性は未処理材に比べ、摩擦係数が低く、焼付きを生じにくく、イオン窒化と同様、本実験条件下(軽荷重領域)では、850°C、1000°Cの順で、耐凝着摩耗性の改善を示した。また、C・Pチタン窒化処理材の耐摩耗性はチタン合金に比べ、むしろ良好であった。

参考文献

- 1) 草道英武他：金属チタンとその応用 日刊工業新聞社
- 2) James L. Wyatt, and Nicholas J. Grant; Transaction of ASM, Vol 46, (1954)
- 3) T. Bell, H. W. Bergmann, J. Lanaan, P. H. Morton and A. M. Staines; Surface Engineering Vol. 2 (1986) No. 2, 133-134
- 4) 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