

新素材の中小企業への適用技術に関する研究 —イオン窒化処理したチタン合金の表面改質特性—

古谷国夫・橋田美・日原政彦・斉藤 修

Application Technologies of New Materials for Small Median-Sized Enterprises

—Surface Modification Property of Ion Nitrided Titanium Alloy—

Kunio FURUYA, Konomu KITTA, Masahiko HIHARA and Osamu SAITO

要 約

イオン窒化法によりチタン合金 (Ti-6Al-4V) およびCPチタン (TB-35H) に窒化処理を行い、窒化層の組成、マイクロ組織、表面硬さおよび硬化層深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。その結果、チタン合金およびCPチタンの窒化材表面にはTiNあるいはTiN-Ti₂Nの複合化合物層ならびに α 相からなる窒素富化拡散層が形成され、表面硬さはHV1200~HV1600および拡散層の硬さはHV800~HV1400と著しく硬化した。

段階荷重法によるFALEX摩耗試験の結果では、Ti-6Al-4Vチタン合金は未処理材に比較し、低い摩擦係数を示し、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ため、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、特にチタン材料に欠けている耐摩耗性および耐焼付性の向上が要求される場合がある。

したがって、チタン材料の耐摩耗性および耐焼付性改善のため、クロムめっき¹⁾、ガス窒化²⁾などの表面処理が施されるが、このような表面処理を施す場合、素材の表面に形成される強固な酸化被膜を除去するための機械研磨、あるいは酸洗いなどの前処理が必要とされる。

しかるに、イオン窒化法はステンレス鋼における窒化³⁾と同様、放電プラズマの物理的作用、すなわちスパッタリングによってチタン表面の酸化被膜が容易に破壊される。このため、酸化被膜除去の特別な前処理は必要とせず容易に窒化が行え

るなどの特徴を有している。

本研究は、イオン窒化法によりチタン合金および工業用純チタン材 (CPチタン) に窒化処理を行い、窒化層の組成、マイクロ組織、硬さおよび硬化層深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をした。

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 型チタン合金 (Ti-6Al-4V) および比較材のCPチタン (TB-35H) で、納入時にすでに熱間引き抜き、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純チタン材の両

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.

者とも窒化した表面の生成層、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6.5mmφ×40mmに機械加工された摩耗試験片の二種類である。

イオン窒化処理は図1に示すように、Ti材の汚染を防ぐため、試料台(陰極)をTi製に改良したイオン窒化装置を使用し、両試験片をアセトンで洗浄脱脂後、丸棒試験片については700°C、850°C、1000°C、1050°C、および1100°Cの各温度でそれぞれ6Hr、ガス圧1.7Torr、99.999%以上の高純度窒素ガスのグロー放電中で行った。摩耗試験片については700°C、850°C、1000°C、1100°Cの各温度で6Hrとし、他の処理条件は表面特性を調べるための丸棒試験片と同一にした。

温度測定は、PR熱電対と赤外線放射温度計の両方で行い、熱電対の測定値を基準に赤外線放射温度計の値を補正して設定温度とした。

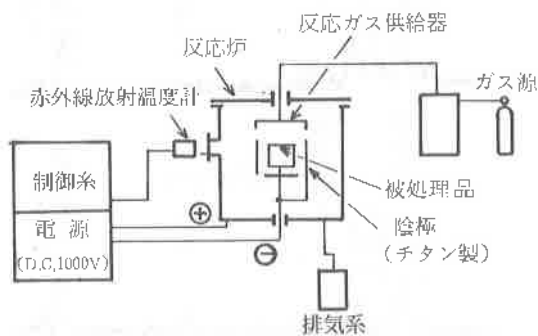


図1. イオン窒化装置

摩耗試験は、チタン合金(Ti-6Al-4V)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。

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、一定条件下での材料の相対的な摩耗挙動の比較も可能である。試験片は2つのブロックに挟まれた状態で回転され、2つの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が計算される。

今回の試験では、S45Cを調質したVブロック(HRC30)とSAF30の潤滑油を用いて、80ℓbの初期荷重より、1minに約100ℓbずつ段階的に荷重を増加させ、焼付き点と同時に摩擦係数を測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 イオン窒化後の試片外観、マイクロ組織

イオン窒化処理後、チタン合金(Ti-6Al-4V)およびCPチタン(TB-35II)試片の表面は金色を呈した。

実際の色調は高純度窒素ガス雰囲気では温度に依存し、高温になるほど青みがかかった金色→褐色に近い金色に変化し、1000°C付近が最も鮮やかな金色を呈した。

写真1はTi-6Al-4Vを700°C、850°C、1000°C、1050°Cおよび1100°Cの温度でそれぞれ6Hrイオン窒化処理したものの代表的な顕微鏡組織である。

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α+β2相が存在する。

写真1のcに示す1000°Cの窒化処理では、表面

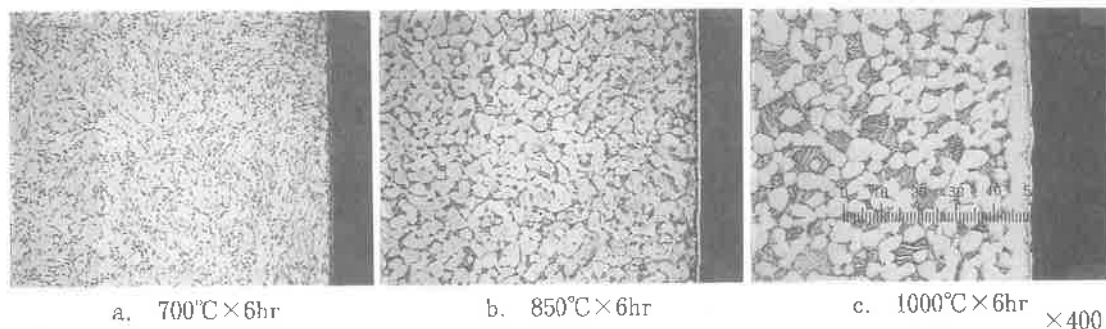


写真1. Ti-6Al-4Vのイオン窒化処理後の顕微鏡組織

に化合物層、その下に窒素富化拡散層が存在する。

すなわち、 β トランザス以上の処理温度では、化合物層と母相との間に α 相からなる $18\mu\text{m}\sim 38\mu\text{m}$ 程度の層が存在する。

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 相に変態する。

この α 相は、図2の(a)に示すX線マイクロアナ

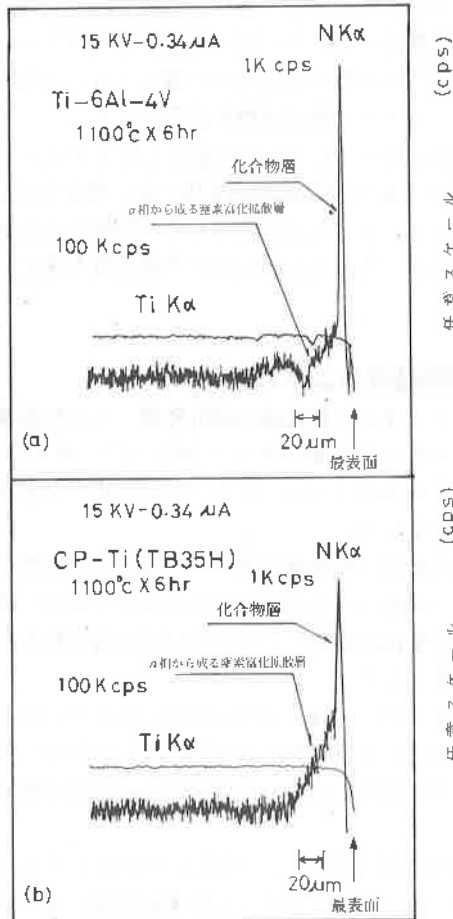


図2 Ti-6Al-4VおよびCP-Ti(TB-35H)の窒化層表面のX線マイクロアナライザによるNおよびTiの線分析

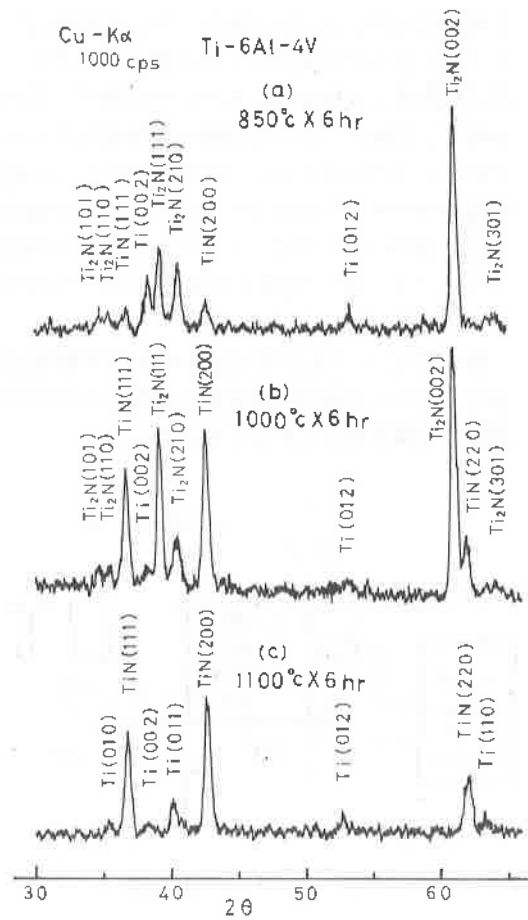
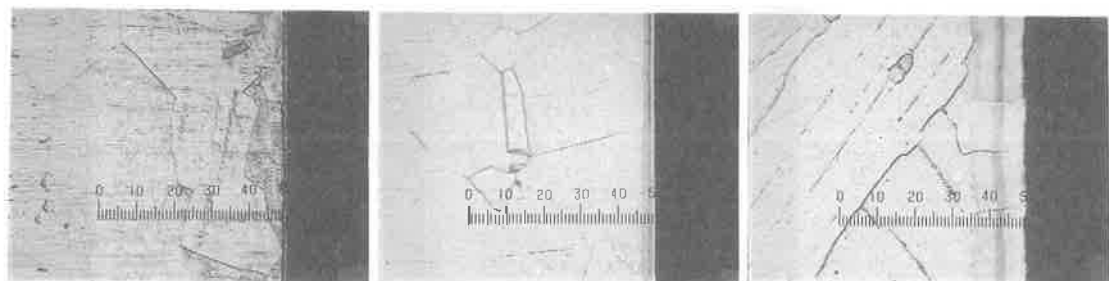


図3 Ti-6Al-4Vの窒化処理試料表面のX線回折図形



(a) $700^{\circ}\text{C} \times 6\text{hr}$

(b) $850^{\circ}\text{C} \times 6\text{hr}$

(c) $1000^{\circ}\text{C} \times 6\text{hr}$
 $\times 400$

写真2 CP-Ti (TB-35H) のイオン窒化処理後の顕微鏡組織

ライザーによる窒素の線分析の結果、窒素が富化した拡散層であることが確認され、T. Bell⁹⁾らの結果と一致した。

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。

化合物層の組成は図3のX線回折図形に示すように700°C~1000°Cでは δ -TiNと ϵ -Ti₂Nの複合化合物層で、Ti-N状態¹⁰⁾にしたがって、最表面が δ -TiN、その内側に ϵ -Ti₂Nの存在がX線回折により確認された。

1050°C以上では δ -TiNからなる単一層の化合物層になる。

なお、X線回折図形にTiの回折線が認められるが、これは母相からのTiの回折線である。

化合物層の厚さは処理温度が高くなるほど厚くなり、700°C、850°C、1000°Cおよび1100°Cではそれぞれ、0.7 μ m、2.5 μ m、4.0 μ m、5.0 μ mである。

CPチタン (TB-35H) においても写真2および

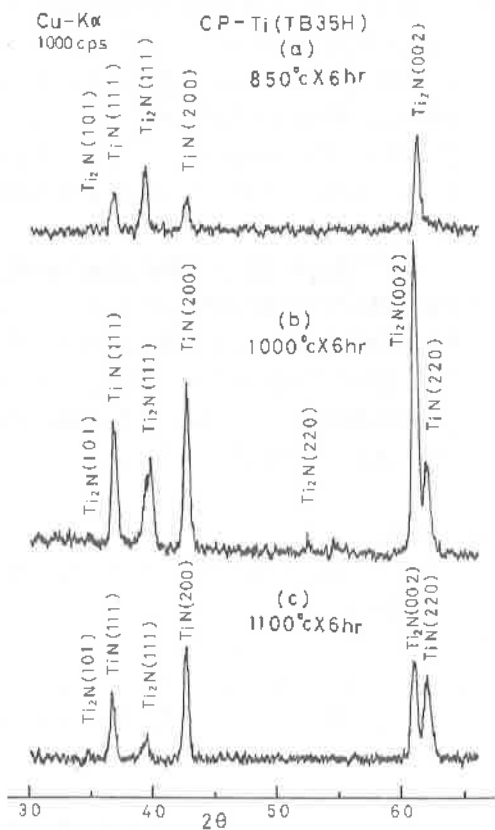


図4 CP-Ti (TB-35H) の窒化処理試料表面のX線回折図形

び図4のX線回折図形に示すように、1000°C以下では上述のTi-6Al-4Vと同様な窒化層の形成が認められたが、1100°Cのものでは、 δ -TiNと ϵ -Ti₂N層の複合化合物層となっていた。X線回折図形では母相からのTiの回折線が認められないことから、この化合物層は厚いものと思われる。

しかし、母相が 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2の(b)に示すX線マイクロアナライザーによる窒素の線分析の結果、Ti-6Al-4V合金のそれと同様に窒素が富化した拡散層の存在が確認された。

3-2 窒化層の硬さおよび硬化層深さ

チタン合金および純チタンの窒化材の表面硬さはHv1200~Hv1600で、両者はほぼ同じ位の値を示した。

これらの値は報告されているTiN層の値より低い、これはTiNおよびTiN-Ti₂N層が特に薄

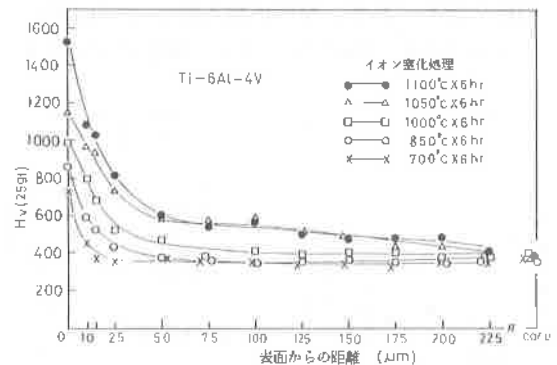


図5 イオン窒化処理したTi-6Al-4Vの表面硬さ及び断面硬さ分布

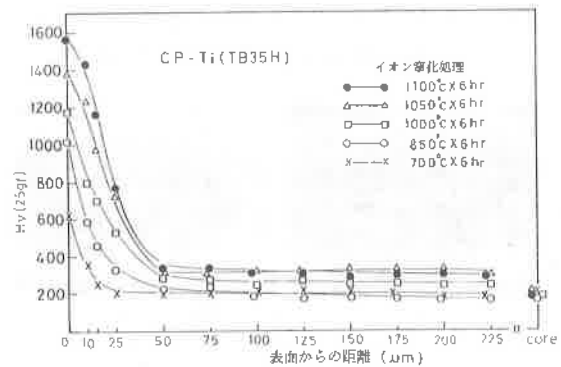


図6 イオン窒化処理したCP-Ti (TB-35H) の表面硬さおよび断面硬さ分布

いことによるためである。図5、図6はチタン合金および純チタンを700℃～1100℃の各温度で処理した表面硬さ、および断面硬さ分布を示す。

化合物層直下の α 相から成る拡散層の硬さはTi-6Al-4V合金がHv800～Hv1100でありCPチタン(TB-35H)がHv800～Hv1400であり、いずれも内部に向かって低下する。

この部分の硬化は主に窒素の固溶によるものと思われる。

3-3 摩耗試験

図7はTi-6Al-4Vの未処理およびイオン窒化処理材のFALEX段階荷重法による摩耗試験の結果を示す。未処理材の摩擦係数は約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は写真3のaよりわかる。これに対し、850℃×6Hrイオン窒化処理材では写真3のbに示すようにほとんど摩耗の跡は認められず、摩擦係数も低い(～0.124)。

このように、850℃で形成した窒化層(写真1

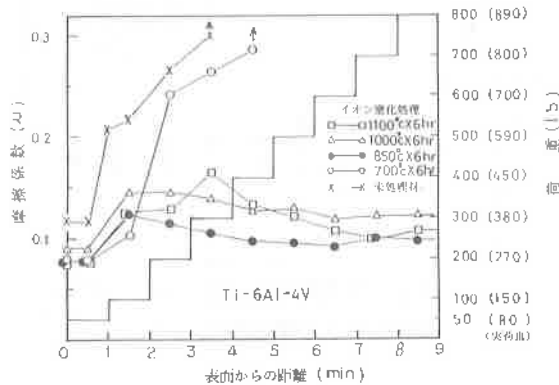


図7 Ti-6Al-4Vの未処理および窒化処理試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験結果

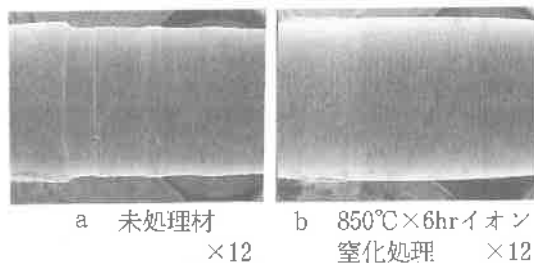


写真3 Ti-6Al-4Vの未処理およびイオン窒化処理試料のFALEX段階荷重法による摩耗試験後の外観写真

のb)は本実験の摩擦条件下においては耐凝着摩耗性の改善を示した。

4. おわりに

イオン窒化法により、チタン合金(Ti-6Al-4V)およびCPチタン(TB-35H)に窒化処理を行い、窒化層の組成、マイクロ組織、表面硬さおよび硬化層深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、次の点がわかった。

- 1) Ti-6Al-4V合金およびCP-Ti(TB-35H)の窒化処理試料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処理したTi-6Al-4V合金の窒化材には化合物層の下に α 相から成る窒素富化拡散層が存在し、処理温度が高いほど、この α 相は粗粒化するとともに、その厚みを増し、それに伴って母相(マトリックス)の組織も粗大化した。
- 3) Ti-6Al-4Vの化合物層は処理温度が高いほど厚くなり、その組成は δ -TiNと ϵ -Ti₂Nの複化合物層から窒素濃度の高い δ -TiN単相の化合物層へと変化した。
- 4) CPチタン(TB-35H)においてもチタン合金(Ti-6Al-4V)と同様な窒化層の形成が認められた。
- 5) FALEX段階荷重法による摩耗試験の結果、未処理材の摩擦係数は約0.3以上と高く、急速な凝着摩耗により、約10秒で焼付きを生じたが、850℃×6Hrのイオン窒化した窒化材の摩擦係数は～0.124と低く、本実験の摩擦条件では耐凝着摩耗性の改善を示した。

参考文献

- 1) 草道英式 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: Transacion of ASM, Vol.46, (1954)
- 3) 長田幸雄：熱処理 Vol. 27, (1987) 336-341
- 4) T. Bell, H. W. Bergmann, J. Ianaan, P. H. Morton, and A. M. Staines: Surface Enginerring vol. 2 (1986) No.2 133-134
- 5) 草道英式 他：金属チタンとその応用 日刊工業新聞社