

レーザ加熱による表面溶体化処理を応用した β 型チタン合金の新しい表面硬化処理とそのトライボロジー特性

(地独) 大阪府立産業技術総合研究所 金属材料科

主任研究員 道山 泰宏

(平成 23 年度一般研究開発助成 AF-2011205)

キーワード：表面時効処理, 厚い硬化層, 耐摩耗

1. 研究の目的と背景

チタン合金は、軽量、高強度、高耐食性などの優れた特性と、地球環境に優しいリサイクル性を兼ね備えた実用金属として注目されている。しかし、硬さは低く耐摩耗性に劣り、自動車部品（コンロッド、バルブほか）、航空機部品（エンジン部品）など耐摩耗性を備えた機械構造用部品への応用の足かせとなっている。現在、広く利用されているチタンの表面硬化法の例として、PVD 法による TiN コーティングなどがあるが、硬さは約 2000HV と十分高いものの厚みは 4~8 μm と薄く、機械部品としては早期に摩耗が生じる、高い面圧下では柔らかい母材（150HV 程度）の塑性変形により TiN 層の剥離が生じるなどの問題が指摘されている。チタン合金の耐摩耗性を向上させ、しゅう動材料として幅広く利用するには、ある程度の厚さが必要である。ところが一般に、厚い硬化層の形成には長時間の加熱処理を必要とするため、結晶粒粗大化や製品の変形など、別の新たな問題を発生させる。一方、耐摩耗性を向上させる手法としては β 型チタン合金の時効処理が考えられる。しかし、この処理では材料全体が硬くなり、それにともない韌性が低下するため構造材料として採用しにくい。よって、何らかの方法により、母材の韌性を保ちながら表面にのみ厚い（mm 単位）の硬化層を形成することが可能となれば、チタンの機械構造部品への応用が一気に加速すると考えられる。

著者らは、熱処理（時効処理）により硬くなる材料として知られている β 型チタン合金において、溶体化処理温度と時効硬化速度の関係に注目し、一般熱処理炉を用いた全体加熱とレーザ加熱を用いた局所高温加熱を組合せた新しい 2 段階溶体化処理を用いることで表面に厚い硬化層を形成させる新しい熱処理技術について報告した⁽¹⁾。これにより Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn 合金（以下 15-3 合金）のしゅう動部材料としての用途は飛躍的に広がり、本合金以外の β 型チタン合金に対する本手法の適用に期待が高まっているが、この点については未だ不明確である。

本研究では、炉加熱による溶体化処理後、レーザを用いて高温での溶体化処理を局部的に行うことにより、次工程の時効析出の際に、レーザ加熱された領域で起こる時効析出硬化速度の差

を利用した表面硬化層形成手法である本手法がすべての β 型チタン合金に適用可能な技術であるかどうかを確かめるために、代表的な β 型チタン合金として JIS80 種に定められている Ti-22V-4Al 合金（以下 22-4 合金）およびこの合金と V 当量が同じ Ti-15V-6Cr-4Al 合金（以下 15-6-4 合金）の 2 種類のチタン合金に関して同様の処理を行い、表面から 1mm 以上の厚い硬化層形成挙動ならびに形成した硬化層のトライボロジー特性について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試験片

本研究で実験に供した 22-4 合金と 15-6-4 合金の組成を表 1 に示す。これらの合金を 15mm×40mm×3mm に切削加工して平板試験片とした。

2.2 溶体化処理および時効処理

溶体化処理は全体加熱した後、再度、局所的に高温加熱する 2 段階処理とした。1 段階目の処理は、一般的な炉による試験片全体加熱であり、2 段階目の局所高温処理は、レーザを用いて試験片表面の一部のみを加熱した。1 段階目の炉加熱による溶体化処理（以下 FH 処理）の温度条件は 650°C、750°C、850°C の 3 条件とし、大気中で行い、それぞれ 0.5h 保持して水冷した。2 段階目のレーザ加熱による局所的な高温溶体化処理（以下 LH 処理）は、FH 処理後、これによって形成される試験片表面の酸化膜をショットブラスト（ノズル径： ϕ 8mm、圧力：0.5MPa、粒度：F46、材質：アルミナ）を用いて除去し、アセトン洗浄を行った後、半導体レーザを用いて行った。レーザ照射条件は、出力 720W、移動速度 6mm/s、焦点距離 100mm、デフォーカス 15mm、スポット径 4.5mm として、15mm×40mm の試験片面に対して照射を行い、レーザト

表 1 チタン合金の化学成分 (mass%)

	V	Cr	Al	O	N	Ti
22-4 合金	22.0	—	3.76	0.105	0.009	Bal.
15-6-4 合金	16.0	6.2	4.3	0.138	0.005	Bal.

ーチを照射面の垂直方向に対して10度傾けて試験片面中央を試験片面長手方向に移動させた(図1参照)。加熱時のシールドガスには、アルゴンを使用した。

時効処理は、炉加熱により行い、時効温度を300℃と一定にし、処理時間を24~240hまでの6水準とした。本研究では、FH処理、LH処理、さらには溶体化処理後の時効処理など、さまざまな処理を行っている。各試験片の表記については、例えば「LH-650」は、650℃でのFH処理後にLH処理の状態であり、「LH-650-A024」は、さらに300℃で24h時効処理を加えたことを表すこととした。溶体化処理条件および時効処理条件の組み合わせに対応する試験片名の一覧を表2に示す。

溶体化処理後、あるいはそれに引き続き時効処理後の試験片の状態については、光学顕微鏡による組織観察、X線回折測定、ビッカース硬さ分布測定およびEPMA分析により評価した。

2.3 摩耗試験

摩耗試験には図2に示すようなBall-on-Flat型往復式摩耗試験機を用いた。熱処理後のチタン合金試験片表面を0.2mm研削した後、エメリー紙で2000番まで研磨(Ra=0.03μm)し、エチルアルコールで洗浄して乾燥させた。しゅう動相手材料としては、摩耗試験に多く用いられるSUJ2(硬さ:850HV0.5)、直径4.76mmの鋼球を用いた。鋼球は、防錆油などによる汚れを取り除くため、ヘキサミン、アセトン、エチルアルコールでそれぞれ600sの超音波洗浄を行い、乾燥させてから試験機のBall側に取り付けた。試験条件は、荷重0.98N、振動数1Hz、振幅5mm、摩擦距離36mm、無潤滑、温度25℃、湿度50%RHの大気中とした。摩耗試験は、各試験片に対して4回行った。試験後、表面粗さ計による試験片表面の三次元形状測定を行い、摩耗痕の三次元形状から摩耗した体積を算出し、摩耗体積とした。また、4回の試験の摩耗体積を平均して、各処理条件に対する摩耗量とした。

3. 実験結果および考察

3.1 硬さ分布測定および組織観察

LH処理後に時効処理した22-4合金と15-6-4合金の硬さ分布測定の結果を図3と図4にそれぞれ示す。分布測定箇所は、レーザー照射移動方向に対して直角に切断した断面(平板試験片の厚み約3mm)の照射表面から内部方向である。22-4合金では、LH-650、LH-750、LH-850のいずれの試験片も溶体化処理(時効処理時間0h)のままでは、表面から内部までの範囲で硬さ変化がほとんどみられず、時効処理を行なうことで硬さの変化がみられる。時効処理による硬さの変化は、LH-650の場合、24h処理によりレーザー加熱の熱影響部と思われる表面から1.0mmの範囲が、380HVから440HVの硬さになる。時効処理時間が増加するにつれ、内部より硬さが高くなる表面近傍範囲、いわゆる表面硬化

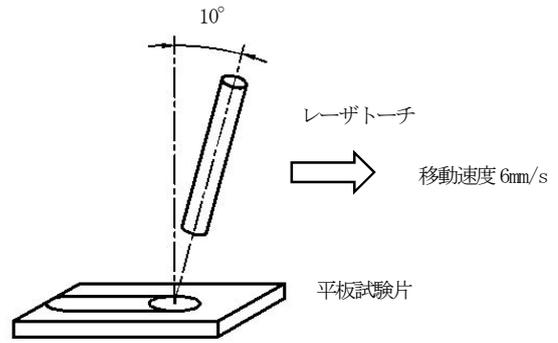


図1 レーザトーチの概略図

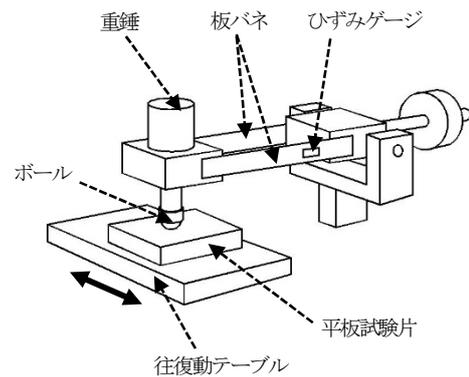


図2 往復式摩耗試験機

表2 熱処理条件と試験片名

		炉加熱 (FH)		
		650 °C	750 °C	850 °C
		炉加熱後レーザー加熱 (LH)		
		レーザーパワー 720 W, 移動速度 6 mm/s		
時効時間 (温度300℃)	0 h	LH-650	LH-750	LH-850
	24 h	LH-650-A024	LH-750-A024	LH-850-A024
	48 h	LH-650-A048	LH-750-A048	LH-850-A048
	72 h	LH-650-A072	LH-750-A072	LH-850-A072
	120 h	LH-650-A120	LH-750-A120	LH-850-A120
	168 h	LH-650-A168	LH-750-A168	LH-850-A168
	240 h	LH-650-A240	LH-750-A240	LH-850-A240

層が形成されるとともに、その範囲が増大し、120h処理以降は3.0mmの深さまで450HV前後の硬さとなる。レーザー加熱前のFH処理温度が、650℃、750℃、850℃と上昇した場合、72h処理では、溶体化処理温度の違いにより硬さ分布曲線に特徴の違いが認められるが、これ以外については、いずれの溶体化処理温度の場合も48h処理までは硬化層深さが1.0mm程度であり、120h処理以降では硬化層深さは3.0mm以上となる。15-6-4合金では、LH-650、LH-750、LH-850のいずれの試験片も溶体化処理(時効

処理時間 0h) のままでは、22-4 合金と同様に表面から内部まで硬さの変化がほとんどみられない。時効処理による硬さの変化は、レーザ加熱の熱影響部と思われる表面から 1.0mm 程度の深さまで、すべての試験片で最大 500HV 程度の表面硬化層を作り、レーザ加熱前の FH 処理温度に関係なく、違いがほとんどみられない。しかし、深さ 1.5mm 以降の硬さの変化は、FH 処理温度でそれぞれ異なり、650°C の場合、すべての時効処理時間で硬さの変化がなく、750°C の場合、48h 処理まで硬さの変化がみられないが 72h 処理以降は深さ 2.5mm 以上で硬さが高くなり、850°C の場合、時効処理時間の増加にともない硬さが高くなる傾向を示すが、48h 処理までは一部硬さが高くない箇所がある。22-4 合金および 15-6-4 合金を FH 処理後に LH 処理のみ施した LH-650、LH-750 および LH-850 の組織を図 5 および図 6 にそれぞれ示す。図の上部および左端部は硬さ測定に用いた同様の試料断面におけるレーザ照射表面およびレーザ照射中心である。図 5 の 22-4 合金をみると、レーザ加熱の影響が少ないと思われる部分(右下部)での結晶粒径は、レーザ加熱前の FH 処理温度 650°C、750°C、850°C の順に約 50 μm、約 60 μm、約 70 μm と大きくなるのがわかる。この違いはレーザ加熱前の FH 処理温度の影響と考えられる。次に LH 処理により再加熱された左上部をみると、表面から 0.2mm の範囲の結晶粒径が 650°C、750°C、850°C と、すべてにおいて約 100 μm まで粗大化しており、LH 処理による影響であると考えられる。22-4 合金の β 変態点温度は 730°C⁽³⁾ であり、それ以下の 650°C で FH 処理した試験片には X 線回折から α 相が確認できたが、LH-650 は α 相がみられないため、LH 処理により固溶できたとと思われる。図 6 の 15-6-4 合金をみると、22-4 合金とは異なり、レーザ加熱前の FH 処理の温度が 650°C、750°C、850°C と上昇しても結晶粒に変化がみられない。さらに LH 処理による結晶粒の粗大化もみられない。これらのことから、入手材の結晶粒径がすでに大きかったために、本研究による溶体化処理条件では、さらなる粗大化は起こらなかったと考えられる。また、22-4 合金と同じく β 変態点温度が 730°C⁽³⁾ である 15-6-4 合金においても、レーザ加熱後の LH-650 では α 相が確認できないことから、LH 処理により固溶できたとと思われる。22-4 合金と 15-6-4 合金のそれぞれの組織から、今回の LH 処理による結晶粒粗大化の影響は、範囲が表面から 0.2mm 程度であり、結晶粒径が 100 μm 程度までではないかと考えられる。

LH 処理後に時効処理した 22-4 合金の組織をみると、α 相の析出形態は、大きく 4 タイプに分類できた。その代表的な組織を図 7 に示す。これら 4 タイプの詳細は、A-type: LH 処理部分のみ均一析出、B-type: LH 処理部分のみ均一析出するが、一部無析出帯有、C-type: LH 処理部分の均一析出および全体の不均一析出、D-type: LH 処理部分を含み全体の析出、である。表 3 に、各時

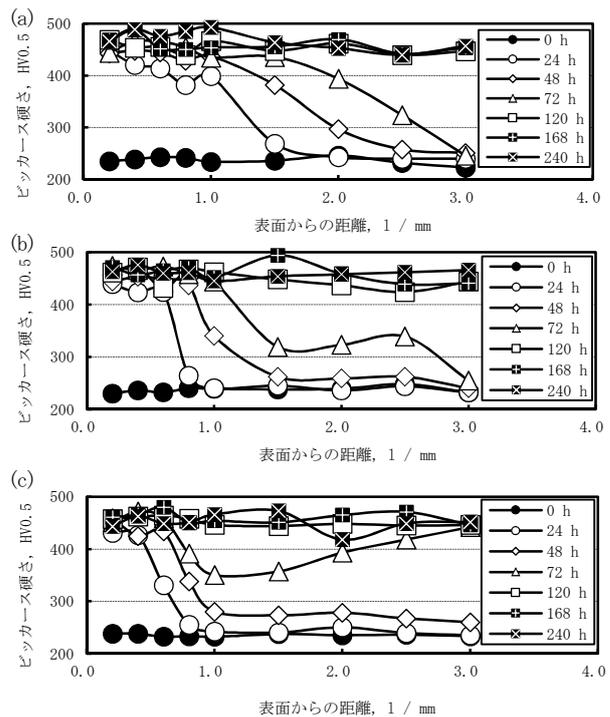


図 3 レーザ加熱後時効処理した 22-4 合金の断面の硬さ分布。炉加熱温度は(a)650°C, (b)750°C, および(c)850°C。

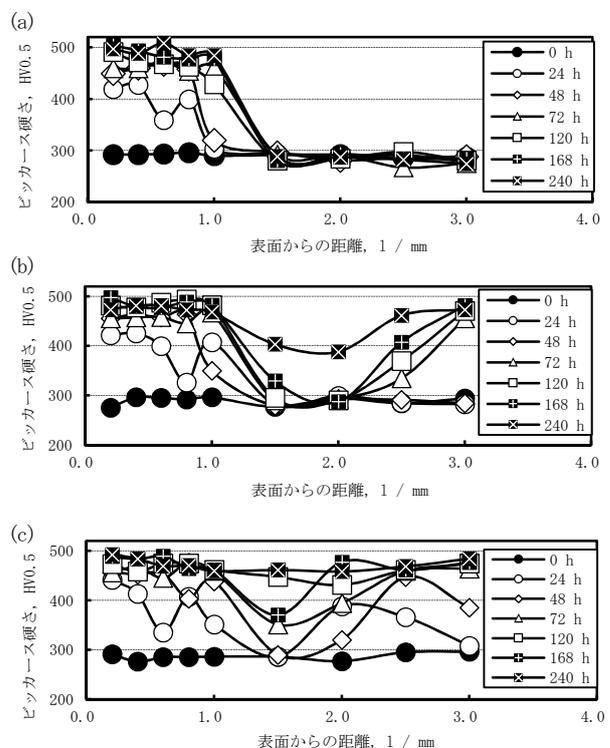


図 4 レーザ加熱後 300°C で時効処理した 15-6-4 合金の断面の硬さ分布。炉加熱温度は(a)650°C, (b)750°C, および(c)850°C。

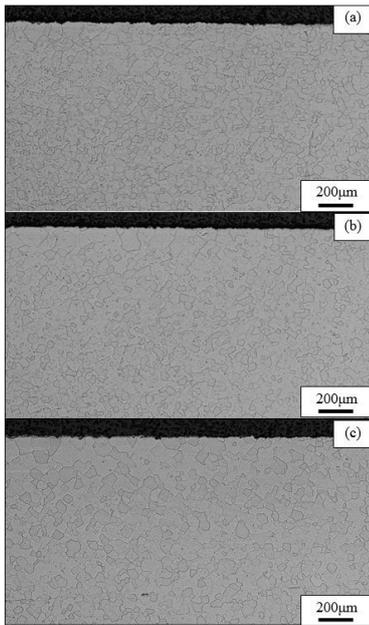


図5 レーザ加熱した22-4合金の組織。
レーザ加熱前の炉加熱温度は
(a)650°C, (b)750°C, および(c)850°C。

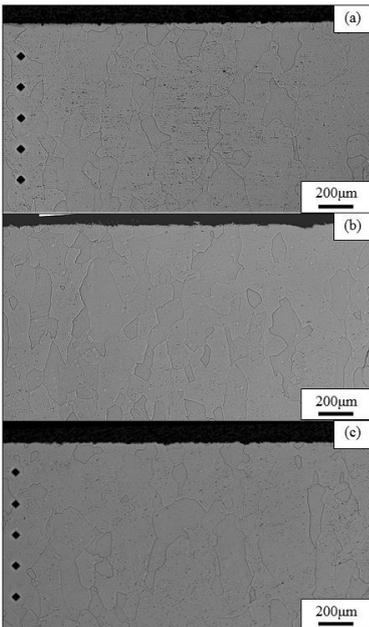


図6 レーザ加熱した15-6-4合金の組織。
レーザ加熱前の炉加熱温度は
(a)650°C, (b)750°C, および(c)850°C。

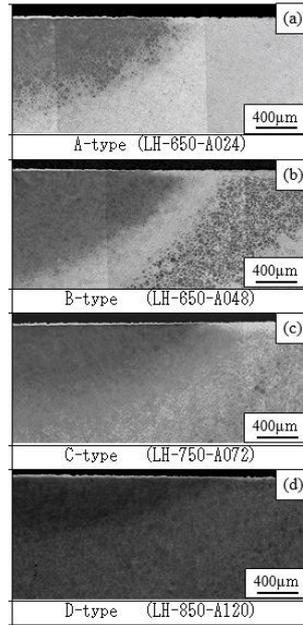


図7 レーザ加熱後 300°Cで
(a)24h, (b)48h, (c)72h, および
(d)120h 時効処理した22-4合金
の組織。

レーザ加熱前の炉加熱温度は
(a)650°C, (b)650°C, (c)750°C お
よび(d)850°C。

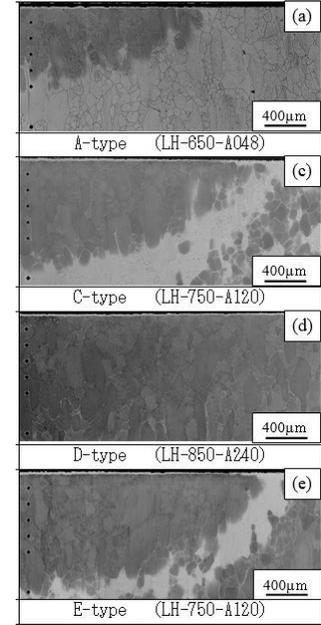


図8 レーザ加熱後 300°Cで
(a)48h, (c)120h, (d)240h, およ
び(e)120h 時効処理した15-6-4
合金の組織。

レーザ加熱前の炉加熱温度は
(a)650°C, (c)750°C, (d)850°C お
よび(e)750°C。

表3 22-4合金の各時効処理条件に
よる析出形態

		レーザ加熱前の炉加熱 (FH) の溶体化処理温度		
		650°C	750°C	850°C
時効時間 (温度300°C)	24 h	A-type	A-type	A-type
	48 h	B-type	A-type	C-type
	72 h	B-type	C-type	C-type
	120 h	A-type	C-type	D-type
	168 h	A-type	D-type	D-type
	240 h	A-type	D-type	D-type

表4 15-6-4合金の各時効処理条件
による析出形態

		レーザ加熱前の炉加熱 (FH) の溶体化処理温度		
		650°C	750°C	850°C
時効時間 (温度300°C)	24 h	A-type	C-type	C-type
	48 h	A-type	C-type	C-type
	72 h	A-type	C-type	C-type
	120 h	A-type	C-type	D-type
	168 h	A-type	C-type	D-type
	240 h	A-type	E-type	D-type

効処理条件により得られた各試験片の析出形態がどのタイプに分類されているのかまとめたものを示す。レーザ加熱前のFH処理温度が650°Cの場合、24h処理で、A-typeのようなLH処理部分のみに析出が確認できる。48h処理になると、B-typeのような先に析出した箇所から0.4mmほど右側へ離れた箇所にも析出がみられ、先に析出した間に無析出帯ができる。120h処理以降に

なると、無析出帯であった場所にも析出が起これりA-typeに戻る。以降、240h処理まで変化がみられない。レーザ加熱前のFH処理温度が750°Cの場合、48h処理までA-typeのようなLH処理部分のみの析出がみられるが、72h処理になると、C-typeのようなLH処理部分以外にも不均一な析出がみられ、120h処理ではD-typeのような試験片全体に析出する。レーザ加熱前のFH処理温

度が 850°C の場合も、750°C の場合と析出速度は異なるが析出形態はほぼ同じである。

LH 処理後に時効処理した 15-6-4 合金の組織についても、 α 相の析出形態は、大きく 4 タイプに分類できた。その代表的な組織を図 8 に示す。これら 4 タイプの詳細は、A-type、C-type および D-type の 3 タイプが 22-4 合金と同様であり、もう 1 タイプが E-type : LH 処理部分と全体に析出するが一部無析出帯有、である。表 4 に、各時効処理条件により得られた各試験片の析出形態がどのタイプに分類されているのかまとめたものを示す。レーザー加熱前の FH 処理温度が 650°C の場合、時効処理時間に関係なくすべてが A-type である。レーザー加熱前の FH 処理温度が 750°C の場合、240h 処理を除き C-type のような LH 処理部分とそれ以外の部分では不均一な析出であり、240h 処理後でも全面に析出せずに LH 処理部分とそれ以外の間に無析出帯が存在する E-type になる。レーザー加熱前の FH 処理温度が 850°C の場合、72h 処理までは C-type であるが以降は全面に析出する D-type になる。

硬さ分布測定および組織観察の結果から、表面硬化層が顕著にみられるのは、22-4 合金の場合、LH-650 を時効処理した全 6 試験片と LH-750-A024, LH-750-A048, LH-850-A024 を合わせた 9 試験片であり、15-6-4 合金の場合、LH-650 を時効処理した全 6 試験片のみであることがわかる。また、これらの試験片のうち時効処理時間が 120h 以上の 6 試験片は、1mm 以上の硬化層深さが得られた。

3. 2 時効硬化速度促進部分の線分析

時効硬化速度の促進が、 α 安定化元素である O の固溶や合金中の Al の偏析などによるものではないことを確認するために、レーザー加熱部の EPMA による線分析を行なった。22-4 合金 (LH-650-A048) および 15-6-4 合金 (LH-650-A048) の結果を図 9 および図 10 に示す。線分析は、硬さ分布測定に用いた試験片断面の硬化層深さ 0.4mm 位置を中心として ± 3.5 mm の全長 7.0mm の範囲で硬さ分布測定方向に対して直角方向に行った。図 9 の 22-4 合金では、Al, V および O のいずれも場所による濃度の変化が認められない。図 10 の 15-6-4 合金では、22-4 合金の場合に比べ場所による強度変化が大きくなるが、その変化は析出の有無に全く関係ないと思われる。この両者の結果から、レーザー加熱により V, Cr, Al の拡散は、大きく起こらないと考えられる。

チタン合金を 1300°C の高温から急冷した場合に、時効処理時に α 相が均一析出し、時効硬化速度が促進する報告がある⁽⁴⁻¹⁰⁾。この理由の一つに、高温加熱と急冷の溶体化処理によって凍結された過剰な原子空孔がある。この原子空孔が存在することで、時効処理時に溶質元素の拡散が速くなると考えられている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

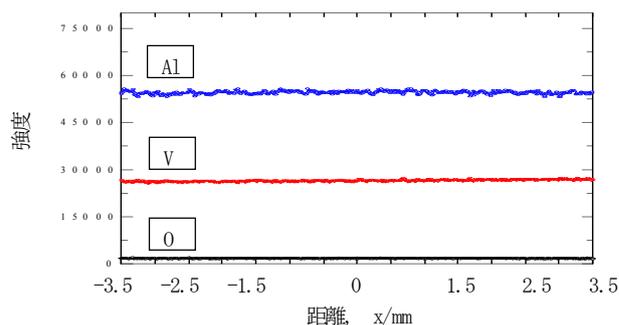


図 9 レーザ加熱後 300°C、48h で時効処理した 22-4 合金の EPMA 分析。レーザー加熱前の炉加熱温度は 650°C。

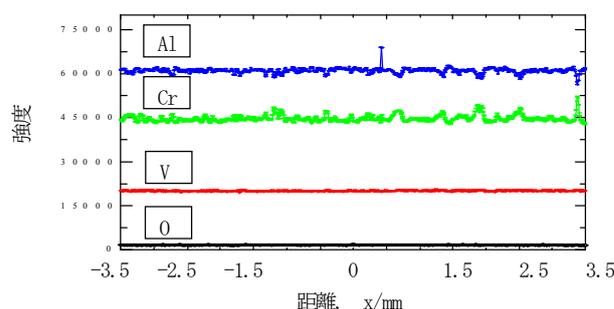


図 10 レーザ加熱後 300°C、48h で時効処理した 15-6-4 合金の EPMA 分析。レーザー加熱前の炉加熱温度は 650°C。

本研究の時効硬化促進部分は、炉加熱ではなくレーザー加熱であるが、過剰な原子空孔がある場合にみられる α 相の均一な析出（結晶粒界に無析出帯はみられず、結晶粒内、粒界ともに均一に析出する現象）が組織から確認できる。したがって、レーザー加熱された部分の時効が促進するのも、炉加熱と同様にレーザー加熱部分に過剰な原子空孔ができたことが大きな要因の一つとして考えられる。時効促進の現象は、22-4 合金と 15-6-4 合金の両方にみられ、特定のチタン合金だけに認められる現象ではないことが確認できた。

3. 3 摩耗試験

図 3 および図 4 の硬さ分布測定結果から、FH 処理の条件に関係なく、LH 処理後に時効処理した部分の表面近傍の硬さ値は 419 ~ 500HV の範囲にあることがわかる。また、図 7, 図 8, 表 3 および表 4 に示した組織観察結果から、LH 処理による熱影響領域の時効処理後の硬さや組織については、レーザー加熱前の FH 処理条件に関係なく大きな差がみられないこと、表面硬化層形成に有効である FH 処理の温度条件については、22-4 合金では β 変態点直上 (750°C) もしくは以下 (650°C) であり、15-6-4 合金では β 変態点以下 (650°C) であると確認できる。このことから、硬化した部分の硬さ変化に対する耐摩耗性の変化の関係を検討す

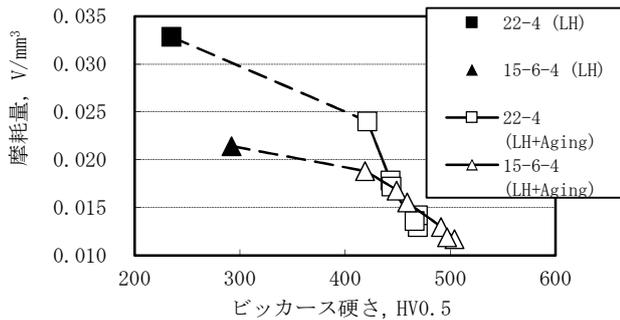


図 11 ビッカース硬さと摩耗量の関係。

るため、各合金の熱処理条件の中からそれぞれの FH 処理温度 650°C で LH 処理した後、時効処理した場合を代表的に選択して摩耗試験を行った。結果を図 11 に示す。なお、本研究では、相手材の摩耗量がチタン合金に比べて非常に少ないと確認できたため、チタン合金の摩耗量のみで検討した。

22-4 合金の LH-650 (235HV, 0.033mm³) と 15-6-4 合金の LH-650 (292HV, 0.021mm³) をみると同じ溶体化処理のままであるが、硬さも摩耗量も異なる。それぞれの合金の硬さが時効処理により増加すると、溶体化処理のままより摩耗量が減少して、両合金とも硬さと摩耗量に逆相関関係がみられる。本研究では溶体化処理のままでは 15-6-4 合金に比べ摩耗量が多い 22-4 合金のほうが時効処理による摩耗量の減少量が大きくなる。以前報告した 15-3 合金の溶体化処理のままの硬さは 263HV に対して摩耗量が 0.029mm³ である⁽¹⁾⁽²⁾ ことと、15-3 合金も時効処理による硬さの増加により摩耗量が減少することを合わせて考えると、相手材が鋼の場合のチタン合金の摩耗特性は、合金の種類により溶体化処理のままの硬さおよび摩耗量はそれぞれ異なるが、時効処理を行なうことで、いずれの合金も硬さの増加にともない摩耗量が減少し、硬さと摩耗量は逆相関関係の傾向を示すといえる。

4. 結 言

本研究は、炉による全体加熱とレーザによる局所高温加熱を組合せた 2 段階溶体化処理後に時効処理を行なうことで代表的な 2 種類の β 型チタン合金の表面に厚い硬化層を形成させることができるのかを検討した。それぞれのチタン合金について熱処理を行ない、硬さ、組織、摩耗試験などからそれぞれの特性や有効な熱処理条件を調査した結果をまとめると以下の通りになる。

- (1) 2 段階溶体化処理を行なうことで、β 型チタン合金の種類に関係なく局所高温加熱部分の時効処理時の均一析出と時効硬化速度の促進が確認できた。この熱処理方法を利用することで、硬化層深さ 1mm 以上の表面硬化層を部分的に形

成することができた。

- (2) 2 種類の β 型チタン合金とも表面硬化層が形成するのに有効な局所高温加熱前の全体加熱の溶体化処理温度条件は、β 変態点以下 (650°C) であった。
- (3) レーザによる局所高温加熱の影響によって粗大化した結晶粒の大きさは、局所高温加熱前の結晶粒径の大きさに関係なく、表面から 0.2mm の範囲で結晶粒径が 100 μm 程度までであり、局所高温処理前に粒径が 100 μm 以上であれば、ほとんど変化がみられなかった。
- (4) 2 段階溶体化処理後、時効処理温度 300°C により形成された硬化層は、良好な耐摩耗性を示し、β 型チタン合金の種類に関係なく硬さの増加にともない摩耗量が減少した。
- (5) 局所高温加熱された部分の時効処理時の均一析出および時効硬化速度促進の理由の一つに、急加熱冷却によりできる過剰な原子空孔の生成が考えられる。この要因で均一析出や析出の促進が起こるのであれば、すべての β 型チタン合金に 2 段階溶体化処理と時効処理による表面硬化処理が適用できると推察される。

謝 辞

本研究は、天田財団の助成を利用して実施された。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) Y. Michiyama and K. Demizu : Mater. Trans., **52** (2011), 714-718.
- (2) 道山泰宏・出水 敬 : 熱処理, **50** (2010), 620-625.
- (3) 鈴木昭弘・小川道治・清水哲也 : 電気製鋼, **75** (2004), 127-131.
- (4) H. Fujii and H. G. Suzuki : Mater. Trans., JIM, **34** (1993), 373-381.
- (5) 戸梶恵郎・大矢耕二・荻谷宏康 : 材料, **50** (2001), 151-157.
- (6) 福井彰一・大宝雄蔵・鈴木昭弘 : 電気製鋼, **57** (1986), 303-317.
- (7) J. C. Williams : Titanium Science and Technology, Ed. by R. I. Jaffee and H. M. Burte, Plenum Press, New York-London, (1973), 1433.
- (8) T. W. Duerig and J. C. Williams : Beta Titanium Alloy in the 1980's, Ed. by R. R. Boyer and H. W. Rosenberg, AIME, New York, (1984), 19.
- (9) T. J. Headlry and H. J. Rack : Metall. Trans., **10A**, (1979), 909.
- (10) H. Fujii and H. G. Suzuki : Mater. Trans., JIM, **34** (1993), 382-388.
- (11) 伊藤吾朗 : 熱処理, **38** (1998), 165-173.