

窒素ガスブローを援用した微粒子衝突プロセスによる 高機能チタンの創製

神戸大学 大学院工学研究科 機械工学専攻
助教 菊池 将一
(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015022)

キーワード：チタン，微粒子衝突プロセス，窒化

1. 研究の目的と背景

チタン合金は、耐食性、耐熱性、比強度に優れているため、航空機分野や生体医療分野において広く実用されている。産業界では、チタン合金のさらなる高性能化の要望が高まっており、なかでも塑性加工はチタンの高強度化に寄与している¹⁾。しかしながら、塑性加工によって微視組織を改質することのみでは、チタン合金の欠点(乏しい摩擦摩耗特性)を克服することは難しい。したがって、チタン合金の適用範囲拡大には、強度特性と摩擦摩耗特性の双方に優れるチタン合金の創製が不可欠である。

チタン合金の摩擦摩耗特性の改善には、表面処理(硬質窒化チタン皮膜のコーティングや窒化处理)を施すことが有効である²⁾。しかしながら、処理時に炉内で高温・長時間加熱を要するため、金属組織の粗大化により強度が低下してしまう^{3), 4)}。すなわち、表面処理を施す従来アプローチでは、チタン合金の強度と摩擦摩耗はトレードオフの関係となり、真の高機能化を達成することはできない。そのため、チタン合金の優れた強度特性を維持しつつ、摩擦摩耗特性を改善できる処理プロセスの確立が求められている。

著者ら⁵⁾は最近、被処理材を窒素雰囲気中において高周波誘導加熱し、その状態で微粒子や窒素ガスを噴射する『ガスブローIH (Induction Heating) 窒化处理』システムを開発した。このプロセスの特徴は、IH により常に入熱した状態にある試験片に対して微粒子や窒素ガスを噴射できる点にある。この処理により、数分の短時間処理にも関わらず、純チタン表面に窒素化合物層とその直下には窒素拡散層が形成され、その結果、耐摩耗性が向上することを明らかとしている。著者らは、このガスブローIH 窒化处理が Ti-6Al-4V 合金にも適用可能であることを明らかにしているが、母材が β 変態点以上に加熱されるため、相変態や結晶粒の粗大化が生じ、疲労特性は低下する⁶⁾。したがって、この処理を幅広く応用するためには、処理時間のみならず窒化处理の低温化^{4), 7)-11)}が必要と考えられる。

そこで本研究では、処理パラメータを適切に選定することにより、効率的に窒素を拡散させることを試みた。具体的には、形成される窒化層の特性およびチタン組織形態に及ぼす微粒子/窒素ガス噴射速度の影響について検討を加えることとした。

2. 実験方法

2・1 実験装置の概要

本研究で使用したガスブローIH 窒化处理システムの模式図を図 1 に示す。このシステムはステンレス鋼製の真空チャンバ内に微粒子/ガス噴射用のノズルと IH コイルが具備されている。これにより、被処理材に対して微粒子の投射、窒素ガスブロー、高周波誘導加熱を同時に行うことができる。

このシステムを用いた窒化处理手順を以下に示す。まず、真空ポンプによりチャンバ内を 130 Pa まで減圧する。次に、噴射ノズルを利用してチャンバ内に窒素ガスを供給し、窒素雰囲気中に置換する。このとき、排気系に取り付けられているジルコニア式酸素濃度計により、チャンバ内の酸素濃度が 10 ppm 以下となっていることを確認する。被処理材に噴射するガスの流量は、バルブの開閉により調整する。また被処理材の温度は表面に熱電対を溶接することにより測定し、その制御は高周波電源の出力を調整することにより行う。なお、処理中は窒素ガスを噴射し続けるが、大気開放弁が開放されており、チャンバ内の圧力は大気圧に保たれている。

2・2 試験片の作製

供試材には、チタン合金 (Ti-6Al-4V) を用いた。同材を直径 15 mm、厚さ 4 mm に機械加工した後、一方の端面を #240~#1200 の耐水研磨紙およびコロイダルシリカ懸濁液を用いて鏡面状に研磨した。この面に対して前節に示した手順でガスブローIH 窒化处理を施した。処理温度は 1123 K、保持時間は 180 s とし、投射微粒子には高速度工具鋼を用いた。

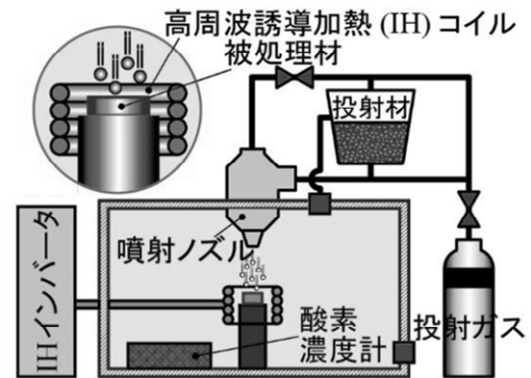


図 1 雰囲気制御高周波微粒子衝突プロセスシステム

本研究では、被処理材に噴射されるガスの流速を変化させるため、内径が異なる 2 種類のノズルを準備した。図 2 にその断面図を示す。同図 (a) に示した内径 6 mm のものは、市販の微粒子ピーニング用ノズルであり、その内部にステンレス製円管を取り付けることにより同図 (b) に示した内径 4 mm のノズルを作製した。なお、ノズル内径 6 mm のときのガス流量は 130 L/min, ノズル内径 4 mm のときはガス流量 120 L/min で処理しているが、これらの値は各ノズルを用いた場合に噴射可能な最大のガス流量である。以後、処理温度を 1123 K として、ノズル内径 4 mm で処理した試験片を H1123 材、ノズル内径 6 mm で処理した試験片を L1123 材と呼ぶ。また比較として、窒素ガスブローは行わず、窒素雰囲気下において処理温度 1123 K で 180 秒間高周波誘導加熱のみを施した試験片 (IH1123 材) も準備した。なお、予備実験の結果、微粒子を噴射した場合には、IH ガスブロー窒化により形成された窒化層が微粒子衝突時に除去された。そのため、本研究では微粒子を噴射せず、窒素ガスのみを噴射することとした。

2・3 表面改質層の分析

処理により試験片表面に形成された化合物の同定は、X 線回折装置 (X-ray diffraction: XRD) を用いて行った。表面近傍の微視組織の観察は、切断した試験片を樹脂に埋入した後、その縦断面を鏡面研磨し、クロール液によりエッチングした面に対して、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) を用いて行った。試験片の表面の硬さ測定はナノインデントを用いて行った。また、縦断面の硬さ測定には、マイクロビッカース硬さ計を用いた。

2・4 耐摩耗性の評価

試験片の耐摩耗性の評価は、往復摺動式摩擦摩耗試験により行った。摩耗試験は、垂直力 2.0 N, 摺動距離 224 m, 摺動回数 14000 回, 最大摺動速度 5 mm/s の条件下で行い、相手材には直径 3 mm のアルミナボールを用いた。試験前後の試験片の重量変化測定および生じた摩耗痕を SEM および 3 次元構造解析顕微鏡により観察することで、作製した試験片の耐摩耗性について検討を加えた。

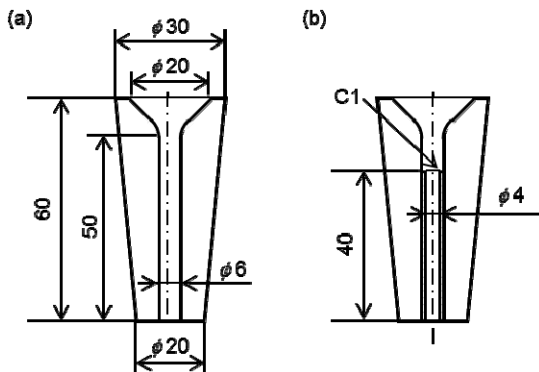


図 2 噴射ノズル形状 ((a) 内径 6 mm, (b) 内径 4 mm)

3. 研究成果

3・1 窒化挙動に及ぼすガス流速の影響

図 3 に試験片表面を XRD により分析した結果を示す。同図より、窒素雰囲気中で高周波誘導加熱した IH1123 材には、母材 (チタン) の回折ピークのみが認められ、チタンの窒素化合物のピークは検出されていないことがわかる。このことは、ガスブローを行わずに窒素雰囲気中で短時間加熱しただけでは、チタン合金の表面は窒化されないことを示す結果である。これに対して、加熱した状態で窒素ガスを噴射した場合には、流速によらずチタンの窒素化合物である TiN のピーク (図中□印) が認められる。しかし、流速によって TiN のピーク強度は異なり、流速の増加に伴い TiN 回折ピーク強度は増加していることがわかる。さらに高流速でガスをブローした H1123 材の場合には、 α -Ti のピークが低角側にシフトしていることがわかる。このことは、窒素原子がチタン原子の格子間に拡散したことを示唆している。

この点についてさらなる検討を加えるため、試験片の縦断面においてビッカース硬さ分布を測定した。図 4 にその結果を示す。同図から、ガスを噴射しながら加熱した L1123 材および H1123 材の場合には、被処理面近傍に硬化層が形成されていること、さらに高流速でガスを噴射した H1123 材において厚い硬化層が形成されていることがわかる。また H1123 材と L1123 材の表面の硬さをナノインデントにより測定した結果、H1123 材の表面は L1123 材と比較して高硬さであった。このことは、ガス流速を高めて処理することにより、形成される窒素化合物層が硬質となることを示すものである。

以上の結果は、ガス流速を上昇させることにより、チタンの窒化反応^{1,2)} が促進することが明らかとなった。

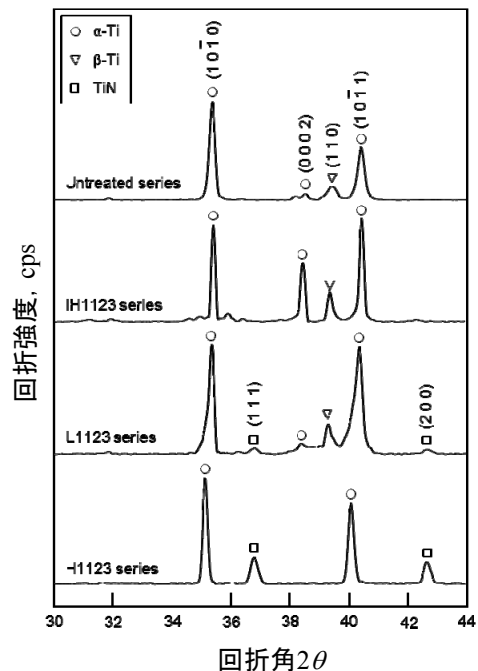


図 3 XRD プロファイル

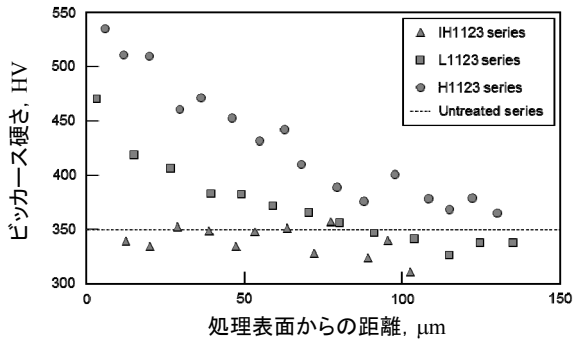


図4 ビッカース硬さ分布

3・2 ガス流速上昇による窒化促進のメカニズム

本節では、ガス流速を上昇させることにより窒化が促進した要因について検討を加える。その要因の1つとして、ガス流速が高くなることにより、被処理面と比較して、材料内部が高温になった可能性が考えられる。すなわち、温度計測をしている最表面はガスブローにより冷却が促進されるが、試験片内部ではその効果が低下する。とくに表面と内部の差は、ガス流速が大きい場合に顕著になるものと考えられる。

この点を調べるために、処理後の試験片断面における微視組織の観察を行った。図5にその結果を示す。表面直下の微視組織に注目すると、H1123材とL1123材では差異が認められる。具体的には、L1123材の場合には、等軸 α 相と $\alpha+\beta$ 相が混在した組織であるのに対して、H1123材の場合、 β 変態点(1268 K)以上の温度から冷却された際に形成する針状 α 組織が観察される。このことは、高流速でガスを噴射した場合、熱電対を溶接した表面よりも内部の温度が大幅に上昇していたことを示すものである。

ガス流速が高い場合に窒化が促進した2つ目の要因として、IHにより発生する磁束や被処理材内に生じる渦電流の影響が考えられる。チタンの窒化処理に長時間を要する要因として、表面の不動態被膜の存在が挙げられ、それを除去することにより窒素原子の拡散が促進することが報告されている¹³⁾。著者らは、表面に酸化被膜が形成された純チタンを高周波誘導加熱することにより、180秒間の処理で被膜内の酸素原子が基材内部に拡散し、酸化被膜が消失することを明らかとしている。これに対して、酸化被膜が形成されたチタンを真空炉で加熱した場合、被膜中の酸素原子が基材内部に拡散し酸化被膜が消失するまでに数時間を要することが報告¹⁴⁾されている。これらのことより、IHは元素拡散を促進する効果があると考えられる。このことがガスブローIH窒化処理により、短時間で窒化が達成される要因の1つであると考えられる。なお、酸化被膜の消失は、窒素雰囲気下における微粒子衝突によっても実現できる。

IHにより元素拡散が促進した要因としては、磁場¹⁵⁾や材料に流れる電流¹⁶⁾による元素拡散促進効果が考えられる。図6に処理中にIHコイルを流れる電流値を測定し

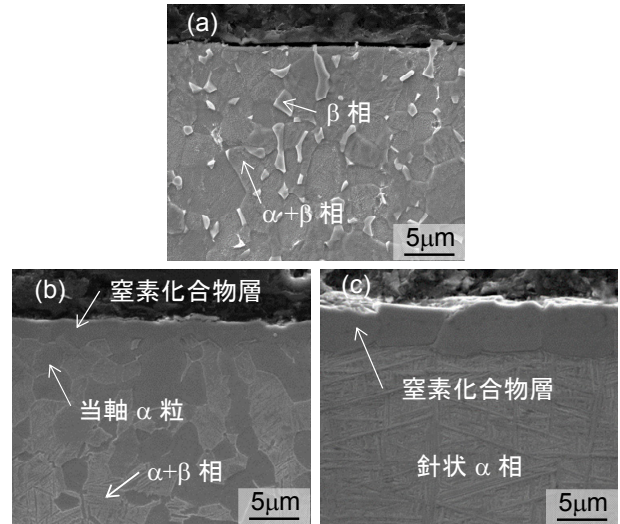


図5 縦断面組織観察((a)未処理材, (b)L1123材, (c)H1123材)

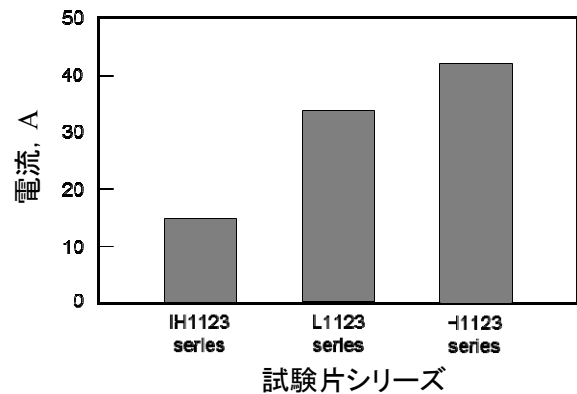


図6 電流値

た結果を示す。同図より、窒化層が形成されないIH1123材処理時の電流値が最も低く、かつ窒化反応が促進されたH1123材処理時の電流値が最も高くなっていることから、IHコイルを流れる電流値は窒化の進行度と関連していることがわかる。このことは、H1123材では加熱コイルに流れる高周波電流により生じる磁場の強度や渦電流の密度が高く、窒素原子の拡散が促進されたことを示唆するものである。

3・3 ガス流速上昇による窒化処理温度の低温化

前節までに、ノズル径を減少させて噴射ガスの流速を上昇させることにより、窒化が促進することが明らかとなった。本節では、ガス流速の上昇による処理温度の低温化の可能性について検討を加えることとした。具体的には、処理温度を973 Kとして2種類のノズルを用いて処理した試験片(以下、L973材およびH973材と呼ぶ)を準備し、これまでと同様の検討を加えた。

図7に各試験片の表面をXRDにより分析した結果を示す。同図より、L973材の回折プロファイルには窒素化合

物の存在を表すピークは認められないが、H973材の場合には微弱ではあるが TiN のピークが認められる。また、窒素原子の拡散を示す α -Ti および β -Ti の低角側へのピークシフトも認められる。図8に各試験片の縦断面において、ビッカース硬さ分布を測定した結果を示す。同図より、L973材では硬さが上昇している領域は認められないのに対して、高流速で窒素ガスを噴射したH973材の場合には高硬さ層が形成されていることがわかる。なお、その最高硬さおよび硬化層厚さは、高温で処理したL1173材（ノズル内径6mm、処理温度1173Kで処理）と同程度であることがわかる。これらの結果は、ガス流速を上昇させることにより、低温での窒化が実現できることを示すものである。

図9に各試験片の表面近傍をSEMにより観察した結果を示す。同図より、973Kで処理した場合、等軸 α 粒や $\alpha+\beta$ 相として存在していることがわかる。高温で処理したL1173材の内部には針状 α 組織が形成されていたことから、低温処理材においては針状 α 組織の形成や結晶粒粗大化が抑制されていることが明らかとなった。

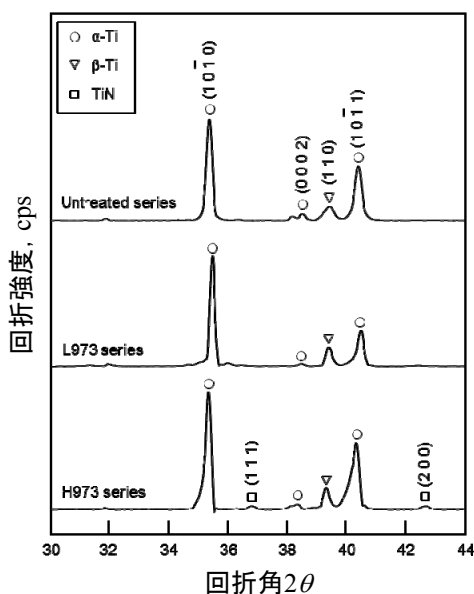


図7 XRD プロファイル

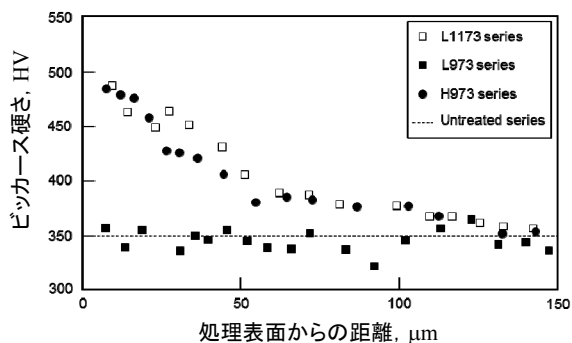


図8 ビッカース硬さ分布

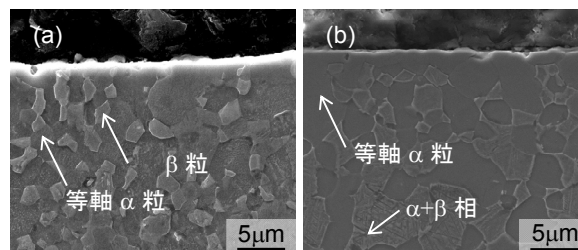


図9 縦断面組織観察 ((a) L973材, (b) H973材)

3・4 低温で処理したガスブローIH窒化材の耐摩耗性

低温で処理した試験片の耐摩耗性を検討するため、往復摺動式摩擦摩耗試験を行った。図10に試験前後の試験片の重量変化を測定した結果を示す。同図より、未処理材およびL973材と比較して、H973材の試験前後の重量変化は小さいことがわかる。これは、図7に示した通りH973材の表面に窒素化合物層が形成されているためと考えられる。また、摩耗痕断面のプロファイルを3次元構造解析顕微鏡により測定した結果を図11に示す。これらの図より、H973材に形成された摩耗痕は、未処理材およびL973材と比較して浅く、また幅も狭いことがわかる。なお、IHガスブロー窒化による摩耗痕の変化については、SEMによる表面観察でも確認されている。

以上から、ガス流速を上昇させることにより、低温域でガスブローIH窒化処理を施した場合でもチタン合金の表面は硬化し、その結果、耐摩耗性が向上することが明らかとなった。

4. 結論

窒素雰囲気中で高周波誘導により加熱したチタン合金に窒素ガスを噴射することにより、短時間の窒化が可能となる。本研究では、処理の際に噴射するガスの流速が、形成される窒化層の特性に及ぼす影響について調べるとともに、窒化層形成メカニズムについても検討・考察を加えた。さらに、ガス流速を上昇させることによる処理温度の低下の可能性についても検討を加えた。以下に得られた結論を示す。

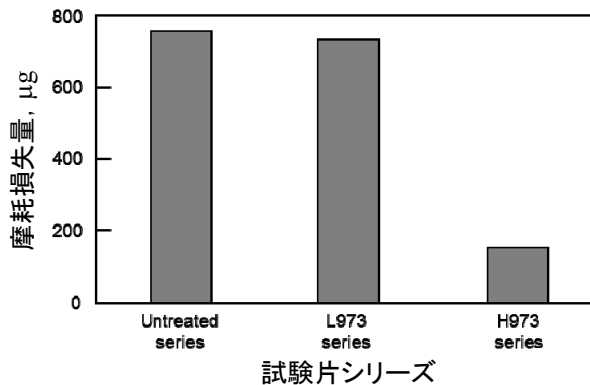


図10 摩耗損失量

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 27 年度一般研究開発助成 (AF-2015022) の補助により行われた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) T. Morita · H. Nakaguchi · S. Noda · C. Kagaya : Materials Transactions, 53-11 (2012), 1938.
- 2) T. Morita · K. Asakura · C. Kagaya : Materials Science & Engineering A, 618 (2014), 438.
- 3) T. Morita · H. Takahashi · M. Shimizu · K. Kawasaki : Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 20 (1997), 85.
- 4) S. Kikuchi · Y. Nakamura · A. Ueno · K. Ameyama : Advanced Materials Research, 891-892 (2014), 656.
- 5) 太田俊平 · 菊池将一 · 曙紘之 · 大宮正毅 · 小茂鳥潤 · 深沢剣吾 · 三阪佳孝 · 川寄一博 : 砥粒加工学会誌, 59-11 (2015), 643.
- 6) S. Kikuchi · S. Ota · H. Akebono · M. Omiya · J. Komotori · A. Sugeta · Y. Nakai : Procedia Structural Integrity, 2 (2016), 3432.
- 7) T. Morita · N. Uehigashi · C. Kagaya : Materials Transactions, 54 (2013), 22.
- 8) S. Kikuchi · Y. Nakamura · A. Ueno · K. Ameyama : Materials Transactions, 56 (2015), 1807.
- 9) S. Kikuchi · S. Heinz · D. Eifler · Y. Nakamura · A. Ueno : Key Engineering Materials, 664 (2016), 118.
- 10) M. M. Ali · G. S. Raman : Tribology Letters, 28 (2010), 291.
- 11) A. Rayeh : Materials Science & Engineering A, 167 (1993), 155.
- 12) V. Fouquet · L. Pichon · M. Drouet · A. Straboni : Applied Surface Science, 221 (2004), 248.
- 13) Y. Morizono · Y. Kawano · S. Tsurekawa · T. Yamamuro : Materials Transactions, 54 (2013), 1454.
- 14) 金元哲 · 今野昂 · 村上太一 · 成島尚之 · 大内千秋 : 日本金属学会誌, 72-12 (2008), 1002.
- 15) S. Nakamichi · S. Tsurekawa · Y. Morizono · T. Watanabe · M. Nishida · A. Chiba : Journal of Materials Science, 40 (2005), 3191.
- 16) J. Zhao · C. Unuvar · U. Anselmi-Tamburini · Z. A. Munir : Acta Materialia, 56 (2008), 1840.

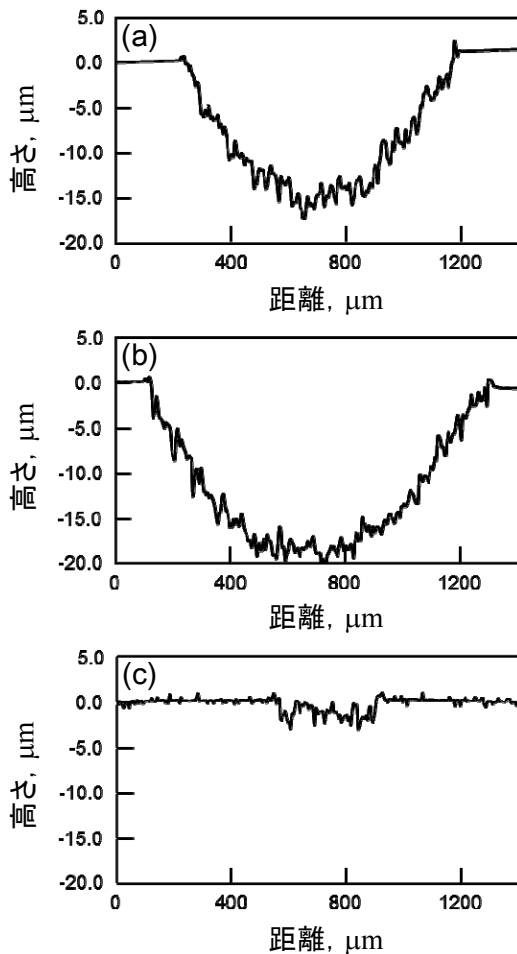


図 11 摩耗痕プロファイル ((a) 未処理材, (b) L973 材, (c) H973 材)

- (1) 処理時に噴射する窒素ガスの流速を上昇させることにより、チタン合金の窒化は促進される。これは、ガス流速が高い場合には、処理温度が同じ場合にも IH の出力が高くなり、その結果、発生する磁場の強度や渦電流の密度の上昇が窒素原子の拡散を助長するためである。
- (2) ガス流速を上昇させて処理することにより、処理温度の低下が可能となる。具体的には、チタン合金の変態点以下の温度で処理を施した場合にも、高硬さの窒化層が形成される。これにより、針状 α 組織の形成や結晶粒粗大化を抑制しつつ耐摩耗性の改善が可能となる。