

雰囲気制御 Scanning cyclic press によるチタン材料の常温窒化技術

北海道大学大学院工学研究院 機械・宇宙航空工学部門

教授 中村 孝

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019018-B2)

キーワード : Scanning cyclic press, 表面改質, 常温窒化.

1. 研究の目的と背景

チタン系材料は比強度, 耐食性, 耐熱性などに優れた軽金属であり, CO₂削減や省エネを背景とした機器の軽量化を目的として幅広い分野で用いられている. しかし, 耐摩耗性に劣るため焼付きを起しやすという問題があり, 摺動部材として適用する際には対策が必要となる. 金属の耐摩耗性を向上させる手法として, ガス窒化やプラズマ窒化に代表される窒化処理がある. チタンの窒化処理では, 試料の表層に硬度に優れた窒化チタン (TiN) を形成させる. しかし, 窒化処理には一般に高温と長時間を要するため, 熱による強度特性の変化が懸念される¹⁻³⁾. 一方, 筆者らは, 低荷重の振動圧縮負荷を材料表面に繰返し付与することで表層組織を改質する Cyclic press (CP) および Scanning cyclic press (SCP) という新たな表面改質技術を開発した⁴⁻⁹⁾. 図1にSCPの改質原理を示す. CPは, 精密な荷重制御の下で材料表面の1点にインデンタを用いて微小圧縮負荷を繰返し付与することで表面を改質する技術であり, SCPは試料を反力受けで支えながらこれに回転と軸方向への移動を与えることでインデンタを相対的に走査させ, CPを広範囲に適用する技術である. これまでに筆者らは, 低炭素鋼 S25C に対して常温窒素環境中において CP を施した結果, 改質部表層に Fe₂N の窒化層が形成されたことを確認した^{6,7)}. この結果から, CP, SCP 法を用いることで, 金属材料表層に常温で窒化層を形成できる可能性が示された. そこで本研究では, 純チタンの試験片に対して窒素雰囲気下で SCP を施すことで, チタンの常温窒化処理を試みた.

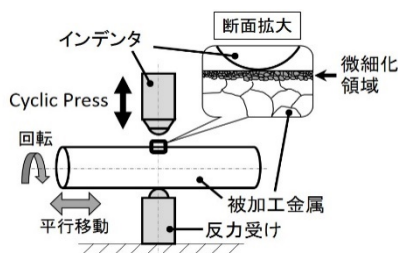


図1 SCPの表面改質原理

2. 実験方法

2.1 SCP装置

図2にSCP装置の外観を示す. 本装置は, 試験片に圧縮負荷を付与するインデンタ, 試験片を支える反力受け, インデンタを駆動させる油圧アクチュエーター, インデンタによって試験片に付与される荷重を検知するロードセル

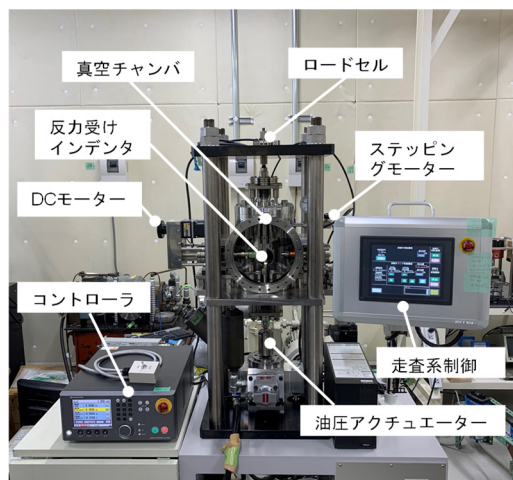


図2 SCP装置の外観写真

ル, 試験片に回転および軸方向の送りを与える2種類のモーター, コントローラなどからなる. また, 真空チャンバを備えており試験片周囲の雰囲気を変えることができる. 本装置では, 振動するインデンタで試験片に付与される荷重を対面にある反力受けに接続されたロードセルで検出し, これをフィードバックすることによって, 精密な荷重制御を実現している. 2種類のモーターを駆動させ試験片に回転と送りを与えることにより, 試験片表面全体を改質することができる.

2.2 供試材および試験片

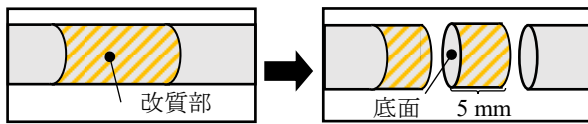
供試材には工業用純チタン2種 (TB340H) を用いた. 表1に供試材の化学成分を示す. 本供試材の平均粒径は17.5 μm程度であった. 素材より切削加工で直径4.0 mmの丸棒型試験片を作製した. 加工硬化層を除去するため試験片表面を#800~#2000のエメリー紙を用いて直径で約100 μm研磨した後, 1 μmのアルミナ砥粒とダイヤモンド砥粒を用いてバフ研磨を行い, 鏡面状に仕上げた.

表1 供試材の化学成分 (mass%)

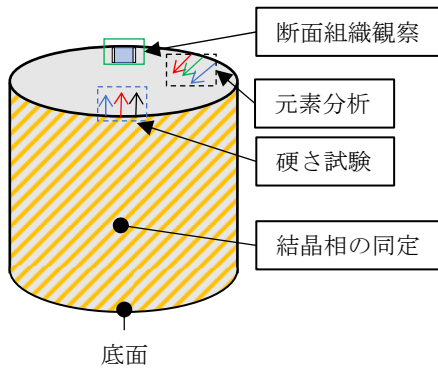
O	N	C	Fe	H	Ti
0.113	0.003	0.001	0.028	0.0007	Bal.

2.3 SCPの改質条件

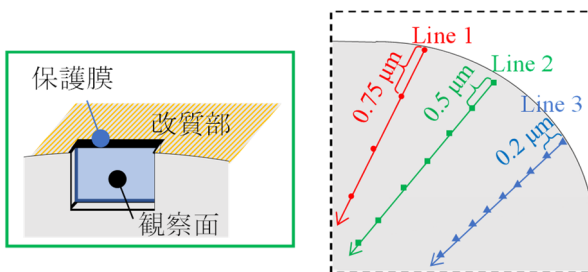
本試験では, 最大圧縮荷重 58.8 N (6 kgf), 最小圧縮荷重 0 N (0 kgf) の正弦波軸荷重を負荷周波数 200 Hz で試験片表面に付与した. 総負荷繰返し数は 1×10^7 回とした. また, 試験片の送り速度は 10 μm/sec, 回転速度は 1.3 rpm とした. 改質範囲は試験片軸方向に 8 mm の領域である.



(a)分析用試料切り出しの模式図

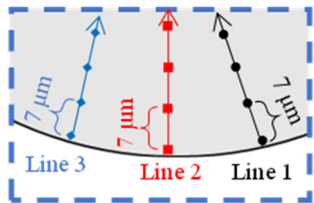


(b)分析用試料の模式図



(c)断面観察の模式図

(d)元素分析の条件



(e)ナノインデンテーション試験の条件

図3 分析用試料および分析方法の模式図

2・4 分析方法

改質後、表面性状の変化を調べるためにカラー3D レーザ顕微鏡 (VK-9700/9710, KEYENCE) を用いて、試験片の表面を観察した。また、表面観察で得られた三次元画像から表面粗さを測定し、算術平均粗さ R_a を求めた。

組織観察および元素分析を行うために分析用の試料を準備した。図3に分析用試料および分析方法の模式図を示す。SCP後の試験片の改質部から、ファインカッターで全長5 mm程度の分析用試料を切り出した(図3(a))。この分析用試料に対して、図3(b)に示すように、①断面組織観察、②元素分析、③X線回折法による結晶相の同定および④硬さ試験を行った。

断面組織観察には集束イオンビーム装置 (FIB: Focused Ion Beam System / JEM-9320FIB, JEOL) を使用した。FIBによって分析用試料の断面の一部(図3(b)緑枠部)を掘り出し、観察面を創生した(図3(c))。そして、同装置でこの

観察面のSIM像を取得した。

元素分析には、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA: Electron Probe Micro Analyzer / JXA-8530F, JEOL) を用いた。試料内部に窒素が導入される深さを調査するため、加速電圧を15 kVとし、分析用試料の断面の縁(図3(b)黒破線部)から内部に向かって、波長分散型X線分光法(WDS)で点分析を行った。分析は3つのラインに沿って実施し、分析点同士の間隔はLine1で0.75 μm、Line2では0.5 μmとした。Line3では、最初の10点を0.2 μm間隔、それ以降は0.5 μm間隔として分析を行った(図3(d))。

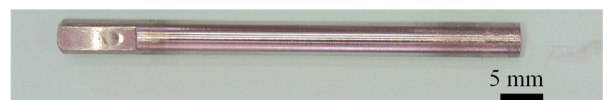
結晶相の同定にはX線回折(XRD: X ray diffraction)装置(SmartLab, リガク)を使用した。分析は図3(b)に示した円柱型の分析用試料の側面に対して行い、入射X線にはCuKα波(波長: 0.154 nm)を用いた。

硬さ試験は、ナノインデンテーション試験機(ENT-NEXUS-KT, ELIONIX)を用い、試験荷重を2 mN、最大荷重保持時間を0.5 secとして実施した。分析用試料の断面(図3(b)青破線部)において3本の測定ラインを設け、これに沿って圧子を押し込み、硬さを求めた。このとき各測定点同士の間隔は7 μmとした(図3(e))。

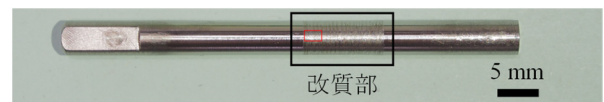
3. 実験結果

3・1 表面観察および表面粗さ測定結果

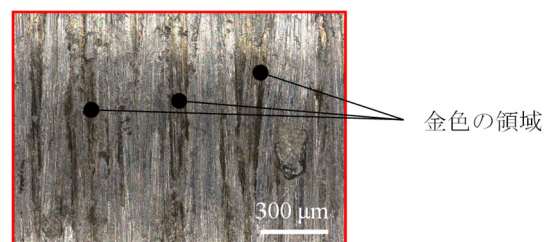
図4に試験片の外観写真を示す。SCP後の試験片の改質部には加工痕である条痕が形成され(同図(b)黒枠部)、一部が変色している様子が観察された。図4(b)に示す赤枠部をデジタル顕微鏡(VHX-700, KEYENCE)で拡大観察したところ、改質部の一部が黄金色に変色している様子が確認された(図4(c))。窒化チタン(TiN)は金色を示すことから、この変色した領域にはTiNが形成されている可能性がある。



(a)SCP前の試料の外観写真

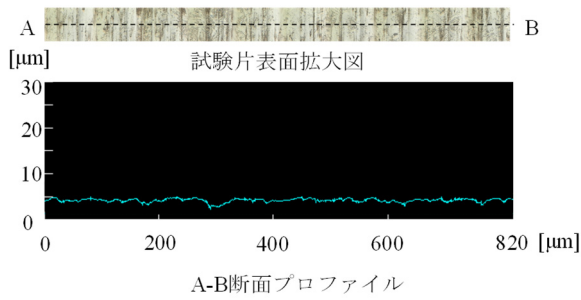


(b)SCP後の試料の外観写真

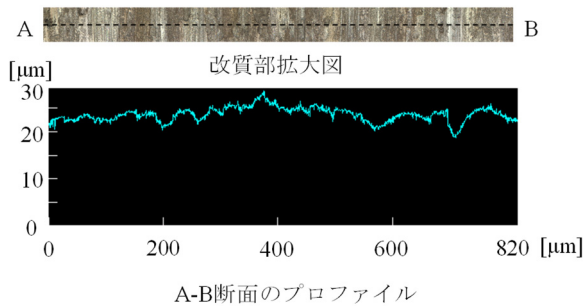


(c)改質部拡大図

図4 試験片の外観写真



(a)SCP 前の試料の表面拡大図および断面プロファイル



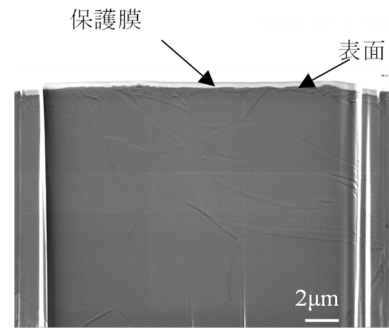
(b)改質部の拡大図および断面プロファイル

図5 SCP 前後の試験片の拡大図と断面プロファイル

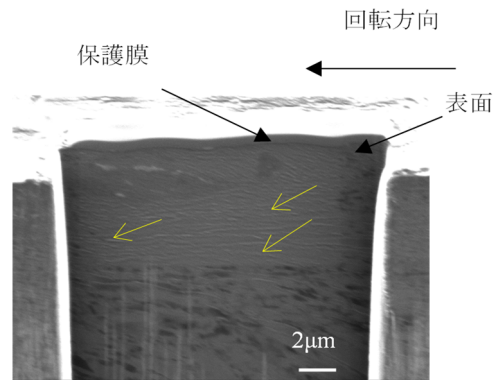
SCP 前後の改質部における表面性状の変化を定量的に示すため、表面粗さを測定した。図5にSCP 前後の試験片の拡大図と断面のプロファイルを示す。なお、断面プロファイル図は試験片拡大図のA-B断面から取得したものである。図5(a)より、SCP 前の試験片の表面は概ね平滑であり、このときの表面粗さは $R_a=0.29\mu\text{m}$ であった。一方、図5(b)より、SCP 後の試験片表面には高さ $5\mu\text{m}$ 程度の凹凸が多数確認された。表面粗さは $R_a=1.12\mu\text{m}$ であり、SCP 前より大きな値を示した。

3・2 断面組織観察結果

FIB装置を用いて、分析用試験片断面に創生した観察面のSIM像を取得した。SIM像では、組織の結晶方位差に依存したコントラストが得られ、観察組織の組織構造を定性的に評価することができる。図6にSCP 前後の試験片断面におけるSIM像を示す。なお、同図のSIM像は装置内の試料を 60° 傾斜させ撮影したものであるため、画像の縦方向長さは本来の $\sqrt{3/2}$ 倍（ ≈ 0.87 倍）になっている。図6(a)より、SCP 前の試料の断面には、明瞭な組織が確認されなかった。一方、SCP 後の試料には、図6(b)中黄色の矢印で示した箇所のように、表層から $12\mu\text{m}$ 程度の深さまで回転方向に筋状の組織が形成されていることが観察された。これは、SCP 前の表層には見られなかった組織であり、細かなコントラストの変化が確認できることから、改質部の組織が微細化された結果であると言える。このように、SCP を施すことで表層組織が大きく変化することが確認された。



(a)SCP 前の試料断面のSIM像



(b)改質部の断面SIM像

図6 試料の断面SIM像

3・3 元素分析結果

図7に、EPMAによる元素分析の結果を示す。Line1～Line3のいずれにおいても、表面から深さ $2\mu\text{m}$ までの範囲で約 $30\text{at}\%$ を超える窒素が検出された。一方、深さ $2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ にかけては検出される窒素の量が減少し、深さ $10\mu\text{m}$ 以上では検出されなくなった。

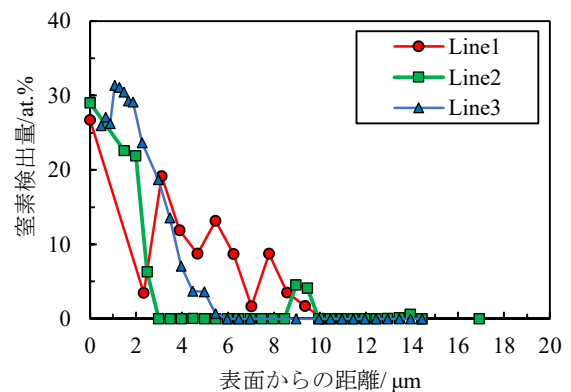


図7 EPMAによる元素分析の結果

3・4 結晶相同定結果

図8にSCP 前後の試験片表面から得たXRD図形を示す。SCP 前の試料のXRD図形からはTiに起因するピーク（■印付）のみが確認された。一方、SCP 後の試料のXRD図形からは、Tiのピークの他に、TiNに起因するピーク（◆

印付)が認められた. この結果と前述の元素分析結果から, SCP 後の試料には TiN が形成された可能性が高い.

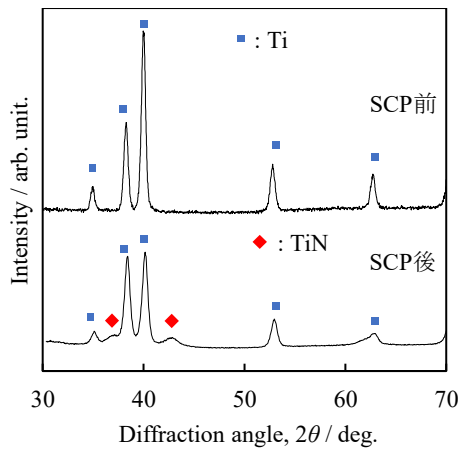


図8 SCP前後の試験片のXRD図形

3・5 ナノインデンテーション試験結果

図9に試料断面の押し込み硬さを示す. 同図には, 試料断面の中央付近で測定した硬さ(破線)も併記した. 図9より, 最表層付近では, 8.5~9.5 GPa程度の硬さが得られた. 一方, 試料内部に行くにつれて硬度は低下し, 深さ14 μm以降では試料中央付近の硬さと同程度になった.

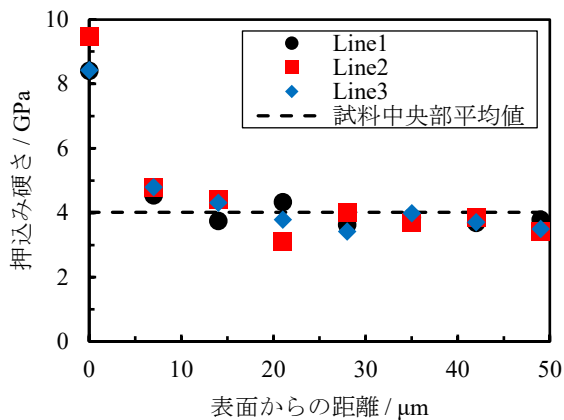


図9 SCP後の試料の押し込み硬さ

4. まとめ

常温室素環境下で純チタンに対して Scanning cyclic press を施した. 改質後の試料に対して, 表面観察, 粗さ測定, 断面組織観察, 元素分析, 結晶相の同定およびナノインデンテーション試験を行い, 以下の結果を得た.

- (1) 改質後の表面には条痕が形成され, 金色を呈していた.
- (2) 断面では表層12 μm程度まで回転方向に沿って筋状に微細化された組織が観察された. また, 表面から2~3 μm程の領域に周辺とは様子が異なる組織が見られた.
- (3) 元素分析の結果, 表層から約4 μm程度の深さまで約10~30 at%の窒素が検出された.

- (4) 結晶相同定の結果, 導入された窒素はチタンと窒化チタン(TiN)を形成していることが示された.
- (5) ナノインデンテーション試験の結果, 試料表層は内部と比較して硬さが向上していた.

謝辞

本研究の断面組織観察, 元素分析および組成分析は, 北海道大学 全学共同利用施設 超高压電子顕微鏡研究室, ナノ・マテリアル分析研究室および高エネルギー超強力X線回折室の装置を利用して実施した.

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成(AF-2019018-B2)によって実施されました. ここに深く感謝の意を表します.

参考文献

- 1) Keiro Tokaji, Takeshi Ogawa and Hideaki Shibata: The effect of gas nitriding on fatigue behaviour in pure titanium, *International Journal of Fatigue*, Vol. 16, No. 5 (1994), pp. 331-336.
- 2) 森田辰郎, 加藤慶太郎, 清水真佐男, 川寄一博: 窒化により表面改質した純鉄と純チタンの疲労特性の比較, *日本機械学会論文集A編*, 63巻, 605号 (1997), pp. 1-6.
- 3) Masayuki Akita, Yoshihiko Uematsu, Toshifumi Kakiuchi, Masaki Nakajima, Yu Bai and Kazuhiro Tamada: Fatigue behavior of bulk β-type titanium alloy Ti-15Mo-5Zr-3Al annealed in high temperature nitrogen gas, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 627 (2015), pp. 351-359.
- 4) 植野正大, 中村孝, 大久保賢二, 渡辺精一: 金属表面のナノ微細化を目的とするCyclic Press法の開発, *日本機械学会 M&M2012カンファレンス*, OS1606, CD-ROM, 2012.
- 5) 宮崎数則, 中村孝, 藤村奈央, 柴山環樹, 和島達希: ナノ微細化表面改質を目的とするScanning Cyclic Pressの開発と低炭素鋼への適用, *日本機械学会2016年度年次大会*, J1610203, CD-ROM, 2016.
- 6) 中村孝, 宮崎数則, 藤村奈央, 和島達希, 金属加工法, 特願2016-175905, 特許6996700, 2021/12/20.
- 7) 中村孝, 中谷建太郎, 宮崎数則, 藤村奈央, 柴山環樹, 和島達希: Cyclic Pressによる低炭素鋼のナノ微細化表面改質, *日本機械学会2016年度年次大会*, J1610202, CD-ROM, 2016.
- 8) 藤村奈央, 中村孝, 高橋航圭, 和島達希: Scanning Cyclic Pressによるマグネシウム合金AZ31の表面改質と疲労特性改善効果, *材料*, Vol. 66, No. 12 (2017), pp. 906-912.
- 9) N. Fujimura, K. Ooga, K. Takahashi, T. Nakamura, T. Wajima: Surface modification of machine-finished magnesium alloy AZ31 using a scanning cyclic press, *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 7, No. 4 (2020), Paper No. 20-00007.