

レーザー表面改質によるチタン合金の 耐摩耗性表面の研究

Use of the Laser to Harden the Titanium Alloy Surface for Upgrading Wear Resistance

渡部 直也*
Naoya Watanabe

輪嶋 善彦*
Yoshihiko Wajima

徳根 敏生*
Toshio Tokune

岡部 伸治*
Shinji Okabe

宝田 龍哉**
Tatsuya Hoda

要 旨

CO₂ レーザーはその高いエネルギー密度と優れた制御性から新しい加工用熱源として期待され、既に溶接・切断などの加工分野では実用域に達している。本研究はこのレーザーを金属材料の表面に照射して、その表面層のみを所期の組成に変える「レーザー表面改質技術」により、既存技術では難しい優れた表面特性を達成することを目的としたものである。

一方、チタン合金は軽量・高強度という優れた機械的性質を持ちながら、材料コストの高さと摺動特性の悪さから適用範囲が限定されている材料である。我々はこのチタン合金の表面を上記技術により改質し、高面圧・高速の過酷な摺動負荷にも耐えうる新しい耐摩耗性表面を得ることができた。

この新表面はチタン合金の表面層をレーザーにより局所的に熔融し、Mo, Fe, C を合金化することによって得られたものであり、その組成は Fe-rich の β Ti 相と Mo-rich の β Ti 相とからなる微細な網目構造のマトリクス中に、レーザー照射によって反応析出したチタン炭化物が分散した新規組成である。この新表面層の優れた耐摩耗性は高回転エンジンのモータリング試験により実証された。

ABSTRACT

CO₂ laser, because of its high energy density and excellent controllability, has a great potential for other applications. 'Laser surface modification' is a new technique that a laser beam irradiates onto the surface of metals and modifies its microstructure and/or composition locally. The objective of the present research is to obtain the excellent surface properties by laser surface modification that cannot be realized by other conventional methods. Titanium alloys, despite its super mechanical properties such as a high specific strength, have a limited application because of the high cost and poor tribological properties.

In this study, the technique, laser surface modification, was applied to the titanium surface to enhance its characteristics, thus achieving improved wear resistance for the material that withstand the sliding loads arising from high radial and sliding shear stresses. The new surface has been produced by superficial melting of the titanium alloy surface and Mo, Fe and C as micro-alloying elements. It was found that the new surface microstructure consisted of fine mesh-like Fe-rich and Mo-rich β Ti phase matrices in which TiC particles precipitated as the reaction products. The validity of the high wear resistance in this new surface layer product has been demonstrated by motoring tests in a high-speed rotating engine.

1. ま え が き

チタンないしチタン合金は比強度が高く耐食性に優れているにもかかわらず、以下の2点の欠点

により自動車用材料としてその適用範囲が限定されている材料である。

1) 材料・製造コストが高い

* 和光基礎技術研究センター

** 栃木研究所

2) 耐摩耗性がきわめて悪い

1) は精錬に多大なエネルギー(電力)を要すること、活性金属であるために大気中での溶解が出来ないことおよび加工性がきわめて低いことにより、これらを克服するための新精錬法の開発や良加工性合金の開発等の種々の技術開発が材料メーカーを中心に進められている。

2) はチタンそのものの持つ結晶構造や低熱伝導率等の物性に由来する凝着のし易さによるものでそれらを改善するための表面処理として、従来ガス窒化・酸化処理・PVD(物理蒸着)・CVD(化学蒸着)・めっき・溶射等が試みられている。

しかし、これらの表面処理方法はいずれも膜厚が薄いこと、母材との密着強度が不十分なことなどの欠点を有しており、高面圧・高速度の高負荷摺動部材への適用には限界があるのが現状である。

一方CO₂レーザーはその高いエネルギー密度と優れた制御性から新しい加工用熱源として注目され、すでに切断・溶接などの分野では実用域に達している。このレーザーを金属表面に照射して表面層のみを望みの組成に変えようとする「レーザー表面改質技術」は

1) 必要な部位のみ局所改質が可能である

2) 急速凝固プロセスであり過飽和固溶や微細組織が得られる可能性がある

という2点から、新しい表面改質技術として大きな期待がよせられている。

本研究は、チタン材に新たにこのレーザー表面改質技術を応用し、耐摩耗性の劣るチタン材表面に従来技術では得られない優れた耐摩耗性表面を形成させることを目的に行なった。その結果、合金化元素の種類や量およびレーザープロセス条件を適切に制御することによって、硬度が高く、耐久性に優れた、鉄系摺動材に匹敵するチタン表面層の新組成を見出すことができたのでここに報告する。

2. 表面材料設計の考え方

高面圧・高摺動速度を被る部位は高硬度と優れた耐摩耗性が要求され、一般的には鉄系材料のなかでも浸炭焼入れや高クロム高炭素合金鋳鉄のチル層などが用いられている。

このような表面に匹敵する表面をチタン基材上に実現するために、我々は以下のような表面材料特性の目標値を設定した。

- ・表面硬化層厚さ : 0.5mm 以上
- ・摩擦係数(潤滑下) : $\mu < 0.01$
- ・高面圧下の耐摩耗性 : 鉄系高合金摺動材と同等以上

そしてこれらの目標を達成するための表面材料設計は、次に示す2つの考え方を組み合わせて行なった。

1) 遷移金属の合金化(β 安定化、固溶強化)

2) 硬質粒子分散(硬度、耐摩耗性)

遷移金属元素、例えばNi, Fe, Cr, Co等は、チタンに添加すると結晶構造を摺動特性が劣る原因の1つとされている最密六方晶(α 相)から体心立方品(β 相)に変える効果(β 安定化能)があり、また固溶強化による硬度向上も期待できる。更に摩擦摩耗の観点からは、遷移金属元素の場合、摩耗形態をマイルド摩耗にする働きのある酸化物生成能が高いことも好都合である。

この合金化層に更に炭化物等の硬質粒子を分散させれば、一層の硬度上昇とそれによる耐摩耗性向上が期待できる。分散粒子としては生成エネルギー上最も安定なチタン炭化物を用いることとし、しかも基材のチタンと付与した炭素との反応により析出分散させるようにした。

3. 実験方法

3.1. 装置及び実験手法

図1に本研究に用いた5kW CO₂レーザー加工機(TOSLASERC050)の構成を示す。実験には高次マルチモードビームを用い、外部光学系としてはビー

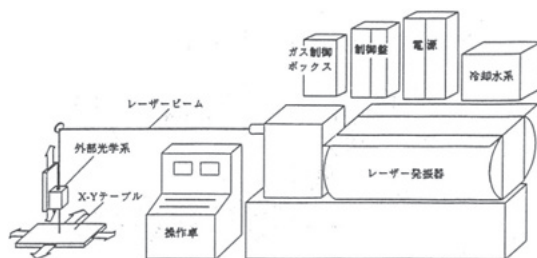


図1 5kW CO₂レーザー発振器及び加工システム

ムオシレータを使用した。図2には実際のレーザ表面改質の実験手法を模式的に示した。レーザ照射により形成された局所熔融池に改質用粉末材料を供給し、溶融合金化させた後自己冷却による凝固で改質層を形成する。その際、熔融部の酸化を防止するためにHeガスを20 l/minの割合で流した。改質用の粉末材料はプラズマ溶射用定量粉末供給装置により、Ar等の不活性ガスをキャリアガスとしてレーザ照射部に供給した。

3.2. 供試材

改質の対象とする基材には、チタン合金の中でも最も一般的で入手し易いTi-6Al-4V合金を用いた。その化学成分を表1に示す。実験用サンプルは上記合金の焼鈍材を25×70×7の短冊型に機械加工したものを用いた。

また合金化実験に用いた改質用粉末の一部を表2に示す。粉末の粒径はいずれも粉末供給装置の供給安定性を考慮して10~149 μmの範囲とした。

3.3. 改質層のキャラクタリゼーション

上記のようにして得られた改質層に対して下記の1)~5)の解析を加え、合金化元素およびレーザ処理条件の表面材料組成への影響を調べた。

- 1) 光学顕微鏡によるミクロ組織観察
- 2) マイクロ・ピッカース硬度測定
- 3) 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による定性・定量分析
- 4) X線解析装置(XRD)による状態分析

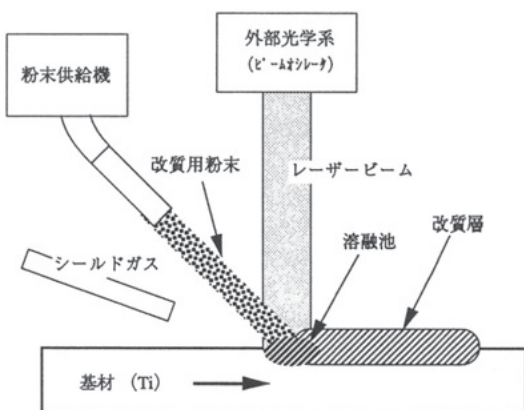


図2 レーザ表面改質実験方法

表1 基材 Ti-6Al-4V 合計の化学成分 (wt%)

Ti	Al	V	N	O	Fe	H
bal.	6.22	4.16	0.01	0.16	0.13	0.001

表2 改質実験に用いた粉末材料

金属粉末				炭化物・酸化物・窒化物		
Al	Mn	Cu	Sn	TiC	WC	TiN
Si	Fe	Zn	Pb	SiC		BN
V	Co	Zr		Cr ₃ C ₂	Al ₂ O ₃	BN
Cr	Ni	Mo		Mo ₂ C	SiO ₂	

注記：粉末製法は破砕法またはアトマイズ法による（純度2N以上）

5) 画像解析装置による分散相体積率 (Vf) 測定

3.4. 摺動特性評価方法

レーザ改質により得られた表面の摺動特性については、チップ・オン・ディスク式摩擦摩耗試験により耐焼付き性および摩擦係数を、高面圧摩耗試験により極圧下の耐摩耗性を評価した。これらの試験方法を模式的に図3、図4に示す。

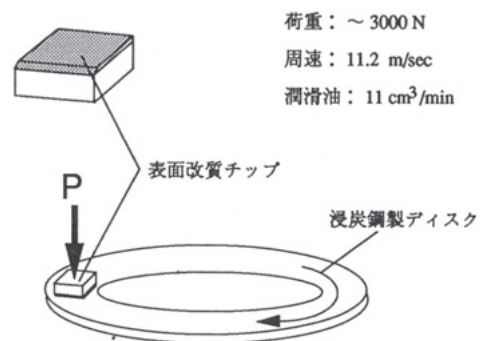


図3 チップ・オン・ディスク式摩擦摩耗試験

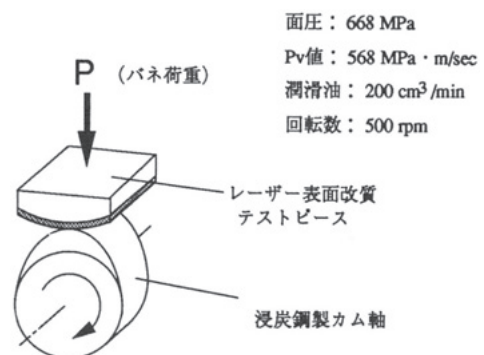


図4 高面圧摩耗試験方法

そして最終的には、これらの基礎的摺動試験により選ばれた改質表面をチタン製ロッカーアームのスリッパ面に設け、モータリング試験により高面圧・高速摺動条件下の耐摩耗性を評価した。モータリング試験に用いたエンジンは排気量1,000cm³、最高回転数11,000rpmの試験用エンジンである。

4. 実験結果

4.1. 改質表面組成

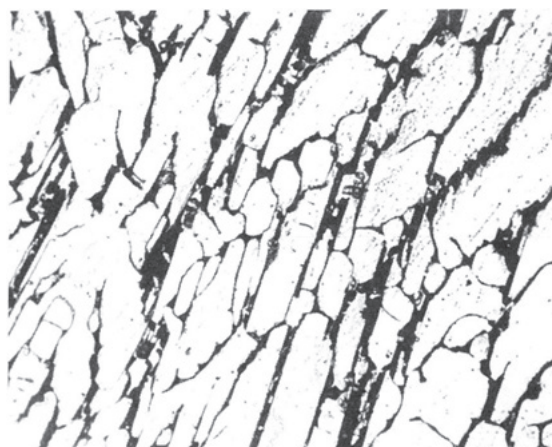
4.1.1 予備実験結果

既述の表面材料設計の考え方に基づいて、遷移金属元素を中心にレーザー合金化の予備実験を行

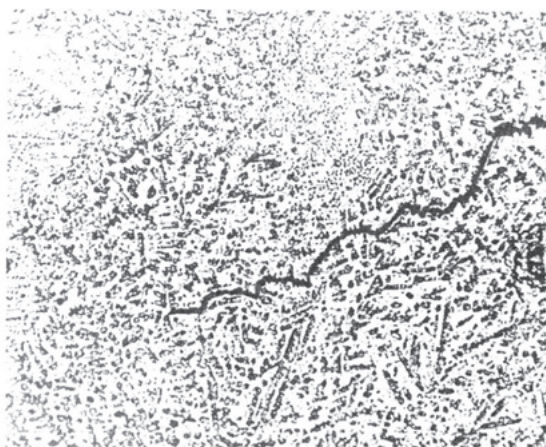
なった。そこで得られた改質層の代表的な組織写真を図5. a)～d)に示す。

遷移金属元素の多くはチタンに合金化した場合、 β 安定化能すなわち α/β 変態点を低下させる働きを有する。そしてこの β 安定化元素には表3に示すように全率固溶型と共析型の2つのタイプがある。表中の最低含有量は、平衡状態で常温まで β 相を残留させるのに必要な量を意味し、共析型の方が β 安定化能が高いといえる。

予備実験結果からFe, Ni, Cr等の共析型元素は合金化による硬度向上効果が大きく、ものによってはHv800以上の高硬度を示すものもあることが解った。しかし、その改質層は非常に脆く、図5に



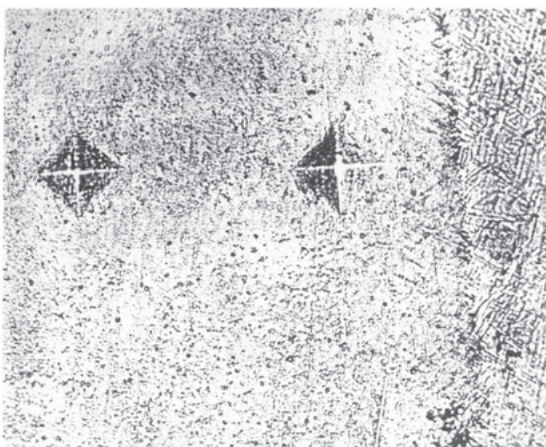
a) Ni合金化層（層内平均硬度 Hv658）



b) Fe合金化層（層内平均硬度 Hv795）



c) Cr合金化層（層内平均硬度 Hv844）



d) Mo合金化層（層内平均硬度 Hv508）

図5 合金化予備実験により得られた改質層組織

表3 Ti合金における β 安定化元素と安定化能

合金元素		最低含有量 (wt%)
全率固溶型 元素	Mo	10.0
	V	14.9
	Nb	36.0
	Ta	45.0
共析型元素	Fe	3.5
	Cr	6.3
	Mn	6.4
	Co	7.0
	Ni	9.0

注記：Ag,Cu,Pb,Si,Wも共析型 β 安定化元素である。

も認められるように層内亀裂が生じ易い。これは、合金化に伴う共析反応によって、層中に脆い共析化合物（例えばFeTi, Ni_3Ti 等）が析出するためと考えられる。

一方、全率固溶型元素を合金化したものにはそのような脆化は認められず、亀裂のない均質な合金化層が得られている。但し、改質層の硬度につ

いては共析型で見られたような著しい上昇は認められず、たかだかHv500程度にとどまっている。

以上の結果から合金化元素としては、全率固溶型元素を主添加元素とし、硬度の不足を共析型元素の少量添加と炭化物粒子の分散で補うという方針で、最終的な改質層組成を決定することとした。

4.1.2 マトリクス材料組成

全率固溶型元素としては β 安定化能の最も高いMoを、共析型元素としてはやはり β 安定化能が高く硬度向上効果の大きいFeを選定した。そしてこれら2種の合金化元素の供給比率および総量、そしてレーザー処理条件を実験により決定し、その結果得られたMo-Fe-C合金化表面のミクロ金属組織を図6に示す。図中、白く見えるマトリクス部がMo及びFeが合金化した β Ti相であり、その中に微細に分散している粒子が後述するチタン炭化物である。

図7には改質層のX線回析結果を示す。観察さ

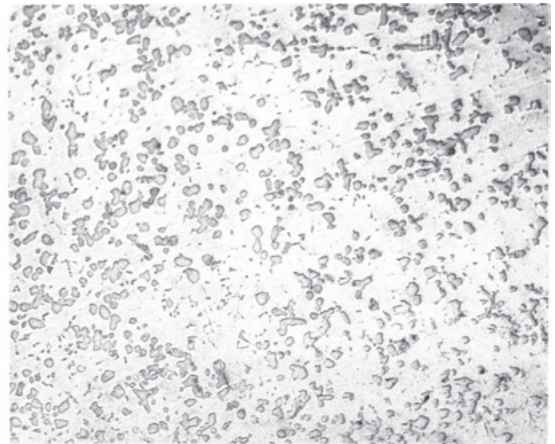
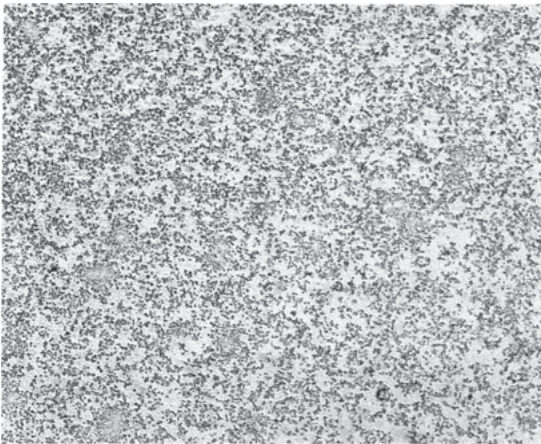


図6 Ti-Mo-Fe/iC 改質層の顕微鏡組織

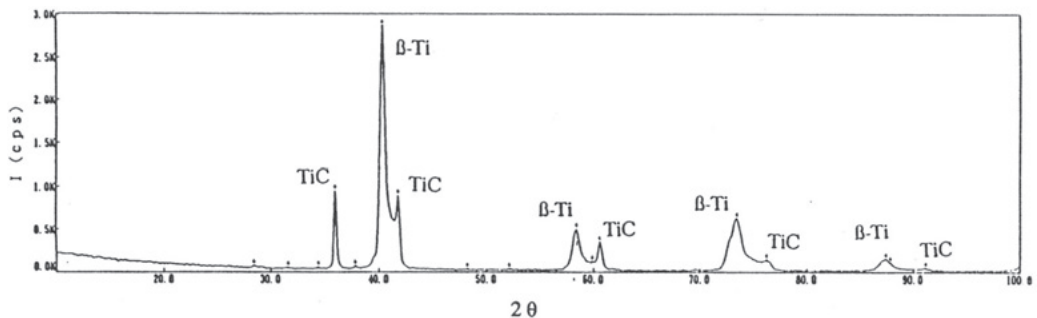


図7 Ti-Mo-Fe/iC 改質層のX線回析結果

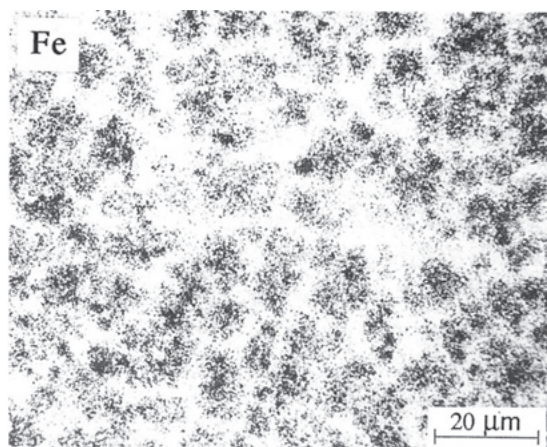
れるピークはすべて β Ti と TiC のものであり、Fe 添加で心配された Ti-Fe 系の脆性化合物の生成も認められず、狙い通りの相構成が得られていることが解る。また、 β Ti のピーク位置は通常のそれより低角側にシフトしており格子定数がやや小さくなっていることを示している。

表 4 にはマトリクス部の定量分析結果を示す。分析値は EPMA による ZAF 補正 (原子番号, 吸収係数, 蛍光励起補正) 法で 5 点の平均値をとったものであり、表中に並記した成分範囲は前記の材料特性目標値を満足するための上下限値を示すものである。尚、後述する摺動特性の最も良好な組成は Ti-30wt%Mo-8wt%Fe であった。

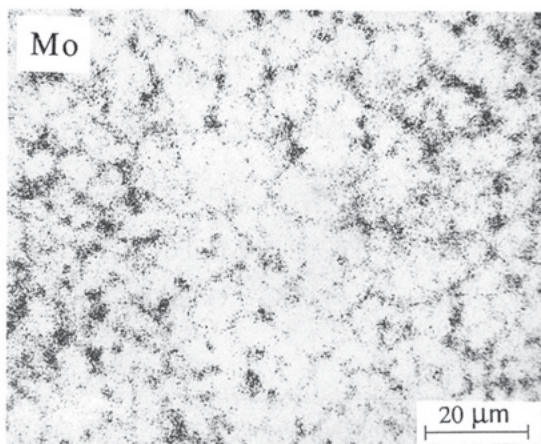
表 4 改質層マトリクス部の定量分析結果

(wt%, EPMA ZAF 補正)						
	Ti	Mo	Fe	C	Al	V
最適値	bal.	30.0	8.0	<1.0	3.5	2.8
許容範囲	bal.	25/35	5/10	<1.5	3.0/4.0	2.5/3.0

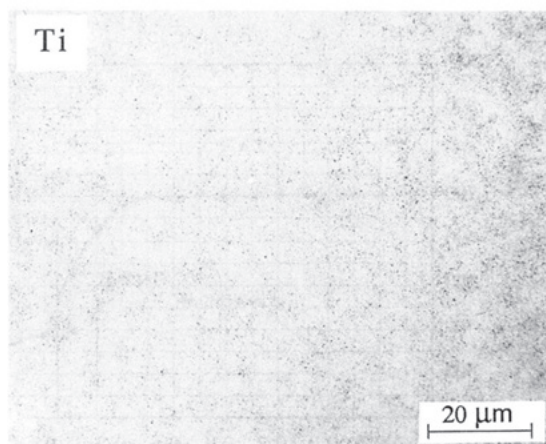
図 8. a), b), c), d) には改質層の EPMA による面分析結果を示す。Mo と Fe の分布を比較すると、Mo-rich な領域の周囲を Fe-rich 部が取り囲み $10\mu\text{m}$ 以下の微細な網目状分布をしていることが解る。これは、熔融池が基材への熱伝導で急速に冷却され凝固してし、く過程で、高融点の Mo-rich の相が先に凝固し、その後すき間を埋める形でより融点



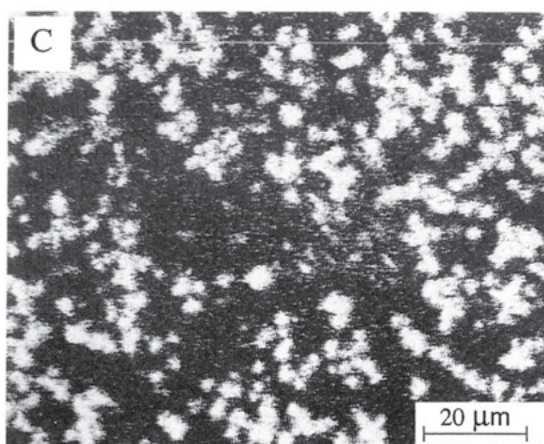
a) Fe



b) Mo



c) Ti



d) C

図 8 Ti-Mo-Fe/iC 改質層の EPMA 面分析結果

の低い Fe-rich 相が凝固するために形成される組織と考えられる。

この微細な網目状組織が既存の手法では得られない本改質表面の特徴であり、後述する良好な耐摩耗性を発揮する原因の1つと考えている。

4.1.3 分散硬質粒子

改質層の一層の硬度上昇と耐摩耗性向上のために硬質粒子を層中に分散させる目的で上記の Mo, Fe に加えて炭素 (C) も同時添加した。基材のチタンとの反応によりチタン炭化物を析出させるという狙いである。図6の組織写真でマトリクス中に微細に分散している粒子が溶融池内で形成されたチタン炭化物であり、図8の炭素 (C) の分布からも、その微細分散の様子が確認できる。

析出チタン炭化物の粒径は、図6からも解るよ

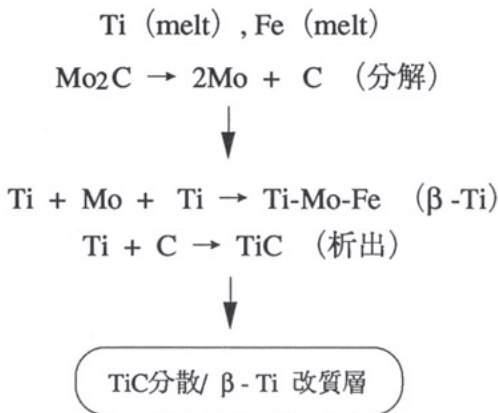


図9 レーザー照射部 (溶融池内) での反応

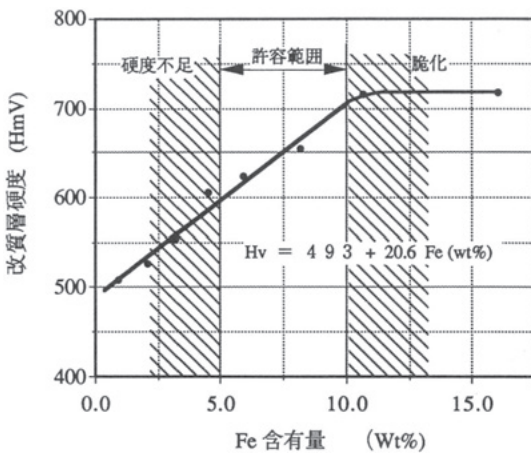


図10 Fe含有量と改質層の硬度の関係

うに1~10 μm と極めて微細であり、この微細粒はレーザープロセスの急冷効果によって得られたものと考えられる。またその分散体積率 (Vf) は、組織写真をもとに画像解析装置を用いて求めたが、10~30% の範囲にあり、良好な耐摩耗性が得られるのは15~25% の範囲であることが後の摺動試験により解った。

この炭素 (C) の溶融池への供給方法は、種々の方法を試した結果、主添加元素である Mo との化合物 (Mo_2C) の形で供給するのが最も効率的であった。 Mo_2C はレーザー照射により溶融池内で分解し、遊離した C が Ti と結合してより安定なチタン炭化物を形成する。

尚、既成の硬質粒子粉末 (SiC , TiC , Cr_3C_2 等) の供給による直接的な分散も試したが、上記のような微細均一分散は得られなかった。

以上で述べたような材料組成がレーザー照射部で形成される反応過程を推測すると図9に示すようになる。

4.1.4 改質表面の制御

本改質表面の硬度は図4に示す許容成分範囲内で、図10のようにFe含有量と直線的な相関を示す。その関係は $\text{Fe} = 5 \sim 10\text{wt}\%$ の範囲で

$$H_v = 493 + 20.6 \cdot \text{Fe}(\text{wt}\%)$$

で表わせ、すなわち Fe の合金化量で硬度の制御が可能である。図11に $\text{Fe} = 8\text{wt}\%$ 時の改質層断面硬度分布の例を示す。

また、図12にはレーザー処理スピードと改質層

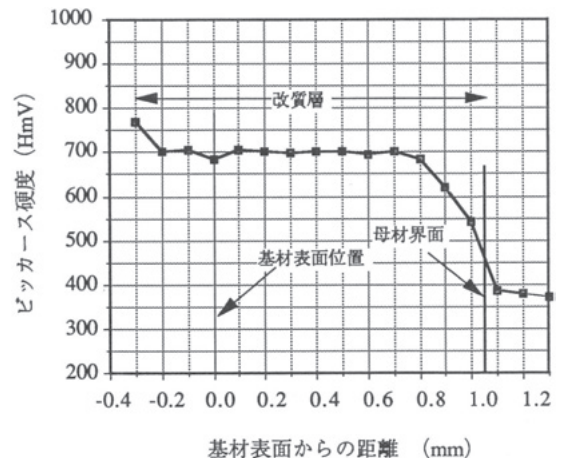


図11 改質層の断面硬度分布の例 (Fe=8wt%)

厚さの関係を示す。改質層厚さはいくつかのレーザー・パラメーターの多変数関数であるが、最も制御の容易なのが処理スピードであり、図のように直線的な相関を示す。

4.2. 摺動特性評価結果

図 13 にチップ・オン・ディスク試験による耐焼付き性の・価結果を示す。同時に示した摩擦係数 μ は焼付き前の値である。素材のままの表面では 100N 以下 (接触面積 1 cm^2) と、焼付き荷重の著しく低かった Ti-6Al-4V 材がレーザー表面改質を施すことにより鉄系摺動材と同等の 3000N 以上の焼付き限界と 0.005 以下の低摩擦係数を示した。

図 14 には高面圧摩耗試験による耐摩耗性評価結果を示す。ただし本試験では、面圧は 688MPa と高いものの装置の最高回転数が低いため PV 値としては $568\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{sec}$ までしか評価できない。従って、本試験では極圧下の初期異常摩耗の有無のみを 3 時間のテスト時間で比較評価した。この試験でも、基材のままでは瞬時に著しい摩耗を生じていたのに対し、改質表面は 3 時間経過後も測定可能な摩耗は認められず、鉄系高クロム高炭素摺動材と同等の結果であった。

以上の単体試験を経て、最終的に実際のロッカーアームスリッパ面にレーザー改質を施し、モータリング試験により高面圧・高速摺動条件下の耐摩耗性を評価した。図 15 にロッカーアームの

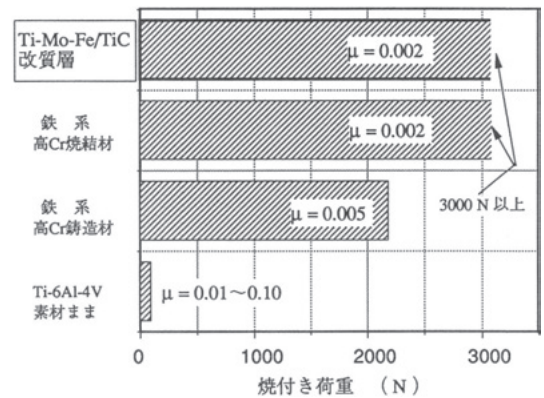


図 13 チップオンディスク試験結果

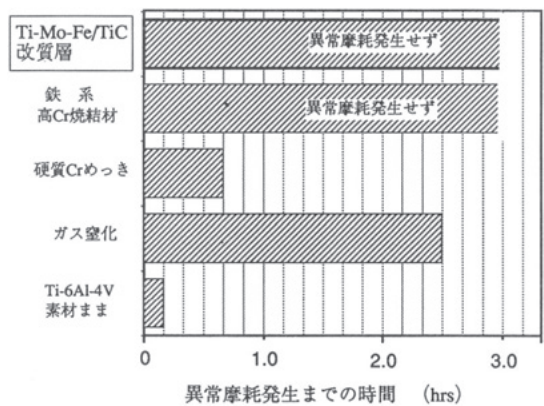


図 14 高面圧摩耗試験結果

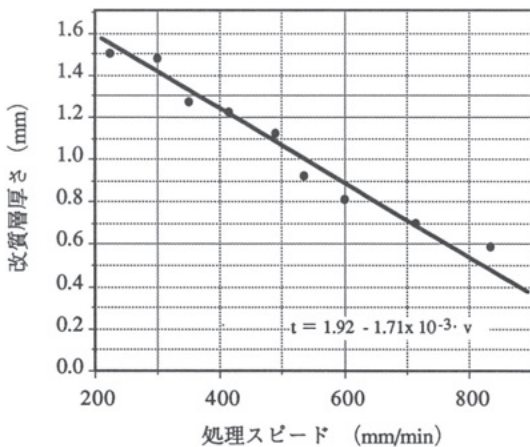
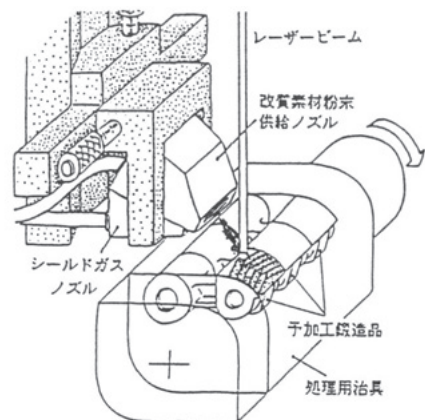


図 12 レーザー処理スピードと改質層の厚さ



レーザー表面改質条件

出力: 5 kW	改質用粉末: Mo2C 18.4 g/min
スポットサイズ: $\phi 2.15$	Fe 2.0 g/min
光学系: ビームシレッタ	シールドガス: He 20 l/min
ワシレット幅: 5 mm	処理スピード: 300 mm/min

図 15 ロッカーアームのレーザー改質方法

レーザ改質方法とその基本条件を示す。

モータリング試験の結果を図 16 に示す。図はエンジン回転数 10,000rpm で 34 時間経過した後のスリッパ面の摩耗量を示したものである。摩耗量は試験前後にスリッパ面を精密形状測定して求めた。レーザ改質表面とともに、同時に供試した鉄系高クロム高炭素摺動材 (Fe-18Cr-2.3C, 焼結)、耐摩耗用溶射材 (WC/Co) およびガス窒化表面のデータも比較に示した。従来技術であるガス窒化表面や溶射表面が、試験初期に瞬時に著しい凝着摩耗を生じたのに対して、レーザ改質表面の摩耗量は 34 時間経過後も $2\mu\text{m}$ 以下と鉄系摺動材と同等の耐摩耗性を発揮した。

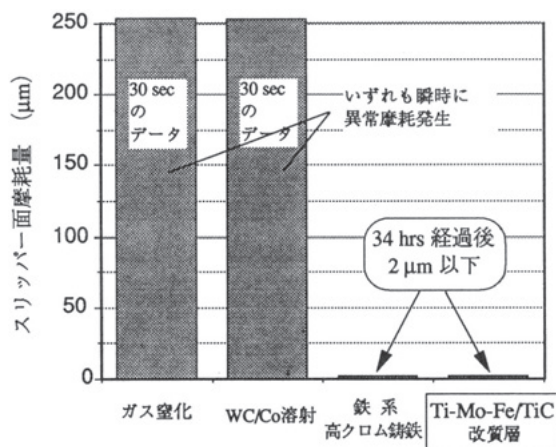


図 16 モータリング試験結果 (34hrs 後の摩耗量)

5. まとめ

耐摩耗性に欠点を持つチタン合金の表面に、既存技術では不可能な新しい組成の耐摩耗性表面を、レーザ表面改質により得ることができた。本表面はチタン材の高面圧・高速摺動部材への応用を可能にするものであり、これによりチタン材の機

械構造用部品への適用拡大が期待できる。

1) 上記の新規組成表面は、チタン合金上 CO_2 レーザを照射して形成した熔融池内に、 Mo_2C 粉末、Fe 粉末を供給し、局所的に合金化することにより得られる。

2) 表面層の組織は Fe-rich の β 相と Mo-rich の β 相とが微細な網目構造を形成した β Ti マトリクス中に、基材チタンと付与した炭素とが反応して析出したチタン炭化物が微細に分散した組織を成す。

3) マトリクス部の最適組成は Ti-30wt%-8wt%Fe であり、上記網目のサイズは $10\mu\text{m}$ 以下である。またチタン炭化物分散粒子は粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、分散体積率 (Vf) は 15~25% とするのが良い。

4) 改質層内硬度は Hv600~800 の高硬度を示し、Fe 含有量と直線的な相関がある。

5) 以上の組織及び組成は、レーザ表面改質プロセスの特徴である局所溶融とそれによる急速凝固により得られたものである。改質による周囲への熱影響も小さい。

6) 本表面層は、上記の新規材料組成により、高面圧・高速摺動条件下の耐摩耗性が極めて高く、ロッカーアームスリッパ面に適用して行なったモータリング試験の結果、高クロム高炭素鉄系摺動材と同等の耐摩耗性を発揮した。

参考文献

- (1) T. B. Massalki et al. "Binary Alloy Phase Diagrams", (ASM)
- (2) R. A. Wood et al. "Titanium Alloys Handbook", (Defense Information Analysis Center, USA)
- (3) 草道他, "金属チタンとその応用", (日刊工業新聞社)
- (4) "金属データブック" (日本金属学会編)

■著者■



渡部 直也



輪 嶋 善 彦



徳 根 敏 生



岡 部 伸 治



宝 田 龍 哉