炭素鋼とチタン箔の拡散接合と表面窒化同時処理の検討

小山 真司 川澄健太郎*

群馬大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 10 (2010), pp. 656–661
© 2010 The Japan Institute of Metals

Examination of Simultaneous Processing of Diffusion Bonding and Nitriding between Carbon Steel and Titanium Foil

Shinji Koyama and Kentaro Kawasumi*

Graduate School of Engineering, Gunma University, Kiryu 376–8515

The purpose of this study is the development of simultaneous processing of diffusion bonding and surface nitriding. Carbon steel was used as the base material. The surface was nitrided to a 20- μm -thick titanium foil. The sample was arranged in the order of carbon steel, titanium foil, and Al_2O_3 powder (diameter = 1 μm) and placed in N_2 gas in a furnace to undergo simultaneous diffusion bonding and surface nitriding. These processes were carried out at a processing temperature T of 1100–1250 K and processing pressure P of 0.5 MPa (processing time = 4.8 ks). Because no defect was observed in the bonded interface, it was confirmed that a sufficiently suitable joint can be obtained under these processing conditions. The surface hardness was observed to increase with the increase in processing temperature; it reached approximately $HV1600$ at 1250 K. The surface of the titanium foil, which had been simultaneously processed at 1250 K, consisted of a single phase of TiN. The results of the ball-on-disc-type wear test revealed that the surface, which had been processed at 1250 K, was hardly worn by the TiN layer.

(Received April 2, 2010; Accepted July 1, 2010)

Keywords: carbon steel, titanium, diffusion bonding, nitriding, wear, hardness

1. 緒 言

チタンの窒化物である窒化チタン(TiN)は、熱膨張係数が鉄鋼材料に近く、高硬度で耐食性、耐摩耗性に優れているセラミックスであり、これを金属の表面にコーティングすることで、金属の表面硬度および耐摩耗性を向上させる窒化チタン薄膜付与材が研究・実用化されている¹⁻³⁾。しかし、このような薄膜付与材は、薄膜形成過程から不可避免的に存在するピンホール欠陥⁴⁻⁶⁾、マイクロクラックなどに起因する薄膜自身の割れや、はく離、下地金属の孔食などにより、形成した膜とのすき間腐食へと進展することが原因と考えられている。局所腐食が発生し、下地金属が腐食されることにより薄膜の保持が困難となることが報告されている^{7,8)}。これらを防止するためには、表面に薄膜を形成する手法(例えば CVD (Chemical Vapor Deposition)法)とは異なる表面硬化法を検討する必要がある。

そこで本研究では、安価な炭素鋼表面にチタン箔を接合し、同時に窒素ガスによりチタン箔表面を窒化することを想起した。炭素鋼とチタン箔の接合には、顕著な変形が抑制可能な固相拡散接合法に着目し、拡散接合性の評価を第 1 の検討課題とした。第 2 の検討課題は、接合と同時にチタン箔表面の窒化であり、接合雰囲気窒素とすることで、拡散浸透法により窒化を行うことを試みた。すなわち、炭素

鋼とチタン箔を用いて、炭素鋼の表面にチタン箔を接合すると同時に拡散浸透法によりチタン箔の表面を窒化し、窒化チタンを形成することで、炭素鋼の表面硬化、耐食性および耐摩耗性を向上させること、またその実用性を確認することを目的とした。なお同時処理温度は、純チタンと純鉄を固相接合した場合、接合温度が 1073 K 以下では金属間化合物層の成長が認められず、界面での相互拡散がほとんど生じず密着化が達成されないことが知られているため⁹⁾、下限を 1100 K とし、上限は処理装置の制約から 1250 K とした。

2. 実 験 方 法

基材には、Table 1 に示す化学組成の圧延材より切り出した、寸法 $23 \times 23 \times 6 \text{ mm}^3$ の炭素鋼 S50C を用いた。また接合表面は、エメリー紙を用いて 4000 番まで研磨した後、0.3 μm の研磨用アルミナ懸濁液により鏡面仕上げした。一方チタン箔は、純度 99.5%、厚さ 20 μm の圧延材より寸法 $25 \times 25 \text{ mm}^2$ に切り出して試料に供した。なおチタン箔および基材の接合表面は、同時処理の直前にメチルアルコールによる超音波洗浄を行うことで脱脂した。

Table 1 Chemical composition of steel used in this study (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0.52	0.28	0.86	0.001	0.009	0.12	0.06	0.14	Bal.

* 群馬大学大学院生(Graduate Student, Gunma University)

Fig. 1 Schematic illustration of arrangement of specimen for simultaneous processing.

同時処理は、Fig. 1 に示すように試料を電気炉内に配置して行った。すなわち、炭素鋼の接合面上にチタン箔を配し、チタン箔上に粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末をステンレス製のメッシュを通して粉末高さが均等になるように散布し、チタン箔表面が完全に覆われるようにした。その後、アルミナ粉末の上部から耐熱鋼製で直径 $20\ \text{mm}$ 、高さ $6\ \text{mm}$ の円柱と直径 $6\ \text{mm}$ の SUS304 製の鋼球を順に配した。また接合面への加圧は、チタン箔および炭素鋼に対して均一に接合圧力を印加するため、鋼球を介して行い(接合圧力 $0.5\ \text{MPa}$)、温度制御および試料温度の測定は、炭素鋼の側面中央部の細穴(直径 $3\ \text{mm}$ 、深さ $11.5\ \text{mm}$)中にパーカッション溶接した熱電対により行った。また炉内に残存する大気を窒素ガスで十分に置換するため、真空ポンプにより炉内を排気後、窒素ガスを導入した(流入量 $3\ \text{l/min}$)。これらの準備の後、所定の温度に加熱し同時処理を行った。なお処理時間は、処理温度に達してから $4.8\ \text{ks}$ 間とし、処理終了後、 $473\ \text{K}$ まで窒素ガス中で冷却した後、大気中に取り出した。処理後のチタン箔表面のアルミナ粉末は、紙製のウェスで簡単に拭い去った。

処理表面の硬さは、ビッカース硬さ試験機(アカシ製, MVK-H1)を用いて測定した。また処理表面に形成された窒化層の同定には、X 線回折装置(理学電機製, RINT2100V/PC, Cu K α , $32\ \text{kV}$, $20\ \text{mA}$)を用いた。試片断面の組織観察は、処理表面に対して垂直方向に切断後、切断面をバフ研磨した後、電子線プローブマイクロアナライザー(島津製作所製, EPMA-1610)を用いて行った。摩擦試験は、Ball-on-disk-type の摩擦摩耗試験機(レスカ製, FPR-2000)を用い、半径 $3/32\ \text{inch}$ ($\approx 2.381\ \text{mm}$)の ZrO_2 製ボールに $2.94\ \text{N}$ の荷重を加え、回転半径を $2\ \text{mm}$ 、相対接線速度を $10\ \text{mm/s}$ として、摺動距離 $1440\ \text{m}$ まで行った。

3. 実験結果と考察

3.1 同時処理表面の硬さおよび X 線回折

試片表面の硬さに及ぼす処理温度の影響について調べた結果を Fig. 2 に示す。なお、測定荷重は $0.49\ \text{N}$ であり、負荷後 $15\ \text{s}$ 保持してから除荷した。また、図中の破線は処理前の表面硬さを測定した結果である。Fig. 2 より、処理前の表面硬さが約 $HV200$ 程度であったのに対し、同時処理を施すことで処理温度の上昇とともに表面硬さが上昇する傾向を示

Fig. 2 Surface microhardness of the specimen after simultaneous processing at various processing temperatures.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the surfaces of various specimens after simultaneous processing at $1100\ \text{K}$ and $1250\ \text{K}$.

し、処理温度 $1100\sim 1250\ \text{K}$ の範囲内で顕著な表面硬化が認められた。特に処理温度 $1250\ \text{K}$ の場合は約 $HV1600$ であり、TiN 単相の硬さに匹敵する硬化層が得られることが分かった。ここで、低温側で硬さが低い要因は、この処理温度で形成される窒化層が薄いため、窒化層直下の軟らかい母相の影響を受けたためと考えられる。一方、高温側で硬さが高い要因は、表面層にチタンおよび窒素からなる化合物が形成されたためと考えられる。この結果は、チタン箔と炭素鋼を接合するための接合圧力をアルミナ粉末を介して印加しているが、その粉粒間を窒素ガスが流入可能であったことを示唆している。

表面層に形成された硬化層の結晶構造および結晶構造に及ぼす処理温度の影響を調べるため、処理温度を $1100\ \text{K}$ と $1250\ \text{K}$ に変化させた場合の処理表面を X 線回折により同定した。同定の結果、処理温度を $1100\ \text{K}$ とした場合には、Fig. 3 に示すように、Ti の他に Ti_2N の回折ピークが認められたが、処理温度を $1250\ \text{K}$ に上昇させると、Ti および Ti_2N の回折ピークは認められなくなり、TiN 単相からなる表面層が形成されることが分かった。しかしながらこの X 線回折結果は、入射角を 5° に固定して 2θ スキャンにより得られた回折図形であり、下地層の結晶構造については明らかではない。なお、チタン箔と加圧治具との間に散布したアルミ

ナ粉末の回折ピークは認められなかった。

3.2 試片断面の組織および硬さ推移

Fig. 4(a)~(c)に処理温度を 1100~1250 K に変化させた場合の断面組織写真を示す。なお、試片表面近傍のチタンの分布量を明らかにするため、EPMA 分析を行い、その分析結果も併記した。断面組織観察の結果、処理温度 1100 K 以上では、チタン箔および炭素鋼からなる接合界面にはポイドなどは認められず、未接合部のない健全な接合が達成されていることが分かった。また、処理温度が 1200 K 以上において、接合界面近傍のチタン箔側に、チタンと炭素鋼中の成分からなる化合物層と考えられる幅約 $5\mu\text{m}$ の層状組織が認められた。次に、処理後の炭素鋼を含むチタン箔断面(厚さ $20\mu\text{m}$)のチタンの元素分布を EPMA により測定した結果、特に処理温度 1200 K 以上において、箔表面のチタンの検出量が幅約 $5\mu\text{m}$ にわたって減少している様子が認められた。これは処理表面の X 線回折の結果、チタンの窒化物の形成が認められたことから(Fig. 3 参照)、処理温度の上昇に伴うチ

タン箔表面からの窒素の拡散がより進行したためであると推察される。また、処理温度の上昇とともに箔表面近傍のチタンのピークの傾きが、鋭い形状からなだらかな形状に変化し、特に処理温度が 1250 K の場合は、処理温度 1200 K 以下の場合に比べピークの傾きの減少した領域がより顕著に現れることが分かった。したがって、処理温度の上昇とともに表面硬さが上昇したのは、チタン箔表面近傍の窒素の分布がより深い領域まで達した結果、化合物あるいは格子ひずみをともなった固溶体を形成したためであると考えられる。一方、接合温度が 1200 K 以上の場合、接合界面近傍のチタンの分布は滑らかな減少を示さず、一部に平坦な分布を示す領域が認められた。またこの領域は、チタンと炭素鋼中の成分からなる化合物層と考えられる層状組織のチタン箔側端部とほぼ一致していた。この要因を調べるため、接合界面近傍の炭素および鉄の分布を EPMA により分析した。分析の結果、Fig. 5 に示すように、化合物層と考えられる層中に主として炭素が検出され、ほとんど鉄が検出されないことから、この層はチタン中へ炭素が拡散したことにより形成された化合物

Fig. 4 Cross-sectional SEM images and line analysis profiles of the surface layers after simultaneous processing at (a) $T=1100\text{ K}$, (b) $T=1200\text{ K}$, and (c) $T=1250\text{ K}$.

Fig. 5 Result of line analysis and SEM images of the cross section of a Ti/Steel interface after simultaneous processing at (a) $T=1200\text{ K}$ and (b) $T=1250\text{ K}$.

であると考えられる．次に，処理後の試片断面の硬さ推移に及ぼす処理温度の影響を調べるため，マイクロビッカースを用いて硬さ推移を測定した．測定結果を Fig. 6(a)～(c)に示す．なお測定は，測定荷重を 0.1 N とし(負荷後 15 s 保持してから除荷)，処理表面に対して水平および垂直方向に十分な間隔(くぼみの中心間距離の 3 倍以上)を保ちながら行った．測定の結果，表面からの距離を 3 μm とした場合で比較すると(図中の破線位置)，処理温度が 1100 K の場合は約 HV450，処理温度が 1200 K の場合は約 HV600，処理温度が 1250 K の場合は約 HV800 となり，表面硬さのみならず直下の下地層の硬さも処理温度の上昇とともに増加することが分かった．またこの傾向は，それ以下の下地層においても同様に認められた．一方，接合界面近傍において，Fig.

Fig. 6 Microhardness profiles of the specimen after simultaneous processing at (a) $T=1100$ K, (b) $T=1200$ K, and (c) $T=1250$ K.

6(a)～(c)に示すように，特に処理温度が 1200 K 以上では，顕著な硬化領域が認められた．この硬化領域は，組織観察の結果(Fig. 5 参照)，接合界面の特にチタン箔側に認められた化合物層と考えられる層状組織の分布幅と良く一致していることから，チタン箔中へ炭素鋼より炭素が拡散したことにより形成された層であるとした考察結果を裏付けていると考えられる．

3.3 耐摩耗性に及ぼす処理温度の影響

処理表面すなわち窒化されたチタン箔の耐摩耗性に及ぼす処理温度の影響を調べるため，ボールオンディスク式摩耗試験を行った．Fig. 7 は，摩耗試験後の摺動部中央における試片表面からの深さと処理温度の関係を調べた結果を示している．摩耗試験の結果，Fig. 7 に示されるように，摩耗深さは処理温度が 1100 K から 1200 K にかけて緩やかに減少する傾向を示すが，処理温度を 1250 K に上昇させると，ほとんど摩耗が進行しないことが分かった．摩耗深さが処理温度 1100 K から 1200 K にかけて緩やかに減少したのは，処理温度の上昇とともにチタン箔表面からの窒素の拡散浸透量および深さが緩やかに増加することで(Fig. 4 参照)，表面硬さおよび硬化層深さが増加したのが主要因であると考えられる(Fig. 6 参照)．一方，処理温度が 1250 K において，ほとんど摩耗が認められなかったのは，同時処理により少なくとも最表面に高硬度を有した TiN 単層からなる硬化層が形成されたためであると考えられる(Fig. 3 参照)．

次に，摩耗試験後の摺動部の損耗状態を調べるため，摺動部を EPMA により観察および元素分析した．観察の結果，Fig. 8 に示すように，処理温度の上昇とともに摩耗深さに比例して，摩耗幅も減少する傾向を示した．ここで，EPMA 観察結果より摩耗幅を求め，摩耗試験用ボール(ボール半径：3/32 inch $\div$ 2.381 mm)が摩耗しなかったと仮定して，式(1)により摩耗深さを計算した結果を Table 2 に示す．

$$d = 2.381 - \sqrt{(2.381)^2 - \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad (1)$$

なお， d および w はそれぞれ摩耗深さの計算値(mm)および摩耗幅の実測値(mm)である．計算の結果，処理温度が 1100 K および 1200 K の場合は実測値と良く一致しているが，1250 K の場合のみ大きく異なる値となった．したがっ

Fig. 7 Relationship between the processing temperature and the wear depth of the specimens after wear testing.

Fig. 8 SEM images and EPMA analysis of the surfaces after wear testing at various processing temperatures.

Table 2 Wear width and depth of the specimens after wear testing at various processing temperature.				
Processing temperature [K]	Wear width [mm]	Wear depth [μm]		
		measured	calculated	
1100	0.8	30	34	
1200	0.7	23	26	
1250	0.3	0.8	4.7	

て、処理温度が 1100 K および 1200 K の場合は、ボールの摩耗に比べ処理表面が著しく摩耗し、処理温度が 1250 K の場合は、ボールのみ著しく摩耗していることが示唆された。

次に、摩耗試験後の摺動部近傍を EPMA により元素分析した結果、処理温度が 1100 K の場合は、摺動痕の全面において窒素およびチタンがほとんど検出されず、炭素鋼の主要成分である鉄が多量に検出された。処理温度を 1200 K に上昇させると、処理温度が 1100 K の場合に比べ窒素およびチタンが検出される領域の幅が減少するものの、摺動痕の中央

部近傍からは多量の鉄が検出された。一方、処理温度が 1250 K の場合は、多量の窒素とチタンが検出されたが鉄は検出されなかった。したがって本研究で用いた摩耗試験条件においては、Fig. 7 に示されるように、処理温度が 1200 K 以下では、炭素鋼に達する摩耗を生じるが、処理温度が 1250 K 以上では、TiN 単層からなる表面硬化層あるいは窒素を多量に含むチタン箔により摩耗を抑制できることが分かった。なお、摩耗試験前の処理表面を EPMA により元素分析した結果、アルミニウムが検出されなかったことから、摩耗試験に及ぼすチタン箔と加圧治具との間に散布したアルミナ粉末の影響は無視できると考えられる。

4. 結 言

本研究では、炭素鋼とチタン箔の拡散接合と表面窒化同時処理において、処理表面の機械的特性に及ぼす処理温度の影響を調べ検討を加えた。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 表面硬さ測定の結果, 処理温度の上昇とともに表面硬さが増加する傾向を示し, 処理温度が 1250 K では, TiN 単相の硬さに匹敵する硬化層が得られた.

(2) 接合界面近傍の組織観察の結果, 処理温度 1100 K 以上において接合界面にポイドなどは認められず, 本同時処理手法により未接合部のない健全な接合部が得られることが分かった.

(3) 表面 X 線回折の結果, 得られた硬化層の表層部は Ti_2N および TiN からなり, 処理温度の上昇とともに TiN の割合が増加する傾向を示した.

(4) ボールオンディスク式摩耗試験の結果, 処理温度の上昇とともに摩耗深さは減少する傾向を示し, 処理温度が 1250 K では, TiN 単相からなる表面硬化層あるいは窒素を多量に含むチタン箔により摩耗を抑制できることが分かった.

文 献

- 1) S. Hogmark, S. Jacobson and M. Larsson: Wear **246**(2000) 20–33.
- 2) C. Ruset, E. Grigore, G. A. Collins, K. T. Short, F. Rossi, N. Gibson, H. Dong and T. Bell: Surf. Coat. Technol. **174–175**(2003) 698–703.
- 3) E. Grigore, C. Ruset, K. Short, D. Hoeft, H. Dong, X. Y. Li and T. Bell: Surf. Coat. Technol. **200**(2005) 744–747.
- 4) H. Uchida and M. Yamashita: Vacuum **59**(2000) 321–329.
- 5) A. Kagiya, K. Terakado and R. Urao: Surf. Coat. Technol. **169–170**(2003) 397–400.
- 6) R. Morita, K. Azuma, S. Inoue, R. Miyano, H. Takikawa, A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Uchida and M. Yatsuzuka: Surf. Coat. Technol. **136**(2001) 207–210.
- 7) L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta and R. Silva: Thin Solid Films **317**(1998) 351–355.
- 8) F. Lang and Z. Yu: Surf. Coat. Technol. **145**(2001) 80–87.
- 9) S. Hinotani: Tetsu-to-Hagane **9**(1989) 281–288.