レーザ加熱による表面溶体化処理を応用した β 型チタン合金の表面時効硬化処理とその摩耗特性*

道山 泰宏 出水 敬

大阪府立産業技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 7 (2012), pp. 456-461
© 2012 The Japan Institute of Metals

Surface Age Hardening and Wear Properties of Beta-Type Titanium Alloy by Laser Surface Solution Treatment

Yasuhiro Michiyama and Kei Demizu

Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Izumi 594-1157

This paper describes the creation of a surface-hardened layer with a minimum thickness of 1.0 mm on a titanium alloy. Two layers, a soft layer and a thick surface-hardened layer, were created on titanium alloy specimens by using different age-hardening speeds caused by different conditions of solution treatment. The solution treatment involved furnace and laser heating. After the solution treatment, we performed an accelerated aging treatment at 300°C for aging times in the range 86.4–432.0 ks. Changes in the titanium alloy specimens after the aging treatment were examined by hardness and wear tests and microstructure observations.

The results revealed that the laser-heated part hardened at an early stage during aging. Because of the difference in the hardening speed, a hardened layer was formed. Except for the case of furnace heating at 700°C, the grain diameter of the laser-heated specimens barely changed after furnace heating. The wear amount of the titanium alloy specimens decreased with hardness; this decrease was remarkable especially at 450 HV and higher. For the specimens that were both furnace- and laser-heated and had the same hardness, the wear amounts were the same. The specimen that was laser-heated for 259.2 ks after furnace heating at 800°C had an effective hardened layer with hardness in the range 490–500 HV, ranging from the surface to a thickness of about 1.0 mm. The hardness of the internal unhardened layer for this specimen was 260 HV.

(Received February 2, 2012; Accepted April 9, 2012; Published July 1, 2012)

Keywords: solution treatment, titanium alloy, aging treatment, reciprocating sliding wear, laser heating, surface hardening

1. 緒 言

チタン合金は硬さが低く凝着しやすい欠点を有するため、しゅう動材料に用いられることが少ない。このため、耐摩耗性の改善を目的とした表面処理法の研究が盛んに進められている¹⁾。現在、利用されている表面処理法による硬化層の多くは、高硬度で優れたしゅう動特性を有しているが、厚さは数～数十 μm と薄い²⁻⁴⁾。薄い硬化層では、長期間にわたる良好なしゅう動特性の維持が期待できない。また、高い面圧下では、柔らかい母材の塑性変形により、形成させた薄い硬化層が容易に剥離することも考えられる。

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、厚い硬化層の形勢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⁵⁾。しかし、この処理では材料全体が硬くなり、それにともない靱性が低下するた

め構造材料として採用しにくい。したがって、チタンに例えば鋼の刃物のような柔らかい母材と厚い硬化層を組合せることが問題の解決策であり、これによって靱性と耐摩耗性を兼ね備えた構造材料とすることができると考えられる。さらに硬化層が厚ければ、硬化層形成後であっても研削加工のような後加工ができるようになる。このことは、現在、表面処理を施したままで使用されることの多いチタン製品が寸法精度に欠けるという問題を解決することにつながることを意味している。

β 型チタン合金の時効析出挙動については多くの研究がなされており、溶体化処理温度が高いほどその後の時効処理においてより短時間で硬化するとの報告がある⁶⁻¹⁰⁾。この結果を踏まえると、チタン合金を炉加熱による溶体化処理後、さらにレーザを用いて、一部分だけをより高温で溶体化処理すれば、その後の時効処理の際、高温で溶体化処理された熱影響部分のみが早期に硬化すると予想される。したがって、適切な時効条件を選ぶことで熱影響部である表面近傍のみに硬化層を形成させることが期待できる。チタン合金部材の表面部に、今までは不可能であった外力などにより剥離が起こらない優れた密着性を有する厚い硬化層を形成させることが可能となれば、一般的な時効処理に伴う靱性不足などの問題も

* Mater. Trans. 52(2011) 714-718 に掲載

解決でき、結果としてチタン合金のしゅう動部材などへの利用が広がると考えられる。

そこで本研究では、 β 型チタン合金の表面に半導体レーザー加熱を用いた高温溶体化処理を行うことで、厚さ 1 mm 以上の時効硬化層を形成させるための処理条件を検討し、加えて形成させた硬化層の摩耗特性についても調べた。

2. 実験方法

2.1 試験片

β 型チタン合金である Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al(以下 15-3)合金を実験に供した。このチタン合金の組成を Table 1 に示す。試験片の形状は 15 mm×40 mm×3 mm とした。

2.2 溶体化処理および時効処理

溶体化処理には 2 種類の加熱方法を用いた。一つの方法は一般的な炉による加熱であり、もう一つの方法は、炉加熱後にレーザーを用いて加熱した。

炉加熱による溶体化処理(FH 処理)の温度条件は 700, 800, 900℃ の 3 条件とし、大気中で行い、それぞれ 1.8 ks 保持して水冷した。レーザー加熱による溶体化処理(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 8 mm, 圧力 0.5 MPa, 粒径: F46, 材質: アルミナ)を用いて除去し、アセトン洗浄を行い、半導体レーザーを用いて行った。レーザー照射条件は、出力 720 W, 焦点距離 100 mm, デフォーカス 15 mm, スポット径 4.5 mm として、15 mm×40 mm の試験片面に対して照射を行い、レーザービームを照射面に垂直な方向の直交に対して 10 度傾けて試験片中央を試験片面長手方向に移動させた。加熱時のシールドガスには、アルゴンを使用した。LH 処理では処理中の温度制御が困難であることを踏まえ、条件を選定するために、出力を 720 W と一定にして、レーザー照射の移動速度を 2~6 mm/s に変化させ、レーザー照射させた試験片表面近傍での熔融の有無を調べた。その結果から、移動速度は照射表面近傍での熔融の認められない最小の速度を選定した。なお、この実験には 800℃ で FH 処理した試験片を用いた。

時効処理条件は、時効温度を 300℃ と一定にし、処理時間を、86.4 ks(24 h), 172.8 ks(48 h), 259.2 ks(72h), 432.0 ks(120 h)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 Table 2 に示す。

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

2.3 摩耗試験

摩耗試験には Fig. 1 に示すような Ball-on-Flat 型往復動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 0.2 mm 研削した後、エメリー紙で 2000 番まで研磨($R_a = 0.03 \mu\text{m}$)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 850 HV0.5), 直径 4.76 mm の鋼球を用いた。鋼球

Table 1 Chemical composition of titanium alloy used. (mass%)

V	Cr	Sn	Al	Ti
15.0	3.05	3.06	2.99	Bal.

Table 2 Processing conditions and sample names.

Solution treatment	Furnace heating (FH)	700℃	800℃	900℃
	Laser heating after furnace heating (LH)	Laser power 720 W, Scanning speed 2~6 mm/s		
Aging time /ks	0(0 h)	700	800	900
	86.4(24 h)	700-A024	800-A024	900-A024
	172.8(48 h)	700-A048	800-A048	900-A048
	259.2(72 h)	700-A072	800-A072	900-A072
	432.0(120 h)	700-A120	800-A120	900-A120

Fig. 1 Schematic drawing of ball-on-flat type friction and wear tester.

は、防錆油などによる汚れを取り除くため、ヘキサソ、アセトン、エチルアルコールでそれぞれ 600 s 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 0.98 N, 振動数 1 Hz, 振幅 5 mm, 摩擦距離 36 mm, 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 3 次元形状測定を行い、摩耗痕の 3 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. 結果および考察

3.1 レーザ加熱の条件選定

レーザー加熱による溶体化処理(LH 処理)における適切なレーザー照射移動速度を選定するために行った実験の結果を Fig. 2 に示す。照射移動速度 2 mm/s および 4 mm/s には溶融部分が認められ、6 mm/s には溶融部分が認められない。この結果を踏まえ、炉加熱による溶体化処理後に行う最も高温での LH 処理時のレーザー照射移動速度条件として 6 mm/s を選定した。

Fig. 2 Influence of different laser scanning speeds on the transverse cross-sectional area of the titanium alloy specimen: (a) 2 mm/s, (b) 4 mm/s, and (c) 6 mm/s.

3.2 硬さ試験および組織観察

本研究では、炉加熱による溶体化処理(FH 処理), または FH 処理後, レーザ加熱による溶体化処理(LH 処理), さらに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. 各処理の表記については, 例えば「LH-700」は, 700°Cでの FH 処理後に LH 処理を行ったことを表し, 「FH-700-A024」は, 700°Cでの FH 処理後, LH 処理は行わず, 300°Cで 86.4 ks(24 h)時効処理したことを表している.

FH 処理に引続き LH 処理のみを行った試験片, およびその後, 時効処理した試験片のレーザ照射部の深さ方向硬さ分布の結果を Fig. 3 に示す. なお, 硬さ試験は, レーザ照射移動方向に垂直な切断面において, 照射表面直下から内部に向かって行った. 表面からの距離が 0.2~0.6 mm と 1.5~2.0 mm の範囲をそれぞれ A 領域と B 領域として以後, 説明する. 時効処理前の試料は, A 領域と B 領域のどちらも約 260 HV である. 一方, 時効処理によって得られる最大硬さは, A 領域と B 領域ともに約 500 HV である. しかし, A 領域と B 領域における硬化速度は異なり, A 領域のほうが B 領域より短時間で硬化している. また, FH 処理の温度が高いほど, B 領域の硬化速度は A 領域に近づく. さらに B 領域での最大硬さと硬化速度は, LH 処理の有無によらず FH 処理の温度が同じ場合, ほぼ同じ値を示した. したがって, A 領域の硬化速度が異なるのは, LH 処理の影響によるものと思われる.

FH 処理の条件によりやや異なるが, A 領域と B 領域に硬さの差がある処理条件において, 硬さが高くなっている表層の厚さはおおよそ 1.5 mm である. これらのことから, レーザ照射による熱影響は, 表面から 1.5 mm 付近までであると言える. β 型チタン合金である 15-3 合金を 1300°C の高温で溶体化処理すると, 時効硬化速度が促進するという報告がある⁶⁻¹⁰⁾. LH 処理は FH 処理とは異なり, 急速な加熱冷却処理であるため, FH 処理の場合の結果をそのまま当てはめることはできないが, 本研究での LH 処理による硬化速度の促進は, より高温で溶体化処理を行った効果と考えられる.

Fig. 3 Hardness distributions on the cross section of the specimens that underwent aging treatment after laser heating. Temperatures of solution treatment before laser heating are (a) 700°C, (b) 800°C and (c) 900°C.

Fig. 4 Optical micrographs of the specimens that underwent solution treatment by furnace heating. Temperatures of solution treatment are (a) 700°C and (b) 800°C.

組織に及ぼす FH 処理温度の影響を Fig. 4 に示す. 処理温度 700°C である (a) FH-700 は単相組織ではないが, 処理温度 800°C である (b) FH-800 は単相組織であることがわかる. X 線回折の結果から, FH-700 は β 相に α 相が混在した組織であり, FH-800 は β 単相であることが確認できた. なお, FH-900 は FH-800 と同様であった. 本研究に用いたチタン合金の β 変態温度が 760°C 付近⁶⁾ であることから, 700°C での FH 処理では α 相を消失させることができなかった

Fig. 5 Optical micrographs of specimens that underwent solution treatment by laser heating. Laser heating was performed after furnace heating at temperatures (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C.

Fig. 6 Optical micrographs of specimens that underwent aging treatment at 300°C for (a) 86.4 ks (24 h), (b) 259.2 ks (72 h), and (c) 432.0 ks (120 h) after solution treatment by laser heating. Laser heating was performed after furnace heating at temperature 800°C.

たと思われる。

FH 処理後に LH 処理し、時効処理を行っていない LH-700, LH-800 および LH-900 の組織を Fig. 5(a), (b) および (c) にそれぞれ示す。撮影は、観察は硬さ試験時と同等な断面において行い、レーザ照射表面およびレーザ照射中心が図の上部および左端部となるように行った。LH-700 では、レーザ照射により温度上昇が予想される左上部で結晶粒が顕著に粗大化していることがわかる。なお、レーザ照射の影響を受けないと思われる右下部での結晶粒径は、溶体化処理温度が 700, 800, 900°C と上昇するとともに、約 50 μm 、約 100 μm 、約 200 μm の順に大きくなる。このためレーザ照射の熱影響部での結晶粒の粗大化は、LH-700 において明瞭に観察されるが、LH-800 および LH-900 ではレーザ照射の熱影響部とそれ以外で結晶粒の大きさの差が小さく、明瞭ではない。また、LH-700 のレーザ照射による熱影響部では FH-700 で認められた α 相が消失している。

Fig. 6 に LH 処理後、時効処理を行った LH-800-A024, LH-800-A072, LH-800-A120 の組織をそれぞれ示す。観察を行った切断面および視野の取り方は、Fig. 5 と同様である。時効時間が 259.2 ks (72 h) までの試料では、レーザ照射による熱影響部に相当する部分で、時効による析出相が多く観察される。また時効処理時間の経過に伴い、析出相の認められる領域が拡大し、432.0 ks (120 h) ではほぼ全面に均一に析出相が観察されるようになる。この析出相は、X 線回折によって α 相であると確認できた。なお、FH 処理の温度が異なる LH-700 シリーズあるいは LH-900 シリーズの場

合も、レーザ照射による熱影響部の時効時間の経過にともなう組織変化は、LH-800 シリーズと同様の傾向を示した。

組織観察の結果から、LH 処理は短時間加熱であるが α 相を消失させており、高温での FH 処理と同等の処理であることがわかる。また、LH 処理は高温での FH 処理に比べ結晶粒の成長を抑制することが期待できる。本研究で行った熱処理条件のうち、LH-700-A024, LH-700-A048, LH-700-A072, LH-700-A120, LH-800-A024, LH-800-A048, LH-800-A072, LH-900-A024 の 8 条件では、硬化していない母材の表面に硬化層の形成が認められる。

3.3 摩耗試験

炉加熱による溶体化処理 (FH 処理) 後、時効処理を行った試験片、および FH 処理後、レーザ加熱による溶体化処理 (LH 処理) を行い時効処理した試験片における硬さと摩耗量の関係を Fig. 7 に示す。なお、各処理後の試験片硬さは、レーザ照射表面直下 0.2 mm の位置の値である。FH 処理のみを行ったものでは、溶体化処理のままである FH-800 と、引き続き時効処理を行った FH-800-A002~FH-800-A072 で、硬さおよび摩耗量はほとんど変化せずほぼ同じ値である。時効処理によりやや硬さが増した FH-800-A120 においても摩耗量の減少はわずかである。一方、FH 処理後、LH 処理を行い時効処理した場合、時効処理の時間の経過に伴い硬さが増した (Fig. 3 参照) が、硬さの増加とともに摩耗量は減少している。特に、硬さが約 450 HV を超えたあたり

Fig. 7 Relationship between vickers hardness and wear amount. Laser heating was performed after furnace heating at temperature 800°C.

から顕著に減少している. このように時効処理前の溶体化処理方法の違いにより, 時効処理後の硬さ, 摩耗量に違いが認められるが, 硬さと摩耗量の関係は溶体化処理方法によらずほぼ同じであることがわかる. すなわち, 摩耗量は硬さのみに影響され, 溶体化処理時の加熱方法の影響はないといえる. なお, 溶体化処理温度の違いにより結晶粒径が異なる. これら以外の処理条件の場合についても, 硬さと摩耗量の関係は同様の傾向を示した.

硬さ試験と組織観察の結果から, 8 条件の処理によって硬化していない母相表面に厚い硬化層を形成できるとわかったが, このうち最も摩耗量が少ないのが LH-800-A072 の 0.019 mm^3 で, 最も摩耗量が多いのが LH-700-A024 の 0.029 mm^3 であった. この両者の摩耗根断面から摩耗深さを調べるとそれぞれ 0.019 mm と 0.026 mm であった. 一方, 処理後の深さ方向硬さ分布 (Fig. 3) からはそれぞれの硬化層深さを 1.0 mm , 0.6 mm と見積もれるが, 摩耗試験を行う際, 試験片表面を約 0.2 mm の研削があるため, 摩耗試験に供した試験片それぞれの硬化層深さは 0.8 mm と 0.4 mm だったことになる. したがって, 今回の摩耗試験における摩耗領域は表面硬化層内にとどまっており, 長時間にわたる良好なしゅう動特性の維持が期待できる結果である.

時効時間と摩耗量の関係を Fig. 8 に示す. 同一 FH 処理温度の試験片について LH 処理の有無による摩耗量の差をみると 700°C で FH 処理したものは時効処理時間の増加にともない両者の差が大きくなる. 800°C で FH 処理したものについても 700°C で FH 処理したものとはほぼ同様である. 900°C で FH 処理したものは, 172.8 ks および 259.2 ks (48 h および 72 h) の場合のみに差がみられる. この LH 処理の有無による摩耗量の差と, 未硬化状態の母材表面への厚い硬化層形成の有無の関係をみると, 例えば時効処理時間 86.4 ks (24 h) の LH-800-A024 は, Fig. 3 および Fig. 6 より未硬化状態の母材表面への厚い硬化層形成を確認できるが, FH-800-A024 との摩耗量の差はほとんどない. 800°C での FH 処理において LH 処理の有無による摩耗量の差が現れるのは, 172.8 ks (48 h) 以降である. このようになるのは, Fig. 7 に示すように, 時効処理による摩耗量の減少が, 時効処理後の硬さが 450 HV 未満では小さく, 450 HV 以上から

Fig. 8 Relationship between the aging time and wear amount. Laser heating was performed after furnace heating at temperatures (a) 700°C , (b) 800°C , and (c) 900°C .

顕著に起こるためであると思われる. 他の試験片についても同様であり, 未硬化状態の母相表面への厚い硬化層形成が認められる処理条件のうち, 450 HV 以上の硬化層で摩耗量が減少したものは, LH-700-A048 (0.025 mm^3), LH-700-A072 (0.024 mm^3), LH-700-A120 (0.022 mm^3), LH-800-A048 (0.021 mm^3), LH-800-A072 (0.019 mm^3) の 5 条件である.

以上のことから, 本研究で実施した熱処理条件のうち, 硬さ試験および組織観察の結果, 未硬化状態の母材表面への厚い硬化層形成が確認され, 最も耐摩耗性がある処理条件は, FH 処理温度 800°C , 時効処理時間 259.2 ks の LH-800-A072 である. この処理条件では表面硬化層深さが約 1 mm であり, 母材硬さは約 260 HV と低く, 初期の目的である韌性を有する母材表面に厚い硬化層を形成させることができた. 本研究では, LH 処理の際にレーザの走査照射は行っておらず, そのため 2 次元的な硬化範囲は狭い. 材料表面の広範囲の硬化処理方法については今後の課題である.

4. 結 言

炉加熱による溶体化処理 (FH 処理) と, FH 処理後のレーザ加熱による溶体化処理 (LH 処理) で, 時効処理時の硬化速度が変化することを利用し, チタン合金の表面に厚い硬化層を形成させるための熱処理条件を, 硬さ試験, 金属組織観察および摩耗試験により検討した. その結果をまとめると次のとおりになる.

(1) FH 処理後の LH 処理による表面近傍のレーザ照射熱影響領域は、時効処理において母材よりも早期に硬化した。この硬化速度の違いにより硬化層を形成させることができた。

(2) 700°C での FH 処理の場合を除き、LH 処理による表面近傍のレーザ照射熱影響領域の結晶粒径は、FH 処理後と同程度の大きさであった。

(3) 時効処理後のチタン合金の摩耗量は、硬さの増加にともない減少した。およそ 450 HV からは、特に摩耗量が減少した。FH 処理のみの場合と、FH 処理後に LH 処理を行った場合で、どちらも時効処理後の硬さが同じであれば摩耗量に差はみられなかった。

(4) 本研究において耐摩耗性の最も良好な硬化層が形成された処理条件は、LH 処理前の FH 処理温度 800°C、時効処理時間 259.2 ks であった。この条件での処理後のチタン合金の硬化層深さは 1.0 mm、硬化層の硬さは 490~500 HV であり、このときの母材硬さは 260 HV であった。

文 献

- 1) M. Niinomi: *Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Alloys*, (CMC Publishing Co., Ltd., 2009) pp. 108–121.
- 2) A. Mitsuo and T. Aizawa: *Mater. Trans., JIM* **40**(1999) 1361–1366.
- 3) T. Sato, S. Ito and K. Akashi: *J. JILM* **47**(1997) 317–322.
- 4) Z. Okamoto, H. Hoshika and M. Yakushiji: *Jpn. Soc. Heat Treatment* **40**(2000) 25–30.
- 5) Y. Michiyama and K. Demizu: *J. Jpn. Soc. Tribologists* **54**(2009) 792–797.
- 6) H. Fujii and H. G. Suzuki: *Mater. Trans., JIM* **34**(1993) 373–381.
- 7) M. Fujita, Y. Kawabe and H. Irie: *Tetsu-to-Hagane* **73**(1987) S700.
- 8) Y. Shirosuna, A. Nozue, T. Okubo, K. Kuribayashi, R. Horiuchi, S. Ishimoto and H. Satoh: *Tetsu-to-Hagane* **77**(1991) 1489–1494.
- 9) T. Inaba, K. Ameyama and M. Tokizane: *J. Japan Inst. Metals* **54**(1990) 853–860.
- 10) H. Fujii and H. G. Suzuki: *Mater. Trans., JIM* **34**(1993) 382–388.