チタンの摺動特性の改善

橋本 賢樹^{a,*}, 神田 一隆^b

^a 福井県工業技術センター(〒910-0102 福井県福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10)

^b 福井工業大学(〒910-8505 福井県福井市学園 3-6-1)

Improvement of Frictional Property of Titanium

Masaki HASHIMOTO^{a,*} and Kazutaka KANDA^b

^a Industrial Technology Center of Fukui Prefecture(61-10, Kawaiwashizuka, Fukui-shi, Fukui 910-0102)

^b Fukui University of Technology(3-6-1, Gakuen, Fukui-shi, Fukui 910-8505)

To improve the frictional properties of titanium, a series of pin-on-plate friction tests was performed using a TiC-coated sample, a plasma carburized titanium sample, and a pure titanium sample. Friction tests were conducted in ambient air for all combinations of pins and plates with surfaces of three types, including no-treatment. Results show that all combinations, including plasma carburized samples in pins, plates or both, had a coefficient of friction of less than 0.2. Raman spectroscopic analysis of the plasma carburized specimen surface confirmed the presence of a graphite-like material, which explains the low friction coefficient. A combination of the TiC-coated pin and plate also showed a low coefficient of friction at about 0.1 in ambient air, but no graphite-like material was observed from the wear debris. A friction test performed in argon using the same combination of pin and plate confirmed graphite-like material in the wear debris. From this observation, it was inferred that most of the friction-produced graphite-like material was lost through oxidation in ambient air. Experiment results clarified that use of the plasma carburized surface or of the TiC-coated surface, or both together, is effective for improving the frictional properties of titanium. Results further showed that the combination of the TiC-coated surface is optimal for improving wear resistance, whereas the combination of the plasma carburized surface is optimal for lowering the coefficient of friction. Additionally, results indicated that graphite-like material existing with friction surfaces lead to a low coefficient of friction.

Keywords : Titanium, Titanium Carbide, Carburized titanium, Frictional Property, Raman Spectrum

1. 緒 言

チタン材料は比強度が高く、耐食性、耐熱性および生体適合性などに優れているため、眼鏡フレームをはじめ、航空宇宙部品、自動車部品、生体材料やスポーツ・レジャー用品など様々な分野で利用されており、今後もさらなる用途開発がなされ需要が増加していくものと考えられる。しかしながら、チタンは常温で六方最密充填構造をとり軟質な金属であるため、チタン同士を直接摺動部に使用すると相手材に凝着するという問題があり、用途拡大にはその課題を解決する必要がある。

チタンの摺動特性を改善するためには、摩耗により活性な金属が露出して相手材に凝着する現象を低減する必要がある。そのような方法としては、例えばチタンの表面にめっき膜や硬質セラミックス膜を被覆^{1)~3)}してチタン金属が摩擦面に現われるのを防止する方法、あるいはチタンの表面を改質^{4)~6)}して相手材に凝着しにくくする方法などが考えられている。

前者のうち、金属膜のめっきの場合には金属同士の摩擦になるので、無潤滑状態では凝着や摩耗の低減に大きな期待はできない。また硬質セラミックス膜を被覆する方法では、チ

タンが軟質な金属のため、高い負荷で摺動すると膜にクラックが入り、摩擦力で膜が剥離しやすくなる⁷⁾という問題がある。これを防止するためにはチタン表面に低い摩擦係数を持つ材料を密着性良く被覆する必要がある。後者のチタン表面を改質する方法としては、プラズマ浸炭^{8),9)}によりチタン表面を硬化し、耐摩耗性と摺動特性を改善する方法が提案されている。

そこで、本研究では、上記の方法の中から、チタンに硬質セラミックス膜として低摩擦係数を持つ材料である炭化チタンを被覆した試料、およびチタン表面を硬化し、低摩擦係数も期待できるプラズマ浸炭した試料を用いてピンオンプレート式の摩擦試験を行い、摺動特性の改善効果を調べた。

2. 実験方法

摩擦試験は、ピンオンプレート型の往復動式摩擦試験機(HEIDON, TYPE:14DR)を用いて行った。ピン試験片は、直径 6 mm、長さ 15 mm、先端半径 3 mm に加工した純チタンとそれにプラズマ浸炭処理したもの、および同寸法に加工した高速度工具鋼製ピンに CVD 法で炭化チタンを被覆したものをを用いた。プレート試験片は、幅 20 mm、長さ 50 mm、厚さ 5 mm の純チタンとそれにプラズマ浸炭したもの、および幅 10 mm、長さ 50 mm、厚さ 5 mm の超合金製基板に

* Fax : 0776-55-0665

CVD 法で炭化チタンを被覆したものを用いた。プラズマ浸炭処理および CVD 法による炭化チタン被覆はそれぞれ株式会社 SDC 田中および株式会社フジタ技研で行った。プラズマ浸炭による浸炭深さは約 $70\text{ }\mu\text{m}$ 、炭化チタン膜の膜厚は約 $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、これらの摩擦試験前の結晶構造を確認するため、ラマン分光分析装置 (HORIBA Jobin Yvon, RABRAM 1B) を用いて分析を行った。以後、純チタンを Ti、炭化チタン被覆を TiC、プラズマ浸炭したチタンを Ti:C と表記する。TiC を被覆する基板は委託先の処理条件に合わせてチタン以外を用いているが、摩擦試験では摩耗が基板に達しないと予想されることから問題はないと考えられる。摩擦試験は Ti、TiC および Ti:C についてのピンとプレートの総当りで行った。ピンおよびプレート試験片は、アルカリ脱脂後にアセトンとエタノールの等量混合液中で超音波洗浄を行い、摩擦試験に使用した。

摩擦試験は、荷重 0.98 N 、ストローク 10.0 mm 、往復周波数 1 Hz の条件で、大気中の無潤滑環境下で行った。また、ピンとプレートに TiC を被覆した試験片の組み合わせのみアルゴン中でも同条件で摩擦試験を行った。アルゴン中の試験は、大気を十分に置換するために、容積が約 7 L のカバー内に置かれた摩擦部に、 8 L/min 以上の流量で純アルゴンを 20 min 以上供給した後に摩擦を開始し、試験中も継続して供給を行った。各摩擦試験後、光学顕微鏡でピンおよびプレートの摩擦部の観察を行い、ピンの摩耗体積を求めた。また摩擦部周囲の付着物について上記と同様のラマン分光分析装置を用いて分析を行った。なお、ラマン分光分析の励起源には波長 514.5 nm のアルゴンレーザを使用した。

3. 実験結果

図 1 に TiC プレートおよび Ti:C プレートのラマンスペクトルを示す。TiC からは明確なピークは見られないが、Ti:C には $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ に黒鉛の構造に由来する G ピークと D ピーク¹⁰⁾の 2 つのピークを持つ黒鉛の形態に近いと考えられる黒鉛状物質の存在が確認される。

図 2 に大気中で摩擦試験した各組み合わせについての

Fig. 1 Raman spectra of as-deposited titanium carbide film and the surface of as-carburized titanium

1800 サイクルまでの摩擦係数の変化を示す。図中、それぞれのピンとプレートの組み合わせはピン / プレートの順に表記してあり、例えば Ti ピンと TiC プレートの場合には Ti/TiC となっている。

Ti/Ti、Ti/TiC および TiC/Ti については途中で摩擦係数が急上昇したため、いずれも早い段階で試験を終了している。摩擦面に Ti が存在する Ti/Ti、Ti/TiC、TiC/Ti および Ti:C/Ti はいずれも摩擦初期から 0.3 以上の高い摩擦係数を示し、それが低くなる傾向は見られなかった。他方、Ti/Ti:C については、摩擦初期に 0.4 程度の高い摩擦係数を示したが、その後摩擦係数が 0.2 付近まで低下し安定した。これに対して、摩擦面に生の Ti が存在しない Ti:C/TiC、TiC/TiC、TiC/Ti:C および Ti:C/Ti:C は摩擦初期から 0.2 以下の低い摩擦係数を維持していた。

Fig. 2 Friction-cycle-dependent friction coefficient obtained by the friction test carried out on each combination of pure titanium (Ti), titanium carbide film (TiC), and carburized titanium (Ti:C). Figure is divided into three parts according to pin types: (a) Ti-pin, (b) TiC-pin and (c) Ti:C-pin. The pin and plate combinations are listed in order of pin/plate.

図3に大気中で摩擦試験した後のピンおよびプレートの摩擦部の光学顕微鏡写真を示す。なお、TiC/TiCについては、予定の2倍の3600サイクルまで摩擦した後の写真である。摩擦痕の大きさや摩擦粉の量に違いが見られるものの、いずれもピンとプレートは摩擦しており摩擦部周囲に摩擦粉の付着が観察された。ピンまたはプレートがTiである条件では、他条件に比べて摩擦痕が大きく摩擦粉が多く観察された。またTi:Cプレートの条件では、相手ピンの種類によらずプレートへの摩擦粉の付着が少量であった。

ピンの摩擦痕の楕円形状の長径と短径からピンの摩擦部の摩擦体積を求めた結果を図4に示す。ピンまたはプレートがTiである条件では、いずれもピンの摩擦体積が $10^5 \mu\text{m}^3$ を超えた。その一方でTiCとTi:Cからなる組み合わせでは、いずれも $10^5 \mu\text{m}^3$ を下回った。また、TiC/TiCは予定の2倍の摩擦回数であるにもかかわらずピンの摩擦量が最も少なかった。

図5にピンおよびプレートの摩擦痕周囲に付着した摩擦粉のラマンスペクトルを示す。また、アルゴン中で試験したTiC/TiCについての摩擦粉のラマンスペクトルを図6に示す。

高い摩擦係数を示し途中で試験を終了したTi/Ti、Ti/TiCおよびTiC/Tiからは、ピン、プレートともに明確なピークは

Fig. 4 Wear volume of pin obtained from micrographs of wear scars shown in Fig. 3

Fig. 3 Micrographs of wear scar of pin and plate after friction test. Figure is divided into a combination of pins and plates (pin/plate) and shown as (a) Ti/Ti, (b) Ti/TiC, (c) Ti/Ti:C, (d) TiC/Ti, (e) TiC/TiC, (f) TiC/Ti:C, (g) Ti:C/Ti, (h) Ti:C/TiC and (i) Ti:C/Ti:C.

確認されなかったが、同じく高摩擦係数を示した Ti:C/Ti の Ti:C ピンからは黒鉛状物質のピークが観察された。また、途中で摩擦係数が低下した Ti/Ti:C からはピンとプレートのい

ずれにも黒鉛状物質のピークが見られた。他方、それらに比べて低い摩擦係数を示した TiC/Ti:C、Ti:C/TiC および Ti:C/Ti:C では、ピン、プレートともに黒鉛状物質を示すピークが観察された。同様に低摩擦係数を示した TiC/TiC については、大気中試験では黒鉛状物質のピークは検出されなかったが、アルゴン中の試験では低波数側に試験後に大気にさらしたことにより生成されたと考えられるチタン酸化物¹¹⁾のピークと、大気中の黒鉛状物質とはやや異なるものの 1200 ~ 1800 cm^{-1} に 2 つのピークを持つ黒鉛状物質が確認された。

4. 考 察

大気中の摩擦試験において、ピンまたはプレートが Ti である条件では摩擦初期にいずれも 0.3 以上の高い摩擦係数を示し、摩耗体積も大きくなった。その中で、Ti:C を含まない組み合わせの場合は摩擦回数の増加とともに摩擦係数がさらに上昇した。これは、摩擦面に Ti の新生面が現われると、Ti の相手材への凝着が起これ摩擦係数を大きくする現象として理解できる。Ti と Ti:C の組み合わせについては、Ti:C/Ti の場合は摩擦係数が高いものの値は安定し、Ti/Ti:C の場合は 0.2 程度まで低下しそのままの値を維持する結果となった。これは図 1 に示したように、Ti:C の表面には摩擦前から黒鉛状物質が存在しており。その影響で Ti の凝着が抑制され、摩擦係数が低減されたと考えることができる。このことは、摩擦係数が約 0.3 の Ti:C/Ti ではピンの摩耗粉に、摩擦係数が約 0.2 の Ti/Ti:C ではピンとプレートの両方の摩耗粉に黒鉛状物質が確認されることから、摩擦面に介在する黒鉛状物質が多いほど摩擦係数が低くなると考えることができる。摩擦面に黒鉛状物質が存在すると低い摩擦係数を示す現象は、材料は異なるが、炭素系材料であるダイヤモンド状炭素(DLC)^{12)~14)}やダイヤモンド^{15),16)}の摩擦試験の報告でも見られる。

Ti と Ti:C のように組み合わせが同一であるにもかかわらず、ピンとプレートのどちらに用いるかで摩擦係数の値が大

Fig. 5 Raman spectra of wear debris adhered around the wear scar of pin and plate by friction test carried out in ambient air. Figure is divided into three parts according to the kind of pin, and shown as (a) Ti-pin, (b) TiC-pin, and (c) Ti:C-pin.

Fig. 6 Raman spectra of wear debris adhered around the wear scar of the pin and the plate formed by the friction test of TiC/TiC carried out in argon

きく異なることがある。これは、摺動部が固定しているピンの方が、摺動部が移動するプレートより摩耗を受けやすいために現われる現象である。例えば、Ti:C ピンと Ti プレートの場合はピンの摩耗が進行して一部が純チタンの基材に達し黒鉛状物質の介在が少なくなったため高い摩擦係数を示し、ピンが Ti のときは表面粗さの影響で初期に 0.4 近くの高い摩擦係数を示すものの、Ti:C プレートの方は摩耗が少ないので黒鉛状物質が安定して残り、これが次第にピンの方へ移着して摩擦係数は次第に低下し、約 0.2 で安定したと考えられる。

他方、TiC と Ti:C の組み合わせにおいては、いずれも 0.2 以下の低い摩擦係数を示し、特に摩擦前から両方の表面に黒鉛状物質が存在する Ti:C/Ti:C では最も低い 0.06 程度の摩擦係数を示した。これらについても TiC/TiC 以外の組み合わせでピンとプレートの両方の摩耗粉から黒鉛状物質が観察されたことから、上記と同様に Ti:C の黒鉛状物質が低摩擦係数発現に寄与していることがわかる。

一方、摩耗体積が最も小さかった TiC/TiC については、大気中摩擦では黒鉛状物質が確認できなかったが、アルゴン中の摩擦試験で Ti:C の摩耗粉と形態は異なると考えられるものの $1200 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ に 2 つのピークを持つ黒鉛状物質が観察された。これより、TiC は摩擦熱で軟質な黒鉛状物質を生成し、摩擦面に介在して低摩擦係数を発現するが、大気中では酸化でその多くが失われたため検出できなかったものと考えられる。酸素が存在する雰囲気において黒鉛状物質の一部または大部分が酸化により失われることは、炭素系材料である DLC の摩擦においても報告^{12),17)}されている。

以上のことから、チタン材料の摩擦係数を低くするという目的からは、プラズマ浸炭などでチタンの表面を硬化するとともに、チタン表面に黒鉛状物質を生成する方法が有効であり、耐摩耗性を高くするという目的からは、チタン表面に TiC をコーティングし、摩擦により界面に黒鉛状物質を生成させる方法が有効であると結論できる。

5. 結 言

チタンの摺動特性を改善する目的で、耐摩耗性と低摩擦係数が期待される炭化チタン (TiC) 被覆試料と、チタン表面を硬化するとともに低摩擦係数が期待されるプラズマ浸炭 (Ti:C) 試料、および無処理のチタン試料を用いてピンオンプレート式の摩擦試験を行った。そして、ピンおよびプレートの

の摩擦痕の観察、ならびに摩耗粉のラマン分光分析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 摩擦係数を 0.2 以下にするためには、摺動面は TiC 同士、Ti:C 同士、および TiC と Ti:C の組み合わせが好ましい。
- (2) 耐摩耗性を高める目的に対しては、TiC 同士の組み合わせが適する。
- (3) 摩擦係数を低くする目的に対しては、Ti:C 同士の組み合わせが適する。
- (4) 0.2 以下の低摩擦係数を発現する組み合わせでは摩擦面に黒鉛状物質が存在する。

(Received March 27, 2017 ; Accepted May 22, 2017)

文 献

- 1) W. Ren, S. Mall, J. H. Sanders, S. K. Sharma ; *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 177 (2005).
- 2) J. Stallard, S. Poulat, D. G. Teer ; *Tribl. Interface Eng. Ser.*, **51**, 250 (2006).
- 3) Y. Yang, D. Zhang, W. Yan, Y. Zheng ; *Opt. Lasers Eng.*, **48**, 119 (2010).
- 4) T. Bell, H. W. Bermann, J. Lanagan, P. H. Morton, A.M. Staines ; *Surf. Eng.*, **2**, 133 (1986).
- 5) T. Hanawa ; *Hyomen Gijutsu*, **43**, 739 (1992).
- 6) H. Tsukahara, H. Minami, K. Masui, K. Demizu, T. Sone ; *Proceedings of ISEM-12*, 493 (1998).
- 7) K. Kanda, Y. Shimada, S. Hasui ; *Memoirs of Fukui University of Technology*, **39**, 115 (2009).
- 8) T. Sone, Y. Sato, K. Demizu, H. Kakutani, K. Tanaka, S. Tanaka, N. Tsuji, E. Ishii ; JP4744019 (2011).
- 9) S. Tanaka ; JP3936892 (2007).
- 10) J. Rørvortson ; *J. Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
- 11) G. Socrates ; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts*, Third Edition, p. 323 (John Wiley & Sons, LTD., 2004).
- 12) M. Hashimoto, K. Kanda ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 48 (2017).
- 13) Y. Liu, A. Erdemir, E. I. Meletis ; *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 48 (1996).
- 14) F. Rabbani ; *Surf. Coat. Technol.*, **184**, 194 (2004).
- 15) M. Hashimoto, K. Kanda, K. Nakamura, K. Tamaoki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**, 344 (2017).
- 16) K. Nakamura, K. Kanda, K. Tamaoki ; *Proceedings of JAST Tribology Conference 2013 Fukuoka*, B3 (USB) (2013).
- 17) A. G. Ramirez, M. A. Kelly, B. D. Strom, R. G. Walmsley ; *Tribol. Trans.*, **39**, 710 (1996).