

CO₂ガスを利用したチタンおよびチタン合金の表面硬化処理

金 元哲*・佐原 亮二*²・成島 尚之*³・井口 泰孝*・大内 千秋*

Surface Hardening Treatment for Titanium and Titanium Alloys in Use of CO₂ Gas

Y.-Z. KIM, Ryoji SAHARA, Takayuki NARUSHIMA, Yasutaka IGUCHI and Chiaki OUCHI

Synopsis : Surface hardening treatment of C.P. titanium, $\alpha + \beta$ type Ti-4.5%Al-3%V-2%Mo-2%Fe (SP-700 alloy) and β type Ti-15%V-3%Al-3%Cr-3%Sn alloy in use of Ar-20%CO₂ gas was studied at temperatures between 973 to 1123K in comparison of Ar-20%O₂ gas. Weight gain of the specimen during heating was measured by an electric balance, and surface oxide layer thickness was also measured. Surface hardening was evaluated by measurement of micro-hardness distribution profile in the surface layer. Surface hardening due to Ar-20%O₂ gas yielded the larger maximum surface hardness value and thicker hardening layer thickness in all three titanium materials compared with Ar-20%CO₂ gas. The largest surface hardness value was obtained in C.P. titanium, and β type titanium alloy resulted in the most thick hardening layer thickness although the surface hardness value was the smallest among three titanium materials. The maximum surface hardness and hardening layer thickness obtained in use of Ar-20%O₂ gas was larger than these of Ar-20%CO₂ gas in C.P. titanium, nevertheless the former gas yielded higher oxidation rate over the latter gas. The oxidation rate was the smallest in SP-700 alloy among three titanium materials in both gases. Surface hardening due to Ar-20%O₂ gas in C.P. titanium was brought about by solid solution hardening due to oxygen and carbon.

Key words : surface hardening; CO₂ gas; O₂ gas; oxidation; C.P. titanium; SP-700 alloy; β type titanium alloy.

1. 緒言

C.P.チタンおよびチタン合金は軽量、高比強度、高耐食・高耐海水性、生体適合性、発色性など他の金属材料以上に優れた特性や機能性を有する。また、チタン合金では鉄鋼材料と同様に加工熱処理や熱処理により幅広い材料特性を付与することができる。チタン材料はこれらの特長により、従来から航空機、人工衛星、軍需分野、電力・化学産業分野等で使用されてきたが、最近ではさらに、建材や自動車部品、生体材料、スポーツ用具、厨房用品等、より広く一般民生や産業分野で利用されてきている。しかし、チタン材料は、その熱物性や表面特性の特質により焼き付きが生じやすく、かつ耐摩耗性が劣るために高速回転や摺動する機械部品などに適用し難い欠点を有する^{1,2)}。また、近年チタン材料が広く使用されている医用分野での人口股関節等では骨頭と高密度樹脂製キャップの間での摺動に伴いチタン表面から摩耗粉が発生するために、未だこの部位のチタン化が達成されていない³⁾。すなわち、チタンおよびチタン合金の応用分野の一層の拡大を図るためには、耐摩耗性を有したチタン合金の開発⁴⁾、あるいは耐摩耗性向上に有効なチタン材料に適合した新しい表面硬化処理法の

開発が重視され、最近ではこの観点からの研究が多くなされている⁵⁾。

チタン材料に適合した種々の表面硬化処理法について多くの研究が行われてきたが、それらはチタン材料の表面上に硬化皮膜や硬化層を付与する方法と、チタン材料の表層からO、C、NあるいはBなどの元素を拡散浸透させて表層領域を硬化する方法とに大別される。前者に属する方法には、湿式メッキや溶射、CVD (Chemical Vapor Deposition)、PVD (Physical Vapor Deposition)などがあるが、これらの多くは特種な設備を必要とし、かつ処理時間が長く処理費用も高い等の難点を有する⁶⁾。一方、表層から元素を浸透させる方法にはイオン注入、パックスプロセスおよび適正なガスを利用したガス処理法がある⁷⁻¹⁴⁾、これらは表層を合金化する処理であり、前者と異なり使用中に硬化層の剥離などが生じない利点がある。また、イオン注入以外の後者の表面硬化処理方法は、特殊な設備を必要とせず、多量の部品を比較的に短時間に処理が可能のために生産性と処理コスト面で有利であることから、自動車部品や機械部品等の処理に適合する。チタン材料のパックスメンテーションプロセスでは、石灰粉の利用やボライド生成粉末を利用した方法がある。前者は、石灰が1173K以上の温度で

平成17年7月19日受付 平成17年9月15日受理 (Received on July 19, 2005; Accepted on September 15, 2005)

* 東北大学工学研究科 (Department of Materials Processing, Tohoku University, Aza Aoba 6-6-02 Aramaki Sendai 980-8579)

* 2 東北大学金属材料研究所 (Institute of Materials Research, Tohoku University)

* 3 東北大学先進医工学研究機構 (Biomedical Engineering Research Organization, Tohoku University)

CO₂ガスに分解することを利用したガス法の1種であるが、処理温度が高くなる難点を有する。後者は、表層からのボロンの拡散浸透を利用して表層にチタンボライドを生成し表面硬化を達成するが、厚い硬化層を得るには長時間処理が必要なが報告されている¹³⁾。

このようなチタン材料の表面硬化処理法の現状を踏まえて、本研究ではCO₂ガスを利用したチタン材料の表面硬化処理法について検討する。チタン材料をCO₂ガス含有ガス雰囲気下で加熱するとチタン材料表面でCO₂ガスがOとCに解離し、これらの元素が表面から内部に拡散浸透する。α相とβ相のいずれにおいても酸素の固溶限は非常に広く、また、α相における侵入型固溶元素による固溶強化が非常に大きい¹⁴⁾。これらの理由により、大きな表面硬化が期待できるガス法による表面硬化処理法としてCO₂ガスに着目した。表面硬化処理はAr-20%CO₂の混合ガスを用いて973Kから1123Kの温度域で行った。また、チタン材料の表面硬化処理用ガスとして、CO₂ガスと同様に酸化性ガスであるO₂ガスに着目し、両ガスが表面硬化と表面酸化にどのような相違が有るかを検討するために、比較ガスとしてAr-20%O₂ガスを用いた。供試チタン合金として、C.P.チタン、α+β型チタン合金であるTi-4.5%Al-3%V-2%Fe-2%Mo合金（以下ではSP-700合金と記す）およびβ型チタン合金であるTi-15%V-3%Al-3%Cr-3%Sn合金（以下Ti-15-333合金と記す）を用いた。表面硬化処理によりα安定化元素であるOやCが拡散浸透すると表層の合金組成が変化し、それに伴い表層の組織変化を生じ得る。そのために、得られる表面硬化効果はチタン合金系により異なることが予測されたためにこの3種類のチタン材料を選択し、比較検討した。各処理材について微小ビッカース硬度計により表層領域の硬さ分布を測定し、表面硬化度は最表層での最高硬さと硬化層厚さの両方により評価した。さらに、酸化性ガスであるCO₂ガスによる表面硬化処理では付随して酸化現象が生じ得るために^{15,16)}、各加熱温度での表面硬化処理に伴う酸化皮膜厚さの変化および熱天秤による加熱保持中の試験片の重量増加変化を測定し、酸化現象を把握した。

2. 実験方法

供試材には、C.P.チタン、α+β型チタン合金のSP-700合金およびβ型チタン合金のTi-15-333合金の3種類を用いた。Table 1にこれらの供試材料の化学組成を示す。厚さ4mmの素材を2mm厚さまで冷間圧延した後、SP-700合金については1073K、7.2ks保持後空冷の焼鈍、Ti-15-333合金については1073Kで0.9ks保持後空冷の溶体化処理を行った。C.P.チタンは冷間圧延まま材を表面硬化処理に供した。表面硬化処理用の試験片は10mm角の板状に切り出した。処理温度および処理時間に伴う表面硬化挙動ならびにそれに付随して生じる酸化挙動を把握するために、電子天秤を用いた熱重量法による酸化速度の評価を行った。

試験片は、熱天秤に吊り下げるためにその端部に直径1.5mmの穴を開けた後、SiC研磨紙により湿式研磨を行い、アルミナ懸濁液を研磨剤としたバフ研磨により鏡面に仕上げた。いずれの試験片もアセトンで0.9ks、蒸留水で0.3ksずつ超音波洗浄を行った後、表面の自然酸化膜を除去するためにフッ酸、硝酸が各々1%、14%の水溶液中で酸洗を施した。

使用した実験装置は、上部の電子天秤に直結した直径50mmの石英管および下部には上下方向に可動できるSiC発熱体を有する管状電気抵抗炉からなる。試験片をアルミナフックにより電子天秤から吊り下げ石英反応管内にセットし、石英管内に純Arガスを流した後、あらかじめ所定温度に加熱された電気抵抗炉を石英管の位置までに上部方向へ移動させた。試験片の温度が所定の温度に達した後、石英管内に流れるガスを純ArガスからAr-20%CO₂（以下ではAr-CO₂と略記する）あるいはAr-20%O₂（以下ではAr-O₂と略記する）ガスに切り替え表面硬化処理を開始するとともに、酸化に伴う試験片の質量変化を熱天秤により連続的に測定した。使用したAr、CO₂およびO₂ガスの純度は、各々99.9995%、99.99%及び99.999%である。表面硬化処理中の混合ガスの全流量は、300cc/minの一定値に制御した。所定時間経過後、両混合ガスから純Arガスに切り換え、降温した。

表面硬化処理の温度範囲は973Kから1123K、保持時間は最長21.6ksとした。この処理温度域はC.P.チタンのα域、SP-700合金ではα+β2相域、またTi-15-333合金ではβ域

Table 1. Chemical compositions of C.P. titanium and titanium alloys used in this study (mass%).

Types	Alloys	Ti	H	O	N	C	Fe	Sn	Al	V	Cr	Mo
α	C.P.Ti	Bal.		0.2	0.01	—	0.07	—	—	—	—	—
α+β	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe (SP-700)	Bal.	0.032	0.11	0.01	—	2	—	4.42	3.06	—	2.05
β	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (Ti-15-3-3-3)	Bal.	0.0088	0.11	0.0085	0.0099	0.203	3.18	3.23	15.57	3.08	—

内にある。最高温度を 1123K に設定したのは、これ以上の温度においては酸化反応およびチタン母材の粒成長が顕著になるためである。表面硬化処理の予備実験として、C.P.チタンを用いて Ar-CO₂ ガス中の CO₂ 濃度およびガス流量が硬化挙動に及ぼす影響を調査したところ、CO₂ ガス濃度 20% 以上および全ガス流量 300 cc/min 以上の流量において表面最高硬さと硬化層厚さに大きな変化が観察されなかった。この結果を踏まえ、CO₂ ガス濃度およびガス流量をそれぞれ 20% および 300 cc/min と決定した。

表面硬化処理材を樹脂に埋め込み研磨後、マイクロビッカース硬度計(HM-102, Akashi)により荷重 25 g で試料断面方向の硬さ分布を最表層から試料内部方向に測定した。硬さ測定は、酸化皮膜を除いた母材の最表層から 10 μm 間隔で行ったが、圧痕の塑性域の影響を避けるために測定方向に対して直角方向に 50 μm ずつずらして千鳥足状に測定した。また、硬さ分布の測定試験片を用いて、光学顕微鏡観察による表層の酸化皮膜厚さの測定を行った。さらに、表面硬化層を含めた組織観察は、試験片断面を研磨後、フッ酸と硝酸が各々 1% と 14% の水溶液によりエッチングし、光学顕微鏡により行った。スケール層の同定を X 線回折 (Cu Kα, Ni-filtered X'Pert, Philips) により、また試験片断面の表層硬化層の元素濃度分析を X 線マイクロアナライザー (EPMA) および二次イオン質量分析器 (SIMS: アルバックファイ社製: PHI6600L) により行った。SIMS 分析は、Ar-CO₂ と Ar-O₂ ガス雰囲気中で表面硬化処理した C.P.チタン材とその未処理材を用いて行ったが、表面硬化処理材については酸化膜をダイヤモンドペーストにより研磨、除去してから分析を行った。SIMS の質量分析系は四重極型であり、一次イオンには Cs⁺ を用いた。測定時の真空度は約 8×10⁻¹¹ Torr で、加速電圧は 3 keV、一次イオン電流は 40–150 nA、試料走査範囲は 300 μm×300 μm、二次イオン検出領域は一次イオン検出領域の 25% とした。

3. 実験結果

3.1 Ar-20%CO₂ および Ar-20%O₂ ガス雰囲気での C.P.チタンとチタン合金の酸化挙動

Fig. 1 に Ar-CO₂ および Ar-O₂ ガス下での加熱温度に伴う各チタン材料の酸化皮膜厚さの変化を示す。各温度での保持時間は 21.6 ks であり、また縦軸の酸化皮膜厚みは対数軸で示してある。加熱温度に伴う被膜厚さの変化は、チタン材料の種類やガス種によらずほぼ同じ勾配で変化している。被膜厚さは、両ガス種の場合とも SP-700 合金で最も薄く、次いで Ar-CO₂ ガスでの Ti-15-333 合金、Ar-O₂ ガスおよび Ar-CO₂ ガスでの C.P.チタンでの順であり、Ar-O₂ ガスでの Ti-15-333 合金では他の材料と比較して桁違いに厚い酸化皮膜になっている。

Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に各々、C.P.チタン、SP-700 合

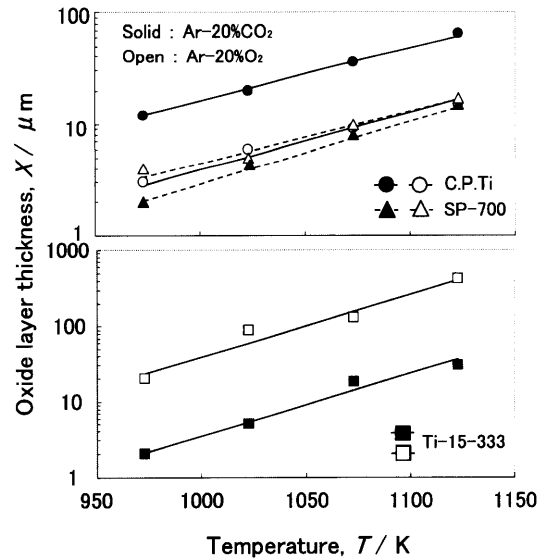


Fig. 1. Variations of oxide layer thickness of three titanium materials with heating temperature in Ar-20%O₂ and Ar-20%CO₂ gases.

金および Ti-15-333 合金の各試験片を Ar-CO₂ (各図の上段) あるいは Ar-O₂ ガス (各図の下段) 雰囲気下で 973K から 1123K の処理温度域で加熱、等温保持した場合の保持時間に伴う質量増加を示す。各図において右側の縦軸には酸化皮膜厚さを示すが、この縦軸のスケールは以下の方法により求めた。チタン材料ごとに各温度で 21.6 ks の保持した時の熱天秤による質量増加と酸化皮膜厚さを実測し、質量増加と皮膜厚さの関係を直線近似した。この直線の勾配から単位質量増加当たりの酸化皮膜厚さを求め、その値に基づいて換算した酸化皮膜厚さの値を示している。この勾配の値は C.P.チタンと Ti-15-333 合金ではほぼ同じ値である。一方、SP-700 合金の勾配の値は他のチタン材料の約 1/3 の値であった。各チタン材料とも高温度あるいは長時間加熱に伴い質量増加は大きくなるが、質量増加挙動はチタン材料および両混合ガスにより異なっている。Fig. 2 に示した C.P.チタンの場合、各加熱温度における質量増加は、Ar-O₂ ガスよりも Ar-CO₂ ガスの方が 3~4 倍以上大きい。質量増加に対応した酸化皮膜の厚さの変化は、加熱温度が 973K から 1123K まで上昇すると、Ar-CO₂ ガスでは 6 μm から 65 μm、Ar-O₂ ガスでは 7 μm から 22 μm まで増加している。これに対して、Fig. 3 に示した SP-700 合金では、各加熱温度において両ガスでの質量増加挙動に大きな差は認められず、また酸化皮膜厚さもほぼ同等である。C.P.チタンと比較して本合金の Ar-CO₂ ガスでの質量増加はほぼ半減する一方、Ar-O₂ ガスでは 2 倍以上質量増加が大きくなっている。C.P.チタンとの比較から明らかなように、本合金では質量増加の割合に対して酸化皮膜厚さは著しく薄く、1073K の加熱温度で両ガスの場合とも 15 μm 前後の厚さである。一方、Fig. 4 に示した Ti-15-333 合金では、Ar-CO₂ ガスでの質量増量は、C.P.チタン、SP-700 合金に比較して

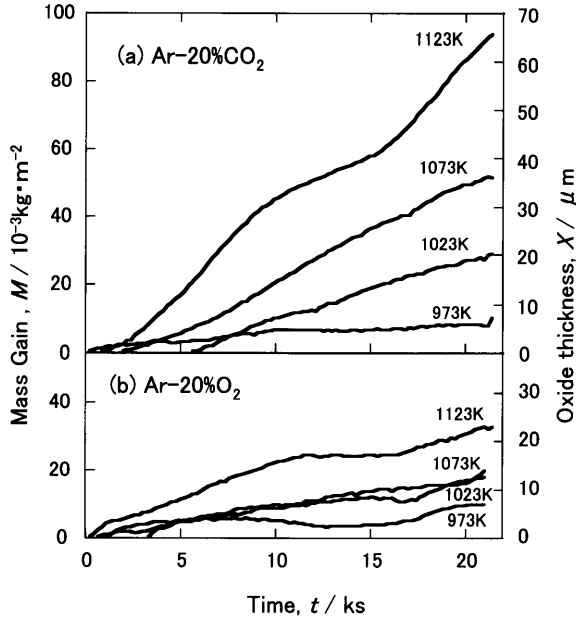


Fig. 2. Temperature dependence of mass gain and oxide thickness of C.P. titanium in heating time of 21.6 ks in (a) Ar-20%O₂ and (b) Ar-20%O₂ gas.

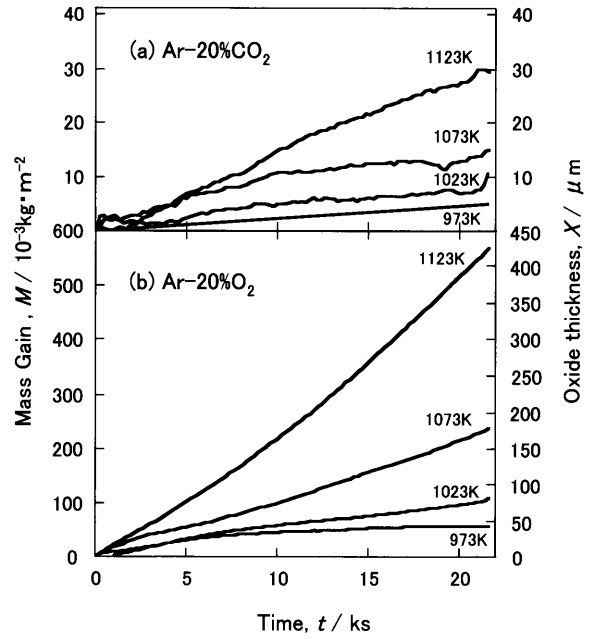


Fig. 4. Temperature dependence of mass gain and oxide thickness of Ti-15-333 alloy in heating time of 21.6 ks in (a) Ar-20%O₂ and (b) Ar-20%O₂ gas.

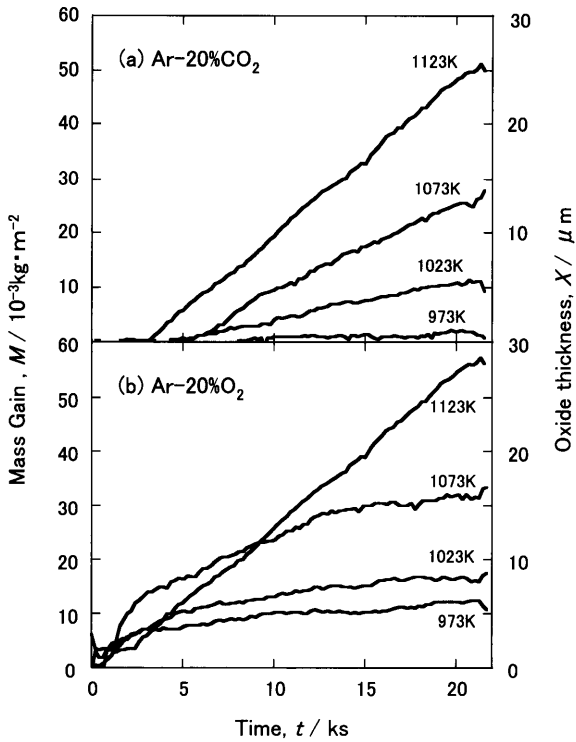


Fig. 3. Temperature dependence of mass gain and oxide thickness of SP-700 alloy in heating time of 21.6 ks in (a) Ar-20%O₂ and (b) Ar-20%O₂ gas.

最も小さい。しかし、O₂ガスでは逆に最も大きな質量増加を示し、CO₂ガスに比較して20倍以上の非常に大きな値を示している。酸化皮膜厚さも他のチタン材料に比較して非常に厚く、加熱温度1123K、保持時間21.6ksでは400 μm 以上に達している。

各ガス環境での加熱、保持に伴う質量増加と酸化皮膜厚

さの関係がチタン合金により異なること、また実測された酸化皮膜厚さも酸化ガス種のみならず合金系にも依存して大きく変化することが明らかになったが、これは質量増加が酸化皮膜厚さ以外にチタン中の固溶する酸素や炭素の量あるいはTiO₂以外の酸化物被膜や炭化物被膜の形成などの影響を受けていることを示唆している。表面硬化処理の観点からは付随して生成する酸化皮膜が薄いことが望ましいが、その観点からはC.P.チタンではAr-O₂ガスが、また α + β 型あるいは β 型チタン合金ではAr-CO₂ガスが表面硬化処理ガスとして適合していると考えられる。特にTi-15-333合金はAr-O₂ガス雰囲気では非常に顕著な酸化を生じる一方、Ar-CO₂ガスでは酸化が非常に抑制され、Ar-O₂ガス雰囲気でのC.P.チタンの酸化と同等なレベルであることから、非常に有用であると考えられる。また3種類のチタン材料の中では両ガスの場合ともSP-700合金の酸化皮膜厚さが最も薄い結果であった。

3.2 Ar-20%CO₂およびAr-20%O₂ガスによるC.P.チタンとチタン合金の表面硬化挙動

Ar-CO₂あるいはAr-O₂ガス雰囲気下において各加熱温度で21.6ks時間保持した場合のC.P.チタン、SP-700合金およびTi-15-333合金の試験片断面の表層硬さ分布を各々Fig. 5, Fig. 6およびFig. 7に示す。C.P.チタンではAr-CO₂、Ar-O₂ガスの場合とも処理温度の上昇に伴い最表層での最高硬さおよび硬化層の厚さは増加する傾向を示しており、特にAr-CO₂ガスでは1073K以上の温度で最表層での最高硬さは800Hv以上、また硬化層厚さは100 μm 以上が得られている。Ar-O₂ガスの場合、Ar-CO₂ガスに比較して、各加熱温度において最高硬さはやや小さく、また硬化層の

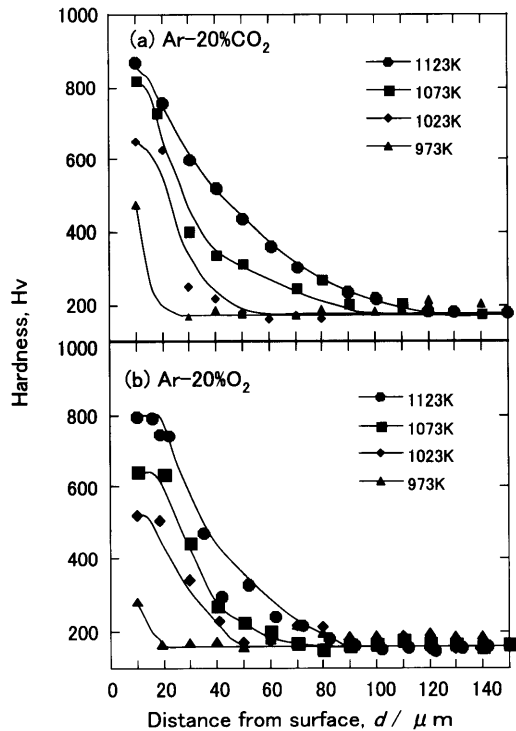


Fig. 5. Variations of surface hardness distribution profiles of C.P. titanium with heating temperature in (a) Ar-20%O₂ gas, and (b) Ar-20%O₂ gas.

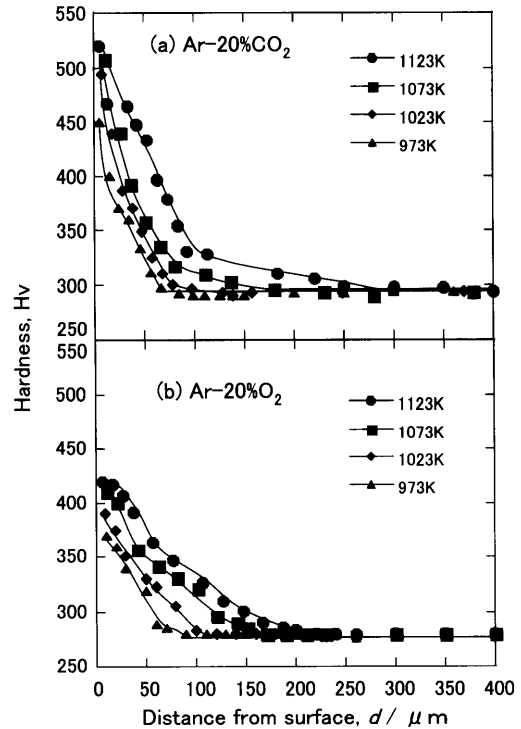


Fig. 7. Variations of surface hardness distribution profiles of Ti-15-333 alloy with heating temperature in (a) Ar-20%O₂ gas, and (b) Ar-20%O₂ gas.

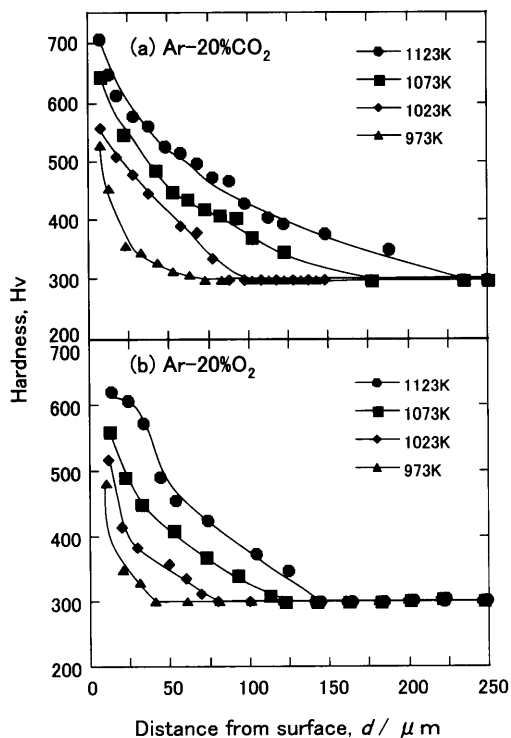


Fig. 6. Variations of surface hardness distribution profiles of SP-700 alloy with heating temperature in (a) Ar-20%O₂ gas, and (b) Ar-20%O₂ gas.

厚さも薄い。C.P.チタンでは、Ar-CO₂ガスの場合、Fig. 2に示したように加熱保持中の質量増加や酸化皮膜厚さは、Ar-O₂ガスよりも大幅に大きく酸化現象はより促進していたにもかかわらず、表面硬化に関してO₂ガスよりもより

大きい表面最高硬さと厚い硬化層が得られた。一方、Fig. 6に示したSP-700合金のCO₂ガスでの表面硬化処理では、各処理温度での最表層での最高硬さはC.P.チタンよりもやや小さくなり、1073Kの処理温度では660 Hvの最高硬さであった。しかし、硬化層厚さはより厚くなり、1073Kの処理温度では170 μmの厚さが得られた。また、Ar-O₂ガスではAr-CO₂ガスに比較して各温度において最高硬さは80 Hv前後に低下し、また硬化層厚さもかなり薄くなり、C.P.チタンの場合と同様な傾向を示した。本合金の加熱中の質量増加や酸化皮膜厚さは両ガスにおいてほぼ同等であったが、表面の最高硬さや硬化層厚さはC.P.チタンの場合と同様にAr-O₂ガスよりもAr-CO₂ガスでより大きく、厚い結果が得られた。Fig. 7に示したTi-15-333合金でのAr-CO₂ガスによる表面硬化処理では、最表層での最高硬さはさらに小さくなり、1073Kでは500 Hvの値となった。硬化層厚さは3つのチタン材料の中で最も厚くなり、1073Kの処理温度では200 μmに達した。また、Ar-O₂ガスではAr-CO₂ガスに比較して各温度における表層の最高硬さは、100 Hv前後低下し、1073Kでは410 Hvである。また、硬化層厚さはAr-CO₂ガスよりもやや薄くなったが、Ar-O₂ガスと比較すると3種類のチタン材料の中で最も厚い硬化層厚さが得られている。本合金では、Ar-O₂ガス含有雰囲気下の加熱中では際立って大きい酸化速度となったが、Ar-CO₂ガスに比較して最高硬さはより低下し硬化層厚さもかなり薄くなっている。

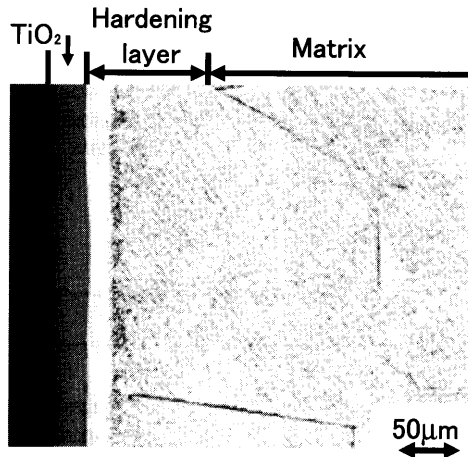


Fig. 8. Optical micrograph of the surface layer in C.P. titanium after surface hardening in Ar-20%O₂ gas at 1073K for 21.6 ks.

3.3 表面硬化層領域の組織変化

Fig. 8はC.P.チタンをAr-CO₂ガス雰囲気中にて、1073Kで21.6ks加熱保持した場合の表層組織を示しており、酸化皮膜厚さは40 μm弱であった。また、酸化皮膜下の表面硬化層の最表面近傍は粗大化した α 単相組織であり、表面硬化層領域に第2相や炭化物、酸化物などの生成は観察されなかった。

一方、Fig. 9とFig.10に同ガス雰囲気中にて1123Kで21.6ksの表面硬化処理を行った場合の各々SP-700合金およびTi-15-333合金の表層組織を示す。Fig. 9に示したSP-700合金の最表層には約15 μmの厚さの酸化皮膜が均一に生成している。酸化皮膜は2層構造からなっており、考察で記述するが最表層はAl₂O₃の薄い皮膜である。図中に記したHardening layerは硬度分布から得られた硬化層厚さを示す。また、母材の組織はprimary α 相（写真の白色部分）と β 変態組織（同黒色部分）からなる非常に微細な2相組織であり、 α 相組織の占める割合は内部の母材領域から表層に向かって連続的に増加し、最表層近傍領域ではほぼ α 相の単相組織に変化しているように見える。しかし、完全に α 相に単相化すると、 α 粒は急激に粗大化することが推測される。ところが、最表層近傍での α 粒直径は数 μmと微細であり、完全な α 相に単相化するには至らず、 β 相との2相組織が維持されていると考えられる。Fig.10に示した β 型のTi-15-333合金では、試料表面に30 μm前後の厚さの酸化皮膜が観察される。母材の β 単相組織から表層に向かって、 β 相に α 相が析出した2相組織に変化しており、さらに硬化層の最表層側では針状の α 組織が形成されている。また、 α 相の生成は β 相粒界に優先的に生じており、内部の母材側でも β 相粒界での α 相生成が観察される。これら2種類のチタン合金での硬化処理材の表層組織の変化は、 α 安定化元素であるOおよびCの表面からの拡散浸透に基づいて生じたと考えられる。Ar-O₂ガスによる処理材

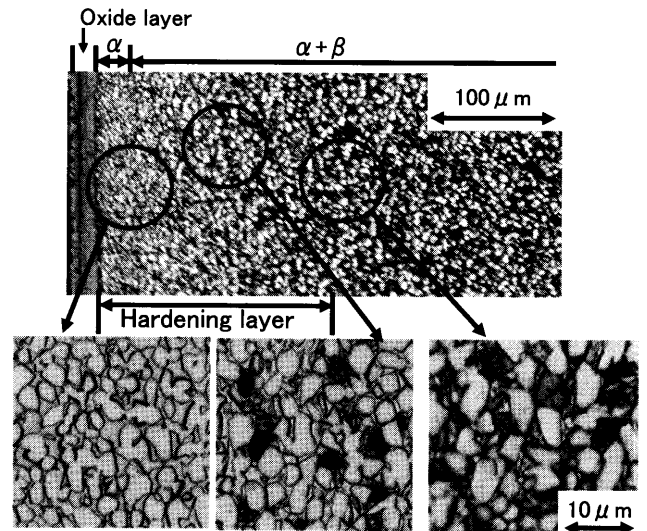


Fig. 9. Optical micrograph of the surface layer in SP-700 alloy after surface hardening in Ar-20%O₂ gas at 1123K for 21.6 ks.

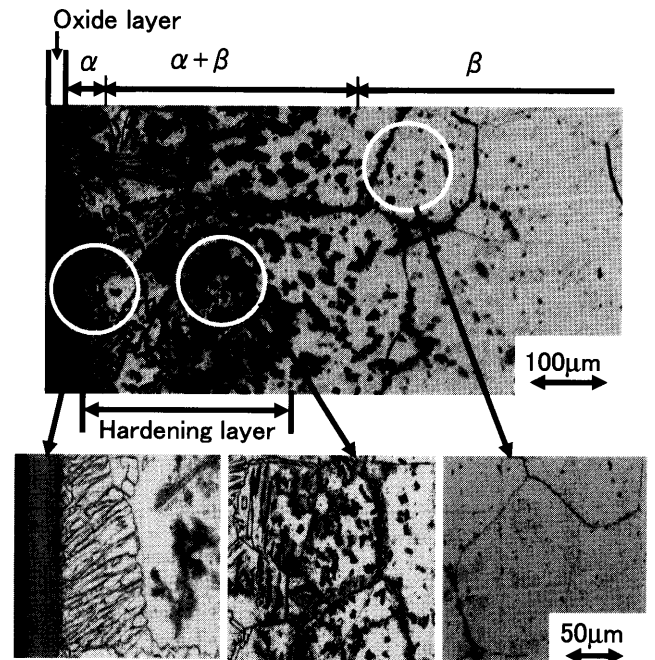


Fig. 10. Optical micrograph of the surface layer in Ti-15-333 alloy after surface hardening in Ar-20%O₂ gas at 1123K for 21.6 ks.

の表層の硬化層領域の組織は各チタン材料でのAr-CO₂ガスの場合の組織と同様であり、両ガスによる硬化層厚さの相違に応じた各位置での組織変化を示した。

4. 考察

4.1 表面硬化処理に伴う酸化現象

Arガスと酸化性ガスであるCO₂を含有したガス雰囲気中で、チタン材料の表面硬化処理を行うと附随して表面酸化が生じるが、酸化現象が顕著であると硬化層厚さや表面

の最高硬さが低下するために、出来るだけ酸化皮膜厚さが小さいことが望ましい。本研究結果では、酸化現象を把握するために熱天秤による加熱中の質量変化と実際に生成する酸化皮膜厚さの両測定を行ったが、以下では、表面硬化処理の観点から、より重要になる酸化皮膜厚さについて考察する。Fig. 1からFig. 4に示した結果から、Ar-CO₂ガス中で加熱した場合の酸化皮膜厚さはチタン材料の種類によって異なること、また、Ar-O₂ガス中における加熱での酸化挙動は、特に、C.P.チタンとTi-15-333合金においてAr-CO₂の場合と著しく異なることが明らかになった。すなわち、Ar-CO₂ガス雰囲気中で加熱した時の酸化皮膜厚さは、C.P.チタンが最も厚く、次いでTi-15-333合金、SP-700合金の順で薄くなる。

一方、Ar-O₂ガスの場合にはTi-15-333合金の酸化皮膜が非常に厚く、ついでC.P.チタン、SP-700合金の順で薄くなった。酸素以外の不純物元素として微量のFeのみを含有するC.P.チタンでのCO₂ガスでの酸化速度はO₂ガスに比較してかなり大きい結果を示したが、このことはCO₂ガスのチタンに対する酸化力がO₂ガスよりも強いことを示している。ここで、Fig.11には、C.P.チタンおよび両チタン合金をAr-CO₂ガス雰囲気中において1073Kで21.6ks加熱保持した場合に生成した酸化皮膜について、X線回折による相の同定を行った結果を示すが、C.P.チタンではルチル(TiO₂)のみが生成している。

SP-700合金は両方のガス種の場合とも最も薄い酸化皮膜厚さを示した。本合金にはAl、V、MoおよびFeを含有する。Fig.11に示したX線回折結果から判るように、酸化皮膜には、TiO₂相以外にAl₂O₃の生成が確認された。また、本合金をAr-CO₂ガス中において、1123Kで64.6ksの長時間加熱することにより酸化皮膜厚さを増大させた処理材を準備して、酸化被膜のSEM-EDX解析を行った。その結果、

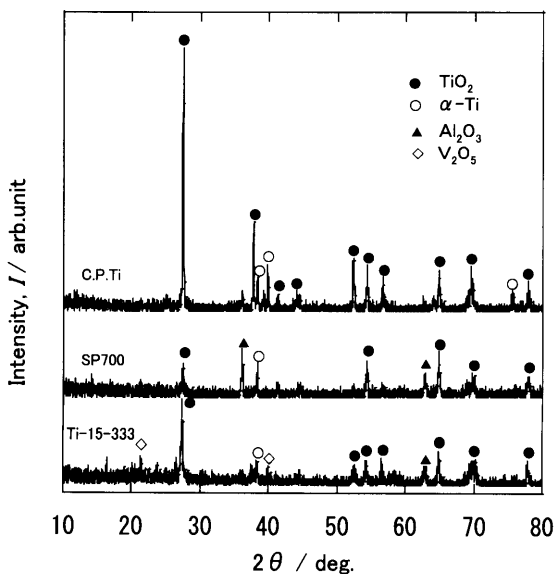


Fig. 11. XRD patterns of C.P. titanium and titanium alloys heated at 1073K for 21.6 ks in Ar-20%O₂ gas.

酸化皮膜の最表面で顕著なAlとOの濃縮が確認された。このことから、Fig. 9に示した本合金の表層組織において2層の酸化皮膜が観察されたが、この最表層皮膜がAl₂O₃と考えられる。すなわち、本合金での酸化速度の遅滞は、酸化皮膜の最表層に生成したこの薄いAl₂O₃皮膜に起因すると考えられる。また、酸化皮膜と母材の界面およびその母材側にはVとFeの濃縮が、さらにMoが母材側に広い範囲で均等に分布していることが確認された。

一方、Ti-15-333合金のAr-CO₂ガス雰囲気中での酸化程度は、SP-700合金よりもやや大きくC.P.チタンに比較して小さいが、Fig.11に示した酸化皮膜のX線回折結果ではルチル(TiO₂)以外にV₂O₅相の生成が確認された。また、SEM-EDX解析では合金元素であるAl、Cr、Snなどは全て母材と酸化皮膜の界面近傍に濃縮されているのが確認された。本合金は、Ar-O₂ガス雰囲気では極めて大きい酸化速度を示したが、これはV含有量が高い本合金ではVの酸化が非常に顕著になったためと考えられる。本報告者らは、本合金の大気加熱条件での酸化挙動を調査し、生成する酸化皮膜と母材との間にTiN相が非常に高速度で生成・成長すること、またこれが母材界面に濃縮するSnに起因することを報告したが¹⁷⁾、本研究でのAr-CO₂あるいはAr-O₂ガス雰囲気下では当然ながらこの相の生成は観察されなかった。草開らは、CO₂ガス雰囲気におけるTi-15-333合金の高温酸化で生成する酸化皮膜は主として、ルチル(正方晶TiO₂)、斜方晶TiO₂、TiCからなり、他にα-Al₂O₃、V₂O₅も存在することを報告しているが¹⁶⁾、これは本研究に比較して加熱温度範囲がより高温で、かつ保持時間もより長時間での酸化挙動の調査結果である。本研究でのCO₂ガスの場合のXRDによるV₂O₅のピークは、O₂ガスに比較して非常に低く、このことが両ガスでの酸化速度の大きな相違に関係していると思われる。

4.2 各チタン材料での表面硬化に及ぼす処理条件とガス種の影響

Fig. 5からFig. 7に示した両混合ガスによる表面硬化処理で得られる各チタン材料の表層硬さ分布から、各加熱温度での表面最高硬さと硬化層厚さを求め、それらの加熱温度依存性をFig.12に示す。C.P.チタンでは、Ar-CO₂ガスの方がAr-O₂ガスに比較して、明らかにより高い表面最高硬さとより深い硬化層が得られている。また、両チタン合金では、両ガスで温度によってほぼ同等かAr-CO₂ガスの方がやや高い表面硬さとより厚い硬化層厚さが得られている。また、表面最高硬さは、C.P.チタンで最も高く、次いでSP-700合金、Ti-15-333合金の順に低下している。一方、硬化層厚さは、最高硬さとは全く逆に、Ti-15-333合金で最も厚く、C.P.チタンで最も薄い。CO₂ガスによる表面硬化過程は、まずチタン材料の酸化皮膜上でCO₂ガスがOとCに解離し、それらが酸化皮膜を通してチタン母材の表層に拡散浸透すると考えられる。酸素の酸化皮膜中の拡散は、

α 相中の拡散よりも大幅に速いために、硬化層深さは後者により律速されると考えられる¹⁸⁾。 α 相でのOとCの最大固溶限は、各々13.5 mass%と0.4 mass%、また β 相では各々3 mass%と0.2 mass%である¹⁹⁾。侵入型元素のOやCは、特に α 相で顕著な固溶体硬化を生じることが知られており¹⁴⁾、これら元素の母材表層から内部に向かっての濃度分布に応じて表層の硬度分布が生じていると考えられる。実際にAr-CO₂ガス雰囲気中において1073Kで21.6ks加熱保持の表面硬化処理を施したC.P.チタン表層のEPMAによるOの濃度分布の測定結果はほぼ硬度分布に対応していることが確認された。また、Fig.13には同じ処理材およびAr-O₂ガス雰囲気中において、同じ加熱条件で処理した試験材について、酸化皮膜を研磨除去した母材の最表層から

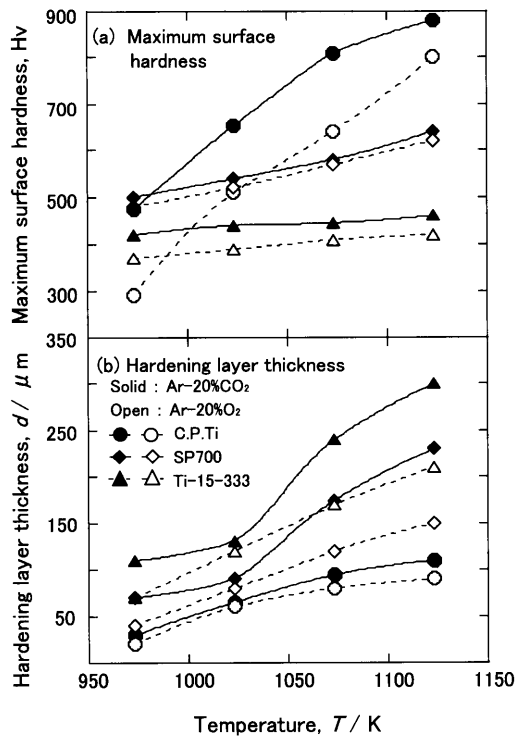


Fig. 12. Variations of maximum surface hardness value and hardening layer thickness with heating temperature in C.P. titanium, SP-700 and Ti-15-333 alloys.

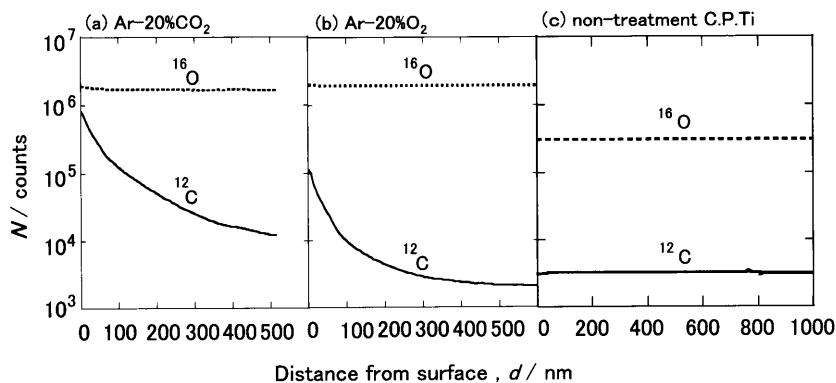


Fig. 13. SIMS profiles of oxygen and carbon in subsurface area of C.P. titanium heated at 1073K for 21.6 ks in Ar-20%O₂ or Ar-20%CO₂ gas.

内部に向けてSIMSにより測定したOとCの濃度（カウント数に対応する）プロファイルを示す。同図には、比較として表面硬化処理を施さないC.P.チタン材の同濃度プロファイルも併記してある。SIMSによるOとCの濃度は、定性的ではあるが、Ar-CO₂ガスの場合のCの濃度は、Ar-O₂ガスに比較して1桁ほど高くなっており、表層領域へのCの拡散浸透が明白である。Ar-O₂ガスの場合にCの濃度上昇があり、その分布が認められるが、これは表面硬化処理を施さない場合との比較から、加熱に伴い極微量のCが雰囲気から拡散浸透したためと推察される。

母材表層からのOとCの拡散浸透あるいはそれらの濃度プロファイルは、加熱温度で決まるこれら元素の拡散係数と保持時間から算出される拡散距離に関係していると考えられる。Table 2には α 相と β 相におけるOとCの拡散係数の温度依存式に基づいて^{20,21)}、1073Kにおける拡散係数および同温度で21.6ksの保持時間の加熱条件でのOとCの α 相と β 相における拡散距離、すなわち $(2Dt)^{1/2}$ の算出結果を示す。Dは1073Kでの拡散係数、tは保持時間である。両相においてCはOより16倍から60倍ほど拡散速度が大きい、処理温度域が α 相であるC.P.チタンの場合、得られた硬化層厚さはOとCの拡散距離のほぼ中間の値に近い。C.P.チタンでのAr-CO₂ガスによる表面硬化処理では、Ar-O₂ガス以上に酸化速度が大きく、この点からは表面最高硬さや硬化層厚さはより低い値になることが予測される。実際にはFig.12に示したように、Ar-CO₂ガスの方がAr-O₂ガスよりも大きな表面硬さが得られている。この原因として、Oよりも拡散が速いCが表面硬化により寄与していることが推察される。

一方、チタン合金の場合、特に β 型チタン合金のTi-15-333合金で最も厚い硬化層が得られた。Table 2に示したように、1073Kで21.6ksの加熱保持時間の場合の β 相中でのOやCの侵入型元素の拡散距離は α 相中のそれら元素に比較して7.8倍から15.4倍ほど大きい。従って β 型チタン合金での硬化層厚さが α 型合金よりもより厚くなることは拡散距離の相違から予測されることであるが、 α 型のC.P.チタンと β 型チタン合金で得られた硬化層厚さの相違はこれ

Table 2. Calculated diffusion distance values of O and C in α and β phases heated at 1073K for 21.6 ks.

1073K, 21.6ks	α Phase		β Phase	
	O	C	O	C
D (m ² /s)	1.1×10^{-14}	6.9×10^{-13}	2.6×10^{-12}	4.2×10^{-11}
(2Dt) ^{1/2} (μ m)	21.80	172.7	335.1	1347

らの元素の両相における拡散距離の較差とは大きく異なっている。このことは、チタン合金ではOとCの拡散に伴い、相変化が生じるために拡散距離の算出に際して単純に単相合金として取り扱えないことに起因している。さらに、Table 2に示した拡散距離算出で用いたOとCの拡散係数は、体拡散係数であり、本研究での加熱温度域では粒界拡散がより速くなることも考えられる。実際、Fig.10に示した本合金の表層組織では、母材内部のより深い領域まで β 粒界での α 相の生成が観察された。本合金の硬さ分布から得られた硬化層厚さはTable 2に示したOやCの拡散距離よりもかなり小さい値となっている。この原因として、 β 型チタン合金での表面硬化処理による表層の硬さ分布が固溶体強化よりも組織変化、すなわち α 相の分散強化等に支配されているためと考えられる。すなわち、 $\alpha+\beta$ 型や β 型チタン合金の場合に本表面硬化処理によって生じる表面硬化は、単純にOとCの濃度に比例して変化するよりも、これら α 安定化元素の濃度に応じた相変態や組織変化により依存すると考えられる。特に、 β 相でのこれら元素による固溶体強化は、 α 相に比較してかなり低いために、 β 型チタン合金での表面硬化領域の硬さが非常に低くなったと考えられる。

5. 結論

Ar-CO₂ガスを用いたチタン材料の表面硬化処理法について973Kから1123Kの温度域で検討した。供試チタン材料はC.P.チタン、 $\alpha+\beta$ 型のSP-700合金および β 型のTi-15-333合金であり、また比較ガスとしてAr-O₂ガスを用いた。表面硬化処理に付随して生じる酸化現象を調査し、また表面硬化は得られる表面最高硬度値および硬化層深さにより評価した。得られた主要な結果は以下の通りである。

(1) Ar-CO₂ガスを用いた表面硬化処理では、表面最高硬さは、C.P.チタン (α 相) で最も大きく、次いでSP-700合金、Ti-15-333合金の順に小さくなる。硬化層厚さは、逆に β 型チタン合金で最も厚く、次いでSP-700合金、C.P.チタンの順に薄くなった。

(2) C.P.チタンのAr-CO₂ガスによる表面硬化処理では、表面最高硬さ、硬化層厚さともAr-O₂ガスの場合と比較して、かなり大きな値が得られ、また両チタン合金にお

いてもAr-O₂ガスの場合と同等かそれ以上の表面硬さが得られた。

(3) Ar-CO₂ガスによる表面酸化速度は、C.P.チタンで最も顕著であり、次いでTi-15-333合金、SP-700合金の順に小さくなる。また、Ar-O₂ガスの場合では、酸化速度は、Ti-15-333合金で最も大きく、次いでC.P.チタン、SP-700合金の順で小さくなった。また、両酸化性ガス雰囲気中での加熱に伴う酸化速度が最も小さいSP-700合金では、酸化皮膜の最外層にAl₂O₃の薄い皮膜形成が確認された。

(4) Ar-CO₂ガスによるC.P.チタンの表面硬化は、母材の表層領域へのOとCの拡散浸透に基づいて生じることがEPMAとSIMSによる解析から確認された。特に、C.P.チタンの α 域では酸化速度が大きいにもかかわらず、これら侵入型元素拡散速度が大きく、固溶体強化が著しいため、非常に大きな表面最高硬さと厚い硬化層が得られた。

(5) SP-700合金およびTi-15-333合金での表面硬化処理では、硬化層領域でのOとCの濃度分布に対応した連続的な相変化や組織変化を生じた。表面最高硬さおよび硬さ分布はこれら組織変化に強く支配された。

本研究の各種実験およびSIMSの測定に際して協力を頂いた木浪常利氏と須田恭三氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) C.H.Lohmann, Z.Schwartz, G.Köster, U.Jahn, G.H.Buchhorn, M.J.MacDougall, D.Casasola, Y.Liu, V.L.Sylvia, D.D.Dean and B.D.Boyan: *Biomaterials*, **21** (2000), 551.
- 2) H.Dong and X.Y.Li: *Mater. Sci. Eng. A*, **A280** (2000), 303.
- 3) W.Takahashi: *Titanium*, **47** (1999), 20.
- 4) K.Funatani: *J. Surf. Soc. Jpn.*, **54** (2003), 174.
- 5) C.Ouchi: *Titanium Zirconium (Jpn.)*, **39** (1991), 134.
- 6) F.Borgioli, E.Galvanetto, A.Fossati and G.Pradelli: *Surf. Sci. Technol.*, **184** (2004), 255.
- 7) F.Borgioli, E.Galvanetto, G.Pradelli and T.Bacci: *Surf. Sci. Technol.*, **141** (2001), 103.
- 8) F.Berberich, W.Matz, U.Kreissig, N.Schell and Möller: *Appl. Surf. Sci.*, **179** (2001), 13.
- 9) R.Venugopalan, J.J.Weimer, M.A.George and L.C.Lucas: *Biomaterials*, **21** (2000), 1669.
- 10) R.Venugopalan, M.A.George, J.J.Weimer and L.C.Lucas: *Biomaterials*, **20** (1999), 1709.
- 11) T.-S.Kim, Y.-G.Park and M.-Y.Wey: *Mater. Sci. Eng. A*, **A361** (2003), 275.
- 12) H.Dong and T.Bell: *Wear* **238** (2000), 131.
- 13) S.Aich and K.S.Ravi Chandran: *Metall. Mater. Trans. A*, **33A** (2002), 3489.
- 14) C.Ouchi, H.Iizumi and S.Mitao: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), 186.
- 15) K.Kusabiraki, T.Sugihara and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 155.
- 16) K.Kusabiraki, Y.Fukuda and S.Saji: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 132.
- 17) T.Narushima, K.Suzuki, S.Kimura, Y.Iguchi and C.Ouchi: Proc. of Ti-2003, Science and Technology, ed. by G.Lutjering et al., DGM, (2004), 2115.
- 18) J.Unnam, R.N.Shenoy and R.K.Clarl: *Oxid. Met.*, **26** (1986), 231.
- 19) ASM Handbook Vol. 3. Alloy phase Diagrams, ed. by H.Baker, ASM International, OH, (1992).
- 20) F.Sanson, M.Almesallmy and H.Ghonem: *Metall. Mater. Trans. A*, **35A** (2004), 3113.
- 21) Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Crystal and Solid State Physics, ed. by O. Madelung, Vol. 26, Springer-Verlag, Berlin, (1990).