

FDプロセスによるTiC成膜技術の開発 Development of TiC Coating Technology by FUJICO Diffusion Coating Process



技術開発センター主任
花田 喜嗣
Yoshitsugu Hanada

技術開発センター長付
吉永 宏
Hiroshi Yoshinaga

技術開発センター顧問
博士(工学) 岸武 勝彦
Katsuhiko Kishitake

要 旨

TiC コーティングは耐摩耗性や耐焼付き性を付加する表面硬化処理の一つとして、金型部品や切削工具等に広く適用されている。本研究では蒸着を用いた既存法とは異なった手法として、純Ti溶射および拡散熱処理によって境界部にTiCを成膜させるFDプロセスを開発した。FDプロセスによるTiC成膜は真空炉等の反応器を用いずに全工程を大気中での処理が可能、大形基材への適応、部分成膜が可能などの多くの利点が見られる。

本稿ではFDプロセスによるTiCの成膜法の特徴およびその皮膜の性能評価の結果を報告する。FDプロセスは既存法よりも厚いTiCを成膜できるうえ、形成されるTiCの皮膜は高硬度かつ優れた密着性を示した。

Synopsis:

Titanium carbide and titanium nitride coatings are often used to improve wear resistance and seize resistance for machine components and cutting tools. FUJICO has developed recently a new TiC coating process which is quite different from conventional technologies. The new coating process is performed by two stages i.e., thermal spraying of titanium onto steel or cast iron substrates containing carbon and thermal diffusion treatment to form TiC layer at the interface. The process is termed as FD process abbreviating FUJICO diffusion coating process.

As thermal spraying of titanium and the thermal diffusion treatment to form TiC layer are carried out under atmosphere without reaction vessels, the process is applicable to very large size components. The TiC coating made by the process has not only high hardness but also very high adhesion strength, so that very thick TiC of the thickness of 50 μ m or more can be formed compared to the coating of around 5 μ m by CVD or PVD processes.

1. 緒言

近年、材料の高機能化、高寿命化、高負荷化への要求が高まるにつれて、機械部品や工具等の既存材料に対する高品質化、高性能化、低コスト化といった表面処理技術の重要性が増加してきた。そのため、従来から各種めっき、溶射、浸炭、窒化等の表面硬化技術が広く適用されてきた。一方、エレクトロニクス分野においては物理蒸着(PVD)や化学蒸着(CVD)による処理法^{1),2)}が材料の表面改質技術として確立しており、

将来性が特に期待され、年々市場は増加傾向にある。

PVDやCVD処理では被覆材としてTiN, TiC, TiCN, CrN, TiAlN, DLC等が主流であり、これらは非常に高い硬度および低い摩擦係数を有することが特徴である。そのため、特に耐摩耗性や耐焼付き性を要する製品に適用されている³⁾。

PVDやCVD処理でも被覆材や皮膜特性に応じた多くの方法が存在する。これらの処理はいずれも一般的に真空炉内にて、基材表面に被覆材を蒸着および積

層させることが基本原理である。成膜法や被覆材によって差異はあるが、硬度 2000HV 以上、膜厚 10 μ m 以下の皮膜が形成される。処理後の研磨はほとんど必要はなく、異種材による多層構造も可能となっている。しかしながら、処理対象は炉内サイズに制限され、また大規模な設備も数少ないため、機械部品や工具といった比較的小形基材が主流である。

当社では、PVD や CVD などの既存法とは大きく異なる手法の FD (Fujico Diffusion coating) プロセス TiC 成膜技術を開発した。FD プロセスは純金属溶射と拡散熱処理で構成され、全工程を大気中で施工可能であることが大きな特徴である。そのため大気炉の利用により大形基材への処理対象の拡大、溶射による部分成膜が容易にできるので、これまでの既存法では困難であった製品に対しても TiC 成膜が可能になった。

本稿では、FD プロセスの技術内容の紹介および本処理によって形成した TiC 皮膜の性能評価の結果について報告する。

2. FD プロセス概要

FD プロセスの基本工程は溶射および拡散熱処理である。プロセスの概要を Fig.1 に示す。純金属を溶射によって基材へ密着させ、基材の組成成分を熱処理によって金属溶射膜へ拡散移動させることで、基材と接する溶射金属側から複合生成物として硬化層を形成させる。本研究では Fig.1 に示すように、溶射金属として Ti と基材成分として C との結合によって TiC 硬化層の形成に取り組んでいる。本稿で紹介する TiC に限らず、FD プロセスを用いれば、溶射金属と基材成分元素の組み合わせで幅広く応用することができる。

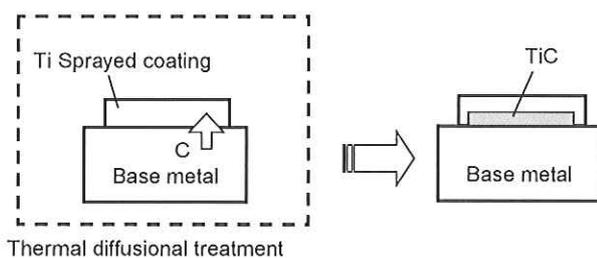


Fig. 1 Schematic diagram of TiC layer formation by FD process.

FD プロセスでは溶射および拡散熱処理ともに大気中での施工が可能であることも特徴の一つである。これは酸化を最小限に抑える技術があるゆえに、このプロセスが成り立っている。そのため、対象基材のサイズ制限は大幅に緩和され、基本的には拡散熱処理に用いる大気炉サイズが上限になる。これは真空炉や塩浴を用いる硬化層の成膜法よりも遥かに大形な基材にたいして処理が可能であること、また大気炉による処

理のためコスト的にも有利になると考えられる。

大気処理で重要なのは溶射金属および基材の酸化抑制である。溶射の場合、フレームに乗って金属粉末が移動し、金属粉末は高温に晒されるため非常に酸化され易い。特に Ti は酸化し易く、一度酸化すると容易に還元されない。本プロセスの Ti 溶射には当社の特許技術である酸素・空気ミキシング装置⁵⁾を利用することで、大気雰囲気でも酸化を最小限に抑えた溶射膜を形成することが可能となっている。Fig.2 に Ti 溶射膜の XRD 分析結果を示す。Ti 以外のピークは認められず、無酸化状態で成膜されていることを確認している。拡散熱処理中も酸化抑制処置により、溶射膜および基材の酸化を防いでいる。

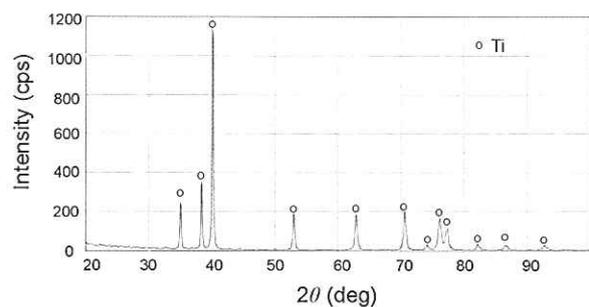


Fig. 2 XRD diagram of Ti sprayed coatings.

TiC の形成原理は非常に単純であり、基材から拡散してきた C と溶射金属である Ti との結合である。Ti-C 系の状態図から TiC における C の固溶幅は比較的大きいことを確認できる⁶⁾。そのため、TiC が形成しつつも、その TiC 内を C が十分に拡散できるため、さらに先へと TiC が成長することが可能である。C が Ti 側へ供給される限り TiC は成長することができる。

TiC 膜成長の制御には基本的に基材から Ti 側への C 濃度フラックスおよび拡散時間の操作がある。これらの操作因子から硬化層の膜厚を制御することが可能になり、ニーズに合わせて必要な膜厚を提供できる。

3. TiC 皮膜の特徴

3.1 皮膜構造

Fig.3 に拡散熱処理前後の基材と溶射皮膜の境界部断面組織を示す。熱処理前には見られなかった新たな層が熱処理後に確認できる。基材の面に沿って皮膜は一定の厚さを保ったまま形成されていることがわかる。層内には黒い斑点が確認できるが、これは 1 μ m 以下の孔であることが認められる。

Fig.4 に拡散熱処理後の皮膜断面の EPMA による成分の分析結果を示す。この結果により Ti 側の基材近傍には C が存在することを確認した。したがって、境界付近では Ti と C が共存しており、TiC が形成されていることがわかる。

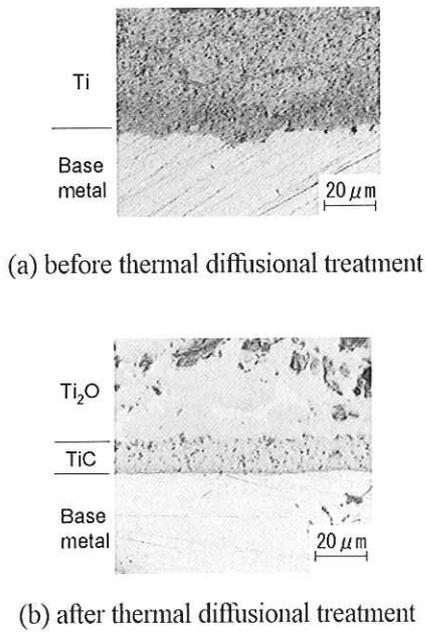


Fig. 3 Micro-structures of specimens before and after thermal diffusional treatment.

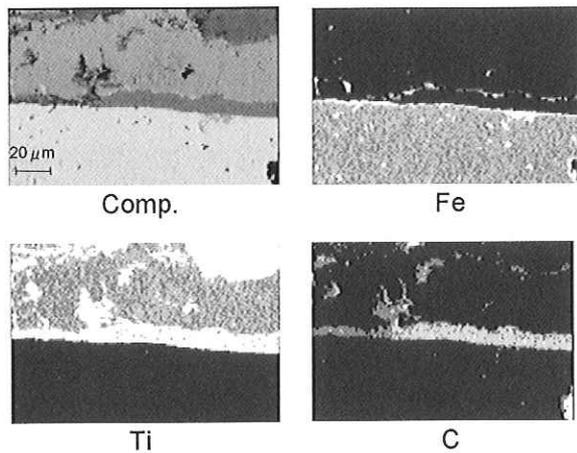


Fig. 4 EPMA analysis of cross section of specimen after thermal diffusional treatment.

また、微量ではあるが Fe も Ti 側へ拡散していることが確認できる。熱処理後の皮膜の各層における XRD 分析結果を Fig.5 に示す。基材と皮膜界面からの距離別に、(a) 皮膜表層、(b) 基材から 40 μ m 上、(c) 基材から 10 μ m 上での結果を示してある。Fig.5(a) から表面の Ti は酸化され、ほぼ TiO₂ として存在することがわかる。TiO₂ は非常に脆く密着性も低いため、容易に剥がれ落ちる。そのため、TiO₂ は皮膜組織として考慮しない。次に Fig.5(b) に示す基材から 40 μ m の深さの結果では主成分として Ti₂O が確認でき、少量の TiO₂ も混在するが、金属 Ti は存在せず、皮膜は全体的に酸化された状態となっていることがわかった。Fig.5(c) に示す基材境界部では TiC が確認でき、完全な TiC 層ではないが、一部 Ti₂O と混合された状態で

存在している。これらの結果から本処理では TiC, Ti₂O の 2 層の構造になっていることが確認できた。

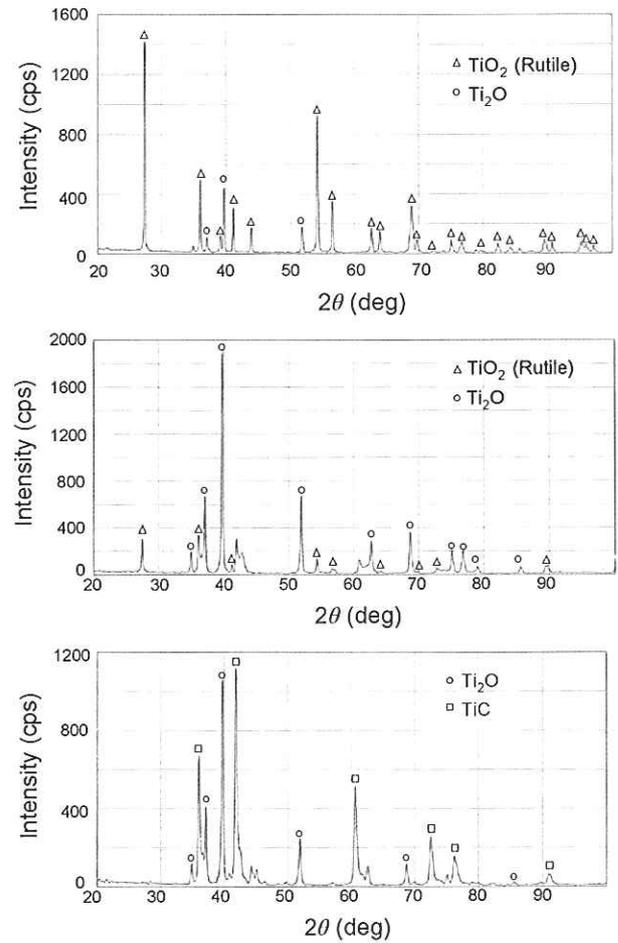


Fig. 5 XRD diagrams of heat-treated specimen at three locations from base metal: (a) surface, (b) 40 μ m, (c) 10 μ m.

3.2 成膜調査

前述したように TiC 皮膜の成長には大きく 3 つの要素が影響を及ぼすと考えられる。基材の C 含有量、処理温度そして処理時間である。これらの因子が成膜状態へ及ぼす影響を調査した。調査条件を Table 1 に示す。C 含有量の異なる基材として各種鉄鋼材料を用い、0.1~3.8wt.%の範囲とした。拡散熱処理後は皮膜断面の硬度および膜厚を測定した。

Table 1 Conditions of thermal diffusional treatment.

| | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| C content of base metal (wt.%) | 0.1, 0.55, 1.0, 1.5, 2, 3.8 |
| Treating temperature (°C) | 900, 1000 |
| Keep time (hr) | 2, 12, 24 |

Fig.6 に拡散熱処理後の皮膜の硬度を示す。処理前の Ti 溶射膜の硬度は 200HV 程度であるが、TiC の硬度はおよそ 2000HV となり、Ti₂O ではおよそ 850HV

となる。拡散熱処理を行うことで溶射膜は全体的に大幅に硬度が上昇することが確認できた。しかし既存法による TiC 皮膜の硬度よりもやや低い。本処理による皮膜は Fig.3(b)で示すように微細な気孔を持ち、既存法による皮膜より緻密ではないため、硬度低下が引き起こされたと考えられる。また、TiC 以外の Ti 皮膜は金属 Ti が Ti_2O へと酸化されるため、硬度が高くなったと考えられる。

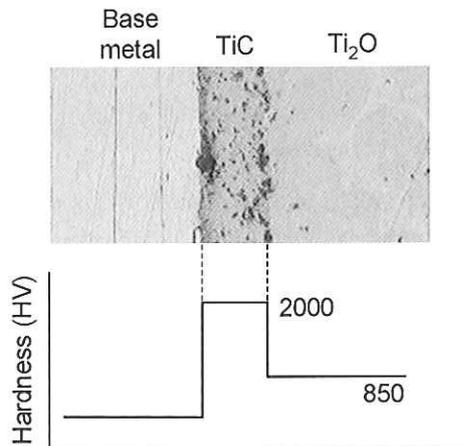


Fig. 6 Hardness of specimen after thermal diffusional treatment.

Fig.7 に基材の C 含有量および拡散熱処理条件が TiC 膜厚へ及ぼす影響を示す。まず、基材の C 含有量の影響をみると、C 含有量が多くなるにつれ TiC の皮膜も厚くなる。保持時間が 2 時間の場合、C 含有量に依存せず膜厚はほぼ一定になる。これは拡散のための時間が短いことから、いずれの基材においても同等量の C が Ti 側へ拡散するためである。

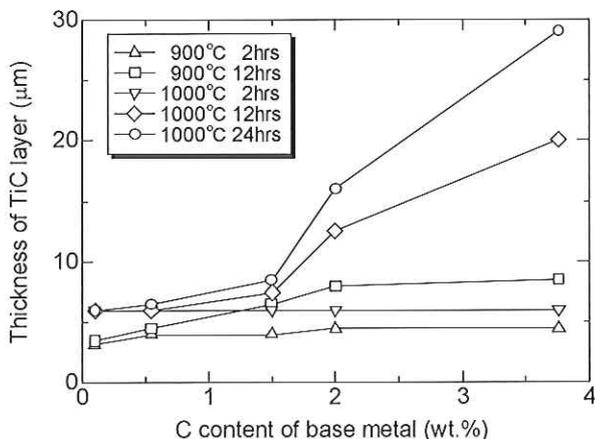


Fig. 7 Effects of C content of base metal and heat treatment conditions on thickness of TiC layer.

保持時間が長いほど皮膜は成長し、C 含有量が多いほど皮膜はより厚くなる。このことは Ti 皮膜へ移動する C 量が基材からの供給により成り立つことから、C を多く含む基材ほど長期的および量的にも十分に C は拡散され、皮膜を成長させることができるためである。

次に処理温度の影響をみると、900°C と 1000°C では膜上りが大きく異なり、1000°C 処理での膜厚は 900°C より約 2 倍大きくなる。また、C 含有量および処理時間に対する影響も 1000°C の方が顕著になる。高温になるほど C の拡散が促進されるが、TiC 形成速度を高くするには 1000°C 以上の温度が必要であることがわかった。

同じ C 含有量の基材でも高温および長時間処理を行えば、より厚い皮膜を形成できると推察される。一般に既存法では 10μm 以下の膜厚であるが、本プロセスではより厚く TiC を成膜することが可能である。

溶射金属の基材への密着性を高めるため、溶射前処理としてブラストにて基材表面を粗面化させることが一般的である。TiC 皮膜は数十 μm の薄膜であり、TiC 膜の形成状態は基材の形状に大きく左右される。そこで、基材の面粗度が及ぼす皮膜の形成状態への影響を調査した。Fig.8 に基材の面粗度が異なる場合での断面組織写真を示す。(a), (b), (c)の順で面粗度を低くしてある。

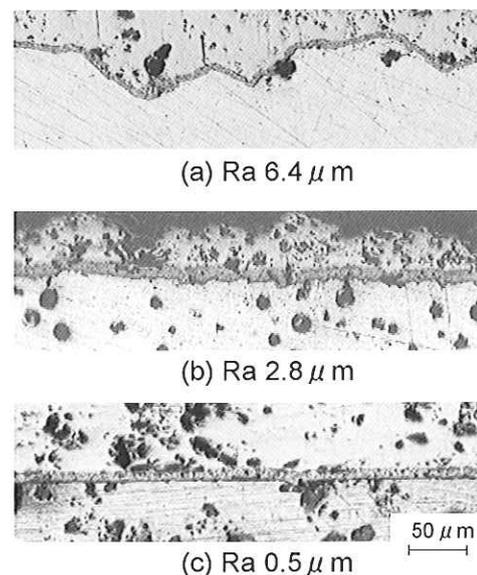


Fig. 8 Micro-structures showing effect of surface roughness of base metal on TiC formation.

最も粗い条件である Fig.8(a)を見ると、TiC 皮膜は基材の凹凸に沿ってほぼ様な幅を保ちつつ成長することがわかる。基材面から法線方向へ成長し、面からの C 拡散量も同じであるため、面に対して同じ幅の膜厚になる。Fig.8(b)および(c)に示すように基材の面

粗度が低くなるにつれて、TiC 皮膜も直線的な膜として形成される。

拡散熱処理時は基材および皮膜が伸縮し、両者の熱膨張係数が大きく異なるため、係数の小さい皮膜が剥離し易くなる⁷⁾。しかし、粗面化せずとも処理後も皮膜は基材に強固に密着した状態で形成できている。したがって、基材にもよるが、溶射前処理のブラストを必要とせずに TiC 成膜が可能であることが実証できた。

4. 皮膜性能の評価

4.1 使用試験片

評価試験では TiC 膜厚を 15 μ m に形成させた試験片を用いて調査を行った。また、Ti₂O は除去せず 2 層構造のままの試験片を使用した。本処理による TiC 皮膜の耐剥離性、耐熱衝撃性、耐打ち傷性、耐摩耗性、耐腐食性の調査を行った。

4.2 耐剥離性

耐剥離性は曲げ試験により、TiC 皮膜のき裂発生や剥離状態を評価した。35 \times 8 \times 3mm の試験片の片側表面に皮膜を付け、裏面の中央に深さ 2mm の V ノッチを入れ、皮膜に引張力が作用するように試験片の両端から曲げ荷重をかける。皮膜に変化が現れたときの角度を計測し、外観および断面の状態を観察した。比較材は高い耐摩耗性を持つ MoB/CoCr の溶射膜を用いた。

まず、比較材である MoB/CoCr の溶射皮膜における曲げ試験結果を Fig.9 に示す。図では曲げ角度 20° の状態を示しているが、14° から皮膜には割れるようになりき裂が入り始め、20° ではかなり大きなき裂となった。断面観察からは溶射膜は基材から完全に剥離していることが確認できた。次に本処理で成膜した TiC 皮膜における曲げ試験の結果を Fig.10 に示す。曲げ角度 25° で亀甲状の微細なき裂が入り、MoB/CoCr 膜に比べ大きくき裂が入ることはなかった。断面を見ると基材からの剥離はなく、基材に皮膜が密着したままの状態が皮膜が深さ方向に割れおり、TiC と Ti₂O の間も分離せずに密着したままであるのが観察できた。

曲げ試験では基材よりも皮膜の伸びが小さい場合、Fig.9 の結果のように皮膜が伸びきれず、割れあるいは基材からの剥離が生じる。基材との密着性が弱いほど、皮膜が割れるよりも先に基材から剥離する傾向があり、Fig.10 のように皮膜が割れても基材からの剥離を生じないことは、基材と皮膜が非常に高い密着性を持つことを示している。一般に溶射膜の密着性皮膜のはアンカー効果に起因するところが大きく、機械結合のため溶接等の金属結合に比べ剥離が生じやすい。本処理では、拡散熱処理によって皮膜は機械結合だけでなく金属結合も兼ね備えた状態になるため、密着性が

非常に高い皮膜として形成されると考えられる。

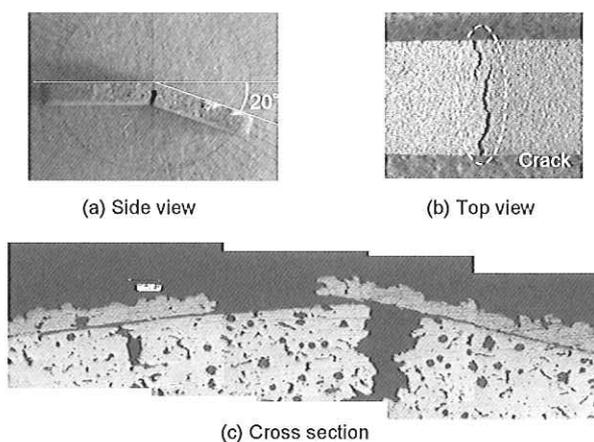


Fig. 9 Photographs showing fracture appearance of specimen with MoB/CoCr coating after bending test: angle of 20 degree.

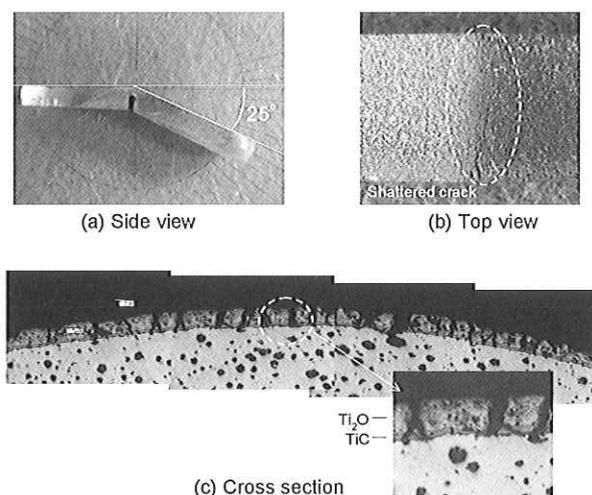


Fig. 10 Photographs showing fracture appearance of specimen with TiC coating after bending test: angle of 25 degree.

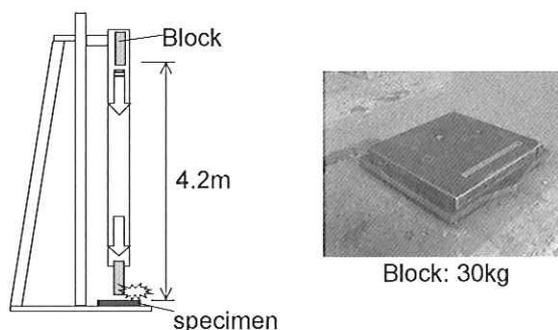
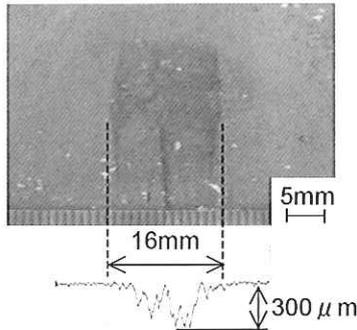


Fig. 11 Schematic diagram of drop weight test.

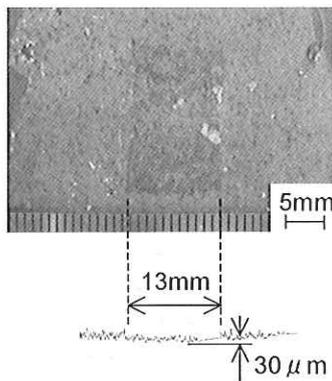
4.3 耐打ち傷性

Fig.11 に示す落重評価試験により耐打ち傷性の評

価を行った。この試験条件は高さ 4.2m から重さ 30kg の重錘を試験片へ落下させ、そのときの落下痕の状態を観察し変形量を測定して評価する。重錘には凸部を設け、そこを試験片へ衝突させる。試験では鋳鉄焼入れ材と同じ基材に TiC 成膜した試験片と比較した。



(a) without TiC coating



(b) with TiC coating

Fig. 12 Surface and scar appearance after drop weight test using two specimens: (a) without TiC coating , (b) with TiC coating.

鋳鉄焼入れ材における TiC 皮膜の有無が及ぼす落重試験後の表面状態への影響を Fig.12 に示す。焼入れのみの基材はくっきりと落下痕がついており、かなり粗れた表面に変化し、その凹凸の高低差は約 300μm あり、痕全体において深いき裂が多数存在していた。これに対して TiC の皮膜付きの表面には落下痕はあるものの、ほとんど粗れず大きなき裂もなく、痕の深さは 30μm 以下であった。このことから、TiC の皮膜を付加することで耐打ち傷性が向上することを確認した

4.4 耐熱衝撃性

耐熱衝撃性の評価試験では、ガスバーナーで試験片

を 800℃まで加熱した後に素早く水冷させ、皮膜のき裂の有無を調査した。加熱冷却の操作を 5 回繰り返した。その結果を Fig.13 に示す。5 回繰り返し材においてき裂および剥離は確認されず、試験前とほぼ変わらない皮膜を維持できおり、良好な耐熱衝撃性を示した。しかしながら、TiC の酸化温度は 450℃以上とされており、長時間に渡って高温に晒されるような環境であれば、いずれ酸化され皮膜が劣化する恐れがある。今回の試験のような一時的な熱変化であればあまり懸念することはないと思われる。

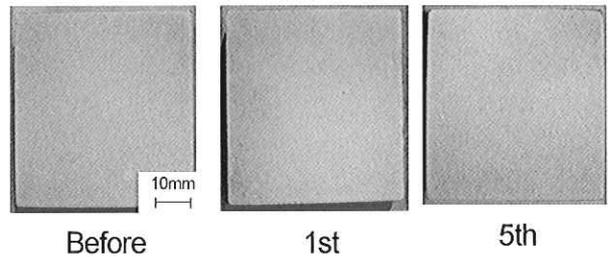


Fig. 13 Surface appearance of specimen after thermal shock test at 800℃.

4.5 耐腐食性

耐腐食性の評価として複合サイクル試験を行った。この試験は塩水噴霧(2 時間)、乾燥(4 時間)そして湿潤(2 時間)を 1 サイクルとして腐食が確認されるまで試験を続ける方法である。

24 時間および 47 時間後の表面状態を Fig.14 に示す。24 時間で既に皮膜の表面にまばらに錆が現れた。47 時間後ではさらに腐食が進行し、ほぼ全面に錆が見られ、耐腐食性については良好な結果は得られなかった。

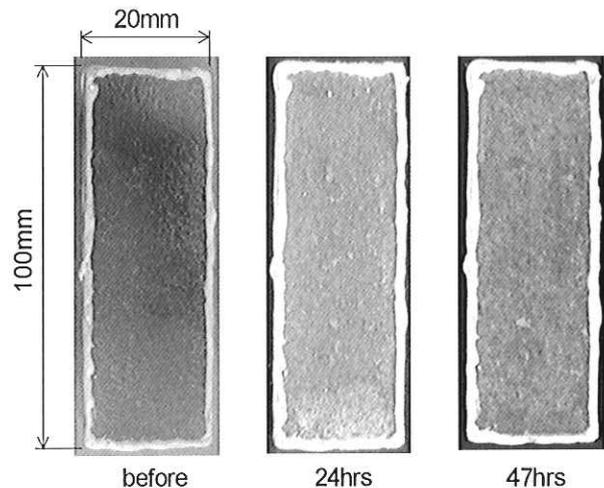


Fig. 14 Appearance of specimens after combined cycle tests for 24hrs and 47hrs.

4.6 耐滑り摩耗性

Fig.15 に示す方法によりアブレシブ摩耗試験を行い、耐滑り摩耗性を評価した。試験条件を Table 2 に示す。

Table 2 Conditions of abrasive wear test.

| | |
|-------------------------|----------|
| Load (kgf) | 3.1 |
| Speed (m/min) | 240 |
| Belt roughness | #40 |
| Test time (hr) | 3 |
| Size of test piece (mm) | 50×50×10 |

試験時間は 3 時間で、30 分毎に試験片の重量および厚みを計測し、摩耗量の経時変化を追跡した。

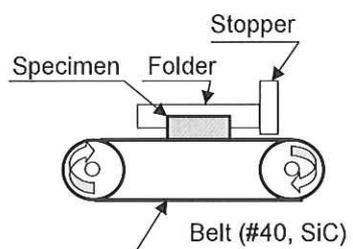


Fig. 15 Schematic diagram of abrasive wear test.

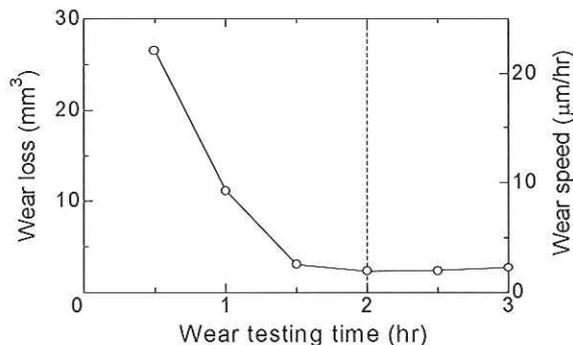


Fig. 16 Change of amount of wear loss during test for 3hrs.

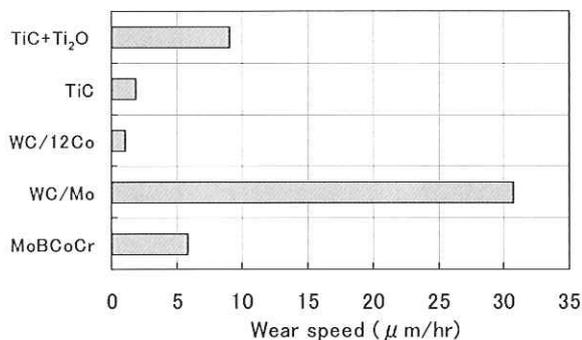


Fig. 17 Comparison of wear-speed of different thermal sprayed.

Fig.16 に摩耗量の経時変化を示す。試験時間に伴い、摩耗量は減少していき、2 時間以降はほぼ一定になった。2 時間までの摩耗量が多い部位は Ti₂O 層である

が、この層は徐々に削られ TiC 層に接近し、TiC 層に接近するほど摩耗量は少なくなり TiC 層までくるとさらに摩耗は抑えられほぼ一定の摩耗量となる。Fig.5 に示すように上層ほど Ti の酸化は進むため TiO₂ 量が多くなり、また皮膜の状態も緻密ではなくなり空洞が多く認められる。そのため上層ほど皮膜の硬度が低下し、耐摩耗性が劣化していると考えられる。

次に耐摩耗特性を持つ各種溶射皮膜の摩耗試験結果との比較を Fig.17 に示す。グラフにある「TiC+Ti₂O」は Fig.18 における 3 時間での摩耗速度、「TiC」は 2 時間以降の摩耗速度として算出した値である。Ti₂O がある場合、比較的耐摩耗性は低い結果となったが TiC のみでは WC/12Co に近い特性を示し優れた耐摩耗性能であることを確認した。

5. 結言

本稿では当社が開発した FD プロセスによる TiC 成膜技術の紹介および TiC 皮膜の性能評価試験を行った。得られた知見を以下に要約する。

- 1) TiC 膜厚は基材の C 含有量、処理温度および処理時間により制御できることを実証した。
- 2) TiC 皮膜の硬度は 2000HV と従来法の皮膜に比べやや低いものの、基材との密着性は明らかに高い。
- 3) TiC 皮膜があることで肌荒れやき裂の発生が抑制され、耐打ち傷性は飛躍的に向上した。
- 4) 耐熱衝撃性は 800℃ の熱衝撃試験でも割れや剥離もなく良好であった。
- 5) 耐腐食性はあまり高くなく、腐食環境下での使用は検討の必要がある。
- 6) 耐滑り摩耗性においては、Ti₂O 層がさほど高い性能ではなかったが、TiC 層のみでは優れた性能を持つことがわかった。

上記の結果から、本プロセスは新たな表面硬化処理技術として幅広い展開が期待できる。

参考文献

- 1) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 147
- 2) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 183
- 3) 材料技術研究協会編：実用表面改質技術総覧, 1993, 162
- 4) 日本金属学会編：金属データブック, 1974, 84
- 5) 野村大志郎, 古田博昭, 樋口友彦, フジコー技報 No.14, 2006, 32-36
- 6) 日本金属学会編：金属データブック, 1974, 424
- 7) 堂山昌男, 矢部正也：金属間化合物データハンドブック, 1989, 12