

© 1991 ISIJ

## 論文

## チタンへの炭化物分散による耐摩耗性改善

高橋 渉\*・岡田 稔\*<sup>2</sup>・志田善明\*<sup>3</sup>・中西睦夫\*<sup>2</sup>

## Improvement of Wear Resistance of Titanium by the Dispersion of Carbides

Watari TAKAHASHI, Minoru OKADA, Yoshiaki SHIDA and Mutsuo NAKANISHI

## Synopsis :

Titanium alloys have various excellent characteristics, such as good corrosion-resistance and high specific strength. However, they have not been applied to the sliding parts of machine because of the lack of wear resistance.

In this study, in order to improve the wear resistance of titanium, the effects of the kind and quantity of carbide on wear resistance of a carbide dispersed titanium alloy have been investigated using the Plasma Transferred Arc (PTA) process and Ar arc melting.

Results obtained through this study are :

(1)[Ti-6Al-4V+W<sub>2</sub>C] and [Ti-6Al-4V+Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] alloys showed wear resistance superior to a Co-based alloy (Stellite) under the sliding wear test. It was also confirmed that they scarcely wore opposing steel.

(2) The excellent wear resistance of these carbide dispersed alloys is attributed to the microstructure which consists of fine TiC particles dispersed uniformly and a tough and hard matrix of the  $\beta$ Ti phase formed by the addition of  $\beta$ -stabilizer, that is, W or Cr during the PTA process and Ar arc melting.

Consequently, wear resistance of the alloys containing the carbides (NbC, TiC) which do not transform the titanium matrix into the  $\beta$ Ti phase is not improved.

**Key words :** titanium alloy; carbide; wear resistance;  $\beta$ Ti matrix; PTA hard facing; crystallization.

## 1. 緒 言

チタンは高比強度、高耐食性という優れた特性を有するにもかかわらず、耐摩耗性が劣る弱点があるため、機械部品の摺動部には使用が難しかった。摺動部品にチタンの適用推進を図るには、その耐摩耗性を改善することが必須である。

チタンの耐摩耗改善技術として従来行われているめっき、PVD、ガス窒化等の表面処理は、硬化層の剥離の問題や、硬化層が薄いため長期間の耐摩耗性の観点からの問題があった<sup>1)</sup>。また現状では、鋼等の耐摩耗性改善のために、内盛材や接合用板材として使用されるステライト合金は抜群の耐摩耗性を有しているが、チタンとの接合は熱膨張係数の違いにより割れを生じて不可能である。

このように、チタンを長期間使用の信頼性を要する摺動部品に適用することは、従来技術では不可能であった。

そこで、チタン自身に耐摩耗性を持たせるという新しい考え方で、チタン基の耐摩耗材料を開発することを検討した。この材料をチタン上に肉盛り、またはバルク材として用いればよいと思われた。

チタンは乾式耐摩耗性に極めて劣ることはよく知られており、それはチタンの固有の物性つまり化学的活性が大、熱伝導率が小、硬度があまり高くないことに起因すると言われている。すなわち化学的活性と摩擦熱により相手材とチタンが凝着し、焼付きにより摩耗すると考えられている。従って耐摩耗性改善の方法は、チタン以外の物質を第2相としてTiマトリックス中に分散させ硬度の増大、摩擦の低減、相互密着防止を図り、チタンはその物質を支える役割をする複合材とすることを考え

平成元年4月本会講演大会にて発表 平成2年11月8日受付 (Received Nov. 8, 1990)

\* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

\*<sup>2</sup> 住友金属工業(株)未来技術研究所 工博 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 住友金属工業(株)未来技術研究所 Ph. D. (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

た。

著者らは各種の第2相の中で炭化物をうまく用いること上記の思想が実現できることを発見し、今回開発に結びつけた。

開発に当たっては最も優れた耐摩耗材料の一つとされるステライトを参考として硬度レベルを調整した。ステライト (Stellite) は硬度が 370~500 HV で、コバルト基地中に  $M_7C_3$  系炭化物が晶出していることで耐摩耗性を確保している<sup>2)3)</sup>。

チタン及びチタン合金の複合材は航空機用に高比強度を目指して FRM として検討されてきたが、耐摩耗性を改善する目的で複合材が検討された例は見られない。またこれまでの常識では炭素はチタンの低い延性靶性をさらに悪化させるため、望ましくない不純物の一つとして添加することは通常念頭に入れられなかった。

本研究において、チタン合金に各種炭化物を Plasma Transferred Arc (以下 PTA) 肉盛法 (プラズマ粉体肉盛法) 及びアーク溶解法を用いて混合溶解し、混合する炭化物の種類、混合量による炭化物分散チタンの耐摩耗性への影響を検討した。その結果チタンでは画期的な耐摩耗性を示す系を見いだし、その条件として単に炭化物を分散させるだけでは耐摩耗性は改善されず、マトリックスの特性が重要であることを見いだし、さらに耐摩耗性改善機構についても検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材及び炭化物混合溶解方法

チタン合金に炭化物を混合溶解するための方法として主に Fig. 1 に示す PTA 肉盛法を用いた<sup>4)</sup>。これはプラズマ柱の中へ、肉盛粉末を供給して溶融し、プラズマ

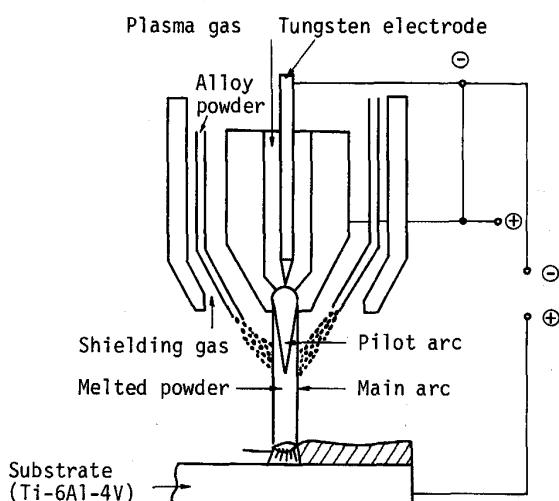


Fig. 1. Alloying method (Plasma Transferred Arc hard facing (PTA)).

Table 1. Tested powder materials used for hard facing.

No.	Powder	Substrate
1	[Ti-6Al-4V+5~25 vol% W <sub>2</sub> C]	Ti-6Al-4V
2	[Ti-6Al-4V+9~25 vol% TiC]	
3	[Ti-6Al-4V+5~25 vol% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ]	
4	[Ti-6Al-4V+20~25 vol% NbC]	
Reference material	5 High oxygen Ti-6Al-4V 6 Low oxygen Ti-6Al-4V 7 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 8 Stellite No. 6	HT60 steel

Table 2. Chemical composition of Ti-6Al-4V powder.

	Al	V	Fe	C	O	Ti
No. 1~4 Ti-6-4	6.12	4.08	0.18	0.021	0.350	Bal.
No. 5 Ti-6-4	5.95	3.96	0.12	0.007	0.550	Bal.
No. 6 Ti-6-4	6.17	4.00	0.16	0.007	0.180	Bal.

No. 1~6 mean the number shown in Table 1.

アークにより肉盛基材上に溶着させるものである。

PTA 肉盛用供試材を Table 1 に示す。ベース粉末材料としては一般的なチタン合金である Ti-6Al-4V 合金の粉末を用い、混合溶解する炭化物として、W<sub>2</sub>C, TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC 粉末を用いた。炭化物混合量はおのおの 25, 25, 10, 25 vol% を主体として実験を行った。これは溶解凝固後の晶出 TiC 炭化物量がほぼ同じにするためである。比較合金粉末として酸素量の異なる Ti-6Al-4V 合金粉末、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr ( $\beta$ C) 合金粉末及び市販のステライト No. 6 粉末を用いた。また肉盛用基材として、チタン基肉盛りへは Ti-6Al-4V 合金、ステライト肉盛りへは HT60 鋼を用いた。Table 2 にチタン合金粉末及び肉盛用基材の化学成分を示す。高酸素 Ti-6Al-4V 合金粉末は肉盛部の硬度を増大させるために酸素を富化したものである。

さらに Ar アーク溶解で Ti-6Al-4V 合金と炭化物を合金化する方法も用いた。

### 2.2 摩耗試験方法

各種炭化物分散チタン合金及び比較材と HT60 鋼との耐摩耗性を評価するために、ピンオンディスク型摩耗試験を行った。ピンは各種炭化物分散チタン合金及び比較材の PTA 肉盛部より、 $\phi 10 \times 40 l$  寸法で機械加工により作成した。ディスクは  $\phi 170 \times 17 t$  で HT60 鋼熱延板より作成した。

摺動条件は、荷重 19.6 N, 摆動速度 62.8 m/min, 無潤滑室温である。摆動距離が 5 000, 10 000, 20 000, 50 000 m ごとのピンの摩耗量を測定し、耐摩耗性を評価した。

また摩耗試験終了後のディスクの重量を測定し、摺動距離が10000m当たりの摩耗量に換算してピンの摩耗量との相関を検討した。

### 2・3 組織解析方法

炭化物を混合溶解した合金の組織を評価するために、合金の断面ミクロ組織観察、硬度測定及び組織相同定のためX線回折を行った。X線回折条件はCoターゲットを用い、電圧30kV、電流100mAで実施した。

## 3. 実験結果

### 3・1 炭化物の種類の耐摩耗性への影響

PTA肉盛法を用いて、 $W_2C$ 及びTiC炭化物をTi-6Al-4V合金粉末と混合溶解した肉盛部の耐摩耗性調査結果をFig.2に示す。炭化物の混合量は25vol%とした。また比較のためにステライト肉盛合金(HT60鋼上に肉盛り)と高酸素(0.55wt%)Ti-6Al-4V合金肉盛部の摩耗試験結果も合わせて示した。

単に酸素を富化し硬度を400~460HV(Table 3)に高くしても耐摩耗性はほとんど改善されないこと、特に同じ量の炭化物を混合溶解しても、炭化物の種類によっ

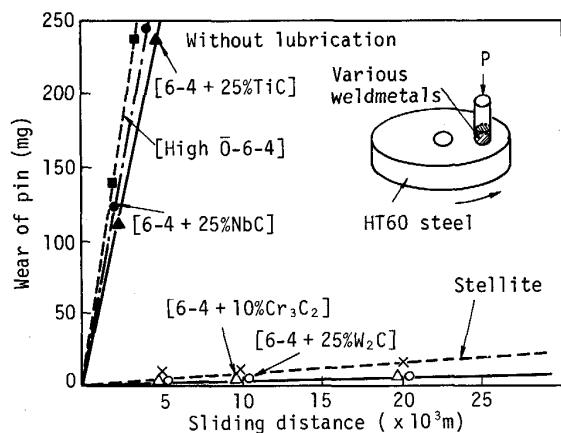


Fig. 2. Wear resistance of various weldmetals.

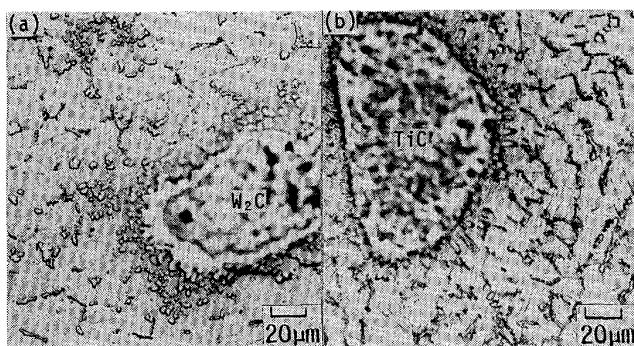


Photo. 1. Microstructure of (a) [Ti-6Al-4V + 25%  $W_2C$ ] weldmetal showing excellent wear resistance and (b) [Ti-6Al-4V + 25% TiC] weldmetal showing poor wear resistance.

て耐摩耗性が大きく異なることが判明した。

つまり( $Ti-6Al-4V + W_2C$ )肉盛合金の耐摩耗性はステライト以上に優れるが、( $Ti-6Al-4V + TiC$ )肉盛合金の耐摩耗性は全く改善されないという結果となった。Photo. 1に両合金のミクロ組織を示す。共に同じ硬度の450HVであり、かつマトリックス中に未溶解炭化物と晶出物とが認められ、極めて似通った組織を呈しており、[ $Ti-6Al-4V + W_2C$ ]肉盛合金と[ $Ti-6Al-4V + TiC$ ]肉盛合金の耐摩耗性が著しく異なる原因はミクロ組織からは判然としなかった。

それゆえX線回折により組織の同定を行い、結果をFig. 3に示す。これによると[ $Ti-6Al-4V + W_2C$ ]肉盛合金ではマトリックスが $\beta$ Ti相で、 $W_2C$ とTiCがマトリックス中に分散していることがわかった。 $W_2C$ は未溶解炭化物であり、TiCは新たに晶出した炭化物と考えられた。一方[ $Ti-6Al-4V + TiC$ ]肉盛合金ではマトリックスは $\alpha'$ Ti相(マルテンサイト相)で、TiCがマトリックス中に分散していることがわかった。このときTiCは未溶解炭化物と新たに晶出した炭化物の2種類が存在している。PTA肉盛りでは肉盛部は急冷されるため、その組織は( $\alpha + \beta$ )Ti相にならずに $\alpha'$ Ti相となる。

比較のために示した[高酸素Ti-6Al-4V]合金では $\alpha'$ Ti相のみの組織相である。以上のことから、ミクロ組織上は全く同じに見える両炭化物分散チタン合金の耐摩耗性が全く異なるのは、マトリックスが $\beta$ Ti相であるか $\alpha'$ Ti相であるかの違いに起因すると考えられた。 $W_2C$ は $\beta$ 相安定化元素であるWからできている。それゆえチタンマトリックスを $\beta$ Ti化する $\beta$ 相安定化元

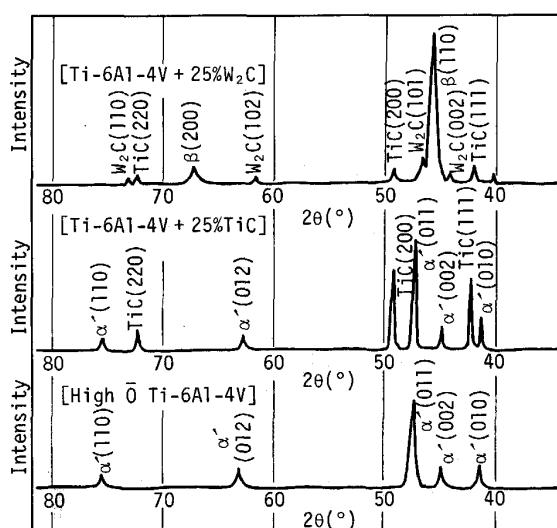


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of various titanium weldmetals.

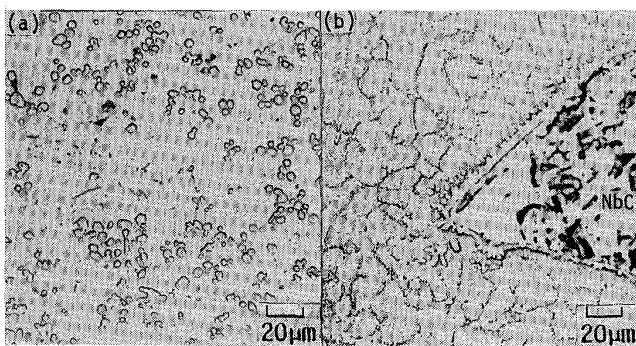


Photo. 2. Microstructure of (a) [Ti-6Al-4V + 10%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ] weldmetal showing excellent wear resistance and (b) [Ti-6Al-4V + 25%NbC] weldmetal showing poor wear resistance.

素を含む炭化物を混合溶解すると、耐摩耗性が改善されると推定されたので、共に  $\beta$  相安定化元素を含む  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  と NbC を Ti-6Al-4V 合金粉末と PTA 法を用いて混合溶解した肉盛部の耐摩耗性を測定した結果を Fig. 2 中に示した。このとき  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  混合量は 10 vol%，NbC 混合量は 25 vol% である。

これより  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  混合の場合はステライトと同等以上の耐摩耗性を示したが、NbC 混合の場合は TiC 混合の場合と同じように耐摩耗性は改善されなかった。Photo. 2 に両炭化物分散チタン合金のミクロ組織を示す。  
[Ti-6Al-4V +  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ] 肉盛合金では  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  は溶解点が 1890°C と低いため<sup>5,6)</sup>、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  未溶解炭化物は全くなく、炭化物はすべてマトリックス中に新たに晶出した炭化物のみであった。この新たに晶出した炭化物は X 線回折の結果 TiC 粒子と判明した。  
[Ti-6Al-4V + NbC] 合金では NbC 未溶解炭化物と新たに晶出した TiC 炭化物が認められた。NbC の融点は 3500°C で高く、一部未溶解となったものである。この場合 Nb という  $\beta$  相安定化元素を混合溶解したにもかかわらず耐摩耗性が改善されていないが、X 線回折から固溶 Nb 量が少ないと仮定してマトリックスが  $\beta\text{Ti}$  相とはなっていないことがわかった。Nb は Ti とは全率固溶で合金化し、40 wt% 以上固溶しなければ安定した  $\beta\text{Ti}$  相とはならない<sup>7)</sup>。  
 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  混合の場合はマトリックスは  $\beta\text{Ti}$  相となっている。つまり  $\beta\text{Ti}$  相に TiC 粒子が微細分散した組織となる場合に耐摩耗性が著しく改善されると考えられる。

Table 3 に各種炭化物分散 Ti 合金肉盛部の X 線回折による組織の同定結果と耐摩耗性との関係をまとめて示す。これより硬度レベルはほぼ同じにもかかわらず、マトリックスが  $\beta\text{Ti}$  相化される  $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  を混合溶解した肉盛合金の耐摩耗性は良好であるが、マトリックス

Table 3. Relationship between the results of X-ray diffraction analysis of various weldmetals and their wear resistance.

Original mixed powder	Microstructure	Wear resistance*	Hardness
6-4 + 25% $\text{W}_2\text{C}$	$\beta + \text{W}_2\text{C} + \text{TiC}$	◎	450
6-4 + 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2$	$\beta + \text{TiC}$	◎	400
6-4 + 25% NbC	$\alpha' + \text{NbC} + \text{TiC}$	×	420
6-4 + 25% TiC	$\alpha' + \text{TiC}$	×	450
High 0-6-4	$\alpha'$	×	460

\* ◎ Good × Poor

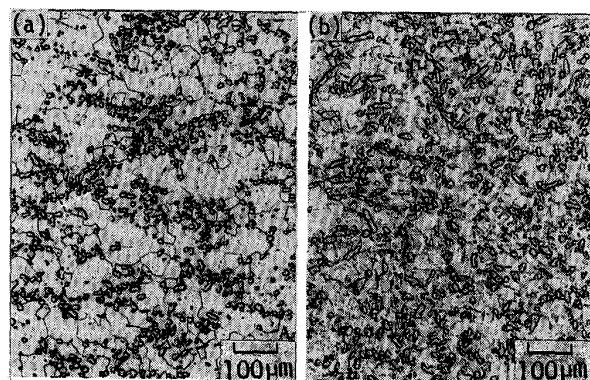


Photo. 3. Microstructure of (a) [Ti-6Al-4V + 10% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ] alloy and (b) [Ti-6Al-4V + 9%TiC] alloy by Ar arc melting.

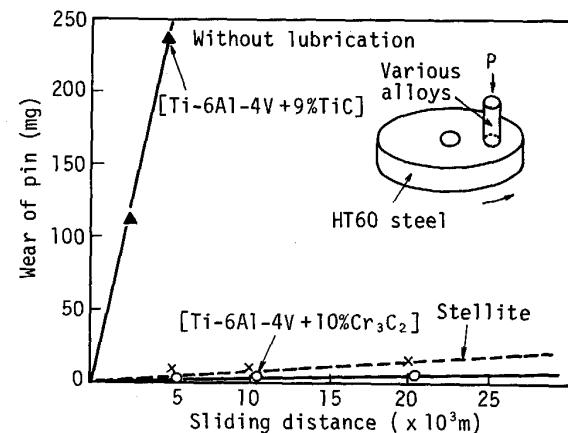


Fig. 4. Wear resistance of various alloys by Ar arc melting.

が  $\alpha'$  Ti 相となる NbC、TiC を混合溶解した肉盛合金の耐摩耗性は全く改善されないことが判明した。

次に Ar アーク溶解により、Ti-6Al-4V 合金と 10 vol% の  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  及び 9 vol% TiC 炭化物を混合溶解し作成した合金インゴットの耐摩耗性を調査した。ピンは両インゴットから熱処理 (1000°C × 1 h, WQ) 後、機械加工により作成したものである。Photo. 3 にこれらの合金のミクロ組織、Fig. 4 に耐摩耗試験結果を示す。両合

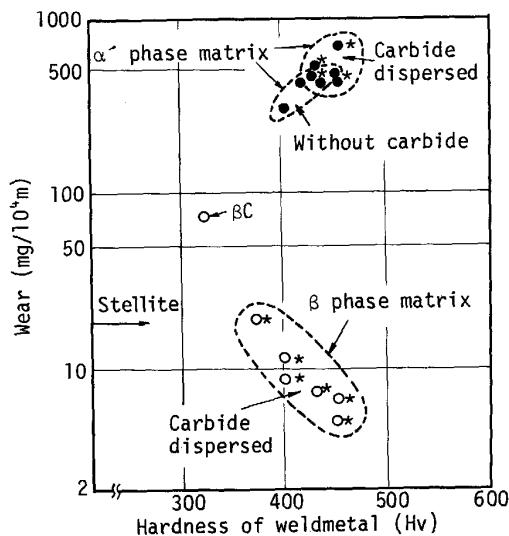


Fig. 5. Effect of hardness and matrix phase of weldmetal on wear.

金共マトリックス中に TiC 晶出粒子が認められる。[Ti-6Al-4V + TiC] 合金の場合、PTA 肉盛法で合金化した場合と異なり、Ti 合金が溶湯となっている時間が長いため、TiC は溶湯と反応して融解し、未溶解 TiC 粒子はなくなりすべて晶出 TiC となる。両合金の C 量を同じとして (1.7 wt%) TiC 晶出量がほぼ等しくなるように合金化している。両合金中の TiC の形状、量、分布状態は等しいが耐摩耗性は大きく異なりマトリックスが  $\beta$ Ti 相となっている [Ti-6Al-4V + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金の耐摩耗性は極めて優れている。つまり耐摩耗性は硬質粒子のみで改善されるのではなく、チタンの場合マトリックスが  $\beta$ Ti 相であるかどうかが大きな問題であることが、Ar アーク溶解法を用いた場合でも同様に明らかになった。なお TiC 混合溶解合金のマトリックスは  $\alpha'$  Ti 相である。

Fig. 5 に Table 1 の肉盛用粉末を用いて作成した PTA 肉盛合金の硬度と耐摩耗性との関係を示す。同図中には  $\beta$ C 粉末肉盛部の耐摩耗性測定結果も示している。一般的には硬度が高いほど摩耗が少ないとされるが<sup>8)</sup>、本試験では肉盛合金の硬度の耐摩耗性への影響よりもむしろマトリックスが  $\alpha'$  Ti 相か  $\beta$ Ti 相かに大きく影響されていることがわかる。 $\alpha'$  Ti 相マトリックスの場合は炭化物が分散していてもいなくても耐摩耗性は劣る。また  $\beta$ C の結果から理解されるように  $\beta$ Ti 相であっても TiC が分散していない場合の耐摩耗性は硬度が低いこともありステライトより劣るが、 $\alpha'$  Ti 相のチタン合金よりは良好である。つまり  $\beta$ Ti 相はそれ自身ある程度耐摩耗性を有している。

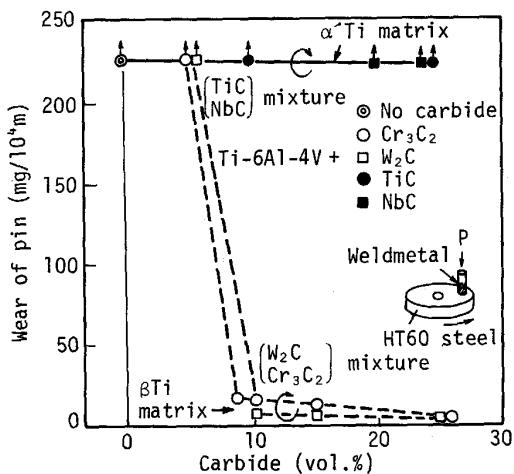


Fig. 6. Effect of carbide volume on wear resistance of various carbide dispersed titanium weldmetals.

### 3・2 炭化物混合量の耐摩耗性への影響

$\beta$ Ti 相の耐摩耗性改善への効果をさらに確認するために、PTA 法を用いて各炭化物分散肉盛合金への炭化物混合溶解量を変化させ、耐摩耗性への影響を検討した。Fig. 6 に各炭化物分散肉盛合金への炭化物混合量の耐摩耗性への影響を示す。[Ti-6Al-4V + W<sub>2</sub>C または Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 肉盛合金においては  $\beta$ Ti 相を生成するために必要な量以上の炭化物が Ti-6Al-4V 合金に混合溶解された場合に、ステライトと同等以上の耐摩耗性を示すことが確認された。しかし [Ti-6Al-4V + TiC または NbC] 肉盛合金においては本実験の炭化物混合範囲である 25 vol% まででは混合溶解炭化物が多くなっても  $\beta$ Ti 相は生成せず耐摩耗性は全く改善されていない。W<sub>2</sub>C または Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> の混合量が少ない場合、また TiC または NbC 混合の場合は共にマトリックスは  $\alpha'$  Ti マルテンサイト相となっている。以上のことから炭化物分散チタン合金の耐摩耗性改善のためにはマトリックスが  $\beta$ Ti 相になっていることが必須、つまりマトリックスが  $\beta$ Ti 相になる以上の炭化物の混合溶解が必要であることが確認された。なお  $\beta$ Ti 化に必要な元素量は Ti-6Al-4V 合金に混合溶解する場合、Cr 約 5 wt%, W 約 20 wt% である<sup>7)</sup>。

### 3・3 炭化物の大きさ及び未溶解炭化物の耐摩耗性への影響

晶出炭化物の粒径及び未溶解炭化物の耐摩耗性への影響を調査した。チタン合金に今回実験に使用した各種炭化物を混合溶解した場合、晶出した炭化物はすべて TiC であることは Table 3 等で明らかになっている。Fig. 7 に [Ti-6Al-4V + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金において Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 混

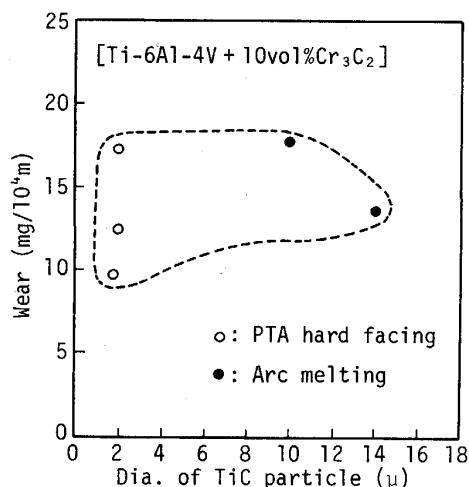
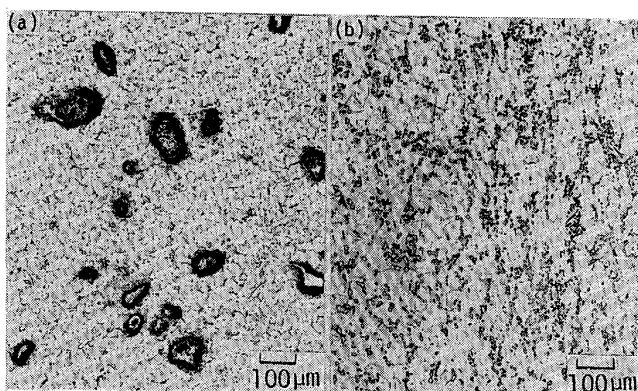


Fig. 7. Effect of diameter of TiC particle on wear.

含量を 10 vol% として、PTA 及びアーク溶解法にて晶出 TiC の粒径が変化した場合に、炭化物分散チタン合金に耐摩耗性がどのように変化するかを調査した結果を示す。晶出 TiC の粒径は凝固時の冷却速度に依存すると考えられる。PTA 处理で合金化した場合は晶出炭化物は約 2 μm と極めて小さく、アーク溶解の場合は晶出炭化物 TiC は 10~14 μm と大きい粒子となっている。

しかしながら TiC 粒子が変化してもこの範囲では耐摩耗性はほとんど変化しないことが判明した。つまり [Ti-6Al-4V + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金の耐摩耗性は今回の実験範囲の TiC 粒径以下では、混合溶解法によらないことが明らかとなり極めて好都合である。

次に未溶解炭化物の影響について示す。Photo. 4 に [Ti-6Al-4V + 10 vol% W<sub>2</sub>C] 合金において、合金化方法を PTA 处理とアーク溶解とした場合のミクロ組織を示す。PTA 处理では W<sub>2</sub>C 未溶解炭化物と TiC 晶出炭



(a) PTA hard facing : Wear loss = 12 mg/10<sup>4</sup>m  
(b) Arc melting : Wear loss = 20 mg/10<sup>4</sup>m

Photo. 4. Effect of undissolved carbide particles on wear in [Ti-6Al-4V+10 vol%W<sub>2</sub>C].

化物があり、アーク溶解では X 線回折より W<sub>2</sub>C 未溶解炭化物はみられず TiC 晶出炭化物のみである。これらの耐摩耗性を調査したが、両者において大きな差は認められず、本実験条件では未溶解炭化物が残っていてもいなくても耐摩耗性はほとんど変化しないという有利な結果が得られた。つまりマトリックスが  $\beta$  Ti 化すれば耐摩耗性が確保され、炭化物の形態にはあまり依存しないということが明らかとなった。炭化物は摺動部相互の密着防止と自身の滑り効果により、凝着を防止し耐摩耗性向上に役立つと考えられるが、PTA 处理で多少未溶解炭化物が残っても晶出 TiC が数 vol% 以上あるので耐摩耗性は変化しなかったものと思われる。

### 3・4 摩耗試験相手材の摩耗特性

[Ti-6Al-4V + 25 vol%W<sub>2</sub>C] 合金、[Ti-6Al-4V + 10 vol%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金自身の耐摩耗性はステライトと同等以上であることが前述のこととで明らかになったが、相手材の摩耗量が大きければ摺動部全体としての摩耗が大きくなってしまうことになる。

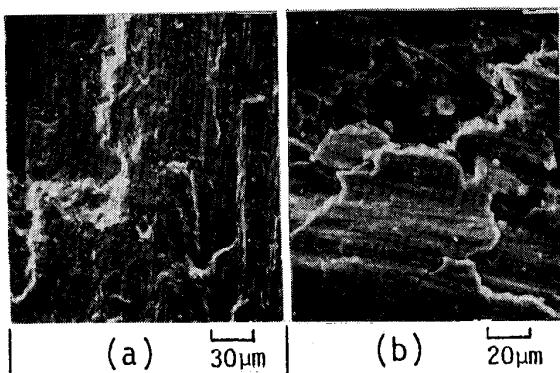
Fig. 8 に PTA 处理によって合金化した肉盛部と相手材 HT60 鋼の 10 000 m 当たりの両摩耗量の関係を示す。[Ti-6Al-4V + W<sub>2</sub>C]、[Ti-6Al-4V + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 肉盛合金部の摩耗量はステライトと比べても少ないので前述のとおりであるが、相手材 HT60 鋼の摩耗量も極めて少なくステライトの相手材摩耗量以下で、極めて優れている。

これに対して Ti-6Al-4V 合金のみ及び TiC, NbC 混合肉盛合金では、自身の摩耗量も大きいが相手材の摩耗量も大きく、耐摩耗性が劣っていることがわかった。つまりマトリックスが  $\beta$  Ti 相でその中に TiC 粒子が微細分散した組織を呈する合金は相手材に対して優れた耐摩耗適合性を有することが明らかとなった。

この原因を調査するために摩耗試験後の炭化物混合肉盛したピン摺動面を SEM 観察した。Photo. 5 に耐摩耗

Materials	Wear				Weldmetals					
	Wear of disk(mg/10 <sup>4</sup> m)				Wear of pin (mg/10 <sup>4</sup> m)					
	800	600	400	200	0	100	200	300	400	500
High 6-4						460Hv				
6-4 + 25%NbC						420Hv				
6-4 + 25%TiC						450Hv				
6-4 + 10%Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>					400Hv					
6-4 + 25%W <sub>2</sub> C					450Hv					
Stellite (on HT60)					430Hv					

Fig. 8. Relationship between wear of various weldmetals (Pin) and that of HT60 steel (Disc), when the sliding distance is 10 000 m.



(a) [Ti-6Al-4V+10%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] (b) [Ti-6Al-4V+25%NbC]  
 Photo. 5. SEM micrographs of the wear-tested faces.

性に優れた [Ti-6Al]-4V + 10 vol%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金摺動面と耐摩耗性に乏しい [Ti-6Al]-4V + 25 vol%NbC] 合金摺動面を示す。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 混合肉盛合金摺動面にはクラックは見られないが、NbC 混合肉盛摺動面にはクラックが認められマトリックスが延性に乏しいと考えられた。また TiC 混合肉盛合金摺動面にもクラックが見られた。

これらのことから、 $[\beta \text{ Ti} + \text{TiC}]$  組織合金では晶出 TiC 粒子が相手材との密着防止、自身の滑り効果を発揮して、相手材の摩耗が抑えられるのに対し、 $[\alpha' \text{ Ti} + \text{TiC}]$  組織合金ではマトリックスが脆く、晶出 TiC 粒子がマトリックスに保持されないため TiC 粒子の効果がなくなり、相手材の摩耗が大きくなっていると予想される。なお、上述の結果として、トルク法を用いて測定した動摩擦係数は  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  混合肉盛合金の方が低かった。

## 4. 考察

以上のように Ti マトリックスを  $\beta$  Ti 相化する金属元素を含む炭化物を混合溶解することで極めて耐摩耗性に優れた、チタン系では画期的な材料を見出すことができたが、この開発の過程で二つの新たな重要な現象を見出した。一つは混合した炭化物が溶解中に分解し、新たな炭化物 TiC が極めて均一に分散晶出することであり、他は炭化物分散 Ti 合金の耐摩耗性発揮にはマトリックスが  $\beta$  Ti 相であることが必要条件であることである。以下にこれらについてさらに考察を行った。

#### 4・1 炭化物分散 Ti 合金組織の生成機構

Ti-6Al-4V 合金に  $W_2C$  及び  $Cr_3C_2$  を混合溶解することで  $\beta$  Ti 相マトリックス中に TiC が微細分散した組織となるが、この組織の生成機構について検討した。

W<sub>2</sub>C 及び Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> は TiC に比べて極めて不安定な炭

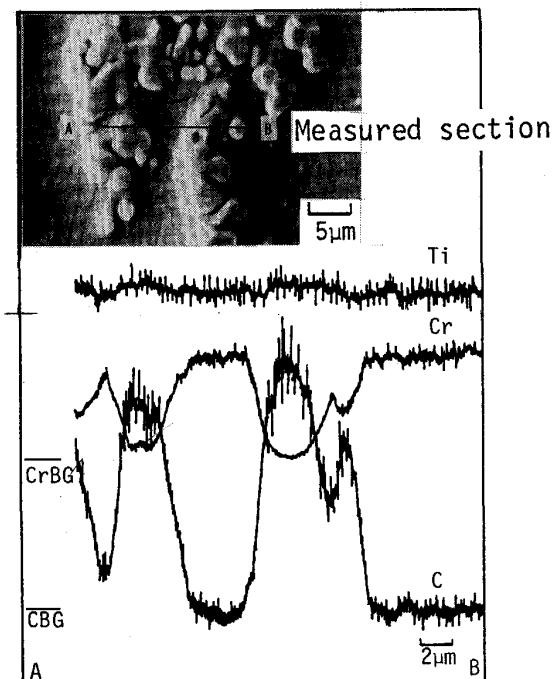
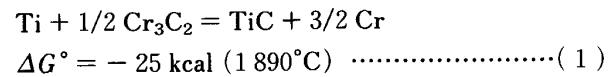


Fig. 9. EPMA line analysis on [Ti-6Al-4V+10%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>].

化物である<sup>5)</sup>. したがって例えば [Ti-6Al-4V + Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金において、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> が溶解し本合金が凝固する過程で(1)式に示す関係が成立する.



$\Delta G^\circ$  はマイナスであることから右方向に反応が進行する。

この時の平衡関係を計算すると、平衡状態では  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  はほとんどなくなり、 $\text{TiC}$  と金属  $\text{Cr}$  が生成することがわかる。 $\text{TiC}$  は凝固中にマトリックス中に微細晶出分散し、 $\beta$  相安定化元素である  $\text{Cr}$  はマトリックス中に固溶し、マトリックスを  $\beta\text{-Ti}$  化する。同様のことが  $\text{W}_2\text{C}$  を混合溶解しても生じる。

Fig. 9 に [Ti-6Al-4V + 10 vol%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>] 合金肉盛部の EPMA 線分析結果を示す。これによると球状晶出物には Cr が全く含まれておらず、Ti と C のみがあり TiC 晶出物であることがわかるが、注目したいのはマトリックス中には C がほとんど含まれていないことである。つまり Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粒子から分離した C はほとんど TiC となって晶出しており、(1)式で示される反応が極めて短時間にすべて完了し、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> は存在していないことが明らかとなった。

なお  $W_2C$ ,  $TiC$ ,  $NbC$  炭化物の融点はおのおの 2860, 3140, 3506°C で  $Ti-6Al-4V$  合金の融点(約 1600°C)に比べかなり高く、PTA 处理では炭化物が一部未溶解

Alloys	Upsetting limit (%)			Hardness
	20	40	60	
$\beta$ Ti(Ti-Al-V-Cr)				315HV
( $\alpha$ + $\beta$ )Ti(Ti-6-4)				320HV
$\alpha'$ Ti(Ti-6-4)				330HV

Fig. 10. Cold deformability of various Ti alloys.

になることが理解される。また新たに晶出した TiC 炭化物はすべての炭化物の中で硬度が高い部類であり、耐摩耗性に有利である<sup>4)</sup>。

#### 4・2 耐摩耗性向上機構の検討

$\beta$  Ti 相マトリックス中に TiC 粒子を微細分散した本合金の耐摩耗性が優れている原因について検討する。

Ti 合金と HT60 鋼との摩耗形態は一般的な凝着摩耗と思われる。凝着摩耗の基本的メカニズムは次のように考えられている<sup>8)</sup>。ピンとディスクが摺動を行うと表面の微視的形状によって決まる真実接触点が生じる。炭化物分散チタン合金の場合は TiC 晶出粒子がその役割を担う。そこに集中して作用する垂直力と摩擦力によって、接触点近傍の材料内部に応力場と歪み分布を生じ、かなりの部分が塑性変形する。それゆえ (a) マトリックスが脆い場合、(b) マトリックスと晶出 TiC との整合性が乏しい場合はクラックが発生・進展して摩耗粉が生じる。

本研究では上記 (a) に注目して、 $\beta$  Ti マトリックスと  $\alpha'$  Ti 相マトリックスの冷間塑性変形能を調査した。 $[Ti-6Al-4V + 10 \text{ vol\%} Cr_3C_2]$  合金マトリックスとほぼ同じ成分を有する  $\beta$  Ti 相の合金 (Ti-5.7Al-3.6V-10.8Cr) と、 $[Ti-6Al-4V + 10 \text{ vol\%} TiC]$  合金マトリックスとほぼ同一成分の  $\alpha'$  Ti 相の合金 (Ti-5.7Al-3.6V) を Ar アーク溶解法にて溶製し、切削にて  $\phi 9 \times 13.5 \text{ l}$  据込み試験片を作成して、冷間変形能を測定し、結果を Fig. 10 に示す。両合金の硬度はほぼ同等にもかかわらず変形能は大きく異なっている。 $\beta$  Ti 相合金は高い変形能を有しているが、 $\alpha'$  Ti 相合金の変形能は低く、少しの塑性変形でクラックが生じることがわかった<sup>9)</sup>。このことは Photo. 5 に示す  $\alpha'$  Ti マトリックスを有する  $[Ti-6Al-4V + NbC]$  合金の摺動面に多数のクラックが発生している事実を裏づけている。なお同図中に示すように ( $\alpha$ + $\beta$ ) 相の熱間圧延された Ti-6Al-4V 合金も変形能は低い。

以上のことから、 $\beta$  Ti マトリックス中に TiC 粒子を微細分散した本合金の耐摩耗性が優れる原因として、

$\beta$  Ti 相の高延性に起因すると考えられる。

## 5. 結論

チタン合金中の各種炭化物を PTA 肉盛り、アーク溶解法を用いて混合溶解しその耐摩耗性を改善することを試み以下の結論を得た。

(1) 炭化物分散によるチタン合金の耐摩耗性を改善する効果は、混合する炭化物の種類によって大きく異なる。 $W_2C$ 、 $Cr_3C_2$  を約 10% 以上混合溶解することによってステライトと同等以上の長期間の安定した自ら及び相手材の耐摩耗性が得られた。この耐摩耗性改善効果は PTA 肉盛り、アーク溶解法によらず合金の成分によって決まるものである。

(2)  $W_2C$  または  $Cr_3C_2$  を混合溶解することで、晶出反応によりマトリックスの  $\beta$  Ti 相化と微細晶出分散 TiC が同時に得られ、この組織的特徴により耐摩耗性が改善されたもので、単に合金の炭化物混合による高硬度化に起因するものではない。炭化物を混合溶解しても [ $\alpha'$  Ti 相 + TiC] になる場合、例えば NbC、TiC 混合溶解では耐摩耗性は改善されない。

(3) マトリックスが  $\beta$  Ti 相であれば、凝固冷却速度の違いにより、晶出 TiC 粒子径が本実験範囲内で変化しても、また未溶解炭化物が残っても耐摩耗性改善効果は変化しない。

(4) マトリックスが  $\beta$  Ti 相化することで耐摩耗性が改善される原因是、摺動面の観察、変形能試験結果より、 $\beta$  Ti 相の高延性に起因し、摺動中の塑性歪みにより炭化物周囲のマトリックスにクラックが生じず、TiC 粒子の耐摩耗効果を有效地に發揮できるからと考えられる。

## 文 献

- 1) K. TOYAMA and T. KUWAYAMA: Automotive materials symposium (1986) [AIME]
- 2) M. CORCHIA, P. DELOGU, F. NENCI, A. BELMONDO, S. CORCORUTO and W. STABIELLI: Wear, 119 (1987), p. 137
- 3) K. C. ANTONY: J. Met., 35 (1983), p. 52
- 4) 加藤哲男、竹内宥公: 鉄と鋼, 75 (1989), p. 42
- 5) 日本金属学会: 金属データブック (1987), p. 150 [丸善]
- 6) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5 th Edition (1979)
- 7) 美馬源次郎: チタン合金状態図集 (1986) [東レ経営研]
- 8) 日本塑性加工学会: 塑性加工におけるトライボロジー (1988), p. 43 [コロナ社]
- 9) 高橋 渉、志田善明、桑山哲也: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1374