窒化処理 Ti の諸性質について*

中野 弘一** 山本 俊二** 小林 弘** 高村 昭**

Koichi Nakano, Shunji Yamamoto, Hiroshi Kobayashi and Akira Takamura:
The Properties of Nitrided Titanium. Laboratory tests were carried out on the wear resistance, corrosion resistance and mechanical properties of titanium nitrided in nitrogen stream at 850°C for 16~80 hr. The wear resistance of titanium was remarkably improved by nitriding. According to the results of sliding experiments, nitrided titanium showed satisfactory surface properties in combinations with the following materials: Cast iron, hard chromium plating and nitrided titanium itself respectively in unlubricated conditions; bronze, cast iron, carbon steel, low alloy steel, Carbaite, bakelite, hard chromium plating and nitrided titanium itself respectively in lubricated conditions. On the whole, the corrosion resistance of titanium was not affected adversely by nitriding and, further, it was interesting to note that the nitriding even improved the resistance in reducing environments. The effect of nitriding on the mechanical properties of titanium was negligible.

(Received March 2, 1960)

I. 緒 言

Ti の耐摩耗性改善を目的とする窒化法の実用性を論ず

る場合には、窒化方法のみならず窒化処理 Ti の耐摩耗性ならびに Ti の諸性質に及ぼす窒化の影響を検討しなけれ

** 神戸製鋼所神戸研究部

* 1958年4月本会東京大会に発表; Ti の表面硬化に関する研究(第2報)

ばならない。従来窒化処理 Ti の諸性質について報告されている例は稀であり、僅かに吉田・磯野⁽¹⁾が耐摩耗性について、また Bungardt-Rüdinger⁽²⁾が機械的性質について簡単な報告を行っているのみである。前報⁽³⁾では窒素ガスによる窒化法について述べたが、今回は窒化処理 Ti の耐摩耗性、機械的性質ならびに耐食性について述べる。

II. 試料ならびに実験方法

1. 試料

消耗電極二重溶解法による 500 kg インゴットより分塊および鍛造を経て製作した直径 35 mm の丸棒を 700°×1 hr 焼鈍し、これより所要の摩耗試験片、抗張試験片ならびに衝撃試験片を製作した。その化学成分を Table 1 に示す。腐食試験片は前報⁽³⁾で用いた厚さ 2 mm の板より製作した。

Table 1 Chemical composition of specimen.

	Fe	Si	O ₂	N ₂	H ₂	Ti
%	<0.05	<0.05	0.083	0.031	0.005	Bal

2. 摩耗試験

アムスラー摩耗試験機により乾燥ならびに給油状態において窒化処理 Ti と種々な材料の組合せについて摺動摩耗

5 cc/min の割合で給油した。試験片の温度上昇は Fig. 1 に示したごとく固定片の摺動面から 3 mm 離れた位置に

Fig. 1 Wear test specimens.

あけた直径 3 mm の孔に熱電対を挿入して測定し、また摩擦係数 μ は次式より算出した。
 $\mu = M/r \cdot p$
ただし M : 摩擦モメント, r : 回

転半径, p : 試験荷重

3. 機械試験ならびに耐食試験

抗張試験片は JIS 4 号試験片に準じた試験片 ($\phi = 7$ mm, G.L. = 25 mm), シャルピー衝撃試験片は JIS 3 号試験片 (10×10×55 mm, 2 mm U ノッチ) を用い、これらを 850°において窒化して試験に供した。

耐食試験には 1.5×10×25 mm の試片をエメリー紙 No.

Table 2 Results of wear test under unlubricated condition.
(slided distance: 324m)

Combination		Wear loss (mg/cm ²)		Coefficient of friction	Remarks
fixed piece	rotary piece	fixed piece	rotary piece		
Ti	Ti	18.7	5.3	0.58	heavy roughening of seized surface
〃	18-8 Stainless steel	22.7	2.7	0.51	many scratch traces
〃	Bronze	0.1	92.6	0.73	great wear loss of bronze
〃	Hastelloy C	7.5	8.2	0.73	many scratch traces
〃	Cast iron	7.8	10.4	0.58	relatively smooth
〃	Carbon steel	2.2	6.3	0.58	scratch traces
Nitrided Ti	Ti	1.6	3.9	0.51	scratched surface
〃	Nitrided Ti	2.3	0.1	0.36	smooth
〃	18-8 Stainless steel	10.4	5.1	0.44	tendency of surface roughening
〃	Bronze	1.2	0.5	0.44	relatively smooth
〃	Hastelloy C	5.0	3.4	0.58	scratch traces
〃	Cast iron	0.7	0.6	0.51	smooth
〃	Carbon steel	0.1	0.5	0.80	tendency of surface roughening
〃	Hard Cr plating	3.0	0.7	0.58	smooth

試験を行い、摩耗量、温度上昇および摩擦係数の測定を行った。試験片の大きさおよび摩擦状況は Fig. 1 に示すようである。試験片は予め全面研摩仕上げした後前報⁽³⁾で述べた方法により窒素ガス中で 850°×16 hr の窒化処理を行い試験に供した。摩耗試験条件としては実用性ならびに試験結果の比較の容易さなどを考慮して乾燥状態では荷重 3 kg/cm²、周速 0.6 m/sec、給油状態では荷重 10 kg/cm²、周速 0.3 m/sec とした。潤滑油はモビール油 井30 を使用し

05 まで研摩した後 850°×16 hr の窒化を行ったものを試験片とした。

III. 実験結果

1. 耐摩耗性

Fig. 2 は乾燥状態における試験結果の一例であるが、窒化により Ti の耐摩耗性は著しく改善されている。摩耗距離を 324 m 一定とし窒化処理 Ti および Ti と各種材料とを組合せた場合の乾燥状態における試験結果をまとめると Table 2 のようになる。すなわち Ti と他の材料との組合せにおいてはいずれも摩耗量が大きくかつ摩擦面の荒れが激しく、この傾向は特に Ti-Ti、Ti-ステンレス鋼および Ti-青銅の組合せにおいて著しい。一方窒化処理 Ti との

(1) 吉田、磯野：機械試験所々報, 10(1956), 78.

(2) K. Bungardt u. K. Rüdinger: Z. Metallk., 47 (1956), 577.

(3) 高村：本誌, 24(1960) No. 9.

組合せにおいては、おむね摩耗量は小さく、摩擦面の外観も良好であり、窒化の効果が明瞭に顕われている。しかし

Fig.2 Wear curves of Ti and nitrided Ti under unlubricated condition.

Table 3 Results of wear test under lubricated condition.
(slided distance: 108 m)

Combination		Wear loss (mg/cm ²)		Coefficient of friction	Remarks
fixed piece	rotary piece	fixed piece	rotary piece		
Ti	Ti	85.0	10.0	0.52	scratch traces
〃	18-8 stainless steel	15.0	4.0	0.45	tendency of seizing
〃	Bronze	0.3	0.6	0.11	smooth
〃	Hastelloy C	8.4	10.0	0.30	scratched surface
〃	Cast iron	3.6	2.0	0.10	relatively smooth
〃	Carbon steel	2.0	13.0	0.45	tendency of seizing
Nitrided Ti	Ti	3.7	11.9	0.49	Smooth
〃	Nitrided Ti	0.9	0.2	0.10	Smooth
〃	18-8 Stainless steel	25.0	7.4	0.40	Seizured surface
〃	Bronze	0.0	0.5	0.13	Smooth
〃	Hastelloy C	22.0	8.7	0.40	Seizured surface
〃	Cast iron	0.4	0.2	0.11	Smooth
〃	Carbon steel	0.0	0.7	0.11	Smooth
〃	Low alloy steel	0.6	0.7	0.13	Smooth
〃	Carbaitte*	0.6	0.0	0.13	Smooth
〃	Bakelite	0.5	0.0	0.13	Smooth

* made by National Carbon Co., U.S.A

窒化処理 Ti- ステンレス鋼および窒化処理 Ti- ハステロイ C の組合せにおいては、なおかなりの摩損を生じ耐摩耗性は充分でない。また窒化処理 Ti-Ti の組合せにおいては Ti 側に引掻きを生ずる。

Table 3 は摩耗距離 108 m における給油試験の結果であるが、乾燥試験の場合とはほぼ同様な傾向を示し、いずれの組合せにおいても窒化による耐摩耗性改善効果は顕著である。しかし乾燥試験の場合と同じく窒化処理 Ti- ステンレス鋼および窒化処理 Ti- ハステロイ C の組合せにおいてはなお耐摩耗性は充分でない。Ti- 青銅の組合せは給油状態では良好な耐摩耗性を示しているが、Ti に対する潤滑剤の効果としてはむしろ特異な例である*。

以上述べた比較的短時間の試験において良好な結果を示した窒化処理 Ti と青銅、鋳鉄、炭素鋼、低合金鋼、カーバ

イトおよびベークライトとの組合せ、ならびに窒化処理 Ti 同志の組合せについて長距離摩耗試験を行った結果を Table 4 に示す。Ti- 青銅の組合せにおいては摩耗距離の

Table 4 Results of wear test under lubricated condition for long slided distance.

Combination		Slided distance (m)	Wear loss (mg/cm ²)	
fixed piece	rotary piece		fixed piece	rotary piece
Nitrided Ti	Nitrided Ti	8,127	1.2	0.2
〃	〃	90,000	1.6	0.3
〃	Bronze	8,127	0.1	0.8
〃	〃	90,000	0.2	1.0
〃	Cast iron	8,127	0.7	0.4
〃	Carbon steel	8,127	0.1	0.9
〃	Low alloy steel	8,127	1.0	2.0
〃	Carbaitte	8,127	0.6	0.0
〃	〃	90,000	0.8	0.0
〃	Bakelite	8,127	0.7	0.0
Ti	Bronze	8,127	0.5	10.0

延長とともに摩耗量が増加するが、窒化処理 Ti と他の材料との組合せにおいては長距離摩耗においても窒化層の剥

離を生ずることなく依然として良好な耐摩耗性を示している。なお用いた窒化処理 Ti は 850° × 16 hr の窒化を行い硬化層の厚さは約 50 μ であるが、窒化時間を 72 hr、硬化層の厚さを約 80 μ としたものについても同様な結果が得られた。また固定片の摩擦による温度上昇はいずれの組合せにおいても 10~40° の範囲内にあつたが、摩耗量が大きな場合ほど温度上昇も大であり、摩擦係数とはほぼ同様な傾向を示した。

2. 機械的性質

* Ti は通常の潤滑剤に対するなじみが悪いいため潤滑効果がないとされており⁽⁴⁾、著者らの実験においても数種類の液状ならびにグリース状の潤滑剤は Ti- 青銅以外の組合せではその効果は殆んど認められなかつた。

(4) E. Rabinowicz: Metal Progr., 65 (1954), 107.

Fig.3 Effect of nitriding on the mechanical properties of Ti.

Table 5 Corrosion resistance of Ti nitrided at 850° for 16 hr.

Environment	Duration of test (hr)	Corrosion rate (mil/y)	
		Nitrided Ti	Ti
HCl 1% boiling	8	0	25
3% boiling	8	0	146
5% boiling	8	3.0	382
10% boiling	8	365	2,200
10% 30°	240	0	7.0
20% 30°	240	0	53
30% 30°	240	0.4	225
35% 30°	240	580	
H ₂ SO ₄ 1% boiling	8	0	104
3% boiling	8	0	603
5% boiling	8	29	
10% boiling	8	410	
10% 30°	240	0	11
40% 30°	240	0	45
60% 30°	240	0	11
80% 30°	240	0	1,300
98% 30°	240	0	
H ₃ PO ₄ 10% boiling	8	20	410
50% 30°	240	0	3.8
HF 1% 30°	240	dissolved	dissolved
HNO ₃ 65% 30°	240	2.2	0
65% boiling	8	180	32
Oxalic acid 5% boiling	8	9.0	1,100
sated 30°	240	0	14
Formic acid 50% boiling	8	9.6	
50% 30°	240	0	0
Acetic acid 99% boiling	8	0	0
99% 30°	240	0	0
Ferric chloride 10% boiling	8	0	0
Aluminum chloride 25% boiling	8	0	0
Wet Cl ₂ , 100°	240	0	0

Fig.3は850°における窒化時間と機械的性質との関係を示すものであるが、80 hrの窒化によつても抗張力、耐力、伸びおよび絞りとは未処理のTiと殆んど変わらない、シ

ャルビー衝撃値は窒化時間とともに低下するが、80 hr窒化を行つた場合でも13 kg·m/secであり実的には問題

Table 6 Corrosion resistance of nitrided Ti, the surface film of which is stripped off.

Environment	Duration of test (hr)	Corrosion rate (mil/y)	
		Nitrided Ti*	Ti
HCl 1% boiling	8	27	25
3% boiling	8	95	146
30% 30°	240	146	225
H ₂ SO ₄ 1% boiling	8	122	104
3% boiling	8	593	603
75% 30°	240	188	325
HNO ₃ 65% boiling	8	34	32

* The surface film was stripped off by dipping in boiling 65% HNO₃ for 5 hrs.

にならないと考えられる。Bungardt-Rüdinger²⁾の報告によれば850°×48 hrの窒化によつて衝撃値のみならず、伸びおよび絞りも相当低下しているが、これは彼等の実験においては窒化雰囲気中に酸素が混入していた疑いがあり

そのためではないかと考えられる*。

3. 耐食性

Table 5は850°×16 hrの窒化を行つた試片について各種の腐食環境において耐食試験を行つた結果である。硝酸を除いてはいずれの環境においても窒化により耐食性は向上しているが、これはステンレス鋼の窒化の場合と著しく異なるところである。硝酸に対して耐食性が悪くなるのは最表面の化合物層が硝酸に溶解するためである。この化合物層は厚さ約3μ、外観は黄金色であり、常温の濃硝酸に20 min浸漬すると黄金色は消えて鉛色となるが、溶解は最表面部だけに限られ化合物層は殆んど残っている。これをさらに5 hr沸騰濃硝酸中に浸漬すると完全に溶解する。このように化合物層を溶解し去つたものについて塩酸、硫酸および硝酸中において耐食試験を行つた結果はTable 6のようであり、化合物層を溶解し去つた後は未処理のTiとはほぼ同じ腐食挙動を示している。

硝酸を除いた他の環境において耐食性が向上するのは窒化により表面にTiNを主体とする極めて緻密な化合物層が生成するためと考えられるが、上記の試験は比較的短時間であるためこのような被膜の防食効

* Bungardt-Rüdingerの得た硬化層の厚さは850°×48 hr窒化の場合240μ以上であり、これは窒素のみによる拡散層とは考えられず、むしろかなり多量の酸素が混入しているものと考えなければならない。Ti中における酸素の拡散については別に報告する。

果の信頼性についてはなお検討を要すると思われる。しかしいずれにしても窒化により Ti の耐食性が劣下することではなく、また硝酸などの酸化性環境において使用した場合でも耐摩耗性に寄与するのは内部の硬化層であるため表面の化合物層が溶解しても差支えないものと考えられる。

IV. 総 括

窒素ガスにより 850°において 16~80hr 窒化した Ti の耐摩耗性、機械的性質ならびに耐食性について Ti と比較試験を行い、次のような結果が得られた。

(1) Ti は Ti 同志あるいは異種金属と摩擦した場合極めて熔着し易く潤滑剤とのなじみも悪いが、窒化によりその耐摩耗性は著しく改善される。すなわち窒化処理 Ti は無潤滑状態では鋳鉄、硬質クロム鍍金および窒化処理 Ti との組合せにおいて、また潤滑状態では青銅、鋳鉄、炭素鋼、

低合金鋼、カーバイト、ベークライトおよび窒化処理 Ti との組合せにおいては極めて良好な摩擦性質を示す。しかしステンレス鋼およびハステロイ C との組合せにおける耐摩耗性は充分でない。

(2) 窒化により Ti の抗張性質は殆んど影響を受けない。衝撃値は若干低下するが実用上差支えない程度である。

(3) 還元性の環境における Ti の耐食性は窒化により改善される。これは窒化により表面に生成する緻密な化合物層による防食効果のためと考えられる。この化合物層は硝酸などの強酸化性環境においては比較的容易に溶解するが、一旦溶解した後においては窒化処理 Ti は未処理 Ti とほぼ同様な腐食挙動を示すに至る。従つて全体として Ti の耐食性は窒化により劣下することはない。

終りに本研究の遂行に当つて種々御指導賜つた当社研究部長高尾善一郎氏に深く感謝する次第である。