純チタンの疲労挙動に及ぼすガス窒化の影響*

戸 梶 恵 郎^{*1}, 小 川 武 史^{*1}, 柴 田 英 明^{*2}

The Effect of Gas Nitriding on Fatigue Behaviour of Pure Titanium

Keiro TOKAJI, Takeshi OGAWA and Hideaki SHIBATA

The effect of gas nitriding on fatigue behaviour has been studied on pure titanium under rotating bending. Smooth specimens were nitrided for 9 h at 850 °C and 1 000 °C in pure nitrogen gas. The depths of the nitrided layer obtained were approximately 20 μm and 55 μm, respectively. The fatigue strengths of nitrided specimens were superior to those of untreated specimens; in particular, fatigue strength was markedly increased by nitriding at 850 °C, which was higher than that of specimens annealed at 700 °C. Based on detailed observations of crack initiation, growth and fracture surfaces, it is concluded that the excellent fatigue strength of nitrided specimens is attributed to both improved crack initiation resistance and growth resistance by nitriding.

Key Words: Fatigue, Nitriding, Pure Titanium, Crack Initiation, Crack Growth

1. 結 言

チタンはオーステナイト系ステンレス鋼に優る耐食性を有し、また純金属としては比較的強度も高いので、化学プラントの構造材や配管などに用いられている。しかし、チタンの力学的性質、なかでも疲労特性に関しては、これまでに必ずしも十分なデータが得られているとは言えない。そこで、著者らは最近疲労き裂進展挙動について研究し、その結果を報告した⁽¹⁾⁽²⁾。

一方、チタンは上述の優れた性質の反面、耐摩耗性に劣るという欠点を有している。すなわち、他の金属との摩擦の際、摩耗量が大きくかつ摩擦面の荒れも激しく、焼付きを起こしやすい。このような性質を改善するために、ガス窒化⁽³⁾⁻⁽⁷⁾、レーザを用いた窒化⁽⁷⁾⁽⁸⁾、窒素や炭素などのイオン注入⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾などによって表面を改質する種々の表面処理法が試みられている。こうした処理によって耐摩耗性は著しく改善される⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾が、チタン合金においてはかえって疲労強度の低下を招く⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾⁽¹¹⁾ことも指摘されており、この原因については必ずしも明らかにされていないようである。以上の

ことから、上記各種表面処理の疲労強度に及ぼす影響について、系統的に評価することの必要性が理解される。

そこで、本研究では、チタンおよびチタン合金の疲労挙動に及ぼす窒化の影響に関する研究の一環として、処理時間を一定とし2種類の温度でガス窒化を施した工業用純チタンの回転曲げ疲労試験を行い、疲労き裂発生、成長およびフラクトグラフなどの詳細な観察を通じて疲労強度に及ぼす窒化の影響について検討した。

2. 材料および実験方法

実験に用いた材料は素材直径13 mmの工業用純チタン丸棒材(TB 35 C)で、その化学成分を表1に示す。試験片は直径8 mm、平行部10 mmの平滑回転曲げ疲労試験片である。平行部をエメリー紙で研磨後、電解研磨を施し、さらに以下に示す熱処理および窒化処理を行い、実験に供した。

(1) 700°C・1 h 保持真空焼なまし(焼なまし材)

表 1 材料の化学成分(wt.%)

H	O	N	Fe	Ti
0.0019	0.095	0.008	0.043	bal.

* 原稿受付 平成2年5月11日。

^{*1} 正員、岐阜大学工学部 (〒501-11 岐阜市柳戸1-1)。^{*2} 正員、岐阜県金属試験場 (〒501-32 関市小瀬1288)。

- (2) 850°C・9 h 窒化処理 (850°C 窒化材)
- (3) 850°C・9 h 保持真空焼なまし
(850°C 未処理材)
- (4) 1000°C・9 h 窒化処理 (1000°C 窒化材)
- (5) 1000°C・9 時間保持真空焼なまし (1000°C 未処理材)

ここで、(1)の焼なまし材は純チタンの標準の処理であり、基準データを得るために、また(3)および(5)の未処理材は、窒化処理が高温で長時間を要するから、それに伴う結晶粒の成長が考えられたので、窒化材との直接の比較のために用いたものである。

窒化処理は、試験片を入れた炉内を十分排気、高真空としたのち処理温度まで加熱し、続いて市販の窒素ガス(純度99.99%)を注入し、炉内の圧力を0.13 MPa(1.3気圧)に保った状態で所定の時間保持することにより行った。

表2に前述の5種類の処理材の機械的性質を示す。結果は疲労試験片と同じ直径のJIS 2号試験片によるものである。表から明らかなように、窒化の影響は0.2%耐力に認められ、窒化材のほうがいくらか高くなるが、引張強さに対しては小さい。これは変形に伴って硬質の窒化層が心部の変形に追従できなくなり、一部(TiN層と思われる)が脱落するためと考えられる。また、伸びや絞りも窒化材のほうが小さくなる傾向がある。なお、いずれの処理温度においても結晶粒の粗大化が認められ、とりわけ1000°Cでは変態点(882°C)を超えるため著しく粗大化している。

疲労試験は、容量98 N・mの小野式回転曲げ疲労試

験機を用い、繰返し速度約57 Hz、室温大気中で行った。疲労き裂の発生および成長挙動の観察は、所定の繰返し数で試験機を一時停止し、アセチルセルロースフィルムを用いて平行部のレプリカを採取する方法によった。また、破面観察には走査形電子顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

3.1 窒化層の性状 図1に窒化層の組織写真を示す。これから判断される窒化層の深さは850°C窒化材で約10 μm 、1000°C窒化材で約54 μm である。

窒化材の断面上の硬さ分布を微小ビッカース硬さ計(測定荷重:0.25 N)を用いて測定した結果を図2に示す。縦軸は心部の硬さの平均値 H_{v0} で基準化した硬さ、横軸は表面からの距離である。この結果から、850°C窒化材では表面から20~30 μm 程度、1000°C窒化材では50~60 μm まで硬さが上昇していることがわかる。これらの距離は図1の組織写真による窒化層の深さよりも若干大きい。実質的な窒化層の深さと考えてよいと思われる。また、窒化層は処理時間を一定とすれば、処理温度が高くなるに従って深くなり、かつ硬さの絶対値も増加する。このような傾向はすでに認められており^{(3)(5)~(7)}、窒化層の深さは処理温度と時間のみの関数であることも指摘されている⁽⁵⁾。 H_{v0} は850°C窒化材で175、1000°C窒化材で160程度であるから、表面直下では硬さは500以上に、最表面では1000以上に達するものと予想される。

窒化材の表面は黄金色を呈しており、その色は処理温度の高いほうが濃い。窒化層の表面近傍のごく薄い層はTiNの化合物層であり、他の大部分は α 相への窒素の固溶による固溶体硬化層であることが知られている⁽³⁾。なお、変態点を超える温度における窒化は、母材の再結晶によって表面に凹凸を生じることも認めら

表2 材料の機械的性質

Treatment	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ MPa	Tensile strength σ_b MPa	Breaking strength on final area σ_m MPa	Elongation ϕ %	Reduction of area ψ %	Grain size d μm
700°C・1 h annealed	324	434	776	28	57	66
850°C 9 h untreated	246	383	863	39	69	120
850°C 9 h nitrided	263	384	711	36	64	138
1000°C 9 h untreated	317	409	669	34	58	328
1000°C 9 h nitrided	356	437	541	28	42	328

(a) 850°C 窒化材

(b) 1000°C 窒化材

図1 窒化材の組織

図2 窒化材の硬さ分布

れている⁽⁵⁾。結果は省略するが、850°C および 1000°C 窒化材についてその表面を接触式表面粗さ計で測定したところ、1000°C 窒化材では 850°C 窒化材と比べてかなり顕著な凹凸が確認された。このような表面の凹凸は摩擦面としての表面性状として不適当である⁽⁵⁾ばかりでなく、後述の疲労強度における低下因子として寄与することが考えられる⁽⁶⁾。

3・2 疲労強度 図 3 に各処理材の $S-N$ 曲線を、また表 3 に疲労限度の値を示す。まず、焼なまし材(未処理材)の結果に注目すると、焼なまし温度の上昇に伴い、疲労強度は低下することがわかる。これは Petch の関係から予測されるように、結晶粒の粗大化に起因するものである。一方、窒化材では、いずれの処理温度においても未処理材と比較すると疲労強度は上昇する。特に 850°C 窒化材の強度上昇が著しく、標準

表 3 疲労限度

Treatment	700°C・1 h	850°C・9 h		1000°C・9 h	
	annealed	untreated	nitrided	untreated	nitrided
Fatigue limit (MPa)	260	250	290	<230	≈240

図 3 $S-N$ 線図

図 4 表面き裂長さと繰返し数比の関係

の 700°C 焼なまし材のそれをも大きく上回る。チタン合金では、窒化によってかえって疲労強度の低下を招くことが報告されている^{(6)~(8)(11)}が、純チタンの場合、明らかに疲労強度は向上する。

3・3 微小き裂の発生と成長挙動の観察 破断寿命 N_f が $5 \times 10^4 \sim 10^5$ に対応する応力、すなわち焼なまし材では 290 MPa、850°C 未処理材では 260 MPa、窒化材では 300 MPa、1000°C 未処理材および窒化材では 260 MPa で疲労き裂の発生および成長挙動を調べた。

3・3・1 き裂発生に対する窒化層の役割 図 4 に各処理材のき裂の表面き裂長さ $2c$ と繰返し数比 N/N_f との関係を示す。煩雑さを避けるため、実験点を省略し曲線で表示した。これから明らかなように、850°C 窒化材は未処理材と比較して、応力が高いにもかかわらずき裂発生が相対的に遅くなっている(850°C 窒化材のき裂発生繰返し数比が約 0.68 に対して、未処理材では約 0.6)。また、未処理材で用いた応力は窒化材では疲労限度以下となり、疲労き裂は発生しない。同様に、1000°C 窒化材も未処理材よりもき裂発生が遅い(1000°C 窒化材のき裂発生繰返し数比が約

(a) 850°C 未処理材 ($\sigma=260$ MPa) (b) 850°C 窒化材 ($\sigma=300$ MPa) (c) 1000°C 未処理材 ($\sigma=260$ MPa) (d) 1000°C 窒化材 ($\sigma=260$ MPa)

図 5 試験片表面におけるき裂成長様相

0.28 に対して、未処理材では 0.1 以下)。こうした窒化材の未処理材に比べて高いき裂発生抵抗は、未処理材では主き裂のほかに多数のき裂が観察されたのに対して、窒化材では主き裂以外のき裂の発生は極めて少ないという観察結果からも間接的に支持される。

850 °C 未処理材と窒化材、および 1000 °C 未処理材と窒化材における主き裂の試験片表面の成長様相を図 5 に示す。いずれの処理温度においても、未処理材と窒化材との間で、き裂の形態に明らかな相違が観察される。未処理材の場合、すでに著者らが報告したように⁽²⁾、き裂は組織の影響を強く受け顕著な屈曲を伴い成長するが、窒化材の場合、応力軸に垂直に直線的に成長する。

ところで、表面硬化材では硬化部と心部との境界でき裂が発生することがある。この点を確認するために、850 °C および 1000 °C 窒化材において、き裂発生直後にき裂の中央で試験片軸方向に切断し、内部方向へのき裂の成長様相を観察した。その結果を図 6 に示す。これらの観察から、き裂は明らかに表面から発生していることがわかる。また、図 7 は一例として 1000 °C 窒化材に発生したき裂について、電解研磨により表面を少しずつ除去し、き裂の形態の変化を観察したものである。それぞれ (a) は試験片表面、(b) は表面から 25 μm 除去した窒化層内、(c) は表面から 70 μm 、すなわち窒化層は完全に除去され心部における形態を示している。窒化層内はもちろんのこと、心部においてもき裂形態は表面と全く同様で直線的である。この傾向は 850 °C 窒化材でも同様であった。

以上の観察から、窒化材ではき裂は表面から発生し、

その形態は表面の窒化層の影響に支配され心部に成長していくものと考えられる。こうした挙動は、窒化が窒素の拡散によるものであり、硬化層と心部のいわゆる界面が存在せず、傾斜機能的に内部に向かって連続的に性質が変化する組織になっていることによるものと思われる。

3.3.2 微小き裂成長速度に及ぼす窒化の影響

図 8 に深さ方向のき裂成長速度 da/dN と最大応力拡大係数 $K_{\max}$ の関係を示す。なお、図中には参考のため、類似の純チタンについて著者らによって得られている大きいき裂の da/dN - ΔK 関係と da/dN - ΔK_{eff} 関係⁽¹⁾をそれぞれ実線および破線で示した。また、応力拡大係数は、白鳥らの解析結果⁽¹²⁾を用いて求めた。

標準の 700 °C の焼なまし材の結果は、すでに著者らによって得られている同一材料の結果⁽²⁾とほぼ同程度の成長速度を示している。焼なまし材(未処理材)では、850 °C の結果が最も加速側にあり、1000 °C の結果は 700 °C 焼なまし材の結果とほぼ同程度で、 $K_{\max} > 6\text{MPa}\sqrt{m}$ では 850 °C の場合よりもむしろ成長抵抗は高い。850 °C 未処理材と窒化材を比較すると、窒化材で用いた応力が未処理材よりも大きいにもかかわらず、全体的に窒化材の成長速度が遅くなっている。一方、1000 °C の場合、き裂成長速度の変動が大きく、未処理材と窒化材との間で明確な相違は認められない。なお、いずれの場合も、き裂寸法が比較的大きくなり、それに伴ってき裂先端や周囲の変形が大きくなると、窒化層はがれ脱落する場合が観察された。したがって、き裂成長に及ぼす窒化層の影響は、き裂寸法

図 6 き裂発生および試験片内部へのき裂成長様相

図 7 1000 °C 窒化材における表面層除去に伴うき裂形状の変化

の小さいときに大きく、き裂成長に伴って小さくなることが考えられる。

以上の結果から、少なくとも窒化によってき裂成長抵抗が未処理材より劣化することはなく、その向上の程度は窒化層の薄いほうが顕著である。なお、このような窒化によるき裂成長抵抗の向上の理由は、現時点では明らかでない。残留応力が一因として考えられるが、この点については今後の課題である。

3・4 破面観察 850℃および1000℃窒化材について、疲労き裂を2～3 mm程度成長させ、引張試験によって破断させた後、疲労破面の電子顕微鏡観察

図8 き裂成長速度と最大応力拡大係数の関係

を行った。その結果をそれぞれ図9および図10に示す。850℃窒化材の場合(図9)、明確なき裂成長の痕跡(しま模様)が観察され、前述したように表面から発生したき裂は、ほぼ半だ円状に成長しているようである[図9(a)]。しかし、窒化層に残された模様は、表面ではき裂が窒化層と心部の境界におけるよりも遅れて成長していることを示している[図9(b)]。この観察は、窒化層の存在がき裂成長抵抗を高くするという前述のき裂成長挙動における結果と対応する。1000℃窒化材の場合(図10)、き裂形状は850℃窒化材とほぼ同様に半だ円状である[図10(a)]が、窒化層には850℃窒化材でみられたような模様は認められず、極めて脆性的な様相を呈している[図10(b)]。以上の観察からも、き裂成長に及ぼす窒化層の影響は、その性質および深さに依存して異なることが推察される。

4. 考 察

実験結果で示したように純チタンの疲労強度は窒化によって向上し、処理時間を一定とした場合、その程度は処理温度に依存することが明らかとなった。窒化処理は高温、長時間を要するから、心部はそれにより結晶粒成長を生じる。したがって、心部の疲労強度は低下することになるが、表面に形成された硬質の窒化層の高い変形抵抗のため疲労き裂の発生が抑制され、かつ窒化層の深さによっては初期のき裂成長をも抑制する結果として、未処理材より疲労強度は上昇することになる。塩沢ら⁽¹³⁾も炭素鋼にTiNを蒸着被覆し疲労強度を調べた研究において、TiN被覆が疲労き裂

(a) 疲労破面の全体様相

(b) き裂発生点近傍

図9 850℃窒化材の破面写真

(a) 疲労破面の全体様相

(b) き裂発生点近傍

図10 1000℃窒化材の破面写真

発生抵抗を高めることを指摘している。

処理温度が1000℃の場合、顕著な結晶粒成長を示す。そのため、心部の疲労強度低下が極めて大きくなり、窒化によって疲労強度は上昇するものの、標準の熱処理材の疲労強度には達しない。一方、850℃の場合、同じく結晶粒の粗大化を伴うことにより心部の疲労強度は低下するが、窒化による前述の強化の効果、すなわちき裂発生抵抗と成長抵抗の向上によって疲労強度は大きく上昇し、標準の熱処理材の強度をも上回る結果となる。したがって、疲労強度のみに注目すれば、850℃の窒化が推奨されることになる。しかしながら、緒言にも述べたように、窒化などの表面処理の目的のひとつは耐摩耗性の改善にあるので、ある程度の窒化層の深さが必要となろう。

本研究では2種類の温度で処理時間を9h一定とした窒化を行ったが、窒化層の深さは処理温度と時間に依存するので、疲労強度向上の最適窒化層深さを知るためには処理時間を変えて窒化を行い、疲労強度を評価する必要がある。しかし、次のような推察が可能である。1000℃の窒化では、深い窒化層を得るために処理時間を長くすることは、逆によりいっそう著しい結晶粒の粗大化を招くことが予想されるので、たとえ深い窒化層が得られたとしても顕著な疲労強度の向上は期待できないであろう。したがって、変態点を超える温度における窒化は疲労強度の観点からは有利とは言えないだろう。一方、850℃の窒化においても、結晶粒の成長は考えられるが、1000℃の場合ほど著しくはないから、処理時間を長くする、すなわち深い窒化層を得ることによってさらに疲労強度が向上する可能性がある。しかし、吉田ら⁽³⁾は純チタンについて850℃の温度で15h以上の窒化では、それ以上時間を長くしても窒化層の深さは変化しないことを指摘している。また、Mitchellら⁽⁶⁾もチタン合金について同様の結果を報告している。したがって、疲労強度向上に最適の処理時間は15hまでということになるが、この点に関しては窒化層の絶対深さとともに相対深さと言った観点からも、今後さらに検討が必要である。

5. 結 論

工業用純チタンに850℃および1000℃の2種類の温度で処理時間を9h一定としたガス窒化処理を

施し、回転曲げ疲労試験を行った。結果を未処理材と比較し、疲労き裂発生、き裂形態、成長挙動、および破面などの観察によって、窒化の疲労強度に及ぼす影響について検討した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) 窒化層は処理温度の上昇とともに深くなり、また硬さも高くなる。しかし、窒化処理によって結晶粒の粗大化を伴い、特にそれは処理温度が変態点を超える場合に顕著であり、同時に表面の荒れを伴う。

(2) いずれの処理温度の窒化によっても、窒化材の疲労強度は未処理材のそれよりも高くなる。その上昇の程度は850℃窒化材で著しく、標準の焼なまし材をも上回る強度が達成される。

(3) 窒化材においても疲労き裂は表面から発生するが、窒化によってき裂発生抵抗は高められる。

(4) 850℃窒化材では、微小き裂成長抵抗は未処理材より高くなるが、1000℃窒化材では未処理材とほぼ同程度である。

(5) 窒化材の疲労強度の向上は、上記の窒化によって高められたき裂発生抵抗と成長抵抗によるものである。

最後に、本研究における窒化処理は岐阜県金属試験場のご協力を得た。ご便宜をいただいた関谷裕彦場長、松永孝義氏および朝原 力氏に記して謝意を表する。また、本研究の一部を卒業研究として協力された岐阜大学学生神谷征典君に感謝する。

文 献

- (1) 小川・ほか2名, 材料, **38**-432(1989), 1026.
- (2) 戸梶・ほか3名, 機論, **56**-523, A(1990), 543.
- (3) 吉田・磯野, 機械試験所所報, **10**(1956), 78.
- (4) 中野・ほか3名, 金属誌, **24**-8(1960), 500.
- (5) 高村, 金属誌, **24**-9(1960), 565.
- (6) Mitchell, E. and Brotherton, P. J., *J. Inst. Met.*, **93**(1965), 381.
- (7) Bell, T., ほか4名, *Surface Eng.*, **2**-2(1986), 133.
- (8) Mordike, B. L. and Bergman H. W., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **58**(1986), 335.
- (9) 新行内, 工業材料, **33**(1985), 72.
- (10) Vardiman, R. G., ほか2名, *Rept. NRL Prog.*, (1979-5), 4.
- (11) 森田・ほか3名, 機論, **56**-529, A(1990), 1915.
- (12) 白鳥・ほか3名, 機論, **53**-488, A(1987), 779.
- (13) 塩沢・大島, 材料, **39**-442(1990), 927.