窒化処理を施した純チタンの塩酸環境下での疲労特性*

森田 辰郎*¹, 清水 真佐男*², 川 崙 一 博*³Fatigue Properties of Nitrided Pure Titanium
in a Hydrochloric Environment

Tatsuro MORITA, Masao SHIMIZU and Kazuhiro KAWASAKI

A Study has been made to clarify the effect of gas-nitriding on the corrosion resistance and the fatigue properties of pure titanium in a hydrochloric environment. The results are summarized as follows: (1) most of the fatigue life of nitrided pure titanium is spent in the period of the destruction of the TiN layer associated with pit formation due to hydrochloric acid attack; (2) the fatigue strength of annealed pure titanium is greatly reduced in a hydrochloric environment because a fatigue crack initiation along the grain boundary is promoted by hydrochloric acid attack.

Key Words: Corrosion Fatigue, Nonferrous Metal, Nitriding, Pure Titanium, Hydrochloric Environment

1. 緒 言

純チタンは、その表面に形成される不動態化皮膜が母材部を保護するために優れた耐食性を有しており、現在、各種化学プラントの圧力容器や配管などに広く応用されている。しかしながら、塩酸などの非酸化性環境下では不動態化皮膜が破壊して母材部が活性溶解することから、そのような環境での純チタンの耐食性は、実用上、十分とは言えない⁽¹⁾。そこで、近年、窒化処理を施すことにより純チタンの塩酸に対する耐食性を改善する試みがなされており、その結果、窒化した純チタンの耐食性は、化合物層が不動態化皮膜に代わって母材部を保護するために、塩酸環境下でも極めて良好であることが報告されている⁽²⁾。以上のことから、塩酸環境での純チタンの疲労強度もまた、窒化処理を施すことにより改善するものと予想される。

一方、著者らは前報において、窒化した純チタンの

室温・大気中での疲労特性について検討し、高温・長時間の窒化にともない、疲労強度が著しく低下する場合があることを報告した^{(3)~(5)}。

本報は以上を踏まえ、まず窒化した純チタンの濃塩酸に対する耐食性と窒化条件との関係について調べた上で、前報で報告した窒化条件と疲労強度との関係⁽⁴⁾を考慮して、供試材の処理条件を決定した。次に、その条件で窒化した純チタンの塩酸環境での疲労き裂の発生形態および疲労寿命を焼鈍材と比較するとともに、塩酸濃度を変化させることにより、腐食ピットの形成が窒化材の疲労強度に及ぼす影響を調べ、ガス窒化処理を施した純チタンの塩酸環境下での疲労特性について詳細に検討した。

2. 供試材および実験方法

表1に示す化学成分を有する工業用純チタン圧延丸棒を母材として、耐食性ならびに疲労特性をそれぞれ調べるための試験片として、以下の2種類の試験片を準備した。

まず、窒化材の耐食性を調べるための試験片は、母材を直径 15 mm、長さ 10 mm の円筒形状に機械加工

* 平成3年3月4日 第68期通常総会講演会において講演、原稿受付 平成4年3月25日。

*¹ 正員、京都工芸繊維大学工学部 (〒707 京都市左京区松ヶ崎)。

*² 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

*³ 高周波熱錬(株) (〒254 平塚市田村 5893)。

後、その表面をエメリー研磨した状態で窒化処理または焼鈍処理を施すことにより作成した。窒化処理は前報と同様^{(3)・(5)}、試験片を炉内に密封して、窒素ガス（純度 99.9998 %）を常圧で 1 ℓ/min (1.67×10^{-4} m³/s) の割合で流しながら、所定の温度まで昇温・保持することにより行なったが、その具体的な条件としては、化合物層の厚さを段階的に変化させるために、700 °C 1 h, 800 °C 1 h, 880 °C 1 h, 880 °C 24 h の 4 条件とした。一方、焼鈍処理としては、加工層の残留応力の除去を目的として 620 °C 30 min 加熱の真空焼鈍を行なった。

次に、疲労試験片として、母材を図 1 に示す形状に機械加工後、その最小径部をエメリー研磨および電解研磨により鏡面状に仕上げ、さらに (i) 800 °C 1 h の条件で窒化処理した窒化材と、(ii) 同じ 800 °C 1 h の熱履歴のもとで真空焼鈍を行なった焼鈍材とを準備した。その際の窒化条件の詳細については 3・1 節に述べる。塩酸環境における疲労試験は、試験片の最小径部に 11.3 N または 5.0 N の濃度を有する塩酸を分液ロートから 30 ml/h (8.3×10^{-9} m³/s) の割合で滴下しながら、試験温度 30 ~ 40 °C の下で行なった。疲労試験の形式は繰返し平面曲げで、応力比は -1、繰返し速度は 2000 rpm である。なお、供試材の微視組織を図 2 に、また機械的性質を表 2 に示す。

3. 結果および考察

3・1 窒化した純チタンの耐食性と窒化条件との関係
まず、図 3 に高温・長時間（880 °C 24 h）の条件

表 1 化学成分

(Wt%)

C	N	Fe	O	H	Ti
0.01	0.01	0.06	0.12	0.0003	Bal.

表 2 機械的性質

	HCl (N)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_b (MPa)	ψ (%)	E (GPa)	Hv (25g)	d (μ m)
Annealing (800°C, 1h)	Non	332	475	64	100	201	91
	50	—	465	61	—		
	113	—	451	52	—		
Nitriding (800°C, 1h)	Non	320	466	60	—	—	95
	50	—	471	59	—		
	113	—	441	53	—		

ψ : Reduction of Area
d: Grain Size
(Immersion time is for 83h 20min.)

で処理した窒化材の縦断面上で観察した化合物層の微視組織を示す。化合物層は二層に分かれており、表面から一層目は TiN 層、二層目は Ti₂N 層であることが X 線回折により確認された⁽⁵⁾。

表面の化合物層は、耐食性の改善上、重要であることが報告されている⁽²⁾。そこで、各窒化材の表面の化合物層の形成状態を調べるために、表面硬さをそれぞれ測定した。その際、超マイクロビッカース硬さ計を用い、測定時の荷重を最大 50 g (4.9×10^{-1} N) から最小 2 g (2.0×10^{-2} N) まで変化させることによって圧痕の押し込み深さ h を段階的に減少させ、最表面硬さの推定を行なった。その結果を、図 4 (a) にまとめて示す。この図において、圧痕の押し込み深さの減少にともない、800 °C 1 h, 880 °C 1 h, 880 °C 24 h の各条件で窒化した純チタン (○, ○,

図 1 試験片形状

図 2 窒化材および焼鈍材の微視組織

(a) 焼鈍材 (800 °C 1 h)

(b) 窒化材 (800 °C 1 h)

図 3 化合物層の様相 (880 °C 24 h 窒化)

□のプロット)の表面層の硬さは、Hv 2000 に達していることがわかる。TiN の硬さは約 Hv 2000 であることが報告されていることから⁽⁶⁾、それらの窒化材の表面には TiN が層状に形成していると考えられる。しかしながら、比較的、処理温度の低い 700℃ 1 h の条件で窒化した純チタン(△のプロット)では Hv 1500 程度に留まっており、この条件で窒化した場合、TiN は完全には層状に形成していないと推測される。次に、各窒化材の縦断面上で測定したビッカース硬さ分布を図 4 (b) にまとめて示す。化合物層の下部には窒素の固溶により硬化した領域が存在するため、硬さはなめらかに母材部の硬さまで低下している。またこの図から、880℃ 1 h の条件で窒化した純チタンの硬化層厚さは 20 μm 、880℃ 24 h では 70 μm であることがわかる。

各窒化材の耐食性は、それらを濃塩酸中(塩酸濃度 11.3 N)に浸漬して浸漬時間と試験片の質量減失量との関係をそれぞれ調べ、その結果を同時に求めた焼鈍

材の結果と比較することにより評価した。その際、質量の測定には化学天秤を用いた。実験結果を図 5 にまとめて示す。ここで、焼鈍材(▲のプロット)の質量減失量は浸漬時間とともに増加しており、焼鈍材は塩酸の作用により活性溶解していることがわかる。また、700℃ 1 h の条件で窒化した試験片(△のプロット)の質量減失量も、焼鈍材と同様に増加している。これらに対して、800℃ 1 h 以上の高温・長時間の条件で処理した窒化材は質量の変化が生じておらず、良好な耐食性を有していることがわかる。

以上の結果より、濃塩酸環境における純チタンの耐食性を改善するためには、TiN が層状に形成される 800℃ 1 h 以上の高温で窒化処理を施す必要があると考えられる。しかしながら、高温・長時間の窒化処理を施した場合、前報の窒化材の疲労試験結果(図 6)⁽⁴⁾に示されるように、母材部の結晶粒の粗大化などにより処理前と比較して疲労強度が低下する可

図 4 窒化材の表面硬さおよび硬さ分布

能性がある。そこで本報では、疲労試験に用いる窒化材の処理条件としては、耐食性が改善され、かつ母材部の結晶粒が比較的成長しない条件である 800℃ 1 h を選んだ。また、窒化材の母材部とほぼ同一の結晶粒径を有する 800℃ 1 h の焼鈍処理を施した純チタンを、この窒化材に対する比較材として別に準備した。

3・2 濃塩酸環境下での焼鈍材の疲労特性 焼鈍材の濃塩酸環境下での疲労試験の結果 (○のプロット) を、大気中の結果 (△のプロット) と共に図 7 にまとめて示す。なおこの図には、予め 83 時間 20 分ほど濃塩酸に浸漬した焼鈍材の、大気中での疲労試験結果 (△のプロット) も同時に示してあるが、これについては後述する。同図より、塩酸環境での焼鈍材の疲労強度 ($N_f = 1 \times 10^7$) は大気中の疲労強度に比べて大幅に低下していることがわかる。

この疲労強度低下の要因を探るため、次に、塩酸環境での疲労き裂の発生形態に注目し、それを大気中での結果と比較した。観察結果を図 8、図 9 にそれぞれ示す。大気中では、疲労き裂は表面の結晶粒内のすべりから発生する (図 8) のに対して、塩酸環境では多数の粒界割れの連結により表面き裂が発生していることがわかる (図 9 (a))。さらに、そのようなき裂を縦断面上で観察したところ、塩酸環境でのき裂は、まず表面の 1~2 結晶粒に生じた粒界割れからスタートし (図 9 (b))、その後、結晶粒内に進展していることが認められた。なお、試験部表面には焼鈍材の場合と異なり、すべりの生じた痕跡は認められなかった。このように、塩酸環境下での焼鈍材の疲労き裂の発生形態は、大気中における場合と著しく異なっていることが明らかとなったので、次に塩酸環境で発生する粒

界割れが焼鈍材の疲労強度に、実際、どれほどの影響を及ぼすものを調べるために、予め応力繰返し数 $N = 1 \times 10^7$ に相当する 83 時間 20 分だけ濃塩酸に浸漬した焼鈍材 (予腐食材) を室温・大気中で疲労試験した結果 (図 7 の△のプロット) を通常の焼鈍材 (未浸漬材) の疲労試験結果 (図 7 の○のプロット) と比較した。予腐食材では疲労寿命の極めて初期に粒界割れが発生することから、その疲労強度を大気中での未浸漬材の結果と比較することにより、焼鈍材の疲労強度に及ぼす粒界割れの影響を調べることができると考えられる。図 7 の結果より、予腐食材の疲労強度は、大気中での未浸漬材 (通常の焼鈍材) に比べて大幅に低下することがわかる。

図 8 大気中における焼鈍材の疲労き裂の発生様相 ($\sigma_a = 250$ MPa, $N_f = 2.0 \times 10^4$)

(a) 表面

(b) 縦断面

図 9 11.3 N 塩酸環境中における焼鈍材の疲労き裂の発生様相 ($\sigma_a = 120$ MPa, $N_f = 1.76 \times 10^5$)

図 7 11.3 N 塩酸環境中および大気中における焼鈍材の疲労試験結果

以上より、濃塩酸環境における焼鈍材の疲労強度の著しい低下は、すべりによりき裂が発生する以前に濃塩酸の腐食および繰返し応力の作用により粒界割れが発生し、それが鋭い切り欠きとして作用することが大きな要因であると考えられる。

3.3 濃塩酸環境下での窒化材の疲労特性 図 10 に、濃塩酸環境における窒化材の疲労寿命曲線(□のプロット)を、焼鈍材のそれ(○のプロット)とともに示す。同図には、大気中における両材の疲労試験結果(□, ○のプロット)も合わせて示してある。塩酸環境における窒化材の疲労寿命曲線は焼鈍材と比較して長寿命側に位置しており、窒化により塩酸環境での疲労寿命は著しく改善されることがわかる。かかる疲労寿命の改善要因を調べるために、塩酸環境での疲労き裂の形成過程を観察したところ、疲労き裂は塩酸の腐食により化合物層に形成された微小ピットから発生しているのが確認された(図 11)。また、窒化材の破面上には、図 12 に示すように、化合物層直下に粒界割れが観察された。これらの結果から、窒化材の場合、腐食により化合物層の一部にまず腐食ピットが形成され、次に、かかるピットから侵入した塩酸の腐食作用によって焼鈍材と同じような形態で化合物層直下にき裂が発生し、破断に至ると考えられる。このことは窒化材の疲労寿命が、焼鈍材に比べて腐食ピットの形成に要する時間分だけ長くなることを示唆している。

そこでこの点を確認するために、以下の実験を行った。まず濃塩酸に窒化材を浸漬して腐食ピットの形成に要する時間を調べた結果、7 時間経過後には認められなかったが、8 時間 20 分後に窒化材の表面に

図 10 11.3 N 塩酸環境中および大気中における疲労試験結果

腐食ピットの形成が確認された(図 13)。次に、塩酸環境での焼鈍材の疲労寿命(図 10 の○のプロット)について、最小二乗法により決定される疲労寿命曲線から定まる疲労寿命に、この 8 時間 20 分に相当する応力繰返し数 $\Delta N = 1 \times 10^6$ を加算することによって(1)式に示す予想疲労寿命曲線を求め、これを図 10 中に描いたところ、破線で示す曲線とを得た。

$$\sigma_a = 33 (\log_{10}(N - 10^6))^2 - 468 \log_{10}(N - 10^6) + 1680 \text{ (MPa)} \cdots (1)$$

この予想疲労寿命曲線は、窒化材の塩酸環境での疲労寿命(□のプロット)と良い一致を示しており、先の予想どおり、塩酸環境での窒化材の疲労寿命は、焼鈍

図 11 11.3 N 塩酸環境中における窒化材の疲労き裂の発生様相 ($\sigma_a = 120 \text{ MPa}$, $N_f = 1.26 \times 10^6$ 、矢印は腐食ピット)

図 12 11.3 N 塩酸環境中で疲労試験した窒化材の破面様相 ($\sigma_a = 120 \text{ MPa}$, $N_f = 1.30 \times 10^6$ 、矢印は粒界割れ)

図 13 11.3 N 塩酸中に 8 時間 20 分浸漬した後の窒化材の表面様相 (矢印は腐食ピット)

図 14 5.0 N 塩酸環境中および大気中における疲労試験結果

材に比べて表面の化合物層に腐食ピットを形成するのに要する時間分だけ延長されると言える。

腐食ピットの形成挙動と窒化材の疲労寿命との関係をさらに調べるために、塩酸濃度を上述の実験の濃塩酸のほぼ半分の濃度である 5.0 N に低下させた環境で窒化材および焼鈍材の疲労試験を行い、両材の疲労挙動を比較した。それらの結果を大気中での両材の疲労試験結果とともに図 14 にまとめて示す。5.0 N 塩酸環境での焼鈍材の疲労強度 (●のプロット) は、大気中 (○のプロット) に比較して大きく低下し、その際、疲労き裂は前述の濃塩酸環境の場合と同様、粒界割れから発生することが明らかとなった。これに対して、窒化材の疲労強度 (■のプロット) は、大気中での疲労強度 (□のプロット) とほぼ同レベルにあることがわかる。一方、疲労試験とは別に窒化材を $N = 1 \times 10^7$ 回の応力繰返し数に相当する 83 時間 20 分だけ濃度 5.0 N の塩酸に浸漬後、試験部表面の腐食状態を観察したが、前述の濃塩酸の場合とは異なり、腐食ピットの形成は全く認められなかった。以上より、5.0 N の濃度の塩酸環境下では、腐食ピットの形成に要する時間が 1×10^7 回の応力繰返し数に相当する時間以上であるために、TiN 層には腐食ピットが

形成されず、窒化材の疲労強度は低下しなかったと考えられる。すなわち、表面の化合物層が環境遮断効果を持つ限り、塩酸環境での疲労強度の低下は生じないと言える。

4. 結 論

本研究は、ガス窒化処理を施した純チタンの塩酸環境下での疲労特性を明らかにするために、化合物層が母材部の活性溶解を防止する効果に注目し、濃淡二種類の濃度を有する塩酸環境下で、それぞれ窒化材の疲労寿命および疲労き裂の発生形態を焼鈍材と比較した結果、以下の結論を得た。

(1) 窒化材は塩酸環境下では表面の化合物層に、まず腐食ピットを形成し、次にかかるピットから侵入する塩酸の腐食作用によって、化合物層直下に焼鈍材と同一形態の疲労破壊を生ずる。そのため、窒化材の疲労寿命は、塩酸環境で腐食ピットの形成に要する時間に相当する応力繰返し数分だけ、焼鈍材よりも改善される。

(2) 焼鈍材の疲労強度は、塩酸環境下で著しく低下するが、これは応力繰返し後、早期に発生する粒界割れが互いに連結し、それが鋭い切り欠きとして作用することに起因すると考えられる。

本研究を遂行するに当たり、当時慶応大学理工学部機械工学科 4 年和才建太君ならびに高橋等君に協力を得た。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) 小泉・ほか 1 名, *チタニウム・ニッケル*, 17-5, (1969), 443.
- (2) 川崎, 日本熱処理技術協会第 28 回講演大会要集, (1989), 17.
- (3) 森田・ほか 2 名, *機論*, 56-529, A(1990), 1915.
- (4) 森田・ほか 2 名, *機論*, 900-14, (1990), 99.
- (5) 森田・ほか 2 名, *機論*, 58-546, A(1992), 172.
- (6) エス・エス・パワ・ほか 1 名, 高融点金属の窒化, 86, 日ソ通信社.