窒化した純チタンの疲労強度に及ぼす結晶粒径の影響*

高橋 等^{*1}, 森田 辰郎^{*2}
清水 真佐男^{*3}, 川 崙 一 博^{*4}

The Influence of Grain Size on Fatigue Strength of Nitrided Pure Ti

Hitoshi TAKAHASHI, Tatsuro MORITA,
Masao SHIMIZU and Kazuhiro KAWASAKI

Metallurgical factors controlling the fatigue properties of gas-nitrided titanium have been studied through some critical experiments concerning the fatigue strength of nitrided pure titanium whose grain size had been changed from 100 μm to 2 800 μm through annealing prior to nitriding. The results are summarized as follows. (1) There exists a Hall-Petch-type relationship between the fatigue strength of nitrided pure titanium and its grain size. (2) The fatigue strength of pure titanium is improved by low-temperature nitriding (620°C) where the grain growth can be suppressed. (3) The fatigue strength of nitrided pure titanium decreases with increasing the thickness of compound layer at the specimen surface.

Key Words: Fatigue, Nonferrous Metal, Nitriding, Pure Titanium, Grain Size, Compound Layer

1. 緒 言

チタンは比強度が高く、また耐食性が良好であるなどの優れた特性を有する反面、耐摩耗性に劣ると共に焼き付きを起こし易い難点を有している。そのため、チタンの表面改質技術の一つとしてガス窒化処理が注目され、チタンの耐摩耗性および疲労強度に及ぼすガス窒化処理の効果について研究されている^{(1) - (7)}。その結果、ガス窒化処理により表面に硬化層を形成することによってチタンの耐摩耗性は著しく改善されるが、高温・長時間の処理条件で窒化した場合には疲労強度 ($N_f=1 \times 10^7$) が大幅に低下することが報告されている^{(1) - (3) (6) (7)}。

著者らは、この原因を明らかにするために、まず窒化した純チタン（以後、窒化材と称する）の疲労過程

について詳細に検討した。その結果、窒化材の疲労き裂は、母材の一結晶粒に生ずるすべりの一端が化合物層に止められるために生ずる応力集中により、化合物層が破壊して発生することが推測された⁽⁸⁾。このことから、窒化材の疲労強度を支配する要因の一つとして化合物層の破壊強度が考えられ、そこで前報⁽⁹⁾で、引き続き化合物層の破壊じん性値および表面残留応力の測定を含む系統的な実験を行うことにより、窒化材の疲労強度に及ぼす硬化層の影響について検討した。しかしながら、前述の疲労き裂の発生形態を考慮すると、窒化材の疲労強度を支配する要因としては、化合物層の破壊強度以外にも、母材に生ずるすべりの単位となる結晶粒の大きさ、すなわち結晶粒径が挙げられることから、さらに窒化材の疲労強度に及ぼす結晶粒径の影響について検討する必要があると考えられる。

そこで本報では、純チタンの結晶粒径を熱処理により約 100~2800 μm の範囲で 4 段階に変化させた後に、異なる 2 条件でそれぞれ窒化して硬化層厚さの異なる 2 群の窒化材を作製し、これらを平面曲げ疲労試験に供して疲労強度を調べることにより、窒化材の疲労強度の結晶粒径依存性について検討した。また、その結果を考慮して、窒化時の結晶粒の粗大化を抑制し

* 平成 4 年 9 月 3 日 材料力学講演会において講演、原稿受付
平成 5 年 3 月 31 日。

^{*1} 学生員、慶應義塾大学大学院(〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)。

^{*2} 正員、京都工芸繊維大学工学部(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所街道町)。

^{*3} 正員、慶應義塾大学理工学部。

^{*4} 高周波熱錬(株)(〒254 平塚市田村 5893)。

うる窒化条件を探ることによって、窒化材の疲労強度を改善しようと試みた。さらに本報では、上記の 2 群の窒化材について硬化層の静的破壊強度等を調べ、前報⁽⁹⁾において十分明らかとならなかった硬化層厚さと窒化材の疲労強度との関係についても検討を加えた。

2. 供試材および実験方法

まず、表 1 に示す化学成分を有する工業用純チタン圧延丸棒（直径 15mm）を図 1 に示す形状に機械加工後、最小径部をエメリ研磨および電解研磨により鏡面状に仕上げた。次に、前処理として表 2 に示す a~d の条件で焼鈍処理を施すことにより、結晶粒径を約 100~2800 μm の範囲で 4 段階に変化させた後に、① 880℃ 1 h、または ② 880℃ 24 h の各条件で窒化処理を施して 2 群の窒化材を作製した。以後、① の処理条件で窒化した試料群を NS 群、② の処理条件で窒化した試料群を NL 群と称する。また、両群に対する

表 1 化学成分

(wt%)					
C	N	Fe	O	H	Ti
0.01	0.01	0.06	0.12	0.0003	Bal.

図 1 試験片形状

表 2 供試材の焼鈍および窒化条件

Series	Annealing	Nitriding	d μm	Mark
NS	a 880℃ 24h	880℃ 1h	107	●
	b 915℃ 24h		204	▲
	c 1000℃ 24h		960	■
	d 1200℃ 24h		2856	●
NL	a 880℃ 24h	880℃ 24h	111	●
	b 915℃ 24h		199	▲
	c 1000℃ 24h		972	■
	d 1200℃ 24h		2880	●
A	a 880℃ 24h	—	93	○
	b 915℃ 24h		195	△
	c 1000℃ 24h		963	□
	d 1200℃ 24h		2823	○

d : Grain Size

比較材として、窒化材に対する処理条件と同一の条件（a~d）で焼鈍処理のみを施した A 群を別に用意した。その際、焼鈍は真空炉中で、一方、窒化は前報と同様⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾、試験片を炉内に密封して、真空とした後に、窒素ガス（純度 99.9998 %）を常圧で 1 l/min の割合で流しながら所定の温度まで昇温・保持して行なった。以上の 2 群の窒化材および 1 群の焼鈍材について平面曲げ疲労試験（繰返し速度 2000rpm (33 Hz)、応力比 -1、室温・大気中）を行ない、窒化材および焼鈍材の疲労強度の結晶粒径依存性について検討した。

次に、窒化によりチタンの耐摩耗性と共に疲労強度をも改善する試みとして、表 3 に示す比較的低温かつ

表 3 供試材の窒化条件（低温・長時間）

Series	Treatment	d μm	Mark
NA	620℃ 24h Nitriding	52	◇
NB	880℃ 1 h Nitriding	118	▽
AA	(620℃ 0.5h Annealing)	50	◇

d : Grain Size

図 2 窒化材の微視組織

表 4 機械的性質

Series		$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	ψ (%)	E (GPa)	d (μm)	Hv (25g)
NS	a	326	462	53	—	107	—
	b	353	470	57	—	204	—
	c	334	465	59	—	960	—
	d	374	453	45	—	2856	—
NL	a	322	465	57	—	111	—
	b	345	471	57	—	199	—
	c	332	460	55	—	972	—
	d	316	436	41	—	2880	—
A	a	324	460	59	103	93	205
	b	346	468	56	101	195	193
	c	325	465	58	94	963	198
	d	363	444	43	95	2823	195
NA		323	480	56	—	52	—
NB		326	462	57	—	118	—
AA		330	489	57	94	50	198

ψ : Reduction of Area

d : Grain Size

長時間の処理条件 (620℃ 24 h) で窒化した N A 材を作製した。また、その比較材として、高温・短時間の処理条件 (880℃ 1 h) で窒化した N B 材、および納入時の材料である A A 材を用意し、これらについて疲労試験と共に耐摩耗性評価のためのピンオンディスク形式の摩耗試験^{*5}を行なった。

さらに本報では、硬化層厚さと疲労強度の関係について検討するために、以上の実験以外に、N S・N L 両群の硬化層 (化合物層) の静的破壊強度を調べると共に、前報⁽⁹⁾と同様な実験手法を用いて両群の化合物層の破壊じん性値 (圧痕法⁽¹⁰⁾) および表面残留応力 (X線法^{*6}) の測定を行なった。

(a) 圧痕深さと表面硬さの関係

(b) 断面上で測定した硬さ分布

図3 窒化材の表面硬さおよび硬さ分布

3. 結果および考察

3.1 硬化層の性状、硬さ分布および機械的性質

図2に窒化材の代表的な微視組織を示す。図3(a)には硬さ試験時の荷重を2~100gまで変化させることにより、ピッカース圧痕の押し込み深さ h を段階的に変化させてN S・N L両群の表面硬さを測定した結果を、また図3(b)には、両群の縦断面上で測定した硬さ分布をそれぞれまとめて示す。さらに、各窒化材および焼鈍材の機械的性質を表4に示す。

窒化材の表面にはTiNおよびTi₂Nの二層からなる化合物層が存在し(図2)、N S・N L両群の化合物層の硬さは、圧痕の押し込み深さが小となるのに従いそれぞれHv 2000以上に達することから(図3(a))、共に約Hv 2000であると推測される。また化合物層下部には窒素の固溶により硬化した組織(拡散層)が存在しており、図3(b)より、この拡散層を含めて硬化層厚さは、N S群において40μm、N L群では100μm

(a) N S 群

(b) N L 群

図4 窒化材の平面曲げ疲労試験結果

^{*5} 回転速度: 0.5m/s, 荷重: 0.98MPa, 相手材: 4340焼入れ鋼 (硬さ HV 611), 潤滑: 無。

^{*6} 管球: Co-K α 線, 測定面: (331)面, 弾性率: 426GPa, ポアソン比: $\nu=0.21$ 。

であることがわかる。

3.2 窒化材の疲労強度の結晶粒径依存性 図 4(a), (b) に、NS 群および NL 群の疲労試験結果をまとめて示す。また図 5(a), (b) には両群の疲労き裂の発生形態の代表例をそれぞれ示す。

図 5(a), (b) に示すように、すべての窒化材において、疲労き裂は外見上すべり線を伴わずに発生し、また破面上のき裂発生部には一結晶粒径程度の大きさのファセットが観察された。このような窒化材のき裂の発生形態の特徴は、前報⁽⁸⁾で詳しく述べたように、母材に生じたすべりの一端が化合物層に止められる結果生ずる応力集中により、まず化合物層が破壊し、それを核として化合物層直下の結晶粒が局部的にぜい性破壊して疲労過程が開始することに起因すると考えられる。また、すべての窒化材のき裂の発生形態が同一であることから、窒化材の疲労破壊過程は、硬化層厚さおよび結晶粒径の大小にはよらないものと考えられる。

次に、上述の疲労き裂の発生形態を考慮に入れて、

(a) NS 群

(b) NL 群

図5 き裂の発生形態および破面様相

窒化材および焼鈍材の疲労強度の結晶粒径依存性について検討する。すでに示した、NS・NL 両群の疲労試験結果 (図 4(a), (b)) を、焼鈍材 (A 群) の結果と共に、疲労強度と結晶粒径の関係に整理して図 6 に示す。

まず焼鈍材 (○, △ など) に注目すると、疲労強度と結晶粒径の間には明瞭な Hall-Petch 型の直線関係が存在し、疲労強度は結晶粒径が大となるに従って低下することがわかる。このような直線関係は、焼鈍材の疲労き裂がすべりの作用により表面の結晶粒から直接発生する⁽⁸⁾ことを考慮すると、結晶粒の粗大化に伴ってすべりの自由行程が増大するためと考えられる。一方、NS・NL 両群 (●, △ および ●, ▲ など) においても、疲労強度と結晶粒径依存性にそれぞれ焼鈍材と同様の Hall-Petch 型の直線関係が認められる。しかしながら、窒化材の疲労き裂は焼鈍材の場合とは異なり、前述の通り、母材の一結晶粒に生じたすべりの一端が化合物層に止められる結果生ずる応力集中により、化合物層が破壊して発生すると考えられることから、窒化材における疲労強度の結晶粒径依存性は、そのような応力集中が結晶粒径の増大に伴い大となり、そのため硬化層の破壊が低応力レベルで発生することに起因すると考えられる。

なお、図 6 において NS・NL 両群の疲労強度の結晶粒径依存性が、異なる 2 本の直線となる点については、3.4 節で論ずる。

3.3 低温・長時間窒化による疲労強度の改善 前節の結果から、窒化時の熱履歴による結晶粒の粗大化が、高温で窒化したチタンの疲労強度の低下原因の一つと考えられる。このことから、処理温度をできるだけ低温にして結晶粒の成長を抑制すれば、窒化材の疲労強度を改善することが可能と考えられる。そこで、

図6 窒化材および焼鈍材の疲労強度の結晶粒径依存性

窒化によりチタンの耐摩耗性を高めると共に疲労強度をも改善する試みとして、620℃ 24h の処理条件で窒化したNA材を作製し、その疲労強度および耐摩耗性を、NB材（高温・短時間）およびAA材（納入時の材料）とそれぞれ比較した。

まず、図7にNA材およびNB材の硬さ分布を示す。また、図8に両窒化材の摩耗試験結果を、AA材の結果と共に示す。さらに図9には、各材の疲労試験結果をまとめて示す。

図7よりNA材の硬化層厚さは、処理時間を長時間（24 h）とした結果、処理温度が比較的低温であるにもかかわらずNB材と同等の40 μm であることがわかる。そのため図8に示すように、NA材（ $\diamond$ ）の摩耗量は、AA材（ $\diamond$ ）よりも著しく減少し、さらにNB材（ ∇ ）と同等のレベルにまで達している。一方、図9より、NB材の疲労強度（ ∇ ）がAA材（ $\diamond$ ）と比較して20 MPa 低下するのに対して、NA材の疲労強度（ $\diamond$ ）は30 MPa 改善していることがわかる。このNA材の疲労強度の改善は、表3に示すように、NB材の結晶粒径dが118 μm と粗大化しているのに対して、NA材の結晶粒径はAA材（d=50 μm ）と同程度の52 μm に留まっていることから、前述の予想通り、結晶粒の成長が抑制された効果によるものと考えられる。

以上の結果から、比較的低温かつ長時間の処理条件で窒化処理を施すことにより、純チタンの耐摩耗性を改善すると共に疲労強度をも改善可能であることが明らかとなった。

3.4 窒化材の疲労強度に及ぼす硬化層厚さの影響

本節では、図6（3.2節）においてNS・NL両群の疲労強度の結晶粒径依存性が、異なる2本の直線となる点について、両群の硬化層（化合物）の静的破壊強度の相違に注目して検討する。

図7 断面上で測定した硬さ分布

まず、両群試料を静的4点曲げ試験に供し、硬化層が破壊しない最大の負荷応力（以後、これを静的破壊強度と称する）を調べたところ、NS群（a材）の静的破壊強度は360 MPaであり、硬化層厚さの大きいNL群（a材）のそれは、300 MPaとNS群と比べて60 MPa 低いことが明らかとなった。この強度差は、図6に示される両群の疲労強度の結晶粒径依存性を表す

図8 低温・長時間窒化材の摩耗試験結果

図9 低温・長時間窒化材の平面曲げ疲労試験結果

図10 窒化材のTiN層における残留応力測定結果

2 本の直線の応力レベルの差 (50~70 MPa) に対応しており、窒化材の疲労強度が硬化層厚さによって異なることの一要因であることがわかる。さらに、このように硬化層の静的破壊強度が厚さに依存する原因を明らかにするために、NS・NL両群の化合物層の破壊じん性値を圧痕法により測定すると共に、両群の表面残留応力をそれぞれ測定した。その結果、両群共に化合物層の破壊じん性値は約 $0.8 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ と差異は認められないのに対して、表面残留応力は、NS群については $-880\pm110 \text{ MPa}$ 、NL群では $-570\pm60 \text{ MPa}$ と測定され (図 10)、両群共に化合物層には圧縮の表面残留応力が存在するものの、その値はNS群において大であることが明らかとなった。これらの結果から、硬化層の静的破壊強度がその厚さに依存するのは、表面の圧縮残留応力の大きさが、硬化層厚さによって異なることが原因の一つとなっていると考えられる。

4. 結 言

本報では、窒化に伴う純チタンの疲労強度の著しい低下要因を明らかにするために、窒化材の疲労強度の結晶粒径依存性について検討した。また、その結果を考慮して処理条件を比較的低温かつ長時間として窒化することにより、純チタンの耐摩耗性を改善すると同時に疲労強度をも改善しようと試みた。さらに、窒化材の疲労強度が硬化層厚さに依存する点について、硬化層の静的破壊強度の差異に注目して検討を加えた。その結果得られた結論を以下にまとめて示す。

(1) 窒化材の疲労強度と母材部の結晶粒径との間には、明瞭な Hall-Petch 型の直線関係が存在し、結晶粒径が大となるほど疲労強度は低下する。この関係は、母材の一結晶粒に生じたすべりが化合物層に止められる結果生ずる応力集中が、結晶粒が大きいほど大となり、そのため化合物層の破壊が容易に低応力レベルで発生することに起因すると考えられる。

(2) 純チタンを比較的低温かつ長時間の処理条件で窒化を施すことにより、窒化時の結晶粒の成長が抑制される結果、耐摩耗性のみならず疲労強度をも改善できる。

(3) 窒化材の疲労強度は、硬化層厚さが大となるに従って低下するが、これは硬化層に発生した圧縮残留応力の相違に起因して、硬化層の静的破壊強度がその厚さが大となるほど低下するためと考えられる。

本研究を遂行するに当たり、当時慶應大学理工学部機械工学科4年和才建太君、安藤平君に協力を得た。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) E. Mitchell, et. al., J. Inst. Met., 93 (1964-65), 381-386.
- (2) J. Lanagan, et. al., Des Titan, (1986), 136-150.
- (3) T. Bell, et. al., Sur. Eng., 2 (1986), 2, 133-143.
- (4) 戸梶, ほか2名, 機論, 57-534A (1991), 268-273.
- (5) 戸梶, ほか2名, 機論, 57-542A (1991), 2293-2299.
- (6) 森田, ほか2名, 機論, 56-529A (1990), 1915-1919.
- (7) 森田, ほか2名, 機講論, 900-14 (1990), 99-102.
- (8) 森田, ほか2名, 機論, 58-546A (1992), 172-177.
- (9) 森田, ほか2名, 機論, 59-563A (1993).
- (10) K. Niihara, et. al., J. Met. Sci. Let., 1 (1983), 13-16.