

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760090

研究課題名(和文) 高速窒素拡散を利用した低温窒化プロセスによる高強度純チタンの創製

研究課題名(英文) Creation of pure titanium with high strength by low temperature nitriding under the high rate nitrogen diffusion

研究代表者

菊池 将一 (KIKUCHI, Shoichi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80581579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低温窒化プロセスにより工業用純チタンを高強度化させることを目的としている。低温域の窒化処理によっても多量の窒素をチタンに拡散させるため、予め強加工プロセスによりチタンの結晶粒を微細化させた。その結果、低温窒化材の表面硬さは増加し、従来窒化材と比較して高い疲労強度を示した。これは、チタン結晶粒の粗大化を抑制するとともに、従来窒化を施した場合と比較して低ヤング率な窒素化合物が形成されたためである。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to improve the strength of commercially pure titanium by low temperature nitriding. To diffuse nitrogen into pure titanium even at low temperature, crystal grains of titanium were refined by a severe plastic deformation process. Low temperature nitriding increased surface hardness and low temperature nitrided specimen showed higher strength compared to the conventional nitrided one. This is because the low temperature nitriding suppresses the grain-coarsening of pure titanium and forms a nitrogen compound with lower Young's modulus.

研究分野：材料強度学

キーワード：窒化 チタン 強度 疲労強度

1. 研究開始当初の背景

工業用純チタンは、耐食性および比強度に優れている反面、摩擦摩耗特性に乏しいため、工業分野では表面改質プロセスを施した後に使用されることが多い。なかでも、窒素雰囲気下で 900 程度の加熱を施す窒化処理は、生産性に優れるため純チタンの表面硬化法として広く利用されている。しかし、純チタンに窒化を施した場合、窒素の拡散により表面が硬化するにも関わらず、疲労強度が低下するという問題がある<sup>引用文献</sup>。これは、窒化時の熱影響によってチタンの結晶粒が粗大化するとともに、脆弱な窒素化合物層が形成するためである。工業分野や関連研究分野では、窒化後の仕上げ処理により「弱部(窒素化合物層)を取り除く」アプローチが主流であるが、この手法では結晶粒粗大化による疲労強度の低下を解決することはできない。

2. 研究の目的

上記の学術的背景を踏まえ、本研究では窒化処理の低温化により窒素の拡散挙動を変化させ、窒化工程において「弱部を作らない」観点から純チタンの高疲労強度化を目指す。具体的には、窒素の高速拡散を利用することにより窒化処理の低温化を達成し、熱力学的観点から結晶粒粗大化を抑制するとともに、低ヤング率な窒化層を形成させることを試みた。以上から、本研究では、低温窒化プロセスにより工業用純チタンの疲労強度を改善させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試験片の作製

供試材には、工業用純チタン (JIS2 種 TP340) を用いた。同材の引張強度は 391 MPa、平均結晶粒径は 47 μm である。この納入材 (As-Received: R 材) に対して、圧下率 90% の条件で冷間圧延を施すことにより結晶粒を微細化させた試験片を準備した (Cold Rolling: CR 材)。なお、CR 材の引張強度は 816 MPa である。また、R 材に対して 780 °C・2h の焼きなましを施した試験片 (Annealed: A 材) も準備した。

試験片形状は、厚さ 1 mm、幅 3 mm、長さ 20 mm とした。また、試験片の片側を耐水研磨紙 (#320~4000) およびコロイダルシリカ懸濁液を用いて鏡面状に仕上げた。その後、温度 500~700 °C、処理時間 5、20h、ガス比 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 13:5 の条件で窒化処理を施した。また、比較材として、従来の処理温度 (850 °C) で窒化を施した試験片も準備した。

(2) 窒化層の分析

作製した試験片の表面において、マイクロビッカース硬さ試験機による硬さ測定を行った。また、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) による組織観察、X 線回折装置 (X-ray diffraction: XRD) による結晶構造分析、お

よび電子後方散乱回折 (Electron backscatter diffraction: EBSD) による結晶方位解析を行った。

(3) 疲労特性評価

EMIC 製小型振動試験装置に治具を取り付け、4 本のピンで試験片を支持することにより 4 点曲げ疲労試験を行った。その際、試験周波数 10 Hz、応力比 R = 0.1 の条件で最大 10<sup>7</sup> サイクルまで疲労試験を行った。本研究では、10<sup>7</sup> 回の繰返し負荷のもとで破断に至らなかった最大の応力を疲労強度と定義した。疲労試験後、光学顕微鏡および SEM を用いて破面観察を行った。

4. 研究成果

(1) 低温窒化プロセスによる純チタンの微視組織変化

図 1 に、窒化材 (CR+N, A+N 材) の表面硬さを測定した結果を示す。同図から、500 °C 窒化材は未窒化材 (図 1 破線) と同程度の硬さを示しているのに対し、600、700 °C で窒化を施した場合には表面硬さが上昇していることがわかる。XRD を用いて窒化材の結晶構造を調べた結果、600、700 °C 窒化材には窒素化合物 (TiN, Ti<sub>2</sub>N) が形成されていた。さらに、冷間圧延の導入による窒化層硬さの変化に注目すると、600 °C 以上で窒化を施した CR+N 材 (印) は A+N 材 (印) と比較して高硬さとなる傾向が認められた。

この要因について検討を加えるため、表面に形成された窒素化合物層の厚さと窒化処理温度の関係を調べた。その結果を図 2 に示す。同図より、CR+N 材の窒素化合物層 (印) は A+N 材 (印) と比較して厚いことがわかる。これは、冷間圧延によって形成された多数の結晶粒界が、窒化工程における窒素の拡散を促進したためと考えられる。

以上から、冷間圧延を窒化の前処理として導入することにより、600 °C という低温域 (通常は 900 °C 程度) においても純チタンの表面に高硬さの厚い窒化層を形成できることが明らかとなった。

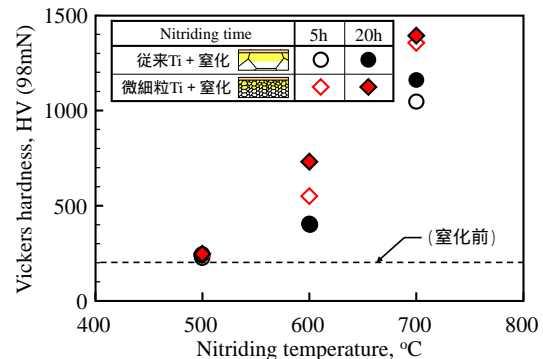


図 1 窒化処理温度と表面硬さの関係

次に、窒化処理時の熱影響による純チタンの結晶粒径の変化について検討を加えた。図3に、CR材に対して550, 850 °C・5 hの窒化を施した試験片のEBSD分析結果を示す。同図(a)より、850 °C 窒化材の結晶粒は54 μmまで粗大化していた。これに対して550 °C 窒化材(同図(b))の結晶粒径は6.9 μmであり、窒化後も微細な結晶粒が存在していることがわかる。また、窒化処理時間の増加による結晶粒粗大化は顕著に認められなかったことから、純チタンの結晶粒径の変化に対しては窒化処理温度が支配的であると考えられる。

以上の結果は、低温窒化プロセスの優位性を示唆するものであり、純チタンの疲労特性改善に寄与すると期待されるため、次項にて低温窒化材の疲労特性について検討を加える。

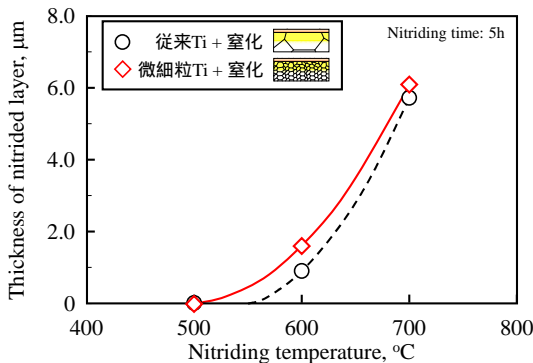
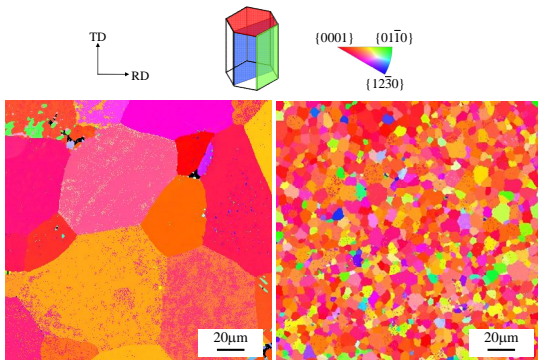


図2 窒化処理温度と化合物層厚さの関係



(a)850 °C 窒化 (b)550 °C 窒化  
図3 EBSD 分析結果 (窒化時間: 5 h)

## (2) 純チタンの4点曲げ疲労特性に及ぼす低温窒化プロセスの影響

図4に、種々の温度で5 hの窒化処理を施した試験片の4点曲げ疲労試験結果を、未窒化材(R材, CR材)の結果と併せて示す。同図より、窒化処理を施すことにより、CR材(印)と比較して疲労強度が低下していることがわかる。しかしながら、低温窒化材(印)は粗大粒材(印)と比較して高い疲労強度を有しており、微細結晶粒の効果が発現していることがわかる。また、窒化材の疲

労強度は、処理温度の増加に伴い低下し、とくに従来窒化材(850 °C)の疲労強度(印)は、低温窒化材と比較して低いことがわかる。従来窒化材の破面には、結晶粒に対応するファセットが認められたことから、窒化時の粗大化した結晶粒が疲労特性に悪影響を及ぼしたものと考えられる。

図5に、結晶粒径の異なる600 °C低温窒化材の疲労試験結果を示す。なお同図には、CR材に対して窒化と同条件(600 °C・5h)で焼きなましを施した試験片(CR+A600)の結果も示している。まず同図から、CR+N600材の疲労強度はCR+A600材(印)と比較して低いことがわかる。両材の結晶粒径はほぼ同程度であることから、両材の疲労強度の差は表面に形成された脆弱な窒素化合物( $Ti_2N$ )に起因するものと考えられる。さらに同図から、結晶粒径の増加に伴い、低温窒化材の疲労寿命および疲労強度が低下する傾向が認められる。このことは、表面に同組成の改質層( $Ti_2N$ )が存在する場合にも、母材の結晶粒径が疲労特性に影響を及ぼすことを示すものである。

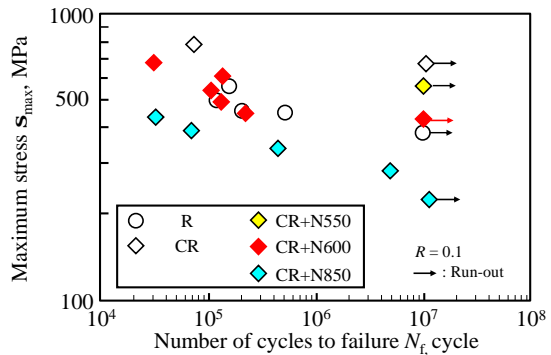


図4 4点曲げ疲労試験結果

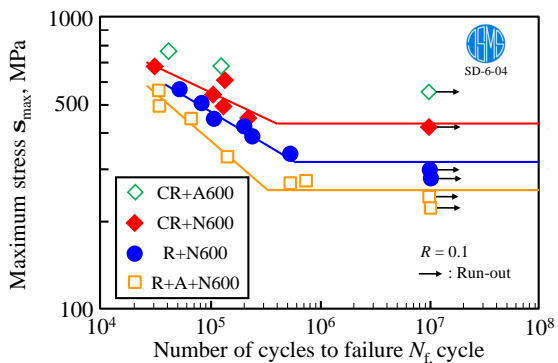


図5 600 °C 処理材の4点曲げ疲労試験結果

図6に、疲労強度と結晶粒径の関係をまとめて示す。同図より、結晶粒の微細化に伴い低温窒化材および未窒化材の疲労強度は上昇していることがわかる。その際、脆弱な窒素化合物( $Ti_2N$ )の存在により、低温窒化材の疲労強度(実線)は未窒化材(破線)と比較して低い値を示す。しかし、各試験片シリ

ーズにおいて、疲労強度と結晶粒径の $-1/2$ 乗の間には線形関係が成り立ち、両材の近似直線の勾配はほぼ同程度であることが明らかとなった。このことは、純チタンの4点曲げ疲労特性に及ぼす結晶粒径の影響度合いは、低温窒化プロセスにより変化しないことを示すものである。

さらに同図には、CR+N550, CR+N850のプロットを通るように600℃低温窒化材のグラフと平行な直線も描画している。従来窒化材の表面にはTiNが形成されていたことから、CR+N600とCR+N850の疲労強度の差は、窒素化合物層の組成の違いに起因するものと考えられる。一方、550℃窒化材は未窒化材と比較して高い疲労強度を示した。このことから、低温窒化プロセスにより純チタンの疲労特性を改善させるという当初の目的を達成することができた。しかし、550℃窒化材と600℃窒化材の結晶粒径や窒素化合物層の組成は同じであるにも関わらず、両者の疲労強度は異なっていた。この要因については、今後の検討課題である。

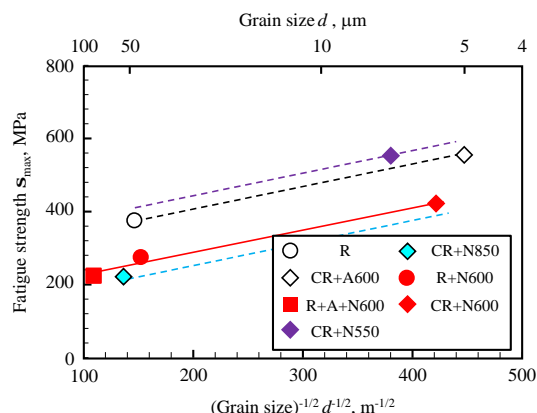


図6 疲労強度と結晶粒径の関係

#### <引用文献>

T. Morita, H. Takahashi, M. Shimizu, K. Kawasaki, Factors controlling the fatigue strength of nitride titanium, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, Vol.20, 1997, pp.85-92.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

Y. Nakamura, S. Yoshida, S. Kikuchi and A. Ueno, Evaluation of the effects of low temperature nitriding on 4-points bending fatigue properties of Ti-6Al-4V alloy, *Proc. of Asian-Pacific Conference on Fracture and Strength 2014 and the International Conference on*

*Structural Integrity and Failure*, 査読有, 2014, pp.93-98.

S. Kikuchi, Y. Nakamura, A. Ueno and K. Ameyama, Development of Low Temperature Nitriding Process and Its Effects on the 4-points Bending Fatigue Properties of Commercially Pure Titanium, *Advanced Materials Research*, 査読有, Vol.891-892, pp.2014, 656-661.

菊池将一, 工業用純チタンの高疲労強度化を目的とした低温窒化プロセスの開発, *チタン*, 査読無, 61巻, 2013, 290.

[学会発表](計15件)

S. Kikuchi, S. Heinz, D. Eifler, Y. Nakamura and A. Ueno, Effects of Low Temperature Nitriding Process on the Very High Cycle Fatigue Properties of Ti-6Al-4V Alloy, 2014年10月17日, 6th International Conference on Very High Cycle Fatigue, Chengdu (China). 中村悠太, 菊池将一, 西本泰介, 上野明, 飴山恵, 低温窒化プロセスを施した工業用純チタンの4点曲げ疲労特性評価, M&M2013 材料力学カンファレンス, 2013年10月12日, 岐阜大学柳戸キャンパス(岐阜県・岐阜市).

西本泰介, 菊池将一, 中村悠太, 上野明, 瀬尾卓弘, 関口達也, 飴山恵, 微細結晶粒を有する純チタンの低温プラズマ窒化挙動, 日本金属学会2012年秋期(第151回)大会, 2012年9月19日, 愛媛大学城北キャンパス(愛媛県・松山市).

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 金属材料およびその製造方法

発明者: 菊池将一, 中村悠太, 上野明, 飴山恵

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2014-035559号

出願年月日: 平成26年2月28日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

[http://kuid.ofc.kobe-u.ac.jp/InfoSearch/html/researcher/researcher\\_aF70kAUZm8v0-1BQ3mbe3w\\_ja.html?backtoResultPath=PositionView.do](http://kuid.ofc.kobe-u.ac.jp/InfoSearch/html/researcher/researcher_aF70kAUZm8v0-1BQ3mbe3w_ja.html?backtoResultPath=PositionView.do)

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

菊池 将一 (KIKUCHI, Shoichi)

神戸大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 80581579