

技術論文



Technical Paper

浸炭および浸炭窒化材の水素脆性型の転動疲労強度に及ぼす微細析出物の影響

木南俊哉*, 木村和良*

Effect of Fine Precipitates on Rolling Contact Fatigue Phenomena due to Hydrogen Embrittlement of Carburized and Carbo-Nitrided Steels

Toshiya Kinami and Kazuyoshi Kimura

Synopsis

Rolling contact fatigue phenomena due to hydrogen embrittlement is a serious problem in bearings for automotive alternators and in automotive transmission parts such as gears and CVT. When hydrogen, which is decomposed from lubricant oil, enters into the surface of the parts in service, the rolling contact fatigue life decreases remarkably. In this study the effect of fine precipitates in carburized or carbo-nitrided layer on rolling contact fatigue life was investigated under testing conditions of hydrogen embrittlement.

(1)The rolling contact fatigue life of the carburized 1 % chromium steel (JIS-SCr420) decreased remarkably.

(2)The effect of alloy addition was found to improve the rolling contact fatigue life of the carburized steel. That is, the life elongated by 0.4 % vanadium addition. On the other hand, 0.7 % molybdenum steel remained at a short life.

(3)The rolling contact fatigue life improved by the carbo-nitriding process, regardless of alloy addition.

(4)The fine precipitates were observed in the surface layer of the specimens that the rolling contact fatigue life improved. The 60 nm carbide in the case of the vanadium addition carburized steel and the 100-200 nm nitride in the case of the carbo-nitrided steel were observed.

(5) The hydrogen evolution rate of the specimens observed the fine precipitates increased at about 180 °C.

In conclusion, it was presumed that the rolling contact fatigue life under testing conditions of hydrogen embrittlement improved by the hydrogen trapping of the fine precipitates.

1. 緒言

自動車用エンジンの電装・補機に使用されている軸受^{1), 2)}や特殊なトラクション潤滑油³⁾を用いた歯車やCVTなどの動力伝達部品は, 早期に転動疲労剥離が発生する

ことがある. この剥離はき裂形態が粒界き裂であり, 粒界き裂に沿った樹木状の白色組織生成を伴うことが多い.

この早期剥離の原因としては, 潤滑油から侵入する水素の影響が指摘されている. 引張圧縮疲労では鋼中に水

2010年10月21日受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

素が侵入することにより、疲労強度が低下することが報告されており^{4), 5)}、転動疲労下でも水素脆性によって強度低下が生じていると考えられる。

水素による破壊が助長される事例に高強度ボルトの遅れ破壊がある。遅れ破壊を防止する技術として高温焼戻し時に微細整合析出する炭化物の水素トラップを利用する技術がある。特に、バナジウム（以下V）添加鋼は耐遅れ破壊性に優れることが報告されている^{6), 7)}。この機構は整合析出バナジウム炭化物（以下VC）が粒界に比べて拡散性水素を強くトラップすることにより、水素が破壊の起点となる応力集中部に集積するのを抑制するためと考えられている。

ところが、浸炭焼入れされる軸受や歯車などの転動部品は耐摩耗性と高疲労強度が要求されるために高い表面硬度が必要であり、硬さの低下を招く高温での焼戻しは適さない。すなわち、上のような高温焼戻しで生成するVの整合析出物を利用することはできない。

しかし、V添加鋼を浸炭焼入れした場合には、焼入れ温度で析出している未固溶のVCは非整合ではあるが微細であり⁸⁾、水素トラップ効果が期待される。

そこで、前報⁹⁾において陰極チャージにより水素を添加した試験片の転動疲労試験および水素脆性型ローラーピッチング試験により水素脆性型の転動疲労寿命が評価できること、浸炭材ではV添加によって水素脆性型の転動疲労強度が改善することを明らかにした。また、鋼中の水素トラップ状態を評価するための昇温脱離水素分析、析出物の透過型電子顕微鏡観察を行い、寿命改善の機構は微細非整合析出した未固溶VCの水素トラップによるものと推定した。

一方、歯車用や軸受用の構造用鋼に添加されるモリブデン（以下Mo）は粒界強化などにより水素脆性の改善効果が期待される。

また、浸炭窒化材ではクロム（以下Cr）量の増加により水素拡散係数が低下し、水素起因と考えられる白色剥離寿命が長寿化することが報告されている¹⁰⁾。浸炭窒化材では表層に微細な窒化物が多数析出するため同様

に水素トラップ効果による寿命改善が期待される。

本報では歯車や軸受部品での水素脆性型の転動疲労寿命の向上を目的として、ボルト用鋼で用いられる微細整合析出物ではなく、それよりもややサイズの大きい微細析出物（非整合析出物）の水素脆性型の転動疲労強度に及ぼす影響および水素トラップ効果について検討した。浸炭材についてはV添加に加えてMo添加の影響を調査した。また、浸炭窒化材の耐水素脆性を評価し、V、Mo添加浸炭材との比較により微細析出物の水素トラップ効果について検討した。

2. 試験方法

2. 1 水素添加材の転動疲労

水素脆性型の転動疲労強度を評価するため、陰極チャージにより水素を添加した後、転動疲労試験を行った。前報⁹⁾で陰極チャージにより一定量の水素を添加し、水素脆性型の転動疲労強度の評価ができることを確認している。添加した水素は試験中に徐々に散逸するが、試験時間は最長でも3日間であるためその影響は小さい。

陰極チャージは3%NaCl溶液に3g/lのチオシアン酸アンモニウムを溶かした溶液中、陰極電流0.2mA/cm²で24時間行った。試験は面圧5.9GPa、負荷速度46240rpm、潤滑油JOMO RIXタービン68で行った。相手球は直径3/4インチのSUJ2ボールを用いた。なお、添加した拡散性水素は常温でも散逸するため、陰極チャージ後10分以内に試験を開始した。

供試材はTable 1に示した5鋼種（A, B, C, D, E）を150kg真空炉で溶解し、直径30mmに熱間鍛造後、焼ならしを施した。A, B鋼はVを0.4%添加し、A, C鋼はMoを0.7%添加している。D鋼はSCr 420である。試験片は機械加工により粗加工した後、浸炭あるいは浸炭窒化焼入・焼戻しを行い、機械加工により直径12mm、長さ22mmに仕上げた。

浸炭時のカーボンポテンシャルは0.8%で、浸炭温度910℃で6.5時間浸炭した後、830℃で30分保持後焼

Table 1. Chemical compositions of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
A	0.20	0.25	0.82	0.015	0.005	0.11	0.10	1.11	0.69	0.40
B	0.20	0.25	0.79	0.016	0.005	0.10	0.10	1.10	0.01	0.40
C	0.20	0.25	0.79	0.016	0.005	0.10	0.10	1.10	0.70	-
D	0.20	0.24	0.79	0.015	0.007	0.09	0.08	1.10	<0.01	-
E	0.20	0.25	0.80	0.015	0.005	0.10	0.10	2.03	0.01	-

入れ、160℃で焼戻しを行った。Fig.1(a)に各試験片の表層からの硬さ分布を示す。表層硬さはいずれも約750 Hvである。

また、0.4%V添加のA鋼とV非添加のC鋼は浸炭窒化処理を行った。浸炭窒化は温度900℃、アンモニア濃度5%、カーボンポテンシャル1.1%で6時間浸炭窒化後、840℃で30分保持後焼入れた。その後、840℃で2次焼入れ、180℃で焼戻しを行った。Fig.1(b)に各試験片の表層からの硬さ分布を示す。浸炭材に比べて表層硬さがやや低いのは後述するように浸炭窒化材の表層残留オーステナイト量が高いためである。

2. 2 昇温脱離法による水素分析

鋼中の水素トラップの状態を評価するため、昇温脱離法による水素分析を行った。供試材を粗加工した後、熱処理後、機械加工により直径3mm、長さ30mmの試験片に仕上げた。なお、供試材と熱処理条件は前述の2.1と同じである。

分析は試験片に陰極チャージにより水素を添加した後、ガスクロマトグラフを用いて行った。キャリアガスはヘリウムを用い、昇温速度は100℃/hで、常温から600℃まで分析した。陰極チャージは前述の溶液を用いて陰極電流0.1mA/cm²で24時間行った。分析は陰極チャージ後、10分以内に開始した。

2. 3 水素脆性型のローラーピッチング

水素脆性型の転動疲労強度を評価するために、水素脆

性型剥離の生じる潤滑油を用いて、すべりを伴う転動疲労試験（ローラーピッチング試験）を行った。本試験によりすべりに伴い潤滑油から試験片に水素が侵入し、水素脆性型の早期転動疲労剥離を再現することができる。試験中に常時潤滑油から水素が侵入するため2.1の水素添加材の転動疲労試験に比べて実部品に近い状態を再現している。

試験は面圧3GPa、すべり率-60%、油温90℃、回転速度1500rpmで行った。相手ローラーはSUJ2で、軸方向に曲率半径150mmのクラウニングを有する直径130mmの円筒である。潤滑油は市販のトランスミッション油を用いた。

供試材は0.4%V添加のA鋼とV非添加のC鋼である。試験片は粗加工した後、浸炭または浸炭窒化処理を行い、機械加工により平行部径26mm、平行部長さ28mmの円筒ローラーに仕上げた。浸炭および浸炭窒化条件は前述2.1と同じである。Fig.1(c)に各試験片の表層からの硬さ分布を示す。浸炭窒化材の表層残留オーステナイト量は約45%と高く、浸炭材に比べて表層硬さはやや低い。Fig.2にEPMAによる浸炭窒化材の表層炭素濃度分布および窒素濃度分布を示す。表層炭素濃度は共に約1%である。表層から50μm深さまでの切り粉採取により分析した表層窒素量はA鋼が約0.6%、C鋼が約0.4%である。

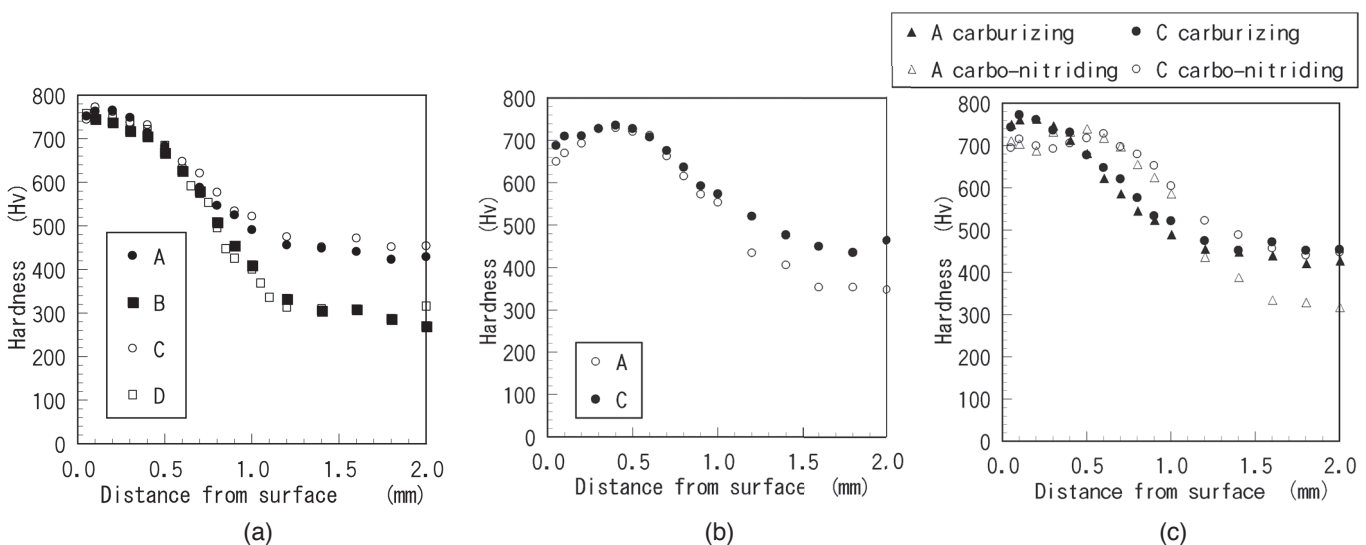


Fig.1. Hardness distribution across the section of specimens. (a) and (b) are respectively for carburized and carbo-nitrided specimens for rolling contact fatigue test. (c) is for specimens for roller-pitting fatigue test.

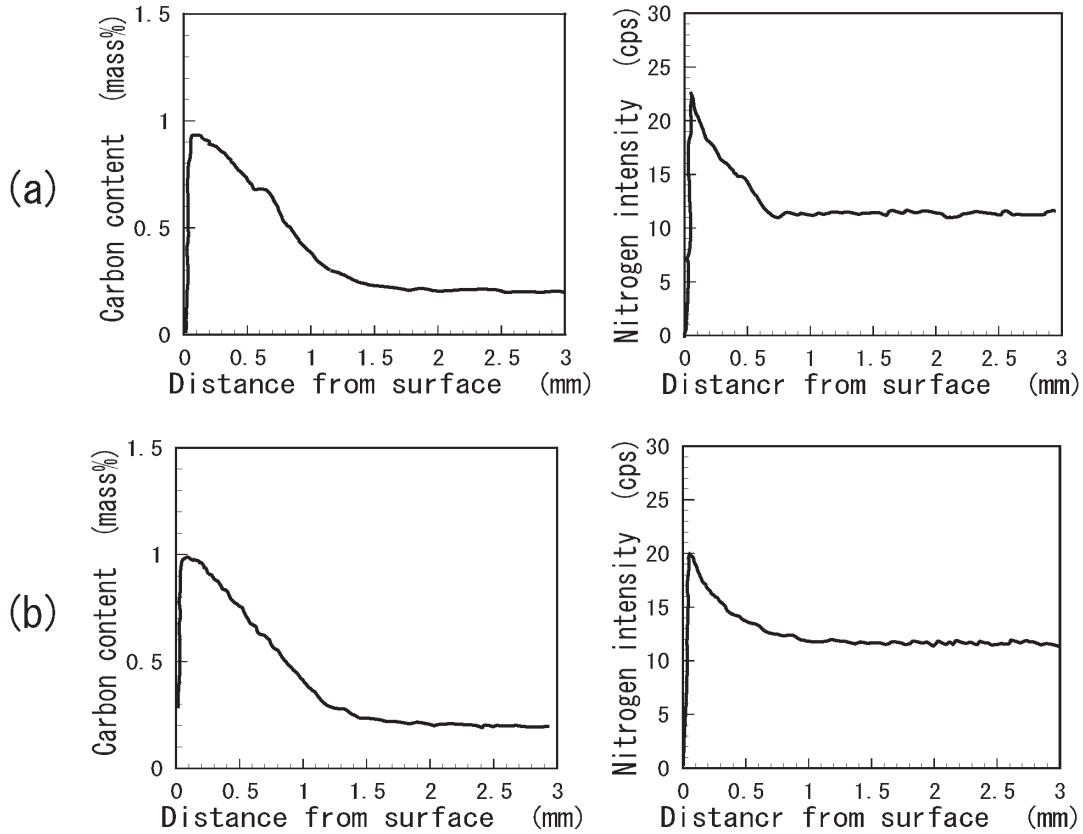


Fig.2. Carbon and nitrogen profiles of roller-pitting fatigue test specimens of carbo-nitrided steels A (a) and C (b).

3. 浸炭材でのV, Mo 添加の影響

3. 1 水素添加材の転動疲労

Fig.3 に水素添加材の転動疲労試験結果を示す。V 添加の A, B 鋼は V 非添加の C, D 鋼に比べて 1 オーダー程度長寿命化している。過去の知見より水素を添加しない通常の転動疲労寿命への V 添加の影響は比較的小さく、V 添加が水素脆性型の転動疲労寿命を向上させていると考えられる。一方、V 添加、非添加鋼共に Mo 添加の寿命への影響は認められない。

Fig.4 に V 添加、非添加鋼の転走面下のき裂の光学顕微鏡観察を示す。共に剥離深さは $50\mu\text{m}$ 程度であり、最大せん断応力深さの約 $200\mu\text{m}$ に比べて浅い。き裂は最大せん断応力深さより浅い表層近傍の粒界き裂であり水素脆性型剥離と考えられる。なお、粒界に沿った白色組織は観察されないが、水素脆性型剥離でも破損繰り返し数が少ない場合は白色組織を生成しないためと考えている。

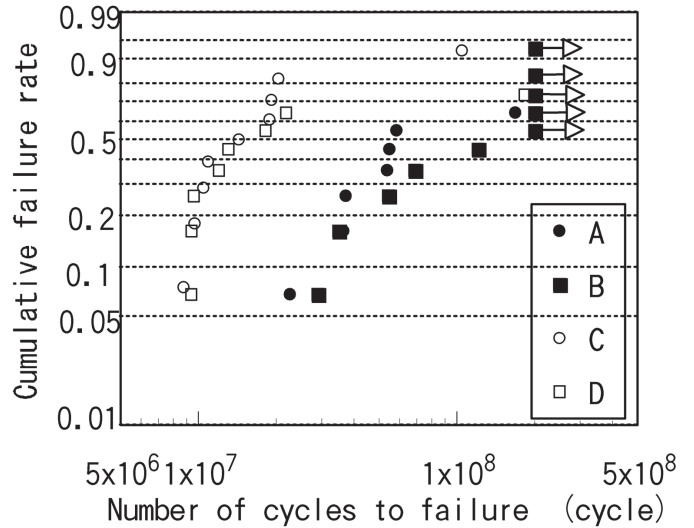
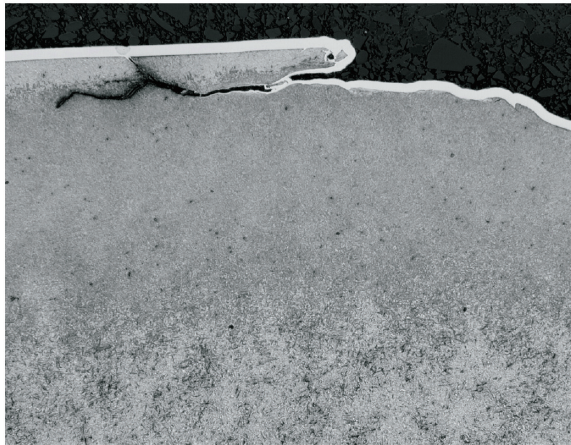


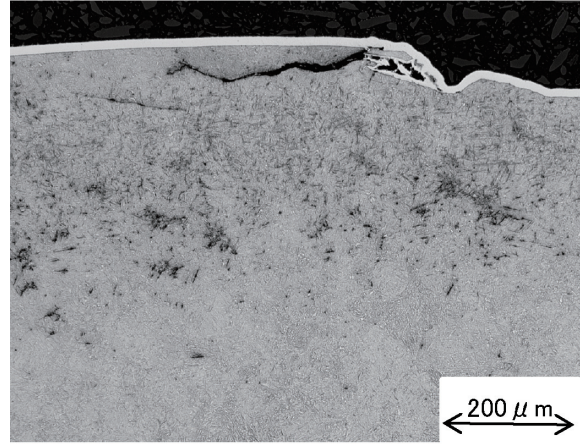
Fig.3. Rolling contact fatigue life of the carburized specimens after hydrogen charging.

3. 2 水素脆性型のローラーピッチング

Fig.5 に水素脆性型のローラーピッチング試験結果を



(a) $N_f=5.4 \times 10^7$



(b) $N_f=1.9 \times 10^7$

Fig.4. Optical micrographs under contact surface of the carburized steel A (a) and C (b) specimens after rolling contact fatigue failure. N_f : Number of cycles to failure (cycle).

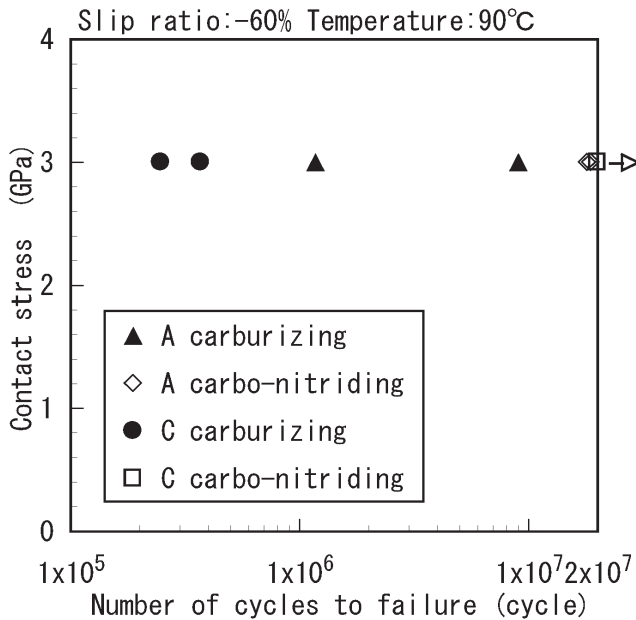


Fig.5. Roller-pitting fatigue life due to hydrogen embrittlement.

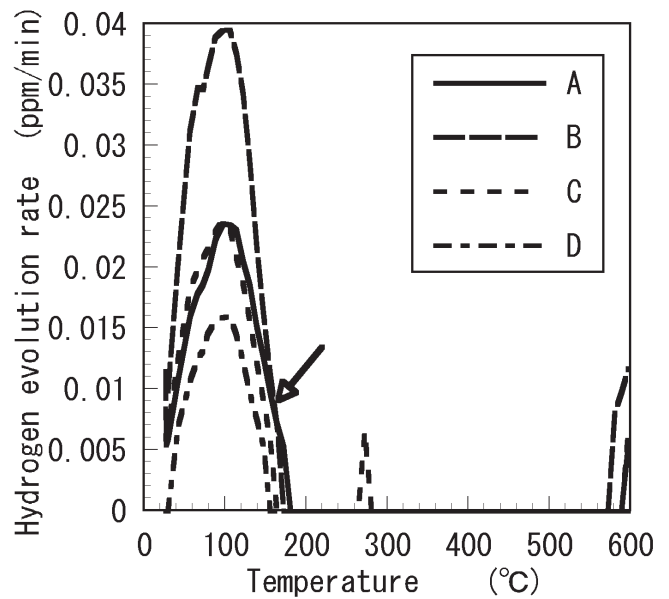


Fig.6. Hydrogen evolution rate profiles of the carburized specimens.

示す。浸炭材ではV非添加のC鋼は水素脆性型の早期剥離を生じ、短寿命である。これに対してV添加のA鋼の寿命は1オーダー程度優れる。前述の転動疲労試験と同じく、V添加により水素脆性型の転動疲労寿命が改善しているためと考えられる。転走面下のき裂形態は折れ曲がった粒界き裂であり、水素脆性型の転動疲労剥離と思われる。3.1と同様に粒界に沿った白色組織は観察されない。

3. 3 水素吸蔵特性

Fig.6に水素放出曲線を示す。V添加鋼の水素放出曲線はV非添加鋼に比べて、180℃付近の高温側での水素放出速度が高い (Fig.6の矢印部)。Fig.6でのその差は大きくはないが、後述する浸炭窒化材も同じ180℃付近の水素放出速度が高くなっており、これが微細析出物の水素トラップを示していると考えている。すなわち、

V添加鋼ではV非添加鋼に比べて、水素をより強くトラップする別のトラップサイトが存在するためと考えられる。一方、Mo添加による180℃付近の水素放出速度の差は認められない、なお、約300℃までに放出される拡散性水素量はV添加のA、B鋼が約1.5、2.4 ppmであり、V非添加のC、D鋼が約1.4、0.8 ppmであった。100℃付近の1次ピークは主として粒界にトラップされた水素と考えられるが、1次ピーク値は同一条件でもばらつきを有している。このため水素量での有意性のある鋼種間比較はできなかった。

Fig.7は電界放射型透過電子顕微鏡（FE-TEM）を用いてエネルギー分散型X線分光法（EDS）によりB鋼の転動疲労試験片表面層部のV分布を観察した結果を示す。平均粒径60 nm程度の微細なVを含む粒状析出物が多数析出している。この析出物はEDS分析からCrを少量含む、焼入れ時に未固溶の非整合VCと考えられる。

4. 浸炭窒化の影響

4. 1 水素添加材の転動疲労

Fig.8に浸炭窒化材の陰極チャージ転動疲労試験結果を示す。V非添加C鋼とV添加A鋼共に浸炭材に対して、浸炭窒化材は1オーダー以上長寿命化している。また、浸炭材でのV添加による寿命向上よりもV非添加材の浸炭窒化による寿命向上のほうが大きい。

過去の知見より水素を添加しない清浄油の転動疲労試験では浸炭窒化材が浸炭材に比べて1オーダー以上も長

寿命化することはないため、浸炭窒化により水素脆性型の転動疲労寿命が改善していると考えられる。

き裂は浸炭材と同様に剥離深さが浅い粒界き裂であり、水素脆性型剥離と考えられる。なお、長寿命非破損材の転走面下にはFig.9に示した応力軸と方向性がある水素脆性型ではない白色組織が生成している。浸炭材に比べて耐水素脆性に優れ破損繰り返し数が長いために白色組織が生成したと考えられる。

4. 2 水素脆性型のローラーピッチング

Fig.5に水素脆性型のローラーピッチング試験結果を示す。前述の転動疲労試験と同様にV非添加C鋼とV添加A鋼共に浸炭材に対して、浸炭窒化材は1オーダー以上長寿命化している。また、浸炭材でのV添加による寿命向上よりもV非添加材の浸炭窒化による寿命向上のほうが大きい。

Fig.10に転走面下の組織変化を示す。転走面下には応力軸と方向性を持たない粒界に沿った水素脆性型の白色組織が観察される。浸炭材に比べて破損繰り返し数が長いこと白色組織が生成したと考えられるが、4.1に比べてより水素脆性が生じやすい厳しい条件であるため水素脆性型の白色組織が生成したと考えられる。

4. 3 水素吸蔵特性

Fig.11に昇温脱離分析で得られた水素放出曲線を示す。A、C鋼共に浸炭窒化材は浸炭材に比べて1次ピークより高温側の180℃付近の水素放出速度が高くなって

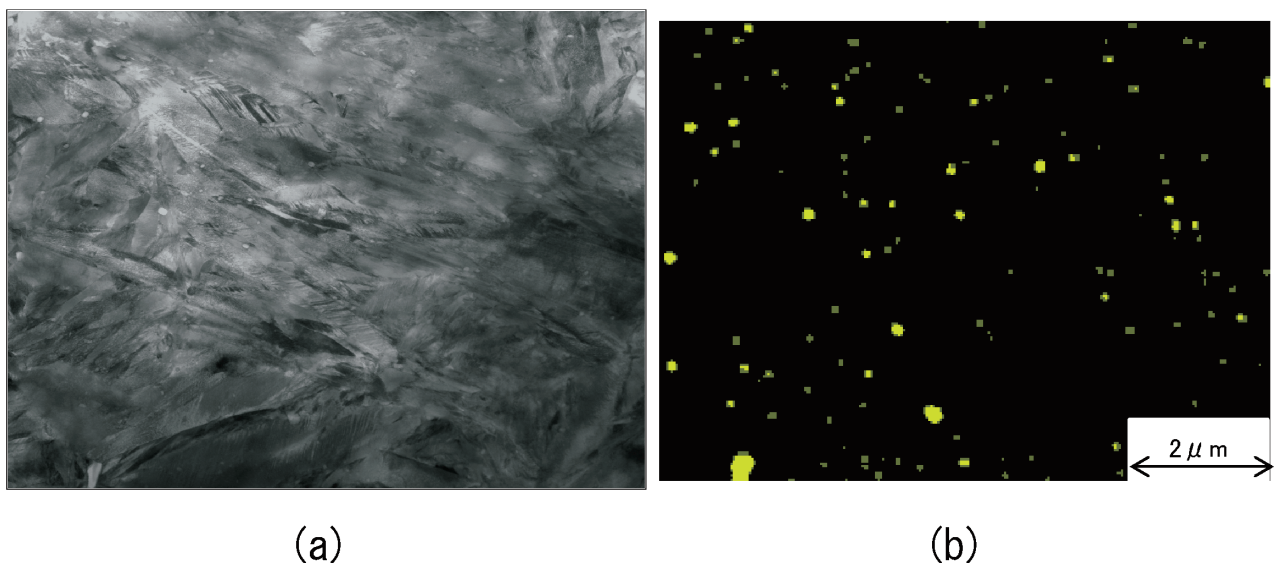


Fig.7. FE-TEM micrograph (a) and elemental-mapping (b) showing vanadium containing particles of steel B.

いる (Fig.11 の矢印部)。これは浸炭窒化材では浸炭材よりも強く水素をトラップする別のトラップサイトが存在することを示していると考えられる。

また、300℃付近に2次ピークが観察される。1次

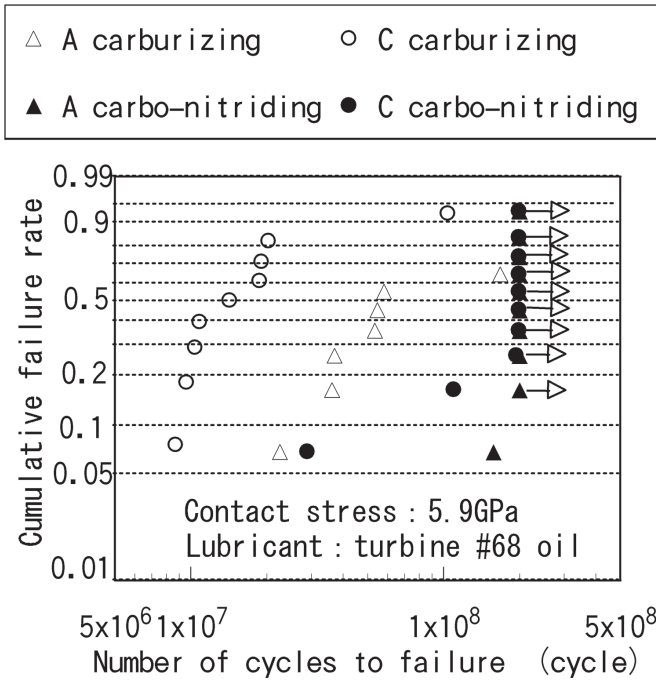
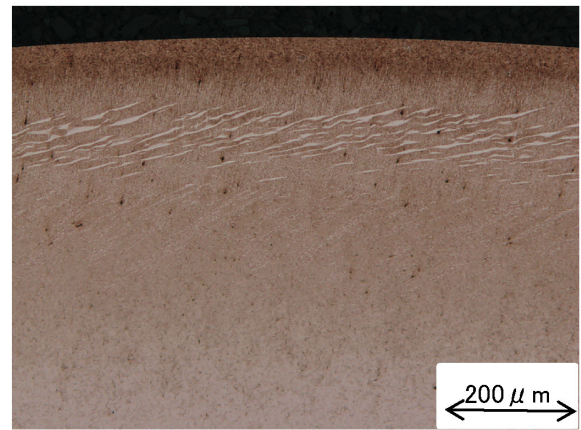


Fig.8. Rolling contact fatigue life of the carbo-nitrided specimens after hydrogen-charging.

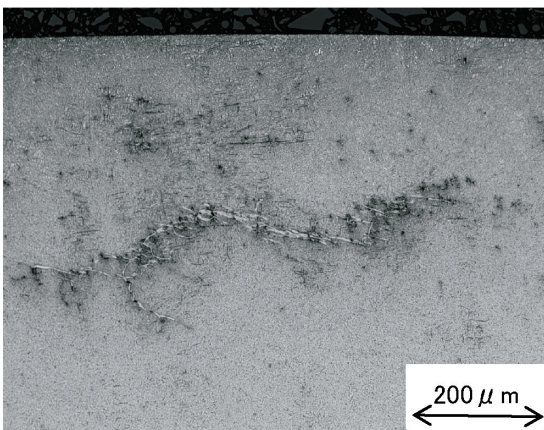
ピーク、2次ピークの水素離脱の活性化エネルギー⁸⁾は各々約 16 kJ/mol, 71 kJ/mol である。2次ピークは粒径数 μm 程度のセメントタイトの水素トラップであることを確認しており、非拡散性水素であり強度への影響は小さいと考えている。

Fig.12 はC鋼浸炭窒化材のローラーピッチング試験片の表層近傍のSEM観察(反射電子像)を示す。表層



$N=2.0 \times 10^8$

Fig.9. Optical micrograph under contact surface of the carbo-nitrided steel A rolling contact fatigue non-failure specimen.



$N_f=1.9 \times 10^7$

Fig.10. Optical micrograph under contact surface of the carbo-nitrided steel A roller-pitting fatigue failure specimen.

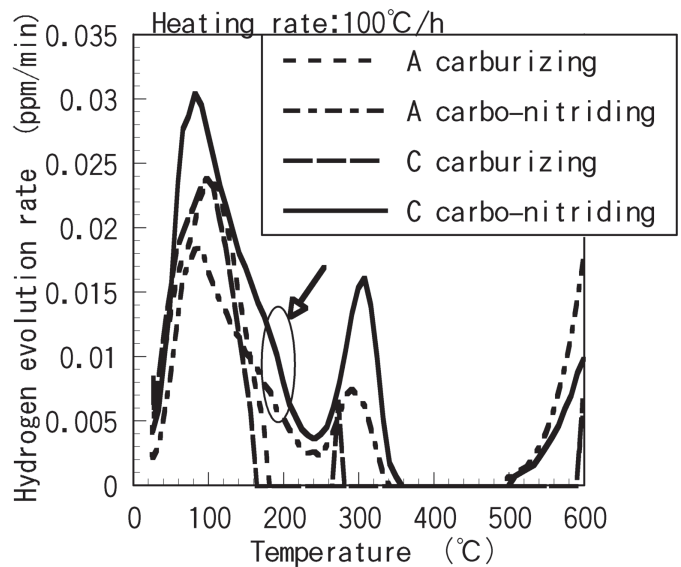


Fig.11. Hydrogen evolution rate profiles of the carbo-nitrided specimens.

には粒径 100 ~ 200 nm の微細な窒化物が多数析出している。EDX 分析可能な大型の窒化物を分析した結果、反射電子像で色調が黒いもの (①) が Mn と Si の複合窒化物 (MnSiN₂)、白いもの (②) が Cr 窒化物 (CrN) と考えられる¹¹⁾。

5. 考 察

V 添加浸炭材および浸炭窒化材共に水素脆性型の転動疲労寿命が改善した要因は微細な未固溶 VC および窒化物の水素トラップが有効なためと推定される。両者を比較した場合、寿命向上は浸炭材での V 添加に比べて浸炭窒化材が大きい。微細析出物の水素トラップを示すと考えられる 180 °C 付近の水素放出速度の増加も浸炭窒化材のほうが高い。この差異は以下のとおり微細析出物の粒径の差にも起因すると考えられる。水素トラップサイトである微細析出物の粒径が大きくなると水素放出曲線のピークは高温側に移行することが報告されている¹²⁾。たとえば、整合析出 VC に比べて粒径の大きい非整合 VC では水素放出ピークは高温側に移行する⁸⁾。非整合 VC の粒径約 60 nm に対して、窒化物は 100 ~ 200 nm とやや大きく、水素放出曲線のピーク温度はやや高いと推定される。このため浸炭窒化材のほうが 180 °C 付近の水素放出速度が高くなったと考えられる。一方、水素放出温度が高温側に移行することはより強く水素をトラップすることを示している。浸炭窒化材のほうがより強く水素をトラップすることが、寿命が優

れた一因と考えられる。

浸炭窒化材は浸炭材に比べて表層部の残留オーステナイト量が高い。残留オーステナイトはマルテンサイトに比べて水素拡散係数が低いため、寿命改善の要因として微細窒化物の水素トラップと共に残留オーステナイト量の影響も考えられる。しかし、以下の結果から残留オーステナイト量の影響は小さいと考えている。Fig.13 に浸炭窒化後に温度 650 °C で 1 時間の焼鈍後、840 °C で焼入れ 180 °C で焼戻しを行い残留オーステナイトを約 28 % に低減した浸炭窒化材 (E) の試験結果を示す。なお、供試材は V, Mo 非添加の 2 % Cr 鋼であるが、Cr 量の影響は浸炭と浸炭窒化の差に比べて十分に小さいことを確認している。水素脆性型ローラーピッチング寿命は前述の A, C 鋼の浸炭窒化材と同程度で、浸炭材に比べて長寿命である。また、水素添加材の転動疲労でも同様の結果である。一方、水素放出曲線での 180 °C 付近の水素放出速度も A, C 鋼の浸炭窒化材と同程度で SCr420 浸炭材 (D) に比べて高い (Fig.13(b) の矢印部)。すなわち、浸炭窒化材での寿命向上および 180 °C 付近の水素放出速度が高くなる要因は高い残留オーステナイト量に起因するのではなく、微細窒化物の水素トラップによるものと考えられる。Fig.14 に 2 % Cr 鋼の浸炭窒化材のローラーピッチング試験片表層の TEM 観察と同一領域の EDS による Cr マッピングを示す。表層には粒径 100 ~ 200 nm の微細な CrN が多数観察される。

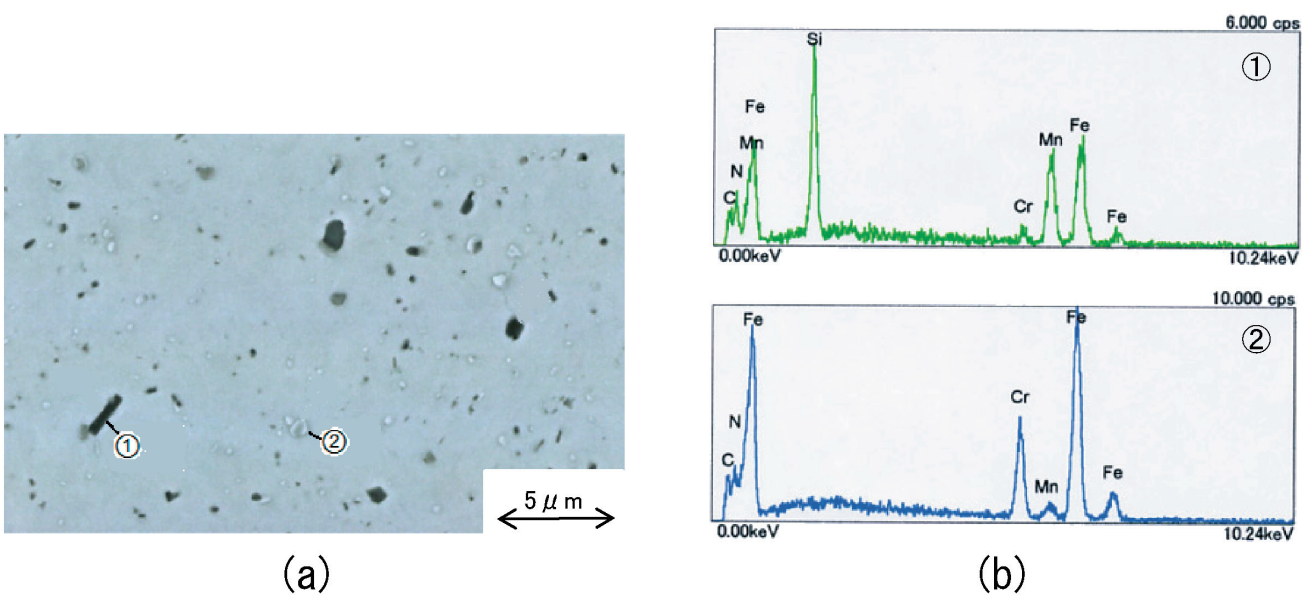


Fig.12. SEM micrograph (a) and EDX analysis (b) of nitride particles of carbo-nitrided steel C roller-pitting fatigue specimen.

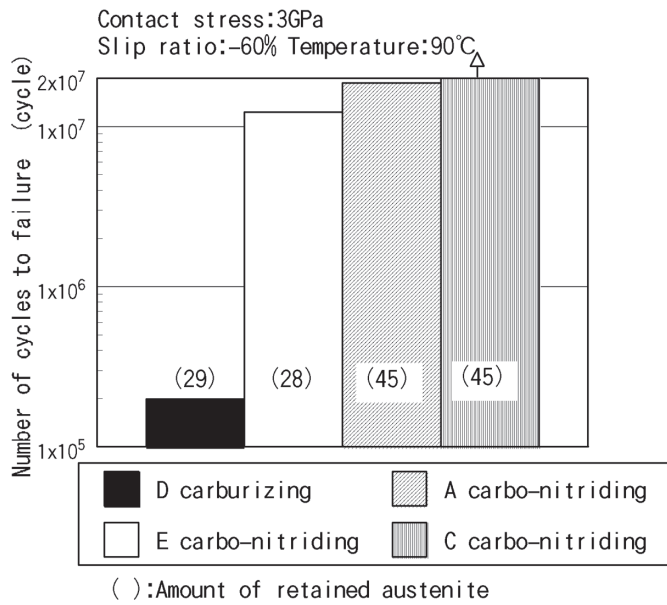
6. 結論

水素脆性型の転動疲労寿命の微細析出物の水素トラップによる改善を目的として浸炭材での V, Mo 添加と浸炭窒化の影響を調査し, 以下の結論を得た.

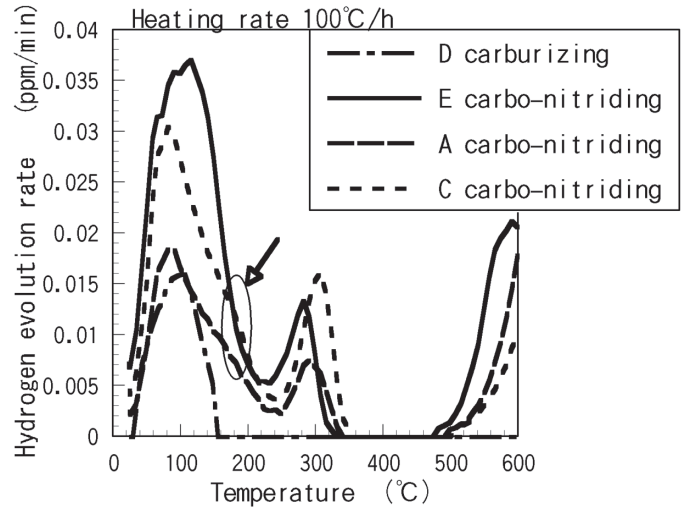
(1) 浸炭材での V 添加により陰極チャージ転動疲労, 水

素脆性型ローラーピッチング試験共に 1 オーダー以上寿命が向上する. しかし, Mo 添加の効果は認められない.

(2) 浸炭窒化材では陰極チャージ転動疲労, 水素脆性型ローラーピッチング試験共に浸炭材に比べて 1 オーダー以上寿命が向上する. また, V を添加した浸炭材

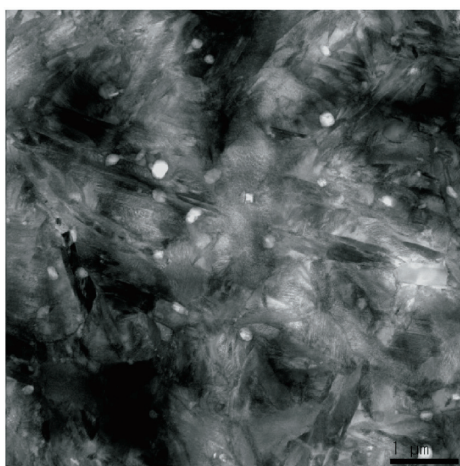


(a)

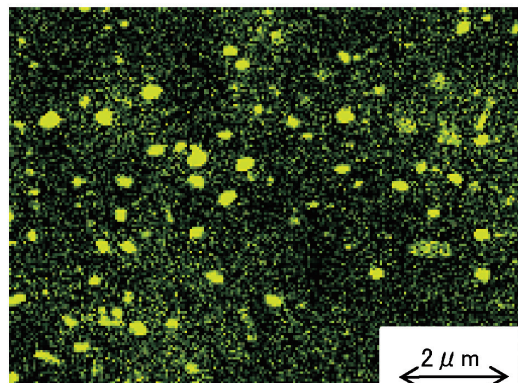


(b)

Fig.13. Roller-pitting fatigue life (a) and hydrogen evolution rate profiles (b) of carbo-nitrided specimen of steel E with low retained austenite.



(a)



(b)

Fig.14. FE-TEM micrograph (a) and elemental-mapping (b) showing chromium containing particles (steel containing 2 % chromium).

に比べても浸炭窒化のほうが寿命向上が大きい。

(3)浸炭されたV添加材には粒径60 nm程度のVCが、浸炭窒化材には粒径100~200 nm程度の微細窒化物が多数析出している。昇温脱離水素分析で共に180℃付近の水素放出速度が増加しており、寿命向上の要因は微細析出物の水素トラップと推定される。

(文 献)

- 1) 玉田健治, 前田喜久男, 対馬全之: NTN TECHNICAL REVIEW, 61(1992), 29.
- 2) 村上保夫, 武村浩道, 中道治, 小川隆司, 桃野達信, 岩本章, 石原滋: NSK Technical Journal, (1993), 656, 1.
- 3) 木野伸郎, 山本建, 尾谷敬造, 内山典子: 日本機械学会論文集(A編), 70(2004), 1072.
- 4) 村上敬宜, 長田淳治: 日本機械学会論文集(A編), 70(2004), 1093.
- 5) 小畑達郎, 山崎真吾, 岡正春, 樽井敏三, 橋村雅之: CAMP-ISIJ, 13(2000), 1182.
- 6) 久保田学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達朗: 新日鉄技報, (2004), 381, 57.
- 7) 櫛田隆弘, 松本斉, 倉富直行, 津村輝隆, 中里福和, 工藤赳夫: 鉄と鋼, 82(1996), 297.
- 8) 土田武広, 原徹, 津崎兼彰: 鉄と鋼, 88(2002), 771.
- 9) 木南俊哉: 電気製鋼, 79(2008), 77.
- 10) 藤田慎治, 内田啓之, 田中進: NSK Technical Journal, (2005), 679, 21.
- 11) 渡辺陽一, 荒田晃, 鈴木信一, 川島良直: 熱処理, 39(1999), 98.
- 12) S.M.LEE and J.Y.LEE: Acta Metall., 35(1987), 2695.