

技術資料

Technical Data

水素脆性型転動疲労強度におよぼす表層窒素量の影響

木南俊哉*

Effect of Surface Nitrogen Content on Rolling Contact Fatigue Phenomena Due to Hydrogen Embrittlement

Toshiya KINAMI

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 CVTs. When hydrogen, which is decomposed from lubricant oil, enters into the surface of parts in service, the rolling contact fatigue life decreases remarkably.

Carbo-nitriding improves the rolling contact fatigue strength due to hydrogen embrittlement by hydrogen trapping of fine nitride particles such as CrN. In this study, the effect of surface nitrogen content on the rolling contact fatigue strength was investigated using carburized and carbo-nitrided 0.2C-0.26Si-1Mn-2Cr steels.

The fatigue life and nitrogen particle number increased with increases of the surface nitrogen content up to 0.3%. In the region of surface nitrogen content of 0.3% or more, the fatigue life and nitrogen particle number saturated. The hydrogen evolution rate profile trapped by nitride was estimated from the difference between carbo-nitrided and carburized profiles at the same heating rate. The trap activation energy of hydrogen evolution from trapping sites for fine nitride particles was obtained as 32 kJ/mol. It was presumed that the hydrogen was trapped in the strain field around the nitride.

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や風力発電用のギヤボックス軸受^{4), 5)}で、水素脆性型の早期転動疲労剥離が問題となっている。この剥離ではき裂形態が粒界き裂であり、粒界き裂に沿った白色組織変化を伴うことが多い。

水素脆性型の早期転動疲労剥離の原因は、潤滑油から侵入する水素と考えられている。引張圧縮疲労では鋼中に水素が侵入することにより疲労強度が低下するが^{6), 7)}、同様に転動疲労でも水素によって転動強度が低下することが報告されている^{8), 9)}。

この水素脆性型転動疲労剥離は介在物起因の剥離と同様に転動疲労の本質的破壊形態の一つと考えられる。今後、部品の高強度、高出力化と潤滑油の多様化から水素脆性型転動疲労剥離が増加することが予想される。

既に、浸炭窒化で表層に生成する約100 nmの微細窒化物の水素トラップが水素脆性型転動疲労寿命の改善に有効であることを報告した¹⁰⁾。また、Cr量の増加は水素脆性寿命を向上することが報告されている¹¹⁾。

一方、浸炭窒化材の表層にはCrN以外にMnSiN₂も生成することが報告されている^{10), 12), 13)}。このため、Si量を低減し生成する窒化物をMnSiN₂からCrNに変えることで、同一窒素量における生成窒化物数を増加し、耐水素脆性を改善することを明らかとし、水素脆性型転動

2017年3月9日 受付

* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

疲労強度に優れた浸炭窒化鋼を開発した¹⁴⁾。

しかし、表層窒素量の増加に伴い窒化物数が増加すると考えられるが、表層窒素量の増加により粗大窒化物を生成するため表層窒素量には適正な範囲があると考えられる。また、窒化物による水素トラップサイトは窒化物内部なのか窒化物とマトリックスの界面なのか水素トラップの機構も不明である。

そこで、本研究では表層窒化物、水素放出曲線、水素脆性型転動疲労寿命におよぼす表層窒素量の影響を調査した。また、窒化物水素トラップの水素放出曲線を分離抽出することで窒化物による水素トラップの機構を検討した。

2. 実験方法

供試材は0.2% C-0.26% Si-1% Mn-2% Cr鋼を用いた。表層窒素量の影響を評価するために熱処理は900℃、Cp値1.0%で浸炭した浸炭材および浸炭後温度850℃でCp値1.1%、アンモニア濃度2%および5%で2.5h浸炭窒化した浸炭窒化材を比較評価した。なお、表層硬さを高めるため、浸炭および浸炭窒化後に温度650℃で中間焼鈍後840℃で2次焼入れ180℃で焼戻し試験に供した。

ローラーピッチング試験片の最表層窒化物は電界放射型電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いて倍率10000倍で炭素(C)、窒素(N)、Si、Mn、Crを分析した。浸炭窒化材では主にCrNとMnSiN₂の二種類の窒化物が生成するため、測定面積約100μm²の全窒化物についてマッピングによりCrNとMnSiN₂の個数を測定した。窒素濃度の高い窒化物のうちCrが濃化しているものをCrN、SiとMnが濃化しているものをMnSiN₂とした。

水素脆性型転動疲労寿命はローラーピッチング試験で評価した。この試験で潤滑油からの水素侵入により水素脆性型転動疲労剥離を再現できることは既に報告している¹⁵⁾。試験片は直径26mmの円筒、相手ローラーは直径130mmのSUJ2を用い、試験面圧3GPa、すべり率-60%、油温90℃、回転数1500rpmで試験を行った。

浸炭および浸炭窒化材の水素存在状態は昇温脱離水素分析で評価した。浸炭窒化材の硬化層を評価するため直径3.2mm、長さ30mmの細径試験片を用いた。

3%NaClにチオシアン酸アンモニウムを添加した溶液を用い、電流密度0.1mA/cm²、0.05mA/cm²および0.025mA/cm²で24時間陰極チャージで水素添加後ガスクロマトグラフを用いて、昇温速度50℃/h、100℃/h

および200℃/hで600℃まで水素放出曲線を測定した。拡散性水素量は常温から300℃までに放出された水素量とした。

3. 実験結果と考察

3. 1 表層窒素量の影響

Table 1にローラーピッチング試験片と水素分析試験片の内質を示す。アンモニアなしの浸炭材、アンモニア濃度2%および5%の浸炭窒化の順にローラーピッチング試験片の表層窒素量は0.05%、0.33%および0.64%であり、表層窒素量は順に増加する。表層硬さは736Hv、728Hvおよび742Hv、表層炭素量は0.83%、1.01%および0.85%である。なお、浸炭窒化材では最表層炭素量がやや低下し、少し内部で最大値となる。炭素量の最大値はアンモニア濃度2%および5%で各々1.13%および1.17%であった。水素分析試験片も同様に表層窒素量は0.06%、0.15%および0.51%と順にアンモニア濃度の上昇に伴い増加する。

Fig. 1にローラーピッチング試験の水素脆性転動疲労寿命におよぼす表層窒素量の影響を示す。表層窒素量の増加により水素脆性型転動疲労寿命は長寿命化するが、表層窒素量約0.3%以上では寿命は飽和している。なお、同図中に示した試験後の転走面摩耗深さにはあまり大きな差異は認められない。

Fig. 2にローラーピッチング試験後の試験片転走面下のナイトール腐食での組織観察を示す。浸炭窒化材の長寿命材では水素脆性型の白色組織が観察される。浸炭材で白色組織が観察されなかったのは、破損までの繰り返し数が少ないためと考えている。いずれの場合もき裂は樹木状で粒界をき裂が伝ばしていると思われる。

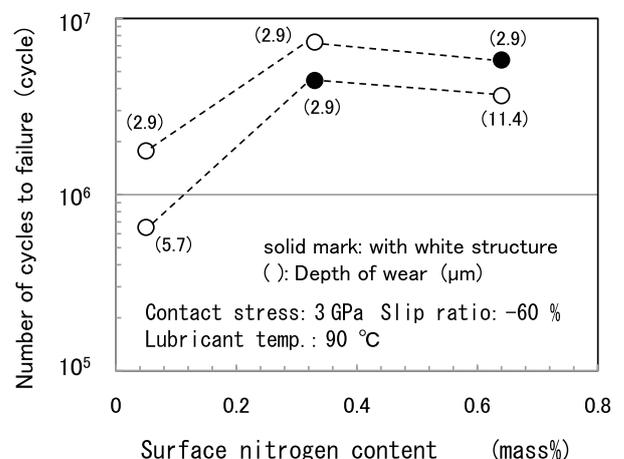


Fig. 1. Relationship between roller-pitting fatigue life and surface nitrogen content.

Table 1. Characteristics of test specimens in carburized and carbo-nitrided conditions.

Heat treatment	Ammonia (vol%)	Roller-pitting test specimen				Hydrogen analysis specimen		
		Surface hardness(Hv)	Retained austenite(vol%)	Surface Carbon(%)	Surface Nitrogen(%)	Surface hardness(Hv)	Surface Carbon(%)	Surface Nitrogen(%)
Carburized	-	736	19.0	0.83	0.05	729	0.94	0.06
Carbo-Nitrided	5	742	33.4	0.85(1.17)	0.64	755	1.33	0.51
Carbo-Nitrided	2	728	32.5	1.01(1.13)	0.33	756	1.27	0.15

(): maximum value of Carbon content

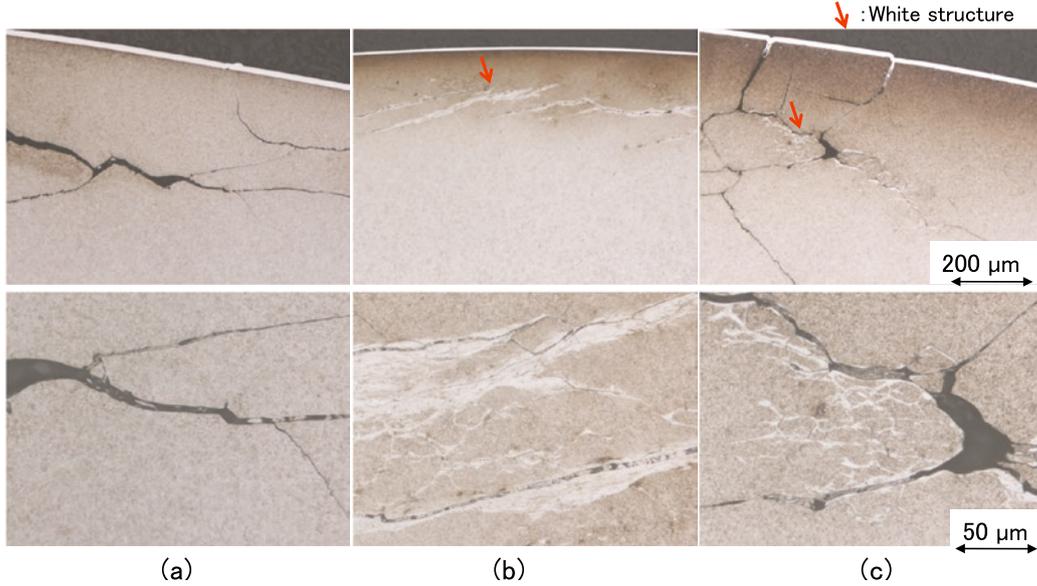


Fig. 2. Optical micrograph under contact surface of roller-pitting fatigue failure specimens.

(a) Carburized one ($N_f=1.8 \times 10^6$) and carbo-nitrided ones with surface nitrogen content (b) 0.33 % ($N_f=4.4 \times 10^6$) and (c) 0.64 % ($N_f=5.8 \times 10^6$).

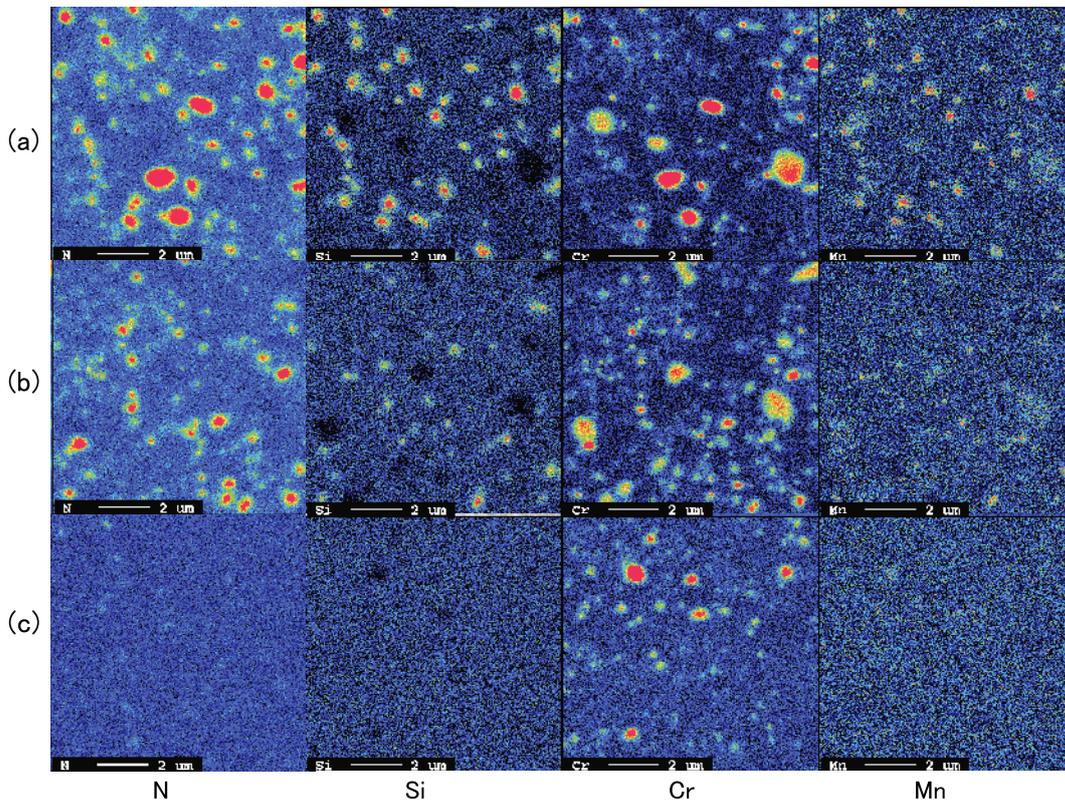


Fig. 3. FE-EPMA elemental-mapping showing nitride particles of roller-pitting specimen surface in the case of surface nitrogen content (a) 0.64 %, (b) 0.33 % and (c) 0.05 %.

Fig. 3にFE-EPMAによるローラーピッチング試験片の表層N, Cr, SiおよびMn分布を示す. 表層窒素量0.64%では径が粗大化した窒化物が多数観察されるが, これはマッピングからCrNである. Fig. 4は表層窒化物CrNとMnSiN₂の個数におよぼす表層窒素量の影響を示す. 表層窒素量の増加に伴いMnSiN₂の個数は増加したが, 表層窒素量約0.3%以上ではCrNの個数は飽和し, CrNとMnSiN₂の個数を合わせた総窒化物数は飽和傾向である. 表層窒素量を高めてもCrN個数は増加せず, CrN粒径が増加し粗大なCrNを形成したと考えられる.

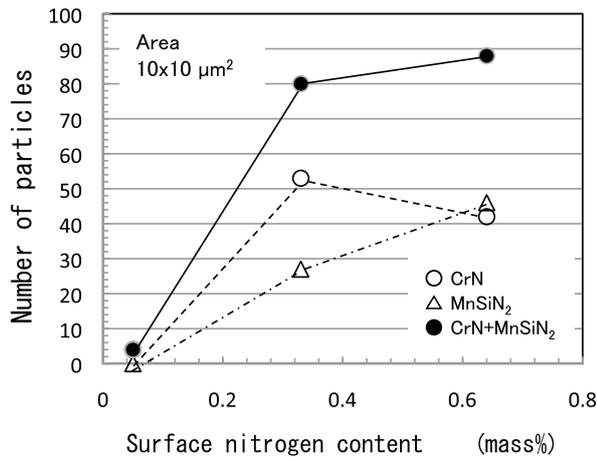


Fig. 4. Relationship between number of nitride particles and surface nitrogen content.

Fig. 5に昇温速度50℃/h, 100℃/hおよび200℃/hでの水素放出曲線を示す. 実線が浸炭材, 破線が浸炭窒化材である. いずれの昇温速度でも表層窒素量の高い浸炭窒化材は浸炭材に比べて水素放出プロファイルの1次ピーク値が増加し高温側へ遷移している. しかし, 浸炭窒化材の表層窒素量0.15%と0.51%での差異は小さくなっている. 拡散性水素量も1次ピーク温度も表層窒素量0.15%までは上昇するが, 同0.51%では飽和する傾向であった.

後述するように窒化物の水素トラップは窒化物周囲のひずみ場と考えられるため, 窒化物の総界面面積が大きいほうが効果があると考えられる. 窒素量を高め窒化物数が増えずに粒径が大径化した場合でも窒化物の総界面面積は増加するが, 水素脆性寿命および水素量の増加はなく飽和した. このことから窒化物粒径がある程度以上大きくなると窒化物水素トラップ効果は低下すると推定される.

3. 2 窒化物水素トラップ

水素チャージでは水素は鋼中の水素脱離活性化エネルギーの高い強いトラップサイトから優先的に侵入し, 逆

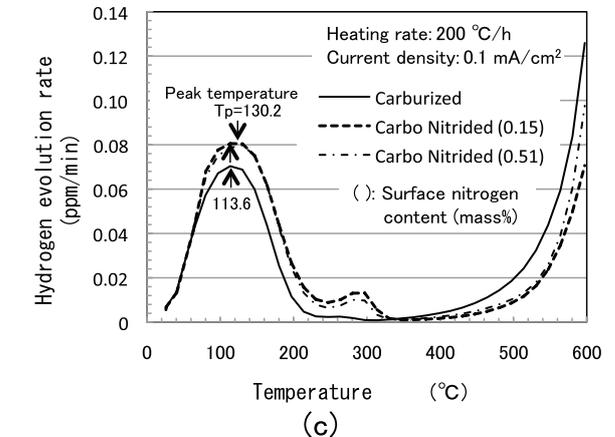
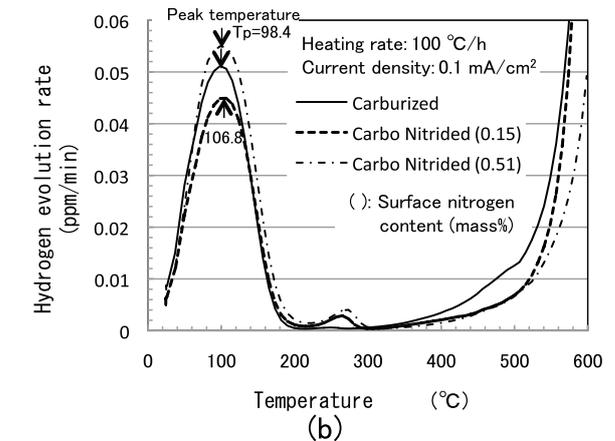
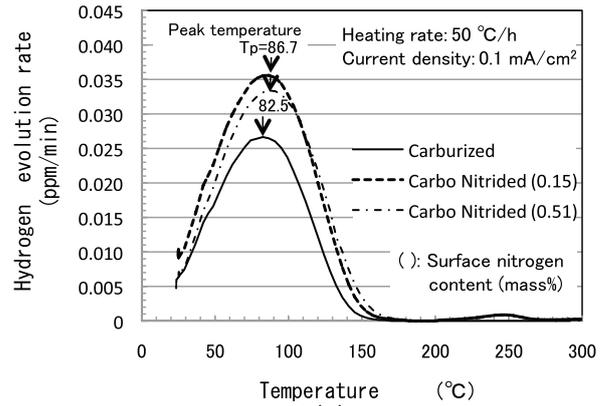


Fig. 5. Hydrogen evolution rate profiles of heating rate (a) 50°C/h, (b) 100°C/h and (c) 200°C/h.

に水素は弱いトラップサイトから優先的に水素が抜けることが知られている¹⁶⁾. そこで, 窒化物水素トラップによる水素放出曲線を分離するため電流密度を変えて水素放出曲線を測定した. Fig. 6に表層窒素量0.15%および0.51%の浸炭窒化材の結果を示す. いずれも低電流密度の0.025 mA/cm²で2次ピークのみが現れ, 高温側の放出ピークである2次ピークから優先的に水素が侵入していることがわかる. しかし, 窒化物水素トラップは1次ピーク側の180℃付近にあると考えられるが¹⁰⁾,

1次ピーク側ではこの180℃付近のピークから優先して水素侵入する傾向は明瞭でなく、電流密度を変えることでは窒化物水素トラップの水素放出曲線の分離はできない。このことから窒化物水素トラップの水素脱離活性化エネルギーは100℃付近に1次ピークを示すマルテンサイトの焼戻組織の水素トラップに比べて高くないと推定される。

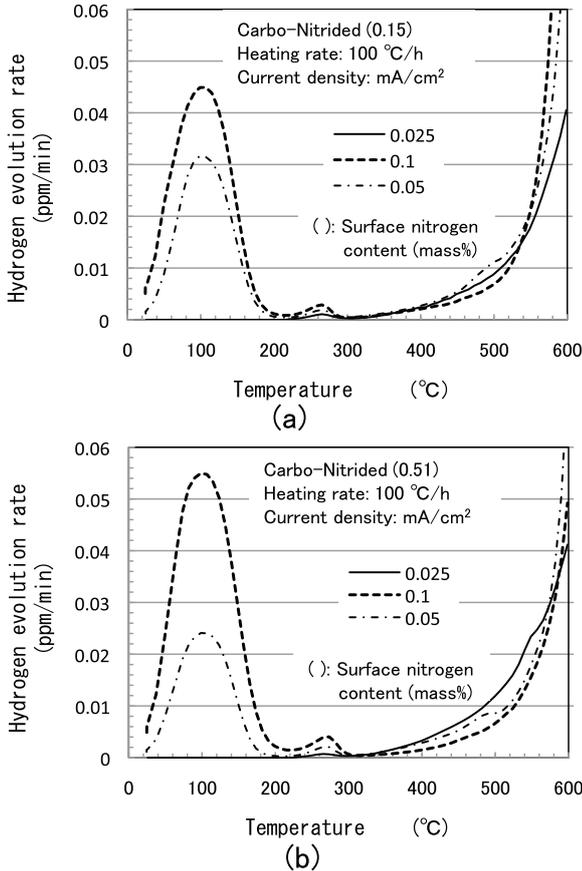


Fig. 6. Effect of current density on hydrogen evolution rate profiles of carbo-nitrided with surface nitrogen content (a)0.15% and (b)0.51%.

そこで、浸炭窒化材の水素放出曲線は浸炭材の水素放出曲線に窒化物水素トラップの水素放出曲線が加算されただけと仮定し、窒化物水素トラップによる水素放出曲線を浸炭窒化材と浸炭材の同一昇温速度での水素放出曲線の差分で求めることを試みた。

Fig. 7(a), (b) および (c) は各々昇温速度 50 °C/h, 100 °C/h および 200 °C/h において浸炭窒化材の水素放出曲線から浸炭材の水素放出曲線を差引いた窒化物水素トラップの水素放出曲線を示す。また、実線は表層窒素量 0.51%, 破線は同 0.15% の結果である。

窒化物水素トラップの水素放出曲線の水素放出速度の1次ピーク値の温度 (Tp) と昇温速度 (φ) の関係から、水素放出曲線が水素拡散を無視した熱解離過程のみで決

まると仮定した場合、Choo and Lee の (1) 式を用いて窒化物水素トラップの水素脱離活性化エネルギー (E) を求めることができる^{17), 18), 19)}。

$$\partial \ln (\phi / T p^2) / \partial (1 / T p) = -E / R \cdots \cdots (1)$$

ここで、R はガス定数である。なお、Fig. 7の水素放出曲線では250℃以上で2次ピークも観察される。この2次ピークは浸炭窒化により増加した残留オーステナイトに起因したピークと考えられる^{20), 21)}。

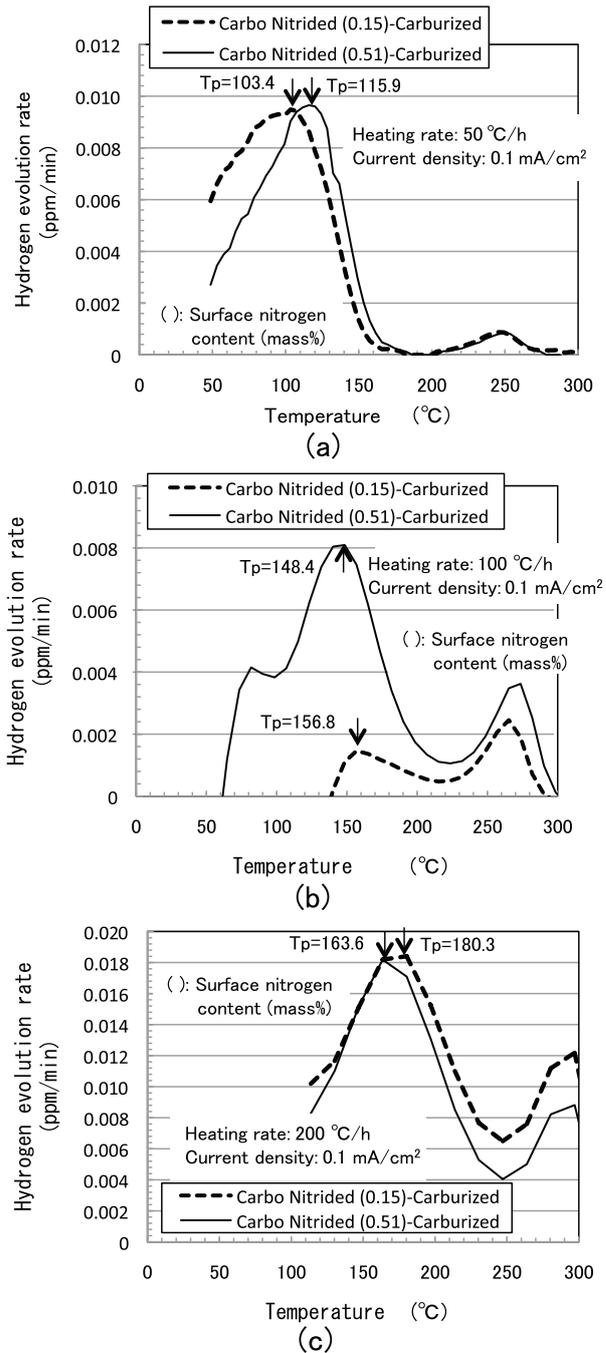


Fig. 7. Hydrogen evolution rate profile trapped by nitride at heating rate (a)50 °C/h, (b)100 °C/h and (c)200 °C/h, estimated from the difference between the carbo-nitrided and carburized one.

Fig. 8 に示したように Choo and Lee の (1) 式より昇温速度 ϕ と 1 次ピーク温度 T_p から求まる $\ln(\phi/T_p^2)$ と $1/T_p$ のプロットの傾きから水素脱離活性化エネルギーを求めた. 表層窒素量 0.15% と 0.51% の窒化物水素トラップの水素脱離活性化エネルギーは各々 17 kJ/mol と 32 kJ/mol となった. Choo and Lee は転位からの水素脱離活性化エネルギーは 26.8 kJ/mol と報告しており¹⁷⁾, 転位からの水素脱離活性化エネルギーは約 30 kJ/mol と考えられている²²⁾. 今回測定した窒化物水素トラップの水素脱離活性化エネルギー 32 kJ/mol はこの値に近いことから, 窒化物水素トラップは窒化物周囲のひずみ場がトラップサイトと考えられる. なお, 表層窒素量 0.15% での同 17 kJ/mol はやや低い, Fig. 7(b) と (c) に示したように昇温速度 100 °C/h と 200 °C/h では 1 次ピークが明瞭ではなく, 1 次ピーク温度の測定精度が不足していることも影響していると思われる. なお, 同図中に示した浸炭材の 1 次ピークは結晶粒界等のマルテンサイトの焼戻組織が水素トラップサイトと考えられるが, 水素脱離活性化エネルギーは 45 kJ/mol であった.

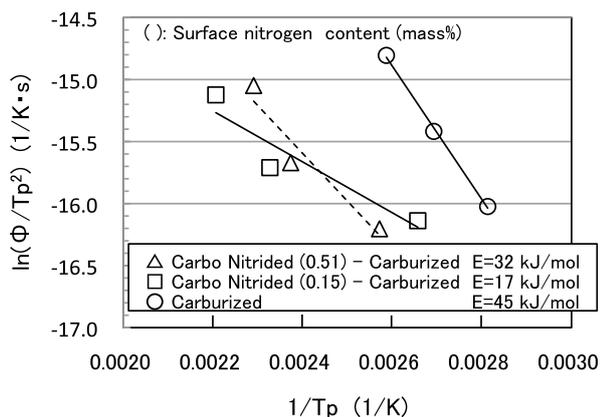


Fig. 8. (ϕ/T_p^2) vs. $(1/T_p)$ plot. ϕ is the heating rate [K/s] and T_p is the temperature [K] at which the primary peak value of the hydrogen evolution rate profile occurs.

4. 結 言

0.2% C-0.26% Si-1% Mn-2% Cr 鋼の水素脆性型転動疲労強度におよぼす表層窒素量の影響について以下の結論を得た.

- (1) 表層窒素量の増加により窒化物個数は増加し, 水素放出曲線の 1 次ピークも増加し高温側に遷移し, 水素脆性寿命も長寿命化した, 表層窒素量約 0.3% 以上ではいずれも飽和した.
- (2) 窒化物水素トラップによる水素放出曲線を浸炭窒化材と浸炭材の水素放出曲線の差分で求めた. 同 1 次ピーク温度と昇温速度の関係から求めた水素脱離活性化エネルギーは 32 kJ/mol であり, 窒化物周囲ひずみ場がトラップサイトと考えられた.

(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) M. H. Evans: Materials Science and Technology, 28(2012), 3.
- 5) A. Ruellan, F. Ville, X. Kleber, A. Arnaudon and D. Girodin: Proc IMechE Part J:J Engineering Tribology, 228(2014), 1252.
- 6) 村上敬宜, 長田淳治: 日本機械学会論文集(A編), 70(2004), 1093.
- 7) 小畑達郎, 山崎真吾, 岡正春, 樽井敏三, 橋村雅之: CAMP-ISIJ, 13(2000), 1182.
- 8) 木南俊哉: 電気製鋼, 79(2008), 77.
- 9) H. Uyama, H. Yamada, H. Hidaka and N. Mitamura: Tribology Online, 6(2011), 123.
- 10) 木南俊哉, 木村和良: 電気製鋼, 81(2010), 89.
- 11) 藤田慎治, 内田啓之, 田中進: NSK Technical Journal, (2005), 679, 21.
- 12) 渡辺陽一, 荒田晃, 鈴木信一, 川島良直: 熱処理, 39(1999), 98.
- 13) 永濱陸久, 岩崎克浩, 安部聡: 神戸製鋼技報, 56(2006), 53.
- 14) 木南俊哉: 電気製鋼, 85(2014), 127.
- 15) 木南俊哉: 電気製鋼, 84(2013), 55.
- 16) 萩原行人, 菖蒲敬人, 久森紀之, 鈴木啓史, 高井健一, 平井敬二: 鉄と鋼, 97(2011), 143.
- 17) W. Y. Choo and J. Y. Lee: Metall. Trans. A, 13A(1982), 135.
- 18) 土田武広, 原徹, 津崎兼彰: 鉄と鋼, 88(2002), 771.
- 19) 中谷正憲, 箕島弘二, 崎原雅之: 日本機械学会論文集(A編), 74(2008), 566.
- 20) 長瀬拓, 伊藤卓弥, 西村貴郎, 鈴木啓史, 高井健一: 鉄と鋼, 102(2016), 534.
- 21) 木南俊哉: CAMP-ISIJ, 30(2017), 342.
- 22) 南雲道彦: 水素脆性の基礎, 内田老鶴圃(2008), 25.



木南俊哉