

技術資料

Technical Data

水素脆性型転動疲労強度に優れた浸炭窒化鋼

木南俊哉*

Carbo-Nitrided Steel with Excellent Rolling Contact Fatigue Strength due to Hydrogen Embrittlement

Toshiya Kinami

Synopsis

Rolling contact fatigue phenomena due to hydrogen embrittlement is 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.

Carbo-nitriding improves the rolling contact fatigue strength due to hydrogen embrittlement by the hydrogen trapping of the fine nitride particles such as CrN. The effect of Si and Mn contents on the rolling contact fatigue strength of 0.2C-2Cr carbo-nitrided steel was investigated using the roller-pitting test, because not only CrN particles but also MnSiN₂ particles precipitated by the carbo-nitriding.

- (1) In case of 1Mn, the increase of Si content decreased the diffusible hydrogen content and the fatigue life, because the number of total nitride particles decrease.
- (2) In case of 0.3Si and 0.7Si, the increase of Mn content increased the diffusible hydrogen content and the fatigue life, because hydrogen trapping fine MnSiN₂ particles increase.
- (3) It was estimated that the improvement effect of CrN and MnSiN₂ particles was almost the same.
- (4) The fatigue life of developed carbo-nitrided steel by decreasing Si content and increasing Mn and Cr contents was 10 times longer than the conventional carburized steel.

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⁾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ことが報告されており^{5), 6)}、転動疲労でも水素によって強度低下が生じていると考えられる。

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。

水素起因の遅れ破壊の改善方法のひとつとしてバナジウム添加により整合析出した粒径 10 nm 程度の微細 VC の水素トラップの有効性が報告されている⁷⁾。しかしな

2014年 11月 20日受付

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

がら、軸受部品では高い表面硬さが要求されるため、高温焼戻しが必要な整合析出物を利用することはできない。しかし、バナジウム添加により低温焼き戻しでも約100 nmの非整合析出VCの水素トラップにより水素脆性型転動疲労寿命が改善することを報告した⁸⁾。

同様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⁹⁾。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¹⁰⁾。

一方、浸炭窒化材の表層にはCrN以外にMnSiN₂も生成する^{9), 11), 12)}。このため、SiおよびMn量も生成窒化物と耐水素脆性に影響すると考えられる。

そこで、浸炭窒化鋼の水素脆性型転動疲労強度に及ぼすSiおよびMn量の影響を調査した。また、Si, MnおよびCr添加量を適正化し水素脆性型転動疲労強度に優れた浸炭窒化鋼を開発した。

2. 試験方法

供試材はTable 1に示した0.2% C-2% Cr鋼をベースにSi量を0.26%から1%, Mn量を0.3%から1.4%の間で変化させた鋼を用いた。

ローラーピッチング試験片は外径26.3 mm, 内径12 mmの中空円筒試験片を、水素分析試験片は外径3.5 mm, 長さ30 mmの円柱試験片を作製した後、浸炭窒化処理を行い、各々表面を深さ0.15 mm研削し試験片を仕上げた。浸炭窒化処理は900℃で浸炭後、温度850℃でCp値1.1%, NH₃濃度5%で2.5時間の浸炭窒化後焼入れした。その後、表層残留オーステナイト量(γ量)を下げ表層硬さを高めるため、温度650℃で中間焼鈍後、840℃で焼入れ180℃で焼戻し試験に供した。

水素脆性型の転動疲労強度を評価するために、すべりを伴う二円筒転動疲労試験(ローラーピッチング試験)を行った¹³⁾。試験条件は面圧3 GPa, すべり率-60%, 油温90℃, 回転速度1500 rpmで行った。ローラーピッチング試験片は外径26 mm, 相手ローラーはSUJ2焼入れ焼戻し材で軸方向に曲率半径150 mmのクラウニングを有する直径130 mmの円筒である。潤滑油は市販のオートマチックトランスミッション油を用いた。Table 2に示したように試験片の表層硬さは663~794 Hv, 表層C濃度は1.28~1.52%, 表層N量は0.50~0.95%, 残留γ量は21.6~33.0%である。

浸炭窒化材の硬化層の水素存在状態を評価するため、直径3.2 mmの細径水素分析試験片を用いた昇温脱離水素分析を行った。3% NaCl溶液に3 g/Lのチオシアン酸アン

モニウムを溶かした溶液中で陰極電流密度0.1 mA/cm²で24時間の水素添加後、ガスクロマトグラフを用いて昇温速度100℃/hで常温から600℃まで水素分析を行った。なお、水素チャージ終了から水素分析開始までの時間は約10分である。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。

ローラーピッチング試験片の表層窒化物は電界放出型電子線マイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いて倍率7500倍でC, N, Si, MnおよびCrを分析した。視野面積約100 μm²の全窒化物についてマッピングによりSiとMnが濃化している窒化物をMnSiN₂, Crが濃化している窒化物をCrNとし、CrNとMnSiN₂の個数を測定した。

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
1	0.20	1.00	1.00	0.015	0.005	0.10	0.11	2.00
2	0.20	0.70	0.99	0.015	0.006	0.10	0.10	2.01
3	0.20	0.26	1.00	0.015	0.006	0.09	0.10	2.00
4	0.20	0.26	0.30	0.016	0.005	0.10	0.11	2.00
5	0.20	0.70	1.40	0.015	0.006	0.10	0.10	2.00

Table 2. Characteristics of carbo-nitrided case.

Steel	Surface hardness(Hv)	Retained austenite(%)	Surface C content(%)	Surface N content(%)
1	794	21.6	1.52	0.95
2	768	30.0	1.50	0.75
3	749	33.0	1.44	0.72
4	663	28.1	1.28	0.57
5	760	26.9	1.45	0.50

3. 試験結果

Fig. 1にローラーピッチング試験による水素脆性型転動疲労寿命を示す。いずれの鋼も浸炭窒化により長寿命化しているが、その中でもMn量の多いsteel3とsteel5が長寿命である。同図に示したように長寿命のsteel3では水素脆性型転動疲労特有の白色組織が観察された。他の鋼でもき裂は樹木状であり初期的な白色組織も観察され水素脆性型剥離であった。なお、一部で白色組織が観察されないが、き裂は樹木状であり水素脆性型剥離と考える(樹木状の水素脆性型き裂の発生後の繰返し負荷で白色組織が生成するため、繰返し数が少ない場合には白色組織が観察されなかったと考える)。

Fig. 2の水素放出曲線でMn量の多いsteel3とsteel5

は 180 °C 付近の水素放出速度が増加しており, steel5 は 180 °C 付近に肩部が観察される (同条件の 2 回目測定および昇温速度を変えた測定でも同様の結果であった)。

この 180 °C 付近の水素放出が窒化物の水素トラップと考えており, Mn 量の多い鋼は窒化物の水素トラップ能

が増加しているためと考えられる。

Fig. 3 は窒化物 CrN と MnSiN₂ の個数を示す。Si 量が少ない Steel3 と Steel4 は大部分の窒化物が CrN である。一方, Si 量が多い Steel1, Steel2 および Steel5 は大部分の窒化物が MnSiN₂ である。

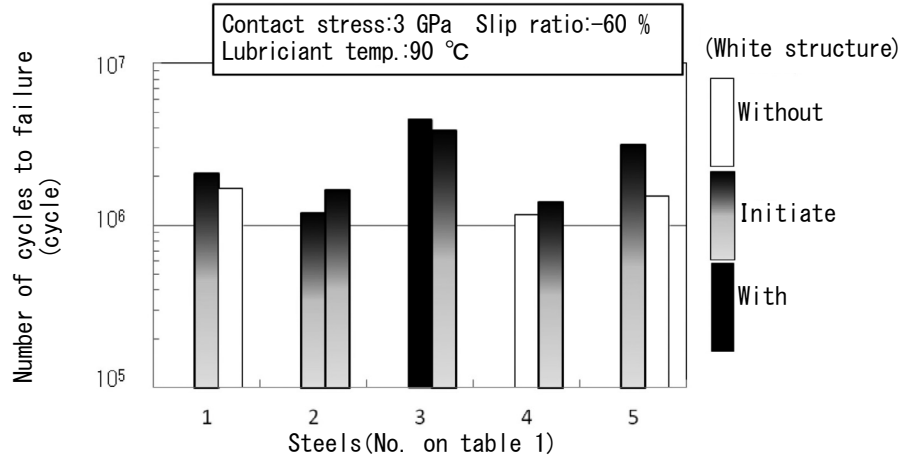


Fig. 1. Roller-pitting fatigue life due to hydrogen embrittlement.

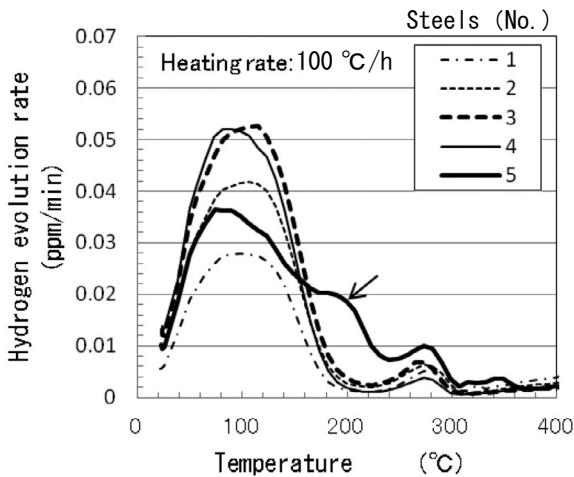


Fig. 2. Hydrogen evolution rate profiles.

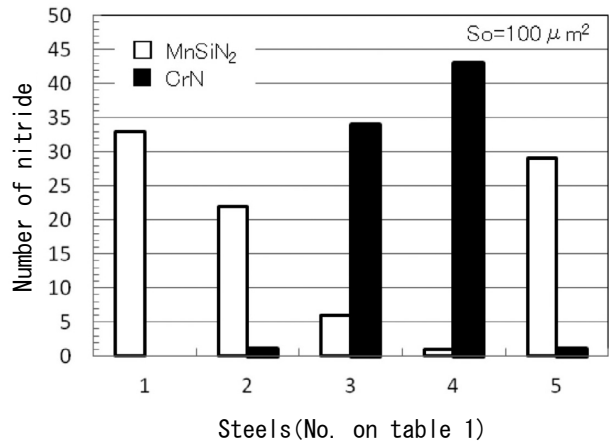


Fig. 3. Number of CrN and MnSiN₂ particles near specimen surface area.

4. 考 察

4. 1 Si量の影響

Fig. 4 に示したように 1 %Mn 鋼では Si 量が増加すると拡散性水素量が単調に低下する。同様に, Fig. 5 に示したように 1 %Mn 鋼では Si 量が増加すると水素脆性型転動疲労寿命が低下する。

Fig. 6 に CrN, MnSiN₂ および総窒化物数と Si 量の関係を示す。なお, 総窒化物数は数は少ないが CrN と MnSiN₂ 以外の窒化物数も含めている。1 %Mn 鋼では Si 量が増加すると CrN は減少し, MnSiN₂ が増加する。これは窒化物生成自由エネルギーが Cr より Si が小さい

めと考えられる。また, 総窒化物数は Si 量の増加によって減少する。これは MnSiN₂ の生成には CrN の 2 倍の N 量が必要なためと考えられる。

1 %Mn 鋼で Si 量の増加により拡散性水素量と水素脆性型転動疲労寿命が低下した要因として総窒化物数が減少し水素トラップ能が低下したことが考えられる。

なお, Si 量が 0.7 % から 1 % に増加すると水素脆性型転動疲労寿命と全窒化物数が若干上昇している。これは 1 %Si の Steel1 の表層 N 量が約 0.95 % とやや高いことが影響したと考えている。

一方, 水素量は 1 %Si まで単調に低下しており, Si 量の増加は窒化物以外の要因でも水素量を下げている可能性がある。

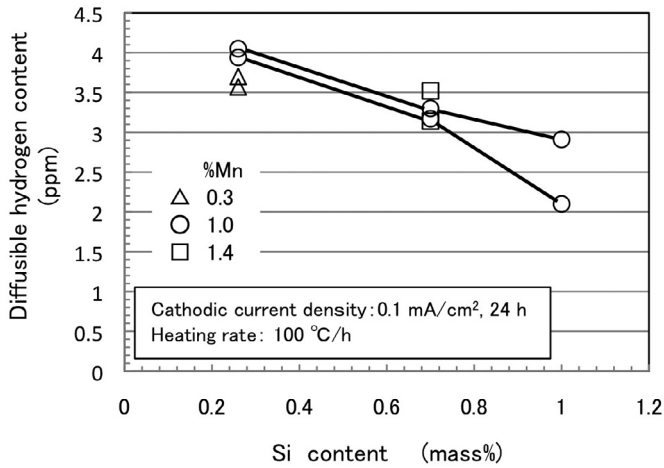


Fig. 4. Relationship between diffusible hydrogen content and Si content.

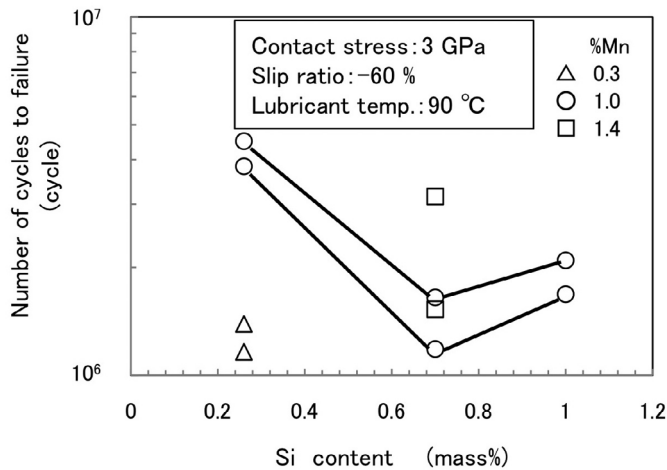


Fig. 5. Relationship between roller-pitting fatigue life and Si content.

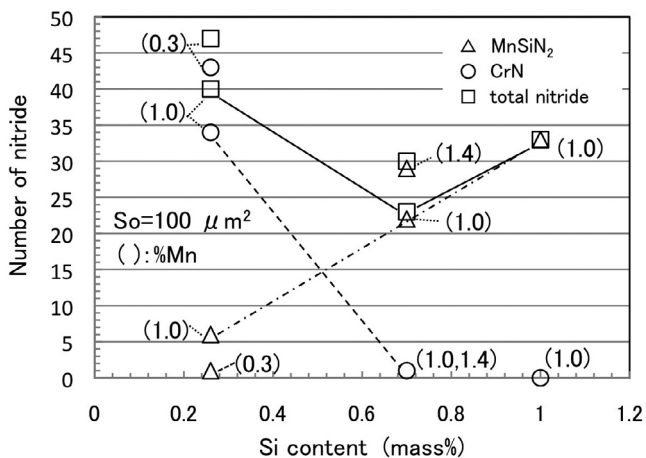


Fig. 6. Relationship between number of nitride particles and Si content.

4. 2 Mn量の影響

Fig. 7 に示したように 0.3 %Si と 0.7 %Si 鋼では Mn 量が増加すると水素量は増加する。同様に, Fig. 8 に示したように 0.3 %Si と 0.7 %Si 鋼では Mn 量の増加により水素脆性型転動疲労寿命が向上する。

窒化物数は Fig. 9 に示したように 0.3 %Si と 0.7 %Si 鋼では Mn 量が増加すると MnSiN₂ 数が増加する。また, 0.7 %Si 鋼で Mn 量の高い Steel5 は Steel2 に比べて窒化物が微細化する傾向が認められた。

Mn 量の増加により MnSiN₂ 数が増加し微細化し, Fig. 2 に示した水素放出曲線の 180 °C 付近の水素放出速度も増加しており, 窒化物による水素トラップ能が増加したことにより, 拡散性水素量と水素脆性型転動疲労寿命が増加したと考えられる。

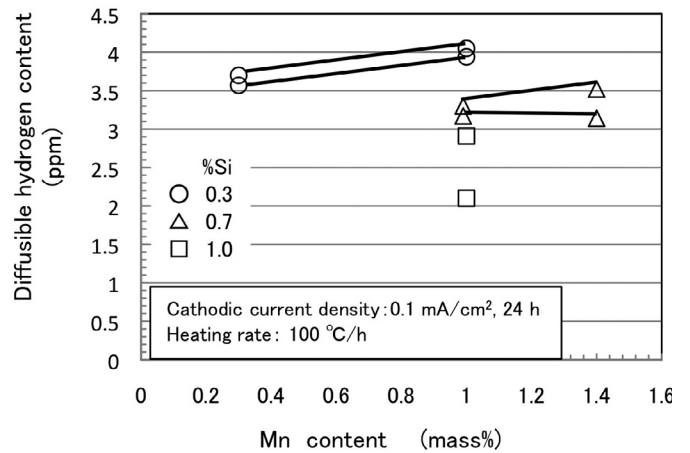


Fig. 7. Relationship between diffusible hydrogen content and Mn content.

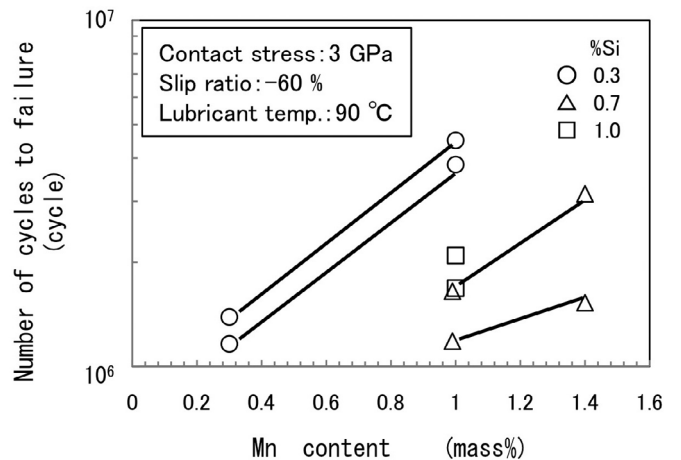


Fig. 8. Relationship between roller-pitting fatigue life and Mn content.

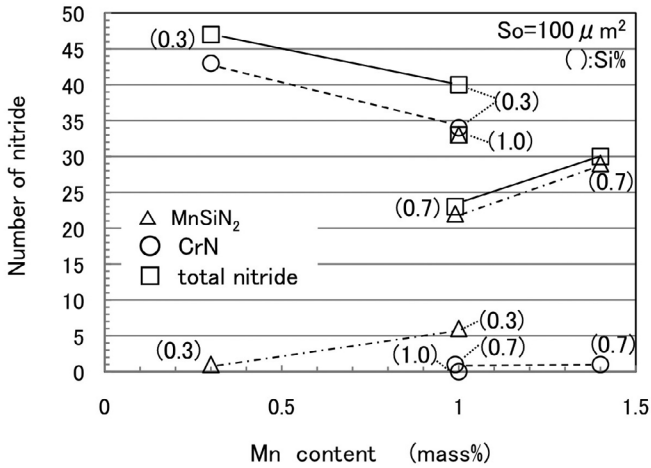
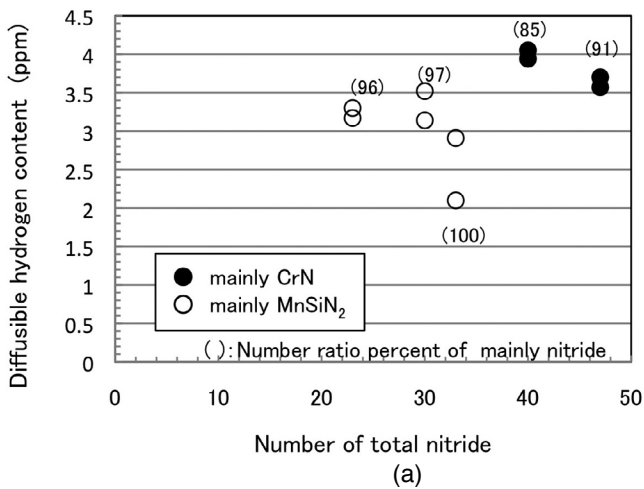


Fig. 9. Relationship between number of nitride particles and Mn content.

4. 3 CrNとMnSiN₂の比較

Fig. 10(a) は拡散性水素量と総窒化物数の関係について大半の窒化物がCrNであった鋼とMnSiN₂であった鋼を比較して示す。窒化物がCrN主体でもMnSiN₂主体でも拡散性水素量に大差は認められない。同様に、Fig. 10(b)に示したように水素脆性型転動疲労寿命においてもCrN主体とMnSiN₂主体の場合で寿命の優劣があるとは言えない。

両窒化物の結晶構造は異なるが、粒径がほぼ同程度であるため水素脆性型転動疲労強度の改善効果も同等であったと考える。なお、同図で拡散性水素量は総窒化物数が増加すると増加する傾向が認められる。水素脆性型転動疲労寿命も同図中で最も総窒化物数が多い点(Steel4)が寿命低下しているが、Steel4は表層硬さがやや低く寿命低下したと考えれば同様の傾向が認められる。



5. 耐水素脆性鋼

前述のSiおよびMn量の調査結果から、水素トラップサイトとなる窒化物数を増加し水素脆性型転動疲労寿命を改善するにはMn量を増加し、Si量を低減することが有効と考えられた。また、Cr量の増加は水素脆性寿命を向上すると報告されている¹⁰⁾。Fig. 11に示したように0.3%Si-0.8%Mnをベース成分としてCr量を変えた鋼のローラーピッチング試験での水素脆性型転動疲労寿命もCr量を増加すると長寿命化傾向であった。水素分析試験の拡散性水素量はCr量の増加により増加しており、水素トラップサイトとなるCrN量が増加するためと考えられた。

CrおよびMn量を増加し、Si量を低減することで水素脆性型転動疲労強度に優れた浸炭窒化鋼(0.3%Si-1%Mn-2%Cr)を開発した。Fig. 12に示したように開発鋼はSCr420共析浸炭材に比べてローラーピッチング試験での水素脆性型転動疲労寿命が10倍以上である。また、開発鋼は陰極チャージによる水素添加材の転動疲労試験⁸⁾でも比較鋼に比べて10倍以上の長寿命であった。水素分析試験の拡散性水素量が比較鋼に比べて多く、窒化物による水素トラップ能が増加し長寿命化したと考えられた。

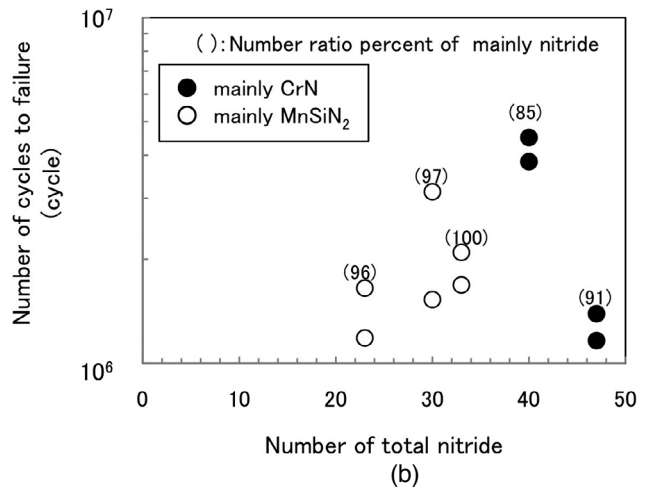


Fig. 10. Comparison of diffusible hydrogen content (a) and roller-pitting fatigue life (b) in case of mainly CrN and mainly MnSiN₂.

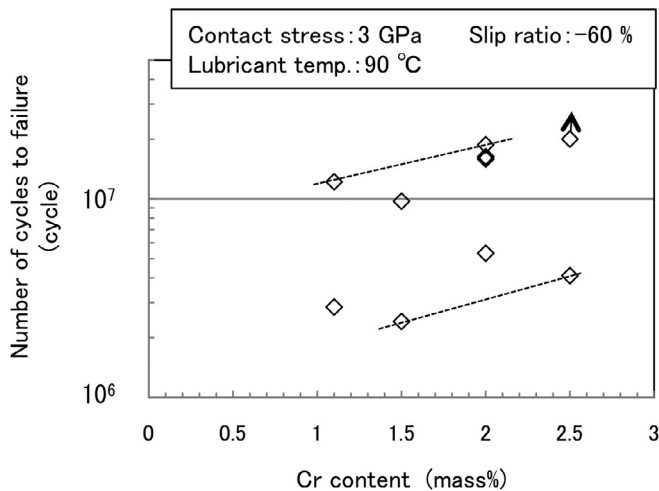


Fig. 11. Relationship between roller-pitting fatigue life and Cr content.

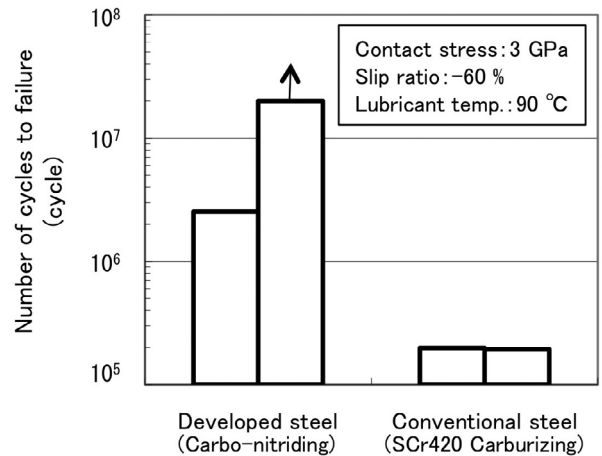


Fig. 12. Comparison of roller-pitting fatigue life of developed carbo-nitrided steel and conventional carburized steel.

6. 結 論

0.2 %C-2 %Cr 浸炭窒化鋼の水素脆性型転動疲労強度に及ぼす Si および Mn 量の影響を調査し、以下の結論を得た。

- (1) Mn 量 1 % で Si 量が増加すると水素量は減少し、水素脆性型転動疲労寿命も低下した。Si 量が増加すると CrN が減少し MnSiN₂ が増加し、水素トラップサイトとなる総窒化物数が減少したためと考えられた。
- (2) Si 量 0.3 % と 0.7 % で Mn 量が増加すると水素量が増加し、水素脆性型転動疲労寿命が向上した。MnSiN₂ が増加し微細化し、水素放出曲線の 180 °C 付近の水素放出量も増加しており、窒化物による水素トラップ能が向上したためと考えられた。
- (3) CrN と MnSiN₂ は水素脆性型転動疲労強度の改善効果はほぼ同等と考えられた。
- (4) Cr および Mn 量を増加し、Si 量を低減することで水素脆性型転動疲労強度に優れた浸炭窒化用鋼 (0.3 %Si-1 %Mn-2 %Cr) を開発した。開発鋼は比較鋼に比べて 10 倍以上の長寿命であった。

(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) 村上敬宜, 長田淳治: 日本機械学会論文集(A編), 70(2004), 1093.
- 6) 小畑達郎, 山崎真吾, 岡正春, 樽井敏三, 橋村雅之: CAMP-ISIJ, 13(2000), 1182.
- 7) 久保田学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達朗: 新日鉄技報, (2004), 381, 57.
- 8) 木南俊哉: 電気製鋼, 79(2008), 77.
- 9) 木南俊哉, 木村和良: 電気製鋼, 81(2010), 89.
- 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) 永濱睦久, 岩崎克浩, 安部聡: 神戸製鋼技報, 56(2006), 53.
- 13) 木南俊哉: 電気製鋼, 84(2013), 55.