

新素材における機能性表面の形成に関する研究

— 窒化処理層の熱挙動に関する研究 —

八代 浩二・日原 政彦・萩原 茂

Formation of Functional Surface of Materials

— Study for Thermal Fatigue of Nitrided Layer —

Koji YATSUSHIRO, Masahiko HIHARA and Shigeru HAGIHARA

要 約

窒化処理を施した熱間金型用工具鋼 (SKD61) 試験片の加熱過程における酸化挙動と窒化物層の分解挙動等について検討を行った。また、18Ni系マルエージング鋼の熱疲労試験におけるクラックの発生状況を検討した。得られた結果を要約すると以下ようになる。

- 1) 窒化処理試験片は金型鋼試験片に比較して耐熱性が低下し、加熱温度が 450℃近傍より酸化に伴う重量増加率は増加し、試験片断面の観察においても450℃加熱後の窒化物層消失部に酸化層の形成が認められた。
- 2) マルエージング鋼の熱疲労試験において、試験片断面の観察結果から、無処理の試験片ではクラック先端部に酸化物が形成するとともに内部まで深く進展したクラックが認められた。しかし、窒化処理した試験片では、断面組織において黒く観察される窒素の拡散層領域内で、発生したクラックはとどまり、内部まで進展したクラックは認められなかった。

Abstract

Thermal properties of nitriding layer on hot working die steel (SKD61) and maraging steel have been investigated by heating test and thermal fatigue test. The results obtained are as follows:

- (1) Nitriding specimen showed decrease of heat resistance. The oxidation of nitriding layer begins at 723K (450℃) which was examined by measuring weight, X-ray diffraction patterns and microphotographic observations.
- (2) After thermal fatigue test, the crack generated on the nitrided maraging steel was shorter than that on the non-treated specimen.

1. 緒 言

ダイカストおよび熱間鍛造等の金型は、操業過程での加熱-冷却の熱サイクルに起因する熱応力により、表面にクラックやヒートチェック等の欠陥が発生し、これらが原因で寿命にいたる。

近年では生産性向上のため、サイクルタイムの短縮、操業条件の過酷化ならびに加工素材の多様化等の様々な要因から、金型寿命の向上が求められている。その対策として、ガス窒化、イオン窒化および塩浴窒化等の窒化処理が行われ、その効果が認められている。

熱間金型用工具鋼 (以下、金型鋼と言う) に窒化処理を施すと、表面には圧縮の残留応力が付与されると共に、表面硬さが増加して熱疲労特性が向上すると考えられている。しかし、熱サイクル過程の500~600℃近傍では窒化物層が分解し、その一部は外部にN₂ガスとして放出する。

それに伴い表面の硬さや圧縮残留応力が低下し、高温域の疲労強度も低下する。

著者らは窒化処理した金型鋼の熱疲労挙動について、窒化物と混在する α -Feによる残留応力の変化およびクラック発生状況等について検討を行ってきた。しかしながら、ダイカストや熱間鍛造金型の操業時における高温域での窒化物層の挙動についてはあまり明確にされていない。

本報では、高温下における窒化物層の挙動について、加熱試験を行い、窒化物の分解に伴う高温酸化挙動について、加熱前後の重量変化等から、窒化物層の高温における性質について検討した。

また、加工性に優れ、熱処理時の変形が少なく、溶接性が良好な18Ni系マルエージング鋼におけるダイカスト金型への適用と熱疲労特性を熱疲労試験後のクラックの発生状況等から検討した。さらに、マルエージング鋼に窒化処理

を施した際のクラック発生、成長の抑制効果についてもあわせて検討した。

2. 実験方法

2-1 窒化処理層の高温挙動

実験に用いた素材は熱間金型用工具鋼 (SKD61) で、その組成をTable 1 に示す。

Table 1 Chemical Compositions of SKD61

C	Si	Mn	Cr	Mo	V
0.4	0.96	0.48	5.1	1.30	0.56

試験片は45HRCの硬さに熱処理後、25mm×15mm (t=0.5)の寸法にワイヤ放電加工機で切断し、エメリペーパーで表面の放電加工変質層が除去されるまで研磨した後、ガス複合窒化処理 (560℃,30h) を行った。

試験片は400~700℃まで50℃毎に各々加熱処理を行い、6 h保持した後、炉冷した。その際、加熱温度Tにおける加熱試験前後の試験片重量変化率 ΔW_T を式(1)により算出するとともに、加熱後のX線回折プロファイル解析、各試験片断面組織の観察およびビッカース硬さ測定等を行った。

$$\Delta W_T = \frac{(W_T - W_0)}{W_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで、

W_0 : 加熱前の試験片重量 (mg)

W_T : 加熱後の試験片重量 (mg)

2-2 マルエージング鋼の熱疲労特性

実験に用いたマルエージング鋼の組成をTable 2 に示す。また、試験片形状をFig. 1 に示す。

Table 2 Chemical Compositions of Maraging Steel

Ni	Mo	Co	Al	Ti
18.5	4.8	9.0	0.1	0.6

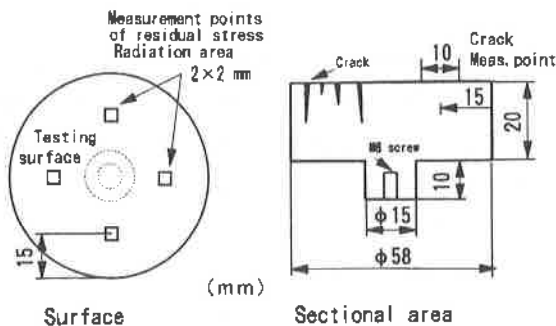


Fig. 1 Thermal fatigue testing specimen

試験片は溶体化処理を施した後、 $\phi 58$ の円筒形状に機械加工を行い、その後、525℃で6時間の時効処理を行い、48HRCの硬さとした。

その後、試験片に530℃で5hのガス窒化処理を施し、熱疲労試験を行った。Fig. 2 に熱疲労試験装置の概略を示す。

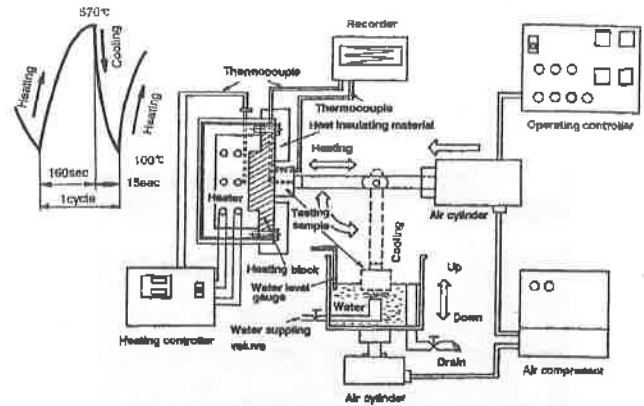


Fig. 2 Thermal fatigue testing apparatus

試験片表面は加熱ブロックへの接触による熱伝達で570℃になるまで加熱された後 (180sec), 水槽中へ浸せきされて100℃まで冷却される (5 sec), この過程を10000サイクルまで行い、試験後のクラック発生状況を観察し、窒化処理の耐ヒートチェック性の効果について検討した。

3. 実験結果および考察

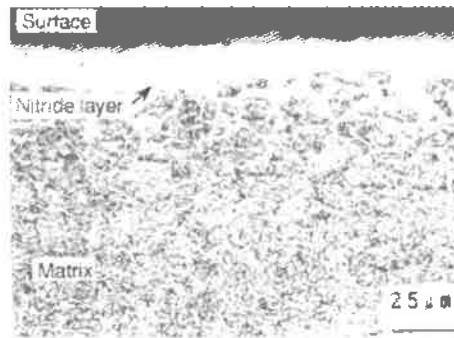
3-1 窒化処理層の高温挙動

Fig. 3, (a)~(c)に加熱試験前後の窒化処理試験片断面の金属顕微鏡写真、Fig. 4 にX線回折プロファイルの変化を示す。

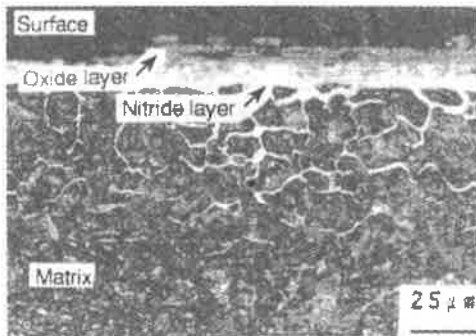
加熱前の試験片 (Fig. 3 (a)) は最表面には約10~20 μ mの薄い窒化物層 (ϵ -Fe₃N), その直下の結晶粒界にはFe炭化物¹⁾と考えられる析出物 (かもめマーク) が観察された。この析出物の形態は、表面から約50 μ mの領域では結晶粒界、更に内部の深い領域は表面と平行な状態で存在するのが認められた。また、生地組織において黒く観察される領域は、Fe中に窒素が固溶した拡散層である。

X線回折プロファイルからは、 ϵ -Fe₃Nおよび γ' -Fe₃Nのピークおよびわずかな α -Fe, Fe₂O₃のピークが混在した。

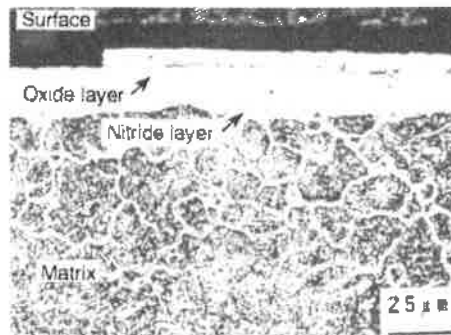
450℃加熱後の試験片 (Fig. 3 (b)) において、表面の窒化物層領域に約5 μ mの脆弱でポーラスな酸化物層が観察され、X線回折結果でもFe₂O₃の明瞭なピークが認められた。また、400℃加熱後の試験片断面観察では酸化物層の存在は確認できなかったが、X線回折の結果では新たなFe₂O₃のピークが認められた。更に、試験片表面の変色も観察されたことから、これらの挙動はSomersら²⁾による純



(a) Before heating



(b) After heating at 450°C for 6 h



(c) After heating at 550°C for 6 h

Fig. 3 Microphotographic observations of sectional area for nitriding specimen

鉄をガス窒化して得られた窒化鉄 (γ' -Fe₄N) を酸素雰囲気中で加熱した結果とも傾向が良く一致した。

550°C加熱後の試験片表面 (Fig. 3 (c)) では、窒化物層上に加熱過程で形成した新たな2層が観察され、X線回折の結果では ϵ -Fe₃N, γ' -Fe₄N, Fe₂O₃ および2つの α Fe ピークが認められた。

*JCPDSには窒化鉄の ϵ 相について2種類のカード (No.30925とNo.11236) があり、現在は両カードともに化学式の表示はFe₃Nである。しかしながら、カードNo.30925は旧表示ではFe₂₋₃Nであることから、本研究では2枚のカードを区別するために、カードNo.30925をFe₂₋₃N, カードNo.11236をFe₃Nと記した。

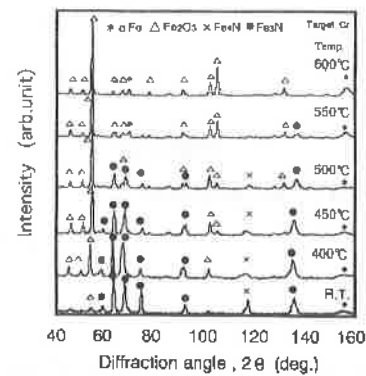


Fig. 4 X-ray diffraction profiles of after heating specimens for various temperatures

この温度では窒化層の分解が起こり、窒素は大気中にガスとして逃散するのに対し、Fe酸化物の形成が遅いため窒化物層内の脱窒部が α Feに変化したためと考えられる。CrK α 線の α Feへの侵入深さは、(110) 回折面 (69°) 付近で約5~10 μ mであり、生地からの回折線の情報はほとんど得られないため、 α Feは窒化物層の分解に伴い形成されたと考えられ、前節における熱疲労試験結果と良い対応を示した。

Fig. 5 に加熱試験前後の試験片断面における硬さ分布を示す。加熱試験前の硬さ分布は図中の●印である。

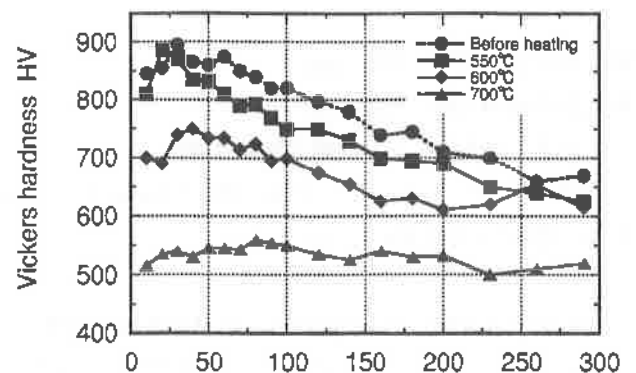


Fig. 5 Distribution curve of vickers hardness for nitriding specimen after heating

加熱温度が500°C以下では硬さはほとんど変化しなかったが、加熱温度が550°Cに上昇すると、硬さは約20HV程度低下した。この低下は試験片表面近傍の窒化物の分解に伴う酸化物の形成によるものであり、内部の拡散層領域での低下は、固溶窒素の表面への拡散と焼鈍効果によるものと考えられる。

加熱温度が600°Cになると、試験片全体に硬さの低下が認められたが、表面から約50 μ mまでの硬さの低下割合が大きかった。さらに、加熱温度が700°Cになると、硬さは約500~550HVの範囲を示し、窒化物の分解および拡散層

領域での窒素の放出とそれに伴う焼鈍効果の影響によると考えられる。

Fig. 6 に窒化処理試験片および窒化処理を施していない試験片（以下、未処理試験片とする）の最大硬さと加熱温度との関係を示す。最大硬さを用いたのは、試験片表面の酸化層の影響を考慮したためであり、未処理試験片については中心部の値とした。

未処理試験片の硬さは加熱温度が550℃までは約450HVであったが、加熱温度の上昇に伴い焼鈍効果により硬さは低下し、700℃では約240HVとなった。

窒化処理試験片の硬さは加熱温度550℃近傍から低下し、700℃で約550HVとなった。窒化処理試験片は未処理試験片と同様に550℃から硬さの低下が認められたが、700℃加熱後でも硬さは550HVであり、未処理試験片の加熱前の硬さよりも大きな値を示した。

これらの結果から、窒化処理した試験片は未処理試験片より表面は酸化しやすいが、加熱温度が素材の焼戻し温度である600℃以上でも、拡散層の硬さは高い状態を維持していることが明らかとなり、高温領域での耐摩耗性が要求される熱間鍛造や熱間押し等の金型においても窒化処理層は有用となることが考えられる。

Fig. 7 に加熱前および600℃加熱後の窒化処理試験片断面のX線マイクロアナライザー（XMA）分析結果を示す。図中において縦軸の強度は任意スケールであるが、加熱前の窒素濃度の最大値は明確な白層が存在していることから、軟窒化処理（塩浴）表面の結果¹⁰⁾と同様な濃度（約16%程度）と考えられる。

加熱試験前の試験片表面近傍から内部への窒素濃度を観察すると、窒化物層の形成に伴う高窒素濃度の領域が約40μm存在し、内部の拡散層領域でも生地と比べ高い水準の領域が存在するが、250μm近傍で生地と同様な状態を示した。

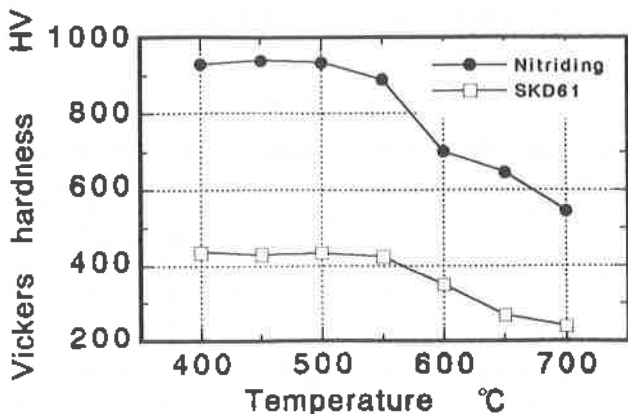
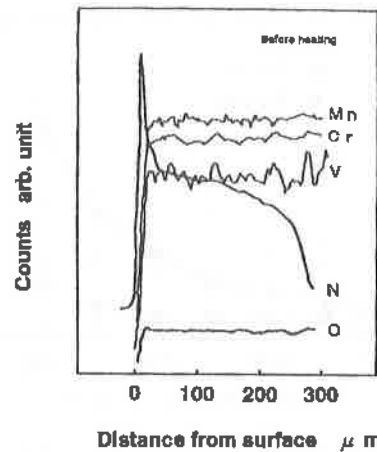
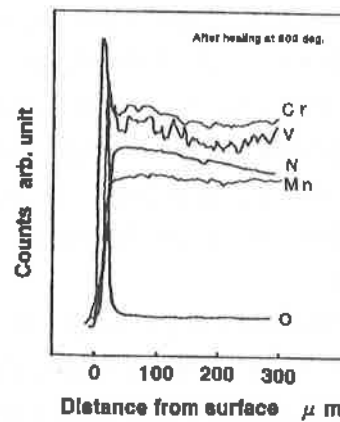


Fig. 6 Relationship between heating temperature and maximum hardness



(a) Before heating



(b) After heating

Fig. 7 XMA line analysis of nitriding specimens before and after heating

600℃加熱後では、試験片表面には酸化物層の形成に伴う酸素濃度の高い領域が存在し、逆に、拡散層領域では表面から内部へ窒素濃度は緩やかに低下した。

よって、硬さ分布と窒素濃度分布の形態は良い対応を示した。また、600℃加熱後の試験片の最表面では窒化物層の分解に伴う酸化が進行するが、内部の拡散層内に固溶窒素が残存することで硬さが維持されることが明らかとなった。

Fig. 8 に窒化処理試験片および未処理試験片の加熱試験前後における重量変化率を示す。

未処理試験片では、650℃以上になると表面酸化に伴う重量変化が認められるが、この試験片（SKD61）はCrを添加し、高温領域における緻密なCr酸化物層形成による不動態化作用を利用した材料¹¹⁾であるので、加熱により表面に酸化層が形成すると、その層が耐酸化性向上の保護膜として作用するために600℃以下の重量増加率は低い。

一方、窒化処理試験片では、450℃程度から重量増加が始まり、増加率も未処理試験片に比べ著しく大きくなった。

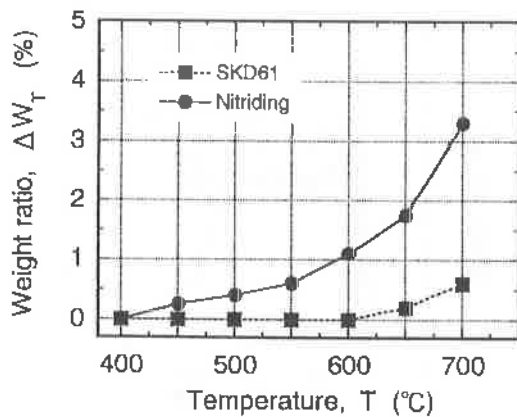


Fig. 8 Relationship between weight ratio and heating temperature

金型鋼に窒化処理を行うと、窒素との親和力が強いCrが優先的に窒素と結合する¹²⁾ため、生地中ではCr元素量が低下し、耐酸化性が低下する。加熱温度が高温域になると、Me(Fe,Cr)窒化物の分解と窒素ガスの放出に伴い窒化物の領域に脱窒層が形成され、同時に拡散層中の固溶窒素も表面拡散が促進されるため、表面や内部の結晶粒界に空孔等の欠陥が形成される。

この結果、脱窒層領域は生地との整合性が著しく低下し、欠陥の存在に伴う表面積の増加により酸化反応が活性化されたために、窒化処理試験片の重量増加率が未処理試験片に比べ大きくなる傾向を示すと考えられる。

金型に本実験と同様な形態の窒化処理を適用した場合、金型の最高到達温度を下げることで、熱伝導率の良い鋼種を用いて表面近傍の高温領域を少なくすることで窒化層の分解が抑制されることから、これらの手法は金型の延命対策を行う上で有効になり得ることが考えられる。

3-2 マルエージング鋼の熱疲労特性

Fig. 9 (a)および(b)に未処理および窒化処理したマルエージング鋼の熱疲労試験後の表面および断面の写真を示す。

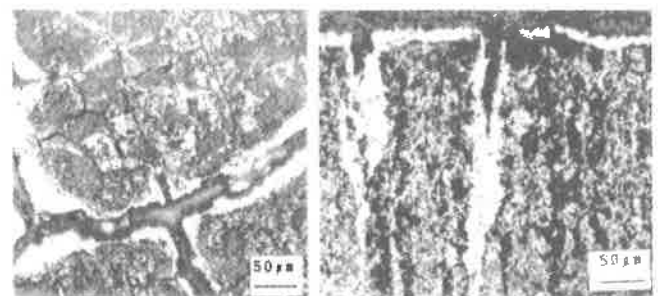
未処理のマルエージング鋼の表面には、開口部が大きく亀甲状に発生したクラックが認められた。窒化処理した試験片では微細なクラックが認められるが、大きく成長したクラックは認められなかった。

マルエージング鋼の場合、時効処理時のNi化合物析出に起因する硬化メカニズムを利用して硬さを向上させている。本実験における熱疲労試験の加熱保持温度は570°Cであり、時効処理温度(525°C)を越えていることから、過時効に伴う素材組織のマルテンサイトからオーステナイトへの変化が素材の疲労強度を低下させたため、開口部の大きなクラックが成長したものと考えられる。

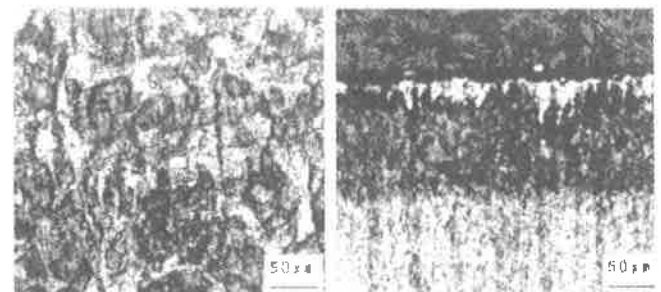
断面の観察結果において、未処理試験片ではクラック先端部に酸化物が形成するとともに、内部まで深く進展した

クラックが認められた。しかし、窒化処理した試験片では、クラックは断面組織で黒く観察される窒素の拡散層領域内でとどまり、内部まで成長したクラックは認められなかった。これは窒化処理による圧縮残留応力の付与に伴う疲労強度の向上が大きな要因になっていると考えられる。

マルエージング鋼に窒化処理を適用したときの評価試験では、未処理の試験片に対してクラックの発生および成長の抑止効果が認められたことから、マルエージング鋼を金型へ適用する際には窒化処理を併用することが金型寿命を向上させる効果となることが明らかとなった。なお、熱疲労試験過程における組織変化および発生したクラックの成長状況については今後さらに検討を行う予定である。



(a) Surface (b) Sectional area
(a) Maraging specimen



(a) Surface (b) Sectional area
(b) Nitrided maraging specimen

Fig. 9 Microphotographic observation of maraging specimens after 10000 cycles of thermal fatigue test

4. 結言

窒化処理を施した金型鋼(SKD61)試験片の加熱過程における酸化挙動と窒化物層の分解挙動等について検討を行った。また、18Ni系マルエージング鋼の熱疲労試験におけるクラックの発生状況を検討した結果は以下ようになる。

- 1) 窒化処理試験片は未処理試験片に比較して耐熱性が低下し、加熱温度が450°C近傍より酸化に伴う重量増加率は増し、試験片断面の観察においても450°C加熱後の窒化物層消失部に酸化物層の形成が認められた。

- 2) 窒化処理試験片のX線回折プロファイルの解析では、加熱温度400℃以上で Fe_2O_3 ピークが認められた。また、550℃加熱後には室温では認められなかった αFe ピークが新たに観察され、 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ および $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ピークの強度は低下し、重量増加率の測定結果とも良い相関が得られた。
- 3) マルエージング鋼の熱疲労試験において、試験片断面の観察結果から、窒化処理を施していない試験片は、クラック先端部に酸化物が形成するとともに内部まで深く成長したクラックが認められた。しかし、窒化処理した試験片では、クラックは断面において黒く観察される窒素の拡散層領域内ではとどまり、内部まで成長したクラックは認められなかった。
- 最後に、本研究にあたり、試験片の作製に御協力頂いた日栄鋼材(株)清山絃一氏に深甚なる感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 日原政彦, 藤原和徳, 向山芳世, 緒方勲: ダイカスト金型鋼に関する研究(第1報), 精密工学会誌, 55, 10 (1989) 1869
- 2) 岩永省吾, 柳原雄二, 小長哲郎, 中村元志, 神谷孝則: Alダイカスト金型のヒートチェックの発生と進展, 材料, 36, 6 (1987) 604
- 3) 野村節雄: 熱間鍛造金型寿命アンケート, 鍛造技報, 59 (1994) 53
- 4) 上原紀典, 磯川憲二, 岡谷重信, 神谷久夫: ガス軟窒化処理による熱間用金型の耐用命数の向上, 電気製鋼, 48, 1 (1977) 4
- 5) A.Schindler, A. Kulmberg and J. H. Stuhl: Thermal Fatigue of H13 in Die Casting Applications, 9th. Society of Die Casting Engineers Congress, G-T77-065 (1977)
- 6) 日本熱処理技術協会: 金型のヒートチェック研究部会共同研究成果発表講演会予稿集 (1995) 16
- 7) 日原政彦, 向山芳世: ダイカスト金型鋼に関する研究(第5報), 精密工学会誌, 57, 6 (1991) 1005
- 8) 大平重男, 長田義男: 押出ダイスの窒化層中のカモメマークの分析, 第87回軽金属学会秋季大会講演論文集 (1994) 337
- 9) M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer: Phase Transformations and Stress Relaxation in $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$ Surface Layers during Oxidation, Metall. Trans. A, 21A (1990) 901.
- 10) 日原政彦, 向山芳世, 緒方勲: ダイカスト金型鋼に関する研究(第3報), 精密工学会誌, 56, 8 (1990) 1507
- 11) 日本材料学会編: 機械材料学, 日本材料学会 (1991) 240
- 12) 高瀬孝夫: 鋼の表面硬化法としての窒化, 鉄と鋼, 66, 9 (1980) 147