3.5 GPa 級マルエージング鋼の窒化と疲労*

尹 鐘 大** 須 藤 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 4 (1982), pp. 441-445

Fatigue Properties of 3.5GPa-grade Maraging Steels with or without Nitriding

Zhong da Yin** and Hajime Suto**

Fatigue properties of 3.5GPa-grade maraging steels (8%Ni, 18 or 20%Co, 14 or 12%Mo) with or without nitriding were investigated. Data of specimens without nitriding were very scattered. When the age-hardened alloys were nitrided for 10 to 15 min at 500°C in NH_3 , mean values of fatigue strength were increased and the scatter bands were shrunk. After excess nitriding, the surface hardness was decreased and the specimens were embrittled. The role of non-metallic inclusions as sources of fatigue crack may be very important and clean materials were expected.

(Received December 14, 1981)

I. 緒 言

著者らはさきに 3.5 GPa 級のマルエージング鋼の組成と加工熱処理に関する研究結果を報告⁽¹⁾したが、それによると、Mihalisin と Bieber⁽²⁾によって公表された 14Mo-18Co-8Ni-bal Fe なる組成はもっとも適当と思われる組成の 1 つであること、Co を 18% から 20% に増加すると、硬さは若干増加するが、引張強さはほとんど変化しないこと、また、冷間加工を含む加工熱処理により引張強さが 3.7 GPa, Hv 965 程度の材料が得られる。

ところで、一般に高強度材料ほど切欠感受性が大きい⁽³⁾ので、3.5 GPa 級マルエージング鋼の構造材料として使用する場合には、介在物などの内部切欠効果によって疲れ強さがその引張強さから期待されるほど大きくないことが懸念される。すなわち今回の研究の目的の第 1 は、その疲れ強さを測定することである。また一般に、窒化によって表面に圧縮応力を残留させると、切欠疲れ強さが向上する⁽⁴⁾。このことを利用して、3.5 GPa 級マルエージング鋼を窒化処理することにより、疲れ強さをどこまで改善できるかを確かめることを研究の第 2 の目的として実験を行った。以下にその結果を述べる。

II. 試料および実験方法

溶解原料として電解鉄、電解ニッケル、粒状コバルト、金属モリブデンを用いて真空溶解を行い、2 kg の鋳塊を得た。その化学組成を Table 1 に示す。これを 1300°C で 2 h 均質化焼なまし後熱間鍛造で 12×12mm² の角棒とし、Fig. 1 の方法で厚さ約 0.9 mm の板とした。この板より

圧延方向が負荷軸になるように Fig. 2 に示す形状の疲れ試験片を作製し、後述する時効処理と窒化処理を施した。疲れ試験機は偏心重錘を回転させて、その遠心力により 1 軸方向の引張または圧縮力を 30 Hz で変動させる形式のもので、今回の実験では片振引張試験を行った。

窒化処理には純 NH_3 ガスを用い、500°C, 525°C, 550°C で種々の時間加熱した。窒化速度の測定には上下面が 1° の傾きをもつ試料を用いて窒化し、両面を平行に研磨して、その窒化層の傾斜切断面の硬さを測り、また組織観察をした。また、窒化層の組成と構造を X 線マイクロアナライザーおよび X 線回折法で測定した。

Table 1 Chemical composition of alloys used.

Alloy	Ni	Co	Mo	Mn	Si	Fe
18Co	8.04	18.03	13.86	0.37	0.09	bal.
20Co	8.19	19.74	13.67	0.37	0.09	bal.
14Mo	8.06	20.06	13.80	0.21	0.08	bal.
12Mo	8.00	19.85	12.14	0.34	0.12	bal.

Fig. 1 Schematic diagram of process for thermo-mechanical treatment used.

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1981 年 11 月日本金属学会京都大会に発表

Fig.2 Dimension of fatigue test pieces.

III. 実験結果および考察

Fig.3 は 500°C で 6~48 h 時効処理をした 18Co 合金の疲れ試験の結果を示す。バンドの上限が示唆する健全な試料の耐久限は約 1.7 GPa という高い値を示すが、データのバラツキが大きく、耐久限の下限は約 1.3 GPa であった。

Fig.4 は 20Co 合金についての同様の実験結果であるが、強度水準および分散の状況は 18Co 合金と大差がない。データのバラツキが大きいことは予想⁽⁵⁾したとおりであったが、実用上問題が大きい。川田⁽⁶⁾は 1.3 GPa 以上の引張強さの強力鋼の靱性をそこうとくに有害な非金属介在物はけい酸塩や Al_2O_3 であると述べているが、本供試鋼中の介在物の X 線マイクロアナライザーによる分析の一例を Fig.5 に示すが、Si, Al, O の分析が介在物の位置とともに増加していることから、Si, Al を含む酸化物がとくに疲れ破壊の起点となったものと思われる。Photo.1 は疲れ破面の一例であり、数個の介在物が認められる。

以上のとおり、データのバラツキの最大の原因は非金属介在物にあり、安定した強靱性を示す材料をうするためには清浄鋼を溶解する必要がある。このことについては追って報告する予定であるが、今回は窒化処理により疲れ強さの改善を試みた結果を述べる。

Fig.6 は 14Mo 合金を 1350°C から焼入れしたまま、およびこれを 500°C で 3 h 時効処理をしたものを 500°C

Fig.3 S-N band for 18Co alloys aged at 500°C.

で種々の時間窒化したときの表面近傍の硬さ分布を示す。これから明らかなように、溶体化材を用いたほうが最高硬さが高く、Hv 1200 を越えるが、いずれの場合も窒化時間が長くなるほど表面硬さが急速に低下することが分かった。

Fig.7 は 12Mo 合金について行った同様の実験結果であるが、14Mo 合金に比べて全般的に硬さが低いけれども、全体の傾向はよく似ている。

Fig.8 は Fig.6 および Fig.7 から求めた 500°C におけ

Fig.4 S-N band for 20Co alloys aged at 500°C.

Fig.5 A typical example of EPMA analysis of inclusions in 18Co alloy.

Photo.1 A fractograph of fatigue-fractured 18Co alloy.

る窒化時間と窒化層の厚さの関係であるが、いずれも曲線で示され、もっとも一般的な拡散における拋物線則(勾配が $\frac{1}{2}$)に従わない。また、予備時効しておいたほうが溶体化のまま窒化した場合より窒化層が厚い。この傾向は窒化時間が短い場合に顕著である。

Fig.9 は 14Mo 合金を 525°C および 550°C で窒化処理

を行ったときの結果であるが、Fig.6 で示した 500°C 窒化の場合とほとんど変わらない。ただ 30 min 窒化処理の場合に限ると、500°C および 525°C 窒化の場合には表面の軟化がみられないが、550°C 窒化の場合は顕著な軟化が起っている。Fig.10 は 14Mo 合金の場合の窒化層の厚さに及ぼす窒化温度と時間の影響を示している。一定の厚さに対

Fig.6 Hardness-depth curves of 14Mo alloys nitrided at 500°C for various times.

Fig.7 Hardness-depth curves of 12Mo alloys nitrided at 500°C for various times.

Fig.8 Effect of nitriding time at 500°C on the thickness of nitrided layers on 14Mo and 12Mo alloys.

Fig.9 Hardness-depth curves of 14Mo alloys nitrided at 525 and 550°C for various times.

Fig.10 Relationship among nitriding temperature, time and thickness of nitrided layer for 14Mo alloys.

する温度と時間のアレニウス・プロットから見掛けの活性化エネルギーを求めてみたところ、その値は 16 kJ/mol (3.9 kcal/mol) であったことから、窒化層の成長は単純な窒素の拡散律速ではないことが分かった。

Fig.11 は窒化処理による重量増加と窒化時間の関係を示す。前述のように窒化時間が長くなるほど表面硬さが低

Fig.11 Effect of nitriding time on the weight-gain.

Photo.2 Optical microphotographs of the section of 14Mo specimens nitrided at 500°C for (a) 30 min and (b) 12 h.

Fig.12 Concentration and hardness distribution in the nitrided layer of 14Mo alloy nitrided at 500°C for 24 h.

下するにもかかわらず、重量は増加していることから、表面層で何等かの組織変化の起ることが考えられた。

Photo.2 は 500°C で窒化処理をした 14Mo 鋼の断面組織を示す。30 min の処理で白色の窒化層が認められるが、これは時間とともに厚さを増し、12 h の窒化では **Photo.2(b)** に認められるようにき裂が入る。**Fig.12** は 500°C で 24 h 窒化処理を行った 14Mo 鋼切断面の X 線マイクロアナライザー分析の結果を示すもので、図中に併記した硬さ曲線を参照すると、表面の軟化層で窒素量がもっとも多くなっていることが分かる。**Fig.13** に窒化層の X 線回折パターンの一

Fig.13 X-ray diffraction pattern of nitrided layer on 14Mo alloy.

Fig.14 Cumulative probability curves for fatigue fracture of 18Co and 20Co alloys aged at 500°C for 10 h with or without nitriding at 500°C for 10 to 15 min.

Fig.15 Effect of nitriding on the fatigue strength of aged 18Co alloys.

例を示す。すなわち窒化層は Fe_3N , Fe_4N , $\text{MoN}(\delta)$ と $\alpha\text{-Fe}$ から成ることが分かった。窒化による表面軟化の原因として $\gamma\text{-Fe}$ の析出が考えられたが、これは検出されなかった。そして、軟化が始まる 500°C -30 min の窒化のときから $\text{MoN}(\delta)$ が検出されたことから、時効硬化に寄与していた含 Mo 金属間化合物が消滅して MoN に遷移したことで軟化とが関係するようになると思われる。

上述のとおり過度の窒化は表面を軟化させるばかりでなく窒化層にき裂が入ることになるので、疲れ強度の向上のためには、 500°C で 10~15 min の軽度の窒化が有効であると考えた。

Fig.14 は 10h 時効処理を施した 18Co および 20Co 合金の累積破壊確率曲線を示す。このときの試験条件は最大引張応力 2.0 GPa, 片振り試験である。すなわち、 500°C -10~15 min の窒化処理により疲れ寿命は明らかに延びた。このことは Fig.15 に示した 18Co 合金の S-N バンドでも明らかである。

このように、窒化処理の効果は期待したとおりであり表面硬さの上昇と圧縮残留応力の寄与によると思われる。しかし、バラツキがなお大きい理由は介在物による内部切欠効果が表面硬さの上昇のために大きくなったためかも知れない。したがってこの種の鋼を構造用材料として使用しようとするとき、清浄鋼の溶製が不可欠である。

IV. 結 言

3.5 GPa 級マルエージング鋼の片振り引張り疲労試験を行った。この結果耐久限は 1.7 GPa から 1.3 GPa までのバラツキを示した。

次に、これら試料に純 NH_3 による窒化を試みた。 500°C で約 30 min の窒化により、最高硬さは Hv 1200 程度に達した。しかし、30 min 以上の窒化を行うと表面硬さが急速に低下すること、窒化物層にき裂が入ってくることが分かった。

上記の結果にもとづき、時効試料に 500°C で 10~15 min の窒化処理を施して疲れ試験を行った。この結果、窒化処理により疲れ強さは上昇し、バラツキも減少した。

しかしながらこの種の鋼の実用化のためには清浄鋼の溶製が不可欠であることが分かった。

文 献

- (1) 須藤 一, 尹 鐘大: 日本金属学会誌, **45**(1981), 641.
- (2) J.R.Mihalisin and C.G.Bieber: J.Metals, **18**(1966), 1033.
- (3) H.N.Cummings, F.B.Stulen and W.C.Schulte: Trans. ASM, **49**(1957), 482.
- (4) J.O.Almen, P.H.Black: 宮川松男, 今井邦典訳: 金属の残留応力と疲労, 日刊工業新聞社, (1963), 49.
- (5) B.Spiegler, B.Z.Weiss and A.Taub: J.Iron Steel Inst., **202**(1964), 509.
- (6) 川田雄一: 日本材料強度学会誌, **6**(1971), 1.