ラジカル窒化による Alloy 718 の疲労特性改善について†

皮籠石 紀 雄* 大 田 晃 久** 森 野 数 博***
山 根 健 作**** 深 田 一 徳****

Improvement of Fatigue Properties of Alloy 718 by Radical Nitriding

by

Norio KAWAGOISHI*, Akihisa OHTA**, Kazuhiro MORINO***,
Kensaku YAMANE**** and Kazunori FUKADA****

In order to improve the fatigue strength of a nickel base super alloy, Alloy 718, by nitriding, and make clear the crack initiation site in the nitrided alloy, fatigue tests of the plain specimen were carried out under rotating bending. The suitable treatment condition of radical nitriding was investigated from the view points of thickness of the compound layer and strength of the base alloy in combination of nitriding with aging conditions. The selected condition was the combination of treatments of nitriding at 570°C for 20h after aging at 720°C for 8h and then at 620°C for 4h in consideration of practical application. By this treatment, compound layer was formed on the specimen surface with the thickness of about 10 μ m without softening of the base alloy. Crack initiation was markedly suppressed by the compound layer, causing the increase in fatigue strength. A crack initiated at the base alloy beneath the compound layer. The initiated crack propagated gradually to both directions of the compound layer and the base alloy, though the crack in the compound layer showed a brittle manner.

Key words : Fatigue, Alloy 718, Radical nitriding, Rotating bending, Crack initiation, Crack propagation, Compound layer

1 緒 言

材料の高機能化や長寿命化を目的に各種の表面改質技術が適用されている。^{1)~4)} 著者らも、高強度鋼を中心に窒化や AIP コーティング、さらにはそれらを組み合わせた複合処理を行い、耐摩耗性、耐食性、疲労特性への影響を検討した。^{5)~11)} その中で、ラジカル窒化法は、¹²⁾ 化合物層の生成を制御できること、表面の荒れは小さいことに加え、他の窒化法に比べ低い温度で窒化できるという特長を有し、耐摩耗性や疲労特性の改善に有効であることを報告した。また本窒化法は、ステンレス鋼や Ni 基超合金のような表面に強固な不動態被膜が形成される材料にも有効であり、中でも本窒化法の特長である低温での処理は、焼入れや時効硬化で高強度化した材料に窒化処理する際に問題となる母材の軟化を抑制できるという点で優れている。この点につき、著者らは、本窒化法を Ni 基超合金の一つである Alloy 718 に適用し、得られた最大厚さは 10 μ m 程度と薄いものの、化合物層の形成、それによる耐摩耗性と室温での引張圧縮および回転曲げ疲労特性が改善されること、その理由は化合物層によるき裂発生の抑制であることを確認した。^{9)~11)} しかし、き裂発生の抑制効果を高めるには化合物層を厚くする必要があり、その場合、窒化温度を高く、あるいは時間を長く

せざるを得ず、処理の温度と時間によっては母材の軟化が生じる。その場合、き裂発生は抑制できても伝ば抵抗は低下し、期待通りの疲労強度向上は得られないことがあることを報告した。また、試験片表面の疲労被害および破面の観察を行い、窒化材におけるき裂発生箇所は、試験片表面であると判断したが、化合物層が薄く、厳密には化合物層の表面かあるいは化合物層と母材の界面のいずれであるかを特定するまでには至らなかった。

そこで本研究では、Alloy 718 の窒化において、母材の軟化を生じさせずに化合物層を厚くし、疲労特性を改善するための時効処理と窒化処理の条件を検討することと、窒化材におけるき裂発生箇所を明らかにすることを目的に回転曲げ疲労試験を行った。

2 材料、試験片および実験方法

用いた材料は市販の Ni 基超合金 Alloy 718 (直径 15mm) の丸棒であり、その化学成分は 0.02C, 0.11Si, 0.12Mn, 0.009P, 0.001S, 52.64Ni, 18.67Cr, 3.09Mo, 0.09Co, 0.01Cu, 0.66Al, 0.90Ti, 0.0041B, 5.12Nb+Ta, Fe, bal. (mass%) である。素材は、982°C, 1h で溶体化した状態で納入されたものであり、平均結晶粒径は約 18 μ m であった。先ず予備実験として、納入材に対し、先の研究で確認したラジカル窒化炉の使用温度と実用的な処理

† 原稿受理 平成 23 年 3 月 22 日 Received Mar. 22, 2011 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 鹿児島大学大学院理工学研究科 〒890-0065 鹿児島市郡元, Dept. of Mech. Eng., Kagoshima Univ., Korimoto, Kagoshima, 890-0065

** 鹿児島大学大学院理工学研究科 〒890-0065 鹿児島市郡元, Dept. of Mech. Eng., Kagoshima Univ., Korimoto, Kagoshima, 890-0065

*** 正 会 員 徳山高等専門学校機械電気工学科 〒745-8585 周南市学園台, Tokuyama College of Tech., Gakuendai, Shunan, 745-8585

**** 正 会 員 鋼鉄工業㈱ 〒744-0011 下松市西豊井, Kohan Kogyo LTD, Nishi-toyoi, Kudamatsu, 744-0017

時間の中で化合物層が最も厚くなる 570°C, 20h の窒化条件を選び、その条件をベースに母材が軟化しない時効条件を各種検討した。なおこの予備実験では、母材の硬さ変化に及ぼす熱処理の温度と時間の影響を調べることを目的としているので、実際の窒化処理は行っていない。

Fig. 1 に予備実験の中から選んだ本研究での時効条件を□印で示し、通常の二段時効を行った後に、上記の窒化条件に相当する時効処理を行った場合の硬さ変化を■印で示す。■印で示した条件では、母材は過時効状態になり、軟化した¹¹⁾が、□印で示した条件では、母材は本材に通常適用する二段時効処理 (720°C, 8h 加熱保持の後さらに 621°C, 8h の時効) 材と同等の硬さ (約 500HV) が得られる。

窒化処理は、先に報告した結果^{9)~11)}と同様、時効後、水素ガスおよびアンモニアガス中で行った。以下では、時効処理のままの材料を時効材、本研究で適用した条件により窒化した材料を MN570 材と呼び、比較として先に報告した通常適用する二段時効後、2 種の条件で窒化した材料を N570 材 (570°C, 20h の窒化で母材は軟化、化合物層厚さは約 10 μ m)、N500 材 (500°C, 12h の窒化で母材の軟化なし、化合物層厚さは約 4 μ m) と記す。

Fig. 2 に疲労試験片の形状と寸法を示す。S-N 曲線を求める際は、Fig. 2 の試験片を、き裂の発生と伝ば挙動を求める場合は、その試験片の中央部に浅く鈍い部分切欠き (深さ 0.1mm, 半径 2.5mm) を加工したものを用いた。機械加工は時効処理後に行った。試験片表面はエメリーペーパーによる研磨の後、電解研磨で約 20 μ m 除去してから、時効材はそのまま、窒化材はその後、前述した条件で窒化処理してから疲労試験に供した。表面き裂の観察はレプリカ法で行い、き裂長さ a は試験片表面に沿う円周方向の長さで定義した。疲労試験は、小野式回転曲

Fig. 1 Aging conditions.

Fig. 2 Shape and dimensions of specimen (mm).

げ疲労試験機 (容量 15N · m) を用いて室温、大気中で行った。繰返し速度は約 50Hz である。

3 実験結果および考察

3.1 窒化組織と硬さ分布

Fig. 3 と Fig. 4 に、窒化材の断面における組織および硬さ分布を示す。MN570 材は先の N570 材¹¹⁾と窒化条件を揃えているので、10 μ m 程度と同じ厚さの化合物層が生成され、その部分は 1200HV 前後と硬化している。また、内部への硬さ分布は、階段状の急な低下を示しており、硬化は化合物層に限定され拡散層の存在は確認できない。さらに窒素の拡散を EPMA でも観察したが、化合物層以外では窒素を確認することはできなかった。しかし化合物層の極近傍で窒素の存在を精度良く特定するには至らなかったため、その詳細は不明であるが、存在するとしても非常に薄いものと考えられる。そして Fig. 1 に示した時効曲線で確認したように、N570 材の母材硬さは時効材に比べ軟化しているのに対し、MN570 材の場合、時効材の場合と同程度の硬さであり母材の軟化はみられない。以上のように、ここで選んだ時効と窒化の条件であれば、母材を軟化させずに約 10 μ m の化合物層を生成できる。しかし緒言で述べたように本窒化法は化合物層の生成を抑制することも長所の一つであるが、本材の場合これまでの検討では化合物層のない条件は得られなかった。ただ、先の研究で明らかにしたように、本材の場合化合物層の生成により、耐摩耗性だけでなく疲労特性も改善された。^{9)~11)}

Fig. 5 に各材の TEM 写真を示す。Fig. 1 の硬さ変化から推察されたように、時効材に比べ、先の N570 材の析出物は粗大化すなわち過時効状態になっているのに対し、MN570 材の場合の析出物の大きさは時効材のそれとほと

Fig. 3 Microstructures of nitrided specimens.

Fig. 4 Distributions of nitrided specimens.

んど変わらない。Table 1に、時効材およびMN570材と同じ熱履歴を持つ材料（すなわち、MN570材の窒化層を除去した材料）の機械的性質を示す。新たな時効条件によりわずかに高強度になっているが大きな差ではない。

3・2 疲労特性

Fig. 6に、MN570材のS-N曲線を示す。同図には先に報告した時効材、N500材およびN570材の結果¹¹⁾も示してある。窒化により疲労強度は上昇するが、化合物層厚さはほぼ同じであっても、内部硬さが低下したN570材よりそれのないMN570材の方が疲労強度は高い。このことから、時効と窒化の条件が適切であれば、疲労強度はさらに上昇することがわかる。

Fig. 7とFig. 8は、MN570材のき裂伝ば曲線とそのときのき裂長さとき裂伝ば速度の関係である。これらの図には時効材とN570材の結果¹¹⁾も比較として示してある。MN570材のき裂発生は、他の材料より遅れている。また、き裂伝ば速度は時効材のそれに比べき裂が短い間はやや遅いが、ある程度大きくなるとほぼ等しく、N570材で生じた加速¹¹⁾はみられない。このように窒化条件を同時に考慮した時効条件を選べば、き裂伝ば抵抗を損なうことなくき裂発生抑制効果が得られ、疲労特性は改善される。

Fig. 9は、MN570材の試験片表面で観察したき裂のレプリカ写真である。き裂は直線的に伝ばし、ぜい性的な特徴を有している。しかしこの場合、き裂を最初に確認できたのは約20 μ mの長さであり、その後はFig. 7に

Fig. 6 S-N curves.

Fig. 7 Crack growth curves.

Fig. 8 Crack growth rate against crack length.

(a) Aged

(b) N570

(c) MN570

Fig. 5 Microstructures observed by TEM.

Table 1 Mechanical properties.

Aging condition	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	σ_T (MPa)	ϕ (%)
720°C, 8h → 621°C, 8h	1147	1372	2073	38.1
720°C, 8h → 621°C, 4h → 570°C, 20h	1120	1462	2417	40.9

$\sigma_{0.2}$: 0.2% proof stress, σ_B : Tensile strength

σ_T : True fracture stress, ϕ : Reduction of area

示したように、徐々に成長しておりぜい性き裂でみられる急速伝ばではない。

Fig. 10はMN570材の破面写真である。き裂発生部に注目すると、図中矢印で示すように、化合物層厚さに相当する浅く平坦な領域が円周方向に確認され、Fig. 9に示した表面観察におけるぜい性的なき裂の特徴に対応している。しかし破面にみられる白い尾根状の模様は、き裂が表面の一箇所を起点に内部方向へ放射状に伝ばしたことを示唆している。このことと、Fig. 7の結果を併せ考えると、時効材と同様に、¹¹⁾き裂は試験片表面を起点に発生したものと推測される。しかし化合物層が薄く、

Fig. 9 Change in surface state of specimen due to stress repetitions (MN570, $\sigma_a = 800\text{MPa}$, $\Rightarrow$ crack tip, $\leftrightarrow$ axial direction).

Fig. 10 Fracture surface (MN570).

正確な起点が化合物層表面であるのか、もしくは化合物層と母材の界面であるのかを判別することは困難である。また表面改質材の疲労特性を調べたこれまでの研究でも、例えば Ti-6Al-4V の窒化材において、表面またはその近傍の窒化層でき裂は発生し、窒化層内を円周方向に伝ばしてから内部方向に向かって伝ばする場合¹³⁾と応力繰返しのある時点で表面の化合物層とその下の窒化層で大きなき裂が瞬間的に発生し、内部方向へ伝ばする場合がある。¹⁴⁾また、窒化チタンの被膜を有する炭素鋼の場合、被膜下の母材部に発生したき裂が成長し、ある長さ達した後被膜が割れて表面き裂になる場合¹⁵⁾等があり、材料や表面処理法により異なる。このようなき裂発生箇所の特特定は、き裂発生機構の解明のみならず表面改質材の疲労特性改善を検討する上で重要なことである。そこで、

このことを調べるため、応力繰返しの途中で試験片表面を電解研磨で除去し、化合物層より内部における疲労被害の状況を観察した。

Fig. 11 は、任意の応力繰返し後の表面状態と、その表面を研磨した後の表面状態を示した例である。研磨前は確認できなかったき裂が研磨により確認 (Fig. 11 (a) の場合)、あるいは表面で測定されたき裂は研磨によりさらに長いき裂として確認 (Fig. 11 (b) の場合) できる。また、研磨をさらに続けるとき裂長さは短くなる。なお組織とき裂との区別は、顕微鏡観察において組織境界等はぼやけてみられたのに対し、き裂は比較的シャープであったことから明確に確認できた。以上のことから、き裂は化合物層に接する母材表面を起点に発生し、内部方向へ成長すると共にある時点で表面の化合物層が割れ、表面き裂になったものと考えられる。しかし化合物層の割れは、前に示したき裂伝ば曲線や表面観察結果からわかるように、ある時点で急に大きな長さのぜい性き裂が生じるのではなく、少なくとも数十 μm 以下のき裂として化合物層表面に現れ、安定的に成長している。このことは、表面き裂はぜい性的に伝ばしているものの、内部へのき裂成長に支配された伝ばであると考えられる。

Fig. 12 は、上述した任意の応力繰返し後に電解研磨する方法により化合物層を除去し、観察したき裂長さをもとに作成したき裂伝ば曲線 (データ 1 点に対し 1 本の試験片で求めたもの) である。同図には、研磨せずに 1 本の試験片で連続的に求めた窒化材 (MN570 材) の結果 (Fig. 7) も示してある。そして図中、「No crack ↓」は、研磨前にはき裂は観察されなかったことを意味している。図から明らかなように、き裂は化合物層に接した母材部で発生するが、き裂の発生時期は表面で観察された以上に遅れている。また、表面観察で求めたき裂が短いところでのき裂伝ば速度の低下は、実際のき裂長さで評価すればさらに遅くなることがわかる。これには、化合物層が割れるまでは大気遮断効果をもつこと、また変形が拘束されることも要因として考えられる。

以上のことから、前報で用いた化合物層が $4\mu\text{m}$ (N500 材) の場合も、き裂の起点は化合物層に接する母材の表面である可能性があるため、上記と同様の手法で内部き裂の確認を行った。その結果、写真は省略するが、今回

Fig. 11 Surface states of fatigued specimen before and after removing surface layer by electro-polishing. (MN570, $\sigma_a = 800\text{MPa}$, $\Rightarrow$ crack tip, t : removed depth, $\leftrightarrow$ axial direction).

Fig. 12 Growth curves of crack initiated beneath compound layer obtained by electro-polishing. (MN570, $\sigma_a = 800\text{MPa}$).

のMN570材と同様に、き裂は化合物層下の母材部で発生したことが確認された。

4 結 言

Alloy 718 にラジカル窒化を行えば、化合物層が形成され、それにより疲労き裂の発生が抑制され、疲労強度は上昇する。そしてき裂発生抑制は、化合物層が厚い方が効果的である。しかし化合物層を厚くするには、窒化の温度を高く、時間を長くする必要があり、その場合、母材は軟化する。本研究では、Alloy 718 のラジカル窒化条件として、母材の軟化を生じさせずに化合物層を厚くするための適切な時効処理と窒化処理の各条件を選ぶことにより、より高い疲労強度を得ること、またその場合のき裂発生箇所を明らかにすることを目的に回転曲げ疲労試験を行った。そして得られた結果を、先に報告した通常の二段時効した時効材に同じ窒化条件で処理した材料の結果と比較した。主な結果をまとめると以下の通りである。

(1) 窒化の温度と時間を考慮した時効条件を選ぶことにより、母材の軟化を抑制し疲労特性を改善することができた。

(2) 窒化材のき裂は、化合物層に接する母材の表面で発生し、その後表面き裂となる。そして化合物層に沿うき裂の伝ばはぜい性的で直線的であるが、数十 μm 程度の短い長さから徐々に長くなる安定成長であった。

(3) 化合物層下の母材部で発生したき裂は、化合物により発生時期が遅れると共にき裂が短い段階で伝ば速度の低下も生じた。

参 考 文 献

- 1) T. Bell and N. L. Loh, "The fatigue characteristics of plasma nitrided three pct Cr-Mo steel", *Journal of Heat Treating*, Vol.2, No.3, pp.232-237 (1982).
- 2) K. Shiozawa, T. Ohtani, S. Nishino, M. Okane, S. Kawamura and T. Naganawa, "Fatigue strength and subsurface crack growth properties of plasma assisted duplex surface treated tool steel (SKD61)", *Transaction of the Japan Society of*

- Mechanical Engineers, A*, Vol.64, No.628, pp.3050-3057 (1998).
- 3) W. Karlinski, J. Tacikowski and K. Wojtyra, "Fatigue strength of nitrided 18Ni250 and 18Ni300 grade maraging steels", *Surface Engineering*, Vol.15, No.6, pp.483-489 (1999).
- 4) K. Tokaji and S. Takahashi, "Fatigue strength and subsurface crack initiation in nitrided low alloy steel SCM 435", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.67, No.653, pp.86-93 (2001).
- 5) N. Kawagoishi, K. Fukada, K. Morino, Q. Chen and E. Kondo "Improvement of fatigue strength of maraging steel by nitriding", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.67, No.654, pp.314-320 (2001).
- 6) K. Fukada, N. Kawagoishi, H. Muranaka, K. Morino and E. Kondo, "Fatigue strength of nitrided dies steel at elevated temperature", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.67, No.657, pp.912-918 (2001).
- 7) K. Morino, N. Kawagoishi, K. Fukada, QY. Wang and E. Kondo, "Influence of compound layer on fatigue strength of radical nitrided SNCM439 steel", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.69, No.686, pp.1490-1496 (2003).
- 8) K. Yamane, N. Kawagoishi, Y. Maeda, K. Morino, F. Nishimura and M. Oki, "Effect of surface treatment on fatigue strength of martensitic type stainless steel SUS420J2", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.7, pp.521-526 (2010).
- 9) K. Yamane, K. Morino, K. Fukada and N. Kawagoishi, "Improvement of wear and fatigue properties of alloy 718 by radical nitriding", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.11, pp.815-820 (2010).
- 10) K. Yamane, K. Morino, N. Kawagoishi and K. Fukada, "Fatigue properties of radical nitrided Alloy 718 at elevated temperature under push-pull loading", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.11, pp.821-826 (2010).
- 11) K. Yamane, A. Ohta, N. Kawagoishi, K. Morino and K. Fukada, "Effect of radical nitriding on fatigue strength of alloy 718 under rotating bending", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.11, pp.827-832 (2010).
- 12) K. Fukada, "Surface modification of some kinds of steels by radical nitriding", *Journal of the Japan Society for Technology of Plasticity*, Vol.40, No.464, pp.847-851 (1999).
- 13) T. Morita, M. Shimizu, K. Kawasaki and T. Chiba, "Fatigue properties of nitrided Ti-6Al-4V alloy", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.56, No.529, pp.1915-1919 (1990).
- 14) K. Tokaji, T. Ogawa, H. Shibata and Y. Kamiya, "The effect of gas nitriding on fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy", *Transaction of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.57, No.542, pp.2293-2299 (1991).
- 15) K. Shiozawa and S. Ohshima, "Effect of TiN coating on fatigue strength of carbon steel", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.39, No.442, pp.927-932 (1990).