曲げ試験法によるガス窒化層の割れ強度評価

加藤昌彦^{a,*}, 曙 紘之^a, 菅田 淳^a, 田畑潤二^b

^a 広島大学 大学院工学研究院(〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

^b 広島アルミニウム工業(株)(〒733-0011 広島県広島市西区横川町 3-6-3)

Evaluation of Cracking Strength of Gas Nitrided Layer by Bending Test

Masahiko KATO^{a,*}, Hiroyuki AKEBONO^a, Atsushi SUGETA^a and Jyunji TABATA^b

^a Department of Mechanical System Engineering, Hiroshima University(1-4-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527)

^b Hiroshima Aluminum Industry Co. Ltd.(3-6-3, Yokogawa-cho, Nishi-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 733-0011)

In order to evaluate the cracking strength of a gas nitrided layer on a tool steel substrate, four-point bending tests were performed on two specimens nitrided by different companies. The results showed that cracks were introduced in a direction perpendicular to the loading direction after the beginning of plastic deformation of the substrate. In addition, the number of cracks increased with increasing bending load. Nanoindentation tests of the nitrided layer revealed that the indentation hardness and modulus increased as a result of nitriding. Moreover, both the indentation hardness and modulus remained nearly constant throughout the compound layer but decreased gradually with increasing distance from the surface in the diffusion layer. The cracking strength of the compound layer was evaluated by extrapolating the cracking strain from the crack interval-strain relationship obtained from the four-point bending tests.

Keywords : Gas Nitriding, Tool Steel, Four-point Bending Test, Cracking Strength

1. 緒 言

金属材料の耐熱性, 耐摩耗性, 耐食性などの表面特性を改善するため, 溶射をはじめとする種々のコーティング法^{1)~4)}や, 浸炭^{5)~7)}, 窒化^{8)~11)}など表面改質法が用いられている。たとえば, ダイキャスト金型では, 表面にガス窒化処理が施される場合がある。金型鋼にガス窒化を施すと, 表面はε相(Fe₂₋₃N)やCrN相などの窒化物の析出, および窒素の固溶により改質される^{9)~11)}。改質の程度は内部に行くのにもない徐々に低下し^{9)~11)}, チタンへガス窒化を施したときのような明確な境界を有する窒化層¹²⁾は形成されない。

窒化処理材が応力サイクル, 熱サイクルまたは過大荷重を受けると, 表面にき裂が発生することがある。き裂が発生すると, 製品にき裂が転写されるので, き裂の発生しない限界の割れ強度および使用応力の決定が実用上重要となり, そのためにはき裂の発生応力(割れ強度)を知る必要がある。

窒化層の割れ強度を定量的に評価可能な確立された手法は存在しないようであるが, 塗料, 溶射膜, スパッタなどの薄膜の割れ強度の評価法はいくつか存在する。規格化された方法としては, 治具を用いて折り曲げ, 塗料の割れ抵抗を評価する円等形マンドレル法¹³⁾, 半球押し治具を用いて塗膜を押出し, 塗膜割れ時点での押出し量で評価するカップ試験¹³⁾, おもりを落下させ, 塗膜に割れが生じたときのおもりの質量, および高さで評価するおもり落下試験¹³⁾などがあるが, いずれも定性的な評価法であり, 得られた評価パラメータの物理

的意味は明瞭ではない。規格化はされていないが定量的な手法としては, 薄膜表面に圧子を押し込んだ際の割れ荷重より, 有限要素解析を用いて評価する圧子押し込み法などがあるが¹⁴⁾, 解析に多大な労力を要するという欠点がある。

皮膜および薄膜の割れ強度を定量的かつ簡便に評価するため, 著者らはこれまでに, 引張試験法および曲げ試験法を提案し, 溶射皮膜(1層皮膜)の割れおよびはく離強度の解析^{15),16)}, およびチタンのガス窒化により形成させたTiNおよびTi₂N層(2層皮膜)の割れ強度解析を行い, 本評価法の有効性を示した¹²⁾。しかしながら, 本評価法が, 表面から内部に強度および硬度が連続的に変化する表面改質層の割れ強度評価に適用可能かは不明である。

そこで本研究では, 強度および硬度が連続的に変化する例として, 金型鋼にガス窒化処理を施した材料を用い, 改質層の割れ強度を曲げ試験法により評価するため, 試験片に四点曲げ荷重を加え, 窒化層の割れ進行の様子を観察した。また, 窒化層の弾性係数, 硬さをナノインデンテーション法により測定するとともに, X線回折装置を使用して相同定を行った。

2. 実験方法

試験片基材は熱間金型鋼(JIS SKD61, 化学組成(質量%)は, C:0.38, Cr:5.00, Mo:1.30, V:1.00, Fe:bal.)である。これを焼入れ(1298 K), 焼戻し(888 K, 空冷)処理したのち, 幅5 mm, 長さ70 mm, 厚さ3 mmの短冊状に切出した。その後, 表面を粒径0.3 mmのSiCグリッドで, およそ600 sの間ブラストした。

ガス窒化は, 異なる2社に依頼した。以下, N-1および

* E-mail : mkato@hiroshima-u.ac.jp

N-2と区別する。N-1およびN-2とも、自作の炉を使用し、流量 $1.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ の NH_3 および N_2 を流入させながら、 803 K で 25.2 ks の間ガス窒化処理を行い(昇温時間はおよそ 6 ks)、 $10 \mu\text{m}$ 以上の改質層を得た。

弾性係数および硬さを測定には超微小硬度計(MZT-4, アカシ(株)製)を用いた。試験片を超微小硬度計に固定した後、軸心に対する面角が 65° のバーコビッチ圧子を押込んだ。測定に際し、基材の影響を除外するため、最大圧子押込み深さ h_{max} を、改質層厚さに対して十分小さな $1 \mu\text{m}$ に設定した。また、負荷速度 v を 1.0 mN/s とした。圧子押込み弾性係数 E_{IT} および圧子押込み硬さ H_{IT} は、以下の式により算出した¹⁷⁾。

$$E_{\text{IT}} = \frac{1 - (v_s')^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (v_i')^2}{E_i}}, E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \dots\dots\dots (1)$$

$$H_{\text{IT}} = \frac{P_{\text{max}}}{A_p} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 P_{max} は最大圧子荷重、 C は P_{max} から除荷する時のコンプライアンス (dh/dP)、 v はポアソン比、 A_p は圧子接触面積であり、添え字の i および s はインデンタ(バーコビッチ圧子)および試験片を意味する。インデンタの弾性係数およびポアソン比はそれぞれ $1.11 \times 10^3 \text{ GPa}$ および 0.07 とし¹⁷⁾、試験機剛性は、ISO 14577-1 に準じて考慮した。なお、測定は、各試験片に対しおよそ 10 個所行った。

窒化層の割れ強度は、図 1 に模式的に示す四点曲げ試験法により測定した。支点スパン 60 mm 、荷重点スパン 10 mm とし、負荷荷重 P_b および曲率 κ (試験片側面に設置した CCD カメラで撮影した画像より求めた)を測定した。窒化層表面のひずみ ε は、改質層厚さが、基材厚さに比べ十分に薄いので、

$$\varepsilon = \kappa \frac{B_2}{2} \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる材料力学の式を用いて求めた。ここで、 B_2 は試験片厚さである。

また、曲げ試験の途中で除荷して試験片表面を光学顕微鏡で観察し、窒化層に発生したき裂の本数をライン切断法により 5 ヶ所測定し、平均間隔 L を求めた。

窒化層の相同定には、X 線回析装置(株)マック・サイエンス製 MXP-3)を用いた。特性 X 線に Cu-K α 線を用い、管電圧 40 kV 、管電流 40 mA の条件で、試験片表面より X 線を入射

した。

3. 実験結果および考察

3. 1 X 線回折

SKD 基材、および 2 種類のガス窒化試験片(N-1, N-2)で得られた X 線回析図を図 2 に示す。SKD 基材では、 $\alpha\text{-Fe}$ からのピークのみが観察される。N-1 および N-2 試験片では、 $\alpha\text{-Fe}$ からのピークに加え、Fe の窒化物からのピークが認められ、表面には窒化層が形成されていることがわかるが、N-2 試験片では、 Fe_2N からのピークがより多く観察される。なお、N-1 試験片で認められる AlN からのピークは、 SiC 中に混入した AlN が残留したものと推定される。

3. 2 弾性係数および硬さ

ナノインデンタを用いてガス窒化試験片(N-1, N-2)および SKD 基材表面に圧子を押込むことにより得られた圧子荷重 P - 変位 h 曲線を、図 3 に示す(測定により得られた曲線を重ねて示してある)。 h の増加とともに P が増加し、最大圧子押込み深さにおける P は、SKD 基材で 150 mN 程度であるが、N-1 および N-2 試験片では 200 mN を上回る。除荷後の残留変位は、SKD 基材に比べ、N-1 および N-2 試験片のほうが小さい。

圧子荷重変位曲線より、式(1)および(2)を用いて、圧子押込み弾性係数 E_{IT} および硬さ H_{IT} を求めた結果を図 4 に示す。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of gas nitrided specimens and substrate.

Fig. 1 Schematic illustration of four-point bending apparatus applied to gas nitrided specimen.

Fig. 3 Load-displacement curves of gas nitrided specimens and substrate by indentation test.

ガス窒化試験片(N-1 および N-2)の E_{IT} および H_{IT} は、ともに SKD 基材のそれらに比べ、ばらつきの程度がやや大きい。これは、N-1 および N-2 試験片の表面粗さがガス窒化により増大したことの影響が大きいと考えられる。また、Cr 鋼では、CrN が組織中に分散して析出するが、分散の均一性および析出物の形態が硬度に影響を与えるとの報告があるので⁹⁾、析出物の分散度が影響をおよぼした可能性もある。平均値で見ると、ガス窒化試験片の E_{IT} および H_{IT} は、SKD 基材のそれらを上回り、表面硬化層が存在することがわかる。また、マイクロビッカース硬度計を用いて測定した表面硬さ HV (0.98 N) は、N-1 および N-2 試験片で、それぞれ 1114 および 1064 である。

ガス窒化層の押し込み弾性係数 E_{IT} および硬さ H_{IT} の深さ方向の分布を調べるため、ガス窒化試験片表面より徐々に研磨

Fig. 4 Indentation modulus and indentation hardness of gas nitrided specimens and substrate.

Fig. 5 Depth profile of indentation modulus and indentation hardness of gas nitrided specimens.

し、表面方向より圧子を押込んで E_{IT} および H_{IT} を測定した。得られた結果を図5に示す。なお、図には、それぞれの深さで10か所押込んで得られた値の平均値を中空○印で、最大と最小値の範囲を、エラーバーで示してある。ガス窒化試験片の E_{IT} および H_{IT} は、ともに、表面からの距離 d がある値 d_c までは、ほぼ一定であるが、 d がそれ以上になると、 d の増加とともに徐々に低下し、やがては基材のそれらに漸近する。 d_c は、N-1 試験片でおよそ10 μm 、N-2 試験片でおよそ50 μm と、N-2 試験片のほうが大きい。後述する図7では、表面に厚さ数 μm の白層(化合物層)が観察されるので、 d_c は拡散層内であると考えられる^{8)~10)}。また、マイクロビッカース硬度計を用いて、断面硬さを測定した結果、その傾向はナノインデントによる測定結果と一致するとともに、基材と硬度が等しくなる距離も、N-1 および N-2 試験片で、それぞれ約50 および 100 μm と、ナノインデントによる測定結果とほぼ対応する。

3. 3 四点曲げ試験による窒化層の割れの様子

N-1 および N-2 試験片に四点曲げ荷重 P_b を負荷したときの表面の様子の例を、図6(a)~(c)および(d)~(f)に示す。いずれも、基材が弾性変形範囲内では、窒化層に割れが生じることはないが、基材に塑性変形が生じたのちに、ある P_b で表面に荷重負荷方向に垂直な割れが発生する((a), (d))。 P_b がさらに増加すると、 P_b の増加とともにき裂の本数は増加する((b), (c), (e), (f))。これは、チタン基板へガス窒化することにより形成させたTiN層の割れの様子と同様で

Fig. 6 Cracking pattern of gas nitrided specimens after four-point bending test.

ある¹⁶⁾。

き裂の様子を詳細に観察するため、四点曲げ試験を行った試験片断面を鏡面に仕上げ、電子顕微鏡で撮影した結果を図7に示す。き裂は荷重荷方向に垂直である。その深さは、 P_b によらずほぼ一定であり、 P_b の増加によりき裂がさらに内部に進展することはない。その深さは、N-1試験片で約15 μm 、N-2試験片で50 μm であり、これは d_c と同程度である。

3. 4 き裂間隔外挿法による割れ強度評価

図6に例示したような表面写真を用いて計測したき裂間隔 L の逆数と、そのときの曲率 κ の関係を、図8に示す。図には、式(3)より求めた窒化層表面のひずみ ε もあわせて示している。また、左端のプロットは、き裂が認められない最大の $\kappa(\varepsilon)$ を意味している。いずれの試験片も、 κ は、 $1/L$ の増加とともに直線的に増加する。これら直線を y 軸の切片に外挿する

Fig. 7 Cross section of gas nitrided specimens after four-point bending test.

Fig. 8 Relationship between inverse of crack interval and curvature (or strain) during four-point bending test of gas nitrided specimens.

ことにより、 $1/L$ が0における κ を求めると、窒化層に初めてき裂が生じるときの曲率 κ_0 が求まり、そのときのひずみ ε_0 も推定できる。図8よりN-1およびN-2試験片の ε_0 は、それぞれ 1.55×10^{-2} および 7.28×10^{-3} が得られる。ここで、窒化層(化合物層)は弾性体であると仮定し、得られたひずみに、圧子押込み試験により求めた E_{IT} の平均値を乗じて割れ強度 σ_c を推定すると、N-1およびN-2試験片の σ_c は、それぞれ3.6 GPaおよび2.0 GPaとなる。これら割れ強度は一般に、残留応力の影響が考えられるが、本実験の場合、基材に塑性変形を生じたのち窒化層に割れを生じたので、残留応力は開放されていると考えられ、得られた値に残留応力の影響は含まれないと考えられる。

引張または曲げ試験において、窒化層の割れ強度を推定する一般的な手法は、窒化層にはじめて割れを生じる荷重より割れ強度を計算する方法である。しかしこの方法では、評価部位に欠陥などの低い割れ強度が存在する場合、健全な部位に割れは生じなくても、欠陥などで割れを生じるので、割れ強度を過小に見積もることになる。き裂間隔外挿法は、窒化層にはじめて割れを生じる荷重のみから決定するのではなく、幅広い領域での割れの様子も考慮するため、評価範囲の平均的な割れ強度を推定可能な利点がある。

以上、本研究の結果より、四点曲げ法によるガス窒化層の割れ強度の推定は、明確な窒化層を形成するチタン基材のみならず、熱間金型鋼基材にガス窒化处理することにより得られた硬さおよび弾性係数が連続的に変化する2種類の試験片でも評価可能であるとともに、ナノインデンタを用いた弾性係数評価と併用すれば、より簡便に評価可能であることがわかった。また、本手法は窒化处理業者ごとの品質の差異を判定するのに十分な精度を有しており、この点でも実用的な価値を有する。

4. 結 言

熱間金型鋼基材に形成させたガス窒化層の割れ強度を評価するため、ガス窒化处理を施した2種類の試験片に四点曲げ荷重を負荷しながら、試験片表面に発生するき裂の様子を観察した。得られた結果は以下のである。

- (1) 2種類のガス窒化处理材表面を徐々に研磨しながら、ナノインデンタを用いて圧子を押込むことにより得た圧子押込み弾性係数および硬さの分布は、表面から10 μm または50 μm の範囲で一定であり、それ以上内部になると徐々に低下する。
- (2) 四点曲げ荷重を負荷し、基材が塑性変形を開始してすぐに、化合物層には荷重荷方向に垂直なき裂が発生する。その本数は曲げ荷重の増加とともに増加するが、き裂の深さは曲げ荷重によらず一定である。
- (3) 本研究で用いた強度および硬度が連続的に変化する改質材でも、曲げ試験法による割れ強度評価が可能である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、福谷和之君(当時学部4年生)の協力を得た。ここに記して謝意を表す。

(Received April 20, 2010 ; Accepted September 13, 2010)

文 献

- 1) D. Camino, A. H. S. Jones, D. Mercs, D. G. Teer ; *Vacuum*, **52**, 125 (1999).
- 2) J. W. Nah, S. K. Hwang, C. M. Lee ; *Materials Chemistry and Physics*, **62**, 115 (2000).
- 3) S. Sharafat, A. Kobayashi, Y. Chen, N. M. Ghoniem ; *Vacuum*, **65**, 415 (2002).
- 4) H. -P. Feng, C. -H. Hsu, J. -K. Lu, Y. -H. Shy ; *Materials Science and Engineering A*, **347**, 123 (2003).
- 5) D. G. Lewicki, R. F. Handschuh, G. F. Heath, V. Sheth ; NASA/TM-1999-209188, (1999).
- 6) Y. Cao, F. Ernst, G. M. Michal ; *Acta Materialia*, **51**, 4171 (2003).
- 7) K. Yokose, K. Yukitake ; *Netusyori*, **44**, 281 (2004).
- 8) N. Takishima ; *The Iron and Steel Institute of Japan*, **70**, 492 (1984).
- 9) C. Alves Jr., J. A. Rodrigues, A. E. Martinelli ; *Materials Science and Engineering A*, **279**, 10 (2000).
- 10) 日本熱処理技術協会/日本金属熱処理工業会編 ; 熱処理技術入門, p. 248 (大河出版, 2004).
- 11) S. D. Oliveira, A. P. Tschiptschin, C. E. Pinedo ; *Materials & Design*, **28**, 1714 (2007).
- 12) 顔 旭, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 森田賢二 ; 材料, **50**, 764 (2001).
- 13) 日本工業規格 JIS K 5600 (1999).
- 14) 米津明生, 大野卓志, 小川武史, 竹本幹男 ; 材料, **54**, 1030 (2006).
- 15) K. Nakasa, M. Kato, D. Zhang ; *Key Engineering Materials*, **145-149**, 907 (1998).
- 16) 加藤昌彦, 張 東坤, 中佐啓治郎 ; 材料, **48**, 629 (1999).
- 17) ISO 14577-1, Metallic materials -Instrumented indentation test for hardness and materials parameters-