

窒化処理層の熱挙動に関する研究

八代 浩二・日原 政彦

Study on Thermal Fatigue of Nitride Layer

Koji YATSUSHIRO and Masahiko HIHARA

要 約

本報告は、熱間金型用工具鋼 (SKD61) に窒化処理を施し、X線の応力定数Kおよび弾性定数 S_1 , $S_2/2$ を測定するとともに、400~700℃の間で段階的に再加熱を行い、その後の残留応力分布、半価幅、顕微鏡観察、硬さ分布およびX線プロファイルから、再加熱過程における窒化層の挙動について考察した。

その結果、Cr-K α 線による ϵ -Fe₃N103回折と ϵ -Fe₃N103回折すなわち、回折測定面が異なると、X線の応力定数Kは異なるが、X線の弾性定数 S_1 , $S_2/2$ はほぼ同じ値を示した。残留応力分布に与える再加熱温度の影響は、温度上昇に伴いその形態に著しい違いを示した。550℃以上に再加熱すると窒化物の分解が進み、窒素の内部放出が確認され、700℃では母材が軟化するとともに残留応力が著しく解放された。

Abstract

X-ray stress and elastic constants of nitrided hot work die steel (SKD61) specimens were measured. Also, the nitrided specimens were reheated from 400 to 700°C with certain intervals. After the process, changes in nitrided layer were investigated as to microscope observation and measurements of residual stress distribution, half value breadth, hardness and X-ray diffraction profile.

X-ray stress constant K showed the difference in the diffractions from ϵ -Fe₃N103 and ϵ -Fe₃N103 by Cr-K α radiation. The nitride decomposed in the reheating process above 550°C, and N₂ discharged from the layer, and the specimen softened at 700°C.

1. 緒 言

ダイカストおよび熱間鍛造等多くの金型は、ヒートチェック、溶損、焼付きおよび摩耗等の欠陥発生が寿命に大きく影響する¹⁻⁴⁾。そのため、近年では金型表面に窒化処理を施し、寿命向上を図る場合が多い⁵⁾。

前報⁶⁾において、窒化処理した金型鋼 (SKD61) 試験片を450~600℃近傍に再加熱すると、表面に形成された窒化物層が分解し、その一部は外部にN₂ガスとして放出され、それに伴い、窒化処理時に付与された表面の硬さが低下することを確認した。

一方、再加熱による表面処理層近傍の窒化物層および拡散層の熱的な挙動や分解が、処理層の残留応力にどのような影響を及ぼすかについては明確にされていない。

そこで、本研究は異なる条件で窒化処理した熱間金型用工具鋼 (SKD61) 試験片を作製し、X線応力測定に必要なX線の応力定数K等の測定を行った。次に、窒化処理を施した後、400~700℃の間で再加熱を行い、窒化処理層の顕微鏡組織、硬さ分布、残留応力分布およびX線回折プロファイルの測定から窒化処理層の分解挙動を考察した。

2. 実験方法

2-1 試験片材料

本実験に用いた材料は、熱間金型用工具鋼 (SKD61, JIS

G4404, 以下金型鋼とする) であり、その化学成分をTable 1に示す。

この材料を10×120mm (t=3mm) の寸法に機械加工後、焼入れ-焼戻しを行い、処理後の硬さを48HRCとした (以

Table 1 Chemical Compositions of SKD61

C	S	Mn	Cr	Mo	V
0.40	0.96	0.48	5.1	1.3	0.56

下、未処理試験片という)。その後、この試験片に3種類のガス軟窒化処理A (570℃-6h)、B (560℃-30h) およびC (550℃-3h) をそれぞれ施し実験に供した (以下にそれぞれを窒化処理試験片A, BおよびCという)。

2-2 X線の応力定数および弾性定数の測定

X線応力測定を行う際に必要なX線の応力定数Kを測定するとともに、窒化処理条件が窒化物層の機械的性質に及ぼす影響を検討する目的で、前述の3種類の窒化処理試験片についてX線の弾性定数 S_1 , $S_2/2$ の測定を行った。

Fig.1は測定に用いた4点曲げ負荷装置を示す。この装置を用いて試験片に負荷応力を与えると同時に、圧縮側の面に

ついてX線応力測定を行い、両者の関係から各定数を算出した。
X線応力測定条件をTable 2に示す。

X線応力測定は、(株)リガク製MSF-2Mを用い、平行ビーム法による面放線一定法²⁾で測定した。後述のX線回折の結果から ϵ -Fe_{2.3}N103および ϵ -Fe₃N103回折については側傾法を用い、 ϵ -Fe₃N200回折については並傾法で行った。

負荷応力値は、引張側の面に貼付した2mmのひずみゲ-

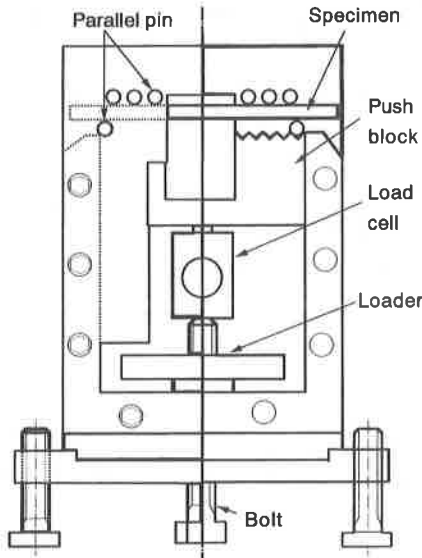


Fig.1 Apparatus of four-point bending device

Table2 Conditions of x-ray stress measurement

Characteristic of x-ray Filter	Cr-K α V
Tube voltage	30 kV
Tube current	10mA
Irradiate area	50mm ²
Fixed time	7 sec.
Peak determination	Half-value breath method
Scanning method	ψ -constant method

ジにより得られた値から求めた。なお、負荷応力への換算に必要な機械的縦弾性係数E_{mech}は、この4点曲げ負荷装置により、各試験片について実測し、その値を用いた。

2-3 再加熱処理による窒化処理層の変化

前述の条件で作製した窒化処理試験片Cについて、大気雰囲気中の電気炉内で400,500,550,600および700℃の各温度に再加熱し、1h保持した後、炉冷を行った。

これらの試験片について、窒化物層の分解状態を、X線回折プロファイル、ピッカース硬さおよび金属顕微鏡による断面の組織観察から検討した。さらに、窒化物層の分解に伴う処理層の残留応力への影響を調べるために、電解研磨により表面を除去しながら、X線応力測定を繰り返し行った。

3. 実験結果および考察

3-1 X線の応力定数の測定

X線の応力定数Kを求めるため、まず、各窒化処理試験片

についてCrK α 線によるX線回折プロファイルを測定し、回折面を決定した。その結果をFig.2に示す。

試験片AおよびCの結果からは ϵ -Fe_{2.3}N, γ' -Fe₃Nおよびわずかな α Feのピークが認められ、 ϵ -Fe₃Nのピークは存在しなかった。

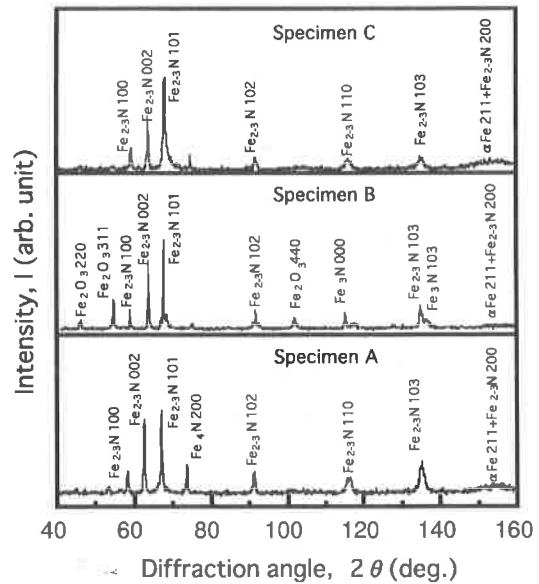


Fig.2 X-ray diffraction profiles of nitrided specimens

試験片Bでは ϵ -Fe_{2.3}N, ϵ -Fe₃Nおよび γ' -Fe₃Nのピークが支配的であり、 α Feピークの存在は確認できなかった。

以上の結果から、回折角が高角度で高強度が得られるピークをJCPDSカード³⁾により検索し、試験片AおよびCのX線の応力定数の測定はCr-K α 線を選択し、回折角が134°付近に存在した ϵ -Fe_{2.3}N回折を選んだ。

試験片Bについては、試験片Aと同様にCr-K α 線を用い、回折角が134°付近の ϵ -Fe₃N103回折を選択した。さらに、JCPDSカードの検索結果から161°付近に存在する ϵ -Fe₃N200回折について測定を行い、 ϵ -Fe₃N103回折における結果と比較検討した。

Fig.3に窒化処理試験片Aの ϵ -Fe_{2.3}N103回折における σ_x -M線図および σ_x -2 $\theta_{\psi=0}$ 線図を示す。 σ_x -M線図は極めて良好な直線関係を示し、 σ_x -2 $\theta_{\psi=0}$ 線図はややばらつきがあるが比較的良好な直線関係が得られた。

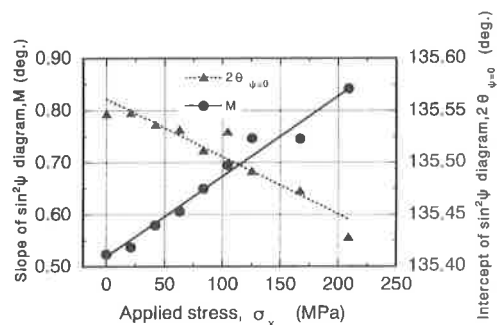


Fig.3 σ_x -M and σ_x -2 $\theta_{\psi=0}$ diagrams of nitrided specimen A for ϵ -Fe_{2.3}N103 diffraction

Fig.4に窒化処理試験片Bの ϵ -Fe₃N103回折, Fig.5に200回折における σ_x -M線図および σ_x - $2\theta_{\psi=0}$ 線図を各々示す. 103回折の場合, 全ひずみ段階における $2\theta - \sin^2\psi$ 線図上の直線の明確な交点は認められなかった. すなわち, 応力 σ_x の変化に対し, $2\theta - \sin^2\psi$ 線図上の勾配Mとの間には, 比較的良好な直線関係が得られたが, σ_x と切片 $2\theta_{\psi=0}$ の値の間では良好な直線性は得られず, ややばらつきのある測定結果となった. それに対して ϵ -Fe₃N200回折の結果は極めて良好な直線関係が得られた.

これらの挙動は, 測定した ϵ -Fe₃N103回折と, それより約1°高角度に存在した ϵ -Fe₃N103回折とのピークの重なりが回折角の決定に影響を及ぼした結果と考えられ, ϵ -Fe₃N103回折において高い精度のX線の応力定数を得るためには, 各々のピーク分離が必要とされる. よって, 試験片Bのような ϵ -Fe₃Nと ϵ -Fe₃Nの回折線が混在した場合, 高精度な応力測定を行う際には ϵ -Fe₃N200回折を選択する必要がある.

なお, 試験片Cについては, 試験片Aと同様な結果を示したため, 各線図の表示は省略した.

以上の結果より算出した各窒化処理試験片の応力定数KおよびX線の弾性定数をTable3に各々示す.

試験片Aの ϵ -Fe₃N103回折におけるX線の応力定数Kは-648MPa/deg.であった. また, 試験片Bの ϵ -Fe₃N103回

Table3 X-ray stress constants of nitrated specimens

Specimen	Diffraction	Stress Constant K MPa/deg.	Elastic constants	
			S_1 , TPa ⁻¹	$S_2/2$, TPa ⁻¹
A	Fe ₃ N103	-648	-2.00	5.50
B	Fe ₃ N103	-920	-1.30	4.03
	Fe ₃ N 200	-365	-0.71	3.67
C	Fe ₃ N103	-639	-1.36	5.60

折と200回折におけるK値は同様に-920MPa/deg.および-365MPa/deg.であった. 試験片Cは応力定数Kおよび $S_2/2$ ともに試験片Aと同様な値を示し, 同一の回折面の場合, 窒化処理温度および処理時間による大きな差は認められなかった.

3-2 再加熱による窒化処理層の変化

Fig.6に, 再加熱前における窒化処理試験片Cの金属顕微鏡組織写真を示す. (b)は(a)を拡大した写真である.

最表面には, 約5mmの窒化物層が存在し, その直下には約50 μ mの領域まで, 黒色を呈した窒素の拡散層が観察された.

Fig.7(a),(b),(c)は, 500, 550および600°Cに再加熱後の窒化処理試験片断面の金属顕微鏡写真である.

500°C加熱後の表面近傍には, Fig.6に示した窒化処理試験片と同様に白色の窒化物層が存在し, 窒化処理層の形成状態に変化は認められない. しかし, 550°Cの場合では窒化物層が分解し, 窒素が固溶した拡散層へ変化した.

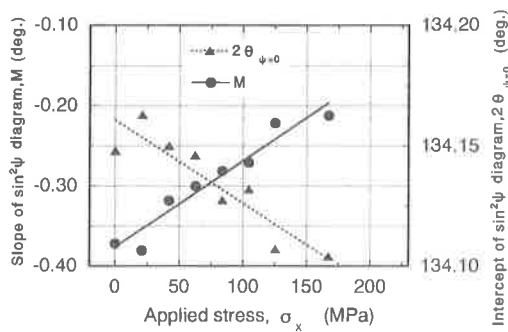


Fig.4 σ_x -M and σ_x - $2\theta_{\psi=0}$ diagrams of nitrated specimen B for ϵ -Fe₃N103 diffraction

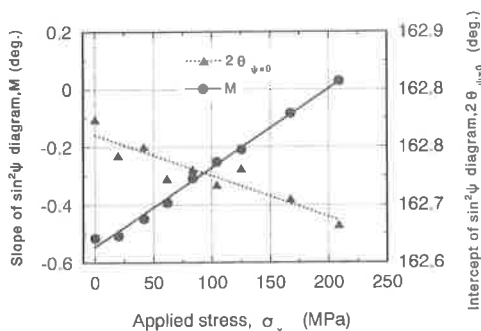


Fig.5 σ_x -M and σ_x - $2\theta_{\psi=0}$ diagrams of nitrated specimen B for ϵ -Fe₃N103 diffraction

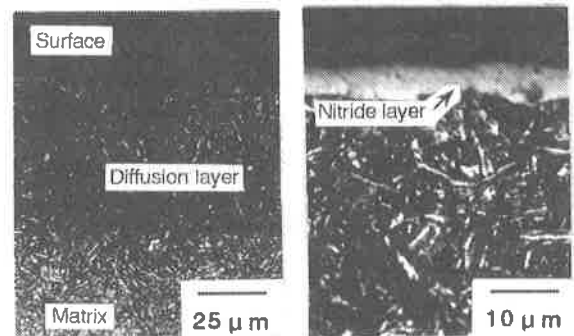


Fig.6 Microphotographic observations of nitrated specimen

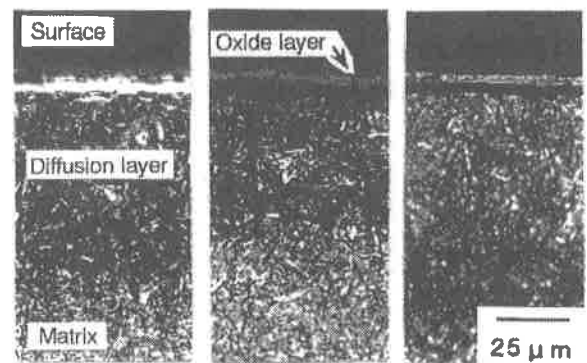


Fig.7 Microphotographic observations of nitrated specimens after reheating

600℃になると、拡散層領域が内部に更に大きく広がり、窒化物層の分解に伴う窒素ガスの放出と母材中へ窒素の内部拡散が起きているものと考えられる。

Fig.8は、窒化処理試験片の再加熱によるX線回折プロファイルの変化を示す。

再加熱前の窒化処理試験片では、 ϵ -Fe_{2.3}N および γ -Fe₄N の回折線が認められるが、再加熱温度が400℃においては酸化物の回折線が増加し、550℃では、 ϵ -Fe_{2.3}N回折強度の著しい減少が認められた。さらに、600および700℃の再加熱では、 ϵ -Fe_{2.3}Nおよび γ -Fe₄Nの回折線は消失し、その代わりに α Feの回折線が明確に認められた。

Fig.9は、窒化処理試験片の再加熱前後の硬さ分布曲線を示す。最表面の窒化物層の直下から約50 μ mの領域までは、約1100HVの高い硬さを示したが、さらに内部になると硬さ

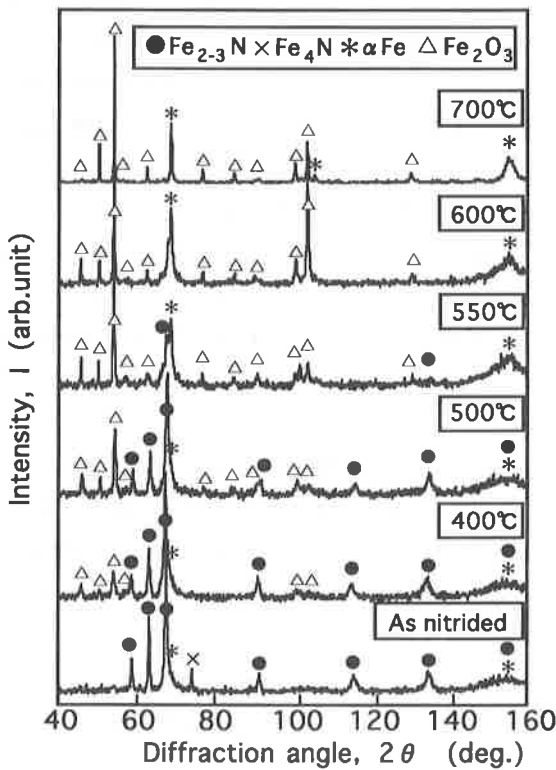


Fig.8 X-ray diffraction profiles of reheating specimens at each temperature

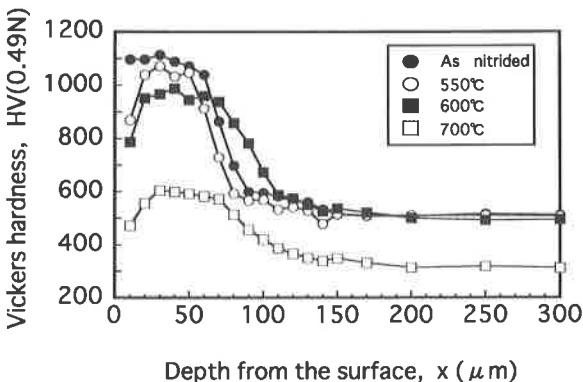


Fig.9 Distribution curves of vickers hardness for reheating specimens

は急激に低下し、約150 μ mの位置で未処理試験片の硬さ(約500HV)に収束した。これらの結果より、本実験に用いた窒化処理層の硬化深さは、約150 μ mまでであることが判明した。

500℃以下の再加熱では、表面近傍の拡散層の硬さ分布にほとんど変化は認められなかった。しかし、550℃以上に再加熱温度を高くすると、硬さが著しく低下する傾向を示した。これは再加熱温度が上昇することによって、窒化物層の分解が生じ、前述の現象が起こると考えられる。

また、内部の拡散層領域においても、550℃を境にしてそれより低い温度では再加熱前の窒化処理試験片と大きな差は認められない。しかし、再加熱温度の上昇とともに硬さは低下し始め、700℃になると窒化処理の効果は著しく低下するとともに、生地が軟化が認められた。

Fig.10は、表面から10および30 μ mの位置における硬さと再加熱温度との関係を示す。

この結果において、常温より500℃まではほとんど差異は見られない。しかし、550℃以上の高温領域では、硬さは急激に低下し、その変化は表面に近いほど大きくなる傾向を示した。また、再加熱温度に対する硬さ低下量は温度上昇に大きく依存されるとともに、測定位置の深さに極めて密接な関係があることが明らかとなった。

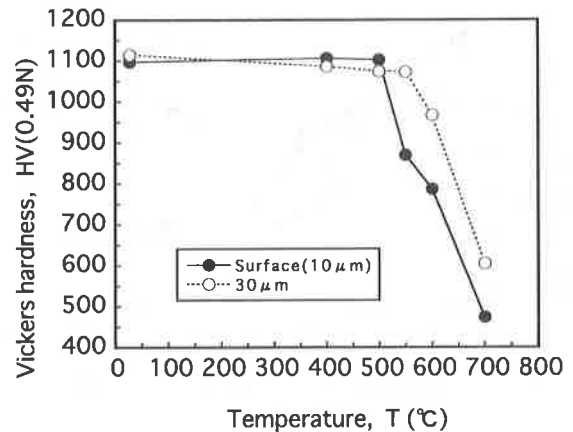


Fig.10 Relationship between reheating temperature and hardness value

Fig.11は、再加熱した窒化処理試験片の α Fe₂11回折による半価幅分布を示す。なお、半価幅は残留応力測定時の ψ 角=6.25°における値である。

再加熱前の表面の半価幅は、約8.2°でブロード化が激しいが、再加熱温度の上昇に伴い、表面の半価幅は、7.8°(550℃)、5.6°(600℃)および3.1°(700℃)と著しく低下することが明らかとなった。また、再加熱温度550と600℃での表面から20~50 μ m近傍での半価幅は、固溶窒素の影響から、最表面に比べ大きな値が示されていることも判明した。しかし、700℃になると半価幅は前述の二者に比

較すると著しく低下し、窒素の残存による影響が少ないものと考えられる。また、この変化は、前述した硬さ分布曲線の変化と良い対応を示している。

Fig.12は、再加熱前後の窒化処理試験片の残留応力分布を深さ方向に測定した結果を示す。

再加熱前の試験片、400および500℃の再加熱後の試験片においては、表面層に窒化物層が存在したため、その部分の応力値は ϵ -Fe_{2.3}N103回折、また、窒化物層を研磨した後内部の拡散層ならびに再加熱温度が550、600および700℃の試験片における全領域の残留応力については、 α Fe 211回折を用いて測定した結果である。

X線の応力定数KはTable 3に示す値を用い、 ϵ -Fe_{2.3}N 103回折の場合では、 $K=-639\text{MPa/deg.}$ 、 α Fe 211回折では、 $K=-318\text{MPa/deg.}$ の値を各々用いた。なお、400および500℃においては、再加熱前の残留応力分布形態と大きな違いが認められないため、図中には最表面の残留応力値のみを示した。

再加熱前の試験片最表面（窒化物層）の残留応力は、約-200MPaの圧縮残留応力値を示し、表面から約40 μm 除去した位置での値は、圧縮応力が約-900MPaまで増加した。さらに内部になると圧縮残留応力は減少し、約120 μm ではほぼゼロとなる傾向を示した。

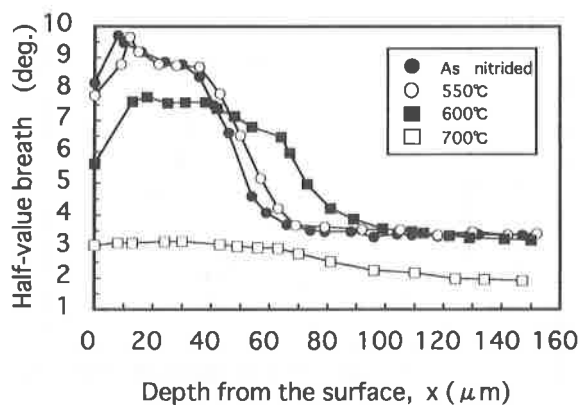


Fig.11 Distribution curves of half-value breath for reheating specimens

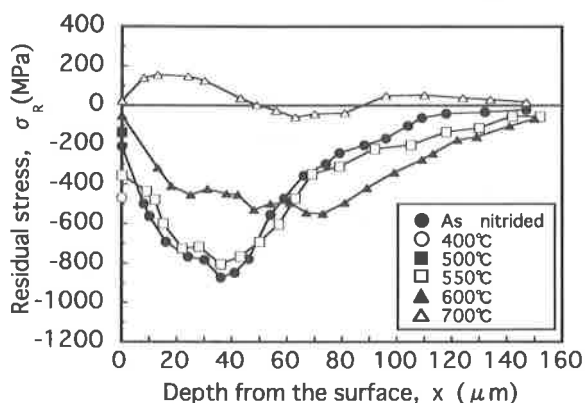


Fig.12 Distribution curves of residual stress for reheating specimens

しかし、600℃の再加熱温度においては、内部での圧縮応力値の減少が認められ、その領域がより内部へ深く移行した。この傾向は、組織観察および硬さ分布曲線ともに同様に認められ、再加熱による窒素の内部への拡散に起因するものと考えられる。再加熱温度が700℃の場合、残留応力は最表面でほぼゼロであるが、深さ約10 μm の位置で、約180MPaの引張を示すとともに、全領域で大きく低下する傾向を示した。

4. 結 言

3種類の窒化処理を施した金型鋼 (SKD61) のX線の応力定数や弾性定数の測定を行うとともに、再加熱による窒化物層の分解挙動および残留応力変化等について検討を行った。その結果を以下に示す。

- 1) ϵ -Fe_{2.3}N103回折におけるX線の応力定数Kは試験片Aで-648MPa/deg.、試験片Cで-639MPa/deg.と同様な値を示した。また、試験片Bの ϵ -Fe_{2.3}N103回折と200回折におけるK値は-920MPa/deg.および-365MPa/deg.であった。
- 2) X線の弾性定数の測定結果において、試験片Aは試験片Cと同様な値を示し、同一の回折面では窒化処理温度および処理時間による大きな差は認められなかった。また、試験片Bにおいて ϵ -Fe_{2.3}N103回折と200回折を比較すると、 $S_1, S_2/2$ ともに200回折のほうが低い値を示した。
- 3) 再加熱による窒化処理層の変化を金属顕微鏡により観察した結果、550℃以上で窒化物層は分解し、窒素の拡散層状態に変化するとともに、600℃以上の再加熱では、窒化物の分解による窒素の放出ならびに内部拡散の発生が示唆された。
- 4) X線回折プロファイルの観察において、再加熱温度が550℃以上に上昇すると、 ϵ -Fe_{2.3}N回折線の著しい減少と α Fe回折線の増加が認められた。
- 5) ビッカース硬さの測定では、600℃の再加熱処理において、窒素の拡散層領域の硬さ低下が認められ、700℃の再加熱では、生地が完全に軟化するのが認められた。
- 6) 試験片の深さ方向の残留応力分布の測定では、再加熱温度が550℃以下の場合、再加熱しない窒化処理試験片と同様な傾向を示したが、600℃以上においては、窒素の拡散層領域での圧縮残留応力の低下が認められ、また、半価幅分布および硬さ分布との良い相関が得られた。

参考文献

- 1) 八代浩二, 日原政彦, 多川勝博, 倉元眞實: 窒化処理した熱間金型用工具鋼 (SKD61) の熱疲労挙動, 非破

- 壊検査, 40, 3, 197 (1997)
- 2) K. Yatsushiro, M. Hihara, K. Tagawa and M. Kuramoto :Effects of Thermal Fatigue on Nitriding Hot Working Die Steel(H13), *Advances in X-ray Analysis*, 40, (1998) .
 - 3) 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*, 55, 10, 1869 (1989)
 - 4) 岩永省吾, 榊原雄二, 小長哲朗, 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, 604 (1987)
 - 5) 野村節雄: 熱間鍛造金型寿命アンケート, *鍛造技報*, 59, 53 (1994)
 - 6) 八代浩二, 日原政彦, 萩原茂: 新素材における機能性表面の形成に関する研究, *山梨県工業技術センター研究報告*, No.11 48 (1997)
 - 7) 日本材料学会: X線応力測定法標準 (1997年版), 4.
 - 8) International Center for Diffraction Data :Powder Diffraction File (1994) .