技術資料



Technical Paper

水素脆性型の転動疲労強度に及ぼすバナジウム添加 の影響

木南俊哉*

Effect of Vanadium Addition on Rolling Contact Fatigue Phenomena due to Hydrogen Embrittlement

Toshiya Kinami

Synopsis

In order to improve the rolling contact fatigue strength due to the hydrogen embrittlement, the effect of the vanadium addition was investigated. The rolling contact fatigue test was conducted using the specimen which hydrogen was charged cathodically. The vanadium addition was effective in improving the rolling contact fatigue strength due to hydrogen embrittlement. Also, the roller pitting life due to the hydrogen embrittlement increased with the vanadium addition. The hydrogen evolution rate profile by the thermal desorption analysis was measured. The hydrogen evolution rate above 100 °C increased with the vanadium addition. The incoherent vanadium carbide precipitates were observed by using FE-TEM and EDS. It was presumed that the incoherent vanadium carbide precipitates were the effective trapping sites of the diffusible hydrogen and improved the rolling contact fatigue strength due to hydrogen embrittlement.

1. 緒 言

自動車用エンジンの電装・補機に使用されている軸受1) や特殊なトラクション潤滑油2)を用いた場合に、潤滑油から侵入する水素起因の早期転動疲労剥離が報告されている。この水素脆性型の転動疲労は剥離が著しく短寿命で生じること、き裂形態が粒界き裂であり、結晶粒界に沿ったホワイトバンドを伴うことが多いのが特徴である。鋼中に水素が侵入し水素脆性を生じることにより、疲労強度が低下することが知られており3).4)、転動疲労においても水素脆性によって強度低下が生じていると考えられる。水素脆性によって強度低下が生じていると考えられる。水素脆性による転動疲労寿命の低下は大きいため、寿命を改善する技術が求められている。

鋼の水素脆化を防止する技術として、高温焼戻し時に 微細整合析出する炭化物の水素トラップを利用する技術 がある、バナジウム(以下 V)、チタン、ニオブ、モリブ デンの炭化物は水素トラップサイトとなることが知られ ているが、特に V 添加鋼の耐遅れ破壊への有効性が確認 されている⁵⁾. この機構は整合析出バナジウム炭化物(以下 VC) が粒界に比べて強く拡散性水素をトラップすることにより、水素が破壊の起点となる応力集中部に集積するのを抑制するためと考えられている.

水素脆性型の疲労強度においても同様の機構で水素トラップサイトを用いて改善できると考えられる。しかし、歯車や軸受などの転動疲労部品は高い表面硬度が必要であり、高温焼戻しでは表面硬さが低下するため、この整合析出物を利用することはできない。しかしながら、V添加鋼で初期に析出し焼入れ時に未固溶のVCは非整合ではあるが微細でありの、水素トラップ効果が期待される

そこで、陰極チャージにより水素を添加した試験片の転動疲労試験を行い、水素脆性型の転動疲労強度がV添加により改善できるか調査を行った。また、鋼中の水素トラップ状態を評価する方法として標準化されつつある昇温脱離法による水素分析 $^{\,\eta}$ および透過型電子顕微鏡観察を行い、V添加鋼の水素トラップサイトについて検討した。

2. 試験方法

2. 1 水素添加材の転動疲労試験

Table 1 に示した SCr420 および 0.4%V 添加鋼を 150 kg 真空炉で溶解し,直径 30 mm に熱間鍛造後,焼ならしを行い供試材とした.試験片形状は直径 12 mm,長さ 22 mm である.試験片は機械加工により粗加工した後,浸炭焼入・焼戻しを行い,機械加工により仕上げた.浸炭時のカーボンポテンシャルは 0.8% で,浸炭温度 910% で浸炭した後,830%で焼入れ,160%で焼戻しを行った.Fig.1 に試験片の表層からの硬さ分布を示す.

水素脆性型の転動疲労強度を評価するため、陰極チャージにより水素を添加した後、転動疲労試験を行った. 陰極チャージは3%NaCl溶液に3g/lのチオシアン酸アンモニウムを溶かした溶液中、陰極電流0.2 mA/cm²で24時間行った. 試験は面圧5.9 GPa、負荷速度46240 rpm、潤滑油JOMO RIX タービン68を用い、相手球は直径3/4インチのSUJ2ボールを用いた. なお、添加した拡散性水素は常温で散逸するため、陰極チャージ後10分以内に試験を開始した.

本試験法で水素脆性型の転動疲労強度の評価が可能か

どうかを SCr420 浸炭材を用いて調査した結果を Fig.2 に示す. 水素チャージ材では未チャージ材に比べて 1 オーダー以上寿命が低下している. 同図中に, 陰極チャージ時の表面状態の劣化の影響を除いて拡散性水素の影響だけを評価するため, 陰極チャージ後に, 常温で約 5 日間放置して拡散性水素を放出させた後に, 試験を行った比較材の結果も示す. 比較材では寿命が改善しており, 水素チャージ材での寿命低下が拡散性水素による水素脆性に起因することを示している.

Fig.3 は水素チャージ材の転走面下のき裂を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した例である (Fig.3(a) の最表層約 $10~\mu$ m はニッケルメッキ層). 転走面下には通常の転動疲労破壊でのき裂生成位置である最大せん断応力深さの約 $200~\mu$ m よりはかなり浅い表層近傍にき裂が観察される. 特に, 通常の転動疲労破壊でのき裂が最大せん断応力方向の直線的き裂なのに対して, このき裂はジグザグに蛇行しており, 水素脆性型の粒界き裂と考えられる. なお, 比較材は未チャージ材に比べて寿命低下している. 比較材の表層近傍にも同様の水素脆性型のき裂が観察されたことから, 寿命低下は水素脆性の影響が残っているためと考えられる.

Table 1. Chemical compositions of rolling contact fatigue test steels (mass%).

	С	Si	Mn	Ni	Cr	Мо	V
V addition	0.20	0.25	0.79	0.1	1.10	0.01	0.40
V free	0.20	0.24	0.79	0.1	1.10	< 0.01	_

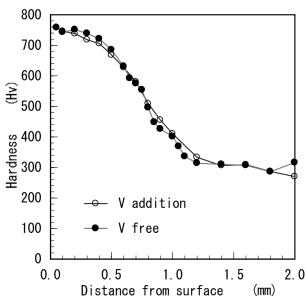


Fig.1. Hardness distribution across the rolling contact fatigue specimen section.

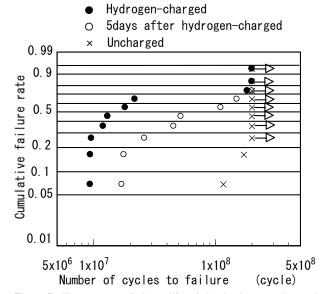
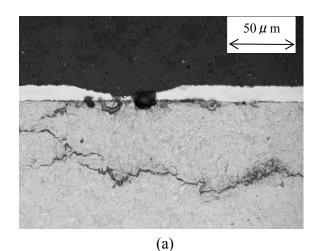


Fig.2. Rolling contact fatigue life of the hydrogen-charged vanadium free specimen.



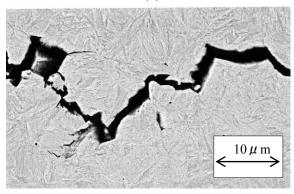


Fig.3. Optical micrograph (a) and SEM micrograph (b) of the rolling contact fatigue crack of the hydrogen-charged vanadium free specimen.

(b)

2. 2 昇温脱離法による水素分析

鋼中の水素トラップの状態を評価するため、昇温脱離法による水素分析を行った. 供試材は前述の 2.1 と同じである. 浸炭焼入・焼戻し後、機械加工により直径 3 mm、長さ 30 mm の試験片に仕上げた. 浸炭時のカーボンポテンシャルは 0.8 %で、浸炭温度 910 $\mathbb C$ で浸炭後に焼入れ、160 $\mathbb C$ で焼戻しを行った. 比較として、整合析出 $\mathbb C$ で焼戻したものも行った.

分析は試験片に陰極チャージにより水素を添加した後, ガスクロマトグラフを用いて行った. 陰極チャージは前 述の溶液を用いて陰極電流 0.1 mA/cm² で 24 時間行った. 分析は陰極チャージ後, 10 分以内に開始した. キャリア ガスはヘリウムを用い, 昇温速度は 100 ℃ /h で, 常温か ら600℃まで分析した.

なお、転動疲労破壊の起点となるのは表層近傍の浸炭 硬化層であるため、この硬化層の水素分析を行う必要が ある.この浸炭層の深さは約1mm程度であるため、分 析試験片の直径が太いと硬さの低い心部の影響を受け、 分析ピークが広がり正確な分析ができない.よって直径 3mmの細径試験片を用いた.

2. 3 水素脆性型のローラーピッチング 試験

水素脆性型の転動疲労強度を評価する方法として,すべりを伴う転動疲労試験(ローラーピッチング試験)を行った. 供試材は Table 2 に示した V 非添加鋼と 0.4 %V添加鋼である. 試験片形状は平行部径 26 mm, 平行部長さ 28 mm の円筒ローラーである. 熱処理条件は前述 2.1 と同じである.

相手ローラーは SUJ2 で、軸方向に曲率半径 150 mm のクラウニングを有する直径 130 mm の円筒である. 試験条件は面圧 3 GPa, すべり率 -60%で、水素脆性型剥離の生じる潤滑油を用い、油温は 90%、回転速度は 1500 rpm である.

水素脆性型剥離の生じる潤滑油を用いたローラーピッチング試験では、すべりに伴い潤滑油から試験片に水素が侵入することにより、水素脆性型の転動疲労剥離を再現することができる。このため、通常の潤滑油を用いた場合に比べて1オーダー以上寿命低下した早期剥離が生じる。

3. 試験結果と考察

3.1 水素添加材の転動疲労試験

Fig.4 に V 添加鋼の水素添加材の転動疲労試験結果を示す. V 添加鋼は V 非添加鋼に比べて 1 オーダー程度長寿命化している. 従来の試験結果から水素を添加しない通常の転動疲労寿命への V 添加の影響は比較的小さいため, 今回の結果は V 添加が水素脆性型の転動疲労強度を改善していると考えられる.

Fig.5 に V 添加鋼の転走面下の初期き裂の光学顕微鏡 観察を示す(最表層約 $10~\mu\,\mathrm{m}$ はニッケルメッキ層). き 裂は表層近傍の粒界き裂であり水素脆性型と考えられる. なお, 粒界に沿った顕著なホワイトバンドは今回の条件 では観察されなかった.

Table 2. Chemical compositions of roller pitting test steels (mass%).

	С	Si	Mn	Ni	Cr	Мо	V
V addition	0.20	0.25	0.80	0.1	1.11	0.35	0.40
V free	0.20	0.25	0.79	0.1	1.10	0.70	_

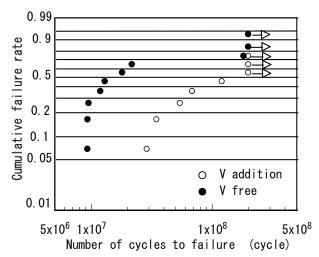


Fig.4. Effect of vanadium addition on rolling contact fatigue life of the hydrogen-charged specimen.

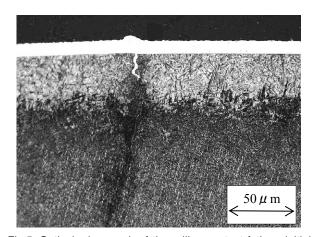


Fig.5. Optical micrograph of the rolling contact fatigue initial crack of the hydrogen-charged vanadium addition specimen.

表層近傍の粒界き裂となる原因は次のように考える. 水素は表層から侵入し主として粒界にトラップされるため,表層近傍の粒界の水素濃度が高くなる. 水素は転位の可動性を高め局所変形を助長すると考えられており 8 , せん断応力下で粒界に集積した水素が粒界すべりを助長することにより,表層近傍の粒界き裂が生成していると推定される. なお,剥離深さも 50 μ m 程度と,最大せん断応力深さの約 200 μ m に比べて浅い.

3. 2 水素脆性型のローラーピッチング 試験

Fig.6 に水素脆性型のローラーピッチング試験結果を示す. V 非添加鋼は水素脆性型の早期剥離を生じ, 短寿命である. これに対して V 添加鋼の寿命は 1 オーダー程度

優れる. 転動疲労試験と同じく, 従来の試験結果では通常の潤滑油を用いた場合のローラーピッチング寿命への V 添加の影響は小さく, V 添加により水素脆性型の転動 疲労寿命が改善していると考えられる.

Fig.7 は V 添加鋼の転走面下の剥離部端から内部に伸びたき裂先端を光学顕微鏡で観察した例である. 通常の潤滑油を用いたローラーピッチング試験での直線的なき裂とは異なり,折れ曲がった粒界き裂の形態を示し,水素脆性型の転動疲労剥離であることが確認できる. なお,粒界に沿ったホワイトバンドは観察されなかった.

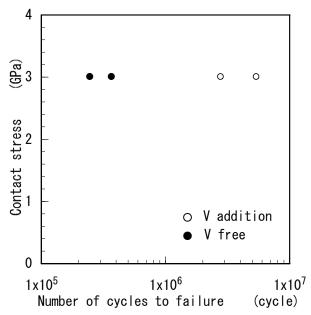


Fig.6. Effect of vanadium addition on roller pitting life due to hydrogen embrittlement.

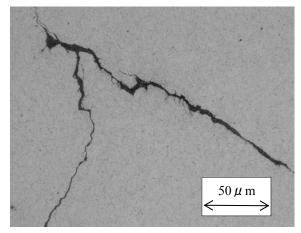


Fig.7. Optical micrograph of the crack of the roller pitting failure specimen due to hydrogen embrittlement.

3. 3 水素吸蔵特性に及ぼすバナジウムの 影響

Fig.8(a) に転動疲労試験片と同じ 160 ℃焼戻し材の水素放出曲線を示す. 水素脆性の原因となるのは水素放出曲線の約 300 ℃までに放出される, 常温で動くことができる拡散性水素と考えられている. この拡散性水素量は V 添加鋼が約 2.4 ppm であり, V 非添加鋼の約 0.8 ppm に比べて多い. また, V 添加鋼の水素放出曲線は V 非添加鋼に比べて, 100 ℃以上の高温側での放出量も多い.

Fig.8(b) に 600 \mathbb{C} 焼戻し材の水素放出曲線を示す. V 添加鋼の拡散性水素量は約 4.2 ppm であり、160 \mathbb{C} での焼戻し材に比べて多い. 特に、100 \mathbb{C} 以上の高温側の放出量が増加している. これは、整合析出 \mathbb{V} C により第 \mathbb{C} 2 \mathbb{C} つ が生成しているためと考えられる. なお、 \mathbb{V} 非添加鋼の同熱処理条件での拡散性水素量は約 0.4 ppm であり、160 \mathbb{C} 焼戻し材に比べてやや少ない.

転動疲労試験に供した 160 \mathbb{C} 焼戻し材では整合析出 VC はないと考えられるが、V 添加鋼のほうが 100 \mathbb{C} 以上の 拡散性水素放出量が多い.これは、V 添加鋼では V 非添加鋼に比べて、水素をより強くトラップする別のトラップサイトが多く存在するためと考えられる.そこで、トラップサイトとなる V 系析出物の調査を行った.Fig.9 は電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)を用いてエネ

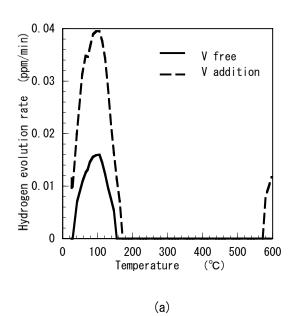
ルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により転動疲労試験片表層部の V 分布を観察した結果を示す。平均粒径 60 nm程度の微細な V を含む粒状析出物が多数析出している。この析出物の EDS 分析結果を Fig.10 に示す。この析出物は Cr を少量含む,焼入れ時に未固溶の非整合 VC と考えられる。非整合 VC の水素放出ピーク温度は整合析出 VC に比べて高いため,非整合 VC の水素離脱の活性化エネルギーは整合析出 VC に比べて大きいと推論されている 6. V 添加材で水素脆性型の転動疲労寿命が改善した要因は,この微細な未固溶 VC の水素トラップが有効なためと推定される.

4. 結 論

水素脆性型の転動疲労強度の向上を目的に, V 添加の 影響を調査した.

陰極チャージで水素を添加した試験片の転動疲労試験を行い, V添加が水素脆性型の転動疲労寿命の改善に有効であることを明らかにした. また, 水素脆性型のローラーピッチング試験でもそのことが確認できた.

昇温脱離法による水素分析および析出物の TEM 観察から、V 添加での耐水素脆性の改善は未固溶 VC による水素トラップが有効なためと推定された.



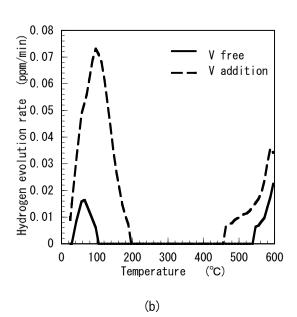


Fig.8. Hydrogen evolution rate profiles of the tempered specimen at 160 ℃ (a) and 600 ℃ (b).

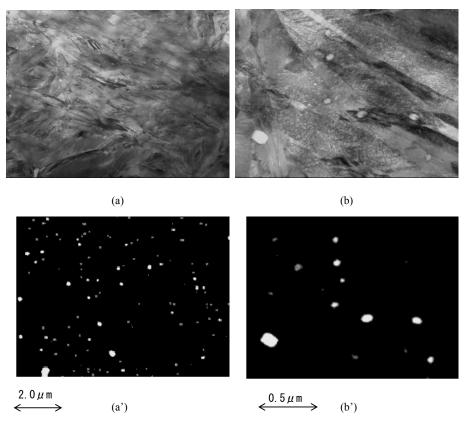


Fig.9. FE-TEM micrograph (a)(b) and elemental-mapping (a')(b') showing vanadium containing particles by using EDS.

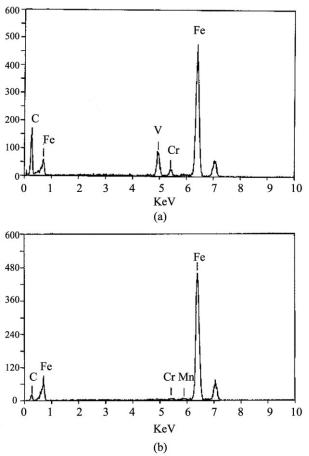


Fig.10. EDS analysis for vanadium containing particle (a) and matrix (b).

(文献)

- 1) 玉田健治, 前田喜久男, 対馬全之: NTN TECHNICAL REVIEW, **61** (1992), 29.
- 2) 木野伸郎, 山本建, 尾谷敬造, 内山典子:日本機械学会論文集 (A編), 70 (2004), 1072.
- 3) 村上敬宜, 長田淳治:日本機械学会論文集 (A編), 70 (2004), 1093.
- 4) 小畑達郎,山崎真吾,岡正春,樽井敏三,橋村雅之: CAMP-ISIJ, 13 (2000), 1182.
- 5) 久保田学, 樽井敏三, 山崎真吾, 越智達朗:新日鉄技報, (2004), 381, 57.
- 6) 土田武広, 原徹, 津崎兼彰:鉄と鋼, 88 (2002), 771.
- 7) 遅れ破壊試験法の調査研究委員会: ばね論文集, 52 (2007), 35.
- 8) 南雲道彦:鉄と鋼, 90 (2004), 766.