

(37) 不銹鋼の表面硬化に関する研究

(II)

(18-8 不銹鋼の窒化と耐蝕性に関する研究)

Study on the Case-Hardening of Stainless Steels. (II)

(The Study on the Nitriding of Austenitic Stainless Steel and the Corrosion Resistance)

K. Yamanaka, et alii.

大阪府立工業奨励館

高瀬 孝夫・浅村 均・〇山中 久彦

I. 緒 言

オーステナイト系 18-8 不銹鋼は一般に焼入硬化性がなく優れた耐蝕性と同時に耐磨耗性を要求される場合が多い。オーステナイト系不銹鋼の表面硬化を必要とする場合には窒化処理をおこなうが、普通の鋼材の窒化は α の状態でおこなうので 550°C~600°C の低温度を用いているが窒化時間が極めて長い欠点がある。しかし本実験においては、あまり窒化層の硬度を必要とせず大体 Hv 500~600 程度を目標として、しかも高温で短時間で窒化し得ることを目的として 600°C~850°C の高温で窒素を導入して窒化の状況を調べ、温度および時間による窒化層の軟化をも実験し、あわせて 18-8 系不銹鋼本来の耐蝕性に、いかに影響を与えるかを検討した。

II. 実験方法および装置

(1) 試料 使用せる試料は Table 1 に示すごとく不銹鋼を厚さ 5mm, 長さ 10mm の大きさの板状のものを使用した。

Table 1.

Sample No.	C	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
A	0.08	0.82	0.62	1.88	21.68	12.30	2.62
B	0.08	0.14	0.49	1.27	19.04	11.00	1.96
C	0.08	1.63	0.74	2.02	19.94	15.52	1.78

(2) 装置: 実験装置は約 98% のアンモニアのボンベより苛性ソーダにて充填せる乾燥塔を通して脱水し、流量計を通してアンモニアの流量を調節し炉に導入した。ガスの流量は毎分 100cc とした。炉は内径 30mm 長さ 550mm で有効加熱長さは 300mm の石英管である。炉を通過させて分解したガスをオルザットガス分析器で窒素の分析をおこない分解量を測定した。窒素の吸収率は 5% の硫酸の水溶液を用いて容積減を以て測定した。温度の調節はすべて自動温度調節器によつた。

(3) 実験操作

まず窒化処理をおこなう前に各試料の表面には Cr の酸化物でかつ化学的に不活性な酸化膜を形成している。よつてそのままの表面では十分窒化することが不可能であるので試料の表面を濃塩酸と過酸化水素を 3:1 の割合に混入した液を用いて酸洗した。この液に浸漬し Cr の酸化物を除去した後 550°C~850°C の各温度 (50°C 間隔) に、25h, 50h, 75h, 100h, の各時間加熱保持した後取出して空冷した。

その後ドリメット微小硬度計により硬度を測定した。さらに窒化処理した試料を 200°C~700°C の各温度 (100°C 間隔) に 1h 加熱保持後空冷し、焼戻による硬度の変化を測定した。つぎに 5% NaCl, 5% NaOH, 5% HCl, 5% H₂SO₄, 5% HNO₃ の各溶液に浸漬しその腐蝕減量を求め、電位差の変化を測定した。

III. 実験結果および考察

(1) 各種温度におけるアンモニアの分解量の変化について

アンモニアガスの流量はそれぞれ温度が異なる場合においても毎分 100cc と一定にした。この時 550°C では丁度窒化する際に適当な分解量すなわち 34% であつた。この結果高温になるにともなつてアンモニアの分解量が増加して 750°C では 60% 850°C では 88% も分解した。

(2) 窒化速度について

各試料は上記のごとく 550°C~850°C の温度で窒化する場合窒化温度が上がる程窒化層の深さは増加した。窒化層の境界は Fig. 1, 2 に示すごとく微小硬度計にて測定した硬度曲線と塩化第二鉄で腐蝕後顕微鏡観察との両方より窒化層の深さを測定した。また窒化時間が長くなると同一の試料においては全体の硬化層が厚くなつた。

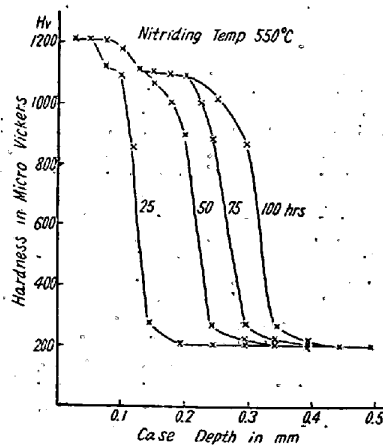


Fig. 1. Case depth in mm

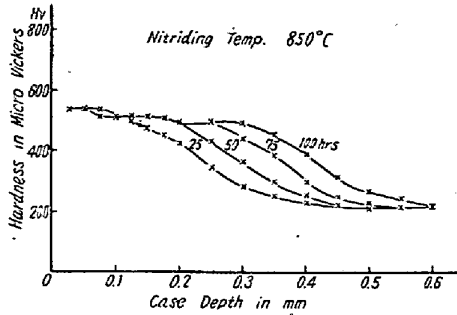


Fig. 2. Case depth in mm

(3) 窒化層の最高硬度について

上記の試料についての各種温度における窒化層の最高硬度は Table 2 に示す。

Table 2

Nitriding temp.(°C)	550	600	650	700	750	800	850
Max. hardness(Hv)	1208	1168	1113	856	666	572	536

窒化温度が低くて 550°C では 1208 で最大となり、温度が上がるにともなつて暫時硬度は減少し始め700°C以上の温度においては急激に硬度が低下した。窒化時間が長くとも同一試料で同一温度であれば得られる最高硬度には変化が認められなかつた。Fig. 1 で明確なごとく 550°C の低温度内では窒化層それ自身の硬度は非常に高く、Hv 1000 以上を示しているが窒化層より内部においては急激に硬度は低下する。それに反してFig. 2 のごとく 850°C の高温度側では窒化温度が上がるにしたがつて窒化層の最高硬度は減少するが、窒化層の内部でも低温度のように急激に硬度は低下することなく硬度勾配は緩である。以上の結果では低温度側においては窒素の拡散速度が小なるため窒化層の深さが浅く硬度は窒化層の内部では急激に減少する。また高温度側においては窒素の拡散速度は低温度側より比較して大なる故窒化層の深さが厚く窒化層より内部の硬度は急激に低下しないものと思われる。

(4) 焼戻による硬度の変化について

焼戻の結果は Fig. 4, 5(省略会場で掲示)に示す。Fig. 4 は窒化温度が 550°C 低温度で窒化後 200~700°C の各温度で焼戻した時の硬度曲線である。焼戻温度が 200°C 位では変化は微少であるが温度が上がるにつれて硬度は減少し、700°C では最初の窒化ままの硬度と比較して約 Hv 400 位低下した。Fig. 5 は 850°C の高温度で窒化後の焼戻による硬度曲線を示し窒化層の硬度は 700°C で焼戻をおこなつても約 Hv 50 低下するのみで、低温度で得られたる窒化層よりも硬度の変化は著しく少ないことが認められた。

(5) 耐蝕性について

A) 各種溶液による腐蝕量について

一般に 18-8 不銹鋼に窒化処理をおこなつたものは酸性液に対して耐蝕性が本来の不銹鋼よりも悪くことに硝酸についてはいちじるしくその劣性が認められた。その結果を Fig. 6 に示す。(図省略会場で掲示)

(i) 5% NaCl: 食塩水中の腐蝕減量は化学天秤で誤差範囲内にありほとんど変化が認められないが、48 h 後においてはその端部より赤褐色の錆が出始め 850°C で処理した方が多量に錆を生じた。

(ii) 5% NaOH: 苛性ソーダ溶液ではほとんど変化は認められなかつた。

(iii) 5% HCl: 塩酸溶液では 850°C のものは 24h 後水素ガスが発生し 21 日後の腐蝕減量は 850°C のものが 550°C のものよりも約 3 倍腐蝕された。

(iv) 5% H₂SO₄: 硫酸溶液では 850°C 処理のものは 550°C 処理のものと比較して水素ガス発生も活潑で腐蝕減量は約 6 倍となり窒化層は 3 日後に一部剝離された。

(v) 5% HNO₃: 硝酸溶液中の腐蝕は上記の溶液中腐蝕減量が最大で 850°C 処理のものは 24h 後には窒化層の一部が剝離し 550°C 処理より腐蝕量は約 2.5 倍となつた。窒化層ガスが大部分剝離した後はほとんど変化が認められなかつた。

(3) 窒化条件による電位差の変化について
電位差による測定も上記の溶液による腐蝕の実験と同一な傾向が認められ、窒化温度が上がるほど電位差(-)も増大し耐蝕性は劣化した。また窒化層の外層より厚さの半分を削除した後電位差を測定したが外層よりも電位差が若干低下していることが認められた。

IV. 結 論

以上の実験結果を要約するとつぎのごとくである。

1. 低温度側 (550°~650°C) の窒化では窒化層の硬度は大体 Hv 1000 以上であるが窒化層より内部では急激に硬度が減少する。
2. 高温度側 (700°~850°C) の窒化では最高硬度は Hv 530~850 と低温度の処理よりも低下するが窒化層の深さが厚いので窒化層より内部でも硬度勾配は緩である。
3. 同一温度では窒化時間が長くなると得られる最高硬度には変化が認められなかつた。
4. 窒化速度および窒化層の深さは窒化温度が上がるのととも増加した。
5. 焼戻による軟化は低温度の 550°C で窒化したものは 700°C で 1 h 焼戻して Hv 400 位硬度は低下した。

6. 高温での 850°C で窒化処理をおこなったものの軟化はいちじるしく微少で 700°C 1h 焼戻して Hv50 位低下するのみである。

7. 耐蝕性は酸性液に対していちじるしく劣化しているが苛性ソーダでは変化が認められず、また食塩水では窒化処理したものは錆を生じた。

8. 高温側での窒化処理したものは低温側と比較して腐蝕量が大きくなり塩酸ではその比が約 3 倍、硫酸では約 6 倍、硝酸では約 2.5 倍となった。

9. 電位差による実験でも窒化温度が上がるほど電位差は増大し耐蝕性が劣化することが認められた。

(38) Ni 基耐熱合金に関する研究 (I)

Studies on Nickel-Base Heat-Resisting Alloys (I)

O. Ochiai, et alius.

住友金属工業製鋼所研究課

工 長谷川太郎・○落合 治

I. 緒 言

最近ジェットエンジン・ガスタービンの進歩にとともに、使用される耐熱合金においても使用温度 800°C 以上の高級な材質が要求されてきた。この種耐熱合金は現在鍛伸材としては高 Ni 基合金が Fe-Cr-Ni-(Co) 系の合金等とともに一般に使用されてきている。耐熱合金の高温における強度を論ずるに当つては、その時効硬化特性は基本的な因子となる。とくに高 Ni 基合金は強い時効硬化特性を利用する合金であるから一層重要なものとなる。本報では第一に各種耐熱合金の時効硬化特性の比較、第二に高 Ni 基耐熱合金の時効硬化特性におよぼす Mo, Co, Cb, Ti, Al の影響を調べ、各耐熱合金の時効

硬化に関する特徴を明らかにせんとした。

II. 供試材および試験法

供試材はいずれも 15mmφ 鍛伸材を使用し、30mm 長に切断した試料について固溶化処理をほどこし 850, 800, 750°C の各時効温度にて 10, 50, 100, 500, 1000h の時間で加熱炉より取り出し空冷をおこなつた。硬度は断面についてブリネル硬度、ロックウエル C 硬度を測定した。ただし 50, 100h および 500, 1000h のそれぞれの試料は同一試料を使用し各時効処理後さらに固溶化処理をほどこし改めて時効をおこなつた。供試材の化学成分および固溶処理条件を Table 1 に示した。

III. 実験結果

(1) 耐熱合金の時効硬化特性の比較

Table 1 に示した供試材中で代表的な耐熱合金 6 種について 750°C, 1000 h までの時効硬化処理による硬度変化を Fig. 1 に示す。比較した合金は高 Ni 基合金として Nimonic 80 (A33), Nimonic 90 (N16), Fe-Cr-Ni-(Co) 系合金として N155(M5), S816 (S1), 19-9DL(D3), Timken 16-25-6 (T5) の 6 種である。Fig. 1 の結果から、各種耐熱合金の時効硬化特性は時効硬化量および時効速度の点から、N16, A33 等の高 Ni 基と他の Fe-Cr-Ni-(Co) 系の合金に大別できる。すなわち前者は時効硬化量および時効速度その他の 4 種の合金に較べて非常に大きく、強時効硬化型合金の特徴が認められる。また時効硬度においても S1 を除いて他の 3 種の合金よりはるかに高い。これに反して後者は時効硬化量および時効速度が小さく高 Ni 基合金に対して弱時効硬化型といえる。

成分的な面から考えれば Ninomic 80, 90 等の高 Ni 基合金は Ti, Al 等の硬化元素の影響が大で強時効型の特色を示し、他の合金より時効硬度、時効速度、時効硬

Table 1. Chemical compositions and solution treatment of alloys tested.

Alloy	Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb + Ta	Ti	Al	Others	Solution treatment
19-9DL	D3	0.32	1.42	2.14	0.019	0.032	18.82	11.23		1.65	1.27	0.48	0.14			1200°C
Timken 16-25-6	T5	0.07	0.62	2.38	0.018	0.026	15.68	25.22		6.02					N	×1hW.Q.
N155	M5	0.20	0.97	2.67	0.027	0.034	20.90	20.30	17.91	2.11	3.03	1.38			0.107	//
S816	S1	0.51	0.51	1.87	0.004	0.046	18.16	19.54	41.70	3.62	4.15	4.44				//
Nimonic 80	A24	0.07	0.62	0.67	0.003	0.006	20.70	72.99					1.50	2.83		1065°C
//	A33	0.05	0.27	0.35	0.002	0.004	20.73	75.83					2.14	1.13		×8hW.Q.
Inconel X	A29	0.06	0.64	0.62	0.004	0.010	20.65	72.99				0.67	1.68	2.65		//
Nimonic 90	N11	0.06	0.55	0.58	0.003	0.016	20.51	53.62	17.91				2.30	2.83		//
//	N16	0.06	0.42	0.52	0.003	0.003	20.09	57.88	16.78				2.33	1.50		//
M252	N18	0.18	1.07	0.90	0.003	0.008	19.72	52.13	9.76	10.20			2.43	0.97		//