

テナイト化の過程における諸変化に注目して再検討の要があるように思われる。

前処理としての焼戻 (ないし焼鈍) の影響に関しても $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態温度範囲における変化が重要な役割を演じている。この場合注目すべきことは、700~800°C 間の前処理が結晶粒度に対して同等の作用をしていることである。この温度範囲では $\alpha \rightarrow \gamma$ の変態が温度の上昇とともに進行していることは硬度変化からも明らかである。したがって関係因子はオーステナイトの量そのものでないことが知られる。

もとのオーステナイト結晶粒度の影響について注目すべきことは繰返し加熱によつて微細化される場合と逆に粗大化する場合があることである。実際作業において、繰返しオーステナイト化による微粒化を期待する場合には各種熱処理条件の影響を十分考慮する必要があることが指摘される。

5. 結 言

Ni-Cr-Mo-V 鋼および Ni-Mo-V 鋼を用い、結晶粒度におよぼす加熱速度および前処理の影響について試験し次の結果が得られた。

- (1) 加熱速度の早いほど結晶粒は微細化する。
- (2) 加熱速度の影響は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態域で現われる。
- (3) $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態域での予備焼鈍は結晶粒の微細化をもたらす。
- (4) 結晶粒度には前回のオーステナイト化処理による結晶粒度が影響し、これの粗大なものほど再オーステナイト化時の結晶粒も大きい。

文 献

- 1) 本間: 鉄と鋼, 51 (1965), 第 70 回講演大会論文集
- 2) 今井, 佐々木, 香川: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1952
- 3) M. A. GROSSMANN: Trans. Amer. Soc. Metals, 22 (1934), p. 861
- 4) D. WEBSTER & G. B. ALLEN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 200 (1962), p. 520

(184) ガス浸炭窒化層における窒素の拡散におよぼす少量の Cr, Mo の影響

金属材料技術研究所

○倉部兵次郎・工博 荒木 透
滋賀県立機械金属工業指導所 河崎 勲
Effect of Small Amount of Chromium and Molybdenum on Diffusion of Nitrogen in Carbonitrided Case.

Hyojiro KURABE, Dr. Toru ARAKI and Isao KAWASAKI.

1. 結 言

ガス浸炭窒化法は耐摩耗性を改善するために浸炭と同時に N を拡散させる処理法で 1945 年頃より急速に利用されてきた。工業的には浸炭性ガスに NH_3 を 5~15% 添加し、処理部品の用途により 700~900°C の適当な処理温度を選定する。浸炭窒化層の組成は温度、処理時間、鋼の組成、ガスの N または C ポテンシャルに著しく支配され、高温では NH_3 の分解度が高いためその効果は少ないが、低温では未分解の NH_3 が多く、N を含む炭化物相 "Compound layer" を鋼の表面に形成する。ガス浸炭窒化層の組織に関する研究は多くみられるが、実際作業面からガス組成、C および N ポテンシャル、処理温度および鋼質などの相互関係は十分明らかでない。本報はガス浸炭窒化層における C, N の拡散におよぼす少量の Cr, Mo の影響を主体に調べ、ガス浸炭窒化の挙動について検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は前回¹⁾²⁾の実験で溶製したものを使用し、化学組成を Table 1 に示す。

L1 は 20 t 塩基性平炉で溶製したものを 30mm ϕ に熱間圧延し、CR1, CR3 は小型実験炉で 80kg 溶解し、Mo 量を変えて 20kg インゴットに分鑄し、30mm ϕ に熱間圧延した。N または C の拡散速度測定に用いた試料は 30mm ϕ を 25mm ϕ に切削研磨して供試材を造り、浸炭窒化性ガスの C, N ポテンシャル測定試験片は上記角材を熱間鍛造および冷圧により 0.10mm の薄板を造り供試材とした。ガス浸炭窒化炉は有効炉内寸法 150mm ϕ \times 150mm の Lindberg 社製の管状炉を使用し、発生機のガス変成温度は 1100°C で原料ガスとしてプロパンを用いた。また窒化処理は炉内に所定の NH_3 を添加して行なつた。

供試材の処理として、まず浸炭層内の N の拡散を調べる目的から予め浸炭層を生成させ、その後各温度でガス浸炭窒化を行なつた。この予備浸炭層は表面炭素量 0.8~1.0%, 浸炭深さ 1.0mm 以上にするため浸炭温度

Table 1. Chemical composition of steels used. (wt.%)

Marks	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	O	Al	Grain size
L 1	0.12	0.23	0.54	0.06	0.03	—	0.08	0.002	0.028	9
CR 1	0.13	0.22	0.73	1.04	<0.03	—	0.08	0.0106	0.015	6
CR 3	0.12	0.18	0.70	1.03	<0.03	0.2	0.08	0.0120	0.015	6

Table 2. Condition of gas carbonitriding treatment.

Temperature (°C)	Dew point (°C)		NH ₃ add. (%)	Time (hr)
	Generator	Furnace		
780	8~9	9~11	10	8
830	6~8	6~9	10	8
880	6~8	6~9	10	8
930	0~3	-4~-7*	10	7

* Specially enriched with propane.

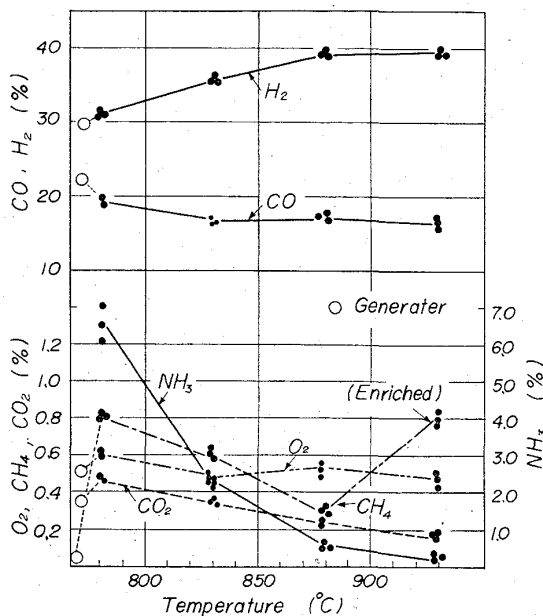


Fig. 1. Chemical composition of carbonitriding gas by gas-chromatograph.

930°C, 露点-7~-9°Cで10hr浸炭した。浸炭された供試材はTable 2の処理条件で浸炭窒化した。

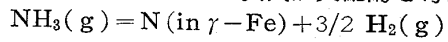
なお930°Cの処理はCの拡散速度を調べるためエンリッチプロパンを添加し、Cポテンシャルを高くした。低温操業では炉内の煤の発生いわゆるスooting(Sooting)を起しやすいため、発生機ガスの露点をできるだけ高く8°C前後にした。ガス露点の測定は露点カップまたはAlnor露点計により、またガス分析はガスクロマトグラフを使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 ガス分析

ガス浸炭窒化雰囲気中のガス分析は島津製ガスクロマトグラフGC-2Bダブルカラム方式を使用した。分析条件として0.7kg/cm²のHeキャリアを用い、測定温度60°C、電流130mAとし、O₂, H₂, N₂, CH₄, COの分析にはモレキュラシーブ5A, CO₂には活性炭, NH₃にはT.

E.A.のカラム(内径4mm,長さ3mm)を用いた。ガス分析結果はFig. 1に示す。処理温度780°Cでは残留NH₃が多くH₂量の増加はあまり認められないが、930°CではNH₃の分解量が多いためH₂量は約10%増加している。残留NH₃は温度依存性が顕著であり、また水蒸気生成平衡の移動によつて露点はほぼこれに対応して変動することが認められた。ガス浸炭窒化雰囲気におけるNポテンシャルはN₂およびNH₃によるが、N₂の窒化能力は低いため次式が支配的と考えられる。



$$K = a_{\text{N}} \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}}$$

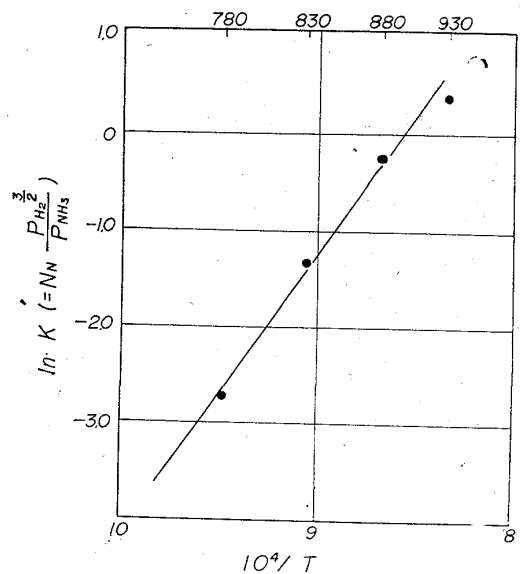


Fig. 2. Temperature (°K) dependence of equilibrium constant between carbonitriding gas and nitrogen dissolved in γ -iron.

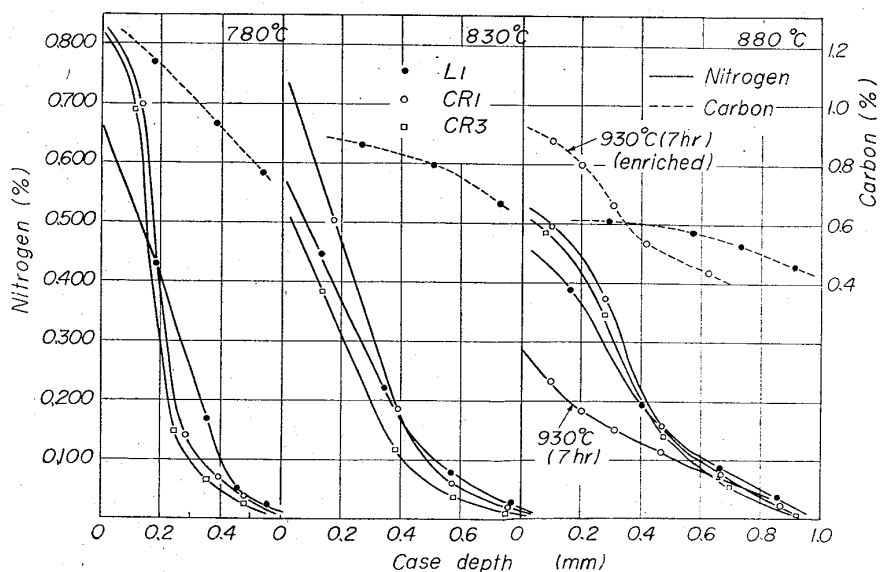


Fig. 3. Carbon and nitrogen concentration in specimens carbonitrided 8hr.

ただし a_N はオーステナイト中の窒素の活量を示す。また平衡定数と温度の関係は次式で示される。

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

一般にオーステナイト (γ 相) への窒素の溶解実熱量 ΔH° は温度に関係なく一定であると考えられるから $\ln K$ と $1/T$ は直線関係にあるはずである。Cr, Mo を含まない試料 L1 について後述の Fig. 4 の γ 相における平衡窒素量とガス分析値をもとにプロットした結果を Fig. 2 に示す。ただし窒素の活量の代りに窒素濃度が稀薄であることからモル分率を採用した。 $\ln K$ と $1/T$ の間には一応の直線関係が得られたことから、ガス浸炭窒化雰囲気における N ポテンシャルは残留 NH_3 量より推測が可能と思われる。

3.2 飽和窒素量と窒化濃度曲線

Table 2 の条件で浸炭窒化した丸棒の窒素濃度曲線および炭素濃度曲線を Fig. 3 に示し、薄板の飽和窒素量および炭素量を Fig. 4 に示す。Fig. 4 a の点線は Fig. 3 の丸棒の γ 相における表面飽和窒素量を外挿によつて求めた値である。Fig. 4 b の炭素量をみると薄板試験片は炭化物相かまたは γ 相のいずれかの状態に浸炭窒化されることがわかる。炭化物相の窒素量は Cr, Mo の添加により低下しているが一方これらは γ 相では N の活量を低下する元素であるため、高い窒素量を示している。これは炭化物相の N 活量係数が γ 相と著しく異なるためと考えられる。なお炭化物相中の N は C 原子と置換し、炭化物相を安定化する³⁾。これらの関係をさらに確認するため 18mm 径の CR1 の丸棒と薄板を 5, 10% NH_3 を添加した雰囲気中で 830°C, 5 hr 浸炭窒化した。その結果を Table 3 に示す。

同表より薄板は炭化物相の状態にあり、丸棒は γ 相で浸炭窒化が行なわれているが、窒素量を比較すると炭化

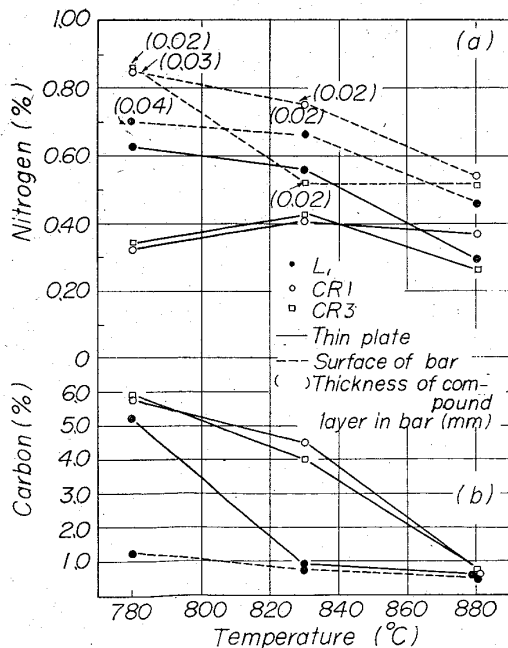


Fig. 4. Carbon and nitrogen contents of 0.1 mm plate and surface of 25mm ϕ far gas-carbonitrided 8hr.

Table 3. Carbon and nitrogen contents in carbonitrided specimen CR 1.

NH ₃ addition (%)		5	10
C (%)	Surface of bar	0.77	0.92
	Thin plate	4.74	5.02
N (%)	Surface of bar	0.716	0.738
	Thin plate	0.226	0.259

物相では γ 相の約 1/3 であり、これらの関係は Fig. 4 と同じ傾向を示した。なお平衡窒素量に若干のバラッキが認められたが、これは窒素の空孔への化学吸着⁴⁾が雰囲気の状態および鋼表面の状態の変動によるものと考えられる。

3.3 浸炭層における窒素の拡散

ガス浸炭窒化における N の拡散速度は Fig. 3 の濃度曲線をもとに計算した。供試材として 25mm ϕ 丸棒を使用しているため、計算式は特殊な境界条件のもとに解かれた⁵⁾ Fick の第 2 法則の拡散方程式によるべきである。しかし本試験における窒素の拡散深さは最高 0.8 mm で半径に対し 6.3% 以下であるから形状因子はほとんど無視できるため、一次元の拡散方程式を用い Gauss の誤差函数表から求めた。その結果を Fig. 5 に示す。図中の点線は純鉄中の N の拡散速度を示したもので 0.1% 以下の窒素域で測定しており、本試験でも 0.05~0.10% 域における拡散速度を求めた。浸炭層における N の拡散速度は純鉄中におけるよりも高い値を示し、低温程その傾向は著しい。1%Cr の添加は N の拡散速度を明らかに低下し、複合添加した 0.2%Mo はさらに低下した。浸炭層における N の拡散促進化現象は C の拡散速度が炭素濃度の増加により著しく促進する現象と同じ原因

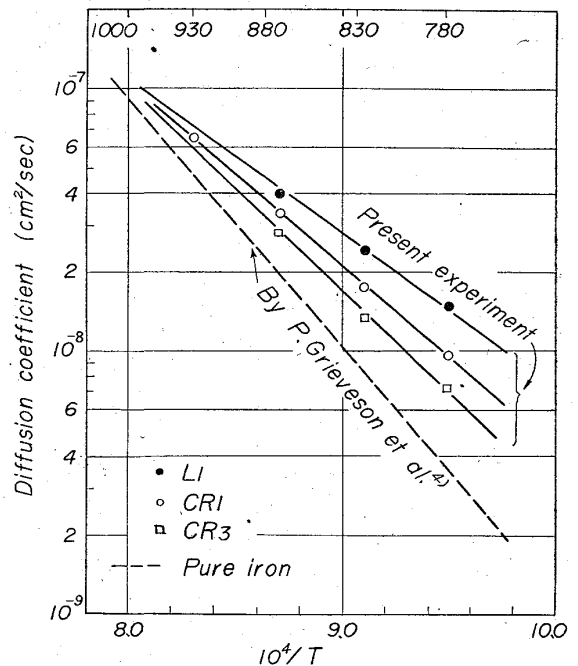


Fig. 5. Temperature ($^{\circ}K$) dependence of diffusivity of nitrogen in γ -iron.

Table 4. Diffusion coefficient of carbon at 930°C.

Designation	Carburized case		Carbonitrided case	
	0.4	0.5	0.4	0.5
C-Co (%)	1.50	1.50	1.10	1.12
D × 10 ⁻⁷				

C=Local carbon concentration.

Co=Carbon concentration of core.

によると考えられる。R. W. ASIMOW⁶⁾はCの拡散速度の濃度依存性は γ 相へのCの拡散による格子の膨張歪みによつて拡散が促進されると考え、理論的に炭素濃度と拡散速度との関係を明らかにした。すなわち濃度補正を行なつた結果全炭素濃度で同じ拡散恒数を得ている。Fig. 5にみられる浸炭層におけるNの拡散の促進はCの拡散により格子が膨張したことに起因すると考えてよい。このことは高温程膨張効果が減少することからもうなずける。つぎにL. C. BROWNとJ. S. KIRKALDY⁷⁾は γ 相のCの活量に対する稀薄な合金元素の相互作用母係数と拡散速度との関係を数式化し、実験値とよい近似を与えている。この関係からも、 γ 相中のNに対するCr, Moの相互作用母係数は共に負の値を示し、Nのケミカルポテンシャルを下げて拡散速度を遅らせる。

3.4 ガス浸炭窒化におけるCの拡散速度

ガス浸炭および浸炭窒化におけるCの拡散速度の相違を明らかにするため、CR1の25mm ϕ 丸棒をTable 2の条件で浸炭窒化し、その結果をFig. 3に示す。同図から求めた値と前回²⁾の値はTable 4の通りである。

Table 4より浸炭および浸炭窒化ともに大きな差は認められず、浸炭窒化における有効浸炭深さは浸炭処理とほぼ同等と考えても支障ない。

4. 結 言

鋼のガス浸炭窒化特性におよぼす1%Crおよび0.2%Moの影響を総括するとつぎの通りである。

1. NH₃を添加したガス浸炭窒化雰囲気におけるオーステナイト相の平衡窒素量は残留NH₃に一義的に支配される。

2. オーステナイト相におけるNの拡散速度は予備浸炭の存在および同時浸炭によつて促進され、その傾向は低温程著しい。Cr, Moは拡散速度を低下する。

3. 浸炭および浸炭窒化におけるCの拡散速度は大差ない。

4. 浸炭窒化によつて生成する炭化物相の窒素量はオーステナイト相に比較して半量以下であり、活量におよぼすCr, Moの影響はオーステナイト相とは反対に増加の方向にある。

5. 十分厚みのある試料では浸炭窒化層に炭化物相を生成しにくく、オーステナイト相で窒素量も高いが、薄板では炭素飽和に達し急速に炭化物相を生成し易い。

文 献

- 1) 倉部, 荒木, 吉松: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 562
- 2) 倉部, 荒木, 宮地: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1031
- 3) R. BRIDELLE & A. MICHEL: Revue de Met., 6 (1953), p. 410
- 4) P. GRIEVESON & E. T. TURKDOGAN: Trans.

Met. Soc. Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 407

5) E. D. WILLIAMSON & L. H. ADAMS: Phys. Rev., 14 (1919), p. 99

6) R. M. ASIMOW: Trans. Met. Soc. Inst. Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 611

7) L. C. BROWN & J. S. KIRKALDY: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 223

(185) 内部摩擦測定によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れの研究

大阪大学工学部 工博 美馬 源次郎
工博○堀 茂 徳

Study on Stress Corrosion Cracking by Means of Internal Friction Measurement of Austenitic Stainless Steels.

Dr. Genjiro MIMA and Dr. Shigenori HORI.

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は塩化マグネシウム沸騰水溶液中で応力腐食割れを起こすことはよく知られており、応力腐食条件と破断時間に関する資料は従来から数多く得られている。最近ではまた、応力腐食割れ感受性は合金の構造欠陥と密接な関係があることが注目され、積層欠陥エネルギーの低い、あるいは短範囲規則度をもつものに高いことが報告されている。しかしながら応力腐食割れ発生と成長の過程におけるこれら構造欠陥の占める役割の詳細はほとんど注意されていない。そこでわれわれは構造敏感な内部摩擦の測定によつて不銹鋼の応力腐食割れの発生および進展過程における構造欠陥の動態を把握することを目的として本研究を行なつた。

2. 試料および実験方法

実験にはSUS 27, 28, 32 および 43 を用いた。これらの化学組成はTable 1に示した。試料は3mm厚に圧延した板を1050°C, 15min間保つて水冷後わずかにストレッチしたものを入手した。これらの板からFig. 1に示す形状の試験片を切り出し、両表面を500番ペーパーで研磨した後、室温降伏応力の80%に相応する引張応力下で42%塩化マグネシウム沸騰溶液中で一定時間応力腐食を行なつた後、試験機から取りはずして水洗後ただちに横振動法にて室温内部摩擦(Q⁻¹)を測定した。ついでこの試験片に上記と同一条件で再び一定の所要時間の応力腐食試験を施し、後再び内部摩擦を測定した。応力腐食の種々な段階および応力腐食割れを生じた試験片について光学顕微鏡による組織観察も併せて行なつた。

3. 実験結果

3.1 内部摩擦およびヤング率の変化

応力腐食による内部摩擦の変化およびヤング率の変化率($\Delta E/E$)の変化と応力腐食の累積時間との関係をSUS 27, 28, 32 および 43 の各試験片につき応力腐食後30