研究

粒界腐食処理を施した SUS304L ステンレス 鋼焼結体の減衰能特性*

西山 勝廣**, 諏訪部博久***, 伊地山 昇**

Katsuhiro Nishiyama, Hirohisa Suwabe and Noboru Ichiyama: Damping Properties of Sintered SUS304L Stainless Steel Modified by the Intergranular Corrosion Treatment.

An investigation was made on the damping properties of sintered SUS304L stainless steels modified by the corrosion treatment. The results were summarized as follows:

(1) The damping capacity of sintered SUS304L stainless steels modified by the intergranular corrosion treatment was approximately two to forty times as large as the value of as-sintered compacts.

(2) The increases of $(\delta_t - \delta_s)$ in the sintered compact using -100 mesh powders were higher than that of -20/+60 mesh powders, where δ_t and δ_s are the damping capacities of specimen with and without intergranular corrosion treatments respectively.

(3) The increases of $(\delta_t - \delta_s)$ on the corrosion time using the corrosion reagent of 10% $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ were higher than by using of 65% HNO_3 .

(Received December 10, 1979)

I 緒 言

近年、機械装置の振動や騒音を低減させる必要性が高まり、その対策として振動や騒音の発生源に振動吸収能の高い材料（高減衰能材料または防振合金とよばれている）を利用する試みが積極的に行なわれるようになってきた。現在までに Mn-Cu, Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Fe-Cr-Al, Mg-Zr などの防振合金が開発されている¹⁾。この種の防振合金は、既に実用化の段階にあり、機械装置への応用が各所で行なわれている。

防振合金の発達は、古くから行なわれてきた金属材料の内部摩擦の研究成果に負うところが多大である。機械装置に用いる高減衰能材料は、内部摩擦の大きいこと、強度的にも優れることが要求される。この二つの条件は互いに矛盾する面を含むのでこの解決にはかなりの困難が予想される。

一方、粉末冶金的手法で作成した多孔性焼結体は溶製材よりも高い減衰能を有している。Fe-Cr-Mo²⁾, Cu-Al-Ni³⁾ 等の焼結防振材料を作る試みがこれまでになされているが、いまだ溶製材に関するものが圧倒的に多いのが現状である。

最近、粒界腐食を強く受けたステンレス鋼が通常の金属音を発しない事実に着目して、市販の SUS304 ステンレス鋼を利用した新しい高減衰能材料を作る試みがなされた^{4,5,6)}。これは SUS304 ステンレス鋼溶製材の表

面に粒界腐食処理を施し、人工的にステンレス鋼の表面に微細な粒界クラックを形成させて表面処理によって高減衰能特性を付与させようとするものである。元来、粒界腐食は材料強度の弱体化を招く好ましくない現象ではあるが、これを巧妙に制御して材料の防振化を図ろうとするものであり、従来公知されない新しい防振技術である。この防振機構については粒界割れを起した近接粒界同士が、外部からの振動によって摩擦し合い、振動エネルギーを熱エネルギーに変換させ、振動を急速に減衰させると考えられている。

焼結ステンレス鋼は強靱性、耐熱耐食性、非磁性などの特性およびその多孔性を利用して、すでに電子機器、軸受、フィルターなどの機能部品材料として広く用いられている。本研究では、粒界腐食処理を施した焼結 SUS304L ステンレス鋼に機械材料としての程度の減衰能特性を付与できるかを明らかにするための実験である。実験に際して、まず原料粉末粒度、成形圧力、焼結時間を変えた焼結体試料の減衰能特性を明らかにし、ついで腐食処理時間および腐食処理液を変えて減衰能特性を測定した。また焼結材との比較試料として SUS304 溶製材についても、同様の処理を行ない実験に供した。

* 昭和54年5月本協会春季(東京)大会にて一部発表、昭和54年12月10日受理

** 東京理科大学理工学部機械工学科、〒278 千葉県野田市山崎東亀山2641

*** 東京理科大学大学院理工学研究科

Table 1 Chemical composition of SUS304L powder and SUS304 sheet material (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Fe
SUS304L powder	0.016	1.04	0.18	0.008	0.007	—	13.21	17.97	—	—	bal.
SUS304 sheet	0.07	0.55	1.37	0.030	0.028	0.14	8.30	18.40	0.21	0.02	bal.

Ⅱ 実験方法

原料ステンレス鋼粉は市販の SUS304L 噴霧粉で、粉末粒度は分級して $-20/+60$ メッシュと -100 メッシュのものをを用いた。成形には加圧面積 $10 \times 100 \text{ mm}^2$ の金型を用い、試験片の厚みが 1.5 mm になるようステンレス鋼粉量を調節した。圧粉体を焼結温度 1150°C 、焼結時間 $1 \sim 4 \text{ hr}$ 、真空度 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$ で焼結したのち、 650°C で 2 hr の鋭敏化処理を施し、ついで粒界腐食処理を行なった。腐食液は $65\% \text{ HNO}_3$ 溶液と $10\% \text{ CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液が用いられるが、ここではおもに $65\% \text{ HNO}_3$ 溶液を採用した。その後水洗、乾燥後減衰能測定用試料として実験に供した。また比較のために用いた SUS304 溶製材については、 $1100^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ hr}$ の溶体化処理を行なったのち焼結材の場合と同様な鋭敏化処理と腐食処理を施した。実験に用いた鋼粉と溶製材の化学組成を Table 1 に示す。

減衰能の測定は自由-自由型横振動法を用い大気中、室温で行なった。振動周波数は各試料によって異なり $280 \sim 750 \text{ Hz}$ である。また減衰能は対数減衰率で表示した。抗折力試験は上記と同じ条件で作成した $5 \times 10 \times 30 \text{ mm}^3$ の焼結体を用いて抗折強度の測定を行なった。

Ⅲ 実験結果および考察

Ⅲ-1 焼結条件と減衰能

Fig. 1 に、焼結温度 1150°C で得られた焼結体の成形

Fig. 1 Effects of compacting pressure on relative density of green and sintered compacts. Test samples are prepared from SUS304L stainless steel powders of $-20/+60$ mesh and -100 mesh.

圧力と相対密度の関係を示す。焼結時間は粗粒 ($-20/+60$ メッシュ) が 1.5 hr 、細粒 (-100 メッシュ) が 1 hr である。粗粒のものは予備実験の結果から 1 hr の焼結では強度が弱いので焼結時間を 1.5 hr にした。圧粉体の密度は加圧力 2 ton/cm^2 では細粒の方が高く、 3 ton/cm^2 では粗粒の方が高い。同一成形圧力に対しては細粒の方が焼結密度が高くなる。本実験では、腐食処理を施した場合焼結体内部でも粒界腐食の影響を受けやすいようにという配慮から、焼結体の多孔率を $25 \sim 40\%$ 程度としたので、成形圧力を粗粒、細粒とも $2 \sim 3 \text{ ton/cm}^2$ とした。

Fig. 2 は、焼結温度 1150°C で作成した試料について焼結時間と相対密度、動的ヤング率、減衰能の関係を測定したもので、圧粉体の値も図中に示してある。焼結時間が増すにしたがい相対密度、ヤング率とも増加し、減衰能は減少する。ヤング率の変化は相対密度および減衰能の変化に比べて大きい。これは焼結の進行に伴う粉体架橋部断面積の増加によるもので、見かけ上の振動応力が大きく評価されるため⁷⁾と考えられる。このようにヤング率は空隙の影響に敏感なことを示している。

つぎに減衰能の変化について検討する。圧粉体の対数減衰率の値は細粒、粗粒とも 1.2×10^{-1} 程度で、焼結時間 0.5 hr の焼結体の値は粗粒で 8.5×10^{-3} 、細粒で 1.3×10^{-3} と圧粉体の $1/10 \sim 1/100$ 程度まで減少する。圧粉体の減衰機構は単に加圧成形によって押し潰された粉体粒子間の圧着界面の摩擦によるものと考えられ、一度

Fig. 2 Effects of sintering time on damping capacity, Young's modulus and relative density of sintered SUS304L stainless steel.

焼結による粒子間の溶着が起こると粒子間での摩擦減衰機構が失われ、減衰能が急速に低下するものと考えられる。その後の焼結の進行に伴う減衰能の低下は加熱によって転位密度が減少するためと思われる。焼結材の減衰能は溶製材と比べて対数減衰率で約4~28倍高い値を示す。Fig. 3 に溶製材と焼結材の減衰能の違いを明瞭にするため減衰曲線で示した。また、これらの試料の腐食前の諸性質を Table 2 に示した。

Ⅲ-2 粒界腐食処理を施した焼結体の減衰能特性

腐食処理は、4種類の焼結体と比較のために用いた溶製材の計5種類の試料に対して行なった (Table 2)。

Fig. 4 と Fig. 5 は、65% HNO_3 腐食液を用い腐食時間を変えて減衰能とヤング率の変化を測定した結果である。減衰能については、粗粒の焼結材は細粒のものより腐食の影響を早い時間に受け、腐食時間2hrで減衰能がピークに達する。その後緩やかに減少し一定になる。一方、細粒のものは腐食による効果が粗粒よりも遅く現われるけれども、減衰能に及ぼす影響が大きい。特に加圧力2ton/cm²で成形した焼結体は10hrの腐食処理で最も高い減衰能値を示す。また加圧力3ton/cm²のものは腐食8hrでほぼ粗粒の値に近づく。溶製材の場合には、焼結材に比べて腐食の影響がさらに遅く現われる。

Fig. 3 Decay curves of sintered compacts and sheet material.

- (a): Sheet material; $\delta = 4.50 \times 10^{-4}$, $f = 749$ Hz
 (b): Sintered compact (-100 mesh, 3 ton/cm²)
 $\delta = 1.87 \times 10^{-3}$, $f = 358$ Hz
 (c): Sintered compact (-20/+60 mesh, 2 ton/cm²)
 $\delta = 1.09 \times 10^{-2}$, $f = 350$ Hz

腐食処理時間に対するヤング率の変化については (Fig. 5), 粗粒の焼結体は処理時間とともに7~18%の低下が見られる。細粒の方がヤング率の低下は著しい。

Fig. 4 Effects of corrosion time on damping capacity of sintered SUS304L stainless steel.

Fig. 5 Effects of corrosion time on relative Young's modulus of sintered SUS304L stainless steel.

Table 2 Representative characteristics of sintered SUS304L used in this experiment

No.	Particle size (mesh)	Compacting pressure (ton/cm ²)	Sintering condition		Relative density (%)	Bending strength (kg/mm ²)	Young's modulus (kg/mm ²)	Logarithmic decrement
			Temp. (°C)	Time (hr)				
1	-100	2	1150	1	64	22	3980	2.63×10^{-3}
2	-100	3	1150	1	72	34	6640	1.57×10^{-3}
3	-20~+60	2	1150	1.5	61	8	2530	1.07×10^{-2}
4	-20~+60	3	1150	1.5	71	12	4230	5.07×10^{-3}
5	sheet	—	—	—	—	—	19800	3.85×10^{-4}

特に細粒の焼結体に 10 hr の腐食処理したものは約 60% のヤング率の低下が見られる。

Fig. 6 は, 腐食処理を施した焼結体と鋭敏化処理のままの焼結体について減衰能に対する歪振幅依存性を測定した結果である。焼結体の場合, 腐食処理材と鋭敏化処理材とも歪振幅依存性は同じような傾向を示す。

次に腐食液を変え 10% $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いて腐食処理を行なった場合の減衰能と腐食処理時間の関係を Fig. 7 に示す。焼結材, 溶製材とも 65% HNO_3 溶液より 10% $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液で処理した方が, 腐食による影響が早く現われ, しかも減衰能特性も改善される。

Fig. 8 に, 細粒を用い成形圧力 2 ton/cm² の焼結材の

Fig. 6 Strain amplitude dependence of damping capacity for sintered SUS304L stainless steel without and with corrosion treatment.

Fig. 7 Effects of corrosion reagent on damping capacity of sintered and sheet material.

65% HNO_3 腐食処理による減衰能の変化を減衰曲線で示した。このように焼結体についても腐食処理によって減衰能を高めることが可能である。

III-3 腐食処理材の抗折強度

Fig. 9 に, 抗折強度に及ぼす腐食処理の影響を求めた結果を示す。焼結体の抗折強度は粗粒, 細粒とも腐食 2 hr で少し低下するが, 粗粒のものは腐食処理時間が長くなっても抗折強度の低下は見られない。しかし細粒の焼結体は腐食 10 hr で素材に対して約 10% 程度の抗折力の低下が見られる。

III-4 顕微鏡組織

腐食処理を施した焼結体および溶製材の表面近傍の光学顕微鏡写真と走査電子顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。

Fig. 8 Decay curves of sintered SUS304L stainless steel modified by the corrosion treatment.

- (a): -100 mesh (2 ton/cm²), corrosion time: 0 hr
 $\delta = 5.30 \times 10^{-3}$, $f = 490$ Hz.
 (b): -100 mesh (2 ton/cm²), corrosion time: 4 hr
 $\delta = 1.28 \times 10^{-3}$, $f = 413$ Hz.
 (c): -100 mesh (2 ton/cm²), corrosion time: 10 hr
 $\delta = 8.65 \times 10^{-3}$, $f = 284$ Hz.

Fig. 9 Influence of corrosion time on bending strength of sintered SUS304L stainless steel.

Photo. 1 Representative examples of optical micrographs ((a) and (d)) and scanning micrographs ((b), (c), (e) and (f)) in sintered and sheet material with the corrosion treatment.
(a), (b), (c): sintered compact (d), (e), (f): sheet material

溶製材の場合、粒界に沿って腐食による粒界クラックの形成が明瞭に観察される ((d), (e), (f)). しかし焼結材では粒界と粒界クラックの区別が明瞭に現れない ((a), (b), (c)).

N 減 衰 機 構

一般に焼結体の減衰能が溶製材に比べて高いのは、焼結体内部の気孔による応力集中効果による⁷⁾。低い応力振幅下でも微視的塑性変形が気孔周辺に生じ、これに振動エネルギーが費やされる。

粒界腐食による減衰機構は、溶製材の場合試料表面から発生する粒界クラックの深さ(腐食処理層)と減衰能との間には密接な相関関係があることから⁸⁾、粒界界面同士の摩擦減衰によるものと考えるのが適切であろう。したがって焼結体については、多孔性のため内部でも腐食の影響を受け、微細な粒界クラックが形成され、これによる摩擦減衰が増大するものと思われる。

現在、オーステナイトステンレス鋼の腐食による粒界クラックの形成は次のように考えられている⁹⁾。鋭敏化処理によって Cr 炭化物が粒界に析出し、粒界近傍での Cr 濃度が耐食性限度 (Cr 濃度が 11.7%) を越えると腐食環境下で粒界腐食が起り粒界に沿ってクラックが形成

される。したがって炭素濃度が高いと Cr 炭化物の生成量が増加し腐食を受けやすくなる。実験に用いた焼結体の炭素濃度は溶製材より低い (Table 1)、鋭敏化処理による炭化物の析出量は溶製材に比べて少ないと考えられる。しかし、65% HNO₃ および 10% CuSO₄-H₂SO₄ 溶液で処理したいずれの場合でも素材に対する減衰能の変化は焼結体の方が大きい (Fig. 7)。これは多孔質焼結体であるゆえに、焼結体内部からも腐食の影響を受けるためと考えられる。細粒と粗粒とを比較すると、粗粒の方が腐食時間に対する減衰能の変化が早く現われ、細粒のものは素材に対する減衰能の変化 ($\delta_t - \delta_s$) が大きい (Fig. 4)。ここで δ_t は腐食した試料の対数減衰率で、 δ_s は腐食していない素材のままの試料の対数減衰率である。腐食が粒界で選択的に起こる場合には粒度の影響が現われ、粗粒の方が細粒よりも腐食を起しやすい⁹⁾。このため、粗粒の方が腐食時間に対する減衰能の変化が早く現われるものと考えられる。また、粗粒の場合腐食時間に対して減衰能のピークが現われるがこれは微細なクラックが過度の腐食により開口して摩擦減衰機構に寄与しなくなるためと考えられる。他方、細粒の場合には粒子架橋部分が粗粒よりも多いために摩擦減衰機構に寄与する微細なクラックの形成量が腐食時間とともに増加し、($\delta_t - \delta_s$)

が大きくなると考えられる。

したがって粒界腐食処理による焼結体の減衰機構は気孔の応力集中による減衰効果と微細な粒界割れを起した粒界界面同士の摩擦減衰効果という2つの相乗効果によるものと考えられる。

V 結 言

SUS304L ステンレス鋼焼結体に粒界腐食処理を施すことにより、抗折強度を低下させることはなく減衰能特性をさらに向上させることができることが明らかになった。粗粒（-20/+60メッシュ）および細粒（-100メッシュ）を用いて作成した焼結体では、細粒の焼結体の方が減衰能特性および抗折強度とも優れている。腐食処理液として65% HNO_3 溶液よりも10% $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた方が、腐食処理による効果が早く現われ、焼結体の減衰能も高くなる。

以上のごとく、粒界腐食処理による材料の高減衰能化

はステンレス鋼溶製材のみならず焼結体に対しさらに有効であることが明らかになったが、焼結体の多孔性を利用して、これに油脂あるいは金属、プラスチック等の高減衰能物質を含浸させることにより、さらに減衰能特性を向上させることも可能である。今後、高減衰能ステンレス鋼焼結体の新たな応用分野が開拓されることを望みたい。

文 献

- 1) 杉本：鉄と鋼，**60** (1974)，2203
- 2) K. Suzuki, T. Fujita and M. Hasebe: Powder Metall., **4** (1977), 205.
- 3) 三谷，鈴木：粉体および粉末冶金，**25** (1978)，16.
- 4) 島口，田中，中江：日本金属学会春期大会講演概要集，**82** (1978. 4)，97.
- 5) 西山，伊地山，北田，島口：日本金属学会春期大会講演概要集，**82** (1978. 4)，97.
- 6) 森本，中江，尾崎，島口：材料科学，**15** (1978)，259.
- 7) 佐藤，桜井：日本金属学会誌，**29** (1965)，335.
- 8) 伊藤：“腐食科学と防食技術”，コロナ社，(1969)，281.