



Title	鉄鋼表面へのクロム, アルミニウム同時浸透処理による耐酸化性の向上
Author(s)	劉, 玉先; Xian, Liu Yu; 成田, 敏夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 152, 21-30
Issue Date	1990-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42248
Type	departmental bulletin paper
File Information	152_21-30.pdf



鉄鋼表面へのクロム, アルミニウム 同時浸透処理による耐酸化性の向上

劉 玉先 成田 敏夫 石川 達雄

(平成2年6月30日受理)

Improvement of Anti-Oxidation Properties of Steels by Co-Diffusion Coating of Cr and Al

Liu YU XIAN*¹, Toshio NARITA*², and Tatsuo ISHIKAWA*²

(Received June 30, 1990)

Abstract

In order to improve anti-corrosion properties of carbon steels, diffusion-coating processes of Cr, Al, and their mixtures were investigated by using a pack-cementation method, where pure Cr and Fe-50 mass%Al alloy powders as well as their mixtures were used for vapor sources of Cr, Al and their mixtures. Diffusion layer thickness and concentration profiles were determined as functions of temperatures, diffusion times, and chemical compositions of the mixtures for co-diffusion of Cr and Al.

Surface concentrations of 17 mass%Cr and 8 mass%Al were obtained when a mixture of 93Cr and 7 (Fe-50Al) powder was used, and this diffusion coating layer was indicated by a corrosion test to be highly protective against high temperature oxidation in air at 800°C.

I 緒 言

近年鉄鋼材料の使用温度が次第に上昇するとともに、高温酸化の条件と腐食形態が多様化し、これら材料の耐酸化性の向上ならびに腐食による消耗損失の低減が改めて重要な課題となっている。鉄鋼材料の耐酸化性、耐食性などの機能を向上させるために、従来から、材料表面の改質法として各種浸透処理が行われている。このうち、本研究で取り上げた拡散浸透処理とは、表層に拡散させる目的金属をまず被処理材表面に析出させ、内部に拡散させることにより、被処理材成分との合金化または化合物化を進行させ、耐酸化性、耐摩耗性など諸機能の向上を計ろうとするものである。

本研究は、鉄鋼材料の耐酸化性と耐食性の向上を目的として、鋼表層内へのCr成分¹⁾、Al成分の単独²⁾³⁾、またはCrとAlの同時浸透処理を試み、それらの最適条件を実験的に明らかにするとともに、形成された拡散層内の成分分布および大気中、高温における耐酸化性を検討したものである。

*¹ 山東工業大学講師

*² 金属工学科金属工学第5講座

II 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた試料は、厚さ 0.8 mm の極低炭素鋼板である。その化学成分を表 1 に示す。これから、10 mm×20 mm の試験片を切出し、その表面をエメリー紙で順次 1000 番まで研磨仕上げを行い、脱脂、水洗、乾燥の前処理を施した後、Cr と Al の単独浸透処理および Cr と Al の同時拡散浸透処理を行った。

表 1 試料の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	N	O	Fe
0.007	0.01	0.31	0.011	0.025	0.0018	0.034	bal

2.2 Cr, Al の単独拡散浸透処理および Cr と Al の同時拡散浸透処理

拡散浸透処理として粉末法を採用した。この方法は、高温の減圧下のもとで試料表面と粉末処理剤とを接触させ、それぞれの元素成分を被処理材の内部に拡散浸透させようとするものである。すなわち、上述の供試材試験片を、後に述べる種々の浸透粉末処理剤中に埋め込み、 10^{-5} torr 程度の減圧中、900~1,500°C の種々の温度、6~36 hr の各時間のもとで、拡散浸透処理を実施した。用いた実験装置を図 1 に示す。ここで、拡散浸透処理剤として、Cr 処理では純クロム粉末を、Al 処理では Fe-Al 合金粉末を、Cr と Al の同時浸透処理では、Cr と Fe-Al 合金の混合粉末を使用した。なお、これらの粉末サイズは最大 1 mm 径であって、その処理剤の配合としては、Cr 成分が 90~97%、Al 成分は 3~10% の範囲で変化させた。

2.3 拡散浸透処理層の組織観察ならびに濃度分布

形成された拡散層の性状を明らかにするため、先ず光学顕微鏡で断面組織を観察し、次いで、X線マイクロアナライザー (EPMA) により浸透処理層における Fe, Cr, Al の各濃度分布を測定した。

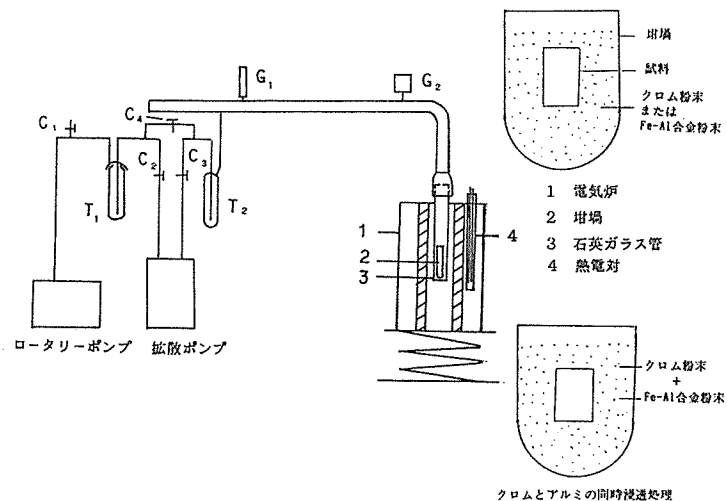


図 1 実験装置概略図

2.4 高温酸化試験

高温における耐酸化性の評価のため、拡散浸透処理した試料としない試料につき、800℃、静止の大気中において一定時間加熱した後、高温酸化による増加重量を化学天秤により0.1 mgの精度で測定した。なお、加熱、冷却時における試料表面に生成した酸化物の剥離を防ぐため、この間の試料温度は約9℃/minの割合で変化させた。また、高温酸化後の試料断面を光学顕微鏡で観察した。

III 実験結果

3.1 Cr成分の単独浸透処理

3.1.1 Cr 拡散浸透処理層における濃度分布

900℃から1,100℃までの温度範囲で、16時間のCr 拡散浸透処理を実施して得られた浸透層のCrの濃度分布曲線を図2に示した。この図から明らかなように、拡散浸透層の厚さと成分の濃度は温度の上昇とともに増大する。すなわち、900℃における拡散層は非常に薄く、表面から約60 μm であって、Crの表面濃度は約0.8%であった。しかし、1,000℃以上では、Crの表面濃度は大幅に上昇し、1,000℃では16%、1,100℃では25%という値になる。拡散層の厚さも、各々100 μm、200 μm になっている。

さらに、拡散層内部におけるCr濃度は約12%から急激に低下しているのが認められる。これはFe-Cr系の1,100℃における α - γ 相の境界Cr濃度が約12%であることに対応している。即ち高温の浸透処理状態では、Cr濃度の低い中心部では γ 相であり、Crの濃度の高い拡散層は α 相であっ

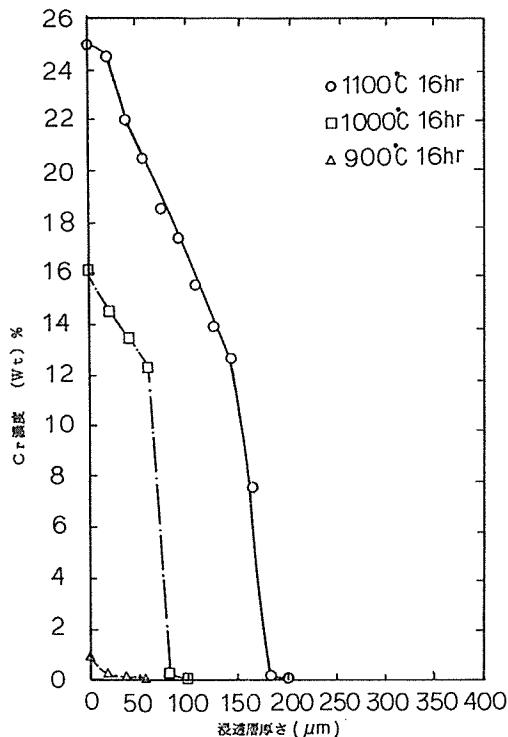


図2 極低炭素鋼のCr 浸透層のCr 濃度分布

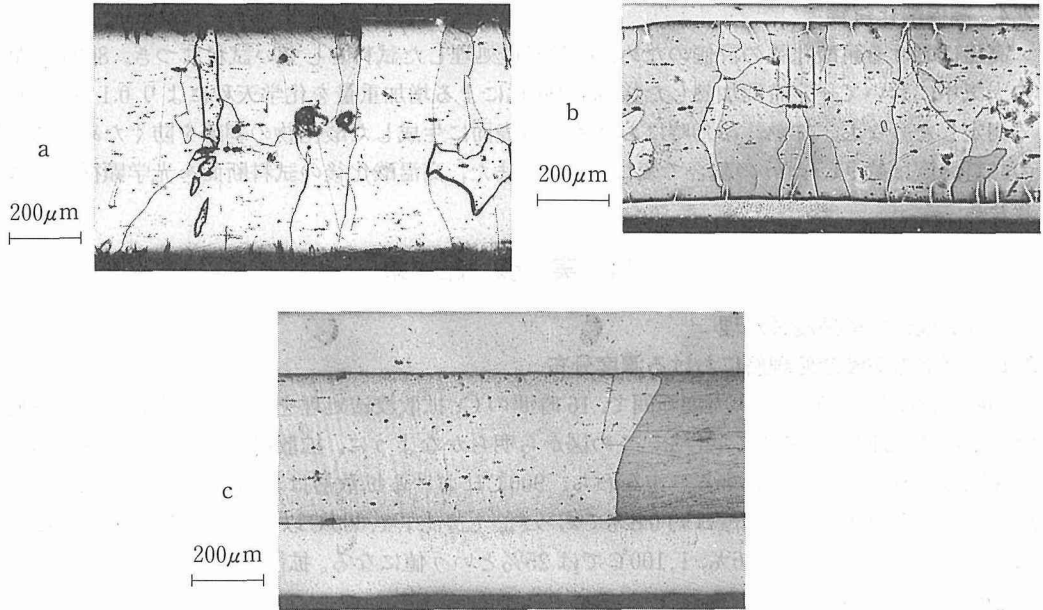


写真1 極低炭素鋼のCr浸透処理後の断面光学顕微鏡写真
(a) 900°C, 16hr; (b) 1,000°C, 16hr, (c) 1,100°C, 16hr

たとえられる。この拡散層断面の光学顕微鏡組織を写真1に示す。これらの写真から明らかのように、900°Cでの拡散層は殆ど認められない。しかし、1,000°Cおよび1,100°Cでの処理層は、ち密でかつ均一な2層構造から成っており、全体の厚みは温度とともに増加している。なお、外層厚さの温度による変化は比較的大きく、温度上昇とともに著しく増加している。従って、外層成長における温度依存性は、内層のそれに比べ大きいと思われる。

3.1.2 耐酸化性に対するCr浸透処理の効果

Cr拡散浸透処理鋼と無処理鋼の試料について、800°C、20時間の高温酸化試験を行い、その際の酸化増量に対する表面Cr濃度依存性を図3に示した。無処理鋼試料の酸化増量が約55 mg/cm²であるのに対し、浸透処理鋼はその表面Cr濃度の増加とともに、酸化増量は急激に減少する。例えば、表面Cr濃度0.8%で酸化増量は33 mg/cm²に減少し、表面Cr濃度16%以上の場合、酸化増量は極めて小さく、0.1 mg/cm²程度である。このように、Cr拡散層を有する鋼試料が良好な耐酸化性を示すのは、鉄鋼表面層におけるCr濃度の上昇によるものと理解できる。

写真2に、800°Cで20時間の酸化試験を行った後の断面顕微鏡写真の一例を示した。無処理鋼試料の表面層には、約200 μm程度均一厚さ

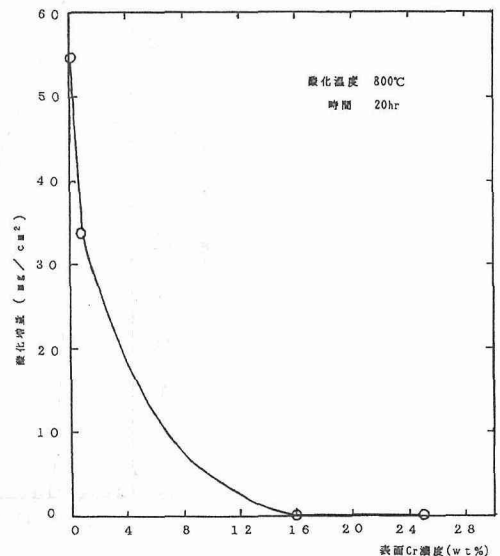


図3 酸化増量におよぼす表面Cr濃度の影響

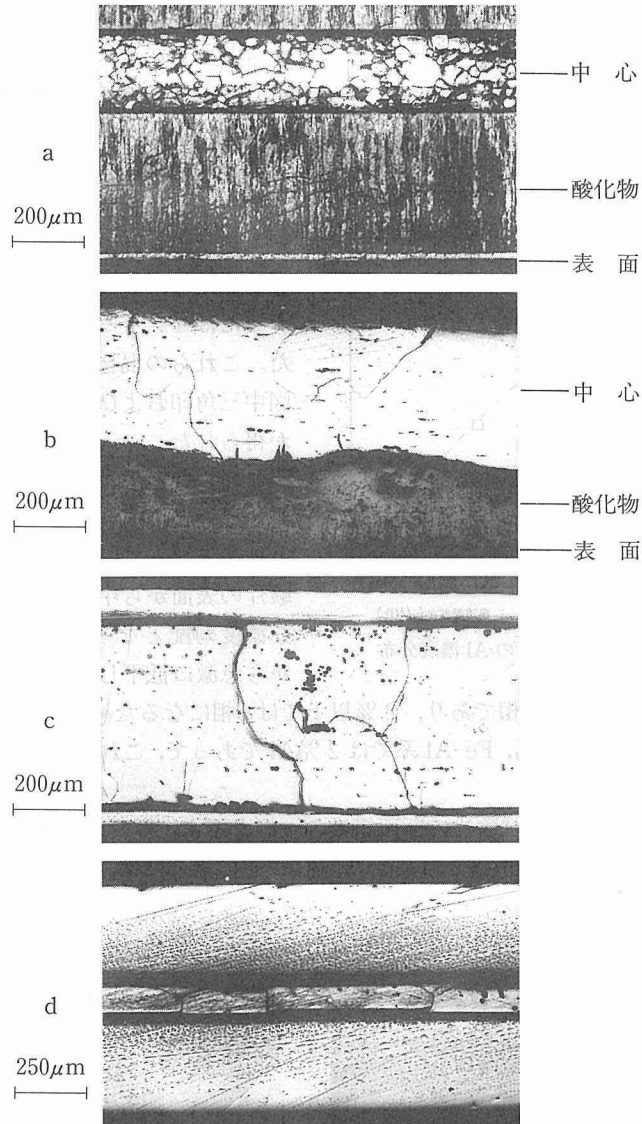


写真2 800℃, 20hr 酸化試験後の断面光学顕微鏡写真

(a) 無処理試料 (b) 表面 Cr0.8%
(c) 表面 Cr16% (d) 表面 Cr25%

の酸化物が形成されている。表面 Cr 濃度 0.8% の試験片では、この酸化物厚さは $190\ \mu\text{m}$ であるけれども、表面 Cr 濃度 16% および 25% の試験片では、酸化物層が殆ど観察されない。以上の結果より、Cr 拡散浸透処理により形成された Cr 拡散層の表面濃度が 16% 以上存在している場合、良好な耐酸化性を示すことがわかった。

3.2 Al 成分の単独浸透処理

3.2.1 Al 拡散浸透処理層における濃度分布

1,000℃ から 1,050℃ までの温度範囲で 6 ~ 9 時間、Al 浸透処理を実施して得られた表面層の Al 濃度分布を図 4 に示した。浸透処理剤として、Fe-Al 合金粉末だけを使用して得られたもので

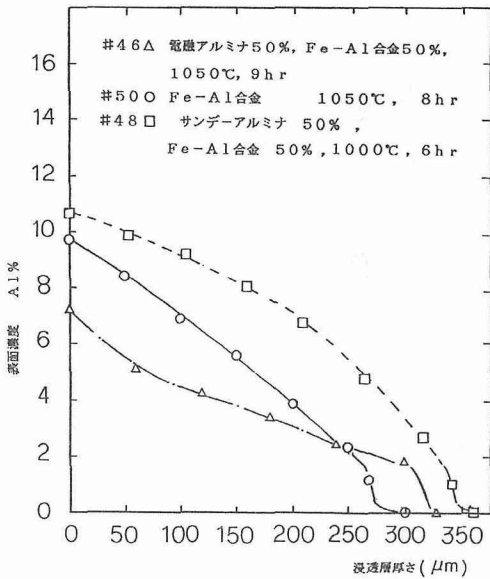


図4 極低炭素鋼のAl浸透層のAl濃度分布

ある。図中、丸印の曲線で示した結果は、これらより明らかなように、1,050℃で8時間浸透処理した場合の表面Al濃度は約9.7%であって、拡散層の厚さは300 μm となっている。しかし、この際のAl拡散浸透処理では、Fe-Al合金粉末同士または試験片との間で焼結していることが一部認められたので、処理剤と試料との焼結を防ぐため、この合金処理剤粉末と電融アルミナまたはサンデーアルミナとの混合粉末を用いた。これらの混合粉末で浸透処理をした結果、図中三角印および四角印で示すような濃度分布が得られた。

これらの結果から明らかなように、サンデーアルミナとの混合粉末で処理した場合が最も良い結果となっている。また、Alの濃度分布は試験片の表面から中心に向かって、比較的緩やかな濃度勾配となっているが、約2%のAl濃度から急激に低下している。これはこれらの浸透

処理温度では2%以下では γ 相であり、2%以上では α 相になるためである。なお、この γ - α 変態の濃度は、Fe-Cr系では12%、Fe-Al系では2%Alであって、これらの状態図における臨界濃度と良く一致している。

写真3にAl浸透処理した試験片の断面組織の一例を示す。写真から判別できるように、Cr浸透の時に形成された均一な拡散層とは異なり、Al浸透の場合には、拡散の方向に向かって結晶がそろっている組織となっている。

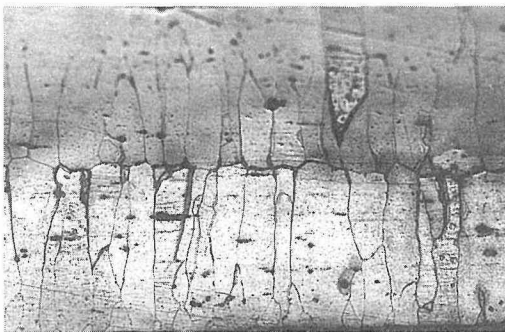


写真3 極低炭素鋼のAl浸透処理後の断面光学顕微鏡写真
1,000℃ 16hr
サンデーアルミナ 50%
Fe-Al合金 50%

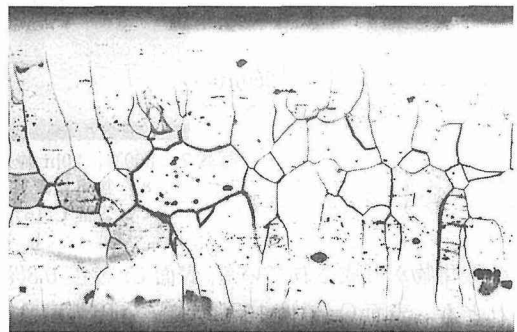


写真4 Al浸透処理層の酸化試験の断面写真
800℃ 20hr 酸化試験後

3.2.2 耐酸化性に対する Al 浸透処理の効果

図5は、800℃で20時間、酸化試験を行った後の酸化増量に対する表面 Al 濃度依存性を示したものである。Al 浸透処理鋼いずれの場合も、無処理鋼のそれと比較して、酸化増量が小さく、特に表面 Al 濃度 9.7%以上では、酸化増量が 0.1 mg/cm² となり、Al 浸透処理により耐酸化性が著しく改善されたといえる。

写真4は酸化試験後の試料断面の光学顕微鏡写真の一例を示したものである。この例では、高温酸化による重量増加が極めて少ないので、試料表面層には、酸化物が認められない。

なお、酸化試験後の試験片の表面を観察すると、酸化増量の非常に少ない試験片と比較的大きな試験片とでは、その様子に大きな違いがある。すなわち、前者の表面状態は酸化前のそれと殆ど変化がなく、酸化増量の比較的大きな試験片の表面は黒色の酸化物に覆われている。

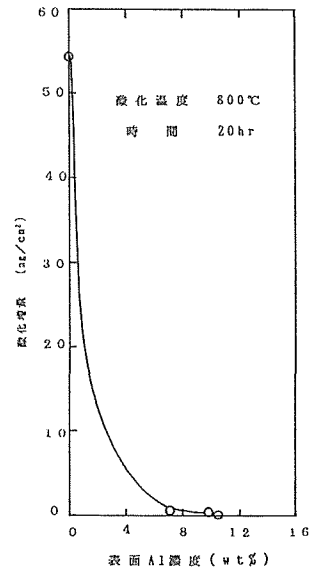


図5 酸化増量におよぼす表面Al濃度の影響

3.3 Cr 成分と Al 成分との同時浸透処理

前述したように、Cr 成分あるいは Al 成分をそれぞれ単独に鋼表面に拡散浸透させると、2層構造の浸透層が形成され、それぞれの成分につき、ある臨界の表面濃度を有する場合には、耐酸化性が著しく向上することが明らかになった。これらの結果を踏まえると、Cr と Al の両成分を同時に浸透させることにより、鉄鋼に対し、さらに優れた耐酸化性をもたせうことが期待される。なお、Cr と Al 各成分の表面濃度の目標値は、それぞれ 18%Cr および 5%Al である。そこで、本節では、Cr と Al を同時に浸透処理する場合に必要な、処理剤の配合割合、熱処理温度ならびに熱処理時間を明らかにするための基礎的実験を行った。

3.3.1 Cr, Al 同時浸透処理層における両成分の濃度分布

1,100℃、16時間の拡散浸透処理を行った試片につき、両成分の濃度分布の結果を図6に示す。浸透処理剤として、Cr と Fe-Al 合金粉末を使用した。この図中の数字は、混合粉末における Cr 成分と Al 成分との重量%を示している。まず、Cr 97%、Al 3%の処理剤で拡散浸透させた試料の結果を三角印の曲線で示した。これから判るように、Al の表面濃度は 2%、Cr の表面濃度は 10.5%である。

処理剤中の Al 重量%を 6%および 7%に増大させると、四角印、丸印の曲線で示したように、Al 表面濃度は 5%および 8%と増大し、また、Cr 表面濃度も 12%および 17%と増大することがわかった。処理剤中の Al 重量%が 7%の場合には、丸印の曲線で示したように、Al, Cr 両成分ともに、試験片の中央部まで到達している。

図7には、Cr, Al 同時浸透処理層の厚さにおよぼす処理剤中 Al 含有率の影響を示した。この

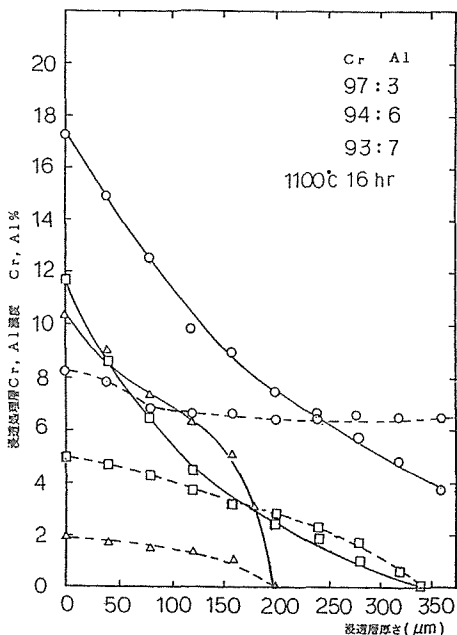


図6 Cr, Al 同時浸透処理層の Cr, Al 濃度分布

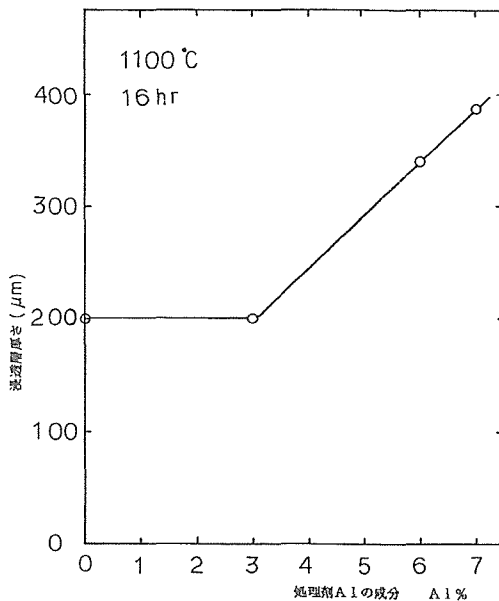


図7 Cr, Al 同時浸透層の厚さにおよぼす処理剤成分の影響

図から判るように、処理剤中の Al 含有率が 3% 以下の場合には、Cr 単独浸透処理の場合とほぼ変わらない。しかし、処理剤中の Al 含有率が 3% から 7% へと増加するに従い、浸透層の厚さは急激に増大する。

なお、Cr の単独浸透処理層内の濃度分布で観察されたような、12% を境にした急激な濃度低下は、観察されない。これは、Fe-Cr 二元系における γ 相の安定濃度範囲が、Fe-Cr-Al 三元系において大きく変化したためと考えられる。即ち、Fe-Cr-Al 三元系の γ 相における Cr の含有率が低下したためと予想され、今後、三元系の状態図を基にした実験的検討が必要である。

写真 5 に Cr と Al を同時浸透処理した試験片の断面組織の一例を示した。Cr と Al 同時浸透層の断面組織は Cr 単独浸透層のそれよりも、Al 単独浸透層の組織に似ていることがわかる。しかし、この写真は、5% ナイタル溶液で長時間腐食して得られたものであって、Cr, Al 同時浸透処理した試片の断面は非常に腐食されにくいことがわかった。

図 8 には、Cr と Al 両成分の表面濃度の処理時間依存性を示す。Cr93%, Al 7% の浸透処理剤を用いて 1,050°C で拡散浸透させた場合、Al の表面濃度は 4 から 6% までの増加にとどまるけれども、Cr の表面濃度は処理時間と共に 3.5% から 12% まで次第に増大する。

3.3.2 耐酸化性に対する Cr, Al 同時浸透処理の効果

図 9 は、800°C、20 時間の大気中酸化試験を行った酸化重量増加に対する Cr, Al 表面濃度の効果を示したものである。この図から判るように、酸化の際の重量増加は、Cr, Al 表面濃度の増加とともに急激に低下する。さらに、Cr, Al 表面濃度が各々 17%, 8% に達すると、その酸化増量は約 0.1 mg/cm² まで低下する。この場合の試料断面光学顕微鏡組織を写真 6 に示した。試料の表面は殆ど酸化物が観察されず、極めて耐酸化性に優れているといえる。

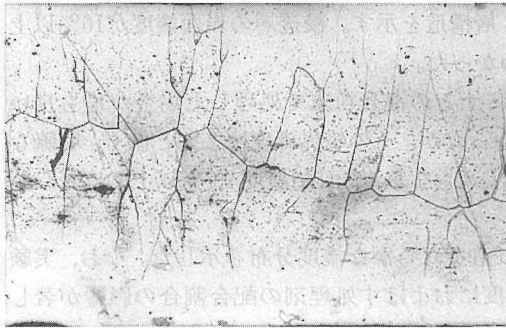


写真5 極低炭素鋼のCr, Al同時浸透処理後の断面光学顕微鏡写真
1,100°C 12hr

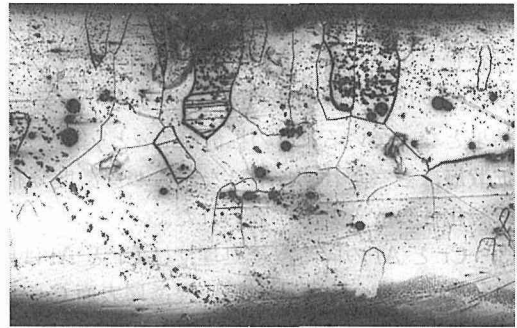


写真6 CrとAl同時浸透処理層の酸化試験後の断面写真
800°C 20hr 酸化試験後

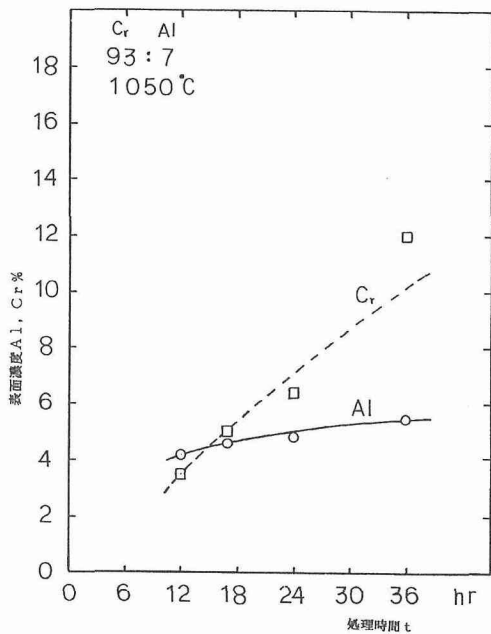


図8 浸透層のCr, Al表面濃度におよぼす処理時間の影響

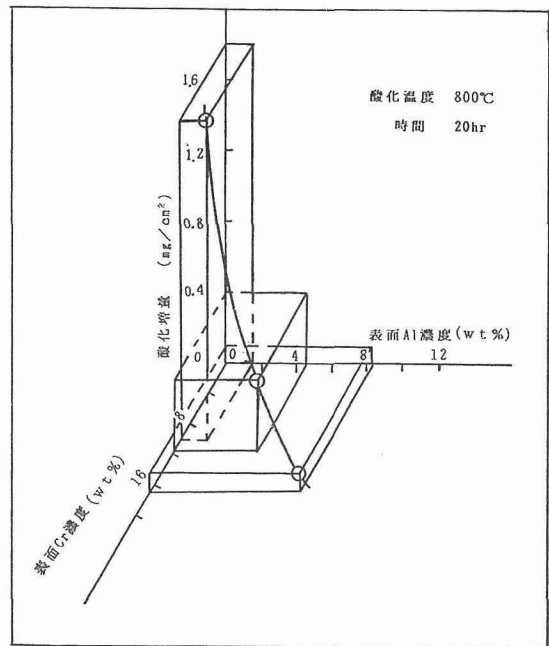


図9 酸化増量におよぼす表面Cr, Al濃度の影響

IV 結 言

本研究では、鉄鋼表面の耐酸化性、耐食性などの機能を向上させるため、鋼表面層中へのCr成分、Al成分の単独、またはCrとAl同時浸透処理を行った。CrとAlを同時に浸透処理する場合に必要な、最適な処理剤の配合割合、熱処理温度ならびに時間を明らかにした。それに、各種処理条件のもとで、形成された拡散層中の成分分布および大気中、高温における耐酸化性を検討した。それらの結果から以下のような結論が得られた。

(1) Cr成分の単独拡散浸透処理では、拡散浸透層の厚さと成分の濃度は温度の上昇とともに増大

した。拡散層は 12%Cr 濃度を境にして、 α と γ の 2 層構造を示す。浸透層の表面濃度が 16%以上存在している場合、良好な耐酸化性を示すことがわかった。

(2) Al の浸透処理では Fe-Al 合金とサンデーアルミナとの混合粉末で処理した場合が最も良い結果となっている。その拡散層も α と γ 相の 2 層となったが、その境界濃度は 2%と低く、明瞭な拡散層は観察されず、Al はなだらかな濃度分布を示した。なお、表面 Al 濃度 9.7%以上では著しい耐酸化性の改善効果が表われた。

(3) Cr と Al の同時浸透処理では Cr と Al はいずれもなだらかな濃度分布を示した。なお、実験の結果から明らかなように、浸透層表面 Cr, Al 濃度におよぼす処理剤の配合割合の影響が著しく、処理剤中の Al 重量%が 7%の場合には、表面 Cr, Al 濃度が各々 17%, 8%となった。本実験中では、試料が薄いので、浸透層が試験片の中央部まで到達していた。今後、これらの点について、さらに実験を進める予定である。また、Cr, Al の同時浸透処理した試料の酸化実験の結果から明らかなように、Cr, Al 表面濃度が各々 17%, 8%に達する際、試料の表面には殆ど酸化物が観察されず、極めて耐酸化性に優れているといえる。

参考文献

- (1) 安楽敏朗 寺西洋志 耐熱金属材料第 123 委員会報告 Vol.30 No.1 第 5 分科会 (1989) p.63.
- (2) 西田恵三 成田敏夫 日本金属学会誌 vol.35(1971)p.269.
- (3) 嵯峨道夫 宮川大海 日本金属学会誌 vol.19(1955)p.404.