

パルス通電焼結法を応用したオーステナイト系ステンレス鋼へのCr-Si系金属間化合物皮膜の調製

宮田 淳弘^{1,*} 西本 明生² 赤松 勝也²

¹関西大学大学院理工学研究科

²関西大学化学生命工学部化学・物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 9 (2011), pp. 469-473

© 2011 The Japan Institute of Metals

Preparation of Chromium Silicide Intermetallic Compound Coatings on Austenitic Stainless Steel by Pulsed Electric Current Sintering

Atsuhiko Miyata^{1,*}, Akio Nishimoto² and Katsuya Akamatsu²

¹Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, Suita 564-8680

²Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita 564-8680

Cr-Si intermetallic compound coatings were coated on an austenitic stainless steel SUS310S substrate by pulsed electric current sintering process to improve its wear and oxidation resistances. The coating was carried out for 0.6–10.8 ks at 1073–1323 K at a coating pressure of 60 MPa. As a result of pin-on-disk wear test, the wear property of the coatings was more excellent than that of the substrate. The tensile strength of the coatings was 10–20 MPa. These coatings fractured at the interface between the coatings and the substrate during tensile test. As a result of hot hardness test, the coatings showed higher hardness than the substrate, even at high temperature. Hardness of the coatings fell gradually up to the transition temperature of 870 K and decreased rapidly on further heating. As a result of oxidation-testing for 700 ks at 1123 K, the mass increase of the coatings after oxidizing was less than that of the substrate. These results indicate that wear resistance and strength at elevated temperature could be given to the substrate without deteriorating oxidation resistance.

(Received March 8, 2011; Accepted May 17, 2011)

Keywords: austenitic stainless steel, coatings, hot hardness, intermetallic compound, reaction layer, pulsed electric current sintering, surface modification, wear resistance, oxidation resistance

1. 緒 言

ステンレス鋼はさびにくい鋼として、身の回りの家庭用品から化学工業をはじめとする各種産業用機械、建築用、自動車部品、原子力発電、海洋開発機器など、その用途はきわめて広範にわたる。ステンレス鋼は一般の鋼材に比べて耐食性をはるかに優れていることが最大の特徴であるが、これは鉄に12 mass%以上添加されたクロムが安定で緻密な不動態皮膜を表面に形成するためである。しかし、近年、工業の発展にともない、さらなる過酷な環境下での材料の適用が要求されている。ステンレス鋼の幅広い応用を考える場合、耐食性と金属材料として不可欠な特性を合わせることが課題となっている。たとえば、構造材料への適用を考慮に入れると優れた機械的性質、摺動部への適用には優れた耐摩耗性、あるいは高温での適用には優れた高温強度や耐酸化性などの性質が必要となる。このような背景から、表面改質処理はこれらの課題を克服する有効な手段の一つであり^{1,2)}、とくに金

属材料に耐熱性ならびに耐酸化性を付与するためには、シリサイドやアルミナイドによるコーティングが有効であるとされる^{3,4)}。高温構造用材料に求められる性質としては、高温強度はもちろんであるが、使用環境において化学的に安定であることが不可欠な性質である。化学的安定性のなかでも、とくに耐酸化性は、構造体の使用寿命を左右するきわめて重要な性質である。そのため、シリサイドやアルミナイドのような金属間化合物は非常に高い融点を持ち、また、保護皮膜として酸化クロム(Cr₂O₃)、二酸化ケイ素(SiO₂)および酸化アルミニウム(Al₂O₃)などの氧化物皮膜が生成することにより優れた耐酸化性を有しており、高温構造用材料として期待される。しかし、室温では脆く難加工性であり、また、高度な溶解や鋳造技術を要することが実用化への大きな障害となっており、被覆材料として用いることにより、その長所を最大限利用できると考えられる^{5,6)}。また、金属材料の表面を被覆する方法としては、従来から溶射法、拡散浸透法、PVD法およびCVD法によって行われてきたが⁷⁻⁹⁾、本研究では、パルス通電焼結法による被覆処理を試みた。このパルス通電焼結法は、一軸圧縮下で試料にパルス状の大電流を流し、ジュール熱により焼結する方法であり、ホットプレスや

* 関西大学大学院生(Graduate Student, Kansai University)

熱間静水圧法と比べて、昇温速度が非常に速く、比較的低温かつ短時間で焼結できる特徴がある^{10,11)}。この方法を表面改質プロセスに適用することにより、高融点金属間化合物を低温、短時間での調製、基材との界面反応による高い密着性および粉末量を調整することによる皮膜の厚膜化が期待できる¹²⁻¹⁵⁾。本研究では、基材にオーステナイト系ステンレス鋼を、被覆層には優れた耐摩耗性及耐酸化性を有する Cr-Si 系金属間化合物を選択し、パルス通電焼結法による皮膜の調製を試みた。また、得られた皮膜についての特性や皮膜と基材との焼結接合界面近傍の組織および密着性を調査することを目的としている。

2. 実験方法

実験試料の基材には、高温構造用材料として使用されるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S (25Cr-20Ni-Fe, $\phi 19 \times 5$ mm) を用いた。被覆表面をエメリー紙および 1.0 μm のアルミナ粉末を用いてバフ研磨まで行い、被覆処理前に、アセトン中で超音波洗浄により脱脂および洗浄を行った。また、粉末は平均粒径 45 μm の Cr と平均粒径 150 μm の Si を用い、Cr-24 at% Si (Cr_3Si) となるように秤量、混合し、組成は一定とした。その後、パルス通電焼結装置 (PECS; 住友炭鉄業株式会社 (現 SPS シンテックス株式会社) 製, SPS-1020) により被覆処理を行った。Fig. 1 にパルス通電焼結による被覆処理で用いた黒鉛型の概略図を示す。被覆条件は、荷重 60 MPa, 昇温速度 0.43 K/s を一定とし、被覆温度 1073~1323 K, 被覆時間 0.6~10.8 ks を種々変化させて被覆処理を行った。温度測定については K タイプの熱電対を用い黒鉛ダイスの外側から深さ 20 mm におけるダイスの温度を被覆温度とした。また、Fig. 1 に示したように、熱電対と同じ高さの位置に Cr と Si の混合粉末がくるように試料の位置決めを行った。

作製した皮膜および接合界面の組織観察は、光学顕微鏡 (KEYENCE 株式会社, VHX-20) および走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子株式会社, JSM-6060LV) を用い、SEM に付属するエネルギー分散 X 線分光 (EDX) 装置を用いて元素分析を行った。相の同定は、X 線回折 (XRD; 株式会社リガク製, RINT-2550V) を用いた。X 線源として $\text{CuK}\alpha$ (波長 $\lambda = 0.15405$ nm) を用い、管電圧 40 kV, 管電流 300 mA で測定した。密度測定は、Cr-Si 皮膜が約 1 mm と薄く、密度を測定することが困難であることから、Cr-Si 焼結体 ($\phi 19 \times 3$ mm) を作製し、アルキメデス法により測定した。Cr-Si 皮膜の硬さを評価するために、マイクロビッカース硬さ試験機

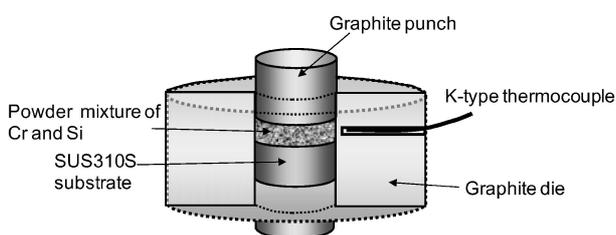


Fig. 1 Schematic illustration of die and punch used for PECS.

(松沢精機株式会社, MXT50) を用いて硬さ測定を行った。測定条件は、荷重 0.98 N, 荷重保持時間 30 s の一定条件で行い、一試料につき 20 箇所測定し、最大と最小を除いた 18 点の平均値を硬さの値とした。耐摩耗性の評価は、ピンオンディスク摩耗試験機 (CMS 社製) を用いて行い、荷重 5 N, 回転速度 150 rpm, 摩耗半径 3 mm, 試験距離 300 m およびアルミナボール ($\phi 6$ mm) の相手材で行った。Cr-Si 皮膜と基材との密着性を評価するためにインストロン型万能試験機 (島津製作所株式会社, DCS-2000) を用い、クロスヘッドスピード $8.3 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ で引張試験を行った。引張試験用の試料は、Cr-Si 混合粉末を SUS310S 基材 ($\phi 10 \times 20$ mm) で挟み込み、パルス通電焼結法により作製した。Cr-Si 皮膜の高温強度は高温硬さ試験機 (明石製作所株式会社, AVK-HF) を用いて、ビッカース硬さ試験により評価した。測定条件は、荷重 0.98 N, 荷重保持時間 30 s 一定で行い、測定温度範囲 323~1073 K で室温から 50 K ごとに 3 点測定し、その平均値をその温度での硬さとした。耐酸化性は大気中で酸化試験を行い、試験温度 1123 K で時間変化に対する単位面積あたりの質量増減量で評価を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Cr-Si 皮膜の特性

Fig. 2 に被覆時間を 10.8 ks とし、被覆温度を種々変化させた時の Cr-Si 皮膜について XRD 測定を行った結果を示す。いずれの条件でも Cr-Si 系金属間化合物の生成が確認されたが、被覆温度によって生成した化合物の種類とその割合は異なっていた。また、いずれの条件でも Cr_3Si および Cr_5Si_3 が生成していたが、未反応の Cr や Si も一部残存し、均一な皮膜を得ることはできなかった。ただし、1173 K 以上の被覆温度で未反応 Si の回折線は消失し、Cr の回折線については、被覆温度の上昇とともに 82° 付近の回折線強度の低下がみられた。したがって、これらの結果は Cr と Si の反応は被覆温度の上昇とともに進行していることを示している。本研究では、反応が完全に進行すると、 Cr_3Si 単相の皮

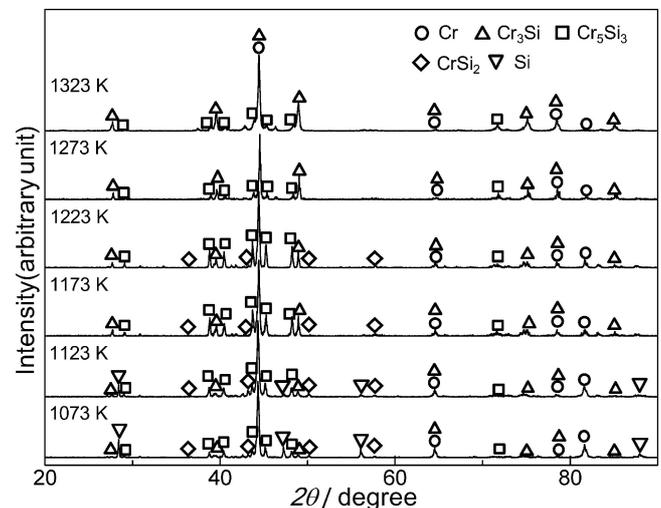


Fig. 2 XRD pattern of Cr-Si coatings coated at 1073-1323 K for 10.8 ks.

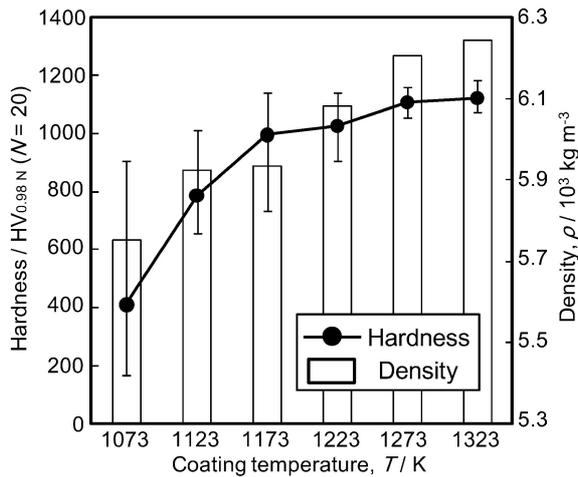


Fig. 3 Effect of coating temperature on hardness and density of Cr-Si coatings treated for 10.8 ks.

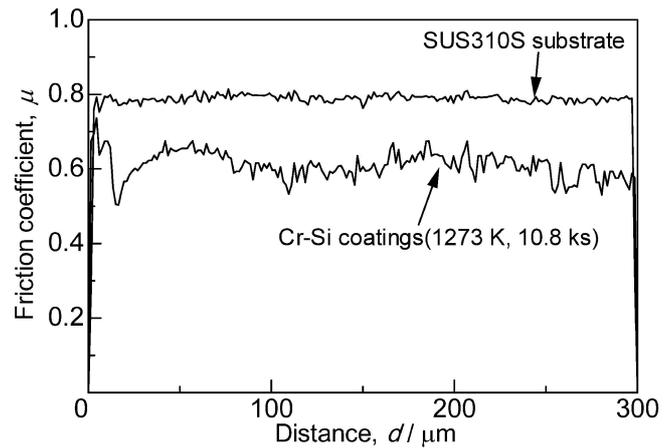


Fig. 5 Friction coefficient of Cr-Si coatings treated at 1273 K for 10.8 ks and SUS310S substrate.

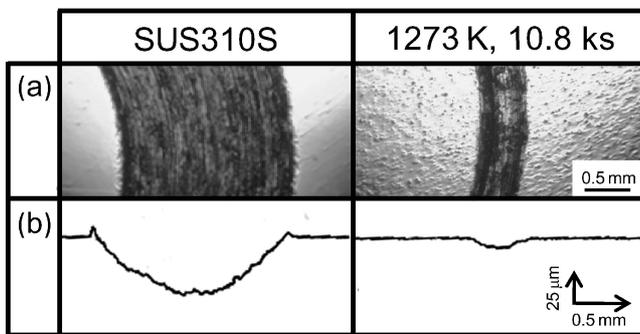


Fig. 4 Wear track profile: (a) appearance of the wear track and (b) a cross-sectional profile of the wear track of SUS310S substrate and Cr-Si coatings treated at 1273 K for 10.8 ks.

膜となるが、単相とならなかった理由としては、Si 比の高い Cr_5Si_3 が生成したこと、Cr と Si の拡散係数や粒径が異なること、あるいは処理中に複数の反応が生じたことが原因として考えられる。Fig. 3 に Cr-Si 皮膜の硬さ試験および密度測定の結果を示す。被覆温度の増加にもなって硬さおよび密度は増加した。また、基材硬さおよび皮膜の最大硬さはそれぞれ 150 HV, 1150 HV であり、被覆処理により表面硬さは大きく増加した。これは、皮膜の緻密化および Cr_3Si および Cr_5Si_3 が多く生成したためである。Fig. 4 に摩耗試験後の摩耗痕および Fig. 5 に摩耗距離と摩擦係数の関係を示す。摩耗幅および摩耗深さは被覆を施すことで基材よりも狭く、浅くなり、SUS310S 基材および Cr-Si 皮膜の摩耗量は、それぞれ 1574×10^{-3} , $26 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ となった。また、摩擦係数は SUS310S 基材が約 0.8 に対して、Cr-Si 皮膜は約 0.6 とそれよりも低下した。これは Cr-Si 皮膜に微細な空隙が多数存在することで、摩耗試験の相手材のアルミナボールとの接触面積の減少、あるいは Cr-Si 皮膜内には Cr_3Si や Cr_5Si_3 のような硬質相と、未反応 Cr のような軟質相が混在することにより摩擦係数が減少したためと考えられる。

以上の結果より、本研究で得られた Cr-Si 皮膜は SUS310S 基材の耐摩耗性の向上に有効であることが示された。

3.2 Cr-Si 皮膜/基材焼結接合界面の特性

Fig. 6 に光学顕微鏡による焼結接合界面近傍の組織観察の結果を示す。界面において空隙、割れおよび剥離は観察されなかったことから、Cr-Si 皮膜と基材の密着性は良好であると考えられる。Fig. 7 に SEM による焼結接合界面近傍の組織観察および EDX 線分析による元素分析の結果を示す。その結果、皮膜と基材の間に反応層が形成されていた。この反応層の形成の機構としては、まず、試料に直接電流を通電することによって Cr-Si 粉末と基材との間の界面反応が考えられる。また、試料に通電すると同時に、黒鉛ダイスにも電流が流れることも考えられ、黒鉛ダイスと試料との接触面を介して電流が流れることによって反応層の形成が進行していくという 2 つの機構が考えられる。さらに、線分析の結果より、この反応層は、Cr, Si, Fe および Ni で構成されていることがわかった。また、反応層は被覆時間の増加にもない増加し、拡散律速にしたがって成長することを確認した。

Cr-Si 皮膜と SUS310S 基材との密着性を評価するために引張試験を行った結果、破断は界面近傍で生じていた。また、被覆温度 1273 K、被覆時間 1.8 ks の試料においては約 11 MPa、10.8 ks の試料においては約 14 MPa の引張強さが得られ、被覆時間の増加にもなって皮膜と基材の密着性がわずかに向上した。これは被覆時間の増加とともに拡散が進行し、皮膜と基材との間の反応層が厚くなることにより、反応層中の Cr, Si, Fe および Ni の傾斜的な元素分布がよりなだらかになり、そのため密着性が向上したと考えられる。次に、破断面の X 線回折測定を行い、さらに、破断面を約 1 μm ずつ湿式エメリー紙で研磨除去するごとに X 線の照射を行った。その結果、8 回研磨除去を行った際に、 Cr_3Si , FeCr および $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが検出された。これらは Cr-Si 皮膜と基材との界面に形成された反応層からの回折線と考えられる。また、Fe-Cr-Si 三元系状態図¹⁶⁾によると、被覆温度 1273 K では Cr_3Si と FeCr の 2 相が共存する領域である。 $\alpha\text{-Fe}$ の生成は Cr-Si 皮膜側からの Cr のオーステナイト基材への拡散によって Cr が Fe 中に固溶したためと考えられる。

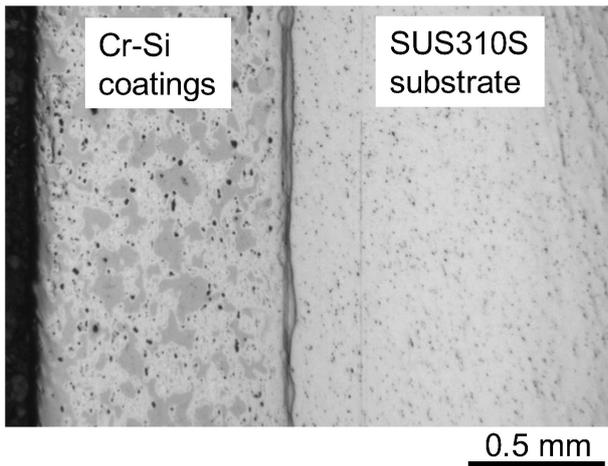


Fig. 6 Cross-sectional microstructure of Cr-Si coatings/SUS310S substrate coated at 1273 K for 10.8 ks.

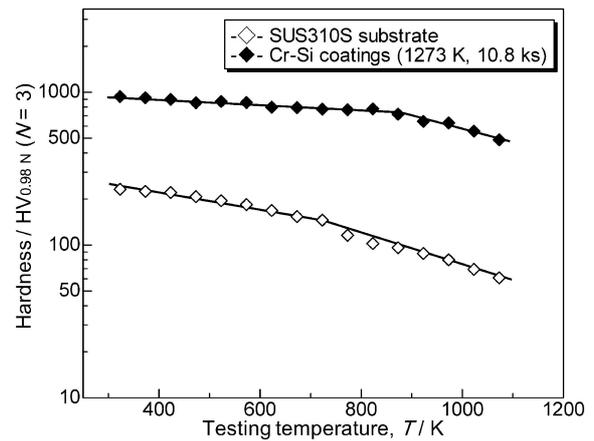


Fig. 8 Hot hardness of Cr-Si coatings treated at 1273 K for 10.8 ks and SUS310S substrate.

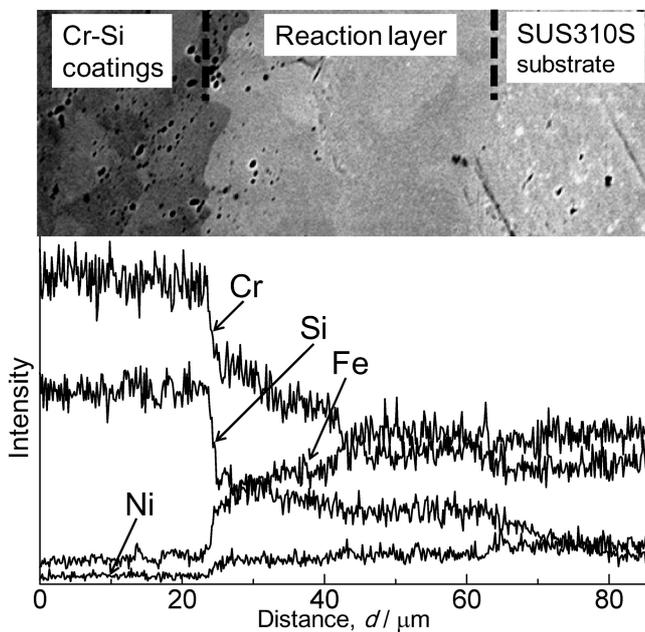


Fig. 7 SEI image and EDX line analysis of Cr-Si coatings/SUS310S substrate coated at 1273 K for 10.8 ks.

3.3 Cr-Si 皮膜の高温特性

Fig. 8 に高温硬さ試験の結果を示す。SUS310S 基材と Cr-Si 皮膜の硬さは、温度の上昇とともに単調に減少したが、それぞれ 720 K および 870 K で硬さの軟化傾向が変化した。これは、低温側では主にすべり変形による変形が生じており、一方高温側では、転位の上昇運動などによる粘性変形による変形が主に生じるという変形機構の変化が原因であると考えられる^{17,18)}。また、Cr-Si 皮膜は 900 K において 700 HV と、高温でも高い硬さを維持していることから、作製した試料は SUS310S 基材よりも優れた高温強度を有していることが明らかとなった。

Fig. 9 に酸化試験の結果を示す。SUS310S 基材の質量は酸化時間の増加とともに放物線状に増加したのに対し、Cr-Si 皮膜はそれよりも緩やかな放物線状に増加した。このこ

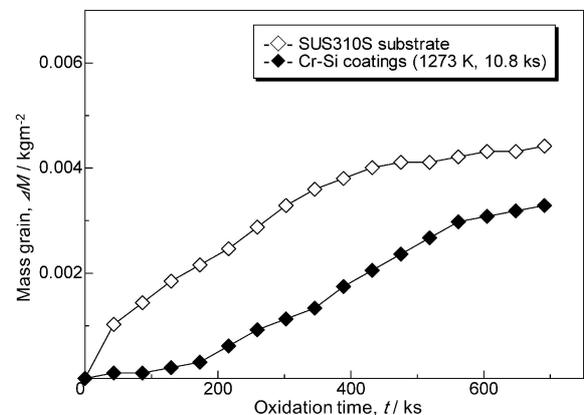


Fig. 9 Oxidation characteristic of Cr-Si coatings treated at 1273 K for 10.8 ks and SUS310S substrate after oxidation-testing at 1123 K for 700 ks.

とは、Cr-Si 皮膜で SUS310S 基材を被覆することで、基材の耐酸化性を劣化させずに、基材に優れた耐摩耗性ならびに高温強度を付与できたことを示唆すると考えられる。

4. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S の耐摩耗性および耐酸化性の向上を目的に、パルス通電焼結法により Cr-Si 系金属間化合物皮膜の調製を行った。ピンオンディスク摩耗試験の結果、Cr-Si 皮膜は基材よりも優れた摩擦摩耗特性を示した。Cr-Si 皮膜と基材の密着性を評価するために引張試験を行った結果、破断は皮膜と基材の界面近傍で起こり、引張強さは 10~15 MPa であった。高温硬さ試験を行った結果、Cr-Si 皮膜は、高温においても高い硬さを維持していた。酸化試験を行った結果、Cr-Si 皮膜は、基材よりも質量増加量が少なかった。以上の結果より、Cr-Si 系金属間化合物皮膜で SUS310S 基材を被覆することにより、基材の耐酸化性を劣化させることなく、優れた耐摩耗性および高温強度を付与することが可能であることを明らかにした。

文 献

- 1) K. Nagatsuka, A. Nishimoto and K. Akamatsu: Surf. Coat. Technol. **205** (2010) S295-S299.
- 2) E. De Las Heras, D. A. Egidi, P. Corengia, D. Gonzalez-Santamaria, A. Garcia-Luis, M. Brizuela, G. A. Lopez and M. Flores Martinez: Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 2945-2954.
- 3) K. Matsuura, T. Koyanagi, M. Kudoh, J. H. Oh, S. Kirihara and Y. Miyamoto: J. JFS **75** (2002) 115-122.
- 4) T. Suzuki, S. Terada and Y. Tomota: Tetsu-to-Hagane **91** (2005) 206-211.
- 5) K. Matsuura: J. High Temp. Soc. **30** (2004) 179-184.
- 6) A. Okamoto, N. Ueda, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga and Y. Hirose: J. Jpn. Soc. Heat. Treat. **44** (2004) 232-238.
- 7) T. Maruyama, T. Kobayashi and M. Kano: Mater. Trans. **47** (2006) 1853-1858.
- 8) A. Nishimoto, K. Akamatsu and R. Wada: J. Jpn. Soc. Heat. Treat. **49** (Spec.Iss.) (2009) 385-387.
- 9) K. Akamatsu: J. Jpn. Soc. Heat. Treat. **27** (1987) 95-100.
- 10) M. Tokita: J. Soc. Powder Technol. Jpn. **30** (1993) 790-804.
- 11) T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, M. Kawahara and Y. Ohtsu: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **56** (2009) 744-751.
- 12) A. Singh, S. R. Bakshi, A. Agarwal and S. P. Harimkar: Mater. Sci. Eng. A **527** (2010) 5000-5007.
- 13) A. Nishimoto and K. Akamatsu: Plasma Process. Polym. **6** (2009) s941-s943.
- 14) T. Matsubara, T. Shibutani, K. Uenishi and K. F. Kobayashi: Intermetallics **8** (2000) 815-822.
- 15) T. Yamaguchi and K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **53** (2006) 497-502.
- 16) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, **7**, (ASM International, Ohio, 1995) p. 8895.
- 17) P. A. Dearnley, M. Schellewald and K. L. Dahm: Wear **259** (2005) 861-869.
- 18) K. B. Khan, T. R. G. Kutty and M. K. Surappa: Mater. Sci. Eng. A **427** (2006) 76-82.