

フッ化物フリー賦与剤を用いたステンレス鋼へのCrおよびSiの複合拡散浸透処理

藤村 宣^{1,*1} 西本明生² 赤松勝也^{2,*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. Met. Mater. Vol. 77, No. 8 (2013), pp. 334-338

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Simultaneous Diffusion Coating of Cr and Si on Stainless Steel using Fluoride-Free Activator

Hiromu Fujimura^{1,*1}, Akio Nishimoto² and Katsuya Akamatsu^{2,*2}

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

The simultaneous deposition of chromium and silicon on stainless steel using a halide-activated diffusion coating process was performed to improve oxidation properties at high temperatures. Conventional procedure in diffusion coating process uses an activator containing fluoride. Fluoride is harmful for the human body and the environment. This experimental object is a development of the fluoride-free activator in diffusion coating of chromizing-siliconizing. In this investigation, Cr-Si intermetallic compound layers were coated on stainless steel by the pack cementation to improve its oxidation resistance and the resulting properties of the obtained coatings were investigated. The pack powders used for the diffusion coating were Cr and Si as diffusion element, Al₂O₃ as filler, and NH₄Cl and CaCl₂ as fluoride-free activator or NH₄Cl, NaF and AlF₃ as fluoride-added activator. The diffusion coating treatment was conducted at 1323 K for 18.0 ks in an Ar atmosphere. After the simultaneous deposition of chromium and silicon on stainless steel, a modified layer was observed on the treated sample surface and fluoride-free activator could also modify the steel surface using pack cementation. [doi:10.2320/jinstmet.J2013023]

(Received March 25, 2013; Accepted May 14, 2013; Published August 1, 2013)

Keywords: surface modification, stainless steel, diffusion coating, pack cementation, fluoride-free

1. 緒 言

ステンレス鋼は約 12 mass%以上の Cr を含む Fe-Cr 合金であり、耐熱合金の一種である。耐食性、耐酸化性、機械的性質および加工性などの性質を向上させるために、ニッケル、モリブデン、銅、アルミニウムおよびケイ素などの合金元素が添加され、多種類の鋼種が開発され、用途の拡大とともに改良が加えられ、今日に至っている¹⁾。近年、様々な産業において科学技術が著しく発展し、機械、機器および装置が高度化することで、これらに用いられる材料の使用環境が過酷になり、高温で使用されるこれらの構成材料は、優れた耐高温酸化性および高温強度が必要となる²⁻⁴⁾。たとえば、ボイラー、ガスタービン、ジェットエンジンおよび各種熱処理炉など、さらに社会生活に密着している自動車のエンジンや排ガス浄化装置に使用される鉄鋼材料では、熱効率の向上や出力の増加といった点から、その稼働温度が次第に上昇してきている。高温燃焼ガスに直接曝される部分に使用される

材料は、973~1623 K におよぶ高温環境に曝されることもまれではなくなってきた。そのため使用される耐熱合金は高温強度や高温酸化性の面から、より過酷な環境に置かれることになる⁵⁾。材料に優れた耐高温酸化性および高温強度の両方の特性を持たせるための方法として、金属材料表面に耐高温酸化性および高温強度に優れた皮膜を被覆する表面改質法が有効であると考えられる⁶⁻⁸⁾。なかでも、拡散浸透処理法は、試料の形状に制限がなく、部品内面への被覆が可能であることなど、多くの利点を有している^{5,8-16)}。本研究では、耐熱ステンレス鋼の高温における耐酸化性および機械的性質の両方を兼備させるために、クロムおよびケイ素を同時に拡散浸透させ、得られた拡散浸透層の諸性質を調査することにした。一般的な拡散浸透処理に用いられる粉末パック法では、賦与剤粉末中に、拡散浸透反応を促進するための活性剤としてフッ化物が含まれている場合が多い^{8,10,11,14,15)}。このフッ化物については、人体および環境におよぼす悪影響が多数報告されている。フッ化物は非常に強い酸化作用があり、猛毒でガラスや白金さえも侵す性質がある。また人体におよぼす悪影響としては、吸入することで口やのど、気管支や気管抹消、肺や胃などの粘液質の膜に激しい痛みを与え、

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

*2 関西大学名誉教授(Professor Emeritus, Kansai University)

さらに大量に誤飲すると激しい痛みとともに嘔吐を伴うことすらある。そして、血液中の水分が失われるため激しい脱水症状を呈し、血圧が低下し、唾液や尿の分泌が止まり、やがて循環系が働かなくなって死に至るといわれている^{17,18)}。したがって、フッ化物の使用は、人体および環境に対して脅威であり、フッ化物の代替材料を発見することは急務であるといえる。そこで、活性剤にフッ化物を含まないフッ化物フリー賦与剤を用いて Cr および Si の複合拡散浸透処理を施し、フッ化物を用いた場合と同等の性質を有する試料の作製を目的として研究を行った。

2. 実験方法

実験試料として、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S および SUS304、マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS420J2 を用いた。実験試料の寸法および形状は、いずれも直径 10 mm、厚さ 5 mm である。実験試料の化学組成を Table 1 に示す。拡散浸透処理に先立ち、試料表面をエメリー紙で # 1000 まで研磨し、その後拡散浸透処理に供した。賦与剤粉末としては、拡散元素として添加した Cr および Si 粉末の配合比を 9 : 1 一定とし、これらの混合粉末と焼結防止剤として添加した Al_2O_3 粉末の配合比を 3 : 1 一定とした。そして、これらの混合粉末にフッ化物フリー賦与剤の活性剤として、0.50 mass% NH_4Cl -0.50 mass% CaCl_2 を配合比 99 : 1 一定として添加した。さらに、フッ化物フリー賦与剤で処理した試料と比較のために、フッ化物添加賦与剤の活性剤として三元系活性剤である 0.08 mass% NH_4Cl -0.25 mass% NaF -0.67 mass% AlF_3 を配合比 99 : 1 一定の粉末も調製した。Fig. 1 に拡散浸透処理で用いた装置の概略図を示す。Cr および Si の複合拡散浸透処理の方法は以下のとおりである。まず容積 5 mL のアルミナるつぼに賦与剤粉

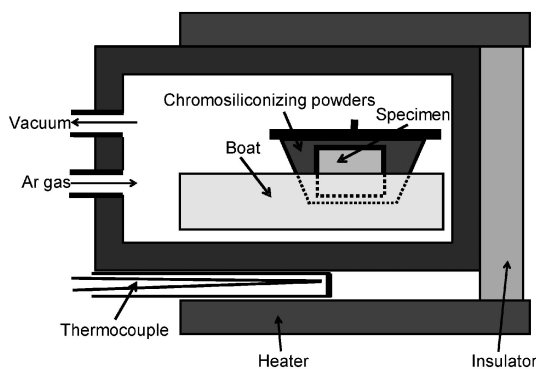


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for chromosiliconizing.

末を充填し、ステンレス鋼試料をその中央部に埋め込み、アルミナるつぼにアルミナるつぼ用蓋を被せて、ステンレス鋼製のポートに載せ、これをステンレス鋼製反応管内に設置し、ロータリーポンプで減圧した。その後、炉内に Ar ガスを 10^5 Pa になるまで導入し、反応管内の不純物ガスを Ar ガスにより希釈させ、Ar ガスと同時に排気する方法で反応管内の清浄化を行った。その後、反応管内を Ar ガス雰囲気中に保ったまま、あらかじめ目標温度に設定しておいた電気抵抗炉内に反応管を設置し加熱処理を行った。この際、反応管内に Ar ガスを少量流し続けた。温度測定についてはクロメル・アルメル熱電対を用い、炉内中央の温度を測定温度とした。

拡散浸透処理後の試料表面部における相の同定は、(株)リガク製の回折 X 線測定試験装置(型式: RINT-2550 V)を用いて行った。X 線源として $\text{CuK}\alpha$ 線(波長 $\lambda = 0.15405$ nm)を用い、管電圧 40 kV、管電流 300 mA で測定した。拡散浸透処理した試料の組織観察は光学顕微鏡を用いて行った。さらに、断面組織の元素分析については、日本電子(株)製の EPMA(型式: JXA-8800)を用いて行った。また試料の断面硬さ分布を調べる目的で、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて硬さ試験を行った。硬さ測定条件は荷重 1.0 N、保持時間 30 s 一定として、最表面から試料内部にかけて 5~10 μm 間隔で測定を行った。一条件につき 7 箇所測定し、最大と最小を除いた 5 点の平均値を硬さの値とした。

3. 実験結果および考察

X 線回折試験の結果を Fig. 2 に示す。SUS310S に処理した試料からは Cr_3Si および Cr, SUS304 に処理した試料からは Cr_3Si , Cr, σ -FeCr および Al_2O_3 , SUS420J2 に処理した試料からは Cr_3Si および Cr_{23}C_6 の回折線が検出された。いずれの処理した試料からも Cr_3Si の回折線が検出されたのは、 Cr_3Si がクロムケイ化物のなかでも、比較的安定な自由エネルギーを持ち、Cr と Si の反応により優先的に形成されたためであると考えられる⁴⁾。また Cr および Al_2O_3 の回折線が検出されたのは、賦与剤粉末中の未反応の Cr および焼結防止剤の Al_2O_3 粉末が試料表面に付着しているためと考えられる。SUS420J2 に処理した試料において Cr_{23}C_6 の回折線が検出されたのは、オーステナイト系ステンレス鋼と比較して C 含有量が高く、また C と Cr の反応性が高いために、賦与剤粉末中の Cr が鋼中の C と反応し、形成されたと考えられる。

光学顕微鏡による断面組織観察の結果を Fig. 3 に示す。SUS310S, SUS304 および SUS420J2 に処理した試料の表面

Table 1 Chemical composition of stainless steel specimens.

| Type | (mass%) | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Fe |
| SUS310S | 0.06 | 0.36 | 1.62 | 0.029 | 0.004 | 20.02 | 24.26 | Bal. |
| SUS304 | 0.05 | 0.31 | 1.63 | 0.040 | 0.028 | 8.00 | 18.60 | Bal. |
| SUS420J2 | 0.35 | 0.59 | 0.41 | 0.014 | 0.014 | 0.15 | 12.20 | Bal. |

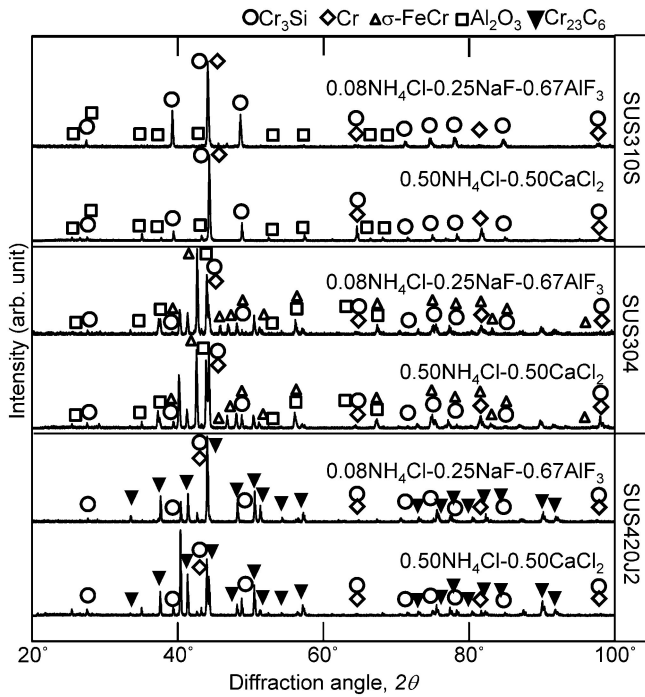


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of chromosiliconized specimen at 1323 K for 18 ks.

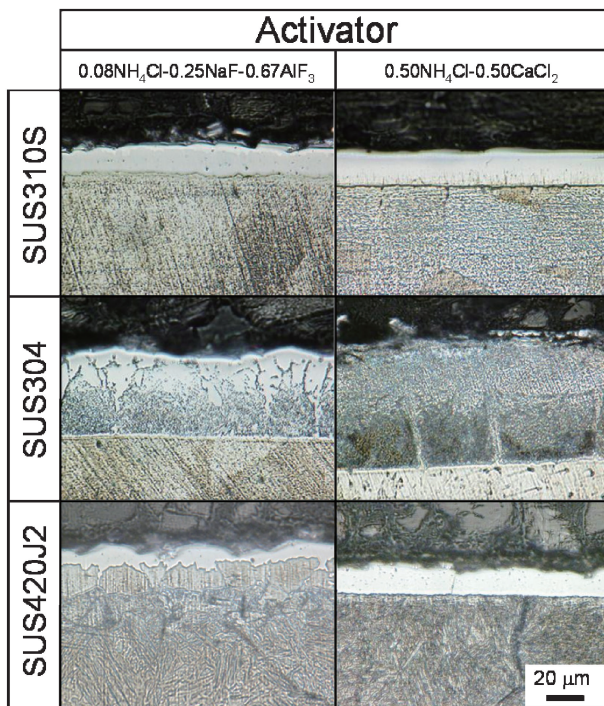


Fig. 3 Cross-sectional microstructure of chromosiliconized specimen at 1323 K for 18 ks.

部には、それぞれ厚さ 20 μm 程度、45~70 μm、20 μm 程度の改質層が確認された。Fig. 4~Fig. 6 に、EPMA による元素分析の結果を示す。フッ化物添加賦与剤で処理した試料、フッ化物フリー賦与剤で処理した試料のいずれも改質層部に Cr および Si の濃化領域が確認され、Fig. 2 の X 線回折試験で検出された Cr₃Si が改質層に形成されていると考えられる。各鋼種において、フッ化物添加賦与剤で処理した試料の

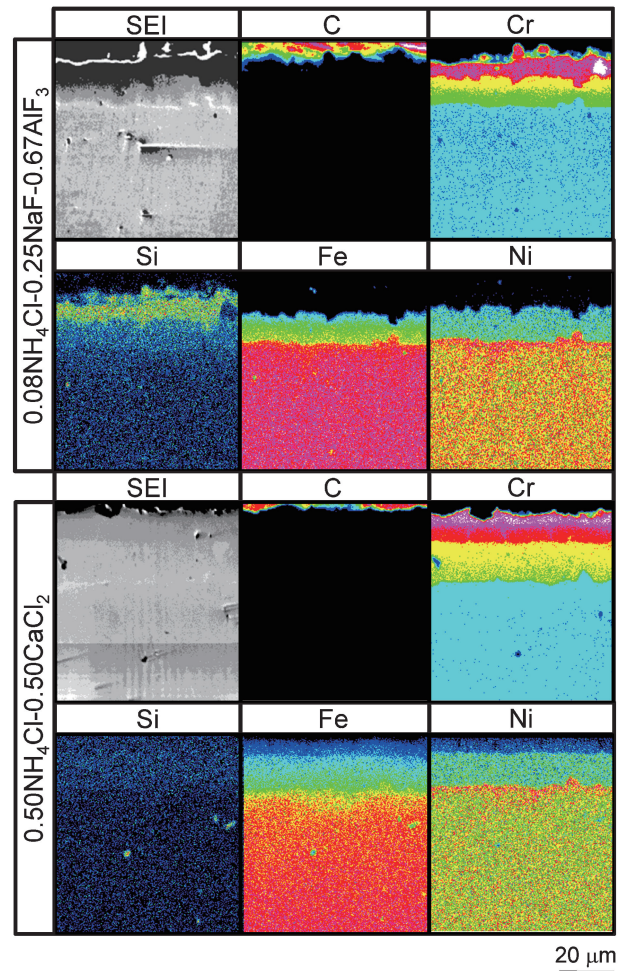


Fig. 4 Element mapping of chromosiliconized SUS310S at 1323 K for 18 ks.

方が、明瞭な Si の濃化領域が確認された。これは、1323 K におけるフッ化物と Cr および Si の反応において、Si の浸透が支配的になるということに起因していると考えられる¹⁷⁾。また SUS310S および SUS304 に処理した試料は導電性樹脂側に C の濃化領域が確認されたが、SUS420J2 に処理した試料は最表面部に C の濃化領域が確認された。したがって、SUS310S および SUS304 に処理した試料は拡散浸透処理における C の影響はないが、母材中の C 含有量が高い SUS420J2 は、Fig. 2 の X 線回折試験で検出された Cr₂₃C₆ が改質層に形成されていると考えられる。さらに、SUS304 に処理した試料においては、改質層中央部から基材までの間に Fe の濃化領域が明瞭になる傾向が見られた。これは、Fig. 2 に示した X 線回折で検出された σ-FeCr が改質層に組成幅をもって形成されていることを示している。SUS310S および SUS304 は、いずれもオーステナイト系ステンレス鋼であるが、SUS304 に処理した試料において厚い改質層が形成された。これは、SUS310S と比較して SUS304 は母材中の Cr 含有量と Ni 含有量が少なく、また SUS304 は常温で準安定オーステナイトであるため処理後の炉冷により、σ-FeCr を生成し、Cr₃Si および σ-FeCr の二層構造の改質層が形成されたためであると考えられる。

断面硬さ測定の結果を Fig. 7 に示す。SUS310S および

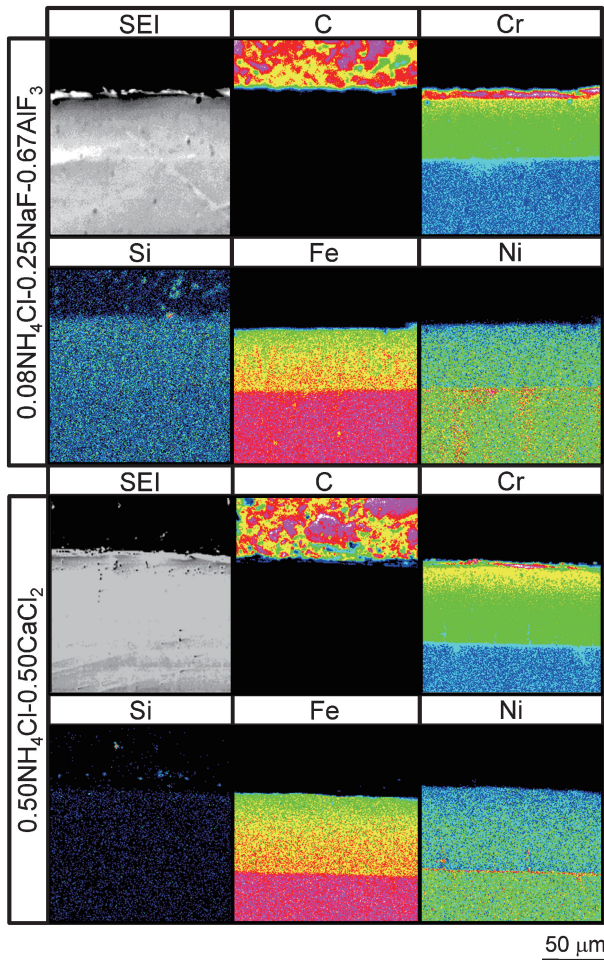


Fig. 5 Element mapping of chromosilicized SUS304 at 1323 K for 18 ks.

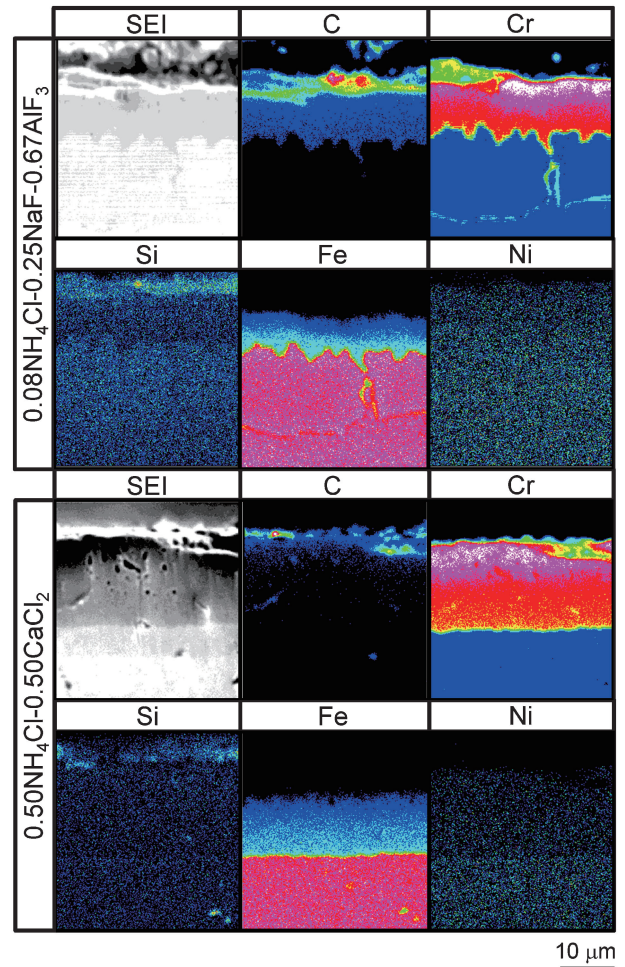


Fig. 6 Element mapping of chromosilicized SUS420J2 at 1323 K for 18 ks.

SUS304 に処理した試料の改質層部の硬さはいずれも約 700 HV, SUS420J2 に処理した試料の改質層部は約 850 HV を有することがわかった. SUS420J2 に処理した試料は, 改質層と母材の境界付近で, 母材よりも硬さが低下した領域が確認された. これは, 改質層と母材の境界付近で, フェライト相が形成されたため, 母材よりも硬さが低下したと考えられる.

以上述べてきたように, 本研究では, 塩化物を含有したフッ化物フリー賦与剤を用いることにより, フッ化物添加賦与剤で処理した試料と同等の表面改質性能を有する試料を作製することがわかった. これまで鉄鋼材料への複合拡散浸透処理においては, 各種ハロゲン化合物が拡散浸透の活性剤として使用されてきた. Cr および Al の複合拡散浸透処理においては, 活性剤として NaCl や NH₄Cl の塩化物あるいは NaF や AlF₃ のフッ化物を単独で使用する場合^{8,12,16}) や AlCl₃ と NH₄Cl の塩化物の二元系活性剤を使用する場合¹⁰) が報告されている. 後者の二元系活性剤は低合金鋼の拡散浸透処理において使用されている¹⁰). Cr および Si の複合拡散浸透処理においては, 一元系活性剤として NaCl, FeCl₂, CrCl₂ および NaF が用いられている¹¹). 二元系あるいは三元系活性剤としては NaF を含んだ組成となっている^{9,11,14,15}). したがって, ステンレス鋼への Cr および Si の複合拡散浸透処理にお

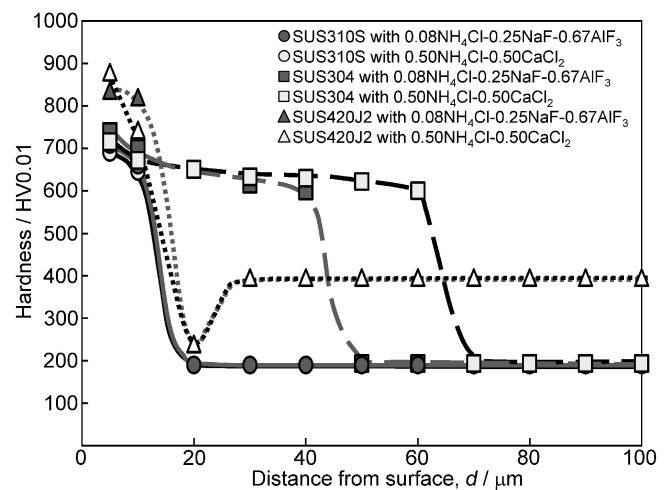


Fig. 7 Cross-sectional hardness distribution of chromosilicized specimen at 1323 K for 18 ks.

いて, フッ化物を含まない NH₄Cl と CaCl₂ の塩化物のみの二元系活性剤が適用されたのは本報が初めてである.

塩化物を用いた場合でも同等の試料を作製できた理由について考察を行う. フッ化物および塩化物が処理温度で分解し, ガス化したフッ素および塩素と Cr および Si の反応における自由エネルギー変化を算出した結果を Fig. 8 に示

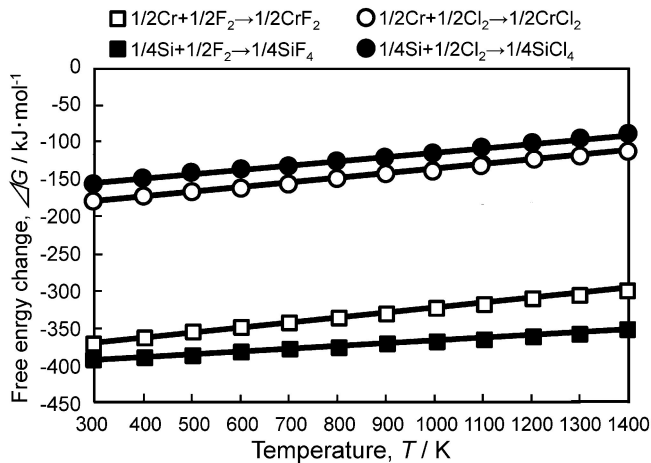


Fig. 8 Free energy changes of chromium halide and silicon halide.

す^{19,20}。フッ素および塩素と、Cr および Si の反応は、いずれも負の自由エネルギー変化であることがわかった。さらに、フッ素と Cr およびフッ素と Si の反応は、塩素と Cr および塩素と Si の反応と比較して、いずれも安定であることがわかり、フッ素の方が Cr および Si との反応性が良好であることを示している。これは、有害であるにもかかわらず、これまで活性剤にフッ化物が含まれていた理由の一つであるといえる。しかし、本研究では塩化物のみの活性剤を用いた賦与剤で処理した場合でも、フッ化物添加賦与剤で処理した試料と同等の試料を作製できていることから、塩素と Cr および塩素と Si の反応でも、Cr および Si の複合拡散浸透処理を施すのに十分なエネルギーを有することがわかった。

4. 結 言

フッ化物添加賦与剤およびフッ化物フリー賦与剤を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S, SUS304 およびマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS420J2 に Cr および Si の複合拡散浸透処理を施した。X 線回折試験の結果、SUS310S に処理した試料からは Cr_3Si , Cr および Al_2O_3 , SUS304 に処理した試料からは Cr_3Si , Cr, $\sigma\text{-FeCr}$ および Al_2O_3 , SUS420J2 に処理した試料からは Cr_3Si , Cr および Cr_{23}C_6 の回折線が検出された。断面組織観察の結果、

SUS310S に処理した試料は Cr_3Si , SUS304 に処理した試料は Cr_3Si および $\sigma\text{-FeCr}$, SUS420J2 に処理した試料は Cr_3Si および Cr_{23}C_6 の改質層が形成されていることが確認された。硬さ試験の結果、いずれの試料も母材と比較して改質層部の硬さが大きく増加し、Cr および Si の複合拡散浸透処理を施すことで表面硬さが向上することが確認された。以上の結果より、フッ化物フリー賦与剤で処理した試料は、フッ化物添加賦与剤で処理した試料と同等の表面改質性能を有することがわかった。

文 献

- 1) M. P. Brady, Y. Yamamoto, M. L. Santella, P. J. Maziasz, B. A. Pint, C. T. Liu, Z. P. Lu and H. Bei: JOM **60** (2008) 12-18.
- 2) K. Nagatsuka, A. Nishimoto and K. Akamatsu: Surf. Coat. Technol. **205** (2010) S295-S299.
- 3) 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.
- 4) A. Miyata, A. Nishimoto and K. Akamatsu: J. Japan Inst. Metals **75** (2011) 469-473.
- 5) A. Takei: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **39** (1988) 335-341.
- 6) A. Nishimoto and K. Akamatsu: Plasma Process. Polym. **6** (2009) S941-S943.
- 7) Y. Harada: Boshoku-Gijutu **31** (1982) 281-292.
- 8) D. M. Miller, S. C. Kung, S. D. Scarberry and R. A. Rapp: Oxid. Met. **29** (1988) 239-254.
- 9) B. Q. Wang, G. Q. Geng and A. V. Levy: Surf. Coat. Technol. **54/55** (1992) 529-535.
- 10) F. D. Geib and R. A. Rapp: Oxid. Met. **40** (1993) 213-228.
- 11) M. A. Harper and R. A. Rapp: Oxid. Met. **42** (1994) 303-333.
- 12) H. H. Park, K. T. Lee and H. S. Shin: Oxid. Met. **50** (1998) 377-387.
- 13) N. H. Heo, M. T. Kim, J. H. Shin and C. Y. Kim: Surf. Coat. Technol. **124** (2000) 39-43.
- 14) A. Nishimoto, K. Akamatsu and R. Wada: J. Jpn. Soc. Heat Treat. **49** (Spec. Iss.) (2009) 385-387.
- 15) Y. Hoshiyama, X. Li, H. Dong and A. Nishimoto: Mater. Trans. **50** (2012) 1090-1093.
- 16) J. K. Chen, S. F. Chen and C. S. Huang: ISIJ Int. **52** (2012) 127-133.
- 17) N. Kokubu: *Chemistry of Fluorine*, (Shokabo, Japan, 1988) pp. 99-110.
- 18) A. Negishi: *Chemistry of Fluorine, Seeking a New Functionality*, (Maruzen, Japan, 1986) pp. 1-11.
- 19) O. Knache, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, I* (Springer-Verlag, Berlin, 1991) p. 464, pp. 503-509, p. 512, p. 663.
- 20) O. Knache, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, II* (Springer-Verlag, Berlin, 1991) p. 1810, p. 1818, p. 1821, p. 1826.