

## オーステナイト系耐熱合金のクロマイズ処理法の検討\*

70634

帆足 純\*\*・吉本三則\*\*・勝田 実\*\*・吉田 宏\*\*\*

## Chromizing of Austenitic Heat Resistant Alloys

Jun HOASHI, Mitsunori YOSHIMOTO, Makoto KATSUTA, and Hiroshi YOSHIDA

## Synopsis:

One of the most serious problems in gas turbines in which residual fuel oil is used would be the control of accelerated corrosion caused by fuel ash. In this paper, were studied chromium diffusion coating (chromizing) by powder method for austenitic heat resistant alloys used for gas turbine blades. The depth of chromium diffusion layer and surface chromium concentration of the layer were proved to be determined primarily by chemical compositions of the base alloy when the chromizing condition was fixed.

When super alloys such as S590 or S816 that have low iron contents were chromized by a mixture of chromium powder, alumina powder, and ammonium chloride, the thickness of the layer was limited to a small value mainly because of low diffusion constant of chromium in these alloys.

The maximum depth of the layer on S590 alloy obtained by powder method was 50 microns and surface chromium concentration was 84 wt per cent.

Addition of iron powder in the above chromizing powder showed a considerable effect on the growth of diffusion layer. This effect can be explained by a pronounced increase of chromium diffusion constant caused by dilution of chromium concentration in the layer. Chromium concentration of the layer decreases almost linearly with addition of iron powder. When S590 alloy was chromized with powder consisted of 20% chromium-10% iron-70% alumina, the surface chromium concentration of the layer was 60 per cent.

(Received Apr. 8, 1970)

## 1. 緒 言

近年ガスタービンは、ピーク負荷用および非常用電力確保のためのすぐれた原動機として注目されている。さらにC重油などの廉価な燃料が利用できればベース負荷用としても十分活用できる。とくにわが国では燃料事情が悪いのでC重油専焼ガスタービンの開発は重要な課題である。C重油ガスタービンの最も大きな問題点は、重油燃焼灰による金属材料の加速的腐食である。現在のところC重油燃焼灰に対し満足すべき耐食性を示し、しかも高温における機械的性質がすぐれた耐熱材料はまだ開発されていないので、材料の面だけからではなく、燃料の処理、防食添加剤の採用などの手段により、C重油ガスタービン特有の問題に対処しているが、ガス温度 750°C 以上の場合の対策はまだ確立されていない。

ところで従来の耐熱耐食材料の開発に関する多くの研究のなかで、40~60% Cr を含む高 Cr 合金がC重油燃焼ガスや合成灰に対してきわめて高い耐食性を示すことが報告されている<sup>1)2)</sup>。ただしこれら高 Cr 合金は鍛造などの加工が困難で、しかもラプチャー強度がオーステナイト系超合金に比べて低いのでタービン翼などの高応力のかかる部分への適用には至っていない。そこで筆者ら

は現用の耐熱合金に Cr の拡散浸透処理(クロマイズ処理)することによって高 Cr 合金に相当する耐食性を得る方法について検討した。このクロマイズ処理に関しては KELLEY<sup>3)</sup> が粉末法を試みて以来、多くの特許<sup>4)~8)</sup> が登録されているが系統的研究<sup>9)10)</sup> はあまり多くない。しかも従来の研究の対象はほとんど炭素鋼のクロマイズ処理に限られ、その表面を高 Cr フェライト系ステンレス鋼の組成とし耐熱性、耐食性を向上させることに主眼が置かれていた。したがってガスタービン材料などの高合金または超合金のクロマイズ処理に関する研究や適用例はきわめて少ない。本報では工業化に適した粉末法によってガスタービン用耐熱合金にクロマイズ処理を施す場合の処理方法、処理条件と Cr 拡散の状態について検討した。

## 2. パック法による S 590 のクロマイズ処理

## 2.1 目的

KELLEY<sup>3)</sup> 以来、粉末法による炭素鋼のクロマイズ処理には、金属 Cr 粉末またはフェロクロム粉末、焼結防

\* 昭和45年4月8日受付

\*\* 東京芝浦電気(株)

\*\*\* 東京芝浦電気(株) 工博

Table 1. Chemical composition of test specimens.

	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	W	Ti	Al	C	Others
S 590	20.15	19.90	20.15	3.95	3.95	4.05	—	—	0.43	Rem Fe
S 816	20.05	20.05	Rem	4.05	3.90	4.05	—	—	0.37	Fe 4.00
16Cr-14Ni-3W	16.05	14.10	—	—	—	2.75	0.50	—	0.13	Rem Fe
18Cr-8Ni	18.10	8.05	—	—	—	—	—	—	0.20	Rem Fe
12Cr	12.0	—	—	0.13	—	—	—	—	0.12	Rem Fe

止用耐火物粉末およびハロゲン化アンモニウムの混合物が使用されてきた。そこで本実験ではまずはじめに、電解 Cr 粉末、溶融アルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) および塩化アンモニウムから成る処理粉末により、Cr 粉末/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末比および塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) の添加量を変えて、代表的ガスタービン羽根材である S 590 合金のクロマイズ処理を試みた。

2.2 実験方法

供試材は Table 1 に示す組成の S 590 で、試験片の大きさは、20×20×5 mm のクーボン状のものを用いた。試験片表面は #600 エメリー紙で仕上げアセトンで脱脂を行なった。処理粉末として電解 Cr (-60 メッシュ)、溶融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+250 メッシュ 20~35%、-325 メッシュ 35~50%) および試薬 1 級の NH<sub>4</sub>Cl を用いた。処理粉末はあらかじめ所定の組成に調合してボールミルで約 5 hr 混合し、Fig. 1 (a) に示すレトルトに充填して前述の試験片 2 個を粉末中に埋没させた。さらにレトルトに振動を与え粉末の compaction を行ない蓋をして横型水素電気炉に装填し、1100°C×10 hr の加熱を行なった。この場合加熱および冷却には 4 hr を要した。各試験片の Cr 拡散状況は、断面の顕微鏡写真および X 線マイクロアナライザー (EPMA) による Cr 濃度曲線から検討した。

2.3 実験結果および考察

顕微鏡組織から識別される Cr 拡散層 (以後クロマイズ層と呼ぶ) と処理粉末組成との関係は、Table 2 に示

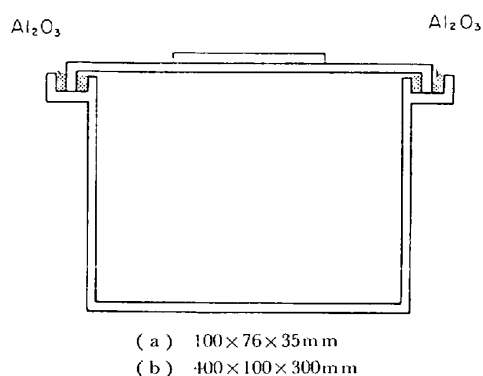


Fig. 1. Retort for pack powder method.

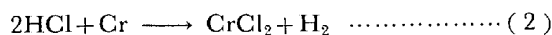
Table 2. Effect of powder composition on depth of chromized layer (treated at 1100°C for 10hr).

Test No	Composition of powder		Depth of chromized layer (μ)
	Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weight ratio	NH <sub>4</sub> Cl (wt%)	
3-2	1/1	1	11-19
3-4	1/2	2	15-19
3-6	1/2	0.5	11-19
3-8	1/4	2	20-28
3-10	1/4	1	15-19
3-12	1/4	0.5	11-22
5-3	1/4	0.2	4-15

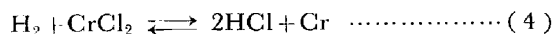
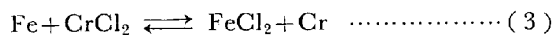
すとおりである。この実験で、Cr 粉末/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末比が、1/1 および 1/2 の場合は、試験片表面に Cr が不均一に析出し、また処理粉末の焼結も著しいが、同比が 1/4 の場合は粉末の焼結も軽微で、比較的なめらかな表面状態が得られた。また NH<sub>4</sub>Cl の添加量の増加に伴ってクロマイズ層の厚さが大きく均一になる傾向が認められた。

このパック法によるクロマイズ処理過程においては、次の反応で生成した金属 Cr が、金属表面に供給され、この Cr が内部に拡散することによってクロマイズ層が得られるものと考えられる。

すなわちまず塩化アンモニウムの熱分解により生成した塩化水素が金属 Cr と反応して塩化クロムを生成する。



この塩化クロム CrCl<sub>2</sub> は次の置換反応あるいは還元反応により金属表面に Cr を供給する。



(3) の置換反応は金属表面の Fe の activity で決定されるが供試材の S 590 合金 (20Cr-20Ni-20Co-4Mo-4W-4Nb-Rem. Fe) の Fe 含有量は僅か 27% であり、鉄鋼に対するクロマイズ処理の場合よりも置換反応の速度は、はるかに小さいものと考えられる。T. P. HOAR<sup>11)</sup> は、 $x\text{M} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons x\text{MCl}_2/x$  の形の反応速度における平衡定数を報告している。すなわち Fig. 2 に示すよう

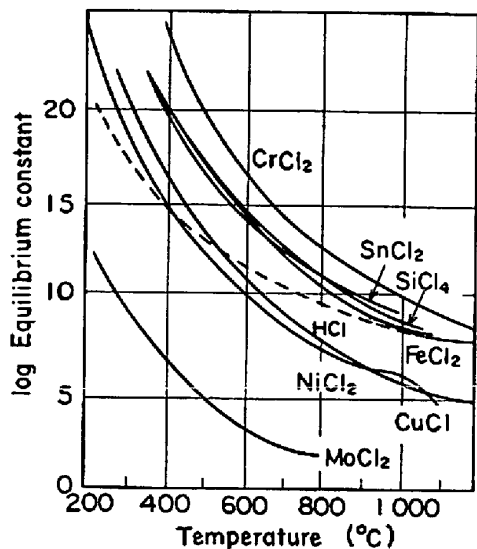
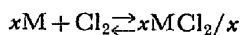


Fig. 2. Variation with temperature of the equilibrium constant for the reactions.



(after T. P. HOAR and E. A. G. CROOM)<sup>11)</sup>.

に Fe-Cr の置換反応における平衡定数  $\log K_1 = \log K_{Cr} - \log K_{Fe}$  に比べて, S 590 に含有される Ni や Mo に対する平衡定数  $\log K_2 = \log K_{Cr} - \log K_{Ni}$ ,  $\log K_3 = \log K_{Cr} - \log K_{Mo}$  のほうが大きく, クロマイズ処理過程で Cr と Ni, Mo の置換が起こり難いことを示している. 一方 Fig. 2 の  $\log K_H$  を示す曲線はクロマイズ処理温度, 1100°C 付近で  $\log K_{Fe}$  を示す曲線とほぼ一致しており,  $\log K_{Cr}$  曲線に接近している. したがって Fe 含有量の少ない S 590 合金のクロマイズ処理過程における反応は, Fe との置換よりも H との置換すなわち(4)式の還元反応が支配的であると考えられる. 塩化クロムの熱分解  $CrCl_2 \rightarrow Cr + Cl_2$  なる反応は, クロマイズ処理の場合ほとんど関与しないといわれている<sup>12)</sup>.

本試験条件 1100°C×10 hr の処理で得られたクロマイズ層の一例 (Test No 3-8) の顕微鏡組織および EPMA で測定した Cr 濃度曲線をそれぞれ Photo. 1, Fig. 3 に示す. クロマイズ層表面の Cr 濃度は 83%, Cr 濃度 50% 以上の層の厚さは 26 μである. Fig. 4 の Cr 濃度曲線において, 50%Cr の点に濃度勾配の折点が見られ, それより内部では Cr 濃度が急激に減少しているが, この位置は Fig. 3 の顕微鏡組織のクロマイズ層-基材の境界に相当する. したがって顕微鏡組織から識別されるクロマイズ層は 50%以上の Cr を含有することが確認された. 他の実験条件においてもクロマイズ層表面の Cr 濃度と, 濃度勾配の折点における Cr 濃度は Test No 3-8 の場合と同様であった. これらの EPMA による測定結果では, 吸収補正, 原子番号補正, 蛍光効

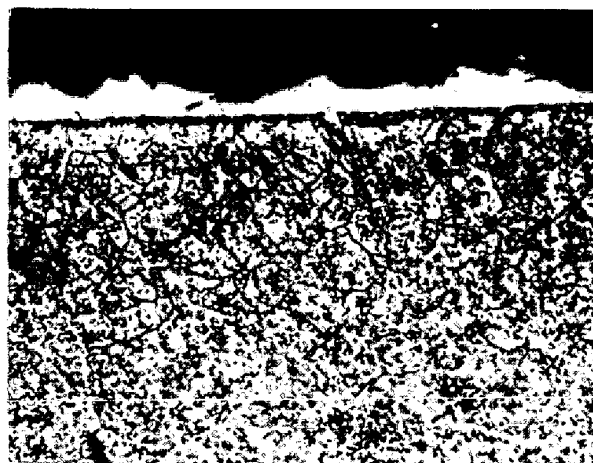


Photo. 1. Microstructure of chromized layer on S 590 alloy (treated at 1100°C for 10 hr by pack method). ×240 (2/3)

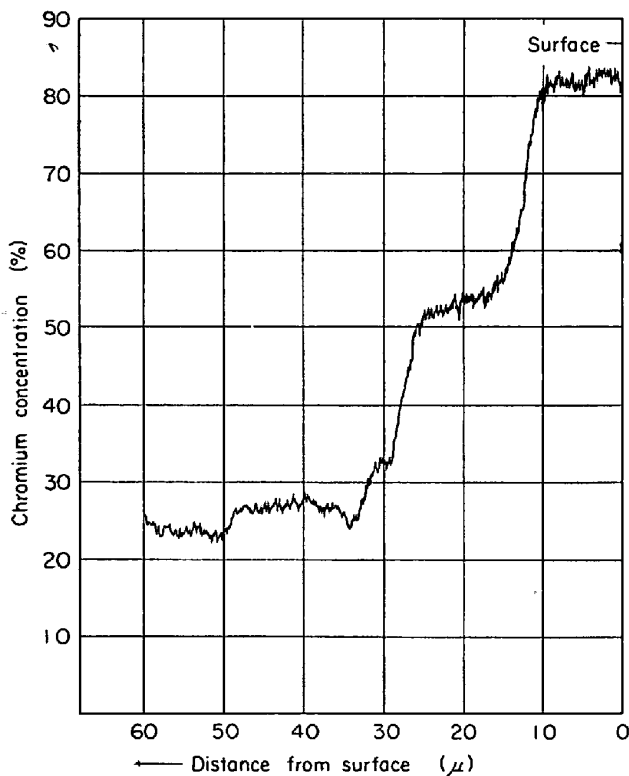


Fig. 3. Chromium concentration profile for chromized layer of S 590 alloy (by EPMA).

果補正は施されていない. しかしながら 100%Cr の標準試料 (厚手のクロムメッキを施したもの) でフルスケールを合わせると Cr 濃度曲線の基材の部分における Cr 濃度指示が S 590 の Cr 含有量とほぼ一致する.

本実験条件においては, S 590 合金の表面に最高 28 μ のクロマイズ層が得られたが, 処理温度を高く, 処理時間を延長させればさらにクロマイズ層を厚くすることが可能である. しかしながら基材結晶粒の粗大化などの弊

害があるので、結局 Fe 含有量の低い S 590 合金にパック法でクロマイズ処理を施す場合は  $30\mu$  以上のクロマイズ層を得ることが困難であることがわかった。

### 3. 水素ガス通気によるクロマイズ処理

#### 3.1 目的

前述のように S 590 のクロマイズ処理においては、とくに還元反応が支配的であると考えられるが、この反応を促進させるため本実験では、クロマイズ処理粉末中に水素ガスを通気することを試み、前章のパック法による試験結果と対比した。また S 590 のほかに 4 種の合金を試験片とし、合金組成とクロマイズ層の厚さおよび組成との関係を検討した。

#### 3.2 実験方法

前章と同じ処理粉末と試験片とを、Fig. 4 に示す大型レトルトに装填し蓋をして完全に密閉した後、露点  $-45^{\circ}\text{C}$  以下の水素ガスを通気しながら炭化珪素発熱体の電気炉で加熱した。処理粉末の組成は前章の実験結果から判明した最適と思われる組成、すなわち  $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末比  $1/4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  2%とした。水素の流量は  $10\text{l/hr}$  とした。加熱条件は、昇温 10 hr、処理温度での保持 10 hr、冷却 10 hr であつた。供試材は S 590 のほか、Table 1 に示す組成の S 816、16Cr-14Ni-3W 鋼、18-8 ステンレス鋼、および 12Cr 鋼の計 5 種類の材料を用いた。

#### 3.3 実験結果および考察

顕微鏡組成から識別されるクロマイズ層の厚さとクロマイズ処理温度との関係は、Fig. 5 に示すとおりで処理温度が高いほどクロマイズ層の厚さが大きくなる傾向が

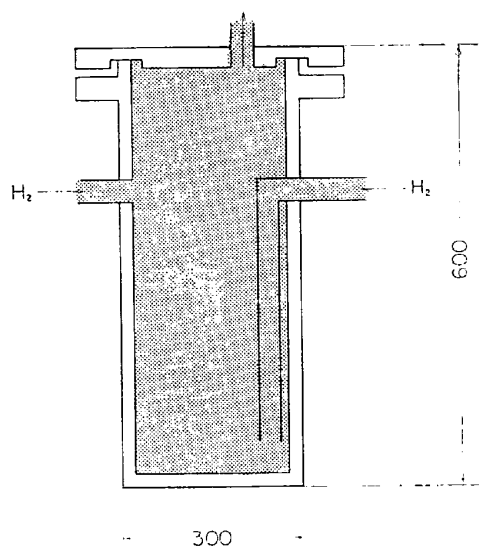


Fig. 4. Retort for powder method with hydrogen gas flow.

認められた。  $1100^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$  の処理で S 590 に生成するクロマイズ層は約  $50\mu$  で、前章の小型レトルトによるパック法に比較して厚い層が得られることがわかったが、これは水素ガスの通気による効果およびレトルトを大型にしたことによる影響と考えられる。Fig. 6 ではオーステナイト系合金のクロマイズ層厚さは、比較的処理温度の影響が小さく、12Cr 鋼の場合は温度の影響が著しく大きいことを示している。Photo. 2 には  $1050^{\circ}\text{C} \times 10\text{hr}$  の処理により得られたクロマイズ層の顕微鏡組織を示す。12Cr 鋼のクロマイズ層には柱状晶が発達しておりオーステナイト系合金に生成したクロマイズ層よりもはるかに厚い層が得られた。

次に EPMA によりクロマイズ層の表面から母材との境界層までの Cr 濃度を測定した結果を Fig. 6 に示す。この Cr 濃度曲線からクロマイズ層表面の Cr 濃度と、Cr 濃度 40% 以上の層の厚さを求めると Table 3 のようになる。(緒言で述べたように C 重油燃焼ガスに対する防食表面処理として要求される最低 Cr 濃度を 40% と考えた) 表面の Cr 濃度は S 590、12Cr 鋼、S 816 に生成したクロマイズ層が高く、76~84%であつた。また Cr 濃度 40% 以上の層の厚さは、16Cr-14Ni-3W 鋼、

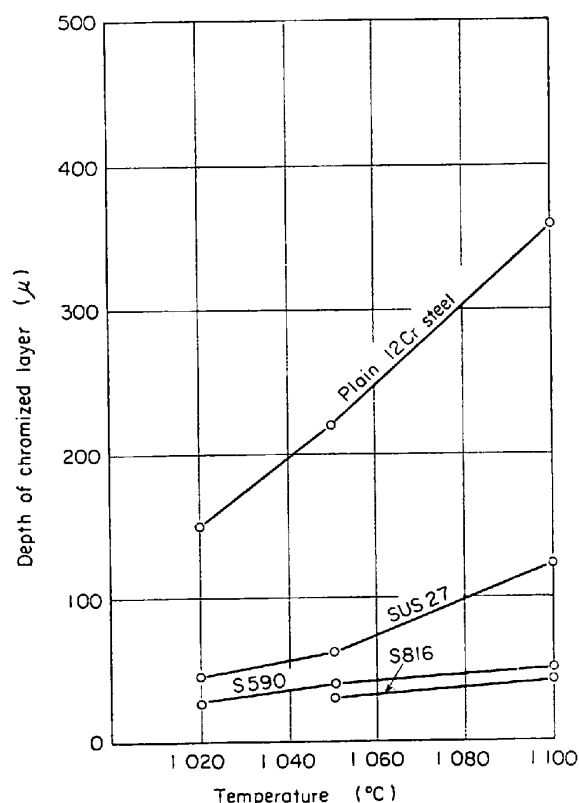


Fig. 5. Temperature dependence for depth of chromized layer on various alloys (treated at  $1050^{\circ}\text{C}$  for 10 hr by powder method with hydrogen gas flow).

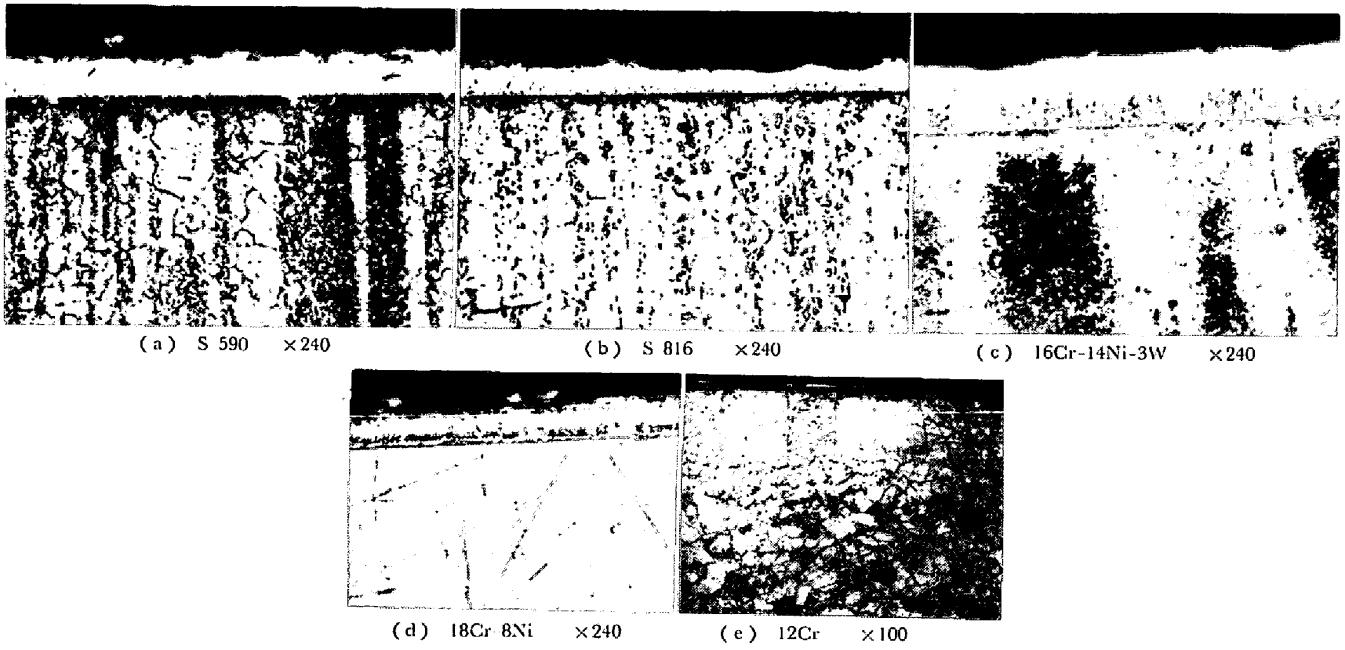


Photo. 2. Microstructure of chromized layer on various alloys (treated at 1050°C for 10 hr by powder method with hydrogen gas flow). (1/2)

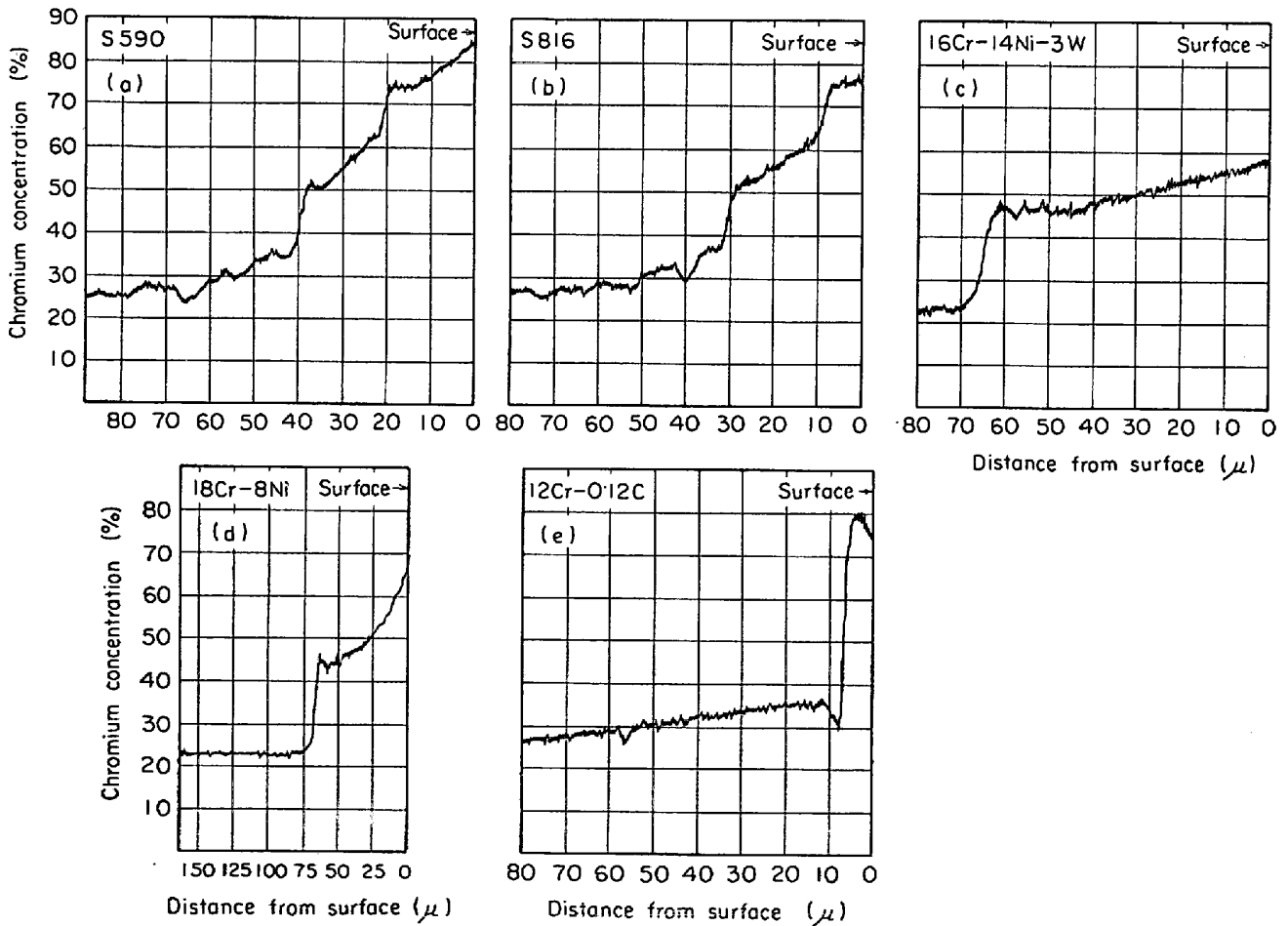


Fig. 6. Chromium concentration profiles for chromized layers of various alloys (by EPMA).

Table 3. Surface chromium concentration and depth of chromized layer.

	Surface chromium concentration (%)	Depth of chromized layer (>40%Cr)
S 590	84	40
S 816	76	31
16Cr-14Ni-3W	57	64
18Cr-8Ni	67	63
12Cr	79	7

18-8 ステンレス鋼の場合が大きく 63~64 $\mu$ であった。このように同じクロマイズ処理条件においても表面 Cr 濃度やクロマイズ層の厚さが異なるのは、基材の化学組成、結晶構造により Cr の拡散速度が異なるためである。

クロマイズ層の組織は基材の化学組成によつて異なるが、いま Fe または Fe-Cr 合金の場合を考えると、Fig. 7 (a) の Fe-Cr 平衡状態図から明かなようにクロマイズ処理温度 (1050~1100°C) で約 13%Cr までは  $\gamma$ (fcc) で、Cr 濃度がさらに高くなれば  $\alpha$ (bcc) となる。したがつてクロマイズ処理温度においては、クロマイズ層表層の部分は  $\alpha$  であり基材側は  $\gamma$  である。基材中に Ni, Co などのオーステナイト生成元素が含まれる場合は  $\gamma$  ループの領域が広がる。Fig. 6(b) は Fe-Ni-Cr 状態図の 8%Ni における断面組織図であるが、クロマイズ処理温度 1050°C においては、約 37%Cr の点に  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  の変態がある。

いま Cr の濃度勾配を  $dc/dx$ 、 $\gamma$  相および  $\alpha$  相における Cr の拡散定数をそれぞれ  $D_\gamma$ 、 $D_\alpha$  とし、 $\alpha$ - $\gamma$  境界面の単位面積当たりの Cr 拡散を考えると、 $D_\gamma(dc/dx)_\gamma = D_\alpha(dc/dx)_\alpha$  なる関係が成立する。ところが Cr の拡散定数は  $\gamma$  相中におけるよりも  $\alpha$  相中におけるほうが大きく、 $D_\gamma < D_\alpha$  であるから、 $(dc/dx)_\gamma > (dc/dx)_\alpha$  となる。すなわちクロマイズ層の表層から  $\alpha$ - $\gamma$  の境界面までの  $\alpha$  相における Cr 濃度勾配は比較的ゆるやかで、この境界面より内部にかけての濃度勾配は大きくなるはずである。Fig. 6(c), (d) に示すように 16Cr-14Ni-3W 鋼 18-8 ステンレス鋼の場合にこの濃度勾配の折点が明りように現われている。

#### 4. クロム・鉄・混合粉末によるバック法クロマイズ処理

##### 4.1 目的

Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 系の処理粉末でクロマイズ処理を行なった場合、S 590、S 816 などのオーステナイト系耐熱合金の表面に生成するクロマイズ層の厚さは 40~50

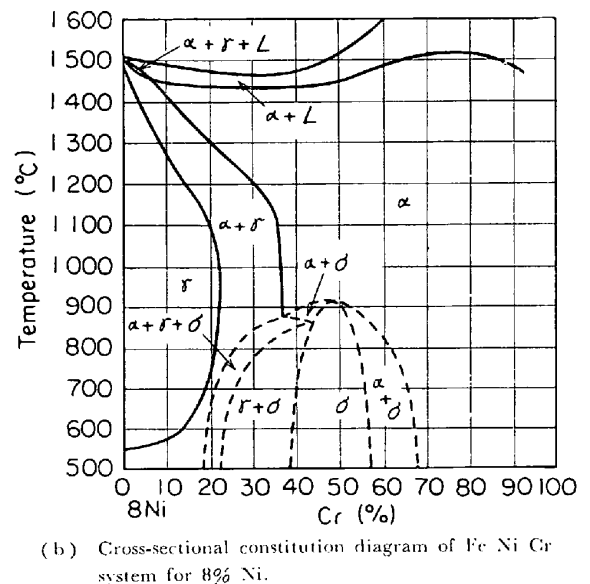
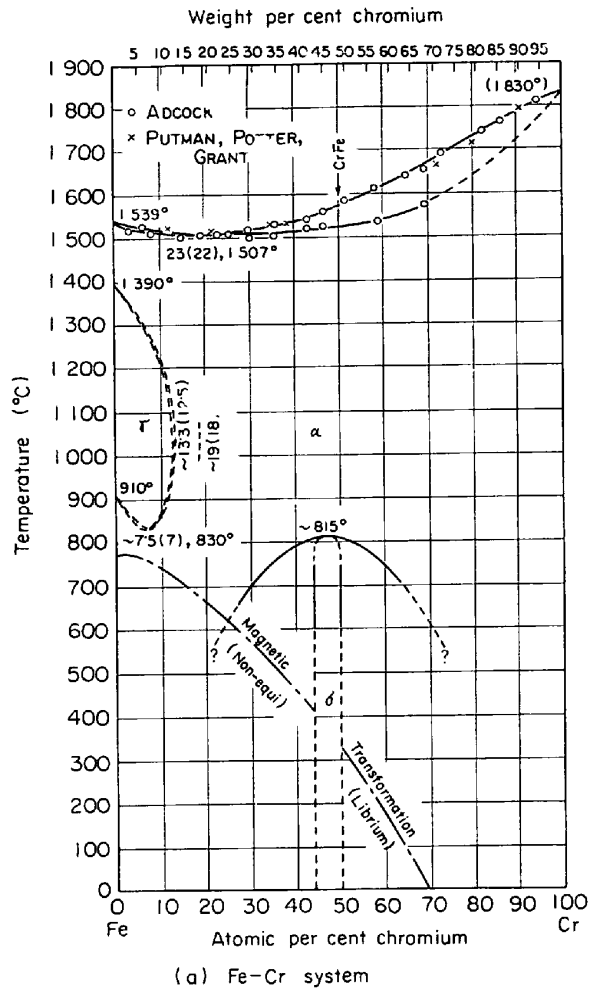
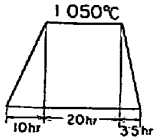
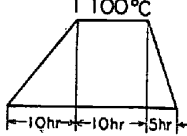
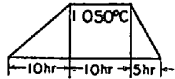


Fig. 7. Equilibrium phase diagram of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni system.

$\mu$ であることが前述の実験結果で明らかとなった。ガスタービンの防食表面処理に適用する場合さらに厚い層が得られれば当然翼の寿命が伸びることが予想される。と

Table 4. Composition of powder and heating condition for modified pack chromizing.

Test No	Retort	Composition of powder (wt%)				Time-temperature curve
		Electrolytic chromium powder	Electrolytic iron powder	Fused alumina powder	Ammonium chloride	
4-1	Fig. 1(a)	28.5	0	66.7	4.8	
4-2	"	23.7	4.8	66.7	4.8	
4-3	"	19.0	9.5	66.7	4.8	
4-4	"	16.7	11.8	66.7	4.8	
4-5	"	14.3	14.25	66.7	4.8	
4-6	"	9.5	19.0	66.7	4.8	
5-1	Fig. 1(b)	19.6	9.8	68.6	2.0	
5-2	"	24.5	4.9	68.6	2.0	
5-3	"	27.0	2.4	68.6	2.0	
5-4	"	28.0	1.0	68.6	2.0	
5-5	"	19.8	9.9	69.3	1.0	
5-6	"	19.85	9.93	69.47	0.75	
5-7	"	19.9	9.95	69.65	0.5	
5-8	"	19.8	9.9	69.3	1.0	
5-9	"	19.6	9.8	68.6	2.0	

ここで Cr の拡散速度を大きくするためオーステナイト系耐熱合金の表面に、純鉄をメッキして拡散熱処理を施し、さらに Cr をメッキして拡散熱処理を行えば、 $100\mu$  前後の厚い Cr 拡散層が得られることが報告されている<sup>7)</sup>。ただしこのメッキによるクロマイズ法は、2回のメッキ工程、2回の真空中での拡散熱処理工程が必要なので管理がむずかしく多額の費用を要する。そこで筆者らは粉末法の特徴を生かしてクロマイズ層を成長させることを目的とし、Cr-Fe 混合粉末によるパック法クロマイズ処理を試み、とくに Fe 粉末の混合比率がクロマイズ層の厚さ、Cr 濃度におよぼす影響について検討した。

#### 4.2 実験方法

前述の実験で使用した Cr,  $Al_2O_3$  粉末、試薬 1 級の  $NH_4Cl$  と  $-100$  メッシュの電解鉄粉末とを混合し、Fig. 1(a) または Fig. 1(b) に示すような 18-8 ステンレス鋼製レトルトに入れて、S 590 合金の試験片を埋め水素炉中でクロマイズ処理を行なった。処理粉末の組成および加熱条件は、Table 4 のとおりである。

#### 4.3 実験結果

Cr/Fe 粉末比と顕微鏡組織から識別されるクロマイズ層の厚さおよび表面 Cr 濃度との関係を Fig. 8 に示す。Fe 粉末の添加によつてクロマイズ層の厚さが増大するが、Cr/Fe 比を 50/50 以下にすると逆に厚さが減少する。また表面の Cr 濃度は、Fe 粉末の添加に伴つてほぼ直線的に減少することがわかつた。Cr/Fe 粉末比が 67/33 (Test No 4-3) の条件で得られたクロマイズ層

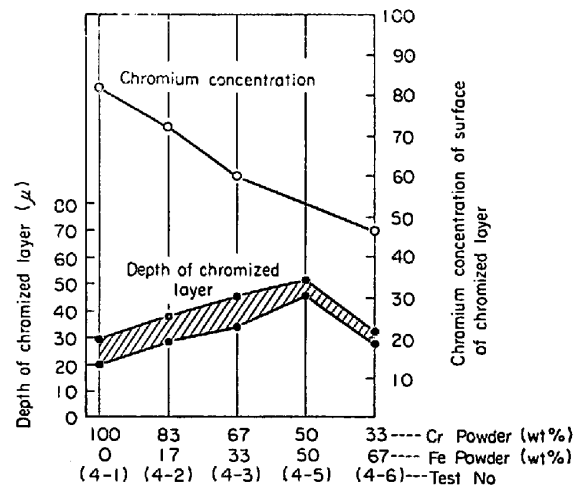


Fig. 8. Effect of Fe powder/Cr powder ratio on depth of chromized layer and surface chromium concentration ( $1050^\circ C \times 20$  hr, treated by small retort shown in Fig. 1 (a), base metal: S 590).

の顕微鏡組織を Photo. 3 に示す。表層部には  $Al_2O_3$  微粉末を包み込んだ部分が認められるが、これは Fe 粉末を添加したときのみに見られる現象で、その原因は明らかではない。

この小型レトルトによる実験で、Fe 粉末の添加がクロマイズ層の成長に顕著な効果があることが判明したので、次に Fig. 1(b) に示す大型レトルトによりクロマイズ処理を行なった。処理条件は、Table 5 に示すように前述の結果を参考として、Cr:Fe: $Al_2O_3$  比を 2:1:7 と一定にし、 $NH_4Cl$  添加量の影響を見る実験と、 $Al_2O_3$  および  $NH_4Cl$  をそれぞれ 69%、2.0%の一定と

し、Cr/Fe 比の影響を調べる実験とを行なった。Fig. 9 は NH<sub>4</sub>Cl 添加量とクロマイズ層の厚さととの関係を示す

ものである。この図では表層の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子を内包する部分も含めてクロマイズ層厚さとし、この部分を含ま



Photo. 3. Microstructure of chromized layer on S 590 alloy obtained by modified powder method (treated for 1 050°C for 20 hr by small retort shown in Fig. 1. (a), Cr powder/Fe powder = 2/1). ×240 (2/3)

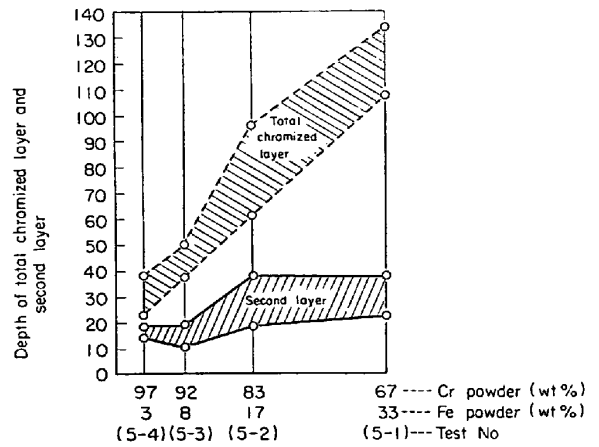


Fig. 10. Effect of Fe powder/Cr powder ratio on depth of total chromized layer and depth of second layer (1 100°C × 10 hr, treated by large retort shown in Fig. 1. (b), base metal: S 590).

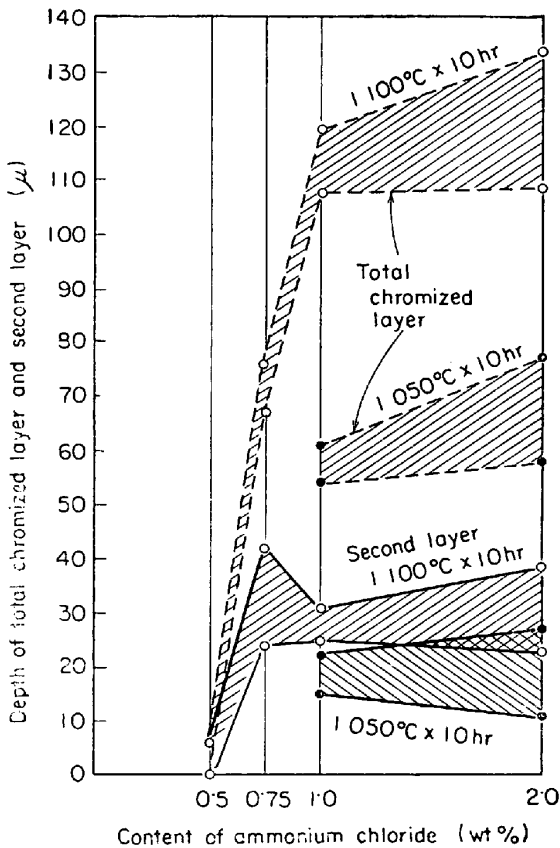


Fig. 9. Effect of ammonium chloride content on depth of total chromized layer and depth of second layer (Cr : Fe : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 : 1 : 7, treated by large retort shown in Fig. 1. (b), base metal: S 590).

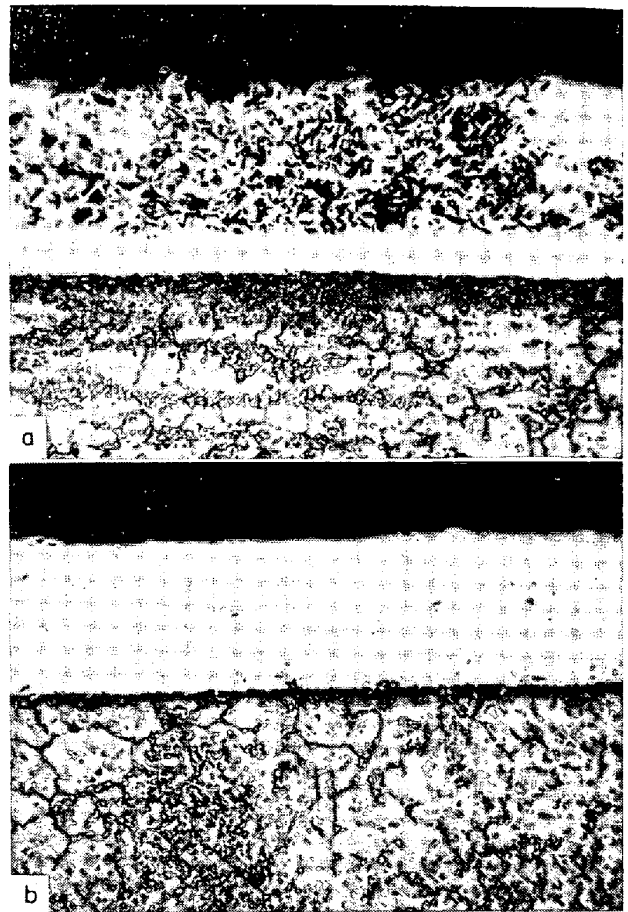


Photo. 4. Microstructure of chromized layer on S 590 alloy obtained by modified powder method (treated at 1 100°C for 10 hr by large retort shown in Fig. 1. (b), Cr powder/Fe powder = 2/1). ×240 (2/3)



ない層を第2層として表示してある。NH<sub>4</sub>Cl 添加量が0.5%の場合は、ほとんどクロマイズ層は生成しないが、0.75 および1%の添加でそれぞれ66~76 $\mu$ 、108~118 $\mu$ の層が得られる。NH<sub>4</sub>Cl 量を2%としても層の厚さはほとんど増加しない。

次に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl を一定とした場合の Cr/Fe 粉末比とクロマイズ層厚さとの関係は Fig. 10 に示すとおりである。前述の小型レトルトによる実験結果と同じように Fe 粉末の増加に伴って層の厚さはほぼ直線的に増加するが、Cr/Fe 粉末比が 83/17 以下に Fe 粉末を増加すると表層の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内包する部分が成長する傾向が認められた。また Test No 4-1~4-6 の小型レトルトによる実験結果に比べて Test No 5-1~5-9 の大型レトルトによる実験では、NH<sub>4</sub>Cl 量を 1/2 にしたにもかかわらず、同じ Cr:Fe:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末比で厚いクロマイズ層が得られ、レトルトの寸法の影響が大きいことがわかった。

大型レトルトによる実験で得られたクロマイズ層の顕微鏡組織の一例 (Test No 5-1) を Photo. 4(a) に示すが、同じ試験片表面に局部的に非常に平滑な面が認められ、この部分の顕微鏡組織は Photo. 4(b) に示すように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子を内包する表層がほとんど認められず、理想的なクロマイズ層となっている。

次に Test No 5-8 で S 590 合金表面に生成したク

ロマイズ層の Cr 濃度、Fe 濃度の EPMA による測定結果を Fig. 11 に示す。表層の Cr 濃度は約 60%で、Photo. 1, Fig. 6 (a) よりも低いが、表面から 50%Cr (濃度勾配の折点) までの厚さは 56 $\mu$ 、40%Cr までの厚さは 60 $\mu$  で、厚い層が得られていることがわかる。一方クロマイズ層の Fe 濃度は 40~43% で基材 S 590 中の Fe より高い。Fig. 11 の濃度曲線は表面の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を内包している部分がほとんどない箇所を走査したものであるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 内包層のある場合は、ビームが Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子を通過する点で Cr 濃度が低下し Al のピークが現われた。

以上の実験結果で Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 系処理粉末に Fe 粉末を加えるとクロマイズ層の厚さが著しく大きくなることがわかった。これは Fe 粉末の添加によつて塩化鉄 (FeCl<sub>2</sub>) が生成し、この FeCl<sub>2</sub> が還元反応によつて Cr とともに金属表面に析出シクロマイズ処理時の活性体積 (拡散原子 Cr の濃度勾配の大きい部分) 中の Cr 濃度が低下し Cr の拡散定数が大きくなるためと考えられる。

A. Y. SHINYANOV<sup>12)</sup>によると Fe-Cr 合金中に Cr が拡散する場合の活性化エネルギーについて Fig. 12 に示す値を報告している。これによると Cr が 60%以下の場合 Cr 濃度の減少 (Fe 濃度の増加) に伴つて活性化エネルギーが小さく、したがつて拡散定数が大きくなつ

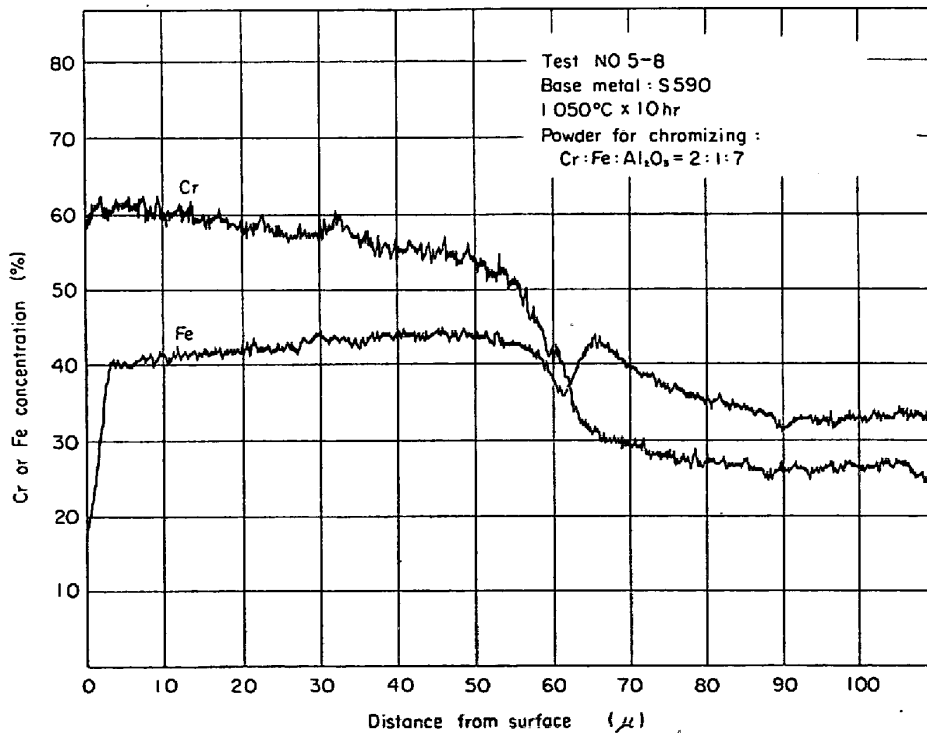


Fig. 11. Chromium or iron concentration profile for chromized layer of S 590 alloy (by modified pack chromizing).

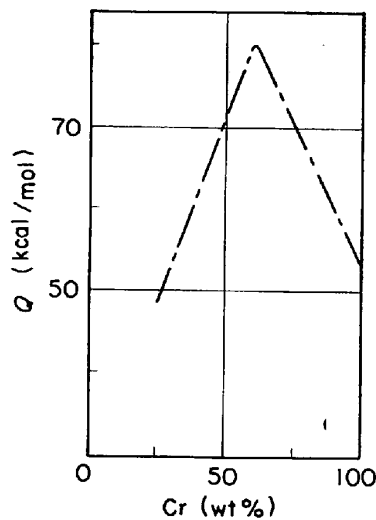


Fig. 12. Activation energy of chromium diffusion in Fe-Cr alloy<sup>12)</sup>.

ている。Fig. 15 の Cr 濃度曲線で明らかなように、Fe 粉末を Cr/Fe 比で 2/1 なる割合で加えた場合 S 590 合金に生成されるクロマイズ層には表面から基材表面まで 40~45% の Fe が含まれているが、この Fe が Cr 濃度を調整し、Cr の拡散を促進するものと考えられる。Fe 粉末の添加でクロマイズ層の Cr 濃度は低下するが、前述の Test No 4-3, 5-8 の条件 (Cr/Fe 粉末比 2/1) では表面 Cr 濃度 60% を確保でき、 $Al_2O_3$  内包層が表面に生成している状態でもガスタービン翼の防食表面処理として、きわめて満足すべき性能を示すことを C 重油燃焼ガス腐食試験で確認している。ガスタービン翼用のオーステナイト系耐熱合金に  $50\mu$  以上の厚いクロマイズ層を生成させる方法としては、前述の特許<sup>9)</sup> のメッキ法よりも筆者らが開発した改良粉末法のほうが工業化に適すると思われる。

## 5. 結 言

代表的ガスタービン用羽根材 S 590 合金を主たる対象として粉末法によるクロマイズ処理方法を検討し、次のような結果を得た。

(1) Cr- $Al_2O_3$ - $NH_4Cl$  系処理粉末を用い小型レットによるパック法で S 590 クロマイズの処理 ( $1100^\circ C \times 10$  hr) を行なった結果、Cr/ $Al_2O_3$  粉末比が 1/4、 $NH_4Cl$  添加量が 2% の処理粉末組成で  $28\mu$  のクロマイズ層が得られた。処理粉末の組成にかかわらずクロマイズ層表面の Cr 濃度は約 83% であつた。Cr 濃度曲線の 55% Cr の点に濃度勾配の折点があり、この点が顕微鏡組織のクロマイズ層-基材の境界近傍とほぼ一致する。

(2) 同じ処理粉末を用い大型レットにより粉末中に水素ガスを通気する方式で S 590 を含む 5 種類の耐熱

合金のクロマイズ処理を行ない、次の事項が明らかとなつた。

(a) S 590 に対し小型レットによるパック法の場合よりも厚いクロマイズ層が得られた。

(b) クロマイズ層の表面から内部にかけての Cr 濃度を示す濃度曲線の形は合金の化学組織および結晶構造によつて異なるが、S 590 と S 816, 18-8 ステンレス鋼と 16Cr-14Ni-3W 鋼はそれぞれ同じ形態を示した。

(c) クロマイズ層表面の Cr 濃度は S 590 が最も高く 84% で、次いで 12Cr 鋼 (79%), S 816 (76%), 18-8 ステンレス鋼 (67%), 16Cr-14Ni-3W 鋼 (57%) の順に低下する。また Cr 濃度 40% 以上の層の厚さは 16Cr-14Ni-3W および 18-8 ステンレス鋼が最も大きく  $63.5\mu$  で、S 590 は  $40\mu$  であつた (以上いずれも  $1050^\circ C \times 10$  hr の処理の場合)。

(d) 18-8 ステンレス鋼および 16Cr-14Ni-3W 鋼の Cr 濃度曲線には、クロマイズ処理温度において  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$  変態に相当する Cr 濃度の点に Cr 濃度勾配の折点が認められた。

(3) Cr- $Al_2O_3$ - $NH_4Cl$  系処理粉末に Fe 粉末を添加すると、S 590 に生成するクロマイズ層の厚さを大きくすることができる。ただし Fe 粉末添加量の増加によつてクロマイズ層の Cr 濃度は減少するが、Cr 粉末/Fe 粉末比を 2/1 ((Cr+Fe)/ $Al_2O_3$  比を 3/7) とした処理粉末ではクロマイズ層の表面 Cr 濃度を 60% に保つことができる。

(4) 処理粉末に Fe 粉末を添加するとクロマイズ処理過程で  $FeCl_2$  が生成し、これが還元反応によつて金属表面に析出して Cr 濃度を低下させる。したがつて Cr の拡散定数が大きくなり、厚いクロマイズ層が得られるものと考えられる。

以上おもにオーステナイト系耐熱合金の粉末法によるクロマイズ法について述べたが、クロマイズ処理の耐食性、機械的性質についての報告は次にゆずりたい。

終わりにあたり本研究の遂行に絶大なご協力をいただいた石川島播磨重工株式会社 航空エンジン事業部 田無工場、熱処理工場課 渡嶋課長殿に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) H. LEWIS: J. Inst. of Fuel, 39 (1966), p. 8
- 2) International Nickel Company Ltd. Public, (1967)
- 3) F. C. KELLEY: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 43 (1923), p. 35
- 4) G. A. SAMUEL, et al.: US Pat. 3 021 231 (1962)

- 
- 5) G. BECHER, et al.: U. K. Pat. 492 521 (1937)  
6) H. S. COOPER: U. S. Pat. 2 141 640 (1938)  
7) グイ・ファバー: 特許公報 昭 42-1 405  
8) ポールヴェリイ: 特許公報 昭 34-6 969  
9) R. L. SAMUEL, et al.: Metal Treat., 18 (1951),  
p. 354, 407, 440, 495  
10) R. L. SAMUEL, et al.: Trans. Inst. Met. Finish.  
4th Inst. Conf., 31 (1954), p. 153~166  
11) T. P. HOAR, et al.: J. Iron Steel Inst., 169  
(1951), p. 101  
12) A. Y. SHINYANOV: Phys. Metallurgy and Me-  
tallography, 20 (1965) 6, p. 77
-