

論 文

UDC 621.793.6 : 669.14.018.5 : 669.268.66

耐熱合金に生成するクロマイズ層の特性におよぼす
基材組成および処理粉末組成の影響*

帆足 純**・吉本 三則***・勝田 実***・吉田 宏***

Effect of Composition of Substrates and Constituent of Chromizing Powder
on Properties of Chromized Layer Formed on Heat-resistant Alloys

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

Synopsis:

Effects of chemical composition of substrates and constituents of chromizing powder on the thickness and chromium concentration of chromized layer have been investigated. The thickness of chromized layer on austenitic alloy is determined by contents of carbon and carbide forming elements in the substrate. The thickness of chromized layer of Cr-Ni austenitic steel which contains more than 0.2% C is limited to a small value because chromium carbides formed on boundaries of chromized layer and the substrate become a barrier against chromium diffusion. But chromized layer of more than 100 μ is obtained on high carbon super alloys such as S590 and S816, primarily because these alloys contain large amounts of carbide forming elements.

A clear relationship is found between the thickness of the chromized layer on ferritic stainless steel and the chromium equivalent of the substrate steel. A remarkable increase of thickness of the layer is detected when chromium equivalent of the substrate steel exceeds 7.5. It has been already reported that addition of iron powder to Cr-Al₂O₃ chromizing powder gives a pronounced effect on growth of chromized layer of austenitic alloys, but the use of ferro-chromium powder is not so effective as the addition of iron powder.

(Received Oct. 9, 1971)

1. 緒 言

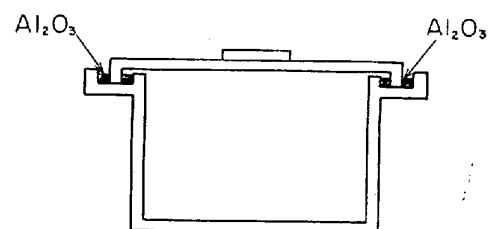
筆者らは重油燃焼ガスタービン翼の防食表面処理としてクロム拡散浸透処理(以降クロマイズ処理と呼ぶ)に着目し、現用の耐熱合金にクロマイズ処理を施す場合の処理条件、クロマイズ処理されたオーステナイト系耐熱合金の耐食性、機械的性質および組織変化について研究を行なってきた¹⁾²⁾。今回の研究では主にクロマイズ層の厚さおよびクロマイズ層のCr濃度におよぼす基材の化学組成および処理粉末の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 クロマイズ処理方法

Fig. 1 に示すような 18-8 ステンレス鋼製のレトルトを用いパック法によつてクロマイズ処理を行なつた。使用した粉末の組成および粒度を Table 1 に、また粉末混合比を Table 2 に示す。Cr, Al₂O₃, NH₄Cl から成るクロマイズ処理粉末に Fe 粉末を添加するとクロマイ

ズ層の Cr 濃度が調整され、オーステナイト合金に生成するクロマイズ層の厚さを成長させることを見出しすでに報告¹⁾したが、Table 2 の No ①粉末混合比はこの既報の実験結果に基づいて決めたものである。No ②の粉末は No ①と同組成で微粉末のものであり、No ③



400 × 100 × 300 mm
(Length) (Width) (Depth)

Fig. 1. Retort for pack powder method.

* 昭和 46 年 10 月 9 日受付

** 東京芝浦電気(株)タービン開発部

*** 東京芝浦電気(株)総合研究所

Table 1. Chemical composition and particle size of powder used for chromizing.

Symbol	Designation	Composition	Particle size
Cr-1	Medium mesh electrolytic chromium powder	C 0.011%	-60 mesh
Cr-2	Fine mesh electrolytic chromium powder	C 0.011%	-270 mesh
FC-1	High carbon ferrochromium powder	Cr 53.6%, Fe 46.1% C 0.31%	-60 mesh
FC-2	Low carbon ferrochromium powder	Cr 71.3%, Fe 28.7% C 0.005%	-60 mesh
Fe-1	Medium mesh iron powder	C 0.005%	-60 mesh
Fe-2	Fine mesh iron powder	C 0.005%	-325 mesh
Al-1	Medium mesh alumina powder	—	+250 mesh 20~35% -325 mesh 35~50%
Al-2	Fine particle alumina powder	—	-10 μ

Table 2. Mixing ratio of powder for chromizing.

Experiment No	Wt % of Cr or Ferro-Cr powder	Wt % of Fe powder	Wt % of Al ₂ O ₃ powder	Wt % of NH ₄ Cl (for total powder)
①	Cr-1 20%	Fe-1 10%	Al-1 70%	1 %
②	Cr-2 20%	Fe-2 10%	Al-2 70%	1 %
③	FC-1 30%	—	Al-2 70%	1 %
④	FC-2 30%	—	Al-2 70%	1 %

Table 4. Conditions for analyses of Cr concentration in chromized layer by EPMA.

Accelerating voltage	15kV
Sample current	0.06 μ A
X-rays	Cr K α , Fe K α
Crystal	LiF
Detector	Kr exa.
Chart speed	20 mm/min
Sample speed	8 μ /min, 24 μ /min

および No ④ の粉末は Cr, Fe 混合粉末の代わりに、フェクロム粉末を含むものである。

Table 3 に供試材の材質および化学組成を示すが、Cr 系ステンレス鋼、Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金から計 21 材質を供した。試験片の大きさはいずれも直径 15 mm, 高さ 10 mm とした。各材質につき 3 個の試験片を処理粉末とともにレトルトに装てんし、電気炉により水素気流中で加熱しクロマイズ処理を行なった。処理条件は 1100°C × 10 hr とした。

2.2 クロマイズ層の厚さおよびクロム濃度測定

クロマイズ層の厚さは試験片断面の顕微鏡写真から求めた。エッチングはマーブル試薬および塩化第 2 銅 + 王水 (S 590 および S 816 基材の場合) によった。

Cr 濃度測定は X 線マイクロアナライザー (EPMA) によつて行ない、試験片断面の表面から内部にかけてビームを走査し Cr 濃度分布曲線を得た。測定条件は Table 4 に示す。

3. 実験結果

3.1 クロマイズ層の厚さ

各供試材のクロマイズ層の平均厚さを Table 5 に示す。クロマイズ層の厚さは測定位置で多少の変動が認められたが各試験片について顕微鏡で数視野の測定を行ない、3 個の試験片の平均値を Table 5 に示した。これらの結果からクロマイズ層の厚さにおよぼす基材化学組成の影響を検討した結果、とくに C 量がクロマイズ層厚さに対し支配的因子であることが判明した。まず Cr-Ni 系ステンレス鋼基材について鋼中の C 量と、顕微鏡組織から判別されるクロマイズ層の厚さとの関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 にとり上げた Cr-Ni 系ステンレス鋼は Cr が 15~25%, Ni が 8~21% でほかに Mo, W, Ti などが添加されたものが含まれているが、いずれもクロマイズ層の厚さは C 量によつて大きく支配され、とくに 0.2% C 以上の鋼ではクロマイズ層の厚さが急激に減少することがわかる。

Table 3. Chemical compositions of test specimens.

Symbol	Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Al	Nb	Ti	N
A	SUS 24	0.09	0.44	0.38	0.024	0.008	0.38	16.88	0.06	—	—	—	0.028	—	—	—
D	SUS 52	0.24	0.41	0.40	0.019	0.010	0.23	12.43	0.05	—	—	—	0.018	—	—	—
E	SUS 53	0.35	0.65	0.45	0.015	0.017	—	13.4	—	—	—	—	—	—	—	—
G	SUH 1	0.45	3.00	0.49	0.019	0.005	0.09	8.33	0.06	—	—	—	—	—	—	—
H	SUH 2	0.35	2.60	0.48	0.025	0.014	0.31	13.47	—	—	—	—	—	—	—	—
X	SUS 38	0.06	0.59	0.50	0.024	0.007	0.21	12.81	—	—	—	—	0.22	—	—	—
B	SUH 31	0.41	2.12	0.41	0.021	0.008	13.87	14.93	0.11	2.65	—	—	—	—	—	—
C	SUS 33	0.022	0.36	1.20	0.021	0.023	14.70	17.65	2.80	1	—	—	—	—	—	—
F	SUS 27	0.05	0.45	1.05	0.022	0.015	8.05	18.10	—	—	—	—	—	—	—	—
J	SUS 29	0.06	0.58	0.96	0.022	0.008	9.49	19.83	0.07	—	—	0.20	—	—	0.37	—
K	SUH 32	0.16	0.75	1.09	0.025	0.021	13.70	23.50	—	—	—	—	—	—	—	—
L	SUH 33	0.21	1.17	1.22	0.026	0.022	21.10	25.60	—	—	—	—	—	—	—	—
S	GT6N	0.14	—	—	—	—	12.0	19.0	—	3.75	—	—	—	1.0	—	1.5
V	A 286	0.05	0.40	1.40	1.003	—	26.0	15.0	1.25	—	0.03	—	0.2	—	2.15	—
W	B 50 A 146 B	0.31	—	—	—	—	9.50	19.0	1.38	1.38	—	—	—	0.4	0.33	—
VV	U 500	0.08	0.75	0.75	0.005	—	Rem	19.0	4.0	Zr	—	18.0	2.9	—	2.9	Fe 4.0
YY	IN 100	0.18	0.02	0.01	0.015	0.002	Rem	10.2	2.83	0.07	0.81	13.3	5.53	—	4.82	Fe 0.15
17	Inco 713 C	0.11	<0.4	<0.2	0.009	0.005	Rem	13.40	4.70	Zr 0.10	—	<0.5	6.10	2.30 (Nb+ Ta)	0.85	Fe 0.80
T	M 252	0.15	0.5	0.5	0.005	—	Rem	19.0	10.0	—	—	10.0	1.0	—	2.6	—
U	S 590	0.43	0.51	1.50	0.013	0.028	19.90	20.15	3.95	4.05	—	20.15	—	3.95	—	—
Y	S 816	0.37	—	—	—	—	20.05	20.05	4.05	4.05	—	Rem	—	3.90	—	Fe 4

Table 5. Depth of chromized layer.

Material of substrate	Constituents of powder for chromizing			
	①	②	③	④
A SUS 24	800 μ	350	820	900
D SUS 52	156	122	240	150
E SUS 53	54	65	145	63
G SUH 1	24	24	19	15
H SUH 2	131	127	230	155
X SUS 33	450	306	335	490
B SUH31	15	10	12	10
C SUS 33	141	156	94	122
F SUS 27	141	127	96	131
J SUS 29	151	161	98	131
K SUH32	141	156	58	112
L SUH33	141	127	51	83
S GT6N	141	136	83	102
V A 286	124	122	23	88
W B50A146B	63	58	60	44
VV U500	141	141	20	68
YY IN 100	146	117	21	102
17 INCO713C	151	107	29	112
T M252	122	112	21	63
U S 590	100	102	12	49
Y S 816	102	112	11	44

つぎに粉末組成の影響を見ると、クロマイズ層の厚さは、粉末組成 No ①、No ② の実験条件の場合が最も大きく、No ④、No ③ の順で減少する。No ①、No ② は Cr-Fe-Al₂O₃ 系の混合粉末であるのに対し、No ③、No ④ はフェロクロム-Al₂O₃ 系混合粉末であることが

大きな相違点である。既報¹⁾では粉末法クロマイズ処理によつてオーステナイト鋼に生成するクロマイズ層は処理粉末中に Fe 粉末を添加することによつて成長させることができることを明らかにしたが、Fe 粉末の代わりにフェロクロム粉末の使用では顕著なクロマイズ層生成効果は得られないことがわかった。

Fig. 2 でとりあげた Cr-Ni 系ステンレス鋼では鋼中の C 量が 0.4% に達するとクロマイズ層の厚さはわずかに 10 μ 程度になるが、超合金の S 590 と S 816 は同じく 0.4% C を含むオーステナイト組織であるのに 90~100 μ のクロマイズ層が得られた。

Ni 基合金の U 500, IN 100 などの場合は 120~150 μ のクロマイズ層が得られた。

Cr 系ステンレス鋼の場合はクロマイズ層の厚さにおよぼす C 量の影響は Cr-Ni 系ステンレス鋼の場合よりはるかに大きく、Fig. 3 に示すように基材中の C 量が約 0.1% 以上になるとクロマイズ層の厚さが急激に減少することがわかった。ただしこの図では SUS 38 と SUS 24 の関係が逆転しており、C 量の高い SUS 24 のクロマイズ層厚さのほうが大きくなっている。そこでこれら Cr 系ステンレス鋼の Cr 当量⁹⁾ とクロマイズ層の厚さとの関係を調べると Fig. 4 に示すようにきわめてはつきりした対応が認められ、基材の Cr 当量が 7.5 以上になるとクロマイズ層の厚さが著しく大きくなることが確

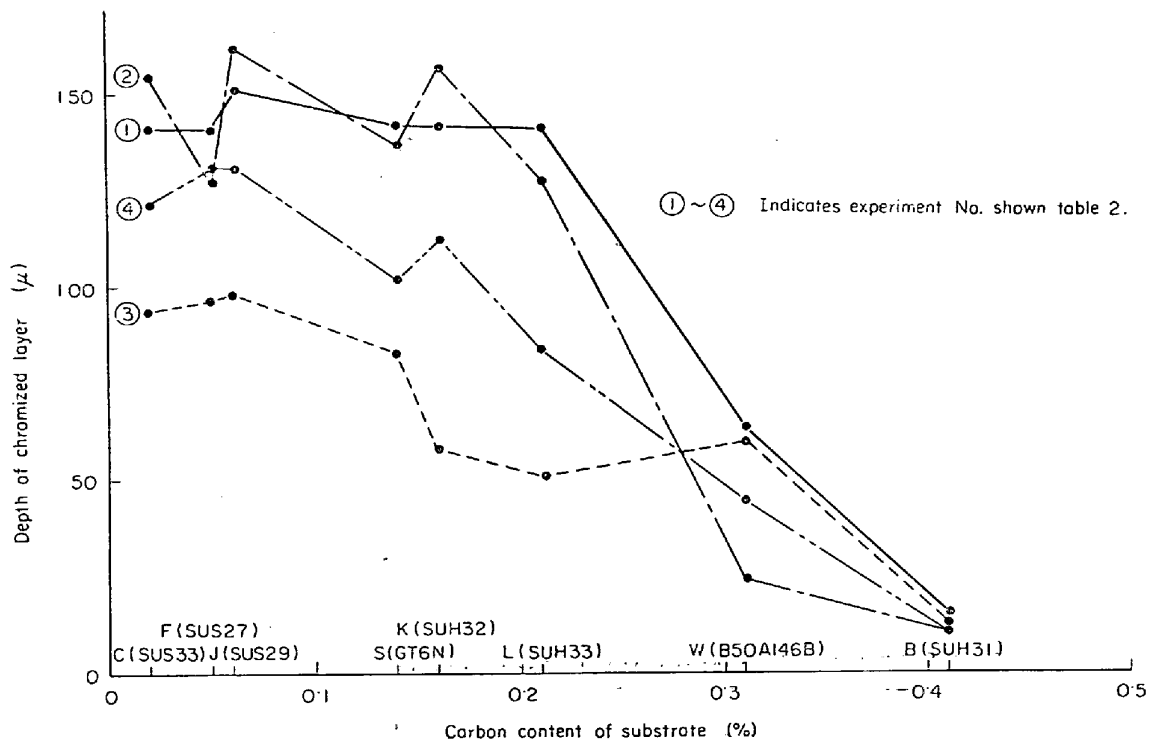


Fig. 2. The effect of carbon content in austenitic substrates on depth of chromized layers.

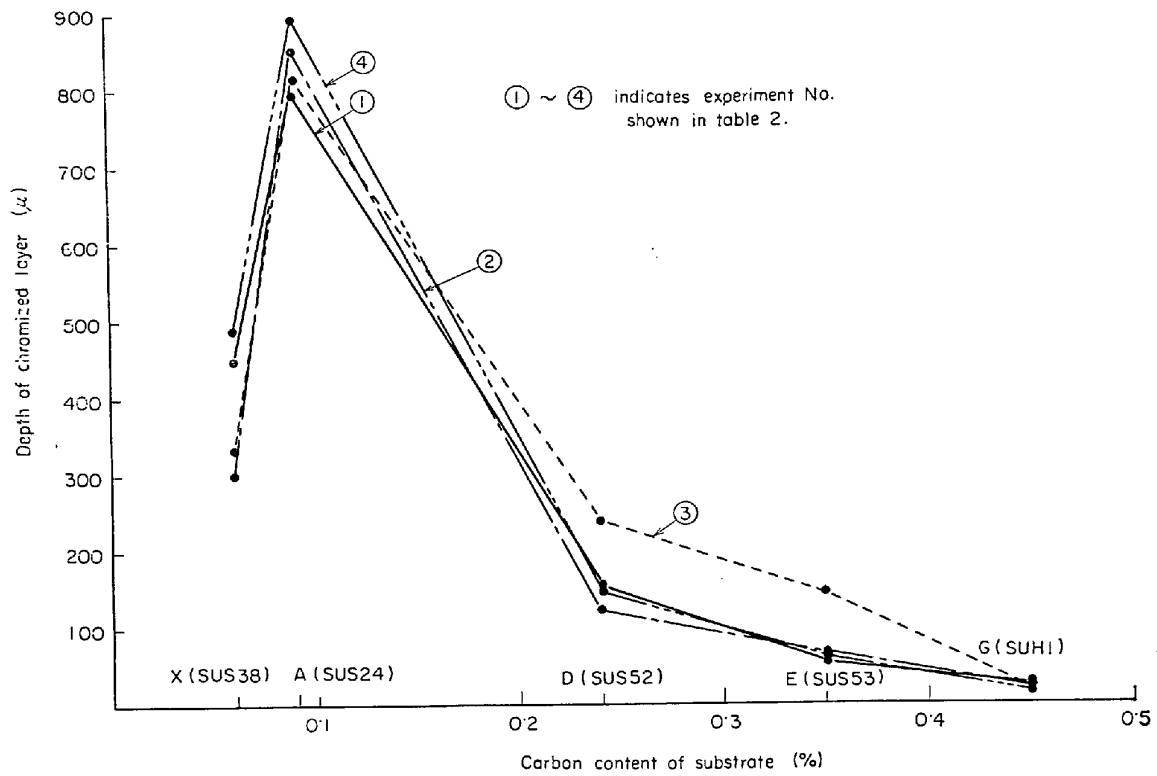


Fig. 3. The effect of carbon content in ferritic steel substrates on depth of chromized layers.

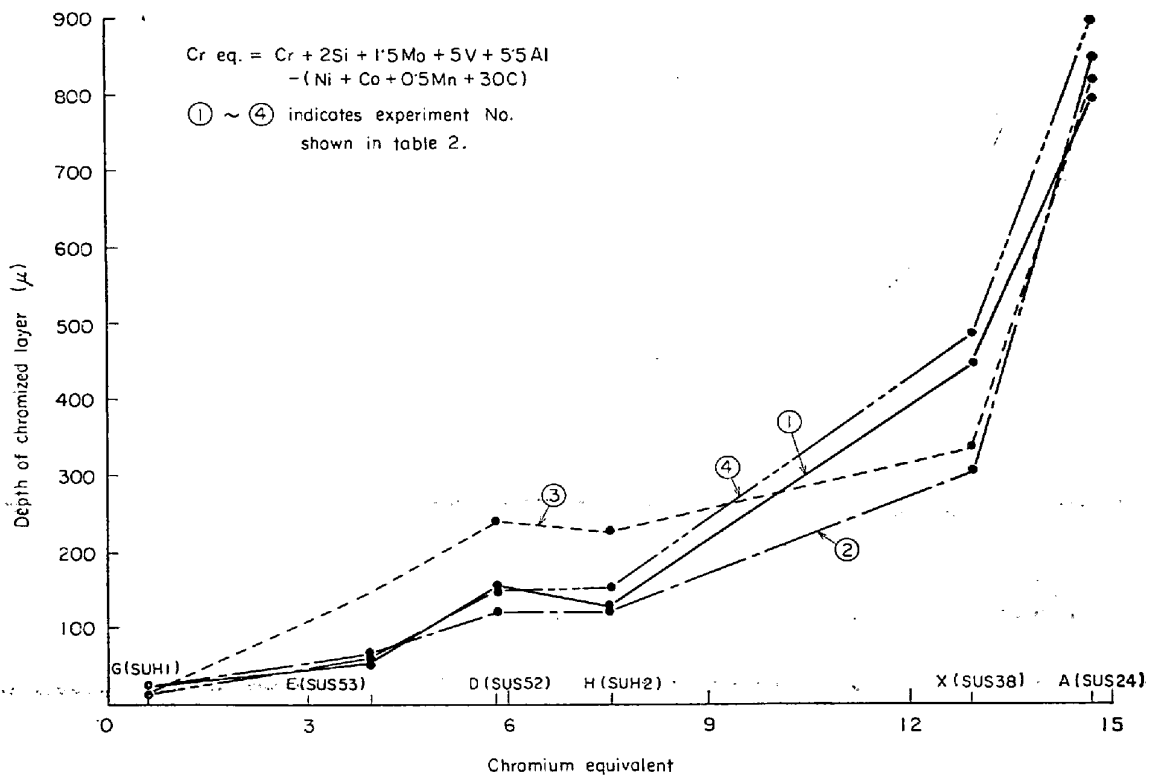


Fig. 4. The effect of chromium equivalent of substrates on depth of chromized layers.

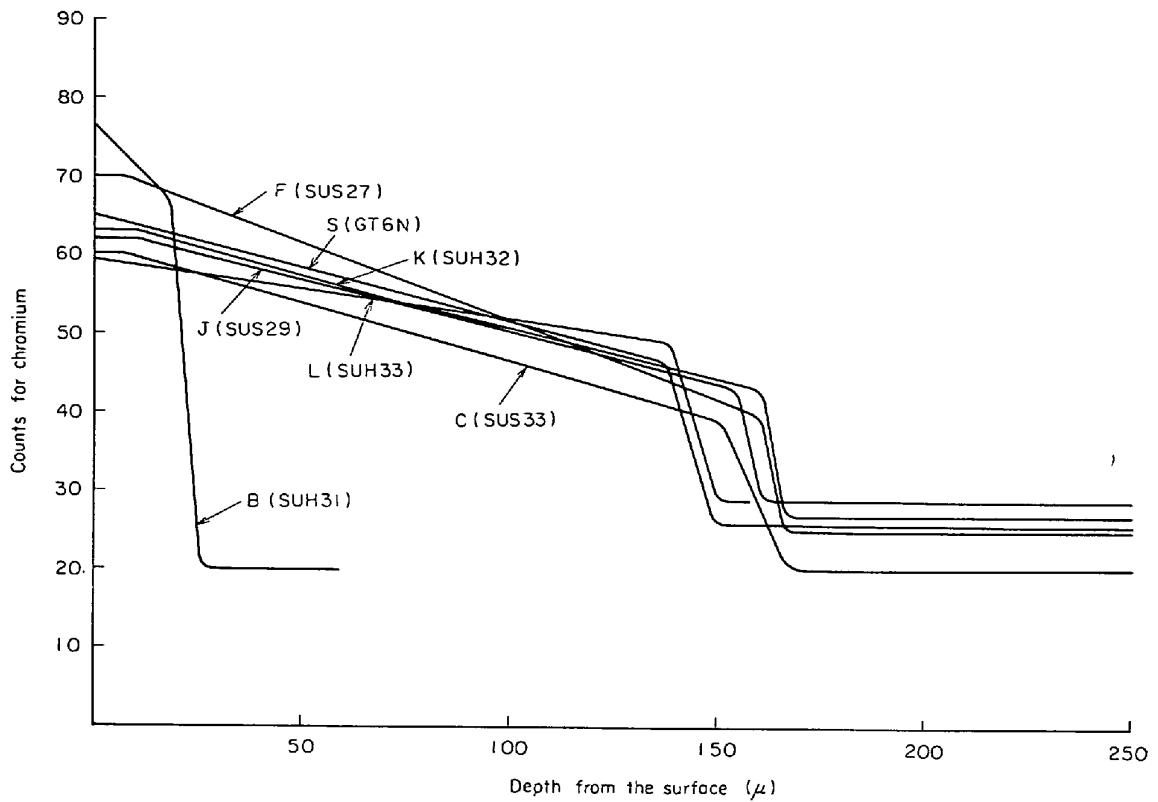


Fig. 5. Chromium concentration profiles of chromized layers on austenitic steels obtained by experiment No ①. (1 100°C×10 hr)

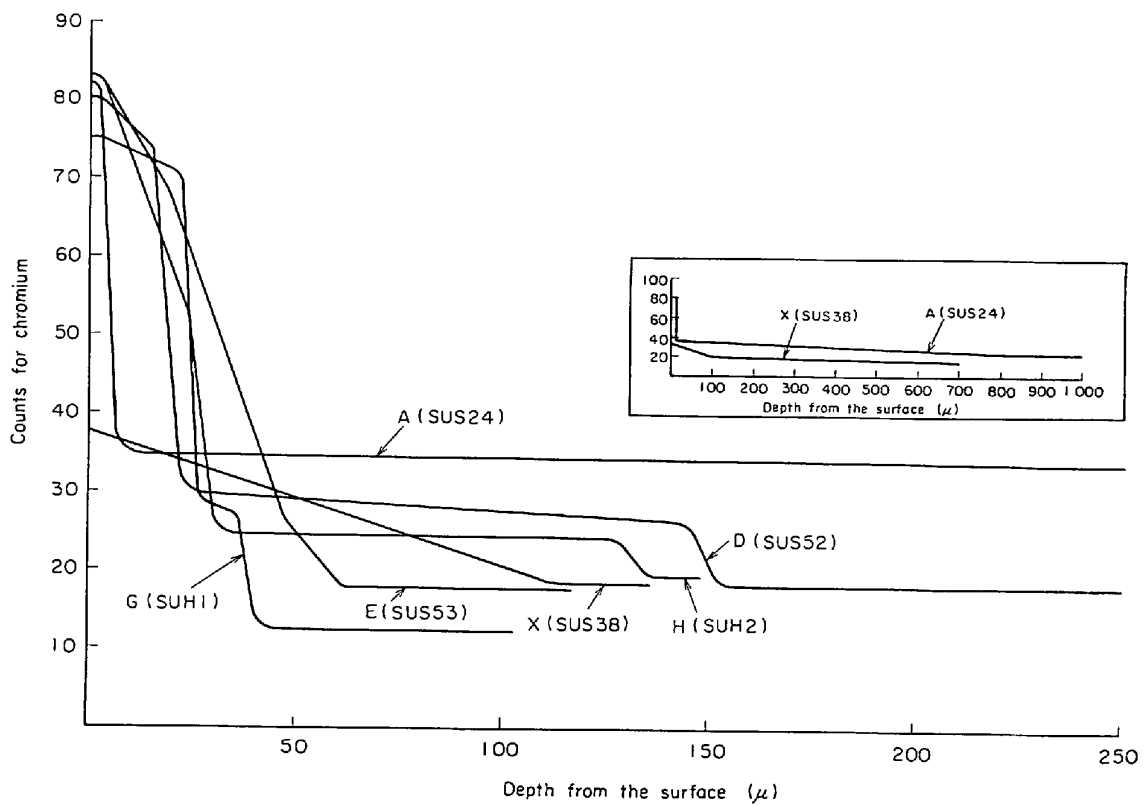


Fig. 6. Chromium concentration profiles of chromized layers on ferritic steels obtained by experiment No ①. (1 100°C/10 hr)

認められた。

3-2 クロマイズ層の Cr 濃度

No ① の実験条件の粉末で処理された各試験片のクロマイズ層断面の厚さ方向における Cr 濃度変化を EPMA で測定し、得られた Cr 濃度曲線を Fig. 5~7 に示す。

ただしこの場合の Cr 濃度は 100% Cr に対するカウント数を 100 としたときのカウント数比で表わしてある。

クロマイズ層の Cr 濃度曲線の形態は Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金の場合と Cr 系ステンレス鋼の場合とは異なる。すなわち Cr-Ni 系ステンレス鋼および

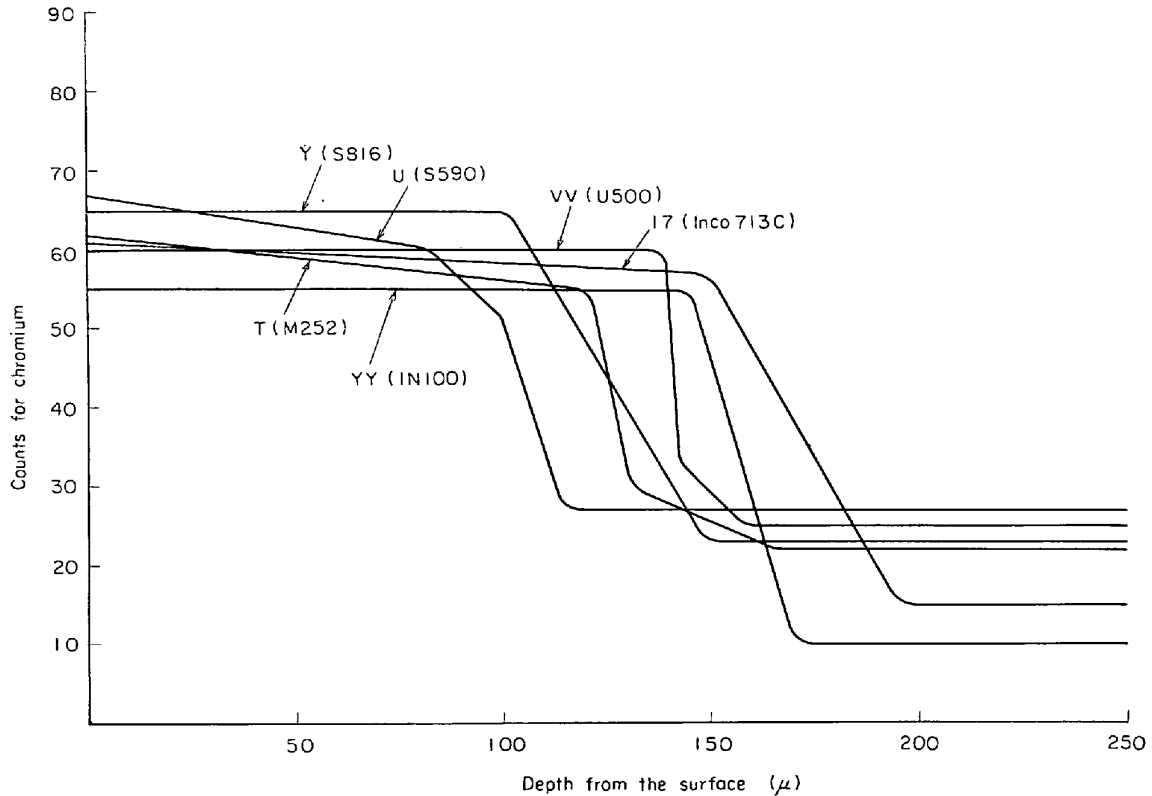


Fig. 7. Chromium concentration profiles of chromized layers on super-alloys obtained by experiment No ①. (1100°C×10 hr)

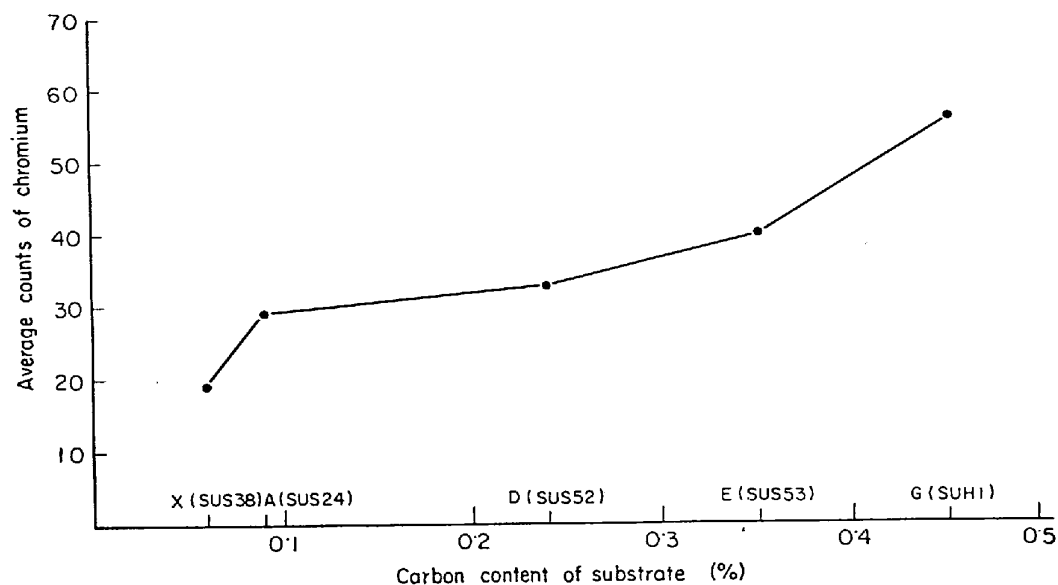


Fig. 8. Relation between carbon content in ferritic steel substrates and average chromium concentration of chromized layers. (Experiment No ①)

超合金のクロマイズ層は Fig. 5 および Fig. 7 に示すように直線的な Cr 濃度勾配を有し、基材との境界、つまりクロマイズ処理温度における α - γ の境界において急激に Cr 濃度が減少し基材 Cr 濃度に達する。一方 Cr 系ステンレス鋼のクロマイズ層は、Fig. 6 に示すように表面に Cr rich (75~83% Cr) の層がありその下に拡散層が見られる。これらの Cr 濃度曲線からクロマイズ層の平均 Cr 濃度を求め鋼中の C 量との関係を見ると Fig. 8 および 9 のようになる。平均 Cr 濃度は Fig. 5~7 の

Cr 濃度曲線で囲まれた面積をクロマイズ層深さで除して求めた。まず Cr 系ステンレス鋼の場合、表面の Cr rich 層を含めた平均 Cr 濃度測定結果は、Fig. 8 からあきらかなように C 量の増加にともなつて、クロマイズ層の平均 Cr 濃度は漸増する。0.060% C の SUS 38 のクロマイズ層平均 Cr 濃度は約 19% に対して、0.45% C の SUH 1 のクロマイズ層平均 Cr 濃度は約 56% になる。

一方、Cr-Ni 系ステンレス鋼の場合も Fig. 9 に示す

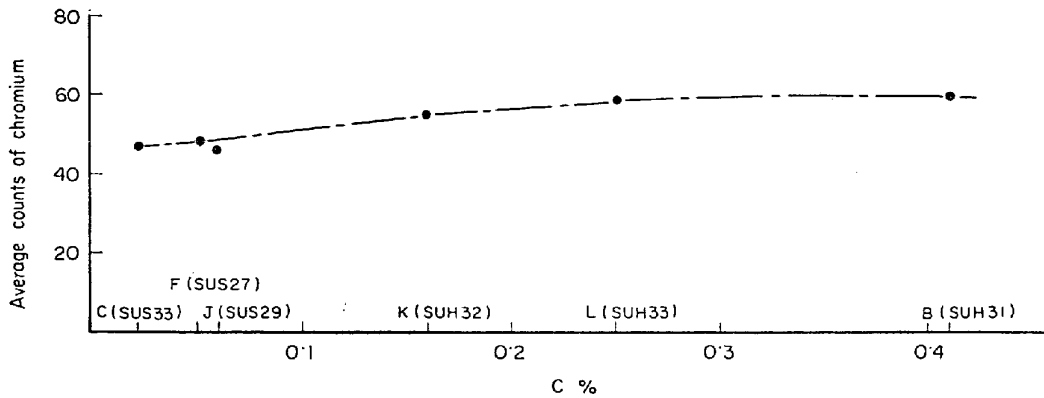


Fig. 9. Relation between carbon content in austenitic steel substrates and average chromium concentration of chromized layers. (Experiment No ①)

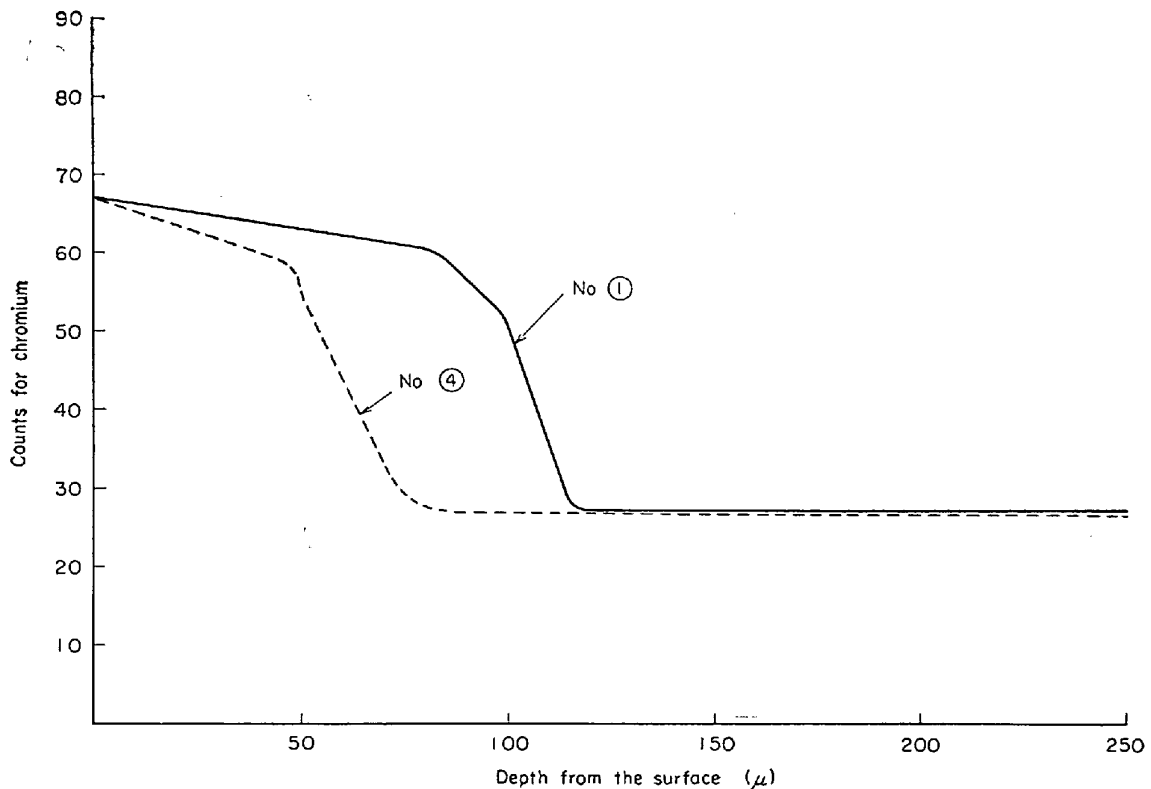


Fig. 10. Comparison of chromium concentration profiles of chromized layer on S 59C obtained by experiment No ① and that by No ④. (1 100×10 hr)

ように、鋼中のC量とクロマイズ層の平均 Cr 濃度との間に相関関係が認められるが、C 量の増加による平均 Cr 濃度の増加はきわめて小さく、0.03% C 鋼で約 47% Cr, 0.41% C 鋼で約 60% Cr である。次に処理粉末によるクロム濃度曲線の相違を調べた。Fig. 10 には、No ① および No ④ の処理粉末によつて S590 合金の表面に生成したクロマイズ層の Cr 濃度曲線を示す。表面のクロム濃度は両粉末によるクロマイズ層とも同じであるが、クロマイズ層の厚さはフェロクロム粉末の場合より Cr-Fe 混合粉末による方が大きいことがわかつた。

3.3 クロマイズ層の顕微鏡組織

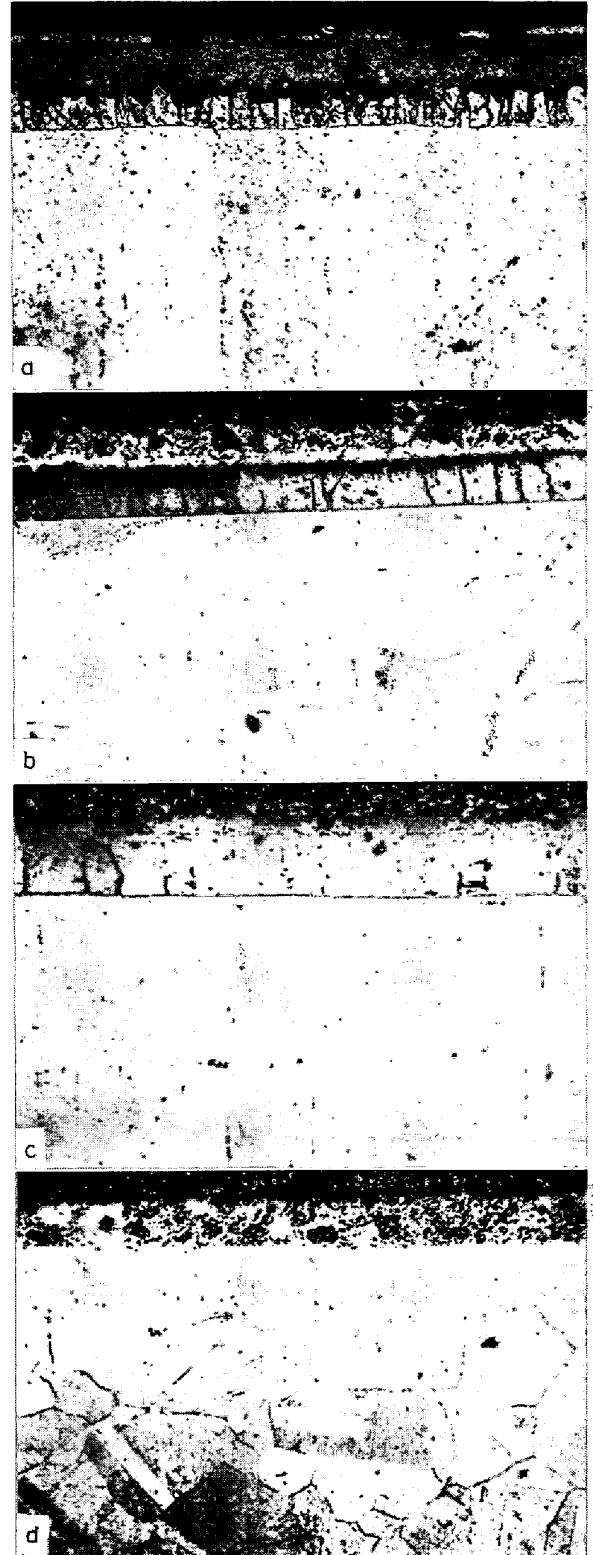
3.3.1 Cr 系ステンレス鋼基材の場合



(a) SUS 24, (b) SUS 52, (c) SUS 38

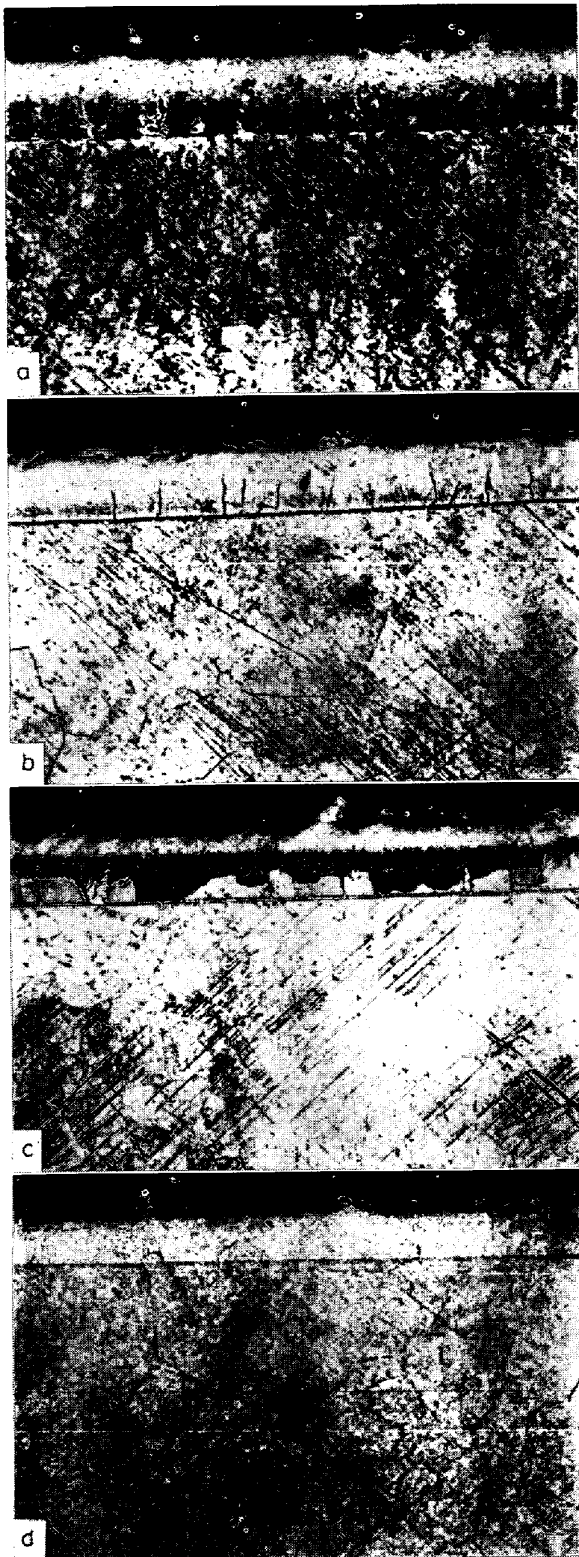
Photo. 1. Micro-structures of chromized layers on ferritic steels (experiment No ①). Etchant ; MARELE's reagent

供試材 A, D, E, G, H, X などの Cr 系ステンレス鋼に生成するクロマイズ層の顕微鏡組織はいずれも非常に粗大化した α 柱状晶から成り、クロマイズ層の表層



(a) SUS 29, (b) SUH 32, (c) SUS 27, (d) SUH 33

Photo. 2. Micro-structures of chromized layers on austenitic steels (experiment No ①).



×103 (2/3)

(a) SUS 29, (b) SUH 32, (c) SUS 27, (d) SUH 33

Photo. 3. Micro-structures of chromized layers on austenitic steels (experiment No ④).

には 10~30 μ の Cr rich 層が認められる。一例として Photo. 1 に No ① の実験条件による SUS 24, SUS 52, SUS 38 のクロマイズ層の組織を示す。Cr 系ステンレ



SUH 31 Experiment No 1



×1040 (2/3)

SUH 31 Experiment No 4

Photo. 4. Micro-structures of boundary between chromized layers and substrate for high carbon austenitic steel.

ス鋼の場合、処理粉末の相違による顕微鏡組織への影響は見られなかった。ただし試験片表面の平滑度は No ② の実験条件の場合が最もすぐれ、処理粉末が細かい方が平滑な表面が得られることがわかった。また Cr 系ステンレス鋼の場合はクロマイズ層内および基材との境界部には析出物および介在物は認められなかった。

3.3.2 Cr-Ni 系ステンレス鋼基材の場合

まず実験条件 No ① によつて Cr-Ni ステンレス鋼表面に生成するクロマイズ層は Photo. 2 にその一例を示すように基材に接する部分に α 柱状晶の層、その外側に微粒介在物を含む α 相が生成しており、2 層組織を呈している。クロマイズ層の EPMA による分析でこの微粒介在物上を走査すると Al が検出されたことにより、この介在物は処理粉末中の Al_2O_3 が内包されたものであることが判明した。基材材質によりこのアルミナ微粒子を含む外層がさらに 2 層に分れているのが認められた。No ① および No ② の実験条件の差による組織の相違はなかった。一方 No ④ の条件、すなわち低炭素フェロ

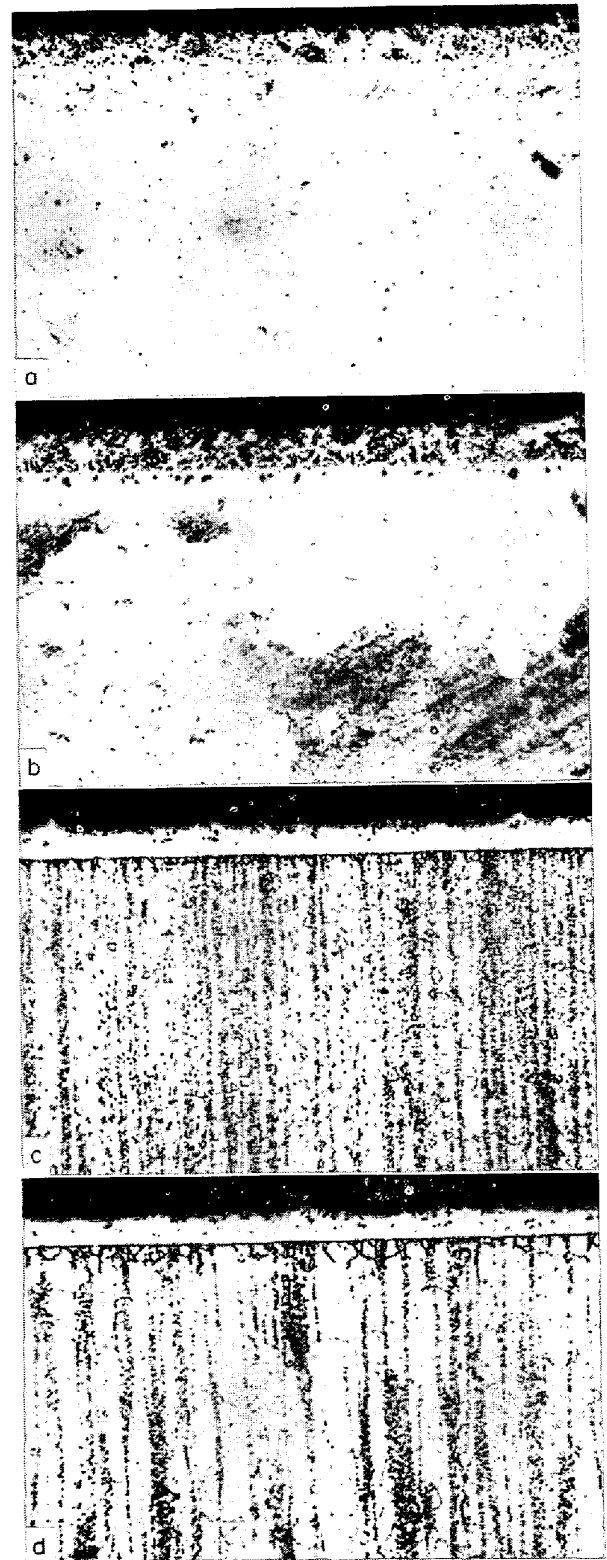


×193 (2/3)

(a) Udimet 500, (b) Inco 713C, (c) S 590, (d) S 816

Photo. 5. Micro-structures of chromized layers on super alloys (experiment No 1).

クロム粉末によるクロマイズ層も同じく2層構造になっているが、Photo. 3 に示すように外層にはほとんど Al_2O_3 微粒子が内包されていなかった。本実験に供した

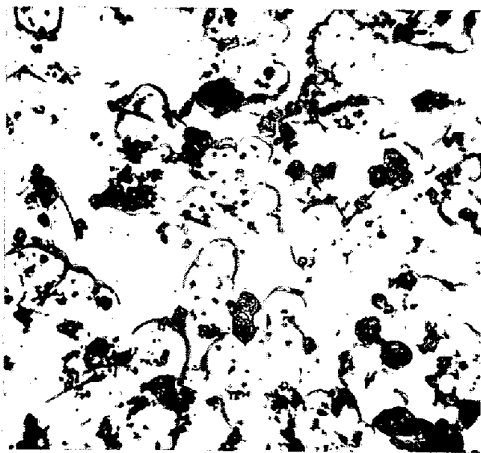


×103 (2/3)

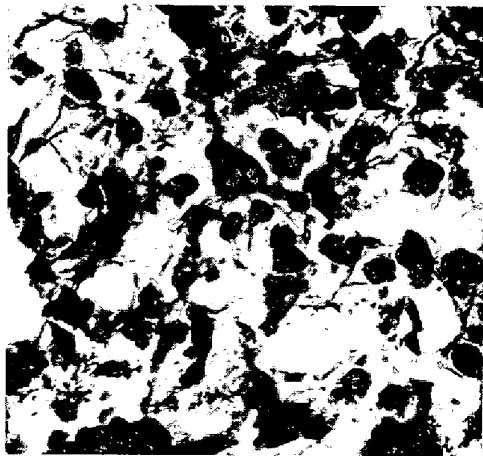
(a) Udimet 500, (b) Inco 713C, (c) S 590, (d) S 816

Photo. 6. Micro-structures of chromized layers on super-alloys (experiment No ④).

Cr-N 系ステンレス鋼基材のうち最も C 含有量の高い SUH 31 の場合はクロマイズ層と基材との境界に析出物が見られ、この現象は処理粉末の組成のいかんを問わず



S 590



Udimet 500
×3000 (3/4)

Photo. 7. Electron micrographs of chromized layers by plastic replica (experiment No ①).

共通して認められた。Photo. 4 に一例として No ① および No ④ の実験条件による SUH 31 のクロマイズ層の組織を示す。

3.3.3 超合金基材の場合

Photo. 5 に実験条件 No ① によつて得られた Udimet 500, Inco 713 C, S 590, S 816 の各クロマイズ層断面の顕微鏡写真を示す。Cr-Ni 系ステンレス鋼の場合と同様に基材に接する部分に α 柱状晶の層、その外側に Al_2O_3 微粒子を含む外層が認められるが、 α 柱状晶層に比してこの外層の厚さが大きくまた Al_2O_3 微粒子の密度が大きい。No ④ の条件の場合は Photo. 6 に示すように外層の Al_2O_3 微粒子の密度が小さくなる。

3.4 クロマイズ層の電顕観察

前述したように No ① および No ② の処理粉末によつて Cr-Ni 系ステンレス鋼または超合金のクロマイズ処理を行なうと、基材に接する部分には α 柱状晶が、その外側には Al_2O_3 微粒子を内包する層が生成すること

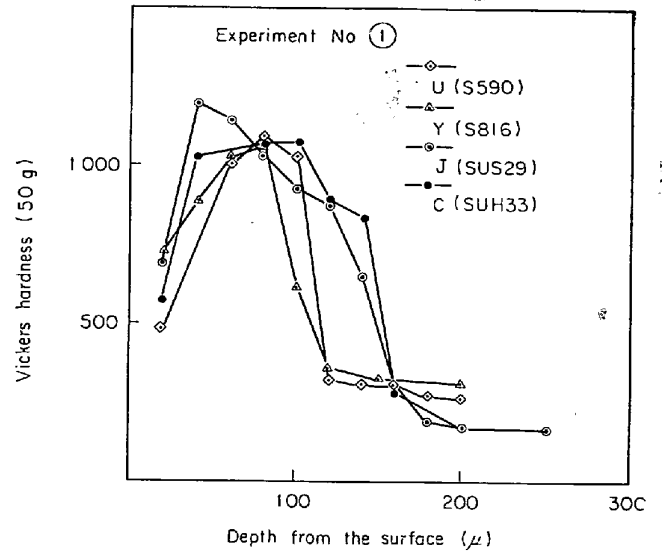


Fig. 11. Hardness distributions of chromized layers on austenitic steels and super alloys.

がわかつた。そこで、この Al_2O_3 内包層を 2 段レプリカによる電顕観察で調べた。Photo. 7 に No ① 粉末によつて S 590 および Udimet 500 に生成したクロマイズ層の Al_2O_3 微粒子内包部の電顕組織を示す。直径約 3μ の空孔内に $0.2\sim 1.7\mu$ の Al_2O_3 粒子が充てんされているのが認められる。黒色の粒子はプラスチックフィルムに一部付着した Al_2O_3 粒子である。

3.5 クロマイズ層のかたさ

クロマイズ層断面のかたさ分布をマイクロビッカースかたさ計で測定した。Fig. 11 には Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金の例として No ① 実験条件により SUS 29, SUH 33, S 590, S 816 に生成したクロマイズ層のかたさ分布を示す。クロマイズ層の最高かたさは Hv 1060~1190 で層内の平均かたさは約 Hv 800 である。Fig. 12 は同じ実験条件により Cr 系ステンレス鋼, SUH 2, SUS 52, SUS 38, SUS 24 に生成したクロマイズ層のかたさ分布である。最表層の Cr rich 層のかたさは高く約 Hv 1250 に達するが、拡散層内のかたさは Hv 180~250 で、Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金のクロマイズ層のかたさに比べてきわめて低い。SUH 2 および SUS 52 のクロマイズ層厚さはそれぞれ約 130μ , 155μ であり、Fig. 12 で明らかなように基材との境界におけるかたさ変化は認められない。

4. 考 察

本実験でとりあげた Cr-Ni 系ステンレス鋼は 18-8 鋼から 25 Cr-20 Ni 鋼にわたり Mo, W, Ti などが添加された鋼も含まれているが、No ①~No ④ の条件の処

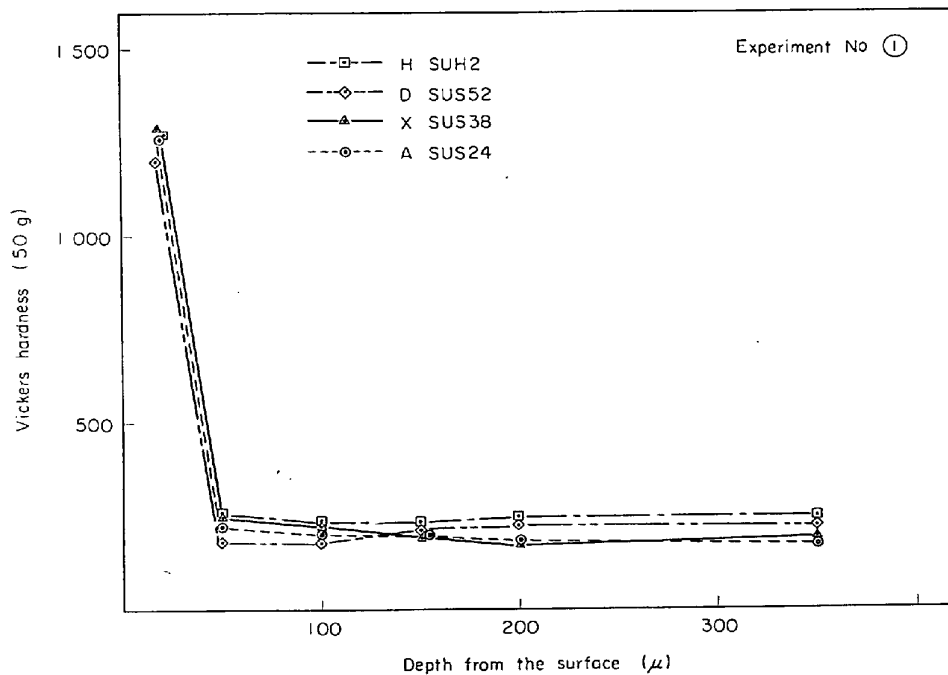


Fig. 12. Hardness distributions of chromized layers on ferritic steels.

理粉末で $1100^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ hr}$ 処理した場合のクロマイズ層厚さと鋼中の Cr, Ni, Mo, W, Ti 量との間にははつきりした相関関係は認められなかつた。ところが全鋼種を通して C 量とクロマイズ層厚さとの間にはかなり明確な関係が認められ、C 量の増加に伴つてクロマイズ層の厚さは減少し、とくに 0.2% C 以上の鋼では急激な減少が見られた。これは前述したように高 C の Cr-Ni ステンレス鋼の場合クロマイズ層と基材との境界に見られた析出物が、基材への Cr の拡散を阻止する障害物の働きをしているものと考えられる。クロマイズ処理温度においてクロマイズ層の部分は α 相であるが α 相における C の固溶限はきわめて低い。したがつて高 C の Cr-Ni ステンレス鋼の場合、基材に Cr が拡散するに従つて漸次 C がクロマイズ層と基材との境界に押しやられ、炭化物を生成し、Cr 拡散に対して障害物となる。かかる現象は鉄鋼のアルミニウム被覆処理の場合にも報告されている⁴⁾

一方、超合金である S 816, S 590 はそれぞれ 0.37%, 0.43% の高 C を含んでいるにもかかわらず、No ① の実験条件で 100 μ 以上のクロマイズ層が得られている。その理由はこれら両合金に強力な炭化物生成元素である W, Mo, Nb がそれぞれ約 4% ずつ含有されており C を固定しているためである。

Cr 系ステンレス鋼の場合も C 量の増大に従つてクロマイズ層の厚さは減少するが、これは次のような理由によるものと考えられる。13Cr 系鋼の場合、クロマイズ

処理温度 (1100°C) においては、クロマイズ層は α 相、基材側は γ である。基材の C が高い場合は γ 領域が広がるため、 α - γ の境界は高 Cr 側にずれる。したがつてクロマイズ層 (α 相) の Cr 濃度は、高 C 基材ほど高くなる。これは Fig. 8 に示す各フェライト鋼に対するクロマイズ層の平均 Cr 濃度からも明かである。ところで Cr-Fe 合金への Cr の拡散定数は、既報¹⁾でも述べたように、60% Cr までは、合金の Cr 濃度が高くなるに従つて小さくなる。13Cr 系鋼のクロマイズ層は Cr-Fe 合金となつているが、高 C 基材ほどクロマイズ層の Cr 濃度が高いため、高 C 基材のクロマイズ層の厚さは小さくなる。

本実験にてクロマイズ層の厚さにおよぼす基材組成の影響の一部を明らかにすることができた。すなわち Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金の場合は C 量および炭化物生成元素量によつて、また Cr 系ステンレス鋼の場合は Cr 当量によつてクロマイズ層の Cr 濃度および層の厚さが支配される。このような点に留意すれば重油燃焼機器用材料の防食表面処理としてクロマイズ処理を行なう場合、最適の基材材質を選択できるし、また機械的性質を低下させずに所定のクロマイズ層が得られるように化学組成を調整した新材料の開発も可能である。Ni 基合金の場合は組成が複雑で、クロマイズ層の厚さにおよぼす基材組成の影響を把握するまでには至らなかつたが代表的な基超合金である Udimet 500, IN 100 および Inco 713 C にはいずれも厚さ 140~150 μ のクロマイズ

層 (平均 Cr 濃度約 60%) が得られ、とくに組成を modify しなくとも有効なクロマイズ処理が可能であることを示した。ただしこれら Ni 基合金では、強析出型合金であり、高温強度におよぼす熱処理条件の影響が大きいので、クロマイズ処理前後の最適処理条件の検討は今後の課題である。

Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金に生成するクロマイズ層には、アルミナ微粒子が内包されるが、その機構は不明である。Ni 基合金の場合は合金中の Al が選択酸化により Al_2O_3 を生成し有効な防食被覆となる⁶⁾が、クロマイズ層中に Al_2O_3 微粒子が内包されていてもやはり加速酸化抑制に効果があることはすでに確認されている²⁾。

本実験に供した基材のうちで最も厚いクロマイズ層の得られたのは低 C フェライト鋼で、とくに SUS 24 は 800~900 μ のクロマイズ層が生成した。SUS 24 のクロマイズ層は平均 Cr 濃度約 29% の Fe-Cr 合金となっており高温度にて長時間重油燃焼機器部品として使用されると σ 相析出による脆化などの懸念もあるが、ガスタービンの燃焼器の内筒など耐食性のみを要求され強度をあまり必要としない部品への適用には最適である。

Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金に生成するクロマイズ層の最高かたさは Hv 1000 以上に達することが確認されたが、これはガスタービン翼の防食表面処理として有利な点である。すなわち重油燃焼ガスタービン翼の損耗は単に燃焼灰による加速的腐食のみによるものではなく、スケールや燃焼灰粒子の衝撃による abrasion も起こるので、かたさの高い表面処理を施すことによつて abrasion を低減できる。

5. 結 言

Cr, Fe, Al_2O_3 混合粉末およびフェロクロム, Al_2O_3 混合粉末を用い、パック法によつて各種の Cr-Ni 系ステンレス鋼, 超合金, Cr 系ステンレス鋼のクロマイズ

処理を行ない、次の結論が得られた。

(1) Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金に生成するクロマイズ層の厚さおよび Cr 濃度勾配を支配する因子は C 含有量および炭化物生成元素含有量である。0.2% C 以下の Cr-Ni 系ステンレス鋼のクロマイズ層の厚さは約 140 μ (No ① の実験条件) であるが、0.2% 以上になるとクロマイズ層厚さが急減する。これはクロマイズ層と基材との境界に Cr 炭化物が生成され、Cr の拡散に対して障害物となるためである。炭化物生成元素である Nb, Mo, W を多く含む S 590, S 816 合金は 0.4% C と高 C にもかかわらず約 100 μ (No ① の実験条件) のクロマイズ層が得られる。

(2) Cr 系ステンレス鋼基材の場合、クロマイズ層の厚さは基材の Cr 当量によつて支配される。C 量の高い Cr 系ステンレス鋼基材の場合、クロマイズ処理温度におけるクロマイズ層の α - γ 境界の Cr 濃度が高く Cr の拡散浸透が抑制されるためにクロマイズ層厚さは小さい。

(3) Cr, Al_2O_3 , NH_4Cl 系クロマイズ処理粉末中に Fe 粉末を添加することによりクロマイズ層中の Cr 濃度が調整され、Cr-Ni 系ステンレス鋼および超合金のクロマイズ層厚さが増大するが、Fe 粉末添加の代わりにフェロクロム粉末を使用しても、Fe 粉末添加の場合のような著しいクロマイズ層の成長効果は認められない。

文 献

- 1) 帆足, 吉本, 勝田, 吉田: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1880
- 2) 帆足, 吉本, 宮崎, 勝田, 吉田: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 355
- 3) J. Z. BRIGGS and T. D. PARKER: The super 12 Cr steels (1965), p. 6 [Climax molybdenum Co]
- 4) 嵯峨, 宮川: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 404
- 5) G. W. GOWARD: J. Metals, 22 (1970), 10, p. 31