

論文

UDC 621.793.09 : 621.785.371 : 669.26 : 620.186.1 : 532.72

電析クロム-炭素鋼拡散対における拡散層の状態*

岡田 健**・松本 誠 臣***

Diffusion Layers of Electroplated Chromium on Plain Carbon Steels

Ken OKADA and Shigeomi MATSUMOTO

Synopsis:

Investigations have been carried out on steel/chromium diffusion couples, which were prepared by electrodepositing chromium on various plain carbon steels. Influences of carbon contents in the steels used as materials, of heat treatment temperature, and of holding time on the structure, composition, hardness etc., of produced diffusion layer were studied.

The results are summarized as follows:

- 1) The diffusion layer is formed even after heat treatment at a comparatively low temperature such as 600°C. On all the steels, the produced diffusion layers are of about 85% in Cr concentration.
- 2) When heat-treated at a higher temperature than 800°C, the steel has a diffusion layer of the composition different from that in (1), the layer being of about 75% in Cr concentration. In this system, as the material contains carbon, the produced polyphase diffusion layer is different from that observed in the Fe-Cr system and changes according to the temperature range.
- 3) Formation of the diffusion layer hardly depends on carbon content of the material and the thickness of the layer is almost constant for all the carbon contents.
- 4) In the diffusion layer of a high Cr concentration, carbon is locally saturated and the layers of constant-carbon concentration are formed which contain more carbon than in the steel. It appears that, chromium carbide and double carbide of iron and chromium may be formed but the existence of those carbides could not be proved by X-ray diffraction, perhaps because of their too small amounts.
- 5) The produced diffusion layer has a comparatively good resistance against hydrochloric acid, picric acid etc., and its hardness, as one of mechanical properties, is as high as 1 000 or more in H_K , which may be typical of carbide.

1. 緒 言

近年、鉄鋼に対してクロムを拡散浸透させる方法が工業的に行なわれ、クロムをその表面に浸透させた材料は耐食、耐摩耗材として利用されている。また、クロムを鉄および鉄鋼に浸透させた場合生ずる合金層の組織、組成および拡散の機構についての検討も種々なされている¹⁾²⁾。しかしこれらの多くの方法は気相法によるものでありその処理温度は極めて高く、一般に A_3 変態点以上の温度で行なわれている¹⁾。またクロムの鉄鋼への単一拡散のみが取りあつかわれている。著者らは、従来よりクロムめつきなどを施した鉄ないし鉄鋼材料に熱処理を施し生成される合金層の性状について種々検討を行な

つて来たが³⁾⁴⁾⁵⁾、めつきによる拡散対を利用した場合、たとえばクロムの拡散において気相法によるよりも、比較的低温で拡散層が生成されることが確認され³⁾、また、この低温での合金層および高温でのクロム側合金層には気相法では見られないような合金層が現われることが認められた³⁾。そこで本報告は、各種炭素鋼にクロムめつきを施し比較的低温より広い温度範囲で熱処理を施し、生じた合金層の組織組成などについて検討したことを述べる。

2. 実験方法

2.1 拡散対の作成

用いた炭素鋼は、JIS に規定された S15C, S20C,

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和50年5月21日受付 (Received May 21, 1975)

** 武蔵工業大学大学院 (Graduate School, Musashi Institute of Tech 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya 158)

*** 武蔵工業大学 工博 (Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya 158)

S22C, S25C, S30C, S38C, S45C, S48C, S55C, SK-3 であり各鋼の主要成分は Table 1 に示した. 拡散対はこれら各材料表面を研削して平滑な状態にしたのち, 試料をトリクレン脱脂, アルカリ脱脂, 酸洗いエッチングの前処理を施し Table 2 に示した電解浴組成, 電解条件下にてクロムを 0.1 mm 以上の厚さに電析を施して鋼-クロム拡散材を作成した.

2.2 熱処理条件

熱処理は, 抵抗線加熱炉内に溶融塩浴 (Table 3 参照) を装備して, その中で 600°C ~ 1000°C まで 100°C 間隔でそれぞれ 3.5, 7hr 保持し直ちに水冷した. また, 使用塩浴組成は, 炉内における浴の蒸発を少なくするため, 各温度毎に組成を変化させ, 高温の場合には, BaCl₂ あるいは Na₂SiO₃ をそれぞれ単独で使用した. なお試料の処理温度到達までにかかる時間は, 1000°C においても, 数秒以内と考えられるのでこの時間による影響は無視した.

2.3 拡散合金層厚さ, 組織, 組成検査

拡散対, 拡散層断面を鏡面に仕上げた後 XMA (日本電子社製, 走査型電子顕微鏡に分光結晶を装備, 操作条件は, 加速電圧 25kV, 試料電流 Fe-Cr; 2×10^{-8} A, C;

拡散層厚さの厚いものは 1×10^{-7} A, 薄いものにおいてはさらに試料電流を増加させた. ビーム径 1 μ 以下) により面分析, 組成分析, 点, 線分析を行ない, 合金層の組成およびその組成変化点より合金層厚さを求めた. このとき, Fe, Cr は電解鉄, 電解クロムを標準試料に, 炭素はダイヤモンドに炭素にコーティングしたものを標準試料として定量した. また, 鏡面仕上げを施した同試料断面をピクリン酸腐食液にて鋼側を, 濃塩酸腐食液にてクロム側を腐食して顕微鏡組織を観察, 同時に合金層厚さを求めた. さらに同試料クロム電析層側表面より順次エメリー紙により約 10 μ ずつ削り各面に対して X 線回折 (Cu ターゲット, Ni フィルター, K α 線, 40kV, 20mA) を行ない得られた回折線を ASTM カードと照合して組織の判定を行なった.

2.4 硬さ測定

鏡面仕上げを施した拡散層の断面にて, 生成拡散層の中央部を零としてその近傍を左右 5 μ 間隔で微小硬さ試験機 (ヌープ圧子, 荷重 10 g) により硬さの判定を行なった.

3. 実験結果

3.1 顕微鏡組織

各熱処理条件下において得られた拡散層の顕微鏡組織の写真の代表例を Photo. 1 に示した. これらの写真により次のことがわかる. すなわち, いずれの炭素含有量の場合も, 600°C のごとき低温度熱処理下でも拡散層の生成が認められる. さらに, 処理時間の延長, および処理温度の上昇に伴って層の成表が示された. またこれらの層は比較的腐食液に対する抵抗力が大きく, かなりの耐酸性を有しているためか, 顕微鏡下で変化せずに残留していることが認められた. 同炭素含有量鋼における熱処理条件の影響は, 素地が純鉄である場合とよく類似した傾向を示し, 800°C 付近を境に生成拡散層に相異が見られる. すなわち, 高温処理においては, 鋼側に, 低温度時に生成された拡散層とは別に新たな拡散層が生成され, 900°C, 1000°C と温度の上昇に伴いその層の成長が認められた. またこの層は, 先に生成されるクロム側の拡散層と比較して, 耐酸性が劣るのだが, かなり腐食された状態を呈している. しかしながらこの傾向は鋼における炭素含有量の影響によるためか, 含有量の増加に伴ってその判別はしにくくなっているようである. いずれの拡散対においても, 拡散層と鋼素地あるいは電析クロム部との境は, 比較的明瞭であつた.

3.2 拡散層の XMA 分析

比較的炭素含有量の少ない例として, S15C-Cr 対の場

Table 1. Composition of steels (%).

	C	Si	Mn	S	P
S 15C	0.13	0.16	0.25	0.035 <	0.060 <
S 20C	0.17	0.16	0.30	0.035 <	0.030 <
S 22C	0.22	0.20	0.32	0.035 <	0.030 <
S 25C	0.25	0.23	0.37	0.035 <	0.030 <
S 30C	0.33	0.24	0.65	0.035 <	0.030 <
S 38C	0.37	0.24	0.66	0.035 <	0.030 <
S 45C	0.46	0.25	0.68	0.035 <	0.030 <
S 48C	0.56	0.25	0.65	0.035 <	0.030 <
S 55C	0.55	0.27	0.67	0.035 <	0.030 <
SK 3	1.03	0.21	0.37	0.030 <	0.030 <

Table 2. Composition of bath & condition.

Surgent bath composition		Condition	
CrO ₃	250 g/l	Temperature	50°C
H ₂ SO ₄	25 g/l	Current density	30 A/dm ²
		Time of deposition	25hr

Table 3. Composition of salt bath (wt%).

Temp. (°C)	NaCl	KCl	BaCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SiO ₃
600	33			67	
700	18.6	26.7	54.7		
800	18.6	26.7	54.7		
900	18.6	26.7	54.7		
1000			100		only (100)

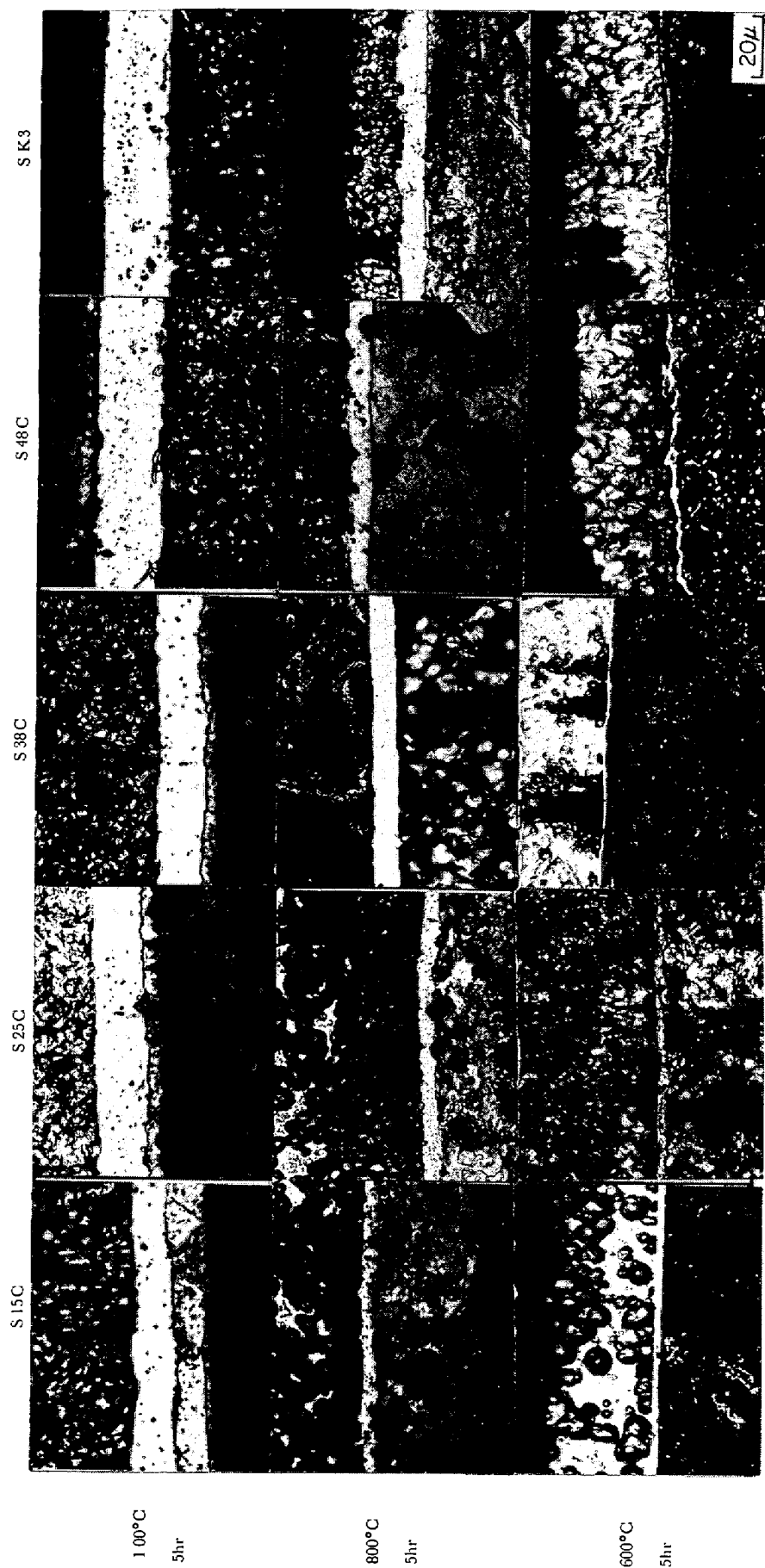


Photo. 1. Pictures of diffusion zone in each steel and Cr couples.

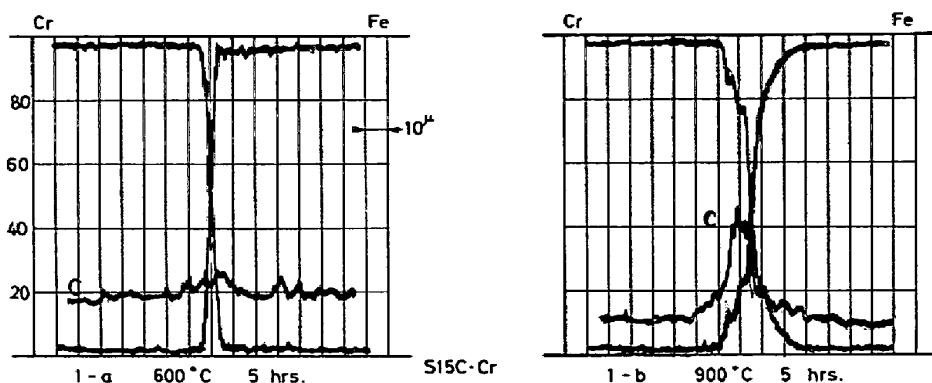


Fig. 1. Scanning profiles of diffusion layer : analyzed by XMA.

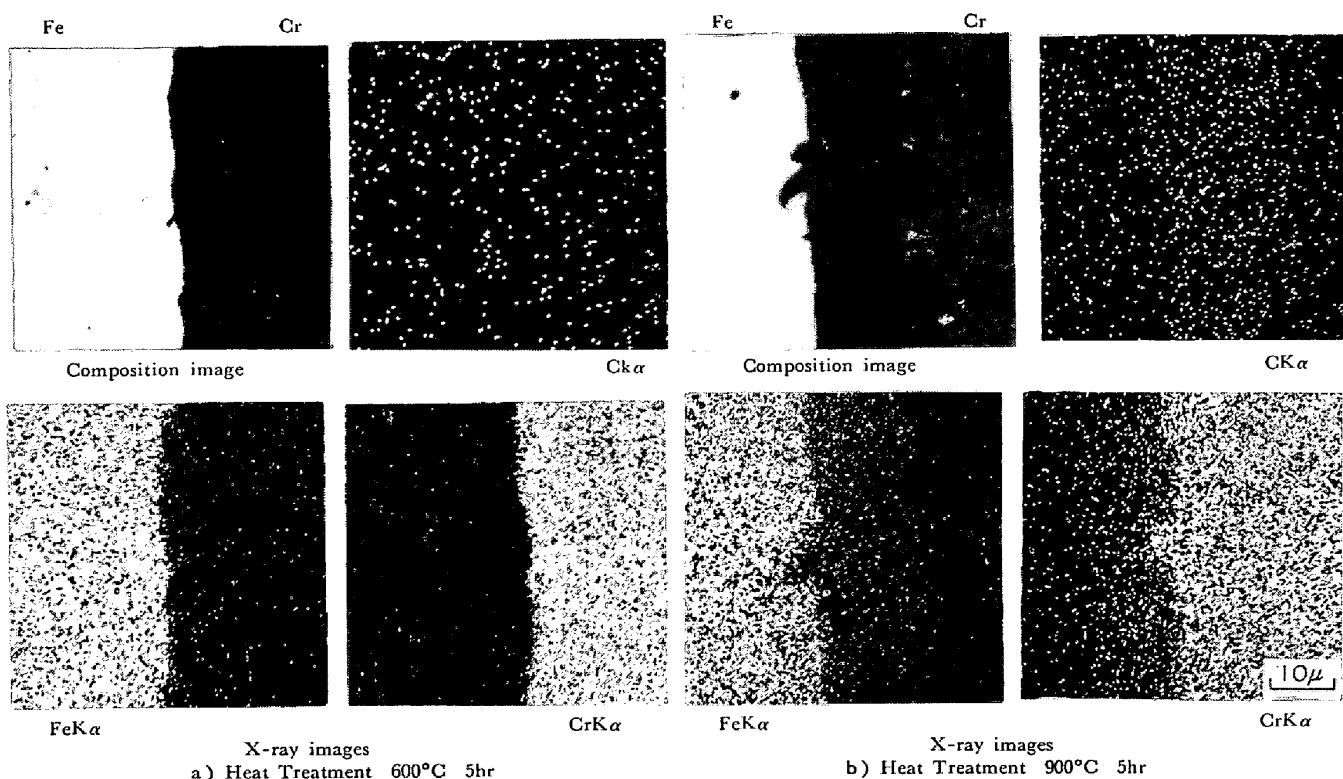


Photo. 2. Scanning images of the diffusion zone texture by XMA. S15-Cr

合について Fig. 1 に、a) 600°C, 5hr, b) 900°C 5hr の熱処理を施して得た生成拡散層およびその近傍の、鉄、炭素、クロムの三元素の濃度分布の線分析結果を示した。さらに Photo. 2 a) b) にそれぞれの拡散対の組成像、面分析結果を示した。同図(a)によると、前項顕微鏡組織にて認められた合金層に対応する個所のクロム濃度は 85~90% でありその両側はクロムおよび鋼の組成を示している。また、同図(b)によると、クロムの濃度分布は、クロム電析層、次いで 85% クロムを含む合金層、クロム濃度 75~76% の合金層の生成が示され、急激にクロム濃度が下がり、数%クロム濃度よりなだらかに濃度が減少し鋼素地に到る不連続なる濃度変化が示

され、拡散層は二層以上存在していることが認められた。高クロム濃度の層は顕微鏡下にては低温処理の場合に見られた比較的耐食性の良好であつた層に対応していると考えられ、また顕微鏡組織下で見られた拡散層はクロム電析層側において 85%Cr 濃度であり鋼側において 75~76%Cr 濃度の両層が一層に見られたということになる。またさらにその後なだらかなクロム濃度の低い分布状態の層がみとめられた。このことは、Photo. 2 a) の組成像においても示されている。またそれぞれにおける炭素の濃度分布は低温処理では、ほぼ平均的な分布状態を示すのに対し、高温処理の場合は、生成拡散層内のクロム電析層側のクロムの高濃度部すなわち 85% Cr

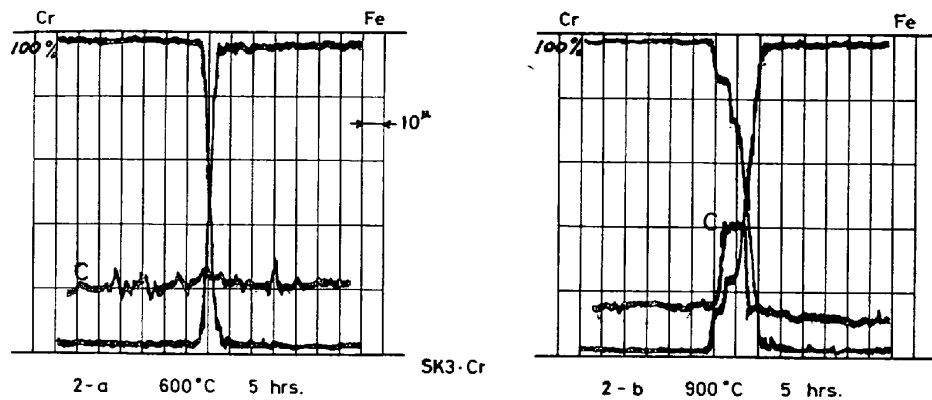


Fig. 2. Scanning profiles of diffusion layer : analyzed by XMA.

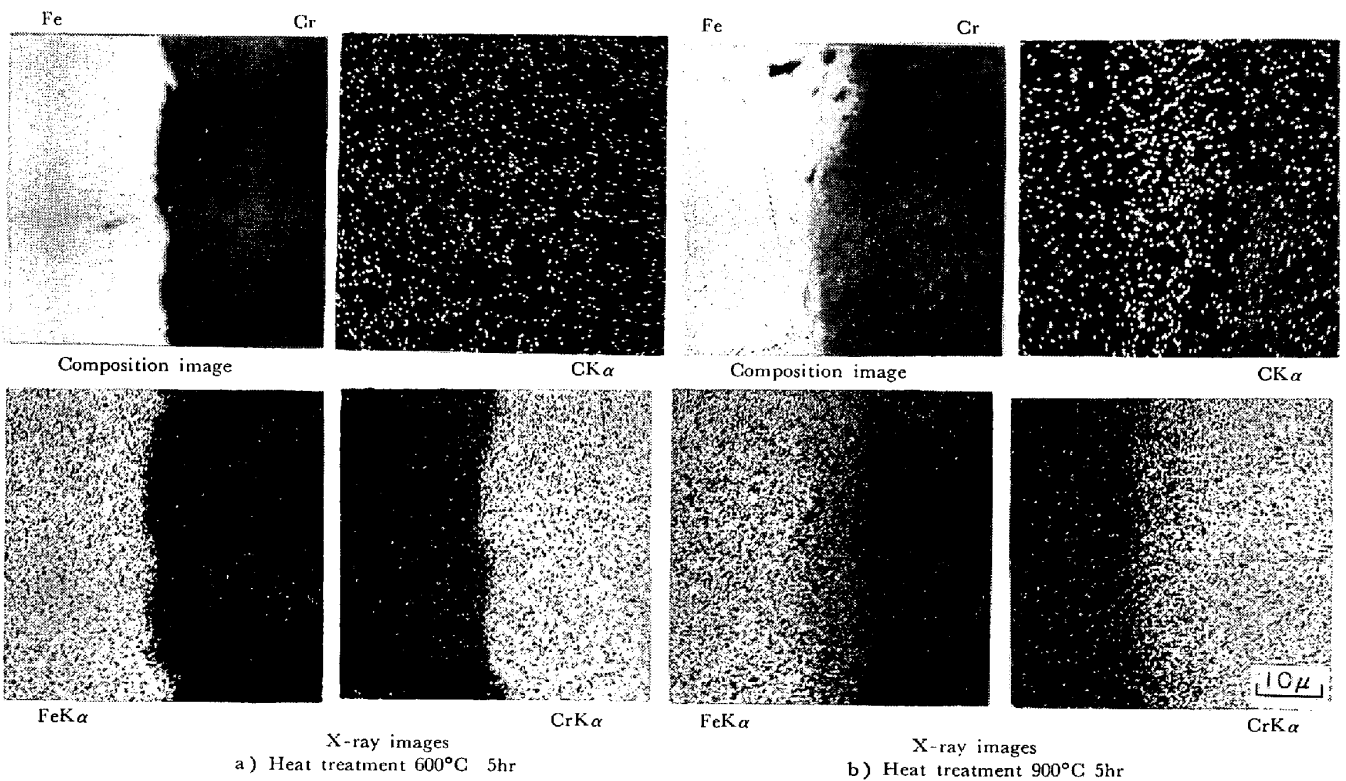


Photo. 3. Scanning images of the diffusion zone texture by XMA. SK3·Cr

濃度の層付近にて、炭素濃度 2~3% と炭素の集中していることが Fig. 1(b), Photo. 2(b) いずれからも認められた。高炭素含有鋼-クロム対の一例として SK-3-Cr 対の場合の同分析結果を Fig. 2(a), (b) にそれぞれ 600°C 5hr, 900°C, 5hr 処理のものを示した。これによるとクロム、鉄、炭素の濃度分布は低炭素の場合と大きな差異は認められず類似した傾向が示された。また Photo. 3 に示した組成像、面分析結果においても低炭素の場合と大きな差異は示されていない。このことより拡散層の組成におよぼす炭素含有量の影響は少なく、温度による影響が大であるということがわかった。

3.3 拡散層の厚さ

各種炭素鋼の各熱処理条件と拡散層厚さとの関係を Fig. 3 に示した。これらの結果によると、いずれの炭素鋼においても 600°C, 3hr 処理では 2~3 μ 程度であり処理温度の上昇および処理時間の延長にともなつて拡散層厚さは、厚くなつてはいるが、その変化は、どの炭素鋼の場合も、800°C 以上においてその厚さの増加が大きくなり放物線則的な増加を示した。またそれぞれの炭素含有量に対してはいずれも同様の傾向を見るも、炭素含有量の増加にともないわずかに拡散層の成長が抑制されているようであり温度上昇に対する層の厚さの増加率が減少する傾向が示された。同一熱処理温度下での層の厚さ

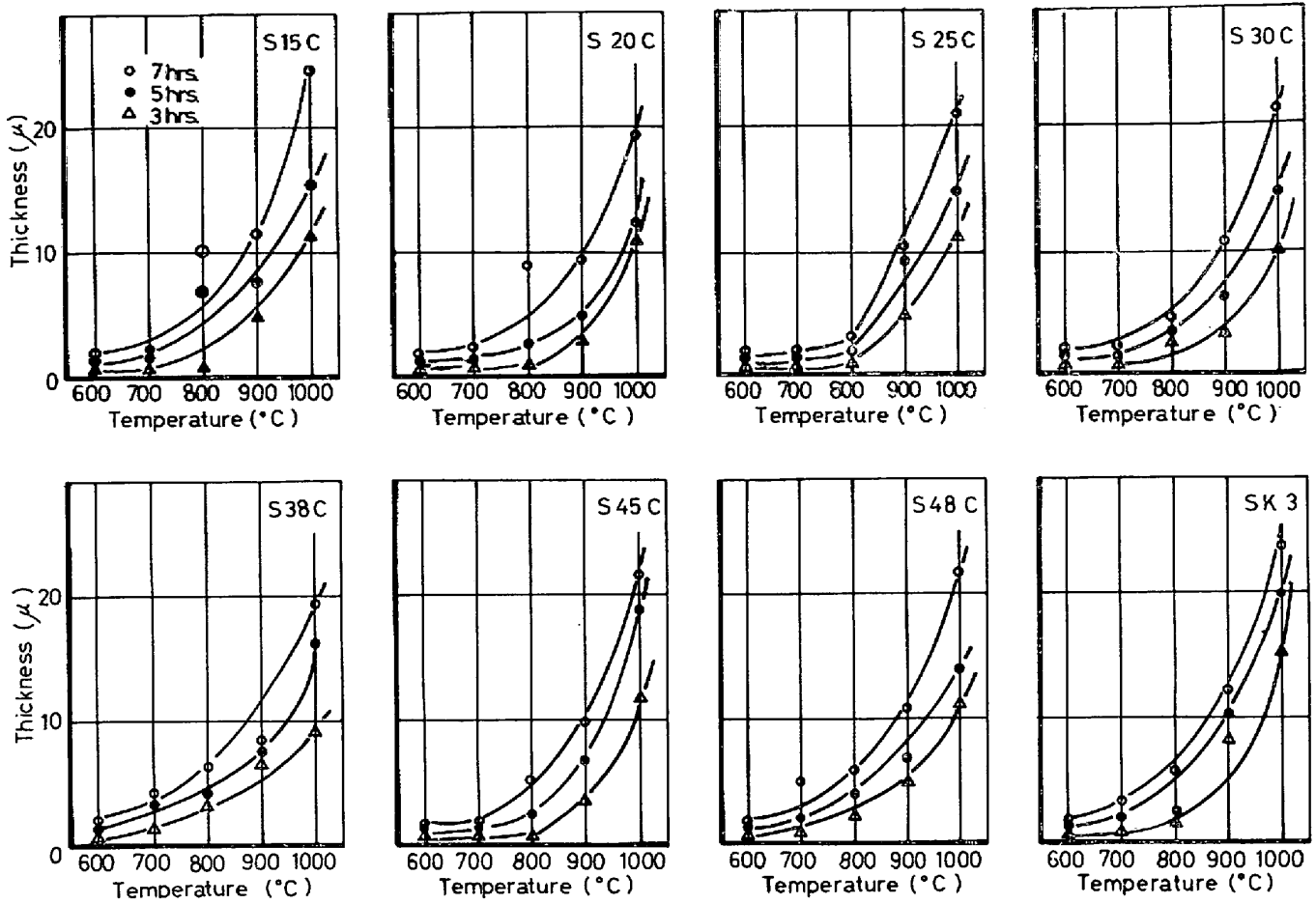


Fig. 3. Diffusion layer thickness of the Cr alloying as function of annealing temperature and time in Cr-Steel couples.

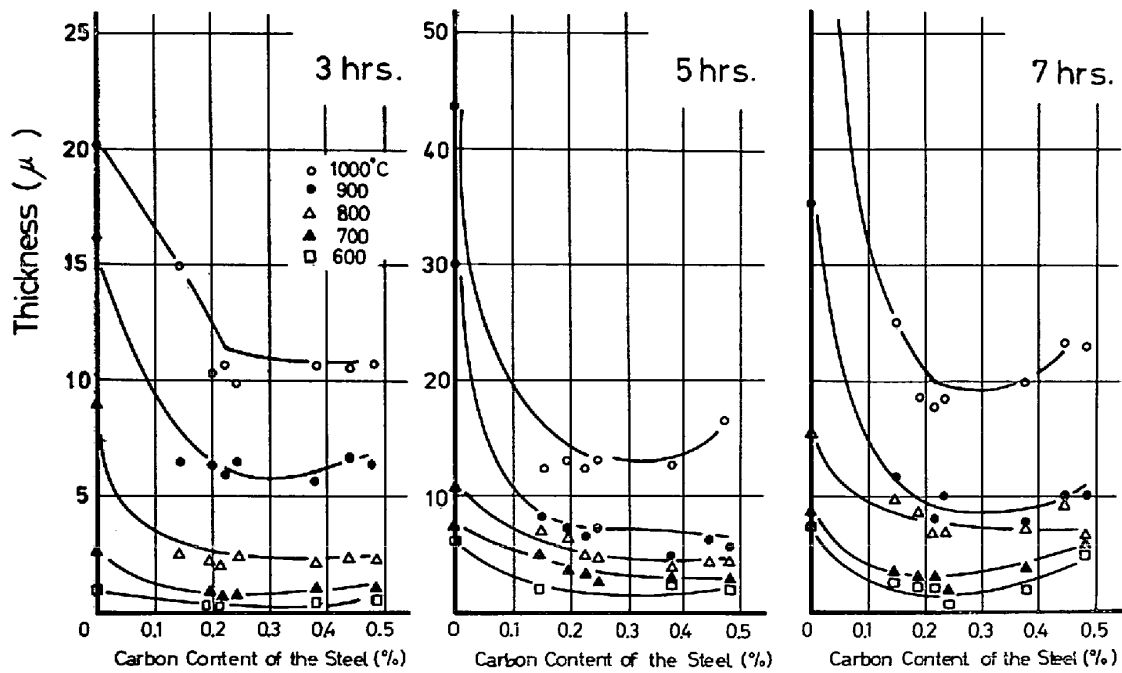


Fig. 4. Diffusion layer thickness for heat treatment as a function of the carbon content.

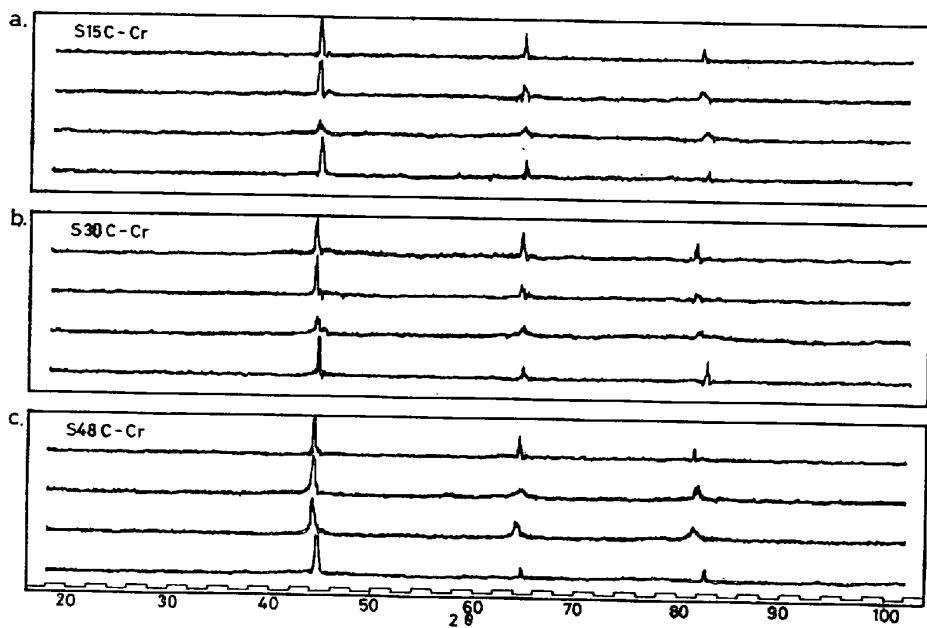


Fig. 5. X-ray diffraction as diffusion layers of steel-Cr couples after 5hr at 900°C.

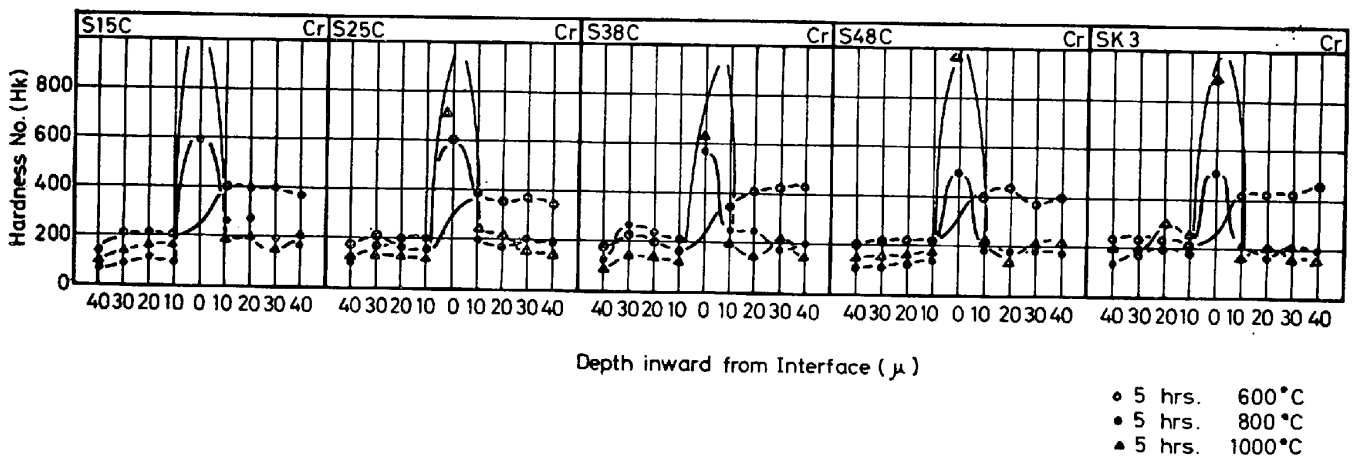


Fig. 6. Microhardness gradient across diffusion layer of steels.

の増加率の傾向はほぼ同じで、3hr 処理の場合に得られた曲線とほぼ平行している。また Fig. 4 に炭素含有量に対する拡散層厚さをプロットしたが、各処理温度とも類似した傾向が示され炭素 0.15% 以上の炭素含有量に対しては一定の層厚さが示された。

3.4 拡散層の相組織

900°C, 5hr の熱処理条件下で得られた各拡散対 (S15C-Cr, S35C-Cr, S48C-Cr) の表面クロム層より順次鋼側へ削った各面の X 線回折線図を Fig. 5(a), (b) (c) に示した。この図において回折線は、表面よりクロムの回折線、クロムとそれより多少高角側に移行した回折線との混合、 α 鉄よりも多少低角側へ回折角が移行した回折線、および α 鉄 α 回折線と変化することが認められ炭素含有量による影響はほとんど見られず、いずれの

鋼種においてもよく似た傾向を示した。また、本測定においては、炭素含有量によるクロム炭化物に関する回折線は認められず、その他にも特別な化合物と考えられる回折線や γ 鉄の回折線などは示されなかった。

3.5 拡散層およびその近傍の硬さ

各温度にて熱処理を施したとき得られた拡散層およびその近傍の硬さ分布を Fig. 6 に示した。この図から明らかな様に、いずれの炭素鋼においても、処理温度、処理時間に関係なく、低温ないしは高温でのクロム側に生成した合金層はきわめてかたいことが認められた。次いでクロム電析層側、鋼素地側となつた。低温すなわち 600°C 処理においては、各鋼種とも HK 300 程度の一定の範囲を示した。

4. 考 察

4-1 拡散層の組成組織

本実験で得られた拡散層の組成は、Fig. 1, Photo. 2にて明らかになつた様に、低温処理の場合は一層であるが、800°C以上の処理にては、Cr濃度85%および75%近くの不連続なる二層以上の層よりなつてゐることがXMA分析よりわかつた。しかしながらFe-Cr系状態図よりFe-Cr系は全率固溶体でありFe側にγ固溶体部およびFe-Crの50%にFe-Crの規則格子が認められている⁶⁾。この状態図より拡散合金層の組織としてはFe側よりγ固溶体の層次いでα固溶体より成り、それら固溶体中においては濃度が連続的に変化することが予想される。この様な状態図より予想される拡散層が生成されなかつたことは、勿論拡散は濃度勾配の存在する非平衡状態である故、平衡状態図より予想したものと一致しない拡散層が生成されることも考え得るものである。さらに電解鉄-クロム拡散対ではCr85%、Cr30%の不連続な二層よりなることが認められたが、本炭素鋼-クロム拡散対ではこれとも異なつた組成の拡散層が認められた。このことは炭素鋼中に含まれる炭素の影響であることが考えられる。すなわちFig. 1に示した如く炭素は高クロムの層中に比較的一定濃度(C含有量2~3%)でしかも素地鋼部よりも多量に含有されていることが認められた。このことは鉄鋼より拡散した炭素がクロムと結合してクロム炭化物ないし、鉄-クロムの複炭化物を形成すること、また、Cr-C系状態図より炭素はクロム中に固溶されない⁷⁾ためそのクロム側拡散層に蓄積され飽和になり一定濃度となつたものと考えられる。さらにクロムの炭化物がクロムの鉄鋼方向への拡散を抑制するために電解鉄-クロム拡散対において生成された高鉄濃度の拡散層が確認し得る程に生成されなかつたのではないかと考えられる。しかし本実験においてはクロム炭化物ないし鉄-クロムの複炭化物の生成量が少なかつたためかFig. 5に示した様にX線回折において確認し得なかつた。しかし高クロム濃度の拡散層のカタサが異常に高い値を示したことなどより炭化物の生成が推定される。

4-2 拡散層の成表速度

Fig. 3において示したごとく各炭素鋼とも熱処理温度の上昇、時間の延長に対して生成拡散層厚さは放物線則的な増加を示した。すなわち同一温度では拡散層厚さは、近似的に処理時間の平方根に比例するといわれていることに一致する。すなわち、

$$W = k\sqrt{t} \dots\dots\dots (1)$$

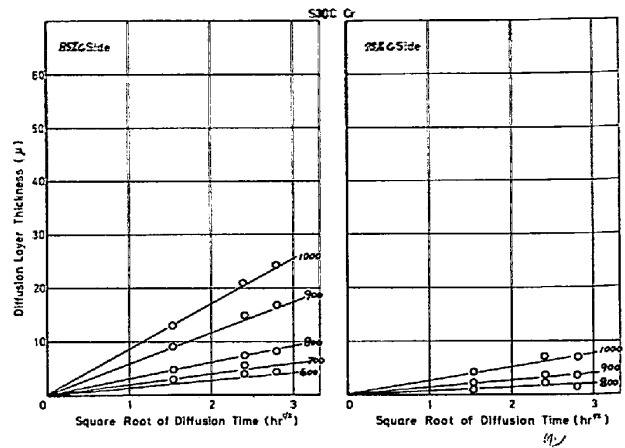


Fig. 7. Time dependence of width of diffusion layer at each temperatures.

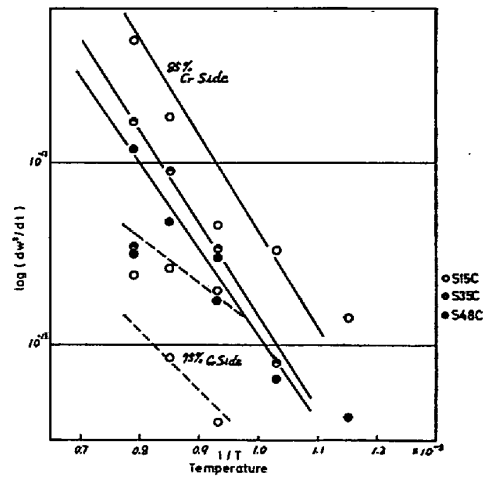


Fig. 8. Relationship between dW^2/dt and reciprocal of the absolute temperature of diffusion.

である。

ここでWは拡散層厚さ、tは処理時間、kは比例定数である。そこで本結果より拡散層厚さをWとしてこれをt^{1/2}に対してプロットするとほぼ直線的なる温度域と、直線性の悪い温度域とが認められた。すなわち前項にて述べたことがらと対応する多相的な拡散のためこの様な結果になつたものと考え、拡散層をクロム側二層の個々にプロットしたところFig. 7のごとくなりそれぞれは比較的良好なる直線性を示した。これはそれぞれの層がその濃度、性質を異にするとともにその成長における単位時間当りの速さ自体異なるものであることを示していると思われる。Fig. 7よりわかるようにクロム濃度85%の拡散層と75%程度の拡散層とでは前者の方が速いということになる。すなわち、クロム炭化物等の生成の影響によりクロムの鋼側への拡散が妨げられることがこのことから推測できる。また(1)式を与えるARRHENIUS

の式は

$$k^2 = D_0 \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (2)$$

であり Q は見かけの活性化エネルギー, R はガス定数, T は絶対温度である. そこで k^2 の対数 $\log dW^2/l$ と $1/T$ との関係を生成拡散層の濃度分布において不連続性を示した 800°C 付近を境に Cr 濃度の高い側と Cr 濃度の低い側とに分けてプロットすると Fig. 8 のごとくなる. これによるとクロム側拡散層二層はその勾配より推し測る活性化エネルギーの相異がはつきりとしており個々の直接的な炭素の影響より, 温度, 時間依存性が大きいことがわかる. すなわち温度に依存する炭素の拡散により炭素とクロムの間において生成されるクロム炭化物の影響により本結果の如き多相的な拡散現象が示されたものと考えられる. さらに各濃度における見かけの活性化エネルギーは, 粒内, 粒界拡散時に示される比と同様で, 高クロム側は $85\sim 86$ kcal/mol また, 低クロム側にて $58\sim 62$ kcal/mol であり, ほぼ 4:3 となった.

5. 結 言

鋼-クロム系固相拡散について検討を行なった結果次の結論が得られた. すなわち,

1) Fe-Cr 系にても認められたことであるが, 本実験においても 600°C のごとき低温度で各鋼種とも 85%Cr 濃度の拡散層の生成が認められた. これは, Fe, Cr 間

の拡散性と炭素の拡散の速さ, 炭化物の形成に帰因すると思われる.

2) 高温, 長時間処理下では, (1)の拡散層の他に75%Cr 濃度さらに数% Cr 濃度の拡散層が不連続に生成される. これは炭素の影響により炭化物の形成, さらにクロムの拡散の抑制などに帰因して電解鉄-クロム系とは異なる多相的な現象を呈したと考えられる.

3) クロム側に生成した高クロム拡散層は, 塩酸, ピクリン酸などに犯されない耐酸性であり, カタサにおいては炭化物と対応する様な極めて高い値を示した.

最後に本研究に対し種々有益なる御意見を賜った北海道工業大学呂戊辰教授に深謝の意を表します.

文 献

- 1) 上田, 倉内: 金属表面技術, (1959)10, p. 66
- 2) J. A. MENZIES, D. MORTIMER: Corrosion Science, 15(1965), p. 539
- 3) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 25(1974)5, p. 256
- 4) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 26(1975)8, p. 358
- 5) 岡田, 松本, 呂: 金属表面技術, 26(1975)8, p. 363
- 6) Max HANSEN: Constitution of Binary Alloys p. 525 [Mcgraw-Hill Book Co Ink]
- 7) Max HANSEN: Constitution of Binary Alloys p. 351 [Mcgraw-Hill Book Co Ink]