

クロム-モリブデン鋼にC,Cr複合拡散処理により形成させた被膜の界面構造と密着性

安楽 敏朗*・寺西 洋志*²

Interface Structure and Adhesion of Chromium Carbide Film Formed by (C,Cr) Combined Diffusion Treatment on 2 1/4 Cr-1Mo Alloy Steel

Toshiro ANRAKU and Hiroshi TERANISHI

Synopsis : In order to form thick and hard chromium carbide film on 2 1/4 Cr-1Mo alloy steel, (C,Cr) combined diffusion treatment which was composed of carburizing treatment and chromizing treatment was proposed. Thick chromium carbide film ($>30 \mu\text{m}$) could be obtained by selecting carburizing and chromizing conditions. The formed surface was composed of chromium carbide film on the substrate and precipitated chromium carbide particles below the film. Furthermore, the obtained film consisted of fine (about $0.5 \mu\text{m}$) Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 particles. The precipitated chromium carbide particles below the film mainly consisted of Cr_{23}C_6 . The distribution of these Cr_{23}C_6 particles gradually decreased in proportion to the distance from the boundary between the film and the substrate. The film showed excellent adhesion to the substrate under thermal cyclic condition from 400°C up to 700°C . It was thought that the chromium carbide film which partly penetrated into the grain boundary of the substrate acted as an anchoring effect and the precipitated chromium carbide particles below the film acted as a thermal expansion relief layer. The obtained film showed high hardness over Hv 1000.

Key words : carburizing ; chromizing ; combined diffusion treatment ; hardness ; ceramic ; coating ; chromium carbide.

1. 緒言

近年エネルギー源の多様化という点から火力発電所のボイラは重油焚きから、微粉炭、流動層等の石炭焚きへと移行されつつある。このような環境で使用されるボイラチューブの外表面は、アルカリ硫酸塩による高温腐食など石油焚きとは異なる激しい腐食環境にさらされる¹⁾。さらに石炭灰によるアッシュエロージョンは石炭焚き特有の高温摩耗減肉現象であり²⁾、対策用材料の確立が急がれている。鋼管の耐エロージョン性の向上を図るには高硬度のセラミックスで被覆することが極めて有効と考えられるが、CVD、PVDあるいは溶射法は大面積を均一に被覆すること、あるいは基板と十分な密着力を有するという点では適用は困難である。

一方、固溶Cを含有する低Cr合金鋼にクロマイジング処理を行うと、処理層最表面にクロムカーバイド層が、内層にクロム拡散層が形成されることが知られている³⁾。このクロムカーバイドはHv1000以上の高硬度を示し耐エロージョン用被膜として期待される。しかしこの処理により形成されたクロムカーバイドの厚みはせいぜい数 μm 程度である。そこでクロマイジング層の高硬度化としては、クロマイジング処理後浸炭処理を実施し、クロム拡散層の硬度を上昇さ

せる試みが検討されている⁴⁾。

本研究ではボイラ用の低合金鋼であるSTBA24(2 1/4Cr-1Mo)について、浸炭処理とクロマイジング処理とを組み合わせた(C,Cr)複合拡散処理による外層のクロムカーバイド被膜の厚膜化を検討し、被膜の形成機構と界面構造および密着性について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材および(C,Cr)複合拡散処理方法

供試材としてはボイラ用STBA24鋼管から試験片を切り出し使用した。供試材の化学成分をTable 1に示す。試験片はエミリー紙#600で研磨後、アセトン脱脂、熱風乾燥後、(C,Cr)複合拡散処理を行った。(C,Cr)複合拡散処理は、木炭70wt%と促進剤(BaCO_3) 30wt%からなる固体浸炭剤中に試験片を埋め込み、密閉容器中で 950°C から 1050°C の温度で10min加熱し、浸炭処理を行った。その後、金属クロム

Table 1. Chemical composition. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
STBA24	0.09	0.21	0.39	0.026	0.012	2.15	0.93

平成5年6月16日受付 平成5年11月12日受理 (Received on June 16, 1993; Accepted on Nov. 12, 1993)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)技術企画管理部 (Technical Planning & Administration Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

75wt%, アルミナ23wt%, 塩化アンモニウム 2 wt%からなる浸透剤中に試験片を埋め込み, アルゴン気流中で950°Cから1100°Cの温度で10h加熱し, クロム拡散浸透処理を実施した。

2・2 被膜の性状調査

浸炭処理終了後, 深さ方向の炭素濃度変化を調査した。

クロム拡散浸透処理終了後, 被膜および基板の断面の光学顕微鏡による膜厚測定および組織観察を実施した。被膜の結晶学的調査は表面のX線回折により実施し, 一部の試料については, EPMAによる元素分析を実施した。また, 被膜と基板の界面の調査は, 抽出レプリカ法およびイオンミリング法で作成した薄膜試料と, 基板を硝酸と過酸化水素酸で溶解したクロムカーバイドのみの薄膜試料を用い, 走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡により実施した。

2・3 被膜の機械的特性

引張試験片に (C, Cr) 複合拡散処理を行い, 0.1%~5%の引張歪を加えた後, 試験片を取りはずし被膜の加工性および割れ状況を光学顕微鏡で調査した。また被膜から基板にわたる硬さ変化をマイクロビッカース硬度計により測定した。

2・4 熱サイクル試験

被膜の熱衝撃による剥離性を調べるため, 400°Cから700°Cで1h加熱後空冷する熱衝撃試験を100サイクル実施した。密着力の評価は重量変化と断面の光学顕微鏡観察で行った。

3. 結果

3・1 組織

Fig. 1 に950°Cから1050°Cの温度範囲で浸炭処理を行った処理層の炭素の深さ方向の濃度分布を示す。最表面の炭素濃度は0.5%以上で浸炭層深さは表面から最大1000μmの深さに達していた。浸炭温度の上昇にともない同一深さにお

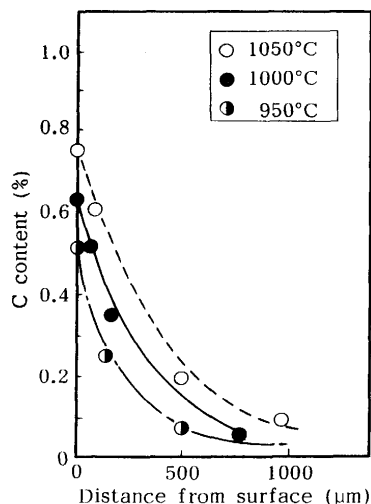


Fig. 1. Profile of C content in carburized layer. carburizing time: 10 min

ける炭素濃度は高くなる傾向となった。Fig. 2 に浸炭温度とクロム拡散浸透処理温度が被膜厚みにおよぼす影響を示す。浸炭処理温度が高くなるほどすなわち基板表面の炭素濃度が増加するほど, 形成される被膜は厚くなった。同一浸炭温度の試験材では, クロム拡散処理温度が高くなるにしたがって, 被膜厚みは厚くなる傾向であった。ただし, 1050°C以上では被膜の厚みの増加はほぼ飽和した。被膜の代表的な断面顕微鏡写真をFig. 3 に示す。内層と外層の2層構造からなる処理層が形成された。この外層は50μm程度の厚みを有する均一な層であり, 内層はナイトルエッチで黒く変色した。EPMAによる被膜断面の元素分析結果をFig. 4 に, また表面のX線回折結果をFig. 5 に示す。EPMAの結果から明らかなように外層の白く見える均一層には, CrとCの濃化が生じていた。さらにこの濃化層は2層に分かれ, 最外層はCrリッチの層であり, 内層はCリッチの層であった。Fig. 5 の表面のX線回折結果と合わせて考えると, 最外層はCr₂₃C₆を主体とするカーバイドであり内層はCr₇C₃を主体とするカーバイドであると考えられる。Fig. 6 には, イオンミリング法でクロムカーバイド層の薄膜試料を作成しTEMに

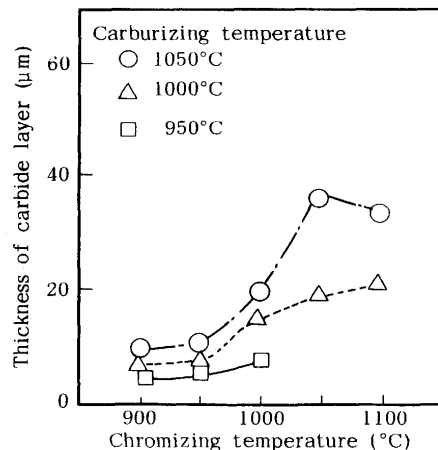


Fig. 2. Effects of carburizing and chromizing temperature on thickness of carbon layer. carburizing time: 10min

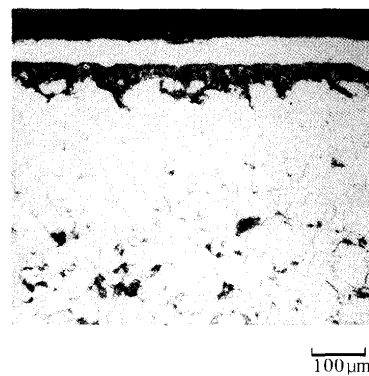


Fig. 3. Cross section of (C, Cr) combined diffusion layer. carburizing treatment: 1050°C×10min chromizing treatment: 1050°C×10h

より観察した結果を示す。被膜/基板界面に形成されたクロムカーバイドはち密な球状粒で、平均粒径は約 $0.5\mu\text{m}$ であった。このクロムカーバイド層は極めて均一であり、粒界

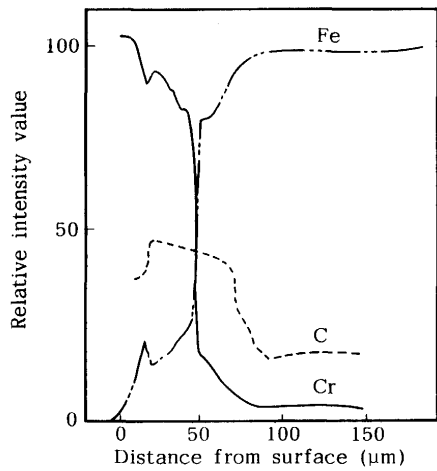


Fig. 4. Profile of C, Cr and Fe concentration in (C, Cr) combined diffusion layer.
 carburizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$
 chromizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}$

に偏析は認められなかった。電子線回折によるとこれらは、 Cr_7C_3 を主体とするクロムカーバイドであることが確認された。一方同様の方法で最外層のクロムカーバイドを調査したところ、 $0.5\mu\text{m}$ 程度の粒状であり電子線回折により Cr_{23}C_6 を主体とするクロムカーバイドであることが確認された。

次に被膜をななめに研磨し、SEMにより被膜/基板界面を観察した。表面観察を行った部分の模式図と結果をFig. 7に示す。クロムカーバイドと基板との界面は複雑に入り組

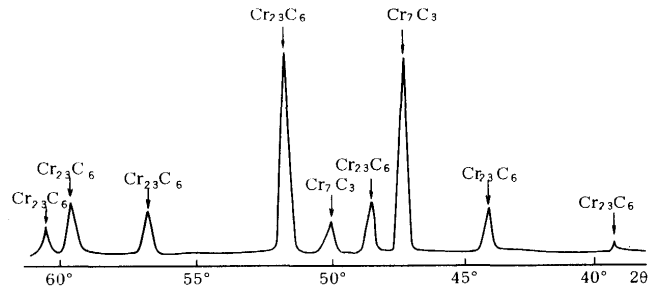


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of (C, Cr) combined diffusion layer.
 carburizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$
 chromizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}$

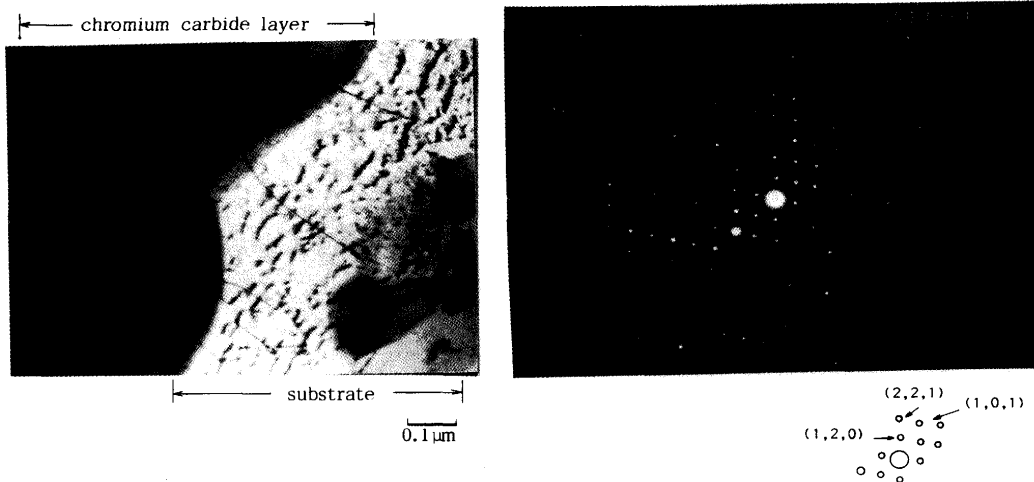


Fig. 6. TEM photograph and electron diffraction pattern of boundary between chromium carbide layer and substrate.
 carburizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$
 chromizing treatment: $1050^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}$

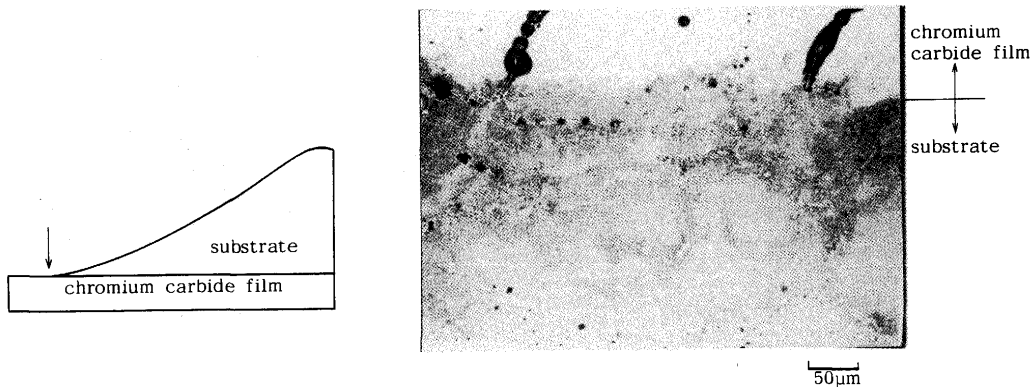


Fig. 7. Optical microphotograph of the boundary between chromium carbide and substrate.

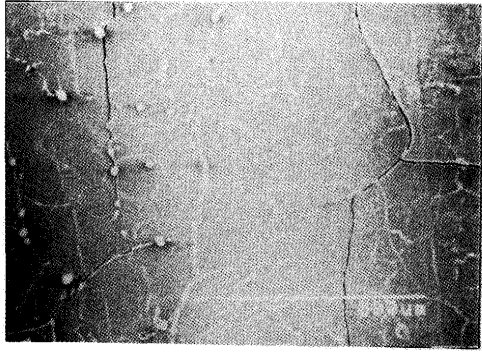


Fig. 8. SEM photograph of chromium carbide film observed from direction of substrate.

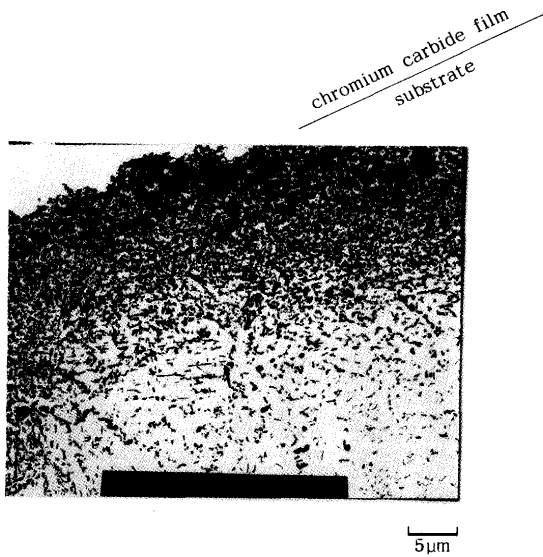


Fig. 9. TEM photograph of precipitated chromium carbide below chromium carbide film.

んでいた。すなわち表面のクロムカーバイドの一部が基板であるSTBA24の結晶粒界に深く食い込んでいた。Fig. 8には基板のSTBA24を硝酸、過酸化水素水で完全に溶解し、クロムカーバイド被膜を基板側からSEMにより観察した結果を示す。クロムカーバイド被膜の基板側には、基板の結晶粒界に対応して、粒径 $100\mu\text{m}$ 程度の鱗状の様子が認められた。これらは上述の基板の結晶粒界に食い込んでいたク

ロムカーバイドであり、表面層のクロムカーバイドに連続的につながっていると考えられる。

一方Fig. 3の外層のクロムカーバイド被膜下部のナイトルで黒くエッチングされた部分には、Fig. 4より明らかなように基板のマトリック中にCrとCの濃化が認められた。このCrとCの濃度は界面から基板方向にかけて連続的に減少していた。この内層の性状を調査するためレプリカ法による抽出物のTEM観察を実施した。結果をFig. 9に示す。クロムカーバイド被膜直下より基板側にかけて粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 程度の球状あるいは板状の多量の析出物が認められた。これら析出物の量は被膜側から基板方向にかけて連続的に減少していた。これらの析出物の電子線回折結果をFig.10に示す。これらの析出物は Cr_{23}C_6 を主体とするクロムカーバイドであることが明らかとなった。

3・2 処理層の機械的性質

Table 2 に引張試験片に(C, Cr)複合拡散処理を実施し、所定の引張歪を加えた後、試験機から取り外し、表面をダイチェックおよび光学顕微鏡を用いて割れ状況を調べた結果を示す。外層のクロムカーバイド被膜は、0.1%の引張歪で割れが発生した。一方内層のクロムカーバイド粒が析出した部分は5%の歪を加えても割れは認められなかった。

クロムカーバイド被膜から基板内部にかけての硬さ分布の測定結果をFig.11に示す。最外層の Cr_{23}C_6 を主体とする部分はHv1200の硬質層であり、内層の Cr_7C_3 からなる部分はさらに硬くHv1500を示した。また、外層のクロムカーバイド被膜下の基板にクロムカーバイド粒が析出している層の硬度も、基板に比較して上昇していた。この層の硬さは、クロムカーバイド被膜直下が最も硬く、基板側に進むにつれて徐々に低くなり、その後基板の硬さとなった。この硬

Table 2. Adhesion of chromium carbide film.

	strain					
	0.1%	0.25%	0.5%	1%	2%	5%
peeling crack	○ ×	○ ×	○ ×	○ ×	○ ×	○ ×

○:peelings were not observed
×:cracks were observed

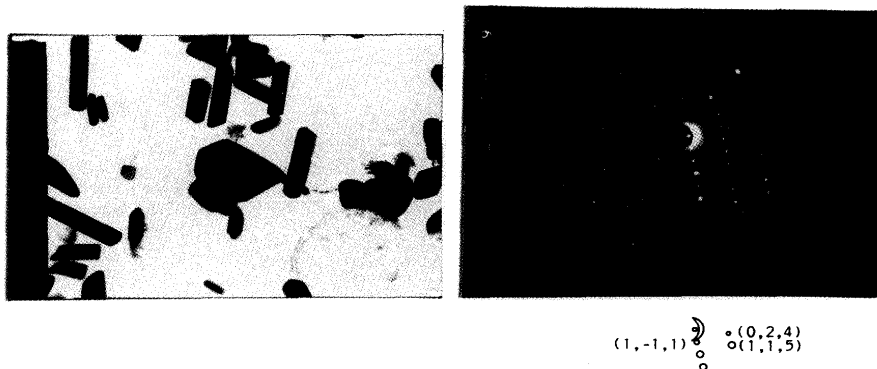


Fig.10. Electron diffraction pattern of chromium carbide below chromium carbide film.

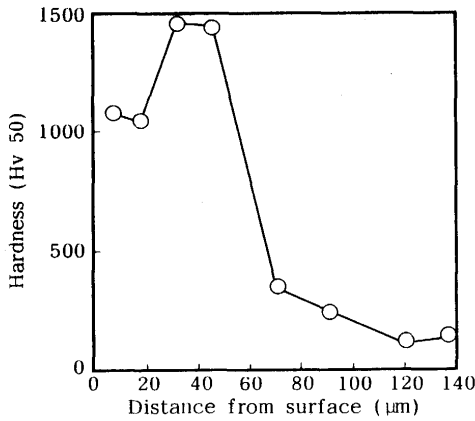


Fig.11. Profile of hardness on (C, Cr) diffusion layer.

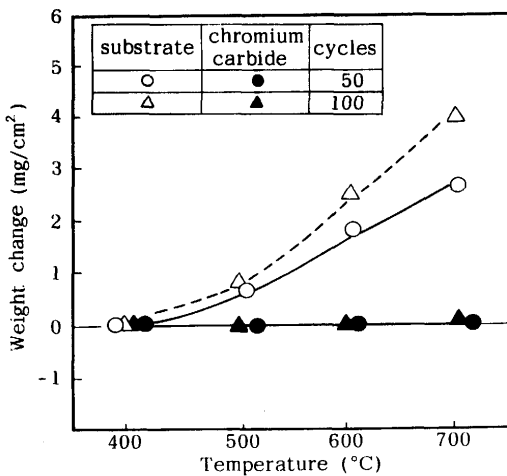


Fig.12. Resistance of chromium carbide film to thermal cyclic test.

さ分布は、基板に析出したクロムカーバイド粒の析出量の分布とよい一致を示していた。

3・3 熱サイクル試験

Fig.12に熱サイクル試験後の重量変化を示す。基板は、400°C付近から酸化による重量増加が認められ、その増加量は、試験温度の上昇とともに増大した。一方、(C, Cr) 複合拡散処理材は、酸化による重量増加は僅かであり、700°Cでもほとんど無視できる程度である。さらに被膜の剥離脱落による重量減少も認められず、熱サイクル下でも基板に極めて良好な密着力を有していた。試験後の試験片の光学顕微鏡観察においても、クロムカーバイド被膜内には割れおよび剥離は認められなかった。

4. 考察

以上のようにSTBA24に(C, Cr)複合拡散処理を行うことにより形成されたクロムカーバイド被膜は、基板に対して良好な密着力を示した。

これらの特性はクロムカーバイド被膜の形成機構とその被膜構造に依存すると考えられる。そこでクロムカーバイド

被膜の形成機構と被膜構造が密着性におよぼす影響について考察した。

4・1 被膜の形成機構

本試験のようなAr雰囲気中のクロマイジング処理においては、主にCrCl₂ガス中のCrと基板表面のFeとの置換反応により表面にCrが析出すると言われている⁵⁾。本試験においては、被処理物は浸炭処理がおこなわれており表面はセメンタイトが生成しているため0.5%以上の炭素濃度となっている。Fe-Cr-Cの状態図⁶⁾によると鋼中の炭素濃度が0.5%以上であると、CrとCは直接反応し、クロムカーバイドを形成する。従って本処理においても、反応初期には表面に析出したクロムと基板表面のセメンタイト中の炭素とが直接反応し、薄いクロムカーバイドが生成すると考えられる。クロムカーバイド表面に活性なCrが析出すると、いわゆるup-hill-diffusionが起こり⁷⁾、基板中の炭素は表面に向かって拡散し、表面でCrと反応し、クロムカーバイドを外方に成長させていくと考えられる。筆者らはすでに本処理法で形成された被膜は外方成長することを確認している³⁾。反応の初期の過程では、鋼中には浸炭処理により十分な炭素が存在することより、炭素リッチのCr₇C₃を主体とするクロムカーバイドが形成される。一方、反応が進行し、Cr₇C₃の形成により基板中の炭素量が減少すると外表面では、相対的にクロムの濃度が増加するためクロムリッチのクロムカーバイドであるCr₂₃C₆が形成すると考えられる。クロムカーバイドの構造については、高炭素含有鋼のクロマイジング被膜についての報告があり、同様の被膜構造が報告されている⁷⁾。

基板中の炭素が枯渇すると、クロマイジング反応によりクロムカーバイド表面に析出したクロムは基板内部に拡散しクロムカーバイド被膜下の基板にクロムの合金層を形成する。この反応により被膜/基板界面下にはクロムと鉄との相互拡散層(合金層)が形成され、化学結合が生じると考えられる。

一般に、Fe-Cr合金層中の固溶炭素量は、基板中のクロム濃度の増加とともに減少する⁸⁾。従って、表面から拡散してきたクロムにより高クロム化した合金層では、低い炭素濃度でもクロムカーバイドを析出する。さらに炭素の固溶量は、温度の低下とともに減少する。従って、クロマイジング処理終了後、拡散層中に固溶していた炭素は、冷却とともにCr₂₃C₆を主体とするクロムカーバイドを析出すると考えられる。このクロムカーバイドの析出にともない近傍のクロムが消費され周りにクロム欠乏層が生じ耐食性が劣化する。Fig. 3で見られた、クロムカーバイド被膜下のクロムカーバイド析出層がナイトルで黒くエッチングされるのは、このクロム欠乏層の形成のためだと考えられる。

4・2 界面構造と密着性

高温で使用される被膜の密着力を支配する重要な要因の一つは、基板と被膜の熱膨張率の差に起因する熱応力によ

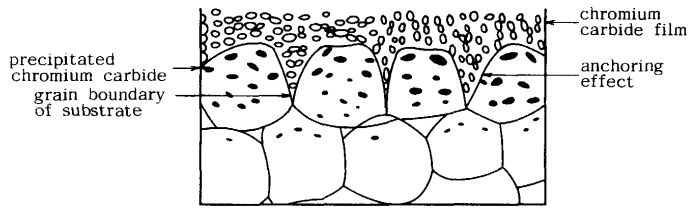


Fig.13. Schematic diagram of the boundary between chromium carbide film and substrate.

る被膜剥離である。この熱応力を緩和する手法としては、様々な方法が検討されているが、近年では、基板上の被膜(セラミックス)の組成を連続的に金属からセラミックスに変化させる傾斜機能による熱応力緩和の研究が精力的になされている⁸⁾。

上述のクロムカーバイド析出層の析出量は、Fig. 9から明らかなように、基板側に進むにつれて連続的に減少している。若島によると傾斜組成材料の線熱膨張係数は(1)式で表されるとしている⁹⁾。

$$\alpha = \alpha_0 + (\alpha_f - \alpha_0)V + (1-V)VA\alpha(V) \dots\dots\dots(1)$$

$$A\alpha(V) = \frac{(\alpha_f - \alpha_0)(K_f - K_0)}{\alpha_0 + (K_f - K_0)V + 3K_0K_f/4}$$

- α : 熱膨張係数
- α_f : 被膜の熱膨張係数
- α_0 : 基板の熱膨張係数
- K_f : 被膜の弾性率
- K_0 : 基板の弾性率

計算式から明らかなように、 α (被膜直下の熱膨張係数)はクロムカーバイドの析出量の増加とともに被膜の熱膨張係数に近づくため、被膜と基板の熱膨張差に起因する被膜の内部応力は小さくなり、一種の傾斜機能効果が期待される。

さらにFig. 8より明らかなように、クロムカーバイド被膜の一部が連続的に基板の結晶粒界に侵入している。クロムの拡散速度は、本試験範囲では結晶粒界のほうが結晶内より速いと考えられ、粒界の方がより深くクロムが拡散しクロムカーバイドが形成されたと考えられる。この粒界のクロムカーバイドが一種のアンカリング効果として働き、密

着力を向上させていると考えられる。以上の検討結果から、(C,Cr)複合拡散処理により形成されたクロムカーバイド被膜と基板との界面構造の模式図をFig.13に示す。クロムカーバイド被膜とその界面はその形成機構に依存した特異な構造を有することにより良好な密着力を示すと考えられる。

5. 結論

STBA24に(C,Cr)複合拡散処理によるクロムカーバイド被覆を検討し以下の結果を得た。

1)浸炭処理後、クロマイジング処理を行うことにより、 $Cr_{23}C_6$ と Cr_7C_3 からなる粒径 $0.5\mu m$ のクロムカーバイドが外方に向かって成長し、クロムカーバイド被膜が形成される。一方クロムカーバイド被膜下の基板中には、 $Cr_{23}C_6$ を主体とするクロムカーバイド粒が分散析出する。その析出量は被膜側から基板側にかけて連続的に減少している。

2)本処理により形成されたクロムカーバイド被膜は、繰り返し加熱試験および引張試験においても、剥離は認められず良好な密着力を示す。これは被膜と基板にはC, Cr, Feの相互拡散による化学結合、クロムカーバイド被膜が基板の結晶粒界に深く侵入することによるアンカリング効果および被膜下に分散析出したクロムカーバイド粒による熱応力緩和効果によると考えられる。

3)クロムカーバイド被膜は、Hv1000以上の高硬度を有している。

文 献

- 1) 牧浦宏文, 富士川尚男, 湯沢 浩: 鉄と鋼, 72 (1986), p.48
- 2) R.Q.Vincent: Int Corros Forum, (1988)
- 3) 安楽敏朗, 寺西洋志: 鉄と鋼, 77 (1991), p.161
- 4) 篠原正朝, 広松一男, 増山不二光: 鉄と鋼, 73 (1987), p.113
- 5) 原田良夫, 根来正明, 大前 寛: 金属表面技術, 12 (1973), p.645
- 6) V.K.Bongard, E.Kuze and E.Horn: Archive Fur Das Eisenhüttenwesen, 29 (1958), p.93
- 7) Y.Komen and B.Zeis: J.Iron Steel Inst., (1968) May, p.487
- 8) 新野正之, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, 13 (1987), p.257
- 9) 若島健司: 日本複合材料学会誌, 2 (1976), p.161