

高温アルミナイジング処理したステンレス鋼における合金層の形成とアブレシブ摩耗特性

釜崎 謙吾*・八高 隆雄*²

Alloy Layer Formation and Abrasive Wear Property of High Temperature Aluminized Stainless Steels

Kengo KAMASAKI and Takao YAKOU

Synopsis : To clarify the formation of the alloy layers formed on stainless steels during high temperature aluminizing at 900°C in air and the wear properties of the aluminized stainless steels, the abrasive wear tests for 18Cr–8Ni steel, 16Cr steel and 13Cr steel were performed. Observed voids in the alloy layers of stainless steels were less than that of carbon steel. The thicknesses of alloy layers formed during high temperature aluminizing were large in the order of 13Cr steel, 16Cr steel and 18Cr–8Ni steel. The alloy layers of stainless steels aluminized at 900°C for 3 h were consisted of four layers. The FeAl layer tended to have the highest abrasive wear resistance in four layers. The abrasive wear resistance of this layer tended to increase as the content of Cr increased. The abrasive wear resistance of the alloy layers, having the hardness HV<300, increased linearly with increase of hardness. However the abrasive wear resistance of the alloy layers, having the hardness HV>500, tended to decrease as the hardness increases because of the brittle fracture of the alloy layers.

Key words : stainless steel; high temperature aluminizing; abrasive wear; intermetallic compound.

1. はじめに

鋼材の耐食性や耐酸化性を向上させるために、鋼材表面にアルミニウム (Al) やその合金を被覆する手法があり、アルミナイジングと呼ばれている。アルミナイジングには、(1) 熔融Alめっきや Al の蒸着などの手段によって鋼材表面に Al を供給する方法、(2) (1) の処理後にさらに拡散によって必要な合金層を形成させる方法、および (3) Al の供給と拡散を兼ねたカロライジング法がある。(1) の Al を供給する手法として、Al 箔の圧着を利用することにより厚さの均等な合金層を形成する手法が開発されている¹⁾。又、(2) の拡散を加える手法では、鋼表面に Al を供給後 900°C 以上の高温で拡散する事により Fe リッチな韌性に富む合金層が得られる²⁾。そのため鋼表面に Al を供給後 900°C 以上の高温で拡散させる手法は特に「高温アルミナイジング」として利用されている¹⁾。

炭素鋼に高温アルミナイジングを施した場合、Fe リッチな FeAl やアルミニウムを固溶した α Fe(Al) が形成され、耐アブレシブ摩耗性が改善されることが明らかにされている¹⁾。また FeAl 基の各種金属間化合物のアブレシブ摩耗特性を調べた佐々木ら³⁾の研究では、押付け圧力が低く研磨紙の平均砥粒径が小さい場合には、FeAl 基のいずれの金属間化合物も流れ切削型の摩耗粉が生じ、硬い金属間化合物ほど耐摩耗性に優れた。ところが、押付け圧力が高い、

あるいは平均砥粒径が大きい場合には、Al リッチな硬い金属間化合物の耐摩耗性が悪くなることを明らかにしている。さらに、Fe リッチな合金層の形成はステンレス鋼に対しても 900°C 以上のカロライジング処理において見出されている⁴⁾。ステンレス鋼にアルミナイジングした場合には、形成される合金層中には Cr や Ni が拡散され、炭素鋼の場合に比べて摩耗特性が改善される可能性がある。そこで、本研究では、代表的な3種類のステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304、フェライト系ステンレス鋼 SUS430、マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS410 と、比較のため一般構造用鋼 S45C について、形成された合金層の特定とそのアブレシブ摩耗特性を調べた。

2. 実験方法

実験には市販のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (18Cr–8Ni 鋼)、フェライト系ステンレス鋼 SUS430 (16Cr 鋼)、およびマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS410 (13Cr 鋼) を用いた。また比較のため構造用炭素鋼 S45C (0.47C 鋼) を用いた。これらの材料の化学組成を Table 1 に示す。これらのステンレス鋼の主組成は Ni と Cr を含むもの、および Cr のみでその含有量が異なるものである。これらの供試材の大きさは、10×10 mm で厚さが 2 mm の板状であった。前処理としては、#400 (平均砥粒径 40 μ m)

平成 20 年 1 月 22 日受付 平成 20 年 2 月 29 日受理 (Received on Jan. 22, 2008; Accepted on Feb. 29, 2008)

* 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240-8501)

* 2 横浜国立大学工学研究院 (Graduate School of Engineering, Yokohama National University)

Table 1. Chemical composition of materials.

Material	Chemical composition (mass%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
18Cr-8Ni steel	0.05	0.62	1.02	0.033	0.002	8.08	18.19
16Cr steel	0.04	0.24	0.59	0.027	0.004	0.12	16.23
13Cr steel	0.07	0.60	0.36	0.034	0.006	0.40	13.10
0.47C steel	0.47	0.20	0.70	0.016	0.018	0.02	0.12

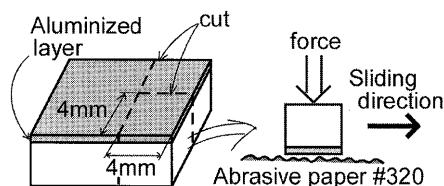


Fig. 1. Schematic drawing of preparation of abrasive wear specimen.

の SiC 研磨紙で仕上げ、エタノールで表面の洗浄及び脱脂を行った。この板材の表面に厚さ $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（純度 99.6mass%）を大気中、 250°C で 150 MPa の下で 15 min 間加圧して圧着した。Al を圧着した各供試材を大気中において $900^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ で 3 h の拡散処理を行い、その後空冷した。ここで、本研究では Fe リッチな合金層を得るため、拡散温度 $T_D=900^\circ\text{C}$ を採用したが、この拡散温度域では、18Cr-8Ni 鋼はオーステナイト状態、16Cr 鋼はフェライト状態、13Cr 鋼はオーステナイト状態および 0.47C 鋼はオーステナイト状態であった。これらの高温アルミナイジングした材料から $4\times 4\text{mm}$ の断面を持つ試験片を切り出し、アブレシブ摩耗試験に供した。試験片作製の手順を模式図で Fig. 1 に示す。

FeAl 基の金属間化合物の摩耗に対する研究では、摩耗条件が厳しいと Al リッチなものは割れやチッピングが生じ、摩耗が著しく大きくなることが明らかにされている。実用上はこの様な局所的に大きな負荷が生じた場合の著しい摩耗がトラブルの原因になりやすい。そこで、あえて、脆性的なチッピングが生じやすい条件として、前報¹⁾の結果から、平均砥粒径 $48\mu\text{m}$ (#320) で押付け圧力 0.61 MPa を選んだ。またこの押付け圧力はステンレス鋼の降伏応力 100 MPa 以上に比べて十分低い。アブレシブ摩耗試験は Fig. 1 の試験片に対して、新しい研磨紙上を一定速度、一方向に摩耗させる方式の処女面アブレシブ摩耗試験を行った。具体的には高温アルミナイズした試料表面を摩擦距離 $L=0.5\text{m}$ 摩耗させ、装置から取り外して、試料長さを測り、再び $L=0.5\text{m}$ 摩耗させ試料の長さを測るという実験を 30 回繰り返した。研磨紙は 3M 社製の Al_2O_3 系 #320（平均砥粒径 $48\mu\text{m}$ ）を用い、摩擦速度は 20mm/s とした。

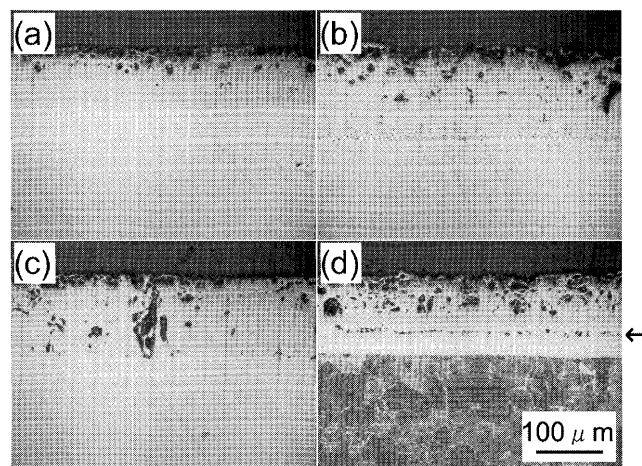


Fig. 2. Optical micrographs of cross section for aluminized steels. (a), (b), (c) and (d) are 18Cr-8Ni steel, 16Cr steel, 13Cr steel and 0.47C steel, respectively.

3. 結果および考察

3・1 高温アルミナイジングによってステンレス鋼表面に形成される合金層

$50\mu\text{m}$ の Al 箔を圧着後、 900°C で 3 時間拡散処理した試料の断面写真を Fig. 2 に示す。(d) の 0.47C 鋼では剥離の原因になるボイドが集合した部分（矢印）が存在するが、ステンレス鋼では 3 種の材料ともに、その傾向は認められない。写真はバフ研摩後 5% ナイタルでエッチングしたものである。0.47C 鋼では合金層と母材部とが明確に識別できるが、ステンレス鋼では耐食性があるためエッチングしてもその境界が不明瞭である。しかし、ボイドの発生状況やわずかのエッチングの差から、3 種のステンレス鋼および比較材の 0.47C 鋼ともに合金層が表面から $100\mu\text{m}$ 以上の深さまで存在することは明らかである。なお、ステンレス鋼の組織は純水：硝酸：塩酸 = 1:1:2 の水溶液でエッチングする事により観察可能であった。しかし、この水溶液でエッチングすると FeAl 系の合金層は激しくエッチングされるため、合金層を含めた母材部までの組織観察はできなかった。そこでこの方法で観察した母材部の組織写真のみを Fig. 3 に示す。母材部は (a) の 18Cr-8Ni 鋼がオーステナイトであり、(b) の 16Cr 鋼がフェライト、(c) の 13Cr 鋼がマルテンサイトであることがわかる。

Fig. 2 ではステンレス鋼に形成された合金層を明確に識別できなかった。そこで、合金層に対するより詳しい情報を得るため、0.1 N の圧子押付け力で表面から内部に渡って連続的にビッカース硬さを測定した。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 2 の組織写真では余り明確でなかったが、母材部に比べて硬さが異なる領域は表面から $150\mu\text{m}$ 程度内部まで達しており、3 種のステンレスでは、18Cr-8Ni 鋼 < 16Cr 鋼 < 13Cr 鋼の順に合金層厚さがより厚くなっていることがわかる。

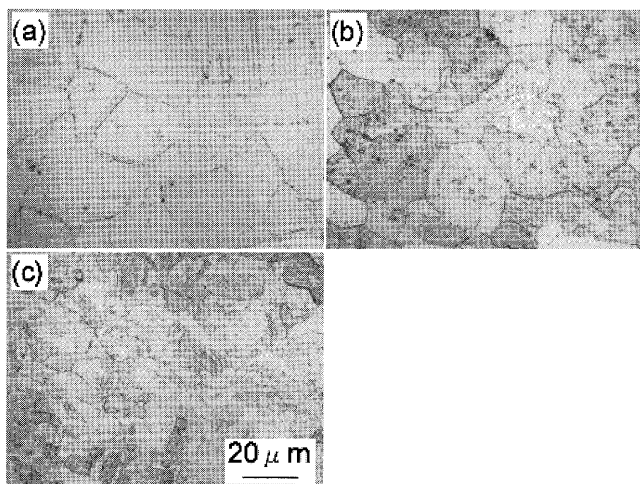


Fig. 3. Optical micrographs of materials. (a), (b) and (c) are 18Cr-8Ni steel, 16Cr steel and 13Cr steel, respectively.

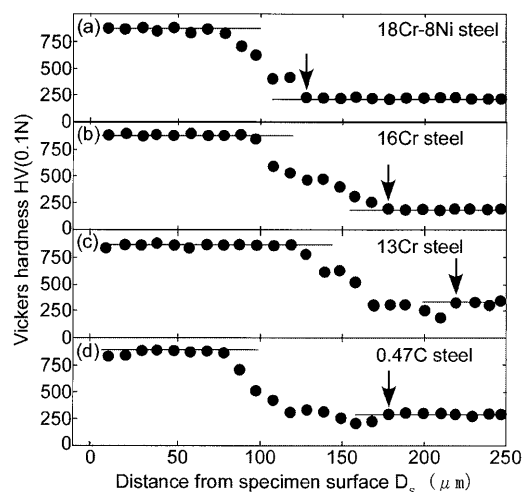


Fig. 4. Change of Vickers hardness HV (0.1 N) on the distance from specimen surface.

次に、形成された合金層を同定するため、各材料断面を表面から深さ方向に EPMA による元素の線分析と、表面から研磨によって除去しつつ XRD による解析を行った。その EPMA の結果を Fig. 5～Fig. 8 に、XRD の結果を Fig. 9～Fig. 12 に示す。EPMA の解析図中には断面の SEM 写真 (a) と硬さ分布 (c) のグラフも含めて示している。EPMA 解析から、いずれの高温アルミナ化材も、母材部に到るまで図中 A～D に示す段階の組成の変化が認められる。ここで Fig. 5～Fig. 8 の A と A' は、後ほど示されるように、組成および特性が近いこと、および XRD の回折データが近い値であるため両者が区別し難い場合があるので、このように記した。

Fig. 8 の EPMA および Fig. 12 の XRD 結果から、0.47C 鋼では、XRD の解析から A および A' は Fe_2Al_3 または FeAl_2 、B は FeAl 、C は αFe 、および D が母材部であることがわかる。さらに EPMA より A が Fe_2Al_3 、A' が FeAl_2 と特

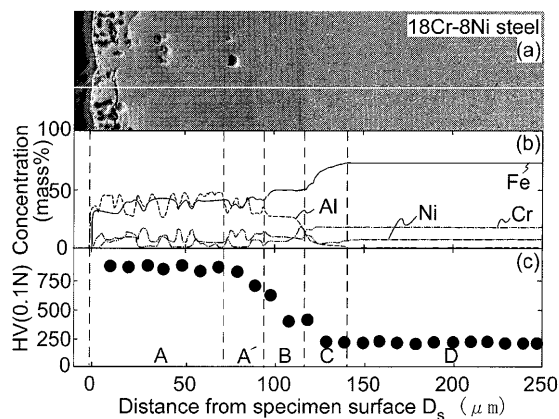


Fig. 5. EPMA line analysis of aluminized 18Cr-8Ni steel.

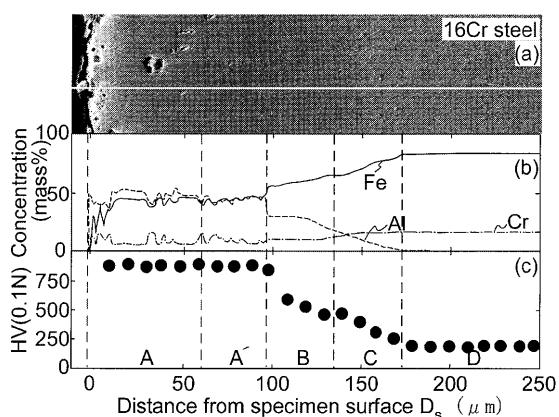


Fig. 6. EPMA line analysis of aluminized 16Cr steel.

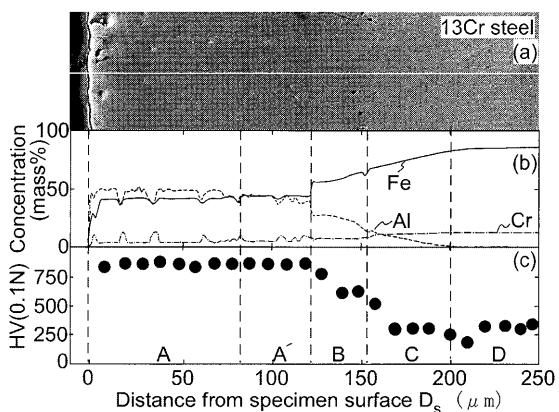


Fig. 7. EPMA line analysis of aluminized 13Cr steel.

定できる。A' の部分は前報¹⁾では A と区別できなかったが Fig. 8 の EPMA から A' = FeAl_2 と断定される。これらの結果を総合して、0.47C 鋼では、A = Fe_2Al_3 、A' = FeAl_2 、B = FeAl 、C = αFe および D = 母材部と特定できる。

続いて 18Cr-8Ni 鋼では、Fig. 5 と Fig. 9 の EPMA と XRD の解析から、以下のように判断される。D は Fig. 3 の組織写真および EPMA より母材部である。C は XRD から αFe である事がわかる。なお、EPMA を見るとこの中に Al, Cr および Ni の存在が認められる。 αFe 中には Cr や

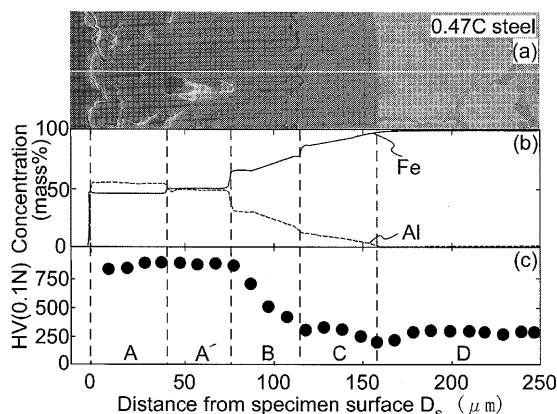


Fig. 8. EPMA line analysis of aluminized 0.47C steel.

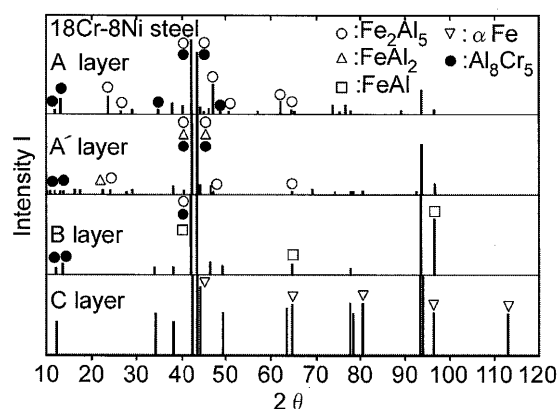


Fig. 9. XRD analysis for the alloy layer of aluminized 18Cr-8Ni steel.

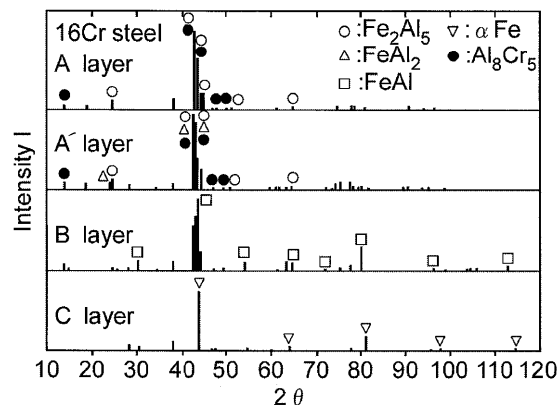


Fig. 10. XRD analysis for the alloy layer of aluminized 16Cr steel.

Ni の固溶の可能性⁵⁾があるが、一方で Cr や Ni は Al と固有の析出物を形成することもあり^{6,7)}、それらを特定するには至らなかった。B は Fig. 9 の XRD より FeAl と Al_8Cr_5 の存在が認められる。ところが Fig. 5 の EPMA では FeAl の組成は認められるが単相で、2相の存在は確認されない。本研究では XRD は表面から当該層まで研磨によって除去後、X線を当てた。XRD の結果に Al_8Cr_5 が認められたのはこの研磨量のズレによる可能性が高い。B は EPMA の Fe と Al の組成比より FeAl と特定され、かつ Ni と Cr も

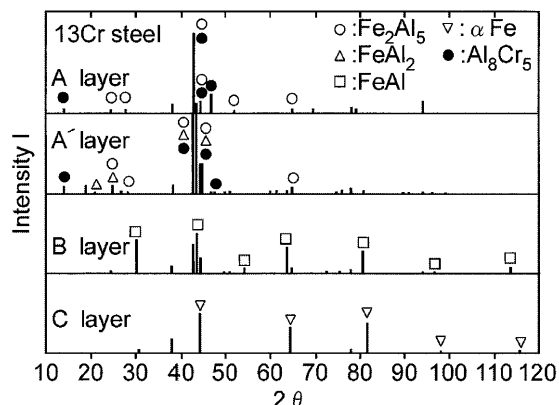


Fig. 11. XRD analysis for the alloy layer of aluminized 13Cr steel.

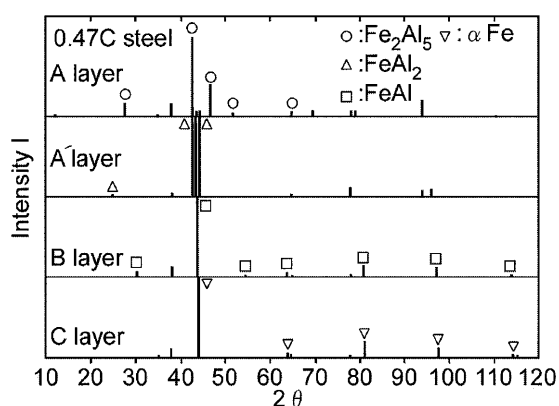


Fig. 12. XRD analysis for the alloy layer of aluminized 0.47C steel.

検出されている。次に A' は XRD より FeAl_2 と Al_8Cr_5 および Fe_2Al_5 が検出される。一方、EPMA では Al の組成に凹凸が存在し2相が認められる。この2相の組成から FeAl_2 と Al_8Cr_5 と確認される。この場合にも研磨の都合で XRD 上に Fe_2Al_5 が検出されたものと思われる。ここで Fig. 5 の A' 部では Cr 濃度が高いところでは Ni 濃度はほぼゼロであるが、Ni 濃度が高いところでは Cr も存在する。このことから Ni や Cr は FeAl_2 中あるいはその近くに存在する可能性がある。しかし、EPMA の Al_8Cr_5 の場所には Fe も検出されている。また、EPMA の解析に当たってはビームを絞ったが最小でもスポット径は $10\mu\text{m}$ であった。このため $10\mu\text{m}$ 程度の2相の部分では周囲にある元素と一緒に検出している可能性もある。そのため A' では FeAl_2 および Al_8Cr_5 の存在以外は特定できない。次に A は EPMA から2相であり、XRD から Fe_2Al_5 と Al_8Cr_5 と推定できる。EPMA の結果は A' と類似であり、A は Fe_2Al_5 と Al_8Cr_5 が特定できる。

なお、Fig. 5 の EPMA の結果では B と C の界面で Ni の濃度が高くなっている。オーステナイト系ステンレス鋼の 1000°C でのカロライジングによっても同様の Ni の濃化現象が認められている⁴⁾ ことから、Ni の濃化はオーステナイト系ステンレス鋼の高温アルミナ化に現れる一般

Table 2. Phase formation in aluminized layer.

Material	Phase formation in aluminized layer					
	A	A'	B	Ni-rich layer	C	D
18Cr-8Ni steel	Fe_2Al_5 Al_8Cr_5	FeAl_2 Al_8Cr_5	FeAl	○	αFe	γFe
16Cr steel	Fe_2Al_5 Al_8Cr_5	FeAl_2 Al_8Cr_5	FeAl	×	αFe	αFe
13Cr steel	Fe_2Al_5 Al_8Cr_5	FeAl_2 Al_8Cr_5	FeAl	×	αFe	αFe
0.47C steel	Fe_2Al_5	FeAl_2	FeAl	×	αFe	αFe

的現象と思われる。

さらに 16Cr 鋼では、18Cr-8Ni 鋼と同様の解析により、D は母材部で、C は Al と Cr を固溶した αFe と特定される。B は FeAl と特定される。A' は FeAl_2 と Al_8Cr_5 の 2 相が、および A は Fe_2Al_5 と Al_8Cr_5 の 2 相が共存する組成と特定される。また、13Cr 鋼の場合には定性的に 16Cr 鋼の場合と同様であった。以上の明らかになった相をまとめたのが Table 2 である。

3・2 高温アルミナ化されたステンレス鋼のアブレシブ摩耗特性

得られた 4 種の高温アルミナ化材に対して表面から内部に渡って #320 の Al_2O_3 系研摩紙を用いて摩耗試験を行った。その時の累積摩耗量 $\sum w_i$ と摩耗距離 L との関係求めた。その結果を Fig.13 に示す。 $\sum w_i$ - L 曲線はすべての高温アルミナ化材で一旦盛り上がった後、少し減少し、その後ほぼ一定になる傾向が認められる。ここで図 (a)~(c) 中の点線は比較材 0.47C 鋼のデータ (Fig.13(d)) を記入したものである。0.47C 鋼の結果を基準に比較すると、(a) の 18Cr-8Ni 鋼では、点線の 0.47C 鋼のデータに比べて黒丸の 18Cr-8Ni 鋼のそれは下に位置している。すなわち 0.47C 鋼のアルミナ化材より 18Cr-8Ni 鋼のアルミナ化材の方が全体的に摩耗しにくいことがわかる。一方、16Cr 鋼のアルミナ化材の $\sum w_i$ - L 曲線では、0.47C 鋼のアルミナ化材との間にほとんど差が認められない。さらに 13Cr 鋼のアルミナ化材の $\sum w_i$ - L 曲線では、0.47C 鋼のそれよりも高い値を示している。このことは合金層を含めた高温アルミナ化材の耐摩耗性は、18Cr-8Ni 鋼が最も優れ、ついで 16Cr 鋼および 0.47C 鋼となり、13Cr 鋼が最も耐摩耗性が劣ることを示している。ここで 0.47C 鋼の摩耗特性がステンレス鋼と余り差がなかったがこれはステンレス鋼に比べて 0.47C 鋼の炭素含有量が多いためこのような順になったものと思われる。

3・1 においてステンレス鋼に高温アルミナ化した時に形成される各合金層が同定された。そこで各合金層毎の摩耗抵抗を評価するため、Fig.13 の $\sum w_i$ より摩耗抵抗 $1/W_R$ および摩擦距離 L より試料表面からの深さ D を求めた。

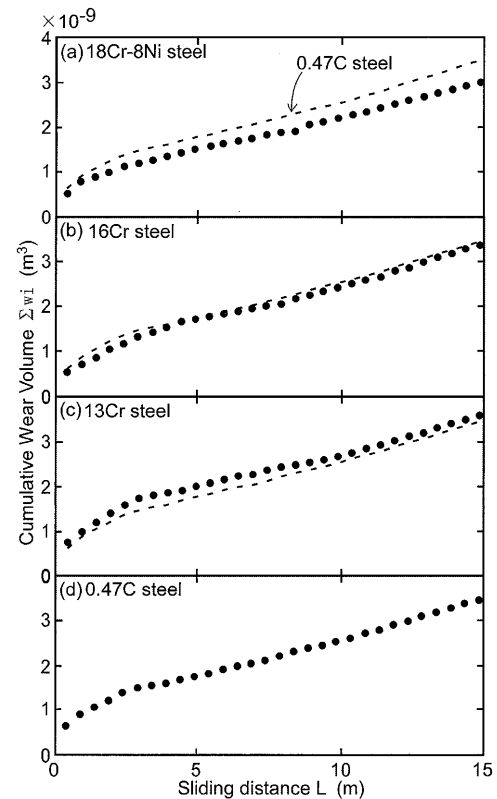


Fig. 13. Variation of cumulative wear volume $\sum w_i$ with sliding distance L . (a), (b), (c) and (d) are 18Cr-8Ni steel, 16Cr steel, 13Cr steel and 0.47C steel, respectively.

このような処理によって Fig.14 の $1/W_R$ と D の関係を求めた。ここで、摩耗抵抗 $1/W_R$ は測定誤差によるデータのゆらぎを抑えるため Fig.13 のグラフ上の 3 点間の傾きから単位押付け圧力・単位摩耗距離当りの摩耗量 W_R ($\text{m}^3/(\text{MPa} \cdot \text{m})$) を算出し、 $1/W_R$ を求め摩耗抵抗とした。 $1/W_R$ の値が大きいほど耐摩耗性に優れることを示す。ここで図中の白丸は母材部のみを摩耗させた時の結果であるが、いずれの材料においても母材部の D 層の値とほぼ一致している。

Fig.14 においていずれの高温アルミナ化材も最表面 A 層では摩耗抵抗が低く、次の A' 層で少し高くなり、B 層で最大となった後に D 層でやや減少して一定となっている。すなわち、ステンレス鋼も高温アルミナ化によって母材部より耐摩耗性に優れる被膜層を形成することがわかる。そこでデータのばらつきは大きい、摩耗抵抗の材料間の大小関係について以下に考察する。Fig.14 において、A 層の $1/W_R$ は 3 種のステンレス鋼では明確な差が認められない。A' 層では $1/W_R$ は 18Cr-8Ni steel 鋼で高くなっている。また、B および C 層では、わずかながら 13Cr 鋼より 16Cr 鋼が高く、さらにこれらより 18Cr-8Ni 鋼が高くなる傾向にある。

すなわち、高温アルミナ化されたステンレス鋼の合金層の耐摩耗性は、合金層に Cr や Ni が固溶されることが原因で耐摩耗性がわずかに向上することがわかった。

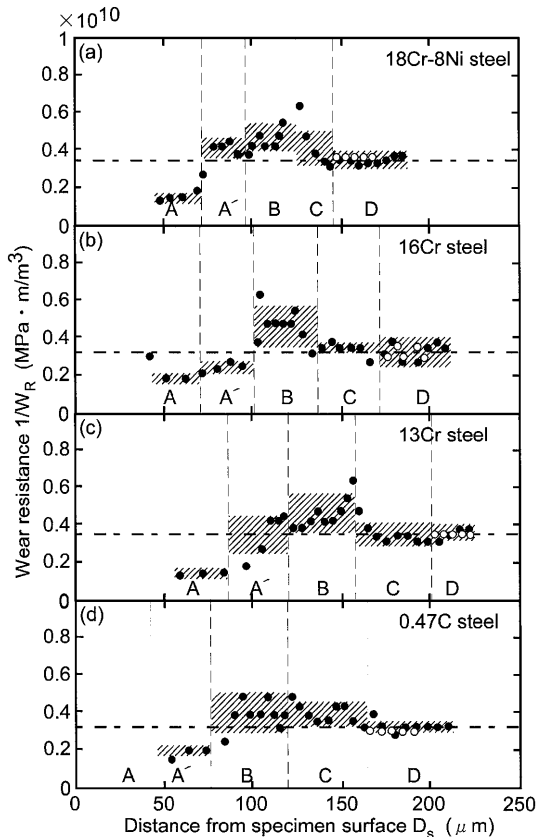


Fig. 14. Variation of wear resistance $1/W_R$ with the distance from specimen surface. (a), (b), (c) and (d) are 18Cr-8Ni steel, 16Cr steel, 13Cr steel and 0.47C steel, respectively.

3.3 高温アルミナイジング材の硬さとアブレシブ摩耗との関係

純金属のアブレシブ摩耗では、摩耗抵抗と材料の硬さとは比例関係にある事が知られている^{8,9)}。ところが Fig.14 で Fe_2Al_3 は HV700 以上であったにもかかわらず、摩耗抵抗はそれより柔らかい FeAl より小さい。そこで今回のアブレシブ摩耗の結果を摩耗抵抗 $1/W_R$ と硬さ HV の関係で示したのが Fig.15 である。図中には Fig.14 の結果以外に、本研究と同じ条件でアブレシブ摩耗試験を行った純鉄 (99.9mass%), 純銅 (OFHC 第1種, 99.99mass%) および純アルミニウム (99.9mass%) の結果も加えてある。その結果、図に見るように HV300 までの摩耗抵抗は硬さに対して直線関係が成立している。ところが HV500 でピーク値となり、HV600 以上では摩耗抵抗がなだらかに低下している。厳しい摩耗条件では HV700 近い金属間化合物は摩耗時に脆性的に割れるため比摩耗量が低くなることが指摘されている¹⁾。このことから、今回の場合にも同様の現象によって HV600 以上の比摩耗量が低下したものと思われる。

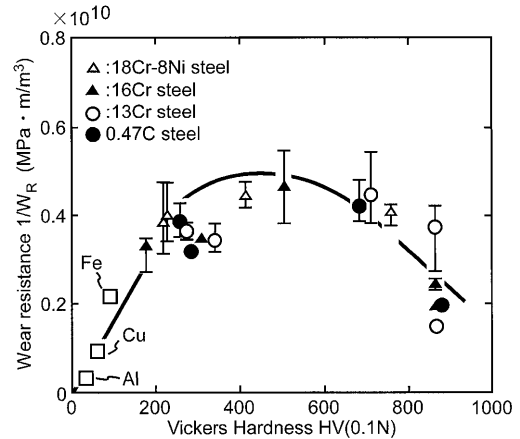


Fig. 15. Variation of wear resistance $1/W_R$ with the Vickers hardness HV (0.1 N) for the specimens.

4. まとめ

オーステナイト系の 18Cr-8Ni 鋼、フェライト系の 16Cr 鋼およびマルテンサイト系 13Cr 鋼の各ステンレス鋼と比較の 0.47C 鋼に対して、大気中で 900°C で 3h の高温アルミナイジングを施し、その材料に対し押付圧力が高く、粗い研磨紙上での厳しいアブレシブ摩耗試験を行い、形成された合金相とそのアブレシブ摩耗特性について調べたことがわかった。

(1) ステンレス鋼の高温アルミナイジングでは、大気中の拡散処理によっても合金層中に剥離の原因になるボイドの集合は認められず、形成される合金層の深さは 18Cr-8Ni 鋼 < 16Cr 鋼 < 13Cr 鋼の順に深くなった。

(2) 900°C で 3h の拡散によってステンレス鋼に形成される合金層は、4つの層から構成されており、最表面層は Fe_2Al_3 と Al_8Cr_5 の 2相、2つ目の層は FeAl_2 と Al_8Cr_5 の 2相、3つ目の層は FeAl、4つ目の層は αFe で構成されていた。

(3) 高温アルミナイジング処理材のアブレシブ摩耗特性は、いずれの処理材においても FeAl を中心とした部分が母材部より耐摩耗性に優れることがわかった。この FeAl は Cr の含有率が高いステンレス鋼ほど高くなる傾向が認められた。

(4) 得られた合金層の摩耗抵抗 $1/W_R$ を硬さ HV と対応させて考えると、HV300 までは $1/W_R$ と HV には直線関係が成立するが、HV500 以上では $1/W_R$ は減少する傾向が認められた。これは金属間化合物の脆性的な割れと結びついていることがわかった。

本研究を進めるに当たり実験上の助力を頂いた横浜国立大学特別研究教員佐々木朋裕博士、および EPMA の解析に協力を頂いた横浜国立大学機器分析評価センター根岸洋一技術専門職員に謝意を表する。

文 献

- 1) T.Sasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 45.
- 2) Y.Li, Y.Zhang and Y.Liou: *J. Mater. Sci.*, **30** (1995), 2635.
- 3) T.Yakou, T.Sasaki and S.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 86.
- 4) K.Murakami, N.Nishida, K.Osamura, Y.Tomota and T.Suzuki: *Acta Mater.*, **52** (2004), 2173.
- 5) C.G.Mckamey and C.T.Liu: *Scr. Metall. Mater.*, **24** (1990), 2119.
- 6) D.Wang and Z.Shi: *Appl. Surf. Sci.*, **227** (2004), 255.
- 7) S.Sharafi and M.R.Farhang: *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006), 5048.
- 8) M.M.Khrushchov: *Wear*, **28** (1974), 69.
- 9) T.Sasaki, T.Yakou, M.Umemoto and Y.Todaka: *Wear*, **260** (2006), 1090.