パックスセメンテーション法によるステンレス鋼表面における Si 拡散層の形成とその高温耐食性*

福本 倫久**, 原 基**, 上條 昌幸***, 安田 敬司**

** 秋田大学 工学資源学部 材料工学科

*** 秋田大学 工学資源学部 材料工学科 (現在: 帝国ピストンリング株式会社)

Formation of Si Diffusion Layer on Stainless Steel by Pack Cementation Method and High Temperature Corrosion Resistance*

Michihisa Fukumoto**, Motoi Hara**, Masayuki Kamijyou***
and Takashi Yasuda**

** Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

*** Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University (Present affiliation: Teikoku Piston Ring Co., Ltd.)

Si diffusion layers on SUS 310 steel surfaces were formed by halide-activated pack cementation, and their high temperature corrosion resistance was evaluated. The Si diffusion layers formed in the sample surfaces consisted of an inner layer and an outer layer. The inner layer contained 11~12 mass% Si was uniform and adhesive to the substrate metal. It was found from XRD analysis that the inner layer consisted of two phases of α -Fe and $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$. The thickness of the inner layer increased with an increase in the treatment time and a rise in the treatment temperature. The inner layers of 60~80 μm thickness were obtained by the treatments for more than 28.8 ks at 1223 K. The results of high temperature corrosion experiments showed that the corrosion resistance of the sample having Si diffusion layer was greatly improved by the formation of a protective inner scale consisting of SiO_2 .

Key words : pack cementation, hot corrosion, halide, SUS 310, silicon, Si diffusion layer

1. 緒 言

ジェットエンジンの動翼部や火力発電用ボイラチューブでは、これらの表面に硫酸塩を主成分とする溶融物が付着することにより激しい腐食損傷を起こすことが知られている。さらに近年、ごみ焼却プラントにおける過熱器管において低融点の塩化物、硫酸塩を含む溶融灰が付着して起こる高温腐食が深刻な問題となっている^{1), 2)}。

このような溶融塩に起因する高温腐食は、金属材料表面に形成される保護性酸化皮膜の溶融塩中への溶解が一因と考えられている。溶融塩中での金属酸化物の溶解機構としては、酸化物が溶融塩の塩基度に依存して酸性および塩基性溶解を起こすフラクシングモデルがあり、これまで溶融 Na_2SO_4 中での各種金属酸化物の溶解度が溶融塩の塩基度の影響を通して調べられてきた^{3) - 6)}。

Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 はともに酸化反応に対する抵抗性が高いため、耐熱合金の保護皮膜として作用するが、 Al_2O_3 , Cr_2O_3 についてはともに溶融塩の塩基度に依存して塩基性ならびに酸性溶解を起こすことが報告されている^{5), 6)}。これに対し、 SiO_2 については溶融塩による塩基性溶解、酸性溶解に対し高い抵抗性を示す^{7), 8)}。実際に、著者らの一部は SiO_2 皮膜が生成した SiC が溶融 Na_2SO_4 中できわめて高い耐食性を示す⁹⁾ こと、 SiO_2 皮膜が生成した Ni シリサ

イドが溶融 Na_2SO_4 付着下で高い耐食性を示す¹⁰⁾ ことを報告してきた。

本研究では、ステンレス鋼表面部に Si 濃度の高い層を形成させることで、 SiO_2 皮膜の形成を促し、溶融塩が付着する環境下でステンレス鋼の耐食性を向上させることを試みた。すなわち、拡散浸透処理法の一つであるハロゲン化物活性化パックスセメンテーション法によりステンレス鋼表面部に Si 拡散層を形成させることを試み、生成した拡散層の形態および組成を調べた。さらに、Si 拡散層を形成させた試料については、ゴミ焼却炉環境を模擬した O_2 , H_2O および HCl を含んだ高温ガス雰囲気中、溶融塩塗布下での高温腐食実験を行い、その耐食性を評価した。ハロゲン化物活性化パックスセメンテーション法は、Cr および Al の表面拡散法として利用されている^{11) - 13)} が、Si 単独の表面拡散法に利用された研究報告は見られない。

2. 実 験 方 法

本実験に使用した供試材は、SUS 310 ステンレス鋼である。SUS 310 ステンレス鋼の化学組成を Table 1 に示す。1423 K で 0.9 ks 保持後水冷の溶体化処理を施してから、10 mm × 10 mm × 2 mm に切断したものを実験に用いた。試料表面はエメリー紙で 800 番まで研磨し、イオン交換水とアセトンで超音波洗浄して実験に供した。高温腐食実験においては試料を固定するために試料上部に直径 1 mm の穴をあけた。

パックスセメンテーションの原料粉末は、Si 拡散剤として Si 粉末、反応活性剤として NaF 、充填剤として SiO_2 粉

* 第131回日本金属学会秋期大会 (大阪, 2002年) で発表

**** 〒010-8502 秋田市手形学園町1番1号 (1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita, 010-8502 Japan)

末を用いた。これらの粉末を 3:1:96 mass% の割合で混合したものをバックセメンテーション処理に用いた。バックセメンテーション処理は、混合粉末と試料を直径 18.5 mm、高さ 28 mm、内容量 $1.477 \times 10^4 \text{ mm}^3$ の軟鋼製の筒状容器の中に入れることにより行った。このときの混合粉末の密度は $1.18 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。

Fig. 1 にバックセメンテーション処理装置の概略図を示す。試料および混合粉末を軟鋼製の容器に入れ、ねじ付きふたにより密閉した。この容器を内径 21 mm、高さ 124 mm のアルミナ管の中に入れた。さらにこれを内径 29 mm、高さ 475 mm の石英管に入れ、縦型電気炉内に設置した。設置後、石英管内の雰囲気気を 0.9 ks 間高純度アルゴンで置換してから昇温し、実験温度である 1073~1273 K の各温度に達した後、この温度一定で 7.2~86.4 ks 保持することでバックセメンテーション処理を行った。処理後 473 K まで炉冷し試料を軟鋼製の容器から取り出した。

Fig. 2 に本実験で用いた高温腐食実験装置図を示す。バックセメンテーション処理を施した試料表面に $\text{NaCl}:\text{KCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ を 1:1:1 mol 比の割合で混合したものを塗布量が $0.05 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ になるように塗布した。塩を塗布した試料を石英管内に入れ、石英管内の雰囲気気を 18.4% O_2 -20% H_2O -1348 ppm HCl - N_2 で置換してあらかじめ 1173 K まで昇温しておいた横型電気炉内に設置した。腐食試験中、腐食ガス (18.4% O_2 -20% H_2O -1348 ppm HCl - N_2) は、363 K に保持した温水中を通過させた後、冷却管を用いて冷却することによって目標の水蒸気量を添加してから石英管内に送り込んだ。この水蒸気の凝結を防ぐため、ガス流路はテープヒータで加熱した。石英管内に送り込む腐食ガスの流量は、 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

とした。

バックセメンテーション後および腐食実験後の試料の断面組織観察は光学顕微鏡および SEM で行い、元素分析は EPMA により行った。また相の同定は XRD を用いて行った。XRD の測定においては X 線源に $\text{Co K}\alpha$ 線を用いた。

Table 1 Chemical composition of the SUS 310.

	(mass%)							
Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
Bal.	0.064	0.69	1.97	0.018	0.001	19.34	25.21	0.0493

Fig. 1 Schematic drawing of the pack cementation apparatus.

Fig. 2 Schematic drawing of the corrosion apparatus.

3. 結果および考察

3.1 パックセメンテーション法に及ぼす温度および時間の影響

Fig. 3 に, 1073~1273 K の各温度で 57.6 ks パックセメンテーション処理を行った試料の単位面積当たりの質量増加を示す. この結果, 質量増加は 1173 K と 1198 K を境に正の値から負の値に変化していることがわかる. 1198 K 以上の高温域で質量増加が負の値になったのは, 1198 K 以上の高温では充填剤の SiO_2 粉末と試料表面に生成した Si 拡散層の外層部との密着性が高くなり, 試料を容器から取り出す際に Si 拡散層の外層部が剥離し, 質量が減少したことによる.

Fig. 4 に処理時間を 57.6 ks 一定としてパックセメンテーション処理をした試料の断面形態の処理温度依存性を示す. この結果, 1073~1198 K の温度域では, ボイドを多数含む Si 拡散層の外層が完全に剥離せず残っているこ

とが確認できる. 一方, 1223 K 以上では, Si 拡散層外層は完全に剥離しており, 拡散層の内層のみが観察される. 拡散層内層においては, ボイドが含まれず, 約 80~100 μm の均一な層の形成が観察できる. Fig. 3 で示したように, 1198 K 以上での Si 拡散層外層の剥離は, 試料質量の減少をもたらした.

Fig. 5 に, Fig. 4 で示した Si 拡散層内層の厚さを処理温度に対して示す. Si 拡散層の厚さについては, 一つの試料における最大値と最小値とともに, 一つの試料について 10 箇所測定したときの平均値を白丸で示した. 1173 K 以上の温度域では処理温度の上昇に伴い Si 拡散層内層の厚さが増加することがわかる.

Fig. 6 に処理温度を 1223 K 一定として処理時間を変えたときの試料の断面形態の変化を示す. 7.2 ks および 14.4 ks 処理した試料については, Si 拡散層の外層の剥離は観察されなかった. 28.8 ks よりも長時間処理することによって外層は剥離し, 均一な厚さの Si 拡散層内層が生成す

Fig. 3 Mass gain per unit area of SUS 310 siliconized for 57.6 ks at different temperature.

Fig. 5 Diffusion layer (inner layer) thickness of SUS 310 siliconized for 57.6 ks at different temperatures.

Fig. 4 Cross-sectional microstructures of SUS 310 siliconized at different temperature for 57.6 ks.
○ SUS 310 △ diffusion layer (inner layer) □ diffusion layer (outer layer)

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of SUS 310 siliconized for different time at 1223 K.
○ SUS 310 △ diffusion layer (inner layer) □ diffusion layer (outer layer)

ることがわかった。

Fig. 7 に処理温度を 1223 K で一定にした場合の処理時間に対する Si 拡散層内層の厚さを示す。Si 拡散層の厚さは、1 つの試料における最大値、最小値のほかに、1 つの試料について 10 箇所測定したときの平均値を白丸で示した。約 28.8 ks までは処理時間の経過に伴い放物線的に増加し、それ以降はほとんど変化しないことがわかる。

Fig. 8 に 1223 K で 86.4 ks パックセメンテーション処理を行った試料断面と組成分析の結果を示す。この結果、Si 拡散層内層中に Si が約 11 mass% 程度含まれていることがわかる。また、Si 拡散層内層と下地鋼との界面近傍に Cr 濃化部 (Ni 欠乏部) ならびに Fe 濃化部 (Cr 欠乏部) が認められるが、界面近傍以外の Si 拡散層内層の化学組成は一定であることがわかる。

Fig. 9 に処理温度を 1223 K 一定にして処理時間を変化さ

Fig. 7 Diffusion layer (inner layer) thickness of SUS 310 siliconized for different time at 1223 K.

Fig. 8 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of Fe, Cr, Ni and Si across a SUS 310 siliconized at 1223 K for 86.4 ks.

せてパックセメンテーション処理をしたときの Si 拡散層内層の平均の厚さ (Fig.7) と Si 拡散層内層の平均の Si 濃度の関係を示す。この結果から、Si 濃度は、処理時間の経過により Si 拡散層内層が厚くなることに伴ってわずかに減少していることがわかる。

パックセメンテーション処理後 Si 拡散層内層のみが残っていた 1223 K, 86.4 ks 処理した試料について拡散層内層の深さ方向の分析を行うため、試料表面を研磨しながら XRD 測定を行った。その結果を Fig. 10 に示す。Si 拡散層内層からは、 α -Fe および $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ シリサイドの回折ピークが観察された。また、ピーク強度は、深さ方向に対して大きく変化していないことがわかる。これより、Si 拡散層内層は α -Fe および $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ シリサイドにより構

Fig. 9 Diffusion layer (inner layer) thickness and Si concentration for inner diffusion layer of SUS310 siliconized for different time at 1223 K.

Fig. 10 Change in X-ray diffraction profiles obtained from the surface of SUS 310 siliconized at 1223 K for 86.4 ks, with polishing from the surface.

成されていることが明らかになった。Fig. 8 の EPMA 分析により認められた Si 拡散層内層と下地鋼との界面部における Cr 濃化部ならびに Fe 濃化部については、これらが薄い相の同定はできなかった。

3.2 Si 拡散層形成機構

3.1 節で述べたように、Si, NaF, SiO₂ 粉末を用いたパックスセメンテーション法により、SUS 310 鋼表面に Si 拡散層が形成されることが明らかとなった。本節では Si 拡散層の形成機構を考察する。パックスセメンテーション処理において軟鋼製容器中に充填した Si ならびに SiO₂ 粉末、NaF は、次の反応により Si フッ化物ガスを生成すると考えられる。

この反応の 1200 K における標準自由エネルギー変化、 ΔG° は $-767.683 \text{ kJ/mol}^{14)}$ と計算された。これより、式 (1) が進行し SiF₃(g) が生成し得ることが確認された。実際、パックスセメンテーション後に残存した原料粉末を XRD により分析した結果、SiO₂ とともに Na₂Si₂O₅ が同定された。この反応により生じたガス状態の SiF₃ が合金表面に移動し、合金表面に吸着すると、式 (2) および (3) の反応が進行して、

(M: 金属元素)

Si が遊離し、遊離した Si が鋼中を拡散することによって Si 拡散層が形成されたと推定される。このような反応機構は、Si ならびに SiO₂ 粉末中に NaF を添加しなければ Si 拡散層が形成されないことを示している。実際に、NaF を添加しなければ Si 拡散層の形成は認められなかった。

3.3 高温腐食実験

Fig. 11 に等モル組成の NaCl-KCl-Na₂SO₄ を塗布し、1173 K, 18.4%O₂-20%H₂O-1348 ppm HCl-N₂ 環境中で腐食試験を行った際の酸化増量の時間変化を示す。Si 拡散処

Fig. 11 Mass gains per unit area with time for SUS 310 and siliconized SUS 310 with NaCl-KCl-Na₂SO₄ mixed salt at 1173 K in 18.4%O₂-20%H₂O-1348 ppmHCl-N₂ atmosphere.

理を施した試料の酸化増量は、処理を施していない試料に比べ小さかった。とくに、処理を施していない試料は 30 ks を過ぎると急激に酸化増量が増加したのに対し、Si 拡散処理をした試料では酸化増量の増加は認められなかった。

Fig. 12 に Fig. 11 で示した腐食実験後の生成スケールの断面 (反射電子線像) を示す。処理を施していない試料では、スケールはより厚く生成していた。また、スケール中には水蒸気含有雰囲気特有のボイドが観察された。スケールは、構成物により外層と内層に分かれ、外層と内層の界面部に大きなボイドが観察された。EPMA 分析により、外層は Fe 酸化物であり、内層は Fe 酸化物と Cr 酸化物の混合物であることが認められた。さらに XRD より、外層の Fe 酸化物は Fe₂O₃, Fe₃O₄ であり、内層の Fe 酸化物は FeO であることが確認された。また、内層の Cr 酸化物が (Fe, Cr)₃O₄ であることが確認された。また、合金中には内部腐食生成物の形成が認められた。EPMA 分析の結果、これらの生成物は Fe および Cr の硫化物であることが認められた。一方、Si 拡散処理を施した試料では、生成スケールが未処理試料に比べ薄いことが認められた。スケールは 2 層により構成され、内層がクリストバライト SiO₂、外層が Cr₂O₃ であることが XRD により確認された。スケール上には針状結晶が認められ、この結晶が Na₂SiO₃ であることが XRD より確認された。また、内部酸化物としてクリストバライト SiO₂ の生成が観察された。内層に生成した SiO₂ には局部的にボイドが認められるが、ボイド以外の箇所は緻密であり、保護酸化物として作用していることが推察できる。鋼中に生成した Si 拡散層の酸化試験後の合金組成を調査するために、EPMA により分析を行った。その結果、スケール直下の拡散層

Fig. 12 Backscattered electron images of cross-sections of SUS 310 after corrosion for 40 ks (a) and siliconized SUS 310 after corrosion for 50 ks (b) at 1173 K in 18.4%O₂-20% H₂O-1348 ppmHCl-N₂ atmosphere.

中では Cr および Si 濃度は酸化前の 23 および 11 mass% からそれぞれ 10 および 4 mass% まで減少したことが認められた。これは、 Cr_2O_3 および SiO_2 の生成に起因すると考えられる。また、スケール近傍の拡散層中には反射電子線像で灰色に見える析出物が観察された。この相中では Fe 濃度の減少が認められたが、相の同定はできなかった。スケール近傍以外の Si 拡散層では Si 濃度は 7 mass% であり、酸化前の 11 mass% に比べわずかに減少していた。Si 拡散層の厚さは、酸化前と比較して大きな変化は見られなかったが、拡散層直下の鋼中へ 1 mass% 以下の Si が約 20 μm の深さまで拡散したことが認められた。

以上の結果より、ハロゲン化物活性化パックスセメンテーション法による Si 拡散層の形成は、 SiO_2 を含むスケールの生成を導き、SUS 310 ステンレス鋼の耐食性を大きく改善することが判明した。

4. 結 言

原料粉末として拡散剤に Si 粉末、活性剤に NaF、充填剤に SiO_2 粉末を使用し、1073~1273 K、7.2~86.4 ks のハロゲン化物活性化パックスセメンテーション法により SUS 310 ステンレス鋼表面部に Si 拡散層の形成を試みた。さらに、得られた Si 拡散層の耐食性を評価するために、1173 K の 18.4% O_2 -20% H_2O -1348ppmHCl- N_2 雰囲気中、混合塩塗布下で腐食実験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) Si 拡散層は、外層、内層の 2 層により構成されたが、長時間の処理により約 11~12 mass%Si を含む均一かつ下地金属との密着性の高い Si 拡散層内層を得ることができた。

(2) Si 拡散層内層は $\alpha\text{-Fe}$ と $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ の 2 相より構成

されることが XRD 分析により明らかにされた。

(3) Si 拡散層内層の厚さは、処理時間が長い程、処理温度が高いほど増加した。1223 K で 28.8 ks 以上処理することで厚さ 60~80 μm の Si 拡散層内層を得ることができた。

(4) 高温腐食実験の結果、Si 拡散処理をした試料では、Si 拡散層上に SiO_2 を内層とするスケールの形成が認められ、耐食性は大きく改善された。

参 考 文 献

- 1) M. Yoshida, *Matéria Jpn. (Bull. Jpn. Inst. Met.)*, **38**, 203 (1999).
- 2) 川原雄三, 日本金属学会セミナーテキスト, 「エネルギー・環境保全機器材料の高温腐食および防食の基礎と実際」, p.39 (2001).
- 3) D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194 (1980).
- 4) Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 734 (1985).
- 5) P. D. Jose, D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 735 (1985).
- 6) Y. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 655 (1986).
- 7) D. Z. Shi and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 849 (1986).
- 8) 福本倫久, 原 基, 佐野雅則, 平出正幸, 素材物性学雑誌, **15**, 16 (2002).
- 9) T. Nakagawa, M. Hara and K. Imai, *J. Jpn. Inst. Met.*, **61**, 1241 (1997).
- 10) M. Hara, R. Honma and Y. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, 507 (1998).
- 11) F. D. Geib and R. A. Rapp, *Oxidation of Metals*, **40**, 213 (1993).
- 12) R. Bianco and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1181 (1993).
- 13) M. A. Happer and R. A. Rapp, *Oxidation of Metals*, **42**, 303 (1994).
- 14) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances Part I", VCH (1989).

(Manuscript received November 14, 2002;
in final form February 14, 2003)