

銅のアルミニウム拡散被覆処理

古賀秀人*・内山休男*・島内弘幸**

Aluminium Diffusion Coating of Copper

by

Hideto KOGA

(Materials Science and Engineering)

Yasuo UCHIYAMA

(Materials Science and Engineering)

Hiroyuki SHIMAUCHI

(Toyo Calorizing Co. Ltd., Kurashiki)

To study the aluminium diffusion coating of copper, pure copper plates were calorized by a conventional pack cementation method using a Fe-50%Al alloy powder as a source of aluminium.

A thin layer of α -Cu was formed on the copper substrate, followed by a thick α -Cu + γ_2 (Cu_9Al_4) eutectoid layer with floating α -Cu particles, and γ_2 particles near the surface of the diffusion layer. The Fe-50%Al alloy powders adhere to the sample and are embedded into the diffusion layer.

Oxidation test of the calorized copper shows that the aluminium diffusion coating used improves the oxidation resistance of copper, even by a lowest temperature and a shortest time coating studied.

1. 緒言

銅は電気伝導性が良好であるために、電線などの電気材料として使用されるのみならず、熱伝導性も良好であることから熱交換器の部品や溶鉱炉の羽口などにも使用されている⁽¹⁾⁽²⁾。銅は融点が比較的低いのでその用途に制限があり、高温で使用される場合には強制冷却により温度上昇を防いで使用されているが、高温にさらされる表面は酸化による劣化により、その寿命が短くなる。このため、高温で使用される銅製品に耐高温酸化性を付与し、耐用年数を伸ばすことを目的と

してソ連において1960年代の後半より研究が行なわれてきた^{(3)~(4)}。しかし、我国ではこれに関する報告は見あたらない。

一方、我国では鉄鋼の耐酸化性を改善するためにコロライジングというアリティーレン法を改良した我国独自のアルミニウム拡散浸透処理が行なわれている⁽⁵⁾。そこで、本法を用いて銅製品に耐酸化性を付与できれば、工業的に有用と思われる。そこで、本研究では銅に我国で工業化されているアルミニウム拡散浸透処理方法を適用してコロライジング処理を施すとともにそ

昭和56年9月29日受理

* 材料工学科

**東洋コロライジング株式会社、倉敷市

の耐高温酸化性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

JIS C 1100タフピッチ銅 (99.9%以上) の2mm厚さの板より25×20mmの大きさの試験片を切り出し、表面をエメリー紙およびダイヤモンド・ペーストにて鏡面に仕上げ、トリクレンで脱脂して実験に供した。

2.2 浸透剤

浸透剤は市販の Fe-50%Al 合金粉末に、促進剤として塩化アンモニウムを0.3mass%加え、十分攪拌混合して使用した。なお、浸透剤は実験直前に調合することとし、この新しい浸透剤を各実験毎に使用し繰返し使用による劣化⁶⁾が実験結果に影響を及ぼすことを排除した。

2.3 アルミニウム拡散浸透処理

2.1で作製された試験片の重量・寸法を測定し、4枚1組として側面にガス抜きφ4mmの小孔を開けた鉄製ケース(100×100×120mm)に2.2で調製した浸透剤とともに詰め、ブリキ板で蓋をし、赤土で口詰めた。この場合、浸透剤の充填率は $2.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした。

以上のようにして試料詰めされた鉄製ケースをマッフル炉内の所定位置に設置し、 $933\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$ の昇温速度で所定温度まで加熱し、その温度に所定時間保持後、573Kまで炉冷し、さらに大気中で室温まで冷却した。炉内の温度は±10K以内に制御された。このときの鉄製ケース内の温度は目的温度±5K以内であった。実験装置の略図および鉄製ケースの略図は既報⁷⁾を参照されたい。

処理温度は、993K~1238Kの範囲において8水準を定め、処理時間は2.5h~10hの範囲で4水準とした。処理後の試料は温水にて付着した塩化アンモニウムを取り除いたのち、ブラッシングして余剰の浸透剤を落した。

2.4 組織観察ほか

アルミニウム拡散浸透処理後の試料重量から処理前の試料重量をひいた値を最初の試料表面積で除して単位表面積当りの重量増加量を求めた。ついで、試料の中央部分を拡散方向に平行に切断して樹脂埋めし、切断面をエメリー紙およびダイヤモンド・ペーストにて鏡面に研磨し、水100g中に FeCl_3 20gとHCl 30gを溶解した液⁸⁾で鏡面を腐食し、生成した合金層を光学顕微鏡で観察するとともに測微接眼レンズを用いて素地の厚さを測定した。また、マイクロヴィカース硬度

計を用いて試料表面より素地に至る方向の硬度分布を測定した。

2.5 酸化試験

アルミニウム拡散被覆処理を施された試料の耐高温酸化性を調べるために、1173Kにおいて暴露加熱による酸化試験を行なった。

試料を石英ルツボ*中の耐火物製支持台に設置し、これを1173Kに保持された炉内に挿入し、1173Kに昇温後一定時間後に石英ルツボごと炉より取り出し室温まで冷却した。冷却後、石英ルツボごと重量を測定し、再び炉内に挿入して暴露加熱する操作を所定時間ごとくり返し、加熱時間と重量変化との関係を追跡した。

2.6 X線解析

アルミニウム拡散浸透処理により形成された合金層の種類および酸化実験により試料表面に形成される酸化物を同定するためにX線解析を行なった。回折条件をTable 1に示す。

Table 1 Diffraction conditions for the identification of the alloy layer of the aluminium diffusion-coated copper and the oxide on the oxidized samples.

X-ray	Cu-K α , $\lambda=1.54178\text{ \AA}$
Filter	Ni
Slit	$1^\circ-0.15\text{mm}-1^\circ$
Tube Voltage	30 kV
Tube Current	10 mA
High Voltage	1150 kV
Scan Speed	$1/2^\circ/\text{min}$
Chart Speed	20mm/min
Scan Angle	$20^\circ-80^\circ$
Full Scale	1000-4000 cps

3. 実験結果および考察

3.1 アルミニウム拡散被覆処理による重量増加

鉄鋼試料をアルミニウム拡散被覆処理すると表面からアルミニウムが素地中へ浸透するとともに、浸透剤が試料表面に付着することにより試料重量が増加する⁹⁾。試料として銅を用いた場合には、Photo. 1に例を示すごとく、試料表面に浸透剤が付着しており鉄鋼の場合と同様に重量が増加する。そこで、試料の重量増加の時間変化を各々の処理温度について調べ、Fig. 1に示す。試料の重量増加は処理時間が長くなるほど、また、処理温度が高くなるほど大きくなり、アルミニ

* 試料の加熱・冷却に際して、形成された酸化物が脱離する⁶⁾。このため、これらの脱離した酸化物を石英ルツボで受け、ルツボごと重量を測定した。

ウムの浸透が起っていると推察される。

鉄鋼のアルミニウム拡散被覆において、試料の重量増加と処理時間との間には、浸透の一般法則と呼ばれる次式が成り立つ⁽⁹⁾。

$$\Delta W/S = a \cdot t^n \quad (1)$$

ここで、 ΔW は処理前後の試料重量差、 S は処理前の試料表面積、 t は処理時間、 a および n は定数である。銅試料について $\Delta W/S$ と t との関係を両軸対数で整

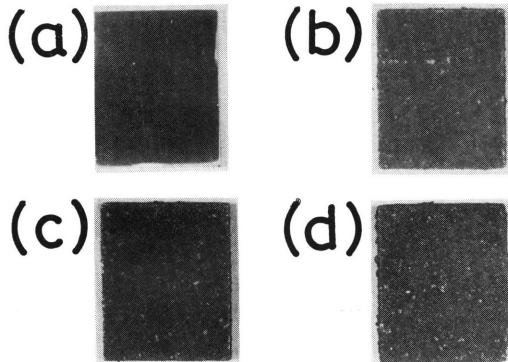


Photo. 1 Surface appearances of the samples.
($\times 0.8$)
(a) before aluminium diffusion coating
(b) 993 K, 2.5 h
(c) 1038 K, 2.5 h
(d) 1088 K, 2.5 h

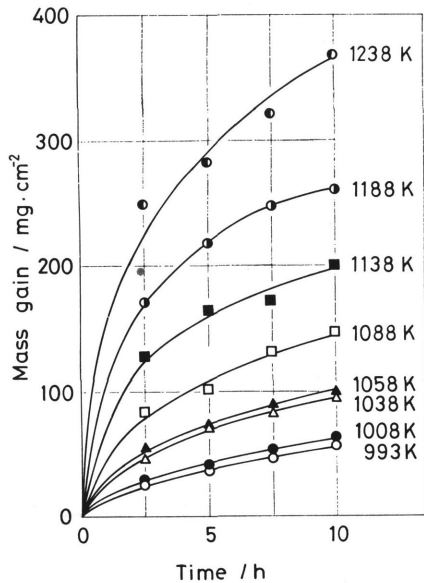


Fig. 1 Time dependences of the mass gain by the aluminium diffusion coating for various temperatures.

理するとほぼ直線関係が得られた。したがって、銅のアルミニウム拡散被覆処理においても鉄鋼の場合と同様に浸透の一般法則が成り立つ。そこで、実験結果に式(1)を適用した結果を Table 2 に示す。Table 2 より、定数項は処理温度が高くなるほど大きく、時間指数は 1008 K において逆転が見られるものの一般には処理温度が高くなるほど小さい。

Table 2 Variation of the mass gain by the aluminium diffusion coating ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) with time (h) for various temperature (K).

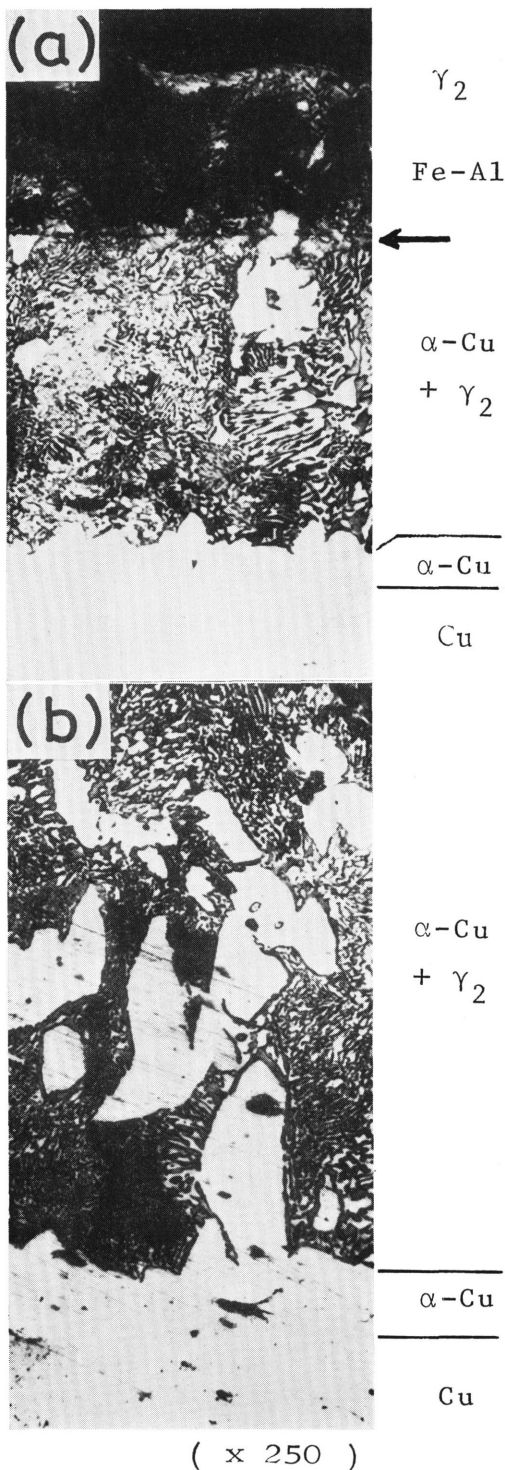
Temp.	mass gain	Temp.	mass gain
993	$18.3 t^{0.49}$	1088	$61.5 t^{0.38}$
1008	$19.7 t^{0.55}$	1138	$102.5 t^{0.29}$
1038	$34.1 t^{0.46}$	1188	$138.2 t^{0.28}$
1058	$40.6 t^{0.40}$	1238	$196.7 t^{0.26}$

ところで、試料の加熱・冷却に際しては既報⁽⁹⁾に示すごとくかなりの時間を要するが、この間にも拡散は進行しており⁽⁹⁾、本実験で得られた重量増加は、目的温度での所定時間処理による重量増加と加熱・冷却時の拡散による重量増加とが含まれている。したがって、試料の重量増加と処理時間との正しい関係を得るためには後者を補正しなければならない。これは次のようにして行なうことができる。すなわち、これまでの実験と同様にしてケース詰めされた試料をマッフル炉内で加熱し、目的温度に加熱されたらすぐに加熱をやめて冷却を開始し、先の実験方法と同様にして室温まで冷却する。(以後、この処理を 0 時間処理と称し、これまでの所定時間の処理を t 時間処理と呼んで両者を区別する。) このときの試料の重量増加が、加熱・冷

Table 3 Variation of the mass gain by the aluminium diffusion coating ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) with time (h) for various temperature (K), taking a heating and a cooling into account.

Temp.	mass gain	Temp.	mass gain
993	$8.3 t^{0.73}$	1088	$30.7 t^{0.55}$
1008	$10.4 t^{0.75}$	1138	$45.3 t^{0.48}$
1038	$15.7 t^{0.70}$	1188	$55.2 t^{0.50}$
1058	$17.6 t^{0.64}$	1238	$82.3 t^{0.45}$

却の間に増加した重量に対応する。したがって、 t 時間処理によって得られた重量増加の値より、この0時間処理による重量増加の値を差し引いた値が t 時間処理における真の重量増加を表わす。この値を整理す



ると(1)式と同様の関係が得られるので、これらをまとめて Table 3 に示す。定数項は処理温度が上昇するとともに増加し、時間指数は減少する傾向にある。

3.2 合金層組織

銅をアルミニウム拡散被覆させたときに形成される合金層(被覆層)の例として、993 K, 5.0 h処理および1088 K, 5.0 h処理において形成される合金層の組織写真をおのおの Photo. 2 (a) および 2 (b) に示す。一般に1088 Kまでの処理温度においては、Photo. 2では境界線が明瞭ではないが、赤銅色をした素地銅につづいて黄金色の薄い層が形成され、その上にパーライト組織⁽⁹⁾に類似した層状組織が形成される。この層状組織中には黄金色の粒子が見られ、素地/合金層界面にはほぼ平行に写真中に矢印で示す線が認められる。さらに、この黒線の外側に灰色の粒子が存在するが、表面付近には明るい灰色の粒子がところどころに見られる。層状組織中の黄金色の粒子は、処理温度が高いほど、処理時間が長いほど多い。1138 K以上の処理温度においては素地の銅が認められず、全てが合金層に変化しており、表面部の明るい灰色の領域が多くなる。参考のため層状組織の拡大図を Photo. 2 (c) に示す。

形成された合金層を同定するために、実験方法2. 6で述べたX線回折条件を用いてアルミニウム拡散浸透処理後の試料表面の回折図を求めた。つづいて、表面より数10 μ mの合金層をSiCペーパーにて削り落した

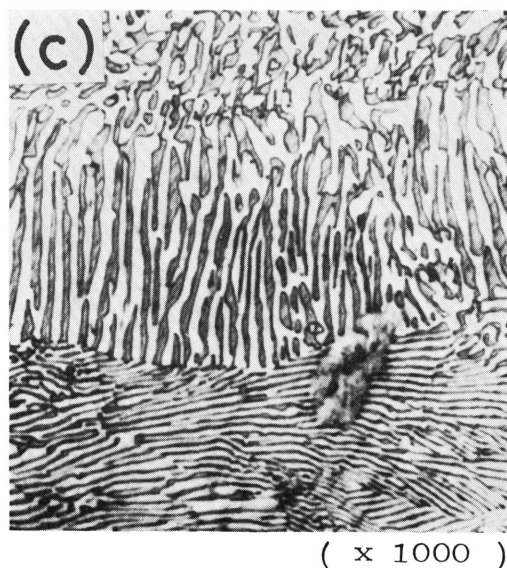


Photo. 2 Structures of the alloy layer formed on pure copper. Aluminium diffusion coating is performed at (a) 993 K, (b) and (c) 1088 K for 5 h.

のち、この表面について再びX線回折図を求めた。この操作を銅素地が表面にでてくるまでくり返し行った。このようにして得られた回折図を解析して、ASTMカードおよびFe-Al合金粉末より得られた回折ピークと比較検討することにより、銅素地上の黄銅色の合金層は α -Cuであり、その上の層状組織は α -Cu+ γ_2 (Cu₉Al₄)、灰色の粒子はFe-Al合金粉末、明るい灰色の粒子は γ_2 であった。また、層状組織中の黄銅色の粒子は、層状組織部から得られた回折ピークが α -Cuおよび γ_2 以外のピークを示さなかったことから、 α -Cuと推察される。 α -Cu+ γ_2 組織は、Cu-Al二元系状態図¹⁰⁾を参考にすると、処理温度でまず β 相が形成され、冷却に際して838 Kで共折変態してできたと推察される。層状組織中に見られる黒い線についてはX線解析からは何ら情報を得ることはできなかった。

アルミニウムが浸透せず、未反応のまま銅素地の厚さは、処理温度の上昇とともに、処理時間の増加とともに薄くなる。この銅素地厚さの減少を、0時間処理を考慮に入れて整理してTable 4に示す。1138 K以上の処理温度ではアルミニウムの浸透が速く、銅素地が消滅していた。Table 4より、定数は処理温度の上昇とともに大きくなり、時間指数は1008 Kでは大きくなるが1058 Kまでは処理温度の上昇とともに小さくなる。このように時間指数が大きく変化するのは、アルミニウムの浸透速度が速く、993 K、10 h処理においてすでに約0.5 mmの素地が、1088 K、7.5 h処理では初期の厚さの半分以上の1.1 mmが反応していることから、処理の初期段階と最長の処理時間における浸透条件が変化していることも考えられるが、現時点ではこの現象を説明できない。

Fig. 2に銅素地から合金層を通して表面までの拡散方向の硬度分布を993 K、5 h処理および1088 K、5 h処理について示す。銅素地の硬度は約30 kg \cdot mm⁻²で、

Table 4 Variation of the decrease in thickness of the copper substrate (μ m) with time (h).

Temp.	thickness
993	17.8 t 1.07
1008	35.3 t 0.84
1038	69.9 t 0.66
1058	78.9 t 0.53
1088	97.3 t 0.78

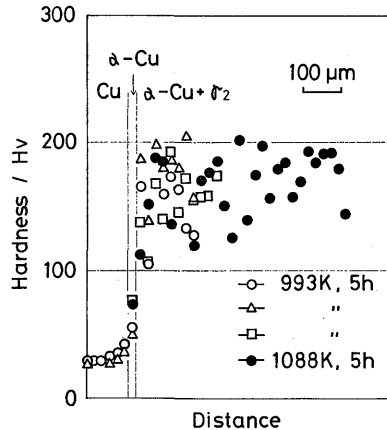


Fig. 2 Hardness distributions across the alloy layer formed on the aluminium diffusion coated copper. The coating is performed at 993 K and 1088 K for 5 h. The hardness is measured by a conventional microvickers hardness tester with a 25 g load.

α -Cu で僅かに硬くなり、 α -Cu+ γ_2 領域では100~200 kg \cdot mm⁻²の範囲でばらついている。 α -Cu+ γ_2 領域中の α -Cu粒子は110~140 kg \cdot mm⁻²、表面の γ_2 粒子は350~400 kg \cdot mm⁻²の硬度を示した。

3.3 耐高温酸化性

アルミニウム拡散被覆処理された銅の耐高温酸化性を調べるために、試料を1173 Kで暴露加熱し、試料の重量変化を追跡した。得られた結果をFig. 3に示す。図中には比較のために純銅についての結果も示す。純銅の場合には暴露加熱初期より表面に黒色の酸化物が形成され、急激な重量増加が起り、30時間後には60 mg \cdot cm⁻²の酸化増量を示す。アルミニウム拡散被覆処理した銅試料の場合には、無処理の銅試料と比較してゆるやかに重量増加が起り、100時間加熱においてさえいづれの加熱試料の場合にも10 mg \cdot cm⁻²程度の重量増加である。したがって、銅に本実験の方法を用いてアルミニウム拡散被覆を施せば、低温・短時間処理においてさえ、その耐高温酸化性を改善できる。

Photo. 3に酸化後の試料の表面外観を示す。(a)は、無処理の銅試料の1173 K、30 h暴露加熱後のものであり、加熱により表面に亀裂の入った黒色の酸化物が形成され、酸化物の剥離が観察される。(b)は、993 K、7.5 hのアルミニウム拡散被覆処理試料の1173 K、109 h暴露加熱後の試料である。この試料は、表面に黒い酸化物が形成されているが、酸化物の剥離はほとんど起らない。

アルミニウム拡散被覆した鉄鋼を1273 K付近で暴露加熱した場合には、表面に緻密な γ -Al₂O₃膜が形成

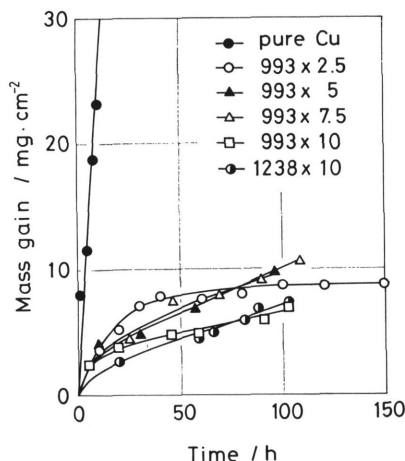


Fig. 3 Time dependences of the mass gain by the oxidation for a plain copper and the aluminium diffusion coated copper.



Photo. 3 Surface appearances of the sample oxidized at 1173 K. ($\times 0.8$)
 (a) plain copper after 30h
 (b) aluminium diffusion coated copper (993 K, 7.5 h) after 109 h

されることにより耐酸化性が向上すると考えられている⁽⁷⁾。そこで、本研究における銅のアルミニウム拡散被覆による耐酸化性の向上が $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜の生成によるものかどうかを確認するために、酸化試験後の試料表面を X線解析した。純銅を暴露加熱した場合には CuO および Cu_2O からの回折ピークが得られた。これに対し、アルミニウム拡散被覆処理後の試料表面からは $\alpha\text{-Cu}$ 、 CuO の明確な回折ピークと、強度が弱いために明確には同定できなかったが、 FeAl_2O_4 および CuAl_2O_4 と思われる回折ピークが得られたが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ からの回折ピークは得られなかった。このことより、アルミニウム拡散被覆による銅の耐酸化性の向上は、 $\alpha\text{-Cu}$ 自身の耐酸化性によるか、あるいは FeAl_2O_4 および CuAl_2O_4 の酸化物によると推察される。Gordeevaら⁽⁸⁾は、アルミニウム被覆した銅を 873 K で酸化させた場合には CuAl_2O_4 が形成されるが、

973K~1073K では CuAl_2O_4 の代わりに $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されると報告している。彼らのアルミニウム被覆法は本実験と異なることから、Fe-Al 合金粉末の付着はなく、試料表面には Al 濃度の高い $\gamma_2 + \delta$ 層が形成されていることから $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成されたと思われる。

4. 結言

純銅に我国で工業化されている Fe-Al 合金粉末法を適用してアルミニウム拡散被覆をおこない、その合金層の組織について調べた。その結果、アルミニウム拡散被覆により銅素地上に $\alpha\text{-Cu}$ 、 $\alpha\text{-Cu}$ 粒子を含む $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2$ 共析層、および γ_2 粒子が形成され、また、Fe-Al 合金粉末が表面に付着する。また、このアルミニウム被覆処理の結果、耐高温酸化性は非常に向上し、993K、2.5hの低温度・短時間処理によってさえ有効である。

References

- (1) 幸田成康他：『非鉄材料Ⅱ』，日本金属学会編，(1974)，133.
- (2) L. T. Gordeeva, N. G. Vavilovskaya and G. V. Grigoryan: Protective Coatings of Metals, 1 (1969), 87.
- (3) G. V. Zemskov and L. B. Stepanko: *ibid.*, 2 (1970), 114.
- (4) N. G. Vavilovskaya and L. G. Timonina: *ibid.*, 5 (1973), 243.
- (5) 三浦寿夫，上田重朋：金属表面技術，12 (1961)，290.
- (6) 上田重朋：*ibid.*，9 (1958)，456.
- (7) 古賀秀人，内山休男，安芸隆房，高橋満，大久保忠則：長崎大学工学部研究報告，No. 9 (1977)，51.
- (8) 鍵谷 勤：『化学反応の速度論的研究法』，上，化学同人，(1970)，407.
- (9) 上田重朋：『金属表面技術便覧』，日刊工業新聞社。(1970)，1388.
- (10) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solid", McGraw-Hill Book Co., (1963), 32.
- (11) 田村今男他：『鉄鋼材料学』，朝倉書店，(1981)，16.
- (12) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Co., (1959)，84.