

## 鉄のアルミニウム拡散被覆について

古賀 秀人\* ・ 内山 休男\* ・ 安芸 隆房\*  
高橋 満\*\* ・ 大久保忠則\*\*\*

On the aluminium diffusion coating of iron

by

Hideto KOGA

(Department of Materials Science and Engineering)

Yasuo UCHIYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

Takafusa AKI

(Department of Materials Science and Engineering)

Mitsuru TAKAHASHI

(Sankei House Co. Ltd., Osaka)

Tadanori OKUBO

(Shokosha Co. Ltd., Tokyo)

As one of the studies on the interdiffusion between iron and aluminium, pure iron samples diffusion-coated with aluminium at the temperature range of 900–1100°C were studied by usual methods including microscopic observations, and microhardness tests. The heat resistant property of aluminium-coated samples heated in air at high temperature was also studied by measuring weight gains by oxidation, surface appearances, and microscopic observations. The results were as follows:

- 1) The greater part of a diffused layer consisted of a  $\alpha$ -solid solution layer, and an adhesion layer of Fe-Al alloy powder. At above 1050°C, needle-shaped particuls were formed in outer part of a  $\alpha$ -layer. Voids were formed in a  $\alpha$ -layer.
- 2) Hardness drop was founded at the same position where voids were formed.
- 3) The diffused layer, and the movement of a iron-diffused layer interface were increased exponentially with increasing the diffusion temperature, parabolically with increasing the diffusion time. Activation energy for these were 58 Kcal/mol, and 50 Kcal/mol.
- 4) A  $Al_2O_3$  was formed on the surface of a sample heated in air at high temperature, it peeled off during oxidation, and a new oxide film was formed there.
- 5) Oxidation of iron was started locally, maybe at cracks by heat repetition.

## 1. 緒言

鉄鋼にアルミニウムを被覆するとその耐熱性・耐摩耗性・耐食性が著しく改善される。また、 $PbO$ 、 $V_2O_5$ 、S化合物を含む雰囲気によく耐えることが知られており、近年では化学工業用・家庭用と用途も広まってきた。

鉄鋼にアルミニウムを被覆する方法には次にあげる種々の方法がある<sup>1,2)</sup>。

1. 溶射法 (Spraying)
2. 拡散浸透法 (Carbolizing, Diffusion Coating)
3. 高温浸漬法 (Hot Dipping)
4. 合せ圧延法 (Cladding)
5. 合せ鋳込法 (Casting)
6. 電気メッキ法 (Electroplating)
7. 蒸着法 (Vapor Plating)

これらの方法の中で、我が国では拡散浸透法、高温浸漬法が多く行なわれ、とくに前者では、アリティーレン法を改変し、Fe—Al (50:50) 合金粉末に塩化アンモニウム等の促進剤を配合した浸透剤を用いた独自の方法が開発されている。この拡散浸透法はカロライジングという商業名で呼ばれ、耐高温性が特に優れ、製鋼用のランスパイプに施され、その消耗を著しく低減させている。

このように用途が広まり、生産量が増すにつれて、その耐熱性・耐食性、さらには高温における機械的性質等の現象論的研究および理論的研究が数多くなされてきたが<sup>3)~19)</sup>、拡散機構・耐酸化機構等の理論的解明はいまだ不十分と思われる。

我々は高温浸漬法および拡散浸透法により鉄鋼にアルミニウムを被覆した場合の鉄とアルミニウム間の相互拡散反応について研究を行ないつつあるが、本報告では、拡散浸透法における鉄とアルミニウム間の相互拡散反応について基礎的知見を得るために、試料として純鉄を用いた研究結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

電解鉄 (Table 1 に組成を示す) を高周波真空溶解し、30mm φ の丸棒に鋳込んだ。これから機械加工により25.3mm φ × 2mm 厚さの円板を切り出し、表面をエメリー紙・ダイヤモンドペーストにて研磨して鏡面とし、真空中で950℃に1時間保持後炉冷し、再研

Table 1 Chemical composition of electrolytic iron

| C     | Si    | Mn    | P     | S     | Cu    | Fe   |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.004 | 0.005 | 0.004 | bal. |

磨し、拡散浸透実験の供試材とした。拡散浸透処理は高温で行なわれるため、表面加工・鑄造組織等の影響は取り除かれる。したがって、熱処理は不要と思われるが、拡散反応の開始温度が知られていないことなどのため、初期条件を一定にしておく目的で熱処理を施した。

### 2.2 浸透剤

浸透剤は市販のFe—Al (50:50) 合金粉末に促進剤として0.3wt %塩化アンモニウム粉末を加え、充分攪拌して実験に供した。浸透剤は各処理毎に新しく調合したものを使用した。

### 2.3 拡散浸透法

2.1 で調製した供試材の表面をトリクレンで脱脂し、6枚を一組として浸透剤とともに鉄製容器に充填した。浸透剤の充填量は、すべての実験において2.5 kg/cm<sup>3</sup>と定めた。鉄製容器にはガス抜き用の2mm φの小孔があげられているが、充填に際しては布切れを詰め、充填後は容器の入口をブリキ板で封じ、赤土で目張りをした。

この充填された鉄製容器をマッフル炉内に入れ、(i)等時拡散処理(900, 950, 1000, 1050, 1100℃に20時間保持) (ii)等温拡散処理(1000℃で2.5, 5, 10, 20, 40時間保持)の実験を行なった。Fig. 1 に実験装置の略図を、Fig. 2 に加熱時間と炉内および容器内温度との関係を1000℃の場合について示す。拡散処理時間は容器内の温度が所定温度に達した時を基準とし、容器内の温度は所定温度±3℃以内に制御した。拡散処理後は400℃まで炉冷し、のち室温まで空冷した。

容器から取り出した試料の表面に付着した浸透剤はブラッシングにより落とし、発錆の原因となる塩化アンモニウムは温水を用いて洗い落とした。

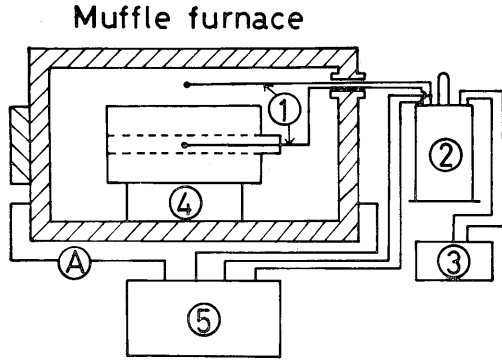
### 2.4 組織観察および硬度測定

アルミニウム拡散処理後の試料は、拡散面に垂直に切断し、その断面について組織観察、硬度測定を行なった。切断面の腐蝕は吉田ら<sup>16)</sup>が用いた3% HF

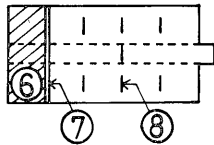
\* 材料工学科

\*\* サンケイハウス(株)大阪府岸和田市

\*\*\* 昭工舎(株)東京都北区



Sample case



- ① thermocouple      ② cold junction
- ③ pyrometer        ④ firebrick
- ⑤ source and thermoregulator
- ⑥ red clay          ⑦ tin plate
- ⑧ sample

Fig. 1 Experimental apparatus

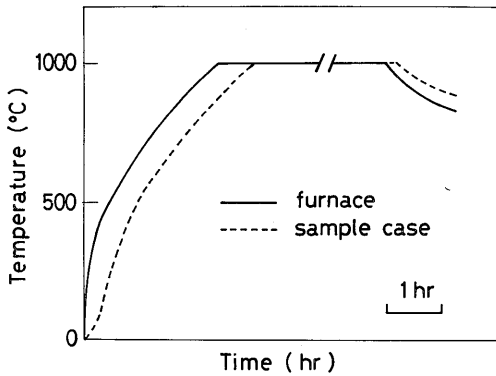


Fig. 2 Heat diagram for the aluminium diffusion-coating

水溶液、5%ナイトールによる2段階腐蝕法を用い、硬度測定は明石製のマイクロヴィッカーズ硬度計を用い、荷重300g、30秒で測定した。

2.5 耐酸化実験

アルミニウム拡散処理後の試料を1000、1100°Cに保持したマッフル炉内で暴露加熱し、加熱時間と重量増加の関係を求めると共に、暴露加熱後の試料表面の

状況および断面の組織観察を行ない耐酸化性について検討を行った。

3. 実験結果

3.1 アルミニウム浸透量

アルミニウム浸透量とは、拡散処理後の試料重量と処理前の試料重量との差  $\Delta W$  を試料表面積  $S$  で割った値であり、一般に  $\text{mg}/\text{cm}^2$  の単位で表わされる。20時間の等時拡散処理におけるアルミニウム浸透量と処理温度との関係を Fig. 3 に、1000°C 等温拡散処理におけるアルミニウム浸透量と処理時間の関係

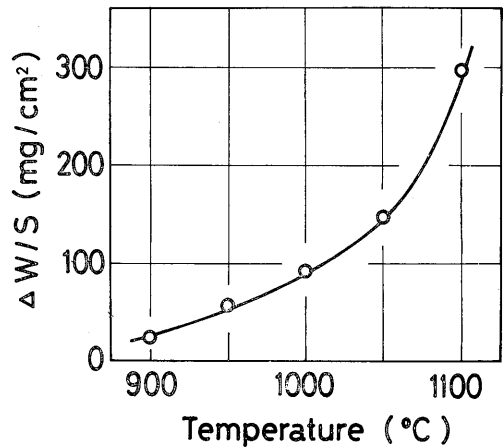


Fig. 3 Relation between weight gain per surface area and diffusion temperature (for 20 hr)

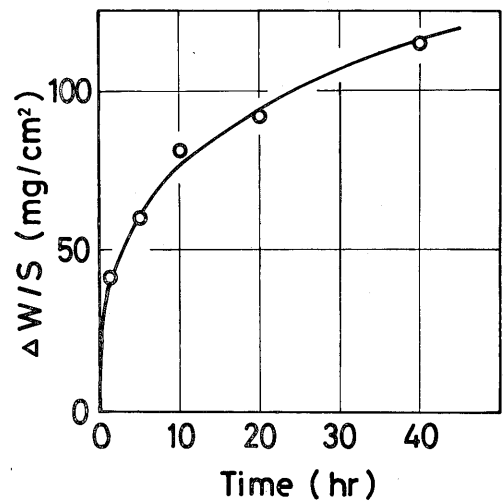


Fig. 4 Relation between weight gain per surface area and diffusion time (at 1000°C)

をFig. 4 に示す。これらの関係よりアルミニウム浸透量は処理温度の増加とともに指数函数的に増加し、処理時間の増加とともに放物線的に増加する。

### 3.2 組織観察

Photo. 1 に  $900^{\circ}\text{C}$  で20時間拡散処理を行なった試料の断面を示す。試料表面より黒点が散在する領域、腐蝕されない白色の領域、小さな黒点が散在する領域、および結晶粒界の現われた鉄素地が観察される。 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$  の処理温度では Photo. 1 と同様の組織が観察されるが、さらに処理温度が高くなり  $1050^{\circ}\text{C}$  になると表面に黒色に腐蝕された短冊状の粒子が散在する領域が出現し、その内側に Photo. 1 と同じ組織が続く。さらに、 $1100^{\circ}\text{C}$  になると Photo. 2 に示すごとく表面に層状組織を有する領域が出現するが、その内部は  $1050^{\circ}\text{C}$  の場合と同じ組織を示す。



Photo. 1 Structure of diffused layer  
( $900^{\circ}\text{C}\times 20\text{hr}$ )

### 3.3 硬度測定

アルミニウム拡散処理した試料のすべてについて表面から  $50\mu$  間隔で硬度を測定した。Fig. 5 に  $1000^{\circ}\text{C}$ 、20時間処理試料についての硬度測定結果を示す。すべての試料についての硬度測定の結果によると、Fig. 5 に示すと同様に硬度は表面より内部に向かって減少し、一度極小を示し、さらに内部へ向うと増加が見られ、極大を示したのち再び減少し、鉄素地に至って一定となる。Table 2 に実験された諸条件における硬度の極大・極小値、およびその間隔を示す。



Photo. 2 Structure of diffused layer  
( $1100^{\circ}\text{C}\times 20\text{hr}$ )

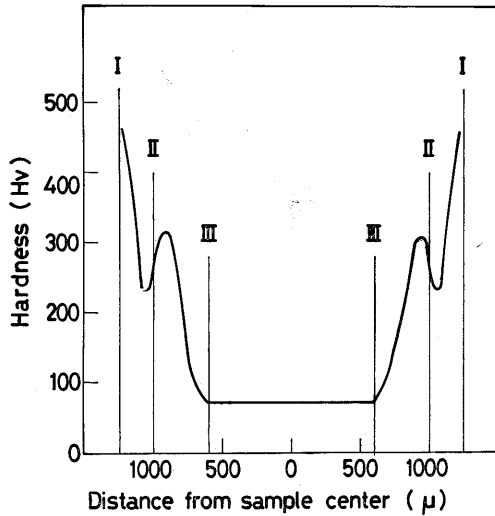


Fig. 5 Hardness curve for the sample aluminium diffusion-coated for 20 hr at 1000°C

Table 2 Hmax (Hv), Hmin (Hv) and  $l$  (Hmax - Hmin) ( $\mu$ )

|                  | Hmax | Hmin | $l$ (Hmax-Hmin) |
|------------------|------|------|-----------------|
| Temperature (°C) |      |      |                 |
| 900              | —    | —    | —               |
| 950              | 275  | 220  | 90              |
| 1000             | 315  | 230  | 135             |
| 1050             | 325  | 220  | 175             |
| 1100             | 315  | 220  | 300             |
| Time (hr)        |      |      |                 |
| 2.5              | —    | —    | —               |
| 5                | 290  | 230  | 100             |
| 10               | 300  | 250  | 120             |
| 20               | 325  | 220  | 175             |
| 40               | 330  | 240  | 200             |

### 3.4 浸透層厚さ

硬度の分布は、Fig. 5 に示すごとく左右対称の図形を示すので、試料の両面における拡散が同一条件で起ったと考えられる。そこで、鉄素地の中心を基準にとり処理前の試料表面を求めた。Fig. 5 の線IIがこの処理前の鉄表面であり、線I、線IIIはそれぞれ拡散処理後の試料表面および鉄素地と合金層との界面を示す。したがって、 $l$  (I-III) は合金層の厚さを示し、 $l$  (II-III) は界面移動距離を示す。これらの値と処理温度、処理時間との関係を Fig. 6, Fig. 7 に示す。合金層の厚さ、界面移動距離は共に処理温度の増加とともに指数函数的に増加し、処理時間の増加とともに放物線的に増加する。この合金層の成長、お

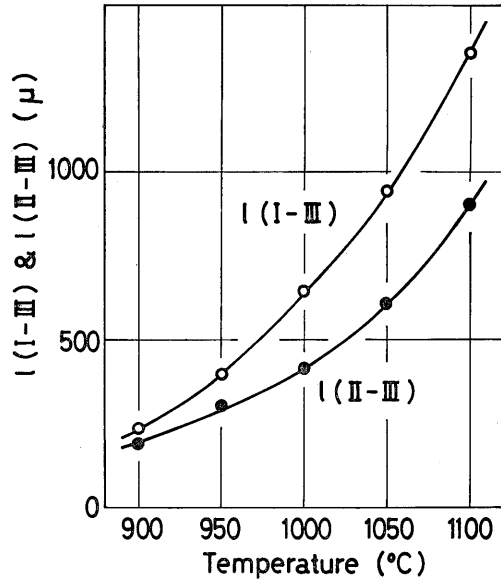


Fig. 6 Relation between  $l$  (I-III),  $l$  (II-III) and diffusion temperature (for 20 hr)

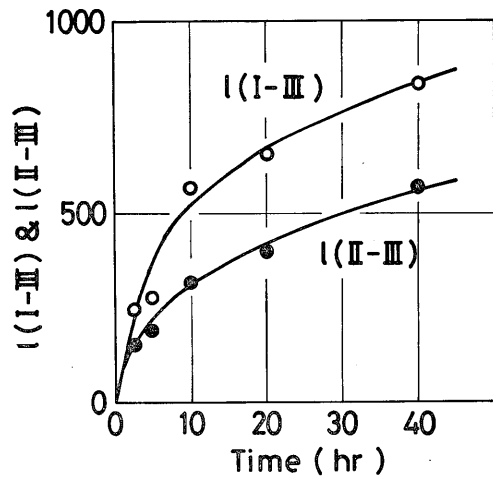


Fig. 7 Relation between  $l$  (I-III),  $l$  (II-III) and diffusion time (at 1000°C)

よび界面移動距離が体拡散により律速されているとすれば、これらの値の2乗と処理温度の逆数との間に直線関係が成立する。合金層の厚さの2乗、および界面移動距離の2乗と処理温度の逆数との関係を Fig. 8 に示す。いずれも直線関係を示し、各々の傾きから活性化エネルギーを求めると、58 Kcal/mol, 50 Kcal/mol である。

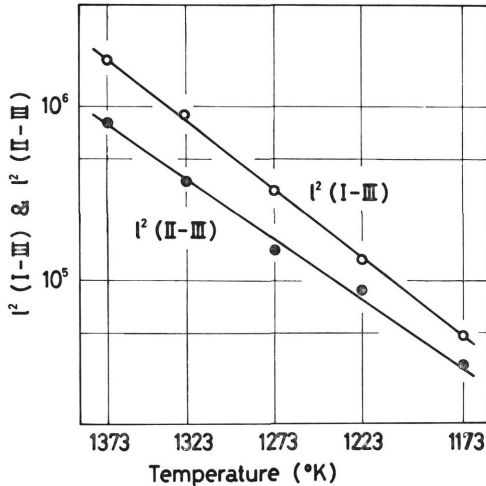


Fig. 8 Semi-logarithmic plot of  $l^2$  (I-III),  $l^2$  (II-III) vs. reciprocal absolute temperature

### 3.5 耐酸化実験

耐酸化性は、酸化による重量変化を追跡する方法が良く用いられる<sup>20~25</sup>)。我々もこの方法を用い、アルミニウム拡散処理後の試料を 1000, 1100°C に保持したマッフル炉内で暴露加熱してその重量変化を追跡した。Fig. 9 に 1000°C 加熱における試料の重量変化と保持時間の関係を示す。耐酸化時間…酸化増量が急激に大きくなる時間…はアルミニウム浸透量が増すと長くなり、93 mg/cm<sup>2</sup> の試料では、1000°C × 600

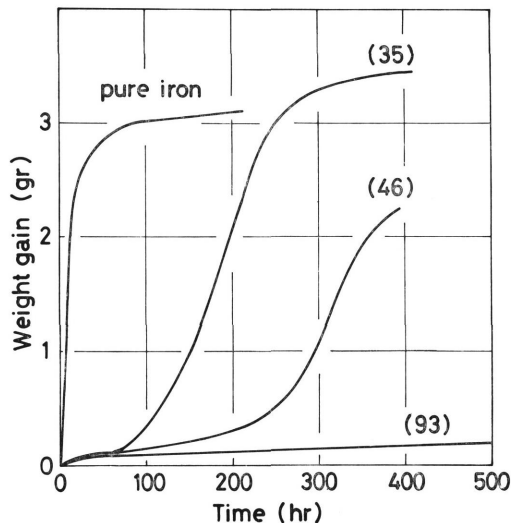


Fig. 9 Relation between weight gain by oxidation and diffusion time (at 1000°C)

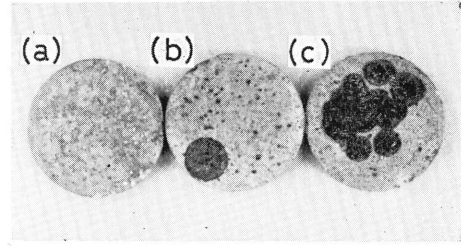


Photo. 3 Surface appearance of the sample oxidized at 1100°C for (a) 70hr, (b) 92hr, and (c) 170hr

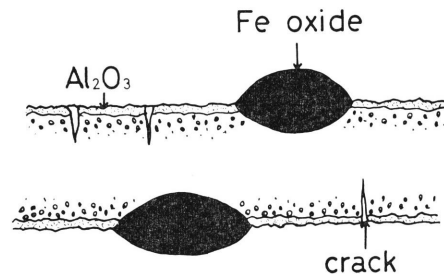


Fig. 10 Sectional sketch of the sample oxidized for 170hr at 1100°C

時間の加熱においてもほとんど重量増加は見られない。比較のため行なった純鉄試料では、加熱初期より重量増加が起り、100 時間ではほぼ試料全体が酸化される。1100°C と加熱温度が高くなると耐酸化時間は短くなる。Photo. 3 にアルミニウム浸透量 60mg/cm<sup>2</sup> の試料の 1100°C 暴露加熱後の試料表面の写真を示す。左から耐酸化時間前、耐酸化時間直後、および耐酸化時間をはるかに越えた時間暴露加熱したものである。耐酸化時間まではうすい灰白色を呈するが、耐酸化時間直後では試料表面に小さな黒色を呈した鉄の酸化物が現われる。さらに加熱時間が長くなるとこの酸化物が大きく成長する。この部分をよく観察すると、大きな鉄の酸化物が表面に形成された部分は鉄素地が Fig. 10 の模式図の如く円形に酸化されることが判明した。

また、試料表面に形成される Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は重量測定に際して剝離し、その部分には新しい酸化膜が形成されることが確認された。

## 4. 考 察

### 4.1 組織観察

鉄-アルミニウム合金のアルミニウム濃度と硬度の関係を図. 11 に示す<sup>16)</sup>。本実験により形成され

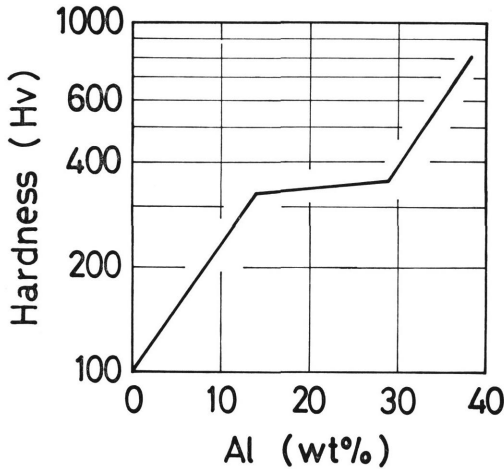


Fig. 11 Relation between hardness and aluminium content

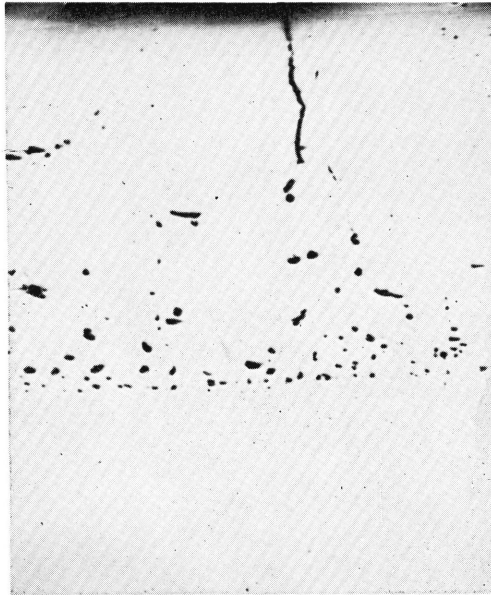


Photo. 4 Void structure (no etching)

る合金層は、硬度測定値と Fig. 11 との対比より、 $\alpha$  固溶体と思われる。

Photo. 1・2 中の表面側の黒点は Photo. 4 に示すごとく腐蝕前から存在し、ポイドである。このポイドは処理温度が高温になるほど、処理時間が長くなるほど大きくなり、その存在領域も増す。

1100°C で表面に現われる層状組織は状態図で 1100°C 付近に  $\epsilon \rightarrow \alpha + \zeta$  の共析が存在し、1100°C に 20 時間保持した浸透剤にも同じ組織が見られることから、浸透剤が付着して共析組織となったと思われる。

この層の内側に存在する短冊状の組織は、硬度測定からは  $\alpha$  固溶体の範囲である。

#### 4.2 硬度測定

硬度測定の結果硬度の落込みが見られたが、この落込み部は Photo. 4 に示すポイドの形成された領域に位置する。Fig. 11 のアルミニウム濃度と硬度との関係から、この落込み部でアルミニウム濃度の低下が起っているはずである。しかしながら、組織的には変化が見られず、拡散の法則からも濃度の落込みは考えられず、別の因子によるものと思われる。この因子として Kirkendall 効果、体積変化による無数のポイドの集積が考えられている<sup>16)</sup>。ポイドの大きさ、存在領域の変化はこれらの因子で説明されるが、落込み部は、処理温度が高くなるにつれて最初の鉄界面 (Fig. 5 の線 II) の表面側から鉄素地側へと移行することはこれらの因子のみでは説明できない。

#### 4.3 浸透層の厚さおよび界面移動距離

浸透層の厚さおよび界面移動距離と処理時間との間に放物線関係が得られたので、その時間指数を求めると 0.47 および 0.32 となる。界面移動距離は放物線則を満足するが、浸透層厚さは 0.5 より低い値となった。この原因は、浸透層の厚さとして Fig. 5 の線 I と線 III との間隔で定義したが、表面に付着した浸透剤の厚さが含まれるためと思われる。

浸透層の厚さ、界面移動距離と処理温度の関係から各々 58Kcal/mol, 50Kcal/mol という活性化エネルギーが得られたが、以下に他の研究者が求めた活性化エネルギーを、研究者名、拡散対、拡散対形成方法および拡散方法、温度範囲、形成される層、活性化エネルギーを求めた対象、活性化エネルギーの順で列挙する。

柴田ら<sup>12)</sup>、アームコ鉄—純アルミニウム、固相圧着、605~655°C,  $\text{FeAl}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{Al}_5$  (舌状) ・一部に  $\text{FeAl}_2$ 、合金層の厚さ、54Kcal/mol.

西田ら<sup>13)</sup>、再電解鉄—( $\alpha + \zeta$ ) 合金、蒸気拡散、800~1100°C,  $\alpha$  相全域、マーカ—の移動距離、 $Q_{\text{Al}}$ ・ $Q_{\text{Fe}}$ 。ともに約 60Kcal/mol.

吉田ら<sup>16)</sup>、 $\alpha - \text{Fe} \cdot \zeta - \text{Fe} \cdot \eta - \text{Fe}$ 、電気メッキ・固相拡散、900~1200°C・950~1100°C、—、鉄側に生成した拡散層の厚さ、37Kcal/mol.

平野ら<sup>18)</sup>、純鉄— $\alpha$  固溶体、電気抵抗溶接・固相拡散、800~1200°C,  $\alpha$  固溶体および  $r$ 、俣野法および界面移動距離、規則相で 31~45Kcal/mol・不規則相で約 70Kcal/mol・希薄合金で約 40 Kcal/mol.

この他、Argew<sup>28)</sup> は  $\alpha$  鉄中のアルミニウム原子の拡散に対して 44Kcal/mol, Gertsricken<sup>29)</sup> は  $\alpha \text{Fe}-\text{Al}$  中の鉄の自己拡散に対して 60Kcal/mol

という値を得ている。

これらの値と比較して本実験で得られた活性化エネルギーは妥当な値と思われる。

#### 4.4 耐酸化実験

Photo. 3 に示すごとくアルミニウム拡散浸透処理した試料を加熱すると表面に灰白色の酸化膜が形成される。この酸化膜は中山<sup>26,27</sup>の報告によるとく  $Al_2O_3$  と思われる。この酸化膜はくり返し加熱を行なうと剝離し、その部分には新しい酸化膜が形成される。

アルミニウム拡散被覆が耐酸化性を有するのは表面にち密な  $Al_2O_3$  が形成されるためとする考え方と、Fe-Al 合金層自体にあるとする考え方がある。本実験によるとアルミニウム浸透量が多い試料ほど耐酸化性が大きいこと、および  $Al_2O_3$  被膜の再生が観察されることより、双方の因子が相俟って耐酸化性に寄与していると思われる。

酸化は Photo. 3 に示すごとく局所的に開始し、Fig. 10 に示すごとく酸化が起った箇所では鉄素地が酸化されていることから、くり返し加熱により  $Al_2O_3$  膜が剝離するばかりでなく、表面層に亀裂が発生し、この部分が酸化の基点となり鉄が酸化され、耐酸化時間が短かくなると思われる。

## 5. 結 言

本研究の実験条件の下において、次のことが明確となった。

(1) 形成される浸透層は  $\alpha$  固溶体の層と浸透剤が付着した層よりなる。高温において  $\alpha$  固溶体の中に短冊状の粒子が出現する。また、ボイドが形成される。

(2) 表面から内部の鉄素地へ向って硬度変化を調べると、落込みが見られる。この落込みはボイド領域にあたる。

(3) 浸透層の成長および界面移動距離はほぼ放物線則を満足し、その温度依存性から活性化エネルギーを求めると各々 58Kcal/mol, 50Kcal/mol である。

(4) アルミニウム拡散浸透処理した試料を暴露加熱すると、表面に  $Al_2O_3$  膜が形成される。長時間加熱を続けると局所的に鉄の酸化が起り始め、酸化増量が急激に増す。

(5) 酸化の基点は、くり返し加熱により表面層に入った亀裂部分と思われる。

(6) 耐酸化性は表面に形成される  $Al_2O_3$  膜と

Fe-Al 合金の  $Al_2O_3$  膜再生能力に起因する。

## 参考文献

- (1) 上田：金属表面技術，**8**（1957），34
- (2) 上田：鉄鋼便覧，日本鉄鋼協会編，丸善，（1975）
- (3) 三浦，上田：金属表面技術，**12**（1961），38
- (4) 多賀谷，伊佐：金属表面技術，**10**（1959），3
- (5) 多賀谷，伊佐，尾上：金属表面技術，**11**（1960），17
- (6) 多賀谷，伊佐：金属表面技術，**11**（1960），134
- (7) 嵯峨，安井：金属表面技術，**8**（1957），5
- (8) 戸部，嵯峨，宮川：金属表面技術，**23**（1972），514
- (9) 嵯峨，宮川，戸部，加藤：日本機械学会論文集，**38**（1972），1654
- (10) 矢島：日本金属学会誌，**16**（1952），333
- (11) 幸田，諸住，金井：日本金属学会誌，**26**（1962），764
- (12) 柴田，諸住，幸田：日本金属学会誌，**30**（1966），382
- (13) 西田，山本，永田：日本金属学会誌，**34**（1970），591
- (14) 西田，成田：日本金属学会誌，**35**（1971），269
- (15) 山口，長坂，武井：金属表面技術，**9**（1958），16
- (16) 吉田，河上，源馬：熱処理，**15**（1975），87
- (17) 森永，加藤：日本金属学会誌，**19**（1955），578
- (18) 平野，菱沼：日本金属学会誌，**32**（1968），516
- (19) 佐野，佐藤：長崎造船大学研究報告，**12**（1971），100
- (20) 嵯峨，宮川：日本金属学会誌，**19**（1955），404
- (21) 嵯峨，宮川：日本金属学会誌，**20**（1956），184
- (22) 嵯峨，安井：日本金属学会誌，**21**（1957），636
- (23) 嵯峨，宮川：日本金属学会誌，**22**（1958），177
- (24) 上田，富永，光田：金属表面技術，**24**（1973），15
- (25) 伊藤，池田：日本金属学会誌，**30**（1966），995
- (26) 中山：日本金属学会誌，**21**（1957），716
- (27) 中山：日本金属学会誌，**22**（1958），332
- (28) N. W. Agrew, O. J. Vhen : J. Inst. Metals, **44**（1930），83
- (29) S. D. Gertsricken et al. : Issled Zharpr. Splav., **3**（1958），68