鋼中への Al 擴散におよぼす炭素量と加熱時間の影響*

矢 島 悦 次 郎**

Etsujiro Yajima: Effect of Carbon Content and Heating Time on the Aluminum Diffusion into Steels.

When a metal diffuses into another metal, its diffusion constant is invariable at a constant temperature and its value is independent of the diffusing time. However, generally in the experiments of metal diffusion, the constant decreases with the prolongation of the time. It is due to the concentration of diffused metal. In the case of Al diffusion into steel, C content of the steel increases gradually and it causes the decreasing of the diffusion constant. The present author investigated the effect of C content and heating time on the Al diffusion into steels.

(Received January 11, 1952)

I. 緒 言

固體金屬間擴散に際して、擴散恒數 D の値は溫度一定の場合加熱時間には無關係の筈である。しかるに金屬同志間の擴散實驗においては、加熱時間の増加とともに擴散恒數の値が減少する。このことは F. N. Phines および R. F. Mehl⁽¹⁾ が銅合金の實驗から、擴散の濃度依存性によるものとして説明している。また本研究の場合の如く鋼中に Al を擴散する際には、Al の擴散に伴つて鋼中の C 濃度が次第に高まり⁽²⁾、この影響のためにも時間の増加とともに擴散恒數は減少する。この傾向は溫度の高い程著しい。よつて著者は Fe-Al 合金粉末を用いて種々の炭素鋼に Al を擴散せしめて、最初に C 量の影響を検べ、次に加

熱時間の影響を求めた。

II. 炭素量の影響

1. 實驗方法および試料

本實驗に用いた試料はアームコ鐵、0.1, 0.5, 0.9 および 1.3% C のスキューデン鋼および 12 種類の Fe-C 合金である。この Fe-C 合金は電解鐵とガス・カーボンを用いて高周波爐で熔製し金型に鑄造したもので、高 C のものは白銑である。試料の大きさは何れも $6 \times 6 \times 20$ mm の角柱である。實驗に際してはねじ蓋つき鋼製圓筒中に Fe-Al 合金粉末 (Fe:Al = 50:50) を入れ、その粉末中に試料を埋めて密閉した後、圓筒を加熱爐に入れて所要溫度に所要時間擴散を行わしめた。また Fe-Al 合金粉末には擴散促進劑として NH_4Cl 1% を添加した。擴散處理後試料を取り出し、表面を 3° の傾斜に削つた後擴散層の厚さを求め、これから擴散恒數を算出した。

2. 鋼における C の影響

C の影響を比較するのに擴散恒數 D を以つて行つた。

** 名古屋工業大學金屬工學科

* 1948 年 10 月本會福島大會および 1949 年 10 月本會名古屋大會に發表並にびにその補遺。

(1) F. N. Rhines and R. F. Mehl: A. I. M. E., Tech. Pub. No. 883 (1938)

(2) 矢島, 1948 年 4 月本會東京大會に發表。

本研究の場合には拡散層は切削が困難で⁽³⁾薄層を削り取ることが出来ず、また滲炭の場合の如く顕微鏡組織から拡散濃度の判定も出来なかつたので、平均の拡散層の厚さ x と拡散時間 t から $x^2 = 2Dt$ の関係によつて求めた。なお清水氏⁽⁴⁾は炭素鋼の脱炭の実験において Gauss の誤差積分を用いる方法と、上式より求める方法を比較して実験誤差内で一致していることを示している。よつて著者は本実験においてはすべて上式によつて拡散恒数 D を求めて比較した。また鋼中に Al が拡散するにつれて Photo. (a) および (b) に示す如く周囲の C は内部に押しやられ、拡散境

Photo. a
Before Diffusion,
Sample: 0.5% C Steel

Photo. b
After Diffusion
at 1000°, 24 hrs.
Sample: Same as (a)

界の地は C % が高くなり⁽²⁾拡散時間の長い程境界附近の C % は初めの条件と相違して来るので、本実験においては拡散時間はすべて 1 時間とした。Photo. (b) は長時間加熱のため試片 (10×10×10 mm) 中央部までは 0.75 % C 鋼の組織となつている。この値は拡散層の厚さに相当する部分の C が全部内部に入つたものとして計算した場合の値とほぼ一致する。

Fig. 1

次に実験結果を $\log D$ と $1/T$ の座標で示すと Fig. 1 の如く何れの鋼においてもほぼ直線関係を示す。アームコ鉄においては 800° の拡散恒数が直線関係から外れて著しく小さいのは、800° においては

α -Fe 中への Al の拡散のためである。この事は加瀬氏⁽⁵⁾の実験においても示されている。また実験結果から拡

Fig. 2

散恒数 D と C % の関係を示すと Fig. 2 の如く、図に見る如く兩者の間にも直線関係が成り立つ。この関係からして一定温度において兩者の間には次式に示す如き関係が成立するものと考え

$$\log D = \log D_0 - ac \quad a: \text{常数}, c: \text{C}\%, D_0: \text{純鉄における拡散恒数}$$

すなわち拡散恒数は C % の高くなる程小さくなる。換言すれば C は Al の鋼中への拡散を阻止する傾向にある事が立證し得る。このことは従来多くの研究においても言われてはおつたが、拡散恒数と C % の関係を具体的に示したものはなかつた。

H. Braune⁽⁶⁾ は拡散恒数の温度函数を導くに當つて F. A. Lindemann⁽⁷⁾ の融解過程の理論を用い、原子の熱振動を考慮に入れて拡散恒数 D と融解点 T_s の間には $D = C \cdot \exp(-3b^2 \cdot T_s/T)$ の関係が成り立つことを示した。ただしこの式は単一相の場合であるが、近似的には本実験の如く拡散処理温度において大部分がオーステナイト組織である場合にも成立するものと考えられる。従つてこの関係から C % の低い鋼の範囲においては C % による T_s の変化は比較的小さく、かつ拡散温度が T_s よりも可成り低いために C による影響の方が遙かに強く現われる結果、上式による T_s の影響が現われて来ないものと考えられるが、次に述べる鑄鉄ではこの影響が著しく利用て来るのが見られる。また Fig. 2 において高温程直線の傾斜が緩くなるのは、上式の関係が高温になる程利くことも一つの原因と考える。

3. 鑄鉄における C の影響

本実験に用いた試料の組成は Table 1 に示す如くである。この中低 C のものは鋼であるが、鋼と鑄鉄の間の組成の拡散恒数におよぼす影響を求めるために用いた。また鑄鉄は何れも白鉄の組織である。拡散処理時間は何れも 1 時間とした。

最初に鑄込む時の冷却速度によつて鑄造組織の粗大さが異なるのでその影響を検べた。すなわち金型と煉互型に鑄込んだものについて拡散恒数を求めた。この兩者の結晶粒の大きさは約 1:6 で煉互型の方が遙かに粗大である。しかして拡散恒数を比較すると Fig. 3 の如く、幾分金型に鑄込んだ方が大きい程度で大きく大きな変化を與えぬことが認め

(3) 矢島, 1951 年 10 月本會神戸大會に發表。

(4) 清水, 日本金屬學會分科會報告, 第 1 輯(1947)。

(5) 加瀬, 金屬の研究, 12(1935), 49。

(6) H. Braune, Z. Phys. Chem., 110(1924), 147。

(7) F. A. Lindemann, Phys. Z., 11(1910), 609。

Table 1

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C %	1.14	1.60	1.82	2.28	2.63	2.92	3.59	3.99	4.17	4.38	4.67	4.77

Fig. 3

られた。

實驗の結果 $\log D$ と C % の關係を求めると Fig. 4 の如くなる。これによると大體において 2.3 % C までは

Fig. 4

$\log D$ と C % とは直線關係を有する。この直線關係は前述の鋼の場合において見られた所であつて、2.3 % C までは C 量が増すとともに Al の擴散が全面的に阻止せられる傾向にあると言ひ得る。

次に何れの温度においても 2.3 % C 附近からは C の増加につれて $\log D$ と C % の關係は水平に近付き、2.6 % C から 3.6 % C までの間は、ほとんど C % が増加しても擴散恒数は變化しない。これは前に述べた熔融點 T_s の低下による擴散恒数の増大と C % の増加による Al の擴散阻止の傾向が相殺せられる結果と考えられる。

Table 2

Diffusion Temperature	Diffusion Constant $\times 10^{-5}$ cm ² /day		
	800°	900°	1000°
3 % C Gray Cast Iron	16	60	270
2.9 % C White Cast Iron	3.9	18.2	47.8
0.5 % C steel	12	47	228

C が 3.6 % 以上になると Fig. 4 に見る如く擴散恒数は次第に増加する。また共晶點以上の C % になると Fe-C 系の狀態圖より判る如く熔融點は次第に高くなる。従つて前記の Braune の式に従ひば擴散恒数は小さくなる筈である。また C % が多くなればこれまでの實驗が示す如く、こ

れまた擴散恒数が小さくなる筈である。従つて共晶點までは擴散恒数は餘り變化なく、共晶點以上では C % の増加に伴つて急激に小さくならねばならぬのに、實驗値は反對に大きくなっている。次にこの原因について考える。なおこれに關聯して著者は次のような實驗を行つた。すなわち Si 2.45 %, 全 C 量 3.0 %, この中グラファイト C 2.42 %, セメントイトとしての C 0.58 % の鼠銑を 1 時間擴散處理を行つた。その結果得られた擴散恒数は Table 2 に示す如くである。すなわち同じ C 量の白銑に比べると可成り大きく、0.5 % C 鋼のそれとほぼ同じ値を示す。この鼠銑は Si 2.45 % を含むが、その組織は C の大部分の 2.42 % がグラファイトとして相が遊離しており、残りの 0.58 % C が

セメントイトとして存在している。また鼠銑の擴散層の組織を見ると、グラファイトは擴散層の中にそのまま残つており、セメントイト C は前述の如く内部に押しやられている。また Fig. 4 からわかる如く擴散溫度においてセメントイト量の多くなる程 Al の擴散は阻止せられる。従つて Al の擴散を阻止する因子は固溶せる C およびセメントイトであることがわかる。しかして白銑の共晶組成までは平衡狀態ではセメントイトは共晶として微細に分布しておつて Al の擴散を阻止する傾向にある。共晶點以上になるとセメントイトは初晶として大きく析出し、C % の多い程微細な共晶組織の量的關係は小さくなる。従つて Al もその大きな初晶セメントイトの周邊に沿つて擴散し易くなるため、かつこの合金は鑄造したまゝのものであるので平衡組織を示さぬために共晶點附近以上のものは、C 量の増加とともに擴散恒数も大きくなるものと考えられる。

III. 加熱時間の影響

1. 實驗方法および試料

實驗に供した試料は 0.2, 0.5, 1.3 % C のスキーデン鋼および 4.2 % C の白銑である。試料の大きは何れも 12 × 12 × 25 mm で、すべて一方の側面に小孔をあげ、最初 0.5 % C 鋼についてこの小孔に Pt-Pt-Rh 熱電對の先端を入れた石英保護管の先を挿入し、試料の溫度を正確にかつ所定溫度に達するまでの時間および達してから時間の正しく求めるようにした。しかして實驗は何れも眞空中で加熱擴散を行つた。加熱爐はエレマ爐を用い、溫度はすべて 927° とし、溫度一定裝置で長時間擴散の際にも $\pm 5^\circ$ の範圍内で行つた。

2. 連續加熱擴散の結果

擴散時間を變えて連續加熱した場合の擴散層の厚さと時間の關係は (Table 3), 擴散層の厚さの對數と時間の對數

Table 3

Diffusion Time (hrs)	0.2 % C				0.5 % C				1.3 % C				4.2% C (White Cast Iron)			
	Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion layer		Diffusion Constant	
	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%
1	0.089	100	94.9	96.8	0.083	100	82.0	96.5	0.037	100	16.4	82.1	0.047	100	26.6	90.2
4	0.168	94.5	84.9	86.6	0.156	94.0	73.2	87.3	0.052	70.3	8.1	40.5	0.078	83.0	18.2	61.7
9	0.236	88.4	74.2	75.8	0.210	84.5	58.6	69.0	0.063	56.7	5.3	26.5	0.113	80.2	17.1	58.0
25	0.372	83.6	66.3	67.6	0.309	74.4	45.7	53.8	0.126	68.1	7.6	38.0	0.157	66.9	11.8	40.0
49	0.471	75.7	54.3	55.4	0.366	63.1	32.8	38.6	0.145	56.0	5.1	25.5	—	—	—	—
100	—	—	—	—	0.451	54.4	24.5	23.8	—	—	—	—	—	—	—	—
100*	—	—	—	—	0.388	46.8	18.1	21.3	—	—	—	—	—	—	—	—
0**	—	—	98.0	100	—	—	85.0	100	—	—	20.0	100	—	—	29.5	100

* NH₄Cl not added. ** from the Fig. 6.

Fig. 5

Fig. 6

の関係を Fig. 5 に示した。また拡散層の厚さから計算した拡散恒数と時間の関係は Table 3 および Fig. 6 の如くである。Table 3 において 1 時間加熱を行つた時の拡散層の厚さを基準としての計算値に対する実験値の割合を % で示した。次に拡散層の厚さにおよぼす時間の影響を見るに、Table 3 の拡散深さの % が示す如く、炭素鋼においては C % の多い程時間の影響が大きく現われている。これは Al が炭素鋼に拡散する場合経過とともに拡散恒数が小さくなるのは、単に Fe 中に Al が拡散する場合の濃度依存性の影響の他に、前述の如く Al の滲入につれて C が次第に鋼の内部に押しやられるとともに、C が Al の拡散を抑制する結果が重疊して来ることを示すものである。従つてこの場合には時間の経過とともに、次第に C 量の異つた種類の炭素鋼に Al が拡散することになり、可成り複雑な現

象を呈する。次に C % が更に多い白鉄では 1.3 % C 鋼よりも C の影響が小さいのが見られるが、これについてはすでに述べた如く、鑄鉄では低熔融点の影響が大きく利いて来て C 量による影響を上廻る結果と考えられる。次に Table 3 に示した拡散層の厚さと時間の関係において両者の対数を探つて図示すると Fig. 5 に示す如く何れの場合にも直線関係を示す。すなわち $\log x = a \log t + b$ 従つて $x = b' t^a$ となり、拡散層の厚さは拡散恒数の濃度依存性と C 濃度の両影響により拡散時間のある冪数によつて現われることを示す。またその冪数は鋼種によつて異なることが示される。

次に 0.5 % C 鋼においては特に 100 時間加熱拡散の場合 NH₄Cl を添加せぬ場合と 1 % 添加の場合の実験を行つた。その結果は Table 3 に附記せる如くで、NH₄Cl を添加せぬ場合は可成り拡散層の厚さが小さい。これは先に著者が詳しく報告⁽⁸⁾した如く NH₄Cl が合金粉末の表面に活性化吸着をして AlCl₃ ガスとして作用し、しかも長時間の加熱拡散においてもこの作用が繰返し有効に働いておる一つの證據として注目せられる。

次に拡散層の厚さから一應 $x^2 = 2Dt$ の式に従つて拡散恒数を求め、これと加熱時間の関係を求めた結果が Table 3 および Fig. 6 である。この圖の曲線を内挿して時間 t が零の場合の拡散恒数 D の値を求めると Table 3 に附記した如くである。この D の値は合金粉末を用いて Al の拡散を行つた場合の時間的影響のない場合で、長時間加熱の場合の如き濃度依存性のために生ずるある濃度範囲内の拡散恒数の平均値および被拡散材の鋼の C % のある範囲内の平均値の拡散恒数ではないものと看なし得る。次に時間を零に内挿した場合の拡散恒数 D の値を基準として、これと実験値との比率から時間的影響を求めたものを Table 3 に附記したが、これによつて見ても C % の多い程加熱時間の影響は大きく、また加熱時間の異なる程強く現われる。

3. 繰返し加熱拡散の影響

次に同一時間加熱拡散の場合、連続した場合と数回にわ

(8) 矢島, 本誌, 15(1951), 249; 253.

けて次に述べる方法で繰返し擴散を行つた場合について比較した。實驗方法は次の三つの場合で一定時間加熱擴散後試料を合金粉末から取り出し、試料の表面に附着せる粉末を金屬製ブラシで良く落した後 (a) 毎回 NH_4Cl 1% を添加した全く新しい合金粉末中に (b) 第 1 回目 に使用した

度範圍は可成りの速度で経過するために、活性化吸着が充分行われておらない。しかし一度ある程度活性化吸着を行つた合金粉末は表面が活性化されており、更に新しい NH_4Cl を加えて加熱すると吸着最適温度において NH_4Cl がより一層良く活性化吸着せられて、それだけ高温にお

Table 4

Diffusion Time (hrs)	0.2 % C				0.5 % C				1.3 % C				4.2 % C (White Cast Iron)			
	Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant		Depth of Diffusion Layer		Diffusion Constant	
	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%	mm	%	cm ² /day	%
0*	—	—	98.0	100	—	—	85.0	100	—	—	20.0	100	—	—	29.5	100
1	0.089	100	94.9	96.8	—	—	—	—	0.037	100	16.4	82.1	0.047	100	26.6	90.2
4	0.168	94.5	84.9	86.6	—	—	—	—	0.052	70.3	8.1	40.5	0.078	83.0	18.2	61.7
1×4(a)	0.160	89.9	76.8	78.3	—	—	—	—	0.052	70.3	8.1	40.5	0.089	94.7	23.7	80.3
1×4(b)	0.157	88.2	74.1	75.7	—	—	—	—	0.042	56.8	5.3	26.5	0.060	63.8	10.8	36.6
1×(c)	0.188	105	106.2	108.6	—	—	—	—	0.073	98.6	16.0	80.0	0.095	101	30.1	102
25	—	—	—	—	0.309	100	45.7	53.8	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	0.451	73.1	24.5	28.8	—	—	—	—	—	—	—	—
25×4(a)	—	—	—	—	0.638	103	48.8	57.5	—	—	—	—	—	—	—	—

* from the Fig. 7 (a) each times new alloy powder is used. (b) alloy powder is used continuously. (c) each times NH_4Cl is newly added.

合金粉末を單に良く混合し直したものの中に (c) 第 1 回目 に使用した合金粉末に新に NH_4Cl を 1% 加えて良く混合し直したものの中に、何れも同一試料を埋めて更に同一温度に一定時間加熱することを 4 回繰返して加熱擴散を行つた。その結果は Table 4 に示す如くである。1 時間加熱を 4 回繰返した結果は、4 時間連續加熱に比べて加熱時間僅少のために (a) および (b) とともに余りはずりした効果が現われておらない。しかしこれらの中で (b) の處理方法が一番劣る。(a) の處理法は 4 時間の場合では余りはずりせず、0.5% C 鋼について 25 時間擴散を 4 回合計 100 時間擴散せしめた場合には、連續擴散よりも著しく効果的であることがわかる。

更にこの實驗において最も注目すべきことは、毎回新しい粉末に取り換えるよりもむしろ (c) の處理法の如く、1 回すでに使用した合金粉末に NH_4Cl を新しく添加してやる方が著しく効果があり、連續加熱および (a)(b) の處理の何れよりも遙かに擴散が促進せられることである。合金粉末を毎回更新する (a) の方法はその度毎に新しく NH_4Cl を添加するのであるから (c) の處理法よりもむしろ良い結果を與えるものと豫想せられるのに、何故 (c) の方が著しい効果を示すのであろうか。この原因について今のところ明確な説明はないが、恐らく次の原因によるものと考えられる。すなわち著者が先に發表⁽⁸⁾した如く NH_4Cl の Fe-Al 合金粉末への活性化吸着の最適温度は 200~400° の範圍でしかもこれは物理的吸着と異つて瞬間的でなくある程度の時間を要する。しかるにこの實驗では 927° に達するのに僅か 20 分を要するのみであるから、活性化吸着の最適温

度範圍は可成りの速度で経過するために、活性化吸着が充分行われておらない。しかし一度ある程度活性化吸着を行つた合金粉末は表面が活性化されており、更に新しい NH_4Cl を加えて加熱すると吸着最適温度において NH_4Cl がより一層良く活性化吸着せられて、それだけ高温にお

VI. 總 括

以上の結果を綜括すると次の如くである。すなわち (1) C は Al の鋼中への擴散を阻止し、擴散恒数 D と C% の間には、鋼の組成範圍においては $\log D = \log D_0 - ac$ の關係式によつて示される。(2) 更に C が多くなり 2.6~3.3% C の白鉄においては、C の Al 擴散を阻止する傾向と熔融點低下による擴散促進の影響とが相殺され、C が増加しても擴散恒数はほとんど變化しない。(3) 3.6% C より C の多い白鉄では、C 量の増加につれて擴散恒数は増大する。(4) 鼠鉄ではセメントナイトとしての C が Al の擴散を阻止し、グラフアイト C は影響を與えない。(5) 擴散層の厚さの對数と擴散時間の對数の間には直線的關係がある。(6) 加熱時間の影響は C 量の多いもの程多い。(7) 繰返し加熱して擴散を行う場合、毎回 NH_4Cl のみを新に添加するのが最も効果的で、次に合金粉末を毎回更新するのが良い。單に合金粉末を混合し直しただけでは同じ時間連續擴散するよりも結果は劣る。

終りに臨み御懇篤なる御指導を下さいました東北大學佐藤知雄教授並に研究の一部を擔當された毛利彌工學士に深く感謝する。なお本研究の費用の一部は文部省科學研究費によるものであることを附記する。