溶射アルミニウム層とアームコ鉄および炭素鋼基材間の 反応拡散による合金層の生成

沖 幸 男** 蒲 地 一 嘉**
合 田 進** 平 戸 義 人***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 10 (1988), pp. 999-1005

Formation Process of Alloy Phases by Reaction Diffusion between Thermal Sprayed Aluminium and Substrate of Armco Iron and Carbon Steels

Sachio Oki*, Kazuyoshi Kamachi*, Susumu Gohda*
and Yoshito Hirata**

In this study 99.9% aluminium was thermal sprayed on the specimens of 0.25%C (S25C) and 0.55%C (S55C) steels by the wire arc spraying method. Armco iron specimens were also coated with aluminium to examine the effect of carbon on the diffusion process. These specimens were heat treated at temperatures from 923 to 1123 K for 3.6 and 10.8 ks in the atmosphere using a muffle furnace. The microstructure and Vickers hardness of the heat treated specimens were examined. Identification of the formed phases was carried out by X-ray diffraction patterns and EPMA.

Results obtained were as follows:

(1) Diffusion of aluminium into the substrates occurred and diffusion of iron from the substrate also occurred. Intermetallic compounds of Fe-Al were formed and the total thickness of the alloy phases formed by the heat treatment at 923 K for 10.8 ks was about 250 μm .

(2) Several intermetallic compounds formed in the alloy layer were identified by the X-ray diffraction method. The compounds were arranged in order of stoichiometric atomic ratio in the interface zone between the coated aluminium layer and the substrate, and the Fe_2Al_5 phase was predominant over other phases. The maximum value of the Vickers hardness of the diffused layer attained about 1000.

(3) In the case of armco iron, the growth of the alloy phases was not uniform. However, in the case of carbon steels, it was comparatively uniform. This may be attributed to the diffusion of aluminium in carbon steels was suppressed by carbon atoms.

(Received April 11, 1988)

Keywords: thermal spraying, reaction diffusion, intermetallic compounds, carbon steel, armco iron, aluminium

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において、Cu 基材に Al を溶射した後、873 K、3.6 ks の熱処理によって Cu 基材中に約 140 μm に達する Cu-Al 合金層が形成されることを示した。本論文では、同様の手法によって実用炭素鋼に Al を溶射した後、拡散熱処理した場合の結果について述べる。

鉄鋼表面に Al を被覆し、その界面近傍に化合物相を形成させることによって耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性の向上をはかる試みは古くから有り、アルミナイジングとして実

用に供されて来た。これに伴って、Fe-Al 合金層の生成に関する研究は数多く行われているが⁽²⁾⁻⁽⁴⁾、主として η (Fe_2Al_5) 相の生成と成長に関するものであり、研究されている温度範囲も、その大部分が 1073 K 以上の領域である。また、溶射を応用した研究報告は、あまり見あたらないようである。

そこで、本研究では、Al を溶射した炭素鋼の拡散熱処理に伴う合金層の生成について、広い温度範囲にわたって検討した結果、923 K、10.8 ks の大気中での処理で、250 μm におよぶ Fe-Al 合金層が形成されることが明らかになった。なお、Al の拡散挙動に及ぼす基材中の炭素の影

** 近畿大学理工学部(Faculty of Science and Technology, Kinki University, Higashiosaka)

*** 株式会社日本鑄造技術研究所(Japan Casting Engineering Co., Ltd., Mihara, Minamigawachi, Osaka Pref.)

* 1987 年 10 月日本金属学会熊本大会に一部発表; 溶射皮膜と基材との間の拡散に関する研究(第 2 報)

響を検討するための比較材料として、アームコ鉄についても同時に試験に供した。

本拡散処理法の特徴は、溶射皮膜中の Al を拡散せしめる試みであり、大気中で比較的低い温度における拡散処理が効果的であることは、工業的意義があると考えられる。

II. 実 験 方 法

基材は、市販のアームコ鉄(純度 99.7%, 板厚 3 mm), および機械構造用炭素鋼 JIS S25C, ならびに S55C(板厚 5 mm)であり, 20 mm×50 mm に切断して使用した。

基材表面にショットブラストを施した後, Al(純度 99.9%, 線径 ϕ 1.6 mm)をワイヤーアーク溶射によって 300~500 μ m 被覆した。ショットブラストは, アルミナ・アランダム # 24 グリッドを用い, 空気圧 500 kPa で行い, 溶射条件は, 35 V, 150 A, 溶射距離 150 mm であった。

溶射被覆した試料を, 723 K から 1123 K までの種々の温度で, 3.8 ks から 10.8 ks 大気中で熱処理した。

これらの試験片について, 断面の光学顕微鏡組織を観察し, マイクロビッカース硬さ分布(荷重 0.49 N)を測定すると共に, 皮膜表面から 20~30 μ m ずつ順次研削除去しながら X 線回折を行い, 回折図形の変化を観察した。X 線は, グラファイトモノクロメータで単色化した CoK α 線を用い, 管電圧 35 kV, 管電流 20 mA であった。また, EPMA による合金元素濃度分布の測定も併せて行った。

III. 実験結果および考察

1. 拡散の状況

熱処理後の, 組織の一例を Fig.1 に示す。基材が S55C の場合, 723 K, 10.8 ks の熱処理では, 界面にまばらに化合物相の生成が認められるだけである。823 K, 3.6 ks でもほぼ同様であり, 10.8 ks まで熱処理時間を伸ばしても

Fig.1 Cross-sections of Al sprayed and heat treated S55C.
(a) 723 K, 10.8 ks, (b) 823 K, 3.6 ks, (c) 823 K, 10.8 ks, (d) 923 K, 3.6 ks.

ほとんど変化しなかった。熱処理温度が, 923 K になると 3.6 ks の熱処理で厚さ 100 μ m 以上の化合物が層状に形成された。また, 基材の種類にかかわらず, この傾向は, ほぼ同様であった。

2. 合金層の形態および成長速度に及ぼす基材の影響

Fig.2 は, アームコ鉄, S25C, および S55C 基材に Al を溶射した後, 923 K, 3.6 ks の熱処理によって形成された合金層を示す。ここで, Fe-Al 系における液相生成の最低温度は, θ (FeAl $_3$)-Al 共晶温度, 925 K であり⁽⁵⁾, このような化合物層は固相反応によって形成されたものであるが, いずれの試料もいわゆる舌状組織を示し, 溶融 Al メッキの場合に形成される合金層と同様の形態で

Fig.2 Alloy layers of Al sprayed armco iron (a), S25C (b) and S55C (c) after heat treatment for diffusion at 923 K for 3.6 ks.

ある。したがって、層状の化合物相は、従来から知られているように、 $\eta(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$ 相であり⁽⁶⁾、Fig.2では明らかでないが、 η 相とAl溶射皮膜の間には θ 相が形成されていると考えられる。なお、後述のX線回折の結果(Fig.9)からも、この舌状組織が η 相であることは明らかである。しかしながら、この η 相は炭素鋼基材の場合、比較的凹凸が少なく均一な厚さの層状を呈しているのに対し、アームコ鉄基材の場合は、局部的に化合物相の優先成長が認められ凹凸の激しいものになっている。また、平均層厚さも、炭素鋼基材の場合に比べて大きくなっている。さらに、熱処理時間の経過に伴う η 相の厚さの変化も、Fig.3に示したように基材の違いによって大きく異なっている。すなわち、炭素鋼基材の試料の場合、3.6 ksから10.8 ksまでその厚さが順次大きくなっており、平均層厚さを熱処理時間の平方根に対してプロットすると直線関係が得られ、放物線則に従って成長しているが、アームコ鉄基材の試料の場合は、短時間熱処理でも厚さは炭素鋼基材の場合に比べて著しく大きく、熱処理時間が長くなってもそれほど大きな変化はない。

そこで、この η 相の成長方向を見るため、Al溶射に先立って拡散バリアとしてアルミナを基材の一部に溶射し、その後Alを溶射した試料の熱処理前後の組織を観察した。

Fig.4に見られるとおり、基材がS55Cの場合、 η 相は、その大部分が溶射皮膜の方に成長している。一方、アームコ鉄基材の場合は、 η 相が基材の方に大きく舌状に成長している。さらに、基材がS25Cの場合、 η 相は幾分基材側に舌状に成長しているものの、S55C基材の場合とはほぼ同様の傾向を示した。

このことは、基材中の炭素の有無が、 η 相の形態および

Fig.3 Relationship between holding time and average thickness of alloy layers formed in Al sprayed armco iron and S55C at 923 K.

Fig.4 Cross-sections of Al sprayed armco iron (a), S25C (b) and S55C (c) after heat treatment for diffusion at 923 K for 3.6 ks, showing growth direction of alloy layers. C : Sprayed coating, A : Alloy layer, S : Substrate, B : Barrier.

成長速度に大きく影響することを示している。すなわち、炭素鋼基材の場合、 η 相は基材中への成長が炭素の存在によって抑制され、溶射皮膜側に放物線則に従って成長する。一方、アームコ鉄基材の場合、 η 相は熱処理の初期に急激に基材中に舌状に成長すると共に、溶射皮膜側にも幾分成長するものと推察される。

3. 合金層の構造

基材中の炭素の有無によって、合金層の形態および成長速度が大きく異なることが明らかになった。そこで、基材ならびに熱処理条件の違いによる生成相の差を明らかにするため、さらに熱処理温度を上げ、1123 Kで3.6 ks熱処理を行った試料の組織を Fig.5 に示した。この温度は、

Fig.5 Microstructures of alloy layers.

(a) S55C/Al 923 K, 10.8 ks.

(b) S55C/Al 1123 K, 3.6 ks.

(c) armco iron/Al 1123 K, 3.6 ks.

Arrows A-G indicate positions subjected to EDS analysis of Fe and Al concentrations shown in Table 1.

Alの融点(933 K)以上である。なお、基材がS25Cの場合とS55Cの場合では合金層の組織に大きな差は認められなかったため、以下の議論は基材にS55Cとアームコ鉄を用いたものについて行う。これまでの組織と同様、舌状に合金層が形成されている。しかしながら、この熱処理条件では923 Kで熱処理した場合と異なり、 η 相と基材との界面に新たな相が出現しており、2相ないしは3相に分かれているようである。また、炭素鋼基材の試料の場合、化合物

層先端に針状の析出物が生成しており、基材側にはおよそ20 μmにわたって脱炭層が認められる。これらの試料の硬さ分布を見ると(Fig.6), η 相の硬さは、基材および熱処理条件にかかわらず H_v 1000に近い値であり、200~250 μmにわたって高い硬さを示している。また、1123 Kで熱処理した試料では、基材との界面に生じている相が非常に薄いため、その個々の硬さを測定することはできなかったが、いずれも η 相と基材の中間的な硬さを示している。一方、化合物層に接した基材の硬さは、脱炭層に対応する硬さの低下はあるものの、他の試料では基材内部とほとんど差がなかった。また、Al溶射皮膜側では、 θ 相がかなりの範囲にわたって分布していることが、後で示すX線回折の結果からもうかがわれるが、 η 相から溶射皮膜への硬さの低下は急激であり熱処理前のAl溶射皮膜の硬さと

Fig.6 Hardness distributions of Al sprayed and heat treated S55C(a), (b), and armco iron(c).

ほぼ同じであった。Cu 基材に Al を溶射し熱処理した場合⁽¹⁾、873 K の熱処理でも基材の Cu が溶射皮膜中に拡散浸透し、皮膜の硬さが H_v 350 にも達していたのと対照的である。

つぎに、基材と化合物相との界面における合金元素の濃度分布を、EPMA により測定した (Fig.7)。熱処理温度が 923 K の場合は、Fe および Al の濃度変化は、急激であった。1123 K における熱処理では、濃度変化がゆるやかになり、アームコ鉄を基材として用いた試料においてこの傾向は著しい。また、 η 相と基材との間で、顕微鏡組織に対応する 2 段ないし 3 段の濃度変化が認められた。さらに、基材に炭素鋼を用いた試料における炭素濃度の分布を見ると (Fig.7(a))、界面近くでその濃度が減少し、化合物層には、炭素が含まれていないと考えられる。1123 K で熱処理した試料 (Fig.7(b)) でも同じ傾向を示すが、基材と化合物層の界面に炭素濃度の高い部分が存在する。このことから、顕微鏡組織で認められた針状の析出物は、炭

Fig.7 EPMA line analysis profiles of Al sprayed and heat treated specimens. (a), (b) and (c) correspond to (a), (b) and (c), respectively, in Fig.5.

化物であると考えられる。これは、Fig.8 に示した炭素の特性 X 線像において、この針状化合物と炭素の分布がよく対応することも明らかである。

Fe-Al 2 元系状態図によると⁽⁶⁾、本試料において存在が予想される相は、Al に富む固溶体 (Al), θ (FeAl_3), η (Fe_2Al_5), ζ (FeAl_2), α_2 (FeAl), Fe_3Al , および Fe に富む固溶体 (αFe) である。そこで、本実験試料において生成された化合物層を構成する相を同定するため、Fig.5 および 8 に示した各点における Fe および Al の組成を EDS 法によって定量した。結果を、Table 1 にまとめて示した。なお、炭素の分析は行っており、定量に際して Fe-Al 2 元系であると仮定した。したがって、以下の分析値は、Fe と Al の組成比を示すものである。923 K の熱処理によって生じた層状の化合物相 (A 点) の組成は、72.4 at% Fe, 27.6 at% Al であり、 η 相の組成にほぼ対応する。この組成は、基材の種類および熱処理にかかわらず、層状化合物相の内部においてほぼ同じであった。

1123 K で熱処理した試料では、基材が S55C の場合、 η 相の先端に、B, C, D, E, で示した、順次 Al 濃度の低くなった領域が認められる。ここで、B, C および D の領域は、その化学量論組成からのずれは多少あるものの、 ζ (FeAl_2), α_2 (FeAl) および Fe_3Al 相に相当するものと思われる。また、E で示した領域は針状炭化物の部分であり、

Fig.8 Secondary electron image (a) and characteristic X-ray image of carbon (b) of Al sprayed S55C heat treated at 1123 K for 3.6 ks. B-E indicate positions subjected to EDS analysis of Fe and Al concentration shown in Table 1.

Table 1 Chemical compositions of each layer measured by EDS analysis. Positions A-G correspond to A-G in Figs.5 and 8.

Specimen		Position	Concentration/at%	
Substrate	Heat treatment		Fe	Al
S55C	923 K, 10.8 ks	A	27.6	72.4
S55C	1123 K, 3.6 ks	B	29.8	70.2
		C	56.7	43.3
		D	70.4	29.6
		E	75.5	24.5
Armco iron	1123 K, 3.6 ks	F	29.9	70.1
		G	70.1	29.9

Table 1 に示した Fe と Al の組成比 (75.5 at% Fe, 24.5 at% Al) から Fe_3AlC 炭化物相であると考えられる⁽⁷⁾。一方、基材がアームコ鉄の場合、F および G の位置での組成が前述の B および D での組成に完全に対応しており、 $\zeta(\text{FeAl}_2)$ および Fe_3Al 相に相当する。この試料の場合に、 $\alpha_2(\text{FeAl})$ 相の組成に相当する領域が認められなかったのは、この相が生成されていないためか、その幅が狭いために検出できなかったのかは明らかではない。

次に、溶射皮膜表面から順次研削除去しながら X 線回折を行った結果を Fig.9 に示した。Fig.9(a) は、S55C 基材の試料を 923 K で 10.8 ks 熱処理した場合の X 線回折図形の変化を示す。試料表面における X 線回折図形には、

Al と θ 相のピークが認められた。表面から 400 μm 研削除去した面で η 相のピークが現れ始め、表面下 600 μm までおよそ 200 μm 以上の厚さにわたって η 相のピークが支配的になり、表面下 700 μm になると αFe のピークのみになる。このことは、層状の化合物相は η 相であり、 η 相の Al 溶射皮膜側に θ 相が生成しているとした前述の推論を裏付けるものである。またこの結果は、顕微鏡組織 (Fig.5(a)) および硬さ分布 (Fig.6(a)) における η 相の厚さ、ならびに Table 1 に示した化合物層の組成とも一致する。

一方、1123 K で熱処理した試料においても、 θ 相と η 相の存在に関しては、923 K の場合とまったく同様であった。しかしながら、基材と η 相との界面に相当する深さ、すなわち、基材が S55C の場合は 600 μm 、アームコ鉄では 480 μm における X 線回折図形 (Fig.9(b), (c)) には、 ζFeAl_2 のピークが認められた。また、図中 * 印を付けたピーク位置には、 $\alpha_2(\text{FeAl})$ と Fe_3Al 相のピークが重なって存在する。したがって、これらのピークがどちらの相からの回折によるものかは特定できなかったが、この 2 相のいずれか、あるいは両者の存在を示すものである。なお、合金元素濃度分布から予想された Fe_3AlC 炭化物相は、本研究における X 線回折では検出できなかった。

以上の結果から、Al を溶射した鋼を大気中で熱処理することによって、拡散による充分な合金化が起こることが明らかになった。また、この場合の熱処理温度 923 K

Fig.9 X-ray diffraction patterns of Al sprayed specimens.

(a) S55C, heat treated at 923 K for 10.8 ks.

(b) S55C, heat treated at 1123 K for 3.6 ks.

(c) armco iron, heat treated at 1123 K for 3.6 ks.

Each pattern is taken from the sprayed surface and the sub-surface eliminated thin layer by grinding, and eliminated depths are shown in each pattern.

は、溶融 Al メッキ法などに比べて低く、鋼の焼戻し温度に相当する。したがって、溶射被覆を応用した本方法は、拡散処理法として工業的にも優れた方法であると考えられる。

終りに、本研究にあたり溶射試料の作製にご協力いただいた、カンメタエンジニアリング(株) 植野軍二氏、ならびに EPMA 分析にご協力いただいた、本学理工学部 伊藤亨氏に謝意を表する。

IV. 結 言

鉄鋼材料に Al を溶射し、その後の熱処理による拡散挙動を、組織観察、硬さ分布の測定、X 線回折、ならびに EPMA による合金元素濃度分布の測定によって検討した結果、次のことが明らかになった。

(1) 鉄鋼材料に Al を溶射した場合、923 K, 10.8 ks 大気中の熱処理で、250 μm に及ぶ合金層が形成された。

(2) この合金層は、主として $\eta(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$ 相からなり、その硬さは H_v 1000 近くに達した。

(3) 基材が炭素鋼の場合、合金層の厚さは比較的均一なものとなった。これは、炭素の存在により化合物相の成長が抑制されたためだと考えられる。

文 献

- (1) 蒲地一嘉, 沖 幸男, 合田 進, 植野軍二: 日本金属学会誌, 52(1988), 000.
- (2) 幸田成康, 諸住正太郎, 金井 章: 日本金属学会誌, 26(1962), 764.
- (3) 柴田皓二, 諸住正太郎, 幸田成康: 日本金属学会誌, 30(1966), 382.
- (4) 西田恵三, 成田敏夫: 日本金属学会誌, 35(1971), 269.
- (5) O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, (1982), 5.
- (6) T. Heumann and S. Dittrich: *Z. Metallk.*, 50(1959), 617.
- (7) 菊池 実, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 鉄と鋼, 57(1971), 1009.