鉄の焼結時における他金属の拡散被覆について

細井祐三*・近藤秀一*・岡田秀弥*・井上勝也*

Diffusion Coating of Metals into Iron during Sintering

Yuzo HOSOI*, Shuichi KONDO*, Hideya OKADA* and Katsuya INOUE*

For the purpose of investigating the diffusion behavior of chromium, nickel, and molybdenum into iron during the sintering of iron powder, metallic cementation was carried out concurrently with the sintering by heating the pre-compressed iron powder which had been embedded in chromium, nickel, or molybdenum powder. A microscope and an X-ray probe microanalyzer were used to observe and analyze the diffusion layer. The results showed that the depth of diffusion layer increased with the rise in sintering temperature or with the decrease in pre-compressed pressure on the powder, and the thickness of diffused layer increased linearly with the increase of treating time. The results of additional tests showed that chromium and nickel were simultaneously diffused into iron when the pre-compressed iron powder was embedded in a mixed powder containing chromium and nickel at a proper ratio. The diffusion coefficient of chromium was evaluated in the process of simultaneous sintering and metallic cementation.

1. 結 言

鉄鋼材料に金属拡散被覆を行なう場合には、普通還元性雰囲気において、高温長時間を必要とすることはよく知られている。また、一方において鉄粉の焼結を考えると、これも還元性雰囲気において高温長時間を必要とするプロセスである。本研究においては、これら二つの処理が同様の処理条件において行なわれることに着目し、鉄粉の焼結を行なう過程において、それと同時に他金属を表面に拡散させた場合の挙動について検討したものである。鉄粉の焼結は、普通 1200~1300°C で行なわれるので、このような温度範囲で粉末法により拡散被覆を行ない得るクロム、ニッケルおよびモリブデンについて、その拡散の特徴を明らかにしようとした。

2. 実験方法および供試材料

2-1 実験方法

実験方法は、第1図に示すごとく、予備圧縮成形された鉄粉体を拡散被覆しようとする金属粉末の中に埋込み、水素気流中で加熱し、適当時間保持した後炉冷した。

処理温度は 1100~1300°C、処理時間は 1~4 h の範囲を取り、焼結と拡散被覆の状態を、顕微鏡およびX線マイクロアナライザーにより検討した。

本実験の場合、拡散金属粉末としてクロム、ニッケル、モリブデンの各粉末を用い、これらをアルミナ粉末と 1:1 の割合で混合し、拡散金属自体が焼結することを防いだ。また、鉄粉の予備成形圧縮には 200 t プレスを用い、幅 10 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 5 mm の成形体を作り、これを本処理に供した。

2-2 供試材料

鉄粉および拡散金属として用いたクロム、ニッケル、アルミナ粉末の粒度は、いずれも 200 メッシュで、モリブデンの粉末は 300 メッシュのものを用了。

3. 実験結果

3-1 クロム拡散

鉄の焼結は、焼結前の予備成形圧力の影響を受け、圧力の高い方が焼結後の密度が高いことが知られている。また Matthews¹⁾ らによると、あらかじめ焼結した鉄試料にクロム拡散を行なった場合、密度の小さい方が拡散層が深いことを示している。

本実験において、焼結と同時に他金属の拡散被覆を検討する場合、この焼結時の粗密の程度が、拡散層の形成にかなり影響を与えることが予想される。そこでクロム粉末中に、未焼結の鉄粉成形体を埋めた場合について、予備成形圧力の影響をまず検討した。

第2図は、予備成形圧力と拡散層の深さとの関係を示したものである。図にみるように、本実験の方法によりクロムの拡散層が得られ、その拡散層の深さは焼結前に 5~9 t/cm² の範囲で成形圧縮した場合、成形圧力の小さ

* 八幡製鉄株式会社東京研究所(神奈川県川崎市井田)
Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel
Co., Ltd.

第1図 実験装置の概略

いほど拡散層が深くなることが分る。また密度（見かけの密度）は、成形圧力の増加につれて大きくなる。密度が低いということは、より多孔質であることを意味していると考えられるので、この実験事実も、多孔質の方が拡散しやすいことを示している。すなわち、あらかじめ焼結した鉄試料にクロムを拡散させた Matthews らの場合と同様に、焼結と同時にクロムを拡散させた場合も、密度が低い方がより深い拡散層を得ることができる。写真1は、 7 t/cm^2 の圧力で予備圧縮した鉄粉を、 1200°C で処理した場合のクロム拡散層を示した顕微鏡写真である。表面の拡散層には、ほとんど空孔がないのが分る。

拡散層の深さと密度の点から考えて、成形圧力として 7 t/cm^2 を条件としてとり、他の処理条件の影響をみた。第3図に、処理時間と拡散層の深さの関係を示した。図に見るように、処理温度が 1200°C の場合には、処理時間を1hから4hに増加しても拡散層はさほど増加しないが、処理温度が 1300°C の場合には、拡散層は処理時間の増加とともに、ほぼ直線的に深くなっている。このことは、普通の鋼板にいわゆるクロマイジング処理を行なった場合とはかなり趣きを異にしている。同図に軟鋼

成形圧力 7 t/cm^2
 1200°C , 2h 処理

写真1 クロム拡散層
 の顕微鏡写真
 ($\times 200 \times 0.67$)

板（約0.1% C）に、 1300°C でクロム拡散処理を行なった場合の処理時間と拡散層の深さとの関係を示したが、このように処理時間が長くなるにつれて、拡散層の増加の割合が減少してくる。同様な結果は他の報告²⁾³⁾にも見られ、拡散層の増加はだいたい $(Dt)^{1/2}$ (D : 拡散恒数, t : 処理時間) に比例している。本実験のように、鉄粉の焼結時に他金属を拡散させた場合、拡散層が時間とともに直線的に増加することは興味ある問題に思われる。

第4図に、処理温度にともなう拡散層の深さの変化を

第2図 クロム拡散層の深さに及ぼす鉄粉予備成形圧力の影響

成形圧力 7 t/cm^2

第3図 クロム拡散層の深さに及ぼす焼結時間の影響

第4図 Cr 拡散層の深さに及ぼす処理温度の影響

示した。成形圧力は 7 t/cm^2 、処理時間は 2 h の場合である。処理温度の影響はかなり大きく、処理温度が高くなると拡散層は非常に増し、ほぼ直線的に増加して、 1300°C の場合は、 1100°C の場合の約5倍の深さとなった。密度は、処理温度 1100°C の場合にも約6.7が得られ、温度の上昇とともに少しずつ増加した。

拡散層の表面からの濃度変化をX線マイクロアナライザーにより分析し、第5図を得た。図は成形圧力 7 t/cm^2 、処理時間 2 h で、処理温度 1200°C および 1300°C の場合である。この図から分るように、両温度の場合ともクロム濃度は、試料表面より内部へ入るに従ってきわめて徐々に減少し、ある程度内部へ入ったところから急激に減少する。急激に減少しはじめる点は 1300°C で、処理した場合の方が 1200°C の場合よりも深い、表面のクロム濃度は 1200°C の場合の方が高い。同図に 1300°C 、 4 h の処理の場合も記したが、 1300°C 、 2 h の場合と比較すると、クロム濃度の漸減部は深くなるが、表面濃度はほとんど等しいことが分る。

3-2 ニッケルおよびモリブデンの拡散

クロム拡散の方法に準じて、鉄の焼結時におけるニッケルおよびモリブデンの拡散について検討した。第6図は、 7 t/cm^2 で成形圧縮した鉄粉末をニッケルあるいはモリブデン粉末中に埋込んで、 1200°C において 2 h 処理した場合の、ニッケルおよびモリブデンの鉄中への拡散の状態を、X線マイクロアナライザーにより検討した一例である。

第5図 クロム拡散の場合の濃度変化

図示するように、モリブデンの拡散層は 200μ 以上の深さに達したが、ニッケルは約 100μ であった。そして表面濃度はこれと反対に、モリブデンは約 10% であるのに対し、ニッケルはそれより濃度が高く約 39% であった。すなわち拡散しやすい場合は表面濃度は低く、拡散しにくい場合には表面濃度は高い。このことは、前述のクロムの拡散において、拡散温度が高い場合は拡散層が深く表面濃度が低く、拡散温度が低い場合は拡散層が少なく表面濃度が高いことと同様の現象と考えられる。

表面よりの濃度変化は、モリブデンの場合は約 90μ までは約 10% でほとんど変わらず、その後ゆるやかに減少している。ニッケルの場合は二段に変化した。表面より入るにつれて、ニッケル濃度はかなり急激に減少するが、約 31% の所で濃度の水平部が現われ、 20μ までこの濃度を保ち、さらに内部へ入ると、急激に減少して拡散層がなくなる。この関係を鉄—ニッケルの状態図⁴⁾よりみると、 1200°C では鉄—ニッケルは全濃度にわたって均一な γ 相であり、拡散層の濃度は、表面よりの距離とともに一様に減少すると考えられるので、第6図のように、濃度変化の途中に水平部の生ずる理由は、現在のところ不明である。

写真2-(a)はNiを拡散させた場合、(b)はモリブデンを拡散させた場合の鉄焼結体の断面の顕微鏡写真である。これからもモリブデンの拡散層の深いのが分る。

3-3 クロムおよびニッケルの同時拡散

クロム粉末とニッケル粉末の比を $5/1$ 、 $2/1$ 、 $1/5$ に変えて、この中に鉄粉成形体を埋込み、クロムとニッケルの同時拡散の可能性について検討を加えた。この場合、(クロム+ニッケル):アルミナの比を $1:1$ とし、処理温度 1200°C 、処理時間 2 h で実験を行なった。拡散処理後、断面の濃度分布をX線マイクロアナライザーで検討した結果によれば、クロム/ニッケル $= 5/1$ および $2/1$ の場合には、ニッケルの表面濃度は約 1% 程度にとどまり、クロム濃度はそれぞれ約 14% および約 13% であった。クロムとニッケルの比を $1/5$ にすると、ニッケルの表面濃度は約 9% に増加し、クロム濃度は減少して約 10%

処理温度 1200°C 、時間 2 h

第6図 ニッケルおよびモリブデン拡散の場合の濃度変化

(a) ニッケル拡散層の顕微鏡写真
成形圧力 7 t/cm^2
 1200°C , 2 h 処理
($\times 200 \times 0.67$)

(b) モリブデン拡散層の顕微鏡写真
成形圧力 7 t/cm^2
 1200°C , 2 h 処理
($\times 200 \times 0.67$)

写真 2

となった。表面からの濃度変化の状態は、第7図に見るように、クロム、ニッケルともに表面からの距離が増すにつれて漸減した。

4. 考 察

鉄の焼結と同時に他の金属を拡散させる場合、拡散する金属は鉄の焼結とともに拡散していくものか、あるいは最初鉄の焼結がはじまり、その表面に拡散金属が付着してこれが焼結部を拡散していくものかは、現在のところ詳細は不明である。しかし第3図に示したように、 1200°C において処理した場合、焼結がまだ不十分と思われる1 hの処理時間において、拡散層が十分深く、4 h処理してもわずかしき拡散層が増加していないことから考えて、焼結の初期に拡散金属は十分浸透することが分る。すなわち鉄の焼結の進行とは、独立に他の金属が浸透を起こしていくと推定される。

焼結と同時に他の金属を拡散させる場合、その拡散挙動は、普通の軟鋼板等に拡散する場合とかなり異なるようである。前述のごとく、一般に一定温度においてバルクの金属に他金属を拡散させる場合、拡散層の深さは、処理時間の $1/2$ 乗に比例することが知られている。第3図に見るように、軟鋼板への拡散はほぼ放物線則に従うと見られるが、焼結時に拡散する場合には、拡散層は時間とともにだいたい直線的に増加し、拡散の機構が異なることを示している。

第5図に示したように、クロム拡散において、処理温度 1200°C の場合の方が、処理温度 1300°C の場合よりも表面濃度が高い。バルクの軟鋼板に、いわゆるクロマイジング処理した場合には、 1000°C 以上では、表面の平均クロム濃度はあまり変らない結果が報告⁸⁾されている。本実験のように、焼結の過程における他金属の拡散を考

処理温度 1200°C , 時間 2 h, Cr と Ni の混合比 1:5

第7図 クロム—ニッケル同時拡散におけるクロムおよびニッケルの濃度の変化

えると、鉄の焼結の度合が、拡散恒数の大きさとともに表面濃度と拡散層の深さに影響を与えると考えることができる。すなわち焼結の初期においては、各鉄粉は十分に結合しておらず、表面もかなり多孔質になっている。この多孔質のところをクロムが浸透する場合に、孔の多いほど浸透しやすいと考えられる。焼結は温度が高いほど速いので、焼結の初期においては、時間が同じならば温度の高い方が孔が少なく、焼結温度の低い場合に比較してクロムは浸透しにくいであろう。以上のように考えると、焼結の初期においては、クロム浸透は焼結の度合により影響を受け、ある程度焼結が進むと拡散恒数の影響が大きくなると思われる。すなわちクロム拡散において、 1200°C と 1300°C の場合を比較して、 1200°C の場合の方が表面濃度が高いのは、焼結の初期において、 1300°C の場合よりも多孔質のためにより多くのクロムが浸透するためと考えられる。焼結が進むにつれて、その温度における拡散恒数の大きさが効いてくるので、拡散層としての深さは、 1300°C の方が深くなると考えることができる。

以上の考察は、拡散する金属が同一で処理温度が違う場合の影響を検討したものであるが、同一処理条件で拡散金属の異なる場合、すなわち 1200°C におけるクロム、ニッケル、モリブデンの拡散の状態を比較する場合には、鉄の焼結の程度は同一とみることができる。しかし拡散恒数の大きさ、鉄への固溶のしやすさ、拡散金属の鉄面への蒸着の仕方などの違いにより、表面濃度と拡散層の深さは異なってくると思われるので、表面濃度と拡散層の深さの関係を簡単に比較説明することは難しい。クロム、ニッケル、モリブデンの拡散の状態を比較した場合、結果としては、表面濃度はモリブデン、クロム、ニッケルの順に高くなり、拡散層の厚さは逆にニッケル、クロム、モリブデンの順に厚くなっているが、この点については今後さらに検討を要すると思う。

焼結時にクロムが拡散する場合、拡散恒数がどの程度になるか検討してみる。従来クロムの鉄中への拡散の場合、鉄の α 相中と γ 相中のクロムの拡散速度の差によ

第8図 侯野界面を想定した場合のクロム濃度の変化

り、濃度変化を求めると、 α - γ の境において一種の折点が現われるといわれている⁵⁾。しかし本実験の場合には、このような折点は現われず、第5図にみるように滑らかな濃度変化曲線が求められた。しかも表面からの濃度変化をみると、最初水平部（あるいはきわめて徐々に濃度の減少する範囲）があり、ついで減少をはじめる。そこで第8図のように、面積A部と面積B部が等しいようにいわゆる侯野界面を想定すると、この界面を境として左側において、水平部に相当するクロム濃度をもった鉄—クロム合金中のクロムが右側の鉄中に拡散した状態と考えることができる。このように考えると、拡散恒数 D はクロム濃度 C において

$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc$$

となる⁶⁾。ここで、 t はある一定温度において拡散を行なった時間 (s)、 dx/dc は図に示すように濃度 C における濃度傾斜の逆数、 $\int xdc$ は図中 OPQR の面積を表わす。この図は、第5図に示した 1300°C、2 h の処理の場合の濃度—距離曲線を、縦軸を g/cm^3 、横軸を侯野界面を基点とした距離として書きなおしたものである。

これより、上式に従って 1300°C のクロムの拡散恒数 D を求めると、クロム 6% (γ 相) の位置において $D = 3.6 \times 10^{-10} cm^2/s$ となる。鉄中のクロムの拡散恒数を求めた Heumann 等⁷⁾ の結果より、 γ 相中における 1300°C の値を求めると $D = 1.5 \times 10^{-10} cm^2/s$ となる。すなわち、焼結中にクロムを拡散させた場合には、パルクの鉄中の場合に比較して、1300°C における拡散恒数が約 2 倍となることが分る。しかし、本実験においては概算的に D を求めているので、焼結中のクロムの拡散恒数は、パルクの場合に比較してやや大きいという方が妥当かもしれない。

5. 結 論

鉄粉の焼結中におけるクロム、ニッケルおよびモリブデンの拡散、またクロムとニッケルの同時拡散について検討した。得られた結果をまとめると、

(1) 鉄粉圧縮体をクロム粉末とアルミナ粉末の混合物の中に埋込み、1100~1300°C で水素気流中で加熱すると、鉄の焼結が行なわれると同時にクロムが表面より拡散し、鉄—クロム合金層を形成する。この合金層の深さは、鉄粉の成形圧力の高いほど少なく、処理温度の高いほど深い。また合金層は処理時間とともにほぼ直線的に増加し、いわゆる放物線則に従わなかった。

(2) クロム拡散において、表面濃度は処理温度の高い方が低い。

(3) ニッケルあるいはモリブデン粉末中に鉄粉圧縮体を埋込み、同様な処理をすれば、鉄焼結と同時にニッケルあるいはモリブデンの拡散合金層を形成する。

(4) ニッケルとクロムの混合比を 5:1 とすれば、ニッケルとクロムを鉄の焼結中に同時に拡散させ、表面に鉄—ニッケル—クロム合金を生成できた。

(5) 1300°C におけるクロム拡散の場合につき、 γ 域の拡散恒数を概算した結果 $3.6 \times 10^{-10} cm^2/s$ が得られ、パルクの鉄の場合より大きい値であった。

(1966. 11. 4 受理)

(昭和 41 年 6 月第 34 回本協会学術講演会にて発表)

文 献

- (1) P. E. Matthews, Jr., S. Bradbury, Progress in Powder Metallurgy, **19**, 103 (1963)
- (2) T. P. Hoar, E. A. G. Croom, Jr., Iron & Steel Inst., **169**, 101 (1951)
- (3) 上田, 金属表面技術, **7**, 147 (1956)
- (4) C. J. Smithells, Metals Reference Book, **1**, p. 378 (1962, Butterworths, London)
- (5) R. L. Samuel, N. A. Lockington, Metal Treatment and Drop Forging, 407 (1951)
- (6) C. Wells, Atom Movements, p. 26 (1951, Amer. Soc. Met.)
- (7) T. Heumann, H. Böhmer, Archiv. Eisenhüttenw., **31**, 749 (1960)
- (8) A. H. Sully, Chromium, p. 190 (1954, Butterworths Scientific Publications, London)