スズの融点以下の温度での鉄とスズの相互拡散について

岡本善四郎*, 宮下 文彬**, 宮谷 義六**

On the Interdiffusion between Iron and Tin at Temperatures below the Melting Point of Tin

Zenshiro OKAMOTO*, Fumiyoshi MIYASHITA** and Giroku MIYATANI**

Specimens having an electrodeposited tin layer of tin 100 μm in thickness onto the surface of pure-Fe and S15CK were heat treated at temperatures of 453~493K, below the melting point of tin. The vertical cross sections of the heat treated specimens were analysed by EPMA, showing that the growth-rate of the Fe-Sn interdiffusion layer on the S15CK matrix was faster than on pure-Fe. Fe-Sn interdiffusion coefficients for the S15CK matrix were larger than for pure Fe 453K and 473K, typically ($4.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{ks}$) about two times larger at 473K. The activation energy for the formation of the Fe-Sn interdiffusion layer was found to be 22.3 kJ/mol at treatment times below 921.6ks at 453~493K for specimens of pure Fe matrix.

1. 緒 言

近年、産業機械の発展にともない、使用する部品に対し非常に厳しい条件が課せられており、その寿命向上、特殊環境で使用する場合の耐久性等が要求されている。その対策の一つとして表面処理が注目されているが、その中でもめっきと熱処理とを組み合わせためっき熱拡散法^{1)~3)}が有効的手段として用いられるようになってきた。この方法は機械部品材料に最適な金属を電気めっきし、熱処理することにより、めっき金属と母材金属との境界に拡散合金層を生成させ、その拡散合金層の性質を利用するものである。しかしながら、このめっき熱拡散法においてスズの融点以上の温度で熱処理すると母材に電気めっきされたスズの凝集が起りやすく、平滑な面が得にくいと言う難点がある。そこでスズの融点以下の低い温度において、スズと母材の間である程度相互拡散させ、その後、金属間化合物を生成する高い温度で処理する方法^{4),5)}が考えられる。

鉄鋼表面にスズを拡散させ、スズの融点以下での鉄と

スズの拡散反応を詳細に報告した例はほとんどない。そこで著者らは市販の鉄と少量の合金元素を含む S15CK の 2 種類を母材とし、その表面に 100 μm 厚さの電気スズめっきを施し、スズの融点以下の温度で加熱拡散処理を行ない、電気めっきしたスズと母材構成金属である鉄との相互拡散状態を観察した。

2. 実験方法

実験に用いた試料は 22mm ϕ 棒の市販の純鉄（純度 99.9%）と S15CK の 2 種類を使用し、組織の均一化を計るため双方共 1073K で 3.6ks の焼ならしを行ない実験に供した。なお、これらの試料の分析値を表 1 に示す。

2-1 試料片の作製および実験方法

めっきを施す面はダイヤモンドペーストでパフ研磨まで行ない、トリクロルエチレン中で超音波洗浄を行なった後、可性ソーダ 75g/l、第三リン酸ソーダ 10g/l、炭酸ソーダ 14g/l 組成の電解脱脂液を用い、電解液温度 353~363K、電流密度 7A/dm² で陰極 0.01ks、陽極 0.01ks の電解脱脂⁶⁾を行ない、その後めっき面以外をパラフィンで覆った。めっきを行なう直前にめっきを施す面の酸化皮膜を除去する目的で試料面を希塩酸により洗浄後、半光沢電解 Sn めっき液⁷⁾を用い電流密度 1A/dm²、電解液温度 291K、かく拌速度 50m/ks で 100 μm 厚さの Sn めっきを施し、その後表 2 に示す条件で $\pm 0.5\text{K}$ に温度制御された油浴中で所定時間加熱拡散処理を行ない、その拡散断面の観察を行った。

*兵庫県機械金属工業指導所

(〒673-04 兵庫県三木市平田字フケ240)
Mechanical and Metal Industry Research and
Guidance Institute of Hyogo Prefecture
(240 Hirata Aza Fuke, Miki-shi, Hyogo 673-04)

**関西大学工学部（大阪府吹田市山手町3丁目）
Fac. of Eng., Kansai Univ.
(Yamate-cho 3-chome, Suita-shi, Osaka 564)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
Pure Fe	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99.9
S15CK	0.16	0.22	0.37	0.011	0.017	0.10	0.03	0.02	99.07

※ND ; 0.001% under

Table 1 Chemical composition (wt%)

Table 2 Diffusion heat treatment.

Diffusion temperature (K)	453	473	493
Diffusion time (ks)	360	518.4	705.6
	921.6	1,166.4	1,440

2-2 断面観察およびX線回折

拡散処理した試料は断面をダイヤモンドペーストによるバフ研磨をおこない、光学顕微鏡観察および日本電子製JSM-35のEPMAによる点分析および面分析によりFeとSnの濃度分布を求めた。なお、この時ビーム径は1μm、加速電圧20kVで測定し、その測定値は吸収補正、原子番号補正および蛍光励起補正^{8),9)}を行った。また、理学電機製ガイガーフレックス(2025型)X線回折装置を用い、管電圧40kV、管電流20mA、走査速度2°/minで拡散層に生成した金属間化合物を同定した。

3. 実験結果および考察

純鉄ならびにS15CKにSnめっきを施した試料を表2に示した各条件で処理した試料の中から代表的なものとして、493Kで1440ks拡散処理した試料について、Snめっき層と母材との境界部の顕微鏡組織写真を図1に示す。図1より、純鉄およびS15CK共めっき層と母材との界面において、母材側からめっき側への拡散が凸凹の不規則な形(舌状と称す)となって進行しており、その拡散層厚は純鉄に比べS15CKを母材としたものの方が厚く形成されているのがわかる。この舌状に盛りあがってくる現象については母材中の含有原子とSn原子とが

お互い空孔を媒介とした移動等によって相手金属中へ拡散し、お互いに金属間化合物を生成し得る最適な濃度比率になれば、母材とめっき層との境界付近のいたる所で金属間化合物を形成し、それがあたかも舌状になって生成してくるものと考えられる。

次に、同温度において360ksと1440ksの拡散処理を行なった試料についてめっき層と母材との界面におけるFeとSnの両原子の拡散状態をSEM像および特性X線像で定性的に調べた結果を図2に示す。

図2より、360ks処理のものより1440ksの処理のものの方がFe原子およびSn原子がお互い相手金属中へ拡散する度合は大きい。また、Fe原子とSn原子の拡散状態を比べた場合、Fe原子の方がより多量に深く浸透しているのはFe原子の原子半径(1.24Å)がSn(αSn

Fig. 1 Cross-sectional micrograph of tin plated pure-Fe and S15CK heat treated at 493K for 1440ks.

Fig. 2 SEM photograph and X-ray images on the cross-section of diffusion of S15CK and pure-Fe at 493K.

1.41Å, β Sn 1.51Å) に比べて小さいこと,あるいは, Sn の融点が Fe に比べ非常に低いことから, Sn の融点近くまで加熱した場合 Sn の原子間結合のエネルギーが Fe に比べて小さくなり, 容易に Fe 原子が Sn 側へ浸透できること等が主な要因と考えられる。また, Sn 原子の Fe 中への拡散については上記の現象とは逆に Fe 中への活性化エネルギーが大であり, Sn 原子が Fe 中へ深く浸入することは困難となり, 境界付近の母材側で留まることになる。よって図 2 の特性 X 線像からして, Sn の拡散現象が明瞭に現われないのは, そのためと考えられる。また, 双方の原子共母材が S15CK の方が純鉄の場合

より深く相手金属中へ拡散しているのがわかる。

次に, これらの境界部における Fe 原子と Sn 原子の濃度分布と合金相生成の確認のため, 表 2 で示したすべての処理条件の試料について EPMA を用いて Sn めっき層より母材まで点分析を行なった結果を図 3 および図 4 に示す。図 3 に示すように純鉄を母材とした試料については, 処理条件が 453K と 473K において Sn と Fe の濃度が同じような濃度勾配で変化している。しかし, 拡散時間が長くなるほど, また拡散温度が高くなるほど母材とめっき層との境界部で Fe と Sn の濃度勾配が小さくなり, 拡散層の幅は広がっている。

493K の拡散温度では 360ks 処理でおよそ 10 μ m の相互拡散層の幅が得られ, それ以上の拡散処理では時間と共に幅が広がっている。しかし, 1166.4ks および 1440ks 処理では Sn 側の 97~99 μ m 付近で Sn が 80~85%, Fe が 15~20% の一定の濃度配分をもった分布曲線が認められた。

これは Fe-Sn 系状態図¹⁰⁾ から判断して FeSn₂ の金属間化合物を主体とした混合相が形成されたものと考えられる。

一方, S15CK を母材とした試料については図 4 に示すように, 453K における各処理時間のもので, 純鉄を母材としたものと同じ形の相互拡散現象を示しているが, 拡散層の幅では純鉄に比べ広がっていることが認められた。しかし, 473K の 1440ks 処理, さらに 493K の 518.4ks 以上の処理条件のものでは純鉄の 493K の 1166.4ks 処理と同様の金属間化合物の生成と思われる Fe と Sn の濃度変化におけるプラトーが認められた。このように, 母材としての純鉄と S15CK を比べた場合, S15CK の方が相互拡散層の幅も広く, また, 金属間化合物の生成条件も低温短時間側に移行する。この現象は母材中の C,

Fig. 3 X-ray microanalysis curves on the cross-sectional diffusion layer of tin plated pure-Fe heat treated at various temperatures for various times

Fig. 4 X-ray microanalysis curves on the cross-sectional diffusion layer of tin plated S15CK heat treated at various temperatures for various times.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns.
Treatment: 493K, 1440ks

Table 3 Diffusion-coefficients of pure-Fe and S15CK in tin at 453K and 473K.

Base metal Temperature(K)	Pure Fe	S15CK
453	$1 \sim 2.3 \times 10^{-9}$	$1.5 \sim 2.5 \times 10^{-9}$
473	$2 \sim 3.5 \times 10^{-9}$	4.8×10^{-9} (360ks)

cm²/ks

Si, Mnを始めとする他の含有元素がFeとSnの活性化を高め、拡散速度を早めたものと考えられる。

なお、金属間化合物の生成の確認については純鉄およびS15CKの各処理条件の中から代表として493Kの1440ks処理のものを選び、研磨後X線回折より同定を行なった結果、図5に示すように、双方共FeSnとFeSn₂の金属間化合物相が認められた。

次に、スズ拡散層において相互拡散の速さを現わす拡散係数を合金相生成と思われる部分が認められなかった試料のEPMA分析図からMatano-Boltzmann法¹¹⁾により求めた結果を表3に示す。表3より、純鉄およびS15CKを母材とする双方の試料共、各々一定の拡散温度において拡散係数値にバラツキが見られる。しかし平均的な値から見て拡散温度の高いものほど係数値は高くなる傾向を示している。また、母材が純鉄において493Kの360ksの拡散処理を行なった場合に、453Kあるいは473Kの処理に比べて約10倍の高い係数値が得られた。このことは、拡散温度がSnの融点に近くなるとSn原子の活性度が増し、Fe原子のSn側への拡散が促進され

たためと考えられる。なお、ここでのS15CKを母材とした場合のFeとSnの相互拡散係数は、炭素をはじめとする数種の元素がS15CK中に含有されており、これらの原子の拡散も同時に起っていると考えられるため、表3に求めた数値は見かけの数値と考える必要がある。

次に、EPMA分析図より、各拡散温度における拡散時間と拡散層の幅との関係について、純鉄を母材とした場合の結果を図6に、また、S15CKを母材とした場合の結果を図7に示す。

図6より、453Kおよび473Kの拡散温度では拡散時間に比例して拡散層の幅が増加しているが、493Kの921.6ks以上では層の成長が緩和され、放物線状に増加している。これは473K以下の温度域ではSn原子とFe原子の相互拡散によって拡散層の成長が促進されていくが、それ以上の拡散温度で長時間域ではSnとFeとの金属結合によって安定な化合物相が形成されていくために、Sn原子とFe原子とが互いにより深く拡散し得なくなり、そのために、拡散層の幅としての成長があまり進行しなかったものと考えられる。

また、各拡散温度における921.6ksより短い処理時間ではほぼ放物線則を満足し、層厚W、拡散時間をtとする $W=kt^{1/2}$ ¹²⁾が成立することがわかる。

しかしながら、母材がS15CKの場合は図7より、各拡散温度とも拡散層の幅は拡散時間($t^{1/2}$)とともにやや放物線状に増加している。これはこれらの拡散処理領域においてSn原子とFe原子の結合により金属間化合物の形成段階として考えられ、拡散層の幅としての成長の速度が緩和されたものと思われる。また、純鉄を母材と

Fig. 6 Growth of diffusion layers at various temperatures. **Fig. 7** Growth of diffusion layers at various temperatures.

した場合と比較すると、いずれの拡散温度においても拡散層の幅は大きく、しかも、493Kでの拡散処理の場合は早く金属間化合物層を生成するために拡散層の幅の成長は拡散時間 $t^{1/2}$ に対して放物線型を示している。また、EPMAによる金属間化合物相の検出は認められなかった、473Kおよび453Kにおいても同様の傾向を示している。このことはS15CKを母材とした場合、SnとFeとの相互拡散層の幅が純鉄を母材とした場合より大きく、したがって、金属間化合物層の生成も早く起るためであると考えられる。これに影響する因子としてS15CK中に含有されている他金属類の影響等が考えられ、今後の検討を要するものと考ええる。

そこで、各拡散温度でのFeとSnの相互拡散層の厚さと拡散時間の関係が放物線則を満足している母材が純鉄の場合において、相互拡散層の成長速度定数Kのアレニウスプロットを行ない、層成長の活性化エネルギーを求めたところ、図8に示すごとく22.3KJ/molであることがわかった。

4. 結 言

純鉄およびS15CKを母材とした表面部にSnめっきを施し、453~493KのSn融点以下で加熱拡散させた結果、次に示す結論が得られた。

1) 純鉄およびS15CKを母材とした試料共、拡散温度が高く保持時間が長い処理ほどFeとSnの相互拡散層の幅は広がる。また、純鉄に比べてS15CKを母材とした試料の方がFeとSnの相互拡散層の幅が広がることがわかった。さらに、母材純鉄において493Kの1166.4ksおよび1440ksの拡散処理で、めっき層側97~100 μ mの領域で金属間化合物の生成と思われる濃度変

化のプラトーが認められた。また、母材S15CKでは473Kの1440ks、あるいは493Kの518.4ks以上の処理条件で同領域に金属間化合物の生成と思われる同様の濃度変化のプラトーが認められた。

2) 453Kおよび473KにおけるFeとSnの相互拡散係数を求めた結果、母材S15CKの方が純鉄に比べ全体的に拡散係数が高く、473Kにを例に見れば純鉄の約2倍の $4.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{ks}$ であることがわかった。

3) 母材が純鉄において、921.6ksより短い処理時間では各拡散温度におけるFeとSnの相互拡散層の成長速度は、 $W=kt^{1/2}$ なる放物線則を満足することがわかり、その層成長の活性化エネルギーは22.3KJ/molであった。

本論文中の非SI単位 of SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
長 さ	μm	$1\mu\text{m}=1 \times 10^{-6}\text{m}$

(1984- 3-12 受理)

文 献

1) 大和久重雄；金属材料，15，3（1975）
2) 桑山 昇，野牧 武；*ibid.*，15，9（1975）
3) 金武典夫，岡部和彦；金表誌，27，655（1976）
4) 宮下文彬，奥田 聖，宮谷義六；金表誌，32，453（1981）
5) 奥田 聖，岡本善四郎，宮下文彬，宮谷義六；金表誌，34，107（1983）
6) 友野理平；実用メッキマニュアル，p.137（1971，オーム社）
7) 富永紘宣，横井貫二，中谷健治編；ユニコンティンブライテックニカルレポート，No.1，p.9（1973，石原薬品株式会社）
8) 内山 郁，渡辺 融，紀本静雄；X線マイクロアナライザー，p.128（1974，日刊工業新聞社）
9) 鎌田 仁編；最新の鉄鋼状態分析，p.176（1979，アグネ）
10) 日本金属学会編；金属データブック，p.447（1974，丸善株式会社）
11) 松本誠臣；金表誌，30，1（1979）
12) 川勝一郎，大沢 直，山口 洋；日本金属学会誌，34，540（1970）

Fig. 8 Relation of 1/T vs log dx²/dt.