大気中拡散によってFe–Al系合金層中に形成される組織欠陥

楳田 晃裕*・八高 隆雄*・釜崎 謙吾*・中村 紀夫*²・高木 真一*²

Structural Defects Formed in Alloy Layers of Fe–Al System by Diffusion in Air

Akihiro UMEDA, Takao YAKOU, Kengo KAMASAKI, Norio NAKAMURA and Shin-ichi TAKAGI

Synopsis : The aluminizing process is performed in air at 1173K after the aluminum has been bonded to a carbon steel S45C surface by hot dipping or pressure bonding. Al-rich alloy layers are first formed by diffusion of Al into the steel, but as the diffusion progresses, these layers become Fe-rich. However, each of the alloy layers is found to contain structural defects. In this work, the nature of these defects has been studied by EPMA and XRD analysis. It was found that void-like defects formed during the early stages of diffusion were mainly a combination of Al_2O_3 with voids and Al_2O_3 , and that the band-like defects formed at later stages in the boundary region between FeAl and αFe were mainly composed of Al_2O_3 . These Al_2O_3 formations are most likely the result of oxygen penetrating into Kirkendall voids and subsequently reacting with Al.

Key words : aluminizing; structural defect; alloy layer; Al_2O_3 ; void.

1. はじめに

鋼表面にアルミニウム (Al) を溶融めっきあるいは圧着した後に拡散処理を行うアルミナイジングの場合、拡散の初期には Al-rich な合金層が形成されるが、拡散の進行に伴って Fe-rich な合金層へと変化する^{1,2)}。ところが、拡散処理を大気中で行った場合には、ここで形成される合金層内には2種類の組織欠陥が存在する^{1,3)}。一つは拡散初期の Al-rich な Fe_2Al_5 や FeAl_2 内部に分散する点状の組織欠陥で、光学顕微鏡による観察では黒いポイド状の欠陥として認められる。もう一つは Fe-rich な FeAl と αFe との界面に存在する点状の組織欠陥が連なったもので、やがて FeAl と αFe の剥離に至るものである³⁾。いずれの組織欠陥もポイドから発達した組織欠陥と考えられている^{1,3)}。本研究ではこれらの組織欠陥の組成と構造について EPMA を用いて詳細な解析を行った。

2. 実験方法

実験には、素地として 1323K で 86.4 ks 真空焼鈍した炭素鋼 S45C を用いた。Table 1 にその化学組成を示す。素地表面は #800 のエメリー紙によって研磨後脱脂を行った。これに純度 99.98 mass% で厚さ 50 μm の Al 箔を用いた箔アルミナイジングを行った。アルミナイジングは Al 箔を大気

中において 150 MPa の下で 523K×0.9 ks 加熱することにより素地の表面に圧着した。その後の拡散処理は素地の S45C に Fe_2Al_5 と FeAl_2 が存在する条件および FeAl と αFe が存在する条件として³⁾、大気中における拡散温度 T_D を 1073K, 1173K および 1273K とし、拡散時間 t_D を 36.0 ks とした。

3. 結果および考察

3・1 鋼の高温アルミナイジングによって生ずる組織欠陥

S45C の素地表面に Al 箔を圧着した試料を 1073K, 1173K および 1273K の各温度で 36.0 ks 拡散した後の断面の光学顕微鏡組織写真を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) の拡散温度 $T_D=1073\text{K}$ では、表面から 100 μm 程度の深さまで白い合金層が認められ、さらにその上部 50 μm ほどの内部には黒い点状の組織欠陥が認められる。釜崎ら³⁾の同一組成の試料を用い同じ条件下の結果では、この点状の組織欠陥を含む層は表面側が Fe_2Al_5 で、内部側は FeAl_2 であり、点状の欠陥を含まないその下部層は FeAl と αFe であることが確

Table 1. Chemical composition of S45C (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.47	0.20	0.70	0.016	0.018	0.02	0.12

平成21年1月23日受付 平成21年4月24日 (Received on Jan. 23, 2009; Accepted on Apr. 24, 2009)

* 横浜国立大学 (Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogayaku Yokohama 240-8501)

*2 神奈川県産業技術センター (Kanagawa Industrial Technology Center)

Fig. 1. Sectional optical micrograph of aluminized steel after diffusion treated at $T_D=1073\text{K}$, 1173K and 1273K for $t_D=36.0\text{ ks}$ in air.

認されている。なお、 Fe_2Al_5 と FeAl_2 の違いは組織写真からは判別しにくいので、以下では $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ として扱うことにする。以上の結果をFig. 1の組織写真に対応させるため、組織写真中の $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ を●、 FeAl を○、 αFe を▲として写真の右側に示した。(b)の $T_D=1173\text{K}$ では点状の組織欠陥を含む層は存在せず、2つの層の間に黒い欠陥の連なりが認められる。これらの2層も釜崎らの報告³⁾を引用すると FeAl と αFe であることがわかっている。さらに、(c)の $T_D=1273\text{K}$ では○で示した FeAl と▲で示した αFe の間に点状の連なりが広がっている。

3・2 Fe_2Al_5 および FeAl_2 内部の組織欠陥

拡散温度 T_D が 1073K では $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ 内部に点状の黒い組織欠陥が分散していた。そこでFig. 1(a)中の黒い点線で示した枠内に相当する部分をEPMAにより分析した。Fig. 2がその結果で、(a)が光学顕微鏡写真、(b)がSEM写真、(c)がAl、(d)がFe、(e)がC、(f)がO、および(g)がキャリブレーションマップの面分析結果である。Fig. 2(a)の光学顕微鏡写真に認められる合金層中の黒い点状の組織欠陥は、Fig. 2(b)のSEM写真では余り明確ではなくなっている。Fig. 2(c)のAlの分析結果では、Alが鋼の表面から内部に金属間化合物の形成に伴って段階的に濃度を変化させながら拡散している様子が認められる。Fig. 2(c)において $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ の部分はピンク色および赤色で示されるが、この内部にところどころ点状にAlの濃度が低い部分が認められる。これはFig. 2(a)の光学顕微鏡組織写真の黒い点

状欠陥に比べてかなり少ない。Fig. 2(d)はFeの結果で、この場合のFeの欠乏部はFig. 2(a)の光学顕微鏡写真中の点状欠陥とよく対応している。さらにFig. 2(e)のCやFig. 2(f)のOもほぼFeに近い分布となっている。

ここで、より詳細な情報を得るため、Fig. 2(a)の表面近くでEPMAの分析で Fe_2Al_5 と判断された³⁾“A”の領域および内部のEPMAで FeAl_2 と判断された³⁾“B”の領域について拡大した部分をFig. 3およびFig. 4に示す。まず、“A”の領域の光学顕微鏡写真Fig. 3(a)中に認められる大きな黒い組織欠陥の①、②、③について考える。①ではAl濃度およびO濃度が高くFe濃度が低い。このことから①はFig. 5(a)に模式的に示すようにほとんど Al_2O_3 によって構成される組織と考えられる。一方、②および③では、中心近くはAlおよびFeが少ないことからボイド状態になっているものと思われる。また、その周りではAlとOが存在し、Feが欠乏していることから、Fig. 5(b)のように Al_2O_3 の中心部にボイド状態が存在する状態と思われる。次に、“B”の領域の分析の詳細写真をFig. 4に示す。Fig. 4(a)には④、⑤、⑥および⑦の四点の組織欠陥が認められる。これらはいずれもAlおよびOが高くFeが低いことからFig. 5(a)の Al_2O_3 を主体とした組織と思われる。

すなわち、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ のより表面近くの Fe_2Al_5 中には組織欠陥として中心部にボイドを含む Al_2O_3 が存在するが、内部の FeAl_2 内の組織欠陥は Al_2O_3 であると思われる。

3・3 FeAl と αFe の間に生ずる組織欠陥の同定

拡散温度 T_D が 1173K や 1273K では、 FeAl と αFe の界面に帯状の組織欠陥が発達していた。Fig. 1(c)中の点線で示した枠内に相当する部分をEPMAにより分析した結果をFig. 6に示す。Fig. 6の(a)は光学顕微鏡写真、(b)はSEM写真、(c)はAl、(d)はFe、(e)はC、(f)はO、および(g)はキャリブレーションマップの面分析結果である。Fig. 6(a)の光学顕微鏡写真に帯状に認められる FeAl と αFe の界面の組織欠陥はFig. 6(b)のSEM写真では余り明確ではなくなっている。この組織欠陥のパターンはFig. 6(c)のAlの高濃度域、Fig. 6(d)のFeの欠乏域およびFig. 6(f)のOの高濃度域の分布パターンとほぼ一致している。すなわち、帯状の組織欠陥の部分ではFeが欠乏し、AlとOがそれに替わって存在している。Cがわずかに存在するが、この部分はほぼ Al_2O_3 と考えられる。 $T_D=1373\text{K}$ で 21.6 ks 拡散し、さらに欠陥を発達させることで、この欠陥部分を境に試料を二つに分断することが可能となる。そこで試料を欠陥部から剥離させ、剥離面をXRD解析した。その結果をFig. 7に示す。この部分には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在が確認できる。すなわち、 FeAl と αFe の界面に形成されるのはほとんどが Al_2O_3 であることがわかる。

3・4 合金層内部に Al_2O_3 が形成される原因

3・4・1 $\text{Fe}_2\text{Al}_5+\text{FeAl}_2$ 内部の Al_2O_3

尾堂ら⁴⁾は金型鋼SKD61を素地としたアルミナライジング

Fig. 2. EPMA surface analysis of section of alloy layers formed by diffusion at $T_D=1073\text{K}$ for $t_D=36.0\text{ks}$. (a) OM image, (b) SEM image, (c) Al, (d) Fe, (e) C, (f) O and (g) calibration map.

Fig. 3. Enlarged figure of area "A" in Fig. 2. (a) OM image, (b) SEM image, (c) Al, (d) Fe, (e) C and (f) O.

Fig. 4. Enlarged figure of area "B" in Fig. 2. (a) OM image, (b) SEM image, (c) Al, (d) Fe, (e) C and (f) O.

Fig. 5. Models of structural defects.

Fig. 6. EPMA surface analysis of section of alloy layers formed by diffusion at $T_D=1273\text{K}$ for $t_D=36.0\text{ks}$. (a) OM image, (b) SEM image, (c) Al, (d) Fe, (e) C, (f) O and (g) calibration map.

Fig. 7. XRD analysis result of boundary region between FeAl and αFe after diffusion treated at $T_D=1373\text{K}$ for $t_D=21.6\text{ks}$.

Fig. 8. Formation process of Al_2O_3 in $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$.

を行い、 Fe_2Al_5 内部に分散したボイド状欠陥がボイドであることを特定した。また、このボイドはAl原子の拡散がFe原子の拡散よりも速いために生じるカーケンドールボイドであると結論づけている。このことから、本研究においても $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ 内部にはまずカーケンドールボイドが形成されると考えられる。このボイドが Al_2O_3 に変化するプロセスはFig. 8のようなものと考えられる。すなわち、(i) Alを表面に圧着した鋼を拡散するとAlと素地の鋼の反応によってまず Fe_2Al_5 が形成される。(ii) Fe_2Al_5 と素地の界面近傍で FeAl_2 が形成される。さらに Fe_2Al_5 および FeAl_2 内部には拡散に伴うカーケンドールボイドが形成される。(iii) FeAl_2 が表面に向かって成長する。また、これらのプロセス中に表面から酸素が侵入し、 Fe_2Al_5 内部よりも FeAl_2 内部の方が酸素の拡散速度が大きいため、酸素は FeAl_2 内部のカーケンドールボイド内により高く濃化する。その結果、(iv) 酸素がより高く濃化した FeAl_2 内部のカーケンドールボイドはより多くの Al_2O_3 で満たされる。一方、酸素濃度が低い Fe_2Al_5 内部のカーケンドールボイドの場合には Al_2O_3 で満たされる割合が低く、一部にはボイドが残ったものと考えられる。

3.4.2 FeAlと αFe の界面の Al_2O_3

1173Kや1273Kの拡散によってはFeAlと αFe との境界面近くに Al_2O_3 からなる帯状の組織欠陥が存在した。以下ではこの帯状組織欠陥が形成される理由を考える。FeAlと αFe の界面においてAlとFeの相互拡散が非常に活発になる⁹⁾ため、FeAlと αFe の界面近傍においてはカーケンドールボイドが形成されやすい。本研究の1173Kや1273Kではこのボイドが形成されやすい場所に Al_2O_3 の連続層が形成されていた。このことから Al_2O_3 はボイドが変化したものと考えることができる。したがって、この連続した Al_2O_3

の形成プロセスは $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ 内部に分散する Al_2O_3 の形成プロセスと同様と思われる。すなわち、まずカーケンドールボイドが生じ、そのボイドに酸素が濃化した結果、 Al_2O_3 が形成されたと考えられる。このような Al_2O_3 の連なりがFeAlと αFe の界面に沿って形成されると、FeAl中のAlはほとんどが Al_2O_3 の成長に消費される。そのため Al_2O_3 層を通してそれより内部へはAlの拡散がほとんど進まず、 Al_2O_3 層のみが成長して帯状へと広がっていくものと考えられる。

4. 結言

鋼の大気中におけるアルミナ化によって形成される合金層中の組織欠陥について調べ、以下の結論を得た。

- (1) $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ 内部に形成される点状の組織欠陥は、より表面近くの Fe_2Al_5 側ではボイドと Al_2O_3 から、より内部の FeAl_2 側では Al_2O_3 からなることがわかった。
- (2) FeAlと αFe の界面に形成される帯状の組織欠陥はほとんどが Al_2O_3 からなることがわかった。
- (3) $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ 内部およびFeAlと αFe の界面に形成される Al_2O_3 からなる組織欠陥の形成される原因は、拡散によって生じたカーケンドールボイド内に酸素が侵入したためと考えられる。

文 献

- 1) T.Sasaki and T.Yakou: *ISIJ Int.*, **47** (2007), No. 7, 1016.
- 2) T.Sasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), No. 12, 1227.
- 3) K.Kamasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), No. 8, 20.
- 4) T.Odo, T.Sasaki, T. Yakou, A. Umeda and M. Tomaru: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), No. 6, 483.
- 5) K.Nishida, T.Yamamoto, T.Nagata: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34** (1970), 591.