

第4章 アルミナイジング処理による Fe-Al 合金皮膜の形成過程

4.1 緒言

純鉄や炭素鋼、いくつかのステンレス鋼のアルミナイジング処理について報告¹⁻¹³⁾があるが、鋼種や条件により Fe-Al 合金皮膜の形成速度が異なる場合や、形成する合金層の種類が若干異なる場合がある。形成する合金皮膜やその形成過程を調査することは合金皮膜特性の制御や形成プロセスの改善につながる基礎的な情報であるため、本系合金の場合についても詳細に調査することとした。形成過程の調査には拡散保持温度とその温度での保持時間を考慮する必要がある。本研究では Al の融点を超す温度域での拡散処理において母材表面に接合した Al は昇温過程で既に溶融し拡散が進んだと考えられるため、昇温および冷却過程の拡散をも考慮した実験を行う必要があると考えた。また FeAl の組成には幅があり、その Al 濃度が低いほど延性的で硬さが低下し¹⁴⁻²⁰⁾、作製条件や処理温度によってもその硬さに変化がある^{21,22)}ことが報告されている。そのため FeAl の Al 濃度や硬さについても考慮する必要がある。

本章では、本系合金に対しアルミナイジング処理により形成される Fe-Al 合金皮膜について、温度、保持時間を変化させることでその形成過程を調査し、さらに FeAl 皮膜の Al 濃度および硬さについて検討を加えた結果を報告する。

4.2 実験方法

4.2.1 実験条件

実験に用いた合金の組成およびアルミナイジング処理の方法は第2章と同様である。拡散処理条件は、最初に 1100°C までの昇温および冷却過程における合金皮膜の変化を調べるため、Fig. 4-1 に示すように、800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C の各温度まで昇温し、保持時間を取らず直ちに冷却した。ここで、200°C で一定時間保持したのは揮発物による真空度低下を防ぐためであり、また冷却は表面の酸化を防ぐために 100°C にいたるまで真空中で行われた。続いて拡散温度を固定し、保持時間を変化させて合金皮膜の変化を詳細に調べ

た。後で詳しく述べるが、拡散保持温度を 900°C とし、拡散保持時間は 1, 3, 10, 30, 84h と変化させた。

4.2.2 組織解析

作成した試料の組織解析は、走査型電子顕微鏡 (Hitachi, S-4700) による表面および断面組織観察、走査電顕に附属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (OXFORD, 7200) による線分析、X 線回折 (Rigaku Denki, ultraX 18VB2) による表面生成物の同定を行った。なお X 線回折には Cr ターゲットを用いた。さらに各条件で形成した FeAl 皮膜の延性を評価するために、合金皮膜断面の硬さを調査した。マイクロビッカース硬度計 (Matsuzawa, MMT-7) を用い、荷重 10gf、加重時間 15s で硬さ測定を実施した。

4.3 実験結果

4.3.1 昇温過程で形成する合金皮膜

Fig. 4-2 (a) ~ (d) に昇温後ただちに冷却することで形成した組織の断面および線分析結果を示す。ここで Al および Fe 以外の元素については濃度が低くその変化が小さく、また線が重なり識別しにくいためそれらをまとめて示した。Fig. 4 (a) ~ (d) の断面組織と濃度分布から層の境界は破線で示す様に判断できる。すなわち、表面に Al 濃度が高い領域が深さ約 50~70 μm にわたって存在し、温度が低くなるに従ってこの領域の Al 濃度も低下する傾向がある。この領域を本章では合金皮膜と呼ぶ。次にこの皮膜と母材との間に Al 濃度が連続して減少する内層が存在する。内層では、母材よりも Al 濃度が数%高く、析出物がやや粗大化しており、拡散温度が高いほど母材側へ広がる傾向がある。900°C と 1000°C では、皮膜内の濃度分布から 2 つの層の存在が確認でき、一方は Al 濃度が約 75at% でもう一方は約 50at% となっている。ここで、合金皮膜が 2 層以上で構成されている場合には、表面側から、皮膜表面層、皮膜第 2 層と呼ぶことにする。800~1000°C の皮膜表面層の Al 濃度に注目すると、いずれの場合も約 75at% となっているが、温度の上昇にともない 75at% 強から 75at% 弱へとやや濃度低下の傾向がある。Fe-Al 二元系状態図から判断すれば、800~1000°C の皮膜表面層は FeAl_3 であり、900, 1000°C の皮膜第 2 層および 1100°C の合金

皮膜は FeAl である可能性が高い。次に、それぞれの表面に対して X 線分析を実施した結果を Fig. 4-3 (a) ~ (d) に示す。図中には Fe-Al 系の金属間化合物 5 種についてピークが重なるものを全て示した。800°C のパターンについて見ると、FeAl₃ のパターンと非常によく一致している。また、900°C のパターンも同様である。1000°C では FeAl₃ のパターンがやや減少し、Fe₂Al₅ のピークが高くなってきている。1100°C では FeAl のパターンとよく一致している。これらの結果は、X 線の表面からの侵入深さが皮膜第 2 層に達することはないと考えられ、皮膜表面層のみの情報を得たものになっている。線分析結果とあわせれば、800°C および 900°C の皮膜表面層は FeAl₃ であり、1000°C の皮膜表面層は FeAl₃ 主体で Fe₂Al₅ が混ざったものであると判断できる。また 1100°C の合金皮膜は FeAl であると判断でき、これと Al 濃度が同程度であることから 900°C および 1000°C での皮膜第 2 層も FeAl であると考えられる。

以上をまとめると、加熱ピーク温度が 800°C と低いときには FeAl₃ が形成し、その温度が高くなるにつれ FeAl₃ が減少し Fe₂Al₅ が増す。また、FeAl が内部から厚さを増し、1100°C に至っては FeAl の単層となることがわかった。

4.3.2 900°C での合金皮膜形成過程

1100°C のような高温では既に FeAl の単層の合金皮膜が形成されている。そこで、FeAl が現れる前の段階からの情報を得るために、900°C での保持時間を変化させた場合について調べることにした。Fig. 4-4 (a) ~ (g) は拡散保持温度を 900°C とし保持時間を変化させることで形成した合金皮膜の断面 SEM 画像であり、拡散処理前の Al 箔を圧着した状態 (a) および保持時間を 0s としたもの (b) とをあわせて示した。合金皮膜表面の位置を揃えて比べると、初期の Al 箔から拡散保持時間 84h までに合金皮膜の厚さが徐々に増加しているのがわかる。これに対し内層はさらに早い速度で厚さが増加している。拡散保持時間 1h および 3h の断面に対し EDS による線分析を行った結果を Fig. 4-5 (a), (b) に示す。それぞれの断面組織と濃度分布から層の境界は破線で示す様に判断できる。保持時間 1h の皮膜表面層の Al 濃度は約 75at% となっており、皮膜第 2 層および 3h の合金皮膜の Al 濃度は約 50at% となっている。それぞれの表面に対して XRD による構造解析を行った結果を

Fig. 4-6 (a), (b) に示す。(a) の 1h のパターンについて見ると、Fig. 4-3 (b) の保持時間 0s に見られた FeAl_3 のパターンが減少し Fe_2Al_5 のピークが高くなってきている。(b) の 3h では FeAl のパターンとよく一致している。Fig. 4-5 および Fig. 4-6 の結果とあわせれば、保持時間 1h の皮膜表面層は Fe_2Al_5 主体で FeAl_3 を含んだものであり、皮膜第 2 層はその Al 濃度から FeAl であると判断できる。また、保持時間 3h の合金皮膜は FeAl であると判断できる。保持時間 10h 以上での合金皮膜の Al 濃度および表面の XRD パターンは、Al 濃度のわずかな低下および 2θ のピークのわずかな高角度側へのシフトがあったものの、保持時間 3h と同様の FeAl であった。以上の結果から 900°C での合金皮膜形成過程をたどると、保持時間 0s では、 FeAl_3 の単層、1h では Fe_2Al_5 主体で FeAl_3 を含む皮膜表面層と皮膜第 2 層に FeAl 、3h 以上では FeAl の単層となっていた。しかし第 1 章 Fig. 1-6 の状態図からもわかるように、Fe-Al 系で形成される相は 900°C においては Al リッチなものから順に $\text{FeAl}_3, \text{Fe}_2\text{Al}_5, \text{FeAl}_2, \text{FeAl}, \text{Al}$ 固溶相となっており、今回の結果についても同定できなかった相が形成されている可能性が高い。

Fe_2Al_5 と FeAl が直接接することはなく必ず FeAl_2 が間に存在するが、通常のアルミナイズで形成される FeAl_2 は非常に少ないと言われている³⁾。また、市販のステンレス鋼や炭素鋼のアルミナイズ処理に関する報告¹²⁾では、ほぼ同様の条件において、区別が難しいものの皮膜表面層の Fe_2Al_5 と内側の FeAl 層の間に FeAl_2 の層が形成されていることが報告されている。そこで、本研究で得られた保持時間 0s および 1h の試料に対し、合金皮膜内部の XRD による解析を試みた。Fig. 4-7 に示すように合金皮膜表面から内部にかけて約 1/200 の勾配で斜めに研磨、除去することで、合金皮膜断面全体に広く X 線を当てられるようにした。薄い層では検出されるピーク強度も低いと考えられるので、X 線の走査速度を合金皮膜表面の場合の 1/4 として精密に測定した。また検出された相の位置は、線分析結果から予測することとした。Fig. 4-8 (a), (b) に 900°C で保持時間 0s および 1h の断面の XRD 解析結果を示す。同じ条件の試料の合金皮膜表面を調べた Fig. 4-3 (b) および Fig. 4-6 (a) と比べると、保持時間 0s では特に低角度側において、 FeAl_3 単独のピークが消失し、 FeAl_2 を含むピークが高くなっている。また Fe_2Al_5 を含むピークが新たに検出され、 FeAl を含むピークも高くなっている。保持時間 1h では FeAl_3 や Fe_2Al_5 を含むピーク

は減少する傾向にあり、 FeAl_2 や FeAl を含むピークが新たに検出されている。 Fe_3Al のピークもわずかに検出されており、冷却中にわずかに形成した可能性がある。状態図上に表示される相は Al リッチなものから順にすべて形成しているが、 FeAl_2 については層として明確に判別できるほどではなかったと言える。

この形成過程を各層の表面からの深さと時間の平方根の関係でまとめると Fig. 4-9 のようになる。 FeAl_2 については明確でなかったため図には示していない。内層の厚さ変化については、時間の平方根に対し比例して成長していることがわかる。このことから、内層の成長は拡散が支配的であると言える。一方、合金皮膜は保持時間が 0s から 3h までの間に $\text{FeAl}_3, \text{Fe}_2\text{Al}_5, \text{FeAl}_2$ を経て FeAl の単層となり、初期の Al 箔厚さ $50\mu\text{m}$ に対し合金皮膜厚さは 84h までに約 $80\mu\text{m}$ まで緩やかに増加した。なお、Fe-Al 二元系状態図からも予想されるが、母材に Al が拡散した内層は第2章 Fig. 2-7 に示したように γ 相から α 相へと変化していた。

4.3.3 表面状態の変化

900°C で形成する合金皮膜の表面 SEM 画像を Fig. 4-10 (a) ~ (h) に示す。昇温過程として (a) には 800°C , 0s を、また比較のために (h) には 1100°C , 1h で形成した合金皮膜表面を示す。 800°C , 0s では FeAl_3 に特徴的な針状組織^{4,7)}が折り重なった状態になっており、 900°C , 0s では針状組織がやや融合している。 900°C , 1h ではさらに融合が進み、 900°C , 3h では比較的平滑な面が形成し始めている。その後は保持時間の経過に伴い表面はさらに平滑になっていく。 1100°C , 1h で形成した合金皮膜表面は、 900°C において 30h 保持したものに近いことがわかる。

FeAl_3 については、Al の溶融メッキの際に母材/Al 界面から Al 側に針状組織が成長する^{4,7)}ことが知られているが、 600°C で実験された Fe と Al の拡散対や $700\sim 1000^\circ\text{C}$ で行われたアルミナイズ処理では FeAl_3 よりも Fe_2Al_5 が形成しやすく、 Fe_2Al_5 と Al が隣接し、 FeAl_3 が観察されない例もある^{10,11)}。しかし、本合金のアルミナイズ処理では明確に FeAl_3 の形成が確認された。本実験の場合では、昇温過程において Al が溶融し、第1章 Fig. 1-6 の状態図上 (a) で示すような FeAl_3 と溶融 Al の混合した状態の中、 FeAl_3 の針状組織が折

り重なるように成長したものと考えられる。

4.3.4 FeAl 皮膜中の Al 濃度と硬さの関係

Fig. 4-11 には各作成条件における FeAl 皮膜の硬さとその Al 濃度の関係を示した。硬さ測定は FeAl 皮膜中の特に Al 濃度が一定であった表面から深さ約 10~45 μm の領域に対しおよそ 5 μm 間隔で複数点行い、その平均値と最大値および最小値を示した。なお、硬さのばらつきは測定範囲において FeAl 皮膜中の深さに依存していなかった。Al 濃度は同領域の平均値とし、図中には拡散処理温度および保持時間もあわせて示した。1100 $^{\circ}\text{C}$ で得られた FeAl 皮膜の場合、保持時間 0s の Al 濃度 53at% では HV710 程度であったのに対し保持時間 1h の Al 濃度 41at% では HV420 程度と大幅に低下した。なお、この 1100 $^{\circ}\text{C}$ で保持時間 1h の FeAl 皮膜では硬さのばらつきが非常に小さかった。900 $^{\circ}\text{C}$ で得られた FeAl は、保持時間 3~20h の Al 濃度 49~47at% では HV600 程度の範囲でわずかに低下する傾向があったが、さらに保持時間 30~84h の場合で Al 濃度が 40~32at% と低下すると HV700 程度まで硬さが増していき、ばらつきも大きくなる傾向があった。これらの結果は 1100 $^{\circ}\text{C}$ の結果および 900 $^{\circ}\text{C}$ の 3h, 10h の 4 点は Al 濃度が高いほど硬くなる傾向が認められる。これは FeAl が Al リッチなほど硬いという報告¹⁴⁻²⁰⁾と一致する。これに対して、900 $^{\circ}\text{C}$ の 30h および 84h の FeAl は Al 濃度が 40at% 以下であるにも関わらず HV700 に達する硬さを有していた。これらの結果は、温度の低い 900 $^{\circ}\text{C}$ においては保持時間が長いほど硬くなることを示しており、時間の経過に伴い増加する何らかの析出物の分散がこの硬さの増加を引き起こした可能性がある。

4.4 考察

4.4.1 合金皮膜厚さの増加

合金皮膜は保持時間が 0s から 3h までの間に FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 を経て FeAl の単層となり、初期の Al 箔厚さ 50 μm に対し合金皮膜厚さは 84h までに約 80 μm まで緩やかに増加した。この厚さの増加はそのほとんどが FeAl の単層になってからの変化であり、この間に結晶構造の変化は生じていない、また FeAl は B2 型の bcc 格子であり、Fe 濃度の増

加により格子定数が変化することも考えられるが、 2θ のわずかなシフトから見積もられる格子定数の変化は数%でしかないためこれも合金皮膜厚さの増加の主たる要因とは考えられない。本合金や他のステンレス鋼においては FeAl 層中の内層/合金皮膜界面近傍に、Ni が濃化するという現象が認められている¹²⁾ことから、母材中の合金元素の FeAl 側への拡散と Al の母材側への拡散速度の差により界面が移動したと考えられる。第2章 Fig. 2-14 (a) に見られるように 1100°C, 1h の組織において母材側へ界面が移動した分の領域に Ni の濃化が認められることから、Ni の合金皮膜側への拡散により界面が大きく移動したものと推察される。

4.4.2 昇温、冷却過程の合金皮膜形成

昇温、冷却過程で形成された内層および合金皮膜の厚さについて理論的に検討する。しかし、金属間化合物を含む場合に適用できる理論式はいまだ見出されていない。一方、合金皮膜が大きく成長する 900°C の 10 ~ 84h の間では、それに対応して内層も大きく変化している。このことから内層の形成と合金皮膜の形成とは何らかの関係があるものと思われる。そこで、内層の形成について以下で検討する。

昇温、冷却過程の平均拡散距離を、アレニウスの式の積分から計算している報告²³⁾がある。これによれば、昇温速度および冷却速度を α とし、最高および最低温度をそれぞれ T_{max} および T_{min} 、また両温度における拡散係数を D_{max} および D_{min} としたとき、平均拡散距離 X は、

$$X \doteq (R/\alpha Q)^{1/2} [T_{max} D_{max}^{1/2} - T_{min} D_{min}^{1/2}] \quad (4-1)$$

という関係で示されている。ここで R , Q は気体定数および活性化エネルギーである。この関係式から母材側への Al の平均拡散距離を計算することができる。なお、室温における拡散係数は非常に小さいため $T_{min} D_{min}^{1/2}$ の項は無視して差し支えない。900°C における Al 固溶相の組成範囲は、状態図上において約 28at% 以下である。本合金の Al 濃度は約 7at% であることから、Al 拡散層の Al 濃度はその平均値をとり、およそ 18at% であるとすれば、

Nishida 等の報告²⁾から相互拡散係数 D を $4 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ とし、その活性化エネルギー Q を 234kJ/mol とし、昇温過程における平均拡散距離 X は約 $3.4 \mu\text{m}$ となり、冷却過程では約 $1.7 \mu\text{m}$ と見積もられる。昇温および冷却過程の合計は約 $5.1 \mu\text{m}$ と見積もられる。ここで、昇温速度 α を 0.167°C/s とし、冷却速度は高温側の拡散が支配的になるため 600°C までの平均を取り約 -0.7°C/s とした。本実験により形成された内層は母材よりも Al が数%濃化した領域であると考えられ、実際の平均拡散距離は内層厚さよりも数%大きいと推察されるものの、保持時間 0s での内層厚さ $6.4 \mu\text{m}$ に対し、計算結果は同じオーダーであることから、昇温、冷却過程における組織変化は拡散が支配的であったと言える。同様に 900°C で保持した場合の内層の成長が Al の平均拡散距離で表せるとすれば、

$$X = (Dt)^{1/2} \quad (4-2)$$

となる。84h の間に内層は約 $110 \mu\text{m}$ 成長することになり、昇温、冷却過程と合わせれば、約 $115 \mu\text{m}$ となる。実験結果は $183 \mu\text{m}$ であるが、やはり同じオーダーの解が得られた。一方、合金皮膜側の拡散を考えると、保持時間 0s において厚さ $50 \mu\text{m}$ の合金皮膜は表面まで Al 濃度が $75\text{at}\%$ に低下しており、内層の成長と比較すれば、拡散係数は何桁も大きい必要があると推察され、一時的に Al が熔融状態で拡散が進行した可能性が高い。

次に、(4-2) 式を用いて実験結果から得られる内層の成長速度から逆に相互拡散係数を計算すると、 900°C では約 $1.1 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ となる。また、 1100°C についても計算すると、相互拡散係数 D は、約 $3.6 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ となる。なお、これは 1100°C における保持時間 0s に加え保持時間を 1h とした試料の内層厚さ $42.9 \mu\text{m}$ および $121 \mu\text{m}$ の2点から計算した。また、この2つの拡散係数から求められる活性化エネルギー Q は 232kJ/mol となる。相互拡散係数 D は 900°C および 1100°C のどちらの場合でも、Nishida 等のデータ²⁾に対しやや高い値となったが、活性化エネルギー Q は同程度の値であった。さらに、得られた拡散係数および保持時間 0s の内層厚さから、昇温および冷却過程での拡散が、 900°C で保持した場合の拡散に相当する時間を求めると、約 6min と見積もられる。この値は、保持時間の短時間側の条件である 1h 対して $1/10$ 程度であった。

以上の結果から内層は金属の原子拡散から理論的に予測できることがわかった。合金皮膜厚さの成長域では内層厚さも大きく成長したことから、合金皮膜の形成も内層と連動した原子拡散によって支配されているものと考えられる。

4.4.3 形成温度の違いと FeAl 皮膜の硬さ変化

1100°Cで形成させた FeAl 皮膜は Al 濃度の拡散保持時間の増加と Al 濃度の低下にともないその硬さを低下させたのに対し、900°Cで形成させた FeAl 皮膜はその硬さを低下させなかった。FeAl の Al 濃度とその機械的特性に関する報告では、Al 濃度の低下にともない硬さも低下するのが一般的である。本研究において 900°Cで処理した場合に Al 濃度が低下しても硬さが低下しなかった要因について検討を加える。

金属間化合物は比較的簡単な比の化学量論組成において化合物となっているものであり、一定の組成範囲を持つ場合も多い。またその原子間の結合は金属結合だけでなく、イオン結合や共有結合をもあわせ持つため、通常の金属よりも硬く脆い²⁴⁾。FeAl は B2 型の bcc 構造を持った金属間化合物であり、Fig. 4-12 (a) に示すように Fe と Al が互いに最近接になっている。その構造のためにバーガスベクトルは通常の bcc 構造の 2 倍になる。この結晶が[111]方向に 1/2 のすべりを生じる場合を考える。Fig. 4-12 (b) のように単位胞が 2 個ある場合を考えれば、これが変形後に Fig. 4-12 (c) のようになる。この時すべり面において逆位相が接することになり、これを逆位相境界と呼ぶ。さらに半転位のすべりが生じれば完全な結晶に戻ることになる。FeAl の場合、Fe リッチ側に組成範囲が広がっており、Fe 濃度が高い場合には過剰な Fe が Al のサイトに置き換わる形で存在することになる²²⁾。Fe 濃度が高くなることで化学量論組成からのずれが大きくなり規則性が崩れる。そのため逆位相境界エネルギーが低下することになり転位が移動しやすくなる。よって、変形しやすくなり硬さが低下することになる。すなわち固溶強化のような強化機構とは異なる。また FeAl は 600°C程度までは温度の上昇とともに強度が上昇する逆温度依存性が知られている¹⁷⁾。また、より高温から急冷することで、空孔濃度を増加させた場合に FeAl の硬さが上昇することが多く報告されている^{21,22,25)}。これは空孔により転位が固定される効果が働き、変形し難くなるためだと考えられている。また上記の逆温度依存性も空孔濃

度の増加によると考えられている。添加元素の影響については、Ni 等を添加した場合に硬さが上昇することが報告されている²¹⁾が、硬さを低下させ延性を向上するには B 添加が非常に効果的である^{15,25,26)}。

以上をふまえれば、FeAl の硬さは Al 濃度の低下とともに低下すること、空孔濃度を上昇させると硬さは上昇すること、さらに添加元素によって硬さが変化する可能性があることがわかる。本研究の場合では FeAl は保持温度が 1100°C では Al 濃度低下とともに硬さが低下したが 900°C では低下しなかった。このことは、Fe 濃度の上昇により逆位相境界エネルギーが低下して硬さが低下することに対して、これを上回る硬さ上昇の他の要因があったことを意味している。空孔濃度に関してはより高い温度から急冷することで空孔濃度を高めこれにより硬さを上昇させることになる。しかし、本研究では冷却速度はそれほどには急速なものではない。温度の低い 900°C の方が硬さは上昇したことから、空孔濃度の上昇による硬さ上昇も考え難い。アルミナイジングにおいて Fe-Al 合金皮膜中に Al_8Cr_5 のような Cr リッチな相を析出することが知られている^{12,27)}。他にも FeAl 相中に Mo, Nb, C, B 等の析出相を形成させ強化をはかっている例もある^{26,28,29)}。なお、多くの場合、析出物のサイズは数 μm 程度かそれ以下である。本合金の添加元素のうち Cr, Ni, B 等は析出相を形成しやすいため、何らかの析出物を生じる可能性が十分に考えられる。硬さ試験のデータを見ると、1100°C で硬さが低下した場合には値のばらつきが減少したのに対し、900°C では、保持時間の経過にともない値のばらつきが増大する傾向が見られる。したがって断面の SEM 観察では特定できなかった析出物による硬さ上昇の可能性も考えられるが、詳細な解析にはさらに高精度の透過型電子顕微鏡等による組織解析が望まれる。

4.5 小括

アルミナイジング処理により形成される Fe-Al 合金皮膜について、拡散温度、保持時間を変化させることでその形成過程を調査し、さらに FeAl 皮膜の Al 濃度および硬さについて検討を加えた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 母材表面に厚さ 50 μm の 純 Al 箔を接合し 900°C で拡散処理すると、合金皮膜は、Al 濃度の低下に伴い、純 Al 箔から拡散初期では FeAl_3 、続いて Fe_2Al_5 へと変化し、

保持時間 3h 以上では合金皮膜は FeAl の単層となる。すなわち、Fe-Al 二元系状態図上で高 Al の FeAl₃ から低 Al の FeAl へ段階的に変化していくことが明らかとなった。また Fe₂Al₅ と FeAl の間には FeAl₂ が形成するが明確な層として形成するには至らない。

- (2) 母材に Al が拡散した内層は、Fe-Al 二元系状態図から予想される通り、 α 相へと変化する。
- (2) 昇温時には Al の融点を超えるため FeAl₃ の針状組織が自由成長することで、表面状態は最初の時点では針状組織が折り重なった状態となる。これは、保持時間の経過に伴い融合し平滑化していく。
- (3) 900°C で保持時間 84h までの結果では、合金皮膜厚さは拡散保持時間の経過に伴い徐々に増加し、初期の Al 箔厚さ 50 μ m から最終的に厚さ 80 μ m の FeAl 層となる。合金側へ界面が移動した分の領域に Ni の濃化が認められることから、厚さの変化は主に Ni の拡散に起因すると推察された。
- (4) 保持時間 0s での内層厚さから、0.167°C/s の昇温および -0.7°C/s の冷却過程における拡散の、900°C 保持での拡散に相当する保持時間を推定すると、約 6min に相当する。また、内層の形成と連動して、合金皮膜も原子拡散によって支配されていると推察された。
- (5) 拡散処理は 900°C よりも 1100°C の高温で処理した方が硬さの低い FeAl 皮膜を得ることができる。
- (6) 拡散保持時間の増加に伴い Al 濃度は低下するが、1100°C の場合とは異なり温度の低い 900°C では長時間側で硬さが上昇した。断面組織観察では見られなかったが、硬さ上昇の一因として時間の経過に伴う析出物形成の可能性も示唆された。FeAl 皮膜の延性改善には、その詳細な調査が望まれる。

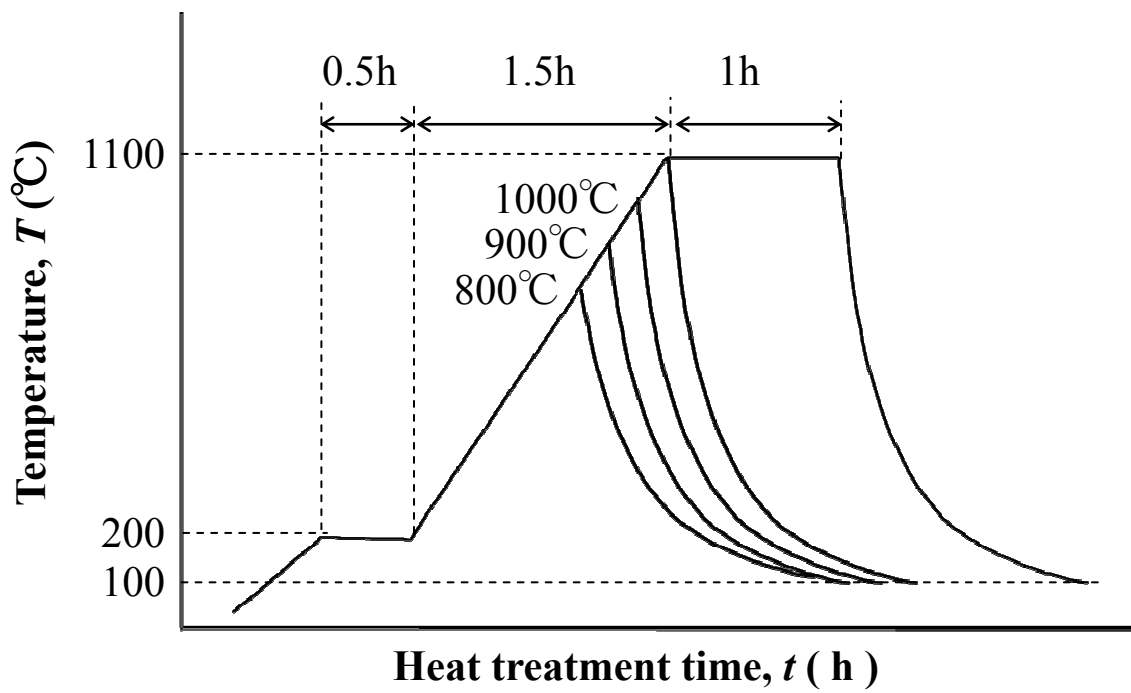


Fig. 4-1 Profiles of the diffusion treatment.

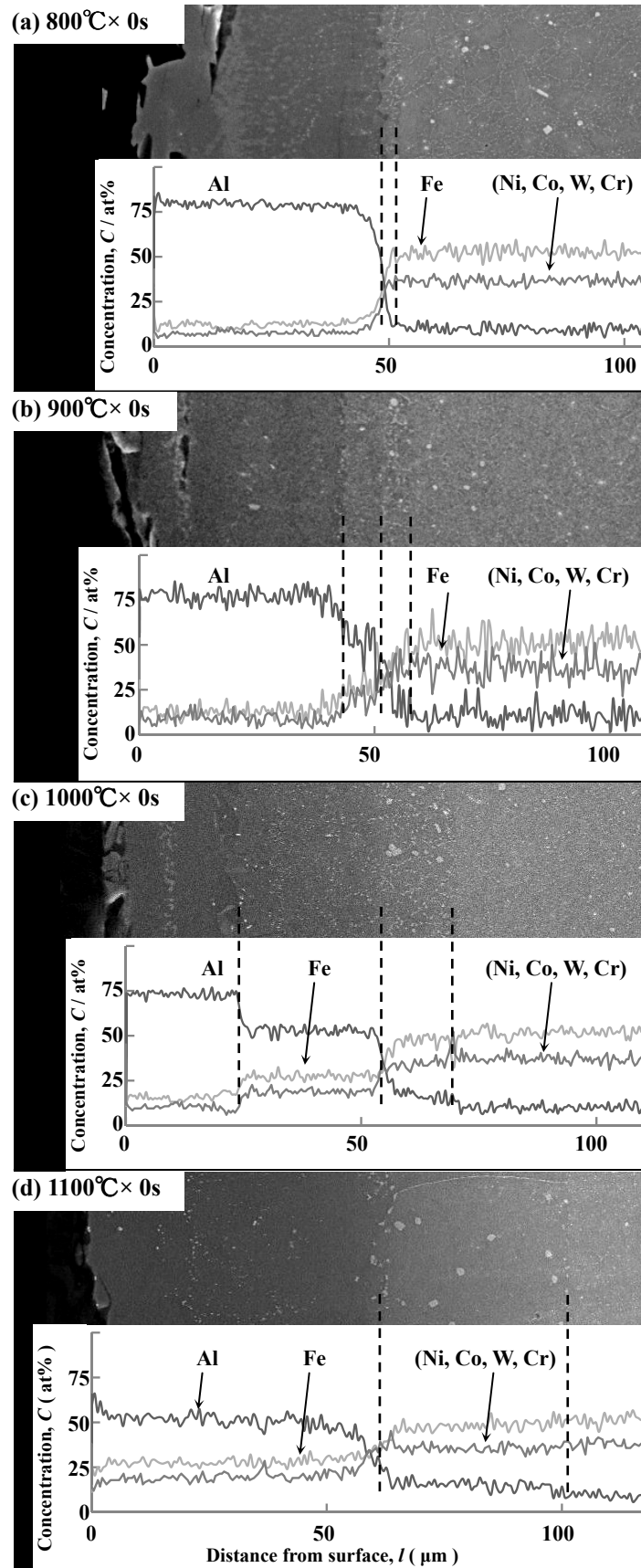


Fig. 4-2 Cross-sectional SEM images and concentration profiles of aluminized specimens after diffusion treatment at each temperature for 0h (heating and cooling processes with no holding time).

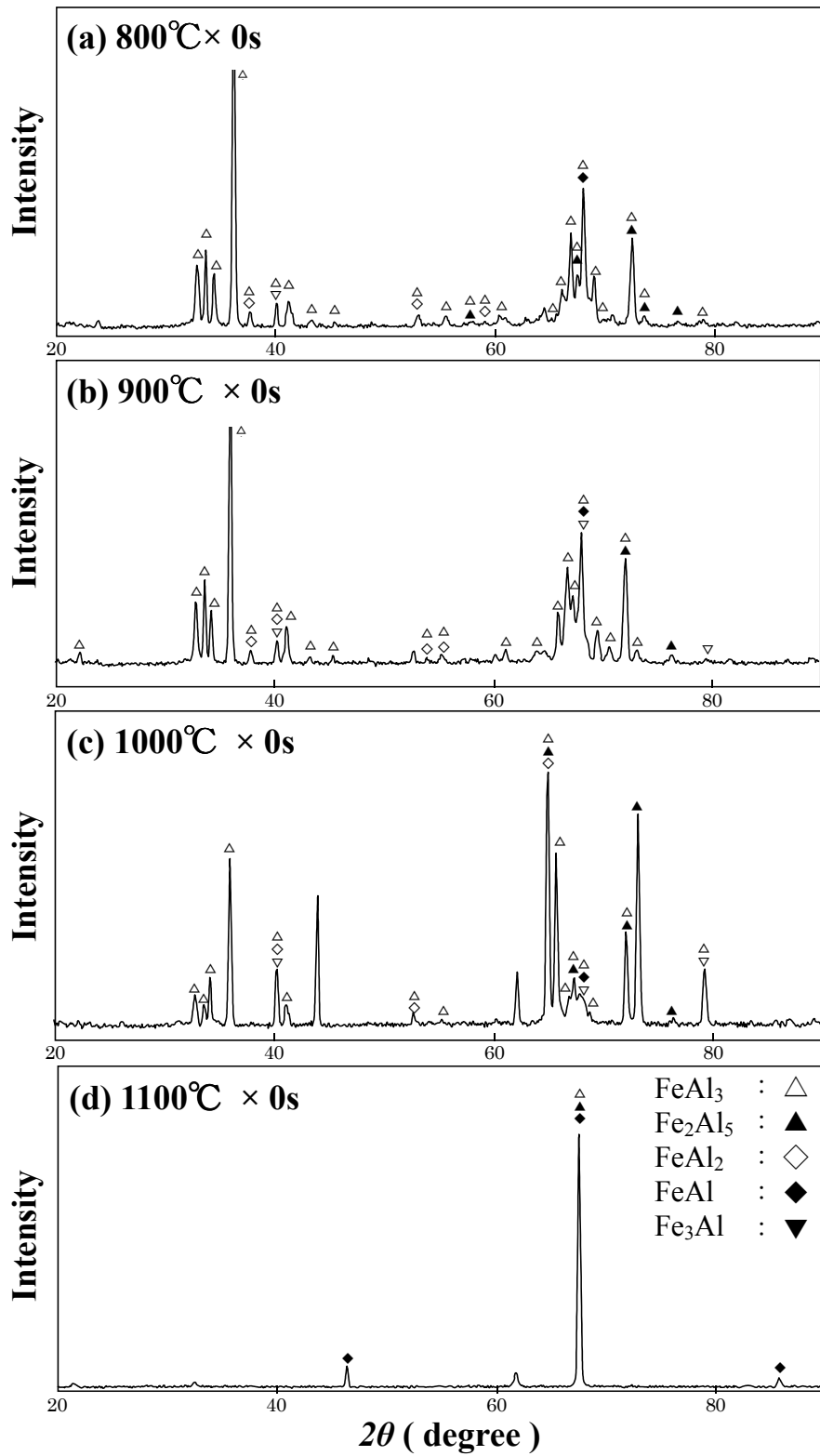


Fig. 4-3 XRD patterns of surfaces of aluminized specimens after the diffusion treatment for 0h.

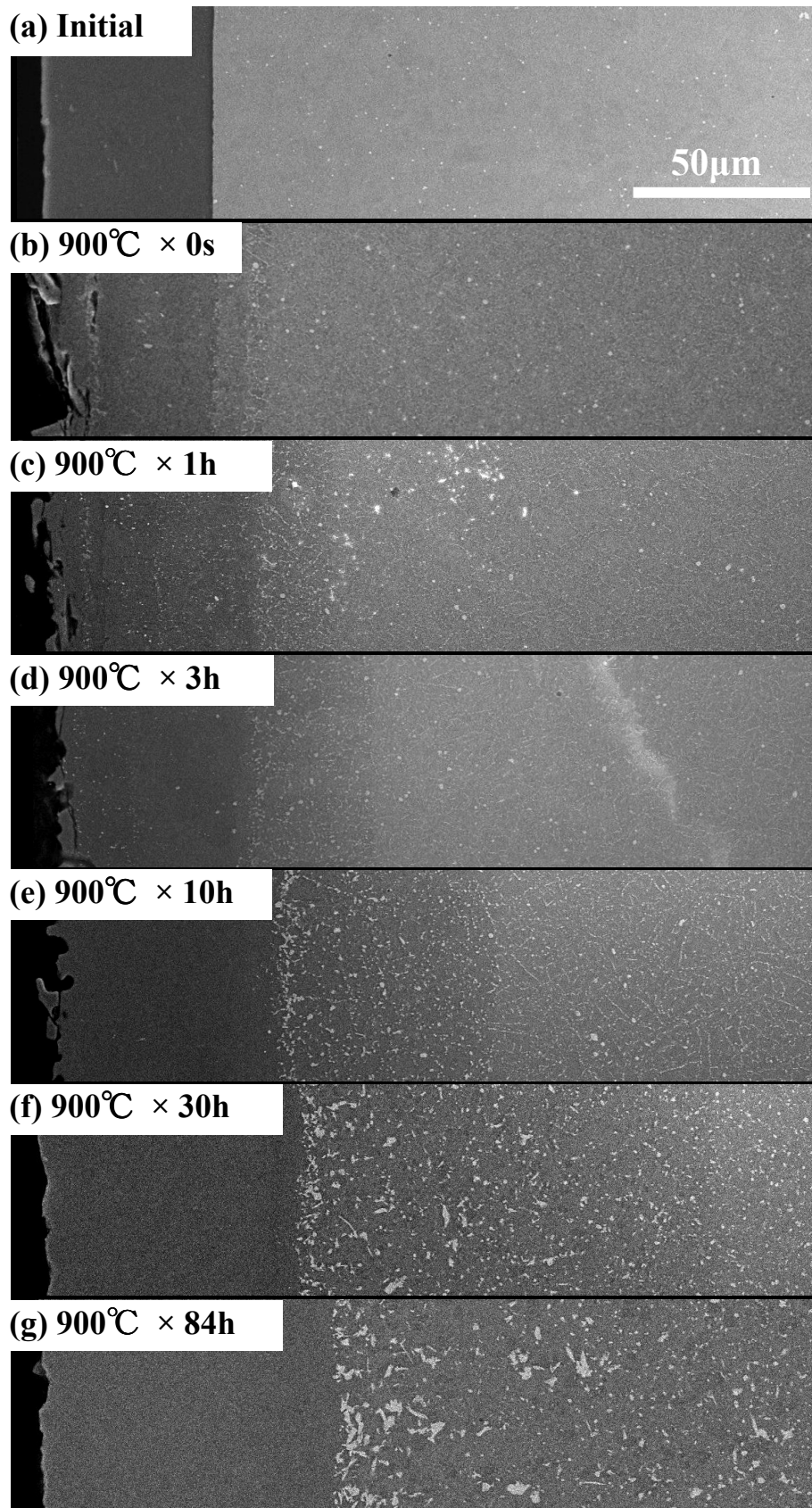


Fig. 4-4 Cross-sectional SEM images of aluminized specimens before and after the diffusion treatment at 900°C for 0 ~ 84h

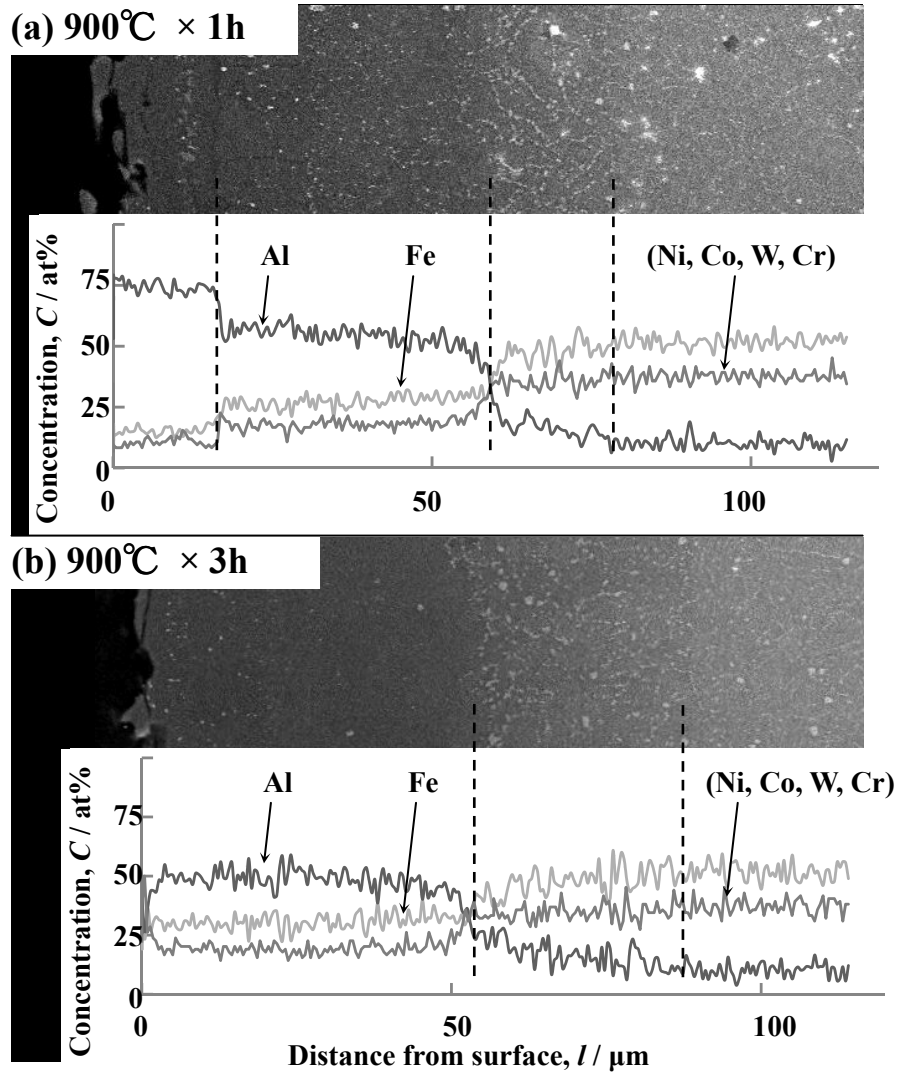


Fig. 4-5 Cross-sectional SEM images and concentration profiles of aluminized specimens after diffusion treatment at 900°C for 1h and 3h.

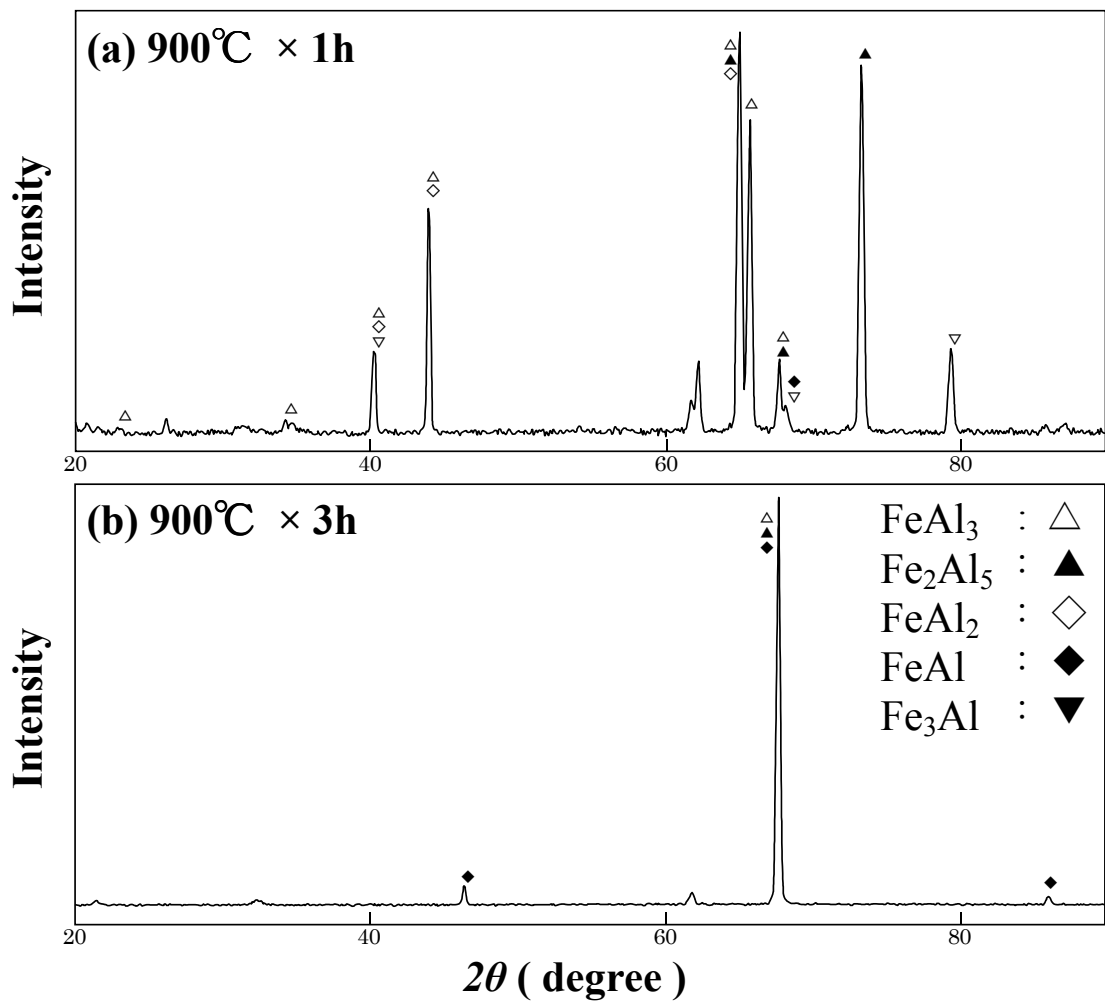


Fig. 4-6 XRD patterns of surfaces of aluminized specimens after the diffusion treatment at 900°C for 1h and 3h.

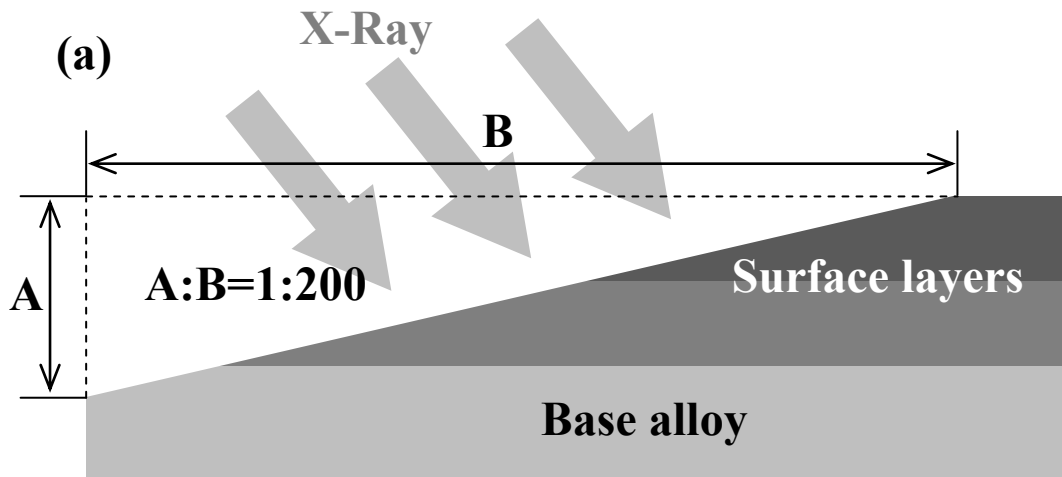


Fig. 4-7 The schematic drawing of exposure of the cross section.

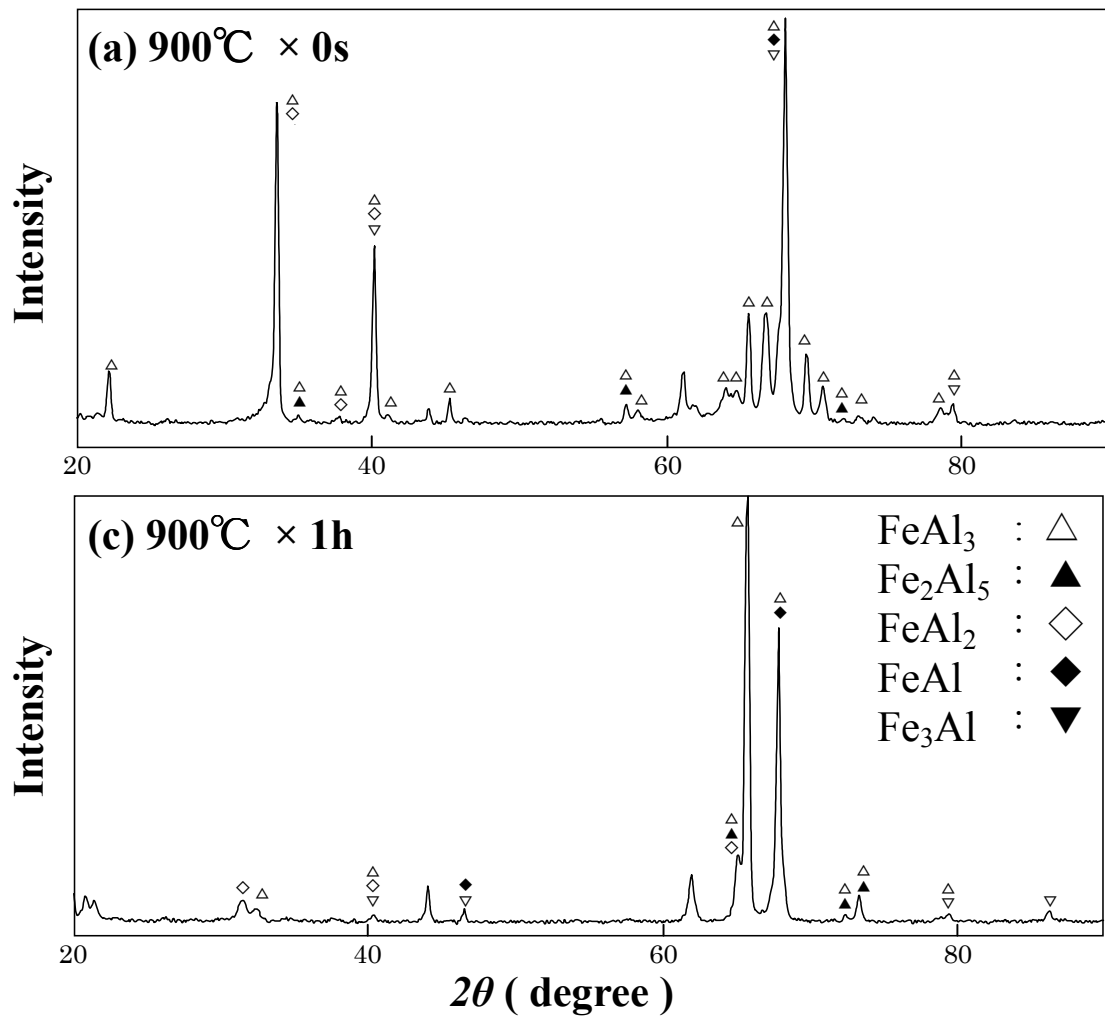


Fig. 4-8 XRD patterns of cross sections of aluminized specimens after the diffusion treatment at 900°C for 0h and 1h.

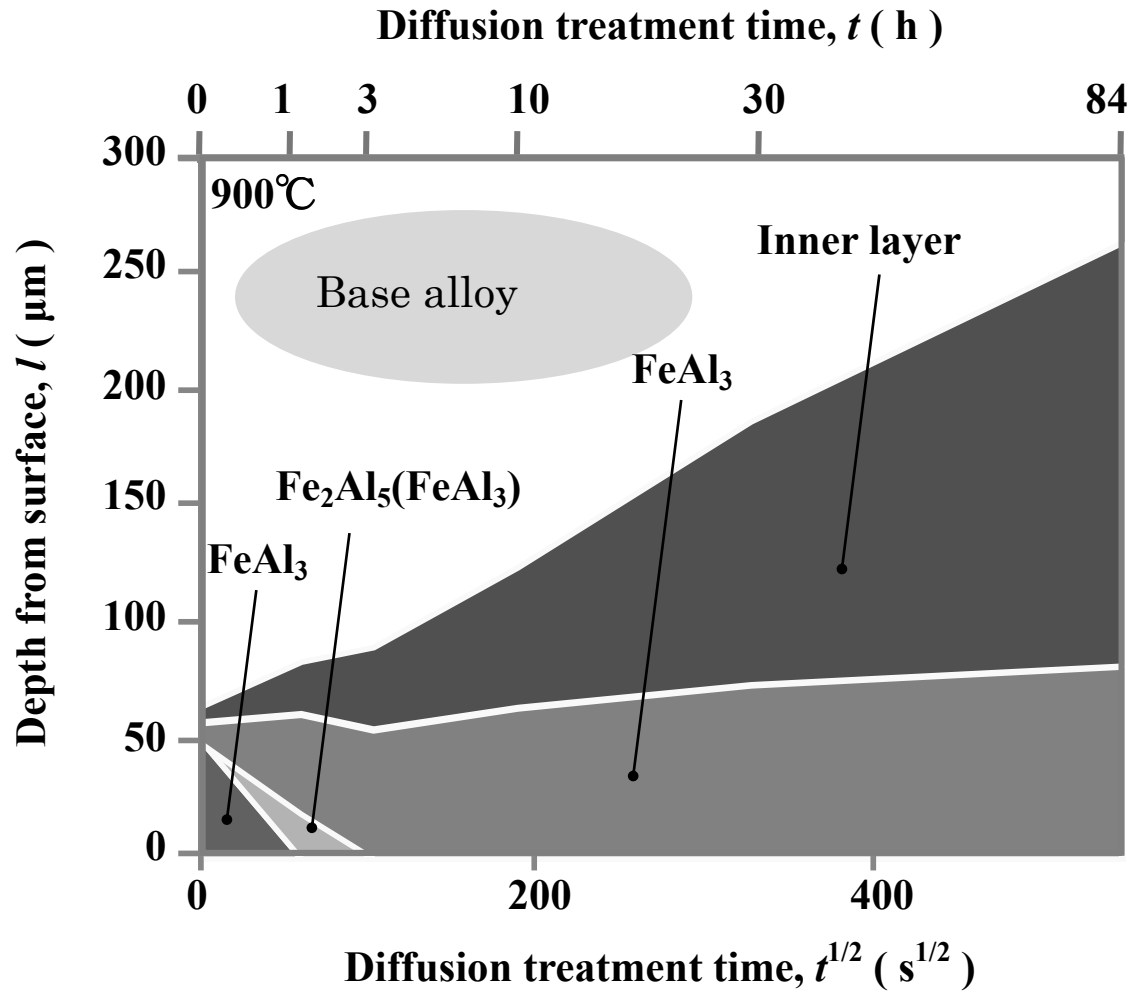


Fig. 4-9 Relationship between depth from surface to each layer and diffusion treatment time at 900°C.

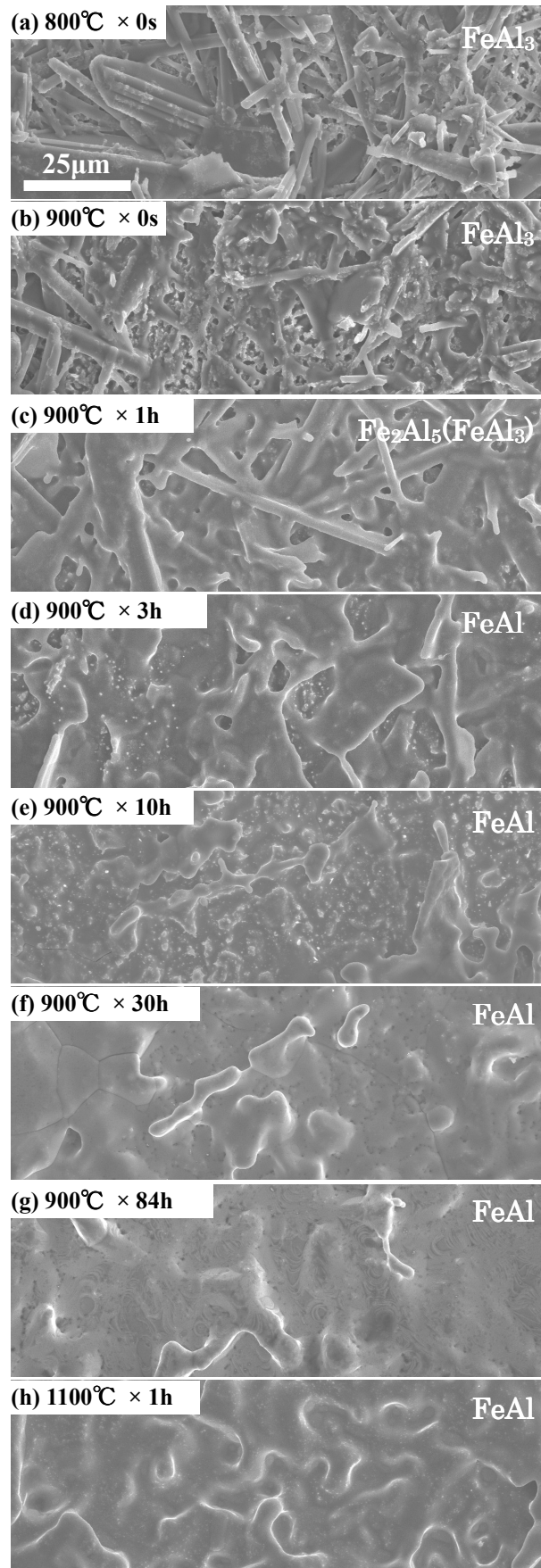


Fig. 4-10 Surface SEM images of aluminized specimens after the diffusion treatment at 800°C for 0h (a) and at 900°C for 0~84h (b)~(g) and at 1100°C for 1h (h).

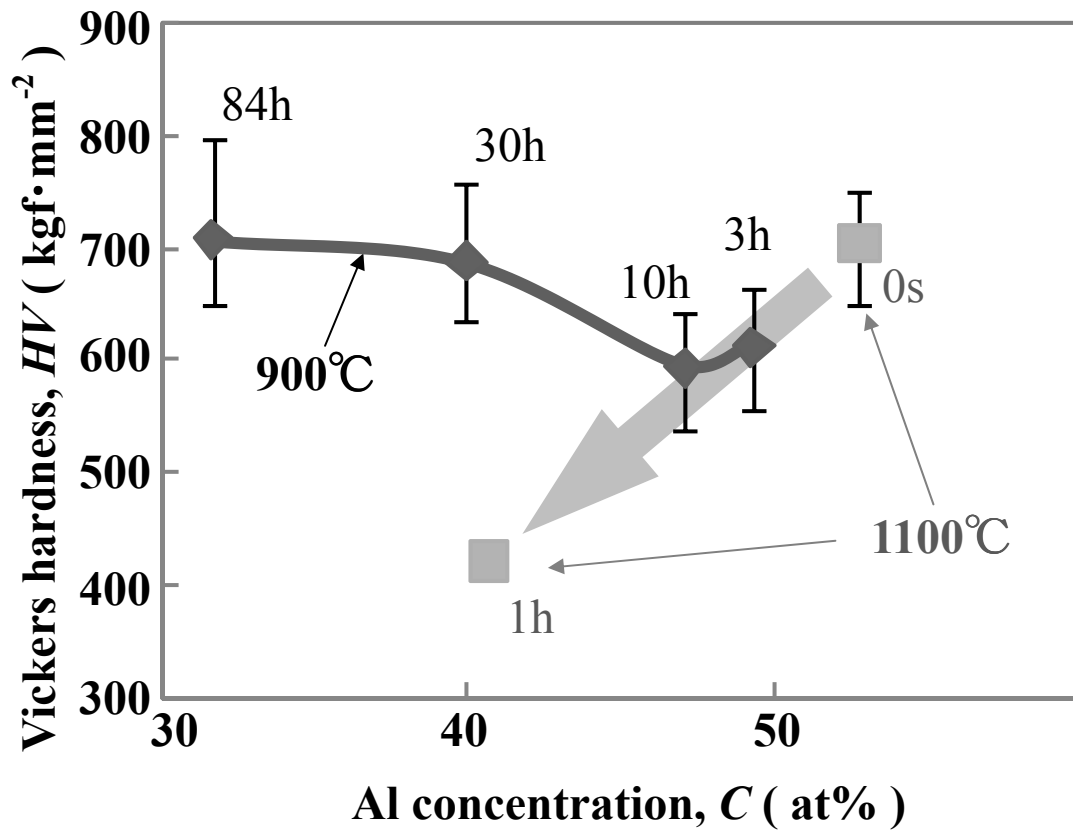


Fig. 4-11 Relationship between Al concentration and hardness of FeAl coatings.

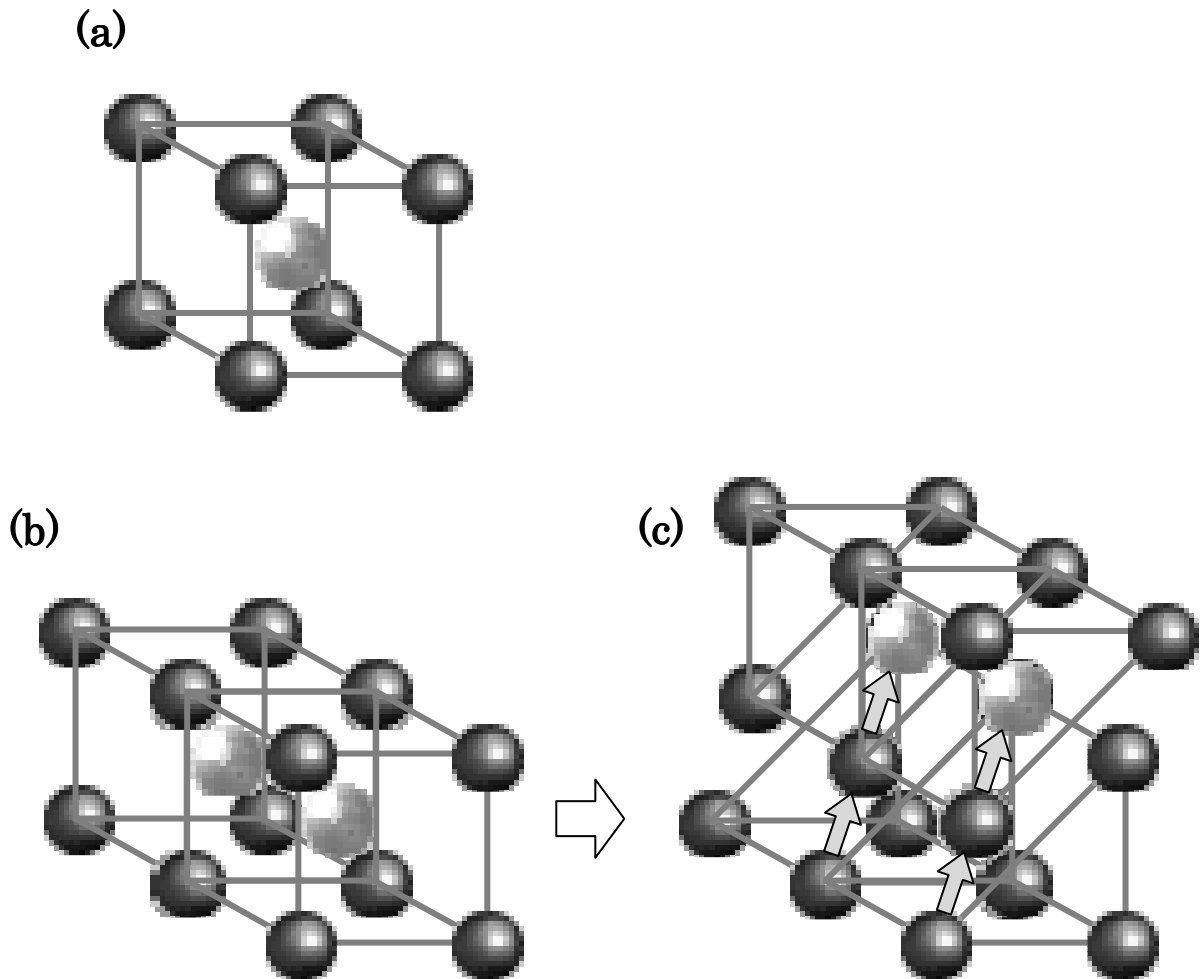


Fig. 4-12 The schematic drawing of the crystal structure of FeAl and deformation of the crystal.

第4章の文献

- [1] 平野賢一, 菱沼章道 : 日本金属学会誌, 32, (1968) 516-521
- [2] 西田恵三, 山本強, 永田卓雄 : 日本金属学会誌, 34, (1970) 591-596
- [3] 西田恵三, 成田敏夫 : 日本金属学会誌, 35, (1971) 269-276
- [4] K. Bouché, F. Bargier and A. Coulet : *Materials Science and Engineering*, A249, (1998) 167-175
- [5] T.H. Sohn and M.A. Dayananda : *Scripta Materialia*, 40, (1999) 79-84
- [6] T. Helander and J. Ågren : *Acta Materialia*, 47, (1999) 1141-1152
- [7] S. Kobayashi and T. Yakou : *Materials Science & Engineering*, A338, (2002) 44-53
- [8] Ch. Christoglou, N. Voudouris and G.N. Angelopoulos : *Surface & Coatings Technology*, 155 (2002) 51-58
- [9] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomoya and T. Suzuki : *Acta Materialia*, 52 (2004) 2173-2184
- [10] T. Sasaki and T. Yakou : *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 2131-2139
- [11] D. Naoi and M. Kajihara : *Materials Science & Engineering*, A459, (2007) 375-382
- [12] K. Kamasaki and T. Yakou : *Tetsu-to-Hagané*, 94 (2008) 28-34
- [13] T. Odo, T. Sasaki, T. Yakou, A. Umeda and M. Tomaru : *Tetsu-to-Hagané*, 95 (2009) 31-36
- [14] Y.A. Chang, L.M. Pike, C.T. Liu, A.R. Bilbrey and D.S. Stone : *Intermetallics*, 1 (1993) 107-115
- [15] J.W. Cohron, Y. Lin, R.H. Zee and E.P. George : *Acta Materialia*, 46 (1998) 6245-6256
- [16] X. Amils, N. Nogués, S. Suriñach, J.S. Muñoz, L. Lutterotti, S. Gialanella and M.D. Baró : *Nano Structured Materials*, 11 (1999) 689-695
- [17] J.H. Westbrook and R.L. Fleischer : *INTERMETALLIC COMPOUNDS. Structural Applications of Intermetallic Compounds.* (John Wiley & Sons Ltd, West

Sussex, 2000) pp. 206-211

- [18] T. Yakou, T. Sasaki and S. Kobayashi : *Tetsu-to-Hagané*, 89 (2003) 1178-1182
- [19] D. Risanti, J. Deges, L. Falat, S. Kobayashi, J. Konrad, M. Palm, B. Pöter, A. Schneider, C. Stallybrass and F. Stein : *Intermetallics*, 13 (2005) 1337-1342
- [20] K. Kamasaki and T. Yakou : *Tetsu-to-Hagané*, 94 (2008) 258-264
- [21] L.M. Pike, C.T. Liu and Y.A. Chang : *Metallurgical and Materials Transactions*, 29A (1998) 1911-1915
- [22] J.L. Jordan and S.C. Deevi : *Intermetallics*, 11 (2003) 507-528
- [23] F. Abe, S. Muneki and K. Yagi : *Journal of Materials Science*, 32 (1997) 513-522
- [24] 三浦憲司, 福富洋志, 小野寺秀博 : 見方・考え方 合金状態図 (株式会社オーム社, 東京, 2005) pp. 26-27
- [25] A. Fraczkiewicz, A.S. Gay and M. Biscondi : *Materials Science & Engineering*, A258 (1998) 108-114
- [26] D.G. Morris and M.A. Muñoz-Morris : *Intermetallics*, 13 (2005) 1269-1274
- [27] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby and J. P. Banks : *Surface & Coating Technology*, 201 (2007) 6253-6260
- [28] C.G. Mckamey, P.J. Maziasz, G.M. Goodwin and T. Zacharia : *Materials Science and Engineering*, A174, (1994) 59-70
- [29] M. Eumann, M. Palm and G. Sauthoff : *Intermetallics*, 12 (2004) 625-633

