

UDC 621.793.4 : 621.357 : 669.15'24'26-194.3 : 669.14.018.8

論 文

Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Ni 3 層電析層の拡散*

岡 田 健**・西 田 恵 三***

On the Diffusion of Ternary Electrodeposited Layers
of Fe-Ni-Cr and Fe-Cr-Ni

Ken OKADA and Keizo NISHIDA

Synopsis:

The study of diffusion coating on iron has been carried out. The object of this study is how the surface layer of iron can be converted into an Fe-Ni-Cr alloy such as austenitic stainless steel.

The diffusion process chosen for this experiment was solid state process, which was carried out by preparation of ternary metal layers by means of electrodeposition in an order nickel-chromium or chromium-nickel on substrate, followed by heat treatment in the temperature range from 600°C to 1 000°C. In the previous paper, data on the diffusion couples consisting of Fe-Cr, Fe-Ni or Cr-Ni, were given. On the basis of these information and thickness of the interface layer in the ternary layers, the time to associate together three elements and the thickness of the diffusion layers consisting of the three elements were presumed.

The time to associate was in accord with that assumed, but the thickness of the diffusion layers were greater than the expected value. The thickness and composition of the diffusion layers were determined by optical microscopy and electron probe micro analysis. One of the reasons that the latter results were shown, is considered that nickel dissolving iron or chromium has penetrated rapidly into grainboundaries.

1. 結 言

著者らは、電析を用いて拡散対を作製し、拡散現象を利用することにより鉄鋼表面のステンレス鋼化を目的として種々検討を行ってきた。前報まで^{1)~5)}に2元系として、電解鉄上にCr¹⁾、あるいはNi²⁾を、さらに、電解Ni上にCr³⁾をそれぞれ電析した拡散対における固相拡散について述べた。それらの結果によると、いずれの系においても、600°C付近で合金層の生成することが光学顕微鏡下において認められた。

また、同時に2元素以上を鉄鋼表面に浸透させることについての報告は少なく⁶⁾、この場合は、処理温度の高い点、浸透元素の濃度に限界を有するなどの欠点がかかる。

以上のことがらを背景に本報告は、上記鉄鋼表面のステンレス鋼化へのアプローチである。すなわち、2元素以上の同時浸透に対して多層電析層間での拡散、さらに比較的低温処理による合金層の生成などを考慮に入れたものである。そこで、第一段階として、電解鉄上にCrを、その上にNiを、あるいは、電解鉄上にNiを、

さらにCrをそれぞれ施した拡散対を作製してその拡散現象について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 拡散対試料の作製

拡散対試料の作製方法は、前報^{1)~5)}までと同様である。その概略は次のとおりである。純鉄(電解鉄, 99.9%Fe以上)表面を研削し平滑な状態にしたのち、試料をトリクレン脱脂、アルカリ脱脂、酸洗いエッチングなどの前処理を施し、この電解鉄上に所定の厚さのCr, Niを必要な順序で電析し、Fe, Cr, Niの3層より成る拡散試料を作製した。なお、使用した電析浴の浴組成、および電解条件は、Table 1に示した。

2.2 中間電析層厚さと熱処理条件

3層拡散試料に一定温度で熱処理を施す場合、中間に施した電析層厚さによつて両側成分元素の会合に要する熱処理時間が変わってくる。しかし、その時間は、それぞれ2元系拡散対において得られた熱処理時間と、そのとき生成した拡散層の厚さとの関係より推定することができる。前報^{1)~3)}までのFe-Cr, Fe-NiおよびNi-Cr

* 昭和54年6月13日受付 (Received June 13, 1979)

** 芝浦工業大学 (Shibaura Institute of Technology, 3-9-14 Shibaura Minato-ku 108)

*** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

Table 1. Plating composition and conditions.

Bath composition		Condition
CrO ₃	250 g/l	Temperature 50°C
H ₂ SO ₄	25 g/l	Current density 30A/dm ²
		Duration 25 h
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300 g/l	Temperature 50°C
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 g/l	Current density 4.5A/dm ²
H ₃ BO ₃	30 g/l	Duration 10 h

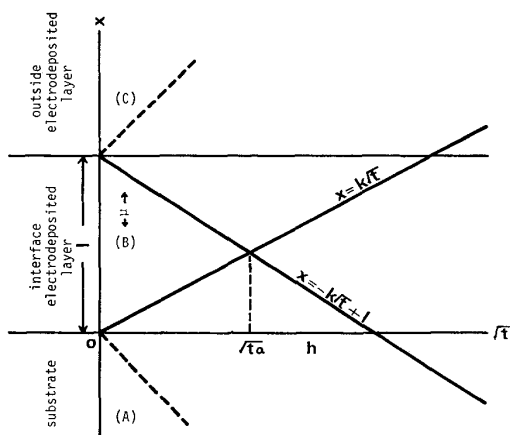


Fig. 1. Schematic relationship between the square root of duration time and diffusion layer thickness at interface layer.

のそれぞれの場合、一般に知られている拡散の放物線則である(1)式が成立した。

$$x = K\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (1)$$

x : 生成拡散層厚さ (μ)

t : 拡散時間 (h)

K : 比例定数

3層拡散試料についてこの関係を模式的に示したものが Fig. 1 である。A部を素地部、B部を厚さ l (μ) の中間電析層部、そしてC部を外側電析層部とし*、AとBとの境界線を $\sqrt{t}$ 軸に、すなわち $x=0$ とした。ここでA-B間において拡散層厚さは、(2)式

$$x = K_1\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (2)$$

にしたがつて成長する。ただし、 K_1 は、B側へ拡散するAの拡散速度の比例定数である。中間電析層厚さを l とするとB-C間における拡散層厚さは、(3)式

$$x = -K_2\sqrt{t} + l \quad \dots\dots\dots (3)$$

にしたがつて成長する。ただし、 K_2 は、B側へ拡散するCの拡散速度の比例定数である。すなわち、この2本の直線の交点が3元素会合時間に対応すると考えられる。

* 以下A部の金属元素をA、B部の金属元素をB、C部の金属元素をCとする。

Table 2. K_1 and K_2 obtained by the results of experiments on Fe-Cr, Fe-Ni, Ni-Cr, diffusion couples.

Temperature	$K_1 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$		$K_2 \mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$	
	Fe·Cr	Fe·Ni	Cr·Ni	Ni·Cr
600°C	0.9	1.4	0.8	0.5
700	3.5	3.0	2.1	1.4
800	6.5	4.7	3.5	2.2
900	9.1	6.8	5.3	3.0
1 000	12.0	7.2	6.7	3.9

そこで会合時間を t_a^{**} とすると、(2)、(3)の両式から(4)式

$$\sqrt{t} = l(K_1 + K_2)^{-1} = \sqrt{t_a} \quad \dots\dots\dots (4)$$

を得る。すなわち、会合時間の平方根 ($\sqrt{t}$) と比例定数の和 ($K_1 + K_2$) には、反比例の関係が成立する。これらの関係より、 K_1 、 K_2 、そして l がそれぞれ既知であれば、3元素会合時間が求められる。ここで K_1 と K_2 の値は、前報^{1)~3)} までの2層拡散対より求めたものを Table 2 に示した。なお、これらを求めるにあたり次に示すような仮定を設けた。すなわち、まず、2元素拡散対の初期界面を、熱処理後確認しなければならないが、各成分の拡散速度の相違、たとえば、Fe-Ni、Ni-Cr の各系では粒界への拡散が示されることなどにより、これを確認測定することは困難であつた。そこで、XMA 結果により拡散が両素地に同時に進行し一方の成分の同じ側において減少する量と、相手側で増加する量とが等しいものと仮定し、図式的に初期界面を求めた。なお、粒界などへ浸入したものについては、平均値を用いた。このようにして求めた界面を基準にして一方の側での拡散層厚さ x を求め、これより K_1 、 K_2 を算出した。得られた K_1 、 K_2 を(4)式に代入し、 $\sqrt{t} = (K_1 + K_2)^{-1}$ の関係を Fig. 2 に示した。この図から中間電析層厚さ l と3元素の会合する時間との関係を決定した。たとえば、Fe-Ni-Cr*** すなわち、素地 Fe 上に Ni の電析層を、次いで Cr 電析層を有する3層の拡散試料を 600°C で拡散処理を行う場合、Table 2 から $K_1=1.4$ 、 $K_2=0.5$ であり $(K_1 + K_2)^{-1}=0.53$ となるので熱処理時間は $l=5(\mu)$ の場合で約 7 h 程度、同様にして 1000°C での拡散の場合は、 $K_1=7.2$ 、 $K_2=3.9$ より、 $(K_1 + K_2)^{-1}=0.1$ が得られ熱処理時間は、 $l=5(\mu)$ の場合で約 0.2 h ということになる。また、Fe-Cr-Ni 3層拡散試料の場合も同様にして 600°C における熱処理では、 $l=5(\mu)$

** (2) 式、(3) 式における l は同一のものであるが、とくに会合の時間を考慮に入れて t_a とした。

*** 以後、元素名順に素地鉄、中間電析層、表面電析層が対応するものとして説明を省略する。

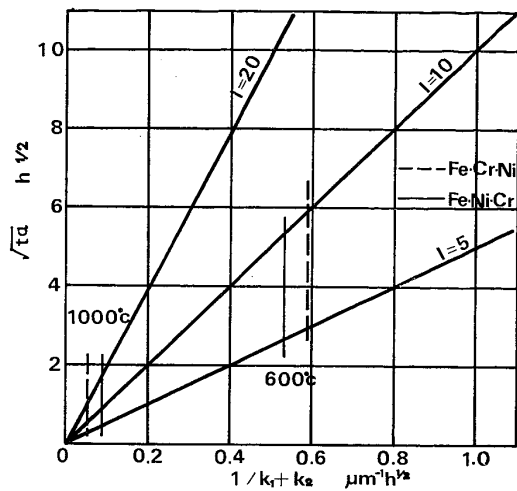


Fig. 2. Relationship between t and $1/K_1 + K_2$ with interface layer thickness.

の場合, 8.5 h, 1000°C 熱処理の場合は $l=5\mu$ で 0.1 h 程度の熱処理で3元素の会合がなされるということになる. そこで本実験では, 会合前後の拡散層の生成を考慮に入れて, 600°C~1000°C で, 3~7 h 熱処理を行い拡散現象の観察をした. 熱処理は, BaCl₂, NaCl, KCl の混合塩浴中に行い, 加熱保持後は, 直ちに水冷を行

った. なお, 中間電析層厚さは, 多少の誤差を含むが 10~20 μ (最大 $\pm 5\mu$) とした.

2.3 拡散層厚さ, 組織, 組成検査

拡散層断面を鏡面に仕上げた後, XMA (日本電子社製, 走査型電子顕微鏡に分光結晶を装備, 操作条件は, 加速電圧 25 kV, 試料電流 2×10^{-8} A, ビーム径 1 μ 以下) により, 拡散層の生成状態を面分析により, また拡散層およびその近傍の濃度分布を線分析によつて調べ, 同時にその組成変化点から, 2元素のときと同様拡散層厚さを求めた. また, 同試料断面の鉄側, 中間電析層部, および外側電析層部を, それぞれピクリン酸, 塩酸, 濃硝酸などを用いて腐食し, 顕微鏡組織を観察した. さらに, 各試料の Cr あるいは Ni よりなる外側電析層部より順次エメリー紙で削り各面に対してX線回折を行つた. 得られた回折線は, ASTM カードと照合して拡散層の結晶形および組成の同定を行つた.

3. 実験結果

3.1 顕微鏡組織

a) Fe-Cr-Ni 拡散試料

各熱処理条件下において得られた拡散層の顕微鏡組織

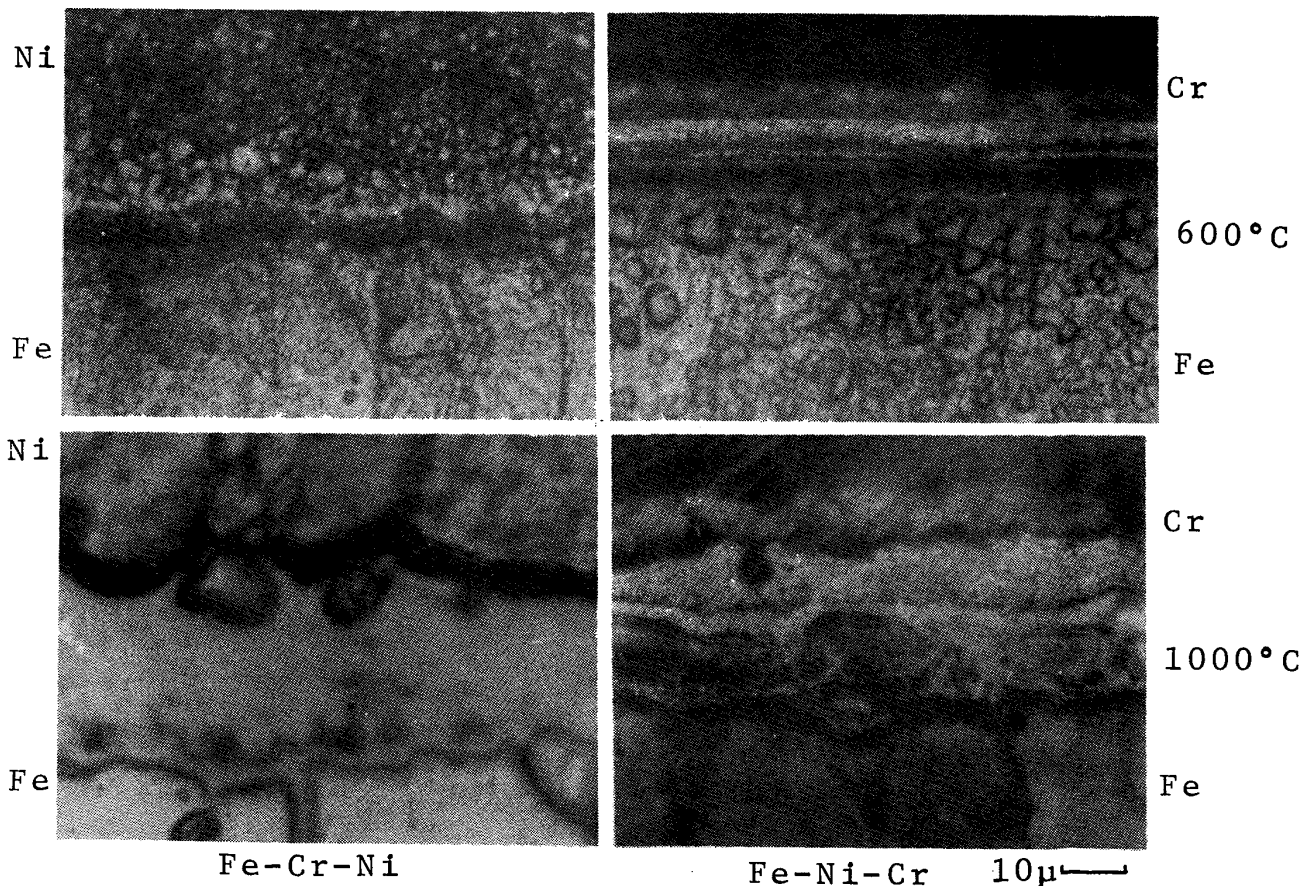


Photo. 1. Optical microstructure of diffusion layers, heat treated at 600° and 1000°C for 5 h. (Initial interfaces layer is 10 μ m thick)

の代表例として中間電析層厚さ、約 10μ 、熱処理時間 5 h の試料を Photo. 1 に示した。Fig. 2 より、 600°C 処理の場合、5 h 程度では 3 元素の会合はなされないが、

顕微鏡下でも、それが確かめられた。 1000°C 処理の場合、5 h 経過すれば、3 元素の会合がなされた後かなりの時間が過ぎているためかその様相は、 600°C 処理の場

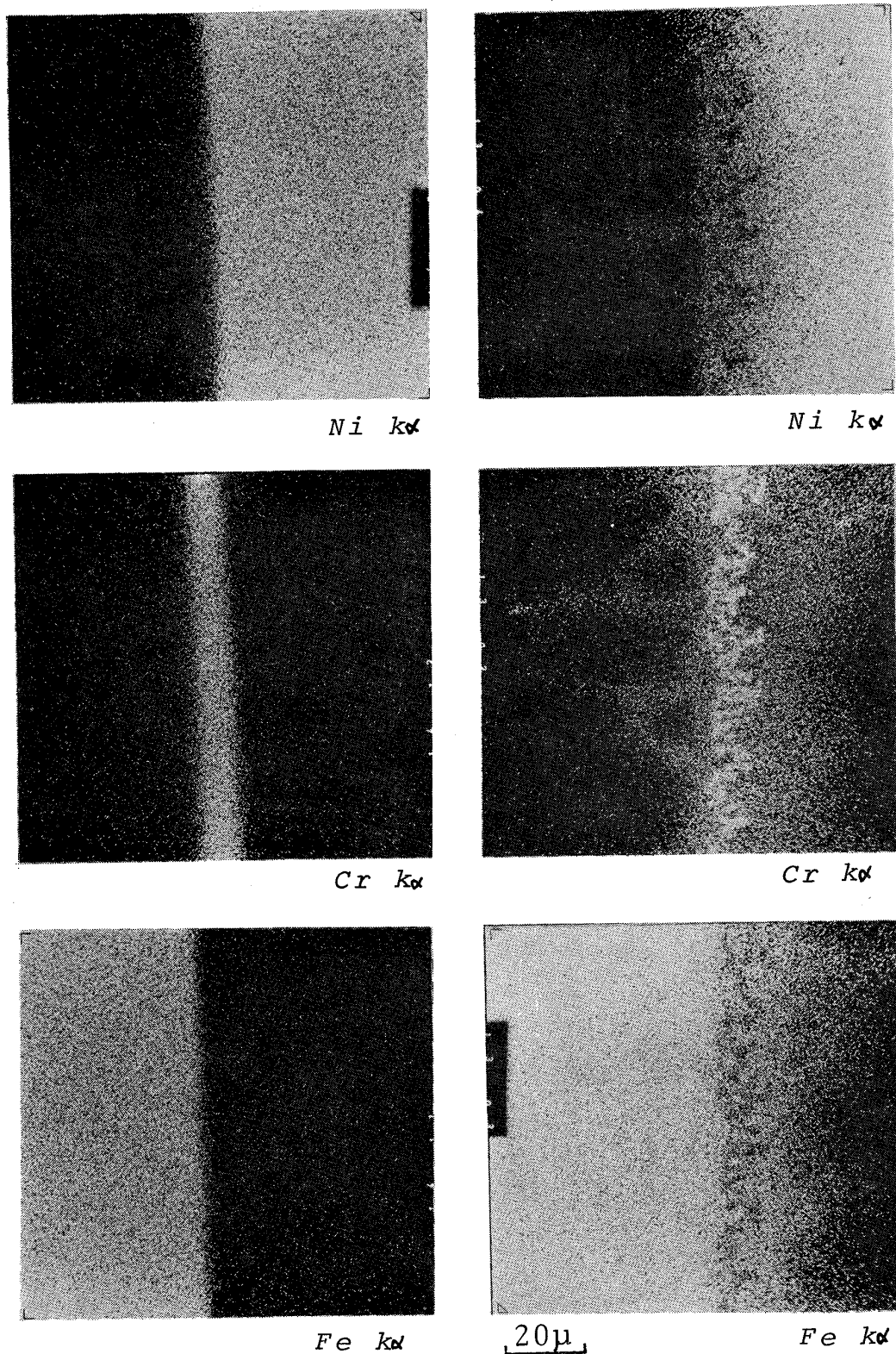


Photo. 2. X-ray images of XMA showing distribution of Fe, Cr, and Ni at the diffusion layer heat treated at 600° and 1000°C for 5 h. (Initial interfaces layer is $10\mu\text{m}$ thick)

合とかなりの相違が示された。また、この1000°C処理では、中間電析層の残留したものと思われる小粒状のCrが示された。同一処理時間における処理温度の影響は、3h処理の場合、拡散層厚さは、600°C処理下でわずか数 μ であるのに対して1000°C処理では、25~50 μ にまでその成長が示された。

b) Fe-Ni-Cr 拡散試料

前項と同条件下で得られた顕微鏡組織を同 Photo. 1に示した。この場合も、Fig. 2より600°C処理における3元素の会合推定時間は長くを要する。本顕微鏡組織では、中央部にNi電析層と思われる層が存在し、会合のなされていない様相を示した。一方1000°C処理においては、Fe-Cr-Ni 拡散試料と同様に3元素の会合はすでになされているため、中央部分は比較的均一な拡散層と思われる層が認められる。また、Fe-Cr-Ni 拡散試料にも認められたことであるが鉄側粒界への浸透が認められる。同一処理時間における処理温度の拡散層厚さへの影響については、たとえば3h処理の場合、600°C処理では、3元素の合金層は認められないのに対して1000°C処理では、10 μ 程、また7h処理では、600°Cにて2元合金層10 μ 程から、1000°Cにての2元、3元合金層含めて30 μ 以上の拡散層の生成が認められた。

3.2 XMA 分析

a) Fe-Cr-Ni 拡散試料

各種熱処理条件下において得られた拡散層について行ったXMA分析結果の代表例として前出の顕微鏡組織を示したものと同一試料の場合すなわち600°C、1000°Cの各処理温度で5h処理を施したもののについてPhoto. 2にその面分析結果を示した。なお、このときの中間電析層厚さは、約10 μ である。これらによると、600°C、5h処理の場合、外側Ni層はいうまでもなく、Cr中間電析層へも鉄の拡散は非常に少ない。また、それに対応して、Cr電析層部、および鉄側へのNiも少ない。一方1000°C、5h処理の場合、鉄の拡散状態は、中央部に位置したCr中間電析層部を通して

Ni側まで浸入している様子が示された。中間電析層のCrは、初期の位置と考えられる個所に小粒状に一部残留し、また、他は両電析層側に比較的深く浸透しており、とくに鉄側においてはその粒界を通して20~30 μ 程も深く浸入している様相が示された。一方Niは、Cr中間電析層を通り鉄側に樹枝状に浸入していることが認められた。したがって、Fe、Ni、Crそれぞれが粒界を通って浸透した状態が示されている。さらにFig. 3に同試料面の線分析結果を示した。その結果によれば、600°C処理の場合、3元素会合の拡散層は、顕微鏡組織、面分析結果等いずれにおいても明瞭な拡散層としては示されなかつたが、本分析においても同様であつた。これに対して、1000°C処理の場合は、比較的厚い、40 μ 程の3元素会合の拡散層が認められた。またそのとき、Fe側へは中間電析層のCrと外側のNiとが、またNi側へは同じく中間電析層のCrとFeが拡散していることが認められた。中央部の3元素会合層は、20%Cr、40%Ni、40%Feよりなる合金層が25~30 μ 程度の厚さで生成された。また、Cr層は、面分析結果においても示されたように一部粒状に残留しているため線分析の解析線においても、それに対応した乱れが示された。

b) Fe-Ni-Cr 拡散試料

a)と同様の熱処理条件下において得られた拡散層のXMAによる面分析結果をPhoto. 3に示した。600°C、5h処理の場合、Fe-Ni中間電析層界面では、2元系の拡散層の生成が認められたが、Ni、Cr界面においては、わずかに拡散層の生成が認められたにとどまり、これら3元素の会合はなされていない。また、1000°C、5h処理の場合、鉄は中間電析層を通ってCr側まで拡散、同時にCrも中間電析層を通ってFe側へ50 μ 程もその浸透が認められた。また、中間電析層であるNiはCr、Feの両側へ浸透が示された。さらに、外側電析層であるCrは、Fe側でNiの位置に重畳して示された。Fig. 4に示した線分析結果によると、600°C5h処

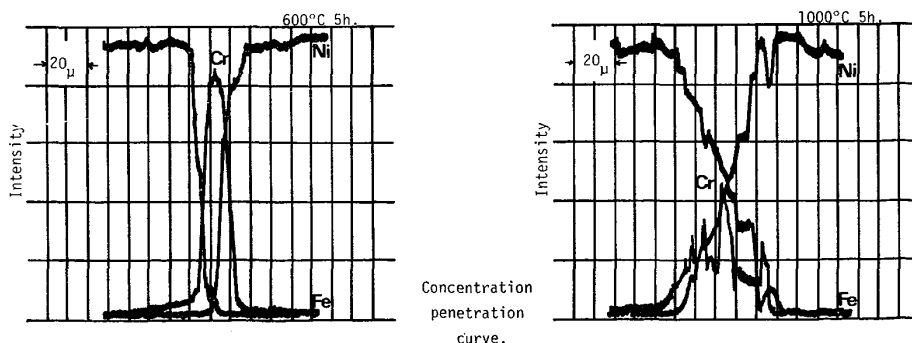


Fig. 3. Scanning profiles of diffusion layer. (Fe-Cr-Ni)

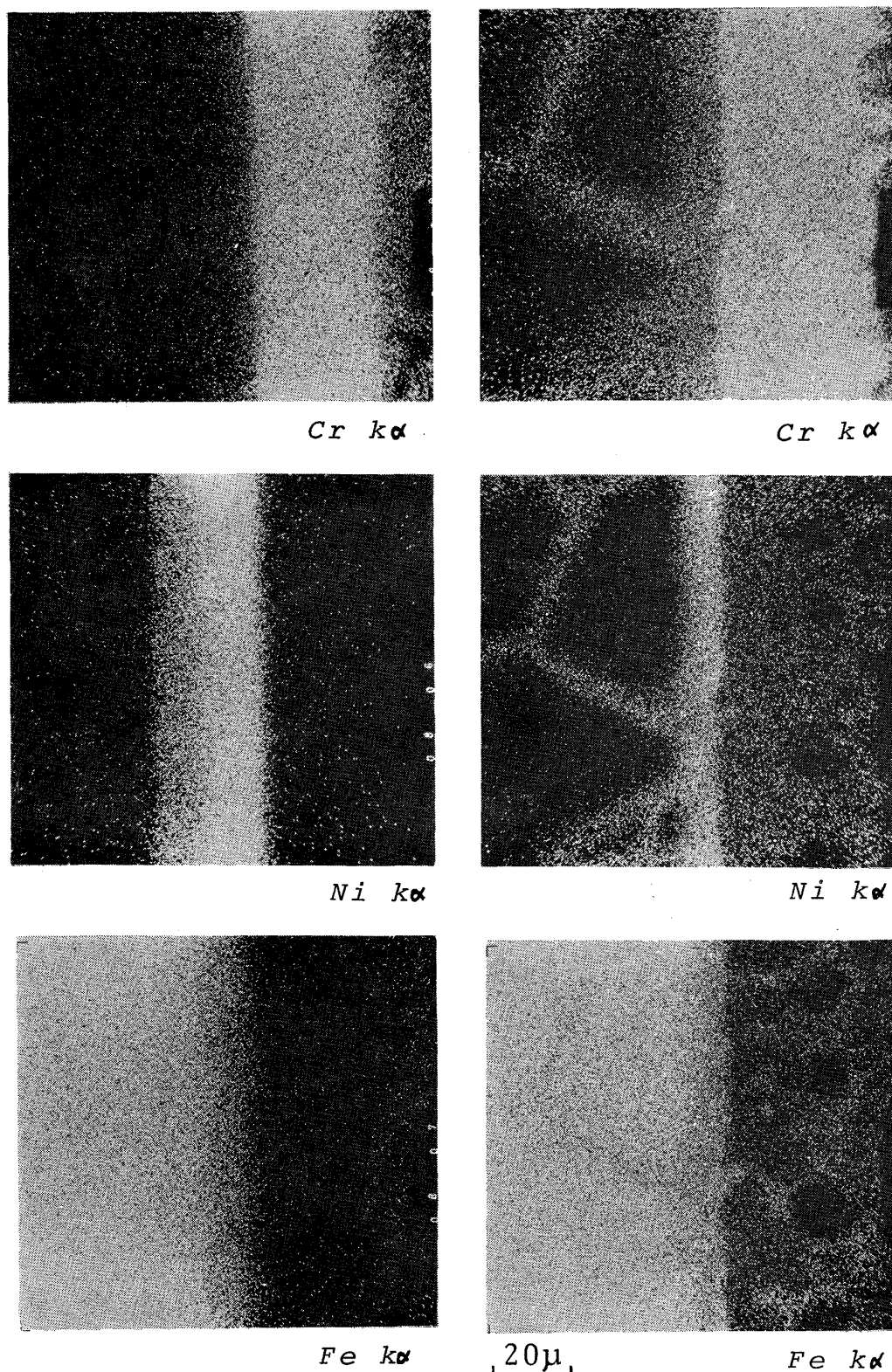


Photo. 3. X-ray images of XMA showing distribution of Fe, Ni, and Cr at the diffusion layer heat treated at 600° and 1000°C for 5 h.
(Initial interfaces layer is 10 μm thick)

理では、その濃度分布からも上述のように3元素の会合はなされていないようであつた。また、1000°C 処理の場合は、比較的厚く3元素の会合した拡散層が認められ

た。その合金濃度は、20%Cr, 60%Ni, および 20%Fe であり、その厚さは 30~35 μ であつた。また、粒界部と思われる個所では、面分析結果と対応して、それぞれ

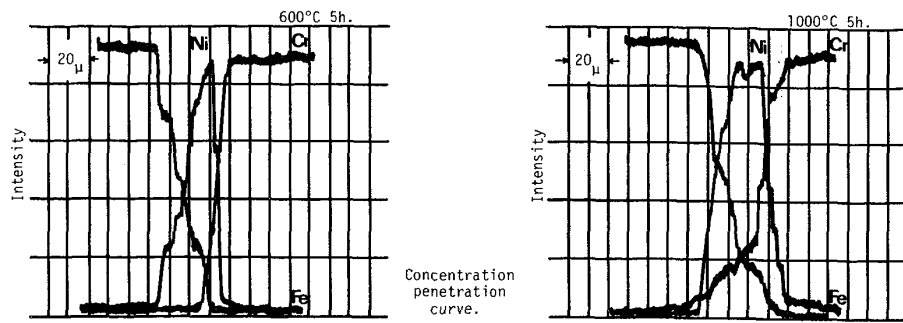
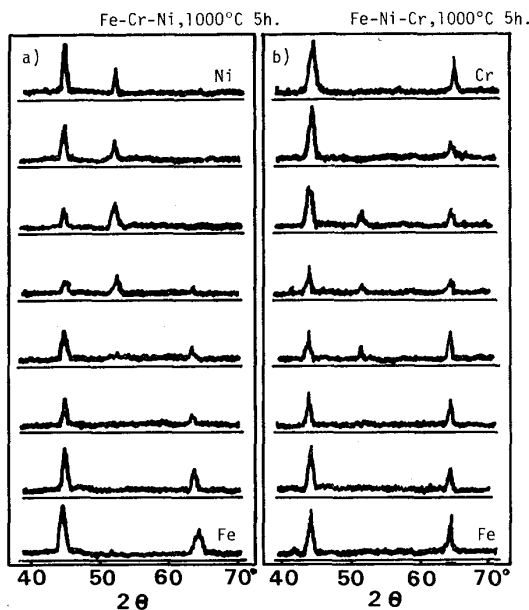


Fig. 4. Scanning profiles of diffusion layer. (Fe-Ni-Cr)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns from diffusion layers. (CuK α X-ray)

Fe-Ni, Ni-Cr の両元素の存在が示され共に拡散が行われていた。

3.3 X線回折

3.2 項で示した XMA 分析結果より 3 元素の会合が認められる拡散層を生成した試料について、その層部の X線回折を行つた。

a) Fe-Cr-Ni 拡散試料

Fig. 5(a) に、1000°C, 5h 熱処理を行つた試料における X線回折線図を示した。回折線は、表面の Ni を示す回折線、次に Ni の回折線よりわずかに低角度側に移行した Ni の固溶体と考えられる回折線との混合、Cr に近い Cr の固溶体と考えられる回折線と先の回折線との混合、さらに Cr の回折線と多少高角度側に移行した Cr の回折線、また、この回折線と Fe に近い回折線の混合した回折線、 α Fe よりも多少低角度側へ回折角が移行した回折線、および Fe 素地の回折線と変化していることが認められた。すなわちこれらの回折線の変化

から、拡散層部において、fcc 部、bcc 部のように結晶構造が異なる 2 層が生成することが認められた。

b) Fe-Ni-Cr 拡散試料

上記と同条件下において得た拡散層の X線回折線図を Fig. 5(b) に示した。回折線は、表面より Cr の回折線、Cr の回折線とそれより多少高角度側に移行した回折線との混合、Ni に近いものと考えられる回折線との混合、さらに fcc 構造を有する Ni の回折線より多少低角度側に移行した回折線、次にそれと α Fe に近い回折線との混合、そして素地 Fe の回折線と変化していることがわかつた。

4. 考 察

2 元系拡散対^{1)~3)}の場合の拡散条件と、その結果得られた拡散状態を基本にして、3 層の電析拡散試料を作製し、拡散実験を行つた。そして示された拡散層厚さと、加熱時間との各熱処理温度ごとにプロットしたものが Fig. 6(a), (b) である。Fig. 6(a) は Fe-Cr-Ni, 同図(b)は、Fe-Ni-Cr の拡散試料の場合である。いずれの中間電析層を有する場合もほぼ類似した傾向が示された。その結果、3 元素会合点は、2 元系より推定した会合点とはほぼ一致するが、その会合後における 3 元素共存の拡散層厚さは、推定線から偏倚する傾向が示された。この偏倚の割合を、両中間電析層に対して比較すると、中間電析層を Cr とした場合の方が大きくなる傾向が示された。さらに Cr を中間電析層とした場合、とくに、偏倚の割合は Fe 側と外側電析層とでは異なり、Fe 側の方が大きかつた。この偏倚の原因として次のことが考えられる。2 元系拡散層の Fe-Cr 合金と、Cr-Ni 合金とが互いに拡散することをもとにして、Fe-Cr-Ni 3 元素合金層の厚さを時間に対して示した直線 (Fig. 6 参照) から合金層厚さを推定したが、Photo. 1, Photo. 2 に示したように、Fe-Cr-Ni 3 元素共存の Fe-Cr 界面は、Fe-Cr 2 元系拡散¹⁾の場合と異なり、Ni-Fe 拡散²⁾⁵⁾⁷⁾において示されたと同様、その界面は波状であり

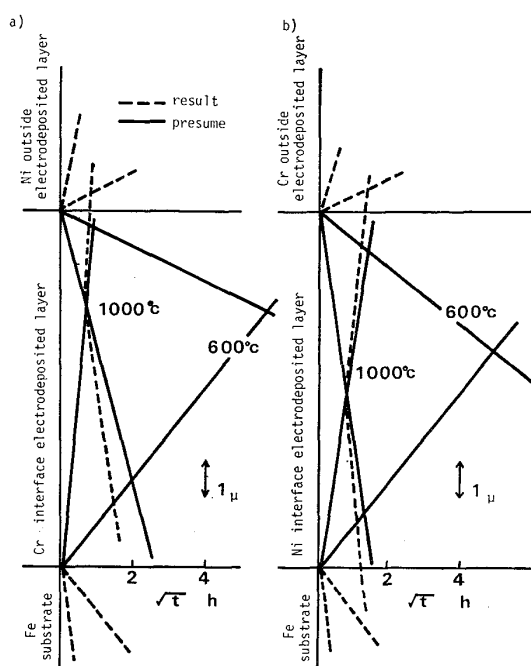


Fig. 6. Schematic illustrations of relationship between the square root of duration time and diffusion layer thickness.

Interface layer 10μ thick and heat treatment. Initial temperatures 600° and 1000°C .

粒界への大きな侵入が示された。また、Fig. 5 の X 線回折より fcc 結晶構造が Fe 側で比較的深い所においても見られた。このことは、外側電析層の Ni が Cr の粒界を通つて比較的速く Fe 側に拡散して、Cr とともに Fe 粒界へ侵入²⁾³⁾⁷⁾したものと考えられる。すなわち Photo. 1 に示したように中間電析層部に Cr が残留していることから Ni は Cr 粒界を通るとき Cr を固溶して Fe 部に達し、さらに Fe 粒界へも侵入した。また Cr は、Ni, Fe を固溶しそれによつても拡散が助長され、3 元素会合後、3 元合金層厚さが推定直線より偏倚したものと考えられる。また Cr 層が粒状に残留されたことは、Cr 中への Ni の固溶範囲が Ni に対する Cr の固溶範囲に比して狭いこと、前報⁷⁾でも報告したように Cr 側への Fe の拡散速度が Fe 中への Cr の拡散速度に比較して遅かつたため、この拡散時間においては、粒子の比較的大きい Cr 粒に対しては、Ni, Fe とともに粒界から拡散し完全に固溶し得なかつたためによるものと考えられる。また、いずれを中間電析層とした場合とも Fe

側で偏倚が見られた。この主な原因は、先に述べたように Ni の Cr, Fe 粒界への侵入が大であつたことにも帰因すると考えられる。このことは、Photo. 1, 2 および 3 に示した顕微鏡組織、XMA 分析において示され、また、Fig. 5 に示した X 線回折でも比較的内側において僅少の fcc 構造と思われる層が見られたことから、特に Ni を中間電析層とした場合は、Cr を中間電析層とした場合に比較して 3 元素共存の拡散層厚さはうすく、粒界部への浸透はかなり深いという実験結果に対応するものである。

5. 結 言

Fe-Cr-Ni, Fe-Ni-Cr の各 3 層拡散試料を作製し、その 3 元素会合時間、3 元素共存拡散層厚さを、Fe-Cr, Fe-Ni, および Ni-Cr などの 2 元系において見られた拡散¹⁾²⁾³⁾から推定した値と比較した。3 元素会合時間は推定した値とほぼ一致した。本実験の場合高温処理においてはそれが確かめられた。また、その時、会合後の生成拡散層厚さは、推定直線より偏倚する傾向が示された。この主な原因としては、Ni の粒界侵入および合金濃度による拡散係数の違いなどが考えられる。すなわち、多くの場合、3 元合金層の厚さは薄く粒界への拡散が大きかつた。また、Cr 中間電析層を用いた拡散においては、拡散時間が十分でない場合、アイランドのような形で Cr 粒子が中間電析層部に残留することが示された。

文 献

- 1) 岡田 健, 松本誠臣, 呂 戊辰: 金属表面技術, 25 (1974) 5, p. 256
- 2) 岡田 健, 松本誠臣, 呂 戊辰: 金属表面技術, 26 (1975) 8, p. 358
- 3) 岡田 健, 松本誠臣, 呂 戊辰: 金属表面技術, 26 (1975) 8, p. 363
- 4) 岡田 健, 松本誠臣: 鉄と鋼, 62 (1976) 3, p. 399
- 5) 岡田 健, 松本誠臣: 鉄と鋼, 62 (1976) 12, p. 1532
- 6) 細井祐三, 近藤秀一: 金属表面技術, 18 (1967) 2, p. 62
- 7) T. USTAD, H. SØRUM: Phys. Stat. Sol (a), 20 (1973) p. 285