

# 溶融マグネシウム-珪素浴による 鉄鋼の珪素浸透法

犀川 浩\*・小野 徹\*<sup>2</sup>・峯岸 知也\*・諸住 正太郎\*<sup>3</sup>

Siliconizing of Iron by Molten Magnesium-Silicon Alloy Bath  
Hiroshi SAIKAWA, Tohru ONO, Tomoya MINEGISHI and Shotaro MOROZUMI

**Synopsis :** A molten magnesium-silicon alloy bath containing 1 to 12 mass% of silicon was used for siliconizing iron by keeping the specimen in the bath for 180-900s at 973-1123K. The composition of siliconized layer, which consisted of fine-grained and columnar-grained sublayers, was identified almost the same as  $Fe_3Si$ , using the Energy Dispersive Spectrometer and the X-ray Diffractometer. Micro-Vickers hardness number of the layer was about 500. The thickness of the layer varied with the siliconizing temperature and time. Then the diffusion coefficient was calculated as,

$$D=1.91 \times 10^{-4} \exp[-152.6(\text{kJ/mol})/RT] (\text{m}^2/\text{s}) \text{ for Mg-3\%Si alloy bath, and}$$

$$D=4.54 \times 10^{-4} \exp[-163.5(\text{kJ/mol})/RT] (\text{m}^2/\text{s}) \text{ for Mg-12\%Si alloy bath.}$$

On the growing way of the columnar-grained sublayer which is thicker than the fine-grained sublayer, insoluble particles deposited on the surface of the specimen can be taken and dispersed into the layer by this siliconizing process.

**Key words :** diffusion ; magnesium ; siliconizing ; surface treatment.

## 1. まえがき

鉄鋼の表面処理法の一つとして珪素浸透法(浸珪法)があり、その具体的な技法としては粉末充填法、気相法などがある。いずれもその歴史は古く、とくに粉末充填法は、Ihrig<sup>1)</sup>が気相法の起源とみられるSiCと塩素の反応を利用した技法を発表する以前から知られている。しかし、粉末充填法は反応が遅く高温を必要とし、気相法では通常の処理条件では浸珪層が多孔質となりやすいなどの欠点がある。それゆえ、健全な無孔質層の形成について研究が集中し、わが国でもかなりの成果を上げてきたが<sup>2-9)</sup>、現在、この技法が必ずしも完成されているとはいえない。

一方、著者等は鉄鋼表面に炭化珪素粉末の薄層を堆積させ、それを溶融マグネシウム浴中に浸漬したときに鉄鋼表面上に炭化珪素粒子を分散複合化した浸珪層が形成されることを見出し、その応用として浸珪層内に各種の金属および化合物の粒子を分散させることができた<sup>10)</sup>。その研究過程において、溶融Mg-Si浴による鉄鋼浸珪処理についてこれまでの浸珪法とは違った様相がみられたので、その基礎的研究を行った。ここに、その結果について報告する。

## 2. 試料および実験方法

### 2.1 試料および浸漬浴素材

本実験は溶融Mg-Si浴による鉄鋼浸珪処理についての基礎過程を調べることを目的としているので、試料としては純鉄のアトミロン[昭和電工(株)製：C；0.0016mass% (以後とくに記載ない限り%はmass%を示す)、Si；0.0001%、Mn；0.0001%、P；0.0002%、S；0.0001%、Cu；0.0009%、残Fe]を用い、熱間鍛造と圧延により1.6mm厚さとし、1123K、7.2ksで真空焼きなましを行った後、打ち抜きにより直径17mmの小円盤とした。この試片の周縁部1か所に1.6mmの小孔をあけ、それにタングステン細線を通して試料をマグネシウム浴に吊り下げるようにした。試料表面は試験に供する前に1200番のエメリー紙により最終研磨を行った。浸漬浴には、工業用純(99.9%)Mgに99.999%Siをそれぞれ1、3、6、12%添加したMg-Si合金を用いた。

### 2.2 実験方法

電気抵抗炉中に設置し、予熱しながら溶剤で内部を洗浄した軟鋼製のつぼ(直径60mm、高さ110mm、肉厚2mm)に各Si濃度に相当するMg-Si合金を入れ、燃焼防止に少量の溶剤を添加しながら973-1123Kの所定温度に加熱し、そ

平成9年1月21日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Jan. 21, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

\* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\* 2 千葉工業大学大学院生 (現：旭ダイヤモンド(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Asahi Diamond Co., Ltd.)

\* 3 千葉工業大学マグネシウム材料研究所 (Magnesium Research Center, Chiba Institute of Technology.)

の中に試料を浸漬し、湯面を溶剤で被覆しながら180-900s保持してから取り出して放冷した。

浸珪処理を施した試料は、光学および走査電子顕微鏡による組織観察、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDS)およびX線回折装置(Cu-K $\alpha$ 線)による生成相の同定、浸珪層のビッカース硬さ(荷重0.98N)およびその成長速度の測定、などを行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 浸珪層の組織および組成

浸珪層組織の例として1123KのMg-1%Si浴中に600s浸漬した試料の光顕組織をFig. 1に示す。これを見ると、浸珪層が基盤鉄に接する微細な結晶粒からなる部分(A)とそれから伸びて発達した柱状晶の集合部(B)とからなっているのが分かる。この様相はすべての条件のものにおいて原則的には同じであるが、A部とB部との成長速度が異なり、

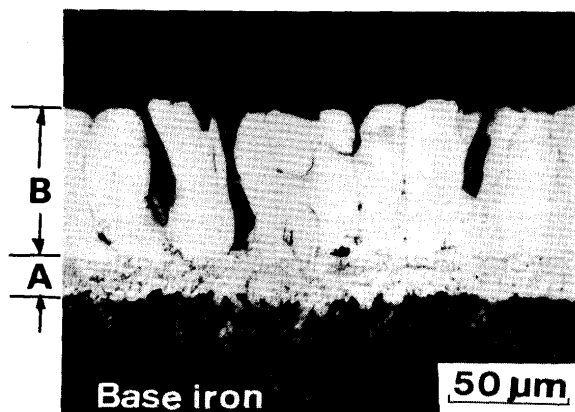


Fig. 1. Optical micrograph of siliconized layer of iron specimen siliconized in the molten Mg-1%Si bath for 600 s at 1123 K.

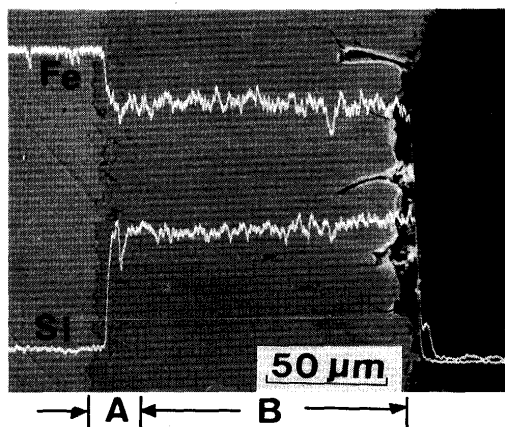


Fig. 2. SEM micrograph and intensity profiles of Fe-K $\alpha$  and Si-K $\alpha$  lines obtained by the Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) along the depth of siliconized layer in iron specimen treated in the molten Mg-3%Si alloy bath for 600 s at 1123 K.

後述するように、本実験での処理条件下ではA部が10~25 $\mu$ mであるのに対してB部は35~145 $\mu$ mにわたって成長がみられた。この浸珪層の組成について走査電顕組織と特性X線による走査線分析を行った結果の例をFig. 2に示す。これによると、浸珪層はFeとSiとにより構成されており、成長先端部においてわずかながらFeの量が減少し、Siの量が増加している傾向にあるが、浸珪層内ではFe/Siの比がほぼ一定であり、EDS分析結果によると、Fe:73.44~74.96 at%, Si:26.56~25.04at%であった。Mg-3%Si浴で1123K, 600s浸珪処理した試料表面を研磨し、マグネシウムなどの表面付着物を除去した表面についてX線回折により同定した結果をFig. 3に示す。これを見ると、ほとんどのピークはFe<sub>3</sub>Siからの回折線に相当すると判断された。

#### 3.2 浸珪層の硬さ

Fig. 1に示した浸珪層についてマイクロビッカース硬さ(HV)を測定した結果をFig. 4に示す。これを見ると、浸珪

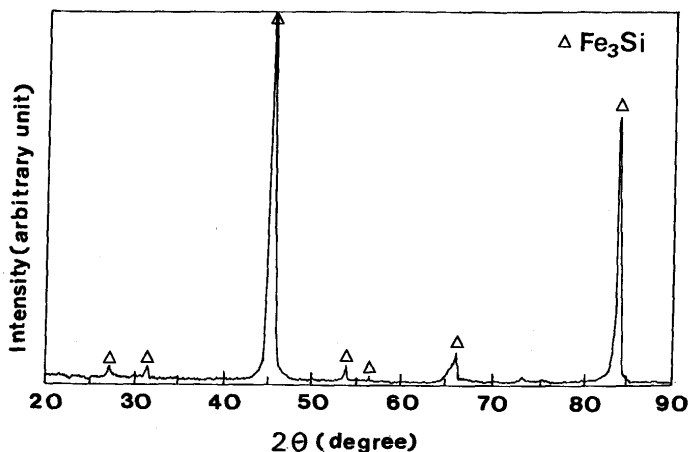


Fig. 3. X-ray diffraction pattern taken from the surface of iron specimen siliconized in the molten Mg-3%Si alloy bath for 600s at 1123K.

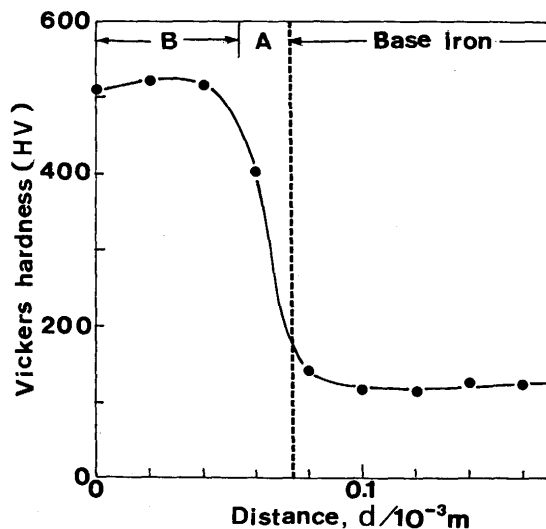


Fig. 4. Depth profile of hardness in the vertical section of iron specimen siliconized in the molten Mg-1%Si alloy bath for 600s at 1123K.

処理後の鉄素地の硬さは処理前の硬さ(HV113.5)と同じレベルのものであるが、浸珪層の硬さは約500であり、これまでに報告されている浸珪層の硬さ<sup>8)</sup>とよい一致がみられた。

### 3.3 浸珪層の成長

一般に、ある生成相の成長反応は次式によって表わされる。すなわち、成長層の厚さ(W)は処理時間(t)の関数として、

$$W=Ct^n \dots\dots\dots(1)$$

のように表わされる。ここで、Cおよびnは定数である。

本実験では、各Si濃度のMg浴について各温度毎に浸珪層(A部およびB部の合計)の成長過程すなわち浸漬時間(t)と層厚さ(W)とを測定し、Wとtの両対数軸上にプロットした。各試料についての測定点を最小自乗法によって直線と結び、その傾斜から(1)式のn値を求めた。その結果、n値は各試料によって異なり、0.33-0.49(算術平均0.44)の範囲内ではらついた。しかしながら、拡散律速の理論からみると、浸珪層の成長速度(dW/dt)は層厚さ(W)に反比例するので、 $n=1/2$ となるべきであるから、その仮定のもとで、測定点をWと $t^{1/2}$ の座標に対して再プロットした結果、Fig. 5が得られた。

なお、A部、B部ともに温度と時間の増加にしたがって成長する傾向にあるが、A部は浸珪層全体が薄いときはその厚さは薄いが、B部が成長して全体として厚くなって100 $\mu$ m

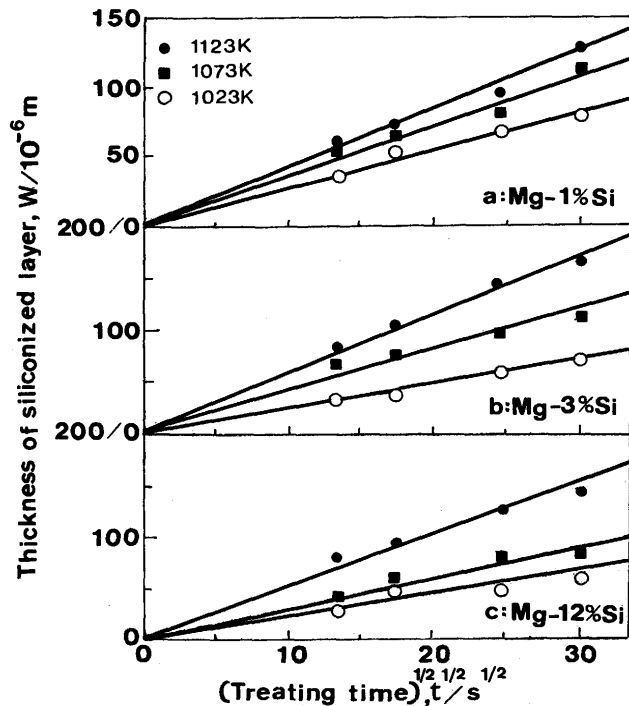


Fig. 5. Siliconizing temperature dependence of the thickness of siliconized layer in iron specimens siliconized in the molten (a) Mg-1% Si, (b) Mg-3%Si and (c) Mg-12%Si alloy baths, respectively, for up to 1000s.

以上となってもさほどの成長がみられず、最高25 $\mu$ mに留まった。

## 4. 考察

### 4.1 浸珪層の組織

上述のように、浸珪層の下部層(A)は細かい結晶粒からなり、本実験条件下では最大厚さが25 $\mu$ mであるのに対し、その上にある柱状晶層(B)は145 $\mu$ mまで成長している。この様相はあたかも鋳型中での金属の凝固現象と類似の様相を示している。すなわち、試料のFeがその表面に存在するSiと反応して多くのFe<sub>3</sub>Si微細結晶核を生成し、それらがある程度の大きさに成長するまでは無秩序な方位をもった結晶群から構成される層(A)を形成するが、その層がある程度の厚さになると、各結晶粒が相互に干渉し、表面に垂直な方向のみが成長可能となり結晶間に淘汰が起こって優位な方位にある結晶のみが選択的に成長し柱状晶層(B)を形成するものと考えられる。

このような機構により浸珪層が生成し、成長することは、従来の方法において浸珪層内でのSiの拡散がFeのそれよりもまさるために生じる層内のカーケンドール空洞の生成<sup>4-6,9,11)</sup>が抑制されることになるが、逆に浸珪層内での拡散がFeの方がSiよりもまさっており、基盤鉄とA層およびA層とB層との境界やA層内の粒界が原子空孔の消滅源となりうるので、そのような場所において原子空孔が集積して空洞を形成したり、それら境界を挟んで結晶形態が変わるなどのことが原因となって、これらの境界での結合性が悪くなることが考えられる。Fig. 1および2での層境界やA層内の粒界にカーケンドール効果によって生成したとみられる微小な空洞が観察される。これは浸珪層の強度的不安定性や剥離に大きく影響するものと考えられ、実用に向かってはその制御が重要な課題であろう。

従来気相法や粉末充填法による浸珪法では処理温度が通常1373K以上と高く、試料表面に付着するSiの活性が高いため、たとえばSiCl<sub>4</sub>による気相浸珪法では浸珪条件によって浸珪層全面または上記のA層に相当するとみられるところに多くの空洞が観察されており、処理の進行につれて鉄試料内部に浸珪層を成長させながら空洞を拡大しつつ表面へと移動する現象が観察されている。これらの空洞の生成はカーケンドール効果と化学反応に起因するとされており<sup>4)</sup>、それを抑制しいわゆる無孔質層を得るためにこれまでに多くの研究がなされてきた<sup>4-9)</sup>。たとえば、処理温度を高くし処理時間を短くするといった処理条件の制御、試料表面への付着Si量を低減するための気相中への他ガスの混合<sup>2)</sup>、炭素量を1.12%と多くするといった試料鉄鋼組成の調整<sup>6)</sup>など、によって空洞の生成を抑制するように努め、ある程度の成功を得てきた。しかし、SiCl<sub>4</sub>といったハロゲン化珪素を用いた気相法では随伴するFeCl<sub>2</sub>の生成に

よって脱鉄現象が起こり<sup>3)</sup>, これが空洞生成に寄与するとの指摘もなされている。

本実験では, Mg-Si浴を用いることによって, Siの浸珪層内での拡散速度つまり活性度を従来の方法におけるよりも低くでき, A層の厚さが薄く保たれ, カーケンドール空洞の形成がかなり抑制される。しかも, 1123K程度の処理温度でも実用的な浸珪処理が可能である。

4.2 浸珪層成長の活性化エネルギー

反応層が成長する場合に常套手段として見かけ上の活性化エネルギー(Q)が求められる。本実験の場合, Fig. 5に示したように, 実測値が $n=1/2$ とした式(1)に適合すると仮定し, また浸珪層成長に関わる拡散係数(D)が,  $D=W^2/2t$  ( $m^2/s$ )とみなすことができる<sup>12)</sup>として, Dを計算し, その対数を $1/T$ (T:絶対温度, K)に対してプロットした。その結果をFig. 6に示す。

これを見ると, Mg-3%SiおよびMg-12%Si合金浴の場合は3つの温度での計算値がそれぞれ直線上にあるとみなしうが, Mg-1%Si合金浴の場合は折れ線となり2つの直線とみられる。この折れ線は通常, 異なる2つの拡散過程を示すことになるが, 本実験の場合は, Mg-1%Si合金ではSi濃度が低いため, 高温側処理では短時間に試料周辺でSiが枯渇し, 見かけ上拡散速度が遅くなったものと判断し, 結果的に低温側と同一線上にあるとは考えなかった。この点についてはこのような実験での臨界濃度という視点を含めてさらに研究する必要がある。

拡散係数(D)はさらに,

$$D = D_0 \exp[-Q/(RT)] \dots\dots\dots (2)$$

の形で温度の関数として表わされる。ここで,  $D_0$ は定数(頻

度因子), Rは気体定数(8.3144 J/mol·K)である。

Mg-3%SiおよびMg-12%Si合金浴について(2)式はそれぞれ, Mg-3%Siの場合:

$$D = 1.91 \times 10^{-4} \exp[-152.6(kJ/mol)/RT] (m^2/s)$$

また, Mg-12%Siの場合:

$$D = 4.54 \times 10^{-4} \exp[-163.5(kJ/mol)/RT] (m^2/s)$$

となった。

これまでの研究結果によると,  $SiCl_4$ による気相浸珪法で得られた浸珪層のその後の加熱による層の成長ではQ値は57.02kcal/mol(約238kJ/mol)<sup>9)</sup>,  $SiO_2 + H_2 = SiO + H_2O$ の反応によって生成したSiOによる浸珪の場合が16kcal/mol(約67kJ/mol)<sup>8)</sup>である。これらは本実験で得られたものよりもそれぞれ大きい小さい。このことは, これらの実験における拡散律速過程が異なることを示すものと考えられる。一方, Fe-Si系 $\alpha$ 相での化学拡散においては濃度依存性があり, 15at%Siにおいて $D_0$ およびQの値がともに最大(Q=約230kJ/mol)であり, これよりもSi含有量が高くては低くても $D_0$ およびQは減少し, 21at%SiではQ=約180kJ/molであると報告されている<sup>13)</sup>。その延長上で考えると, 本実験で得られたQ値は $Fe_3Si$ (25 at%Si)相でのQ値とほぼ等しいとみることができよう。これらの結果を考慮すると, 本方法と気相法との律速過程での大きな差異は,  $Fe_3Si$ とSi担体との界面における反応およびそれと関連して浸珪層内でのFeとSiの拡散速度の差にあると考えられる。Mg-3%SiとMg-12%Siの処理浴における浸珪層の成長にいくらかの差がみられる。それはさほど大きいものではないが,

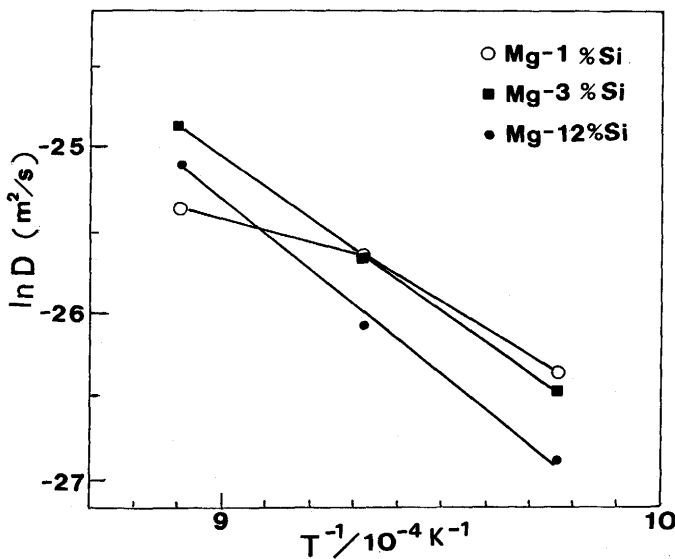


Fig. 6. Ln D versus 1/T plots for the growth of siliconized layer in iron specimens silicized in the molten Mg-1%Si, Mg-3%Si and Mg-12%Si alloy baths, respectively.

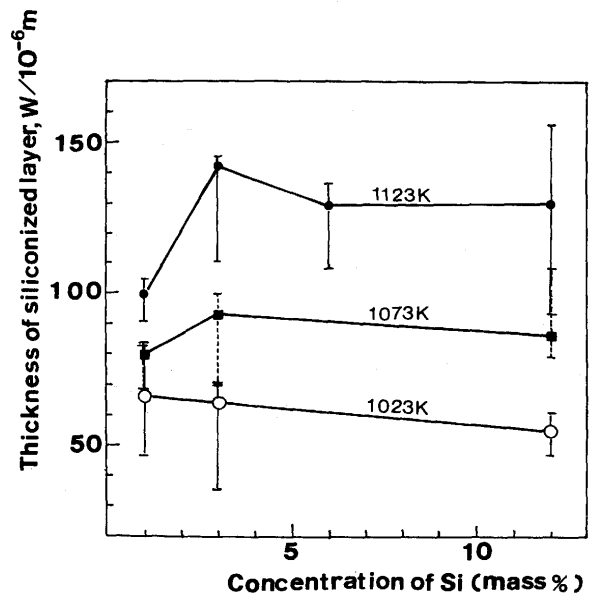


Fig. 7. Siliconizing temperature dependence of the thickness of siliconized layer in iron specimens silicized in the molten Mg-Si baths with various concentration of silicon.

Mg-12%Si浴はSiについて過飽和状態にあるので、Mg-6%Si浴を加えMg-1, -3, -6, -12%Siの4種類の合金浴で1123K, 600sの処理を行ったものを比べたところ、Fig. 7に示すように、3%Si浴で処理したものが浸珪層の平均厚さが最も大きく、6%Si浴のものは12%Si浴のものとはほぼ同じであった。前述のSiの枯渇という理由により1%Si浴の測定点を除外して考えると、3~12%範囲のSiを含む浴での測定値は同一ばらつき範囲に入るので、平均値の差異が有意のものとはいえない。しかし、溶融Mg中Siの溶解限は1140Kで約10%、1070Kで約5%であるから6%以上のSiを含む溶液では温度の偏差や溶液中の局所的な組成偏析によってMg<sub>2</sub>Siの析出を起し、なんらかの影響を与えることがありうるから、3~6%のSi濃度が実用的であろう。

以上で述べたように、本実験での特徴的なことは、浸珪層中の柱状晶層(B)の成長機構である。つまり、見かけ上この層が基盤鉄側から柱状に成長しており、通常気相法および固相法による浸珪処理にみられるのとは反対に浸珪層中のFeの拡散がSiの拡散よりも早く行われていると観察されたことである。この点については、マーカーの使用などによる詳細な研究が必要であり、その件については今後の研究にまきたい。ここではむしろ、この現象を利用してこの層の成長過程において基盤鉄表面に堆積させた不溶性微粒子を層中に取り込んでその粒子を分散させたFe<sub>3</sub>Si層を形成させることができること<sup>10)</sup>を改めて強調しておきたい。

## 5. むすび

本研究では、溶融Mg-Si合金浴に鉄鋼を浸漬させることによってその表面に珪素を拡散させ、Fe<sub>3</sub>Si層を形成させる珪素浸透法の基礎現象について実験結果をまとめた。基礎事項としてまだ未知の点もあるが、従来の気相および固相による珪素浸珪法とは浸珪層の成長の様相が異なり、この成長機構を利用して浸珪層に不溶性物質の微粒子を分散複合化させることができることを指摘した。

最後に、本実験の遂行にあたっては試料作製および測定作業に梶山裕之氏の協力を得た。ここに、深甚の謝意を表す。

## 文 献

- 1) H. K. Ihrig: Metal Progress, **33** (1938), 367.
- 2) 大島敏男: 日本金属学会誌, **B-14**(2) (1950), 46.
- 3) 小野健二, 堀 真市: 日本金属学会誌, **B-14**(4) (1950), 52.
- 4) 三谷裕康, 大西正巳: 日本金属学会誌, **23** (1959), 273.
- 5) 三谷裕康, 大西正巳: 日本金属学会誌, **26** (1962), 157.
- 6) 三谷裕康, 大西正巳: 日本金属学会誌, **26** (1962), 161.
- 7) 三谷裕康, 大西正巳: 金属表面技術, **19** (1968), 483.
- 8) 久保昭夫, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **55** (1969), 698.
- 9) 鹿田幸生: 金属表面技術, **30** (1979), 330.
- 10) H. Saikawa, M. Matsumoto, T. Minegishi and S. Morozumi: J. Mater. Sci. Letters, **12** (1993), 157.
- 11) 三谷裕康, 大西正巳, 川口 勝: 日本金属学会誌, **31** (1967), 1341.
- 12) W. Seith: Diffusion in Metallen, 2Aufl., Springer-Verlag, (1955), 9.
- 13) 三谷裕康, 大西正巳, 鹿野真三: 日本金属学会誌, **30** (1966), 56.