

溶融マグネシウム浴と 炭化珪素粉末を用いた鉄鋼の珪素浸透法

犀川 浩*・小野 徹*²・峯岸 知也*・諸住 正太郎*³

Siliconizing of Iron and Steel by Molten Magnesium Bath with Silicon Carbide Powder

Hiroshi SAIKAWA, Tohru ONO, Tomoya MINEGISHI and Shotaro MOROZUMI

Synopsis : A molten magnesium bath was used to siliconize iron and steel specimens embedded in SiC powder for various periods at 973–1123K. The siliconized layer obtained was composed of Fe₃Si phase as the matrix and SiC phase as dispersed particles.

Therefore, a hard composite layer, as high as 820 of Vickers hardness number, could be obtained.

The thickness of the layer varied depending on the siliconizing temperature and time. Then the thickness was measured as to iron specimens siliconized with 5 μ m-SiC powder and then the diffusion coefficient was calculated as, $D=34.22 \times 10^{-4} \exp[-186.30(\text{kJ/mol})/RT]$ (m²/s). The thickness of the layer could also vary with SiC powder size of 2 to 40 μ m, the smaller in the size, the thicker in the layer. However, SiC powder of 5 μ m was thought to be suitable practically.

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

1. まえがき

鉄鋼の珪素浸透法(浸珪法)の一つとして、著者らは溶融マグネシウム-珪素合金浴による技法を提案した¹⁾。その方法では、溶融マグネシウム中に溶けている珪素が鉄鋼試料表面から拡散して微細粒のFe₃Si層を形成し、その後そのFe₃Si相が溶融マグネシウム浴中へ柱状に成長するように浸珪層の厚さを増していく。したがって、そのとき、その試料表面に鉄鋼に不溶な微細粒子を存在させるとそれを巻き込んでFe₃Si相内にその粒子を分散、複合化させることができる。そこで、その粒子としてSiCを用い、それを鉄鋼表面上に堆積させておくと、溶融媒体として純マグネシウムを用いてもSiCと接して反応することによって結果的に溶融媒体中に遊離珪素が生成し、それが鉄鋼試料表面に移動し、浸珪層を形成させる。そして、浸珪層が成長する過程においてその層内にSiC粒子を取り込んで分散・複合化させることができる。さらに、SiC粒子層と試料表面の間に他種の粒子層をおくとそれを浸珪層内に複合化することもできる。この現象についてはすでに報告したが²⁾、本報では、その基礎であるSiC粒子の浸珪層への分散・複合化の基礎過程について行った実験の結果について

報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料および浸漬浴

基盤鉄試料としては、純鉄のアトミロン[昭和電工(株)製]を用いた。その化学成分をTable 1に示す。入手したアトミロンは熱間鍛造と圧延により1.6mm厚さとし、1123K、7.2 ks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。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を用い、その容器はFig.1に示すように、黒鉛系塗型剤(ダイコート)を塗って乾燥させた軟鋼製容器(外径25mm,内径18mm,深さ20mm)であり、その底に鉄鋼試料をおき、その上に1gのSiC粉末(粒子寸法の影響を調べるときは粒径2~40 μ m, その他の

Table 1. Chemical composition of iron specimen. (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.0016	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0009

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: 旭ダイヤモンド株式会社) (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.)

ときは5 μm のものを使用)を敷き、さらにマグネシウム塊と鋼製重りをのせ、上部から0.98MPaで加圧した。

2・2 実験方法

浸珪処理はその目的にしたがって次の二つの方法によって行った。

(1)短時間からの浸珪層の成長を観察する実験において、上記の試料等を内蔵させた軟鋼製容器をさらに薄肉ステンレス鋼製缶内に収め、缶内の雰囲気アルゴンガスとし、所定温度に保った電気抵抗加熱炉内に入れ、試料がその温度に達してから所定時間保持後取り出して放冷した。

(2)比較的長時間浸珪処理する場合で、試料等を内蔵させた軟鋼製容器を電気抵抗加熱真空炉中に設置し、減圧下で加熱し873Kに達したときにアルゴンガスを導入してその圧力を6650Paとし、さらに温度を上げて所定温度に保持する。本実験では1123Kで3.6ks保持し、その後炉内で徐冷した。

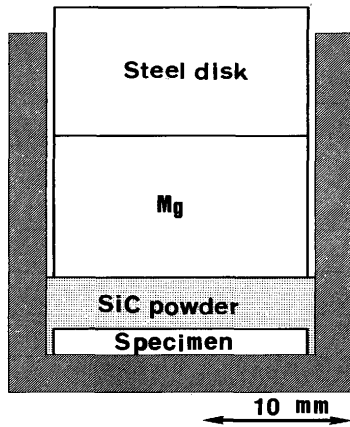


Fig. 1. Vertical sectional view of setting in the specimen vessel before heating for siliconizing with SiC in the molten Mg bath.

浸珪処理を施した試料は、研磨した縦断面について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)および波長分散型蛍光X線分析装置(WDS)による生成相の同定、光学顕微鏡による浸珪層の成長速度の測定およびデジタル式微小硬度計(荷重0.98N)によるマイクロビッカース硬さの測定を行い、さらに研磨した表面についてX線回折装置(Cu-K α 線)による浸珪生成相の同定を行った。また、酸処理により浸珪層と基盤鉄を溶解しSiC粒子を分離・秤量して浸珪層に分散したSiCの量を評価した。

最後に、浸珪層の成長過程についての知見を得るために基盤鉄表面に垂直に1.5mm直径のタングステン線を埋め込み試料表面を研磨し、タングステン線端を基盤鉄表面と一致させ、Fig. 1の容器を用いて浸珪処理を行い、タングステン線付近での浸珪層の縦断面を観察した。

3. 実験結果

3・1 浸珪層の組織および組成

SiC粉末を利用した浸珪層の代表的な縦断面組織をFig. 2(a)に示す。これをみると、基盤鉄の直上にSiC粒子を含まない20 μm 程度の薄い浸珪層(非複合層)があって、その上にSiC粒子を含む80 μm 程度の浸珪層(複合層)が形成されている。この組織についてFe, Si, Mg, C, の各元素のX線イメージ像をそれぞれFig. 2(b)~(e)に示す。

これら浸珪層の金属部分はFeとSiとから構成されており、その中でのMgの残留は非常に少ない。Cのイメージは主としてSiCからのものであると思われる。Fig. 3に示す基盤鉄と浸珪層との境界付近でのFeおよびSiの線分析の結果によると、非複合層を含めて浸珪層において気孔生成が少ないことおよび基盤鉄中へのSiの拡散が非常に少ないこ

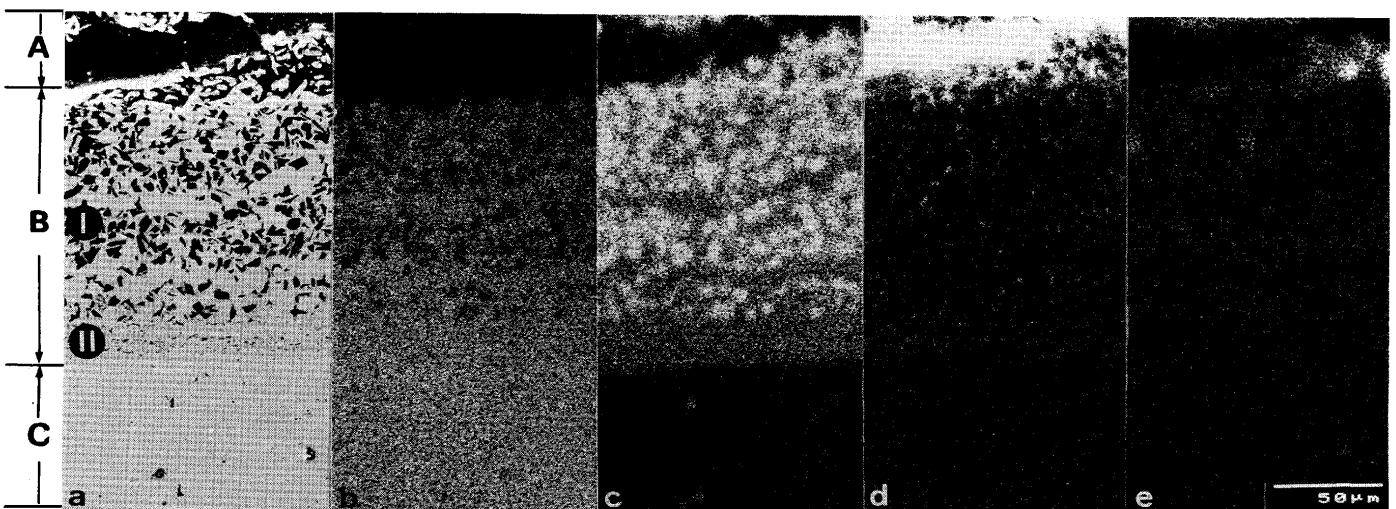


Fig. 2. (a)Scanning Electron Microscopy(SEM) micrograph and Wave-length Dispersive X-ray Spectrometry(WDS) images of (b) Fe-K α , (c)Si-K α , (d)Mg-K α , and (e)C-K α for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Mg+SiC, B ; Sili-conized layer(Sublayers: I - Fe₃Si+SiC composite, II-Fe₃Si), C ; Iron.

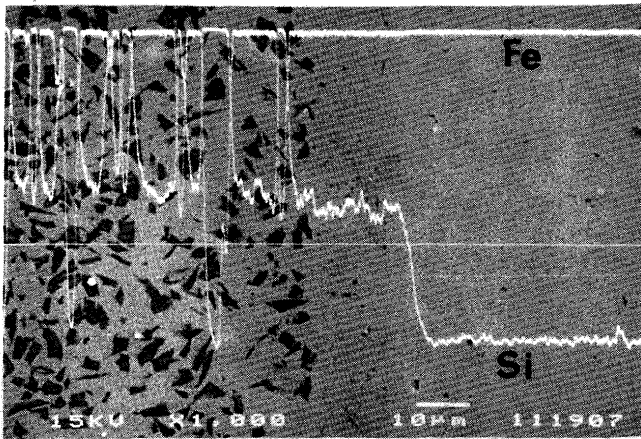


Fig. 3. SEM micrograph with line analysis curves scanned with Fe-K α and SiK α X-rays on the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K.

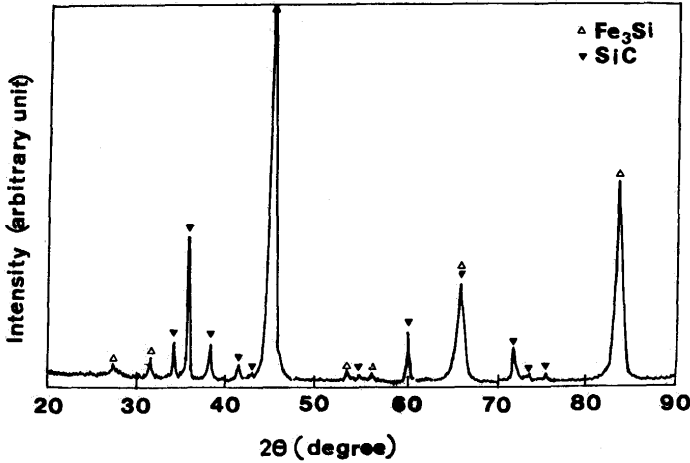


Fig. 4. X-ray diffraction pattern taken from the surface of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K.

とがわかる。これらのことは浸珪層の成長機構と大きく関わっているとみられるので後に考察する。

浸珪処理した試料に付着したMgおよびSiC粒子を除去して研磨した試料表面について得られたX線回折図形をFig. 4に示す。この図にみられる主なピークはFe₃SiおよびSiCからのものと判断された。すなわち、X線回折によって複合層がFe₃SiとSiCより構成されていることが確認された。

なお、SiC粒子の量を測定した結果によると、複合層内のSiC粒子の占める容積率は約30%である。

3・2 浸珪層の硬さ分布

Fig. 5に、浸珪試料の縦断面における表面からの距離に対してのマイクロビッカース硬さ(HV)の変化を示す。これによると、複合層の平均硬さは約820、非複合層の平均硬さは約540であり、基盤鉄の硬さ(約120)に比べてかなりの硬化がみられる。

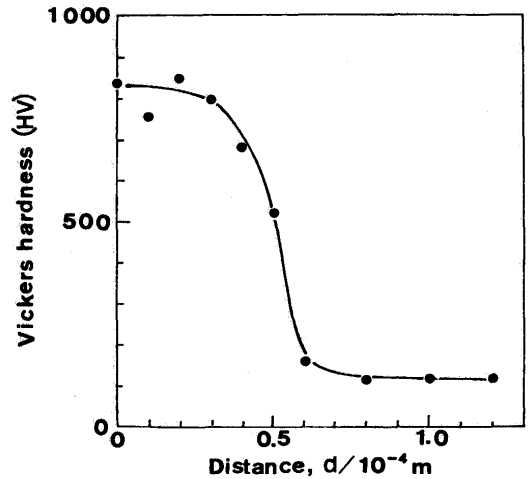


Fig. 5. Depth profile of hardness at the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K.

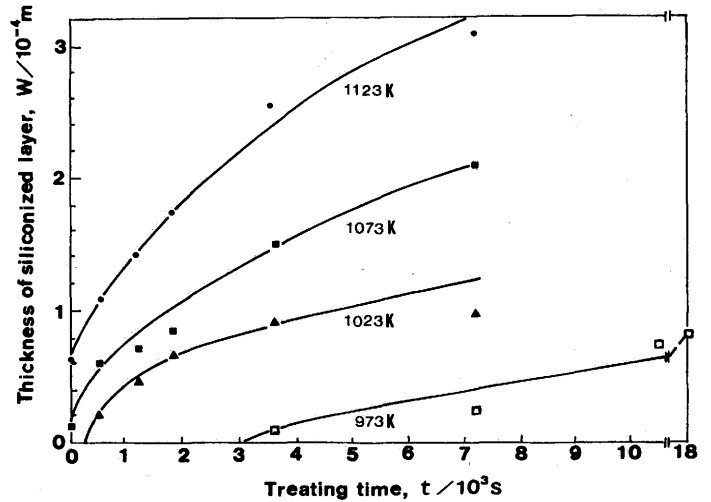


Fig. 6. Siliconizing temperature and time dependence of the thickness of siliconized layer in iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath.

3・3 浸珪層の成長

実験方法(1)により973~1123Kにおいて試料が所定温度に達してから各時間浸珪処理を施したときに形成された浸珪層の厚さを測定した結果をFig. 6に示す。実測値を実験式に乗せるには、実験条件による検討が必要である。この実験では一定温度の電気炉中に試料を内在する缶を入れ、それが炉の温度に達してから浸漬時間を測定している。したがって、1073および1123Kの場合は試料が所定試験温度に達する前にSiの搬送媒体となる溶融マグネシウムが試料表面とSiC堆積層とを含めて浸透して浸珪反応を開始しているため、試験温度に到達したときにはすでに浸珪層の生成がみられる。したがって、この前駆生成層を評価して実質的な反応開始点を見積もらなければならない。つまりFig. 6において各測定点が適合するように曲線で結び、そ

の曲線を外挿して得られる浸珪層厚さゼロの点を反応開始
 起点と仮定することである。

また、973および1023Kの場合はむしろ逆に、潜伏期間が
 あって、試料が所定の温度に達していても浸珪反応が進ん
 でいない。この場合は反応開始点を試料が所定温度に達し
 た時点よりもむしろ反応が実際に始まったものと推定でき
 る時点を原点と考えるべきであろう。

以上のことを実施するには曲線の形を想定しなければならない。そこで、この反応浸珪層の成長曲線に対して前報¹⁾
 でマグネシウム-珪素浴を使って浸珪したときの反応層生
 成において仮定したように、浸珪層の生成量つまり厚さ
 (W)は処理時間(t)の関数として、

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

の形で表わされるとした。ここで、cおよびnは定数である。
 厚さの成長速度(dW/dt)が厚さ(W)に反比例するとする
 理論からみればn=0.5(=1/2)となるべきである。実験的
 には、Fig.6から計算により求めたn値は、曲線によって異
 なり、0.495-0.556(算術平均0.520)の範囲内ではらついて
 いるが、ほぼn=1/2とみなしうらう。

したがって、(1)式は

$$W = ct^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

となる。この式はさらに、

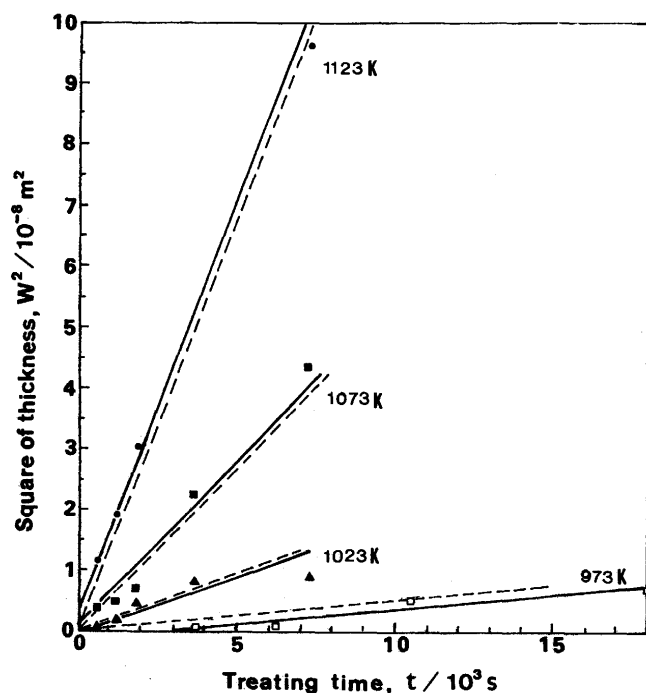


Fig. 7. W^2 versus t plots by solid lines for the growth of siliconized layer in iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath at various temperatures and times, with broken lines passing parallel with the solid lines, respectively and through the original point.

$$W^2 = c't \dots\dots\dots (2')$$

となる。この関係つまり W^2 と t との直線関係について実験
 値を示すと、Fig. 7の実線のとおりであり、上述の操作に
 よってそれらの推定起点を図の原点に移動させて示したの
 が点線である。

上述の浸珪層の成長速度は存在するSiCの粒子寸法に影
 響されることが予想される。その大きな要因としては、粒
 子が高いほど溶融マグネシウムとの接触面積が小さくなる
 ので結果的に試料表面に供給されるSi量が少なくなるこ
 とが考えられた。そこで、2, 5, 10, 40 μm の4種類の粒
 径について1123Kで 3.6×10^3 s処理したものの浸珪層厚さを
 測定したところ、それぞれ $\sim 200, \sim 100, \sim 35, \sim 30 \mu\text{m}$ だ
 った。すなわち、予想されたように定性的にはSiC粒径が小
 いほど生成される浸珪層が厚いという結果であった。しか
 し、実際的には $5 \mu\text{m}$ 程度が適当と考えられる。

4. 考察

4.1 浸珪層の組織

前報¹⁾において溶融Mg-Si浴による浸珪処理したときの
 浸珪層の組織を調べ、基盤鉄に接する浸珪層は微細な Fe_3Si
 結晶粒層であり、その上に Fe_3Si 柱状結晶粒層が成長して
 いることを示した。本実験の場合も浸珪層の形成過程は基
 本的には同様であるが、柱状品の成長過程でSiC粒子を巻
 き込んで複合化させ複合層を形成する。その様子は、Fig.8
 に示すように、大きなSiC粒子における浸珪層の発達過程
 によく現われている。これをみると、 Fe_3Si が舌状を呈して
 基盤から成長しているのがわかる。

4.2 MgとSiCとの反応過程

溶融MgとSiCとの反応過程を調べるために、SiC単結晶
 を1123 Kで3.6ks間溶融Mgと接触保持後冷却したものの

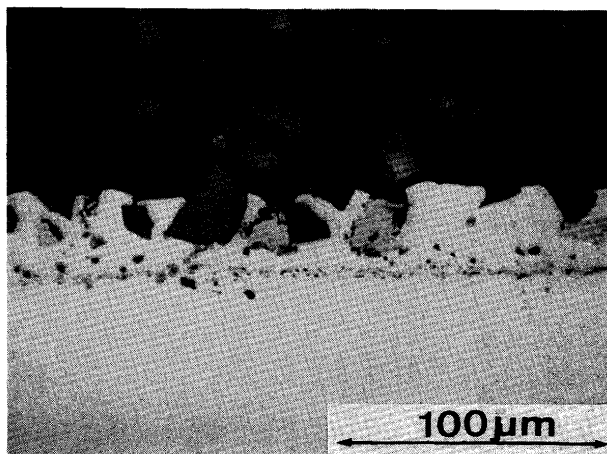


Fig. 8. An aspect of growing columnar grain of Fe_3Si phase associated with relatively large SiC particle.

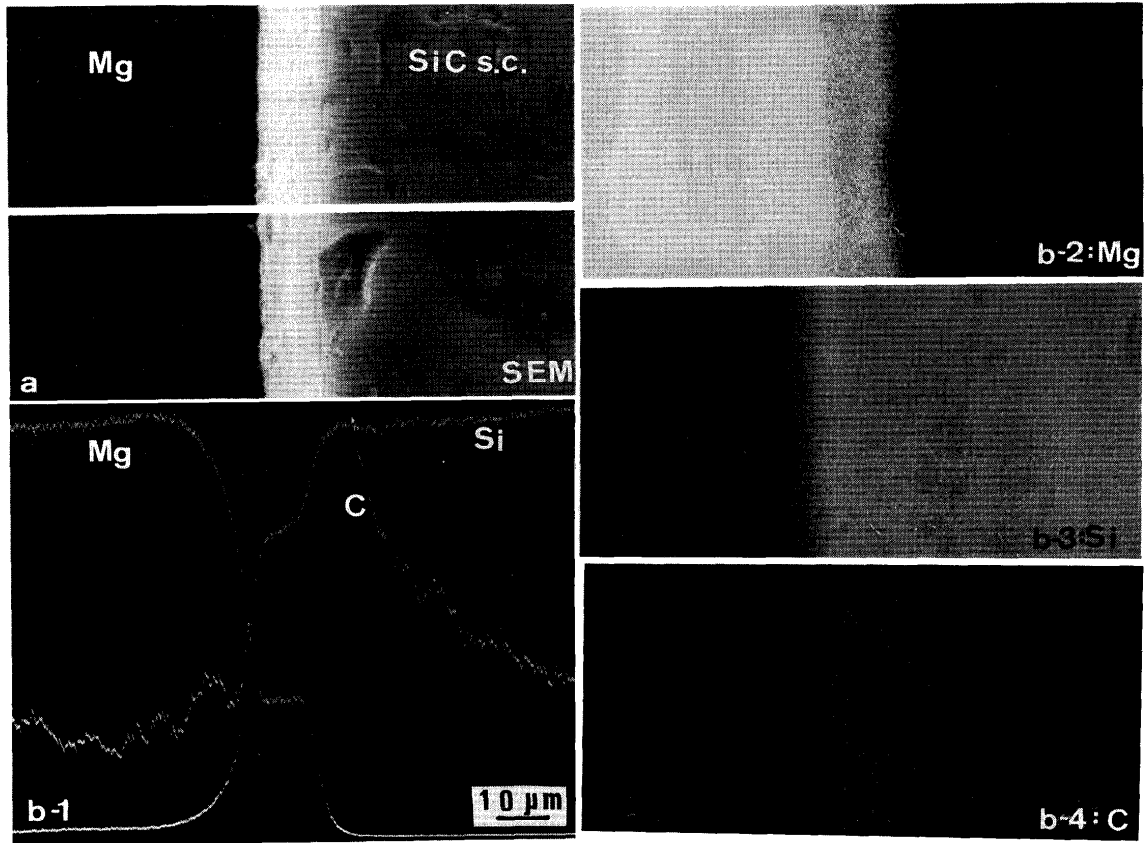
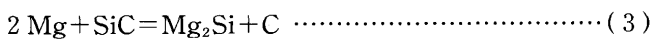


Fig. 9. (a)SEM micrograph, (b-1)line profiles and WDS images by (b-2)Mg-K α , (b-3)Si-K α , and (b-4)C-K α X rays for the interface between SiC single crystal and magnesium contacted at 1123K.

界面をSEM観察し、WDS分析した結果をFig.9に示す。これをみると、MgとSiの示性X線スペクトルに階段状の屈曲点があってMg₂Siの生成が示唆される。また、同図にはその付近にCの示性X線のピークが存在する。これらのことから、



の反応によりSiC表面にMg₂SiおよびCが生成し、Mg₂Siは溶融Mg中に溶け込んで行くが、CはSiC表面に残留するものと考えられる。

この生成したMg₂Siはマグネシウム浴中に再溶解して局部的には浴中のSi濃度がMg₂Siと動的な平衡を保っており、浸珪反応の進行が上式の反応を右方向へ移動させることになる。

4・3 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.6の測定値より得られた実測のn値が、理論的にはn=1/2であるとし、その値を使うと、式(2)で浸珪層厚さの二乗が処理時間と直線関係になり、拡散の放物線則が成り立つつまり拡散係数(D)が、(2')においてD=c²/2=W²/2t(m²/s)とみなすことができる³⁾と考えられる。すなわち、Fig.7中の直線の傾斜から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結果をFig.10に示す。

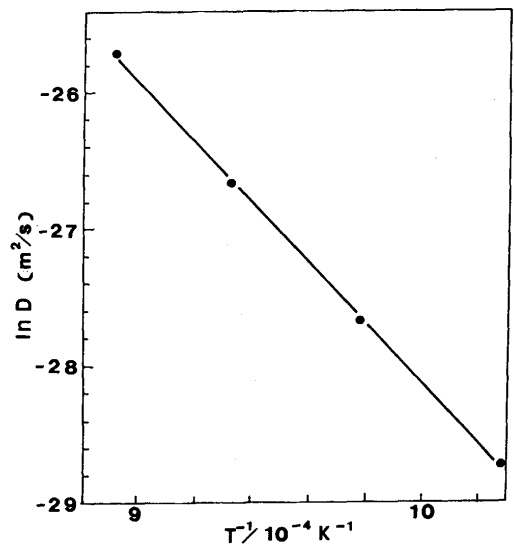


Fig. 10. Ln D versus 1/T plots for the growth of siliconized layer in iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath.

拡散係数(D)はさらに、

$$D(=W^2/2t) = D_0 \exp[-Q/(RT)] \dots\dots\dots (4)$$

の形で温度の関数として表わされる。ここで、D₀は定数(頻度因子)、Rは気体定数(8.3144 J/mol・K)である。

本実験の場合、

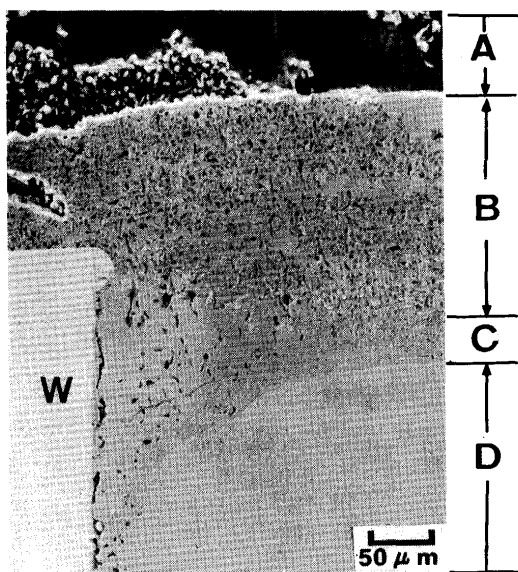


Fig. 11. An aspect of siliconized layer around an end edge of tungsten-wire(W) as a marker : A; Mg+SiC, B; Sublayer I (Fe₃Si+SiC composite), C; Sublayer II(Fe₃Si), D; Iron.

処理後は非複合浸珪層(C)とSiC粒子複合層(B)との境界面[Fig. 2 (a)のB領域でのIIとIとの境界面]位置がタングステン(W)線から離れるにしたがってW線上端より下方の基盤鉄側に移動している。W線上端が処理前の基盤鉄表面位置を示すマーカーとなっているのに対して基盤鉄表面に接するSiC粒子層の下面は処理前にはW線上端と一致しているが、処理の進行にしたがい、FeとSiの拡散速度の相違によって生じる原基盤鉄表面の移動を示すマーカーの役目をもつ。すなわち、その位置の変化からB-C境界面を通して表面方向へ流れるFeの拡散が逆方向へのSiの拡散よりも大きかったことを示すと考えた。基盤鉄がW線に接触している側面では界面拡散現象によってSiの拡散が促進されるのでFeとSiが等価な拡散を行い、B-C境界面がW線上端付近にとどまっておき、結果的にW線からの距離に依存してB-C境界面の位置に変化がみられたものと考えられる。

4. むすび

本研究は、表面上にSiC粒子を堆積させた鉄鋼試料を溶融マグネシウムに浸漬させる浸珪法について行った。すなわち、MgとSiCとが反応して溶融マグネシウム中に生成した遊離珪素が鉄鋼試料表面に移動し、浸珪層を形成する。そして、浸珪層が成長する過程においてその層内にSiC粒子を取り込んで分散・複合化させることができることを示し、この浸珪現象についての基礎的事項を調べた。

このような浸珪現象を利用すると、浸珪層成長の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Fe₃Si層を形成させることができることを改めて強調しておく。

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、伊東紀夫、川上真紀夫、松本潤各氏の協力を得た。ここに、深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) 犀川 浩, 小野 徹, 峯岸知也, 諸住正太郎: 鉄と鋼, 83 (1997), 437.
- 2) H.Saikawa, M.Matsumoto, T.Minegishi and S.Morozumi: J. Mater.Sci.letters, 12 (1993), 157.
- 3) W.Seith: Diffusion in Metallen, 2 Aufl.,Springer-Verlag., (1955), 9.
- 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) 鹿田幸生: 金属表面技術, 30 (1979), 330.

$D=34.22 \times 10^4 \exp[-186.30(\text{kJ/mol})/RT] (\text{m}^2/\text{s})$ と計算された。

前報¹⁾の結果によると、Mg-3%SiおよびMg-12%Si溶液による浸珪法ではQ値はそれぞれ152.6および163.5kJ/molであり、本実験の活性化エネルギーが若干高い。これは前報の実験におけるSiの供給方式がMg-Si溶液であるのに対して、本実験では(3)式の反応が関与しており、そのことが一因である可能性が考えられる。

本実験での特徴的な現象は、前報¹⁾でのMg-Si溶液による浸珪処理にみられたように、浸珪層中の柱状晶の成長機構である。本試料ではこの相はFig. 2 (a)のB-Iの部分に相当するSiC粒子複合層中のFe₃Si相よりなる結晶であり、見かけ上基盤鉄側から柱状に成長しているものであるが、粒子を複合化させると柱状組織の様相ははっきりとしない。この相の成長過程ではその中をFeとSiが相反する方向に拡散するが、本実験以外の比較的高温で行われる浸珪処理においては浸珪層内ではSiの拡散がFeの拡散よりも優先しているため、カーケンドール効果によって最表面のSi濃度の高い部分に空洞が形成されるから、Siの活性を抑制し空洞の生成を防止するのが大きな課題である⁴⁻⁷⁾。しかし、本実験では次の観察によって柱状浸珪層内ではFeの拡散速度がSiよりも勝っていると考えられる。

すなわち、浸珪処理前の研磨した試料では基盤鉄表面はFig.11でのタングステン(W)線の上端と一致しているが、