

溶融Mg浴とSiC粉末を用いた珪素浸透法における浸珪層の組成および組織に及ぼす浴および鉄鋼試料中の添加元素の影響

犀川 浩*・小野 徹*²・峯岸 知也*・諸住 正太郎*³

Influence of Additives in the Bath and in Iron Specimens on the Composition and Structure of Siliconized Layer Formed on the Specimens by Molten Magnesium Bath with SiC Powder

Hiroshi SAIKAWA, Tohru ONO, Tomoya MINEGISHI and Shotaro MOROZUMI

Synopsis : When a molten magnesium bath is used to siliconize iron and steel specimens embedded in SiC powder by keeping them in the bath for 3.6ks at 1123K, the siliconized layer obtained consists of two sublayers; composite and noncomposite layers. The former is composed of Fe_3Si as the matrix and SiC as a dispersed particulate phase, while the latter is only of Fe_3Si .

The effect of addition of about 10 mass% of Ag, Al, Cd, Cu, La, Li, Ni, Pb, Sn and Zn, respectively, to the bath on the composition and structure of siliconized layer was examined in this experiment. Behavior of alloy elements in the steel specimens was also investigated, using pure iron, carbon steels, cast iron and alloy steels.

The addition of Ag and Li, respectively, to the bath, increased the thickness of the layer, while the addition of Al and La decreased the thickness and deterred the formation of the composite layer. The addition of the other elements to the bath did not change the thickness, significantly.

The change of the amount of carbon in carbon steels did not affect the siliconized layer, while free carbon in cast iron segregated at the boundary between the siliconized layer and the base iron. Molybdenum and Mn in steels also segregated at the boundary. Chromium and Co could distribute throughout the layer, while W and V concentrated only in the noncomposite layer. Nickel did not dissolve in the layer, but segregated at the surface of specimens. Micro-Vickers hardness was also measured on the siliconized layer of the steels.

Key words : magnesium ; mineralizing ; silicon carbide ; siliconizing ; surface treatment.

1. まえがき

著者らは、鉄鋼の珪素浸透法(浸珪法)の一つとして、溶融マグネシウム-珪素合金浴による技法を提案し¹⁾、さらに、その方法の応用の一つとしてSi供給源にSiC粉末を用いそれを鉄鋼表面上に堆積させておくと、溶融Mg浴によって還元されて生成したSiが鉄鋼試料表面から拡散してまず細粒の Fe_3Si 層を形成し、次いで外側に向かって柱状の Fe_3Si 粒子より成る浸珪層が成長して厚さを増してゆく。そして、その過程において浸珪層内にSiC粒子が複合され、SiC粒子分散 Fe_3Si 相よりなる高硬度浸珪層が形成されることを報告した²⁾。この場合、浸珪層の厚さ、組成、組織などの性状が溶融Mg浴中の添加元素の種類や基盤の鉄鋼材料の合金成分などの諸因子によって影響をうけるとみられるので、そのような諸因子の効果について調べたので、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

浸珪用基盤試料としては、Mg浴中の添加元素の影響を調べる試料として純鉄のアトミロン[昭和電工(株)製]、また基盤鉄鋼材料中の合金元素の影響を調べる試料として軟鋼、鋳鉄、特殊鋼等を用いた。それらの試料の化学成分をTable 1に示す。アトミロンは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。その他の試料は鋳鉄以外は市販加工棒材から、また鋳鉄は鋳放しのものから切削により厚さ1.6mm、直径17mmの形状とした。これらの試片の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およびそれにそれぞれ10%配合を目標にAg, Al, Cd, Cu, La, Li, Ni, Pb,

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)

Sn, Znの各金属を添加して溶製した合金を用いた。それらの化学分析の結果をTable 2に示す。用いた容器は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、その底に基盤鉄鋼試料をおき、その上に1gのSiC粉末(粒

Table 1. Chemical composition of iron and steel specimens to be siliconized(mass%).

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
Pure iron	0.0016	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001	0.0009	-	-	-	-	-	-
S25C	0.25	0.20	0.36	0.021	0.017	0.04	0.05	0.07	-	-	-	-
SK5	0.85	0.28	0.38	0.014	0.005	0.07	0.03	0.012	-	-	-	-
Cast iron	4.40	0.77	0.10	0.06	0.02	-	-	-	-	-	-	-
SUS403	0.12	0.44	0.59	0.026	0.022	-	0.19	11.60	-	-	-	-
SUS304	0.04	0.49	0.96	0.029	0.021	-	8.13	18.33	-	-	-	-
SUS316	0.054	0.53	1.59	0.033	0.019	-	10.28	16.27	2.09	-	-	-
SKH2	0.80	0.29	0.28	0.022	0.001	0.06	0.07	3.89	-	17.55	0.89	-
SKH4	0.80	0.26	0.20	0.018	0.005	-	-	3.95	-	17.26	1.04	9.0

Table 2. Chemical composition of molten Mg alloy.

baths*	
Mg : 99.9%Mg	Mg-10.0%Li
Mg-9.40%Al	Mg-10.0%Ni
Mg-10.86%Ag	Mg-8.56%Pb
Mg-10.99%Cd	Mg-10.24%Sn
Mg-10.0%Cu	Mg-9.50%Zn
Mg-9.05%La	Mg-1.0, -3.0, -5.0%Al

* Except Mg-1.0, -3.0 and -5.0%Al, which are nominal composition, chemically analyzed alloy ingots were used for the baths.

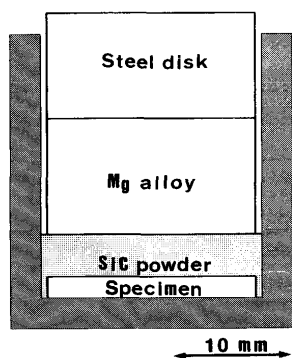


Fig. 1. Vertical sectional view of setting in the specimen vessel before heating for siliconizing with SiC powder in the molten Mg bath.

径5μm)を敷き、さらにマグネシウム合金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、上記の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1123Kで3.6 ks保持後、炉内で徐冷した。

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)または波長分散型蛍光X線分析装置(WDS)による生成相の同定、さらに浸珪表面についてX線回折を行った。

また、各鋼種の浸珪層についてマイクロビッカース硬さ(HV)を測定した。

3. 実験結果

3・1 基本浸珪層の組織および組成

SiC粉末を利用して形成させた浸珪層の代表的な縦断面組織はすでに前報²⁾において報告したが、これは本研究での基準となるので、それを再掲載してFig.2に示す。これを見ると、基盤の純鉄の直上にSiC粒子を含まない20μm程度の薄い細粒浸珪層(以後非複合層またはII層と呼ぶ)があって、その上にSiC粒子を含む80μm程度の柱状晶浸珪層(以後複合層またはI層と呼ぶ)が形成されている。一般には、基盤材中へのSiの拡散はほとんどみられない。しかし、まれには基盤材中にSiの拡散がみられることがある。その場合はその領域を非複合層に含める。Fig.2(b)~(e)にFe, Si, Mg, Cの各元素の特性X線像を示す。これらのうち、Mg-Kα線の像では基盤鉄を含め試料全面に比較的強い分布を示しているが、これは汚染によるバックグラウンドの露出が過剰となったためと思われる。X線回折の結果によると

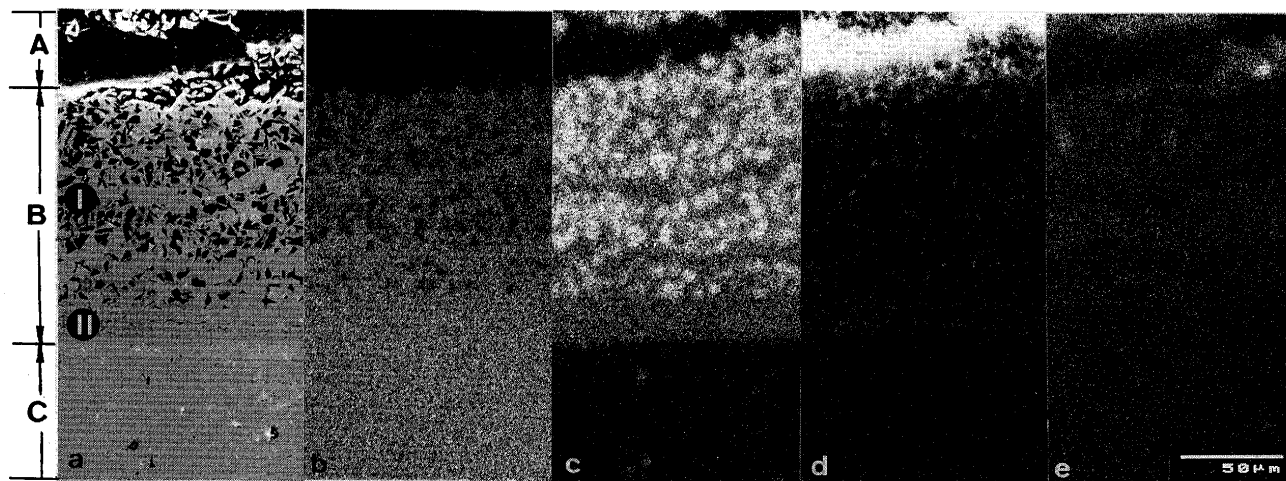


Fig. 2. (a)SEM micrograph and WDS images of (b)Fe-Kα,(c)Si-Kα,(d)Mg-Kα and (e)C-Kα for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K : A ; Mg+SiC, B ; Siliconized layer (Sublayer I - Fe₃Si+SiC composite, II - Fe₃Si), C ; Iron.

浸珪層の組成は Fe_3Si と SiC より構成されていることが分かった。他の試料の結果からみると、 Mg は浸珪層内の粒界に点状に残留することがあるが、さほどの量ではなく、本実験ではX線回折によって検知されていない。

3・2 浸珪層への溶融Mg浴添加元素の影響

本実験条件による浸珪処理において溶融Mg浴に各元素を約10%添加したときの浸珪層の厚さは、 Ag (Fig.3)および Li の添加によって増加し、 Al (Fig.4)および La の添加では減少したが、他の元素の添加では、その例を Cu の場合についてFig.5に示すように、浸珪層の厚さは70~90 μm であり、無添加(Fig.1)のものと比べると薄い。実験上の誤差や Cu 添加による Mg 濃度の低下を考えると、 Cu は浸珪層厚さを著しく低下させるものではないと考えられる。さらに、 Al (Fig.4)または La を添加したときの浸珪層の様相が無添加の場合と異なった。すなわち、これらの元素を添加した場合は複合層の形成が非常に少なく、全浸珪層も薄い。X線

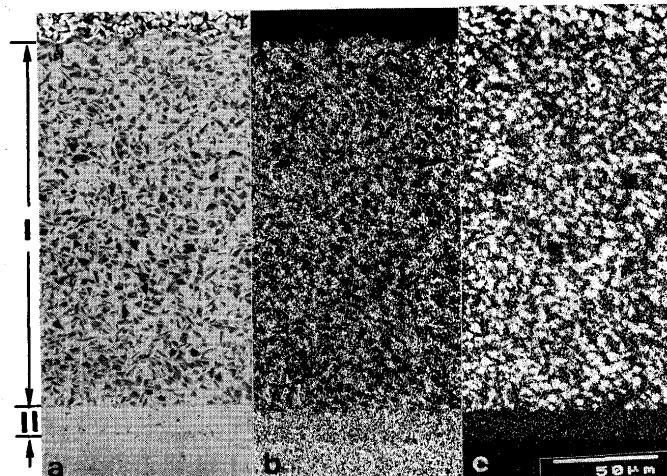


Fig. 3. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Fe- $K\alpha$ and (c) Si- $K\alpha$ for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg-10%Ag bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3Si +SiC composite, II = Fe_3Si .

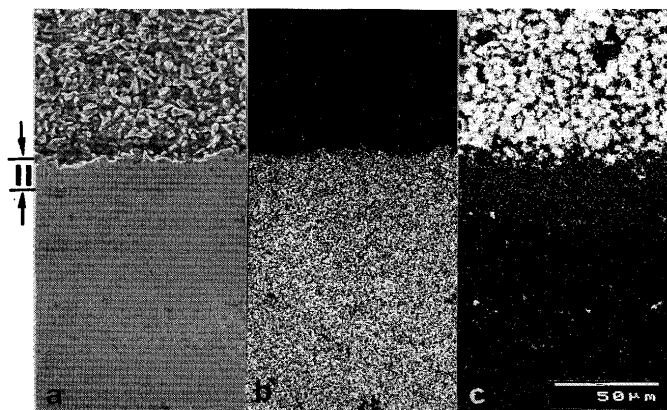


Fig. 4. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Fe- $K\alpha$ and (c) Si- $K\alpha$ for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg-10%Al bath for 3.6ks at 1123K: II- Fe_3Si .

回折の結果によると、これらの場合、浸珪層内にそれぞれ Fe_3Al および $Mg_{17}La_2$ の存在が認められた。また、Fig. 6に示すように、基盤鉄中に Al および Si が拡散している。また、Fig. 7に示すように、マグネシウムに添加された Ni は浸珪層内にはあまり存在せず、結果的に試料表面すなわち溶融マグネシウムとの界面に濃縮されている。

3・3 浸珪層への基盤材成分元素の影響

基盤材としてTable 1に示した炭素鋼、鋳鉄、ステンレス鋼、高速度鋼を用いたが、これらでは70~110 μm 厚さの浸珪層が得られ、Fig.2に示した純鉄の場合よりもかなり薄いものがあるが、浸珪層の成長過程は基本的に同じである。しかし、それぞれの基盤材料に含まれる元素には独自の挙

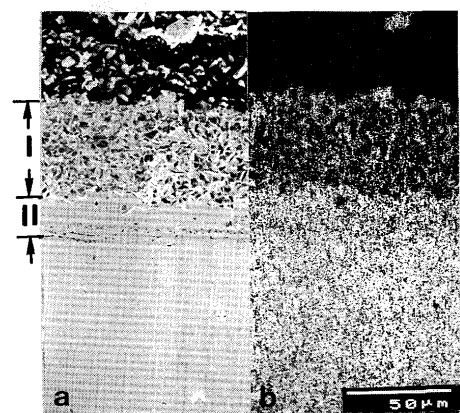


Fig. 5. (a) SEM micrograph and (b) EDS image of Fe- $K\alpha$ for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg-10%Cu bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3SiC + SiC composite, II - Fe_3Si .

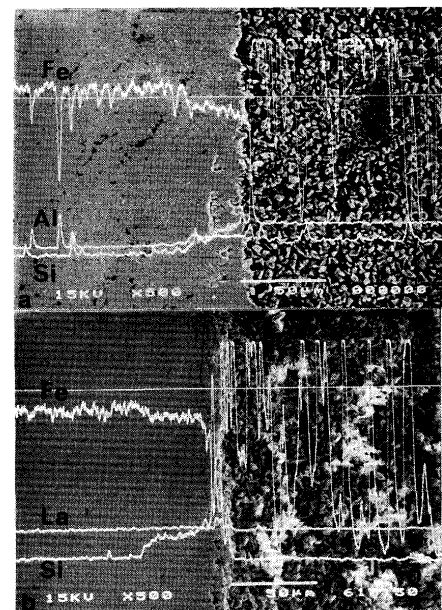


Fig. 6. SEM micrographs and EDS line profiles of Al- $K\alpha$, Fe- $K\alpha$, Si- $K\alpha$ and La- $L\alpha$ lines for the vertical section of iron specimens siliconized with SiC powder in the molten (a) Mg-10%Al and (b) Mg-10%La baths for 3.6ks at 1123K.

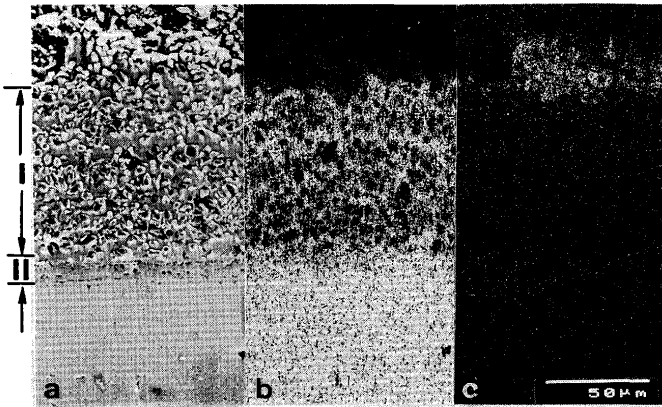


Fig. 7. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Fe- $K\alpha$ and (c) Ni- $K\alpha$ for the vertical section of iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg-10%Ni bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3Si +SiC composite, II - Fe_3Si .

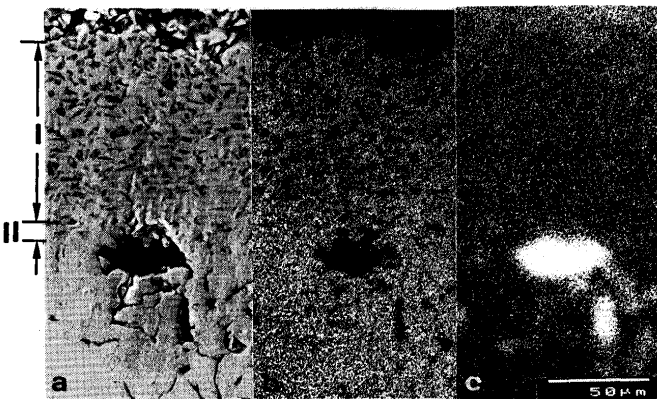


Fig. 8. (a) SEM micrograph and WDS images of (b) Fe- $K\alpha$ and (c) C- $K\alpha$ for the vertical section of cast iron specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3Si +SiC composite, II - Fe_3Si .

動をするものがある。

1) 炭素鋼(S25C, SK5)

S25CとSK5は炭素量に大きな差があるが、浸珪層形成については純鉄の場合と大差がない。

2) 鋳鉄

炭素量が多く、鋳鉄のように遊離炭素(黒鉛)となつているとFig.8にみられるように、黒鉛が非複合層内に凝集して留まっている。このことは後に考察するように浸珪層の成長機構に大きく関わっている。

3) ステンレス鋼(SUS403, SUS304, SUS316)

ステンレス鋼は、Crの多いもの(SUS403)、NiおよびCrの両方が多いもの(SUS304)、NiおよびCrにさらにMoおよびMnを添加したもの(SUS316)の3種類について調べた。SUS304の組織例はFig.9に示すように、Crが浸珪層内にも凝集して存在している。たとえばSUS316のX線回折図形には Cr_7C_3 によるとみられるピークが混在していたことからその形態は炭化物となっていると考えられる。Niは浸珪層内には基盤鋼より少なく存在し、むしろ浸珪層表面のMg

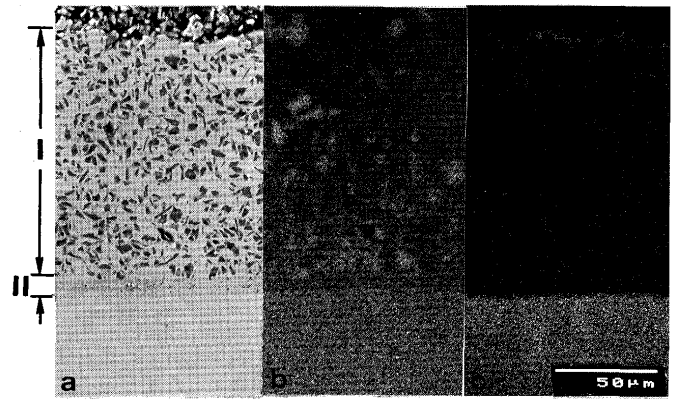


Fig. 9. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Cr- $K\alpha$ and (c) Ni- $K\alpha$ for the vertical section of SUS304 specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3Si +SiC composite, II - Fe_3Si .

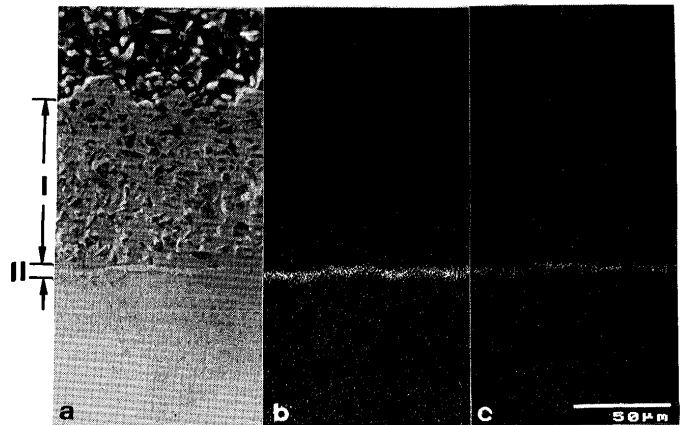


Fig. 10. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Mo- $L\alpha$ and (c) Mn- $K\alpha$ for the vertical section of SUS316 specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe_3Si +SiC composite, II - Fe_3Si .

に合金化し凝固の際析出したもののようにみえる。さらに、Fig.10に示すように、MoおよびMnは浸珪層と基盤鋼の境界に偏析している。

4) 高速度鋼(SKH 2, SKH 4)

これらの鋼ではW, V(SKH2, SKH4)およびCo(SKH4)の挙動が分かる。すなわち、Fig.11に例示するように、W, Vを含む鋼では、非複合層にはSiCは複合化されていないが、WおよびVが多く含まれている。SKH2の浸珪層のX線回折像には小さいながら Fe_3W_3C - Fe_4W_2C および $V_4C_{2.67}$ のものとみられるピークが観察されているので、これらの元素は炭化物として存在すると判断された。一方、Coは浸珪層内に全面的に分布している。

3・4 各鋼種の浸珪層の硬さ

炭素鋼、ステンレス鋼、高速度鋼のそれぞれの代表的な浸珪層から基盤鋼にわたる硬さの分布例として、S25C, SUS304およびSKH2についてFig.12(a)~(c)に示す。S25C(Fig.12 a)では、表面近くの複合層で約 $30\mu m$ の深さまで

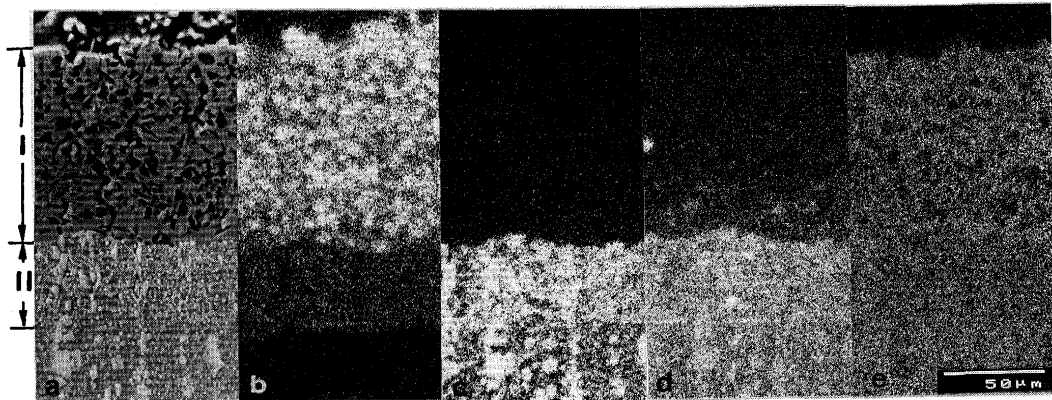


Fig. 11. (a) SEM micrograph and EDS images of (b) Si-K α , (c) W-L α , (d) V-K α and (e) Co-K α for the vertical section of SKH4 specimen siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K: I - Fe₃Si + SiC composite, II - Fe₃Si.

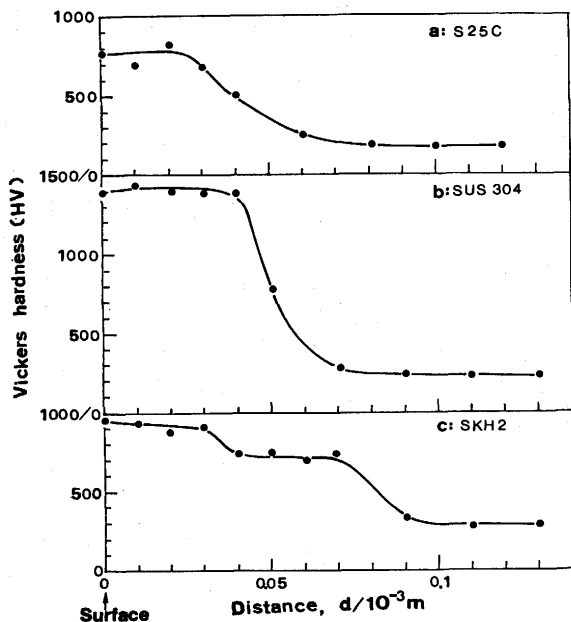


Fig. 12. Depth profile of Vickers hardness at the vertical section of (a) S25C, (b) SUS304 and (c) SKH2 specimens siliconized with SiC powder in the molten Mg bath for 3.6ks at 1123K.

がHV約700~800, それに次ぐ非複合層で約570, それから徐々に硬さが低下し, 表面から約80 μ mで基盤鋼の平均硬さ173になっている。SK5も同様の傾向を示すが基盤鋼の平均硬さは251であった。これらの炭素鋼の浸珪層の硬さはほぼ純鉄(アトミロン)の場合と同じであり, 複合層は地のFe₃SiとSiC分散粒子, 非複合層は地のFe₃Siによる硬さである。鋳鉄では浸珪層(HV約650)が薄く, 基盤鋳鉄の硬さは130~250とばらつきが大きい。

SUS304 (Fig. 12b)では, 表面から40 μ mまでがHV約1400で, 非複合層(HV800)を経て70 μ mのところまで基盤鋼の243となっている。SUS403も同様の傾向を示すが, 複合層の硬さがHV1200~1450, 非複合層が870, 基盤鋼が190である。またSUS316では, それぞれ1200~1300, 700, 222である。

これらステンレス鋼での浸珪層の硬さは炭素鋼の場合にクロム炭化物の寄与が重複しているとみられる。

SKH 2 (Fig. 12 c)では, 高い硬さのところは二段階となっており最表面が複合層(約40 μ m)であり, その硬さが890~950, 次ぎは基盤鋼の非複合層(約20 μ m)で硬さは約700, それから基盤鋼の295となっている。SKH 4では複合層が1070, 非複合層が650, 基盤鋼が291である。これら的高速鋼での浸珪層の硬さにはCoの固溶や炭化物の分散が寄与していると思われる。

4. 考察

4.1 浸珪層へのMg浴添加元素の影響

前述のように, 溶融Mg浴とSiC粒子を用いて基盤鉄に浸珪処理を行うとき, 浴中に添加した合金元素の挙動は次のように分類される。

- (1) 浸珪層が実質的に無添加のものと大差のないもの; Cd, Cu, Ni, Pb, Sn, Znを添加したもの。
 - (2) 層の厚さを増加させるもの; Ag, Liを添加したもの。
 - (3) 層の厚さを減少させるもの; Al, Laを添加したもの。
- (1)では, 各元素の溶融Mg中への添加が³⁾, 結果的に無添加の場合のSiCによる浸珪過程に強く影響しないということになる。それに対して(2)のAg, Liでは浸珪層の成長を助長している。Agについては不明であるが³⁾, LiはMgのSiCへの濡れ性をよくするといわれていることから³⁾, MgとSiCの反応性を高めて強く影響していると考えられる。一方, (3)においてはAl, Laの添加が浸珪層の生成・成長を抑制している。たとえばAlの場合は, Fig. 13に示すように, 3%以上のAlの添加で浸珪層が著しく薄くなる。このとき, 浸珪層の組成と組織に大きな変化がみられる。すなわち, 複合層の生成が著しく抑制され, 基盤鉄中へのSiの拡散つまり非複合層の生成が無添加の場合よりも進行する。現象的には, 浸珪層内とくに表面付近にFe₃Alの生成が行われ, それがFe₃Si柱状晶の成長を抑制し, 相対的に非複合層

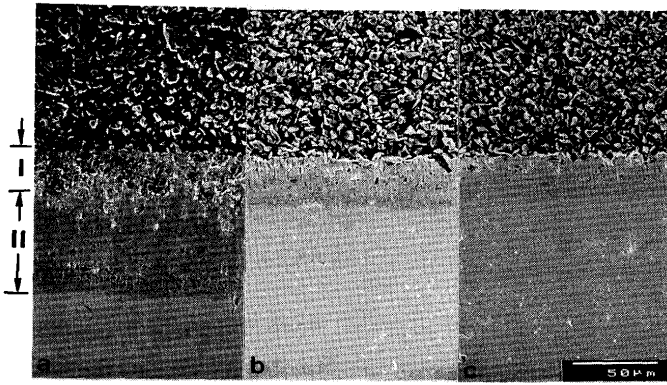


Fig. 13. SEM micrographs in the vertical section of pure iron specimens siliconized with SiC powder in the molten (a) Mg-1%Al, (b) Mg-3%Al and (c) Mg-5%Al baths for 3.6ks at 1123K: I - (Fe₃Si+SiC) like composite, II - Fe₃Si+diffusion zone.

の生成を助長するものと考えられる。La添加の場合も同様にMg₁₇La₂の生成が影響していると思われる。

4・2 基盤鉄中の添加元素の影響

Fig. 9および11に示したように、基盤鉄中の添加元素で浸珪層内に含有されるものはCrとCoである。SiCを含まないMg-Si合金浴を用いた浸珪処理¹⁾によってSUS304の浸珪処理を行ったところ、Crは高い濃度で浸珪層内に一様に分布した。このことは、本来Crは浸珪層内に濃化されて分布する傾向にあるとみられる。SiC複合層の場合、X線回折の結果によると、CrはCr₇C₃として存在しており、WDS分析像でCrとCとが同一位置を占めていることから、浸珪処理中にCrはFe₃Si内を拡散し、SiCの分解で残留するCと反応して炭化物となったものとみられる。一方、Coは炭化物を作らず一様に浸珪層内に分布している。

MoおよびMnは浸珪層に溶け込まず境界に滞留し、濃化されているが、VおよびWは非複合層内に炭化物として存在している。

SUS316中のNiが浸珪層表面に偏析して存在した。SiCを含まないMg-Si合金浴による浸珪処理においても同様な現象がみられたので¹⁾、浸珪処理当初に鋼中のNiが溶融Mg中に溶け出したものが処理中にも表面に滞留し処理後に付着して存在するためと考えられる。

鋳鉄中の黒鉛の挙動は浸珪層の成長を物語っている。すなわち、気相浸珪法では鋳鉄中の黒鉛は基盤鋳鉄と同じく浸珪層中にも分布していることが報告されている⁴⁾。しかし、本実験では黒鉛は浸珪層と基盤鋳鉄との境界に留まった。このことは、次項で述べるように、この境界を挟んで相反する方向に拡散するFeとSiとの拡散速度が気相法と本法とでは逆であり、浸珪層の成長方向が反対であることを示すものと解釈される。

4・3 浸珪層の成長機構

溶融MgとSiC粒子とを用いた鉄鋼浸珪法での浸珪層の基本的な成長過程については別に報告した²⁾。すなわち、こ

の系では最初、溶融MgがSiCと反応してMg₂Siを生成し、それが溶融Mgに溶けてその中を拡散して鉄鋼試料の表面に到達し、試料内部へSiが拡散してゆきながらFe₃Si層を形成する。それがある程度形成されると、結果的にこの浸珪層内を拡散するFeの速度がSiの速度を上回り浸珪層の成長が浸珪層表面から溶融マグネシウム内に柱状に成長し、その周辺にあるSiC粒子を包括しながら浸珪層の厚さを増していく過程が、Siの基盤鉄鋼中への拡散よりも優勢になる。本実験での結果は、そのような機構とは矛盾せず、むしろ溶融Mg中の添加元素や基盤鉄鋼中の成分元素および炭化物粒子の挙動と整合している。

5. おすび

Si供給源のSiCを鉄鋼表面上に堆積させ、それを溶融Mg浴に浸漬してSiCの還元によって生成したSiが鉄鋼試料表面から拡散して細粒のFe₃Si層と次いで柱状の浸珪層を形成し、それが成長する過程においてSiC粒子を複合させ、SiC粒子分散複合浸珪層を形成させる珪素浸透法において、浸珪層の組成および組織に及ぼすMg浴の添加元素の影響および鉄試料中の合金元素の影響について実験を行い、次のことが分かった。

(1) 溶融Mg浴へのAgおよびLiのそれぞれの添加は浸珪層の厚さを増すが、AlおよびLaのそれぞれの添加は浸珪層の厚さを減少させる。他のCd, Cu, Ni, Pb, Sn, Znの各添加金属はほとんど影響を与えないとみなされた。

(2) 基盤鉄鋼材料中の合金元素については、炭素鋼中のC量はあまり影響を与えないが、鋳鉄中の黒鉛はSiCを含まない非複合浸珪層中に凝集する。

(3) 基盤鋼中のCrとCoは浸珪層全体にわたって濃化されるが、Crは複合層内ではSiCの分解で生成したCと反応して炭化物粒子として存在しており、Coは浸珪層内に均一に分散している。

(4) WおよびVは鋼中に炭化物粒子として存在し、浸珪処理により非複合層内に濃化される。

(5) MoおよびMnは基盤鋼と浸珪層の間に濃化されるが、Niは浸珪層内ではなく、表面に偏在する。

(6) 各種の基盤鋼での浸珪層のマイクロビッカース硬さを測定した。

最後に、本実験の遂行にあたり試料作製および測定作業において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) 犀川 浩, 小野 徹, 峯岸知也, 諸住正太郎: 鉄と鋼 83(1997), 437.
- 2) 犀川 浩, 小野 徹, 峯岸知也, 諸住正太郎: 鉄と鋼 83(1997), 442.
- 3) Tsuguyzsu Wada et al.: 米国特許 4,657,065 (1987).
- 4) 三谷裕康, 大西正巳: 金属表面技術, 19 (1968), 483.