鋼の無孔滲珪素皮膜形成に及ぼす炭素含有量の影響*

三 谷 裕 康** 大 西 正 巳**

Hiroyasu Mitani und Masami Onishi: Über den Einfluß des Kohlenstoffgehalts der Stahlproben auf die Bildung der porenfreien Ferrosiliziumschuttschicht.

In Gebrauch von verschiedenen Stahlproben, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 0.14 % und 1.1 % steht, versuchten die Autoren den einfluß des Kohlenstoffgehalts auf die Bildung der porenfreien Ferrosiliziumschicht. Es läßt sich erfolgen, daß die porenfreie Schuttschicht leichter mit Zunahme des Kohlenstoffgehalts gewonnen wird, denn der Kohlenstoff die partielle Diffusion von Silizium hindert, und die Lochbildung, welche aus ungleicher Diffusion (kirkendallscher Diffusion) erfolgt, vermag nur schwierig entstehen.

(Eingegangen November 13, 1961)

I. 緒 言

鋼材の滲珪素皮膜が多孔質になりやすい原因は、主として珪素原子の拡散速度が鉄原子のそれよりも著しく大なることに基づくカーンダール拡散の随伴現象によるものであることが前報⁽¹⁾⁽²⁾により明白となつた。ただし実験に供した試片は 0.41 % C 炭素鋼の一種類のみであり、材質の異なる鋼材については研究する必要がある。

かかる見地より本報ではまず炭素含有量の影響を調べるために、数種の炭素鋼を選び、滲珪による孔形成の変化を調べ、かつ無孔皮膜形成の条件を求めた。

II. 試 片 お よ び 実 験 方 法

実験に供した 5 種類の炭素鋼試片の化学組成を **Tafel 1** に示す。試片の形状、寸法ならびに実験装置も前報⁽¹⁾⁽²⁾と同様である。

Tafel 1 Die chemische Zusammensetzung der Proben.

C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
0.14	0.49	0.23	0.07	0.014
0.41	0.36	0.28	0.024	0.015
0.66	0.45	0.30	0.023	0.022
0.82	0.46	0.22	0.017	0.006
1.12	0.54	0.30	0.008	0.005

試片はすべて 10 vol % の四塩化珪素を含む 60 cc/min の窒素気流中、主として 1100~1200°C の温度範囲で滲珪処理した。滲珪後試片を窒素のみの気流中で常温まで炉冷し、測定および顕微鏡観察に供した。

III. 実 験 結 果

炭素含有量の異なる 5 種類の試片をそれぞれ 1100~1200°C の範囲で 20°C 間隔の温度を選び各 20 min 滲珪処

理し、顕微鏡観察を行った。

紙面の都合ですべての組織写真を示すことは出来ないが、皮膜における孔の状態が比較的良好にわかる 1100°C および 1160°C 処理の組織を逐次説明する。

Bild. 1 a~e は 1100°C 処理の場合の滲珪皮膜組織を示す。まず 0.14 % C 試片の **Bild. 1 a** では皮膜全体に多数の巨大な孔が存在する。しかるに 0.41 % C (**Bild. 1 b**) および 0.66 % C (**Bild. 1 c**) の順に試片の炭素含有量が増加するにつれて、皮膜の孔が減少の傾向をたどる。さらに高炭素の 0.82 % C (**Bild. 1 d**) では皮膜の表面層にほとんど孔が認められなくなるが、芯部との境界層付近には小孔の集合した層が存在する。最後に炭素含有量の最も高い 1.1 % C (**Bild. 1 e**) では皮膜全体が完全に無孔となる。

1100°C を越え、さらに滲珪温度が高くなると焼結効果も増大し、皮膜の孔がさらに減少する。とくに処理温度が 1160°C になると、孔の出現しやすい 0.14 % C (**Bild. 2 a**) でも、著しく孔が減少する。つぎに 0.41 % C (**Bild. 2 b**) ではさらに孔が僅少となる。0.66 % C (**Bild. 2 c**) ではほとんど無孔に近づく、0.82 % C (**Bild. 2 d**) でも **Bild. 1 d** で認められた芯部境界層の孔が減退している。最後に 1.1 % C (**Bild. 2 e**) では **Bild. 1 e** の場合と同様無孔の皮膜が得られた。

1200°C 処理では 5 種類の試片すべてについてほぼ完全な無孔皮膜が得られた。その代表例として、炭素含有量が最低の 0.14 % C 試片と最高の 1.1 % C 試片の無孔皮膜をそれぞれ **Bild. 3 a, 3 b** に示す。ただし 0.41~1.1 % C の試片では 1200°C の処理で皮膜の一部が融けはじめる。しかるに低炭素の 0.14 % C 試片では 1200°C でも皮膜は熔融せず、約 1220°C で融けはじめる。このことについては後で考察する。

最高炭素含有量の 1.1 % C 試片は無孔皮膜が最も得られ易く、上述の如く 20 min 処理では 1100~1200°C のあらゆる温度で無孔皮膜が得られたのであるが、さらに処理温度を下げて無孔皮膜の得られる下限温度を求めた結果、同じく 20 min 処理で 1060°C が得られた。その組織を **Bild. 4** に示す。以上 20 min 処理の場合を総括して、無孔皮膜の

** 大阪府立大学工学部金属工学教室 (Aus dem Institut für Metallurgische Ingenieurkunst der Universität der Osaka Präfektur, Osaka)

* 鋼の無孔滲珪素処理に関する研究 (第 3 報)

(1) 三谷, 大西: 本誌, **23** (1959), 273.

(2) 三谷, 大西: 本誌, **26** (1962), 157.

得られる温度と炭素含有量との関係を図示すると、Bild. 5 の斜線の部分が無孔条件の範囲となる。

e. 1.1% C
Bild. 1 a~e $\times 100$, 1100°C,
20 min
Silizierung.

これまでの実験は前報⁽¹⁾に倣つて、処理時間を 20 min 一定として進めてきたのであるが、さらに長時間の実験を試み、無孔皮膜の最も得られ易い 1.1% C 試片につき、Bild. 5 の無孔処理温度範囲 (1060°~1200° C) の中間温度 1120°C を選び、処理時間を延長した結果、40 min の処理でも無孔の皮膜が得られた。その組織を Bild. 6 に示す。この場合の皮膜厚さは 1220°C、

20 min の処理の場合にはほぼ等しく、約 0.3 mm となる。処理温度および処理時間により皮膜の厚さは変化するが、1.1% C 試片では 0.3 mm 以上の無孔皮膜を得ることは困難のようである。

前報⁽¹⁾で報告した如く、無孔滲珪皮膜の生成条件ははなはだしくその範囲がせまく、実用には不便であつたが、鋼試片の炭素含有量を高めることにより無孔皮膜生成条件が著しく拡大されることがわかつた。したがつて低炭素の鋼

材でも、滲炭などにより表面の炭素含有量を富化すれば、同様のことが期待される。

e. 1.1% C
Bild. 2 a~e $\times 100$, 1160°C,
20 Min.
Silizierung.

2. 滲珪皮膜厚さ、および重量減少率におよぶ炭素含有量の影響

前項の顕微鏡組織に関連し、5 種類の炭素鋼試片について 1100°~1200°C、20 min 処理の場合の滲珪皮膜厚さの変化を Bild. 7 に示す。図中最も低炭素の 0.14% C 試片では皮膜厚さが 1160°C で最少となり、屈曲のある曲線を示すが、他のすべての試片では温度が高くなるにつれて皮膜は単調に増大するに過ぎない。1100°C 近くの温度で処理された 0.14% C 試片の皮膜は非常に多孔質であり、この場合皮膜厚さは孔をも含んでいるので、とくに厚くなつたものと思われる。

なお 5 種類の試片のうち、1.1% C 試片の皮膜が最も薄くなつている。この場合、皮膜に孔が存在しないこともその原因と考えられるが、全試片を通じて孔の減少する 1160°C 以上でも同様な傾向が認められることから、同試片に含まれる多量の炭素が珪素の拡散を抑制し、皮膜の成

長を妨げるものと推察する。

つぎに Bild.8 は重量減少率と、処理温度の関係を鋼種

a. 0.14% C
Bild.3 a~b, $\times 100$. 1200°C, 20 Min. Silizierung.

Bild.4 $\times 100$
1.1% C. 1060°C, 20 Min. Silizierung.

別に図示したものである。図中 0.14% C 試片の曲線は Bild.7 の皮膜厚さを示す曲線と同様な傾向を示し、1100°C 近くの温度で重量減少率がいちじるしく高くなることがわかる。かかる現象は前報⁽¹⁾でも述べた如く、皮膜の孔を徹して侵入した SiCl_4 ガスが芯部の鉄と直接に反応する結果、孔を除外した皮膜の固体容積が大であることがわ

Bild.5 Temperaturbereich der porenfreien Schichtbildung in abhängig von Kohlenstoffgehalt.

かる。

3. 無孔皮膜の拡散加熱による孔形成および中間層の成長におよぼす炭素含有量の影響

1200°C, 20 min の同一滲珪条件で得られた 0.14% C の無

孔皮膜 Bild.3a と 1.1% C の無効皮膜 Bild.3b とを比較するならば、Bild.3a には滲珪境界付近に中間層⁽²⁾が認

められるに対し、Bild.3b ではほとんど認めることが出来ない。かかる相違は含有炭素量の影響によるものと考えられ、この点を明らかにするため拡散実験を行った。

5 種類の炭素鋼をそれぞれ 1200°C, 20 min の滲珪処理後直ちに四塩化珪素の供給を絶ち、窒素ガスのみの気流中で 1150°C まで温度を下げ、引続き同温の 1150°C で 20 min 拡散実験を行

Bild.6 $\times 100$
1.1% C. 1120°C, 40 Min. Silizierung.

Bild.7 Abhängigkeit der Schichtdicke von der Behandlungstemperatur für 20-minütige Silizierung.

Bild.8 Abhängigkeit der Gewichtsabnahme von der Behandlungstemperatur für 20-minütige Silizierung.

つた。なおこの場合 1200°C から 1150°C まで下降するに 35 sec 要したに過ぎない。

1.1% C 以外の 4 種類の滲珪試片については、拡散加熱後の皮膜組織がほとんど同一であつたので、一例として最も炭素量の低い 0.14% C 試片の拡散加熱による皮膜組織

を **Bild. 9** に示した。この場合には明らかに孔形成と中間層の成長が見受けられるに対し、1.1% C 試片の拡散加熱の組織では **Bild. 10** に示す如く、ほとんど孔形成も中間層

Bild. 9 $\times 100$ **Bild. 10** $\times 100$
0.14% C. 1150°C, 30 Min. 1.1% C. 1150°C, 30 Min.
Nachglühen. Nachglühen.

の成長をも認めることが出来なかつた。

4. 滲珪皮膜組成におよぼす炭素含有量の影響

まず皮膜に含まれる珪素濃度を求めるため、5種類の炭素鋼試片をそれぞれ 1200°C, 20 min の滲珪処理を行い、炉冷後炭素含有量の異なる試片ごとに皮膜を剥ぎとり分析した結果、皮膜の珪素濃度はほぼ一定で 14.2% Si を示した。したがって皮膜の珪素濃度は試片の炭素含有量に影響されないことがわかる。つぎに炭素量の異なる 5 種類の滲珪試片について、それぞれの無孔皮膜に含まれる炭素濃度を決定するために、前記の方法で皮膜を剥ぎとり、容量法で炭素の分析を試みた。この場合には分析試料が少量のために、明確を期し難いのであるが、0.41% C 以上の 4 種類の試片では、いずれも無孔皮膜中の炭素含有量が 0.20~0.25% の範囲に入り、試片の炭素含有量とは無関係にほぼ一定であることがわかつた。

IV. 考 察

Bild. 5 に示す如く、試片の炭素含有量が多くなればなるほど、より低い温度で無孔皮膜が得られることが明らかになった。まずこの原因について考察する。

化学分析の結果によれば、0.14% C 以上の試片ではいずれも無孔滲珪皮膜中の炭素含有量がほぼ一定の 0.20~0.25% となつている。したがって過剰の炭素は滲珪処理中に皮膜界面から鉄芯部に排除され、試片本来の組成よりも炭素の富化された層が出現する⁽³⁾。この作用は珪素の移動より優先する故、試片の炭素含有量が高い程、珪素の拡散を妨害する程度も大きくなる。その結果珪素原子と鉄原子の拡散係数の差が減少し、カーケンダル拡散による孔形成が軽減される。要するに試片の炭素含有量の増大に伴つて滲珪皮膜中に孔が出現し難くなるのである。各試片とも皮膜の組成はほぼ一定であるから、孔を消滅せしめる焼結効

果もほぼ同一と見做される。したがって孔を出現し難くしさえすれば、無孔皮膜形成を容易にすることが出来る。以上の考察より、試片の炭素含有量が高いほど無孔皮膜が得られやすいことの理由が明白となる。

Bild. 11 Etwa 14% Si Schnitte für Fe-C-Si System.
S: Schmelze. K: Karbid.

なお、焼結効果は温度の影響を強く受けるのであるが、これを検討するには皮膜の温度による状態変化を調べる必要がある。**Bild. 11** は文献⁽⁴⁾⁽⁵⁾を引用して作図せる Fe-C-Si 系の平衡状態図であり、皮膜の珪素含有量 14.2% に近い切斷

図を示す。前述の如く、皮膜の炭素含有量は 0.20~0.25% である故、3 元包晶点の 1160°C 以上から融体が出現するはずである。第 1 報⁽¹⁾にも示す如く、0.41% C の試片では、皮膜の孔が 1160°C から急激に減少したのは融体の出現に伴つて焼結現象が促進されたものと考ええる。さらに皮膜の融点を状態図から求めると 1200°C となるが、0.41% C 以上の試片では 1200°C で皮膜の融解が認められた事実とよく一致する。

いままでの考察は試片の炭素含有量が皮膜の 0.20~0.25% C よりも大なる場合に適合するものであり、低炭素鋼の 0.14% C 試片については別に考究する必要がある。

0.14% C 試片の場合には、滲珪皮膜中に同量の炭素を含有しているものと考ええる。したがって拡散におよぼす炭素の影響も少なく、滲珪処理中、珪素原子の拡散は鉄原子の拡散をはなはだしく凌駕し、カーケンダル拡散による孔形成も顕著である。皮膜の珪素含有量は前の試片と同様である故、**Bild. 11** より皮膜の炭素含有量 0.14% を縦軸にして見れば、温度による皮膜の状態変化がわかる。1190°C 付近までは完全に α 固溶体であり、1200°C から徐々に融体が出現し、1220°C で融点に達する。したがって焼結効果が著しく促進されるのは 1200°C 以上 1220°C までであることがわかる。**Bild. 5** の無孔皮膜形成の条件の温度範囲とよく一致している。

融体の出現温度以下でも、焼結作用は当然存在すべきものであり、処理温度が高い場合には孔も少なくなるのであるが、低炭素鋼試片の場合には皮膜を無孔にするだけの威力はない。高炭素鋼試片の場合の如く、滲珪中に孔が出来難い時には、固体焼結でも完全に無孔の皮膜が得られる。

V. 結 言

試片の炭素含有量は無孔皮膜の生成に顕著な影響を与え、本研究の範囲では炭素含有量が多くなればなる程、より低い温度で無孔皮膜の得られることが明らかになった。

(3) 小川：金属の表面処理(興学館), 287.

低炭素鋼試片では皮膜の半熔融による顕著な焼結作用によつてのみ無孔皮膜が得られるのであるが、高炭素鋼試片では炭素が珪素の拡散を阻害し、カーケンダル拡散による孔形成を著しく軽減する結果、比較的低温でも無孔皮膜が得られるものと解する。

なお 1.1% C 程度の炭素鋼試片でも 0.3 mm 以上の厚さを有する無孔皮膜を得ることはまず困難であり、実用段階

に達するにはなお検討すべき余地がある。しかしながら本研究の結果、第 1 報⁽¹⁾で述べた無孔皮膜の生成条件が著しく拡大された。

本報までは主として無孔珪皮膜の顕微鏡による観察結果について報告したのであるが、今後は実用的見地から無孔皮膜の特性について検討した結果を報告する予定である。