浸炭異常組織を有する鋼と熔融亜鉛との反応*

内山 休男** 古賀 秀人** 田村 今男***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 10 (1981), pp. 1030~1035

Reaction between Carburized Iron with Abnormal Structure
and Liquid Zinc

Yasuo Uchiyama**, Hideto Koga** and Imao Tamura***

To study the effect of Fe_3C on the reaction between solid iron and liquid zinc, carburized iron with abnormal structure was immersed into pure molten zinc for 600 s at 733 K and 773 K. Structures of an alloy layer and an alloy layer/iron base interface were observed, and X-ray intensity profiles of Fe and Zn were measured. Results obtained are as follows:

(1) The type of the alloy layer formed on carburized iron is the same as that formed on pure iron under the same condition. Fe_3C projections are found at the alloy layer/iron base interface and Fe_3ZnC particles are found in the alloy layer.

(2) At 733 K, the alloy layer structure near the Fe_3C projection does not differ from that in the region where the Fe_3C projection is absent. At 773 K, on the other hand, these two structures are different from each other, and a thick ($\delta_1 + \gamma$) layer with a fan-shaped outburst structure is formed near the Fe_3C projection.

(3) The reaction between iron and zinc proceeds almost uniformly at 733 K, but at 773 K it proceeds faster at the pearlite zone than at the ferrite zone, and it also proceeds faster at the alloy layer/iron base interface at both temperatures.

(4) Fe_3C projection at the interface reacts with zinc at the top, and breaks into particles in the alloy layer as the alloy layer grows.

(Received March 23, 1981)

I. 緒 言

鋼中の炭素が鉄-亜鉛間反応に及ぼす影響についてはいくつかの報告がなされており、これらの報告を要約すると、(i) 鋼中に炭素が存在すると鉄-亜鉛間反応が速くなる、(ii) パーライト組織の場合には反応が激しく、焼入れ組織では遅い、(iii) セメントナイト自身は熔融亜鉛と反応しにくい、などである^{(1)~(3)}。著者らも既報において種々の熱処理を施した炭素鋼を熔融亜鉛と反応させ、鋼中の炭素の存在形態と形成される合金層との関係などについて報告した⁽⁴⁾。その結果によると炭素を 0.101~0.267 mass% 含む炭素鋼においては、完全焼鈍してパーライト組織とした試料が焼入れした試料よりも亜鉛との反応鉄量が減少し、パーライト鋼についての Price らの報告⁽³⁾と逆の結果になることが分った。このように、鉄-亜鉛間反応に及ぼす鋼中の炭素の影響については相反する結果が得られているが、これらの矛盾を説明するにはパーライト組織、とくにセメントナイトと熔融亜鉛との反応を明らかにすることが必要と思われる。

ところで、純鉄を浸炭すると異常組織が出現することが知られており⁽⁵⁾、この異常組織は大きく凝集した初析セメントナイト、その周囲のフェライトおよび不完全なパーライトよりなり、上記目的を遂行するに最適の組織と思われる。そこで、本研究では純鉄を浸炭して異常組織とし、これを熔融亜鉛と反応させ、形成される合金層組織を観察して、鉄-亜鉛間反応に及ぼすセメントナイトの役割を明らかにすることとした。

II. 実験方法

1. 光学顕微鏡用試料

電解鉄を 1273 K で鍛造して約 2 mm 厚さの板とし、表面をエメリー紙で平面に研摩後、木炭と炭酸バリウムを 60 : 40 の割合で配合した浸炭剤とともに鉄製ケースに詰め、1203 K で 15 時間浸炭処理した。浸炭処理後の試料表面を鏡面に仕上げ、トリクレンで脱脂して浸漬に供した。用いた電解鉄の組成を Table 1 の A 欄に示す。この試料の浸炭後の表面組織は、Photo. 1 に示すとおり、大きく

** 長崎大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

*** 京都大学工学部金属加工学教室 (Department of Metal Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1980 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

Table 1 Chemical compositions of electrolytic iron (A) and vacuum-melted electrolytic iron (B) (mass%).

Element	C	Si	P	S	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
A	0.005	0.005	0.004	0.005	0.004					
B	—	—	0.004	0.007	0.04	0.02	0.02	0.02	—	0.001

Photo.1 Structure of carburized electrolytic iron. Carburizing is performed at 1203 K for 15 h by using the pack carburizing method with a charcoal 60 : BaCO₃ 40 carburizer.

凝集した初析セメンタイトとその周囲のフェライトおよび不完全なパーライトよりなる浸炭異常組織であり、板厚方向すべてが同じ組織である。本法により作製された試料を以後試料 1 と称する。

2. 走査型電子顕微鏡用試料

電解鉄を高周波溶解して金型に鋳込み、これより 10 mm × 10 mm × 50 mm の角柱を切り出し、その全角柱面をエメリー紙で研磨後、前記 1. の方法にしたがって浸炭処理した。処理後の試料表面を鏡面に仕上げ、トリクレンで脱脂して浸漬に供した。浸炭前の試料の組成を Table 1 の B 欄に示す。この試料を以後試料 2 と称する。

試料 2 の表面組織は、試料 1 の表面組織と比較すると初析セメンタイト領域は小さいが、初析セメンタイト、フェライト、パーライトが共存する浸炭異常組織であり、表面より約 0.7 mm の深さまで同組織であった。本研究の浸漬条件において、反応に参与する素地は約 0.1 mm 深さまでである。以上のことから、製造方法は異なるが試料 1 および試料 2 は熔融亜鉛に対して同じ挙動を示すと考えられる。

3. 反応操作

上記の 1. および 2. の方法で作製された 2 種類の試料を、おのおの 733 K および 773 K において 600 s 熔融亜鉛中に浸漬して亜鉛と反応させた。反応後の試料 1 は、試

料表面に垂直に切断後樹脂埋めして、切断面を鏡面研磨、Nital 腐食して光学顕微鏡観察に供した。また試料 2 は、長さ方向と直角に厚さ 10 mm に切断し、その切断面を鏡面に研磨して島津製作所製 ASM-SXS 型走査型電子顕微鏡を用い、加速電圧 25 kV、試料電流 1 nA で合金層組織を観察するとともに、回折格子 LiF, ADP を用いて Fe および Zn の X 線強度を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 合金層組織

733 K、600 s 浸漬で形成される合金層の一例として、試料 1 上に形成された合金層を Photo.2(a) に示す。この浸

Photo.2 Structure of the alloy layer formed on sample 1 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s.

漬条件で形成された合金層は、試料1・試料2ともに素地側より Γ , δ_1 , および ζ 層が順に形成され、合金層中には小粒子が存在し、合金層と素地との界面に突起が認められる。純鉄試料を同一条件で熔融亜鉛と反応させた場合に形成された合金層⁽⁴⁾⁽⁶⁾と Photo.2(a)のそれを比較すると、合金層の種類は同じであるが、前者では合金層中の粒子および合金層/素地界面の突起は認められない。したがって、これらの粒子および突起は鋼中に存在する炭素に起因すると推定される。この合金層中に存在する小粒子は、Stadelmaier^{(7)~(9)}および Jackel ら⁽¹⁰⁾の報告より Fe_3ZnC 3元炭化物である。Photo.2(a)において、合金層/素地界面近傍の素地は、合金層が腐食液により優先的に腐食されるために腐食されない⁽⁴⁾。そこで、長時間腐食を行なえば素地組織を観察できるようになるが、この場合合金層は過腐食となる。そこで、長時間腐食して素地組織を出した写真と Photo.2(a)の写真を合成して Photo.2(b)に示す。この写真より、合金層/素地界面に存在する突起は、素地中のセメントタイトと繋がっていることがわかる。フェライトとセメントタイトが亜鉛に対して同じ反応性を持つとすれば、フェライトとセメントタイトが共存する場合には合金層/素地界面は平滑になる。しかるに、Photo.2(b)に示すごとく、両側のフェライトが熔融亜鉛と反応して合金層を形成しているにもかかわらずセメントタイトが突起として合金層中へ残っていることから、セメントタイトはフェライトにくらべて熔融亜鉛と反応しにくいことが推察される[†]。

合金層/素地界面にセメントタイトの突起が存在する部分と存在しない部分における ζ 層の成長について観察すると、 ζ 層は Photo.2に示すごとく大きな差を示さない場合もあるが、セメントタイト突起部では η 層側および δ_1 層側へ広がり δ_1 層が薄くなる場合もある。この現象は試料1、試料2いずれの試料においても起る。Photo.3に 773 K, 600 s 浸漬で試料2上に形成された合金層で、 ζ 層がセメントタイト突起部で大きく成長した写真を示す。この場合、セメントタイト突起の先端と合金層との間には隙間が認められる。この現象は、試料表面に存在したセメントタイトが熔融亜鉛とぬれずに bare spot となったものと推察される。鉄表面上にマーカーを置いて熔融亜鉛と反応させた場合に Photo.3と同様な組織が得られる⁽¹¹⁾ことから、この場合にはセメントタイトがマーカーの役割をしていると考えられる。

773 K, 600 s 浸漬で形成される合金層の一例として、試料1上に形成された合金層の Photo.2(b)と同様の方法で作製した合成写真を Photo.4に示す。この浸漬条件で形成される合金層は、試料1、試料2ともに素地側より順に Γ , δ_1 および $(\delta_1+\eta)$ 混合層よりなる。この場合においても 773 K 浸漬と同様に合金層中に Fe_3ZnC 粒子が認められ、合金層/素地界面に素地中のセメントタイトの突起が観察さ

Photo.3 Structure of the alloy layer formed on the sample 2 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s. A zeta layer near Fe_3C projection is thicker than the other part of the zeta layer.

Photo.4 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s.

れる。この Fe_3ZnC 粒子の存在およびセメントタイト突起の生成が、純鉄を同一条件で熔融亜鉛と反応させた場合に形成された合金層⁽⁶⁾の生成状態との相違点である。Photo.5も 773 K, 600 s 浸漬において試料1上に形成された合金層組織であり、合金層/素地界面に突起が多く認められる箇所では $(\delta_1+\eta)$ 混合層が他の部分に比して厚く成長し、 η 相中へ扇状に広がった outburst 組織を呈し、この部分の δ_1 層は薄い。 $(\delta_1+\eta)$ 混合層は、 δ_1 層中へ η 相が侵入してできた見掛けの層と考えられる⁽⁶⁾ので、合金層中に存在する Fe_3ZnC 粒子あるいは合金層/素地界面に見られる突起が、 δ_1 相結晶間の結合を弱め、 η 相の侵入を容易にするために $(\delta_1+\eta)$ 混合層が厚く形成されるものと推察される。

2. 鉄-亜鉛間の反応性

浸炭後の試料は、Photo.1に示すごとくフェライト、パ

† III.3.で述べるごとく、セメントタイト突起部は熔融亜鉛と全く反応しないわけではない。

Photo.5 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s. A $(\delta_1 + \eta)$ layer shows an outburst structure.

ーライト、セメンタイトが共存する組織である。このフェライト組織、パーライト組織、セメンタイト組織各々の熔融亜鉛に対する反応性を定量的に明らかにするには、それぞれの組織における反応鉄量を調べなければならないが、各組織のみを取り出して反応鉄量を求めることは不可能である。しかしながら、素地組織の熔融亜鉛に対する反応性は、合金層 / 素地界面の起伏により定性的に判断することができる。すなわち、合金層 / 素地界面が素地側へ入り込んだ箇所は反応性が高く反応が速く進行したことを示しており、逆に合金層側へ突出した箇所は反応性が低く反応が遅く進行したことを示す。

浸漬温度 773 K においては、Photo.2 に示すごとくセメンタイトが合金層 / 素地界面において合金層中に突起として残っており、セメンタイトはフェライト、パーライトに比べ熔融亜鉛と反応しにくいと推察される。このセメンタイト突起部分を除くと合金層 / 素地界面に素地組織に対応した起伏は認められず、特に反応が激しく起る部分あるいはゆるやかに起る部分を見出すことはできない。すなわち、773 K 浸漬においてはフェライト組織とパーライト組織の熔融亜鉛に対する反応性は大差ないと推察される。しかしながら、Photo.6 の 773 K, 600 s 浸漬において試料 1 上に形成された合金層の組織写真に示すような、セメンタイト突起とフェライトとの界面において合金層 / 素地界面が素地側に入り込んだ箇所が多数認められる。したがって、フェライト / セメンタイト界面では鉄と熔融亜鉛との反応が速く進行すると推察される。このことから判断すると、セメンタイトが存在し、セメンタイト / フェライト界面が形成されれば鉄 - 亜鉛間反応が速く進行し、先に述べた 0.101~0.267 mass% C を含む鋼において得られた結

Photo.6 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s which shows a concave Fe_3C /ferrite interface.

果⁽⁴⁾とは逆のように思われるが、セメンタイト自身は熔融亜鉛と反応しにくいことから、これらの炭素鋼では反応しにくいセメンタイトが増加することによる反応を遅くする効果が、セメンタイト / フェライト界面の増加による反応を促進する効果を上まっただものと思われる。

浸漬温度 773 K においては、Photo.5 に示すごとく合金層 / 素地界面に突起が存在する箇所では界面が素地側へ入り込んでおり、鉄 - 亜鉛間反応が速く進行している。したがって、773 K においてはセメンタイトの難反応性よりセメンタイト / フェライト界面の増加あるいは δ_1 相結晶の結合を弱める作用の方が大きいと考えられる。このことは先

に述べた($\delta_1 + \eta$)層が厚く形成されることと対応している。また、Photo.4 に示すごとく、773 K 浸漬においても 733 K 浸漬の場合と同様にセメントナイト / フェライト界面において合金層 / 素地界面が素地側に入り込んでおり、この界面で鉄 - 亜鉛間反応が激しい。Photo.7(a)に 773 K, 600 s 浸漬において試料 1 上に形成された合金層で、Photo.5 同様に合金層 / 素地界面が素地側へ入り込み鉄 - 亜鉛間反応が激しく起っている箇所を示す。Photo.7(b)は、同界面の拡大写真を示しており、界面には微小な突起が並んで観察され、Photo.5 同様に突起部において反応が激しいことを示している。これらの突起は、その大きさ、間隔から判断して、パーライト部のセメントナイトと考えられ、浸漬温度 773 K の場合にはフェライト部よりパーライト部で鉄 - 亜鉛間反応が速いと推察される。また、同拡大写真のセメントナイト中に、切断中あるいは切断直後と考えられる突起が認められることから、セメントナイト突起は周囲のフェライト部が亜鉛と反応して合金層を形成し、この合金層が成長していくにつれて切断して合金層中に粒子として残留すると推察される。

Photo.7 Structure of the alloy layer formed on the sample 1 immersed in the zinc bath at 773 K for 600 s which shows a concave alloy layer/iron base interface.

3. 走査型電子顕微鏡観察

Photo.8(a)に 733 K, 600 s 浸漬において試料 2 上に形成された合金層の合金層 / 素地界面の SEI 像を示す。界面には突起が見られ、合金層中には黒い粒子が認められる。この写真中の X-X' 線について Fe および Zn の X 線強度を求めてそれぞれ Photo.8(b) および 8(c) に示す。Photo.8(b)より、Fe は素地の水準から界面の突起部でやや減少し、合金層中ではさらに低下してほぼ一定水準となるが、粒子の部分では増加する。逆に Zn は、素地中ではほとんど存在せず、界面突起で僅に上昇し、合金層中では一定水準となるが、黒い粒子中ではやや低下する。以上の観察から、素地中のセメントナイトは界面突起部で亜鉛と反応し、恐らく Fe_3ZnC を形成していると推察され、突起前方の合金層中に存在する黒い粒子は突起が切れて合金層中へ移行したものと推察される。

773 K, 600 s 浸漬において試料 2 上に形成された合金層についても、合金層 / 素地界面に存在するセメントナイト突起を通して鉄素地側から合金層へ向って Fe および Zn の X 線強度を求めた。得られた結果は Photo.8(b)および

Photo.8 Scanning electron micrographs of the alloy layer formed on the sample 2 immersed in the zinc bath at 733 K for 600 s. (a) electron image. (b) Fe intensity profile. (c) Zn intensity profile.

8(c)に示す 733 K 浸漬の場合と同じで, Fe は素地の水準から突起部でやや減少し合金層中の水準となり, Zn は逆に素地の水準から突起部で僅に増加し合金層中の水準となる。

IV. 結 言

浸炭異常組織を有する鋼を 733 K および 773 K において溶融亜鉛と反応させ, 鉄-亜鉛間反応に及ぼす鋼中のセメンタイトの役割を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 形成される合金層の種類は, 純鉄を同一条件で溶融亜鉛と反応させた場合に形成された合金層のそれと同じであるが, 合金層/素地界面には素地中のセメンタイトが突出し, 合金層中に Fe_3ZnC 3 元炭化物粒子が存在する。

(2) セメンタイト突起が存在する箇所における合金層組織は, 浸漬温度 733 K においてはほとんど変化しないが, 浸漬温度 773 K においては $(\delta_1 + \gamma)$ 混合層が厚く成長して扇状の outburst 組織を呈し, δ_1 層が薄い。

(3) 鉄-亜鉛間の反応は, 浸漬温度 733 K においてはフェライト部およびパーライト部でほとんど変わらないが, 浸漬温度 773 K においてはフェライト部よりパーライト部で激しい。また, いずれの浸漬温度においても, 鉄-亜鉛間反応はフェライト/セメンタイトの界面において激しい。

(4) 合金層/素地界面に存在するセメンタイト突起は, 先端において亜鉛と反応する。また, このセメンタイト突起は, 合金層の成長とともに先端において切断され合金層中に粒子として浮遊する。

終りに走査型電子顕微鏡観察に御協力いただいた佐世保工業高等専門学校 鬼塚正信教授, 福田幸雄技官に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 阿部恵一: 金属表面技術, **14**(1963), 149.
- (2) 勝山隆善: 溶融亜鉛メッキ, 理工図書, (1968), 107.
- (3) G.D.S.Price and J.A.Charles: J. Iron Steel Inst., **211**(1973), 871.
- (4) 内山休男, 古賀秀人: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1018.
- (5) 門間改三, 矢島悦次郎: 鉄鋼III, 日本金属学会編, (1967), 307.
- (6) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房: 日本金属学会誌, **42**(1978), 136.
- (7) J.Hütter and H.H.Stadelmaier: Z.Metallk., **49**(1958), 600.
- (8) H.H.Stadelmaier and L.J.Hütter: Acta Met., **7**(1959), 415.
- (9) H.H.Stadelmaier and W.K.Hardy: Metall, **14**(1960), 778.
- (10) G.Jackel, H.E.Bühler and L.Mayer: Proc. of 9th Intern. Conf. on H.D.G., (1971), 107.
- (11) J.Mackowiak and N.R.Short: International Metasl Reviews, **20**(1980), 1.