BCl₃ と H₂ と による 鉄 鋼 の ほう 化 処 理 における 反 応 につ いて*

片 桐 敏 夫**

Toshio Katagiri: Study on the Gas Boronizing Reaction of Iron with BCl₃ and H₂.
The purpose of this study is to investigate the reaction in gas boronizing of iron with BCl₃ and H₂. By microscopic examination of gas boronized iron and infrared spectroscopic analysis of the gaseous products during the boronizing reaction, it was observed that the formation of dichloroborane by hydrogenation of BCl₃ according to the reaction

was required to form the needle shape boride layer consisting of two layers on the surface of the iron.

(Received January 30, 1969)

I. 結 言

前報⁽¹⁾⁽²⁾までに報告のごとく鉄鋼のほう化処理における針状ほう化層は BCl₃ を Ar または N₂ で搬送した場合は生成せず、H₂ との混合気流中でのみ得られ、したがって、H₂ は単に搬送ガスとしてのみ用いられているのではなく、ほう化の際に BCl₃ に対し還元作用を呈するものと考えられた。本報ではほう化処理中における H₂ と BCl₃ との反応について調べた結果を報告する。

II. 試 料 お よ び 実 験 装 置

試料は電解鉄を高周波誘導炉で真空溶解し、鍛造後 5×5×10 mm の試片を作成し、950°C, 2 hr 真空焼鈍後エメリー紙 05 まで研磨しアセトンで脱脂したものを用いた。BCl₃ は前報により製造⁽³⁾したものを、搬送用の H₂ および

Ar は市販品を用いた。ほう化処理装置を Fig.1 に示す。Fig.1 で搬送ガスの導入部分は前報⁽²⁾の場合と全く同様であるが本報の場合は後述のごとく排気ガスの赤外線吸収分析を行なうためガスセルの取付け部分を設置した。

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus (1), (2) Flowmeter, (3) Furnace, (4) Thermometer, (5) Specimen, (6) Cell for infrared absorption

III. 実 験 方 法, 結 果 お よ び 考 察

1. ほう化層生成におよぼす H₂ 流量の影響について

(3) 高本, 片桐, 藤井: 本誌, 30(1966), 915.

** 東京都立大学工学部 (The Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

* 1967 年 10 月 本会札幌大会に発表; BCl₃ による金属のほう化処理 (第 8 報)

(1) 高本, 片桐, 藤井, 片桐 (義): 本誌, 31(1967), 338.

(2) 片桐, 高本: 本誌, 32(1968), 1245.

BCl₃ を 0.05 mol/hr の一定量で流し, H₂ を流量 0~0.95 mol/hr の範囲で変化させて所定量流し, さらに反応ガスと試料との接触時間を一定にするために Ar を加えて全体のガス流量が 1 mol/hr の一定になるようにし, 850°C, 930

°C の一定温度で 1 hr ほう化処理を行なった。得られた試料についての顕微鏡観察, X線回折, 硬度測定などの結果をつぎに述べる。

(1) 顕微鏡組織

Photo.1 (a)~(c)は 930°C で処理した際に得られたほう化層の顕微鏡組織であるが, H₂ 流量の変化に伴なつて組織に明瞭な差がみられる。すなわち, H₂ 流量 0~0.065 mol/hr の範囲では H₂ 流量とは無関係に深さ 1000 μ を越える多孔質層が得られた。これは前報⁽²⁾に示した組織と全く同様のものであるからここでは写真を省略する。Photo.1(a)は H₂ 流量を 0.1 mol/hr に増加させたものである。Photo.1(a)では層内部は前報⁽²⁾と同じく多孔質層であるが表面には白くみえる薄い層が生成され, その内側に多孔質層とは異なる緻密な層が帯状に存在するのが認められる。Photo.1(b)は H₂ 流量 0.2 mol/hr の場合である。ほう化層は FeB, Fe₂B の 2 層よりなる針状層であるが, ほう化層と素地との間に連続的な孔を生じている。Photo.1(c)は H₂ 流量 0.3~0.95 mol/hr の場合で孔は針状層の谷の部分にみられるのみで H₂ 流量 0.3~0.95 mol/hr の範囲ではこのような層が生成する。Photo.1(b), (c)を比較すると, 930°C, 1 hr 処理においては Photo.1(c)の範囲で約 90~100 μ の層が生成するが Photo.1(b)の場合, 針状層の深さは減少しており, これは連続する孔によつて層の生成は阻害されているものと思われる。なお Photo.1(a)のように多孔質層が生成する範囲では層は著しく深くなる。また, 850°C で処理した場合は H₂ 流量約 0.2~0.95 mol/hr の範囲で Photo.1(c)に示すような針状 2 層のほう化層, 約 0.065~0.1 mol/hr の範囲で Photo.1(b)に示すような連続した孔を伴う針状のほう化層, 0.065 mol/hr 以下の範囲で多孔質なほう化層が得られた。

(2) X 線回折

Fig.2 は Photo.1(a)に示した層の X線回折図形である。Fig.2(a)は試料表面から得たものであり, (b) (c) (d)は順に表面から内部へ切削し, その際に得られた平面について回折をしたものである。Fig.2(a), (b)には FeB および Fe₂B (002)が認められる。Fig.2(c)は帯状の緻密な層からの回折に相当するが, ここには Fe₂B のみの存在がみとめられる。

Fig.2(d)は緻密な層と多孔質層との境界付近からのものであるが新たに α -Fe による回折線がみられる。なお, Fig.2(d)よりもさらに続けて切削すると得られる回折線は Fe₂B と α -Fe となり, これは前報⁽²⁾の多孔質層の結果と全く同じである。また, Photo.1(b), (c)にみられるほう化層は外層が FeB, 内層は Fe₂B であつた。

(3) 硬 度

Fig.3は Photo.1(a)に示した層のビッカース硬度分布である。表面の白くみえる部分の表面硬度は約 Hv 2000 であり 150 μ 付近に Hv 1500 程度の高硬度の部分がある。これは Photo.1(a)の帯状の緻密な部分に相当するが, これらの

Photo.1 Change of microstructure of boride layer caused by that of H₂ velocity (930°C, BCl₃; 0.05 mol/hr)

Fig. 2 X-ray diffraction pattern obtained from boride layer treated with 0.05 mol/hr of BCl_3 and 0.1 mol/hr of H_2 at 930°C for 1 hr

Fig. 3 Vickers hardness of boride layer

値は前報⁽¹⁾の針状ほう化層における表面硬度および Fe_2B 層の硬度と一致する。なお、本実験の場合、 H_2 流量の如何にかかわらず針状で得られたほう化層における硬度は外層は Hv 1600~1900、内層は 1300~1500 であり多孔質層は Hv 300~400 であった。以上の結果から温度が一定であれば H_2 流量が多いほど針状 2 層は形成されやすく、 H_2 流量が少なくなると多孔質層が生成されることがわかる。また、Photo. 1 (a) にみられる層は針状を呈していないが組成は表面が FeB 、带状の緻密な部分が Fe_2B 、多孔質部分は $\alpha\text{-Fe}$ と Fe_2B であり、多孔質なほう化層から針状ほう化層へ移る中間的存在としてこのような層が得られるものと思われる。さらに、 H_2 流量が同じ場合高温処理ほど孔を伴う針状層、または、多孔質層が生成されやすい傾向にある。

2. ほう化における排気ガスの赤外線吸収分析について

前述の実験結果から BCl_3 を H_2 で搬送した場合、 H_2 の流量によって生成するほう化層のようすが異なることが明らかとなったが、この際、 H_2 による BCl_3 の還元生成物は何か、換言すれば鉄のほう化反応における浸ぼう性ガスは何であるかを求めるために赤外線吸収分析によりほう化処

理後の排気ガスの定性分析を行なった。分析装置は日立製作所製 EPI II 型の赤外吸収分析装置を用い、ガスセルの長さは 10 cm、窓板には NaCl を用いた。試料の採取は Fig. 1 の (6) の部分へセルを接続して排気を行ない分析試料とした。この場合ガスは流通系で採取したため、セル内の全圧は約 1 気圧とみなすことができる。

(1) BCl_3 を Ar で搬送した場合

Fig. 4 は BCl_3 を Ar のみで搬送し、 930°C でほう化处理を行なった場合の排気ガスの赤外吸収である。この場合のほう化層は多孔質層を示すが Fig. 4 のすべての吸収は 1265 cm^{-1} におけるものを除いて BCl_3 の吸収⁽⁴⁾と一致する。また、 1265 cm^{-1} 付近の吸収は時間とともに増加し、さらに、吸収セルは放置すると内面に白色の粉末が付着し、この現象はとくにわずかの水分によつて顕著となる。この

Fig. 4 Infrared spectra of gaseous reaction product during boronizing of iron by BCl_3 carried with Ar at 930°C

1265 cm^{-1} の吸収は測定後セルに H_2 を流して試料ガスを十分 H_2 と置換したものについて分析した場合もなお認められるので、この吸収は BCl_3 の加水分解生成物によるものと考えられる。また、この場合の反応は前報⁽²⁾で、

であると結論したが、この排気ガス中の BCl_3 は (1) 式の反応における未反応の BCl_3 であり、生成した FeCl_2 および B は反応管内に析出するため排気ガス中にはほとんど捕集されないものと思われる。つぎに反応温度を常温から 1000°C の範囲で種々に変化させて、その際の排気ガスを同様に分析したが結果はいずれも Fig. 4 の場合と同一であり、 BCl_3 による吸収のみ認められた。また、温度 550°C 以下では 5 hr 処理した場合でも多孔質層および反応管内に析出する FeCl_2 はみとめられず (1) 式の反応もほとんど起こらないことが判明した。

(2) BCl_3 を H_2 で搬送した場合

Fig. 5 は BCl_3 0.05 mol/hr を 0.95 mol/hr の H_2 で搬送し 930°C で処理した場合の排気ガスによる吸収である。これは Nadeau ら⁽⁵⁾が dichloroborane および trichloroborane の混合ガスから得た赤外吸収スペクトルときわめてよく一致している。すなわち、Fig. 4 でみとめられた BCl_3 による

(4) R. E. Scruby, J. R. Lacher and J. D. Park : J. Chem. Phys., **19** (1951), 386.

(5) H. G. Nadeau and D. M. Oaks : Anal. Chem., **32** (1960), 1480.

吸収の他に dichloroborane の特性をあらわす B-Cl stretching による 1098, 1084 cm⁻¹ と 898, 885 cm⁻¹ における 2 個の doublet が認められる。このことから dichloroborane の生成が認められる。また, Coulon ら⁽⁶⁾の結果と比較すると 2600 cm⁻¹ から 3000 cm⁻¹ 付近の吸収は HCl によるものと思われる。また, Murib ら⁽⁷⁾によれば生成した dichloroborane はさらに分解して

(2) 式により B₂H₆ を生成するといわれているが Fig. 5 においては B₂H₆ による吸収は全くみとめられない。さらに Murib は BCl₃ と B₂H₆ 混合ガスの場合, B₂H₆ の分圧 10~120 mm の範囲で正確に B₂H₆ を測定し得たと報告しているので本実験の場合は B₂H₆ の生成はほとんどなく, たゞ生成したとしても非常にわずかであろうと思われる。

Fig. 5 Infrared spectra of gaseous reaction product during boronizing of iron by the mixture of BCl₃ and H₂ at 930°C

つぎに H₂ および BCl₃ の流量をそれぞれ 0.95 mol/hr, 0.05 mol/hr の一定として反応温度を種々変化させ, 排気ガスの分析を行なうと 550°C 以上の温度で Fig. 5 の場合と同様な結果が得られ, dichloroborane, HCl による吸収が認められた(高温の場合に比較して低温では HCl, dichloroborane による吸光度は減少しているが, 定量分析を行なっていないので量的な値はわからない)。また, 550°C で 3 hr 処理した場合は約 1.5 μ の針状 2 層よりなるほう化層が観察された。550°C 以下の温度では排気ガスは Fig. 4 と同様な結果を示し, 吸収は BCl₃ およびその加水分解生成物によるもののみがみとめられた。また, 処理温度を 930°C, BCl₃ 流量を 0.05 mol/hr の一定とし, H₂ 流量を種々変化させ Ar を加えて総流量 1 mol/hr で処理した場合の排気ガスについて分析を行なった結果, H₂ 流量約 0.2 mol/hr 以上で BHCl₂, HCl による吸収がみとめられ 0.1 mol/hr 以

下では BCl₃ のみであった。

以上の結果, 針状 2 層のほう化層が生成する場合には必ず BHCl₂, HCl の存在が認められ, この場合の反応はつぎのように考えられる。

ここで生成した BHCl₂ がさらに浸ぼうに際して鉄表面においてどのような挙動を示すか, また, B₂H₆ の吸収はみとめられなかつたとはいえ Murib らの報告のごとく B₂H₆ まです分解したのち, Fe と反応するかなどについては不明であるが, しかし, BCl₃ と H₂ 混合ガス気流中のほう化処理における針状層の生成には (3) 式の反応が必要であると結論できる。

上述のように H₂ 流量, 処理温度などのほう化条件を変えることにより多孔質層, 中間層, 針状層などが生成するのは (1), (3) の反応のうち, いずれが優先するかに起因すると思われる。とくに, 高温処理においては, (1) 式の反応において FeCl₂ の脱着速度が増加し, (3) 式の反応に優先するため, 多孔質層が生成しやすく, また, 針状層中にしばしば見られた孔はこれらのことが原因と考えられ, 欠陥のない針状層を得るためには (3) 式の反応条件を見出すことが必要であると考えられる。

IV. 結 論

本実験は純鉄の気相ほう化処理中における BCl₃ と H₂ との反応について調べることを目的として行なわれ, 本実験の範囲内でつぎの結果を得た。

(1) 顕微鏡観察の結果, BCl₃ 流量 0.05 mol/hr に対し H₂ 流量は 930°C において 0.3 mol/hr 以上, 850°C において約 0.2 mol/hr 以上流した場合に針状 2 層のほう化層が得られ, H₂ 流量が少ない場合は, 多孔質層または中間層が得られた。

(2) ほう化処理における反応ガスを赤外分析をした結果, 針状 2 層が生成する条件の範囲においては BHCl₂, HCl, BCl₃ の吸収がみとめられ, 多孔質層の生成する範囲では BCl₃ による吸収のみがみとめられた。

(3) 実験結果を考察の結果, 針状 2 層の生成には浸ぼう剤として, BCl₃ + H₂ ⇌ BHCl₂ + HCl によつて生成した BHCl₂ が作用しているものと考えられた。

終わりに本研究に際して終始御指導下さつた本学 高本信次郎教授に深く感謝いたします。また, 本実験に協力された, 当時東京都立大学卒論学生 三枝 等君に謝意を表します。

(6) R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, S. Robin, et Vodar: J. Physique Rad., **15** (1954), 641.

(7) J. H. Murib, D. Horvitz and C. A. Bonecutter: Ind. Eng. Chem., **4** (1965), 273.