種々の添加物を含む溶融硼砂浴に浸漬された鋼に 形成される拡散層

新井 透* 水谷正義* 小松 登*

Tohru Arai, Masayoshi Mizutani and Noboru Komatsu : Diffusion Layers of Steel Surfaces Immersed in Fused Borax Baths Containing Various Kinds of Additives.

To investigate the surface layers of steels immersed in various kinds of borax baths, steels were kept in the borax bath containing powders of pure metals, alloys, carbides, oxides and nitrides of such elements as Ca, Si, Al, Mn, R are earth, Mg, Zr, Ti, V, Nb, Cr, Zn, Co, Ni and Cu, and their surfaces and cross sections were examined by microscopy, X-ray diffraction and electron probe microanalyses.

The results obtained are summarized as follows.

(1) Iron boride layers were formed on 0.1% C steel specimens treated in the bath containing pure metal powders of Ca, Si, Al, rare earth, Mg, Zr or alloys powders.

(2) In the bath containing a large amount of Fe-Ti or Fe-Mn powders, Ti or Mn carbide layers were formed on high C steel specimens, while iron boride layers were formed on low C steel specimens.

(3) In the bath containing Fe-V or Fe-Nb powders, V or Nb carbide layers were formed on 0.1% C steel specimens.

(4) In the bath containing Fe-Cr powders, double layers of Cr carbide (outer) and Fe-Cr solid solutions (inner) were formed on 0.1% C steel specimens.

It may be concluded from the results that the tendency to form boride layers is greater in a fused borax bath containing metal powder with a higher free energy change ($-ΔG$) of the oxide formation than that of boron oxidation.

(Received August 2, 1974)

I. 緒 言

溶融硼砂浴による浸硼処理においては B_4C 粉末や Fe-B 粉末が添加された硼砂浴がよく用いられるが、吉岡らは SiC 粉末が添加された硼砂浴においても SiC によって B_2O_3 が還元され浸硼処理が可能であることを報告した⁽¹⁾。その後上田らは Al, Mg, Ca などが添加されてもこれらによる還元のために硼化物層が形成されることを示した⁽²⁾⁽³⁾。われわれも溶融塩による表面処理における硼砂の有用性に興味を持ち種々の検討を行なった結果、Al, Mg, Ca のほか Si, Ti, Mn など酸化物生成自由エネルギーの大きい元素が添加された硼砂浴では硼化物層が形成されること⁽⁴⁾や、酸化物生成自由エネルギーの小さい一部の元素が添加された浴では炭化物層や固溶体層が形成されること⁽⁵⁾を報告した。本報告はその後の研究結果をも加えて、溶融硼砂浴に添加される物質によって、これに浸漬された鋼表面に形成される層が異なる機構や、炭化物層の形成の過程を明らかにしようとしたものである。

II. 実験方法

1. 試験片

市販の S10C, S45C, SK5, SK4, SK3 および SKD11

を用いた。S10C は $16\phi \times 20$ mm, S45C, SK5, SK4, SK3 および SKD11 は $16\phi \times 5$ mm である。いずれも表面は 3S 以上に仕上げしてある。

2. 拡散処理

内径 35 mmφ の黒鉛ポットに入れた無水硼砂をポットごと管状電気炉に入れて 1000°C に加熱溶融した後、Table 1 に示した各種の金属、炭化物、窒化物の粉末または小塊を攪拌しながら少量ずつ添加した。粉末の大きさはすべて 60 メッシュ以下である。添加量は多くの場合 30 wt% 一定とした。この浴の中に脱脂した S10C 試片を浸漬して 4hr 保持後取り出して空冷した。

つぎにポット材質の影響を見るために黒鉛ポットのかわりに内径 90 mmφ の耐熱鋼 (SCH 13) ポットを用いて同様に 1000°C の無水硼砂浴を作り、これに Fe-Cr の粉末を 30 wt% 添加した。この浴の中に $10 \times 16 \times 20$ mm の大きさの SK2 試片を浸漬、8 hr 保持後取り出して空冷した。

また内径 35 mmφ の黒鉛ポットを用いて、同様の要領で Fe-Mn 粉末添加量を 5~50 wt% の範囲に変化させた 1000°C の無水硼砂浴、Fe-Ti 粉末添加量を 10 あるいは 30 wt% に変化させた 800, 900 および 1000°C の無水硼砂浴を作り、前者には S10C, S45C, SK5, SK3 および SKD11,

* 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya)

Table 1 Shape and content of additives.

Additives	Shape of additives	Chemical composition	Additives content (wt%)
B ₄ C	powder	—	40
Ca-Si	powder	56.8% Si, 35.5% Ca	18.4
Ca-Al-Mn	powder	26.6% Ca, 41.7% Al, 29.4% Mn	30
Ca-Al-Mn-Si	powder	13.3% Ca, 40.2% Al, 30.7% Mn, 14.8% Si	30
La-Ce	granule	56.1% Ce, 35.1% La, 95.0% total RE	30
Mg	flake	>99.9%	17.6
Fe-Zr	powder	75~80% Zr + Hf	30
Al	granule	99.8% Al	27.8
Fe-Ti	powder	40~45% Ti	30
Fe-Si	powder	43.8% Si	30
Fe-V	powder	52% V	30
Fe-Nb	powder	59% Nb, 3.6% Ta	30
Fe-Mn	powder	75~80% Mn	30
Fe-Cr	powder	67% Cr	30
Zn	granule	99.99% Zn	29.9
Co	powder	>99%	30
Ni	powder	<99%	30
Cu	powder	<99%	30
SiC	powder	—	30
TiC	powder	—	30
TiN	powder	—	30
Si ₃ N ₄	powder	—	16.8
ZrO ₂	powder	—	30
Al ₂ O ₃	powder	—	30
SiO ₂	powder	—	30

Table 2 Chemical species of the surface layer formed on S10C specimen and free energy change (ΔG) of borax-reducing reactions at 1000°C.

Additives	Layer thickness (μ) *	Layer structure*	Formula of B ₂ O ₃ reducing reaction	ΔG
B ₄ C	400	FeB + Fe ₂ B	—	—
Ca-Si	300	FeB + Fe ₂ B	—	—
Ca-Al-Mn	270	FeB + Fe ₂ B	} 2/3 B ₂ O ₃ + 2 Ca = 4/3 B + 2 CaO	-88
Ca-Al-Mn-Si	300	FeB + Fe ₂ B		
La-Ce	230	FeB + Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + 4/3 La = 4/3 B + 2/3 La ₂ O ₃	-80
Mg	140	Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Mg = 4/3 B + 2 MgO	-66
Fe-Zr	170	FeB + Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + Zr = 4/3 B + ZrO ₂	-50
Al	300	FeB + Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + 4/3 Al = 4/3 B + 2/3 Al ₂ O ₃	-49
Fe-Ti	100	Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Ti = 4/3 B + 2 TiO	-36
Fe-Si	270	FeB + Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + Si = 4/3 B + SiO ₂	0
Fe-V	5	VC	2/3 B ₂ O ₃ + 4/3 V = 4/3 B + 2/3 V ₂ O ₃	+8
Fe-Nb	5	NbC	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Nb = 4/3 B + 2 NbO	+10
Fe-Mn	160	Fe ₂ B	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Mn = 4/3 B + 2 MnO	+14
Fe-Cr	20	Fe-Cr (s.s)	2/3 B ₂ O ₃ + 4/3 Cr = 4/3 B + 2/3 Cr ₂ O ₃	+28
Zn	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Zn = 4/3 B + 2 ZnO	+54
Co	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 2 CO = 4/3 B + 2 CoO	+90
Ni	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 2 Ni = 4/3 B + 3 NiO	+90
Cu	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 4 Cu = 4/3 B + 2 Cu ₂ O	+118
SiC	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 2/3 SiC = 4/3 B + 2/3 SiO ₂ + 2/3 CO	+323
TiC	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + TiC = 4/3 B + TiO + CO	+585
TiN	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 2 TiN = 4/3 B + 2 TiO + N ₂	+73
Si ₃ N ₄	—	—	2/3 B ₂ O ₃ + 1/3 Si ₃ N ₄ = 4/3 B + SiO ₂ + 2/3 N ₂	+267
ZrO ₂	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—

* 1000°C, 4 hr

後者には S10C, S45C および SK3 試片を 4 hr 浸漬後取り出して空冷した。

さらに粉末を添加する方法にかえて内径 65 mmφ の黒鉛ポットを用いて無水硼砂が加熱熔融された 900°C の浴を作成後、この浴の中央に 20 φ × 200 mm の大きさの Fe-Cr のブロック (Fe-Cr 地金を高周波炉で溶解して金型に鑄造して作った) を浸漬し、これを陽極、ルツボを陰極として 1 A/cm² の電流密度のもとに 8 hr 電解処理した。Fe-Cr

ブロックを取り出して後、粉末添加浴の場合と同様にして SK4 試片を 2 hr 浸漬保持後、取り出して空冷した。なお重量減から計算すると上記の電解処理によって Fe-Cr が浴中に 6.8 wt% だけ溶込んでいた。

3. 組織調査

処理後の試片を切断グラインダーで切断後、樹脂に埋めて断面を研磨し光学顕微鏡で観察した。またこの断面について X 線マイクロアナライザーで線分析した。定量のため

ナライザー分析によると Fig.6 のように表面の Cr 量は 60% 程度である。また VC, NbC の場合に比べて Cr が深く母材まで拡散している。B は検出されなかった。C は表面で高くなっているが X 線回折では炭化物に相当する回折

線はほとんど見られず、Fe の回折線が認められるが、 d 値は $0.01 \text{ \AA}$ ほど大きくなっており、X 線マイクロアナライザーの結果と合せて考えればこの層は主として Fe-Cr 固溶体層であると判断される。なおつぎに示すように母材中の C 量が多くなると、Cr の炭化物が明確に検出されるようになることから、この場合にも表面に炭化物がうすく形成されているであろう。

Photo.1 Microstructure of the surface layer of S10C specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Nb (a) or Fe-Cr powders (b) (1000°C , 4 hr). ($\times 400$)

Fig.3 In-depth variation of X-ray intensity of C, Nb and Fe in the surface layer of S10C specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Nb powders (1000°C , 4 hr).

Fig.4 In-depth variation of X-ray intensity of C, V, B and Fe in the surface layer of S10C specimen treated in the fused borax bath containing Fe-V powders (1000°C , 4 hr).

Fig.5 X-ray diffraction pattern of the surface layer of S10C specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Nb (a) or Fe-V powders (b) (1000°C , 4 hr).

Fig. 6 In-depth variation of X-ray intensity of C, Cr, B and Fe in the surface layer of S10C specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Cr powders (1000°C, 4 hr).

これらの結果から添加される物質によって形成される層が硼化物、炭化物、固溶体にわかれることが明らかになったが、この機構については後に考察する。

2. 耐熱鋼ポットを用いた浴による炭化物層の形成

黒鉛ポットのかわりに耐熱鋼ポットを用いて SK 2 を Fe-Cr 30 wt% 添加浴で 1000°C, 8 hr 処理したところ後述の Photo. 3 と同様の組織が得られた。Fig. 7 はそれについての X 線マイクロアナライザー分析結果、Fig. 8 は X 線回折結果である。形成された層は明らかに M_7C_3 および $M_{23}C_6$ 炭化物であり、C を含まない容器と浴によっても炭化物層が形成されることが明らかである。

Fig. 7 In-depth variation of X-ray intensity of C, Cr and Fe in the surface layer of SK 2 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Cr powders (1000°C, 8 hr).

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the surface layer of SK 2 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Cr powders (1000°C, 8 hr).

なお炭化物層の厚さが S10C の場合に比べて厚いのは被処理材中の C 量の差によるものである⁽⁹⁾。

3. 被処理材の C 量と形成される表面層の関係

前項の実験では Fe-V, Fe-Nb あるいは Fe-Cr の添加浴では炭化物層が形成されるにかかわらず、V, Nb, Cr と同様に炭化物形成元素である Ti や Mn の鉄合金では硼化物層が形成された。そこで種々の量の Fe-Mn あるいは Fe-Ti が添加された浴に種々の C 量をもつ鋼を浸漬して、添加量、C 量と形成される層の関係を調べた。

Photo. 2(a)~(c) は Fe-Mn 添加量 30 wt% あるいは 50 wt% の浴を用いて SK 3, SKD 11 を 1000°C, 4 hr 処理した時の組織であって、(a) の Fe-Mn 30% 浴による SK 3 および (c) の Fe-Mn 50% による SKD 11 では形成される層は明らかに硼化物層 (Fe_2B) であるが、(b) の Fe-Mn 50% 浴による SK 3 に形成されている層は硼化物層とは異なっている。Fig. 9 の X 線マイクロアナライザー分析によれば表面には Mn が多く、やや内部で B が多くなっている。また Fig. 10 の X 線回折によって Mn_5C_2 , M_7C_3 , M_3C および Fe_2B に相当する回折線が検出されるので、この層は表面部が Mn_5C_2 , $(Fe, Mn)_7C_3$, $(Fe, Mn)_3C$ のような炭化物、その内部が $(Fe, Mn)_2B$ からなり、顕微鏡組織における島状の組織が後者に相当するであろう。

試片を S10C, S45C, SK 5, SK 3, SKD 11, Fe-Mn 添加量を 5, 10, 20, 30, 50 wt% と変化させて調べたが、このような炭化物層が形成されたのは Fe-Mn 50% 浴で SK 5, SK 3 を処理した場合のみで他はすべて典型的な Fe 硼化物層の組織であった。このことから Fe-Mn 添加量が多くかつ被処理材中の C 量が多い場合にのみ浴中の Mn が被処理材中の C と反応して炭化物層を形成し、他の場合は浴中の B が拡散して硼化物層を形成すると判断される。この場合 SKD 11 では炭化物層が形成されないのは被処理材中の全 C 量よりは基質の C 量に左右されるためでないかと推察される。Cr その他の炭化物形成元素を多量に含有し、処理

Photo.2 Microstructure of the surface layer of SK3 or SKD11 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Mn powders (1000°C, 4 hr). ($\times 400$)

(a) SK 3 : 30 wt% Fe-Mn, (b) SK 3 : 50 wt% Fe-Mn, (c) SKD 11 : 50 wt% Fe-Mn

Fig.9 In-depth variation of X-ray intensity of C, B, Mn and Fe in the surface layer of SK3 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Mn powders (1000°C, 4 hr).

温度でも未溶炭化物の多いSKD 11 では基質のC量は小さいからである。

Fe-Ti 添加浴においても同様な傾向が認められた。被処理材, S10C, S45C, SK 4, SK 3 を Fe-Ti 添加量 10 wt% または 30 wt% の浴で 800, 900, 1000°C で 4 hr の処理を施したところ, SK 4 および SK 3 では Fig.11 に示すよう

Fig.10 X-ray diffraction pattern of the surface layer of SK 3 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Mn powders (1000°C, 4 hr).

な典型的な硼化物層とは異なった組織が得られた。Fig.11 は 30% 添加浴で 1000°C, 4 hr 処理した SK 4 の X 線マイクロアナライザー分析, Fig.12 は X 線回折結果である。X 線マイクロアナライザーによる Ti 量が TiC にしては低いが、これは層が薄いために正確な値がでていないと考えれば、表面には TiC が存在していると判断される。X 線回折では Fe₃C の回折線が多数見られるが、これは SK 4 に本来存在する Fe₃C ではなく、Ti あるいは B の入った (Fe, Ti)₃C が Fe₃(B, C) である可能性も考えられる。表面の連続した層から離れて内部に島状に存在する白い相は Fig.11 の B の挙動からも Fe₃(B, C) である可能性が高いと考えられるがこれらについてはもう少し詳細な実験が必要である。Fig.11 のような組織は SK 3 の場合 Fe-Ti 添加量, 温度, 時間にかかわらず常に見られたが, S10C では典型的な硼化物層が形成され, S45C でも硼化物層と見られる層が形成された。なお Fig.11 によれば表面近くに B が存在

Fig.11 In-depth variation of X-ray intensity of C, B, Ti and Fe along the line shown in the microstructure of SK 4 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Ti powders (1000°C, 4 hr).

Fig.12 X-ray diffraction pattern of the surface layer of SK 4 specimen treated in the fused borax bath containing Fe-Ti powders (1000°C, 4 hr).

するが、これは組織中において表面近くの島状の組織に対応し、鉄の硼化物または炭化物の可能性はある。

以上の実験結果から、Ti や Mn のように炭化物形成元素であると同時に硼砂を還元する能力をもつ元素が添加された浴では、被処理材のCの多少によって形成される層が硼化物層または炭化物層に分れることが明らかになった。

4. 陽極溶解による Cr 添加浴による処理

Fe-Cr のブロックを陽極として電解して、Fe および Cr

を溶入させた 900°C の硼砂浴で 2 hr 処理した SK 4 の断面の光学顕微鏡組織を **Photo.3** に示す。7 μ の厚さの層が観察されるがこの層はX線回折やX線マイクロアナライザー分析から $M_7C_3 + M_{23}C_6$ 炭化物層である。

このように陽極溶解によって Cr が添加された浴によっても Cr の拡散層が得られることが確かめられた。なおこのような現象は V, Nb についても認められている⁽⁹⁾。

Photo.3 Microstructure of the surface layer of SK 4 specimen treated in the fused borax bath containing Cr, added by anodic resolution (900°C, 2 hr). (×400)

IV. 考 察

以上の実験結果によれば添加物の種類によって、(1)浸硼層が形成される、(2)添加物の構成元素の炭化物層または固溶体層が形成される、(3)層が形成されない、の3種類に分かれた。

硼砂から鋼に拡散するBの発生する機構として前述のように吉岡ら⁽¹⁾は式(1)、(2)のような反応を考えている。

また上田ら⁽²⁾は硼砂が分解して生じた B_2O_3 の Al, Ca, Mg などによる還元を考えている。Bを含有しない添加物によって硼化物層が形成されるのであるから、B源として硼砂以外は考えられないので、われわれも自由エネルギー変化で整理してみた。Table 3 は添加された各元素の酸化物、炭化物、窒化物の 1000°C における標準生成エネルギーであり、この値を使って硼砂が B_2O_3 に解離していて、この B_2O_3 が還元されると仮定して算出した自由エネルギー変化 ΔG をさきの Table 2 に示してある。これによれば硼化物層が形成された添加物すなわち La+Ca, Mg, Al, Zr, Ti, Si, Mn では Si, Mn 以外はすべて ΔG は負であり、一方炭化物層、固溶体層が形成された添加物では ΔG

Table 3 Free energy of formation of various oxides, nitrides and carbides at 1000°C.
(kcal/mol of oxygen, carbon or nitrogen)

Compounds	Free energy of formation	Compounds	Free energy of formation	Compounds	Free energy of formation
CaO	-242	V ₂ O ₃	-146	Cu ₂ O	-36
La ₂ O ₃ , Ce ₂ O ₃	-234	NbO	-144	TiC	-53
MgO	-220	MnO	-140	SiC	-25
ZrO ₂	-204	Cr ₂ O ₃	-126	TiN	-109
Al ₂ O ₃	-203	ZnO	-100	Si ₃ N ₄	-40
TiO	-190	CoO	-64		
SiO ₂	-154	NiO	-64		

はすべて正である。したがって硼砂から解離した B₂O₃ が還元されて硼化物層が形成されるという考え方が妥当であろう。Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ のような酸化物を添加しても硼化物層が形成されなかったこともこれを裏付ける事実であろう。

なお Table 2 の反応式では SiC は ΔG が正であって硼化物層は形成されないと考えられるが、実際には SiC 添加浴によって硼化物層が形成されることが知られており、そのさいの反応式としては前記式(1)および(2)を考えなければならないのであろう。

ΔG が正である V, Nb, Cr を含む粉末が添加された浴で、被処理材表面にこれらの元素の拡散層が形成されたのは、これらの元素が硼砂浴中に溶出し、硼砂の循環対流につれて被処理材表面に接触したこれらの元素の原子が被処理材に拡散して層を形成すると考えられる。硼砂浴中に添加され浮遊している粉末が被処理材に接触し、粉末中の元素が直接被処理材に拡散することによって層の大部分が形成されているとは考えられない。なぜならば陽極溶解によって Cr や Nb, V が添加された浴によっても粉末添加浴によるとほとんど同程度の厚さの層が、同一温度、同一浸漬時間のもとで形成されるからである⁽¹⁰⁾。

このような熔融浴に浸漬することによって拡散層が形成される現象としては、これまで Campbell らによる CrCl₂, BaCl₂, NaCl と Cr 粉の混合浴を用いての Cr の拡散⁽¹¹⁾, Carter らによる Ca を主剤とする熔融浴を用いての B, Be, Al, Si, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn など拡散⁽¹²⁾⁽¹³⁾, 小松らによる Al を添加した熔融 Pb 浴を用いての Al の拡散⁽¹⁴⁾, Minkevich らによる TiO₂ を添加した熔融 NaCl 浴による Ti の拡散⁽¹⁵⁾, Schlechten らによる TiO₂ あるいは Ti を添加した KCl, NaCl 浴、あるいは Ti を添加した K₂TiF₆ と LiF, NaF, あるいは K₂TiF₆ と BaCl₂, NaCl の混合による Ti の拡散^{(16)~(18)}, 田村らによる NaPO₃ を添加した NaCl-Na₂CO₃-NaCl 浴による P の拡散⁽¹⁹⁾ などが認められている。この中で Carter らの Ca 浴、小松らの Pb 浴、および Schlechten らによる塩化物の浴の場合にはやはり浴中に分散した原子が被処理材と衝突することによって拡散が行われると考えられている。

Ca 浴の場合にはさらに被処理材中の C が Ca と反応して CaC₂ を形成することによって脱 C が行われるなどキ

リヤーとしての Ca との反応が考えられているが、硼砂の場合にはこの種の反応はとくに考えられない。ちなみに Ca 浴の場合には C を含む被処理材の場合にも炭化物層が形成されない⁽¹²⁾点で硼砂浴とは著しく異なっている。また Schlechten ら、Minkevich らの塩化物浴の場合には形成された TiCl₂ の微小粒が被処理材表面に接触して、FeCl₂ を形成しこれによって発生した Ti が拡散する反応も考えられているが、硼砂浴ではこの種の置換反応も考慮の必要はないであろう。

このようにして S10C に形成された被覆層が Fe-V, Fe-Nb 添加浴では VC, NbC であるのに対して、Fe-Cr 添加浴では被処理材が S10C の場合には大部分が固溶体層であって炭化物層はごく薄いのであるが、この V, Nb と Cr の挙動の差は炭化物生成自由エネルギーの大小によるのであって強力な炭化物形成元素ほど炭化物を形成しやすいのであろう。Cr でも SK2 や SK4 を処理した場合に見られたように、被処理材中の C 含有量が高ければ Fe-Cr 添加浴であっても Cr 炭化物層が形成されるのであるが、これについては次報に詳しく報告する予定である。

Mn や Ti の場合には被処理材中の C 量の多少および添加量によって形成層が硼化物か炭化物かに分かれたが、これは定性的には被処理材表面の C 原子、浴の界面付近の Ti, Mn 原子が多ければ被処理材表面において C に Ti, Mn が結合して炭化物を形成するために鉄硼化物が形成されないであろうと説明できるが、詳細な機構は不明である。なお ΔG が正である V, Nb あるいは Cr と ΔG が負である元素の双方を添加した浴でも、 ΔG が負である元素の添加量が小さい場合には炭化物層、多い場合には硼化物層が形成される現象が認められているが⁽⁹⁾, これも同じ現象であろう。

ΔG が正の値を示す元素のなかでも V, Nb, Cr 以外の元素が添加された浴では本実験の場合には層がまったく形成されなかったが、Carter の Ca 浴の場合には Fe にそれぞれ最高 90 wt% の Co, 最高 40 wt% の Ni, 1 wt% 以下の Cu, 最高 5 wt% の Zn が含まれた被覆層が形成されている⁽¹³⁾。したがって本実験の場合にもこれらの元素の拡散は有り得べき現象のように思われるが、これが認められないのは浴の組成の差か処理条件の差であろう。

V. 結 言

種々の金属，合金，炭化物，酸化物あるいは窒化物の粉末が添加された熔融硼砂浴に鋼を浸漬保持し，その表面を観察した結果つぎのことが明らかになった。

(1) 硼砂に Si, Al, Mn, Ti, Zr, Mg, 希土類元素の純金属，相互の合金あるいは鉄との合金の粉末が添加された浴に鋼が浸漬保持されるとその表面に鉄の硼化物層が形成される。

(2) ただし Mn および Ti の場合には添加量が大きく，かつ鋼中の C 含有量が多いとこれらの元素を主成分とする炭化物層が形成される。

(3) V, Nb または Cr の鉄合金の粉末が添加された熔融硼砂浴に鋼が浸漬されるとこれらの元素を主成分とする炭化物または固溶体層が形成される。

(4) 炭化物層の形成は主として添加された合金粉末から硼砂浴中に溶出した炭化物形成元素と鋼中の C との反応によって行われると考えられる。

(5) 硼砂浴に添加される元素の種類によって鋼表面に形成される層が硼化物層あるいは炭化物層，固溶体層に別れる現象は B_2O_3 が添加元素によって還元されると仮定した自由エネルギー変化 ΔG によってほぼ説明できそうである。 ΔG が負である元素が添加された浴では一般に硼化物層が形成され，正である元素が添加された浴では炭化物層，固溶体層が形成されるか，拡散層が形成されない。

文 献

- (1) 吉岡正三，山本 久，熊谷雅晴：金属表面技術，**21** (1970)，272。
- (2) 細川一夫，上田益造：金属表面技術協会第 42 回学術講演大会，(1970)。
- (3) 細川一夫，上田益造，関 文男：金属表面技術，**22** (1971)，442。
- (4) 小松 登，新井 透，水谷正義：金属学会講演概要，(1971・10)，235。
- (5) 新井 透，水谷正義，小松 登：金属学会講演概要，(1972・10)，324。
- (6) 新井 透，水谷正義，小松 登：金属学会誌，**38** (1974)，949。
- (7) H.C.Fiedler and W.J.Hayes : Met. Trans., **1** (1970)，1071。
- (8) I.S.Durakarevich and M.A.Balter : *Protective Coatings on Metals*, Ed. by G.V.Samsonov, Vol.1 c/b Consultants Bureau, New York, London, (1969)，30。
- (9) 新井 透，水谷正義，小松 登：未発表。
- (10) 新井 透，杉本義彦，小松 登：未発表。
- (11) I.E.Campbell, V.D.Barth, R.F.Hoeckelman and B.W.Gonser : J.Electrochemical Soc., **96** (1949)，262。
- (12) G.F.Carter and R.A.Fleming : J.Less-Common Metals, **14** (1968)，167。
- (13) G.F.Carter : Metal Prog., **93** (1968)，6，117。
- (14) 小松 登，中村元志，藤田浩紀：金属表面技術，**23** (1972)，66。
- (15) A.N.Minkevich and A.G.Gvozder : Извест. Вуз уер Металл, (1960)，151。
- (16) A.W.Schlechten, M.E.Straumanis and G.B.Gill : J.Electrochem.Soc., **103** (1956)，395。
- (17) S.T.Shin, M.E.Straumanis and A.W.Schlechten : J.Electrochem. Soc., **104** (1957)，17。
- (18) M.E.Straumanis, S.T.Shin and A.W.Schlechten : J.Electrochem.Soc., **104** (1957)，17。
- (19) 田村今男，山岡幸男，岡田康孝：鉄と鋼，**56** (1970)，54。

鋼の非平衡加熱状態図

井口信洋* 横田清義** 三輪敬之***

Nobuhiro Iguchi, Kiyoshi Yokota and Yoshiyuki Miwa : On the Non-equilibrium Fe-Fe₃C Phase Diagram in Super-Rapid Heating. In the present study $\alpha + P \rightarrow \gamma$ transformation behavior in the various carbon steels over the range of up to 10⁷°C/sec super-rapid heating was investigated in the same method as previously employed for eutectoid steel.

The main results obtained are as follows :

(1) The increments of transformation temperatures from the equilibrium points (A_{c1} , A_{c3}) in various carbon steels with increasing heating rates (up to 10⁷°C/sec) were determined. A_{c3f} transformation curves of various hypoeutectoid steels are discontinuously jumped in two steps (0.1% C : 150°C/sec, 0.3% C : 250°C/sec, 0.5% C : 1000°C/sec), and with increasing heating rate, the curve approximated to the A_{c3f} point of pure iron.

(2) A non-equilibrium phase diagram for less than 1.4% C steel was shown. In this diagram

* 早稲田大学理工学部 (Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学理工学部，現在：早稲田大学名誉教授 (Faculty of Science and Engineering, Waseda University Tokyo. Now, Emeritus Professor of Waseda University)

*** 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)