フェロバナジウムあるいはフェロニオブと炭酸塩を含む 熱浴による鋼表面の VC 層あるいは NbC 層の生成

細川 一夫* 上田 益造** 田村 今男***

Kazuo Hosokawa, Masuzo Ueda and Imao Tamura: NbC or VC Layers Formed on Steel Surfaces by Immersion in a Hot Bath Containing Fe-V or Fe-Nb, and Carbonate. A study has been made of the formation of the VC or NbC layer by immersion in a hot bath consisting of Fe-V or Fe-Nb powder, carbonate, Al_2O_3 , KCl and NaCl.

The results obtained are summarized as follows.

(1) The following reactions seem to take place in the bath:

A part of V or Nb causes the reduction of CO_2 , and the remainder acts as forming the VC or NbC layer on the steel surface.

(2) Two layers are formed on the steel surface immersed in a hot bath consisting of Fe-V, Al_2O_3 , KCl and NaCl. X-ray diffraction patterns show that the outer layer and the inner layer consist of V_2C and VC, respectively. In a bath containing carbonate, only the VC layer is formed.

(3) No carbide layer is formed on the steel surface immersed in a hot bath consisting of Fe-Nb, Al_2O_3 , KCl and NaCl. In the bath containing carbonate, however, the NbC layer is formed. The thickness of the layer increases with increasing carbon content in steel and treating time.

(4) Formation of the V_2C and VC layer seems to be due to the reaction between carbon in steel and vanadium in Fe-V powder which is readily dissolved in KCl and NaCl; and the NbC layer is thought to be formed by the reaction between CO and Nb in the bath with the aid of $\text{MO}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{BaO})$.

(Received July 10, 1976)

I. 緒 言

これまでに炭酸塩とフェロボロン⁽¹⁾, B_4C ⁽²⁾, Si あるいは SiC ⁽³⁾ を含む熱浴へ鉄鋼を浸せきすることにより, その表面に生成される拡散浸透層について検討し報告した。

炭酸塩として Na_2CO_3 および K_2CO_3 を使用した場合, C と B, あるいは C と Si の鉄鋼への同時浸透が促進された。その同時浸透機構⁽⁴⁾⁽⁵⁾を適用すると, Nb あるいは V の鉄鋼表面への拡散浸透においても, 熱浴成分として, これらの炭酸塩を混合することによって, Nb あるいは V の浸透が促進されることが予想される。すなわち, 炭酸塩は

のように高温では熱分解⁽¹⁾し, Nb あるいは V と, 式(1)によって生成された CO_2 との間に,

のような反応が行なわれ, 生成された CO によって, 浸炭が行なわれ, さらに式(1)の MO によって, 残余の Nb あるいは V の浸透が促進されると思われる。C と V あるいは Nb が, 純鉄表面に供給されれば, 純鉄表面に VC あ

るいは NbC などが生成され, また, V あるいは Nb が鋼中に浸透すると鋼中の C と反応し, 鋼表面に NbC あるいは VC の拡散浸透層を生成することが考えられる。

そこで, V あるいは Nb の供給源としてフェロバナジウム, フェロニオブを使用し, 炭酸塩としては主として Na_2CO_3 を, 中性塩として KCl, NaCl を使用し, 鋼表面における VC あるいは NbC 層の生成について検討した。

このような熱浴による鋼への V, Nb の拡散浸透による VC あるいは NbC 層の生成に関しては, 新井ら⁽⁶⁾の報告の他には見られないようである。新井らは熱浴成分としてほう砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)を使用している。ほう砂では, 熱浴の粘性が大きいこと, ルツボ材の高温耐食性, 被処理品の付着塩除去の困難さ, などの問題点が考慮されねばならない。それに比べ, 炭酸塩と中性塩を使用した場合には, これらの問題点を考慮する必要がなく, 容易に VC および NbC 層を鋼表面に生成することができる。

II. 試料および実験方法

使用した鉄鋼はいずれも市販品で, その化学成分を Table 1 に示した。鉄は電解鉄で約 $10 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ に切

* 石川工業高等専門学校 (Ishikawa Technical College, Ishikawa Prefecture)

** 金沢大学工学部 (Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)

*** 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

断し、950°C で 1 hr 真空焼なましを行ない、鋼は $22\phi \times 7$ mm に切断し、2面を平行に平面研削盤で仕上げ、さらにエメリー紙 04 まで研摩し、脱脂した。V および Nb の供給源のフェロバナジウム(以後 Fe-V と記す)およびフェロニオブ(以後 Fe-Nb と記す)はいずれも粒度 48 メッシュ以下の市販粉末で、その化学成分を Table 2 で示した。中性塩の NaCl および KCl、炭酸塩の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 は試薬 1 級、 BaCO_3 は化学用、BaO は試薬 1 級を使用した。

Table 1 Chemical compositions of iron and steels used. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S
Iron	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005
S 15 CK	0.14	0.24	0.41	0.012	0.022
S 20 C	0.20	0.26	0.45	0.017	0.014
S 45 C	0.43	0.25	0.90	0.017	0.017
S 55 C	0.53	0.30	0.65	0.009	0.017
SK 5	0.83	0.30	0.39	0.014	0.016

Table 2 Chemical composition of Fe-Nb(FNb 1) and Fe-V(FV 2). (wt%)

	Nb	V	Ta	C	Si	P	S	Al
FNb 1	58.3	—	5.4	0.02	1.4	0.064	0.02	2.7
FV 2	—	50.0	—	0.04	1.7	0.024	0.02	2.8

Fe-V あるいは Fe-Nb、炭酸塩、酸化アルミニウム粉末(以後 Al_2O_3 と記す)および中性塩の所定量(熱浴のベースとして KCl および NaCl を各 100 g とし、Fe-V あるいは Fe-Nb を 200 g、総重量 450~550 g とした)を常温で混合し、SUS 304 ステンレス鋼製ルツボに入れ大気中加熱を行なった。また、あらかじめ所定の温度に溶融した KCl および NaCl からなる熱浴へ Fe-Nb、炭酸塩、 Al_2O_3 を添加する場合も検討した。しかし、生成される炭化物層厚さには差が認められなかった。

加熱温度は 800, 850, 900, 950, 1000 および 1100°C とし、主として 1000°C で行なった。これらの温度に達したとき鉄鋼試料を浸せきし、静止状態で放置し、0.5~8.5 hr 後引上げ、空冷し、水洗後ワット浴でニッケルめっきを行なった。その後、試料断面層を光学顕微鏡観察、X 線回折(ターゲット Co)、X 線マイクロアナライザーなどで検討した。

III. 実験結果

1. Fe-V あるいは Fe-Nb と中性塩からなる熱浴

Fe-V 44.4%、中性塩(KCl : NaCl=1 : 1)44.4%、 Al_2O_3 11.2% からなる熱浴を 1000°C に保持し S 15 CK, S 45 C, SK 5 の鋼試料を浸せきした。Fig. 1 は S 45 C を 1000°C 2 hr 処理した場合の表面の X 線回折結果で、素地の α -Fe (110), VC (111), (200), V_2C (100), (002) からの回折線が認められる。5 hr 処理では α -Fe (110) および VC (200) か

Fig. 1 X-ray diffraction pattern obtained from S 45 C steel surface immersed in a hot bath consisting of 44.4% Fe-V, 11.2% Al_2O_3 , 22.2% KCl and 22.2% NaCl for 2 hr at 1000°C.

らの回折線は認められなくなり、一方 V_2C (002), (100) からの回折強度が大きくなる。7 hr 処理では V_2C (002), (100) からの回折線のみが認められた。したがって処理時間の増大とともに V_2C 層が成長し、しかも (002) からの回折強度が大きいため、 V_2C 層の成長は方向性をもっているようである。850°C 5 hr 処理された S 45 C の表面の X 線回折結果は Fig. 1 とほぼ同じであった。さらに C 含有量の小さい S 15 CK を 850°C 5 hr 処理した場合には、Fig. 1 と比べて素地の α -Fe (110) からの回折強度が大きく、 V_2C , VC のそれは小さかった。したがって、素地の α -Fe (110) からの回折強度の比較から、S 45 C の方が S 15 CK より、(V_2C + VC) 層の厚さが大きいと思われ、C 含有量が V_2C , VC 層の生成に大きな影響を与えるようである。

このように X 線回折の結果から V_2C , VC 層を生成していると思われる鋼試料の断面を光学顕微鏡観察した。代表例として、C 含有量の小さい S 15 CK の場合を示すと Photo. 1 のように、(a) は 850°C 5 hr, (b) は 1000°C 5 hr、処理したものである。850°C でも明らかに 2 層が生成され、X 線回折結果から、外側が V_2C 層で、内側が VC 層であり、VC 層の厚さが V_2C のそれより大きい。ところが 1000°C では、逆に V_2C 層の厚さが VC のそれより大きい。これは、V の S 15 CK 表面への供給量と鋼内部から表面への C の拡散供給量との関係から決定されるように思われる。そこで、鋼表面への C の拡散供給量は C 含有量によっても影響されると思われるので、S 15 CK, S 45 C, SK 5 を 1000°C 5 hr 処理し、その V_2C , VC 各層の厚さを計測した。その結果が Table 3 で、VC 層は C 含有量とともに厚さが増大している。一方 V_2C 層は C 含有量とは無関係に約 4 μ の厚さを示している。さらに、SK 5 を 1000°C で処理し、その処理時間をかえ、 V_2C , VC 各層厚さを求めた結果が Fig. 2 である。 V_2C および VC の層厚さは処理時間の平方根に対して、ほぼ直線で示され、放物線則に従っていることがわかる。したがって V_2C および VC 層の成長の律速過程は鋼内部の C の拡散にあると考えられる。このような関係は他に、高橋ら⁽⁷⁾の鋼表面での TiC

Photo.1 Microstructures of the carbide layers on S15 CK steel immersed in a hot bath consisting of 44.4% Fe-V, 11.2% Al_2O_3 , 22.2% KCl, and 22.2% NaCl. ($\times 600 \times \frac{2}{3}$)
(a) 850°C 5 hr, (b) 1000°C 5 hr

Table 3 The thickness of V_2C and VC layers formed on S15 CK, S45 C and SK 5 steels immersed in a hot bath consisting of 44.4% Fe-V, 11.1% Al_2O_3 , 22.2% NaCl and 22.2% KCl for 5 hr at 1000°C. (μ)

	S 15 CK	S 45 C	SK 5
V_2C	4	4	4
VC	2.5	4.5	9.5

Fig.2 Relation between the thickness of V_2C and VC layers formed on SK 5 steel immersed in a hot bath at 1000°C consisting of 44.4% Fe-V, 11.2% Al_2O_3 , 22.2% KCl and 22.2% NaCl.

層, 新井ら⁽⁸⁾の超硬合金表面での Cr 炭化物層の生成においても認められている。

Fig.3はSK 5を1000°C 8.5 hr 処理したときの表面の拡散浸透層のVおよびCの濃度分布をX線マイクロアナライザーで線分析した結果である。 V_2C 層に相当する最表面層は、Vの濃度が少し高くなり、逆にCのそれは低くなっている。Vの濃度が少し低いように思われるが、これはFe-V中のVと比較したため、および層厚さが小さい(約5 μ)ためであろう。

この熱浴組成では、浴からのCの拡散浸透は考えられないから、表面に拡散浸透したVが鋼中のCと反応し、VCそして V_2C 層を生成したものと思われる。したがって、

Fig.3 Distribution of vanadium and carbon in the carbide layer formed on SK 5 steel for 8.5 hr at 1000°C.

Vの鋼表面への供給量が小さいときは、VC層のみが生成されることになろう。

そこで、さらにつぎのような Al_2O_3 を増大した場合の実験を行なった。Fe-V量を一定とし、Fe-V: Al_2O_3 =(4:1),(2:1),(4:3)および(1:1)の量比として Al_2O_3 量を変化させ、鋼へのVの拡散浸透について検討した。鋼としてSK 5を使用し、1000°C 5 hr 処理を行ない、鋼表面をX線回折した。その結果、(4:1)の場合、 V_2C のみの回折線が認められた。これは V_2C 層が厚く生成されたため、VC層からの回折線は発生しなかったのであろう。しかし、さらに Al_2O_3 量の多い場合にはVCのみの回折線が認められ、 V_2C のそれは認められなかった。ところがS45 Cを使用した場合、1000°C 5 hr で、(4:3)の熱浴では、 V_2C の回折線が認められた。これはS45 CはSK 5と比べてC含有量が小さいため、表面層へのCの拡散供給が相対的に小さいためであろう。したがって、鋼表面における V_2C 層の生成は、表面へのVの供給量と内部からのCの表面部への拡散の相対関係できまるのであろう。Fe-V

と Al_2O_3 の量比をかえた場合、 Al_2O_3 の存在のため、鋼表面に供給される V 量が少なくなるのであろう。いずれにしても、Fe-V、 Al_2O_3 中性塩からなる熱浴で処理された鋼表面へ V が供給され、V 炭化物を生成することが明らかになった。

つぎに、Fe-Nb 44.4%，中性塩 44.4%， Al_2O_3 11.2% からなる熱浴を 1000°C に保持し、S 15 CK, S 45 C, SK 5 を 5 hr 処理した。これらの表面を X 線回折したが、いずれの鋼においても、 α -Fe の回折線のみで、NbC 層の生成は認められなかった。すなわち、Nb の拡散浸透が認められなかった。勿論、光学顕微鏡観察によっても認められなかった。

2. 炭酸塩を混合した熱浴

前述のように Fe-Nb、中性塩、 Al_2O_3 からなる熱浴では、鋼表面における NbC 層の生成は認められなかった。そこでこの浴組成へ炭酸塩を混合した。Fe-Nb 40%， Na_2CO_3 10%， Al_2O_3 10%，中性塩 40% からなる熱浴を 1000°C に保持し、純鉄、S 15 CK, S 45 C, SK 5 などの鉄鋼を 1~5 hr 浸せきした。これらの鉄鋼試料表面の X 線回折を行なったところ、純鉄にも、他の鋼にも NbC の回折線が認められた。代表例として S 15 CK を 1000°C 2 hr 処理した場合の X 線回折線図を Fig. 4 で示した。NbC の回折線とともに素地の α -Fe の (110) からのそれも認められる。そして浸せき処理時間がさらに長くなると NbC 層厚さが大きくなり α -Fe の回折線は認められなくなる。この

Fig. 4 X-ray diffraction pattern obtained from S 15 CK steel surface immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-Nb, 10% carbonate, 10% Al_2O_3 , 20% KCl and 20% NaCl for 2 hr at 1000°C .

熱浴で 1000°C 5 hr 処理され、NbC 層が生成されている鉄鋼試料断面の光学顕微鏡組織を示すと Photo. 2 のように (a) は純鉄、(b) は S 15 CK, (c) は S 45 C の場合で、(a) の純鉄では最表面に約 1μ の NbC 層が生成され、内部には浸炭された様子が見られる。そして (b), (c) と鋼の C 含有量の増大とともに NbC 層の厚さが増大していることがわかる。さらに、他の鋼を処理した場合に生成される、NbC 層厚さを Fig. 5 で示した。 1000°C 5 hr 処理の場合で、純鉄で約 1μ 、S 15 CK で約 3μ 、SK 5 で約 12μ を示し、C 含有量と NbC 層厚さには直線関係が認められる。

つぎに、この熱浴組成での処理時間の影響を検討した。鋼として SK 5 を使用し、 1000°C で処理したところ、Fig. 6 のように、1 hr で約 2μ を示し、処理時間の増大とともに

Photo. 2 Microstructures of the carbide layer on the specimens immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-Nb, 10% Na_2CO_3 , 10% Al_2O_3 , 20% KCl, and 20% NaCl.
($\times 600 \times 5/6$)

Fig. 5 Relation between carbon content and thickness of NbC layer formed on steels immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-Nb, 10% Na_2CO_3 , 10% Al_2O_3 , 20% KCl and 20% NaCl for 5 hr at 1000°C.

Fig. 6 Relation between treating time and the thickness of the carbide layer (NbC) formed on SK 5 steel immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-Nb, 10% Na_2CO_3 , 10% Al_2O_3 , 20% KCl and 20% NaCl at 1000°C.

に、直線的に NbC 層が増大し、8.5 hr では約 23 μ となった。

Fig. 7 は SK 5 を 1000°C 8.5 hr 処理した場合の NbC 層の、Nb および C の濃度分布を X 線マイクロアナライザーで線分析した結果で、Nb および C の濃度が層中で明らかに高くなっている。しかし、NbC 層の最表面部において、C の濃度が低くなっているのは、NbC 層中での C の拡散速度、Nb の拡散浸透量と関係があるように思われるが明らかにはできなかった。

このように Na_2CO_3 を混合することによって NbC 層が生成されることが明らかになったので、他の炭酸塩を混合した場合の NbC 層厚さを比較した。炭酸塩としては、さらに K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Li_2CO_3 を選定し、鋼は S15CK および S45C とし、Fe-Nb 40%、炭酸塩 10%、中性塩 40%、 Al_2O_3 10% からなる熱浴で、1000°C 5 hr 処理した結果を

Fig. 7 Distribution of niobium and carbon in the carbide layer formed on SK 5 steel for 8.5 hr at 1000°C.

Table 4 で示した。ここでは炭酸塩のかわりに BaO を混合した場合も示した。 K_2CO_3 は Na_2CO_3 と同程度の NbC 層厚さを示している。しかし、 Li_2CO_3 および BaCO_3 は Na_2CO_3 よりはるかに NbC の生成に対して効果が小さいようである。一方、BaO は K_2CO_3 、 Na_2CO_3 について効果があることがわかる。この炭酸塩の種類によって、生成される NbC 層厚さが異なるのは、これら炭酸塩の 1000°C における熱分解の程度が異なるためで、これら炭酸塩の熱分解の程度を鋼表面に生成される FeO (111) からの X 線積分強度で比較した結果⁽²⁾とその傾向が一致する。しかし、炭酸塩を含む場合と BaO の場合で、その NbC の生成機構が異なるものと思われる。炭酸塩を含む場合には浴中から C が供給されるのに対し、BaO では C は鋼中からのみ供給され、1 の V_2C 、VC 層生成の場合と同じであろう。さらに 1000°C 以下の熱浴での NbC 層生成について検討した。混合する炭酸塩として、融点の低い Li_2CO_3 が効果を示すように思われるので、850°C で、SK 5 を使用し、 Na_2CO_3 と Li_2CO_3 を比較した。その結果、 Li_2CO_3 では X

Table 4 The thickness of NbC layer formed on S15CK and S45C steels immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-Nb, 10% carbonate, 10% Al_2O_3 , 20% KCl and 20% NaCl for 5 hr at 1000°C. (μ)

	S 15 CK	S 45 C
Na_2CO_3	3	7
K_2CO_3	4	7
Li_2CO_3	2	3
BaCO_3	2	3
BaO	2	5

線回折, 光学顕微鏡のいずれも NbC 層の生成は認められなかった. 一方, Na_2CO_3 では約 4μ の NbC 層が生成された.

これに対し, Fe-V, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴へ Na_2CO_3 を混合すると鋼表面には, 前述のような V_2C 層が生成されず, VC 層のみが生成されていることが X 線回折で確かめられた. Photo. 3 は, Fe-V 40%, Na_2CO_3 10%, 中性塩 40%, Al_2O_3 10% からなる熱浴で, 1000°C 5 hr 処理した場合で (a) は純鉄, (b) は S 45 C の試料断面の光学顕微鏡組織である. (a) の純鉄では極めて厚さの大きい固溶体層が生成され, VC あるいは V_2C と思われる粒状物が固溶体層, 素地の表面近傍約 50μ までに認められる. 浸炭の程度が小さいのは, 炭酸塩の混合量が少ないため, 1000°C まで加熱される途中に, 反応によって生成された CO が大気中へ消散してしまうためと思われる. そして残余の Na_2O の存在のもとで, V が純鉄へ浸透し, 固溶体を生成するのであろう. このような固溶体層の生成は Fe-V 2 元状態図⁽⁹⁾からも考えられる. ここで, Fe-V と Na_2CO_3 の反応により生成される CO の大気中への消散をできる限り少なくするため, あらかじめ 1000°C に保持された中性塩浴へ純鉄試料を浸せきし, その後, 浴温の低下を防止しながら, 徐々に Fe-V, Na_2CO_3 , Al_2O_3 を添加すると Fe-V と Na_2CO_3 が反応している様子が観察される. そのまま, 1000°C 5 hr 放置後, 純鉄表面を X 線回折したところ, V_2C 相の回折線と $\alpha\text{-Fe}$ のそれが認められた. VC 相でなく, V_2C 相が生成されたのは Na_2CO_3 量が少なく, 生成される CO 量が少ないためと思われる. Na_2CO_3 量を増くすると Fe-V 中の V は CO を生成するために消耗され, さらに, 残余の V と CO とが反応し, VC, V_2C を浴中に生成することも考えられ, 鋼表面には浸炭現象のみが認められた. Photo. 3(b) は S 45 C で VC 層のみが生成されている様子を示した. このように Fe-V 浴では Na_2CO_3 などの炭酸塩の混合は鋼表面への V の供給を阻害しているようである. そして, この Na_2CO_3 を混合した熱浴で SK 5 を 1000°C で処理したとき, VC 層厚さと処理時間の平方根が比例し, Fig. 1 の VC 層の場合とほぼ同じであった. ここでも Na_2CO_3 が相対的に少ないため, 生成される CO 量

が少なく, 主として Na_2O の存在の下で, V が鋼表面へ拡散浸透して行くのであろう. しかも, 浴中で生成される CO をできるかぎり大気中へ消散しないようにすると, 前述の純鉄の場合に, V_2C 相が生成されたように, VC 層の生成厚さは異なった挙動を示した. しかし, さらに詳細な炭化物層生成機構の検討を要するようである.

IV. 考 察

Fe-V あるいは Fe-Nb, 炭酸塩, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴による鋼表面への V あるいは Nb の拡散浸透層生成について考察する.

Fe-V, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴の場合, 鋼表面に V_2C および VC 層が生成された. V-C 2 元平衡状態図⁽¹⁰⁾によれば, V_2C の C 濃度は 10.54%, VC のそれは 19.08% であり, 熱浴成分として C が存在しないので, 熱浴からの鋼表面への拡散浸透は考えられないから, 鋼に含有されている C と V が反応するのであろう. したがって, 鋼の C 含有量が多くなれば, より厚さの大きい VC, V_2C 層が生成されることになる.

この Fe-V, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴により, 鋼表面に V が供給される機構としては

(1) NaCl, KCl などの中性塩が高温において熱分解し, Fe-V 中の V と反応し, VCl_3 などの塩化物を生成し, この塩化物と Fe が反応する.

(2) Fe-V 粉末が鋼表面に直接接触し, いわゆる固相-固相拡散によって, V 原子が拡散浸透する.

(3) NaCl, KCl などの中性塩へ Fe-V 中の V が溶出し, 中性塩浴の循環対流によって V 原子が鋼表面に衝突し, 拡散浸透する.

などが考えられる. (1) の機構については, Ti の場合について Schlechten ら⁽¹¹⁾が考えている. しかし, 1000°C において, NaCl, KCl などが

のように, 右方向へ熱分解することは, それぞれの 1000°C における自由エネルギー変化⁽¹²⁾から熱力学的に可能性がない. また, NaCl, KCl と V との間に,

Photo. 3 Microstructures of the surface layers on the specimens immersed in a hot bath consisting of 40% Fe-V, 10% Na_2CO_3 , 10% Al_2O_3 , 20% KCl, and 20% NaCl for 5 hr at 1000°C . ($\times 600 \times \frac{2}{3}$) (a) pure iron, (b) S 45 C

のような反応も、右方向への進行は、その自由エネルギー変化 ΔG_{1273} から熱力学的に可能性が考えられない。さらに、Fe と NaCl, KCl とが反応し、 FeCl_2 を生成する、

のような反応も、右方向への進行は、その自由エネルギー変化 ΔG_{1273} から熱力学的可能性が考えられない。したがって

のような反応による、 VCl_2 などの生成による機構も考える必要がないようである。

結局、(1)の機構は熱力学的に否定されることになる。そこで、つぎに、(2)、(3)の機構を実験的に検討した。

(2)に対して、塊状の Fe-V と SK 5 鋼をそれぞれ、エメリー紙 04 まですりつぶし、脱脂を行なったのち、それらの試料を互いに密着させ、 1000°C 5 hr, NaCl, KCl の中性塩浴に浸せきし、SK 5 鋼の密着させた表面を X 線回折した。その結果、 α -Fe の回折線のみで VC および V_2C のそれはいずれも認められなかった。したがって、V の拡散浸透は行なわれないようで、固相-固相拡散反応も否定されることになる。

(3)の機構に対しては、塊状の Fe-V の平面と SK 5 鋼の平面との間に、スペーサーとして直径 1 mm の SUS 304 ステンレス鋼線を置き、NaCl, KCl などが流通できるように空間を作り、中性塩浴中で 1000°C 5 hr 浸せきし、SK 5 鋼の平面を X 線回折した。その結果、SK 5 鋼の表面には VC 相が生成されていることが認められた。しかし、 V_2C 相の生成はなかった。これは塊状の Fe-V を使用したので、その表面積が粉末の場合より小さく、NaCl, KCl の中性塩浴へ溶解した V 量が少なかったためであろう。したがって、(3)の機構の、中性塩浴へ Fe-V 中の V が溶出し、鋼表面へ拡散浸透すると考えることが妥当のようである。このような塩浴へ溶出した原子が鋼表面へ拡散浸透する機構は、新井ら⁽⁶⁾がやはり $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴において V, Nb, Cr, Mn などについて、Schlechten ら⁽¹¹⁾が中性塩浴において Ti について考えている。

一方、Fe-Nb 浴の場合、Fe-Nb, 中性塩, Al_2O_3 からの熱浴では鋼表面に NbC 層が生成されないことから、Fe-V 浴での、(2)および(3)の機構を考察する必要がないようである。また、(1)の機構は熱力学的可能性がなく、同様に否定される。

ところが炭酸塩あるいは BaO を混合することで NbC 層が生成された。炭酸塩は高温では

のように熱分解していることから、この MO の存在が Nb の浸透に大きな影響を与えていることが考えられる。すなわち、Fe-Nb 中の Nb が MO へ溶解する、あるいは MO の存在のため Fe-Nb 中の Nb が NaCl, KCl へ溶解しやすくなる、と考えた方が妥当のようである。このことは MO として BaO を混合した場合で明らかであろう。そしてこの BaO を混合した場合には、鋼表面に浸透した Nb が鋼中の C と反応し、NbC 層を生成するのであろう。そして、式(1)の CO_2 は

のように、右方向への反応が熱力学的に考えられる。したがって、 Na_2CO_3 が少ない場合には生成される CO 量も小さく、 Na_2CO_3 が多いと CO 量も多くなり、一方鋼表面に生成される NbC 層厚さは CO 量が少ないとき、多いとき、いずれも薄く、その間に極大を示す Na_2CO_3 量の場合があるであろう。この炭酸塩を含む場合における鋼表面の NbC 層の生成機構は、前述の炭酸塩を含まない浴による V_2C , VC の場合、および BaO を含む浴による NbC の生成の場合と異なり、浴中での炭酸塩の Nb による還元によって CO が供給されることから、Fe-Nb からの Nb と NbC を生成し、鋼表面に析出し、Fig. 6 のように処理時間と層厚さが直線的関係を示すことが考えられる。気相反応法による与炭性ガスを含む場合の、鋼表面の TiC 層の成長⁽¹³⁾、黒鉛上での ZrC 層の成長⁽¹⁴⁾などでも処理時間と層厚さの関係がやはり直線性を示し、与炭性ガスが外部から供給される場合には、供給されない場合より層厚さが大きいことが報告されている。しかし、本実験のように Fe-Nb の Nb によって炭酸塩が還元され、CO を生成し、残余の Nb と NbC を生成し、鋼表面に析出する場合には炭酸塩の熱分解の程度、炭酸塩の還元で消費される Nb 量、炭酸塩と Nb の量比などの影響をうけるであろう。

また、Fe-V 浴へ Na_2CO_3 を混合するときも

のように、右方向への反応が熱力学的に可能性がある。したがって、中性塩浴へ溶解した V の一部が VO となり消耗され、鋼表面へ供給される V 量が少なくなるため VC 層のみが生成され、 V_2C 層が生成されなかったのであろう。

V. 結 論

Fe-V あるいは Fe-Nb, 炭酸塩, Al_2O_3 , 中性塩からなる熱浴へ鉄鋼を浸せきすることによって、鉄鋼表面に V あるいは Nb の炭化物層を生成させる表面硬化法について検討し、つぎのことが明らかになった。

(1) 熱浴中ではつぎのような反応が行なわれるようである。

Fe-V あるいは Fe-Nb 中の V あるいは Nb の一部は CO_2 の還元のために使用され、残余は VC あるいは NbC 層の生成に使用される。

(2) Fe-V, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴へ鋼を浸せきすると最表面に V_2C 層, その内側に VC 層が生成される。この熱浴組成へ炭酸塩を混合した場合, VC 層のみが生成される。

(3) Fe-Nb, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴へ鋼を浸せきしたとき, Nb の鋼への拡散浸透は, 光学顕微鏡, X 線回折のいずれでも認められない。しかし, 炭酸塩を混合すると鉄鋼表面に NbC 層が生成される。そして, 鋼の C 含有量, 処理時間の増大とともに NbC 層厚さが直線的に大きくなる。

(4) Fe-V, 中性塩, Al_2O_3 からなる熱浴では, Fe-V 中の V が中性塩へ溶出し, 鋼表面へ供給され, 鋼中の C と反応し, V_2C および VC 層を生成する。一方, Fe-Nb では炭酸塩の熱分解によって生成された MO (Na_2O , K_2O , BaO) によって Nb の中性塩への溶出が促進され, 熱浴中において CO と反応し, NbC 層を生成するものと考えられる。

終りに, X 線マイクロアナライザーの使用にご便宜いただきました大平洋金属株式会社佐藤次長, 松倉課長, 吉川主任, 操作していただきました三井 仁氏にお礼申し上げます。

文 献

- (1) 細川一夫, 西村展明, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **36**(1972), 418.
- (2) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **37**(1973), 611.
- (3) 細川一夫: 金属学会誌, **39**(1975), 345.
- (4) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **38**(1974), 1122.
- (5) 細川一夫: 金属学会誌, **40**(1976), 57.
- (6) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 金属学会誌, **39**(1975), 247.
- (7) 高橋武彦, 杉山幸三, 富田健介: 金属表面技術, **18**(1967), 264.
- (8) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **27**(1976), 180.
- (9) M. Hansen: *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill Book Company, (1958), 729.
- (10) (9) の 388.
- (11) M. E. Straumanis, S. T. Shih and A. W. Schlechten: J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 17.
- (12) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed., 丹羽貴知蔵, 横川敏雄, 中村義男訳, 金属熱化学, 産業図書, (1968), 348.
- (13) 高橋武彦, 杉山幸三, 北川勝彦: 金属表面技術, **18**(1967), 350.
- (14) 高橋武彦, 杉山幸三, 北川勝彦: 金属表面技術, **19**(1968), 514.