溶融塩中不均化反応の皮膜形成への応用

沖 猛雄* 長 隆 郎**

1. はじめに

金属材料表面の耐摩耗性、耐食性、耐焼付性、潤滑性などの機能を向上させるために、従来から各種処理方法が行われているが、鉄鋼材料に対しては浸炭、窒化、焼入れ、拡散浸透処理、溶射、硬質クロムめっき、CVDあるいはPVD法(反応性PVD法を含む)などがある。このうち拡散浸透処理は拡散目的金属を金属材料表面に到達接触させ、拡散させるかあるいは被処理材成分との合金化や化合物化を行って諸機能向上を計るものである。この処理方法では拡散目的金属を固体状態のまま使用する固体法および粉末法、あるいは目的金属を化合物から還元反応、置換反応さらには不均化反応によって得る方法、そのほか電解析出させて拡散させる方法などがみられる。

本論では無電解溶融塩浸漬法による皮膜形成に関するこれまでの研究を取りあげ、特に溶融塩中不均化反応を積極的に利用する被覆処理法について説明したい。

2. 不均化反応とは

不均化反応は従来2通りの方法で利用されている。1つは粗アルミニウムを高純化するグロス法あるいはサブハライド法をあげることができる⁽¹⁾。すなわちアルミニウムは式(1)で示すように高温で1価の揮発性ハロゲン化物、つまりサブハライドとして安定に存在するが、低温になると式(2)の不均化反応によって純アルミニウムおよび3価のアルミニウムを生成する。

つまり式(1)および(2)の不均化反応は温度差によって進行している。

* 名古屋大学教授；工学部金属学科

** 名古屋大学助教授；工学部金属学科

Application of Disproportionation Reaction in Molten Salts to Formation of Some Films on Steels; Takeo Oki, Takao Choh(Faculty of Eng. Nagoya Univ. Nagoya)
Keywords: surface treatment of steels, disproportionation, molten salts, carbide film, alloy film, surface film formation, surface hardening

1983年3月2日受理

もう1つは、たとえばGayら⁽²⁾の方法でみられるように、溶融塩中に浸漬された2種類の金属において特定成分の活量の差を利用するもので、まず式(3)によってシリコン粉末をKCl-NaCl-NaF-Na₂SiF₆浴中で不均化反応によりイオン化し、次に式(4)に従ってニッケル表面上でシリコンを析出・合金化させる。

すなわち、粉末シリコンと被覆金属間化合物Ni₅Si₂間に存在するシリコン活量の差を利用し、Si→Si(Ni₅Si₂中)のシリコン移行を不均化反応により進める。

本論ではこの後者の不均化反応の応用について述べることにする。

3. 炭化物皮膜形成に関する従来の研究

無電解溶融塩法により金属材料表面に炭化物を被覆する研究は1975年頃から盛んに行われているが、この炭化物被覆の発端となった研究は、1つは金属材料の耐食性向上を目的としたTiあるいはCrなど純金属[†]の被覆であり、もう1つは表面硬化のための硼化処理をあげることができる。ここでまずチタニウム被覆[†]に関する従来の研究からとりあげてみる。

Gillら⁽³⁾はNaCl, KClあるいはLiClを大気および真空中で溶解し、この中に金属チタニウムを浸漬してTiの腐食実験を行った。この研究で彼らは真空中のTiはあまり腐食されないが、大気下では著しく腐食されることを報告し、溶融塩中に懸濁した腐食生成物を“Pyrosol”(酸素を含む微粒のTiまたはTiO₂と考えて)と呼んだ。また、これに続く研究では、この腐食生成物を含む溶融塩中に金属試料を浸漬すると、試料表面はTiによって被覆され、NaI, KI, NaBr, KBr, K₂TiF₆, NaFはこのチタニウム被覆を促進することを明らかにした⁽⁴⁾。しかもShihら⁽⁵⁾は被覆チタニウムが被処理材中炭素と反応し、TiCを形成することをすでに見出している。なお、これとは別に、電気分解による金属被覆についても多数の文献⁽⁶⁾があるが、この場合には炭化物被覆とはならない。

† 正確には被処理材と合金化している。

一方、鋼材の硼化処理についてみると、ボロン源として硼砂質電解質を用いた電解法が古くからなされているが⁽⁷⁾⁽⁸⁾、無電解による研究も多く、たとえば細川らは大気下において Na_2CO_3 およびフェロボロンからなる熱浴⁽⁹⁾あるいは塩化物、炭酸塩および B_4C を含む熔融塩による炭硼化処理について^{(10)~(12)}、また新井ら⁽¹³⁾も無水硼砂浴 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に B_4C を添加し、同様に硼化処理を研究した。続いて新井ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴に各種の純金属あるいは合金を添加後、この中に炭素濃度を変えた被処理材を浸漬し、被覆状態を測定した。その結果、Ca, Si, Al, Zr, Mn, Mg, Ti および希土類を添加すると、被処理材は硼化されるが、V, Nb あるいは Cr は自ら被処理材中の炭素と反応して、表面に厚さ約 $5\mu\text{m}$ の VC, NbC あるいは $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 炭化物を形成することを明らかにした。しかしながら、このとき SiC, TiC, TiN, Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 のような化合物の添加によっては表面被覆を観測することはできなかった。このほか新井らは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を基本浴とし、これに各種成分を添加して超硬合金へのクロム炭化物被覆⁽¹⁶⁾、陽極溶解による浴中移行成分 Nb, V, Cr あるいは Ta からなる炭化物被覆⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Nb および V からなる複合炭化物の被覆⁽¹⁹⁾、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴への異種酸化物と還元用金属 (Fe-Ti, Fe-Al 合金など) の同時添加による炭化物被覆⁽²⁰⁾さらにはクロムめっき鋼への炭化物被覆⁽²¹⁾⁽²²⁾について研究した。

一方、細川⁽²³⁾は大気下の NaCl 25%-KCl 25%-Si 50% 浴に鋼材を浸漬し、厚さ $3\sim 5\mu\text{m}$ のシリコン層を形成し、炭酸塩の添加はこの層厚さを増加させることを明らかにした。その後、細川ら⁽²⁴⁾は NaCl-KCl を基本浴とし、Fe-V 合金添加によって VC 被覆に成功したが、NbC 被覆には Fe-Nb 合金と同時に炭酸塩の添加を必要とすると述べた。またこれに続く研究⁽²⁵⁾でも炭酸塩の効果を強調し、中性塩に炭酸塩を添加すれば、WC の被覆が可能になるのみならず、TiC あるいは MoC 被覆を促進することを示した。

最近小浦ら⁽²⁶⁾は KCl, BaCl_2 および NaCl を組み合わせて基本浴とし、またチタニウム源としては K_2TiF_6 , TiCl_3 , Ti あるいは TiO_2 を選び、大気およびアルゴン雰囲気下で TiC 被覆を行った。それによれば、最適熱浴は 95 モル % $2\text{KCl} \cdot \text{BaCl}_2$ -5 モル % K_2TiF_6 であり、これに Ti を添加してアルゴン雰囲気下で 1223 K (950°C)、10.8 ks (3 h) の熟成を行うならば、0.8% C 以上の処理材では 3.6 ks (1 h) の浸漬により硬度 $\text{Hv}=4500\sim 5000$ の TiC 被覆がなされることを明らかにした。このほか、小浦⁽²⁷⁾は新井ら⁽¹⁵⁾と同様に処理材中で炭化物として存在する炭素濃度を全炭素濃度から引いた値 “free carbon” C^* を算出し、炭化物被覆には C^* が 0.8% 以上必要なことを示すとともに、 C^* が低い処理材を予め浸炭処理し、

前報⁽²⁶⁾と同一条件下で被覆処理を行った。その結果、脱炭反応が進行しないように浴へ TiC, 黒鉛, SiC を添加しても効果なく、また炭酸塩は悪影響すら認めた。しかしながら、NaCN 5 モル % 添加により効果が現われ最大硬度 $\text{Hv}=3000\sim 4000$ を測定した。

内田⁽²⁸⁾は $\text{BaCl}_2 : \text{CaCl}_2 = 1 : 1$, $\text{BaCl}_2 : \text{KCl} = 2 : 1$ および $\text{BaCl}_2 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 5 : 2$ なる基本浴を大気中で溶解し、 V_2O_5 5~15% とともに種々の純金属あるいは合金を添加した。その結果、Fe-Ti 粉末を使用する場合には、式(5)

の割合ならば、(V, Ti)C, またこれ以上の Ti 量添加では TiC, 逆にこれ以下では被覆がないことを示した。このほか炭化物被覆に必要な金属粉末添加量を決定し、たとえば $\text{BaCl}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および $\text{BaCl}_2\text{-NaVO}_3$ 浴では Fe-V 合金 5%, $\text{NaCl-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴では Fe-V 合金 20% となることを述べている⁽²⁹⁾。

なお、被処理材を浸炭し、処理材合金成分 Ti, Nb, Cr あるいは V を炭化物にする研究もあるが、この場合は炭化物被覆ではなく、表面近傍における微細炭化物の分散であり、硬度は $\text{Hv}=1000$ に達している^{(30)~(32)}。

以上述べて来たように塩化物系、弗化物系さらには酸化物系熔融塩に添加された純金属あるいは合金成分は被処理材中の炭素と反応し、炭化物皮膜を形成することが多数報告されている。

4. 被覆元素の被処理材表面での析出機構

被覆元素の析出機構は、まず Straumanis ら⁽³³⁾によって検討され、塩化物系熔融塩で予想される Ti の析出機構として以下のものがあげられている。

(A) 衝突

(B) 交換反応

(C) 不均化反応

Straumanis らはこれらの反応機構から、結局(A)の衝突説をとったが、この説は細川ら⁽²⁴⁾によっても支持されている。しかしながら、Shih ら⁽⁶⁾によれば NaCl あるいは KCl をヘリウム雰囲気下で溶解し、チタニウム源に予め酸素を 5, 7, 10, 20 および 30 原子 % 添加すると、酸素濃度零 (実際には粉末チタニウムは 97.7 原子 % Ti で酸素を含んでいる。)の場合、あるいは酸素濃度が高い 20 および 30 原子 % ではチタニウムからなる被覆層は薄く、中間の 5, 7 および 10 原子 % で厚くなると

いわれている。この測定結果を的確に解釈するには次のような不均化反応を想定することが適切に思われる。すなわち、反応は式(9)および(10)ではないが、式(11)～(13)を考える。

たとえば、高酸素では Ti^{4+} は高濃度であるが、チタニウム源表面が強力に酸化され Ti が塩に触れにくくなるため、一方低酸素ではチタニウム源は多いが Ti^{4+} あるいは Ti^{2+} イオンが低下し、式(12)および(13)による Ti の析出速度は低下すると考えると説明できる。もちろん、Steinman ら⁽³⁴⁾が述べているように、アルゴン雰囲気下で溶解したチタニウム添加の弗化物系溶融塩 K_2TiF_6 - LiF - NaF あるいは塩化物系の TiCl_3 - NaCl - BaCl_2 は約 300 s 間大気に接触すると、被覆速度は 75% 低下するといわれ、酸化物系イオンを通した不均化反応速度は塩化物あるいは弗化物系溶融塩の反応速度よりも小さいと考えられる。このほか過度の酸化が不利となる例としては Schlechten ら⁽⁴⁾の研究において溶融塩を大気下で攪拌した場合にチタニウム被覆がないことによっても示すことができる。

このような不均化反応説は新井らのように大気中で $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 浴へ被覆目的金属を添加する場合、あるいは内田のように塩化物系基本浴へ酸化物とその還元用金属を添加する場合についても浴中で金属が酸化されたり、あるいは適度の還元反応により、低級酸化物あるいは高級酸化物を形成すると考えるならば、同様にして適用することが可能と考えられる。なおこの点に関してはさらに詳細な検討が必要と思われる。

一方、アルゴンなど中性雰囲気下でチタニウム被覆を行った Steinman ら⁽³⁴⁾は(B)の交換反応説は否定したが、(A)の衝突説および(C)の不均化反応説のいずれがよいか明確にすることはできなかった。しかしながら、X線分析の結果からは free Ti あるいは TiO_x の存在を浴中に認めることはなかった。

同様に小浦ら⁽³⁵⁾は中性雰囲気下(N_2)での TiC 被覆に際し、反応機構を検討した。それによれば、 $2\text{KCl} \cdot \text{BaCl}$ 浴へ K_2TiF_6 を添加しないならば、たとえ Ti を添加しても浴中に溶解した Ti の存在を認めることはできず、皮膜形成には両者の共存、すなわち不均化反応成立の必要を認めている。

以上述べてきたように一部で(A)の衝突説が支持されたが、酸化物系の場合にはなお検討を要するといえ不均化反応説が有力である。以下、著者らの研究室で得られた測定結果^{(36)～(39)}を基にして、このことを説明する。

5. 鉄鋼上へのフェロシリコン - 黒鉛複合皮膜の形成^{(36) (37)}

被覆処理方法はまず NaCl および KCl を等量とり、これに NaF, Na_2SiF_6 およびシリコン粉末を加えて磁製るつぼ中で溶解し、973～1173 K (700～900°C) において表1の被覆処理材を浸漬した。3.6～10.8 ks (1～3 h) の処理のち、処理材を取り出し、付着した塩類を十分水洗除去し、乾燥して各種試験に供した。

表1 被処理材の組成(質量%)および硬度(Hv)。

	C	Mn	P	S	Si	Hv
A	0.1	0.29	0.013	0.019	—	149
B	0.8	<0.50	<0.030	<0.030	<0.35	210
C	3.5	0.30	0.01	0.02	0.5	162

ところで、この場合に考えられる不均化反応は式(14)および(15)で示される。

すなわち、添加粉末シリコンよりも被処理材中のシリコン活量が低いならば、いいかえると表面で析出したシリコンがシリコン層でなく、試料内に浸透して固溶体あるいは鉄との金属間化合物を形成すれば、式(14)および(15)は進行する。

まず溶融塩に含まれる Na_2SiF_6 量に対するシリコン添加量の割合を変化すると、浸透速度は図1に示すようにシリコン量の増加に伴い大きくなることが明らかである。また図2はシリコン添加量を一定にし、浴中の NaF および Na_2SiF_6 添加量を増加したときの測定結果を示すが、この場合にも速度がやや大きくなることが認められる。しかもシリコン塩およびシリコン粉末が共存しな

図1 シリコン浸透量とシリコンモル比の関係。

図2 シリコン浸透量と NaF および Na₂SiF₆ 添加量の関係。

図3 シリコン浸透時の硬度分布, Hv (50 g).

い、いずれか一方の添加の場合には Si の浸透はみられない結果も得られた。以上の測定結果から Si の析出は不均化反応を通して行われているとみなしてよいと思われる。なお X 線回折によりこの被覆層は表面からシリコン濃度が高い FeSi₂, FeSi, Fe₃Si の順序で合金層が形成されていることを確認した。また硬度は図 3 に示すように表面近傍では Hv=700 に達している。

6. 鉄鋼上への炭化クロム皮膜の形成⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾

Si の浸透と同様に基本浴 NaCl-KCl に 14%NaF および 14%CaF₂ さらにはクロム粉末を添加し、1173 K (900°C), 10.8 ks (3 h) の浸漬処理を行なうと、表面近傍では図 4 に示すような硬度分布が得られ、また表面硬度は Hv=1200~2000 となった。

一方、図 5 は各添加成分 NaF, CrF₃ およびクロム粉末のうち 2 成分を一定に保ち、残る成分を変化したときのクロム炭化物被覆量への影響を示すが、いずれも一成

図4 クロム炭化物被覆時の硬度分布。

図5 クロム炭化物被覆量に及ぼす NaF, Cr および CrF₃ 添加量の影響。

分が低下すると被覆量は低下している。これはクロム炭化物被覆においても式 (16) および (17) の不均化反応が進行していることを示す。

なお、被処理材浸漬前後のクロムイオンの存在割合は浸漬前には 44%Cr³⁺ および 56%Cr⁶⁺ であったが、処理材を浸漬すると 96.1%Cr³⁺ および 3.9%Cr⁶⁺ のように Cr³⁺ イオン量が増加することが判明した。これは式 (16) の反応は速いが、式 (17) の反応は遅いとみることができる。あるいは Cr が析出するためには添加クロム粉末よりも被処理材表面でのクロム量が低いことが条件となるため、式 (17) の反応自身は速いが、析出クロムのクロム炭化物への反応が遅いことによるとも考えられる。いずれにしても、Cr³⁺ イオンの熔融塩相内物質移動が遅いならば、生成物の Cr⁶⁺ イオンの物質移動速度も低下し、低濃度にならないので、本測定条件下では液相内物質移動が律速過程にならないことを暗示している。なお被覆炭化物は X 線回折により Cr₇C₃ および Cr₂C であることを確認した。

7. 鉄鋼上への TiC, VC, ZrC および TaC 皮膜の形成⁽³⁷⁾⁽³⁹⁾

同様に考えると、鉄鋼材料表面への TiC, VC および ZrC 皮膜⁽³⁷⁾さらには TaC 皮膜形成⁽³⁹⁾は以下の反応による。

実験は KCl-BaCl₂-NaF を基本浴とし、これに TiC の場合には K₂TiF₆ およびスポンジチタン、VC では VCl₃ および Fe-V 合金さらには ZrC は K₂ZrF₆ および Fe-Zr 合金を添加し、1073~1273 K (800~1000°C)、また TaC では K₂TaF₇ および金属タンタルを添加し 1273 K (1000°C) において処理した。なお処理材は SKD-11 (1.5%) を使用したが、TaC の場合にはこのほか S55C (0.5%) および SKD-3 (1.0%) も用いた。

図 6 は各温度での 3.6 ks (1h) 処理による TiC, VC お

図 6 ZrC, TiC および VC 被覆に及ぼす温度影響。

図 8 ZrC, TiC および VC 被覆量に及ぼす Zr, Ti および V 添加量の影響。

図 7 ZrC, TiC および VC 被覆量に及ぼす K₂ZrF₆, K₂TiF₆ および VCl₃ 添加量の影響。 (1273 K, 3.6 ks)

図 9 ZrC, TiC および VC 被覆時の硬度分布。

よび ZrC に関する結果を示すが、いずれも温度の上昇によって被覆量が増加している。なお図中の数値は 1273 K (1000°C) での各被覆厚さを示す。また図 7 および図 8 は各炭化物皮膜が不均化反応によって形成されることを証明するように被覆目的金属塩は 5 モル％、目的金属の添加量が約 10 質量％に達すると、いずれも 27~30 μm の皮膜が形成されるが、これらの一方が無添加なら

図 10 TaC 被覆時の硬度分布。

図 11 TiC, VC および ZrC 被覆量と処理時間の平方根との関係。(1273 K)

ば、ほとんど炭化物形成がない。処理後の炭化物皮膜における表面硬度は図 9 の硬度分布が示すように TiC では $H_v=1750$, VC は $H_v=3400$, また ZrC は $H_v=1490$ となる。また、図 10 は TaC の硬度分布であるが、表面では $H_v=2800\sim3000$ に達している。なお、これらの場合にも、皮膜はそれぞれ TiC, VC, ZrC さらには TaC であることを X 線によって確認した。

ところで、従来、炭化物被覆層の厚さ d あるいは単位面積当りの被覆量 w は一般に処理時間の平方根 $\sqrt{t}$ に比例するものとして扱われ^{(15)~(17) (19) (34)}、比例定数の Arrhenius プロットから得られる活性化エネルギーは炭化物層内の炭素拡散のための活性化エネルギーと比較されてきた。しかしながら、図 11 によれば、ZrC, TiC および VC 被覆に関しては $w \propto \sqrt{t}$ の関係は必ずしも成立していない。また、このときの被覆後の断面を示す図 12 によれば、TiC および VC 被覆では被覆層と被処理材の境界にいずれも脱炭層がみられ、ZrC の場合にも同様な脱炭層が存在すると推定されるので、炭化物被覆の律速過程についてはなお検討しなければならないと思われる。

8. おわりに

以上本論では塩化物系および弗化物系溶融塩を中心とし、溶融塩中不均化反応を利用した無電解溶融塩浸漬法による鉄鋼材料への皮膜形成、すなわちシリコン浸透、Cr, V, Ti, Zr および Ta 炭化物被覆の機構を説明した。なおここでは被覆の反応機構解明に主眼点を置いたため、被覆炭化物が高硬度を示すことを紹介したに過ぎないが、耐食性、耐磨耗性、耐熱性、耐焼付性などにおいても優れた特性を持つことはいうまでもない。これらの点を含め炭化物被覆材の工業利用については他の資料⁽⁴⁰⁾を参照されたい。

最後に本稿の執筆にあたりご協力頂いた名古屋大学工学部 谷川 純氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 西 成基, 沖 猛雄: 無機化学全書, X-1-1, アルミニウム, 柴田雄次, 木村健二郎監修, 田中元治編, 丸善, (1975), 65.

図 12 TiC, VC および ZrC 被覆層。(1273 K, 3.6 ks)

- (2) A.J.Gay and J.Quakernaat : J.Less-Common Metals, **40**(1975), 21.
- (3) C. B. Gill, M. E. Straumanis and A. W. Schlechten : J.Electrochem. Soc., **102**(1955), 42.
- (4) A. W. Schlechten, M. E. Straumanis and C. B. Gill : J.Electrochem. Soc., **102**(1955), 81.
- (5) S. T. Shih, M. E. Straumanis and A. W. Schlechten : J.Electrochem. Soc., **103**(1956), 395.
- (6) たとえば, M. E. Sibert and M. A. Steinberg : J. Electrochem. Soc., **102**(1955), 641.
- (7) 河上益夫, 小室 登: 日本金属学会誌, **13**(1949), No. 8, 15.
- (8) 河上 護: 日本金属学会報, **4**(1965), 623.
- (9) 細川一夫, 西村展明, 上田益造, 関 文男: 日本金属学会誌, **36**(1972), 418.
- (10) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 日本金属学会誌, **37**(1973), 611.
- (11) 細川一夫: 日本金属学会誌, **40**(1976), 57.
- (12) 上田益造, 細川一夫: 金属表面技術, **26**(1975), 244.
- (13) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **38**(1974), 949.
- (14) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **39**(1975), 247.
- (15) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **40**(1976), 925.
- (16) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **27**(1976), 180.
- (17) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **28**(1977), 107.
- (18) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 68.
- (19) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 438.
- (20) 新井 透, 杉本義彦, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 332.
- (21) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **30**(1979), 646.
- (22) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **32**(1981), 240.
- (23) 細川一夫: 日本金属学会誌, **39**(1975), 345.
- (24) 細川一夫, 上田益造, 田村今男: 日本金属学会誌, **41**(1977), 94.
- (25) 細川一夫: 熱処理, **20**(1980), 130.
- (26) 小浦延幸, 菅野 威, 米田 登: 金属表面技術, **30**(1979), 137.
- (27) 小浦延幸: 金属表面技術, **31**(1980), 196.
- (28) 内田憲正: 鉄と鋼, **67**(1981), No.12, S1014.
- (29) 内田憲正: 鉄と鋼, **67**(1981), No.12, S1015.
- (30) 千葉 昂, 藤田敬太郎, 桜木彰彦: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1151.
- (31) 郝 士明, 高山武盛, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1195.
- (32) 千葉 昂, 斉藤 卓, 高山武盛, 郝 士明, 西沢泰二: 鉄と鋼, **67**(1981), A61.
- (33) M. E. Straumanis, S. T. Shih and A. W. Schlechten : J.Electrochem. Soc., **104**(1957), 17.
- (34) J. B. Steinman, R. V. Warnock, C. G. Root and A. R. Stetson : J.Electrochem. Soc., **114**(1967), 1018.
- (35) 小浦延幸, 中台文夫: 金属表面技術, **32**(1981), 29.
- (36) 沖 猛雄, 谷川 純: 金属表面技術, **31**(1980), 561.
- (37) 沖 猛雄, 谷川 純: 熔融塩, **25**(1982), 115.
- (38) 沖 猛雄: 金属表面技術協会第61回学術講演大会講演要旨集, (1980), C21.
- (39) T. Oki and J. Tanikawa: *Proceedings of the First International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, Electrochemical Soc. Japan, (1983), 265.
- (40) 小松 登, 新井 透: 鉄と鋼, **68**(1982), 16.

<新刊案内>

Electroslag Processes : Principles and Practice

G. Hoyle 著

この20年間に、エレクトロスラグ精錬法(ESR法)は、単なる新奇なプロセスから、宇宙時代に要求される材料の製造になくはならない、高く完成された技術となった。

本書は、BISRAのESR技術部部长であった著者が、その20年間の発展をたどり、学術と実際の両面から、ESR法の全般について解説している。内容は、熔融段階(2章)、メタルと介在物の挙動(3章)、鋼塊の凝固(4章)、組織と性質(5章)、ESR法の応用(6章)、操作手順と装置(7章)、ESR機器とその制御(8章)、モールドとその他の水冷部分(9章)、技術細目(10章)、

特殊技術とその製品(11章)、ESR法の類似技術(12章)、経済性(13章)と、多岐にわたっているが、各章は10~30ページと、比較的短かくまとめられている。しかも、豊富な図表(図102, 表16)を用いて簡潔、平明に書かれており、特別な専門知識は要求されないの、ESR法を学ぼうとする初学者、現場の技術者に最適の書物である。また、ESR法の、プロセスとしての意義を把握しようとする読者にも、有用な一冊であろう。(K.I.)

[15.5×23.0cm 213頁 1982年 £25.00 Applied Science Publishers, London]