電解法による軟鋼へのホウ素とケイ素の同時浸透

山本 久*・川本 博茂*・置田 雄二**

Electrolytic Simultaneous Impregnation of Mild Steel with Boron and Silicon

Hisashi YAMAMOTO*, Hiroshige KAWAMOTO* and Yuji OKITA**

Simultaneous impregnation of mild steel with boron and silicon was conducted by electrolysis in a salt bath consisting of sodium metasilicate, borax and carborandum. Four types of microstructures were found in diffusion coatings as a result of changing the composition of the salt bath. In the first type, the outside layer of the diffusion coating consists of wedge-shape FeB which embraces small particles of α Fe-Si solid solution, while the inside layer consists of Fe₂B and lumps of α Fe-Si solid solution. In the second type, the outside layer consists of Fe₂B which similarly embraces small particles of α Fe-Si solid solution, the intermediate layer of thick layer of α Fe-Si solid solution, and the inside layer of granular shape of Fe₂B contiguous to substrate. In the third and fourth types, the coatings consist of dense or porous layer of α Fe-Si solid solution and of granular shape of Fe₂B contiguous to substrate. In all cases electron probe micro-analysis showed no solubility of Si into Fe-B compounds.

1. 緒 言

近年、耐摩耗性と耐高温酸化性の向上を目的とした鉄鋼表面への浸ホウ処理が注目されている¹⁾。また、耐高温酸化性と各種酸に対する耐食性にすぐれた性能を持つ浸ケイ処理についても多くの研究が報告されている²⁾。著者らはホウ素とケイ素を同時に鉄鋼表面へ拡散浸透させて、これら両者の特長を併合した表面皮膜を得ることを目的として実験を試みた。ここでは、市販の無水ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、カーボランダム³⁾の混合熔融塩中で電解法により処理を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

焼なましを施した 20×15×2mm の軟鋼板(C 0.05%, Si tr., Mn 0.30%, P 0.011%, S 0.012%) を試片として、耐水 SiC 研摩紙1200番まで研摩し、脱脂したのち実験に供した。浸透処理装置は前報³⁾で報告した電解浸ホウ装置を用いた。試薬一級のホウ砂(Na₂B₄O₇)、メタケイ酸ナトリウム(Na₂SiO₃)、カーボランダム(SiC)をよく混合してステンレス鋼製るつばに入れ、950°~1050°C に加熱熔融した。この中で軟鋼試片を陰極とし、るつばを陽極として大気中で電解を行なった。なお、任意に選んだ3種類の浴組成の塩浴について、他の処理条件を一

a) Cross section microstructure.

b) Si Kα X-ray image.

a) Line profiles of Si Kα, B Kα, and Fe Kα along the line shown in a).

Fig. 1 Diffusion coating of No.1 specimen shown in Table 1.

* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture
4-804, Mozu-Umemachi, Sakai 591

** 大阪府立大学大学院 (同上)
Graduate School, Univ. of Osaka Prefecture

a) Cross section microstructure.

b) Si Kα X-ray image.

c) Line profiles of Si Kα, B Kα, and Fe Kα along the line shown in a).

Fig. 2 Diffusion coating of No. 2 specimen shown in Table 1.

a) Cross section microstructure.

b) Si Kα X-ray image.

c) Line profiles of Si Kα, B Kα, and Fe Kα along the line shown in a).

Fig. 3 Diffusion coating of No. 2 specimen shown in Table 1.

Fig. 4 Microstructure of the cross section of diffusion coating of No. 4 specimen shown in Table 1.

定として陰極電流密度 D_k を 0.2 A/cm^2 から 0.5 A/cm^2 まで変化させた実験から得られた浸透層の厚さにはほとんど変化が認められないため、以後の実験は 0.3 A/cm^2 に一定として行なった。

次に上述の実験から得られた浸透層について、X線回折、EPMA による分析、顕微鏡組織観察、微小硬さ試験機による表面硬さ測定などを行ない、その性質を検討した。

3. 実験結果

3-1 浸透層の組織

処理温度 1000°C 、処理時間 3h、 D_k 0.3 A/cm^2 の条件下で $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Na_2SiO_3 、 SiC の混合比を変えた熱浴を用い浸透処理を行なった。図 1 a), 図 2 a), 図 3 a) 及び図 4 は得られた浸透層の代表的な断面顕微鏡組織を示したもので、これらは次の 4 つのタイプに大別された。

すなわち、

タイプ 1 : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単独浴の電解浸ホウ処理法によって得られるホウ化物層と類似の 2 層からなるくさび状のタイプ(図 1 a)。

タイプ 2 : 表面に波状の層、それに隣接してある厚みを持つ層、さらにこの層と素地との境界に並ぶ粒状層の 3 層からなるタイプ(図 2 a)。

タイプ 3 : ある厚みを持つ表面層、素地との境界に点在する粒状層の 2 層からなるタイプ(図 3 a)。

タイプ 4 : 表面の多孔質な層と、内側のち密な带状層からなるタイプ(図 4)。

である。 1000°C 、3h 処理においてこれら 4 つのタイプの組織が現われる塩浴組成を 3 元組成図中に示すと図 5 のごとくなる。すなわち、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 約 30wt% (図 5 の A B 線) を境にして、これより $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の多い時にタイプ 1 が得られる。一方これより Na_2SiO_3 が多くなるにつれてタイプ 2, 3, 4 が得られる。なお、 SiC 40wt% 以上

Fig. 5 Distribution of four types of coatings shown in Fig. 1 in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2SiO_3 - SiC diagram.

(▼ : Fig. 1(a), ● : Fig. 2(a), ○ : Fig. 3(a), □ : Fig. 4)

の場合や Na_2SiO_3 単独及び Na_2SiO_3 と SiC 2 成分混合の場合は、いずれも浴の粘性が著しく高くなり、 1000°C での電解が困難となるため実験を行っていない。図中で 2 種類のタイプマークを重ねて表示しているのは、1 試片表面上で、場所によって異なるタイプが形成されたことを意味する。この不均一層が得られる原因としては、浴の粘性が高いため成分が完全に混り合っていないこと、あるいは試片表面の場所による電流密度の不均一が考えられる。

以上の結果から、図中 C D 線上の SiC 10% を含む混合塩浴組成が再現性のある安定浴であり、この線上に沿って $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2SiO_3 混合比を調節することにより、多くの異なるタイプの浸透層が得られることがわかったので、以後の実験は表 1 に示す塩浴組成のもとで行ない、処理後のそれぞれの浸透試片を No. 1~4 とした。

3-2 浸透層の厚さと表面硬さ

表 1 の 4 種の塩浴組成を含めて図 5 の C D 線上の全域にわたる組成の塩浴について得られた浸透層の厚さと表面硬さを調べた。この場合処理温度を 1000°C のほかに 950°C と 1050°C に変え、処理時間は 3 h, Dk は $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ にそれぞれ一定とした。図 6 の結果は同一処理試片 2~4 個から得られた平均値をもって示したものである。これによると、 Na_2SiO_3 10~50wt% では、厚さ、表面硬さもあまり変化しないが、60wt% 以上になると両者ともに急減する。

3-3 浸透層中の Si 重量分析

浸透層中の Si 平均含有率を測定するために、0.4mm 厚さの軟鋼板を用い、処理温度 1000°C 、それ以外は、3-2 と同条件で処理した。処理後、顕微鏡で試片断面全域が浸透層になっていることを確かめたのち重量法で Si 分析を行なった。これによると、 Na_2SiO_3 50% 以下の浴では Si 含有量は 0.15% 以下であるが、 Na_2SiO_3 が 50% 以上になると Si 含有量が急増し、60% で 0.6%, 70% で 6.5%, 80% では 10.9% になることを認めた。

3-4 X線回折と EPMA

図 5 の C D 線上の塩浴組成から得られる浸透層について、

Table 1 Bath compositions and diffusion conditions from which typical four types of diffusion coatings are obtained.

Specimen No.	Type of structure	Na_2SiO_3 wt %	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ wt %	SiC wt %
1	1	60	30	10
2	2	70	20	10
3	3	75	15	10
4	4	80	10	10

* 1000°C , 3h, Dk $0.3\text{A}/\text{cm}^2$

て、X線回折と EPMA による観察を行なった。なお実験条件は X線回折の場合対陰極に Co, フィルター Fe, 電圧 30kV, 電流 20mA であり、EPMA では加速電圧 20kV 試料電流 0.02 μA , 電子線径 $2\mu\phi$ にそれぞれ一定とした。

まず、図 5 中 C-1 間の Na_2SiO_3 10~50% 浴処理試片の表面から得られる X線回折図形は FeB と Fe_2B だけであり、前報²⁾の電解浸透処理試片とはほとんど同じであった。

つぎに No. 1, 2, 3 試片の浸透層の EPMA による面及び線分析の結果をそれぞれ図 1, 2, 3 の b) と c) に示す。b) は a) と同一視野の Si 分布像、c) は a) 図中に示した線上の Si K α , B K α , Fe K α 線の強度分布を示す。また、上述と同一試片の表面における X線回折図形をそれぞれ図 7 a), b), c) に示す。この場合 d 計算の補正には、高純度 Si 粉末を標準試料として用いた。

No. 1 試片について、図 7 a) の X線回折線のほとんどが FeB 及び Fe_2B であることから、図 1 a) に見られる表面に近くさび状部分が Fe_2B , それより素地側のくさび状部分が FeB であることが知られる。しかし、図 1 b) の Si の分布像を見ると、Si の多くは Fe_2B 相互の隙間及び浸透層の表面近傍に集まり、一部は、FeB, Fe_2B 領域内にも点在している。

そこで、これらの Si が Fe-B-Si 化合物, Fe-Si 化合物, Si 単体, $\alpha\text{Fe-Si}$ 固溶体のどの形で存在しているかを調べることにした。図 1 c) の線分析図を見ると、左

Fig. 6 Thickness and hardness of diffusion coatings from Na_2SiO_3 - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -10wt% SiC bath relative to the bath composition.

端の Si $K\alpha$ 線のピークの位置における B $K\alpha$ 線のピークの高さが下がっており、一見 Fe-Si-B 化合物があるように思われるが、走査位置を変えた他場所の線分析結果では、B $K\alpha$ 線の形が変化しないのに対して、Si $K\alpha$ 線のピークの位置や高さが違って Si $K\alpha$ 線の形は一定でなく、Si $K\alpha$ 線の形と B $K\alpha$ 線の形との間には対応が見られない。このことから Fe-B-Si 化合物は存在せず、また Fe-B 化合物中の B 原子の一部が Si 原子と置換した

ものも存在しないと判断した。何故なら、もし Fe-B-Si 化合物があるならば、Si の多い場所の B 濃度が下がっている筈であるし、置換が起っているならば、Si $K\alpha$ 線は濃度勾配を持つが、または FeB 全域にわたって均等な濃度を示すはずである。図 7 a) の X 線回折図形においても Fe-Si-B 化合物に相当する回折線は見当たらなかった。

つぎに、この回折図形中には Fe-Si 化合物や純 Si の回折線は見られず、ただ $2\theta = 77.7^\circ$ の所に微弱な回折線が見られる。この位置の回折線は後述の No.2, No.3 試片の回折図形(図 7 b, c) 中にも現われており、Si を固溶する α Fe の (200) 面反射に相当すると判断した。 α Fe の他の面指数 (110), (211) の回折線の位置は FeB, Fe_2B 回折線の位置と重なっていて区別しにくい。 77.7° の回折線の位置が純 α Fe の回折線の位置 77.3° より 0.4° ずれているのは Si の固溶によるのであって、 2θ の測定値より格子常数を求め、Pearson の集録した Si を固溶した時の α Fe の格子常数の変化のデータ⁴⁾をもとに α Fe 固溶体中の Si wt% を求めた。表 2 に No.1, 2, 3 各試片についての算出結果を示す。これによると No.1 試片の場合 Si % は 6.2% であって線分析結果の Si 6.4% に近い値を示している。

したがって図 1 b) または c) に見られる浸透層中の Si は α Fe-Si 固溶体の形で Fe-B 化合物中に存在しているものと判断された。また、V.G. Permyakov などによると Fe_2B 中に Si が 0.2~0.4% または 0.38% 固溶することが報告されている^{5), 6)}。この程度の含有

量は著者らの線分析でも認められ得る量であるが、本実験の線分析結果からは FeB, Fe_2B 両方に Si が固溶しているとは考えられない。

No.2 試片では、図 7 b) の表面の回折図形はピーク位置のずれた α Fe の回折線と Fe_2B 及び若干の FeB の回折線を示した。この結果をもとに図 2 a), b), c) を見ると、表面付近に Fe-B 化合物層があり、一方 Si はこの Fe-B 化合物層中に点在するとともに、その下層には濃度勾配をも

Fig. 7 X-ray diffraction patterns obtained from the surface of diffusion coatings.

a) Specimen No.1, b) Specimen No.2, c) Specimen No.3.
(○ : FeB, ● : Fe_2B , △ : Fe_3Si , ▲ : α Fe)

Table 2 Si contents in α Fe solid solution calculated from the lattice constants of α Fe solid solution obtained from X-ray diffraction data in Fig.7.

Specimen	hkl	2θ	Observed					Calculated	
			$d(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})^*$	$d+a(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	Si wt% **	pure α Fe 2θ	
No. 1	200	77.70	1.427	+0.001	1.428	2.856	6.2	77.3	
	110	52.90	2.009	+0.002	2.011	2.844	9.4	52.4	
No. 2	200	77.95	1.423	+0.001	1.424	2.848	7.9	77.3	
	211	100.60	1.163	+0.001	1.164	2.851	7.5	99.8	
No. 3	110	53.20	1.999	+0.002	2.001	2.830	13.4	52.4	
	200	78.50	1.415	+0.001	1.416	2.832	13.1	77.3	
	211	101.45	1.156	+0.001	1.157	2.834	12.7	99.8	

cf. Lattice constant of pure α Fe is 2.8664 $\text{\AA}$.

* : Correction value.

** The calculation of Si wt% in α Fe solid solution is based on the report of Pearson (4).

った Si 含有層が観察された。しかし、X線回折図形からは Fe-B-Si 化合物、Fe-Si 化合物、Si 単体の回折線が認められず、これらの Si のすべてが α Fe-Si 固溶体として存在していると判断した。また Si 分布が大きな濃度勾配を持つことは、Si の拡散による固溶体形成を暗示するものである。表 2 に示すように、 α Fe 回折線のずれから α Fe 固溶体中の Si 量を算出すると 9.4~7.5wt% であって、線分析結果の Si 濃度勾配線の最大値 7.1%、最小値 3.8% の値より多い値を示した。この違いは X 線回折の測定誤差や X 線が試片内部まで十分に透過しないことによるものと考えられる。

図 2 c) の線分析図によると、 α Fe-Si 固溶体層は喜んで表面側と素地側に B K α 線強度の高い領域がある。表面側の B を含む領域の X 線回折図形は Fe_2B の強い回折線と FeB の弱い回折線を示している。図 2 a) の組織写真では、これらの 2 種の Fe-B 化合物の識別ができないが、X 線回折結果からこの領域は Fe_2B を主体とし、FeB を少量含んでいるといえる。他方、素地側の B を含む領域については、試片を表面から削り落してその B を含む領域を表面に出したものについて X 線回折解析を行なった。その結果は図 8 に示すごとくで、 Fe_2B と α Fe が同定され FeB の回折線は存在しないことから、この Fe-B 化合物は Fe_2B のみである。なお、図 8 と図 7 b) を比較すると、両者の各 Fe_2B 回折線の 2θ 値は同じであるが、 α Fe 回折線の 2θ 値は違っており、図 8 では Si を含まない純 α Fe の 2θ 値にほとんど等しくなっている。

No. 3 試片では、表面の回折図形はピークの位置の大きくずれた α Fe と弱い Fe_3Si の回折線を示した。図 3 a), b), c) によると、この試片では表面に Fe-B 化合物層は見られず、 α Fe-Si 固溶体の厚い層が形成されている。この固溶体層中の Si 濃度は、表 2 の α Fe 回折線のずれからの算出では 13.4~12.7wt% であり、線分析結果では、13.8% から 3.3% の勾配を持っていた。表面側の 13.8% は Fe_3Si (14.3wt% Si) に近い値である。 α Fe-Si 固溶体層と地との粒界に見られる粒状晶は No. 2 試片と同様に Fe_2B であると思われる。

No. 4 試片の表面 X 線回折はピーク位置のずれた α Fe と微弱な Fe_3Si 回折線を示し、No. 3 の回折図形と同様であった。図 4 から知られるように表面層の α Fe-Si 固溶層は多孔質になっていて、その内部に均質な α Fe-Si 固溶層があり、さらに地との境界にホウ化物と思われる粒状晶の列が見られた。

4. 考 察

本実験での浸透層の形成過程は、軟鋼表面への B 原子と Si 原子の供給量の比、両原子の軟鋼中

の拡散速度の相違、両原子と Fe との化合物の形成速度の相違などによって支配されるであろう。

浴中の SiC 量を 10% 一定とし、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ と Na_2SiO_3 の量比を変えた場合、 Na_2SiO_3 10~50% 間では軟鋼表面への Si 原子供給量が少なく Si の浸透は見られなかった。

Na_2SiO_3 が 60% (No. 1 試片) になると Si 原子の供給量が増し、B と同時に Si が鋼中に入っていくようになる。 γ Fe 中の B と Si の拡散係数は文献⁷⁾によると 960°C で B が $2.96 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、Si は $7.5 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ であって、B の拡散が早い。また、Fe-B 化合物と Fe-Si 化合物の形成自由エネルギーはほぼ同じであるとの記述がある⁶⁾。したがって、初期において Fe_2B の形成がまず起るのであるが、その形は [001] 方向に優先成長を起して針状からくさび状へと発達して行き、これが表面全体をおおうには時間を要する。そこで Si も Fe_2B の間隙を十分に浸透して行けるので α Fe-Si 固溶体の形成が同時に可能である。しかし、その量は Fe-B 化合物の量に比べれば少ないであろう。3-4 で述べたように Fe-B 化合物と α Fe-Si 固溶相との間には相互固溶は見られなかった。したがって、B 原子の盛んな供給によって Fe_2B 領域の発達と連結、さらに表面での FeB の形成が起り、それに伴って α Fe-Si 固溶相の一部は Fe-B 化合物に囲まれて細粒状として残り、大部分は内部へ追いやられていると思う。

また一方、FeB 層の表面近くに α Fe-Si 固溶相の細粒が特に多く分散している (図 1 b)。この形成については次のように考える。すなわち B 単独浸透層の表面付近に細孔の分散が見られる。処理温度が高いと孔の発生はより顕著になる傾向がある。この細孔の発生機構については明らかではないが、Si 単独浸透における孔の発生や層が多孔質になりやすい原因として、Si の内部への拡散速度と Fe の外部への逆拡散速度の差による不均等拡散が挙げられている²⁾。これと同じように B 浸透層における孔の発生は B と Fe の不均等拡散によるとも考えられる。著者らの B、Si の同時浸透の場合も同様の機構で表

Fig. 8 X-ray diffraction pattern obtained from the diffusion coating of No. 2 specimen; the outside layer (Fe-B compound and Fe-Si solid solution phase) were scraped away prior to the measurement. (●; Fe_2B , ▲; α Fe)

面近くに孔の発生が起り、一方ある程度の処理時間が経過した後、表面に FeB の連続層が形成されて Si の浸入場所が少なくなった時、表面への Si 原子供給濃度が高まり、その Si 原子が FeB の粒界や孔を通路として入り、孔などの隙間に α Fe-Si 固溶相を形成するのではないかと思う。

つぎに浴中の Na_2SiO_3 が70%(No.2 試片)になると、60%浴に比べ表面への B 原子供給量が減るため、ホウ化物形成は FeB (16.23wt%B) の形成量が少なくなり Fe_2B (8.83wt%B) の形成が主体となる。逆に Si の浸透が盛んになって Fe-B 化合物形成と α Fe-Si 固溶体形成が互に競合するようになる。競合の様子が図 2 a), b) の中に見られる。すなわち、はじめに形成した Fe-B 化合物領域の形が成長途中で α Fe-Si 固溶体形成に押されて、丸味をおびており、No. 1 試片のような鋭いくさび状を示していない。鋭いくさび状を示していないことは、X 線回折図形(図 7 b) で、FeB, Fe_2B の優先方位配列が見られないことに相応している。また、図 2 a), b) 上部中央に孤立した Fe-B 化合物粒が存在し、その内部に Fe-Si 固溶相が存在することは競合の結果であろう。つぎに、 α Fe-Si 固溶体層と下地との界面に存在する Fe_2B 粗粒の形成については、 α Fe-Si 固溶体形成に伴って内部へ追われた B 原子あるいは α Fe-Si 固溶体中を拡散移動した B 原子が、析出の容易な下地との界面に集まって Fe_2B を形成したのであろう。

浴中の Na_2SiO_3 が75%(No.3 試片)になると、表面への B 原子供給量がさらに減少し、鋼中の B 濃度は Fe_2B 組成に達しないで単に Fe 中に固溶するにとどまる。Fe 中の B 溶解度は 1000°C で 0.006wt% で、極めて小さいので B はさらに内部へと拡散する。一方 Fe 中の Si 溶解度は 1000°C で 18wt% であって、しかも表面への Si 原子供給量の多いことから α Fe-Si 固溶体形成が優勢となり、 α Fe-Si 固溶体の厚い層が形成される。内部へ追いやられた B は析出の容易な下地との界面に集まって Fe_2B 粒の列を作る。

浴中の Na_2SiO_3 が80%(No.4 試片)になると、 α Fe-Si 固溶体の形成がより盛んに行なわれてその厚みを増し、表面では前述の不均等拡散現象による孔形成がより一層盛んになって多孔質になっている。

なお、図 6 において、塩浴の Na_2SiO_3 量が 60wt% 以上になると浸透層の厚さ及び表面硬さが急減する原因については、次のように考えた。すなわち、 Na_2SiO_3 50% 以下では試片表面への Si 原子の供給量は極めて少なく B 原子の供給量が多く、試片中の B の拡散速度が Si の拡散速度より著しく早いので Fe-B 化合物の形成速度が早く浸透層の厚さが大であった。ところが Na_2SiO_3 が 60% をこすと B 原子の供給量が急減し、Si 原子の供給量が逆に急増する。そのため、Si の拡散による Fe-Si

固溶層の形成が優勢になるが、その形成速度はおそいので浸透層の厚さはうすい。それと同時に、表面層構造が FeB から Fe_2B へ、さらに α Fe-Si 固溶相へと変るので表面硬さが当然下がってくる。

5. 結 論

熔融塩電解による軟鋼へのホウ素とケイ素の同時浸透を試み、次の結果を得た。

(1) メタケイ酸ナトリウム60、ホウ砂30、カーボラダム10wt%の混合塩浴を用い、 1000°C 、3h、電流密度 $\text{Dk } 0.3\text{A}/\text{cm}^2$ の条件下で得られる浸透層は、表面に α Fe-Si 固溶体の細粒を包含する FeB 層があり、内部に Fe_2B 層、さらに内部に α Fe-Si 固溶層が形成される。

(2) 浴組成メタケイ酸ナトリウム70、ホウ砂20、カーボラダム10wt%の塩浴中で処理したものから得られる浸透層は、表面に Fe_2B を主体とする Fe_2B と FeB の混合層があり、その Fe-B 化合物層中に細粒の α Fe-Si 固溶体が分散する。内部に α Fe-Si 固溶体の厚い層、さらに地との境界に沿って粗粒状の Fe_2B の列が形成される。

(3) さらに浴中のメタケイ酸ナトリウムを75%に増すと、試料表面には Fe-B 化合物層の形成はなく、 α Fe-Si 固溶体の厚い層が形成され、その表面の Si 濃度は Fe_3Si 組成に近い値となる。またメタケイ酸ナトリウム80%以上では表面の α Fe-Si 固溶体層が多孔質になる。

(4) Fe_2B 中に Si が固溶されているという他報告に対して、著者らの結果では Fe_2B 中の Si の固溶は見られなかった。

最後に X 線マイクロアナライザーの使用について御援助を頂きました新日本製鉄株式会社製鉄所材料研究室に感謝いたします。

(1977-10-11 受理)

(昭和48年10月、本協会第48回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 河上 護; ボロナイジングの実用性について, 熱処理, **15**, 30 (1975)
- 2) 三谷裕康; 鋼の無孔ケイ素浸透処理について, 本誌 **15**, 504 (1964)
- 3) 山本久, 川本博茂, 吉岡正三; ホウ砂とカーボラダム混合浴による電解浸ホウ法, 本誌, **22**, 508 (1971)
- 4) W.B. Pearson; Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals, 656 (1958, Pergamon Press, London.)
- 5) V.G. Permyakov, I. Kh. Truch, L.F. Krivenko; Combined Saturation of Commercial Iron with Boron and Silicon, Protective Coating on Metals, Vol. 5, 163(1973, Consultants) (Bureau, New York)
- 6) ヴェ・ベ・グルホフ; 鉄と鋼のボロナイジング, **85**, 124 (1970, リソ通信社)
- 7) Smithells; Metals Reference Book, Vol.2, 593(1962, Butterworths, London)