V, NbまたはCrを含む溶融硼砂浴中への2回浸せきで 鋼に形成された2層炭化物

藤田 浩紀*, 新井 透*

Two Carbide Layers Formed on the Steels Immersed Twice in Molten Borax Baths Containing V, Nb or Cr

Hironori FUJITA* and Tohru ARAI*

The authors previously reported single carbide layers of VC, NbC or $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ were formed on the surface of steels immersed in molten borax baths containing Fe-V, Fe-Nb or metallic Cr powder

When steels, carbide-coated by immersing in the first bath containing V, Nb or Cr element, were immersed in the second bath containing element different from that in the first bath, two carbide layers were formed on the surface of steels

The inner carbide layer was formed in the first bath and the outer carbide layer was formed in the second bath. Both carbide layers had similar composition and crystal structure to those of the carbide layers formed by the single immersion method, and no diffusion of elements into each layer were observed

The thickness of the outer layer increased linearly with square root of the immersion time, and the growth rate of the layer was controlled by the diffusion speed of the carbon in the carbide layer, as the case by the single immersion method

Key Words : Carbide Coating, Complex Carbide Layer

1. 緒 言

V, NbまたはCrを含む金属粉末の一種が添加された溶融硼砂中に浸せきされた鋼の表面には、硼砂中に溶出したV, NbまたはCrと鋼中のCが結合してVC, NbCまたは $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ (以下両者を含めて、Cr-Cと記す)などの炭化物層が形成される現象を既に報告した¹⁾。

また、VとNb, VとCr, NbとCrを含む金属粉末の2種を添加した溶融硼砂浴中では、鋼の表面にはV-Nb-Cの三元系複合炭化物²⁾や少量のCrを固溶したVC (またはNbC)とFe, Vを固溶した M_7C_3 の2相が形成されることもすでに報告した³⁾。

本実験では、VC, NbCまたはCr-Cを被覆した鋼を、さらにV, NbまたはCrを含む浴中に浸せきして形成された炭化物層の組成と成長速度などについて調べ、2層の形成機構を明らかにしようとした。

このような950℃での拡散を伴った2層炭化物被覆は、めっき法のような堆積による場合とは層の形成機構がまったく異なり、筆者らの報告^{4), 5)}以外にはほとんど見られない。

2. 実験方法

2.1 供試材

被処理材は市販の0.90~1.00%C鋼 (JIS SK 4) で表面が研削加工されている $\phi 7 \sim 10 \times 40 \sim 60\text{mm}$ の形状であった。

2.2 被覆処理

処理浴には、内径70mmの耐熱鋼製ポット (JIS SCH 13) に工業用無水硼砂を入れ、電気炉で加熱溶融後、-100メッシュのFe-V粉末 (51.59wt%V) およびFe-Nb粉末 (65.38%Nb) では20%, 金属Cr (Cr 98%以上) では15%を添加して使用した。

被覆処理としては、Fe-V, Fe-Nbまたは金属Cr粉末のいずれか1種が添加された950℃の浴中に、SK 4試片を0.5~16h浸せき後、取出し油冷させてから、表面に付着したソルトを温水で洗浄除去後、もう1種の別の粉末が添加された浴中に浸せきする方法で行った。

2.3 組成調査

処理後の試料を温水洗浄後、マイクロカッターで切断し、1個は樹脂に埋め込み断面を研磨後、光学顕微鏡による組織観察と層厚さの測定およびEPMAによる層中の元素量の測定を行った。他の試料は表面よりX線回折による物質同定とEPMAによる元素分析に用いた。

* (株)豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1)

Toyota Central Res & Dev Labs Inc. (41-1, Aza-Yokomichi, Oaza-Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

3. 実験結果

3. 1 被覆層の組織

3. 1. 1 VC処理後NbC処理

Fe-V粉末を添加した硼砂浴中にSK 4を950℃で10minおよび1h浸せき（以後VC処理と記す）後、さらにFe-Nbの添加浴中に1, 4, 8h浸せき（以後NbC処理と記す）して形成された被覆層の光学顕微鏡組織を図1に示す。

これらの写真はすべて層の組織を明瞭に区別するために、まず村上試薬で腐食後、さらに母材組織を現すためにナイトール液で腐食してある。

図1より、1回目のFe-V粉末添加した浴中で形成させたVC層の組織は1層であり、浸せき時間の増加につれて厚くなっており、これは従来の実験で得られた結果¹⁾と同様である。

この試料を第2回目のFe-Nb粉末の添加浴中に浸せきした場合には、初期の層（以下内層と記す）の上にもう1層（以下外層と記す）形成されている。外層は浸せき時間の増加につれて厚くなるが、内層の厚さは変化していない。また、外層の処理時間が一定であれば、外層の厚さは内層の薄いほど大きいようにみえる。

Fig. 1 Cross sections of carbide layers formed on SK 4 specimens treated in 2nd bath containing Fe-Nb powder, after treating in 1st bath containing Fe-V powder.

図1の代表的な組織として、1hのVC被覆後、4hのNbC処理で形成された層について、EPMAにより層中の元素を分析した結果を図2(a)に示している。内層に相当する部分にはVがほぼVCに近い組成比で存在し、FeとNbはほとんど認められない。この層はVC処理のみで形成されたVC層の場合¹⁾とまったく同一である。同様に外層はほぼNbCに相当する組成であり、X線回折からもNbCが同定されており、NbC処理で形成されたNbC層のそれと同一である。

内層から外層にかけて、Vは急激に減少し、逆にNbが上昇している。これはEPMA分析の際のビーム径が約φ2〜3μmであるために生じたものであり、VCとNbCが相互に固溶しているためではない。

図2(a)に示した2回被覆処理後の試料を、10⁻⁴〜10⁻⁵ mmHgの真空中で950℃、28hの焼鈍した試料断面をEPMAで元素分析した結果を図2(b)に示している。2層中のV、NbおよびCの分布は真空焼鈍前の図2(a)と同様であり、この程度の温度と時間による拡散処理では

Fig. 2 Depth variations in content of V, Nb, Fe and C in the carbide layers formed on SK 4 specimens.

(a) Treated for 4h in 2nd bath containing Fe-Nb powder, after treating for 1h in 1st bath containing Fe-V powder.

(b) Sample of (a) annealed for 28h at 950℃.

VとNbは互いに相手層中へは拡散してないことがわかる。

図3にはVC処理後、NbC処理で形成された層について、全層（内層＋外層）の厚さを測定した結果を示している。NbC処理時間が長くなるに従って、全層の厚さは増加するが、10minのVC処理で形成された約2μmの内層の厚さはばらつきの範囲内であり、ほとんど変化していない。同様の傾向はVC処理時間が1hの場合にも認められるが、NbC処理によるNbC層の成長速度はVC層の薄いほど大きい。

真空焼鈍後の層厚さを図中の<>中に記入しているが、外部より炭化物形成元素の供給を断った条件では、950℃で28hの加熱は層厚さを変化させなかった。

3. 1. 2 NbC処理後VC処理

Fe-Nbの添加浴中にSK 4を1h浸せき後、Fe-Vの添加浴中に8h浸せきして形成された代表的な被覆層の光学顕微鏡組織を図4に示す。

図4(a)より、Fe-Nb粉末の添加浴中のみの浸せきで形成させたNbC層の組織は1層であり、従来の実験で得られた結果と同様であることがわかる¹⁾。

この試料を第2回目のFe-V浴中に浸せきした場合には、図4(b)に示すようにNbCの上にもう1層形成されているのが認められる。

図5には1hのNbC処理後、8hのVC処理で形成さ

れた図4(b)の層についてEPMAにより層中の元素を分析した結果を示している。内層に相当する部分にはNbとCがほぼNbCに近い組成比で存在し、外層はVCに相当する組成である。表面からのX線回折の結果からも、外層はVCであった。また、この場合にもVCとNbCは相互に固溶してないことがわかる。

図5の試料を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHgの真空中で950℃、28hの焼鈍した試料の断面をEPMAで元素分析した結果、図2(b)と同様、この程度の温度と時間ではVとNbは互いに相手層中へは拡散してなかった。

図6にはNbC処理後、VC処理で形成された層について

Fig. 4 Cross sections of carbide layers formed on SK 4 specimens.

- (a) Treated for 1h in 1st bath containing Fe-Nb powder.
- (b) Sample of (a) treated for 8h in 2nd bath containing Fe-V powder.

Fig. 3 Effect of immersion time in 1st bath containing Fe-V powder and 2nd bath containing Fe-Nb powder on thickness of carbide layers.

Fig. 5 Depth variations in content of V, Nb, Fe and C in the carbide layers formed on SK4 treated for 8h in 2nd bath, after treating for 1h in 1st bath.

Fig. 6 Effect of immersion time in 1st bath containing Fe-Nb powder and 2nd bath containing Fe-V powder on thickness of carbide layers.

て、内層と外層の厚さを測定した結果を示している。図3と同様に、VC処理時間が長くなるに従って、全層の厚さは増加するが、内層の厚さはほとんど変化していない。また、真空焼鈍後の層厚さは焼鈍前と同じである。

3. 1. 3 VC, NbC処理後Cr-C処理

Fe-V添加浴中にSK4を1h浸せき後、Cr添加浴中に浸せきして形成された代表的な被覆層の光学顕微鏡組織は図1と同様、2層形成されているのが認められた。Fe-Nb添加浴中に浸せき後、Cr添加浴中に浸せき（以後Cr-C処理と記す）して形成された層も同様2層であり、外層は浸せき時間の増加につれて厚くなっていた。

図7には1hのVCまたはNbC処理後、8hのCr-C処理で形成された層について、それぞれEPMAにより層中の元素分析した結果を示している。図7(a)で、内層に相当する部分にはVとCが、外層ではCr, Fe, Cが存在するが、このCr-C層中のFeは鋼上に形成されたCr-C層¹⁾に比べて少ない。この層はX線回折の結果、 $Cr_7C_3 + Cr_{23}C_6$ であった。

図7(b)の内層では、NbがほぼNbCに近い組成比で存在すること以外は図7(a)と同様である。

また、この場合にも、VCとCr-CまたはNbCとCr-Cは相互に固溶していないことがわかる。また、拡散処理でも、炭化物相互の固溶は見られなかった。

3. 1. 4 Cr-C処理後VC, NbC処理

Cr添加浴中にSK4を1h浸せき後、Fe-VまたはFe-Nb添加浴中に浸せきして形成された被覆層の組織は前

Fig. 7 Depth variations in content of V, Nb, Cr, Fe and C in the carbide layers formed on SK4 specimens treated for 1h in 2nd bath containing metallic Cr powder, after treating in 1st bath.

(a) Treated for 1h in 1st bath containing Fe-V powder.

(b) Treated for 8h in 1st bath containing Fe-Nb powder.

述と同様内層と外層の2層が認められた。

図8には1hのCr-C処理後、8hのVCまたはNbC処理された層についてEPMAにより層中の元素分析した結果を示している。図8(a)で、内層に相当する部分にはCr, FeとCが存在し、第1層として形成されたCr-C層と同様である。外層ではV, Cが存在し上記と同様のVCである。

図8(b)では、外層がNbCに変わった以外は図8(a)と同様である。

図9にはCr-C処理後、VC処理で形成された層について、内層と外層の厚さを測定した結果を示している。図3と同様に、2回目の処理時間が長くなるに従って、全層の厚さは増加するが、内層の厚さはほとんど変化して

Fig. 8 Depth variations in content of V, Nb, Cr, Fe and C in the carbide layers formed on SK4 specimens treated for 8h in 2nd bath, after treating for 8h in 1st bath containing metallic Cr powder.

(a) Treated in 2nd bath containing Fe-V powder.
(b) Treated in 2nd bath containing Fe-Nb powder.

Fig. 9 Effect of immersion time in 1st bath containing metallic Cr and 2nd bath containing Fe-V powder on thickness of carbide layers.

Fig. 10 Relationship between total thickness of carbide layer and total immersion time in 1st and 2nd baths.

ない。

4. 考 察

以上の結果より、2回浸せき法で形成された層は明確に区別され、1回目の浴中で形成された内層と2回目の浴中で形成された外層の2層からなっている。

図3、図6、図9およびその他のデータより、全層の厚さを浴中への全浸せき時間で整理した結果を図10に示す。図中には1回浸せきのみで形成されたVC、NbCおよびCr-Cのみの層厚さも併記してある。図10より、2回目浸せきで形成された層の厚さは1回目浸せきで形成された層厚さとはほぼ同一であり、炭化物の種類による厚さの差も小さく、全層の厚さは全浸せき時間の1/2乗にほぼ比例して成長するようである。

すなわち、2回浸せき法の場合にも、1回浸せき法と同様に拡散律速であることがわかる。前報¹⁾の結果から、溶融硼砂浴中で鋼表面に形成される炭化物層の成長機構は鋼母材中のCの炭化物層中の拡散であり、この拡散速度が層の成長を律速していることがわかっていて、2回浸せき法の場合にも、基本的にはこれと同様の機構で成長していると考えられる。

これらVC、NbCおよびCr-Cの単独炭化物層の成長のための活性化エネルギーはそれぞれ約190、210および167kJ/mol¹⁾であり、その差が比較的小さいことから層厚に大きな差が生じなかったと思われる。

著者の1人の最近の研究では、粗大な一次炭化物の存在する鋼を本実験と同様にFe-Nb, Fe-Vまたは金属Cr粉末を添加した硼砂浴中に浸せきした場合には、NbCの一次炭化物上にはNbC, VC, Cr-Cは形成されず、VCの一次炭化物上にはNbCは形成されるが、VC, Cr-Cは形成されず、また、Cr-Cの一次炭化物上にはNbC, VCは形成されるが、Cr-Cは形成されないことを確認している。

これらの現象はNbC, VCおよび Cr_7C_3 の炭化物形成の自由エネルギー、 ΔG_c の大小で説明できる。すなわち、本実験で形成される炭化物はNbC, VC, Cr-Cであり、それぞれの炭化物形成の自由エネルギー、 ΔG_c は -270 , -87 , -29kJ/Atom of C であり⁶⁾、 ΔG_c のより小さい(負の絶対値の大きい)元素は ΔG_c の大きい元素の炭化物を分解し、このCと結合してそれらの炭化物層を形成することを示している。

ΔG_c のより大きい元素は ΔG_c の小さい元素の一次炭化物の存在しない基質中のCと結合して層が形成される。

これに対して本実験の場合には、いずれの元素の組合せにおいても、第1浴中で形成された炭化物層の上に第2浴中の元素の炭化物が形成されており、前述のように ΔG_c の大小とは関係ないことを示している。

この理由として、たとえばNbC上にVCが形成される場合を例にして説明する。NbCは正確には、1対1の原子比ではなく、 NbC_n で表され、 $1 > n > 0.72$ ⁷⁾である。すなわちこの組成範囲では、fccの結晶構造を持ち、かつ、 $n > 0.72$ では結晶格子のC位置を比較的自由に格子外に移動可能なC(ここでは、自由Cと記す)が存在し、その活量、 ac は零より大きい。一方、 $n=0.72$ では、格子位置にあるCは格子外に出にくいと考えられ、その時の ac はほぼ零である。もし、このCが格子外に出れば、fcc構造がくずれ Nb_2C などに変態することになり、これは起こり難いと考えられる。

一方、NbC層が形成される際、硼砂浴中に接している層の表面への析出可能なNb元素が多量に存在するため、常に、Nbが供給され、ここでは $n=0.72$ の値となると考えられる。

あらかじめ、NbCを形成させた後、Fe-V粉末を添加

した浴中に浸せきした場合には、浸せき時間の経過につれて母材中より拡散してきたCが層の表面部に達し、 $n > 0.72$ となり、自由Cが存在する。この自由Cは炭化物形成元素と結合可能であり、たまたま、存在する浴中のVと反応し、VCを形成すると考えられる。

このため、 ΔG_c の大小にほとんど関係なく、 ac が正である自由Cの存在する炭化物層表面では、炭化物が形成されると考えられる。

5. 結 論

Fe-V, Fe-Nbおよび金属Cr粉末を添加した溶融硼砂浴中への2回浸せきで鋼に形成された炭化物について調べた結果次のことがわかった。

(1) 1回目の浴中浸せきでは、その浴に添加された元素の炭化物層が形成され、2回目の浴中浸せきではその層の表面に2回目の浴中添加元素の炭化物層が形成された。また、2種の炭化物層の境界部における元素の相互拡散は認められなかった。

(2) 2回浸せきで形成された2層炭化物層の全厚さは1回目および2回目の合計浸せき時間の1/2乗にほぼ比例して成長した。

(3) 2回目の浸せきで形成される炭化物層も1回処理と同様に炭化物層中のCの拡散が律速していると思われる。

(1990-9-5 受理)

文 献

- 1) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登; 日本金属学会誌, **40**, 925 (1976)
- 2) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登; 日本金属学会誌, **41**, 438 (1977)
- 3) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登; 日本金属学会講演大会概要集, p 338 (1975)
- 4) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登; 日本金属学会講演大会概要集, p.354 (1979)
- 5) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登; 日本金属学会講演大会概要集, p 407 (1980)
- 6) 成田貴一, 日本金属学会報, **8**, 49 (1969)
- 7) Max Hansen, Constitutional of Binary Alloys, p 373 (McGRAW-HILL BOOK, New York, 1958)