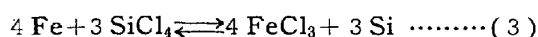


来たす。

ハ) 処理時間が長くなれば厚い試料では重量変化および珪素滲入深さはほとんど直線的に増加する。

(v) 重量増加と滲入珪素量の関係

珪素滲入が窒素および水素中で (1) 式および (2) 式で行われるとして 0.125 mm Fe 板の重量変化とその珪素分析値を plot すればそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 の如くなる。Fig. 1 は窒素中の場合であり、分析点は大体 (1) 式および次の (3) 式で示される範囲内にある。



然し 1150°C の如き高温で処理時間が長くなると重量減少に比して分析値は大きくなる。この方法では Fe-Si (33%Si) を越えることはない。

(vi) 珪素到達量

前述のように Si poor の試料では最高 33% まで Si が滲入する。然し同時に Si rich のものは Si % は減少し 33% に近づく。

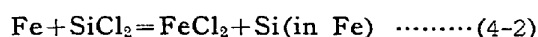
(vii) 顕微鏡観察によればシリコナイズした層は非常に porous でありこの傾向は高温ほど著しい。

(viii) 反応機構の考察

以上の実験に基いて反応機構を考察すると次の如きことが考えられる。

(イ) 主として行われる反応は (1) 反応である。

(ロ) 更に (1) 反応は次の段階の反応にわけられる。

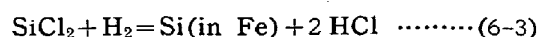
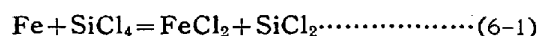


高温では SiCl₄ は Si と反応して



が生ずる。

(ハ) 水素中では表面上 (2) 反応が行われるわけであるが、鉄がなければ (2) 反応はほとんど進行しないことよりして実際の反応の進行は



の如く行われるものであろう。これは例えば水素中で試料表面に生ずる灰色被膜は (6-2) 式および (6-3) 式によるものとして説明し得られる。

(112) クロマイジングの特性に関する研究 (V)

(Studies on the Characteristics of Chromizing-V)

Shigetomo Ueda

早稲田大学助教授 工 上 田 重 朋

I. 緒 言

前報までに、純鉄、各種の炭素鋼および球状黒鉛鋳鉄に対して、塩化クロム・ガスあるいはクロム粉末を主体とする浸透剤によつてクロム浸透拡散処理 (chromizing) を行い、処理条件が結果におよぼす影響を求め、比較検討をなし、更に耐摩耗性について実験結果を求めた。

以上の実験において、クロム浸透拡散処理は、被処理物の表面における反応と、Cr が表面より内部へ拡散する作用との2つの機構に分けて考えるべきである。前者の表面反応は、被処理物の材質の影響はないとしても、後者の拡散は材質に大いに影響されることは明らかである。もし表面における Cr の供給が同一であるならば、クロマイジングは Cr の拡散に影響をおよぼす被処理物の材質によつてきまるものである。しかるに Cr の鉄鋼中への拡散に関する実験結果は少くないが、表面反応を含んだものが多いと考えられる。本報は、試料に Cr を電着させ、これを加熱し拡散させて、Cr の拡散現象を実験的に明らかにしようとするものである。すなわち表面における Cr の供給を一定とし、表面反応という因子を除外した条件である。

なおこの電着 Cr を加熱拡散させる方法は、クロム浸透処理の一方法として当然とり上げるべきであるが、本報ではこれについては述べない。

II. 実験方法

試料は直径 1 mm の純鉄線で、これに直接クロムメッキした。試料を充分前処理した後、クロム酸 250 g/l、硫酸 2.5 g/l の標準組成の液約 3 l の浴にて、「電流密度—浴温度—硬度」線図から硬質クロム・メッキの範囲に入るメッキ条件で Cr の電着を行った。電着条件の変化が Cr の拡散に影響すると考えられるが、本報では実験目的により常に一定とした。電着後試料の重量変化、寸法変化を測定し、また外観検査を行い欠陥あるものは除外した。

Cr の電着をさせた各試料は、長さ 10 cm に切断しその中央で曲げて V 字型とし、Fig. 1 に示すごとく極に

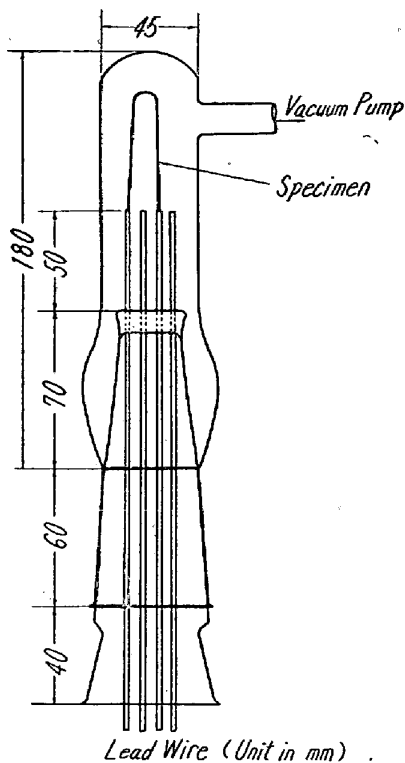


Fig. 1. Heating bulb

接続して、真空中で直接試片に電流を通じ加熱した。真空度は約 60min で 10^{-6} mmHg の程度となるが、試片加熱時は 10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg の範囲であった。真空度の測定は電離真空計によった。

試片の温度の決定は、拡散用試片と同一の形状寸法のものに Pt-Pt-Rh 熱電対を溶接し、これを加熱管中の極に接続し熱電対を管外に引き出し、試片に流す電流と熱電対による温度との関係を求め、同時に光高温計により試片の温度を測り、これらの測定値より「加熱電流—温度」の線図を作製した。この予め作製した線図により、加熱電流を制御して試片の加熱冷却を行った。次に各試料の拡散前後における断面の検鏡を行い、顕微鏡接眼測微計で浸入の深さを測定した。腐蝕液は硝酸アルコールを用いた。

III. 実験結果

前節の実験方法によつて、 900 ~ 1150°C の温度で 3 h 保持し、浸入の深さと温度との関係を求めた。浸入の深さは温度の増加につれて急激に増加する。 1200°C 以上の温度に加熱した場合、Cr の揮散が起り加熱管ガラス面に蒸着が認められたので、この温度以下の範囲について実験結果の検討を行った。

拡散後の試片を検鏡した結果、最外層に Cr 電着層が残存していることが認められた。従つて表面に純 Cr が

残つていて、Cr の拡散による Cr の濃度傾斜が直線的に内部に行くに従つて減少すると仮定すれば、浸入の深さは Cr の浸入量に比例する、今 Cr 電着層が拡散後も残つており更に Cr のみが Fe 中に拡散するという単一拡散と仮定すれば、浸入の深さより近似的に拡散係数を求めることができる。即ち、浸入の深さを x 、時間を t とすれば、 $x^2=2Dt$ より D が決定できる。

実験結果より上記の D を求め、 $\log D$ と $1/T$ との関係を図示すれば Fig. 2 の如くである。

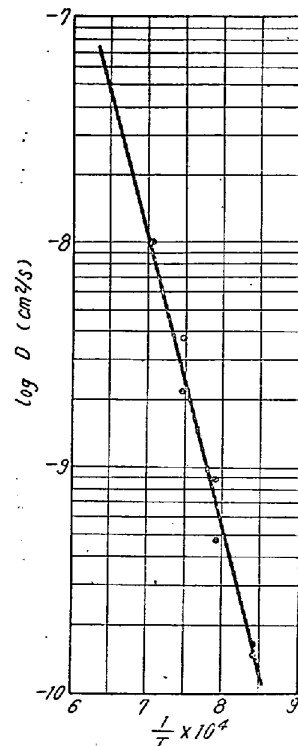


Fig. 2. Temperature coefficient of diffusion of chromium in iron.

IV. 結 言

クロマイジングの機構を、被処理物表面における反応と、Cr の被処理物中への拡散作用とに分し、表面における Cr の供給が同一ならば、Cr の拡散作用がクロマイジングの主因子であると考え、純鉄にクロム電着をした試料を真空中 (10^{-4} ~ 10^{-5} mmHg) で加熱拡散させ、基礎的に Cr の拡散現象を検討した。

Cr の拡散係数を求めた結果は Fig. 2 のごとくである。この値と、P. Bardenheuer & R. Müller, あるいは L. C. Hicks の測定値と比較すると若干の差があるが、実験方法の相違に基くものと推論できる。