

# 炭素鋼とクロム過飽和鉛融液との反応拡散

若松 良徳\*・吉田 達哉\*<sup>2</sup>・山根 正博\*・下崎 敏唯\*<sup>3</sup>

Reaction Diffusion between Carbon Steels and Molten Lead Saturated with Chromium

Yoshinori WAKAMATSU, Tatsuya YOSHIDA, Masahiro YAMANE and Toshitada SHIMOZAKI

**Synopsis :** Various kinds of carbon steel specimens containing 0.15-0.8 mass%C were annealed in the molten lead saturated with chromium at 1173 to 1373 K. The formation and growth kinetics of the chromium carbide layer by the reaction diffusion between the specimen and the Pb-Cr melt has been investigated. Four kinds of carbide layers composed of the following structures were formed on the specimen surfaces depending on annealing temperature and the carbon content of the specimen : S/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, S/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, S/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and S/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, where the letter "S" means the steel substrate. These carbide layers contain a large amounts of iron, grow according to the parabolic law and have Vickers hardness of 1700-2000. The method used in this work is applicable to the chromium carbide coating on carbon steels containing more than 0.15 mass%C.

**Key words :** diffusion coating ; chromium carbide ; microstructure ; diffusion path.

## 1. 緒言

炭素含有量が0.2mass%以上の鋼にクロムを拡散浸透すると、内部から炭素原子が供給されるので、表面にクロム炭化物層が形成する<sup>1,2)</sup>。Cr炭化物層は鉄にCrを拡散浸透(クロマイジング)した際に得られるFe-Cr合金層ほどは耐食性が良くないが<sup>3)</sup>、1200~2300の高いビッカース硬さを有し、他の表面処理では得られないほど良好な耐焼付性を有する<sup>3)</sup>。このため、クロマイジングは炭素含有量が比較的多い鋼に対しても近年施されるようになった。

Feや炭素鋼をクロマイジングする方法としては、Crとハロゲン化物の混合粉末中で加熱する粉末法が多用されているが、この他にも種々の方法がある。例えば、ハロゲン化クロムの蒸気中で加熱する気体法、塩化クロムを添加した溶融塩中で加熱する塩浴法、Crを電気めっきした後で加熱する拡散対法、さらには流動化したフェロクロム粉末を圧着して水素雰囲気中で加熱するスラリー法など<sup>1,2)</sup>である。いずれもこれらの方法では、なんらかの反応を利用して鉄鋼表面にCrを析出させ、内部に拡散浸透させる方法がとられている。

PbがFeと反応せず、Pb融液にFeがほとんど溶解しないことを利用して、著者らは先に<sup>4)</sup>Pb-Cr融液によるクロマイジングをFeに対して試みた。この方法はPb-Cr融液に浸せきするだけでFe表面にCrが供給されるので、クロマイジン

グの処理操作が簡単であり、形状が複雑なものについても厚さが比較的均一なFe-Cr合金層が得られるなど、種々の利点<sup>5)</sup>を有する。本研究では、Pb-Cr融液浸せき法によるクロマイジングが炭素鋼への炭化物被覆についても適用できるか否かを検討するため、Pb-Cr融液中における炭素鋼のCr炭化物形成反応を調べた。

## 2. 実験方法

炭素鋼試料の原材料には、市販のS15C, S25C, S35C, S45C, S55CならびにSK5の鋼棒(直径16mm)を用いた。いずれも、φ12mm×4mmの寸法に切り出して表面を鏡面に仕上げた後、脱脂して試料とした。Pb-Cr融液は純度が99.9mass%(以後、単に%と記す)のPbインゴットと99.99%のCr粒を用いて作製した。Pbの量は約30gとし、Cr添加量はPb融液のCrの溶解度(0.01~0.06%)<sup>6)</sup>よりもはるかに多い5%とした。

炭素鋼試料のPb-Cr融液中での加熱は、既報<sup>4)</sup>と同様に内部を5×10<sup>-3</sup>Paの真空にした内径14mm、長さ130~150mmの石英カプセル中で行った。まず、一緒に封入した中空石英管(外径10mm、長さ約80mm)の上部が炭素鋼試料、下部がPb塊とCr粒とした状態で加熱して、Pb融液にCrを溶解させた。つぎに、カプセルの天と地を逆にすると、中空石英管をつたわって落下したPb-Cr融液に炭素鋼試料が浸

平成8年8月23日受付 平成8年11月12日受理 (Received on Aug. 23, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

\* 九州工業大学工学部 (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

\* 2 九州工業大学大学院生 (現:新日本製鐵(株)) (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, now Nippon Steel Corp.)

\* 3 九州工業大学機器分析センター (Center for Instrumental Analysis, Kyushu Institute of Technology)

されるので、加熱はこの状態で行った。温度は1173, 1273および1373K, 時間は3.6~90ksの範囲とし、Pb融液にCrを溶解させるための加熱も上記と同じ温度で14.4ks行った。加熱後のカプセルは、Pb-Cr融液から炭素鋼試料を取り出すために、再び天と地を逆にした後、水中に浸せきして冷却した。

加熱後の試料については、炭化物層の厚さと組織を光学顕微鏡で調べ、濃度をEPMAで測定した。また、Cuターゲットを用いて表面をX線回折した。顕微鏡組織観察のための腐食液には、HNO<sub>3</sub>が3 vol%のナイトール溶液と村上試薬(H<sub>2</sub>O:100ml, NaOH:5g, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]:5g)を用いた。前者は素地部、後者は炭化物層を腐食させるためである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 形成層の組織

Fig. 1は1173Kで90ks加熱したS35CおよびSK5試料断面の顕微鏡組織を示す。いずれも、上部の黒く見える箇所は樹脂であり、中央の帯状の箇所が形成した炭化物層である。S35C試料の炭化物層は針状の単一組織を有しているのに対し、SK5試料の炭化物層は表面側から針状、柱状および無地組織の3層となっている。これらの炭化物層は、いずれもCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の単一相で構成されていることがX線回折の結果からわかった。針状、柱状および無地の3層からなるCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>相については、これまでも形成例がしばしば報告<sup>7-10)</sup>されている。後述のEPMAによる濃度分析の結果、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層中に多量のFeが検出されたので、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層のことを以後M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層と称する。

Fig. 2は1273Kで90ks加熱した種々の試料断面の顕微鏡組織を示す。S35CおよびSK5試料については、Fig. 1とほぼ同じ組織を有するM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層が鋼素地に接して形成され、その上部に厚さ3μm程度の薄層が形成されている。この

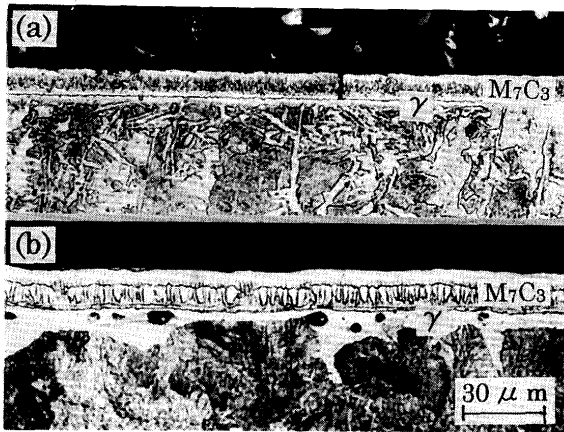


Fig. 1. Photomicrographs of the cross sections of (a) S35C and (b)SK5 specimens annealed in molten Pb saturated with Cr for 90 ks at 1173K.

薄層は後述のX線回折の結果から、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相であることがわかった。S25C試料の場合は、表面側からCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>とM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>の2層が形成され、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層と鋼素地との間に3番目の層が存在している。M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層には層が途切れた箇所があり、そこではCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>層が3番目の層とつながり、両層の間に境界線が認められない。したがって、3番目の層についても、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相であると考えられる。3番目の層がCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相であるとする、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層が途切れていない箇所ではM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>層の両側にCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>層が形成されたことになるので、そのような組織が得られた原因に興味をもたれるが、詳細は考察で述べる。S15C試料の炭化物層はCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の単一相からなっているが、矢印を付した箇所にはM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>相も形成されている。EPMAによる濃度分析の結果、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>層中にもFeの拡散侵入が認められたので、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>層のことを以後M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>層と称する。

Fig. 2のいずれの試料についても見受けられる、炭化物層と鋼素地との界面近傍の黒い模様は、試料を腐食する前の鏡面状態でも観察された。したがって、これらの黒い模様はポイドと見なされる。Fig. 1のSK5試料についても、

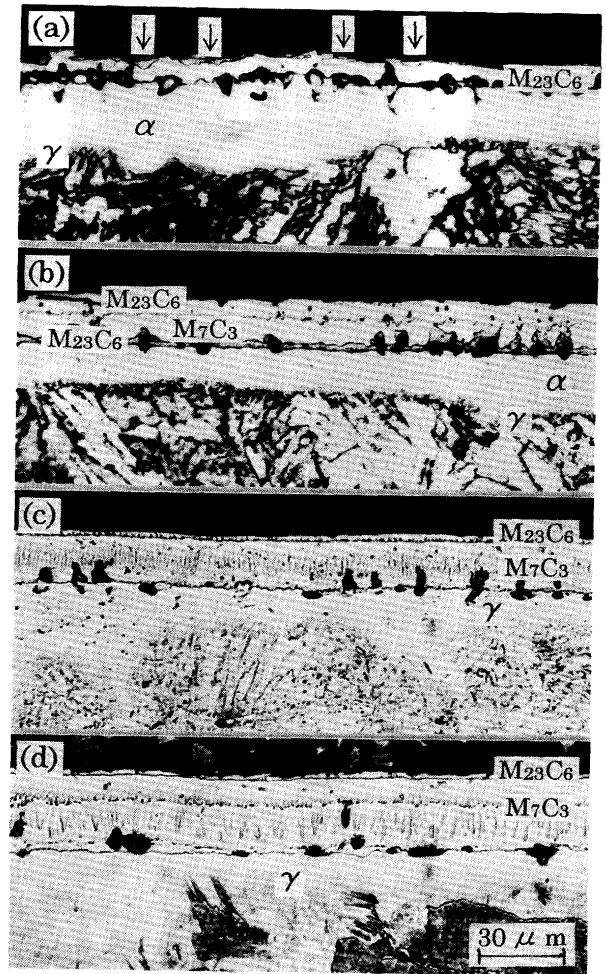


Fig. 2. Photomicrographs of the cross sections of (a)S15C, (b)S25C, (c)S35C and (d)SK5 specimens annealed in molten Pb saturated with Cr for 90 ks at 1273K.

炭化物層近傍の素地部に黒い模様が見られるが、これらの模様は鏡面状態にすると消失した。ポイドは加熱温度が1273K以上のときに出現し、加熱時間の経過とともに大きさが大きくなり、形も球状から細長い形に変化する傾向が見られた。既報<sup>9)</sup>のPb-Cr融液と純Feとの反応ではポイドが出現しなかったため、ポイドの出現は炭化物層の形成となんらかの関係があるものと考えられる。例えば、相互拡散ではカーケンドール効果によってポイドが出現することが知られているので、本実験のポイドについても、炭化物層内のカーケンドール効果に基づく可能性が考えられる。すなわち、Cr-Cの2元系における相互拡散ではC原子の格子間拡散によって拡散が進行するので、カーケンドール効果を期待できないが、本実験で形成したCr炭化物層内には、前述したようにFeの拡散侵入が認められた。Feの拡散侵入はCr炭化物相のCr原子の副格子上をFe原子が空孔と位置交換しながら拡散するために生じると考えられ、Cr原子についても空孔と位置交換しながらCr原子の副格子上を鋼素地に向けて拡散すると考えられるので、ポイドについてはCr原子の副格子上におけるFe原子の拡散流速がCr原子のそれと比べて著しく大きいために生じた可能性を考慮することができる。しかし、クロマイジングに関するこれまでの研究<sup>7-12)</sup>では、炭化物層中にポイドが出現したとの報告がなく、また論文に示された炭化物層の組織についても、安樂および寺西<sup>12)</sup>らの組織を除けば、ポイドらしきものが見当たらない。したがって、ポイドの出現原因については、さらに検討を要するものと考えられる。

Fig. 3は試料のC含有量を横軸に、加熱温度  $T$  を縦軸にとって、形成した炭化物層の組織を分類したものである。図中の文字Sは鋼素地を意味し、黒く塗り潰した記号は  $M_7C_3$  層の組織が3層になったことを意味する。加熱温度が1273KのときのS15C試料(0.15% C)については、Fig. 2に示した組織の他に、 $M_7C_3$ 相が層状に成長して  $S/M_{23}C_6/M_7$

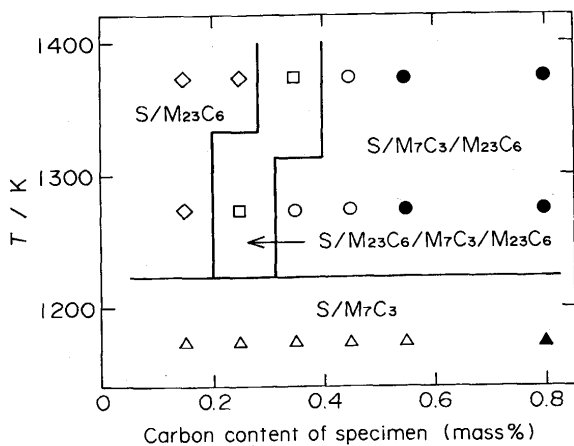


Fig. 3. Microstructures of the carbide layers formed on the carbon steel specimens in molten Pb saturated with Cr at various temperatures.

$C_3$ となった箇所も見られたが、 $M_{23}C_6$ 単一相の箇所が最も多かったため、 $S/M_{23}C_6$ の範囲に含めた。加熱温度が1373KのときのS25C試料(0.25% C)についても同様である。

### 3・2 形成層のX線回折結果

Fig. 4はFig. 2に示したSK 5試料のX線回折結果を示す。(a)は加熱したままの表面、(b)はエメリー紙で表面を約10  $\mu\text{m}$ 研磨除去した後の結果であり、(c)と(d)はそれぞれASTMカードから求めた $Cr_{23}C_6$ 相と $Cr_7C_3$ 相のX線回折図形である。これらの回折図形との比較から、試料表面には $Cr_{23}C_6$ と $Cr_7C_3$ の2相が形成されていることがわかる。また、形成された $Cr_{23}C_6$ および $Cr_7C_3$ 相は、それぞれ(511)および(421)面からの回折ピークの相対強度がかなり強いので、成長方向に結晶学的な異方性を有していることがわかる。成長方向の同様な異方性は、ほとんどの試料について認められた。

### 3・3 形成層の濃度

Fig. 5はFig. 1に示したS35CおよびSK 5試料について、炭化物層の断面を鋼素地から表面側に向けてEPMAで線分析した結果を示す。いずれの試料についても、炭化物層内にFeが拡散侵入していること、またその濃度がS35C試料の場合は表面に向けて単調に減少しているのに対し、SK 5試料の場合は矢印を付した付近で急激に減少していることがわかる。矢印の箇所は $M_7C_3$ 層の柱状と針状の組織の境界にはほぼ相当するので、 $M_7C_3$ 層内の拡散方向における組織の違いはFeの拡散侵入量の違いによる可能性が考えられる。

Fig. 6はFig. 2に示したS 25 CおよびSK 5試料の線分析結果を示す。SK 5試料の炭化物層の表面には $M_{23}C_6$ 層が存在しているが、 $M_{23}C_6$ 層の領域は厚さが薄いために正確な結果が得られていない。S25C試料については、 $S/M_{23}C_6$

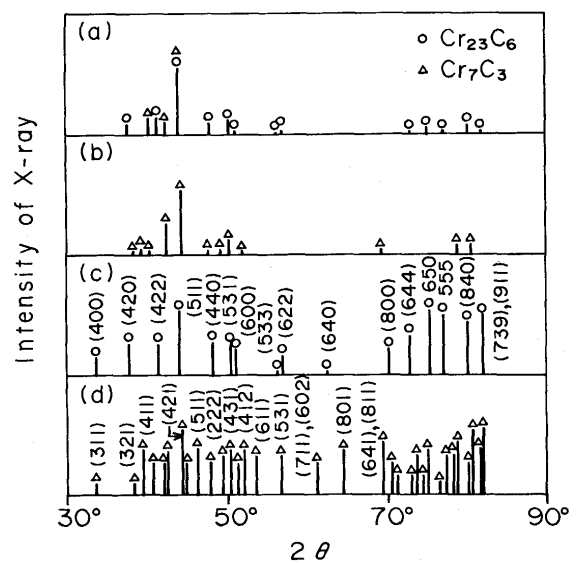


Fig. 4. X-ray diffraction patterns from the surfaces of the same SK5 specimen as shown in Fig. 2(d). (a) as annealed, (b) after removal of  $Cr_{23}C_6$  layer, (c)  $Cr_{23}C_6$ , (d)  $Cr_7C_3$ .

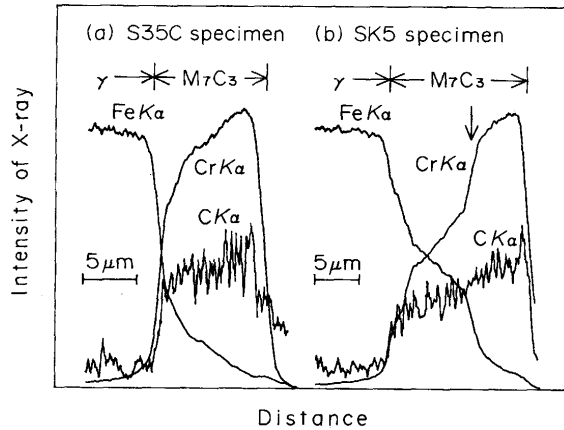


Fig. 5. EPMA line analysis for the cross sections of the same specimens as shown in Fig.1.

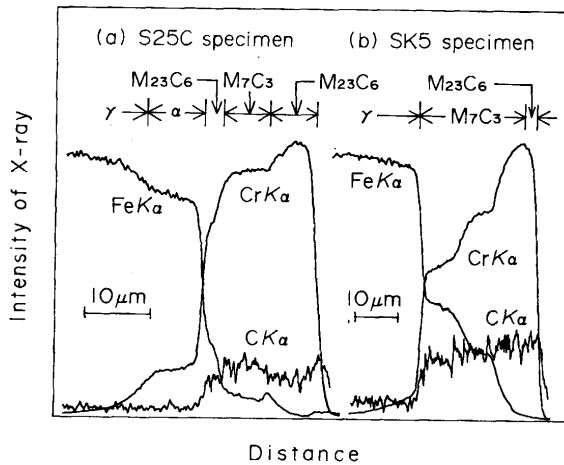


Fig. 6. EPMA line analysis for the cross sections of the same specimens as shown in Fig.2(b) and (d).

$M_7C_3/M_{23}C_6$ のように3層になった箇所を示した。鋼素地側の $M_{23}C_6$ 層中には、Feが拡散侵入していることがわかる。しかし、その量はSK5試料の炭化物層と比べてかなり少ない。炭化物層中のFeの量については、C含有量が多い試料ほど多い傾向が見られた。S25C試料の炭化物層に接した素地部のCr濃度がSK5試料のそれと比べて高いのは、Fe-Cr合金の $\alpha$ 固溶体(bcc)が形成されているためである。平衡状態図<sup>13)</sup>から、 $\alpha$ 固溶体と素地との間には $\gamma$ 固溶体(fcc)も形成されているものと考えられるが、 $\gamma$ 固溶体は $\alpha$ 固溶体と比べて相互拡散係数が著しく小さく<sup>14)</sup>、 $\alpha$ 固溶体との濃度飛躍も小さいため、線分析曲線におけるその領域は定かでない。図中には、1273Kにおける $\gamma$ 相の平衡組成範囲(100-88.8% Fe)<sup>13)</sup>に対応するFeKa線の強度を $\gamma$ 固溶体の領域として示した。なお、 $\gamma$ 固溶体は高温安定相であるので、室温におけるその領域は $\alpha$ 固溶体に変態しているものと考えられるが、ここでは $\alpha$ 固溶体として形成された領域と区別するために、 $\gamma$ 固溶体として示した。

$\alpha$ および $\gamma$ 固溶体の領域は腐食されにくいので、顕微鏡組

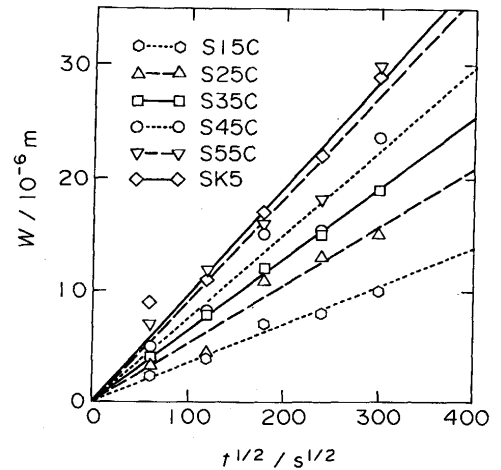


Fig. 7. Relationship between square root of annealing time  $t$  and the thickness  $W$  of the carbide layer for the carbon steel specimens annealed in molten Pb saturated with Cr at 1273K.

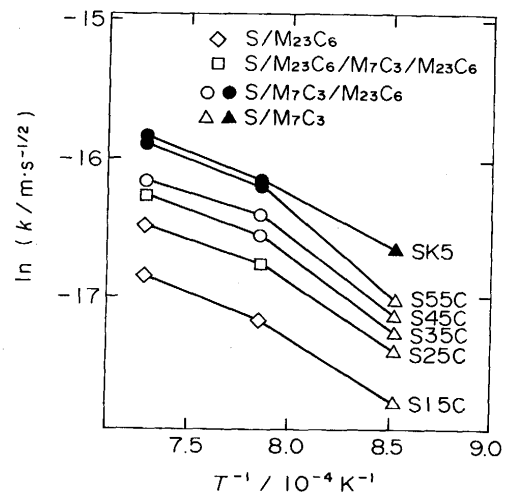


Fig. 8. Relationship between annealing temperature  $T$  and the parabolic growth constant  $k$  of the carbide layer for the carbon steel specimens annealed in molten Pb saturated with Cr.

織ではその箇所を容易に識別できる。Fig. 2のS25C試料の場合は、炭化物層に接した素地部の白く見える帯状の箇所が $\alpha$ および $\gamma$ 固溶体の領域である。SK5試料についても、炭化物層に接した素地部に白く見える箇所が存在しているが、この箇所は $\gamma$ 固溶体である。一般に、 $M_7C_3$ 層に接した素地部には $\gamma$ 固溶体が形成され、 $M_{23}C_6$ 層に接した素地部には $\alpha$ 固溶体が形成される傾向が見られた。

### 3・4 形成層の厚さ

Fig. 7は1273K加熱で形成した炭化物層全体の厚さ $W$ と加熱時間 $t$ の平方根との関係を示す。いずれの試料についても、原点を通る直線関係が認められるので、両者の関係は次式で示される。

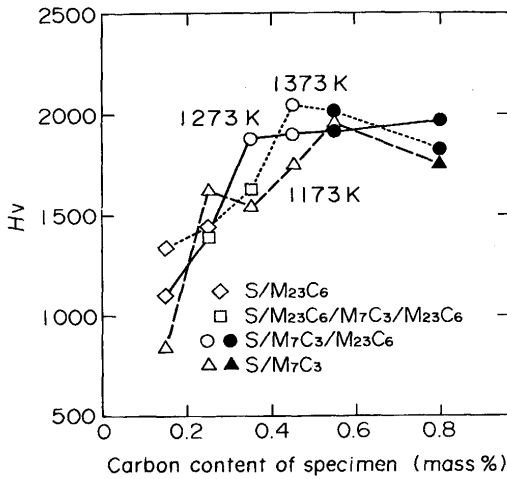


Fig. 9. Relationship between the carbon content of the carbon steel specimen and Vickers hardness  $H_v$  of the carbide layer for the specimens annealed in molten Pb saturated with Cr for 90 ks at 1173, 1273 and 1373K.

$$W = k \sqrt{t} \dots\dots\dots (1)$$

いわゆる放物線則が成立しているの、炭化物層の成長は拡散によって律速されていることがわかる。

Fig. 8 は式 (1) の  $k$ 、すなわち層成長係数の対数と加熱温度  $T$  の逆数との関係を示す。炭化物層の組織が加熱温度や試料の C 含有量によって異なるので、Fig. 3 と同じ記号を用いて図示した。通常、 $k$  の対数と  $T$  の逆数との間には直線関係が成立することが知られているが、そのような関係は認められない。このような結果が得られたのは、炭化物層の組織が温度で異なるので、そのためであると考えられる。 $k$  の値については、同一温度では試料の C 含有量が多いほど大きく、同一試料では高温ほど大きいことがわかる。

### 3.5 形成層の硬さ

Fig. 9 は炭化物層のビッカース硬さ  $H_v$  と試料の C 含有量との関係を示す。測定は炭化物層の断面について行い、厚さ方向の測定値に明確な差が認められなかったので、5~20箇所の平均値を示した。炭素含有量が 0.25% 以下の試料についてかなり低い値が得られているが、これは炭化物層の組織が違うためではなく、炭化物層の厚さが薄いことから正確な値を測定できなかったためである。耐摩耗性を目的として現在工業的に被覆されている TiN 被膜のビッカース硬さが 2400 程度であることを考えると、C 含有量が 0.35% 以上の試料に形成した炭化物層は、硬さがかなり硬いと言って良い。

## 4. 考察

$M_{23}C_6$  相と  $M_7C_3$  相とでは、M と C の原子比から明らかのように、 $M_7C_3$  相の方が C 濃度が高い。また、炭化物層内の C 原子については、鋼素地側から表面側へ向けて拡散す

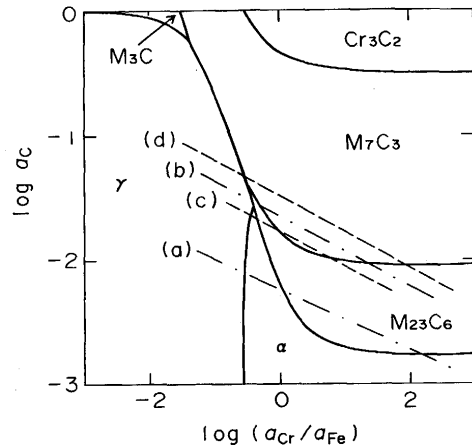


Fig. 10. Relationship between carbon activity  $a_c$  and activity ratio  $a_{Cr}/a_{Fe}$  of Cr to Fe in Fe-Cr-C ternary system at 1373K.

る<sup>7,12)</sup>と考えられている。したがって、Fig. 3 に示した 4 種類の炭化物層、①  $S/M_7C_3$ 、②  $S/M_{23}C_6$ 、③  $S/M_{23}C_6/M_7C_3/M_{23}C_6$  および ④  $S/M_7C_3/M_{23}C_6$  の内②については、鋼素地側の  $M_{23}C_6$  層から  $M_7C_3$  層にかけて濃度が低い方から高い方への拡散、いわゆる uphill diffusion<sup>15)</sup> を C 原子が生じていることがわかる。おそらく、このような拡散を C 原子が生じたのは、相互拡散の駆動力が濃度勾配ではなく、化学ポテンシャルの勾配である<sup>15)</sup>からに他ならない。すなわち、炭化物層内に Fe が拡散侵入したために、濃度が高いほど化学ポテンシャル(あるいは活量)も高いという関係が C 原子について成立しなくなったためであると考えられる。また、そのような領域では拡散経路、すなわち形成相の配列順序が相図における合金相の配列順序と一致する必然性がないので、 $M_7C_3$  層の両側に  $M_{23}C_6$  層が形成された理由についても、同様の原因に基づく可能性がある。

相図からは疑問に思われる 3 成分以上の多相系における相互拡散現象を理解するには、ポテンシャル図の活用が有効である。最近、長谷部<sup>16)</sup>はそのことを例示するために、Fig. 10 に示すような 1373K における Fe-Cr-C 系のポテンシャル図を計算によって求めている。図中の一点鎖線の (a) と (b) は、濃度分布について異常な組織が得られるとして長谷部が示した炭素鋼-Cr 拡散対における拡散経路であり、破線の (c) と (d) は本実験の結果から推測された (a) や (b) 以外の拡散経路である。これらの拡散経路は、いずれも直線で描かれているが、Cr、C および Fe の活量のすべてが同時に減少するような経路であれば、系全体の自由エネルギーが減少するので、直線でなくても構わない。また、これらの拡散経路の違いは炭素鋼の C 含有量の違いに基づき、C 含有量が多い場合は上側、少ない場合は下側の経路をとる。

長谷部によると、拡散が経路 (a) に従えば、 $\gamma/\alpha/M_{23}C_6/\alpha$  のように  $M_{23}C_6$  層の両側に  $\alpha$  層が形成され、(b) に従えば  $\gamma/M_{23}C_6/M_7C_3/M_{23}C_6/\alpha$  のように、 $M_7C_3$  層の両側に  $M_{23}C_6$

層が形成される。この組織を本実験に即して考えるとき、拡散対を組んだ炭素鋼の相が固体のCrではなく、Pb-Cr融液であるので、炭化物層表面の $\alpha$ 層は除外しても構わない。したがって、前述の炭化物層の内の②と③については、それぞれ(a)と(b)の経路を経て拡散が進行したために形成されたものと考えることができる。ただし③については、 $\gamma/\alpha/M_{23}C_6/M_7C_3/M_{23}C_6$ のように、炭化物層に接して $\alpha$ 層が形成された場合の拡散経路は(c)となる。また、④の炭化物層についても、拡散が(d)の経路に従えば、形成されることがわかる。

炭化物層の表面には、Crの活量が融液とほぼ等しい相が形成する<sup>9)</sup>。したがって、①についても(d)の経路を経て拡散が進行するが、炭化物層表面の融液のCrの活量がなんらかの理由で低下したために、Crリッチな $M_{23}C_6$ 相が形成されなかったと考えれば、その出現理由を理解できる。①の組織が出現した1173Kでは、Pb融液のCrの溶解度が0.01 mass%と小さく、その値は1373Kの1/6に過ぎない<sup>6)</sup>。Crの活量の濃度依存性が温度によって異なるので、溶解度の低いことがそのまま活量の低いことにつながらないが、溶解度が低いと炭化物層表面の融液中におけるCr原子が枯渇しやすい。炭化物層の形成に費やされたCrは内部融液からの拡散によって補充されるが、Crの溶解度が小さいとCrの濃度勾配が小さくなるため、補充速度が低下する。既報<sup>17)</sup>の炭素鋼/Cr拡散対では1173Kで $M_7C_3$ 層とともに $M_{23}C_6$ 層も形成したので、そのことを考え合わせると、本実験の1173Kで $M_{23}C_6$ 相が形成されなかった理由については、融液のCrの溶解度が小さいことに起因する可能性が考えられる。

1273および1373Kでの出現組織に関する前述のポテンシャル図による解釈が正しければ、1173K加熱で①の組織だけしか出現しなかった理由についても、ポテンシャル図で合理的に説明できるはずである。しかしながら、1173Kにおいても試料のC含有量によって拡散経路が上下方向に変化する<sup>10)</sup>ので、①の組織だけしか出現しない理由をFig.10に見出すことは困難である。もし、ポテンシャル図通りに拡散が進行したために①の組織が出現したのであれば、おそらく1173Kにおけるポテンシャル図は1373Kのそれと著しく違うものか、あるいは基本的な形状は似ていても各相の境界線が大幅に下方に偏倚したものでなければならない。ポテンシャル図によって、形成したCr炭化物層の組織を完全に説明することは困難であるが、ポテンシャル図がCr炭化物層の組織について、有力な情報を提供していることは間違いない。

## 5. 結論

クロムを過飽和に添加した1173~1373Kの鉛融液中で

炭素含有量が0.15~0.8 mass%の炭素鋼試料を加熱し、表面に形成するクロム炭化物層の組織、厚さ、濃度、硬さなどを調べた。得られた結果は、次の通りである。

(1) 鋼素地をSとすると、加熱温度が1173Kのときは①S/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、1273および1373Kのときは②S/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、③S/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>および④S/Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>で示される炭化物層が形成した。1273および1373Kのときの炭化物層は試料のC含有量の増加に伴って、②→③→④のように変化する。

(2) (1)の①~④のいずれの場合も、炭化物層内にFeが拡散侵入した。Feの拡散侵入量はC含有量が多い試料ほど多い。

(3) 炭化物層の厚さは加熱時間の平方根に比例して増大する。比例定数は試料のC含有量が多いほど、また加熱温度が高いほど大きい。

(4) 形成した炭化物層は1700~2000の高いビッカース硬さを有する。

(5) 本研究に用いたPb-Cr融液浸せき法は、炭素鋼のCr炭化物被覆に適用できる。しかし、被覆層内にポイドが出現したので、耐摩耗性に及ぼすその影響を今後検討する必要がある。

炭化物層の組織を検討する際、九州工業大学の長谷部光弘助教授から有意義なご意見をいただいた。また、実験遂行に際し、同大学院生上本和雄および同大学生内野宏治(現在：東海ゴム(株))両氏の協力をいただいた。諸氏のご厚意に深謝します。

## 文 献

- 金子秀夫：表面处理，日本金属学会，(1961)，30。
- 上田重朋：金属表面技術便覧，日刊工業新聞社，東京，(1976)，1160。
- 新美 格，橋本亀太郎，近藤克己，小山原嗣：金属表面技術，**29** (1978)，449。
- 若松良徳，柴下 泉，下崎敏唯，大西正己：日本金属学会誌，**55** (1991)，805。
- 若松良徳：表面技術，**47** (1996)，488。
- R.P.Elliott：Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 35.
- L.Zancheva, M.Hillert, N.Lange, S.Seetharaman and L.-I. Staffansson: Metall. Trans. A, **9A** (1978), 909.
- Z. Glowacki, K.Jóź wiak and W.Kaluba: Arch.Eisenhüttenw., **52** (1981), 321.
- Z.Glowacki and W.Kaluba: Metall. Trans. A, **13A**(1982), 753.
- W.Kaluba, J.Lesage and J.Foct: Steel Research, **59** (1988), 31.
- S.B.Fazluddin and A.Koursaris: Surface Modification Technologies VIII, ed. by T.S.Sudarshan and M.Jeandin, Inst. Materials, Johannesburg, (1995), 811.
- 安楽敏朗，寺西洋志：鉄と鋼，**77** (1991)，1373。
- O.Kubaschewski: Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, (1982), 31.
- T.Heumann and H.Böhmer: Arch. Eisenhüttenw., **31** (1960), 749.
- L.S.Darken: Trans. Metall. Soc. AIME, **180** (1949), 430.
- 長谷部光弘：まてりあ，**35** (1996)，526。
- Y.Wakamatsu, T.Yoshida, M.Yamane, M.Onishi and T.Shimozaki: Abstracts of The 117th Meeting of JIM, Honolulu, (1995), 236.