

論 文

UDC 669.14-408.3 : 666.293.52 : 620.193.54

ほう化処理した鋼の高温酸化について*

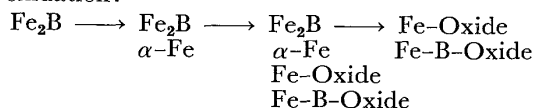
渋谷 佳 男**・遠 藤 隆**

High Temperature Oxidation Behavior of Borided Steel

Yoshio SHIBUYA and Takashi ENDO

Synopsis:

This paper deals with the study of the high temperature oxidation behavior of borided steel and boride at various temperatures and time in air. The low carbon steel was used as the material and the immersion boriding was done with boric acid and potassium borate as sources of boron supply. In the case of heating at high temperature in air, the borided steel was expected to be resistant up to about 700 °C while Fe₂B fully existed. The apparent activation energy 25.1 kcal/mol was obtained for oxide formation of the boride Fe₂B in the temperature range from 700 °C to 900 °C in air. Surface boride Fe₂B changed as follows with the high temperature oxidation:



1. 緒 言

鋼のほう化処理は非常に高い表面硬さを得ることができ、今後機械部品などに応用が広く、随所に使用されるものと考えられる。一方、ほう化処理した鋼の高温酸化については報告が少ないうえ、耐高温酸化性の評価は必ずしも一致しない。大気中で 850°C¹⁾、あるいは 950°C²⁾における耐酸化性は良好である、という説や耐高温酸化性はあまり期待できない³⁾⁴⁾という相反する見解があり、その詳細については不明な点が多い。一方、材料の機械的性質を改善するために、ほう化処理後の熱処理などほう化処理鋼を高温加熱する機会も決して少なくない。

本研究はほう化処理した鋼の高温酸化挙動を明らかにするために、浸せきほう化処理⁵⁾した鋼（ほう化層は Fe₂B 単相）を 200°C~900°C の間で種々の時間大気中加熱し、ほう化物の走査型電顕（以下電顕と略す）観察、重量変化、X線回析によるスケールの組成分析、EPM A 分析などにより高温酸化挙動を検討した。

2. 実験方法

供試材は厚さ 34 mm の熱間圧延後のキャップド鋼から切出し試料とした。試料寸法は約 15 mm×9 mm×3

mm である。Table 1 に試料の化学成分を示す。ほう化処理は Fig. 1 に示すように堅型ニクロム線電気炉を用い大気中にて行なつた。るつぼはステンレス鋼製のるつぼ（内径 φ85 mm×100 mm）で試料がるつぼ底部に密着しないようにニクロム線にて十文字に縛つて処理を行なつた。るつぼはあらかじめ処理温度に加熱、のちに浴を投入完全に熔融状態になってから試料をるつぼ直上で 30 sec 程度予熱し、浴中に浸せき、950°C、3 h および 6 h 保持した。のちに油冷、試料表面に付着した浴をエメリーで軽く研磨、除去した。

浴組成は前報⁶⁾と同様で H₃BO₃: 20wt%, K₂B₄O₇·5H₂O: 40wt%, NaF: 15wt%, K₂CO₃: 15wt%, Mg 粉末: 10wt% で乳鉢にてよく混合し、100°C で乾燥してから供した。

高温酸化試験は、模型電気管状炉を用い小型るつぼ内で大気中加熱を行なつた。試料は任意温度で一定時間保持後、デシケータ中にて放冷し、秤量および観察した。

Table 1. Chemical composition of specimen used (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.07	0.50	0.33	0.009	0.011	0.024	0.016

* 昭和 52 年 5 月 26 日受付 (Received May 26, 1977)

** 静岡県工業試験場 (Prefectural Industrial Research Institute, Shizuoka, 5-9-3 Komagata-dori Shizuoka 420)

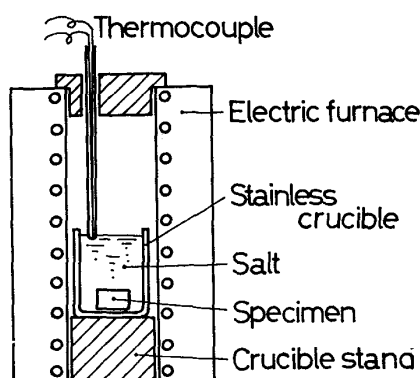


Fig. 1. Experimental apparatus of the boriding.

またほう化物 Fe_2B を抽出、高温加熱し、ほう化物表面の電顕観察を行なった。 Fe_2B の抽出方法は Fe_2B が HCl に対して著しい耐食性⁶⁾を示すことを利用し、ほう化処理鋼の一端を切断、12N- HCl 中に約 20 h 浸せきすることにより素地を溶出させ、 Fe_2B を抽出した。水洗、弱アルカリ溶液洗浄、ドライヤー乾燥の後、各種試験に供した。

3. 実験結果

3.1 高温酸化試料の表面および断面観察

ほう化処理鋼を 400°C から 900°C まで 100°C 間隔でおのおの 1, 3, 8, 16 h 大気中加熱を行ないデシケータ中にて放冷、後に表面観察を行なった。 500°C 、3 h までは加熱前の試料表面の光沢が認められるが 500°C 、8 h あるいはそれ以上の温度、および加熱時間では光沢は認められず薄茶色になった。 800°C で 16 h、あるいは 900°C などの高温になると灰黒色を呈する。

ほう化処理鋼を 800°C 、8 h 以上加熱した場合、試料の直角部(各面の接線部)にき裂が認められた。このようなき裂は、 800°C 、3 h 加熱までは加熱中、あるいは放冷

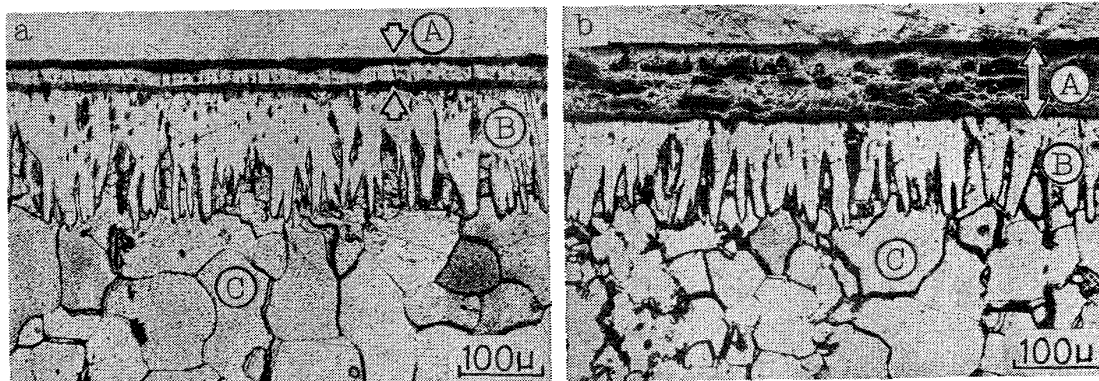
中には生じない。しかし 800°C 、8 h および 16 h 加熱では、加熱中にき裂が生じ、デシケータ内で放冷中にさらにそれが進み、はく離も認められた。 900°C 加熱では、加熱中にき裂が生じ放冷中さらに進むがはく離は認められなかった。

ふくれは、 800°C 、8 h、16 h および 900°C 加熱の場合、試料の平面部に認められたが 800°C 短時間加熱、あるいはそれ以下の温度では認められない。

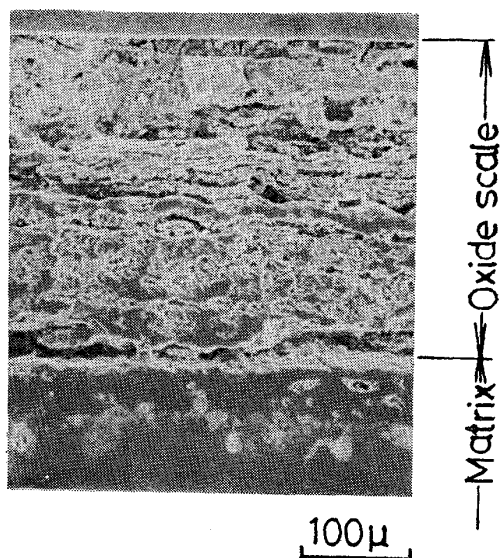
B_4C 、 BCl_3 等を主成分で行なう処理⁷⁾⁸⁾では鋼表面にほう素濃度の高い FeB 層 (B : 16.4wt%)、その内部に濃度の低い Fe_2B 層 (B : 8.9wt%) が生じる。本報ではほう化層は FeB は認められず Fe_2B 単相である。

Photo. 1 は 950°C 、3 h ほう化処理後 700°C 、および 800°C で 16 h 大気中加熱したときの断面組織を示す。 700°C 、16 h 加熱ではほう化層表面に厚さ約 28μ 、 800°C 、16 h では約 92μ の酸化物スケールが認められた。ほう化層表面は侵され、酸化してほう化層の厚さがわずかに減少している。Photo. 2 は 900°C 、16 h 大気中加熱したときの断面組織を示す。 700°C 、 800°C で存在したほう化層は認められず酸化物スケールが大きく成長している。これはほう化物 Fe_2B がすべて酸化物に変化したことを示す。スケールは積層化し多孔質である。またスケールと素地との界面に大きなき裂が認められた。

Fig. 2 は種々の温度で高温酸化したほう化処理鋼断面の E PMA 線分析結果を示す。a, b および c は、おのおの 700°C 、 800°C および 900°C で 16 h 大気中加熱を行なった。a, b については、 Fe_2B に比較して酸化物のピークは、Fe, B の濃度が低下し、O が高くなっている。a, b および c は、おのおの約 35μ 、 95μ および 405μ の厚さの酸化物が認められた。また a, b はおおよそ 150μ 、 120μ の Fe_2B が認められたが c につ



a : 700°C , 16h. b : 800°C , 16h. A : Oxide scale. B : Boride layer. C : Matrix. Etched with 5% Nital
Photo. 1. Cross-sectional optical micrographs of the borided steel which was oxidized at high temperature after being borided at 950°C for 3h.



900°C, 16h. Etched with 1% Nital.

Photo. 2. Cross-sectional scanning electron micrograph of the borided steel which was oxidized at high temperature.

いては Fe_2B は認められない。これは高温になるにしたがい、 Fe_2B の厚さが減じ酸化物の厚さが増大したことを示す。900°C, 16h 加熱では Fe_2B はすべて酸化物に変化している。これらは Photo. 2 の観察結果と同様に高温で酸化することにより Fe_2B が分解、Fe あるいは Fe-B 酸化物に変化したことを示す。

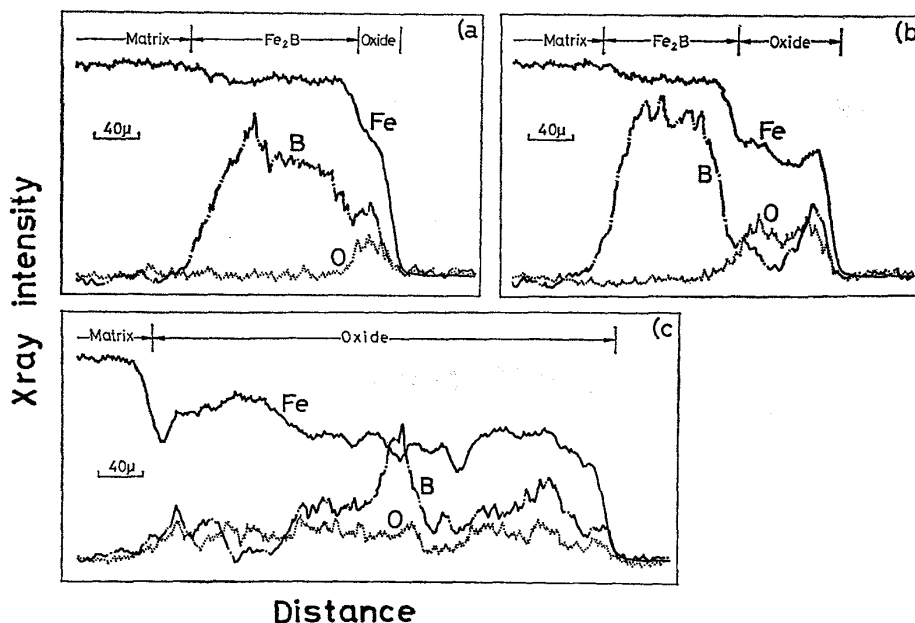
3.2 高温酸化したほう化物の電顕観察

抽出したほう化物の微片を種々の温度、時間にて大気

中加熱を行ない、素地側からほう化物を観察することによりほう化物がどの程度、高温に耐え得るか検討した。

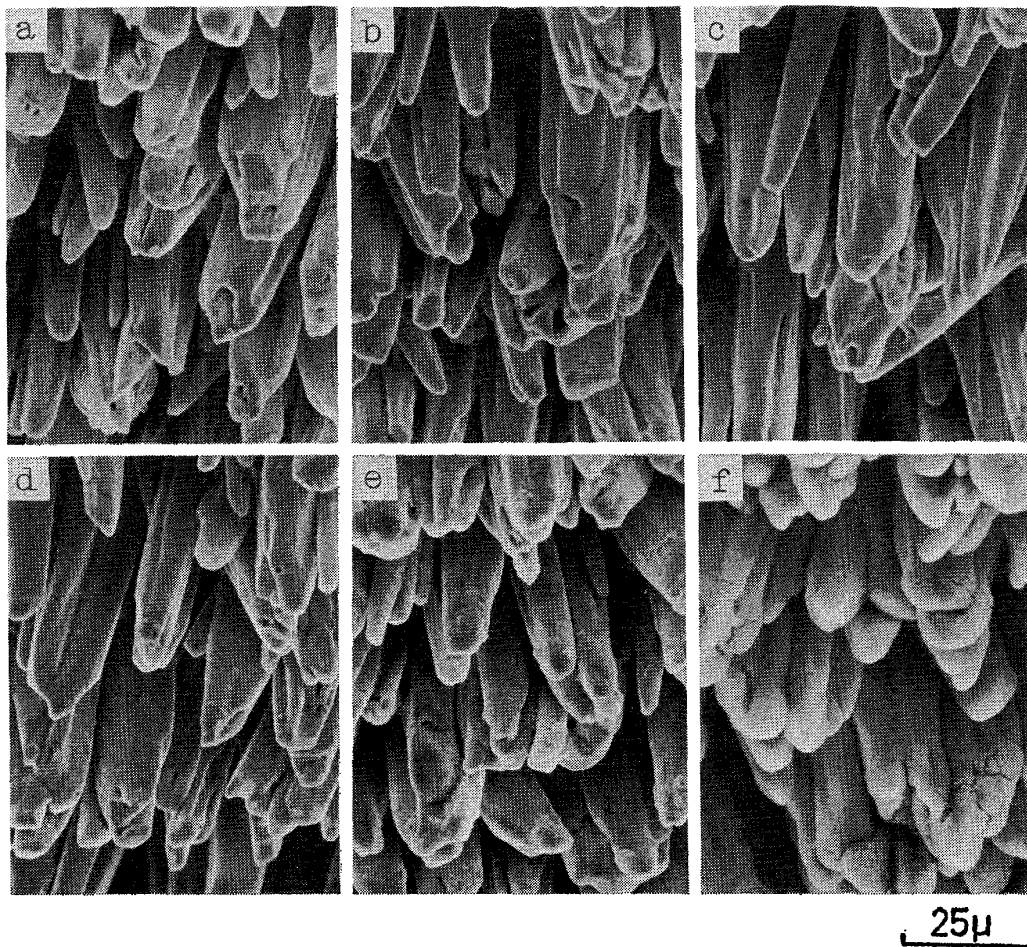
ほう化物のみを加熱した場合、ほう化物がくい状であるため、大気にふれる表面積が大きく、かならずしもほう化処理鋼の高温酸化挙動と一致しない。しかしほう化物がどの程度高温に耐え得るかのめやすにはなる。Photo. 3 は、200°C ~ 600°C まで 100°C 間隔でおおの 1h 大気中加熱したほう化物 Fe_2B の電顕写真である。400°C までは、未加熱とほとんど同じで変化は認められない。しかし 500°C では Fe_2B の先端がわずかに変化し、600°C になると先端が丸くなり、高倍率 (1000 倍) で観察すると微細な割れが認められた。

Photo. 4 は 700°C で種々の時間大気中加熱したほう化物 Fe_2B の電顕写真である。抽出したくい状ほう化物の径はおおよそ $10\mu \sim 20\mu$ 程度であり、先端は尖っている。5 min 加熱では先端がわずかに丸くなる傾向が認められた。また、くい状ほう化物の表面は微細な凹凸が生じシワ状を呈した、しかし割れは認められない。これらは後述の X 線回析結果に示すように加熱により Fe_2B から $\alpha\text{-Fe}$ が析出、 $4\text{Fe}_2\text{B} + 3\text{O}_2 \rightarrow 8\text{Fe} + 2\text{B}_2\text{O}_3$ の反応が生じている。あるいは Fe_xO_y , $\text{Fe}_x\text{B}_y\text{O}_z$, などの化合物が生じていると考えられる。10 min 加熱になるとほう化物表面のシワ状凹凸がさらに激しくなりほう化物に割れが生じた。最初に認められる割れは、くい状ほう化物にそつた縦方向が多い。また 30 min 加熱になると割れが四方にジグザグ状に進む。1 h 加熱ではさらに割れが



a : 700°C, 16h b : 800°C, 16h c : 900°C, 16h

Fig. 2. Line analysis patterns of the EPMA from cross sectional borided steel which was oxidized at high temperature.



a : Before heating. b : 200°C. c : 300°C. d : 400°C. e : 500°C. f : 600°C. Tilting angle 30°.

Photo. 3. Scanning electron micrographs of the boride Fe_2B which was heated in air for 1h at various temperatures.

進みくい状ほう化物が崩壊した箇所も認められた。

3.3 重量増加, 活性化エネルギー

Fig. 3 はほう化処理鋼, および未処理鋼を種々の温度, 時間にて大気中加熱した場合の試料の重量増加を示す。加熱は断続加熱で同一試料を用い, 各時間ごとにデシケータ中放冷したのち秤量した。断続加熱は連続加熱に比べ酸化物スケールのき裂, はく離を促進させ耐酸化性に不利に作用する⁹⁾といわれている。

図から明らかなようにほう化処理鋼は未処理鋼に比較し高温酸化による重量増加は少なく耐酸化性は良好である。これは明らかにほう化物が金属の保護被膜として作用していることを示す。ほう化処理鋼と未処理鋼との重量増加の比は 3 h 加熱の場合, おおよそ 700°C で 1/6, 800°C で 1/4 である。また未処理鋼 800°C, 1h と処理鋼 900°C, 5h 加熱の重量増加量がほぼ等しい。

ほう化処理鋼を大気中加熱し, Fe_2B 表面上に生じる酸化物形成の見かけの活性化エネルギーの概算値を求めた。一般に酸化皮膜の膜厚が 1000 Å 以上のものは放物線則に従がうとされている。本実験の範囲でも Fig. 3

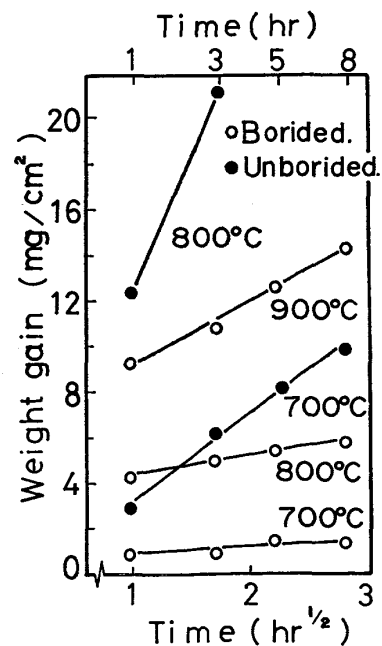
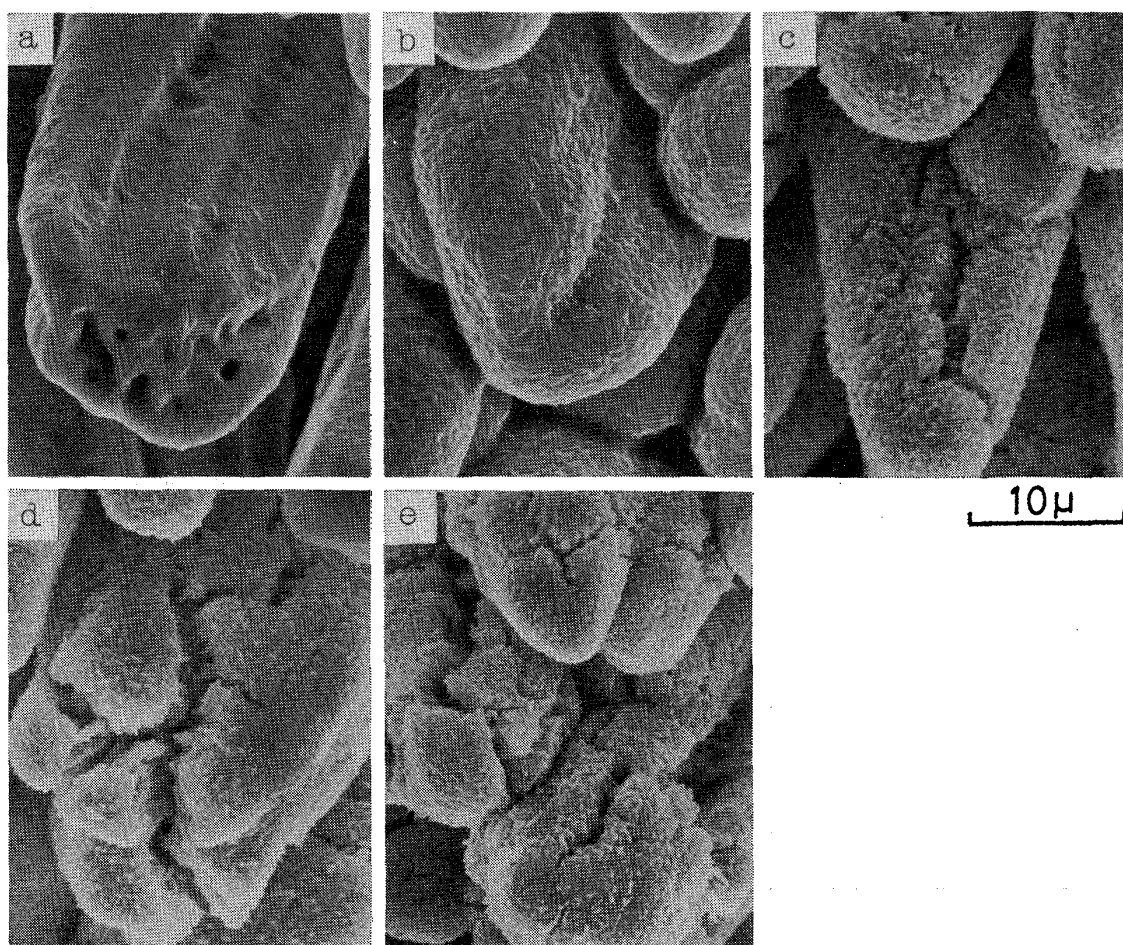


Fig. 3. Relationship between the weight gain of the various specimens and the heated temperature or time. The boriding was made at 950°C for 6h.



a : Before heating. b : 5min. c : 10min. d : 30min. e : 1h. Tilting angle 30°.

Photo. 4. Scanning electron micrographs of the boride Fe_2B which was heated in air for various times at 700°C .

に示すように実験的には重量増加-時間線図は、ほぼ放物線則に従うと考えられる。放物線則は次式で示される。

$$x = k \cdot t^{1/2}$$

ここで x : 重量増加, k : 酸化速度定数, t : 加熱時間である。また酸化速度定数 k と温度 T との関係は次のアレニウスの式¹⁰⁾によって示される。

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ここで A : 比例定数, Q : 活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 絶対温度である。

したがって、両辺を対数で示すと $\log k$ と $1/T$ の傾きが $-Q/4.575$ に等しい。Fig. 4 に $\log k$ と $1/T$ との関係を示す。これより Q , すなわち Fe_2B の酸化物形成の見かけの活性化エネルギーとして、 25.1 kcal/mol を得た。

3.4 X線回折

Fig. 5 は 950°C , 3h ほう化処理後, 800°C , 8h 大気中加熱, 後空冷した場合, はく離した酸化物スケール:

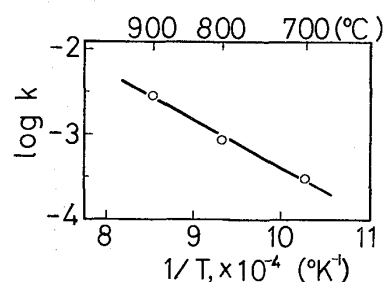


Fig. 4. Relationship between the $\log k$ and the $1/T$.

a, および素地部: b のX線回析図を示す。スケールは乳鉢にて粉碎し回折用試料とした。はく離したスケールの回折結果は、いくつかの不明線が認められる。しかしほう化物 Fe_2B はすべて、Fe 系, Fe-B 系酸化物に変化した。不明線は Fe, Fe-B あるいは B 系の酸化物と考えられる。一方、素地部からは Fe_2B (002), $\alpha\text{-Fe}$ (110) が強く現われ、ほかには $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe-B 系酸化物が認められた。

Fig. 6 は高温酸化したほう化処理鋼の断面図を示す。

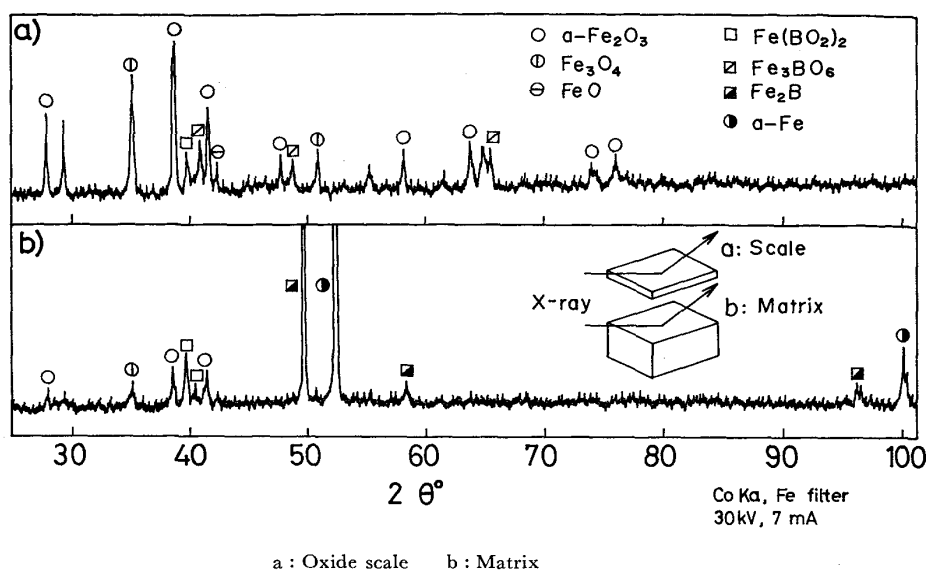
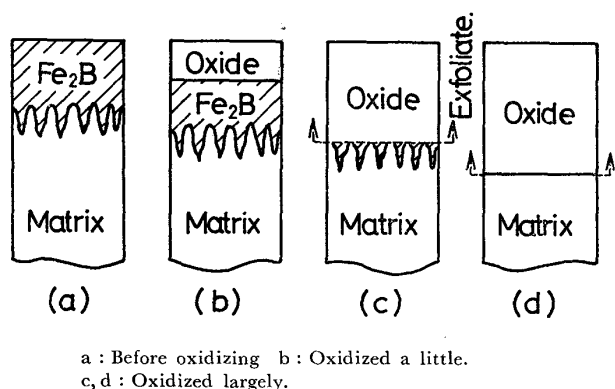


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the exfoliated oxide scale and matrix which were heated in air at 800°C, for 8h after being borided at 950°C for 3h.



a: Before oxidizing b: Oxidized a little.
c, d: Oxidized largely.

Fig. 6. Cross-sectional patterns of the borided steel which was oxidized at high temperature.

aは未加熱, bは酸化の初期で Fe_2B 表面が分解, 一部酸化物に変化している. cは酸化がさらに進み, ついにはdのようにすべて酸化物になる. Fig. 5, bの結果は, Fig. 6, cの点線の部分ではく離したことを示している. 高温加熱したほう化処理鋼に急激な温度変化を与えた場合, スケールと素地との熱膨張係数の差などにより Fig. 6のc, dの素地部とスケールの界面からはく離すると考えられる.

Table 2は, 種々の温度, 時間で大気中加熱したほう化処理鋼表面のX線回折結果を示す. 950°C, 3h処理されたほう化処理鋼表面は Fe_2B 単相である. 400°Cで1, 3, 8hおよび500°C, 1h加熱の場合, ほう化層表面は未加熱のものと同様で Fe_2B のみであつた. 400°C16hおよび500°C, 3h以上では Fe_2B と $\alpha\text{-Fe}$ が認められた. 温度, 加熱時間が増加するにしたがい $\alpha\text{-Fe}$ の強度が増加している. これは Fe_2B より $\alpha\text{-Fe}$ が析出

Table 2. X-ray diffraction result of the borided steel surface which was heated in air at various temperatures and times.

A B C	400				500				600				700				800				900				D
	1	3	8	16	1	3	8	16	1	3	8	16	1	3	8	16	1	3	8	16	1	3	8	16	
Fe ₂ B	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
α-Fe				△		△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	
α-Fe ₂ O ₃																									
Fe ₃ O ₄																									
FeO																									
Fe(BO ₂) ₂																									
Fe ₃ BO ₆																									
Unknown line														3.50	3.50					3.41	3.51				
														2.62	2.62	2.62	2.62			2.62	2.62	2.62	2.62		
																								1.39	

Intensity of diffraction line ○ > □ > △

A: Heated temperature, °C. B: Heated time, h. C: Detected composition. D: Borided specimen. E: Unborided specimen.

したことを示す. 600°C, 8hになると酸化がさらに進み $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が認められ加熱時間が増すにしたがつてX線強度が増加している. また $d = 2.62\text{\AA}$ に不明線が認められ, 700°C加熱になると, 長時間になるほど強度が増加している. これは明らかに酸化物と考えられるが, Fe系, Fe-B系あるいはB系が定かでない. また $3.50\text{\AA}$ にも不明線が認められた.

700°C加熱までは表面は Fe_2B が主体である. しかし800°C加熱になると酸化は急激に進み表面組成が大きく変化している. 1h加熱では $\alpha\text{-Fe}$ が, それ以上の時間, 温度では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主体になる. しかしこれはX線が侵入する表面部のかぎられた範囲の分析であり, 酸化物スケール全体では種々の酸化物から成っている. 事実, Fig. 5, aに示したように, はく離したスケールを乳鉢にて粉碎すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主体ではあるが表面分

Table 3. Comparison between the linear thermal expansion coefficient of the boride and oxide or the boride and matrix.

Elements	Linear thermal expansion coefficient. $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Temp. range $^{\circ}\text{C}$	A/B	C/D
Fe_2B	7.85 ¹¹⁾	200~600	0.53	1.95
Fe	15.3 ¹²⁾	0~900	1.03	—
Fe_2O_3	14.9 ¹²⁾	200~900	—	—

A/B: Thermal expansion coefficient of the elements/Thermal expansion coefficient of the Fe_2O_3 .

C/D: Thermal expansion coefficient of the Fe/Thermal expansion coefficient of the boride.

析では認められなかった種々の組成が検出された。

900°C, 1, 3 h 加熱になると表面部は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のみで 8, 16 h 加熱になると他の Fe 系, Fe-B 系酸化物が認められた。16 h 加熱では最表面の X 線回折, 前述 Photo. 2 での断面観察でも Fe_2B は認められない。このように 900°C の長時間加熱では Fe_2B はすべて酸化物に変化した。ほう化処理鋼は表面が高硬度であり耐摩耗性である, といわれているがこのようにほう化物が消失し, すべて酸化物に変化すると耐摩耗性はもはや期待できないと考える。

4. 考 察

Table 3 はほう化物と酸化物, およびほう化物と素地の熱膨張係数の比較を示す。本研究によれば, 高温酸化を受けたほう化処理鋼表面は Fig. 6, b に示したように素地, Fe_2B , 酸化物が 3 層状を成している。酸化物は Fe 系, Fe-B 系など実際には複雑な層を形成しているが 800°C, 900°C の高温では最表面は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主体である。Fe と Fe_2O_3 の熱膨張係数の比は 1.03 で比較的 1 に近い値である。 Fe_2B の熱膨張係数は 7.85×10^{-6} で Fe および Fe_2O_3 のそれに比較して小さい。また C/D が 1, あるいは 1 よりわずかに低い値の場合, 素地とほう化物との密着性が最も良好である。 Fe_2B の場合, 1.95 で素地の方が膨張が大きく, 熱膨張係数の差のみを考えると Fe- Fe_2O_3 界面より Fe- Fe_2B 界面の方がはく離しやすいと考える。

本研究では, はく離したスケール, および素地の X 線回折結果より Fe_2B がすべて酸化物に変化 (Fig. 6, a) した場合は勿論, Fe_2B が一部残っている状態 (Fig. 6, c) でも, 酸化物との界面ではく離が認められた。

はく離の明確な挙動は, Fe_2B に生ずる酸化物の組成が多種でその物性を十分把握できないこと, およびくい状ほう化物が素地にくい込んでいるためより複雑なことなどにより正確な結論は得がたい。

ほう化物 Fe_2B の酸化挙動を把握することは, ほう化処理鋼の酸化挙動を論ずるうえで重要である。Photo. 4

より加熱したほう化物が微細なくい状を呈し表面積が大きく割れやすい環境にあつたのはいなめないが, このような激しい割れはほう化物表面上に生じた化合物との熱膨張係数の差が主原因とは考えにくく, やはり Fe_2B 自身が熱に耐えられず割れ, 崩壊したと考える。これはくい状ほう化物 Fe_2B 自身は, 700°C で容易に割れ, 崩壊が生じることを示す。しかし一方, ほう化処理鋼を 700°C で 1 h 加熱した場合, 表面は Photo. 4, e に示したような激しい割れ, あるいは崩壊は認められなかった。この理由としては, 前述したように, ほう化処理鋼表面とくい状ほう化物とでは, 酸化雰囲気に接する表面積が異なること, およびくい状ほう化物が素地にくい込んでいるためほう化物にき裂が生じて崩壊, はく離が生じにくいこと, が考えられる。

ほう化処理鋼の加熱では, Photo. 1, Fig. 3 に示したように 16 h 加熱でも酸化物スケールの厚さが 28 μ 程度, また重量増加も 8 h 加熱の場合, 未処理鋼の約 1/7 である結果より Fe_2B が母材の酸化速度を著しく遅らせている事実は明らかである。この結果は, Fe_2B あるいは Fe_2B が分解し, 生成した酸化物が素地の保護被膜として作用していることを示す。しかし一方, ほう化処理鋼は 700°C 加熱でも確実に酸化が進行するが, その速度は未処理鋼に比べ著しく小さいといえる。

重量増加測定については, 酸化時間が 8 h 以下について行なつたが本研究の範囲では, 長時間酸化後の耐酸化性被膜の状況が不明であり, 長時間酸化についても検討する必要がある。

X 線回折結果からは, ほう化処理鋼は 700°C 加熱までは表面は Fe_2B が主体である。 Fe_2B が存在する間は Fe_2B が保護被膜として作用するため良好であるが 800°C 加熱になると表面組成が大きく変化し 900°C では, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が主体になる。このように酸化物が主体になると酸化物が安定なものでないかぎり金属の保護性は期待できない。 Fe_2B が酸化し Fe と B_2O_3 に分解したと仮定すると B_2O_3 はガラス質で 1000°C 程度までは保護的である, といわれ B_2O_3 が連続被膜を形成する範囲では

一応保護的と考える。しかし本研究の範囲では B_2O_3 の正確な確認はできなかったが高温加熱することにより試料直下のルツボ底部に透明なガラス質の付着物が認められた。これは加熱によりほう化处理鋼表面から B_2O_3 が溶出したと推察される。

以上を総括すると、ほう化处理鋼を加熱した場合 Fe_2B が存在する範囲では未処理鋼に比べ著しく耐酸化性である。また酸化により Fe_2B が消失しても耐酸化性被膜 B_2O_3 が存在し、連続被膜を形成する範囲では、耐酸化性は期待できると考える。しかし本研究では、ガラス質の付着物が生成したが溶出してしまい耐酸化性には寄与しなかったと推察される。

重量増加測定では $800^\circ C$ 加熱の場合、著しく耐酸化性である。しかしこれは Fe_2B が存在する範囲の測定であり、X線回折結果より $800^\circ C$ 以上では Fe_2B が急激に酸化される結果、 $800^\circ C$ 以上では長時間加熱に対して耐酸化性はあまり期待できないと考える。

本研究では $700^\circ C \sim 900^\circ C$ の範囲でほう化物 Fe_2B の酸化物形成の見かけの活性化エネルギーは 25.1 kcal/mol を得た。Fe 中への酸素の拡散の活性化エネルギーは α 相 (実験温度範囲: $700^\circ C \sim 900^\circ C$) の場合 $10.1 \text{ kcal/mol}^{13)}$ で 25.1 より低い値を示す。これは実験方法が同一ではないがほう化处理することにより酸化の反応速度が小さくなりほう化物が金属の保護被膜として作用していることを示す。

5. 結 言

ほう化处理鋼、およびほう化物を種々の温度、時間、大気中にて加熱し高温酸化挙動を検討した結果、次のような結論を得た。

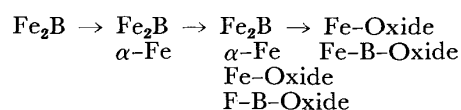
1) ほう化处理鋼を大気中にて加熱した場合、 Fe_2B が十分に存在する $700^\circ C$ 程度までは耐酸化性は期待できる。また $800^\circ C$ 以上では Fe_2B が急激に酸化される結果、長時間加熱に対しては耐酸化性はあまり期待できないと考える。

2) 抽出したくい状ほう化物 Fe_2B の微片は比較的熱

に弱く $700^\circ C$ 、1 h 大気中加熱により激しく酸化し、崩壊も認められた。

3) 高温加熱したほう化处理鋼表面が急激な温度変化などではく離する場合、ほう化物がすべて酸化物に変化した場合はもちろん、ほう化物が存在する場合も酸化物スケールと素地あるいはほう化物との界面からはく離すると考えられる。

4) ほう化处理鋼を高温酸化させることによりほう化物 Fe_2B 表面はおおよそ次のように変化した。より高温長時間加熱になるほど右に変化する。



5) 大気中 $700^\circ C \sim 900^\circ C$ の範囲でほう化物 Fe_2B の酸化物形成の見かけの活性化エネルギー、 25.1 kcal/mol を得た。

文 献

- 1) エリ・エス・リヤホヴィッチ、他：金属の保護被覆、(1968), p. 127, 日ソ通信社訳
- 2) ヴェ・ペ・グルホフ：鉄と鋼のボロナイジング、(1970), p. 108, 日ソ通信社訳
- 3) 藤井京子, 片桐敏夫, 荒木 峻：金属学会誌, 38 (1974), p. 698
- 4) 鳥井強三, 朝倉 巽, 仲川政宏, 小松 登, 新井透, 遠藤淳二：鉄と鋼, 59(1973), p. 1287
- 5) 渋谷佳男：材料, 25(1976), p. 336
- 6) 渋谷佳男：材料, 26(1977), p. 120
- 7) 牟田明德, 戸田堯三, 島軒治弥：金属学会誌, 31 (1967), p. 296
- 8) 高本信次郎, 片桐敏夫, 藤井京子, 片桐義雄：金属学会誌31(1967), p. 338
- 9) 鈴木, 川端, 須永：学振 123 委報告 15(1974), p. 51
- 10) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 466
- 11) M. DEGER, M. RIEHLE, and W. SCHATT: Neue Hütte, 17(1972), p. 341
- 12) R. F. TYLECOTE: JISI, 196(1960), p. 135
- 13) W・ヒュームロザリー：鉄鋼物性工学入門, (1968), p. 289, 平野訳