BCl₃ による純鉄のほう化処理について*

高 本 信次郎** 片 桐 敏 夫**
藤 井 京 子** 片 桐 義 雄**

Nobujiro Takamoto, Toshio Katagiri, Kyoko Fujii and Yoshio Katagiri: The Boronizing of Iron. With the object of surface-hardening, boronizing of iron with a mixture of H₂ and BCl₃ gas was studied. The results were as follows:

Microscopic examination of the microsection taken from the cross-section of the specimen showed that the boride film consisting of two layers was formed above 600°C. The microhardness of the boride layer was about 2000~2200 on the surface, 1600~1900 in the outer layer and 1300~1500 in the inner layer. And each layer had a little gradient in microhardness. The results of X-ray analysis showed that the outer layer was FeB and the inner layer was Fe₂B, and that in each layer the C-axis of crystals grew up in a direction perpendicular to the surface.

(Received September 24, 1966)

I. 緒 言

金属のほう化処理に関する研究^{(1)~(4)}はかなり古くから行なわれているが、ガスをを用いた研究⁽⁵⁾⁽⁶⁾は極く最近の

ことである。気相におけるほう化処理では処理温度、拡散剤の濃度など比較的簡単に制御でき、かつほう化層の生成も顕著であろうと考えられる。本報では BCl₃ を用いてその低沸点を利用して H₂ との混合気流中で純鉄のほう化処理をおこなった結果について報告する。なお実験に使用し

** 東京都立大学工学部 (The Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

* 1965 年 4 月本会東京大会に発表; BCl₃ による金属のほう化処理 (第 2 報)

(1) 加瀬: 本誌, 2 (1938), 262.

(2) 河上: 金属学会会報, 4 (1965), 623.

(3) N.S.Gorbunov: *Diffuse Coatings Iron and Steel*, (1958), 80.

(4) A.N.Minkevich: *Metal Sci. & Heat treatment of Metals*, 718 (1961), 347.

(5) М.А.Пчелкина, Ю.М.Ляхтин: *Металло-Веп И.Терм Обработка Металл*, 7 (1960), 40.

(6) М.А.Пчелкина, Ю.М.Ляхтин: *Извест Вуз Чер Металл*, 7 (1960), 166.

た BCl₃ は B₂O₃ と C との焼結材に Cl₂ を作用させて製造したが、この方法については前報⁽⁷⁾に報告した。

II. 試料および実験方法

実験に用いた装置の概略を Fig.1 に示す。試料は電解鉄を高周波誘導炉で真空熔解し鍛造後 5×5×10 mm の試

① flow meter ② trap ③ conc-H₂SO₄ ④ flow meter ⑤ electric furnace ⑥ specimen ⑦ transformer ⑧ thermometer

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

片を作成し、950°C、2 hr 真空焼鈍後、エメリー 05 まで研摩しアセトンで脱脂したものを用いた。試料を反応管内（ノズルの先端から常に 1.5~6.0 cm の一定位置）に入れ装置内の空気をアルゴンガスで、置換後炉を所要温度に上げ H₂ および BCl₃ の混合ガスを H₂=0.95 mol%, BCl₃=0.05 mol%, 全ガス量 1 mol/hr の一定値で流し、種々時間ほう化処理をおこなったのち BCl₃ をしや断し、試料はそのまま H₂ のみの気流中で炉冷した。

III. 実験結果および考察

1. ほう化層深さと重量増加に対する温度の影響

処理時間を 1 hr に一定とし処理温度を 500~1100°C の範囲で 100°C 間隔で変化させた場合のほう化層深さの対数と絶対温度 (T) の逆数との関係を Fig.2 に示す。Fig.2 においてほう化層深さは 900°C 付近において不連続とな

Fig.2 Effect of temperature for thickness of boride layer and weight gain at 1 hr.

る二組の直線にそつて変化していることがわかる。すなわちいずれの場合もほう化層深さをそれぞれ P_1 , P_2 とすると絶対温度 (T) との間には、 $P_1=A_1e^{-B_1/T}$, $P_2=A_2e^{-B_2/T}$ (A_1 , A_2 , B_1 , B_2 は常数) なる関係が成立すると見なすことができる。

重量増については、試料表面はほう化層とは異なる黒色の微粉でおおわれるため、これをバフ研摩により除去したのち、直示天秤で測定したが、この微粉除去の程度により、Fig.2 の×印のようにかなりのばらつきを示し、処理時間と重量増との間に関係は認められるが、明確な直線関係は得られなかった。

2. ほう化層深さと時間の関係

ほう化温度を 900°C に一定とし処理時間 t とほう化層深さ P との関係の両対数をとつて図示すると、Fig.3 の

Fig.3 Relation between time and thickness of boride layer.

ようになる。この場合得られた直線はその勾配が、ほぼ $1/2$ であるから P と t との間には $P=K\sqrt{t}$ (K は常数) なる関係が成立する。したがつてほう化層の形成は拡散の放物線則にあてはまるものと考えられる。

3. ほう化層のエッチングおよび顕微鏡観察

純鉄試料を 600°C 以上の温度でほう化処理をおこないその断面を顕微鏡で観察すると試料表面に垂直な方向へ鉄素地の粒内、粒界をとわず特徴ある針状のほう化層が形成される。Photo.1 にこれを示す。このほう化層は腐食液によつて層の現われ方が異なる。すなわち Photo.1(a) は 1% 硝酸アルコールでエッチングしたものでほう化層はほとんど腐食がおこなわれず単層として現われる。このように硝酸アルコールでは素地の組織が明瞭となるため層の深さ測定には簡便な方法として利用することができる。またエッチングを長くするとかすかに二層として区別できるがほう化層、素地とも汚なくなる。著者らはこの二層を明瞭に区別するための腐食を種々試みた。その結果黄血塩 1g、赤血塩 10g、苛性加里 30g を水 100 cc に溶解した液で温度 60°C において 15 秒間エッチングすることによつて Photo.1(b) に示すような組織を得た。この試薬 (以下 p.p.p 試薬と称する) は素地を侵さずほう化層は外層が青色に内層が

(7) 高本, 片桐, 藤井: 本誌, 30 (1966), 915.

黄褐色に着色し二層として明瞭に識別できる。その結果内外両層とも、同様な針状層を呈していることがわかった。

くにしたがつて FeB による回折線が消失し Fe_2B (002) の回折線が現われる。そして最後には (5) の地鉄 (αFe) によ

(a) Boronized at 900°C for 2 hr. Etched by 1% nital. ($\times 120 \times 4/5$)
 (b) Boronized at 900°C for 2 hr. Etched by p.p.p.sol. ($\times 120 \times 4/5$)
 (c) Boronized at 700°C for 1 hr. Etched by p.p.p.sol. ($\times 480 \times 4/5$)
 Photo.1 Microstructure of boride layers formed on pure iron.

さらにこの試薬を用いて種々の処理温度、処理時間において形成したほう化層を着色した結果、純鉄試料表面のほう化層は常に Photo.1 (b), (c) と同様な二層の針状層からなっていることを確認した。

4. ほう化層の X 線回折

ほう化処理による生成物の同定をおこなうため、X線回折をおこないその結果を Fig. 4 に示した。すなわち (1)

Fig.4 X-ray diffraction lines obtained from boride layer formed on pure iron.

はほう化試料表面から得た回折図形であり ASTM diffraction data No.3-0957, 3-1053, 6-0696 と比較の結果、ほとんどは FeB による回折線である。(2) (3) (4) は試料表面を順次切削し、その面について回折したもので内部にい

る回折線となる。このことから表面層は FeB からなり内部層は Fe_2B からなる結晶構造を有するものと考えられる。また Fig.4 で内部にいくにしたがつて FeB(002) 以外の回折線は早く消失し FeB(002) のみが内部まで現われ、 Fe_2B については (002) のみが現われていることがわかる。つぎに上述の試料表面に直角の側面から得た回折図形を示すと Fig.5 のようになり、FeB(002) および Fe_2B (002) の

Fig.5 X-ray diffraction lines obtained from cross section of boride layer.

回折線は全くみられず Fe_2B (200) の回折線が現われる。以上の結果を総合してみると Fe_2B は試料表面に垂直な方向に C 軸が規則正しく配列しているものとみなされる。また FeB は試料表面付近ではその結晶方向に規則性はみられないが内部にいくにしたがつて Fe_2B 同様な方向性を有するものと推定される。

5. ほう化層の硬度

純鉄表面に生成したほう化層の組成は X 線回折の結果 FeB と Fe_2B の二層よりなることがわかったがこれらの層の硬さおよびほう化層と素地との境界付近の性質変化などが考えられるので微小硬度計で硬さの測定をおこなった。測定箇所は両層とも、それぞれ中間辺を 20~30 箇所を測定した結果 FeB(外層)は 1600~1900, Fe_2B (内層)1300~1500、表面は 2000~2200 となり素地そのものの硬さに比較してはるかに高い値となる。また Photo.2 に示すように、 Fe_2B およびほう化層近傍における地の硬度は、それぞれわずかながら表面から内部に向つて硬度勾配のあること

が認められる。

FeB は圧痕のくずれなどのため測定しにくく、Fe₂B のよ

(a) boride layer (b) matrix
Photo.2 Gradient of microhardness.

Fig. 6 Resistance of boride layer to corrosion for some acids at 30°C.

うな勾配は不明であつたが層内よりも表面硬度が高いことからやはり硬度勾配があるものと推定することができる。

М.А.Пчелкина⁽⁶⁾によればそれぞれの層にはほう素の濃度勾配があるといわれ Fe₂B 層における硬度勾配はこの層

のほう素濃度に起因するものと考えられる。

6. ほう化層の耐食性

ほう化処理を施した試料表面は、黒色の層で覆われ一般には酸に対する耐食性が良好であるといわれているが、濃淡の硫酸、塩酸、硝酸に対してどのような耐食性を示すか調べた。

試料は純鉄を 900°C 2 hr 処理しほう化層が約 130 μ 程度のものを用い、それぞれ 200 cc の腐食液を入れた 300 cc の広口びんを 30°C の恒温槽に保ち 5, 10, 24 hr における重量変化を直示天秤で測定した。その結果を Fig. 6 に示したが硫酸、塩酸に対しては濃淡のいずれにもよい耐食性を示し、24 hr における減量は数 mg/cm² 程度である。しかし 10% 硝酸に対しては 30 分ですでに 50 mg/cm² となり濃硝酸には一層激しく侵され全く耐えることができないことが判つた。

IV. 総 括

BCl₃ と H₂ の混合ガス中で鉄表面のほう化処理をおこないつぎの結果が得られた。

(1) ほう化層は処理温度約 600°C から形成される。

(2) 処理時間を一定とし、温度を変化させた場合、ほう化層深さ P と絶対温度 T との間には $P = Ae^{-B/T}$ なる関係があり、900°C 付近で不連続となる。

(3) 処理温度を一定とし、時間を変化させた場合、ほう化層深さ P と時間 t との間には $P = K\sqrt{t}$ なる関係がある。

(4) p.p.p. 試薬によるエッチングでほう化層は二層に識別され、X線回折の結果、外層は FeB、内層は Fe₂B よりなり表面に垂直な方向に C 軸が規則正しく配列していることが判つた。

(5) ほう化層の硬度は表面約 2000~2200、FeB 層 1600~1900、Fe₂B 層 1300~1500 であるが、各層にはそれぞれ硬度勾配のあることが認められる。

(6) 耐食試験の結果ほう化層は HCl、H₂SO₄ に対しては、その濃度の如何にかかわらず良好であつたが HNO₃ には激しく侵された。