B₄C-アルカリ金属炭酸塩による鉄鋼のほう化*

牟田 明德** 戸田 堯三** 島 軒 治 弥**

Akinori Muta, Gyoza Toda and Haruya Shimanoki : Boronization of Steel Surfaces by B₄C-Alkali Metal Carbonates. Previously we reported about a new surface hardening method using B₄C-NaOCN. As NaOCN is decomposed to Na₂CO₃ at about 600°C, we used Na₂CO₃ and other alkali metal carbonates (K₂CO₃, BaCO₃). This method is as follows: (1) Coating on the specimen heated to about 150°C, followed by boronizing in B₄C powder, and (2) boronizing in B₄C-alkali metal carbonates mixed powder. In the latter case, the thickest boronized layer is obtained by boronizing in B₄C-20% Na₂CO₃ mixed powder, namely about 0.35 mm at 1000°C for 5 hr. Using the same mixed powder repeatedly, the ability of boronizing is reduced gradually. The characteristics of boronized steels are the same as that boronized by B₄C-NaOCN method reported previously. By boronizing of steels at 1000°C for 5 hr, 1.6% in mean linear expansion is observed. Applications of this method to practical machine parts show satisfactory results.

(Received November 11, 1967)

I. 緒 言

熔融 NaOCN 浴に浸漬した鉄鋼試料を, B₄C 粉でつつみ, 密閉空気中で加熱処理する新しい固体ほう化法について前報⁽¹⁾で紹介した。この方法は, 従来の B₄C-B₂O₃⁽²⁾, B₄C-Na₂HB₃O₇⁽³⁾ 混合粉による処理方法に比し, 厚いほう化層が得られ, またほう化処理後のほう化剤粉末の固化現象が少なく, ほう化試料の取り出しがきわめて容易であるという特徴をもっている。しかし, 約 550°C の NaOCN 浴浸漬, 試料表面への NaOCN 被膜付着の均一性などの点におい

て, 滲炭あるいは窒化法などの表面硬化法に比し若干複雑な処理方法であつた。

一方, NaOCN は空気中約 600°C でつぎのいずれかの式にしたがつて分解すると考えられている。

この分解によつて生ずる物質は, どちらも最終的に Na₂CO₃ であるため, 前報のように NaOCN を用いた場合, ほう化処理過程において, NaOCN → Na₂CO₃ となつていと推定される。したがつて本報告では, このような観点から B₄C-Na₂CO₃ による鉄鋼のほう化処理条件について検討したものである。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

B₄C は, 前報⁽¹⁾同様, Norton 製の粉末を用い, 被ほう化試料は, 主として寸法 5×10×10 mm の 0.20%C 鋼を用い

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tokyo)

* 1966 年 10 月 本会尼崎大会に発表; ほう化処理による金属の表面硬化法に関する研究 (第 2 報)

(1) 牟田, 戸田, 島軒: 本誌, 31 (1967), 296.

(2) Г. В. Земсков and Н. Г. Кайдаш: МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И Термическая Обработка Металлов, 3 (1964), 57.

(3) Г. В. Земсков et al: МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И Термическая Обработка Металлов, 3 (1964), 61.

た。ほう化促進剤となる Na₂CO₃, K₂CO₃, Ba₂CO₃ はいずれも化学一級の試薬である。

2. 実験方法

(1) 炭酸塩の塗布

炭酸塩を適当量の温水に溶かし、この溶液を約 150°C に加熱した鉄鋼試料面に毛筆で塗布する。溶液中の炭酸塩の濃度が低いときは、所望の厚さ(約 0.1 mm)になるよう塗布回数を多くする。炭酸塩を塗布された試料表面は、白色で指でこする程度の力を加えても Na₂CO₃ 被膜の場合剥離しなかつた。

(2) B₄C と炭酸塩の混合

炭酸塩を乳鉢で -325 mesh に粉碎し、所定量を秤量後 B₄C 粉を加え、小型ボールミルで乾式混合した。

(3) ほう化処理

前報⁽¹⁾と同様の装置を用い、黒鉛ボート中、空気密閉電気炉で処理した。その処理工程を Fig.1 に示す。

Fig.1 Schematic diagram of boronization.

(4) 諸特性の測定

前報同様の方法で行なつた。

III. 実験結果および考察

1. 炭酸塩塗布によるほう化処理

Na₂CO₃ 水溶液を 0.2%C 鋼表面に塗布し、これを 1000°C で 5 hr ほう化処理した場合の断面組織を Photo.1 (a)

Photo.1 Microstructures of 0.2%C steels boronized at 1000°C for 5 hr in mixed powders with B₄C and (a) Na₂CO₃, (b) K₂CO₃ and (c) BaCO₃, etched with 1% nital. (×80×2/3)

に、硬度曲線を Fig.2 に示す。いずれも NaOCN を用いたほう化処理とはほぼ同様の結果が得られ、ほう化層と素地の境界はくさび形をなし、ほう化層厚さ約 0.35 mm で、その硬度はビッカース 1400~1800 kg/mm² であつた。同様に、K₂CO₃, BaCO₃ を用い 1000°C, 5 hr ほう化処理した例を Photo.1 (b), (c) に示す。

BaCO₃ は、水に難溶であるため、懸濁状態で用いた。K₂CO₃ を用いた場合には、Na₂CO₃ とほとんど同じで 0.35

mm のほう化層が得られるが、BaCO₃ の場合はほう化層厚さに不同を生じ 0.1~0.2 mm の範囲にあつた。これは

Fig.2 Hardness curve of 0.2%C steel boronized for 5 hr at 1000°C.

最初の BaCO₃ 塗布の過程で、試料表面に BaCO₃ が均一な厚さに塗布されにくかつたことに基因していると思われる。

低合金鋼および高合金鋼に本方法を適用した場合は、前報と同様の結果が得られた。すなわち、滲炭用鋼では、0.2%C 鋼とはほぼ等しいほう化層厚さを示したが、13%Cr を含むダイス鋼やステンレス鋼ではその約半分程度であつた。なお、純鉄や 0.2%C 鋼を処理した場合には、ほう化と同時に滲炭現象も観察され、1000°C, 5 hr ほう化処理し

た純鉄では、表面から約 0.5 mm の深さのところでおよそ 0.1%C に相当する滲炭が認められ、Fe 中への C の拡散が B より数段速いことを示している。

2. B₄C-炭酸塩混合粉によるほう化処理

ここでは、炭酸塩として Na₂CO₃ を用いた場合についてのみ述べるが、この方法は、NaOCN や Na₂CO₃ 塗布の方法に比しきわめて簡単であり、従来の固体滲炭法に匹敵す

る容易な処理方法である。

(1) Na_2CO_3 添加量の影響

Fig. 3 は、0.2% C 鋼を種々の % の Na_2CO_3 を含む B_4C 混合粉中で、1000°C, 5 hr ほう化処理した場合のほう化層

Fig. 3 Relation between Na_2CO_3 % and the boronized layer thickness. (1000°C, 5 hr)

Fig. 4 Relation between Na_2CO_3 % and weight change by boronizing at 1000°C for 5 hr.

厚さの変化を示したものである。同様に **Fig. 4** は、試料の単位表面積当りの重量増加率を示したもので、ともに 20% Na_2CO_3 にピークが存在し、その前後では鋼中への B の拡散量の少ないことを示している。なお、両図を比較して Na_2CO_3 30~40% の点に相違のみられるのは測定誤差によるものと思われる。 Na_2CO_3 の量が多くなるにつれて、ほう化処理後の B_4C 粉末が固化し、他のほう化法のように⁽²⁾⁽³⁾試料の取り出しが困難になり Na_2CO_3 40% では一部混合粉末の融着がみられた。この Na_2CO_3 添加の効果については、 B_4C の酸化と B を含むある種のガスの試料表面への吸着が考えられるが、詳細については次報で述べる予定である。

(2) ほう化処理温度・時間

0.2% C 鋼を、 B_4C -20% Na_2CO_3 混合粉中、種々の温度・時間ほう化処理した場合のほう化層厚さの変化を **Fig. 5** に示す。処理温度の高いほど、時間の長いほどほう化層は厚

Fig. 5 Change in thickness of boronized layer at various treating temperatures and times.

くなる。この図をもとに、前報で述べた Taran ら⁽⁴⁾の式を用いて、ほう化の活性化エネルギー Q を求めた結果、 $Q = 3700 \text{ g}\cdot\text{cal/mol}$ の値が得られた。これは、 NaOCN を用いた場合の Q より小さく、ガスほう化を行なった Taran らの値とほぼ等しい。

(3) ほう化に伴う試料の膨張

ほう化処理によつて表面にほう化層が形成されると膨張が起こる。**Fig. 6** は、 $5 \times 9 \times 14 \text{ mm}$ の 0.2% C 鋼を 1000°C

Fig. 6 Mean linear expansion of 0.2% C steel boronized at 1000°C for various times.

ほう化した場合の各処理時間に対する各辺の平均線膨張率の変化を示したものである。処理時間の長くなることは、すでに **Fig. 5** に示したようにほう化層が厚くなることに相当し、したがってほう化層の厚くなるほど膨張量は大きくなり約 0.35 mm のほう化層で 1.6% の膨張を示す。これは、格子定数が $\text{Fe} < \text{FeB}$, Fe_2B であるためであると思われる。

(4) 混合粉の使用回数とほう化能

Fig. 7 は、同一混合粉 (B_4C -20% Na_2CO_3) の使用回数によるほう化層厚さの変化を示したものである。これは一度

(4) V.D.Taran and L.P. Skugorova: Translated from *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **3**(1956), 66.

1000°C, 4 hr ほう化处理後、繰り返し使用した場合の結果で、使用回数が増すにつれて混合粉の量は、もとの量にく

Fig.7 The effect of number of treatments on the thickness of boronized layer in the same B₄C-Na₂CO₃ powder.

らべて少なくなる。5×8×14 mmの試料に対して10 gの混合粉を用い、8回使用したのちには8.5 gに減少していたが、この量は上述の表面積を有する試料をほう化するには十分な量である。ほう化厚さは混合粉の使用回数が増すと減少する傾向がみられる。

(5) ほう化处理鋼の性質

B₄C-20% Na₂CO₃ 混合粉を用いてほう化した鋼の組織、硬度曲線、耐摩耗性などはいずれも NaOCN の場合と同様であつたので省略する。

3. ほう化处理鋼の応用

ほう化处理した鉄鋼は、硬度がきわめて高く、耐摩耗性にもすぐれている反面、前報で述べたように水に対する耐食性、ほう化層の靱性などの点に問題がある。したがってほう化处理鋼の応用を考える場合、このことに留意しなければならず、応用範囲としては、静的な応力のかかる耐摩機械部品でしかも水分を避ける部品がまず考えられる。

(1) Cu-Zn-Ni 合金との摩耗

0.2%C 鋼を B₄C-20% Na₂CO₃ 混合粉中、950°C, 3 hr ほう化处理し、Cu-Zn-Ni 合金を被摩耗材として、大越式摩耗試験機によりその摩耗特性を求めた。また別に約1×15

Table 1 Wear resistance and life of various blades.

Blades	Specific wear loss (×10 ⁸ mm ³ /kg)	Life (m)
Low alloy steel	200~300	2000
Boronized steel	0.46~0.86	15000
Cemented carbide alloy	0.01~0.05	300000

×80 mmの矯正板を試作し、上記と同一条件でほう化处理後、Cu-Zn-Ni 合金線の矯正試験を行ない、この線に摩耗キズが発生するまでの寿命を測定した。これらの結果を Table 1 に示す。ほう化处理鋼は、同時に比較試験をした低合金鋼 (1.10~1.20%C, 0.5~1.0%Cr, 1.0~1.5%W, 0.15~0.35%Mo, 0.10~0.30%V) と WC-10%Co 超硬合金とのほぼ中間の値を示した。

(2) 捲線機ノズルのほう化

ノズルとなる S 45 C 相当の鋼をほう化处理し、捲線速度 10 m/min (ノズル径 4 φ mm) および 45 m/min (ノズル径 2 φ mm) でエナメル線を巻き、ノズルの摩耗損傷する寿命を求めた。その結果は Table 2 に示すようにほう化处理

Table 2 Results of life test of various nozzles.

Winding speed (m/min)	Nozzle materials	Life
10	S 45 C	500
	Ni-Cr plating	2000
	Hard Cr plating	8000
	Boronized steel	8000
45	Tungsten steel*	12500
	Boronized steel	15000

* Cr 3.8~4.5, W 14~16, V 1.6~2, Co 9~10%

したものは、硬質クロムメッキ鋼や高タングステン鋼とほぼ同等の性能を示した。

IV. 結 言

(1) B₄C-アルカリ金属炭酸塩を用いて鉄鋼をほう化处理することにより、ビッカース硬度 1400~1800 kg/mm², 耐摩耗性のすぐれた表面硬化層が得られる。

(2) とくに Na₂CO₃, K₂CO₃ を用いた場合、1000°C, 5 hr のほう化处理で約 0.35 mm のほう化層が得られる。

(3) 本方法は、従来の固体滲炭法と同様、その処理方法のきわめて容易なことが特徴であり、これを実用材料について応用し良好な結果が得られた。

終りにのぞみ、種々御指導下さつた日立中央研究所伊地山博士ならびに日立戸塚工場の関係各位の方々に厚く感謝いたします。