鉄鋼表面へのクロムならびにチタン炭化物の二層被覆[†]

吉 田 薫* 遠 藤 隆 士*
滝 島 延 雄** 河 上 護*

Two-Layer Coating with Cr and Ti Carbides on Steel Surface

by

Kaoru YOSHIDA*, Takashi ENDOH*, Nobuo TAKISHIMA**
and Mamoru KAWAKAMI*

Carbon steel (S45C) for machine construction and alloy tool steel (SKS3) were coated with chromium or chromium carbide by using electroplating or powder pack-method (Chromizing) and then titanium carbide. It is possible thermodynamically that titanium carbide (TiC) forms on the chromium carbide (Cr_7C_3) layer. The total thickness of this dual layer was approximately constant, *i. e.* 10~12 μm . The hardness distribution profile of the dual layer changed gradually from the surface. When the chemical potential of carbon in the substrate became higher or the chromium carbide- or electroplated chromium layer became thinner, a thicker double carbide layer consisting of chromium- and titanium carbide was achieved.

Key words : Dual carbides coating, Surface modification, Chromizing, TiC-coating,
Powder packmethod, Cr-diffusion coating, TiC-diffusion coating

1 緒 言

近年、工業の多様化、機械装置の高性能化に伴い鉄鋼材料の表面改質に関して著しい発展がみられる。すなわち、従来の単なる耐摩耗性、耐熱性あるいは耐食性といった要求にとどまらず、極低温、超高温、減圧下、高圧下における機械的性能の向上あるいは、従来取扱うことがまれであった腐食性の雰囲気のもとでの性能向上が求められている。また外力としての機械的負荷も静的な単軸応力から複合応力、さらには、動的な繰返し荷重による機械要素の疲労損傷や破壊が議論の対象になっている。^{1)~6)}

以上より、表面改質プロセスの分野でもそれぞれの要求に応えるべく多様な処理方法が提案され、また実用化されている。なかでも近年目覚ましい発展をとげたプロセスとして、物理蒸着法 (PVD) や化学蒸着法 (CVD) によるセラミックコーティングが挙げられる。しかし、これらの装置は一般的に非常に高価であり、かつまた装置の維持に多額の費用を要する。さらに、操作には熟練を必要とし、また装置は大きなスペース

を占める。一方、従来より利用されてきた粉末バック法は、古典的な方法ではあるが、安価で処理法が比較的簡単なために一部の企業では依然として Al, Cr あるいは B を用いた鋼の表面改質に利用されている。⁷⁾

筆者らは、以前よりこの粉末バック法を応用して鉄鋼表面にチタン炭化物 (TiC) を被覆する方法について研究を行った。その結果、TiC 自体は HV 3500 以上と極めて硬く、高い残留応力が生ずることを明らかにした。^{8)~14)}

そこで、TiC 層と母材の間に両者の中間程度の硬さを持つ化合物、または中間程度の線膨張係数を有する他の炭化物を形成させることができれば被膜の密着性が向上することができると考えた。

以上より、本報告では、JIS (S45C) と JIS (SKS3) 基材の表面に TiC と中間層として Cr-C 系の炭化物を被覆する方法の実験的裏付けを得たので報告する。

2 実験方法

2・1 供試材と被覆のプロセス

実験には市販の機械構造用炭素鋼 (S45C) および合

Table I. Chemical composition of specimens (wt. %).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	As	Al	W	Cu
S45C	0.45	0.19	0.78	0.015	0.01	0.02	0.11	0.02	0.004	0.009	—	—
SKS3	0.97	0.34	1.18	0.009	—	0.04	0.54	0.04	—	0.006	0.53	0.02

† 原稿受理 平成4年9月14日 Received Sep. 14, 1992

* 正 会 員 東海大学工学部金属材料工学科 〒259-12 平塚市北金目, Dept. of Mat. Sci. & Tech., Tokai Univ., Kitakinme, Hiratsuka, 259-12

** 正 会 員 (社)日本熱処理技術協会 〒150 東京都渋谷区神泉, The Japan Society for Heat Treatment, Shibuya-ku, Tokyo, 150

Fig. 1. Representation of experimental apparatus for Cr-diffusion coating (Chromising) or TiC-coating on steel surface.

金工具鋼 (SKS3) を用いた。Table I には両者の化学成分を示す。これを機械加工により $5 \times 10 \times 15$ (mm) に仕上げた。さらにエメリー紙で 1000 番まで研磨し、脱脂して用いた。クロムの被覆は二通りの方法で行った。第一はめっき法によるもの、第二は粉末パック法 (Chromising 法) である。前者は無水クロム酸 (250 gf/l) と硫酸 (2.5 gf/l) の混合浴中で約 50°C 、電流密度約 30 (A/dm²) の条件で $10 \sim 30$ μm のクロムめっき層を得た。後者は純クロム粉 50%, アルミナ粉 (Al_2O_3) 50%, 全体の 0.5% の塩化アンモニウム (NH_4Cl) を用いてアルゴン雰囲気中で処理を行った。Ar の流量はおよそ 100 cm³/min であった。処理温

度は $800 \sim 950^\circ\text{C} \times 4$ h の範囲で約 12 μm のクロム炭化物層を得た。実験に用いた装置を Fig. 1 に示す。TiC の被覆はフェロチタン (Ti 含有量 42.6%) 200 (gf), 塩化アンモニウム約 0.5% の混合粉末を用いた。アルゴンの流量はクロマイジングの場合と同様である。処理条件は $950^\circ\text{C} \times 6$ h または $950^\circ\text{C} \times 12$ h である。

3 実験結果

3・1 形成されたセラミックス被膜の組成

Fig. 2(a) には SKS3 の鋼種に 10 μm のクロムめっき層を被覆し、さらにその上に $950^\circ\text{C} \times 6$ h の条件で TiC をつけた場合の X 線回折パターンを示した。この図から本手法では TiC と共に Cr_7C_3 が形成されていることがわかる。Fig. 2(b), (c) には S45C 鋼にクロマイジング処理によりクロム炭化物を被覆し、基材の表面に TiC を二層に被覆した場合の X 線回折図形を示す。ここでは TiC および Cr_7C_3 以外に Cementite (Fe_3C) と $\alpha\text{-Fe}$ が同定された。また、SKS3 鋼種においては TiC, Cr_7C_3 および Cementite (Fe_3C) が同定された。

S45C 鋼の場合には、 $800^\circ\text{C} \times 4$ h のクロマイジング処理では、SKS3 鋼種と同じ条件に対して、クロム炭化物層は薄くなる。その結果、X 線が母材からの情報をもたらしたものと考えられる。SKS3 鋼においては、これに反してクロム炭化物層、TiC 層と共に S45C 鋼の場合よりも厚く形成された。また SKS3

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Cr- and Ti-carbides coated steels.

(a) Dual carbides layer Cr-C + TiC on SKS substrate. Electroplated chromium layer = 10 μm , TiC-coated at 950°C for 6 h. (b) Dual carbides layer Cr-C + TiC on steel surface. Chromised layer = 12 μm , TiC-coated at 950°C for 6 h.

Fig. 3. Microstructures of Cr- and Ti-carbides coated steel (SKS3).

鋼には S45C 鋼のおよそ二倍の炭素が含まれるので、 Cr_7C_3 炭化物や TiC の生成において充分な炭素の供給があり、Cementite (Fe_3C) が形成されたと考えられる。

(a) Intensity profiles of line analysis for Cr-electro-plated and TiC-coated steel by EPMA (Original thickness of Cr-layer: 10 μm) S45C.

(b) Intensity profiles of line analysis for Cr-electro-plated and TiC-coated steel by EPMA (Original thickness of Cr-layer: 30 μm) S45C.

Fig. 3 (a) には SKS3 鋼にめっき法によりクロムを 10 μm 被覆しさらに TiC をつけた場合である。Fig. 3 (b) は SKS3 鋼にクロム炭化物 (Cr_7C_3) をクロマイジング法で 10 μm 被覆しさらに、その表面に TiC 被覆したものである。TiC 被覆処理はいずれの場合も 950°C×6 h 行った。TiC を被覆したことにより Fig. 3 (a) も Fig. 3 (b) の場合も合計で約 12 μm の被覆層になった。

(c) Intensity profile of various Kα-X-rays for chromised (850°C×16 h) and TiC-coated (950°C×6 h) steel S45C.

(d) Intensity profile of various Kα-X-rays for chromised (850°C×16 h) and TiC-coated (950°C×6 h) Steel SKS3.

Fig. 4. Intensity profiles of line analysis for Cr-electroplated or chromised and TiC-coated steels.

Fig. 4 (a)~(d) には S45C 鋼ならびに SKS3 鋼にめっき法とクロマイジング法によりクロムあるいはクロム炭化物を TiC 共に二層に被覆した試料の X 線マイクロアナライザー (EPMA) による炭素, クロムおよびチタンの各元素の線分析の結果を示した。Fig. 4 (a) は S45C 鋼の基材の上に $10\text{ }\mu\text{m}$ のクロムめっき後に TiC を被覆したものである。表面から $4\text{ }\mu\text{m}$ 程は Ti-K α がピークを形成し, その間 Cr-K α の相対強度は低下している。逆に TiC-K α の強度が 0 に近づく, Cr-K α の強度は上昇し, 約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の間隔で一定の傾向を示した。一方において炭素の相対強度 C-K α はクロムとチタンの K α 線の分布と類似の傾向になった。

Fig. 4 (b) は S45C 鋼の基材の上に, $30\text{ }\mu\text{m}$ のクロムめっき層があり, さらに TiC 被覆を試みた場合である。同図から明らかなようにチタンはほとんど存在せず, クロムと炭素の K α 線が台形状をなしている。この両方の相対強度が重なっている部分はおよそ $20\text{ }\mu\text{m}$ であり, 全体のクロム層の約 3 分の 2 の部分にクロム炭化物が形成されたことが判明した。Fig. 4 (c) は S45C 鋼の上に, Fig. 4 (d) は SKS3 鋼の基材の上に, それぞれ, クロマイズ処理 ($850^{\circ}\text{C} \times 16\text{ h}$) を施し, さらに TiC 被覆処理をしたものである。Fig. 4 (c) ではクロム炭化物約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の上に, TiC 層厚さは TiC-K α から見て約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の幅である。Fig. 4 (d) ではクロマイズ層 (クロム炭化物層) の厚さは $12\text{ }\mu\text{m}$ ぐらいであり, Fig. 4 (c) の S45C 鋼に比べると Ti-K α の相対強度は 600 CPS で前者の 400 CPS よりも高い。Cr-K α 線の分布の傾向は表面近傍で最大であり, 内部に入るに従い段階的に低下する。この Cr-K α 線の分布状態は, めっきの場合と若干異なる傾向を示した。Cr-K α 線の強度分布は多少山形となるがクロムの存在している場所と一致している。

3・2 クロマイズ層ならびにチタン炭化物層厚さに及ぼす処理温度の影響

クロマイズ層とチタン炭化物層厚さに及ぼす処理温度の影響を Fig. 5 (a) と Fig. 5 (b) に示した。Fig. 5 (a) は S45C 鋼の場合である。 800°C から 950°C までの処理温度範囲でクロマイズ層の増加の傾向は指数則に従うのではなく, 温度の上昇と共にほぼ直線的になった。一方 TiC 層厚さの処理温度との関係はクロマイズ層と同様に直線的であり, 800°C から 950°C の範囲では両者の合計の厚さは $6\text{ }\mu\text{m}$ から $9\text{ }\mu\text{m}$ まで変化する。

Fig. 5 (b) は SKS3 鋼の結果である。SKS3 鋼におけるクロマイズ層の温度依存性は $800\sim 950^{\circ}\text{C}$ の範囲で約 $4\text{ }\mu\text{m}$ から $12\text{ }\mu\text{m}$ まで増加し, クロム, チタンの両炭化物二層の合計の厚さは $10\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ であり温度に関係なくほぼ一定である。しかし, S45C 鋼の結果

(a) Effect of chromizing temperature on the thickness of dual coated layer with Cr and Ti-carbides (TiC-coated at 950°C for 12 h, chromised at $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ for 4 h).

(b) Effect of chromizing temperature on the thickness of dual coated layer with Cr and Ti-carbides (TiC-coated at 950°C for 12 h, chromised at $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ for 4 h).

Fig. 5. Effect of chromizing temperature on the thickness of dual coated layer with Cr and Ti-carbides.

と比較するとクロマイズ層も, TiC 層も共に厚く被覆される傾向が見られる。

3・3 クロムおよびチタン炭化物二層被覆鋼の硬さ分布

Fig. 6 (a) は SKS3 鋼にクロムめっきを, それぞれ $10\text{ }\mu\text{m}$ ないしは $30\text{ }\mu\text{m}$ 付着させ, さらに $950^{\circ}\text{C} \times 6\text{ h}$ の TiC 被覆したときの表面近傍硬さ分布を示した結果である。クロムが $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの場合, 表面硬さはおよそ HV 3000 であり, 内部に入ると硬さはいったん HV 2000 に下がり, その後は HV 800 まで急激に減少して母材の硬さ HV 350 になる。Fig. 6 (b) は同鋼種にクロムを $30\text{ }\mu\text{m}$ の厚さでめっきした場合である。これらの試料にさらに TiC 被覆処理を施すと母材に境を接する約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の硬さのみがクロム炭化物の硬さである HV 2000 近くに上昇し, そこから表面にかけては HV 250 程度で一定となっている。Fig. 6 (b) にはまたクロマイズ層 (クロム炭化物層), チタン炭化物層さらに両者が二層被覆した時の硬さ分布のグラフを併せて示した。これによると, ク

(a) Hardness profile of dual coated layer with Cr and TiC (TiC coated at 950°C for 6 h, Cr-coated by electro-plating) Steel SKS3.

(b) Hardness profile in dual carbides coated layer with Cr and TiC in comparison with each mono carbide layer.

Fig. 6. Hardness profiles in dual carbides coated layer and each mono carbide layer.

ロマイズ処理のみの硬さ分布は表面の HV 2000 から内部にかけて漸次硬さを下げて、母材の硬さになる。TiC の場合は表面硬さ HV 3000 から内部に入り、急激に下がり母材の硬さに落ち着く。これが複合され二層炭化物となると、表面硬さおよそ HV 3000 から一度 HV 2000 に減少して、再び母材の硬さに下がっていく。

4 考 察

4.1 クロム炭化物の生成反応の自由エネルギー

クロム炭化物の生成自由エネルギーに関しては Kelly, Richardson および Goldschmidt らによって計算式が示されている。すなわち、 $7/23 \cdot \text{Cr}_{23} + \text{C} = 2/2 \cdot 3/7 \text{Cr}_7\text{C}_3$ の反応の場合 $\Delta G^\circ = -10.05 - 2.85T$ ($T = 298 - 1673\text{K}$) に本実験のクロマイズ処理の平均温度を当てはめると、 $\Delta G^\circ = -13.3 \text{ kcal/mol}$ (-55.7 kJ/mol) となる。また、Richardson の計算式では $\Delta G^\circ = -44, 600 + 3.16T$ ($1115 - 1930\text{K}$) $\div -40, 7 \text{ kcal}$ (-170 kJ) となる。さらに、Ruppert¹⁵⁾ の報告している

化学式 $\text{TiC} + 2\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$ において $\Delta G^\circ = 4800 - 33.5T$ に TiC 処理温度 950°C を代入して計算すると $\Delta G^\circ = -36, 2 \text{ kcal}$ (-151 kJ) となる。成田¹⁶⁾ による炭化物生成の標準自由エネルギー表により以上の計算を比較すると、本計算データは絶対値では多少低めであるが大きな差は認められない。

TiC の自由エネルギー値は Cr_7C_3 のそれに対して当該温度で二倍以上も低く、したがってクロム炭化物 (Cr_7C_3) の上にさらにチタン炭化物 (TiC) を形成させることは熱力学的に可能である。

4.2 クロム中の炭素の拡散

Cr への C の拡散データ¹⁷⁾ $D_0 = 8.3 \times 10^{-3}$, $Q = 28 \text{ kcal/at. g}$ を $C_x - C_0 / C_s - C_0 = 1 - \phi[x/2(D \cdot t)^{1/2}]$ ($800 \sim 1500^\circ\text{C}$ の範囲で有効) に代入して、6 h の場合の最高温度 950°C の時の拡散係数を代入して、6 h の場合の拡散深さ x を計算した値は実験によるクロム中の炭素の推定拡散深さを大幅に上回る。すなわち実験の値は Fig. 6(a) で明らかなように 950°C × 6 h の同温度での加熱 (TiC 被覆処理) では硬さの変化から約 10 μm の深さの C の拡散が推測される。しかし、拡散の際に炭化物が形成されることが C の拡散を抑制しているものと考えられる。

4.3 クロムおよびチタン炭化物の二層被覆層形成の原理

(1) 鋼の上に Cr めっき層を付け、さらにこれに TiC を被覆する場合の模式図を Fig. 7 に示す。Cr はめっき層であり、鋼と密着している。この状態で TiC 被覆処理の 950°C に加熱されると、Cr と Fe の相互拡散が起こる。また、同時に鋼中の C が Cr 中へ拡散する。この結果、界面には Cr 炭化物 (Cr-C) が形成される。拡散時間が充分長いときは、めっき層全体が炭化物になる。チタン炭化物被覆処理は Ferro-Ti 粉末と微量の塩化アンモニウム (NH_4Cl) を用いて行われるので $(\text{Fe-Ti}) + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ の反応で生じた塩化水素は Ferro-Ti と反応し、四塩化チタン (TiCl_4) が形成され、これが Cr 炭化物表面で還元または置換反応あるいは分解反応により発生機の Ti となり、Cr の炭化物の炭素を奪って Ti 炭化物 (TiC) が生成する。

もし Cr めっき層が厚く拡散時間が不十分であれば Ti に対して炭素の供給はないので、TiC が形成することはない。

(2) クロマイズ層にチタン炭化物 (TiC) を被覆する場合。

クロマイズ層は、その処理中に TiC 被覆処理と同様に鋼表面において、塩化クロム (CrCl_2) から Cr が原子状に析出して、これが鋼中の炭素と結合し Cr 炭化物 (Cr-C) をつくる。すなわち、 $\text{Cr} + 2\text{HCl}$

Fig. 7. Formation of dual carbides layers with Cr and Ti on steel surface.

$=\text{CrCl}_2 + \text{H}_2$ の反応である。ここで発生した塩化クロム (CrCl_2) は、さらに置換反応により Cr を生ずる。反応式は $\text{CrCl}_2 + \text{Fe (Steel)} = \text{Cr} + \text{FeCl}_2$ であり、この Cr は $m\text{Cr}/\text{Fe} + n(\text{C}) = (\text{Fe}, \text{Cr})m\text{Cn}$ の反応により炭化物となる。実際には、この前に $\text{Cr}/\text{Fe} = \text{Fe}-\text{Cr}$ (固溶体) により Cr が鋼に溶解してから、鋼中の炭素と結合する。Fig. 7 の二段目はクロマイズ層に TiC を被覆する場合を表している。

4・1 節において考察したようにクロム炭化物 ($\text{Cr}-\text{C}$) から Ti が炭素を奪い TiC を形成し、処理温度が十分に高ければ処理時間の増加とともに TiC 層は厚くなり、Fig. 7 (三段目) のようになる。

5 結 言

クロムめっき法およびクロマイジング法 (Cr 拡散浸透法) により機械構造用炭素鋼 (S45C) および合金工具鋼 (SKS3) に Cr 単層あるいは Cr 炭化物層を付与し、さらにその上に Ti 炭化物層を被覆させ以下の結果を得た。

(1) Cr めっき層, Cr 炭化物層が薄い程その上には厚い Ti 炭化物層が被覆できる。しかし、これには

限界があり、二層全体の厚さとしては約 $12 \mu\text{m}$ 以下である。

(2) Cr ならびに Ti 炭化物の形成自由エネルギーを当該の処理温度を当てはめて計算した結果によると、この両者の炭化物が二層で形成されることが裏付けられる。

(3) 鋼中の炭素ポテンシャルが高いほど、また Cr めっき層あるいは Cr 炭化物層が薄いほど、その上には厚い Ti 炭化物 (TiC) 層が被覆できる。

(4) Cr および Ti 炭化物が二層で被覆された表面の硬さの推移曲線は表面の硬さ HV 3000 付近よりいったん HV 1900 に下がり、さらに母材の硬さに移行する。この下がりがたは、Ti 炭化物 (TiC) を単層で被覆したときよりも緩やかになる。

終わりに、鋼材の分析, X 線回折, EPMA による線分析, 面分析ならびに SEM 像の撮影に当たりご援助を賜った三菱製鋼 (株) 東京製作所, 鋼材品質保証部の山本 哲部長, 同開発センターの小野寺明久氏, 本学技師補宮本泰男氏, 実験に熱心に協力された矢内慎太郎君 (1992 年本学卒業) に厚く御礼申し上げます。

(平成 4 年 7 月 24 日 日本材料学会第 28 回 X 線材料強度に関するシンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) E. Macherauch, O. Vöhringer, Z. Werkstofftech, **9** (1978).
- 2) K. Yoshida and E. Takeuchi, Arch. Eisenhüttenwes, **52**, 8 (1981).
- 3) F. Hoffmann, A. Freeseemann and E. Wätjen, HTM, **36** (1981).
- 4) H.-P. Kehrner, J. Ziese and F. Hoffmann, HTM, **36** (1982).
- 5) 猿木勝司, 堀田昇次, 新井 透, 第 30 回日本熱処理技術協会学術講演大会予稿集, 5 月 (1990).
- 6) 吉田 薫, 河上 護, 宮本泰男, 第 30 回日本熱処理技術協会学術講演大会予稿集, 5 月 (1990).
- 7) 日本コロライズ工業 (株), “同社カタログ” (1991).
- 8) K. Yoshida and M. Kawakami, Proc. 4th Int. Congress, Heat treatment of mat., II (1985).
- 9) K. Yoshida, N. Takishima and M. Kawakami, High Temp. Mat. and Processes, **8**, 4 (1989).
- 10) 河上 護, 吉田 薫, 遠藤隆士, 高瀬 清, 日本材料学会第 25 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集 (1988).
- 11) 高瀬 清, 遠藤隆士, 吉田 薫, 河上 護, 材料, **39**, 441 (1990).
- 12) T. Endoh, K. Yoshida and M. Kawakami, Residual Stresses III Sci. and Tech. vol. 1, Elsevier Applied Science
- 13) K. Yoshida, N. Takishima, K. Mizumura and Y. Sato, Proc. 8th Int. Congress on heat treatment of mat. (1992).
- 14) Thermochemical Data of Alloys (1956) Pergamon Press
- 15) W. Ruppert, Metalloberfläche, **14**, 7 (1960); **14**, 8 (1960).
- 16) (株) 日本金属学会, “金属データブック” (1984) 丸善
- 17) Y. Adda and J. Philibert, La Diffusion dans les Solides (1966) Presses Universitaires de France