ホウ砂とカーボランダム熱浴による 軟鋼表面の浸ホウ硬化処理の研究†

吉岡正三*・山本 久*・熊谷雅晴**

Boriding of Mild Steel Surface in Hot Salt Bath Containing Borax and Carborundum

Studies on Surface treatment of metals by Boriding in hot Bath containing Borax and Carborundum (Part 1)

Shozo YOSHIOKA, Hisashi YAMAMOTO and Masaharu KUMAGAI

A simple and economical process for boriding metal surfaces was found. The process was only to immerse the metal in a hot salt bath containing borax and carborundum, where no special atmosphere was needed.

Optimum conditions found for boriding of mild steel were to dip the steel in a bath containing 60~50 wt % of borax and 40~50 wt % of carborundum at 1,000°C for 6 hrs. The boride layer produced by this process was composed of Fe_2B , which was 170 μ in thickness, having about 1,200 of Vickers hardness.

The mild steel lying beneath the boride layer was also observed hardened. The results of chemical analysis and electron probe microanalysis showed that the hardening of the interior mild steel was attributed to the boron and carbon penetrating through the boride layer.

1. 緒 言

鉄鋼表面の浸ホウに関する従来の方法には、気体法、液体法、固体法の3通りがあり、わが国^{1)~4)}およびソ連⁵⁾においてかなりの数の研究報告がある。気体法では BCl_3 と H_2 との混合気流中での加熱、液体法では、その1つとして、 B_4C または FeB 粉末と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ または他の塩との混合熔融塩中につけての加熱、液体法のもう1つの方法として H_2 気流中での $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔融塩中電解法があり、固体法では H_2 気流中でB粉または FeB 粉末中に埋めての加熱が行なわれている。

しかし、これらの方法はいずれも高価な材料を使うかまたふい気調整を必要とするなど装置が複雑になりあまり経済的でない。そこで著者らは操作を簡単化し、しかも安価な材料を使う方法を得るのを目的とした。従来行なわれている熔融塩浸セキ法においては、 B_4C を主成分とし、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ または他の塩を還元剤もしくは促進剤

として加えており、その時の反応の様子を次のように考えている⁵⁾。

著者らは考え方を逆にして、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ホウ砂) を主成分とし、還元剤として安価な SiC (カーボランダム) を加えて見た。その熔融塩浴中に大気中で軟鋼材を浸セキ保持したところ、十分な浸ホウ層が得られたので、その処理条件や得られた浸ホウ層の諸性質について報告する。

2. 実験方法

無水ホウ砂とカーボランダム (300 メッシュ) をよく混合し、鉄製ルツボ中に入れて電気炉で 900~1000°C に加熱して熱浴とした。試片としては 25 mm × 15 mm × 2 mm の軟鋼焼ナマシ板 (0.05 % 炭素, tr. ケイ素, 0.28 % マンガン, 0.010 % リン, 0.011 % イオウ) を用い、06 のエメリーペーパーまで研磨したあと脱脂した。浸ホウ操作は、大気中で上記の熱浴中に軟鋼板を 900~1100°C, 数h保持する。この処理のあと試片を取り出し水冷すると、表面に付着した浸ホウ剤が取れる。

熱浴の組成、温度、処理時間を変化させ、得られた浸ホウ層のカタサ、厚ミ、顕微鏡組織、膨張変形量、重量

† ホウ砂とカーボランダム熱浴による金属表面の浸ホウ処理の研究 (第1報)

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
Univ. of Osaka Prefecture

** (株) 神戸製鋼所溶接事業部 (神奈川県藤沢市宮前)
Kobe Steel Ltd.

第1図 浸ホウ層表面のカタサと浴組成との関係

(浸ホウ条件: 1000°C, 6h)

増加を測定し、さらに化学分析、X線マイクロアナライザーによる微小分析、X線回折によって浸ホウ層の性質を明らかにした。

3. 実験結果および考察

3-1 浸ホウ層の顕微鏡組織

写真1a)~b)に種々の組成の熱浴を用いて、1000°C, 6h 処理をした軟鋼板の断面の組織を示す。浸ホウ層は試片表面に垂直なクサビ状を呈している。浴中のSiCが40~60%の時に浸ホウ層の発達がよく、80%になると発達が貧弱である。

3-2 浸ホウ層のカタサ

a) SiC20%, Na₂B₄O₇ 80%

b) SiC40%, Na₂B₄O₇ 60%

c) SiC60%, Na₂B₄O₇ 40%

d) SiC80%, Na₂B₄O₇ 20%

写真1 軟鋼の浸ホウ層の断面組織 (×200)

第2図 浸ホウ層断面のカタサ分布

(浸ホウ条件: 1000°C, 6h)

処理温度、時間を 1000°C, 6h 一定とした時の得られた浸ホウ層の表面カタサと浴組成の関係を第1図に示す。表面カタサはだいたい 1200~1700 VHN の範囲内にあり、SiC 含有量が 50% 以上になった時に表面カタサ値が高い。つぎに同じ各試片の断面上のカタサ分布を第2図に示す。表面から深さ 約150μ までカタサが1200 VHN 以上あり、この部分が写真1のクサビ状の浸ホウ層に相当している。このように表面層が硬くなるのが本

法の特徴であるが、クサビ状部分よりさらに内部の地の部分までかなり硬化しているのが注目される。処理前の軟鋼自体のカタサは 150 VHN であるのが、高 SiC 浴を用いた場合、内部の地部分が 500 VHN 程度に硬化している。

3-3 浸ホウ層表面のX線回折

それぞれ異なった組成の浸ホウ浴中で処理した試片表面から得られたX線回折図形を第3図に示す。いずれも Fe₂B の回折線が認められ浸ホウ層が Fe₂B から成ることがわかる。鉄-炭素化合物、鉄-ケイ素化合物の回折線は認められなかった。浴中の SiC 含有量が極端に少ないかまたは多い時は、浸ホウ層の生成が貧弱なために地の αFe

第3図 軟鋼の浸ホウ層表面のX線回折図形
(浸ホウ条件: 1000°C, 6h)

の回折線が加わって現われている。なお、 Fe_2B の (002) 線の強さがとくに強いのは、Tetragonal 型構造の Fe_2B の c 軸が試片面に垂直になるように方位配列をしていることを示す。

3-4 ホウ化層および地部分の元素分析

以上の結果から、クサビ状を呈する浸ホウ層が Fe_2B なるホウ化物からなり、そのカタサが約1200VHN であること、それより内部の地部分も 500 VHN 程度に硬化していることを知った。以下クサビ状の層をホウ化層と呼び内部層と区別することにする。そこで、地部分の硬化の原因をさぐる目的もかねて、ホウ化層および内部のそれぞれの元素分析を行なった。分析用試片の作製に際して、クサビ状部分を地部分より分離するのがむずかしいので次の方法によった。即ち、0.3mm 厚ミの軟鋼板 (第1表のA板) を $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 60% + SiC 40% 浴中で 1000°C, 6h 処理して試片のほとんどをホウ化させたものを、ホウ化層自体の分析試料として用いた。これについて炭素、ケイ素、マンガン、リン、イオウ、ホウ素の分析を行なった。これに対して内部層のみの試料として

第4図 EPMA 検査による浸ホウ層断面上の鉄、炭素、ケイ素の分布状態

は、2 mm 厚ミの軟鋼 (B板) を同組成浴、同温度、同時間処理したあと両表面のクサビ状のホウ化層をグラインダーで完全にけずり取ったあとの部分を用いた。分析結果を第1表に示す。

この分析結果では、A試片中のホウ素濃度が5.43% であって Fe_2B としての8.83% ホウ素より低い。この差の原因は、おそらくA試片全体が完全にホウ化されておらず分析試料として不完全であったためと考えられる。他の元素については、ケイ素がごくわずかであるが浸ホウ剤より浸透してきており、その他の元素量はほとんど変化していない。つぎに内部の地については、ホウ素が0.97% 含まれており炭素が 0.05 より 0.14% に増している。つまりホウ素が内部まで浸透して固溶されており、また炭素が表面のホウ化層より内部に向かって追いやられている。したがって地の部分の硬化はこれらホウ素、炭素の内部への浸透によるものと考えられる。

さらにホウ化層と内部の地の中のケイ素、炭素、鉄の濃度分布状態を調べる目的で EPMA で走査検査した結果を第4図に示す。走査検査した場所は写真1b) 上の実線で示した。ホウ化層部分の炭素量は未処理試片の炭素量と大差ないが、内部の地の部分では明らかに炭素量が一度増大しさらに内部へいくにつれて減っている。このことから、ホウ化層へのホウ素の浸透によって炭素が

第1表 ホウ化層および地部分の化学分析結果

		炭 素	ケ イ 素	マンガン	リ ン	イ オ ウ	ホ ウ 素
A 板	処 理 前 (素 材)	0.075	tr.	0.35	0.015	0.020	—
	処 理 後 (ホウ化層)	0.070	0.02	0.30	0.014	0.020	5.43
B 板	処 理 前 (素 材)	0.050	tr.	0.30	0.011	0.012	
	処 理 後 (地 部 分)	0.14	0.01	0.27	0.012	0.014	0.97

分析方法：炭素；クローン測定法、ケイ素；モリブデン青吸光度法、マンガン；過硫酸アンモニウム酸化吸光度法、リン；溶媒抽出吸光度法、イオウ；燃焼中和滴定法、ホウ素；蒸留クルクミン吸光度法

第5図 浸ホウ処理温度、時間とホウ化層の厚さとの関係

内部へ追いやられていると考えてよいであろう。一方ケイ素量が全体にわたって変化がない。本法は SiC を還元剤として使ったことが特徴であるが、SiC の分解によるケイ素の浸透はごくわずかである。

3-5 ホウ化層の厚さ

浴組成を変化させた時のクサビ状のホウ化層の厚さの変化を調べると、写真1の断面写真からわかるように、SiC 含有量が30%から70%の範囲内の時にホウ化層が厚く、SiC 量がそれより少ないかあるいは多いと層の厚みが急激に減る。

つぎに、種々の温度における処理時間とホウ化層の厚さとの関係を調べた結果を第5図に示す。この場合、厚みは表面よりクサビ状の先端までの長さを表わす。図からわかるように温度が高いほどホウ化層の形成が早く層が厚い。また厚みが時間に対して放物線的に増加している。この関係を利用して、牟田⁴⁾の計算例にならってこの実験におけるボロン拡散の活性化エネルギーを計算したところ、55600 cal/mol の値を得た。これは Taran らの値 33800 cal/mol、牟田らの値 51600 cal/mol よりも大きい。これらの研究者の場合には Fe₂B 相と同時に FeB 相の形成が報告されているが、著者らの得たホウ化層は Fe₂B 相のみから成り、FeB 相の形成のないのは活性化エネルギーの大きいことによるのかもしれない。

3-6 浸ホウ試片の膨張量および重量増加

処理条件を 1000°C、6 h とし、浴組成を変化させた時の浸ホウ試片の厚みの膨張量および重量増加を第6図に示す。浴組成の変化とともに両者とも変化しているが、両曲線は一致しない。

3-7 浸ホウの化学反応と最適条件の選定

第1表の分析結果が示すように、著者らの方法による浸ホウではホウ素の浸透と同時に炭素のごくわずかの浸透が起きている。炭素量は浸ホウ前と比べて、試料表層のホウ化層において 0.005% 減じているが、内層におい

第6図 浴組成と重量増加および試片厚みの膨張量との関係

(試片の厚み2mm, 浸ホウ条件: 1000°C, 6h)

ては 0.09% 増しているもので、全体として表面より浸炭がごくわずかながら起きているといえる。したがって、この浸ホウ処理における反応式として次のものが考えられる。

右辺の B が鉄中に浸透して Fe₂B 層を作る。しかし(1)式だけでは CO によって浸炭作用が行われることが考えられる。実際の場合の浸炭作用は非常に弱く、無浸炭無脱炭に近い状態であるので、次式の反応も同時に起こっていると考えられる。

この O₂ と(1)式の CO が反応して CO₂ を生ずる反応

が(1)式の浸炭作用を弱め1000°Cの温度における試料中の炭素との反応がごくわずかな浸炭になるような CO/CO₂ 比になっていると考えられる。

(1)、(2)各式の分子量の計算からは、Na₂B₄O₇:SiC の重量比はそれぞれ約5:2 (72%:28%)、約5:1 (83%:17%) になるのであるが、実験結果では SiC 量はこれらの比より多く加えた時に浸ホウ効果が大である。これは、上記の反応を継続進行させるためには SiC の余分の添加が必要なためであろう。

一方、反応生成物であるケイ酸塩はねばく、これが表面をおおうと反応が止まる訳であるので浴の流動性をよくするのが望ましい。Na₂B₄O₇ の量を増せば流動性は良くなるが、実際には Na₂B₄O₇ 量の増加は浸ホウ能力を低下させるばかりでなく金属および耐火物の侵食を著しくする欠点がある。この点に関連して目下他種塩類の添加について研究中であるが、現段階においてはホウ化層の厚み、カタサ分布などを考慮した時、ホウ化処理の好条件は SiC 40~50%、残り Na₂B₄O₇、1000°C、3~6 h である。

4. 結 言

従来の浸ホウ処理と異なる熱浴 Na₂B₄O₇ (ホウ砂) + SiC (カーボラングム) を用いて軟鋼表面の浸ホウ硬化

を行なったところ次の結果を得た。

- (1) 浴中の SiC 含有量を変え、処理温度を $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ に変えて浸ホウ層の諸性質を調べた結果、処理の好条件は浴組成 SiC 40~50%, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 60~50%, 処理温度 1000°C , 処理時間 3~6 h であることがわかった。
- (2) 上記の条件で得られるホウ化層の厚みは $100 \sim 170\mu$ カタサは約 1200 VHN である。
- (3) ホウ化層は Fe_2B から成り、その (001) 方向が表面に垂直になるよう方位配列している。その層の形状は表面より内部へクサビを打ちこんだ形を呈する。
- (4) クサビ状部分よりさらに内部のカタサも 300~500 VHN に上昇する。このカタサ上昇の原因は、内部へのホウ素および炭素の浸透によるものと考えられる。

(1969—12—8 受理)

(昭和43年 5 月、本協会第37回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 加瀬, 日本金属学会会誌, **2**, 262 (1938)
- 2) 河上, 日本金属学会会報, **4**, 623 (1965)
- 3) 高本, 片桐, 藤井, 日本金属学会会誌, **30**, 915 (1966), **31**, 338, 904 (1967), **32**, 602, 948, 1025, 1245 (1968)
- 4) 牟田, 戸田, 島軒, 日本金属学会会誌, **31**, 296 (1967), **32**, 440 (1968)
- 5) G.V. Samsonov, A.P. Epik, Coating of High-temperature Materials, Part 1, p. 7~34 (1966, Plenum Press, New York)

ホウ砂とカーボランダム熱浴による各種金属 および各種鋼材の浸ホウ硬化処理の研究†

吉岡正三*・山本 久*・熊谷雅晴**・川本博茂*

Boriding of Pure Metals and Commercial Steels in Hot Salt Bath Containing Borax and Carborundum

Studies on Surface treatment of metals by Boriding in hot Bath containing Borax and Carborundum (Part 2)

Shozo YOSHIOKA, Hisashi YAMAMOTO, Masaharu KUMAGAI
and Hiroshige KAWAMOTO

The boriding of several kinds of pure metals and commercial steels was conducted in a hot salt bath containing 40 wt % of carborundum and 60 wt % of borax at $1,000^\circ\text{C}$.

Boride layers having hardness higher than 2,000 VHN and of less than 15μ in thickness were produced by this process for W, Mo, Ta, and Cr; while for Co, Ni, Zr, and V, the hardness was 1,200~1,600 VHN and the thickness was more than 100μ .

The boride layers in the former group of metals were composed of higher boride compounds such as WB, CrB, and TaB; while the latter were lower boride compounds such as CO_2B , Ni_2B , Zr_2B , and V_2B .

As for commercial steels, thin boride layers were produced for some steels such as 18-8 stainless steel, 13-Cr stainless steel, and high speed steels; while thick layers were produced for other steels such as steel used for nitriding and high carbon steels. The difference between the both groups of steels would be due to the difference in W, Mo, or Cr content of the steels.

1. 緒 言

† ホウ砂とカーボランダム熱浴による金属表面の浸ホウ処理の研究 (第2報)

前報 (第1報): 金属表面技術, **21**, 272 (1970)

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
Univ. of Osaka Prefecture

** 神戸製鋼所溶接事業部 (神奈川県藤沢市宮前)
Kobe Steel Ltd.

前報では、軟鋼表面の浸ホウ硬化処理方法として、無水ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とカーボランダム (SiC) を含む熱浴中で浸セキ処理を行なった結果を報告し、処理の最速条件を述べた。今回は軟鋼以外の純金属 (モリブデン, タングステン, クロム, コバルト, チタン, ニッケル, ジルコニウム, バナジウム, タンタル) や合金鋼 (高速度鋼, 窒化用鋼, ステンレス鋼), 高炭素鋼, 灰鉄に同処理を施した時の浸ホウ層の性質の違いなどを調べた。