技 術 論 文

昭和53年度金属表面技術協会賞・技術賞受賞

自動車部品に対するクロム浸透処理技術の開発・実用化

新美 格*・橋本亀太郎*・近藤克己*・小山原嗣*

Development of Chromium Diffusion Coating for Automotive Parts

Itaru NIIMI*, Kametaro HASHIMOTO*, Katsumi KONDO* and Mototsugu KOYAMA*

Chromium diffusion coating is an effective method for improving the oxidation and corrosion resistance of steels. However, in the case of applying this method to the production of automotive parts, there are many problems to be solved such as operating cost and quality control. The key points in solving our problems are, first, a novel coating method by using a special granular diffusion agent and, secondly, the establishment of a new operating process and its control for massproduction. Our chromium diffusion coating system has been adopted successfully to substitute chromium coated steel for stainless steel with material cost in the production of automotive emission control device parts.

1. ま え が き

鉄鋼の表面にクロムを拡散浸透させるクロム浸透処理は、古くより知られた表面処理法の一種で、その処理方法及び特性、性能に関する報告は多い^{1)~12)}。本処理は耐酸化性、耐食性の向上効果が大きいうえに、シリコナイジングやカロライジングなどの他の耐熱耐食表面処理に比較して、加工性、溶接性が良好であるほか、高温使用中のぜい化が少ないなどの特徴があるため、広範囲な用途に使用されてきた。

しかしながら、自動車部品での実用化例はほとんど見受けられず、わずかに1960年代に米国において排気系部品に適用されたという情報があるだけで、これすら短期間のものであった。クロム浸透処理がその特性、性能の割には自動車部品に使用されなかった理由は種々考えられるが、従来の処理技術は多種少量生産的で、自動車のように多量生産部品の処理は量産そのものも困難であるほか、品質的にもコスト的にも問題あると考えられる。

従来、本処理の対象となる部品が少なかったことも、その背景にあったと思われる。

一方、近年における自動車排気ガス対策の実施は、耐熱耐食材料の需要を大幅に増大させたが、大きなコスト

上昇を招くステンレス鋼、耐熱鋼に代わるものとして、各種の表面処理も従来以上に注目されるようになった。

そこで筆者らは、主に工業的立場より自動車部品用としてのクロム浸透処理を検討した結果、実用可能な成果を得るとともに、実用化をも実現できたので、ここにその大要を報告する。

2. 粒状拡散剤及びこれを用いるクロム浸透処理法

クロム浸透処理の方法には従来より各種のものがあるが、これらは拡散剤の形態によって液体法、固体法及び気体法に分類できる。このうち最も広く使用されているのは固体法で、一般に粉末状の拡散剤が用いられている。

しかしながら、この方法では粉じんの問題があるほか、管理性、安定性及び処理製品の表面状態などが十分でなく、量産部品の処理用としては問題が多い。一方、液体法、気体法においては、量産性、経済性、信頼性などの面で固体法以上に困難な問題があり実用性に乏しい。

粒状拡散剤とこれを用いるクロム浸透処理法は、自動車部品としてみた場合の従来の処理方法の問題点を解決すべく種々検討して開発したものである。

2-1 粒状拡散剤の構成及び製造方法

拡散剤には浸透能力のほか、耐久性、取り扱い性、管理性、処理品の表面状態及びコストなどの項目が要求さ

* トヨタ自動車工業株式会社(〒471 豊田市トヨタ町1)
Toyota Motor Co., Ltd.
1, Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi 471

れる。予備的な検討の結果、これらに影響のある主要な因子は、拡散剤の粒子径とハロゲン化合物の濃度(分布)及び貯蔵性にあることが判った。粒状拡散剤はこの知見をベースに発展させたもので、図1に示すようにクロムまたはフェロクロムの粒の表面部に CrCl_2 を主体とする塩素化合物層(写真で多孔質部)を形成させたものである。粒の大きさは粉じん、搬送性及び塩素化合物層との体積比(耐久性に関係あり)などから5~10mm径を選定した。次に塩素化合物層は粒と塩化アンモニウムを高温で反応させて得るが、形成される塩素化合物量は塩化アンモニウム量と直線関係にあり、容易に調整できる。一方、塩素化合物量とその拡散剤の吸湿性、塩素化合物層厚さ及び浸透能力との間には図2の関係がある。吸湿率が高すぎると拡散剤がべた付くなど取り扱いに問題があり、また塩素化合物層厚さが少ないと拡散剤の固着、処理品の表面状態の悪化が生ずるほか、耐久性(塩素化合物の貯蔵性)にも問題がある。実用上の限界値としてそれぞれ0.23%/2hr以下及び20 μ 以上が適当であることが判明している。したがって、図より浸透能力が0.8%以上の塩素化合物量で飽和することと合わせて、0.8~2.8%を適正範囲の管理値として用いる。

2-2 粒状拡散剤によるクロム浸透処理

図1 粒状拡散剤の断面組織

図2 粒状拡散剤の塩素化合物量と吸湿率及び塩素化合物層厚さ、ならびにその拡散剤を用いてクロム浸透試験(1000°C×5hr)した場合のSPCCとS45C処理品のクロム浸透層厚さとの関係。

2-2-1 クロム浸透処理層

粒状拡散剤法によるクロム浸透処理層の物理冶金的性質は、粉末拡散剤法によるものと本質的にはほぼ同一である。ただし、処理品の表面状態が非常に良好で、処理前の面粗さに近い面が得られる。これは、粒状拡散剤法の場合、クロム浸透処理反応が多孔質層を介するガス反応によるためと考えられる。このため、従来の粉末法のような処理後のブラッシングなどの工程は不要となった。

2-2-2 消耗機構及び管理方法

粒状拡散剤を繰り返し使用して処理した場合の拡散剤の挙動をモデル的に図3に示す。拡散剤表面の CrCl_2 は処理中に被処理物の表面へ移動し、ここでCrを遊離させる。分離した Cl_2 ガスは拡散剤へ戻り、内部と反応して新たな塩素化合物を生成する。すなわち、塩素化合物層は反応室及び塩化物の貯蔵室の役目を有し、内部はクロムの補給源としての役割をもっている。そして、Cr濃度が低下し浸透能力の劣化した表面部は細粒となって拡散剤本体より離脱するため、常にフレッシュな表面層が現われる(一種の自生作用)。したがって、本拡散剤の管理法は基本的には粒度の管理、すなわち、浸透能力の低下した細粒の排除及びその分だけの新しい拡散剤の補充という簡単なものである。このような特徴により、本拡散剤法は自生作用の期待できない粉末法に比較して、処理の安定性が極めて良好で、拡散剤の利用効率も約5倍程度向上できた。

3. クロム浸透処理層の管理性及び特性・性能

クロム浸透処理層は素材、処理条件によって種々変化するため、個々の部品の要求に対するきめ細かい対応はしやすいが、多種類の量産部品を処理する場合の操業や管理の面からはできるだけ簡略化、標準化することが望ましい。

そこで、自動車部品用として主体となる炭素鋼、低合金鋼及び鋳鉄素材について、実用上の条件範囲で得られるクロム浸透処理層及びその特性、性能を明確にするとともに、これらに関連づけて処理設定及び操業・管理上の方向づけを試みた。

図3 粒状拡散剤を繰り返し使用した場合の挙動モデル

3-1 素材成分、肉厚及び処理条件とクロム浸透処理層との関係

電解鉄、アームコ鉄及び各種の炭素鋼、低合金鋼、工具鋼、鋳鉄素材にクロム浸透処理（1000℃×10hr）した場合の炭素量とクロム浸透層厚さ、層厚さに対する径増量の割合及び層の形態との関係を図4に示す。ここで、層形態は顕微鏡組織、硬さ、EPMA及びX線回折などの結果から総合的に判定したもので、G-I、G-II、G-III、G-IVの4層に分類した（表1参照）。図及び前述の各種調査から、これらの素材材質ではクロム浸透処理層は主に炭素量によって影響され、他の合金元素の影響は非常に小さいことが判った。そこで、以下炭素量との関係を主眼に述べる。炭素量が0.01%以下ではFe-Cr合金層（G-I）が形成され、0.22%以上になると炭化物層（G-IV）が生ずる。両層の相違は層厚さ、径増量/層厚さ、硬さ、組織にみられ、ほぼ個々の値を有する。それらの中間の炭素量範囲は両層の移行領域に相当し、Fe-Cr合金層と炭化物層が混在した層が形成する。そして、炭素量の低い側はG-Iに、高い側はG-IVに近似した層となるが、0.08~0.09%を境に各物性に差が大きく、組織上からもこの点でFe-Cr合金主体層（G-II）と炭化物主体層（G-III）にはっきり区別できる。G-II、G-IIIでは同じ層形態の範中でも炭素量により物性が比較的大きく変化するという特徴がある。

次に、処理条件を950℃~1050℃、3~10hrの範囲で変化した場合のクロム浸透処理層の変化を調査した結果、前述のG-I、G-II、G-IV範囲の炭素量の鋼は処理温度が変化しても層の形態変化は認められず、層厚さは温度に対し直線ないし指数関数的に増加することが判った。一方、G-III範囲のものは、1000~1050℃間でG-II層に近い層に変化し、これに伴って層厚さも急激に増加した。処理時間については、この範囲では層形態の変化はどの素材でも認められず、層厚さは時間に対し放物線的に増加することが判った。

また、素材肉厚（径）の影響についての検討結果では、処理温度の場合と同様、G-IIIの素材だけ薄肉（2.5φ）になるとG-IIに近い層に変化した。

以上のことから、層の形態は結局クロムの析出・拡散量と素材中の炭素の表面への拡散量との相対関係によると考えられ、また層厚

さは同じ層形態では拡散法則にほぼ従うことが判る。そして、層形態は素材の炭素量の影響が温度、時間、肉厚などと比較して相当大きいことが判った。

3-2 クロム浸透処理層とその特性、性能

3-2-1 層形態と特性、性能

クロム浸透処理した（980℃×10hr）各種炭素鋼の大気中連続加熱及び繰り返し加熱冷却試験における耐用温度並びに模擬凝縮水試験における腐食減量との関係を図5に示す。図から判るように、同じ条件で処理した場合で

図4 種々の鉄鋼、鋳鉄素材（10φ）にクロム浸透処理（1000℃×10hr）した場合の素材炭素量と、クロム浸透層厚さ、径増量（片側）/クロム浸透層厚さ及び層形態との関係

表1 クロム浸透層の層形態別の特性、性能（950~1000℃×3~10hr処理）

項目	層形態	G-I (Fe-Cr合金層)	G-II (Fe-Cr合金層 + 炭化物層)	G-III (炭化物層 + Fe-Cr合金層)	G-IV (炭化物層)
素材炭素量 (%)		0.01以下あるいは0.02~0.08 (電解)	0.02~0.08	0.09~0.21	0.22以上
顕微鏡組織例					
100μm					
クロム濃度分布例					
硬さ (Hv25g)	層表面	100~200	200~1000	1200~1400	1200~2300
	層中心	100~200	100~250	600~1100	1200~2300
径増量 (片側) / クロム浸透層厚さ		0.02~0.08	0.3~0.7	0.6~1.4	0.8~1.2
反応の型*		Exchange Typeが主	Plating Type + (Exchange Type)	Bating Typeが主	Plating Typeが主
使用限界温度		830℃	770℃	710℃	720℃
耐凝縮水腐食性**		○	△	×	○
耐焼付性**		×	△~×	△	○

* Exchange Type: $\text{CrCl}_2 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} + \text{FeCl}_2$

Plating Type: $\text{CrCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr} + 2\text{HCl}$, $\text{CrCl}_2 \rightarrow \text{Cr} + \text{Cl}_2$, $3\text{CrCl}_2 \rightarrow \text{Cr} + 2\text{CrCl}_3$

** 層形態別の相対比較

も素材炭素量（層形態）により性能は相当異なり、また、試験方法によっても差がある。つまり、連続加熱及び模擬凝縮水腐食ではG-I、G-IV、G-II、G-IIIの順に優れており、繰り返し加熱冷却ではG-I、G-II、G-III、G-IVの順になっている。前者の両性能は層の酸化及び腐食抵抗性を示すものであり、Fe-Cr 合金層と炭化物層との混合層は、炭化物層が不安定型であること（特にG-III）、及び Fe-Cr 合金層部についても炭化物層との境界部でクロムのミクロ的減少がある（特にG-II）ため劣る結果となったと考えられる。G-I、G-IVは均一層であるため、前述の劣化要因が極めて少ない。一方、繰り返し加熱冷却の場合には母材と層との熱膨張差に起因する亀裂の発生が侵食の大きな要因となるため、炭化物層の多いものほど劣ると考えられる。同一の層形態でも、炭素量によって、G-II、G-IIIの性能に差が生じるのは3-1で述べたように遷移領域層のためであるが、G-IVでも若干炭素量によって差が認められる。これらは、炭化物が高炭素側で M_7C_3 型に移行しつつあるためと考えられる。

その他、高温における耐焼付性に対する層形態別の性能比較では、炭化物層の多いものほど良好である。これは炭化物層が高温での硬さが高く、相手材との凝着も生じ難いため、高温用のネジ、ブッシュなどの部品評価でもその優秀性が認められている。

3-2-2 層厚さと特性、性能

層の厚さと大気中加熱試験酸化増量との関係を層形態別に図6に示す。なお、層厚さは処理時間によって変化

図5 クロム浸透処理した鋼の炭素量と大気中連続加熱及び繰り返し加熱冷却試験における耐用温度、ならびに模擬凝縮水腐食試験した場合の腐食減量との関係

(備考) (1) クロム浸透処理条件: 980°C×10hr

(2) 繰り返し加熱冷却試験条件:

試験温度 $\xleftrightarrow[20分]{10分}$ 50°C

(3) 模擬凝縮水腐食液組成: HCl 5.14g/l, KBr 7.44g/l, HNO₃ 20.32g/l, H₂SO₄ 51.04g/l

させたものである。図において、Fe-Cr 合金層系 (G-I, G-II) と炭化物層系 (G-III, G-IV) とに分類すると、前者は層厚さの増加に伴ない耐酸化性は明らかに向上がみられるが、後者では層厚さの影響が非常に小さいことが判る。これは、両者のクロムの2次拡散性及び侵食の形態の相違に起因するもので、前者は2次拡散性が大きく、全面侵食型であり、一方、後者は2次拡散性が小さく、局部侵食型であるため層厚さの影響に差が生じる。

また、耐食性についても、G-I、G-II層では層厚さによる性能の差が大きいことが認められている。

3-3 電解処理によるクロム浸透処理層の改善

前述のようにG-I層は均一なFe-Cr 合金層であるため良好な耐酸化性、耐食性を有するが、このような層を得るには0.01%C以下の素材を用いる必要がある。ところが、このような素材は高価であるばかりか機械的性質にも問題がある。このため、本処理用の各種スタビライズド鋼が開発されたが^{(13),(14)}、市場性、コストなどに実用上の制限がある。

そこで、筆者らはG-II層が最表面に数 μ の炭化物層を有しているが、主体のFe-Cr 合金層はG-Iに類似していることに着目し、炭化物層の除去法を種々検討した。その結果、品物を陽極として適当な条件の下で電解することによって、安定かつ低コストに炭化物層が除去でき、G-Iに相当する層に変換できることを見だし応用拡大の一助となった。

以上の結果を総括すると、(1)素材、処理条件によって種々のクロム浸透処理層が得られるが、冶金的に4種の層形態に分類でき、それぞれ特性、性能に特徴がある。

(表1参照) (2)同一の層形態でも層厚さにより耐久性に差を生ずる。(特にG-I、G-II)、(3)電解処理によりG-II層をG-I相当層に変換することができる。

したがって、設計上の対応としては、部品の要求特性・

図6 種々の素材鋼を処理時間によって、クロム浸透層厚さを变化させた場合のクロム浸透層厚さと、大気中連続加熱試験 (800°C×200hr) における酸化増量との関係 (層形態別)

性能に対して適当な層形態及び層厚さの選定をすればよい。一方、操業上からすると層形態は管理性からみて素材（炭素含有量）及び電解処理によることが望ましく、層厚さについては、炉の耐久性許容範囲内で高温処理し、時間で調整する方法が効率的と考えられる。

4. 自動車部品へのクロム浸透処理の実用化

前述の基本的な検討結果をベースにして、部品への展開及び設備・工程設計、工程管理・品質管理法の確立など幾多の実用化検討を行なった結果、現在では相当量の生産を行なうに至った。以下、現状の実施状況を中心にその概要を紹介する。

4-1 クロム浸透処理プロセス

4-1-1 設備及び工程

クロム浸透処理の設備と工程を図7に示す。処理炉は安全性、サイクルタイム短縮及び熱効率を考慮して複数処理室式ベル型炉を採用した。また、そのふんい気をコントロールする方法として炉内ガス圧制御方式を用いた。これにより、ガス管理は自動化され、発生ガスの炉外への逸出を防ぎ、浸透能力に影響のない最少量のアルゴンで酸化防止も可能となった。クロム浸透処理後、部品と拡散剤は自動的に分離され、それぞれ洗浄乾燥ライン及び拡散剤ホッパーへ送られる。拡散剤はこのとき自動的に粒度管理され、常に一定の浸透能力が確保される。

その他、本処理ラインの特徴としては、部品の受入から完成までを極力ライン化、自動化を図るとともに、拡散剤の関係する部分ではできるだけクローズドにし（粒状のため粉じん量は少ないが）、量産化、省人化、低公害化にしたことがあげられる。以上は粒状拡散剤の採用に負うところが大きい。

4-1-2 操業及び管理法

現状の部品の要求特性、性能に対しては、層形態：4×層厚さ：2の8水準の標準品質を設定し、対応している。層形態は素材（炭素含有量）、あるいは電解処理によるので、実際の処理操業としては所定の層厚さを得る操作が主体で、現在980℃×3hr及び9hrの2種類のサイクルパターンにより実施している。次に、処理品質の管理は、基本的には工程の管理で浸透能力、寸法変化、面粗さなどを一定の水準にせしめ、処理条件（時間）によって変化する値を見込んだ処理前寸法、面粗さを設定することにより設計値に対応させている。工程管理の主な項目は、拡散剤、ふんい気ガス、洗浄・乾燥であるが、前にも一部触れたように管理機能を設備に極力織込むことにより、自動管理されている。部品の検査は、通

図7 クロム浸透処理設備及び工程

図8 クロム浸透処理適用部品例（外観）

常抜き取り方式により外観、組織、面粗さ、寸法、層厚さなどについて行なわれるが、層厚さ検査において、非破壊測定装置を用いて全数検査する場合もある。

4-2 適用部品

自動車部品用耐熱耐食材料としてのクロム浸透処理品の特性、性能は層形態や層厚さによっても異なるが、ほぼ13Cr、18Cr及び18Cr-8Ni系ステンレス鋼に相当する。

一方、コスト面では、素材から製品までの材料ロス、型及び工具寿命などを総合的に算出すると、部品によって異なるが、たとえばステンレス鋼の10～70%低減になる。したがって、クロム浸透処理はステンレス鋼でコスト上や加工上問題のある部品に適用されるケースが最も多いが、炭化物層の優れた耐焼付性を生かした応用は、ステンレス鋼や他の表面処理では得られない特性であるため、優先的に採用される。

図8にクロム浸透処理の適用部品を示す。これらはEGR（排気ガス再循環装置）、触媒コンバータ、サーマルリアクタなどの排気対策装置部品及びその他の排気系部品が主体であり、耐高温排気ガス（～830℃）、耐凝縮水腐食、耐焼付などの機能が要求される部品である。

5. あとがき

以上、自動車部品に対するクロム浸透処理技術の開発及び実用化の状況についてその大要を述べたが、自動車に従来から用いられてきた材料処理、たとえばガス浸炭処理などと比較すると、なお改善、合理化の余地は多い

と考えられる。すなわち、拡散元素の相違による本質的なものは別としても、浸炭における炭素ポテンシャルに相当するクロムポテンシャルによる層の制御方法の確立などは、今後の処理プロセス上の大きな課題であろう。また、応用面では他の素材への適用、他の拡散元素との組合せなどにより、新たな用途が期待される。

終りに、本処理の開発・実用化に当り、種々の御指導、御協力いただいた関係者の皆様ならびに御推薦をいただいた名古屋工業大学、山田敏夫教授に心から感謝いたします。

文 献

- 1) A. L. Baldi ; A Versatile Chromium Diffusion Process, **4**, 109 (1964)
- 2) Chromizing Turns Steel into Stainless, CHEMICAL ENGINEERING, **3**, 188 (1961)
- 3) New Chromizing and Chromium-Aluminizing Processes, Machinery and Production Engineering, **5**, 970 (1967)
- 4) 原田良夫 ; ガスタービンの動翼および静翼に対するクロム拡散メッキの開発工業化, 本誌, **23**, 348 (1972)
- 5) R. L. Samuel ; Chromium Diffusion, Metal Treatment and Drop Forging, **6**, 233 (1955)
- 6) 帆足 純, 吉本三則, 宮崎松生, 勝田 実, 吉田 宏 ; クロマイズしたオーステナイト系耐熱合金の特性について ; 鉄と鋼, **2**, 157 (1971)
- 7) Diffusion Coating of metals with Chromium, Metals and Materials **6**, 167 (1968)
- 8) I. A. Menzies, D. Mortimer ; Secondary Diffusion in Chromium Diffusion Coatings, Journal of the Iron and Steel Institute, **6**, 599 (1966)
- 9) I. A. Menzies, D. Mortimer ; Mechanism of Oxidation of Chromium Diffusion Coatings on Plain Carbon Steels, NATURE, **12**, 1309 (1965)
- 10) Richard. M. Willison, Julius. D. Forstmann ; Chromized Steel, Metal Progress, **1**, 99 (1967)
- 11) A. TAUB, E. ALADAG, Z. CAKMK, M. TIMUCIN ; Kinetic analysis of the mechanism of the chromizing process in steel, Applied Materials Research, **6**, 138 (1966)
- 12) Ray. J. Vanthne, John J. Rausch ; Stainless steel surfaces applied carbon grades, Metal Progress, **6**, 68 (1974)
- 13) 日本特許公告 昭41-10606
- 14) 日本特許公告 昭41-7762

竹中俊夫 著

SI の 使 い 方

オーム社, 133ページ, 1300円, 1977年

SI 単位については本誌上でもしばしば述べられているので、読者諸氏はその意味や重要性を十分認識されていることと思う。しかし今まで慣れ親しんで来た単位を、たとえその中の大部分は今後ともSI 単位として用いられるには違いないにしても、もう一度見直すという事はかなり面倒なことである。そこでSI についての手頃な参考書はないかということになるのだが、本書は十分その目的に適ったものである。

著者は本書の1, 2章で単位というものの意味, SI 単位の成り立ち, ISOとSI, JISとSIの関係, SI 単位系の構造(基本単位と補助単位)を説明した

後, 3章ではSI の使用法について多くの実例に基づきながらいていねいに説明している。その中には使ってはならない単位の例などもあげられているので一層理解しやすくなっている。4章には非SI 単位をSI 単位に直すための換算表が乗っているので、これを利用すればSI 単位恐るに足らずである。5章にはSI に関する種々の資料があり、そして最後の6章には演習問題が乗せてある。SI 単位をある程度理解できたと思った人はこの演習問題で力だめしをしてみるのが良い。そこには解答も与えられているので、理解の程度を自分で判断できる。一読をお勧めする。(製品科学研究所 尾形幹夫)