研 究 ノ ー ト

被覆ホウ砂の Al 浴中還元による 鉄鋼材料表面のホウ化

生田 史朗*・中山 登*・加藤 誠*

Boronizing of Steel by Using a Reaction of Fused Borax with Molten Aluminium

Shiro IKUTA*・Noboru NAKAYAMA*・Makoto KATO*

1. 緒 言

鉄鋼材料の表面ホウ化法は数多く報告されているにもかかわらず、ごく限られた分野で実用化されているにすぎない¹⁾。これは、健全なホウ化処理材を得るためには特殊な設備や厳密な処理条件が要求されるためで、より簡便な方法が望まれている。

そこで、ホウ砂の有する大気中での安定性、鉄鋼表面のクリーニング効果、低廉さ、等の利点に着目し、これをアルミニウムで還元してホウ化する方法を検討することとした。ただし、ホウ砂中に還元剤を混入するのではなく、あらかじめ鋼材表面に被覆しておいたホウ砂をアルミニウム浴中で還元することにした。こうした処理法を採用したのは、処理温度の低下や母材の同時熱処理が可能であり、熱歪みや母材結晶の粗大化等に対して有利であると判断したからである。

2. 試料および実験方法

2-1 供試材

片端面に鋼線 ($\phi 3\text{mm} \times \sim 300\text{mm}$) を電気圧接した S10C 磨き引き抜き鋼 ($\phi 10\text{mm} \times 25\text{mm}$) を、コランダム布紙 400 番で研磨し、脱脂して供試材とした。

なお本処理法の実用性をみるために、脱脂しただけの軟鋼ボルト (3/8"ネジ、使用後放置してあったもので一部発錆あり) についても同一ホウ化処理を行ってみた。

2-2 ホウ砂浴

試薬一級の無水ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) をあらかじめ溶融脱水して破碎しておき、これを黒鉛るつぼ中で再溶解して被覆浴および後処理浴とした。

2-3 還元ホウ化処理浴

アルミニウム地金 (>99.99%) を黒鉛るつぼ中で溶解し、還元ホウ化処理浴とした。なお処理時間内における浴の温度変動は $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に抑えた。

2-4 ホウ化処理操作

供試鋼材を脱脂後、所定温度のホウ砂浴中に 5 分間浸せき (クリーニングを兼ねる) して引き上げ、大気中に 2~3 分間放冷してホウ砂の被覆厚さを確認し、ついで所定温度のアルミニウム浴中に浸せきして還元ホウ化する。所定時間経過後、試料をアルミニウム浴からホウ砂浴に移して 5 分間脱アルミニウム処理し、大気中に放冷後、沸騰水中でホウ砂を除去した。なおこれらの処理はすべて大気中で行い、ふん囲気調整等は一切行っていない。

2-5 観察・測定

ホウ化処理後の試料は、下端面より 5mm の位置で切断し、電導性樹脂に埋め込んで研磨し、5% ナイタルで腐食して光学顕微鏡および EPMA 観察に供した。またホウ化層については微少硬度計で、硬度分布ならびに層の厚さを測定した。

3. 実験結果

800°C のホウ砂浴中に 120 分間浸せきしても、試料鋼材表面にホウ化物層は形成されず、還元剤が共存しなければホウ化は進行しない。そこでアルミニウムによるホ

* 工業技術院名古屋工業技術試験所 (〒462 名古屋市北区平手町 1)
Government Industrial Research Institute, Nagoya (1 Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya, 462)

Fig. 1 In-depth variations of Al, B and Fe concentrations measured by XMA for the surface layer formed on 0.3 mm Borax-precoated S10C specimen, in aluminium bath (800°C, 50 min)

ウ砂の還元反応を利用することとし、ホウ砂被覆鋼材をアルミニウム浴中に浸せきしてホウ化した。

本ホウ化法で処理した試料鋼材表面付近の EPMA 分析結果の一例を図 1 に示す。還元剤として利用した Al は検出されていないが、Fe と B は相対応した X 線強度変化を示しており、この変化距離からホウ化層厚さは約 35 μm と求められる。また、それぞれの純金属を標準として求めた Fe および B 濃度から推定すれば、このホウ化層は Fe_2B 単一相である。本実験例は 800°C と、従来のホウ化処理温度²⁾に比べれば低い温度で処理されたものであるが、顕微鏡観察によればホウ化層は健全であり、より厚いホウ化層を必要とする場合には処理時間を長くすればよい。

800°C で 20 分間ホウ化処理した試料では、表層部が FeB で内側が Fe_2B と、二種類のホウ化物から成るホウ化層が得られた。他の温度で処理した場合でも、短時間処理試料では同様に二種類のホウ化物が認められたが、処理時間を長くした場合には Fe_2B 単一相が得られた。これは被覆ホウ砂中の B がすべて合金化してしまえば、それ以降の加熱は単に拡散均質化処理を行っているにすぎないためであろう。本処理法の実用化を考えた場合この結果は、ホウ砂の被覆厚さ、処理の温度および時間を

Fig. 2 Average thickness of boronized layers formed in aluminium bath at temperatures 700, 800, and 900°C

Fig. 3 Uniformity of boride layer formed on a steel screw-bolt (900°C, 30 min)

調整することによってホウ化層組成を決定しうる、すなわち必要に応じて FeB と Fe_2B 、または Fe_2B のみ、というように表面層組成を選択的に決定しうることを意味し、それだけ適用範囲が拡大する。

ホウ砂を約 0.3 mm 被覆した試料鋼材で得られたホウ化層厚さと、処理温度および処理時間の関係を図 2 に示す。処理時間を長くするほど、あるいは処理温度を高くするほどホウ化層は厚くなっているが、本処理法の場合 700°C でもホウ化層は形成されており、その硬度は $\text{Hv} = 1600 \pm 200$ (荷重 100g) を示した。このように低い温度で処理できるということは、熱歪み、母材の結晶粗大化、空孔生成等に対して有利といえよう。

図 3 には、ホウ化処理した軟鋼ボルトのネジ山一つを拡大撮影した写真を示す。使用後で発錆のあるボルトを脱脂しただけでホウ砂浴中に浸せきしてホウ砂を被覆し、これをアルミニウム浴中に浸せきする、という簡単な処理を行っただけであるが、ネジの山から谷まで一様な厚さのホウ化層が得られている。このように、凹凸部でも一様な厚さのホウ化層を形成することができるという点は、熔融塩電解法では期待できない²⁾利点である。

この処理の場合、被覆ホウ砂の厚みは山部と谷部ではネジ山の高さだけ異っていたにもかかわらず、一様な厚さのホウ化層が得られており、アルミニウムによるホウ砂の還元反応は B の合金化に比べて十分速いものと推

測される。すなわち、被覆厚さが多少異っていても一般的なホウ化層厚さが得られるわけで、複雑な形状の処理材に対しても本処理法は有効である。

以上のごとく、簡単な大気中処理操作で鋼材がホウ化でき、かつ利点も多いので、今後、詳細な検討をすすめるとともに、各種のホウ化物および熔融金属についても

実験をすすめる予定である。(1980—1—12 受理)

文 献

- 1) [パネル討論] 鋼のホウ化処理とその問題点, 本誌, **26**, 289 (1975)
- 2) 山本久; 熔融塩法の特徴と問題点, 本誌, **26**, 184 (1975)

(* 324ページより「パネル討論会」つづく)

酸化物だと考えています。むしろプラストは有機物などのコンタミネーションをきれいにするということが一番のねらいではないでしょうかと思います。酸化物を取り去って金属面を出すところまではねらっていないのではないかと思います。だから空気中にうかつに置いたり作業場に置いたりすると、たちまちコンタミネーションを起こすだろうということもあるのではないでしょう。プラストの効果というのはどうなのでしょう。

長坂 私もやはりプラストというのは酸化物を完全に除去するということはできないと思います。ただ畑先生がおっしゃったようなアクティベーション、活性化というのは相当役に立っていると思います。そのかなり活性化した面ですから、例えば同じようにスチールを空气中に置いておきましても、プラストした面の方が早く錆が発生してくる。これは十分アクティベーションされていることを示しています。今のお話ですとそれを加熱してそこに目に見えるような酸化物ができた場合と、ない場合とどちらがいいのかというようなご質問なんですね。これはなかなか難しいと思います。実際に塗装をやった場合に特に粉体塗装のような場合ですと、まず金属表面に粉体が付いた状態です。それをメルトに移す前にやはりその空間を通して素材は酸化されていってしまうということで、当然酸化することによってその酸化物が素地によく付いているのかどうか、密着性はどのくらいあるのかというのが一つの問題になります。もう一つは、その酸化物が従来のメタルよりもかなり極性を示すということになれば、当然密着増強にはなると思います。しかし目に見えるような酸化物の厚みができてきた場合に、果して金属との密着はどうかと。そこいらなど私はちょっと分からないのです。実際にそれで良い悪いということよりも、実用上さしかええないかというような程度でしたら、実際上強度を見てもあんまり問題ないのではなからうか。そんな気がいたします。

司会 どうもありがとうございました。他にご質問ございませんでしょうか。大勢先生方がいらっしゃる折角の機会ですから。

B 私共の商品の中でサテライトニッケルにカラークリヤー塗装をしまして、ライン状の特殊な色を出した商品があるのですけれども、この密着性が不安定なんです。いいものについてはどういう手法でやりましても取れないのですが、悪いものとテープで通常のはく離

試験をやりますとばらっと取れてしまいます。下地が亜鉛ダイカスト商品だものですから、焼付けはできないので蒸発乾燥もしくは強制乾燥をしています。そこで適当な塗料を探せばその欠陥が直せるのかどうか、下にプライマーを入れてやれば良くなる傾向はありますが、その辺を理論的にどう解釈すればよいのか、沖先生か畑先生にお伺いしたいのですが。

沖 塗料の材料、組成などもう少し詳しく伺いたい。

B 今はアクリル・ウレタンを使っています。サテライト・ニッケルというのはめっきの方はご存知だと思いますけれども、純粋の金属ニッケルに添加剤を加えています。例えば硫酸バリウムや酸化アルミニウムなどが入った状態でめっきされたものです。めっきしますと、表面に粉がバアーッと出るわけです。その粉を付けたままでやりますと、まるっきり付きませんけれども、それを完全に取ったつもりでも目視で判定できないので、そういう状態で塗装をしますと塗膜の接着性が良かったり悪かったりするわけです。素材との関係もありましょうがどのような塗料を使ったら良いのでしょうか。

沖 アクリル・ウレタンで溶剤は使わないのですか。

B 溶剤は使います。

沖 できた塗膜は硬いものですか。

B 鉛筆硬度で 2H とか 3H で、下地の影響が出ます。今のところは密着性とは関連ないように思えます。

沖 そうですか。塗膜物性は硬度と関係ないかな。収縮応力が大きいと密着性を低下させると考えられます。

B 私もさきほど先生のお話を聞いていまして、確かに収縮応力というのは考えないといけないと思います。下に一層プライマーを入れて緩和と言いますか、そういう効果を与えますと密着性が良くなるということは分かってきました。

畑 さっきから金属でも、間に合金層とかアモルファス層とかを作ったり、塗料なんかでもプライマーをかけ、何層もかけるといのは、あれは極性をだんだん変えていくという意味と、もう一つはもう少し力学的にレオロジカルな緩和作用という役割を持っているのだと思います。塗料や接着剤によってどういうプライマーを第一層に使うかということが問題だと思います。

司会 まだご質問はたくさんあるかと思いますが、予定の時間を15分近く過ぎましたので、一応これで終わらせていただきます。どうもありがとうございました。