溶融ホウ砂浴浸せき法によるクロムめっき鋼への 炭化物被覆およびボライディング

新井 透*, 杉本 義彦*, 小松 登*

Carbide Coating and Boriding onto Chromium-Plated Steel by Immersion Process in Fused Borax Bath

Tohru ARAI*, Yoshihiko SUGIMOTO*, Noboru KOMATSU*

The double carbide layer consisted of VC or NbC and $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ was formed on chromium-plated steels immersed in a borax bath containing powders of Fe-V or Fe-Nb was reported in a previous paper. Present paper deals with the mechanism of carbide and boride layer formation onto chromium-plated steels immersed into a fused borax bath containing powders of Fe-V, Fe-Nb, Cr, Fe-Mn or Fe-Ti, and on to the resistance spalling of the formed layers. In the bath for carbide coating, chromium plated layer near to the substrate transformed into a carbide layer of $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ by the reaction between Cr in the plated layer and carbon atoms in steel, but chromium near to the surface dissolved into the bath. When plated layer disappeared completely, a layer of VC, NbC or $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ began to form on the $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ layer, by the reaction between V, Nb or Cr, dissolved in the borax and carbon atoms supplied from steel substrate through the layer of $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, and then the parabolic law was applied to the reaction between the thickness of those carbide layers and treating time. In the bath for boriding, chromium-plated layer near to the substrate transformed into $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, and on the surface, a boride layer of CrB was formed by the reaction between Cr in the plated layer and boron atoms in the borax. The parabolic law was applied to the relation between the thickness of layer of $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ or CrB and treating time. It was recognized that chromium plating will not accelerate the spalling of the formed VC layer.

1. 緒 言

前報¹⁾では、Cr または Ni めっきされた鋼を Fe-V, Fe-Nb あるいは Cr などの金属粉末が添加された溶融ホウ砂浴中に浸せきすると、Cr めっきが変化して生じた $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層あるいは Ni めっきが変化した Fe-Ni-C 固溶体層の上に VC, NbC あるいは $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 層が形成されることを報告したが、これらの層の形成過程については言及しなかった。

そこで本報告では、まず Cr めっき鋼について、炭化物層の形成過程を明らかにするとともに、ボライディング浴で Cr めっき鋼を処理した場合のホウ化物層の形成についての検討結果をもあわせて報告する。

また、前報に示したように、Cr めっきを予め施しておくことは、腐食性溶液による局部腐食を著しく改善するので、腐食ふん囲気で使用される耐摩耗あるいは耐焼付部品には有効であると考えられるが、広く実用される

ためには、耐はく離性の良好なことも一つの条件になるので、Cr めっきの耐はく離性への影響についても検討を加えた。

2. 実験方法

2-1 試料

クロム酸浴を用いて、13~88 μm の厚さに電解めっきされた7 ϕ ×30~60mmの市販の炭素工具鋼SK4を試料とした。

2-2 被覆処理

内径100 ϕ mmの耐熱鋼ポットに入れた無水ホウ砂を電気炉で1000℃に加熱熔融した後、これに炭化物被覆処理用として、20 wt%のFe-V(52%V)、20 wt%のFe-Nb(63%Nb)あるいは15 wt% Cr、ボライディング処理用として、30wt%のFe-Mn(77% Mn)、あるいは30 wt%のFe-Ti(42% Ti)を添加した。これらのボライディング処理浴は鋼に Fe_2B のみからなる層を形成させる²⁾ものである。添加剤の粉末粒度は-100 μ である。

こうして作った処理浴中に、脱脂した試料を浸せきし、15分~16時間保持した後、油冷または空冷した。

2-3 形成層の組織調査と諸特性調査

処理試片を、断面の顕微鏡観察、C₀対陰極を用いた

* 株式会社豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41の1)
Toyota Central Research & Development Lab., Inc. (41-1, Aza-Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-pref. 480-11)

X線回折、断面および表面のX線マイクロプロブによる分析、マイクロビッカース硬さ計（荷重 50g）による硬さ測定などに供した。X線マイクロプロブによる分析では、標準試料として純度99%以上の Cr, Mn および Fe を使用し、三元系で補正した。

また、処理前後の重量変化を精密天秤を用いて測定したが、厚くめっきされた試料では、肉眼で明らかに見られるはく離が生じたので、測定ははく離の観察されないものに限った。

断面観察その他から、このはく離は主として Cr めっきの変化した $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層と VC や NbC 層との間で発生していると判断され、このことから処理時にはく離は認められなくとも、耐摩耗部品などとして、使用中にはく離する可能性も考えられたので、試片表面に 6.4 ϕ mm の SUJ 2 (HRC 61) 鋼球を先端に付した 420g のハンマーを、一定速度 (0.2m/sec) で落下させ、連続打撃を与えることによって、試片表面にクラックやはく離の発生する打撃回数で、耐はく離性を評価した。この試験における打撃の強さは、2 万回の打撃で、母材硬さ HRC 60~61 の試片に 2~3 μm のへこみが生ずる程度である。試片としては、SK4 に 10 μm Cr めっきされたもの、めっきなしの SKS 21 に 900°C、16h の処理で約 24 μm の

VC 層を形成させたもの、1000°C、24h 処理して、SKD11 に 3 μm の $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層と 13 μm の VC 層を形成させたもの、1000°C、8h 処理して SKS21 に 8 μm の $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層と 18 μm の VC 層を形成させたものである。どの試片も、母材は HRC60~61 に焼入硬化されている。

3. 実験結果

3-1 Cr めっき鋼における炭化物層の形成

3-1-1 Fe-V 添加浴の場合

図 1(a)に示したように、めっきなしの鋼では時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して重量が増加した。これは後の図 3(a)からも明らかのように、VC 層厚さが時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例することによる。13 μm めっきの場合、重量は処理時間が短い間は減少し、4h 以上になると増加した。40 μm と 88 μm 厚さのめっきの場合には、処理時間が長くなると、はく離が生じて明らかでないが、すべての処理時間で、重量は減少し、時間とともに減少量が大きくなる傾向がうかがわれた。

一部の試片には、例えば図 2(b)のように、前報で示したと同じ層すなわち内層がめっきの変化した $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、外層が VC からなる 2 層が形成されていたが、図 2(a)のように、これと異なった層が認められる試片もあった。

内層は $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ であるが、外層は不規則な表面をもち、その硬さは Hv 約 250 であった。X 線マイクロプロブの分析結果から、これは残存しているめっき層であることが確かめられた。

図 3(a)は、形成された層の厚さとめっき厚さおよび時間の関係である。13 μm めっき鋼の場合、15min では 5 μm 厚さの $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層が形成され、5 μm 厚さのめっき層が残存していた。30min では $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層厚さは 6 μm と厚くなるとともに、めっき層は完全に消失し、1 μm 厚さの VC 層がみられた。これよりも時間が長くなると、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 層厚さはほとんど同じか、わずかに厚くなる程度であるが、VC 層厚さは時間の $\frac{1}{2}$ 乗

Fig. 1 Relationship among weight gain, thickness of Cr plating and treating time, in baths containing (a) 20 wt % Fe-V, (b) 20 wt % Fe-Nb and (c) 15 wt % Cr (Specimen; SK 4, Bath temp; 1000°C).estimated

Fig. 2 Sectional microstructures of the surface layers formed on 40 μm Cr-plated SK 4 specimens, in baths containing (a), (b) 20 wt % Fe-V, (c) 15 wt % Cr, for (a) 30min, (b), (c) 8h (1000°C).

に比例して厚くなった。このめっき層が消失して、はじめて VC 層が形成されることおよび VC 層厚さが時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して厚くなるのは、他のめっき厚さにも共通であるが、はじめて VC 層が観察された時間は、めっきの厚い試片ほど長くなり、 $40\mu\text{m}$ 厚さでは 4h、 $88\mu\text{m}$ 厚さでは 16h であった。めっき層が消失し、VC 層の形成の始まる正確な時間は求められていないので、図 3 ではめっき層および VC 層の厚さの曲線から外挿して推定した。めっき層の消失が $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層への変化のほか、浴への溶解によって行われることは、層の表面が不規則な形状になっていること、めっき厚さに比べて $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層厚さが著しく薄いこと、および前述のように重量減少がおこることから明らかである。

図 1 (a)において、 $13\mu\text{m}$ めっきの重量が、1h あたりから増加に転ずるのは、VC 層の形成の開始によると考えられる (VC 層形成は 30min でも認められ、誤差はあるが)。 $40\mu\text{m}$ および $88\mu\text{m}$ めっきの重量も、VC 層形成の開始とともに重量増加に転ずるはずで、図 1 には図 3 の VC 層開始時間と、それまでの重量減少を推定して点線で結んだ。

同一時間では、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層と VC 層の合計厚さは、めっき厚さが変化しても同一であり、いっぽう、めっき

なし試片に形成された VC 層の厚さともほとんど等しかった。

めっき層が消失した後でも、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層の厚さは時間の経過につれて、やや厚くなっているようであるが、これは次の Fe-Nb 添加浴の場合にも同様である。

3-1-2 Fe-Nb 添加浴の場合

この場合には、前報¹⁾のように、内側に $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層、外側に NbC 層が形成される。重量変化は図 1 (b)に、各層厚さの変化は図 3 (b)に示されているが、これらは Fe-V 添加浴の場合とほとんど同じであり、同様の現象が進行していることが明らかである。ただ、 $88\mu\text{m}$ めっき試片からみると、Fe-V 添加浴の場合に比べて、めっき層の浴中への溶解速度がやや大きいとも判断される。VC と NbC の成長速度はほぼ同じであるが、これはめっきなしの鋼ですでに認められている³⁾。

3-1-3 Cr 添加浴の場合

重量変化は図 1 (c)、層の断面組織の一例は図 2 (c)、層厚さは図 3 (c)に示されている。前報にも示したように、めっき層が変化した $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層と浴中の Cr との反応で、形成された $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 層は組織観察では区別されないが、重量変化傾向が Fe-V や Fe-Nb の添加浴の場合と同じであること、めっき層が消失した

Fig. 3 Relationship among thickness of formed layers, thickness of Cr plating and treating time, in baths containing (a) 20 wt % Fe-V, (b) 20 wt % Fe-Nb and (c) 15 wt % Cr (Specimen ; SK 4, Bath temp ; 1000°C).

時間以後もCr炭化物層厚さの増大傾向が続くことから、この場合もめっき層が消失した時点で、浴中のCrとの反応によるCr炭化物層の形成が開始されることは明らかである。40および88 μ mめっき試片から、めっきの溶解速度がFe-VやFe-Nbの添加浴に比べて小さい。し

たがって、めっき層の長期の残存に伴なって、(Cr, Fe)₇C₃層の成長が長時間進行している。

また、88 μ mめっきにおける(Cr, Fe)₇C₃層の厚さ増大の速度は、めっきなしの試片における(Cr, Fe)₇C₃ + (Cr, Fe)₂₃C₆層のそれとほぼ等しかった。

3-1-4 Crめっき鋼におけるボライディング層の形成

図4(a)と(b)は、それぞれ13と88 μ mのめっき試片に、Fe-Mn添加浴で、形成された層の断面組織である。外層はクシの歯状組織を呈している。母材側の層はこれまでの内層と同じようなち密な一層であるが、88 μ mめっき試片では、内層と外層の間に点状や線状の欠陥の多いもう一つの層(中間層と呼ぶ)が存在した。この層は40 μ mめっき試片にもみられた。

層の硬さは、外層ではHv 2000、内層ではHv 1600、中間層ではHv230であった。88 μ mめっき試片の線分析では図5のように、内層には多量のCrとFe、Cが検出され、中間には約100wt%のCr、外層には多量のCrとBのほか少量のMnが認められた。X線回折では表1のように、物質固定の困難な弱い回折線2本のほかは、CrB、Cr₇C₃およびCrの回折線と一致した。したがって外層はCrB、内層は(Cr, Fe)₇C₃、中間層はCrよりなっていると判断される。なお金属Crへのボライディング処理においてCrBが形成され、その硬さはHv1700~2000である⁴⁾ことが報告されている。また、図5および表1から最表面にCrとMnの化合物が形成されている可能性もあるが、断定できない。

88 μ mめっき試片に形成された層の厚さと処理時間との関係は、図6のようにCrB層と(Cr, Fe)₇C₃層の厚さは時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例した。それとともなって、Cr層は

Fig. 4 Sectional microstructures of the surface layers formed on (a) 13 μ m and (b) 88 μ m Cr-plated SK 4 specimens, in bath containing 30 wt % Fe-Mn (1000°C, 8h).

Fig. 5 In-depth variation of X-ray intensity of Cr, Fe, Mn, C and B in the surface layer formed on 40 μ m Cr-plated SK 4 specimen, in a bath containing 30 wt % Fe-Mn (1000°C, 8h).

Fig. 6 Relationship between treating time and thickness of layers formed on 88 μ m Cr-plated SK 4 specimens, in bath containing 30 wt % Fe-Mn (1000°C).

Fig. 7 Results of hammering test on VC coated steels and Cr plated steel.

薄くなった。重量も時間とともにわずかに増加し、短時間でも、炭化物形成浴のような重量減を示すことはなかった。

Fe-Ti 添加浴でも同様の層が形成され、重量変化、層厚さと時間の関係も、Fe-Mn 添加浴とほぼ同じ傾向であった。

3-2 はく離試験結果

図7のように、めっきなし試片に形成されたVC層には20万回の打撃でも、肉眼的なクラックやはく離は発生しなかった。 $(Cr, Fe)_7C_3$ 層上に形成されたVC層も同様であった。顕微鏡的なクラックも認められなかった。

めっきのみ試片では1万回で、めっき時に形成されていたクラックのほかにも小さな顕微鏡的なクラックが多数

発生し、5万回では大きなはく離がみられた。このように、 $(Cr, Fe)_7C_3$ 層の上に形成されたVC層の耐はく離性も、Crめっき層のそれに比べてかなり良好で、直接鋼の上に形成されたVC層との差も本実験範囲では認められなかった。

4. 考 察

以上の実験結果から、Crめっき鋼における炭化物層の形成機構は以下のように考えられる。めっき鋼がFe-V, Fe-NbあるいはCrの添加された浴中に浸せき保持されると、めっき層は母材側から、母材中のCおよびFeと反応して $(Cr, Fe)_7C_3$ 層に変化するとともに、表面側から浴中に溶解する。この内部および表面からの変化

Table 1 Spacing and intensities of X-ray diffraction lines obtained from coated specimens, in bath containing 30 wt% Fe-Mn (1,000°C, 8h)

Observed d value(Å) and intensities		d value (Å) and intensities in ASTM cards				
Thickness of Cr plating		CrB	Cr ₇ C ₃	CrMn ₃	Cr	αFe
13μm	88μm					
2.90 VW	2.89W 2.82 VW 2.71 VW	2.78 (40)	2.68 (20)			
2.58W	2.59W					
2.36W	2.36M	2.35 (80)	2.35 (20)	2.34 (40)		
			2.28 (70)	2.27 (60)		
2.22W			2.22 (50)	2.22 (40)		
			2.14 (50)	2.16 (40)		
2.12M			2.12 (70)	2.13 (100)		
2.08W				2.07 (100)		
2.05M	2.04M		2.04 (100)	2.04 (70)	2.04 (100)	
2.02 S	2.02 S	2.02 (100)	2.02 (50)			2.03 (100)
1.97 VW	1.97 VW	1.97 (90)	1.96 (70)	1.97 (100)		
				1.92 (90)		
1.90 VW			1.90 (50)	1.89 (90)		
			1.84 (60)	1.84 (40)		
1.81M			1.81 (70)			
			1.78 (50)			
			1.75 (70)	1.76 (60)		
			1.71 (60)			
1.63 VW	1.63W	1.63 (40)	1.62 (60)			
			1.51 (50)			
1.48 S	1.48 S	1.49 (15)				
		1.47 (25)				
1.43M	1.44 VW		1.44 (70)		1.44 (16)	1.43 (19)

S=Strong, M=Medium, W=Weak, V=Very

で、めっき層がすべて消失したところで、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層中の C と浴中の V, Nb, Cr との反応が始まり、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層の上に VC, NbC, $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ の層が形成される。炭化物層の成長は、形成された炭化物層中の C の拡散によって支配される³⁾ので、炭化物層厚さは処理時間の $\frac{1}{2}$ 乗にはほぼ比例する。

めっき層の消失後も $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層の厚さが多少増大していることが、厚くめっきした試片で認められたが、この層の成長が行われているとするならば、それは鋼中の Fe の固溶の進行によるのであろう。

めっき層から変化して生ずる $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層とめっきなし試片における $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 層の成長速度がほぼ等しいが、これは著者の一部がすでに示した炭化物層の成長に関する見解、すなわち Cr 添加浴においては、溶融ホウ砂中に溶入し、Cr 炭化物層形成にあずかる Cr 原子の量が十分多いために、同一母材では Cr 炭化物層の成長速度を支配するのは、形成された Cr 炭化物層中を C 原子が表面に向かって拡散する速度である³⁾、を裏付けていると判断される。Cr めっきを行うことは最大限の量の Cr 原子を表面に供給するのと同じであると考えられるからである。めっきなし試片では $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 層も形成されるが、その量は $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層に比べて少ないので考慮の必要はないであろう。

$(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層とその上に形成される VC, NbC, Cr 炭化物の層との合計厚さが、めっき厚さにあまり影響されないのは、めっきなし試片における VC, NbC, Cr 炭化物の層の成長速度とめっき層からの $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層成長速度がたまたま同一なためである。浴中の Cr による Cr 炭化物層の成長速度もほぼ同じである³⁾ので、炭化物種類の差も僅かということになる。

ボライディング浴に浸せきされた場合には、炭化物形成浴と同様に、母材側のめっきは $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層に変化するが、表面側では、Ti や Mn によって還元された B³⁾の拡散による CrB 層の形成が、浸せき直後から開始されるため、めっき層の浴への溶解はほとんど行われない。めっき層が薄いあるいは浸せき時間が長い場合には、めっきはすべて $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層と CrB 層に変化し、その後は $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層と CrB 層との界面で炭化物への B、ホウ化物へ C の固溶が進行すると考えられるが、これに

ついては未検討である。

5. 結 論

Cr めっきされた鋼を Fe-V, Fe-Nb, Cr, Fe-Mn および Fe-Ti の金属粉末が添加された溶融ホウ砂中に浸せき保持し、表面に形成された炭化物層あるいはボライディング層の厚さや組成を調べた結果、次の結論が得られた。

(1) Cr めっき鋼を Fe-V, Fe-Nb および Cr 添加浴中に浸せき保持すると、めっき層は母材側から母材中の C と反応して、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層に変化するとともに、表面側から浴によって溶解される。めっきがすべて消失すると、 $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層の上に VC, NbC あるいは $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3 + (\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 層が形成され始め、以後炭化物層厚さは時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して厚くなる。

(2) Cr めっき鋼を Fe-Mn や Fe-Ti 添加浴中に浸せき保持すると、めっき層は母材側から $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層に変化するとともに、表面側から CrB 層に変化する。CrB 層と $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ 層の厚さは、めっき層が消失するまで、時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して厚くなる。めっきの浴への溶解はほとんどおこらない。

(3) 予め約 $10\mu\text{m}$ 厚さの Cr めっきしてあったが、VC 層のはく離を助長させる現象は、認められなかった。

(昭和54年5月、本協会第59回大会にて一部発表)

(1980-7-31 受理)

文 献

- 1) 新井透, 杉本義彦, 小松登; クロム, ニッケルあるいは鋼めっきされた鋼への溶融ホウ砂浴浸せきによる炭化物被覆, 本誌, **30**, [12] 646 (1979)
- 2) 新井透, 水谷正義, 小松登; 種々の添加物を含む溶融ホウ砂浴に浸漬された鋼に形成される拡散層, 日本金属学会誌, **39**, [3] 247 (1975)
- 3) 新井透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松登; 溶融ホウ砂浴浸漬による鋼表面への炭化物層の形成, *ibid.* **40**, [9] 925 (1976)
- 4) 吉岡正三, 山本久, 熊谷雅晴; 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, 本誌, **21**, [5] 276 (1970)