(二) グラノゼン処理のもの

すなわち全くどれも処理しないものは (イ) のように素地がはっきりと認められるが、サンドブラストをほどこしたものは (ロ) のようにポリエチレンが一部表面に付着したまま残っている。(ハ) はサンドペーパーでこすったものであるが、これには研磨のすじがそのままあらわれている。(ニ) はグラノゼン処理をほどこしたものであって、これにはわずかにポリエチレンが残っている。

以上の結果からサンドブラストが前処理としてすぐれていることが判ったが、化学処理をほどこしたものはこれについて良好である。全く前処理をほどこさない素地そのまゝのものは密着性が極めて悪い。

電着クロムの拡散に関する研究*

上 田 重 朋**

The Diffusion of Electro-deposited Chromium into Pure Iron

Shigetomo UEDA

Many chromium plated articles are often used at high temperature. In these cases various phenomena occur providing advantages or disadvantages for use. The diffusion which occurs between an electro-deposited metal and a base metal is one of the important phenomena. In the present work, pure iron directly chromium plated has been heated in a vacuum, and then the diffusion coefficient and the activation energy have been calculated.

I. 緒 言

クロム・メッキは装飾用、防蝕用また耐摩耗用として広く用いられている。工業の進歩とともにこれらのものが高温で使用される場合が多くなった。クロム・メッキが高温にさらされるとき、種々の現象が生じるが、なかでも被覆金属であるクロムと素地金属との間に生じる拡散現象は重要なものと思われる。

本研究においては、純鉄にクロムを直接メッキした試片を真空中で種々の温度に加熱保持し、鉄中へのクロムの拡散現象を基礎的に検討し拡散係数 D ならびに $\log D$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係から、活性化エネルギー Q を求めた。

拡散現象を利用して、電着クロムと素地との合金化を行い、クロム層の密着性を改善するという考えがある。また、電着クロムを素地の鉄鋼と完全に合金化して、表面層を鉄-クロム系合金とし、クロムの濃度勾配をもたせることも考えられている。これらはクロマイジングの

一方法とみなし得る。しかし、これらの事項は別報で報告することとし、本報では述べない。

II. 実験方法

実験試料は直径 1 mm, 0.06% C の純鉄線で、その分析値は、0.06% C, 0.05% Si, 0.36% Mn, 0.018% P, 0.032% S である。この試料より一定長さの試片を切断し、直接クロム・メッキを施して拡散用試片を作り、次にこれらを第 1 図に示す真空加熱装置によって加熱・冷却を行い、電着クロムを素地の純鉄中へ拡散させた。拡

第 1 図 実験装置

* 昭和30年11月、本協会12回講演会（大阪）にて発表

** 早稲田大学 鋳物研究所

散量の決定は、加熱前および冷却後における試片の横断面を顕微鏡により観察し、侵入の深さを求めた。

(1) クロム・メッキ

試料の純鉄線より第2図のごとく、約12cmの試片を切断し、一端を極に保持し、約11cmの部分に直接クロム・メッキを施した。

第2図 試片寸法

メッキ方法は JIS H 9121 に作業標準が示されているので、本実験においてもこれに準じてメッキを行ったが、「作業標準」は防蝕・装飾用を主目的としたものであるから、そのまますべてを適用するわけにゆかない。すなわち、本実験では実験の目的から、鉄素地に直接クロムを電着させるメッキ方法を採用したい。それ故、一般にクロム・メッキの標準浴と考えられており、かつ鉄鋼素地に直接クロム・メッキを施す場合に、例えば耐摩耗用クロム・メッキの場合等に、広く用いられている無水クロム酸 250 g/l、硫酸 2.5 g/l の浴を採用した。

クロム・メッキはメッキ条件によって電着状態が著しく異なるものであり、数多くの研究がなされている^{1), 2), 3), 4), 5)}。これらの諸研究の結果に基づいて、本実験のメッキ条件を決定しなければならないが、実験の目的から、クロム・メッキした試片をある温度である時間加熱保持しクロムの拡散を行わせた後においても、試片の最外層にはなお未だ拡散が行われていないクロム層が残存していることが必要である。換言すれば、クロムをある厚さメッキした試片を用意しなければならない。

予備実験において、前記組成の3のメッキ浴により浴温度・電流密度・電着時間を種々変化して試片にメッキを施し、重量増加、寸法変化(同一試片について10箇所)を測定し、またメッキ層の厚さを検鏡して、浴温度を 50°C、電流密度を 60 amp/dm²、電着時間を 30~180

第3図 微小硬度計によるメッキ層の硬度

minとメッキ条件を決定した。第3図は、決定したメッキ条件でメッキされた試片の微小硬度測定結果の1例である。硬質クロム・メッキが施されていることが判る。

写真1 実験装置(加熱管部)

(2) 真空加熱法

実験装置の概略を第1図および写真1に示す。拡散用試片は第1図および第4図のように加熱管内の極に接続する。試片の加熱は、直接試片に電流を通じて行う。

実験の順序は次の通りである。試片を極に接続した後

第4図 加熱管

第1図コックAを開いて加熱管内を真空に引く、管内の圧力が所要の圧力に達した後、試片に電流を通じ、拡散の温度より低い温度(後述する温度測定法によって400~500°C)に30~40 min 間一定に保持して予備加熱を行う。予備加熱を終えればただちに加熱電流を大として拡散温度に上げ、一定時間保持し拡散処理を行う。拡散処理を終えれば電流を切断し、そのまま冷却を行い試片が室温に達した後、第1図コックAを閉じ真空ポンプ系と加熱管を中絶し、管内の試片を取り出す。

今回の実験範囲は、900~1200°C, 30 min~6 hr. の加熱保持である。また、真空度は 10^{-5} mmHg の範囲で行い、真空度の測定にはイオン化ゲージ(UVG1)を用いた。なお、温度の決定法が問題となるが、これについては次に述べる。

(3) 加熱電流と試片温度

本実験では、試片に直接電流を通じ真空中で加熱するのである。試片は直径1 mmの線材試料より長さ10 cmに切断したものであるから、各試片の直径および長さは一定であり、一定抵抗値を有するわけである。従って、試片に流す電流を精密に調整できれば、試片の加熱・冷却を正確に制御できる。実験では精密級の電流計を使用した。

各試片を加熱するごとに測温するのが理想的であるが、実験装置の關係上繁雜となりかつ困難でもある。しかるに、試片の加熱電流は精密に調整できるのであるから、加熱電流に対する試片の温度を予め測定しておけば、その後は同一形状寸法のものを試片として加熱する限り、加熱電流を知ればその時の試片温度が判るわけである。すなわち、拡散実験に用いるのと同じ寸法の試片について加熱電流と温度との關係を求め、「加熱電流と試片温度」曲線を作成しておけばよい。

温度の測定には光高温計を用いた。熱電対を用いるのが普通であるが、試片の直径が極めて小であること、また加熱された試片によるふく射熱の影響、さらに熱電対を加熱管外に引き出すという技術的な問題等の理由から本実験では熱電対を用いなかった。光高温計の使用に当って、その対物レンズを延ばし焦点距離を短かくして加熱管にできるだけ接近し(約50 cm)、光高温計の視野内に見えるフィラメントの形状(八形)と加熱試片の像(八形)とが丁度一致するように光高温計を固定静置した。測温の場合には、さらに加熱管の周囲を黒色厚手の紙で包み、外部自然光の影響を極力避け、測定誤差が入るのを防いだ。

光高温計を用いる場合、光高温計の指示温度に対する補正と、被測定試片の表面ふく射(Emissivity)に対する補正を必要とする。前者の補正は、計器自体の問題であるので使用計器の製作所に依頼し、本実験の測温が加

熱管外より行う關係上、ガラス質を通して測温した場合の補正値を求めて貰った。後者の補正は、研究者によってその「ふく射係数 E 」に多少の相違があるが¹⁾、本実験の実験範囲を考慮して、 $E=0.40$ とした。

拡散用試片と同じ形状寸法の試片A, B, C 3個を用意し(クロム・メッキを施していない)、加熱電流と試片温度との關係を求めた結果は第5図である。第5図より試片の加熱電流を制御することにより試片を任意の温度に加熱することができる。

第5図 加熱電流と試片温度との關係

(4) クロムの侵入の深さの決定

クロムの侵入の深さの決定は次の通りである。第2図に示すように、メッキを施した試片より10 cm長さの拡散用試片を切断し、その残余の部分を拡散前の試片として断面を研磨し検鏡した(図のC部)。拡散後は試片の中央部で切断、切断面を検鏡した。検鏡のための腐蝕液は硝酸アルコール溶液を用いた。写真2に示すように、クロム・メッキ層および拡散層は腐蝕されず白色帯状のままである。拡散試片の場合、この白色帯状の部分と素地

写真2 拡散後の試片断面
(顕微鏡×320 写真×1/2)

$$\text{侵入の深さ } x = (dp - dt) / 2$$

第6図 侵入の深さの定義

の純鉄組織との境界面は G. Tammann⁷⁾ の耐蝕限界 (Resistenzgrenze) であって、約 14% Cr の濃度である。クロムの侵入の深さは第 6 図に示すように、拡散前と拡散後の試片を検鏡し拡散前の素地部分の直径 dp と拡散後の上記耐蝕限界内の直径 dt を求め、両者の差の $\frac{1}{2}$ と定義した。 dp , dt の測定には顕微鏡の接眼測微計を用いた。

III. 実験結果

前節に述べた実験方法でクロム・メッキをした試片を 920, 1000, 1030, 1100, 1150 および 1200°C の各温度で 0.5~6 hr 加熱保持し、拡散を行わせた。実験結果を述べれば次のごとくである。

第 7 図 侵入の深さと時間

第 8 図 (侵入の深さ)² と時間との関係

第 7 図は、一定温度における侵入の深さと時間との関係であって、抛物線の関係が成立する。第 7 図の結果より、(侵入の深さ)² と時間との関係を求めると第 8 図のごとくなる。すなわち、(侵入の深さ)² と時間との間に直線関係が成立している。次に、処理時間を 3 hr 一定として侵入の深さに及ぼす温度の影響を求めると、第 9 図が得られ、温度の上昇とともに侵入の深さは急激

第 9 図 侵入の深さと温度との関係

に増加することが判る。

今、ある温度で t 時間の拡散を行ったとき、最初の境界面の位置における濃度を C_0 , x なる深さのそれを C_x , 拡散係数を D とすれば、Fick の法則から次式が成立する。

$$1 - \frac{C_x}{C_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-w^2} dw \quad (1)$$

ここに $w = x/2\sqrt{Dt}$ であって、Gauss の誤差関数を導入すれば、式 (1) は簡単にすることができる。すなわち

$$x^2 = 4ADt \quad (2)$$

で、上式の A は C_x/C_0 に関する定数で、Gauss の積分表より求められるものである。

侵入の深さを第 6 図のごとく定義したので、実験で得た値は上式の x に相当する。 C_x は耐蝕限界であるから、 $C_x = 14\% \text{ Cr}$, C_0 は最初の濃度の $\frac{1}{2}$, $C_0 = 100/2 = 50\% \text{ Cr}$, しかるときは $A = 0.584$ が得られ、式 (2) は

$$x^2 = 2.34 Dt$$

となる。

第 9 図より上式によって D を算出し、絶対温度の逆数 $1/T$ と $\log D$ との関係を求めると第 10 図のごとくである。 $1/T$ と $\log D$ との間に直線関係が成立しているので、 $D = K \cdot e^{-Q/RT}$ より活性化エネルギー Q を求めると 61.8 kcal が得られた。

IV. 総括

クロムを電着した純鉄は真空中で加熱し、クロムを鉄中に拡散させて、拡散の温度および時間が侵入の深さにおよぼす影響を求めた。これらの実験値より、第 1 表に示す拡散係数 D を決定し、活性化エネルギー Q を算出して 61.8 kcal を得た。

第1表 鉄中のクロム拡散係数

°C	1/T	D cm ² /sec
920	8.38×10^{-4}	1.3×10^{-10}
950	8.17	2.4×10^{-10}
1000	7.85	6.6×10^{-10}
1030	7.67	1.1×10^{-9}
1050	7.56	1.6×10^{-9}
1100	7.28	4.0×10^{-9}
1150	7.03	8.6×10^{-9}
1200	6.78	1.9×10^{-8}

終りに、本研究に御指導を賜った飯高一郎教授に厚くお礼申し上げますとともに、実験に御援助下さった大槻太郎氏、また実験に協力した幸田吉生・福島宏幸の両君に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 武井 武：金属学大系，9巻，231.
- (2) 岸 松平：応用物理，12，(1943)，479.
- (3) 安藤修二：金属，1949-2，15.
- (4) 村上 透：鍍金化学，231.
- (5) R. Bilhinger：Das Hartverchromungsverfahren，1939，23；Hernn. Beyer Verlag., Leipzig.
- (6) 日本学術振興会学術第19小委員会報告，高温に関する研究，64，65.
- (7) G. Tammann：Z. anorg. Chem. 107，(1919)，1.

第10図 Log D と 1/T との関係

本 會 記 事

— 会 議 —

○第56回理事会 (31.4.17 於レストラン東京) 3月分事業報告，運営委員会，日本工学会大会記念展覧会，熔射特集号，春季講演大会，JSR等に関し協議した。

(この記事は会誌第2号に掲載すべきもの)

○学協会連絡委員会 (31.5.21 於日本化学会会議室) 当協会より浅原評議員が出席，13回研究発表大会を，日本化学会，電気化学協会，と共催する詳細について打合せた。

○JSR連合編集委員会 (31.5.25 於鉄鋼協会会議室) 英文抄録の書き方等に関し具体的打合わせを行った。

○日本工学会総会 (31.6.1 於工業倶楽部) 当協会より村上常務理事が出席し，特に大会記念展覧会の成果の報告，今後の運営方針等の協議に参画した。

○表面活性剤委員会 (31.6.7 於日本油剤工業会会議室) 今迄の活動状況の総括的報告ののち今後の研究方針等に関する打合わせを行った。

○表面活性剤委員懇談会 (31.6.7 於レストラン・ダイヤモンド) 油剤関係者とメッキ関係者との研究および普及に関する連絡のあり方等について懇談を行った。

○亜鉛ダイカスト・メッキ委員会 (31.6.8 於レストラン木挽会館) 亜鉛ダイカストとそのメッキの普及に関する講演会を企画した。

○亜鉛ダイカストとそのメッキに関する講演会実行委員会 (31.6.9 於当協会会議室) 委員長吉田忠氏と事務局とで上記講演会の会場の決定等の詳細を実行に移し始めた。

○メッキ部会抄録委員会 (31.6.9 於レストラン木挽会館) 次回発行の抄録につき討議，「硼弗發塩溶液よりの銅鍍金」および「良いメッキのための良い水洗法」を発行する事になった。ついで文献抄録会員名簿の作成，会員の希望抄録の調査，正誤表掲載に関する件，表紙作成に関する件，および原稿料に関する件を討議した。(42頁につづく)