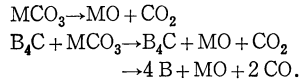


B₄C と BaO を含む熱浴による鉄鋼の炭ほう化処理*

細 川 一 夫**

Kazuo Hosokawa : Boro-Carburizing of Iron and Steel Immersed in a Hot Bath Containing B₄C and BaO. A boro-carburizing method using a hot bath consisting of B₄C, BaO and alkali halides (KCl, NaCl) has been studied. The results obtained are summarized as follows.

(1) The following reactions seem to take place in the bath.



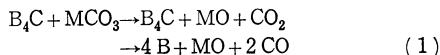
The impregnation of iron and steel with boron and carbon seems to be accelerated by MO.

(2) In a hot bath consisting of B₄C and alkali halides, the simultaneous impregnation of iron and steel with boron and carbon was not remarkable. However, the impregnation increased significantly by the addition of BaO to the bath. The thickest, about 0.28 mm, boronized layer was obtained by treating in a hot bath of 24% B₄C, 16% BaO, 30% KCl, and 30% NaCl at 1000°C for 5 hr. The layer consists of FeB and Fe₂B.

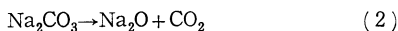
(Received May 14, 1975)

I. 緒 言

これ迄に鉄鋼へ炭素とほう素を同時に浸透させる炭ほう化処理について報告し⁽¹⁾⁽²⁾, その浸炭機構についても検討した⁽³⁾. しかし, そのほう化機構については単に, フェロボロンあるいはボロンカーバイト(以後 B₄C と記す)中の B が鉄鋼へ浸透するのであろうと述べてきた. フェロボロンあるいは B₄C 中の B が単に浸透するものとすれば, 熱浴の B 含有量が多い程, その鉄鋼への浸透が多く, 厚いほう化層が生成されることが予想される. しかし, 前報⁽²⁾のように, B₄C 10%, NaCl 45%, KCl 45% からなる 1000°C の熱浴では B と C の浸透が認められるが, ほう化層の生成はきわめて薄く, しかも局部的であり, B の浸透は小さいようである. しかし, この熱浴組成へ炭酸塩を混合すると, B₄C 量が同じであるにもかかわらず B と C の浸透が増大した. この時の C のそれが多いのは浸炭機構⁽³⁾で述べたように, B₄C と炭酸塩が



のような反応を行ない, 生成される CO によるためと思われる. また, このような反応による B₄C からの B 生成量が多いためほう化層厚さが大きいことが考えられる. しかし, フェロボロンと Na₂CO₃ によるほう化処理⁽¹⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾も行なわれ, この場合でも生成されるほう化層厚さが大きい. フェロボロンと Na₂CO₃ の間に (1) のような反応があるとは考えられず, Na₂CO₃ が



のように熱分解している熱浴中にフェロボロンが存在し,

このフェロボロン中の B が鉄鋼へ浸透することが考えられる. とすれば, フェロボロン中の B の鉄鋼への浸透を促進させる原因となるものが存在するであろう. ここで式(1)と(2)の MO に着目した. この MO の存在が鉄鋼への B と C の浸透に大きく影響を及ぼしているように思われる. そこで, このような観点から B₄C あるいはフェロボロンと炭酸塩を含む熱浴による鉄鋼の炭ほう化処理におけるほう化機構を考察するとともに, 炭ほう化処理の新しい熱浴組成が見い出されたので報告する.

II. 試料と実験方法

1. 試 料

鉄は市販電解鉄(C: 0.005, Si: 0.005, S: 0.005, P: 0.004, Mn: 0.005, Cu: 0.004)を約 10×20×10 mm³ に切断し, 950°C で 1 hr 真空焼なましを行なった. 鋼は市販の JISS 15 CK 材(C: 0.14, Si: 0.24, Mn: 0.41, P: 0.012, S: 0.022)の丸棒を 20φ×7 mm に切断し, 2面を平行に平面研削を行ない, さらにエメリー紙 04 まで研摩し脱脂した. 熱浴成分の NaCl, KCl, Na₂CO₃ は試薬 1 級, BaO は化学用, B₄C は市販の粒度 400 番のもので B 含有量 77.85%, C 含有量は 22.1% である.

2. 実験方法

B₄C, Na₂CO₃ あるいは BaO, 中性塩を所定量(総重量は 300~500 g で KCl および NaCl をベースとして 200 g あるいは 300 g, 残余を B₄C と Na₂CO₃ あるいは BaO とした)をあらかじめ室温で混合し, SUS 304 ステンレス鋼製

** 石川工業高等専門学校(Ishikawa Technical College, Ishikawa Prefecture)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表

ルツボに入れ、大気中加熱を行なった。加熱温度は主として 1000°C とし、900°C, 800°C でも行なった。これらの温度に達したとき鉄鋼試料を浸せきし、1~6 hr 後引上げ、ただちに室温の水中へ急冷した。その後、光学顕微鏡観察、X線回折(30 kV, 10 mA, Co ターゲット)、X線マイクロアナライザ(島津-ARL, EMX-SM, 10 kV, 0.2 μ A)などで検討した。

III. 実験結果

1. 鋼の熱浴浸せきによる重量変化

B₄C 50%, 中性塩 50% (総重量 400 g) からなる熱浴へ鋼試料を 1000°C で浸せきしたところ、鋼表面に黒色の焼結状付着物層が生成された。この層は処理時間の増大とともに厚さを増大する傾向が観察され、1~2 hr 処理では冷却時に水中ではく離する。また指頭で容易に鋼表面から除去できる。この付着物層の粉末を X 線回折したところ FeB 相であった。そしてこのような付着物層を除去した鋼表面には Fe₂B 相が生成されていた。鋼表面の焼結状付着物層を除去すると試料の大きさが小さくなるのが観察された。これは熱浴中を観察すると B₄C 粒末が沈澱した下部と中性塩のみの上部の 2 層にわかれ、鉄鋼試料は B₄C の沈澱した下部に浸せきされるため、B₄C 粉末におおわれ、鉄鋼試料表面に付着した B₄C 粉末へ鉄鋼表面から Fe が拡散浸透することが考えられる。しかし溶融塩による鋼の腐食⁽⁶⁾のため試料が小さくなることも考えられる。また中性塩に B₄C と Na₂CO₃ あるいは BaO を混合した場合には鋼試料の重量変化がどのような挙動を示すのか比較するため、つぎのような種々の熱浴へ鋼試料を浸せきし、その重量変化を測定した。Fig. 1 はその結果を示し、(a) は NaCl 50%, KCl 50% (総重量 400 g), (b) は B₄C 50%, NaCl 25%, KCl 25% (総重量 500 g), (c) は B₄C 50%, BaO 4%, KCl 23%, NaCl 23% (総重量 500 g), (d) は B₄C 50%, Na₂CO₃ 4%, KCl 23%, NaCl 23% (総重量 500 g) からなる熱浴で 1000°C 1~5 hr 処理された場合である。(a) の中性塩のみの場合でも鋼は腐食され、重量が直線的に処理時間の経過とともに減少している。(b) の B₄C が混合された場合には、その重量の減少がさらに大きく、同様に直線的に減少している。この重量減少の増大は前述のように鋼表面に付着した B₄C 粉末へ鋼表面から Fe が拡散浸透して行くためと思われ、鋼への B の浸透より鋼からの Fe の B₄C への浸透の方が大きいため、鋼表面の焼結状付着物層が FeB 相で、鋼表面には Fe₂B 相を生成するものと思われる。しかし BaO あるいは Na₂CO₃ を 4% 混合すると (c) あるいは (d) のように鋼試料の重量は増大している。これは熱浴中を観察すると前述の B₄C 50%, 中性塩 50% からなる熱浴のような B₄C 粉末の沈澱集合した部分と中性塩のみの部分の 2 層にわかれることが見られず、B₄C 粉末は BaO あるいは Na₂CO₃ を混合することによって沈澱集合すること

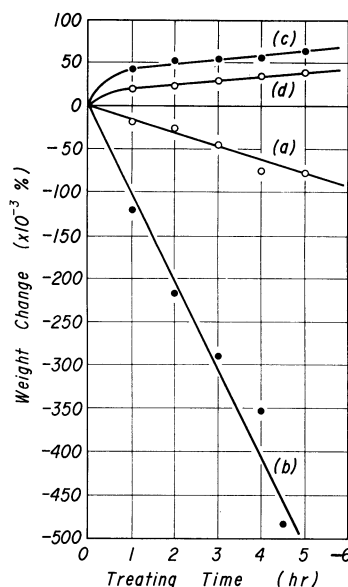


Fig. 1 Weight change of S15 CK steel immersed in hot baths consisting of (a) 50% KCl and 50% NaCl, (b) 50% B₄C, 25% KCl, and 25% NaCl, (c) 50% B₄C, 4% BaO, 23% KCl, and 23% NaCl, (d) 50% B₄C, 4% Na₂CO₃, 23% KCl, and 23% NaCl at 1000°C.

がないため、B₄C 粉末への鋼表面からの Fe の拡散浸透が小さくなり、また、それらの混合により、鋼の溶融塩による腐食が小さくなり、一方では鋼への B と C の拡散浸透が大きくなるためと思われる。勿論、この両熱浴では (b) のような焼結状付着物は認められず、BaO の場合、鋼表面に黒色のうすい、指頭で容易に消える程度の付着物があるにすぎない。この重量変化から、BaO の方が Na₂CO₃ よりほう化層生成に及ぼす影響が大きいようで、1~5 hr では両熱浴ともに重量がほぼ直線的に増大する傾向が見られる。この 4% の BaO あるいは Na₂CO₃ を混合した熱浴で 1000°C 5 hr 処理した鋼表面を X 線回折したところ、いずれも Fe₂B 層が生成されていた。そこで、さらに詳細に BaO あるいは Na₂CO₃ を混合した場合のほう化層生成に及ぼす影響を検討した。

2. B₄C, BaO と中性塩からなる熱浴

B₄C あるいはフェロボロンと Na₂CO₃ からなる熱浴による鉄鋼への B と C の浸透に関して報告した⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾。また固体ほう化处理による B の浸透の報告⁽⁷⁾⁽⁸⁾もあるが、そのほう化機構についてはほとんど言及していないようである。そこで、まず、熱浴組成の B₄C と Na₂CO₃ の量比をかえ、生成されるほう化層厚さを検討した。B₄C の量が多いとき、たとえば B₄C : Na₂CO₃ = 9 : 1 では固体ほう化处理と同じ組成割合であるが、大気中で加熱すると酸素の影響が出てくるのが考えられるので、この影響を除去するため、また液体法として利用することを考え、KCl と NaCl をベースとして各 30% 混合し、B₄C と Na₂CO₃ の合計を

40% とし、1000°C 1 hr, 3 hr および 5 hr 鋼を処理した。Fig. 2 はそのうち 3 hr および 5 hr の結果を示し、Table 1 は鋼の最表面の X 線回折の結果で 1 hr および 5 hr の場合である。B₄C, KCl, NaCl からなる熱浴では、すでに報告⁽²⁾したように、局部的にうすい Fe₂B 層のみが生成されるのに、Na₂CO₃ を混合すると Fe₂B 層および FeB 層が生成される。そしてほう化層厚さは Na₂CO₃ の割合が増大するとともに増大し、4~8% および 14~16% で極大値を示し、Fe₂B, FeB 層が生成されている。このように Na₂CO₃ を混合するとほう化層厚さを増大することが明らかであるが、Na₂CO₃ の混合量によってほう化層厚さに極大が現われるのは、Na₂CO₃ 量が少ない場合には式(1)の反応にあずかる Na₂CO₃ 量が十分でなく、一方 Na₂CO₃ 量が多い場合には B₄C 量が少ないため、式(1)で生成される B 量が少いためであり、Na₂CO₃ 14~16% 程度で生成される B 量が多いため、ほう化層ももっとも厚く、FeB 層も生成されるのであろう。

前報⁽²⁾でアルカリ金属およびアルカリ土類金属炭酸塩が B の浸透に効果があることを報告したが、それぞれの Na₂O, K₂O, Li₂O, BaO, SrO, CaO が効果を持たらしめた原因の一つと考えられる。これらの酸化物を熱浴組成として混合し、ほう化層厚さへの影響を検討することが望ましいが、BaO と CaO しか入手できなかったので、主として BaO について検討した。

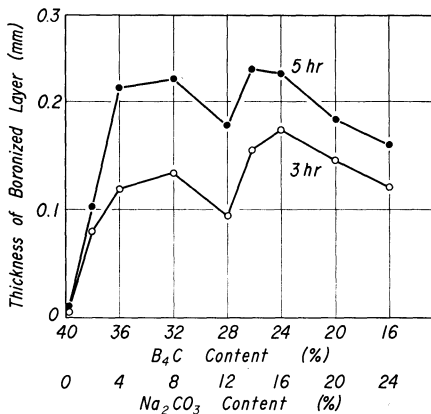


Fig. 2 The thickness of the boronized layer on S15CK steel immersed in hot baths consisting of B₄C, Na₂CO₃, 30% KCl, and 30% NaCl at 1000°C.

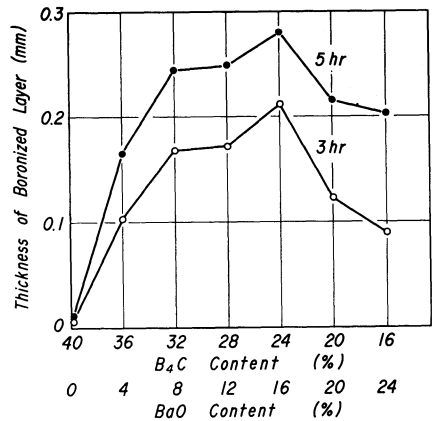


Fig. 3 The thickness of the boronized layer on S15CK steel immersed in hot baths consisting of B₄C, BaO, 30% KCl, and 30% NaCl at 1000°C.

Table 1 Surface layer of S15CK steel immersed in hot baths consisting of B₄C, Na₂CO₃, and alkali halides at 1000°C, determined by X-ray diffraction.

B ₄ C content %	38	36	32	28	26	24	20	16
Na ₂ CO ₃ content %	2	4	8	12	14	16	20	24
1 hr	α-Fe Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B
5 hr	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B	Fe ₂ B FeB	Fe ₂ B FeB	Fe ₂ B FeB	Fe ₂ B

Fig. 3 は、B₄C と BaO の合計を 40% とし、その量比をかえ、熱浴のベースとして KCl と NaCl を各 30% 混合し、1000°C に保持し、鋼を 3 hr と 5 hr 処理した場合のほう化層厚さを示した。BaO を混合した効果が明らかに認められ、BaO 16% のところに極大値を示すようで、しかも Fig. 2 の Na₂CO₃ の場合よりほう化層厚さが大きい。Table 2 には鋼の最表面に生成されるほう化層の X 線回折の結果で 1 hr と 5 hr 処理の場合を示し、5 hr では、FeB 層がほとんどである。Photo. 1 は B₄C 27%, BaO 7%, 中性塩 66% からなる熱浴で 1000°C 6 hr 鉄を処理したときの試料直角断面の光学顕微鏡組織である。(a) は表面近傍で最表面にはくし状のほう化層が、その内側には浸炭層が認められる。(b) は素地との境界付近の組織である。このほう化層は X 線回折によれば Fe₂B 相であった。したがって、BaO を混合することによって、B₄C の B と C が同時に鉄鋼中へ浸透することが明らかで、しかもほう化層厚さは Na₂CO₃ の場合よりも大きく、B の浸透が大きいことがわかる。このように BaO を混合することにより B の鉄鋼への拡散浸透が促進される機構については、B₄C の熱分解が BaO の混合により促進され B 生成量が多くなること、さらに BaO の触媒的作用なども考えられるが、さらに検討を要するようである。この結果から前報⁽²⁾でアルカリ金属およびアルカリ土類金属炭酸塩を混合した場合、B の浸透が

Table 2 Surface layer of S15CK steel immersed in hot baths consisting of B_4C , BaO, and alkali halides at 1000°C, determined by X-ray diffraction.

B_4C content %	36	32	28	24	20	16	12
BaO content %	4	8	12	16	20	24	28
1 hr	Fe_2B	Fe_2B FeB	Fe_2B FeB	Fe_2B FeB	α -Fe Fe_2B	α -Fe Fe_2B	α -Fe Fe_2B
5 hr	Fe_2B	FeB	FeB	FeB	FeB	FeB	Fe_2B



Photo.1 Microstructure of the boro-carburized layer on iron immersed in a hot bath consisting of 27% B_4C , 7% BaO, 33% KCl, and 33% NaCl at 1000°C for 6 hr. (a) surface, (b) interface between matrix and carburized layer.

大きくなるのは各炭酸塩の MO の促進作用のためである
うと説明できるようである。

IV. 考 察

B_4C あるいはフェロボロンと炭酸塩を含む熱浴による鉄鋼の炭ほう化処理におけるほう化機構について考察する。これまで、ほう化機構についてはフェロボロンあるいは B_4C 中の B が鉄鋼へ浸透するとのみ述べてきた。これらの B が鉄鋼へ単に浸透するものとするれば熱浴における B の絶対量が多い程、その鉄鋼への浸透が多く、生成されるほう化層の厚さも大きくなると思われる。しかるに B_4C 50%、中性塩 50% (総重量 400 g) と B_4C 20%、 Na_2CO_3 80% (総重量 400 g) の両熱浴で同一条件で鋼を処理したとき、後者の熱浴の方が、ほう化層厚さが均一で、しかも大きいという結果が得られた。 B_4C と中性塩からなる熱浴では鉄鋼試料

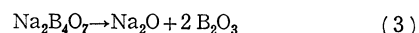
は B_4C におおわれ、B と C が浸透する⁽²⁾。しかし逆に鉄鋼表面から B_4C へ Fe が拡散し、 FeB 相を生成し、試料重量が減少する。したがって鉄鋼表面から B_4C への Fe の拡散を阻止し、鉄鋼表面への B の拡散を増大する作用があるものを混合すれば、ほう化層厚さの増大が期待できる。

ここで B_4C と中性塩の浴組成へ、 Na_2CO_3 などの炭酸塩を混合した場合の B_4C と炭酸塩の反応を考えると、式(1)のような反応が考えられ、B と C が同時に浸透することになる。そして式(1)の MO、 Na_2CO_3 では Na_2O が B と C の鉄鋼への拡散浸透を促進するとともに、 B_4C への鉄鋼からの Fe の拡散浸透を阻止していることが考えられる。

牟田ら⁽⁷⁾の B_4C 80%、 Na_2CO_3 20% からなる鋼の固体ほう化法では、ほう化層の生成とともに、その内側に約 0.1% の浸炭が観察されたと報告されている。この場合にも式(1)のような反応が行なわれ、浸炭層とほう化層が生成されたものと思われ、ここでは Na_2CO_3 量が少なく、生成される CO が少ないため浸炭が小さかったのであろう。しかし式(2)の反応がほとんど進行完了し、残存している Na_2O の存在により、B の拡散浸透が増大したものと思われる。

このような考えから Na_2O のかわりに市販の BaO を使用し、 B_4C 、BaO と中性塩からなる熱浴での鋼のほう化層厚さを測定した結果が Fig.3 で、B の拡散浸透を大きく促進させていることが明らかである。BaO を混合することによる鉄鋼への他元素の拡散浸透の促進作用は、Si と Na_2CO_3 による Si と C の場合にも認められた⁽⁹⁾。

従来の液体ほう化処理ではフェロボロンあるいは B_4C とほう砂 ($Na_2B_4O_7$) からなる熱浴⁽¹⁰⁾が使用され、均一な厚いほう化層が生成される。この場合も $Na_2B_4O_7$ は高温では



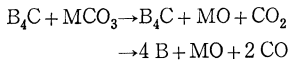
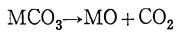
のように熱分解していることが考えられ、同様に Na_2O が存在し、これにより B の拡散浸透が促進されていると思われる。しかし B_2O_3 の存在による B_4C の B の鉄鋼への拡散浸透も考えられるので、 B_4C 28%、 B_2O_3 12%、中性塩 60% からなる熱浴へ鋼を 1000°C 1~5 hr 処理したが、光学顕微鏡観察、X線回折のいずれでも、ほう化層の生成は認められなかった。したがって B_2O_3 そのものの存在はフェロボロンあるいは B_4C の B の鉄鋼への拡散浸透には何ら効果がないようである。

したがって Na_2CO_3 あるいは $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の高温熱分解により、生成される Na_2O が、フェロボロンあるいは B_4C 中の B の鉄鋼への拡散浸透を促進していると考えることが妥当のようである。

V. 結 論

フェロボロンあるいは B_4C 、炭酸塩、中性塩からなる熱浴によって鉄鋼へ B と C を同時に拡散浸透させる炭ほう化処理のほう化機構について検討し、つぎのことが明らかになった。

(1) B_4C と炭酸塩は高温においては



のように反応し、MO が B と C の鉄鋼への拡散浸透を促進することが考えられる。

(2) B_4C と中性塩からなる熱浴では、鋼表面から B_4C へ Fe が拡散浸透し、鋼表面への B と C のそれは小さい。

しかしこの浴組成へ BaO を混合すると B と C の鋼への拡散浸透が促進される。もっとも望ましい浴組成は B_4C

24%、BaO 16%、中性塩 60% からなる場合で鋼を 1000°C 5 hr 処理すると約 $280\ \mu$ のほう化層が生成され、FeB と Fe_2B 相の 2 層からなっている。

この研究を行なうにあたり有意義な御助言をいただきました金沢大工学部、上田益造教授に厚く感謝いたします。

文 献

- (1) 細川一夫, 西村展明, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **36**(1972), 418.
- (2) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **37**(1973), 611.
- (3) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 金属学会誌, **38**(1974), 1122.
- (4) 細川一夫, 上田益造, 関 文男: 金属表面技術, **22**(1971), 442.
- (5) 小松 登, 大林幹男, 遠藤淳二: 金属学会誌, **38**(1974), 379.
- (6) 笛木和雄: 鉄鋼腐食科学, 鉄鋼工学講座第 11 巻, 荒木 透他編集, 朝倉書店, (1972), 175.
- (7) 牟田明德, 戸田堯三, 島軒治弥: 金属学会誌, **32**(1968), 440.
- (8) 米田 登, 小浦延幸, 本田晴彦: 金属表面技術, **24**(1973), 517.
- (9) 細川一夫: 金属学会誌, **39**(1975), 345.
- (10) ヴェ・ペ・グルホフ: 鉄鋼のボロナイジング, 日ソ通信社, (1971), 35.