

鉄鋼の浸磷および浸磷浸炭について*

70588

田村 今男**・山岡 幸男***・岡田 康孝****

On the Phosphorizing and Phospho-carburizing of Steel

Imao TAMURA, Yukio YAMAOKA, and Yasutaka OKADA

Synopsis:

Phosphorizing of steels was studied by utilizing the treatment in ferro-phosphorous grains or in molten salts containing NaPO_3 at various temperatures. Some properties of phosphorized steels were also examined. The results were summarized as follows:

1. When steels were treated in ferro-phosphorous grains containing several percent of charcoal at about 1000°C , the phosphorized layer was uniform and smooth. In molten salts containing NaPO_3 , the specimen of steel was corroded and the phosphorized layer was porous. However, if the molten salts containing not only NaPO_3 but also several percent of NaCN , a uniform phosphorized layer was obtained.

2. The phosphorized steel was rapidly attacked by chemical corrosion in acidic solutions, but showed excellent resistant to weathering.

3. Phospho-carburizing in molten salts containing NaPO_3 and about 15% of NaCN was studied. Martensite in phospho-carburized and quenched specimens was harder than iron-carbon martensite in usual carburized steel. The hardness of P-C martensite reached to about Hv 1000.

(Received Jan. 8, 1970)

1. 緒 言

古くから鉄鋼中のPについては多くの研究が行なわれてきたが、伸びや衝撃値を感じ偏析しやすいなどの問題とも関連して有害元素の代表のように言われており、PH ステンレス鋼、深絞り用薄板、耐候性鋼などに少量添加される以外は含有量を減らす方向に努力が払われてきた。そのためか、最近、種々の金属浸透法が行なわれているが、Pを表面より浸透させて鋼の性質を改善しようという試みはみられない。しかし、有害元素ではあるが、表面にのみPが含有するのであれば、鋼をあまり脆化させずに耐候性などの性質改善が期待される。

このような観点から、本研究では鉄鋼の浸磷法の最適条件を求め、浸磷層の性質について調べるとともに、浸磷と浸炭を同時に行なつて表面の焼入れ硬さについても検討した。

2. 実験方法および試料

2.1 試料

試料は JIS 規格 SPC1 で化学成分は Table 1 に示す。試料の大きさは $1.05\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ で表面を 0 番のエメリーペーパーで磨き脱脂してもちいた。

2.2 固形浸磷法

市販の磷鉄 (P = 26.2%) を米粒大に粉碎し、試料の酸化を少なくするために 1~2% の木炭を混ぜて試料と

Table 1. Chemical compositions of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S
0.09	0.01	0.38	0.001	0.0017

ともに鉄製するつぼに入れ、上部をめばりして $800\sim 1000^\circ\text{C}$ に加熱し、所定時間ののち、るつぼのまま空冷した。

2.3 液体浸磷法

BaCl_2 , NaOH , NaCl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をおのおのベースとし、これに NaPO_3 を 10~90% 添加して $700\sim 950^\circ\text{C}$ の溶融塩を作り、その中に試料を浸漬した。試料は所定時間ののち塩浴より引きあげて空冷した。また試料の侵食を防ぐ意味で NaCN を少量添加した溶融塩についても検討した。

2.4 浸磷浸炭法

$\text{NaPO}_3\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ の溶融塩に NaCN を 15% 添加し 950°C に加熱してその中に試料を浸漬し、所定時間ののち浴温より直接水中に焼入れして表面硬さを調べた。

浸磷処理を行なつた試料は浸磷層断面について、処理

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表

昭和45年1月8日受付

** 京都大学工学部 工博

*** 京都大学工学部

**** 京都大学大学院

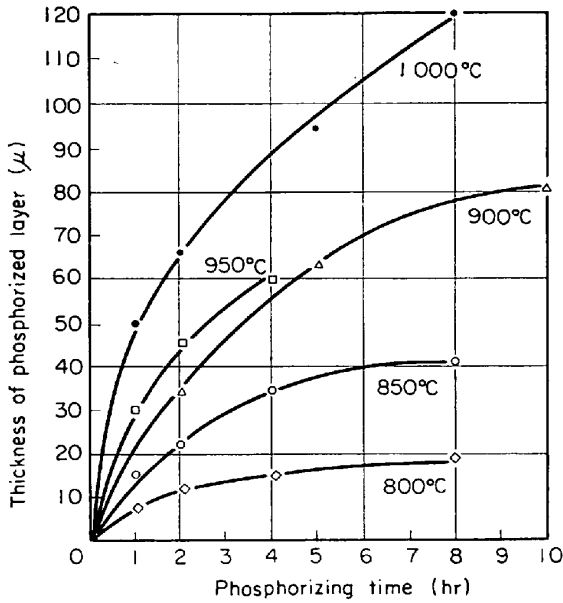


Fig. 1. Effect of phosphorizing time and temperature on the thickness of phosphorized layer treated in ferro-phosphorous grains with few percents of charcoal.



Photo. 1. Uniform phosphorized layer treated in ferro-phosphorous grains with few % of charcoal at 1000°C for 8 hr.

後の試料の厚さの変化, 浸磷層の厚さ, 硬さ, をはかり耐食性, 耐候性, 耐焼もどし性について検討した. 浸磷層の検出には Oberhoffer 液¹⁾を用い, 断面の P 濃度の分布には EPMA を用いて検討した.

3 実験結果

3.1 固形浸磷

Fig. 1 に 2% の木炭を添加した磷鉄中での浸磷時間と温度を変えたときの浸磷層の厚さ変化を示す.

時間が長く温度が高いほど浸磷層は厚く, いずれの温度でも均一な浸磷層が得られ, 浸磷後の試料の肉厚減少でもわずかであった. Photo. 1 は 1000°C 8 hr の処理に

よつて形成された浸磷層で P はフェライト生成元素であるため表面はフェライトである. データには示していないが, 1050°C 以上で浸磷を行なうと Fig. 2²⁾よりもわかるように, 析出した Fe₂P が共晶を作つて溶融し表面が荒れるので均一な浸磷層を得ることは困難になる.

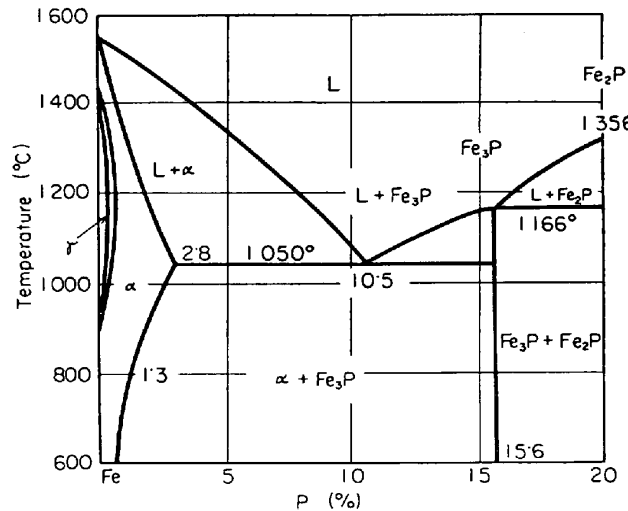


Fig. 2. Fe-P system phase diagram (by HANSEN²⁾).

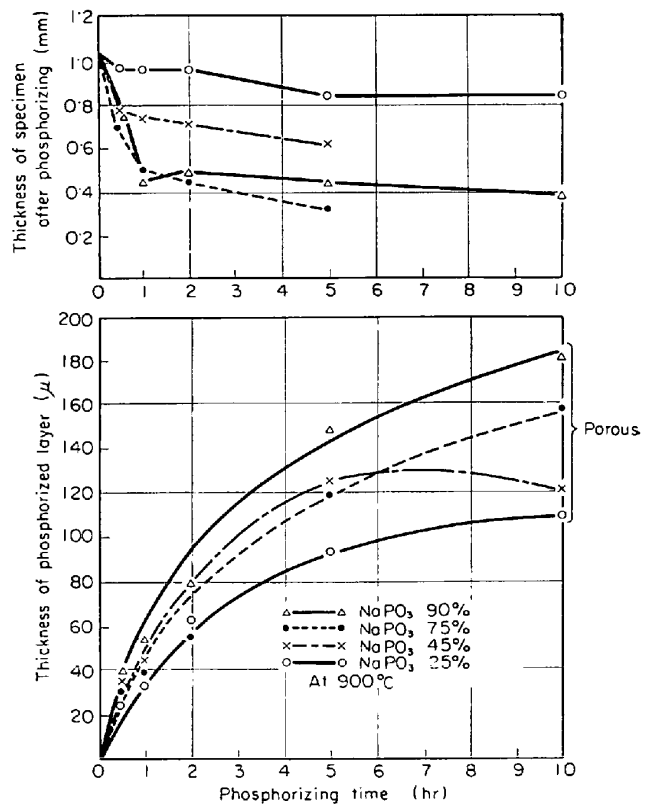


Fig. 3. Effect of phosphorizing time and percentage NaPO₃ on the thickness of phosphorized layer and specimens treated in molten salt (NaPO₃-BaCl₂).

3.2 液体浸燐

3.2.1 $\text{NaPO}_3\text{-BaCl}_2$

Fig. 3 に浸燐温度を 900°C と一定にし浸燐時間と NaPO_3 濃度を変えたときの浸燐層の厚さと試料の厚さ変化を示す. NaPO_3 濃度が高く, 浸燐時間が長いほど

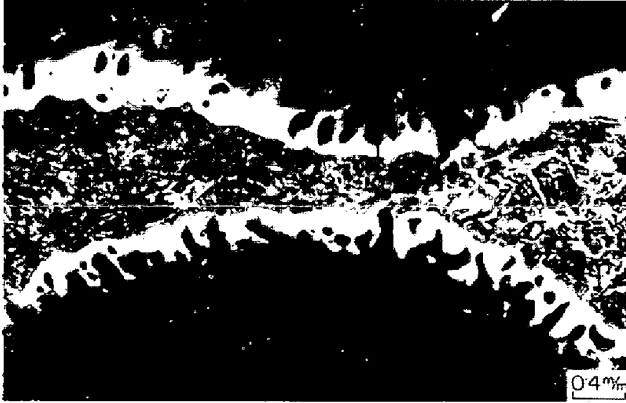


Photo. 2. Corroded specimen with porous phosphorized layer treated in molten salt of NaPO_3 90%, BaCl_2 10%, at 900°C for 10 hr.

浸燐層は厚いが, この系の溶融塩による試料の侵食は著しく, 180μ ほどの浸燐層が得られているが多孔質である. Photo. 2 は NaPO_3 90%, BaCl_2 10% で 900°C 10 hr 浸燐処理を行なったときの試料の侵食と浸燐層の多孔質を示す代表例である.

3.2.2 $\text{NaPO}_3\text{-NaOH}$

Fig. 4 に NaPO_3 を 90% と一定にし浸燐温度を $700\sim 900^\circ\text{C}$ まで変化させたときの浸燐層の厚さと試料の侵食状態を示す. 700°C の低温浸燐の場合には 10 hr 処理で 10μ ほどの薄い均一な浸燐層が得られ, 試料の侵食もわずかであるが, 温度が 800°C を越えるとしだいに試料は侵食を受け浸燐層は多孔質となる. 900°C の処理では侵食が著しいため, かえって 800°C より浸燐層はうすくなっている.

3.2.3 $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$

Fig. 5 は浸燐温度を 900°C として, NaPO_3 濃度と浸燐時間を変えたときの浸燐層の厚さと試料の侵食状態を示す図である. この系は BaCl_2 の場合と傾向がよく

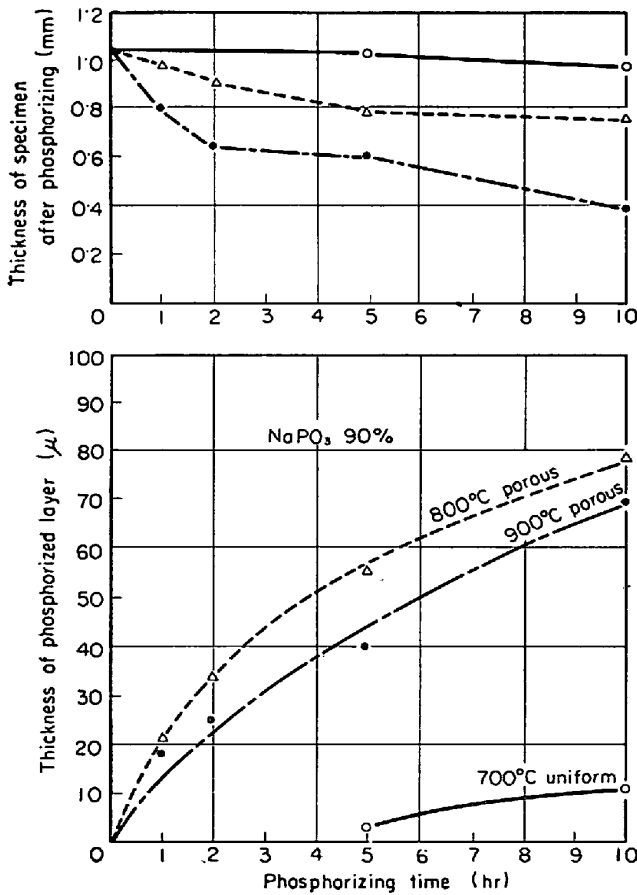


Fig. 4. Effect of phosphorizing time and temperature on the thickness of phosphorized layer and specimens treated in molten salt ($\text{NaPO}_3\text{-NaOH}$).

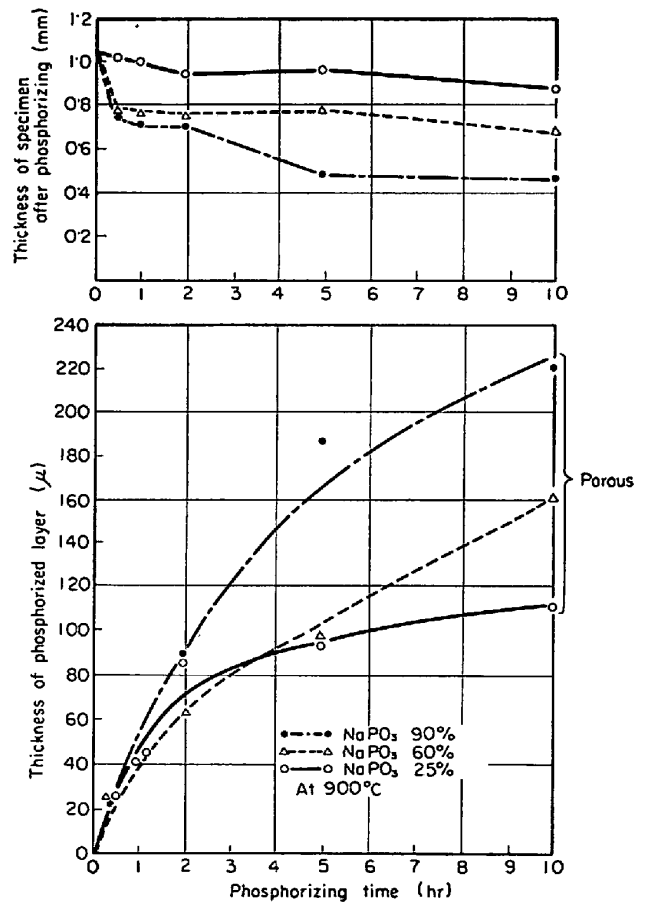


Fig. 5. Effect of phosphorizing time and percentage of NaPO_3 on the thickness of phosphorized layer and specimens treated in molten salt ($\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$).

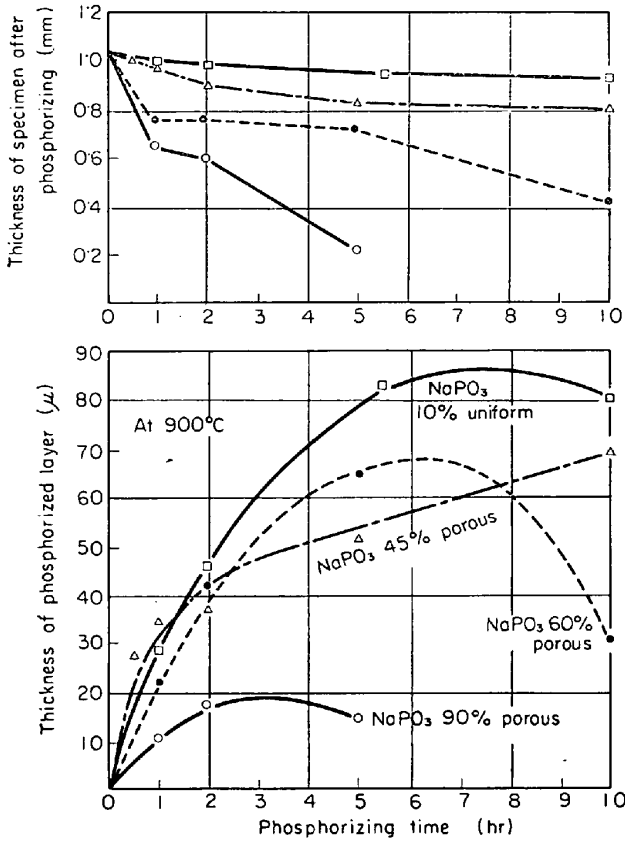


Fig. 6. Effect of phosphorizing time and percentage of NaPO_3 on the thickness of phosphorized layer and specimens treated in molten salt ($\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

似ており、浸磷時間が長いほど、 NaPO_3 濃度が高いほど浸磷層は厚くなるが侵食が著しく多孔質となる。

3.2.4 $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Fig. 6 は 900°C で浸磷したときの浸磷層の厚さと試料の侵食状態を示す同じような図である。この系では NaPO_3 濃度が 10% と少ない場合にのみ $80\ \mu$ ほどの比較的うすい浸磷層が得られ、試料の侵食も少ない。しかし、 NaPO_3 濃度が増すと試料の侵食が著しく浸磷層も多孔質になり、 NaPO_3 90% にいたつては層厚はわずかに $20\ \mu$ になる。また、浸磷時間が 10 hr では逆に浸磷層がうすくなる傾向があるのも試料の侵食が著しいためである。

3.2.5 $\text{NaPO}_3\text{-NaCl-NaCN-Na}_2\text{CO}_3$

固形浸磷では浸磷層の多孔質化や試料の侵食はあまり問題ではなかつたが、液体浸磷の場合、浸磷層を厚くするために浸磷温度を高くしたり、 NaPO_3 濃度を増加させると浸磷層は多孔質になり試料は著しく侵食をうけ、比較的うすい均一な浸磷層が得られたのは低温浸磷の場合か、 NaPO_3 濃度が低い場合だけであつた。

そこで、試料の侵食を防ぐために $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$ に

NaCN を 0.5~10% 加えて浴を還元性にし、さらに、 NaCN の消耗を防ぐ意味で Na_2CO_3 を 4~9.5% 添加した溶融塩で浸磷を行なつた。Fig. 7 はその結果で 950°C で浸磷したときの浸磷層の厚さ変化を示している。Fig. 5 に示したように、 $\text{NaPO}_3\text{-NaCl}$ の浸磷の場合、浸磷層はすべて多孔質であつたが、 NaPO_3 40% に NaCN を 5% 加えると 10 hr 処理で $120\ \mu$ ほどの均一な浸磷層が得られ、処理後も試料はほとんど侵食をうけていない。 NaPO_3 が 20% と 30% の場合も NaCN が 0.5% ないし 1% 存在するだけで浸磷層は均一であり試料

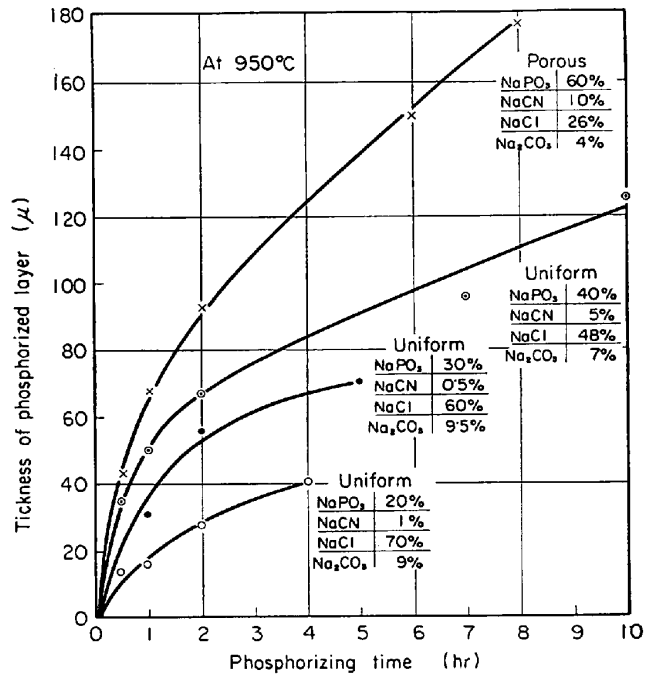


Fig. 7. Effect of phosphorizing time and percentage of NaPO_3 on the thickness of phosphorized layer treated in molten salt ($\text{NaPO}_3\text{-NaCN-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$).



Photo. 3. Porous phosphorized layer treated in molten salt of NaPO_3 60%, NaCN 10%, Na_2CO_3 26%, NaCl 4% at 950°C for 6 hr.



Photo. 4. Uniform phosphorized layer treated in molten salt of NaPO₃ 40%, NaCN 5%, Na₂CO₃ 48%, NaCl 7%, at 950°C for 7 hr.

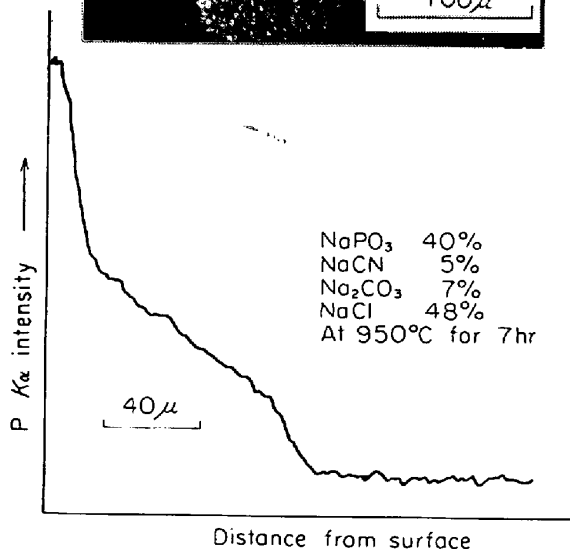
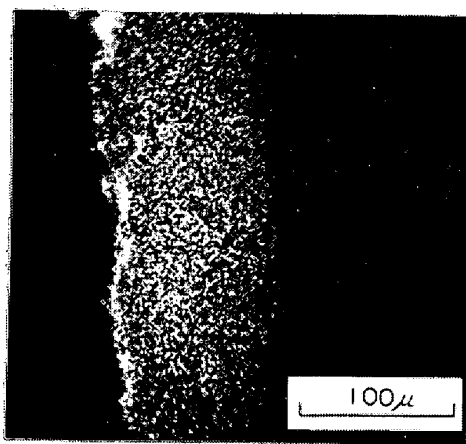


Fig. 8. Change of P concentration of phosphorized layer obtained by EPMA scanning. (salt: NaPO₃-NaCN-Na₂CO₃-NaCl)

の侵食も防ぐことができる。NaPO₃ が 60% と増加すると NaCN を 10% 添加してもなお浸磷層は多孔質になり、試料も侵食される。しかし、試料の厚さは 8 hr

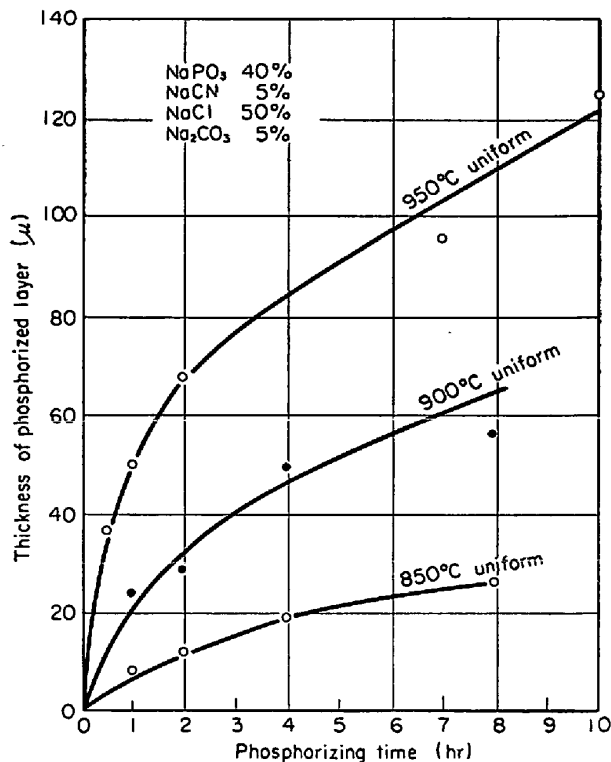


Fig. 9. Effect of phosphorizing time and temperature on the thickness of phosphorized layer treated in molten salt (NaPO₃-NaCN-Na₂CO₃-NaCl).

処理で 0.8 mm まで侵食されるていどであり、Fig. 5 のように 0.5 mm になるようなことはなく、NaCN の効果が現われている。Photo. 3 に Fig. 7 で示した NaPO₃ 60% NaCN 10% の場合の多孔質な浸磷層を、Photo. 4 に NaPO₃ 40%、NaCN 5% の場合の均一な浸磷層を示す。Fig. 8 は Photo. 4 の試料の断面の EPMA による P 濃度分布である。表面は P 濃度がとくに高く、しだいに減少して約 100 μ で一定値に近づく。しかし、一定値になった部分も P_{Kα} 特性 X 線強度は浸磷処理をしない試料よりも高いので、微量の P はかなり内部まで拡散しているものと思われる。表面の P 濃度は定量していないが、後述する表面硬さの値などから推定して Fig. 2 の 950°C でのフェライト中の P の飽和値(約 2%) に近いであろう。

Fig. 7 で NaPO₃ 40%、NaCN 5% の組み合わせで良好な結果が得られたので浸磷温度を変化させて浸磷層の厚さ変化を調べた。結果を Fig. 9 に示す。この図でも均一な浸磷層を得るための NaCN の効果を明らかに認めることができる。

3.3 浸磷層の諸性質

3.3.1 浸磷層の硬さ

Fig. 10 は NaCN を 5% 添加して均一な浸磷層が得

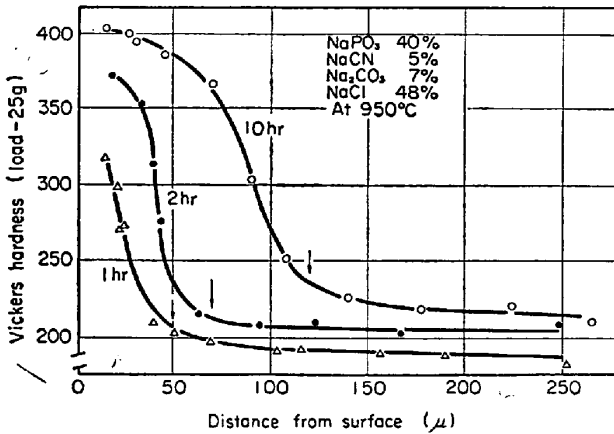


Fig. 10. Hardness of phosphorized layer (salt: $\text{NaPO}_3\text{-NaCN-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$).

られた試料断面の硬さ分布である。950°C 10 hr で表面はビッカース硬さ 300 になる。文献³⁾によると、P 固溶量とビッカース硬さの間には直線関係があり、文献中の硬化率(約 Hv120/%P)をそのまま外挿するとして、本研究の場合、素材の硬さをビッカース 160 とするとビッカース 400 に対応する P の固溶量は 2% になる。この値は先に Fig. 8 で述べたように 950°C でのフェライト中の P の最大固溶量と同じ値である。Fig. 10 に示した矢印は顕微鏡で測定したときの浸磷層の厚さを示しており、硬さが一定値に近づく所と一致している。さらに一定値になったあとの硬さは浸磷時間とともに高くなっており、950°C 10 hr 処理では前述のごとくかなり内部まで P は拡散していることが推定できる。

3.3.2 浸磷層の焼入れ時効

Fig. 11. は 1000°C で 10 hr 固形浸磷を行なった試料をふたたび 1000°C に 10 min 加熱したのち氷塩水に焼入れし、そののち種々な温度に 2 hr 焼もどしを行なったときの表面の硬さ変化である。550°C の近傍でわずかに硬さの増加がみられるのは HORNBÖGEN⁴⁾ や KÖSTER⁵⁾ が報告しているように燐化物の析出によるも

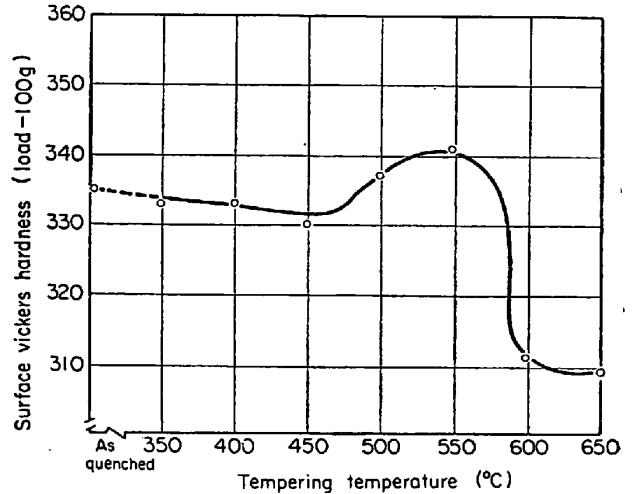


Fig. 11. Change of surface hardness of phosphorized layer quenched from 1000°C with tempering temperature holding for 2 hr.

のである。

3.3.3 耐食性および耐候性

食塩水、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 CH_3COOH 、について腐食試験を行なったところ、浸磷試料はいずれも素材より耐食性は劣つたが、耐候性については著しい改善効果があつた。Photo. 5 に 1000°C で 10 hr 浸磷処理を行なった試料を京都市で南向きに 1 年間大気暴露をしたのちの断面を示す。浸磷処理による耐候性の改善が明りようである。銹の発生状況については素材では銹は赤褐色でこすれば容易に脱落したが、浸磷試料は黒褐色を呈し、こすつても脱落せず密着性が良好であつた。

3.4 浸磷浸炭

固形浸磷の場合で木炭の添加量を増加させたときや、液体浸磷の場合に NaCN の量を増した場合には浸炭も同時に行なわれることが予想されたので、NaCN 15%、 Na_2CO_3 10% と一定にし、 NaPO_3 を変化させ残りを NaCl とした溶融塩について浸磷浸炭を行ない、浴温より焼入れして表面硬さを調べた。結果を Fig. 12 に示

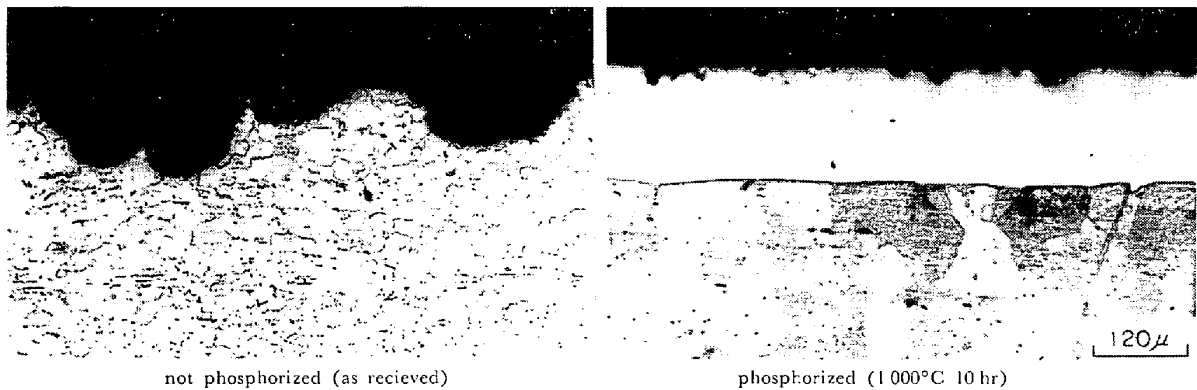
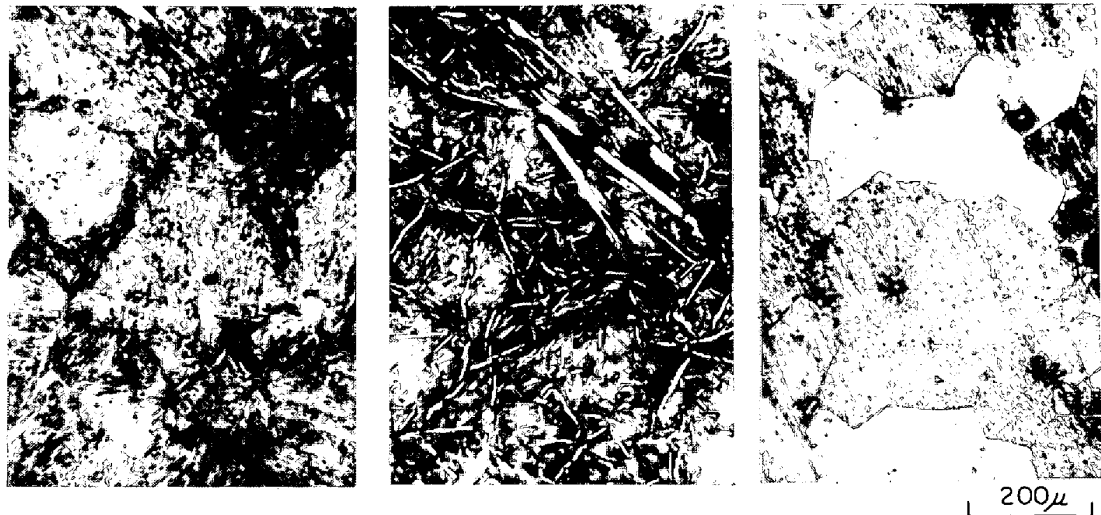


Photo. 5. Cross-sectional views of specimens weathered for 1 year in Kyoto city.



NaPO₃ 10%

NaPO₃ 40%

NaPO₃ 60%

Photo. 6. Variations of surface structure of quenched specimens with NaPO₃ content (treated in molten salt of NaPO₃-NaCN-Na₂CO₃-NaCl at 950°C for 1 hr).

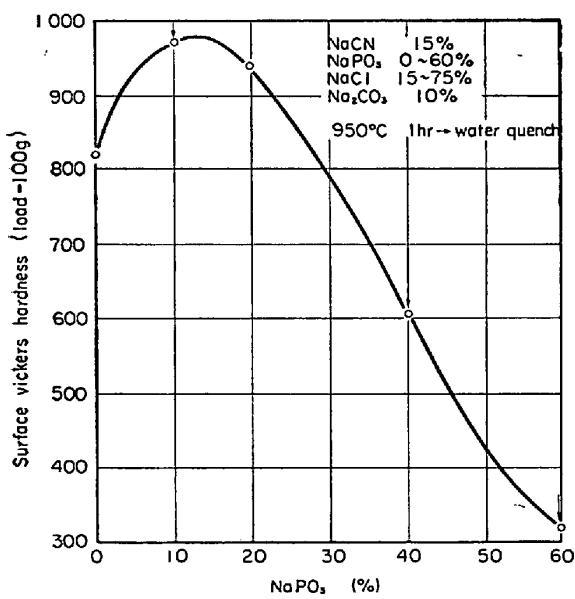


Fig. 12. Surface hardness of phospho-carburized and quenched specimens. (salt: NaPO₃-NaCN-Na₂CO₃-NaCl)

す。この図で、NaPO₃ 0% というのは NaCN 15% による液体浸炭焼入れの表面硬さである。

図より明らかなごとく、NaPO₃ が 10% と 20% のものは浸炭焼入れより著しく硬化しており、NaPO₃ 10% でビッカース硬さ 960 になる。しかし、NaPO₃ 濃度が 40%、60% と増加するに従い硬さは著しく低下する。図中、矢印で示す試料表面の組織を Photo. 6 に示す。最大硬さを示した NaPO₃ 10% では表面はすべてマルテンサイトであるが、40%、60% となるに従い表面の P 濃度が高くなるために処理温度においてすでにフェライ

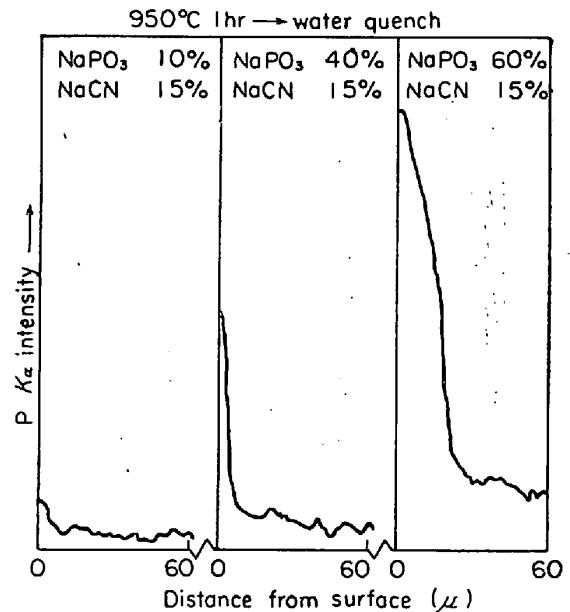


Fig. 13. Change of P concentration in phospho-carburized specimens from surface by means of EPMA scanning.

トが析出し硬さ低下の原因となっている。NaPO₃ 60% の場合にみられる縞模様のある組織はパーライトのように見えるが、硬さは白いフェライト部分と同じであり組織的には問題が残っている。

Fig. 13 は Photo. 6 の試料の断面を EPMA によって P 濃度分布を調べたものである。表面がマルテンサイトのみを試料は表面の P 濃度が低く、フェライトが析出したものは P の固溶量が多い。

Fig. 12 で NaPO₃ 10% の場合に著しい硬化が認め

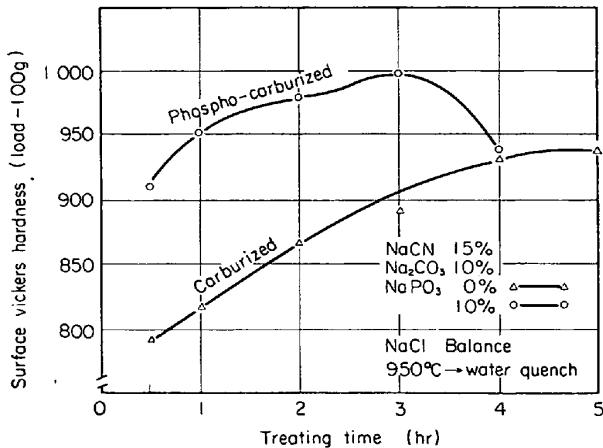


Fig. 14. Surface hardness of quenched specimens after phospho-carburized or carburized with treating time (salt : NaPO_3 - NaCN - Na_2CO_3 - NaCl).

られたので浸漬時間を変化させて浸炭焼入れの場合と比較したのが Fig. 14 である。浸炭焼入れの場合、硬さは浸漬時間とともに単調に増加するのに対して、浸磷浸炭焼入れでは浸漬時間 3 hr までは高い硬さレベルを保ちながら硬さは処理時間とともに上昇しており、3 hr 以後は軟化する。浸炭焼入れとの差はビッカース硬さ約 100 であり、3 hr で最大ビッカース硬さ 1000 に達する。3 hr までのこのような異常な硬化は表面に P を含むマルテンサイトが形成されたためであり、3 hr 以後の軟化はフェライトの析出に原因している。

4 考 察

4.1 浸磷機構について

4.1.1 固形浸磷

固形浸磷の場合の浸磷機構については考察を加えるような段階ではないが試料と磷鉄との表面接点より P の拡散と気体反応が考えられる。P はフェライト生成元素、C はオーステナイト生成元素であるため浸磷温度において両者は反発するような挙動をし、C を多く含む鋼を浸磷すると浸磷層はうすく、浸磷温度において浸磷層(フェライト)に接したオーステナイトには C が濃化する傾向が強くなる。

Photo. 7 は 0.43% 炭素鋼を 1000°C 10 hr 固形浸磷を行なったもので浸磷層は 90μ とうすく、浸磷層に接した部分の C の濃化が明りようであり、浸磷は前面に C を押しだしながら行なわれていることがわかる。この傾向は液体浸磷でも同じである。

4.1.2 液体浸磷

液体浸磷の場合、浸磷機構は固形の場合より複雑で、



Photo. 7. Micrograph of phosphorized specimen of 0.43% carbon steel treated in ferro-phosphorous grains with charcoal at 1000°C for 10 hr.

ぜんぜんわからないが、 NaCN を含まない溶融塩では NaPO_3 と Fe とが反応して、P が拡散するが、Fe は O と結合して酸化するので試料は侵食され孔が形成される。この孔は形成されている位置などから考えて溶融塩の侵食によつてできたものであり、三谷・大西⁶⁾がシリコナイジングで報告しているようなカーケンドール効果によるものではないようである。侵食の著しい溶融塩に NaCN が添加されると、塩は還元性となり、Fe は酸化されにくくなり、試料の侵食もなくなる。

4.2 浸磷浸炭焼入れによる異常な硬化について

Photo. 6 に示すように、浸炭焼入れに比べて浸磷浸炭焼入れの試料が著しく硬いのは P を含むマルテンサイトが著しく硬いことに起因している。P が多くなつてフェライトが生成すると硬さは顕著に下がる。

ところで浸炭量におよぼす P の影響については今井らの報告⁷⁾によると、P の増加とともに浸炭量は減少するので、浸磷浸炭試料は浸炭試料よりも浸炭量は少ないと考えられる。したがって P が固溶したマルテンサイトが硬いのは浸炭量の減少による焼入れ硬さの低下を補つてなおあまりある硬さ増加があるわけで、その原因についてはマルテンサイトの硬さに P の固溶硬化が加算されたものと考えてもよいかもしれないが、なお特異な硬化機構も考えられる可能性がある。マルテンサイト中の P の固溶硬化に関する報告はみあたらないが、たとえばオーステナイトやフェライト中の P の固溶硬化を考える場合、P の置換によつてもたらされる周囲の格子歪(収縮)は等方的である。しかし、正方性をもつマルテンサイトに原子半径の非常に小さい P が置換すると、P-C 対などの形成も考えられ、フェライトやオーステナイトでは得られない硬化を示す可能性もあるだろう。これらの点については今後の研究課題である。

5 結 言

燐鉄および NaPO_3 を含む溶融塩を用いて浸燐を行ない最適条件を見いだすとともに浸燐層の性質について調べ、また浸燐と浸炭を同時に行なつて表面の焼入れ硬さを調べ、次のような結果を得た。

1. 固形浸燐では燐鉄に木炭を少量添加することにより、試料の肉厚減少が少なくなり、均一な浸燐層が得られる。
2. BaCl_2 , NaOH , NaCl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ におのおの NaPO_3 を添加した溶融塩で浸燐を行なうと試料は侵食され浸燐層は多孔質になる。均一で厚い浸燐層を得るためには NaCN を少量添加することが重要な条件になる。
3. 浸燐層の表面 P 濃度は 950°C , 7~10 hr の処理で 2% ほどになると推定され、そのため P の固溶硬化によつて最大ビッカース硬さ 400 程度になる。
4. 浸燐層は耐食性は劣化するが、耐候性が著しく改善される。
5. 浸燐と浸炭を同時に行なつたのち焼入れを行なう

と浸炭焼入れでは得られない異常な硬化を示し、 950°C 3hr の浸燐浸炭焼入れによりビッカース硬さ 1000 に達する。

6. 浸燐法の他の可能性としては、 PCl_3 などによるガス浸燐が考えられるが毒性の点で注意が必要である。

終わりに、有益なご助言をいただいた神戸大学宮瀬淳氏に感謝します。

文 献

- 1) P. K. BUHR, et al.: J. Iron Steel Inst., 203 (1967) 11, p. 1161
- 2) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 692 [McGraw-Hill]
- 3) 成田: 鉄鋼と合金元素 (上) (1966), p. 902 [誠文堂]
- 4) H. HORNBÖGEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), P 562
- 5) W. KÖSTER: Arch. Eisenhüttenw., 4 (1931) 12, p. 609
- 6) 三谷・大西: 日本金属学会々報, 7 (1968) 3, p. 151
- 7) 今井・矢沢: 日本金属学会誌, 12 (1948), p. 17