

論 文

UDC 621.357.7

電解ほう化処理浴の劣化現象と対策*

楠 兼敬**・鳥居 強三**・朝倉 巽**

小松 登***・新井 透***・杉本 義彦****

The Deterioration of Molten Salt Bath for Electrolytic Boronizing and its Countermeasure

Kaneyoshi KUSUNOKI, Kyojō TORII, Tatsumi ASAKURA

Noboru KOMATSU, Tohru ARAI, and Yoshihiko SUGIMOTO

It is well known that the electrolytic boronizing is, for industrial purposes, more advantageous than other boronizing processes such as gas, pack, and salt bath processes. There is one problem in this process, however, that the boride layer tends to become less thick in a given time of processing with the repetitive use of molten borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) bath in a heat-resisting steel pot.

In this study the cause of the deterioration of the molten salt bath were investigated and the methods to prevent it were established.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The deterioration of the molten salt bath for electrolytic boronizing is considered to be due to the dissolution of iron into the bath from heat-resisting steel pot.

(2) It is found that the deterioration can be effectively prevented by providing the passage of electric current through the bath to the pot which is to be a cathode.

This method is a sort of cathodic protection.

(3) The deterioration can be considerably reduced by the addition of ZrO_2 or MgO to the bath.

(4) The boronizing power can be restored by the removal of the iron-rich slag on the bath surface formed by the addition of a small amount of Ca, Mg, Al, Si, Zr, Ti or others into the deteriorated bath.

(Received December 8, 1972)

1. 緒 言

近年ほう化物層の持つすぐれた耐摩耗性、耐熱性、耐食性などが工業的に注目され、金属とくに鋼のほう化処理が工業的に行なわれるようになってきた。われわれもこれについて、種々の検討を行ない、熱間鍛造型、砂型製作用金型、機械治工具などに、電解ほう化処理を広く実用している^{11)~13)}。

電解ほう化処理は、ほかのほう化処理すなわち溶融塩に浸漬する方法、粉末パック法、ガス法に比べて、ほう化物層の形成速度が大きい、条件の管理がやりやすいなどの利点を持つている反面、とくに金属製容器を用いた場合には繰返し使用とともに形成されるほう化物層の厚さが薄くなる現象、すなわち浴の劣化現象が存在する⁴⁾。この劣化現象は容器から溶入する Fe などの不純物によ

ることが一部に報ぜられていて⁵⁾、たとえば黒鉛などの浴剤に浸食されない物質から作られた容器を用いればこの種の劣化現象はさけられると考えられるのであるが、黒鉛ではとくに大型になると高価である上に、耐酸化性に乏しく、酸化消耗防止のために不活性ガスなどによる保護が必要であつて、設備が複雑である。コストが大であるなどの欠点がある。そこで、われわれは耐熱鋼容器を使用することを前提として、劣化現象の原因を解明し、さらに有効な防止対策を確立することを目的として、

* 昭和45年10月、昭和46年10月本会講演大会にて発表

昭和47年12月8日受付

** トヨタ自動車工業(株)

*** (株)豊田中央研究所 工博

**** (株)豊田中央研究所

本研究を行なった。その結果、劣化した浴の回復策および劣化速度のおそい浴組成の発見など、有効な独特の方策⁶⁾を見い出すことができ、これによつて耐熱鋼容器を使用して、工業的に電解ほう化処理を行なうことに成功した。本報告はこれに関する研究の一部をまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 ほう化処理

ほう砂粉末を内径 65 mm, 深さ 250 mm の耐熱鋼 (SCH 13 に 0.25% の Mo 添加) 容器または内径 65 mm, 深さ 180 mm の電極黒鉛容器の中に入れ、電気炉で加熱溶解した。この中央に 15φ×30 mm の S55C, 16.4φ×50 mm の S45C あるいは、16.4φ×50 mm の S15C の試片を浸漬し、これを陰極とし、容器、または 13φ×100 mm の黒鉛棒を陽極として電解した。電解処理は大部分大気中で行なつたが、一部は耐火物レンガで蓋をして、この中に Ar を吹き込みながら処理した。

浴の温度は 900°C または 950°C, 電流密度は主として陰極電流密度で 0.25 A/cm², 処理時間は 1hr または 2hr である。処理後の冷却は空冷である。

なお浴物質にはほう砂のみのほか、後述のように種々の目的で Fe, Cr, Ca, Al, その他の金属粉, Fe₃O₄, Cr₂O₃, CaO, ZrO₂ などの酸化物粉をそれぞれ単独に添加したものをを用いた。

2.2 劣化浴の製作

劣化現象の原因の解明および対策の確立を容易にするために、以下のような劣化浴を人工的に作った。

2.2.1 Fe, Cr, Ni, Fe₃O₄, Cr₂O₃, NiO の添加による劣化浴

上記と同じようにして黒鉛容器に 1 kg の溶解ほう砂浴を作り、これに Fe 粉または Fe₃O₄ 粉を Fe として 4 wt% (以下%と書く), Cr 粉または Cr₂O₃ 粉を Cr として 2%, Ni 粉または NiO 粉を Ni として 0.5% だけ攪拌しながら少量ずつ添加した。この添加量は浴中に耐熱鋼容器から溶入する Fe, Cr, Ni の量を参考にして決めたものである。粉末粒度はいずれも 100~200 ヶッシュ, 雰囲気は大気である。

2.2.2 鉄の陽極溶解による劣化浴

Fe 粉を添加すると、一部が溶解せずに容器底に堆積するので、軟鋼板を陽極溶解で溶入させることも試みた。容器は上記と同じ大きさの黒鉛容器で、ほう砂量は 1 kg または 0.5 kg, 温度は 900°C, 雰囲気は Ar 吹きつけである。陽極としては、(a)円筒形に巻いた 130×200×1 mm, (b)約 50×45×6 mm の軟鋼板を用いた。

陽極溶解の条件は容器を陰極とし、(a)の場合、陽極電流密度 0.01 A/cm², 時間 2hr, (b)の場合それぞれ 0.5 A/cm², 20 min である。

2.3 容器のカソード防食

耐熱鋼容器の侵食と劣化の関係を見るために、浴を 900°C に保持している間中、容器を陰極として、電解を行なった。陽極には 13 mm φ 黒鉛棒を 50 mm の深さまで浸漬して用いた。カソード防食しながらほう化処理する場合には、同じ大きさの黒鉛棒をもう一本使用し、これを陽極とした。この場合試片を浴中央部に、2本の黒鉛棒はこれより 10 mm の間隔で試片を中心にして、両側に位置させた。雰囲気は大気中、浴温度は 900°C である。また防食用の電流密度は 0.025, 0.05 および 0.1 A/cm² に変化させた。

2.4 能力回復剤の添加

劣化した浴の能力の回復をはかるため Ca, Al, Si, Mg, Mn, Ti, Zr, Ba, Sr その他の金属, ZrO₂, SiO₂, CaO などの粉末を添加した。0.5 あるいは 1% の量だけのこれらを数回にわけて、攪拌しながら添加した。ほう化処理に用いた浴に添加する場合には、ほう化処理によつて発生した浮遊物 (劣化の進んだ浴でほう化処理すると、浴面上に浴とは粘度の異なつた物質が浮遊してくる傾向がある。これを浮遊物と呼ぶことにする。Fig. 1 (a)参照) を除去した後にこれらを添加した。これらを添加して数分もすると浴面上に、浴物質と異なるものが浮上してくることがある (Fig. 1 (b) 参照, これをスラグと呼ぶことにする) ので、これを除去してからほう化処理を行なった。

2.5 劣化速度のおそい浴の作成

ほう砂のみからなる浴が劣化しやすいので、劣化速度のおそい浴を作ることを目的として、ほう砂と ZrO₂, TiO₂, MgO, MnO, BaO あるいは CaO の混合物を

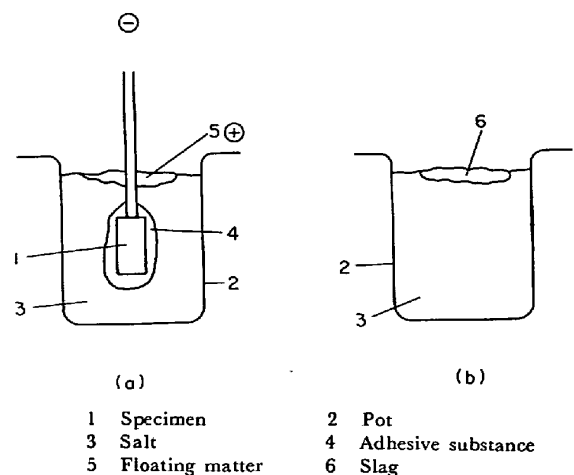


Fig. 1. Definition of terms used in this work.

耐熱鋼容器に入れて大気中で加熱し、900°Cの浴を作った。これらの浴およびほう砂のみからなる浴中で、ほう化処理を繰返して行ない、ほう化物層深さの変化を見た。

2.6 ほう化物層厚さの測定および組織観察

ほう化処理を終わつた試片を切断砥石で切断した横断面を用いて、厚さおよび組織を観察した。樹脂に埋めて研磨後、硝酸+アルコール溶液または P. P. P. 試薬⁷⁾で腐食し、光学顕微鏡で観察して、ほう化物層厚さとして Fe₂B 層までの平均厚さを求めた。後の写真に見られるように、ほう化物は舌状に形成されているので、深さの大略の値として、舌の先端と舌の根元の部分の中間の位置に線を引き、表面からこの線までの距離をほう化物層厚さとして表示した。Bは舌状に見られるほう化物より著しく深部まで拡散していることを、われわれはすでに確認しているが⁹⁾、この深さの測定は厄介であるので採用しなかつた。

2.7 浴物質のX線回折および分析

とくに劣化の進行した浴を用いてほう化処理すると、前記の浮遊物のほかに試片の表面に多量の粘性の高い物質が付着する。(Fig. 1 (b) 参照) われわれはこれを付着物と呼び、浮遊物と付着物を除いた後の浴物質をソルトと呼ぶことにした。この浮遊物、付着物およびソルトの一部についてX線回折を行なつた。これらを空冷して塊状に凝固させた後、色などから代表的と思われる部分を乳鉢で粉末状に粉碎して試料とした。測定にはCo(Fe フィルター) ターゲットを用いた。またこれらおよびスラグについて Fe その他の含有量を分析した。試料はX線回折に用いたものと同じである。分析法として Ni, Cr には原子吸光法, Fe には原子吸光法, または亜鉛過マンガン酸滴定法, Ca には原子吸光法, Ti にはアマルガム還元過マンガン酸滴定法, Si には二酸化けい素重量法を用いた。

2.8 電位分布の測定

耐熱鋼容器中で繰返し使用して劣化した浴の中に、16 mmφの S55C 試片を挿入し、さらに試片表面から約 6, 10, 17 および 24 mm の間隔に、後の Photo. 2 に示すように 8 本の針金を挿入した状態で 0.2 A/cm² の電流密度で、2hr 電解しその間の各針金と容器(陽極)間の電位の時間的变化を求めた。

3. 実験結果

3.1 劣化現象

Fig. 2 は耐熱鋼容器を用いて大気中で 950°C に加熱保持した溶融ほう砂中で 16.4φ×50 mm の S45C を 2 hr, 0.25 A/cm² の電流密度で繰返してほう化処理した

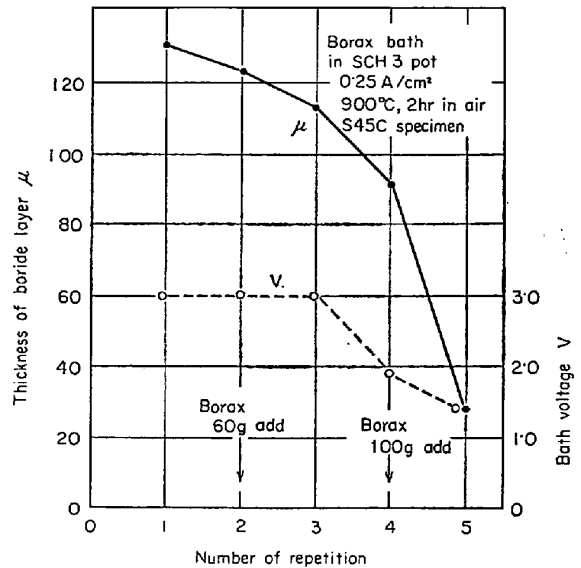


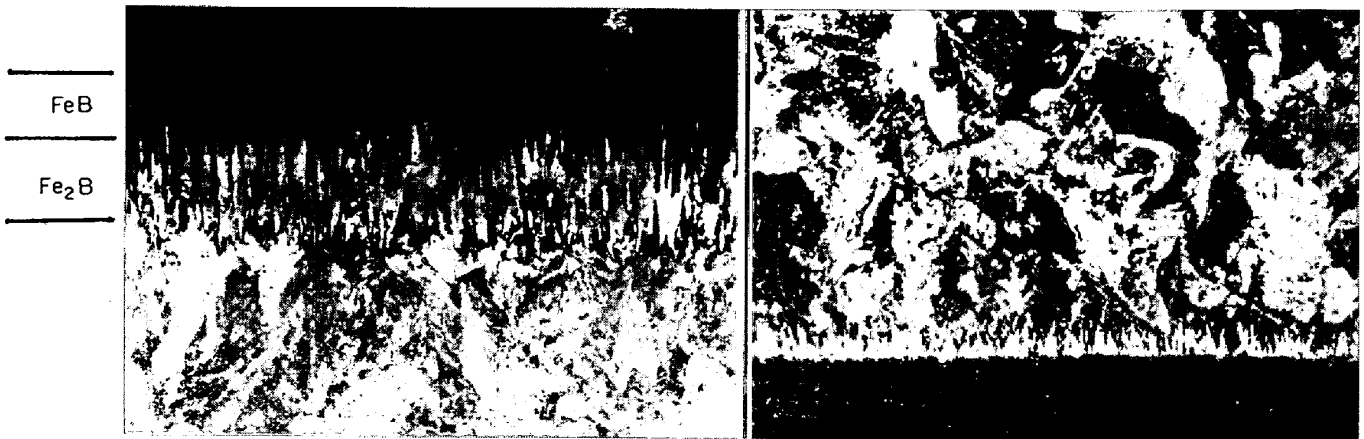
Fig. 2. Change of thickness of boride layer and bath voltage with repetition of boronizing.

(試片に付着して持ち出される分だけ補うため、2回にわたつて新しいほう砂を加えた) ときの、ほう化物層深さの変化を調べた結果である。繰返し回数が増加とともにほう化物層の厚さはうすくなり、5回目には僅かの厚さしか得られていない。

Photo. 1 は第1回および第5回の処理で得られたほう化物層の断面顕微鏡写真である。第1回の処理で得られたほう化物層は FeB (表面) と Fe₂B (内部) からなつていているが、第5回の処理で得られた層には FeB は認められない。このように処理の繰返しによつて、ほう化物層厚さが減少すると同時に、浴電圧の低下が見られる。浴電圧は時間の経過とともに多少変化するが、平均的な値と繰返し回数を見比べると、しだいに低下し、ほう化物層厚さの激減する5回目では著しく低い値となる。

また浴の状態にも著しい変化が現われる。第1回目、第2回目ではめだつた変化は認められないのであるが、繰返し数が増すと浴面に浮遊物が発生する。また試片を取り出して見ると Photo. 2 のように第5回目では試片が多量の付着物によつて包まれている。浮遊物は暗緑色であつて、付着物は黒色である。浮遊物中には茶褐色の数 mm 以下の大きさの部分が認められた。なお Photo. 2 では電位分布の測定のために、電極としての針金を取りつけられている。

付着物の発生、生長が試片の表面、つまり試片とすでに形成されている付着物の間で行なわれるのか、付着物表面で行なわれるかを知るために、1hr 電解してから試片を取り出し、付着物の中にマーカーとしての 2 mmφ アルミナ管を挿入した後、直ちにもう 1 hr 電解後取り



(a) Nital etch+P.P.P. reagent etch

(b) Nital etch

Photo. 1. Microstructures of boride layer formed at 1st and 5th electrolysis in the molten borax bath contained in a heat-resistance steel pot. (x400)

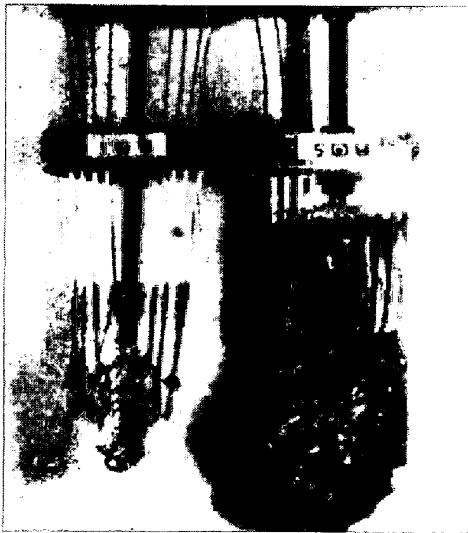


Photo. 2. Appearance of specimen after 1st(left) and 5th (right) electrolysis.

出してマーカーの位置を調べた。その結果、マーカーの位置にはほとんど変化なく、すでに形成されている付着物の表面に付着物がさらに形成されることによつて、付着物が大きくなると判断された。

また付着物の生長に伴う浴中の電位の分布の時間的変化を調べてみると、Fig. 3のように電解開始時には、容器すなわち陽極から、試片すなわち陰極の間で直線的に電位は変化しているが、時間が経過して付着物が形成されてくると、これは著しく変化する。この図より、付着物はソルトに比べて抵抗が著しく小さく、ソルトとは組成なり構造が異なることがわかる。抵抗が小さいのは、Fe含有量の多いことに関係しているのであろう。

このようにわずかの処理の繰返しによつて、ほう化物層の厚さが減少する事実は、実用上も、たとえば処理条件とほう化物層厚さの関係を求めるような実験上でも注

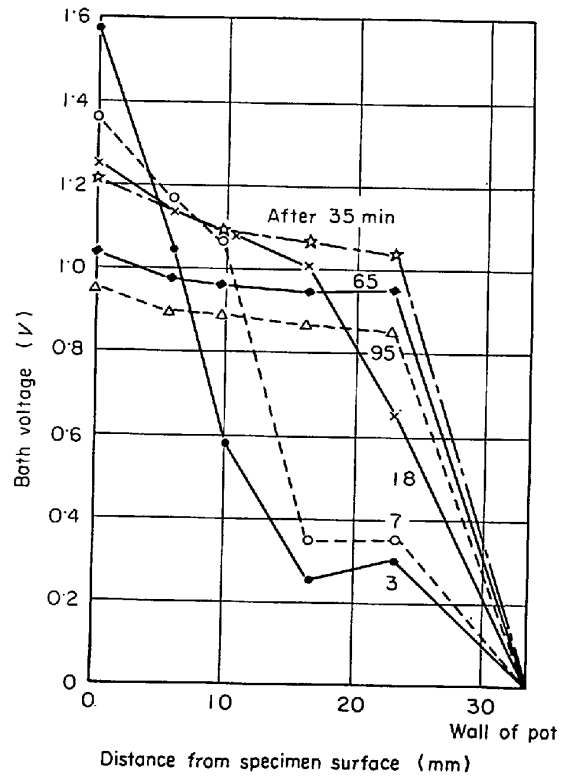


Fig. 3. Voltage change between electrode during electrolysis as a function of duration of electrolysis.

意を要することであるが、浴電圧や試片表面の付着状況などを注意深く観察することによつて、劣化の生起を知ることができる。

3.2 劣化の生起条件

劣化現象の生起する条件をまず調べた。Fig. 4は大気中で耐熱鋼容器を用いて 900°C まで加熱し、900°C に達した直後の浴および 900°C に達してからそれぞれ10, 24 および 60hr, そのまま大気中に放置された別個の浴

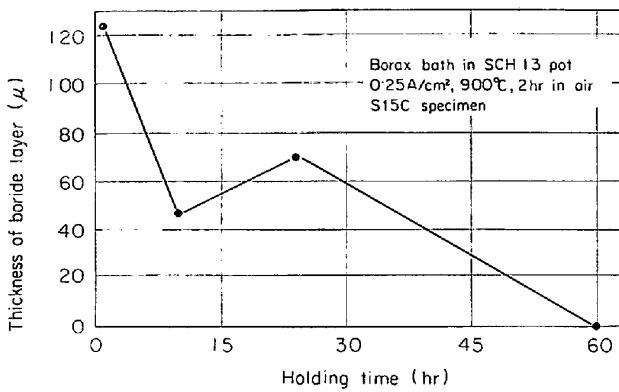


Fig. 4. Thickness of boride layer as a function of holding time at 900°C before electrolysis.

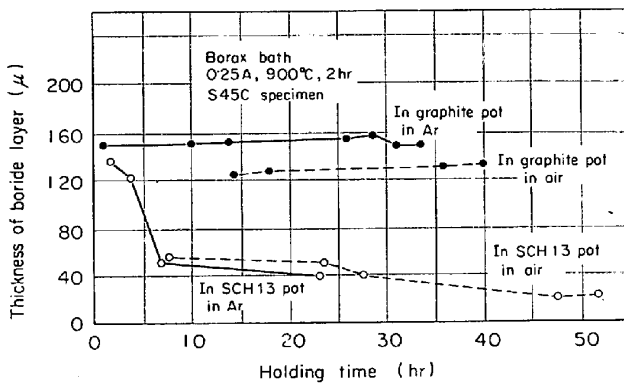


Fig. 5. Change of thickness of boride layer with holding time at 900°C in steel or graphite pot.

を用いて、S15Cを900°C、2hr、0.25 A/cm²の条件でほう化処理した場合のほう化物層厚さと900°Cに達してからの放置時間の関係である。この図から、浴を長時間大気中で高温にさらすだけで、劣化現象が生起することがわかった。

Fig. 5は容器を耐熱鋼と電極黒鉛、雰囲気は大気中とAr吹きつけのそれぞれ2種類に選び、そのいろいろな組合せのもとにおける繰返し処理回数(図では900°Cに保持された時間で示してある)と、ほう化物層厚さの関係を求めた結果である。これより黒鉛容器を用いた場合には、雰囲気が大気でもArでもほう化物層厚さは変化しないが、耐熱鋼容器を用いた場合には、Ar雰囲気であつてもほう化物層厚さは急激に減少している。したがって劣化現象は耐熱鋼容器に起因している。そこで耐熱鋼容器を用いる場合と黒鉛容器を用いる場合の外見上の差を探してみると、黒鉛容器では大気にさらされている部分が酸化消耗するが、耐熱鋼容器では浴面付近が侵食される。

Fig. 6は900°Cの温度で0.7 A/cm²、2hrの処理を5回繰返して、ほう化処理を行なった初回および第5回

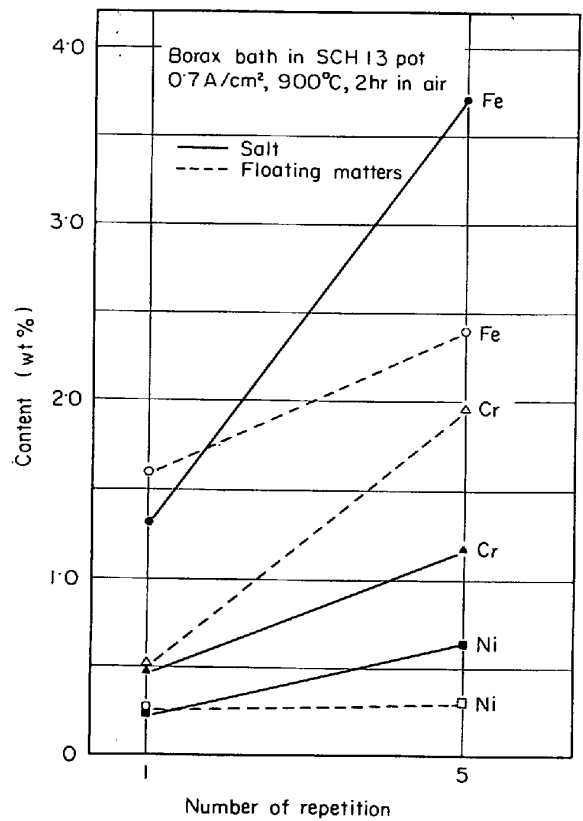


Fig. 6. Fe, Cr and Ni content in the salt and floating matter produced at 1st and 5th electrolysis.

目の処理(初回には150μのほう化物層が得られたが、5回目では103μしか得られなかった)に、発生した浮遊物およびソルト中のFe, CrおよびNiを分析した結果である。5回の使用後のソルトには、耐熱鋼から溶入したと考えられるFe, Cr, Niの相当量の増加が認められる。このFe, Cr, Niの量比は、耐熱鋼中のFe, Cr, Niの量比と大略一致する。また固化したソルト、浮遊物および付着物をX線回折したところTable 1の結果が得られた。初回の浴ではソルトおよび浮遊物中にα-Feに相当する弱い回折線が、ほう酸ナトリウムの回折線とともに見られるのみであるが、5回目の浴ではすべてにα-Feの強い回折線が見られたほか、ソルトおよび浮遊物にα-Fe, Fe₃O₄およびCr₂O₃に相当する回折線が認められた。また浮遊物を温水で溶かした残渣をX線回折したところ、α-Fe, γ-Fe, Fe₃O₄の回折線が確認された。浮遊物あるいは付着物には未知の線が相当に存在するが、これは大部分弱いものである。これらから熔融状態ではどのような形であるかわからないが、固化したときにはFe, 酸化鉄, 酸化クロムの形で検出されるような状態で、劣化した浴中には相当量のFe, Cr, Niが含まれていることが確かめられた。

なおほう化処理後、浮遊物を浴の中に押し込んでしば

Table 1. Phases identified in the salt, adhesive substance, and floating matter produced at 1st and 5th electrolysis.

Sample		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe}$	Fe_3O_4	Cr_2O_3	Unknown line
1st use	Salt	⊙	×	×	×	○	×	×	×	None
	Adhesive substance	⊙	×	×	⊙	×	×	×	×	5.60, 3.07, 2.74, 2.67, 2.48, 1.61, 1.47
	Floating matter	⊙	⊙	⊙	×	○	×	×	×	4.07, 3.48, 1.75, 1.70
5th use	Salt	⊙	×	×	×	⊙	○	○	○	None
	Adhesive substance	⊙	×	×	×	⊙	×	×	×	None
	Floating matter	⊙	×	⊙	×	⊙	○	○	⊙	6.51, 5.34, 4.07, 3.92, 3.48

Intensity of diffraction line ⊙ > ⊙ > ○ > ×

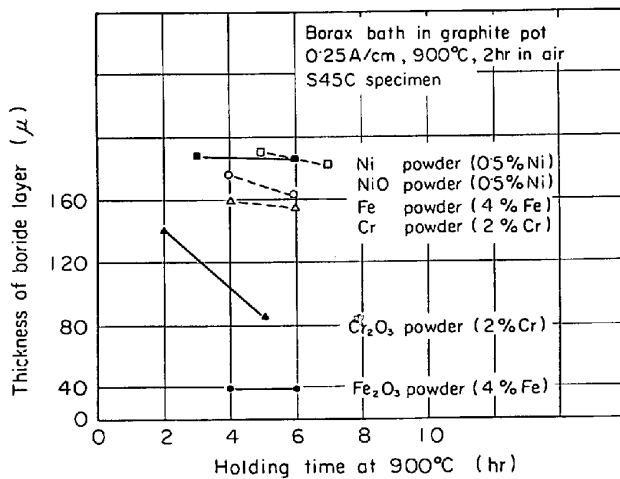


Fig. 7. Thickness of boride layer formed by electrolysis in the salt bath, added Fe, Cr or Ni or its oxide powder.

らく時間をおくと、浮遊物は浴の中に溶け込んでしまう。そこでこのようにしてほう化処理を繰返してみたが、やはり劣化現象は起こった。また浮遊物のみを集めて再溶融し、この中でほう化処理しても、数十μ程度のほう化物層が得られた。したがって耐熱鋼容器を用いた場合には繰返し使用、すなわち高温に長時間保持されている間に耐熱鋼容器から Fe, Cr および Ni (同時に不純物として含まれている Si, Mn などとも考慮すべきであろう) が溶入しこれが劣化現象を起こしている可能性が考えられる。これを確かめるために Fe, Cr, Ni を人工的に添加した浴中で処理して、ほう化物層厚さを調べた。Fig. 7 は黒鉛容器を使用し Fe, Fe₂O₃, Cr, Cr₂O₃,

Table 2. Fe, Cr, Ni content in the salt, floating matters and adhesive substance produced in the bath added Fe, Cr, Ni or its oxide powders.

Added powders	Fe (%)		Cr (%)		Ni (%)	
	Fe	Fe ₃ O ₄	Cr	Cr ₂ O ₃	Ni	NiO
Salt	1.85	2.70	0.97	1.66	0.09	0.17
Floating matters	4.92	—	0.15	1.54	0.07	0.06
Adhesive substance	0.77	2.22	0.47	1.49	0.05	0.54
Thickness of boride layer (μ)	136	0	120	103	149	148

Ni あるいは NiO の粉末をそれぞれ単独で添加した浴 (添加量は Fig. 6 から Fe として 4%, Cr として 2%, Ni として 0.5% とした) の中で、ほう化処理を 2 回行なったときのほう化物層の厚さを示した。また、Table 2 は 1 回目の処理後のソルト、附着物および浮遊物中の Fe, Cr, Ni の分析値である。Fe, Cr 添加の場合には、金属では少し、酸化物では相当にほう化物層厚さは減少している。酸化物添加の場合に、ほう化物層の厚さの減少が著しいのは Table 2 に見られるようにソルト中の Fe および Cr 量は酸化物添加の方が多いことによるのであろう。酸化物は容易にほう砂に溶入するのに対して、金属は溶入しがたいためと考えられる。Fe の場合には添加量の多いゆえもあつてか、容器の底に堆積物がある。この堆積物は外観からも、また Table 2 のソルト中の

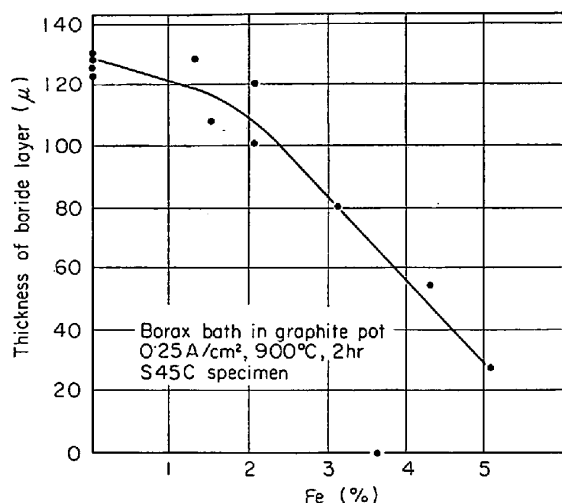


Fig. 8. Change of thickness of boride layer with content of iron added by anodic resolution.

Fe 分析値が添加量に比べて小さいことから、Fe を主とするものと判断された。そこで Fe の場合でも溶入量が多ければ劣化が起ることを確かめるために、Fe 粉を添加するかわりに、Fe を陽極として電解を行ない、Fe の溶入量とほう化物層の厚さの関係を求めたのが Fig. 8 である。この図から Fe 量が 2% を越えると、急激にほう化物層厚さが減少することが明らかである。Ni の場合には金属粉でも酸化粉でも劣化が起らなかつたがこれは Ni は劣化の原因とならないか、添加量が少ないためであろう。

以上の実験結果から、耐熱鋼容器を使用すると容器の侵食によつて浴中に Fe, Cr, Ni が溶入し、とくに浴中

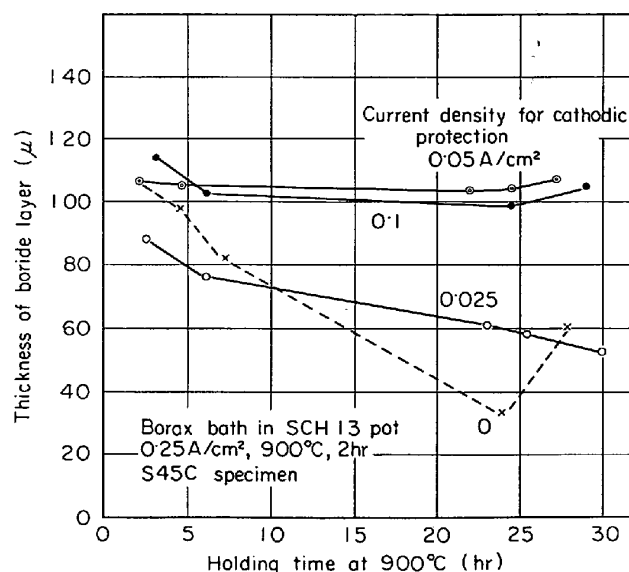


Fig. 9. Change of thickness of boride layer with holding time at 900°C in the bath with cathodic protection.

の Fe 量の増加によつて劣化現象が起ることが確かめられた。Fe がほう化物層の形成をさまたげることはソ連においても認められている⁹⁾。

3.3 劣化の防止

Fig. 9 は陰極シールドを行ないながら、繰返しほう化処理したときのほう化物層厚さの変化である。0.025A/cm² の通電では繰返し使用によつて、ほう化物層厚さは減少するのに対して、0.05 および 0.1A/cm² の通電ではほう化物層深さは初回と変わらず、浴の劣化現象は起つていない。浴中の Fe 量の測定は行なつていないが

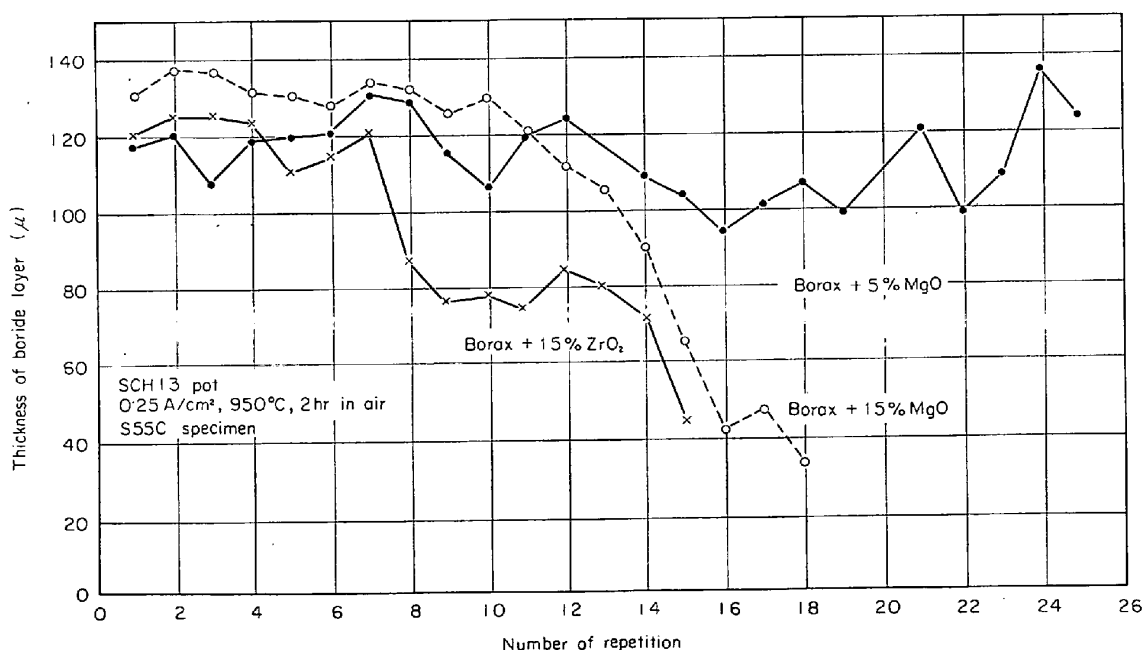


Fig. 10. Change of thickness of boride layer with repetition of boronizing in MgO or ZrO₂ added bath.

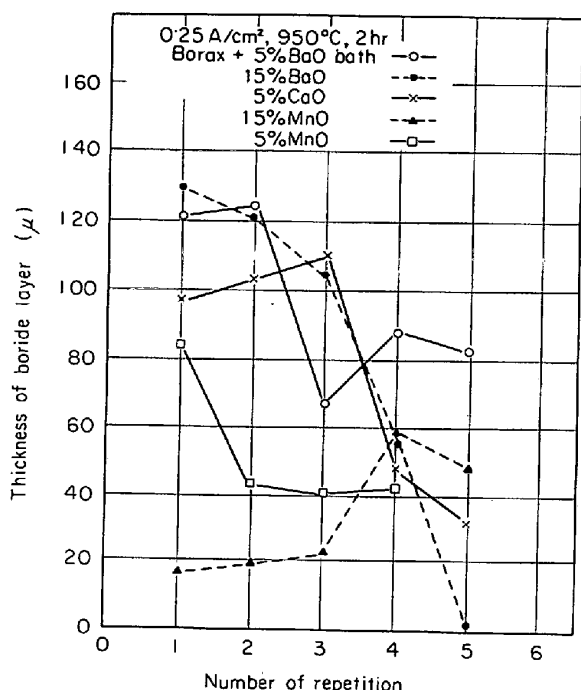


Fig. 11. Change of thickness of boride layer with repetition of boronizing in oxide added bath.

Fe の溶入が防止されたと判断される。

このカソード防食法では防食用電源を必要とするし、容器が小さい場合には電極を挿入する空間も取りがたいので、浴組成を変えることによつて防止することを検討した。

Fig. 10 は 15% ZrO₂, 5 あるいは 15% の MgO を配合した耐熱鋼容器中の浴で、繰返し処理したときのほう化物層厚さの変化であるが、これまでのほう砂単独の浴に比べて劣化の速度がおそくなつてゐる。とくに毎回試片に付着して持ち出された分を補給しながら処理した 5% MgO 添加浴の場合には 25 回繰返しの間ほとんど劣化現象は認められない。なお補給なしの場合には 15% MgO 添加浴と同程度であつた。

Fig. 11 は BaO, CaO, MnO を添加した浴での結果であつて、これらの浴では劣化現象はやはり著しい。初期のほう化物層厚さは BaO 添加浴でやや厚くなり、MnO 添加浴では薄くなる。とくに MnO 15% 添加浴ではこれが顕著であるとともに、繰返し使用によつてむしろほう化物層厚さは増大する傾向である。

ZrO₂ あるいは MgO を添加した浴の劣化速度がおそい理由を知るために、耐熱鋼容器を用いたほう砂、15% ZrO₂ 浴、5% MgO 添加浴中に、容器と同じ材質の 10 φ × 100 mm 耐熱鋼丸棒を浸漬し、浸漬時間と重量減の関係を求めたのが Fig. 12 である。明らかにほう砂浴の

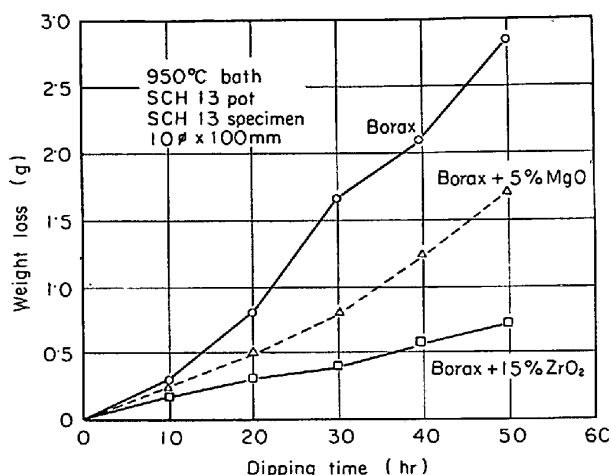


Fig. 12. Relationship between bath composition and dissolution rate of heat resistance steel.

場合に比べて、5% MgO 添加浴および 15% ZrO₂ 添加浴のほうが、重量減は著しく少ない。したがつて MgO 添加浴、ZrO₂ 添加浴では、耐熱鋼容器からの Fe などの溶入速度が小さく、これが劣化速度を小さくしていると推定される。ただ重量減は MgO 添加浴のほうが、ZrO₂ 添加浴より大きい。劣化の速さは同じかむしろ小さいくらいであつて、Fe の溶入速度のみが原因であるとはいえない。なお BaO, MgO あるいは MnO を 15% 添加した浴では、浴表面に固い殻が形成されたが、添加量 5% の浴にはこのような現象は見られない。また 5% の添加では MgO 添加浴がもつとも粘性が小さいようである。またこれらの添加浴で得られたほう化物層の組織はほう砂のみの浴で得られたものとほとんど変わらない。

3.4 劣化浴の能力回復

劣化した浴の能力回復の方法を見出すことを目的として、種々の物質を浴に添加してみた。

Fig. 13 は耐熱鋼容器を用いて 5 回繰返し処理を行ない、30 μ の厚さのほう化物しか形成されなくなつた浴で Ca 添加の効果調べた結果である。Ca 粉末 1% を浴中に添加し、よく攪拌すると、浴の表面にスラグが発生する。冷却凝固後のスラグには、暗緑色で金属光沢、あるいは赤褐色の粒が散在している。このスラグを除去した浴中でほう化処理を行なつたところ 80 μ の厚さの層が形成された。つぎに浴面が最初の高さになるまでほう砂を補給した後 1% に相当するだけの Ca を添加攪拌し発生したスラグを除去してから、ほう化処理したところ 110 μ のほう化物層が得られた。さらにその後、Ca の添加を行なわず 2 回繰返し処理したが、それぞれ 140 μ, 90 μ のほう化物層が得られた。また処理中の浴電圧も繰返

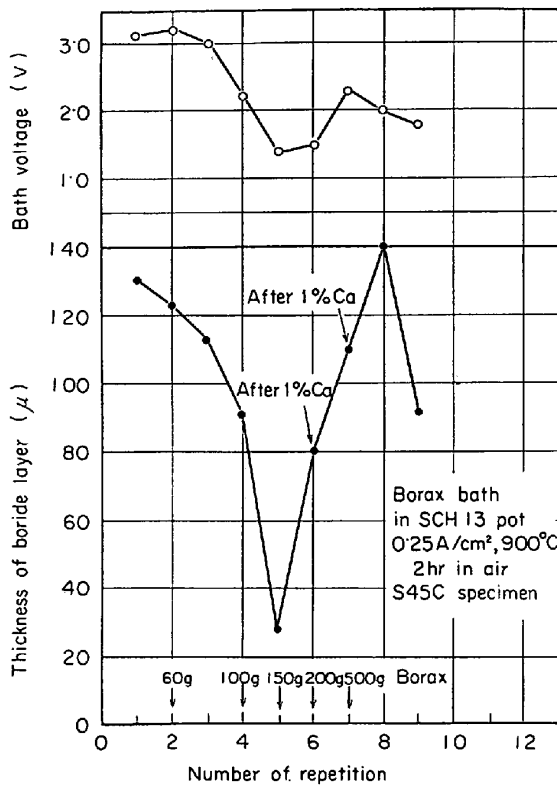


Fig. 13. Effect of Ca addition on thickness of boride layer in the deteriorated bath.

Table 3 Fe, Ca content in the salt and slag produced by Ca addition into anodic treated iron rich bath.

Fe content (%)	Salt (%)		Slag (%)	
	Fe	Ca	Fe	Ca
2.0	0.53	1.50	1.33	1.80
3.2	0.88	0.93	*	*
3.8	0.42	1.35	*	*
4.4	0.69	0.79	16.2	1.44
5.1	0.69	0.90	*	*

* Ndt determined.

し使用によつて 1.4V まで低下したが, Ca の添加によつて 2V 近辺まで増大した. Ca 添加の効果は黒鉛容器を用い, 陽極溶解によつて 1.2% から 5% までの種々の量の Fe を溶入させた浴に, 1% の Ca を添加した結果からも再確認できた.

この回復の原因を知るために, 陽極溶解によつて Fe を溶入させた浴に Ca を添加したときに発生したスラグおよびソルト中の Fe および Ca 量の測定を行なつた. 結果の一例は Table 3 のとおりである. Ca 添加によ

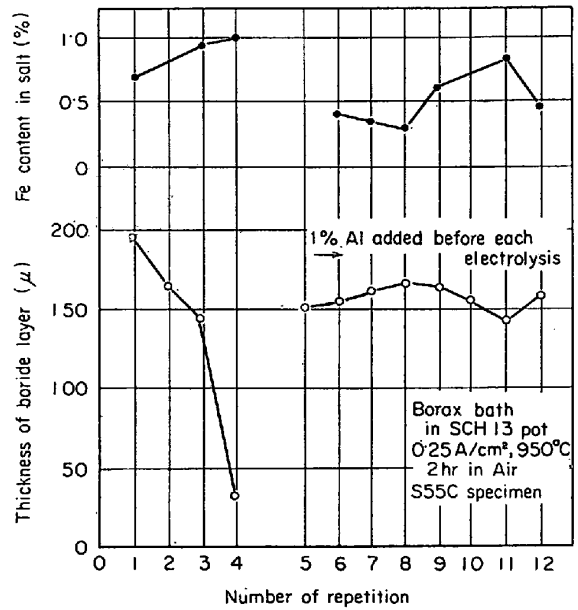


Fig. 14. Effect of Al addition on thickness of boride layer in the deteriorated bath.

つて発生したスラグにはきわめて多量の Fe が含有されこれを除去した後のソルトには, 溶入量に比べてはるかに少ない 1% 以下の Fe しか含まれていない. したがつて浴の能力が回復するのは, Ca 添加によつて Fe 量の多いスラグが発生し, それによつて浴中の Fe 量が除去されるためであると判断される.

Fig. 14 は Ca のかわりに Al を添加して同様の調査をした結果である. Ca の場合と同じように 0.5% の Al 屑の添加によつて浮上物が発生し, これを除去することによつてほう化物層厚さは大きくなり, 7 回の繰返しの間ほとんど同じ厚さが得られた. さらに Ca, Al 以外の物質によつて能力の回復が得られるか否かを検討するため, Fe_3O_4 を Fe として 1% 添加した浴, あるいは陽極溶解によつて 2.2% の Fe を溶入させた浴に, 種々の金属および酸化物を添加してみた. 添加によつてスラグが発生する場合にはこれを除去後, スラグの発生しない場合にはそのままほう化処理した.

Fig. 15 は陽極溶解浴に 1% だけ添加したときに得られたほう化物層厚さを添加金属の酸化物生成自由エネルギーで整理して示したものである. また Table 4 はその一部の添加金属についてスラグ中の Fe および添加元素の分析値, およびこれを除去した後のソルト中の Fe 量の測定値である. スラグが発生したのは Ti, Zr, Si, Mg, Mn, Sr, Ba 添加の場合である. このほかの元素および酸化物添加の場合には, 浮上物は発生しなかつた. Fig. 15 および Table 4 より明らかなことは Ca, Mg, Si, Zr, Ti のような酸化物生成自由エネルギーの

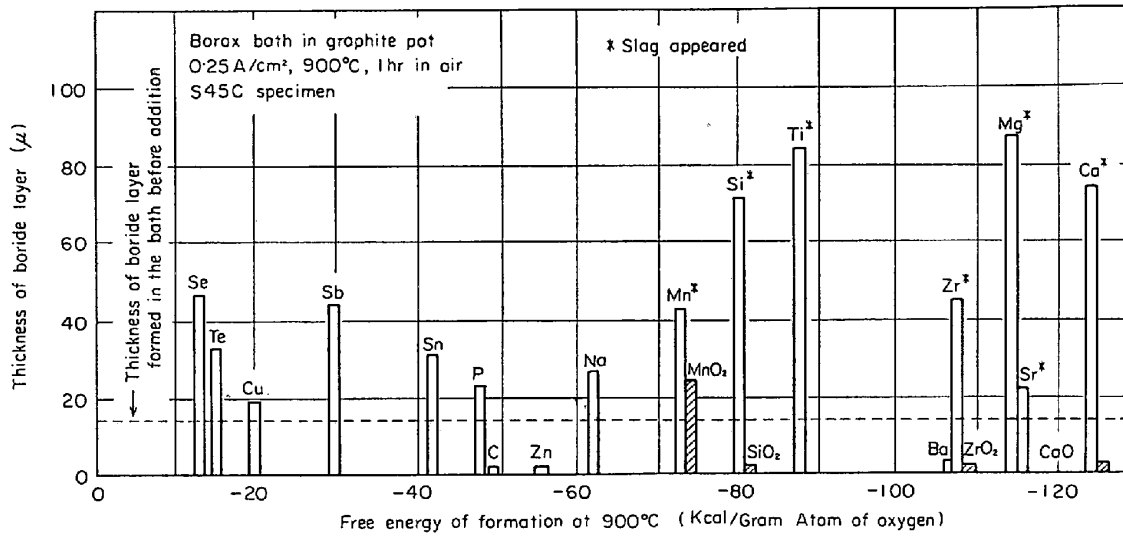


Fig. 15. Relationship between thickness of boride layer and kind of added powders.

Table 4. Fe content in the slag and salt produced by various powders addition.

Kind of added powder	Slag		Salt
	Fe(%)	Added (%) element	Fe(%)
Te	Not produced		2.0
Sb	Not produced		1.6
Sn	Not produced		2.0
C	Not produced		1.6
Ti	8.05	7.33	1.2
Si	3.13	1.13	1.3
Mg	5.20	*	0.78
Ca	5.53	1.03	0.75

* Not determined.

大きい元素を添加すると、多量の Fe を含んだスラグが発生し、これを除去することによって、溶脱中の Fe 量が減少し、ほう化物層厚さが増大する事実である。生成自由エネルギーの小さいものでも Sr, Ba はスラグを発生するが、ほう化物層厚さの増大は明確でない。これは添加量が不足したためかもしれない。酸化鉄添加浴についての結果は図を省略したが Fig. 15 と同じ傾向を示した。またこの場合には Ta, Co (それぞれ -72, -52 kcal/gram-atom of oxygen) の添加も行なってみたが、Ta ではスラグが発生して厚さも増加したが、Co ではスラグの発生も厚さの増加も認められなかった。

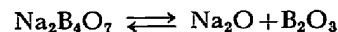
4. 考 察

以上の実験結果から明らかになった事実の要点は以下

のとおりである。すなわち、(1)耐熱鋼容器を用いてほう化処理を行なうと容器から溶入した Fe を多量に含んだ付着物が試片表面に形成され、ほう化層の厚さは小さくなる。(2)酸化物生成自由エネルギーの大きい元素が添加されると Fe を多く含んだスラグが発生し、これを除去することによって浴中の Fe が減少し、ほう化物層厚さは再び厚くなる。

(1)については付着物の生長が被処理材表面ではなく付着物の表面に新しく付着物が形成されることよって行なわれることから、電解エネルギーが付着物の形成に費やされたり、形成された B 原子が付着物に邪魔されて被処理材表面に到達しがたいためにほう化物層が厚くできないのであろうと推定される。しかし浴中に Fe が多いと付着物が発生する理由や、付着物の詳細な組成、構造については本研究の範囲では明らかでない。

(2)については Fe は浴中に酸化物として存在しており、これが酸化物生成自由エネルギーの大きい元素の添加によって還元されて能力の回復が行なわれると考えるのが好都合であるが、これにはいくつかの問題点がある。まず Fe の浴中での存在形態であるが、溶融状態のほう砂は一説では、



のように熱解離していると考えられ、また別の説では、 B^{3+} , Na^+ および O^{2-} の形であるといわれている⁵⁾。ほう砂が単に B_2O_3 に熱解離していると考えるならば酸化物生成自由エネルギーからは Fe が B_2O_3 を還元して酸化鉄になる可能性は認められないし、Ar 雰囲気中で実験した場合には外部からの酸素の混入も考えられないので必ずしも Fe が酸化鉄として存在しているとはいえない。酸化鉄として存在すると考えるには溶融ほう砂は

イオン化しているとする立場でなければならない。

また鉄が酸化鉄の形で存在していて生成自由エネルギーの大きい元素の添加によつて還元されるとしても、なぜに Fe 含有量の多いスラグが発生するのか不明である。添加量やスラグの中の添加元素の含有量が小さい (Table 3, 4) ことから添加元素の酸化物がスラグの主体であつて、これが比重差などのために浮上するさいに Fe をまき込んでともに浮上させるとも考えがたいであろう。

また著者の一部は Al, Ca, Si, Ti, Zr, Mn の純金属あるいは鉄合金などを添加したほう砂浴中に被処理材を浸漬保持するだけでほう化物層が形成され、この現象は、 B_2O_3 のこれらの添加元素による還元と考えれば説明できることを報告⁹⁾したが、この現象は本研究の現象とは無関係であろう。この場合の添加量は 30% もの多量であり、スラグの発生も認められないからである。

このように Fe の溶入によつて劣化し、酸化物生成自由エネルギーの大きい元素の添加によつて回復が起こる機構は明らかでなく、これを明確にするためにはなお多くの検討が必要である。また MgO あるいは ZrO_2 を添加したほう砂浴を使用すれば劣化速度がおおくなる原因も、単に鉄の溶入速度だけであるかなお検討を要する問題である。

5. 結 論

電解ほう化処理における劣化現象について原因の調査劣化の防止法および劣化した浴の回復方法の検討などを行ない、以下のような結果を得た。

1. 容器として耐熱鋼を使用すると、劣化現象が顕著に現われるが、これは耐熱鋼から溶融ほう砂中に、とくに Fe が溶入するためである。

2. 容器を陰極として小さな電流を流しておく、劣化現象は防止される。

3. ほう砂に ZrO_2 または MgO を添加した浴を使用すると劣化速度がおおくなる。

4. 劣化した浴に Ca, Al, Mg, Si, Zr, Ti, などを少量添加し、これによつて発生した Fe に富んだスラグを除去することによつて、浴の能力を回復させることができる。

文 献

- 1) 楠, 鳥居, 朝倉, 小松, 新井, 杉本: 鉄と鋼, 56 (1970) 11, S 473
- 2) 楠, 鳥居, 朝倉, 小松, 新井: 鉄と鋼, 57 (1971), S 127
- 3) 楠, 鳥居, 朝倉, 小松, 新井: 鉄と鋼, 57 (1971), S 614
- 4) エリ・エヌ・リヤホヴィッチ, エソ・ゲ・ウオロシニン: 鋼の表面ほう化処理, (1967), p. 38 [日ソ通信社]
- 5) ヴェ・ペーグルホフ: 鉄と鋼のポロナイジング, (1971), p. 49 [日ソ通信社]
- 6) 朝倉: 特許公報, 昭 45-25964
- 7) 高本, 片桐, 藤井: 日本金属学会誌, 31 (1967) 4, p. 338
- 8) 小松, 新井, 水谷: 日本金属学会昭和45年春期大会にて発表
- 9) 小松, 新井, 水谷: 日本金属学会昭和46年秋期大会にて発表