



## 炭化物被覆による鋼部品の耐摩耗性の改善

小 松 登\*・新 井 透\*

### Improvement in Wear Resistance of Steel Parts

Noboru KOMATSU and Tohru ARAI

#### 1. はじめに

鋼の表面硬化には古くから数多くの方法があるが、工具鋼や超硬合金を通して耐摩耗性に対するその絶大な効果がよく認識されている炭化物のみからなる層を形成させる方法の実現は比較的新しい。現在でも実用されているのは 1965 年頃から実用に入ったプラズマ溶射、1950 年頃に西独で実用化が行われた CVD (化学的蒸着)、この数年にわが国を主体に実用化に入った PVD (物理的蒸着)、それにわれわれによつて 1971 年に実用化された熔融塩浸漬による方法ぐらいである。溶射は O, N などの不純物を含む、気孔が存在する、母材との結合が機械的である、形成される層が厚い、後加工を一般に必要とするなどの点で他の三者とは相当に異なっているのに対して、他の三者は方法こそ根本的に相異なつてはいるが、形成された層の特性、組織においては著しく類似しており、したがつて実用面においても共通するところが多い。

したがつて炭化物被覆と言えは少なくとも三者を含んだものであるべきであるが、本稿ではわれわれの方法に話を限らせていただくことにする。

熔融塩浴に浸漬することによつて鋼に炭化物が形成される現象については、1950 年頃の L. E. CAMPBELL らによる塩化物浴での Cr 炭化物<sup>1)</sup>、1960 年頃の A. N. MINKEVICH らによる塩化物浴による TiC<sup>2)</sup>、同じく A. W. SCHLECHTEN らによる塩化物および弗化物からなる浴による TiC<sup>3)</sup>などの報告があるが、現在のところ実用化が報告されているのはわれわれによる硼砂浴を用いた V, Nb, Cr などの炭化物の被覆技術のみである。その後細川らによる塩化物、炭酸塩を浴とする V, Nb などの被覆<sup>4)</sup>、小浦らによる塩化物、弗化物を浴とする TiC 被覆<sup>5)</sup>なども発表されており、近い将来にはわれわれ以外の方法も実用化に至るであろう。

われわれは硼砂浴によつて炭化物層形成の可能性を見

出して以来、炭化物層形成に関連する諸現象の観察、機構の解明と炭化物被覆材の特性のあらゆる観点からの調査を、今日まで一貫して行つてきた。硼砂浴による炭化物被覆材の特性は CVD や PVD による炭化物被覆材あるいは窒化物被覆材の特性と類似した点が多いと考えられるが、CVD, PVD による被覆材の切削性能以外の特性についての報告は少ないので、われわれの特性把握に関する研究は工業界に有益な資料を広く提供し得るものと信じている。またわれわれは本被覆法の実用化にさいして、ユーザ各社の協力を得て、使用成績その他についてできるだけ正確な情報を集め、問題点の把握、適正処理条件の選定のための有用な資料とした。これらの努力によつて本被覆法の実用化は順調に進展した。

本稿においては炭化物層形成に関する現象、炭化物被覆材の特性についての調査結果の要点と実用状況の概略を紙数の許す範囲で紹介して参考に供したい。

#### 2. 炭化物被覆の方法

##### 2.1 工 程

加熱溶融されている浴中に被処理物を浸漬し、一定時間経過後に取り出して冷却した後、付着した浴剤を洗滌して除去する。炭化物層は浴中に保持されている間に被処理物表面に形成される。

浴の主剤は無水硼砂であり、これに炭化物形成元素、たとえば V, Nb, Cr, Ti, Ta などが添加されている。添加物としては Fe-V, Fe-Nb, Fe-Cr などの合金粉末が 15~20 wt% 添加されることが多いが、酸化物やハロゲン化物<sup>6)</sup>の粉末も使用できる。また粉末添加の代わりに陽極溶解によつて炭化物形成元素を溶入させてもよい<sup>7)</sup>。浴温よりも融点の高い金属粉末が添加された浴の場合には、粉末の一部は懸濁し、一部は浴底に堆積している。粉末サイズは一般に -100 メッシュ程度である。

浴剤が耐火れんがを侵食するため、浴の容器には耐熱鋼を用い、その外側から溶融のための加熱を行う。すな

昭和 56 年 8 月 14 日受付 (Received Aug. 14, 1981) (依頼解説)

\* (株)豊田中央研究所 工博 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Aza-Yokomichi Oaza-Nagakute Nagakute-cho Aichi-gun 460-11)

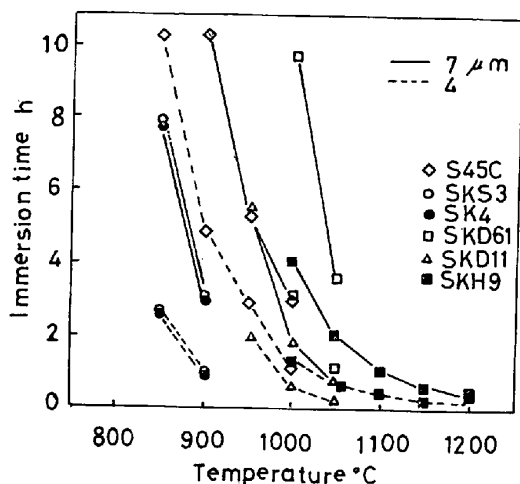


Fig. 1. Relationship between bath temperature and the immersion time required to form 7 and 4  $\mu$  thick vanadium carbide layers onto various steels.

わち外熱式の炉が用いられる。保護雰囲気を要しないので、密閉構造は不要で、熱損失防止のための炉蓋を備えた簡単な構造のものでよい。

被処理物の材質（以下、母材と呼ぶ）にはCを含む金属、すなわち鉄鋼、Ni合金、Co合金、サーメットや炭素材料（黒鉛など）が用いられる。本方法では母材中のCを層形成に利用するために、Cの存在が必要である。必要量の最低値は炭化物の種類、処理温度などによつてきまるが、0.1%のような低い値である。例えばS10CにもV, Nb, Crなどの炭化物のみからなる層を容易に形成できる<sup>10)</sup>。しかし一般の耐摩耗の用途では母材にもある程度の硬さが要求されることが多いので、焼入硬化しやすい0.3%程度以上のCを含む鋼が適している。

浴の温度は800~1250°Cの範囲で、母材鋼の焼入温度に近く選ばれる。浸漬時間は必要層厚さと母材組成、浴温度などに関係して30min~10h程度である。Fig. 1は数種の鋼に4 $\mu$ および7 $\mu$ 厚さのVC層を形成させるのに必要な浸漬時間と温度の関係である。

浴から取り出された被処理物は水冷、油冷、空冷などの方法で冷却される。冷却時に母材の焼入硬化を行った場合には焼もどしを施す。

## 2.2 炭化物層形成の機構

### 2.2.1 炭化物層形成に関する諸反応

硼砂を主剤とした浴への浸漬でポライディング（浸ボン）が行われることから明らかなように、硼砂浴は添加物によつて炭化物を形成させることも、ポライディングを行わしめることもできる。添加物によつて形成される層の異なるのは、添加される元素の酸化物および炭化物生成自由エネルギーによつて説明できることをわれわれは明らかにした。Table 1に示す種々の添加物を含む浴に浸漬されたS10Cに形成される層を検討したとこ

Table 1. Chemical species of surface layers formed S10C specimens and free energy change ( $\Delta G$ ) of  $B_2O_3$  reducing reaction at 1000°C<sup>(11)</sup>.

Additives	Layer thickness ( $\mu$ )	Layer structure	$\Delta G$ (kcal/mol)
$B_4C$	400	FeB+Fe <sub>2</sub> B	—
Ca-Si	300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-88
Ca-Al-Mn	270	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-88
Ca-Al-Mn-Si	300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-88
La-Ce	230	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-80
Mg	140	Fe <sub>2</sub> B	-66
Fe-Zr	170	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-50
Al	300	FeB+Fe <sub>2</sub> B	-49
Fe-Ti	100	Fe <sub>2</sub> B	-36
Fe-Si	270	FeB+Fe <sub>2</sub> B	0
Fe-V	5	VC	+8
Fe-Nb	5	NbC	+10
Fe-Mn	160	Fe <sub>2</sub> B	+14
Fe-Cr	20	Fe-Cr(s, s)	+28
Zn	—	—	+54
Co	—	—	+90
Ni	—	—	+90
Cu	—	—	+118

1000°C, 4h

ろ、硼砂 ( $Na_2B_4O_7$ ) が解離して生じた  $B_2O_3$  より酸化物生成自由エネルギーが小さい元素が添加された浴ではポライディングとなり、これが大きければ、かつ炭化物生成自由エネルギーが小さい元素 (V, Nb など) では炭化物層が、炭化物生成自由エネルギーが比較的大きい元素 (Cr) では Fe-Cr 固溶体層が形成された<sup>11)</sup>。

添加物を含む硼砂浴に鋼が浸漬された状態で起こる反応として考えられるのは、(1) 添加物構成元素の硼砂中への溶出、(2) (1) の元素による  $B_2O_3$  の還元、(3) (2) で生じたBの鋼への拡散、(4) (1) の元素と鋼表面のCの結合による炭化物形成、(5) (1) の元素の鋼中への拡散である。なお  $VCl_3$ ,  $NbCl_3$  などのハロゲン化物の添加<sup>8)</sup> や、 $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  などの酸化物と還元剤の添加<sup>9)</sup> によつても炭化物層の形成は可能で、後者の場合には (6) 酸化物の還元も考慮しなければならない。

浴温度より高融点の金属粉末が添加された浴では粉末の一部は浴底に堆積し、一部は懸濁しているが、これらの粉末からの元素の溶出は常に行われていると考えられる。また (4) の反応にあずかるとCは一次あるいは二次炭化物を構成するCとマトリックスに固溶したCの両方である。炭化物の存在しない鋼にも炭化物層は形成されるし、逆に炭化物そのものにも炭化物層が形成されることは W-C 共晶合金<sup>13)14)</sup> やあらかじめこの方法で異なる炭化物層を形成させた鋼<sup>15)16)</sup> を用いた実験で確かめられている。Ni合金中やCo合金の場合にも固溶しているCが反応にあずかる<sup>13)14)</sup>。

上記 (1) ~ (6) の反応で、(2), (3) はポライディング、(1), (4) あるいは (6) は炭化物層形成、

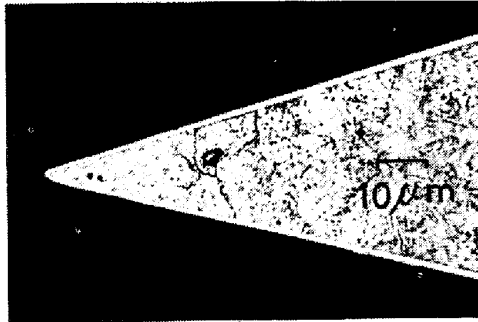


Photo. 1. Cross section of VC coating formed on cutting edge (Substrate: Stainless steel for cutlery Treating condition: 1025°C, 2h).

(1), (5) は固溶体層形成に必須であるが、重複して行われることもある。酸化物生成自由エネルギー、炭化物生成自由エネルギーがともに小さい元素、すなわち Ti, Mn, Ta などの添加された浴では炭化物 (TiC, Mn<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC など) と硼化物の複合層が形成されるのである<sup>9)10)</sup>。

また Table 1 では Fe-Cr 固溶体のみが認められたが、さらに高温の浴では Fe-V 固溶体も形成される<sup>17)</sup>。Cr 添加浴ではもつと C の多い鋼には Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の層が形成される<sup>10)</sup>。したがって (4), (5) のどちらが行われるかを決定するのは添加元素の種類だけではない。

2.2.2 形成される炭化物層の組織, 組成

Photo. 1 は刃物用ステンレス鋼に形成された VC 層の光学顕微鏡写真であつて、穴のない緻密なものであることがわかる。電顕観察によれば一つの結晶と考えられるものの大きさは 1~2 μ 程度で、母材から離れた部分では柱状に近い形である。X線回析線はシャープでひずみの小さい結晶を持っているようである。

X線マイクロアナライザーによる分析では層中に B や O はほとんど認められず、母材が高合金鋼の場合でも、W, Mo, Cr, V などの合金元素はせいぜい 2~3% 以下しか検出されない<sup>17)</sup>。母材の Fe も VC 層や NbC 層にはほとんど認められないが、Cr 炭化物層の特に母材側には多量に存在する<sup>10)17)</sup>。逆に Cr も母材に入っており、炭化物層形成の間に層と母材間に元素の移動が行われている。VC 層の場合にも温度が高くなれば固溶体層として認められるほど、V の溶け込みも著しくなる。

格子常数を測定し、既知のデータ<sup>18)</sup>から C/V, C/Nb を求めてみると、処理温度 (850~1050°C), 時間 (1~4 h), 層厚さ (5~25 μ) にかかわらず、ほぼ 0.9 であつた。

浴に二種類以上の炭化物形成元素が含まれている場合には複合炭化物層が形成されるが、元素の種類、量比によつて各元素の分布は著しく変化する<sup>15)19)20)</sup>。鉄合金粉末の添加された浴で Ni や Co 合金を処理すると複合炭

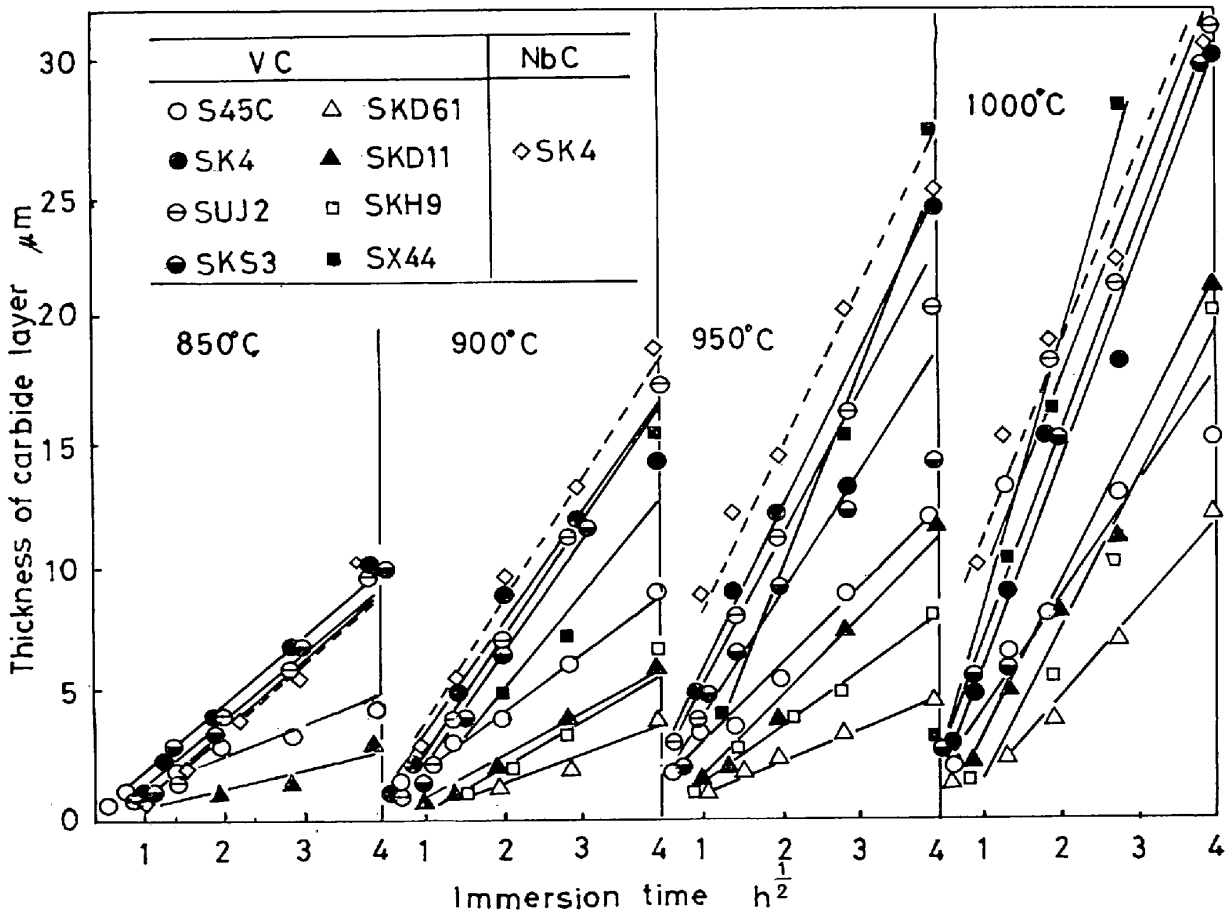


Fig. 2. Growth of vanadium carbide and niobium carbide layer formed on some steels at various temperature.

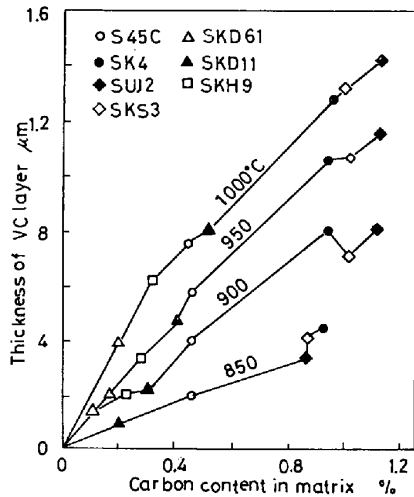


Fig. 3. Effect of carbon content in matrix phase on thickness of vanadium carbide layer. (Immersion time : 4 h)

化物被覆の場合と同様に Fe が形成された炭化物層の中に分布する。超硬合金の場合も同様である<sup>21)</sup>。

### 2.2.3 炭化物層成長の機構

Fig. 2<sup>17)</sup> は種々の鋼における浴温度、浸漬時間と炭化物層厚さの関係の一例である。高温ほど厚く、時間の1/2乗に比例している。鋼種の影響は温度によつて異なり、例えば950°C以下ではSKD11よりもS45Cに厚い層が形成されるが、1000°Cでは逆転する。状態図や電解分離による分析値から求めた処理温度における基質中のC量と厚さの関係を求めると、Fig. 3<sup>17)</sup>のようにC量の増加とともに厚くなることがわかる。炭化物を形成しているCよりもオーステナイトに固溶しているCがより有効に使われて層が形成される。超硬合金の場合にはCo量の多いほど厚い<sup>13)14)</sup>が、これも同様の現象であろう。

前節で述べたように鋼に形成されたVC層、NbC層にはFeはほとんど含まれていない。またマーカーを付した試片から層と母材の境界は母材の旧表面と一致している<sup>17)</sup>。したがって炭化物層は母材上に堆積する形で形成されると判断される。

これらから炭化物層の成長機構については以下のように考えられる。硼砂中に溶入した炭化物形成元素が母材表面のC原子と結合して、薄い(何分子層の)炭化物層がまず形成され、この層中に母材中のC原子がづぎづぎに入り、層表面に拡散して炭化物形成元素と結合することによつて成長が持続される。

したがって硼砂中に溶けている炭化物形成元素量が十分で、母材からのCの補給が維持される限り、成長速度を支配するのは炭化物層中のCの拡散速度と層に入るC量である。Fig. 2などからArrheniusの式によりC拡散の活性化エネルギー $Q$ を求めると、VCについて44~48 kcal/mol、NbC、 $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ についてそれぞれ

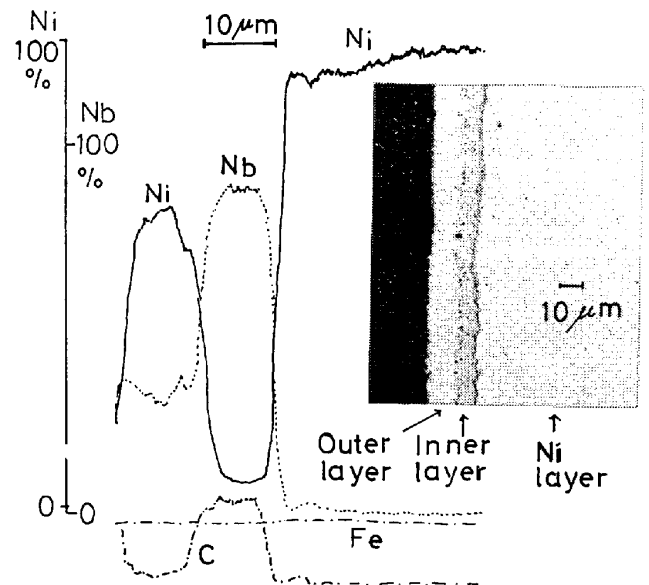


Fig. 4. In-depth variation of X-ray intensity of Nb, Ni, C and Fe in the layer formed on nickel plated and subsequently soaked SK4 by use of a bath containing  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{B}_4\text{C}$  powder (Coating condition : 1000°C, 1.6 h. Thickness of Ni plated layer: 170  $\mu$ ).

約50 kcal/mol, 38~43 kcal/mol が得られた<sup>17)</sup>。これらの値は粉末パック法によるVC層<sup>22)</sup>、GVD法によるTiC層<sup>23)</sup>などについて求められている値と類似している。

母材からのCの供給が一定に維持されなければ、炭化物層の成長速度は時間とともに変化するが、これが見られるのは母材が浸炭鋼の場合や薄肉の場合である。

なおNbの添加された浴にNi合金を浸漬した場合には特異な現象が認められる。Fig. 4はめつき後の加熱によつて母材中のCを拡散させたNiめつき層を持つSK4に形成された層の顕微鏡写真と線分析結果であつて、NbとCからなる層(NbC)の外側にNiとNbからなる層( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ )が認められる<sup>24)</sup>。両層とも時間とともに成長するので、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 層中のNbがNbC層に入るとともに、NiがNbC層を通過して、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 層側に供給されていることになる。VやCrの添加された浴ではこの現象は認められない<sup>25)</sup>。

## 3. 炭化物被覆材の諸性質

### 3.1 硬さ

Fig. 5は中沢らによる測定結果<sup>26)</sup>である。またA. J. PERRYらはわれわれの作成したVC層についてHv(0.050)2470 $\pm$ 295の値を報告している<sup>27)</sup>。母材の硬さは浴温度、冷却速度、焼もどし条件などによつて変えられるが、とくに低C量の鋼の場合には層直下部の硬さが内部に比べて低い傾向がある。

### 3.2 耐摩耗性

凝着摩耗にもひつき摩耗にも著しくすぐれている。

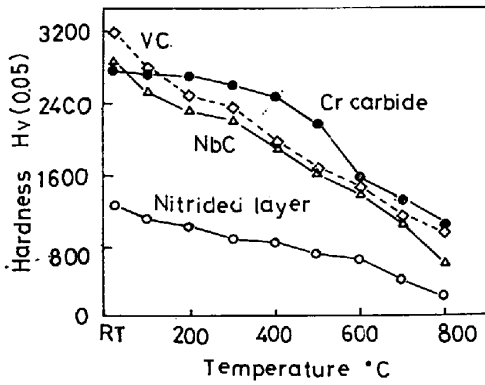


Fig. 5. Comparison of high temperature hardness<sup>26)</sup> (Substrate: SKD61)

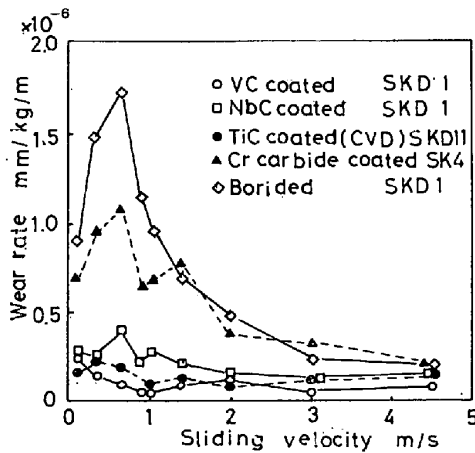


Fig. 6. Comparative wear rate in the dry wear test (Load: 0.3→3.3 kg, Sliding distance: 600m, Lubricant: None).

Fig. 6 は大越式迅速摩耗試験機での結果である。炭化物被覆されていない鋼では速度によつて著しい摩耗量の変化を示すことが知られているが、Cr 炭化物を除く、炭化物被覆鋼では全速度域で大きな摩耗量の変化がなく、摩耗量も小さい<sup>28)</sup>。

また小川は潤滑油を用いた転がりすべり摩耗試験(西原式転がりすべり摩耗試験機)を実施して、VC 被覆鋼が優れた耐摩耗性を持っていることを示している<sup>29)</sup>。

Fig. 7 は工藤らによる塑性加工工具をシミュレートした試験法での結果<sup>30)</sup>である。また Fig. 8 は珪砂を相手とした試験結果である。

Table 2. Comparative loads at which seizure was observed when successively increased load was applied without lubricant. (Sliding velocity: 2.6m/s).

Counter ring	Block			
	SK4 VC coated	S45C Nitrided	S45C Cr plated	SKD11 hardened
SUS 304	7.3	4.2	3.6	2.7
FC23	11.8	—	—	4.1
Al-22% Si	3.0	1.7	1.8	2.5
FC 23 VC coated	>14*	—	—	—

\* over the limit value measurable by the test machine.

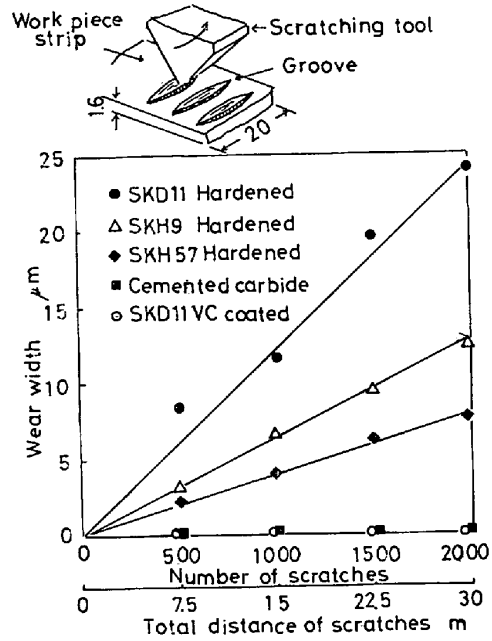


Fig. 7. Effect of carbide coating on wear width in the simulation test for cold forging<sup>30)</sup> (Speed of scratch: 0.55m/s, Depth of indentation: 0.12mm, Work material: SPC1, Lubricant: MoS<sub>2</sub>).

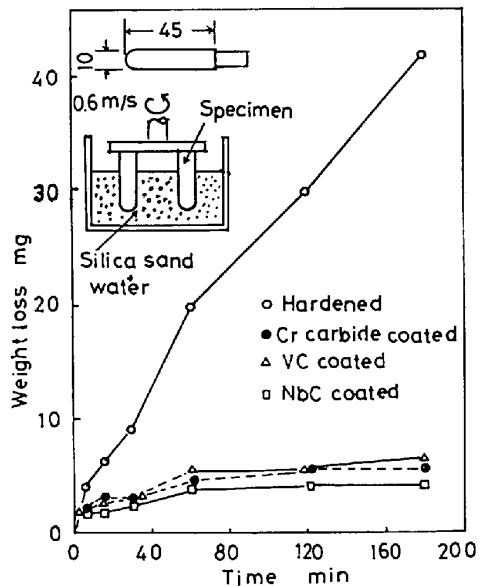


Fig. 8. Effect of carbide coating on weight loss in the sand erosion test (Velocity: 0.6m/s, substrate: SK3).

### 3.3 耐焼付性

Table 2は回転しているリングの外周に角形試片を、一定速度で増大する荷重下で押しつけ、トルクの急増する荷重や現れる損傷によつて焼付荷重を求めた結果の一例である。相手リングの材質にかかわらず炭化物被覆鋼の焼付荷重は大きい。炭化物被覆鋼リングとを組み合わせるとさらに大きい値を示す。

Fig. 9 は円筒端面に平板を増加荷重下で押しつけて焼付荷重を 23%Si-Al 合金相手に求めた結果である。

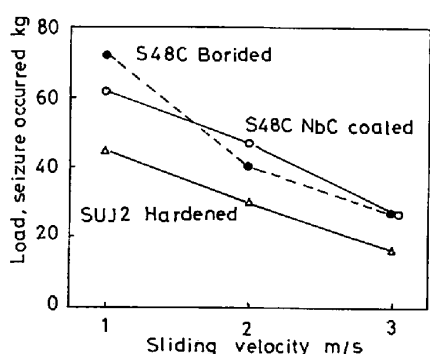


Fig. 9. Comparative loads at which seizure was observed when successively increased load was applied (Counter material: Al-23% Si alloy Lubricant: Oil).

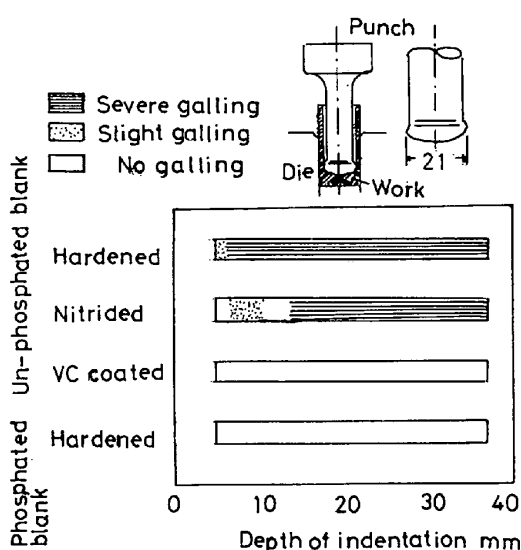


Fig. 10. Comparative depth of indentation at which galling was observed in the backward extrusion test<sup>31)</sup> (Blank: S10C, punch: SKH9, Extrusion velocity: 150-200mm/s Extrusion ratio: 2).

Table 2 よりも明確な差が見られる。

Fig. 10 は付図のような塑性加工（後方押し出し）工具を用いて、かじり現象なしにパンチを押し込みできる深さを実験的に求めた結果である<sup>31)</sup>。著しく耐かじり性が改善されることが示されている。

### 3.4 摩擦係数

Fig. 9 を得た実験、フレックス試験機による実験、リング圧縮法による実験<sup>32)</sup>、その他において、炭化物被覆鋼が被覆なしの鋼に比べて小さい摩擦係数を示すことが確かめられている。減少量は試験法、条件によつて異なるが 20~50% 程度である。

### 3.5 耐食性

炭化物被覆鋼は各種の腐食性水溶液、例えば HCl(10, 20, 36%)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(10, 50%)、10% HNO<sub>3</sub>、40% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、10% NaOH、5% BaCl<sub>2</sub>、5% NaCl、海水、人工汗や高温塩素雰囲気、屋外ばく露などに対して、すぐれた耐食性を示す。しかし Table 3 に見られるように腐食の完全

Table 3. Effect of carbide coating on corrosion resistance against aqueous solution at room temperature.

Solution	Specimen		Immersion time h					
	Treatment	Substrate	5	25	50	100	200	300
10% HNO <sub>3</sub>	un-coated	SUS 304	◎	◎	◎	—	—	—
	Cr carbide coated	SKD 11	◎	◎	△	—	—	—
		SUS 304 carburized	◎	◎	◎	◎	—	—
36% HCl	un-coated	SUS 304	×	×	×	×	×	×
	Cr carbide coated	SK4	◎	△	—	—	—	—
		SKD 11	◎	◎	△	—	—	—
		SKD 11*	◎	◎	◎	△	—	—
		SKD 11 Cr plated	◎	◎	◎	◎	◎	○
	VC coated	SK 4	◎	○	—	—	—	—
		SKD 11	◎	◎	◎	—	—	—
NbC coated	SKD 4	◎	○	—	—	—	—	
	SKD 11	◎	◎	○	—	—	—	

\* By modified coating condition ◎ Sound △ Locally attacked ○ Slightly attacked × Severely attacked

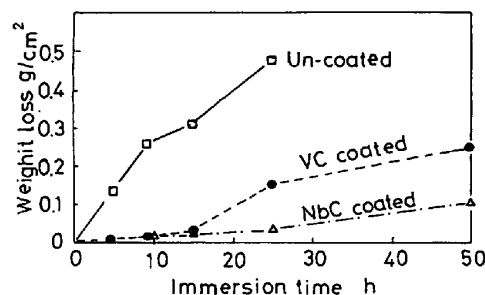


Fig. 11. Effect of carbide coating on resistance to attacking by molten aluminum (Temperature of aluminum: 750°C Aluminum: ADC12, Substrate: SK4).

な防止は困難である。局所的な母材の腐食が長時間の間には発生することから、炭化物層に微視的な欠陥が存在すると思われる。

熔融アルミニウムによる侵食に対しても、Fig. 11 のように炭化物被覆の効果は見られる。

### 3.6 耐変形性

炭化物には展延性が乏しいので、母材が著しく変形するほどの応力が加わると炭化物層にクラックが発生する。3点曲げ、あるいは4点曲げ試験で静荷重を加えて、炭化物層に微視的なクラックが発生するひずみ量を測定してみると、炭化物種類、母材鋼種にかかわらず、5~20μの層厚さでは引張側で0.7~1.0%である。Fig. 12 のように厚さの影響はとくに薄い側を除いて顕著でない。

一部の鋼に形成された Cr 炭化物層を除いては圧縮側には引張側よりも小さいひずみ(0.5~1.0%)でクラックが発生する<sup>33)</sup>。炭化物層には大きな圧縮応力の存在することによるのであろう。

### 3.7 靱性

Fig. 13 は 5 mmR 満を持つ丸棒試片のアイゾット衝

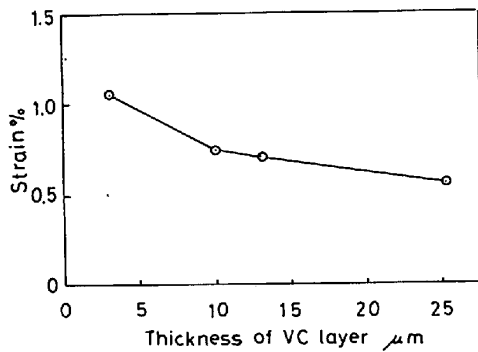


Fig. 12. Effect of layer thickness on the critical strain at which microcracks were induced in carbide layers under tensile stress in the static bending test<sup>33)</sup> (Substrate : SKD11).

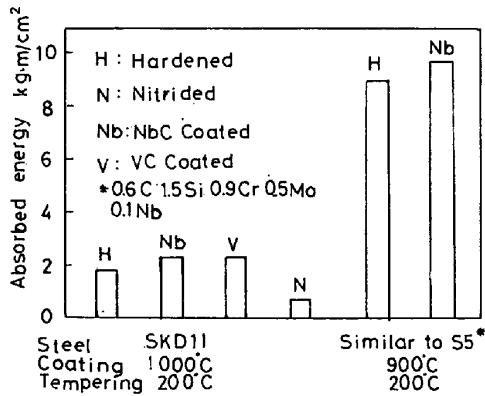


Fig. 13. Comparative absorbed energy in the Izod type impact test with grooved round specimens (Specimen diameter : 14mm, Radius of groove root : 5mm, Depth of groove : 2mm, Thickness of layer : 11~13 $\mu$ , Substrate hardness : 58-59 except nitrided SKD11).

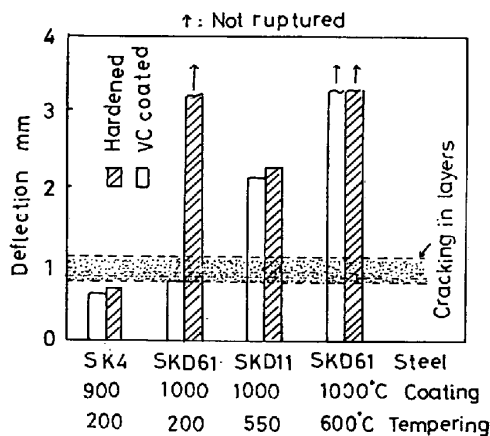


Fig. 14. Relationship between micro-cracking in carbide layer and rupture of carbide of carbide coated steel specimens in the static bending test.

の場合は同様であるが、炭化物層内のクラック発生に関係して異なつた挙動が見られる。Fig. 14<sup>33)</sup> は炭化物被覆鋼、焼入焼もどし鋼が破断するたわみ量と炭化物層にクラックが発生するたわみ量を示したものである。SK4の200°C焼もどしの場合には、炭化物層にクラックが発生する以前に母材が破断するために、炭化物被覆鋼と焼入焼もどし鋼の破断たわみ量に差がない。SKD61の600°C焼もどし、SKD11の550°C焼もどしの場合には炭化物層にクラックが発生しても破断に至らないために、同じく両者の破断たわみ量に差は見られない。これに対してSKD61の200°C焼もどしの場合には炭化物層にクラックが発生すると、母材にクラックを誘発して破断に至らせるために、炭化物被覆鋼の破断たわみ量は焼入焼もどし鋼のそれに比べて著しく小さい。このような現象はSKH9や靱性改良ダイス鋼の低温もどしなどでも見られた。

3.8 疲労強度

Fig. 15<sup>34)</sup> はS-N曲線の一例である。VC被覆処理鋼は焼入焼もどし鋼の約65%耐久限であるが、拡散処理や予備浸炭によつて焼入焼もどし鋼なりに改善されている。これは炭化物層直下のC量が減少して硬さが低下することの対策である。SKD11でも同様の傾向が得られている<sup>34)</sup>。

3.9 切削性能

Fig. 16<sup>35)</sup> は旋削試験結果の一例である。VC被覆したSKD11バイトは湿式切削および乾式の低速切削においてSKH57より長寿命となつている。炭化物被覆は鋼の断続切削でもアルミニウム合金、銅合金、ガラス繊維切り樹脂の切削においても工具摩耗を減少する効果を持つてることが確かめられている<sup>35)</sup>。

3.10 その他の性質

炭化物被覆鋼は例えば剪断刃<sup>36)</sup>や打ち抜き工具に適用しても著しい性能向上を示すだけの耐チップング性を有している。またハンマーでの繰り返し打撃や Table 4

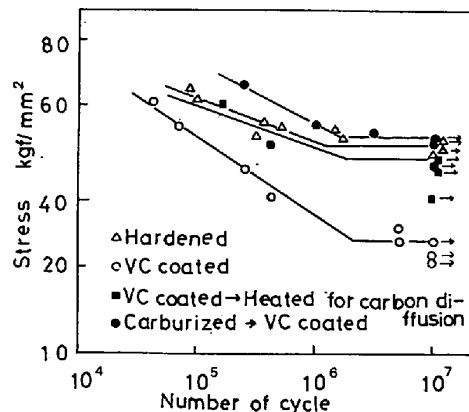


Fig. 15. Effect of carbide coating condition on fatigue strength of coated SCM440<sup>34)</sup> (Substrate hardness : Hv300-360, Tempering : 600°C, Thickness of layer : 6 $\mu$ ).

撃試験結果の一例である<sup>33)</sup>。炭化物種類にかかわらず、試験した20 $\mu$ 程度までの層厚さでは炭化物被覆は鋼の靱性を低下させない。荷重速度の小さい静曲げでも多く

Table 4. Testing condition to evaluate the heat shock resistance of carbide coated steel specimens, in which any damage on carbide layer was not observed.

Specimen size	Heating method	Heating atmosphere	Max. temp. (°C)	Period from start of heating to start of cooling	Cooling method	Period from start of cooling	Cycle time	Number of cycle
14φ×50	Local heating with high frequency current	Air	650	1 s	Air cooling	29 s	30 s	5 000
15φ×50	Electric furnace	Air	700	20min	Air cooling	10min	30min	150
15φ×50	Electric furnace	Air	700	20min	Water cooling	10min	30min	72
7φ×150	Put into Al alloy	Air	660	2 s	Air cooling after taking out from a molten Al-alloy bath	18 s	20 s	830

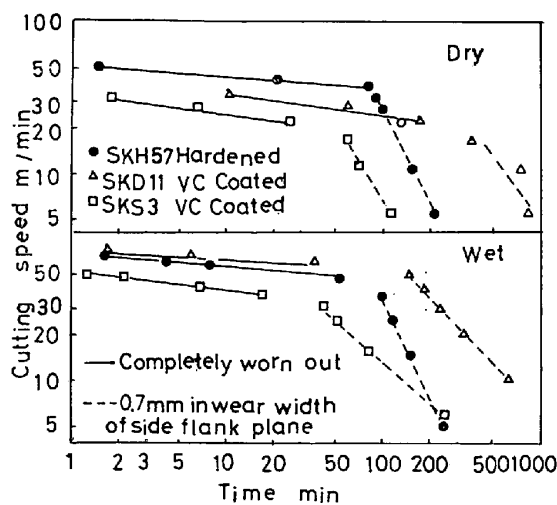


Fig. 16. Effect of carbide coating on tool life in the turning test<sup>35)</sup> (Work material: S45C, Tool geometry:  $-5, -5, 5, 5, 15, 0.8R$  Depth of cut: 1mm, Feed: 0.15mm/rev., Thickness of carbide layer: 5 $\mu$ ).

に示すような熱衝撃によつても層は容易に損傷しない。VC層やNbC層は500°C以上に大気中で長時間加熱されると酸化するが、Cr炭化物層は800°Cにも長時間耐える。炭化物被覆した鋼の耐ヒートチェック性は焼入焼もどし鋼のそれに比べて劣らない<sup>37)</sup>。

### 3.11 性質についてのまとめ

以上に示したように鋼に炭化物被覆を施すと、表面硬さ、摩擦係数、耐摩耗性、耐焼付性、耐酸化性、耐食性、切削性能などが著しく向上する。層の耐チップング性、耐剝離性、耐熱衝撃性なども相当にすぐれている。被覆された鋼の靱性、疲労強度、耐ヒートチェック性なども適正な条件を選択することによつて焼入焼もどし鋼に劣らない水準を確保できる。

比較データは割愛したが、耐摩耗性、耐焼付性、切削性能などの改善効果は窒化、クロムめつき、溶射などの他の表面処理に比べて著しくすぐれており、これらの表面処理にしばしば見られる靱性の低下などの悪影響がない。硬さ、耐摩耗性、耐焼付性、耐食性耐酸化性などは

超硬合金に比べて著しくすぐれており<sup>13)14)</sup>、鋼に超硬合金以上の特性を与えた意義は大きい。

これらの特性の一部には、層厚さ、面粗さ、母材鋼種などが影響する。層があまり薄ければ耐摩耗性、耐かじり性、耐食性などの改善には不十分なようであり、逆に厚すぎると靱性や疲労強度に悪影響する可能性があり、耐剝離性、耐チップング性に関しても望ましくないであろう。5~15 $\mu$ が総合的に適当な厚さと考えられる。炭化物層表面が粗いと、相手材を切削摩耗させるので耐摩耗性の点で望ましくない。また耐焼付性を低下させる<sup>31)</sup>し靱性、疲労強度、耐チップング性に関しても悪影響があるであろう。したがってできるだけ滑らかに仕上げるべきであると考えられる。炭化物層組成のみが関与する特性についても母材の選定を考慮すべき場合がある。初めに述べたように炭化物層には母材構成元素はわずかしか含まれていないが、例えば耐食性には母材の影響が見られ、母材から入った微量の元素の故か、層の微視的な欠陥に差が生ずる故か、原因は不明であるが、炭素鋼より高合金鋼を母材にするほうが良い結果が得られている。またわれわれの不完全な実験では明確になつてはいないが、耐剝離性などにも基質の組成や炭化物の組成、分布、形状などを介して母材鋼種が影響する可能性が十分考えられる。

## 4. 工業への利用

### 4.1 適用対象

Fig. 17は最近の1年間に本処理が適用された品物の用途別の個数割合である。機械部品が圧倒的多数を占めているが、そのなかでも特に多いのはチェーンピンで、その他には高圧、高速、硬質シール材、非潤滑性液体、硬質粒子を含む液体などの苛酷な条件で使用される油空圧機器がめだつている。機械部品を除いて多いのは板金プレス用金型で、自動車工業で広く採用されていることもあつて重量ではもつとも多くを占めている。金属塑性加工関係では、プレス金型について冷間鍛造型に多く適用されているが、製線、製管関係の工具、金型にもよく



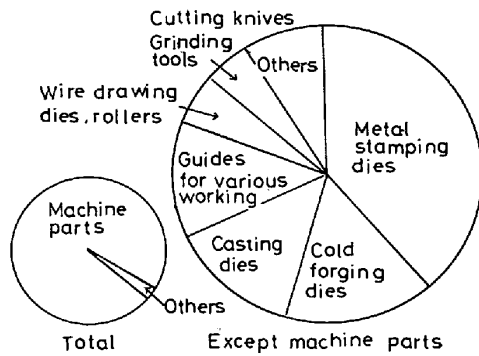


Fig. 17. Application fields of the carbide coated products. (Classification by number, 1980).

使われ、熱間鍛造型、アルミニウムの押し出し型の一部にも採用されて効果をあげている。粉末冶金の圧粉型、陶器、砥石、絶縁体、磁性体などの粉末成形用の金型への適用も盛んである。非金属材料、すなわち、プラスチック、ゴムなどの成形用金型、スクリュー、ノズルなどにも実用されている。

アルミニウムのダイカスト、重力鑄造、溶湯鍛造などの金型、とくにピンも大きな需要である。金属切削工具への適用はあまり行われていないが、非金属材料の切削、金属材料および非金属材料の切断用刃物には相当量の実績がある。

これらの用途に炭化物被覆材が用いられる理由の一つは凝着摩耗やひつき摩耗に対してきわめてすぐれた耐摩耗性を発揮するためであるが、高能率生産、難加工材(高張力鋼、めつき鋼、ステンレス鋼など)の増加などによつてますます苛酷な条件での加工を余儀なくされつつある金属塑性加工において、金型への被加工材の焼付きの軽減に著しく有効であることがそれ以上に大きな理由となつている。焼付きの軽減はその除去や損傷した金型の修理のために消費される時間や、型の修理、交換、試打ちなどのための機械の休止時間を短縮し、さらに潤滑剤の節減、品質向上、難加工の実現などの大きな工業的利益を生むからである。アルミニウム鑄造金型への適用においても、炭化物被覆鋼が溶融アルミニウムの侵食に耐えること以上に、凝固したアルミニウムの金型への焼付きを軽減することに役立つているかも知れない。

炭化物被覆鋼は前述のように耐食性、耐酸化性にもすぐれているが、この特性のみを利用した適用はまだ少ない。腐食あるいは酸化雰囲気、摩耗も著しい用途に用いられている。

また適用対象の一部はこれまで他の表面処理が適用され得なかつたものである。クロムめつき、窒化、溶射などの他の表面処理に比べて、よりすぐれた耐摩耗性、耐焼付性、耐剥離性などの故に本方法に置き換えられた例が多い。また超硬合金から本処理を施された鋼に移行することも珍しくないが、この場合にはよりすぐれた耐摩

耗、耐焼付性のほかに、鋼であることによる加工の容易さ、破損に対する安全性などが理由となつている。

本方法の適用対象品は多岐にわたつているので、これを利用する産業分野も、自動車、オートバイ、自転車などの輸送機器から鉄鋼、非鉄、機械、電機、化学、ゴム、紙、窯業、繊維、食品など広範囲にわたつている。

#### 4.2 適用の限界

形成される炭化物層が薄いので、著しい摩滅の後でもなお使用可能な、いわば非精密品、例えば土木機械部品などには不向きである。また使用時に大きな応力が負荷されるために、大きな変形が起こるような品物には効果が少ない。これは母材の強度が低下する高温雰囲気で起こりやすく、熱間鍛造型のとくに冷却効果が不十分な場合などがその一例である。

また VC や NbC の被覆は、これが酸化する 500°C 以上に常時加熱される品物には不向きである。

本方法では炭化物層の形成に母材中の C を消費する。したがつて母材の寸法が極端に小さい場合には、C の不足のために十分な厚さの層が形成されなかつたり、母材鋼に十分な焼入硬化を与えられないなどの問題を生ずることがある。

二次元的に鋭利な形状を持つ品物、例えばカミソリ刃のような場合には炭化物被覆後に刃付けをする方法でこの問題は解決される(炭化物層が片面のみに存在すれば機能上は十分である)が、針先のように三次元的に鋭利な形状の場合には、内部から C を補給させる拡散処理も考えられないことはないが、形状、鋼種などの制約が多くて全面的な解決にはならない。

適用を制限する因子としてもう一つ考えられるものに処理による変形があるが、これは努力によつて解決される面が多い。例えばくふうすればモータコアの打ち抜き型にも適用可能であるし、先端直径公差  $\pm 5 \mu$ 、曲り  $5 \mu$  以下のプレス用標準パンチも広く生産されている。

#### 4.3 母材

個数では軸受鋼、重量では SKD 11、改良 SKD などの冷間ダイス鋼がもつとも多く使用されている。冷間ダイス鋼は各種の冷間加工用金型に広く利用されるが、プレス型には SKS、改良 SKS、などの合金工具鋼、冷間鍛造型、刃物類には SKH 9 などの高速度工具鋼も使われる。SKD 61 その他の熱間ダイス鋼はダイカスト型、熱間鍛造型、アルミニウム押し出し型などに需要を持つている。ステンレス鋼はポンプ関係など母材の耐食性を要求する場合に用いられ、SC、SCM などの構造用鋼も機械部品などにしばしば採用される。

超硬合金への適用は冷間鍛造型、線引ダイスなどに、ステライト(盛金)への適用は熱間刃物などで行われる。これらが母材として用いられるのは、前者では主としてヤング率や耐圧縮力、後者では熱間強度の故である。

本炭化物被覆法は黒鉛などの炭素質材料にも適用可能であるが、この実用例はまだない。

## 5. む す び

大気中で溶融されている硼砂を主剤とする浴に浸漬保持する簡単な処理によつて、鋼その他のCを含む金属にVC, NbC, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>などの炭化物からなる被覆層を容易に作る事ができる。この被覆材は5~15 $\mu$ 程度の層厚さで、耐摩耗性、耐焼付性、耐食性を著しく向上させる。また靱性、耐剝離性その他実用上要求される諸特性においても実用上十分な水準を持つている。したがつて自動車、金属、機械その他多くの産業界で既に広く実用されており、今後もさらに広く普及する気運にある。

本被覆法についてはわれわれの学会発表、解説、ユーザの使用実績報告などがたびたび行われており、本稿に十分紹介できなかつた点についてはこれらを参照していただきたい。

なお本稿に関する研究は著者の他(株)豊田中央研究所、藤田浩紀、遠藤淳二、杉本義彦、太田幸夫、土屋能成、高田保夫、水谷正義(現在、豊田合成株式会社)その他の共同によつて行われ、その他多数の生産会社にも御協力いただいた。

## 文 献

- 1) L. E. CAMPBELL, V. D. BARTH, R. F. HOECKLMAN, and B. W. GONSER: J. Electrochem. Soc., 96 (1949), p. 262
- 2) A. N. MINKEVICH and A. G. GROZDER: Извест Вузьер Металл (1960), p. 151
- 3) A. W. SCHLECHTEN, M. E. STRAUMANIS, and G. B. GILL: J. Electrochem. Soc., 103(1956), p. 395
- 4) S. T. SHIN, M. E. STRAUMANIS, and A. W. SCHLECHTEN: J. Electrochem. Soc., 104 (1957), p. 17
- 5) 細川一夫, 上田益造, 田村今男: 日本金属学会誌 41(1977), p. 94
- 6) 小浦延幸, 中台文夫: 金属表面技術, 32(1981), p. 29
- 7) 小浦延幸, 米田 登: 同上, 29 (1978), p. 34
- 8) 新井 透, 杉本義彦, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, 41(1977), p. 332
- 9) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 日本金属学会誌, 41(1977), p. 68
- 10) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, 39(1975), p. 247
- 11) 新井 透, 小松 登: 日本金属学会昭和 51 年度 (第 79 回) 秋期大会講演予稿, p. 94
- 12) 細川一夫, 上田益造: 金属表面技術協会第 42 回 学術講演大会 (1970), p. 106
- 13) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, 28(1977), p. 107
- 14) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 同上, 27(1976), p. 180
- 15) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会誌 41(1977), p. 438
- 16) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会, 昭和 55 年度 (第 87 回) 大会講演予稿(1980), p. 407
- 17) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, 40(1976), p. 925
- 18) E. RUBY, S. T. WINDISCH, and C. E. BRUKL: Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part 1, 7 (1967) Sept. p. 31
- 19) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会 昭和 50 年度 (第 77 回) 大会講演予稿(1975), p. 338
- 20) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会 昭和 52 年度 (第 80 回) 大会講演予稿(1977), p. 125
- 21) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術協会第 63 回学術講演大会講演要旨集 (1981), p. 186
- 22) R. BERNST: Neue Hütte, 16 (1971), p. 362
- 23) 高橋武彦, 杉山幸三, 富田健介: 金属表面技術, 18(1967), p. 24
- 24) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術協会第 63 回学術講演大会講演要旨集 (1981), p. 166
- 25) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, 32(1981), p. 240
- 26) 中沢洋二, 寺沢正男, 浅見克敏: 金属表面技術, 31(1980), p. 69
- 27) A. J. PERRY and E. HORVATH: Chemical Vapor Deposition (Proc. Conf.) (1979), p. 425
- 28) T. ARAI: J. Heat Treating, 1 (1979) 2, p. 15
- 29) 小川喜代一: 熱処理, 19(1979), p. 295
- 30) 工藤英明, 坪内昌生, 伊藤善尚, 土方義一, 松川英昭: 昭和 54 年度塑性加工春季講演会講演論文集, (1979), p. 281
- 31) 新井 透, 土屋能成: 昭和 56 年度塑性加工春季講演会講演論文集 (1981), p. 95
- 32) 新井 透, 土屋能成: 昭和 54 年度塑性加工春季講演会講演論文集 (1979), p. 347
- 33) 新井 透, 太田幸夫, 小松 登: 鉄と鋼, 67 (1981), A73
- 34) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 鉄と鋼, 67 (1981), S550
- 35) 新井 透, 藤田浩紀, 大庫和孝: 昭和 54 年度精機学会秋季大会学術講演論文集(1979), p. 39
- 36) 新井 透, 太田幸夫, 小松 登: 鉄と鋼, 60 (1974), S513
- 37) T. ARAI and T. IWAMA: 11th International Die Casting Congress and Exposition, Paper No. G-T81-92