各種鉄材と純アルミニウム溶湯との反応*

—鉄材と溶融アルミニウムとの反応（第1報）—

小松 登**・中村 元志**・藤田 浩紀**

Reactions of various kinds of iron on pure liquid aluminum*

Reactions of iron with liquid aluminum (1st Report)

UDC 669, 715, 148

KOMATSU Noboru**, NAKAMURA Motoyuki** and FUJITA Hironori**

This paper reports the reactions of aluminum on various kinds of steel and cast iron immersed in pure liquid aluminum at 770°C for 0.5~128 hr. Erosion or weight loss of iron during immersion decreased with the increase of carbon content in iron up to about 1 % and was kept at constant for more increase of the content. However, the state of reaction zone in iron depended upon its carbon content and width. Neither diffusion layer (solid solution of iron and aluminum) nor high carbon layer was identified on the boundary between the iron matrix and the reaction zone as the results of electron-probe microanalysis. The reaction zone consisted of two layers; i.e., outer layer composed of fine particle constituents of FeAl_3 and aluminum, and inner layer of intermetallic compound Fe_2Al_5 having columnar morphology. The microhardness of the former was Hv 500~100 and that of the latter was Hv 1,000. In the former, the iron content gradually decreased towards outside, and on the contrary, aluminum content increased. However, in the latter, both contents of iron and aluminum were unvaried throughout the layer.

Received July 1, 1968

1. まえがき

鉄材を溶融アルミニウム中に浸漬すると、鉄とアルミニウムは反応し、結果として鉄材は溶損し、鉄材表面に反応生成物としてFe-Al合金層を形成し、接触したアルミニウム溶湯は溶入した鉄で汚染される。鉄材の溶融アルミニウムによる溶損に関しては、アルミニウム鑄造工業におけるルツボ、トリベ、各種鑄造機構造材料などに使用される鉄材のアルミニウムによる溶損に関連し、また鉄材表面に生成するFe-Al合金層については、アルミニウム鋼またはアルフィン法によるFe-Al複合材などに関連し数多くの研究がある。

しかし合金層を検討する実験と鉄材の溶損を検討する実験では目的が異なるため、当然実験条件も著しく異なり、鉄材とアルミニウムの反応という意味で両者を比較するためには不都合が多い。それ故、鉄材と純アルミニウムを比較的長時間反応させ、この時に生成する合金層と鉄材の溶損を同時測定し、比較検討すると共に、現場でアルミニウムと反応する用途に使用する鉄材の選定基準をえようとして実験を実施した。

2. 試料の調製および実験方法

鉄材は材料中の炭素含有量変化に対応する反応量変化を求めるためには試料中の炭素を変えるように、また組織変化を伴う反応量変化を求めるためには、炭素量とけい素量を同時に変化するように選んである。比較のためにその他の特殊成分を加えたものについても実施している。鉄材試料はできる限り市販または一般的に使用されている鋼材および鑄鉄のうちより選んだが、特殊鑄鉄材は自製した。**Table 1**に本実験に使用した12種の鉄材の化学組成を示す。これらの鉄材は14φ×40mmに切削加工し、表面を精仕上げしてアルミニウム溶湯との反応測定用試料として使用した。

鉄材とアルミニウム溶湯を反応させる方法としては、大気中で静止溶湯中に静止試料を浸漬する方法を採用した。この時鉄材は完全に溶湯中に沈むようにし、大気とアルミニウム溶湯との境界部での鉄材の異常腐食を防いだ。すなわち鉄材は2~3%パーコクリーナー水溶液中に80°Cで数分間浸漬し、脱脂してから、水洗・ベンジン洗浄の前処理を行なった。その後これらの鉄材を770±

* 日本金属学会昭和40年春期講演会において発表した。

** 豊田中央研究所（名古屋市）TOYOTA Central Research and Development Lab., Inc. (Nagoya)

Table. 1 Chemical compositions of iron specimens

Iron alloy specimen	Chemical composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Low carbon steel (S15C)	0.16	0.24	0.48	0.025	0.022	—	—
Medium carbon steel (S40C)	0.39	0.25	—	—	—	—	—
High carbon steel (SK3)	1.09	0.35	0.38	0.008	0.024	—	—
Gray cast iron (FC23)	3.47	2.23	0.54	0.098	0.082	—	—
18-8 stainless steel (SUS 27)	0.07	0.73	1.29	0.028	0.015	18.48	10.06
Low carbon graphite cast steel	1.40	2.00	0.30	0.028	0.063	—	—
Nodular graphite cast iron (DCI)	2.90	2.97	0.65	0.027	0.013	—	—
Malleable cast iron	2.50	1.23	0.20	0.065	0.069	—	—
While cast iron	3.78	1.97	0.47	0.15	0.064	—	—
Fe-3.3%C-0.3%Si	3.27	0.28	0.24	0.007	0.021	—	—
Fe-3.3%C-1.3%Si	3.27	1.30	—	—	—	—	—
Fe-3.3%C-2.3%Si	3.27	2.32	—	—	—	—	—

10℃に保持した静止アルミニウム溶湯に 30min~128 hr 浸漬した。アルミニウム溶湯としては、約 1.5kgの99.8 %Alを6#黒鉛ルツボを用いて大気中で溶解したものを使用した。あらかじめ予備実験により鉄材試料をルツボの底部に設置した場合には、溶融アルミニウムと反応して、溶湯中に溶出した鉄はルツボ底部に重力偏析する傾向があることを認めた。このように鉄が重力偏析した場合には鉄材試料の浸食量が減少する¹⁾ 恐れがあるため、本実験では Fig.1 に示すように6#黒鉛ルツボの中央部に表面処理した鋳鉄製の支持具を設置し、この上に鉄材試料4個を保持することとした。また鉄材を8hr以上浸漬する実験に使用したアルミニウム溶湯はその後再び反応溶湯

として用いなかった。

溶融アルミニウムと鉄材の反応性を測定する実験としては、鉄材表面に生成する Fe-Al 合金層の厚さの直接測定²⁾、合金層生成による膨張量測定³⁾、小さい鉄ルツボ中でアルミニウムを溶解、凝固させた時の鉄中またはアルミニウム中への Al または Fe の拡散深さの測定¹⁾、アルミニウム溶湯へ浸漬前後の鉄材の重量変化の測定⁴⁾ および円筒形鉄試片中に一定量のアルミニウム溶湯を繰返し通過させ試片溶損までの溶湯通過回数を記録する方法⁵⁾ などがあるが、本実験では Fe-Al 合金層厚さの測定と反応前後での試料の重量減少（浸食減量）測定を行ない反応性として示すこととした。すなわち合金層厚さの測定は鉄材を 770℃ のアルミニウム溶湯中に 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 および 128 hr 浸漬し、反応させた後、アルミニウム溶湯中より取出し、空冷した後アルミニウムを表面に付着させたまま軸方向に直角に切断し、研磨後、フッ酸と塩酸混合液（塩酸15 g, フッ酸10 g, 水90 g）で腐食して合金層形状を観察すると共に、合金層厚さを顕微鏡に組込んだスケールを用いて測定した。合金層がこの反応特有の舌状を示す場合にはその先端部までの長さを測定した。

浸食量の測定は合金層厚さ測定用と全く同じ方法で作った試料を鉄材溶解の防止剤として少量のアンチモンを添加した濃塩酸中に浸漬し、表面に付着したアルミニウムおよび Fe-Al 合金層を溶解除去して秤量し、アルミニウム溶湯中浸漬前の重量との差を求めて行なつた。この

Fig. 1 Apparatus for aluminizing of iron alloys in liquid aluminum.

重量差をアルミニウム溶湯に浸漬する前の表面積で除いた値を浸食減量として示した。

3. 実験結果

Fig. 2 に低炭素鋼，中炭素鋼，高炭素鋼，片状黒鉛鑄鉄および18-8 ステンレス鋼を 770°C のアルミニウム溶湯中に 30min ~ 128hr 浸漬した時に生成した Fe-Al 合金層厚さを示す。鉄中のけい素量をほぼ等しく，炭素量の異なるように選んだ 3 種の炭素鋼では，合金層の厚さは炭素量が多くなると短時間浸漬ではやや薄くなるが，長時間浸漬するとあまり差がなくなり，共に溶湯中浸漬時間が長くなるにつれて合金層厚さを増加し，128 hr 浸漬でも増加の傾向にある。片状黒鉛鑄鉄ではいずれの浸漬時でも 3 種の炭素鋼の合金層厚さよりも著しく薄くなっていることがわかる。またステンレス鋼の合金層はさらに薄く，**Fig. 2** に示す鉄材中では最も薄く，かつ溶湯中浸漬時間が約 4hr. までは合金層厚の増加は認められな

Fig. 2 Change of thickness of reaction zone on iron alloys with immersion time. pure liquid aluminum at (770°C)

Fig. 3 Change of weight loss of specimen during with immersion time. (Pure liquid aluminum at 770°C)

つた。

Fig. 3 にこれら 5 種類の鉄材の漬食減量を示す。溶湯中における浸漬時間が長くなるにつれ，鉄材の浸食減量はいずれも増加している。低炭素鋼の浸食減量はいずれも増加している。低炭素鋼の浸食減量が最も多く，中炭素鋼，高炭素鋼の順に少なくなっており，鋼材中の炭素量が 1 % までは炭素量の増加につれて著しく浸食量が減少している。しかし片状黒鉛鑄鉄の浸食減量はいずれの炭素鋼の浸食減量よりも少なく，またステンレス鋼の浸食減量は **Fig. 3** に示す鉄材の中では最大であり，鋼材中にクロム，ニッケルを同時添加した場合，高温での耐酸化性は大きくなるが，アルミニウム溶湯に対する耐食性には効果のないことがわかる。

Fig. 4 および **Fig. 5** に各種鑄鉄を純アルミニウム溶湯中に浸漬した時の合金層厚さと浸食減量を示している。**Fig. 4** よりわかるように，これらの鑄鉄の合金層厚さは **Fig. 2** と同じように溶湯中浸漬時間が長くなるに

Fig. 4 Change of thickness of reaction zone in cast irons with immersion time. (Pure liquid aluminum at 770°C)

Fig. 5 Change of weight loss of specimen during reaction with immersion time. (Pure liquid aluminum at 770°C)

つれて増加する傾向がある。黒鉛形状を変化させた3種の鑄鉄の場合、8hrの浸漬までは合金層厚さに変化はないが、8hr以上になると炭素量またはけい素が多くなる

Fig. 6 Change of weight loss of specimen during reaction with immersion time. (Pure liquid aluminum at 770°C)

(a) Low carbon steel ($\times 50$)

(b) Medium carbon steel ($\times 50$)

(c) High carbon steel ($\times 50$)

と合金層厚さが薄くなるように思われる。**Fig. 5**に示されるように、いずれの鑄鉄材の浸食減量も溶湯中浸漬時間が長くなるにつれて増加し、比較のために示した低炭素鋼の浸食減量より少なく、片状黒鉛鑄鉄の浸食減量とほぼ同程度であり、本実験に用いた組成内では鑄鉄の種類はほとんど影響しないようである。

Fig. 6には鉄中の炭素量は一定とし、けい素量を0.28, 1.30および2.32%と変えた鉄材を770°C純アルミニウム溶湯中に浸漬した時の浸食減量を示している。鉄中けい素量がこの程度変化しても鉄材の浸食減量はほとんど影響されない。

Fig. 7 Change of effect of carbon content on weight loss during reaction with immersion time. (Pure liquid aluminum at 770°C)

(d) Gray cast iron ($\times 50$)

(e) 18-8 stainless steel ($\times 150$)

Photo. 1 Cross sections of reaction zones of iron alloys treated in liquid pure aluminum for 4 hr. at 770°C.

770°C純アルミニウム溶湯中に浸漬した時の鉄材の浸食減量の結果を鉄中炭素量で整理すると **Fig. 7** のようになる。浸食減量は約1.0~1.2% Cまでは鉄中炭素量が増加するにつれて少なくなり、それ以上の炭素量では浸食減量はほぼ一定となる傾向があるように思われる。これと同様の整理を合金層厚さと鉄中炭素量の関係について行なってみたが、本実験の範囲内では相関関係は認められないように思われる。

Photo. 1 は代表的な鉄材として低炭素鋼、中炭素鋼、高炭素鋼、片状黒鉛鑄鉄および18-8ステンレス鋼を770°C純アルミニウム溶湯中に4hr浸漬した時、鉄材表面に生成するFe-Al合金層の断面写真を示す。

Photo. 1-(a) は低炭素鋼に生成する合金層であり、写真よりわかるように合金層は2層認められ、鉄側の層は鉄中に突出した長さの不揃いな柱状晶であり、アルミニウム側の層は細かい粒状品の集合した層のように見える。この鉄側に突出した合金層は一般に舌状合金層とも呼ばれ^{1,2,6)}、舌の1個1個が単結晶であると言われている²⁾。**Photo. 1-(b)** は中炭素鋼に生成する合金層であり、**Photo. 1-(a)**と同様に2層あり、鉄側の層は舌状でいくぶん舌の長さが短くなっている。炭素量がさらに多い高炭素鋼の場合には **Photo. 1-(c)** に示すようにこの層が舌状ではなく、合金層と鉄材との境界は直線的になっている。片状黒鉛鑄鉄の場合には、**Photo. 1-(d)** に示すように、炭素量が多いにもかかわらず、生成する合金層は舌状であり、やや舌の長さが短くなっている。この場合にも合金層は2層認められる。**Photo. 1-(e)** はステンレス鋼に生成する合金層であるが、この場合の合

金層は著しく薄くなり、合金層形状も **Photo. 1-(c)** と同様な凹凸は認められない。ただしこの場合も合金層は2層認められる。

Photo. 1 の写真からわかるように、顕微鏡観察により、いずれの鉄材に生成する合金層にも2層存在することを認めたので、この2層の性質をさらに詳細に調べた。

Fig. 8 (a)~(c) は低炭素鋼、高炭素鋼およびステンレス鋼を770°C純アルミニウム溶湯中に浸漬してえた合金層のかたさを示している。これらの図より、低炭素鋼および高炭素鋼に生成する合金層は鉄側の柱状晶部分では

(b) High carbon steel

(c) 18-8 stainless steel

(a) Low carbon steel

Fig. 8 Hardness change in reaction zone with change in of distance from matrix surface (Immersed for 16 hr. in pure liquid aluminum at 770°C)

約Hv1000 であるが、アルミニウム側の粒状晶部分ではパラツキはあるが Hv500~800 程度であり、鉄側でいくぶん高いことがわかる。同様のかたさ傾向はステンレス鋼の場合にも認められるが、この場合にはかたさは全体的にやや低いようである。

さらに合金層内の Fe および Al 濃度分布を調らべるため X 線マイクロアナライザー (EPMA) で線分析した。EPMA は島津 ARL 製、ビーム径は $2\sim 3\mu\phi$ である。

Fig. 9-(a), (b) は低炭素鋼および片状黒鉛鑄鉄に生成した合金層中の Fe, Al の濃度分布である。**Fig. 9-(a), (b)** よりわかるようにいずれの鉄材表面に生成した合金層も鉄側の柱状晶内では Fe および Al の濃度は一定であり、鉄と合金層境界における Al の濃度勾配が急激であることから、鉄中へ Al の拡散によって生成される固溶体は存在してもごく少ないと考えられる。またアルミニウム側の粒状晶中の Fe 濃度は柱状晶中の Fe 濃度より低く、アルミニウム側に近づくに従って減少する傾向が認められる。一方粒状晶中の Al 濃度は Fe 濃度と全く逆の関係で変化している。**Fig. 9-(a)** に示すような Fe および Al の濃度分布の傾向は中炭素鋼および高炭素鋼に生成した合金層の場合にも認められた。**Fig. 9-(c)** はステンレス鋼に生成する合金層内の Fe, Cr および Ni 濃度を示している。この試料中の Fe, Ni および Cr 量は鉄側からアルミニウム側に向って大きく変動しながらしだいに減少する傾向を示し、これらの量的変化からは柱状晶、粒状晶

層、さらにアルミニウム部との区別は判然としない。炭素鋼の場合成分の EPMA 線分析結果から合金層の組織範囲がほぼ推定できたことと、大きい相異がある。

以上のことより、鉄材表面に生成する合金層にはほぼ 2 層あり、それぞれ Fe および Al の組成が異なっていることがわかったので、これらの 2 層の結晶構造を調べるため X 線回折を行なった。まず比較的厚く作った Fe-Al 合金層を粉末とし、Co 対陰極を使用して 35kVA で $20^\circ \sim 100^\circ$ の角度まで X 線回折を行ない、この粉末中に α -鉄 Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ およびアルミニウムが存在することがわかった。

つぎにこれらの物質の分布をさらに詳細に検討する目的で合金層の X 線回折を行なった。すなわち高炭素鋼を 770°C の純アルミニウム溶湯に 16hr 浸漬し、溶浸中に置いたまま全体を炉冷凝固させる方法で作った試料を切断し、合金層の切断面に垂直に X 線を照射した。この場合の照射位置 (A, B, C, D, E および F) とえられた結果を **Table 2** に示す。鉄側に近い、A 部では α -鉄と Fe_2Al_5 のみ、B 部も Fe_2Al_5 のみ存在することと **Fig. 9-(a), (b)** の EPMA による線分析結果から、鉄側では Fe と Al がほぼ一定濃度で存在すること、光学顕微鏡的にこの部分が柱状晶層として見られることをあわせて考えると、柱状晶部分がほとんど Fe_2Al_5 のみで構成されていることを示すように思われる。D~E 部では Fe_2Al_5 と $FeAl_3$ とアルミニウムが存在しているが、この部分は

(a) Low carbon steel immersed for 16 hr.

(c) 18-8 stainless steel immersed for 32 hr.

(b) Gray cast iron immersed for 4 hr.

(d) Medium carbon steel immersed for 2 hr.

Fig. 9 Scanning image of intensity of Fe-K α , Cr-K α , Ni-K α and Si K α radiation in reaction zone with change in distance from matrix surface (immersed in pure liquid aluminum at 770°C)

Position		Phases			
		α -Fe	Fe_2Al_3	FeAl_3	Al
Matrix	A 0 mm	○	○	×	×
	B 0.40	×	○	×	×
Columnar	C 0.75	×	○	○	×
	D 0.90	×	○	○	×
Fine particle	E 0.02	×	●	●	○
	F 1.10	×	×	●	○
Aluminum	G 3.95	×	×	●	○

○ Identified × Not identified ● Uncertain

Table 2 Identification of phases in reaction zone by means of X-ray analysis. (High carbon steel immersed in pure liquid aluminum 770°C).

Photo. 2 Photomicrograph showing the position of electron-probe micro-analysis of Fig. 9-(d).

光学顕微鏡的に微粒状晶層と認められる部分と一致し、合金層が薄くかつ各組織の境界が複雑に入り組んでいること、EPMAによる線分析結果がこの部分で一定濃度を示さず、ゆるやかに変化していることなどをあわせ考え、この粒状晶層部分にはアルミニウムと FeAl_3 が混在しているように思われる。

この合金層中への炭素の固溶量は少ないと考えられることから、鉄素地と合金層の境界に炭素が濃縮すると考えられている⁷⁾。これを再検討する目的で合金層先端に注意して炭素についてEPMAによる線分析を行なってみた。**Fig. 9-(d)**は中炭素鋼を770°C純アルミニウム溶湯中に2hr浸漬した時の合金層中のFe, Al, Cの濃度分布を示してある。**Photo. 2**は**Fig. 9-(d)**の分析を実施した試料の合金層形状および分析個所を示してある。写真中のAa-Ab線はビームの走査位置を示してある。

合金層中にわずかの炭素は存在するかも知れないが、合金層と鉄素地の境界で特に炭素濃度が高いという傾向は認められないように思われる。

4. 結 論

各種鉄材を溶融純アルミニウム中に浸漬した時の鉄材の浸食減量、鉄材表面に生成するFe-Al合金層厚さ、合金層の形状、構成成分などを調べた結果つぎのことがわかった。

(1)炭素量を変化させた鉄材を770°Cの純アルミニウム溶湯中に浸漬した時の浸食減量は炭素量約1%までは、鉄中炭素量の増加につれて減少するが、これ以上炭素量が増加してもあまり変らない。18-8ステンレス鋼は本実験に使用した鉄材中では浸食減量が最も大きかった。

(2)鉄材表面に生成する合金層は鉄材中の炭素により形状は著しく変化するが、合金層厚さに対してはあまり相関性が認められなかった。鋳鉄とステンレス鋼はいずれも薄かった。

(3)炭素鋼および鋳鉄を純アルミニウム溶湯中に128 hrまで浸漬して作った合金層の場合には、鉄素地と合金層の境界には拡散層または炭素の濃縮は認められず、鉄素地のつぎに大部分 Fe_2Al_3 よりなる柱状晶層、 FeAl_3 とアルミニウムが混在していると考えられる微細な粒状晶層の順に2層の合金層が認められた。

柱状晶層(Fe_2Al_3)中ではFe, Alはほぼ一定の濃度分布を示し粒状晶層(FeAl_3 とアルミニウム)中ではアルミニウム側へ連続的にFe濃度は減少し、Al濃度は上昇する傾向を示した。柱状晶中ではかたさはほぼHv 1000程度であり、粒状晶層ではやや低くHv 500~800程度であった。

参 考 文 献

- 1) 多賀谷, 伊佐, 谷: 金属表面技術, **10** (1959) 363.
- 2) 幸田, 諸住, 金井: 日本金属学会誌, **26** (1962) 764.
- 3) 森永, 加藤: 日本金属学会誌, **19** (1955) 578.
- 4) J. B. Darby, D. B. Jugle: Trans. AIME, **227** (1963) 179.
- 5) F. A. Mountford, T. J. Glover: Foundry Trade Journal, **23** (1966) 849.
- 6) T. Heuman, S. Ditrich: Z. Metallk., **50** (1959) 619.
- 7) たとえば松本, 小林: 日本金属学会誌, **13** (1949) 4