特殊滲透法による Sb 被覆の生成と性質について

金 山 廣 吉*

Hirokichi Kanayama: On the Formation and the Properties of the Sb Coating by a Special Cementation Method. It was found that the metallic coating of Sb was formed of Sb powder by a special cementation method. This method is to pack the iron in the powder composed, on the volume percentage, of 30% Sb, 30% ZnO, 30% C and 10% Na_2CO_3 , and heat it at $550\sim 650^\circ$ for 30~60 minutes. The author postulates that the coating is formed by the solid diffusion and the gaseous penetration of Sb into iron. The effects on the nature of coating produced by a sort of powder, Sb contents in the powder (from 10% to 90% Sb), heating temperature (from 400° to 800°) and heating time (from 0.5 to 4hr) were studied. The coating consists of two layers. The outer layer, that forms the greater part of the coating, consists of Sb containing, in the state of solid solution, a small amount of iron and the inner layer consists of Fe-Sb metallic compounds. But the inner layer was not formed by heating below 630° . The total thickness of the coating was about 0.02 mm, when heated at 600° for 30 minutes. The cohesion of the coating was tested by measuring the difference of weight after striking the specimens with iron plate or rubbing them with carborundum powder. The stability of coating depends upon the thickness of inner layer. It was largest when heated at 650° , and the thickness of inner layer at the time was very small. The corrosion of the coating in the 10% HCl, 10% H_2SO_4 , 10% HNO_3 and 2% NaCl aq. solution and that in the air were also examined.

Merits of this method are as follows: (1) Apparatus and technique for it are very simple. (2) The coating has a beautiful silver lustre. (3) The cohesion of coating is superior to that by electro-plating. But a grave defect is that the coating is relatively brittle.

(Received September 12, 1951)

I. 緒 言

金属の防蝕被覆には被覆する物質にもその方法にも数多くの種類がありそれぞれ長所短所がある。従来から知られている鉄地金に對する Zn の Sherardizing 法, Al の calorizing 法, Cr の chromizing 法等は高温擴散法と呼ばれているが、この方法で得られる被覆は密着性と耐蝕性が良くしかもガス吸着の少いことが特長とされている。この方法は被覆金属と地金が合金を作るものであれば可能なので上に述べた金属以外のものにも可能なものがあるわけであ

る。著者は Sb の比較的低い融點、強い耐蝕性及び Pb 被覆の媒介物になしうることに着目して Sb の特殊な高温擴散法を試みた所、かなり良好な被覆を得たのでその生成条件と性質について研究した結果を報告する次第である。

II. 實驗方法

被覆生成には市販の金属 Sb 粉末に高温熔融酸化物 ZnO , Al_2O_3 , MgO 等の粉末と酸化防止劑として Sb と同容積の炭素粉末及び少量の Na_2CO_3 を混じ、これらをよく混和して磁性坩堝につめる。次にこの中に豫め水素氣流中において 900° で 2 時間焼鈍した軟鐵板の試料片を封

* 埼玉大學教育學部理科研究室

入し、更にこの粉末が直接空気にふれないように上部を ZnO 粉末で覆つてよく押し固める。このようにしてできた坩堝を所要の温度に保たれた電気爐の中に入れ、所要時間加熱してから引出し、坩堝のまゝ徐々に冷却するのである。

滲透量の測定は加熱処理後の重量増加を試片の表面積で除して単位面積当りの滲透量を判定した。被覆の相及び厚さは試片の断面を研磨して金属顕微鏡で調べた。密着性は衝撃と摩擦の二つの処理によつて調べた。すなわち衝撃に対する密着性は鉄板で一辺が 10 cm の中空立方体の箱を作りこの中に試片を入れ、相対する二面の中心を結ぶ線を軸として 1 秒に 1 回転の速さで約 100 分間回転させて、この折に脱落した被覆の重量を測定して判定するのである。また摩擦に対する密着性は上と同じ装置で箱の中に 50 mesh のカーボラダム粉末を 500 cc 程入れ、その中に試片を入れ同じ方法で 100 分間回転させた後被覆の重量減少を測定して判定するのである。密着性を示すには岡本氏の方法⁽¹⁾による係数 $K = (\text{附着した被覆の重量}) / (\text{密着性試験による被覆の減少量})$ を用い、衝撃のみによるものを K_s 、摩擦のみによるものを K_f 、両方の処理を合せ加えたものを K_{sf} として區別した。上式から判る通り係数の大きいもの程密着性がよいわけである。また耐蝕性はまずフェロキシルテストで被覆の多孔性を調べ、次に 10% 酸及び 2% 食鹽水に適當時間浸漬して腐蝕試験を行つた外大氣中に放置してその變化をも調べた。

III. 實驗結果と考察

1. 充填用粉末の種類と被覆の生成状態

充填用粉末としては Sb 粉末の外に Sb 粉末の焼結を防止するために高温熔融酸化物を用い、粉末の粒間に含まれる酸素による酸化を防止し進んでは酸化物を還元させるために炭素粉末及び無水炭酸ソーダ粉末を使用した。高温熔融酸化物としては ZnO, Al_2O_3 , MgO 等を使つたが ZnO を使用したものが最もよい結果を得た。 Al_2O_3 では茶褐色の酸化された被覆になり易く、酸化の少ない場合でも均一な被覆は得られなかつた。MgO の場合は酸化が激しく青黒色の被覆しか得られなかつた。還元用の炭素粉末には活性炭素がよくその量は Sb 粉末と同容積位入れたのが最もよかつた。Sb 粉末より少ない時は酸化が起り、多い時には試料への滲炭等が起り好ましくない。またこの際 ZnO の還元により Zn が附着することも考えられるが、Sb 粉末を全然使用しないで加熱しても 0.1 mg/cm² 位の重量増加なので今は考慮しないことにする。一度使用した粉末の Sb 含有量は始めの量の 1/5 以下になるが、これは Sb が高温で極めて酸化し易い性質から當然考えられることである。従つて粉末を 2 度使用する時は Sb 及び C を適當量加えてやる必要がある。

2. 被覆生成に及ぼす粉末中の Sb 含有量と加熱温度の影響

粉末諸成分の含有量は粉末が試片面に接する面積を考へて凡て容積比で表わすことにした。容積は重量と密度から求め、密度は Sb=6.7, ZnO=5.7, C=1.5, Na_2CO_3 =2.5 を用いた。混和粉末は ZnO 3, C 3, Na_2CO_3 1 の割合のものを用い、この混和粉末に Sb 粉末を割合に應じて加えた。10% Sb 粉末とは Sb 10% に上の混和粉末 90% を混合したもののことである。Fig. 1 は粉末中の Sb % と被覆

Fig. 1 Sb Content in Powder-Weight Increase Per Unit Area.

重量の増加を示すグラフである。Sb 含有量の増加につれて被覆重量も増加して行くが、70% Sb 以上になると析出量大きく均一な被覆は得られない。加熱温度 600° の場合について被覆の生成状態を観察すると、0% Sb の場合重量増加は 0.1 mg/cm² で試片には殆んど變化がなく、金属光澤も始めと全く變らない。この際の重量増加は C の滲透が還元された Zn のために起るものと考えられる。10% Sb では約 8 mg/cm² の増加で表面は酸化された鐵地金の色で幾分青紫色を呈する。20% Sb では約 10 mg/cm² 増加し暗灰色の被覆が地金を全部覆うようになる。30% Sb

Fig. 2 Heating Temperature-Weight Increase Per Unit Area.

では約 13 mg/cm² 増加し均一で結晶質の金属光澤を有する被覆が得られる。50% Sb では約 16 mg/cm² の増加でやゝ厚みのある結晶質の被覆になる。70% Sb では約 23

(1) 岡本, 金木, 本誌, B-14 (1950), No. 2, p. 77.

mg/cm² の増加で結晶質ではあるが厚さ不均一な光澤も幾分曇りのある被覆になる。90% Sb の場合は Sb の析出が甚だしく試片を中心にして Sb が一塊りになつて附着し一様な被覆は得られない。

加熱温度の影響は Fig. 2 に示す通りで、温度の上昇につれて被覆の重量も増して行く。500°迄の重量増加は徐々に被覆は暗灰色の粉を塗つたような状態であるが、500°をこえると急激に増加し 800°迄はこの傾向を辿る。800°以上では被覆にひどい凸凹を生じ酸化も激しくなるので良い被覆は得られない。550~650°の範囲で最もよい被覆が得られるようである。Sb の m. p. は約 630°であるが被覆面の均一性だけを望むならば、この温度よりやや低い 600°位で加熱するのが最もよいようである。

3. 被覆の相と厚さ

試片の断面を傾斜研磨(傾斜 0.1:1)して初めに 5% AgNO₃ 水溶液で腐蝕し、次に 2% HNO₃ 酒精溶液で軽く腐蝕して検鏡した。Fig. 3 は 1934 年に R. Vogel, W.

Fig. 3 Fe-Sb Equilibrium Diagram (by R. Vogel).

Dannöhl⁽²⁾によつて呈出された Fe-Sb 系平衡状態図の Sb 側である。これによると 628°に Sb と FeSb₂ の共晶線があり、732°には FeSb との包晶線があるが、この実験の如く擴散によつて合金を作る場合は 2 金属の組成比が簡単に決定出来ないう、平衡に達する時間も短かいから生ずる

相を圖から直ちに求めることは出来ない。しかし種々の條件の下で處理した試片を検鏡した結果概ねこの状態圖と一致することが判つた。

Photo. 1 は試片を傾斜させないで横断した面であるが、外側(圖では上)に Sb 層がありその下に黒く一線になつているのが中間の化合物層でその下が地金の Fe である。600°以下で加熱した場合は擴散によつて極く僅かの Fe を含んだ Sb 層と地金の Fe の二相が重なるだけで、はつきり

認められる程の中間相はできない。Photo. 2 はこの場合の寫眞でこれは 600°で 1 hr 加熱したものである。628°

(×100)
Photo. 1 Microstructure of Coating Layers. (cross-section) (700° 1 hr)

(×100)
Photo. 2 Microstructure of Coating Layers. (600° 1 hr)

(×100)
Photo. 3 Microstructure of Coating Layers. (700° 1 hr)

以上で加熱すると上の二相以外に化合物 FeSb, FeSb₂等が生じ、これらによる相が現れる。Photo. 3 はこの中間相の現れたもので 700°で 1 hr 加熱したものである。この中間相は 2 層に分れているのが認められるが、内側は FeSb を主とし外側は FeSb₂ を主とした相である。被覆の厚さと加熱時間の關係は Fig. 4 に示す通りで全體の厚さは加

Fig. 4 Heating Time—Thickness of Coating Layers.

熱時間が 1 時間迄は急に増すが、その後の増加はなだらかである。中間相も大體これと同傾向で増加するが全體の厚さにくらべると極く薄く約 1/10 である。またこの中間相は 800°以上になるといぼ状の突起になつて Fe 地金中に喰込んで行くのが觀察される。このため一様な厚さをはかることは難かしいが温度が上昇すると増加する傾向にあるのが見られる。

4. 被覆の密着性

30% Sb 粉末で 30 分間處理した試片について K_S , K_F , K_{SF} を測定した。この結果は Fig. 5 に示す通りである。衝撃に對する密着性係数 K_S は 500°で處理した時最小で

あるが、これは密着性のよい化合物ができずその上 400°の場合より析出量が多いため減少量も大きく却つて小さくなつたものと思われる。550~650°で密着性は最もよいがこれは非常に薄い金属間化合物の層ができるためである

(2) R. Vogel, W. Dannöhl, Arch. Eisenhüttenw., 8 (1934), 39.

う。しかしこの化合物は極めて脆いので 700° 以上になるとその厚さが増すため却つて密着性は悪くなる。また 800° 以上ではいぼ状の突起になつて地金に喰込んで行くため、及び表面の Sb が溶け合つて滑らかになるために再

Fig. 5 Heating Temperature-Stability of Coating. (K)

び密着性はよくなる。摩擦に對する密着性係数 K_F は K_S に比較すると遙かに大きくこの被覆が摩擦に對して強いことを示している。650° までは K_S と同傾向を辿るがこれ以上の温度でも漸次大きくなつていく。これは化合物のもろさが摩擦に對しては直接影響しないからであろう。 K_{SF} は $K_S > K_F$ なるため K_S と大體同傾向にある。 K_{SF} は衝撃處理、摩擦處理のいずれを先に行つても大體同じ結果が得られた。比較のために吐洒石液による電着 Sb 被覆を同様の方法で調べたがこの時の K_{SF} は約 1.3 であつた 650° で處理した被覆の K_{SF} は約 7.0 であるから電着のものより遙かによいことが判る。

5. 被覆の耐蝕性

被覆の耐蝕性は多孔性に大きな関係があるので先ず Feroxyl-test によつて被覆の多孔性を調べた。その結果は 500° 以下で處理したものは 10 spot/cm² で非常に多孔性だが 600° 以上で處理した結晶性の被覆では大部分が 0 spot/cm² であつた。次に 600~650° で處理した結晶性の被覆を有する試片について酸及び食鹽水に對する腐蝕試験を行つた。酸は 10% HCl, 10% H₂SO₄, 10% HNO₃ をとり、常溫で 2 時間及び 12 時間浸漬してその際の重量減少を調べた。Fig. 6 には被覆の厚さと重量減少の關係を示した。酸に對する耐蝕性は HCl に對して最も強く次に H₂SO₄ で、HNO₃ に對しては被覆そのものが侵されるので何ら防蝕効果はない。HCl に浸漬したものは 12 時間で極く僅か薄紫色に變色する。この際發生する氣體は水素であるが Sb が侵されるのではなく被覆の小孔を通して鐵の地金が侵されるのであろう。被覆の厚さが厚い程防蝕性が大きいというのは、厚さが増すと孔が少なくなるためで上の事實を證明するものである。それにしても 12 時間で僅か 1 mg/cm² 程の減少だから防蝕効果は大きいといわねばならない。H₂SO₄ に浸漬したものは光澤はあまり變らないが氣體の發生は HCl より多く、減少量も 12 時間で

4 mg/cm² という大ききで被覆による効果もあまりない。これは處理中に Zn がいくらか附着するためであらう。

Fig. 6 Thickness of Coating-Weight Loss by Dipping in 10 % Acids.

HNO₃ に浸漬すると Sb そのものが侵されて次のような反應で水素を發生し硝酸アンチモンを生ずる。

2 時間後に被覆は灰黒色に變色し、5 時間後には被覆の孔から液が鐵の地肌に滲入し、鐵地金と Sb 被覆の間が侵され被覆の脱落が始まり、防蝕効果を測定する意味がないので中止した。2% 食鹽水に對する耐蝕試験の結果は Fig. 7 に示す通りである。酸に對するような急激な變化

Fig. 7 Dipping Time in 2 % NaCl Solution-Weight Loss.

はないが長時間浸漬すると徐々に腐蝕される。この腐蝕は Sb そのものだけの腐蝕ではなく、腐蝕が試片の平面部からは起らず、常に稜線あるいは角から起ることから考えると被覆の孔またはひび割れから食鹽水が浸入し、その結果生ずる局部電池の作用による腐蝕であると考えられる。Sb は Fe より Noble なので食鹽水中では Zn のような保護作用は全くないらしい。従つて腐蝕度は被覆の厚さより處理温度により多く依存し、處理温度の高いもの程耐蝕性が強い。これは温度が高いと被覆面の Sb がよく熔け合

つて孔が少なくなるためである。500° で処理したものが鐵のみのものより一層腐蝕され易いのは、被覆が多孔なため Sb の附着が却つて腐蝕を促進するためである。700° 以上で処理したものはかなりの耐蝕性を示すが孔がある限り徐々に侵されて行く。大氣中における腐蝕は殆んどなく、100 日を経過しても金屬光澤は變らず、重量の減少も全くない。

IV. 結 言

この研究の結果、Sb の金屬性被覆が特殊な高温擴散法で作事得ること及びその被覆の有する性質が判つた。すなわちその方法とは容積比で粉末 Sb 30 %, ZnO 30 %, C 30 %, Na_2CO_3 10 % の混合粉末中に被覆すべき鐵の試片を埋めて、550~650° の温度で 30~60 分間加熱するので、被

覆は Sb 粉末の固體擴散と蒸氣の滲透によつて作られるのである。この際できる被覆は Fe を僅か含む Sb の層と金屬間化合物 FeSb , FeSb_2 を主とする層の 2 層から成るが、後者は 600° 以下で處理する時はでき難い。一般に被覆層の厚さは加熱温度の上昇、處理時間の経過に伴つて増加する。化合物から成る層は被覆の密着性に深い關係をもち、これが薄い間は密着性よく厚くなると却つて悪くなる。耐蝕性は稀 HCl, 稀 H_2SO_4 には相當強く、食鹽水に對してもかなり強い。また大氣中では殆んど變化が認められない。この被覆の欠點は Sb が Fe より noble なため保護作用がないことと、比較的もろく厚くなると衝撃に對して弱くなることである。終りに種々御懇切な御教示を賜つた埼玉大學文理學部近藤研二先生並びに城戸英彦氏に對して心から感謝の意を表する。