アルミニウム被覆鋼に関する研究 (第4報)

アルミニウム被覆鋼板における
Pinhole と Aluminum Oxide について*

嵯 峨 卓 郎** 宮 川 大 海**

Takuro Saga and Ohmi Miyakawa: Study on Aluminum Coated Steel (4th Report). Relation between the Pinholes in Aluminum Coated Steel Sheet and Alumina. The prevention of porosity in hot dipped aluminum coating on the steel sheet is of great importance since in many environments steel is anodic to aluminum and will corrode at an accelerated rate at any discontinuity in the coating. The occurrence of pinholes may be caused either by the character or cleanness of the steel surface, or by factors associated with the aluminum bath. The origins of pinholes to be associated with the aluminum bath have been investigated in this report and the following results are obtained: (1) Among the factors which may lead to pinholes, aluminum oxide on the aluminum bath has a very remarked effect. (2) Aluminum oxide is dissolved gradually with an addition of fluoride (NaF-AlF₃ system) to the flux and the great improvement of surface appearance is attained with an addition of about 20% of fluoride. (3) Occurrence of pinholes decreases with the decreasing quantity of aluminum oxide using the same flux in the same quantity. (4) The porosity decreases with an increase of the dipping time. The appearance of the coating is also improved by the shaking of the sheet in the aluminum bath. (5) In the presence of the flux, no accelerated rate of the diffusion of aluminum to the base metal is observed.

(Received June 20, 1956)

I. 緒 言

Al 被覆鋼板における pinhole は耐蝕性および耐熱性を害する最大の因子の一つであるが、従来その成因および除去法について系統的な研究は殆んどないようである。pinhole の成因は Al 浴と鋼板の両者にあると考えられるが、本研究は pinhole と Al 浴の欠陥、主として Al oxide との関係について系統的に検討したものである。

II. 実験方法

1. 試料および浸漬方法について

試料は第1報⁽¹⁾と同様の薄鋼板でその大きさは約 65×40

×0.6 mm である。これは磨き鋼板で錆その他の欠陥は殆んどないが、なお 0.4~0.6 程度のエメリーペーパーで充分こすりさらに充分脱脂した。Al は 99.7% の純度でニクロム 爐中におかれた内径約 60 mm のアルミナ質の坩堝で約 120 mm の深さまで溶解した。本研究では Al 浴上に flux をうかせこれを通して試料を Al 浴中へ浸漬する方法について主として検討したが、充分豫熱した新しい地金を用いたので Al 浴中のガス、oxide またその他の機械的介在物の影響は殆んどないと考えられる。また 750° の浸漬温度で一定量 (50 g) の flux を投入したが、この時の Al 浴上の Al oxide の量を常に一定にするよう留意した。浸漬枚数は一度に 20 枚程度を限度とし Al 浴の Fe による汚れをさけた。また試料は浸漬時に Al 浴中に静かに保持しあるいは約 3 回/sec の割合で坩堝一杯に振りうごか

** 東京都立大学工学部

* 1956 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 嵯峨, 宮川, 本誌, 19(1955), 404.

した。試料の Al 溶よりの引上速度は約 30 cm/sec である。

2. 使用 flux について

まず KCl と NaCl を等量(略々共晶組成)に混ぜた flux を用いたが、これらは共に化学的に安定で(吸湿性少し)溶けた時の流動性良く且つ廉價であり、しかもこれら以外にはかゝる塩化物は少ない。溶融點は約 667° である。しかしこの flux は後述のように Al oxide の溶解能力が殆んどないため、これに NaF-AlF₃ 系の弗化物を最高 30% まです添加した。Fig. 1 はこの系の状態圖で周知のように

Fig. 1 NaF-AlF₃ system.

この溶解度は AlF₃ の増加と共に減少すると報告されているが⁽²⁾, 本研究では Cryolite および溶融點が極めて低いこと (685°) に着目して NaF 36%, AlF₃ 64% の共晶組成の弗化物を用いた。Table 1 に使用 flux を表示したが

Table 1 Chemical composition of flux.

A flux			
KCl	NaCl	NaF 36%, AlF ₃ 64%	Melting point
46 %	46 %	8 %	654°
43	43	14	646
40	40	20	639
35	35	30	631
25	25	50	580
0	0	100	685

B flux			
KCl	NaCl	NaF 60%, AlF ₃ 40%	Melting point
46 %	46 %	8 %	662°
43	43	14	658
40	40	20	651
35	35	30	650

被覆をうるための最短浸漬時間に關聯して重要である。

3. pinhole の定量的測定法

pinhole の量を定量的に比較するには第 3 報⁽³⁾と同様に

(2) Fedotieff, Iljinsky, Z. anorg. Chem., (1923), 129, 93.

(3) 嵯峨, 宮川, 本誌, 20(1956), 184

硝酸溶液中へ浸漬して腐蝕減量 (mg/cm²) をはかつた。

本研究では 20° の 25 % 硝酸溶液中に 1 hr 浸漬した。また試料は同一條件で 2 枚づつ Al 被覆を行い腐蝕減量はこれらの平均をとつた。

III. 實驗結果とその考察

1. pinhole の成因としての Al oxide について

まず試料を flux を全く用いないで Al 浴中へ挿入すると Al 浴上の酸化膜が試料の両面にまきこまれて Al 被覆されない部分が可成り廣範圍に生ずる。浸漬直前に酸化膜をかきよせて浸漬し、また Al 浴中で試料をふるることによって被覆状態は可成り改善される。次に Al 浴上に KCl-NaCl のみの flux を投入するとこれはすぐ溶けて透明な液となり、酸化膜はやゝ細かくなるが、ほとんど溶けずに Al 浴上をおもつていることが觀察される。この flux を通して試料を浸漬しても被覆状態はよくないが Photo. 1 (a) のように浸漬時間の増加および試料をふるることにより可成りの改善をみる。

次に A flux (8 % 弗化物) を用いると酸化膜は一部溶解してその量を減じ薄片ないし粒状となる。Fig. 2 および Photo. 1 (b) のようにこの程度の弗化物の添加ではまだ相當量の pinhole があるが、浸漬時間の増加は顯著に pinhole の量を減ずる。また試料を Al 浴中でふることも同様可成りの効果がある。これらは共に試料表面に付着した Al oxide の微粒がとり去られる機会がより多くなるためと考えられる。弗化物の量が 20 % 程度にふえると pinhole は極めて少くなり 10 sec 程度以上の浸漬時間では浸漬時間の影響はみられない。また試料をふることによる差も殆んどない。弗化物を 30 % にふやすと pinhole はなお極くわずかに減少の傾向にあるが (Fig. 2), 浸漬時間が 10 sec 程度以上では殆んど差はみられない。A flux では弗化物の溶融點が低いから添加量を 30 % あるいはこれ以上にふやしても B flux のようにとききらずに粘度を増す傾向は少い。さらに弗化物のみが Al oxide の溶解能力をもつことから弗化物のみを flux として用いた結果, pinhole は殆んどないが揮發性が強いことと、試料を Al 浴からひき上げたとき溶融 flux が部分的に黒く固着してとり去りにくく不都合であつた。また Fig. 2 に純 Al (99.7%) そのものゝ腐蝕減量 (0.065 mg/cm²) を鎖線で示した。

次に B flux の場合も A flux と大體同様の傾向であるが (Fig. 3), pinhole の量は弗化物を 30 % 程度加えても粘度をますのみで 20 % 程度の場合と變りなく、2 sec 程度の浸漬時間では却つて pinhole は多くなる。Photo. 2 は 1 sec 浸漬の場合の表面状態で (a) は A flux (弗化物 20 %), (b) は B flux (弗化物 20 %) また (c) は B flux (弗化物 30 %) を使用した。flux の溶融點および粘度のわずかの差の影響がよくあらわれている。

また Photo. 3 は KCl-NaCl flux を用いて 30 sec 浸漬のもので (a) は Al 浴から引上げたまゝのもの、(b) は充

Photo.1 Showing the appearance of aluminum coated steel sheet. (×1×3/5)

(a) KCl-NaCl flux	(b) A flux (8% fluoride)
(c) A flux (14% fluoride)	(d) A flux (20% fluoride)
1. 5 sec dip	2. 5 sec dip, shook in plating bath
5. 30 sec dip	4. 30 sec dip, shook in plating bath

分洗滌したものである。これより pinhole の成因は Al 溶上の未溶の Al oxide であるという前述の推論が確かめられた。

さらに添加弗化物としては NaF と Cryolite の共晶すなわち NaF 76%, AlF_3 24% が考えられ (Fig 1), alumina の溶解度は良好であるといわれるが⁽²⁾これにつら

ては定量的の実験は行わなかつた。しかし表面状態の観察によると pinhole をなくするにはやはり 20% 程度の添加が必要のようである。

2. pinhole と Al oxide の量との関係

次に flux 投入前に Al 溶上の A oxide を出来るだけとり除いて行つた実験結果が Fig. 4 である。前述の実験では Al 浴は浸漬温度になるまで可成り長時間高温に加熱されるため、あつて粗な酸化膜でおおわれているが、これを取り除くことにより圖の如く顯著に pinhole を減少させる。さらに Al oxide を故意に投入添加しまたは Al oxide の量は一定にして flux の量をかえることも試み、いずれも定性的には前述の結論をうらづけることができた。しかし flux の量を 30 g 程度に減ずると Al 溶上に Al の露出部分が生じて嚴密には実験中に Al oxide の量がふえることとなり、また flux の量をあまり増すとこれによつて試料表面の Al 層が洗われる結果となる。pinhole の原因については連続使用の結果 flux 中に生じた塩基性の分解生成物 (たとえば ZnCl_2 などの存在による) が銅板に付着するためとの報告⁽⁴⁾もあるが、 ZnCl_2 を含まぬ新しい flux によつても pinhole の出来ることは前述の如くである。なお Al 浴中に含まれる Fe-Al 合金の微粒や酸化物は表面 Al 層について小突起を生ずるが pinhole の原因にはならない。これについては Galvanizing にも同様の報告がある⁽⁵⁾。

3. flux の作用について

flux の主な作用は Al 浴の酸化を防ぎ Al oxide を溶解すること、また試料表面を清浄化することなどである。flux の清浄作用は續報で詳論するように Fe の酸化物などに對して可成り強く、しかも KCl-NaCl flux にはこの作用は殆んどなく弗化物の添加が必要である。このことは充分清浄化された試料表面にも極

めて薄い酸化膜が存在することと關聯して、こゝに一つの疑問が生ずる。すなわち flux 中への弗化物の添加によ

(4) M. L. Hughes, D. P. Moses, Metallurgia, Sept. 1953.

(5) Hot Dip Galvanizing, Edited Proc. of the 3rd International Gal Conference, (1954), Oxford, p. 41.

る pinhole の減少は flux の Al oxide の溶解能力の増加

Fig. 2 Relation between weight loss and dipping time using A flux.

Fig. 3 Relation between weight loss and dipping time using B flux.

Photo. 2 Showing the appearance of aluminum coated steel sheet using various fluxes, dipping time 1 sec. ($\times 1 \times 3/5$)

ない Al 被覆の合金層厚さは, flux を用いた場合と大差な

の結果といふより, むしろ flux の試料に対する清浄作用の増大に歸せるべきではないか, そこで flux を用いず Al oxide をかきつけて浸漬した時の合金層の厚さを調べた結果が Photo. 4 で浸漬時間は 30 sec (試料ふらず) である. これにより flux を用いなくても Al oxide によって妨げられ

Fig. 4 Effect of decrease of alumina quantity on bath.

いことが判る. このように試料表面の眼にみえない酸化膜は何ら障害とならぬのみか, 400° に 2 min 程度加熱された紫色ないし青色の酸化膜をもつ試料でさえ, 1 min 程度の浸漬で flux を用いずとも合金層を生じうることが観察された. さらにこのことからこれら flux は Al の擴散に對する促進作用は殆んどもないことが判る.

4. flux の組成について

Al および Al 合金の溶解に用いる flux は従来種々の組成のものがあげられているが⁽⁶⁾, これらは例外なく各種塩化物および弗化物の混合物である. このうち塩化物は脱ガスのためまたは揮發や分解によつて機械的に夾雜物を除くのに有効であり, 弗化物は Al oxide の溶解除去に有効であろう. 従つて本質的にはこれらをそのまま Al 被覆のため

(6) たとえば A. Zeerleder, *Technologie des Aluminiums und Seiner Legierung*, (1949), 117.

に Al 浴上にうかして用いることができる。しかしすでに述べた如く Al 浴上の oxide に對する溶解能力は pinhole の發生に密接に關聯するため最も重要であり、鋼板に對する清淨能力も不可欠である。さらに熔融點および流動性も短時間の浸漬にはゆるがせに出来ない。弗化物としては前記 NaF-AlF₃ 系がよいようであるが、添加塩化物は種類が多い。LiCl の添加は熔融點を下げるために極めて有効であるが極めて吸濕性で高價である。ZnCl₂ や AlCl₃ の添加も有効であろうが上述の如き浸漬法では白煙を上げて氣化してまずい。CaCl₂ は吸濕性でとけた時の粘度が大である。また ZnCl₂, MgCl₂, CuCl₂ などの金屬塩化物の使用はこれらの金屬が Al 浴中に入つて不都合である⁽⁷⁾。flux の純度も問題であるが本研究ではすべて試藥一級品を用いた。

(7) 五十嵐, 輕合金造塊法, 4. 西村, 水旺會誌, 8 (1934), 379.

IV. 結 言

(1) 鋼板が充分清淨ならば pinhole の主な成因は Al 浴上の Al oxide である。

(2) flux 中へ弗化物 (NaF-AlF₃ 系) を添加すると Al oxide は次第に減少し約 20 % の添加により pinhole は殆んどなくなる。

(3) 同質同量の flux では pinhole は Al oxide が多い程多い。

(4) pinhole は浸漬時間の長い程少く, また試料を Al 浴中でふるることにより減少する。

(5) 鋼板を熔融 flux 中で豫熱して Al 浴にうつせば鋼板表面への Al oxide の付着は妨げられ, flux の如何にかゝらず pinhole は殆んどない。

(6) flux は Al の擴散を促進する作用は殆んどもない。終りに臨み本研究中終始有益なる御助言を頂いた東京工大森永卓一教授に深謝いたします。