溶融鉛メッキにおける試料の焼鈍効果と炭素含有量の影響について*

上田 益造** 関 文男** 細川 一夫**

Masuzo Ueda, Fumio Seki and Kazuo Hosokawa: Effects of Annealing and Carbon Contents on the Hot Dipped Lead Coating on Steel. The lead adherence to the specimens which were previously annealed to eliminate the internal strain, relating to the effects of the grain size, structure and carbon contents, was studied. The following results were obtained.

(1) As lead diffuses into grain boundaries of the specimens lead coating on ferrite is possible. The specimen SPC-3 normalized at 950°C for 30 min yields heavy adherent coating. But the specimen annealed at 750°C for 30 min has inferior coating to the raw material because of the coarse grain.

(2) Lead adheres to the pearlite and the spheroidized cementite in steel and to the graphite in plane cast iron. Accordingly, the adherence increases in the order of ferrite → hypo-eutectoid steel → eutectoid steel → hyper-eutectoid steel → cast iron, and the coating thickness increases with the carbon content.

(3) The coating on steel containing Mn and Si and on 13-Cr stainless steel is possible. In this case, it appears that the intermediate layer is formed.

(4) Lead cannot adhere to the oxide film and the decarburized layer in the specimen. The existence of inclusions, blow holes and lattice defects seems to make lead coating possible.

(Received August 14, 1964)

I. 緒 言

すでに述べたごとく⁽¹⁾⁽²⁾ 溶融鉛メッキした被覆面をわずかに傾斜させて研磨し金属顕微鏡により観察すると、鉛は網目状に付着し鉄の結晶粒界に拡散するごとく考えられる。ただしこれは表面の極めて薄い層においてのことであつて、直角断面からは被覆された鉛層と鉄素地の間には明瞭なる一線を画し、中間層の存在は認められない。しかしながら、わずかにしる鉛が鉄の結晶粒界へ拡散するものとするれば、焼鈍により結晶粒の大きさを調整することにより当然鉛の付着量に影響するであろうし、また鋼の結晶粒界にはパーライトが析出することから、鉛がもしパーライト地へ付着するものとするれば炭素の含有量にしたがつて鉛の付着量も増加することが考えられる。これらの問題を解決するため各加熱温度における試料の加工歪の回復、再結晶、結晶成長、酸化、脱炭現象などの経時的变化から焼鈍温度と鉛付着性の関係、炭素含有量と鉛被覆性について実験を行なつた。

II. 試料作成と実験方法

焼鈍効果の影響を調べるために試料としては SPC-3, $t=0.5$ mm を用い、圧延による異方性を考慮して 20×30 mm の矩形とした。炭素含有量の影響を調べるためには、炭素含有量の異なる鋼を直径約 35 mmφ の棒材に鋳込み、

平面研削盤を用い、WA 60 K 砥石で 30 mmφ, $t=2.45$ mm に仕上げたものを供試材とした。鉛は鉛地金特種、フラックスは市販の塩化亜鉛、塩化第一錫(結晶水を含む)一級である。試料の形状を Fig. 1 に、組成を Table 1, 2, 3 に示す。加熱温度は 350°, 400°, 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 700°, 750°, 800°, 850°, 900°, 950°, 1200°C, 加熱時間は 5, 30, 60 min および 3, 5 hr をえらんだ。

Fig. 1 Shape and dimension of specimens.

試料は予め 10 wt% NaOH 70°C 10 min 脱脂, 15 wt% H₂SO₄ 70°C 2.0~2.5 min, 10 wt% HCl 常温 0.3~1.0 min

Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	Chemical analysis (%)				
	C	Si	Mn	P	S
SPC-3	0.07	0.01	0.34	0.010	0.015

酸洗後各加熱温度における大気中の酸化増量を熱天秤により測定するとともに高温大気中および鉛浴中における酸化の状態、試料の圧延方向(30 mm 方向)、縦断面(30 mm 断面)、横断面(20 mm 断面)の再結晶および脱炭などについて観察した。溶融鉛メッキを実施する場合には再び前記のとき前処理を施した後 ZnCl₂-10 wt% SnCl₂·2 H₂O 溶融

** 金沢大学工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, Kanazawa University, Kanazawa)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表

(1) 上田: 金属表面技術, Vol. 5 No. 5 (1954), 172.

(2) 上田: 金属表面技術便覧 (1963).

中に数秒処理して鉛浴 400°C 中に 1 min 浸漬した。静かに引上げるときは付着した鉛は試料の下部に垂れ、また溶

III. 実験結果

Table 2 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	Chemical analysis (%)							
	Pb	Ag	Sb	Bi	Cu	Zn	Fe	As
E M K	99.9486	0.0032	0.0045	0.0420	—	—	0.0015	—

Table 3(a) Chemical composition of specimens.

Specimens No.	Chemical analysis (%)		
	C	Mn	Si
3	0.07	0.45	0.25
34	0.06	0.42	trace
58	0.10	0.44	0.27
80	0.16	0.42	0.30
110	0.35	0.69	0.30
128	0.53	0.76	0.30
155	0.62	0.51	0.27
165	0.71	0.71	0.29
188	0.80	0.75	0.30

Table 3(b) Chemical composition of specimens.

Specimen No.	Chemical analysis (%)		
	C	Mn	Si
9	0.08	0.44	0.26
43	0.11	0.42	0.24
45	0.15	0.46	0.26
100	0.23	0.44	0.28
95	0.32	0.44	0.26
115	0.44	0.47	0.27
142	0.61	0.47	0.25
182	0.82	0.41	0.28

滓も同時に混入して来るので、引上げ強く振つて余分の鉛を落とし、なるべく付着量のバラツキを少なくするようにした。

鉛付着量の測定には化学天秤を、鉛皮膜厚さの測定にはゲットの電磁微厚計を、脱炭量の測定には島津製発光分光分析装置を使用した。この他に炭素含有量の異なる 5 mmφ 線材 (組成は Table 4 に示す) について一端のみ鏡面に仕上げたものを全くフラックス処理せずに 750°C 鉛浴中に

Table 4 Chemical composition of specimens.

Specimen		Chemical analysis		
No.	Charge No.	C%	Mn%	Si%
R 12	NA 3472	0.07	0.36	trace
K 12	NA 3480	0.10	0.41	0.22
K 22	NA 3580	0.20	0.41	0.29
30 C	NB 3498	0.34	0.49	0.29
40 C	Z 7286	0.44	0.50	0.26
50 C	Y 7974	0.48	0.48	0.26
60 C	S 8485	0.63	0.49	0.29
70 C	D 833	0.78	0.48	0.27
80 C	T 2252	0.85	0.47	0.27

3 hr, 950°C 浴中に 30 min 浸漬して鉛の拡散と上記二者の関連性について検討した。

1. 試料の再結晶、酸化および脱炭について

溶融鉛メッキにおける鉛槽の温度は通常 360°C である。試料が 350°, 400°, 450°, 500°C 大気中における酸化増量を熱天秤によつて経時的に測定すると Fig. 2 のごとくお

Fig. 2 Scaling rate of specimens heated in air.

むね放物線則にしたがう。そして試料は次第に厚く、外部へ向つて酸化皮膜を形成して行くのであるが、表面の酸化皮膜を除去すると酸化はまた鋼の結晶粒界に沿うて、より深く内部へと拡散が進行することがわかる。Photo. 1 は

Photo. 1 Oxidation. (650°C 30 min)
SPC-3 nital etch (×200)

650°C, 30 min 大気中に加熱した場合の試料の傾斜断面で、酸素の拡散を窺知することができる。そして酸化した内層は多孔質である。

また試料は酸化と同時に表面の炭素も酸化のために取られて脱炭現象を伴うものである。もちろん鋼の酸化は炉内の雰囲気、温度、加熱時間、鋼の成分などにより支配さ

れるが 550°, 650°, 750°, 850°, 950°C 30 sec 大気中加熱した後、空冷した試料を島津製発光分光分析装置により炭素のスペクトルの黒化度が如何に減少するかを付属の読取式測微光度計にて測定した。Fig. 3 は加熱温度と炭素のスペクトル強度の関係を現わす。このようにして鋼の表面の炭素含有量が減少すれば内部の炭素が拡散して均一化しようとするが、脱炭速度が速いためにいわゆる脱炭層を形成する。Photo. 7 (c) (d) にはこれを見ることが出来る。

冷間圧延鋼板は繊維状組織を呈しかなりの内部応力を蓄積しており、いろいろの介在物も包蔵している。また一次組織である鑄造の不平衡組織や不純物の影響も見られる。そして 350°C では 5 hr 保持しても結晶粒の成長は認められないが、400°C 30 min で焼鈍効果が現われ、加工歪の回復、再結晶が始まり、600°C 30 min では Equiaxial に戻る。750°C 30 min 加熱では飛躍的に結晶粒は粗大となり、900°C 30 min では標準化する。さらに温度を上げると再び結晶は粗大化し、1200°C 5 hr では結晶粒の離間、燃焼が一部に見られた。かくして温度が高くなるにつれて歪の回復、核発生、再結晶、結晶粒の成長の過程が進行すると同時に鑄造の不平衡組織であった過飽和のフェライト中からパーライトが析出し、不純物もまた結晶粒界に集まり、950°C 30 min では方向性を持たない微細な組織となり、パーライトおよび不純物がこれを取りまいた状態になる。また高温になればセメントライトは球状化する。Photo. 2 1200°C はその一例である。

2. 焼鈍温度と鉛付着性について

Photo. 2 (a) は上から素材 550°, 650°, 750°, 850°, 950°C それぞれ 30 min, 1200°C 5 hr 加熱した後空冷した鉛メッキ前の結晶粒の大きさを示し、加熱温度が高くなれば酸化や脱炭

Fig. 3 Influence of the annealing temperature on decarburization of steel estimated by spectral analysis.

の速さも倍加されることが III-1 から予想されるが、再度の酸洗により酸化皮膜は完全に除去されており、脱炭層

as rolled

550°C
(30 min. A.C.)

650°C
(30 min. A.C.)

750°C
(30 min. A.C.)

850°C
(30 min. A.C.)

950°C
(30 min. A.C.)

1200°C
(5 hr. A.C.)

(a) as annealed

(b) coated lead

Photo. 2 Microstructures of annealed steels at several temperature and surface of coated lead on it. (nital etch $\times 200$)

のみはそのまま残留している。Photo. 2 (b) はこれらの試料に鉛被覆を行ない、わずかに傾斜させて研磨した鉄と鉛の境界付近の金属顕微鏡写真である。Fig. 4 は焼鈍温度と鉛皮膜厚さの関係からみたものである。白丸は表面、黒丸

は裏面の測定値を示す。鉛付着量は試料が小さいために引上げの際に付着するスラッグなどに大きく影響してバラツ

Fig.4 Relation between annealing temperature and thickness of coated lead on steel.

きも大きい。皮膜厚はこの点被覆性のある程度正確に提示するものと思われる。すなわち Fig.4 によれば素材の場合よりも 550°, 650°, 750°C と次第に薄くなり、結晶粒が粗大化する 750°C では極小となり 850°, 950°C と増加して焼準化された 950°C では極大となった。そして 1200°C では再び低くなる。しかしこの場合の厚さは素材の場合のそれよりも厚い。この結果は結晶粒の大きさにかなりよく一致することがわかる。また Photo.2 (b) から鉛は主として結晶粒界に付着することが認められる。詳細に観察すれば結晶粒界が鉛の拡散のために太く明瞭になっており、また粒界のパーライトの地や球状化したセメンタイトの上部に乗りかかり、その拡がりは地とは必ずしも一致しないが、ある程度の拡がりをもった付着をする。α 粒内にはほとんど付着はしない。しかし粒内には不純物、介在物、欠陥、気孔などが存在すれば鉛はこれらにも付着するようである。そして一旦これらに鉛の一部が付着すれば、鉛はこれを核として結晶が成長して行くものと考えられる。この際浸漬中における試料の酸化、脱炭についても当然考慮すべきであるが、酸化皮膜や脱炭したフェライト地には鉛は付着しない。ただし酸化皮膜の剥離やピット、脱炭層の空隙が存在する場合にはこれらは鉛付着の足場となり得る。

3. 炭素含有量と鉛付着性について

III-2 から鉛は主として鋼の結晶粒界へ拡散し、そのため鉛付着量、皮膜厚は結晶粒の大きさすなわち粒界の表面積に一致することを見出した。この際鉛は結晶粒界に析出したパーライト地にもよく付着することから、0.06~0.8 wt% C 炭素鋼に対して鉛被覆を行ない、炭素含有量と鉛

付着性について検討した。Photo.3 (a) は鉛被覆前の試料の組織を示す。铸造のままのいわゆるウイドマンスタテン組織を呈し、オーステナイトの結晶粒が著しく粗大化し、フェライトは粒界の他にオーステナイト粒の劈開面に沿うて板状に析出している。白地はフェライト、黒い部分はパーライトである。炭素含有量と鉛付着量からはバラツキが多く何ら傾向を見出すことは出来なかつた。

Fig.5 は炭素含有量と鉛皮膜厚の関係を示す。図から明らかなごとく炭素含有量の増加とともに皮膜厚さも増加する。

Photo.3(b) はこれらの試料に鉛被覆した鉄-鉛境界層近傍の金属顕微鏡写真である。写真からも判る通り、鉛はフェライトにはほとんど付着せず、パーライト地に付着することが認められる。そして炭素含有量が多くなればパーライトも増加するから、鉛は緻密に付着して来る。ただし Table 3(a) の試料は炭素含有量とともに Mn 量も増加し、Mn は Pb⁽³⁾ と鉛側に接近して共晶点を有し、95 wt% Pb に偏晶点を有するから、鉛付着量の増加はマンガン量に影響することも考えられる。それ故 Mn, Si 量を一定にした Table 3(b) のごとく試料について再び実験した結果全く同様の結果を得たので、マンガンや珪素の影響によるものではないことが明白となった。

13 Cr ステンレスに対して鉛被覆を行なつたところ完全な鉛皮膜が得られた。被覆面を Photo. 4 に示す。この場合直角断面からは中間層が形成されるように思われる。これは鉛とニッケルの結合によるものであろう。また熔融鉛メッキは純鉄や鋳鉄に対しても可能なること⁽⁴⁾を述べたが、純鉄や鋳鉄面への鉛付着状態を観察するに純鉄は Photo.5 (a) のごとく主として鉄の結晶粒界への拡散であり、普通鋳鉄は Photo.5 (b) のごとく主としてパーライト地 (白地) への付着であつて、黒鉛 (黒色ひげ状) へも選択的に一部付着することが認められる。

4. フラックス処理せず鉛浴に浸漬した場合の鉛の拡散

鋼は高温大気中において酸化すると同じく鉛浴中においてもある程度酸化するものである。前処理した試料は鉛浴中で表面に青い酸化皮膜が生じ、鉛浴の温度と時間によってかなり厚くなる。Photo.6 (a) は 500°C, 30 min 大気中における圧延面の傾斜断面の組織を、Photo.6 (b) は同じく 500°C, 30 min 鉛浴中のそれを示した。この場合鉛浴中で加熱したものは大気中における単純なる酸素の拡散とはその様相を異にしている。すなわち、鉛浴加熱した場合は結晶粒界が大気中加熱の場合よりも太く明瞭になっていて、酸化と同時に鉛が粒界に拡散するのではないかと思われる。

炭素含有量の異なる 5 mmφ 線材を長さ約 30 mm に切断し、一端を鏡面に仕上げて全くフラックス処理をせず鉛浴に浸漬して浮上らぬように上からこれを押えて置い

(3) Hansen: Constitution of Binary Alloys.

(4) 上田: 金属表面技術, Vol.9 No.2(1958), 37.

た。鉛浴温度保持時間は 750°C 3 hr, 950°C 30 min の二通りである。750°C は結晶が粗大化し焼鈍温度からは鉛が最

も付着しがたい状態であり、950°C は焼準化されて最も付着が良好な状態である。その結果 950°C の場合も 750°C の場合も鏡面仕上げした面の大部分には鉛が付着して来た。鉛の付着していない部分は、いわゆる「ヤケ」を起して暗紫色に変じていたが良好なる平滑度を保っていた。付着した鉛を機械的に剥離した面を Photo.7 (a) に示す。鉄面に凹凸が現われ凹部は鉛に侵食されたごとく見える。また機械的にも剥離しない箇所を軽く研磨して検鏡すると鉛は鉄の結晶粒界、またはパーライト地に付着していることが Photo.7 (b) から知られる。この場合は腐食させないでも Photo.7 (b) のごとく粒界が明瞭に現われる。(c) は 0.2 wt% C 鋼, 950°C 30 min の酸化皮膜と脱炭層を示す。鉛は酸化皮膜には全く付着せず、脱炭されたフェライトの部分にも付着しない。付着は酸化皮膜と脱炭層の境界または結晶粒界であることが判る。(d) は 0.07 wt% C 鋼 950°C 30 min における脱炭層を示し、バンドがフェライトの柱状に発達した脱炭層には鉛は全く付着しない例である。(e) は 0.2 wt% C 鋼 750°C 3 hr 脱炭された表面の結晶粒界への鉛の拡散を、(f) は 0.07 wt% C 鋼 750°C 3 hr の鉛の核形成の一例を示した。

IV. 考 察

Tammann や Oelsen⁽³⁾ は磁気分析から鉄は鉛に $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ wt% の溶解度があると報告しているし、鉛が鉄の結晶粒界へ拡散するという事実は認められてもよいと考える。それ故標準化された微細な結晶粒のときに最高の付着量となり、加工歪が残存し、組織の不均一な状態や粒が粗大化し粒界の表面積が減少した状態では鉛は拡散しがたいわけであるから、付着量も減少するものと考えられる。しかし 1200°C 5 hr 焼鈍した試料が結晶粒が極めて粗大化し、酸化、脱炭、燃焼などが相当進んだ状態にもかかわらず、付着量は素材の場合よりも幾分高いのは、恐らく酸化、脱炭、結晶粒の離間などによる空隙、欠陥、ピットへの鉛の侵入によるものであろう。また鉛付着は炭素含有量に影響することも明瞭である。

鉛はフェライトには付着せずパーライトの地に付着する。パーライトはフェライトとセメンタイトの層状組織であつてセメンタイトが球状化すると球状化したセメンタイトに付着した。また鑄鉄の場合のごとく黒鉛が析出すると黒鉛にも結びつきやすいことが認められた。もちろん鉛が直接炭素と結合することもあり得る⁽⁵⁾。鉛は酸化して PbO とな

(a) as cast (b) coated lead

Photo.3 Microstructures of varied carbon steels as cast and surface of coated lead on it. (nital etch $\times 200$)

(5) O. Ruff and B. Bergdahl: Z. anorg. Chem., 106 (1919), 91.

り鋼中の炭素と結合して CO となることも考えられる。たとえば鉛被覆した面は腐食しがたいのは表面の炭素が PbO

溶融鉛メッキにおける鉛付着は試料の焼鈍、炭素含有量などの影響から鉛は鉄の結晶粒界に拡散し、また鉛と炭素

Fig. 5 Relation between carbon content and thickness of coated lead.

と結合してフェライトの地が多くなつたためであり、鉄鋼のとくに鉛表面と接する側壁が甚だしく食われる現象もこうした反応が起る可能性を暗示している。

果して鉛は炭素と結合するか、セメントタイトと複炭化物を作るものか今後に残された問題である。ただし炭素含有量の影響に関する実験は焼準化を行なうべきであつた。マンガン、珪素、クロムについて一応検討したが、量的関係やその他の元素の影響についても考慮する必要がある。介在物、空隙、気孔などは表面アラサ⁽⁶⁾とも関連して来るものであつて、これらは粘性⁽⁷⁾の小さくなつた鉛の侵入する足場となり、投錨効果を現わすものとする。酸化および脱炭された表面は多孔質で鉛付着の足場となり得るが、鉛浴浸漬中における試料の酸化および脱炭は鉛の付着を阻害する。

V. 結 論

- (6) 上田：金属表面技術, Vol. 9, No. 2 (1958).
 (7) 上田, 関, 梅田, 細川：本誌, 26 (1962), 623.

Photo. 4 Microstructure of Fe-Pb layer when coated lead on 13-Cr stainless steel. (nital etch ×200)

との結合に起因すると結論される。それ故純鉄に対しても被覆は可能であり、焼鈍により結晶粒の大きさおよびその組織を調整すれば鉛の付着量、皮膜厚を増加することが出来る。すなわち 750°C 30 min の焼鈍では結晶粒が粗大化するため素材のままよりも悪く、950°C 30 min の焼準

Photo. 5 Microstructures of Fe-Pb layer.
 (a) Lead coating on ferrite. (nital etch)
 (b) Lead coating on cast iron. (non etch) (×200)

(a) in air (b) in lead bath
 Photo. 6 Difference of specimens heated in air and lead bath at 500°C for 30 min. (nital etch ×200)

の場合は著しく鉛被覆性を改善することが出来る。また炭素含有量が多くなれば鉛はパーライト地や球状化したセメ

る。この際は中間層が形成されるように思われる。酸化皮膜や脱炭されたフェライトの地には鉛は付着しないが、試

Photo. 7 Microstructures of specimen after lead diffusion in lead bath at 750°, 950°C for 3 hr, 30 min.

ンタイトや铸铁中の黒鉛にも付着するから、純鉄→亜共析鋼→共析鋼→過共析鋼→普通铸铁の順に付着量も増加する。またマンガン、珪素を含有する鋼に対しても被覆が可能であり、13-Cr ステンレス鋼に対しても被覆が可能であ

料にこれらによつて生じたピットやあるいはまた介在物、空隙、気孔、内部欠陥などが存在すると、これらは鉛付着の足場となり得る。