溶融鉛メッキ鋼板における鉛の粒界浸透と酸化鉛の還元*

上 田 益 造**

Masuzo Ueda : Grain Boundary Impregnation with Lead and Deoxidization of PbO on a Steel Plate. This investigation was supplementarily carried out to clarify the adhesion mechanism of lead to iron in hot dip lead coating of steel.

The results obtained were as follows.

(1) By comparison with the surface roughness between a cast iron in the as-cast condition and that decarburized at 1000°C for 20 hr in mill scale, after grinding and pretreating to the same degree, the former was rougher than the latter. From this, lead seems to become rich in adhesion to a steel plate because of increasing the surface roughness with increasing carbon content.

(2) In spreading test, lead has poor adhesion to graphite, but steel with decreasing carbon content was increasingly wetted with lead.

(3) PbO is deoxidized by both iron and carbon. By PbO on the surface of a molten lead bath, the steel specimen is oxidized and consequently no lead is adhered to it. But, when PbO is deoxidized by carbon in steel, it can easily be coated with lead.

(4) When the steel specimen with a polished surface was coated with lead by electro plating and then heated in H₂ gass, the grain boundary impregnation with lead occurred. From this phenomena it is clear that the steel specimen has a finer grain as the more lead adheres to it.

(5) Steel and the (100) or (111) plane on a single crystal of iron were coated with lead by electroplating and then heated in the range 400°C to 850°C for 10 min to 9 hr duration in H₂ gass. But no diffusion layer between Pb and Fe was confirmed by X.M.A.

(Received April 12, 1971)

I. 緒 言

上田, 関, 細川⁽¹⁾は先に鉄鋼材に溶融鉛メッキする際, 鉛付着量はその素材の結晶粒度に逆比例し, 炭素含有量に正比例すると述べている. しかし元素鉛は粗しょうな鉄面に木の根の如く入り込むいわゆる投錨効果があるから, 彼らの如く前処理, フラックス処理を行なった後に鉛メッキした場合には, 前処理またはフラックス処理中に, 試料の結晶粒界やセメントタイトの部分が局部腐食を起こして, そこへ鉛が投錨的に侵入することが考えられる. また彼らは鏡面仕上げした試料を前処理, フラックス処理を一切施さず, 投錨効果が起こらない状態で, そのまま鉛浴に浸漬した場合にも鉛は不完全ながら付着し, 付着面を検鏡して見ると, かかる場合にも鉛は鉄の結晶粒界へ浸透し, パーライト地へ選択的に付着することを認めている. しかし, この場合も溶融鉛は大気中では酸化するから, 金属鉛としての浸透が酸化鉛の浸透かは明らかではない. また鉛は溶融状態においても C の溶解度は非常に小さく⁽²⁾, 鋼のパーライト地や鑄鉄の黒鉛の部分に選択的に付着する理由については解明されていない.

溶融鉛メッキの Fe と Pb の付着機構を解明する上に, 鉛が投錨効果のない状態においても, なお鉄の粒界へ浸透

するか否か, また含有炭素との関連を明らかにすることは, 一つの重要な手懸りを得ることになる. そこでこれらの問題について検討を行なった.

II. 実験方法

用いた試料は電解鉄, 冷間圧延鋼板, 低炭素鋼, 工具鋼 (SK 7), 普通鑄鉄および (100) または (111) 面を出した鉄の単結晶である.

金属鉛として粒界に浸透するか否かについては, 大気中では酸化の影響が避けられず, 浸漬の操作を行なうことは大気との完全な遮断にならないので, 冷間圧延鋼板または単結晶板をエメリー紙 0/6 まで研磨した後, 片面のみに鉛電気メッキを施し, H₂ 気流中で加熱した. 電解液の組成は塩基性炭酸鉛 300 g/L, ホウ酸 212 g/L, フッ化水素酸 480 g/L, ニカワ 0.2 g/L からなるホウフッ化塩浴で, 電流密度は 2.0 A/dm², 陽極には鉛板を用い, できるだけ厚メッキするため 6 hr 電着を行なった. 鉛メッキ後裏面に貼付けたビニールテープ, ボンドをきれいに落し, 密閉した石英管内へ水平に挿入し, ピロガロール, 濃硫酸, シリカゲル, PO₅ からなる洗浄装置に接続する. アスピレーターにて炉内および洗浄装置中の空気を完全に抜き, しかる後 H₂ ガスを送った. 炉内の温度が一定温度に達するまでには約 1 hr を要するが, その間の加熱は考慮に入れず, 一定温度に達してからの時間を以て加熱時間とした. 設定した温度は 400°~850°C, 加熱時間は 10 min~9 hr である. 一定時間加熱後は電源を切り, 鉛の融点以下になると H₂ の通気

** 金沢大学工学部 (Faculty of Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)

* 1971 年 3 月本会支部講演会 (新潟) に発表

(1) 上田, 関, 細川: 金属学会誌, **29** (1965), 144.

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

を止め、炉内を密閉しておいて常温に達してから試料を取出した。試料を検鏡したり、X.M.A. にて分析するためには、樹脂に埋めた後マイクロカッターで鉛皮膜の方向から切断し、なるべく細かいエメリー紙またはバフ(研摩剤 Al_2O_3) で研摩した後、ダイヤモンド・ペースト(D.P.)にて仕上げるようにした。これは試料の研摩は非常にむずかしく、柔らかい鉛皮膜中に SiO_2 , Al_2O_3 あるいは Fe などの研摩粉が埋め込まれ、またカッターの切断方向によっては鉄のかえりができるからである。

また炭素含有量の相違が前処理、フラックス処理にどのように影響してくるか、脱炭後の表面には空孔を生ずるか否かを調べるためには、普通鉄(as cast)をミルスケール中に埋めて $1000^\circ C$, 20 hr 加熱し、顕微鏡的にも十分脱炭されていることを確認した上で、この兩者につき比較を行った。炭素量と溶融鉛の濡れ易さを比較するためには、低炭素鋼、鉄、脱炭した鉄および黒鉛について、エメリー紙 0/6 まで研摩後、脱脂のため 15% NaOH 水溶液 $70^\circ \sim 80^\circ C$, 15 min, トリクロールエチレン溶液洗滌、煮沸水洗して $ZnCl_2$ 飽和水溶液に数 sec 浸漬した後、一定形状、一定重量の鉛粒 (5.3 mm ϕ , 高さ 3 mm, wt 約 0.74 g) をその上に載せて $400^\circ C$, 10 min 加熱した後取出して鉛の濡れ拡がり面積を測定した。炭素量が接着強度に如何なる影響を与えるかについて調べるためには軟鋼丸棒 35 mm ϕ または 35 mm ϕ に铸込んだ鉄を Fig.1 のごとき形状に仕

Fig.1 Shape and dimension of test piece for testing strength of spliced layer

上げ、一端をエメリー紙 0/6 まで研摩した後、濡れ拡がり試験の場合と同様、脱脂後 $ZnCl_2 + SnCl_2$ 水溶液に処理し、鉛粒 3 個を鼎状に配置するか、30 mm ϕ 円形に切った鉛板を載せてその上に他の試験片を重ね、 $400^\circ C$, 20 min 加熱して接合した後、ボルトを挿し込んで引張試験を行なった。PbO と鉄鋼材との反応を調べるためには、一酸化鉛 (Yellow) 試薬一級中に、一端のみエメリー紙 0/6 まで研摩した電解鉄、炭素鋼、普通鉄を埋め、アルミナをつぼにて加熱した。加熱温度は $400^\circ \sim 900^\circ C$ で加熱時間は 1~24 hr である。なお工具鋼 (SK 7) から佐藤⁽³⁾の方法により電解抽出した Fe_3C (X線回折により Fe_3C であることを確認)、または木炭粉末と共に加熱して如何なる反応が起こるかについても実験を行なった。

(3) 佐藤, 金子, 西沢: 金属学会誌, 19(1955), 336.

(4) 上田: 金属表面技術, 17(1966), 369.

III. 実験結果

1. 炭素含有量と前処理の影響

as cast 鉄とこれをミルスケール中で $1000^\circ C$, 20 hr 加熱脱炭した鉄とを同程度 (エメリー紙 0/6 まで) に研摩した後、その表面アラサを比較して見ると Fig.2(a), (b) の

Fig.2 Roughness of as-cast and decarburized cast iron after paper polishing and pretreatment (Degreased by 15% NaOH at $70^\circ \sim 80^\circ C$, 15 min, pickled by 15% H_2SO_4 at $70^\circ \sim 80^\circ C$, 10 min and 7% HCl at room-temp., 5 min)

上部の如く、後者は前者に比してその粗さは精である。これは興味ある現象であって、加熱温度が高温のため結晶粒の成長を伴い空孔が塞がれるのではないと思われる。なおその後 15% NaOH 水溶液 $70^\circ \sim 80^\circ C$, 15 min, 15% H_2SO_4 水溶液 $70^\circ \sim 80^\circ C$, 10 min, 7% HCl 水溶液常温にて 5 min 前処理し、煮沸水洗後 3% NaCN 水溶液にて脱 Smutt して乾燥、その表面アラサを測定して見ると同図 (a), (b) の下部の如く、as cast 鉄は Smutt を多く生じ、表面が相当ひどく荒されることがわかる。

これは水溶液フラックス中にて処理した場合にも、分離した HCl の影響によって、高濃度になるほど pH は低く、処理温度が高くなるほど pH は酸性側に移行する⁽⁴⁾から、鋼材の表面を溶解して、その清浄化に役立つと同時に鋼の表面を粗くし、これが鉛の投錨効果を助けることが十分に考えられる。

2. 酸化鉛の還元

電解鉄、炭素鋼、鉄を鏡面仕上げして投錨効果が起こらない状態で PbO 中に埋めて加熱すると、PbO の融点以下ではいずれの試料も大気中における酸化に比して、それほど大きな腐食を起こすとはいえないが、それでも単純な

る酸化には鉄の結晶粒界への酸素の滲透は認められないにもかかわらず、 PbO に埋めて加熱した場合には腐刻しなくても、 PbO が結晶粒界へ滲透することが明らかに認められた。Photo.1 および 2 は大気中または PbO 中に $600^{\circ}C$ 、24 hr 加熱した際の両者の相違を示した。 $850^{\circ}C$ 、3 hr 加熱した場合にも単純なる酸化には粒界へ酸素が侵入することは認められなかった。

しかして PbO の融点以上になると、鉄は著しく腐食してあたかも試料が溶解したかの如く細く瘦せて Photo.3 のように鉛が還元される。X線回折によって同定すると殆ん

Photo.1 Oxidation of pure iron (heated in air at $600^{\circ}C$ for 24hr, etched by nital) ($\times 400$)

Photo.2 Impregnation with lead in grain boundary of pure iron (heated in PbO at $600^{\circ}C$ for 24 hr, etched by nital) ($\times 400$)

Photo.3 Reduction of lead from PbO (at above m.p.)

ど純鉛のパターンに近いことがわかる。これは電解鉄でも起こり、炭素鋼、鋳鉄でも起こる。因みに PbO と木炭粉末とを混合して $850^{\circ}C$ 、1 hr 加熱すると純鉛が得られた。また電解抽出した Fe_3C と純鉛(粉末または粒状)とを混合して加熱すると、 $500^{\circ}C \sim 750^{\circ}C$ 、3 hr では Fe_3C が Pb 中に混在する組織を呈し、 $850^{\circ}C$ 、2 hr でも Fe_3C の粒子が見られ、複炭化物を形成することがない。ところが Fe_3C を PbO と共に加熱すると、 Fe_3C の量が多くなるほど Pb が還元された。すなわち PbO は鉄の酸化による還元のほか、鋼中の C による還元も起こり、還元された Pb が粒界へ入り込むものと考えられる。

3. 濡れ拡がり面積の比較

軟鋼板、as cast 鋳鉄、脱炭した鋳鉄および黒鉛板上での鉛粒の濡れ拡がり面積を比較して見ると Table 1 のようである。すなわち黒鉛板には鉛は全く付着せず、ガラス上の水銀の如く転がる。しかし脱炭した鋳鉄には最も大きく濡れ拡がり、次いで軟鋼、as cast 鋳鉄の順となった。 H_2 気流中ではフラックスを用いなくても良く濡れ拡がるので、同様の実験を行なったが低炭素鋼には最も大きく濡れ拡がる。

Table 1 Comparison of the area of spreaded lead (mm^2)

Material Test	Steel (Low carbon)	Cast iron (As cast)	Cast iron (Decar- burized)	Graphite (Plate)
1	78.5	66.5	67.7	0
2	76.0	55.6	—	0
3	71.9	58.7	93.8	0
Average	75.1	60.2	80.7	0

4. 接着強度の比較

Table 2 は軟鋼と鋳鉄との接着強度を示す。鉛粒や鉛板を挟んで自重で圧着せしめる程度では試料を完全に接合することはできない。しかし鉛粒の場合よりも鉛板の場合は接着がやや良好で、同一試料にあっても抗張力はかなり大きく現われている。川端⁽⁵⁾はホモゲン法により鉛を溶着させ、2個の溶着面を突合わせて外部より加熱し、できるだけ鉛の層を薄くして接着した場合について実験を行なって

Table 2 The splicing strength of lead to steel and cast iron (kg/cm^2)

Operator	M.Ueda		R.Kawabata
	Granule	Plate	
Condition			Homogeneous coating
Base metal			
Steel (Low carbon)	122	229	700
Cast iron (As cast)	108	110	217
Pure lead	143	(Tensile strength)	

(5) 川端：木村鉛鉄化学機械株式会社 研究 No.12 (1959)。

いるが、これによれば軟鋼は純鉛の約5倍の抗張力を有し、鑄鉄のそれと比較しても非常に大きいことがわかる。鉛粒や鉛板を挟んで接着した場合でも、接着面積から計算すれば、これに近い値が得られることも想像に難くない。しかも接着部はタガネをあてハンマーで叩いても剥がれず鉛の方が切れるか、鉄の方にタガネが食い込んでくる。接着強度試験においても、鉄と鉛の接合部が離れたものではなく、接合部に付着していた少量の鉛皮膜が破断したものであって、Fe-Pbの接着強度はこれ以上と考えるべきであると述べている。

5. 鉛の粒界浸透

鏡面仕上げした鋼板にあらかじめ鉛を電気メッキした後、鉛の酸化を防止するため H_2 気流中で加熱をして見た。鉛電気メッキ皮膜は溶解すると表面張力によって多少中央に凝集する傾向が見られるが、完全に鉄面に付着しており、素地を現わした表面はもとの鏡面研磨した時の金属光沢を有する。付着面をエメリー紙で研磨後バフ仕上げしたものは **Photo. 4** の如く鋼板の結晶粒界は勿論、粒内にも浸透するように見受けられる。試料の研磨は非常にむずかし

Photo. 4 Electro-plated steel surface showing lead impregnated in grain boundaries (heated at $400^\circ C$ for 5 hr in H_2 , non etched) ($\times 400$)

Photo. 5 Electro-plated steel surface showing lead impregnated in grain boundaries (heated at $500^\circ C$ for 9 hr in H_2 , finished with D.P., non etched) ($\times 400$)

くエメリー紙、バフ研磨後 D.P. にて注意深く仕上げたものは **Photo. 5** の如く腐刻しなくても鉄の結晶粒界が現われた。これによって金属鉛として投錨効果のない状態でも鉄の粒界へ浸透することが明らかである。

Pb-Sn, Pb-Zn 合金浴においても、高濃度の場合は Sn, Zn が選択的に拡散して Fe とそれぞれの合金を作るが、低濃度の場合は長時間浸漬しても合金層は作らず、結晶粒界への浸透のしかたは Pb 単独の場合のそれに酷似している。**Photo. 6** は 4% Sn 浴に $350^\circ C$, 8 hr, **Photo. 7** は 1% Zn 浴に $500^\circ C$, 8 hr 浸漬したときの粒界への浸透を示す。

Photo. 6 Microstructure of steel dipped in Pb-4% Sn Alloy at $350^\circ C$ for 8 hr ($\times 200$)

Photo. 7 Microstructure of steel dipped in Pb-1% Zn alloy at $500^\circ C$ for 8 hr ($\times 200$)

6. Fe-Pb 間の拡散層の存在

Photo. 4 からわかる如く鉛は鋼の結晶粒界へ浸透するばかりでなく、粒内にも浸透するようである。故に鉄の単結晶に鋼の場合と同じく鉛を電気メッキした後、 H_2 気流中で加熱をして見た。**Photo. 8** は単結晶 (100) に鉛電気メッキ後 H_2 気流中で $600^\circ C$, 9 hr 加熱した際の直角断面でナイタルで腐刻すると鉛に接した部分に拡散層らしきものが現われた。**Photo. 9** は鋼板に鉛電気メッキした後 $500^\circ C$, 9 hr 加熱した際の直角断面で、ナイタルで腐刻すると、こんどは鉛に接した部分は腐食され難い。粒内にも浸透するという事は鉛の拡散を意味するものであるから、これら

の拡散層とおぼしき部分を X.M.A. によって線分析を行なった。Fig.3 は鋼板に鉛電気メッキした後、 H_2 気流中で $600^\circ C$, 9 hr 加熱した際の Fe-Pb 境界近傍の線分析の結果である。Fig.4 は鉛電気メッキした直後の線分析であって、

Photo.8 Microstructure of the cross sectional intermediate layer of single crystal of iron(100) and electro-plated lead (heated in H_2 at $400^\circ C$ for 9 hr etched by nital) ($\times 100$)

Photo.9 Microstructure of the cross sectional intermediate layer of steel and electro-plated lead (heated in H_2 at $500^\circ C$ for 9 hr etched by nital) ($\times 100$)

Fig.3 Electron beam scan of the intermediate layer of steel and electro-plated lead heated in H_2 at $600^\circ C$ for 9 hr

Fig.4 Electron beam scan of the intermediate layer of steel and electro-plated lead

両者を比較すると Pb は多少とも Fe 中へ、Fe は多少とも Pb 中へ拡散するように見える。しかし Fe, SiO_2 , Al_2O_3 などの研摩粉が鉛皮膜中に埋め込まれてくるので断定はむずかしい。図中 Pb 線がところどころで降下するのは研摩粉の影響である。高温になれば鉄は焼鈍されて一層柔らかくなり、また粒界アタックの現象などが附随して起こるので解析は一層困難となる。Photo.10 は $600^\circ C$, 9 hr 加熱した際の鋼の粒界アタックの一例で、鉛に接した部分の粒界は内部に比して微細である。このため $850^\circ C$, 9 hr 加熱した場合にも拡散層は認められなかった。

Photo.10 Microstructure of grain boundary attack of lead (heated at $600^\circ C$ for 9 hr in H_2 gas)

IV. 考 察

著者⁽⁶⁾は溶融鉛メッキは素材の表面アラサと大いに関係し、機械仕上げした場合でも、酸洗いやフラックス処理で化学的に粗面にされた場合でも、表面の粗い方がよく鉛が付着することを報告した。この事実ならびに顕微鏡観察からも鉛には投錨効果があることを確認している。炭素含有量が多くなれば鉛付着量が増加するのは、Fig.2 から明らかなように脱脂、酸洗いなどの前処理、クラックス処理後被覆した場合には、炭素量が多い試料ほど局部的腐食が起こり易く、そこへ鉛が投錨的に侵入するためである。このことは鉄の結晶粒の大きさと鉛付着量の関係についてもいえる。しかし鉛は鏡面仕上げした試片(投錨効果なし)には、そのまま溶融鉛中に浸漬しても不完全ながら鉛の付着が見られ、顕微鏡観察からも鋼の結晶粒界へ滲透することが認められた。この場合、溶融鉛の表面に生じた PbO が巻き込まれて粒界に滲透し、鉛に還元されることも考えられるが、鉛を電気メッキした鋼を H_2 気流中で加熱すると、金属鉛として結晶粒界へ滲透することが明らかとなった。故に鋼材の結晶粒度が小さい場合は大きい場合よりも良く付着するのは、この粒界滲透の現象から説明できる。

Fig.5 は Pb-O 系状態図⁽⁷⁾を示す。鉛中の酸素の溶解度

(6) 上田：金属表面技術, 17(1966), 192.

(7) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), 1064.

は極めて小さい。360°~600°Cの範囲ではほぼ一致した測定値が得られているが、高温における溶解度はかなり人によって意見が異なる。約350°Cにおける溶解度は0.00013~0.0006 wt(0.0017~0.0078 at)% Oで、この範囲でPb-PbOの共晶が認められている。PbOは鉄の酸化によっても還元されるが、鋼中の炭素と結びついてCOまたはCO₂となって放出することによっても還元せられることが同図から理解できる。しかし鉄の酸化した表面には鉛はもはや付着せず鉛皮膜を作ることにはない。ところが炭素によって還元された鉛は被覆力を増し、鉛メッキに有効に作用する。塩化物フラックスは熱解離の際炉内を還元性雰囲気を保つが、かかる低酸素圧⁽⁸⁾の下では鉛の還元も一層容易になるものと考えられる。

Fig.5 Equilibrium diagram of Pb-O system

最近鉄中への鉛の溶解度、溶融鉛中への固体Feの溶解度が問題になり、Tammann, Ollsen 等⁽⁹⁾は磁気分析の結果からFeは $2\sim 3 \times 10^{-4}$ wt% Pbを溶解するとしているが、その後Miller, Elliott 等⁽¹⁰⁾の研究によって、Feの融

点以上では0.2~0.3 wt% Pbが溶解せられ、Pb側では1551°~1552°Cにて0.21~0.22 wt% Feが溶解せられ、Feの融点以下でもそれぞれに溶解度があることが認められつつある。しかし著者の実験結果からは光学顕微鏡的には拡散層らしきものが認められるにもかかわらずX.M.A.からは確認するに至らなかった。これは一に研磨の方法にかかっているように思われる。

V. 結 言

本研究は溶融鉛メッキにおける鉄と鉛の付着条件とその機構を解明すべく、上田、関、細川らの行なった結果を補足する意味で行なったものであるが、得られた結果をまとめると次のようである。

- (1) 炭素含有量の多い鋼は少ない鋼に比して、前処理、フラックス処理によって表面が荒される割合が大きいため、鉛の投着効果を助けることになり、鉛がよく付着する。
 - (2) 鉛は黒鉛の上には付着しないから鋳鉄の接着強度は鋼のそれに比較して小さい。
 - (3) 溶融鉛の表面に生じたPbOは浸漬の際巻き込まれて試料を酸化させることもあるが、鋼中の炭素はPbOを還元するから鉛の被覆を容易にする。
 - (4) 鏡面仕上げした試片(投着効果なし)にも金属鉛として鉄の結晶粒界へ透過することが明らかとなった。故に鋼材の結晶粒度が小さい場合は大きい場合よりもよく付着するのは、この粒界透過の現象から説明できる。
 - (5) Fe-Pb間に合金が生成するか否かは、従来とも論議のあるところであるが、X.M.A.で走査した結果からは400°~850°C、9 hrの加熱範囲では拡散層は認められない。
- 終りに本研究は昭和45年度内地留學員として九州大学工学部冶金学教室、工博伊藤 尚教授のご指導を得て行なったものであることを附記して、謹んで感謝の意を表します。

(8) 大林, 中林, 小松: 金属学会誌, **32**(1968), 655.

(9) G.Tammann and W.Ollsen: Z. anorg. Chem., **186**(1930), 277.

(10) K.O.Miller and J.F.Elliott: *ibid.*, **218**(1960), 900.