 研 究

 溶融アルミニウムと鉄との反応[†]

多賀谷正義*・伊佐重輝*・谷余士雄*

 The Reaction of Solid Iron with Molten Aluminum
 (Hot-dip Aluminum Coating on Steel; Rept. 6)

Masayoshi TAGAYA*, Shigeteru ISA* & Yoshio TANI*

As one of the series of studies on hot-dip aluminum coating on steel, the mutual diffusion between molten aluminum and solid steels was studied. Holes with 10 mm diameter were bored in the center of 16 mm ϕ ×15 mm cylindrical steel specimens (0.02, 0.11, 0.45, 0.83% C steel, 2% Cr-1% Mo Steel, 13Cr and 18-8 stainless steel), into which various aluminum alloys rods (99.99% Al, 98% Al, 98% Al+5% Si and 98% Al+5% Si+0.2% Be) with nearly the same diameter as the hole were tightly inserted respectively. These combined specimens were heated in vacuum at 680, 720, 760 and 800°C for 6 hours, then cooled, and the phenomena of mutual diffusion between the molten aluminum alloys and solid steels were investigated. The composition of aluminum and its alloys except 99.99% Al described above is the same as that of the molten bath used in the previous research on aluminizing.

In the case of 99.99% Al and 98% Al, aluminum diffuses deepest into every steel, and the lower the carbon in steel, the deeper grows the tongue of Fe-Al alloy layer into the steel. With molten Al+Si and Al+Si+Be alloy, the tongue does not grow into each steel and an inhibiting action of Si and Be against diffusion of aluminum into steel, instead of which the tongue grows remarkably into molten aluminum is recognized. Moreover many lumps of Fe-Al alloy exist in aluminum and remarkable dissolution of iron into molten aluminum is also recognized.

Generally, the diffusion constant of 98% Al to each steel is larger than that of other aluminum or its alloys and that of Al+Si+Be is minimum. The diffusion depth is minimum in 13Cr and 18-8 steel. In the reaction of each carbon steel with molten aluminum, the activation energy increases rapidly with the increase of carbon content from 0.02 to 0.11%, but is nearly constant regardless of the more increase of carbon content. With 99.99% Al and 98% Al, the activation energy is about 40,000 cal/mol, with Al+Si alloy about 20,000 cal/mol and with Al+Si+Be alloy even much smaller.

From these investigations the inhibiting action of Si and Be on the diffusion of aluminum into steel was confirmed, but it is necessary to care that Si or Be accelerates the dissolution of iron into molten aluminum bath.

1. 緒 言

溶融アルミニウムメッキは溶融アルミニウム浴中に浸セキされた鉄と溶融アルミニウムとの相互拡散によって Fe-Al 合金層が生成され、その上にアルミニウムが付着してメッキが行なわれるのであるから、溶融アルミニウ

ムと固体鉄との反応を研究することも重要である。

鉄中へのアルミニウムの拡散については、Fe-Al 状態図の究明とともに多くの人々によって研究されてきた^{1)~5)}。しかしこれらはいずれも 800°C 以上の温度での拡散を主として研究しているため、溶融アルミニウムメッキの実際作業温度よりもはるかに高い温度である。しかもアルミニウムの鉄中への拡散のみを考え、鉄の溶融アルミニウム中への拡散すなわち溶出については触れていない。

[†] 溶融アルミニウムメッキの研究 (第6報)

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田)

Osaka Univ. Faculty of Eng.

2. 目 的

著者らは実際操業条件と考えるアルミニウムの溶融点直上の 680°C より 800°C までの温度範囲での数種の組成(従来行なってきた⁶⁾ アルミニウムメッキ浴組成と同一のもの)の溶融アルミニウムと数種類の炭素鋼および特殊鋼との反応, すなわち溶融アルミニウムの各種鋼中への拡散および各種鋼の溶融アルミニウム中への拡散溶出の現象を研究し, 反応するアルミニウム組成と鋼の組成の関係を検討した。同時に参考のためメッキを施すのと同様の操作で溶融アルミニウム中へ鉄 (0.1% 炭素鋼) を長時間浸セキした後引き上げ, 溶融アルミニウム浴中への鉄の溶解速度も求めてみた。

2. 実 験 方 法

3-1 試料の種類および調整

溶融アルミニウムとしては, これまで行なってきた研究⁶⁾ で用いたアルミニウムメッキ浴組成と同一の 98% Al, 98% Al+5% Si, 98% Al+5% Si+0.2% Be の組成のものと, 参考のため 99.99% 純度の Al の 4 種類を選び, 鉄試料としては第 1 表に示す炭素量の異なる 4 種の炭素鋼および Cr-Mo 強ジン鋼, 13Cr, 18-8 ステンレス鋼の 7 種類を選んだ。

鋼試料はそれぞれ 20 mmφ の鍛造品より, 焼ナマシ後 16 mmφ, 長サ 15 mm の試片を切断し, これに内径 10 mm の孔をあけ, その内面を 2 本の別々のリーマーで 2 回ずつ仕上げ, さらに No. 0 のエメリーペーパーで研摩し, 内径 10.14 mm に仕上げた。

アルミニウムは鋳造後円筒状にけずり, 表面を同じく No. 0 エメリーペーパーまで研摩仕上げをして上記鋼試片に正確にはまりこむように作製し, はめこんだ後さらに鋼試片内面との接触を完全にするため上よりアルミニウムをたたいた。もちろんこれら各試料の接触する面は完全に脱脂し, また鋼試片には溶融アルミニウムが流れ出さぬよう底ぶたを設けた。

3-2 実験方法

このようにした各組成のアルミニウムと鋼とをそれぞれ

第 1 表 各種 鋼 成 分 表

試料No.	略称	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo
1	0.02C	0.02	0.01	0.10	0.005	0.007	0.01	—	—	—
2	0.11C	0.11	0.28	0.51	0.013	0.020	0.13	—	—	—
3	0.45C	0.45	0.27	0.85	0.016	0.021	0.13	—	—	—
4	0.83C	0.83	0.25	0.54	0.013	0.018	0.13	—	—	—
5	Cr-Mo	0.11	0.33	0.48	0.013	0.006	0.16	2.33	—	1.00
6	13Cr	0.17	0.33	0.35	0.018	0.020	0.19	13.30	0.94	—
7	18-8	0.06	0.56	1.35	0.028	0.008	0.26	18.60	10.62	—

98% Al と 0.11C 鋼との反応 (720°C×6 hr) ×50(×2.5) 98% Al+5% Si と 0.11C 鋼との反応 (720°C×6 hr) ×50(×2.5)

写真 1 鋼が 98%Al, 98%Al+5% Si と反応した場合の合金層の鋼側, アルミニウム側への発達の相異

れ組み合わせた 112 個の試料を 680, 720, 760, 800°C の各温度で 6 hr 真空中 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ mmHg) で加熱し, 溶融アルミニウムと鉄を反応させた。反応後の試料は Fe-Al 合金層のいちじるしい発達のため切断または切削が不可能のため上部より一定の所 (5 mm) までグラインダーで削りおとし, その横断面を研摩し, 第 1 図に図解したように生成合金層の外径すなわちアルミニウムの鉄中への浸透深サの直径 a および生成合金層の厚サ b を各試料について測定し, 鋼試料のもとの内径 10.14 mm より鉄中への Al の拡散浸透深サ c およびアルミニウム中へ拡散した合金層の深サ d を求めるようにした。

このようにして求めた各鋼中へのアルミニウムの拡散深サおよびアルミニウム中への鋼の拡散深サから, $x^2 = 2Dt$ (x : 拡散層の厚サ, t : 反応時間=6 hr) の式より各反応温度, 各鋼種, 各アルミニウム組成についてそれぞれの拡散恒数 D (cm^2/day) を求め, さらに $D = A \cdot e^{-Q/RT}$ の式に従い, $\log D - 1/T$ 関係図を各鋼種, 各アルミニウム組成について描き, 活性化エネルギー Q (cal/mol) を求め, 検討した。

4. 実験結果ならびに考察

4-1 顕微鏡組織

すべての反応後の試料(112個)の合金層付近の顕微鏡組織の内から代表的な例を写真 1 に示す。合金層は一般にもろく研摩の際キレ

a; 生成合金層の外径
b; 生成合金層厚サ
c; 浸食された深サ
破線; 試片のもとの内径 (10.14 mm)

第 1 図

98%Al と 0.11C 鋼 ×150(×倍) 98%Al と 0.45C 鋼 ×150(×倍)

写真2 合金層と鋼との境界付近と合金層の硬度 (V.H.N.) (合金層は明らかに2相にわかれている)

ッを生じた一部欠損し、写真でその部分が黒くあらわれている。**写真1**において、合金層部の上側がアルミニウム、下側が鋼である。

99.99% Al, 98% Al と反応した場合は低炭素鋼ほど鋼側にいちじるしい合金層の舌状の発達が見られる。一

方 Al+Si, Al+Si+Be と反応した場合は、鋼側にはこのような現象は見られず Si, Be の合金層発達の抑制作用を示すが、反対にアルミニウム側にいちじるしい舌状の合金層の発達があり、しかも Fe-Al 合金が大きい塊状となってアルミニウム中に数多く点在し、熔融アルミニウム中への鉄の溶出のいちじるしいことを示す。

また 99.99% Al, 98% Al との反応の場合、0.11 C 鋼では合金層と鋼との境界付近にはパーライトはほとんど認められず、 Fe_3C が合金層の発達により分解せられることを示すが、0.45 C 鋼ではむしろパーライトが合金層付近に密集して認められる。**写真2**は合金層と鉄との境界付近をやや高倍率で示したもので、合金層の硬度も記入したが、前記の現象が明らかに認められる。これから Fe-Al 合金層の炭素固溶量は 0.11~0.45% C の間にあり、ある一定量までの Fe_3C はアルミニウムの鋼中への拡散によって分解されて Fe-Al 合金中に固溶するが、それ以上存在するときは、アルミニウムの拡散によって鋼中へおしやられるという。すなわち常に炭素量の異なる鋼中にアルミニウムは拡散して行くという複雑な現象

a 鉄中へのアルミニウムの拡散深さと反応温度との関係 (時間, 6 hr)

b アルミニウム中への鉄の拡散深さと反応温度との関係 (時間, 6 hr)

がわかる。

さらに写真2で見られるように合金層は明らかに2相になっており、鋼側に近い相は V. H. N. 380~420、内部の相は 1000 以上の硬度を有している。鋼に近い相は $\alpha(\delta)$ 固溶体 (Al 約 25~30%) であり、内部の相は $\eta(\text{Fe}_2\text{Al}_5)$ (Al 約 55%) 相と考えられる。

4-2 鉄中への Al の拡散深さおよび溶融 Al 中への鉄の拡散深さ

3-2 に述べた方法により求めた鉄中への Al の拡散深さおよび Al 中への鉄の拡散深さと加熱反応温度との関係を各アルミニウム組成別にそれぞれ各鋼種について示したのが第2図 a, b である。

鉄中への Al の拡散深さは 99.99% Al, 98% Al と反応の場合、ほぼ放物線的に温度の上昇とともに増大し、Al+Si, Al+Si+Be と反応の場合に比べ総体的に大きく、アルミニウムへの Si, Be 添加の拡散抑制作用を如実に示している。13Cr, 18-8 は Cr の拡散抑制作用により Al の拡散深さは非常に小さいが、Cr-Mo は最も拡散深さが大で、少量の Cr は Al の拡散抑制には効果なく、Mo はむしろ Al の拡散を助長する傾向があると考えられる。Si, Be 添加の影響はステンレス鋼以外の鋼に対していちじるしく現われ、Cr-Mo 鋼に対して最も顕著である。Al の純度の差は 0.02 C の場合のみにあらわれている。

第2図 b の Al 中への鉄の拡散深さの各関係は、Al+Si, Al+Si+Be と反応の場合、写真1の右で明らかのように、Fe-Al 合金が層として残るべき部分がすでにい

ちじるしく Al 中に溶出しており、したがって合金層そのものの厚さの測定をもって Al 中への鉄の拡散を論ずることはできない状態であるため、99.99% Al, 98% Al との反応の場合より小さくできるようになり、参考までに示しただけのものである。99.99% Al, 98% Al との反応の場合、Cr-Mo は Al 中への拡散は最も大きく、18-8 は最も小さい。0.02 C 鋼は炭素鋼中では最も小さい。

4-3 拡散恒数

3-2 に述べたようにして求めた各種鋼中への各組成の Al の拡散恒数 (D_1) それぞれについて総体的に見ると、98% Al との反応の場合が最も大きく、99.99% Al, Al+Si, Al+Si+Be の順に小となる。なお Al 中への鉄の拡散恒数 (D_2) も一応参考には求めてみた。これらの値の表示は省略する。

4-4 $\log D_1 - 1/T$ 図

鉄中への Al の拡散 および Al 中への鉄の拡散 (これは参考まで) の場合について各アルミニウム組成別に $\log D_1 - 1/T$ 関係図を第3図 a, b に示す。

第3図 a を総体的に見ると、Al の純度が低下するかまたは Si, Be の添加により $\log D_1 - 1/T$ 関係直線の傾きが、すべての鋼種についてゆるやかになると同時に $\log D_1$ の値も小となり、特に Al への Si, Be の添加が Al の鉄中への拡散を抑制することがここに裏付けされたのである。

4-5 活性化エネルギー

第3図 a, b を用い 3-2 に記した拡散の一般式より活性化エネルギー Q (cal/mol) を求め、各アルミニウム組

第3図 a $\log D_1 - 1/T$ 図 (D_1 : 鉄中への Al の拡散恒数)

第3図 b $\log D_2-1/T$ 図 (D_2 : アルミニウム中への鉄の拡散恒数)

成別に炭素鋼のC%との関係などを図示したのが第4図である。拡散深さと炭素鋼のC%の間には明らかな関係はあらわれなかったが第4図で99.99% Al, 98% Alと反応の場合、炭素鋼のC量が0.02%より0.11%になると急に活性化エネルギーは大きくなり、それ以上C量が増してもいぢるしい増加は認められないという関係が見られる。

Al+Si との反応の場合、その活性化エネルギーは99.99% Al, 98% Al との反応の場合(約40,000 cal/mol)に比べいぢるしく小となり、約半分になる。Al+Si+Be との反応の場合はさらに小となる。

各アルミニウム組成の場合とも、特殊鋼との反応においては鉄中へのAl拡散の活性化エネルギーはCr-Mo,

13Cr, 18-8 の順に急激に小となる。

Al+Si の場合、活性化エネルギーが非常に小さく99.99% Al, 98% Al の約半分であり、Al+Si+Be の場合はさらに小となってあらわれることは、とりもなおさずSi さらにBeの添加によってAlの鉄中への拡散が温度変化の影響を受けることが非常に少ないこと、すなわち溶融メッキの際、浴温度の上昇の影響が、Fe-Al合金層生成に大きな影響を与えないことを示すもので、Si, Beの添加が合金層の発達を抑制するのは実にこの点にあることが判明したのである。

4-6 溶融アルミニウム中への鉄の溶出速度

以上までの実験は溶融アルミニウムと鉄を真空中で反応させた後そのまま冷却し、アルミニウムを凝固させて

第4図 各種鋼とアルミニウムとの反応における活性化エネルギー Q の変化

a 鉄の浸セキ経過時間に伴う Al 浴中の鉄含有量の変化
b 鉄の Al 浴中への溶解速度と浸セキ時間との関係

第 5 図

合金層の厚さを測定して種々考察を加えたのであるが、さらに参考のため熔融メッキの場合と同じ条件で 700~800°C の 98% Al および 98% Al+5% Si の熔融浴中に 1~8 hr 一定表面積だけ 0.1% 炭素鋼を浸セキした後これを引上げ、アルミニウム浴中に溶解した鉄量を分析し、熔融アルミニウム中への鉄の溶解速度を求めてみた。

第 5 図 a は 700~800°C の 98% Al 浴、Al+5% Si 浴中の鉄含有量の浸セキ時間の経過に伴う変化を示したもので、第 5 図 b は溶解速度 (g/cm²/hr) に換算してそれと浸セキ時間との関係を示したものである。これらを見れば Al+5% Si 浴中には鉄は非常に早く溶出していくことがうかがわれる。98% Al と鉄が反応した場合には Al 中への鉄の溶出とともに溶解速度は急激に減少し、Al 中に鉄が飽和すればその後は鉄の溶解速度は非常にわずかとなりほとんど変らなくなる。Al+5% Si 浴に対しては鉄が飽和したと考えられた後も相当の速度で鉄は溶出していくといえる。このことは写真 1 の右で Fe-Al 合金が Al 中に数多く塊状となって点状に存在していることからもうかがえたが、この実験によりそれが裏付けされる。

このようなことから Al 中への Si, Be の添加は Al の鉄中への拡散速度を減少させるが、一方鉄のこの Al 合金中への溶出速度を大とするといえる。

5. 結 論

1) 99.99% Al, 98% Al と各種鋼との反応では低炭素鋼ほど鋼側に Fe-Al 合金層が舌状にいちじるしく発達し、しかも鋼中へのアルミニウムの拡散深さは総体的に大きい。

2) Al+5% Si, Al+5% Si+0.2% Be との反応ではいずれの鋼種でも鋼側への合金層の舌状の発達はなく、

Al+Si+Be との反応の場合がアルミニウムの拡散深さも最も小さく、Si, Be 添加による拡散抑制作用が認められた。しかし反対にアルミニウム側にいちじるしく合金層が舌状に発達し、しかも塊状の Fe-Al 合金がアルミニウム中に数多く点在し、鉄のこのようなアルミニウム合金中へのいちじるしい溶出現象が認められた。これは別に行なった熔融アルミニウム中への鉄の溶出速度の検討の実験よりも明らかとされた。

3) 各組成のアルミニウムの鋼中への拡散恒数は、98% Al との反応の場合が最も大で 99.99% Al Al+Si, Al+Si+Be の順に小となる。

4) 18-8, 13Cr にはアルミニウムの拡散は最も少なく、Cr-Mo 鋼には炭素鋼よりさらにその拡散は大きい。ただし Si, Be 添加のアルミニウムの場合にはこれら拡散深さの相異が小さくなる。

5) 各炭素鋼へのアルミニウムの拡散深さと含有炭素量との間には明らかな関係は現われなかったが、活性化エネルギーは炭素鋼の C% が 0.02% より 0.11% に増加すると急に増加し、それ以上 C% が増加してもいちじるしい増加はない。

9) 99.99% Al, 98% Al と炭素鋼との反応の場合求めた活性化エネルギーは 40,000 cal/mol 前後であるが、Al+Si との反応の場合は約 1/2 の 20,000 cal/mol 前後、Al+Si+Be との反応の場合は約 15,000 cal/mol とさらに小である。

また各組成のアルミニウムとも、特殊鋼との反応の場合活性化エネルギーは Cr-Mo, 13Cr, 18-8 の順に小となる。

以上の諸検討より、アルミニウム中への Si, Be の添加が Fe-Al 合金層の発達を抑制することの裏付けをなすことができたが、反面 Si, Be の添加はこれらアルミニウム合金中への鉄の溶出をいちじるしくすることは考慮を要する。

〔付記〕 本研究の費用の一部は軽金属奨励会研究資金によりまかなわれた。(本研究は昭和 34 年 6 月本会講演大会にて発表)

(1959.6.11 受理)

文 献

- 1) N. W. Ageew & O. I. Vher, J. Inst. Metal, **54**, 83 (1930)
- 2) H. Rohrig, Z. Metallkunde, **26**, 87 (1934)
- 3) A. Schneider u. W. Schmitt, Z. Metallkunde, **42**, 73 (1951)
- 4) E. Gebhardt u. W. Obrowski, Z. Metallkunde, **44**, 154 (1953)
- 5) G. Gurtler u. K. Sagel, Z. Metallkunde, **46**, 738 (1955)
- 6) 多賀谷, 伊佐, 本誌, **9**, 402 (1958)