研 究

少量のアルミニウムを含む鉛浴を利用した 鋼材のアルミナijing

小松 登*・中村元志*・藤田浩紀*

Aluminizing of Steel by Means of Lead Bath Containing a Small Amount of Aluminum

Noboru KOMATSU, Motoyuki NAKAYAMA and Hironori FUJITA

It was found that Fe-Al alloy layers were formed on the surfaces of steel specimens, when the specimens were dipped in molten lead bath containing a liquid solution of 0.12~0.5 wt % Al at 650~900°C for 5~60 min.

The thickness of the alloy layer increased with the increase of aluminum content of the lead bath and with the rise of bath temperature.

The weight loss of steel specimens during dipping in a lead bath was much less than that dipped in an aluminum bath.

Metallographic observation and X-ray microanalysis revealed that the alloy layer formed in the lead-aluminum bath was composed of two layers as that formed in the aluminum bath. The layer adjacent to the steel was assumed to be Fe_2Al_3 and the outer layer was to be FeAl_3 .

A uniform cover of Fe-Al alloy layer was observed on the surface of the steel specimens when they were dipped in Pb-20 wt % Sn bath containing aluminum at a relatively low temperature of 600°C as that observed by dipping in a lead bath at 700°C.

1. ま え が き

鋼に熔融アルミニウムメッキを施し、またはアルフィン法のごとく鉄材とアルミニウムを融着させる処理をするさいに、鉛が種々の目的に利用されている^{1,2)}。鉛の融点が高い、またはアルミニウムと大きい比重差があるなどの性質を利用している方法もあるが、アルミニウムメッキ層の厚さを薄くすることを目的とした方法も多い^{3,4)}。この種の方法を使用する考え方の中に鉛は鉄、またはアルミニウムと反応しないから、熔融鉛浴上にアルミニウムを浮かし、この鉛浴中に鉄素材を浸せきしても鉄素材とアルミニウムは反応せず、アルミニウムメッキは進行しないという考えもあるように思われる。

たしかに熔融鉛は固体の鉄とはほとんど反応しないようである。しかし、アルミニウムは微量であるが熔融鉛中

に溶入し、たとえば純アルミニウムの融点に近い 660°C では約0.12% Al, 770°C では約0.3% Al, 900°C では約0.5% Al 程度鉛中に溶入する⁵⁾。これを利用すれば熔融鉛の表面にアルミニウムを浮かせた浴中に、浸せき保持した鉄素材に Fe-Al 合金層を生成させ、熔融アルミニウムメッキ被覆を作りうるが考えられる。(このさい、表面に浮いたアルミニウムには鉄素材を一切ふれないような操作を行なう。) これを実験的に確認し得たので、ここに報告する。

2. 試料の調製および実験方法

2-1 試料の調製

本実験に使用した鉄素材は 0.10% C 以下の軟鋼で、その寸法は 3 mmφ×40 mm である。前処理は #800 のエメリーペーパー研摩後、2~3% パーコクリーナ水溶液で脱脂した。また、浴湯とのヌレを良くするため、80°C に加熱した 5% NaF + 5% KCl 水溶液中に 5 min 浸せき後、ただちに熱風で乾燥した。浸せき浴には純鉛中に純アルミニウム (99.75% Al), JIS アルミニウ

* 豊田中央研究所(愛知県名古屋市中昭和区久方 2-12)
TOYOTA Central Research and Development
Lab., Inc.

第1図 軟鋼試料の浸セキ浴と浸セキ方法

ム合金铸件 AC2B (3.38% Cu, 5.47% Si, 0.28% Fe) および AC3A (11.66% Si, 0.21% Fe) をそれぞれ2%添加した浴と鉛中に20% Snを添加し、これに1% Alを添加した4種類の鉛基合金浴を用いた。また、比較のための浸セキ浴として鉛およびスズを含まない純アルミニウム浴、AC2B浴およびAC3A浴も併用した。

2-2 実験方法

浴中への低炭素鋼の浸セキは第1図に示す方法で行なった。鉛基合金浴の場合は地金約1kgを電極黒鉛ルツボに入れ、所定温度に到達後アルミニウムを添加し、鉛浴中にアルミニウムを溶入させるため約30minその温度に保持後浮上しているアルミニウムと接触させないように注意して、軟鋼を浸セキした。本実験に使用した最高鉛浴温度の900°Cで、アルミニウムの溶解限が約0.5%であるが、鉛浴の酸化防止または軟鋼と合金層の生成などによる、アルミニウムの消費を考慮して添加するアルミニウムは約2%とした。軟鋼の浸セキ時間は、1~60min、浸セキ温度は540~900°Cとし、浸セキ終了後浸セキ時と同様の注意をして軟鋼を取り出した。

浸セキ後の試料は横断面について合金層形状を光学顕微鏡で観察し、同時に顕微鏡に組み込んだスケールで合金層の厚さを測定した。さらに浸セキ浴から取り出したままの試料を、アンチモンを少量添加した濃塩酸を用い表面付着物および合金層を溶解除去し、浸セキ前との重量差を求めて素材軟鋼試料の浸食減量を測定した。合金層の組成決定はX線マイクロアナライザーによって行なった。通常の熔融アルミニウムメッキによって生成する合金層と本実験で行なった方法によって生成する合金層の性質を比較検討する目的で、アルミニウム基合金浴中に、軟鋼を浸セキする実験も行なった。この場合、アルミニウム基合金浸セキ浴量を400gとし、#2黒鉛ルツボを用いた以外は上記とまったく同様である。

第2図 各種浴中への軟鋼の浸セキ時間と合金層厚サの関係

3. 実験結果

第2図は770°CのPb-2%Al浴、Pb-2%AC2B浴およびPb-2%AC3Aと600°CのPb-20%Sn-1%Al浴と、比較のために選んだ770°Cの純アルミニウム浴、AC2B浴およびAC3A浴中に軟鋼を1~60min浸セキしたときの試料表面に生成する合金層厚さを示している。

4種類の鉛基合金浴中で生成する合金層はいずれも浸セキ時間が長くなるにつれて厚くなり、浸セキ時間の平方根とほぼ直線関係にあるように思われる。また、770°CのPb-2%Al、Pb-2%AC2BおよびPb-2%AC3A浴中で生成する合金層の厚さはいずれもほとんど大差はなくアルミニウム合金中の含有元素による合金層厚さに差は認められなかった。600°C Pb-20%Sn-1%Al浴中で生成する合金層は反応温度が低いため、当然著しく薄い。一方、比較のため行なったアルミニウム基合金浴の場合には、たとえばアルミニウム浴中で生成する合金層厚さのように浸セキ時間が短時間（1~5min）の間は第2図の中ではもっとも厚いが、長時間浸セキするにつれてその増加量は少なくなる傾向がみられ、AC2BおよびAC3A浴中で生成する合金層厚さは第2図中でもっとも薄く、浸セキ時間が長くなってもほとんど変化はない。

第3図には第2図とまったく同じ処理をした試料の浸食減量を示した。このときの軟鋼の浸食減量は、4種類の鉛基合金浴中に浸セキした場合には、いずれも著しく少なくなっており、このときの減量はやはり浸セキ時間の平方根に比較するようである。一方、3種類のアルミニウム浴中での浸食減量は前者に比べ著しく多くなっている。

第3図 各種浴中に軟鋼を浸セキしたときの浸セキ時間と浸食減量の関係

第4図は浴温度を変化させた Pb—2% Al 浴および 20% Sn—1% Al 浴中に、軟鋼試料を 5 min 浸セキしたときの合金層の生成の有無および生成した合金層の厚さを示している。Pb—2% Al 浴の場合には 680°C 以上の浴温度にしなければ試料の全表面に均一な合金層が生成しないが、Pb—20% Sn—1% Al 浴を用いると、アルミニウムの融点以下の 600°C でも試料の全表面に均一に合金層が生成することを示している。さらに、合金層はいずれの浴でも温度が高いほど厚くなる傾向がみられる。

第5図は鉛浴中に溶入するアルミニウム量を変化させたときに生成する、合金層の厚さを調べた結果を示している。鉛浴中の溶入アルミニウム量はつぎのようにして変化させた。すなわち、Pb—2% Al 浴をそれぞれ 650, 700, 770 および 900°C に保持し、アルミニウムをその温度での溶解限まで入れる目的で浴を十分カクハン後、浴の表面に分離し浮上したアルミニウムを完全に取り去

第4図 処理浴の温度と合金層厚サの関係 (5 min 浸セキ)

第5図 鉛浴中へのアルミニウムの溶入処理による合金層厚サの変化 (浴温 900°C, 30min 浸セキ)

った。このような操作を行なった場合には、鉛浴中へのアルミニウムの溶入量は平衡状態図で示されるアルミニウム溶解限に相当する量と同じになると考えた。

第5図の横軸に示す 650—S.L., 700—S.L., 770—S.L. および 900—S.L. はそれぞれ 650, 700, 770 および 900°C で上記処理をしたことを、また () 中には状態図⁵⁾ から予想される溶入アルミニウム量を示して

写真1 各種浴中で生成した Fe—Al 合金層の形状 (30min 浸セキ)

いる。このような方法で溶入しているアルミニウム量を変化させた鉛浴を、すべて 900°C に昇温し軟鋼を 30min 浸セキしたときに生成する合金層は第 5 図に示すように 650—S. L. (浴中アルミニウム量が約 0.12% と考えられる) では、軟鋼の一部のみ合金層が生成し、その厚さは約 80 μ であるが、770—S. L. (約 0.3 w/o Al) では合金層は試料全面に生成し、そのときの合金層の厚さは約 520 μ あり、著しく厚さが増加している。しかし、900—S. L. (約 0.5 w/o Al) としても 770—S. L. の場合より若干合金層は厚くなっているが、その増加量は少ない。また、900°C での溶解限以上にアルミニウムを添加した Pb—2% Al 中で生成した合金層の厚さは 900—S. L. の場合と同程度である。

第 4 図から合金浴の温度が高いほうが層の厚さは大いだが、第 5 図では浴温が 900°C であっても浸セキ浴中への溶入アルミニウム量が少ない場合には、合金層が薄いことおよび未溶解の浮上アルミニウムは層厚さには影響しないことがわかる。

写真 1 には純アルミニウム浴および鉛基合金浴中に軟鋼を 30min 間浸セキしたときに生成する代表的な合金層の形状を示している。770°C の純アルミニウム中で生成した合金層は鉄側に突き出した層とアルミニウム側の薄い層の 2 層よりなっており、著者らの結果⁶⁾によれば、鉄側の層は Fe_2Al_3 の組成よりなる柱状晶であり、アルミニウム側の層は FeAl_3 を主組成とする粒状晶であった。Pb—2% Al 浴中で生成した合金層は純アルミニウム浴中で生成した Fe—Al 合金層の形状とよく似ており、鉄側に突き出した不ぞろいの柱状晶とアルミニウム側の薄い 2 層の層が存在している。また、Pb—2% AC3A 浴および Pb—20%, Sn—1% Al 浴中で生成した合金層にも同様に 2 層存在し、Pb—2% AC3A 浴中で生成した合金層は Pb—2% Al 浴中で生成した合金

第 6 図 合金層中の元素の濃度分布

層に似ているようである。Pb—20% Sn—1% Al 浴中で生成した合金層では柱状晶の幅は、Pb—2% Al 浴中で生成した柱状晶の幅と等しいようであるが、その長さはよくそろっている。しかし、純 AC3A 浴に浸セキしたときに生成する合金層の形状⁷⁾とは著しく異なるように思われる。

第 6 図は純アルミニウム、Pb—2% Al、Pb—2%, AC3A および Pb—20%, Sn—1% Al 浴中に軟鋼を浸セキした後、ただちに取り出し、アルミニウムで铸包んだ試料について合金層内の Fe, Al, Pb, Si および Sn の濃度分布を調べるため、X線マイクロアナライザーで線分析した結果を示している。写真 2 および写真 3 はそれぞれ第 6 図の Pb—2% Al および Pb—2% AC3A 浴

写真 2 X線マイクロアナライザーによる線分析走査位置 (Pb—2% Al 浴中生成合金層) (200倍)

写真 3 X線マイクロアナライザーによる線分析走査位置 (Pb—2% AC3A 浴中生成合金層) (200倍)

中で生成した合金層について、線分析したときのX線マイクロアナライザー走査跡を示している。第6図から、純アルミニウム浴中に浸セキしたときの合金層の場合には、Feは鉄素地と合金層の柱状晶部分で急激に減少し、柱状晶中では濃度変化がほとんどなく、アルミニウム側の層中では柱状晶中より若干少なくアルミニウム側に近づくにつれて、徐々に少なくなっていることがわかる。一方、Al量はFe量が増加すれば減少し、Fe量が減少するときには増加している。合金層中のこのようなFe、Al量の濃度変化は軟鋼を鉛基合金浴中に浸セキして得た合金層中のFeおよびAlの濃度変化と同じ傾向である。さらに、合金層のカタサが鉄側では約Hv 900～1100、アルミニウム側では約Hv 500～700であることから、Pb—2% Al浴中に軟鋼を浸セキしたときに得られる合金層は、純アルミニウム浴中で得られる合金層とまったく同じで、鉄側の柱状晶は Fe_2Al_5 、アルミニウム側の薄い層は、 FeAl_3 を主体とした層であると考えられる。なお、Pb—2% AC3A浴の場合には柱状晶中で一部Fe量が著しく多く、逆にAl量が少なくなっている部分は写真3に示すように、X線マイクロアナライザーの走査跡が一部鉄素地中にかかっているためである。同様にPb—20%、Sn—1% Al浴の場合にも、鉄に近い柱状晶に相当する部分で走査跡が鉄素地中にかかっていた。一方、合金層中のPbは検出感度を上げて測定したが、微量のPbがわずかに点在するようであるが、その他の合金層中にはほとんど認められないように思われる。Siは第6図のPb—2% AC3A浴の場合にみられるように変動はあるが、合金層中には約0.3～1.75%が存在していると考えられる。SnはPb—20% Sn—1% Al浴の場合にみられるように、Pbの分布と非常によく一致しており、微量のPbが存在する部分にはSnもわずかに存在し、その他の部分ではPbおよびSnはいずれもほとんど存在しないように思われる。

4. 考 察

熔融鉛中に0.1～2% Alを添加し、浮き上がってきたアルミニウムに直接接触しないように十分注意して、この鉛浴中に軟鋼を浸セキさせると軟鋼表面に合金層ができる。

この合金層は

- 1) 純アルミニウム浴中で軟鋼表面に生成した合金層と形状がきわめて類似している。(写真1)
- 2) カタサが鉄側でHv 900～1100、アルミニウム側でHv 500～700で純アルミニウム浴中生成する合金層のカタサと良く一致する。
- 3) X線マイクロアナライザーの線分析結果(第6図)がやはり純アルミニウム浴中で生成する合金層のそれの

と良く一致する。

これらの点から、純アルミニウム浴中で軟鋼表面に生成する合金層と同じ合金層であり、鉄側の柱状晶は Fe_2Al_5 であり、外側の薄い層が FeAl_3 (+アルミニウム)の2層から成るといえる。したがって、この方法で作った合金層はアルミニウム浴中に浸セキして得たものとまったく同様の用途に使用することが可能で、たとえば、鋼材の耐熱性および耐食性を向上させるための被覆層や、鋼材とアルミニウムを融着させるさいの接合相としても利用できる⁸⁾。

一方、Pb—Al浴中で生成した合金層の厚さは、純アルミニウム浴中で生成した合金層の厚さとほぼ同程度である(第2図)にもかかわらず、鉄基合金浴に浸セキしたときの軟鋼の浸食量(浴中溶出鉄量+合金層中の鉄量)は純アルミニウム浴での浸食量よりも著しく少ない(第3図)ことから、浴中への鉄の溶出量はPb—Al浴では著しく少ないことがわかる。

また、AC2B浴(Al—3.38%、Cu—5.47% Si)およびAC3A浴(Al—11.66% Si)への鉄の溶出量は純アルミニウム浴への溶出量よりも多く、アルミニウム合金の組成成分に影響される⁷⁾が、鉛に純アルミニウム、AC2BおよびAC3Aを添加した浴では、軟鋼表面に生成する合金層の厚さおよび浸食量はいずれの浴でも同程度である(第2図、第3図)ことから、鉛浴への鉄の溶出量は添加アルミニウムの組成成分に関係ないことがわかる。さらに、600°CのPb—20%、Sn—1% Al合金浴で生成する合金層の厚さおよび浸食量は770°Cの鉛基合金浴の場合よりもいずれも少ないため、Pb—20%、Sn—1% Al合金浴への鉄の溶出量も少ないように思われる。したがって、鉛にアルミニウムを添加した浴によって軟鋼にアルミニウム被覆を施すときは、以上に述べたように通常のアルミニウム浴のごとく、鉄の溶入により浸セキ浴が汚染される程度が著しく少ないことが予想される。さらに、Pb—20%、Sn—1% Al浴を利用すれば浸セキ浴温度をアルミニウムの融点以下の600°C前後にまで下げることが可能であるため、浴の汚染をさらに減少し、かつ合金層の厚さを制御することが可能となる。

5. 結 論

(1) 鉛中にアルミニウムを溶入させた浴中に軟鋼を浸セキするとアルミニウム浴中に浸セキした場合と同様に軟鋼表面に FeAl_3 、 Fe_2Al_5 からなる合金層が生成すると考えられ、一定の処理時間では鉛中溶入アルミニウム量が多いほど、また浴温度が高いほどFe—Al合金層は厚くなった。

(2) 鉛基合金浴を利用すると浸セキ温度を下げるこ

が可能で、Pb—20% Sn 合金浴の場合にはアルミニウムの融点より低い600°Cでも均一な合金層を生成した。

(3) 鉛合金浴でアルミニウム浸透処理を行なった場合には、鋼材の処理浴への溶出はアルミニウム合金浴使用の場合に比べて著しく少なく、したがって鉄汚染も少ない。(1971—7—14 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

引用文献

1) 椰野, 若林, 特許公報 昭38—18209

2) 上原, 特許公報 昭40—15326

3) 長尾, 特許公報 昭39—18206

4) 勝山, 溶融アルミメッキ(日刊工業新聞 1963.9.25) p. 121

5) Hansen, Constitution of binary alloys, p. 122 (1958, McGRAW-HILL BOOK)

6) 小松, 中村, 藤田, 軽金属, 18, 9, 467 (1968)

7) 小松, 中村, 藤田, 軽金属, 18, 9, 474 (1968)

8) 小松, 中村, 藤田, 特許公報, 昭44—6464

表面工学講座 2

表面の一般的物性

朝倉書店 216ページ (2000円)

表面工学講座第1巻「表面の構造」に続いて、表面工学講座第2巻「表面の一般的物性」が、46年9月15日に発売された。

物質の表面や界面の物理化学的性質は、固体、液体、気体の接触できる界面の種類、およびそれから巨視系(平滑面)であるか、微粒子分散系であるかなどの界面形態に関連してひじょうに重要であるのにもかかわらず、その本態は必ずしも明らかでない。本書はそのうち工学に関係の深いいくつかの基礎的性質を述べているものであるが、とくに金属、無機化合物、ポリマーその他を含む有機物などの、主として固体や薄膜物質の巨視界面についての一般的物性を論じている。本書では上記の表面の特性のうち、界面電気現象としては、金属、半導体、電解質水溶液、誘電体同志または相互の接触にさいしての電気的性質が述べられている。また、固体の表面エネルギーや表面張力は表面のもっとも基礎的性質であるが、これらの性質は結晶表面の構造や結晶面への、吸着その他表面のすべての現象に関与する。これらは表面の熱力学として一括して扱われている。固体面の光学的性質に関しては界面での光の反射、表面膜のスペクトル、偏光、流動視屈折、光沢などの現象があげられるが、これらは固体表面や分散系の物理的、化学的狀態に強く支

配され、また逆に、それらの状態を知るための手段として用いられる。これらについても評述されている。内容はつぎのようである。

第1章 表面熱力学

第2章 吸着膜および表面物性

2.1 吸着を支配する因子

2.2 吸着測定法

2.3 吸着膜の物性

第3章 界面電気現象

3.1 界面電気二重層

3.2 電子放出

3.3 表面単位

3.4 界面動電現象

第4章 光学的物性

4.1 固体表面の光学的物性

4.2 散乱の光学

などの各項目を章として、図、写真、表、グラフなどをたくさん盛りこみ、かつ関係の文献を豊富に引用して、最新の知識を紹介している。このような点からも表面にたずさわる学生、研究者、技術者に参考となる書物である。(後藤健一)