と思う。第4図はこれらの試験結果を示す。

以上3種類のガスについての試験結果からアルミナイズド鉄をそれぞれのガス中で 330 min, 800°C, 900°C および 1000°C に加熱した場合の重量変化をまとめたものが第5図である。

5. 結 語

鉄にアルミナイズング被覆を施すことは鋼の場合に比べてやや困難である。これは C, Si, Mn などの含有量が多いためにアルミニウムの拡散速度が減少して合金層ができにくいためである。しかし浸せき温度を上げたり、浸せき時間を長くすると密着性が悪くなるので適当な温度と時間を選ぶ必要があり、30~50 μ の合金層を作るのがよい。次に溶剤は純粋なものを用いるよりも、少量のアルミニウム(約5%程度)を含んだものを用いる方が、よりよいアルミナイズング被覆ができるようである。耐熱性であるが、一般にアルミナイズド鉄

第5図

の方が素材よりもより良い耐熱性を示すが、これはアルミニウム酸化物あるいは FeAl_3 なる合金層が酸化反応に対して障壁となる役目をなすためと考えられる。また石炭ガス中では空気中よりも耐熱効果が悪いがこれは還元性ガスであるために、表面酸化物の還元あるいは表面の活性化をなしその結果酸化を促進するためと思われる。次に硫化水素ガスを混入すると石炭ガス中よりも耐熱効果が悪いが、これは硫化水素ガスのごとき還元性ガスがさらに加わったためと、硫化水素ガスが作用してできた硫化鉄が膨張して被覆を多孔質化するために酸化が内部へ促進されるためと考えられる。これを防止するには、アルミニウムと硫黄化合物の親和力が弱いものを利用して、表面アルミニウム層を厚く硫化鉄の生成をなるべく少なくするのがよいと思う。

最後に本研究は文部省科学研究費によって実施したものである事を付記する。また実験のために労を惜しまず協力された興石弘道君に対して謝意を表したい。

引用文献

- (1) K. Hauffe, Oxydation von Metallen und Metalllegierungen, p. 4
- (2) 蛭峨卓郎, 宮川大海, 日本金属学会誌, 19, 406(1955)

アルミニウム溶融メッキにおける Al—Cu 合金浴の効果について

上 田 重 朋 *

Effect of Aluminium-Copper Bath in Hot Dip Aluminium Coating

Shigetomo UEDA *

In the case of hot dip coating, the intermediate alloying layer which is formed between coating and base metal has an effect on the characteristics of the coated metal. When steel is aluminium-coated the intermediate alloying layer of iron-aluminium causes cracking and peeling of the coating because of its hardness and brittleness.

The effect of copper addition up to 10 pct. in the aluminium bath has been determined to lighten the intermediate layer. This attempt to lighten the intermediate layer was for the purpose of improving the repeated bending property of the coated metals. The repeated bending test has been done on the dipped metals in aluminium-copper baths of different conditions, and a limit of fracture has been plotted for a copper content of each bath. The copper addition is effective on lightening the intermediate layer, but has little effect on improving the bending property of the coated metals in comparison to the aluminium bath without copper addition.

1. 緒 言

溶融アルミニウム中へ鉄鋼を浸せきして、鉄鋼のアルミニウム被覆を施す「アルミニウム溶融メッキ」は、近

年工業的に実施されている。一般に溶融メッキの場合被覆金属が素地によくついているためには、中間合金層が形成されていることが必要であって、これが認められない場合には被覆がついていないと定義されている¹⁾。したがってこのアルミニウム溶融メッキの場合にも、被覆がよくついているためには Fe—Al 中間合金層が必要で

* 早稲田大学理工学部(東京都新宿区戸塚町)

Waseda University, Faculty of Sc. and Eng

あり、逆にメッキがよくついでいれば、必然的に Fe—Al 中間合金層が形成されているわけである。

アルミニウム

溶融メッキにおけるこの中間合金層は一般に FeAl_3 および Fe_2Al_5 と考えられているが、Fe—Al 平衡状態図より *zeta*, *eta*, *theta* の 3 相の存在も認められている^{2), 3)}。一方 Fe—Al 系合金は Al が 15% 以上となると硬く、かつもろいものであることも衆知である。したがってアルミニウム溶融メッキにおいて形成される中間合金層は硬く、かつもろいものである。第 1 図は普通鉄をアルミニウム溶融メッキし、その断面の微小硬度 (Knoop Hardness) を測定したものであるが、中間合金層は 700 に近いカタサを示すものである。被覆金属と素地との間に、かかる高硬度の組織が存在すれば被覆後の機械的性質に悪影響をおよぼし、特に曲げの際にはキ裂を生じ、被覆層のはく離の原因となる。

必然的に形成されるこの中間合金層の対策として、従来の研究の多くは浸せき浴をアルミニウム基合金浴とすることになった。D.P.Moses らは亜鉛の添加について⁴⁾、P.T.Stroup らはケイ素の添加について⁵⁾、また D.O.Gittings らは各種元素の添加の影響について⁶⁾、それぞれ報告している。これらの結果によると、中間合金層の厚さを減少せしめる可能性があるのは、Be, Cu, および Si の 3 元素である。本研究では、わが国の工業事情を考慮して、これら 3 元素の内ではまず銅添加の効果について実験を行った。

2. 実験方法

純アルミニウム浴は 99.99% の純アルミニウム約 1kg を溶解したものである。Al—Cu 合金浴は、上記純アルミニウムにあらかじめ作成した Al—Cu 母合金を配合溶解し所要の組成とした。Al—Cu 母合金は上記純アルミ

第 2 図 実験装置

ニウムと電気銅とをクリプトル炉で溶解し、その化学組成は 50:50 である。

試料は、0.08 %C, 巾 20mm, 肉厚 0.5mm の帯鋼であって、これより 40mm

第 1 図 アルミニウム溶融メッキ鉄の表面層硬度

毎に切断し、40×20mm の板状試片を作成した。各試片は、アルミニウム溶融メッキで通常行われる前処理を行った後、第 2 図に示す実験装置によって浸せきを行った。浸せきの諸条件を示すと下の通りである。

合金浴組成 (Cu%) : 0; 0.25; 0.5; 1.0; 5.0; 10;
浸せき温度 (°C) : 680; 700; 720; 750;
浸せき時間 (sec) : 10; 30; 60; 120; 240;

すなわち、6 種類の各組成の浴について、温度を 4 種類に変え、各温度について浸せき時間を 5 種に変化した。それ故、全実験条件は 120 種となり、広範囲にわたって銅添加の影響を求めようとしたものである。なお、各条件について 4~5 個の試片のメッキを施し、後述する中間合金層の厚さを測定しその変化を求め、さらに繰返し曲げ試験を行った。

繰返し曲げ試験は薄鋼板、たとえばケイ素鋼板の JIS、あるいは各種メッキの検査に採用されている方法を用いた。すなわち、試片を万力にはさみ、金具にそって試験片を一方に 90 度曲げ (曲げ 1 回とする)、つぎに原位にもどし (曲げ 2 回とする)、さらに同様に他方へ 90 度曲げ (曲げ 3 回とする)、原位にもどし (曲げ 4 回とする) このようにして試片が破断するまで繰返し、その回数を測定した。

3. 中間合金層の厚さにおよぼす影響

アルミニウム溶融メッキ後の試片を切断し、その断面の顕微鏡組織の一例を示すと写真 1 の通りである。写真に示すように中間合金層を定義し、その厚さを接眼測微計で測定した。

本研究の目的から、銅添加の Al—Cu 合金浴に浸せきすることにより、中間合金層がいかに変化するかを確める必要がある。それ故、まず各合金浴毎に一定浸せき温度における「中間合金層の厚さと浸せき時間との関係」を図示したものが第 3 図である。第 3 図より、すべての

写真 1. アルミニウム溶融メッキ鋼板の断面 (×100 × 2/3) (1.0% Cu 添加浴, 680°C, 240 sec 浸せき)

第3図 各合金浴における中間合金層の厚さと浸せき時間との関係 (浸せき温度一定)

合金浴について浸せき時間が長くなればなるほど、また浸せき温度が高くなればなるほど、中間合金層が厚くなることは明らかである。また、銅の添加量が増加すると中間合金層が薄くなる傾向がうかがえる。

銅添加の影響を明瞭にするため
実験結果より浸せき時間毎に

第4図 中間合金層の厚さにおよぼす銅添加の影響 (浸せき時間温度一定)

第5図 一定浸せき温度における中間合金層の厚さにおよぼす銅添加の影響

の効果は大であることがわかる。そして、少量の銅を添加した場合には (0~1%Cu) 浸せき温度が高くなるに従い、また浸せき時間が長くなるにつれて急激に中間合金層の厚さを減少させるものである。換言すれば、浸せき温度が高く、浸せき時間の長いほど少量の銅がいちじるしい影響をおよぼすものである。

さらにまた第5図に示すごとく、浸せき温度毎に各合金浴について浸せき時間の影響を図示すると、いずれの浸せき温度においても銅添加浴の曲線は、純アルミニウム浴 (Cu 0%) より下に描かれ、銅の添加が中間合金層を薄くするものであることは明らかである。

4. 繰返し曲げ回数におよぼす影響

前節の実験結果より、アルミニウム浴に銅を添加した合金浴に浸せきし、メッキを施すと、必然的に形成される中間合金層の厚さは薄くなることが明瞭にされた。ところが、銅の添加は中間合金層を単に薄くするのが目的でなく、薄くすることにより被覆されたものの繰返し曲げの特性が改善されていなければならない。それ故著者は、各試片に対して繰返し曲げ試験を行い、それらが破断するまでの回数を測定した。

全試片について前述の繰返し

第6図 中間合金層の厚さと繰返し曲げ回数との関係

曲げ試験を行い、中間合金層の厚さとの関係を求めた。第6図は、各試片の浸せき処理条件にとらわれず、ただ試片の中間合金層の厚さと繰返し曲げ回数について、合金浴毎にグラフ上にプロットしたものである。各測定点はある限界範囲内で散乱しているようであるが、これは各試片の処理条件が異なっているためである。いま、これらの測定点について図上でそれぞれの下限を求め曲線を作図し、これを繰返し曲げ回数の「限界曲線」と名付けることとする。しかるとき、これらの限界曲線の左下の領域内は破断が起らず、右の領域は破断するかあるいはそのおそれが多分にある範囲である。たとえば、第6図のCu 0.5%浴において、試片の浸せき条件を任意に選び、その結果中間合金層が0.05mmあったとすると、曲げ回数8回までは破断のおそれがまったくないが、これ以上となると限界曲線に交り右領域に入り破断のおそれが生じて来る。この限界曲線は破断が生ずる最低の繰返し曲げ回数を示すものである、あるいは破断のおそれのない最高の曲げ回数を示すものともいえる。

第6図の限界曲線をみると、いずれの浴においても中間合金層の厚さが薄くなると繰返し曲げ回数は増加している。この点では中間合金層の厚さが薄くなると曲げ特性が向上することを示している。また銅添加浴は中間合金層が薄いようである。しかし、銅添加の目的は純アルミニウム浴の場合よりもすぐれた繰返し曲げ回数を得ることにある。絶対量は本研究では必要でない。それ故、銅添加浴の限界曲線を純アルミニウム浴のそれと比較

第7図 純アルミニウム浴ならびに銅添加における繰返し曲げの限界曲線

しなければならぬ。すなわち同一図上にこれらの曲線を転写すれば明瞭になるはずである。この目的で作図したのが第7図である。

第7図において鎖線が純アルミニウムの限界曲線であって、この鎖線の左側、領域Iが破断の生じない範

(a)

(c)

(a), (b) 5%Cu添加浴,
750°C, 240sec浸せき
($\times 70 \times 2/3$)

(c) 5%Cu添加浴, 680°C
240sec浸せき($\times 80$)

写真2. 中間合金層に生ずるキ裂

(b)

囲、右の領域IIが破断の生ずる範囲である。いま、銅添加浴の限界曲線が領域IIの範囲にあれば、銅添加によって繰返し曲げが改善されたことになるが、反対に領域Iにあれば、かえって純アルミニウム浴より悪くなったことになる。第7図をみると、銅添加浴の限界曲線はいずれも純アルミニウムのそれとほぼ同じ傾向を示しているが中間合金層の厚さ約0.04mm以下においては銅添加浴が純アルミニウムのそれよりややすぐれている。すなわち銅添加浴の各曲線と純アルミニウムのそれとの交点を求めれば、交点以下の厚さにおいては銅添加浴の方が同じ厚さの純アルミニウム浴よりすぐれていることになる。しかしながら、このすぐれている程度は繰返し曲げ回数max. 4回(中間合金層の厚さ0.023mmにおける純アルミニウムとCu 0.25%浴の曲線)であって、繰返し曲げ回数が特に改善されたとはいいい得ない。

5. 中間合金層のキ裂

前節の実験結果により、アルミニウム浴に銅を添加することは無意味であることが明らかになった。これらの実験を行っている際、試片の表面を観察すると、すべての試片は繰返し曲げ回数2~3回で表面にシワあるいはキ裂が認められた。

写真2は表面にキ裂が発生した時の試片の横断面の顕微鏡組織である。繰返し曲げ試験において、ちょうど表面にキ裂が入り始めた時、試片をそのままの状態で作成樹脂に埋め込み、その横断面を研磨し検鏡したものである。これらの写真より、はく離は中間合金層から生ずるものであることが明らかであるが、写真2(b)は曲げの内側、すなわち圧縮された側を示すもので、中間合金層

が細かく破壊され、かつ表面のアルミニウムに富んだ層は折り重なっている。かかる試片は反対側に曲げられた時にははく離が完全に生ずるものである。また写真2(c)は中間合金層よりはく離が生じている点は他と変りがないが同時に中間合金層にタテ割れが入り中間合金層自体も素地からはがれるものであることを示している。

また、中間合金層の微小硬度を測定すると 700 mHv (荷重50g) 前後の値を示し、中間合金層は非常に硬い層であることが判った。この事実と以上の各写真によっても、銅添加浴による場合でも中間合金層にキ裂が生じこれがはく離現象の原因となることは明瞭である。

6. 結 言

アルミニウム溶融メッキにおいて必然的に形成される中間合金層は、被覆がよくついているためには必要なのであるが、この層があるために屈曲等の変形加工を加えた際被覆層のはく離が容易に生ずるものである。この本質的欠陥に対する防止策として種々の研究例を挙げ、純アルミニウムの単純浴に浸せきする方法よりも、これに他の元素の少量を添加した「合金浴」に浸せきすることが有効と考えられる。著者は、添加元素として銅を選び、銅の添加の効果について実験し次の結論を得た。

(1) 一般に中間合金層の厚さが薄くなれば繰返し曲げ回

数も多くなり、屈曲に対して強い被覆が得られる。

(2) 銅添加浴に浸せきした場合には中間合金層が薄くなるが、純アルミニウム浴に浸せきした場合に比較すると繰返し曲げ回数は必ずしも増加していない。

(3) それ故、銅の添加は中間合金層を薄くする効果はあるが、繰返し曲げに対する効果は期待できない。

(4) また、被覆層にキ裂が入りはく離し始めた試片の顕微鏡写真によって、中間合金層より割れが入ることを示し、以上の事実を確めた。

終りに本研究に対し塩沢正一教授、飯高一郎教授の御指導を頂き、また川勝重信君は実験に協力された。ここに記して厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) E.S.Hedges, "Protective Films on Metals", 2nd ed., 237 (1937) London
- 2) H.Rührig, Zeit. für Metallkunde, 26 (1934)
- 3) D.O.Gittings, D.H.Rowland, J.O.Mack, Trans. A.S.M., 43, 587 (1951)
- 4) D.P.Moses, G.G.Popham, Metallurgia, 45, 268, 70 (1952)
- 5) P.T.Stroup, G.A.Purdy, Metal Progress, 57, 59 (1950)
- 6) 3) に同じ

第17回講演大会研究発表募集

下記の通り第17回講演大会を開催しますから、研究発表をお申込み下さい。

記

日 時 昭和33年6月中旬

場 所 早稲田大学(予定)

研究発表申込規定

1. 研究発表は本協会会員または会員の推せんによるもの
2. 発表時間1件20分以内(幻灯使用時間を含む)
3. 発表題目、発表者名(連名のときは講演者に○印をつけること)、勤務先、職名、所要時間を記入の上ハガキで本協会宛申込むこと
4. 〆切 昭和33年3月31日 本協会必着のこと

講演要旨 講演要旨は300~500字とし目的、方法、結果を簡単に記入し5月20日迄に本協会宛送付のこと

ジャパン・サイエンス・レビウ (Mining & Metallurgy)

Vol. 1, No. 2 の特価取次について

ジャパン・サイエンス・レビウ1巻2号を本協会にて特価取次しますから、御希望の方は御申込み下さい。

〔内容〕 鉱業と金属工業に関する抄題(我国の学協会誌、大学・研究機関発行誌、社報より)、アブストラクト(部門別)、紹介(書籍)で、本号は1956年4月~12月のものを収めてある。

〔編集・発行〕 日本鋳物協会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、日本熔接学会、日本鉱業会、軽金属協会、金属表面技術協会にて構成する連絡委員会で編集発行するもの、主として海外に頒布されている権威あるもの。

〔価格〕 定価 450 円のところ、会員に限り 350 円、送料 35 円