

アルミナイズド鋼の基礎的研究* (第1報)

森 永 卓 一** 加 藤 良 雄***

Takuichi Morinaga and Yoshio Kato: Studies on the Rate of Growth of Alloying Layer of Aluminized Steel. When aluminized steel is prepared by hot-dipping method, an alloying layer will be formed on steel in varying thickness from $1.5\sim 2.5\times 10^{-2}$ mm, consisting of an outer layer of relatively pure aluminium and an inner layer of iron-aluminium compound. The lower the temperature of immersion, the thicker is the pure aluminium and the longer the time of immersion at any temperature, the thicker is the alloying layer. The controlling of this layer has important effect on the various properties of aluminized steel. In the present experiment, the effect of carbon content in steel and of the composition of the aluminium bath on the alloying action between steel and melted aluminium is determined continuously by means of the apparatus as shown in Fig. 1. The results obtained are as follows: (1) By an increase of carbon content in steel, the growth of the alloying layer is restrained markedly. (2) The growth of the alloying layer is not restrained by the addition of 0.1 and 0.4% of Ti, but an addition of 1.0% Ti is effective in preventing the growth of the alloying layer.

(Received February 8, 1955)

I. 緒 言

高温浸漬法によつてアルミナイズド鋼を製造するには熔融 Al あるいは熔融 Al 合金へ鐵鋼を浸漬する。このときの浸漬時間、浸漬温度および使用溶剤の種類などが得られた製品の機械的および物理化学的性質に著しい影響を與える。著者らはこれらの基礎的な事項の一部についてはすでに報告⁽¹⁾したが、前述の諸性質にもつとも大きい影響をおよぼすものは Fe-Al 間に生成する合金層の状態であるとの見解から本実験を行つたものである。熔融 Al と固態 Fe とが接觸すると兩者の間に Fe-Al 合金層が生成し、それと共に熔融 Al 中へ Fe が擴散溶入して行く。この溶入の問題については大日方等⁽²⁾が各種鋼材、鑄鐵特殊鋼に對して定量的に測定している。また合金層の成長速度に關しては E. Gebhardt⁽³⁾ がアームコ鐵を使用して Al および種々の元素を數 % 添加した Al 合金との間の成長について調べている。著者らは鋼に含有する C 量の多少が Fe-Al 合金層の成長におよぼす影響を追求し、さらに Al-Ti 合金浴の影響についてその一端を調べてみた。

II. 試料の調製

試料として用いた炭素鋼の組成は Table 1 の通りである
Table 1 Chemical composition of specimens.

Specimen No.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
C 1	0.09	0.35	0.51	0.018	0.020
C 2	0.17	0.27	0.52	0.014	0.014
C 5	0.51	0.33	0.50	0.026	0.019
C 8	0.85	—	—	—	—
C 9	0.95	0.35	—	—	—

** 東京工業大學 *** 信州大學工學部

* 1954年4月本會東京大會に發表

(1) 森永, 加藤, 輕金屬, No. 8(1954), 101

(2) 大日方, 六碓, 寺澤, 本誌, 8(1944), 338.

(3) E. Gebhardt, Z. Metallk., 44(1953), 154.

る。

これらの試料をおのおのの徑 25mm, 高さ 5mm の圓筒状に仕上げて研磨と脱脂を行ふ。一方溶媒として用いた Al の純度は 99.99% のものである。以上は炭素鋼と熔融 Al とを使用するものであるが、Al 単味の場合と Al 合金とでは當然異なる結果を來たすもので Al に他元素を添加した場合大半の金屬元素は合金層の成長を促進させる働きがある。一方抑制する作用のある金屬元素としては Si および Mg が知られている。Ti は成長速度に如何に作用するか明確さを欠くために Ti 0.1, 0.4% および 1.0% の Al-Ti 合金について検討を加えた。Al-Ti の状態圖⁽⁴⁾を見ると 800° では Ti は Al に約 0.5% しか溶解しない。従つて 1.0% Ti のときは L+β (Ti Al₃) として存在する。これを 0.1% および 0.4% Ti のように完全に Al 中へ溶解するものと比較する意味で特に 1.0% Ti をも配合して C1 の炭素鋼との反應を調査した。

III. 實驗方法

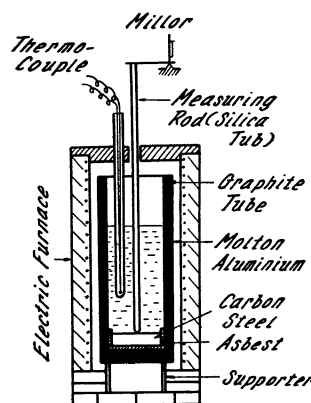


Fig. 1 The schematic diagram of apparatus.

實驗裝置は Fig. 1

に示すように石英製の臺の上に試料を入れた黒鉛製タンマン管をおいて電気爐で加熱する。測定棒の下端は試料に接しその上端には鏡がつけてある。熔融 Al と鐵鋼表面に生成される合金層によつて測定棒が押し上げられると鏡が傾斜しその反射をスケールつき望遠

(4) W. L. Fink and L. A. Willey, *Metals Handbook*, (1948), 1167.

鏡で読みとる。

脱脂を終った試料は豫め用意した黒鉛管に Fig. 1 に示したように加熱し 800° に保持する。試料鋼面の酸化防止と Fe-Al 間の擴散を促進させるために溶劑 10g を加熱前に黒鉛管内の試料鋼面に散布して空気が試料反應面とを遮断しておく。これに使用した溶劑は KCl と Li Cl との混合溶劑でその混合比は 4:1 であつた。このように溶劑を使用した場合と全く使用しない場合とでは合金層の成長あるいは Al 中へ熔入する Fe の量は異なつた値が得られる。熔融 Al と固態 Fe 間における擴散におよぼす溶劑の影響に關しては上村⁽⁹⁾の報告があるので省略するが、本實驗では常に溶劑は同質のものを同一の量、同一の條件で使用した。次に別に用意した 805° の熔融 Al 100 g を黒鉛管に注入し、それと同時に鋼面上に測定棒を入れて棒の移動を鏡に傳達させて測定を始める。測定棒の下端、すなわち試料面と接觸している部分は Fig. 1 に示したようにきわめて小面積であるから熔融 Al と Fe との間の擴散は無視した。また測定棒があまり重すぎると合金層の生成あるいは成長を阻害し、また Fe と合金層の間に他の相の生成する恐れもあるから、本實驗に用いる棒の重量は數 g にとどめた。測定後の試料の檢鏡によつても、なんら異常を認めなかつた。合金層の測定に對して E. Scheil⁽⁶⁾ (Fe と熔融 Zn), E. Gebhardt (Fe と熔融 Al) らは測定棒上にダイヤルゲージをとりつけて直接合金層の成長を目盛に表わしている。また岡本等⁽⁷⁾は光撚子を用いて Fe と熔融 Zn について實驗を行つている。著者らは合金層にかかる荷重を最少に保つために後者の寸法を採つた。合金層の成長測定上の注意としては常に 800° の實驗温度に保持することで僅小の温度差も測定に影響してくるから出来るだけ一定

温度に保持するように心掛けた。

IV. 實驗結果

Fig. 2 および Fig. 3 に示すように、Fe-Al 合金層の成長は低炭素鋼ほど促進され、これに反し C 量が増加すると抑制されてくる。Fig. 2 は測定棒によつて測定された値、Fig. 3 は 2 hr の測定後たぐちに爐外に取り出して凝固させ檢鏡によつて合金層の厚さを決定した値である。

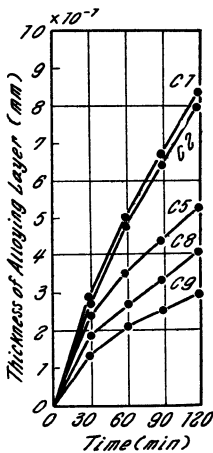


Fig. 2 Values are obtained directly by the authors apparatus, using pure aluminium and carbon steel.

Fig. 3 において測定開始より終了までの途中の時間における値は凝固後檢鏡によつて得た値を基準として Fig. 2 と比較對照するために近似的に求めた便宜上のものである。

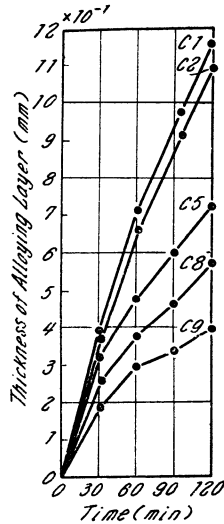


Fig. 3 Values are obtained directly by the microscopy, using pure aluminium and carbon steel.

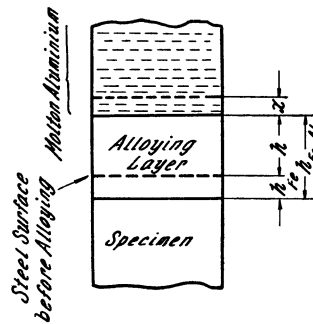


Fig. 4 The schematic diagram of alloying layer.

Fig. 2 と Fig. 3 とを比較して見ると測定棒によつて求めた値と檢鏡値とでは相當の相違がある。すなわち Fig. 1 に示した装置によつて測定した合金層の成長値は試料鋼面上に生成した眞の合金層そのものではない。

いま測定棒で求めた値を h 、顯微鏡で測定した値を h_{Fe-Al} 、試料の炭素鋼から Fe-Al 合金化に消費された Fe の厚さを h_{Fe} 、また x mm の厚さの合金層を作るに相當する量の Fe が溶湯中に熔入したとする。これらの關係を圖示すると Fig. 4 のようになる。しかるときは合金層の體積は、

$$V_{Fe-Al} = \pi r^2 (h_{Fe-Al} + x)$$

合金層を $FeAl_3^*$ とすると $FeAl_3$ の比重は 3.9 であるから合金層の質量は、

$$M_{Fe-Al} = 3.9 V_{Fe-Al}$$

また $FeAl_3$ 中 Fe は 40.8% であるから合金中 Fe の重量は、

$$M_{Fe} = 0.408 M_{Fe-Al}$$

しかして合金化に消費された Fe の重量は Fe の比重を 7.8 とすると $7.8 \pi r^2 h_{Fe}$ であるから次式が成立する。

$$7.8 \pi r^2 h_{Fe} = 0.408 M_{Fe-Al}$$

$$h_{Fe} = 0.204 (h_{Fe-Al} + x) \dots \dots \dots (1)$$

試料 C1 についての實測結果は Fig. 2 および Fig. 3 に示したように $h_{Fe-Al} = 1.16$ mm, $h = 0.84$ mm である。これらの値を (1) 式に入れると $x = 0.41$ mm となる。x の重量を計算すると 0.78 g となり、従つて Fe としてはその 40.8%, すなわち 0.32 g の Fe が熔融 Al 100 g 中に熔入する。このようにして各試料について調べた値を總

* 後記の顯微鏡寫眞に示すように合金層の大部分は $FeAl_3$ である。

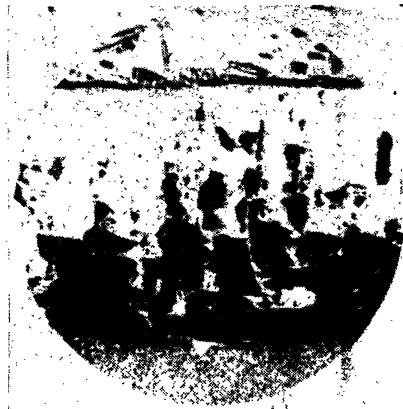
(5) 上村, 鐵と鋼, 25(1939), 24; 26(1940), 813
 (6) E. Scheil, H. Wurst, Z. Metallk., 29(1937), 224.
 (7) 岡本, 金木, 兒王, 金屬表面技術, 2(1951), 11.

括すると Table 2 に示すようになる。この表からわかるように測定棒では顕微鏡で測定した値の 72~73% しか測

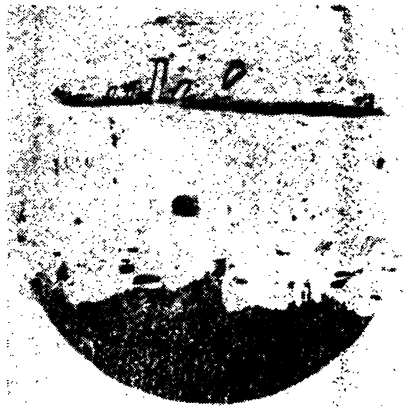
Table 2 Relation between the value of the diffusion layer and the calculated value of the iron which is melted into molten aluminium.

No.	h_{Fe-Al} (mm)	h (mm)	$\frac{h_{Fe-Al}}{h}$	$\frac{h}{h_{Fe-Al}}$ (%)	x (mm)	$\frac{x}{h_{Fe-Al}}$ (%)	$\frac{x}{h}$ (%)	X (g)
C 1	1.16	0.84	0.32	72	0.41	35	49	0.32
C 2	1.10	0.80	0.30	72	0.37	34	46	0.29
C 5	0.73	0.53	0.20	73	0.25	34	47	0.20
C 8	0.58	0.42	0.16	72	0.20	34	48	0.15
C 9	0.41	0.30	0.11	73	0.13	32	43	0.10

定されていないことになる。また熔湯に溶けこむ Fe の量 X は試料の炭素含有量が増加するに従って減少している。生成した合金層は Photo. 1 に示すようにその大部分は



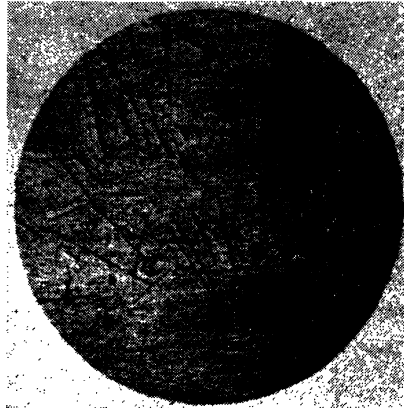
Etched with HNO₃ solution. ×40
Photo. 1 The upper layer aluminium side, the lower layer is carbon steel side. White middle part is a alloying layer of FeAl₃.



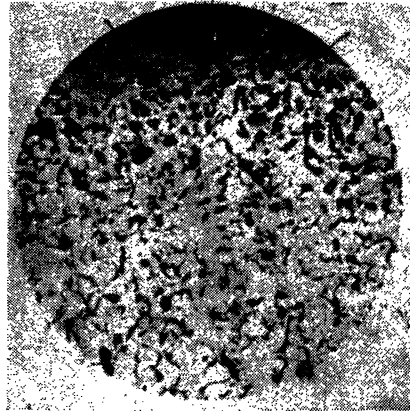
Etched with HNO₃ solution. ×40
Photo. 2 A alloying layer is thinner than that of photo. 1.

では合金層の厚さに相當の大小が生じている。また合金層より熔湯へ柱状の大きな結晶が脱落していく様が見られる。Photo. 3 は Photo. 1 の Al 側の組織を拡大したも

ので合金層に近い部分は粗大な FeAl₃ の初晶が多く合金層より遠ざかるに従って二次的に晶出した FeAl₃ の針状晶だけになる。Photo. 4 は Photo. 1 の合金層と試料鋼との境界を



Etched with HNO₃ solution. ×200
Photo. 3 A large primary crystal of FeAl₃ is shown in the right side and a small needle-like crystal is a secondary crystallized FeAl₃.



Etched with HNO₃ solution. ×200
Photo. 4 On the boundaries of alloying layer and carbon steel, a narrow phase along to the boundaries is Fe₃Al₅.

の境界を拡大したもので境界面に沿って細い帯状の異なつた組織が見られるがこれは Fe₂Al₃ と考えられる。このものは Photo. 1 および Photo. 2 ではほとんど識別不能で FeAl₃ 層に比べて全く微視的な大きさであることが判然としているので、上記の計算では合金層は FeAl₃ だけとして、取扱つたわけである。なおこの写真から Al-Fe 合金層の境界に近いほど試料は高炭素鋼の組織になつていことがわかる。また 0.1%、0.4% Ti および 1.0% Ti を添加した Al-Ti 合金溶について試料 C 1 との間の合金層の成長を測定した結果は Fig. 5 に示した。Al 単味の場合に得られた C 1 の成長曲線を比較の意味で併記しておいた。この圖を見ると 0.1% および 0.4% Ti ではわづかに合金層の成長を促進しているが、1.0% Ti 添加では逆の傾向がうかがえるが、Ti 添加の影響についてはなお種々の面から検討を必要とするのでこゝでは単に測定結果だけに止めておきたい。

V. 總 括

C 量の異なる炭素鋼と 800° の熔融 Al 間に生成する

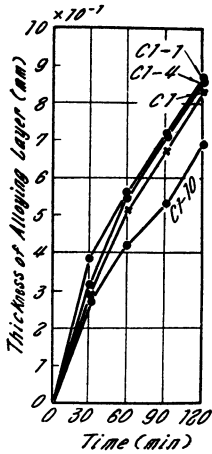


Fig. 5 Values are obtained directly by the author's apparatus, using Al-Ti alloy (0.1, 0.4, and 1.0%Ti) and carbon steel.

Fe-Al 合金層の成長を連続的に測定し、また Al-Ti 合金について合金層の成長に対する Ti 添加の影響を調査したこれらの結果を總括すると次のようになる。

(1) 測定棒で連続的に測定して得た値は凝固後顕微鏡で求めた値の 72~73% に相當する。これは合金化に消費された Fe の厚さが測定されないためである。

(2) C 量の増加に従つて成長速度は減少し、熔湯中へ溶入する Fe の量も減少する。2hr 測定した後凝固したものについて Fe は 0.09% C の炭素鋼で 0.32%, 0.95% C の炭素鋼では 0.10% 溶け込む。

(3) 成長した合金層の大部分は $FeAl_3$ と認められ、 Fe_2Al_5 と考えられるものは非常に僅少で、 $FeAl_3$ の量に比べて本実験範囲では無視出来る。

(4) 試料鋼は合金層との境界面に近い部分ほど高炭素鋼の組織を呈している。

(5) 0.09% C の炭素鋼と 800° の Al-Ti 合金間に生成した合金層の成長を測定したところ、0.1% および 0.4% Ti 添加では僅かに促進的に働き、1.0% Ti では抑制するような結果が得られた。

この研究は日本輕金屬株式會社の御援助によつた部分が多い。附記して感謝の意を表する。