

アルミニウム被覆鋼に関する研究 (第8報)  
アルミニウム被覆鋼の高温酸化におよぼす浴組成と  
素材化成分の影響について\*

嵯峨 卓郎\*\* 安井 正人\*\*\*

Takuro Saga and Masato Yasui: Study on Aluminum Coated Steel (8th Report). Influence of the Chemical Compositions of Steel and the Aluminum Bath on Oxidation at High Temperature. The effect in the hot-dipped aluminizing process of the alloying elements found in steel and the aluminum bath on the oxidation at high temperature was investigated. The results obtained were as follows: (1) Hot-dipped Al coatings on Si- or Cr-steel has better properties against scaling at high temperature than on plain carbon steel as a result of their own excellent heat resisting properties and a reduction of the diffusion velocity of the alloy layer. (2) Hot-dipped coatings containing Si or Be were found to be less heat-resistant than those of Al only, because the former forms thinner and more spalled alloy layers. (3) The Be-alloyed coating were found to be a little bit more heat-resistant than the Si-alloyed coating in case the alloy layers were inhibited to the same thickness. (4) In cyclic heating and cooling test, the Si-alloyed coating showed weaker adhesion to the base material than the Be-alloyed coating due to the interfacial oxide scale developed on the steel side. (5) The size of the cracks on the alloy layer becomes finer with the increase of Si or Be content. The cause of cracking is mainly due to thermal stress.

(Received July 3, 1957)

I. 緒 言

鋼材中の Si, Cr, Mn などの化学成分が合金層の成長に

およぼす影響について報告<sup>(1)</sup>し, Si, Cr, Mn などが素材に入っていると C と同じように合金層の成長を抑制し, その硬度を低下させ化学組成にも変化があることを述べたが,

\*\* 東京都立大学工学部 \*\*\*アルマー工業株式会社

\* 1956年10月本会広島大会に発表

(1) 嵯峨, 安井: 本誌, 21(1957), 114.

こゝではこれに引続いて鍍金後の耐熱性にどのような影響をもたらすものか検討した。また現今板、ストリップ、線などの連続鍍金の場合に成形性の向上を計る目的で Al 浴に主として Si, Be などを入れて合金層を抑制しているが、これらの元素を Al 浴に入れると耐熱性にどのような影響をおよぼすかということも検討したので併せて報告する。

II. 実験方法

試料の大きさおよび浸漬方法は前報<sup>(1)</sup>の通りであるが、行つた実験は次の二通りである。

(1) Al 浴の組成は 99.7% 純 Al 一定として浸漬素材を Table 1 に示す如き組成のものに変化せしめた場合

(2) 浸漬素材は軟鋼一定として浴を純 Al, Al-Si 合金 (Si 1.25%, 3.49%, 5.38%, 8.15%, 12.86%), Al-Be 合金 (Be 0.09%, 0.24%, 0.44%, 0.69%) に変化せしめた場合

浸漬温度は 750° 一定、浸漬時間は 30, 60 sec 一定としたが、(1) の場合は浸漬時間を変えて合金層の厚さを 20 $\mu$  一定としたものも実験した。表面の Al 層は耐熱性に影響があるのでいずれも浸漬後約 3~4 cm/sec の速度で Al 浴より引き上げ、爾後空中放冷し出来るだけその厚さが一定になるようにしたから試料の Al 層の厚さは略々 20~30 $\mu$  である。このようにして鍍金した試料を 800° および 1000° の空气中で耐熱試験を行った。加熱速度は常温から 800° まで 1 hr 40 min, 1000° まで 2 hr 20 min, 所定の温度に 4 または 8 hr 保持し冷却の際は約 200 まで炉冷、それから室温のところ取出すようにした。

Table 1 Chemical composition of base materials.

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
Pure iron		0.02	0.15	0.015	0.027	0.016	—	0.01
Mild steel(Si base)		0.14	0.13	0.40	0.101	0.024	Tr	—
Silicon steel	B	0.05	1.18	0.27	0.013	0.013	—	—
	C	0.03	1.73	0.23	0.018	0.019	—	—
	D	0.05	2.81	0.11	0.023	0.015	—	—
	T	0.05	4.49	0.11	0.023	0.017	—	—
Chromium steel	13% Cr	0.11	0.45	0.61	0.019	0.009	12.36	—
	18% Cr	0.09	0.43	0.39	0.024	0.010	18.69	—

III. 実験結果とその考察

I. 素材化学成分の影響

(1) Al 被覆したものの耐熱試験

素材に Si が多く含まれるものほど同一条件で浸漬した場合合金層の厚さが少い。すなわち鍍金層の Al 量が少いにも拘らず Fig. 1 (750°, 30 sec 浸漬) に示す通り Si が多いものほど耐熱性がよいという結果が得られた。60 sec 浸漬の場合も同様であつた。

つぎに浸漬時間を加減して合金層の厚さを 20 $\mu$  一定にした場合の耐熱試験の結果が Fig. 2 であるが、やはり Si の

多いものほど耐熱性がよいことが判る。

(2) 素材のままの耐熱試験および被覆せるものとの比較

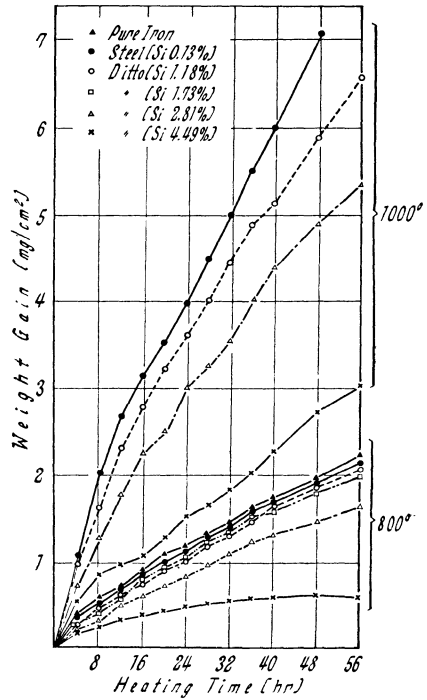


Fig. 1 Relation between weight gain and heating time at 800° or 1000° in air.

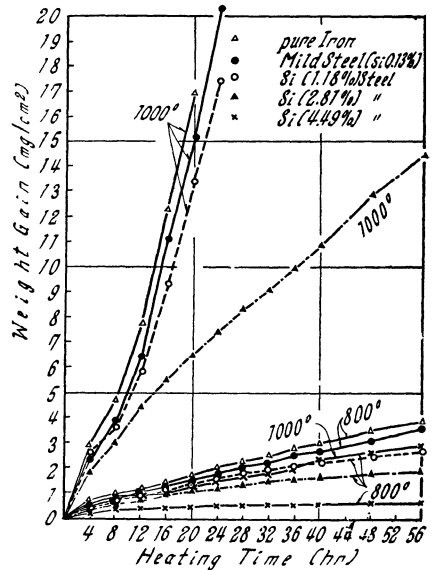


Fig. 2 Relation between weight gain and heating time at 800° or 1000° in air. (Thickness of alloy layer before heating is 20 $\mu$  constant.)

このように素材の Si % により Al 被覆した時の耐熱性が異なる理由としては、素材そのものの耐熱性の相違、Si が素材に含まれるため合金層の亀裂の相違、Si が含まれるため加熱中の合金層組成の変化殊に試料表面に近い合金層の

Al 濃度の相違などが考えられる。

まず素材そのものの加熱試験を II に示した加熱条件の下で行った結果を Fig. 3 に示す。図の実線が素材のままのもので Si %, Cr % の増加とともに酸化増量が減少す

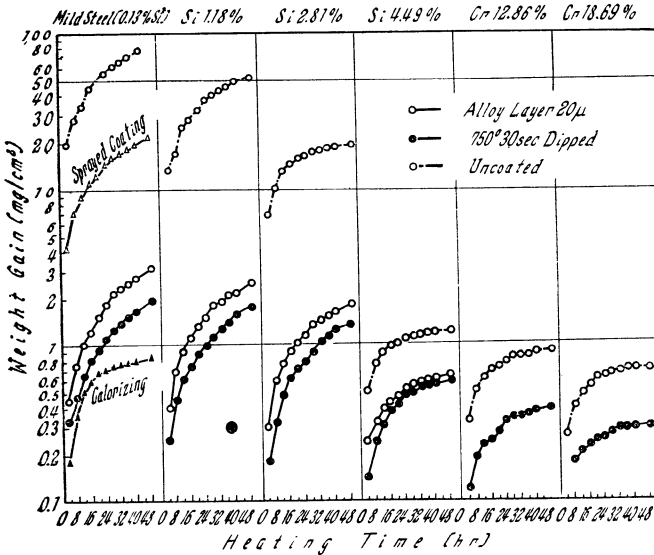


Fig. 3 Rate of oxidation of Al-coated and uncoated sheets.

る。これを Al 被覆すると下の ●線 (750° 30 sec 一定) または ○線 (20 µ 一定) のようになる。すなわち素材そのものの耐熱性がこれら Al 被覆した後の耐熱性にも大きく関係すること、および Si, Cr などが入ると Al 被覆によつて耐熱性が改善される割合は軟鋼などの場合よりは少いということがいえる。なお同図には比較のため軟鋼に他の Al 被覆を行つたものも示したが、メタリコンは特別な処理をしない限りは高温酸化に極めて弱いということが判る。この場合のカロライズは 1030° で 8 hr 処理したもので合金層の厚さ 150 µ, メタリコンは純度 99.5 % Al で被覆層の厚さは約 20 µ である。

なおこの高温浸漬法で Al 被覆する際に 1~5 min と浸漬時間を長くして合金層を発達せしめたものを適当な二次加熱 (600° 以上からの加熱速度 15°/min 以上, 加熱温度 900°) を行えばカロライズと同様な耐熱性のものが得られる。

(3) 合金層の亀裂

腐蝕法 (腐蝕液は 25 % HNO<sub>3</sub> 使用) によつて調べた結果, 耐熱性を左右する合金層の亀裂, ピンホール量は素材中の Si, Cr の量によつて大して差がないということが判つた。

(4) 合金層の Al 濃度の変化

耐熱試験前後の合金層の Al 濃度の変化を引張硬度計(荷

重 50 g, 引張速度 0.15~0.20 mm/sec) を使用して調べた結果を Fig. 4 に示す。図は合金層の厚さを 20 µ 一定にした場合, すなわち Al 層合金層の厚さを一定にして最初試料表面にある Al 量を一定にした場合で ○線が 800°, 8 hr 加熱したとき ×線が 56 hr 加熱した時の合金層の硬度分布であつて, この加熱前 (●線) の硬度分布と比較すると時間とともに合金層中の Al が内部へ拡散し, 表面の合金層硬度も次第に低下すること, および Si % の高い素材のものがいつまでも硬度を高く維持していること, 換言すれば Al 濃度が高いということが判る。なお素材に Si を含む時は合金層中にも Si が含まれ硬度が低くなるのが普通だから, 一層このことがはつきりいえると思う。同様な実験を浸漬条件 (750°, 30 sec) 一定として行つた結果も Si % の高いものは鍍金層の Al 量が少いにも拘らず 56 hr 加熱したものでは表面層に近いところでやゝ硬度が高くなる傾向すら見えた。殊に 1000° で 8 hr 加熱したものではこの現象がはつきり判つた。

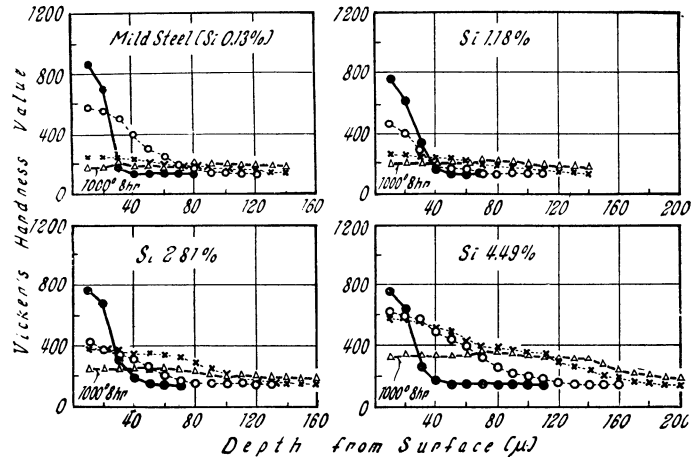


Fig. 4 The effect of heating time upon the hardness distribution of alloy layer. (Before heating the thickness of layer is 20 µ constant).

2. 浴組成の影響

(1) 浴組成と合金層の形成

素材を軟鋼一定として Al 浴の組成が純 Al 或いは Al-Si 浴の場合の合金層の生成状況についてはすでに報告<sup>(2)</sup>したので Al-Be 浴の場合のみ Fig. 5 に示した。図から Si より Be の方が遙かに合金層の生成を抑制する作用が強いことが判るが, このことは Gittings<sup>(3)</sup>の報告にも述べられている。

(2) 耐熱試験

II (2) に示した組成の Al-Si 浴, Al-Be 浴を用い 750°,

(2) 嵯峨: 本誌, 20(1956), 121.

(3) Gittings, D. O., D. H. R. Rowland and J. O. Mack: Trans. ASM, 43(1951), 537.

30 sec 浸漬鍍金せるものの耐熱試験 (加熱温度は 800° および 1000°) の結果を Fig. 6 に示す。同図上が Al-Be 浴下が Al-Si 浴で図中 0% というのはいずれも 99.7% 純

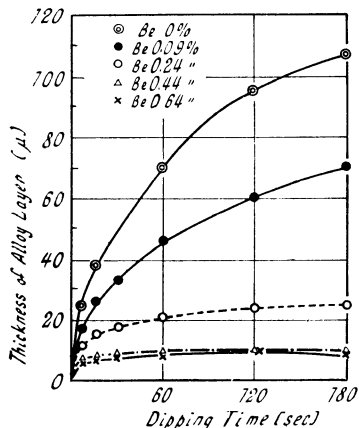


Fig. 5 Effect of beryllium addition to aluminum bath upon the formation of alloy layer.

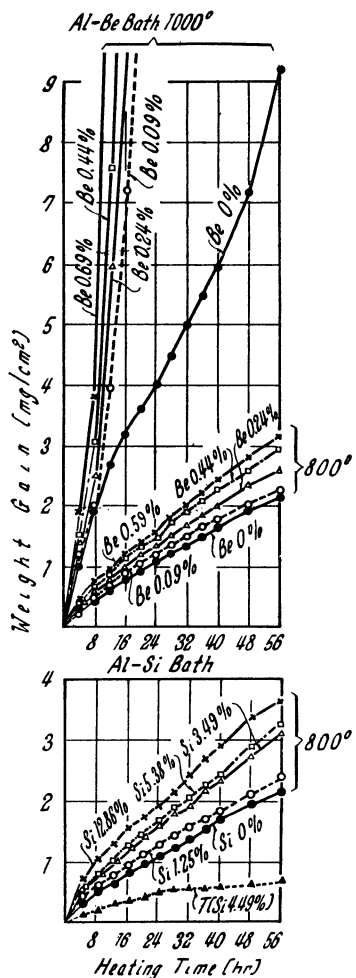


Fig. 6 Effect of metallic additions to Al both upon the rate of oxidation.

Al 浴に浸漬した場合である。Si% Be% が増加し合金層の厚さが薄くなるに従つて酸化増量は大きくなつてゐる。比較のため素材に Si が 4.49% 入つたものも示しておいた。なお一般に Si より Be を入れた方が多少とも酸化増量が少い傾向にある。勿論、この場合合金層の厚さがそれぞれ違つてゐるのであるが、Si 5.38% と Be 0.44% とはどちらも 10~11 μ で殆んど合金層の厚さは同じであるのにその耐熱性は Be の方が僅かながらよいという結果が出てゐる。すなわち同じ合金層の厚さになるように Be または Si で抑制したものが耐熱性が良いということがいえる。

(3) 合金層の Al 濃度の変化

合金層の硬度の変化は Fig. 7 のようになる。Si の場合は非常に拡散し難く表面 Al 濃度が高度に維持されている

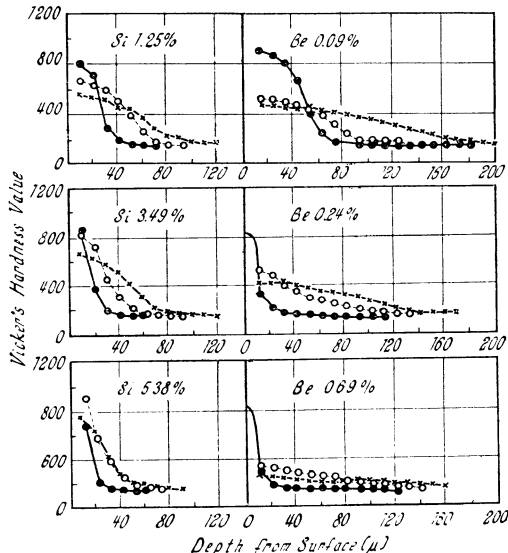


Fig. 7 The effect of Si or Be addition to the Al bath and heating time upon the hardness distribution of alloy layer.

ように見えるが (○線, ●線, ×線の区別は前と同じ), 顕微鏡で組織を見ると合金層と鉄素地の間に酸化スケールが発生してこれが Al の拡散を阻止していることが判る。Be の方は Si に比し硬度は低いがスケールは少く, また存在しても合金層の Al はそれによつて阻止されてはおらず, 加熱中にさらに拡散は続けられていて長時間加熱したものではスケールは合金層中に取り残されて点在している状況が見られる。

(4) 合金層の亀裂

合金層の亀裂の状況は硝酸による重量減の測定で具体的に比較して見るということが出来なかつた。たゞ表面の Al 層を除去して顕微鏡で亀裂の状況を観察して見ると, S 或いは Be が多く入るに従つて亀裂の形状は Photo. 1~3 のように細くなり亀裂量は次第に多くなるような傾向にある。しかし Si 浴と Be 浴の場合を比較すると合金層の厚

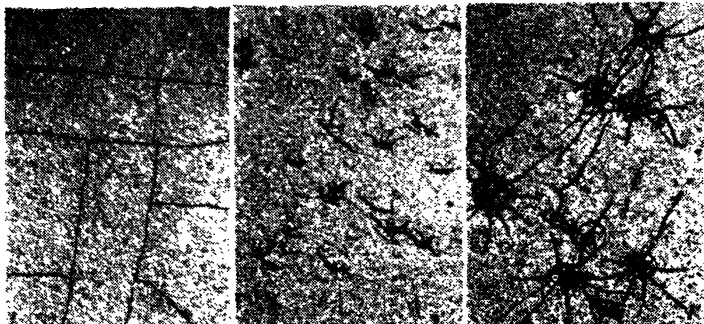


Photo. 1 ×60×1/2 Pure Al coating  
Photo. 2 ×60×1/2 Al-3.49% Si-coating  
Photo. 3 ×60×1/2 Al-0.44% Be coating  
Base material, Mild steel.  
Photo. 1~3 Cracks in alloys layer of various coatings.

さが等しければ両者の形状に目立つ差がないことから亀耐熱性があるのと加熱中における合金層中の Al の鉄素地への拡散の遅滞のため合金層表面の Al 濃度が高く維持され、Si, Cr などを含まない軟鋼の場合より耐熱性のよいものが得られる。

(2) 軟鋼などに Al 被覆をして得られる耐熱性の改善の率と Si, Cr などを含んだ元々耐熱性があるものに Al 被覆をして得られる改善の率とを比較して見ると前者の方が効果大きい。

(3) 純 Al 浴よりも Al-Si 浴或いは Al-Be 浴で浸漬したものが合金層が薄く亀裂量が多いため酸化増量は多くなる。なお浴中の Si %, Be % が多くなるほど亀裂量が多く耐熱性は悪い。

(4) 合金層の厚さが同じになるように Be で抑制したものは Si で抑制したものより僅かではあるが耐熱性がよい。

(5) 高温加熱中鉄素地と合金層の間に合金層の亀裂を通じて入る空気のため酸化スケールが生成されるが、Al-Si 浴を用いたものはこの酸化スケールのため Al の拡散が妨げられて合金層表面の Al 濃度は比較的高く保たれるが、Al-Be 浴を用いたものはこの境界にできた酸化スケールによつて拡散が妨げられることは少く、表面の Al 濃度が Si の場合に比して低くなる。

(6) このため Al-Si 浴を用いたものでは加熱中に境界に出来る酸化スケールのため合金層の密着力は著しく阻害されるが、Al-Be 浴を用いたものの方は合金層の鉄素地への密着力が大きく、急冷を行つても前者より剥離し難い。

(7) 合金層の亀裂は厚さが薄いため定性的にしか判らないが、Si, Be % の増加とともに亀裂の形状が細くなる。Be と Si の間には大した差はないので亀裂は主に熱応力のために発生するものと考えられる。

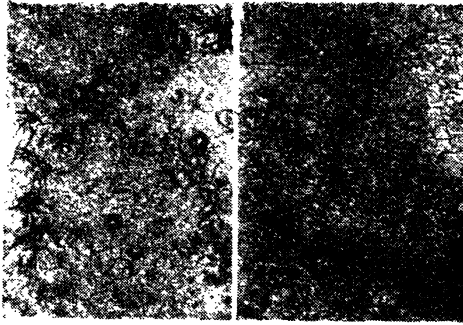


Photo. 4  $\times 60 \times 1/2$  Photo. 5  $\times 60 \times 1/2$   
Pure Al coating  
Base material. Photo. 4 13-Cr steel  
Photo. 5 18-Cr steel.  
Photo. 4, 5 Cracks in alloy layer.

#### (5) 急熱急冷と合金層の剥離

800°に 10 min 保持して室温の水中に急冷し直ちに 800°の炉中に入れ 10 min 後また急冷するという操作を繰返すと、純 Al 浴で浸漬した軟鋼、珪素鋼板などでは 30 回以上行つても表面の合金層は剥離しないが、5% 以上の (合金層の厚さ  $8 \mu$ ) Al-Si 浴を用いたものでは 5~7 回位で剥離してくる。また Al-Be 浴を用いた場合には同じ合金層の厚さであつても Al-Si 浴の場合より剥離し難くなり (14~16 回)、しかも細かく剥離するという現象が見られた。

## IV. 結 言

(1) Si, Cr を含んだものに Al 被覆を行うと素材自身が