

アルミナイズド鋼の合金層について

加藤良雄* 山崎隆夫**

(昭和53年5月30日受理)

On the Alloy Layer of Hot-Dipp Aluminized Steel.

Yoshio KATO and Takao YAMAZAKI

The hot-dipped coating contains an alloy layer, which may itself be composed of more than one layers of complex types, in which intermetallic compounds usually occur, and a layer of the coating aluminium superimposed on the alloy. The experiments were carried out to determine the composition of each phase in an alloy layer which gives superior effects to properties of the hot-dipped aluminium coatings on plain carbon steel. The behavior of the alloy layer was detected by measurement of hardness, X-ray diffraction analysis, and an electron probe microanalyser and so on.

The findings are as follows :

- (1) A several-phase structure exists in the iron-aluminium layer adjacent to the steel base.
- (2) η phase appears clearly in the coating layer, but it is not possible to deny the presence of θ phase at all. It is difficult to confirm such θ phase as arose when an aluminized specimen was given a two-hour diffusion heat-treatment at 800°C.
- (3) As a result of diffusion heat-treatment at 800°C, the microstructure of the coated layer appears to have five zones, except an iron layer. The higher percentage of carbon is contained in the steel base, the greater the tendency is for various zones to appear.

1 緒 言

アルミニウム被覆鋼は耐熱材, 耐食材として使用されるが, これは被覆層のもつすぐれた耐熱性と, 耐食性によるものである. 炭素鋼を芯材として高温浸漬法によりアルミナイズ処理したとき, 固体鉄と熔融アルミニウムとの反応によって, 現われるであろうと予想される相は, 状態図的には FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl , Fe_3Al 等が期待されるが, 実際に極めて明瞭に認められる出現相の主なるものは, FeAl_3 または Fe_2Al_5 といわれる. アルミナイズド鋼が耐熱材としてよりすぐれた価値をもつためには, 耐高温酸化性をもつ

* 機械工学教室 教授

** 機械工学教室 技官

中間合金層がつねに緻密にしかも適当な厚さで存在することが必要である。加えるに加熱温度、時間に対して、この相が分解することなく、安定性を保っていることが望まれる。加熱に際して、中間層の挙動は耐熱材として使用する上に重要な示唆を与えるものであり、著者の一人はさきに中間層の成長速度について報告¹⁾したが、さらに中間層の本質を探り、耐熱材として使用する場合最も有利な状態を明らかにするため中間相の組成と、加熱に伴う相の挙動について実験したものである。

2 実験方法

Table 1 に示すような炭素量の異なる 4 種類の炭素鋼を芯材とし、純度 99.99%Al の単味浴へ、700°C 5 sec 浸漬し、引上げ速度 10mm/sec で作ったアルミナイズド鋼板を試料とした。

さらに合金層の成長、拡散処理の影響を知るため 500°C, 1 hr 加熱空冷後、800°C, 2 hr 空冷の熱処理を施した。これらの試料について本実験の主目的である中間層の本質を解明するため顕微鏡試験、硬さ試験、X線回折による相の決定、及びX線マイクロアナライザー「以下XMAという」により定量分析等を行った。XMAの実験条件を Table 2 に示す。

分析結果の補正にはE PMA定量補正図表²⁾を用いた。

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

specimen No.	C	Si	Mn	P	S
1	0.10	0.07	0.46	0.068	0.030
2	0.22	0.01	0.52	0.018	0.029
3	0.50	0.24	0.59	0.013	0.025
4	1.00	0.35	0.52	0.017	0.030

Table 2 Experimental condition of X-ray microanalyser

	Al K α	Fe K α
Accelerating voltage	25 Kv	25 Kv
Specimen current	0.0155 μ A	0.0155 μ A
Electron beam diameter	5~7 $\mu\phi$	5~7 $\mu\phi$
Time constant	0.6 Sec	0.6 sec
X-ray take off angle	52.5°	52.5°
Analyzing crystal	ADP	LiF
Wavelength	3.150 Å	5.121 Å
Detector	PC	PC
Specimen speed	10 μ /min	10 μ /min
Chart speed	20 mm/min	20 mm/min

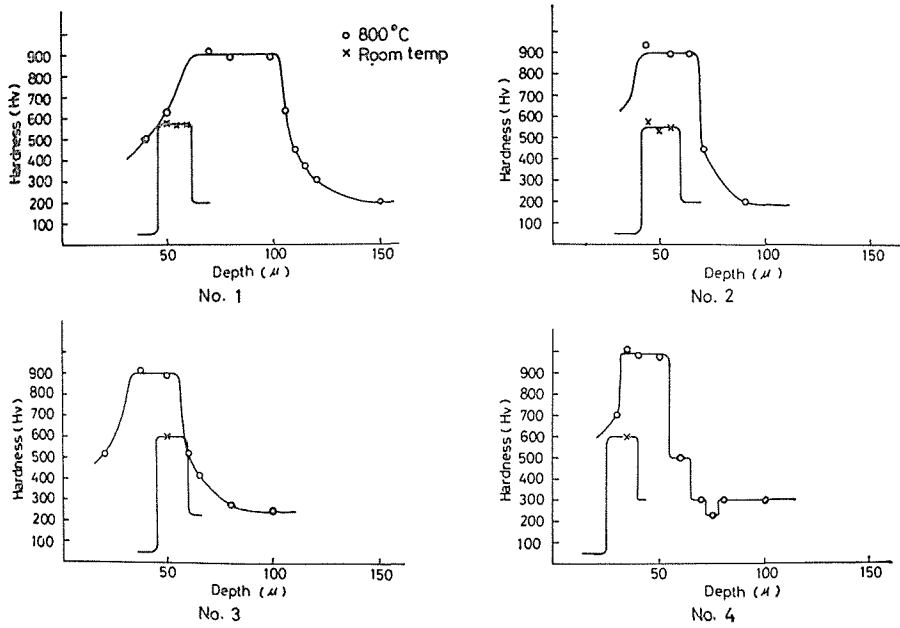
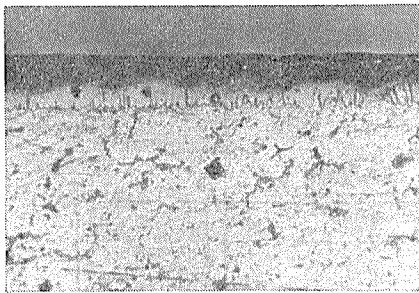
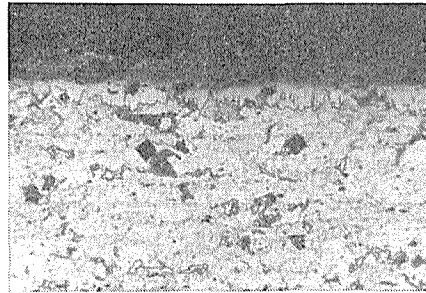


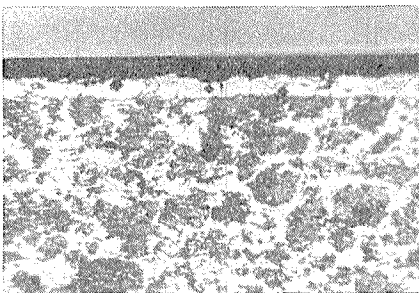
Fig.1 Effects of heating temperature on hardness and thickness of coating for specimens No. 1,2,3 and 4.



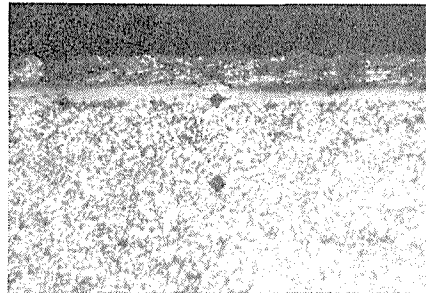
No. 1



No. 2



No. 3



No. 4

Photo. 1 Microstructures of aluminized steel.

3 結果とその考察

3・1 中間層の硬さ

700°C で 5 sec 浸漬して得られたアルミナイズド鋼の中間層は顕微鏡的には, Photo. 1 のように単一色にみられるが, その硬さは層内の位置によって異なる. 従来中間層の硬さは報告者によって必ずしも一致してはいない. たとえば Hughes²⁾ は Fe 層の境界より表面へ進むにしたがって測定値は大きくなり 最高の硬さは Fe 側よりある程度離れた位置にあるとし, Gebhardt³⁾ は各組成の Fe-Al 合金を調製し Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, $FeAl$ 及び α 固溶体等について, それぞれ Hv 1150, 1290, 750, 及び 440 としている. Hanink⁵⁾ は Fe-Al 合金について Al 濃度と硬さの関係を求め, 10~20% Al で Hv320, 40% Al では Hv900 程度としている. このように中間層の正確な硬さが求め難いのは, 中間層が顕微鏡的に単色に観察されてもその本質は相の違いによる硬度差, 隣接相の硬さの影響, あるいは同一相であっても Al の濃度差による硬さの違いがあるわけで, 実験者によって, これらの相違が平均化された値が測定されたか, たまたま何れかの相自体の硬さが測定されたためであろうと考えられる. Fig. 1 に示した硬さはこのような意味での平均値である. Photo. 1 のように中間相は単色, 単一相にみえても硬さは Fe 側で Hv 462, 中央部で Hv 724, Al 側では Hv560 であった.

3・2 中間層の組織

0.1%~1.0% C の炭素鋼で標準組織をもつ芯材鋼に生成する中間層は, Photo. 1 の如く, 何れも舌状組織で C 量の多いほど舌状形がやや消失してくる. 硬さ測定より得られた知識によれば, 中間層は少くとも単一相ではない. ゆえに中間層の組成を決定するために 700°C, 5 sec で浸漬した場合の中間層の X 線回折図形を Fig. 2 に示す. Fig. 2 はアルミナイズのままのものであるが, これにより中間層に存在する主な相は Fe_2Al_5 と $FeAl_3$ であることがわかる.

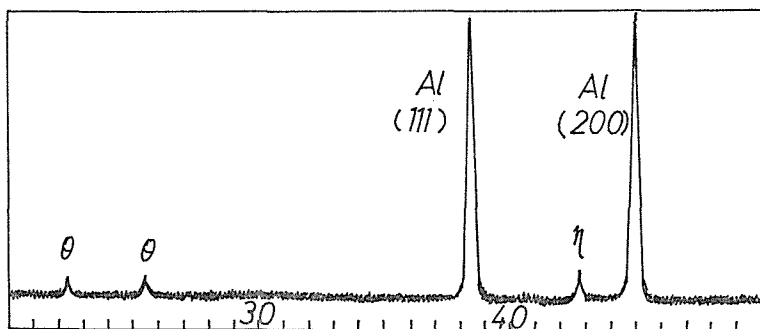


Fig.2 X-ray diffractogram of the coating layer of aluminized steel. Intensity is shown on vertical scale, and diffraction angle 2θ is shown on transverse scale.

3・3 拡散処理と中間層の挙動

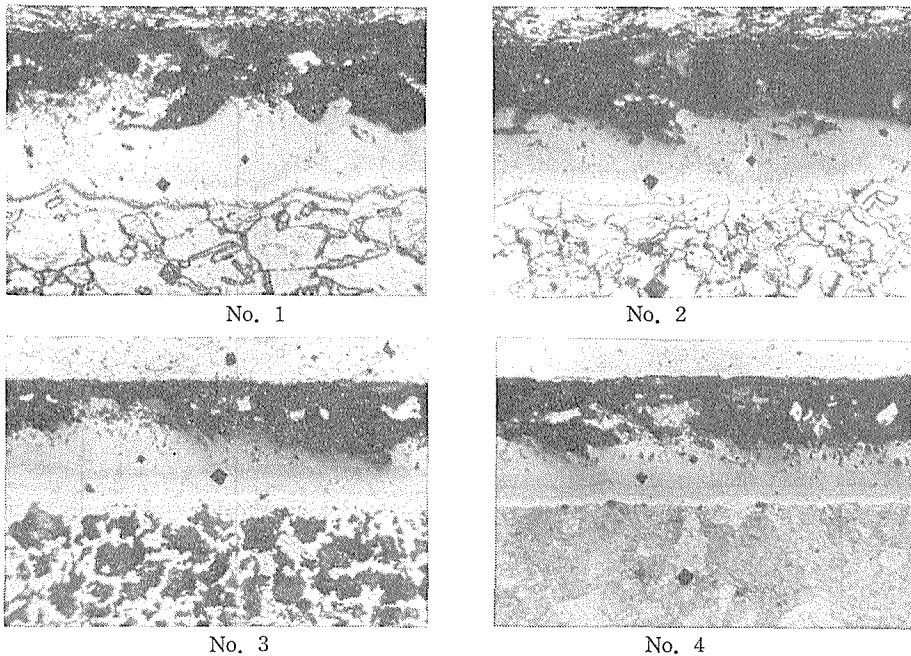


Photo. 2 Diffusion heat-treatment for two-hours at 800°C.
Note the various zones resulted from diffusion heat-treatment of aluminized steel.

芯材炭素鋼に形成した被覆はいわゆる合金層（中間層）と表皮 Al 層から構成されている。これが 800°C, 2 hr の加熱により, Photo. 2 にみられるように, C% の多い場合には被覆に数層の細長帯が観察される。これら細長帯を Fig. 1 に示したように便宜上 Fe 側より第 1 層, 第 2 層, ……第 5 層と呼ぶ。

中間層の厚さと硬さが加熱拡散によって変化する状況を示したのが Fig. 1 である。Table 1 に示した炭素量の異なる 4 種類の芯材鋼を 700°C, 5sec アルミナイズ処理して得られた中間層の厚さは Fig. 1 に示したように炭素量の増加にしたがって 17.6, 17.3, 12.8 及び 12.0 μ に減少する。これらは 800°C, 2 hr の加熱拡散処理により Fig. 1 及び Photo. 2 にみるように 7~8 倍に成長する。

Fig. 1 によれば芯材鋼の炭素量の多少にかかわらず, アルミナイズ処理, あるいは加熱拡散処理によって, 第 4 層が最もよく生成, 成長することが理解される。また中間層の硬さが前述のように層内の測定位置によって異なるのは中間層内における相の相違を暗示するものであるが, アルミナイズのままでは Hv 550~600 であったものが 800°C, 2 hr の加熱では最高値を示す第 4 層が Hv 900 程度で, 表面あるいは Fe 側に近接するほど急激にその値は低下し, 中間層の組成が加熱によって著しく変動することを裏付けている。第 1 層の硬さは Hv 240 であるから, この層の Al 濃度は少なくとも 30% 以下であることがわかる。さらに Photo. 2 より No. 4 の C% の高い芯材鋼との被覆層では 5 つの細長帯が認められるので, 重要帯の組成を決定するために各層の X 線回折図形を Fig. 3 に示した。

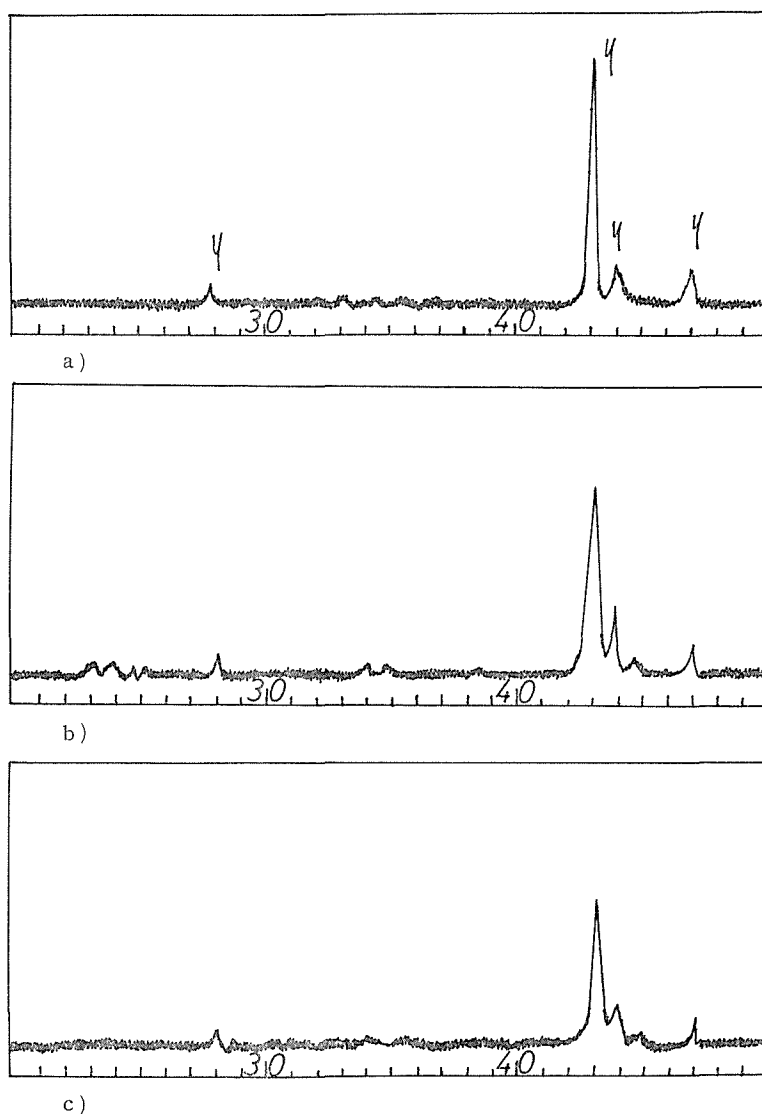


Fig.3 X-ray diffractograms of the coating layer of aluminized steel in various states.

- a) An aluminized specimen cooled in furnace after one-hour diffusion heat-treatment at 500°C, and then cooled in furnace after two-hours diffusion heat-treatment at 800°C.
- b) A specimen of removed outer layer as middle of fourth layer.
- c) A specimen of removed outer layer as middle of third layer.

Fe-Al間に生成する中間相について Alferief⁶⁾は4層とし、それらを a) FeにAlの固溶した層 b) FeAlとFeAl₂を含む層 c) FeAl₂ d) FeAl₃とし、Gittings⁷⁾はFeAl₂(ζ), Fe₂Al₅(η)及びFeAl₃(θ)を確認している。本研究のX線回折から判断すればアルミナイズのままではFig.2に示した如く、η相とθ相が確認され、800°C, 2hrの加熱拡散処理

では Fig. 3 に示す如く、 η 相の存在は顕著であるが θ 相の確認は困難である。よって X 線回折と硬さ測定結果から最も大きく生成し、成長しているのは第 4 層で、これが $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\eta)$ であると判断される。

3・4 XMA による中間層の分析

試料 No. 1 から No. 4 までの 4 つのアルミナイズのままの試料と、 800°C 、2 hr 加熱拡散処理した試料について、線分析を行った。それらの結果を Fig. 4 に示す。

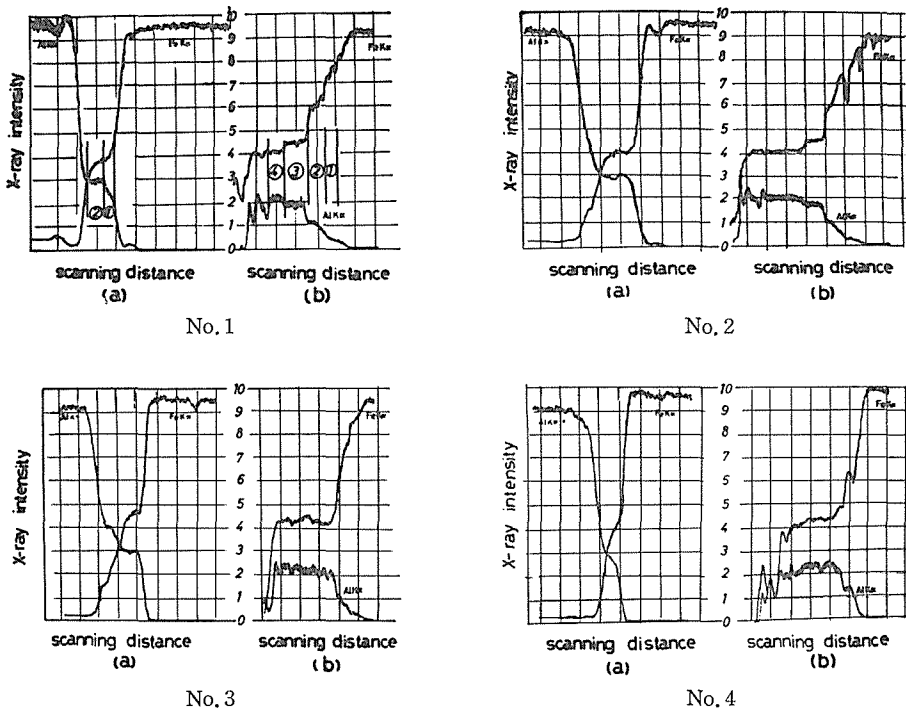


Fig. 4 Intensity change of Fe- $k\alpha$ and Al- $k\alpha$ crossing the alloy layer.

- (a) As aluminized.
- (b) Diffusion heat-treatment at 800°C for two hours.

正確な分析値を得るために再び同じ位置を走査させ、組成の変化が認められる所で試料を停止させ、X線強度を測定し、未知試料からの強度 I_{unk} 標準試料からの強度 I_{std} の比 I_{unk}/I_{std} を求め E PMA 定量補正図表により補正值を求めた。たとえば No. 1(a) は、チャート速度、電子ビーム径から計算して、中間層は十数ミクロンあり、 $\text{Al}K\alpha$ の相対強度 2.5 $\text{Fe}K\alpha$ の相対強度 4、図中①で示す領域が Fe_2Al_5 、 $\text{Al}K\alpha$ 相対強度 3 $\text{Fe}K\alpha$ の相対強度 3.7、図中②で示す領域が FeAl_3 である。また (b) では中間層が 80 ミクロンあり①が Fe_3Al ②が FeAl ③が FeAl_2 ④が Fe_2Al_5 である。各試料において存在確認された相とそれらの分析値をまとめて Table 3 に示す。

アルミナイズのままでは、C 量の多い芯材鋼では FeAl_3 と Fe_2Al_5 が認められるが、

Table 3 Results of the X-ray microanalyser test.

Specimen No.	As aluminized	Diffusion, heat-treatment for 2 hours at 800°C				
	analytical value and phase	analytical value and phase				
1	57.18%Al Fe ₂ Al ₅ FeAl ₃	13.35%Al Fe ₃ Al	31.54%Al FeAl	49.14%Al FeAl ₂	53.94%Al Fe ₂ Al ₅	
2	59.08%Al Fe ₂ Al ₅ FeAl ₃	Fe ₃ Al	FeAl	FeAl ₂	Fe ₂ Al ₅	
3	58.35%Al Fe ₂ Al ₅ FeAl ₃	Fe ₃ Al	FeAl	FeAl ₂	Fe ₂ Al ₅	
4	Fe ₂ Al ₅	Fe ₃ Al	FeAl	FeAl ₂	Fe ₂ Al ₅	

No. 4では Fe₂Al₅ の確認は見方の問題であるが、困難ではある。これらのことは、X線回折、硬さ測定の結果とかなりよく一致する。そして厚さについては、Fig. 1の結果と同様C量の増加にしたがって減少している。また加熱拡散処理した場合は、XMAの結果ではC量に無関係に FeAl₃ は消失し、Fe₂Al₅ が大きく成長している。これに対し、顕微鏡的な指示つまり、Photo. 2ではC量の多いほど相の違いが明瞭になるが、XMAでは Fe₂Al₅ 以外はむしろC量の少ない方が、比較的相の違いを認めやすい。このことはXMA実験条件によるもので、たとえば spot dia がC量の多い No. 4 の如くうすい合金層に対しては大き過ぎてかえってぼけてしまったものと解釈される。そして θ , η , ζ 相等、には Fig. 5 に示す如くそれぞれ組成の幅があり、それだけに Fig. 4 の如き線分析図から明確な分析値は見出し難い点がある。

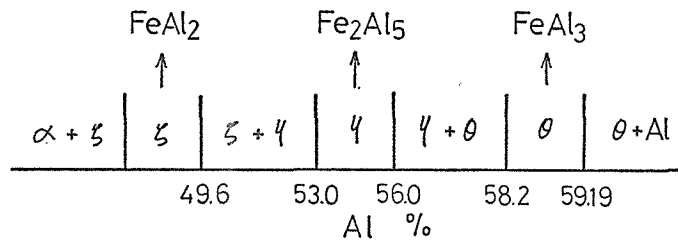


Fig. 5 Aluminium concentration of each phase.

4 ま と め

- 1) 中間層のうち、最も生成しやすく、主なものは η 相であるが、 θ 相も存在する。
- 2) 800°C 2hr の加熱拡散処理により、 η 相は認められるが、 θ 相は認め難い。
- 3) アルミナイズのままの中間層の硬さの平均値は Hv550~600 であるが、800°C 2hr の加熱では最高の硬さは第 4 層すなわち Fe₂Al₅ 相で Hv900~1100 に増加する。
- 4) XMA の分析結果と、X線回折、硬さ試験、顕微鏡観察等によって総合判断した結

果とはよく一致するが、薄い中間相の存在はXMAではよほどビームスポットの大きさに注意しなければならない。

参 考 文 献

- 1) 加藤：信州大学工学部紀要，No. 34(1973)27
- 2) M. L. Hughes, D. P. Moses : Metallurgia Sept. (1953)105
- 3) E. Gebhardt, W. Obrowski : Z. Metallkde 46 (1953) 154
- 4) 豊田中央研究所：Diagrams and Table for quantitative electron probe microanalysis (1970)
- 5) D. K. Hanink, A : L. Boegehd : SAE Journal, April (1953)41.
- 6) M. Alferief : Comptes Rendus 215 (1942) 433.
- 7) D. O. Gittings, D. H. Rowland & J. O. Mack : Trans. A. S. M., 1951 XLIII, 587.