

## 鐵鋼材のアルミニウム鍍金法に就て

佐藤慶二郎

## 1. 緒言

鐵鍍も石炭も他の列強國に比して、特に少い我國に在ては、鐵及び鋼の保存法に關して他國よりも留意する必要がある。毎年多額の鐵鋼を輸入する丈け、其の腐蝕を防止するに力を入れるのは當然であらう。

之まで、造船、建築用材に對する防銹の鍍金としては亞鉛が極めて廣く用ひられ、將來も尙相當期間は使用せらるべき理由がある。併し、亞鉛鍍金には世人熟知の幾多の缺點があり、特殊のものより亞鉛に代るべき他の金屬を求むる事久しかつた。

現在では未だ二三の障害があるが、將來の防銹用金屬として最も有望なのはアルミニウムであらう。銹に對する抵抗は亞鉛に優るのみならず、 $900^{\circ}\text{C}$ 以上の熱に對しては、鍍金せざるものに比し、5倍乃至20倍の壽命を有し、兵器、内燃機部分、電熱器、ストーヴ、煙突、金庫、ストーカー、グレートバー其他の爐用金物、燒鈍用箱、耐火建築材料等に應用して他の鍍金法に其の比を見ない。海水に對する抵抗も高いので、製氷機部分、船具、船體の鍍金も可能であり、硫酸、硝酸の稀釋せるものに對しては殆んど作用せられない。

商業的のアルミニウム鍍金法の困難は、第一に價格の點、第二に技術上の難澁である。しかし商業的に引合ふべき特殊のものより之が研究を始め、一方アルミニウム精煉工業の發達と共に實用の範圍を廣むべきであらう。今、從來のアルミニウム鍍金法の發達と其の利益とを略述して、此方面に於ける一般の注意を喚起する爲め此の一文を草した所以である。

## 2. アルミニウム鍍金法

之まで試みられたアルミニウム鍍金法としては種々ある。之を大別すれば次の如くであらう。

- A. カロライジング (Calorizing)
  - a. ファン・アラー法 (Van. Aller Process)
  - b. インサルミナム法 (Insuluminum Process)
- B. 電解法 (Electrolytic Process)
- C. 熔解鍍金法 (Dipping Process)
- D. 噴霧鍍金法 (Metal Spraying Process)

アルミニウムの粉末を用いた塗料は茲に論じない。

## A. カロライジング：—

此の方法は、アルミニウム鍍金方法中唯一の實用的のもので、亞鉛鍍金法中シェラーダイジング

(Sherardizing : 乾鍍法) と殆んど同様の原理に基く。アルミニウム鍍金を施したもので高温度で剝離せぬものは總て熱に對して強いので、或はアルミニウム鍍金法一般を指してカロライジングと云へるかも知れぬ。即ち此の名稱は熱に耐える所から起つたからである。併し便宜上茲には區別して見た。

此の方法には、二法あるが、何れも大差あるものでない。今、ファン、アラール (Van Aller) が1911年に紹介した前者の方法を述べて二者の差異を指摘しよう。

アルミニウムの細末とアルミナ( $Al_2O_3$ )とを混じて、よく酸洗ひした材料と共にレトルト中に容れ、作業中酸化を防ぐために、水素瓦斯をレトルト中に通じ乍ら加熱する。其の温度は約  $870^\circ$  乃至  $900^\circ C$  で、時間は、鐵がアルミニウムと合金する其の深さに依る。

鐵中にアルミニウムが溶ける程度は多いものでない。米國の G. E 會社の實驗に依れば15%の Al が飽和状態であると云ふ。合金中には極めて硬い結晶 ( $Fe_3Al_2$ ) が出来るので、此方法で出来たアルミニウム鍍金層は機械的に甚だ強い。此の合金層を深さ 1mm 丈け作るに  $1000^\circ C$  で30時間、 $1100^\circ C$  で6時間、 $1200^\circ$  で30分間であると云ふ。此の深さは、1/1000吋位から鐵の全容積まで、種々に變ずる事が出来る。品物の用途に依て異なる。

Fig. 1



Fig. 2

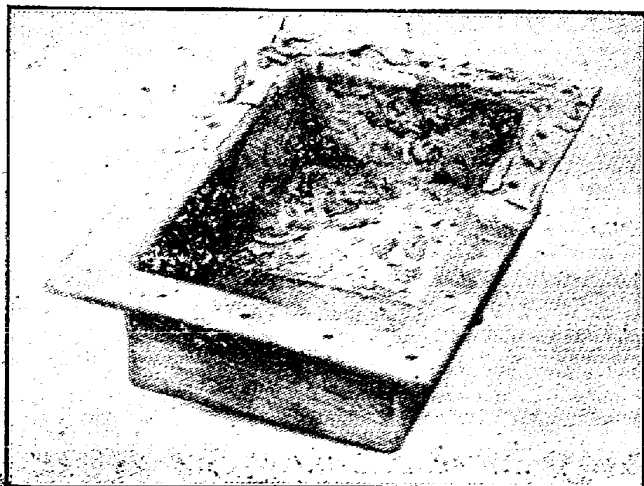
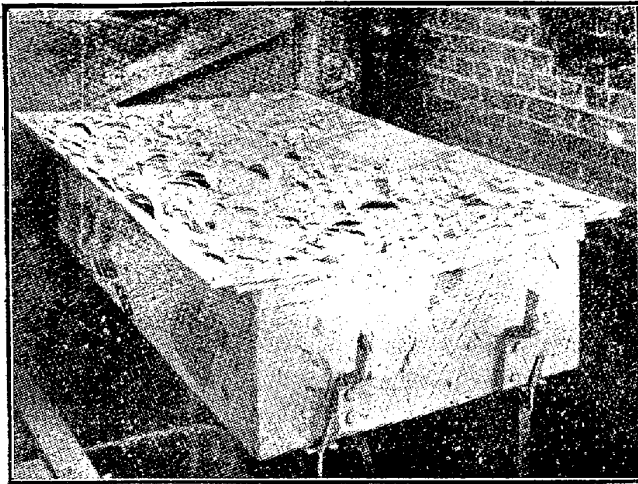


Fig. 1は此の方法に依て鍍金した鐵板の断面であつて、Figs. 2. & 3は、カロライジングを施した部分と施さぬ部分の効果を示したもので、品物は焼鈍用の箱である。前者は、 $820^\circ C$  の熱に30時間曝したもの、後者は、 $820^\circ C$  に5時間曝したものである。(A. A. Pollitt: "The Causes and Prevention of Corrosion," p. 152)

Fig. 1で見る通り、表面は酸化アルミニウム層次に純粹なアルミニウム、第三が合金、第四が鐵である。表面のアルミナ層は極めて高熱に耐え、之が剝げると、其の下のアルミニウム層の表面が熱のためにアルミナとなり、之が爲め高熱に耐える。 $900^\circ C$  以上 $1000^\circ C$  の熱に對しては處理せぬものに比し、5倍乃至20倍、 $1000^\circ$  乃至 $1100^\circ C$  では2倍乃至5倍、 $900^\circ$  以下では殆んど無限の壽命を有すると云ふ。處理しないものは、 $600^\circ$  乃至 $800^\circ C$  で著しく酸化される。

Van Aller の方法は、G. E 會社で研究の上特許を得て居り、英國では Scarab Oil Burning

Fig. 3



と稱してゐる。

B. 電解法：—

電氣爐を以てアルミニウムを鑛石より電解する方法と同様にして、鍍金を施すものがある。Fig. 4

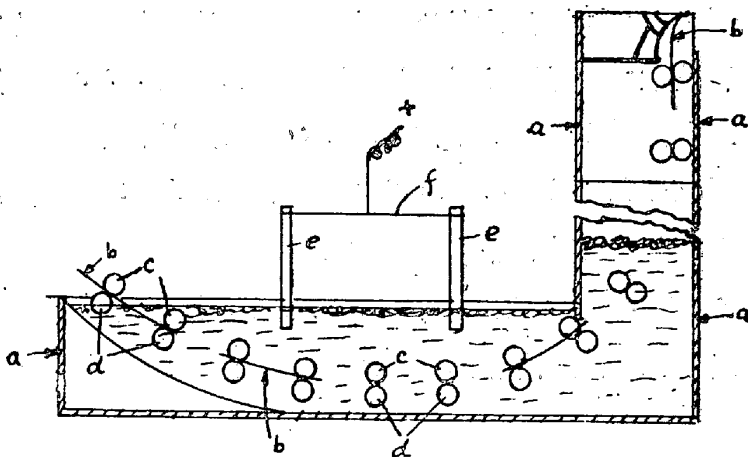


Fig. 4.

に示すのは米人サミュエル、ピーコック (Samuel Peacock) の考案に成るもので、槽 (a) 中にはアルカリ金属即ち弗化アルミニウムを熔融状態に保ち、電解作業中アルミニウムを飽和せしめる。鍍金すべき薄鋼板 (b) は送込ロール (c 及び d) に依て、槽中に通過せしめられる。C なるロールを (-) 極に繋ぎ、従て之に接觸してゐる薄鋼板 (b) は負極としてアルミニウムが其の上に析出される。炭素棒の正極子は槽内に浸つてゐて、f に於て (+) のターミナルに繋ぐ。薄鋼板 (b) は送込ロール (c 及び d) で壓せられつゝ送込まれるので、アルミニウムの鍍金層は均一に且つ平滑になると云ふのである。(米國特許 1,488,553)

弗化アルミニウムは、純粹の粘土を弗化水素で處理し、銅其他を硫化水素で沈澱せしめ溶液を結晶せしめて得られる。アルミニウム精煉の目的には、槽内電解液の比重を熔解アルミニウムの夫れより低く保つて、後者を槽内に沈澱させるのであるが、鍍金の目的には此の注意も不必要かと思はれる。又、精煉の場合に於ては、槽の内容物を熔解せしめるのに今日では殆んど外部より熱を加へる事なく、電解に要する電氣を同時に加熱にも利用する様になつた。外部加熱を使用する可否は其の地方の電氣の價格に依つて定まるべきものであらう。

Co. で行つて居る。

他の一法即ちインサルミナム法と云ふのは、レトルト中に更に1%の鹽化アムモニヤ ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を混合する外、作業は前者と大差ない。アルミニウムの量は混合物の5%乃至50%で、作業温度は  $900^\circ$  乃至  $950^\circ\text{C}$ 、時間は普通2時間乃至3時間である。混合物は一回使用後、更にアルミニウム細末と鹽化アムモニヤとを加へて繰返し使用する。此の方法で出来たものは  $1000^\circ\text{C}$  以下の熱に對して殆んど無限の壽命を有する

## C. 溶解鍍金法：—

アルミニウムの純粋なものは、 $658.7^{\circ}\text{C}$ で溶解する。(文獻では $657^{\circ}\text{C}$ とするものが多い。Gulliverは $658^{\circ}\pm 1$ としてゐる)酸素に對する親和力は或状態に於ては極めて強く、又鐵には容易に附着し難いので、此の方法には先づ以て此の酸化を防ぐと同時に適當な媒劑(フラックス)となるべきものを研究する必要がある。之を得れば、恐らく溶解鍍金法が最も經濟的であらうと考へられる。其の比熱は亞鉛等に比して甚だ高く、溶解温度も高いので燃料の點では高價とならないが、他法に比して時間が一番掛らない。充分に苛性曹達で洗ひフラックスを掛けた材料を溶解アルミニウムの中に浸し、數分間にして引上ぐればよいからである。しかし、亞鉛鍍金の溶解するものと比較すれば相當高價になる。

同一重量でアルミニウムの價格は亞鉛の3倍乃至4.5倍である。今、亞鉛鍍金と同じ厚さ丈けアルミニウムを鍍金するとせば、比重の點で亞鉛はアルミニウムの2.65倍であつて、燃料、酸類其他の費用を同一とするも猶、アルミニウム鍍金は亞鉛鍍金の1.3倍乃至1.7倍の費用を要する。猶、アルミニウムは溶解状態に於て流れが悪く亞鉛の比ではない。従つて亞鉛鍍金の場合よりも層が厚くなり、溶解中の酸化程度も多いから兩方相待つて更に高價となる。銹を防ぐために一般に使用し得られぬ一つの困難は之であつて、始めはどうしても特殊のものから研究を始める要がある。亞鉛が極めてよくアルミニウムと合金を作る事を利用して、最初鐵材に亞鉛鍍金を施し、然る後にアルミニウム溶解槽中に浸せば容易に連続したアルミニウム鍍金を得る譯であつて、防銹、耐火の目的には純粋のものより程度が低いにしても技術上では容易であらう。只、亞鉛アルミニウム合金中には $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ なる化合物を生じ極めて脆く、加工する薄鋼板の如きものでは鍍金層が剝離又は龜裂を生ずる憂がある。

溶解鍍金用のフラックスとしては、アルカリ性鹽化物又は之に弗化ポツタシウムを混じたものなどであらう。溶解槽の温度は $725^{\circ}\text{C}$ を越えると酸化の程度が激増するらしい。

## D. 噴霧鍍金法：—

スイスのエム、ウー、ショーブ (M. U. Schoop) が助手ヘルケンラート (Herkenrath) と考案した方法であつて、被覆すべき材料をサンドブラストで粗面にし、鍍金する金屬を針金の形狀で機械に送り、之を溶解しつゝ高壓の空氣で霧の如く吹付ける原則のもので、未だ種々の缺點もあり、其の方法も經濟的でないが、將來の改良に依ては一般に使用せらるゝに至るであらう。

吹付けられた金屬粒の大いさは0.01乃至0.15mm.で、其の構造は結晶組織を表はし、時としてスリツプバンドを見せてゐる。正面から見ると、各粒は丸い板の様に重なり合ひ、断面を見ると、波形の層を表はす。吹付ける速さは、120m.乃至140m. per Second (ノツズルより10cm. 離された部分で)位であつて、例へばアルミニウムの如き、物體に衝突して熔融する熱を生ずるエネルギーを有する爲めには毎秒少くとも1274metersの速度でなければならぬから、此の方法に依る鍍金層はフェルトの如く各粒が嚙合つて取りついてゐるに過ぎない。此の方法では、鍍金せらるべき面をサンドブラストで粗面にする事が極めて必要なのであつて、之は銹を取る目的でなく、金屬粒の引掛りの凹凸を作る

にある。鍍金層は熔融して附着したものでない爲めに、其の比重は一般に熔融して附着せしめたものより軽くなるものは止むを得ない。例へば亜鉛では熔融鍍金は6.9 噴霧鍍金は6.3 アルミニウムは2.54に對する2.31である。又、此方法に依る鍍金は、材料と合金を作る事がないから極めて剥げ易い。眞空又は水素窒素等の瓦斯中で焼鈍すれば、比重は大となり、吹付けられた金屬粒は素材と合金を作るので、物に依つては吹附後の焼鈍は必要な作業になつてゐる。

アルミニウムの如き酸化し易い金屬を吹付ける時には、外國で一般に用ひられる様な酸素アセチレン焔で金屬線を熔解せしむる方法は充分でないらしい。イナート瓦斯で吹付け熔解には電氣を用ひれば可い。(鐵と鋼、第十年第三號川上義弘氏論文参照)

吹付けた鍍金層は熔解鍍金層より一般に硬度が低くなるがアルミニウムでは殆んど同一である。

此方法は吹付けの作業に極めて熟練を要するが、仕上げも亦輕視するわけに行かぬ。出來た品物は表面の凹凸があるので、一般に之を磨くのであるが、鍍金層は判易いので非常な注意を要する。價格の點では他法より經濟には行かぬらしい。第一吹付けるべき金屬は一旦針金の形狀とせねばならぬし、作業も亦非常な熟練が必要である。空氣の壓力及び使用した熱の双方にも損失は極めて多く、空氣口の面積0.31 Sq.Cm.の場合に、使用空氣壓力が8氣壓であつたのが、噴出口では1.4氣壓に減じたと云ふ實例がある。其の損失は、金屬線を供給するタービン車の動力、管の摩擦となつてしまふ、加へられる熱は大部分、吹附用の空氣を熱せらるゝに使用せられ、實際に金屬線を熔解するに用ひられた熱量は甚だ少い。一例を挙げると、用ひられた瓦斯より4,000 Caloriesを生ずるに對し、金屬線の量より95 Caloriesが必要量であつたと云ふが如きである。

現今日本では此の方法の特許を獨占して一工業所が行つてゐる。加熱用には電氣を用ひ、見るべき改良もあると聞くが、將來廣く用ひらるゝ爲めには猶幾多の改良を経ねばならぬ。此の意味に於て、其の試験結果を開放せらるゝ事を希望して止まない。

此の外アルミニウム鍍金方法としては未だあるかも知れない。外國市場にはアルマロイド(Alumaloyd)と稱してアルミニウムを着せた薄鋼板もあると聞く。以上は、實地上行はれてゐる方法と可能性あるものとを併せて概述したのである。

### 3. アルミニウム鍍金の得失

アルミニウム鍍金法の缺點とすべきは既に述べた通り第一に經濟的に高價の點であるが、技術の進歩とアルミニウム精煉作業の進歩に依つて更に安價になる見込はある。一方効果が充分であれば之に比例して値段は高くなつても需要はある道理で、鍍金層の効果に關しては更に研究を重ね世人の注意を惹く要があらう。第二の缺點とすべきは、アルミニウム鍍金を施したものは、熔接、蠟附に困難ある事であるが、之は表面にあるアルミナ層の耐火性と、アルミニウム自體の熱傳導率の高い事(鐵の熱は直ちに傳へられて、冷却して凝固)ためである。之がためには適當な媒劑と鐵とを選ぶ必要がある。ステアリン酸80%、鹽化亜鉛10%、鹽化錫10%を用ひたフラックスは良結果を與へると云ふ。鐵と

しては、錫80%亜鉛20%のもの、その他、錫アルミニウム、銅、蒼鉛、鉛、燐、銀、アンチモニー、カドミウム、マグネシウムを含むものなど作られてゐる。熔接は電氣的にやるものは皆成功する様である。

アルミニウム鍍金法の得點として下の諸項に分けて略述しよう。

- a. 防銹性及び耐酸性
- b. 耐火性
- c. 機械的性質

a. 防銹性及耐酸性：——

電氣化學的電位差即ちソリューション、テンションに従つて並べた金屬の順位では、アルミニウムは鐵に對して陽極になつてゐる。しかし、亜鉛に對して陽極としたもの（米國Bureau of Standards,）と陰極としたもの（Pollitt, Cushmad and Gardner）がある。従つて、鐵に對する此の二つの金屬は殆んど等しい位の電位を持つてゐるものと考へていゝ。筆者は前者に従つてゐる。

それでアルミニウムの鐵に對する防銹作用は亜鉛に優るとも劣らぬものであつて、空氣が乾燥してゐる時は勿論濕氣を帶んでゐる時も殆んど腐蝕しない。表面には酸化層が長い間に出來て更に腐蝕するのを防止する。此の作用はアルミニウムが純粹な程強いのであつて、一方細末、箔、アマルガムの状態では容易に腐蝕するアルミニウムと鐵との合金の防銹性は研究せられてゐない様であるが、粉末状では容易に腐蝕する事が實驗せられてゐる。（Calvert and Johnson）

鹽水、二酸化炭素及び普通の酸（ハロゲン屬のものを除く）には強く、苛性アルカリ類水銀鹽類には容易に犯される。

それでアルミニウム鍍金を施したもの又はアルミニウムのみで作つたものの表面を綺麗に洗ふには、最初揮發油で拭ひ、温めた苛性曹達飽和液の中に入れて、次に清水に浸し、アルカリを中和するため強硝酸を加熱して其の中に入れる。それから熱湯中に入れて、熱風で速やかに乾燥せしめる。（詳細は Jour. Inst. Metals, 1913, vol. ix, p. 79, Mechanical Engineering, 1924, April, p. 206 参照）

b. 耐火性：——

鐵鋼に限らずアルミニウムを鍍金したものが熱に耐えるのは、表面に熱のために生じたアルミナ（2,000°Cで熔解）に依るもので、アルミニウム鍍金は、防銹性に於てよりも此の點でよく知られてゐる。耐火性に就ては既に前にも述べたが、爐のグレート、バーに應用すれば其の壽命を極めて長くする外、粘結性の石炭を燃く場合にも、バーに粘り附いて空氣隙を塞ぐ様な事はないと云ふ結果も公けにせられてゐる。

建築用鐵鋼材に應用すれば、幾分、建築物の耐火度を進めるに違ひない。只、包んでゐる鐵材其の物の受ける溫度は混凝土の如く低下せしめられないから、強度が低くなつて、押潰される事は免れまいと思はれる。何れ、早晚此の方面の研究も出るには違ひないが、少くとも、土藏其他の鐵扉、金庫

等に應用せらるべきものと信じる。

#### C. 機械的性質：—

鐵とアルミニウムの合金は其の中に極めて硬い化合物の結晶が出来る事は既に述べた。此の層に依つて、機械的の摩耗作用に對しては極めて強い。アルミニウムのみの強さは、硬度に於て(モース硬度)亞鉛が2.5であるに對し2.9であり、粘さでは(エリクソン試験機).0126吋の厚さで5.5乃至7.5であつて、薄く伸べて箔とする事が出来る。それで合金層を薄くし、アルミニウム層を厚くすれば、曲げるなどの加工には極めて容易である。亞鉛鍍金に於てはペイントの乗りが極めて悪く、之がため珪砂と亞麻仁油又は弱い酸類(時として鍍金工場洗滌廢液)とを混じた下引きを用ひたりするが、此の點ではアルミニウム鍍金の方が優越する。

### 4. 結 論

1828年にウエーレル(Wöhler)が純粹なものを得て以來、アルミニウムの生産高は日と共に増加して、其の用途も極めて多方面になつた。デュラルミン、ライナイト、アルミニウム青銅の如き合金成分として甚だ重要なものみならず、日常の器具には年と共に廣く使用せられ、電氣抵抗の少く、軽い點からケーブルの製造も次第に量を倍加して來た。展延性の大きい所から管、針金、箔の製造も多くなり、熔接用のサーミットには缺くべからざるものとなり、燃焼熱の高い特徴は更に製鋼作業にも用ひられる。貴金屬の析出用として亞鉛の代用品となり、粉狀としては、ペイント、爆發藥(Ammonal)花火(マグネシウム代用)に用ゐられる。産額の増大と共に更に他方面にも經濟的使用範圍を廣める事であらう。一方鐵鑛の埋藏量の少い處から、既に來るべきアルミニウム時代を豫想する者も少くない。

産額も1885年に僅々13噸に過ぎなかつたものが(全世界にて)五ヶ年を出でずして十倍となり、今日では二十萬噸を出てゐる。之は主としてボーキサイトを原鑛としたものであるが、精煉法の發達は此種の鑛石に乏しい我が國でもアルミニウムを産するに至るべく、従つて價格の點も更に低下を見よう。五年前噸當り1,500圓位のものが今では約半値に下つてゐる。

將來此の世界の立役者として雄飛すべき此のアルミニウムの研究は、一日も忽せにすべきでないのは勿論であつて、工業動員の上からも、國の盛衰は此の金屬に期待する事が多い。其の一方面として、且つ鐵鋼の保存問題の一方法として、アルミニウム鍍金法の研究は重大な意味が有ると考へられる。

(大正14年8月28日稿)

(終)