

- 2) C. J. SMITHELS: "Metals Reference Book" London, (1949), p. 332
- M. HANSEN: "Der Aufbau der Zweistoff Legierungen", Berlin, (1936), p. 761
- 3) E. SCHEIL, M. WURST: Z. Metallk, 29 (1937), p. 224
- 4) 袁輪晋, 小坂岑雄: 鉄鋼協会北海道支部講演発表昭. 38. 11. 9
- 5) 小坂岑雄, 北田雅穂, 加藤誠, 袁輪晋: 名工試報告, 13 (1964), p. 135
- 6) 未発表

669.146.9-415; 669.687.1539.232
1548.526

(194) 電気メッキブリキの合金層におよぼす固体拡散の影響

東洋鋼板, 下松工場 No. 64356
工博 大山太郎・○松坂菊生・近藤嘉一

Effects of Solid Diffusion on the Fe-Sn Alloy Layer of Electrolytic Tin-Plate.

Dr. Tarō OYAMA, Kikuo MATSUSAKA and Kaichi KONDO.

I. 結 言

著者らはさきに、電気メッキブリキの Fe-Sn 合金生成過程において、錫の融点以下であらかじめ加熱して形成せしめた固体拡散層が、リフロー時に生成される Fe-Sn 合金の量、結晶粒の形態などに影響をおよぼすことを報告した¹⁾。

本報においては、リフロー時の合金生成反応におよぼす固体拡散層の影響について若干検討した結果を報告する。

II. 実 験 方 法

試料原板は、冷間圧延後焼鈍された板厚 0.25mm の軟鋼板を用いた。その化学成分を Table 1 に示す。

原板はアルカリ水溶液中で電解脱脂後、硫酸水溶液中で酸洗し、フェノールスルホン酸電解液から、メッキ量が 1.12mg/cm² になるように Sn を析出させた。

Fe-Sn 合金はパーム油浴中で一定時間 試料を加熱して生成させた。このときのパーム油浴の温度は±0.5°C 以内の変動に保った。

固体拡散層の生成は 210°C のパーム油浴中で 5~60 sec 加熱により、また Sn の熔融は 240°C~300°C で 10sec~120sec で行ない、パーム油浴から引き上げた試片は直ちに水中に投げ冷却した。

Fe-Sn 合金量は定電流電解法により算出した。

合金組織は電子顕微鏡写真により観察した。試料は一段レプリカ法²⁾ および合金層を剝離して作製した。

III. 結果および考察

1) 合金量

Table 1. Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0.03	0.01	0.28	0.02	0.02	0.08	0.01	0.01

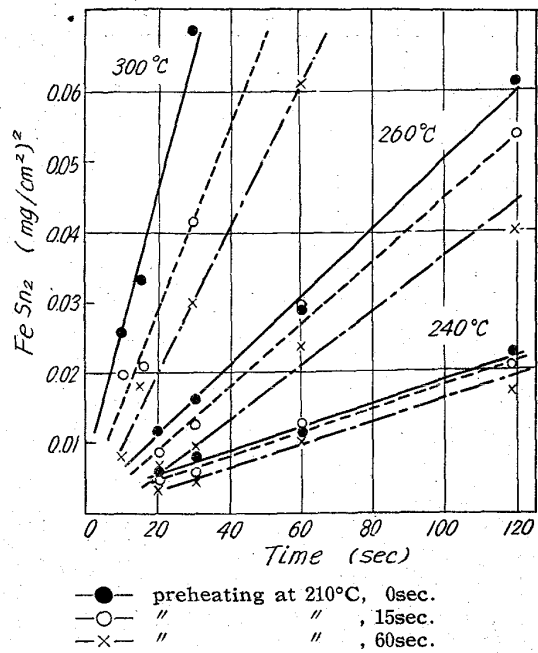


Fig. 1. Rate of growth of FeSn₂ Alloy.

Fig. 1 は Fe-Sn 合金の成長速度を示すものである。合金量の二乗とリフロー時間をプロットすると近似的に直線が得られる。

図中の実線は固体拡散を行なわない場合の成長速度を示し、鎖線および破線は Sn の融点以下における加熱時間をそれぞれ変えた固体拡散後の関係を示した。固体拡散後にリフローを行なつても直線関係は成り立っている。

このように合金生成量がほぼ抛物線的に増加することは、FRANKENTHAL³⁾ らの結果とも一致し、合金生成反応は拡散機構によつて進行するものと解される。

鎖線および破線の場合は実線に比してリフロー時の初期段階で合金生成反応におくれを生じるが、これは固体拡散による緻密な合金層のためであろうと考えられる。

固体拡散量とリフロー後の合金量の関係を Fig. 2 に示した。固体拡散層が増加するにしたがい、リフロー後の合金量はほぼ直線的に減少する。リフロー温度 240°C では直線の傾斜は小さく、固体拡散の影響も小さいが、高温度になるにしたがい、その影響は顕著となり非常にわずかの固体拡散層によつても合金成長反応に影響をおよぼすようになる。

2) 合金結晶の形状と有孔性

合金の結晶粒の大きさ、形態はリフロー時間、温度、固体拡散層などに依存する。

Photo. 1 a, b, c は高温度でリフローするほど粗大な結晶が成長しやすく、またリフロー時間が長くなるほど結晶は粗大化することを示した。リフロー前に固体拡散層が存在すると、結晶核は全面均一に多数発生しリフロー時に合体成長するものと解される。その時の結晶の形状を Photo. 1 d. に示した。

合金層と耐食性を関係づける試験法として ATC 値の測定がある⁴⁾。これは合金層中の露出している地鉄の割合を示す尺度になると考えられる。したがつて、あらい合金層でも厚ければ露出鉄面は減少し、ATC 値は低下

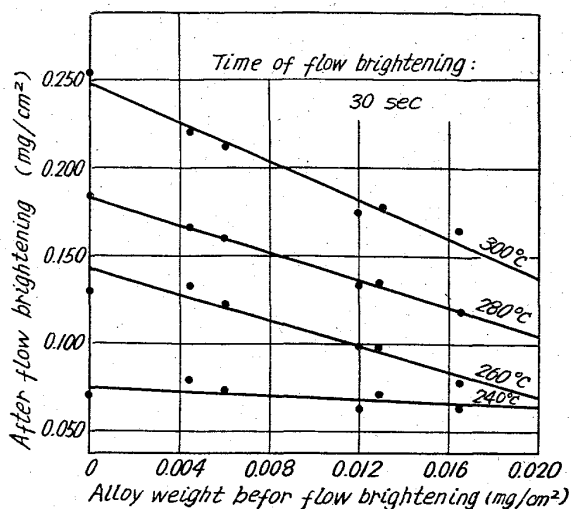


Fig. 2. Effect of layer of solid diffusion on alloy formed during flow brightening.

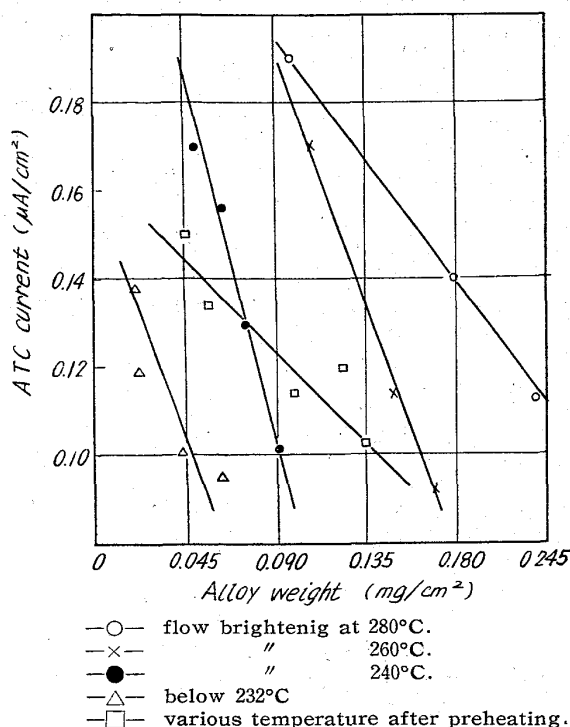
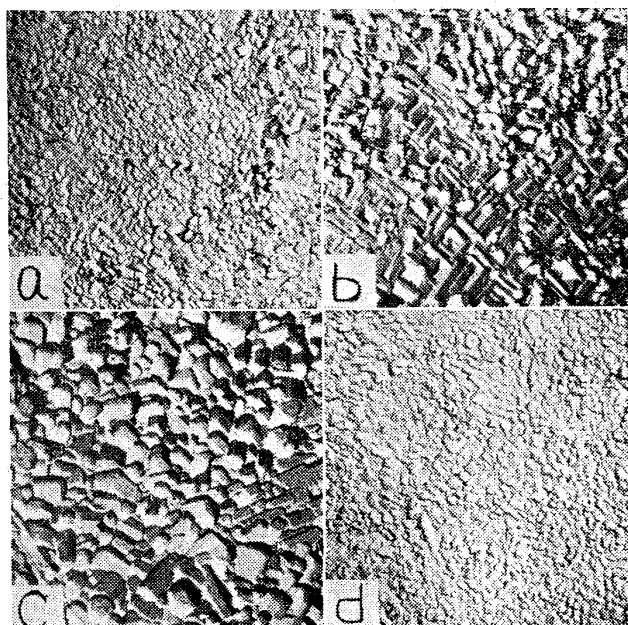


Fig. 3. Effect of FeSn₂ alloy weight and flow brightening temperature on ATC current.



a. Flow brightening at 240°C, 10sec.
 b. " " 280°C, 5sec.
 c. " " 280°C, 60sec.
 d. Preheating at 210°C, 60sec
 Flow brightening at 280°C, 5sec

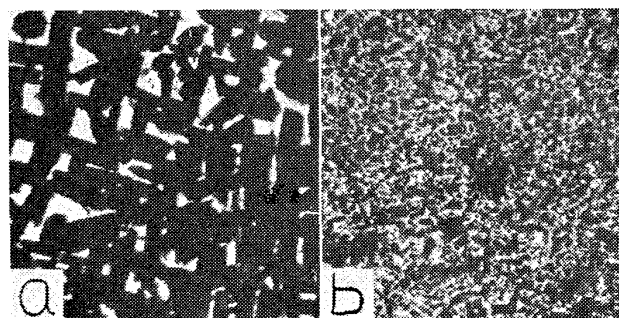
Photo. 1. Effect of temperature and time on formation of alloy layer.

×4500 (2/3)

して有孔度は小さくなる。また薄い合金層でも緻密連続であればATC値は低くなる。

パーム油浴温をいろいろ変えてリフローを行なった結果では Fig. 3 のように同一合金量ならばリフロー温度が低いほど有孔度は小さくなる。すなわち、Photo. 1 a, bにも見られたように、リフロー温度によつて結晶粒が変わると同時に有孔度も変化するものと考えられる。

固体拡散後のリフローによつて得られた合金層も連続緻密となつている。Photo. 1 a, d, の比較から、固体拡散後リフローした合金層と240°Cでリフローした合金層はよく類似している。また有孔度もほぼ等しい値を



a. No preheating specimen.
 b. Preheating specimen.

Photo. 2. An example of the continuity of alloy layer.

×4,500 (2/3)

示している。

このように、リフロー条件と合金層の緻密連続性および有孔性はたがいに深い関係があるが、この合金層の連続性は透過電子顕微鏡写真によつて直接観察することができる。

Photo. 2 a, bにこの方法による写真の比較を示した。

IV. 結 言

1. 固体拡散処理後の電気メッキブリキの合金層は抛物線則にしたがつて成長する。合金生成反応は拡散によるものと考えられる。

Fe-Sn 界面に固体拡散層が存在すると、リフロー時の初期の合金層成長におくれを生じる。その程度は固体拡散層の厚みに比例する。

2. 合金結晶の形態およびその有孔度はリフロー温度、時間、固体拡散層などの影響を受ける。長時間あるいは高温で加熱するほど合金結晶粒は粗大化する。固

体拡散後は結晶核は均一に多数発生して、リフロー時に成長合体し、緻密な合金層となると考えられる。

合金層の有孔度は合金量が増加するほど減少し、同一合金量であればリフロー温度の低下とともに減少する。

固体拡散後リフローを行なうと、有孔度に対するリフロー温度の影響はほとんど無視できる。固体拡散層の有孔度はきわめて小さい。

合金層の有孔度は透過像写真により直接観察できる。

文 献

- 1) 大山, 松坂, 杉尾: 日本金属学会講演概要 (第54回東京大会) (1964), p. 54~55
- 2) G. J. EBBEN and G. J. LAWSON: J. Appl. Phys., 34 (1963) 6, p. 1825~26
- 3) R. P. FRANKENTHAL and A. W. LOGINOW: J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 11, p. 920~923
- 4) 例えば, G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICK: Corrosion, 17(1961) 2, p. 84t~92t

621,793.6, 669,718.66, 669,14-415
1621,785,538

(195) 低炭素鋼板のアルミニウム拡散 処理に伴う脱窒現象について

東洋製鐵, 東洋鋼鋳綜合研究所 10,64357
工博 安藤卓雄・工博○周藤悦郎

On the Denitriding by the Aluminum
Diffusion Treatment of the Low Car-
bon Steel Sheet. pp2088~2090

Dr. Takuo ANDŌ and Dr. Etsuro SHŪTO.

Table 1. Change of N, Al and C contents by the aluminum powder diffusion treatment of the low carbon rimmed steel sheet.

Experi- ment No.	Sample	Element	C (%)	P (%)	S (%)	N (%)	Al (%)	
							soluble	in- solubl
	As rolled (0.8 mm)		0.04	0.009	0.020	0.0026	0.001	0.000
I	Annealed without Al powder		0.03	—	—	0.0023	0.001	0.001
II	Annealed with* Al powder between and outside sheets	Total	0.03	—	—	0.0014	0.480	0.003
		Surface layer of 0.08 mm thickness (scraped away)	0.11	—	—	0.0051	1.117	0.005
		Layer of 0.06 mm thickness scraped away from the sheet of which 0.08 mm thick surface layer was removed	0.03	—	—	0.0006	0.018	0.002
		Remaining part cut off 0.14 mm from the surface	0.03	—	—	0.0003	0.017	0.002
III	Annealed with** Al powder only between sheets	Total	0.04	—	—	0.0025	0.075	0.001
		Surface layer of 0.07 mm (scraped away)	0.08	—	—	0.0120	0.662	0.009
		Remaining part cut off 0.07 mm from the surface	0.03	—	—	0.0013	0.004	0.000

* Diffused Al : 0.46 g/200×180 cm²

** Diffused Al : 0.24 g/200×180 cm²

I. 結 言

積重ねた状態の低炭素薄鋼板を水素気中で焼鈍しても鋼板表面の水素ガスの流通が十分でないため脱窒は困難である。しかし薄鋼板の間に薄いアルミニウム粉末の層を介在せしめて適当に圧重して、通常薄鋼板にたいして採用されているバッチ焼鈍条件で水素気中で焼鈍すれば脱窒とこれにともなう歪時効性の低下がおこることを著者らは見いだした。また表面には薄い Fe-Al 合金層が生成して耐熱性と耐錆性が賦与される。このような熱処理のさいにみられる脱窒の機構および処理板の諸性質について検討の結果を報告する。

II. 実験方法

Table 1 の化学成分の冷間圧延リムド鋼板 (0.8mm×90mm×200mm) の両面に、エチルアルコールに溶いたアルミニウム粉末 (鱗片状 200 メッシュ) をブラシで均一に塗布し、乾燥したものを10枚積重ねてから厚さ10mmのステンレス鋼板で上下をはさみボルト締めし、側辺をさらにアルミニウム粉末で蔽つたものを、十分に脱酸素、脱湿した水素ガス中で 700°C×4 hr の焼鈍を行なつた (実験 I)。焼鈍後の表面は灰銀色を呈している。比較のためアルミニウム粉末を全く使用しない (実験 II) および表面には塗布したが側辺は蔽わない (実験 III) 点を除いた他の条件は上記とまったく同一にして焼鈍した試料を作つた。実験 I の試料を普通焼鈍板とよぶことにする。

III. 実験結果および考察

(i) N および Al の拡散
アルミニウム粉末熱処理を行なつた後の N および Al の板厚方向の分布をみるため、表面層を順次切削して、