

Co, Ni, Fe 元素の多い, Mo, W の少ない carbonitride で, Fd3C の結晶構造を持つと推測される。そこで著者はあらためてこの相を“ π ”相と名付ける。

V. 結 言

LCN-155 系合金に見出した未知の相を合金成分との関連性, 化合物の遷移, X線回折像, 格子常数, 比重, 化学組成などの点から既知化合物(主に $M_{23}C_6$, M_6C , η')と比較しながら検討した。その結果, 既知の相とは異なる新しい相であろうという結論に達した。さらにこの新しい相に対して1つの可能性のある結晶構造モデルを提案した。すなわち新しい相は面心立方格子 (Fd3C型)で, 格子常数は約 $10.70 \sim 10.75 \text{ \AA}$, 単位格子中の原子は104個 (内88個が置換型原子, 16個が浸入型原子), その化学式は $M_{11}(C, N)_2$ であると推定した。なお LCN-155 合金中に見出した相の化学組成は $(Cr, Co, Ni, Fe)_8-(Mo, W)_3-(C, N)_2$ であると考えられる。

最後に本研究を行なうに当つて御指導を頂いた東北大学教授今井勇之進先生, 並びに有益な御教示を頂いた東北大学教授小川四郎先生に深く感謝致します。

(昭和 36 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961) 2, p. 139~145
- 2) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)11, p. 1607~1613
- 3) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)12, p. 1689~1696
- 4) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47(1961)14, p. 1903~1911
- 5) 今井, 増本: 鉄と鋼, 48(1962) 5, p. 696~703
- 6) 今井, 増本: 鉄と鋼, 43(1957)3, p. 1062~1065
- 7) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 170 (1952), p. 189
- 8) E. N. KISLYAKOVA: Zhurnal Fizicheskoy Khimii, 17 (1943) p. 103
- 9) 佐藤, 西沢, 大橋: 日本金属学会誌, 21 (1957) 11, p. 662~666
- 10) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 160 (1948) p. 345
- 11) W. B. PEARSON: International series of monographs on metal physics and physical metallurgy, 4 (1958), "A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metal and Alloys.
- 12) "International Tables for X-ray Crystallography", published for the International Union of Crystallography by the Kynoch Press, (1952)
- 13) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans Amer. Soc. Metals, 49 (1957) p. 978~1004
- 14) 今井, 増本: 鉄と鋼, 45 (1959) 3, p. 387~389

溶融亜鉛による鋼材の侵食について*

山 根 寿 巳

On Erosion of Steel Plates in a Molten Zinc Bath.

Toshimi YAMANE

Synopsis:

The erosion of mild steel has been studied by E. J. Daniels in detail, but it was not understandable what composition steel should be used. There is an opinion that one should use a deoxidized and high-tensile strength steel plates such as boiler plates for zinc dipplating kettles. However, concerning the erosion by molten zinc bath, it is not always good to use such kinds of steel plates. It happens sometimes that a good erosion resistance to molten zinc bath is proved when an old steel plate is used which has been made by an inexperienced steelmaking technique. These are influenced by many factors. In this experiment, the author investigated the influences of carbon, manganese, silicon contents in steel plates, the deoxidation of steel, the molten zinc bath temperature and effects of aluminum addition in the zinc bath.

Experimental results show that a low-carbon steel plate shows a good erosion resistance molten zinc, and about 0.1% C steel is good for the practical use, and a deoxidized steel shows good erosion resistance to molten zinc bath. On the contrary, a high-silicon or a high-

* 昭和 36 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 日立造船(株)技術研究所, 工博

manganese steel shows bad results, while aluminum-deoxidized steel shows a good erosion resistance.

Molten zinc bath is erosive to iron at near 500°C, for there is a peritectic reaction in the Fe-Zn diagram. It is desirable to operate dip-plating at a low temperature of 450°C for the long use of the dip-plating kettle.

The erosion of steel plates in molten zinc is decreased by about 1/2 at the same temperature in the case of the 0.2% aluminum addition in molten zinc as compared with a simple zinc bath.

Stainless steels shows a good erosion resistance but it can not be used from the economical point of view.

I. 結 言

熔融亜鉛メッキに使用するカマ用鋼材には、徒来からボイラー用鋼板のような強制脱酸の行なわれた鋼材が適していると一般にいられている。しかし実際にこの鋼材を使用した場合には、激しい熔融亜鉛による侵食を受け、製鋼技術の幼稚であつた頃の鋼板の方が、かえつて熔融亜鉛に対して良い耐食性を示す場合がある。

この原因を明らかにするため、鋼材の化学組成の違いが熔融亜鉛に対する耐食性にどの程度影響するか、また、亜鉛浴の温度が侵食量にどの程度影響するか、さらに亜鉛浴に Al を添加せる場合の侵食への影響について実験を行なつた。

熔融亜鉛による軟鋼の侵食については E. J. DANIELS¹⁾ によつて詳細に研究されており、500°C 以下においては、侵食量は時間の平方根に比例し、500°C 以上では、侵食量は時間に単純に比例するといひ、温度による侵食量の違いを調べている。

E. SCHEIL, H. WURST²⁾ は鉄-亜鉛の合金層の厚さを測定し、500°C が最も亜鉛による侵食が多いと述べている。これらの実験は詳細なものであるが亜鉛ガマとして鋼材を使用する場合の鋼板の材質の決定はできない。筆者はかかる観点からさきに実験を行なつた結果³⁾ を発表したが、本研究ではさらに一歩進めて亜鉛浴にアルミニウムを添加せる場合に鋼材の侵食量がどのように変わるかを調べた。

II. 実 験 方 法

幅 20mm × 長さ 50mm × 厚さ 5mm の試験片を各所定試験温度に一定時間浸漬後引きあげ、試験片の切断面を研磨して試験片のはじめの厚さから一定時間浸食後の

鋼材部の厚さを差し引き侵食量とした、試験片の厚さは 1/100mm 精度のコンパレーターにより測定した。

熔融亜鉛浴は Fig. 1 に示すようにニクロム線炉の中に黒鉛ルツボを炉の中央部におき、亜鉛浴中に試料と熱電対をつらし、炉の加熱電流回路に入れてある調節器により亜鉛浴を所定実験温度に ±3°C に保持した。

試験に使用した亜鉛浴には Table 1 の組成を有する亜鉛を使用した。なお亜鉛浴に添加したアルミニウムは 99.9% 純度のものである。

侵食試験に使用した鋼材は Table 2 にかかげた 20 種類でステンレス鋼、高抗張力鋼、ニッケルクロム鋼、キルド鋼、リムド鋼、低炭素鋼および電解鉄と各種にわたるものである。

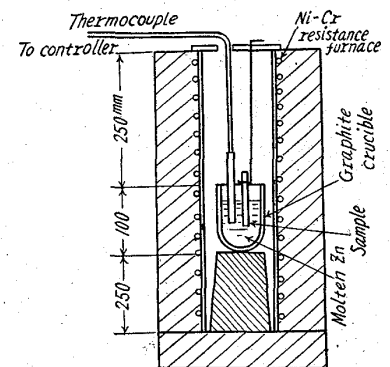


Fig. 1. Experimental apparatus.

III. 実 験 結 果

1. 単純亜鉛浴による侵食

Table 1 の組成の亜鉛浴を 450, 480, 500, 550, 600°C の各温度に保持し、浴の中に 5, 10, 15h 各試料をつけ引きあげて測定した侵食量と亜鉛浴中に浸漬した時間の関係を示す 1 例を Fig. 2 に示す。各温度における侵食量を比較するため侵食時間 10h 後の侵食量を侵食試験温度に対して図に示すと講演前刷 Fig. 1⁴⁾ のようになつた。この図に見られるように軟鋼鋼板は 500°C

Table 1. Chemical composition of zinc bath. weight%

Sn	Pb	Cu	Fe	Ni	Cd	Sb	Zn
—	0.15	0.001	0.04	—	0.01	—	bal

Table 2. Chemical composition of testing materials.

Sample No.	Material	Chemical composition. Weight %							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
1	18-8 stainless steel	0.025	0.44	1.41	—	—	8.84	17.86	—
2	18-8 stainless steel	0.027	0.63	1.31	—	—	9.17	18.99	—
3	13% Cr stainless steel	0.027	0.4	0.55	—	—	—	12.4	—
4	18-8 stainless steel (containing Mo)	0.038	0.14	1.58	—	—	12.43	17.86	2.28
5	18-8 stainless steel (containing Mo)	0.078	0.49	1.45	—	—	12.43	18.08	2.08
6	25% Cr stainless steel	0.11	0.34	0.65	—	—	—	24.71	—
7	18-8 stainless steel	0.061	0.44	1.52	—	—	10.77	18.17	—
8	25-20 stainless steel	0.078	1.6	1.83	—	—	19.05	25.1	—
9	High-tensile steel	0.16	0.45	1.11	0.018	0.018	—	—	—
10	Rimmed steel	0.18	0.01	0.38	0.016	0.02	—	—	—
11	Killed steel	0.27	0.23	0.60	0.034	0.025	—	—	—
12	Cast iron	2.41	0.78	0.73	0.073	0.082	Ti	V	—
13	Low-carbon steel	0.05	0.2	0.39	0.025	0.01	0.072	0.18	—
14	Low-carbon steel	0.052	0.2	0.37	0.022	0.01	—	—	—
15	Boiler steel plate	0.14	0.2	0.65	0.032	0.016	—	—	—
16	Ni-Cr steel SNC	0.30	0.26	0.5	0.024	0.014	2.63	0.82	—
17	Structural steel plate	0.15	tr	0.5	0.014	0.016	—	—	—
18	Structural steel plate	0.18	tr	0.48	0.014	0.022	—	—	—
19	Boiler steel plate	0.17	0.29	0.8	0.018	0.028	—	—	—
20	Electro lytic iron	—	—	—	—	—	—	—	—

に激しく侵食を受けるピークがあり合金鋼では侵食温度

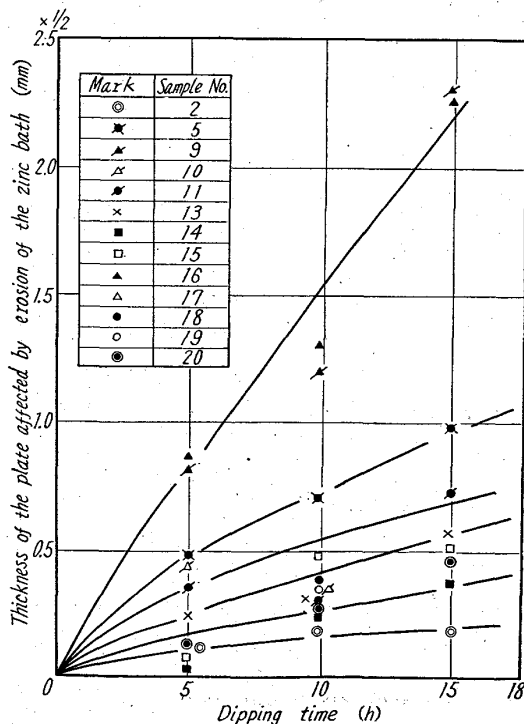


Fig. 2. Relation between the thickness of the plate affected by erosion in a zinc bath and dipping time at 450°C. Note: Because the cast iron was liable to be eroded, the author could not plot the mark in this figure. The composition of the zinc bath is given in the Table 1.

が高くなる程激しく侵食を受けている。この図から鋼板の化学組成と亜鉛浴温度について次の事項が導き出せる。すなわち、(1) 軟鋼鋼板では炭素量の低い鋼種が侵食に対して強い。(2) 軟鋼では脱酸を行なつた鋼種は亜鉛の侵食に対して強いが、珪素の高い鋼材は侵食されやすいから珪素は低い方が良くまたアルミニウム脱酸を行なつた鋼種が良い。(3) マンガン、ニッケルおよびクロムを 1% 程度添加した鋼種は耐侵食性が悪い。(4) 18-8ステンレス鋼は耐侵食性が良いが経済的には使用が難しい。(5) 鋼材の侵食量に最も大きな影響があるのは亜鉛浴温度であり、500°C 付近で軟鋼材は激しく侵食される。したがって亜鉛メッキ操業は低温で行なうのがカメラ寿命延長の観点からは好ましい。

2. アルミニウムを添加した亜鉛浴による侵食

亜鉛浴にアルミニウムを添加した場合に現わす効果には2つある。1つはメッキ光沢の向上であり次に合金層発達阻止の効果である。またアルミニウムは亜鉛や鉄よりも電位が低く、このため製品の防食作用を増大するとも考えられる。

まずアルミニウム添加による鋼材の侵食に対する影響を調らべるために 550°C の亜鉛浴にそれぞれ 0.74, 0.32, 0.2 および 0.1% のアルミニウムを添加した亜鉛浴で試験を行なつた結果を Fig. 3 に示す。講演前刷 Fig. 2 のアルミニウム添加量の侵食量におよぼす影響について求めた関係で亜鉛浴温度は 550°C, 鋼

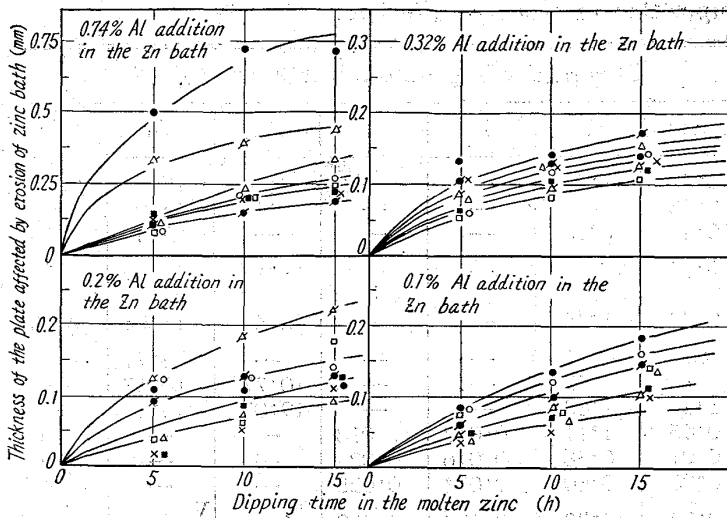


Fig. 3. Relation between the erosion thickness affected by molten zinc and dipping time at 550°C. Marks are the same as Fig. 2.

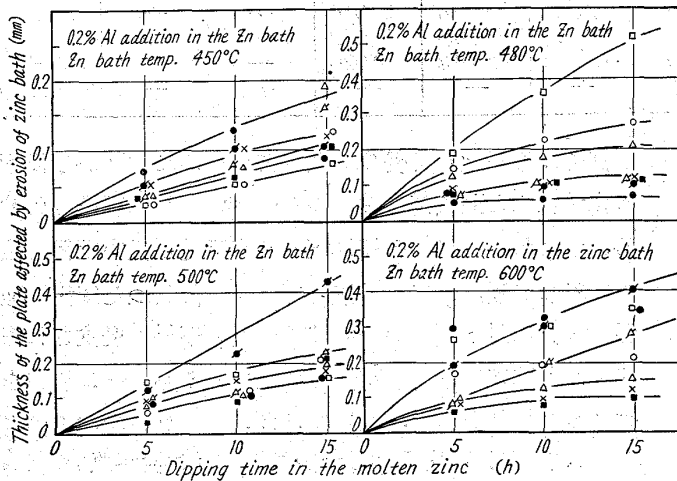


Fig. 4. Relation between the erosion thickness affected by molten zinc and dipping time in the case of 0.2% Al addition in the molten zinc bath. Marks are the same as Fig. 2.

材試料の侵食時間は 10h である。侵食量は 0.1~0.3% のアルミニウムを亜鉛浴に添加することによって、アルミニウムを添加しない場合の約 1/2 程度に減少している。したがって、添加アルミニウム量は 0.2% を基準とすれば良いものと思われる。つぎに 0.2% アルミニウムを添加した亜鉛浴にて 450, 480, 500 および 600°C の各温度における侵食量を測定した結果を示すと Fig. 4 の通りである。0.2% アルミニウム亜鉛浴中に 10h 侵食した侵食量を各温度についておきかえて示した結果を講演前刷 Fig. 3⁴⁾ に示す。軟鋼材はいずれも 500°C において極大点を示しており、炭素含有量の多いものは侵食量が大きく、また一方脱酸不十分な材料も好ましくない。

3. 亜鉛浴における鋼材と亜鉛との反応による合金層の組織

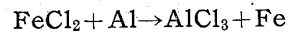
アルミニウム添加しない亜鉛浴で 500°C における鋼材と亜鉛の合金層との状態を調べた結果を示すと Photo. 1 (a), (b) のとおりである。組織は母材側より鉄濃度の高い Γ 相から始まり、次第に亜鉛濃度の高い δ_1 , ξ , および η 相が順にならんでいるのが認められる。次に 0.32% アルミニウム含有亜鉛浴で 550°C で生成した合金層の 1 例として、ボイラー鋼板の場合を Photo. 1 (c) に示す。

IV. 考 察

Fe-Zn 状態図は各研究者によつて異つている点がある。ここでは Schramm の状態図を 1 部訂正したものが顕微鏡組織の相および 500°C における侵食量のいちじるしい点などの説明によく適合するのでこれを用いる。Fig. 5 はこの状態図を示したもので、常温における相は鉄濃度の高い側より、 α , Γ , δ_1 , ξ , および η 相となつており、本研究のアルミニウムを添加しない亜鉛浴における各炭素鋼および電解鉄の組成はこの各相を示している。

495°C において $L + \delta_1 \rightarrow \xi$ なる包晶反応があるが、亜鉛による侵食量はこの包晶反応のため急激に増大すると考えられる。この包晶反応より少し高い温度では δ 相からの単純な拡散反応によつて侵食は進行するため、侵食量はやや低下するものと考えられる。

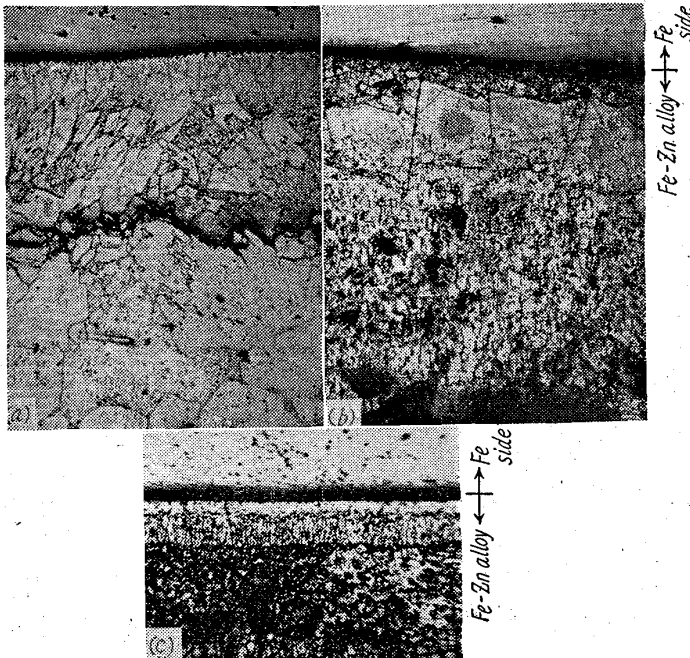
アルミニウムを亜鉛浴に添加する場合に実際作業で問題となるのはフラックスである。従来よく使われている湿式フラックスでは



の反応によつて AlCl_3 が蒸発してアルミニウム分が失われる。したがつてアルミニウム添加浴における作業は特別なフラックスまたは乾式法によつて作業をしなければならない。アルミニウム添加浴のための特別なフラックスとしては SPÖWERS の考察になる $43\% \text{ZnCl}_2 + 26\% \text{NaCl} + 15\% \text{KCl} + 16\% \text{MgCl}_2$ または TADDAÜS, LIBAN による $6\% \text{KF} + 15\% \text{NH}_4\text{Cl} + 79\% \text{ZnCl}_2$ である。

V. 結 言

以上いろいろと述べた実験結果をまとめ、実際作業への応用について述べると次のとおりである。すなわち、



(a) Alloy layers of electrolytic iron and zinc at 500°C ×100
 (b) Alloy layers of a rimmed steel and zinc at 550°C ×100
 (c) Alloy layers of a boiler plate and zinc containing 0.32% Al, at 550°C ×100 (1/2)

Photo. 1. Alloy layers.

亜鉛浴に侵されがたく、かつ鋼材が亜鉛ガマ材として使う時に寿命を長く保持するために選ぶ鋼種としては、

(1) 炭素量の低い鋼種が溶融亜鉛に対しての耐侵食性が良い。

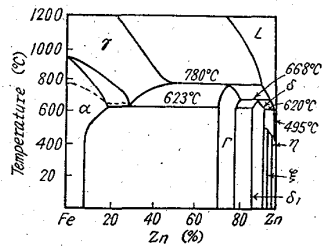


Fig. 5. Fe-Zn diagram 5)

(2) 脱酸した鋼は耐侵食性が良い。しかし珪素含有量は多過ぎると耐侵食性を害する。またアルミニウム脱酸した鋼種は耐侵食性が良い。

(3) マンガン、ニッケルおよびクロームを1%程度含有する鋼種は耐侵食性が悪い。

(4) 炭素鋼は 500°C において特に激しい侵食を受ける。この現象は $L + \delta_1 \rightarrow \xi$ の包晶反応に起因するものと考えられる。

(5) ステンレス鋼は耐侵食性が良いが経済性の上で使用不可能である。

(6) アルミニウムを亜鉛浴に0.2%約添加することにより、アルミニウムを添加しない亜鉛浴による侵食にくらべて侵食量は約1/2に少くなる。

(7) 鋼材の侵食に最も影響の大きいのは亜鉛浴温度であり、500°C 付近で激しい侵食を受ける。したがってメッキ作業温度はなるべく低温操作がガマ鋼材の寿命の点からは好ましい。(昭和 36 年 11 月寄橋)

文 献

- 1) EDWARD J. DANIELS: J. Metals, Vol. XLVII, (1931), p. 81
- 2) E. SCHEIL, H. WÜRST: Z. Metallkunde, (1937) Juli, S. 224
- 3) 中村勇, 山根寿巳, 越久村信次: 日立造船技報, 21巻, 昭35年, 4号, p. 212
- 4) 山根寿巳: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1469
- 5) 金属表面技術便覧: 金属技術表面協会編, 日刊工業新聞社発行