

© 1986 ISIJ

高耐熱性溶融アルミニウムめつき鋼板の開発 技術報告

山田利郎*・川瀬尚男*

Development of High Temperature Resistant Hot-dipped Aluminum Coated Steel Sheet

Toshiro YAMADA and Hisao KAWASE

Synopsis :

A study has made of the high temperature properties of a newly developed Al-9%Si coated extra-low carbon-0.2Ti-0.6Si-1.0Mn steel sheet. Heating at high temperatures resulted in formation of diffusion layer of Al such as a cementation coatings by calorizing at the surface of the steel, because Ti in the substrate stabilizes interstitial elements which can inhibit Al to diffuse in α -Fe. Therefore the weight gain by oxidation of the steel was only about ten times that of SUS410L stainless steel sheet at 700°C and 800°C in air. It was found that the alloying behavior between coatings and substrate was caused by diffusion of Al from coatings to substrate, and diffusion depth of Al was represented as a function of temperature and time. Since the strength of the steel at high temperature up to 800°C is nearly equal to that of SUS410L, it is expected to apply the steel to automotive exhaust systems and the like in place of SUS410L.

1. 緒 言

Al-8~12%Si 合金をめつきした ASTM Type I 型の溶融 Al めつき鋼板は、現在のところ耐高温酸化性、熱反射性および熱的安定性にもつとも優れた表面処理鋼板として、自動車の排ガス系部品、燃焼機器、家庭用機器などに広く使われている。

従来から ASTM Type I 型の溶融 Al めつき鋼板の素材としては低炭リムド鋼や低炭 Al キルド鋼が使用されているが、この場合 600°C 以上に加熱されるとめつき皮膜と母材との界面が優先酸化され、700°C を超えると合金化しためつき皮膜が剥離することがあるため^{1)~4)}、その使用上限温度は 650°C 程度と考えられている。さらに高温の用途にはステンレス鋼が使用されているが、自動車業界を中心とする需要家からはステンレス鋼に代替しうる安価な表面処理鋼板の開発が強く要望されていた。

こうした背景から低炭-Ti 添加鋼や極低炭-0.2Ti 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板が開発された^{2)~6)}。これらの材料においては、高温加熱時にめつき皮膜から母材への Al の拡散が進行して両者が一体化した Al 拡散浸透層が形成され、650°C 以上の繰り返し加熱にも十分耐えられる。このような Al 拡散浸透層の形成は、低炭リムド鋼や低炭 Al キルド鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板には見られない特徴である。極低炭-0.2Ti 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板の優れた耐熱性は、めつ

き皮膜から母材への Al の拡散が容易に進行して濃度勾配の緩やかな Al 拡散浸透層が形成されるためであり、それは Al の拡散障壁となる侵入型元素⁷⁾が Ti により固定されるためと著者らは考えている。また Y.-W. KIM ら²⁾は、侵入型元素を固定してなお過剰の固溶 Ti がめつき皮膜/母材界面での母材の酸化を抑制すると述べている。

ところで高温用途に使用する場合には、耐高温酸化性のみならず高温での外力や振動に耐え得る強度も要求される。しかしながら極低炭-0.2Ti 鋼は TS がせいぜい 30~35 kgf/mm² の軟鋼であるために、これを母材とする溶融 Al めつき鋼板の用途もかなり限定されていた。

このような背景から著者らは、溶融 Al めつき鋼板としての耐高温酸化性を劣化させることなく極低炭-0.2Ti 鋼の高温強度を改善するために、種々の添加元素について検討した結果 Si および Mn が有効であることを明らかにした⁸⁾。

本報では、実ラインで製造した極低炭-0.2Ti-0.6Si-1.0Mn 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板の製造条件、機械的性質、耐高温酸化性およびめつき皮膜の合金化挙動について述べる。

2. 実 験

2.1 供試材

母材成分系の検討においては、10 kg 高周波真空溶解炉にて溶製し、鍛造、熱延、冷延により 1.0~1.5 mm

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 日新製鋼(株)呉研究所 (Kure R & D Laboratories Nisshin Steel Co., Ltd. 11-1 Showa-cho Kure 737)

Table 1. Chemical composition of steels. (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	sol. Al	N
A	0.009	0.57	0.99	0.014	0.006	0.03	0.30	0.046	0.0038
B	0.011	0.02	0.17	0.013	0.008	0.15	0.21	0.034	0.0040
C	0.012	0.39	0.49	0.021	0.007	12.12	tr	0.001	0.0021

Steel A and B: Al-9%Si coated steel sheets.
Steel C: 12Cr stainless steel sheet.

厚とした供試材を用いた。供試材の基本成分は 0.005C-0.2Ti-0.05Al であり、これに Si: 0~2.7%, Mn: 0.2~3.3%, Cr: 0~1.0% をそれぞれ変化させて添加した。Al の鋼中への拡散浸透性を調べるため、これらの材料に次のような条件で実験室規模のガス還元式溶融めつき装置を用いて溶融 Al めつきを施した。

雰囲気: N₂ 50%-H₂ 50%, (露点: -40°C)

加熱条件: 850°C × 30 s

めつき浴: Al-9%Si-0.5%Fe, (670°C)

試験片寸法: 1.0 × 35 × 100 mm

製品特性については、実ラインにて製造した極低炭-0.2Ti-0.6Si-1.0Mn 鋼を母材とする A 鋼: 溶融 Al めつき鋼板 (板厚 1.6 mm, めつき付着量 (片面) 43~49 g/m²) を用いて調べた。なお比較材として B 鋼: 極低炭-0.2Ti 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板 (板厚 1.5 mm, めつき付着量 (片面) 44~49 g/m²) および C 鋼: ステンレス鋼 SUS 410L (板厚 1.5 mm) とを用いた。Table 1 に実ライン製造の供試材の化学成分を示す。

2.2 実験方法

2.2.1 母材成分系の検討

実験室溶製した板厚 1.5 mm の冷延板を Ar 雰囲気中にて 720°C × 10 h FC の再結晶焼鈍を施したのち、室温~600°C における引張性質を調べた。また板厚 1.0 mm の実験室溶融 Al めつき材を大気中にて 800°C × 200 h の加熱を行い、光学顕微鏡観察、EPMA 分析、X線回折によりめつき皮膜の性状を調べた。

2.2.2 実ライン製造材の製品特性の調査

(1) 機械的性質

高温強度として室温~800°C における引張性質を調べた。さらに高温加熱による機械的性質の変化を調べるため、400~1000°C に 24 h 加熱したのち空冷した材料の引張性質を調べた。

(2) 耐高温酸化性

大気中にて 700°C および 800°C に 20 h 加熱したのち室温まで空冷する繰り返し加熱を 10 回まで行い酸化増量を求めた。試料は、母材の端面を #400 のエメ

リー紙仕上げし、磁製ピーカーに入れて電気マッフル炉にて加熱した。酸化増量にはめつき面での酸化増量の他に端面での母材スケールによるものも含まれるので、次の方法により両者を分離することにした。すなわちめつき面および端面での酸化はそれぞれの面で均一に進行するものと仮定し、試験片寸法を □20, □40, □60, φ33, φ45, φ60 mm として (n=2) めつき面および端面の面積比を変え、全酸化増量 W (g) を目的変数、めつき面積 S₁ (m²) 及び端面面積 S₂ (m²) を説明変数とする重回帰分析を行い、偏回帰係数としてめつき面および端面の酸化増量を算出した。

$$W = w_1 S_1 + w_2 S_2 + \text{Error} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、w₁: めつき面での酸化増量 (g/m²)

w₂: 端面での酸化増量 (g/m²)

(3) 高温加熱によるめつき皮膜の合金化挙動

A 鋼を 400~900°C にて 1~200 h の大気中加熱を行ったのち光学顕微鏡観察、EPMA 分析、X線回折に供し、めつき皮膜およびその直下の母材に生成された金属間化合物の同定と、Fe, Al, Si および酸素の濃度分布測定を行った。

以上の実験において引張試験は、室温においては JIS 13B 号試験片、高温においては平行部長さ 60 mm, 同幅 10 mm, 標点距離 50 mm の試験片を用いて行った。

3. 製造法の検討

3.1 母材の強化

鋼の強化機構には、固溶強化、析出強化、細粒化強化、加工強化、変態強化など種々あるが、本研究のように極低炭-0.2Ti 鋼をベースとしてしかも高温用途を考慮する場合の強化手段はかなり限定される。細粒化、加工および変態による強化は、加熱と冷却の繰り返しにより、回復、再結晶あるいは変態組織の分解が起きその効果は失われるであろうし、また固溶 C および N がほとんど存在しないフェライト鋼において析出強化を図ることも困難と思われる。

そこで著者らは、置換型元素による強化がもつとも有効と考え、極低炭-0.2Ti 鋼の室温~600°C における

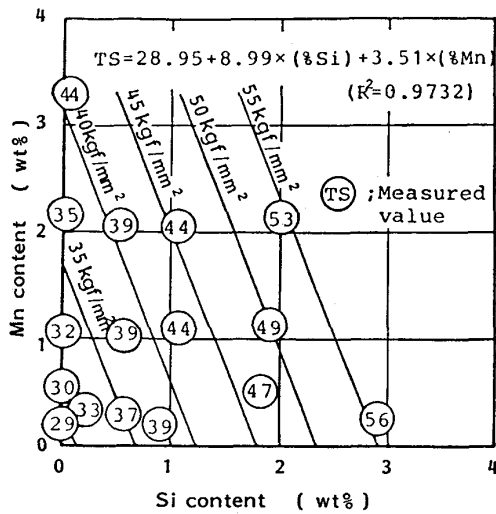


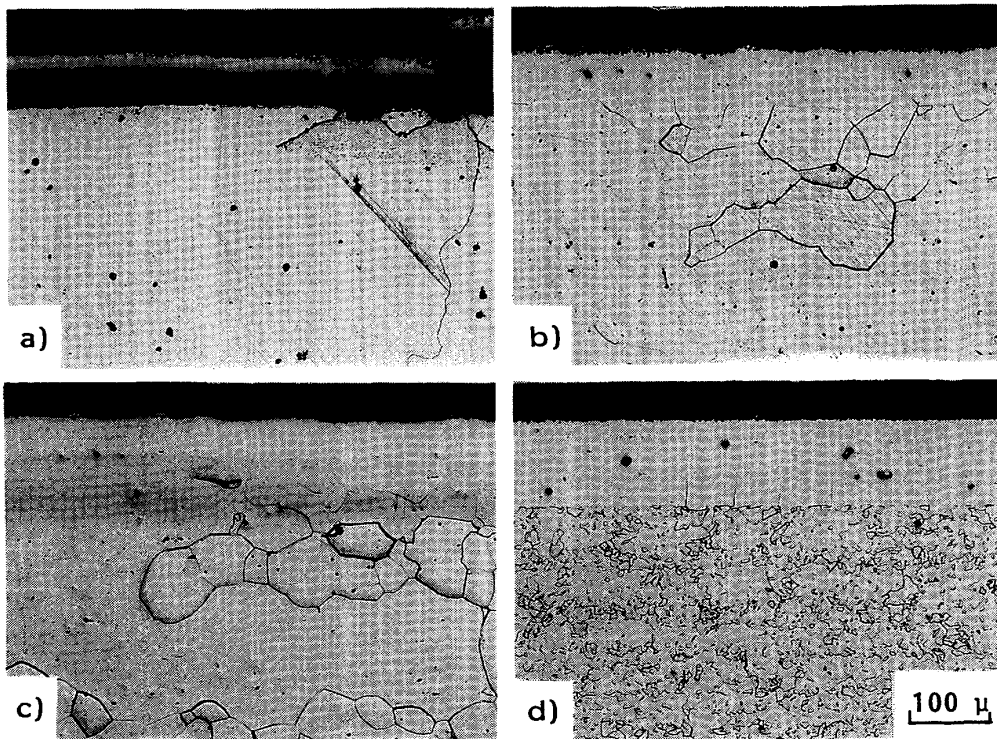
Fig. 1. Effect of Si and Mn on tensile strength of extra-low carbon-0.2Ti steel at room temperature.

TS におよぼす Si, Mn, Cr の影響を調べ、極低炭-0.2Ti 鋼の室温および高温強度を改善するには Si および Mn が有効であることを確認した⁸⁾。Si および Mn による強化は、Fig. 1 に示すように、添加量と直線関係にあり元素間の相互作用もないことから、強度設計が非常に容易であるという利点がある。

3.2 Al の拡散浸透性に及ぼす鋼中添加元素の影響

極低炭-0.2Ti 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板の Al 拡散浸透層の形成挙動に及ぼす鋼中添加元素の影響について調べるために、実験室にて溶融 Al めつきを施した供試材を用いて大気中で 800°C にて 200 h 加熱したのちのめつき皮膜の性状について調べた。

Photo. 1 に加熱後の試料の断面組織を示す。Ti を含有しない単純な極低炭素鋼を母材とする場合、めつき皮膜は完全に剝離し、母材表面には薄いスケールが生成している。この場合、めつき皮膜は Fe₂Al₅(η) を主体とする硬質な合金層に変化しており、剝離した皮膜はきわめて脆い性質を有している。また母材側への Al の拡散はまったく認められなかつた。一方、極低炭-0.2Ti 系鋼を母材とする場合には、母材からめつき皮膜が剝離することではなく、めつき皮膜から母材への Al の拡散が進行して表面から緩やかな濃度勾配を有する Al 拡散浸透層を形成することが確認された。こうした Al の拡散挙動は鋼中 Si, Mn 含有量が増加しても変わりなく、2.7%Si 鋼および 3.3%Mn 鋼においてもほとんど同じ深さの Al 拡散浸透層が得られた。すなわち極低炭-0.2Ti 鋼溶融 Al めつき材の特徴であるめつき皮膜から母材への Al の拡散浸透性は鋼中の Si および Mn 含有



a) ELC-Ti-free
 b) ELC-0.2Ti-0.2Cr
 c) ELC-0.2Ti-2.7Si
 d) ELC-0.2Ti-3.3Mn

Photo. 1. Cross section of Al-9%Si coated extra-low carbon steels after heating at 800°C for 200 h in air.

量に影響されないことがわかる。

3.3 めつきラインの焼鈍条件とめつき皮膜の密着性

連続式溶融めつきにおいて母材成分系や焼鈍雰囲気によつては母材表層に選択酸化が生じ、それが溶融めつき性を著しく阻害することはよく知られている⁹⁾¹⁰⁾。溶融 Zn めつきの場合には鋼中の Si がめつき性を著しく低下させるが、溶融 Al めつきの場合には Si の影響は小さく、2%Si までは良好なめつき性を示すとされている¹¹⁾。Si 含有量 2% 以下の極低炭-0.2Ti-Si-Mn 系鋼に溶融 Al めつきを施す場合にも溶融 Al めつきラインでのガス雰囲気条件は一般普通鋼とまったく同じでよい。ただし Ti 添加鋼であるため再結晶温度は一般普通鋼よりは高く、焼鈍温度は約 800°C 以上としなければならない。

3.4 実ライン製造

以上の検討結果をもとに SUS 410L 相当の強度が得られしかも現状の連続式溶融 Al めつき設備での製造が可能である母材成分系として極低炭-0.2Ti-0.6Si-1.0 Mn 系を選び、これを母材とする溶融 Al めつき鋼板を実ラインにて製造した。Table 1 に示す A 鋼を通常の転炉-脱ガス工程にて溶製し、連铸、熱延、酸洗、冷延を経て Sendzimir 式溶融めつきラインで呼称付着量 80 g/m²(両面) にて Al-9%Si 合金をめつきしたのち、伸び率 1% のスキンパス圧延を施して製品とした。

4. 製品特性

4.1 めつき皮膜および母材の組織

A 鋼の外観およびめつき皮膜の断面組織は一般の溶融 Al めつき鋼板となんら変わるところはない。Photo. 2 に A 鋼の断面組織を示す。めつき皮膜は、約 15 μm 厚のめつき金属層とその下の約 2~4 μm 厚の合金層の 2 層から成っている。めつき金属層はめつき浴組成の Al-9%Si 合金であり、合金層は Al-Fe-Si 系金属間化合物

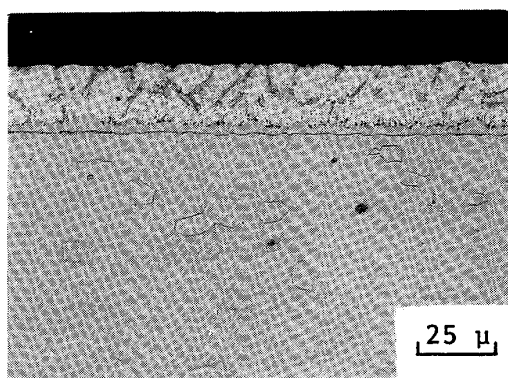


Photo. 2. Cross section of steel A.

Table 2. Tensile properties of steels.

Steel	YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	U-El (%)	T-El (%)	RW (%)	n	\bar{r}
A	24.2	44.0	19.9	37.0	28.9	0.167	1.39
B	20.6	32.0	23.5	46.1	35.4	0.198	1.48
C	26.7	42.4	22.7	39.6	26.4	0.235	0.92

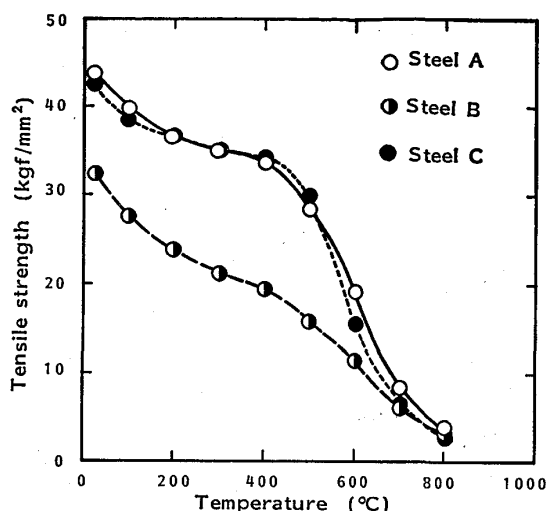


Fig. 2. Comparison of tensile strength of steel A, B and C at elevated temperatures.

(Al, Fe, Si)H である。母材の組織は ASTM 結晶粒度 No. 9~10 の微細なフェライト組織である。鋼中の C および N はほとんどすべて TiC あるいは Ti(C, N) として析出しており、セメントイト (Fe₃C) は認められない。

4.2 機械的性質

Table 2 に製品の引張特性を示す。A 鋼は TS が約 44 kgf/mm² で約 37% の El を示し、TS×El 値は約 1600 と強度延性バランスに優れた材料といえる。 \bar{r} 値は C 鋼よりかなり高く、成形性にも優れている。

Fig. 2 に室温~800°C における TS の変化を示す。A 鋼と B 鋼との TS の差が Si および Mn による固溶強化の大きさを表すものといえる。Si および Mn による固溶強化は 700°C 以上の高温域においてはほとんどみられないが、室温~600°C の範囲ではかなり大きな強化を得られることがわかる。また A 鋼の TS は室温~800°C において C 鋼とほとんど同じといえる。

Fig. 3 に大気中にて 400~1000°C に 24h 加熱したのち室温まで空冷した材料の TS と加熱温度の関係を示す。A 鋼および B 鋼の場合、750°C 以下では TS はほとんど変化しないが、800~850°C において極小を示し、900°C 以上で再び増加する傾向を示している。C 鋼の場合には、800°C 以下では TS はほとんど変化しな

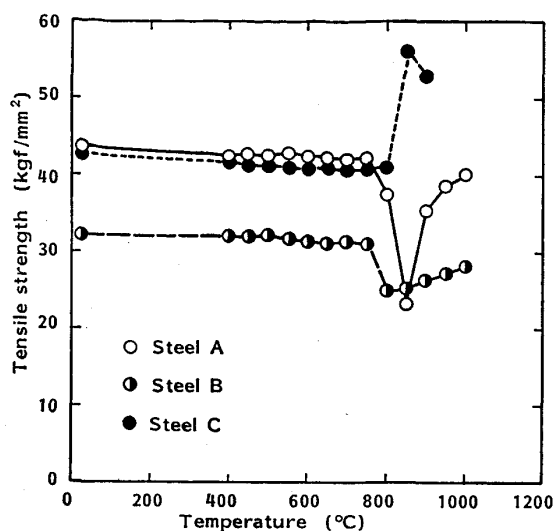


Fig. 3. Variation of tensile strength of steel A, B and C after heating at elevated temperatures for 24h in air.

いが、850°C 以上で増加する傾向を示す。

このような TS の変化は母材の組織変化に基づくものである。すなわち $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 変態点が 870°C~890°C にある A 鋼および B 鋼においては、750°C 以下の加熱温度では組織変化はないが、800~850°C においてはフェライトの 2 次再結晶による異常粒成長が起き、TS の低下を招いている。900°C 以上では室温への冷却途中の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態により ASTM 結晶粒度 No. 4~7 のフェライト組織が形成される結果、TS が再び増加したものと解釈される。一方、 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 変態点が 820°C にある C 鋼においては 800°C 以上の加熱・空冷後の組織がフェライト+マルテンサイトとなるため、TS が増加したものである。

極低炭-0.2Ti 系鋼は $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 変態点が高いため使用中に変態による寸法や形状の変化はない利点を有する反面、800°C 以上の高温域ではフェライトの異常粒成長が起き得るので、800°C 以上での長時間使用は避けるのが得策といえる。

4.3 耐高温酸化性

700°C および 800°C の繰り返し加熱においては、めつき面に母材スケールの生成やめつき皮膜の剥離などの異常は認められず、また端面における母材スケールの成長はほぼ均一でスケールの剥離、欠落もほとんど認められなかった。

Fig. 4 に 700°C および 800°C におけるめつき面と端面の酸化増量を示す。極低炭-0.2Ti 系鋼溶融 Al めつき材の A 鋼および B 鋼の端面における酸化増量は SUS 410L の C 鋼に比べ約 500~5000 倍もの値を示す

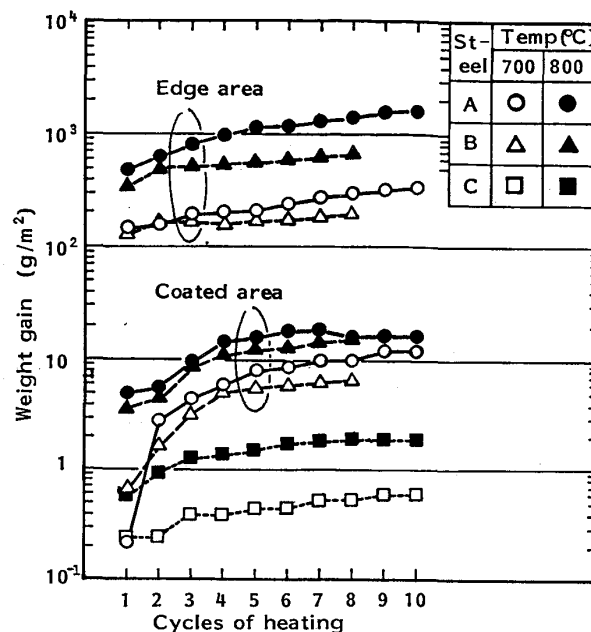


Fig. 4. Oxidation weight gain of steel A, B and C after cyclic heating at 700°C and 800°C for 20 h in air.

が、めつき面における酸化増量はきわめて小さく C 鋼の約 10 倍程度にすぎない。EPMA 分析や X 線回折などから、A 鋼および B 鋼を 800°C にて 20 h の 10 回繰り返し加熱を行つたのちにめつき面に形成される酸化スケールは、 α -Al₂O₃ を主成分とするもので約 6~10 μ m の厚さを有することがわかった。仮りに α -Al₂O₃ の比重を 3.9 とすると、8 μ m 厚の α -Al₂O₃ に基づく酸化増量は 14.7 g/m² であり、A 鋼のめつき面での酸化増量 16.0 g/m² とほぼ一致し、モデル式(1)による酸化増量の分離は十分に精度のよいことがわかる。

4.4 めつき皮膜の合金化挙動

4.4.1 高温加熱により生成する金属間化合物

400°C 以上の高温加熱によりめつき皮膜と母材との合金化反応が進行し、Al および Si が消費されるとともに種々の金属間化合物層が形成される。

いわゆる黒変現象は低炭 Al キルド鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板と同様に認められたが、それは A 鋼においては低炭 Al キルド鋼と同様に母材中に固溶 N がほとんど存在しないことによるもの^{12)~14)}と理解される。

400~900°C の高温加熱により生成した金属間化合物相として、Fe-Al 2 元系では FeAl₃ あるいは Fe₄Al₁₃ (θ)、Fe₂Al₅ (η)、FeAl (α_2) および Fe₃Al (α_1) の 4 相が、また Al-Fe-Si 3 元系では (Al, Fe, Si)H、(Al, Fe, Si)M および (Al, Fe, Si)N の 3 相が同定された。X 線回折により明瞭にピークが検出された金属間化合物

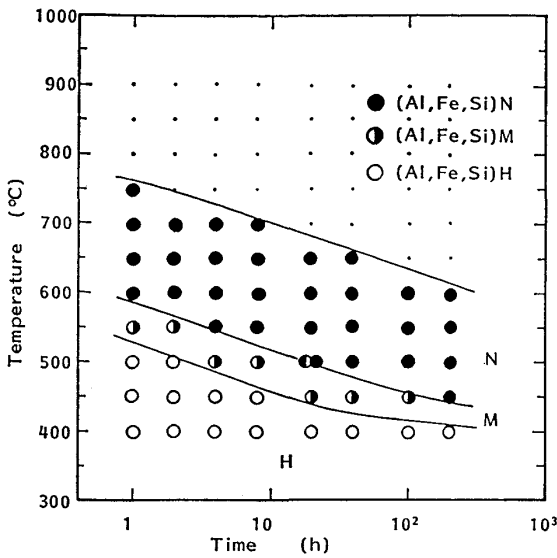


Fig. 5. Temperature and time dependence of formation of Al-Fe-Si ternary intermetallic compounds in steel A after heating.

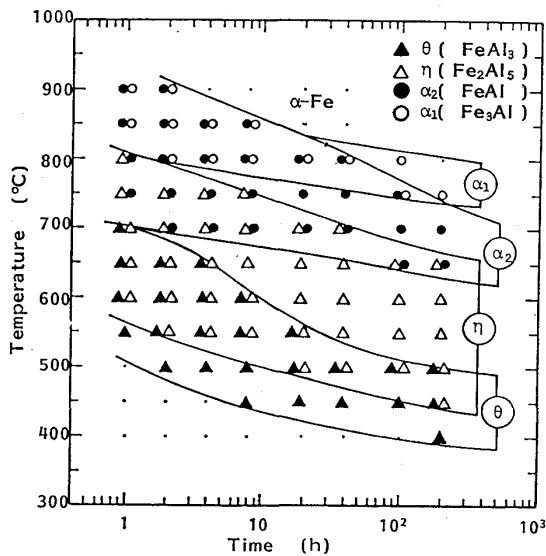


Fig. 6. Temperature and time dependence of formation of Fe-Al binary intermetallic compounds in steel A after heating.

相の生成範囲を示すと Fig. 5 および Fig. 6 のとおりである。加熱温度の上昇および加熱時間の増加に伴い、Fe-Al 系金属間化合物相は $\theta \rightarrow \eta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ と Al 濃度の高い順に生成・消失することがわかる。Al-Fe-Si 系金属間化合物相の場合には生成量が少ないため回折ピークもあまり明瞭ではないが、温度・時間に伴い、 $H \rightarrow M \rightarrow N$ の順に生成・消失することが確認された。以上の合金化挙動は Al および Si が母材中へ拡散浸透する途中段階として理解される。

Fe-Al 系および Al-Fe-Si 系金属間化合物相の相互関係に着目すると次のとおりである。

θ 相の生成に伴いまず H 相が消失して M 相が生成される。M 相が生成する位置はめつき皮膜の母材側で、実質的には H 相から変態して生じたものと思われる。次いで η 相の生成にともない M 相が消失して N 相が生成される。N 相が生成する位置はめつき皮膜の母材側および表面側である。 η 相の生成に伴い N 相がめつき皮膜の母材側および表面側に分かれて生成されるのは、 η 相への Si の固溶限が低い¹⁵⁾と考えられる。そして Si の固溶限の高い α_2 相の生成に伴い、まず母材側の N 相が消失し、次いで α_2 相の表面側への成長に伴い表面側の N 相も消失するものと理解される。

800°C 以上の高温・長時間域においては金属間化合物相はすべて消失し、 α -Fe のみが検出された。また酸化物として検出されたのは α - Al_2O_3 のみであった。

4.4.2 母材への Al の拡散

α_2 相が生成されない、正確には X 線回折で検出し得る量の α_2 相が生成されない 650°C 以下の領域においては、合金化反応はおもにめつき皮膜内において母材からめつき皮膜への Fe の拡散により進行する。したがって合金化しためつき皮膜の厚さは加熱以前のめつき皮膜の厚さとほとんど同じである。Photo. 3 に 600°C × 200 h 加熱後の断面組織を示す。めつき皮膜の主相は η 相であり、その母材側と表面側に N 相が存在する。合金化しためつき皮膜と母材との界面に着目すると、母材のフェライト粒界部へめつき皮膜がわずかに侵入したような界面を呈しており、低温域においてはめつき皮膜から母材への Al の拡散は体拡散より粒界拡散の方が速いことが示唆される。

α_2 相が生成される 700°C 以上の領域においては、めつき皮膜から母材への Al の拡散が急速に進行する。

Fig. 7 に 800°C における母材を含む表面層の Al、Fe および酸素の濃度分布を示す。800°C × 1 h の場合、 η 相を主相とするめつき皮膜直下に α_2 相を含む約 11 μm

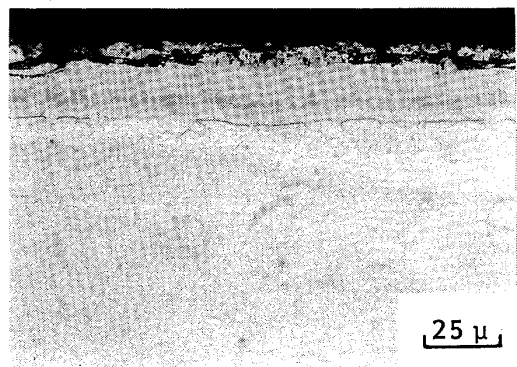


Photo. 3. Cross section of steel A after heating at 600°C for 200 h.

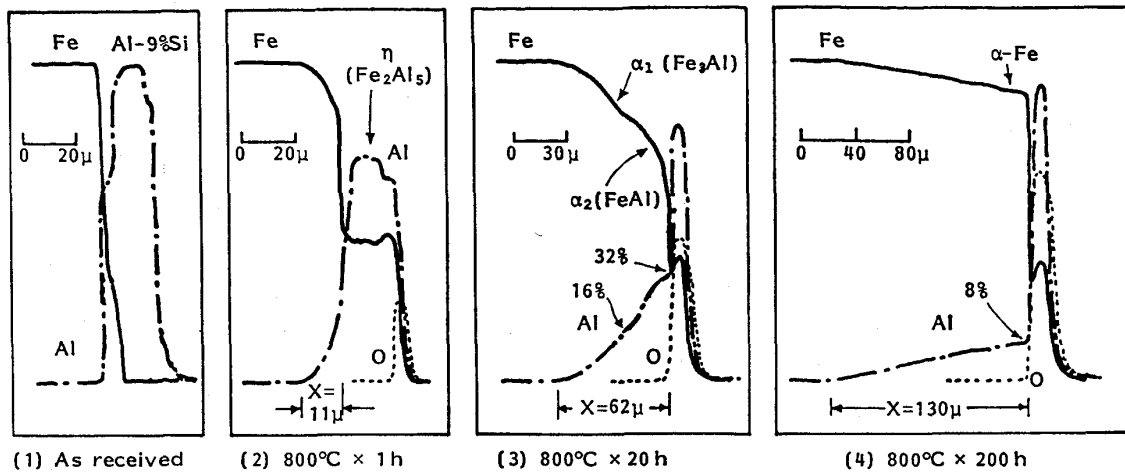


Fig. 7. Line analysis (EPMA) of Al, Fe and O on cross section of steel A before and after heating at 800°C.

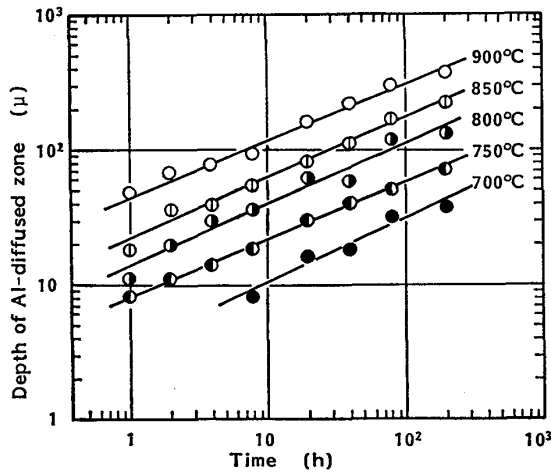


Fig. 8. Temperature and time dependence of depth of Al-diffused zone in steel A after heating.

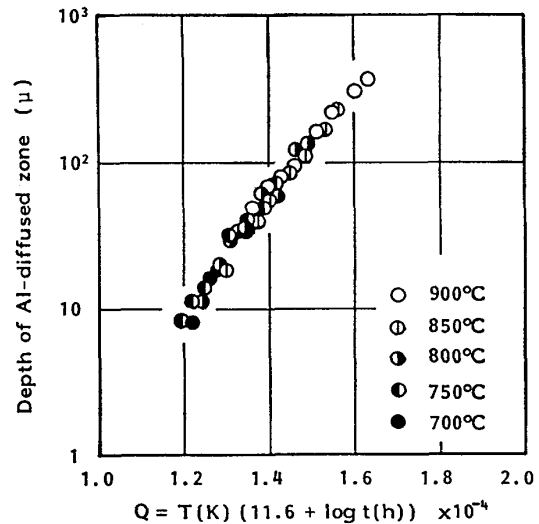


Fig. 9. Relation between depth of Al-diffused zone and parameter Q of temperature and time in steel A after heating.

深さの Al 拡散層が形成されている。800°C×20 h においては η 相は消失し、 α_2 相および α_1 相を含む Al 拡散層の深さは 62 μm に達している。さらに 800°C×200 h においては Fe-Al 系金属間化合物相はすべて消失し、約 130 μm 深さの Al 拡散層が形成されている。

母材への Al の拡散深さは加熱前の母材とめつき皮膜との界面からの距離として求めるべきであるが、初期界面は加熱後にはきわめて不明瞭であるので、ここでは便宜上 Fig. 7 に示すように、 θ 相および η 相を除く α_2 相以下の低 Al 濃度領域を Al 拡散層と定義してその深さ $X(\mu\text{m})$ を求めた。したがって θ 相および η 相が存在しない場合の Al 拡散層深さには初期めつき皮膜厚も含まれる。

Fig. 8 に 700~900°C における Al 拡散層深さと加熱時間 $t(\text{h})$ の関係を示す。 $\log X$ と $\log t$ の間にはよ

い直線関係が認められ、直線の傾きは温度に関係なくほぼ一定であることが明らかである。このことは、めつき皮膜から母材への Al の拡散現象には種々の金属間化合物相の生成・消失など複雑な過程が含まれるものの、全体としては温度と時間により整理される単純な拡散現象として取り扱えることを示唆している。そこで LARSON-MILLER にならつて、Al の拡散層深さ $X(\mu\text{m})$ を温度 $T(\text{K})$ と時間 $t(\text{h})$ のパラメーター $Q = T(11.6 + \log t)$ で整理することを試み、次式の関係を得た。

$$\log X = 4.39 \times 10^{-4} T(11.6 + \log t) - 4.438 \quad \dots \dots \dots (2)$$

Fig. 9 に Al 拡散深さ X とパラメーター Q の関係を示す。

4.4.3 合金化しためつき皮膜表面の Al 濃度

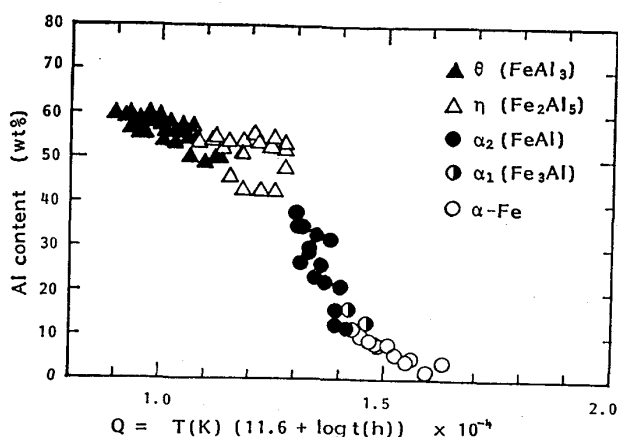


Fig. 10. Variation of Al content and alloy phase at the surface of steel A with parameter Q .

極低炭-0.2Ti 系鋼溶融 Al めつき材の耐熱性及び耐食性を決める因子の中で最も重要なものは、合金化しためつき皮膜表面の Al 濃度であると思われる。Fe-Al 系金属間化合物は表面側から母材側へと Al 濃度の高い順に分布するので、Fig. 6 からめつき皮膜表面の Al 濃度は類推できる。ここでは前述のパラメーター Q を用いてめつき皮膜表面の Al 濃度を整理し、耐熱性についての寿命予測を試みた。EPMA 分析により求めためつき皮膜表面の Al 濃度とパラメーター Q の関係を Fig. 10 に示す。めつき皮膜表面の Al 濃度はパラメーター Q の増加に伴って減少し、温度と時間からめつき皮膜表面の Al 濃度を推定できることがわかる。

ここで仮りにめつき皮膜表面の Al 濃度が 8 wt% まで低下した時点耐熱寿命とすると、それは $Q=1.50 \times 10^4$ に相当する。たとえば常用温度が 650°C であれば耐熱寿命は約 4.5×10^4 h、同じく 700°C であれば耐熱寿命は約 6.5×10^3 h である。これを自動車の排ガス系にあてはめると、平均速度を 40 km/h とするとそれぞれ走行距離約 1.8×10^6 km および約 2.6×10^5 km が耐久寿命と推定される。

5. 結 言

高耐熱性溶融 Al めつき鋼板の開発を目的として、極低炭-0.2Ti 鋼を母材とする溶融 Al めつき鋼板に着目し、母材への Si および Mn の添加により、溶融 Al めつき性や高温におけるめつき皮膜と母材との合金化反応に悪影響を与えることなく、母材の強化を図れることを見出した。そこで SUS 410L 相当の高温強度を得られる母材成分系として、極低炭-0.2Ti-0.6Si-1.0Mn 鋼を選び、実ラインにて製造した溶融 Al めつき材の基本

的特性として機械的性質、耐高温酸化性および高温におけるめつき皮膜と母材との合金化反応について調べ、次のことが明らかとなった。

(1) 室温～ 800°C における強度は SUS410L とほぼ同等である。 750°C 以下での使用であれば加熱・冷却に基づく強度変化は小さい。 800°C 以上の温度域ではフェライト相の 2 次再結晶による異常粒成長が生じるので、 800°C 以上での長時間使用は避けるべきである。

(2) 400°C 以上の高温加熱によりめつき皮膜と母材との合金化反応が進行し、種々の Fe-Al 系および Al-Fe-Si 系金属間化合物相が生成される。それぞれの金属間化合物相の生成する温度・時間領域を明らかにした。

(3) α_2 相が生成する 700°C 以上の温度・時間領域においては、めつき皮膜から母材への Al の拡散が急速に進行する。 α_2 相および α_1 相を含む Al 拡散層深さ $X(\mu\text{m})$ は温度 $T(^\circ\text{C})$ と時間 $t(\text{h})$ のパラメーター $Q = T(11.6 + \log t)$ により次式で表される。

$$\log X = 4.39 \times 10^{-4} T(11.6 + \log t) - 4.438$$

(4) 高温加熱後のめつき皮膜表面の Al 濃度とパラメーター Q との関係から耐熱寿命を予測し得ることを示した。

文 献

- 1) 伊藤武彦, 橋高敏晴, 水木久光: 日新製鋼技報 (1975) 32, p. 81
- 2) Y.-W. Kim and R. A. Nickola: SAE Paper 800316 (1980)
- 3) 築地憲夫, 浜中征一, 森田有彦: 日新製鋼技報 (1980) 43, p. 40
- 4) 浜中征一, 築地憲夫, 森田有彦: 鉄と鋼, 66 (1980), S 378
- 5) 森田有彦, 築地憲夫, 内田幸夫, 浜中征一: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 273
- 6) 樋口征順, 麻川健一, 藤永 実, 山本二三夫, 丸太昭憲: 鉄と鋼, 71 (1985), S 479
- 7) 嵯峨卓郎, 宮川大海: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 404
- 8) 山田利郎, 坂井法保, 川瀬尚男: 鉄と鋼, 71 (1985), S 477
- 9) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 665
- 10) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2551
- 11) 森 春雄, 今富久雄, 築地憲夫, 森田有彦: 鉄と鋼, 67 (1981), S 324
- 12) 内田幸夫, 片山喜一郎, 伊藤武彦, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, 67 (1981), S 345
- 13) Y. Hirose and Y. Uchida: Proc. of JIMIS-3 (1983), p. 599
- 14) 日戸 元, 森田矩夫, 矢部克彦, 坂東誠志郎, 沼倉行雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S 475
- 15) 伊藤武彦, 橋高敏晴, 水木久光: 日新製鋼技報 (1975) 33, p. 51