

溶融亜鉛中における各種材料の溶損及び摩擦・摩耗特性

中川 師夫*・酒井 淳次*・大河内 敬彦*²・大越 齊*²

Corrosion, Friction and Wear Properties of Various Materials in Molten Zinc

Mitsuo NAKAGAWA, Junji SAKAI, Takahiko OHKOUCHI and Hitoshi OHKOSHI

Synopsis: Iron and steel have been predominantly adapted for mechanical parts in hot-dip plating pots of continuous galvanizing line. However, corrosion and wear resistance are not enough against molten zinc then mechanical parts such as sink and support rolls must frequently be changed and repaired to maintain good surface finishes of the products.

In this work, corrosion resistance, friction coefficient and wear resistance against sialon ceramics on various steel, cermet and ceramics in molten zinc using a homemade testing machine were evaluated to search and develop proper materials.

The results can be summarized as follows:

- (1) Corrosion resistance of steel and cermet is low especially in moving bath. However, ceramics show excellent corrosion resistance.
- (2) Friction coefficient of steel is low, that of cermet scatters from as same level as steel to 1.5 times higher by sort and amount of metal included. Friction coefficient of ceramics with carbon is low but without carbon is high.
- (3) Amount of wear loss scatters widely based on materials and composition. Wear loss is low in ceramics with carbon and high in without carbon, that of steel and cermet is placed in the middle.
- (4) Ceramics with solid-lubricative property must be used at least one side of bearings at present. However, wettable ceramics against molten metal are of great promise.

Key words: hot-dip plating; galvanizing line; molten zinc; friction and wear; corrosion; solid-lubrication; iron; steel; cermet; ceramics.

1. 緒言

薄鋼板の防食を目的とした被膜形成法として、生産性に優れた連続溶融亜鉛めっき法が一般に採られている。しかし、めっき装置で溶融亜鉛と直接接触する浴中部品として使用される鉄鋼材料は、溶融亜鉛との反応による溶損が激しい。特に、シンクロールやサポートロールの軸受部には摺動摩擦による機械的応力も加わるので摩耗が著しく、製品の品質を維持するために短い周期でラインを停止し、部品の交換や補修をしなければならず、生産性や経済性を著しく阻害している。従って、これまでに鉄鋼材料の溶融亜鉛中での耐溶損性に関して多くの研究や改良がなされてきたが^{1)~3)}、従来の鉄鋼材料ではその限界にきている。そこで更に溶損し難く摩擦・摩耗特性に優れた新しい材料が望まれており、上記ロール軸および軸受としてサーメットやセラミックスの適用が試みられている⁴⁾。

本研究では、連続溶融亜鉛めっき装置の亜鉛浴中で使用される摺動部品として適切な長寿命材料の探索および開発を目的に溶損および摩擦・摩耗特性評価試験機を試作し、

各種の鉄鋼材料、サーメットおよびセラミックスについて評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

実験には特性の異なる広範囲の材料を用いた。すなわち、Table 1に示すごとく、鉄鋼7種類、サーメット3種類およびセラミックス5種類の計15種類を選んだ。試料を所定の寸法に加工したのち、更に溶融亜鉛との接触面および摺動摩擦面を最大高さ粗さで約 $0.8\mu\text{m}$ に仕上げた。実験に先立って、アセトン中で超音波洗浄を行って付着物を除去した。

2.2 装置

金属浴中で材料の溶損および摩擦・摩耗特性の評価ができる試験機を試作した。その外観をFig. 1に示す。本装置では、縦型加熱炉内の溶融金属中に試験片を静止または移動しながら浸漬して材料の溶損性を評価することおよび回転円筒の端面を平板に加圧接触させ、摺動摩擦・摩耗特性を評価することができる。その仕様はTable 2に示すごとく

平成7年3月13日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Mar. 13, 1995; Accepted on July 24, 1995)

* (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

* 2 (株)日立製作所 日立工場 (Hitachi Works, Hitachi, Ltd.)

Table 1. List of specimens.

I : Iron and Steel												
Materials	Chemical Composition(mass%)						Tensile Strength (MPa)	Hardness Hv(GPa)	Test Item*			
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo			Corrosion	Friction	Wear	
Electrolytic Iron	—	—	—	—	—	—	—	0.7	○	○	○	
FC 200	3.22	1.89	0.70	0.01	0.04	0.01	220	2.5	○			
FCD 400	3.78	2.47	0.33	0.03	0.05	0.01	410	2.1	○			
SKD 11	1.52	0.08	0.38	0.04	12.3	1.02	—	2.6	○			
S 45 C	0.44	0.19	0.73	0.03	0.05	0.02	—	1.6	○			
SUS 304	0.06	0.41	0.85	9.67	19.3	0.03	540	1.8	○			
SUS 316	0.05	0.34	0.93	13.2	16.9	2.57	580	1.9	○	○	○	
II : Cermet												
Materials	Composition(mass%)					Density (Mg/m ³)	Bending Strength σ_{3b} (MPa)	Hardness Hv(GPa)	Test Item*			
	WC	Co	Mo	B	Ni				Corrosion	Friction	Wear	
WC/Co	88	12	—	—	—	14.3	2000	14.0	○	○	○	
Mo ₂ NiB ₂ /35Ni	—	—	52.8	6.0	34.2	9.43	2100	10.2	○	○	○	
Mo ₂ NiB ₂ /50Ni	—	—	38.0	4.3	49.8	9.40	2400	7.1	○	○	○	
III : Ceramics												
Materials	Composition(mass%)						Density (Mg/m ³)	Bending Strength σ_{3b} (MPa)	Hardness Hv(GPa)	Test Item*		
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	AlN	SiC	C				Corrosion	Friction	Wear
Sialon	85.0	5.0	7.0	3.0	—	—	3.3	800	15.0	○	○	○
SiC	—	—	—	1.0	99.0	—	3.2	500	24.0	○	○	○
Al ₂ O ₃	—	99.9	—	—	—	—	3.8	300	15.0	○		
SiC/C	—	—	—	—	73	25	2.9	80	—	○	○	○
C/C	—	—	—	—	—	50 ^{**} / ₅₀	1.6	400	—	○	○	○

Note) *Test was carried out on the circled items
 **50 volume percent of fibre

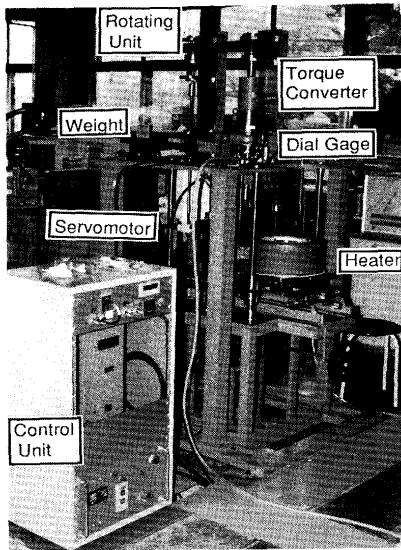


Fig.1. General view of experimental apparatus.

で、種々の気体、液体雰囲気中で最高温度800°Cまでの高温で回転数800rpm、荷重2kNでの測定が可能である。

2・3 方法

(1) 溶損量

Fig. 2 に示す摩擦・摩耗試験機のスプラッシュ防止板に中心から40mm離れた直角方向4か所に直径5.2mmの穴をあけてホルダーとし、それに試験片(直径5mm、長さ25mm)を固定し、470°Cの溶融亜鉛(JIS H2107)に試験片の先端か

Table 2. Specification of experimental apparatus.

Item	Specification	
	Method	Resistance Heating
Heating	Capacity	φ150×H150mm
	Temperature	800°C
	Loading	Counter weight 2kN
Rotating	Servomotor	800rpm
Measurement	Displacement	2mm
	Torque	11.2N·m
Environment	Gas	Air, Argon, etc.
	Liquid	Oil, Metal, etc.

ら10mmを静浴(攪拌速度0)および動浴(攪拌速度15.7m/min)に5時間浸漬することにより溶損量を求めた。固定部を除いた試験片の寸法は、直径5mm、長さ20mmで、1回の試験で同時に4本の試験片をホルダーに取り付けた。試験中は、溶湯上面にアルゴンガスを供給し、溶融亜鉛の酸化を防止すると共に溶融亜鉛の組成のばらつきを少なくするため一度使用した浴の再使用は避けた。試験後に試験片を直ちに溶湯から取り出し空冷したのち、溶融亜鉛に浸漬した部分の中央(先端から約5mm)を軸方向に対して直角に切断した。次に切断した試験片を樹脂に埋め込み切断面を鏡面研磨し、拡大投影機により10倍に拡大して亜鉛の付着

の観察および反応層を除いた母材の最小直径を測定した。更に、母材と亜鉛の境界部および反応層について、SEM観察およびEDXによる線分析と面分析により材料組成の変化を調べた。

(2) 摩擦係数

摩擦・摩耗試験はFig. 2に示した装置により行った。試験片は円筒状の回転試験片と平板状の固定試験片からなる。すべての試験で回転試験片(外径20mm, 内径16mm, 長さ50mm)としては、溶融亜鉛中で溶損し難く、強度や靱性に優れ、しかも常圧焼結で高い相対密度が得られるため大型部品が作り易く圧延ロール⁶⁾としても実績のあるβ'-Si_{3.5}Al_{0.5}O_{0.5}N_{7.5}(以下、Sialonと略称)とし、ホルダーにより回転軸に対して同心円状に取り付けた。また、固定試験片(幅30mm, 厚さ5mm)としては、Table 1に示した種々の材料を選び、試験中に接触面に溶融亜鉛が供給されるように試験片の表面中央部には直角2方向に幅および深さともに1mmの溝を刻み、内バケットにセラミックス製のねじで固定した。摩擦係数は面圧1.7MPa, 摺動速度14m/minとし、470°Cの溶融亜鉛(JIS H2107)中で測定した。試験中の雰囲気および浴の取扱は溶損量の測定と同一である。摩擦係数(μ)はトルク変換器により求めたトルク(T)から次式により算出した。

$$\mu = T/r \cdot P \dots\dots\dots (1)$$

ここに、r : 回転試験片(円筒体)の平均接触半径,

P : 荷重

更に、比較のため大気(室温)および油(#46タービン油, 室温)中で溶融亜鉛中と同一面圧, 摺動速度で摩擦係数を測定した。

(3) 摩耗量

摩耗試験における試料の取付け方法および測定条件は、摩擦係数を測定したときと同一であり、Sialonを相手材とし溶融亜鉛中で測定した。摩耗量は回転試験片の移動量を変位計(ダイヤルゲージ)を用いて最長3時間まで測定した。

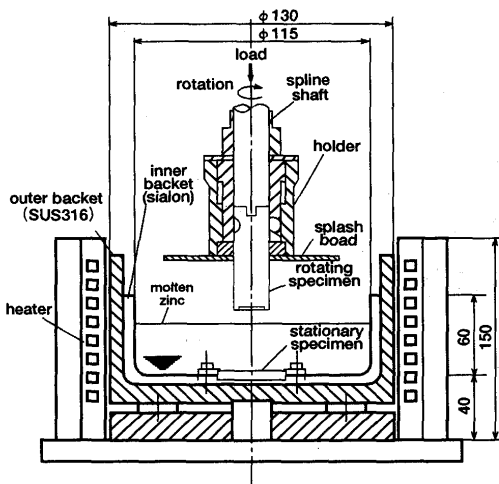


Fig.2. Schematic drawing of test piece setting in friction and wear tests.

3. 実験結果および考察

3.1 耐溶損性

(1) 溶損量

試験前後における試験片の反応層を除いた直径の差の1/2を溶損量と定義して整理した鉄鋼およびサーメットの溶損量をFig. 3に示す。溶損量は材質により顕著な差が認められ、また静浴に比較して動浴ではその量が多い。しかし、セラミックスでは静浴, 動浴いずれの試験においても溶損は見られなかった。

溶融亜鉛による鉄鋼の溶損はDaniels¹⁾, 中村ら²⁾および宇都ら³⁾によって詳細に調べられているので、ここでは比較データとしての記載のみに止める。サーメットは組成により差はあるものの、溶融亜鉛中でいずれも亜鉛と反応して溶損し、その量はセラミックス粒子を結合している金属の種類とその量により異なっている。従って、溶損という観点からすれば溶融亜鉛と反応し難い金属で、しかも少ない量で結合することが望ましい。また、静浴に比較して動浴で溶損量が多くなる理由としては、動浴では試験片と溶融亜鉛との反応層が除去されるのが速く、新しい界面が容易に形成されるためと考えられる。しかし、セラミックスは溶融亜鉛に対して一般に濡れ角が大きく、本実験で用いた材質ではほとんど濡れが起こらず溶損も生じていない。従って、溶損のみについて考えればセラミックスが最も優れていると言える。

(2) 亜鉛の付着および反応層

動浴中で試験した試料を切断し、亜鉛浴との界面近傍をSEMおよびEDXにより観察した結果を纏めてTable 3に示す。いずれの鉄鋼にもZnの付着と反応層が見られた。サーメットではWC/CoにはZnの付着と反応層が見られたが、Mo₂NiB₂/NiにはZnの付着がなく、厚い反応層だけが観察された。セラミックスではAl₂O₃に僅かなZnの付着が見られたが、その他のセラミックスにはZnの付着は見られず、いずれの

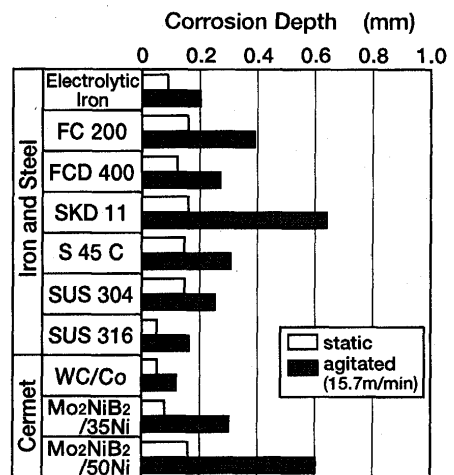


Fig.3. Corrosion depth of specimens after 5h-immersion in molten zinc at 470°C.

Table 3. Zinc adhesion and reacted layer on specimens after 5h-immersion in agitated molten zinc at 470°C.

	Materials	Zinc Adhesion	Reacted Layer
Iron and Steel	Electrolytic Iron	exist	exist
	FC 200	exist	exist
	FCD 400	exist	exist
	SKD 11	exist	exist
	S 45 C	exist	exist
	SUS 304	exist	exist
	SUS 316	exist	exist
Cermet	WC/Co	exist	exist
	Mo ₂ NiB ₂ /35Ni	non	exist
	Mo ₂ NiB ₂ /50Ni	non	exist
Ceramics	Sialon	non	non
	SiC	non	non
	Al ₂ O ₃	exist	non
	SiC/C	non	non
	C/C	non	non

セラミックスにも反応層は認められなかった。

動浴中で試験をし、表面にZnの付着していた試験片のうち電解鉄, SUS316, WC/CoおよびAl₂O₃についてEDXにより界面近傍の線分析を行った結果をFig. 4に示す。更に, Mo₂NiB₂/50Niについて行ったEDXによる母材と反応層の面分析結果をFig. 5に示す。

電解鉄とSUS316ではZnとの界面は密着して良く濡れており、界面近傍でFeが溶融亜鉛中に溶出し、溶融亜鉛の内方拡散が起こって形成されたと思われる薄い反応層が観察さ

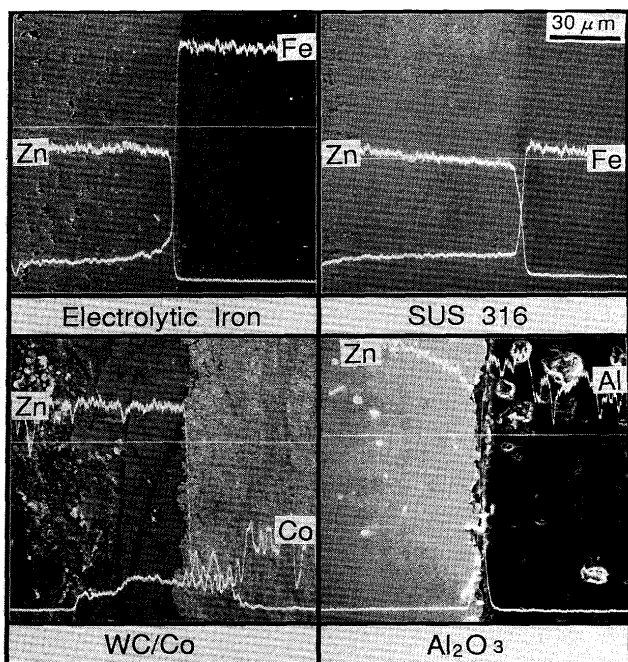


Fig. 4. X-ray line profiles of cross section at surface of corroded specimens after 5h-immersion in agitated molten zinc at 470°C.

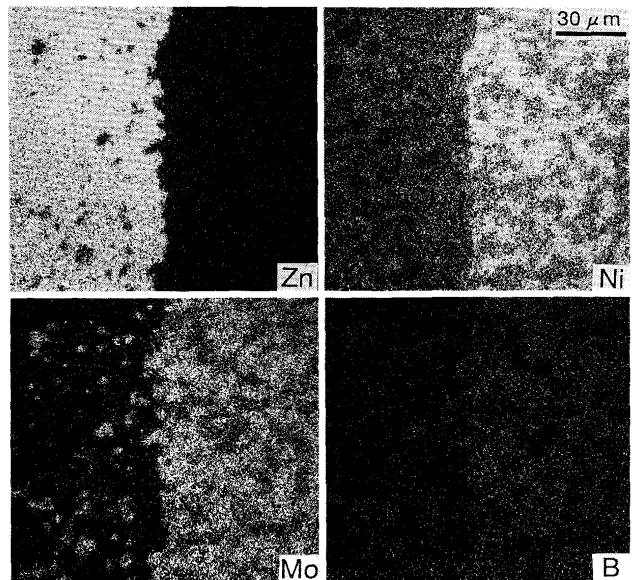


Fig. 5. X-ray images of cross section at surface of Mo₂NiB₂/50Ni specimen after 5h-immersion in agitated molten zinc at 470°C.

れる。WC/Coでは界面近傍でCoが溶融亜鉛中に溶出し、Coの抜けたところにZnが浸入すると共にWCの遊離が起こっている。Al₂O₃ではZnの付着が見られるものの界面での明瞭な反応層は観察されない。従って、付着の原因はAl₂O₃の表面に存在する開気孔に溶融亜鉛が浸入し、試験片を浴外に出した際に機械的に付着していたものでAl₂O₃と溶融亜鉛との濡れによるものではないと考えられる。一方、Mo₂NiB₂/Niでは、母材からの各金属成分の溶出と溶融亜鉛の内方拡散により形成された明瞭な反応層が観察され、その厚さは浸漬時間が長く、またNi含有量の多いものほど厚くなっている。しかし、亜鉛の付着は見られない。この理由として、浴中で厚い反応層が形成されたため試験片を浴外に取り出す際に反応層の一部と共に脱落したものと考えられる。

本実験において鉄鋼の溶損は固相金属の液相金属への単なる溶出によって進行していると考えられる。従って、溶損量は、液相金属への固相金属の飽和溶解度、拡散係数、反応速度によって決まるが、これらを予測する理論や信頼できるデータは報告されていない。また、サーメットでは、鉄鋼と同様な機構で溶損が起こっているものと思われるが、セラミックスを骨格として溶出した固相金属と溶融亜鉛の浸入および骨格の遊離が見られる。セラミックスについて溶融金属との濡れ性が調べられてはいる⁶⁾が、金属の種類が限られており、溶融亜鉛についてのデータは少ない。更に、亜鉛に添加する少量のアルミニウムや温度によっても濡れ性が異なる⁷⁾ので今後の研究が必要である。

3・2 摩擦係数

Sialonを相手材とした場合の大気、油および溶融亜鉛中での摩擦係数の測定結果をFig. 6に示す。溶融亜鉛中での摩擦係数を見ると鉄鋼では材質を問わず0.2以下でほとんど差がない。サーメットでは材質や組成により差があり、低い

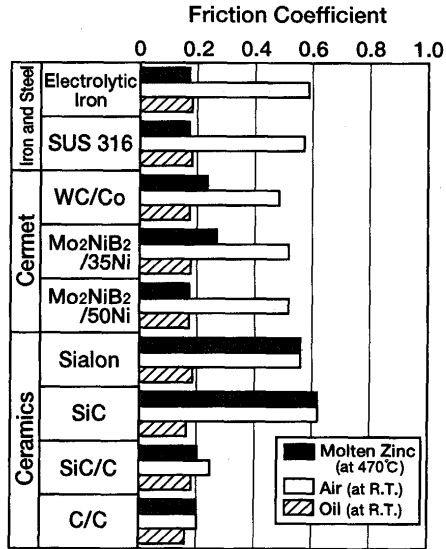


Fig. 6. Friction coefficient of various materials against sialon ceramics in molten zinc, air and oil.

ものでは鉄鋼に近い値を示すが、高いものは鉄鋼の1.5倍程度となる。セラミックスでは、0.2以下で鉄鋼に近いものと極端に高く0.5以上のものと、2つのグループに分けられる。また、大気中での値は、Cを含有するSiC/CおよびC/Cの約0.2を除いて0.5から0.6である。一方、油中では、すべての材料が0.2に近い値を示す。本結果から、鉄鋼とサーメットでは溶融亜鉛による液体潤滑がなされており摩擦係数が低くなるものと思われるが、Cを含まないセラミックスでは溶融亜鉛中で液体潤滑がなされず大気中と同一の摩擦機構をとり、摩擦係数が高くなるものと思われる。Cを含むセラミックスでは実験を行ったいずれの環境でも同程度の摩擦係数を示しており、固体潤滑作用により摩擦係数が低くなっているものと思われる。一方、堀切川ら⁸⁾は溶融亜鉛中で鋼とセラミックス間の摺動摩擦特性を調べ、摩擦係数はいずれのセラミックスでも0.125以下の値を得ているが、これは鋼と溶融亜鉛との濡れによる液体潤滑下での摩擦挙動であるためその差は少なく、また、本研究に比べて摺動速度は約一桁大きいために摩擦係数は低いものと思われる。

3.3 耐摩耗性

Sialonを相手材とした場合の溶融亜鉛中での摩耗量の測定結果をFig. 7に示す。摩耗量は材質や組成により大幅に変化し、Cを含まないセラミックスが最も多く、Cを含むセラミックスが最も少ない。鉄鋼やサーメットはその中間に位置している。電解鉄とSUS316について見ると、耐溶損性には差が少なかったが、機械的な応力が作用した場合には高温における強度などの材料特性が耐摩耗性に影響し、SUS316の摩耗量が少なくなったものと思われる。サーメットでは更に摩耗量の幅は広くなり、WC/Coは、SUS316と同程度の耐摩耗性を有しているが、Mo₂NiB₂/Ni系の材料ではNiの量により耐摩耗性は大きく異なり、その量が増すと摩耗

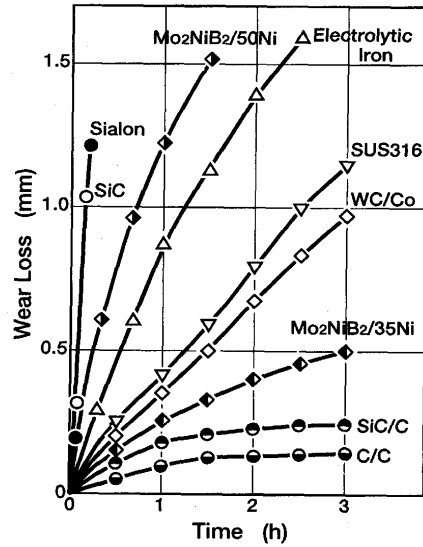


Fig. 7. Wear loss of various materials against sialon ceramics in molten zinc at 470°C. (Pressure : 1.7MPa, Sliding speed : 14m/min)

量が急激に増大する。この理由として、Ni量が多くなると溶融亜鉛中にNiの溶出が多くなり、それに伴って骨格であるセラミックスの局部的破壊と脱落が進み摩耗を促進させるものと思われる。セラミックスでは、摩擦係数の高かったSialonやSiCは激しい摩擦音を発生して急激にアブレシブ摩耗し、摩耗が進むことにより摩擦面が粗くなり、更に摩擦係数の上昇が見られた。しかし、Cを含有するSiC/CおよびC/Cは摩擦面も滑らかで他の材料に比較して優れた耐摩耗性を示した。堀切川ら⁹⁾は溶融亜鉛中で鋼とセラミックス間の摺動摩耗特性を調べ、比摩耗量はセラミックスの硬さの増加と共に減少し、セラミックスも摩耗して、ステンレス鋼との組合せてSialonの比摩耗量は $10^{-17} \text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 程度としているが、我々の実験では鋼とSialonの組合せてSialonに摩耗は認められなかった。

3.4 摺動材料の探索

腐食環境下で使用される摺動部材は腐食と摩耗の重畳効果により加速度的に材料の損耗が起こることが報告されている¹⁰⁾¹¹⁾が、その定量的な検討は殆どなされていない。溶融亜鉛中で優れた摺動特性を有する材料を選定するための条件としては、溶融亜鉛に対して化学的に安定で溶損しないことが必要であり、鉄鋼では溶融亜鉛との反応が起こり固相金属の液相への溶出が避けられないため合金化などの常套手段では限界がある。一方、耐溶損性や強度を考慮して摺動部の一方にSialonのような溶融亜鉛に濡れ難いセラミックスを使用する場合、相手材としては溶融亜鉛に濡れて液体潤滑により摩擦係数を下げられるか、または固体潤滑性を有する材料に限られる。本研究からはサーメットのごとくセラミックスに金属を含有させることにより液体潤滑が期待できることが判ったが金属の種類や量、更にはその存在状態を適切に選び、低摩擦・摩耗を同時に達成できる材料

の開発が必要である。また、固体潤滑剤を含有するセラミックスについても潤滑効果と強度・信頼性を考慮した材料設計が必要である。理想的な摺動部材としては、熔融金属に濡れ、しかも溶損しないで、熔融金属を潤滑剤として活用することにより低摩擦・摩耗を達成できるような材料である。このようなコンセプトによりTiB₂/Sialon複合材など¹²⁾の自己潤滑性を有する新しいセラミックスが開発されつつある。

4. 結言

連続溶融亜鉛めっき装置の亜鉛浴中で使用される摺動部品として適した長寿命材料の探索および開発を目的として評価装置を試作し、亜鉛浴中で各種の鉄鋼材料、サーメット、セラミックスの溶損およびサイアロンセラミックスとの間の摩擦・摩耗特性を調べた。

(1)溶損は鉄鋼およびサーメットで生じ、材質により顕著な差が認められる。また、静浴に比較して動浴では溶損量が多い。しかし、セラミックスでは静浴、動浴いずれにおいても溶損は見られない。

(2)摩擦係数は鉄鋼材料では0.2以下と低く、材質を問わずほとんど差がない。サーメットでは材質や組成により差があり、低いものでは鉄鋼材料に近い値を示すが、高いものは鉄鋼材料の1.5倍程度となる。セラミックスではカーボンを含むものは鉄鋼材料に近く、カーボンを含まないものは

0.5以上と高い。

(3)摩耗量は、材質や組成により大幅に変化し、カーボンを含まないセラミックスが最も多く、カーボンを含むセラミックスが最も少ない。鉄鋼材料やサーメットはその中間に位置している。

(4)摺動部材として溶損しないセラミックスが適しているが、現時点では、少なくとも一方に固体潤滑性を有するセラミックスが良い。しかし将来的には、熔融金属と濡れるセラミックスで熔融金属による流体潤滑が期待できる材料が望ましい。

文 献

- 1) E.J.Daniels: J.Metals, XLVI (1931), p.81
- 2) 中村 勇, 山根壽巳, 越久村信次: 日立造船技法, 21 (1960), p.213
- 3) 宇都善満, 森原豊多, 山崎大蔵, 中川義清, 岸川利一, 山口登男: 三菱重工技法, 7 (1970), p.83
- 4) 可児保宣, 飯田芳彦, 中川師夫, 大河内敬彦, 木村光男: 日立評論, 72 (1990), p.429
- 5) 中川師夫, 祖父江昌久, 田口三夫: 鉄と鋼, 76 (1990), p.406
- 6) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: 高融点化合物便覧, (1977), p.399 [日・ソ通信社]
- 7) K.Tani, T.Tomita, Y.Kobayashi, Y.Takatani and Y.Harada: ISIJ Int., 34 (1994), p.822
- 8) 堀切川一男, 加藤康司, 馬場祥孝, 安藤克己: 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集, (1991) 5月, p.547
- 9) 堀切川一男, 加藤康司, 馬場祥孝, 安藤克己: 日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集, (1991) 5月, p.551
- 10) A.W.Batcher and G.W.Stachowiak: Wear, 123 (1988), p.281
- 11) F.H.Stott and J.E.Breakell: Wear, 135 (1989), p.119
- 12) 大八木智仁, 酒井淳次, 中川師夫, 大河内敬彦: 日本セラミックス協会1995年会講演予稿集, (1995) 4月, p.238