

溶融金属中における各種材料の溶損性

中川 師夫*・酒井 淳次*・大河内 敬彦*²・大越 齊*²

Corrosion Resistance of Various Materials in Molten Metal

Mitsuo NAKAGAWA, Junji SAKAI, Takahiko OHKOUCHI and Hitoshi OHKOSHI

Synopsis : Corrosion resistance of various materials such as iron and steel, cermet, cermet-coated steel, ceramics and ceramics-coated steel was evaluated in molten zinc, molten aluminum-zinc alloy and molten aluminum at 470, 600, 700°C, respectively. These temperatures are commonly used in continuous molten hot dip-plating line.

The results are summarized as follows :

- (1) All iron and steel samples tested were corroded in metal baths. But the corrosion amount was found to depend on sample composition and increased in the order Al>Al-Zn>Zn bath. Especially, the samples were severely corroded in the agitated Al bath.
- (2) All cermet and cermet-coated steel samples tested were corroded. Corrosion amount varied with the composition of metal bath, composition and amount of bonding metal for ceramic particles.
- (3) All ceramics and ceramics-coated steel samples tested were neither corroded nor markedly reacted with molten metals. However, vanadium carbide film was partially crazed and peeled off when tested in the agitated Al bath.

Key words : hot-dip plating; molten zinc; molten aluminum-zinc alloy; molten aluminum; corrosion; iron, steel; cermet; ceramics, and coating.

1. 緒言

薄鋼板の防食を目的とした皮膜形成法として、生産性に優れた連続溶融金属めっき法が一般に採られている。金属の種類は、完成された技術として広く採用されている亜鉛、高温における耐食性が優れていることで注目されているアルミニウム、耐候性に優れているため広範囲な使用が始まっている亜鉛-アルミニウムの合金が主となっている。めっき鋼板の製造装置で溶融金属と直接に接触する浴中部品として一般に使用されている鉄鋼材料は、溶融金属との反応により激しく溶損する。特に、亜鉛に比較してアルミニウムは融点が高いので作業温度も高く溶損も激しくなる。従って、シンクロールやサポートロールなどの浴中部品は、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、交換や補修が必要となり、生産性や経済性を著しく阻害している。

これまでに、溶融金属中における鉄鋼材料の溶損性に関し多くの研究・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ものと思われる。そこで、更に溶損し難い新しい材料が望まれており、上記ロールの軸および軸受部にサーメットやセラミックスをコーティングしたり、バルク材としての適用が試みられている^{4,5)}。

前報⁶⁾では、溶融亜鉛中で種々の材料について溶損および摩擦・摩耗特性を調べた。その結果、ロール軸受などの摺動部品は溶損(腐食摩耗)と機械的摩耗の相乗効果として激しい摩耗が起こるが、溶損し難い材料を選ぶことが最優先課題であることが判った。

本研究では、連続溶融金属めっき装置の金属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として、鉄鋼材料に加えてサーメットおよびサーメット被覆鉄鋼材料、セラミックスおよびセラミックス被覆鉄鋼材料など更に広範囲な材料について亜鉛、亜鉛-アルミニウム合金およびアルミニウム浴中で溶損性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

実験には材質・特性の異なる広範囲な材料を用いることとし、Table 1に示すごとく、鉄鋼5種類、サーメット3種類、サーメット被覆鉄鋼2種類、セラミックス5種類およびセラミックス被覆鉄鋼3種類の計18種類を選んだ。試験片の形状・寸法をFig. 1に示す。表面被覆材は(a)の寸法に加工したのち表面処理を行い(b)の試験片を得た。すべての試験片について溶融金属と接触する部分を0.25μmのダイヤ

平成7年9月20日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Sep. 20, 1995; Accepted on Nov. 29, 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. A list of specimens.

1. Iron and Steel										
Materials	Chemical Composition (mass %)						Strength σ_b (MPa)	Hardness Hv (GPa)	Heat Treatment	
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo				
Electrolytic Steel	-	-	-	-	-	-	-	0.7	Anneal	
FC 200	3.22	1.89	0.70	0.01	0.04	0.01	220	2.5	ditto	
S 45 C	0.44	0.19	0.73	0.03	0.05	0.02	-	1.6	ditto	
SUS 304	0.06	0.14	0.85	9.67	19.3	0.03	540	1.8	ditto	
SUS 316	0.05	0.34	0.93	13.2	16.9	2.57	580	1.9	ditto	
2. Cermet										
Materials	Chemical Composition (mass %)						Strength σ_b (MPa)	Hardness Hv (GPa)	Density D_b (Mg/m ³)	
	WC	Co	Mo	B	Ni	Si				
WC / Co	88	12	-	-	-	-	2000	14.0	14.3	
Mo ₂ NiB ₂ / Ni (1)	-	-	52.8	6.0	34.2	0.20	2100	10.2	9.43	
Mo ₂ NiB ₂ / Ni (2)	-	-	38.0	4.3	49.8	0.04	2400	7.1	9.40	
3. Cermet Coating on Steel										
Materials	Chemical Composition (mass %)						Base Metal	Coating Method	Thickness T_m (μ m)	
	WC	Cr ₃ C ₂	TiC	Co	Ni	Cr				
WC-TiC / Ni	50	-	33	-	17	-	S45C	Spray	250	
Cr ₃ C ₂ / Ni	-	75	-	-	-	25	S45C	ditto	150	
4. Ceramics										
Materials	Chemical Composition (mass %)							Strength σ_b (MPa)	Hardness Hv (GPa)	Density D_b (Mg/m ³)
	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	AlN	SiC	C				
Sialon	85	5	7	3	-	-	800	15.0	3.3	
SiC	-	-	-	99	1	-	500	24.0	3.2	
Al ₂ O ₃	-	99.9	-	-	-	-	300	15.0	3.8	
SiC/C	-	-	-	-	73	25	80	-	2.9	
C/C	-	-	-	-	-	50/50	400	-	1.6	
5. Ceramics Coating on Steel										
Materials	Chemical Composition (mass %)						Base Metal	Coating Method	Thickness T_m (μ m)	
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	VC				
ZrO ₂	-	92	-	8	-	-	S45C	Spray	150	
Cr ₂ O ₃	10	-	80	-	10	-	S45C	CDC ¹⁾	90	
VC	-	-	-	-	-	100	SKD11	TRD ²⁾	10	

1) Chemical Densified Coating
2) Thermo-reactive Deposition and Diffusion

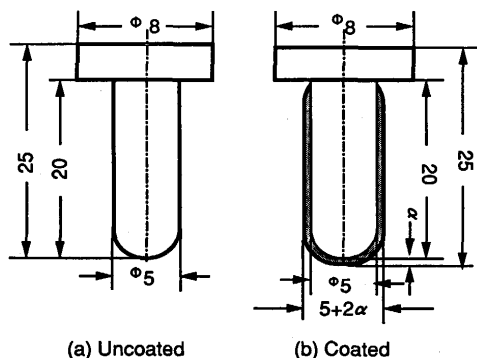


Fig. 1. Shape and dimension of test pieces.

モンド砥粒を用いて研磨加工をしたのち、マイクロメータで直径を測定し実験に供した。更に、実験に先立って、アセトン中で超音波洗浄を行い付着物を除去した。

2・2 装置

前報⁶⁾で述べた試験装置を改良して金属浴中で材料の溶損性、摩擦・摩耗特性などの評価ができる試験装置を試作した。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ができる。その仕様をTable 2に示す。種々の気体、液体雰囲気中で最高温度800°Cまでの試験が可能である。

2・3 方法

溶損量はFig. 2およびTable 3に示す方法および条件で測定した。すなわち、直径100mmの試験片ホルダーの中心か

Table 2. Specification of experimental apparatus.

Item	Specification	
	Method	Resistance
Heating	Capacity	D250xH150
	Temperature	800°C
	Loading	Air Cylinder 10-100 N
Rotating	Servomotor	20-800 rpm
Measurement	Displacement	2 mm
	Torque	2 N-m
	Temperature	1200°C
Environment	Gas	Air, Argon, etc.
	Liquid	Oil, Metal, etc.

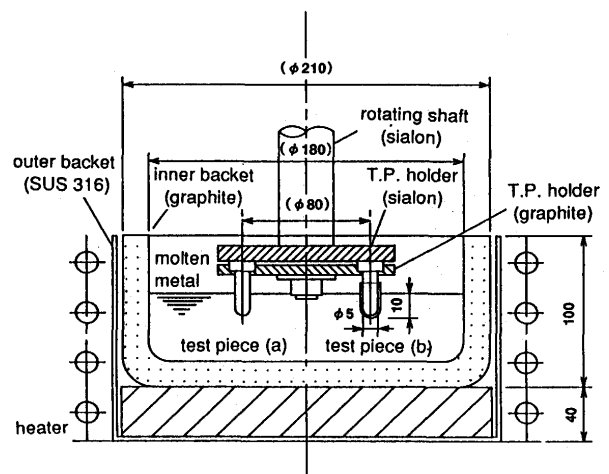


Fig. 2. Schematic drawing of test piece setting in corrosion tests.

Table 3. Experimental condition in corrosion tests.

molten metal temperature (°C)	Zn	Al-Zn	Al
	470	600	700
immersion time (h)	5		
velocity (m/min)	stationary	0	
	agitation	15.7	

ら40mm離れた直角方向4箇所試験片を固定し、470°Cの亜鉛(JIS H2107)、600°Cの55%アルミニウム-亜鉛合金(Al-Zn)および700°Cのアルミニウム(JIS H2102)浴に試験片の先端から10mmを静浴(攪拌速度0)および動浴(攪拌速度15.7m/min)に5時間浸漬した。試験中は、溶湯上面にアルゴンガスを供給し溶融金属の酸化を防止すると共に溶融金属の組成のばらつきを少なくするため一度使用した金属浴の再使用は避けた。試験後に試験片を直ちに溶融金属から取り出し空冷したのち、溶融金属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、拡大投影器により10倍に拡大して溶融金属の付着状況の観察および試験片の最小直径を測定して、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を溶損量とした。また、溶損量を浸漬時間(5h)で除した値を溶損速度とした。更に、

母材と溶融金属の境界部および反応層について、SEM観察およびEDXによる成分分析を行い材料組成の変化を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 鉄鋼材料

鉄鋼材料の溶損量および溶損速度をFig. 3およびFig. 4に示す。鋼種および溶融金属の種類に関係なく、静浴に比較して動浴中で試験した時の溶損量は大きい。この理由としては、動浴では試験片と溶融金属との反応層が短時間で除去され、反応がより速く進むためと考えられる。また、静浴に対して溶損し難いものは、動浴に対しても同様の傾向を示している。更に、各鋼種とも溶融金属の種類によって、溶損量に大きな差が見られ、溶損量はZn浴中では少なく、Al浴中では多くなり、Al-Zn浴中ではその中間の値を示す。特にAl-Zn浴に比較してAl浴中での溶損量が多くなっている。これは鉄鋼材料中の元素と溶融金属との反応の差に起因するものであるが、溶融金属の温度の影響も大きく、溶融金属の種類によってのみ決まるものではない。

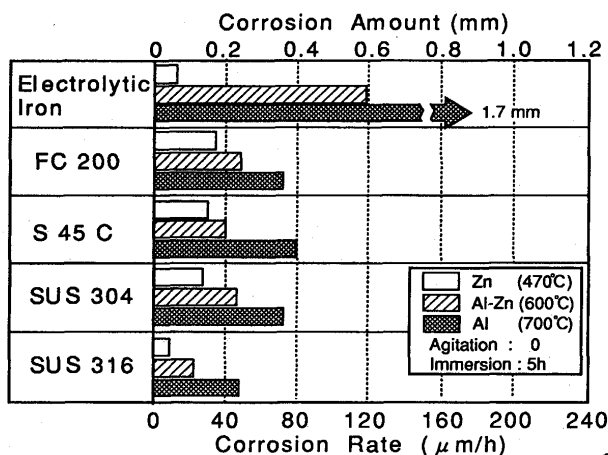


Fig. 3. Corrosion amount and corrosion rate of iron and steel in stationary metal bath.

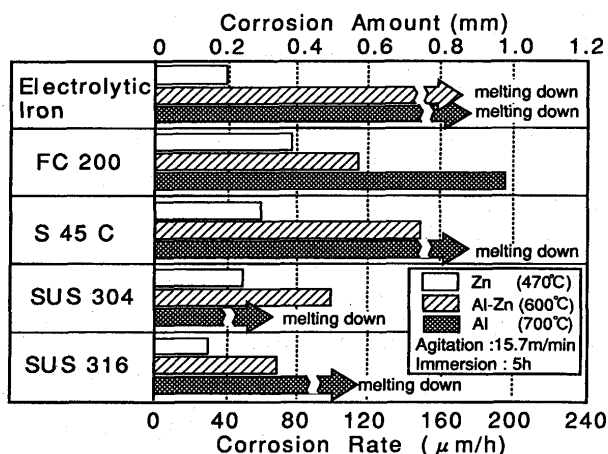


Fig. 4. Corrosion amount and corrosion rate of iron and steel in agitated metal bath.

Alの静浴および動浴中に5時間浸漬した試験片の外観をFig. 5に示す。静浴について見ると電解鉄を除き外観的には類似の様相を呈し、試験片の表面にはAlが浸漬部全面に付着している。一方、電解鉄では溶損が激しく痩せ細っている。動浴について見ると直径5 mmの試験片はFC200を除きすべて溶解し、激しく溶損したものと思われる。

Fig. 5に示した動浴で試験をした試験片の中で形を止めているFC200試験片断面について、接触界面近傍のSEM像とEDXによるAlおよびFeの面分析結果をFig. 6に示す。これより、Feが溶融Al中に溶出し、Fe中へ溶融Alの内方拡散が起こっているが、溶融Alに対して濡れない針状に分布した多量のグラファイトのところでFeとAlの反応が抑制される

	Stationary Bath	Agitating Bath
Electrolytic Iron		
FC 200		
S 45 C		
SUS 304		
SUS316		

Fig. 5. Appearance of iron and steel after 5h-immersion in stationary and agitated aluminum bath at 700°C

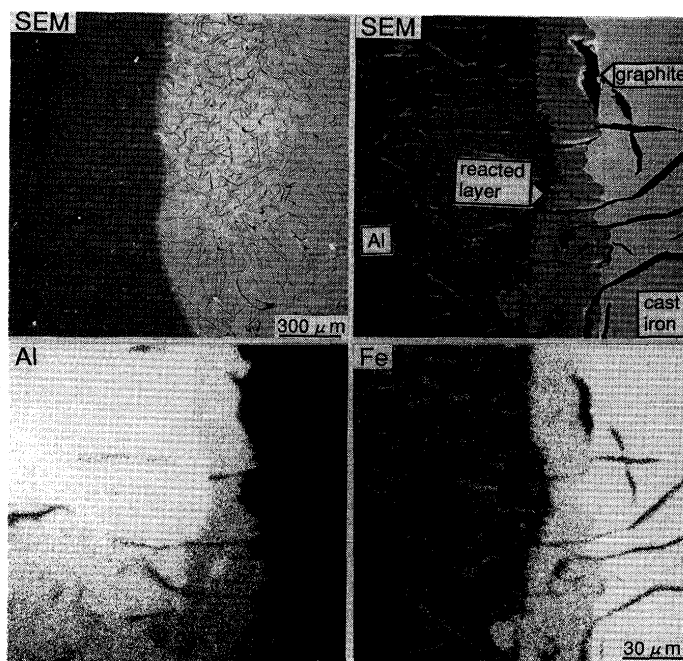


Fig. 6. SEM micrographs and X-ray images of cross section of FC200 cast iron after 5h-immersion in agitated aluminum bath at 700°C.

ために、ほかの鉄鋼材料に比べて溶損が少なかったものと思われる。

溶融亜鉛による鉄鋼材料の溶損はDaniels¹⁾、中村ら²⁾および宇都ら³⁾によって、また溶融アルミニウムによる鉄鋼材料の溶損は小松ら⁷⁾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。

3・2 サーメットおよびサーメット被覆材

サーメットおよび鉄鋼材料の表面をサーメットで被覆した試料について動浴中で測定した溶損量および溶損速度をFig. 7に示す。サーメットおよびサーメット被覆材は、組成により差はあるもののセラミックス粒子を結合している金属と溶融金属とが反応して溶損が起こる。溶損量は溶融金属の種類とサーメットに含まれる金属の特性とその量により異なる。しかし、サーメット中の金属の量が極端に多く

ない限り、鉄鋼材より溶損は少ない。WC/Co, WC-TiC/Ni, Cr₃C₂/Niは、鉄鋼材と同様にAl, Al-Zn, Zn浴の順で溶損され易いが、Mo₂NiB₂/Niは、AlよりもZnおよびAl-Zn浴中で溶損が多くなっている。この理由ははっきりしないが、Niの量がほかのサーメットに比べて多く、Niの原子半径および電気陰性度がAlよりもZnに近似しているために溶解し易くマトリックスであるセラミックスが容易に脱落することにより、溶融Zn中でより速く溶損したものと思われる。また、試験片中のNi量に対して溶融金属の量は十分に多いためNiの溶出によりNiの溶解度が飽和値に達することはないと思われるのでNiと溶融金属で生成する金属間化合物については考慮していない。

Cr₃C₂/Ni被覆した試験片をZn動浴中で試験した後の試験片断面の接触界面近傍のSEM像とEDXによるFe, CrおよびZnの面分析結果をFig. 8に示す。これより、Cr₃C₂/Ni皮膜への溶融Znの内方拡散に伴い、Cr₃C₂を結合しているNiが皮膜から溶出するためにCr₃C₂が層状に脱落している様相が見られる。従って、サーメットを金属浴中使用するに際してはサーメット中の金属は、溶融金属に対する溶解度が低いものを選び、しかもその量は必要最小限度に止めるべきである。

3・3 セラミックスおよびセラミックス被覆材

Sialon, SiC, Al₂O₃, SiC/C, C/Cセラミックスおよび鉄鋼材料の表面をZrO₂, Cr₂O₃, VCセラミックスで被覆した試料についてZn, Al-ZnおよびAl動浴中に浸漬し、試料表面の観察と溶損量の測定を行った。その結果、局部的に溶融金属の付着は認められたが、いずれの場合にも鉄鋼材料に見られる如く、浸漬部全体に溶融金属が付着すると共に溶損するという現象は見られなかった。溶融Znおよび溶融Alと、試験をしたセラミックス間で予想される化学反応について、JANAFの熱力学表を参考にして計算した反応によって生ずる標準自由エネルギーの変化と温度の関係をFig. 9およびFig.10に示す。Fig. 9から溶融Znに関しては、3Zn+4Cr₂O₃→2Cr+3ZnCr₂O₄なる反応以外は起こらないと思われる。但し、Znの炭化物はデータベースにないため考慮していない。また、Fig.10から溶融Alに関しては、4Al+Si₃N₄→3Si+4AlNと2Al+Cr₂O₃→2Cr+Al₂O₃の2つの反応が起こるものと思われる。但し、SialonはデータベースにないためSi₃N₄として計算をした。また、本計算結果では3SiC+4Al→Al₄C₃+3Siの反応は進まないことになるが、溶融Al中にSiが溶解し、しかも溶融Al中のSi濃度が低い場合、すなわち、Siの活量が低い場合には上記の反応が進みAl₄C₃が生成する。また、同様のメカニズムでAl₄SiC₄の生成も考えられる。更に、VCやその他の炭化物セラミックスについても同様な反応が起こる可能性があり、実際の反応は複雑なるものと思われる。

Al動浴中で試験したSiCについて試験片の外観、表面の光学顕微鏡写真およびEDXによる界面近傍のSiとAlの線分析

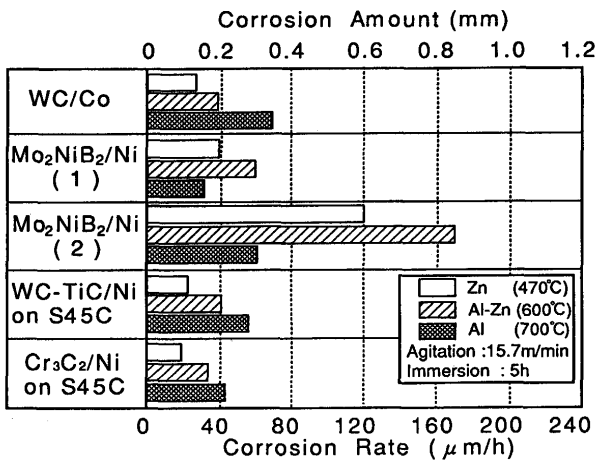


Fig. 7. Corrosion amount and corrosion rate of cermet and cermet coated steel in agitated metal bath.

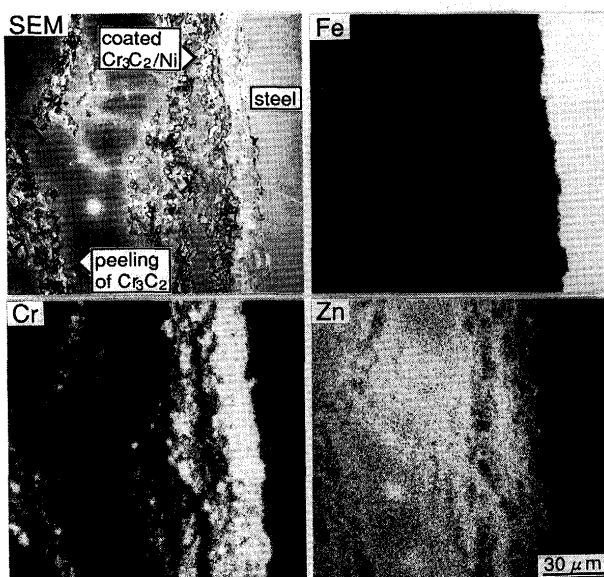


Fig. 8. SEM micrograph and X-ray images of cross section at surface of Cr₃C₂/Ni cermet coated steel after 5h-immersion in agitated zinc bath at 470°C.

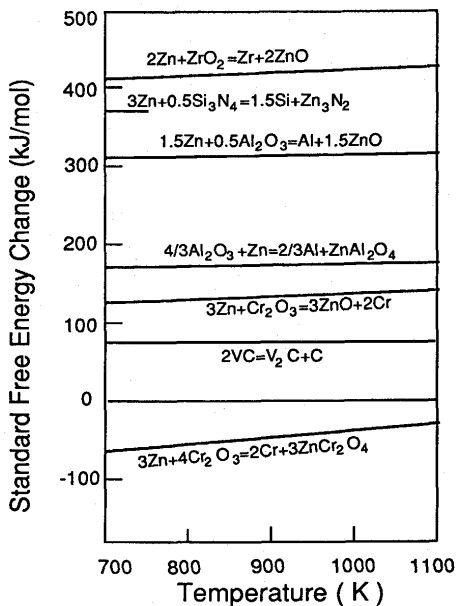


Fig. 9. Reaction product and temperature dependence of standard free energy change of each reaction between liquid zinc and ceramics tested.

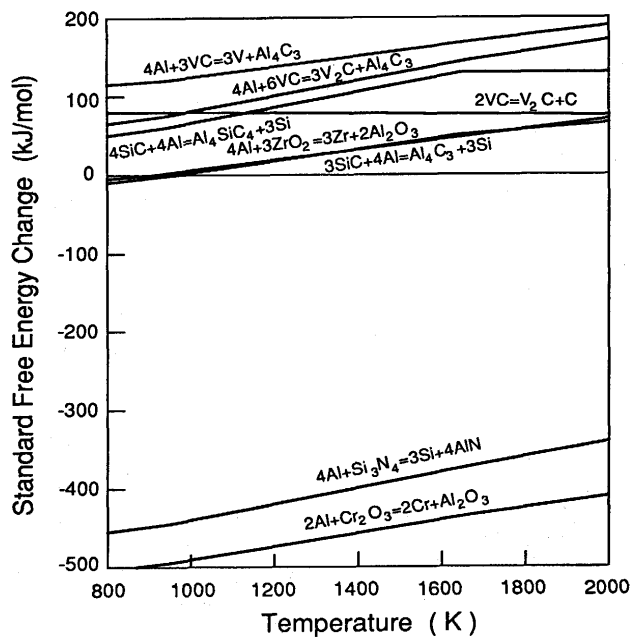


Fig. 10. Reaction product and temperature dependence of standard free energy change of each reaction between liquid aluminum and ceramics tested.

結果をFig.11に示す。外観写真から、SiC表面にはAlの局所的な付着が認められるが、AlとSiC界面近傍のSiとAlの線分析結果を見ると界面で不連続的に変化しており、反応層は認められない。この理由として、実験に用いたAlは0.1%程度のSiを含有するため、SiCからSiが溶け込み難くなり、 Al_4C_3 の生成がないものと思われる。しかし、 Al_4C_3 が生成していたとしても Al_4C_3 は湿潤空气中で容易に $Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$ なる反応により、水素化する⁹⁾ので Al_4C_3 を

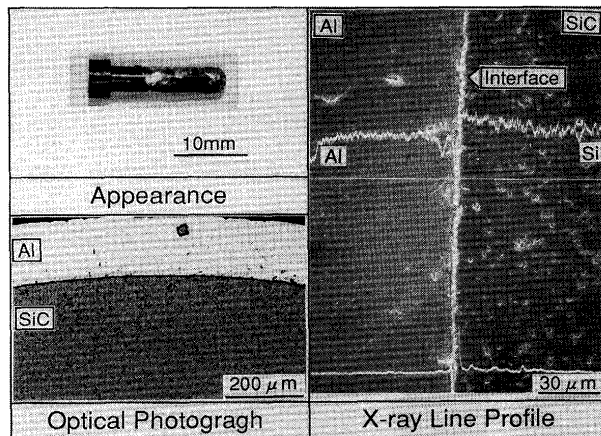


Fig. 11. Appearance, optical photograph of cross section and X-ray line profile at interface between Al and SiC after 5h-immersion in agitated aluminum bath at 700°C.

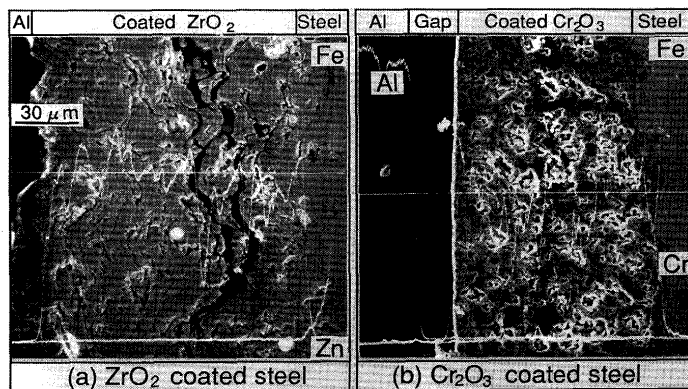


Fig. 12. X-ray line profiles of cross section at surface of ZrO₂ and Cr₂O₃ ceramics coated steel after 5h-immersion in agitated aluminum bath at 700°C.

検出することは難しい。従って、詳しくは更に突っ込んだ検討が必要である。

Al動浴中で試験したZrO₂およびCr₂O₃皮膜材についてEDXにより界面近傍の線分析を行った結果をFig.12に示す。これより、どちらのセラミックス皮膜にも溶融Alの内方拡散やセラミックスの溶出は認められない。しかし、(a)のZrO₂皮膜中には母材に平行方向に波状に連なったクラックが観察される。これらのクラックは、既に試験前に存在していたものであり、皮膜表面から母材に連結したものでないためクラックに沿った溶融Alの侵入やそれによる母材の溶損は起こっていない。しかし、摺動部材として応力が作用した場合には、クラックを起点として層状に剥離する危険性があるので、溶射法でZrO₂成膜するには実用上の問題がないよう溶射条件などの検討が必要である。一方、化学緻密化法⁹⁾で成膜したCr₂O₃被覆材の気孔の大きさは15μm以下で、いずれも独立したものであるため物理・機械的に溶融Alの付着はない。また、熱力学的に予想される反応により表面に生成したAl₂O₃は、溶融Al中で安定であるため(b)に

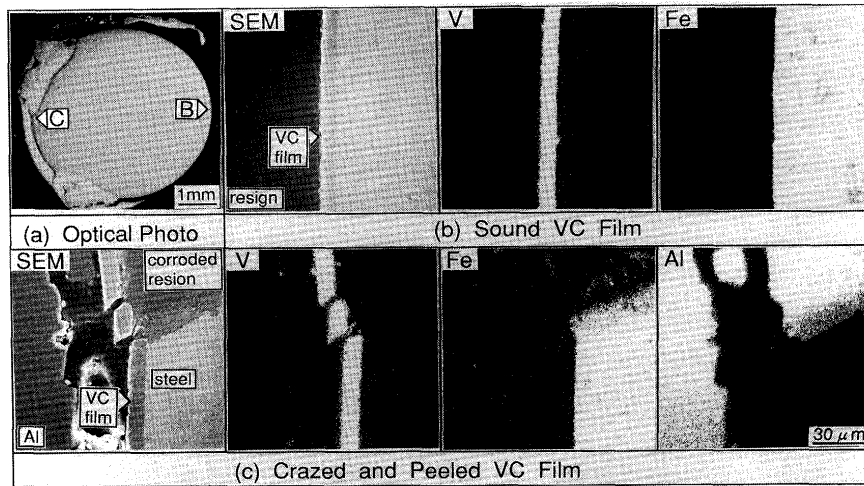


Fig. 13. Optical and SEM photographs, and X-ray images of cross section at surface of VC ceramics on steel after 5h-immersion in agitated aluminum bath at 700°C.

見られるようにCr₂O₃皮膜にはAlが付着することもなく試験後においても安定した皮膜が存在しているものと思われる。

VC被覆材をAl動浴中で試験した後の試験片断面の調査結果をFig.13に示す。(a)は断面写真であり、2箇所VC皮膜が破れ、母材を溶損している。VC皮膜が健全なB部と破れたC部について、接触界面近傍のSEM像およびEDXによる各成分の面分析を行った結果を(b)および(c)に示す。これより、B部の健全なVC皮膜には溶融Alの付着や反応は認められず、溶融Al中へのFeの溶出も見られない。しかし、C部ではVC皮膜にクラックが生じ、そこから溶融Alが侵入し、母材である鋼を溶損している。VC皮膜¹⁰⁾は母材と拡散反応により結合し緻密性と密着性に優れておりZnおよびAl-Zn浴中では安定であったが、高温のAl動浴中でのみクラックが発生した。この理由については明らかではないが、VC皮膜に初期欠陥が存在したか、または高温の動浴中で母材が変形しVC皮膜にクラックが生じたものと推定される。

4. 結言

連続溶融金属めっき装置の金属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として、一般に採用されている470°Cの亜鉛, 600°Cの亜鉛-アルミニウム合金および700°Cのアルミニウム浴中で各種の鉄鋼材料, サーメットおよびサーメット被覆鉄鋼材料, セラミックスおよびセラミックス被覆鉄鋼材料など広範囲な材料について溶損性を調べた。

(1)鉄鋼材料：

鋼種により顕著な差が認められるがいずれも溶損した。また、鋼種および溶融金属の種類に関係なく、静浴に比較して動浴中での溶損量は大きい。溶損量は、動・静浴を問わずAl, Al-Zn, Zn浴の順に多く、特に、Al動浴中での溶損が激しく、5時間保持した直径5mmの試験片はFC200を除き、すべて溶解した。

(2)サーメットおよびサーメット被覆鉄鋼材料：

組成により差はあるものの、いずれも溶融金属と反応して溶損が起こり、溶損量は溶融金属の種類とセラミックス粒子を結合している金属の特性およびその量により異なる。しかし、金属の量が極端に多くない限り、鉄鋼材より溶損は少ない。Mo₂NiB₂/Niは、ほかのサーメットや鉄鋼材と異なり、AlよりもZnおよびAl-Zn浴中で溶損され易い。サーメットを金属浴中で使用するに際してはサーメット中の金属は、溶融金属に対する溶解度が低いものを選び、しかもその量は必要最小限度に止める必要がある。

(3)セラミックスおよびセラミックス被覆鉄鋼材料：

セラミックスおよび鉄鋼材料の表面をセラミックスで被覆した材料は、Zn, Al-ZnおよびAl動浴中での試験でいずれの試料でもセラミックスの溶損および溶融金属との顕著な反応は認められない。

しかし、Cr₂O₃被覆材は試験後においても安定した皮膜が存在していたが、ZrO₂皮膜中には母材に平行方向に波状に連なったクラックが観察された。また、VC被覆材は、Al動浴中での試験で局部的な皮膜破壊が起こり、母材を溶損した。

文 献

- 1) E.J.Daniels : J.Metals, XLVI (1931), 81.
- 2) 中村 勇, 山根壽巳, 越久村信次 : 日立造船技法, 21 (1960), 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), 83.
- 4) 中平 宏, 原田良夫, 谷 和美, 小林圭史 : 日本金属学会会報, 31 (1992), 446.
- 5) 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), 429.
- 6) 中川師夫, 酒井淳次, 大河内敬彦, 大越 斉 : 鉄と鋼, 81 (1995), 989.
- 7) 小松 登, 中村元志, 藤田浩紀 : 軽金属, 18 (1968), 467.
- 8) 山口明良, 張 少偉 : 日本セラミックス協会学術論文誌, 103 (1995), 20.
- 9) 野村記生, 宮島生欣, 高谷松博 : 実務表面技術, 32 (1985)2, 1.
- 10) 新井 透 : 金属材料, 13 (1973)4, 98.