

# 亜鉛めっき浴中におけるC/Cおよびセラミックス粒子分散C/C複合材の摩擦・摩耗特性

中川 師夫\*・酒井 淳次\*・大河内 敬彦\*<sup>2</sup>・大越 斉\*<sup>2</sup>

Friction and Wear Properties of C/C and Ceramics Particle Dispersed C/C Composites in a Zinc Plating Bath

Mitsuo NAKAGAWA, Junji SAKAI, Takahiko OHKOUCHI and Hitoshi OHKOSHI

**Synopsis :** Friction and wear properties of C/C and ceramic particle dispersed C/C composites sliding against sialon ceramics were investigated in a zinc plating bath.

The results are summarized as follows :

- (1) SiC particle dispersed C/C has the highest friction coefficient and the lowest wear resistance. BN particle dispersed C/C has lower friction coefficient but lower wear resistance than C/C composite.  $Y_2O_3$  particle dispersed C/C has the lowest friction coefficient and the highest wear resistance.
- (2) Dispersion of some ceramic particles into C/C composite was useful in improving its friction and wear properties, although some dispersions had the opposite effect.
- (3) Dispersion of ceramic particles with higher hardness than dross but lower hardness than sialon ceramics into C/C composite was found to improve both the friction and wear properties of the composite.

**Key words :** hot-dip plating ; molten zinc ; corrosion ; ceramics ; ceramic particle ; C/C composite.

## 1. 緒言

亜鉛めっき鋼板は、優れた耐食性と経済性から家電用ばかりでなく自動車用外装板としても用いられているため需要が急増している。めっき法としては生産性に優れた連続溶融亜鉛めっき法が主流となっており、表面に形成された亜鉛層が耐食性に優れるため、鋼板は腐食から保護されている。一方、めっき装置内の部品は一般に鉄鋼材料が用いられているのでめっき鋼板の製造過程において、それらは溶融亜鉛により激しく溶損する。特に、シンクロールやサポートロールなどの浴中部品の軸受部では摺動による機械的摩耗も加わるので損耗が速い。従って、めっき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て部品の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、溶融亜鉛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<sup>1-3)</sup>、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<sup>4-6)</sup>。

これまでに我々は、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、ロール軸にはサイアロンセラミックス(以下, sialon)、軸受には炭素繊維強化炭素複合材(以下, C/C)を用いることにより純亜鉛浴中で溶損がなく、低摩擦・摩耗特性が得られることを見出し、実機に適用を試みた<sup>7-9)</sup>。しかし、実機亜鉛めっきラインでは、純亜鉛と異なり亜鉛浴中に0.1~0.2%のAlを添加し、加工性の悪いZn-Fe合金層の成長を抑制している。一方では、亜鉛浴中には鋼板や浴中部品からFeが溶出してくるのでそれとAlが反応して硬いAl-Fe化合物(トップドロス以下, ドロス)が亜鉛浴中で生成され、それが軸受部に侵入し、その一部はsialonに付着して軟らかいC/Cを摩耗させるため、純亜鉛浴中での試験に比較して摩耗が多いことが分かった。そこでC/Cに硬いSiC粒子を分散し、軸に付着したドロスを除去することを試みたが、逆に摩擦係数が大きくなり、C/Cの摩耗を加速する結果となった<sup>10)</sup>。

このような背景のもとに本研究では、C/Cおよび硬さの異なるセラミックス粒子を分散したC/Cとsialonを組み合わせた場合について亜鉛めっき浴中での摩擦・摩耗特性を検討した。

平成8年2月1日受付 平成8年4月12日受理 (Received on Feb. 1, 1996; Accepted on Apr. 12, 1996)

\* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 7-1-1 Ohimika-cho Hitachi 319-12)

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

## 2. 実験方法

### 2・1 試料

実験には、C/CおよびTable 1に示す硬さの異なる3種類のセラミックス粒子をそれぞれ分散したC/Cを用いた。すなわち、sialon(Hv≒15GPa)より硬い粒子としてSiC, sialonとドロス(Hv≒7GPa)の中間の硬さの粒子としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ドロスより軟らかい粒子としてBNを選んだ。C/Cは、直径が5~7μmのピッチ系炭素繊維の表面にマトリックスとなる炭素を含浸させてから直径70~100μmの繊維束として、プレスで成形した後、2000°Cの温度で加圧焼成により作製した。また、セラミックス粒子分散C/Cは、炭素スラリの中にTable 1に示したセラミックス粒子を2.5vol%分散し、C/Cと同一条件で成形・焼成して寸法が60×30×10mmのブロックを作製した。試験片(固定側)の形状・寸法をFig. 1(a)に示す。加工に際しては、C繊維の切り口が相手材の摺動面と直交するように選び#700のダイヤモンド砥石で研削した。

摺動試験の相手材としては、溶融亜鉛中で溶損し難く、セラミックスの中では比較的強度や靱性に優れ、しかも常圧焼結で高い相対密度が得られるため、大型部品の作りやすいsialon(β'-Si<sub>5.5</sub>Al<sub>0.5</sub>O<sub>0.5</sub>N<sub>7.5</sub>)を用いた。相手材(回転側)の形状・寸法をFig. 1(b)に示す。摺動面は、#1000のダイヤモンド砥石で研削した後、2~3μmのダイヤモンドペーストを用いて研磨し、中心線平均粗さで0.03~0.05μmに仕上げた。試験片の摺動面が均一に相手材と接触するように回転側試験片の側面に#1000のエメリペーパーを貼り大気中で低荷重をかけて馴染み運転をした後、すべての試験片をピーカに入れてアセトン中で10分間の超音波洗浄を行い試験に供した。

### 2・2 装置

溶融金属を含めた種々の雰囲気中で材料の溶損性や摩擦・

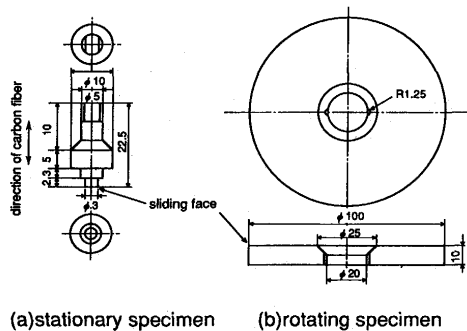


Fig. 1. Geometry of C/C and ceramic particle dispersed C/C specimens and mating sialon ceramics disc.

Table 1. Size and hardness of ceramic particles dispersed into C/C.

Ceramics	Vickers Hardness (GPa)	Particle Size (μm)
SiC	approx. 24	≦ 4
BN	approx. 3	3 ~ 5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	approx. 8	1 ~ 2

摩耗特性などの評価ができる試験装置を試作した。その外観をFig. 2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ができる。更に、回転側試験片の側面に固定側試験片を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

#### 2・3・1 試験片の取付けおよび試験条件

摩擦・摩耗試験において試験片の取付けは、Fig. 3に示すごとくで、回転側試験片を試料ホルダのテーパ部に嵌めて2本のピンを挿入した後、ボルトで止めた。固定側試験片は、試料ホルダの所定の位置に挿入してからボルトで固定した。なお、亜鉛めっき浴に接する部品は、すべてsialonを使用した。試験条件をTable 3に示す。

亜鉛めっき浴中での試験は両試験片を10Nの荷重で接触させた状態で浴中に入れ、両試験片の接触位置が約10mm浴中に入るように設定して、所定の温度に達してから回転を開始した。接触圧力を4.5MPa、摺動速度を8, 16, 32, 53 m/minの4段階に変化させた。摺動時間は20分とした。しかし、摩耗が多い時、またはトルクの変動が大きく変換器の能力を超える時は5~10分とした。更に、試験は亜鉛めっき浴に加えて比較のために大気中でも行った。亜鉛めっき浴はTable 4に示すごとく実機亜鉛めっき浴に近い化学組成を選んだ。また、C/Cについては純亜鉛(JIS H2107)浴中でも試験を行った。

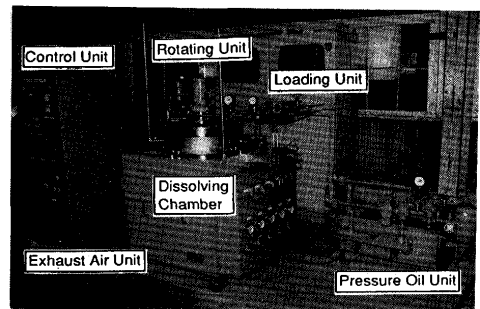


Fig. 2. General view of experimental apparatus.

Table 2. Specification of experimental apparatus.

Item	Specification	
Heating	Method	Resistance
	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.

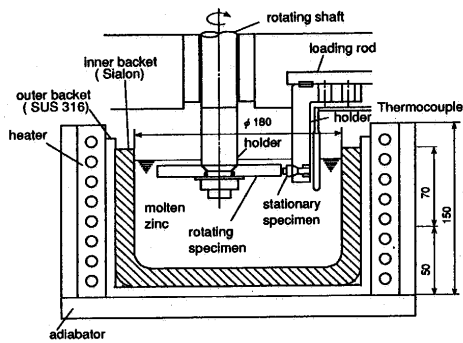


Fig. 3. Schematic drawing of test piece setting in friction and wear tests.

Table 3. Testing condition in friction and wear tests.

Atmosphere	Zinc bath	Air
Temperature(°C)	470	R.T.
Contact pressure(MPa)	4.5	
Sliding speed(m/min)	8, 16, 32, 53	
Sliding time(min)	20	

Table 4. Chemical composition of a zinc plating bath.

Chemical composition (mass %)				
Zn	Al	Pb	Cd	Fe
99.40	0.14	0.18	0.03	0.02

### 2.3.2 摩擦および摩耗試験

試験片は浴面から約10mmのところを取付け、試験中は浴面にアルゴンガスを供給し、溶融亜鉛の酸化を防止した。また、浴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。摩擦係数は、トルク変換器で軸の回転力を測定することにより求め、その変動範囲での平均値を用いて整理した。摩耗量は、差動変位計により固定側試験片(C/C)の長さの変化を測定して求めた。

また、摺動面の観察および分析を実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。更に、試験に用いた亜鉛めっき浴中に含まれるドロスの組成をSEM, EDXおよび微小部X線回折装置を用いて調べ、マイクロビッカース硬度計により、室温でのドロスの硬さ(荷重100N)および亜鉛の硬さ(荷重25N)を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 大気中での摩擦・摩耗特性

大気中での摩擦係数の測定結果をFig. 4に示す。大気中でのいずれの試験においてもトルクの変動は少なく安定しており、試験中における摩擦係数の変化は少ない。C/Cの摩擦係数は0.2以下であり、SiC分散C/Cでは0.25以上であるがBN分散C/CではC/Cよりも僅かに小さく、試験を行った材料の組み合わせでは最小の値を示した。また、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散C/Cでは約0.2であった。すなわち、大気中での摩擦係数の大きさは、SiC分散C/C>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散C/C>C/C>BN分散C/Cの順となるが、その差は小さい。これはsialonとC/Cの間で

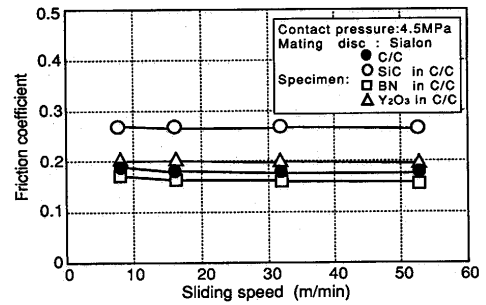


Fig. 4. Friction coefficient and wear amount of C/C and ceramic particle dispersed C/C sliding against sialon ceramics in air.

Cによる固体潤滑がなされるためと考えられる。しかし、SiCやY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散した場合には、C/Cの一部に存在するセラミックス粒子がsialonと摺動する際に、sialonの表面に形成されたC潤滑膜を破壊するためにC/Cより高い値を示す。一方、BNを分散した場合には、BN自身が固体潤滑作用をするため、Cによる潤滑との重畳効果としてC/Cより低い値を示したものと考えられる。

摩耗は200m摺動した後の値を測定したが、いずれの試料においても摩耗は観察されない。これは前述の如く、sialonとC/Cの間でCによる潤滑がなされるためと考えられる。SiCやY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散した場合にはC/Cの一部に存在するセラミックス粒子がC潤滑膜を破壊し、sialonと局部的に接するために摩擦係数が僅かに上昇するが、セラミックス粒子はその面積率が少なく、またセラミックス粒子は研摩により平滑になっているためsialonを摩耗させることはないものと思われる。

### 3.2 C/Cの摩擦・摩耗特性に及ぼす浴組成の影響

純亜鉛(JIS H2107)およびTable 4に示した亜鉛めっき浴中で行ったC/Cの摩擦・摩耗試験結果をFig. 5に示す。摩擦係数は純亜鉛浴に対して亜鉛めっき浴では0.05程度高い。また、純亜鉛浴中ではほとんど摩耗は生じないが、亜鉛めっき浴中では200m摺動することにより、約20μm摩耗している。これは、Fig. 6に示した試験後におけるC/Cの試験面のSEM写真およびEDXによる面分析結果からわかるように、純亜鉛浴の場合にはC/C表面は平滑で、その表面にはC潤滑膜が様に付着しており、低摩擦・摩耗の原因になっているものと思われる。一方、亜鉛めっき浴ではC/Cの摺動面が荒れ、C繊維の一部に損傷が見られる。EDXによるCの分析結果からわかるようにCが少ない部分が認められ、そこにはZnが付着している。すなわち、C繊維が損傷を受け欠損することにより摩耗している。

### 3.3 亜鉛めっき浴の分析

#### 3.3.1 ドロスの組成

亜鉛めっき浴には亜鉛のほかに合金層の調製に必要な少量のAlが添加されているため、Feとの化合物を作りドロスとして浴中に存在することは良く知られている<sup>1)</sup>。Fig. 7は試験後の亜鉛めっき浴のインゴット中に存在した代表的な

ドロスのSEM像とEDXによる面分析の結果を示したものである。大きなものでは100 $\mu\text{m}$ 以上のものが観察され、その主成分はAlとFeである。Fig. 8にドロスのX線回折結果を示す。ZnやAlのほかAl<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Fe, AlFe<sub>3</sub>やAlFeが検出され、比率の異なるAl-Fe化合物が一つの化合物中に混在していると推定される。

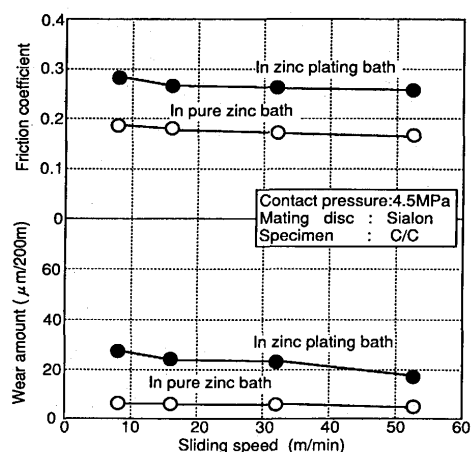


Fig. 5. Friction coefficient and wear amount of C/C sliding against sialon ceramics in pure zinc and zinc plating baths.

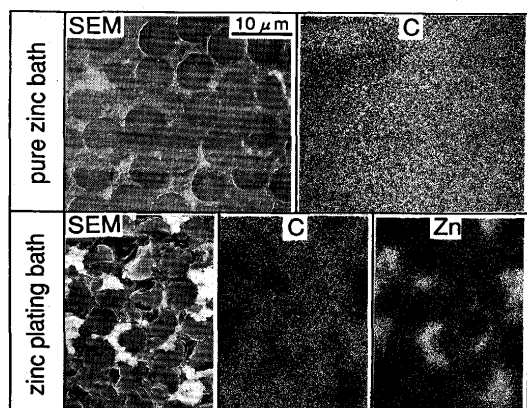


Fig. 6. SEM micrographs and X-ray images of surface of C/C specimens after testing in pure zinc and zinc plating baths.

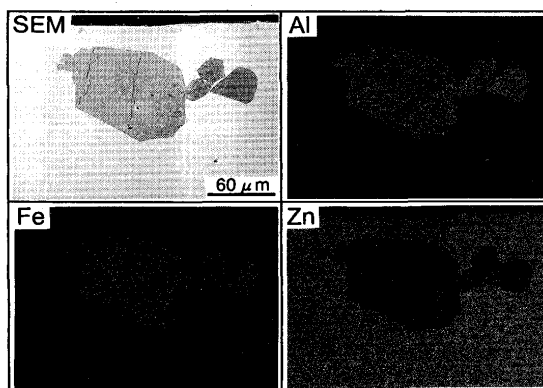


Fig. 7. SEM micrograph and X-ray images of dross in a zinc plating bath.

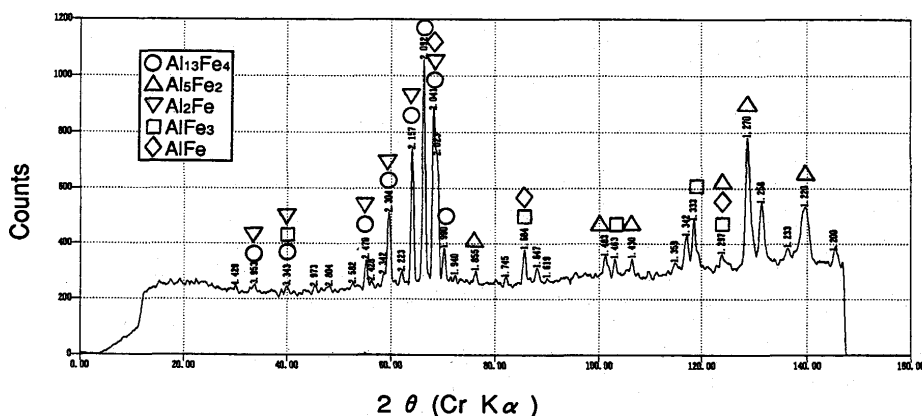


Fig. 8. X-ray analysis of dross in a zinc plating bath.

### 3.3.2 ドロスの硬さ

試験片の一部に付着した亜鉛めっき浴の塊の中のドロスと亜鉛の硬さを測定した。測定したドロスは8個で1個につき3点測定した。その結果、ドロスの硬さは組成が異なるため5.1~8.2GPaとばらついているが、その平均値は6.8GPaであった。一方、亜鉛については10点測定し、その平均値は0.5GPaであり、室温でドロスは亜鉛に比較して約15倍も硬いことがわかった。また、Al-Fe化合物の融点は1200°C程度あるので470°Cの亜鉛めっき浴中では固体で存在し、室温と同程度の硬さを有するものと考えられる。

### 3.4 亜鉛めっき浴中での摩擦・摩耗特性

亜鉛めっき浴中での摩擦係数および摩耗量の測定結果をFig. 9に示す。

#### 3.4.1 C/C材の摩擦・摩耗

C/Cの摩擦係数は約0.25であり、大気中および純亜鉛浴中で測定した値に比較して約0.05大きい。これは、亜鉛めっき浴中に存在するドロスがC潤滑膜を破壊するために大きくなったものと考えられる。

また、200m摺動することにより、約20 $\mu\text{m}$ 摩耗しているが、これは純亜鉛浴中ではほとんど摩耗は生じないのに対して大きい。この理由として亜鉛めっき浴中の硬いドロスがsialonとC/Cの間に入り、遊離砥粒として軟らかいC/Cを局部的に

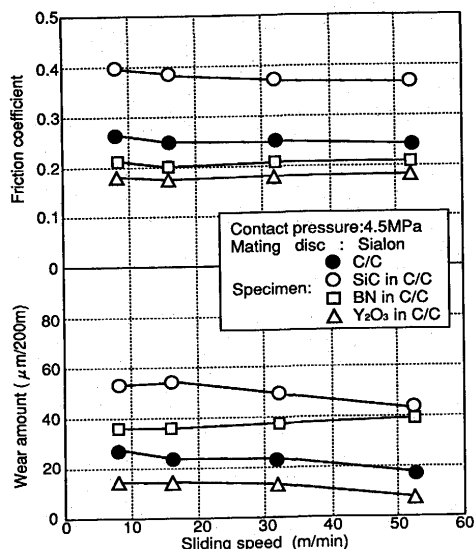


Fig. 9. Friction coefficient and wear amount of C/C and ceramic particle dispersed C/C sliding against sialon ceramics in a zinc plating bath.

摩耗させること、またドロスが摺動部に入れば、トライボケミカル的にsialonの表面に付着し砥石作用をすることにより、C/Cの摩耗を加速したものと考えられる。

#### 3.4.2 SiC粒子分散C/C材の摩擦・摩耗

SiC粒子分散C/Cの摩擦係数は0.37~0.40で大気中の値の1.5倍以上になっている。また、摩耗も大気中および他の試料の亜鉛めっき浴中での値と比較して非常に大きい。摩擦係数の上昇および摩耗の増加の原因として、ドロスによりC/Cが摩耗し、次いでC/CからSiC粒子の突き出しと脱落が起こり、硬いSiC粒子によりsialonの表面が研削摩耗する。この繰り返しによりsialonの表面には10~20 $\mu$ mの凹凸が生じ、粗面化したsialonによりC/Cが削られ急速に摩耗が進むものと考えられる。また、すべり速度の上昇により摩擦係数、摩耗ともに減少するが、これはすべり速度が速くなるにつれて、すべり界面における溶融亜鉛の介在量が多くなり、局部的に混合潤滑が起こっているためと考えられる。

#### 3.4.3 BN粒子分散C/C材の摩擦・摩耗

BN粒子分散C/Cの摩擦係数はC/Cより低く、大気中と同程度の低い値を示すが、摩耗はSiC粒子分散C/Cに次いで多く、特にすべり速度が速い場合に多くなる傾向を示す。この理由として、BNは軟質粒子であるためsialon表面に付着したドロスの除去効果はないが、BNそれ自身が固体潤滑効果を持つため摩擦係数の低下には寄与する。しかし、摺動中にBNが脱落することにより摩耗が促進されるものと考えられる。

#### 3.4.4 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散C/C材の摩擦・摩耗

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散C/Cの摩擦係数はBN粒子分散C/Cと同程度と小さい。また、摩耗はするもののC/Cより少なく、試験に用いた試料中で最も少ない。この理由として、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はドロスより硬くsialonより軟らかいためsialonを傷つけること

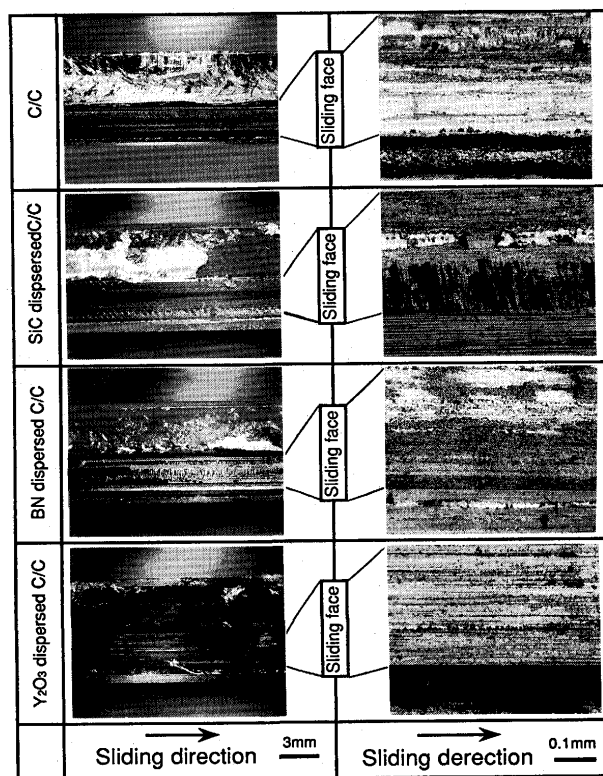


Fig. 10. Optical micrographs in increasing magnifications of contact surface of sialon ceramics sliding against C/C and ceramic particle dispersed C/C in a zinc plating bath.

なくsialonに付着したドロスを除去できるため、C/Cの摩耗を抑制しているものと思われる。

#### 3.4.5 Sialonの摺動面

試験後におけるsialonの摺動面近傍の拡大写真をFig.10に示す。C/Cと組み合わせて試験をしたsialonの摺動面にはドロスを含むZnの付着、摺動面近傍の非摺動面には黒い摩耗粉の付着が見られる。SiC粒子分散C/Cと組み合わせたsialonの表面では付着したドロスを含むZnが除去され、更にsialonも局部的に削られた様相を呈している。BN粒子分散C/Cと組み合わせたsialonの表面にはドロスを含むZnが付着しており、C/Cと似た表面状態をしている。一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散C/Cと組み合わせて試験をした場合、sialonの摺動面近傍の非摺動面にはC/Cと同様に黒い摩耗粉の付着が見られるが、摺動面にはドロスを含むZnの付着がなく表面は平滑な面をしている。これによりドロスを含む亜鉛めっき浴中でも低摩擦・摩耗が得られるものと思われる。

Fig.11には摩耗粉のX線回折結果を示す。これより黒色の摩耗粉からは、ZnやAlのほかAl<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCが検出された。これらの摩耗粉は浴中に存在するので摺動面に侵入して摩耗に影響するものと推測される。

#### 3.4.6 C/Cおよびセラミックス粒子分散C/Cの摺動面

試験後におけるC/Cおよびセラミックス粒子分散C/Cの摺動面の拡大写真をFig.12に示す。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散C/Cを除いて、いずれの摺動面にも摺動痕が認められる。これらのう

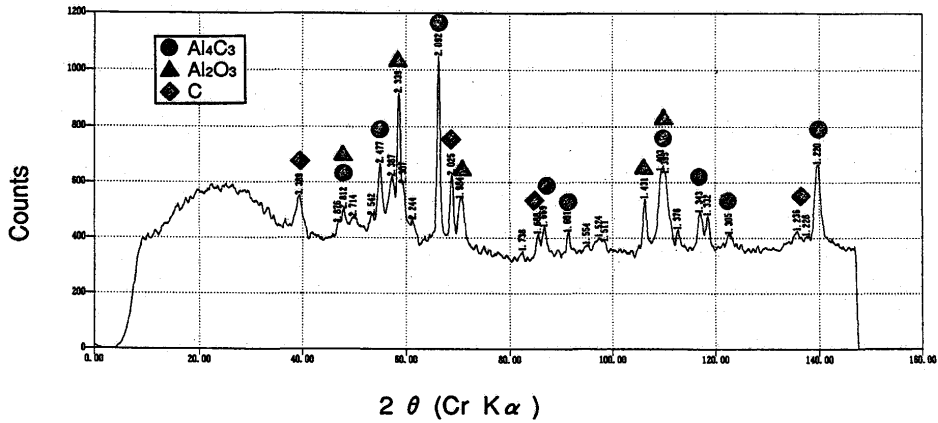


Fig. 11. X-ray analysis of wear refuse in a zinc plating bath.

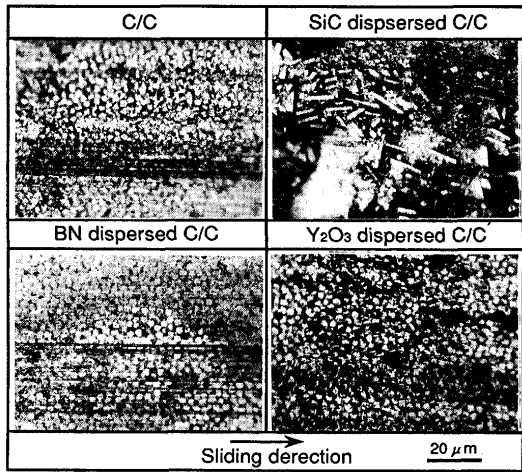


Fig. 12. SEM micrographs of wear tracks of C/C and ceramic particle dispersed C/C sliding against sialon ceramics in a zinc plating bath.

ちではC/CおよびBN粒子分散C/Cが比較的平滑な摺動面を呈している。SiC粒子分散C/Cの摺動痕にはC繊維がなぎ倒された形跡が見られ、激しく摩耗した様相が窺える。一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子分散C/Cの表面は平滑である。以上の結果からドロスを含む亜鉛めっき浴中でsialonとC/Cを組み合わせた軸受ではsialonより軟らかく、ドロスより硬い粒子をC/C中に分散させ、sialonの表面に付着するドロスを除去することにより低摩擦・摩耗が達成されるものと考えられる。

#### 4. 結言

連続溶融亜鉛めっき装置の亜鉛めっき浴中で使用されるロール用低摩擦・摩耗摺動部品の開発を目的として、sialonとC/Cおよびセラミックス粒子分散C/Cを組み合わせた場合

の摩擦・摩耗特性を調べた。

(1) 亜鉛めっき浴中におけるC/Cの摩擦係数および摩耗は大気中および純亜鉛浴中に比較して大きい。

(2) 大気中における摩擦係数は、亜鉛めっき浴中の値に比較して小さく、SiC分散C/Cが僅かに大きい以外は、ほぼ同じ値を示す。また、摩耗は何れの試料においても認められない。

(3) セラミックス粒子分散C/Cを亜鉛めっき浴中で試験した場合、セラミックス粒子の種類により摩擦・摩耗特性が大きく変化する。

(4) Sialonより硬いSiC粒子を分散したC/Cは摩擦係数を上昇させ、且つ摩耗を増加させる。また、ドロスよりも軟らかいBN粒子を分散したC/Cは摩擦係数を低下させ、摩耗を増加させる。sialonより軟らかくドロスよりも硬いY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を分散したC/Cは摩擦係数、摩耗ともにC/Cより小さく、摩擦・摩耗特性が向上する。

#### 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) 大河内敬彦, 川東民人, 中川師夫, 酒井淳次, 大越 斉: 材料とプロセス, 7 (1994), 1536.
- 8) 大河内敬彦, 川東民人, 大越 斉, 中川師夫, 安田健一: 日本セラミックス協会1995年会講演予稿集, (1995), 439.
- 9) 中川師夫, 酒井淳次, 大河内敬彦, 大越 斉: 鉄と鋼, 82 (1996), 226.
- 10) 中川師夫, 荻原 覚, 酒井淳次, 大河内敬彦, 大越 斉: 材料とプロセス, 8 (1995), 1560.
- 11) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, 60 (1974), 705.