

耐溶損性に優れたコーティング方法の開発

板橋 孝至, 飯野 潔, 戸羽 篤也, 高橋 英徳

Development of Coating Method for Steel against Erosion in Molten Zinc

Koji ITABASHI, Kiyoshi IINO, Atsuya TOBA, Hidenori TAKAHASHI

抄 録

溶融亜鉛メッキ業界では、溶融亜鉛と接触する熱電対保護管等の鋼製治具が損傷する、いわゆる溶損が問題となっており、鋼製治具を被覆する安価で耐溶損性に優れたコーティング方法が求められている。本研究では、鉄-アルミニウム（以下Fe-Al）合金による簡便で安価なコーティング方法の開発を行った。ねずみ鑄鉄にAC4Cを添加して作製した種々の濃度のアルミニウム含有鑄鉄（以下、アルミ鑄鉄）を溶融し、鋼材を浸漬することによりコーティングが可能であることがわかった。アルミニウム濃度18wt%に調整したアルミ鑄鉄によるコーティングは、コーティング皮膜を最も厚く付与することができ、溶融亜鉛中を41.2mm/secで攪拌する溶損促進試験において、溶湯浸漬後24時間まで優れた耐溶損性を示した。

キーワード：溶融亜鉛メッキ, 熱電対保護管, 鉄-アルミニウム合金, コーティング

Abstract

In the hot-dip galvanizing industry, damage to steel jigs that come into contact with hot-dip zinc, such as thermocouple protection tubes, has become a problem. Therefore, there is a demand for an inexpensive coating method having excellent erosion resistance for coating steel jigs. In this study, a coating method with an iron-aluminum alloy was developed. Aluminum-containing cast iron, referred as "aluminum cast iron", of various concentrations by adding aluminum alloy AC4C to gray cast iron were prepared. It was found that a simple and inexpensive coating is possible by immersing a steel material in aluminum-containing cast iron. As the result, the coating sample made of aluminum cast iron of 18 wt% aluminum was able to give the thickest coating film. Furthermore, the alloy with 18 wt% aluminum showed excellent melting resistance up to 24 hours in a melting damage acceleration test in which the zinc melt was stirred at 41.2mm/sec.

KEY-WORDS : the molten galvanizing, thermocouple protector tube, Iron-aluminum alloy, coating way

1. はじめに

溶融亜鉛メッキは、街路灯や送電線鉄塔などの屋外鉄鋼構造物の美観向上および耐候性付与のために施され、電解メッキなどの他の施工法と比較して①厚くメッキできる、②メッキと母材である鋼の中間に形成される合金層により密着性が高く耐久性が高い、③安価である、④大型構造物へのメッキが容易である、ことから広く利用されている。

図1に溶融亜鉛メッキ炉の代表的な構造図を示す。特殊鋼で作製したメッキ釜を耐熱レンガなどで構成した燃焼室で囲んで加熱し、槽内の亜鉛を450℃前後に溶融する。溶融亜鉛

を24時間溶融状態で維持するため、メッキ炉各所の温度は熱電対で管理している。溶融亜鉛に挿入する熱電対は、市販の保護管のままではすぐに破損してしまうため、さらに厚さ10～20mmの鋼製保護管で保護している。しかし、この鋼製保護管も激しい溶損（高温の溶融金属との接触による鋼の損傷）を受けるため、1ヶ月あたり2～3本の頻度での交換を要している企業もある。

図2に、使用後の鋼製保護管の写真を示す。左側が溶融亜鉛に浸漬していた部分で、外観からは大きな変化がないように見えるがこれは表面に鉄-亜鉛合金層が厚く成長しているためであり、実際には当初の肉厚15mmが1ヶ月で約半分に

事業名：経常研究

課題名：耐溶損性に優れた新規コーティング方法の開発

まで減少している。

この問題に対してこれまで様々な耐溶損性材料および被覆方法が考案されてきた^{1,2)}が実用化には至っていない。そのため安価な材料を消耗部材として用いているが、さらなるコスト削減のため鋼製保護管への耐溶損性に優れたコーティング方法が求められている。

本研究では、溶融亜鉛の温度管理用熱電対の鋼製保護管に対して耐溶損性が高いコーティング技術の開発を行った。

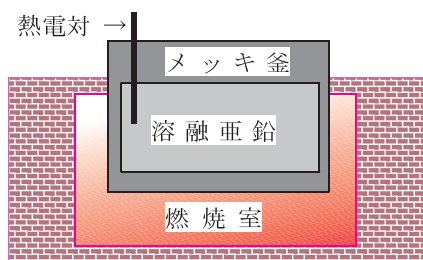


図1 溶融亜鉛メッキ炉の構造図



図2 操業炉で使用後の鋼製保護管

2. 試験方法

2.1 鋼材溶損量の評価方法

溶損性を評価する試料としては、SS400引抜丸棒材（以下、鋼材）及びこれにコーティングを施した試料（以下、コーティング試料）を用いた。また、亜鉛は、市販のメッキ用亜鉛を用いた。表1に化学組成を示す。

鋼材及びコーティング試料の溶融亜鉛による溶損状況を確認する手段としては、切断または酸洗浄した後に寸法測定するのが一般的である。しかし、鋼材の新鮮面露出やコーティング皮膜の破損が生じるため、一度測定に供した試料を再度浸漬試験に利用することは困難であり、非常に多くのサンプルを必要とする。そこで、同一サンプルで経時変化を測定するためにX線CT（株式会社島津製作所製 inspeXio SMX-225CT）を用いて非破壊で鋼材直径及びコーティング厚さを測定し溶損量を算出することとした。鋼材の直径は、X線CTの透過能力を考慮して10mmとした。予備試験の結果、鋼材、コーティング皮膜、およびコーティング皮膜損失後の試料表面に生成する鉄-亜鉛合金層を輝度の違いで識別でき、表面にコーティング皮膜や鉄-亜鉛合金層を残存させたまま内部の鋼材の直径を測定できることが確認された³⁾。このことから、溶融亜鉛浸漬前後の試料について6カ所の直径、すなわち鋼材

の異なる3断面における直交する直径を測定し、その平均から次式により溶損量を算出した。

$$C = \rho \cdot \Delta D / 2 \quad \dots\dots(1)$$

ここに、C：各時間における溶損量 (g/mm²),

ρ ：鋼材の密度 (7.8×10⁻³ g/mm³),

ΔD ：各時間における直径減少の平均値 (mm)

表1 溶融亜鉛メッキ用亜鉛の成分 (wt%)

Zn	Pb	Fe	Mg 他
98.9	1.0	0.02	0.02

2.2 溶損促進試験法の開発

試料を溶融亜鉛に浸漬して静置した場合、試料界面付近の溶融亜鉛中の鉄が濃化する⁴⁾ ことにより溶損速度が低下することが予想された。そこで試料を溶融亜鉛中で一定速度で攪拌することにより溶損速度を増加させて実験効率の向上を図った。図3に溶損促進試験法の装置外観写真及び概略図を示す。つぼには、内径約220mmの黒鉛つぼを使用した。低速での回転を安定させるために、軸受け付きフレームを製作して市販の試薬用電動攪拌機、1/10減速機、フレキシブルカップリング及び円形の試料保持板を接続し、試料保持板中心から40mmまたは80mmの位置に鋼材またはコーティング試料を垂下した。試料を450℃の溶融亜鉛中に浸漬して試料保持板を回転数0～10rpm、すなわち周速度0～80mm/sで攪拌し、鋼材の直径を測定することにより攪拌による溶損促進効果を評価した。

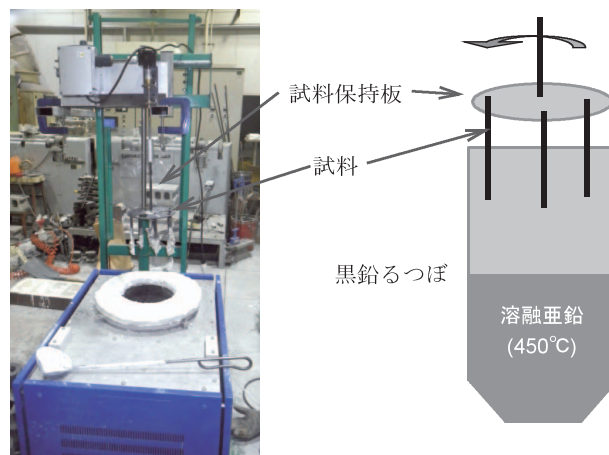


図3 溶損促進試験装置の外観写真及び概略図

2.3 コーティング材及び方法の検討

コーティング材に求められる条件としては、①メッキ操業炉である450℃前後で安定的である、②NiやCoなど高価な材料を使用しない、ことであり、当场で知見を有し耐食性が期待できるFe-Al合金⁵⁾をコーティング材として選定した。

Fe-Al合金は、1,400℃で溶融させたねずみ铸铁（FC200

相当)に、入手が容易な鑄造用アルミニウム合金AC4C (Al-6.5~7.5%Si)を添加することにより2, 8, 18wt%Alアルミ鑄鉄として作製した。表2にAC4Cの代表的な成分表を示す。コーティング試料は、鋼材を1,350℃で溶融させたアルミ鑄鉄に攪拌しながら5~15秒浸漬して作製した。

表2 AC4Cの成分表 (wt%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn
6.5~7.5	0.5	0.20	0.6	0.20~0.4	0.3
Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	Al
0.05	0.20	0.05	0.05	—	残部

注：範囲を示していない数値は、許容限界値を示す。

2.4 コーティング試料の耐溶損性評価試験

コーティング試料の耐溶損性は、試料を450℃の溶融亜鉛中に所定の周速度で攪拌しながら計48時間まで浸漬し、鋼材の直径を測定することにより評価した。直径の測定は、前述のX線CTを用いて12時間ごとに行い、(1)式により溶損量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 溶損促進試験法

図4に450℃の溶融亜鉛に下端から約50mm浸漬させて82.4mm/sで217時間攪拌した鋼材の外観写真及び垂直方向のX線CT断面画像を示す。X線CT断面画像においては、中央の暗灰色が鋼材を、その周囲の明灰色が鉄-亜鉛合金層を示している。鋼材の直径減少は、浸漬下端から約20mmまでの範囲においては約16.9mmであったが、それより上に行くに従って小さくなり、下端から44mmより上の範囲では直径減少は約0.6mmであった。

このように浸漬深さによって直径減少量が異なった原因としては、攪拌による溶融亜鉛の泡立ちの影響が考えられる。るつぼ内の溶融亜鉛の液面は、実験開始時には薄い酸化皮膜で覆われているだけだったが、実験終了時に観察したところ、攪拌した溶融亜鉛の液面は溶融亜鉛と酸化亜鉛を主成分とする厚さ50mm以上のメレンゲ状の泡で覆われていた。泡の下の溶融亜鉛に浸漬していた鋼材の浸漬深さは、当初50mmであったが泡の生成により液面が低下し、実験終了時には外見で約20mm程度となっており、上述した直径減少が大きい範囲とはほぼ一致した。鉄鋼材料の溶融亜鉛中への溶解の律速段階が液相における拡散である⁶⁾ことから、泡で被覆された範囲の鋼材の直径減少が小さかった原因は、気泡により鉄の拡散が抑制されたことによると推測する。

溶融亜鉛液面での泡成りは、攪拌なしの場合には発生しなかったが、攪拌した場合には攪拌速度の大小に関わらず発生した。泡層の厚さは実測できなかったが、攪拌速度の増加に

伴い厚くなる傾向であった。そこで、直径測定位置は、残存した鋼材の下端から約15mmの位置とし、攪拌速度による溶損速度の影響を調べた。

図5に鋼材を450℃の溶融亜鉛中で攪拌しながら浸漬した際の溶損速度 (g/mm²h) の影響を示す。鋼材の溶損速度は、攪拌速度の増加に比例して増加することが確認された。コーティング試料の耐溶損性評価に当たっては、82.4 mm/s攪拌よりも泡立ちが少なく、攪拌なしの浸漬と比較して2.5倍の溶損速度が得られていることから、試料攪拌速度が41.2 mm/sの条件について評価することとした。

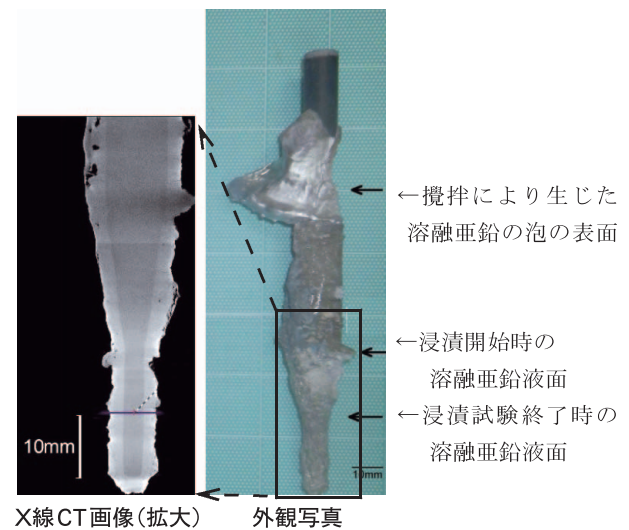


図4 溶湯中 82.4mm/s で 217 時間攪拌した鋼材

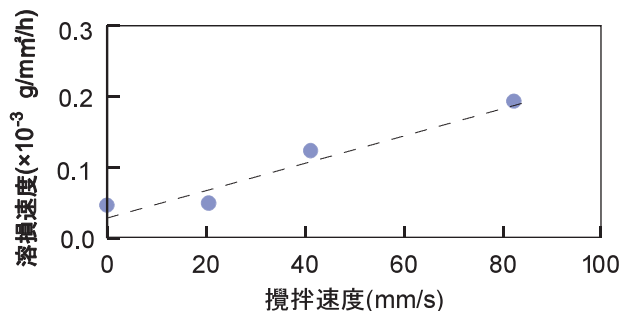


図5 鉄-溶融亜鉛相対速度による溶損速度の影響

3.2 アルミ鑄鉄によるコーティング方法の検討結果

まず、アルミ鑄鉄のコーティングのしやすさを検討することを目的として、鋼材を1350℃の2, 8, 18wt%Alアルミ鑄鉄に5秒攪拌浸漬して調査した。

図6に、鋼材を18wt%Alアルミ鑄鉄に浸漬して作製したコーティング試料の外観写真を示す。浸漬部すべての鋼材表面をコーティングすることができた。図7に、コーティングが不十分だった例として鋼材を8 wt%Alアルミ鑄鉄に浸漬して作製した試料の外観写真を示す。浸漬範囲の上下端から4分の1程度の範囲において全周に平滑なコーティングをす

ることができたが、中間付近では全周をコーティングできていない。2 wt%Al アルミ 鋳鉄を用いたコーティングは、8 wt%Al アルミ 鋳鉄と比較して被覆面積がさらに小さくなることがわかった。

図 8 に、上記 3 種の試料の浸漬中間部における X 線 CT 断面画像を示す。2 wt%Al アルミ 鋳鉄ではコーティング皮膜はほとんど確認できないが、浸漬したアルミ 鋳鉄のアルミニウム濃度の上昇に伴ってコーティング皮膜の厚さおよび被覆面積が増大している。この結果から、アルミ 鋳鉄によるコーティングにおいては、アルミニウム濃度が高いほど良好なコーティングが行えることがわかった。また、いずれの試料も鋼材の直径減少はごくわずかであった。

次に、コーティング皮膜厚さの増大を目的としてアルミ 鋳鉄浸漬時間を延長した場合の影響を調査した。例として図 9 に、鋼材を 1350℃ の 12wt%Al アルミ 鋳鉄に 10 秒及び 15 秒の攪拌浸漬によるコーティングを試みた試料の外観写真を示す。鋼材の直径が著しく減少したことがわかる。他のアルミニウム濃度のアルミ 鋳鉄においても同様であり、浸漬時間としては 10 秒以上は不適切であることがわかった。

以上のことから、18wt%Al アルミ 鋳鉄に 5 秒間浸漬したコーティング試料を耐溶損性評価試験に供することとした。



図 9 12wt%Al アルミ 鋳鉄に 10 ～ 15sec 浸漬した鋼材

3.3 コーティング試料の耐溶損性評価試験結果

図 10 に、18wt%Al アルミ 鋳鉄によりコーティングした試料の溶融亜鉛への浸漬前及び 12、24、36 時間浸漬後の X 線 CT 断面を示す。EPMA (日本電子(株)製 JXA-8100) 分析と突合した結果、中央の灰色が鋼材、その周囲の暗灰色が FeAl コーティング層、亜鉛浸漬後試料の最外層に代表される明灰色が鉄-亜鉛合金層を示していることがわかった。

コーティング層の形状及び厚さに着目すると、24 時間までは試験開始前と同程度の形状及び厚さを維持していたが、鋼材との間に黒色に観察される空隙を生じている。36 時間後の断面画像では、コーティング層の残存部における厚さは維持されているが、コーティング層の剥離及び鋼材とコーティング層との空隙への亜鉛の浸入が観察された。以上の結果より、耐溶損性を維持するためには、剥離や空隙の発生を予防する施工方法が必要であると考えられる。比較のために、図 11 に 8 wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティング試料の浸漬前及び 12 時間、24 時間浸漬後の X 線 CT 断面を示す。12 時間浸漬後の断面画像からは、コーティングは残存しているが、24 時間浸漬後にはコーティングの多くが剥離したことが観察される。2 wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティング試料も同様に 24 時間浸漬後にはコーティングの多くが剥離していた。

鋼材の溶損状況を確認することを目的として、アルミニウム濃度を変えて作製したコーティング試料の鋼材について、X 線 CT による直径測定から算出した鋼材溶損量の時間変化を調査した。図 12 にその結果を示す。18wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティングは、促進条件であるにも関わらず 24 時間まで高い耐溶損性を示した。3.1 で述べたとおり、本実験における促進条件は 2.5 倍であるので、実工場のような静止状態に近い条件においては、約 60 時間までの耐溶損性が見込まれる。2 wt%Al 及び 8 wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティングは 12 時間まで耐溶損性を示した。

溶損開始後のグラフの傾きに着目すると、コーティングなしのグラフと同様に直線的であることが確認できる。このことから、コーティング皮膜は試験中のある時点においてほぼ一斉に剥離したと考えられる。グラフの立ち上がり時期に着目すると、溶損開始は X 線 CT 撮影のタイミングとほぼ一致することから、コーティングの剥離は溶融亜鉛への出し入れに伴う温度変化に起因すると思われる。コーティング試料のアルミニウム濃度の違いによる溶損量の影響に着目すると、

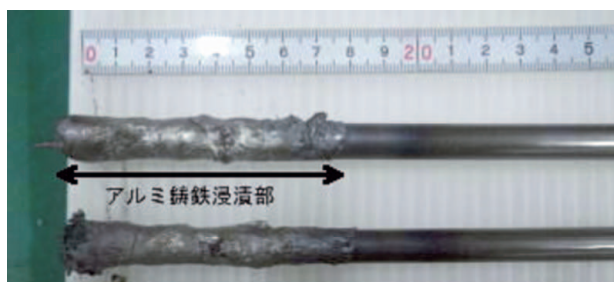


図 6 作製した 18wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティング試料

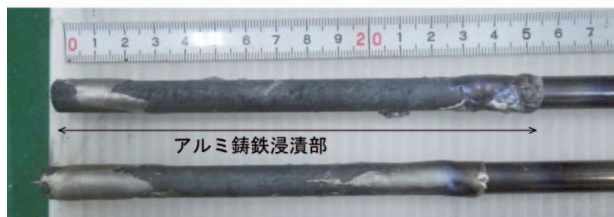
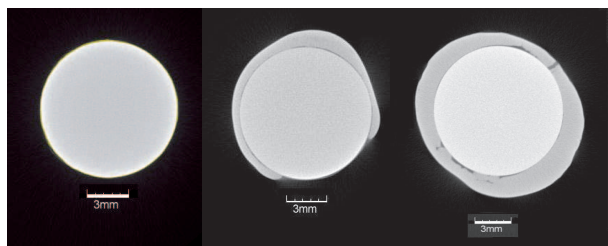


図 7 作製した 8 wt%Al アルミ 鋳鉄によるコーティング試料



2wt%Al アルミ 鋳鉄 8wt%Al アルミ 鋳鉄 18wt%Al アルミ 鋳鉄

図 8 各濃度によるアルミ 鋳鉄コーティング試料の断面比較

アルミニウム濃度が高いものほど鋼材の溶損量は低下した。これは、アルミ鋳鉄のアルミニウム濃度が高いほどコーティングの経時残存面積が増大したことによると思われるが、さらなる検証を要する。

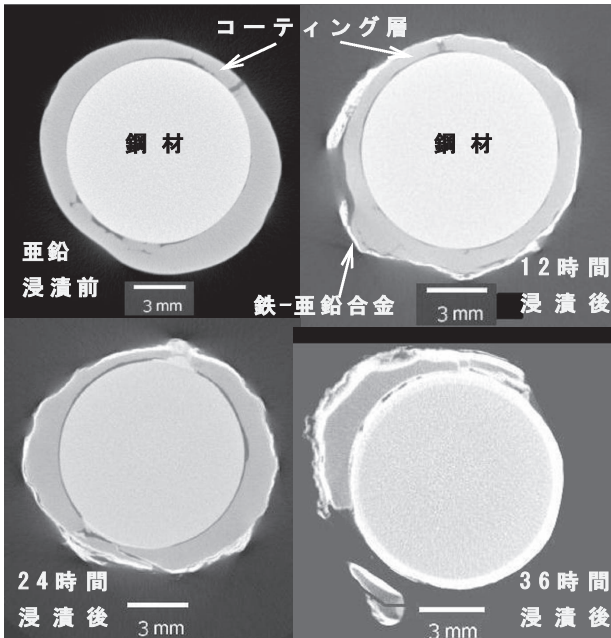


図10 浸漬試験した18wt%Alコーティング試験片のX線CT断層画像

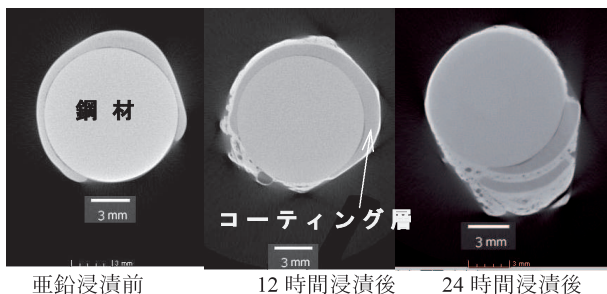


図11 浸漬試験した8wt%Alコーティング試験片のX線CT断層画像

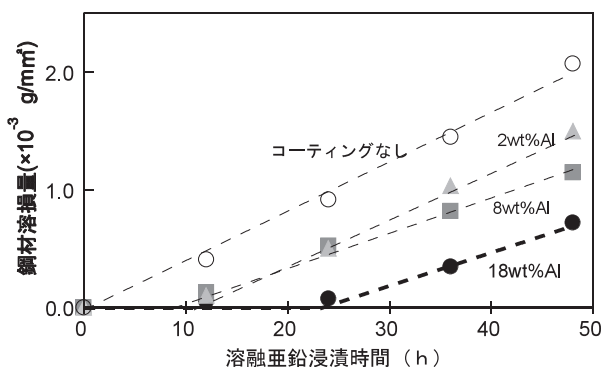


図12 促進溶損試験における各種コーティング試料の鋼材の溶損量の変化

3.4 考察

3.3で述べたように、耐溶損性を維持するためには剥離や空隙の発生を予防する施工方法が必要であると考えられる。

そこで、鋼材とアルミ鋳鉄の間に空隙が生じた原因の1つと考えられる線膨張率の違いについて調査した。図13に、熱変位測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製 TMA7000）を用いて測定したアルミ鋳鉄におけるアルミニウム濃度と線膨張率との関係を示す。鋼材の線膨張率が $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であるのに対し、アルミ鋳鉄の線膨張率はアルミニウム濃度の増加に伴い上昇し、 $15 \sim 23 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であった。試料作製後の冷却時に界面で剥離するように微細な空隙が発生し、直径測定時の冷却・再加熱により空隙が拡大して剥離に至ったと考えられる。このことから、コーティングの際の温度管理などにより剥離の抑制及びコーティング厚さの均一化を図ることや、鋼材側から外層に向かってアルミニウム濃度が増加するようにFe-Al合金層を調整することなどにより耐久性の向上が見込まれる。

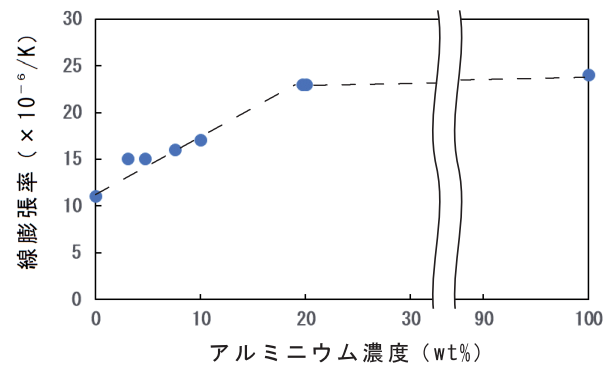


図13 アルミ鋳鉄におけるアルミニウム濃度と線膨張率との関係

4. まとめ

溶融亜鉛による鋼製熱電対保護管の耐溶損性を向上させるためのコーティング技術の開発を行い、次の結果を得た。

- 1) 試料の溶損速度を比較するための促進試験法を開発した。
- 2) 溶融亜鉛中での溶損速度は、鉄-溶融亜鉛相対速度に比例して増大することがわかった。
- 3) 鉄と亜鉛の合金化を抑制し耐溶損性を付与する方法として鋼材と溶融亜鉛の間にFe-Al合金を介在させることに着目し、鋼材をアルミ鋳鉄溶湯に浸漬して表面にFe-Al合金層を溶着させるコーティング方法を開発した。
- 3) Fe-Al合金をコーティングした試料を用いて溶融亜鉛による促進溶損試験を行った結果、18wt%Alアルミ鋳鉄でコーティングした試料は溶湯浸漬後24時間まで高い耐溶損性を示した。

今後、耐久性向上のためコーティング方法を改良する予定である。

謝辞

(株)ディー・ビー・シー・システム研究所の成田社長（元北海道大学名誉教授）には、コーティングの材料選定において多大なご指導をいただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 特開2004-018886「耐食耐摩耗部材およびその製造方法」
- 2) 中川師夫, 酒井淳次 他: 溶融亜鉛中における各種材料の溶損及び摩擦・摩耗特性, 鉄と鋼, Vol.81 No.10, pp.989-994, (1995)
- 3) 板橋孝至, 高橋英徳 他: 溶融金属手接触させた鋼材のX線CT観察, (一社)北海道機械工業会 検査部会・鉄骨部会 第41回検査技術研究会資料, pp.9-11, (2021)
- 4) 貝沼亮介, 鉄鋼と溶融亜鉛間の反応拡散に関する基礎研究, 公益財団法人JFE21世紀財団 2008年度 技術研究報告書, pp.29-35
- 5) 名雪東彦, 鴨田秀一 他: 鋳造品の高品質・高機能化とその利用技術に関する研究, 平成9年度北海道立工業試験場事業報告書, 31PP, (1998)
- 6) 箕輪 晋, 小坂岑雄, 溶融亜鉛中の鉄の拡散と鋼材の溶解速度, 鉄と鋼, 第50年第10号, pp.1424-1428, (1964)