

Al添加亜鉛浴中におけるWC/Coサーメット溶射皮膜の耐久性

富田 友樹*・谷 和美*²・小林 圭史*²・高谷 泰之*・原田 良夫*²

Durability of Sprayed WC/Co Coatings in Al-added Zinc Bath

Tomoki TOMITA, Kazumi TANI, Yoshihumi KOBAYASHI, Yasuyuki TAKATANI and Yoshio HARADA

Synopsis : In order to develop protective coatings for sink rolls used in continuous hot-dip galvanizing, the sprayed WC/Co cermet coating was formed on a mild steel by the High Velocity Flame Spraying system and its durability in the molten zinc bath (753K) containing 0~3mass%Al has been investigated on the basis of the constitutional change measured by SEM and EDX. The following results were obtained.

1) During immersion periods, Al was enriched in the Zn-Al solution close to the sprayed coating surface and Al-rich phase was deposited on the sprayed coating surface.

2) Under the sprayed coating surface, the diffusion layer, where Zn was rich and Co was poor, was built up. As Al content in the molten zinc bath was increased, the thickness of the diffusion layer was decreased and the durability of the sprayed coating could be kept for longer times.

3) It is presumably a reason for such improvement of the durability that the Al-rich phase acts as a diffusion barrier for Zn and Co at the interface of molten zinc/sprayed coating and consequently depresses the growth of the diffusion layer.

Key words : durability ; continuous hot-dip galvanizing ; sprayed cermet coatings ; sink roll ; High Velocity Flame Spraying ; tungsten carbide ; cobalt ; molten zinc ; Al-content.

1. 緒言

著者らは前報¹⁾で鋼板の連続式溶融亜鉛めっき浴中で使用される浸漬ロールの保護皮膜として有効な溶射皮膜を開発するために、市販の溶射粉末を用いて軟鋼上にWC/Coサーメット溶射皮膜（以下、単に溶射皮膜と略記）を形成し、溶融純亜鉛中における耐久性を検討した。その結果、溶射皮膜の耐久性は結合相中に含まれるCo相へZnが侵入し、逆にCoが溶融亜鉛中へ溶出することによって低下すること、ならびにZnの侵入速度は、使用する溶射粉末の製法によって大きく異なることを見いだした。特に焼結・粉碎製法²⁾で製造された η 相（Co-W系複炭化物）を多量に含むWC/Co複合粉末から作製した溶射皮膜では、Znの侵入速度が著しく小さくなり、溶融亜鉛に対して優れた耐久性を発揮することを明らかにした。

一方、実用の溶融亜鉛めっき浴中には0.1mass%程度のAlが添加されており³⁾、Al添加浴中の鉄とZnの反応はAl無添加浴とは大きく異なることが知られている^{4)~8)}。しかしAl添加浴中におけるCoとZnの反応については報告がなく、溶射皮膜の耐久性におよぼすAl添加の影響は明らかでない。

そこで、本報では焼結・粉碎製法で製造された溶射粉末を使用して溶射皮膜を作製し、種々のAl濃度を有する溶融

亜鉛中で浸漬試験を行った。組織観察とCo, Zn, Al等の元素分布の測定から溶射皮膜の耐久性におよぼすAl添加の影響を検討したので報告する。

2. 実験方法

2・1 溶射皮膜の作製と溶融亜鉛浸漬試験

溶射皮膜の作製に使用した粉末は焼結・粉碎製法²⁾で製造されたWC/Co複合粉末（粒径、45 μ m以下）で、前報¹⁾で使用したものと同一粉末である。その化学組成をTable 1に示す。

Table 1. Chemical composition (mass%) of WC/Co composite powder.

W	Co	C	Fe	Preparation
83.9	11.2	4.2	0.7	Sintered & Crushed

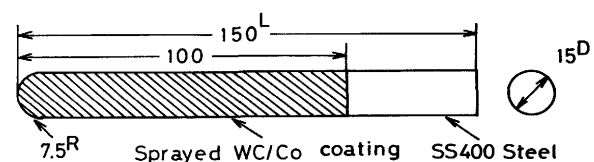


Fig. 1. Dimensions of specimen for immersion test.

平成4年11月24日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Nov. 24, 1992; Accepted on Apr. 9, 1993)

* 兵庫県立工業技術センター (Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 240-1 Aza-Fuke Hirata Miki 673-04)

* 2 トーカロ (株) 溶射技術開発研究所 (Thermal Spraying Technology R&D Laboratories, TOCALO Co., Ltd.)

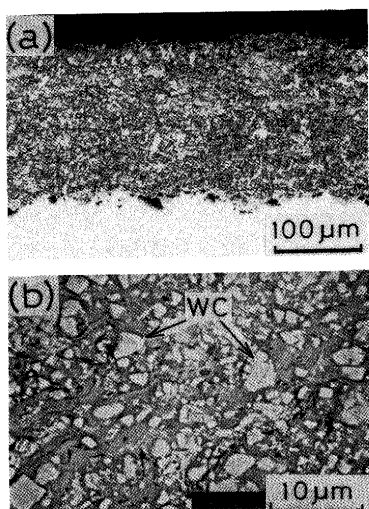


Fig. 2. Optical micrograph (a) and scanning electron micrograph (b) of cross section of sprayed WC/Co coating before immersion test.

この粉末を用いて代表的な高速ガス炎溶射法の一つであるJet Kote法⁹⁾によりSS400鋼上に厚さ約200 μ mの溶射皮膜を形成し、Fig. 1に示すような丸棒試験片を作製した。得られた溶射皮膜の断面組織をFig. 2に示す。なお、X線回折による予備実験からこの溶射皮膜の結合相は η 相(JCPDS Card No. 27-1125)が主体であることが確認されている[†]。

浸漬試験に用いた亜鉛浴はN₂雰囲気中、753Kに保持した純亜鉛浴ならびにAl濃度が0.03, 0.3および3 mass%の3種類のAl添加浴である。純亜鉛には純度99.98mass%の粒状亜鉛を使用し、Alの添加は純度99.9mass%のアルミ箔を溶湯中に投入・攪拌することにより行った。溶射条件と浸漬方法は前報¹⁾と同一である。

2・2 組織観察ならびに元素分布の測定

所定時間浸漬した試験片を浴から取り出し、溶融亜鉛の付着状況を観察した後、浸漬部分を軸方向に垂直に切断し長さ約10mmの円柱状試験片を2本採取した。一つはエポキシ樹脂に埋め込み、ダイヤモンドペースト(3 μ m)で研磨して溶射皮膜断面の走査型電子顕微鏡(SEM, 株式会社日立製作所製, S-800)観察とSEMに取り付けたエネルギー分散型分析装置(EDX, フィリップス社製, EDAX)によるW, Co, ZnおよびAlの線分析を行った。なお、一部の試料については表面から深さ方向に等間隔位置でCoとZnの定量分析を行い、溶射皮膜断面におけるCoとZnの濃度プロファイルを作成した。もう一方の試験片は付着した亜鉛を機械的に剥離し、溶射皮膜表面をSEM観察するとともに、EDX分析装置によりW, Co, ZnおよびAlの面分析と定量分析を行った。なお、元素の偏在によるばらつきを軽減するため、分析は比較的広い領域について数回平均値を求めた。定量計

† W-Co-C系平衡状態図¹⁰⁾によればWCの化学量論組成より炭素量が減少すると η 相が生成し、WCとCo相が3相で共存する。このためX線回折では検出されなかったが、Co相も結合相中にわずかに存在すると思われる。

算にはZAF補正法を使用した。

3. 実験結果および考察

3・1 溶融亜鉛浸漬後の試験片外観

24h浸漬後の試験片外観をFig. 3 (a) ~ (d)に示す。純亜鉛浴に浸漬したものでは浸漬部の全面に溶融亜鉛が付着するが(Fig. 3 (a)), 0.03~0.3mass%Al添加浴に浸漬したものでは溶融亜鉛が全面に付着せず、所々に溶射皮膜表面が露出した部分も認められる(Fig. 3 (b), (c))。しかしAl濃度を3 mass%まで増加させると溶融亜鉛が全面に付着するようになることや(Fig. 3 (d)), 0.03~0.3mass%Al添加浴でも長時間浸漬後には溶融亜鉛が全面に付着するようになることなどから(Fig. 3 (e)), 溶射皮膜に対する溶融亜鉛の濡れ性はAl濃度や浸漬時間によって変化するものと推察される。

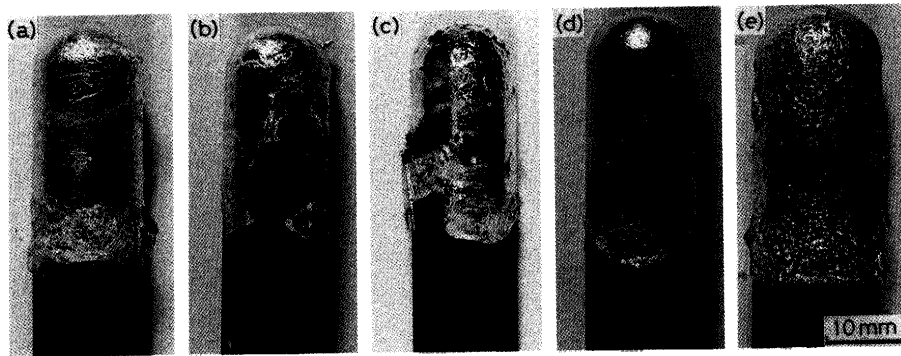
次にこれらの付着亜鉛を機械的に剥離し、溶射皮膜の表面外観を調べた。純亜鉛浴に浸漬したものでは浸漬時間が約240hまでは付着亜鉛を容易に剥離することができ、その表面外観は浸漬前と変化がなかった。しかし浸漬時間が約240hを超えると溶射皮膜内に亀裂が発生し、この亀裂を通じて溶融亜鉛と軟鋼母材が激しく反応するため、付着亜鉛を剥離することができなかった。一方、0.03mass%Al添加浴では、最高336hまで浸漬しても付着亜鉛を容易に剥離することができ、0.3および3 mass%Al添加浴では、さらに長時間の720h浸漬でも付着亜鉛を引き剥すことができた。また、これらの表面外観は浸漬前と何ら変化がないことから、溶融亜鉛浴中での溶射皮膜の耐久性はAl濃度の増加につれて向上したと考えられる。

3・2 溶融亜鉛浸漬後の溶射皮膜の断面組織と深さ方向への元素分布

溶融亜鉛浸漬後の溶射皮膜断面のSEM観察を行った。一例として0.3mass%Al添加浴に720h浸漬後の溶射皮膜断面の反射電子像線を図4に示す。図より皮膜厚さや断面組織に大きな変化はなく、溶射皮膜の形態が長時間にわたって維持されていることが分かった。

次に、この溶射皮膜断面のW, Co, ZnおよびAlの分布状態を調べるために、EDXにより線分析(Fig. 4中A→B)を行った。その結果を図5に示す。WM α 線強度はWC粒子の分布に対応して大きく変動しているが、その平均強度は溶射皮膜内ではほぼ一定であり浸漬前と変わらない。また、溶射皮膜中のAlK α 線強度は表面に付着した亜鉛や基板中のAlK α 線強度と比較してもあまり大差がないことから、Alは溶射皮膜内にはほとんど侵入していないと考えられる。なお、EDXによる定量分析からも溶射皮膜内のAl濃度は極めてわずかであることが確認されている。

一方、CoK α 線強度は溶射皮膜の内部から表面側に向かって徐々に減少し、逆にこの変化に対応してZnK α 線強度は増



(a) Al-free, 24h (b) 0.03mass%Al, 24h (c) 0.3mass%Al, 24h (d) 3mass%Al, 24h (e) 0.3mass%Al, 720h

Fig. 3. Appearance of specimens after immersion test in molten zinc having various Al contents at 753K.

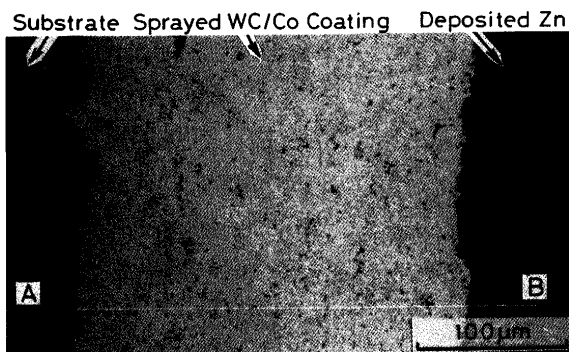


Fig. 4. Back scattered electron (BSE) micrograph of the cross section of sprayed WC/Co coating after immersion test in molten 0.3mass% Al-Zn alloy for 720h at 753K.

加している。このため純亜鉛浴浸漬の場合¹⁾と同様にAl添加浴に浸漬中においても溶射皮膜中からCoが溶融亜鉛中に溶出し、逆にZnが溶射皮膜中へ侵入したと考えられる。また、CoK α 線強度が表面付近においてもある一定のレベルまでしか減少しないことから、Znの拡散経路は純亜鉛浴浸漬の場合と同様に結合層中に含まれるCo相内であり、 η 相は拡散に関与しなかったものと推察される¹⁾。

3・3 拡散層の成長におよぼすAl添加の影響

前述のようにAl添加浴浸漬では純亜鉛浴浸漬の場合と同様に溶射皮膜の表面直下でCoが減少し、逆にZnが増加した領域（以下、拡散層）が形成された。しかし純亜鉛浴浸漬時の拡散層厚さに比べて（例えば753K、168h浸漬で約100 μ m¹⁾）、Al添加浴浸漬時の拡散層厚さ（Fig. 5中のd）はさらに長時間の720h浸漬でも約50 μ mとかなり小さい。

そこで拡散層厚さと浴中Al濃度の関係を詳細に調べるために、種々のAl濃度を有する溶融亜鉛浴中に168h浸漬して得られた拡散層内のZnとCoの濃度プロファイルを測定した。その結果をFig. 6に示す。なお、図の縦軸はZnとCoのmass%の和に対する各元素のmass%の比で表している。図より、いずれのAl濃度においてもZnとCoの濃度プロファイルはS字型の曲線となるが、その拡散層厚さはAl濃度の増加につれて減少することが明らかになった。

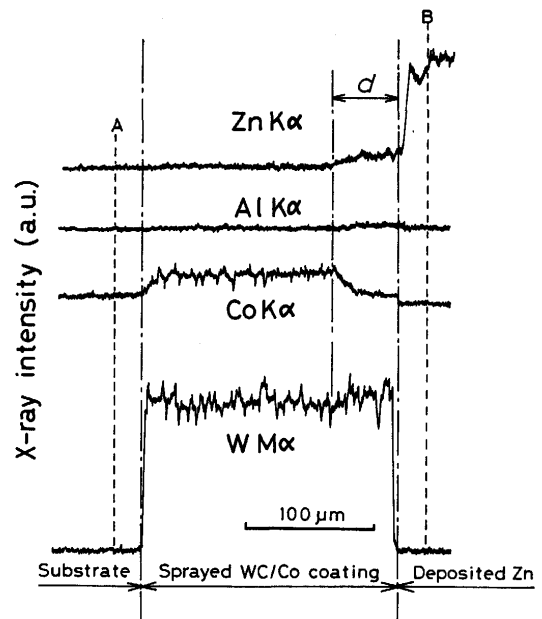


Fig. 5. X-ray line profiles (A→B in Fig.4) of the cross section of sprayed WC/Co coating after immersion test in molten 0.3mass% Al-Zn alloy for 720h at 753K.

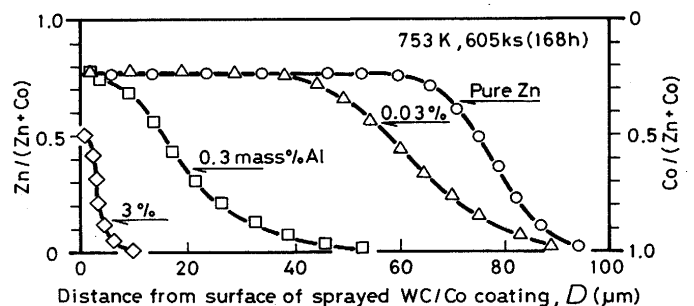


Fig. 6. Effect of Al addition on Zn and Co concentration profile in the diffusion layer of sprayed WC/Co coating after immersion test for 168h at 753K.

そこで拡散層の成長速度におよぼすAl添加の影響を調べるために、各溶融亜鉛浴浸漬時の拡散層厚さ（Fig. 5中のd）を浸漬時間（t）の平方根に対してプロットし、その結果を

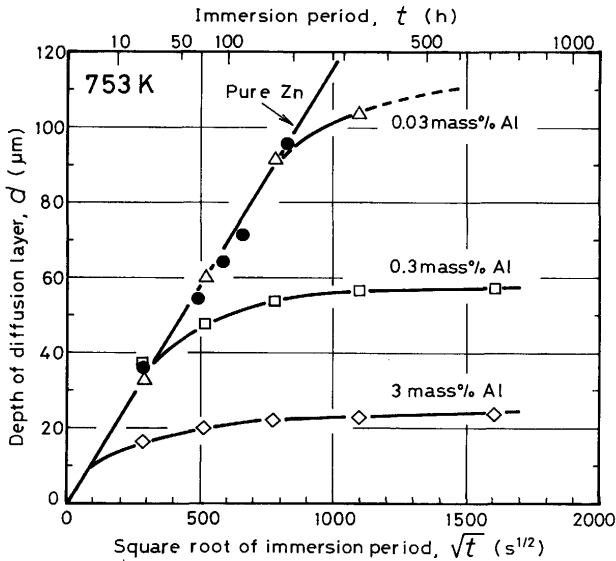


Fig. 7. Parabolic plot of the thickness of diffusion layer (d) shown in Fig. 5.

Fig. 7 に示した。純亜鉛浴浸漬では d と $t^{1/2}$ の間に直線関係が得られている。しかし Al 添加浴浸漬では、拡散層厚さは短時間側では上記の直線上にプロットされるが、浸漬時間の増加につれて直線から大きく偏倚し、やがて拡散層厚さに大きな変化が認められなくなった。また、浴中の Al 濃度が高いほどこの直線から偏倚し始める浸漬時間は短く、長時間浸漬後の拡散層厚さも小さくなった。

これより純亜鉛浴浸漬では d と t の間には放物線則が成立し、拡散層の成長は拡散律速である。しかし Al 添加浴浸漬では浸漬時間の増加につれて溶射皮膜中での Zn と Co の相互拡散が抑制され、拡散層の成長速度が小さくなる。また、その拡散抑制効果は Al 濃度が高いほど大きいことが分かった。

3・4 溶射皮膜／溶融亜鉛界面の元素分布

以上の実験結果から溶融亜鉛中への Al 添加は溶射皮膜中での Zn と Co の相互拡散を抑制する効果があり、その結果、溶射皮膜の耐久性が向上したと考えられた。しかし Fig. 5 の分析結果から、Al は溶射皮膜中へほとんど侵入しておらず、その拡散抑制機構については不明な点が多い。

そこで、Al による拡散抑制の原因を明らかにするために、3 mass% Al 添加浴中に 720h 浸漬後、試験片表面に付着した亜鉛を機械的に剥離して得た溶射皮膜表面ならびに付着亜鉛剥離面の SEM 観察と EDX 分析を行った。比較のため浸漬試験前の溶射皮膜表面の SEM 観察と EDX 分析も行った。その結果を Fig. 8 ~ 10 に示す。

浸漬試験前の溶射皮膜表面では、 $WM\alpha$ 線強度と $CoK\alpha$ 線強度がほぼ均一に分布している (Fig. 8)。これは Fig. 2 に示したように溶射皮膜内における WC 粒子の分散状態が比較的微細で均一であること、ならびに結合相内にも Co と W を含む η 相が多量に存在しているためと考えられる。

これに対して 3 mass% Al 添加浴に 720h 浸漬した溶射皮膜表面 (Fig. 9) では、 $WM\alpha$ 線強度の高い領域と $WM\alpha$ 線強

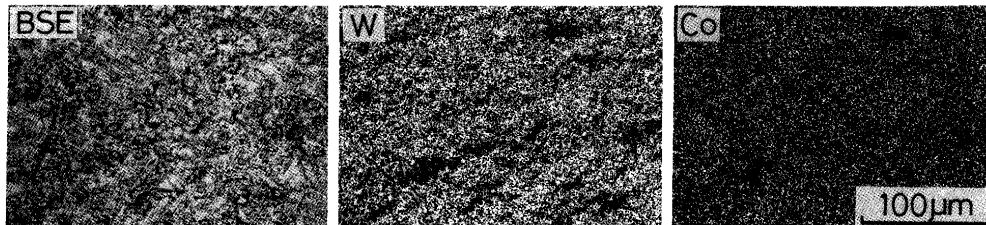


Fig. 8. BSE and X-ray images of the surface of sprayed WC/Co coating before immersion test.

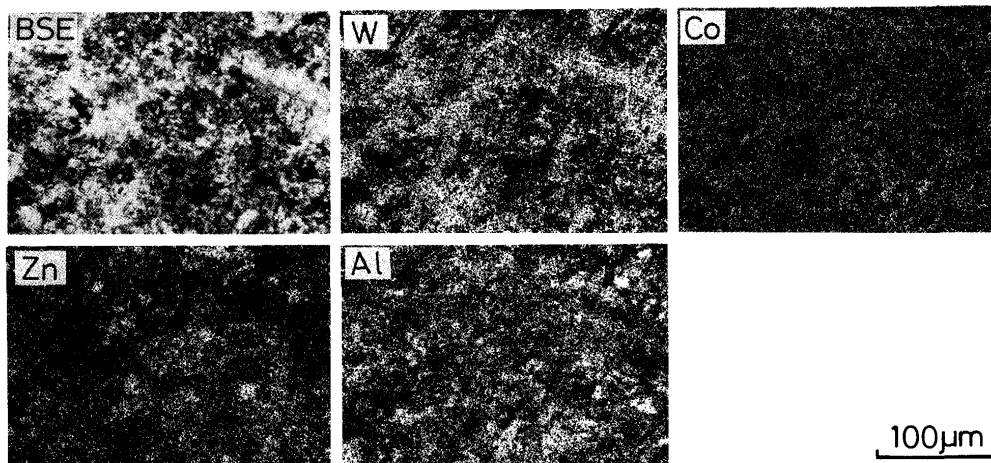


Fig. 9. BSE and X-ray images of the surface of sprayed WC/Co coating from which deposited zinc has been deattached after immersion test in molten 3mass%Al-Zn alloy for 720h at 753K.

度の低い領域が存在する。そしてあまり鮮明ではないが、CoK α 線強度とZnK α 線強度の高い領域は、概ねWM α 線強度の低い領域に分布している。一方、AlK α 線強度の高い領域がほぼ全体に分布していることが分かった。ところでこのような溶射皮膜表面上の比較的Al濃度の高い領域がFig. 5の線分析では検出できなかった原因として、その領域の厚みが比較的薄いためと考えられる。

各溶融亜鉛浴浸漬後、付着亜鉛を剥離して得た溶射皮膜表面をEDXにより定量分析した。その結果をTable 2に示す。いずれのAl添加浴でも浸漬後にAlとZnがリッチになり、特にAlの濃化は浴中のAl濃度が高いほど著しいことが分かった。また、表には示していないが、Alの濃化は浸漬時間の増加とともに進む傾向を示した。さらに0.03および0.3mass%Al添加浴では表中に示したCo/W比が浸漬試験前の値よりも高いことから、Coが浸漬中に濃化したと考えられる。これに対して3 mass%Al添加浴のCo/W比は浸漬前よりもやや小さくなっている。しかし溶射皮膜表面上のCo分布状態(Fig. 9)が均一でないことを考慮すれば、3 mass%Al添加浴でも溶射皮膜表面でCoが局部的に濃化したと考えられる。

Table 2. EDX analysis (mass%) of W, Co, Zn and Al on the surface of sprayed WC/Co coating before and after immersion test at 753K.

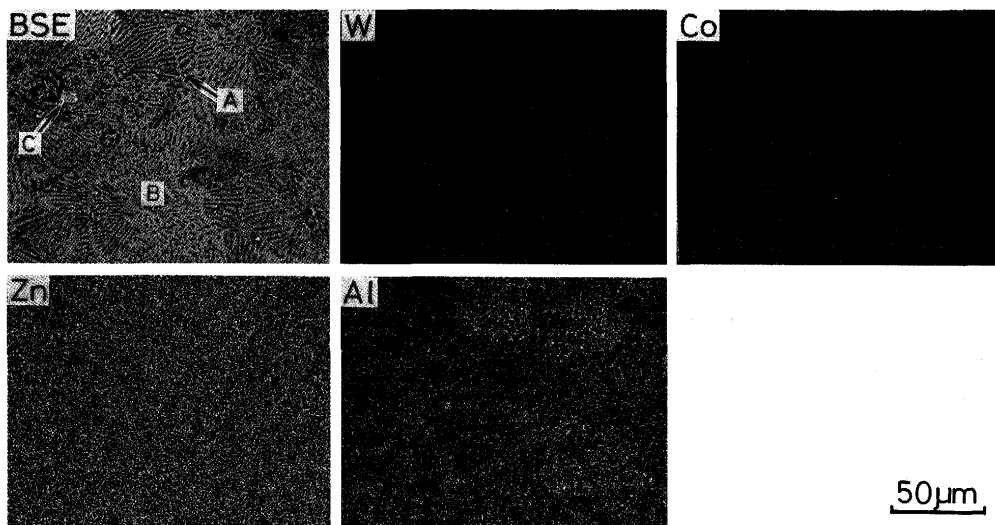
Specimen	W	Co	Zn	Al	Co/W
As sprayed	87.6	12.4	—	—	0.14
Immersed for 1209ks (336h) in 0.03mass% Al-Zn bath	81.5	14.0	2.7	1.8	0.17
Immersed for 2592ks (720h) in 0.3 mass% Al-Zn bath	52.6	14.8	21.5	10.1	0.28
Immersed for 2592ks (720h) in 3 mass% Al-Zn bath	53.7	7.3	10.5	28.5	0.13

一方、3 mass%Al添加浴に720h浸漬した試験片表面に付着した亜鉛の剥離面についても、EDXによる平均組成の分析を行った。その結果、付着亜鉛の剥離面にはWやCoがほとんど検出されず、その平均組成は浴組成よりもAlリッチ(Zn-15.5mass%Al)であることが分かった。Fig.10に付着亜鉛剥離面の面分析結果を示す。剥離面上には所々にWC粒子の付着が観察されるが(図中C)、全体としてはAlリッチなデンドライト状組織(図中A)とZnリッチな層状(図中B)組織から構成されている。Zn-Al二元状態図¹¹⁾によれば、Zn-15.5mass%Al合金は浸漬温度の753Kでは液相である。そして凝固過程で初晶のAl固溶体が晶出し、残液がZn固溶体とAl固溶体の共晶として最終凝固する。これよりデンドライト状組織(図中A)は初晶Al固溶体であり、層状組織(図中B)はZn固溶体とAl固溶体の共晶であると考えられる。一方、Fig. 8に示した溶射皮膜表面には、このような凝固組織が観察されなかったことを考えあわせると、この剥離面は浸漬時における固液界面であったと推察される。

以上のことから、浸漬中、溶射皮膜に接した溶融亜鉛中ではAlが濃化し、溶射皮膜表面ではCoとZnを含むAlリッチな固相が生成したと考えられる。溶射皮膜に接した溶融亜鉛中でAlが濃化した原因は明らかではないが、実際のAl添加浴でも鋼板表面にAlが吸着し界面に近い溶融亜鉛中でAlが濃縮することが知られている¹²⁾。このため本実験のAl添加浴中の溶射皮膜表面付近においても同様な現象が生じたのではないかと推察されるが、詳細な検討は今後の課題である。なお、Fig. 5の線分析ではこのような付着亜鉛中でのAlの濃化を検出できなかったが、この原因もAl濃縮層が極めて薄いためと考えられる。

3・5 溶射皮膜中におけるZnの拡散抑制機構

以上のことから、Al添加浴に浸漬された溶射皮膜中にお



A: Primary (Al) B: Eutectic (Al)+(Zn) C: WC particle

Fig. 10. BSE and X-ray images of the surface of deposited zinc deattached from sprayed WC/Co coating after immersion test in molten 3mass%Al-Zn alloy for 720h at 753K.

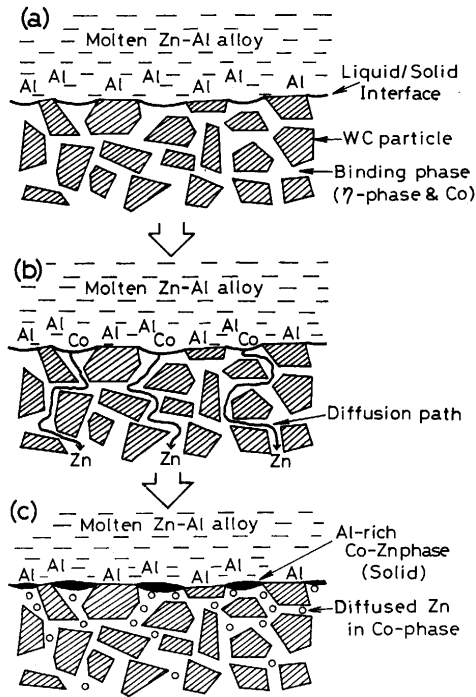


Fig. 11. Schematic diagram showing mechanism of interrupting Zn-diffusion.

けるZnとCoの相互拡散の抑制機構をモデル化するとFig.11のようになる。

まず、溶射皮膜表面に接した溶融亜鉛浴中では浸漬直後からAlが濃縮し始める (Fig.11 (a))。次いでZnが溶射皮膜中のCo相内に拡散し、逆にCoが溶融亜鉛中に溶出する。しかしCo¹²中へのAlの固溶度は極めて少ないため¹⁵⁾、AlはCo相内にほとんど拡散しなかったと考えられる (Fig.11 (b))。一方、Coは溶射皮膜側からAl濃度の高い溶融亜鉛中へ溶出し、AlやZnと反応して溶射皮膜表面上でCoとZnを含むAlリッチな固相を生成する (Fig.11 (c))。そして図のように、このAlリッチ相は拡散経路である結合相上に形成されるため、拡散障壁となり、溶射皮膜中へのZnの侵入と溶融亜鉛中へのCoの溶出が著しく妨害され、拡散層の成長が抑制されたと考えられる。

なお、生成されたAlリッチ相の構造についてはAl-Co-Zn系状態図に関する報告がないため明らかではない。しかしAl-Co二元状態図¹⁵⁾によれば、溶融Al-Co合金はCo濃度の増加につれて、融点の高い複雑な構造の金属間化合物Co₂Al₇

†2 Coは723K以上でfcc構造(α)、723K以下でhcp構造(ε)であるが、粉末焼結時に固溶したW¹³⁾によってε→α変態温度が上昇する¹⁴⁾。このため浸漬温度の753Kではε相であると考えられる。

→Co₄Al₁₃→Co₂Al₅→CoAlが順次生成する。このため、溶射皮膜表面ではこれに近いAl-Co-Zn系金属間化合物が形成されたと推察されるが、詳細については今後の検討課題である。

4. 結言

焼結・粉碎製法で製造された市販の溶射粉末を用いて高速ガス炎溶射法により軟鋼上にWC/Coサーメット溶射皮膜を形成し、種々のAl濃度を有する溶融亜鉛(753K)中で浸漬試験を行った。溶射皮膜の耐久性におよぼす浴中Al添加の影響を検討した結果、以下のことが明らかになった。

1) 溶射皮膜の表面下では、Coが溶出し逆にZnが侵入した拡散層が形成された。この拡散層の厚さは溶融亜鉛浴中のAl濃度の増加につれて減少し、溶射皮膜の耐久性が向上した。

2) 溶射皮膜と溶融亜鉛浴の界面では、溶射皮膜に接した溶融亜鉛中でAlが濃化し、溶射皮膜面上ではCoとZnを含むAlリッチ相が生成した。

3) 溶融亜鉛浴中のAl濃度の増加につれて、溶射皮膜の耐久性が向上した原因は、このAlリッチ相が溶射皮膜と溶融亜鉛浴の界面でZnとCoの拡散障壁となり、拡散層の成長を抑制したためと推察される。

最後に本論文をまとめるにあたり、有益な御助言を頂いた大阪大学工学部幸塚善作教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 富田友樹, 高谷泰之, 小林圭史, 原田良夫, 中平 宏: 鉄と鋼, 78 (1992), p.608
- 2) 東畑平一郎: 造粒便覧(日本粉体工業協会編), (1975), p.8 [オーム社]
- 3) 例えば, 第3版鉄鋼便覧VI(日本鉄鋼協会編), (1982), p.421 [丸善]
- 4) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p.131
- 5) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p.1994
- 6) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 63 (1977), p.1160
- 7) V. W. Koster and T. Godecke: Z. Metallkde., 62 (1971), p.649
- 8) M. Urendnicek and J. S. Kirkaldy: Z. Metallkde., 64 (1973), p. 419
- 9) 例えば, H. Kreye, P. Heirich and G. Loewe: Proc. ATTAC '88, Osaka, (1988), p.152
- 10) L. Akeson: Science of Hard Metals, (1983), p.71 [Plum Press, N. Y.]
- 11) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), p.149 [McGraw-Hill]
- 12) 久松敬弘: 鉛と亜鉛, (1990) 155, p. 3
- 13) 鈴木 壽: 超硬合金と焼結硬質材料, (1986), p.66 [丸善]
- 14) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), p.519 [McGraw-Hill]
- 15) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), p.79 [McGraw-Hill]