
連铸鑄型の耐摩耗性向上のための Ni-Fe 合金単層めっき技術

Development of Ni-Fe Alloy Plating for Prolonging Continuous Steel Casting Mold Life

金山 博(Hiroshi Knanayama) 市原 晃(Akira Ichihara) 渡辺 祐次(Yuji Watanabe)
服部 源二(Genji Hattori) 鈴木 康治(Koji Suzuki)

要旨：

水島製鉄所では、連続鑄造用モールドのコーティング材として、Cr めっき、Ni めっき、MC(複合めっき)と、順次適用してきたが、筆者らは、さらにライフコストの安い Ni-Fe めっき (Fe 含有量 4~10%) の単層めっきを開発した。実用化に当っては、モールドを組み立てたままで均厚なめっき層が得られるよう、補助陽極めっき法を採用し、さらに、上部は抜熱性を重視してめっき厚を薄く、下部は耐摩耗性を重視して厚くしたテーパめっきを施工した。Ni-Fe めっきは、Ni めっき、MC より熱伝導抵抗は小さく、高温における耐摩耗性に優れている。これらの成果として、モールドの寿命が延長し、モールドのライフコストは、ブルーム連铸用で 25%、スラブ連铸用では 43%の削減となった。

Synopsis：

Thorough KSC's plating experience consecutively with Cr, Ni and MC (Multi-Coating) on the inner surface of the continuous casting mold, a Ni-Fe (4-10%) alloy has been newly developed for a single layer plating. Auxiliary anodes are adopted for the assembled mold plating practice to obtain plating layer uniform in thickness along the horizontal section. Tapered plating technique is also developed to realize thin plating at the upper part of the mold in consideration of high thermal conductivity, and thick plating at the lower part from the viewpoint of good wear resistance. Ni-Fe plating has a higher heat conductivity than Ni plating and MC, and shows an excellent wear resistance at higher temperatures such as 400°C. Commercial application of the tapered single layer Ni-Fe plating proved a longer mold life, with mold cost per ton of strand reduced by 25% for bloom and 43% for slab.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

連铸鑄型の耐摩耗性向上のための Ni-Fe 合金単層めっき技術 Development of Ni-Fe Alloy Plating for Prolonging Continuous Steel Casting Mold Life

金 山 博*
Hiroshi Kanayama

市 原 晃**
Akira Ichihara

渡 辺 祐 次***
Yuji Watanabe

服 部 源 二****
Genji Hattori

鈴 木 康 治*****
Koji Suzuki

Synopsis:

Through KSC's plating experience consecutively with Cr, Ni and MC (Multi-Coating) on the inner surface of the continuous casting mold, a Ni-Fe (4-10%) alloy has been newly developed for a single layer plating. Auxiliary anodes are adopted for the assembled mold plating practice to obtain plating layer uniform in thickness along the horizontal section. Tapered plating technique is also developed to realize thin plating at the upper part of the mold in consideration of high thermal conductivity, and thick plating at the lower part from the viewpoint of good wear resistance. Ni-Fe plating has a higher heat conductivity than Ni plating and MC, and shows an excellent wear resistance at higher temperatures such as 400°C. Commercial application of the tapered single layer Ni-Fe plating proved a longer mold life, with mold cost per ton of strand reduced by 25% for bloom and 43% for slab.

1. 緒 言

溶鋼の連続铸造用モールドには、一般に銅または銅合金が用いられているが、鑄片の表面欠陥防止、モールドの寿命延長のため、モールドの内面にはコーティングが施工され、その材質改善も種々試みられている¹⁻⁵⁾。

当社の場合、コーティングには、Crめっきが当初使用されていたが、Crめっきと母材銅板の間には熱膨脹に大きな差があるため、数十チャージ使用すると、繰返し熱応力によりめっき層が銅板との境界面から剥離、脱落するという欠点があった。局部的にでもめっき層が脱落すると、銅が

鑄片内に拡散しやすく、鑄片表面の粒界脆化割れの原因となるので、特に高級鋼鑄造のためには安定したコーティングが要求される。

こうした背景から、モールドの原単価低減を目的として、Fig. 1に示すNiめっきやNi多層めっき（マルチコーティング、以下MCと略す）を順次採用してきた。しかしながら、Niめっきは耐摩耗性、MCは施工コストの面で不満足な点が多く、さらに、より低コストかつ長寿命の銅板表面コーティング材の開発に着手した。

当社水島製鉄所は、野村鍍金(株)と共同でモールド用の新しいめっき法の一連の研究を行い、Ni-Fe合金単層めっき法の開発、工程化に成功した。

本報では、このNi-Feめっき法に関して、開発

* 水島製鉄所保全部工機課

*** 水島製鉄所保全部工機課課長

***** ツバロンプロジェクト協力本部企画調整部技術調整室
主査(課長)

(昭和57年7月19日原稿受付)

** 水島製鉄所保全部保全技術室主査(課長)

**** 水島製鉄所保全部部長

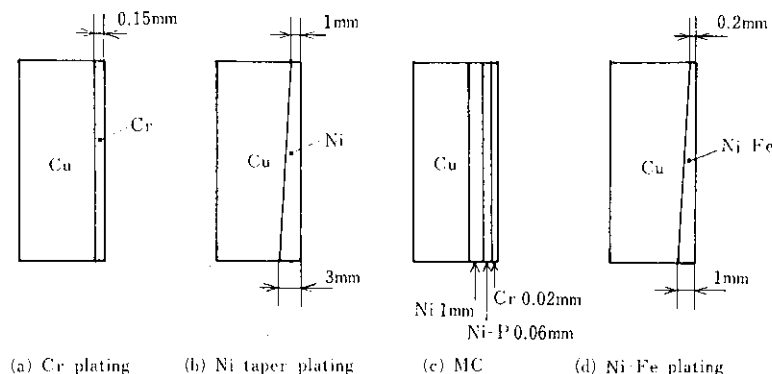


Fig. 1 Several types of plating on Cu mold plate

の経緯、Ni-Feめっき層の物理的・機械的性質、および適用効果について説明する。

2. Ni-Feめっき法の開発の経緯

2.1 水島製鉄所におけるコーティング法の変遷

連铸鋼片表面欠陥の防止とモールド寿命向上の点で重要な役割をもつ表面処理技術は、Crめっき法に始まり、最近数年間で飛躍的に発展した¹⁻⁵⁾。銅板との熱膨脹率の差が大きく、剥離、脱落しやすい欠点のあるCrめっきにかわり、1977年頃から、密着性の良いNiめっきとMCが採用された⁶⁾。しかしながら、両者には次のような欠点がある。

まずNiめっきは、耐摩耗性の不足を補うため、めっきを厚くしている。従って、めっき面が偏摩耗して鋳型内面寸法の精度良い管理がむずかしく、使用過程で中間改削をする必要が生じ、作業が繁雑となる。

一方MCは、Ni、Ni-P、Crの複合めっきで構成され、2層目のNi-P層は、耐摩耗性に優れているが厚膜施工が困難で、しかも溶鋼が焼付きやすい欠点がある。このため、その上にさらにCrめっきを施して、溶鋼が付着しても脱落しやすくしている。このようにMCは多層施工のためコストが割高になる。

こうした既存施工法の短所を改善するため、あらためて溶射法、肉盛法、めっき法の三方法について検討を行った。

溶射法はコーティング材の密着強度が3~5kgf/

mm²と、めっき法に比べて1/5~1/8であるため、適用がむずかしい。また肉盛法は、溶接熱による母材銅板の歪が大きくなり、また、溶着層に母材の銅が混入して脆化するため、割れが発生しやすいことから、採用に至らなかった。

これに対し、各製鉄所の大部分の連铸機で採用されているめっき法は、銅母材に与える影響が少なく、施工が容易で品質も、より安定しているため、結局めっき法に的を絞って研究を進めることになった。

めっきの材質としては、銅母材との密着性の良いNiを基本とし、野村鍍金(株)の協力を得て1978年から共同研究に着手した。その結果Niめっきの特長をいかにしながら、耐摩耗性をFeの添加により補えることを見出した。

2.2 Ni-Feめっきの成分の検討

モールドめっき部に要求される機能は、上部と下部とで大幅に異なる。上部では鋳型内溶鋼レベルの変動に伴う急熱・急冷による繰り返し熱負荷を受けて熱疲労割れ(ヒートクラック)が発生しやすいので、熱疲労強度が要求される。一方、急熱・急冷の頻度が少ない下部では、凝固した鋳片をガイドするために耐摩耗性が重視される。

(1) 耐摩耗性の向上に関する検討

Ni-Feめっき層の硬度に及ぼすFe含有量の影響を、Fig. 2に示す。鉄含有量が増加するにしたがって硬度も増加するが、含有量が10%程度で飽和し、Niめっきの約2.5倍⁷⁾のHv550に達する。その結果、耐摩耗性も硬度にはほぼ比例して大幅な向上

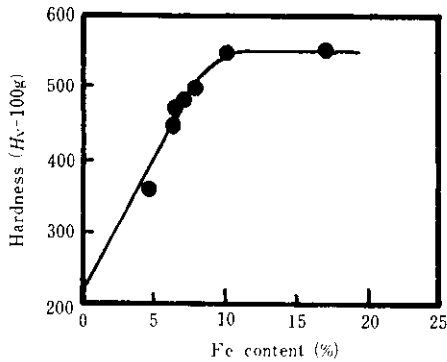


Fig. 2 Effect of Fe content on hardness of Ni-Fe deposit

を示す。

(2) 熱疲労強度に関する検討

めっき部の熱疲労割れ防止のためには、まずめっき施工過程において発生する内部応力を低くする必要がある。そのため、応力レベルの低いスルファミン酸ニッケルをベースとし、Feイオンを加えためっき液⁷⁾を使用した。しかし、Fig. 3に白丸で示したように、鉄含有量が増加するとめっき面の内部応力が高まり、めっき完了直後水素が放

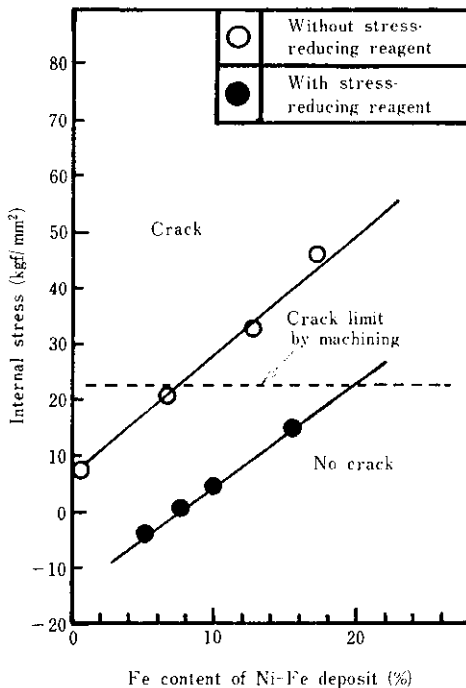


Fig. 3 Effect of stress-reducing reagent on susceptibility of Ni-Fe plated films to crack formation at machining

出される際の体積変化による割れ⁸⁾や、機械加工時の割れが発生しやすくなる。機械加工によるめっき層の割れは、6%Feでは発生せず、7%Feでは発生することがあった。これを割れ発生限界としてFe含有量を制限すると、耐摩耗性はやや低いレベルにとどまる。

この難点を解決し、Ni-Feめっきの特質を最大限に生かすために、めっき液中に応力減少剤を添加すると、Fig. 3の黒丸で示したように、応力が低い状態で鉄含有量の多いめっき施工が可能となる。ところが、この方法では、Fig. 4に示すように、400°C×1hの加熱処理後の伸びが低下する。この理由は、内部応力減少剤を構成するSがめっき層内に共析し、再結晶時に結晶粒界が脆化する⁹⁾ためである。

(3) 工程に応じためっき条件の選択

中速スラブ、ブルーム連铸モールドには、耐摩耗性が若干劣るが、鉄含有量4~6%の組成を採用し、応力減少剤は用いないことにした。

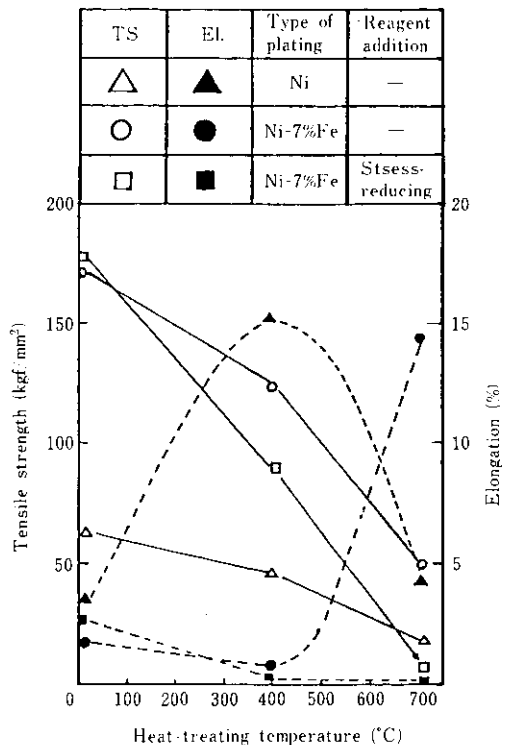


Fig. 4 Tensile properties of plating foils heated at several temperatures for an hour and then air cooled

また、ヒートクラック発生傾向の少ない低速スラブ連铸用には、凝固した鋳片のシェルに対するモールド下部の耐摩耗性を重視し、Fe含有量は8~10%とし、めっきには応力減少剤を用いることにした。

(4) 工程的確認

上記めっきを工程使用した結果、いずれの仕様でも、めっき表面にごくわずかに亀甲状の浅いヒートクラックが発生するだけで、実用上問題なく工程化している。

2.3 組立モールドのめっき施工技術の考案

2.3.1 補助陽極によるめっき法

ブルーム連铸用には、一般に組立モールドが採用されている。そのため、従来は、厚めっき施工に際して、めっき厚を均一にすることができず、モールドの解体-改削-めっき加工-機械加工-組立という複雑な工程を必要とし、コスト高になっていた。そこで、モールド内面に均一なめっき厚が得られれば機械加工を省略できることに着目し、Fig. 5に示すように、組立状態のモールドを液槽とし、コーナー部に別電源の補助陽極を設置して、独立しためっき制御を行う方法を考案¹⁰⁾した。従来法と本法によるめっき厚を比較して、Fig. 6に示す。従来のめっき法ではコーナー部は平面部に比べ極端に薄くなるが、補助陽極を使用すると平面部の78%となり、均一性に優れた電着めっき厚が得られる。

2.3.2 テーパー付めっき法

めっき厚に関しては、上部ではめっき層内の応

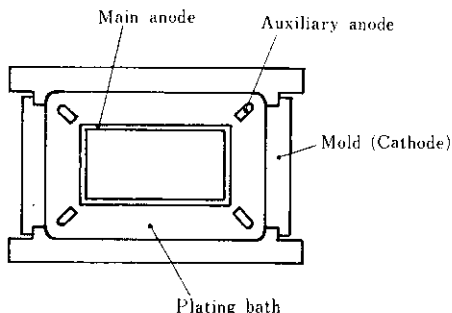


Fig. 5 Schematic arrangement of Ni-Fe plating of mold inside

力を極力小さくするため0.2mmと薄くし、下部では摩耗を考慮して1mmと厚くする、テーパめっき法の採用を決定した。この実現のため、Fig. 7

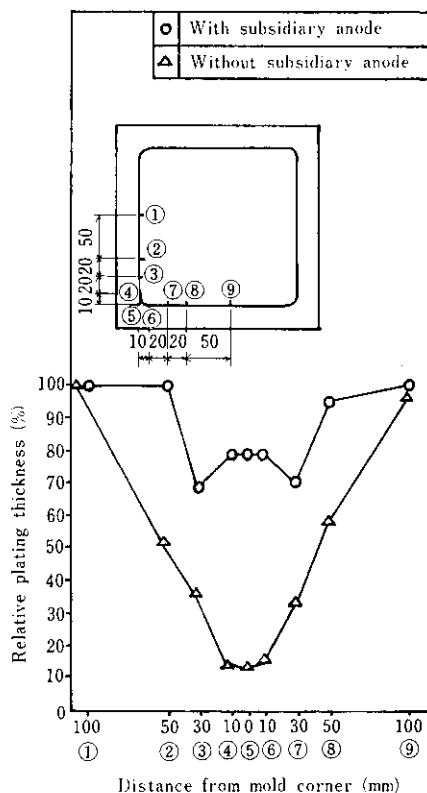


Fig. 6 Effect of auxiliary anode on the uniformity of Ni-Fe plating thickness

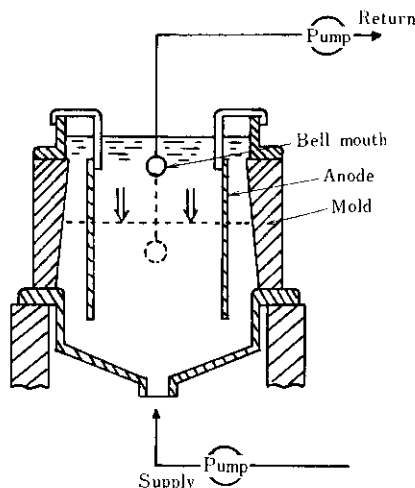


Fig. 7 Schema of taper plating of mold

に示すように、組立モールドの電着中にめっき液面レベルを順次低下させることによって、めっき反応時間を制御するテーバー付めっき法¹¹⁾を考案した。この改善により、めっき歩留りの向上、機械加工費の節約が実現した。

3. Ni-Feめっき層の物理的・機械的性質

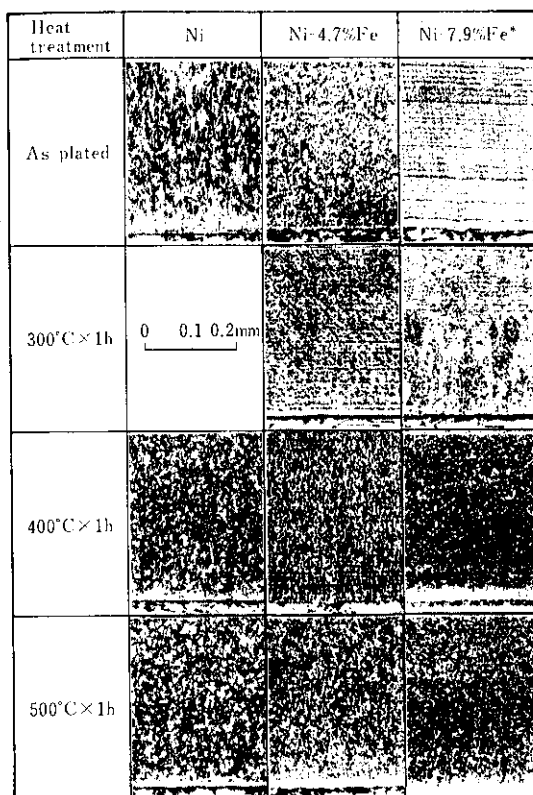
3.1 めっき部の組織

一般に、単一金属めっきの場合は、被めっき体に垂直に樹枝状品が成長する。ところが、合金めっきの場合には、めっき液中の2種以上の金属イオンの競争放電反応が起り、まず貴イオンの放電が行われ、濃度が減少して電位が逆転すると卑イオンの放電が行われる。このような繰り返し電解の進行によって生成する結晶組織は、鉄含有量が増加すると被めっき体と平行な層状組織になる¹²⁾とされている。Niめっき、Ni-Feめっきについて、めっきのままの組織と300°C、400°C、500°Cで1時間加熱し空冷した後の組織の比較をPhoto. 1に示す。Niめっきの樹枝状組織は400°C以上の加熱処理で部分的に再結晶が認められる。鉄含有量4.7%のNi-Feめっきは、そのままでは樹枝状組織と層状組織の間にあるが、加熱温度が400°C以上になると、部分的に再結晶が認められる。また、鉄含有量が7.9%のNi-Feめっきは、完全な層状組織を示し、加熱温度300°Cで部分的に再結晶が認められる。Ni-Feめっきの結晶粒は、Niめっきに比べ微細である。

3.2 高温強さ

めっき層の引張り試験片は次のように製作した。平滑な表面を研磨したステンレス鋼板上に0.1mmのメッキを施し、それを剥離してめっき金属箔を採取し、JIS Z 2241 (金属材料引張試験法)およびASTM Designation D774 46を参考に、Fig. 8に示す引張試験片を作製した。

Ni、Ni-Feめっき各試験片の加熱処理前後の試験結果が、前出のFig. 4に示してある。めっきをした状態のままでは、Ni-Feめっき片はNiめっき片に比べ3倍の強度⁷⁾があり、伸びは1/2となる。また、400°C加熱処理後の強度はNiめっき片、Ni-



* Stress reducing reagent was applied in the case of Ni-7.9%Fe

Photo. 1 Microstructures of plated films

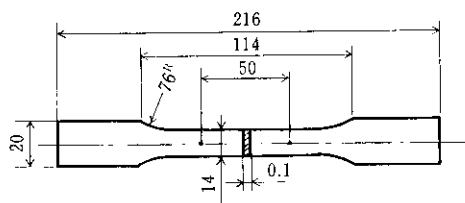


Fig. 8 Tensile test specimen of plating foil

Feめっき片とも低下し、伸びはNiめっき片の場合増加するが、Ni-Feめっき片では逆に著しく低下する。

3.3 密着性

モールド銅板に対するめっきの良否を判定する要因の一つに密着性がある。連続製造中にコーティングが剥離すると、凝固シェルの生成が不均一となり、甚だしい場合は焼付きが生じてシェルの破

断が起こり、漏鋼事故につながる。

密着性の定量的評価法として、ASTM, E-8-66に定めるクラッドスチール剪断試験法を採用した。加熱処理前後のNiめっきまたはNi-Feめっき部の剪断試験結果を、Table 1⁷⁾に示す。いずれも銅母材側で破断しており、めっき層の密着性は十分である。

3・4 熱伝達率

溶鋼の冷却は、モールドパウダーフィルムを無視すれば、めっき材、銅板を通して銅板背面の冷却水に熱を伝えることにより行われ、伝熱の一般式は次のように表される。

$$Q = K(\theta_s - \theta_w)$$

$$K = \left(\frac{1}{h_s} + \sum \frac{l_n}{\lambda_n} + \frac{1}{h_w} \right)^{-1}$$

Q：単位面積，単位時間当りの伝熱量

K：総括熱伝達率

θ_s ：凝固シェル表面温度

θ_w ：冷却水温度

h_s ：凝固シェルと銅板めっき表面間の熱伝達率

h_w ：銅板と冷却水の間の熱伝達率

λ_n ：銅板または各めっき層の熱伝導率

l_n ：銅板または各めっき層の厚み

すなわち、伝熱量はめっき部の厚みと熱伝導率によって定まる。いま、めっき層の温度を400°Cと仮定して、低速スラブ連铸用モールドにおけるNiめっき、MC、Ni-Feめっきのめっき層についての熱伝導抵抗を計算し、比較した結果をTable 2に示す。Ni-Feめっき層の熱伝導抵抗は、Niめっき、MCより小さいといえる。

3・5 耐摩耗性の比較

各種めっき材を各温度に1時間加熱後冷却を行った試験片を、テーバー式摩耗試験法により摩耗量を測定した結果を、Fig. 9に示す。めっき層の厚みをこの摩耗量で除した値は摩耗抵抗に相当し、めっき層の寿命を評価する1指標と考えられる。めっき層の温度が400°Cの場合について、Fig. 9の摩耗量を用いて摩耗抵抗を計算すると、Ni(1000/0.86)：MC(1000/0.86+60/0.25+20/0.14)：Ni-Fe(1000/0.47)=1：1.33：1.83となり、また、MC：Ni-Fe=1：1.38となる。

4. 寿命とモールドライフコスト

現在水島製鉄所で工程使用中のNi-Feめっき等

Table 1 Test results of adhesion strength of plating

Heat treatment	Ni-7%Fe plating		Ni plating	
	Shearing strength (kgf/mm ²)	Sheared point	Shearing strength (kgf/mm ²)	Sheared point
As plated	21~25	Within copper	19~25	Within copper
400°C×1h	21~25	"	19~25	"
700°C×1h	10~13	"	19~25	"

Table 2 Comparison of heat conductivity at 400°C between different plating

Calculated heat resistance of plating layer (cm ² ·s·°C/cal)				Observed heat conductivity of plating at 400°C used for calculation (cal/cm ·s·°C)
Position	Type of plating			
	Ni	MC	Ni-5%Fe	
Meniscus	1.22	1.25	0.20	Ni/0.10*, Ni-P/0.025*,
Mold bottom	3.00	1.25	0.68	Ni-5%Fe/0.146,, Cr/0.16**

* Data given by the courtesy of Satosen Co. Ltd.

** Metallic Cr at room temperature¹³⁾

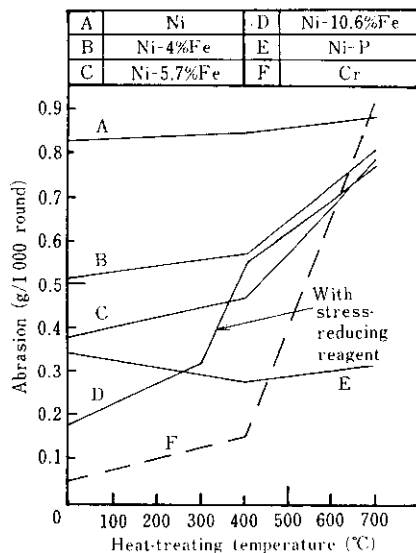


Fig. 9 Comparison of abrasion by taber testing between different plating materials heated at several temperatures for an hour and air cooled

のコーティング材別の寿命比較を Fig. 10 に示す。スラブ低速連铸用モールドの寿命を Fig. 10 に示す。その比はここで計算した摩耗抵抗の比とほぼ一致している。一方、中速スラブ連铸用モールドにおいては、MCめっきに比べ1.7倍の大幅な寿命延長となった。モールド用銅板購入から、表面改削およびめっきを数回繰り返し廃却するまでの、銅板に要したすべての費用を、溶鋼製造トン数で除した値を銅板の原単価と定義し、比較対象との相対値を Fig. 11 に示す。Ni-Feめっき銅板を使用することにより、ブルーム連铸用モールドにおい

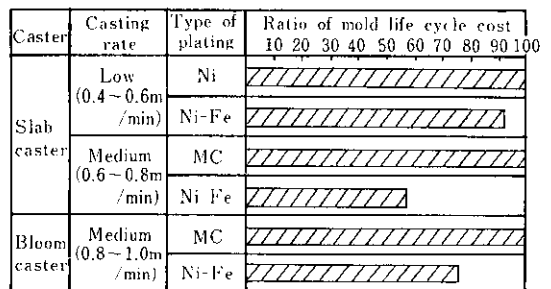


Fig. 11 Comparison of mold life cycle cost between different types of mold plating

ては25%、中速スラブ用モールドにおいては43%の大幅なコストダウンとなった。

5. 結 言

当社水島製鉄所では、Crめっき、Niめっき、MCの適用をへて独自のNi-Fe合金の単層テーバー付めっき法を確立し、工程使用するまでに至った。この間に、Ni-Feめっきは、熱伝導抵抗が他のいずれのめっきよりも小さく、寿命も長いことが明らかになった。Ni-Fe合金めっきの採用により、銅板の原単価は、ブルーム連铸用モールドで25%、中速スラブ連铸用モールドで43%の低減となった。今後は高速スラブ連铸用モールドで使用されているMCについてもNi-Feめっきへの切替・工程化を検討する予定である。

なお、本報中に使用しためっき施工上のデータは、野村鍍金(株)の御提供によるものであり、ここに深謝の意を表する次第である。

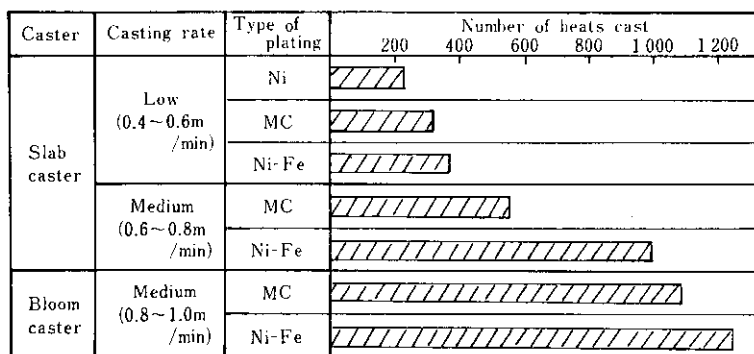


Fig. 10 Comparison of mold life between different types of mold plating

参 考 文 献

- 1) 石川ら：鉄と鋼, 63 (1977) 11, S549
- 2) 原ら：鉄と鋼, 63 (1977) 11, S550
- 3) 益守ら：鉄と鋼, 64 (1978) 11, S614
- 4) 喜多村ら：鉄と鋼, 67 (1981) 11, S159
- 5) 岡田：実務表面技術, 28 (1981) 5, 12~17
- 6) 市原ら：川崎製鉄技報, 12 (1979) 3, 127~136
- 7) 鈴木ら：鉄と鋼, 65 (1979) 11, S654
- 8) R. Weil: Plating, 58 (1971) 2, 137~146
- 9) W.R. Wearmouth and K.C. Belt: Metalloberfläche, 32 (1978) 8, 338~343
- 10) 川崎製鉄(株), 野村鍍金(株): 特開昭57-1543
- 11) 川崎製鉄(株), 野村鍍金(株): 特許出願中
- 12) 青木: 「合金めっきの進歩」, (1979), 17 [日本めっき技術研究会]
- 13) (社)日本金属学会編: 「金属便覧」(1964), p.2~3, [丸善(株)]