

技 術 資 料

熔 融 亜 鉛 め つ き の 現 状

久 松 敬 弘*

HOT-DIP GALVANIZING TO-DAY

Yoshihiro Hisamatsu

ま え が き

熔融亜鉛めつき(Hot-Dip Galvanizing)の現状という題であるが筆者にはこれについての現場作業の経験もなく、執筆者として当を得たものと思われなければならないけれども、我国に於けるこの方面の文献¹⁾が比較的少ないことから考えて、以下にのべるところを現場経験の豊富な方々から正していたゞいて、これをもとにしてこの方面の技術の討議・検討が広く行われるようにでもなつたら、との考えから御引受した次第である。

鉄鋼を長年月大気中の腐蝕から守ろうとするには、亜鉛を厚くめつきしてこれに塗装することが最も経済的である。これは亜鉛そのものの耐蝕性と、局部的に鉄素地が露出した場合の亜鉛の鉄に対する保護作用から他のめつきの場合程ピンホールその他の欠陥の影響が重大でないことによるものである。亜鉛めつきの方法としてはこの外に電気めつき(酸性浴、シアン浴)、セラダイジング、メタリオン等があるが後二者の生産量はずつと少い。又均一な亜鉛めつきの大気中での耐蝕性は現在までのところ大体、そのめつき方法の如何によらず厚きによって決ることになっている。亜鉛の厚いめつきは線材のようなものでは電気めつきでも経済的に行えるが、一般にはこの熔融めつき法によつてゐる。金属亜鉛の用途としてはこの用途が最も大きく、従つて熔融亜鉛めつきは鉄鋼業と亜鉛工業との連結点に立っている。

以下に先ず本邦で普通に行われている各種製品に対する熔融亜鉛めつきの作業工程の大略をのべ、次にめつき作業を離れて鉄と熔融亜鉛との反応についてしるし、以下作業工程の順に従つて各工程についてやゝ詳細に立入り、最後に新しい種々の方法について簡単にのべることにしたい。

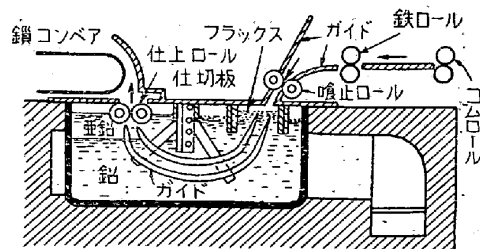
I. 熔融亜鉛めつきの作業工程

熔融亜鉛めつき製品としては亜鉛めつき鋼板(トタン

板)の生産額が最も大きくこれが熔融亜鉛めつきの中心となるので本章でも先ず薄板についての記述から始める。工程の細部については工場により異なるところも多いので標準とみられるものについてのべる。

§ 1. 薄 板 (sheet)

原板は普通、黒板であるからめつき作業に先立つて酸溶液によるピッキングを行う。ピッキング液は塩酸か硫酸であるが、我国では普通経済的理由から硫酸を用い、大体 10% で 40~60°C 位で作業する。酸洗作業は多くの場合木製の枠中に原板を数百枚ならべ立て枠ごと酸浴中に浸し、酸洗時間を短くし作業を均一にするために主に原板を動かすことによりかくはんを行う。ピッキングの終つた原板はデスケリングの程度を検査して水洗槽に入れる。この水洗作業は板に附着してくる酸液及び鉄塩の洗浄とピッキング中に吸蔵された水素を除去するために行うもので、オーバーフローする水で24時間程度は行うことが望ましいのであるが我国では一般にこゝに於ける時間は短い。この水洗槽で時間待ちをしてこれからは自動式に板を送る方式が一般であり、これでは塩酸槽を通過、工場によつては更に塩化アンモン又は塩化亜鉛アンモン複塩水溶液槽を通して洗浄を行いめつき槽に入る。第1圖に我国で普通に見られる方式のめつき槽を示した。塩酸等のフラックス水溶液でぬれた原板



第1圖 亜鉛めつき鋼板めつき装置

* 東京大學生産技術研究所助教授

はゴムロールで水分をしぼられ喰込ロールによつてめつき浴中に送り込まれる。我国の板めつき作業は「鉛—亜鉛」法と呼ばれる一種の薄めつき法で、図に見るように入力から底の全部が鉛であつて亜鉛は出口のところに存するのみである。喰込ロールから入つた原板はフラックスボックス中の熔融フラックス層を通り、ガイドに導かれて鉛中を通過出口近くで亜鉛浴を通る。フラックスボックスでは間歇的に投入される塩化アンモンにより作られた熔融フラックス層（深さ 150 mm 程度）が板についてくる水分の除去及びフラックス作用を営む。浴温は 430~450°C、なるべく低い温度で作業する。ガイドによつて上に出た板は仕上ロールにかまれる。このロールはその一部が亜鉛浴中にあり、ロールの外側の亜鉛表面は酸化防止のためフラックスでおぼろ。この仕上ロールの液面に対する高さ及び間隙を加減することによつて、めつきの亜鉛附着量を加減出来る。板がこのロールから出るところで我国では塩化アンモンの微粉を霧状に吹きつけて板の仕上りを美しくする。板はそれから鑽コンベヤで運ばれながら(10m 程度)冷却し、この間に亜鉛を凝固させて美しいスパンゲルを呈せしめる。温湯を通つて冷却、洗浄し、矯正ロールを通つて検査台にいたる。

第1圖に示しためつき槽は我国でイギリス式と呼ばれるもので、この他に浴中のガイドの中央に1対又は2対のロールのあるアメリカ式と呼ばれるものもある。我国では上にのべた「鉛—亜鉛」法が一般であるが外国では全亜鉛が普通である。この場合でも鉄と亜鉛との反応によつて生じ底に沈むドロス(dross)をすくい易くするため底に100mm 程度の鉛をしくもので、品物の通る路が全部亜鉛である。全亜鉛方式は品物が亜鉛中にある時間を長くすることを目的とし、しかも作業速度を大にするため槽の長さが大きくなるので中ロールのあるめつき槽が用いられる。

§ 2. 線

線は低炭素鋼、中炭素鋼の焼鈍も含めた連続作業でめつきを行う。何本もの線を並行に熔融鉛中を通しバテンディングを行い、塩酸浸漬^{*}、フラックス水溶液(普通塩化アンモン温水溶液)を通し予熱乾燥を径めつき槽に入れる。板同様我国の普通作業は「鉛—亜鉛」法で、鉛中を通過後出口で亜鉛浴を通る。普通、線は ash を浮かせた亜鉛浴を斜めに出る。板の場合の仕上ロールに相

当するものとして浴上の空間にワイバーを設けて余分に附着してくる熔融亜鉛を拭い、めつき附着量の調整と均一性を保たしめる。普通はそのまゝ冷却させて巻棒に巻きとる。もう少し厚めつきを要求されるときは入口にも亜鉛をおく。更に厚めつきを要求される鋼心アルミ燃線(ACSR)用めつきの場合等では、全亜鉛浴として出口の亜鉛上に塩化亜鉛の熔融層をおいて垂直に引き出しながら塩化亜鉛しぼりを行う。この場合は温水により冷却と附着塩化亜鉛の洗浄を行う。線の場合の浴温は普通 445~460°C で板の場合より高いのはロールとちがつてワイバーが浴面から離れた個所にあるからである。

§ 3. 管

近頃のパイプには塗油してあるものが多く、酸ピッキングの前に脱脂洗浄を行う。大体苛性アルカリによる加熱洗浄程度で行つている。適当なアルカリ・クリーナー又は蒸気脱脂等を行うべきである。ピッキングによりスケールを除去したものは次のようなフラックス塗布を行う。濃塩酸浸漬してそのまま乾燥しながら塩化アンモン粉末をふりかけるもの、多少薄い塩酸に浸漬してから塩化アンモン濃厚溶液又は温塩化亜鉛・アンモン複塩水溶液に浸漬そのまま乾燥する等である。我国の作業はいずれも乾燥のための特別の手段を考えずメッキ槽の余熱による乾燥程度で一般に乾燥不十分である。こうしたパイプを一本ずつ正しく間隔をおいて、又は何本か一緒にまとめて、底に鉛を敷いた亜鉛浴中に入れ、斜めに引き上げ、亜鉛を流し落とす。浴温と浸漬時間とによつて均一なめつきを得るよう心掛ける。

板や線のようにその用途の上から加工性を要求されるものでは均一な厚めつきで十分な機械的性質をもつたものを得ることが難しいが、加工性を要求されない管その他のものでこのように唯浴中に浸漬するだけでめつきするものでは、むしろ均一に薄くめつきすることの方がむしろかしい。我国のパイプめつき作業で半自動的方式で行つている所もあつて、これでは圧縮空気を用いてしぼりを行つている。

§ 4. 構造物・鑄物類その他

普通にズブズけ又はテンプラめつきといわれているように品物を個々に亜鉛浴中に浸漬してめつきする。底に鉛を敷いた亜鉛浴で作業温度は 425°C 以上、品物の種類によつてはかなり高い温度で行つているものもある。我国の普通のフラックス作業である濃塩酸浸漬、塩化アンモン粉末をふりかける程度では浴表面に熔融フラック

* 熱塩酸浴にすれば線に附着する鉛を除去出来る。

ス層を形成させていないから、浴面は酸化亜鉛でおぼれている (ash, アスと呼ぶ)。品物を取り出す時にはこれをかきのけると共に塩化アンモン粉末をふりかけ、これが溶けて表面に拡がるのを利用してアスを押のけ、その部分から引き上げるようにしてめつき面に汚れの出来るのを防ぐと共に、めつき亜鉛の空中での酸化を防止する。引上げた品物は叩いたり他のものに軽くぶつかけたりして余分の亜鉛を振り落としタレを落とす。角や稜の部分で特に亜鉛が集つて厚くなる部分は塩化アンモンの塊等でこすつて丸くなめらかにする。めつきを終つたものは酸化防止のためなるべく早く冷却する。送風機で空冷することもあるが多くは水中に入れて冷す。水の温度は高めに保つて発生する水蒸気によつてシマやムラの出来るのをさける。

鋳物類その他の小物はかごに入れ又はひっかけに吊して浴中に静かに入れ、取出して亜鉛をよく切り、タレを落して水冷する。外国では小物については遠心分離によつて亜鉛をしぼっている所が多い。我国では行い始めたか、これから行おうという段階である。

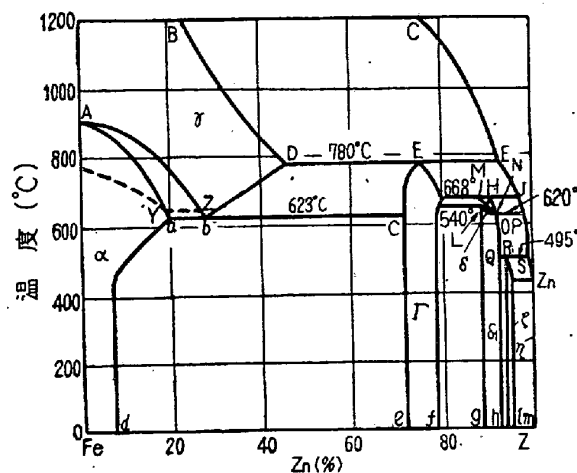
II. 鐵と熔融亜鉛との反應

こゝで熔融亜鉛めっきの反應の基礎となる鐵と熔融亜鉛との反應について考察する。この問題について筆者は以前に多少詳細にのべたことがある²⁾ので、重複をさけたいが、我國の亜鉛めっきについての文献には最近のものでも、鐵-亜鉛反應により生ずる合金層の相の種類や、反應の速度についてずつと昔のデータが引用されているので多少の繰返しをしるので、しかしなるべく簡単にのべる。

§5. 鐵-亜鉛系状態圖

Fe-Zn 二元系平衡状態圖がこの反應を考察する上よりどころとなるが、これは 1938 年 Schramm³⁾によつて与えられたものが現在一般に認められている。第 2 圖に示したこの系の状態圖はこの Schramm によるものの一부를その後の研究結果に照して改めてある。改めた所は QRS 線で示される包晶反應の温度のみで、これは Schramm によつて 530°C と決定された⁴⁾ものをその後の研究⁵⁾によつて 495°C としてある。今の問題にはこの状態圖の Zn 側が関係してくる。

亜鉛には鐵が僅か固溶する。溶解度は研究者により異なるが、400°C で 0.003% 程度とされている。これを η 相とよぶ。この二元系には金属間化合物として、η に近い方から常温で、ε, δ₁, Γ の三相が存在する。



第 2 圖 Fe-Zn 系状態圖

(Schramm によるものの一部を改訂)

ε 相は単斜晶系に属する結晶構造をもち、5.75~6.25% Fe のせまい範囲に存在し、FeZn₁₃ (6.16% Fe) で表わされる。この結晶は長い柱状に発達した形で見られ、その対称性の低い構造のために硬くて脆い。比重は常温で 7.18 で純亜鉛の 7.14 より大きい。

δ₁ 相は複雑な六方晶系の結晶構造をもち、7~11% Fe の範囲に存して、FeZn₇ (10.9% Fe) で表わされる。Fe の少い部分は特異な柵状組織を示し、加工性に富んで脆くない化合物である。比重は 7.25。

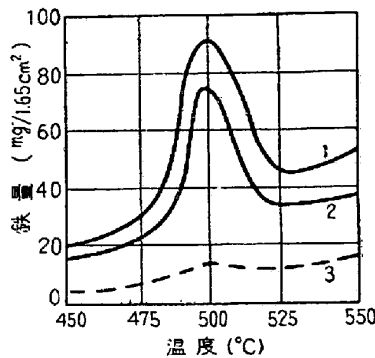
Γ 相は 21~28% Fe の範囲にひろがつており、この範囲の鉄含量の低い組成は Fe₃Zn₁₀ で表わされるので古くからこの分子式又は FeZn₃ が用いられて来たが、この相の結晶構造が r-真鍮型の立方晶系に属するので Fe₅Zn₂₁ (16.8% Fe) として表わすのが良い。比重は 22% Fe で 7.36。

§6. 鐵と熔融亜鉛との反應

こゝで純鐵又は極軟鋼を用いた鐵と熔融亜鉛との反應についての研究結果をまとめてみる。

試料アームは鐵の平らな面のみが熔融純亜鉛とふれるようにして行つた、Scheil u. Wurst⁶⁾の研究によると、各温度で 2 時間反應させたときの、合金層中の鉄量 (曲線 2) と亜鉛中に溶け込んだ鉄量 (曲線 3) との和として亜鉛の侵蝕によつて失われた鉄量を求めたもの (曲線 1) は第 3 圖のようになる。500°C 近傍に極大がある。

このような鐵の熔融亜鉛による侵蝕では角や稜で反應が異常に大きくなるので、このことを考慮しないと異つた結果が得られる。極軟鋼の薄い板について行つた Daniels⁷⁾の結果では、侵蝕量は温度の高くなる程大きくなって、500°C での極大は現われていない。彼の、

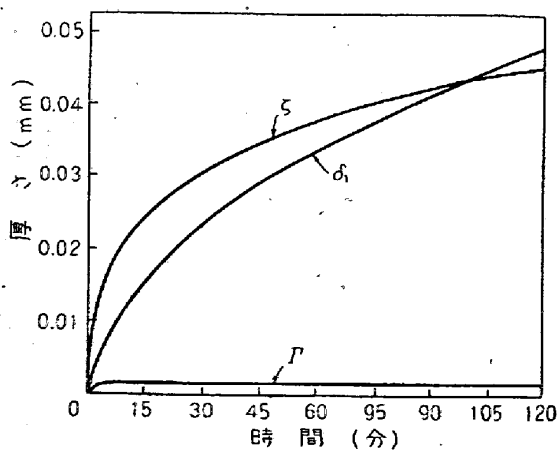


第3圖 亜鉛による侵蝕の温度による變化
 曲線1：溶入全鐵量
 曲線2：合金層中の鐵量
 曲線3：熔融亜鉛中の鐵量

495°C までは侵蝕量の時間に対する関係は拋物線的で、500°C 以上では直線関係で示されるという結果は現在なお非常によく引用されるけれども採用しない方がよい。

純鉄と純亜鉛による研究で共通的に認められていることは 500°C 近傍を境にして合金層に存在する相の種類の違いである。即ち 490°C までの温度で熔融亜鉛と反応させた鉄面には、素地の方から Γ 、 δ_1 、 ζ 、 η とらび状態図で示される3つの化合物がいずれもこの順に存在する。ところが 500°C 以上になると ζ 相がない。Schramm の状態図の一部を改めたのはこの理由にもとづくものである。

490°C までの温度に於ける侵蝕量の時間に対する関係は拋物線で示されるが、これは反応速度を支配するものが生成した化合物層を通じての拡散によるものであることを示している。めつき作業の標準温度である 450°C に於ける Γ 、 δ_1 、 ζ 各相の生長速度を示すと第4圖⁵⁾の



第4圖 450°C に於ける各相の成長速度
 ようになる。 ζ と δ_1 の厚さの関係はめつきの flexibility に関して大切であるが一般的に ζ が厚くなれば δ_1

が薄くなり、 ζ が薄ければ δ_1 は厚くなる。

495°C では H. Bablik⁹⁾ が1時間浸漬したのについて見事に示しているように、その組織は δ_1 相を地としてこれからくの大きな結晶が晶出している。即ち熔融亜鉛 + $\delta_1 \rightleftharpoons \zeta$ という包晶反応が行われたことを示している。この反応のために侵蝕速度が異常に大きくなる。これが前述の極大温度に相当し、こゝに於ける侵蝕量の時間に対する関係は直線で示される。500~530°C では ζ 相が消失して合金層が薄いため反応速度は矢張り大きく直線的である。

更に高い温度では δ_1 、 Γ 層を通しての拡散となり、侵蝕量は 490°C までの場合より大きくなるが、時間に対する関係は矢張り拋物線である。

以上の結果はいずれも反応時間が1時間以上の長い場合でめつき作業ではこの時間ははずつと短い。鉛—亜鉛法によつて我国のトタン板や線の合金層では筆者の経験では Γ 相がみられないようであるが、米国のものでは薄めつき鋼板でも Γ 相がみられる。一例¹⁰⁾を写真1に示した。

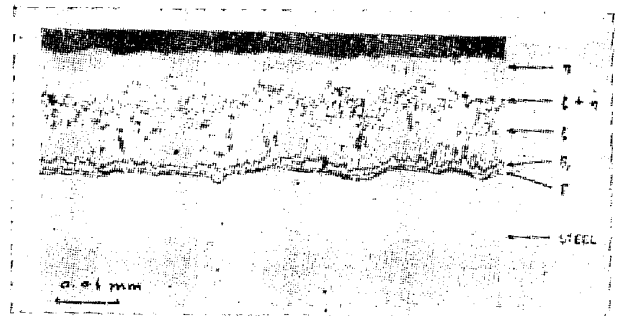


写真1. 0.75oz/ft² 亜鉛めつき鋼板のめつき層

以上にのべてきた鉄と熔融亜鉛の反応はめつきの性質を左右する合金層の種類、厚さ、めつき槽材料の浴による侵蝕及びドロス生成等の問題の基礎であるために、鉄に対する各種添加元素、浴への添加元素の影響がいろいろ調べられている。

めつき作業の条件のもとにおける作業温度、浴組成、素地の組成等については後にのべる。

III. 前 處 理

§7. ピックリング

パイプ等で油脂附着の多いものはピックアップ前に洗浄を行わねばならぬ。苛性アルカリ加熱洗浄程度では不十分なことが現場でも認められ出した。トリクレンによる蒸気脱脂か、アルカリ・クリーナーとしては最近我国の電気めつき界で好評のオルソ珪酸ソーダ+非イオン性界面活性剤¹¹⁾などがすゝめられる。

ピッキング用の酸は塩酸か硫酸である。良好なめつきを望めば塩酸を選ぶべきである。塩酸は普通 50~100 g/l 程度の初濃度で用い、100~120g/l Fe に達するまで新しい酸を加えて行える。最後は 30g/l HCl まで作業出来る。回収は容易でない。硫酸は 50~100g/l の浴を用いるのが普通で 10g/l H₂SO₄、80~120g/l Fe 程度まで作業出来る。鉄濃度がこれ以上になると水にとけにくい塩が析出して作業をさまたげる。温度は 60~80°C 位が望ましい。酸度の低下は浴温を上げることにより酸洗時間を調節する。回収方法を講じて極力酸を使い切るように心掛ける。浴中の鉄濃度の増加は、硫酸浴の場合にはスケールの溶解速度を早めしかも素地金属の溶解をおそくする利点がある。塩酸の場合は素地金属の溶解を早める。

酸によるピッキングである限り水素吸収はさげられない。めつき温度は水素を追い出すのに充分高いから水素脆性の問題はおこらないが、めつき作業中に追い出される水素によつてスバングルの生成がさまたげられ「ヤケ」を生ずる可能性がある。オーバー・ピッキングの箇所は「ヤケ」をおこし易い。又素材に非金属介在物その他の欠陥があると「ふくれ」をおこす。

結局塩酸は常温で作業出来ること、スケール溶解速度が大きいために除去能力が大であること、しかも素地の侵蝕が少いこと。水素吸収が少い、残渣・スマットによる汚れの恐れが少い、残った酸液により生ずる鉄塩が塩化物のため溶解度が大きいので除き易い等の利点をもっている。これに対して硫酸は低廉で完全に遊離酸を利用出来る利益はあるが、加熱操業であること、素地の侵蝕が大きい—これは角等の熔融亜鉛との反応性の大きいことからドロス生成を多くする—こと、水素吸収がより多い、ピッキングした面から充分に注意して鉄塩を除去せねばならないこと及びスマット生成が多いなどめつき作業の上からは不利な点が多い。後述する乾式法めつきとか、凹みのあつて洗にくい品物とか線では塩酸によらなければならない。尙硫酸ピッキングの場合は抑制剤の使用が望ましいが、効率の高い抑制剤を使用するとその後のフラックス作業等による洗浄によつても吸着分子が完全には除去出来ず、スバングル生成を妨害するとの報告¹²⁾があるから、薄板の場合には注意が必要であろう。

§ 8. フラックス作業の目的

熔融めつき作業の根本となる反応は、金属的に輝いた即ち非金属物質の除かれた面相互間に於いてのみ行われる。フラックスの役目は鉄表面からあらゆる不純物を除去すること、品物を浸漬する部分の浴面から酸化物を

除くことにある。鋼表面から除去すべき対象は、酸によつて除去出来ない酸化物、酸に殆んど溶けない Fe₃O₄ のような鋼中介在物及びピッキング工程中の反応生成物であるスマットや鉄塩溶液等である。この内最も大切なのは水洗で充分にとり切れない鉄塩がその後の空気酸化によつて塩基性鉄塩となつたものや、スマット及び裸の金属の上に生じた不可視酸化物薄膜—これは浴に入れるときの加熱で厚くなる—の除去である。更にこれら鉄塩の除去の外に品物についてくる水分の除去もフラックスの役目である。

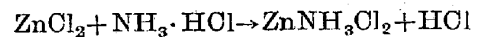
このようなフラックスとしては熔融亜鉛めつき作業の始めて行われた昔からずつと、塩化アンモン(sal ammoniac)、塩化亜鉛が使われて来ており、最近にいたつて両者の複塩(主に ZnCl₂·3NH₄Cl)が使われるようになった。

フラックスを浴の上に置いて、品物が水分をもつたままこの熔融フラックスを通つて浴中に浸漬される方式を湿式法*(wet galvanizing) といふ、フラックスを品物に塗布してこれを乾燥し、従つて品物が乾燥状態で浴中に入る方式を乾式法*(dry galvanizing) といふ。

フラックスの作用についてはよく分らない点が多いが洗剤の場合同様泡立ちのよい必要があり、従つて浴の温度で充分安定な泡を生じ、しかしフラックス反応が充分短時間で行われるようなものでなければならない。

§ 9. 湿式法に於けるフラックス

湿式法フラックスは塩化アンモンの添加によつて作る。塩化アンモンの粉末を熔融亜鉛上にまくと、NH₄Cl は分解して(水分のある方が分解し易い) NH₃ と HCl を生じこの HCl によつて ZnCl₂ が出来、



によつてアンミン塩化亜鉛を生ずる。これが新しいフラックスの主成分である。実際作業では古いフラックスを亜鉛浴上に溶して、これに塩化アンモンを加えて作るが、この代りに 2 モルの NH₄Cl と 1 モルの ZnO からでも作れる。熔融フラックス層中のアンモニアと水分はガスの形で逃げフラックスを泡立てる。更に起泡剤としてグリセリン・獣脂・糖蜜等を 1~2% 加えてこの泡立ちをよくし、これによつて熔融フラックス層と浴との間を熱的に絶縁する。従つて浴温が 450°C であつてもフラックス層の温度は 350~380°C 程度である。アンミン塩化亜鉛は加熱を続けければ NH₃ を発生しながら分解する。生

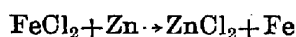
* 我國で普通よく用いられる湿式、乾式とはちがうことに注意。

じた塩化亜鉛は水蒸気によつて $Zn(OH)_2$, 空気によつて ZnO を生ずる。HCl はガスの形で逃げて酸性のフュームを生ずる。実際の熔融フラックスは $ZnNH_4Cl_2$, $ZnCl_2$, $ZnOZnCl_2$ 等からなつている。この錯塩を主体とするフラックスは鉄の酸化物を溶かし易い。このフラックスを亜鉛浴上に熔融させて、作業せずに置いておくと時間と共に第1表¹⁵⁾のような組成変化を示す。これから分るように NH_3 が減少し Zn が多少増加すると共に Fe が減少して完全になくなつてしまふ。これにグリセリンを加えたものでは NH_3 は多少減少するが他のものは殆んど変化しない。

第1表 フラックス組成の時間による変化

420°C 亜鉛浴上に於ける加熱時間	Zn %	NH_3 %	Cl %	Fe %	不溶性残渣
はじめ	36.9	6.74	47.8	0.22	1.1
15分	41.4	5.09	47.8	0.07	1.0
30分	42.1	4.33	48.9	0.02	1.0
45分	44.1	3.65	48.1	—	1.2
60分	43.0	3.22	47.2	—	1.3
90分	45.3	3.53	47.1	—	1.4

普通の条件で作業している時もフラックス中の鉄含量は 0.1~0.2% に過ぎない。このことや上の例のように作業しないでいると Fe が消失してしまふことは次の反応によるものである。即ち



浴の亜鉛と反応置換した鉄は浴に入つてドロスとなる。品物について運ばれた塩基性鉄塩はフラックス作用により $FeCl_2$ に変化し、これは亜鉛と反応して結局ドロスとなる。この鉄の置換反応は水分のある方がおこり易い。

フラックスは NH_3 分が落ちてくると、厳密には塩基度が高くなると作用しなくなる。これに塩化アンモン即ち HCl を導入すると再生出来る。即ち塩化アンモンは単にフラックスを回復させるものに過ぎないのである。湿式法では水分がフラックス中に導入されるがこれによりフラックスは酸化され遂には塩化アンモンを加えても再生出来なくなる。従つてフラックスは時々かき出してする。

§10. 乾式法フラックス

乾式法では 40~50% の濃厚な塩化亜鉛水溶液中に品物をつける。これに少量の塩化アンモンを加えることもある。又次にのべる複塩水溶液によつても良い。フラックス水溶液には 1~2% の起泡剤を加え、最近では湿潤

剤 (wetting agent) を加える。この場合では塩化亜鉛のみでフラックス作用を営み、表面 $1m^2$ 当り 10g $ZnCl_2$ で充分である。フラックス反応は水溶液中で更におこり、乾燥中もおこる。フラックス水溶液でぬれた品物を乾燥炉に運んで 120~200°C で 1~2 分加熱乾燥する。濃厚な塩化亜鉛は酸の性質をもつており鉄塩や酸化物をとかし込むので乾燥されたフラックスの下の鉄面は金属鉄の面となる。この反応にあずからない残りフラックスは品物の浸漬される個所の亜鉛表面の酸化物除去を行う。乾燥がすぎるとフラックスは素地と反応し過ぎる。素地を酸化から守るに充分で且つ浴の酸化物を除去するだけの量のフラックスが存在しなければならないからこの点注意を要する。

塩化亜鉛のみの水溶液によるフラックス作業は経済上から我国では殆んど行われていない。

§11. Flux Wash

ピッキング;水洗の後、なお表面に残つた鉄塩はその後酸化されて塩基性鉄塩となる。これは熔融フラックス層を短時間通るだけではなかなか完全に落し得ない。それで殊に H_2SO_4 ピッキングのものでは浴に入る前に稀塩酸浸漬を行つて塩基性鉄塩を洗いおとす。この HCl による flux wash—wash には洗うという意味と液でびしよびしよにぬらすという意味とある一では洗いは出来るがぬれてくる塩化第一鉄が前述したように殆んどドロス生成にあずかるので望ましくない。我国の作業に多い濃塩酸浸漬ではことにドロス生成が多くなる。又塩化アンモン水溶液を用いることは、この液によつては洗浄が非常に不充分であり、且つぬれた面は乾燥過程での酸化防止も充分でない。線の場合では塩化アンモン塗布、乾燥のフラックスは溶け落ちるのに時間がかかるため作業速度を大きく出来ない。塩酸浸漬又は次の複塩浸漬フラックスでは速度を大に出来る。

HCl-wash によるドロス増加をさけるために flux-wash としては近年塩化亜鉛アンモン複塩 $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ 水溶液による方法が広く行われるようになっており、我国でも二三年來この方法が採用され始めた。作業によつて適当な濃度のものを、洗浄力を高めその後の乾燥を容易にするため加熱して用いることが多い。更に湿潤剤を加えて洗浄の効果を高める。品物の種類による濃度・温度の一例を第2表¹⁴⁾に示す。W. H. Spowers¹⁵⁾ のべている所も大体同程度のものである。洗浄作用のために溶液中の $Fe\%$ が増加する。2g/l Fe 位から沈澱を生じて液が黄色味を帯びてくる。この液による fluxwash はドロスを減少させて良いめつきを得ることが目的であ

第2表 ZnCl₂·3NH₄Cl 溶液による flux wash の条件

濃度 °Bé	温度 °C	品物の種類
5~10	80	線
10~15	60	金網
12~18	80	タンク・ドラム
15~20	80	鋳物・継手
15~25	50	パイプ
12~20	常温	薄板

るから Fe% はなるべく低く保つ。5.5g/l Fe 位になれば精製の必要がある。これには (NH₄)₂CO₃ 又は NH₄OH を加えて pH 5.75 とし H₂O₂ を加えて鉄を沈澱させる。これによつて液中の Fe の 90% は除去出来る。

この flux-wash はそのあとで乾燥させれば乾式法のフラックスとして働く。湿式法の一工程として取り入れたときは洗浄を目的とし、水分をとるためこの組成では熔融フラックスとしては NH₄Cl 分に不足する。槽は冷浴では木槽、加熱浴では鋼製鉛内張とし鉛蛇管により加熱する。ZnCl₂ を含む加熱水溶液は吸蔵水素を逃がすのにも効果がある。

IV. 亜鉛浴組成

熔融亜鉛めつき用亜鉛地金としては電気亜鉛、蒸溜亜鉛、場合によつては再生地金が使われる。第3表に我国の一次地金の組成を示す。亜鉛浴中の他金属としては

第3表 亜鉛地金 JISH 2107 (1950)

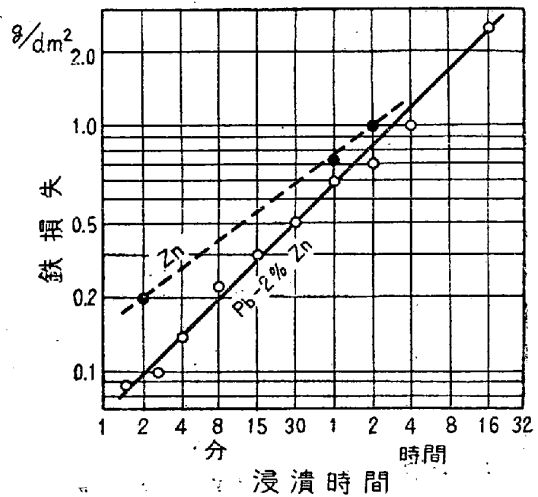
種 別	化 学 成 分 %				
	Zn	Pb	Fe	Cd	Sn
最純亜鉛	以上	以下	以下	以下	以下
地金	99.99	0.007	0.005	0.004	0.003
電気亜鉛	以上	以下	以下	以下	—
地金特種	99.98	0.010	0.010	0.005	—
電気亜鉛	以上	以下	以下	以下	—
地金第1種	99.96	0.020	0.015	0.005	—
電気亜鉛	以上	以下	以下	以下	—
地金第2種	99.92	0.035	0.035	0.020	—
蒸溜亜鉛	以上	以下	以下	以下	—
地金第1種	98.5	1.30	0.025	0.40	—
蒸溜亜鉛	以上	以下	以下	以下	—
地金第2種	98.0	1.80	0.10	0.50	—

(a) 使用した地金等から入ってくるもの、Pb・Cd・Fe (b) 或る目的で意識的に加えたもの、Al・Sn・Sb、(c) 再生地金を用いたときに入る望ましくないもの、Cu・Mg 等である。こゝでは (a) と (b) についてのべる。

§12. 鉛

鉛—亜鉛法は勿論、全亜鉛法でも普通は、ドロスが底

に焼付くのを防ぐため鉛を敷くから、亜鉛浴は作業温度に於ける溶解度まで鉛をとかしている。大体1.0~1.4% Pb である。鉛はめつき層の合金層には入らず亜鉛層のみに存在する。めつきの flexibility, 耐蝕性に及ぼす影響は小さいが、それでも特に可撓性を要求する線の場合には、鉛のない電気地金・再蒸溜地金を用い、鉛を敷かずに作業する。亜鉛と共存している鉛には亜鉛が飽和しており、これは普通の作業温度で 2.0% Zn である。含量は少いが鉛中の亜鉛の活量は非常に大きく、そのためこの中に浸漬された鉄との反応は亜鉛浴中と同様におこる。唯反応の速度がより低いだけである。第5圖¹⁶⁾に亜鉛浴中と亜鉛で飽和 (2.0%) した鉛浴中での鉄の侵



第5圖 亜鉛浴中(点線)と亜鉛で飽和した鉛浴中(実線)の鉄損失

蝕量と浸漬時間との関係を示した。浸漬時間が長くなると両浴の侵蝕量の差がずつと少くなる。このように亜鉛で飽和した鉛浴中に浸漬しためつきの組織は素地から順に Γ , δ_1 , ϵ と Fe-Zn 合金層がならび、その上に鉛(亜鉛で飽和)の層が出来ている。つまり鉛—亜鉛法では熔融亜鉛層を通る時間が短いにもかかわらず鉄—亜鉛反応は進行しているわけである。

§13. 鐵

浴中の鉄は鉄と浴との反応生成物である。これはフラックス反応によるものと鉄—亜鉛合金結晶の浴中に浮遊するものから来る。その温度に於ける熔融亜鉛に対する鉄の溶解度を越えると化合物の微粒として浴中に浮遊し浴より重いから次第に下に沈んでドロスを形成する。化合物微粒の存在のために溶解度の測定がむずかしく非常に区々であるが、普通の作業温度で大体 0.01% 程度かと思われる。ドロスをためた作業でも良好な状態では表面の亜鉛中の鉄分を 0.05% 以下におさえることが出来

る。

§ 14. カドミウム

蒸溜地金以下のものを用いるとかなりの量のカドミウムが浴中に存在することになる。Cd は Zn と共晶を作る金属であるため凝固区間をひろげるから、スパングルを大きくする効果がある。しかしめつきの可撓性を下げる(めつき亜鉛層に割れが入り易い)ので 0.5% 以下をねらう。1% までは可撓性に悪影響を与えぬという報告¹⁷⁾もあるが普通はより低濃度でも加工性を害するとされている。過量のカドミウムは再生亜鉛を用いるとか又は底に敷く鉛に再生鉛を用いるとかの場合にその恐れがあるだけである。スパングルを大きくするために意識的に用いるときはアンチモニーと共存させ 0.1~0.3% Cd におさえる。少量の Cd の存在は Fe-Zn 反応に影響しない。

§ 15. 錫

錫は亜鉛と共晶をつくる。共晶点 (7%Zn, 198°C) が低く、亜鉛中の錫の溶解度は極く小さい。凝固区間を非常にひろげるからスパングルを大きくし且つ白色の美しい光沢が得られるので添加金属としてよく用いられる。添加量は 0.3~1.5%, 普通 1% 位である。但し flexibility を多少害すおそれがある。共晶点の組成が Sn に近いことに耐蝕性の点で不安がある。普通の添加量では大気中の腐蝕に対しては心配がないが、常に湿気のある所では長期の試験によると矢張り耐蝕性がおちるとのことである。

§ 16. アンチモニー

錫が高価なので代りに用いる。カドミウムと共存して美しい羊歯状のスパングルを生ずる。添加量は 0.1~0.3% とされているが、カドミウム同様 flexibility を害するので 0.1 以上の添加は浸漬時間の長い場合はその危険のあることを念頭におく必要がある。

§ 17. アルミニウム

添加金属としてのアルミは他のものと違って非常に興味深い。それは鉄-亜鉛反応に直接影響をもち得るからである。Al 添加の目的には (a) めつきの光沢の向上, (b) 合金層発達の阻止の2つがある。Al の添加は 5% 又は 10% Al-Zn 母合金として加えるか、純 Al であれば 10mm 厚位の板の形のもが良い。(a) の光沢の向上のためには浴中の Al% が 0.02% 程度になるようにする。このためには Al の酸化を考慮して、始めには熔融亜鉛の 0.2% の量を加えねばならない。(b) の合金層発達を阻止するためには浴中の Al% が 0.2~0.3

%になるようにする。そのためには始めには亜鉛の 1.5~3.5% 加える。再生地金の浴とか悪い作業で浴中の鉄含量の多い場合には更に多量の Al を加えないと上の濃度にならない。それはこの場合には酸化による損失の他に鉄と結合する分もあるからである。

(a) 浴中に Al が 0.02 (~0.05)% 程度ある場合には、Al が選択的に酸化されて浴表面に生じた Al_2O_3 の薄膜がその後の酸化を防止して、厚い亜鉛の酸化膜の生成を防ぐ。品物の上についてくる亜鉛層も亜鉛やカドミウムの酸化による黄色味を消すので美しい光沢が得られる。Al の添加によつて浴の粘性が低下するわけではないけれど、浴表面の酸化亜鉛の混入が防止されるため一見流動性が向上した形となり、めつきの亜鉛層は薄く均一で平滑になる。ネヂを切つてあるもの等複雑な形状のものに良い。スパングルを大きくするような作業条件のところえ Al が添加されるとスパングルは小さくなる。 Al_2O_3 薄膜で酸化を防止しているような浴では空気による Al の酸化損失は少い。しかし普通の亜鉛めつき用フラックスを用いると、熔融フラックス層中の $ZnCl_2$ と置換反応 $ZnCl_2 + Al \rightarrow AlCl_3 + Zn$ を行い生じた $AlCl_3$ は蒸発して Al 分が失われる。このため Al 添加浴での作業は特別のフラックスを用いるか乾式法で作業する。

(b) 普通のめつき作業条件(温度・浸漬時間)では 0.2~0.3% Al の存在によつて Fe-Zn 合金層の生成が非常によく阻止される。このように合金層の発達を阻止する目的で Al を添加した浴によるめつき作業のことも dry galvanizing, trockene Verzinkung という。普通よく乾式法により合金層が非常に薄くなると紹介されているのはこの意味での乾式で、フラックス作業のところでのべた広義の乾式法の意味ではない。勿論前述のように Al を正しい含量に保つためには湿式法では作業し難い。乾式法フラックス作業でこのような Al 含量の高い浴でめつきする場合には、Al の作用により $FeCl_2$ の Zn による還元作用が止められるから、ドロスを生成しない作業が可能になる。このような場合 Al は主に品物に残つた湿気により失われる。さてこのように合金層をうすくしたものでは合金層の脆さの影響が少くなり flexibility が向上する。

このような合金層発達の阻止された場合の組織を寫眞²¹⁵⁾に示す。

尚浴中の Al 含量は正しくはめつき鉛層中の Al 分析値から判断すべきである。Al 添加浴によるめつきの諸性質についての報告にはいろいろの混乱がある。浴温、

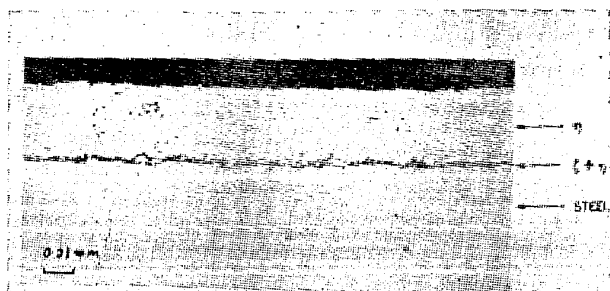


写真2. 0.69oz/ft² アルミニウム添加めつき層
(めつき中の Al は 0.20%)

浸漬時間, 正しい Al 含量, 従つてめつきの組織と性質との関係を見ないと誤りを生ずる. Al 添加浴のための特別のフラックスとしては Spowers のすゝめている 43% ZnCl₂, 26% NaCl, 15% KCl, 16% MgCl₂ 組成のものとか, Taddäus Liban の 6% KF, 15% NH₄Cl 79% ZnCl₂ 等がある. 弗化物添加も余り効果がない³⁰⁾.

めつき層中のこの程度の Al の存在は耐蝕性に影響しない. 殊に白錆生成に対しても心配ない¹⁹⁾.

V. 素 地 の 影 響

鉄鋼素地のめつき組織に及ぼす影響としては, 化学組成の変化によるものと, 品物の形状・表面状態・介在物等いわば物理的性質の差によるものの2つがある.

§ 18. 化学組成

Ⅱでのべたような, めつき作業に於ける浸漬時間よりもずっと長い時間浸漬した時の素地組成の変化による反応状況についての研究がこの問題の基礎になり, いろいろ結果があるが, こゝではめつき作業条件について簡単にのべる. 組成により前述の極大温度が変る

C; 普通のめつき製品は殆んどが低炭素の軟鋼であつて, 線材に高炭素鋼を対象とする場合があり, 更に C% の多いものは鋳物・可鍛鋳鉄の場合に出合う. 一般的にいつて C% の多くなる程侵蝕量が大きくなる. しかしこれは C% のみでなく, C の存在状態即ち組織によつて異なる.

めつき作業に於いては品物の温度が低いから浴中への浸漬時間の長短によつて反応の実際の温度が異なる. 浸漬時間が長ければ有効な反応温度が高く, 短ければ実際上は低い温度の浴に対する結果が得られる. 0.20% C で良好な温度・時間で 0.50% のものをめつきすると, 相の非常に大きな結晶が現われ密着性・可撓性が悪くなる. このような場合も浸漬時間を短くすればうまく行く.

鋳鉄や1%程度の高炭素鋼でセメンタイトがパーライ

トの形で存在する場合に, ピックリング後めつきまでの間に表面が酸化されることによつて, めつきに特有のふくれがおきることがある. これは浴中に浸漬されたとき酸化物とパーライトとの間の反応で CO 又は CO₂ が発生するためにおこるものらしく, 浴中での浸漬時間を長くして浴中でガス発生をすっかり終らせてから品物を出すようにすれば防止出来る.

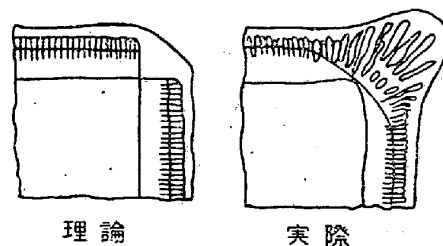
Si; 鋼の場合 Si の多少の増加はめつきの密着性をよくするとされているが, 0.15% も存在するとめつき面をあらす. このときは相の大きな結晶が出来表面をあらくするが, その上に薄い亜鉛層が存在し得るので荒れてはいるが光沢は余り失われない.

P; 薄板では普通 0.03% P 以下におさえるが P の存在は pack roll を容易にしめつきの密着性をよくするから, 転炉鋼で存在する 0.10% までなら許せる.

S; S は板では 0.05% 以上程度におさえる²⁰⁾.

§ 19. 物理性その他

(a) 形状 合金層は素地表面に垂直に発達するから, 角・ふちでは反応は特異性を示す第6圖に示したように



第6圖 ふちに於けるめつき (圖式的)

かどの部分では合金層がちみつになれないので侵蝕速度が大となり, めつき厚さとしてはかどの部分の方が厚くなる. このようなかどに於いて反応速度が大きいということはめつき作業に大きな影響をもつ. 例えばピックリングで表面を非常に荒らした場合, 短い浸漬時間では凸部も存在するが, 浸漬時間が少し長くなると凸部は失われて素地面が平らになる. この分だけロスが出るわけである. 侵蝕速度の測定等の実験は平らな面を用いなければならず, 丸棒のようなものを用いてはならないのは以上の意味によるものである.

(b) 介在物等 薄板の場合によく見られる欠陥に blister (ふくれ) と seams (線状に分布した細かいふくれ) がある. ふくれには大きなものから小さなものまであるが, これは素地に存在する非金属介在物及び内部の熔着していないブローホールに原因する. ピックリング時に吸収された水素にもとずいてこのような欠陥がおき

る。従つてふくれはリムド鋼に多い。seamの方は表面のブローホールによるもので従つてリムド鋼ではまれで、セミキルド又はキルド鋼の場合に限られる²¹⁾。

尙めつき中放出される水素によりやけ 'grey sheet' を生ずる。

VI. めつき作業

§ 20. 作業温度と浸漬時間

熔融亜鉛めつきに於いては浴の温度と浸漬時間が基本的な要素である。

(a) 亜鉛層への影響 めつきの亜鉛層はその厚さ、可撓性、外観の3つが問題となる。まず浴の温度が高い方が流動性が良くなるから合金層上に引張られて附着してくる亜鉛層は平滑で薄くなる。しかし温度が高くなると酸化亜鉛が浴に混入し、厚く発達した合金層の結晶が浴中に離れて浴の粘性を増し、又合金層が平滑でなくなるので附着する亜鉛層が平滑でなく厚くなる。以上は品物を浴から引上げる速度を同一としたときのことで引上げ速度が速くなる程薄くなる。又一方亜鉛の融点より僅かに高い程度の低い温度の浴でめつきすると過剰に厚い不均一な見ばえの悪いめつきになる。これらの問題は Al の添加、予熱、めつき後の冷却速度をかえることによつて制御出来るから出来るだけ低い温度で作業する。作業温度は一応の標準を 450°C とするが、低い温度から出発して少しずつ温度をあげて行き最初に良好なめつきの出来た温度を以て作業温度とする。尙温度計の読みは熱電対の先端附近の温度を示すだけであるからいろいろの作業条件の下での浴の温度分布を求め、この分布の判つた上で代表的な読みを与える都合の良い位置に熱電対をおく。

亜鉛層の可撓性は浴中の混合金属により影響される。カドミウムが一番問題になる。錫・アンチモンはむしろ合金層に影響するので浸漬時間が短ければ問題は割合少ない。

外観で一番問題になるのは現在 Sheet の取引価値を左右するスバンクル生成の問題である。美しいスバンクルのあるということは別に良いめつきを意味しないのであるが主に美観から問題にされる。しかし最近のように亜鉛めつき鋼板に塗装するということになるとスバンクルのよく発達したものはそれだけ表面に凹凸があることになるので、むしろスバンクルの小さい事が好まれる。スバンクルを発達させるためには添加金属を用い冷却方法を考える。

(b) 合金層への影響 めつきの場合の浸漬時間は一

般に短いから、同一温度の浴に対しても浸漬時間の長短により合金層の発達の違いが大きい。浸漬時間が短ければ実際には低い温度に相当する合金層生成を示し、浸漬時間が長くなれば品物表面の温度が高くなり粗い結晶の厚い合金層が出来る。又合金層の厚さには多少とも浴から取出された後の冷却速度も関係する。

低炭素鋼の場合温度が高くなると、それだけ浸漬時間を短くしても靱性のある δ_1 相の厚さがへり、脆い ϵ 相が粗大に発達するようになり、可撓性を害するから、高い温度で短時間の作業を行うより、低い温度で多少長く浸漬した方がよい。

(c) ドロス生成 浴中に於ける品物の表面温度が高くなると合金層の上端の結晶は離れて浴中を浮遊する。これは素地の組成 (C% についていえば概略、鋼では C% が大きくなる程結晶間隙が大きくなつてこれがおこり易い)、品物の形状 (角とか凸部でおこり易い) 等や、浴の攪拌等多くの条件が関係してくる。多くのめつき作業に當つてめつき層中の化合物より多くの化合物が生成されている。この浮遊した結晶は底に沈んでそこで大きくなる。実際作業に於けるドロスは多くがフラックス中の FeCl_2 が亜鉛により還元されて生ずるものであるが上述の品物の合金層から離れたものもある。めつき槽の底に鉛があれば、こうして出来たドロスは鉛の上にたまる。この量が余り多くなると作業に障害をおこすから普通 1 週間に 1 度位の間隔でくみとる。浴は機械的又は対流によつて攪拌されるので時にはこのような化合物のかなり大きな粒がめつきにまき込まれて肌を荒すこともある。このようなドロスめつきは温度を上げすぎたときに多いが、適当な温度の浴でも浸漬時間が長すぎればおこり得る。又もし浴を過熱すると熔融亜鉛中への鉄の溶解度が増し存在した化合物の一部が溶ける。この浴を普通の温度に下げても再析出した化合物は直ちに沈下せず、ドロスめつきをおこす可能性がある。このような場合とか、ドロスの汲みとり作業を行つた直後には、亜鉛の融点直上まで浴温を下げ長時間待つて化合物が完全に沈下してから加熱してめつき作業を行うようにする。

§ 21. 亜鉛損失

熔融亜鉛めつきの最大の欠点は亜鉛の損失の大きいことである。これはドロス、アス (zinc ash)、浮滓 (sal ammoniac slag) 生成によるものである。実際に汲み上げられるドロスは亜鉛・鉛を混入するから、我国のものでは 2~3% Fe, 2% Pb 程度の鉛の高いものである。アスは浴表面に出来、酸化亜鉛と金属亜鉛、塩化物等からなる。浮滓は作用のおとろえた湿式フラックスで

塩基性酸化亜鉛を主としこれに金属亜鉛が混入している。使用した亜鉛の 20~50% 或いはそれ以上がこれ等の形で失われる。もつともこういう損失量を使用地金に比べて表現すると、厚めつきと薄めつきの場合とで当然前者が少い数字となる。重量と表面積との比が余りちがわな物同志の場合には製品 t 当りの損失量を比較する方がよい。

我国の作業は特にドロス量が多い。この点の改良から先ず手をつけるべきであろう。ドロスは再生地金をつくるために、アスや浮滓は塩化亜鉛や亜鉛華の製造のために売れる。浮滓より金属亜鉛の回収について相良氏の研究²³⁾がある。

§ 22. めつき槽

熔融亜鉛めつき槽は低炭素鋼を主に熔接して作る。なるべく低炭素のものが寿命が長いとするのが普通である。これは板の場合の仕上ロール材についても大体同じである。めつき槽の大きさは製品の大きさによるのほかドロスを沈めておくだけの深さと側面において十分な加熱面積をもたねばならぬこと等から決められる。槽中の亜鉛量は作業速度の最大時でも品物による冷却で温度の偏りが余り大きくならぬよう充分多くする。1時間1tの品物を処理するには20tの亜鉛が入る程度が良いとされている。めつき槽の加熱方式にはいろいろありいずれであつても設計がよければ均一に加熱出来る。ドロスの攪拌を防ぐため底からの加熱をさける。槽に直接焰が当たらないようにする。普通の作業温度ではめつき槽の亜鉛にふれる部分は相の保護作用のため侵蝕は少い。めつき浴を凝固、再加熱するとこの合金層をはがしてしまふから、仕事のないときでも余り頻りに浴を凝固させてしまふことはよくない。めつき槽の寿命は我国では普通1年とされているが均一に侵蝕されて使えなくなるのではなくて局部的な欠陥によるものであり修理して再使用出来ることが多い。アンモニアの多いフラックスによる侵蝕は亜鉛によるものよりずっと大きく²⁴⁾このためフラックスボックスの材料はよりひんぱんに取りかえる。

VII. 後処理及び試験

§ 23. 後 處 理

ここで後処理と称したものは普通には製品となつてゐるものの性質向上のために行う操作と塗装のための前処理とを含むものである。前者としては合金層の δ_1 相を発達させて可撓性を向上させるために行うガルバニールンクと白錆防止のための浸漬処理について略述する。

(a) ガルバニールンク (Galvannealing) ガルバニ

ールンクといつてめつき後短時間の焼鈍を行うことによつて合金層中の δ_1 相を発達させて、可撓性の向上をはかる方法がある。薄板及び線材で行われることがある。加熱時間はめつき温度又はそれ以上で焼鈍時間は δ_1 相を充分発達させる程度(数分以内)である²⁴⁾。この処理を行うと亜鉛層が合金層に変わるから、表面は光沢のないものになるが、靱性に富んだ δ_1 相の発達と各相間の鉄含量が次第に変化して層間の結合が強くなつてゐるため可撓性・密着性のよいものが得られる。又普通のものより良好な塗装下地を与える。

薄板についての実施例²⁵⁾によるとまず 470~500°C の温度で低速でめつきを行う。これは例の侵蝕極大温度直上をねらつたものでこれによつてくれない δ_1 層だけの合金層をもつめつきをつくる。浴を出たところで焰帯を通つて焼鈍炉に入り 650°C (厚めつきではそれ以上) に加熱され、炉を出て空冷される。線の一例では 8m 長のめつき槽で 350g/m² 程度めつきし、9m 長のマツフル炉で 670°C、15 秒焼鈍する。

(b) クロム酸塩溶液処理 亜鉛めつき製品が貯蔵中などに発生する白錆 (white rust) を防止するためにはクロム酸塩溶液による浸漬処理がすゝめられる。熔融めつき製品では特に光輝浸漬の必要はないから Gilbert & Hadden¹⁹⁾ がめつき作業のすぐあとで行うようにすゝめてゐる、ろすい硫酸酸性の 1% 重クロム酸ソーダ溶液に常温で 15 秒浸漬する程度の処理を行えば、自錆生成に対する抵抗性が充分になる。この程度の処理であれば水洗すれば黄色味を帯びない。H. Bablik 等²⁶⁾ ののべてゐる条件も同様のもので次の通りである。

1. $\left. \begin{array}{l} K_2Cr_2O_7 \quad 10g/l \\ conc \ H_2SO_4 \quad 0.033cc/l \end{array} \right\} 30 \text{ 秒}, 40^\circ C$
2. 0.07% $K_2Cr_2O_7$ 30 秒, 65°C

(c) 塗装のための Vinyl Metal Conditioner 普通の亜鉛めつき面は長期の大気曝露の後でない塗装のための良い下地を呈しない。磷酸塩処理を行うことも良いが、更に簡単には適当な Vinyl Metal Conditioner (又は Wash Primer) を用いればよい。その一例としては U.S. Gov. Spec. MIL-P-15328 を参照されるが良い²⁷⁾。

§ 24. めつき試験

熔融亜鉛めつき製品の試験には、めつきが変形・加工に際して割れ、はがれることに対する機械的試験と、耐蝕性に対する判断としての化学的試験とがある。亜鉛めつき製品に対する試験方法は JIS H0401 (1950)* に規

* 1953 年一部改訂。

定されている。

(a) 機械的試験 現在亜鉛めつき鋼板の規格 JIS G 3302 (1952) では薄板のめつき試験としては曲げ試験を規定している (第 4 表)。輸出鉄線規格ではめつきの機械的試験としては巻付試験を定めている (第 6 表)。

第 4 表 亜鉛めつき鋼板の曲げ試験
JIS G3302 (1952)

亜鉛の標準附着量 g/m ² (oz/ft ²)	曲げ角度	内側半径
305 (1.00) 以下	180°	厚さの 2 倍
305 (1.00) をこえ 534 (1.75) 以下	180°	厚さの 3 倍
534 (1.75) をこえるもの	180°	厚さの 4 倍

備考 曲げ試験片は厚さ原厚、幅 75~125mm 長さ適宜のものを用いる。

(b) 化学的試験 均一な亜鉛めつきの普通の用途に対する耐蝕性は純度等に余り関係せず結局合金層を含めてのめつき附着量 (厚さ) によることになっているから加速した腐蝕試験のようなものは行わず、めつきの附着量と均一性に対する試験が主になっている。

(i) 附着量試験 亜鉛めつきの附着量は g/m² 又は oz/ft² (1oz/ft² = 305g/m²) で示される。そして薄板 (sheet) に限り板の両面の附着量をもつて示す (即ち薄板のめつきの厚さは同じ附着量の例えば線の大体半分である)。附着量試験には非破壊試験である直接重量法と破壊試験である塩化アンチモン法とが採用されている。

直接重量法は薄板、圧延鋼材その他に適用され、めつき前後の重量増加を表面積 (薄板では片面の面積) で除して求める。製品全体の平均附着量である。

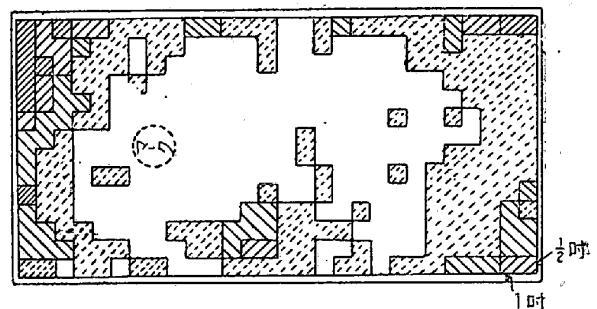
破壊試験によつて附着量を求める方法には種々ある²⁸⁾が、短時間で行えてしかも割合に精度が高いことで、濃塩酸に素地の酸蝕に対する抑制剤として塩化アンチモンを加えた試験液によつてめつきをはがす方法が現在世界的に採用されている。この方法では附着量として求められるものの中に合金層中の Fe 分 (普通合金層の 7%) が入ってくる。薄板の場合は 1 枚の板から対角線上中央

第 5 表 亜鉛めつき鋼板の附着量 JIS G3302 (1952)

標準附着量	亜鉛の標準附着量 g/m ² (oz/ft ²)											
最小附着量	183 (0.60)	214 (0.70)	244 (0.80)	305 (1.00)	381 (1.25)	458 (1.50)	534 (1.75)	610 (2.00)				
最小重量法 (直接法)	137 (0.45)	168 (0.55)	198 (0.65)	244 (0.80)	305 (1.00)	381 (1.25)	458 (1.50)	534 (1.75)				
最小塩化アンチモン法	122 (0.40)	153 (0.50)	183 (0.60)	214 (0.70)	275 (0.90)	351 (1.15)	427 (1.40)	504 (1.65)				
最小塩化アンチモン法	107 (0.35)	137 (0.45)	153 (0.50)	183 (0.60)	244 (0.80)	305 (1.00)	366 (1.20)	427 (1.40)				

と両隅近くから 57.2mm (2.25 インチ) 平方の試験片をとる。この特殊な寸法はこの大きさの試験片についてめつきをはがした時の重量差をグラムで表わした数値がそのまま薄板の場合の附着量を oz/ft² 単位で表わしたものとなるからである。こうして得られた 3 枚の試験片の附着量によつて薄板の附着量を表わすには、3 つの値の平均値による三点法と最小値による最小点法とがある。直接重量法による板全体の平均の附着量と塩化アンチモン法による値をくらべると、直接法、三点法、最小点法の順に数値が小さくなる。最小の附着量を与えるものは 3 試験片の内中央のものであるのが普通である。これらのことは薄板のめつきでも周辺が厚く中央が薄いことによるものである。薄めつき板についての附着量分布の一例を第 7 図に示した。第 5 表に亜鉛めつき鋼板の附着量の規格を示す。例えば公称 1.0oz/ft² の板はその大部分の面積をしめ実際にその板の寿命を決める最小点法の附着量値が 0.6oz/ft² で合格であることは記憶されてよい。

150~200 g/m² 115~130 g/m² 105 g/m² 以下
130~150 g/m² 105~115 g/m²



第 7 図 亜鉛めつき鋼板のめつき分布の一例
(3' x 6') 片面の附着量 g/m²

(ii) 均一性試験 めつきの均一性の試験は普通にタソバン試験と呼ばれ、硫酸銅水溶液による浸漬試験によつて行ふ。遊離硫酸を中和した硫酸銅水溶液に 17.0~19.0°C で試験片を 1 分間浸漬する。銅と置換して亜鉛がとける。取り出してめつき上の黒褐色析出物 (53~64 %Cu) をぬぐいとる。これを繰返してめつきの一番薄

い分部が溶けて下地の鉄が露出すれば密着性の赤い輝いた銅が析出する。この密着銅の析出するまでの回数（析出のおきた浸漬は回数に入らない）の多少によつて均一性の判断とする。この試験は操作の簡単のために古くから行われており、亜鉛めっきの試験というと先ずタンペンということになる。もともとこれは厚さの判断に使うことを当初の目的としたが、亜鉛層と合金層の溶解速度が非常にちがうために均一性の試験として残されているものである。各相に於ける溶解速度は H. Bablik等²⁶⁾の新しい研究によれば、1分間浸漬当り

- η相 約 60~80 g/m²
- ε相 約 30 g/m²
- δ₁相 約 20 g/m²

である。このように溶解速度に差があるから、例えば品物の角、ふち等ではめっきは厚くなっているが合金層がちみつでない（第6圖）から、かえつてこの試験の結果ではこゝが薄いという結果になる。このように硫酸銅試験は厚さの判断にならないことは勿論均一性の判断としても兎角の問題を含むものである。線のように作業上から比較的に均一性の保証されるものではこの試験の価値は少い。尙この試験は原則として新品に対して行うもの

で、古くなつたものは2% H₂SO₄、15秒の浸漬（JIS）で表面被膜を除いてから行う。更に終止点の判断がむずかしいので JIS には細かく規定されている。めつきとしては合金層のうすい、亜鉛層の厚いものの方が望ましい（主として機械的性質から、多少は耐蝕性の上からも）のであるからこの試験の数値の高いことが必ずしも良い品質を意味するものでないことは銘記されねばならない。

(iii) アルカリ試験 我国の規格の、それも線のみに対してこの試験が行われる。これは熱アルカリ溶液に亜鉛層はよく耐えるが合金層は溶解速度が大きいという、硫酸銅試験液と逆の傾向を利用して、なるべく純度の高い亜鉛層の厚いもの程良いとするものである。これは特に可撓性を必要とする線材について良いねらいであるが機械的試験に合格するものであれば、合金層の耐蝕性は亜鉛層のそれにくらべてこの試験の結果程に劣るものでないということと、少し厚いめつきに対しては試験時間が長くなるという欠点をもっている。（第6表）

VIII. 新しいめつき作業工程

こゝでは現在の薄板のめつき法に代るべき cold strip の連続法及びその一種で特殊なめつき方法である Sen-

第6表 輸出鐵線規格 JIS G 3527 (1951)

直径番号 B.W.G.	直径 mm	A 種						B 種			C 種		
		亜鉛メッキ 附着重量 oz/ft ²	硫酸銅試験 浸漬回数		アルカリ 試験 分	巻付試験 標準徑 の倍數	亜鉛メッキ 附着重量 oz/ft ²	硫酸銅試験 浸漬回数		亜鉛メッキ 附着重量 oz/ft ²	硫酸銅試験 浸漬回数		
			1分	30秒				1分	30秒		1分	30秒	
#5 および #5 より太 いもの	5.58以上	0.80以上	4以上		200以上	20	6以上	0.50以上	3以上		0.30以上	2以上	
#6	5.15	0.80	4		200	20	6	0.50	3		0.30	2	
#7	4.75	0.80	4		200	18	6	0.50	3	1以上	0.25	1	
#8	4.19	0.80	4		200	18	6	0.50	3	1	0.25	1	
#9	3.75	0.80	4		200	18	6	0.50	3	1	0.25	1	
#10	3.40	0.75	4		180	16	6	0.45	2	1	0.20	1	
#11	3.04	0.75	4		180	16	6	0.45	2	1	0.20	1	
#12	2.76	0.75	4		180	16	6	0.45	2	1	0.20	1	
#13	2.41	0.60	3		150	14	6	0.40	2		0.20	1	
#14	2.10	0.60	3		150	14	6	0.40	2		0.20	1	
#15	1.82	0.50	2	1以上	120	14	6	0.30	1	1	0.15	1以上	
#16	1.65	0.50	2	1	120	14	6	0.30	1	1	0.15	1	
#17	1.47	0.40	2		100	12	6	0.25	1		0.15	1	
#18	1.24	0.40	2		100	12	6	0.25	1		0.15	1	
#19	1.06	0.35	1	1	80	12	6	0.25	1		0.15	1	
#20	0.88	0.35	1	1	80	12	6	0.25	1		0.15	1	
#21 および #21 より細 いもの	0.81より 細いもの	0.25	1		50	8	6	0.20			0.10		

- 備考 1. #21 および #21 より細いものについてはB種では硫酸銅試験、C種では附着重量試験および硫酸銅試験を行わない。
2. 中間番号については細番号の値を用いるものとする。

dzimir 法、線の厚めつき法としての Charcoal wipe 法及び線の特殊めつき法としての Crapo 法について簡単にのべる。

§ 25. Cold strip の連続法

現在の我国の薄板のめつき作業速度は大体 BWG #24 で 16~30ft/min; #28 で 30~40ft/min, 鉛一亜鉛方式の中ロール形式のもので #31 で 80~90ft/min 程度である。外国の全亜鉛中ロールのものではもう一廻り大きくなっている。現在のところ我国の cold strip は主に普通の大きさに切つて、pack roll したものと同様にめつきしているが、こういう single sheet のめつきでは板の周辺、端に亜鉛の溜りが出来て不経済であること、板と板との送りの間隔が 1~3ft はどうして空くという作業速度上の不利がある。それで strip coil をそのままめつきする方法がとられる。この方式では良好な作業が出来れば 400ft/min というような高速度が得られ、しかも板の間の空隙による損失もなくなる。この方式には coil 1 個ずつ別々にめつきする半連続法と、末端を次のコイルに溶接して行う連続法とある。前者ではコイルの終りの方に相当長い距離のめつきの薄い部分が出来損失となるが、後者では spot-weld するために遊び時間を設けねばならないから設備がそれだけ複雑になる。cold strip は普通ピッキングを要しないが行うとすれば塩酸で行う。更に冷間圧延のためのグリースを除去するためアルカリ洗浄等の必要がある。普通の薄板作業との差の大きなものの一つとして、仕上ロールを出てから垂直に 15~18ft トラベルさせ、滑車を経て冷却コンベヤーにいたることである。全長が 200~250ft 位になる。

§ 26. Sendzimir 法

これはポーランド人 T. Sendzimir の発明で米国特許 2,110,893 は 1938 年にとられて特許権は ARM-CO がもっている。cold strip の連続めつき法であるが溶融めつきの問題点であるピッキングとフラックス作業を採用しない画期的方法である。製品の特長はめつきの可撓性が極めて秀れており深絞り加工が可能であること、めつきの厚さが均一である(厚さ変化は 10%以下)こと、めつき外観が非常に美しいことである。

コイルからほぐされたストリップは先ず予熱酸化炉に入る。こゝで表面の油脂残査が酸化除去され、且つストリップ表面に薄い酸化膜を生ぜしめる。酸化炉の終端では 450~650°C に予熱されて次の還元焼鈍炉に入る。こゝはクラックしたアンモニア雰囲気中で、850°C、2分程度、この水素により前述の酸化膜を還元する。この還元

によつて生じた活性の鉄の存在がこの方法の主眼である。この還元雰囲気のまま冷却室に入つてそのままめつき浴に入る。浴に入る直前のストリップの温度は浴温より 50~150°C 高い程度まで冷却される。めつき槽は電熱方式のもので、浴は 1% Sn, 0.15% Al の合金浴である。Al 添加によつて合金層の発達を阻止され、且つ結晶が連続的でなく離ればなれになる(写真 3)。このこと、前述の活性な鉄の存在による密着性の向上とで非常に可撓性がよくなる。めつき附着量は 0.6~1.75 oz/ft², 速度は 150~200ft/min. 我国では八幡製鉄戸畑工場で行つている。

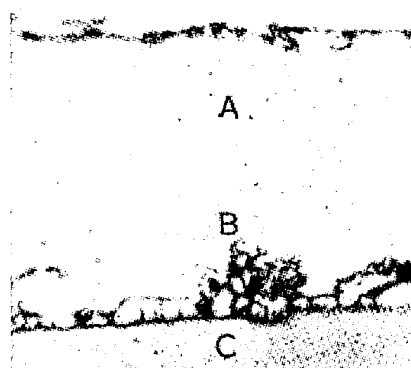


写真 3 Sendzimir 法によるめつきの組織

A: η , B: δ_1 , C: steel

§ 27. Charcoal wipe

特に可撓性を重んずる線材について、厚めつきの絞り作業を我国では塩化亜鉛を用いて行つている。これは生ずる塩基性塩・酸化亜鉛等と塩化亜鉛によつて固いセメント様のものが生ずるのを利用している。塩化亜鉛しぼりは我国独得の作業のようである。これでは余り厚いものが出来ない。外国では以前は獣脂を加えた 15~20cm 厚の砂層によるしぼりを行つたが今では木炭粉による Charcoal wipe が広く行われている。およそこのように出口亜鉛浴上に固形物を敷いてしぼる方法では線は浴から垂直に出す。Charcoal wipe では約 15cm 厚の木炭の層をおき、これは水又は獣脂でしめらせておく。この上に別の木炭層(約 10cm)をおいたもので行う。木炭粒の粒度とゴミを完全に除いておくことが大切である。浴を出た線は 5m 垂直にトラベルさせて反転滑車にいたる。引張りの機構がなめらかでなく動揺すると、結節状のめつきになる。我国の業界でもいろいろと試みている模様であるがやつてみると存外にむずかしいものらしい。

§ 28. Crapo 法

これも酸によるピッキング及び塩化物フラックス作業を行わないで可撻性のあるめつきを行う方法である。

700~800°C の鉛浴を通つて、この出口に、60%KON-20%NaCl-20%Na₂CO₃ からなる滲炭窒化塩浴を設け、この温度 650~720°C に保つたものの中を約 15 秒通す。この塩浴処理によつて滲炭窒化と同時にデスクレーンが行われる。線についてくる塩を除くため酸浴を極く短時間通す(水素吸収をおこさぬ程度)。めつきは可撻性に有害な、Cd, Pb, Sb を含まない純亜鉛浴で行う。滲炭窒化を行う塩浴には他の組成のものもあるし、マツフル炉で炭酸アンモンの分解ガス等のガスによつても良い。素地表面のこの処理による変化のために特異な合金層が出来て、これにより良好な密着性が得られる。

この方法によるめつきで 350g/m² 程度の厚めつきで可撻性の優れたものが出る。めつきの 1/10~1/15 が合金層である。

参 考 文 献

I) H. Bablik, Galvanizing (Hot-Dip) 3rd Ed. (1950) John Wiley & Son, Inc.
 II) J. R. Daesen, Galvanizing Handbook (1946) Reinhold Publishing Corp.
 III) The Making, Shaping & Treating of Steel, 6th Ed. (1951), U. S. Steel Co., pp. 931~964

引 用 文 献

1) 中島龍一: 亜鉛鉄板, (1951), 科学世紀社
 小川芳樹: 金属表面処理, (1952), 修教社, pp. 161~192
 伊藤祐吉: 亜鉛鍍金鉄板の製造 (興國鋼線索 KK プリント)
 三好 泉: 亜鉛メッキ概説 (1952) (新三菱重工パンフレット)
 美馬善文: 金属 20, 9 号等
 青谷・小林: 金属表面技術 4, (1953), 171
 武井 武: 日本金属学会分科会報告 V-B, pp. 82~87
 勝山隆善: 日本钢管技研報告, 第 459, 460 号 (1949)
 2) 小川芳樹編, 金属表面処理, pp. 166~173
 3) J. Schramm, Z. Metallkde. 30, (1938), 131
 4) J. Schramm, Z. Metallkde. 29, (1937), 222

5) H. Bablik, Korr.u. Metallsch. 13, (1937), 248.
 H. Grubitsch u. F. Brückner, Korr.u. Metallsch. 13, (1937), 254
 6) E. Scheil u. H. Wurst, Z. Metallkde 29, (1937), 224.
 7) E. J. Daniels, J. Inst. Metals 46, (1931), 81
 8) III p. 938
 9) H. Bablik, Metal Finishing 38, (1940), 436, 530, 585, 632
 10) III p. 939
 11) 中岡敏雄: 金属表面技術 4, (1953), 165
 12) 多賀谷, 足立, 河口, 林: 鐵と鋼, 38年 (1952), No.11, 18
 13) I p. 143
 14) I p. 152
 15) W.H. Spowers Jr., Steel 119 (1946) Oct. 7, 134
 16) I p. 420
 17) W.L. Hall & L. Kenworthy, Sheet Metal Ind., 24, (1947) Apr
 18) III p. 940
 19) P.T. Gilbert & S.E. Hadden, J. Inst. Metals 78, (1950), 47
 20) III p. 943
 21) III p. 953
 22) 相良 學: 九州工大報告, 第 3 号 (1953) 1
 23) E.J. Daniels, J. Inst. Metals 49, (1932), 169
 24) II pp. 79~89
 25) I p. 447
 26) H. Bablik, F. Götzl u. E. Nell, Metalloberfläche 7, (1953), A66
 27) Corrosion 9, (1953) 173; 防蝕技術資料 2, (1953), No.6
 28) 小川・久松: 金属表面技術 1, (1950), No.5・6, 25
 29) 久松・菅野: 生産研究 4, (1952), 14
 30) H. Bablik, F. Götzl u. R. Kuhaczha, Werks. u. Korr. 4, (1953), 121