

技術資料

UDC 669.148.65.058 : 669.5

溶融亜鉛めつき鋼板の現状と将来*

大部 操**・麻川 健一**・田野 和広**

Present Status and Future Aspect of Hot Dip Galvanized Steel Sheet

Misao OHBU, Kenichi ASAKAWA, and Kazuhiyo TANO

1. ま え が き

亜鉛による鋼板の溶融めつきが古くから行なわれてきたのは、亜鉛が腐食環境中で表面に耐食性のすぐれた皮膜を形成し内部を保護するとともに、鉄に対して Galvanic Protection による防食作用を持つており、比較的安価な金属でめつきがしやすく、しかもめつきすることにより美しい表面が得られやすいためである。この亜鉛めつき鋼板はかつてはトタンと呼ばれ、主として屋根板、側壁、雨樋などの建築用材、あるいは、バケツ、洗い桶など比較的簡単な容器の材料として用いられてきた。しかし近年、鋼板の錆びやすい欠点をカバーする亜鉛めつきの耐食性が再認識されるとともに、溶融亜鉛めつき鋼板自体の品質向上や、公害、省力化対策を目標とした分野への利用などがあいまつて、従来にも増して用途が多くなつてきた。

そこで溶融亜鉛めつき鋼板の現在の製造法および特性の見直しを計り、問題点を探りながら将来の方向を考えてみることにした。

1.1 現行の各種めつき方法およびその設備の概要

最近の溶融亜鉛めつき鋼板の品質向上の大きな理由として、まず製造法の改善あるいは新しい方式によるめつきが挙げられる。溶融亜鉛めつき鋼板の製造工程は

原板→めつき前処理→めつき→後処理→成品

よりなつているが、このうち新方式の採用もしくは改善が行なわれているのは、主としてめつき以前の工程が対象となつている。これは製品の品質的な要求のほかに、経済性、省力化、生産性向上のための設備の大型化と高速化が要求されるようになったためである。この傾向の顕著な例として、原板に帯鋼が用いられるようになったため従来のめつき専業メーカーに代わつて、原板製造メーカーが直接自工場で多量連続めつきするようになり、より安価でしかも品質的にも安定して均一な製品が得られるようになった。

現在行なわれている代表的な連続溶融亜鉛めつきライ

ンを図1に示す¹⁾。これらを大別するとライン内焼鈍方式とライン外焼鈍方式とがある。従来の溶融亜鉛めつきではめつき前処理としてフラックス (Flux) 処理が行なわれてきたが、前述のライン内焼鈍方式によれば還元雰囲気中で焼鈍と被めつき面の活性化を行なうため Flux が不要となる。

図1の No 1 の代表例が Sendzimir 法であり、生産性が高く、めつき密着性のよいものが得やすいという点から、現在最も多く採用されている。本法の特徴は、前述のライン内焼鈍のほか、最初の工程で未焼鈍の冷延鋼板に付着している圧延油を酸化炉中で約 450°C に加熱して、酸化燃焼除去することである。このとき鋼板表面は薄く酸化されるので、その後還元することによりめつきに適した活性化表面となる訳であるが、この表面酸化工程の利点は鋼板が予熱されるほかに、鋼板表面の黒度を大きくするため還元焼鈍に必要な鋼板温度上昇速度を高めることである。最近ではラインスピードを上げるためのネックとなつている鋼板の温度上昇を速めるため、Sendzimir 法の酸化炉に相当する部分を改良して、表面汚れの除去と同時に加熱速度を上げ、しかも過酸化にならないように (過酸化になると後工程での還元が不十分となつて、めつき密着性が劣化する) 雰囲気調整を行ない、外気に触れずに直接還元炉に導びく方式 (New Flame Heater あるいは無酸化炉) が採用されてきた。またこの方式によれば酸化が弱いので還元炉雰囲気中の H₂ 濃度を下げることができ、実績としては 5% 程度まで低めることが可能となつた。このようにして還元焼鈍された鋼板は、その機械的性質をそこなわないような適当な Heating Cycle に従つてめつき浴温にほぼ等しくなるまで冷却されて、外気に触れないままめつき浴に導かれる。

図1の No 2 の代表例は U. S. Steel 社で採用されている方式で、原板の脱脂浄化を電解法で行なう方法であり、以後の工程は Sendzimir 法と同様である。

* 昭和48年10月1日受付 (依頼技術資料)

** 新日本製鉄(株)八幡技術研究所

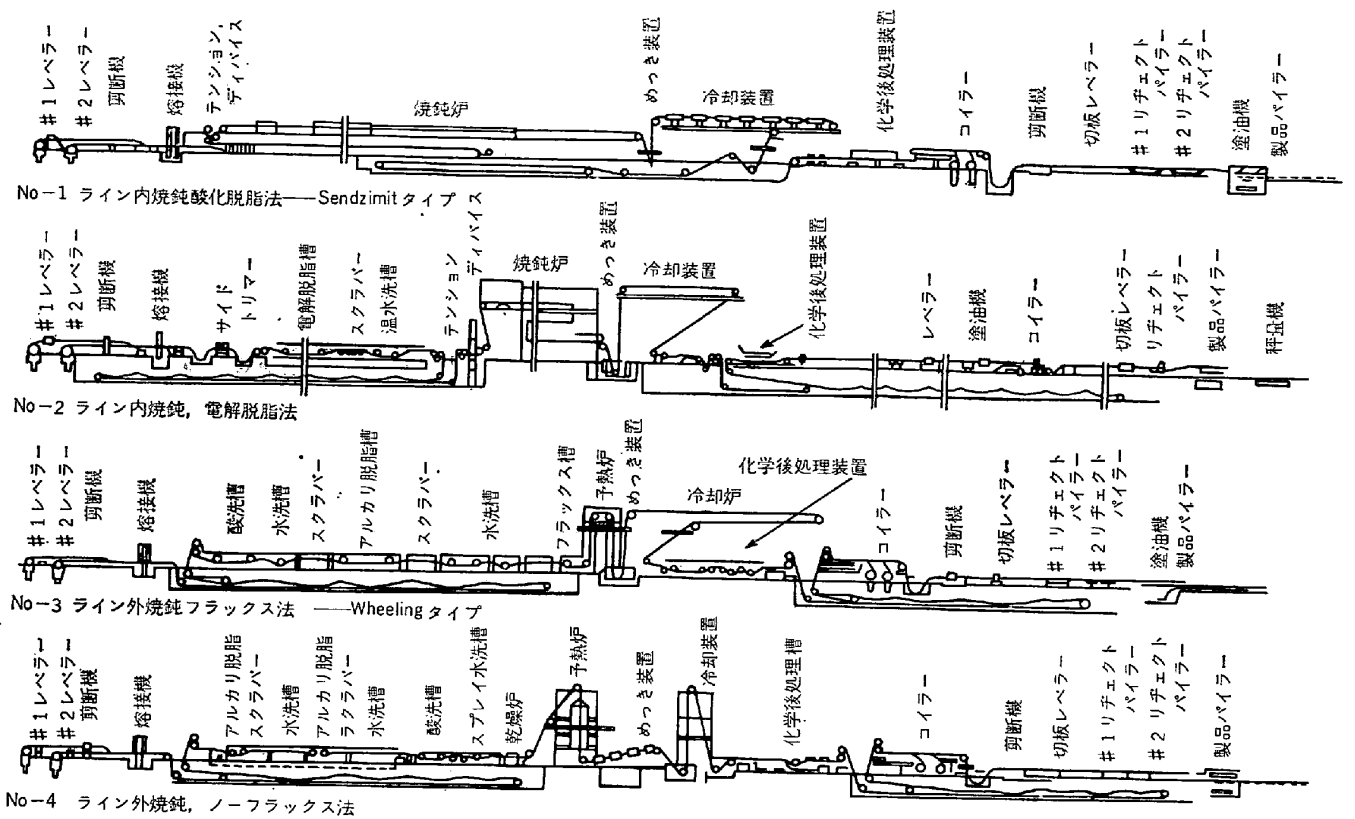


図1 代表的連続亜鉛めつきライン

No 3 の方式はあらかじめ焼鈍した冷延鋼板を用いてめつきするライン外焼鈍タイプで、その代表例がクックノートマン (Cook Norteman) 法あるいはホイーリング (Wheeling) 法といわれるものであり、わが国では日新製鋼がこれと類似の方式を採用している。しかし最近では本法によるめつきラインの新設はあまり行なわれていない。この方法は、脱脂、酸洗などにより表面清浄を行ない、ついで Flux 溶液を塗布し 200~250°C に加熱乾燥してめつき浴に導びく、いわゆる乾式法 (Dry Flux Process) によるめつき法である。この方法ではめつき時に生成する合金層を抑制するためにめつき浴中に添加される Al が、Flux として浴に持ちこまれる塩化物と作用して $AlCl_3$ となつて消耗し、浴中に均一に分布しにくくなるのを防ぐため、めつき浴が誘導加熱によつて攪拌される、セラミックポット (Ceramic Pot) を採用している。この Ceramic Pot の代表的なものは図2に示すようなものである²⁾。これは上記効果のほか一般に用いられている鉄製のめつき釜と溶融亜鉛の反応によつて生じるドロス (Dross) の堆積を攪拌によつて防ぐという利点があるので、近年他のめつき方式にも採用されるようになってきた。

No 4 の代表例は Bethlehem 社, Armco 社, Steel Co. of Canada 社, 日新製鋼などで採用されているセラス (Selas) タイプである。この方式にはめつき原板

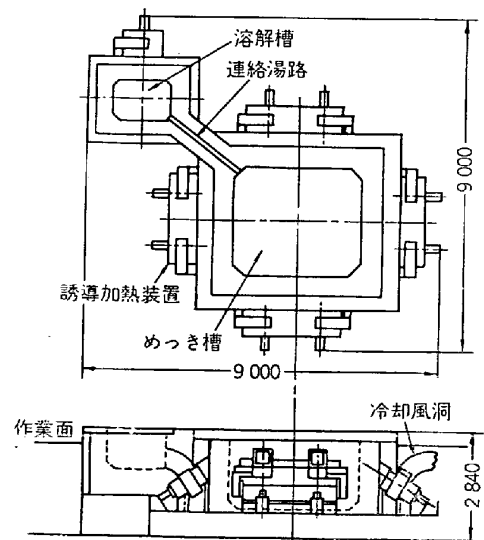


図2 セラミックポットの概略図

として未焼鈍板と焼鈍板を用いるふたつの形式がある。本法の特徴は Sendzimir 法あるいはその改良法では横型の酸化炉であるのに対して、堅型の炉を用い、しかも加熱を還元炎中で行なつてゐることである。炉の製造メーカーである Selas 社ではこれを Direct Fire Heating Method と呼んでゐる。鋼板は加熱炉を経た後、 H_2 15% 以下よりなる還元雰囲気中で保温、冷却されてめつき浴

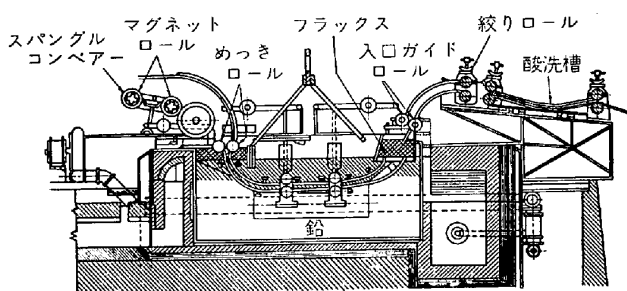


図3 湿式切板亜鉛めつき槽

に導びかれるもので、もちろん Flux は用いない。

以上述べた連続めつき法のほかに現在でもまだ相当量の切板めつき法が採用されている。めつき対象は極薄未焼鈍板のめつきが主である。この詳細は省略するが、めつき槽は図3のごとくで、めつき浴の下部は鉛浴からなっており、めつき釜の熔融亜鉛による溶食を少なくするとともに、めつき浴下部に堆積する Dross の除去を容易にしている。

以上が現行のおもな熔融亜鉛めつき法であるが、被めつき鋼板がめつき浴に導入され、めつきされた以後の処理工程についても種々の改善がなされている。

詳細は後述するが、それらには従来のロール絞り方式より高速めつき時の付着量調整能のよい流体ワイプ方式への改善、塗装時表面に浮き出すスパングルを小さくする (Minimum Spangle) か、消失 (Zero Spangle) させて板の表面を平滑にする方法、亜鉛めつき鋼板でしばしば問題となる白錆発生防止とさらに塗料密着性の向上および加工メーカーにおけるクロメート処理時の公害を防ぐためプレフィニッシュを目的としたクロメートを主とする種々の新しい化学処理法、および加工もしくは塗装時に問題となる板の形状や腰折れ性を改善するための特殊なレベリング、たとえば Tension Levelling (Continuous Stretch Levelling) が挙げられる。また、亜鉛めつき直後めつき層が凝固する前にめつきと鋼素地の拡散処理、すなわちガルバニール (Galvannealing) を行なうことによつて溶接性や塗装性を向上させる処理も行なわれている。

以上のごとく熔融亜鉛めつき鋼板に要求される性能の多様化が進むにつれて、そのめつき方法、設備も要求に応じて改善あるいは新しい方式へと変遷してきた。その結果、同一めつきラインで種々の性能を有する製品の製造ができるようになり、製品の使用目的に対応する用途別製造が行なわれている。また設備能力の面でも、めつきスピード 150m/min、めつき量 50t/hr という大型めつきラインも稼動しており、わが国における最近の熔融亜鉛めつき鋼板の生産量は 300万t/年 以上となつている。

1.2 熔融亜鉛めつき鋼板品質の概要

熔融亜鉛めつき鋼板に期待される品質は前にも触れた

ごとく耐用寿命の点から耐食性のよいことが第一であるが、用途が拡大されるにしたがつて曲げ、絞り、溶接などの成形性、塗装性、めつき鋼板自体の強度など、品質の多様化が要求されるようになり、これら特性の向上が計られている。めつき鋼板のサイズについても、板厚は約 0.2 mm の極薄物から 4 mm 以上という厚物まで要求され、これらの厚物は熱延鋼板を直接めつきし、製造している。また板幅についても約 1800 mm という広幅のものもある。

ところで熔融亜鉛めつき鋼板には、JIS G 3302 で規定されている亜鉛鉄板とその規格外 (主として亜鉛の付着量が規格以下) のものがある。この薄目付のものは自動車用あるいは家庭電気製品の部品などの分野に相当量の需要があり、熔融亜鉛めつき鋼板全体の生産量の 20~30% を占めている。これは最近の JIS 改訂 (1970 年) に見られる付着量の増加とは相反する現象であるが、先にも述べた用途および品質の多様化の現われであると思われる。

1956 年に制定された亜鉛鉄板の JIS では、その種類は平板と波板のみの分類であつた。これが 1961 年に改訂されたものではさらにコイル製品が加えられ、1967 年の改訂では表 1 に示すごとく用途別区分が採用された。そして 1970 年に再度これが改訂され表 2 のごとくさらに付着量区分が加わつた。これらは品質に対する要求がシビアになつたことを示し、めつき層の密着性の向上、めつき鋼板の成形性や強度特性に関する機械的性質の向上、用途に見合った耐食性などがそのおもなものといえよう。とくに最近では省力化、公害防止の点からもプレフィニッシュ材としての用途が多くなつた。この分野では今までの、鋼板に成形加工を施した後めつきした方法に代つて、熔融亜鉛めつき鋼板を成形して得ようとするのであるから、成形加工の程度が従来の亜鉛めつき鋼板の用途より苛酷になるので、加工により表面欠陥、たとえばめつき剝離、割れの生じないことが必要となる。ライ

表 1 JIS G 3302 (1967) に規定された亜鉛鉄板の種類

種類	記号	要 摘	
		主な用途	適用厚さ
1 種	SPG 1	一般用	3.2 mm 以下
2 種	SPG 2	折曲げ加工用	0.25 mm ~ 2.3 mm
3 種	SPG 3	絞り用	0.30 mm ~ 1.6 mm
4 種	SPG 4	構造用	0.40 mm ~ 3.2 mm

備考 形状を表わすときは、種類記号のあとにつぎの記号をつける。
 平板 : F
 波板 1 号 (大波) : W₁
 波板 2 号 (小波) : W₂
 コイル : C

表 2 JIS G 3302 (1970) に規定された亜鉛鉄板の種類

種 類	記 号	摘 要		
		適用厚さ mm	用 途	亜鉛の付着量区分
1 種	SPG 1	0.25 以下	一 般 用	183 g/m ² 級
2 種	C	SPG 2 C	一 般 用 折 曲 加 工 絞 織 造 用	244.305 g/m ² 級
	L	SPG 2 L		
	D	SPG 2 D		
	S	SPG 2 S		
3 種	C	SPG 3 C	一 般 用 折 曲 加 工 絞 織 造 用	381 g/m ² 級
	L	SPG 3 L		
	S	SPG 3 S		

- 備考 1. 焼なましまたは焼ならしを省略した1種, 2種Cおよび3種Cは種類記号のあとにHをつける。
 2. 1種については, 輸出の場合にかぎり適用厚さを0.30mm以下に協定することができる。この場合種類記号のあとにEをつける。
 3. 2種Cの適用厚さについては, 0.25mm以下も協定することができる。
 4. 波板の形状を記号で表わすときはつきによる。
 波板 1号(大波) W₁
 波板 2号(小波) W₂

ン内焼鈍方式で製造された亜鉛めつき鋼板は薄鋼板の連続焼鈍材と同様, ボックス焼鈍による薄鋼板より成形加工性にとぼしい傾向があることから, より絞り加工性を向上させる必要が生じてきた。さらに亜鉛鉄板はカラータン用原板としての用途も約60万t/年と増加してきたが, これについても近年その耐食性をより一層向上させるため, 塗膜の改質のほかめつき下地の耐食性を上げる目的で, とくに屋根材に用いられるものに対して目付量の増加が計られてきた。この場合においても目付量の増加は曲げ加工時など, めつき層に欠陥をもたらしやすく, これが塗膜にも悪影響を及ぼし期待したカラータンの耐食寿命が得られないという現象が考えられるので, この点からもめつき層自体の加工性とその密着性の向上が要望されている。

成形加工性および強度特性の向上対策としては, 焼鈍済および未焼鈍の冷延鋼板を, その性質をそこなわないようにできるだけ低温で表面活性化(還元)できるように工夫してめつきを行なっているものがあり, これらはPre-annealおよびFull hard 亜鉛めつき鋼板と呼ばれている。また薄物の亜鉛めつき鋼板を得る方法としてはその使用目的からシビアな成形加工が行なわれないので, Wet flux 法による切板めつきで製造しているものもある。この場合, もちろん合金層が成長し, めつき密着性は劣化するが用途的に問題ない。

このほか表面外観, 平滑性および板形状のよいもの, 耐白錆性, 塗料密着性などのよいプレフィニッシュ鋼板に適する亜鉛めつき鋼板も種々製造されている。

以上のごとく, 現在生産されている亜鉛めつき鋼板の品質性能は多種多様である。したがってその使用にあたっては十分その特性を活かして使用することが大切であり, これによつて溶融亜鉛めつき鋼板の用途はますます増加するものと思われる。

表 3 Fe-Zn 合金層の種類およびその硬度。

相	化学式	Fe(%)	結晶系	硬 度 ³⁾ (Hv0.05 KP/mm ²)
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	20.5~28	体 心	496
δ_1	FeZn ₇	7~11.5	六 方	Compact 355 palisade 263~326
ζ	FeZn ₁₃	6~6.2	単 斜	192~231
η	Zn	0.03%Max	六 方	35

2. 最近の溶融亜鉛めつき鋼板に要求される性能と製造技術

2.1 めつき密着性の向上

2.1.1 めつき層の組織

溶融亜鉛めつきでは溶融亜鉛と地鉄とが反応して合金層を形成し, この合金層が亜鉛層と地鉄とを結合させている。亜鉛浴中にAlを含まない場合に生成する合金層には地鉄側より, Γ , δ_1 , ζ の3種類の金属間化合物が存在する。(表3) Γ 相は通常非常にかたい。 δ_1 相には Γ 相に接して微細な結晶よりなる緻密な δ_1 相と, さらにその上に成長した柵状の δ_1 相がある⁴⁾。 ζ 相は地鉄表面に対して垂直に長く成長した比較的大きな Pickle 状の結晶である⁵⁾。

ところで合金層はかたくて脆いために厚く成長すると加工時のめつき剝離の原因となるので, できるだけ薄いことが好ましく, 最近の連続溶融亜鉛めつきラインでは合金層の成長を抑制するために, 亜鉛浴中に0.2%前後のAlが添加されている。亜鉛浴中のAlはFeとの親和力が強いために選択的に鋼板表面と反応して, 薄いFe₂Al₅⁶⁾⁷⁾の層あるいはFe-Al-Zn三元合金層⁸⁾を形成して, この層がZnの拡散を抑制する。GHUMANおよびGOLDSTEINの実験結果によるとFe-Al-Zn三元合金層

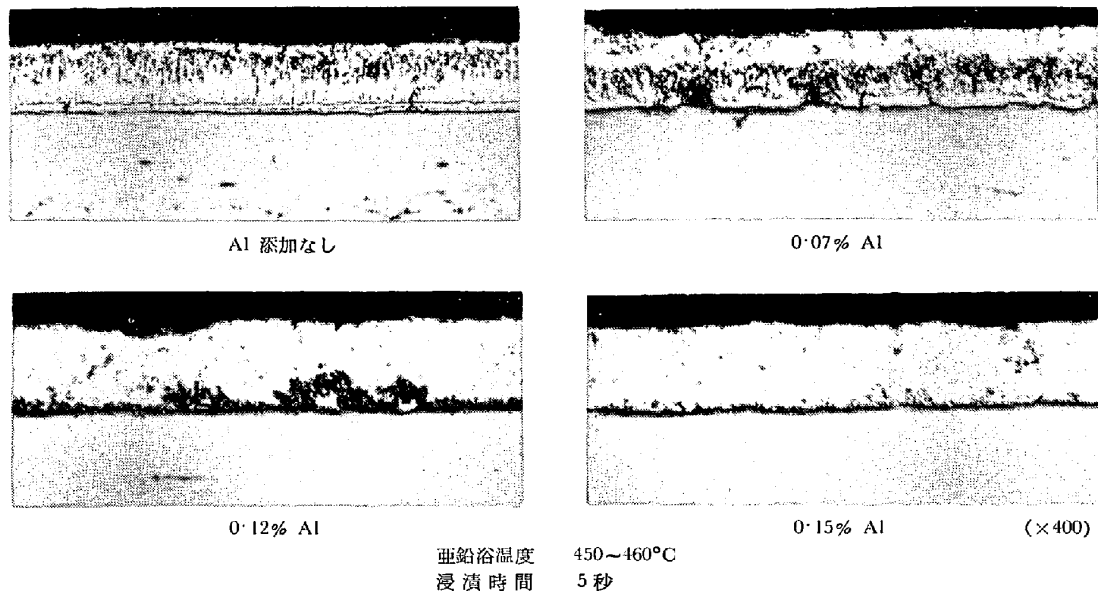


写真1 亜鉛浴中の Al 量による合金層厚さおよび合金層組織の変化

の組成は浸漬時間によつて変化することを見い出している。すなわち浸漬初期には薄くて緻密な一次抑制相 (Primary Inhibiting Phase) が生成し、その組成は 10~14% Al, 22~25% Fe, 60~65% Zn であるが、浸漬時間が長くなると Fe と Al の化学親和力が強いことにより Fe と Al が増加して、24~30% Al, 33~36% Fe, 34~40% Zn の二次抑制相 (Secondary Inhibiting Phase) に変態し、さらに長時間浸漬により、より安定な $Fe_2(AlZn)_5$ に変態する。たとえば 450°C の 0.25% Al-Zn 浴でめつきする場合、浸漬時間が 10 sec までであると一次抑制相のみが生成するが、30 sec 浸漬すると局部的に二次抑制相が生成し、120 sec 浸漬でほとんど全面が二次抑制相で覆われ、部分的には $Fe_2(AlZn)_5$ が生成する。二次抑制相が成長して $Fe_2(AlZn)_5$ に変態すると合金層の抑制効果は失なわれる。

このように Al 添加浴で溶融亜鉛めつきした場合に生成する合金層は 14 種類にもおよぶとされているが、通常の溶融亜鉛めつき鋼板で生成する合金層は大別すると、地鉄側から Fe-Al-Zn 三元合金層、 Γ 相、 δ_1 相、 ζ 相の 4 種類が存在する。そしてこれらの合金層組織は亜鉛浴中の Al 量によつて異なり、写真 1 に示すごとく浴中に Al を添加していない場合は各相が均一にしかも層状に成長し、0.07% Al を添加すると各相が層状に成長しているが部分的にちぎれた層状組織となり、0.12% Al になると局部的に草むら状に成長した合金層が認められ、さらに浴中 Al 量が 0.15% 以上になると合金層は一様に抑制されて光学顕微鏡では認めがたくなる。

合金層の成長を十分抑制した場合の Fe-Al-Zn 三元合金層と Fe-Zn 合金層の生成状態については、これらの合金層が層状に形成されるのではなく、その占める場所が異なるという説がある¹⁰⁾。しかし筆者らの実験結果で

は写真 2 (a) に示すごとく Fe-Zn 合金層 (δ_1 相) を表面から観察した場合、単一の δ_1 相で完全に覆われて Fe-Al-Zn 三元合金層の混在を認めることができないこと、さらに写真 2 (b) に示すごとく Fe-Zn 合金層を除いたのちの Fe-Al-Zn 三元合金層の表面組織は Fe-Zn 合金層に比べて微細な結晶で完全に表面が覆われていることから、Fe-Al-Zn 三元合金層の上に Fe-Zn 合金層が形成されていることが推察される。

溶融亜鉛めつきにおける合金層生成反応は拡散現象によるものであり、拡散の結果生じる合金層厚さあるいは合金層組織は、めつき浴温度、浸漬時間のほかに鋼中および亜鉛浴中の合金元素の種類、量によつて著しく影響される^{11)~14)} 結果、条件によつて得られるめつき密着性が異なってくる。

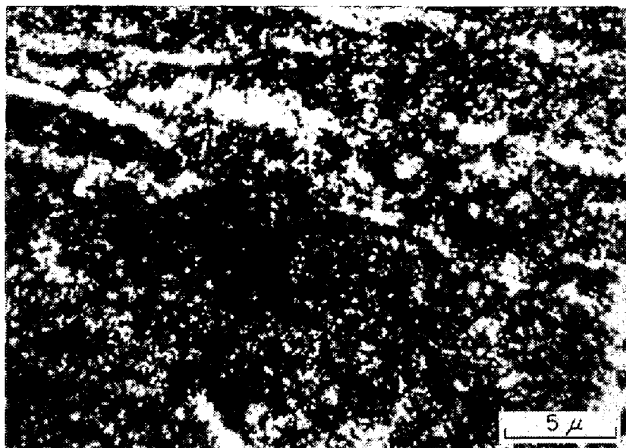
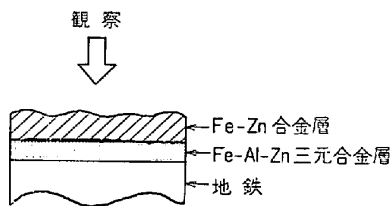
2.1.2 めつき密着性のおよぼす鋼種、鋼成分の影響

めつき原板としては品質、コストなどの点から主としてリムド鋼あるいはキャップド鋼が用いられている。しかし近時、連続鋳造法の普及により各種キルド鋼の溶融亜鉛めつき鋼板への適用、さらには亜鉛めつき鋼板の強度アップを狙った高張力鋼の亜鉛めつきなど、各種鋼成分の鋼板に亜鉛めつきを施すことが必要になってきている。このようなキルド鋼あるいは高張力鋼の亜鉛めつきに際してはめつき前処理を含めてめつき条件を十分に管理して製造しているために、実用上さしつかえのない一定の品質は確保されているけれども、一般的にいつてリムド鋼に比べてキルド鋼などのめつき密着性は劣る傾向を持っている。たとえば鋼中に C, Si, Al, Cr, Nb などが増えるともめつき密着性を劣化させる傾向がある。これらの鋼中元素が溶融亜鉛めつき鋼板のめつき密着性を劣化させる理由として次の点が考えられる。

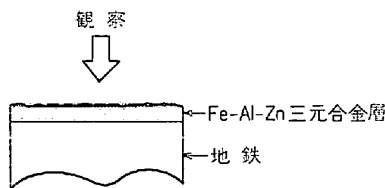
(1) 被めつき面に析出物あるいは非金属介在物とし



(a)



(b)



走査型電子顕微鏡 2 次電子像

試料のメッキ条件: Sendzimir 法にてめつき
亜鉛浴温度 450°C
亜鉛浴中 Al 量 0.18%
浸漬時間 約 8 秒

(a) Fe-Zn 合金層 (δ_1 相) 表面
(b) Fe-Al-Zn 三元合金層表面

写真 2 熔融亜鉛めつき鋼板の合金層表面組織

て露出し、これらが Zn と反応しないためこの部分ではミクロ的なめつき (Fe-Zn 未反応部) が形成される結果めつき密着性を低下させる。

(2) めつき前処理の酸化還元時に雰囲気成分と反応し被めつき面に疎亜鉛性の被膜を形成することにより、合金層の生成反応を阻害してめつき密着性を低下させる。

(3) めつき浴から出た後の冷却時に合金層中に拡散と変態が起つていと推察される。(たとえば、 $\delta_1 + \eta \rightarrow \zeta$) この拡散および変態の進行のしやすさに鋼中の元素が影響を及ぼし、その結果合金層は不安定な組織となり加工性を劣化させる。

したがってキルド鋼あるいは高張力鋼のめつき密着性向上をはかるためには、鋼中の有害元素の量を一定量以下にし、めつき時の還元雰囲気条件および温度サイクルを適正に保ち、亜鉛浴中の Al 量を調整して適正合金層組織としなければならない。まためつき後、低温焼鈍を施すと合金層中の変態、拡散などが進行して、その形態および性質が改善されるためめつき密着性は著しく向上する。

2.1.3 めつき密着性に及ぼすめつき浴成分の影響

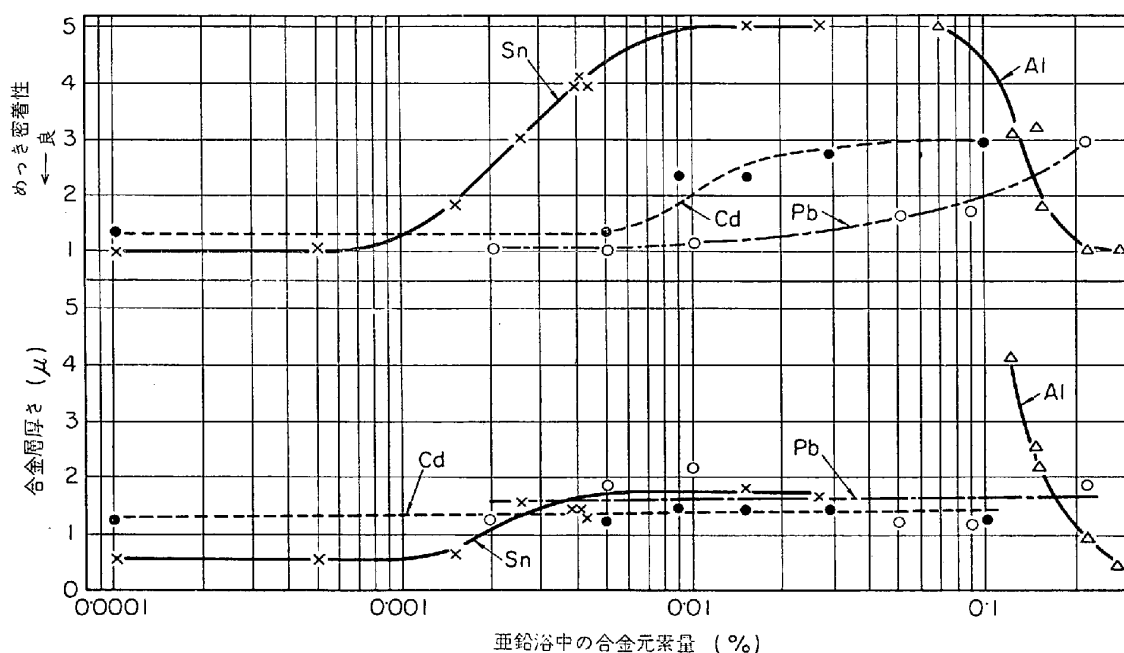
図 4 にめつき密着性におよぼす亜鉛浴中の各元素の影響について示す¹⁵⁾。亜鉛浴中の Al は合金層厚さを減じてめつき密着性を著しく向上させる。これに対し Sn は 0.002% 以上になるとめつき密着性の劣化傾向が顕著であり、また、これに対応して合金層が僅かに厚くなっている。Pb, Cd も亜鉛浴中に多量存在するとめつき密着性を劣化させるが、その劣化程度は Sn のように顕著ではない。また、亜鉛浴中の Fe は Al と結合して晶出し、有効 Al を減じる¹⁶⁾ためめつき密着性を劣化させる¹⁵⁾。

Al, Sn のように合金層生成反応に関与する元素はめつき密着性への影響の度合いが顕著である。いつぼう、Pb および Cd は Fe とは非常に反応しにくいことから Fe-Zn 合金層形成反応には大きな影響はないと推察される。したがって、Pb, Cd によるめつき密着性の劣化は亜鉛層の展延性を低下させることによるものであり、その含有量に応じて徐々にめつき密着性が劣化する傾向を示す。

2.1.4 めつき層、合金層とめつき密着性

熔融亜鉛めつき鋼板の加工時におけるめつき剝離の原因はめつき層と地鉄界面に生じる剪断応力による。その剪断応力はめつき層厚さの増加あるいはめつき層の変形抵抗の大きいほど (すなわち、硬質なものほど) 増大し、その結果めつき剝離を助長する。

また、めつき表面のスパングルはその外観によつて結晶方位が異なり¹⁷⁾、このために加工性にも差異を生じる。スパングルの板面の結晶方位は六方晶系 C 軸からの傾き角が 8° 以内のシダ状スパングル、9°~30° の範囲の羽毛状スパングル、57° 以上の葉状スパングルの 3 種類¹⁷⁾で、これらのスパングルの加工性を相対的に比較した結果は次の通りであった。



めつき方法: Sendzimir 法にてめつき, 亜鉛浴温度; 450°C
 亜鉛付着量 300g/m² 板厚 0.8mm
 Pb, Cd, Sn の影響についての浴中の Al 量は 0.18~0.20%
 めつき密着性 ボールインパクト試験にて判定
 1. 異常なし 2. めつき層に亀裂発生 3. めつき層一部剝離
 4. めつき剝離顕著 5. めつき層全面剝離

図4 めつき密着性および合金層厚さにおよぼす亜鉛浴中の Al, Pb, Cd, Sn の影響¹⁵⁾

(1) 単純引張, 深絞り加工の場合は羽毛状スパングルが最も加工性がよく, ついでシダ状スパングルで, 葉状スパングルは最も加工性が悪い.

(2) 曲げ, 張出し加工においては葉状スパングルが最も加工性がよく, ついで羽毛状スパングルで, シダ状スパングルは最も加工性が悪い.

このように変形条件によつて変形能に違いを生じるのは, 亜鉛は塑性変形に際してすべり面が少ないために塑性異方性が大きいこと, さらにスパングルは変形に際してめつき原板に密着しているために自由な変形が行なえず, 拘束された状態で変形が進行するためと考えられる.

合金層はかたくて脆いために厚く成長すると加工時のめつき剝離の原因となる.

ところで加工時のめつき剝離挙動は合金層厚さによつて異なる. すなわち, 合金層が厚い場合は圧縮変形(たとえば曲げ加工部の内側および深絞り加工)を受けるとめつき剝離が起こりやすいが, 伸び変形に対しては比較的めつき剝離を起こしにくい. また, HORSTMAN¹⁸⁾ はめつき原板が延性に富むときは合金層の薄いほうがめつき密着性がすぐれているが, 延性の少ないめつき原板では合金層を厚くしたほうがめつき密着性のすぐれているデータを示している. このことは高張力鋼の亜鉛めつきでは合金層を厚くするとめつき密着性が改善されることを示唆している.

2.1.5 前処理条件とめつき密着性

合金層を均一に生成させるためには, めつき原板表面と溶融亜鉛とが真に金属同志の接触を起こす必要があり, このためには被めつき面が活性化されていることがひとつの前提である¹⁹⁾. このため近年は酸化還元による活性化(Sendzimir法)あるいはこれに類似した方法(無酸化炉方式)が用いられている. たとえば, Sendzimir法では酸化処理が不十分であると表面汚れが残査となつて被めつき面に付着すること, および適正な酸化被膜の形成がないと還元処理によつて活性なスポンジ状の鉄で全面が覆われないことなどの理由で活性化が十分に果しえない. 還元温度は概して高いほうが表面の浄化および活性化の点で有利であり, また還元処理後冷却炉中での表面酸化を避けるためには露点を低くすることと, 酸素の侵入を防ぐことが必要である. 無酸化炉方式での加熱においては, 無酸化の表面を得るために燃焼雰囲気(空気率), 炉温, 板温の関係を厳密に管理する必要がある²⁰⁾.

2.1.6 加工条件とめつき密着性

亜鉛浴中に Al 添加が可能な Sendzimir 法は飛躍的なめつき密着性の向上をもたらしたが, これに伴い非常に苛酷な加工も行なわれるようになってきている. しかし, いかにもめつき密着性が向上しても, 鉄と亜鉛の物性値が異なる以上, 加工条件によつてはめつき剝離を起こす可能性を内包していると考えられることができる.

表 4 析出カーバイド間隔, 結晶粒度, C+N 固溶量におよぼす熱延捲取温度の影響²²⁾

試料 No	化 学 成 分 (%)						熱延温度(°C)		析出カー バイドの 間隔(μ)	結晶粒度	C+N 固溶量 (ppm)
	C	Si	Mn	P	S	N	仕 上	捲 取			
1	0.07	0.010	0.32	0.025	0.006	0.0025	905	580	25.6	9.1	17
2	0.06	0.008	0.35	0.028	0.010	0.0030	895	630	34.0	8.8	19
4	0.06	0.009	0.31	0.024	0.006	0.0025	900	750	69.5	7.5	33

成形加工時, めつき層の亀裂発生やめつき剝離に及ぼす加工条件としては次の因子がおもなものである。

- 1) 加工速度が速いほどめつき剝離を起こしやすい。
- 2) 曲げ加工時の曲げ半径が小さいほどめつき剝離を起こしやすい。
- 3) 深絞り加工時のダイス肩半径が小さいほどめつき剝離を起こしやすい。

したがって, 溶融亜鉛めつき鋼板の加工に際してはその特性を十分に把握して, 適正な加工条件を選択することが肝要である。

2.2 機械的性質の向上

2.2.1 成形性

溶融亜鉛めつき鋼板は使用に際して, その目的とする形状に成形可能でなければならない。成形上とくに問題になるのは, ロール成形加工における曲げ割れ, 円筒状の曲げ加工を行なうときに発生する腰折れ, および深絞り加工における深絞り成形性である。これらの成形加工が可能のためには溶融亜鉛めつき鋼板が軟質で延性に富んでいること, 時効による劣化が少ないことが必要であり, これに関連する因子として, フェライト結晶粒度, 清浄度, 析出物, 固溶 C, N などが考えられる。

ところで最も普及している Sendzimir 法に代表されるライン内焼鈍法では, 急速加熱, 短時間保定, 急速冷却の過程を経るために結晶粒が細粒化し, C, N が過飽和に固溶する結果, 得られる溶融亜鉛めつき鋼板は硬質で加工性が悪い。

結晶粒を成長させて軟質化するには熱延後の捲取温度を高くする方法がある(表4)。この方法によれば腰折れ性は改善される²¹⁾が, 固溶 C, N が増し²²⁾セメンタイトが塊状に析出するため延性が減じたたとえばロール成形性が劣化する。さらに, 再結晶時の核となつて細粒化を促がす鋼中の C, O, S などの元素を減じることは結晶粒の成長に効果的である。

つぎに, 過飽和に固溶する C, N を析出させて軟質化し延性を向上させる方法として, 再結晶後急冷して 300°C 前後の温度で捲取り, その温度から徐冷する方法²³⁾, 焼鈍後 430~540°C の温度に急冷してその温度に 30 sec 保持する方法²⁴⁾, およびめつき後 235~290°C でボックス焼鈍する, いわゆる Postannealing 法²⁵⁾ などが提案されているが, これらのうち Postannealing 法の

効果が最も大きく, ほぼ冷延鋼板並のロール成形性, 耐腰折れ性, 深絞り性が得られるため最も多く用いられている^{26)~28)}。

ところで溶融亜鉛めつき鋼板は用途によつて要求される特性に違いがあり, すべての用途に満足する品質を与えることは経済的でない。したがってその用途別に特性を満たすような製造法をとつておいて, 以下にそれについて述べる。

鋼中の介在物およびカーバイドが塊状に大きく析出すると切欠き効果により, ロール成形加工における曲げ加工部の亀裂発生を助長する。セメンタイトの析出状態は球状で微細に均一に分散し, フェライト結晶粒は整粒が好ましいため, 熱延後の捲取り温度および焼鈍温度サイクルが高くなりすぎないことが必要である。

腰折れの発生は応力-歪曲線での鋭い降伏現象に起因するものであるから, 腰折れを防止するためにはあらかじめレベリングまたはスキンプスを施せばよい。溶融亜鉛めつき鋼板の腰折れについてのもうひとつの問題は, カラートタン製造において塗料焼付けの際, 歪時効が加速される結果腰折れが発生しやすくなることである。歪時効による腰折れ性の劣化を防ぐ方法として

(1) Tension Levelling またはスキンプス圧下率を大にする。

(2) めつき原板に遅時効性または非時効性の鋼板を用いる。

などが考えられる(図5)。

軽度の絞り加工用としてはめつき時の焼鈍サイクルを高目とし, めつき速度を 10~25% 減速することによりある程度の加工性向上をもたらすことができる²⁹⁾。

深絞り性のよい溶融亜鉛めつき鋼板を得るためにはライン内連続焼鈍に適した鋼板を用いる必要がある。それには連続焼鈍で高いランクフォード値を得るために鋼中の C, N, S, P をできるだけ少なくして Mn も適正な量にコントロールした鋼³⁰⁾, 真空脱ガスにより C, O を減じて Ti を添加した鋼³¹⁾などがある。各種深絞り用溶融亜鉛めつき鋼板の特性の一例を表5に示す。

2.2.2 強度特性

高強度亜鉛めつき鋼板は経済性, 軽量化がその基調となつている。

その第一は Full Hard 亜鉛めつき鋼板である。これ

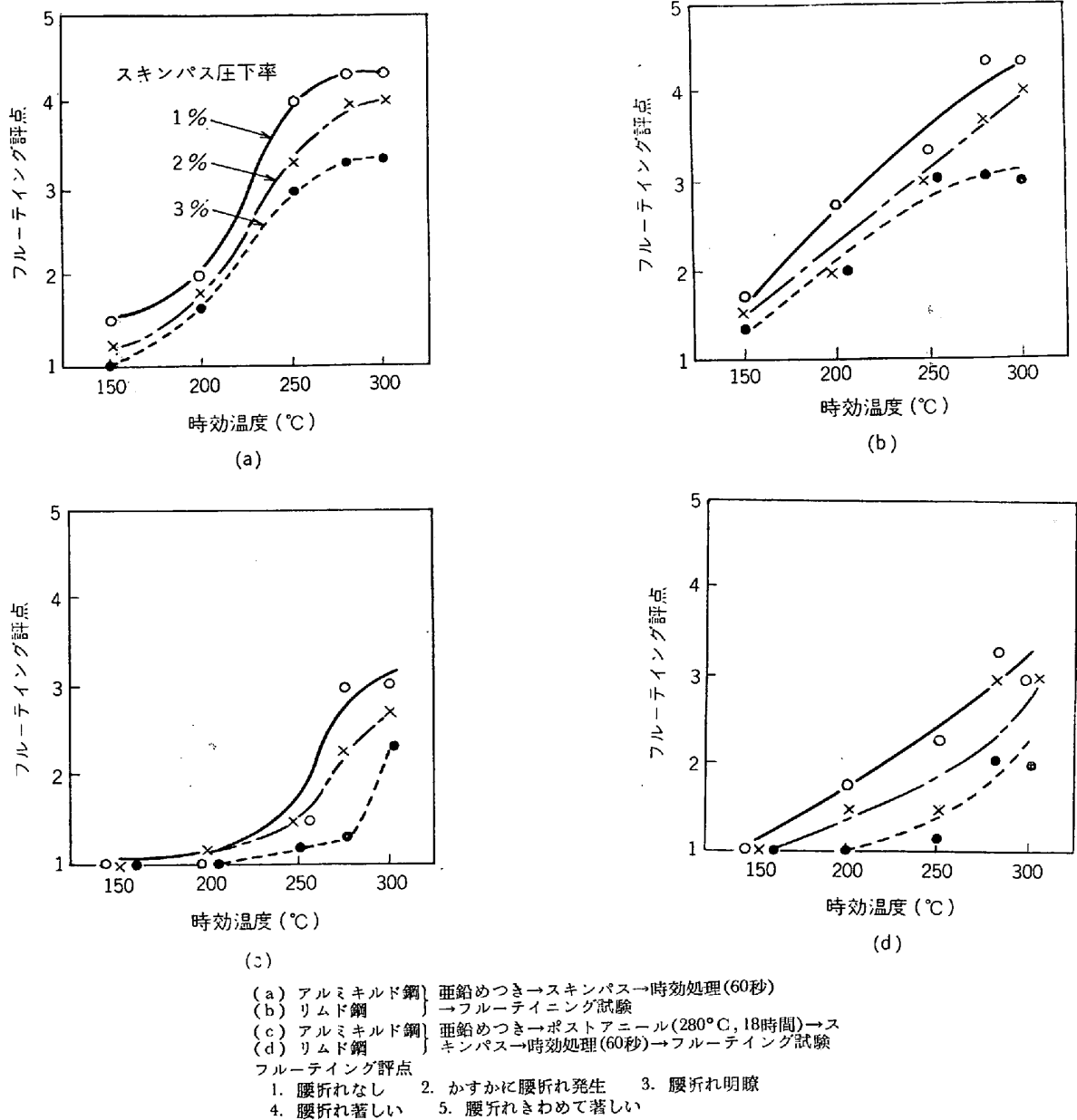


図5 時効による腰折れ劣化に及ぼす鋼種スキンパス圧下率ポストアニールの影響

表5 深絞り用溶融亜鉛めつき鋼板の機械的性質の一例

品 位	製 造 法		降伏点 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	破断伸び (%)	ラングフ オード値 (r)	時効指数 (%)	エリク セン値 (mm)	表面硬度 (H _R -30T)	固溶C +N量 (ppm)
	要 点	文 献								
軽度の 絞り用	めつき速度20%減	(29)	27.5	34.8	38.6	1.22	17.1	9.07	54.0	47.6
深絞り 用	ポストアニール(270 °C × 18h) → 2%ス キンパス	(27) (28)	20.6	32.1	42.2	1.20	11.7	10.75	45.5	7.0
超 深 絞り用	極低炭素(C:0.005%) Ti添加鋼(Ti:0.1%)	(20) (31)	14.2	33.0	43.9	1.78	0	11.10	40.0	0
深 絞 り 用	脱炭焼鈍後めつき	(20)	20.4	29.3	41.6	1.57	11.8	10.68	47.1	—

注 めつき方式は Sendzimir 法による。

は一般に極薄 (0.2 mm 以下) が多く、その薄さからくる強度不足を冷延組織によつて補っている。Full Hard 亜鉛めつき鋼板の機械的性質の 1 例は、引張り強さ 61.5 kg/mm²、伸び 1.6%、硬度 (H_{R-30T}) 79 のごとく高強度であるが、加工性に乏しいので用途は限定される。

第二は低合金鋼を用いた高強度亜鉛めつき鋼板である。従来、高張力鋼が軽量化、小型化の要求される分野に用いられてきたが、塗装による保守(メンテナンス)あるいは腐食による強度低下が問題となつている。このため亜鉛めつきによつて耐食性を持たせた高張力亜鉛めつき鋼板の使用が増加してきている。(例; コンテナ、ガードレール、シャッターなど) このような低合金鋼による高強度亜鉛めつき鋼板のめつきに際しては、酸化還元の前処理で熱影響を受け、強度低下が起りやすいので、目的とする強度を得るためには適正な鋼成分およびめつき条件の選択が必要である。

2.3 耐食性の向上

2.3.1 初期耐食性 (白錆防止)

白錆は溶融亜鉛めつき鋼板に限らず、鋼管、鋼線、型鋼などの亜鉛めつき製品にもしばしば発生して、これらめつき製品の外観をそこなう。H. BABLIK³²⁾ は白錆を「亜鉛めつき品が湿つた雰囲気中で積み重ねられたり、出荷される際に発生する白色の亜鉛腐食生成物」と定義している。白錆は大部分が結露、降雨などで板表面に付着した水と亜鉛が反応してできたもので、主成分は塩基性炭酸亜鉛といわれている。また、海上輸送中に塩分を含んだ水が接触して発生するものもある。いずれも保管、梱包を完全にして板表面に水分を付着せしめなければ発錆しないはずであるが現実には困難で、結局亜鉛めつき鋼板の表面に後処理を施して、耐白錆性を向上させている。

白錆発生防止用の処理として最も古典的なものは CrO₃ 単独のクロメート処理である³³⁾。その後、クロム付着量を多くするため各種の新法が検討され、白錆防止と同時に塗装性も向上させようとする動きがある。たとえば、水溶性有機高分子化合物とクロム化合物の共存浴³⁴⁾³⁵⁾、コロイダルシリカとクロム化合物の共存浴³⁶⁾、およびハロゲン化物を含むエッチングタイプのクロメート処理などがある。これらの方法によればかなり多量 (数 10 mg/m²) のクロムを均一につけることができるので、耐白錆性を向上させるとともに塗料密着性もかなり期待できる。

ところで亜鉛めつき鋼板表面のクロムは使用中の溶出が避けられない。最近社会問題となつている公害問題を考えると、このクロムの溶出も無視できない。現在、無公害処理法の検討も精力的に進められているので、クロメート系に替る表面処理法の出現も間近いものと思われる。

2.3.2 耐食寿命の延長

溶融亜鉛めつき鋼板は元来、屋根板、器物、ダクト、



(A)



(B)

(A: Si セミキルド鋼)
(B: Si キルド鋼)

写真3 とぶ漬めつき品のめつき被膜断面 (×400)

自動車および電気部品などの分野で活用されてきたが、2.1.4 で述べためつき密着性の点で許されるならば、めつき付着量をできるだけ多くすることが耐食寿命の点で好ましい。また、現在行なわれているパイプ、型鋼、橋梁、コルゲートなどの耐久構造物の溶融めつき (俗にいうとぶ漬めつき) はその製造工程上、脱脂、酸洗廃液、フラックス蒸気に起因する公害問題、省力およびコストの点でめつきの実施が困難になり、今後は亜鉛めつき鋼板を加工成形して、これらのめつき製品を得るほうが得策となる可能性がある。この観点からも亜鉛めつき鋼板のめつき付着量を多くする技術が重要になる。

さて、型鋼類のめつきは寿命をできるだけ長くする目的で 600 g/m² 以上の付着量が要求されることが多い。この付着量は、めつきに際して浴中への Al 添加量を少なくし、かつめつき時間を長くすることにより合金層を厚くして得ている。事実、写真3に示すようにめつき断面中の合金層の占める割合は大きい。これに対し、亜鉛めつき鋼板は現在のところ約 200 g/m² (片面) が付着量の多い部類に属するので、上記型鋼類並の付着量にするためには工夫を要す。

鋼板を連続的に溶融亜鉛めつきする場合、付着量を多くする手段には種々ある。付着量調整法がロール絞り方式 (図6-A³⁷⁾) の場合は、

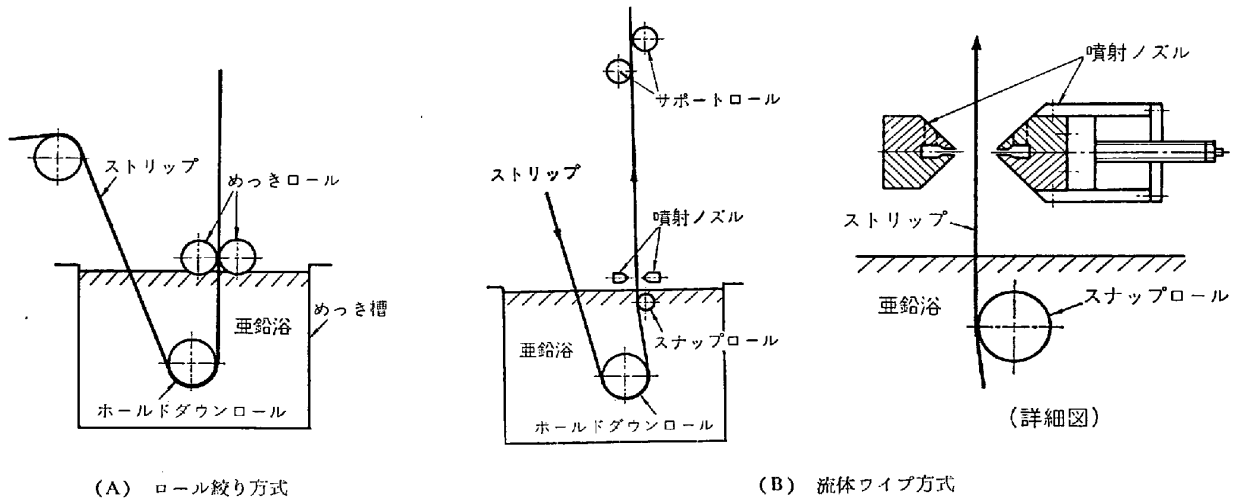


図6 めつき付着量調整法

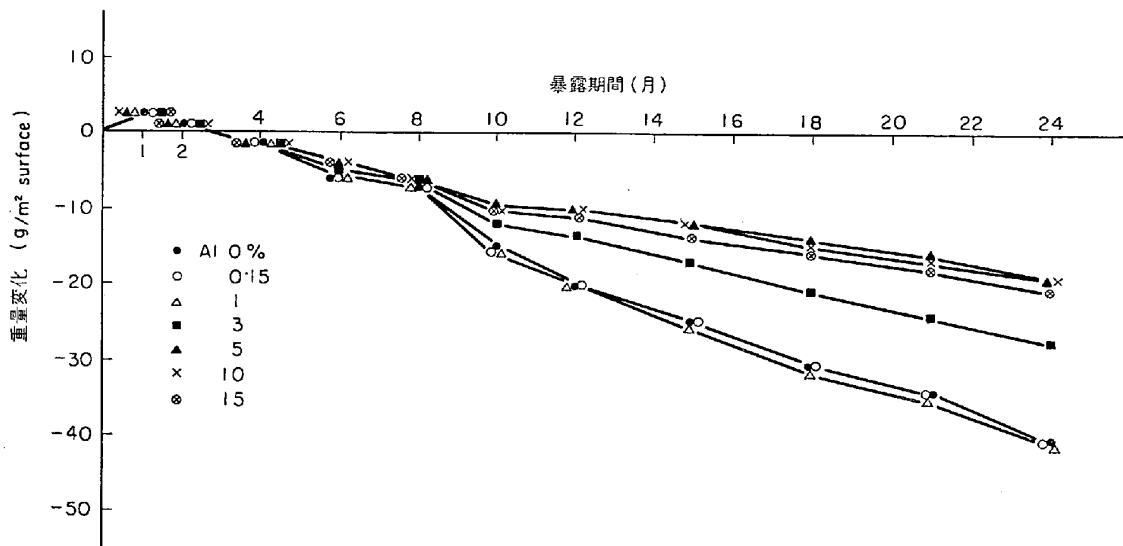


図7 溶融亜鉛めつき浴中の Al 添加量と屋外暴露試験による重量変化の関係 (海岸重工業地帯)

- (1) めつきロールを down set する。
- (2) ラインスピードを上げる。
- (3) ロール押え力を小さくする。

手段が効果的であるし、流体ワイプ方式 (図6-B) の場合は、

- (1) 流体圧力を小さくする。
- (2) ノズル間隔を広げる。
- (3) 流量を少なくする。
- (4) ノズルセットを浴面から高くする。

手段などが考えられる。

付着量調整方式のいかにかわらず効果的なのは、

- (1) 原板表面粗度を大きくする。
- (2) 合金層の生成を押える浴中 Al 含有量を下げる。
- (3) 浴温を高くして合金層の成長を促す。
- (4) 合金層成長を助長する原板成分を選ぶ。(Si は一般に合金層を厚くする。)

などである。

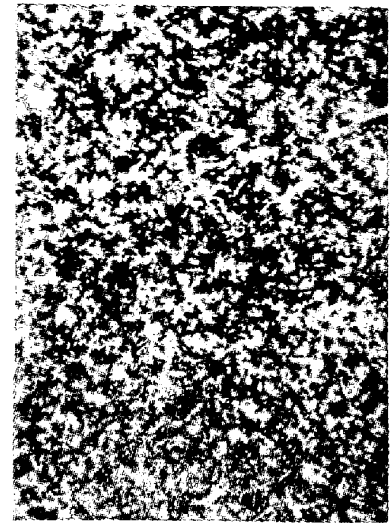
寿命を長くする方法には目付量を厚くする以外にめつき層自体を錆びにくくする手段もある。めつき面に後処理を施して耐食性を向上させる方法は先に述べたが、これはあくまで一時的防錆であり、めつき層自体の耐食性を向上させるためにはめつき浴成分を調整すればよい。めつき浴中への Mg の添加は耐食性を向上させるが³⁸⁾、あまり多いとめつき面を乳白色にしたりめつき層を硬化させて密着性を劣化させる³⁸⁾³⁹⁾。Cu の添加も耐食性の向上に効果がある⁴⁰⁾⁴¹⁾。しかし、最も实际的な耐食性向上のための添加元素は Al であろう。Al の添加量が 1% 以下程度の場合は白錆発生時点でマイナス効果となる報告⁴²⁾や好結果をもたらすという⁴³⁾説があり、その影響はさだかではない。しかし、筆者らの実験によれば Al の添加量が 1% を超すと耐食性に対する効果が顕著に現われ始め、5% でほぼ飽和するようである (図7)⁴⁴⁾。さらに添加量を増すと合金層の成長が大きくなってめつき密着性が劣化し、実用に耐えなくなるので、Si, Be など



前処理なし



従来の前処理



リン酸亜鉛吹付前処理

写真4 リン酸塩前処理条件と生成するリン酸塩結晶の関係 (×300)

の合金層抑制元素の添加が不可避となる。後述する Galvalume 鋼板⁴⁵⁾ (Zn-Al-Si 合金めつき鋼板) はこれに相当する。

いまひとつの耐食寿命の延長策はめつき層の結晶構造をコントロールすることである。2・1・4 項で記したスパングルの種類のうち、シダ状スパングルの耐食性は他の種類のスパングルに比べて良好である¹⁷⁾。したがってこのスパングルを優先的に生成させれば耐食性は向上する⁴⁶⁾。

2・4 塗装性の向上

2・4・1 外観の均一化

亜鉛めつき鋼板に塗装する場合、表面にスパングルが存在すると、塗装後もそれが浮出て嫌われることがある。したがって、このスパングルを小さくしたり、肉眼的に認め難くする技術が種々発表されている。

(1) ミストスプレイ法

基本的には霧吹きそのものである。外観を均一にするための改良法として、2 塩基リン酸アンモニウム、正リン酸 2 水素ナトリウム、重炭酸ナトリウムなどの無機塩水溶液をスプレイする方法⁴⁷⁾が発表されている。

(2) めつき浴成分制御法

亜鉛めつき時に生成するスパングルの大きさはめつき浴中の Sn, Pb, Cd などの含有量に支配される⁴⁸⁾。したがってこれら元素の量を制限するとスパングルは微細化される⁴⁹⁾。

(3) その他

亜鉛めつき後、めつき表面が完全に凝固し終わるまでの適当な時期に表面を仕上げた水冷ロールを接触させ、板を急激に冷却してゼロスパングルを得る方法⁵⁰⁾、亜鉛めつき鋼板を 1% 以下の圧下率で圧延し結晶模様を平滑化する方法⁵¹⁾、めつき直後、未凝固の段階で表面を機械的にワイピングする方法^{52)~54)}、および後述するガル

バニール処理によりスパングルを消去する方法⁵⁵⁾など多く発表されている。

2・4・2 塗装前処理法

亜鉛めつき鋼板に塗装を施して完全な塗膜を得ようとする場合はリン酸塩処理が行なわれる。リン酸塩処理液の主成分は一般に $Zn(H_2PO_4)_2$ であり、リン酸塩被膜形成を促進する添加剤として、亜硝酸塩、硝酸塩、有機ニトロ化合物のような酸化剤系統のものと、銅、ニッケルなどの亜鉛より貴な金属イオン系統のものがあり、これらを単独もしくは混合して用いている。

亜鉛めつき鋼板にリン酸塩処理されて生成する結晶質 ($ZnHPO_4$) はモース硬度で 5~6 あり、かなり多孔質な構造を持っている。また一般に被膜の厚い場合は結晶が大きく、薄い場合は小さい。したがって結晶を小さくすれば薄くて加工性に富むリン酸塩被膜が生成する訳である。リン酸塩処理法の前処理法として、リン酸亜鉛懸濁液吹付け法⁵⁶⁾を採用すると、処理液と表面亜鉛の反応は、機械的作用と化学的作用が同時に起るため結晶が微細化される。すなわち、リン酸亜鉛の微粒子を高圧力で亜鉛表面に吹付けることにより、亜鉛の表面に刺激もしくは歪を与え続いてその場所でリン酸亜鉛水溶液と亜鉛が反応して、リン酸亜鉛の核が析出し、あとのリン酸塩処理で微細な結晶粒になると考えられる。このことはリン酸亜鉛以外の不溶性物質を吹き付けても良好なリン酸亜鉛被膜は生成せず、またこのような固体粒子を含まない可溶性のリン酸溶液を吹付けても何らの効果も見られないことから立証される。この前処理法を施した場合のリン酸塩結晶を従来のものと比較して写真 4 に示す。

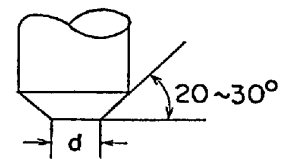
また、スパングルの種類はリン酸塩被膜の生成程度にも差を生ずる。すなわち、葉状スパングルが最も被膜を生成しやすく、ついで羽毛状スパングル、しだ状スパングルの順に生成しにくくなる。

表6 溶融亜鉛めつき鋼板の点溶接における適正条件

鋼板の種類	目付量 g/m ²	板厚 mm	電極先端径 d mm	時間 s	加圧力 kg	電流 KA	剪断引張強さ kg
亜鉛鉄板	214	0.4	3.5	8~10	100~150	7.0~9.0	>220
	305	0.8	4.5	10~12	150~200	10.0~11.5	>440
	381	1.2	5.5	12~14	250~350	13.0~15.0	>710
	381	1.6	6.5	17~20	350~400	15.0~18.0	>1120
軟鋼板	—	0.4	3.5	5	150	5.5	>190
	—	0.8	4.5	8	250	8.0	>430
	—	1.2	5.5	12	325	10.0	>765
	—	1.6	6.5	16	400	12.5	>1080

本表に示す溶接状況

- 1) 溶接材はすべて表、裏とも油などの汚損のないもの
- 2) 平滑な板の2枚重ねで点溶接
- 3) 電極内部水冷で流量は 15~20 l/min
- 4) 電極は RWMA クラス 2, Cr-Cu 合金
- 5) 電極形状



なお、2.3.1 項で一部の新しいクロメート処理を施すと塗装性が向上することはすでに触れたごとくである。

2.4.3 カラー用亜鉛鉄板

カラートタンは市場に出廻り始めた昭和 36 年以来需要が漸次増大してきた。ところが発売当初からの使用実績が判明してくると、期待されていたカラートタンの寿命が予想外に短いことが明らかになり、その原因が塗膜自体によるほか、亜鉛めつき被膜が塗膜のピンホール、施工時発生する疵などの欠陥部から侵入する腐食媒体に犯されることも原因していることがわかった。塗膜自体の改良策としては、2 コート方式の採用や塗料の高級化（シリコーンポリエステル系、フッ化ビニリデン系塗料の適用）が試みられているが、亜鉛鉄板自身の対策も当然進められている。昭和 48 年 2 月以降、関連業界はカラートタンの原板として従来より板原が厚く、目付量の多い亜鉛鉄板を使用することを申し合わせ、とくに葺き替えに多大の手間と犠牲を要する屋根板用には 0.35 mm 以上の板厚で、めつき付着量 305 g/m² 以上の亜鉛鉄板を原板とすることになった。

ところでカラートタン原板にゼンジマータイプのごときライン内焼鈍方式で作った亜鉛鉄板を使用すると、腰折れ性（2.2.1 項記載）が問題になることがある。これは塗装後焼付け時に 200~300°C で 1~2 min の高温時効を受けるため、製造後、雨樋、丸ダクトなど円筒状に加工するとき腰折れを発生するので、これを防止するため、低温焼鈍後のスキンパン、Tension Levelling、強スキンパス、および Pre-Anneal 材の使用などが挙げられる。

2.5 溶接性向上

亜鉛めつき鋼板のごとき薄鋼板の溶接はほとんど点溶接、シーム溶接で行なわれるので、ここでは主としてこれら電気抵抗溶接の溶接性に影響を及ぼす亜鉛めつき付

着量の関係について述べる。

2.5.1 点溶接

亜鉛めつき鋼板は軟鋼板と同等の溶接強度を得ることは容易であり、連続溶接を行なっても溶接条件が適当であれば電極の汚れはさほど問題とならない。実際の溶接条件は溶接機の型式、能力、作業方法および作業環境でかなりの制限を受けられると思われるが、参考までに適正溶接条件の例を挙げれば表 6 のごとくとなる。一般的にいつて亜鉛めつき鋼板の溶接は軟鋼板の溶接と比較して、電流値を 10~15% 大きくし、通電時間を長目にしたほうがよいが、加圧力はあまり大きくすると溶接圧痕が大きくなるので、軟鋼板とほぼ同等がよい。

亜鉛めつき鋼板の点溶接時、電極と亜鉛が反応して合金を作りやすいため、軟鋼板の場合より電極の汚れが起りやすい。したがって電極表面の手入れなしに連続して何点の溶接が可能であるかは重大な問題である。めつき付着量と最高連続溶接点数の関係を検討した結果、図 8 に示すようにめつき付着量の少ないほど連続作業性のよいことが明らかになった。

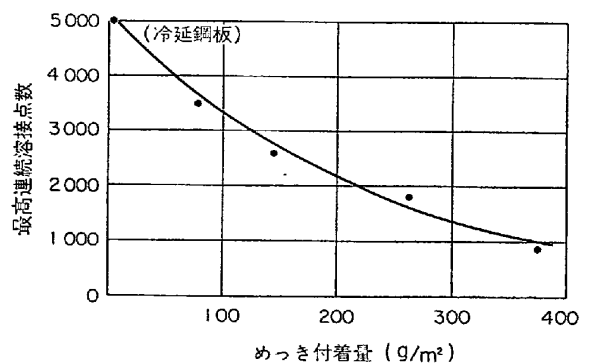


図 8 溶融亜鉛めつき鋼板のめつき付着量と点溶接連続作業性 (板厚 0.8 mm)

表 7 溶融亜鉛めつき鋼板のシーム溶接における適正条件

板 厚 (mm)	電極先端幅 (mm)	加 圧 力 (kg)	通電—休止 (サイクル)	速 度 (mm/min)	電 流 (Amp)
#22 (0.8)	6.0	550	5—1	1 500	18 000
#20 (1.0)	〃	450	4—2	〃	16 000
#18 (1.2)	〃	500	5—2	〃	18 000
#17 (1.4)	〃	600	8—2	1 000	20 000
#16 (1.6)	〃	650	8—2	〃	21 000

連続溶接作業性を向上させるため、電極に接触する面のみを薄めつきにする差厚めつき法および片面めつき法がある。

まず差厚めつきは流体ワイプ方式の場合、比較的簡単に得られる。すなわち、通常のめつき付着量減少操作を片面のみについて行えばよいわけで、ノズル間隔、ノズル高さ、ノズルスリット幅などの選択で、片面を 30g/m² 程度まで容易に実現できる。いつぼう、ロール絞り法にも 2~3 の方法が発表されている。それらには、片方のメニスカス（めつきロール間の亜鉛の溜り）にバーを当てる方法⁵⁷⁾、めつき後、片面の亜鉛をバーで掻き落とし、その後その面を加熱する方法⁵⁸⁾、片方のみ溝なしロールを採用し、他方のロールより高くセットする方法⁵⁹⁾、片方のロールの回転速度を他方より遅く拘束する方法⁶⁰⁾などがある。

つぎに片面めつき法について記す。この技術の工業的先駆者ともいえる Republic 社は Wheeling 法で亜鉛めつきする際、Sodium Silicate (Na₂O·SiO₂-XH₂O) を片面に塗布してその面への亜鉛の付着を阻止する方法を採っている⁶¹⁾。その後発表された技術としては、片面にクロム金属および水酸化クロムの複合被覆物を電着し、他面にフラックスを塗布乾燥後、亜鉛めつきする方法⁶²⁾、両面めつき後片面のみ酸洗する方法⁶³⁾、アルカリ土類水酸化物塗布法⁶⁴⁾、ナトリウムベントナイト塗布法⁶⁵⁾、片面のみロールコーティング的に亜鉛めつきする方法⁶⁶⁾、コロイダルシリカとリン酸水溶液塗布法⁶⁷⁾などがある。

片面亜鉛めつき製品は自動車業界を中心に根強い要求があるが、溶融めつきの場合、製造コストが高くなることもあるので、片面電気亜鉛めつきおよびジクロメタル⁶⁸⁾の利用が実用的とされている。

2.5.2 シーム溶接

亜鉛めつき鋼板のシーム溶接は基本的に点溶接と同様の考え方をとることができる。シーム溶接法自体の注意を挙げると、軟鋼板の溶接と比較して、通電—休止時間の比を大きくとること、電極駆動はナールギヤドライブ方式がよいことなどである。参考までに表 7 にシーム溶接条件の 1 例を示す。

2.6 品質の均一性、形状の向上

2.6.1 均一めつき付着量

亜鉛めつき鋼板にはすでに記したように、めつき密着性、強度、成形性、塗装性、溶接性などが要求されるが、

それらは最も重要な耐食性を有効に発揮させるための補助的特性ともいえる。

亜鉛めつき鋼板の耐食性（耐食寿命）は基本的には亜鉛めつき付着量の大小で支配される。このことは亜鉛めつき鋼板に表、裏あるいは場所による付着量の差があれば、その差だけ寿命に相違が生ずるわけで、この観点から均一めつき付着性は重要な問題である。

亜鉛めつき鋼板は板幅方向、長手方向にめつき付着量のバラツキを生ずることがある。まず、板幅方向のバラツキは板端部の亜鉛のつきすぎ（edge over coat）で代表される現象である。edge over coat はロール絞り法の場合、ガス炎を edge に吹付けたり、短冊状の鉄片を板端部に接触させる方法で防止している。流体ワイプ方式の場合はノズルスリット幅の設計、補助ノズルの使用で均一めつきを狙っている。いまひとつの板幅方向のバラツキはロール絞り方式におけるグループ部（Groove）の薄めつき現象である。グループは板幅方向に大きな付着量の偏りをなくすためにつけられたものであるが、反面、グループ部自体が周辺部より薄めつきになる現象が避けられない。この点からいえば流体ワイプ方式は有利であるが、ノズルに局部的詰まりが発生した場合、その部分の付着量が極端に多くなるトラブルを引き起こす。以上の板幅方向の不均一めつきは、コイル製品の多い昨今、コイル状に捲取った場合形状が悪くなったり、板と板の間に隙間が生じるためこの部分で結露現象を起し、白錆発生の原因にもなる。したがって、メーカーもその対策に相当神経を使っている。

コイル長手方向の付着量のバラツキはロール絞り法よりも、流体圧力の変動しやすい流体ワイプ法が起りやすいと思われる。

しかし、いずれのバラツキにしても最近の連続溶融亜鉛めつきラインには、β線、γ線などラジオアイソトープを利用した非破壊式の付着量測定装置をオンラインに備えており、常に付着量を管理しているので、品質の均一性は相当すぐれたものとなつている。

2.6.2 形状向上

近時、冷蔵庫、クーラーなどの電器製品のほか、自動車外板などの塗装を前提とした分野に、亜鉛めつき鋼板コイルの需要が増大しており、形状に対する要求がシビアになつてきた。これに対処するためには、スキンパス、ローラーレベラー、Tension Leveller などによるレベリ

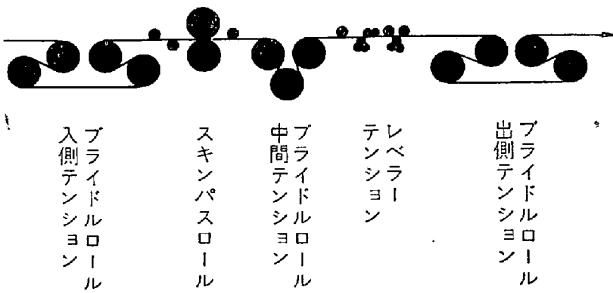


図9 めつきラインでのスキンパスロールとテンションレベラーの組合せの1例

ングの手段があるが、最近では溶融亜鉛めつきライン中に図9のごとく、Tension Leveller と Skinpass Roll を一組として組込んで形状の向上を計っている。

3. 亜鉛めつき鋼板と競合する溶融めつき鋼板

3.1 ガルバニールド鋼板 (Zn-Fe 系被覆)

亜鉛めつき後、加熱処理を施して表面まで Zn-Fe 合金を発達させたガルバニールド鋼板は、亜鉛めつき鋼板より溶接性、塗装性がすぐれているので特定の用途に多用されている。

ガルバニール処理法に関しては数多く発表されているが大別すると、加熱を内部的に行う方法⁶⁹⁾⁷⁰⁾、外部的に行う方法⁷¹⁾⁷²⁾の2種である。一般に採用されているのはガス炎、燃焼排ガスによる外部加熱であるが、高周波誘導加熱による内部加熱方式を採用しているところもある。内部加熱の利点はつぎのごとくである。

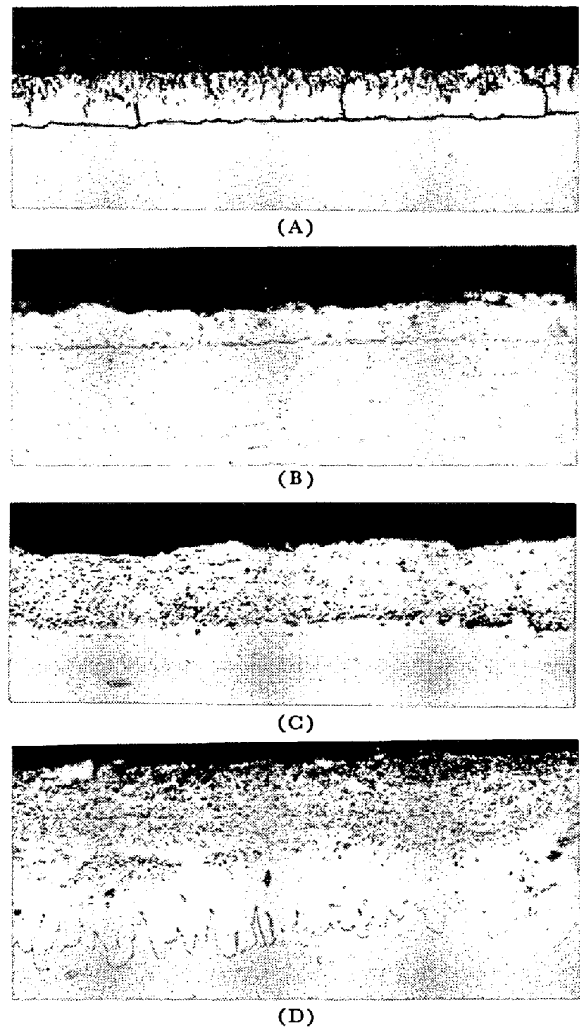
(1) 加熱に際して自己均熱化効果がある⁷³⁾。(合金化が先に終了した部分は高い熱放射率を有し冷却されやすいが、いまだ合金化されていない光輝部は熱放射率が低いので熱を保有し、その部分の合金化が進行し続ける。)

(2) 急熱が可能のため装置が小型で済み、かつガス燃焼を伴わないので作業環境が良好である。

(3) 温度調節がしやすく、通板サイズの変動への追従性が良好である。

(4) 作業立上り時、ガス炉法のごとき炉の予熱作業が不要である。

内部加熱にしる外部加熱にしる、得られるガルバニールド鋼板の性能は大差ない。この製品の特徴は前述のように溶接性、塗装性のよいことである。これらはすべてめつき層が Zn-Fe (約 10%) 合金で形成されており(写真5-A)、表面に微細な凹凸を呈するとともに、亜鉛めつき鋼板より厚目の不活性酸化膜に覆われていることに起因する。この合金層は硬くて脆いので加工を施すとめつき被膜の損傷を誘起する。この損傷は一般の表面処理鋼板に見られる箔状剝離でなく、粉状剝離を呈するのでパウダリング (Powdering) と称される。パウダリング性を改良するために合金層の組織を変える手段⁷⁴⁾もある



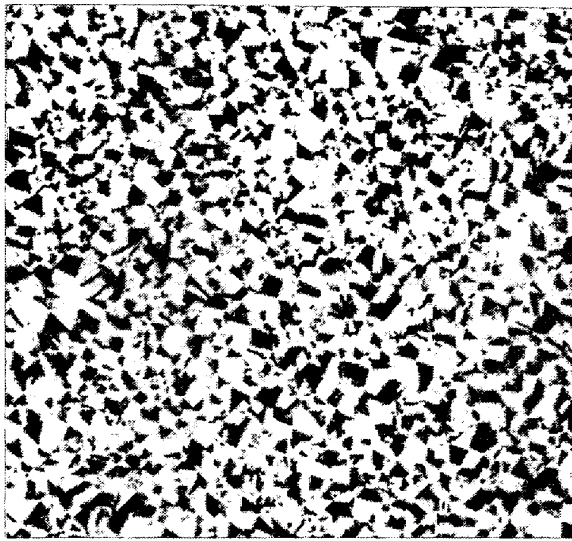
A: ガルバニールド鋼板
B: ガルバルーム鋼板
C: アルミめつき鋼板タイプ1
D: " " タイプ2

写真5 種々の溶融めつき鋼板の断面 (×400)

が、亜鉛めつき鋼板並にはならず、ガルバニールド鋼板の欠点となつている。

3.2 ガルバルーム鋼板 (Galvalume Steel Sheet)

この製品は米国 Bethlehem 社が最近開発したもので、Zn-Al-Si 系合金めつき鋼板である。Zn 浴中へ Al を添加すると耐食性が向上することはすでに 2.3 項で触れたが、Al を多量に入れると合金層の発達、ドロスの生成を増し、製品化が難しいので、Bethlehem 社は Si を Al に対して 0.5% 以上添加するという方法で解決している⁴⁵⁾。写真5-Bにガルバルーム鋼板の断面写真を示すが、後述するアルミめつき鋼板タイプ1と類似している。ガルバルーム鋼板の性能はそのカタログによると、外観は写真6に示すように亜鉛めつき鋼板よりかなり小さいスパンゲルを有しており、めつき組成は Zn-55% Al-1.6% Si、めつき付着量は 150g/m² (両面) であるとしている。期待される性能として Bethlehem 社は屋外暴露試験でアルミめつき鋼板よりまさり、工業地帯で



(A)



(B)

(A: ガルバリューム鋼板)
(B: 亜鉛めつき鋼板)

写真6 ガルバリューム鋼板の外観(×1)

は亜鉛めつき鋼板の5倍以上の耐食性、塩水噴霧試験では同一めつき厚さで亜鉛めつき鋼板の5~10倍、アルミニウムめつき鋼板タイプ1の2倍、タイプ2とは同等かそれ以上と紹介し、耐熱性も亜鉛めつき鋼板よりもすぐれているとしている⁷⁵⁾。

しかし、この製品は写真5でも明らかなように合金層が数 μ 存在しているのでプレス、加工度の高い曲げ加工によつてめつき剝離を起す可能性があり、この点で亜鉛めつき鋼板より数段劣るようである。

いずれにしてもこのガルバリューム鋼板は Bethlehem 社も推奨しているような、マフラー、テールパイプなどの自動車部品、レンジ、トースター、煙突などの耐熱、高温耐食用途で後述のアルミニウムめつき鋼板と、また屋根板、側壁、樋など、ほとんど加工を受けない建材用途で亜鉛めつき鋼板もしくはカラータンと競合しながら伸びる余地のある製品と思われる。

3.3 アルミニウムめつき鋼板

アルミニウムめつき鋼板には Al-Si 系合金をめつきしたタイプ1と、Al 単独をめつきしたタイプ2がある。それぞれの断面組織は写真5に示すとおりで、合金層が形成されておりとくにタイプ2が厚い。

アルミニウムめつき鋼板は市販されてすでに久しいが、耐熱性、高温耐食性の面でユニークな特性を有するので根強い需要がある。この製品は合金層が厚いので使用上、注意すべき点が多く、不適当な用い方をするとめつき層を損傷して特性を生かせないことになる⁷⁶⁾。

タイプ1は高温用途が多いので亜鉛めつき鋼板と競合することは少ないが、タイプ2は高級建築用材として使用されると亜鉛めつき鋼板と競合する可能性がある。

4. 溶融亜鉛めつき鋼板の将来

今後の溶融亜鉛めつき鋼板の用途はプレフィニッシュ鋼板としての使用が多くなるものと思われる。これは省力化、公害防止の点、および種々の部品あるいは製品のコストダウンと品質の均一安定化という意味からも必然の傾向となろう。たとえば、2.3.2項で記したどぶ漬めつき製品の代替として、すでに実用化され始めている。また、ユニクロム処理(一種のクロメート処理)においても処理排液中の Cr が問題となつており、これを解決する手段として前もつて特殊なクロメート処理したものを加工して製品化を計ることが行なわれる趨勢にある。

上記の場合、亜鉛めつき鋼板に要求される点は耐食寿命をより大にするための亜鉛付着量増加、厚めつきでも加工に耐えるめつき密着性の確保、および厚手(3 mm 以上)の亜鉛めつき鋼板の製造などである。以上の問題点のなかでとくに重要な点はめつき密着性であろう。この理由は一般に厚手厚目付になると加工によりめつきが剝離しやすくなるので、めつき層自体の加工性およびめつき層と鋼素地の密着力をより大きくする必要があるのである。この対策として、めつき条件、めつき浴組成、めつき前処理(被めつき面の活性化方法もめつき密着性に大きく影響することがわかってきた。)などについて最適条件を検討するとともに、めつき後の低温焼鈍を適用する必要もあろう。

また、用途が拡大するにしたがつてめつき原板についても一般のリムド鋼板以外に、強度、成形性の点から特殊成分の鋼板も要求されるようになってきた。溶融亜鉛めつきは Fe-Zn の合金反応が基礎になつており、特殊成分の鋼への添加は、この Fe-Zn 反応に影響を与える。したがつて今後はめつき原板の種類によつて、そのめつき条件、ひいてはめつき方法まで変える必要の生じることが考えられる。

いつぼう、亜鉛めつき鋼板の品質をよりいつそう高めて、種々の用途に適合させるため、今後は亜鉛めつき鋼板以外に用いられている加工処理技術の応用を計る必要

があると思われる。これには、絞り加工性をより向上させるために潤滑剤をプレコートする方法⁷⁷⁾、塗装によらず化学的に亜鉛めつき表面を着色させる方法⁷⁸⁾、極薄ブリキのように、より強度のある。しかも表面平滑な亜鉛めつきを得るため、めつき後さらに圧延する方法などが考えられる。

製造装置については連続溶融亜鉛めつきラインへの計算機制御の導入が考えられている。これは溶融亜鉛めつき法の主流であるライン内焼鈍法によるめつき設備では、まず製造プロセスコントロールの面、とくに還元焼鈍時の Heating Cycle が対象となろう。また、ラジオアイソトープを利用してライン内で自動的にめつき付着量を測定することが可能になったことと、流体ワイプ方式によるめつき付着量の調整法が多く採用されている現状から、これらを組合わせて、計算機制御によりめつき付着量調整が比較的容易に達成できる見通しを持っている。

以上、溶融亜鉛めつき鋼板の品質およびその製造法の動向について概略的に触れたが、Zn 資源量があと 18 年というローマクラブの調査結果からも、今後はめつきの原料である亜鉛地金の資源的な面も深刻な問題となろう。また、亜鉛めつきの特徴である耐食性は Galvanic Protection によるものであり、Zn が溶解消耗する。これらの事情を背景として、将来は亜鉛めつきに代わつて、Galvanic Protection 機能を有し、しかもめつきの溶出量を少なくするような他金属と亜鉛の合金めつき鋼板の開発が必要となろう。

5. ま と め

最近の溶融亜鉛めつき鋼板は、そのすぐれた耐食性に加えて、めつき密着性、加工性などをいかして、種々の用途に用いられている。また、その製造についても用途を加味した製造区分が進められている。そして、今後は公害、省力化対策としてのプレフィニッシュ材の用途拡大が考えられ、これに対処すべく品質性能、製造法の検討が必要となろう。さらに将来資源面から亜鉛めつきの代替めつき鋼板の開発も必要となろう。

文 献

- 1) 大部: 日本金属学会会報, 4 (1965), p. 396
- 2) 大浜, 小池, 中村, 荻野: 三菱電機技報, 34 (1960) 3, p. 20
- 3) F. NEITH and H. WIEGAND: Metalloberfläche, 20 (1966), p. 393
- 4) J. R. DAESSEN: Galvanizing Handbook, (1946), p. 24~30 [Reinhold Publishing Corp.]
- 5) F. NIETH: Metalloberfläche, 20 (1966), p. 373
- 6) D. HORSTMANN: Proc. 7th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, (1967), p. 146 [ZDA]
- 7) A. R. BORZILLO and W. C. HAHN JR: Trans. ASM, 62 (1969), p. 729
- 8) A. R. P. GHUMAN and J. I. GOLDSTEIN: Met.

- Trans, 2 (1971), p. 2903
- 9) D. I. CAMERON and M. K. ORMAY: Proc. 6th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, (1962), p. 276 [ZDA]
- 10) 山口, 久松: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 131
- 11) D. HORSTMAN: Proc. 6th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, (1961), p. 319 [ZDA]
- 12) H. BABLIK, J. KRYSZTOF, F. GÖTZL and E. NELL: ibid, p. 81
- 13) W. RÄDEKER, F. K. PETERS and W. FRIEHE; ibid, p. 238
- 14) E. P. BEACHUM: Blast Furn. Steel Pl., 51 (1963), p. 210
- 15) 大部, 麻川: 金属表面技術協会第 48 回学術講演大会要旨集
- 16) 野路, 小田: 金属表面技術, 19 (1968) 2, p. 45
- 17) 大部, 麻川: ibid 24 (1973) 1, p. 13
- 18) D. HORSTMAN: Stahl u. Eisen, 83 (1963), p. 1467
- 19) C. CONE: Iron Steel Eng, 39 (1962) 3, p. 80
- 20) M. B. PIERSON: J. Metals, 23 (1971) 12, p. 26
- 21) P. N. RICHARDS: J. Aus. Inst, Metals, 9 (1964), p. 46
- 22) P. N. RICHARDS and K. V. BARRATT: Trans. ASM, 58 (1965), p. 611
- 23) シドニイ・ガーバー: 特公昭, 36-21155
- 24) バーナード・マレー・ネックリッチ, フランシス・ヨン・クラエ: 特公昭 33-2116
- 25) C. B. BEATTIE and E. KOMMENOVICH: USP, 3028269
- 26) 倉重, 大塚, 小峰, 保母: 住友金属, 24 (1972), p. 275
- 27) P. WERTHEBACH: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 1308
- 28) P. G. NELSON: Metal Prog, 82 (1962) 4, p. 104
- 29) E. P. BEACHUM: Blast Furn. Steel Pl, 51 (1963), p. 368
- 30) M. A. ADAMS and J. R. BENAN: JISI, 204 (1966), p. 586
- 31) 高橋, ほか: 特公昭 44-18066
- 32) H. BABLIK: Galvanizing (Hotdip), (1949), p. 443 [John Wiley & Sons Inc.]
- 33) N. COCKS and J. R. HOOVER: 特公昭 31-5857
- 34) 渡辺, 鮎沢, ほか: 特公昭 37-6116
- 35) 田中, 鮎沢: 特公昭 37-11508
- 36) 岡田, 田村, 松田, 大部: 特願 43-51341
- 37) 坂本: 鉄と鋼製品, 18 (1966) 6, p. 7
- 38) L. M. VAUGHT and C. R. SCHRIEBER: Mat. Protect, 3 (1964) 3, p. 48
- 39) J. T. TEINDEL, et al: Hutnické Listy Rok, (1971), čís 11 p. 802
- 40) W. RÄDEKER and W. FRIEHE: Bänder Blech Rohre, 8 (1967) 1, p. 13
- 41) P. T. GILBERT: J. Appl. Chem, 3 (1953) 4,

- p. 174
- 42) *J. J. SEBISTY and J. D. EDWARDS*: Proc. 5th Inter. Conf. on Hot Dip Galvanizing, (1958), p. 213 [ZDA]
- 43) *P. T. GILBERT and S. E. HADDEN*: Communication from The British Non Ferrous Metals Research Association, (1949),
- 44) 大部, 田野: 特願 48-31713
- 45) *A. R. BORZILLO and J. B. HORTON*: 特公昭 46-7161
- 46) 大部, 麻川: 特願 45-65242
- 47) *P. E. SCHNEDLER*: 特公昭 44-11523
- 48) *D. I. CAMERON, G. J. HARBAY and M. K. ORMAY*: J. Aus. Inst. Metals, 10 (1965), p. 255
- 49) 豊島, 米崎, 日戸, 大部, 脇山: 特公昭 36-20560
- 50) *H. TUZET*: ベルギー特許 694826
- 51) 土屋, 岩本, 上垣: 特公昭 41-18323
- 52) 大部, 田野: 特公昭 45-32921
- 53) 梶原, 岡, 田川: 特公昭 41-12485
- 54) 佐藤, 梅田: 特公昭 45-18201
- 55) 瀬川, 大部, 橋口: 特公昭 35-15673
- 56) 米崎, 蒲田, 寺山, 兼近: 特公昭 40-1095
- 57) *J. T. MAYHEW*: USP 3260577
- 58) *G. LUSA*: USP 3112213
- 59) *D. M. PATERSON*: USP 3083120
- 60) *W. L. DIEHL and H. S. BELL*: USP 2952568
- 61) *A. F. PRUST*: SAE Report No. 710192 (1971.1)
- 62) *R. F. HUNTER*: 特公昭 46-1245
- 63) *A. F. WARD*: USP 3178305
- 64) *J. S. BLAY*: USP 3121019
- 65) *R. L. CRANDALL*: USP 3149987
- 66) *A. TEPLITZ*: USP 3228788
- 67) *W. C. SIEVERT*: USP 3104993
- 68) *B. I. PALM and A. D. HAWELL*: 特公昭 47-6882
- 69) *P. E. SCHNEDLER*: 特公昭 37-3107
- 70) *W. H. WRIGHT*: USP 3190768
- 71) *R. G. MEHLER and J. G. ROTHFUSS*: USP 3056694
- 72) 久田, 高橋, 田川: 特公昭 44-1806
- 73) *P. E. SCHNEDLER*: 特公昭 43-28285
- 74) 大部, 脇山, 田野: 特願 42-50586
- 75) Iron Age 1972. 6. 1 p. 52
- 76) 麻川, 田野: 実務表面技術 (1973) 11, p. 539
- 77) 島田, ほか: 特願 46-100881
- 78) 島田, ほか: 特公昭 42-11216