

## 討12 めっき阻止剤によるライン内焼鈍方式片面溶融亜鉛めっき法の開発

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○四十万小二, 原田俊一, 後藤実成  
千葉製鉄所 石崎文武, 清水孝雄

### 1. 緒言

近年, 自動車車体の腐食対策として, 耐食性および塗装性を兼ねそなえた表面処理鋼板の導入が検討されている。片面亜鉛めっき鋼板は, 犠牲防食性を有する亜鉛めっき面と, 冷延鋼板面とをそれぞれ表裏にもつ表面処理鋼板である。この片面亜鉛めっき鋼板の製造法については, 種々提案されているが, 著者らは, めっき阻止剤を使用する片面溶融亜鉛めっき法について研究し, 先に鋼板表面にガラス質皮膜を形成するめっき阻止剤について報告した<sup>1)</sup>。この阻止剤を使用して, 実際の商用連続亜鉛めっきラインで, 実験したところ, 高ラインスピードにおいて, 阻止膜上に溶融亜鉛が付着してくることがわかった。

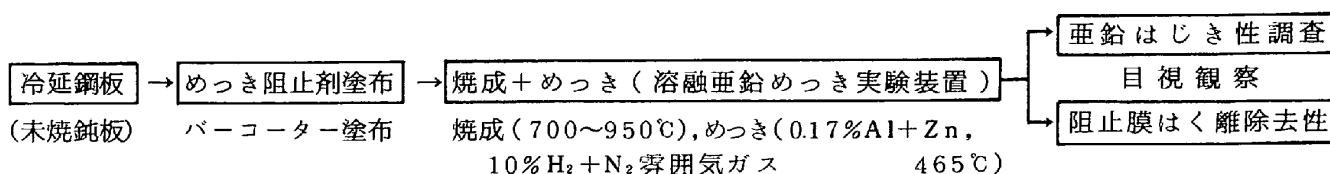
そこで, 低コストで片面溶融亜鉛めっき鋼板を製造するために, 先に開発しためっき阻止剤の改良を行ない, ライン内焼鈍方式連続溶融亜鉛めっきライン(CGL)で, 片面亜鉛めっき鋼板を容易に製造できる工業的方法を開発した。

### 2. 片面めっき製造法

#### 2.1 めっき阻止剤

ライン内焼鈍方式CGLで使用するめっき阻止剤には, 塗布性, 耐熱性, めっき阻止性, 焼成中阻止膜密着性, 阻止膜はく離除去性およびめっき後の大気遮断性が求められる。このような特性を持つ阻止剤として, 先に水ガラス( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) - アルカリ( $\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{LiOH}$ ) -  $\text{H}_3\text{BO}_3$  -  $\text{MgO}$  または,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を溶解ないし懸濁した水スラリーを提示したが, 今回の改良では, 上記の特性の他に, 阻止膜上亜鉛付着防止性(亜鉛はじき性)にも優れためっき阻止剤を見出すことを目的とした。

ガラス化反応が進むと亜鉛はじき性が低下するが, 一方阻止膜のはく離除去性は向上することが経験的にわかっているので, 上記の組成の阻止剤を基本に, 還元し難い金属酸化物, 複合酸化物を種々添加し, ガラス化温度を上昇させて改良をはかった。実験は, 以下の処理法によった。なお, 亜鉛はじき性は商用ラインでのラインスピードを想定し, 引き上げ速度を増大して調べた。



その結果, 水ガラス-アルカリ- $\text{H}_3\text{BO}_3$  -  $\text{MgO}$  系に,  $\text{TiO}_2$  または  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加した水スラリーが優れた亜鉛はじき性を示し, 阻止膜はく離除去性も良好であった。

図1に, 本阻止剤および改良前阻止剤で片面めっきした場合の断面の概念図を示す。改良前には, 亜鉛が阻止膜上にはほぼ全面付着するのに対し, 改良後には亜鉛付着は認められない。

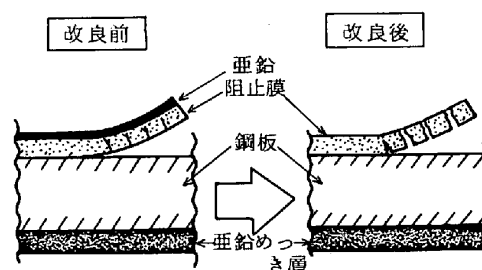


図1. 阻止剤による片面めっきの断面概念図

図2には, 亜鉛はじき性および阻止膜はく離除去性と焼成

温度との関係を示す。本阻止剤の亜鉛はじき性およびはく離除去性の両特性を同時に満足する焼成温度範囲は広く、これから実際の商用ラインへの適用が可能である。

また、写真1は、亜鉛はじき性およびはく離除去性の良好な阻止膜表面のSEM写真を示す。阻止膜表面は、微細でち密な針状結晶が無数に析出し、凹凸が著るしいことがわかる。

TiO<sub>2</sub> およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加によってガラス化反応を抑制すると、亜鉛はじき性は向上し、さらに次のような知見を得た。

(1) 写真1の微細凹凸を与えている針状結晶の形成は、TiO<sub>2</sub> が寄与している。

(2) 阻止膜表面をESCA分析したところ、チタンは酸化物または複合酸化物の状態が存在しているが、アルミニウムはごく表面(数10Å)には存在していない。

また、亜鉛はじき性向上の機構については、次のように推定される。

(1) 阻止剤成分である酸化物は、ガラス化の前後で熔融亜鉛との接触角に大きな変化はないと考えられるが、TiO<sub>2</sub> の存在によって得られる膜表面の微細な凹凸が、見かけ上接触角を著るしく大きくしている。

(2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、この針状結晶が失われるガラス化を遅らせ亜鉛はじき性に間接的に寄与している。

## 2.2 製造工程

前述の阻止剤を使用して、ライン内焼鈍方式CGLで工業的に片面亜鉛めっき鋼板を製造することが可能である。製造工程は図3に示したように、通常のライン内焼鈍方式CGLに、阻止剤塗布装置、フレームワイパー、阻止剤はく離除去装置を設置したものである。

脱脂した鋼帯の片面に阻止剤を塗布し、予備乾燥後焼鈍炉内で鋼板の焼鈍と同時に、阻止剤の焼成を行なう。焼成によって鋼板片面にガラス質皮膜が形成されるが、これは次工程のめっきにおいて、

熔融亜鉛とのぬれ性がきわめて悪いので、阻止膜上に亜鉛の付着はほとんど起きない。しかし、まれにドロスあるいは微細な亜鉛が点在することがあるので、めっき後亜鉛ポット直上で阻止膜面にフレームワイパーを使用して亜鉛付着防止を完全に行なう。めっき後は、大気中で徐冷、また場合によっては、合金化処理を行なうが、いずれにおいても阻止剤は、非めっき面を大気から遮断する。ついで阻止剤は、

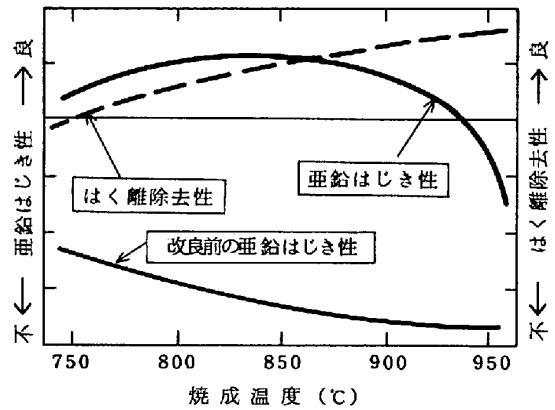


図2 焼成温度と亜鉛はじき性およびはく離除去性の関係

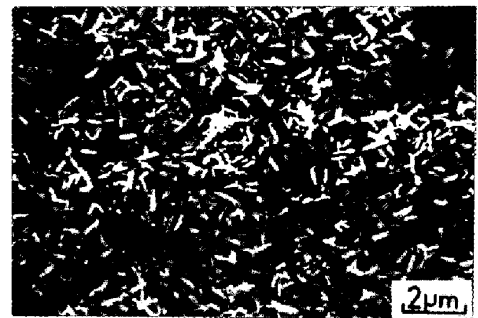


写真1 阻止膜表面のSEM写真

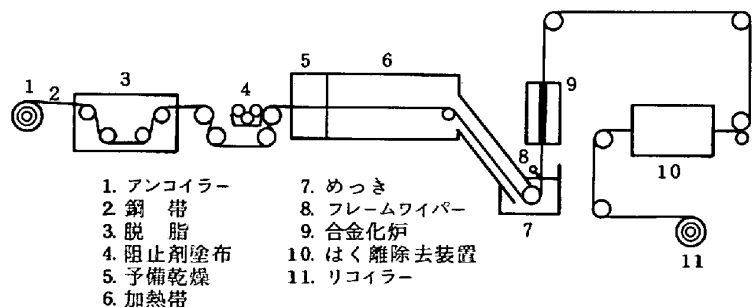


図3 製造工程の概略図

非研削タイプのはく離装置で完全にはく離され、その後水洗、ブラシ洗滌で除去される。

こうして得られた片面亜鉛めっき鋼板は、最後に調質圧延を行なって製品となるが、非めっき面の外観は、通常の冷延鋼板面と全く同等で変わらない。また、めっき面の外観もめっき法において本質的に差がないので、通常の亜鉛めっき鋼板と変わらない。

深絞り用鋼板を使用して製造した製品について、プレス成形試験を行なった。

1例として、フェンダーにプレス成形した場合の外観写真を写真2に示す。

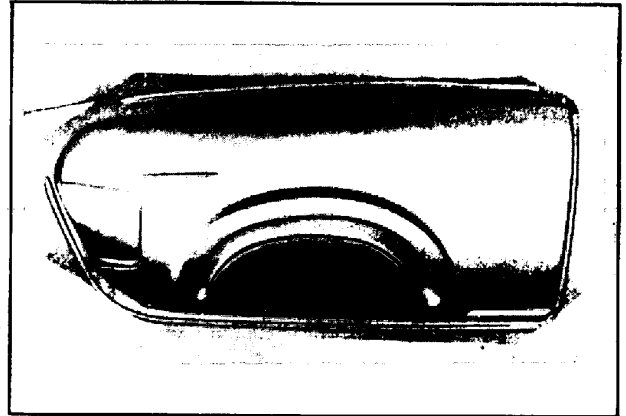


写真2 フェンダープレス後の外観写真

### 3. 表面特性

本片面めっき法によって製造した製品の耐食性、りん酸塩処理性および塗装性について調べた。

#### 3.1 めっき層調査およびめっき面の耐食性

片面亜鉛めっき鋼板について、めっき層断面のEPMAによる線分析を行なった結果、めっき下層部には、Al富化層とFe-Zn合金層が認められ、めっき層構造は通常の両面めっき層と同等であった。また、めっき面と塩水噴霧試験による耐食性も両面めっき鋼板の場合と同等のレベルを示した。

したがって、片面めっき鋼板のめっき面は、両面めっき鋼板のそれと同様に、犠牲防食能をもっている。

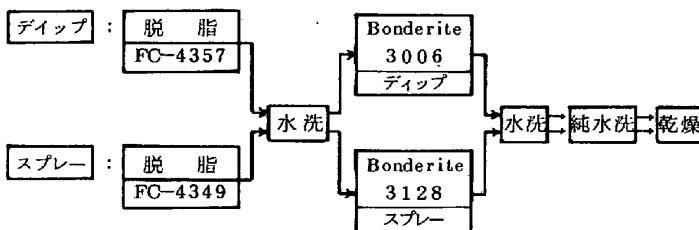
#### 3.2 非めっき面の耐さび性

乾湿繰り返し試験ならびに屋内暴露試験によって、非めっき面の耐さび性を調べた。写真3に乾湿繰り返し試験12h後、屋内暴露試験15日後の発錆状況を通常の冷延鋼板と対比して示した。

いずれの試験においても、非めっき面では、通常の冷延鋼板面より発錆が少なく耐さび性が優れている。これは、焼鈍中に表面濃化する鋼中不純物元素(Mn, Siなど)の酸化物を阻止膜がとり込み、浄化作用を示すためと考えられる<sup>1)</sup>。

#### 3.3 非めっき面のりん酸塩処理性

ディップおよびスプレー処理によって非めっき面のりん酸塩処理性を調べた。りん酸塩処理は、下図のように行なった。



乾湿繰り返し試験 12h		
屋内暴露試験 15日		
	一般用冷延鋼板	片面亜鉛めっき鋼板 非めっき面

写真4にりん酸塩処理皮膜の結晶写真を通常の冷延鋼板の場合と対比して示した。

写真3 非めっき面の耐さび性

非めっき面に生成したりん酸塩皮膜の結晶サイズは通常の冷延鋼板とほぼ同等で相違は認められない。また、Ferrotest<sup>2)</sup>においても、冷延鋼板面とほぼ同等の有孔度を示し、良好なことがわかった。

3.4 非めっき面の塗装後耐食性  
片面溶融亜鉛めっき鋼板が自動車車体に使用される場合を想定して、次のように非めっき面にりん酸塩処理および3コート塗装を行ない、さらに、塗膜面にスクラッチマークを入れ、複合腐食試験(サイクルテスト)を行なった。

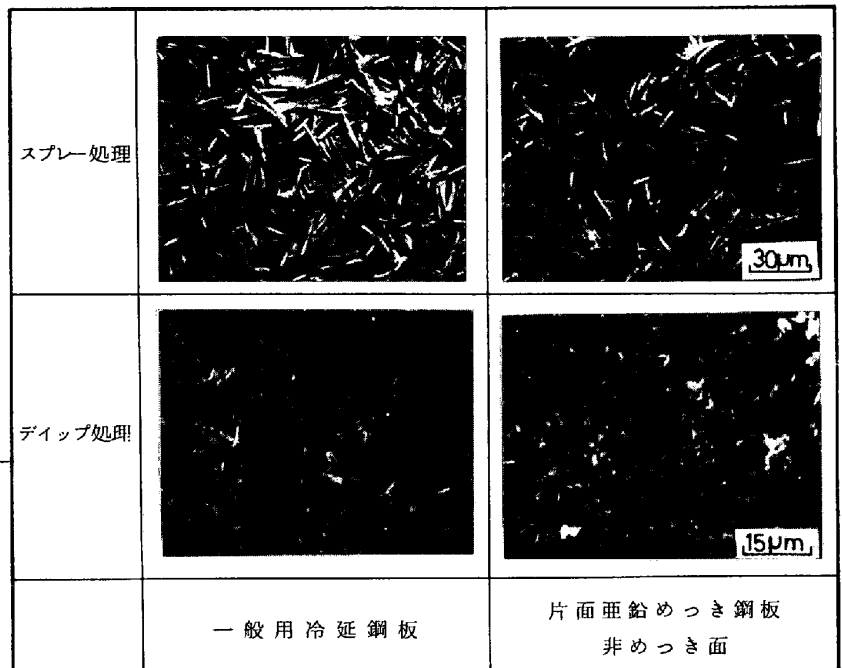
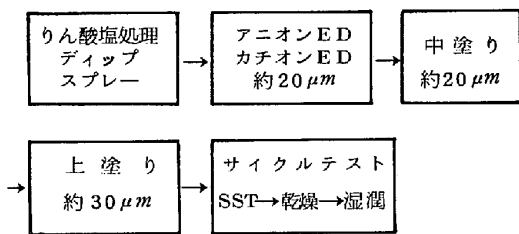


写真4 りん酸塩皮膜結晶のSEM写真

ディップ、スプレーによるりん酸塩処理、およびアニオン、カチオンによる電着塗装いづれにおいても、3コート後の非めっき面の塗膜下腐食は通常の冷延鋼板と同等である。

これから、片面めっき鋼板の非めっき面の塗装後耐食性は、通常の冷延鋼板と同レベルであることが確認された。

#### 4. 結言

ライン内焼鈍方式連続溶融亜鉛めっきラインで、工業的に片面溶融亜鉛めっき鋼板を製造するため、めっき阻止剤の改良を行なった。

(1) 水ガラス-アルカリ-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-MgO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系水スラリーめっき阻止剤は、ライン内焼鈍方式CGLにおいて阻止膜上に亜鉛付着は全くなく、また容易にはく離除去できる。

(2) 同法で製造した片面めっき鋼板は、次の表面特性を有している。

めっき面は、外観、めっき層構造、耐食性において通常の両面めっき鋼板と変わらない。また、非めっき面は、通常の冷延鋼板より優れた耐さび性を示し、外観、りん酸塩処理性、塗膜下腐食性においては、通常の冷延鋼板と同等である。

(3) したがって、本めっき法で製造した片面溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車車体に適用した場合、めっき面となる車体内面の十分な防食能と、外面の腐食に対しては、通常の冷延鋼板と同等の防食性を付与する。

#### 参考文献

- 1) 後藤, 高村, 藤田, 原田: 鉄と鋼 66(1980)7
- 2) G.Dale Cheever: Journal of point Technology Vol 41 April(1969)