技 術 解 説

粉末法によるアルミニウム被覆鋼板

濱田 元春*・久保 浩士*・原田 俊一*

Aluminum Coated Steel Sheet by Powder Coating Method

Motoharu HAMADA*, Hiroshi KUBO*, Shun-ichi HARADA*

1. ま え が き

世界におけるアルミニウム被覆鋼板の製造会社はほぼ10社¹⁾で、その製造法は溶融法が主である。生産量も年々増加の一途をたどり、たとえば日本では1971年には年間約26,800トン、1973年70,000トン、1977年180,000トン、そして最近では240,000トンと推定^{2),3)}され、主として自動車マフラー、排気管、家庭用電気器具などに使用されている。

近年、非鉄金属の高騰現象とともにアルミニウムのインゴット価格も異常に上昇しはじめ、たとえば家庭用電気製品、音響製品あるいはP S 版板などアルミニウム板を使用している業界では、アルミニウム板と同等の外観ならびに表面特性をもつ代替材料の要求が急速に高まってきた。

しかしながら溶融法による製品では、アルミニウム板のような外観は得られない。またアルミニウムと鋼板との界面の合金層の成長を抑制するため、通常アルミニウム中に9%程度までのケイ素⁴⁾が添加されて、加工性はある程度改善されている。しかし皮膜のアルミニウム純度が低下し、耐食性の低下⁵⁾をまねくだけでなく、アルミニウム板と同様の光沢ある美麗な電解着色は得られないのである。

合金層の生成を伴わない純アルミニウムを被覆しうる製法として現在までに提案されている方法には、電気めっき法⁶⁾、溶射法⁷⁾、クラッド法⁸⁾、真空蒸着法⁹⁾、および粉末法がある^{10,11,12,13,14,15,16)}。しかし、電気めっき法は有機溶媒などの非水溶液あるいはアルミニウムの塩化物を主成分とする溶融塩を用いる必要があり、前者の溶媒が可燃性で安全上も問題があることや、後者の溶融塩

が湿気と反応しやすく、その反応生成物が増加するとめっきが不能になること、およびその除去が工業的に困難なことなどからまだ実用化されていない。

溶射法はアルミ層が多孔質であるので、耐食性を得るには溶融法より膜厚を厚くする必要があり、また外観も光沢が得られない。クラッド法は製造コストが高く、真空蒸着法は設備費および高真空の維持などの製造コストの問題がある。結局比較的単純な製法で溶融法の欠点を満たし、かつ経済ベースにのる製造法としては粉末法がもっとも有望であると考えられる。本稿では粉末法の現在までの技術的な発展経過および最近の新しい製造法などを中心に概説する。

2. 粉末法の発展経過

アルミニウム被覆法としての粉末法の最初の提案は、1962年にイギリスのBISRA でなされ、これは“エルフール法”¹⁷⁾と呼ばれた。この原理は粉末アルミニウムを分散したエチルアルコール中に塩化ニッケルおよび硝酸ニッケルを微量添加し、この電解液の中で鋼板を陰極にして電気泳動法により粉末アルミニウム、ならびに粉末アルミニウムの付着力を強化する水酸化ニッケルを同時に電着させるものである。ひきつづき圧着、熱処理することにより製品となるが、同法は1964年7月イギリスのジョンサマーズアンドサンズ社の子会社であるエルフール社で工業的に実用化された。しかし火災発生の危険性をもつエチルアルコールの使用、あるいは電気泳動法では最外層の電着アルミニウムが離脱しやすく、製品の最大膜厚が高々25 μm であることなどによって1967年に中止された。

この改良法として乾燥したアルミニウム粉末を用いるいわゆる乾式法がBISRA 自身のみならず、アメリカでもナショナルスチールで、そして日本でも神戸製鋼によってそれぞれ提案された。

* 川崎製鉄株式会社 技術研究所(〒260 千葉市川崎町1)
Research Laboratories Kawasaki Steel Corp.
(1 Kawasaki-cho, Chiba 260)

BISRA の乾式法は、まず鋼板表面を BISRA 独自のアルカリ溶液(90~120°C)による脱脂処理と5%硝酸溶液で完全なマット仕上げにしたあと、粉末アルミニウムの接着剤としてのケイ酸ナトリウム(またはカリウム)の溶液を塗布し、**図1**の装置によって乾燥した粉末アルミニウムをその上に塗布する方法である。粉末アルミニウムの塗布方法は、ホッパーに充てんした-120meshの乾燥アトマイズド粉を振動板によって真下の計量用ロールの幾条もの溝に流し込む。これをディスチャージプレートでかき出して振動する金網に落とすが、一番下の金網には鋼板との間に-15~-20kVの電圧をかけてあるので、粉末は金網の振動に加えて、負の帯電により電気的な相互反発力でさらに細かく分散し、アースした鋼板上に均一にかつ厚く付着させることができる。このあと、加熱(350°C, 1m)→圧延(圧下力2.4~3.2 ton/幅cm)→再加熱(500~600°C, 15s)の工程で製品となるが、この方法によって BSC は1972年ショットン工場に54インチ幅の商業ラインを建設した。しかし1972~1973年に技術的問題を解決したあと、1975年までに4,000tonの製品を生産しただけで、同年主として経済的理由によると称して中止している¹⁸⁾。なお、同ラインでは鋼板の予備処理に硝酸によるマット仕上げ法に替えて、鉄めっき法¹⁹⁾を採用している。これは製品表面でのプリスターの防止、ならびにアルミニウム膜の密着性向上がその目的で、鉄めっきを施すことによりアルミニウム・鉄界面に生ずる合金層の核生成温度を上昇させて、一たん核生成が始まると高い核生成温度での速い反応速度によって、合金はアルミニウム膜内に薄く歯状に成長し、所期の目的を達成する方法であった。しかし実際には鉄めっき浴にスラッジが生成しがちで、これが鉄と共析し製品表面の欠陥の原因となる問題が残ったといわれる。

粉末の被覆装置については、高速塗布化と鋼板両表面への同時被覆をねらって、BSCの関連会社である Head Wrightson Machine 会社が静電気を利用した Corona discharge electrostatics gas knife deposition system²⁰⁾を開発した。この装置は**図2**に示すように、ノズルから噴出するガスジェットによって粉末アルミニウムをチャンパー内に導入し、同内で発生しているコロナ放電で帯電させて、アースした鋼帯に静電的に付着させる方法である。

アメリカにおけるナショナルスチールの乾式法は、粉末アルミニウムを帯電したキャリアガスによって煙霧状に

すると同時に同ガスで囲むことによって帯電させ、アースした鋼板に静電的に付着させる方法で、静電気を利用する点は BISRA の乾式法と同じであるが、帯電したガスで粉末を帯電させる点で特徴があるといえる。

日本の粉末法の研究では神戸製鋼中央研究所の神鋼法が最初で、それは乾式法であった。この特徴は第1に鋼板表面にまえて塗布する接着剤にポリメタリン酸の稀薄水溶液(1.0~4.5g/l)を用いること、第2にアルミニウム粉末の均一塗布法としてあらかじめアルミニウム粉末を疎水性にするために、粉末アルミニウム中にカプロン酸のような脂肪酸をアルミニウム粉末トン当たり0.5mol 添加することにあつた。しかし粉末の付着密度がエルフェール法のように密でなく、また被覆厚さの

図1 BISRA 式乾式法のアルミニウム被覆方法

A B C断面図

図2 Head Wrightson Machine 社の静電気を利用したアルミニウム被覆方法

調整がむずかしいことが問題点であるといわれている。

以上述べてきたように、湿式法のエルファール法の行き詰りを打開する方法として開発された乾式法も、品質面で鋼板表面への接着剤の予備処理のためか、アルミニウム膜の密着性、たとえば深絞り加工でのアルミニウム膜の密着力が必ずしも十分でなく、再度の技術の質的改新が必要となった。

この要請に応えたのが三菱重工法²¹⁾で、懸濁液で粉末アルミニウムを塗布するいわば新湿式法の提案であった。この被覆の原理は200mesh以下で比較的面積の大きいりん片状のアルミニウム粉末を用い、これをメチルアルコール、エチルアルコール、ベンゼン、アセトンなどアルミニウムと化学反応を起こさず、表面張力が小さく、かつ蒸気圧が80℃で600mmHg程度の有機溶媒に分散させた懸濁液とし、通常の脱脂、酸洗した鋼板にロールコーターで塗布する方法である。このあと、乾燥(150℃以下、1m以内)→加熱(アルミニウム融点以下の温度、短時間、無酸化性または還元性ふん囲気)→圧延(10%以下)→加熱(350~500℃大気中)の工程により製品になるが、この利点は乾式法に見られるような粉末アルミニウムのための接着剤などによる不燃焼炭素の残存がまったくないので、成形加工後のアルミニウム膜の密着性は改善され、予備焼結後の加工も10%以下と低下率であるため過度の加工硬化も避けられ、また最後の焼結も大気ふん囲気を用いられるなどにある。しかし懸濁液に有機溶剤を用いるので、有毒ガスの発生、火災の危険性および製造費などの点で問題があると考えられる。

この有機溶媒による懸濁を水懸濁液に変えて、無害で経済的で実用的な方法に改善したのが次に現れた日本鋼管法²²⁾である。

この方法の特徴は、第1に水懸濁液中に鋼板表面の防錆のための腐食抑制剤として、 NO_2^- 、 MoO_4^- 、および $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ のような陰イオンを含む化合物のうち1種または2種以上を $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{mol}$ の濃度範囲で添加し、同時に粉末アルミニウムに対しても水との反応を抑制するためのマロン酸、フイチン酸などの安定剤も添加していること、第2にロールコーターによる塗布作業に適した粘度200cpc以上、沈降速度100mm/m以下の懸濁液にするために60 μm 以下のアルミニウム粉末を使用し、そして懸濁液の組成比を粉末アルミニウム55%、水45%とした点にある。

以上のように、粉末法によるアルミニウム被覆法はBISRAの電気泳動によるエルファール法の提案に始まり、乾燥したアルミニウム粉末を静電気および接着剤付着させる乾式法を経たのち、懸濁液をロールコーターで塗布する湿式法に到っているが、このロールコーター方式の開発にも進歩が見られる。すなわち、川鉄法は水懸濁液を用いる点では日本鋼管法と同じであるが、鋼板表面

の防錆のための腐食抑制剤がまったく不要であり、アルミニウム膜の密着性を著しく向上した点で水懸濁液を用いる方法を改善したものといえる。この特徴は水懸濁液の塗布に先だて鋼板へごく薄い亜鉛めっきを施すことにあり、これによって鋼板の防錆をはかるとともに、アルミニウム膜の密着性をも著しく向上することができる。また少量の増粘剤を水懸濁液に添加してもアルミニウム膜の密着性が損なわれないので、増粘剤添加による作業性の改善をはかることもできる。次にこれについてやや詳しく述べる。

3. 亜鉛予備被覆方式(川鉄法)

粉末アルミニウムの水懸濁液を鋼板に被覆する方法について詳細に検討したところ、とくに次の2項目の解決が必要であることがわかった。

(1)製品表面に発生するブリスターの完全防止、およびアルミニウム膜密着性の向上

(2)粉末アルミニウム懸濁液を塗布、乾燥したあとの製造工程におけるアルミニウム粉末の鋼板との付着力強化策

そこでこれらを同時に解決する方法として、鋼板にごく少量の亜鉛を予備被覆するという非常に有効な方法²³⁾を開発したので、このアルミニウム膜密着向上法を中心に、新しい湿式粉末法の開発経過そして製品の品質などについて述べる。

3-1 開発経過

次に示す開発初期の製造工程では、製品表面に発生するブリスターを完全には防止できず、また30 μm 厚以上のアルミニウムを被覆するときびしい加工に十分には耐えられず、たとえば深絞り成形加工を行なうと、そのカップ側壁のアルミニウム膜には点状のはく離あるいは亀裂が生じ、膜密着性が必ずしも十分でなかった。また懸濁液塗布、乾燥後の粉末アルミニウムの鋼板に対する付着力が弱いなどの欠点もあった。

脱脂→酸洗→粉末アルミニウム塗布(バーコートあるいはリパース式ロールコーター、60wt%Al含有水懸濁液)→乾燥(熱風)→第1圧延(2%以下)→脱ガス処理(板温500℃以下、空气中)→第2圧延(5%以下)→仕上熱処理(板温600℃以下、空气中)→スキンパス(2%以下)

3-1-1 ブリスターの防止

ブリスターの主たる発生の原因は、水懸濁液を鋼板表面に塗布乾燥する間に発生する微少な斑点状の鉄さびの脱水完了加熱温度がかなり高温(たとえば αFeOOH では500℃²⁴⁾)であるため、脱ガス工程で脱水が完了せず、そのため仕上熱処理時にこの残分が水蒸気を生成して、もともと膜密着性の不良なさび部にブリスターが生成するものと考えた。

そこでこれらの原因を回避する目的で、アルカリ電解脱脂および塩酸酸洗した鋼板にあらかじめ電気めっき法で亜鉛を予備被覆すると、図3に示すように0.01 μm 厚以上でプリスターの発生は完全に防止できた。

この理由は、0.01 μm 以上の亜鉛を予備被覆すると、この上に粉末アルミニウム水懸濁液を塗布乾燥しても鉄錆がまったく発生せず、これに代って生じる亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)は脱水完了加熱温度が253 $^{\circ}\text{C}$ ²⁵⁾で鉄さびに比べてかなり低く、脱ガス加熱工程でガス放出がより完全となるためである。また亜鉛めっきは鉄さびを防止して局所的な密着性不良部の発生を防ぐばかりでなく、後述するように全面的な膜密着力を強化する効果もあり、このこともプリスターの防止に重要な意味をもつものと推察できる。

3-1-2 アルミニウム膜密着性の向上^{26), 27)}

アルミニウム膜密着性に対しては、図4に示すように亜鉛厚が0.01 μm から向上しはじめ、0.03~0.1 μm 厚の範囲では180 $^{\circ}$ 密着曲げでもアルミニウム膜にはく離が生ずることなく曲げ加工が可能となった。これは、60 μm までアルミニウム膜厚を大きくしても同様の効果が認められる。また深絞り加工を行なっても同60 μm のアルミニウム膜厚までカップ側壁のアルミニウム膜に欠陥はまったく生ぜず、アルミニウム膜密着性の向上効果が明らかに認められた。

従来、粉末法アルミニウム被覆鋼板の密着機構は、鋼板表面の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ とアルミニウム表面の $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ との反応生成物であるスピネル化合物(FeAl_2O_4)によるという提案²⁸⁾がある。これは脱ガス加熱工程のふん囲気が還元性では膜が密着せず、酸化性であることが必要であるという事実に基づくものであったが、製品ではまだ実証されていない。

今回開発した亜鉛予備被覆法では還元ふん囲気での脱ガス処理でもアルミニウム膜の強固な密着力が得られることから、別の機構も考えられる。現在のところ十分な検討を行なっていないが、向上理由として次のように考えている。

まず第1に機械的効果が考えられる。すなわち亜鉛は降伏点が低いので、界面に存在することにより圧延工程でのアルミニウムと鋼板との機械的接合をより密にし、そのことによって圧延後の弾性回復による膜のはく離作用に打ち勝つだけの密着力を得る最少圧下量（あるいは臨界変形量）をも下げて、圧延後のアルミニウムが鋼板からはく離するのを防ぐ効果が考えられる。第2には金属学的効果であるが、亜鉛は熔融温度が419.5 $^{\circ}\text{C}$ とアルミニウムに比べて低く、またアルミニウム中での固溶限も大きい。たとえば400 $^{\circ}\text{C}$ では約80wt% Znまで固溶可能であり、したがってアルミニウムとの濡れ性、あるいはアルミニウム中での拡散も良好である。そのために脱

ガス工程および仕上熱処理工程で、界面近傍に中間金属化合物でない鉄、アルミニウム、亜鉛の固溶相である合金層が界面全面にきわめて薄く生成し、これによる強い金属結合効果が考えられる。第3として亜鉛、アルミニウム鉄の酸化物からなるスピネル化合物による化学的密着機構も補助的に考えることができる。

3-1-3 製造工程中の粉末アルミニウムの付着力向上

鋼板に粉末アルミニウムの水懸濁液をロールコートで塗布し、乾燥した後の粉末アルミニウムは一般に付着力が弱いので製造工程中においても強い機械的振動を受けると脱落あるいは飛散するおそれがある。これを避けるためアルミニウム粉末塗布に際して増粘剤を使用することも考えられたが、この使用は最後製品の膜密着性がかえって劣化する傾向があった。しかし今回膜密着性向上のための亜鉛予備被覆法を開発したので、改めて増粘剤の利用²⁹⁾を検討したところ、水溶性のセルローズ、エーテルの一種、およびヒドロキシプロピルメチルセルローズ系などの有機物系増粘剤、ならびにシリカ系、アルミナ系およびその混合物系、ピロリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウムなどの無機物系増粘剤などを、懸濁液中に0.05wt%添加することにより十分な効果が認められ、パイロットラインの鋼帯の異常な振動などにも十分耐えることができた。またこの程度の濃度では製品のアルミニウム膜の密着性に悪影響はなく、たとえば0.1wt%のアルミナ増粘剤を添加した製品を円筒深絞り加工しても、カップ側壁のアルミニウム膜密着性は図5に示すごとく、アルミニウム膜密着性は亜鉛の予備被覆の存在のためきわめて良好であることがわかる。

3-2 製造法

以上述べてきた新しく開発したアルミニウム膜密着性

図3 製品のプリスター発生密度と亜鉛予備めっき厚との関係

図4 製品のアルミニウム膜の密着性におよぼす亜鉛予備めっき厚の影響

向上技術を主とする製造法について、その製造工程条件を簡単に述べる。

(1) 鋼板の予備処理

鋼板は通常の連続めっきラインで用いる方法で脱脂、酸洗を行なったあと、電気めっき法により $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の膜厚範囲で亜鉛を予備被覆する。しかし $0.2 \mu\text{m}$ 厚以上に厚くめっきすると、脱ガスあるいは仕上加熱工程で多量の亜鉛が蒸発、溶融あるいはアルミニウムとの合金化による局所的な溶融現象などによって、アルミニウム、鋼板界面アルミニウム側に空洞が拡大し膜密着性は逆に著しく劣化するので、膜厚管理は重要である。

(2) 粉末アルミニウムの塗布

亜鉛予備被覆鋼板表面にはリバース式ロールコータにより粉末アルミニウム水懸濁液を塗布する。乾燥後圧延するまでの間に機械的振動などを受けて粉末が脱落するおそれがある場合には、前述した増粒剤を懸濁液に添加する。

(3) 乾燥

懸濁液を塗布した鋼板は水分を除去するために加熱するが、これが不十分であると次の工程の圧延時にアルミニウム膜ははく離するので、これは完全でなくてはいけない。

(4) 脱ガス加熱

乾燥後、ガス化成分を完全に除去するために 500°C 以下の温度に加熱する。加熱ふん囲気は大気でもよい。

(5) 圧延

加熱直後の粉末アルミニウム塗布鋼板は圧延ロールで圧着するが、圧下率はアルミニウム膜密着性、ピンホールおよび製品の機械的性質を考慮して、 $2 \sim 10\%$ の範囲が適当である。

(6) 仕上熟処理

圧着した鋼板表面のアルミニウムの密着力をより強化し、また機械的性質の回復などを目的に主として連続式熟処理炉により 600°C 以下の温度で加熱する。ふん囲気は大気でもよい。

(7) スキンパス

表面形状の調整ならびにリユースバンド対策のために 2% 以下の圧下率でスキンパスする。このさい圧延ロール表面を適当に選択することにより、製品表面の外観を任意に調整することができる。

3-3 品質

基本的性質として(1)外観、(2)加工性、(3)耐食性、(4)耐熱性、(5)スポット溶接性、そして(6)アルミニウム被覆表面上への表面処理性の6つを選び、これらの性質について以下に述べる。

3-3-1 外観

粉末法アルミニウム被覆鋼板の表面外観は、圧延ロール表面の仕上平滑度を選択することにより、完全な鏡面光沢仕上げからダル仕上げまで自由に変えることが可能で、また表面をヘアラインやスピン加工してもその仕上面はアルミニウム板とまったく同等の美観を得ることができる。

480°C 以下の温度では長時間加熱してもアルミニウム・鉄界面に合金層を形成されず、表面状態の変化も少ないので、光や熱反射特性の良好なことが要求される高温使用機器類に適用することが可能である。

3-3-2 加工性

図6に粉末法アルミニウム被覆鋼板とその母材の機械的性質として降伏点(YS)、引張強さ(TS)、伸び(EL)を溶融法アルミニウムめっき鋼板(タイプ1)のものと比較して示す。圧延方向に対して平行な方向(L)、 45° の角度を持つ方向(D)、直角な方向(C)から引張試験片をそれぞれ3本ずつ採取して試験に供した。図6から明らかなように、母材鋼種を適当に選択することにより市販の溶融法によるアルミニウムめっき鋼板のレベルあるいはそれ以上に改善でき、用途による機械的性質の選択が可能である。

つぎに、母板にSPCEを用いた両面アルミニウム被覆鋼の表面にスクライブドサークルを焼き付け、等2軸引張変形、不等2軸引張変形、単純引張変形後の局所歪から加工限界曲線を求めると、張出し領域でいくぶん劣るものの、深絞り加工性が比較的良好であった。表面のアルミニウム膜が固型潤滑油として作用することにより、深絞り加工性が良好になったものと思われる。またいずれの変形様式でも、鋼板部が破断してもアルミニウム膜ははく離せず、すぐれたアルミニウム膜の密着性が認められた。

3-3-3 耐食性

有孔度をチオシアンレート値でみると、アルミニウム膜厚が $20 \mu\text{m}$ 以上の場合に $0.01 \text{mg}/\text{dm}^2$ 以下のきわめて低値を示すことがわかった。アルミニウム膜厚 $20 \mu\text{m}$ 厚の粉末法アルミニウム被覆鋼板の各種腐食試験結果を、市販の溶融法アルミニウムおよび亜鉛被覆鋼板と比較して表1に示す。未塗装の粉末法アルミニウム被覆鋼板は、

図5 深絞りカップ側壁の外観

(Al_2O_3 1%を含む SiO_2 混合酸化物を1%添加)

大気ばく露、塩水ふん霧、塩水浸せき、湿潤、亜硫酸ガス中ばく露試験においてきわめて良好な結果を示した。とくに大気ばく露試験では4年ばく露後の試料表面でもなお光沢が見られ、また塩水ふん霧試験1,500h後でも赤錆は発生しなかった。耐食性は深絞りなどの加工を行なっても非常に良好で、これは図7にも示すように合金層の存在によりわずかな圧下率で有孔度が劣化する溶融法の場合とは対照的に、圧下率70%までも比較的良好な有孔度が維持できることによっても裏付けられる。またプライマーにエポキシエステルを $5\mu\text{m}$ 、この上に熱硬化性アクリル樹脂 $9\mu\text{m}$ を重ねて塗装し、この塗膜に切りきずを入れて耐食性を調べた。塩水ふん霧試験ではアルミニウムの鋼板に対する適切な犠牲防食作用により、ふん霧時間1,024hでもきず部に少量の白錆が生ずる程度で、溶融法の亜鉛およびアルミニウムめっき鋼板に比べて著しく良好な耐食性を示した。しかし大気ばく露試験では溶融法アルミニウムめっき鋼板で見られるのと同様に、その端面の鋼板露出部からの発錆が比較的早い。アルミニウム被覆鋼板のすぐれた耐食性を充分利用するには、端面部を直接風雨にさらさせない方法として、折り曲げ加工あるいはラッカー塗装などの処理が必要である。

3-3-4 耐熱性

粉末法アルミニウム被覆鋼板を大気中で加熱すると、 480°C 以下で1,000h加熱しても図8に示すごとく合金層はほとんど生成せず、光沢の変化はあまり生じない。 500°C ではアルミニウム表面の一部がわずかに変色する程度で、 600°C までであればSUS410Sに比肩しうるすぐれた耐酸化寿命のあることがわかった。

図6 アルミニウム被覆鋼板および母材鋼板の機械的性質

3-3-5 スポット溶接性

粉末法アルミニウム被覆鋼板のスポット溶接性は、同じ厚さの冷延鋼板に比べて溶接電流値をやや高くする必要はあるが、連続打点試験では図9に示すように1,500点以上の比較的良好な結果が得られている。

3-3-6 アルミニウム被覆表面上への表面処理法

粉末法によるアルミニウム被覆鋼板は、純アルミニウム板とほぼ同等の表面特性を具備しているため、アルミニウム表面には塗装処理はいうまでもなく、エンボス加工、陽極酸化、着色処理、そしてほうろう加工なども可能である。すなわちアルミニウム膜の密着力が強化されているので、エンボス加工してもアルミニウム膜のはく離がまったく無く、アルミニウム膜にピンホールがほとんどないので表面は陽極酸化に適している。また近年鉄とアルミニウムが共存していても処理できる陽極酸化処理法が開発³⁰⁾され、同処理上に電解着色あるいは無機お

図7 チオシアネート値と圧下率との関係

および有機染料による浸せき着色を行なっても、アルミニウム膜が高純度であるため溶融法アルミニウムめっき鋼板では得られない光沢ある色調が得られ、かつ色合わせも容易である。ほうろう加工においても溶融法アルミニウムめっき鋼板で必要な泡防止対策¹¹⁾、すなわちピンホール部の脱水を目的とする予備圧延ならびに加熱処理がまったく不要となり、直接ほうろう加工が可能である。

このように新しく開発した粉末法によるアルミニウム

被覆鋼板は多くの優れた性質を具備しており、その主なものは以下のようにまとめられる。

(1)外観が美麗である。

(2)合金層（硬くて脆弱な中間金属化合物）がなく、アルミニウム膜の密着性もすぐれているので、曲げ加工および深絞り加工性がともにすぐれ、かつ加工範囲も広い。

(3)アルミニウム皮膜が高純度でピンホールも極めて少なく、表面特性が純アルミニウム板と同等である。

(4)したがって耐食性および耐熱性がすぐれている。

(5)ほうろう加工、エンボス加工も可能である。

4. 用 途

粉末法アルミニウム被覆鋼板は前述のような性質を持っているので、その特徴ある性質を生かして種々の用途に用いることができる。たとえば外観が美麗であり耐食性に優れるので屋根、外壁、通風管、シャッターなどの建材関係に適する。この場合、端面の防錆対策が重要で

図8 400℃で1,000h 空气中加熱後の断面光顕組織

表1 粉末法アルミニウム被覆鋼板と各種鋼板との耐食性比較試験結果

		条 件				試験期間	粉末法Al被覆鋼板 (Al膜厚20μm)	溶融Alめっき鋼板(タイプ1)Al10μm内合金2.5μm)	溶融Znめっき鋼板 (Zn厚23μm)
		判定位置	塗装の有無	加工の種類	端面処理の有無				
1	大気ばく露試験 (千葉工業地帯)	表面 (端部を除く)	無	平 板	有※	4y	◎良好	△一部赤錆 (ピンホール部分)	○白錆増加
				深絞り (絞り比1.96)	有※※	4y	◎同上	※全面赤錆 2ヵ月で赤錆発生	○白錆発生
			有(鉄までの 膜切傷有)	平 板	有※	1.5y	◎同上	◎良好	◎良好
			有(鉄までの 膜切傷有)	平 板	有※	1.5y	△犠牲防食効果なし	×犠牲防食効果なし	◎同上
		端 部	無	平 板	無	2y	×アンダーフィルムコロ ーション様の腐食	—	◎犠牲防食有効
			有	平 板	無	1.5y	※同上	—	◎同上
2	湿潤試験 (ASTMD-1735)	表 面	無	平 板	有※	10,224h	◎ち密な白錆	×赤錆多数 (ピンホール部)	○白錆
				深絞り (絞り比1.96)	無	1,586h	○△端面に赤錆発生	※赤錆大	※赤錆大
					有※※	1,586h	◎良好	×赤錆増加	※同上
				曲げ (密着～5T)	無	1,586h	△端面に赤錆発生	×同上	×赤錆増加
					有※※	1,586h	◎良好	△赤錆発生	×同上
3	塩水噴霧試験 (JISZ-2371)	表 面	無	平 板	有※	1,512h	◎赤錆なし	※336hで 赤錆発生	×左に同じ
				深絞り (絞り比1.96)	無	115h	◎768hまで 赤錆なし	△赤錆発生	※赤錆大
					有※※	1,722h	◎赤錆なし	△115hで 赤錆発生	※赤錆大(115h)
				曲げ (密着～5T)	無	115h	◎同上	△赤錆発生	※赤錆大
					有※※	1,722h	◎同上	△115hで 赤錆発生	※赤錆大(115h)
			有 (膜切傷有)	平 板	有※	1,024h	◎白錆	※赤錆大	△～×白錆大
4	亜硫酸ガスばく露 (200ppm)	表 面	無	平 板	有※	142h	◎良好	○～△やや赤褐色化	○△腐食生成物 やや多い

◎良好、○普通、△やや劣る、×劣る、※とくに劣る

※端部にシールテープ張り付け、※※端部にラッカー塗布

適切な処理を施せば膜面の耐食性に優れることとあいまって、長期間にわたって美麗な外観が保たれる。またアルミニウム地金価格の上昇に伴ないアルミニウム板の代替材料が強く求められるようになり、粉末法アルミニウム被覆鋼板は代替材料の主役として商品化が強く望まれている。とくに家庭用電気器具などのパネル、反射板、ケースなど、また自動車関係では装飾用材料としてアルミニウム板と同様の金属光沢を生かすことができるのみならず、ほうろう加工、エンボス加工、着色などにより多彩な表面外観に加工することができる。オフセット印刷のPS版板は従来アルミニウム板でつくられていたが、粉末法アルミニウム被覆鋼板の用途として有望である。剛性に富むことや磁石を用いて取り扱うことができることから、アルミニウム板にはみられない利点が見い出されるものと思われる。

5. 結 び

粉末法によるアルミニウム被覆鋼板の製造法に関して、電気泳動法によるエルファール湿式法から粉末アルミニウムの水懸濁液を用いる新湿式法までの重要な問題点と新しい解決法を述べた。

この新しい粉末法によるアルミニウム被覆鋼板は、安価で強度にすぐれた鋼板表面に耐食性の良好な純アルミニウムを少量被覆した省資源、省エネ型の高付加価値材で、とくに膜密着性にすぐれ、純アルミニウムとはほぼ同等の表面特性を具備している点が特徴である。

今後、ますます厳しくなるであろう材質に対する要求条件、ならびに全般的な高級品指向傾向などを満足させる新しい材料として貢献し発展することを期待したい。

文 献

- 1) David Hudson ; Aluminized Steel Sheet, Metal Bulletin Monthly, 7, 9 (1972)
- 2) 嵯峨卓郎 ; アルミナイズド鋼の特性と最近の研究, 金属, 44, 19 (1974)
- 3) 鉄鋼新聞 ; 昭和55年3月14日発行
- 4) 伊佐重輝 ; わが国の溶融アルミニウムメッキ技術の現状, 防蝕技術, 21, 295 (1972)
- 5) 右津善雄 ; アルミナイズド鋼板 : アルタイトについて, 日本鋼管技報, 30, 70 (1964)
- 6) 関本和郎, 竹島鋭機 ; 電気 Al めっき, 金属材料, 13, 144 (1973)
- 7) G. Tolley ; The Protective Action of Sprayed Aluminium Coating on Steel, 4, 72 (1964)
- 8) 大槻太郎, 安藤顕一郎 ; 金属材料, 4, 72 (1964)
- 9) 濱田元春 ; 真空蒸着鋼板, 金属材料, 10, 61 (1970)
- 10) R.L.S. Taylor ; Aluminium coating for steel-the evolution to and the development of the powder

図9 スポット溶接試験の連続打点数とナゲット径および引張り剪断強さとの関係

route Industrial Finishing and Surface Coating 4 (1974)

- 11) G. Sugano, K. Mori, and Inoue ; A New Aluminum Coating Process for Steel, Electrochemical Technology, 6, 326 (1968)
- 12) K.T. Lawson ; Powder coating for steel strip, Blast Furn. Steel Pl., 321 (1970)
- 13) D. R. Brown ; The "Elphal" strip-aluminizing process, Sheet Metal Industry, 249 (1962)
- 14) 著名不明, アルミメッキの新技術—粉末被覆法(その2) 薄板加工, 6, 54 (1969)
- アルミメッキの新技術—アルミメッキプロセスの進展(その3)
- 15) 森憲二 ; 粉末法によるアルミニウム被覆鋼板, 金属, 7, 75 (1967)
- 16) 山岸秀久, 横井文壽, 鷲山勝 ; アルミナイズド鋼板, 金属臨時増刊 12, 1 (1975)
- 17) British Patent, 884, 797 (1961)
- 18) Bisra ; Elphal line closed down, Metal Bulletin 9, 2 (1975)
- 19) United States Patent, 3, 884, 729 (1975)
- 20) British Patent, 44607 (1968)
- 21) 日本特許公報 昭44—20841
- 22) 日本特許公報 昭48—43533 など

- 23) U.S. Patent, 4, 061, 801
 24) Duval ; Inorganic Thermogravimetric Analysis 323 (1963)
 25) ibid, p. 98
 26) 濱田元春, 久保浩士, 原田俊一; 粉末法 Al 被覆鋼板の膜密着性の向上, 金属表面技術協会第58回学術講演大会要旨集, 162 (1978)
 27) 濱田元春, 久保浩士, 原田俊一; 新しい粉末法による Al 被覆鋼板の開発, 鉄と鋼, **66**, 868 (1980)
 29) W. Bullough, with an addendum by J.M. Popplewell, T.G. Carruthers and J. Nutting ; Bonding of aluminium foil and powder to steel strip, J, I.S. I., 205, 6 (1967)
 29) 日本公開特許公報, 昭53—40636号
 30) 石田光男, 片岡明好; リン酸三ナトリウムを主体とするアルミニウムの新しい陽極酸化法, 金属表面技術協会第59回学術講演大会要旨集, 30 (1979)
 31) 中川洋一, 草薙芳弘, 岡信昭; アルミニウムめっき鋼板のほうろう加工, 日新製鋼技報, **38**, 31 (1978)

新 し い 合 金 め っ き 法

230 ページ 15,000 円

ペ・エム・ヴァチェスラヴォフ著

めっきは現代基盤技術であるが, それは空気のようなもので, 一般にはあまり注目されないのは残念である。そのような中であって, 合金めっきには将来花を咲かせ, 世間の注目を集める可能性がある。それは, 合金めっきは冶金学的に得られる皮膜とはその成分が同じでも異った性質を有するからで, その機能的応用が研究者や現場技術者に求められている。

合金めっきに関する成書としては Brenner の名著を始め我が国でもすぐれたものが出版されているが, 本書の特徴は多数の合金めっきについて, その浴組成・操作条件が示されているのみならず, めっき皮膜の分析法と, 或る場合には析出物の物性がかなり詳しく実験データと共に示されていることである。

本書の概要を目次によって示すと

I 章 合金の電着理論に関する概説, II 章 銅合金, III 章 鉛合金, IV 章 錫合金, V 章 亜鉛とカドミウム合金, VI 章 ニッケルと鉄およびコバルト合金, VII 章 タングステンとモリブデン合金, VIII 章 銀合金, IX 章 合金,

であるが合金めっきの種類は60種類にもおよんでいる。本書に記述されている浴組成や条件が最適のものではないかもしれないが, 他の成書には記載されていない合金めっきも見られるので研究者に一読をお勧めする。

(製品科学研究所 尾形幹夫)

旬日・ソ通信社発行 (1980年)

〒640 和歌山市吹屋町 2 丁目18番地 ☎ 0734(22)8272