溶融亜鉛合金めっき膜の表面処理

Surface Treatment of Hot Dip Zn-Al-Mg Alloy Coatings

最近、盛んに開発されつつある亜鉛合金めっきの現状について紹介した。さらに、溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき膜の表面性の改良例について解説した。

杉 本 正 威*

Seii Sugimoto

法の実例を紹介したい。

1. はじめに

腐食損失調査委員会報告¹⁾、工業技術院の調査²⁾からも明かなように、我が国における錆による損失はGNPの1~2%にのぼり、年間2~3兆円の腐食対策費が費やされている。省資源、省エネルギーが強く叫ばれている今日、貴重な鉄資源を保護する材料として、亜鉛の果す役割は大きい。最近では自動車、家電、電力をはじめとする様々な分野で高耐食性へのニーズが高まっており、北米における凍結防止剤としての岩塩散布による塩害問題³⁾は、現在の高耐食性合金めっき技術輩出の引金ともなった。我が国は四方を海に取り囲まれ、しかも多雨多湿環境にあり、常時錆との対決を強いられているわけで、持たざる国としては防錆技術、表面技術に無関心ではいられない。そこで本稿では亜鉛合金めっきの現状に触れながら、めっき表面の改良

2. 亜鉛めっきの役割

表1に示したように亜鉛の年間生産量の約75万トンのうち約60%は亜鉛めっきとして消費されている。

表1 国内亜鉛需給の推移(単位千t)

		昭53年	昭54年	昭55年見込	
				数 量	比率%
消 費	生 産 計	768	789	744	99
	め っ き*	413	442	440	59
	伸 銅	99	99	103	14
	亜 鉛 板	37	31	31	4
	ダイカスト	106	119	114	15
	亜 鉛 華	20	22	22	3
	そ の 他	41	41	42	5
	計	716	754	752	100

(注) 通産省資源統計より

* 亜鉛鉄板+その他めっき

* 三井金属鉱業(株) 中央研究所 第三研究室 亜鉛担当
〒181 東京都三鷹市下連雀 8-7-1
☎ 0422 (48) 1101

* Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.
Central Research Laboratory
7-1, Shimorenjaku 8-chome, Mitaka-shi,
Tokyo, 181

すなわち鉄を錆から守るために亜鉛は欠かせない金属で、その保護機能は次のようにして果たされる。亜鉛は空气中、中性付近の水中で安定な酸化保護皮膜を形成する。この皮膜は鉄の腐食速度の $1/25 \sim 1/10$ 程度で鉄を守るのに十分な耐食性を有する。例えば60余年間全く赤錆を見ることなく風雨に耐えた送電鉄塔の実績もある⁴⁾。またたとえ鉄の一部が露出しても犠牲防食作用によって露出面を保護するといった特性を備えている。

通常の使用環境では現状の亜鉛めっきで十分な耐食性が発揮されるのであるが、塩害地区、泉害地区、工場地帯、海水中、また土壌中では不十分な場合もあり、より高耐食性を望む声も多い。

亜鉛めっきの耐食性を増す方法として大きく三つに大別される。

- (1) 亜鉛めっき層の厚さ、すなわち付着量の増加
- (2) 亜鉛表面の保護を目的とした表面処理、塗装等被覆の実施
- (3) 亜鉛層自身の耐食性向上

これらのうち、(1)、(2)は現有プロセス、設備から受ける制約、コスト増といった面から採用できない場合もある。一方(3)の方法は現状のままで最大の効果を得られることから、注目されることとなった。

なお、亜鉛めっき鋼材の亜鉛付着量は鋼材全重量の5～10%であり、めっき層厚さは溶融めっきで、10～120 μm 、電気めっきで1～10 μm 程度の範囲にある。耐食性は同一厚さでは被覆方法によらず変わらないと言われており、赤錆出現までの寿命は図1がひとつの目安となっている^{5), 6), 7)}。

3. 亜鉛合金めっきの現状

ここ数年来、電気めっきを中心として新しい合金めっき、複合めっきの研究、開発が進

図1 亜鉛めっき皮膜の寿命目安

められている。そのうち主なものを表2にまとめた^{8), 9)}。

自動車、家電向めっき鋼板は加工性を重視して、主に電気めっき鋼板が用いられるが、表面の亜鉛付着量が少ないため、耐食性は十分とはいえない。また電気めっきで厚くしようとすればコスト上昇、生産性低下、加工性表面性への悪影響を招くこととなり得策でない。このため、合金めっきないし複合めっきが考案されているわけである。

屋根、棚、フェンス等建築資材、自動車、家電、ダクト、フード用鋼板、ガードレール、橋梁、鉄塔等構造物、架線金物、鋼管、鋼線等広汎に用いられている溶融亜鉛めっきでは、操業温度が450～480℃付近であるため、高融点金属を速やかに、均一に合金化することが難しい上、金属間化合物、ドロスの増加といった新たな問題を生じることもあって実用化されている合金めっきは数少ない。また実用化されているものでも、亜鉛付着量の少ない薄板に限定されている。しかしながら、今後は一般の溶融亜鉛めっきにも、省資源、メンテナンスフリーの立場から、高耐食性合金めっきが浸透していくものと予想される。

溶融合金めっきの中で特に有望視されているのが、Zn-Al^{(10), (11)}, Zn-Mg⁽¹²⁾, Zn-Al-Mg⁽¹³⁾系である。これらは合金化も比較的容易で、高耐食性が期待できる。試験方法、暴露環境によっても異なるが2～10倍の耐食性を示すといわれている。

ところが耐食性が満足されても、表面性、表面処理性、塗装性、加工性等未知の部分、不十分な点も多い。特にMgはめっき浴の粘度を上昇させるのでめっき表面の凹凸、波紋状の凝固しわ（波じわと呼ぶ）が増す。またMgは非常に酸化されやすいため、めっき浴中の氧化物（ドロス）を増し、ドロス引き、カスびきと呼ばれる表面欠陥の原因ともなる。

このように溶融めっきの場合には電気めっきと違った難問、解決すべき周辺技術が山積しており、各方面からの検討が待たれる。

4. Zn-Al-Mg系合金 めっきの表面性および表面処理性

Zn-Al-Mg系めっきにおいて指摘された表面性低下を改良することを目的として、種々の添加元素の影響を調べた。この結果微量のNaを添加することによって、めっき表面の凹凸、波じわの発生を抑制できることが判明した。さらにMg, Naの表面処理性におよぼす影響を調べたところ、クロメート処理性も改善されることが判明した。

4-1 試験方法

(1) めっき方法

めっき原板：材質SPCC
冷延鋼板

寸法 100^L×50^W×0.4^T

めっき手順：図2にフローシートを示した。

めっき浴：460±5℃一定大気雰囲気

#10 黒鉛ルツボ使用

浴組成：	Al 0.2 -0.5%	純度99.9%
(単位は	Mg 0.01 -1.0%	以上を用い
全て重	Na 0.001-0.1%	事前に母合
量%)	Pb 0.2%	金を調製し
残部	Zn	た。

浸せき時間：30秒間

めっき後冷却：自然放冷

(2) 表面処理、塗装方法

表2 亜鉛合金めっきの現状（主として国内）

方法	合金元素	開発メーカー	従来品に対する耐食性倍率
電気合金めっき	Zn-Fe	神戸製鉄 日本鋼管	1.5～2 不明
	Zn-Ni	住友金属工業 新日本製鉄	6～10 3～5
	Zn-Co-Cr	日本鋼管	2
	Zn-Co-Mo	東洋鋼板	4～6
	Zn-Co-Ni	新日本製鐵	不明
	Zn-Ni-Cr, V, W	新日本製鐵	2～5
	Zn-Ni-Co-Cr	日本鋼管	不明
	Zn-Ni and/or Co	東洋鋼板	不明
電二めっき層き	Zn(下層)/Mn(上層)	新日本製鐵	70以上
	Cr or Ni or Sn/Zn	東洋鋼板	2～10
懸濁電気めっき	Zn-Al	川崎製鉄	5～10
	Zn-Al+Ni, Co, Fe Cr, Mo, Cd Cu, Sn, Mn	川崎製鉄	不明
溶融合金めっき	Zn-Al	ベツレヘムスチール インランドスチール 他	4～10 1.6～2.4
	Zn-Mg-Al	新日本製鐵 インランドスチール 他	5～10 5～10
	Zn-Mn	新日本製鐵	2～60
	Zn-Ni, Cr, V, Mn	国際鉛亜鉛 需要研究会	不明

クロメート：アルカリシリケート脱脂
後一般鉄鋼用クロメート
リン酸塩処理：アルカリシリケート脱
脂後薄膜型ボンデライト
処理

塗装：リン酸処理後黒色メラミンアル
キッド樹脂系塗料吹付， 160°C
で15分間焼付け

(3) めっき後の特性判定方法

外観：波じわ有無を肉眼判定

凹凸度（5段階）を肉眼判定

膜厚：電磁式膜厚計と顕微鏡断面観察

合金層：顕微鏡による断面観察

クロメート付着量：希塩酸溶出後全
Cr量を定量

リン酸付着量：アンモニア溶出定量法

塗装密着性：ゴパン目テープ剝離試験
および4丁曲げ試験

耐食性：塩水噴霧試験

4-2 試験結果

(1) 表面性

図3に示したようにMgの添加によって波
じわ，凹凸が発生したが，Naの添加によ
って，波じわ，凹凸の発生は抑制され表面性は
向上した。Naの効果は0.01~0.1重量%で
最大であった。

(2) 膜厚，合金層状況

浴中にAlを0.2~0.5%添加しているた
め，Fe-Zn合金層は発達していない。

Mg, Naの添加は合金層の発達には全く影
響を与えず， $26\sim 28\mu\text{m}$ の均一なめっき層が
得られた。

(3) 表面処理性

MgないしMgとNaの添加によってクロ
ム付着量は増大し，クロメート処理性は向上
した。

一方リン酸処理後のリン酸付着量は減少し
た。

これらの結果は図4に示した。

図2 溶融亜鉛合金めっきフロー

図3 Zn-Al-Mgめっきの表面性

(4) 塗装密着性

MgないしMgとNaを添加した場合には，
Al量が高いほど密着性は向上した。

(5) 塩水噴霧試験による耐食性

表面処理，塗装を行わない場合に，赤錆
出現時間は，MgないしMgとNaの添加を
実施した場合には550~720時間で，無添加の
場合の約2倍の耐食性が発揮された。

クロメート処理後の白錆発生時間には，添
加元素による差異は認められなかった。

図4 Zn-Al-Mg めっきの表面処理性

クロメート処理後の赤錆出現時間は Mg ないし Mg と Na の添加の場合には 900~1000 時間で、無添加の場合の約 2 倍の耐食性を示した。

図5に赤錆出現時間を示した。

塗装後の塩水噴霧 900 時間後の白錆発生面積には、Mg, Na の添加の影響は現われず、Al 添加の影響が現われ、Al 量が高い程白錆発生面積が小さく、二次密着性の向上にも Al が寄与していた。

4-3 考察

Na 添加による表面性の向上効果は、粘度の低下および Mg に対する Na の選択酸化によるものと思われる。

一方、Mg ないし Mg と Na 添加による表面処理性向上効果は、めっき層表面の化学的活性化によるものと思われる。

さらに Mg による耐食性の向上効果は、活性な Mg の存在により塩基性炭酸亜鉛、塩化亜鉛水酸化亜鉛複合物のような安定で不活性な亜鉛の化合物が早期に形成され、保護皮膜となったためと思われる。また、Mg が高い場合には $ZnMg_2$ といった金属間化合物ができるため、この化合物の表面分散による耐食

図5 Zn-Al-Mg めっきの耐食性

性向上も考えられる。いずれにしても、これらの機構については未だ説明されておらず、推測の域を出ていない。

4-4 Mg, Na の添加方法について

Mg, Na は活性で、酸化しやすい金属であるため、めっき浴中に直接添加する場合には種々の困難がともなう。例えば酸化、燃焼といった問題である。また軽い金属であるため、浮遊、偏析といった問題を生じる。従って、温度管理、添加方法、手順、浴中のかく拌、均一化には特殊な技術が要求される。

このため、直接添加するのではなく、事前に亜鉛にこれらの金属を一定の割合で調合した母合金を使用することが望ましい。均一に溶解調製した母合金を用いさえすれば、通常の亜鉛めっきと同様の方法で、簡単にめっきを施すことが可能となる。

5. おわりに

合金めっきの現状に触れながら、いくつかの問題点、背景、改良技術の一例について述べてきたが、必ずしも合金めっきが万能とは

いえないことも数多く、いたずらに華やかな合金化競争を行なうことよりも、真の目的は何かを見定めた上で、方向を決定し、未解決分野の検討、周辺技術、実用化技術の開発に精力を傾けることが今後は重要と思われる。

高度成長期には余り注目されていなかった合金めっきであるが、最近では片面めっき技術の開発と背中合せに爆発的に開発、実用化が行なわれており、1980年代は亜鉛めっきの大きな転換期となることは間違いない。素材メーカーの発想も多品種少量型、末端ユーザー志向型へ、いち早く切換えることが必要と思われる。

文 献

- 1) 日本防錆技術協会 腐食防食協会
「わが国における腐食損失調査報告書」
昭和52年3月
- 2) 防錆管理 1980. 4月号, P. 10
- 3) 例えば防錆管理 1978. 2月号, P. 23
1979. 10月号, P. 18
- 4) 亜鉛めっき鋼構造物研究会 昭54年度試験報告書
- 5) 日本橋梁建設協会 昭48「鋼板桁の溶融亜鉛めっき」
- 6) JIS-H 8641 解説
- 7) 亜鉛めっき鋼構造物研究会 昭55. 8月「鋼構造物の溶融亜鉛めっき Q&A」
- 8) 金属表面技術 Vol. 31, No. 10, 1980, P. 512
- 9) 鉄と鋼, 第66年第7号, 1980
- 10) 例えば 特公告-昭53-47055
- 11) 例えば 特公告-昭46-7161,
昭53-22558, 昭55-26702
- 12) 例えば 金属表面技術協会第63回 學術講演大会要旨集 A-13頁, 米国特許1976-3993482
- 13) 例えば 米国特許-1970-3505042

《新刊紹介》

——電気めっき工場のための

「省エネ読本」

全鍍連で発行

全鍍連技術開発研究委員会（高橋英治委員長）の下で、電気めっき工場の省エネルギー対策をまとめ、解説書として発行した。

最近のエネルギーコストの上昇に悩むめっき業界のよい手引書となろう。

省電力、省熱、省エネルギーに対する国の援助などからなっている。

A 5 版 98ページ 非売品

発行所 全国鍍金工業組合連合会

〒105 港区芝公園3-5-8

機械振興会館内

TEL 03 (433) - 3855

さび止め下塗り塗料と

腐食抑制剤添加塗料

イ・エリ・ローゼンフェルド

エフ・イ・ルビンシュテイン著

本書は塗装皮膜による金属の防食について詳しくのべられている。特に、ワニスやペイント塗膜の良好な保護性を保証する不動態化プライマーについて解説され、プライマーの分類とその性質、使用法が示されており、金属製品の防食手段として用いる腐食抑制剤添加ペイントによる塗装についても検討されている。本書は、さび止め塗料の開発、生産、使用に従事している技術者にぜひ、一読していただきたい本である。

B 5 版 193ページ 定価 12,000 円

(社) 新日本鋳鍛造協会

〒540 大阪市東区京橋3-13(浦島ビル)

TEL 06 (942)-2741