真空焼成による防錆鋼板再利用技術の開発

岡田 裕二*

Removal of Zinc by Vacuum Baking from Galvanized Steel Sheets

Yuji OKADA*

Key Words : Galvanized Steel Sheets, Recycle Process, Vacuum, Zinc

自動車の外板に使用される亜鉛鋼板の端材を鋳造工場で再利用するため、問題となる亜鉛を真空処理により、純度の高い亜鉛と鉄を同時に回収する技術の開発に成功した。

1. はじめに

当社では従来よりボデープレス工場から発生するスチールスクラップを利用し、鋳造工場にて溶解を行い、エンジン、シャシーなどの鋳造部品を製造している。

この鋳鉄の原材料であるスチールスクラップにおいて、車両防錆性能強化のために採用された亜鉛めっき鋼板の採用比率が増加している（図1に示す）。このため、スクラップ中の亜鉛量が増加することにより、鋳造工場では溶解時に亜鉛の酸化物が粉塵として発生し、作業環境の悪化や廃棄物量の増加（92年には約1800 t／年の廃棄物が亜鉛のために発生している）さらには、低周波誘導溶解炉の耐火物に亜鉛の蒸気が侵入することによる炉体寿命の低下などの問題が発生した。

そこでこの亜鉛量増加対策のために外部より亜鉛なし鋼板や銑鉄の導入を進めてきた結果、原材料費のアップおよび社内鉄源材料のリサイクル率が低下し、リサイクルシステムの再構築が必要になった。そのため、亜鉛めっき鋼板の表面に付着

図1 亜鉛鋼板の採用比率

している亜鉛を、前処理にて除去する方法について調査・検討を進めてきたが、処理効率の優れた真空焼成法にて良い結果が得られたので報告する。

2. 基礎検討

2.1 プロセスの選定

亜鉛めっき鋼板からの亜鉛除去技術について調査・検討を行った結果、表1に示すような方式が考えられる^{1), 2)}。これらのうち大気中加熱を行い、表面の亜鉛化合物をショットブラストにて除去する方法はすでに実用化しているプロセスである。しかしこのプロセスでは亜鉛の除去率が約85%であり完全ではない。そこで今回開発を行うプロセスについては、目標亜鉛除去率をほぼ100%に

*トヨタ自動車㈱ (〒470-02 愛知県西加茂郡三好町大字明知字西山1)

Toyota Motor Corp. (1, Nishiyama, Miyoshi, Miyoshi-cho, Nishikamo-gun, Aichi 470-02)

表 1 各種脱亜鉛のプロセス比較

方 式		亜鉛除去率	亜鉛再利用	コ ス ト	技術的難易度	総合評価
加熱蒸発法	真 空 加 熱	○	○	△	△	○
	還 元 加 熱	○	△	×	△	△
	大 気 加 熱	×	(85%)	△	○	実施中
化学除去法	アルカリ電解	○	△	△	△	△
	酸リーチング	○	△	△	△	△

○ 良好 △ 一部良好 × 不可

[各種金属の蒸気圧]

[鉄中の亜鉛拡散速度]

図 2 亜鉛の特性

設定し検討した。その結果、真空中雰囲気下での加熱蒸発法はリサイクル・コスト面などから最も優れていることから、開発に取り組んだ^{3), 4)}。

2. 2 亜鉛鋼板の特性

亜鉛は図 2 に示すように、大気圧状態では約 900℃付近に沸点があり、減圧するとより低い温度で蒸発除去できる可能性がある。しかし、亜鉛めっき鋼板の種類はいくつもあり、当社で最も多く使用している合金化溶融亜鉛めっき鋼板（鋼板

図 3 熱天秤の概要図

を亜鉛浴の中を通過させ、亜鉛めっきした後、熱処理し鉄－亜鉛合金にしたものである。)においては、鉄－亜鉛が500℃付近で急速に拡散するため、加熱による除去方法では母材中に亜鉛が拡散し合金化することにより除去できなくなる可能性があった⁵⁾。

そこで、真空中における亜鉛の特性について基礎検討を実施した。

2. 3 試験方法

試験方法としては、図 3 に示すような熱天秤を使用し、亜鉛めっき鋼板の真空中での挙動について調査した。評価項目としては、亜鉛の拡散に最も大きな要因であると考えられる加熱速度と蒸発除去に影響すると思われる圧力についてである。

加熱速度はアルゴンガス雰囲気中の大気圧状態において10～100℃/min の範囲で試験を行い、圧力については、大気圧状態（10⁵Pa）と真空状態（133Pa）との比較を行った。

2. 4 試験結果と考察

試験結果について図 4 に示す。加熱速度の結果からわかるように、加熱速度10～100℃/min の範囲では亜鉛の除去に差がないことが確認できた。

[亜鉛蒸発に及ぼす加熱速度の影響]

[亜鉛蒸発に及ぼす圧力の影響]

図4 亜鉛蒸発の試験結果

しかも亜鉛は母材中に拡散することなく母材表面から亜鉛が除去される可能性があることが確認できた。

また、圧力の影響については試験結果からわかるように、圧力は亜鉛の蒸発に対し大きな影響を持っていることがわかる。大気圧の 10^5Pa では約800°Cから蒸発がはじまり、900°C程度より激しく蒸発する。

それに対し、133Paの真空状態では約600°Cから蒸発しはじめ、700°C程度から激しく蒸発する。このように、大気圧時に比べ真空中では低温度側で亜鉛が蒸発していることがわかる。以上の結果から真空中で亜鉛めっき鋼板を加熱処理すると、亜鉛めっき鋼板中の亜鉛は蒸発除去できることが明確になった。

ただし、金属亜鉛の蒸気圧を考えると、133Paでは約500°Cに沸点があるが今回の供試材では約600°Cで蒸発が開始した。そこで、この結果につ

新品状態

真空処理品 (at 1Pa)

図5 EPMAによる分析結果

いて、鉄-亜鉛の2元状態図⁶⁾を用いて考察を行った。

その結果、鉄-亜鉛合金は $\delta 1$ 変態 (FeZn_7) が約530°Cにあり、 Γ 変態 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) が約630°Cであることがわかった。

そのことから、今回の供試材においてもめっき層に約10%の鉄分が含まれているため、 $\delta 1$ 変態や Γ 変態まで安定な状態であり、この変態点を通過してから亜鉛が蒸発し始めることにより、理論温度より高い温度まで亜鉛が蒸発しなかったものと思われる。

3. 現象調査

3.1 分析結果

真空中で亜鉛を除去したテストピースについて、その断面状態をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) にて調査を実施した。試験には合金化溶融2層亜鉛めっき鋼板⁷⁾を用いた。この材料は亜鉛めっきの上層に鉄を多く含んだめっきを行っているため表層の鉄めっきが抵抗になり内部の亜鉛が蒸発しないのではないかと考えられたためである。

結果を図5に示す。この結果から、新品状態で表層に鉄リッチな層、内部には亜鉛リッチな層の2層になっている材料でも、真空中で加熱処理を行うと表層の鉄リッチ層のみを残し、内部の亜鉛がすべて蒸発することが確認できた。

3.2 断面観察結果

図6に表面部断面を走査型電子顕微鏡にて観察を行った結果を示す。このSEM (Scanning Electron Microscope) 像でも確認できるように母材部分と最表面の鉄めっき部分の間に空間が存在することが確認できた。このように、真空を使用し

図6 鋼板表層部断面のSEM像

て加熱を行うことにより、亜鉛めっき鋼板に付着している亜鉛は表面に鉄リッチのめっき層などがあってもすべて蒸発し母材には残存しないことが確認された。そこで次に実用化のためのスケールアップテストを実施した。

4. 実用化検討

4.1 試験方法

基礎検討の結果を実証するためにスケールアップテストとして、300kg容量の真空熱処理炉を使用して検討を行った。使用材料としては、実際に製造で使用するシュレッター状のスクラップを用いた。材質については、当社で一般的に使用している合金化溶融亜鉛めっき鋼板で、目付け量は片面60g/m²の両面めっき材である。検討項目としては、基礎検討の結果で得られた圧力と温度の各条件についてである。

4.2 試験結果

実用化の検討結果を図7に示す。この結果からシュレッター状態でも、基礎試験と同様に低圧力、高温側で亜鉛が蒸発することが確認できた。条件的には圧力が13Pa以下、温度は700℃以上であれば、亜鉛の除去率は97%以上の高い性能が確保できることが確認できた。

また、この実機テストにて発生した物質を急速凝固させて回収した物について分析した結果、表2に示すように、蒸発した物質は大半が亜鉛であり、しかも金属状態であることが確認できた。そ

図7 実機テスト結果

表2 回収物の分析結果 (%)

Zn	Al	Fe	Mn
>99	0.001	0.03	0.001

こで次に、真空下にて亜鉛を除去したスチールスクラップを使用し、溶解工程での粉塵量について測定を行った。測定場所としては当社製造工場の18t溶解炉を使用した。材料配合については、残湯9t、スチールスクラップ4.5t、銑鉄1.6t、戻し材など2.9tをベースに、スチールスクラップについて従来材と真空処理材の違いについて評価を行った。その結果、従来材料を使用した時には約400mg/Nm³の粉塵発生量であったのに対し、真空処理材を使用した時には約100mg/Nm³の粉塵発生量であり約1/4に低減することが分かった。このことから真空中で亜鉛除去した材料を使用すると溶解時の粉塵量は大幅に低減し、工場環境の改善や産業廃棄物の低減に大きな効果が得られることが確認できた。

5. 量産化検討

基礎検討、実用化検討の結果を基に量産化の検討を実施した。量産化については、スチールスクラップに付着している油分により真空度が低下することが考えられるため、あらかじめ前処理にて油分除去することが必要であると考え、検討を行っ

図8 プラント概要

た。その結果、真空炉での加熱効率向上もふまえ、予熱を実施することにした。

予熱については、低コスト化を基本に考えた結果、大気中でのガス加熱を採用することにした。しかし大気中加熱では亜鉛めっき鋼板の亜鉛が酸化し、真空中で蒸発除去できなくなることも考えられる。そこで、前処理については、亜鉛が酸化しない条件範囲で実施することにした。

以上の結果をふまえて、図8に示す工程フロー図のように、シュレッダー加工したスチールスクラップを大気中予熱した後、真空中で加熱処理することにより亜鉛を蒸発除去することにした。亜

鉛を除去したスチールスクラップは铸铁原材料となり、亜鉛は金属状態で回収しリサイクルされる。この工程案により、約5000 t/月の処理能力を持った量産プラントを設置し、量産化を開始した。

6. おわりに

真空中で亜鉛めっき鋼板スクラップを加熱処理することにより、高い除去率で亜鉛除去するプロセスが確立できた。また、除去した亜鉛についても高い純度で回収でき、このプロセスにおいては、鉄のリサイクル以外に亜鉛のリサイクルにも非常に有効であることが明確になった。

(1996-11-27 受理)

文 献

- 1) 藤尾俊一, 鈴木和弘 ; 75th Steelmaking, 51st Iron making and 10th Process Technology Division Conferences (1992)
- 2) J. C. Niedringhaus et al. ; 75th Steelmaking, 51st Iron making and 10th Process Technology Division Conferences (1992)
- 3) 藤尾俊一, 岡田裕二, 山内康仁, 松原永吉, 水田均 ; 日本鑄物協会第121回全国講演大会講演概要集 (1992)
- 4) 岡田裕二, 竹内康夫, 藤尾俊一 ; The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials (1993)
- 5) 中山 忍 ; 製鉄研究 (1983)
- 6) 日本鑄物協会編 ; 鑄物便覧, p. 30 (丸善, 1973)
- 7) 別所 毅, 近田 滋, 深田 新 ; トヨタ技術, 40, (2), 124 (1990)