

# 鋼の溶融亜鉛メッキについて

日立造船(株)技術研究所 灰谷政彦

## 1. 緒言

鋼材は、長年月大気中で使用すると水分、酸素あるいは酸類などのために腐食を受ける。従って、長年月にわたり大気中の腐食から鋼材を経済的に守るために、亜鉛メッキが用いられている。亜鉛メッキの方法としては、溶融メッキ、電気メッキおよび溶射などがあるが、一般には溶融亜鉛メッキが多く用いられている。

当社の技術研究所および桜島工場においても過去に船舶用ならびに陸機用鋼材における溶融亜鉛メッキの酸洗にともなう水素脆性、亜鉛メッキ浴組成中の各種金属がメッキ製品におよぼす影響および亜鉛かま用鋼材の選定などに関する研究を行なった。

ここに、その一端を取りまとめて内外の資料とあわせてのべることにする。

## 2. メッキ工程

メッキ作業の一般的な工程は、図1のとおりである。図1に示すように、鋼材は加熱された苛性ソーダ溶液で脱脂され酸洗槽に送られる。その後水洗、フラックス塗布、メッキおよび検査を経て製品になる。また、必要に応じてメッキ後クロメート処理することもある。

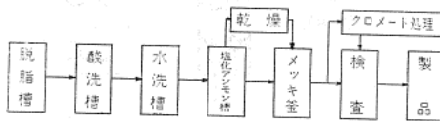


図1 メッキ作業工程

以下、酸洗時から作業順に従ってメッキ時の諸問題についてのべる。

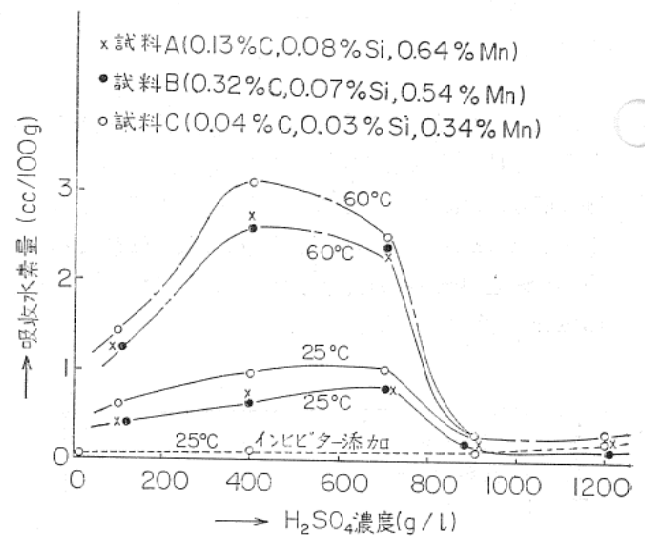
## 3. 酸洗

酸洗の目的は、鋼材のスケール除去が主な目的であるが、メッキ亜鉛付着量を多くするために、故意にオーバーピッキングして表面を荒すこともある。

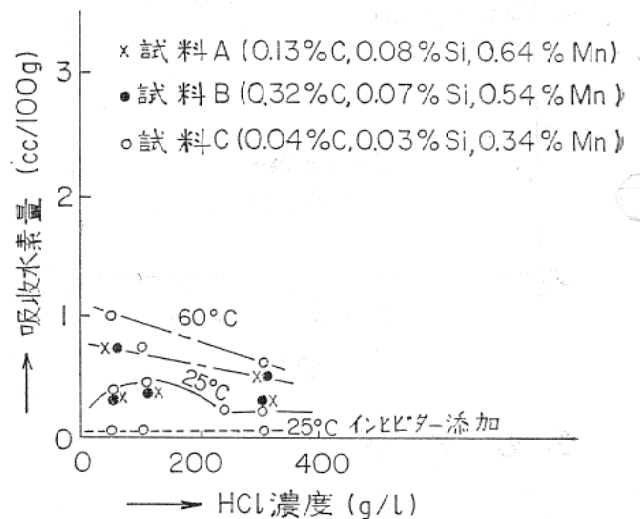
酸洗に使用される酸は、かつては硫酸が使用されたこともあるが、筆者の実験によると図2の(a)および(b)に示すように硫酸は塩酸に比較して同一濃度においてもいづれも鋼材の水素吸収量が大きい。

なお、インヒビターを添加すると、硫酸および塩酸ともほとんど水素の吸収がないので、普通はインヒビターを少量添加した5%程度の塩酸で酸洗いしている。

酸洗効果は、酸中に鉄イオンが少量存在した方がよいという報告がある<sup>1)</sup>。



(a) 硫酸酸洗時に吸収される水素量



(b) 塩酸酸洗時に吸収される水素量

図2 酸洗時に吸収される水素量

### 4. 亜鉛浴の組成

溶融亜鉛メッキ用の地金としては、普通亜鉛地金、蒸溜亜鉛地金、場合によっては再生地金が使用される。表1は、JIS H 2107 に規定された亜鉛地金の組成である。

表1 各種亜鉛地金の化学組成 (%)

種類	Zn	Pb	Fe	Cd	Sn
最純亜鉛地金	以上 99.995	以下 0.003	以下 0.002	以下 0.002	以下 0.001
特種亜鉛地金	99.99	0.007	0.005	0.004	—
普通亜鉛地金	99.97	0.02	0.01	0.005	—
蒸溜亜鉛地金特種	99.6	0.3	0.02	0.1	—
蒸溜亜鉛地金1種	98.5	1.3	0.025	0.4	—
蒸溜亜鉛地金2種	98.0	1.8	0.1	0.5	—

亜鉛浴中の金属としては、使用した地金より混入する鉛およびカドミウムと、ドロスがかまの底に焼けつくのを防ぐために、かまの底に敷いてある鉛も約1%程度入ってくる。このほかに、ある目的で添加するアルミニウム、すずおよびアンチモンなどがある。

筆者が実験したこれら添加諸元素の流動性、付着量および耐食性におよぼす影響は、次のとおりである。

#### 4.1 流動性と付着量の関係

流動性の測定に関しては、種々行なわれているが、特に定められた試験方法がないので、図3に示すような勾配38/1,000、幅10mmの矩形断面のミゾのある金型をつくり、溶融試料100gを図3に示すAの箇所に入し、その流れた長さをもって表示した。

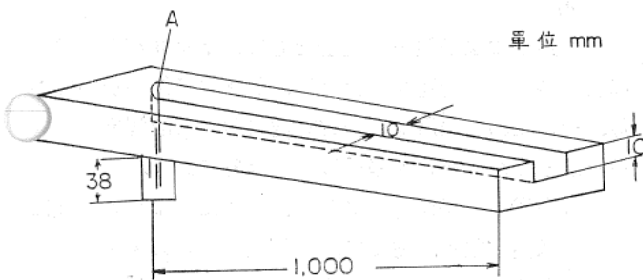


図3 流動性測定用金型

450, 500, 550および600°Cの各温度から注入した各組成の亜鉛浴の流動性は、図4に示すとおりである。図4からも明らかなように、注入温度が高いほど流動性はよくなっている。また、純亜鉛浴への添加金属別では、鉄のような高融点の金属は流動性を著るしく阻害するが、鉛のような低融点の金属の添加は、流動性を良好にしている。

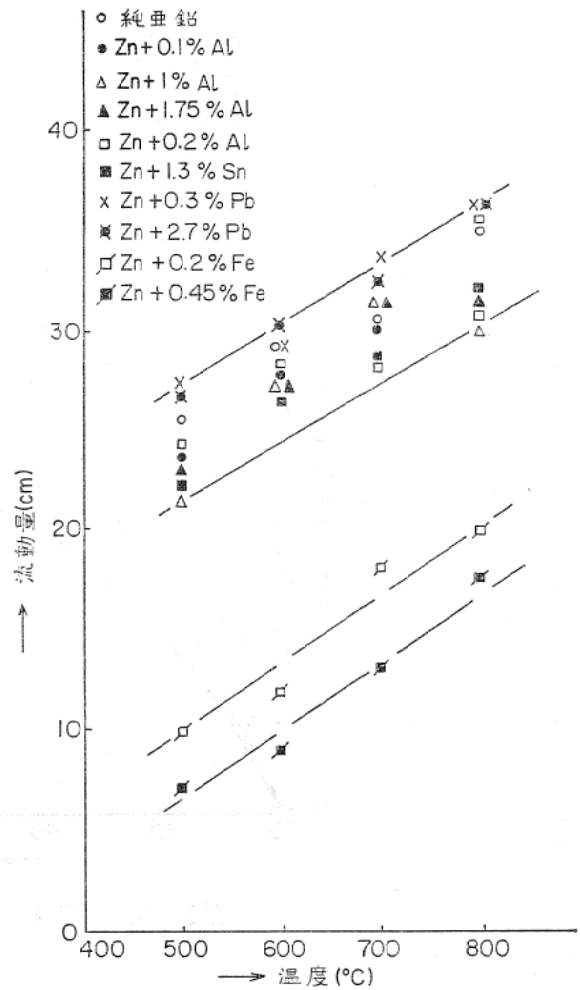


図4 各種亜鉛浴組成の温度と流動量の関係

種々の浴温に対する付着量とメッキ浴中での浸漬時間との関係を図5に示す。付着量は、450, 480, 500, 550および600°Cに保持した亜鉛浴中に、0.2mm厚さの軟鋼板を60, 90, 120および180分間浸漬した後取出し化学天秤を使用して重量を測定し、浸漬後の重量から浸漬前の試験片の重量を差引いた重量をもって表示した。図5からもわかるように、亜鉛メッキ浴中の浸漬時間が長いほど付着量は多くなる。また、浴温と付着量との関係は、浴温の低い方が付着量は多く、浴温が高くなるとともに付着量は減少する。従って、先にのべたように、浴の注入温度が高いほど流動性はよくなっている(図4参照)ので、流動性の良いものほどメッキ付着量は、少なくなることになる。

さらに純亜鉛浴に、アルミニウム、すず、鉛および鉄を添加したものについても種々の浴温に対するメッキ時間と付着量の関係について実験したが紙面の関係上実験結果を省略したが、いずれも流動性の悪いものは付着量が多くなっている事を確認した。これらの実験事実から流動性と付着量との関係は、(1)式のようにあらかず事が出

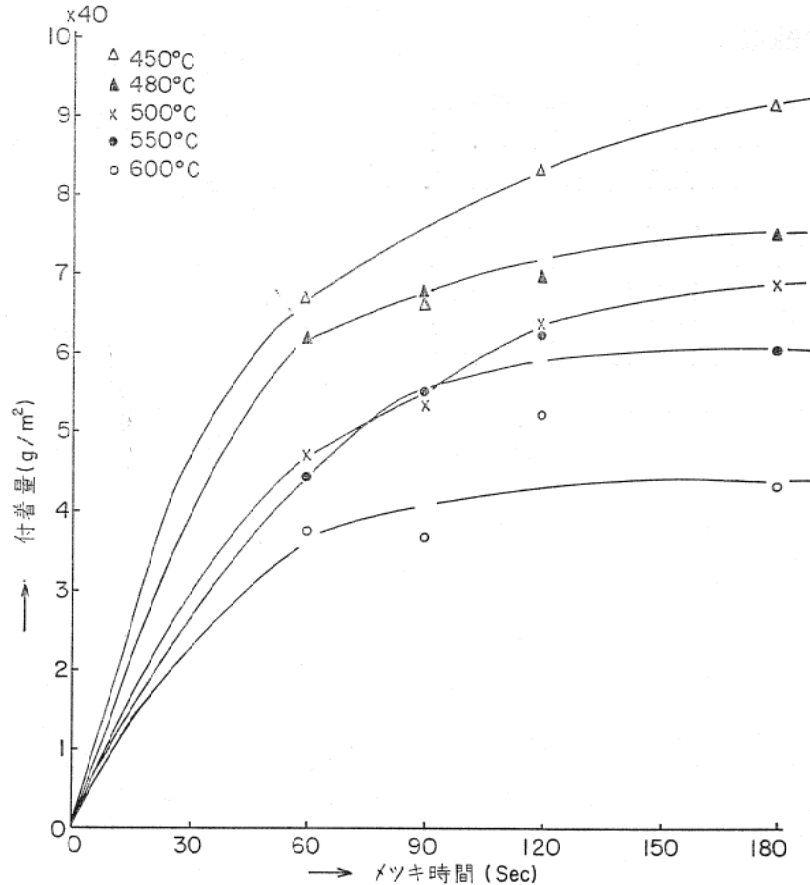


図5 種々の浴温におけるメッキ時間と付着量の関係

来る。

すなわち

$$Q = A - \frac{1}{80}L \dots\dots\dots(1)$$

ただし

Q = 付着量 (g/m<sup>2</sup>)

L = 流動量 (cm)

A = 定数

Aの値を表2に示すような数値と考えると実験結果とよく一致する。

表2 定数

メッキ時間 (秒)	A の 値
60	0.35
90	0.3625
120	0.375
180	0.4125

#### 4.2 耐食性試験

図6および図7は、各種添加金属を含む浴組成でメッキした鋼板の塩水および水道水に対する腐食試験の結果

である。図6および図7からも明らかなように、いずれの金属を添加しても純亜鉛でメッキしたものよりも耐食性は劣化するが、ただ、水道水に対しては、少量のアルミニウムを含む浴組成でメッキしたものは耐食性が向上するようである。

#### 4.3 亜鉛浴に混入する添加金属の影響

##### (a) 鉛

全亜鉛法および鉛一亜鉛法ともに、ドロソがかまの底に焼けつくの防止するために、かま底に鉛が敷いてある。そのため亜鉛浴は、作業温度における溶解度まで、をとかしてありその量は約1.0~1.4%である。

メッキ浴中に鉛が存在すると、図4にも示したように流動性は良くなる。従って、単位面積当りのメッキ付着量が少なくなる。また、塩水および水道水に対する耐食性も純亜鉛浴中でメッキしたものと比較すると耐食性は若干劣化している(図6および図7参照)。

##### (b) 鉄

メッキ浴中の鉄分は、かまの鋼材およびメッキしようとする鋼材の鉄分がメッキ浴中に溶解するために防ぎえず、普通メッキ浴中には、0.01%程度の鉄分が含まれている。

先の付着量と流動量の関係の項でものべたように、鉄

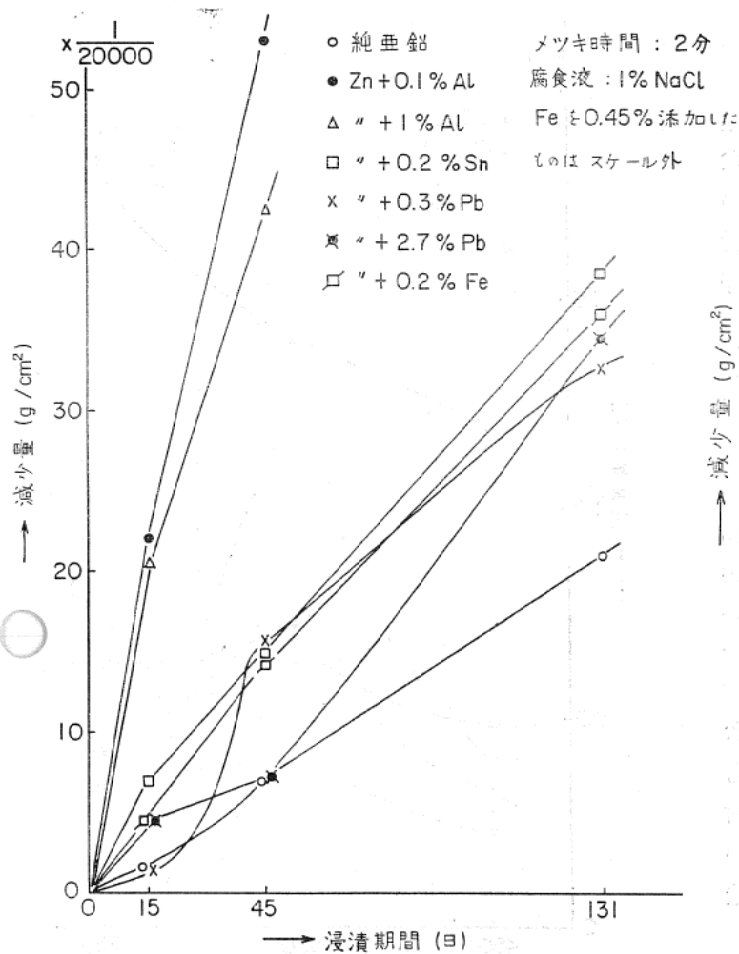


図6 塩水浸漬試験結果

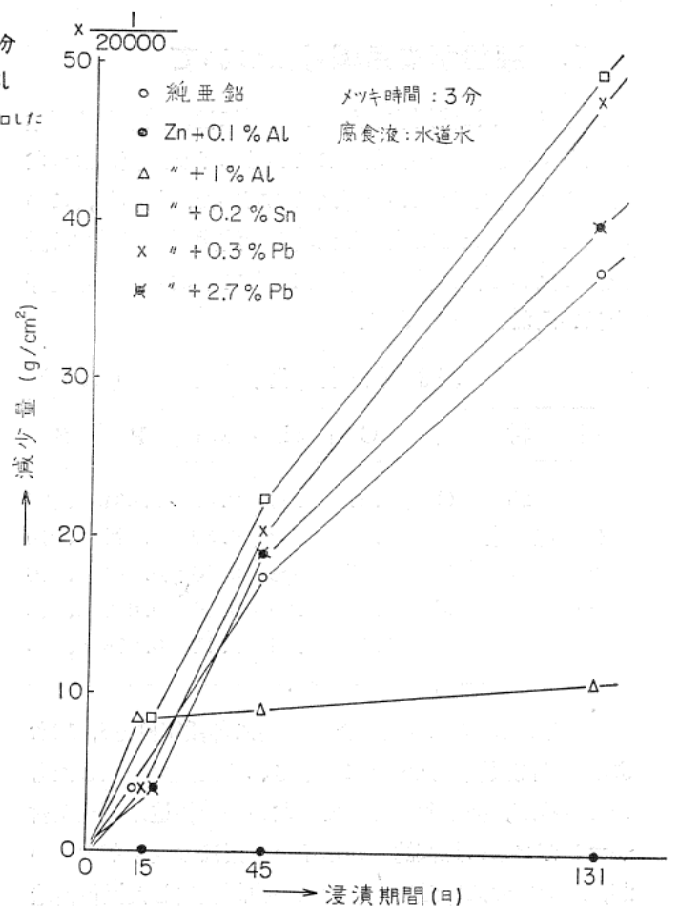


図7 水道水浸漬試験結果

を亜鉛浴に 0.2~0.45% 添加することにより、純亜鉛浴はもとよりアルミニウム、すずおよび鉛を添加したものに比して流動量は著しく減少す（図4参照）るが付着量は増加する。また、耐食性は鉄分が増加すると急激に劣化する事を述べたが、0.01%程度ならあまり影響ないように思われる。なお、溶融亜鉛に対する鉄の溶解度を越えたと鉄は次第に沈み、ドロスを形成する。

(c) す ず

すずは、メッキ浴に添加された場合流動量は純亜鉛とほとんど変わらないが（図4参照）水道水および塩水に対する耐食性が若干悪いようである（図6および図7参照）。

しかしながら、すずを添加することにより亜鉛メッキ膜に華模様ができる。亜鉛メッキ膜を表面から見た場合に華模様を呈することは、メッキ製品の商品価値を著るしく向上すると思われるので安定した華を生じさせる一方法として、すずを添加すればよい。

一般に状態図においても溶融相と固相の共存範囲の広いものが核生成の生産過程を進行させるものと考えられる。図8は、Sn-Zn系の状態図であるが、図8に見ら

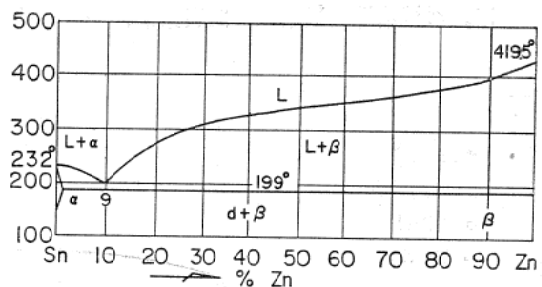


図8 Sn-Zn系状態図

れるように、液相+固相領域の亜鉛側の温度範囲が広い。このことから上述の華模様を得るためすずをメッキ浴中に添加するという方法は、非常に有効である事がわかる。

(d) アルミニウム

アルミニウム添加の目的は、メッキ光沢の向上ならびに合金層の発達を少なくすると考えられる。また、白錆の発生は、亜鉛メッキ製品によく見られる現象であるが、特にアルミニウムを添加した場合は顕著にあらわれる。この白錆に対しては、H. Bablic<sup>3)</sup>によると製品の防食および機械的性質に関しては、心配ないという結果が得

られる。

### 5. 亜鉛がま用鋼材について

亜鉛メッキに使用するかまの材料には、従来から炭素鋼として強制脱酸の行なわれているボイラ鋼板のようなものを使用すればよいと考えられていた。しかし、この材料をかま材として使用した場合の熔融亜鉛に対する耐食性に関しては、他の炭素鋼に比してかならずしも良好とはいえないようである。

表3 供試材の化学組成 (wt %)

鋼材名	C	Si	Mn	P	S
S 25 C	0.27	0.23	0.60	0.034	0.025
低炭素鋼	0.05	0.02	0.39	0.025	0.010
S S 41	0.15	trace	0.50	0.014	0.016
S B 35	0.17	0.29	0.80	0.018	0.028
高張力鋼	0.16	0.45	1.11	0.018	0.018

図9は、600°Cに保持した亜鉛浴に各種鋼材を5, 10および15時間浸漬した場合に侵食される侵食量を示したものであるが、強制脱酸のしていない一般構造用圧延鋼材やマンガン量の比較的高いボイラ鋼板は侵食量が多いが、炭素量の低い低炭素鋼および強制脱酸した機械構造用炭素鋼は、侵食量が少ない。

図10は、種々の鋼板を連続10時間浸漬した場合の浴温と侵食量の関係を示したものであるが、図10からも明らかのように、機械構造用炭素鋼、低炭素鋼、一般構造用

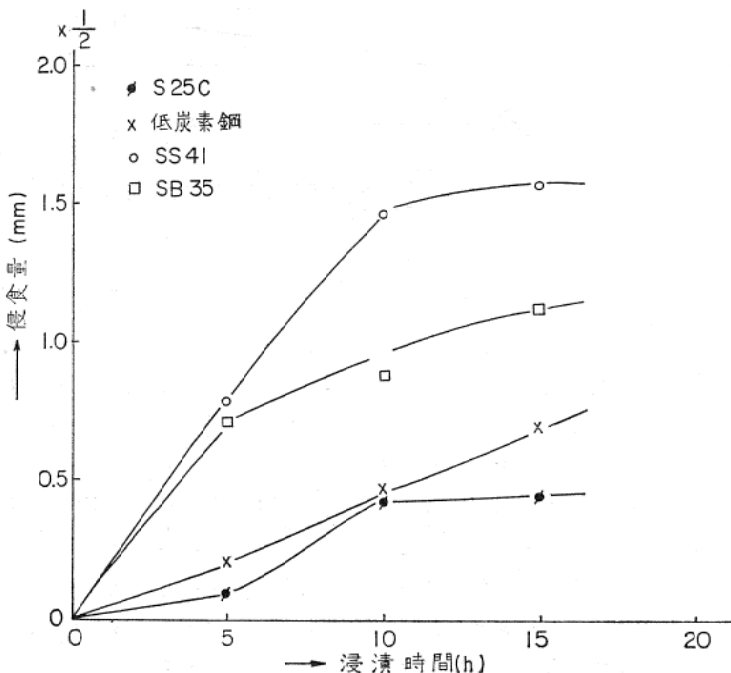


図9 各種鋼板を亜鉛浴に浸漬した場合の侵食量 (浴温度600°C)

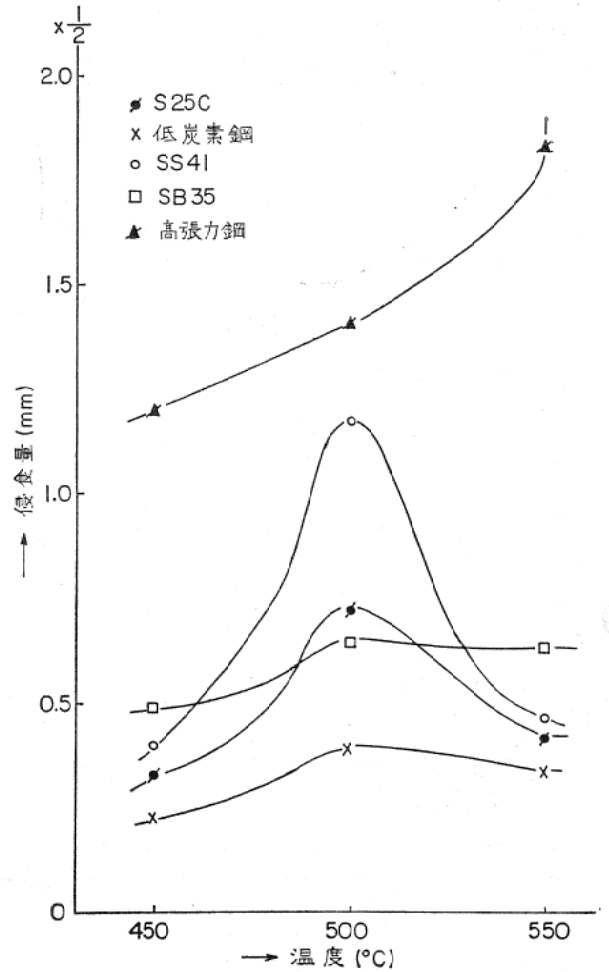


図10 各種温度に10時間浸漬した場合の侵食量と浸漬温度との関係

圧延鋼材およびボイラ鋼板は、メッキ浴温500°C前後において侵食量の最大値を示している。ただ、高張力鋼のみが500°C付近で最大侵食量を示すことなく浴温上昇とともに耐食性は劣化している。なお、これら鋼板の含有元素と侵食量の関係をまとめてみると、高張力鋼のようにマンガン量の多いものは侵食が著しいが、炭素量の低い低炭素鋼は侵食が少ない。

以上の実験事実から次の事が結論される。<sup>4)</sup>

- (1) 鋼材炭素量の低い方が熔融亜鉛による侵食が少ない。
- (2) 脱酸していない鋼材に比して、脱酸鋼の方が熔融亜鉛による侵食が少ない。
- (3) 炭素鋼は、500°Cにおいて特に侵食が著しい。

この原因は、図11の Fe-Zn 系状態図<sup>1)</sup>で高亜鉛側に、 $L + \delta_1 \rightleftharpoons \epsilon$ , なる包晶反応が存

在し、これが495°Cに相当しており、このため Fe-Zn 反応を促進し侵食が著るしくなるものと考えられる。

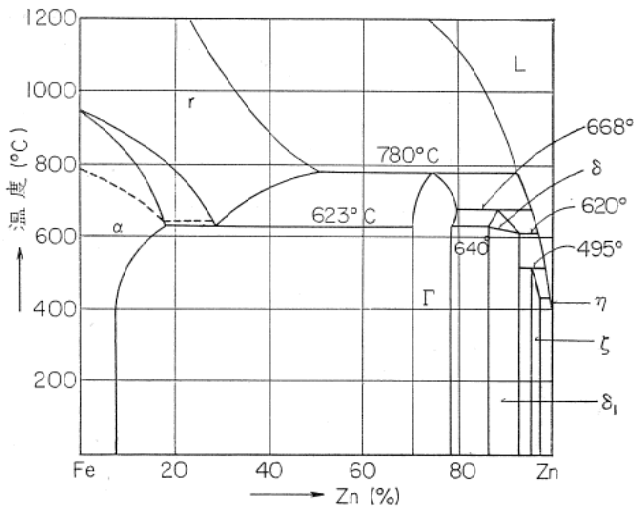


図11 Fe-Zn 状態図

一般に鋼材が溶融亜鉛によって侵食されるのは、まず合金層の生成からはじまるが、ここに鉄と亜鉛の反応により生成された典型的な合金層を図12に示す。図12は、500°Cに加熱された溶融亜鉛浴中に電解鉄を浸漬した後の顕微鏡組織であるが、 $\alpha$ 、 $\Gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\eta$ 、の各合金層がみられる。

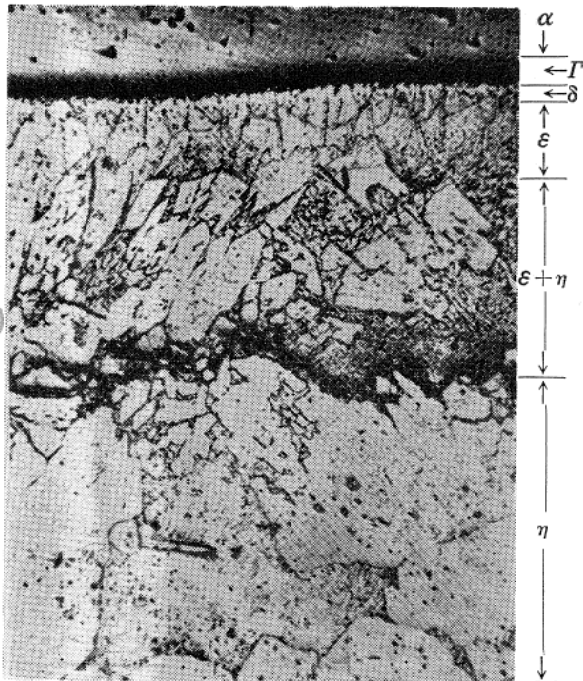


図12 電解鉄を500°Cの亜鉛浴に浸漬した場合の合金層の状態(×100)

## 6. ドロス生成層による侵食からメッキがまを保護する構造について

メッキ作業時には溶融亜鉛浴中に鉄がとけこみ亜鉛に対する鉄の溶解度を越えると酸化鉄となり下に沈みドロスを生成する。このようにして生成されたドロスのたまる部分で亜鉛がまの侵食は、局部的に行なわれる。

従って、この部分を侵食より保護すれば、かまの寿命はのびるわけである。このため一部の会社では、図13に示すような底なしの内がまを使用することにより、ドロスとメッキがまの接触を断っている。内がまとメッキがまとは、ボルトによりそれぞれかまの上部を固定しているだけであるから侵食により内がまが使用不能になれば取り換えればいいわけで、その操作は簡単である。

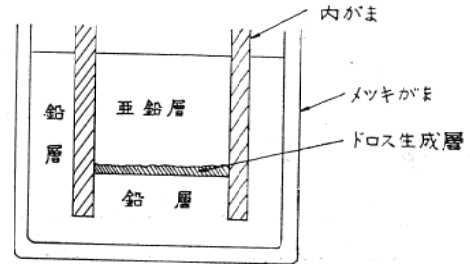


図13 2重メッキがま構造

## 7. クロメート処理について

クロメート処理は、メッキ膜の色彩および光沢を良好にし、かつ、耐食性を向上させるとともに商品価値をよくするのでしばしば使用される。

亜鉛メッキしたものを、クロム酸を主体とした処理液に入れるとクロム酸の濃度の高い時には化学反応の生成物として皮膜を生じ、また、クロム酸濃度の低い時には化学研磨され光沢皮膜となる。

高濃度処理液<sup>5)</sup>としては、無水クロム酸を80g/l、これに硫酸を適量に加えたものを使用している。これらの処理をした亜鉛は、表4に示すように防食性能を飛躍的に向上し、かつ、亜鉛メッキの光沢を美しくしている。

以前、当社桜島工場においても亜鉛メッキ浴でメッキした後、ただちにクロメート処理浴と冷却用浴兼用の重クロム酸ソーダ溶液中(浴温40~50°C)に浸漬し、メッキされた鋼材が浴温近くまで冷却された頃取出し流水中で洗条乾燥していたが、亜鉛の表面にクロム酸亜鉛の被膜を生成し、耐食性も増大していたようである。

表4 各種表面処理の比較<sup>5)</sup>

表面処理	塩水噴霧試験5時間後の状態	耐硝酸アンモン試験時間	180°曲げ試験	マルテンシ引張硬度
亜鉛クロメート処理	変化を認めない	10分以上	異常なし	約55
銅-ニッケルメッキ	わずかに発錆		〃	約65
ニッケル銅ニッケルメッキ	全面に発錆		〃	〃
ニッケル-カドミウム-ニッケルメッキ	光沢を失う		〃	〃
亜鉛メッキ	一面に白色粉末を生じ一部発錆	30~45秒	〃	50~55
亜鉛メタリコン(0.1mm)	一面に白色粉末	約1分30秒	はがれを生ずる	
溶融亜鉛メッキ	〃	約1分	はがれを生ずることがある	
パーライジング	発錆		はがれを生ずる	
ガルバア- (亜鉛未ペイント)	ふくれを生じその部分で発錆		〃	25~35
ラッカー	〃			25~45
亜鉛クロメート塗料	〃			25~35

## 8. 結 言

以上、亜鉛メッキの概略につき種々述べたが、ここに要点をとりまとめてみると、次のようになる。まず、酸洗時の水素脆化に関しては、イソヒターを添加することにより水素脆化は、まぬがれる。つぎに、亜鉛浴組成に関しては、

- (1) 鉛は、流動性を良好にする。
- (2) 鉄は、流動性を低下させ付着量を増大する。そのうえ塩水に対する耐食性も劣化させる。従って、亜鉛浴中には、可及的に少ない方が望ましい。
- (3) すずは、流動性および付着量とも純亜鉛浴の場合とあまり変わらない。
- (4) アルミニウムを添加することによりメッキの光沢を向上させるとともに、合金層の発達を少くするからアルミニウムの添加は良い。

最後に、溶融亜鉛に侵されがたく、かつ、寿命を長く保つために選ぶ亜鉛がま用鋼種に関しては、

- (1) 炭素量の低い鋼種が良い。
- (2) 脱酸していない鋼よりも、強制脱酸した鋼の方がよい。
- (3) マンガン量も低い鋼種の方がよい。

また、耐食性を増しかつ亜鉛メッキ表面の美観を向上させるために、亜鉛メッキ後クロメート処理を施す事は有効である。

なお、今後に残る問題としては、亜鉛メッキの品質管理の問題があると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 金属表面技術便覧：金属表面技術協会編、日刊工業新聞社。
- 2) 二元合金の標準状態図：日刊工業新聞社。
- 3) H. Bablic : Galvanizing 3rd. Ed. (1950)
- 4) 中村、山根：日立造船技報、21巻(昭35)4号。
- 5) 亜鉛メッキのクロメート処理：表面処理研究会編科学新興社発刊。