

技術報告

UDC 669.5 : 621.793.52 : 669.148

めつき阻止剤によるライン内焼なまし方式片面溶融
亜鉛めつき法の開発*後 藤 実 成**・高 村 日出夫**
藤 田 芳 則**・原 田 俊 一**Development of One-side Galvanizing Process Using Stop-off
Coating Method in Continuous Inline-anneal Type Hot Dip
Galvanizing LineMinari GOTOU, Hideo KOUMURA,
Yoshinori FUJITA, and Shunichi HARADA

Synopsis:

A new method of one-side galvanizing using a suitable stop-off coating in continuous inline type hot dip galvanizing line (CGL) has been developed. The stop-off coating is a water slurry comprising of water glass, alkali, H_3BO_3 and MgO or $Mg(OH)_2$. The process is a continuous stepwise treatment system of cleaning-coating of the slurry-firing (combined with anneal)-galvanizing-removing of stop-off coating film.

One-side galvanized steel manufactured by this process offers a good corrosion resistant material for automobile body. Galvanized side of the product has good corrosion resistance and strong sacrificial corrosion protectability as a conventional galvanized steel sheet. These properties are effective in controlling aggressive local corrosion such as 'perforation' at the inside surface of auto body. The bare steel surface on the reverse side has good appearance similar to the conventional cold rolled steel sheet and better rust resistance, phosphatability and higher resistance against under-film corrosion. This superior corrosion resistance of the bare side of the one-side product originates in its exceptionally pure surface layer which is caused by cleaning action of the stop-off coating during annealing in CGL.

1. 緒 言

片面亜鉛めつき鋼板は自動車車体用に好適な耐食材料で、車体内面の激しい局部腐食を犠牲防食する亜鉛めつき面と、車体外面の良好な塗装外観を与える冷延鋼板面とを表裏に分け持つ表面処理鋼板である。

その製造は溶融めつき法または電気めつき法によるが、一般に前法はめつき速度が大きくかつ厚めつきに有利で、また後法は逆に薄めつきに有利である。しかし、いずれの方法によつても片面めつきは両面めつきに比べて技術的に困難なため、めつき金属が半量であるにもかかわらず製造コストは必ずしも安くない。このため、低製造コストの片面めつき法を求めて研究が行われ、種々の提案がなされてきた。

著者らはめつき阻止剤を使用する片面溶融亜鉛めつきについて研究し、ライン内焼なまし方式連続亜鉛めつき

ライン (CGL) で、とくに非めつき面の耐食性にすぐれた片面めつき鋼板を容易に製造できる工業的方法を開発した。

2. 片面めつき法

めつき阻止剤を使う片面溶融亜鉛めつき法に関する特許¹⁾は多いが、そのほとんどは工業化されていない。その主たる理由は、阻止剤にとつて必要な“めつき阻止性”とめつき後の鋼板からの“阻止膜剥離除去性”が不十分なことにありと考えられる。Republic Steel 社は水ガラスを阻止剤とする方法を工業化した。同社の報告²⁾によると、鋼板の片面にめつき活性化用フラックスを、逆面にめつき阻止用水ガラスを塗布して乾燥後めつきし、めつき後に水ガラスをワイヤーブラシで除去し、さらに残留分を $NaHF_2$ 溶液で処理して SiF_4 (gas) として気化する方法である。同法は、フラックス法として知

* 昭和 54 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

られるライン外焼なまし方式の Wheeling あるいは Cook-Nortmann 式 CGL に適用可能だが、ライン内焼なまし方式の CGL では焼なましによつて阻止剤の機能が失われるので採用できないと述べられている。したがつて、この Republic 法においても、阻止剤の特性は除去性あるいは汎用性において十分とはいえない。また、日新製鋼(株)は特殊なめつき阻止剤を使用する片面溶融亜鉛めつき法を工業化した。そのめつき技術の詳細は紹介されていないが、これも Wheeling 式 CGL で製造する方法であると報告されている³⁾。

そこで著者らは、ライン内焼なましで特性を失わないばかりか、むしろそれによつて特性が発揮できるめつき阻止剤を求め、それによつて商用のライン内焼なまし方式 CGL で工業的に片面溶融亜鉛めつきする方法を開発した。

2.1 めつき阻止剤

ライン内焼なまし方式 CGL で使用する阻止剤には、塗布性、耐熱性、めつき阻止性、めつき後の大気遮断性、除去前の阻止膜密着性、除去容易性が求められる。このような特性を持つ阻止剤としては、焼なまし中にガラス質の被覆膜を形成するものがよいと考え、水ガラス、硼酸、磷酸の1種あるいは2種以上を網目構成酸化物として、また難還元性の金属酸化物を網目修飾酸化物として含む水溶液ないし水スラリーを調査の対象とした。

これらの中から実用的にすぐれた阻止剤を選出するために次の実験を行つた。冷延鋼板試片の片面にめつき阻止剤をバーコーターで塗布し、これを、上部に焼なまし炉を備えた溶融亜鉛めつき実験装置で焼なましし、ついでめつきした。焼なまし雰囲気は $N_2 + 10\%H_2$ 、めつき条件は $Zn + 0.17\%Al$, $465 \pm 5^\circ C$, 5s とした。めつき後試片を大気中に出し、各温度から常温水中に浸漬して急冷した。水冷後の阻止剤塗布側面の外観から阻止剤の性能を評価した。全面にわたつて亜鉛や阻止剤残留がなく、大気酸化によるテンパーカラーも認められない美しい鋼板面であるとき、その阻止剤のめつき阻止性、大気遮断性、剝離除去性が良好であることになる。良好な阻止剤の場合の水冷による阻止膜剝離状況を Photo. 1 に示した。この阻止膜剝離は、急速冷却の際に生ずる鋼板と阻止膜の収縮率の差により両者の接着面に大きい剪断力を生じ、それが接着力を陵駕したときおこると考えられる。したがつて急冷による収縮差が大きいほど、そして鋼板—阻止膜間の接着力が弱いほど剝離しやすいと推定される。

この観点から種々の阻止剤について試験を行つた結果、次の組成物がすぐれた特性を示すことを見出した。

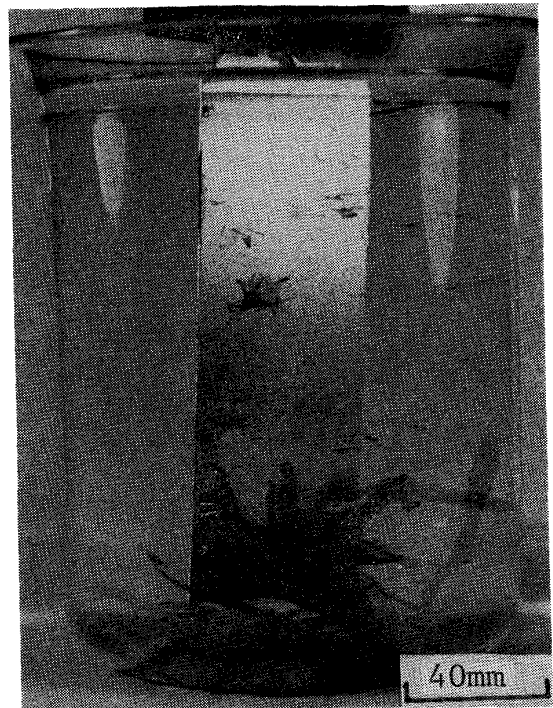


Photo. 1. Removing of stop-off coating by water quenching after galvanizing treatment.

組成：(a) 水ガラス ($Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$)、(b) アルカリ ($NaOH$, KOH , $LiOH$)、(c) H_3BO_3 、(d) MgO または $Mg(OH)_2$ を溶解ないし懸濁させた水スラリーで、焼成後の化学式が、 $(1.0 \sim 3.5) M_2O \cdot (2.0 \sim 11.5) MgO \cdot SiO_2 \cdot (0.8 \sim 2.7) B_2O_3$ で表される組成。ここでMはアルカリ金属である。また上記の(b) アルカリと(c) H_3BO_3 を塩として使用することもできる。また、この組成を基本にして、さらに、増量、塗布性改良、溶融亜鉛による非濡れ性改良などの目的で、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 CaO 、その他の耐熱性酸化物を約 10 wt% まで添加することもできる。

さらに、この阻止剤について適正な塗布量、焼成条件、阻止膜剝離条件を実験によつて調べ以下の結果を得た。

塗布量：焼成後の厚さとして $5 \sim 30 \mu m$ が適当である。

焼成：不活性または還元性雰囲気で $650^\circ C$ 以上、望ましくは $680^\circ C$ 以上に加熱する。焼成によつて少なくとも一部はガラス質のち密な被覆膜が形成される。そして焼成温度が高いほど剝離性がよい。

剝離性：焼成阻止膜は約 $200^\circ C$ 以上からの水冷、または常温において曲率半径約 150 mm 以下の曲げで剝離する。

2.2 片面めつき工程

前述のめつき阻止剤を使用すると、次の工程で片面めつきすることができる。

脱脂

↓

阻止剤塗布：ロールコーターあるいはスプレーで片面塗布

↓

焼成：不活性または還元雰囲気中で 680°C 以上に加熱

↓

めつき：通常の溶融亜鉛めつき条件

↓

阻止剤剝離除去：水冷あるいは曲げにより剝離後、水洗・ブラッシング仕上げ

↓

調質圧延，塗油

この工程はライン内焼なまし方式 CGL に容易に応用できる。脱脂した鋼帯の上面に阻止剤を塗布し、焼なまし炉内で鋼板の焼なましと同時に阻止剤の焼成を行い、ついでめつきする。焼成によつて鋼板片面にガラス質膜が形成され、それはめつき浴中のシンクロールとの接触で損傷を受けることなくめつきを確実に阻止し、さらにめつき後、非めつき鋼板面を大気から遮断し、最後に水冷あるいは曲げによつて鋼板から完全に剝離除去され、通常の冷延鋼板面と全く変わらない外観の非めつき面が得られる。他方、めつき面は両面めつきとほとんど同工程でめつきされるので、同じ外観特性を有する。これらのことは、実際の商用 CGL での実験で確かめられた。

3. 片面めつき鋼板の表面特性

この片面めつき法によつて得た製品の表面外観、磷酸塩処理性、耐食性について述べる。

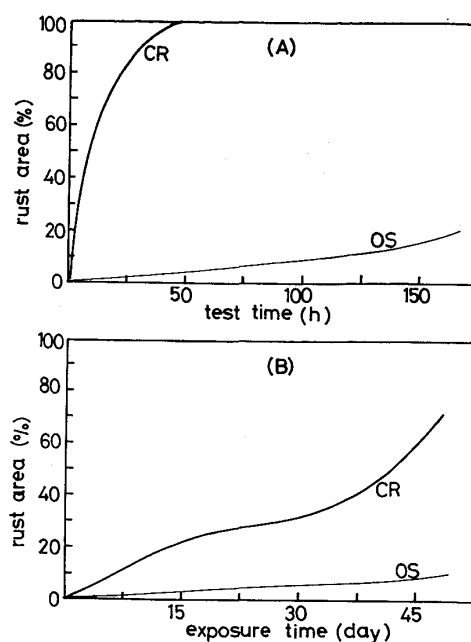
3.1 外 観

めつき面の外観は、めつき法において本質的な差がないので、通常の溶融亜鉛めつき鋼板と変わらない。自動車用には平滑面が要求されるのでめつき面のスパングルを消す処理を行うが、そのような製品では一見非めつき面と区別のつかない外観を呈する。

一方非めつき面の外観は通常の冷延鋼板面と全く同等である。したがって塗装仕上り面も冷延鋼板の場合と変わらない。

3.2 めつき面の耐食性

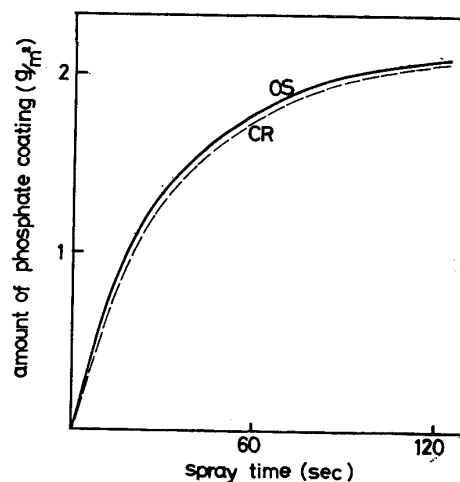
片面めつき鋼板と通常の両面めつき鋼板について、めつき層断面の EPMA による線分析と、めつき面の塩水噴霧試験を行つた結果、両鋼板のめつき層構造並びにめつき面の耐食性はそれぞれ全く同等であることがわかった。したがって片面めつき鋼板のめつき面は、自動車車体内面でしばしば起こる“穴あき”のような局部腐食を未然に防ぐ強い犠牲防食能を持っている。



(A) : humidity test

(B) : indoor exposure test

Fig. 1. Rust-time curves in humidity test and indoor exposure test on the bare side of the one-side galvanized steel sheet (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR).



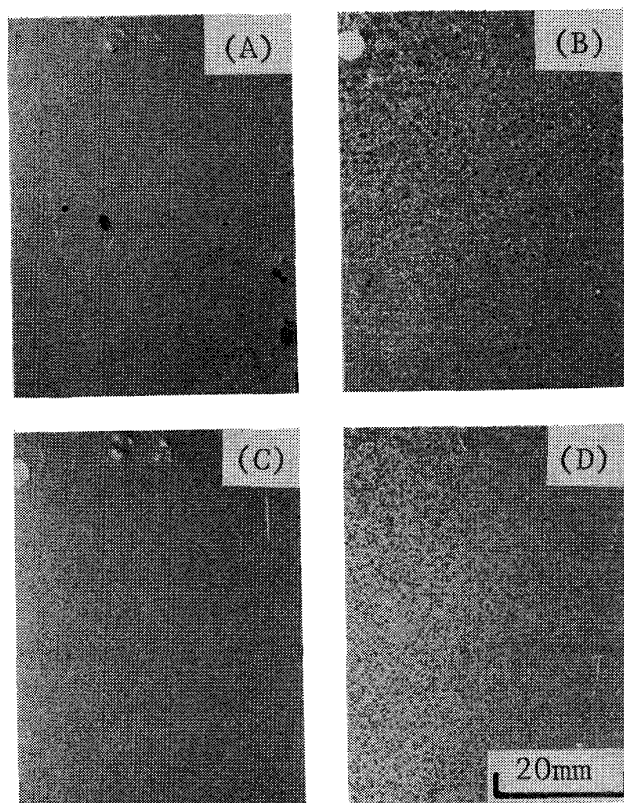
phosphating condition : Bonderite #3114, by spray

Fig. 2. Phosphating curves of the bare side of the one-side galvanized steel sheet (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR).

3.3 非めつき面の耐さび性

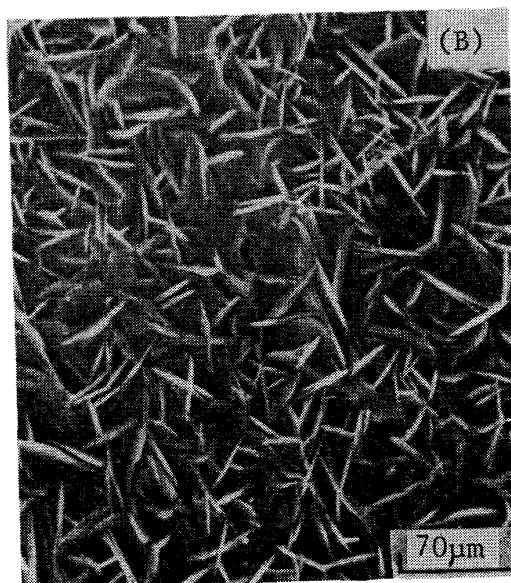
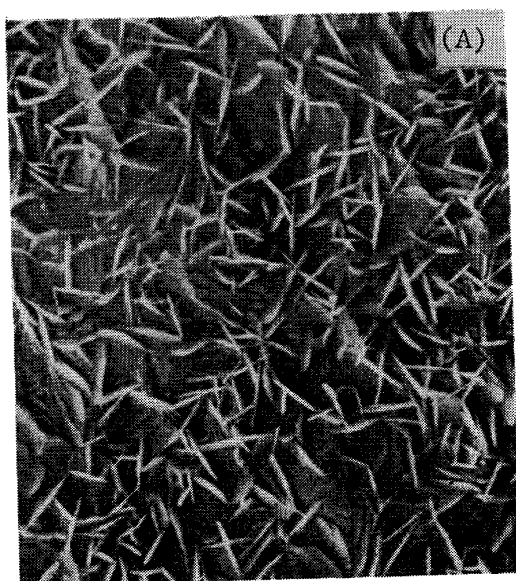
Fig. 1 に、片面めつき製品についての湿潤試験 (50°C, 98%RH) ならびに屋内暴露試験による発錆経時変化を、また、Photo. 2 には湿潤試験 24 h 後および屋内暴露試験 9 d 後の発錆状態を、それぞれ通常の冷延鋼板と対比して示した。いずれの試験でも、非めつき面では通常の冷延鋼板より著しく発錆が少なく、耐さび性が勝っていることが注目される。このような非めつき面のす

ぐれた耐さび性は、本法のようなめつき阻止剤を使用する片面めつき法特有の現象と考えられる。



(A) : bare side of OS, humidity test (B) : CR, humidity test
(C) : bare side of OS, indoor exposure test
(D) : CR, indoor exposure test

Photo. 2. Appearances of the bare side of the one-side galvanized steel sheet (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR) after 10day indoor exposure test.



Phosphating : Bonderite #3114, 120s, spray
(A) : OS (B) : CR

Photo. 3. Scanning electron micrographs of phosphate coating on the bare side of the one-side galvanized steel sheet (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR).

3.4 非めつき面の磷酸塩処理性

Fig. 2 に非めつき面の磷酸塩処理による皮膜形成曲線を, Photo. 3 に磷酸塩膜の走査電顕写真を, Photo. 4 には Ferrotest による磷酸塩膜の有孔度試験結果を, それぞれ通常の冷延鋼板の場合と対比して示した. 磷酸塩膜形成曲線および皮膜の結晶サイズに関しては, 非めつき面と通常の冷延鋼板面との間に相違が認められないが, Ferrotest による有孔度は非めつき面の方が低い. この結果から, 非めつき面は通常の冷延鋼板と同条件で磷酸塩処理ができ, かつそれで生成した処理膜は通常の冷延鋼板面のそれよりち密なことがわかる.

3.5 非めつき面の塗装後耐食性

非めつき面が自動車車体外面に使用される場合を想定して, 次の要領で非めつき面に磷酸塩処理および塗装を行い, 塗膜上から素地鋼に達するスクラッチマークを入れて塩水噴霧試験を行つた.

磷酸塩処理 (Bonderite #3114) (皮膜量 2 g/m^2)
 ↗ アニオン電着塗装 (膜厚 $20 \mu\text{m}$)
 ↘ カチオン電着塗装 (膜厚 $20 \mu\text{m}$)

→ 中塗り (Surfacer) (膜厚 $60 \mu\text{m}$) → 上塗り (Amilac) (膜厚 $30 \mu\text{m}$)
 → 中塗り (Surfacer) (膜厚 $30 \mu\text{m}$) → 上塗り (Amilac) (膜厚 $30 \mu\text{m}$)

Photo. 5 は塩水噴霧試験 720 h 後の結果である. アニオン, カチオンいずれの電着塗装系においても, 非めつき面では通常の冷延鋼板面より発錆が少ない. なお, ア

ニオン電着塗装系はカチオン系より発錆が少ないが、これは中塗りが厚かつたためと考えられる。

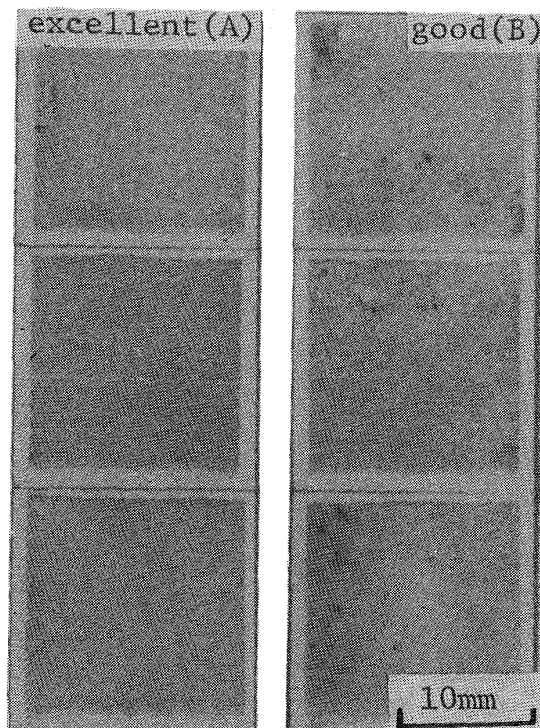
このことから、素地の耐さび性と磷酸塩処理膜の密度が高い非めつき面は、塗装後の素地鋼腐食に対しても高抵抗を示すことがわかる。

4.6 非めつき面の状態

通常のパル焼なましを行つた冷延鋼板の表面とそれを素材として CGL で片面めつきした鋼板の非めつき面について、IMMA により深さ方向に鋼中元素を分析し、各元素の強度を I_{M^+}/I_{Fe^+} で表して Fig. 3 を得た。非めつき面では通常の冷延鋼板面に比べて Mn, Si, Al, P の表面濃化度が著しく低い。

Fig. 4 には、 Cl^- を含む中性水溶液中に浸漬した鋼板面の自然電極電位の経時変化を示した。非めつき面では浸漬初期電位 E_0 近傍での停滞時間 τ が通常の冷延鋼板面より著しく長い。これは、非めつき面におけるより均一で安定な酸化鉄被膜の存在を物語っている⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

通常はパル焼なましなしの冷延鋼板を用いて片面めつきするので、この場合についても同様の調査を行つたが、全く同じ結果を確認した。CGL での短時間の連続焼なましではパル焼なましによるほど鋼中元素の表面濃化は起こらないが、上述のようにすでに著しく表面濃化している鋼板を片面めつきした場合にも観察された表層

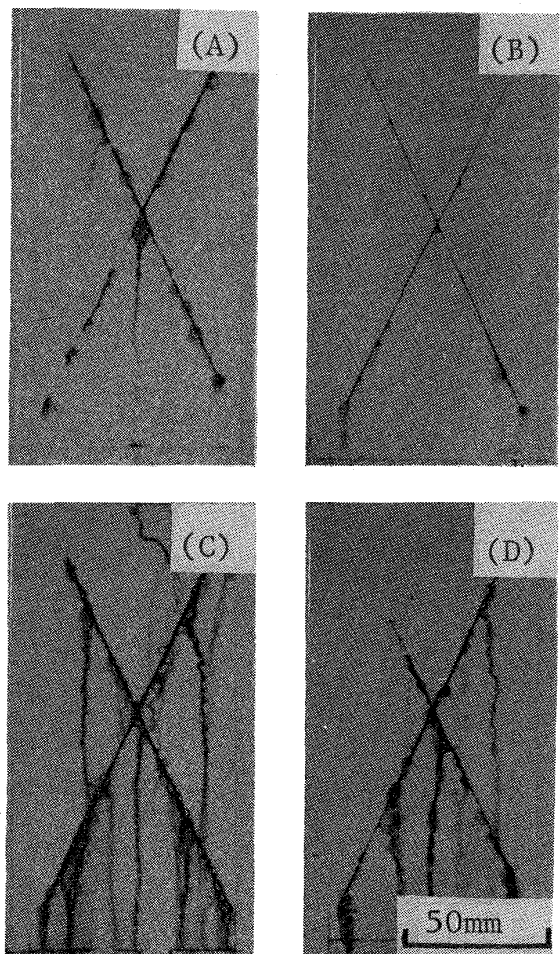


(A): bare side of the one-side galvanized steel sheet,
(B): conventional cold rolled steel sheet

Photo. 4. Ferrotest results on phosphated panels.

清浄化作用は、CGL の焼なましで濃化物が阻止膜中に化学的に取り込まれるためと考えられ、注目される現象である。

前項で述べたように非めつき面が通常の冷延鋼板面よりすぐれた諸特性を示すのは、めつき阻止剤の清浄化作用によって清浄な鋼表層が形成され、さらにその表面に電気化学的に均一で安定な酸化鉄被膜が生成しているためと考えられる。



(A), (B): bare side of the one-side galvanized steel sheet
(C), (D): conventional cold rolled steel sheet.

(A), (C): cathodic-electrocoated, (B), (D): anodic-electrocoated

system of coating

- (1) phosphating
(A), (B), (C), (D): Bonderite #3114, spray coating, coating weight of 2g/m²
- (2) under coating
(A), (C): cathodic electrocoat, thickness of 20μm
(B), (D): anodic electrocoat, thickness of 20μm
- (3) middle coating
(A), (C): 'Surfacer', spray coating, thickness of 30μm
(B), (D): 'Surfacer', spray coating, thickness of 60μm
- (4) top coating
(A), (B), (C), (D): 'Amilac', spray coating, thickness 30μm

Photo. 5. Appearances of painted specimens after 720h salt spray test.

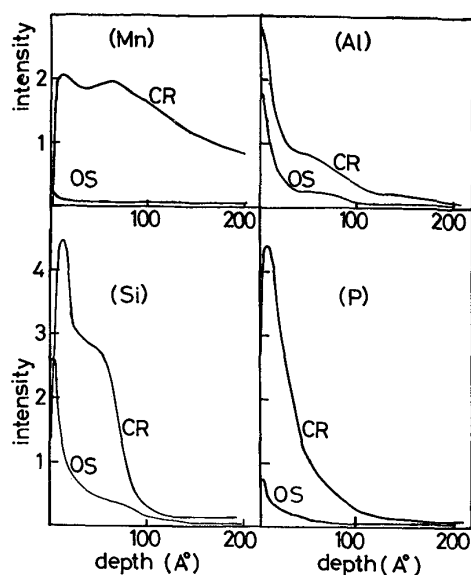
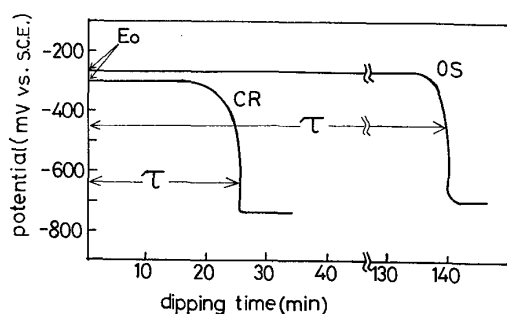


Fig. 3. IMMA depth profiles of minor elements at the surfaces of the bare side of the one-side galvanized steel sheet (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR).



solution : 0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0.1M HCl /l
pH 7.65, 27°C
deoxygenized by bubbling of purified N_2 gas
 E_0 : initial potential, τ : stagnation time

Fig. 4. Typical decay curves of spontaneous potential for the bare side of the one-side galvanized steel (OS) and the conventional cold rolled steel sheet (CR) in the Cl^- -contained neutral solution.

4. 結 言

(1) 適切なめつき阻止剤を使用して、脱脂-阻止剤塗布-焼成-めつき-阻止剤剝離除去、の工程からなるライン内焼なまし方式連続片面溶融亜鉛めつき法を開発した。

(2) めつき阻止性とめつき後の剝離除去性のよいめつき阻止剤として、水ガラス-アルカリ- H_3BO_3 - MgO 系の水スラリーを見出した。その適正組成は、焼成後の化学式が次のようなものである。

$(1.0 \sim 3.5) \text{M}_2\text{O} \cdot (2.0 \sim 11.5) \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0.8 \sim 2.7) \text{B}_2\text{O}_3$, ただし, M: アルカリ金属。

ライン内焼なまし方式連続溶融亜鉛めつきラインに本法を適用する際、阻止剤の焼成は鋼板の焼なましで兼ねることができ、また、この阻止膜はめつき後 200°C 以上からの水急冷あるいは常温空冷後の機械的曲げ (曲率半径 150 mm 以下の曲げ) によって鋼板上から容易に剝離除去できる。

(3) 同法で製造した鋼板は次の表面特性を有している。まず亜鉛めつき面は外観、めつき層組織、耐食性において通常の両面めつき製品と変わらず、したがって自動車車体内面からおこる穴あきのような局部腐食に対して十分な犠牲防食性を発揮できる。また非めつき面の外観は通常の冷延鋼板面と全く変わらない。

(4) 非めつき面は通常の冷延鋼板面よりすぐれた耐さび性を示す特徴を持っている。また非めつき面の塗装後の素地鋼防食性は通常の冷延鋼板面のそれよりすぐれており、したがって自動車車体の外面で問題となる外表面腐食に対して、通常の冷延鋼板よりすぐれた塗装下地を提供する。このような非めつき面のすぐれた特性は、焼なまし中におけるめつき阻止剤の鋼板表層清浄化作用に起因すると考えられる。

(5) 非めつき面の磷酸塩処理は通常の冷延鋼板面と同条件で行うことができ、また同様の外観だがより密な処理膜が得られる。したがって、非めつき面の塗装仕上り外観は通常の冷延鋼板面と変わらない。

この片面めつき法の工業化は、当社千葉製鉄所との共同研究によって行われた。その成果を報告するにあたり、関係各位に深謝する。

文 献

- 1) J. S. BLAG: U. S. Patent 312109; ジェームズ, コリン, シプル: 特公 昭 39-4204; 大山太郎, 有賀松夫: 特公昭 39-7112; R. L. CRANDALL: U. S. Patent 3149987; W. L. SIEVERT: U. S. Patent 3104993; 藤井毅彦, 大塚健純, 保母芳彦: 特公 昭 42-24966; 吉田勝可, 東 光郎, 北島之夫, 新井勝利: 特公昭 51-8101; 有賀松夫: 特公昭 39-7112; その他多数ある。
- 2) A. F. PRUST: S. A. E. Automotive Engineering Congress Detroit, Mich. (Jan. 11-15, 1971), p. 710192
- 3) 片山善一郎, 小手川純一, 佐伯士郎: 日新製鋼技報, 37 (1977), p. 63
- 4) C. D. STOCKBRIDGE, P. B. SWELL, and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 7, p. 923
- 5) 野秀次郎, 前田重義: 防食技術, 19 (1970) 5, p. 243; 23 (1974) 5, p. 239
- 6) 原田俊一, 黒川重男, 大和康二: 川崎製鉄技報, 11 (1979) 1, p. 110