

低アルミ亜鉛地金を使用する溶融亜鉛めっきの新技术

M Memmi, U Bottanelli and M Cecchini (Zimetal srl, Italy)

要約

この新プロセスでは、通常のフラックス液に全く新しい無機成分を添加し、溶融亜鉛浴には～0.03%までのAlが添加されたもので、特許を取得して2008年にイタリアにおいて成功裡にスタートした。この技術を工業的設備に適用するには小規模のプラント改良が必要であろう。

このプロセスの長所は：ニッケルを全部アルミニウムに置き換えられるので、経済的に有利；原料の消費量が減少する；反応性の高い鋼のめっき付着量が減少する；反応性の小さい鋼への影響がない；フラックス槽の濃度を下げて操業できる可能性があり、コスト低減と環境対応が可能；ドロスの発生量が減り、品質が向上する；表面品質が向上し顧客の満足度が高まる。

この技術により市場の拡大も予想され、顧客に対しても有利な立場となる。

序論

一般溶融亜鉛めっきにおいて、反応性を下げる確実な方法は～0.05wt.%のニッケルをめっき浴に添加することである。今日ではこの方法が最も広く採用されている。しかしめっき浴へのアルミニウムの添加の方が更に有効ではないだろうか。少量のアルミニウム添加がいわゆる反応性鋼の反応性を大きく下げるということは知られている。

亜鉛とアルミニウムの合金がZn-Fe の反応を抑制する力があり、またアルミニウムはニッケルより安価であり、ニッケルより健康影響が小さいため、長年にわたり研究されてきた。しかしながらアルミニウムは不めっきの原因となり、耐食性を損なうので実際のプロセスにおいては不可能とされてきた。

バッチ式溶融亜鉛めっきは大気中での鋼の防食のための被覆法としては最も重要な技術の一つである。この技術では鋼の部品は440 - 450 °Cの溶融した亜鉛の中に浸漬される。処理の工程は長年変化していないが、個々の工程への改良は行われている。脱脂の次には水洗があり、酸洗の次に水洗があり、その次に塩化亜鉛と塩化アンモニウムを含むフラックスがあり、乾燥後に440 ~ 450 °Cの亜鉛への浸漬となる。

Hachmeister の ZnCl_2 - NH_4Cl 平衡図「1」によれば、この2成分系が溶融塩の状態の時、特別な挙動を示すことがわかる。

溶融亜鉛めっきされる鋼のグレードの中には、いわゆる反応性鋼も含まれている。鋼の反応性は主としてけい素とリンの含有量に左右され（Sandelin 効果）、鋼により差があるが同じ鋼でも不均一に分布していることもある[2-8]。これらの鋼の亜鉛めっき表面は灰色で光沢がなく、皮膜は脆くて厚く、結果として亜鉛の消費量が過剰となり経済的にも好ましくない。脆い Zn-Fe 層がめっき表面まで現れた場合、機械的な変形があると剥離する可能性がある。この反応性の原因は未だ完全には明らかにされてはいないが[9-13]、金属元素を溶融亜鉛に添加することで鋼の反応性を抑制するいくつかの方法は提案されている。

ニッケルの添加は反応性を抑制するが、その化学的なコントロールは厳密さが必要である。その理由は、表面欠陥が生じることを避けるにはニッケルの量は500ppmを超えてはならないからである。それに加えコストも高くなる。

調査の結果、ニッケルの代替として少量の他の金属が反応性の抑制に有効である可能性がある。よく知られているのは鉛、ビスマス及び錫であるが、ほかのいくつかの金属も試験をした。それらはバナジウム、マンガン、マグネシウム、アンチモン及びゲルマニウムであるが、いろいろな理由によりそれらは商業ベースでは受け入れられていない。

最近、広い範囲のアルミニウムを含有するZn-Al合金を用いる新しいプロセスが特許化され、イタリアの幾つかのめっき会社により工業的規模で生産が始められた。その平均生産能力は～30,000t/Yである。1年間でいくつかの注目すべき結果が出ているので本論文で報告する。

結果と検討

実験室規模での試験

表1に示す三種類の鋼を使用して予備的試験を行った。それらは450 °Cで、1,3,5および10分間の浸漬時間で、表2に示す溶融亜鉛浴によりめっきを行った。亜鉛浴はすべて鉄飽和の状態であった。フラックスは0.5wt%以下のアルミニウムを含む亜鉛浴でのめっきが支障なく行えるように、特許による薬品の添加により調整した。鋼の反応性は、めっきされた鋼の断面の合金層の平均厚さを顕微鏡で測定して評価した。

鋼A（非活性）では境界面に形成される合金層は、すべてのアルミニウムの水準において、このタイプの鋼で通常観察されるものであった。これは図1(a)のプロットに見られるようにアルミニウムの影響を受けない非活性鋼に典型的なものである。（非常に活性な）鋼Bの場合は、アルミニウムがめっき浴に存在すると活性は減少し境界面の皮膜形状が変わる。鋼C（活性いわゆる hyper-Sandelin）ではアルミニウムの強い影響はアルミニウムが0.5wt%の場合だけに認められた。

アルミニウムによる境界面の変化はめっきの皮膜厚が変化することとなる。一般のフラックス液

に特許の薬剤を加えた時のいくつかの例を図2に示す。アルミニウムを～0.03wt%含むめっき浴で、450℃、5分間の浸漬でめっきを行った。出来上がりの表面性状は平滑でめっき厚は約20パーセント減少した。

工業規模での生産

実験室での有望な結果をもとに、もともとはZn-Ni合金浴を使った亜鉛めっきを行っていたいくつかの工場で、新しい技術を実行に移した。ここに報告するデータは22-24℃ボーマのダブル・ソルト・フラックス液に添加剤を加えたものを使用して得られたものである。図3に示すように、この添加剤により酸性度の変化があり、pH0.9-pH1.0に保持した。

これと平行して図4に示す通り、6ヶ月の間にフラックス浴の成分を徐々に変更した。最初アルミニウムが徐々に増加して行き、ニッケルは通常の水準に保たれていた。スタート後3ヶ月近く過ぎてから、アルミニウムのレベルが0.03wt%に近づいてきたが、品質上の問題はなかった。それゆえアルミニウムを0.03-0.04wt%に保ちながらニッケルを減少させ、約2ヶ月後には～0.01wt%となったが、やはり品質上の問題は生じなかった。

図3はスタートアップ後フラックスのpHが添加剤により変化した時に Fe^{2+} が増加したことを示している。増加したフラックス中の Fe^{2+} がめっき浴にドラッグアウトされて、ドロスの生成が多くなるかどうかチェックすることが重要となった。同時に亜鉛浴中のアルミニウムがフラックス中の塩化物と反応して灰の生成増を引き起こす恐れがあった。

結果を図5に示すが、灰とドロス（図中では“matte”と表示）は1997年よりプロットされている。歴史的にこれらの量は亜鉛消費量に対する割合で表されており、工場の操業条件により変動する。しかしながら工場の操業に変更があったこと、ドロス発生量が一定であったこと、一方で灰の生成は減少傾向にあったことから2007年と2008年に関しては特に注目した。ドロス発生に関連するすべてのデータをフラックス液濃度に対してプロットして図6に示した。フラックス濃度がドロスと灰の生成に及ぼす非常に重要な役割が明瞭に現れている。

溶融金属の合金化における変化の影響を理解するため、灰とドロスの生成をニッケルとアルミニウムの添加に対してプロットしたものが図7及び図8である。2004年に開始したニッケルの添加により明らかにトップドロスは増加した。しかしこの増加はフラックス濃度の変動にも原因がある可能性があり、この解釈には若干の疑問がある。これは確かにニッケル添加を止めて（2008年半ば）アルミニウムを増やした2007年と2008年のデータには当てはまる。アルミニウム添加は AlCl_3 を生成するので、トップドロスが増えることが予想される。しかし減少が見られた。ニッケルとアルミニウムはどちらも鉄の除去係（scavengers）として働き、ドロス生成は鋼の部材表面に送られた鉄の量に依存するか、またはめっき皮膜の生成中に溶融金属との反応で生成するのであ

る。

図2は、実験室ではアルミニウムの添加はめっき皮膜厚を減少させることを示している。これらの発見は、2000年から2008年までの間に亜鉛めっきされた鋼に対する百分率として計算した全亜鉛消費量をニッケルとアルミニウムの添加量に対してプロットした図9により確認できる。全部のデータを同じグラフの中に納めるためアルミニウムとニッケルのパーセントは百倍している。亜鉛の全消費量は、Zn-Ni合金使用期間中の～6%から現在の方式での生産期間中の5.5%に変化した。即ち全亜鉛消費量は8.3%減少した。さらにめっき厚の減少だけでなく、Zn-Ni合金の代わりに価格の安いZn-Al合金が使えることからコスト上のメリットがある。

コスト評価

30,000t/yの鋼を亜鉛めっきする工場のコスト評価を行った。表4に示す結果は表3の材料価格にも影響を及ぼすユーロ/ドルの交換レートによる。コスト評価と本法適用による結果としての費用便益分析を表5に示す。

亜鉛めっきが亜鉛、Zn-Ni合金、Zn-Al合金のみを使用するとした場合の比較をして見る。比較の前提として、Zn-Ni使用の場合の平均亜鉛消費量（付着原単位）が6%とした場合、亜鉛のみの使用では亜鉛消費量は16.4%増加し、Zn-Al合金を使用した場合は8.3%減少する。その結果、亜鉛のみ使用した時の亜鉛消費量は7%となり、亜鉛-アルミニウム合金を使用した場合の亜鉛消費量は5.5%となる。このことから30,000t/yの亜鉛めっきプラントでは、亜鉛のみの使用では2,095t/yの亜鉛が必要であり、Zn-Niでは1,800t/y、Zn-Alでは1,651t/yとなる。

1,800t/yのZn-Niのうち33%はマスターアロイとしてZn-2%Niを使用し、1,651t/yのZn-Alのうち4%はZn-5%Alを使用した。その結果は表5に示すとおり、年間のメタル・コストは亜鉛が2,408,655ユーロ、Zn-Niが2,199,317ユーロ、Zn-Alが1,925,197ユーロであった。従って亜鉛のみを使用した場合に比べてのコスト削減は、Zn-Ni使用の場合209,339ユーロ、Zn-Al使用で483,458ユーロである。亜鉛の価格は1,150ユーロとした。

結論

普通のダブル・ソルト・フラックスに特許添加剤を加え、～0.03wt.%Alを加えた亜鉛めっき浴でめっきする新亜鉛めっき技術が開発された。実験室規模での試験の後、2008年にイタリアにおいて工業規模での新技術がスタートした。亜鉛浴中のニッケルはゼロになるまで徐々にアルミニウムと置換され、ニッケル入り浴からZn-Al浴に変える最良のやり方を示すことができた。工業的設備に変えるには小規模の改造は必要となるだろう。

本プロセスの安定性を評価するため、添加剤によるフラックス組成の変更および亜鉛浴中のアル

ミニウム濃度を維持する手順の中のパラメーターを広い範囲で変更した。ニッケルを完全に置き換えると活性な鋼の亜鉛めっき厚は減少するが、非活性の鋼では効果が見られなかった。フラックス浴はもっと低い濃度で操業できる可能性がある。表面品質は概ね良好であった。

亜鉛のみのプロセスをZn-Niおよび新しいZn-Al法と比較することにより、本方法による費用対効果の分析を行った。30,000t/yの亜鉛めっき工場では、亜鉛のみの浴で操業する場合に比べてZn-Ni使用の場合は209,339ユーロ、Zn-Al使用の場合は483,458ユーロであった。

参考文献

- [1] Hachmeister Z, Anorg Chem (1919), 109, 145-186.
- [2] Sandelin R W, Galvanizing characteristics of different types of steel, part 1, Wire and Wire Products, (1940)a, 15(12), 721-749
- [3] Sandelin R W, Galvanizing characteristics of different types of steel, part 2, Wire and Wire Products, (1940) b, 15(12), 721-749
- [4] Sandelin R W, Galvanizing characteristics of different types of steel, part 3, Wire and Wire Products, (1941), 16(1), 28-35.
- [5] Pelerin J, Hoffmann and Leroy V, The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steel, Metal, (1981), 35(9).
- [6] Richards R W, Analysis of Galvanized Coatings, 17th Inter Galva Conf Paris, (1994), GC8/1-GC8/16.
- [7] Fenaille B and Gilles M, A new scope on the effect of silicon phosphorus interactions on the galvanizability of steels, 18th Inter Galva Conf Birmingham, (1997) 1-9.
- [8] Leroy V, Emond C, Cosse P and Habraken L, Study of the surface of silicon-killed steels in relation to hot dip galvanizing. Seminar on Galvanizing of silicon containing steels, ILZRO New York, (1975), 97-121.
- [9] Hotham C A, Hot dip galvanizing reactions, PhD thesis, University of Wales, (1980), 163.
- [10] Horstmann D, Formation and growth of iron-zinc alloy layers, 14th Inter Galva Conf Munich, (1985), 6/1-6/5.
- [11] Habraken L, Contribution to a scientific explanation of the metallurgical phenomena occurring in the iron-zinc reaction, 12th Inter Galva Conf Paris, (1979), 121-129.
- [12] Guttman H and Niessen P, Reactivity of silicon steels in hot dip galvanizing, Canadian Metal Quarterly, (1972), 11(44), 609-615/
- [13] Foct J, Perrot P, Reumont G, Understanding of the Sandelin phenomena and remedies based on thermodynamics and remedies based on thermodynamics and thermo-kinetics, 17th Inter Galva Conf Paris, 1994, GC10/1-GC10/6.

表 1:実験に使用した鋼

鋼	Si (%)	タイプ	一般溶融亜鉛めっきにおける挙動
A	0.03	Hypo-sandelin	不活性
B	0.1	Sandelin	高活性
C	0.3	Hyper-sandelin	活性

表 2: Al 含有量を増やした Zn-1%wtPb 合金をベースとし、鉄で飽和した溶融亜鉛浴

Zn-1%Pb-x%Al			
0.0005%	0.05%	0.1%	0.5%

表 3:コストデータ(2009 年 2 月)

交換レート	亜鉛価格	亜鉛 / Ni 価格	亜鉛 / アルミ価格
ユーロ / ドル	ユーロ / t		
1.27	1,150	1369	1569

表 4:亜鉛及び合金の消費量

		Zn	Zn-0.05%Ni	Zn-Al 0.03%
年生産量	t	30,000	30,000	30,000
めっき用亜鉛	%	6.0%	6.0%	6.0%
プロセスによる増減	%	16.4%	0%	-8.3%
皮膜についた全亜鉛合金	%	7.0%	6.0%	5.5%
使用された全亜鉛合金	t	2,095	1,800	1,651
特別に使用した亜鉛合金	%	0%	33%	4.0%
特別な亜鉛合金の使用量	t	0	594	66
亜鉛の全使用量	t	2,095	1,206	1,585

表 5:コスト評価と利益

		Zn	Zn/Ni	Zn-Al 0.03%
特別な合金のコスト	ユーロ	0	812,891	103,559
亜鉛コスト	ユーロ	2,408,655	1,386,425	1,821,639
トータル・コスト	ユーロ	2,408,655	2,199,317	1,925,197
コスト/トン	ユーロ/t	1,150	1,222	1,166
コスト削減	ユーロ/y	0	209,339	483,458

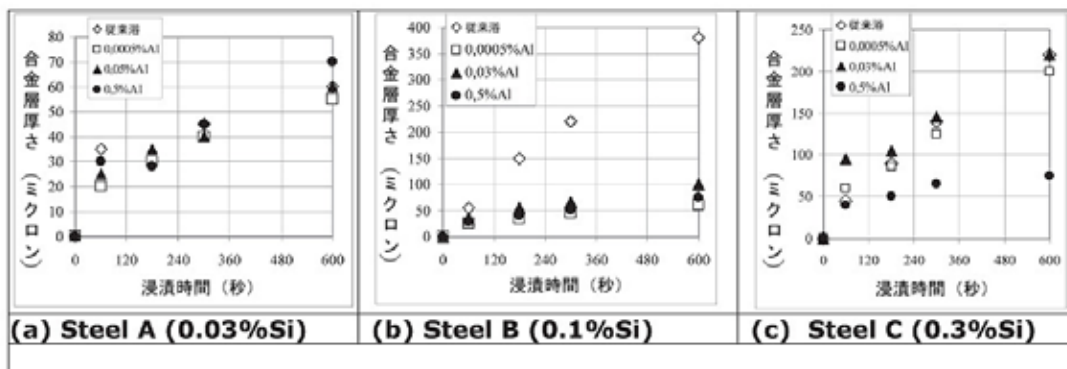


図 1 Zn-Al (0.05%) 450°C



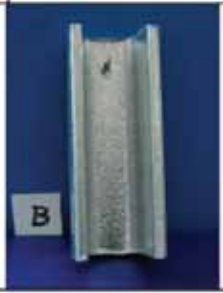


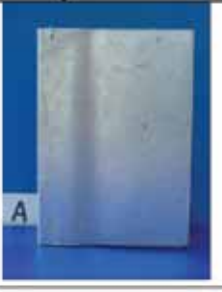
Zn, 従来フラックス	Zn-0.03%Al 新フラックス	膜厚の減少
		22%
膜厚 90 μm	膜厚 70 μm	
		26%
膜厚 270 μm	膜厚 200 μm	
		17%
膜厚 120 μm	膜厚 100 μm	

図 2 めっき表面の外観および新技術による膜厚減少

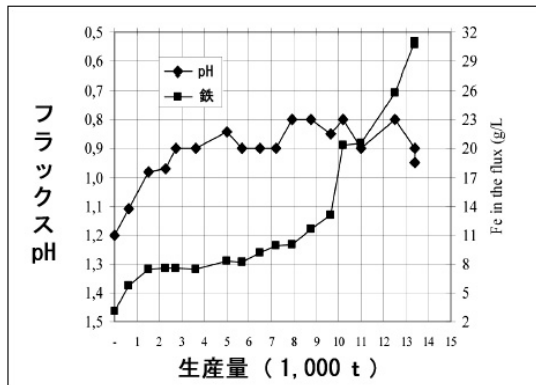


図3 フラックス液の Fe^{2+} 変化と生産量

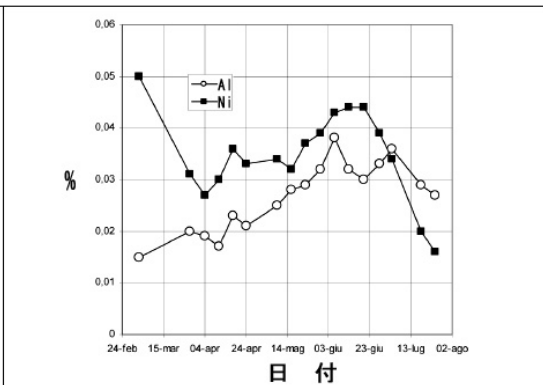


図4 新技術導入期間中の浴組成と期間

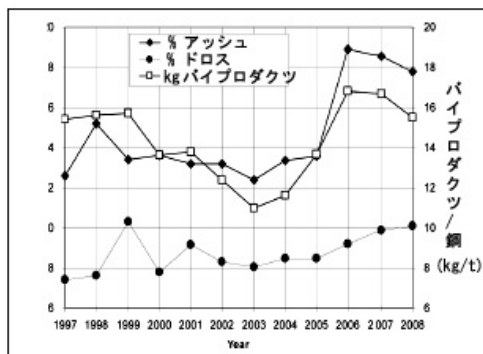


図5 アッシュとドロスの発生量

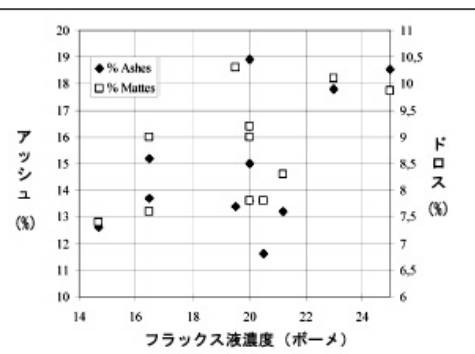


図6 フラックス液濃度とアッシュ、ドロスの発生量

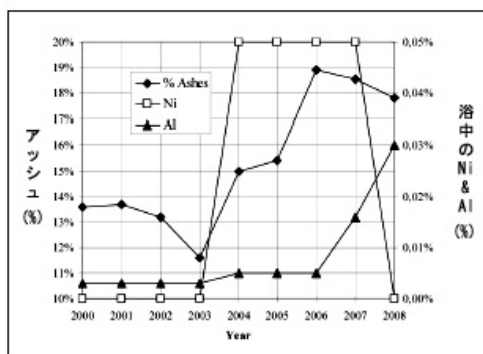


図7 アッシュ発生量に及ぼす浴組成の影響

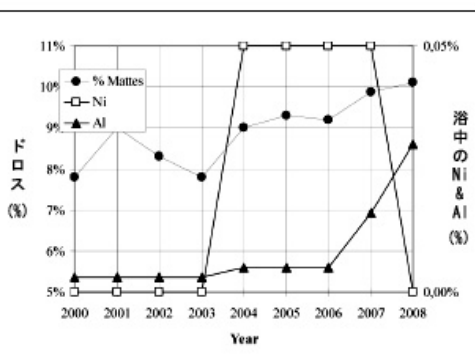


図8 ドロス発生量に及ぼす浴組成の影響

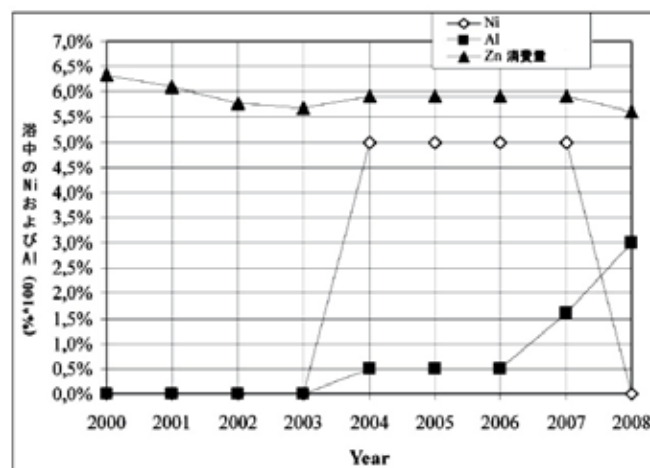


図9 Zimetalにおける亜鉛、ニッケルおよびアルミニウム消費量