

第22回インターガルバ国際会議論文集(その3)

(4) 一般溶融亜鉛めっき向けに特別仕様でつくられた合金の使用

R Pankert (Boliden Commercial AB,
スウェーデン)

翻訳：鉛亜鉛需要開発センター

(要約)

本報告は、溶融亜鉛めっきの仕上がりへの、亜鉛中に最もよく使用される合金元素の役割についての解説から着手する。次に、相平衡や鉄の溶解度といった熱力学的問題に特に関連して、ある元素群の影響について論じる。一般溶融亜鉛めっきにおけるめっき浴管理について、この理論的背景を基礎として説明する。一般溶融亜鉛めっきにおいて、目標水準を達成するための異なった合金法について比較をおこなう。溶解速度および関連のあるドロス生成について論じ、公表された結果と比較をおこなう。最後に、特別仕様でつくられた合金を使用した実際の操業での結果について、冶金学的効率の良さとめっき浴の安定性に関連して紹介する。

(序論)

溶融亜鉛めっきは、鋼に対する最も優れた防食であり、錆びた鉄をピカピカにする。しかし、くすんだ灰色の部分が溶融亜鉛めっき鋼の表面にときどき観察され、外観を損ねている。さらに、これらのくすんだ部分は、めっき被覆の厚さが大変厚いことを非常に多くの場合、暗示している。被覆厚さが厚いことは、合金層が大量にあることを暗示している。合金層は脆いので、厚い被覆はしばしば付着力がなくなる。ここ数十年の間、溶融亜鉛めっき鋼への過剰な被覆厚さを避けるために、

多くの合金が開発されてきた。

図1に示すように、溶融亜鉛めっき鋼への被覆厚さのコントロールには、いくつかの実現可能な方策がある。その方策には、高温溶融亜鉛めっきにおいて利用される鉄含有量の低いゼータ相の安定性を回避すること。連続溶融亜鉛めっきにおいて形成される、緻密だが薄いFe-Al層のような妨害層を鋼上につくこと。ニッケルのような元素の添加により、鋼上にFe-Zn合金層を緻密にすることで鉄の拡散を減少させること。そして、亜鉛の流動性を増加させることを含む。

ここ数十年間に、溶融亜鉛めっき鋼の特性への要求が増えつつあり、その要求に合った多くの異なる合金が開発されてきた。最もよく知られている開発された合金を表1に示す。

(被覆厚さのコントロールに及ぼすめっき浴中での化学作用の影響)

合金元素添加による被覆厚さのコントロールは、次のように説明できる。妨害層は、亜鉛浴中で亜鉛それ自体よりも鉄に対して親和性の高い元素を添加することで理論的に達成できる。これらの元素は、アルミニウム、マグネシウム、および、シリコンである。しかし、これらの元素は、溶融亜鉛中の鉄の溶解度を減少させる。鉄と類似の原子構造をもつ元素はZn-Fe合金層の緻密さを増進

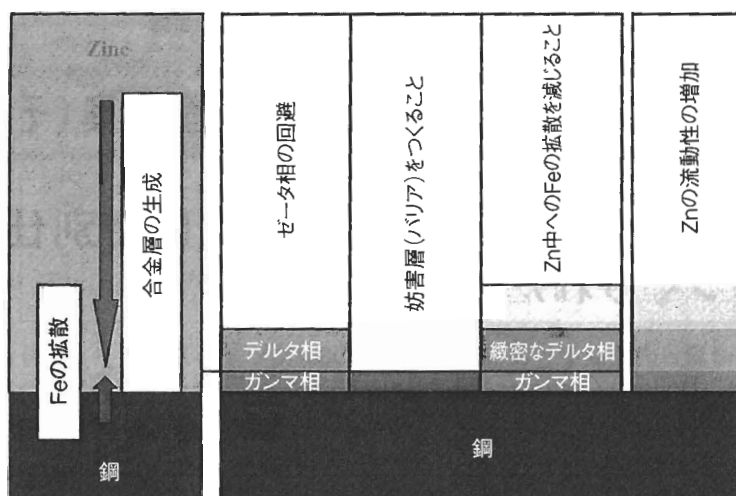


図1 溶融亜鉛めっき被覆の厚さをコントロールするために実行可能な方策

表1 一般溶融亜鉛めっき向けに開発された合金

種類	商標名	会社名
Zn-Al-Mg	Polygalva	Groupe PolyGalva
Zn-%Al-Ce-La	Galfan	ILZRO
Zn-5%Al-Na	Supergalva	Mitsui
Zn-5%Al	Microzinq	VISTA NV
ZnNi	Technigalva	Vieille Montagne
Zn-Ni-V	Ecozinc	Groupe EcoZinc
Zn-Bi	GalvaFlow	Noranda
Sn-Bi-Sn-Al	Brite-Plus	Cominco
Zn-Ni-Sn-Bi	Galveco	Umicore
Zn-Sn-Bi-V		Cominco/Umicore
Zn-V-Ti	Decraloy	Cominco

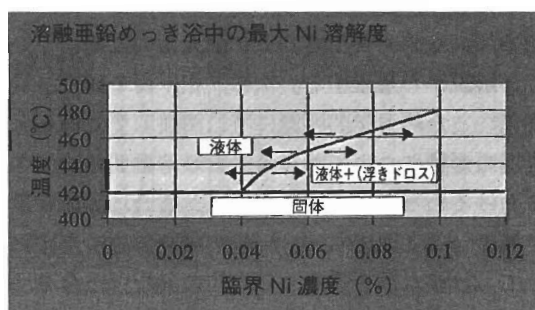


図2 G2沈殿物を回避するための臨界ニッケル濃度

させる。候補元素は、ニッケル、チタン、バナジウムである。溶融亜鉛中へのこれらの元素の添加も鉄の溶解度を減少させる。溶融亜鉛の表面張力と粘性を減少させる元素は流動性を改善する。そのような元素は、鉛、ビスマス、および、スズである。これらの元素は亜鉛の持ち出しに影響するが、少量の添加は、通常、脆い合金被覆層の厚さを減少させない。さらに、これらの元素は、Zn-Fe反応に関与せず、溶融亜鉛中の鉄の溶解度に影響しない。

(鉄の拡散を減少させることによる被覆厚さのコントロール)

この目的のために最もよく知られた、そして最

も広く使用されている元素はニッケルである。この理由は、すべてのめっき業者が利用することができ、前処理における変更が必要ないからである。ニッケルはゼータ相に濃縮し、デルタ、および、ゼータ相はより緻密になり、鉄の拡散を妨害することはよく知られている。妨害作用は溶融亜鉛中のニッケル含有量に伴い増加するが、これは過剰なニッケル濃度は浮きドロスの生成につながるという事実により制限されることも知られている(図2)。

(ニッケルバランス)

ほとんどの場合、めっき浴中で使用されるニッケル濃度は0.05wt.%である。すべてのニッケル

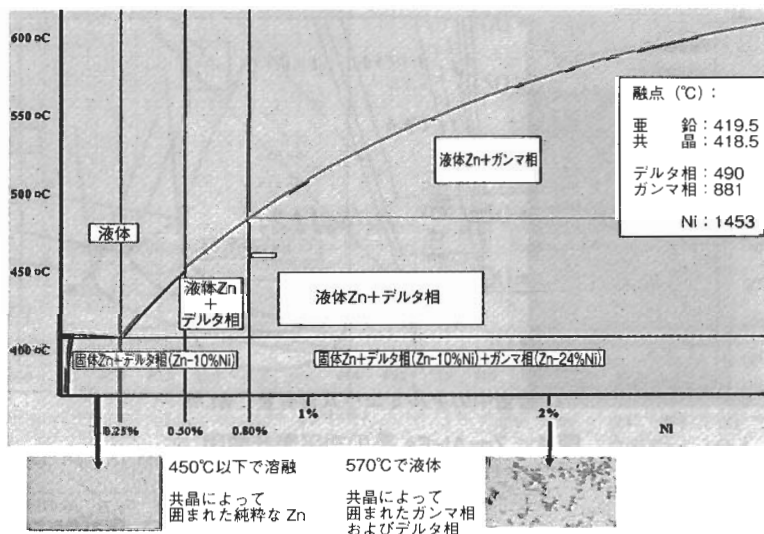


図3 Zn-Ni系2元相平衡状態図のZnリッチな隅の部分

ユーザーの約80%がこの値を目標にしている。この値で溶融亜鉛を安定化させるために、理論的に0.15wt%のニッケルを、ニッケルバランスを満たすために添加しなければならない。めっき浴中のニッケル濃度が0.05wt.%のとき、鋼の化学作用しただが、被覆中では0.1-0.2wt.%であることがわかる。つまり、ドロス中に0.3-0.8wt.%、アッシュ中に0.04wt.%の含有量となる。ニッケルの供給方法しだいで、瞬間的な冶金学的バランスは常に100%充足させるとは限らないことを留意しなければならない。

ニッケルを亜鉛浴中に添加するのに多様な方法が利用される。この中には、純粋なニッケル粉の直接合金化法、35kgのZn-2%Ni母合金インゴットの添加、25kgのZn-0.5%Ni母合金インゴットの添加、および、New Bolidenが供給し、ZiNiGal™として知られるNi含有量0.15wt.%の「特別仕様でつくられた」プレ合金が含まれる。

(特別仕様でつくられた ZiNiGal™ 合金を使用する冶金学的利点)

冶金学的観点から、Ni含有量0.15wt.%のZiNiGal™は、図3に示すZn-Niの2元相平衡状

態図の亜鉛リッチな隅の部分からわかるように、母合金や粉とは異なる。すべての合金は確実に均一な溶融物とするため合金炉内でつくられる。相平衡状態図は、Ni含有量0.25wt.%の点で共晶組成を示している。炉外で合金を冷却すると、Ni含有量が0.25wt.%以下の合金と左側の顕微鏡写真に示すように共晶組成に囲まれた亜鉛の初晶をもつインゴットがつくられる。これらのインゴットの融点は、純粋な亜鉛の融点よりもわずかに低く、容易に溶融する。一方、インゴット中のNi含有量0.25wt.%以上の合金を炉の外で冷却すると、典型的には2%の合金がつくられる。右側の顕微鏡写真に示すように、デルタ相によって、そして最後には共晶によって囲まれたガンマ相の初晶を見出す。

このような合金の融点は、めっき浴温度よりもずっと高く、めっき浴内で溶かされなければならない。冶金学的産出量は理論的にもっと低い。熱力学にしたがって、異なるNi含有量のZn-Niインゴット中の相分布もかなり変化しうる。Ni含有量0.15wt.%の固化したインゴットは、98.9wt.%のZn(固溶体として0.04wt.%のNiを含む)と1.1wt.%のデルタ相(10wt.%のNiを含む)か

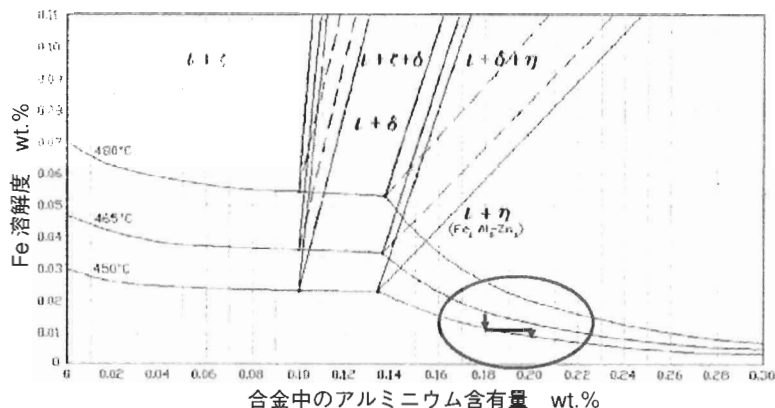


図4 Zn-Al-Fe系の相平衡状態図

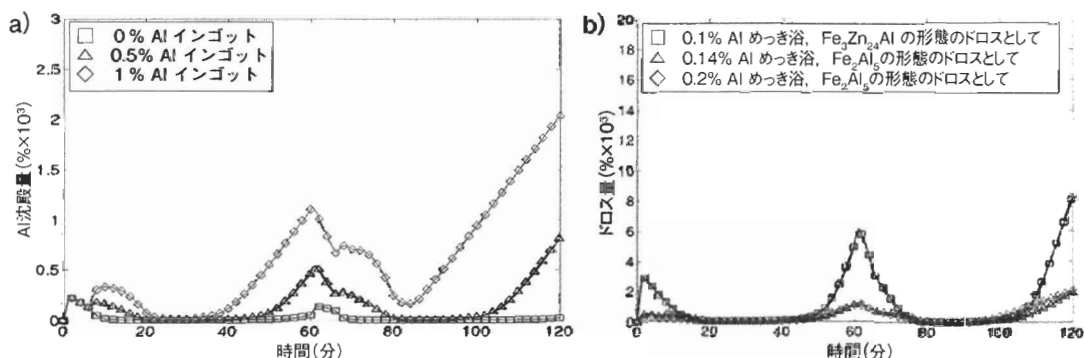


図5a, b Zn-Al-Fe系におけるインゴット供給を介してのドロス沈殿量

ら成る。0.5wt%のNiを含むZn-Niインゴットでは、デルタ相の量は4.8wt.%まで上昇する。また、2wt.%のNiを含むインゴットでは、13.1wt.%の合金層（デルタおよびガンマ相）が存在する。

（ドロス生成への特別仕様でつくられた合金の影響）

溶融亜鉛への亜鉛インゴットの添加は、鉄の溶解度が温度低下および合金元素の濃度の増加により減少することからドロスを生成することはよく知られている。この現象は、連続溶融亜鉛めっき浴へのZn-Al添加に対して詳細に研究されてきた〔1〕。ドロスの発生および、それに関連した表面欠陥は自動車に使用される溶融亜鉛めっき鋼板にとって決定的に重要な意味を持つ。

鉛リッチな隅の部分は、0.18wt.%のAlを含むCGGめっき浴中で、465℃から450℃への温度低下は最大で50ppmまでFeが沈殿することを示している。アルミニウム含有量を0.18から0.2wt.%まで増加させると、さらに25ppmの鉄沈殿物が発生する可能性がある。鉄沈殿物はアルミニウムと結合してドロスを発生させるであろう。図5aおよび図5bに、系統だった分析と測定結果を示す。

したがって、ここで述べているZn-Al合金に関しては、ドロスの生成は、温度の低下およびインゴット中で利用可能なアルミニウムの増加の複合効果から生じる。したがって、より高いアルミニウムを含むインゴットの使用は、さらなるドロスの発生に結果するであろう。

Zn-Al-Fe系の3元相平衡状態図（図4）の亜

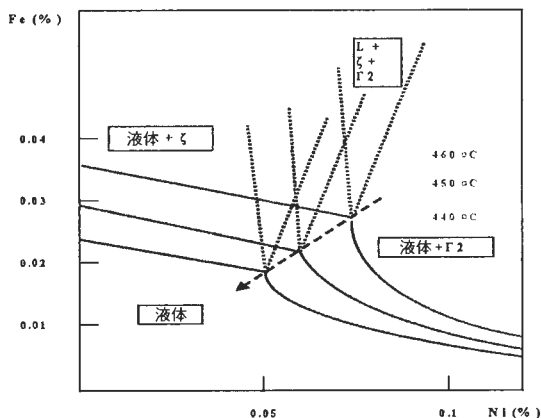


図6 Zn-Ni-Fe系の相平衡状態図

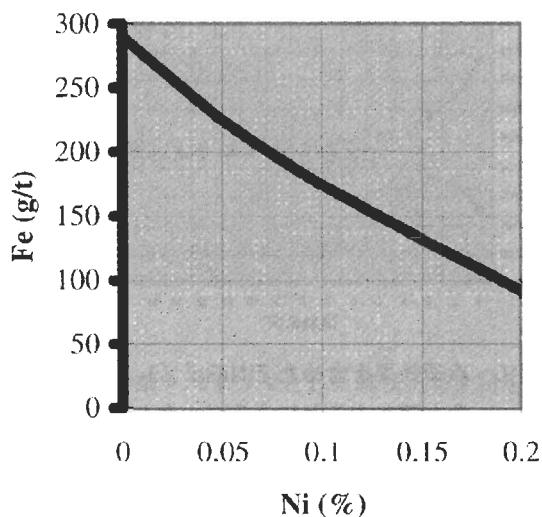


図7 450℃におけるZn-Niめっき浴中の鉄の溶解度

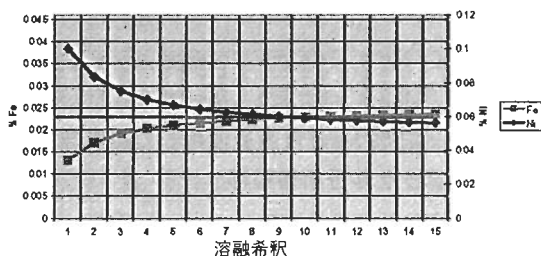


図8 ZiNiGal (0.15% Ni) 合金を溶かすことによるニッケルおよび鉄の漸進的な変化

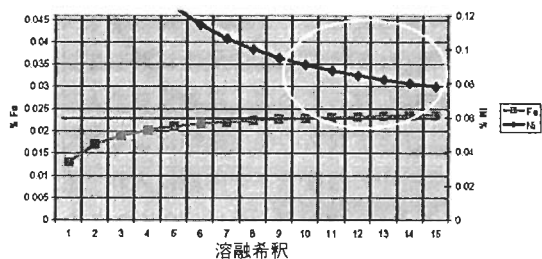


図9 Zn-0.5% Ni 母合金を溶かすことによるニッケルおよび鉄の漸進的な変化

しかし、図6に、Zn-Ni-Fe系の3元相平衡状態図の亜鉛リッチな隅の部分を示すが、それはZn-Al-Fe系の相平衡状態図と類似している。したがって、われわれは同様な挙動を予測することができる。というのは、溶融亜鉛めっき浴中のニッケル濃度を増加させると鉄の溶解度が減少するからである(図7)。

450℃での亜鉛中の鉄の溶解度は290g/tであるが、0.05wt.%のNi添加により、鉄の溶解度は約230g/tまで減少する。このように、ニッケルを添加すると、亜鉛中の鉄の溶解度が劇的に減少する。過飽和になった鉄は沈殿し、ニッケルと反応してΓ2-相を形成する。Γ2-相の形成に必要な基準は、亜鉛めっき浴は鉄で飽和されていなければならない(0.05wt.%のNiに対して230g/t)、また、ニッケル濃度は0.06wt.%以上でなければな

らないことが図7から分かる。Ni含有量0.15wt.%のZiNiGal™を溶解する場合、図8に示すように、どちらの状態も通常起きないであろう。ZiNiGal™インゴットが溶けて、めっき浴中の周囲の亜鉛と次第に混ざり合い、鉄濃度は次第にめっき浴の初期値に近づく。それと同時に、ニッケル濃度は初期のめっき浴の値に向かって減少する。ZiNiGal™を使用した場合、ニッケル濃度は、鉄濃度が臨界値を越える前に、臨界値以下に減少する。したがって、少なくとも理論的に、Γ2-相は発生しないはずである。

例として、Ni含有量0.5wt.%の、より高い合金亜鉛インゴットを使用すると、図9に示すように、

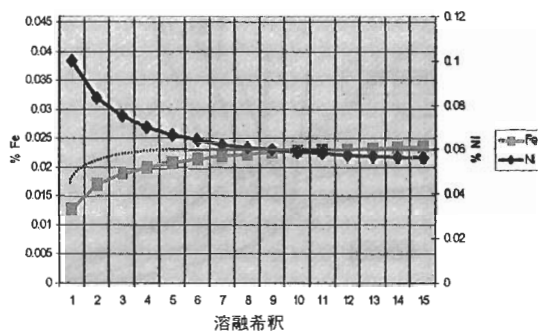


図10 冷却効果を含めた ZiNiGal (0.15% Ni) 合金を溶かすことによるニッケルおよび鉄の漸進的な変化

Γ2-相の発生の可能性がずっと高くなる。鉄はその同量が溶解希釈の後、その臨界値に達するが、ニッケルはずっと遅れてその臨界値以下まで減少する。したがって、Γ2-相の発生に関して、その2つの条件はしばらくの間、存在することになり、それゆえ、浮きドロスの発生確率はより高くなる。たとえ、供給中の温度低下を考慮に入れても、図10に示すように、ZiNiGal™はΓ2ドロスを発生させる条件を形成しないであろう。もちろん、状況は、インゴット中のニッケル含有量の増加につれて、より厳しくなる。

(実際の操業での結果)

一般溶融亜鉛めっき向けに特別仕様でつくられた合金を生産する Boliden 社の意図は、次の3つの要因により推進されてきた。使用しやすいこと、めっき浴中での安定性、および、浮きドロス発生の低減である。ニッケルがめっき浴に連続的に、また、一定の組成で供給される場合、溶融物のニッケル濃度のばらつきは小さくなるであろう。このことは、理論と同様に、実際の操業においても

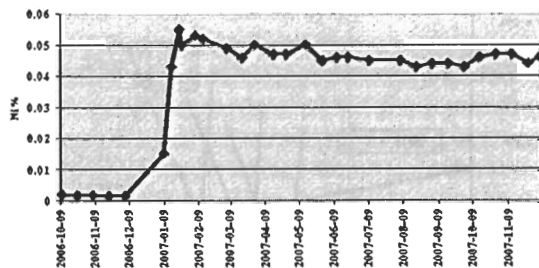


図11 ZiNiGal 合金を使用しためっき浴中のニッケル分析値推移

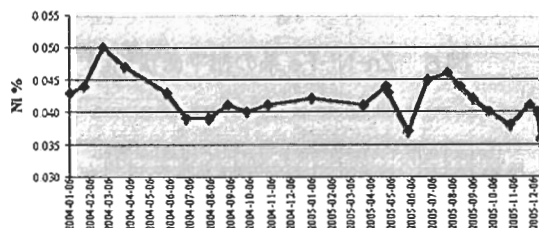


図12 Zn-0.5% Ni 母合金を使用しためっき浴中のニッケル分析値推移

真実である〔2〕。図11から読み取れるように、めっき浴での反応は安定であり続け、それは、Ni含有量0.15wt.%の ZiNiGal™に切り替えた実際の溶融亜鉛めっき工場のめっき浴での反応を示している。Ni濃度は大変安定した状態を継続する。観測されるばらつきは、この溶融亜鉛めっき業者が彼らの脱亜鉛炉 (ZincOff furnace) から出るリサイクル亜鉛も使用していることによる。ZiNiGal™を導入する以前、伝統的な母合金を使用していたのだが、そのときのこの工場におけるめっき浴のニッケル含有量のばらつきは、0.036から0.05wt.%の間であった (図12)。

REFERENCES

(省略)