

RIVERGALFAN and RESINO GALFAN



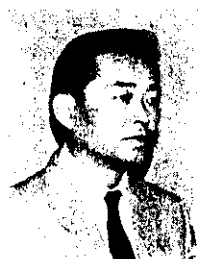
谷原 秀太郎
Hidetaro Tanihara
川鉄鋼板(株) 製品研
究所研究開発グループ
主査(参与)



岡野 啓二
Keiji Okano
川鉄鋼板(株) 製品研
究所研究開発グループ
主査(部長)



四十万 小二
Shoji Shijima
川鉄鋼板(株) 製品研
究所研究開発グループ
主査(副部長)



小木曾 喜一郎
Kiichiro Kogiso
川鉄鋼板(株) 千葉工
場製造部鍍金課 課長



小池 昭
Akira Koike
川鉄鋼板(株) 千葉工
場設備班 主査(課長)

1 緒 言

亜鉛めっき鋼板は過去 100 年以上にわたって、最も安価で製造容易な耐食性鋼板として広く使用されてきた。ところが近年環境条件の悪化もあって、より耐食性に優れた材料の開発が要求されるようになり、建材分野でも 10 年保証、20 年保証などの長期保証鋼板がつつぎに市場に出されている。

亜鉛めっき鋼板の耐食性を向上させるためには亜鉛の付着量を増やせばよいが、これは加工性の劣化や製造コストの上昇をもたらす。そのため、より優れた素材としてアルミニウムの溶融めっきが検討された。アルミニウムめっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比べて、耐食性、耐熱性等は優れているが、加工性、犠牲防食性に難があり、まためっき作業性もよくないので、亜鉛めっき鋼板ほどは普及しなかった。そこで亜鉛めっきの特長を活かしながらアルミニウムめっきの長所を取入れたものとして Zn-Al 系合金めっきの開発が各所で行われた。現在商品化されている Zn-Al 系合金溶融めっき鋼板の主なものに、ILZRO が開発したガルファン¹⁻⁶⁾ (Zn-5% Al-0.1% ミッシュメタル)、米国のベスレヘムスチール社が開発したガルバリュウム⁷⁻¹¹⁾ (Zn-55% Al-1.6% Si)、新日本製鉄株式会社

要旨

溶融亜鉛めっき鋼板およびその塗装製品の耐食性向上をはかるため、ILZRO (国際鉛亜鉛研究機構) が開発したガルファン技術を導入して、「リバーガルファン」および「レヂノガルファン」の製造を行った。ガルファンは Zn-5% Al-0.1% ミッシュメタルの合金である。リバーガルファンは溶融ガルファンめっき鋼板で、加工性や耐食性が従来の亜鉛めっき鋼板より優れている。溶融ガルファンめっきは溶融亜鉛めっきとほぼ同様に作業することができたが、クレーターと呼んでいる点状めっきの発生を抑えるために、前処理やめっき条件の適切な選択が必要であった。リバーガルファンに塗装を施したレヂノガルファンは、加工性、耐食性、耐候性で従来の着色亜鉛めっき鋼板より優れている。エッジクリープの問題は塗装系の改良で解決した。

Synopsis:

To improve corrosion resistance of a conventional hot dip galvanized steel sheet and prepainted one, Galfan technology which had been developed by ILZRO (International Lead Zinc Research Organization, Inc.) was introduced, and Kawatetsu Galvanizing Co., Ltd. has produced "RIVERGALFAN" and "RESINO GALFAN".

Galfan is an alloy of Zn-5% Al-0.1% Mischmetal. RIVERGALFAN is a hot dip galvanized steel sheet of Galfan and is superior to a conventional hot dip galvanized steel sheet in formability and corrosion resistance. Hot dip galvanizing of Galfan was operated as easily as conventional hot dip galvanizing, but the surface preparation of the steel sheet and the hot dipping conditions had to be controlled more severely to prevent the occurrence of small spots of thin coating so-called "crater".

RESINO GALFAN, a product of prepainted RIVERGALFAN, is also superior to conventional prepainted hot dip galvanized steel sheet in formability and corrosion resistance. Forecasted inferior edge creepage of RESINO GALFAN has been improved by reforming the painting system.

が開発したスーパージンク¹²⁾ (Zn-4.5% Al-0.1% Mg) などがある。ガルファンは ILZRO が CRM (Centre de Recherches Metallurgiques, Liege, Belgium) に委託して開発した新しい合金で、Zn-5% Al を主成分とし、これにベアスポットの発生を抑えるために、0.1% のミッシュメタル (La, Ce を主とする希土類金属の混合物) が添加されている。確性試験の結果、ガルファンめっき鋼板は、

- (1) 加工性、耐食性が優れている。
 - (2) 犠牲防食性を保持している。
 - (3) 塗装後の耐エッジクリープ性は塗装系の改良で解決できる。
- などが分り、まためっき浴成分やめっき温度が溶融亜鉛めっきに近いので、設備の改造が最小限ですむこともあって、ガルファン技術の導入にふみることになった。ガルファンめっきのライセンスー

* 昭和60年10月24日原稿受付

は、国内ではこれまでに株式会社淀川製鋼所、日新製鋼株式会社、住友金属工業株式会社、川崎製鉄の4社である。海外では欧州を主に二十数社を数えるが、そのうち実際に生産しているのは、Ziegler (Sacilor, 仏)、Thyssen Stahl AG (西独)、Hoesch Stahl AG (西独)、Phenix Works(白)、Fabrique de Fer de Maubeuge(仏) などである。用途としては、建材用、自動車用、電機用などが考えられている。本報告では、無塗装の製品であるリバーガルファンと、リバーガルファンに塗装を施した製品であるレヂノガルファンについてのべる。

2 リバーガルファンの製造

ガルファンめっきは川鉄鋼板千葉工場の No. 2 CGL で行っている。このラインは無酸化炉を有するゼンジマータイプの設備である。亜鉛めっきと共用しているため、浴の入替えを容易にするためにプレメルティングポットを設置した。ラインの仕様を Table 1 に、またレイアウトを Fig. 1 に示す。

めっき後エアワイピングで付着量を調整し、必要に応じてミニマ

Table 1 Line specification of No. 2 CGL

Thickness	0.23~3.5 mm
Width	610~1 270 mm
Line speed	140 m/min max.
Capacity	12 000 t/month

Table 2 Conditions of Galfan production

Type of steel	Low carbon (Al-killed); grade C,D,E; deep drawing quality
Thickness	0.27~1.60 mm
Width	600~1 219 mm
Line speed	32~120 m/min
Annealing temperature	492~825°C
H ₂ content	10~40%
Dew point	-20~-35°C
Strip temperature into bath	393~650°C
Bath temperature	438~500°C
Temper-rolling	0~1.98%
Coating weight	100~400 g/m ²

イズド処理、スキンプス、クロメート処理などが施される。

使用した原板鋼種は、低炭素鋼（アルミキルド）および深絞り用極低炭素鋼で、ハード材も処理したが、いずれも亜鉛めっきと大差なく作業することができた。

ガルファンめっきの製造条件を Table 2 に示す。ライン条件は原板の鋼種やサイズにより、まためっきの表面状態を見て適宜変更された。

めっき表面欠陥としては、ベアスポットの発生はなかったが、初期の頃はクレーターと称している径 0.1~0.5 mm の薄めっき部が多発した。この欠陥はめっきの性能には影響せず、塗装すればかくれる程度のものであったが、めっきの外観を損うものであった。検討の結果、この問題は前処理条件やめっき条件を適切に選ぶことにより解決することができた。

溶融亜鉛めっき鋼板は高温高湿の環境下で表面が黒変することがあり、特に Al を含有した Zn-Al 系合金めっき鋼板の場合にその傾向が著しくなるといわれている^{11,13-19}。リバーガルファンも梱包状態で高温多湿の雰囲気中に保管した場合などに表面が黒変することがある。この現象は特にクロメート処理した製品に顕著に現れる。この黒変は、加工性、耐食性などの品質上はもとより、塗装用原板として使用する場合も全く差支えはないが、外観を損い製品価値を減するものである。現在、めっき後に特殊な処理を施すことにより、クロメート処理後も黒変を起こさない方法を開発中である。

3 リバーガルファンの特性

3.1 加工性

曲げ試験 (180°, 1T) および衝撃試験 (デュボン衝撃変形試験機、撃心先端 1/2 inchφ, 荷重 1 kg, 高さ 100 cm) の結果を溶融亜鉛めっき鋼板と共に Photo 1 に示す。リバーガルファンはめっき面に剥離やクラックの発生が殆んど認められないが、溶融亜鉛めっき鋼板ではクラックが発生しており、リバーガルファンが優れていることが分る。

3.2 耐食性

塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) で赤錆発生までの時間と付着量との関係を Fig. 2 に示す。比較のため溶融亜鉛めっき鋼板について同様に試験した結果を付記したが、明らかにリバーガルファンのほうが優れていることが分る。

3.3 耐熱性

空气中、400°C で 1 000 時間加熱した時の酸化増量を、溶融亜鉛めっき鋼板と共に Fig. 3 に示す。溶融亜鉛めっき鋼板は酸化増量

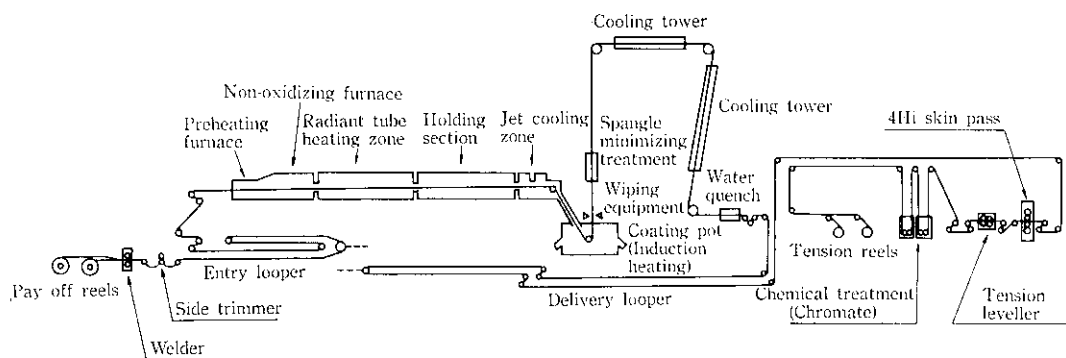
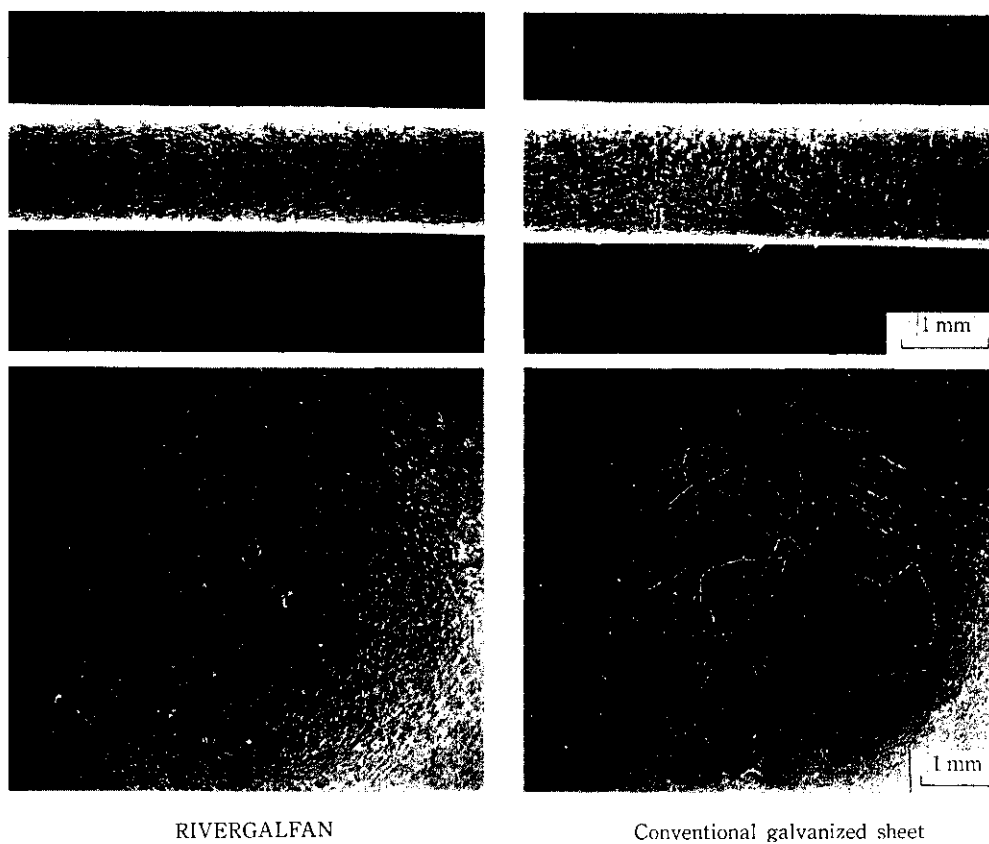


Fig. 1 Layout of No. 2 CGL



RIVERGALFAN

Conventional galvanized sheet

Upper: 1T bending

Lower: Reverse impact test

Photo 1 Appearances after formability tests of RIVERGALFAN and conventional galvanized sheet

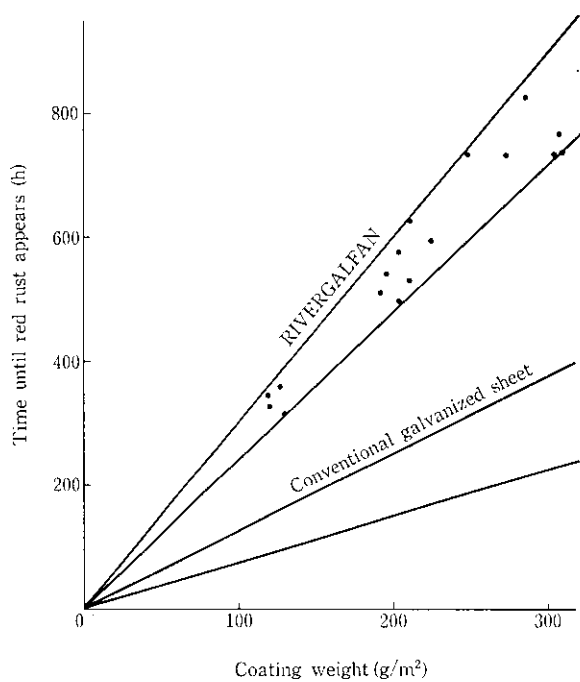


Fig. 2 Corrosion resistance of RIVERGALFAN by salt spray test (JIS Z 2371)

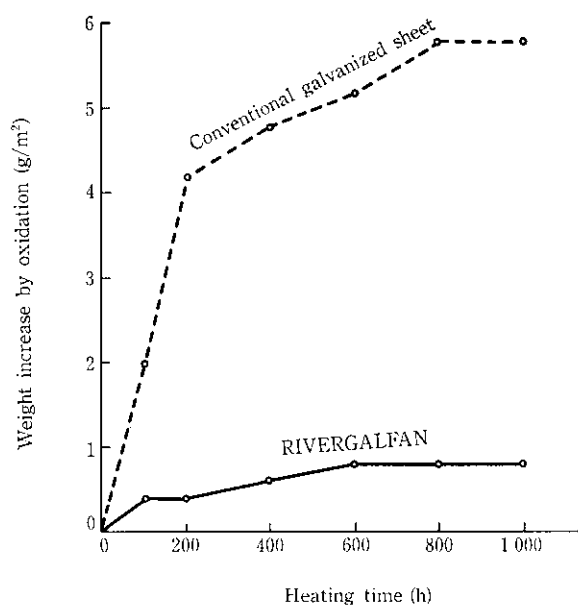


Fig. 3 Heat resistance of RIVERGALFAN (400°C in air)

を示すと共に、短時間に表面まで合金化が進んで変色するが、リバーガルファンはめっき層に Al を含んでいるため酸化増量も表面変色もわずかで、耐熱性は溶融亜鉛めっき鋼板よりはるかに優れている。

4 レジノガルファンの製造

レヂノガルファンはリバーガルファンを母材として その優れた耐食性能を生かした 10 年赤錆保証の塗装鋼板である。

製造工程は Fig. 4 に示す如くリバーガルファンを磷酸亜鉛浴で化成処理したのち防錆顔料入りプライマーを塗装、焼付け、次いで耐候性のすぐれたポリエステル塗料をトップコートし、焼付けしたものである。

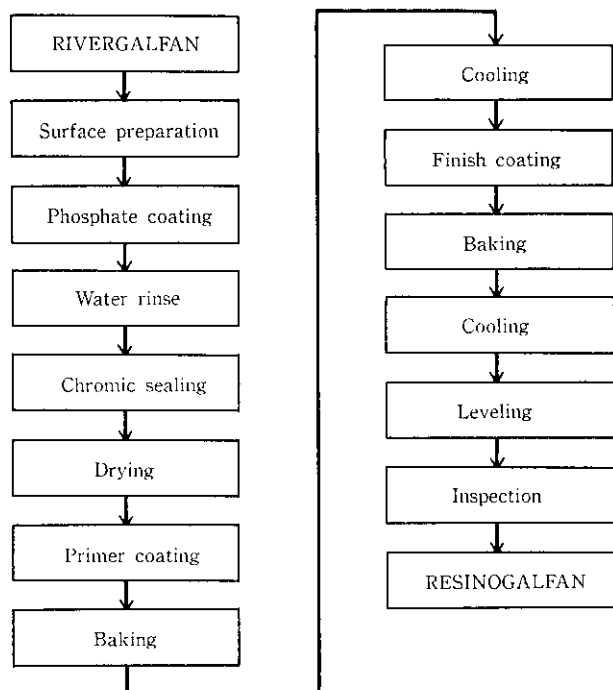


Fig. 4 RESINO GALFAN coil coating process

4.1 化成処理

レヂノガルファンの塗装下地処理はレヂノ鉄板®（通常の溶融亜鉛めっき鋼板を原板とした川鉄鋼板の建材用塗装鋼板の商品名）と共通の磷酸亜鉛化成処理設備を使用し、ガルファンめっき材は溶融亜鉛めっき鋼板よりも磷酸亜鉛化成浴との反応性が若干低いため、化成処理条件をガルファンめっき材に適した処理で行っている。

ガルファン材の化成処理通板量の増加に伴い、化成浴中にはめっきから溶出したアルミニウムが次第に蓄積してゆき、約 700 ppm 近辺になると磷酸亜鉛の結晶皮膜生成が阻害される。このため、化成処理浴中のアルミニウム量の増加を抑える浴管理が大事である。化成浴中のアルミニウム溶存量と化成皮膜重量との関係を Fig. 5 に示す。アルミニウムの蓄積による化成処理性の低下を防止する方法として、化成処理に先立って Co^{2+} 、 Ni^{2+} などを含有したアルカリ浴での事前処理²⁰⁾や、亜鉛・アルミニウム合金のめっき直後、冷却速度を $5 \sim 40^\circ\text{C/s}$ で冷却してめっき表層に亜鉛リッチ相を凝固させる方法²¹⁾などが考案されている。

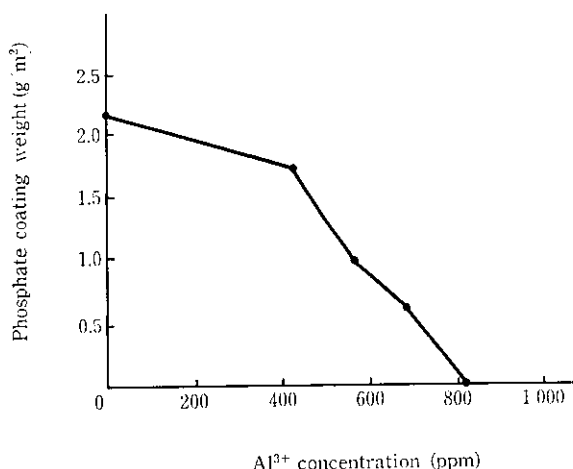


Fig. 5 Influence of dissolved Al^{3+} on phosphate coating weight

4.2 プライマー

プライマーは下地金属との密着性、耐食性などの機能を有するが特に腐食環境下におけるエッジクリープ対策として通常の溶融亜鉛めっき鋼板用プライマーより多量のクロム酸塩系の防錆顔料を配合するなどして耐食性を強化している。

また配合されているクロム酸塩系の顔料は短期間でクロムイオンが溶出してしまふものではなく、長期にわたって防錆効果が得られる顔料品種を配合している。

4.3 トップコート

オイルフリーポリエステル塗料を用い塗膜光沢をセミグロス仕上げとし、屋根用、壁用に適した 12 色を基準色とした。

デュースサイクルウェザーメーターによる促進耐候性試験 500 時間後の色差、光沢変化は Fig. 6 および 7 に示す如く良好な結果である（12 色平均値）。

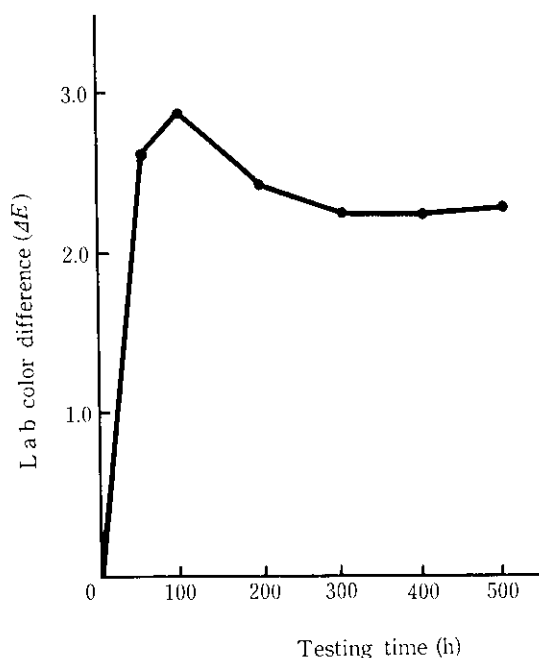


Fig. 6 Color difference by Hunter's Lab system (ΔE) in dew-cycle-weather-meter

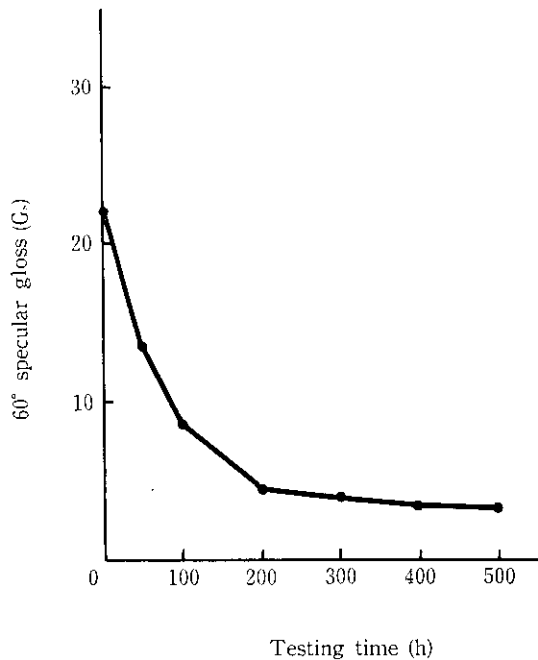
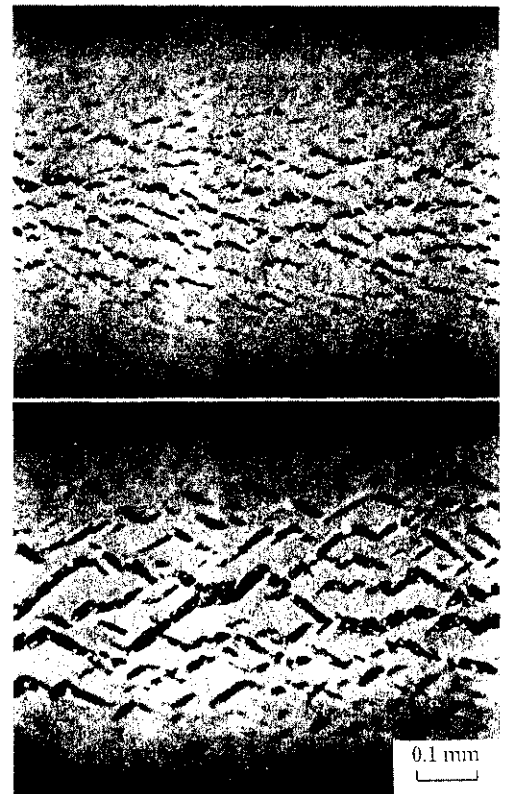


Fig. 7 Change of 60° specular gloss (Gs) in dew-cycle-weather-meter

RESINO-
GALFAN

RESINO



Bending: 2T bend
Metal thickness: 0.35 mm
Coating weight: 250 g/m²

Photo 2 Appearance after bending test for RESINO GALFAN and RESINO (conventional pre-painted galvanized steel sheet)

5 レヂノガルファンの特性

5.1 折り曲げ加工性

180° 折り曲げ加工部の割れの状態はレヂノ鉄板と比較すると Photo 2 の如くレヂノガルファンの割れは細かい。

沸騰水浸漬 5 時間後の 180° 折り曲げ 2 次密着性でレヂノガルファンはレヂノ鉄板よりも良好である。沸騰水浸漬で塗膜を透過した水分によってレヂノ鉄板のめっき面は淡灰色であるがレヂノガルファンのめっき面はアルミニウムの酸化により黒色に変色している。この酸化皮膜により、亜鉛鉄板よりガルファンのほうがめっき金属の溶出量が少なく、2 次密着性の低下が抑えられるものと考えられる。

5.2 屋外暴露試験

ガルファン (IRZRO から入手, 板厚 0.6 mm) および溶融亜鉛めっき鋼板 (自社製, 板厚 0.35 mm) を磷酸亜鉛処理し, それぞれにレヂノ鉄板用塗料のプライマーを 5 μ m, トップコート (ブルー) 12 μ m 塗装, 焼付けした板に, 素地に達するスクラッチマークを描き 3 年間 (1982 年 8 月~1985 年 8 月) の屋外暴露後の状態を観察した結果を Table 3 に示す。

屋外暴露試験は川鉄鋼板の製品研究所屋上 (臨海工業地域) の暴露台 (南面 45°) で行った。

ガルファンが基板のときのエッジクリープ幅およびブリストアの発生はガルファンめっき付着量が増加するに従い減少している。レヂノ鉄板用塗料を用いた塗装板での結果は Table 3 の如くであるが, レヂノガルファン用として配合された塗装系での屋外暴露 1.5 年経過後の状態はエッジクリープおよびブリストアの発生は皆無である。

5.3 耐食性

塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 3 000 時間, および複合サイクル試験

Table 3 Out-door exposure test (3 years)

Base metal	Metal coating weight (g/m ²)	Average width of edge creep (mm)	Average width of blister along scratch line (mm)	Paint film adhesion	Red rust on edge
GALFAN	140	1.0	0.5	Excellent	None
	240	0.5	0.2	Excellent	None
	400	0	0	Excellent	None
G.I.	260	0	0	Excellent	None

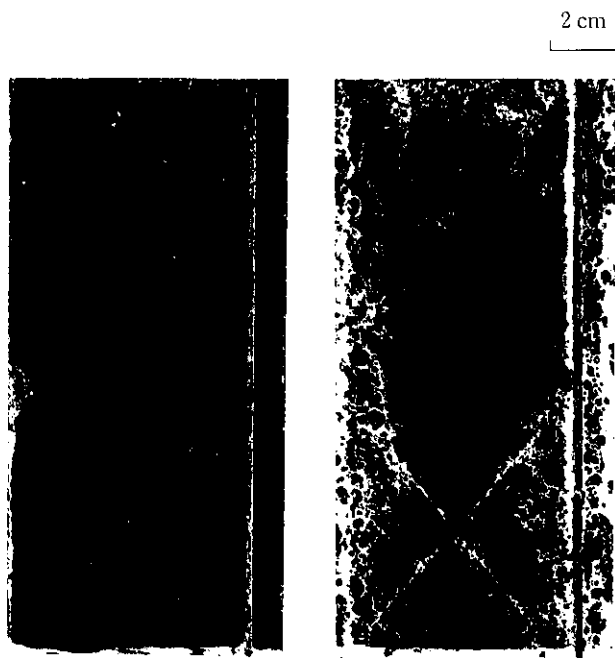
2 Coat-2 bake paint system (primer 5 μ m, topcoat (blue) 12 μ m)

1 000 時間の結果を Photo 3 および 4 に示す。

リバーガルファンを使用した塗装板は亜鉛鉄板に比し赤錆発生が少なく, 特に折り曲げ加工部 (2T ベンド) の耐食性はガルファンのほうが赤錆発生が少なく耐食性が優れていることを示している。

6 結 言

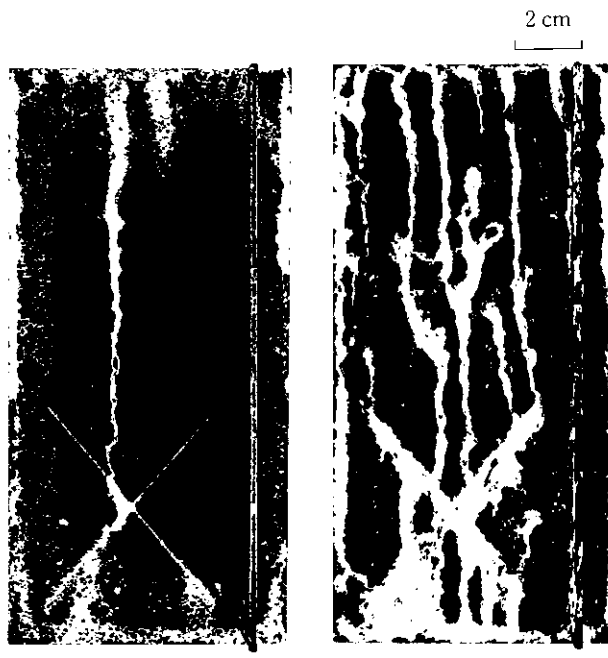
リバーガルファンおよびレヂノガルファンは昭和 59 年 10 月より新製品として販売が開始された。従来の溶融亜鉛めっき鋼板と比べて優れた加工性, 耐食性を有するリバーガルファンの特徴を生かし



RESINO GALFAN

RESINO

Photo 3 Appearance after salt spray test (JIS Z 2371, 3 000 h) of specimens including a 2T-bent portion on the right side



RESINO GALFAN

RESINO

Photo 4 Appearance after combined environmental corrosion test (1 000 h) of specimens including a 2T-bent portion on the right side

たレヂノガルファンは10年赤錆保証鋼板として市場で好評を得ており、レヂノガルファンに引続き発表された低光沢塗装鋼板のレヂノガルファンダルエースと共に、生産量は増加を続けている。

ガルファンめっきは従来の熔融めっき技術の延長として生産が開始されたが、まだ技術的に解明すべき点も残っており、今後の研究によりさらに品質の向上や安定化をはかることが課題である。

参 考 文 献

- 1) ILZRO: 特表昭 57-500475
- 2) D. C. Herrschaft, J. Pelerin and B. Bramaud: "Galfan Galvanizing Alloy and Technology", 1st. ed., 鉛と亜鉛, (1982) 106, 1-18
- 3) J. Pelerin, B. Bramaud, J. P. Servais, J. F. Noville, D. Coutouradis, D. C. Herrschaft and S. Radtke: "Galfan: A New Zinc-Aluminium Coating", 鉛と亜鉛, (1982) 108, 17-41
- 4) F. E. Goodwin and S. F. Radtke: "Galfan Galvanizing Alloy and Technology", 2nd. ed., 鉛と亜鉛, (1984) 118, 27-37
- 5) F. E. Goodwin and S. F. Radtke: "Galfan Galvanizing Alloy and Technology", 2nd. ed., 鉛と亜鉛, (1984) 119, 26-42
- 6) F. E. Goodwin and S. F. Radtke: "Galfan Galvanizing Alloy and Technology", 2nd. ed., 鉛と亜鉛, (1984) 120, 21-38
- 7) ベスレヘムスチール: 特公昭 46-7161
- 8) ベスレヘムスチール: 特公昭 53-22528
- 9) A. R. Borzillo, L. B. Caldwell, J. J. Connolly, and P. Pellatiro: "Galvalume Bethlehem's New Aluminum-Zinc-Coated Sheet Steel", Galvanizers Committee of the Zinc Institute, Inc., Detroit, Michigan (U.S.A.), April (1973)
- 10) H. E. Townsend and J. C. Zoccola: Materials Performance, 18 (1979) 10, 13-20
- 11) D. J. Blickwede: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, 53-66
- 12) 田野和廣, 樋口征順: 製鉄研究 (1984) 315, 34-41
- 13) 内田和子, 興石謙二, 公文史城, 出口武典, 片山喜一郎, 石田英明: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1055
- 14) 片山喜一郎, 内田和子, 石田英明, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1056
- 15) 内田和子, 石田英明, 興石謙二, 片山喜一郎, 出口武典, 公文史城: 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S465
- 16) 内田幸夫, 三吉泰史, 広瀬祐輔, 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 70 (1984) 13, S1115
- 17) 内田和子, 興石謙二, 石田英明, 公文史城, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, (1984) 51, 29-38
- 18) 広瀬祐輔, 内田幸夫, 内田和子, 石田英明, 片山喜一郎: 鉄と鋼, 71 (1985) 2, A93
- 19) 前田重義, 浅井恒敏, 田野和広: 金属表面技術協会第69回学術講演大会要旨集, (1984), 70
- 20) 日本パーカーライジング(株): 技術資料, 技 58-50, (1983)
- 21) 川崎製鉄(株): 特開昭 60-110860