

© 1985 ISIJ

表面処理鋼板について



久松敬弘*

On Surface-Treated Steel Sheets

Yoshihiro HISAMATSU

1. ま え お き

鉄鋼統計要覧にしたがつて、1983 (昭 58) 暦年統計をみると、わが国の粗鋼生産量は 97.2 百万 t、内普通鋼最終圧延鋼材は 76.0 百万 t である。この普通鋼圧延鋼材生産高の品種別数値の薄板関係をみると、熱間薄板類 (11.1%)、冷間薄板類 (15.4%)、電気鋼板 (1.6%)、表面処理鋼板 (13.1%) となつている。熱間薄板類の分類の中には、この国の薄板区分である、厚さ 3 mm を超えているもの (コイル) が含まれその量は 4 割と見積られる由であるので、この補正をすると薄板は全普通鋼圧延鋼材の 37% を重量で占めていることになる。

筆者は継目有鋼管は薄鋼板産業の一大部門だと思つるのである。この観点から、熱間鋼管の統計から継目無鋼管を除外したものについて、これでも大体同様の 4 割が肉厚 3 mm を超えるものと見なして補正すると、肉厚 3 mm 以下の継目有鋼管の生産高は全普通鋼圧延鋼材の 6% をしめる。

結局一度は薄板の形を通じて使われる普通鋼は、重量で全体の 43% に達する。欧米流に sheet と plate の境を 6 mm とすればこの数値は 50% となる。およそ薄板の機能は、「おおう・包む・容れる」ことにあるから、その機能に沿つた量の表示は表面積であるべきである。現在の日本の文明程度においては、普通鋼の重量で 1/2 近くが、表面機能の故に使われているということである。まさに、The tonnage days are over. であり、あるいは鋼も圧倒的に薄板という軽さの故に現在使われているといえよう。

俗に「軽薄短小」という、これに将来性があるという。自然科学的には「軽薄細小」というべきで、人類が軽いことを好む性癖があることと、薄板・箔、細線・細管、超微粉という、表面が容積より意味をもつものが期待されるということをつていっているのである。

さて、材料はそれがいかに使われるかが重要である。薄鋼板はわれわれの生息環境で使われるのがほとんどで

ある。この地球は水の惑星であるから、地球上における水の化学的作用を定量的に示して、その環境における鋼の薄板の挙動を考察することからことが始まる。

2. 薄鋼板と腐食

金属材料に対する水の化学作用については、その水溶液の pH (酸性であるかアルカリ性であるか) と酸化還元電位 (酸化性であるか還元性であるか) が問題となる¹⁾。こうして水環境の特性を Fig. 1 のように E_h (標準水素電極基準の酸化還元電位) と pH で示すことができる。全圧 1 atm, 25°C のとき液体の水は Fig. 1 の二つの線①、②の間の酸化性還元性条件でのみ安定である。酸化還元電位の値が高い程酸化性である。

Fig. 1 は天然水の特長値を示すもので、L. G. M. BAAS BECKING ら²⁾の仕事である。pH~4, E_h ~600 mV および pH~5, E_h ~500 mV の点の集団は雨水; pH~7, E_h ~450 mV は淡水; pH=8, E_h ~400 mV は海水の特性値である。pH=8 の E_h の低い集団はバクテリ

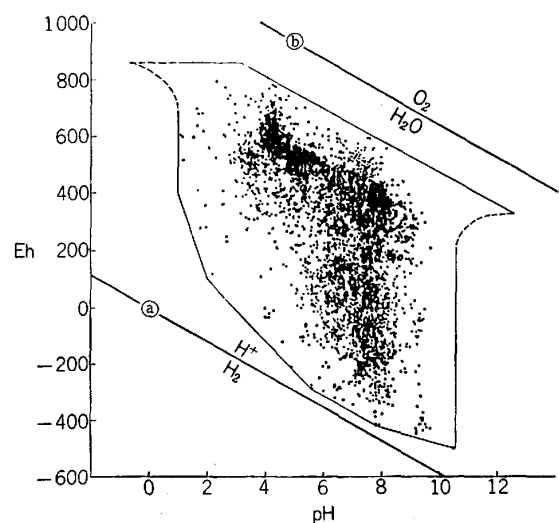


Fig. 1. Distribution of E-pH measurements of natural aqueous environments.

昭和 60 年 3 月西山賞受賞記念講演 昭和 60 年 5 月 8 日受付 (Received May 8, 1985)

* 東京大学名誉教授 (現: 日新製鋼(株)) 工博 (Professor Emeritus of The University of Tokyo, Now Nisshin Steel Co., Ltd., Shin-Kokusai Bldg., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku, Tokyo 100)

ヤ生息環境の特性である。薄鋼板は pH=4~7 の酸化性 ($E_h=0.6\sim 0.4$ V) の環境で主として使われる。

空気を含んだ常温水中の亜鉛および鉄の腐食速度の pH 依存性を一緒にして示すと Fig. 2 のようである。亜鉛³⁾ はアルミニウムなどと似て、中性環境で生成する腐食生成物の皮膜の保護性の故に腐食速度が小さい。

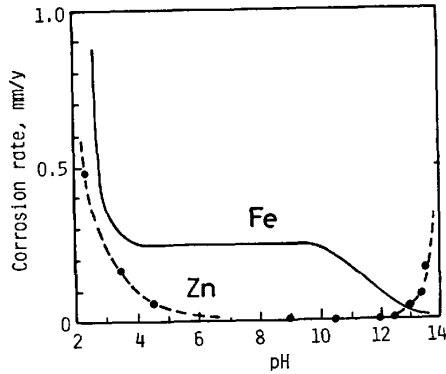


Fig. 2. Effects of pH on corrosion rates of iron and zinc in aerated water at room temperature.

鉄⁴⁾はこれに対し、pH 4~10 の間で腐食速度が小さくない値で一定となる。これは表面に水和酸化鉄腐食生成物皮膜が生成するがその環境遮蔽効果(酸素拡散妨害)が小さいこと、Fe(III)を含む皮膜に素地の溶解を促進する効果があることに起因している。ちなみに亜鉛はFig. 2 の表示法では、pH 7 付近から 12 までの pH 範囲で腐食速度値が横軸をはうが、この pH 範囲が亜鉛めつきが実用になる(腐食速度が十分小さい)領域であり、亜鉛を鋼にめつきして経済的に意味がある条件である。一方鉄は全 pH 範囲を通じて“腐食する”といえる。普通鋼も表面トポグラフィーの問題を別にすれば、薄板使用条件下で、純鉄と差がないとしてよい。

実用的な 8 種の金属について、実験的に定めた E-pH 図で、実用上腐食により使用不適の環境条件を corrosion domain として示したものが Fig. 3 である。汎用構造材料金属の中で、最も使用量の多い Fe のみに、特異な姿が見える。中性付近を含めて全 pH 範囲に corrosion domain をもつのは Fe だけである。Fe 以外の実用金属では、われわれの生息環境では腐食問題にわず

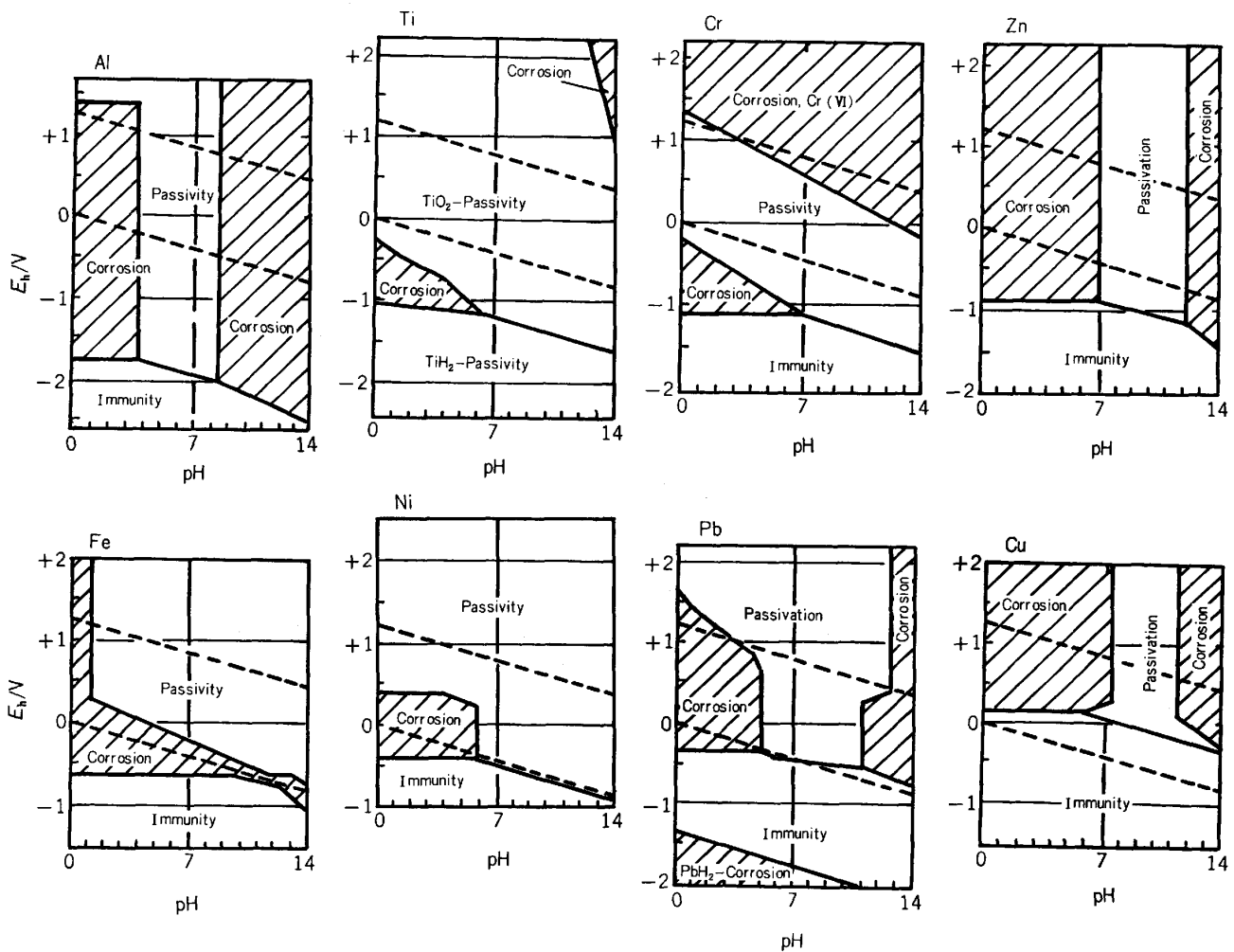


Fig. 3. Experimental E-pH diagrams showing corrosion domains for common eight metals, Al, Ti, Cr, Zn, Fe, Ni, Pb and Cu.

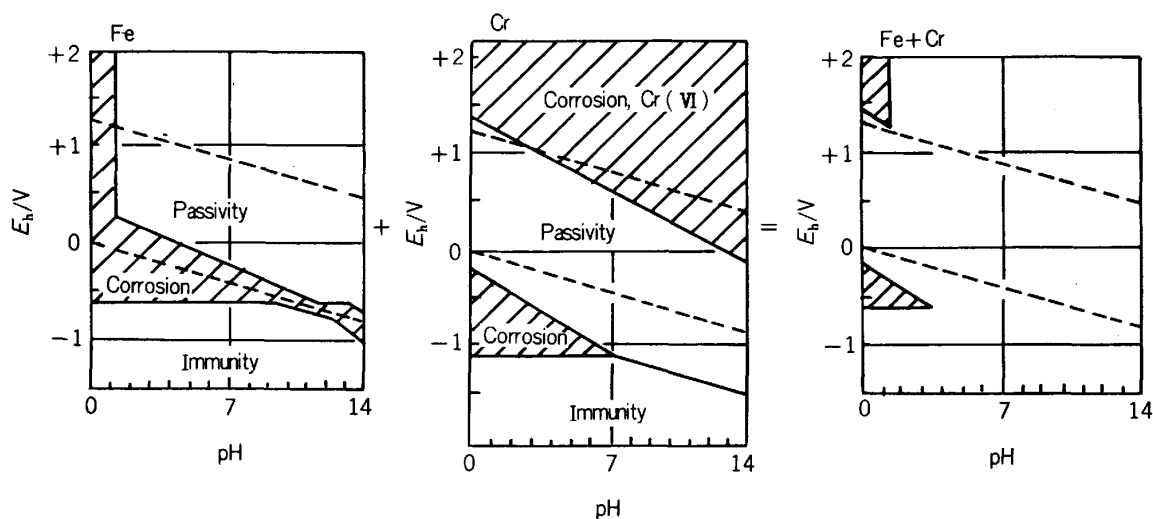


Fig. 4. Overlapping the corrosion domain diagram for Chromium on for Iron in order to assess the relative corrosion behavior of stainless steels.

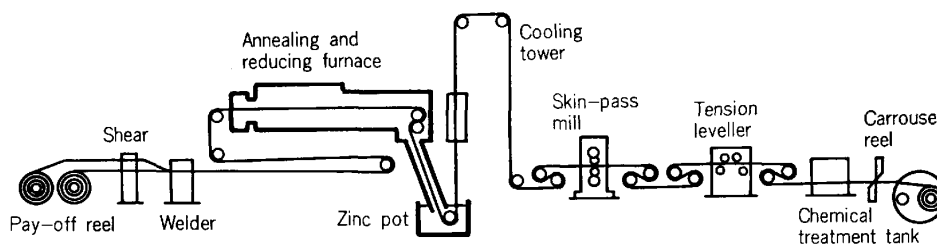


Fig. 5. Improved SENDZIMIR continuous galvanizing line.

らわされずに使用できることを経験して来た。Fe だけは肉厚を厚くして腐食しろをとるか、表面処理などによる防食を講ずる必要があるのである。Pb は Fig. 3 では自然環境における経験に合うように、溶存アニオンの効果を含めて表されているが、蒸留水中では Fe と似た挙動を示す、本来耐食性の小さい金属である。

このように薄鋼板は防食のための表面処理を施すことが不可欠である。そうでなければ、クロムの高合金鋼として使用する。Fig. 4 に示すように、Fig. 3 中の Fe の実測 E-pH 図に Cr の実測 E-pH 図を重畳させると、ステンレス鋼の腐食挙動が見積もれる。ステンレス鋼には広い非・腐食領域が存在する。

Ferritic Explosion という言葉が使われる。この言葉は普通鋼のステンレス鋼による置き換えを意味するという。耐久性のある鉄の時代である。

3. 表面処理鋼板

表面処理鋼板の主体は、製造法から Table 1 に示すように、電気めつき鋼板、溶融めつき鋼板、塗覆装鋼板に分類できるが、環境側の変化もあつて、現在ではめつき鋼板はいずれもその上に塗装することが普通になっている。従つて薄鋼板の各種めつきは塗装下地であること

Table 1. Classification of surface-treated steel sheets.

Surface treated steel sheet	Electroplated steel sheet	<ul style="list-style-type: none"> Electroinplate Tin free steel Electrogalvanized sheet Composite zinc plated sheet Electrolytic copper-plated sheet
	Hot-dip coated steel sheet	<ul style="list-style-type: none"> Galvanized sheet Galvannealed sheet Zinc-aluminum alloy coated sheet Aluminized sheet Terne sheet
	Organic-coated or laminated steel sheet	<ul style="list-style-type: none"> Paint coated sheet Film-laminated sheet

の要件を求められることが多い。現在のところ生産量の多い溶融めつき鋼板から話を始める。

3.1 溶融亜鉛・溶融アルミ・Zn-Al 合金めつき鋼板

現在の連続溶融めつきは実質的にすべてが SENDZIMIR Process にもとづいている (Fig. 5)。焼鈍温度で H_2+

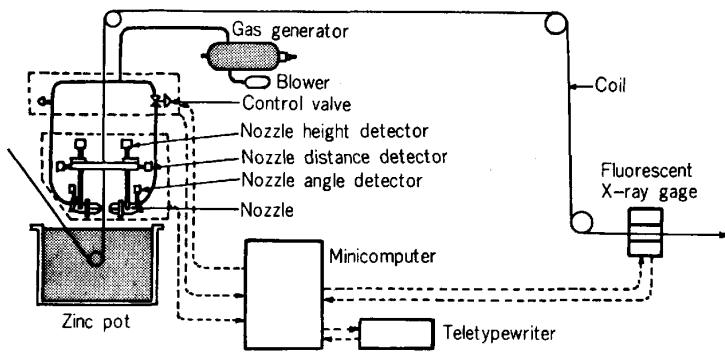


Fig. 6. Automated gas wiping system.

N₂ ガスでコイルの表面を還元清浄化し、無酸化のまま温度を下げて浴に入れ、表面吸着水素をフラックスとしてめつきする方法である。センジミア・ミルで名が知られる、優れた機械屋である T. SENDZIMIR(1894~) がどうして溶融亜鉛めつきで普通の塩化物フラックス法でない fluxing を考案したかを知りたいと私はかねがね思っていた。彼は 91 才を過ぎて健在で、日商岩井(株)と取引上の連絡があるとのことで、質問に答えてもらうことができた。私信⁵⁾によると、彼は酸洗-フラックスのめつきラインの不潔で、フュームの立つ環境が嫌い、フラックスを使わないで済む衛生的ラインを考案しようとした。50 年以上も昔の話である。焼鈍温度の H₂ 還元でめつきのできる良い鋼表面が得られることはわかったが、それから先が進まなかつた。たまたま、G.E. の LANGMUIR のガス中の鉄/酸化鉄平衡の熱力学計算および実験の研究を知って、400°C 酸化~750°C 還元~500°C まで無酸化冷却で Zn 浴浸漬のプロセスを確立させた。彼は自らアンモニア分解の触媒を選び、分解塔を設計製作した。こうして 1933 年 10 m/min の連続溶融亜鉛めつき工業ラインをポーランド KOSTUCHNA で操業開始した。ポーランドは 1983 年その 50 周年を祝っている。

SENDZIMIR 自身は、1935 年当時のポーランド大統領(物理化学者)がそのプラントを訪ねて、これは Galvanizing Plant というよりはサナトリウムだといつてくれたことを現在でも最もよこんでいることが手紙の文面から察せられる。非衛生で嫌だというとき、これを避け逃げるのではなく、積極的に克服すべく努力して仕遂げれば、50 年後も全世界のラインの根幹をなす大発明となるということを吾人自ら学ぶと共に若人に教えるべきであろう。

1933 年の SENDZIMIR 亜鉛めつきラインのライン速度が遅いのは wiping の手段を用いなかつたからで、現在ではガス絞りをを用い (Fig. 6)、浴出口の立ち上がり直上で絞り、その後急冷してスパンクルを生じさせない平滑な表面とする。スパンクル面は塗料消費が多く、ライン塗装用下地として不適である。浴組成は通常 0.15% Al 以上とし、これによつて Fe-Zn 合金層成長が抑制

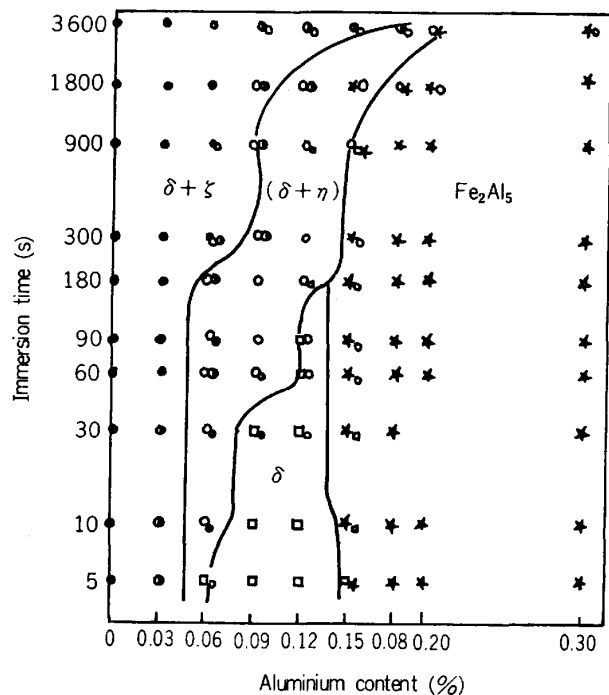
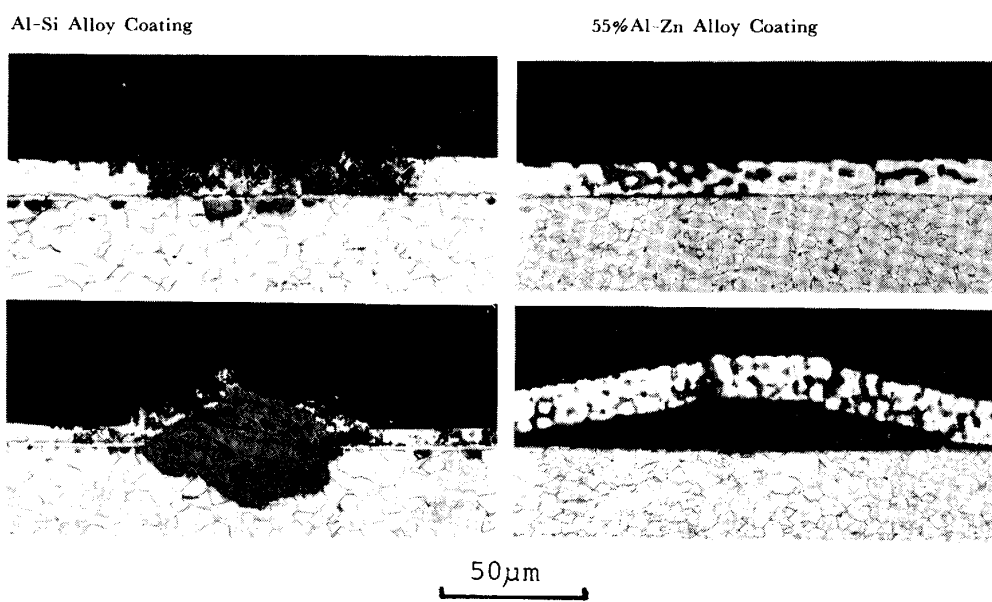


Fig. 7. Variation of phases appearing as alloy layers with aluminum content in galvanizing bath and with immersion time of steel sheet in the bath held at 465°C.

される。塗装下地として優れた合金化亜鉛めつき (Galvannealed) は浴組成を Al<0.15% とし、絞りのあとで加熱処理することで得られる (Fig. 7⁶⁾)。

今、環境が酸性化しつつある。日本はいわゆる酸性雨からは地形のお蔭でまぬがれているが、世界中で亜鉛めつきの寿命が近年短くなっている⁷⁾。かねてから亜鉛めつきの寿命を長くしたいという開発研究が多くなされ、Bethlehem Steel 社は長年の暴露試験結果⁸⁾⁹⁾にもとづき、55%Al-Zn 合金めつきを開発した。Fig. 3 に見るように Al は Zn より酸性の環境で使える。Zn-Al 系には中間相がなく Al-rich 相と Zn-rich 相の混合からなる。実用 Zn-Al 系めつきは 55%Al-Zn 合金と、5%Al-Zn 合金の 2 系統である。

溶融 Al めつきは、大気暴露用に純 Al めつき (AR MCO 社の Type 2)、耐高温酸化用に Al-Si めつき



(a) Exposed for 10 years

(b) Exposed for 6 years

Photo. 1. Crosssectional views of Al-Si Alloy coating (a) and 55% Al-Zn alloy coating (b), exposed at the same industrial location.

Table 2. Relation between surface appearance and kind of intermetallic compounds grown in Al-Si coating after heating.

Base steel	Low-carbon rimmed		Al-killed	
	Surface appearance	Intermetallic compounds	Surface appearance	Intermetallic compounds
As hot-dipped	Glossy silver	(Al, Fe, Si) <u>H</u>	Glossy silver	(Al, Fe, Si) <u>H</u>
400°C × 1 000 h	Glossy silver	(Al, Fe, Si) <u>M</u>	Dark-gray	Al ₃ F _e , Al ₅ Fe ₂ , AlFe
500°C × 1 000 h	Dark-gray	Al ₅ Fe ₂ , AlFe	Dark-gray	Al ₅ Fe ₂ , AlFe

(Type 1) が開発されたが、Al-Si 合金めっきの厚めつきを大気暴露用に使うことの実績がつかれている。

Photo. 1¹⁰⁾に同一工業地帯に大気暴露された Al-Si めつき (a) と 55%Al-Zn めつき (b) の皮膜の腐食状況を示した。Al-Si めつきでは 3 µm 厚の合金相 (Fe-Al-Si 三元系化合物) の割れを通して素地鋼の腐食が始まるが、その個所の腐食生成物が流れ出さず、保護的に働いて素地鋼の腐食速度がにぶる様子が観察される。55%Al-Zn 合金では、Zn-rich 相が優先的に腐食し、これによつて素地鋼はここに示された例の距離では確かに Galvanic Protection をうけていることは (a) とくらべて明瞭であるが、多量の Zn の腐食生成物が残存 Al-rich 相を押し上げる欠点のあることがみられる。Zn めつきによるカソード防食は大気腐食のとき大体 300 µm の距離まで及ぶが、逆に Zn を Galvanic に腐食加速させるから、欠点ともなることが示される。

Aluminized sheets というものは広い応用性をもつもので、このことを知ったことが、日新製鋼入社以来もつ

とも驚いたことの一つである。Al-Si 合金めつきは耐高温酸化の故に使われるものであるが、Al 相、Al-Fe 合金層、Al を固溶する Fe 相のいずれもそれぞれの耐温度で高温酸化に耐える。そのような用途の一つに熱反射板があるが、この場合はできるだけ高温まで Al 相の光沢が保たれることが望まれる。ところが、連铸材の Al めつき鋼板は旧来のものより銀白色光沢が失せ灰黒色になりやすいとの不平がおこつた。そのことをしらべてみると、Table 2¹¹⁾ のようで、Al めつき鋼の高温使用での灰黒変化は、めつきのままの Al-Fe-Si 三元系化合物層の上にシルミン組織の Al-Si 共晶層が存在するというものから、全体が Fe-Al 系合金に変化することに対応する (Fig. 8)。黒変化の開始温度は低炭素リムド鋼で 480°C、アルミキルド鋼では 380°C と低くなることがわかつた。この臨界温度以下の加熱では溶融 Al めつきの表面に形成される緻密な Al₂O₃ 皮膜により良好な耐酸化性が維持され表面は銀白色に輝いたままである。めつき層中 Al と素地 Fe との相互拡散が早い速度

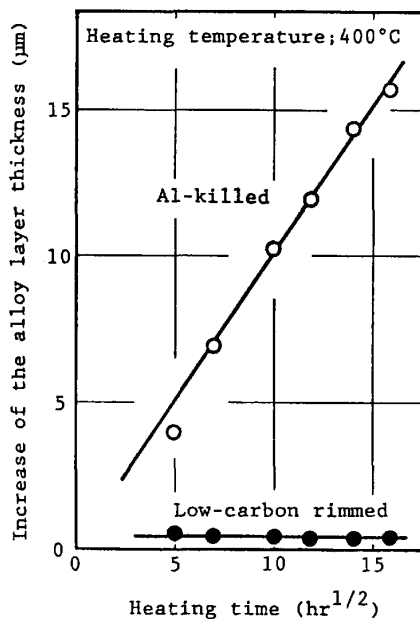


Fig. 8. Growth of Fe-Al alloy layer in Al-Si coating during heating at 400°C, depending on the steel base.

進む高温域では、生成する Fe-Al 系金属間化合物が良好な耐高温酸化性をもつので、黒変化しても素地鋼に対する耐高温酸化保護機能は低下しない。しかし熱反射体用としては臨界温度の高いことが望ましい。黒変化温度は鋼の格子間N原子濃度に依存し、極低炭素 (50 ppm C), 100 ppm N の鋼でこの臨界温度は 560°C となり、これが最高である¹¹⁾。Al-Fe-Si 三元化合物層中の Al と格子間Nとが低温の加熱で、めつき/鋼界面に AlN の barrier をつくる¹²⁾ことが上記現象のおこるゆえんである。50 ppm C, 100 ppm N の 0.8mm 厚鋼板の両面に Al-Si めつきしたものでは、560°C まで Fe-Al 相

互拡散の進行を抑制できる AlN barrier 形成に要求される格子間N量は 10 ppm の濃度減少に対応する量であり¹¹⁾、このときの barrier は極めて薄い。

Al-Si めつき鋼板の主用途は自動車排気系の一部構成部材である。この用途では、排気ガス処理に還元触媒コンバータを採用するとき、排気管内面が排気の凝縮とその再蒸発の繰り返しに起因する特異な腐食をうけることがある。車の運転プログラムに依存するところであるが、新しい形の腐食に遭遇するのが材料のさだめである。これに対しては素地鋼を低合金鋼に置き換える方向に変わりつつある。

Al-Si めつき鋼板はコイルのまま、その上にアルミニウムほうろうを施すことができる。告板と呼ばれる白板がそれであるが、新しいほうろう鋼板の開発が期待される。

3.2 電気めつき

電気めつき鋼板の代表例として自動車外板用表面処理鋼板について簡単にのべる。自動車用表面処理鋼板については石原現会長の詳細な review¹³⁾がある。自動車外板に表面処理鋼板をといる要求はよく知られているように、融雪剤使用の増大に起因している。およそ腐食防止・防食技術というものは、構造設計から始まる総合技術であり、融雪剤対策にも種々の方策がとられてきた¹³⁾。

自動車の外観の美しさは冷延鋼板に丁寧な塗装を行うということで発達してきたから、内側面への防食対策はいわばなしでできた。均一に付き回る電着塗装を下塗りに採用して、内側面にも下塗り塗装だけは信頼性のあるものが施せるようになり、それでもなお不十分ということになった。従つて Body Panels は片面のみ表面処理された鋼板を Steel Mill が納入するのが基本である。

外側の入念な塗装面にもはねた石の衝撃による塗膜破壊がおこりその部分に腐食 (scab corrosion)の懸念があ

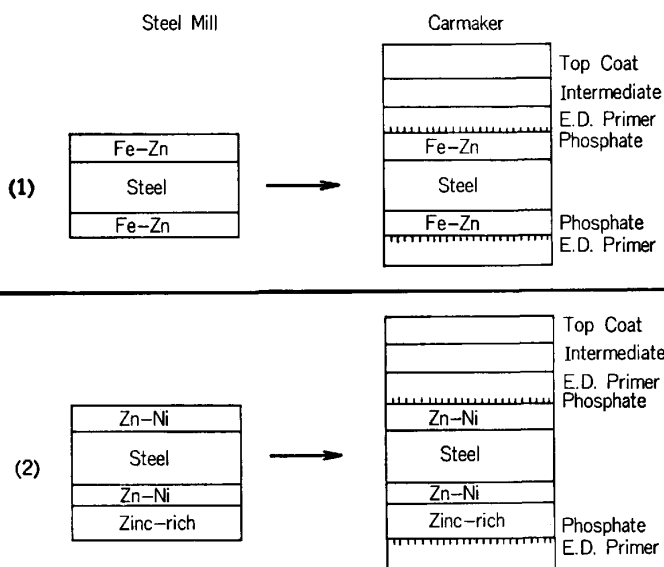


Fig. 9. Typical two-side surface-treated steel sheets for automotive body panels.

ることから両面表面処理鋼板が要求されるようになった。米国では過去の Under Vehicle Test の実績にもとづいて、厚い亜鉛めつきが当面要求されるであろう。いずれは、Fig. 9 に示す二つの合金めつき両面表面処理鋼板を代表例とするようなものが主流となるであろう。Fe-Zn 合金電気めつき鋼板¹³⁾と Zn-Ni 合金電気めつき鋼板¹³⁾である。

3.3 塗覆装鋼板 (まとめをかねて)

塗装鋼板、ラミネート鋼板、特殊塗装鋼板に大別でき、素地はめつき鋼板が多い。合金化溶融亜鉛めつき鋼板に2コート・2ベーク塗装してその後のプレス加工に耐える“Precoat”鋼板ができています。表面処理鋼板には溶接のとき、めつきや塗膜の存在が邪魔になることが多いという弱点がある。いずれ安価な接着剤が使えるようになるであろうが、現下のところは、金属末顔料を高濃度に含む塗膜により導電性を与える方向に動いている。Fig. 9 (2) の片面 Zinc-Rich Paint 塗装はこの目的を兼ねている。

薄鋼板へのめつきが塗装下地としての役目をにならうようになって、めつきは化成処理との関連において性能が問われる。このことに関連して表面解析手段の進歩が大いに役立つている¹⁴⁾。

鋼板への防食用めつきは従来は単一金属のめつき (Zn, Al) であつたが、今後は高合金めつきまたは中間相めつきの薄いものが適用される方向に動くであろう[†]。厚さが薄いことが、加工に際して割れにくいという救い

† 溶融めつき鋼板のところでのべなかつたが、現行の各種溶融めつき鋼板において薄い合金層が耐食性の面から貢献している例がみられる。ぶりきにおける FeSn₂、タームめつき鋼板における Fe(Ni)Sn₂ などがその例である。Zn-Ni 合金電気めつきは γ 相を利用するが、この相の耐食挙動はかなりに特異であるように思われる。

をもつ。化成処理も改変が行われるであろう。連続ライン塗装法による塗装は塗膜が数 10 μm と通常の構造物の塗装塗膜にくらべ薄いこともあつて、塗膜というものが H₂O, O₂ の透過に対して信頼性の高い障壁とはならないようである。従つてライン塗装表面処理鋼板は、塗膜下におけるめつき金属の腐食対策という問題からはじまつて、複合材料である特色発揮のために、今後とも多くの努力の積み重ねが求められるであろう。

文 献

- 1) 久松敬弘: 日本金属学会会報, 20 (1981), p. 3
- 2) L. G. M. BAAS BECKING, I. R. KAPLAN and D. MOORE: J. Geology, 68 (1960), p. 243
- 3) B. ROETHELI, G. COX and W. LITTREAL: Metals and Alloys, 3 (1932), p. 73
- 4) W. WHITMAN, R. RUSSEL and V. ALTIERI: Ind. Eng. Chem., 16 (1924), p. 665
- 5) 菊池啓二氏 (日商岩井 (株)) 宛私信
- 6) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 131
- 7) E. MATSSON: Mater. Perform., 21 (1982) 7, p. 9
- 8) J. C. ZOCCOLA, H. E. TOWNSEND, A. R. BORZILLO and J. B. HORTON: ASTM STP No. 646 (1978), p. 165
- 9) H. E. TOWNSEND and C. F. MEITZNER: Mater. Perform., 22 (1983) 1, p. 54
- 10) Y. UCHIDA, Y. MIYOSHI and Y. HIROSE: Proc. 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conf. (1985), p. 483
- 11) Y. HIROSE and Y. UCHIDA: Proc. JIMIS-3 (1983), p. 599, Suppl. Trans. JIM.
- 12) 日戸 元, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎, 沼倉行雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S 475
- 13) S. ISHIHARA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 897
- 14) 前田重義: 防食技術, 32 (1983), p. 37