

石油掘削リグで使用されるドリルカラーのような極厚パイプは、通常 10 m 以上の長さの丸棒を焼入れ、焼もどし後、内削して製造される。使用時に高い回転力を伝達し、かつ衝撃荷重がかかることにより、高強度、高靱性が要求される。これを満たすため、パーレル式連続炉を使用して順次加熱された部位を、リング内径に設けられた噴射ノズルによる回転スプレーによつて急冷する技術が開発された。材料の加熱曲がり、冷却むら発生防止のため、丸棒には回転が与えられている。

(b) 高周波の適用拡大

高周波発生装置として半導体素子の開発に伴い、サイリスタ、トランジスタのインバータが採用されるようになった。真空管方式に比して省電力化、コンパクト化、迅速応答が可能になり、高周波を利用した熱処理の適用が拡大した。その結果、熱処理は、部品の機能上必要な部位のみの熱処理に移行しつつあり、例えば自動車のステアリングラックシャフトの嚙部、等速ジョイントアウターレースのトラック溝などがある。さらに、ギヤへの適用が精力的に研究されている。また、従来の焼入れ技術—浸炭、窒化等との組み合わせの研究も進められた。

(c) 浸炭焼入れ技術の改善

ガス浸炭炉における処理部品の精度向上、省力化の観点から、ガス浸炭雰囲気中のカーボンポテンシャルを高精度に自動制御する方法が指向され、赤外線式 CO_2 分析計の採用が一般化した。さらに高感度酸素センサの採用も見受けられる。また、 N_2 ガススペース浸炭が検討されつつあり、変性炉が不要、ガス消費量が従来の 1/3~1/5 となり経済的等の特徴を有する。

(3) 鋼管製造における加熱冷却

(a) 誘導加熱熱処理

急速加熱による材質向上が期待され、1976 年頃から鋼管の誘導加熱による全体加熱処理が始まった。誘導加熱熱処理の特徴としては

- ① 急速加熱により組織が微細化し、強度、靱性が向上
 - ② 熱処理温度の迅速な制御
 - ③ 急速加熱による管形状、とくに真円度劣化の低減
 - ④ 設備がコンパクトであり、公害防止装置も不要
- のような点が挙げられる。

低周波と高周波の組み合わせにより、管肉厚全体の均一加熱が可能で、管と管を間隙なく接合して加熱することによつて管端も含めて長手方向の均一加熱が可能で、これが実験的に確認された。さらに理論面からも走行誘導加熱の解析が行われ、昇温特性、温度分布、その周波数依存性等の基礎的検討が行われた。その結果、後続管を先行管に接合するまで加速するキャッチアップ技術

などが開発されるとともに、コンピュータ制御による均一加熱技術が実用化された。

小、中径管では管の曲がり防止が重要で、曲がり防止や真円度の向上、円周方向温度分布の均一化などのために、加熱冷却中の管に常に回転を与えたり、冷却床での回転を増すなどの種々の技術が開発され、これによつて冷間矯正が省略可能となつた。

さらに、大径の UOE 鋼管分野への適用検討が始まった。溶接金属や熱影響部への靱性の要求が高度化した場合、造管後に鋼管全体を熱処理することが有利となり、大径管を熱処理する最も簡単な方法と思われる。

焼入方式としては、外面冷却のみならず内面からもランスを挿入して冷却する方法が開発された。

(b) その他の加熱冷却

油井管のチュービングのように管端アップセット部を有する鋼管に対し、炉内にアップセット部のみを急速加熱する装置を設置し、管全体の加熱時間を短縮する技術が開発された。また、このような小径管の焼入方式として初めて、水槽内浸漬型内外面焼入装置が設置された。

ERW 鋼管の溶接部は、靱性改善のために、ポストアニールによる焼ならし処理が通常行われる。いつそうの高靱化要求から、ポストアニール条件や、その後の強制冷却の適用が検討された。ERW 製油井管の需要増から、管全体を加熱処理することが一般的となり、高強度の調質型油井用 ERW 鋼管の製造技術が開発された。

鍛接鋼管に関しては、低温製造法が開発された。スケルプを低温で加熱炉から抽出し、誘導加熱で両端部を加熱、鍛接する方法であり、これに伴つて、レデュースング時のシーム部増肉防止のために、シーム部の急速冷却方式が採用された。

4.6 表面処理

4.6.1 展 望

(1) 10 年間の歩み

昭和 48 年のオイルショック以来世界景気は低迷を余儀なくされ、我が国の粗鋼生産は昭和 48 年をピークとして現在に至るもこの水準に復していない。この背景としては資源、エネルギーの枯渇、価格の高騰のほかに第三世界の台頭、我が国産業構造の高度化、無公害、長寿命、安全といった社会的ニーズの高まり、更にはプラスチック、アルミニウム、セラミックス等の競合素材の発展が挙げられよう。今後素材としての鉄鋼材料の量的な意味での飛躍の伸長は期待薄であるといわれるゆえんである。

この中にあつて表面処理鋼板は、これらのニーズにマ

表 4.6.1 表面処理鋼板の生産量推移
(通産省鉄鋼統計)

品種		年次											
		昭和47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
ぶりき	生産量	1732	1906	2017	1559	1797	1865	1810	1887	1869	1666	1638	1588
	対粗鋼(%)	1.79	1.60	1.72	1.52	1.67	1.82	1.77	1.69	1.68	1.64	1.65	1.63
亜鉛めつき鋼板	生産量	4376	5375	5301	4307	5824	5904	5915	6897	6899	6200	6600	7169
	対粗鋼(%)	4.52	4.50	4.53	4.20	5.42	5.77	5.79	6.17	6.19	6.10	6.63	7.38
その他の金属めつき鋼板	生産量	542	726	722	595	769	917	969	1142	1170	1131	1219	1497
	対粗鋼(%)	0.56	0.61	0.62	0.58	0.72	0.90	0.95	1.02	1.05	1.11	1.22	1.54
合計	生産量	6650	8005	8040	6461	8390	8683	8694	8694	9938	8997	9457	10254
	対粗鋼(%)	6.86	6.71	6.86	6.31	7.81	8.48	8.51	7.78	8.92	8.84	9.50	10.55

亜鉛めつき鋼板：亜鉛鉄板、熔融亜鉛めつき鋼板、合金化熔融亜鉛めつき、電気亜鉛めつき鋼板
その他の金属めつき鋼板：アルミめつき鋼板、ターンめつき鋼板 TFS、銅めつき鋼板

ッチしたものととしていつそうその重要性が高まり、鉄鋼業のより付加価値の高い製品への移行とあいまつて、生産量が增大している分野の一つである。

表 4.6.1 は通産省鉄鋼統計による「ぶりき」、 「亜鉛めつき鋼板」及び「その他の金属めつき鋼板」の生産量推移とこれらの対粗鋼生産に占める割合を示したものである。「ぶりき」は昭和 49 年にピークを打ち、以後生産量は粗鋼減に伴って減少している。なお、熱漬ぶりきは昭和 49 年 2 月をもって大規模生産が中止された。一方、「亜鉛めつき鋼板」の生産量は増大を続け、対粗鋼割合は 4.5% が 7.4% に達している。また、「その他の金属めつき鋼板」はここ 10 年間で倍増している。更にこれら

の合計の対粗鋼割合は 6% 台から 10% 台に拡大しており、表面処理鋼板の比重が高まっていることが分かる。

図 4.6.1 は表面処理鋼板の用途の変化を、自動車製造業向けの冷延鋼板に対し「亜鉛めつき鋼板」と「その他の金属めつき鋼板」(ぶりきを除く)の合計との対比で見た例である。亜鉛系表面処理鋼板の使用量は増大を続け約 5 倍に伸びており、全体に占める割合も 7% 台から 24% へ拡大している。

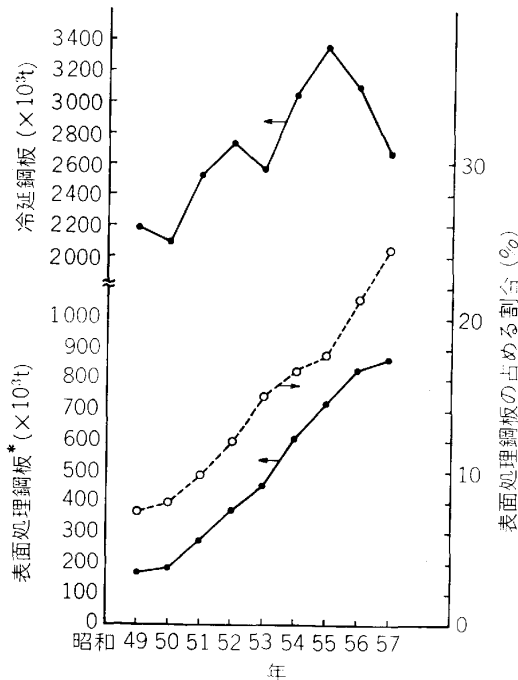
昭和 50 年以降の新設設備は、連続溶融めつき設備が 7 基であり、その生産能力は 3 万 t/基・月に達しているがライン速度は 200 m/min で頭打ちとなつている。電気亜鉛めつき設備は、昭和 56 年以後自動車防錆鋼板への対応を目的として新設が相次ぎ、大型ラインが 4 基建設された。生産能力は 3 万 t/基・月、ライン速度は 200 m/min に達しており、板幅が 1800 mm を超えるものが出現したことが特筆すべきである。容器材料分野では昭和 50 年以後 TFS (ティンフリースチール) ラインが 2 基新設されたが、電気ぶりきラインの新設はなく、一部 TFS への転換が行われている。

表面処理鋼板にとって、昭和 30 年代を導入技術消化の時代、昭和 40 年代を生産拡大の時代とすれば、昭和 50 年代は用途の拡大、他素材との熾烈な競争を背景とした“新製品開発が開花した時代”と言えよう。

これらの新製品開発に当たり、鉄鋼業の研究開発姿勢が、需要家ニーズの把握から製品開発に結びつけるニーズ指向型に大きく発展したことや、分析技術の進歩による基盤研究の広がり、需要家の加工組み立て工程まで立ち入った利用加工研究が行われるようになったことが特筆すべきと考える。

(2) 基盤研究の進歩

表面処理研究についての過去 10 年間は、それまでの勘と経験に頼る現象論的手法から脱皮して、科学的な理



* 亜鉛めつき鋼板+その他の金属めつき鋼板
図 4.6.1 自動車製造業向け抽出量推移
(通産省鉄鋼統計)

解に基づく表面キャラクタリゼーションへと飛躍した時期であった。それはオージェ電子分光 (AES), X線光電子分光 (XPS, ESCA) あるいは2次イオン質量分析 (SIMS) 等の表面分析装置がこの時期相ついで実用化され、表面のÅオーダーの化学組成に関する正確な情報が得られるようになったためである。しかし平行して他の方法、すなわち電子顕微鏡、電子回折、EPMA、カソード還元、エリプソメトリー等による基礎的アプローチも進められ、冷延鋼板表面に関していえば、100 Å 前後の酸化膜 ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) から成り、その組成、厚みは冷間圧延率や焼鈍温度により変化すること、焼鈍時に特定結晶面にグラファイトが析出し、ぶりきの光沢不良やりん酸塩化成処理不良の原因となること等が明らかにされた。

しかし鋼板表面に関する内外の関心が特に高まったのは、1978年の Society of Automotive Engineering (SAE) の国際会議において、フォードモータースが表面汚染Cは化成処理性を阻害し、塗装耐食性を劣化すること、従つて表面C量は 6 mg/m^2 以下でなければならないというガイドラインを示して以来のことである。すでに1970年代の初め頃から日本の鉄鋼各社は表面分析装置を導入し、本格的な研究に着手していたが、この発表を契機として表面研究は急速に進展した。その成果は早くも同年秋の鉄鋼協会の討論会で議論されている。一方米国や欧州でも表面分析装置が導入され、鋼板の表面品質とその制御に関する研究が、特に化成処理性の改善を目標に進められた。

表面分析法の顕著な貢献は鋼板表面にCのほかMn, Si, P, Al, Cr, B, Sなどの表面偏析の存在を明らかにしたことである。これらの成分の存在は比較的濃度の高いMn (EPMAで検出される場合がある)を除けば、他の方法では全く検出不可能だったものである。特に分析感度の高いSIMSは鋼中微量成分の表面偏析を感度よく検出するのに役立ち、軽元素に感度のよいAESは、N, S, Bの存在を示すと共に、Oの深さ方向のプロフィールは鉄酸化膜が60~120 Åの厚さにあることを明らかにした。SIMSによる測定結果を図4.6.2に示す。一方ESCAによつて表面Cはグラファイト、不定形C、有機Cとして、またMn, Si, Pなどは酸化物として存在することが明らかにされた。製造工程ごとに冷延鋼板表面を追跡したLEROYら(ベルギー)の研究によると、冷延のままの表面には酸洗液や洗浄水に起因するC, S, Ca及びCuが付着しているが、焼鈍によつてS, Cuは消失し、Mn, Si, P, Al, Cr等が表面に濃化してくる。焼鈍前に電清(電解脱脂)されたものはオルソ珪酸ソーダからのSiの付着がある。CやSiは焼鈍によつ

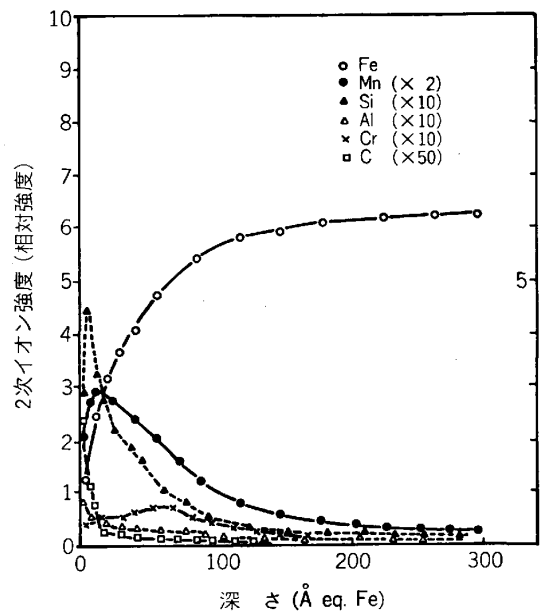


図 4.6.2 冷延鋼板(バッチ焼鈍)表面のSIMSによる深さ方向の解析
(井上ら: 鉄と鋼, 64 (1978), A159)

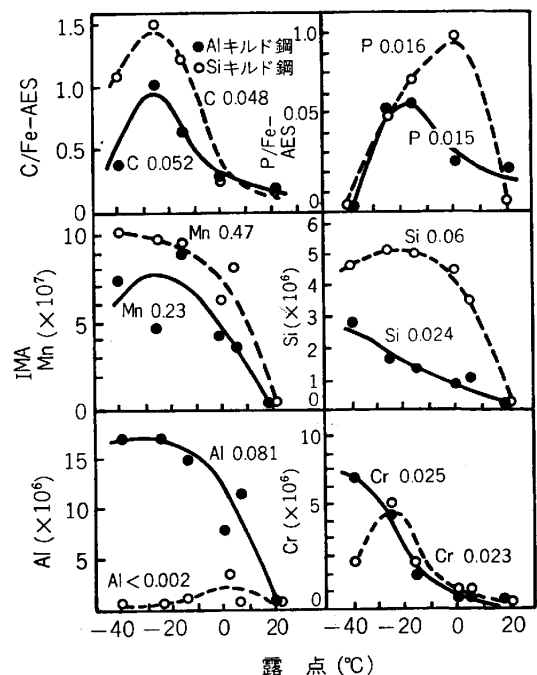


図 4.6.3 各種元素の表面偏析に及ぼす $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ガスの露点の影響 (5% H_2 , 700°C, 4h)
(S. MAEDA: J. Coat. Technol., 55 (1983) 707, p. 43)

て局所的な濃化を示し、MnやPの濃化は地鉄粒界近傍で高い(特にオープン焼鈍で著しい)。Mn, Si, Al, Crなどの表面偏析は真空焼鈍では起こらず、しかも酸化物を形成していること(Pは真空焼鈍では単体、雰囲気焼鈍では酸化物)、Feに比べていずれも酸素との親和力が高い元素であること等から、これらの元素の表面偏析は

焼鈍ガス (H_2+N_2) 中の微量の水分と反応して選択酸化される (Fe は酸化しない) ことが原因と結論された。従つてこれらの成分の表面偏析は焼鈍ガス成分 (P_{H_2O}/P_{H_2}) によつて制御可能である (図 4.6.3)。一方 S や C の偏析は真空焼鈍の方が著しく、 A_1 点を境にグラファイトが鋼中に溶解し逆に S が析出してくるといふ興味ある事実が明らかにされた。

鋼板表面に関するこれらの新しい知見は実作業にフィードバックされ、製品の表面品質は大幅に改善された。米国では表面清浄度向上のため DX ガスから HNX (または H_2+N_2) ガスへの転換が進み、バーンオフ性のよい圧延油の使用、鉄粉の低減等ミルクリーン技術が進歩した。一方米国より早く H-N ガスへの切り替えが進んでいた日本では、電清の採用によつてこの問題を解決した。また鋼中からの析出に対しては、ガスの露点の制御や析出の負触媒となる S 化合物の塗布等が適宜行われている。最近の連続焼鈍の採用は、電清設備とあいまつて焼鈍時間の短縮、ガスクリーニング効果によつて、外来性及び内来性の表面汚染 C を同時に解決することとなつた。

表面分析法によつて材料表面のキャラクタリゼーションが進んだ結果、鋼板表面とその機能 (めつき性、塗装性、耐食性等) に関してメカニズムに基づく考察が可能となつた。例えば鋼板の表面 Mn は酸化膜を活性化してりん酸塩処理性を向上すること、表面 Si は亜鉛のぬれを阻害して溶融亜鉛めつきの密着性を低下すること、また酸洗後にも残留してぶりの耐食性を劣化すること等が明らかにされている。更にめつき鋼板に関するもその表面機能が $100\sim 200 \text{ \AA}$ の極表面層の組成によつて支配されることが多くの例で実証されている。例えばレトルト缶用 TFS の接着劣化が水和酸化クロム皮膜 ($\approx 300 \text{ \AA}$) 内の不純物の S によること、亜鉛めつき鋼板の黒変現象は塩基性炭酸亜鉛の異常成長によること、塗料密着性の劣化は亜鉛表面に濃化した Al と C とがりん酸塩反応性を低下するためであること等が明らかにされた。これらの原因説明はそのまま対策に直結しており、表面分析法の有用性を実証することとなつた。今後の表面処理研究も表面分析法を有力な手段として展開されていくことは間違いないと思われる。

(3) 用途別動向と今後の展望

世界的な資源の枯渇、人口の増大を背景として、製品の寿命延長は必然の方向である。今後とも表面処理鋼板は社会的要請に適合したのものとしてますます発展してくだらう。我が国鉄鋼業としては、中進国の追い上げも急であり、より付加価値の高い製品分野に移行せざるを得ない情勢にある。

一方、近年の競合材料の進出は著しく、その機能のみをながめると必ずしも鉄鋼でなくても良い時代が到来しつつある。この中で表面処理鋼板の目指すべき方向は、パフォーマンス/コストで表される製品の価値をよりいっそう高めていくことにあると考える。以下、各用途分野並びに製造プロセスの展望を試みる。

まず自動車分野では、車体の孔あきに加え外面錆に対する要求レベルが高まるにつれ、片面めつきから両面めつきに移行しつつある。溶融めつき鋼板では外観上の欠点を解決すべく努力が傾注されている。電気亜鉛めつき鋼板はこの点で有利であり、更に薄めつきで高耐食性を有する合金電気めつき鋼板が世界に先駆けて開発実用化されている。めつき層を複層化し塗装性と耐食性の両立を図つたものあるいは合金めつき上に溶接可能な塗装を施したもの等非常にバラエティーに富んだ製品となつている。今後は防錆目標の高度化に伴い更に性能の高い車体防錆鋼板開発の努力は継続されようが、実車での実績データの集積と共に最適な表面処理鋼板への取れんも考えられる。表面処理鋼板以外の防錆対策、すなわち前処理、塗装技術、局部防錆技術の進歩も急であり、これらを十分取り入れてシステムとしての最適化を図つていくべきであろう。代替燃料としてガソール、アルコールの実用化がプログラム化されている。これらの燃料は腐食性が強く、これに対応した素材が必要とされる。排ガス系統では高価なステンレス鋼板に代わつて、より安価な表面処理鋼板が多用されよう。

建材分野でも、より寿命の長い、メンテナンスフリーの素材が求められ、下地めつき鋼板では合金めつきによる耐食性向上が検討され、中でも 55%Al-Zn 系合金めつき鋼板及び 5%Al-Zn 系合金めつき鋼板の実生産が開始された。有機塗覆装の分野では超耐久被覆鋼板として 20 年の寿命を保証したものが出現した。

カラー鋼板製造ラインも従来の主流であつた 2 コート 2 ベークから 3 コート 3 ベークのものも出現している。

今後はデザイン、工法の改善とあいまつて超耐久鋼板の採用が増大しよう。また、従来の亜鉛系表面処理鋼板のほかに、鋼板に耐久素材を組み合わせた長寿命素材の出現も期待される。

家電分野ではコストダウン及び自工場での前処理、塗装省略による公害対策を狙いプレコート鋼板を採用する動きが本格化し、需要量も増大しつつある。その要求品質レベルはより厳しくなり、樹脂、塗料のいっその改善努力が必要とならう。一方、耐指紋性改善に端を発し、めつき鋼板の後処理技術の検討が進み簡易表面処理が開発実用化されるに至つた。今後とも最適経済性を目指し、プレコート鋼板の採用は用途、量ともに拡大しよう。

容器分野では、製缶技術の急速な進歩を背景として他材料との激烈な競争の渦中にある。特にアルミニウム DWI 缶 (Drawn and Wall Ironed Can) のビール、炭酸飲料缶への進出は目ざましく、更に、紙、プラスチック等のより安価な材料が進出を強めている。

我が国ではコストの優位性を主張しスチール DWI 缶の割合がここ 1~2 年回復しつつあるが、これは鉄鋼業界の努力の成果とも言えよう。

食缶用 2 ピース缶として、TFS の塗装密着性の利点を活かした DRD 缶 (Drawn and Redrawn Can) が開発され、発展が期待されている。一方、高温殺菌に耐え得る新しい TFS-CT が開発され、その使用用途を一般食缶にまで拡大させた。

溶接缶はワイヤー電極方式の抵抗溶接製缶機の開発により世界的規模で急速に普及している。ぶりきに代わる安価な溶接缶用素材開発が全世界で始まり、今も継続されている。現在、薄 Ni めつき鋼板と薄 Sn めつき鋼板 (LTS: Low Tin Coated Steel) が実用化されているが、更に Sn/Ni 2 層化など今後も溶接性と塗膜密着性を改善し経済性も兼ね備えた新素材の開発が続けられよう。

廃缶リサイクルを有効に行うために缶胴と蓋の同一材料化は重要であり、開缶性の良い薄手高強度のスチール EOE の開発が続けられている。今後ともアルミニウム、プラスチック、紙、ガラス等との競争に打ち勝ち得る、容器製造技術の進歩をリードする素材が望まれる。

連続表面処理プロセスは従来、大量生産の規模の効果を追求してきた。しかしながら溶融めつきラインでは、めつき付着量制御のガスワイピング法に 200 m/min あたりを上限とする速度制限の壁がある。更に製造品種の多様化が進展する中で、その製造プロセスも今までの大量生産による規模の効果を享受する単目的設備から、同一生産設備で複数の製品を作るフレキシビリティを持った設備が要求されることになる。この場合各処理のプロセスをいかにロスなく迅速に切り替え、高生産性を維持するかが主要な課題となろう。また、各種検出端、品質保証機器の開発及びこれらを用いた制御システムがより高度化し、いつその工程省略、自動化、省力化が進められよう。

最近の界面解析技術の大幅な進歩は表面処理の機能のメカニズムを明らかにしつつある。表面処理プロセスは当面は溶融めつき、電気めつき、塗装等既存の被覆技術及びそれらの組み合わせで進展しようが、他業界では実用化されている PVD, CVD, イオン打ち込み等、鋼板に新しい機能を付与する被覆技術、また他材との複合化技術が鋼板の連続処理技術として登場する可能性があ

らう。

4.6.2 薄鋼板表面処理技術

(1) 電気めつき鋼板

(a) 電気めつきぶりき, TFS

ぶりきの生産量は順調な伸びを続けてきたが、昭和 50 年には、第一次石油危機の影響を受け前年度より大幅に減少した。その後、回復はみたもののこれを契機にぶりきの生産性向上、省力・省エネルギー化、さらには高度化するユーザーからの品質要求、製缶技術の多様化に対応した生産技術・製品の開発が真剣に取り組みされるようになった。

高速生産時における品質保証や省力化を目的として表面欠陥自動検出装置は高性能化が進むとともに、多くのぶりきラインに設置されるようになった。めつき電流の自動制御、合金層量の自動制御、ダイレクトデジタルサーボ方式 (DDS) による剪断寸法制御、品質検査試験の自動化、品質検査-出荷判定管理システム、工程管理・操業条件・検査データの自動記録など生産技術の進歩が見られたが、いずれも安価で高性能なプロセスコンピュータ、マイクロコンピュータが大幅に取り入れられた。

電気めつきぶりきの生産開始から長年にわたり行われてきた可溶性アノード方式に対して、すべてのめつき槽に不溶性アノードを採用したラインが一基稼働を始めた。これはアノード製造・取替作業がなくなり大幅な省力化が実現されたというばかりでなく、電気めつきぶりき生産方式の一つの技術的変革であり、注目されている。

従来から、ぶりきの耐食性に錫-鉄合金層の被覆性などが重要であるといわれているが、最近になつて耐食性の面からばかりでなく①塗装缶によるぶりきの薄目付化、ならびに高錫はんだによる製胴の場合などでは合金化していない最低必要金属錫量を確保しなければならないこと、②DI 缶用ぶりきにおいて過剰な合金層は成形性を阻害すること、③溶接缶用素材を前提とした極薄目付ぶりきにおいては過剰な合金層は溶接性を阻害することなどの理由により、より高度な合金層量制御が要求されるようになってきた。この合金層量制御技術として、ストリップ溶錫線の検出、溶錫加熱パターンの改善、表裏別々加熱制御などの進歩があつた。さらに、加熱電力より求めたストリップ温度から推定した合金層量と目標値を比較して、加熱電力を制御する方法が開発された。

ぶりきの主要用途である缶詰において、果実、野菜、魚などを内容物とする一般食缶の生産量の伸びに対して、飲料缶の伸びは著しく、最近では缶詰生産の約 80% は飲料缶となつてきた。飲料缶用のぶりきはほとんど塗装されるので、ぶりきの塗装性向上の要求も高まつてき

たが、表面解析法の進歩とあいまって、塗装性と密接な関係にある錫酸化皮膜、不動態化学処理皮膜の構造的な研究がなされた。最も一般的に用いられている $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浴において、陰極電解処理によって生成する $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される Cr^{+3} 酸化物の水和程度は処理条件(温度, pH)により異なってくることを、および内層にいくにつれて Cr^{+3} 酸化物の水和程度は低くなっていくことなど興味深い結果が報告された。

連続鍛造材は材質が均一で鋼中の非金属介在物が少ないため、ぶりき生産工程においては形状寸法精度制御の安定化、製缶工程においては形状寸法精度が良いことによる塗装・印刷速度の向上、加工割れの減少などメリットは大きくぶりき原板はほとんど連続鍛造材となった。しかしながら、連続鍛造材の鋼成分には Si, Al などの脱酸剤が添加されており、焼鈍工程中に Si, Mn, Al などの元素が鋼板表面に濃化する傾向が認められ、特に高耐食性のぶりきを要求する酸性果実の一部の内容物において、この濃化がぶりきの耐食性を低下させているという報告があり、その腐食機構の解明ならびに鋼質面からの改善が検討されはじめた。

DI 缶は 3 ピース缶よりも軽量化でき、また生産性も良くなったため、炭酸飲料、ビール生産の伸びとともに、缶詰生産の約 17% を占めるまでに成長した。これは、DI 缶用ぶりき原板として、連続鍛造材が清浄度、鋼成分、絞り性、板厚精度に優れているため安定した DI 製缶ができるようになったことに負うところが大きい。ぶりき原板中の大型の非金属介在物やブローホールなど鋼内質欠陥は DI 成形時に加工割れ、フランジ割れの原因となるため、製鋼・連鍛時において、これらの欠陥を極力抑えるよう種々の技術的対策がとられ成果があつたが、ぶりき生産時においても磁気や磁粉探傷装置による品質検査が行われるようになり、DI 製缶の安定化に大きく寄与した。DI 缶用ぶりきは、めつき量、板厚とも削減される方向にあり、ぶりきに要求される品質はますます厳しくなることが予想される。

製缶法の主流として長年使われてきたはんだ製缶法は、はんだの成分である鉛の食品衛生上の問題から、使用が自粛または制限されつつある中で、銅ワイヤーを電極とする電気抵抗溶接法が著しく進歩、普及し、ぶりきの一般食缶、飲料缶にまで広く適用されるようになった。この溶接法によれば、はんだ製缶では困難であつた錫目付量 2.8 g/m^2 以下のぶりきでも容易に連続製缶できるので、ぶりきの薄目付化や「溶接缶用素材」と称する新しい缶材の開発を促した。錫系の溶接缶用素材として、微量の Ni または Ni 合金層を下地にもつ錫量約 1 g/m^2 以下の極薄錫目付鋼板やクロム・クロメート後

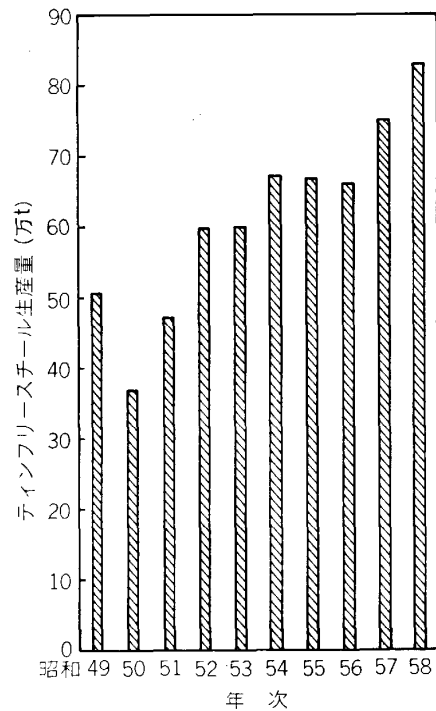


図 4.6.4 日本におけるティンフリースチール生産 (推定)

処理を強化させた極薄錫目付鋼板が開発され、一部は 18 l 缶、雑缶、コーヒー飲料缶に実用化されつつある。

約 20 年前に日本で開発されたクロムめつき型の TFS (ティンフリースチール) は、当初は液体洗剤や各種雑缶に使われるのみであつたが、接着法による製缶法が開発されて以来、炭酸飲料缶、ビール缶に使用されはじめ、ぶりきに代わる主要製缶材料の一つとなった。その後、TFS の塗料密着性の向上がはかられ、昭和 51 年には果物ジュースなど熱間充填する内容物の缶に、さらに昭和 53 年には TFS 接着缶としては世界ではじめて、コーヒー飲料など加熱殺菌の必要な内容物の缶に適用可能になるなど改良が進み、TFS 生産量は図 4.6.4 に示すように 80 万 t (昭和 58 年) をこえた。

TFS 生産の伸びはぶりきに比べ著しく、専用の TFS ラインが二基建設された。

加熱殺菌缶用 TFS においては、その特性保証のため高度な品質管理が要求されるようになった。オンラインでクロム水和酸化物厚さを精度よく測定できる反射法による膜厚計が開発された。この方法は、TFS 表面に、光線を照射して、その反射光を 3~5 の複数波長に分光測定し、波長ごとに異なる反射率パターンを連続測定して、膜厚を算出するものである。新しい TFS ラインにおいては、プロセスコンピュータの導入により、操業条件の設定と監視、溶液濃度管理システム、入側・出側および溶液管理の自動システムなどを総合的に管理した品質保証システムが実用化された。

TFS の塗料密着性は、ぶりきより著しく優れており、接着缶を可能にしたのであるが、開発初期の TFS は加熱殺菌時およびその後長期間応力下で保存された場合のいわゆる塗料二次密着性は十分でなかった。加熱殺菌缶として使用可能な TFS を開発するにあたっては、特に上層のクロム水和酸化物について、近年、進歩の著しいオージェ電子分光分析法 (AES)、X線電子分光分析法 (XPS) など表面解析手法により詳細に検討が行われた。その結果、塗料二次密着性はクロム水和酸化物の主成分である Cr, O, H の結合状態に左右されるが特に処理浴に添加されていた SO_4^{2-} は著しく塗料二次密着性を低下させることが判明した。TFS の製造面ではクロム水和酸化物中の SO_4^{2-} 濃度を下げるためにふつ化物浴の使用や熱水抽出洗浄などさまざまな新技術が開発された。これらの TFS 生産においては、TFS メーカー間で若干の技術的な違いはあるものの、上述の考え方が基本となつている。従来は、炭酸飲料など内圧缶のみに使用されていた薄ゲージ DR 材も缶胴にビードを入れ缶体強度を向上させて減圧缶用途にも使用されるようになった。現在は、飲料缶中心であるが、今後は魚肉缶など一般缶への適用が期待される。

TFS は、その表面皮膜がぶりきの錫よりもはるかに硬く、また潤滑性もないためぶりきのように DI 缶用には全く不向きである。ところが、塗料密着性は前述のように優れ、深絞り後も塗膜をはがれず、DRD (Draw-redraw) 缶用途に、主として米国で実用化が進んでいたが、日本においても、連続鋳造材を原板とする TFS で少量ではあるが適用されはじめた。

銅ワイヤーによる高速溶接製缶法の進歩、普及に伴い、その素材としてぶりきばかりでなくコスト的に有利なクロムめつき型の TFS も試みられたが、表面皮膜の電気抵抗が高く、スプラッシュが発生しやすいため、事前にその皮膜を除去しなければ溶接は困難であつた。そこで「Ni めつき鋼板」が溶接缶用素材として検討され、表面皮膜の事前除去なしで溶接可能なことがわかり、最近ではコーヒー飲料、各種ジュース缶として市販されるようになったが、これはクロムめつき型以外の TFS としてはじめて飲料缶に実用化されたことになる。一方、クロムめつき型 TFS の溶接についても溶接技術からのアプローチがなされているが、表面皮膜を事前に除去することなく溶接可能となれば、溶接缶用材料としても伸びるであろう。

(b) 亜鉛及び亜鉛系合金電気めつき鋼板

(i) 製品

この 10 年間電気亜鉛めつき製品は量的にも質的にも大きな進歩を遂げた。例えば昭和 51 年から 57 年まで

表 4・6・2 亜鉛系合金電気めつき鋼板の開発状況

合金系	組 成 例 (メーカー)
Zn-Co	Co 0.3~3% に Mo 0.1~0.5% (東洋鋼板), または Cr 0.05% (鋼管)
Zn-Ni	Ni 13% (住金, 川鉄, 鋼管, 神鋼), さらに Co 0.3% (新日鉄)
Zn-Fe	Fe 10~25% (鋼管, 新日鉄, 神鋼, 川鉄, 住金)
Zn-Al	Al 10~15% 粉末として (川鉄)
Zn-Mn	Mn 30~80% (鋼管)

の 6 年間に溶融亜鉛めつきが 430 万 t から 450 万 t とほとんど変化していないのに対し、電気亜鉛めつきでは 110 万 t から 180 万 t と 60% の増加が見られた。この量的拡大は主として片面めつきを中心とした自動車用防錆鋼板への大量使用によるところが大きい。質的な進歩は各種合金電気めつき鋼板の出現である。表 4・6・2 にこれまでに開発された主な亜鉛系合金電気めつき鋼板をまとめた。

(イ) Zn-Co 系

合金めつき開発の先駆的役割を果たしたのがこの合金系である。この系は少量の添加で耐食性を向上させるという特長がある。すなわち表 4・6・2 に見られるように Co 3% 以下の添加で塩水噴霧試験において 2~6 倍向上する。また添加量が少ないため、めつき層の加工性及び溶接性などはほとんど変化していない。最も早く実用化された製品である。

(ロ) Zn-Ni 系

耐食性をさらに高めるため合金添加量を増やしたのがこの系である。Ni 10~15% 程度で最も耐食性が優れているため、その近傍の組成で実用化されている。添加量が多いため、めつき層は金属間化合物 (γ 相, $NiZn_3$ または Ni_5Zn_{21}) を形成しておりめつき層の展延性は大幅に低下している。ただし耐食性が塩水噴霧試験で純亜鉛めつきに比べて 4~8 倍向上していること、さらに塗装後の性能及び溶接性なども優れていることから合金めつき鋼板の中では現在最も需要が多く、電気亜鉛めつきライン (EGL) を持つ鉄鋼各社で製造が行われている。

(ハ) Zn-Fe 系

この合金めつきは主として優れた塗装後耐食性に着目され開発された。図 4・6・5 に Fe 含有量と各種品質特性との関係を示した。これらの結果より、めつき層の加工性、溶接性及び塗装後耐食性など最も基本的な特性は Fe 15~25% が優れていることがわかり、すでにこの範囲の合金が自動車用防錆鋼板に実用化されている。塗膜の耐水密着性及び塗装仕上がり性に対しては高 Fe 含有域が良好となるので、この機能まで要求される場合は後述の二層めつきという考え方が出てくる。この Zn-Fe 系は腐食が進行しても素地鉄に対して浸漬電位が貴にな

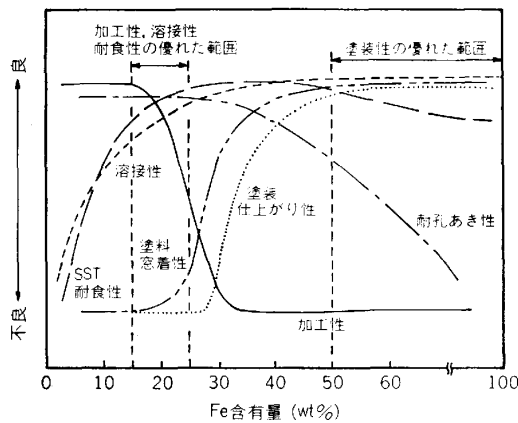


図 4.6.5 めつき層中 Fe 含有量と各種品質特性
(金属表面技術協会 58 年秋季セミナーテキスト p. 10 の図を合成)

らないので、鋼素地の露出部が生じても集中的な腐食を受けないという利点がある。

(二) 多層めつき

一つの材料に多くの機能が求められ、単一のめつき層では応えられない場合、めつき層の複層化という考え方が起こる。Zn-Fe 及び Zn-Ni 系の単一層のめつきを外板面に用いた場合、塗膜の耐水密着性及び塗装仕上がり性が十分とはいえず、上層に Fe 50% 以上 (60% 以上との報告もある) の合金層を設けることによりこれらの特性も付与されることがわかったので、これら二層めつき製品が実用化された。さらに最近上層めつきを Zn-Fe-Sn の三元系にしたもの及び Fe-P 合金としたものなどが実用化されようとしている。そのほかに Zn-Ni 系の上層に純 Zn を配してクロメート処理反応性を高めたもの、純 Zn の上に Cr-CrO_x を電析させて耐食性を高めたものなども開発されている。Mn/Zn 二層めつきも高耐食材として研究された。

(ii) 製造方法

製造プロセスもこの 10 年間で大きな進歩を遂げた。最近のプロセスに求められる主なニーズには高速めつき、合金めつき及びエネルギー低減などがあり、これらを実現させるためめつき液の高速かつ均一な噴流、極間距離の短縮などが計られた。図 4.6.6 にはこれらの技術を実現させるために開発された各種セルの概略構造を示した。実際のセルの選択に際してはこれらのニーズ以外に片面-両面めつき切り替えの容易さ、アノード交換における省力化、めつき液の交換性、設備コストなどの要因が考慮に入れられる。

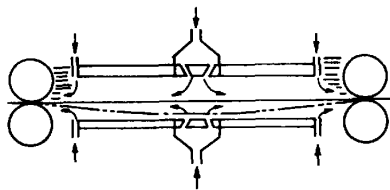
ベース浴には従来主として装置の腐食の問題から硫酸浴しか使用されていながつたが、最近塩化浴の優れた電導性に着目され、低エネルギー消費浴として実用化されている。

アノードには自溶性と不溶性があり一長一短ある。例えば自溶性では頻繁なるアノードの交換作業、不溶性では被電着イオンの補給などが大きな短所といえる。硫酸浴では両方のアノードが使用できるが、塩化浴では不溶性アノードは塩素ガス発生を伴うため使用できないという制約がある。

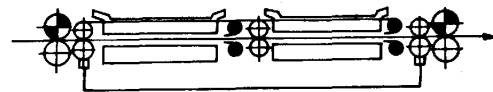
表 4.6.3 に最近稼働した国内の電気亜鉛めつき設備

表 4.6.3 最近稼働した国内電気亜鉛めつき設備

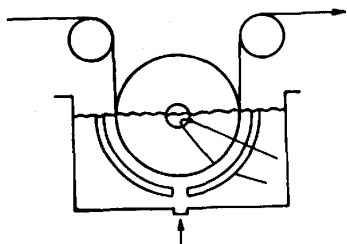
メーカー	稼働 (年・月)	セルタイプ	主な仕様		
			板厚 (mm)	板幅 (mm)	ラインスピード (m/min)
川鉄 千葉 No.1 EGL	1983・1	ラジアル	~1.6	~1 600	120
鋼管 福山 No.3 EGL	1983・4	水平噴流	~1.6	~1 880	150
新日鉄 名古屋 No.1 EGL	1983・5	リキッド クッション	~1.6	~1 600	200
住金 鹿島 No.1 EGL	1984・2	たて型	~1.6	~1 600	200



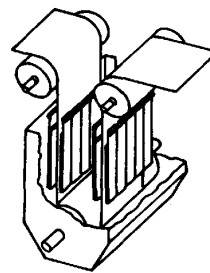
a) リキッドクッション方式 (新日鉄)



b) 水平噴流方式 (鋼管)



c) ラジアルセル (USS, 川鉄)



d) グラビテルセル (Ruthner)

図 4.6.6 最近開発された主なめつきセルの構造

をまとめた。どのラインも自動車用防錆鋼板の製造に主眼が置かれたもので、純亜鉛めっきのみならず Zn-Fe、Zn-Ni などの合金めっきの製造も考慮してつくられたものである。興味深いことはセルタイプがそれぞれ異なっている点であろう。電気亜鉛めっき製品のニーズは自動車用防錆鋼板を中心にまだ増える傾向にあるため、国内における EGL の建設もまだ続いているし、米国及び欧州においてはこれからという段階である。

(c) その他

(i) 銅めっき

素材に冷延鋼板またはステンレス鋼板を使用し、3~5 μm の Cu を電気めっきしたものが製造された。用途は冷延鋼板下地材が優れたろう付け性を生かした二重巻きパイプ類、自動車部品及び電気・電子部品に、またステンレス下地材が主に建材に使用されている。

(ii) 電気ターンめっき

Pb-Sn 合金のターンは通常溶融めっきにより製造されているが、1973 年より西独にて電気ターンが製造された。めっき層組成は溶融めっきの場合と同様 Sn を 7~8% 含有した Pb 合金であり、自動車の燃料タンク材として使用されている。

(2) 溶融めっき鋼板

(a) 溶融亜鉛めっき鋼板

日本での亜鉛めっき鋼板の生産は明治 39 年にフラックス法による切板めっきとして開始され、その後いくつかの変遷を経て、今日では無酸化炉方式の連続めっきが主流となった。そして、その用途は初期の建材、容器類を対象としたものから、家電製品、自動車などへと拡大してきた。特に昭和 48 年のオイル・ショックを契機として、省資源、省エネルギーの気運が高まり、鋼材の需要家は、従来の裸の鋼板に替わって、防食性能を有する亜鉛めっき鋼板を多用するようになった。その結果、昭和 50 年代の亜鉛めっき鋼板の生産量は前年代の約 1.5 倍以上に急増するとともに、要求される製品は多様化し、高級化してきた。こうした需要の伸びと高品質化の要求を背景にして、連続溶融めっきラインの高速化、自動化および省エネルギー化にはいつそうの拍車がかげられた。

めっきラインの高速化は、ストリップの加熱能力および冷却能力の向上と、コンピュータによる操業条件の制御技術の開発に負うところが大きい。加熱能力の向上は、従来の酸化炉方式から無酸化炉方式への変更により可能となった。すなわち、炉内雰囲気为非酸化性となるようにバーナーの燃焼条件と炉温を制御することによつて、ストリップの表面を酸化させることなく急速に加熱することができる。このことによつて還元帯の加熱負荷

と還元炉内の水素ガス濃度も低くすることができるようになった。従来、酸化炉方式のラインでは製造が困難であつたフルハードの亜鉛めっき鋼板も、この方式のラインではストリップ表面の還元のための温度を高くする必要がないので比較的容易に製造できるようになった。また、一方では焼鈍炉の形式を縦型にすることによりめっきラインの設置面積を増すことなく加熱帯および冷却帯を長くすることができ、200 m/min 以上のラインスピードにおいても十分な焼鈍熱サイクルを付与できるラインも出現した。

コンピュータ制御技術がもたらした最大の恩恵は亜鉛付着量の制御にあるといえよう。亜鉛付着量の調整方法はガスワイピング法が主流となつたが、ワイピングガスの圧力およびワイピングノズルの間隔の設定は、蛍光 X 線などによる連続的なめっき付着量測定データのフィードバックあるいはフィードバックとフィードフォワードの組み合わせによつて行われる。亜鉛付着量の制御精度はこのようなコンピュータ制御技術とガスワイピング部でのストリップの振動を防止するための種々の対策とによつて大きく向上した。将来的には、片面付着量を保証するための技術が開発されよう。

省エネルギーの面では、無酸化炉前方への予熱帯の設置によるストリップの予熱、レキュペレーターによる燃焼用空気予熱などの徹底した廃熱利用により、燃料原単位は大きく低減した。

1970 年代には、冬期に道路へ散布される岩塩などの路面凍結防止剤により自動車車体が著しく腐食するという問題が北米を中心に発生し、これに対処する目的で自動車外板用の片面亜鉛めっき鋼板が登場するに至つた。これは、非めっき面を車体外側に、めっき面を腐食性の強い泥などが付着したままになりやすい車体内側として用いられる。外面にめっきしないのは、溶融亜鉛めっき面は溶接性のほかに塗装後の塗膜の鮮映性、均一性、密着性などが従来の冷延鋼板ほど良好でないためである。

溶融めっき法による片面亜鉛めっき鋼板の製造方法については、数多くの方法が提案されたが、実用的には非めっき面に水ガラスを主成分とするめっき阻止剤を塗布するマスキング法や両面をめっきした後、片面の亜鉛を機械的に研削除去する方法で生産が開始された。その後、種々の改良がなされ、現在では電磁ポンプ法、ロールコーティング法および改良型のマスキング法が主流となつている。電磁ポンプ法は、非酸化性雰囲気チャンパー内でめっき浴の一部を電磁力により移動、隆起させることによつて水平なストリップの下面に溶融亜鉛を付着させ、余剰に付着した亜鉛をチャンパー内でガスワイプする方法である。この方法は、めっき浴を隆起させる

ためのポンプがポット内のめつき浴と非接触であるため、保守が比較的簡単に行えるという特徴がある反面、ポンプ部材が溶融亜鉛により浸食されるという問題がある。これに対してロールコーティング法は、非酸化性雰囲気チャンバー内でめつき浴中に一部浸漬したコーティングロールを回転させることによつて、ストリップ片面に溶融亜鉛を供給、付着させ、チャンバー外で余剰の亜鉛をガスワイプする方法である。この方法によるとストリップ幅方向での亜鉛付着量の均一性が良好となり、また、非めつき面への亜鉛の回り込みも防止することができる。

自動車用材料などには成形加工性が良好であることが要求される。そのため、めつきライン内での焼鈍においては、セルフフィングと呼ばれる鋼中固溶炭素の析出処理が行われる。しかしながら、その温度はめつき浴の温度との関係から $400^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 以下にすることはできず、また、炉内での保持時間にも制約があることから、必ずしも高度の加工性を有するめつき鋼板を製造することはできなかつた。そのため、従来はめつき後、バッチ焼鈍による過時効処理が施されていたが、最近では微量の Nb や Ti などの炭化物形成元素を添加した極低炭素鋼が用いられることも多くなつた。また、完全な非時効鋼板は得られないがめつきライン後半に過時効帯を設けたラインもある。

オイルショック以降、省エネルギーの面から自動車用部材や構造用材料の軽量化が叫ばれるようになり、その要求に応ずるための様々な高強度鋼板が開発された。しかし、これらの鋼板を母材として溶融亜鉛めつきを行う場合には、鋼板の強化元素である Si, Mn などの易酸化性元素が焼鈍時に鋼板表層に酸化物として濃化し、亜鉛浴との反応を阻害するという問題がある。そこで、めつき操業においては、鋼中元素の表層濃化によるめつき性の低下を防止するために、無酸化炉バーナーの燃焼条件の変更が行われることがある。すなわち、無酸化炉内の雰囲気を酸化性にするによつてストリップ表面に適度な厚さの鉄酸化膜を形成させた後、還元焼鈍を行うと、鋼中元素の表層濃化を遅らせることができ、めつき性も低下しない。これらの現象については、亜鉛ぬれ性の測定および各種の表面分析機器を用いて鋼板要因およびめつき条件の両面からの研究が行われ、理論的な解明がなされた。

めつき作業面では、めつき浴のトップドロスの処理方法が長い間の懸案事項であつたが、ドロスを塩化亜鉛と反応させることによりドロス中に多量に含まれている亜鉛を効率的に回収し、再利用する方法が実用化され、一応の解決が計られた。この作業には、ロボットが導入さ

れている例もあり、亜鉛原単位の低減とともに、省力化にも貢献している。トップドロスの発生を防止する方法としては、ガスワイピングノズル周辺を非酸化性ガスでシールすることによつてスプラッシュ亜鉛の酸化を防ぐ方法が開発され、実用化されている。

スパングルのミニマイズ化は、従来からりん酸二水素アンモニウム水溶液の吹き付けにより行われてきたが、最近では亜鉛微粉末を吹き付ける方法が導入されているラインもある。

めつき鋼板の形状や後処理に関しても華やかではないが着実な改良が行われてきた。カラー用原板や家電製品への用途に適応するために、めつきライン内へテンションレベラーやスキンプラスが設置されるようになり、それに伴つて形状や、外観も向上してきた。亜鉛めつき鋼板の後処理としては従来から反応型クロメート処理が行われているが、品質の安定化を計るために塗付型クロメート処理に移行する動きも見られる。また、用途によつては、クロム酸を含有する有機物で処理することにより、耐白さび性を向上させたものも製品化されている。これら後処理技術の向上は、過去 10 余年間に実用化された SIMS, AES, ESCA などの表面分析機器の活用によるめつき層表面の構造解析や、それに及ぼすめつき浴中微量元素の影響などの研究成果に負うところが大きい。

溶融亜鉛めつき鋼板の用途の一部は、今後、めつき母材の多様化とともに、より高性能な亜鉛-アルミ系合金めつき鋼板あるいは電気めつき鋼板によつて代替されることが予想されるが、需要家の多様な要求に対応するために確立されたこれらの技術は、各種の溶融めつきにほぼ共通のものであり、今後いつそう発展するものと思われる。

(b) 亜鉛系合金、溶融めつき

(i) 亜鉛-アルミ系合金めつき

最も著名なのは、米国のベスレーム社で 1960 年代なかばに開発され、この 10 年間に大いに使用が拡大された Zn-55%Al-1.6%Si 系合金めつき鋼板である。この合金めつき鋼板の商品化と相前後して、世界中のいくつかの鉄鋼会社において、Zn-5%Al 系組成を主成分とする合金めつき鋼板の開発、実用化が推進された。これらの中では、Zn-4.8%Al-0.1%Mg 系合金めつき鋼板が国内でまず開発、実用化され、ついで Zn-5%Al-0.01% ミッシュメタル系合金めつき鋼板がヨーロッパで開発、実用化されるにいたつた。これらの合金めつき鋼板は、前記の多量の Al を含有する鋼板と比較して、既存の溶融亜鉛めつき設備に多額の投資を行わずに、通常の Zn めつき層よりすぐれた耐食性を与える方法を指向したものである。

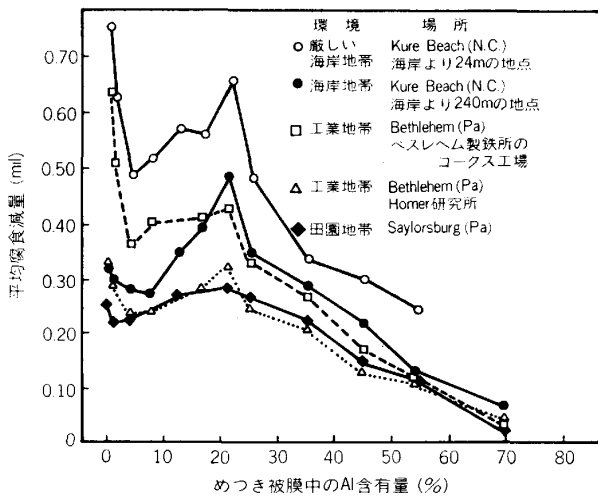


図 4-6-7 米国の各種雰囲気における5年間曝露後の Al 含有量と腐食減量の関係
(D. J. BLICKWEDE: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 821)

Zn-55%Al 系では Al 含有量に対して、約 1.5~3% の Si が添加される。これは、Al 含有量が高くなると、鋼板表面とめつき層界面に生成される合金層が発達し、めつき層の加工性が悪くなるので、この合金層生成反応を抑制するためである。一方、Zn-5%Al 系では、それぞれ少量の Mg あるいはミッシュメタルが添加される。Mg は粒界腐食によるめつき密着性の劣化防止、めつき層の耐食性向上およびめつき外観の平滑性向上を目的として、約 0.1% 添加される。また、ミッシュメタルについては、La および Ce を主体にしたものが 0.01% 程度添加されるが、これは Zn-5%Al 系合金めつきの問題点の一つであるベアースポット（小さなめつき）を減少させるのに有効であると報告されている。

Zn-Al 系合金めつき鋼板の耐食性に関する代表特性の一例として、屋外曝露試験による Al 含有量のめつき鋼板の腐食減量におよぼす効果を図 4-6-7 に示す。また、めつき鋼板に対しては、めつき層の耐食性のほかに、めつき層の疵付部あるいは鋼板端面に対するガルバニック作用による保護防食も重要な機能である。Zn-55%Al 系合金めつき鋼板は、この保護効果が Zn めつき鋼板とほぼ同等の効果が得られる Al 含有量の組成が選定されたとされている。一方、Zn-5%Al 系合金めつき鋼板は、図 4-6-8 に示すように、このような腐食形態に対して、Zn めつき鋼板より、極めてすぐれた耐食性能が得られている。

これらの Zn-Al 系合金めつき鋼板に対する耐食性向上メカニズムについての基礎的な検討がなされ、Al あるいは Mg の作用によつて腐食初期に電導度が小さい Zn(OH)₂ を主体とする腐食生成物から成る被膜が生成し、Zn 表面での酸素還元反応が抑制されることが解明

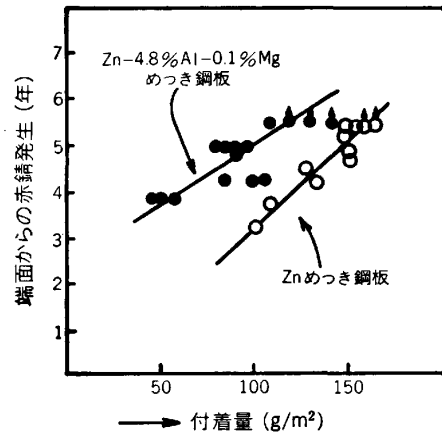


図 4-6-8 国内臨海工業地帯における曝露試験によるめつき層付着量と端面赤錆の関係（北九州市）
(田野ら：金属表面技術, 33 (1982) 10, p. 17)

された。また、その他の亜鉛系合金溶融めつき法として、Zn-Sn-Al 系合金めつき法が、鋼線に対する高耐食性合金めつき法として実用化されていると報告されている。

(ii) 合金化処理溶融亜鉛めつき鋼板

この 10 年間に於いて、合金化処理溶融亜鉛めつき鋼板（以下、合金化処理鋼板と呼ぶ）は、すぐれた塗装性能、溶接性により、自動車、家庭電器、建材などの分野に対する塗装下地防錆鋼板として、極めて広範囲に使用されるようになった。特に、片面 Zn めつき製造法の確立によつて、自動車用の防錆鋼板として、片面合金化処理鋼板の使用拡大は著しいものがあつた。

このような背景のもとに、合金化処理鋼板に関する技術分野においては、より高度な要求特性を満足するために、製造条件の被膜特性におよぼす影響あるいは性能パフォーマンスに対する適性な被膜特性の把握など、基本的な検討を中心とした研究開発が進められた。すなわち、各種めつき原板に対して、Zn めつき浴の Al 濃度と合金化温度に対する合金化速度および合金化被膜組成の関係などが明確化された。これにより、めつき原板の種類、めつき浴組成に対応して、合金化炉の加熱温度、通板速度の設定条件が明確化され、より安定した品質特性、特に合金化処理鋼板の基本特性であるめつき層の加工性（パウダリング性）を確保するためのきめ細かな製造条件が確立されるにいたつた。またこの間自動車の防錆鋼板として、その軽量化に対応するため、合金化処理・高強度鋼板の開発も進められた。その結果、原板の強度向上元素の合金化速度、被膜特性に対する影響などがかなり明らかにされるとともに、その製造条件が確立され、Nb-P 系あるいは Ti-Mn-P-Si 系などの鋼板を用いた引張強さ 35 kgf/mm²、45 kgf/mm² クラスの合

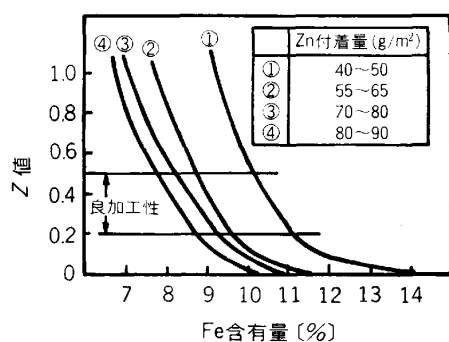


図 4.6.9 めつき層 Fe 含有量，加工性と Z 値の関係
(広瀬ら：日新製鋼技報，36 (1977) 7, p. 39)

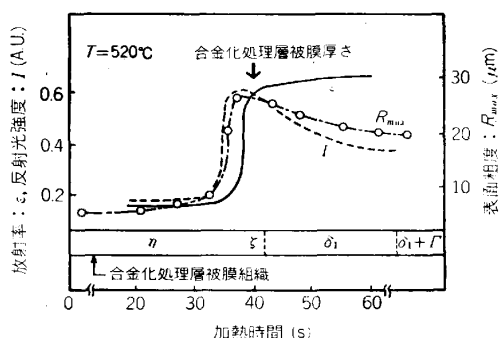


図 4.6.10 合金化過程における放射率変化，反射光強度，表面粗度の変化
(徳永ら：鉄と鋼，69 (1983), S 342)

合金化処理・高強度鋼板が実用化されるにいたつた。

一方，性能特性に大きな影響をおよぼす合金化程度あるいは合金化被膜組成を製造ラインで測定するための計測技術の実用化が大いに進められた。これらの方法としては，合金化処理鋼板の合金層を構成する ξ 相， δ_1 相の X線回析強度 $I(\xi)$ ， $I(\delta_1)$ を測定し， $Z = I(\xi) / I(\delta_1)$ を指標とする方法，あるいは合金化過程におけるめつき面の放射率変化，反射光強度変化を測定する判別方法などが提唱されている。図 4.6.9 に，上記の方法により測定された Z 値とめつき層中の Fe 含有量，めつき層の加工性の関係を，また図 4.6.10 に，合金化の状況と放射率変化，反射光強度の関係をそれぞれ示す。

さらに，この合金化処理鋼板の塗装性能に影響する被膜特性の要因についての解明が行われつつあり，合金化めつき層中の Fe 濃度，表面プロファイルの影響などが明らかにされつつある。

この合金化処理鋼板のすぐれた塗装下地防錆鋼板としての性能を活用した新しい使い方として差厚溶融 Zn めつき後に薄めつき側に合金化処理を施した，片面合金化処理めつき層，片面溶融 Zn めつき層からなる製品が自動車用防錆鋼板として注目された。この鋼板は，自動車車体外面を合金化処理層の塗装防錆能の活用を，また車体内面からの腐食を溶融 Zn めつき層で防食するこ

とを目的としたものである。このめつき鋼板の製造方法，溶接技術なども確立され，米国では使用拡大されつつあり，国内でも多く生産されている。

以上のように，亜鉛系合金溶融めつき鋼板は，ユーザーにおける省力合理化（メンテナンスフリー）あるいは耐久消費材に対する高品位，長寿命化指向とあいまって，今後ともますますその拡大が進むものと思われる。

(c) その他の溶融めつき

わが国での溶融アルミめつき鋼板の生産量は，この 10 年間で 4~5 倍の伸びを示し，需要の増加に伴ってめつきラインの能力増強と省エネルギー設備の付設が行われてきた。通常，溶融アルミめつき鋼板は，その加工性を考慮して合金層の成長を抑制する Si を 5~10% 添加したアルミ浴でめつきされる。しかし，めつき浴の温度が 680°C 前後と高く，かつ鋼板と溶融 Al との反応が速いので，溶融亜鉛めつき鋼板に比べて合金層が厚く成長するのは否めない。したがって，厳しい加工を受けるとアルミめつき層が加工割れあるいは加工はく離を起こしやすいので，めつき浴へ浸漬する時の鋼板の温度を下げたり，めつき後の鋼板を強制冷却するなどの合金層薄層化のための製造技術が確立されてきている。さらに，めつき後の冷却速度を大きくすることによつて，鋼中の C を過飽和に固溶させることができるので，インライン過時効処理の試みもなされている。

溶融アルミめつき鋼板は自動車の排ガス関連装置を中心に燃焼機器，家庭用器物などに使用されているが，近年，その品質改善および用途開発が進んでいる。特に耐熱用途には，加熱時に鋼素地と合金層の境界に生成されるポイドの少ない健全な Al-Fe 系合金層を形成させる目的で，Ti を鋼中に添加した溶融アルミめつき鋼板が開発され，その限界使用温度は大幅に向上している。また，母材自身の耐酸化性をも向上させて，ステンレス鋼板の代替にするという観点から，めつき母材に Cr, Al, Si, Nb などの元素を Ti と複合添加した溶融アルミめつき鋼板が商品化されている。また，めつき後，冷間圧延によつてめつき層表面をブライト肌にし，熱反射率を高めたものも実用化されている。その他，耐食，耐候用途にはめつき付着量が両面 200 g/m² 以上の溶融アルミめつき鋼板が，また一部のマフラー用途には耐熱塗装をしたものも採用されている。今後，溶融アルミめつき鋼板の特性の新たな利用，たとえば Fe-Al 合金層の太陽熱吸収特性の利用，あるいは品質の改善，特にめつき層中に Fe を含まないアルミめつき技術の開発によつて，その用途は拡大し，現在，ステンレス鋼板あるいはアルミ板が使用されている分野にも進出していくと考えられる。

ターンめつき鋼板は主に自動車のガソリンタンクに使用されており、年々その生産量は増加している。ターンめつき鋼板の特長は、被覆層の耐食性が非常に良好なことであるが、被覆層にピンホールや不めつきがあると、その部分の母材が電位差効果によつて著しく侵食されるという問題があつた。これについて、従来は種々の封孔処理が行われてきたが、最近めつき前に Ni をプレめつきする方法が採用されている。プレめつきした Ni は溶融 Pb-Sn とのぬれ性を向上させ、均一で緻密な Ni-Sn 合金層を形成する。また、この方法ではめつき浴の Sn 含有率を 8% 程度まで下げることができ、コストダウンの効果もある。ターンめつき鋼板には、アルコール系燃料中での耐食性のいつそりの向上および今までの容器用途以外の新たな用途の開発が望まれている。

(3) 有機被覆鋼板

(a) 塗覆装鋼板

塗覆装鋼板には、製造方法、塗膜の種類、用途分野、JIS 規格などが複雑に入りこんだ多種の製品がある。鉄鋼便覧第 VI 巻にはその分類方法の一例が示されている。塗覆装鋼板は広義には冷延鋼板、溶融亜鉛めつき鋼板、電気亜鉛めつき鋼板などを塗覆装材により着色し、建材、家電、器物用に用いる用途と、溶接可能塗装鋼板として自動車車体の防錆向上に用いる用途との 2 種類に分類される。図 4.6.11 及び表 4.6.4 に、この 10 年間の塗覆装鋼板の生産量を示す。

着色亜鉛鉄板 (JIS G 3312) は亜鉛鉄板 (JIS G 3302) に前処理ののち 2 コート 2 ベークで塗装・焼き付けしたものが一般的であるが、1 コートのもの、3 コートのものもある。

生産量は図 4.6.11 によれば昭和 49 年を頂点に次第

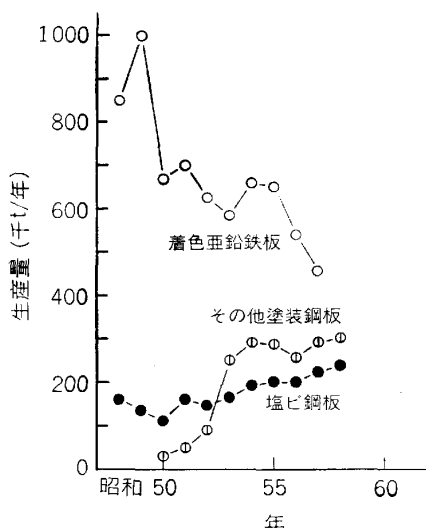


図 4.6.11 塗覆装鋼板の生産量
(亜鉛鉄板会、塩ビ鋼板会資料より製作)

に減少しているように見えるが、これは塗装メーカーから着色亜鉛鉄板として外販された製品の実績であり、メーカー内で次工程にまわされ加工された製品を加えると、48 年、49 年をのぞくと総量 90 万 t/年前後で安定した生産量になつている。

着色亜鉛鉄板は原板の機械的性質をほぼ受け継いでいるが、加工性は塗膜の性質によつて決まる。当初はアミノアルキッド系塗料が使用されたが、熱硬化型アクリル樹脂およびポリエステル樹脂がよりすぐれた加工性、耐食性、耐候性を評価されて普及し、屋根・壁材などの建材用のほか、器物を対象とした加工用にも実用化されている。

着色亜鉛鉄板の近年の成長品種は、Z27 程度の亜鉛付着を有する原板にりん酸亜鉛被膜を施し、その上に下塗エポキシプライマー、上塗ふつ化ビニリデン系塗料を合計 25~30 μm 塗装した材料で、C-F 間の強い結合力によるすぐれた耐久性を利用して 20 年間保証を実現した。特に屋根用着色亜鉛鉄板は昭和 54 年、板厚 0.35 mm 以上、亜鉛最小付着量 250 g/m²、塩水噴霧保証 500 h (表面)、150 h (裏面) を内容とする新 JIS が採用された。

塩ビ鋼板 (JISK 6744) は、溶融亜鉛めつき鋼板、電気亜鉛めつき鋼板、冷延鋼板に化成処理ののち、エンボス加工した約 200 μm の膜厚を有するポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂フィルムを接着剤により接着したり (ラミネート方式)、塩化ビニルプラスチゾル塗料をロールコーター法やカーテンフローコーター法によつて塗布 (約 200 μm) し、焼き付け後エンボス加工して製造される。ラミネート法で用いるビニル膜は硬質または半硬質で、貼り付ける前のフィルムには容易に印刷でき、木目その他の模様を印刷した塩ビ鋼板の多くはこの方法による。ラミネート方式による塩ビ鋼板は、家電、船舶、車両、雑貨、建築の内装に多く用いられる。一方、プラスチゾル塗装法による製品は単色のみであるが、ビニル塗膜は軟質で非常に加工性がよく、耐食性、耐候性にもすぐれる。また膜厚が厚いので各種意匠性のあるエンボス加工が可能で、主として屋根、側壁など外装建材として使用される。

特殊な製造方法としてロールコーター法とラミネート法を組み合わせ製造されている製品もある。

生産量は図 4.6.11 に示したように着実に増加しており、用途は建材外装用 40% 弱、建材内装用 20% 強、家電用 25% で、これらで全体の 85% に達する。

プレコート鋼板は近年冷蔵庫や洗濯機など家電機器に代表される高度の加工性と表面特性を要求される用途に用いられる塗装鋼板で、前述の着色亜鉛鉄板や塩ビ鋼板

と区別し、図 4.6.11 ではその他塗装鋼板に含まれる。

プレコート鋼板は昭和 53 年に NCCA (National Coil Coaters Association) が GE 社の冷蔵庫に工業デザイン賞をおくつたことから世界の注目をあび、それ以後、日本および欧米で家電製品のプレコート化が進みつつある。

冷延鋼板から各種めつき鋼板にいたる原板に化成処理ののちプライマー塗装 (5 μm)、上塗塗装 (20 μm) を行う 2 コート 2 ベーク方式が通常採用される。模様印刷をする場合には、さらにこの上に 1 色ないしは数色の印刷を行い、その上にクリアー塗装をする。使用する塗料は、加工性、硬さ、耐汚染性の観点からポリエステル系、中でも高分子ポリエステル系やウレタン変性ポリエステル系のものが多く、このほかにアクリルや塩ビ系のものも使われている。塗装以外にフィルムを貼り合わせたプレコート鋼板もあり、塩ビ、ふつ素樹脂やポリプロピレンフィルムを使つたものが実用化されている。

プレコート塗膜はポストコート塗膜のようにスプレーガン肌 (細かい凹凸) がみられず、表面が平滑で非常に均一な仕上がりになる。そのかわり、ごみの付着、膨れ、わきなどの小さい欠陥も目立ちやすく、外観歩留低下をきたす傾向にあり、原板表面粗度から焼き付け雰囲気のごみ対策にいたる厳しい管理が要求されている。

プレコート鋼板の採用は、コスト面、省力化および公害・環境衛生の点から今後の必然の方向であるが、現状ではその進展が十分速いとはいえない。要求性能を満足する製品をつくりだすための製品技術と、それをうまく使用するための加工技術との両面からの向上によつて今後その進展が加速されるものと思われる。

溶接可能塗装鋼板は自動車車体防錆鋼板として開発され、冷延鋼板をベースとし、その上に亜鉛粒子を配合したクロム酸層と特殊なエポキシ樹脂ベースのジンクリッ

チプライマーを塗布・焼き付けした層との 2 層 (合計 15 μm) からなる、ジンクロメタルによつて代表される亜鉛末含有塗装鋼板である。全世界的にひろがる車体防錆性向上のニーズに応じてその使用量は近年著しく増加し、表 4.6.4 に示すように北米では昭和 51 年から、日本でも 56 年から大量に使用されている。

この亜鉛末含有塗装鋼板は、裸状態での耐食性はすぐれているが、ジンクリッチ塗装鋼板で塗膜厚も厚いためにプレス加工時に塗膜が剥離しやすく、溶接性も他の表面処理鋼板より劣り、また犠牲防食性も弱いために種々の改善が試みられ、電気亜鉛めつき鋼板あるいは電気合金めつき鋼板を原板とし、その上に特殊クロメート層と薄いジンクリッチプライマー (あるいは薄い有機・無機複合被膜) を塗装した溶接可能塗装鋼板が最近開発された。今後塗装系の自動車用防錆鋼板の主流と期待されている。

(b) 潤滑鋼板

自動車業界ではプレス工程の連続化、自動化の動きにともない、より成型性のよい、あるいは型かじりのない薄鋼板が求められ、また作業環境・脱脂工程への配慮から、強度の絞り加工においてもプレス油を極力使わないことを望むむきもある。さらには脱脂・塗油工程を省略するようなプレス部品の使用方法も志向された。このような情勢の中でワックスタイプやアクリル樹脂タイプの潤滑剤をあらかじめ冷延鋼板の両面または片面に塗布した潤滑鋼板が製造され、使用されている。

(c) サンドイッチ鋼板

鋼板と鋼板の間に樹脂をはさみこんだ 2 種類の複合材料が使用されはじめた。

一つは粘弾性に富んだ熱可塑性樹脂をはさみこんだ制振鋼板で、スポット溶接を可能にするための工夫がなされており、とりわけ自動車騒音を減少させる目的でオイルパン、エンジンカバー、エアークリーナーカバー等のエンジン関係に主として使用されはじめた。自動車の騒音対策以外でも機械などの騒音・振動防止は用途が広く将来性の大きい材料である。

もう一つはラミネート鋼板とよばれる軽量化材料で、省エネルギーの観点から自動車の軽量化に役立つ将来性のある材料である。特に曲げ剛性を損なうことなく軽量化が計れる点が評価され、トランクリッドインナーに使用されはじめ、ルーフ、トランクリッドアウター、フロントフェンダー等車体関係への使用が検討されている。

(d) 耐指紋性鋼板

コスト低減のためユーザーの間では塗装の省略あるいは塗装前処理工程の省略などが進められ、裸耐食性、塗装性のすぐれた材料が求められた。このため、従来

表 4.6.4 ジンクロメタル生産量推移 (単位 t)
(日本ダクロシャムロック社 資料より作製)

	日 本	北 米
昭和 48 年		90 000
49		170 000
50	693	213 000
51	3 414	707 053
52	26 005	1 036 528
53	29 468	1 215 783
54	35 805	1 036 640
55	37 562	737 960
56	104 205	835 538
57	248 926	848 214
58	323 893	1 129 000

のクロメート処理鋼板に比べてすぐれた耐食性能を有しさらにりん酸塩処理材と同等の塗装性能を有する高耐食性鋼板が開発され使用されはじめた。これらは主に電気亜鉛めつきの上にクロメート被膜の第一層、1~2 μm の薄い有機被膜（あるいは有機複合シリケート被膜）の第二層を施したもので、裸耐食性、塗装性がすぐれているほかスポット溶接が可能で、指紋や油污れが目立たず取扱いが容易との長所があり、未塗装や塗装して使われる家電用を主として使用が広まっている。

4.6.3 鋼材の表面処理技術

(1) 有機塗覆装技術

鋼材、主として鋼管、建材、条鋼材料の防食被覆は、使用環境の多様化、苛酷化、省エネルギーの浸透とあいまつて、最近 10 年間に極めて大きな変革をとげてきた。

特に防食材料の多様化は、目ざましいものがあり、従来からのアスファルト、コールタールのような瀝青系材料から、昭和 30~40 年代にかけて花開いた合成樹脂材料の利用へと、その変革は著しく、種々の鋼材の防食材料として、合成樹脂が積極的にとり入れられてきた。

鋼管についていえば、第一次、第二次の石油危機を通じて世界的エネルギー需要の高まりとともに、その防食被覆についても高性能長寿命型の新しいシステムが指向され、国内市場では塗覆装鋼管が全配管用鋼管の 25% 強（矢野経済研究所調査、昭和 56 年版）に達している。

本節では、昭和 40 年代後半以降、新しく開発、製品化された鋼管の内外面防食被覆を中心に、その他構造部材としての建材、条鋼の塗覆装技術について概説する。

(a) 鋼管の塗覆装

鋼管の塗覆装については、外面と内面の二つに大別され、表 4.6.5 にこの 10 年間に製品化並びに規格化された被覆をまとめておく。

(i) 外面被覆

ポリエチレン押出被覆は、ブラスト除錆された鋼面に、

表 4.6.5 最近の塗覆装鋼管

	塗 覆 装 鋼 管	規 格	主 用 途
外 面 被 覆	ポリエチレン押出被覆鋼管	JISG-3469	一般埋設(ガス、水、他)
	ポリエチレン粉体被覆鋼管	DIN30670	一般埋設(ガス、水、他)
	エポキシ粉体被覆鋼管	DIN30671	一般埋設(ガス、水、他)
	硬質塩ビ被覆鋼管	—	一般配管(ガス、水、他)
内 面 被 覆	硬質塩ビ内張被覆鋼管	JWWA K116	水道、化学配管
	ポリエチレン粉体被覆鋼管	JWWA K132	水道
	エポキシ粉体被覆鋼管	JWWA K133	水道
	エポキシ塗装鋼管	—	天然ガス
	フェノールエポキシ塗装鋼管	—	石油、ガス掘削関連

使用条件、環境に応じてそれぞれ開発された特殊な接着剤を塗布、その上に低~中密度ポリエチレンを熱溶融押出被覆したもので、ポリエチレンの優れた耐電気絶縁性、耐水性を利用、最近では長期重防食被覆の主流として従来の瀝青系塗覆装を凌駕する勢いで伸びている。

日本国内のみならずソ連やサウジアラビア向け等、寒冷地から暑熱地域まで幅広い温度域に耐えるものとして大いに期待される。

ポリエチレン粉体は、予熱された鋼管に散布法により塗布、熱融着により一体被覆を形成させるシステムであるが、処理時間が長く生産性に難点を有することから、現状では押出被覆の適用しにくい曲がり管等の被覆に重用されている。

エポキシ粉体被覆は、同じくブラスト処理された鋼管を予熱(220~240°C)し、次いでエポキシ粉体塗料を静電粉体方式により塗布、熱硬化させたもので良好な耐食性を有し、生産性、経済性にも優れている。本被覆は、前記のポリエチレン押出被覆と並び今後の需要の増加が大いに期待される。

(ii) 内面被覆

内面被覆は、管内を流れる流送物による腐食から管を防食するのみならず、流送物の輸送効率の改善、あるいは鋼管の摩耗を軽減させるなど内面塗装に課せられた使命は多岐にわたっている。

内面被覆として大きな市場を占めている水道用鋼管については、従来の亜鉛めつき鋼管にかわつて、硬質塩ビ内張鋼管並びにポリエチレン粉体ライニング鋼管が、その地歩を固めてきている。

硬質塩ビ内張鋼管は、縮径法、あるいは熱膨張法等により、硬質塩ビ管を鋼管内面に接着剤を介してライニングする方法で、水道管用あるいはビル内配管用を主力に着実に実績(昭和 56 年度 12 万 t)を積み上げてきている。

一方ポリエチレン粉体ライニング鋼管も昭和 50 年代に入つて生産体制も軌道に乗り、日本水道協会規格も制定され、水道用として幅広い需要が形成されてきている(昭和 56 年度約 14 千 t)。

ポリエチレン粉体ライニングの製法は、原則的には、前処理を施された鋼管を予熱、内面にポリエチレン粉体樹脂を導入し、管内壁面に融着被覆させる方法で、極めて均一美しい被覆が得られるのが特徴であり、ポリエチレン樹脂の飲料水に対する安定性も高く評価されている。

水道用エポキシ粉体被覆も最近開発されてきており、内外面同時被覆の新システムが完成、昭和 58 年、水道協会規格に認定されている。

さらに各種継手，曲がり管への内面防食方式も種々検討されており，塩ビ系，エポキシ系等の被覆が製品化されている。

(iii) ラインパイプ用内面被覆

天然ガス輸送用ラインパイプの内面被覆には，防錆のみならず，輸送効率の向上も課せられた使命である。

パイプラインの内面を平滑に塗装しておくことにより，裸管に比して 10% 以上の輸送効率の向上が可能との実績が種々報告されており，この目的のために，近年液状のピュアーエポキシ塗料が 40~70 μm の厚さで塗覆される。

またさらに腐食性ガス用への内面防食被覆の研究開発も行われているが，現在継手及び現地での補修方法，補修被膜に対する信頼性等，いまだ完成された製品にまで至っていない。

(iv) 油井管用内面被覆

油井管用の内面被覆としては，用途が大きく二つに区分される。一つはドリルパイプ用内面被覆で目的は管内防食並びに管内を流れる掘削用マッドによる摩耗から鋼管を守るという使命を担っている。

このためには，極めて硬度の高いフェノールエポキシ系焼付被膜が一般に採用されている。

一方チュービング用内面被覆の目的は，高温高压下での腐食性物質を含む油，ガスより鋼管を守るため，被覆材料としては，密着性，耐薬品性に優れた，エポキシ樹脂とフェノールエポキシ樹脂との複層焼付被覆で製品化されている。

(v) その他の内面被覆

その他の内面被覆としては，スラリー輸送用としてウレタンエラストマー系被覆が検討されている。

本被覆は他の合成樹脂に比し極めて耐摩耗性が優れていることが確認されており，将来この分野での適用が期待されている。

以上鋼管用内外面防食被覆について概説したが今後の動向としては，外面用として，耐高温特性に優れたポリプロピレン樹脂の適用，あるいは生産性，可撓性に特長を有するポリウレタン被覆の開発等が新しい動きとして期待されよう。

またさらに新しい指向としては，樹脂，塗料の硬化に対する新エネルギーの導入である。例えば紫外線エネルギーのような活性エネルギーにより被膜を短時間硬化せしめて高速高能率被膜処理を達成させるという新しい技術的開発が，鋼管の外表面一時防錆処理の分野で始まっており，将来幅広い分野への適用が待たれる。

(b) 鋼管杭，矢板の塗覆装

鋼管杭，矢板等の鉄鋼建材製品も近年海洋環境で使用

に供する場合が多くなり海洋干満滞，飛沫滞での腐食は大きな問題としてクローズアップされてきている。

それらの対策としては，杭，矢板の肉厚をあげるとか亜鉛めつき等の金属被覆が考えられてきたが，最近ではやはり防食性のよい有機樹脂による防食法が開発されてきている。

これらには従来鋼管用で培われた被覆技術が応用されている場合が多く，ポリエチレン系，ウレタン系，エポキシ系等の被覆が適用され始めている。

(c) 条鋼（異形鉄筋）の防食

コンクリート構造物への海砂の使用，海塩粒子のコンクリート中への浸透による鉄筋の腐食が社会問題化してきており，鉄筋の腐食対策に関する研究も大いに活発化してきている。

コンクリート中の鉄筋の防食としては，①電気防食法②鋼中成分の調整による腐食軽減策，③亜鉛めつき，④有機樹脂被覆等々が考えられるが，海洋に面した苛酷な環境下では，高可撓性エポキシ樹脂による有機樹脂被覆が実用化段階にある。米国ではすでに ASTM A775 に規格化されているが日本でも近い将来規格化の運びとなる。

以上，鋼管，鋼構造用建材（鋼管杭，矢板）条鋼等の最近 10 年間の塗覆装について概括したが，今後の技術的課題，展望としては，塗覆装本来の防食機能のみならず，さらに耐高温性，耐寒性，断熱，耐摩耗性等ますます多様化するニーズにいかに対処するか，また製法については，従前の熔融固化，あるいは熱硬化による手段から，紫外線，電子線のような活性エネルギー線による新しい硬化システムへの転換も計られよう。

(2) 金属めつき技術

薄板以外の鋼材の金属被覆でも熔融 Zn めつきの比重はまだ高い。Zn めつき槽は近年セラミック槽が普及しつつあるが鋼製の比率もまだ高い。槽用の鋼材として，従来の知見では純 Fe 系に近い低 C 鋼が最適とされていたが，鋼中の C と P の交互作用が明らかにされ，極低 P の中 C 鋼が炭素鋼系の鋼材としては，熔融 Zn に対する耐食性に富んだ，槽用材として好適な材料であることが明らかにされた。

熔融めつき槽の設計施工にも関係するが，近年の被めつき鋼材の大型化，高強度化に伴って熔融 Zn 脆性の問題がクローズアップされてきた。この現象は，はんだ脆性と同様の熔融金属脆性の一種であり，熔融 Zn 中で同温度の通常環境における水準と比較して強度，延性等の著しい低下を生じるため，めつき材やめつき槽の破損を生じることがある。最近評価試験法の開発が進められ，冶金的要因等も分析されつつある。S を除く多くの鋼中

元素, 特に C, Mn, Cr, B は鋼の割れ感受性を高める傾向があるとされており, Vが割れ感受性を大きくせず強度確保のできる元素とされている. また鋼の硬度の影響もあるため, 溶接部では熱影響部の冷却速度制御も必要と言われている.

高強度化への指向は, 線材関係でも同様であり特に電力輸送用鋼芯線強化アルミ導電線 (略称 ACSR) の芯線用に高疲労強度高強度溶融 Zn めつき線の開発が進められた. Fe-Zn 合金層と疲労強度の関係から最適のめつき条件が検討され, 180 kgf/mm² (2.3~3.7 mmφ) の溶融 Zn めつき線が得られている. 線材の溶融めつきの生産性向上は従来から「絞り」と呼ばれる付着量制御と表面調整を兼ねた最終工程の問題により押さえられてきたが, 近年改良検討が進んでいる. 最も注目に値するのは, Al 被覆線分野で粉末冶金法や冷間圧接法に比肩する形で開発された High Speed Hot Dipping 方式による溶融 Al めつき技術と考えられる. この方式は, 単に「絞り」のみならず, プロセス全般を変革したものであるが, Si を添加せずに拡散層の抑制された厚めつき線が得られる.

金属被覆の観点からは, Al 及び Cr 等の拡散被覆法でも多くの成果がある. この方法は従来から鋼材に耐高温酸化性や耐摩耗性を付与することが主目的であったが, 最近ではγ系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性改善にも検討され成功している. また火力発電所における燃料及び燃焼条件の変化に伴って腐食環境が苛酷化しており, ボイラーチューブの高温腐食及び水蒸気対策のためにγ系ステンレス鋼管への Cr 拡散処理の適用の検討が進められている.

(3) 溶射・クラッド技術

鋼の表面処理として用いられる溶射の主な狙いは, 耐摩耗性, 耐熱性, 耐食性の向上であり, それぞれ古い歴史を持つ技術であるが, JIS などとして整備されたのは比較的新しく, Zn および Al の溶射規格が 1971 年に制定され, 鋼の肉盛溶射が 1974 年に制定されている.

いつぼう, 溶射装置, 溶射材料を中心とした最近の進歩は目覚ましく, 応用分野は今後ますます広がってくるものと思われる. 以下, 最近の進歩にスポットを当てて概説する.

これらの中で, 最も注目すべきものは, 高出力のプラズマ・ジェットが安定して使えるようになったことである. これにより, Zn, Al のような低融点金属材料だけでなく, Ni, Cr, Mo などの比較的融点の高い金属をはじめ, Ni 基, Co 基などの超合金や, さらにセラミックスなどの溶射も可能となり, 応用分野が大きく拡大

されることになった.

溶射技術についても新しい技術が開発されつつある. 一つは減圧溶射技術である. 従来, 溶射は大気中で行われるのが普通であり, 溶射皮膜は多数の気孔を含み, 耐食性, 耐熱性に問題があつた. プラズマ溶射を減圧下で行うと, プラズマ・ジェットのより高温化, 高速化が可能となり, 結合力の強い緻密な皮膜が期待できるとされている.

他の一つは, 多層皮膜またはこれを発展させた漸変皮膜溶射である. これは, セラミックスなどの皮膜を素材の上に直接溶射した場合, 両者の熱膨張係数に大きな差があれば熱応力によりはく離する恐れがあるため, このような場合に両者の中間の熱膨張係数を持つ中間層をアンダーコートとして溶射し, その上にセラミックスを溶射したり, あるいは両層の配合を連続的に変化するように溶射しようとする技術である. これらの技術は今後の発展が期待される.

つぎに最近の応用例について述べる. 鋼構造物としては, Al などを溶射した鋼板が開発され, 橋梁やタンク類に実用され防錆, 防食の効果が期待されている. また, 関門橋や本州四国連絡橋の橋脚などに Zn 溶射と塗装を組み合わせた重防食が行われ効果を上げている. 自動車部品用としてはピストンリングへの Mo などの溶射が行われているし, またピストンへのセラミックス溶射も研究されている. より高性能の耐熱性を追求した用途としては航空機用のタービンエンジンへの応用がある. ジェットエンジンの燃焼室への TBC (Thermal Barrier Coating) はその代表例であり, この場合ハステロイなどの超合金の上に Ni, Co, Cr, Al, Y などのアンダーコートを行い, 最外皮膜に ZrO₂ などのセラミックス溶射がされ, エンジンの高効率化に寄与している. これら先端的用途と並んで, 圧延ミルの鋼板搬送ロールの耐摩耗溶射も依然重要な位置を占めている.

クラッド技術の分野においても, この 10 年間に著しい進歩があつた. 製造法として, 従来の圧延圧着法と爆発圧着法に加えて, 肉盛圧延法, 鑄込圧延法, 拡散接合法, ブレージング圧延法, 爆着圧延法などが開発された. 肉盛圧延法は, 带状電極サブマージーク溶接あるいは带状電極エレクトロslag溶接によつてスラブ表面に合わせ材となる金属を肉盛後, 加熱, 圧延する方法であり, ステンレスクラッド鋼の製造に適用されている. 鑄込圧延法は, 2枚の合わせ材の向かい合う面に分離材を塗布し, 四周を溶接密封して鑄型内に吊し, 溶鋼を注入して凝固させたクラッドスラブを加熱, 圧延することによつてクラッド鋼を製造する方法である. 拡散接合法は, 固相・固相拡散を直接利用した製造技術であり, 高

真空あるいは不活性ガスの雰囲気のもとで加熱し、加圧保持してクラッド鋼を得るものである。また、ブレージング圧延法は、合わせ材と母材鋼の間に両者よりも低融点の金属を介在させ、低融点金属を高真空下で液相化して、液相・固相拡散によつて合わせ材と母材鋼間の接合を得た後に、加熱、圧延してクラッド鋼を製造する技術であり、銅合金クラッド鋼に適用されている。爆着圧延法は、爆発圧着させたスラブを圧延してクラッド鋼を製造するものである。これらのクラッド鋼の製造技術においては、拡散接合法を除いて、いずれも合わせ材と母材鋼とを前もつて接合させて圧延するという共通の特徴が認められる。

いつぼうでは、クラッド鋼に関する規格の整備も進められた。JIS としては、JIS G 3601 から JIS G 3604 に、ステンレスクラッド鋼、ニッケル及びニッケル合金クラッド鋼、チタンクラッド鋼、銅及び銅合金クラッド鋼が制定された。いずれの場合にも、剪断強度が ASTM より高目に規定されているのが特徴である。また、クラッド鋼の試験方法も JIS G 0601 として制定された。これらのほかに、日本高圧力技術協会において、薄板ステンレスクラッド鋼が HPIS-B-111 として制定されるとともに、ステンレスクラッド鋼と銅及び銅合金クラッド鋼について、施工の面から、これらクラッド鋼の加工基準と溶接施工法確認試験方法も HPIS-E-105, 106, 113, 114 として制定された。さらに、ステンレス協会でも SAS 851 と SAS 852 のステンレス鋼製の貯湯槽と受水槽の設計・施工・維持・管理指針の中でステンレスクラッド鋼について言及している。

クラッド鋼の用途も、最近、本州四国連絡橋の検査作業車レールにステンレスクラッド鋼が使用されるなど、拡大傾向にある。

(4) ほうろう技術

従来、ほうろう用冷延鋼板には、耐つまとび性の優れた脱炭リムド鋼板が用いられていたが、コストが高い、鋼板端部（リム層）につまとびが発生しやすいなどの欠点もある。そこで、コストの安い連続鋳造一連続焼鈍鋼板のほうろう特性の改善が試みられた。C 量を 60 ppm 以下にして、TiC 析出物を微細分散させると、焼成歪み量が小さく、耐つまとび性、深絞り性がともに優れた鋼板の製造が可能になっている。ただし、ほうろう密着性改善には一工夫が要るといわれる。B（および N）を添加しても Ti と同様に、従来のリムド鋼以上にほうろう性および深絞り性の優れた鋼板が得られており、BN が多い方が良くとされている。

ほうろう用熱延鋼板は、水素のトラップサイトとしてのポイドが少ないため、冷延鋼板にくらべて耐つまとび

性が劣っているもので、ほとんどが片面ほうろう用として使用されてきた。近年、耐つまとび性を冷延鋼板の場合と同じく、Ti や B 添加により改善した両面ほうろう用熱延鋼板が開発された。非常に微細な整合性のある TiC 析出物が有効な水素トラップサイトとされる。なお熱延条件により鋼板の強度レベルを変えることは可能である。

耐つまとび性と鋼中水素挙動との関係について、詳細な検討がされはじめており、今後の発展が期待される。

ほうろうの密着性と鋼中の微量元素および鋼板の前処理・ほうろう処理条件などとの関係についても研究が進展した。酸洗後の表面粗さを粗くし、Ni を微小な断片状に散在して鋼板表面に付着させると、ほうろう密着性は向上している。酸原単位の低減や酸洗液の寿命延長のためには、ショットブラスト処理の併用、鋼中への 0.02 ~ 0.03% 程度の Cu の添加が効果的である。微細な凹凸の形成など、表面性状の改善により限界酸洗量（良好なほうろう密着性を得るための必要最低限の酸洗減量）が低くても良いようになるためと説明されている。なおイオンプローブ質量分析（IMA）、蛍光 X 線分析、XMA による鋼板表面の元素濃度変化や Ni 付着状態調査も、詳細に行われている。

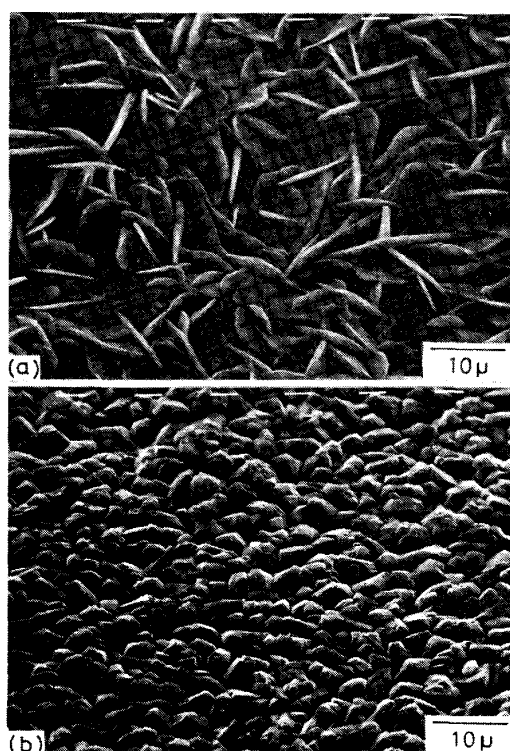
ほうろう層には無数の泡が存在し、その存在状態がほうろうの密着性に影響を及ぼしている。小さな泡を分散させたほうろうにすると密着性が向上することが明らかとなり、この観点から、フリット粒径を小さくする、硬質フリットを採用する、フリットへの添加物としての粘土の種類を適切にし、珪石添加量を多くするなどのほうろう処理条件に対する提言もなされている。

(5) 塗装技術

(a) 塗装前処理

社会ニーズとしての公害対策と省資源の問題が、過去 10 年間に化成処理技術の進歩に与えた影響は大きい。その第一として、多段水洗、クローズドシステム、自動管理等の工程の改善が果たされた。第二は自動車の防錆という世界的ニーズによつて、りん酸亜鉛皮膜技術が大きく進歩した。特に車体構造の袋部防錆に眼が向けられ、①化成皮膜の浸漬処理、②カチオン電着塗装の採用、③防錆鋼板の採用の順で対策がとられた。

カチオン電着塗装系の鉄鋼用下地処理としての要求性能は、耐水二次密着性と耐食性である。これらを満たすためには皮膜組成中の Fe を増加させ、皮膜の耐アルカリ性を向上させる方法がとられた。具体的には処理浴中の金属イオン量を正確にコントロールし、過剰反応を抑える方法で、従来のスプレー法より浸漬法の方が基本的に優れた皮膜を形成することができた。その結果日本の



(a) スプレー法 (b) 浸漬法
写真 4.6.1 各種処理法による、鉄鋼表面への
りん酸亜鉛化成皮膜の結晶外観

自動車ボディの前処理は約 60% までが浸漬法を採用するに至っている。写真 4.6.1 に処理法による結晶外観を示す。

亜鉛めつきを主体とする防錆鋼板にカチオン電着塗装系を適用する場合は、とくに耐水二次密着性が問題となった。それを解決するために、りん酸亜鉛皮膜の改良が行われた。亜鉛素地上に生成するりん酸亜鉛皮膜は Hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) のみであるが、結晶が細かく均一で、組成として Ni, Mn, Co 等の重金属を含むものが良好性能を示す。更に耐水二次密着性に関する研究が、防錆鋼板、化成皮膜、塗料の各方向からなされた。皮膜としては、均一性や組成が論じられ、併せて結晶構造の問題が検討された。また素材表面のりん酸亜鉛皮膜化成性が考慮されて、種々の改善がはかられた。

(b) 電着塗装

電着塗装は自動車の車体に代表される複雑な構造物の防錆塗装として開発され、発展してきた。道路に融雪塩を散布する地域で、車体は極めて厳しい腐食環境にさらされることになり、この防錆対策の一つとして、エポキシ樹脂から成るカチオン電着塗料が開発された。この塗料は米国の車体ラインに 1977 年初めて採用され、1978 年には米国・カナダのアニオン電着ラインはすべて転換された。我が国でも、1977 年後半に採用され、転換率は 85% (1983 年) に達している。このように、極めて

短期間に転換されたのは、上記車体防錆が緊急課題であったことと、その防錆性が優れていたことによる。

(i) カチオン電着塗料の高耐食性の理由

① ポリアミノ樹脂を使用しているため、塗膜は塩基性となり、鉄の防食に好都合である。ただし適正な樹脂合成技術がともなわないとこの特徴は発揮されない。

② ブロックイソシアネートを用い、ウレタン結合・ウレア結合で架橋せしめた新しい硬化方式を導入したこと、エポキシ樹脂を採用したことで、強靱な塗膜となり、耐化学薬品性と付着性に秀れている。

③ 電着塗装において、被塗物は陰極となるから、アニオン電着のような陽極酸化が起らない。

(ii) 高つきまわり性

塗面が良好で高つきまわり性の電着塗料の設計において、陰極で発生する水素ガスは陽極で発生する酸素ガスの 2 倍になるため、陰極に電着するカチオン型塗料の方が不利である。樹脂を水に分散・水溶化して塗料を製造する技術の進歩は、この不利を完全に克服し、従来塗料以上の高つきまわり性塗料を実現せしめた。

従来は 20~30 μm の膜厚でしか塗面の良好な電着はできなかつたものが、更に改良が進められた結果 30~40 μm の高膜厚でも可能となつてきた。車体裏面は、表面より電流が流れにくいため、表面より膜厚は小さくなることがさげられないが、高膜厚塗料でもつて車体裏面の塗膜厚を確保することができるようになり、車体防錆に寄与した。

(iii) 塗装方法・装置の改良

塗装直後の付着不良・クレーター現象 (ガスピン) の防止のためには、溶液組成の管理技術の進歩も大きい。すなわち隔膜法が採用されて高精度の pH 管理がなされた。また腐食を促進する塩素イオン等も常に除去されるので塗膜の防錆性向上に寄与した。通電直後の大電流により塗面の外観不良が起りやすいが、この防止のため電圧を除々に昇圧できる電源装置の導入も進められた。

(iv) 亜鉛めつき鋼への電着

車体構造上、化成処理液や電着塗料液の浸入しない個所が生じ、穴あき腐食の原因になりやすいことから、亜鉛めつき鋼が採用されるようになった。電着塗膜の塗装直後の付着力は、ブルオフ法の限界 150 kg/cm^2 を越える高水準にある。ところが湿潤環境下におくと、容易にはがれやすくなることがあり、この傾向はアニオン電着よりカチオン電着、また冷延鋼板より亜鉛めつき鋼板で著しい。この傾向を改善するため、めつき層を合金化・複層化した各種防錆鋼板の開発、化成処理の改良がなされ、カチオン電着塗料の急速な普及に大きく貢献した。