

6. 表面処理

6.1 10年間の歩み

6.1.1 概要

省エネルギー、省資源に端を発した表面処理技術への要求は、地球的規模の環境問題、さらには3K職場問題などの社会環境の変化を反映し、より長寿命化と機能性付与へと進展し、量的にも、技術的にも大きな進展を遂げた。残念ながら、平成3年をピークに量的には大きな後退を余儀なくされたが、この経済構造の変化は今後の技術の方向を考える絶好の機会であろう。

表面処理技術は薄板を初めとする鋼板への表面処理、形鋼・鋼管への塗覆装処理、さらには鋼構造物への重防食処理など、多岐にわたる。本稿では量的に大きな部分を占める薄板の表面処理について全体感および需要分野ごとの市場動向と商品技術、またこれらを支えてきた製造技術、さらには表面処理鋼材とフィールド防食技術、最後に基板技術について、この10年間の歩みを振り返ってみたい。

6.1.2 表面処理鋼板の生産と需要動向

表面処理鋼板の生産高の増加は、Fig. 6.1 に示すように、非常に大きく、ピークであった平成3年度には1,700万t近くに達し、全鋼材の20%を占めるに至った。図から明らかのように、この増加の大半が亜鉛系めっき鋼板の増加によるものである。鉄鋼統計委員会の資料では、品種が明らかではないが、後に述べるように、新しく開発された表面処理鋼板も多く含まれている。

Fig. 6.2 に平成4年度の国内受注量の用途分野別比率を示した。自動車向けが実に44%を占め、建設、容器、電気機械と続く。また、図中()には10年間の伸び率を併せて示したが、いずれの分野も大きく需要を伸ばしたことがわかる。中でも昭和59年度、容器を凌いで一位の座を占めた自動車は、360%の伸び率を示し、表面処理鋼板の増加に大きく寄与した。

これらの需要に応えるべく、数多くの新ライン建設や改造が活発に行われた。昭和57年から始まった新設電気亜鉛めっきライン(以下EGLと記す)は12ライン、昭和63年から溶融亜鉛めっきライン(CGL)が16ライン建設された。これらのラインは特に品質要求の厳しい自動車向けを意図したものが多く、幾多の新技术が導入されている。また、家電、建材などの要求に応えるべく、連続塗装ライン(CCL)も6ライン建設された。新しい方式の設備として亜鉛蒸着設備が建設されている。一方、容器材料の分野ではティンフリースチール(TFS)ライン2基に留まっているが、特筆すべきは2ピース缶向けの樹脂ラミネートラインが建設されたことであ

ろう。

表面処理鋼板の分野で、今一つ言及すべきは自動車メーカーの海外進出に伴う海外での供給体制の整備である。欧州では現地ミルへの技術協力、北米では現地ミルとの合弁による国内同等品種の生産である。これらは技術的にも困難を強いられたが、着々とその役割を果たしつつある。

6.1.3 自動車用表面処理鋼板

自動車に使用される表面処理鋼板には、亜鉛系めっきの車体用防錆鋼板、Pb-Snめっきを主とした燃料タンク用材およびAlめっき系の排気系用鋼板がある。

国内での車体用防錆鋼板の使用は、昭和50年代半ばに研削片面合金化溶融亜鉛めっき、Zn-Ni合金電気めっき、および特殊塗装鋼板でスタートしたものが、大きくは二つの系統に分かれて発展した。一つは塗装後の耐食性を重視したZn-Feめっきの系統である。外面錆性能向上のため、両面めっきになるとともに表面品位および加工性の良好な電気2層Zn-Fe合金めっきとなり、さらに耐孔あき性能向上の要求か

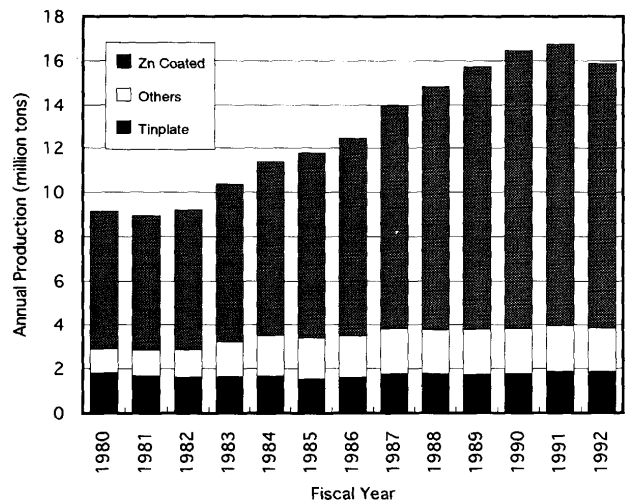


Fig. 6.1. Production of coated steel.

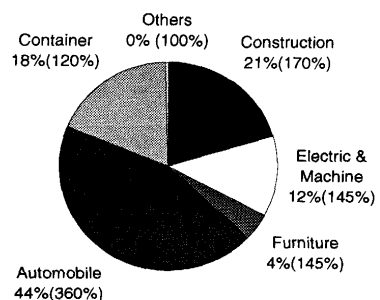


Fig. 6.2. Domestic consumption of coated steel by usage in 1992.

ら、より厚めっきの2層合金化溶融亜鉛めっきへと展開された。この系列では溶融から電気、再び溶融めっきへと変化している。もう一方の系統は、塗装前の耐食性を重視した鋼板で、耐食性の優れた Zn-Ni 合金電気めっき鋼板 (EZN) と塗装鋼板の長所を組み合わせた薄膜有機複合めっき鋼板へと発展した。現在の量産型は昭和 61 年に完成され、その後も着色化、耐もらい錆性向上などの改良が続けられている。両系列とも現在の防錆目標である 10-5-2 をクリアする鋼板であると言われている。

他方国外では、単純な溶融亜鉛めっき鋼板 (GI)、電気亜鉛めっき鋼板 (EG)、および合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) が主流であり、EZN、ジクロックス (Zn/Cr-CrO₂) などが一部で採用されている。国外においても日系トランスプラントは国内での使用品種を採用する傾向が強く、日本の鉄鋼業がそれぞれに対応してきたのは前述のとおりである。

以上は工業化された品種であるが、新製品の研究開発も活発に行われている。Zn-Cr 合金めっき、無機化合物分散 Zn 系めっき、Zn-Mg 真空蒸着めっきなどが発表されているが、まだ商品化されたシーズはない。

燃料タンク用表面処理鋼板としては、溶融 Pb-Sn 合金めっき鋼板 (溶融ターン) が我が国では主流であり工業製品としての大きな変化はなかったが、電気 Pb-Sn 合金めっき鋼板 (電気ターン) の開発、クリーン燃料対応の研究などは精力的に続けられてきた。排気系、特に低温部分であるマフラーには溶融 Al-Si 合金めっき鋼板 (溶融 Al めっき鋼板) が主に使用されてきたが、排ガス規制の強化により、主要部分は Cr 系のステンレス鋼板にとって変わられた。もちろん、遮熱材あるいはテールパイプなどの用途には多量の溶融 Al めっき鋼板が使用されている。

6.1.4 家電・建材用表面処理鋼板

家電用表面処理鋼板への近年の品質要求は高耐食性の他、色調、潤滑性、耐指紋性、アース性、などの機能性化成処理に関わるものが増加した。一方外装部品には後塗装からプリペイントへの代替が活発であり、高鮮映性や意匠性などの美麗な外観の要求が顕著である。また、電子線照射技術や粉体塗装技術を利用した新しい塗装鋼板の開発も活発になされ、総じて機能化への動きが目につく。

品種的には EG, GI, GA が多く使用されるが、Zn-Ni めっき鋼板、溶融ターンなども用いられる。ここでは進展の著しい、機能性を追求した後処理鋼板、およびプリペイント鋼板について述べる。

高耐食性クロメート処理鋼板：従来の反応型クロメートでは、耐食性を向上するためクロム付着量が多くなると黄褐色の色調を呈した。クロム還元率の高いクロム酸溶液にコロイダルシリカ、リン酸などのアニオンを添加した処理液を EG などのめっき鋼板に塗布する、いわゆる塗布クロメートを施すことによって付着量を増すことができ、高耐食性を確保す

ると同時に色調の改善が図れるようになった。

薄膜有機樹脂複合めっき鋼板：亜鉛系めっき鋼板にクロメート処理後、膜厚約 1~3 μm 程度の有機樹脂を被覆したもので、溶接性も比較的よく、耐食性、耐指紋性、潤滑性に優れている。一般的には有機皮膜としては、コロイダルシリカを含有した水系塗料が多い。有機樹脂の中に有機ワックスを添加した、無塗油でプレス加工が可能な鋼板も開発されてきた。

プリペイント鋼板：用途上、プリペイント鋼板は背反事象である加工性と塗膜硬度や耐汚染性を高度にバランスさせる必要がある。プリペイント用の塗料には塗膜の硬度や耐汚染性を重視したポリエステルやアクリル系と、加工性を重視した高分子ポリエステル系が開発された。

機能性を持たせたプリペイント鋼板には耐熱性、接着可能型、意匠性プリペイント鋼板などがある。

上記の鋼板はいわゆる熱硬化型であるが、エレクトロンビームを利用し硬化させるもの、あるいは粉体塗装によるものなどが開発されてきた。また、種々の樹脂フィルムをラミネートした鋼板が、優れた耐食、耐汚染、耐薬品性に加えてエンボスすることにより自由な絵柄や模様を作り出せることから、新たに開発されつつある。家電用には上記のほかにも溶融 Al めっき鋼板、黒色 Zn-Ni めっき鋼板などが機能商品として開発された。

建材用表面処理鋼板のおもな用途は屋根壁材が中心であり、GI が中心に使用されてきたが、長期耐久性の要求から、昭和 50 年代半ばに Zn-55%Al めっき鋼板が我が国に導入、生産されて以来、Zn-5%Al めっき鋼板も生産されだし、Zn-Al 系合金溶融めっき鋼板が伸び始めてきた。近年になり、耐候性溶融 Al めっき鋼板、さらには Cr 系ステンレス鋼の上に亜鉛、アルミなどをめっきした鋼板が開発され、使用されようとしている。

屋根壁用には半分が塗装鋼板として使用されており、前述の耐久性に優れた下地鋼板をベースに、塗装材料として耐候性に優れたフッ素樹脂系塗料などを組み合わせ、長期耐久化の動きが顕著である。一方、屋根の防水工法用溶接可能塗装鋼板や、滑雪屋根など、屋根材の機能化も一つの傾向として現れてきた。

従来、建材向け表面処理鋼板は上述したように、屋根壁材を中心に各種の開発がなされてきたが、構造部材、外装パネルなど、鋼板の用途を拡げる動き、環境との調和、意匠性、その他の機能性などの動きも見られる。

6.1.5 容器用表面処理鋼板

平成 5 年は、冷夏と不況に見舞われ、需要に落ち込みが見られたが、缶の需要はこの 10 年間、順調な伸びを示してきた。Fig. 6.3 に缶種別の生産推移を示した。ビール、炭酸飲料の分野でアルミの DI 缶が、炭酸飲料でスチール DI 缶が、コーヒー、ウーロン茶、お茶などを中心とした非炭酸飲料の

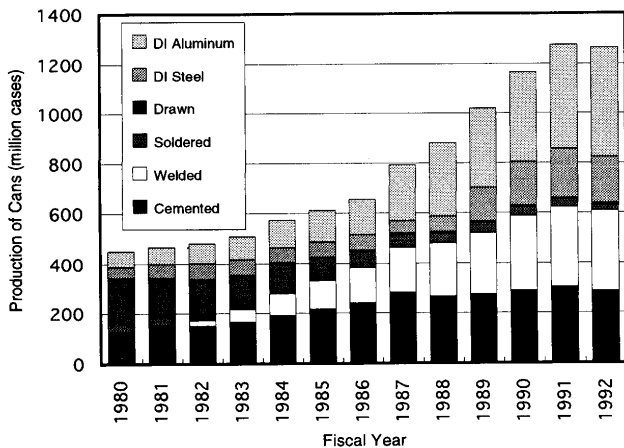


Fig. 6.3. Production of cans by can type.

伸びによって溶接缶が増加した。

缶数の増加にもかかわらず、缶の軽量化とアルミの進出によって、ぶりき、TFSの伸びは、この10年でわずかに数%でしかなかった。アルミ缶の増加は、缶コストおよび品質で競争力を持ったことによるが、これに対抗すべく、鉄鋼も懸命な努力を重ねてきた。缶種別に技術の進展を紹介する。

DI缶の軽量化: コストを低減するために、板厚、めっき量、蓋のサイズなどが徐々に変更され、10年で缶底厚みで0.29から0.24mmと軽量化されてきた。これは鋼中の介在部の制御、板厚精度の向上、硬質化、表面品位向上などにより達成されたものである。軽量化は現在も進展中であり、鋼の強度が高いという利点をフルに活かすべく開発が進められている。一方、缶品質の向上と製缶工程をも含めたコスト低減を狙って、PET系の樹脂をラミネートした新しい素材の開発も行われている。

溶接缶用の材料: 製缶速度の上昇と板厚の低減、かつ従来のぶりきより安価な材料を求めて、開発が進められてきた。Niめっき系、Sn/Ni 2層めっき系、Snめっきを局限まで低減したLTS、また18リットル缶向けにはTFS系の材料が実用化されてきた。

新しい絞り缶: 平成3年、TFSの両面にポリエステル系の樹脂をラミネートした素材を使用する、新しいストレッチドロー缶が開発実用化された。DI工程と異なり、缶加工後の洗浄工程、内外面の塗装工程がないため、環境にやさしく、かつ缶そのものが高品位であると言われている。樹脂ラミネート鋼板が缶用素材として、飲料缶の世界に登場したのは大きな出来事であろう。

その他: 一部のジュース缶を除き缶蓋はほとんどがアルミである。スチール化を計るべく、数多くの努力を重ねてきたが、スコアー部の加工の困難さや鉄溶出防止がネックとなって、未だ達成されていない。

この分野は、すでに競争力を失っている米国のスチール缶に追従することなく、材料コストのみならず製缶コストも含めた総合的なコスト低減が必要である。

6.1.6 表面処理鋼板製造技術の進歩

製造設備は溶融めっき、電気めっき、塗装ラインがその主なもので、ここでは、新しく建設された設備について、技術動向を記す。1993年、容器用の新ラミネートラインが商業生産に入ったが、設備の詳細は公表されていない。

電気亜鉛めっきライン: 大容量のラインが多く、高速処理と合金電気めっきを可能にする高流速、高電流密度セルの採用が共通している。セルの形式は各社各様であるが、ほとんどが不溶性アノードを採用し、ストリップ幅方向の電解液の流速分布の均一性を重視している。この間に建設されたラインの中には、薄膜有機複合めっき鋼板をインラインで製造するため、塗装設備と焼付炉を装備しているものがある。

溶融亜鉛めっきライン: 品質要求の厳しい自動車用鋼板を製造するために建設されたラインが大半であるため、大規模で、種々の新技術が盛り込まれているのが特徴である。前処理部分では表面傷を避けるため、洗浄設備、炉部分では直火還元バーナーあるいはラジアント式加熱炉、堅型焼鈍炉の採用などである。ポット回りでは種々のドロス対策、均一ワイピング技術が開発されている。合金化処理炉では直火噴流バーナーや誘導加熱などが導入され、合金化度測定装置の設置より高度な合金化制御が可能となった。

連続塗装ライン: 家電製品など高度な要求から、表面品位の向上と小ロット対応が、製造技術としてはメインの課題となった。主体は塗装機と焼付け炉で、前者は塗装仕上りが良く、かつ制御性の良好なカーテンフローコーターの出現であり、後者ではクリーンな誘導加熱炉の採用である。

6.1.7 重防食の分野

重防食の分野では、表面処理鋼板に比べさらに長期の耐久性が求められる。防食に対する基本的な考えかたは共通であるが、一般に数百 μm 以上の塗装が施される。ここではこの分野を施工過程、すなわち、①ミル塗覆装技術、②構造物の防食技術、③補修技術、とに便宜上分類し、トピック的に入話を進めたい。

ミル塗覆装: 鋼管、鋼管杭、鋼矢板などの形鋼に専用の塗覆装設備を使用して工場内で施工されるものを指す。代表的なものに原油あるいは天然ガス油送鋼管外面被覆、海洋環境で使用される鋼管杭、鋼矢板の外面塗覆装、水道用鋼管の内面被覆などがある。

油送管の被覆については、近年パイプラインの操業温度が、重質油化などの諸要因により、上昇しており、これに耐えるポリエチレンを中心とした塗覆装材料の開発が世界的に活発に行われている。

鋼管杭などの塗覆装鋼材は海洋構造物や護岸などに使用されるが、長寿命化の要請から、ポリエチレンやポリウレタンエラストマーが、タールエポキシ塗料にかわって、多用されるようになった。膜厚は2~3mmで、ポリエチレンは押出

し被覆あるいはラミネートで、ポリウレタンはスプレー塗装で施工される。これらの被覆にも環境との調和を図るため、着色化や意匠性を持たせる工夫が進められている。

構造物の防食：ジャケットなどの海洋構造物、橋梁、港湾施設、地上構造物、地下構造物などすべての物が対象となる。長期耐久性のためのデータの蓄積が進み、新関西空港、東京湾横断道路、明石大橋などの大型構造物の防食にも大きな進歩が見られる。

補修技術：プレファブの接合部分、施工時に受けた損傷部の補修はもとより、構造物の自然劣化に対する補修技術が含まれ、重要な技術分野である。腐食の診断技術と補修工法の開発が進められ、大きな成果を上げている

我が国における鋼構造物の腐食損失は GNP の 1.8% とされている。より合理的な施工技術と環境と調和した防食技術の開発がより重要性を増している。

6.1.8 基盤技術の進歩

最近の表面解析技術の進歩は著しい。AES, XPS は言うに

及ばず、高解像力の立体 SEM, 分析電子顕微鏡, フィールドエミッション型電子顕微鏡, SOR, 顕微 FTIR などの構造解析手段, 振動電極, 交流インピーダンスなどの電気化学的測定手段, 走査型トンネル電子顕微鏡, 原子間力顕微鏡, ラマン分光法など *in-situ* の測定手段など枚挙にいとまがない。

鉄鋼の表面処理の分野では, *in-situ* の測定手段まで使用した研究は未だ多くはないが, 自動車車体の塗膜下腐食, 穴あき腐食の機構説明, 1980 年代中期からの合金電気めっき, 特に無機分散めっきの析出機構説明, 1980 年代後期からの GA の合金過程究明や層構造とパウダリング現象の機構説明, プリペイント鋼板やと塗覆鋼材の塗膜硬化過程と塗膜特性の解明など, 最近の解析手段を使った数多くの研究が行われ, 製造技術の開発や新製品の開発, 品質の改善に果たした役割は大きい。

これらの基盤技術は, 技術の進歩に重要な役割を果たし, かつ企業の研究者のポテンシャルを上げる意味からも, 重要なことである。この 10 年, 大学, 公的研究機関の当分野への参画が少ないのは残念なことである。

6.2 製造技術の進歩

6.2.1 溶融めっき

(1) 溶融亜鉛めっき鋼板

現在, おもに製造されている溶融めっき製品としては亜鉛めっき, 亜鉛-アルミニウム系めっき (Zn-5% Al, Zn-55% Al-Si), アルミニウム系めっき, 鉛-すず系めっきなどがあり, 高機能化, 高級化, 用途の多様化という需要家ニーズの変化とともに用途も拡大し, いずれの溶融めっき製品も生産量が増加してきた。こうしたなかでとりわけ溶融亜鉛めっき鋼板の需要量は, 自動車への適用によりこの 10 年間で急激に増加し, それとともに製造技術も格段の進歩を遂げた。

溶融亜鉛めっき鋼板は, 花柄模様を有するレギュラスパングル材, 花柄模様を消したミニマイズドスパングル材, めっきした鋼板を加熱し, めっき層を合金化させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とに分けられるが, 前 2 者に比し, 後者の伸びは著しい。こうした背景には合金化溶融亜鉛めっき鋼板が自動車用防錆鋼板として大量に使用されたことが挙げられる。

(a) 溶融亜鉛めっき鋼板用原板の変化

溶融亜鉛めっき鋼板の需要が伸び, さらに品質向上が図られてきた背景には, めっき原板の変化が挙げられよう。従来, 溶融亜鉛めっき鋼板用原板としては低炭素 Al キルド鋼が主流であったが, 溶融亜鉛浴中で加熱を受けるため時効硬化により伸びが減少し, 加工の厳しいものには対応し得なかった。しかし, 自動車, 家電に用途が拡大されるに従い, 厳しい加工にも耐え得るものが要求されるようになった。こうし

たことから, IF 鋼 (Interstitial Free Steel) が開発され需要拡大に寄与した。

IF 鋼は極低炭素鋼に Ti, Nb, B, などを添加することにより C, N を析出物として固定し, 焼鈍過程にて急速加熱, 短時間均熱, 急速冷却を行っても耐時効硬化性と優れた深絞り性を有し, 溶融めっきを行っても冷延鋼板と同等の加工性を持つものである。またこのほか, めっき原板の種類として自動車の軽量化対応としての加工用高張力鋼板や焼付硬化性鋼板 (Bake Hardenable Steel) などが開発されている。

こうした IF 鋼の採用により, めっきラインの焼鈍温度は従来の 750°C から 850°C と高くなり, 炉の加熱方式, 低張力制御技術, 炉内疵対策, などの技術改善が進められてきた。

(b) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造技術の進歩

(i) めっき層の加工性

自動車へ適用していくうえで, 最も重要な特性はめっき後のプレス加工性である。前述したとおり IF 鋼の採用などで加工性は従来より格段に向上したが, 自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板にはパウダリング, フレーキングの問題があり改善の必要があった。

つまり, 合金化溶融亜鉛めっき鋼板は, めっき層が Zn と Fe の金属間化合物より形成されているため Zn に比べて硬くて脆く, プレス時にめっき層が粉状に剝離し, 押疵を生じやすい。これはパウダリングと呼ばれ, Zn と Fe の金属間化合物の中でも Fe 濃度が高く, 延性に乏しい Γ 相あるいは Γ_1 相中に加工時亀裂が入り, この亀裂がめっき層の粉状剝離をもたらすというものである。一方めっき層中の Fe 濃度が低