

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, 穴あき腐食の機構解明, 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解明, 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解明, 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

くなると δ/δ_1 の比が大きくなり、めっき層表面に延性のある δ 相が残存し、耐パウダリング性は良くなるが、高面圧摺動成形の場合には δ 相の存在に起因してめっき層がフレーク状に剥離するフレーキングが発生する。つまり耐パウダリング性と耐フレーキング性を両立させ、優れた加工性を発揮させるには、めっき層を δ_1 相主体にすることが望ましいとされてきた。こうした Γ 相あるいは Γ_1 相の成長を抑制するためには、めっき浴中 Al 濃度、浴温、原板成分、ポット侵入板温などの管理が必要であるとともに低温合金化処理が重要である。

合金化制御をスムーズに行い安定した品質を得るため合金化炉の長大化（低温合金化処理を行うため、めっき浴からトップロールまでの距離を、従来の 30 m から 60 m まで延ばしたもの）が進められたり、従来、合金化炉加熱帯には輻射加熱バーナーが使用されてきたが現在ではさらに加熱制御能力に優れた直火噴流バーナーが実用化されたり、高周波誘導加熱方式が導入されるなど大きく変化してきた (Fig. 6.4)。

こうした耐パウダリング性、耐フレーキング性はめっき層中 Fe% を確認することで評価できるが、最近では X 線回折により連続してめっき層中 Fe% を測定でき、操業のガイダンスとして使用されている。また V 曲げやドロビーボードなどの破壊試験法もこうした評価が可能であることがわかってきた。

(ii) 表面品質改善への取り組み

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の自動車への用途拡大に伴い、表面品質の改善が重要な課題としてクローズアップしてきた。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合、溶融 Zn ポットの底部にボトムドロス (FeZn_7) と呼ばれる硬いドロスが堆積する。これが鋼板に付着すれば、プレス時にプレスブツと呼ばれる欠陥となり問題となる。この対策としてボトムドロスの影響を受けにくいようポットの深さを大きくしたり、二つのポットを持ち、交互にドロス清浄化を行いながら使用するなど従来の発想を大きく変えた設備が導入されている。

さらにトップロール部の改善であるが、合金化処理を施されたストリップが高温状態のままトップロールに達するとロールに Zn ピックアップが発生し、疵の原因となる。こうした問題を解決するため、このロールにセラミック系の溶射皮膜を施し、硬度をあげるとともにポリリッシャーを常時かけることが実施されている。また一部のラインではバンドフローターと称し、気体の噴出によりストリップとロールを非接触にする対策がとられ、さらにトップロールの前に急速冷却装置を設置するなど、種々工夫がなされて前述した Zn ピックアップ疵を防止し品質向上を図ってきた。

まためっき付着量を幅方向、長さ方向ともに安定させることは合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質を決定するうえで重要な因子であり、このためにはワイピングノズル位置での鋼板の形状を反りなくフラットにし、鋼板とワイピングノズルの

間隔を常時一定に保つこと、さらに鋼板の振動を抑えることが必要となってくる。したがって鋼板の C 反り形状をサポートロールの押し込みで制御することを積極的に行うとともに、振動防止にはシンクロールの回転（無駆動）をより平滑にするため、ロールの軸、軸受け部にセラミック溶射を施したものを使用したり、カーボン系材料の採用が試みられ、種々の改善がなされている。またサポートロールについても駆動安定化のために同様のことが進められているとともに無駆動化の検討が進められている (Fig. 6.5)。

これらの浴中ロールは SUS 系の材質を採用していたが、Zn との反応で良好な製品表面品質を維持できず、7 日程度でロールを交換しなければならなかった。しかし溶射技術の進歩によって、現在では WC-12Co などのセラミック溶射を施すことにより、ロール寿命を 30 日以上に延長することができ、表面外観も向上した。

(c) 2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板の採用

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は塗膜下耐食性が優れており、プレス加工性、溶接性も良好である。しかし合金化溶融亜鉛めっき鋼板を自動車外板に使用する場合、カチオン電着塗装時にクレーター状の塗膜欠陥が発生する問題がある。この対策として 2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発され、実用化されるようになった。下層が合金化溶融亜鉛めっき鋼板 30~60 g/m² 片面で、上層に 80%Fe-Zn 層あるいは 99% Fe-P 層を電気めっき法により被覆したものである。つまり上層に Fe% を高めたフラッシュめっきをすることでカチオン電着塗装時のクレーターを防止するのであるが、このフラッシュめっきは硬度が高いため高面圧摺動性が向上しプレス加工性に有利にはたらくとともに、めっき剥離も軽減する利点がある。こうしたプレス成形性を向上させる特性を利用し、難成形自動車内板用にも適用されてきた。

こうした 2 層めっきは従来の溶融めっきラインの後面にプレスプレー電気めっきセルードラグアウトーリンスタックを設置するとともに、ライン外にはめっき液循環系と Fe^{2+} イオンを供給する鉄溶解装置を設置し、連続的に製造される。鉄溶解装置でも Fe^{3+} イオンはある程度 Fe^{2+} イオンに還元されるが過剰な Fe^{3+} イオンを還元するために電解還元装置を設置しているラインもある。

このように溶融めっき製造技術に電気めっき製造技術が付加され、高度に完成された技術によって自動車への対応が可能となっている。こうした溶融亜鉛めっきラインの後面にインライン電気めっき設備を有している日本国内のラインは 7 ラインにも及ぶ (Fig. 6.4)。

(2) その他の溶融めっき

先にも述べたように、その他の溶融めっきとして亜鉛-アルミニウム系がある。その中でも Zn-5%Al, Zn-55%Al-1.6%Si めっきについては溶融亜鉛めっきより折り曲げ耐食性が向上するほか塩害腐食環境や SO_2 湿潤環境などで優れた耐食性を示すために塗布型クロメートを下地処理し、表面

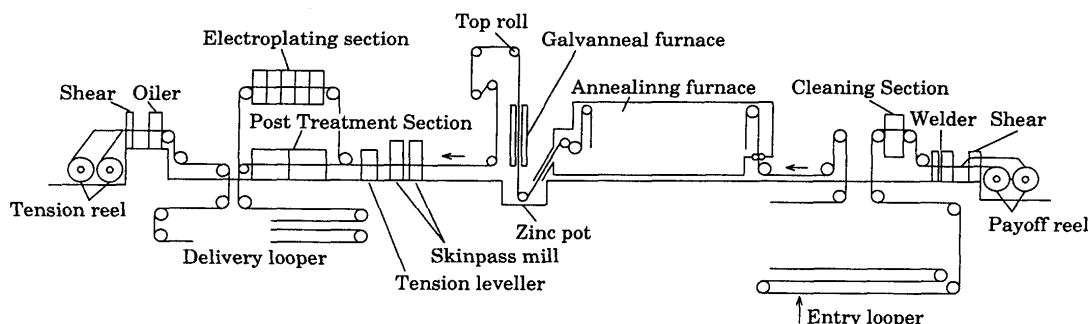


Fig. 6.4. Layout of continuous galvanizing line.

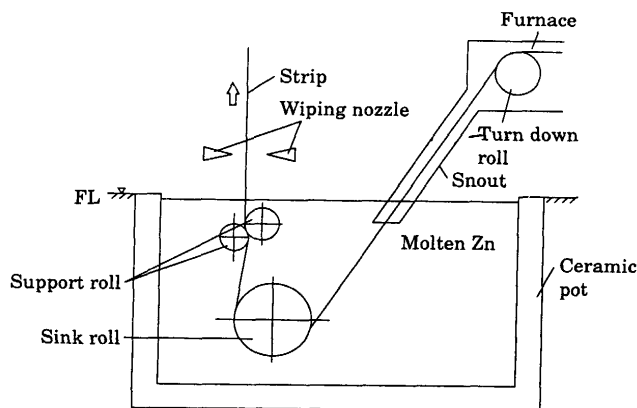


Fig. 6.5. Structure of coating facility.

にフッ素樹脂系塗料を塗装した長期保証鋼板（10～25年）として屋根や壁に使用されるなど、酸性雨など使用環境が厳しくなる中、需要は増加している。それに伴い、Zn-5%Al, Zn-55%Al-1.6%Si めっき鋼板を製造できるラインも増えてきた。

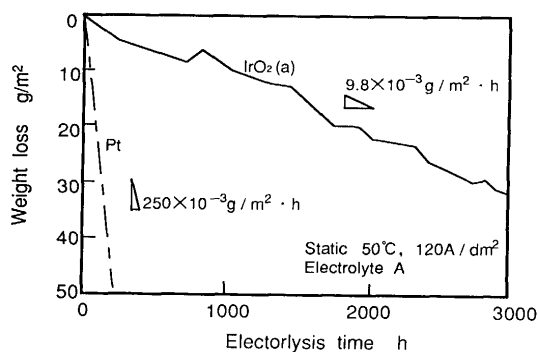
熔融 Al めっき鋼板の最大の用途は自動車マフラー関連部材である。それはエンジン燃焼排ガス中の酸性度の高い水分に対して優れた耐食性を示すために使用されてきたが、最近ではさらに複雑な腐食環境に対応するため、ステンレス鋼板を原板とした熔融 Al めっき鋼板も用いられている。一方、熔融 Al めっき鋼板は、650℃ までの高温加熱で耐酸化性に優れていることから、オープン、ストーブ、電子レンジ、炉内壁などに使用され、その用途拡大とともに需要も増加している。

Pb-Sn の合金をめっきしたターンめっき鋼板は優れた耐薬品性（腐食生成物が少なくフィルター目詰まりなど起こしにくい）、ハンダ性、溶接性、加工性から自動車のガソリタンク用として使用されている。しかし、石油資源枯渇対策としての、ガソリン代替燃料であるガソホール、高濃度アルコールの使用動向に対してはターンめっき鋼板は種々の検討が必要であるとされている。

6.2.2 電気めっき・塗装

(1) 電気めっきと不溶性アノード

電気亜鉛めっき鋼板は、熔融亜鉛めっき鋼板に比べて表面品位・材質特性に優れていることから自動車防錆鋼板として

Fig. 6.6. Consumption rate of IrO₂ and Pt coated anodes. (NKK Tech. Rep., (1991), No. 135, p. 68)

注目された。特に1980年代後半になると耐食性、成形性、溶接性など、自動車防錆鋼板として求められる性能をバランスよく備えた合金亜鉛めっき鋼板が実用化に至り、その需要に応えるべく新ラインの建設が相次いだ。これらの新鋭電気亜鉛めっきラインには、高生産性と設備のコンパクト化を両立するための高電流密度めっき技術が追求された結果、Liquid cushion cell に代表されるような高効率めっきセルが開発され、採用された。同時に、省力化および亜鉛めっきと合金めっきの併産の見地から不溶性アノードを用いためっき方式が完全に主流になった。

不溶性アノード方式では、イオンの補給は金属もしくは金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩をめっき液に溶解することで行われる。

亜鉛めっき用の不溶性アノードは電極コスト、補修の容易性などの点で優位に立つ Pb 系合金が主流であるが、Pb 系合金アノードの場合、めっき液中に微量溶出する Pb を除去することが品質維持の面から不可欠であり、これに伴う操業の複雑化や処理コスト増などの問題がある。これらを回避するため、Ti 基体に酸化イリジウムをコーティングした IrO₂ 電極が検討され、一部の製鉄会社において実用化に至っている。IrO₂ 電極の消耗速度は電流密度、流速、有機酸濃度などによって影響を受けるが、有機酸フリーの条件下で Pt 電極に比較して 1/25 と著しく低いという特徴を有している (Fig. 6.6)。実機ではストリップと電極との接触（スパーク）などによる IrO₂ 層の欠損・溶損時に局部補修が可能ないように分割型の電極構造がとられるなど工夫されており、実用上