



表面処理鋼板におけるこの10年の進歩

安藤 敦司*・内田 淳一*²・圓谷 浩*³・加藤 千昭*⁴・黒田 均*⁵
 佐藤 俊樹*⁶・清水 正文*⁷・藤田 栄*⁸・宮坂 明博*⁹
 森本 康秀*⁹・山下 正明*⁸

Recent Advance in Coated Steel Sheets

Atsushi ANDOH, Jun-ichi UCHIDA, Hiroshi ENTANI, Chiaki KATO, Hitoshi KURODA,
 Toshiki SATOU, Masafumi SHIMIZU, Sakae FUJITA, Akihiro MIYASAKA,
 Yasuhide MORIMOTO and Masaaki YAMASHITA

Synopsis : The recent progress, mostly in the last ten years, in coated steel sheets is briefly reviewed for the major application such as automobiles, appliances, construction, and packaging. The progress in the novel process and that in testing and structural analysis are also introduced.

Key words : coated steel sheets; surface treatment; corrosion resistance; precoated product.

1. はじめに

表面処理は、鋼板や鋼材に限らず各種の材料に、耐食性をはじめとする多くの機能を付与する技術として、古代から多用されてきた。Fig. 1 に示す通り、表面処理鋼板の生産量は1970年代後半から1980年代に大きく増加した。1991年に最大値を記録した後は、1400万 ton から1600万 ton の間を推移している。この点は、1973年に最大値を記録した普通鋼鋼材生産量の推移とは軌を異にする。薄板製品に占める表面処理鋼板の比率は、1979年度の23%から1989年度には42%に増加したが、その後はほぼこの比率を保っており、2001年(暦年)では43%となっている。

このように表面処理鋼板の比重が高まった理由は、自動車の車体防錆強化および建設用で Zn 系めっき鋼板の需要が大きく増加したことにある。Fig. 2 には2001年の国内需要における表面処理鋼板の用途別受注の比率を示す。前回特集号¹⁾の数値と比べると、自動車用は32%から39%に増加したのに対して、家電用は15%から9%に大きく減少した。建設用は18%から19%に微増、容器用は16%から14%に微減である。

日本および国際社会における重要課題としては、資源循環型社会の形成、CO₂削減に代表される地球環境保全が拳

げられる。また、表面処理鋼板に限らずすべての材料および技術において、環境調和、長寿命化、高機能化という国際社会のニーズに応えることが求められている。

バルクの因子(合金元素、金属組織等)で使用性能が支配される他の鋼材とは異なり、表面処理鋼板は自由度が大きい表面を制御することで使用性能を発揮する機会が多い。この特質を活かして表面処理鋼板は、上記の課題に応えるとともに、客先の多種多様かつ変化の激しいニーズに迅速に対応し、新商品や品質・生産性の向上に資する新技術を開発・実用化することによって、その需要を拡大してきた。

本稿では、進化し続ける表面処理鋼板について、前回特集号以降における進歩とトピックスを紹介する。

2. 表面処理鋼板の新材料・品質向上とその製造技術

2.1 自動車用表面処理鋼板

前記の通り、表面処理鋼板における自動車用途の比率は一段と高まっている。自動車の耐用年数延長や省資源などの社会的ニーズに応えるため、自動車メーカーが車体用材料を熱・冷延鋼板から表面処理鋼板に替えてきたためであ

平成14年4月30日受付 平成14年8月13日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on Aug. 13, 2002)

- * 日新製鋼(株)技術研究所(堺) (Steel & Technology Development Labs., Nisshin Steel Co., Ltd.)
- * 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd.)
- * 3 日新製鋼(株)技術研究所(市川) (Steel & Technology Development Labs., Nisshin Steel Co., Ltd.)
- * 4 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Labs., Kawasaki Steel Corp.)
- * 5 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Lab., Toyo Kohan Co., Ltd.)
- * 6 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Lab., Kobe Steel, Ltd.)
- * 7 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所技術研究センター (Research & Development Labs., Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)
- * 8 NKK総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp.)
- * 9 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

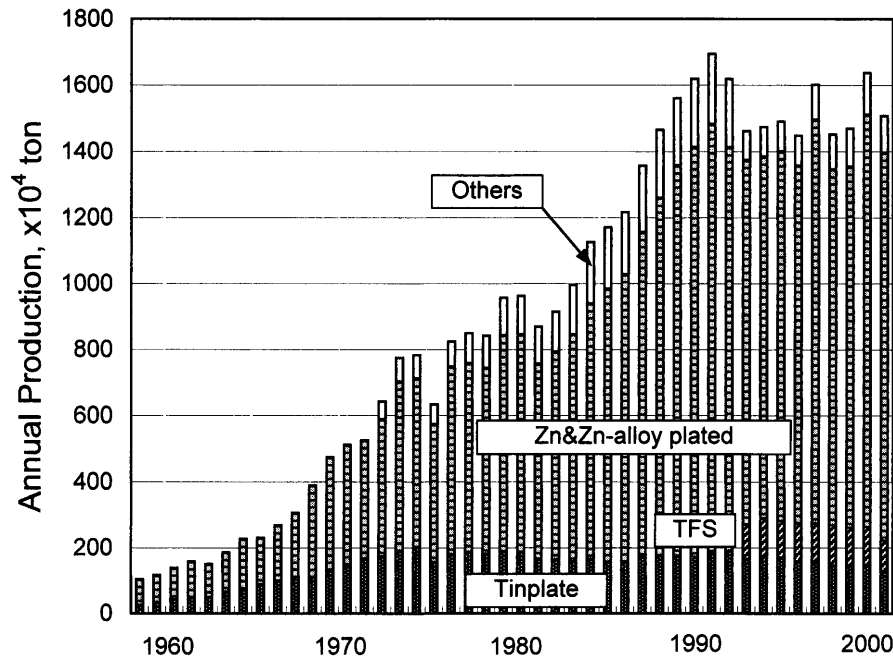


Fig. 1. Change in the annual production of coated steel sheets in Japan. Until 1992, the annual production of TFS was included in that of "Others". (Drawn on the basis of the data submitted by the Japan Iron and Steel Federation.)

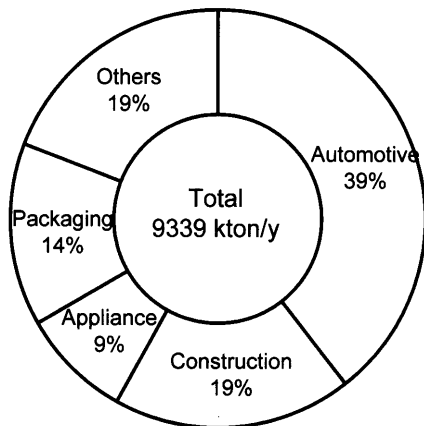


Fig. 2. Percentage of orders for coated steel sheets of the domestic application in 2001. (Drawn by using the data submitted by the Japan Iron and Steel Federation.)

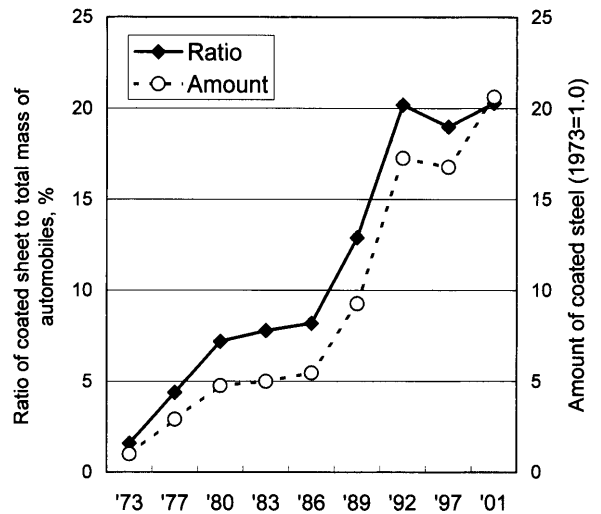


Fig. 3. Changes in the ratio of coated steel sheets in the total mass of automobiles and relative amount used compared with that in 1973. (Drawn by using the data submitted by the Japan Automobile Manufacturers Association.)

る。Fig. 3 には普通・小型乗用車の原材料構成比²⁾における表面処理鋼板の構成比と、原単位総重量と構成比の積で表現した表面処理鋼板の使用量の推移を示した。表面処理鋼板の構成比は1970年代から1980年代にかけて急速に増加した。1992年に約20%になって以降、ほぼ横ばいである。1992年以降は原単位総重量が増加したことから、表面処理鋼板の使用量はさらに増加しているものと推定される。

自動車用表面処理鋼板には、Fig. 4 に示すニーズ³⁾があり、それらへの対応がなされてきた。主たる社会的要求は、軽量化（燃費規制およびCO₂排出規制への対応）、衝突安全性向上、環境負荷物質の低減、客先での自動車製造コスト低減、自動車の快適性向上、などである。これらのなか

には互いに矛盾する命題もあるが、それを解決できる解の提供が表面処理鋼板をはじめとする鋼材に強く求められている。

2・1・1 車体用表面処理鋼板

1970年代から1980年代の研究開発では、車体の防錆性向上のためZn系めっき鋼板を適用するにあたり、その適性を評価する方法の開発と、実際のめっき鋼板の開発や改善が並行して進められた。母材の機械的特性の選択性、めっきの均質性などの理由で主に電気Zn系めっき鋼板の開発が主流であった。防錆性以外に、プレス成形性、溶接

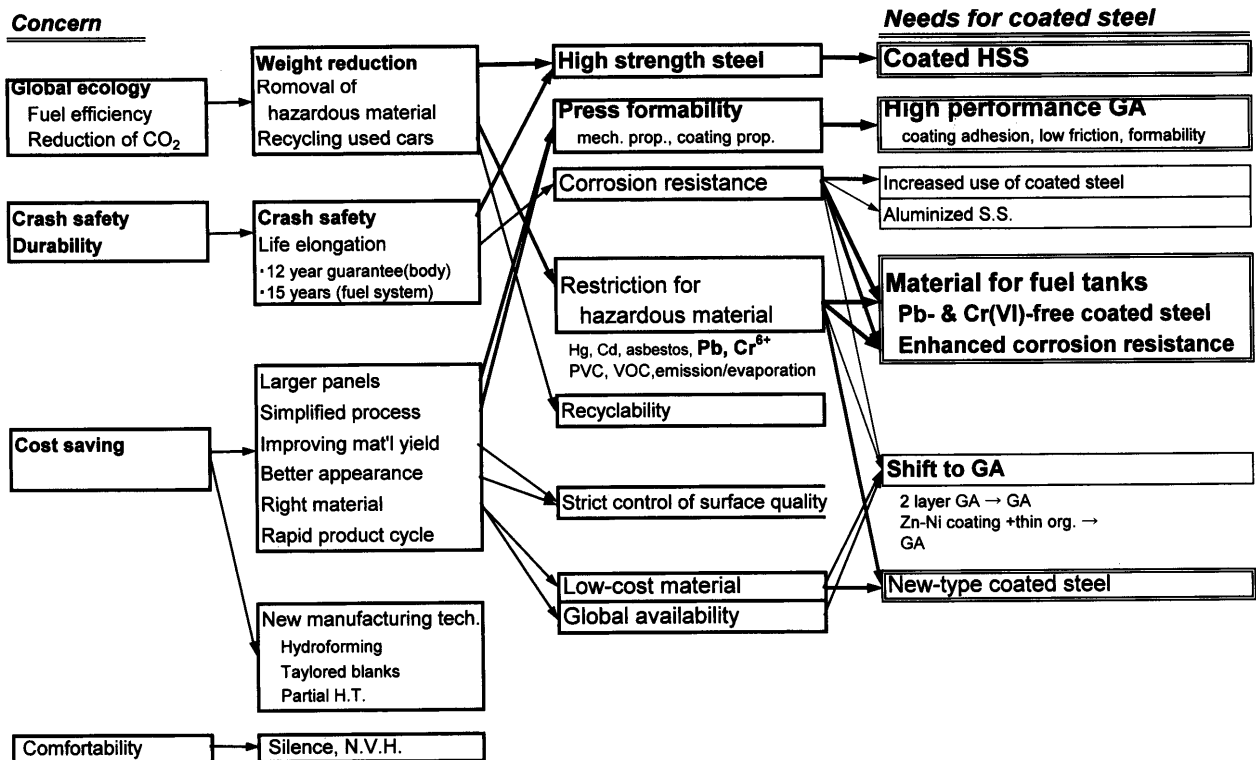


Fig. 4. Global needs for automobiles and their influence on coated steel sheets.

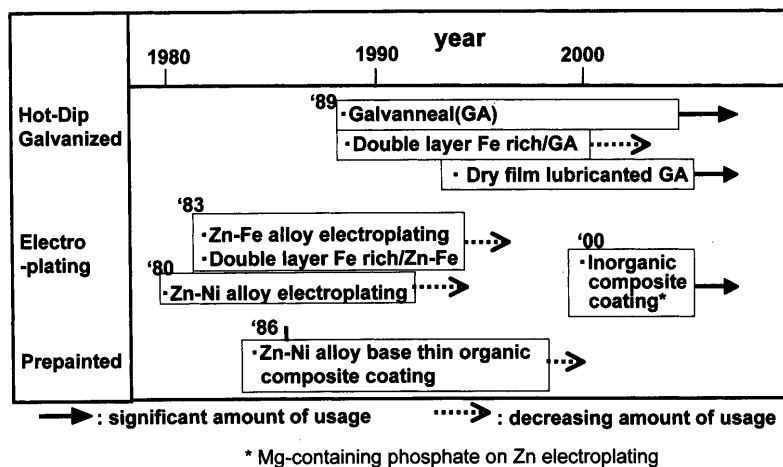


Fig. 5. Change in coated steel sheets for automotive in Japan.

性などが優れた、付着量が 20~30 g/m² の Zn-Ni, Zn-Fe 合金めっき鋼板が開発され、急速に適用が拡大した。さらに化成処理性、電着塗装性を改善する目的で上層に Fe リッチな層を設け、下層を Zn-Fe 合金電気めっきとした 2 層型のもめっき鋼板も同時期に開発され使用された。Zn-Ni 合金めっき鋼板は、ジंकリッチ塗装鋼板の代替として開発された新塗装鋼板の下地に適用され、現在でも薄膜有機複合被覆鋼板として使用されている (Fig. 5)。

90 年代からのこの 10 年は、さらなる車体防錆性向上ニーズに対応するため Zn 付着量の増加が容易な溶融 Zn めっき系製品の開発が進められた。同時期に開発された極低炭素鋼 (IF 鋼) を用いることにより、連続溶融 Zn め

きライン (CGL) で機械的特性の優れた合金化溶融 Zn めっき鋼板 (以下 GA と記す) が製造可能となったことも、電気めっきから溶融めっきへ開発と使用が移った理由の一つである。GA は、付着量が 40~60 g/m² で防錆性、プレス成形性、溶接性が優れているため、車体へ適用された。

1990 年代における自動車メーカーの自主的防錆目標である、いわゆる “10-5” 防錆 (10 年間穴あきなし、5 年間外観錆なし) のために、国内ではまず厚目付けの GA が使用された。外板では、外板外面の鮮映性と内面の耐食性を両立する目的から、差厚めっき (外面側: 30 g/m², 内面側: 60 g/m²) も多用された⁴⁾。電着塗装におけるクレータリングを防止する目的、および高い成形性が要求される部位に

は、Zn-Fe系電気めっきで開発されたFeリッチ上層をGAに適用した2層型GAが使用された。

1990年代後半から、自動車製造コストの低減を目的として、外板と内板のめっき付着量の統合⁴⁾、Feリッチ上層めっきの廃止⁴⁾と低コストでその機能を代替できる技術⁵⁾の開発が進められた。

一方、欧州における車体防錆技術は伝統的に局部防錆が中心であった。1990年代後半にドイツで、新車から12年以上経過した廃車のリサイクルに対する自動車メーカーの責任が高まったことを受けて、12年防錆への動きが加速された。当初は冷延鋼板を厚目付けの電気Znめっき鋼板(EG)に替えたが、コストダウンの目的から溶融Znめっき(GI)化が急速に進んだ。現在では、外板にもGIが使用される状況に至っている。

薄膜有機複合被覆鋼板が環境負荷物質Cr(VI)を含有することから、1998年頃から日本国内では、Cr(VI)を含有しないGAあるいは新電気Znめっき鋼板への転換が急速に進んだ。

こうした動きに対応するため、および特に表面品質への要求が厳しい車体外板へGAを適用するため、基礎的なめっき層の物性から、めっき・合金化設計、対応する最適設備、欠陥検出等の品質保証の分野に至るまで数々の技術が開発された。以下に主な進歩を記述する。

GAは、鋼板に溶融Znめっきした後、合金化炉で鋼板を加熱してFe濃度が10mass%程度のZn-Fe合金めっき鋼板としたものである。一般的にGAは Γ 相、 Γ_1 相、 δ_1 相(あるいは δ_{1p} 、 δ_{1k})、 ζ 相から構成されている。めっき層中のZn-Fe合金の構成は、後述するように品質に大きく影響を及ぼすため、構成を制御する技術、つまり合金化挙動を熟知する必要がある。

GAのプレス成形性では、鋼板の塑性変形にめっきが追従できず、粉末状にめっきが剥離するパウダリングの問題が以前よりよく知られている⁶⁾。めっき層中のFe含有率が高い場合、付着量の多い場合に発生しやすくなる。パウダリングは、 Γ や Γ_1 相の延性が低いことが主たる原因と考えられているが^{6,7)}、高Fe濃度の δ_1 相が原因との報告もある⁸⁾。フレーキングは、高面圧で金型とめっき鋼板とが摺動することによりめっき表面が鱗片状に剥離する現象で、めっき表面にやわらかい ζ 相が残存すると発生しやすい。 ζ 相が多い場合には、材料の流入不足によるプレス割れが起こる場合がある。GAの耐パウダリング性、耐フレーキング性、および摺動性を向上させるためには、可能な限り ζ 相の量を減らし、 Γ 相や Γ_1 相の生成を抑えることが必要であるといわれている⁹⁾。低温で合金化すれば Γ 相や Γ_1 相量を減らせるが、生産性が劣る、 ζ 相が残存しやすいなどの問題が起こる。両者を同時に満足させるためには、部分的な過合金化や未合金化の発生を抑制し、相構成の均一化が重要である。めっき付着量を均一にするため、

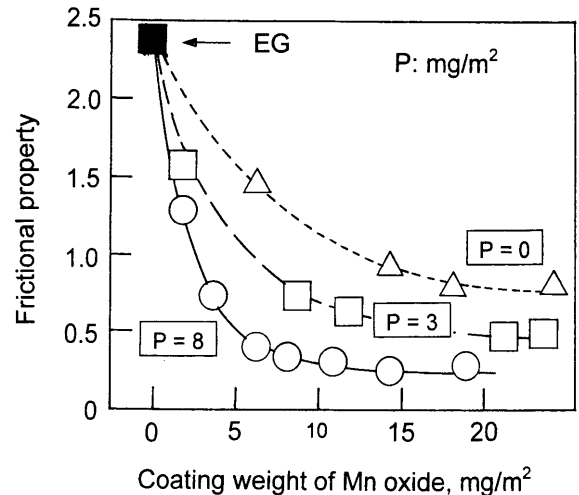


Fig. 6. Effect of Mn-P oxide coating on frictional property.

ガスワイピング部での鋼板形状や振動の改善、浴中ロール配置やホットブライドルロールの設置によるめっき部の張力制御やワイピングノズル上にタッチロールを設置するなどの設備面での対策がとられている¹⁰⁾。さらに、GAの合金化加熱方式として、最近ではGAに要求される品質に応じて合金化条件を容易に変更できる誘導加熱方式が採用されるCGLが増加している。

一方で、 ζ 相量の多少によらずGAの摺動性を改善し、さらに成形性を向上させるために、GA表面の潤滑皮膜が開発された。初期は、Zn-Fe合金電気めっき鋼板で開発された上層Fe系めっきが摺動性改善に効果があり¹¹⁾、GAの上層にFeリッチ電気めっきを施した2層型GAが開発、実用化された。その後、さらにGA化が進む中で、簡易な設備で製造可能な固体潤滑皮膜が開発され実用化されている。例えば、Mn-P系酸化物皮膜⁵⁾やNi系皮膜¹²⁾、P系皮膜¹³⁾などがあり、自動車メーカーで要求される塗装性や溶接性に配慮した皮膜構成となっている。また、アルカリ脱脂工程で脱膜する有機潤滑皮膜^{14,15)}も開発されている。これらの皮膜の潤滑性の例として、Mn-P系をFig. 6⁵⁾に、有機潤滑皮膜をFig. 7¹⁵⁾に示す。今後のハイテンGAの成形性改善に効果が期待される。

表面品質課題として、めっき浴中に金属間化合物として存在するドロスが鋼板に付着し、プレス時に星目と呼ばれる欠陥を発生する問題がある。この問題を解決するには、ドロスの発生機構を明確にする必要がある。最近、浴中Alの化学ポテンシャルを濃淡電池型Alセンサーで測定する方法が確立された¹⁶⁾。この方法を用いてZn-Fe-Al系ポテンシャル状態図が作成された。GA用の低Al濃度では、 Γ_1 相が安定であることから、ボトムドロスは Γ_1 相である可能性が示唆されている。ボトムドロスがめっき浴内の鋼板の動きによりポット底部より巻き上げられて鋼板に付着しプレス欠陥の原因の一つになることから、浴中でのドロ

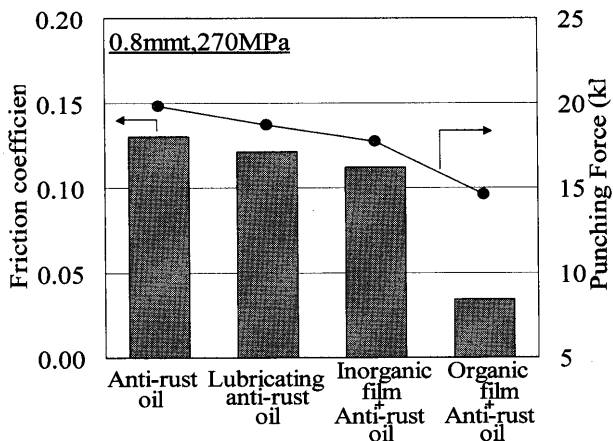


Fig. 7. Friction coefficient and punching force at hat channel drawing to various lubricant processes.

スの流れを解析¹⁷⁾し、ポット形状や大きさの適正化が検討されている。その他、表面疵対策として、冷間圧延で発生する鉄粉や圧延油を除去するアルカリ洗浄装置の設置。焼鈍炉内ロールのメタルピックアップを低減し、鋼板形状を改善するために、焼鈍炉を縦型にして、NOFタイプから完全な無酸化雰囲気にした直火還元炉や全ラジアントチューブ炉の採用、浴中ロールの溶射技術の向上¹⁸⁾等が行われている。縦型焼鈍炉には、高速化や鋼板の機械的特性を向上させる効果も認められる。

自動車車体の軽量化や衝突安全性能向上の要求に対応するため、590MPa以上の高張力鋼板を適用する動きが急速に進んでいる。当然ながら防錆性の観点でGAが必要である。これらの鋼板では張力向上のためにSiやMnなどの易酸化性元素が鋼中に添加されている。これらの元素はCGLでの焼鈍中に優先的に酸化し、鋼板表面に SiO_2 、 Mn_2SiO_4 等の酸化物を形成し、不めっきを発生させる問題がある。解決策として、各種のプレめっき^{19,20)}や焼鈍炉内の空気比をコントロールすることによる酸化還元法²¹⁾が提案されている。しかし、これらの方法は、必ずしも経済性と効果が一致しているわけではなく、鋼板の成分設計、めっき技術、設備技術の観点でさらに研究開発が必要である。

電気めっき鋼板の分野では、前述の薄膜有機複合被覆鋼板が90年代にGAと並行して大量に使用されたが、環境負荷物質のCr(VI)が含まれること、GAがCGL1ラインで製造できるのに対して、薄膜有機複合被覆鋼板では複数のラインが必要なことなどの理由から、次第にGAに移行する動きがある。その中で、下層：30g/m²の電気Znめっき+上層：Mg含有りん酸塩皮膜からなる新電気Znめっき鋼板が開発され^{22,23)}、耐穴あき性が従来の薄膜有機複合被覆鋼板より優れることから、既に実用化されている (Fig. 5)。

最近、欧州を中心として12年防錆仕様の車両を製造するに至っている。その多くはZn付着量を増加したGIを

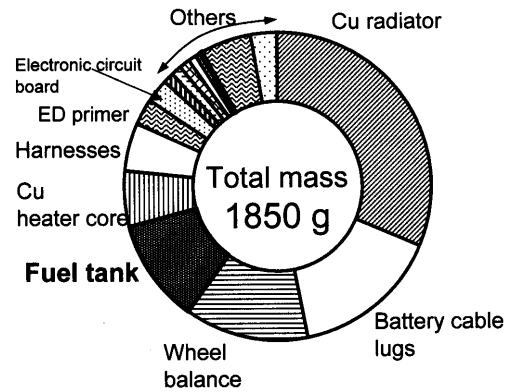


Fig. 8. Usage of lead for automobile parts. (Drawn by using the data submitted by the Japan Automobile Manufacturers Association.)

使用する傾向がある。従来から欧州では、EGを車体外板へ、GIを内板に適用してきたが、Zn付着量の増加に伴い経済的に有利なGIを車体外面に適用する動きがある。また、Znめっき鋼板の上層に金属粉を添加した有機皮膜を被覆した溶接可能な塗装鋼板も開発され、一部のメーカーで使用されている。Cr(VI)フリー化などの課題があるが、ワックスやシーラーなどの使用を削減できるメリットがあり、今後の展開が注目されている。

2.1.2 燃料タンク用表面処理鋼板

自動車燃料タンク用表面処理鋼板としては、ターンめっき(溶融Pb-8%Sn合金めっき鋼板)が多く使用されてきた。その理由は、Pb含有めっきの優れたはんだ性、耐食性、ならびに潤滑性(プレス成形性)等にある。

しかし近年、環境対応の面からPbフリー化の要請が高まった。例えば欧州では、使用済み自動車(ELV)に関するEU指令2000/53/ECが2000年10月に発効となった。この中では、2003年7月以降に市場に投入される車両には、技術的に代替が困難と判断された部品(バッテリー、防振装置、高圧または燃料ホース加硫剤、保護塗料中の安定剤、電子基板およびその他に使用されるはんだ)を除いて、Pbの使用が制限されている。1998年に提案された電気電子機器廃棄物(WEEE)に関するEU指令案でも、同様に環境負荷物質の使用が制限されている。

一方、わが国では、旧・通商産業省(現・経済産業省)が産業構造審議会廃自動車処理・再資源化小委員会において定めた使用済み自動車のリサイクル目標において、Pbの使用量を1996年に比較して、2000年末までに概ね1/2以下、2005年末までに概ね1/3以下とすることが示されている²⁴⁾。Fig. 8に1996年時点における平均的乗用車(排気量1500~2000ccクラス)のPb使用量を示す²⁴⁾。自動車燃料タンクにおけるPb使用量はおよそ200gである。

こうした背景から、ターンめっき代替材料の開発が大きく進んだ。その結果、溶融Alめっき鋼板^{25,26)}、溶融Sn-Znめっき鋼板^{27,28)}、有機被覆合金化溶融Znめっき鋼板^{29,30)}、

溶融 Zn めっきの上にNiめっきした2層めっき鋼板³¹⁾などが開発され、既に自動車メーカーにおいて実用が始まっている。

自動車燃料タンクに要求される主要な使用性能には、①耐食性（内面燃料および水分、外面塩害環境）、②製造工程への適合性（プレス成形性、接合性（溶接、ろう付け等）、塗装性）、③強度（静的、動的）、が挙げられる。自動車燃料タンクの製造から使用に至る各過程で、さまざまな使用性能が必要とされることがわかる。

燃料が劣化した際に生成する各種有機酸および燃料タンク内に滞留する水が共存する環境における溶融 Al めっき鋼板の耐食性はターンめっき鋼板に比べて優れている²⁵⁾。自動車燃料タンクはさまざまな部品を各種接合方法で接合して製造されるが、溶融 Al めっき鋼板に対しては溶接技術の小改良を適用することでターンめっきと同等の性能が確保されている²⁶⁾。その他の性能も必要レベルをほぼ満足している。

溶融 Sn-Zn めっき鋼板は、劣化ガソリン試験溶液での耐食性（内面耐食性）がターンめっきより優れており、外面耐食性、プレス成形性、接合性（はんだ性、シーム溶接性、スポット溶接性）なども実用上必要な性能を有することが報告されている^{27,28)}。

有機被覆合金化溶融 Zn めっき鋼板^{29,30)}は合金化溶融 Zn めっき鋼板に有機被覆を施して、内面耐食性、プレス成形性、溶接性（スポットおよびマッシュシーム）を確保したことが報告されている。

2.2 家電用表面処理鋼板

家電分野では主に合理化（無塗装化、塗装（ポストコート）の省略）を目指した表面処理鋼板の開発が盛んに行われている。すなわち、内装部品を対象に無塗装化を狙いとして、Zn めっき鋼板の表面に無機もしくは有機系薄膜（約1-2 μm以下）を被覆した高機能化成処理鋼板の開発と、外装部品を対象に塗装（ポストコート）の省略を狙いとして、塗装鋼板（プレコート鋼板）の開発が主に行われている³²⁾。また近年、地球環境保護の観点から環境負荷物質を含有しない表面処理鋼板の開発が活発に行われている。

2.2.1 高機能化成処理鋼板

クロメートとその上層に超微粒子シリカ（シリカゾル）を含有した有機樹脂薄膜（約1 μm）を被覆した有機複合被覆鋼板は、良好な耐食性とアース性を有し、さらに指紋が付着しても目立ちにくいことから、耐指紋性鋼板と呼ばれ、AV・OA機器等を中心とした家電部品に幅広く使われている³³⁾。

また、有機複合被覆鋼板の有機樹脂薄膜中に潤滑剤を含有させた、潤滑鋼板が開発されている³⁴⁾。潤滑鋼板は塗油作業による環境劣化や、溶剤脱脂に使用されてきた特定フロン規制強化に対応し、無塗油で成形が可能で、かつ成形後の外観が良好なことが特長で灯油タンク、モーターカ

Table 1. Characteristics of newly developed Cr(VI)-free coated steel sheets.

Coating on electrogalvanized steel sheet		Corrosion resistance	Anti-fingerprint	Electrical grounding	Paint adhesion
Newly developed Cr ⁶⁺ -free organic coating (1 μm)		○	◎	○	◎
Conventional chromate coated steel sheets	Chromate coating (Cr:20mg/m ²) & Thin organic coating (1 μm)	○	◎	○	◎
	Dry-in-place chromate coating (Cr:50mg/m ²)	○	○	○	○
	Reacted-in-place chromate coating (Cr:20mg/m ²)	△	△	○	○

◎: Superior to dry-in-place chromate coated steel sheet
○: Similar properties to dry-in-place chromate coated steel sheet
△: Inferior to dry-in-place chromate coated steel sheet

パーなどで使用されている。

近年、溶接可能な黒色鋼板がAV・OA機器の内部部品を主な用途として実用化されている³⁵⁾。黒色鋼板はZn合金めっきの表面を黒色化処理し、その上層に有機複合被覆等の保護皮膜を施したものである。

有機複合被覆鋼板の超微粒子シリカの防食機構に関する研究では、シリカは塩化物イオンおよび乾湿の繰り返しの腐食環境下で防食効果が顕著であることから、腐食抑制に有効な塩基性塩化亜鉛(ZnCl₂·4Zn(OH)₂)の生成を促進しているものと報告されている³⁶⁾。

最近、地球環境保全の観点からCr(VI)を含有しない化成処理鋼板の開発が各鉄鋼メーカーにおいて有機系皮膜を中心に活発に行われ³⁷⁻⁴⁰⁾、AV・OA機器を主用途に実用化されている(Table 1)。今後、Cr(VI)を含有しない化成処理鋼板は、コストと品質の面からさらなる技術的進展が大いに期待される。

2.2.2 塗覆鋼板

21世紀に入り、環境問題との関わりの中で塗装鋼板（プレコート鋼板）の重要性がますます高まっている⁴¹⁾。家電用プレコート鋼板の塗膜には高度の加工性が求められ、一方、耐傷付き性、耐汚染性など加工性と相反する性質も要求される。ポリエステル樹脂/メラミン樹脂系塗膜では、新たなメラミン濃化技術（傾斜構造塗膜）の開発によって、塗膜の内部の架橋密度を低くし、一方表面の架橋密度を高くすることにより加工性と表層の硬度・耐汚染性を両立できる新塗膜技術が1990年代初めに実用化された⁴²⁾。また、ポリエステル樹脂/イソシアネート樹脂系塗膜では、特殊な液晶性化合物を導入することにより、塗膜硬度と加工性を両立させた新塗膜技術が開発・実用化されている⁴³⁾。

機能性プレコート鋼板としては、塗膜に抗菌剤を配合した抗菌プレコート鋼板⁴⁴⁾、粉体塗膜特有の凹凸感（ゆず肌調）を溶剤型塗料で実現させたプレコート鋼板⁴⁵⁾が開発・実用化されている。この他にも耐熱性・非粘性⁴⁶⁾、接着性⁴⁷⁾等の機能を付与したプレコート鋼板が開発され

ている。

プレコート鋼板には耐食性付与の目的で下地化成処理および下塗り塗膜に Cr(VI) が使用されているが、欧米および国内では、Cr(VI) を含有しないプレコート鋼板の実用化が始まっている^{48,49)}。今後、屋外用途に適用可能な高度の耐食性を低コストで実現できる高品質塗膜の開発が期待される。また、環境適性の点から、最近ポリ塩化ビニル (PVC) 被覆鋼板を代替できるポリオレフィン樹脂被覆鋼板やポリエステル樹脂被覆鋼板⁵⁰⁾が開発されている。

2.2.3 その他

家電分野においてはんだ性が要求される用途には、従来はぶりきや Pb-Sn めっき鋼板が使用されてきた。環境問題から Pb フリー化のニーズが高まり、んだ用途に特殊な電気 Zn めっき鋼板⁵¹⁾ や、Zn-Sn-Ni 合金めっき鋼板⁵²⁾などが開発・実用化されている。また、最近電子機器の放熱性を高めた表面処理鋼板が開発されており、今後の展開が注目される。

2.3 建材用表面処理鋼板

建材分野では、溶融めっき鋼板や塗装鋼板が屋根材、外壁材、その他外装材 (シャッター、サッシなど)、構造部材、内装・床材、住宅設備機器などに幅広く使用されている。ここでは、主な用途である屋根・外壁材と住宅構造部材を中心に建材用表面処理鋼板の最近の動向を概説する。

2.3.1 建材用溶融めっき鋼板

工場、倉庫などの非住宅の屋根・外壁材に金属光沢やスパングル模様を活かして溶融 Al めっき鋼板^{53,54)} や溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板^{55,56)} が使用されている。これらは、屋外暴露環境下で Al, S, O を主体とする腐食生成物に覆われ、外観は徐々に灰黒色に変化するものの、腐食量は溶融 Zn めっきに比べて非常に少なく、良好な耐候性を有する。屋外暴露試験 31 年を経過した溶融 Al めっき鋼板の母材の侵食深さは約 50 μm で、腐食は軽微であると報告されている⁵⁴⁾。最近、有機樹脂被覆層の改良により加工部の耐食性を向上させた、溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板が開発されている⁵⁷⁾。また、高耐久性材料としてステンレス鋼に Al や Zn をめっきした鋼板が実用化され⁵⁸⁻⁶⁰⁾、りん酸 Zn 処理により日本瓦調の色調を付与した溶融 Zn めっきステンレス鋼板は美術館などの建築物の高級屋根材として施工例が増えている⁶⁰⁾。

新設住宅着工戸数 (2001 年度: 約 117 万戸) の約 14% を占める鉄鋼系工業化住宅 (鉄骨造住宅) の構造躯体 (柱、梁、筋かい) には一般構造用軽量形鋼 (板厚 2.3 mm 以上) が用いられている。2000 年度に施行された「住宅の品質確保の促進等に関する法律」には「住宅性能表示制度」が創設され、構造躯体を構成する鋼材の防錆仕様により、住宅の耐久性を 3 段階の等級 (約 25~75 年相当) で表示するようになった。防錆仕様としては、塗装、Zn 系め

っきおよび両者の組合わせの 3 つに大別される。塗装の場合は、熱延鋼板や合金化溶融 Zn めっき鋼板を加工・溶接・組立て後に施される。めっきの場合は、ロール成形やかしめ等の強度の加工により、めっき層にクラックが入るので、めっき付着量の多い溶融 Zn めっきや溶融 Zn-5%Al 合金めっきが用いられ、めっきが蒸発・飛散する溶接部を無機系ジンクリッチペイントなどで補修している。最近、めっき層に Mg を 3% 添加し、耐食性を向上させた溶融 Zn-Al-Mg 合金めっきが開発され^{61,62)}、この部材への採用が広がりにつつある。

従来、建築基準法では板厚が 2.3 mm 未満の鋼材を構造躯体に使用した鉄骨造住宅は認められていなかったが、90 年代半ばに板厚 1.0 mm 前後の溶融めっき鋼板の軽量形鋼を主要部材に用いた建築物が制度化された^{63,64)}。今後、木造ツーバイフォー住宅の枠材をこの軽量形鋼で置き換えたスチールハウスの市場拡大が期待される⁶⁵⁾。

2.3.2 建材用塗装鋼板

住宅や非住宅の屋根・外壁材には、主に塗装鋼板が使用されている。塗装鋼板は、クロメート処理等で下地処理した溶融めっき鋼板上に付着性の高い下塗り塗膜、美装と防食のための上塗り塗膜を塗り重ねた構造となっており、その耐久性は溶融めっき鋼板の耐食性と塗膜の耐候性によって決まる。

塗装鋼板の原板として最も使用量の多い溶融 Zn めっきは、近年減少傾向にあり、耐食性に優れた溶融 Zn-Al 系合金めっきの比率が増加している。10 年以上の屋外暴露試験において、塗装 Zn-5%Al 合金めっき鋼板や塗装 55%Al-Zn 合金めっき鋼板は、塗膜欠損部 (切断端面、傷付き部) であっても塗装 Zn めっき鋼板よりも優れた耐食性を示すことが報告され^{66,67)}、長期耐久性を期待できる材料であると認識されるようになった。また、塗装 Zn-Al-Mg 合金めっき鋼板は、塗装 Zn-5%Al 合金めっき鋼板よりも耐食性に優れると報告されている⁶⁸⁾。

建材用の下塗り塗料 (プライマー) には、耐食性を高め、鋼板や上塗り塗膜との密着性を付与するために、クロム酸ストロンチウム (SrCrO₄) を添加したエポキシ系樹脂が主に用いられる。上塗り塗料の樹脂成分としては、ポリエステル樹脂系が代表的であり、この他に耐候性に優れたフッ素樹脂系および PVC 樹脂系がある。光安定化構造を樹脂骨格に組み込み耐候性を高めたアクリル塗料も開発されている⁶⁹⁾。

塗装鋼板の環境対応への取り組みとして、脱 PVC 化と脱 Cr(VI) 化が挙げられる。PVC 樹脂削減のために、ポリエステル塗料の焼付け時に塗膜表面にちぢみ皺を形成し、エンボス模様の PVC 塗膜と同様の質感のある、ちぢみ模様塗装鋼板が開発された⁷⁰⁾。また、低分子量の直鎖状ポリエステル樹脂をイソシアネートで硬化させる厚膜ポリエステル塗料も提案されている⁷¹⁾。一方、脱 Cr(VI) 化に対し

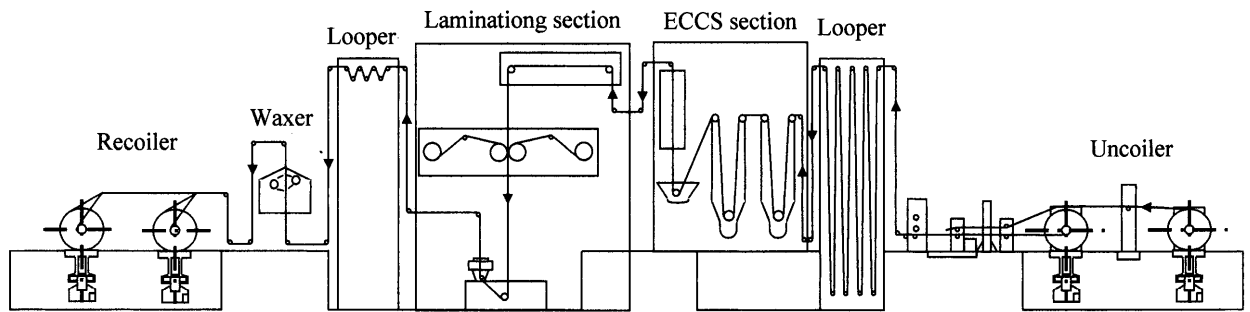


Fig. 9. Film laminating line combined with ECCS plating section.

ては、下地処理のクロメートや下塗り塗料中の SrCrO_4 と同等の性能を示す代替処理や防錆顔料の開発が進められている⁷²⁾。

最近、塗膜に新しい機能を付与する研究も進んでいる。塗膜表面を親水性にした低汚染性塗装鋼板⁷³⁾やアナターゼ型 TiO_2 の光触媒作用により汚れや NO_x , SO_x の分解機能をもつ光触媒塗装鋼板が開発され、公共施設などの外装材に使用され始めている^{74,75)}。また、内外装建材向けに遮熱性⁷⁶⁾、抗菌・防かび性⁷⁷⁾、帯電防止性⁷⁸⁾などを付与した塗装鋼板が開発されている。

2.4 容器用表面処理鋼板

容器用表面処理鋼板は、錫めっきを主体としたぶりき系とクロムめっきをベースとした ECCS (Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coated Steel)[†] の2つに大別できる。容器用表面処理鋼板のめっきは Sn または Cr 単独系から Sn/Ni 系、Sn/Cr 系へと改良され、表面処理鋼板と樹脂フィルムとがラミネートされた複合材料へと進化していった⁷⁹⁾。それに伴い製缶方法はんだ缶から DRD (Draw-Redraw) 缶、DI (Drawn and Ironed) 缶、溶接缶、フィルムラミネート材を用いた薄肉化深絞り缶へ変遷した。

2.4.1 環境対応

(1) めっき浴

ぶりきのめっき浴は長年フェロスタン浴またはハロゲン浴が使われてきた。フェロスタン浴では浴中のフェノールスルホン酸 (PSA) による化学的酸素要求量 (COD) の問題、ハロゲン浴ではハロゲン化物スラッジ発生およびその処理の問題がある。このため、低 COD、ノンハロゲン浴の開発が行われ、米国ではメタンスルホン酸 (MSA) 浴が開発されている⁸⁰⁾。

(2) 環境対応型容器用鋼板

従来の容器用表面処理鋼板は、製缶メーカーにおける製缶工程の最初に切り板の状態ですら複数回塗装、印刷され、ガスオーブンで1回につき10分程度の焼き付けが行われる。熱効率が悪い上に、排ガス処理の問題があり、1970年代中頃から樹脂フィルムラミネート鋼板の開発が始まった。1991年には、ECCS に共重合ポリエステルフィルムをラミ

ネートした鋼板⁸¹⁾をストレッチ・ドロー法により成形したラミネート缶が開発された。ラミネート缶はDI缶と比べて、製缶工程におけるエネルギー消費量が少ない、水をほとんど使用しない、廃ガス、廃スラッジもほとんど出ない等の環境に優しいプロセスになっている⁸²⁾。Fig. 9にECCSとラミネート部が直結したラインの概要を示す。塗装省略を目的として、ラミネート缶は溶接缶にも適用されている。また、ラミネート鋼板のコストを低減するため、樹脂を押出機/Tダイから鋼板に直接コーティングする方法⁸³⁾も実用化されつつある。

(3) リサイクル

スチール缶は磁気による選別ができる、不純物としてのAlを許容できるなど、優れたリサイクル材料である。スチール缶のリサイクル率は2000年には84.2%となっており、世界でも最高レベルである。ちなみに競合材料のAl缶は80.6%、PETボトルは34.5%である。

2.4.2 表面の微細構造

ぶりきのめっき量 2.8 g/m^2 を厚みに換算すると約 $0.38 \mu\text{m}$ である。ECCS の場合は金属 Cr が 14 nm 、水和 Cr 酸化物が 28 nm 程度である。ECCS は1960年代初頭に開発されたが、その当時に数 10 nm の厚みの皮膜で塗料密着性の優れた容器用表面処理鋼板ができていたことは特筆に値する。溶接用鋼板として開発された、Snめっきの形態を島状にした Sn/Ni めっき鋼板 (TNS) も、表面形態を微細にコントロールして機能を発揮させるめっき鋼板の代表例の一つである⁸⁴⁾。

水和 Cr 酸化物層中の硫酸根を低減した ECCS は経時耐水密着性に優れていることが知られている。その後の研究で析出状態の微細構造の差も影響していることが明らかになってきた⁸⁵⁾。ふっ化物浴と硫酸浴からの析出状態を原子間力顕微鏡 (AFM) で比較すると (Fig.10)、ふっ化物浴で製造した ECCS は比表面積が大きいこと、ブレード状の析出物が多いことが密着性に寄与していると考えられる。

A-DI缶、PETボトルとの競合の中で容器用表面処理鋼板が生き抜くためには、今後ますます、安全、環境、利便性、意匠性、経済性を兼ね備えた容器用表面処理鋼板が求

† 現在、日本ではTFSと呼ばれている。国際的にはECCSと呼ぶのが一般的である。

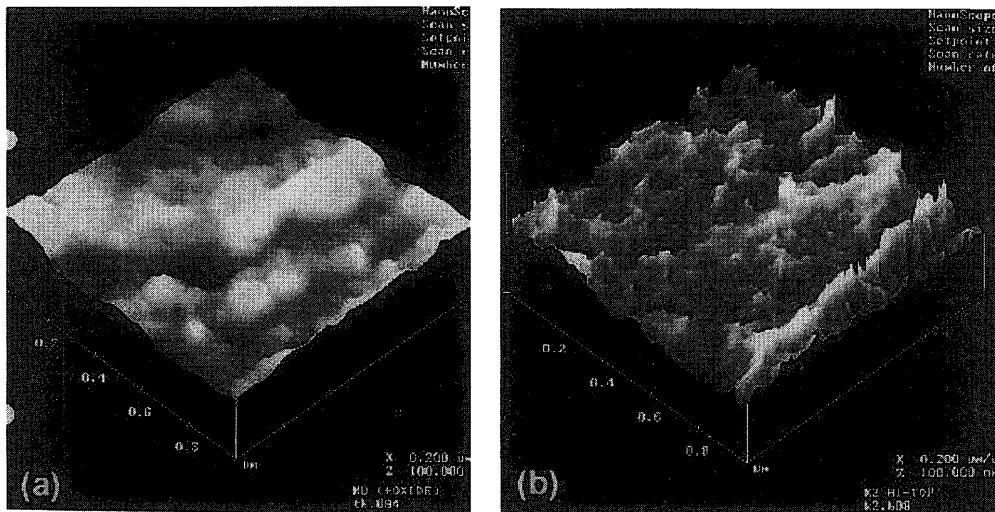


Fig. 10. AFM images showing the surface structure of ECCS electroplated in CrO_3 solution containing either (a) a sulfuric acid or (b) a fluoride compound.

められる。また、表面処理技術としては、表面の微細構造のコントロールが重要であると考えられる。

2.5 新プロセス技術による表面処理鋼板

2.5.1 ドライブレーティングによる表面処理鋼板

鋼板への連続ドライブレーティングの研究は、1960年代に鋼板の耐食性改善を目的として開始された。溶融めっきや電気めっきでは実現できない高性能・高機能めっき鋼板ができるとの期待感から、日本でも1980年代を中心にドライブレーティング鋼板の実用化研究が盛んになされた。しかし、残念ながら現在までに製品化に至ったものは、連続真空蒸着 Zn めっき鋼板⁸⁶⁾と化学蒸着 (CVD) 法を用いて鋼板表面に Si を析出させて熱処理し拡散させた電磁鋼板⁸⁷⁾以外にはほとんど無いのが実状である。

この間、切削工具、熱線反射ガラス、食品用バリア性フィルム、半導体分野では、ドライブレーティングは実用化され、製造手法としてなくてはならないものとなった。

この発展の違いは、以前から課題として指摘されている①生産性向上と低コスト化、②用途開発と高機能化が、鋼板の連続ドライブレーティングにおいてほとんど解決されていないためであり、今なお研究段階に止まっている。以下にこれらの問題点に対する最近の研究状況を簡単に示す。

(1) 生産性向上と低コスト化

本課題を克服する方法としてもっとも有効なものは、高速化であり、蒸発源の開発による蒸発速度の向上が検討されている。ターゲットからスパッタ蒸発させた金属イオンをターゲットに衝突させて、そのときに発生する熱によってターゲット金属を溶解・蒸発させて蒸発速度を高速化する自己誘起イオンプレーティング法⁸⁸⁾や、高速化しても緻密な膜ができるように電子ビーム (EB) で蒸発させた蒸気をホローカソードで活性化するホローカソード活性化蒸着法^{89,90)}等の開発が進められている (Fig.11)。自己誘起イ

オンプレーティング法では、Sn の成膜において、バッチプロセスで $220 \mu\text{m}/\text{min}$ の成膜速度が得られており、air-to-air 方式のパイロットラインで鋼板上に Sn を $400 \text{m}/\text{min}$ でコーティングすることが可能となっている。

(2) 用途開発と高機能化

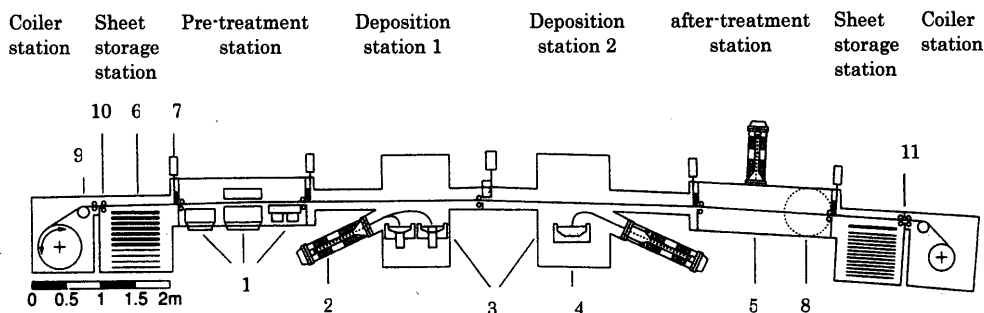
ドライブレーティングを利用した用途開発や高機能化の試みとしては、溶融や電気 Zn めっき鋼板の耐食性、塗膜密着性およびプレス成形性時の耐摩耗性の向上を目的とした研究がほとんどである。抵抗加熱式の真空蒸着により Zn-Mg-Zn の三層構造のめっきを鋼板上に形成したものの⁹¹⁾、溶融または電気 Zn めっき上に EB 蒸着で約 300nm の膜厚の Mg をコーティングして合金化したもの⁹²⁾、Zn めっき上に膜厚約 400nm の SiO_x をコーティングしてクロメート代替を狙ったもの⁹³⁾等が検討されている。その他、TiN コーティングによる珪素鋼板の鉄損の低減や耐食性改善^{94,95)}等が研究されている。

2.5.2 溶融塩電気めっき鋼板

電気めっきは水溶液からの電析が一般的であるが、溶融塩をめっき浴に用いて電析させることも原理的に可能である。溶融塩浴を用いる利点は、Al, Ti, Mg など水溶液からは電析できない金属やその合金の電析が可能である⁹⁶⁾。1990年代には電気めっき鋼板への開発研究が行われたが、溶融塩は一般に高温であり、またエンジニアリング上の制約もあって、現在まだ実用化には至っていない。

(1) Al および Al 合金めっき

最も一般的な Al の溶融塩電気めっき浴は AlCl_3 -塩化アルカリ系混合溶融塩浴である。この溶融塩浴は AlCl_3 が $50 \text{mol}\%$ を超える組成で低い融点を持つ特徴があり、電気めっき浴として必要な、金属イオンの溶解度、粘性率、電気伝導度、等の物性を満たしている。しかし、 AlCl_3 の蒸気圧が高く、吸湿性、腐食性が強いという設備上の問題と平滑なめっき性状が得にくい問題がある。



1. Various pre-treatment process, e.g. heating, etching, deposition of interfacial layers
2. High power electron beam gun
3. Various crucibles to evaporate different materials
4. Plasma activated deposition process
5. Thermal after-treatment, e.g. electron beam heating
6. Sheet in frames, stacked
7. Valves, to decouple pressure
8. Turn around of sheets for double side coating
9. Strip edge control system
10. Sealing roll pairs, to decouple pressure
11. Squeeze valve, during coil change

Fig. 11. Schematic layout of the in-line-dry-plating equipment for sheets and metal strips.

また、 AlCl_3 と有機系塩化物を混合することにより常温の溶融塩浴ができる。 AlCl_3 -ブチルピリジニウムクロリド (BPC) 浴、 AlCl_3 -1エチル3メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) 浴の融点はそれぞれ -50°C 、 -75°C である。この常温溶融塩浴を用いて、純度99.9%以上の平滑な純Al電気めっきが可能となっている⁹⁷⁾。製造工程は、アルカリ電解脱脂→水洗→塩酸酸洗→水洗→乾燥→電気Alめっき→水洗→乾燥の順であり、めっき槽は窒素雰囲気中に保たれる。めっき前の乾燥工程以外は通常電気めっきと同様である⁹⁸⁾。

Al合金めっきでは 200°C の AlCl_3 -NaCl-KCl系溶融塩浴を用い、無水 MnCl_2 や無水 TiCl_3 を添加して、Al-Mn合金めっき⁹⁹⁾、Al-Ti合金めっき¹⁰⁰⁾が可能となっている。Al-25mass%Mnめっきは、皮膜構造が非晶質となり、光沢外観を呈する。また、めっき浴の流動付与によって最大 8000 A/m^2 の電流密度での平滑めっきも可能なことから連続コイルめっきが検討され、広幅スケールアップでの実証試験に至っている¹⁰¹⁾。

(2) その他の溶融塩電気めっき

実験室規模では、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ の NaCl-KCl-LiCl 浴に K_2TiF_6 を添加したTiめっき¹⁰²⁾、 $\text{KF-LiF-NaF-K}_3\text{MoF}_6$ 浴からのMoめっき¹⁰³⁾、 K_2WO_4 を添加したWめっき¹⁰⁴⁾などが報告されている。

3. 表面処理鋼板の評価・解析技術

3.1 表面処理鋼板の耐食性とその評価

自動車車体の腐食形態は穴あきと外観錆、端面錆に大別される。水分や塩化物が滞留しやすい鋼板合わせ部内部か

ら発生する腐食による穴あきと飛び石などにより塗膜損傷を受けやすい外板外面で発生する外観錆は他の部位に比べて激しいことから、自動車防錆の重要対策部位として位置付けられている。

自動車の塩害走行環境におけるZn系合金めっき鋼板 (Zn-Fe系、Zn-Ni系、有機被覆系)の耐食性は塩基性塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$)の安定生成によるものであるとされていた。電気的絶縁性が高い $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ がZn合金めっきの表面を被覆すると、酸素の還元反応が抑制されて腐食速度が低下すること、Znに合金元素を添加することによって酸化亜鉛 (ZnO)よりも $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ が安定に生成すること、がZn系合金めっきの耐食性が高い理由であると推定された¹⁰⁵⁾。これに対して $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ の生成は、純Znめっきと合金めっきの腐食速度の差による単なる結果にしか過ぎないとする説もあったが¹⁰⁶⁾、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ の安定生成はその後の材料開発の目安となった。

1990年代に実車の腐食が詳細に解析された結果¹⁰⁷⁻¹¹⁰⁾、実車の外観錆ならびに穴あきはめっきの種類によらずめっき付着量で支配される場合が多いことが示された^{109,110)}。また、Zn系めっき鋼板が鋼材の腐食に至るまでの期間を4段階に分割したモデルが提案された¹⁰⁷⁾。腐食期間は、めっきが全面で残存しめっきが腐食する期間 (τ_1)、めっき面の一部が露出し、めっきが鋼との異種金属接触腐食により腐食する期間 (τ_2)、Zn腐食生成物が鋼の腐食を抑制する期間 (τ_3)、Zn腐食生成物の腐食抑制効果が失われ鋼が腐食して穴あきに至るまでの期間 (τ_4)からなるとした。実車では、 τ_1 だけではなく τ_3 も重要な役割を果たしているとの考えが示された。

自動車車体用表面処理鋼板の評価には多くの腐食試験法

Table 2. Accelerated corrosion tests for evaluating corrosion resistance of Zn and Zn-alloy coated steel.

services	year	1985				1990					1995				2000			
Automobile	CCT standardized by private companies																	
		SST(JIS Z2371)			⇒ CCT (JASO M609-91)						⇒ CCT(SAE J2334) for cosmetic corrosion							
Residential	SST(JIS Z2371)																	
		SST(JIS Z2371)			⇒ CCT(JIS K5621-92) for underfilm corrosion of anticorrosive paint													
		SST(JIS Z2371)			⇒ MITI Project (I) ¹¹⁴⁾ for salt corrosion						⇒ JIS,ISO							
	SST(JIS Z2371)			⇒ MITI Project (II) ¹¹⁵⁾ for acid rain corrosion						⇒ JIS,ISO								

SST: Salt Spraying Testing CCT: Cyclic Corrosion Test
MITI: Ministry of International Trade and Industry

が使われてきた。Table 2 に腐食試験法の規格化の歴史を示した。1970年代の代表的な試験法が塩水噴霧試験法 (SST, JIS Z2371) である。1980年ころから SST は実際の自動車腐食との相関が小さいことが明らかとなり^{111,112)}、自動車メーカーごとに独自の腐食試験法が開発された。1990年代に入って国内では (社) 自動車技術会が JASO M609-91 を 1991年に規格化した。米国では自動車技術者協会 (SAE) が SAE J2334 を規格化した。SAE と米国鉄鋼協会 (AISI) が共同で実車腐食との再現性を比較した結果、SAE J2334 は実車との相関がもっとも大きいこと、JASO M609-91 は Zn 系めっき鋼板では相関が小さいと報告されている¹¹³⁾。

建材分野では、切断部端面や加工部からの赤錆発生・塗膜ふくれが問題となる。Table 2 に薄板建材分野で使われている腐食試験法を示した。自動車分野と同様に建材分野でも SST は実環境との相関性が低いことから、薄板建材用腐食試験法を規格化することを目的として 1995年度から 6年間にわたって経済産業省工業技術院委託研究¹¹⁴⁾ が実施された。さらに酸性雨地域用の腐食試験法の制定を目的として 1998年度から 3年間、新エネルギー・産業技術開発機構受託研究¹¹⁵⁾ が行なわれた。現在両者の JIS 化および ISO 化が検討されている。Fig.12 に前者¹¹⁴⁾ で提案された腐食試験法の条件を示した。実環境と対応させるために、NaCl 濃度は 0.1 mass% と、SST や JASO M609 の 5 mass% に比べて低く設定されている。

(財) 国土開発技術研究センターは、1980年~1984年に行われた全国の建築物の実態調査をもとに 1986年に「鉄骨造建築物の耐久性向上技術」¹¹⁶⁾ を出版した。鉄骨造建築物を設計するにあたり、①標準耐用年数、②劣化外力係数 (地域別、部位別)、③施工管理係数、④維持保全係数により建築物の耐用年数を算出する方法を明記した。1996年から 5年間かけて (社) 鋼材倶楽部スチールハウス技術委員会で地域環境別設計用劣化係数 (D)¹¹⁷⁾ が見直され、工業地帯における地域係数が大幅に変更された。

近年では、ACM 型腐食センサー¹¹⁸⁾ を用いた住宅内部位

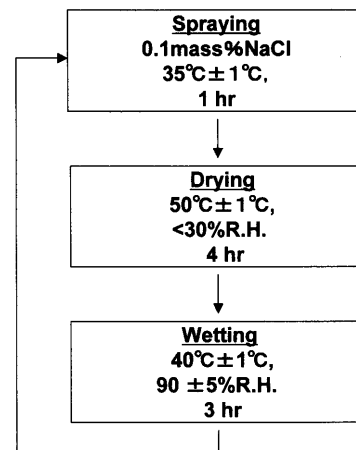


Fig. 12. New accelerated corrosion testing developed for evaluating corrosion resistance of Zn and Zn-Al coated steel for residential by MITI project.

ごとの腐食度が測定されている。従来は住宅の腐食実態のデータに基づいて設定された部位係数が ACM 型腐食センサーを用いることにより新工法の部位別設計用劣化係数も予測することができるようになってきた。

(社) 日本鉄鋼協会では産学協同で「亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構解明」フォーラム¹¹⁹⁾ および「表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計」研究会が実施され、Zn 系表面処理鋼板の腐食に関する従来知見が整理され、産学で共通の理解が得られた。

3.2 表面処理鋼板の皮膜構造解析

表面処理鋼板の性能は皮膜自身の表面形態や構造に依存するものである。構造解析技術は、皮膜の制御を目的として皮膜の生成機構を解明する手段である。従来は光学顕微鏡や X線回折に代表されるマクロ観察が主であったが、近年ではマイクロ解析技術を中心に著しい進歩を遂げた。

3.2.1 電気めっきの皮膜構造解析

めっき皮膜の析出過程の解明を目的とした研究が行われている。走査トンネル顕微鏡 (STM) や AFM を電気化学的手法と組み合わせることで電気めっき時の析出反応の in-situ 観察が可能になった。これらの手法を用いて Fe 単結晶上

への Zn の初期析出過程として、粒径が数 10nm の粒状結晶が析出し、全体を覆った後、六方晶へと成長する様子が報告されている¹²⁰⁾。

Zn 電析時の結晶配向の変化も動的に観察された。輝度の高いシンクロトン放射光 (SR) を用いた X 線回折により、電解液の存在下におけるめっき皮膜結晶配向の連続観察が可能となった。工業的規模の電解条件下 ($1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$) において Zn の電析皮膜は厚み $1 \mu\text{m}$ までは基板に対してエピタキシャル成長し、それ以降は過電圧により配向が決定されることが報告されている¹²¹⁾。

Zn 単結晶上への Zn-Fe 系合金の電析過程で AFM を用いて観察した例も報告されている¹²²⁾。さらに、これらの手法を適用して Zn 系合金めっきの析出機構を解明することが期待される。

3.2.2 溶解めっきの皮膜構造解析

溶解めっき、特に GA 皮膜の形成機構を解明するための構造解析が近年多数なされた。

GA の合金化反応は大別すると、①めっき浴侵入初期に Fe-Al 合金相の生成、②Zn-Fe 合金相の生成と成長、という段階を経る。Zn-Fe 合金相の生成機構としては、(a) Fe-Al 合金相の生成によりめっき浴中の Al 濃度が局所的に減少した部位で、Zn-Fe 合金相が生成するという Al 欠乏機構^{123,124)}、(b) Fe-Al 合金相中を Zn が拡散し、鋼/Fe-Al 合金相界面で Zn-Fe 合金相が生成するという Zn 拡散機構^{125,126)}、(c) 生成した Fe-Al 合金相中の Al が鋼中に拡散することで Fe-Al 合金相が消失し、Fe と Zn が接することで Zn-Fe 合金相が生成するという Al 溶解機構¹²⁷⁾ などが提案されている。

電気めっき、溶解めっきを問わず Zn めっき鋼板の TEM 観察に関しては、Zn と下地である Fe の機械的性質の差が大きいこと、加工時の試料へのダメージが大きいことから、TEM 試料作成自体が難しい。ミクロトーム法¹²⁸⁾、イオンミリング法¹²⁹⁾ などが提案されたが、いずれも熟練を要した。近年、皮膜へのダメージの少ない集束イオンビーム (FIB) 加工による電顕試料調製法が登場したことにより、皮膜断面において観察したい部位を簡便で詳細に解析することが可能となった^{130,131)}。Fig.13¹³²⁾ に示すように TEM 観察時の電子線回折により、X 線回折では識別が困難であった δ_1 相は、 δ_{1p} および δ_{1k} の 3 倍周期の規則構造を有する δ_{1k} から成り、Fe-Zn 2 元系の平衡状態図は Fig.14¹³³⁾ が正しいことが報告されている¹³⁴⁾。

やや巨視的な手法では、電子線チャネリングパターン (ECP) や電子線後方散乱パターン (EBSP) を用いて、Zn-Fe 合金化挙動を調査した例^{135,136)} がある。Fe-Zn 反応挙動が下地鋼板結晶の粒内と粒界で異なり、さらに結晶方位や粒界構造の影響を受けることが報告されている。

また合金化反応の動的観察も試みられている。加熱装置と X 線回折の組合せにより、溶解 Zn めっき鋼板を 743K

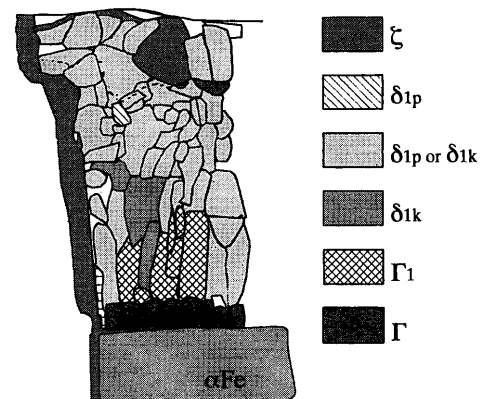


Fig. 13. Schematic of the structure of the coating galvannealed at 500°C for 20 s.

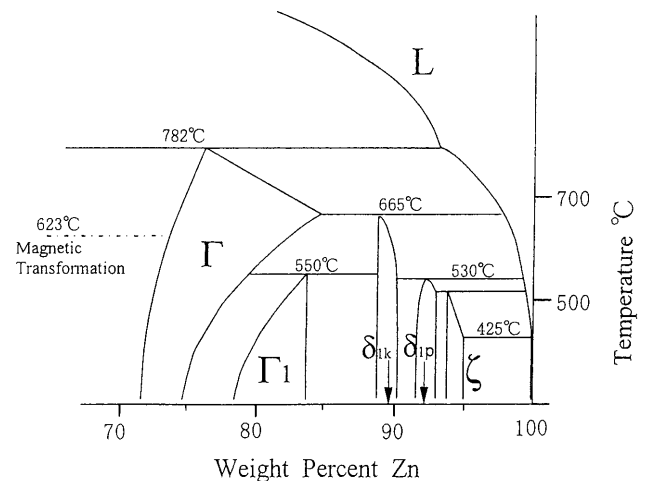


Fig. 14. The Fe-Zn binary phase diagram.

で加熱し、初晶 ζ 相が生成し η 相が消失した後に、 δ 相の成長が連続的に観察された例¹³⁷⁾ や、SR を用いた X 線回折により Fe-Al 合金相の消失を観察した例¹³⁸⁾ が報告されている。さらに、TEM 内での試料加熱により、Fe-Al 合金相の上に Zn-Fe 合金相が析出するという Al 欠乏機構を支持する状態が直接観察されており¹³⁹⁾、Fe-Al 合金相の生成後、Zn-Fe 合金化反応の開始までの反応過程の追跡が可能となっている。

これらの解析技術の進歩と Fe-Zn-Al 3 元系の熱力学的データの整備などにより、反応機構が解明されることで、GA 皮膜制御技術へ展開されることが期待される。

3.2.3 その他の皮膜解析

化成処理皮膜のマイクロ皮膜解析には、皮膜の深さ方向の元素分布とともに結合状態の情報が得られる X 線光電子分光 (XPS) が使われており、クロメート皮膜中の Cr の断面方向の状態^{140,141)} の報告がある。近年では、XPS の分解能が向上し、 $30 \mu\text{m}\phi$ 程度の微小領域の化学状態分析が可能となっている¹⁴²⁾。TEM でシリカ含有クロメート皮膜¹⁴³⁾、樹脂クロメート皮膜¹⁴⁴⁾ を直接観察した例も報告されており、皮膜の微細構造制御による物性制御が可能となりつつ

ある。1990年代半ばに塗膜のような絶縁性物質のスパッタリングが可能な高周波グロー放電発光分析 (RF-GDS) が登場したことにより、有機複合鋼板の、表面から下地鋼板界面までの深さ方向の分析¹⁴⁵⁾も報告されており、めっきも含めた皮膜全体の構造の把握、制御技術に寄与している。有機複合皮膜の深さ方向の分析¹⁴⁵⁾も報告されている。

4. おわりに

20世紀初頭までの人類と比べると、現在の人類が感ずる地球の大きさは圧倒的に小さい。20世紀初頭までは人類にとっての地球は大きく、環境や資源は重要課題ではなかった。この点において、20世紀は発展と繁栄の世紀であったと言えよう。20世紀終盤から、人類は資源、環境、移動時間のいずれにおいても地球がとても小さいことを痛感した。人類はあらゆる活動が地球に及ぼす影響を考慮しながら活動せざるを得なくなった。従って、21世紀は平衡と調和の世紀になると考えられる。

構造物や建造物には、ミニマムメンテナンス、超耐久性などが要求され、ライフサイクルコスト (L.C.C.) を考慮した設計が要求され始めている。表面処理はもっとも経済合理性に優れた材料である鋼板と鋼材を、長期に使用することを可能とする技術である。その重要性は今後ますます高まるはずである。本特集号に収録された新技術や新知見が良いきっかけとなって、表面処理にかかわる研究者・技術者がさらに産業の発展に寄与することを期待したい。

本稿は著者グループでの執筆と議論に加えて、鷺山 勝氏 (NKK)、和泉圭二氏 (日新製鋼) にも議論に参加して頂き、多くのご助言を頂いて完成に至った。両氏に謝意を表します。

文 献

- 1) T.Asamura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 861.
- 2) 2001日本の自動車工業, 日本自動車工業会編, 東京, (2001), 51.
- 3) 宮坂明博: 表面技術協会第100回講演大会講演概要集, (1999), 260.
- 4) S.Sugimoto: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 64.
- 5) S.Suzuki, T.Kanamaru and K.Arai: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1545.
- 6) Y.Tokunaga, M.Yamada and K.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 341.
- 7) H.Koumura, Y.Uesugi, Y.Tobiyama, C.Kato and N.Morito: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1661.
- 8) T.Nakamori and A.Shibuya: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 655.
- 9) Y.Hisamatsu: *Namari to Aen (Lead Zinc)*, **155** (1990), 1.
- 10) 溶融亜鉛めっき鋼板マニュアル, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1999), 25.
- 11) A.Yasuda, K.Yasuda, Y.Tobiyama, M.Isobe and K.Yamato: Proc. 1st Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo, (1989), 321.
- 12) M.Sakurai, A.Hiratani, S.Hashimoto, T.Urakawa, J.Inagaki and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1295.
- 13) H.Irie, T.Yamamoto, N.Nakano and M.Shimizu: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 614.
- 14) S.Suzuki, K.Higai, H.Ogata and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1354.
- 15) H.Irie, T.Yamamoto, M.Chida, H.Shige and M.Shimizu: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'2001), C.R.M., Liege, (2001), 485.
- 16) S.Yamaguchi and Y.Iguchi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1060.
- 17) J.Kurobe, M.Iguchi, S.Matsubara, K.Nakamoto and Z.Morita: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 733.
- 18) T.Tomita, K.Tani, Y.Kobayashi, Y.Takatani and Y.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1095.
- 19) T.Ooi, A.Takase, M.Oomura and S.Shimada: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1513.
- 20) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1512.
- 21) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1550.
- 22) 林 公隆, 石塚清和, 新頭英俊: 表面技術協会第100回講演大会講演概要集, (1999), 14.
- 23) 石塚清和, 林 公隆, 新頭英俊, 西村一実, 黒崎将夫, 中務幹郎, 大迫修二: 表面技術協会第103回講演大会講演概要集, (2001), 106.
- 24) 日本自動車工業会ホームページ, <http://www.jama.or.jp>, (accessed May, 2001).
- 25) S.Sudoh: *Kogyo Zairyou*, **45** (1997) Oct., 94.
- 26) M.Katoh, S.Sudoh and H.Hosono: *Toyota Tech. Rev.*, **48** (1998) Jan., 48.
- 27) J.Maki, T.Izaki, M.Fuda, T.Ohmori, K.Takikawa and M.Narita: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51** (2000), 653.
- 28) K.Takikawa, M.Narita, Y.Muraoka, Y.Morimoto, T.Izaki and Y.Takahashi: *Honda R&D Tech. Rev.*, **12** (2000), 165.
- 29) T.Sano and S.Usuda: *Jidousha Gijutsu*, **52** (1998) July, 73.
- 30) H.Ogata, S.Suzuki and K.Mochizuki: *Kawasaki Steel Giho*, **32** (2000), 21.
- 31) 太田全也: 2001材料フォーラム「21世紀の幕開け—環境と自動車用材料技術—」, 自動車技術会, 東京, (2001), 51.
- 32) 山下正明: 第167・168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 158.
- 33) T.Ichida: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 272.
- 34) M.Yamashita: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 651.
- 35) K.Saito, Y.Miyauchi and K.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1344.
- 36) T.Kubota and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 76.
- 37) H.Kanai, M.Yamasaki, Y.Mori, K.Ueda, A.Morishita, H.Furukawa, M.Nakazawa, K.Ishizuka and R.Wake: *Shin-Nittetsu Giho*, **371** (1999), 43.
- 38) N.Yoshimi, S.Ando, A.Matsuzaki, T.Kubota and M.Yamashita: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'2001), C.R.M., Liege, (2001), 655.
- 39) S.Umino, H.Ogata and C.Kato: *Kawasaki Steel Giho*, **33** (2001), 24.
- 40) T.Kajita, Y.Komiya, T.Nakamoto, T.Watase and M.Imahori: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **51** (2001), 53.
- 41) K.Kanda: *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 589.
- 42) H.Kanai, J.Oka and M.Tsutsumi: *Shin-Nittetsu Giho*, **353** (1994), 26.
- 43) K.Yoshida, K.Sasaki and M.Yamashita: *Toso Kogaku*, **34** (1999), 396.
- 44) S.Taneya: *Kogyozairyo*, **45** (1997), 72.
- 45) 木全芳夫, 金井 洋, 長瀬孫則: 表面技術協会第102回講演大会講演概要集, (2000), 79.
- 46) H.Sugahara, T.Sakai, H.Fukumoto, Y.Meda, M.Morimoto and M.Takeo: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **67** (1993), 134.
- 47) H.Furukawa, R.Nishioka and H.Kanai: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 726.
- 48) F.M.Androsch, K.-H.Stellnberger, M.Wolpers, L.T.Jandel, D.Drescher, J.Sander and R.Seidel: Proc. European Coil Coating Association General Meeting, ECCA, Brussels, (1999), DT554.
- 49) 野村広正, 植田浩平, 古川博康, 金井 洋: エコデザイン2000ジャパンシンポジウム, エコデザイン学会連合, 東京, (2000), 114.
- 50) K.Taguma, Y.Takesue, K.Fujii, K.Seiki and F.Terauchi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1350.

- 51) N.Shinohara, J.Fujimoto, K.Koike and K.Kanda: *Tech. Rep. Toyo Kohan*, **31** (1998), 37.
- 52) R.Yoshihara, R.Wake, Y.Iwamoto and Y.Uno: *Shin-Nittetsu Giho*, **371** (1999), 39.
- 53) Y.Uchida, Y.Miyoshi and Y.Hirose: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, No. 55 (1986), 26.
- 54) J.Maki, T.Izaki and K.Tano: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51** (2000), 1229.
- 55) D.J.Brickwedge: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 821.
- 56) H.E.Townsend and A.R.Borozillo: *Mater. Perf.*, **35** (1996) Apr., 30.
- 57) A.Matsuzaki, T.Yamaji and M.Yamashita: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH 2001), C.R.M., Liege, (2001), 663.
- 58) 吉崎布貴男, 三吉泰史, 服部保徳, 安藤敦司: 第20回防錆防食技術発表大会講演予稿集, (2000), 121.
- 59) 山口伸一, 真木 純, 大森隆之: 第20回防錆防食技術発表大会講演予稿集, (2000), 125.
- 60) H.Kawaguchi, K.Watanabe and T.Kittaka: *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **42** (1998), 55.
- 61) A.Komatsu, H.Izutani, T.Tsujimura, A.Andoh and T.Kittaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 534.
- 62) M.Kurosaki, Y.Morimoto, A.Takahashi and K.Nishimura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 717.
- 63) スチールハウス建築物の性能評定・評価基準, 日本建築センター, 東京, (1995).
- 64) 鋼材倶楽部規格: 建築構造用表面処理軽量形鋼, (1997).
- 65) 作本好文: 第167・168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 99.
- 66) F.Kumon and H.Fukumoto: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **68** (1993), 1.
- 67) H.Nomura, R.Nishioka and M.Takasugi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 477.
- 68) 本田和彦, 田中 暁, 野村広正: 日本建築学会学術講演梗概集C-1構造3, (2001), 725.
- 69) Y.Kimata, H.Nomura, M.Yoshida and M.Nakazaki: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1351.
- 70) K.Osaki, F.Kumon, S.Sugita, H.Entani and N.Hayashi: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **82** (2001), 60.
- 71) H.Abe, S.Tanaka and T.Oshima: *Res. Coatings*, **133** (1999), 35.
- 72) 岡井敏博: 第38・39回白石記念講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1999), 53.
- 73) 岡井敏博: 色材協会・関東支部講演会資料「機能性材料とその技術」, 色材協会, 東京, (1998), 9.
- 74) H.Nakamura and S.Koura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1267.
- 75) 建材レポート, No. 12, 産業統計研究所発行, 東京, (2001), 11.
- 76) T.Murase and T.Tsuji: *Japan Finishing*, **11** (2000), 98.
- 77) H.Yano, Y.Udagawa, T.Sakai and H.Entani: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **78** (1998), 90.
- 78) Y.Furuya: *Kawasaki Steel Giho*, **22** (1990), 52.
- 79) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998).
- 80) G.A.Federman: Proc. 5th Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1992), 88.
- 81) A.Tanaka, T.Hanafusa, H.Kojyo and T.Inui: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S463.
- 82) 第46回大河内賞受賞業績報告書, 大河内記念会, 東京, (1999).
- 83) R.Wake, K.Takano and R.Yoshihara: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 983.
- 84) K.Mochizuki, H.Nakakouji, J.Kokubu, T.Ichida and T.Irie: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S1231.
- 85) M.Komai, A.Taniguchi, N.Shimizu, K.Shimizu and A.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 377.
- 86) T.Iwaki, F.Ida, T.Deguchi, Y.Hirose, T.Ito and K.Nakamura: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **58** (1988), 104.
- 87) K.Fujita and Y.Takada: *Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treat.)*, **39** (1999), 200.
- 88) P.Vanden Brande and A.Weymeersch: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18** (2000), 1555.
- 89) L.M.Bianchi: *Value-Addit. Metall.*, (1998), 259.
- 90) K.Suzuki and H.Kojima: *Kougyou Zairyou*, **49** (2001), 72.
- 91) Y.Fukui, H.Tanaka, M.Saito and T.Deguchi: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 443.
- 92) C.Metzner, B.Scheffel and F.-H.Roegner: Proc. 43rd Annu. SVC Tech. Conf., The Society of Vacuum Coaters, Albuquerque, (2000), 68.
- 93) C.Metzner, K.Goedicke, G.Hoetzsch, B.Scheffel and J.-P.Heinss: *Surf. Coat. Technol.*, **94/95** (1997), 663.
- 94) M.Inokuchi: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **44** (2001), 418.
- 95) N.Vershinin, K.Filonov, B.Straumal, W.Gust, I.Wiener and E.Rabkin: *Surf. Coat. Technol.*, **125** (2000), 229.
- 96) Y.Ito: *Denki Kagaku*, **59** (1991), 3.
- 97) S.Takahashi: *Denki Kagaku*, **59** (1991), 14.
- 98) S.Takahashi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 361.
- 99) J.Uchida, T.Tsuda, Y.Yamamoto, H.Seto, M.Abe and A.Shibuya: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 931.
- 100) J.Uchida, H.Seto and A.Shibuya: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46** (1995), 24.
- 101) J.Uchida and K.Hirayama: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 352.
- 102) D.Wei, M.Okido and T.Oki: *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994), 923.
- 103) K.Kouyama: *Denki Kagaku*, **64** (1996), 101.
- 104) H.Yabe, K.Amezawa and Y.Ito: *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990), 1739.
- 105) J.Oka, H.Asano, M.Takasugi and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), A57.
- 106) A.Sakoda, S.Wakano and M.Nishihara: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 164.
- 107) M.R.Ostermiller and H.E.Townsend: SAE Int. Proc. 6th Automotive Corrosion and Prevention Conf., Warrendale, (1993), Paper no. 932335.
- 108) BoRendahl: Corrosion/98, NACE, Houston, (1998), Paper No. 741.
- 109) K.Sasai, A.Mabuchi, S.Fujita, H.Kajiyama and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 474.
- 110) S.Fujita and H.Kajiyama, *Zairyou-to-Kankyou (Corros. Eng.)*, **50** (2001), 115.
- 111) F.O.Wood: Corrosion/78, NACE, Houston, (1978), Paper No. 7.
- 112) S.Kurokawa, T.Ban, K.Yamato and T.Ichida: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1111.
- 113) H.E.Townsend, D.D.Dvidson and M.R.Ostermiller: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 659.
- 114) 通商産業省工業技術院委託研究“鉄鋼系社会資本材料の耐候性・耐食性試験評価方法に係る調査研究”平成11年度報告書, 日本建材産業協会, 東京, (2000).
- 115) 新エネルギー・産業技術開発機構研究受託研究「表面処理鋼板の耐食性試験評価方法の標準化」平成11年度報告書, 日本規格協会・日本鉄鋼連盟, 東京, (2000).
- 116) 建築物の耐久性向上技術シリーズ建築構造編II「鉄骨造建築物の耐久性向上技術, 建設大臣官房技術調査室監修, 国土開発技術研究センター・建築物耐久性向上技術普及委員会編, 技報堂出版, (1986).
- 117) スチールハウス耐久性報告書, 鋼材倶楽部スチールハウス耐久性分科会編, 鋼材倶楽部, 東京, (2001).
- 118) 辻川茂男: 第111回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, 東京, (1996), 1.
- 119) 亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構フォーラム編, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2000).
- 120) M.Kurosaki and S.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1419.
- 121) M.Kurosaki, M.Imafuku and K.Kawasaki: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 521.
- 122) K.Kondo, Z.Tanaka and G.Odama: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 526.
- 123) M.Urednicek and J.S.Kirkaldy: *Z. Metallkd.*, **64** (1973), 899.
- 124) J.Inagaki, M.Sakurai and A.Nishimoto: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1273.
- 125) M.Guttman, Y.Lepretre, A.Aubry, M.J.Roch, T.Moreau, P.Drillet, J.M.Mataigne and H.Baudin: Proc. 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '95), Iron and Steel Society, Warrendale, (1995), 295.

- 126) Y Adachi and M Arar: *Mater Sci Eng A*, **254** (1998), 305
- 127) E.T.McDevitt, Y.Morimoto and M.Meshii. Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 153
- 128) A Takahashi, S.Funaki and Y.Miyoshi: *Shin-Nittetsu-Giho*, **353** (1994), 49
- 129) Y Morimoto, E T.McDevitt and M Meshii: *ISIJ Int*, **37** (1997), 906
- 130) M N.Hong, T.Kato and H.Saka: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 311
- 131) M.Sugiyama, M Okada, Y Takata and M Suehiro: *J Jpn Inst Met*, **65** (2001), 397
- 132) 坂 公恭, 加藤丈晴, 洪 文憲: 合金化溶融めっきの皮膜構造と特性, 日本鉄鋼協会編, 東京, (2000), 21.
- 133) M A Ghoniem and K.Lohberg. *Metall*, **26** (1972), 1026
- 134) M.N.Hong and H Saka: *Scr Mater*, **36** (1997), 1423.
- 135) Y Adachi, T.Nakamori and K.Kamei. *J Jpn Inst Met*, **56** (1992), 1245
- 136) Y Adachi and A Seki. Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 202
- 137) S Gomi, T Fujimura, J Shimomura, C.Kato, K Mochizuki and M Katayama. *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1545.
- 138) Y Morimoto, M.Kurosaki, M.Kimura and M.Imafuku: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 197
- 139) T.Kato, K Nunome, Y Morimoto, K Nishimura and H Saka: *Philos Mag Lett*, **80** (2000), 187
- 140) Y.Yoshikawa and J.F.Watts: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 692
- 141) S Fujii: *Tosou Gijutsu*, **10** (1993), 79
- 142) M.Suzuki: *Nihon Parkerizing Tech Rep*, **12** (2000), 107
- 143) A.Takahashi and M Nakazawa. *J Surf. Finish Soc Jpn*, **46** (1995), 464
- 144) E.Hamada, K.Sato, N.Matsuzaki and T.Yamaji: *Materia Jpn*, **39** (2000), 1002.
- 145) M Suzuki and M Koizumi: *J Surf Finish Soc Jpn*, **45** (1994), 266