

めっき鋼板の開発の可能性を秘めたプロセスとして注目されてきた。従来、工具や半導体分野あるいはプラスチックなどの表面処理として実用化されてきた気相めっきは、最近10年間で大面積基板に高速および連続蒸着するという鉄鋼の表面処理技術として急速に発展してきた。Table 6.1に最近開発された気相めっきの営業ラインおよびパイロットラインの概要を示す。気相めっきが溶融、電気につぐ第三のプロセスとして成り立つかどうかの可能性は、溶融や電気めっきにない新機能めっき鋼板の開発、および溶融や電気めっきに対抗し得る経済性を有するライン設備の開発がポイントとなるであろう。本項では、営業ラインについてその技術的特徴と今後の開発動向について概説する。

(1) 連続真空蒸着亜鉛めっきライン

真空蒸着法で鋼板に連続して亜鉛をめっきする連続真空蒸着亜鉛めっきラインが1985年に実用化されている。本ラインは、既存の溶融亜鉛めっきラインに付設されており、ガス還元焼鈍炉での前処理および蒸着後の後工程を兼用した構成となっている。また、蒸着室を2室有しており、片面めっきや差厚めっきが容易に製造でき、電気めっき並の付着量の均一性や美麗な外観を有している。本設備では、亜鉛が約500°Cの比較的の低温で約2Torrの高い蒸気圧を有することを最大限に利用し、0.1Torrレベルの真空下での高速蒸着技術および広幅鋼板での高性能付着量制御技術を確立している。抵抗加熱ヒーターにより蒸発した亜鉛蒸気は、約500°Cに保持されたダクト内で粘性流的に高速移動し、効率よく蒸着される。付着量は、ヒーター電力とシャッター開度の制御で管理されており、付着量変更の応答性に優れている。本技術の今後の課題としては、ラインのコンパクト化、メンテナ

ンス性の改善、合金めっきによる新機能発現の検討などが考えられる。

(2) スパッタリングによるセラミックス蒸着ライン

ステンレス建材の高級意匠ニーズを背景に、1993年に広幅鋼板へのセラミックス蒸着ラインが実用化されている。セラミックス皮膜は塗装や化学発色に比べて、金属特有の光沢と鮮やかで明るい色調を有し耐摩耗性に優れている。本ラインはステンレス基板の表面仕上げの多様化に対応した切板専用ラインであり、移送ローラーで往復する鋼板に平行にターゲットが配置されている。また、高速成膜と合金成分の蒸着を可能とするために、マグネットロンスパッタリング法が採用されている。色調の安定化のために、反応ガスの流量制御および分圧制御が行われている。今後の技術課題として、成膜速度の高速化や高効率化などによる生産性、さらにセラミックス膜の多様化による用途拡大が望まれる。

(3) CVDによる連続浸珪ライン

圧延が困難な高珪素含有(6.5 mass%)の電磁鋼板の要求を背景に、1993年に珪素を熱CVD法で蒸着した後、連続的に鋼板に拡散浸透させる連続浸珪ライン(SEL)が実用化されている。製銑・製鋼工程で珪素量を制御する従来法に比べ、優れた磁気特性を有する高濃度珪素含有の電磁鋼板の製造が可能である。本ラインはコイル対応であり、1,200°Cの高温下でCVD反応炉内を水平通板させる技術を確立している。鋼板の上下に配置されたスリットノズルから直接吹き付ける反応ガスの幅方向の流量分布を制御し、幅方向の珪素濃度の均一性を得ている。本ラインは限定された用途への気相めっきの適用であり、これまでとは異なった観点からの気相めっきの技術展開を示唆する好例である。

6.3 新製品

6.3.1. 自動車用鋼板

北米や北欧地域では冬季の路面凍結防止のために融雪塩が散布され、自動車車体は厳しい腐食環境に曝されることから、「10年孔あき腐食無し、5年外面錆無し」などの車両防錆品質の確保を目標として表面処理鋼板の使用割合が昭和50年代後半から急激に増加してきた。近年では自動車のホワイトボディに用いられる鋼板に占める表面処理鋼板の使用比率は50%以上に達している。現在我が国で使用されている自動車用表面処理鋼板は溶融めっき系と電気めっき系に大別され、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と電気Zn-Ni合金めっきに有機複合被覆を施した有機複合被覆鋼板が主流になっている。

(1) 2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板

亜鉛の優れた犠牲防食性と腐食生成物の保護作用を比較的安価に利用することができる溶融亜鉛めっきは車体外板の内

面や内板の孔あき腐食対策として有利に適用できる。一方、外板の外側は塗装後の塗膜鮮映性や溶接性を確保する意味で亜鉛めっきよりも鋼板面の方が好ましい。このような観点から、車体外板用にはマスキング法、研削法、ロールコート法、あるいは電磁ポンプ法などによって製造される片面溶融亜鉛めっき鋼板が多用され、内板や足廻りの構造部材には両面めっき鋼板が使われた。

亜鉛めっき鋼板は塗装後に塩化物を含む湿潤環境下で塗膜ふくれ(ブリスター)を発生しやすい問題があり、さらに、めっき層の融点が低いためにめっき付着量が大きくなると連続溶接性が不良になる欠点があった。このような観点から、国内では合金化溶融亜鉛めっき鋼板が自動車用表面処理鋼板として用いられるようになった。溶融亜鉛めっき後の加熱処理によって鉄をめっき層中に拡散させた合金化溶融亜鉛めっきは、腐食電位が亜鉛よりも貴になり、鋼板のそれに近づくために犠牲防食効果は減少し、塗膜ブリスターの発生は大幅

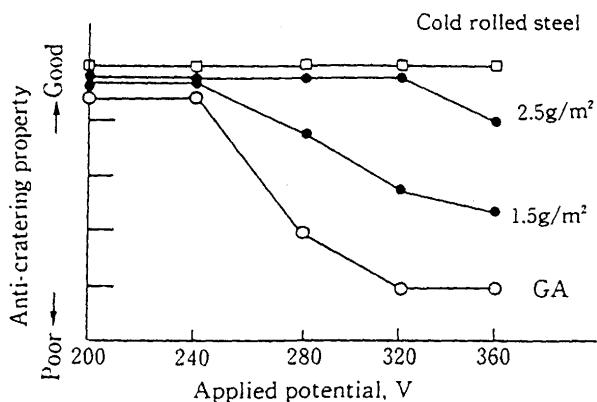


Fig. 6.8. Effect of Fe rich upper layer on suppressing crater occurrence after E-coating applied on galvannealed steel sheets. (*Toyota-Gijutsu*, 40 (1990), p. 124)

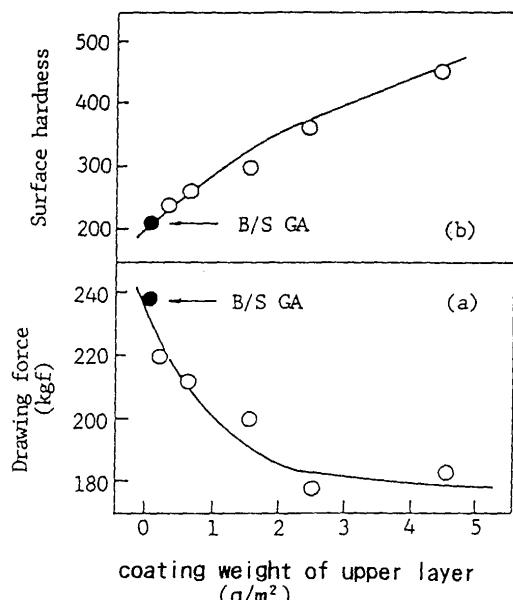


Fig. 6.9. Effect of coating weight of Fe rich upper layer on drawing force and surface hardness of galvannealed steel sheets. (SAE Tech. Pap., No. 900509, (1990))

に改善されるとともに、電着塗膜が白鉛発生を抑制して塗装後耐食性は極めて優れている。また、合金化によりめっき層の融点も高くなるために連続溶接性も改善される。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、Fe含有量が低く γ 相の存在量が過大の場合には、プレス加工時にめっき層が鱗片状に剥離する(フレーキング)傾向があり、一方、Fe含有量が多く Γ 相の存在量が多くなると、微粉状に剥離(パウダーリング)しやすくなる。これらのめっき層の剥離粉はプレス金型を汚すばかりでなく、成形品にピンホールなどの欠陥を作るので自動車用表面処理鋼板としては大きな問題である。このプレス加工性にはめっき付着量も著しい影響を与えることから、幅方向・長手方向の均一性を含めて、めっき付着量やZn-Fe合金めっき層内の相構造の最適化を厳密に制御する操業技術や計測・制御技術の開発が積極的に進められた。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板の特性は、後述の2層型の場合にも基本性

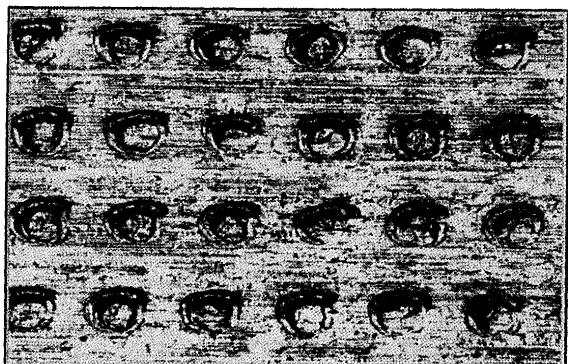
能を左右するので現在も製造技術の改良が精力的に検討されている。

しかしながら、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は電着塗装時にクレーターを発生しやすい傾向があり、塗装仕上がり性に劣るので車体外側には使いにくいのが難点である。この問題を回避するために、当初は車体外板用には片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されたが、車体防錆に対する関心の高まりに伴い、車体外側の耐食性も考慮して外板の両面めっき化が行われた。その際に必要となった電着塗装性の問題を解決するためには、2層型電気亜鉛合金めっき鋼板で実績のあった鉄リッチな薄めっき(Fe-Zn, Fe-P)が適用された。すなわち、合金化溶融亜鉛めっきの上層に鉄リッチな薄めっき層を施し、化成処理時に鉄分を含む微細なフォスフォフィライト皮膜を形成させて3コート後の耐水2次密着性と耐ブリスター性を高めるとともに、カチオン電着塗装時のクレーター発生を防止する2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。平成元年以降国内でも15基前後の溶融めっき設備の新設が行われたが、そのうちの7基は上層めっきを処理するための電気めっき設備を後面に有している。

Fig. 6.8に示すように、約3 g/m²のFeリッチな上層めっきを処理することによって耐クレータリング性は顕著に向上升する。この鉄リッチな上層めっきは合金化溶融亜鉛めっきの塗装性を改善するばかりでなく、硬度が高いために摩擦係数を低下させ、Fig. 6.9に示すように、プレス加工性を著しく向上させる効果もある。この理由で難成形部品では車体内板にも2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用が展開された。この表面処理鋼板の平均的な仕様としては、プレス加工性の点から、Fe含有量は10%前後に調整して δ 相を主体とするめっき層にすることが有利であり、耐食性やプレス加工時のめっき剥離の観点からめっき付着量は30~60 g/m²になっている。さらに、前述した電着塗装性を確保するためには80%Fe以上の上層めっきが3 g/m²程度施されている。

自動車の燃費向上に関する社会的な要請の高まりを受けて車体の軽量化が重要課題となり、高加工性の高強度鋼板を素材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。高加工性の高強度鋼板に添加されるPは合金化反応を遅延させる作用があり、SiやMnなどは焼鈍時に表面酸化物を形成して溶融亜鉛めっきの濡れ性を阻害することから、機械的性質と表面処理性のバランスを考慮した成分設計、前めっき法、あるいは前酸化法などによる濡れ性改善が行われた。1.5以上の高い r 値を有する引張強さ390 MPa級までが実用化され、440 MPa級の合金化溶融亜鉛めっき鋼板も実用化が検討されている。

平成5年頃から自動車生産の全般にわたって厳しいコスト削減が検討され、表面処理鋼板に対しても品質見直しが行われた。合金化溶融亜鉛めっき鋼板のクレーター発生は電着電圧が低下すると改善されることから、生産ライン速度を考



Laser dull textured



Shot blast textured 200μm

Fig. 6.10. Microstructure of laser dull textured and shot blast textured sheet steels. (*Tetsu-to-Hagané*, 75 (1989), p. 2094)

慮した電着塗装プログラムを変更するなどの工夫によって、2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層めっきを省略する動きが一部で見られた。この場合には、プレス加工性を確保するために高摺動性防錆油が適用されている。

溶融めっき系鋼板はコスト的に有利な面があるので、自動車用表面処理鋼板として今後も主流の座を占めると考えられる。高加工性の高強度鋼板への適用拡大を図るとともに、高速、高効率、高生産性の製造技術としてのさらなる展開が今後の課題である。

(2) 高鮮映性鋼板

自動車用鋼板にはプレス加工時に破断やしわを生ずることなく、目的とする自動車車体の機械的強度を発現するとともに、長期間の使用における防錆性が求められてきた。さらに、ユーザーにとって極めて重要な要素である自動車車体のデザイン、色彩、表面の美麗さなどの美的感覚にも関与する鋼板が高鮮映性鋼板として実用化された。

鋼板表面粗さの周波数解析から塗装前は短波長成分が支配的であり、塗装後は長波長成分が支配的であることが認識された。これは塗装によって短波長成分は隠蔽されるが、長波長のうねり成分は隠蔽されにくく、塗装後にも残存することを意味している。優れた塗装鮮映性を確保するには、鋼板表面のうねりを小さくするとともに平坦度面積率を大きくすることが必要であった。

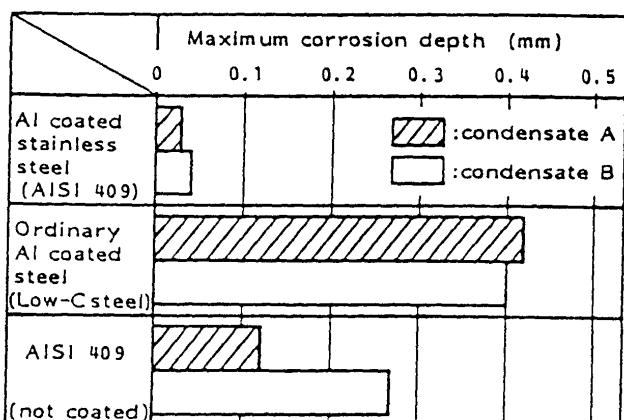


Fig. 6.11. Corrosion depth of Al coated stainless steel after 30 cycles of muffler condensate corrosion test. (CAMP-ISIJ, 2 (1989), p. 1684)

通常のショットダルロールは所定の粒径のグリッド粒子をロール表面にランダムに投射し、凹凸を付与して製造されるので、グリッド粒子径のばらつき、ロール表面の硬度差などのために平坦度の確保、うねりの制御是不可能である。これに対して、レーザーダル鋼板はチョッパーなどでパルス化したレーザービームを一定間隔でロール表面に照射し、その部分にクレーターを作成したレーザーダルロールを用いて鋼板を調質圧延し、Fig. 6.10 に示すように鋼板表面にクレーターを転写したものである。このレーザーダル鋼板は平坦度面積率を大きくし、同時に長波長のうねり成分を少なくして、優れた塗装鮮映性を確保できることから車体外板用鋼板として実用化されている。レーザービームによるロール面加工の代わりに、精密放電加工で所定のうねり成分に制御したダル加工をロール表面に施す方法も実用化された。

電気めっきの場合、鋼板表面形状はめっき層外面にまでは維持されるので、この高鮮映性鋼板は電気 Zn-Ni 合金めっきなどの原板としても使用されている。

レーザーダル形状の最適化によってプレス加工性の向上も認められることから、合金化溶融亜鉛めっき鋼板などへの展開が今後の課題となろう。

(3) Alめっきステンレス鋼板

自動車の排気系装置は厳しい腐食環境に曝される。マフラー外面は前述の車体用鋼板と同様に、寒冷地で散布される融雪塩に基づく厳しい塩害腐食に対する耐食性が要求される。内面側は高温の排気ガスに曝されるばかりでなく、排気ガス規制のために使用された触媒コンバーターによって排気ガス成分は NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , ハロゲンや酢酸などの有機酸に変化して凝結水中に溶解するので、外面側とは異なる腐食環境に対する耐食性が必要である。ことに、排気ガス凝縮成分の組成は燃料の成分や車の走行条件によって変動し、通常の走行条件では 8.0~8.5 の pH は、マフラー壁での加熱による蒸発とともに酸性域に変化するので、排気ガス凝縮ゾーンはアルカリ性から高酸性まで変動する極めて過酷な

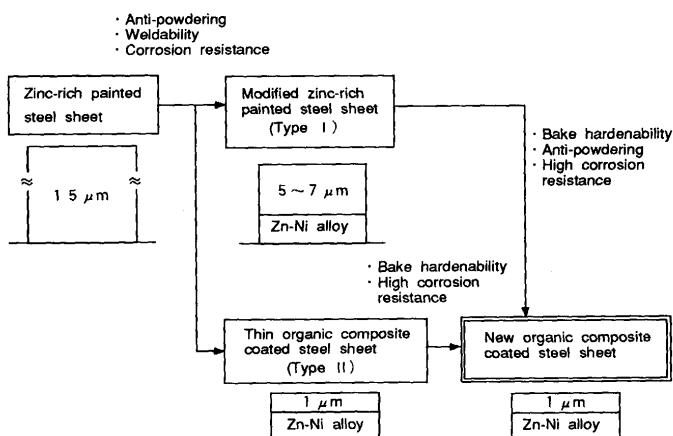


Fig. 6.12. Flow diagram for the development of new organic composite coated steel sheets with bake hardenability. (Proc. Galvatech '89, (1989), p. 80)

腐食環境となる。

排気系材料としては、高温耐酸化性に優れた Ti 添加極低炭素鋼板を母材とする溶融 Al めっき鋼板が主に用いられていた。排気ガス浄化システムの変更に伴う内面腐食の顕在化と車体寿命の延長を求める動きを受けて、耐食性の良好な 5%Cr 鋼、さらには 11%Cr フェライト系ステンレス鋼板の上に溶融 Al めっきを施した材料が使用されるようになった。極低炭素鋼板ベースの場合、Al めっき層が電気化学的に貴になって孔食を起こすが、ステンレス鋼ベースでは Al めっき層、合金層、鋼の順に貴になることから、めっき層の犠牲防食作用が働いて孔食を抑制する。Fig. 6.11 に代表的な排気系材料の耐孔あき腐食性をまとめた。

溶融 Al めっき鋼板は溶融亜鉛めっきと同様の連続めっきラインで製造されるが、ステンレス素材の場合には還元焼鈍時生成した Cr や Si の酸化物が表面の濡れ性を阻害し、不めっきやピンホールの発生原因となることから、Fe-Bなどを前めっきして焼鈍時の表面濃化を抑制する方法も実用化された。

排気ガス凝縮環境での腐食メカニズムや腐食試験方法に関する詳細な検討は今後の課題であり、コスト削減の動きも含めて、最適な排気系材料開発への展開が考えられる。

(4) 薄膜有機複合被覆鋼板

自動車用防錆塗装鋼板は 1980 年代中頃に、加工性・溶接性に弱点を持つ厚膜型 (15 μm) のジンクリッヂペイント塗装鋼板から、Zn-Ni 合金めっきとの組合せで有機被覆層の膜厚を低減した 2 種類の改良型に進化した (Fig. 6.12)。改良型の一方は、有機被覆層が金属粉末を含有する中膜厚タイプ (5 ~ 7 μm) の防錆塗装鋼板であり、他方は有機被覆層に金属粉末を全く含まず、シリカを含有する薄膜 (1 μm) 有機複合被覆鋼板である。

車体軽量化の動きの中で、これらの防錆塗装鋼板にも焼付硬化性 (以下、BH 性と呼ぶ) が要求されたが、いずれも 250°C 程度の高温焼付を必要としたため、BH 性の確保が困

難であった。この状況に対処すべく鉄鋼各社は、優れた基本特性を備えた薄膜有機複合被覆技術のコンセプトをベースに、低温焼付型の有機複合被覆鋼板を研究開発し、1987 年頃商品化した。

その被覆層は、鋼板上に順次、Zn-Ni 合金めっき皮膜、クロメート皮膜、150°C 以下の温度域で焼付可能な、薄膜 (約 1 μm) のシリカ含有有機複合皮膜を形成した 3 層構造を持つ。性能面で本鋼板は BH 性のほか、厚めっきと同等の高耐食性、薄めっき並みの良好な加工性・溶接性を備えており、自動車用防錆鋼板に要求される諸性能を極めて高いレベルで満足できる。

新有機複合被覆鋼板開発のポイントは、①150°C 以下の焼付条件での有機複合皮膜の架橋・造膜性の確保、②クロメート皮膜からの Cr⁶⁺ イオンの溶出防止、③高耐食性薄膜の開発、である。低温での架橋・造膜性は、エポキシ系樹脂と低温架橋剤を共存させた組成物、熱による架橋反応を必要としない高分子樹脂などを適用することにより確保された。クロメート層からの Cr⁶⁺ イオンの溶出防止は処理液中の Cr⁶⁺/Cr³⁺ 比の低減と、ゲル化防止剤 (無機酸) などの適用により、また高耐食性は耐食性に優れたエポキシ樹脂をシリカと複合させることにより、それぞれ実現された。さらなる高耐食性を狙いに前記成分にクロム酸バリウムを添加した皮膜も開発された。

本鋼板のおもな性能の水準は次のとおりである。①BH 性: 冷延鋼板並み、②耐食性: 複合サイクル腐食試験で、耐赤錆性と耐孔あき性は厚めっき (60 ~ 70 g/m²) の電気亜鉛めっき鋼板や合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等以上、③加工性 (耐皮膜剥離性)・溶接性: Zn-Ni 合金めっき鋼板並み。

本鋼板が薄膜被覆にかかわらず高耐食性を示す理由は、次の現象により腐食環境中で皮膜のバリア性が著しく高まることにあると推察されている。①クロメート皮膜中の Cr⁶⁺ イオンの自己修復作用による不動態化、②シリカが共存することによる Zn(OH)₂ 層生成の安定化、③シリケート含有の安定な腐食生成物層の形成。

加工性が優れる理由は、薄膜であるため加工歪が小さいこと、金属粉末を含まないため変形に対する皮膜の追随性が高いことにある。溶接性は、スポット溶接時の電極の加圧で薄い皮膜が機械的に破壊され、通電が容易に起こるため、有機複合層により阻害されない。

低温焼付型の薄膜有機複合被覆鋼板は今日、厚めっきの合金化溶融亜鉛めっき鋼板と並んで車体用防錆鋼板の主流をなしている。有機複合皮膜はその皮膜組成・構造を多様に変化させることができるので、さまざまな特性の発現が期待される。この特徴を生かして今後、低コスト化や特殊機能付与などが追究されるものと思われる。

(5) 制振鋼板

自動車の騒音規制強化の動きと静粛性ニーズの高まりを受けて、樹脂複合型制振鋼板 (以下、制振鋼板と呼ぶ) が研究

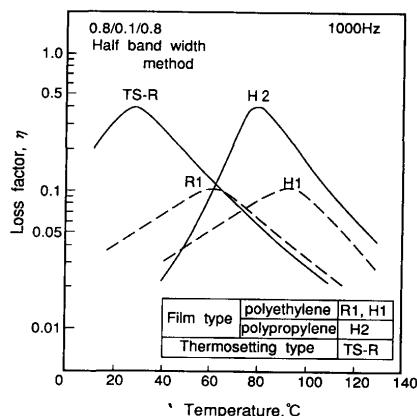


Fig. 6.13. Temperature dependence of loss factor of vibration damping steel sheet. (NKK Tech. Rep., (1989), No. 127, p. 7)

開発され、1980年代中頃に実用された。本鋼板は、2枚の薄鋼板（約0.15~1.6 mm厚）の中間に樹脂層（約50~100 μm厚）を挟んだもので、制振材料の中で最も高い制振性を備えている（振動エネルギーの損失係数=0.1~0.5）。

その制振機構は、振動に伴う曲げ変形で樹脂層にずれ変形として伝播される振動エネルギーを樹脂の粘弾特性（内部摩擦）により熱エネルギーに変換して、振動を減衰させるものである。したがって、制振性は樹脂物性によって大きな影響を受ける。制振性を向上するための樹脂物性のポイントは、①樹脂の損失正接（=動的損失/動的弾性率）が大で、同時に動的弾性率も適度に大であること、②樹脂のガラス転移温度域を使用温度範囲に合わせること、である。

樹脂として、オレフィン系、エステル系、アクリル系、ゴム系などが使用される。樹脂の粘弾性が温度依存性を持つことより、本鋼板の制振性はガラス転移温度域をピークとする温度依存性を示す（Fig. 6.13）。このため、上記②の条件が必要となるが、製品は通常、使用温度により常温用（約0~60°C）と高温用（約60~120°C）に区分され、使い分けが行われる。

制振性のほか、プレス成形性と溶接性が主要特性として要求される。プレス成形性は通常鋼板のそれに近いが、絞り加工時にしわを、曲げ加工時に折れ曲がりを発生しやすい傾向がある。その主因は、低強度の中間樹脂層の存在に基づくずれ発生にある。対策として、樹脂物性の観点から一般には変形抵抗の強化が、また剥離を起こすほどの大きな変形に対しては延性の向上が有効である。そのほか、表皮鋼板の材質選定、加工条件の適正化も効果的である。

制振鋼板の溶接は、中間樹脂層が電気絶縁性であるため、補助回路を設けた分流法によっていた。この分流法の抱える作業の煩雑性などの諸問題を解決するため、樹脂に金属粉末を添加し、導電性を持たせた導電型制振鋼板が開発された。同鋼板が良好な溶接性を発揮するには、樹脂層厚みTに対し金属粉末の平均粒径Dが、 $D/T \geq 1 \sim 1.5$ 程度を満足することが必要である。金属粉末としてNi, Fe, SUS304などが適

している。

制振鋼板の自動車への適用はこれまで、オイルパン、タイミングベルトカバー、シリンダーヘッドカバーなどのエンジン回りの部品を中心に、一部ダッシュパネルインナーなどのボディパネルに展開してきた。需要拡大に向けて今後は、使いやすさ向上に向けた特性改善、利用技術の向上、コストダウンなどが必要とされる。

(6) 塗装ターンめっき鋼板

石油資源節約対策に対応したガソホール（ガソリン+15%以下のメタノール）使用の動きと燃料タンク外面の塩害対策ニーズの高まりを背景に、塗装ターンめっき鋼板が米国のMagni工業により開発され、我が国にもその技術が導入された。

同鋼板は両面ターンめっき鋼板を基板に、タンク外面側にZnリッチ熱可塑性エポキシ樹脂を約11 μm、タンク内面側にAlリッチ熱可塑性エポキシ樹脂を約8 μm塗装したうえで、さらに固体潤滑剤を薄く塗布したものである。樹脂はロールコートされ、220~250°Cで焼き付けられる。

金属粉末含有樹脂層の機能は、成形性・溶接性を確保しつつ、タンク内・外面での耐食性を向上させることにある。金属種は、内・外面環境下での耐食性を考慮し、融雪塩にさらされる外面用にはZnが、燃料に接する内面用にはAlが選択されている。ターンめっき単層に比べて、本鋼板のAlリッチ樹脂面とZnリッチ樹脂面はそれぞれ、メタノール含有燃料中の耐食性、チッピング後の耐食性において極めて優れていることが確認されている。最表層の潤滑皮膜は本鋼板の潤滑性を著しく改善し、タンク材料に要求される深絞りを主体とした厳しいプレス成形を可能にする。

塗装ターンめっき鋼板はGMなどの米国自動車メーカーと韓国自動車メーカーの一部により採用されているが、現時点では主として通常のガソリン燃料タンクに適用されている。

6.3.2 家電・建材用鋼板

(1) 家電用表面処理鋼板

1. 動向

家電用に使用される表面処理鋼板は、主に亜鉛めっき鋼板とこれを母材としたプレコート鋼板である。亜鉛めっき鋼板（塗装鋼板を含む）の生産量約1,200万t（年間）の中、家電用には約130万t程度が使用されている。

家電用に使用される薄板は、非塗装で使用されるもの、ポストコートされるもの、プレコート鋼板をそのまま利用するものがある。前2者には主に亜鉛めっき鋼板が使用されるが、近年各種の高機能化成処理鋼板が開発され、耐食性以外にも潤滑性・耐指紋性・意匠性などの要求性能に応えている。家電用プレコート鋼板の生産量は20万t強である。主要な家電製品に使用されるプレコート鋼板の全塗装対象に対するプレコート化率は、平均43%に達しており、着実に伸