

よって、めっき皮膜が剥離することが報告されている。したがって、理想的には δ_1 相単層のめっき層構造が適正と考えられているが、その破壊機構については、十分な解析がなされていなかった。本研究において、加工における皮膜への圧縮、引張応力に対するめっき皮膜の剥離機構が、以下のよう整理された(図5.2)。

圧縮応力場においては、引張応力場に比べ、より小さな変形量で剥離が発生する。この場合、亀裂は δ_1 相内で発生・伝播し、 δ_1 相内で剥離するか、あるいは Γ 相内、 Γ -鉄界面にそって剥離が観察された。また、引張応力場ではめっき層はほとんど塑性変形しなかったが、圧縮応力場では塑性変形することが確かめられた。

めっき層には、その加熱合金化処理とその後の冷却過程において、皮膜に高い残留応力が発生し、めっき皮膜層には、潜在亀裂が存在している。引張応力を加えると、めっき層はほとんど塑性変形することなく、潜在亀裂の間に新しい亀裂が発生しながら、母材の変形に追従する。引張方向に垂直に発生した δ_1 相の亀裂は、幅方向に働く圧縮成分により、 Γ -鉄基盤にそって伝播し皮膜剥離が発生する。また、この多重破断は母材の結晶粒分布と相似形を保って進行することが示された。

以上、プレス成形時の圧縮あるいはしごき加工の場合、めっき層が塑性変形すること、また、引張変形の場合は、亀裂が発生することで、めっき層の応力を緩和して剥離を抑制すると整理される。

③今後の課題

GA鋼板のめっき剥離のメカニズムには、めっき層の構造の他に、めっきの付着量、母材組成や強度にも関係があると考えられる。今後もFe-Zn-Al三元状態図の解明や合金化反応、めっき層構造とめっき層の破壊機構を総合して、プレス成形時のめっき剥離をさらに抑制する、最適めっき皮膜構造

の設計に関する研究が期待される。なお、研究会の詳細については、「合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性」研究会シンポジウムテキスト(2004年3月)、「鉄と鋼」2005年3月発刊に小特集として掲載されている。

(4) おわりに

21世紀に入り、地球環境保全の社会的重要度はますます高くなっている。環境負荷物質の排除、地球温暖化防止、資源保護に向けた資源循環型社会形成など産業界全体に向けられた課題である。表面処理技術の分野においても、これら課題を解決するためには、さらなる技術革新が必要であり、そのための研究が今後も活発に行なわれ、社会的責任を果たしていくことが期待されている。

5.1.2 腐食機構と評価法

(1) 腐食機構と腐食生成物

自動車用の表面処理鋼板は、電気Zn系あるいはZn-Ni、Zn-Fe系合金めっき鋼板から、耐食性を高めるためにめっき厚さを大きくした溶融Znめっきあるいは合金化溶融Znめっき鋼板へと移りつつある。Zn系表面処理鋼板の耐食性は基本的にはZn層の犠牲防食作用に依存することから、加工性やプレス成形性を犠牲にしない合金化溶融Znめっきや無機または有機皮膜による高潤滑性の合金化溶融Znめっきが開発・実用化された。腐食におけるZnの役割については、腐食の進行過程において金属Zn層が残存する限りは犠牲防食作用が有効に機能するが、金属Zn層が消失後にもその腐食生成物が下地鋼板の腐食抑制に有効であることが明らかにされた。特に、腐食生成物から溶出するZnイオンが鉄の溶解を抑制するとともに腐食のカソード反応である酸素還元反応を抑制することなど、Znの腐食生成物に関する研究が広く行われてきた。

一方、建材用Zn表面処理鋼板は、溶融Zn、5%Al-Zn、55%Al-Znめっき鋼板が使用され、後二者の使用量が徐々に増加しつつある。大気腐食環境にさらされる建材では、Znの犠牲防食作用とともにめっき層自体の耐食性が重要となる。55%Al-Znめっき鋼板では、腐食によって生成するAl酸化物がめっき層の腐食を抑制する。また、有機物塗装をした55%Al-Znめっき鋼板では、加工性の向上とともに有機被覆層が耐食性の向上に寄与している。5~10%Al-Znに3%Mgを合金化しためっき鋼板では、海浜環境で早期に腐食抑制効果の大きな塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが腐食生成物として生成し、Mgの共存によってそれらが安定化することが報告されている。また、Mgを含む緻密な腐食生成物皮膜は腐食のカソード反応を抑制する効果が大きく、耐食性の向上に寄与していると考えられる。

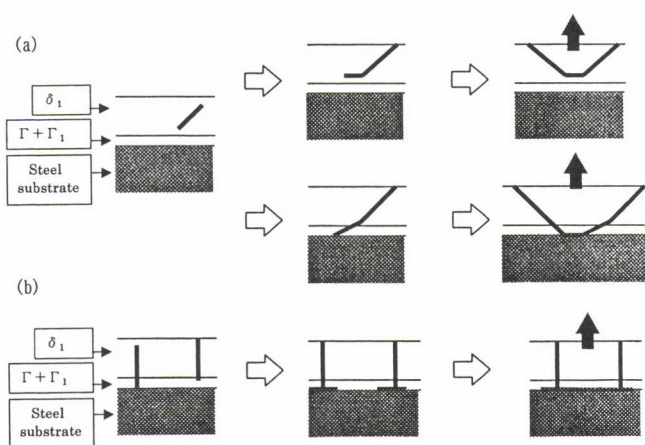


図5.2 (a) 圧縮面と(b) 引張面でのき裂進展と剥離挙動のモデル (ISIJ, 43 (2003), 454.)

地球環境の保全・環境負荷軽減の要請から、特定有害物質としてHg、Cd、PbおよびCr (VI) の使用を制限する動きが急で、特に家電分野では厳しい使用の抑制が進められつつある。クロメート処理皮膜は、皮膜に含まれるクロム酸イオン (CrO_4^{2-}) が容易にCr (III) に還元され保護皮膜を形成するとともにZnを不働態化するという自己補修機能に優れていることから、家電分野に限らず広く使用されてきた。クロメート処理と同等の耐食性を有するクロメートフリー化成処理について多くの研究・開発が行われ、モリブデン酸、重リン酸、ジルコニウム化合物などの無機系皮膜やタンニン酸などのキレート形成による腐食抑制、あるいは有機物膜に微細なシリケートを分散した有機複合皮膜などが試みられてきた。最近では、環境遮断性能の高い有機物皮膜と自己補修性を有する防錆剤を添加した有機または無機皮膜からなる複合被覆鋼板が開発されている。しかしながら、全ての面でクロメート処理を超えるとはいえない段階であり、今後の発展が期待されている。

わが国では、Zn系表面処理鋼板の耐食性にZnの腐食生成物の役割が重要であることに着目して、先に述べたZnイオンの腐食抑制作用の研究のほか、その化学溶解特性、半導体特性、コロイド化学による解析、酸素電極反応性など多面的な研究が行われており、これらの研究に基づく新たな機能性を備えた表面処理鋼板の出現が強く期待されている。

(2) 腐食機構と腐食試験法

金属材料の耐食性を判定するための試験法として、従来から塩水噴霧試験が行われてきた。この試験法は、腐食条件が厳しく比較的短い時間でその結果が求まることから現在でも多くの分野で利用されているが、実際の使用条件での腐食環境とはかなり異なった条件であり、曝露試験や実用条件での腐食状況や耐食性と異なる場合が多いことが認識されていた。これらの点を改良すべく、自動車用材料の腐食試験としては、より実用環境に近い種々のサイクル腐食試験(塩水噴霧、乾燥、湿潤を決められた条件でサイクルする試験)が考案・実用化され、他の分野にも広がりつつある。しかしながら、想定された使用環境を模擬するための条件の設定は容易ではなく、合理的とも言えない、また必ずしも実用の条件を再現しているとは言えないものであった。最近になって、曝露試験環境やサイクル腐食試験中の腐食速度や腐食環境の変化をほぼリアルタイムで計測する技術が確立しつつあり、それぞれのサイクル条件での腐食機構が明らかになってきた。例えば、曝露試験における結露時の腐食は降雨時と匹敵する腐食が起こることや付着した海塩量によって結露する相対湿度が異なることなどが示されている。このような技術を用いることで、曝露試験と実験室試験でほぼ同様の腐食機構で試

験を行うことが保証されるといえる。

実験室における多くの腐食試験は、実際の腐食環境をできるだけ厳しくすることによって短時間でその耐食性を判定しようとするものである。そこでは、実際の環境で起こっている腐食の反応機構を変えない限りでの反応速度の加速でなければ、本来の加速試験にはならないことに注意すべきである。

(3) 耐食性評価と腐食試験法

表面処理鋼板の耐食性評価では、種々の電気化学測定や腐食形態の観察、腐食生成物の分析などから腐食機構を推定し耐食性を判定している。しかしながら、現状では最も信頼を置かれている耐食性評価は曝露試験結果であり、実験室におけるサイクル腐食試験の結果である。前節で述べたように、加速試験では実際の腐食反応機構を変えないことが重要で、そのためには曝露および実験室試験中の腐食機構および腐食速度のリアルタイム測定が必要となる。交流インピーダンス法を利用した曝露試験中あるいは実験室試験における腐食速度のモニタリングは、腐食速度の継続的な変化を追跡できることから、腐食試験と併用することによってより確実な耐食性評価法といえる。

また、実際の腐食環境を把握するためには、降雨、温・湿度などとともに飛来する海塩粒子量や大気汚染物質などの継続的な監視が必要である。最近では、大気腐食監視センサー(ACMセンサー)を使用した飛来海塩粒子の定量的な計測が可能になりつつあり、曝露試験条件の設定や比較、実験室試験への反映、構造物の設置位置での腐食量の推定などに応用できるものと期待される。

今後開発される表面処理鋼板には、耐食性を高め寿命を長くするという基本的な性能に加えて、環境負荷を軽減し多様な表面機能を持つことが期待されている。高度化された機能に対応した評価法・試験法は表面の基本的な物理的あるいは化学的な特性評価法に基づいて開発される必要がある。

5.2 需要分野別表面処理鋼板、鋼材の進歩と展望

5.2.1 自動車用鋼板

自動車への表面処理鋼板の適用は1980年代に急速に増加した。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る。表面処理鋼板の国内需要用途別受注に占める自動車用途の比率は、2003年(暦年)では約42%であり、用途別では最大の比率である。この比率は1993年における約40%とほぼ同じであり、自動