

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

車用途が表面処理鋼板にとって最大の用途であることには、10年前と大きな変化は無い。但し、自動車用途に占める溶融亜鉛めっき鋼板の比率は、1993年には60%であったが、2003年には83%まで増加した。後述の通り、車体防錆鋼板の一部が電気Zn系めっき鋼板から合金化溶融Znめっき鋼板(GA)に変更されたことが影響していると考えられる。

自動車の原材料構成比(日本自動車工業会)における表面処理鋼板の構成比は、1980年には7.2%であったのが、1992年に20.2%に到達して以降、2001年では20.3%と、ほぼ横ばいになっている。車体防錆の基準として、いわゆる“10-5”防錆目標(10年間ボディの穴あきなし、5年間外観錆なし)や欧州における穴あき12年保証に対応するための表面処理鋼板の適用が、定常状態に入ったため、と考えられる。但し、原単位総重量は、1992年に比べて2001年の値は約20%増加していることから、表面処理鋼板の使用量も着実に増加しているものと推定される。

自動車に使用される表面処理鋼板には、亜鉛系めっき鋼板からなる車体防錆鋼板、燃料タンク用鋼板、および排気系鋼板がある。自動車に対する社会からの要求には、主として、軽量化(燃費規制およびCO₂排出規制への対応、運動性能向上)、衝突安全性向上(乗員に加えて最近では歩行者も)、環境負荷物質の低減、自動車メーカーでのトータルでの車体製造コスト低減、乗員の快適性向上、などがあげられる。これらのなかには互いに矛盾する命題もあるが、それを同時に解決できる解の提供が、表面処理鋼板をはじめとする鋼板や鋼材に強く求められた。この要求に応えるため、さまざまな表面処理鋼板の新商品や利用技術が開発されてきた。以下では、本会創立80周年記念特集号以降のトピックスに焦点を絞って紹介する。

(1) 車体用表面処理鋼板

80周年記念特集号で述べられた通り、1980年代後半から1990年代初めにかけて、GAと薄膜有機複合めっき鋼板が、“10-5”防錆目標に対応できる車体防錆鋼板用のめっき鋼板として、日本国内では主流となった。前者では、カチオン電着塗装性とプレス成形性を改善する目的で、Feリッチな上層めっきを施した2層型GAも多用された。成形性、特に深絞り性、を向上させる目的から、原板にはIF鋼が広く使用されるようになった。欧州では、電気Znめっき鋼板(EG)、非合金化溶融Znめっき鋼板(GI)が主流であり、めっき付着量は日本に比べて多いことが特徴である。

近年、環境負荷物質低減の目的から、6価クロム(Cr(VI))を含有しない材料への要請が急速に高まった。例えば欧州では、使用済み自動車(E.L.V.)に関するEU指令2000/53/ECが2000年10月に発効となった。この指令では、防

錆目的のCr(VI)は2007年7月以降に市場に投入される車には使用が禁止された。薄膜有機複合めっき鋼板は、Zn-Ni合金めっき鋼板上に塗布する有機皮膜の下地処理としてクロメート処理、即ちCr(VI)を含有する化成処理、が使用されていたため、このEU指令に適合できなくなった。従って、GAあるいは新しいタイプの電気Znめっき鋼板に変更された。後者は2層構造からなり、下層がめっき付着量30 g/m²の電気Znめっき、上層がMg含有りん酸塩皮膜で構成されるめっき鋼板である。この鋼板は、腐食による穴あきに対する抵抗が薄膜有機複合めっき鋼板よりも優れることから、既に実用されている。

地球環境保護のため要請されるCO₂排出量低減に対する有効な手段の一つが、車体の軽量化である。一方では、衝突時に乗員を保護するための車体強化も重要である。相反する両課題を同時に満足できる手段の一つとして、高強度鋼板の適用が拡大している。車体の部材ごとに必要な強度や他の特性が異なるため、各種の高強度鋼板が開発され、既に実用に供されている。車体防錆の目的からは、表面処理された高強度鋼板が必要である。

電気Zn系めっき鋼板では、連続焼鈍工程で材質を作り込み、電気Znめっきライン(EGL)では電気Znめっきするだけであるから、鋼板に対する制約は殆ど無く、冷延鋼板と同一のグレードを容易に製造でき、実用されている。

しかし、車体防錆鋼板の主流となったGAでは、鋼板の組成に対する制約がある。強度向上等のために鋼中に添加される合金元素のうち、Si、Mnなどの酸化されやすい元素を多量に含有する鋼板を原板とするGAやGIでは、不めっきを起こしやすい、という問題が残されている。連続溶融Znめっきライン(CGL)での熱処理工程でこれらの元素が優先的に外部酸化され、鋼板表面に酸化物を形成するために、溶融Znとの濡れ性が低下することが原因である。不めっきを解決する策として、各種のプレめっき、2回焼鈍、熱処理炉内の空燃比を制御する酸化還元法、焼鈍時に酸化した皮膜の研削除去、鋼板成分・合金元素の調整(不めっきを起こしやすい鋼中添加元素の制限と他の合金元素での代替)、などが提案されている。しかし、いずれも製造コストや製造されためっき鋼板の性能からは完全な解とは言い難く、未だ解決すべき課題を残している。こうした制約の中で、塗装焼付硬化(BH)型、析出強化型、組織制御型(DP, TRIP)など多種多様なニーズに対応できるGA高強度鋼板(ハイテンGA)が開発され、実用されている。

カチオン電着塗装性を改善する目的で開発・実用化された2層型GAは、上層のFeリッチめっきが硬いために、車体部品のプレス加工における成形性が優れ、めっき剥離を低減できる効果があることから、この目的からも適用が拡大された。

自動車メーカーでのトータルコスト低減を目的とした、一体かつ大パネル化や難成形部品の目的にも適合していた。

1990年代後半に至り、材料コストを低減する目的で2層型GAを代替できる車体防錆鋼板として、無機系潤滑皮膜を有するGAが開発・提案され、既に実用化されている。もっとも代表的なものは、Mn-P系複合酸化皮膜を有するGAである。この皮膜は、プレス成形以外の自動車製造工程（溶接、塗装、等）には影響を与えず、プレス成形性だけを向上させるよう設計されていることが、大きな特長である。2層型GAと同等以上の成形性を有することから、汎用化されている。この他、無機系皮膜ではNi系皮膜、車体のアルカリ脱脂・洗浄工程で脱膜する有機皮膜なども提案されている。

GAの摺動性やパウダリング性を改善するためには、Zn-Fe合金層構造の制御が重要であること、両者を両立させるためには δ_1 相主体のGAが良いこと、などは80周年記念誌に記述されている通りである。これらを実現できるハードの開発と実用化もこの10年で大きく拡大された。

(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、環境対応の面から脱Pb化の要請が高まった。前述のEU指令2000/53/EC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。

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。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、溶融Sn-Znめっき鋼板、有機被覆合金化溶融Znめっき鋼板、溶融Znめっきの上にNiめっきした2層めっき鋼板などが開発され、既に自動車メーカーにおいて実用されている。

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）、があげられる。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。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。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。

有機被覆合金化溶融Znめっき鋼板はGA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。

5.2.2 家電用鋼板

(1) 動向

家電用表面処理鋼板の主力は、OA・AV機器の内装部品を用途とする高機能化成処理鋼板と、冷蔵庫、エアコンなどの外装部品を対象とするプレコート鋼板（塗装鋼板）である。

亜鉛めっき鋼板のクロメート処理は、安価で防錆性に優れることから幅広く適用され、耐食性に加えて耐指紋性、潤滑性、塗装性等の多機能を付与した高機能化成処理鋼板が開発・商品化されてきた。一方、クロメート処理液には六価クロムを含有しているため、六価クロムを含まない化成処理鋼板の研究が長年行われてきた。しかしながら、クロメート処理と同様の廉価で耐食性に優れた化成処理技術は見出されていなかった。

最近、電気電子機器を対象とした有害物質（六価クロム、水銀、鉛、カドミウムなど）の使用を制限する「特定有害物質の使用制限（RoHS）に関するEU指令」が2003年に成立したことや、国内産業界の「グリーン調達制度」を導入などの動きが強化された。このような背景の中で、1998年に六価クロムを含まないクロメートフリー化成処理鋼板が鉄鋼各社から開発・商品化され、家電用化成処理鋼板の主力となっている。なお、クロメートフリー化成処理技術は、欧米よりも日本で先行して実用化されている。

プレコート鋼板は約25年前から採用が開始された。本鋼板により家電メーカーの塗装工程が省略可能となり、合理化、資源・環境保護等において多くの利点を有することから、家電製品への適用が拡大している。また1990年後半より、上記の環境ニーズに対応して、六価クロム系防錆成分を含まないクロメートフリープレコート鋼板が開発・商品化されている。