

# 錆との戦い(上)

鉄はなぜ錆びるのか 地球の空気は21%の酸素を含む。このためほとんどの金属は、純金属では存在できず大気中の酸素と結びついた酸化物の状態にある。鉄は酸化物である“鉄鉱石”として存在するのが自然の姿だ。鉄鋼製品をつくるには鉄鉱石を炭素（コークス）で還元して“鋼（はがね）”にする。しかし、そのままでは鉄が大気中の酸素と再び結合して酸化してしまう。この鉄の酸化が、「錆び」という現象だ（図1）。“錆を制する”。新日鉄では、この永遠のテーマに対して、表面処理技術の開発などの技術革新を通して挑戦し克服してきた。本号から2回にわたり、防錆の主流となっている「めっき」のメカニズムと、新日鉄のトップレベルの技術を紹介する。

## 錆から鉄を守る「めっき」

### 鋼材の化粧“めっき”の歴史

“錆”を防ぐために、材料の表面に“化粧”を施すのが「めっき」だ。代表例は鋼板への亜鉛めっきである。その歴史は、イギリスで亜鉛の精錬法が改善され大量生産が可能になり、フランスで亜鉛めっき法が發明された1740年代初頭までさかのぼる。鉄は大気中では酸化物に戻るうとする。鋼材はめっき工程にたどり着く前に表面に酸化鉄が生成するため、溶融亜鉛が付着しにくくなる。そこで鋼材表面にフラックス（塩）を塗った後に溶融亜鉛に浸漬する方法がとられた。これが1837年に發明された「どぶ漬めっき法（フラックス法）」で、この方法は現在の溶融亜鉛めっき法の原型となっている。

フラックス法は切り板には適するものの連続的に製造しにくい。そのため、圧延されたコイルを連続的に高温加熱して水素で還元しきれいな表面にする方法が考案された。それが溶融めっきのエポックメイクとなった「連続式溶融亜鉛めっき法（Sendzimir法）」の發明だ（1931年）。新日鉄では1953年から1954年にかけてこのめっき法を導入した。

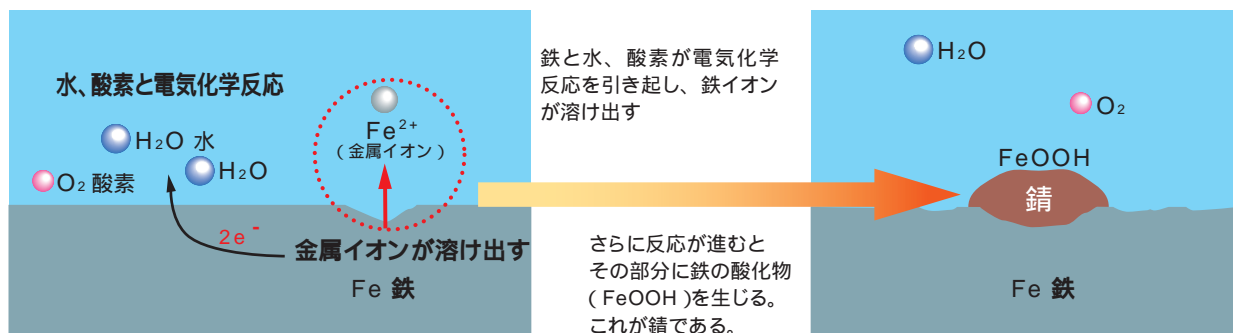
### 日本の“めっき”の発祥は？

ところで、日本におけるめっき（鍍金）の発祥は、飛鳥時代における木造御仏だと言われている。木は高温になると燃えてしまう。また電気を通さない絶縁物であることから現在のめっき法は適用できない。当時は常温で液体である水銀とAuの合金（アマルガム）を塗った後、加熱して水銀だけを蒸発させ金だけを残してめっき層を生成させた。これが日本におけるめっきの始まりだという。

その後、奈良の東大寺ではめっき用の金が450kg使われるなど、8世紀の平城京における寺社仏閣の建造でもこのめっき法は多用された。そして、そのときに揮散した水銀によって周辺で健康被害が生じたために、平城京から平安京に遷都されたという説もある。

### 鉄が錆びるメカニズム

図1



# 表面処理のメカニズム

## 表面処理の種類

めっきは材料の腐食を防ぐ「表面処理」の一つの方法だ。表面処理技術には金属被覆、無機被覆、有機被覆、化成処理がある。その中で、鉄の防錆に使われる金属被覆の方法としてめっきがあり、「電気めっき」と「溶融めっき」はその代表的な被覆方法だ。

そしてその皮膜の種類は、「犠牲防食型皮膜」(図2)と「バリア型防食皮膜」(図3)に大別できる。鋼材の防錆の場合、前者は、亜鉛やアルミなど鉄よりも酸化しやすく溶けやすい金属を被覆し、その金属が優先的に溶けることで鉄を守るというもの。後者は、鉛や錫など鉄よりも腐食しにくい金属で被覆し、水と酸素が鉄に到達しないように遮断するものだ。ただしバリア型防食の場合は、皮膜に疵などの欠陥があると下から赤錆が出ることから、皮膜の品質管理が重要になる。

## 亜鉛めっきが多く使われる理由

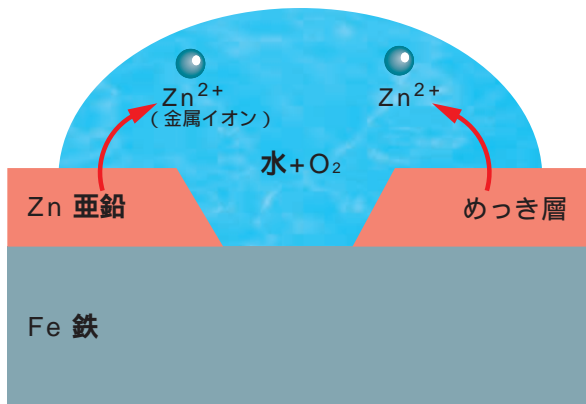
『貸(そう)かな、まあ、あてにすなひどすぎ借金』。昔は元素のイオン化傾向をこうして覚えた。カリウム(K)、カルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、錫(Sn)、鉛(Pb)、水素(H)、銅(Cu)、水銀(Hg)、銀(Ag)、白金(プラチナ・Pt)、金(Au)、これは主要な元素を水中で溶け出しやすい(イオンになりやすい)順に並べたものだ。水素の前に位置するカリウム～鉛は水中に溶け出しやすく(酸化しやすく)、水素より後ろに位置する銅以降は、水素よりも安定なので酸化しにくい。鉄は酸化しやすいグループに位置している(図4)。

## 表面処理の種類

- 金属被覆
  - 溶融めっき(Zn, Al, Pb, Zn-Fe, Al-Zn, Sn, etc.)
  - 電気めっき(Zn, Ni, Cr, Cu, Sn, Au, Zn-X, etc.)
  - 無電解めっき(Cu, Ni, Sn, etc.)
  - ドライコーティング(PVD[蒸着, IP, SP], CVD)
  - 溶射
  - 浸透処理
- 無機被覆
  - セラミック被覆
  - ガラスライニング
  - ほうろう
- 有機被覆
  - 塗装
  - ラミネート
  - 樹脂ライニング
- 化成処理
  - 化学化成処理(りん酸塩, クロメート, 酸化)
  - アノード酸化(Al, ステンレス鋼, Ti)

## 「犠牲防食」のメカニズム

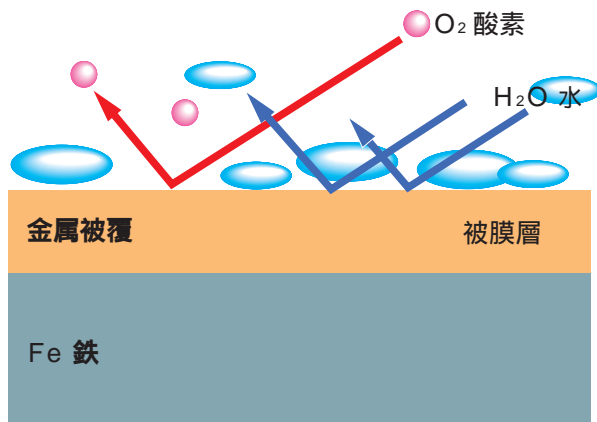
図2



鉄よりも酸化しやすく溶けやすい金属(亜鉛やアルミ)を被覆し、その金属が鉄よりも優先的に溶けることで鉄を守る。

## 「バリア型防食」のメカニズム

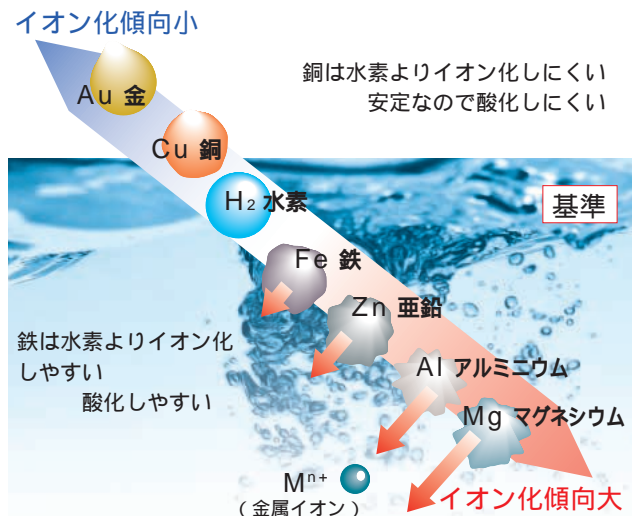
図3



鉄よりも腐食しにくい金属(鉛や錫)で被覆し、水と酸素が鉄に到達しないように遮断する。

## 元素におけるイオン化傾向の大小

図4



現在、鋼板のめっきとして「亜鉛めっき」が多用されている理由はまず、亜鉛が鉄よりも溶けやすく鉄を犠牲防食することにある。大気中では亜鉛そのものの腐食速度が鉄よりも小さいため、少ない量で長期的に鉄を守ることができ、溶融めっきにおいて融点が低く（亜鉛419、アルミニウム660）、少ないエネルギーでめっきできる。また、水溶液中でめっきする電気めっきの場合は、鉄よりも溶けやすい元素の中でも、アルミニウムやマグネシウムなどは水の電気分解が著しく金属にならないため、めっき材として使うことができない。そうした点からも亜鉛はめっき金属として適している。

## 「溶融めっき」と「電気めっき」

材料にめっきする方法には、「溶融めっき」と「電気めっき」がある。「溶融めっき」は、溶けた金属に材料を浸して表面にめっき金属を付着させる。表面をきれいにしてめっきすると同時に、熱処理によって材質（硬さなど）を調整する機能を兼ねている。めっき金属をたっぷり付けられることから、特に錆びやすい使用環境にある鋼材のめっき法として採用されている（図5）。めっきの厚みは7~40 $\mu\text{m}$ が一般的だ。

一方、連続焼鈍工程で材質調整された後に施される「電気めっき」は、めっきイオンを含む水溶液をくぐる鋼板の両側に電極（陽極）を置いて、めっき金属を鋼板の表面（陰極）に付着させる方法（図6）。薄めっきに適しており、例えば、容器材の電気めっきの厚みは0.4 $\mu\text{m}$ （2.8g/m<sup>2</sup>）程度だ。当初、電気めっきは放電の際に原子レベルでイオンから金属になりやすい箇所だけめっきが厚くなる現象が起こり、めっきの均一化が難しかったが、めっき後に錫の融点（232）以上に加熱して一度溶かすことで均一化を図ることで、その課題は解決された。また、飲料缶のもう一つの主要材料である「TFS（Tin Free Steel）」は、錫を使用しない10~25nmの非常に薄いめっきを施したもの。ちなみに、1ナノメートル（nm）は1mの10億分の1だ。

現在では、飲料缶などの容器や屋内で使われる家電製品など、めっき厚が薄い方が適しているものには「電気めっき」、自動車の車体や燃料タンク、建材などのように腐食環境が過酷なうえ長期の防錆効果が求められるものには「溶融めっき」といった使い分けがされている。

## 合金化処理で高性能と使いやすさを追求

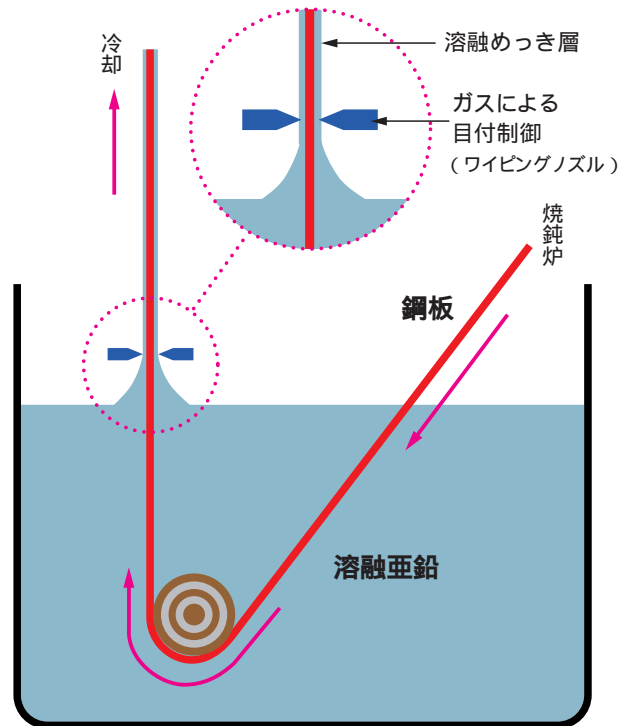
### 高速で均一な溶融めっきを

では、めっき法の中でも、厚めっきを容易に付けられることから特に防錆効果の高い「溶融めっき」にスポットを当て、自動車車体用防錆鋼板を代表例として技術的なポイントを解説しよう。

自動車の防錆は一つの技術だけで達成しようとするコ

## 「溶融めっき」の仕組み

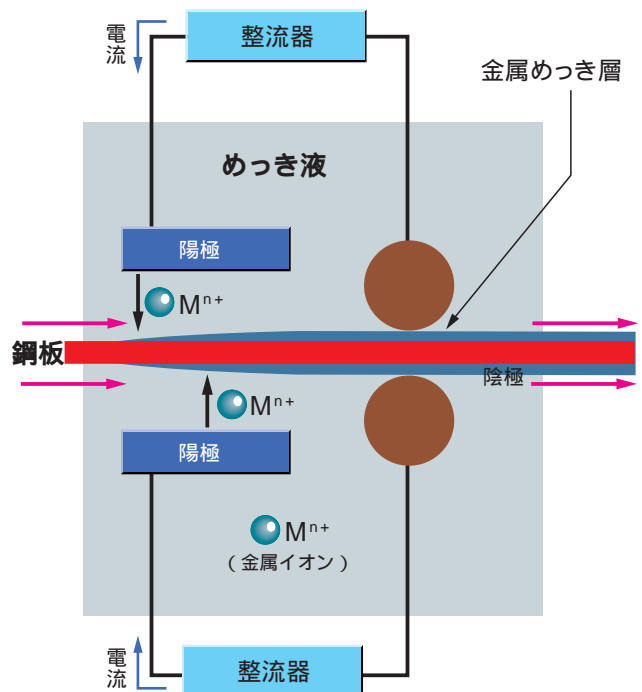
図5



溶けた金属に材料（鋼板）を浸して表面にめっき金属を付着させる。自動車用鋼板、建材などの錆びやすい環境にある鋼材のめっき法として採用されている。

## 「電気めっき」の仕組み

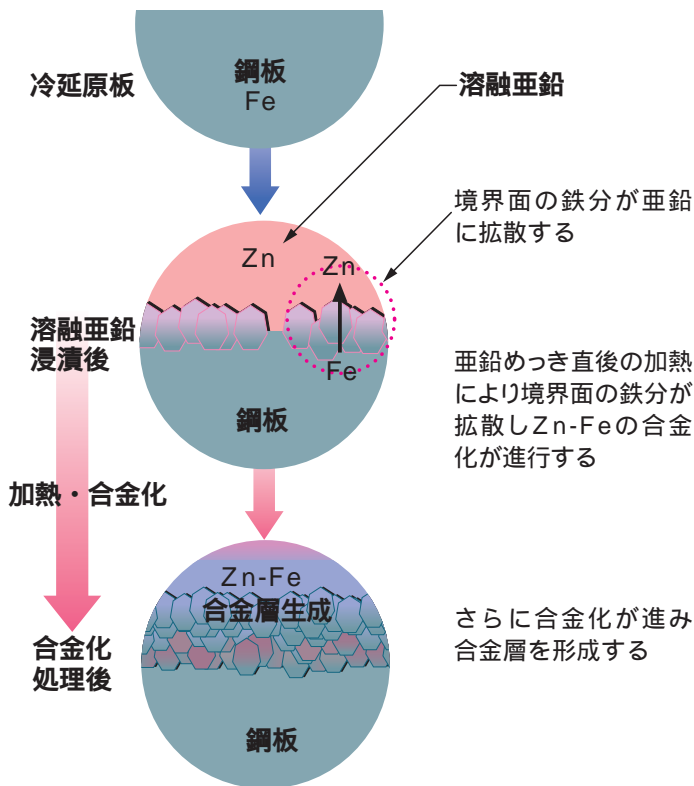
図6



めっきイオンを含む水溶液中をくぐる鋼板の両側に電極を置き、めっき金属を表面に付着させる方法。飲料缶などに使われる錫めっき（ぶりき）などの薄めっきに適している。

## 性能を高め使いやすさを追求した合金化処理のプロセス（概念図）

図7



スト高になるため、めっき鋼板、水が溜まりにくい構造（設計）塗装、局部を防錆するシール材・ワックスの組み合わせで行われる。めっき鋼板は塗装が付きにくい部位やユーザーの目に直接触れる外面の防錆に特に有効であることから、自動車への適用が急速に増加した。

「溶融めっき」の第1の課題は、高速（現在は約9km/h）で均一なめっきを被覆することだ。高速であれば生産性が高まる。「溶融めっき」では、どぶ漬けで付着した亜鉛めっきに窒素ガスを吹き付けて製品に必要なめっき量に制御している。高速化すると鋼板の幅方向や長手方向のめっき量を均一にすることが難しい。新日鉄では、窒素ガスの量・吹き方をはじめ、付着量を精密にコントロールする諸技術を開発し、こうした課題を克服している。

## 自動車用鋼板の主流となった“GA”

もう一つのポイントは、溶融亜鉛めっきの使用性能をさらに高め、自動車メーカーで使いやすくする目的で開発された合金化処理にある。自動車用鋼板はボディをはじめとするさまざまな形状にプレス成形されるが、強い圧力をかけるとプレス成形用の金型に亜鉛が付着し摩擦抵抗が大きくなってしまふ。

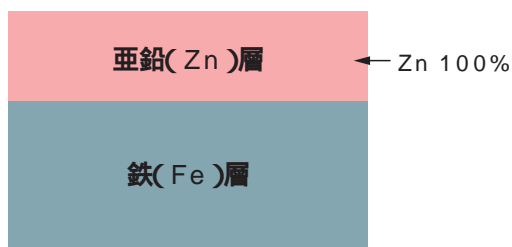
そこで、使用性能をさらに高めてユーザーにとって使いやすくするため、亜鉛めっき直後に鋼板を加熱してめっき層の中に母材である鋼板の鉄分を拡散させ亜鉛-鉄合金をつくることにより、プレス成形性を高めた「合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板（GA）」を開発した。現在このGAは、めっき層に鉄が加わることで溶接性も高まることから、日本の自動車車体用材料の主流となっている（図7）。

現在、自動車の防錆技術を世界的に見ると、ヨーロッパを代表とする自動車メーカーでは、亜鉛と鉄を合金化させていない「溶融亜鉛めっき鋼板（GI）」が主流だ。もともとヨーロッパは局部防錆によって錆を防ぐ考え方が主流だったが、1990年代後半から、孔あき12年保証（12年間孔あきなし）が求められる中で、塗装や局部防錆だけでは対応しきれなくなった。その結果、亜鉛めっき鋼板の使用が急速に進んだ。当初は厚目付けの電気めっきだったが、その後さらなる経済性を志向してGIに移行した。その際に、ヨーロッパではGAがまだそれほど進歩していなかったという背景がある。一方、日本では自動車メーカーの使いやすさを追求したGAが主流になった（図8）。

使いやすいGA。実はそこには大きな壁が立ちかかっていた。合金化処理の際、めっき層の鉄の濃度が高くなると、硬くなり、その結果脆くなってめっきの密着性が低下してしまうのだ。次号ではそうした技術的課題を克服した新日鉄の高品質なGAを紹介する。

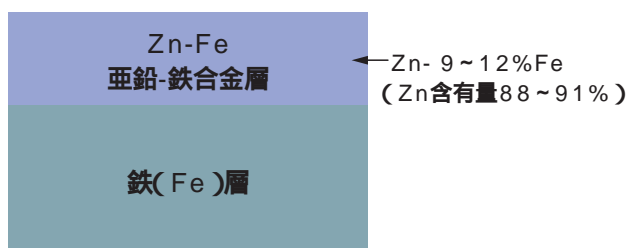
GI 溶融亜鉛めっき鋼板 Galvanized Iron

図8



加熱によるZn-Fe合金層生成

GA 合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板 Galvanizing + Annealing



合金化処理により硬くてプレス成形性の良い「Zn-Fe 亜鉛-鉄合金めっき層」が作られる