

# 鉄鋼表面処理技術の最近の進歩

解説

浅村 峻\*

## Recent Development of Surface Finishing Technology for Steel Products

Takashi ASAMURA

### 1. はじめに

普通鉄鋼に限らず種々の鉄鋼材料に対する表面処理は耐食性の向上、並びに新しい機能や装飾性の付加などを

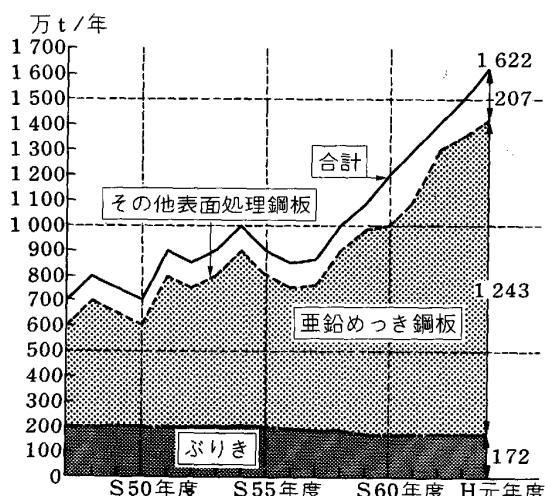


図1 日本における表面処理鋼板生産量の推移

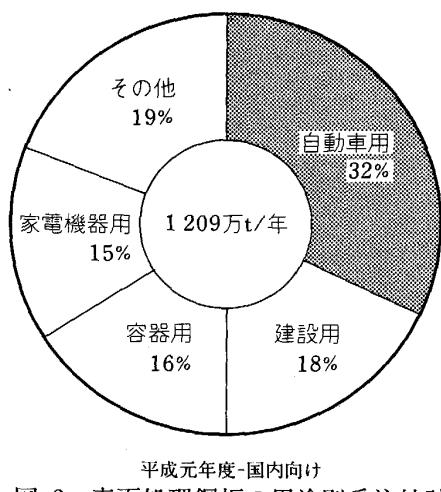


図2 表面処理鋼板の用途別受注統計

目的として古くから行われてきたが、近年表面処理鋼板の生産量は大幅な拡大を示し、平成元年度における国内生産量は1600万tを超えた(図1)。

また、薄板製品に占める表面処理鋼板の受注比率も昭和54年度の23%から平成元年度には42%まで増加した。

このように表面処理鋼板の需要が爆発的に増大した背景は、亜鉛めっき鋼板を中心とした安価で防錆効果の高い鋼板が自動車用や建設分野で多量に採用されるようになったためである(図2)。

表面処理鋼板は広い分野で以前から使用されているが近年のニーズの高度化・多様化に伴い多種多様な表面処理鋼板が商品化されている。

これらの旺盛な需要を背景として、品質や能率を向上させる技術あるいは新商品の製造に適した新しいプロセスの開発も進んでいる。

本稿では普通鋼表面処理鋼板の主要な製造プロセスである溶融めっき法と電気めっき法について最近のトピックスを紹介するとともに需要量の多い自動車、建材、家電並びに缶材料分野における表面処理鋼板の最近の話題を概説することにしたい。

### 2. 表面処理鋼板製造技術

現在工業的に多量生産されている表面処理鋼板の製造プロセスは溶融めっき法と電気めっき法である。前者では、亜鉛、アルミニウム、亜鉛-アルミニウム合金、タン等がめっきされ、後者では、亜鉛、亜鉛-鉄合金、亜鉛-ニッケル合金、鉛、クロム、ニッケル、銅等がめっきされる。

#### 2.1 溶融めっき法

溶融めっき鋼板の製造方法は原板の表面洗浄と焼純工程を兼ねた低コストで高効率なプロセスであるゼンジミア法が主流となっている。この方法では、通常の低炭素鋼を母材としてめっきした場合、一般に冷延鋼板のよう

平成2年10月30日受付(Received Oct. 30, 1990)(依頼解説)

\* 新日本製鉄(株)薄板技術部長(Sheet & Coil Technical Division, Nippon Steel Corp., 2-6-3 Otemachi Chiyoda-ku, Tokyo 100)

**Key words:** surface finishing; protective coating; precoated product; corrosion resistance; hot-dip coating; electrolytic plating; galvanized steel sheet; galvannealed steel sheet; tinplate.

な良加工性を得ることは困難である。従って加工性の良い溶融めっき鋼板を製造する場合は、事前に箱型焼鈍を行うか、めっき後焼鈍する必要があった。しかし、それでは処理工程が増加し、コストや製造工期的な問題もあるため、最近では極低炭素鋼を母材として使用することによりこれらの問題を解決し、深絞り特性とめっき密着性を兼ね備えた溶融めっき鋼板の製造が可能となった。これに伴い溶融亜鉛めっき製品の需要分野は大幅に拡大し、自動車車体外板にも合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されるようになった。

一方、製造プロセス的にもゼンジミア法の改善が種々行われており、現在では 200 m/min を超える通板速度も達成されている。以下に最近の溶融亜鉛めっきラインにおける製造技術の概要を紹介する。

### (1) 前处理

めっき性の向上や表面疵対策として、焼鈍前に鋼板表面の洗浄、研磨あるいはプレめっき<sup>1)</sup>を行う例が出てきた。

## (2) 燒鈍爐

プロセスの高速化・大型化に伴い建屋スペースの短縮を図るため横型炉に代わって豎型炉が主流となってい る。この豎型炉は、メタルピックアップの防止やストリップの形状向上効果も認められている。

加熱方式としては直火加熱帯の空気比を 1.0 以下としストリップ表面の酸化を最少限に留め、その後の加熱・還元工程を軽減した無酸化炉<sup>2)</sup>が一般的であるが、最近直火加熱帯で還元性の火焼を直接ストリップに吹き付ける方式<sup>3)4)</sup>や直接加熱部を廃止し、すべてを水素ガス雰囲気中で間接加熱する方法<sup>5)</sup>が実用化されている。

これらの方法は、鋼板の酸化を極力抑えることにより  
炉内ロールへのメタルピックアップを防止すると共に美麗な外観が得られることから注目されている。

### (3) めつきヤクション

溶融めっきの付着量制御はガスワイピング法が一般に採用されているが、自動車用防錆鋼板のニーズに応えるため、各種の片面めっき技術<sup>6)~14)</sup>や差厚めっき、いわゆる 1 & 1/2<sup>15)16)</sup> 製造技術が開発されている。また付着量の均一化のため炉内ブライドル<sup>17)</sup>を設置したり、ドロス付着や溶融金属の飛沫防止のために種々の工夫がなされている。

一方、複数のめっき種を同一ラインでめっきできるよう複数のめっきボットをもったラインも多く、特殊な例では、亜鉛の蒸着設備<sup>18)</sup>を装備しているラインもある。

#### (4) 合金化またはスパンゲル調整

合金化を均一に行うために、めっき浴と合金化炉の条件をコントロールしている。最近では合金化加熱処理後

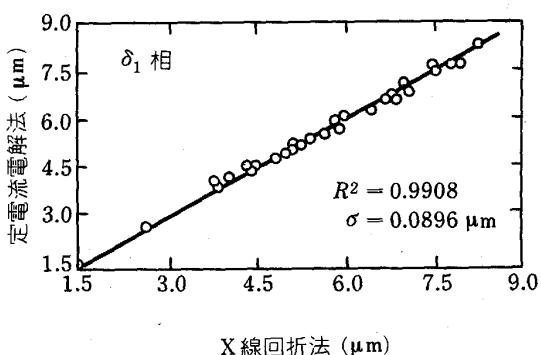
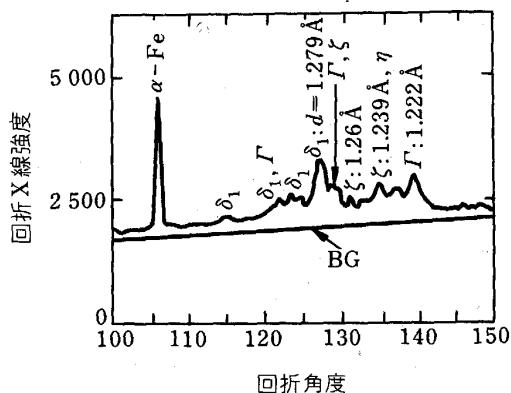
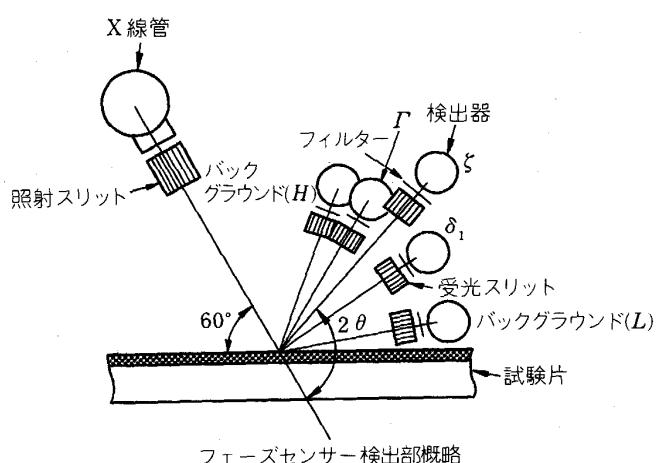


図 3 X 線回折による合金化溶融亜鉛めっき鋼板の各合金相厚さの定量法<sup>20)</sup>

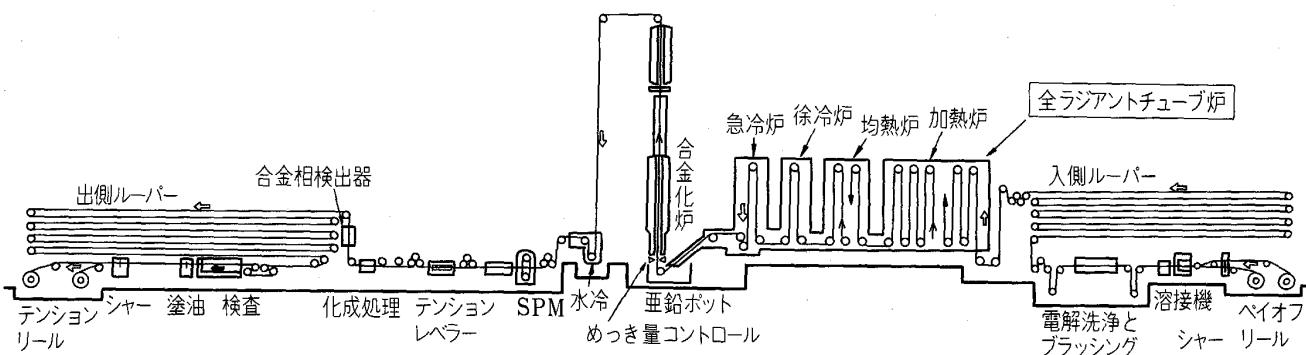


図 4 溶融亜鉛めっきラインの例（新日鉄/名古屋 No. 5 CGL）

の合金化度や各合金相量を X 線で連続的に測定<sup>19)20)</sup>する技術も開発されている（図3）。スパンゲル調整技術としてはスチームや薬液スプレー法のほかに粉末亜鉛吹付け法（ハーティプロプロセス<sup>21)</sup>）が実用化されている。

#### (5) 後処理

形状矯正、表面調整及び材質改善を目的として調質圧延及びテンションレベラーを装備したラインが多くなっている。また、多様なニーズに対応するための特殊クロメート処理、有機コーティング、上層電気めっき等が行われている。

参考のために最近の溶融亜鉛めっきラインの構成を図4に例示した。

#### 2・2 電気めっき法

電気めっき製品は、溶融めっき製品に比べて表面が美麗で、均一な薄いめっきが得られることからまず容器材料の分野で熱漬けりきに代わって電気りきが普及し、さらには、ティンフリースチールが開発された。一方電気亜鉛めっき鋼板も初めは家電製品や鋼板家具を対象として製造されていたが、1960年代後半より車体防錆鋼板として使用され始め、これらの産業分野の成長に対応して亜鉛や亜鉛系合金めっき鋼板が大幅な伸びを示した。その他ニッケル、銅等種々の電気めっきが工業的に行われているがここでは紙面の都合上省略する。

##### 2・2・1 電気亜鉛めっきライン

電気亜鉛めっき製品は、材質特性や表面品位が優れていることから、自動車防錆鋼板として注目を集めようになり1980年代に入ってからまで国内で新ラインの建設が相次ぎその後アメリカやヨーロッパでも同様な新設が続いている。

これらの自動車用を意識した新鋭ラインは次のような特色を持っている。

- ①単位セル当たりの通電量アップ (20 kA/セル → 40~60 kA/セル)
- ②高流速高電流密度セル (40 A/dm<sup>2</sup> → 200 A/dm<sup>2</sup>)
- ③極間距離の短縮 (40 mm → 6~10 mm)
- ④非めっき面の清浄度確保
- ⑤合金めっき組成の安定化

このようなめっき条件を達成することができたのは、Liquid cushion cell<sup>22)</sup>, Radial cell<sup>23)</sup>, Gravitel cell<sup>24)</sup>及び Vertical jet cell<sup>25)</sup>等の新しいタイプの優れためっきセルが開発されたことに負うところ大である。

一方、合金めっきの場合、めっき組成や品質を確保するため、めっき浴条件を精度良く制御する必要があるが各種検出端及び制御機器の進歩によりこれを達成している。

また、めっき後処理についても多様化する需要家の要求を満足させるための工夫が種々なされており、クロメート処理では、塗布型、反応型、電解型などが実用化されている。塗布型の場合、耐食性は優れているが均一な外観が得られにくいという欠点があったが、従来のロール絞り法に代えてガスワイピング法が実用化されている。さらに、後述の有機複合めっき鋼板等を製造するためのロールコーティング及びオープンをライン内に設置する例も増えている。

##### 2・2・2 電気りきライン

使用する電解液やラインの形式から酸性ラインとアルカリラインに大別される。前者はさらに、フェロスタンラインとハロゲンラインに分類され、この二法が世界の電気りきラインの主流となっている。

それぞれの方式の特徴やラインの構成についての説明は他の文献<sup>26)~28)</sup>に譲ることとする。

製造プロセスとしての最近のトピックスは、昭和53年に新日鉄が開発した不溶性アノードシステム<sup>29)</sup>の普及が挙げられる。

不溶性アノードシステムは、省力化やすず消費量の低減効果に加えて、すず付着量が幅方向に均一化しやすいうことから薄目付溶接缶用素材の製造に適しており、近年注目されている技術である。

また、溶接缶用新素材を電気りきラインで製造できるように、すず以外の金属めっき槽を装備したラインも増えてきた。一方、化成処理法についても、従来から行われていた重クロム酸溶液中の陰極電解処理のほかに塗料密着性に優れた無水クロム酸溶液中の陰極電解法<sup>30)</sup>が開発され一部の用途で実用化されている。その

他に、形状矯正のためのテンションレベラーの設置や表面疵検出器等の品質保証機器の充実も進んでいる。

### 2・2・3 ティンフリースチール(TFS)ライン

TFS 製造法は一液によって金属クロムと水和酸化クロムを析出させる方法(One step 法)と、はじめに金属クロムめっきを行い、次いで別の溶液にて水和酸化クロムを析出させる2液法(Two step 法)とがあるが、製造される TFS のめっき量や物性は同等である。

TFS の用途が一般缶、蓋及び炭酸飲料缶からホットパックやレトルト処理される接着缶に拡大してゆく過程で塗料の二次密着性を改善するための新技術として、ふっ化物浴使用法<sup>31)32)</sup>や逆電解処理法<sup>33)34)</sup>等種々の新技术が開発された。直近では、表面の研削(またはブラッシング)を行わなくても、溶接可能な TFS の開発が進められている。すなわち、クロム酸溶液中の断続陰極電解、高電流密度電解あるいは、中間タンクでの陽極電解処理を行うことにより、全面に微細な粒状クロムを析出させる技術<sup>35)~37)</sup>である。

## 3. 自動車用表面処理鋼板

自動車の耐用年数延長という社会的ニーズに応えるため、自動車業界は種々の施策を具現化してきたが、その一環として車体用素材の冷延鋼板から表面処理鋼板への切替えが急速に進展している。これを反映して、自動車向け表面処理鋼板の受注量も表1のように年々増加し、最近の4年間で約1.8倍になっている。

現在、自動車用に使用されている表面処理鋼板の主な品種を表2に示した。

表1 国内自動車向け表面処理鋼板受注量と使用比率  
単位: 1000 t/月

	S54年度	S60年度	S62年度	H元年度
電気亜鉛めっき	59	69	96	123
溶融亜鉛めっき		58	81	153
その他めっき	16	55	48	48
亜鉛鉄板	1	1	3	2
表面処理鋼板合計	76	183	228	326
薄板製品合計	682	783	779	925
表面処理鋼板比率	11%	23%	29%	35%

表2 自動車用表面処理鋼板の主な品種

使用部位	主な使用品種
車体	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶融亜鉛めっき鋼板</li> <li>・合金化溶融亜鉛めっき鋼板(含、上層めっき付き)</li> <li>・電気亜鉛めっき鋼板</li> <li>・電気亜鉛合金めっき鋼板(Zn-Fe, Zn-Ni)</li> <li>・ジンクリッヂ塗装鋼板</li> <li>・有機複合めっき鋼板</li> </ul>
燃料タンク	ターンめっき鋼板
排気系等	アルミめっき鋼板、銅めっき鋼板

表3 車体防錆のガイドライン

	外面錆	穴あき錆
カナダコード'78モデル	1年または4万km以上	3年または12万km以上
カナダコード'81モデル	1.5年または6万km以上	5年または20万km以上
ノルディックコード'81公示	3年	6年
アメリカ安全条項	5年	10年

### 3・1 車体用防錆鋼板

車体の防錆には、積雪地帯や散布される融雪塩との関連が特に注目されており、非常に大きな課題となっている。

欧米では公的機関が車体防錆のガイドラインをカナダコード、ノルディックコード等(表3)具体的に示したことから、我が国では輸出車を中心に防錆強化が図られてきた。一方国内車でも最近になって外面錆3年、穴あき5年保証が実行に移され、さらに外面錆5年、穴あき10年を目標とした開発が進められている。

車体用防錆鋼板として何を採用するかは各自動車メーカーのポリシーで決定されているが、日本では合金化溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛合金めっき鋼板(Zn-FeまたはZn-Ni)、および有機複合めっき鋼板が主に採用されている。また、防錆強化の観点から片面めっき鋼板から両面めっき鋼板へ、あるいは薄めっきから厚めっきへと移行している。

#### (1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板(ガルバニールド鋼板)

この鋼板は溶融亜鉛めっき後約500°Cの温度で再加熱し、めっき層を亜鉛と鉄の合金層(Fe濃度約10%)に変えたもので、純亜鉛めっきに無い多くの優れた性質を持っている。すなわち、表面が微細な凹凸となっており塗料密着性が良好で、塗装後の耐食性に優れ、さらに融点が高いことから連続溶接性も良好である。これらの特徴と溶融亜鉛めっきの耐食性を組み合わせたものとして薄めっき側のみ合金化した1&1/2タイプの溶融亜鉛めっき鋼板も使用されている。

さらに最近では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上に鉄リッチな電気めっき層を付与することにより、自動車製造工程における塗装性やプレス加工性を改善した、2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板<sup>38)</sup>も開発されその需要が拡大してきている。

材質的にもアルミキルド鋼の他に深絞り加工特性に優れた極低炭素鋼が開発され、車体の内外板あるいは内部構造部材として広く使用されている。

#### (2) 電気亜鉛めっき鋼板

電気亜鉛めっき鋼板は溶融亜鉛めっき鋼板に比べ一般にめっき付着量が少なく均一であり、加工性が良く塗装仕上がり性も優れていることから、広範な分野で使用さ

れている。

車体用防錆鋼板としてこの鋼板が使われ始めた頃は、めっき付着量が少ないものが主体であったがその後、車体防錆能の向上が重要な課題となり、その対応として  $60 \text{ g/m}^2$  以上の厚めっき材が米国や欧州で多く使用されるようになった。

しかし、我が国においては、厚めっき材使用時に問題となる加工性や溶接性の問題を回避すると共に、厚めっき化に伴う鋼板製造コストアップを嫌って、次に述べる電気亜鉛合金めっき鋼板の開発が進められた。

### (3) 電気亜鉛合金めっき鋼板

この鋼板は電気亜鉛めっき鋼板が持つ特性を生かしつつ、少ないめっき付着量で、耐食性、塗装性、溶接性、プレス成型性を向上させる目的で開発されたものである。その種類はいろいろあるが、Zn-Ni 系<sup>39)~41)</sup> と Zn-Fe 系<sup>42)~44)</sup> が中心である。

Zn-Ni 系のものは、10~13% のニッケルを含有し、純亜鉛に比べて腐食環境下の金属溶出速度が小さく、腐食生成物も安定であることから主として裸のままでの耐食性向上を目的として開発された製品であるが、最近では更に耐食性を向上させるため、有機皮膜を塗布した有機複合めっき鋼板としても実用化されている。

Zn-Fe 系のものは、10~30% の鉄を含有し、主として塗装後の耐食性を重視して開発された製品である。めっき層中の鉄含有率は耐穴あき性や加工性の観点から選択されたものであるが、電着塗装条件によってはクレーター状の欠陥が生じることがあり、その対策として、鉄含有率の高い合金層 (Fe-Zn や Fe-P) を上層にフラッシュめっきした二層めっき鋼板<sup>45)46)</sup> が開発・実用化された。また Zn-Mn 合金めっき<sup>47)</sup> や Zn-Co-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>48)</sup>、Zn-SiO<sub>2</sub><sup>49)</sup>、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub><sup>50)</sup>、Zn-Ni-BaCrO<sub>4</sub><sup>51)</sup> 等の無機物分散めっき鋼板の開発が報告されている。

### (4) 有機複合めっき鋼板

車体用の溶接可能な塗装鋼板は、米国で開発されたジンクリッヂ塗装鋼板 (ジンクロメタル) に始まる。ジンクロメタルは冷延鋼板上に亜鉛粉末を含有したクロメート層 (ジンクロメット層) と高分子エポキシ系ジンクリッヂプライマーの二層 (合計 15 μm 厚) 構造となっており、耐食性は良好であるが成形性や溶接性に難がある。この欠点を改善するために開発されたものが有機複合めっき鋼板で、電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板を使用し、クロメート層を介して、アクリル樹脂あるいはエポキシ樹脂にシリカゾルを複合塗布し、膜厚を 1 μm 程度としたものである<sup>52)53)</sup>。

耐食性、電着塗装性、溶接性及びプレス加工性の点から総合的に評価して最近では、後者の薄膜系が主流となっている。

### 3・2 燃料タンク用表面処理鋼板

燃料タンクは重要保安部品に位置付けられていることから、使用される素材の信頼性が非常に大切である。

Pb-Sn 合金 (ターンメタル) めっき鋼板は、そのめっき層が化学的に安定で、腐食生成物による燃料循環系の目詰まりが発生しにくいためにタンク用素材に適している。しかし、めっき層に、素地に達するピンホールが存在すると孔食状の腐食を起こす。この対策として溶融ターンめっきの前に、ニッケルプレめっき<sup>54)</sup> することにより、ピンホールの少ない微細で緻密な合金層を生成させる技術が開発され、耐食性が格段に向上したことからガソリンタンク用素材として高い信頼を得ている。

しかし、近年、石油代替燃料あるいは低公害燃料としてアルコール燃料が注目され始め、この燃料に適した新しい素材の開発が望まれている。実際にはガソリンに添加するアルコールの種類と量により腐食挙動が大幅に異なることから鋼成分とめっき種の組合せで最適材料の検討がなされているところである<sup>55)</sup>。一方ではターンめっき上に Al 粉を含むエポキシ系樹脂を塗布した塗装ターンシート<sup>56)</sup> が一部で実用化されている。

### 3・3 排気系統用表面処理鋼板

自動車のマフラー等の排気系統用素材としては、一般にアルミめっき鋼板が採用されている。それは主としてアルミめっき鋼板の耐熱性によるものである、アルミと鉄の相互拡散により 600~650°C の高温域でも熱的に安定した合金層が得られるためである。

しかし近年、自動車エンジンの高性能化、排ガス浄化システムの導入さらには耐久寿命の延長等の社会ニーズが高まり、いっそうの耐熱性向上と高温下での強度アップ及びマフラー内凝結水に対する耐食性の向上が要求されるようになった。これに応えるためめっき原板に Ti 添加鋼を用い耐熱性を 700~800°C まで高めたものや、Si, Mn, Cr 等を添加して耐食性と高温下での強度を持たせた鋼板<sup>57)</sup> や、さらにはステンレスを原板としたアルミめっき鋼板<sup>58)</sup> を採用し、耐久寿命の延長を図る例が多くなっている。

## 4. 建材・家電用表面処理鋼板

建材分野においては、従来から使用されている溶融亜鉛めっき鋼板に加え、より耐食性の優れた亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板が広く使用されるようになってきた。また、鋼板の耐久性と美観を向上させ、工程省略もできることから、着色亜鉛鉄板等の塗装鋼板の需要も拡大している。

一方、家電分野ではニーズに応じて各種の表面処理鋼板が使用されている。すなわち、耐食性、塗装仕上がり性、溶接性等の観点から使用部位によって、電気亜鉛めっき鋼板、電気合金めっき鋼板、合金化溶融めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板等が選択されている。最近は、

多様化高級化するニーズを満足するために、上記表面処理鋼板に特殊な後処理を施した製品やプレコート鋼板が開発されている。

例えば耐指紋性、耐汚染性、耐薬品性に優れた皮膜を付与したものや表面の黒化処理あるいは潤滑性機能を有する鋼板等が開発され実用化されている。

#### (1) 溶融亜鉛めっき鋼板

溶融亜鉛めっき鋼板は古くから屋根・壁等に広く使用されてきたが、めっき層の結晶状態により、レギュラースパングル材とミニマムスパングルあるいはゼロスパングル材に分類される。屋外用途の場合、多くは塗装後使用されるため、凹凸の少ない均一な表面を持つゼロ(あるいはミニマム)スパングル材が使用される。裸で使用されるものは白錆防止のためめっき後クロム酸処理が施されているが、耐食性を向上させつつクロムの溶出を低減させる種々の工夫がなされている。

#### (2) 溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板

溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層中 Al 濃度を高めて耐食性を向上させたものであり、Al 濃度の増加に伴い耐食性が向上する傾向を示す。代表的な製品はベスレームスチールで開発された 55% Al のものでガルバリューム<sup>60)</sup>と称され、裸使用時には純亜鉛めっき鋼板に対して 3~5 倍の耐食性を持つ。米国では 20 年保証付きで販売されており、世界的に見ても建材分野を中心に年々その需要は拡大し続けている。しかし塗装後の耐食性、特にエッジクリープの問題があり、その対策に関する研究がなされている<sup>61)</sup>。

また 4.5~5% Al と若干の特殊元素を添加した合金めっきにスーパージンク<sup>62)</sup>やガルファン<sup>63)</sup>と称されるものがあり、裸使用時の耐食性は純亜鉛めっき鋼板の 1.5~3 倍であり、合金層が薄く加工性に優れると共に、塗装性も一般的の亜鉛めっき鋼板に近い性能を示すことから、塗装鋼板用として多く使用されている。

#### (3) 塗装鋼板(プレコート鋼板)

従来ポストコートしているものをプレコート化することにより工程省略、作業環境の改善、コストダウン、品質の均一化等を図ることを目的としたものであり、その需要は増加傾向を辿っている。

塗装鋼板はその用途に応じて多種・多様なものが製造されているが、ここでは代表的なものを紹介する。

塗装原板として亜鉛めっき鋼板を使用する場合の化成処理は通常りん酸亜鉛処理を行った後、耐食性を向上させるためクロメートシーリングが施される。しかし一部に塗布型クロメート処理および CO 系酸化物または Ni 系酸化物皮膜処理が使用されている例もある。塗装はロールコート法が最も多く 2 コート 2 ベークのコイル塗装が一般的であるが、カーテンフローコート法、ラミネート法、静電粉体塗装法等も行われている。焼付硬化は、熱硬化法が一般的であるが、紫外線硬化法<sup>64)</sup>や電子線

硬化法<sup>65)</sup>が最近注目されている。

用途別にみると、建材用としては、亜鉛鋼板に高分子エポキシプライマーを下塗りし、ポリエステル系塗料等を塗装した着色亜鉛鋼板や塩ビ塗装鋼板が主なものであるが、近年、長期耐久性に優れ、20 年のメインテナンスフリーを保証した長期保証カラー鋼板や 10 年保証の塗装鋼板も工業化している。更に耐候性向上を目指した各種のラミネート鋼板が販売されている。

家電用プレコート鋼板としては、加工性と表面特性(塗膜硬さと耐汚染性)を兼ね備えた高加工用プレコート鋼板、塩ビ塗装鋼板、意匠性塗装鋼板(印刷、エンボス等)及びラミネート鋼板が工業化されている。具体的な適用例を見ると、VTR や音響製品のプレコート化率が高く、冷蔵庫の扉、電子レンジのキャビネットがこれに続き、エアコン屋外機や自動販売機など屋外で使用されるものや腐食が進みやすい環境下で使用されるものについてはプレコート化が遅れているのが現状である。しかし新たな機能を持った種々のプレコート鋼板が開発されつつあり、今後の普及が期待される。

### 5. 容器用表面処理鋼板

歴史的には、ぶりきを使用したはんだ缶からスタートしその後より安価な素材や製缶方法が開発された。

現在生産されている缶詰の製缶法とそれに使用される

表 4 缶詰の製缶法別缶種と使用表面処理鋼板

分類	缶種	使用素材
3ピース缶	はんだ缶	ぶりき
	接着缶	TFS
	溶接缶	ぶりき、Sn/Niめっき鋼板、Niめっき鋼板
2ピース缶	D I 缶	ぶりき
	DRD 缶	TFS
	絞り缶	ぶりき
	打抜缶	ぶりき、TFS

単位:百万箱

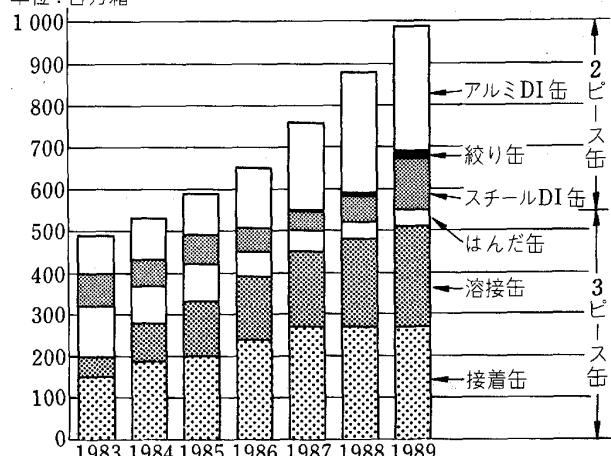


図 5 日本における缶種別缶詰生産量

表面処理鋼板の種類を表4に示した。これでわかるようにぶりき、TFSの他に、Sn/Niめっき鋼板<sup>66)67)</sup>やNiめっき鋼板<sup>68)</sup>が新たに容器用素材として実用化されている。

日本では缶詰の90%以上が飲料缶となっており需要は順調に伸びているもののアルミ缶との競合が厳しくなってきている。スチール缶の中では、はんだ缶がほとんど姿を消し、接着缶の構成比率も低下ぎみで、溶接缶やスチールDI缶の比率が拡大する傾向にある。また、3ピース缶(缶胴、缶蓋、缶底で構成される缶)の比率が減少し、2ピース缶(缶胴と缶底が一体となった缶)の比率が徐々に向上してきている(図5)。

以下、主要缶種について、使用表面処理鋼板の技術動向を紹介する。

#### (1)接着缶

塗料の密着性が優れていることからTFSがこの用途

に使用される。当初はビールや炭酸飲料などのコールドパック用に使用されたが、その後ホットパックやレトルト殺菌処理用缶体にも使用されるようになった。レトルト缶用TFSは金属クロム層とクロム水和酸化物の均一被覆性<sup>6)</sup>を確保すると共に、クロム水和酸化物中の硫酸根の減少とオキソ化度のコントロール<sup>70)</sup>が必要であるが、現在では、安定した品質のTFSが製造されている。

#### (2)溶接缶

溶接缶は通常スードーロニック法(ワイヤー溶接)にて製缶されるが、通常のTFSは電気抵抗の大きいクロム水和酸化物被覆があるためそのままでは使用できない。従って溶接する部分の水酸化皮膜を物理的に除去して使用しなければならない。

一方、ぶりきは高速溶接性に優れているが高価なためより安価で溶接可能な新めっき鋼板の開発が各社で精力的に行われ、その中からNiめっき鋼板やSn/Niめっ

鋼板の種類	皮膜構成	めっき付着量(g/m <sup>2</sup> )	特徴	主な用途
溶 融 め つき	溶融亜鉛めっき鋼板	←Zn ↓地鉄	60~300	耐食性
	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	↓Zn-Fe ↓合金 ↓地鉄	30~90	塗装後耐食性 溶接性
	1 & 1/2タイプ溶融亜鉛めっき鋼板	↓Zn-Fg ↓合金 ↓地鉄 ↓Zn	30~90 — 90~150	塗装後耐食性 溶接性
	溶融亜鉛アルミニウム合金めっき鋼板	↓Zn-Al(55~%) or Zn-Al(4.5~5%) ↓地鉄	60~200	耐候性 耐熱性
	2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板	↓Fe-Zn合 ↓金orFe-P ↓Zn-Fe ↓地鉄	3~6 20~60	耐クレータリング性 塗装後耐食性 溶接性
	溶融アルミめっき鋼板	↓Al ↓地鉄	20~75	耐候性 耐熱性
	溶融ターンめっき鋼板	↓Pu-Sn ↓合金 ↓地鉄	40~75	裸耐食性 はんだ付性

図6(1) 主要表面処理鋼板一覧

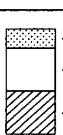
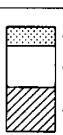
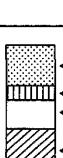
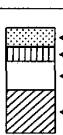
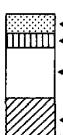
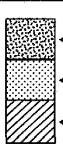
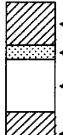
鋼板の種類	皮膜構成	めつき付着量 (g/m <sup>2</sup> )	特徴	主な用途
電 気 め つ き	電気亜鉛めつき鋼板 	3~50	耐食性 プレス加工性	○自動車内外板○シャーシ○スピーカー○石油ストーブのタンク○ステレオ○テレビ○標識○エアコン
	電気亜鉛系合金めつき鋼板 	10~40	塗装後耐食性 裸耐食性 プレス加工性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク
	2層亜鉛系合金めつき鋼板 	3~5 20~40	塗装後耐食性 プレス加工性	○自動車外板
め つ き	ぶりき 	2~17	耐食性, 美麗さ 塗装性 印刷性	○容器用材料(缶, 玉冠) ○乾電池ケース
	ティンフリー スチール 	50~150 mg/m <sup>2</sup>	塗装性 印刷性	○容器用材料(缶, 玉冠) ○乾電池ケース○フィルムケース○家庭電気機器
	電気銅めつき 鋼板 	20~130	ろう付性 はんだ付性	○自動車ブレーキパイプ○給油パイプ○ラジエータータンク○オイルクーラー○電気電子部品○洋皿○アイスペール反射板など下地鋼板
塗 装 鋼	塗装亜鉛めつき 鋼板 	25~200μm 60~300	意匠性 耐熱性 耐候性	○自動車内装部品○洗濯機○冷蔵庫, クーラー○屋根○ダクト○コンテナー
	薄膜有機塗装 鋼板 	1 μm 20~30	耐指紋性 潤滑性	○家電機器の内外板○モーターカバー○シャシー石油ストーブのタンク
	黒色鋼板 	1 μm 10~20	意匠性	○家電機器の内外板 ○OA機器○音響機器(シャーシ, フレーム)
板	ジンクリッヂ 塗装鋼板 	15 μm	裸耐食性	○自動車内外板
	有機複合めつき 鋼板 	1 μm 20~30	裸耐食性 溶接性 加工性	○自動車内外板

図 6(2) 主要表面処理鋼板一覧

き鋼板が実用化された。さらに前途の粒状金属 Cr めっき鋼板や Cr/Sn 2層めっき鋼板<sup>71)</sup>、ストライプすずめっき鋼板<sup>72)</sup>、極薄すずめっき鋼板<sup>73)74)</sup>等が検討されている。

#### (3) DI 缶 (Drawn and Ironed can)

この用途には金属すずの潤滑性を生かしてぶりきが使用されるが、DI 加工時の工具磨耗、脱脂性、塗料密着性等を考慮して、表面はリフロー処理を行っていないマット仕上げとし、不働態化処理は最少限に抑え、塗油は ATBC (Acetyl tri-butyl citrate) を使用している例が多い。

一方、めっき原板としては、厳しい加工に耐えるように介在物、鋼成分、結晶粒径、板厚精度、調質度、表面粗さ等を厳密に管理した材料が使用される。なお、缶コスト低減のために、使用鋼板の板厚ダウン、調質度アップ、すずめっき量の低減も進められている。また、新しい DI 缶用素材として有機樹脂被覆鋼板の特許が数多く公開されているがまだ実用化に至っていない。

#### (4) DRD 缶 (Drawn and Redrawn can)

DI 缶とは異なり事前に両面塗装した鋼板を使用し2回の絞り加工を行うため、塗料密着性の良い、TFS が通常使用される。

めっき原板としては、異方性、介在物、調質度等をコントロールした材料が使用される。

最近では、アメリカで DTR<sup>78)</sup> (Draw Thin Redrawn can) と呼ばれる絞りとストレッチを組み合わせた缶が開発されスープ缶等で一部実用化されている。

以上紹介してきた各種表面処理鋼板の皮膜構成や特徴等をまとめて図6<sup>79)</sup>に示す。

## 6. おわりに

今後ますます表面処理鋼板の需要は拡大を続けると共に品種や用途の多様化が進むものと考えられる。

例えば本稿ではほとんど紹介できなかったが気相めっき技術、溶融塩電解技術、特殊後処理技術及びフィルムラミネート技術等の開発が進んでいる。また、適用母材も普通鋼板以外にステンレスやチタンにも広がりを見せており、重防腐も含めて広範囲な分野で表面処理技術の重要性がいっそう高まってゆくことは間違いないと思われる。

一方では、高品質・高能率プロセスを目指した製造技術及び制御技術の開発も進められており、更には反応メカニズムや層構造の解析技術も高度化してきており、これからも技術革新が続くものと考えられる。

最後に、紙面の都合上紹介できなかった技術が多々残されたことをお詫びすると共に、表面処理技術のいっそつの発展を期待しつつ筆を置くことにしたい。

## 文 献

- 1) 日新製鋼株式会社パンフレット「堺製造所 No. 1 連続式溶融亜鉛・アルミめっき設備概要」(1990)
- 2) 原 富啓: 第 106・107 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 1
- 3) 吉田 弘, 出田忠臣, 栗原正典, 福田脩三, 阿部正広, 小林秀峰: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1576
- 4) 鈴木 豊, 矢葺邦弘, 野島克広, 高島啓行, 上仲基文: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1577
- 5) 喜安哲也, 飯田祐弘, 関田貴司, 岩沼克彦: 材料とプロセス, 3 (1990), p. 657
- 6) 福田脩三, 大久保豊, 原 富啓, 安藤嘉紹, 椎着弘幸, 大中将司: 鉄と鋼, 68 (1982), A49
- 7) 北沢良雄, 樋口征順, 大和哲次, 金丸辰也, 関屋武之: 鉄と鋼, 68 (1982), A53
- 8) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 845
- 9) O. V. IRELAND: Iron and Steel Engineer (1980) Nov., p. 48
- 10) 四十万小二, 原田俊一, 後藤実成, 石崎文武, 清水孝雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A45
- 11) 伊藤雅彦, 漆 昭, 久保 充, 久保田正郎, 片山喜一郎, 橋高敏晴: 鉄と鋼, 68 (1982), S380
- 12) G. W. BUSB, L. W. AUSTIN and J. T. WELSB: Iron and Steel Engineer (1979) Dec., p. 48
- 13) 原 富啓, 神原繁雄, 福田脩三, 大中将司, 北川健二, 椎着弘幸: 日本鉄管技報 (1982) 95, p. 445
- 14) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斎藤隆穂, 関屋武之, 岡 裕二, 三吉康彦, 米野 実, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1981) 304, p. 102
- 15) W. C. SIEVERT and L. L. ERANKS: SAE Technical Paper Series 800146
- 16) J. SAMSON, C. BARU and S. MATHIER: SAE Technical Paper Series 820335
- 17) 尾野善夫, 田中孝司: 特開昭 56-84451
- 18) 築地憲夫, 愛甲琢哉, 橋高敏晴, 森田有彦, 梅田昭三, 伊藤武彦, 下里省夫, 和田哲義, 古川平三郎: 日新製鋼技報 (1984) 51, p. 93
- 19) T. IRIE: GALVATECH '89 (1989), p. 410
- 20) 山田正人, 増子亞樹, 林 寿雄, 松浦直樹: 材料とプロセス, 2 (1990), p. 591
- 21) R. S. PATIL, G. W. HENGER and R. J. GLATTHORN: SAE Technical Paper Series 840211
- 22) 酒井完五, 吉原良一, 北山 實, 下川靖夫, 北沢良雄: 製鉄研究 (1984) 315, p. 57
- 23) R. F. HIGGS, M. E. KOMP, E. J. OLES: SAE Technical Paper 80042 (1980)
- 24) U. S. Patent 4469565 (1984)
- 25) 中原秀翼, 津田哲明, 浅野和夫, 渋谷敦義, 片山誠一: 鉄と鋼, 71 (1985), S450
- 26) W. E. HOARE, E. S. HEDGES and B. T. K. BARRY: The Technology of Tinplate (1965) [London Edward Arnold Publishers Ltd.]
- 27) ぶりきとティンフリースチール (東洋鋼鉄(株)編) (1984) [アグネ]
- 28) Guide to Tinplate, ed. by International Tin Research Institute [Lamport Gilbert Printers Ltd., Reading]
- 29) T. SAITO: 3rd International Tinplate Conference Paper No. 8, London (1984)
- 30) 武居芳樹, 吉岡 治, 河村宏明, 藤本輝則: 鉄と鋼, 73 (1987), A139
- 31) 日戸 元, 大八木八七: 特開昭 56-96095
- 32) 高野 宏, 石川博士: 特開昭 56-29691
- 33) 横山義高, 神原繁雄, 石川博司: 鉄と鋼, 70 (1984),

- S 1207
- 34) 柏田耿介, 松下登志雄, 内藤 茂, 吉田光男: 特開昭 61-250194
- 35) 緋田泰宏, 中小路尚匡, 緒方 一, 市田敏郎: 鉄と鋼, 72 (1986), S 1342
- 36) 中小路尚匡, 菊地利裕, 望月一雄, 大和康二, U. FEURER: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1654
- 37) 岩佐浩樹, 古屋博英, 渡辺豊文, 渡辺 勉: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1708
- 38) Y. SOSHIKI, W. ISHIDA, A. IIDA, T. KANAMARU and J. MORITA: GALVATECH '89 (1989), p. 329
- 39) 斎藤隆穂, 和氣亮介, 岡 裕二, 北山 実: 製鉄研究 (1984) 315, p. 6
- 40) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斎藤隆穂, 関屋武之, 岡 裕二, 三吉康彦, 米野 実, 北沢良雄, 横口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1981) 304, p. 102
- 41) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 42) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之: 日本鋼管技法 (1984) 105, p. 82
- 43) 西村一実, 伊藤陽一, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1119
- 44) 羽田隆司, 金丸辰也, 中山元宏, 新井勝利, 藤原俊朗, 末光敬正, 佐藤道夫, 小川 裕: 製鉄研究 (1984) 315, p. 16
- 45) 羽田隆司, 金丸辰也, 中山元宏, 新井勝利, 藤原俊朗, 末光敬正, 佐藤道夫, 小川 裕: 製鉄研究 (1984) 315, p. 16
- 46) 本庄 徹, 菊地勝平, 黒川重男, 大和康二, 市田俊郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 70 (1984), S 385
- 47) T. URAKAWA, Y. SUGIMOTO, M. SAGIYAMA and T. WATANABE: GALVATECH '89 (1989), p. 51
- 48) S. UMINO, C. KATO, T. KOMORI, A. YASUDA and K. YAMATO: GALVATECH '89 (1989), p. 73
- 49) 岡戸昭佳, 塩原幸光, 阿部雅樹: 材料とプロセス, 2 (1990), p. 646
- 50) 山崎文男, 和田幸一, 新藤芳雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1197
- 51) 吉田 誠, 伊崎輝明, 大沢正己, 横口征順: 表面技術協会 第80回講演大会 (1989), p. 267
- 52) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1038
- 53) 江夏 亮, 山下正明, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 70 (1984), S 332
- 54) 横口征順, 田野和広, 蒲田 稔, 藤永 実, 伏野哲夫: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 369
- 55) 横口征順, 水口俊則, 麻川健一, 片山俊則: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1325
- 56) U. S. Patent 4391855 (1983)
- 57) 横口征順, 麻川健一, 大森隆之, 藤永 実, 山本二三夫, 丸田昭憲: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1049
- 58) 大森隆之, 麻川健一, 横口征順: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1622
- 59) 大森隆之, 麻川健一, 横口征順: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1621
- 60) D. J. BLICKWEDE: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 821
- 61) J. OKA: ECCA (1990), Congress No. 19-20
- 62) 田野和広, 大和哲次, 高橋 洋, 沢入 泰, 永井新二, 大部 操: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1012
- 63) D. C. ヘルシャット, J. ベレリン, B. プラモード: 鉛と亜鉛 (1982) 106, p. 1
- 64) 岡 裕二: 化学工業, 35 (1984), p. 393
- 65) 上野長治, 岡 裕二: 放射線と産業, 37 (1987), p. 16
- 66) 横口征順, 大賀智也, 池田昌男: 特開昭 61-104088
- 67) 望月一雄, 中小路尚匡, 市田敏郎, 入江敏夫: 特開昭 60-17099
- 68) 朝野秀次郎, 横口征順, 東 光郎: 金属表面技術, 33 (1982), p. 509
- 69) 松林 宏: 金属表面技術, 33 (1982), p. 465
- 70) 前田重義, 浅井恒敏, 朝野秀次郎, 小俣裕保: 特公昭 59-10438
- 71) 清水信義, 藤本輝則, 乾 恒男, 石田正説: 特公昭 63-35718
- 72) 森田順一, 吉田光男, 小山堅司, 伊東一仁: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1712
- 73) 筒井信行, 乾 恒男, 河村宏明: 特公昭 56-3440
- 74) 東 光郎, 森田順一, 小山堅司: 特公昭 57-45478
- 75) 岡村高明, 今津勝宏, 小林誠七: 特開昭 60-168643
- 76) 今津勝宏, 小林誠七, 岡村高明: 特開昭 60-170532
- 77) 高野 宏, 石川博士, 児玉 靖, 河合 健: 特開昭 61-92850
- 78) F. L. CHURCH: Modern Metals (1986) 4, p. 28
- 79) 鉄鋼界報, 表面処理鋼板, 1989年12付「鉄の記念日」特集号