

表面処理鋼板 —最も身近な鉄鋼製品—

市田敏郎
Toshio Ichida

川崎製鉄（株）専門主監

Precoated Steel Sheets -The Most Familiar Steel Products in Daily Life-

1 まえがき

普通鋼は H_2O や O_2 を含む環境下では進行性の錆をつくることから、防錆と外観向上を目的として古来種々の表面処理が行われた。

表面処理鋼板は歴史的にはヨーロッパで始まった亜鉛と錫の溶融めっきを二大主流として建材用および製缶用にそれぞれ使われてきたが、世界的に高まる省エネルギー、省資源への要請や、生活水準向上による顧客ニーズの高級化・多様化という時代の流れの中で、その利用範囲を拡大している。

表面処理鋼板の製造プロセスの概要はすでに本誌に紹介された¹⁾。

本稿ではそれらのプロセスで製造される製品の特色について概説する。

2 表面処理鋼板の概要と生産動向

表面処理鋼板の皮膜構成と用途を表1に一括して示す。また生産量の推移を図1に示す。日本の粗鋼生産量は'73年に約1.2億トンを示した後'75年以降は9700万～1.11億トンの間にあるが、表面処理鋼板の生産量は1970年代以降著しく増加し'90年には1700万トンに達した。この間薄鋼板に占める表面処理鋼板の割合も'80年の29%に対し'91年には50%を越えた。日本経済のバブル崩壊に伴って表面処理鋼板生産量も減少し、現在は最盛期('91)比で-12%の状態であるが、その薄鋼板に占める割合は50%近くを保っている。

表面処理鋼板の生産量の増加をもたらした第一の契機は日本の自動車生産量の増加と使用鋼板の表面処理化であった。従来から自動車には主として塗装による防錆処理がなされて来たが、特に1970年代後半から腐食環境の厳しい海外への輸出車の増加、生活水準向上に伴う耐食性改善ニーズの高まりから、使用鋼板が薄板から表面処理鋼板に移行した。第二は、家電・建材などの表面処理化である。ここ

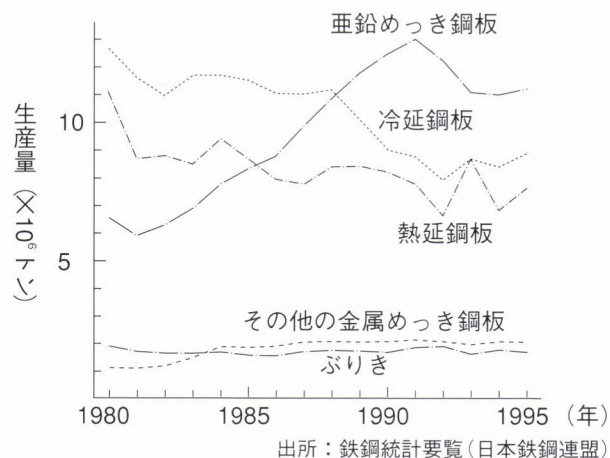


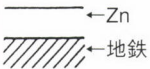
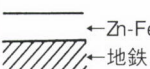
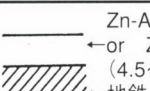
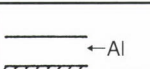
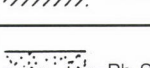
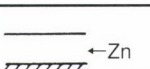
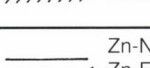
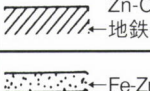
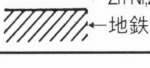
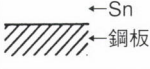
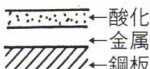
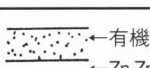
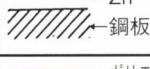
図1 薄鋼板の生産量推移
(ティンフリースチールは、その他の金属めっき鋼板に含まれる)

でも従来は薄板を部品に加工した後家電・建材メーカーの手で表面処理されていたものが、表面処理鋼板を用いて防錆性の強化と製造・組立の機械化・高速化・均一化をはかり、工程の合理化、製品品質の向上を狙う動きとなった。この結果、表1の特徴欄にみられるように、プレス成形性、溶接性、塗装性など従来は薄板を部品に加工する際に必要とされた諸特性がそのまま表面処理鋼板に求められることとなった。次章では表面処理鋼板の防錆機構を概観し、各鋼板の特色を紹介する。

3 表面処理鋼板の特色

薄鋼板の防錆・防食の手法としては金属めっきと有機塗装に大別される。金属めっきは防錆機構から類別すると、犠牲防食型とバリアー型とに分かれる²⁾。前者ではめっき金属は保護すべき鋼板より電気化学的に卑で、図2のように鉄素地に達する傷が発生してもめっき金属と鉄が局部電池を形成し、めっき金属がアノードとなって犠牲的に溶解し鉄素地（カソード）の腐食を抑制する^{*1}。めっき層が溶解してなくなるまで鉄素地は防食される。亜鉛やその合金め

表1 表面処理鋼板一覧^{*2}

	鋼板の種類	皮膜構成	めっき付着量 (g/m ²)	特徴	主な用途
溶融めっき鋼板	溶融亜鉛めっき鋼板		60~300	耐食性 経済性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク ○カラー原板 ○屋根壁材 ○ダクト ○標識 ○ドラム缶
	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		30~90	塗装後耐食性 溶接性 経済性	○洗濯機・冷蔵庫などの内部塗装材 ○サッシ ○ドアシャッター ○自動車内外板
	溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板		60~200	耐候性 耐熱性	○ダクトルーフ、○コンテナ、石油ストーブ、トースター部品、金属瓦
	溶融アルミニウムめっき鋼板		20~75	耐熱性 耐候性	石油ストーブ、トースター等の耐熱部材 自動車排気系部品
	溶融ターンめっき鋼板		40~75	裸耐食性 はんだ付性	燃料タンク、ラジエーター部品 シャーシ、シールドケースなどの音響部品
電気めっき鋼板	2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板		3~6 20~60	耐クレータリング性、プレス加工性 塗装後耐食性 溶接性	○自動車外板
	電気亜鉛めっき鋼板		3~50	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 ○ステレオ ○テレビ ○標識 ○エアコン
	電気亜鉛系合金めっき鋼板		20~40	塗装後耐食性 溶接性 プレス加工性	○自動車内外板 ○石油ストーブのタンク
	2層型電気亜鉛系合金めっき鋼板		3~5 20~40	塗装後耐食性 プレス加工性	○自動車外板
	ぶりき		2~17	耐食性、美しさ 塗装性 潤滑性 印刷性	容器用材料 (缶、王冠) 乾電池ケース
	ティンフリースチール (TFS)		50~150 mg/m ²	塗料密着性 印刷性 経済性	容器用材料 (缶、王冠) 乾電池ケース、フィルムケース 家庭電気機器
	着色亜鉛めっき鋼板		25~200 μ 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
	薄膜有機塗装鋼板		1 μ 20~30	耐指紋性 潤滑性	家電機器の内外板 モーターカバー、シャーシー 石油ストーブのタンク
塗覆装鋼板	有機膜被覆TFS		10~25 μ 100~150mg/m ²	加工性 耐食性 味・香り保存性	容器用材料
	有機複合めっき鋼板		1 μ 20~30	裸耐食性 溶接性 加工性	自動車内外板

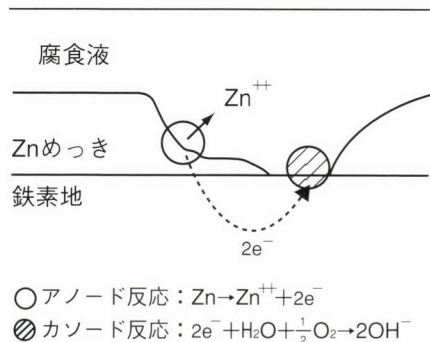


図2 犠牲防食型腐食の模式図 (Znめっきの例)

つきがこれにあたる。

一方バリアー型の場合は、めっき金属は銅板より電気化学的に貴でめっき皮膜自体がさびにくく、銅板から腐食因子を遮断するバリアーとして機能する。めっきが鉄素地を完全に被覆していると防食性能は非常に優れているが、皮膜欠陥が発生して鉄素地との局部電池が形成されると鉄素地がアノードとなって選択的に溶解し銅板の腐食が促進される。鉛めっき、大気中で使用する場合の錫、ニッケルめっきがこれにあたる。

缶用材料についてみれば、大気中では鉄よりも貴な電位を示す錫は、缶詰の内部に発生する多くの食品環境中では逆に鉄より卑となり犠牲防食性を示して銅板を保護する。また、ティンフリースチール (TFS) の場合は、銅板にめっきされた金属クロムは通常食品環境では鉄に対しやや貴だが、その上を被覆している水和酸化クロムが極めてすぐれた塗料密着性を有しており、塗装して使えば良好な耐食性を示す。

金属めっきを防錆機構で分類すると以上のような用途においても表面処理銅板の金属めっき表面が最終製品の表面としてそのまま使われる例は非常に少ない。意匠性を付与したり、潤滑性を与えるなど別の目的の場合はもとより、そうでなくても耐食性や外観保持というニーズを実現するためにも、何らかの有機被覆処理を行って使用される。したがって金属めっき銅板は、有機塗膜

との仲だちをするりん酸塩処理やクロメート処理を含めて、その後の処理への適性を有することが必須となる*3。

有機塗装は基本的には H_2O や O_2 等の腐食因子の銅板への到達を妨げるバリアー型機能を示すが、塗膜中にはクロム酸塩など徐々に溶解し銅板表面を不動態化して防錆するための防錆顔料を含むものや、ジニクリッチプライマーのように多量の亜鉛末を含んだ塗膜で銅板に対して犠牲防食性を発揮するものもある。

3.1 亜鉛めっき銅板

亜鉛めっき銅板は、裸使用の場合は大気腐食環境において表面に塩基性炭酸亜鉛を形成し、塩素イオンを含む環境ではさらに塩基性塩化亜鉛を形成して、これらの腐食生成物の保護作用ですぐれた耐食性を示す。また、外部から銅板に達する損傷を受けた場合は、前述 (図2) のように犠牲防食作用を示す。

亜鉛めっきは当初は溶融めっき法で行われた。裸使用から用途が広がって家電、建材の塗装下地として用いられるようになり、亜鉛の冷却凝固で生じる結晶粒度 (スパンゲル) を小さくしたり、めっき浴からのFe、Al、Znを含む金属間化合物や酸化物粒子 (ドロソ) 付着をなくして表面凹凸を解消した製品が開発された。

一方、電気亜鉛めっき銅板は当初スチール家具や家電製品に使われた。その後1960年代後半より自動車車体防錆が注目されはじめると、めっき工程で銅板が熱処理を受けなため加工性に優れており、車体外面の塗装性確保のための片面めっき銅板も比較的容易に製造できるというメリットを生かして使われはじめたが、めっき付着量は $20\text{g}/\text{m}^2$ 程度であった。

3.2 合金亜鉛めっき銅板

1970年代後半より車体防錆のさらなる強化が世界的課題となり、欧米では $60\text{g}/\text{m}^2$ 以上のめっき付着量の多い亜鉛めっき銅板が使われはじめたが、日本では亜鉛めっき付着

*1: 一般に金属の腐食とは、金属中の原子が環境成分と化学変化をおこしてカチオンとなることをいう。カチオンを形成するためには金属原子から金属結合の力となっている価電子を取り去る必要があり、それに要する仕事をその金属元素の電位とよぶ。

A、B、2種類の金属を導線でつないで電解質中におくと、よりイオン化しやすいAから金属イオンがカチオンとなって溶出して (腐食して) アノードとなり、Bには液中から電流が流れこんでカソードとなる。この時アノードとなったAはカソードとなったBより電気化学的に卑であるといい、逆にBはAより貴であるという。またこの時AB両極の間に電圧計を入れると両金属の電位差がわかる。ある定められた電極を基準とし (電位零とする)、それと測定したい金属とを組み合わせで電池を構成して電位差を測定すれば、その金属の電位を求めることができる。比較の問題であるが、より貴な電位を示すものは腐食されにくく、より卑な電位を示すものは腐食されやすい傾向を有する。

電池とは、ある化学系内での化学変化によって遊離されたエネルギーが電流として外部に現れるものをいうが、腐食を生じている系は内容的に電池と呼んで差支えない。同一金属であれ異なる金属であれ、電位の異なる2個所が金属面上に別々に存在し、電的に短絡されて電解質水溶液にふれるとそこに電池が形成されて卑な電位を示す部分がアノードとなって腐食するが、その際の電子の動く経路が小さい時これを局部電池と呼ぶ。またこの腐食は、電位差を駆動力として発生するので電位差腐食と呼ぶ。

*2: 溶融亜鉛めっき銅板、塗装溶融亜鉛めっき銅板、溶融アルミニウムめっき銅板、電気亜鉛めっき銅板、溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき銅板、塗装溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき銅板、ぶりき、ティンフリースチール等の汎用品については、めっき付着量、特性試験方法等がJISに定められている。しかし、新しい合金めっきや有機被覆処理銅板など新しい用途に応じて開発された製品についてはJIS化は及んでいない。JISハンドブック 銅鋼II, 日本規格協会, (1996) 参照

*3: 金属表面をりん酸化合物水溶液やクロム酸系水溶液に接触させて水不溶性のりん酸塩 (フォスフェート) 皮膜やクロム酸化物 (クロメート) 皮膜を形成することを化成処理という。その後になされる有機塗膜の密着性を増し耐食性もよくなるため、塗装工程の前処理として行われる。

量増加に伴うコスト上昇と溶接性やプレス成形性劣化を考慮して、低めっき付着量でも耐食性に優れる電気合金亜鉛めっき鋼板の開発に重点がおかれた。

3.2.1 電気合金亜鉛めっき鋼板

亜鉛めっき鋼板は優れた耐食性を示すが、亜鉛と鉄との腐食電位差が大きいため亜鉛の溶解・消費が速く電位差腐食をおこし、またその上に有機被覆がある時には腐食生成物の蓄積やカソード部に形成する水酸基によって塗膜が劣化し塗膜ふくれ発生の問題がある。このため、純亜鉛にかえて亜鉛の合金をめっきすることが種々検討された。

一つはZn-Niめっき鋼板で、10～16wt%のNi含有率を有するZn-Ni合金めっきでは腐食電位が亜鉛より貴で、しかも鉄より卑なため、犠牲防食性を保ちつつ電位差腐食が減少すること、腐食後の表面は優先的に溶出した亜鉛の腐食生成物とNi富化した金属表面とが共存して一種の保護皮膜を形成し、それ以上の腐食の進行を抑える。

もう一方はZn-Feめっき鋼板で、7～25wt%の鉄を含有する組成で使われ、特に塗装後の耐食性に優れる特色を有する。Zn-Ni、Zn-Feともに20～30g/m²のめっき付着量が中心である。

これら電気合金亜鉛めっき鋼板は自動車用防錆鋼板として大幅に採用される一方、特に車体外面への適用を考慮して二層型めっき鋼板が開発された。外面用途の場合には通常の車体内側からの耐孔あき腐食性に加えて車体外観の仕上がり耐錆性をよくするために良好なプレス加工性、電着塗装性、塗料密着性が望まれることから、下層に上述のZn-Ni、Zn-Fe等の合金めっきを付け、上層にFeリッチな薄めっき層（Fe-Zn、Fe-P）を形成する。Feリッチめっきは硬くて摺動性に優れるのでプレス加工性改良に効果があり、また化成処理時には鉄分を含む微細なフォスフォライトZn₂Fe(PO₄)₂・4H₂Oを形成して塗料密着性・耐塗膜ふくれ性を高めるとともに、カチオン電着塗装時のクレター状欠陥の発生を防止するものである。

3.2.2 合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）は、溶融めっき後加熱によってめっき層と鋼素地との間に相互拡散を行わせ、めっき層中の鉄濃度を10wt%程度としたもので、めっき層には地鉄側から Γ 相(Fe₇Zn₁₀)、 δ_1 相(FeZn₇)、 ζ 相(FeZn₁₃)の各金属間化合物が順次分布している。図3に断面（破面）の様子を示す。亜鉛に比べZn-Fe合金の電位は貴で犠牲防食能が減少しているため、GAは腐食速度が小さく、電位差腐食に伴う塗膜ふくれが起こりにくい。また塗膜密着性がよく塗装後耐食性に優れている。さらに合金めっき層の融点が亜鉛より高いため溶接チップとの合金化が遅く連続

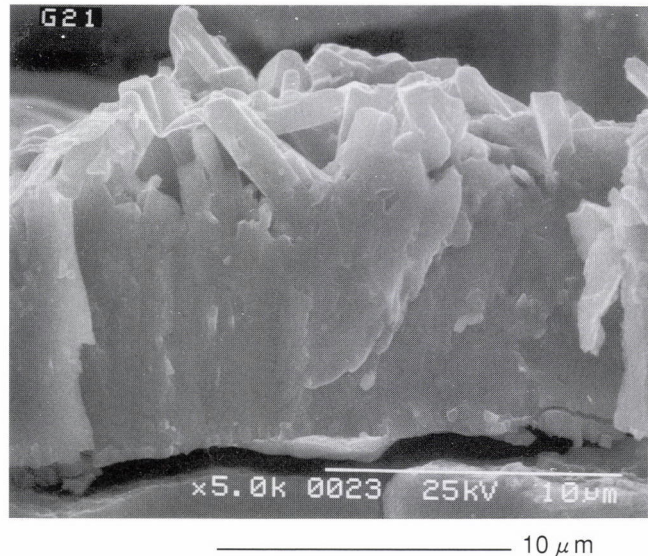


図3 合金化溶融亜鉛めっき皮膜の断面（破面）SEM写真

溶接性も亜鉛めっきより良好である。

GAはこのような比較的釣り合いのとれた特性を評価して車体の内部に使用する自動車内板に使われていたが、1980年代後半になって「耐孔あき10年、耐外観錆5年、エンジンルーム内防錆2年」を内容とする「10-5-2ターゲット」実現のために日本のカーメーカーの間では防錆力強化の動きがさらに進み、電気めっきと比べて厚めっきが安価に得られるGAの経済性に注目が集まった。この場合にはGAの両面めっき材を板の片側が車体の外面となる自動車外板にも使うこととなり、めっき量も45g/m²あるいはそれ以上となるため、プレス加工時にプレス型との接触部でめっき層が剥落する合金層剥離（パウダリング）、プレス成形性不良、電着塗装時のクレター状欠陥などは解決すべき課題であった。

合金化率の異なるGAで調べてみると、板の折り曲げ時に発生するめっき層剥離量を計量して求める耐パウダリング性と、プレス加工時に重要なめっき表面の摩擦抵抗を測定して求めるプレス成形性とは相容れない傾向がある。プレス成形性不良は合金化度が低く表層に軟らかいと相が多量に存在してプレス加工時の摩擦抵抗が大きい場合に発生し、加工時の合金層剥離は合金化度が増して地鉄—めっき界面に固い Γ 相が増加すると共に激しくなる。この点の解決のため、やや合金化率が低く（ ζ 相が残存し Γ 相が少ない）耐パウダリング性のよいGAの上層にFe-ZnやFe-Pなどの硬い鉄系電気めっきを薄く施して金型との摺動抵抗を小さくし、耐パウダリング性、プレス成型性、電着塗装性をよくした2層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された。

3.3 その他溶融めっき鋼板

高耐食性建材の用途にZn-Al系合金めっきの使用が増加している。めっき組成はZn-55%AlとZn-5%Alの2種に大別

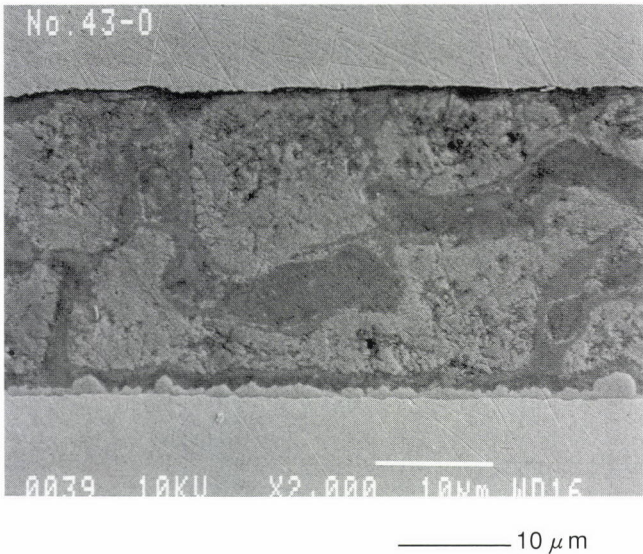


図4 55%Al-1.6%Si-Zn合金めっき皮膜の断面SEM写真

される。

’65年ベスレームスチール社で開発されたZn-55%Al-1.6%Si合金めっき銅板は、溶融亜鉛めっき銅板に比べて2～6倍の耐食性が見込まれる。断面写真を図4に示す。めっき層の構造は樹枝状のAlリッチ相（白い部分）とZnリッチ相からなり銅素地との界面にAl-Fe-Si-Zn合金層が薄く形成される。腐食環境ではZnリッチ相が優先的に溶解し、腐食の初期段階では亜鉛による犠牲防食作用が働く。その後の銅素地に対する保護機能はAlリッチ相のAlの不働態化作用による。当初は美しい金属光沢のある表面外観と裸耐食性のよさから無塗装で建材用に使用されたが、最近では塗装性も向上し電気機器にも使われている。

また、Zn-5%Al合金めっき銅板も国の内外で開発され、溶融亜鉛めっき銅板よりも優れた耐食性を評価されて、塗装、無塗装の両用途で主に建材の分野で使用されている。

溶融アルミめっき銅板はめっき時に生成する合金層の成長を抑制するために10wt%程度のSiを含む。600℃程度まで加熱されても、生成したAl-Fe合金層が相変化を起こさ

ず安定で良好な耐酸化性を有しているので自動車のマフラー材に使われる。素地銅中のCをへらしTi,Cr,Mn等を添加してさらに耐熱性を上げた材料もつくられる。

Pb-Sn合金をめっきしたターンめっき銅板は、外観が鈍い（terneフランス語）光沢をもつことから名付けられたが、その優れた耐食性、半田性、成形性により燃料タンク素材およびテレビシャーシ材として使用される。めっき金属はPb-8～16%Snの組成をもち、めっき層自体の耐食性は極めて良好である。しかし、めっき層が鉄より電気化学的に貴で犠牲防食能はなく、銅素地の露出したピンホールでは銅素地が優先的に溶解する。このため錫と容易に合金化するニッケルを約1g/m²電気めっきした後溶融ターンめっきを施し、均一で緻密なNi-Sn合金層を形成して耐食性を高めている。ただし最近では、鉛の健康への不安から代替品が探索されている。

3.4 塗装銅板

塗装銅板は溶接可能塗装銅板として自動車車体の防錆性向上に用いる用途と、冷延銅板、めっき銅板を塗覆装材によって着色し、建材、家電、器物用に用いる用途とがある。

3.4.1 溶接可能塗装銅板（有機複合めっき銅板）

冷延銅板に厚いクロム系酸化物塗膜とジंकリッチプライマーを塗装して、めっきによらず塗装によって自動車用防錆銅板を得ようとして日本でも1980年代前半に多用されたジंकロメタルの流れをくむ。Zn-Niめっきの上に50～80mg/m²のクロメート皮膜を形成し、さらにその上に約1μmの有機樹脂塗装を行う。自動車メーカーでのプレス加工時には軟らかくて成形しやすく、その後の塗装焼付工程で焼付硬化して強度を増す焼付硬化性銅板を利用できるように塗装焼付温度は150℃以下となるように塗料設計がなされており、電気亜鉛めっき設備の後処理部分で連続的に処理される例が多い。Zn-Ni合金めっきと有機被覆を複合

表2 自動車用表面処理銅板の特性比較

		冷延銅板	合金化溶融亜鉛めっき銅板 60g/m ²	電気亜鉛めっき銅板 60g/m ²	有機複合めっき銅板 20g/m ²
プレス成形性	銅板の材料特性	1	4	2	3
	耐めっき膜剥離性	—	3	5	2
	表面摺動性	2	3	5	1
溶接性	電極寿命	1	3	5	3
	溶接電流範囲	1	3	5	2
塗装性	電着塗装性	1	5	2	3
	耐水密着性	1	2	4	3
耐食性	耐孔あき腐食性	6	3	3	1
	耐塗膜ふくれ性	6	1	2	3
	耐石はね腐食性	6	2	1	3
経済性		1	3	4	4

評点 1-良好 6-劣悪

したこの鋼板は、薄膜とはいえクロメート層、樹脂層を有しているため車体鋼板の合わせ部、ドアやボンネットの外縁部などの自動車外板を内側におりまげて内板の先端をつつみこんで形成されるヘム部など、狭くて電着塗装のつきにくい部位でも優れた耐食性を示す。また、薄膜であるためプレス加工時の塗膜剥離は小さく、スポット溶接時のCu電極の損耗も小さくて連続溶接性も満足する。

自動車外板用鋼板として現在世界のカーメーカーで主に使われているのは電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびこの節で紹介した有機複合めっき鋼板である。これらの性能上、コスト上の得失を明らかにすることは容易でなく、製造するスチールメーカーと使用するカーメーカーの有する製造設備や関連技術のレベルによっても評価は変わってくるが、比較材としての冷延鋼板も加えてあえて相対的な比較づけを行うと表2のようである³⁾。自動車用鋼板には満足すべき様々な特性があるが、現在日本で多用されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板と有機複合めっき鋼板が比較的バランスのとれた特性を示すことがわかる。

3.4.2 着色亜鉛めっき鋼板

家電、建材用途に表面処理鋼板を使用する際には、以前から加工後に錆防止と美装の目的で塗装・焼付作業が行われていたが、省力、品質の均一化などのメリットから、まず着色亜鉛鋼板がつくられて屋根・壁等の外装材のプレコート化がはじまり、次いで、塩ビ鋼板、意匠塗装鋼板、高加工性塗装鋼板が開発され、意匠性、加工性を必要とする建材内装材、家電外装材にまで用途が拡大した。

塗装亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき、Zn-Al合金めっき、電気亜鉛めっき鋼板に脱脂、化成処理などの前処理の後、塗装と焼付けを交互に2回ずつくり返す2コート2ベーク（合計30 μ m程度）で塗装・焼付したもので、耐食性を向上させるとともに着色により美観を高めたものである。下層にはエポキシプライマー、上層にはオイルフリーポリエステルやシリコン変性ポリエステル系塗料を用いる例が多く、屋根・壁材の高耐食性用途ではフッ化ビニリデンも使われる。

一方塩ビ鋼板は、亜鉛めっき鋼板にポリ塩化ビニル膜（200 μ m）をラミネートしたり塩化ビニルプラスチックを塗装・焼付したりして製造される。いずれもエンボス加工が可能で、意匠印刷を行うこともでき、化学的にも安定なことから家電、内外装建材に使われる。

高加工性塗装鋼板は通常は加工組立後に行なわれる塗装が、組立加工の前ですで行なわれているので、狭義の意味でプレコート鋼板とよばれ、これにより、従来家電メーカーでは組立後に塗装して冷蔵庫や洗濯機をつくっていた

ものを、あらかじめ塗装した鋼板を購入し、切断→加工→組立する方法もとられるようになった。この方式では塗料の塗着効率がよくなり、家電メーカーでは塗装焼付工程がなくなって大規模な塗装設備と多くの作業員が不要となり、廃液・廃ガス等の環境問題もなくなるなど社会ニーズにマッチした方法といえる。しかし、加工時の塗膜割れや表面傷、端面防食、溶接不能に伴う接合方法検討など解決すべき問題も多い。

3.4.3 薄膜有機被覆鋼板

電気亜鉛めっきラインの後処理設備でクロメートおよび薄い（1 μ m程度）有機被覆処理を施した鋼板が各種開発されている。一つは耐指紋処理鋼板とよばれ、裸耐食性、塗装性が優れているほか、スポット溶接が可能で指紋や油污が目立たない長所があることから、暖房機器、音響機器用に使用されている。

もう一つはプレス加工時に潤滑剤を要せず自ら潤滑性能を有する潤滑鋼板で、高耐食性に加え、樹脂皮膜中に添加されたポリエチレンワックスやフッ素化ポリエチレン等の滑剤の潤滑能により無塗油で連続プレス加工が可能である。このためユーザーでは塗油及び脱脂工程が省略できるとともに作業環境の改善に役立つメリットがあり、モーターカバー、石油ストーブタンクなどに使われている。

3.5 缶用表面処理鋼板

缶用鋼板はぶりきとティンフリースチール（TFS）が主で、'95年の国内生産量はそれぞれ170万トンと111万トンである。

缶の形態には大別すると胴・底を一体成形する2ピース缶と、別々に成形する3ピース缶とがある。歴史的に古い3ピース缶には19世紀以来のぶりき半田缶、塗装したTFSをナ

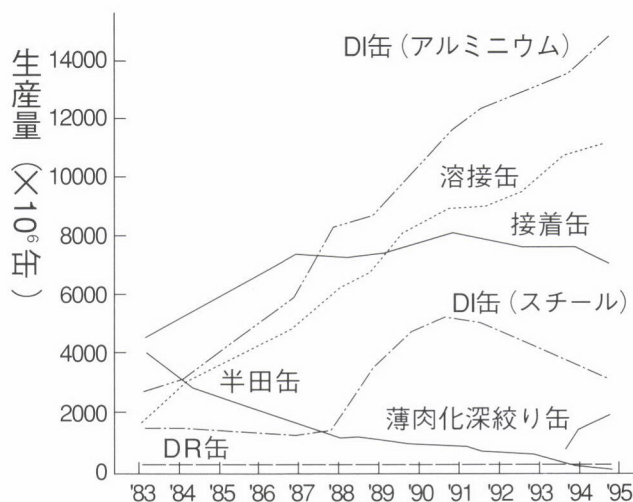


図5 缶種別生産量推移

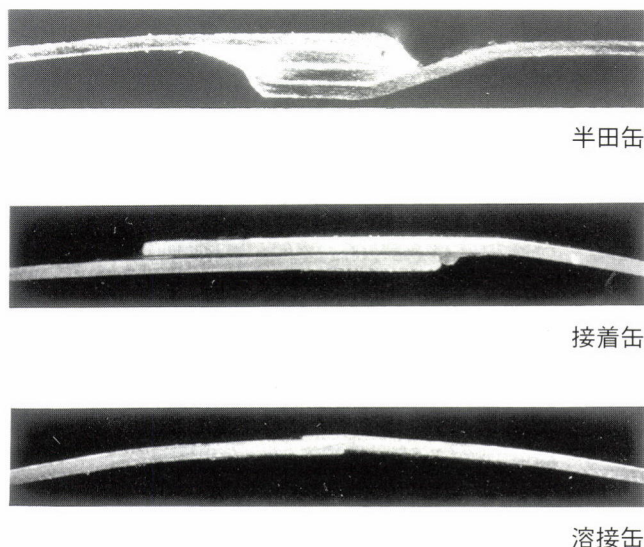


図6 市販3ピース缶の缶胴接合部断面

イロン系接着剤で接合する接着缶と、半田を使わずCu中間電極を用いて抵抗溶接法で接合する溶接缶との3種ある。一方2ピース缶はぶりきやアルミニウムによるDI缶 (Drawn and Ironed Can) が主で、近年ポリエステルフィルムをラミネートしたTFSを用いてストレッチドロー成形を行う薄肉化深絞り缶が生まれた。日本の缶種別統計の推移を図5に示す。また、3ピース缶の缶胴接合部の断面写真を図6に示す。

ぶりきを用いて製造される半田缶は、熔融錫めっき銅板の時代から電気ぶりきの現代を通して、缶詰環境中での錫の銅素地に対する犠牲防食性による耐孔あき腐食性、錫が缶内の溶存酸素を消費し非酸化性環境とすることによる缶内容物に対する保存性、食品中に溶解した錫の人体への無害性などを評価して長く広く使われて来た。しかし、錫資源の稀少性のための供給不安定性とコスト高、接合に用いる半田 (Pb-Sn) 合金からの鉛汚染の人体への影響の懸念などから新しい材料、新しい接合方法が種々試みられた。

3.5.1 薄錫めっき銅板 (LTS: Lightly Tin-coated Steel)

LTSと抵抗溶接法との組合せは一つの回答であった。

スイスでは以前から鉛害を避ける目的で食缶の非半田接合法として抵抗溶接による接合法が開発されていたが、'79年アメリカFDA (Food and Drug Administration) による鉛規制の公表後、この無鉛接合技術が一挙に脚光を浴び全世界に広がった。

ぶりきは銅板上に、電気めっきされた錫が溶錫工程で素地銅と反応して生成するFe-Sn合金層、合金化せずに残った金属錫層、クロメート層から成るが、抵抗溶接法の出現によりそれまで半田濡れ性確保のために必要とされていた $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上の金属錫が不要となった。また、塗料の発達によって缶はほとんど塗装缶となり、缶の耐食性維持にはた

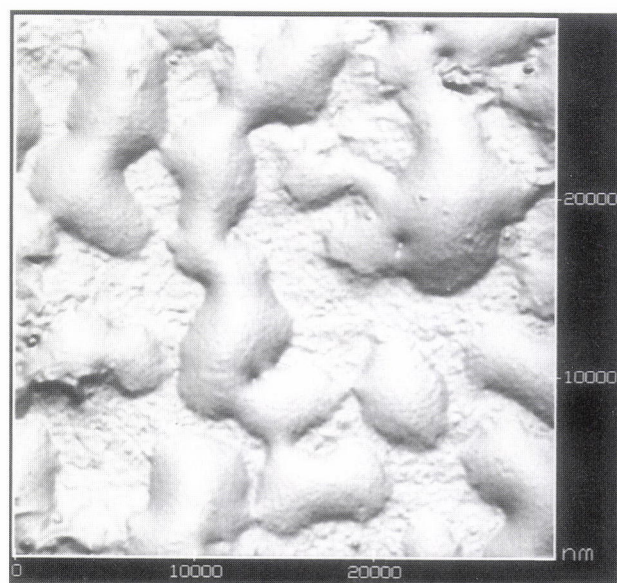


図7 薄錫めっき銅板 (LTS) の表面AFM写真

す錫の役割は減少した。

このような技術的背景の下で錫付着量を $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下とする省資源型のLTSが開発された。ニッケルを表面拡散して耐食性を増しためっき原板に錫めっき後、溶錫工程で錫を島状に分布させ、塗料密着性のよい金属クロム含有クロメート層を付与しており、少ない錫付着量ながら塗装焼付後も島部に金属錫が残存して抵抗溶接性を確保している。錫が島状に分布したLTSの表面写真を図7に示す。

溶接缶用材料としてはこの他、 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 程度のニッケルめっき後 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 程度のクロメート皮膜を形成させたニッケルめっき銅板、薄錫めっきと銅板の間に $100\text{mg}/\text{m}^2$ 程度の金属クロム層を挟んでFe-Snの合金化を抑制し、より少ない錫めっき量で塗装後の残存金属錫量を確保した微量錫被覆クロムめっき銅板なども製造されている。

3.5.2 ティンフリースチール (TFS)

TFSは錫を用いない缶用銅板として第2次大戦後アメリカで研究がはじめられ、日本で完成した。銅板表面が約 $100\text{mg}/\text{m}^2$ の金属クロム層と $10\sim 20\text{mg}/\text{m}^2$ の水和酸化クロム層との2層で被覆されており、特に表層の水和酸化クロム層が塗料密着性を著しく向上させる。

半田接合が出来ないことから開発当初 (1960年代) はガロン缶や缶蓋など限られた用途に用いられたが、ナイロン接着剤による缶胴の接合技術の開発により1970年代になってその利用は急速に増大した。

TFSによる接着缶はまず低温殺菌される炭酸飲料缶、ビール缶などの内圧缶、その後塗料密着性が改良されて'76年頃にはホットバックされる果汁飲料缶にも適用されるようになり、さらに'78年からは封缶後 130°C 以上で殺菌処理

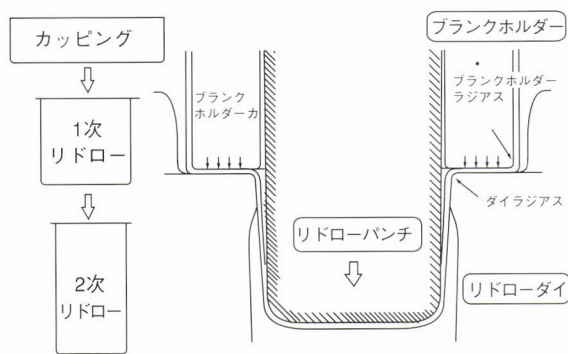


図8 薄肉化深絞り缶のストレッチドロー成形の概念図

(レトルト処理) されるコーヒー飲料等のレトルト缶や一般缶への利用も始まった。

接着缶の適用分野拡大のための塗料密着性の改良は、TFSの側からは、TFS表面の水和酸化クロム層に含まれる硫酸根が高温で水和酸化クロム—塗料間の結合を損なうことからTFS表層の硫酸根濃度を下げたり、TFS表層めっき層の均一性を増大させることにより達成された。

これらの結果、3ピース缶では半田缶が減少の一途をたどり、抵抗溶接による溶接缶とナイロン接着による接着缶が大部分を占めている。

一方、2ピース缶はビールの缶化をうけてアルミによるDI缶が増加しており、ぶりきを使ったスチールDIも炭酸飲料を中心に使われているが、スチール系の2ピース缶で最近注目されているのは、両面にポリエステルフィルムをラミネートしたTFSを用いた薄肉化深絞り缶である。

この方法では、二軸延伸で得られた10～25 μ mの共重合ポリエステルフィルムをTFSに温間接着し、フィルムのTFS側はTFSとの密着性確保のために非晶質化し、表層側はロール急冷により二軸配向層を残して耐食性を保っている。

缶成形は図8のようにカッピング、1次リドロー、2次リドローと行われ、浅絞りで成形したカッピングをストレッチドローにより加工して順次薄肉化し缶径を小さくする。ストレッチドロー工程ではダイラジラスでの変形過程で強

制的に引張り曲げ、曲げ戻し変形を行って側壁部の板厚を減少させるので、均一薄肉化を行うためには鋼板強度向上、局部伸びと異方性の低減が要求される⁴⁾。

このようにフィルムラミネートしたTFSを使用する薄肉化深絞り缶製造工程は、TFSのすぐれた塗料密着性、ポリエステルラミネート鋼板の良好な耐食性、味・香り保存性を生かしたものである。缶成形工程ではプレコート材が湿式処理なしのドライプロセスで成形されポストコートなしで飲料缶となるため、従来のDI缶製造工程では必要だった潤滑剤の洗浄、排水処理、缶内面への塗装などの諸工程が不要となることからエネルギー、水の節約やCO₂排出削減に有効で省資源や地球環境保全に適した方法とされる⁵⁾。

尚、ポリエチレン・テレフタレート (PET) 樹脂をラミネートした材料のすぐれた味・香り保存性と省エネルギー・環境保全の観点からの利点は3ピース缶でも評価され、PETフィルムをラミネートしたLTSを用いた溶接缶も世に出ている。

4 おわりに

量的な拡大と質的な進化をとげた各種表面処理鋼板の特色を解説した。薄鋼板に占める割合が50%に達した今、表面処理鋼板は鉄鋼製品で最も身近にあってしかも省資源、省力、省コスト、環境保全、多様化という時代の要請に最も直接的に応え得る品種だと考えられる。本稿がその理解の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 羽田隆司：ふえらむ, 1 (1996), p.543
- 2) 林忠夫：金属表面技術, 31 (1980), p.635
- 3) T.Ichida：Galvatech'95 Conf.Proc. (1995), p.359
- 4) 今津勝宏, 佐藤信行：金属, 65 (1995), p.393
- 5) 清水信義：鉄と鋼, 81 (1995), p.162

(1996年9月6日受付)