



# 表面処理鋼板開発の現状と展望

## Present and Future Development of Coated Steel Sheets

鷺山 勝  
Masaru Sagiyama

JFE スチール (株) スチール研究所  
研究技監

### 1 はじめに

我が国の鉄鋼表面処理技術は、皮膜構造を高度に制御した合金化溶融亜鉛めっき鋼板、高機能性有機複合被覆鋼板、高機能性ラミネート鋼板など、世界をリードする革新的な材料を創出し、需要産業界からの材料の高機能化・高度利用ニーズなどに応えた。その結果、表面処理鋼板の生産量は普通鋼生産量全体が頭打ちの中で大幅に増加し、1980年度の900万トンに対して1990年度以降は年間1400～1600万トンに達し、普通鋼の約20%を、薄鋼板の50%程度を占めるに至っている<sup>1)</sup>。

一方、地球環境保全の動きが世界的に高まる中で、地球環境に調和した表面処理鋼板の開発が近年重要な課題となっている。これに対しても、防錆剤として6価クロムを含まないクロメートフリー化成処理鋼板をはじめ、世界の先駆けとなる環境調和型表面処理鋼板を開発、実用化し、社会の要請に積極的に応えている。

本報告では、表面処理鋼板の開発動向と最近開発された主な表面処理鋼板を概説したのち、今後の展望について述べる。

### 2 表面処理鋼板の開発動向と最近の主な開発材料

#### 2.1 主な表面処理鋼板とその適用分野

主な表面処理鋼板を適用分野に分けて表1に示した。亜鉛系めっき鋼板では亜鉛めっき皮膜自体が大気中での耐食性に優れるうえに、亜鉛が優先的に溶解してめっき傷部の鋼を保護する犠牲防食性を持っている。このため、亜鉛系めっき鋼板は製品が大気中で使用される自動車、家電、建材分野に主として適用されている。アルミニウムめっき鋼板も大気中での耐食性に優れるため建材用などに使用されている。ターン

めっき鋼板は燃料タンク内部での耐食性に優れているため、自動車の燃料タンク用途に使用されてきた。錫めっきやティ

表1 適用分野別の主な表面処理鋼板

分野	種類	皮膜構成	主要成分	皮膜厚 (μm)	特徴
自動車	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	めっき鋼板	Zn-10%Fe	5 - 10	耐食性 溶接性
	高潤滑性合金化溶融亜鉛めっき鋼板	潤滑皮膜めっき鋼板	Mn-P, Ni-Fe-O等 Zn-10%Fe	0.02 - 0.05 5 - 10	高潤滑性 耐食性 溶接性
	複合リン酸塩処理電気亜鉛めっき鋼板	Mg含有リン酸塩めっき鋼板	Mg含有リン酸塩 Zn	0.6 4	高潤滑性 耐食性
	ターンめっき(溶融鉛-8%錫合金めっき)鋼板	めっき鋼板	Pb-8%Sn	4 - 7	耐食性 プレス性 溶接性
家電	耐指紋性鋼板	有機皮膜クロメートめっき鋼板	有機複合樹脂クロメート(→クロメートフリー)	1 - 2 0.1	耐指紋性
	潤滑鋼板	潤滑皮膜めっき鋼板	Zn	1 - 3	高潤滑性 耐食性
	プレコート鋼板	上塗り塗膜下塗り塗膜クロメートめっき鋼板	有機樹脂クロメート(→クロメートフリー) Zn	15 - 20 0.1 4 - 8	意匠性 耐食性 加工性
建材	溶融亜鉛鋼板		Zn	7 - 50	耐食性
	溶融亜鉛-アルミ系めっき鋼板	めっき鋼板	Zn-5%Al 55%Al-Zn	7 - 55 16 - 31	
	溶融アルミめっき鋼板		Al-9%Si	55	
	塗装溶融亜鉛めっき鋼板	上塗り塗膜下塗り塗膜クロメートめっき鋼板	有機樹脂クロメート めっき種: めっき厚: 上段と同じ	15 - 20 0.1	意匠性 耐食性
	塗装溶融アルミめっき鋼板				
容器	ぶりき(電気錫めっき)鋼板	Sn鋼板	Sn	0.15 - 1.5	耐食性 印刷性
	ティンフリースチール(TFS)	クロム水和酸化物金属クロム鋼板	クロム水和酸化物金属クロム	0.02-0.04	塗装性 印刷性
	ラミネート鋼板	樹脂フィルムクロム水和酸化物金属クロム鋼板	有機樹脂クロム水和酸化物金属クロム	15 - 50 0.02-0.04	加工性 耐食性 印刷性

ンフリースチール（以下、TFSと略記する）をベースとした表面処理鋼板は容器としての耐食性や塗料密着性に優れているので、容器分野に適用されている。

## 2.2 自動車用表面処理鋼板

### 2.2.1 開発動向

1970年代後半から欧米で顕在化した融雪塩散布による車体腐食を防止する目的で、亜鉛めっき鋼板が多用され、その使用量は1980年代に急激に増大した。こうした中で、表面処理鋼板は車体に占める比率が80-90%までに至り<sup>2)</sup>、自動車用鋼板として大きな役割を担うことになった。自動車用表面処理鋼板に関わる最近の主要課題は、車体防錆力の強化（車体長寿命化）、車体軽量化と衝突安全性能向上を狙いとした下地鋼板の高強度化および鉛などの環境負荷物質の削減である。これらに対応して車体用、燃料タンク用表面処理鋼板の開発が重点的に展開された。

車体防錆力の強化では、穴あき錆なし5年、表面錆なし1.5年を基準としたカナダコードから始まって、米国ビッグ3による穴あき錆なし10年、表面錆なし5年の防錆目標が続き、さらに90年代末には欧州自動車メーカーで12年穴あき錆なし保証の動きが広がった。このように車体防錆力の一層強化が求められる中で、実車の耐食性向上に亜鉛めっき量の増加が有効であることが明らかにされ、厚めっきに有利な溶融亜鉛めっき鋼板、とりわけ我が国では溶接性にも優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下、GAと略記）が防錆鋼板の主流となった。我が国ではこのほか、複合リン酸塩処理電気亜鉛めっき鋼板<sup>3)</sup>も開発され、実用化された。車体用表面処理鋼板の一翼を担ってきた有機複合被覆鋼板はクロメート皮膜を被覆層中に有していたため、環境負荷物質低減の観点からGAと複合リン酸塩処理電気亜鉛めっき鋼板に代替された。一方、欧州では表面テクスチャーを制御した外板用溶融亜鉛めっき鋼板<sup>4)</sup>や薄膜有機皮膜（亜鉛微粒子含有）を亜鉛めっき上に形成した薄膜有機被覆亜鉛めっき鋼板<sup>5)</sup>が開発、実用化された。

高強度鋼板の開発は、車体軽量化、衝突安全性向上、さらにCO<sub>2</sub>排出削減を目的とする低燃費化に寄与する技術開発として注力されてきた。同時に車体防錆力強化も必要とされることから、GAの下地鋼板として高強度鋼板を適用する動きが本格化している。高強度鋼板のGAへの適用はめっき性、合金化反応制御などに課題があるが、GAに適した鋼板の開発などにより、高強度化は着実に進みつつある。

環境負荷物質削減については、「使用済み自動車に関するEU指令（ELV指令）」<sup>6)</sup>（2003年7月1日施行）によりCr（VI）、Pb、Hg、Cdが原則使用禁止（適用除外規定あり）とされた。これに対応するため、鉛フリー表面処理鋼板などの代替材料

の開発が展開された。

### 2.2.2 車体用表面処理鋼板<sup>7)</sup>

#### (1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA）

GAは溶融めっきであるため厚めっきが容易であることに加えて、塗装後耐食性や溶接性に優れた特長を持つ。しかし、成膜時の合金化反応で生成する皮膜が、 $\zeta$ （FeZn<sub>13</sub>）、 $\delta_1$ （FeZn<sub>7</sub>）、 $\Gamma_1$ （Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>）、 $\Gamma$ （Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>）などの金属間化合物より構成されるため、皮膜構造がプレス成形性に大きな影響を及ぼす。このため、GAの皮膜構造を支配する合金化反応が詳細に研究され、合金化制御に活用された。

GAの合金化反応は鋼板表面とめっき浴との固相-液相反応と固相-固相反応に区分される。前者については、鋼板表面の不均質性に起因する局所的な合金化反応がOutburst反応として知られる。この反応はフェライト結晶粒界での活発なFe-Zn合金化反応により粒界が膨張してFe-Al系バリア層に亀裂が生じ、溶融亜鉛が粒界に侵入して局所的なFe-Zn反応を起こす現象<sup>8,9)</sup>と考えられている。一方、フェライト結晶上では500℃以下の浴温でFe-Al合金相上に $\zeta$ 相が生成することが見出されている<sup>10)</sup>。これらの現象とFe-Zn系合金平衡状態図より、図1<sup>10)</sup>に示す合金相の生成・成長機構が提案されている。

GAのプレス成形においては、めっきが粉末状に剥離するパウダリングを抑制し、かつ高い摺動性を確保することが必要である。耐パウダリング性は、硬質の（ $\delta_1 + \Gamma$ ）相の厚みの増加<sup>11)</sup>、高Fe含有率の $\delta_1$ 相の存在<sup>12)</sup>や $\Gamma$ 相上への $\Gamma_1$ 相の生成<sup>13)</sup>などにより劣化することが明らかにされている。一方、摺動性は、 $\zeta$ 相の存在量<sup>14)</sup>や表面粗さの増加<sup>15)</sup>によって摩擦係数が増加し、それに伴って低下する。

耐パウダリング性と摺動性を高度に両立するための皮膜構造として、耐パウダリング性の観点から $\Gamma$ 相の生成を、また摺動性向上の点から $\zeta$ 相の生成を抑制することが必要<sup>16)</sup>との考えが提示されている。耐パウダリング性に及ぼす合金相の影響は必ずしも上記の考えで説明できない現象<sup>12)</sup>が報告

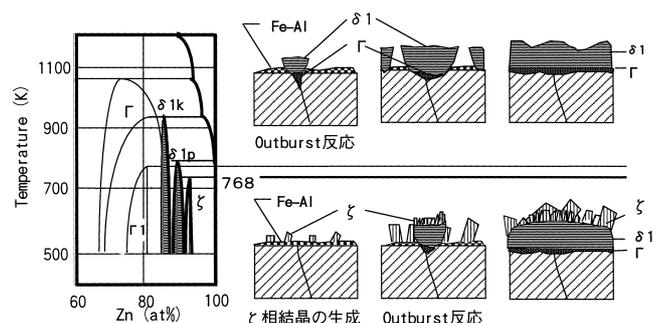


図1 合金化溶融亜鉛めっきにおける皮膜形成

されているので、プレス性に優れたGAの皮膜構造と剥離挙動の明確化が必要である。これらの点に焦点をあてて研究を展開してきた鉄鋼協会材料の組織と特性部会「合金化溶融亜鉛めっき皮膜構造と特性研究会」の研究成果が期待される。

### (2) 高潤滑性合金化溶融亜鉛めっき鋼板

難成形性部品や一体成形部品用途のGA、あるいは高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させるため、GAに無機系または有機系の潤滑処理を施した高潤滑性GAが開発、実用化された。

無機系高潤滑性GAは、Mn-P系酸化物皮膜<sup>17)</sup>やNi系無機皮膜<sup>18)</sup>などをGA上に極薄く形成することで潤滑性を高めた材料である。Feリッチ上層皮膜を形成した2層型GAと同等の優れたプレス成形性を低コストで可能にした。Mn-P系酸化物は皮膜厚が数十nm程度で、表層側がリン酸塩リッチ、めっき側がMn酸化物リッチの傾斜組成となっていることが報告<sup>17)</sup>されている。Ni系無機皮膜は膜厚が50nm程度で、高融点のNi-Fe-OとNiより成る。これらの極薄膜の無機系皮膜が高い潤滑性を示す理由は、1) Mn酸化物リッチ層やNi-Fe-O複合皮膜がGA皮膜と金型との凝着を抑制すること、2) 摺動で脱離したリン酸塩リッチ層とプレス油とで形成された固液潤滑層が流体潤滑性を向上させること<sup>17)</sup>、3) Niのプレス油添加剤との高い親和性が境界潤滑性を向上させること<sup>18)</sup>、にあると考えられている。

このほか無機系潤滑皮膜としてZn系化合物<sup>19)</sup>、リン酸系皮膜のプレフオスフェイト<sup>20)</sup>が、有機系潤滑皮膜としてアルカリで除去可能な潤滑皮膜<sup>21)</sup>が開発、実用化されている。

### (3) 高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板

高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板(以下、GAハイテンと記す)の開発においては鋼板表面での溶融亜鉛の濡れ性不良や合金化反応の遅延が従来から問題とされてきた。

鋼を高強度化するために一般にSi、Mnなどの元素が鋼中に添加される。SiとMnはFeよりも酸化物生成自由エネルギーが低いため溶融亜鉛めっきライン(CGL)の再結晶焼鈍工程で選択酸化されて表面に濃化する。それにより亜鉛めっきの濡れ性が阻害される<sup>22)</sup>。同様に固溶強化元素として添加されるPは地鉄の結晶粒界あるいは表面に偏析して合金化反応を遅延させる<sup>23)</sup>。このような添加元素による悪影響を避けるために、それら元素の添加を最小限にできる材料の成分設計や無害な添加元素の適用で高強度化と適正なめっき性・合金化速度を同時に可能にする、鋼板の材料開発が重点的に進められてきた。

1990年代前半までに、Mnなどの固溶強化によりめっき密着性<sup>24)</sup>を確保した440MPa級までの高r値型GAハイテンが開発されていた<sup>25)</sup>。しかし、表面外観の点で外板パネルに適用することは困難であった。これを克服した材料として、

結晶粒の細粒強化と析出物の分散強化によりSi、Mn、Pなどの固溶強化元素の添加量を低減した440MPa級GAハイテン<sup>26)</sup>が開発、実用化された。高強度化と優れためっき性の両立は、IF鋼の約3倍の炭素量と当量以上のNbを添加することにより微細Nb炭窒化物を分散析出させることで可能となった。

構造部品用途には、酸化物生成自由エネルギーが比較的高く、焼鈍時にも選択酸化されないMoを利用したDual Phase型590MPa級GAハイテン<sup>27)</sup>が開発された。Mo添加により、Si、Mnの添加量が低減でき、良好なめっき性と軟鋼に近い合金化制御が可能となった。TRIP鋼を下地鋼板とするGAハイテンもSi代替としてめっき性への悪影響が比較的少ないAlを添加する方法で開発が進められていることが報告<sup>28)</sup>されている。

材料開発のほかに、プレめっき層の形成<sup>29)</sup>、酸化一還元加熱法による選択酸化・濃化の抑制<sup>30)</sup>、内部酸化物の生成による表面濃化量の低減<sup>31)</sup>などの鋼板表面改質が検討された。

### 2.2.3 鉛フリー燃料タンク用表面処理鋼板

燃料タンク用表面処理鋼板にはその使用環境から、タンク内面に対する燃料耐久性とタンク外面に対する塩害耐久性が求められる。燃料劣化時に生成する各種有機酸に対する耐久性はSnとAlが高い理由から、両金属を主成分とするめっき鋼板が開発、商品化された。錫系めっき鋼板として亜鉛を少量含有させることで有機酸中および塩水中での犠牲防食性を高めた溶融Sn-8%Zn合金めっき鋼板<sup>32)</sup>が開発、実用化された。

溶融アルミニウムめっき(AI-9%Si)鋼板上にCr(VI)フリーの化成処理、さらに上層にアルカリ可溶性の薄膜樹脂(1 $\mu$ m)を形成した溶融アルミニウムめっき系鋼板<sup>33)</sup>も開発された。薄膜樹脂は、摺動性を高めてプレス成形性を向上させる効果とアルミニウムめっき成分が溶接電極チップ上にピックアップされるのを軽減する効果を持つことが報告<sup>33)</sup>されている。

一方、有機被覆電気亜鉛めっき鋼板<sup>34)</sup>も燃料タンク用として開発、実用化された。同鋼板は、電気亜鉛めっき鋼板上に微量の3価クロムを使用したCr(VI)フリー皮膜を形成した上にタンク内面用として鱗片状のアルミ粉末と粒状Niを含有するエポキシ系の耐ガソリン性有機樹脂皮膜(3 $\mu$ m)を、タンク外面用としてCr(VI)フリー皮膜上にアクリル系樹脂ベースの潤滑皮膜(1 $\mu$ m)を形成することにより、タンク内面、外面に対する要求特性を満足させている。

## 2.3 家電用表面処理鋼板

### 2.3.1 開発動向<sup>35)</sup>

家電用表面処理鋼板<sup>36)</sup>の主力は化成処理鋼板やプレコート鋼板である。化成処理鋼板は、亜鉛めっき鋼板上にクロメート処理やリン酸塩処理を施したもので、亜鉛めっきの腐食抑制(耐食性)、塗料密着性、耐指紋性、潤滑性などの機能を発現する。プレコート鋼板は高度の加工を施して使用される家電用塗装鋼板である。これまで化成処理鋼板やプレコート鋼板には高機能化が求められ、前者では耐指紋性(指紋が目立ちにくい表面特性)鋼板や高度の潤滑性と加工後の優れた耐食性ならびに良好な外観を特長とする潤滑鋼板などが、また後者では高加工性と高硬度を両立したプレコート鋼板<sup>37, 38)</sup>やゆず肌調外観のプレコート鋼板<sup>39)</sup>などが開発、商品化された。

最近、Cr(VI)、Pb、Hg、Cdなどの特定有害物質の電気電子機器への使用を禁止する「特定有害物質の使用制限(RoHS)に関するEU指令」<sup>40)</sup>が2003年に成立したことや産業界のグリーン調達強化を背景に、Cr(VI)を含まないクロメートフリー表面処理鋼板が環境調和型表面処理鋼板として開発、商品化され、その適用が急激に拡大している。

### 2.3.2 クロメートフリー表面処理鋼板

クロメート皮膜は、1) 酸素や塩素イオンなどの腐食因子に対するバリア効果、2) 皮膜成分であるCr(III)水酸化物の皮膜傷部に対する自己修復性、を持つので、亜鉛めっきの腐食を効果的に抑制する。これに替わるものとして、モリブデン酸やタンニン酸などの皮膜が検討されたが、耐食性、導電性あるいは溶接性を同時に満足できなかった<sup>35)</sup>。

これらの問題点を克服した新しいクロメートフリー化成処理鋼板が鉄鋼各社により開発され、1998年以降商品化された。それらは有機複合皮膜タイプ<sup>41)</sup>とバナジウム・リン複合皮膜<sup>42)</sup>などの無機複合皮膜タイプに大別される。皮膜厚みは、有機複合タイプで0.3~1.5 μm程度の範囲で諸特性が評価されており、概ねこの範囲で適用されていると考えられる。

皮膜設計は、有機複合皮膜タイプの場合、有機皮膜にバリア性を、防錆添加剤に自己修復性を分担させる考え方で行われている(図2<sup>43)</sup>)。従来の有機複合皮膜では耐食性と導電性の両立が困難であったが、この問題を克服するために薄膜で高耐食性を得るための開発が行われた。耐食性向上に有効な皮膜系または成分系として、酸素透過性の低いエポキシ変性樹脂<sup>43)</sup>、水の透過抑制能に優れた有機複合皮膜と特殊添加剤を組み合わせた皮膜<sup>44)</sup>、小粒径、添加量20-30%のコロイダルシリカと特殊添加剤を含有する有機複合皮膜<sup>45)</sup>、コロイダルシリカの高濃度添加や縮合リン酸塩の添加<sup>43)</sup>などが

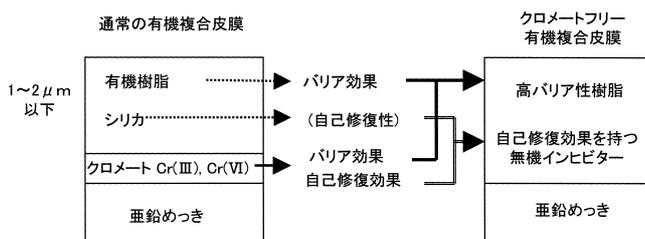


図2 クロメートフリー (Cr(VI)フリー) 有機複合皮膜の皮膜設計コンセプト

報告されている。

クロメートフリー化成処理鋼板は上記のほか、粉体塗装用途として塗料密着性に優れた特殊塗装用タイプ、潤滑性と加工後耐食性・外観に優れた高潤滑タイプ、加工性と加工後耐食性に優れた高加工タイプ、黒色鋼板が商品化<sup>46)</sup>されており、クロメートフリー品種が体系化されてきた。

クロメートフリープレコート鋼板もクロムフリー防錆顔料の開発により商品化され、実用化<sup>47, 48)</sup>が始まっている。

### 2.3.3 高加工性と高硬度を両立したプレコート鋼板

一般にプレコート鋼板の加工性と塗膜の硬さは相反する関係にあるので、改善が望まれていた。この問題を解決するために、1) 剛直部分と柔軟部分を分子構造に持つオリゴマーを樹脂中に導入した塗膜<sup>37)</sup>、2) 硬いメラミン樹脂を表面濃化させ、表面硬度を高めた塗膜<sup>38)</sup>、がそれぞれ開発され、高加工性と高硬度、耐汚染性を両立したプレコート鋼板が実用化された。

1) のタイプでは、オリゴマー添加により樹脂は剛直化するが、伸びの低下は極めて少ない。このようなオリゴマー配合塗膜は、分子中の剛直成分により塗膜が強靱化される一方で、曲げ加工時にフレキシブルなセグメントにより応力が緩和される。さらにオリゴマー同士の配向によっても塗膜の強靱化が起こる。これらの効果により、鉛筆硬度H、曲げ加工0Tノークラックの優れた性能が達成された。

2) のタイプでは、水酸基価の小さいポリエステル樹脂に、メチル化度の高いメチル化メラミン樹脂と揮発性アミンで中和された酸触媒を配合し、焼付け工程でアミンを揮発させる。これによりメラミン樹脂が塗膜表面付近で自己縮合し易くなるので、表面硬度の高い傾斜組成塗膜が形成される。その結果、高加工性と高硬度が両立された。

## 2.4 建材用表面処理鋼板

### 2.4.1 開発動向

建材用表面処理鋼板には、設備・構造部材などに無塗装の溶融亜鉛めっき鋼板や溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき鋼板(以下、溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板と記す)が、

外装用途に溶融55%アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板(以下、溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板と記す)や溶融アルミニウムめっき鋼板が、また意匠性を必要とする外装用には塗装鋼板が使用されてきた。最近、一層の長寿命化、メンテナンスミニマムのニーズに応えるものとして、Zn-5%Al付近の組成に3%マグネシウム(Mg)などを添加することによりめっき層の高耐食化を図った溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板<sup>49-51)</sup>や薄膜有機被覆を施した溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板<sup>52)</sup>、あるいはめっき層と塗膜の加工性を改良した高加工性塗装溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板<sup>53)</sup>が開発、実用化された。

#### 2.4.2 溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板

3%Mgを含む溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板として、溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板<sup>49)</sup>と溶融Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板<sup>51)</sup>が開発、実用化された。

溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板の耐食性は、複合サイクル腐食試験<sup>49)</sup>、大気暴露試験<sup>50)</sup>などの様々な腐食環境で評価され、いずれにおいてもZn-6%Al付近の組成またはそれに0.1%Mgを添加した溶融めっき鋼板に比べて優れた耐食性を示すことが報告されている。複合サイクル腐食試験での腐食減量測定では3%Mg添加により顕著な耐食性向上効果が発現することが示された。溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板が高耐食性を発現する理由として、海岸地域では、1)腐食抑制効果の高い塩基性塩化亜鉛の腐食生成物が早期に生成し、その後もMgの共存により、酸化亜鉛や塩基性炭酸亜鉛への変化が抑制されること、2)高耐食化に寄与することが知られている塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが早い段階から生成すること、が明らかにされた<sup>50)</sup>。

溶融Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板における耐食性向上効果は、沖縄での暴露試験で塩基性塩化亜鉛が腐食生成物として安定して存在することから、Mg、Siによる塩基性塩化亜鉛の安定化に基づくものと報告<sup>51)</sup>されている。

Mg添加による耐食性向上を図った新めっき鋼板として上記のほか、溶融Zn-0.5%Mgめっき鋼板<sup>54)</sup>が開発、実用化された。厚めっきが可能なることから、後めっき亜鉛めっき鋼板の代替が可能であると報告されている。

#### 2.4.3 薄膜有機被覆溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板

溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板上に薄膜有機被覆を施すことにより、加工性と加工部耐食性に優れた薄膜有機被覆鋼板<sup>52)</sup>が開発、実用化された。有機皮膜は樹脂系成分(アクリル樹脂-Cr-リン酸)にリン酸と錯化合物を形成しやすい

防錆化合物(リン酸塩+Ca系化合物)を添加した組成物である。同組成物を塗布、乾燥することにより形成された皮膜は組成物とめっき表面との反応により傾斜組成構造となる。すなわち、めっき界面付近に難溶性でかつ有機樹脂との密着性向上に寄与するCr(III)リッチの界面層、バリア性の高いCa・リン酸反応生成物よりなるバルク層、有機樹脂に富む最表層が形成される。最表層は有機樹脂リッチ層であるので、加工時にロール表面との凝着により引き起こされる皮膜表面のかじり現象を防止する。加工時に皮膜損傷を受けた部分にはリン酸と複合添加防錆化合物とが反応して保護皮膜を形成する。これにより加工部耐食性が向上すると考えられている。

#### 2.4.4 高加工性塗装溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板

溶融55%Al-Zn合金めっき皮膜を軟質化し、かつ塗膜自体の加工性と密着性を改善した高加工性塗装溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板<sup>53)</sup>が開発、実用化された。

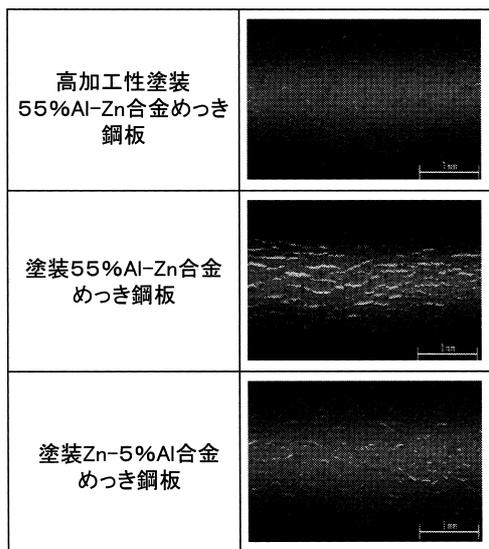
溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板はめっき皮膜が硬いため、曲げ加工でクラックが生じる。塗装材の場合にはめっき皮膜のクラックが塗膜に伝播して、塗膜自体にもクラックを発生させる。このため、加工部の外観と耐食性の劣化が懸念されていた。

溶融55%Al-Zn合金めっき皮膜はAl相中にZnを過飽和に固溶しているために硬い。これを改善するため、めっき後に固相域で加熱することにより平衡状態の皮膜に近づけることで、めっき皮膜を軟質化する方法が適用された。これによりめっき皮膜の延性が向上し、クラック発生が大幅に低減した。塗膜の加工性は、ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂を反応させることで、高延性成分に高密着機能を付加させたプライマー樹脂を適用することにより実現された。このようにめっき皮膜と塗膜の加工性を向上させた塗装溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板は従来から良好とされている塗装溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板を凌ぐ高度の加工性(図3)と耐食性を示すことが報告<sup>53)</sup>されている。

### 2.5 容器用表面処理鋼板

#### 2.5.1 開発動向<sup>55,56)</sup>

我が国では1980年代半ばから飲料缶の急激な需要拡大が起き、スチール缶はそれまでの半田缶から接着缶、溶接缶、ラミネート缶へと缶種が広がった。それに伴い、材料自体もそれらの製缶法に適したものが開発された。接着缶用には高価なぶりに替わる接着缶用TFSが、溶接缶用には極薄錫めっき鋼板と溶接用TFSが開発、実用化された。ラミネート缶用には接着缶用TFSを下地とする2ピース缶用ラミネート鋼板と溶接缶用極薄錫めっき鋼板を下地とした3ピース缶用ラミネート鋼板が開発、実用化された。さらに、食缶用や



3T曲げ加工部外観拡大写真

図3 各種塗装鋼板の曲げ加工部外観

18L缶用にもラミネート鋼板が開発された<sup>56)</sup>。ラミネート缶は、塗装焼付け工程などの大幅な工程省略を可能にすること、塗装省略により溶剤フリー化ができることなどの点で環境保全にも大きく寄与している。

### 2.5.2 2ピース飲料缶用ラミネート鋼板<sup>55, 57)</sup>

飲料缶用途の2ピース・ラミネート缶はストレッチ・ドロ一法やしごき加工を加えたストレッチ・アイアニング法により製缶されるので、厳しい加工を受ける。このため、素材には主として高加工性が、また下地のTFS、ラミネートフィルムには高密着性をはじめ、種々の缶材としての諸特性が要求される。

ラミネート下地には樹脂フィルムとの密着性に優れた接着缶用TFSが適用される。ラミネートフィルムの物性はラミネート缶の特性に大きな影響を及ぼすので、厳密な制御がなされる。内容物に対する耐食性は樹脂特性や樹脂結晶の配向度に依存する。2軸配向ポリエチレンテレフタレート (BO-PET) が優れた耐食性を持ち、現行の缶用塗料と同等以上の耐食性を示すこと、配向度が高いと耐食性、耐熱性、耐衝撃性に優れるが、成形性、密着性を劣化させることが明らかにされている。ポリエチレンイソフタレートと共重合することにより、伸びが増加し、加工性が向上する。

ラミネート鋼板は、BO-PETフィルムの融点以上に加熱されたTFSに、フィルムを両面同時にラミネートロールで熱融着させ、その後急冷、乾燥、ワックス塗布の工程を経て製造される。この工程で製造されるラミネートフィルムはTFSに接する側は熔融するので無配向となるが、表層は熔融しないので2軸配向構造が維持される。2軸配向層と無配

向層の割合は耐食性、成形性等に影響を及ぼすので、諸性能をバランスさせるために、加熱、冷却に関わるプロセスパラメーターが厳密に制御されている。

### 2.5.3 食缶用・18L缶用ラミネート鋼板<sup>56)</sup>

食缶用ラミネート鋼板として、「内容物取り出し性」をはじめとする食缶の要求特性を満足し、かつ安価なフィルムを適用することで経済性をも確保したラミネート鋼板が開発された。この材料はTFS上に2層PETフィルムを熱融着したものである。2層フィルムの母相は、非晶分子に擬似架橋構造を持たせることで分子の運動性を低下させ、これにより結晶化を抑制したホモPETフィルムである。上層は同フィルムに表面エネルギーを低下させる表面改質添加剤を含ませたものである。ホモPETをベースとすることによりフィルムコストの低減が実現されている。また、従来のホモPETの著しく高い結晶化度を低下させることにより、ラミネートにおけるフィルム結晶化度の制御を可能としている。上層の低表面エネルギーは「内容物取り出し性」を向上させる。

18L缶用では、汎用向けに酸性からアルカリ性の広範囲で化学的安定性の高いポリプロピレン (PP) フィルムを、食品向けには内容物のフレーバー性を損なわないPETフィルムをそれぞれ適用したコイルラミネート鋼板が開発された。

## 3 今後の展望

ここでは環境対応、需要創出、評価・解析の観点から今後の表面処理鋼板の開発方向を展望してみたい。

### (1) 環境調和型表面処理鋼板

持続可能な社会の構築の観点から、地球温暖化対策の推進、循環型社会の形成、化学物質対策が、さらに循環型社会形成の点については資源生産性、循環利用率の向上がそれぞれ重要な施策や目標となっている。それらは産業界が持続的発展を遂げるために避けて通れない課題であり、その実現には材料・プロセスの抜本的革新が不可欠である。このため、すべての産業分野で地球環境との調和性を高めるための革新的な技術・材料の開発が最重要テーマとして取り組まれている。表面処理鋼板については需要産業界の強いニーズに応じて、表2に示す環境調和型表面処理鋼板の開発・適用拡大が活発に展開されており、今後も環境調和型表面処理鋼板開発の重要性は一層高まるものと推察される。

i) **CO<sub>2</sub>排出削減への対応**：車体軽量化によりCO<sub>2</sub>排出削減を目指す環境調和型表面処理鋼板として、自動車用GAハイテンの開発が重要度を増している。GAハイテンでは、高強度化、高成形性、GAの製造性と耐パウダリング性を同時に満足することが必要であり、鋼板の材料設計や溶融亜鉛めつ

きプロセスでの鋼板表面制御などの開発が総合的に展開されている。その中で、高強度で加工性に優れたTRIP鋼を下地としたGAハイテンを含めて、より高強度で優れた成形性を具備した革新的なGAハイテンの開発、適用拡大が望まれている。高強度鋼板の自動車車体への適用では、プレス加工技術や板成形シミュレーションなどの技術開発も進められており、今後一層の進展が期待される。

缶用ラミネート鋼板は製缶前または後の塗装焼付け工程とDI缶成形におけるクーラント潤滑を不要とするので、CO<sub>2</sub>排出削減と溶剤フリー化・廃棄物レス化を可能にする。容器分野では社会性、経済性が重視されることから、優れた環境調和性を有し、かつ2ピース缶用ラミネート鋼板では缶胴板厚の減少による軽量化が実現できるメリットを持つ缶用ラミネート鋼板は一層の適用拡大が進展するものと考えられる。

プレコート鋼板も、鋼板を成形後、塗装を施すポストコートに比較してユーザーでの工程省略を可能にし、CO<sub>2</sub>排出削減に寄与する。同時に製造工程での環境保全にも有利であるため、ポストコートに代わり適用されてきた。しかし、白物家電製造の海外移転が進んだことから、今後は意匠性、加工性を始めとするユーザーニーズを高度に満足する高機能性プレコート鋼板による用途・需要開拓が必要であろう。

太陽光の熱エネルギーである近赤外線を効率的に反射する機能を有する遮熱性塗装鋼板は建物の外面に適用することで内部温度の上昇を抑制する効果を持つ。この効果により、冷房負荷を低減し、省エネルギーに寄与するので、工場、倉庫などの屋根、外壁への適用が進められており、その適用拡大が期待される。

ii) 省資源・資源生産性向上への対応：資源循環型社会では、「より少ない資源投入で、より高い価値（GDP）を生み出す」

こと（＝高資源生産性）が重視される。建材分野におけるZn-Al-3%Mg系合金めっき鋼板や55%Al-Zn合金めっき鋼板ベースの高耐食性材料、潤滑層形成による高潤滑性表面処理鋼板はそれぞれ長寿命化・メンテナンスミニマム、高成形性を発現し、少ない付加的資源投入で環境調和性と材料価値を高めている。GAによる車体の長寿命化も同様であるが、海外の自動車用途では薄膜有機皮膜（亜鉛微粒子含有）を亜鉛めっき上に形成した薄膜有機被覆亜鉛めっき鋼板<sup>5)</sup>の適用により、板合わせ部のシーラー、ワックスなどの副資材を低減する動きもあり、資源投入・トータルコストの低減が期待されている。このような表面処理鋼板の高機能化による資源生産性向上は環境調和性と経済性を同時に高めるので、今後の環境調和型表面処理鋼板開発の本流として大いに期待されよう。

iii) 環境負荷物質低減への対応：家電分野では特定有害物質の使用を禁じた、EUのRoHS指令の発効を受けて、クロメート系表面処理鋼板からクロメートフリー表面処理鋼板への切替えが展開されている。電気亜鉛めっき鋼板ベースのクロメートフリー化成処理鋼板は必要な品種の開発、商品化が概ね完成している。白物家電向けのプレコート鋼板や溶融亜鉛めっきベースのクロメートフリー化は最近急激に進行しようとしている。家電製品に対する特定有害物質の使用禁止の法令は中国においても準備されており<sup>60)</sup>、それへの対応も含めて近い将来、家電用途はクロメートフリー表面処理鋼板への全面的な切替えが見込まれる。

建材分野では製品のCr(VI)規制はないが、クロメートフリー表面処理鋼板の開発が進められている<sup>61)</sup>。しかし、建材用表面処理鋼板は屋外腐食環境で長期間使用されるため、高度の耐食性が要求されており、クロメートフリー建材用表

表2 環境調和型表面処理鋼板の開発・適用拡大への取り組み状況

環境調和性要件(課題)	CO <sub>2</sub> 排出削減	省資源・高資源生産性	環境負荷物質低減	高物質循環性
開発ターゲット ○開発・適用拡大材料(適用分野)	<b>軽量化</b> ○高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板(自動車) ○缶用ラミネート鋼板(容器)	<b>長寿命化</b> ○合金化溶融亜鉛めっき鋼板(自動車) ○高耐食性Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板(建材) ○高加工性55%Al-Zn合金めっき鋼板(建材)	<b>Cr(VI)フリー化</b> ○クロメートフリー化成処理鋼板(家電等) ○クロメートフリープレコート鋼板(家電等)	<b>循環性阻害不純物の使用回避・無害化</b> ——
	<b>工程省略</b> ○缶用ラミネート鋼板(容器) ○高機能性プレコート鋼板(家電)	<b>高潤滑化</b> ○高潤滑性合金化溶融亜鉛めっき鋼板(自動車)	<b>鉛フリー化</b> ○溶融Sn-8%Zn合金めっき鋼板(自動車) ○有機被覆電気亜鉛めっき鋼板(自動車) ○Ni-Sn-Zn合金めっき鋼板(家電)	
	<b>省エネルギー</b> ○遮熱性塗装鋼板(建材)		<b>溶剤フリー化・廃棄物レス化</b> ○缶用ラミネート鋼板(容器)	

面処理鋼板の実用例は少ない。今後、クロメートフリー化を可能にするブレイクスルー技術の開発が期待される。

鉛フリー鋼板についても自動車分野や家電分野で、既述の溶融Sn-8%Zn合金めっき鋼板などの表面処理鋼板の適用拡大が見込まれている。

iv) 環境調和への中長期的取り組み：日本鉄鋼協会の鉄鋼科学技術戦略ロードマップ5「材料の組織と特性部会ロードマップ」<sup>58)</sup>には省亜鉛型表面処理、防錆寿命延長技術、環境負荷ミニマム表面処理技術などがあげられ、環境調和を主眼とした技術戦略が描かれている。

## (2) 新高機能性表面処理鋼板

新たな需要創出の観点からは新高機能性表面処理鋼板が着目される。社会や産業界は情報・環境技術などの急激な発展で、情報化、ネットワーク化、そしてデジタル製品やハイブリッド自動車の普及が進んできた。また社会・生活環境では住宅のストック価値、景観性、健康・衛生などを重視するなどの大きな潮流がある。これらの動きに対して、機能性表面皮膜を形成した新しい高機能性表面処理鋼板が出現している。

家電分野では電子機器の筐体・部品材料に放熱特性を付与することにより熱対策を材料により可能にした放熱性鋼板<sup>59)</sup>が開発、実用化されている。通常の耐指紋性鋼板と比較すると、5℃程度、温度を降下させる効果を実際の製品で示したことが報告されている。また、電磁ノイズ対策として、電磁波シールド性に優れためっき鋼板の検討<sup>62)</sup>も行われている。

自動車分野ではハイブリッド自動車の普及・拡大の動きに関連して、Ni-水素電池などの二次電池外箱用に機能性めっき鋼板の開発が注目される。

建材分野では高耐久化の動きが進む中で、建物外装の雨筋汚れなどの汚れ対策に関心が高まり、塗膜の親水性を向上させることにより雨水でクリーニングする機能を付与した低汚染性塗装鋼板の適用が進められている。さらに、光エネルギーを化学エネルギーに変換することにより防汚性、空気浄化性および抗菌性などの機能を発現する光触媒塗装鋼板<sup>63, 64)</sup>の開発が進められており、今後の発展が期待される。

## (3) 表面処理鋼板の耐食性試験法・防錆寿命予測技術

表面処理鋼板の長寿命化は省資源・資源生産性向上の観点から今後ますます重要となるが、品質信頼性、意匠性・景観性、メンテナンスミニマムなどが満たされることが前提となる。このために、適正な耐食性試験法と寿命予測技術の確立が重要である。中でも適正な耐食性試験法は材料選択の基本に関わるもので、実環境での腐食挙動と高い相関性を持つことが不可欠の条件である。自動車、建材分野では耐食性試験法が検討され、前者はJASOに規格化済み、後者はJIS化が進められている。

家電分野ではクロメートフリー表面処理鋼板が新しい材料として適用拡大されているが、従来常用してきた塩水噴霧試験による評価結果が必ずしも実環境での耐食性と対応しないことが報告<sup>65)</sup>されている。実環境を踏まえた新たな耐食性試験法<sup>66)</sup>が提示されているが、今後、新試験法の確立と標準化に向けた幅広い検討が必要であろう。

## 4 むすび

我が国の表面処理鋼板は革新的な技術開発により自動車、家電、建材、容器などの産業界のニーズに応えてきた。しかし今、社会、経済、技術は経済のグローバル化、環境、情報技術、ナノテクノロジーなどを軸に大きな変化を遂げようとしている。こうした変化の中で国際競争力を一層高め、価値創造に貢献できる新たな革新技術が求められている。幸い、表面処理鋼板は、鉄の環境調和型構造材料としての優れた特質と表面処理技術の多様な機能創生能力を併せ持つ強みのある材料である。今後、国全体の研究開発力強化で創造される新技術などとの技術融合を図りながら、環境、機能、経済の全てに亘って付加価値を一層高めた、21世紀に相応しい新材料・新技術が創出されることが期待される。

## 参考文献

- 1) 鉄鋼統計要覧：(社)日本鉄鋼連盟
- 2) 近田敏弘：自動車材料50年の発展と今後の展望(1997年材料フォーラム)，自動車技術会，横浜，(1997)
- 3) 石塚清和，林公隆，新頭英俊，黒崎将夫，山田輝昭，中務幹郎，大迫修二，小川貴久：鉄と鋼，89(2003)，103.
- 4) D.Quantin， M.Babbit， B.Chardonand and M.Chervault：GALVATECH'98，Makuhari， Chiba， Japan， (1998)， 583.
- 5) F.M.Androsch， K.Koester and K-H， Stellnberger：GALVATECH'98， Makuhari， Chiba， Japan， (1998)， 703.
- 6) Official Journal of EU， L/81
- 7) 鷺山勝：表面科学，22(2001)，86.
- 8) 斎藤実，内田幸夫，橋高敏晴，広瀬裕輔，久松敬久：鉄と鋼，72(1991)，947.
- 9) 西本昭彦，稲垣淳一，中岡一秀：鉄と鋼，72(1986)，989.
- 10) 稲垣淳一，櫻井理孝，渡辺豊文：鉄と鋼，79(1993)，1273.
- 11) 徳永良邦，山田正人，羽田隆：鉄と鋼，72(1986)，997.
- 12) 中森俊夫，渋谷敦義：材料とプロセス，1(1988)，655.
- 13) A.T.Alpas and J.Inagaki：ISIJ Int.，40(2000)，172.
- 14) 酒井伸彦，板橋雅己，内田幸夫，石川半二，島田晃晃：材料とプロセス，3(1990)，406.

- 15) 山本貴之, 浦井正章, 清水正文: 材料とプロセス, 10 (1997), 1392.
- 16) 久松敬弘: 鉛と亜鉛, 1155 (1990), 1.
- 17) 鈴木眞一, 金丸辰也, 新井勝利: 材料とプロセス, 6 (1993), 1545.
- 18) 松田広志, 妹川透, 櫻井理孝, 小野守章, 稲垣淳一: 材料とプロセス, 12 (1999), 1345.
- 19) 中島清次, 片桐知克, 加藤千昭: 川崎製鉄技報, 34 (2002), 76.
- 20) 入江広司, 山本貴之, 清水正文: R & D 神戸製鋼所技報, 50 (2000), 10.
- 21) 樋貝和彦, 京野一章, 加藤千昭: 川崎製鉄技報, 34 (2002), 72.
- 22) 広瀬裕輔, 戸川博: 鉄と鋼, 68 (1982), 665.
- 23) 橋本哲, 田原健司, 濱田悦男, 櫻井理孝, 稲垣淳一, 鷺山勝: 鉄と鋼, 84 (1998), 727.
- 24) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 68 (1982), 1404.
- 25) 細谷佳弘, 占部俊明, 田原健司, 金藤秀司, 安東均: NKK技報, 145 (1994), 17.
- 26) 占部俊明, 藤田毅, 山崎雄司: 自動車技術, 55 (2001) 10, 8.
- 27) 京野一章, 加藤千昭, 坂田敬: 川崎製鉄技報, 25 (2003) 1, 33.
- 28) 瀬沼武秀: ふえらむ, 8 (2003), 25.
- 29) 大居利彦, 高瀬朗, 大村雅紀, 島田聰一: 材料とプロセス, 7 (1994), 603.
- 30) 小松厚志, 安藤敦司, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 8 (1995), 1550.
- 31) 藤林亘江, 京野一章, 加藤千昭: 鉄と鋼, 89 (2003), 23.
- 32) 黒崎将夫, 松村賢一郎, 伊崎輝明, 真木純, 布田雅裕, 宮坂博明, 鈴木眞一: 新日鉄技報, 378 (2003), 46.
- 33) 武津博文, 守田幸弘, 森川茂保, 鴨志田真一, 内田幸夫: 日新製鋼技報, 83 (2002), 47.
- 34) 鈴木幸子, 尾形浩行, 海野茂, 加藤千昭: 鉄と鋼, 89 (2003), 97.
- 35) 鷺山勝: 表面技術, 54 (2003), 316.
- 36) 山下正明: 第167回, 第168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 155, (1998)
- 37) 吉田啓二, 佐々木健一, 山下正明: 塗装工学, 34 (1999), 396.
- 38) 金井洋, 岡裏二: 鉄と鋼, 83 (1997), 725.
- 39) 吉田究, 壱岐島健司, 齋藤昇, 亀田進, 加藤優明: 住友金属, 48 (1996) 3, 89.
- 40) Official Journal of EU, L37/19 (13.2.2003)
- 41) 吉見直人, 安藤聡, 松崎晃, 窪田隆広, 堀澤輝雄, 岡本幸太郎: NKK技報, 170 (2000), 29.
- 42) 吉川雅紀, 堤悦郎, 駒井正雄, 清水信義: 東洋鋼鉄, 33 (2002), 37.
- 43) 吉見直人, 松崎晃, 安藤聡, 窪田隆広, 山下正明: 鉄と鋼, 80 (2003), 89.
- 44) 梶田富男, 小宮幸久, 中元忠繁, 渡瀬岳史, 今掘雄司: R & D 神戸製鋼技報, 51, 53 (2001)
- 45) 宮内重明, 中元忠繁, 梶田富男, 今掘雄司: 材料とプロセス, 13 (2000), 1323.
- 46) 山田茂樹, 光成元伸, 田口昇, 黒澤光正, 小川隆生, 波多野仁美: JFE技報, 2 (2003), 17.
- 47) 吉田啓二, 吉見直人, 松崎晃, 佐々木健一, 堀澤輝雄, 小谷敬彦: NKK技報, 178 (2002), 6.
- 48) 金井洋, 山崎真, 森洋一郎, 植田浩平, 森下敦司, 古川博康, 中澤真人, 石塚清和, 和氣亮介: 新日鉄技報, 371 (1999), 43.
- 49) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橋高敏晴: 鉄と鋼, 86 (2000), 534.
- 50) 清水剛, 吉崎布貴男, 三吉泰司, 安藤敦司: 鉄と鋼, 89 (2003), 166.
- 51) 森本康秀, 黒崎将夫, 本田和彦, 西村一美, 田中暁, 高橋彰, 新頭英俊: 鉄と鋼, 89 (2003), 161.
- 52) 山地隆文, 松崎晃, 山下正明, 間島康弘, 石川博司: まてりあ, 42 (2003), 73.
- 53) 吉田啓二, 大居利彦, 山下正明, 石川博司, 大熊俊之: 塗装工学, 38 (2003), 192.
- 54) 西村一美, 新頭英俊, 野村広正, 加藤謙治: 鉄と鋼, 89 (2003), 174.
- 55) 志水慶一: 第167回, 第168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1998), 127.
- 56) 岩佐裕樹, 民部英司, 小川満, 望月一雄: JFE技報 No.2, (2003), 29.
- 57) 田中厚夫, 岡村高明: 材料とプロセス, 6 (1993), 536.
- 58) 学会部門 材料の組織と特性部会: ふえらむ, 8 (2003), 9.
- 59) 平野康雄, 渡瀬岳史, 満田正彦: 表面技術, 53 (2003), 334.
- 60) Kris Pollet: 環境セミナー WEEE & RoHS指令最新動向, 日本機械輸出組合, 東京, (2004), 1.
- 61) 岡井敏博: 第38・39回白石記念講座, 日本鉄鋼協会, 東京, 神戸, (1999), 55.
- 62) 牧野伸顕, 長尾雅央, 多々納政義, 和泉圭二: 材料とプロセス, 16 (2003), 538.
- 63) 安藤彰啓, 坂戸健二, 中村宏浩茂, 小浦節子: 日新製鋼技報, 82 (2001), 43.
- 64) 日下部隆宏, 田原知之, 伊藤健治: 川崎製鉄技報, 34 (2002), 205.
- 65) 藤井一美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦弘, 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝: 第50回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, 琉球大学, 沖縄, (2003), 91.
- 66) 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝, 藤井一美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦弘: 第50回材料と環境討論会講演集, 腐食防食協会, 琉球大学, 沖縄, (2003), 95.

(2004年3月3日受付)