

連携記事

容器用表面処理鋼板の歴史と発展*

History and Development of the Surface Treatment Steel for the Containers

東洋鋼鈹(株) 技術研究所 研究部 材料開発グループ グループリーダー 吉村国浩
Kunihiro Yoshimura

東洋鋼鈹(株) プロジェクト室 主事 田屋慎一
Shinichi Taya

1 はじめに

スチール缶は食缶、飲料缶、菓子缶、エアゾール缶、18L缶など私たちの生活の中に身近にあるものから、工業用途のものまで幅広く利用されており、私たちの生活や産業にとって欠かすことのできない容器である。国内では缶びん詰生産量320万t/年のうち、約7割の225万t/年は飲料缶(コーヒードリンク)が占めている(内容物ベース:2014年実績)¹⁾。スチール缶に用いられる代表的な表面処理鋼板は図1²⁾に示すぶりき、LTS(Lightly Tin coated Steel)およびECCS(Electrolytic Chromium/Chromium oxide Coated Steel)である。ぶりきは、鋼板上に錫めっきを行ったものであり、特有の美しい金属光沢を有し、溶接が可能であり、優れた耐食性を有することから、様々な用途に用いられている。LTSは1,000mg/m²前後の錫めっきを施した極薄錫めっき鋼板であり、飲料缶、食缶の一部に使用されている。ECCSは鋼板上にCrめっきしたもので

あり、塗料あるいはPET等のポリエステルフィルムと優れた密着性を示すことから、塗装材あるいはラミネート材の基材として幅広く用いられている。また、ECCSは錫を使用していないことから、錫なし鋼板(Tin Free Steel)とも呼ばれている。

本報では、ぶりき、ECCSに代表される容器用表面処理鋼板の始まりと発展について概説すると共に、製缶技術の向上に必要な鋼板に関する材料開発についても述べる。また、容器用材料における今後の動向について述べる。

2 容器用表面処理鋼板の市場規模³⁾

容器用表面処理鋼板は、飲料缶および缶詰からなる食品容器用に加え、ドラム缶、18L缶、高压容器、塗料缶などの一般缶、王冠などに用いられている。国内における、2014年度の受注基準での品種構成と数量は表1、図2の通りであり、ぶりきとECCSが全体の約72%を占めている⁴⁾。2014年度の容器用ぶりき・ECCSの総受注量は約72万トンであるが、その量は20年前の1994年と比較して約43%程度に減少している。食缶用のぶりき・ECCSの2014年度の年間受注量は約30万トン、同様に1994年度にで約30%と大幅に減少している。

ぶりきおよびECCSの生産量推移を図3および図4に示す^{4,6)}。ぶりき、ECCSともに国内需要は1990年代前半のピークを境にいずれも減少傾向にある。2014年度でのぶりき、ECCSの生産量はピーク時の約半分の数量まで減少している。これに対して輸出は、ぶりきが若干減少傾向が強いものの国内出荷量に比べ減少量は小さい。また、国内での容器別構成比の90%以

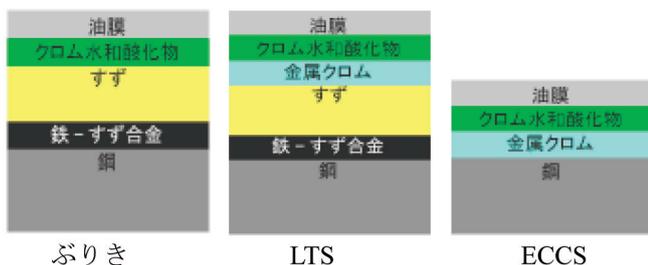


図1 飲食缶に用いられる代表的な表面処理鋼板の仕様²⁾

表1 2014年度普通鋼材 容器用鋼板の品種構成(受注基準)⁴⁾

	表面処理鋼板/ton/年			無処理鋼板/ton/年			
	ぶりき	TFS	亜鉛めっき鋼板	厚中板	熱延鋼板	冷延鋼板	その他
容器用	267,816	451,887	24,261	9,000	51,231	193,742	3,205
食缶	87,691	215,003	-	-	-	5,600	-

* 第223・224回西山記念技術講座の4)「容器用表面処理鋼板の最近の進歩」を一部書き直し掲載。

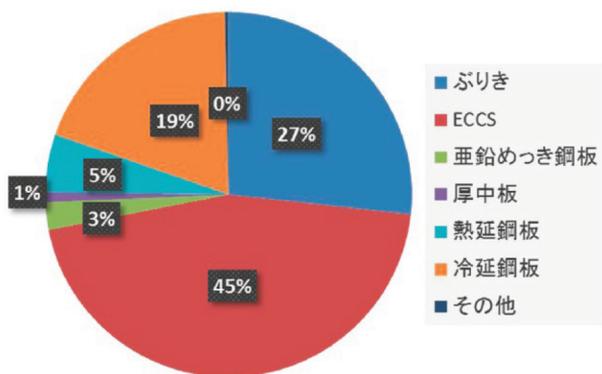


図2 2014年度普通鋼鋼材 容器用鋼板の品種構成比 (受注基準)⁴⁾

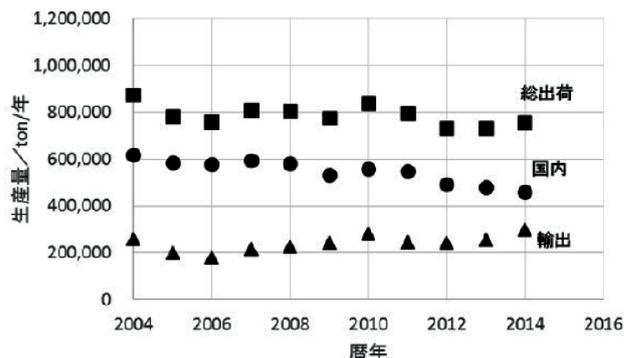


図4 普通鋼鋼材品種別出荷統計 (ECCS)⁴⁻⁶⁾

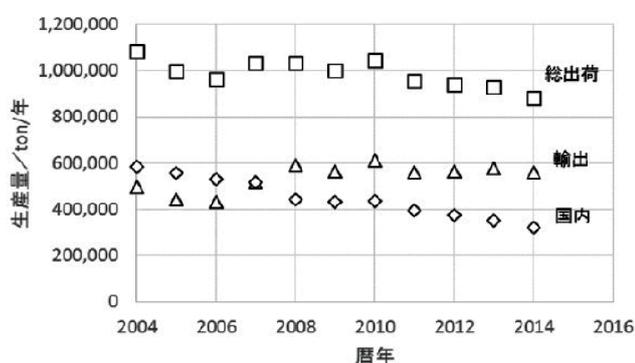


図3 普通鋼鋼材品種別出荷量統計 (ぶりき)⁴⁻⁶⁾

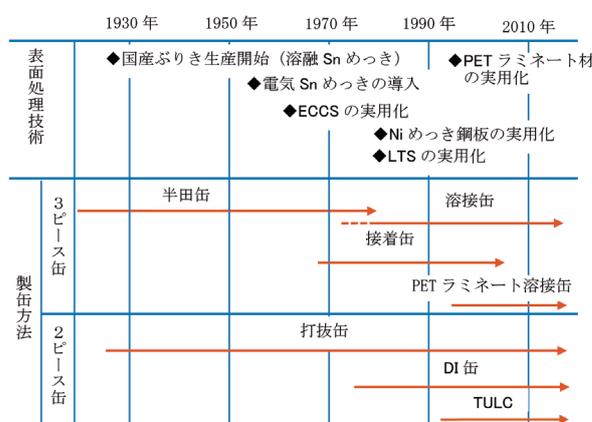


図5 国内における容器用表面処理鋼板および製缶方法の歴史

上が飲料缶であり、食缶は7%前後にとどまる¹⁾。この背景には、パッカーの充填技術の発展、流過程の変化などがあげられ、飲料缶の主用途であったコーヒードリンクがPETボトルやアルミ缶、紙コップなど他容器にシフトしたためと考えられる。食缶についても、低温保存技術の向上や、長期間保管可能なプラスチック容器の開発などにより、スチール缶から他容器への移行が進んでおり、今後さらに進むと推察される。

3 容器用表面処理鋼板の始まりと発展

容器用表面処理鋼板は表面処理および缶の開発と共に発展してきた。国内における表面処理技術と製缶方法の変革を図5に示す。以下に、代表的な容器用表面処理鋼板について概説する。

3.1 ぶりき^{3,7,8)}

Nicolas Appertの加熱充填による缶詰原理の考案の後、1896年アメリカのAmsによる缶胴と缶蓋の二重巻き締め技術の開発およびその工業化(サニタリー缶)が、表面処理鋼板を用いた缶詰産業の発展につながった⁷⁾。

1920年代にぶりき用原板の連続生産化に対応して、錫めっきもコイル通板による連続作業とする動きが起こった。当時

は溶融錫めっきが主体であり、錫めっき速度の高速化、錫めっき皮膜量の均一化および薄膜化が課題であった。錫めっき皮膜量の均一性とめっき量制御の方法に関する開発の主流は、錫不足への対応の必要性から電気めっきへと移行し、1934年ドイツのRasselsteinは、M.Schlötterが特許取得したスルホン酸系錫めっき浴をもとに、世界最初の連続電気めっきラインを建設した。その後、1937年から電気めっきぶりきの生産を開始したU.S.Steelが、1943年までに浴組成および添加剤の改良を重ねて、フェノールスルホン酸、EN、ENSAを用いた電気めっき製造方法の基礎を完成させた。この電気めっきぶりき製造方法は、現在もフェロスタン方式として(フェロスタン浴は、U.S.Steelの商標)世界に広く普及している。

日本における電気めっきぶりきの製造は、1955年に八幡製鉄、東洋鋼鋳がU.S.Steelからフェロスタン方式による電気めっきぶりきの製造技術を導入したことにより始まった。フェロスタン方式での電気めっきぶりきの製造は、U.S.Steelの開発技術を踏襲して可溶性の錫製アノードを用いていたが、その後国内でチタン製アノードに白金をコーティングした不溶性アノードと粒状の錫を溶解させ錫イオンを供給する錫溶解補給装置を組み合わせた不溶性アノードシステムが

開発された^{9,10)}。新日本製鐵により開発されたこの不溶性アノードのシステムは、めっき液の流出やスラッジなどで浪費していた錫の回収・再利用が可能であることに加え、鋼板の幅方向の錫めっき量の均一性も改善されるなど、従来の可溶性の錫アノードシステムに比べて多くの利点があり、新日本製鐵のみならず、東洋鋼板やHoogovens (オランダ) でも実用化されている⁸⁾。

電気錫めっきは、フェロスタン方式とハロゲン浴を用いた方法が主流であったが、フェロスタン方式はCOD (Chemical Oxygen Demand) が高く、ハロゲン浴は塩化物やフッ化物などのハロゲン化合物の廃棄処理が必要などの欠点がある。これに対して、メタンスルホン酸を使用した電気錫めっき浴は、適正電流密度範囲が広く、CODが低いなどの利点があり、既に国内外で実用化されている¹¹⁻¹³⁾。また、硫酸ベースの錫めっき浴にヒドロキノンなどを添加した低公害型で安価な錫めっき浴も提案されている^{14,15)}。

ぶりきの表面には、錫酸化膜の成長による黄変 (Yellow Stain)、内容物による硫化変色、錫酸化膜層の凝集破壊による塗膜剥離など外観不良や性能劣化を防止するため、最表層に不動態化処理が施されている。最も一般的に用いられている方法は、重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液中で陰極処理する方法である。ぶりき表面に形成される不動態皮膜は、XPS (X線光電子分光法) やAES (オージェ電子分光法) など表面分析による研究例が多数ある¹⁶⁻¹⁸⁾。不動態皮膜は、 Cr^{3+} を主体とするクロム水和酸化物で形成されており、皮膜の内層側には微量の金属クロムが存在するとも言われている。また、電解条件によりクロム水和酸化物の水和程度が変化することが分かっている。図6にぶりきの不動態化処理皮膜の構造を模式的に示す¹⁹⁾。

3.2 ECCS^{3,7,8,20)}

1950年代前半の深刻な錫不足を背景に世界的に錫を使用しない表面処理鋼板の開発が積極的に行われた。日本の鉄鋼メーカーでも1955年頃より本格的な開発が始まり、1961年に入り世界に先駆けて日本で実用化された電解クロム酸処理

鋼板がECCSである²¹⁻²⁴⁾。開発当初、ECCSはぶりきの接合方法として用いられていた半田接合ができなかったため、用途は限定されていた。その後、米国でCCC (Continental Can Company) によりミラシーム法 (ナイロン11を使用し熱接着を行う方法) が、ACC (American Can Company) によりコノウェルド法 (クロム層を研削除去して溶接する方法) が開発され、ECCSはぶりきに代わる容器用鋼板として拡大していくとともに、世界各国の鉄鋼メーカーに技術導入された。しかし、上記いずれの接合方式も接合部の成形性が安定せず、鉄露出を十分防ぐことが困難であった。日本国内では、東洋製罐がトーヨーシーム法 (高周波誘導加熱方式によるラップシーム製缶方法) を開発し、その後の接着剤の改良および鉄鋼メーカーによるECCSの最適化によって、炭酸飲料だけでなく、コーヒーなど高温殺菌が必要とされる用途へも適用が拡大されていった。

ECCSの表面処理皮膜は、最下層 (基材側) が金属クロム、表層 (空気側) がクロム水和酸化物の2層構造からなり、その製造方法は1液方式 (1ステップ法) と2液方式 (2ステップ法) に大別される。1液方式においては、無水クロム酸100g/L以下の比較的低濃度のクロム酸液に、その1/100程度の硫酸またはフッ素化合物を混合または単独で添加しためっき浴が用いられ、単一めっき浴中での電解処理により金属クロムとクロム水和酸化物を同時に析出させる方法である。また、2液方式においては、無水クロム酸100g/L以上の比較的高濃度のクロム酸浴に、その1/100程度の硫酸またはフッ素化合物を混合または単独で添加した処理液を用いてクロムめっきした後、この液の1/5程度の濃度の処理液を用いてクロム水和酸化物を析出させる。ECCSの皮膜量としては、金属クロム層およびクロム水和酸化物層それぞれクロム量として100mg/m²前後、10~20mg/m²程度が一般的であると考えられる。ECCSの皮膜は、皮膜を構成する金属クロム、クロム水和酸化物の両層合わせて20~30nmであり、表層側にはオール結合 (Cr-OH) が多く、内部は脱水したオキシ結合 (Cr-O) が主体あり、めっき浴中に含まれるアニオン (SO_4 基、F基) もOH基と置換して皮膜に組み込まれた構造であると考えられる²⁵⁾。ECCSの皮膜構造の概略を図7に示す。

3.3 PETラミネート鋼板^{3,20)}

1970年代になると、国内でもぶりきを使用したDI缶の製造が開始された一方で、熱可塑性樹脂を被覆した鋼板についての検討が行われるようになった。従来の製缶方法による接着缶、溶接缶、DI (Drawn and Ironing、絞りしごき) 缶は、製缶工程の前あるいは後に塗装焼き付け工程を有し、またDI缶においては多量のクーラント潤滑による加工、その脱脂、化成処理、洗浄工程を有するため、排ガス処理および廃水処

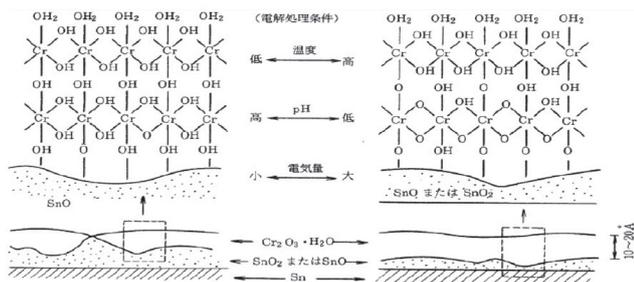


図6 ぶりきの不動態化処理皮膜構造 (模式図)¹⁹⁾

理を必要とし、二酸化炭素および廃棄物の発生も伴う。これに対して、ラミネート鋼板を用いた製缶工程では、素材の製造工程から製缶工程まで塗装焼き付け工程がないため、二酸化炭素の排出や溶剤などの排ガス、廃水あるいは洗浄工程での廃棄物がほとんど発生せず、環境負荷が大幅に低減されることが、最大の特長である。

1970年頃より熱可塑性樹脂を被覆した鋼板について絞り缶、DI缶、接着缶、缶蓋などの容器用材料として適用する検討が種々行われたが、加工性および被覆樹脂の密着力不足、また樹脂が高価であったため実用化には至らなかった。その後ポリプロピレンを被覆した鋼板を用いた小型絞り容器が実用化され^{26,27)}、1992年にECCSにPETフィルムをラミネートした鋼板を用いた2ピースラミネート缶 (Toyo Ultimate Can, TULC) が飲料缶として実用化された。1993年以降、溶接缶用表面処理鋼板にPETフィルムをラミネートした3ピース溶接缶も実用化された。

ラミネート鋼板の製造方法としては、加熱されたECCSの両面にPETフィルムを熱圧着する方法 (図8)²⁾、3ピース缶の溶接部に相当する部分を残してラミネートする方法 (図9)⁸⁾、

あるいは溶融した樹脂膜を金属板に直接コーティングする方法 (同時両面押出しコーティング; Duel Co-Extrusion Coating, DEC) (図10)²⁸⁾ が実用化されている。

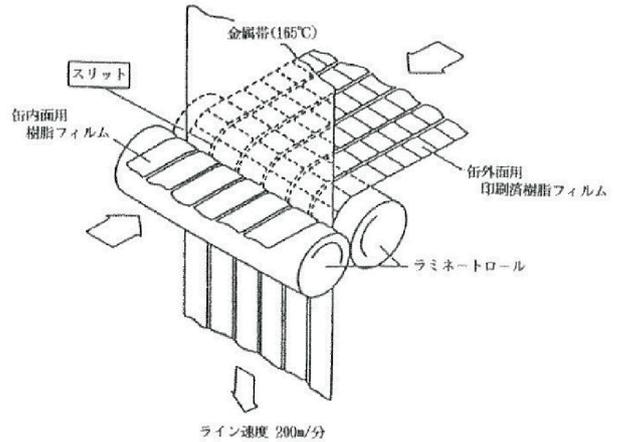


図9 3ピースラミネート缶用鋼板の製造方法⁸⁾

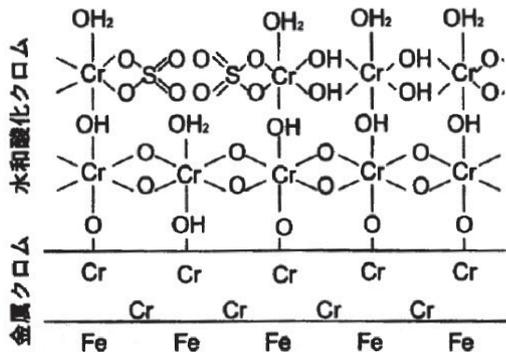


図7 ECCSの皮膜構造 (模式図)²⁵⁾

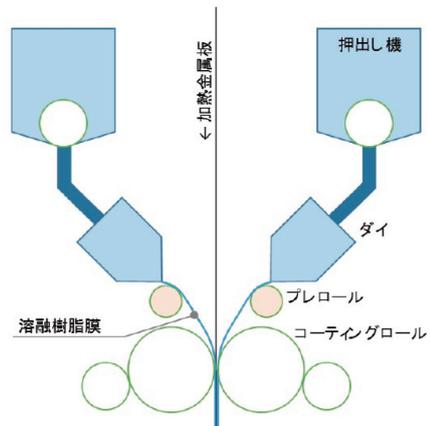


図10 DECシステムの概略図²⁸⁾

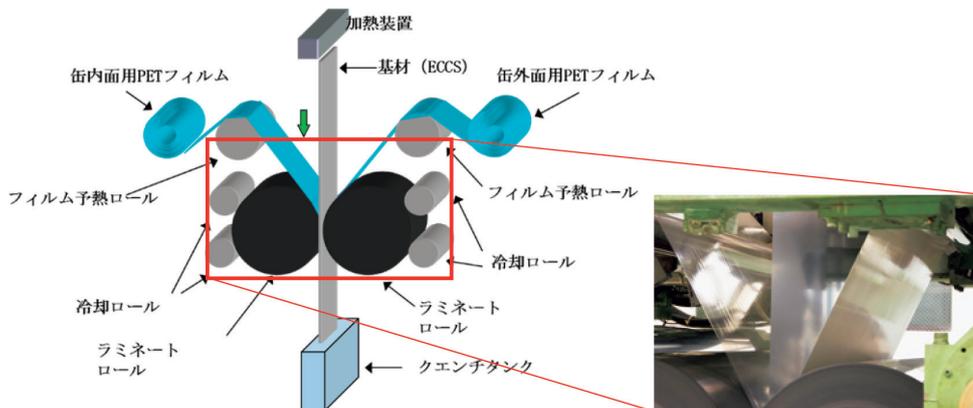


図8 PETフィルムラミネート鋼板の製造方法²⁾

3.4 Niめっき鋼板³⁾

1982年にNiめっき鋼板がコーヒーなどの飲料缶で実用化された。これはNiを0.6g/m²程度電気めっき後、電解クロム酸処理によりクロム量として10mg/m²程度のクロム水和酸化物を形成した^{29,30)}ものである。金属Niは、鍛接性に優れるため、実用上問題のない溶接性を有し、溶接部においてNiめっき層は酸化物として残り、塗料密着性と耐食性に対する悪影響は少ないと報告されている³¹⁾。

3.5 極薄錫めっき鋼板 (LTS)³⁾

3ピース缶において半田に代わる溶接法が開発されると、鉄鋼メーカーでは溶接缶用表面処理鋼板の開発が行われ、1980年前後に相次いで実用化された。当初は単に錫めっき量を0.3~0.8g/m²程度に低下させただけのLTSが開発されたが、めっきされた錫皮膜はリフロー工程および塗装・焼付、印刷工程で基材鋼板中の鉄と合金化するため、錫量の低下に伴いFe-Sn合金層および基材の鋼露出面積の増加により接触抵抗が増加する。そのため塗装溶接時には金属錫 (Free Tin) が0.1g/m²以上必要とされ、それ以下の金属錫量では十分な溶接性が得られないとされている。このような錫めっき量の低減に伴うリフロー後の表面の接触抵抗増大に関して、錫めっき前の微量Niめっきによるリフロー後の錫めっきの島状化が提案され³²⁾、工業化されている。錫めっき前の微量のNiめっきにより、加熱時に原子密度の高いFeSn₂ (002) 面を鋼表面に強く配向させ、Fe-Sn間の拡散を抑制すること、局所的に厚い金属錫を凝集させることにより、錫の合金化を抑制することができる³³⁾ため、優れた溶接性が得られる³⁴⁾。

4 容器の発展に必要不可欠な材料開発技術

日本の表面処理鋼板の製造技術の特徴は、製鋼段階での正確な成分コントロール、非金属介在物の制御、圧延・熱処理など最適プロセス技術などを保有していることである。図5に示したように様々な容器の開発に伴い、軽量化 (=ゲージ



図11 缶胴に加工を施した缶の例 (ビード缶、エキスパンド缶)^{35,36)}

ダウン) あるいは3ピース缶から2ピース缶に適した材料が都度提案されてきた。特にTULC、DI缶に代表される2ピース缶用途では加工に耐えうる深絞り性のみならず、鋼板中の介在物の低減あるいは微細化が必要であり、 casting中での介在物を分離する技術だけでなく、介在物を検出する技術も開発されてきた。これらの製造技術は、製缶シミュレーションを活用した素材の最適化などの取組みと併せて、更なる缶の板厚減少 (=缶の軽量化) および意匠性付与にも応用されている。図11は缶胴部に加工を施したビード缶あるいはエキスパンド缶の例^{35,36)}であり、今後、スチール缶の優位性を発揮する一つの手段として、市場への浸透が期待される。

4.1 製鋼⁸⁾

深絞り成形が可能で、介在物清浄度が高い連続鋳造Alキルド鋼は1972年、DI缶用ぶりに適用開始された。1980年頃には3ピース缶用鋳造材にも適用され、1985年頃には缶用鋼板の連続鋳造化率はほぼ100%に達した。

容器用鋼板の板厚は1972年のDI缶用ぶりに製造開始当初は0.34mmであったが、現在では0.18mm前後、薄いものでは0.15mmのものも上市されている。2ピース缶においては、缶側壁部では缶底部に比べ、薄肉化されるため、介在物の影響が顕著になる。そのため、製鋼技術としては、1) 鋳造中における溶鋼の酸化防止、2) タンディッシュおよびその周辺における品質改善、3) 鋳型内湯面レベル制御の高度化、4) 鋳型内溶鋼粒の電磁制御、あるいは5) 高粘性パウダーの開発などが行われてきた。タンディッシュおよびその周辺における品質改善の例としては、タンディッシュ内での溶鋼滞留時間の確保による介在物の浮上促進、タンディッシュの大型化、溶鋼温度を制御するためのプラズマ加熱、誘導加熱の導入などがあげられる³⁷⁾。

また、介在物に起因する清浄度に対する要求を満たすため、介在物に関連した鋼板の品質をオンラインで連続的に検査・保証する必要性が高くなってきた。1985年頃より、これに関連した技術開発が行われ、介在物の検出には漏洩磁束法が主に用いられており、磁束の乱れを検出して、微細な介在物がオンラインで連続的に検出される (図12)³⁸⁾。DI缶のフ

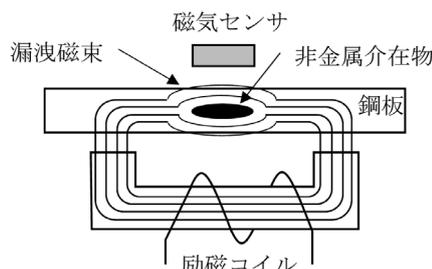
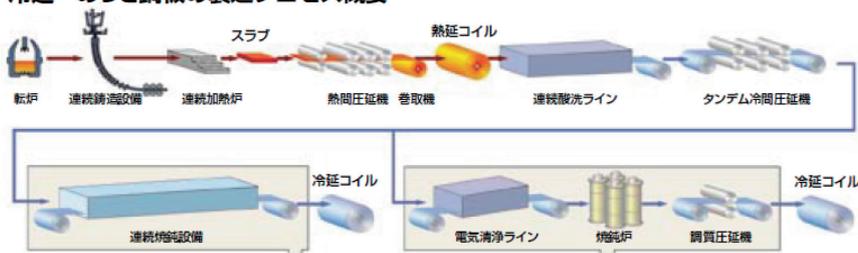


図12 欠陥検出原理図³⁸⁾

冷延・めっき鋼板の製造プロセス概要



連続化と焼鈍時間の短縮

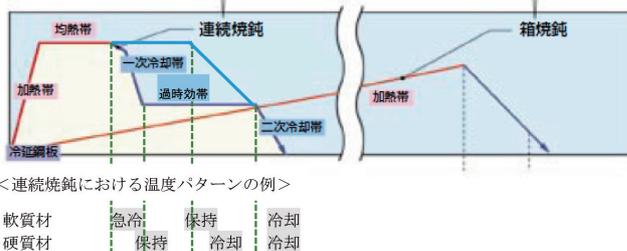


図13 連続焼鈍への転換に伴う焼鈍時の温度曲線の例³⁹⁾(執筆一部加筆)

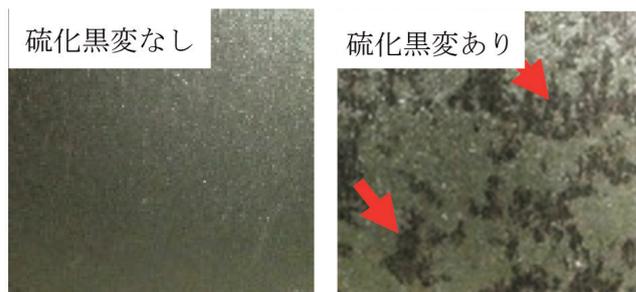
ランジ割れに影響する介在物の大きさは、スラブ時の大きさに換算して、約50~200 μ mに相当する微細なものといわれる。上記装置ではそれらが検出されるとともに、長手方向、板幅方向での分布にも整理可能である。また、フランジ割れなど欠点の発生頻度予測することが可能となり、品質維持、向上に不可欠な装置である。

4.2 冷延、熱処理

鉄鋼メーカーではコストダウン、短納期化の一つとして、従来のバッチ焼鈍材の連続焼鈍材への転換を進めている。数日から1週間程度焼鈍に必要であった時間を数分間に大幅に減らすことが可能であるが、機械的強度の調整、材料組織の制御など製造プロセスの検討が必要である。これは、フェライト中に固溶する炭素の冷却過程での析出挙動が冷却速度の大きい連続焼鈍ではバッチ焼鈍と異なるためであり、連続焼鈍材への転換には、製鋼段階での鋼成分の調整に加え、熱間圧延での析出物制御、焼鈍過程での過時効処理(図13)などを行うことが必要である^{39,40)}。これらの製造プロセスの検討によって連続焼鈍が可能となり、不良発生率の低減や材質の安定化が図れ、これにより不良率低下や製缶速度向上を可能にした。また、連続焼鈍処理設備(C.A.P.L.; Continuous Annealing Processing Line)を用いることにより、鋼板の品質安定化、また製造日数の大幅な短縮することが可能となった。

4.3 表面処理

表面処理に関して、ぶりき、ECCSなど容器用鋼板の特性向上を目的に、鉄鋼メーカーで検討が行われている。改善が



a)開発品

b)従来ぶりき

図14 硫化黒変を改善したぶりき(内容物：まぐろ油漬(レトルト後、65℃1か月経時))

望まれる特性一つとして、ぶりきの硫化黒変という外観上の課題がある。硫化黒変とは飲食缶中に含まれる硫黄と錫が反応して黒色の硫化錫を生成する現象であり、缶特性自体には問題がないが、外観上の問題として商品価値を落とすことが懸念されるため、新規の後処理を用いて硫化黒変を抑制したぶりきも提案されている。当社で開発中の新規後処理を施したぶりきの評価結果例を図14に示す。この図はまぐろ油漬中にて125℃-6時間のレトルト処理を行い、65℃で1か月経時した試料の外観を比較したものである。従来のぶりきでは図中矢印のように硫化黒変が発生しているが、開発品では発生しておらず、硫化黒変が抑制されていることが分かる。現行、この硫化黒変を抑制するために、顔料(TiO₂)あるいは無機粒子(ZnO)の添加、塗料のダブルコートなどが行われているが、このような開発はコストダウンの一つとしても有効と考えられる。

5 容器用材料における環境対応 および食品衛生性に関する動向

冒頭にも述べたとおり、容器用材料を取り巻く環境は大きく変化しており、更なるコスト低減、機能性向上などはもちろんのこと、今後、環境配慮、食品衛生に関する対応がさらに重要になってくると考えられる。

5.1 環境対応について³⁾

1970年代以降クロムの公害問題がクローズアップされてから、ニーズとしてクロムフリー化の動きが少しずつ出てきたが、安価で簡便なクロム処理皮膜を代替できる皮膜がないため、クロムフリー化に対して急速な発展は見られなかった。2000年以降、RoHS指令、ELV指令など電気電子および自動車関連で急速にクロム代替技術の開発および製品化が進んでいる。飲料および食缶分野では、EUでのREACH規則により電気錫めっき後の不動態化処理浴に用いられる2クロム酸ナトリウム ($\text{Cr}_2\text{Na}_2\text{O}_7$) が発がん性、突然変異原性、生殖毒性のため、またECCSのめっき浴に用いられるクロム酸 (CrO_3) が発がん性のためSVHC高懸念物質に登録されており、現時点では2017年9月21日にサンセット (REACH規則では、認可が与えられない限り、サンセット (Sunset Date、日没日) 以降は使用禁止となる) を迎える。そのため、EU域内ではぶりきおよびECCSのクロメート処理の代替処理が必要であり、研究開発が行われている。国内では現在のところ、このような法規制の動きは見られないが鉄鋼メーカーを中心にクロメート処理代替が検討されており、公開公報からは、Zr、Ti、W、Alなどの無機酸化物の皮膜、リン酸塩皮膜あるいはシランカップリング剤のような有機-無機複合皮膜の組合せが提案されている。

5.2 食品衛生性について³⁾

フランスでは2015年1月1日から全ての食品接触用途の包装容器にBPAの使用を禁止しており、世界に先駆けてBPAフリーの実現に踏み出している。その結果、フランスではBPAおよびBPA類似物質を低減、または含まないBPANI塗料 (BPA Not Intentional Added、BPAを意図的に成分として添加していない塗料) への切り替えが進んでいる。BPAフリーの材料の一つであるPETラミネート鋼板も、今後BPANI塗料と並んで市場に浸透していくものと考えられる。

5.3 今後の動向

現時点では、クロメート処理のための化合物に関する使用制限の予定はEU域内のみ、BPAの使用規制はフランスのみであるが、このような法規制の動きは、代替材料の開発状況

とその経済合理性によっては、急速に世界的な広がりを見せる可能性があるため、十分な注意を払う必要がある。その際、クロムフリー処理では、クロメート処理で適用可能であったBPANI塗料あるいはPETフィルムでも十分な特性が得られない場合も考えられ、表面処理鋼板の表面改質あるいは塗料の調整も必要になってくると考えられる。

6 終わりに

ぶりきを初めとした容器用表面処理鋼板はECCS、ラミネート鋼板に発展し、容器の発展に寄与してきた。そこには鉄鋼メーカーだけでなく、製缶メーカーあるいは塗料メーカー等と共同で材料開発を行ってきたことが大きいと考えられる。今後さらに発展させるためには、食品衛生性・環境規制への対応を図りながら、スチール缶の強みを生かせる用途で展開していくと共に、従来品よりも特性を向上させた表面処理鋼板の開発を行っていくことが重要と考えられる。

参考文献

- 1) 日本缶詰びん詰レトルト食品協会：国内生産数量統計
- 2) 東洋鋼板株式会社：HPより
- 3) 田屋慎一：第223・224回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(2015)
- 4) 鉄鋼需給統計月報，日本鉄鋼連盟編，614 (2014)
- 5) 鉄鋼需給統計月報，日本鉄鋼連盟編，554 (2010)
- 6) 鉄鋼需給統計月報，日本鉄鋼連盟編，491 (2005)
- 7) ぶりきとティンフリースチール，東洋鋼板編，アグネ，(1970)
- 8) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史，日本鉄鋼協会編，(1988)
- 9) T.Saito：Proc.1st International Tinplate Conference，(1976)，90.
- 10) K.Sakai, R.Yoshihara, T.Saito and H.Nitto：Proc.3rd International Tinplate Conference，(1984)，99.
- 11) Geoge A.Federman：Proc.5th International Tinplate Conference，9 (1992)，88.
- 12) P.M.Adams, L.R.Bear, M.Lancaster, J.K.Maggs, C.H.O'Driscoll and H.Sohda：Proc.3rd International Tinplate Conference，54 (1996)，54.
- 13) 市場幹之，久保啓，余村吉則：材料とプロセス，9 (1966)，1243.
- 14) 伊達博充，大賀智也：材料とプロセス，10 (1997)，616.
- 15) 伊達博充，大賀智也：材料とプロセス，9 (1996)，464.
- 16) 西條謹二，吉岡治，大山太郎：東洋鋼板，23 (1976/1977)，17.

- 17) 前田重義, 小俣裕保, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, 64 (1978), 539.
- 18) 松井建造, 好本信行, 根本忠志, 乾恒夫: 鉄と鋼, 70 (1984), S1202.
- 19) 乾恒夫: 第106.107回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1985), 245.
- 20) 志水慶一: 第167・168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1985)
- 21) 北村陽一: 特公昭35-8207
- 22) 内田弘, 佐藤秀之: 特公昭35-15155
- 23) 北村陽一, 乾恒夫, 周籐悦郎: 特公41-13008
- 24) 米崎茂, 日戸元, 朝野秀次郎: 特公43-2768
- 25) 前田重義: 日本化学会第49春季年回 (1984), 1678.
- 26) 広田和実, 松岡喜久夫: 包装技術, 27 (1989), 1178.
- 27) 志水慶一, 田辺純一, 中村広史, 国繁文男: 第54回塑性加工連合講演会, (1994), 315.
- 28) 今津勝宏, 小林亮, 山田幸司, 毎田知正, 中村琢司: 塑性和加工, 45 (2004), 979.
- 29) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東光郎: 金属表面技術, 33 (1982), 509.
- 30) 朝野秀次郎, 東光郎, 樋口征順, 市川政司: 製鉄研究, 315 (1984), 49.
- 31) 中瀬勝彦, 堀川伸彦, 西山登生: 鉄と鋼, 73 (1987), A135.
- 32) 斉藤隆穂, 江連和哉, 林和彦, 坂田茂雄: 鉄と鋼, 9 (1986), 1335.
- 33) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 樺沢真事, 檜山義高, 小島昌幸: 日本鋼管技報, 122 (1988), 157.
- 34) 宮崎俊三, 吉沢英幸: 金属表面技術, 37 (1986), 21.
- 35) 東洋製罐株式会社: HPより
- 36) 大和製罐株式会社: HPより
- 37) 尾上俊夫, 植村健一郎, 綾田研三, 小川兼広: 鉄と鋼, 73 (1987), A231.
- 38) 松本良明, 中村悦久, 永沼洋一: 製鉄研究, 339 (1990), 57.
- 39) モノづくりの原点—科学の世界, 新日鐵住金, vol.36.
- 40) 井上昭彦, 相場雅次, 花岡博, 岩元芳昭: 新日鐵技報, 391 (2011)

(2015年11月27日受付)