

Title	高機能缶用表面处理鋼板の開発
Author(s)	入江, 敏夫
Citation	年次学術大会講演要旨集, 4: 116-119
Issue Date	1989-10-10
Type	Presentation
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/5239">http://hdl.handle.net/10119/5239</a>
Rights	本著作物は研究・技術計画学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Japan Society for Science Policy and Research Management.
Description	シンポジウム

入江敏夫 川崎製鉄

1. 缶用鋼板の高機能化

我が国における缶詰の生産量は増加の一途を辿っている（図1）が、これはジュース、コーヒー、ビールなどの飲料缶の増加による所が大きく、現在では、缶詰全体の90%以上を飲料缶が占めている。缶にはその胴（筒の部分）の製造法よりはんだ缶、接着缶、溶接缶、およびDI缶に分類され（図2）、素材としては、ぶりき（錫めっき）、TFS（ティンフリースチール＝極薄クロムめっき）などの表面処理鋼板が年間約200万トン、アルミニウムが約30万トン使用されている。

これらの中で、ぶりきのはんだ缶に代ってTFSをナイロン接着剤で製胴する「接着法」が、また、ぶりきを高周波抵抗溶接して製胴する「溶接法」が、その高生産性により急激に増加しつつある。これらの食用缶のTFSやぶりきは、耐食性、塗装性のほかに接着性又は溶接性など高度の機能が求められ、その開発は鋼板メーカーにとってアルミのDI缶に対抗する上からも非常に重要な研究開発課題となっている。

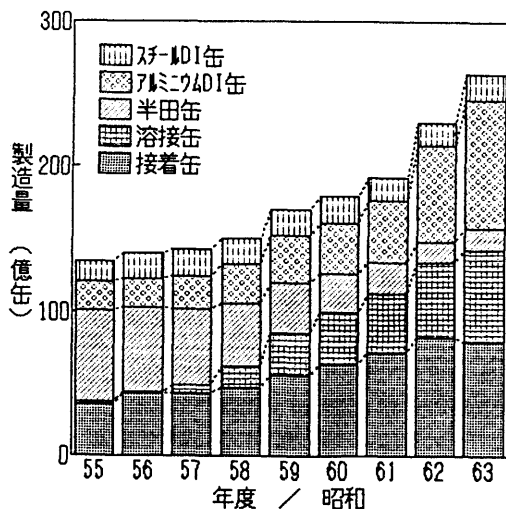


図1. 缶種別製造数の推移（国内）

缶種	はんだ缶	接着缶	溶接缶
缶胴接合部断面			
材料	ぶりき	TFS	ぶりき、薄目付ぶりき

図2. 缶胴接合法と材料

## 2. 逆電解法によるレトルト用 T F S の開発

接着缶はビール缶として初めて実用化され、コーラなどの炭酸飲料にも使用されるようになって急激にその使用量が増大した。しかし、ジュースは 80℃ 以上で殺菌してから充填され（ホットバック）、コーヒーは缶に充填してから 120℃ 以上の高温殺菌処理（レトルト処理）を必要とする。このレトルト処理により、接着部が劣化し長期保存中に破綻する危険性が生じ、T F S の品質改善が必要となった。接着缶がホットバック用に用途拡大され、レトルト処理用 T F S の開発が活発化し始めた昭和 51、2 年頃当時、後発である当社（表 1）はまだホットバック用が開発出来ておらず、レトルト処理用 T F S の研究開発に着手したのは昭和 55 年になってからであった。

T F S は鋼板の上に厚さ約 0.01 $\mu$ m の金属クロム層と約 0.02 $\mu$ m のクロム水和酸化物層を有する。接着性を劣化させるのは、クロム水和酸化物層中に共析する硫酸根であり、これは表面付近に濃化している（図 3）ことが先行他社により明らかにされていた。したがって、T F S 製造の最終工程で 90℃ 以上の熱水でそれらの可溶性成分を除去するとか、硫酸根より悪影響の小さい弗素を用いるなどの工夫がなされ、先行他社ではまもなくレトルト処理用 T F S の開発に成功した。当社でも、独自技術の開発に迫られ次のような点に着目した。

T F S の製造は金属クロム層の形成を目的とする第 1 工程とクロム水和酸化物層の形成を主目的とする第 2 工程より成る。硫酸根等の助剤が必要なのは第 1 工程であり、この時、金属クロム以外に少量ながらクロム水和酸化物も生成し、その皮膜中に多量の硫酸根が共析する。そこで、まず、硫酸根の除去方法としては硫酸根のみを抽出するのではなくクロム水和酸化物表面層を逆電解して除去する方法を検討した。しかし、逆電解を行うとその後で補修が必要であるが、第 1 工程の後で逆電解すれば第 2 工程で自動的に補修される。また、第 2 工程の電解液には硫酸根が要らないので、結局、硫酸根のないクロム水和酸化物層が形成できるのではないかと考えた。逆電解はクロムめっきの最終バスの極性をマイナスからプラスに変えるだけでよい。得られた T F S は優れた耐レトルト処理性を有しており、先行他社に追いつくことができた。生産し易さと言う点では先行技術より優れているものではないかと思われる。〔昭和 61 年市村賞貢献賞受賞〕

表 1. 缶用鋼板メーカーと製造開始年

缶用鋼板 メーカー	製造開始年	
	電気ぶりき	T F S
東洋鋼板	昭和 30 年	昭和 40 年
新日本製鉄	昭和 33 年	昭和 41 年
日本鋼管	昭和 37 年	昭和 56 年
川崎製鉄	昭和 42 年	昭和 49 年

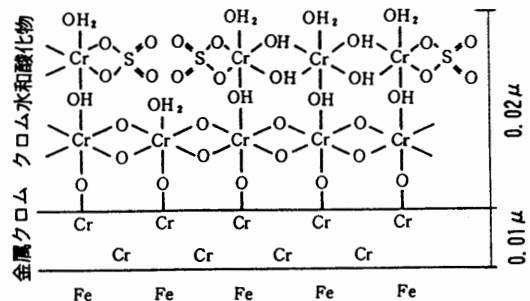


図 3. T F S 皮膜構造の模式図

### 3. 島状Snめっき法による溶接缶用薄目付ぶりきの開発

溶接缶用素材としては、はんだ法に用いるぶりき (Sn付着量  $2.8 \text{ g/m}^2$ ) から  $0.9 \text{ g/m}^2$ 以下とSn付着量を1/3以下に減らした低コストの素材すなわち薄目付ぶりき (LTS) の開発が世界各国で行われていた。

さて、ぶりきの表面にめっきされたSnは光沢を出すために加熱溶融 (リフロー) されるが、この際Snは一部地鉄と合金を作る。次に缶メーカーに納入されると表面に印刷、焼付が行われるが、ここでも合金化が進む。表面のSnが全部合金化すると耐食性の優れた緻密な合金層が生成し、耐食性の低下をカバーするのに役立つが、逆に高速で溶接するには  $0.1 \text{ g/m}^2$ 以上の合金でない金属Snが必要であり、 $0.9 \text{ g/m}^2$ 以下のSnめっきでは金属Snが残らないことが分ってきた。この問題に対して、Ni拡散層を有する表面にSnめっきを行いリフローすると、金属Snが残っても緻密なFe-Ni-Sn合金層が得られること、さらに塗装焼付け後に金属Snを残すための画期的な方法を見出した。それはリフロー処理に用いるフラックス剤を調整して、リフロー後の金属Sn層を通常のぶりきのように平滑な状態ではなく、「島状」に分散させることである (図4)。これは、島の部分は金属Snの厚みが大きく、塗装焼付時の合金化反応は島の下部で終わり、島の上部までは至らず金属Snが残ることを利用したものである。こうして高速溶接性は得られたが、塗装後の耐食性がまだ不十分であった。TFSの優れた塗装後耐食性からヒントを得て、Snめっき後のクロム水和酸化物処理工程において金属クロムを共析させることによりこの問題も解決し、溶接缶用薄目付ぶりき、「リバーウェルト」の開発が完成した。この島状金属Snの有効性は他の缶用鋼板メーカーにも追認され、溶接缶用薄目付ぶりきは島状金属Snタイプが主流となっている。〔昭和61年大河内賞受賞〕

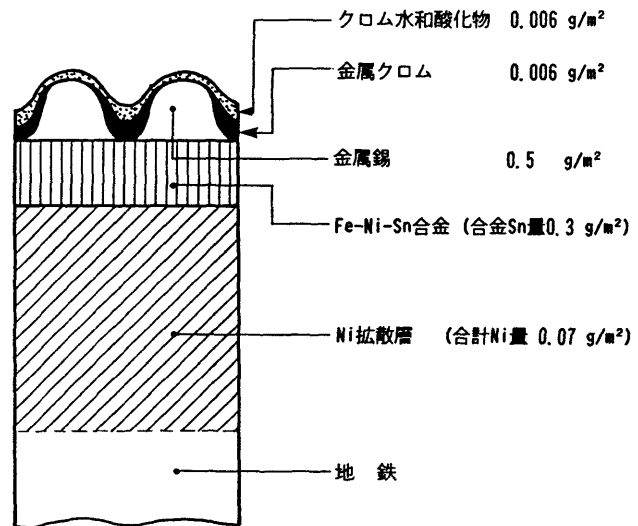


図4. リバーウェルトの皮膜構造

### 4. 溶接缶用TFSの開発 —究極の低コスト溶接缶用鋼板—

リバーウェルトより安価な溶接缶用鋼板が出来ないだろうか、と言うのが次の課題である。LTSより安価な素材、それはTFSであり、TFSに溶接性を付与できないか、ということである。一方、TFSを溶接できる溶接機の開発は世界シェアの大半を占める溶接機メーカーであるスイスのスードロニク社の課

題でもあり、ス社と当社とは共同開発契約を結び溶接機と鋼板の両面からこの課題に取り組んだ。T F Sはその表面に電気不良導体であるクロム水和酸化物を有するために溶接電極との接触抵抗が高く、うまく溶接できない。リバーウェルトの場合には、柔らかく低融点の金属Snが存在するために電極の加圧力によって容易に高抵抗の水和クロム皮膜が破壊されて通電できるために優れた溶接性が得られる。それではT F Sの場合にも電極で加圧された時に高抵抗皮膜が破壊するような工夫をすればよいではないか。そのためには下層にある硬度の大きい金属クロムに粒状突起を形成させてはどうだろうか。こうして考案したのが粒状クロムT F S（写真1）である。一方、溶接機においては加圧力の増大等の改善がなされ、このT F Sの溶接が出来るようになった。しかし、この開発はまだ完成したわけではない。というのは、缶メーカーでは既存の溶接機でも溶接できるT F Sが欲しいという要望があり、また、色調の改善も必要だからである。

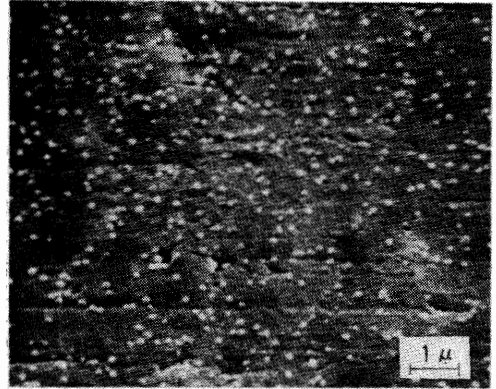
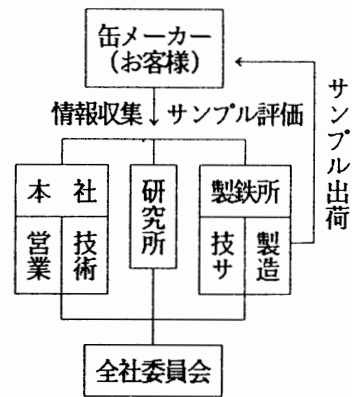


写真1. 粒状クロムT F SのSEM写真

### 5. 技術開発と体制

図5にのユーザーからの情報収集に始まり、製品開発に至るまでの当社の体制を示した。これは、技術サービスが製鉄所に所属していることを除けば極く一般的な体制であり、特に戦略的と言えるものではない。技術開発において、情報収集によるニーズの把握や戦略立案が大事なことは言うまでもないが、それに基づいて研究陣が何を生み出すか、さらには、それらを如何に工業化するかが何より肝要であろう。これまでに説明した例でいえば、レトルト用T F Sの開発における「逆電解」による硫酸根の除去、溶接缶用L T Sにおける「島状錫」による非合金Snの確保、さらに、溶接缶用T F Sにおける「粒状Cr」の発想や発見が開発のキーとなったのは明らかである。基礎的な技術力に加えて固定概念や常識に捕らわれない自由な発想を研究者や工場技術者に期待したい。



(製品戦略・開発テーマ)

図5. 研究開発と組織