

## 缶用表面処理鋼板の現状と今後の動向

乾 恒 夫\*

## The Present and Future Trends in the Surface Treated Steel Sheet for Can Stock

Tsuneo INUI

## 1. はじめに

国際化が進み、輸入缶詰、輸入空缶の増加が話題になっている今日、スチール缶用材料は国際的には海外の金属缶用材料との競合、また国内ではアルミニウムなど他の容器材料との競合が一段と激しくなっている。このような状況のもとで、スチール缶用材料供給メーカーはスチール缶のコストおよび特性などでの優位性を確保するため、既存のぶりきおよびティン・フリー・スチール(TFS)の生産技術の向上および特性改良のみならず、種々の新しい缶用表面処理鋼板の研究開発に精力的に取り組む、すでに実用化されているものも多い。

しかしながら、ここ数年における缶用表面処理鋼板の開発動向はスチール缶用材料供給メーカーとして反省すべき点が多いように思われる。1986年に発行された本誌「表面処理特集号」の巻頭言で、東京大学名誉教授久松先生は「表面処理鋼板の次に何が来るであろうか思い患うことはやめよう。当面、今のものより更に合理的な表面処理鋼板を生み出すことを考えようではないか」と呼びかけておられる。缶用表面処理鋼板としてあるべき姿を考えるにはこの合理性を基本とすべきであろう。スチール缶用表面処理鋼板が真の競争力を維持するために、今一度この観点に戻って見直す時期にきていると思われる。ここでは最近研究開発されている缶用表面処理鋼板を紹介するとともに、飲料容器を中心とした容器用材料の推測される今後の動向から、将来の缶用表面処理鋼板の姿について、筆者の独断と偏見の一端を述べ、関係者の御批判を仰ぎたい。

## 2. 最近の金属缶の動向

「飲料容器市場の10年展望」という調査報告<sup>1)</sup>が矢野経済研究所より発行された。この調査報告の一部を紹介すると、表1にまとめられる。すなわち、PET ボト

ルは今後廃棄物の問題が表面化し、従来のようなハイペースの伸びは期待されないが、大容量の容器分野では圧倒的な強さがあり、まだまだ伸びていくと予測されている。紙容器は牛乳以外のコーヒー飲料や清酒などでも徐々に増加することが期待されるが、小型容器中心の用途開発のため原紙消費量ベースの伸びは期待されない。

紙コップはファーストフード、自動販売機向けを中心に安定成長が期待されている。また、ガラス瓶は小型ドリンク用の伸びは期待されるが、全般的に低位安定成長が続くと予測されている。アルミ缶はビールの缶化率の上昇と消費量の拡大、さらに果実飲料、スポーツドリンクなどへの適用も見込まれ、伸びが期待される。一方、スチール缶はコーヒー飲料、ウーロン茶などを中心に安定成長が期待され、さらに、炭酸飲料でも1988年から1989年にかけてアルミ缶からスチール缶への転換がかなり進み、1989年は対前年比8.3%増に達したと報告

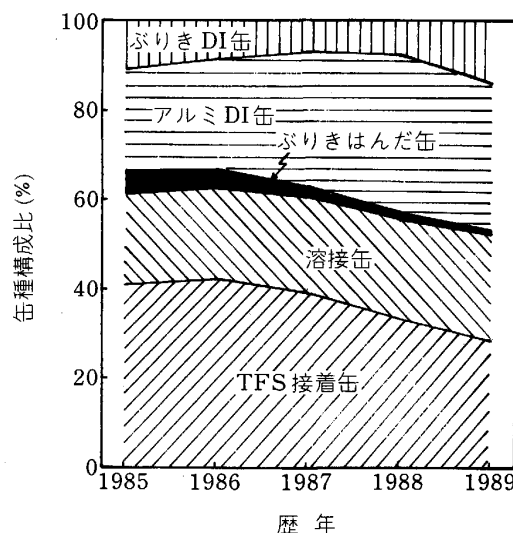


図1 飲料缶の缶種構成の推移

平成2年4月2日受付 (Received Apr. 2, 1990) (依頼解説)

\* 東洋鋼板(株)技術研究所副所長 工博 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

Key words: beverage can; welded can; cemented can; drawn and ironed can (DI can); easy openable can (EOE); steel foil; tinplate; TFS; LTS.

表 1 各種飲料容器の需要予測 (1989年~2000年)

		1987年	1988年	1989年(予)	1995年(予)	2000年(予)
PET ボトル	個 数	82 800万	100 200万	113 000万	146 600万	170 300万
	88 年 比	—	—	+12.8%	+46.3%	+70.0%
	金 額	524億円	635億円	715億円	928億円	1 073億円
紙 容 器	t 数	171 000 t	179 600 t	186 700 t	225 200 t	261 000 t
	88 年 比	—	—	+4.0%	+25.4%	+45.3%
	金 額	940億円	990億円	1 030億円	1 240億円	1 435億円
紙 コ ッ プ	個 数	492 000万	507 400万	540 000万	680 000万	780 000万
	88 年 比	—	—	+6.4%	+34.0%	+53.7%
	金 額	223億円	230億円	245億円	305億円	355億円
ガ ラ ス 瓶	本 数	296 700万	309 500万	321 900万	355 300万	381 000万
	88 年 比	—	—	+4.0%	+14.8%	+23.1%
	金 額	974億円	989億円	1 020億円	1 125億円	1 200億円
ア ル ミ 缶	缶 数	52億	66億	77億	120億	152億
	88 年 比	—	—	+16.7%	+81.8%	+130.3%
	金 額	1 760億円	2 230億円	2 598億円	4 050億円	5 100億円
ス チ ール 缶	缶 数	166億	180億	195億	250億	295億
	88 年 比	—	—	+8.3%	+38.9%	+63.8%
	金 額	5 315億円	5 760億円	6 240億円	8 000億円	9 400億円
全 金 額		9 736億円	10 834億円	11 848億円	15 648億円	18 563億円

- 注 1. PET ボトルは清涼飲料水とアルコール類のみ  
 2. 紙容器の数量はメーカーの原紙消費量  
 3. 紙コップは飲料用のみ  
 4. ガラス瓶は牛乳1.8l, 清酒, ビール, 洋雑酒, 飲料水向けのトータル

されている。

このように飲料容器市場はますます拡大を続ける傾向がみられ、その中でも金属缶が主体であり、スチール缶とアルミ缶の競合は一段と激しくなるであろう。

金属缶はその構成から、缶胴、缶蓋、缶底の三つの部分からなる3ピース缶と缶胴と缶底が一体となった缶体と缶蓋の二つの部分からなる2ピース缶に大別される。

さらに、3ピース缶は缶胴の接合方法によりはんだ缶、接着缶および溶接缶に分けられる。また、2ピース缶は缶体の成形方法により絞り缶、絞り再絞り缶(Drawn and Redrawn Can, DRD 缶)、絞りしごき缶(Drawn and Ironed Can, DI 缶)および衝撃押し出し缶にわけられる。

さらに、数年前にアメリカにおいて、絞り加工後、引き伸ばし加工した缶(Drawn Thin Redrawn Can, DTR 缶)が開発され、一部で実用化されていると聞いている。

図1に最近の飲料缶の缶種構成の推移を示したが、3ピース缶から2ピース缶への移行がみられ、3ピース缶の中では、TFS接着缶が主体であるが、溶接缶が徐々に増加し、はんだ缶は著しく減少していることがわかる。また、2ピース缶の中では1989年におけるスチールDI缶の増加が顕著であり、アルミDI缶の増加も続いていることがわかる。図2に1985年と1989年における代表的な飲料缶の缶種別生産量を対比して示した。ビール、

酒におけるアルミDI缶の増加、コーヒー飲料など(紅茶、ウーロン茶、スポーツ飲料などの無炭酸飲料を含む)における接着缶、溶接缶の増加およびこの分野への2ピース缶の進出が目につく。果汁飲料にもわずかであるが2ピース缶が使用されている。この2ピース缶は缶体強度の点で負圧缶には使用できないので、窒素充填により陽圧缶として使用されていることを示す。加熱充填あるいは充填後高温殺菌を要する果汁飲料などの天然物を含む嗜好飲料を窒素充填することにより2ピース缶に充填することが一部の飲料メーカーで実施されているが、この種の陽圧缶には現状の打検テストにかわる缶の判別技術を確立する必要がある。

### 3. 3ピース缶用表面処理後鋼板の開発

すでに述べたように、接着缶、溶接缶を主体とした3ピース缶は内容物を加熱殺菌あるいは充填後、高温殺菌を必要とするコーヒー飲料など負圧缶に使用されている。

この用途は引き続き増加することが期待され、スチール缶用材料供給メーカーで種々の3ピース缶用表面処理鋼板の研究開発が進められている。なお、はんだ缶は減少の一途であり、これに関する研究開発はほとんど行われていない。

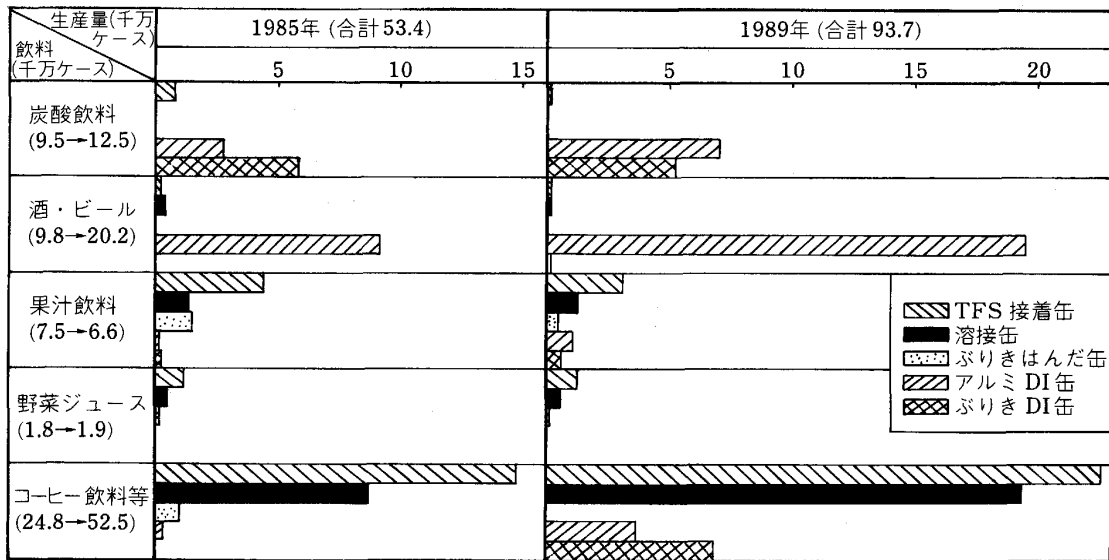


図 2 飲料缶の缶種別生産量

3.1 接着缶用表面処理鋼板

TFS 接着缶は当初炭酸飲料などコールドパックされる用途に使用されていた。約 10 年前、TFS の表面皮膜と使用する塗料の改良により、果汁飲料、コーヒー飲料など加熱充填あるいは充填後、高温殺菌が施される内容物用にも使用されるようになった。TFS の表面皮膜の改質の要点はすでに繰り返し報告されている<sup>2)~5)</sup>が、その要点は以下のとおりである。

- (1) 金属クロム層の均一被覆性および金属クロム量の適性化
- (2) クロム水和酸化物層の均一被覆性および皮膜量の適正化
- (3) クロム水和酸化物層に共析する硫酸根の減少
- (4) バランスのとれた水合度（オキシ化度，オール化度）を有するクロム水和酸化物の生成

これらの要因を満足させるため製造方法についても種々され、今日では TFS は接着缶用表面処理鋼板として完成の域に達している。最近でも、TFS 製造工程の途中でクロム酸溶液中で陽極処理を施す方法<sup>6)~8)</sup>などが報告されているが、基本的な改良につながるものではない。

この TFS において、今後に残された問題は、缶コストの削減の見地から検討されるべきであり、使用する鋼板の厚さを薄くしていくことは当然考えられる。それに伴う問題として、素地鋼板の高速連続生産性、素地鋼板の形状、TFS の塗装印刷上の問題、缶体の強度、缶体の搬送上の問題など多くの問題があり、これらを一つ一つ解決していく必要がある。

3.2 溶接缶用表面処理鋼板

缶胴を溶接する方法として、連続的に供給される新しい銅ワイヤー中間電極を介させた一對の銅製円盤電極

間に溶接部をオーバーラップさせた缶胴を移動させながら溶接するスードロニック法が普及している。しかし、この方法で TFS 缶胴を高速で溶接することは難しい。その原因は TFS の表層に存在するクロム水和酸化物皮膜の電気抵抗が大であり、溶接時の通電性を低下させるだけでなく、溶接界面で局部発熱を起しやすく、素地鋼の溶融飛散（スプラッシュ、散りとも呼ばれる）およびブローホールなど溶接欠陥を発生させるためである。これに対し、ぶりきは高速溶接性に優れているが、TFS に比較し高価な材料である。そのためここ数年、ぶりきより安価で、かつ高速溶接可能な缶用表面処理鋼板の研究開発が缶用材料供給メーカーで活発に行われた。ぶりき、TFS に代わる溶接缶用表面処理鋼板として、現在でも、毎年数 10 件の特許が公開されているが、これらを大別し、以下に示す。

(1) ニッケルめっき鋼板

0.6 g/m<sup>2</sup> 程度のニッケルめっきを施し、電解クロム酸処理によってクロム量 10 mg/m<sup>2</sup> 程度の皮膜を形成させた鋼板<sup>9)10)</sup>であり、1982 年頃よりコーヒー飲料缶などに実用化され、現在でも使用されているが、スプラッシュ、溶接強度を同時に満足する溶接可能な電流範囲は後述の LTS より狭い。ニッケルめっき鋼板はめっきされたニッケルが酸溶液中において素地鋼板より貴な金属であるため、缶内における鉄溶出の点では不利であるが、電解クロム酸処理の強化、適正溶接条件の選択、缶内外溶接部の塗装による十分な被覆など数々の注意深い検討の結果、溶接缶用表面処理鋼板として実用化されたものである。

(2) 極薄すずめっき鋼板 (Lightly Tin Coated Steel Sheet, LTS)

開発当初の LTS は、従来のぶりきのすずめっき量

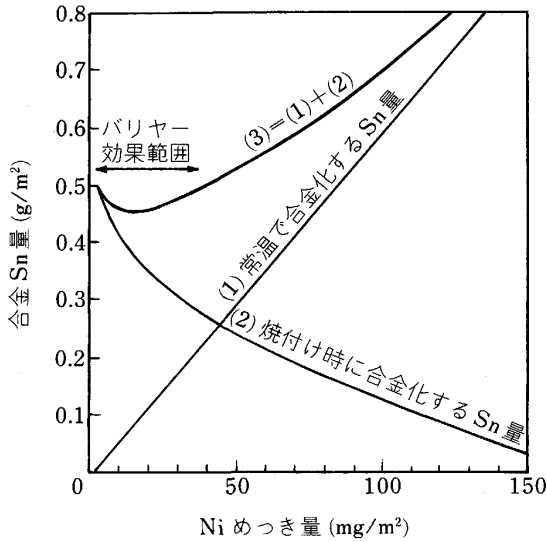


図3 LTSにおけるNiめっき量と合金Sn量の関係

を $0.3\sim 0.8\text{ g/m}^2$ 程度まで低下させただけであったが<sup>11)~13)</sup>, 溶接前に施される塗装印刷後の加熱によってめっきされたはずが素地鋼板と合金化し, 残存している金属はず量が $0.1\text{ g/m}^2$ 以下に減少することがあり, 溶接性は低下する. 一例であるが, 図3に示すように, はずめっき前に適量のニッケルめっきを施すと, このはずの合金化が抑制される<sup>14)</sup>.

加熱時のはずの合金化を抑制し, 溶接性を向上させるため, 最近でも多くの特許が公開されている. 例えば, はずめっき前にFe-P, Fe-Mo<sup>15)16)</sup>などの鉄系合金めっきNi-Sn<sup>17)</sup>, Ni-Fe<sup>18)</sup>などのニッケル系合金めっき, Cr-P, Cr-Mo<sup>19)</sup>などのクロム系合金めっきなど単層あるいは二層めっきを施すなどの方法に関する特許が公開されている. しかしながら, 現在では, 約 $20\sim 50\text{ mg/m}^2$ のニッケル前めっきあるいはニッケル前めっき後, 連続焼鈍ラインで鋼板表面にニッケルを拡散させ, その後, はずめっき量 $0.8\text{ g/m}^2$ 程度のはずめっきを施し, 加熱溶融処理後, 電解クロム酸処理したLTSが広く溶接缶用表面処理鋼板として使用されている. これはこのLTSが溶接性のみならず, 塗料密着性, 耐塗膜下腐食性(Underfilm Corrosion Resistance, UFC), 耐糸錆性に優れているためである. その原因はこのLTSの製造工程で, はずめっき後の加熱溶融処理によりニッケルを含む緻密なはず-鉄合金層を形成させるとともに, 塗装印刷後に加熱した時, めっきされたはずの合金化を抑制し, 必要な金属はず量を確保したことによると考えられる.

ニッケルなどの前めっきを施さずに, はずめっき条件あるいは特殊な組成のはずめっき浴を用い, 鋼板上に鋼板表面露出部が多く, かつ散在したはずめっきを施し, その後硫酸などの助剤を含むクロム酸浴中で高電流密度

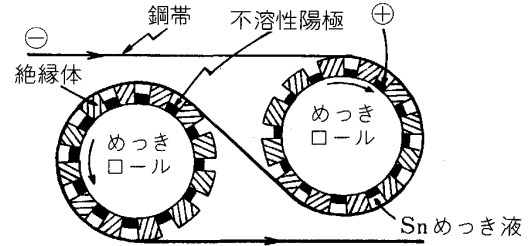


図4 ストライプSnめっきロール

で陰極電解処理を施し, 鋼板表面露出部および電着したはず上にTFS皮膜を形成させたLTSはニッケル前めっきしたLTSより塗料密着性も優れているという報告<sup>20)~22)</sup>もあり, かつニッケルめっき工程も省略され, より合理的なLTSと思われる. しかし, 実用化するには塗装後の耐食性など実証試験で十分に確認することが必要であろう.

#### (3) ストライプはずめっきを施したTFS<sup>23)</sup>

TFSが溶接が難しいので, 缶胴溶接部に相当する部分にのみはずめっきを施した材料である. 図4に示すようなストライプ間隔に対応した開口部にはず電極を具備した特殊なめっきロール<sup>24)</sup>が必要であり, さらにめっき設備に関する特許も数多く公開されている<sup>25)26)</sup>. しかし実用化に至っていない.

#### (4) クロム-はず二層めっき鋼板

接着缶用に使われるTFSと同程度の量の金属クロム層上に $0.1\sim 0.3\text{ g/m}^2$ のはずめっきを低濃度はずめっき浴を用いて施し, さらに電解クロム酸処理を施した材料であり<sup>27)~29)</sup>, 現在, 少量であるが実用化されている.

このクロム-はず二層めっき鋼板は, 図5に示すように, LTSに比較し, 溶接電流が低電流側に移行し, かつ溶接可能電流範囲もLTSの場合と同程度である. また, 耐塗膜下腐食性, 塗装後の耐食性もLTSと同程度であり, かつ緻密な金属クロム層上に微量の金属はずが存在するため, 図6に示すように, 高温で加熱した場合にも上層の金属はずが合金化せずに金属クロム層上に残存する<sup>30)</sup>ので, 今後, 高温, 短時間焼付けなど塗装工程の効率化が期待される材料である. 金属クロム層上にニッケル, ニッケル-亜鉛合金めっきあるいはニッケル-はず合金めっきを施した後, 電解クロム酸処理を施した溶接缶用表面処理鋼板に関する特許<sup>27)31)32)</sup>も公開されているが, これらの二層めっき鋼板の溶接性はクロム-はず二層めっき鋼板より劣るので, 実用に供されていない.

#### (5) TFS(金属クロム, クロム水和酸化物の二層被覆)

TFS製造工程でクロム酸溶液中で断続陰極電解, 高電流密度処理, 電解途中に陽極電解を加えるなどの方法により, 析出する金属クロムを特定面でなく, 全面に粒状析出させた材料<sup>33)~35)</sup>が従来のTFSに比べ, 溶接時

溶接缶用 表面処理鋼板	皮膜量 (mg/m <sup>2</sup> )				溶接電流 (KA)		
	Ni	Sn	Cr <sup>0</sup>	Cr <sup>OX</sup>	3 500	4 000	4 500
ぶりき	0	2 800	0	5	[溶接可能電流範囲]		
Ni 前めっき LTS	30	800	8	7	[溶接可能電流範囲]		
Cr-Sn 二層めっき鋼板	0	150	100	10	[溶接可能電流範囲]		
TFS	0	0	100	15	[溶接可能電流範囲]		

(備考) 1. Cr<sup>0</sup> は金属 Cr, Cr<sup>OX</sup> はCr 水和酸化物中の Cr を示す  
 2. ———— ..... Cr, スプラッシュのでない電流範囲  
 ■ ..... 溶接可能電流範囲 (Available Current Range, ACR)  
 ———— ..... 溶接強度のよい電流範囲

図 5 溶接缶用表面処理鋼板の溶接可能電流範囲

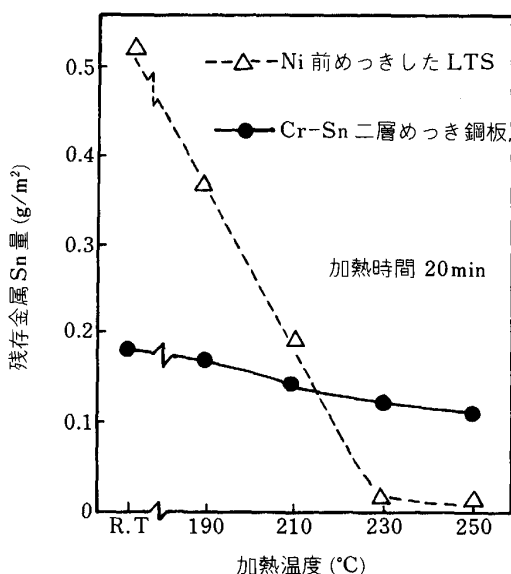


図 6 残存金属 Sn 量におよぼす加熱時間の影響

の加圧により表層のクロム水和酸化物層が破壊されやすく、溶接しやすくなるといわれ、実用化が検討されている。

このように開発された種々の溶接缶用表面処理鋼板は、すでに実用化されているものもあるが、安価で、かつ高速溶接性、さらに缶用材料に要求される他の特性に優れた材料という観点からみると、コスト、品質、生産性など必ずしもまだ十分な材料といいがたい。クロム-スズ二層めっき鋼板は確かに溶接性など前記の LTS に優るとも劣らない特性をもつ材料であるが、製造工程で金属クロムの析出とともに生成するクロム水和酸化物がスズの均一電着を妨害し、かつスズの接着性を悪くする危険性があり、スズめっき前あるいはスズめっき時に除去する必要がある。そのため、工程が複雑になったり、あるいはスズめっき浴の安定性などの問題を解決し、安

定した高速連続生産技術を確立することが必要である。さらに、ストライプ状にスズめっきを施した TFS は限定された缶サイズの用途に適した材料であるが、外観上、他の用途への転用はむずかしく、また特殊な製造設備を必要とし、結果的に安価な材料とはいえないように思われる。

金属クロムを粒状に析出させた TFS は通常の TFS に比較し、溶接性は改良されるであろうが、平均金属クロム量が通常の TFS の金属クロム量と同じでも、粒状部の金属クロム量はその 1.5~2 倍あり、その反面、粒状析出のない部分の金属クロム量はかなり少ない。粒状に析出した金属クロム上のクロム水和酸化物層が接触電気抵抗測定時の加圧により破壊されるため、接触電気抵抗は低い。金属クロムは後述する鍛接性がよいとはいえ、その量の増加とともに鍛接性は低下する傾向があり、この粒状金属クロムのある TFS は溶接性に必要な接触電気抵抗が低いことおよび鍛接性が優れていることの両者を同時に満足していないように思われる。また、粒状金属クロムの析出していない部分は金属クロム量も少なく、鋼板表面の露出部も多いと考えられるため、溶接前の塗装印刷時の加熱で鋼板表面が酸化し、溶接性が低下すること、および塗装加工後の耐食性にも懸念があるように思われる。

これらの溶接缶用表面処理鋼板は優れた溶接性を得るため種々の技術的な検討がなされ開発されたが、製造方法が複雑化しており、高速連続生産性など今後解決すべき問題が多い。今後、溶接缶用表面処理鋼板として広く普及させるには問題があるように思われる。

欧米においては、このような特殊な溶接缶用表面処理鋼板は使用されず、ぶりきのスズめっき量を 1.12 g/m<sup>2</sup> 程度まで低下させた薄めっきぶりきが使用されているのが現状であり、欧米と日本における溶接缶の用途および缶メーカーから要求される特性が異なるかもしれない

が、この状況はおおいに参考とすべきであろう。

缶胴の溶接はスプラッシュの発生しない条件で行われるので、溶接缶用表面処理鋼板の溶接性の評価には、その材料の接触電気抵抗の大小だけでなく、鍛接性の良否も参考にする必要がある。溶接の難しい材料、すなわち接触電気抵抗が大きい材料ほど、溶接部に形成されるナゲットの中心部とナゲット間の温度変化 ( $\Delta T$ ) が大になる<sup>36)</sup>。例えば、ニッケルめっき鋼板のように鍛接性が優れ、一定の鍛接強度を得るために必要な温度 ( $T_{min}$ ) は低い、 $\Delta T$  が大であり、溶接が難しい材料でも、図 7 に示すように、溶接部のオーバーラップ量を小さくし、かつ加圧力を大にすると、材料の接触電気抵抗が低下するので、溶接性は向上すると考えられる。

TFS は缶用表面処理鋼板として多くの実績のある材料であり、TFS 自体の製造方法、表面皮膜などにさらに改良が加えられるとともに、TFS 溶接缶製造技術についても缶胴溶接部と接する面を粗面化させた銅ワイヤー電極を使用する方法<sup>37)</sup>、缶胴溶接部と接触する面にすずめっきをした銅ワイヤー電極を使用する方法<sup>38)</sup>、変形させた銅ワイヤー電極を使用する方法<sup>39)</sup>、缶胴溶接

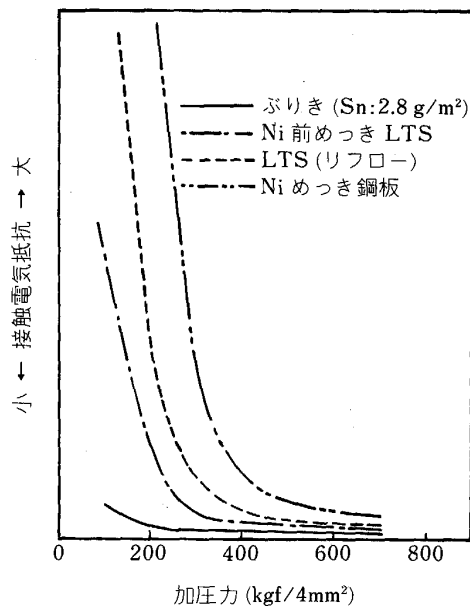


図 7 加圧力と接触電気抵抗の関係

部の内面側に加えられる加圧力を外面側より小さくした状態で溶接し、缶内面溶接部に発生するスプラッシュを減少させる方法<sup>40)</sup> など技術的にも種々の方法が検討されているので、TFS 溶接缶が飲料缶に実用化される日も近いであろう。また、すでに開発された溶接缶用表面処理鋼板については、より単純な製造プロセスで高速生産することにより、コスト削減をはかることが今後の研究開発の方向であろう。

さらに、溶接缶用表面処理鋼板においても、TFS 接着缶の場合と同様に鋼板厚の減少による缶コストの削減も当然必要なことであり、それに伴い解決しなければならない問題もあるが、板厚の溶接性に及ぼす影響を明確にし、鋼板中の炭素量を減少させるなど材質面より対処することも必要であろう<sup>41)</sup>。

なお、缶胴をレーザーを用いて溶接する方法も数年前に検討され<sup>42)</sup>、製缶用のレーザー溶接機もすでに実用機が完成しているということも聞いている。このレーザー溶接法を用いれば、複雑な皮膜構成をもつ溶接缶用表面処理鋼板に代わり、缶用材料として実績のある TFS の使用も可能であり、かつ缶胴の両端をつき合わせ溶接も可能であるので、材料消費面からはスードロニック溶接法より有利である。しかしながら、最近、製缶用のレーザー溶接に関する情報も少なく、以前ほど騒がれていないようである。

#### 4. 2 ピース缶用表面処理鋼板

2 ピース缶の主体である DI 缶はビール、炭酸飲料など陽圧缶に大量に使用されているが、アルミとの競合の激しい分野である。スチール DI 缶の優位性を確保するため、スチール缶用鋼板供給メーカーにおいては研究開発が活発に行われ、炭酸飲料缶の一部はアルミ DI 缶からスチール DI 缶に変わってきている。また、食缶の一部には DRD 缶が、アメリカでは DTR 缶がスープ類などの食缶に使用されているようである。

##### 4.1 DI 缶用表面処理鋼板

スチール DI 缶用にはぶりきが使用されている。一例であるが、現在、国内で製造されたぶりき DI 缶の仕様と欧米で製造されたぶりき DI 缶の仕様を対比して、表 2 に示す。国内で製造されたぶりき DI 缶に使用される

表 2 350 ml スチール DI 缶の調査結果の一例

項目	サンプル	日本製 A	日本製 B	西ドイツ製 C	西ドイツ製 D	フランス製 E	アメリカ製 F
缶底板厚 (mm)		0.282	0.294	0.283	0.289	0.290	0.232
缶底すず量 ( $g/m^2$ )	内面	2.73	2.56	0.45	2.14	0.89	1.07
	外面	2.92	5.54	1.77	2.23	2.76	0.98
缶底硬度 (HR30T)		55.7	54.5	55.5	52.3	57.3	55.8
缶内面塗膜量 ( $mg/m^2$ )		144	170	89	130	155	135

鋼板の板厚は 0.29 mm であり、従来の板厚よりかなり薄くなってきているが、すずめっき量は多く、さらに DI 缶の内面に施される塗膜の厚さも厚いようである。飲料メーカーから要求される品質特性も欧米と日本では異なるであろうが、参考とすべきであろう。鋼板の板厚の低減、すずめっき量の低減は缶コストの低減の見地より重要であり、今後ますます進めていかなければならない。缶の耐圧強度の点から、当然、高硬質薄鋼板が指向されるが、それに伴い DI 缶の形成性、フランジ加工性、缶体の耐圧強度など解決しなければならない多くの問題が発生する。この 2 ピース缶用高硬質薄鋼板を得るため、用いられる鋼板の鋼成分、鋼の結晶粒径、鋼板の表面粗さ、さらに連続鋳造鋼片の加熱温度、熱間圧延仕上げ温度、巻取温度、冷間圧延条件、焼鈍条件などある範囲に限定した数多くの特許が公開されている<sup>43)~50)</sup>。近い将来には鋼板板厚も 0.24 mm さらに高硬質の薄鋼板へ移行するであろう。また、すずめっき量も低減されていくであろうが、耐食性だけでなく、DI 缶の成形加工性も考慮すべきであり、ぶりき表面に潤滑性の優れたりん酸塩処理皮膜を形成させる方法<sup>51)</sup> 不連続粒子状すずめっき層を形成させる方法<sup>52)</sup>などが報告されている。さらに DI 缶成形加工後、積極的に表面処理を施す方法も検討されているようであり、いずれすずめっき量が少なくても耐食性を改良する方法も開発され、内面に施される塗膜も薄くても十分な耐食性を持つ DI 缶が得られ、缶コストのよりいっそうの低減が推進されるであろう。

最近、有機樹脂被覆を施した DI 缶用表面処理鋼板および DI 缶の製造方法に関する特許が公開されている。その一例を紹介すると、

(1) DI 缶の外表面となる鋼板面には展延性の優れたすず、ニッケルなどきめめっき施し、DI 缶の内表面となる鋼板面には電解クロム酸処理を施し、金属クロムとクロム水和酸化物の二層皮膜を形成させ、その上にポリエステル樹脂フィルムを積層させた鋼板<sup>53)</sup>

(2) 少なくとも DI 缶の内表面となる面に配向性ポリエステル樹脂フィルムで被覆した TFS、ぶりきなどを DI 缶へ加工し分子配向を付与する方法<sup>54)</sup>

(3) TFS などの両面にレゾール型フェノール樹脂を含む塩化ビニル樹脂系オルガノゾル塗料を塗布した鋼板あるいはフッ素原子置換オレフィンを有する変性炭化水素ワックスを添加した熱硬化性塗料、あるいは塩化ビニル樹脂系オルガノゾル塗料を塗装した鋼板<sup>55)56)</sup>

(4) 少なくとも DI 缶の内表面となる面に変性ポリエステル、変性ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂接着層を介してアルミ箔などの耐食性金属層で被覆、DI 缶へ加工後熱硬化性樹脂塗料を塗布した容器<sup>57)</sup>

などの有機樹脂をプレコートした DI 缶用表面処理鋼板が提案されている。これらの方法も缶コストの低減の

ための一方法であるが、DI 缶へ加工した時、有機樹脂層に入るクラック、有機樹脂層と表面処理鋼板との密着性、有機樹脂層の内容物に対するバリアー性、DI 缶へ加工時の缶の抜け性など技術的に検討すべき多くのことがある。

特に、有機樹脂をプレコートしたこれらの材料を DI 缶用を使用する場合、缶コストの面からも DI 缶へ加工後、缶内面には塗料をさらに塗布しないことを前提とすることが不可欠と考えられ、このような有機樹脂プレコート材を DI 缶用に展開するにはかなり長期間の研究開発が必要であろう。

#### 4.2 DRD 缶および DTR 缶用表面処理鋼板

TFS の両面にエポキシ-フェノール系塗料などプレコートした材料が DRD 缶に加工され、ツナ缶用に使われている。その量は 1988 年で全食缶の約 0.5% であり、あまり普及していない。この DRD 缶用に使われる TFS には優れた塗料の加工密着性が要求されるため、接着缶用に使われる TFS のように表面皮膜に注意が払われている。また使用される鋼板には高硬質で異方性の少ない材料が選択されている。異方性の小さい硬質の缶用薄鋼板の製造方法として、鋼成分、連続鋳造鋼片の加熱炉よりの抽出温度、熱間圧延仕上げ温度、巻取り温度、冷間圧延条件などをある範囲に限定した特許も公開<sup>58)</sup>されている。また、最近アメリカで DTR 缶が食缶に使われているようである。この DTR 缶は板厚 0.18 mm の DR-9 の TFS にコイル塗装を施し、絞り加工後、ストレッチ加工により絞り缶の側壁を当初の板厚より約 15% 程度薄くした背高缶であり、さらに側壁には多段のビード加工を施し、缶の耐圧強度を増加させている。直径 68 mm、缶高さ、100 mm の缶を 900 缶/min の速度で製缶可能と報告<sup>59)</sup>されている。この DTR 缶用に用いられる TFS も DRD 缶用の TFS と同等以上の塗料の加工密着性および使用される鋼板の均一加工性が要求される。また、この DTR 缶には使用される鋼板の板厚は DI 缶用鋼板より薄く、ぶりきに代わり安価な TFS の使用が可能であり、かつプレコート材が使用される。さらに設備費、設備の維持費も安く、設備運転人員の削減も可能であるといわれているなど DI 缶に比較し、多くの長所をもっており、今後の展開が注目される製缶技術である。

#### 5. 缶蓋、缶底用表面処理鋼板

缶詰の 90% 以上を占める飲料缶には缶蓋にスコアー(切込み)を刻印し、そのスコアーに取手(タブ)を取り付けたイージーオープン蓋(Easy Open End, EOE)が巻き締められている。高濃度の塩化物イオンを含むトマトジュースなどの野菜ジュース缶の缶蓋にはぶりきが使われているが、ほとんどの飲料缶の蓋にはアルミが用いられている。これはアルミ EOE がスチール EOE に

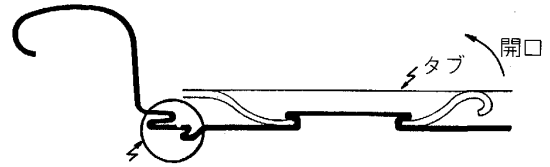
比較して開口性、特に初期開口力が小さく、開けやすいためである。

しかしながら、アルミ蓋はぶりきなどのスチール蓋に比べ高価であるので、缶コストの低減の観点から、EOE 用鋼板の開発研究が行われてきた。現在でも使用する鋼板の鋼成分、熱間圧延条件、冷間圧延条件、調質圧延条件、焼鈍条件などの点から研究開発<sup>60)~64)</sup>が継続され、アルミ EOE と同程度の開口性を示すスチール EOE は得られているが、アルミ EOE にとってかわる動きはみられない。その原因はスコア一部が錆びやすく、その部分を塗装する必要がある、あるいはスコア刻印に使用される工具の磨耗が大であるともいわれており、結果的に缶コストの低減に至っていないためであろう。また、開口する時に手を切りやすいことも一因と考えられる。スチール EOE 用表面処理鋼板の開発を今後継続するには開口性だけでなく、これらのことを考慮し、総合的に検討する必要がある。

プッシュ・イン方式のスチール EOE<sup>65)</sup>がヨーロッパで検討され、試験的に使用されているようであるが、従来の EOE と異なり、開口時にタブが缶蓋から離れず、環境汚染の点では有利である。この方式の EOE は日本においても飲料缶に一時実用化されたが、開口時に指が内容物と接触することがあり、好まれず普及しなかった。

飲料缶だけでなく、魚肉、果実など一般食缶の蓋においてもフルオープン可能な EOE 化が進み、現在ではその割合は約 25% に達している。この傾向はますます強く、開口性の良いアルミ蓋が用いられている。アルミ蓋を腐食性の強い内容物用に使用すると、アルミ蓋はスチール缶胴に対して卑な電位を示し、ガルバニック腐食によって、アルミ蓋に孔食が生じたり、スチール側では塗膜のカソード剥離を生じることがある。

オールアルミ缶の場合でも、蓋材には Al-Mg 系 (5052 材) が、胴材には Al-Mn-Mg 系 (3003 材) が使用されるため、蓋材が腐食されることがある<sup>66)</sup>。したがって、胴材にスチールを用いた場合でも、またアルミを用いた場合でも、アルミ蓋のスコア一部の缶内面側はスコア加工後、再塗装により塗膜で十分に被覆することが必要である。このスコア加工後の再塗装を省略し、缶蓋製造工程を単純化し、缶蓋コストを低減させる試みとして、アルミにポリエステル樹脂フィルムを積層した材料がフルオープン可能な EOE に実用化され、かなり普及している。



開口時のけが防止

図 8 Weirton Steel 社で開発された EOE の断面

フルオープン可能なスチール EOE についても研究開発が進められ、図 8 に示すような、梃子の原理を応用したフルオープン可能な EOE が 1987 年に Weirton Steel 社で開発された<sup>67)</sup>。この EOE は板厚 0.24 mm、硬度 T-4 の塗装ぶりきにぶりき製のタブを取り付けたもので、缶蓋の開け方が従来の缶蓋と異なりタブを引きおこした後、缶の外側に押しさげる方法によるもので、缶の切り口のエッジ部分が指を傷つけないように安全性を確保している。開発当初かなり注目されたが、現在一部の食缶に使用されているようである。最近、図 9 に示すような塗装した TFS にタブをナイロンで接着し、さらにスコア部の外面にプロテクトコート塗布したフルオープン可能なスチール EOE がツナ油漬缶用に実用化された<sup>68)</sup>。この EOE は使用する鋼板に従来の EOE のようにタブを取り付けるためのリベット加工性が要求されず、硬質で伸びの少ない鋼板を使用することが可能であり、図 10 に示すように、本方式による EOE は従来方式のアルミ EOE および従来方式のぶりき EOE に比較し、開口性も優れている。

また外面スコア部に塗布されたプロテクトコートにより開口する時の怪我防止だけでなく、外面錆の防止も可能であり、今後一般食缶に広く使用されることが期待される。

缶底用にはぶりきおよび TFS のカットシートに塗装した材料が一般的に使用されている。このカットシートに片面づつ塗装焼付けが施されているが、焼付け時に発生する排出溶剤の処理、多大なエネルギーの消費などいくつかの欠点があり、さらに 1 回に 10 min 程度の焼付けも必要であり、生産性の点からも改善の余地がある。近年、加熱した TFS あるいはぶりきの両面または片面に、連続的にポリエステル樹脂フィルムを積層する方法が知られているが<sup>69)~71)</sup>、塗装法に比較し多くの長所をもっている。缶底用表面処理鋼板として、特性上は十分使用可能と思われるが、今後の展開は要求される特性お

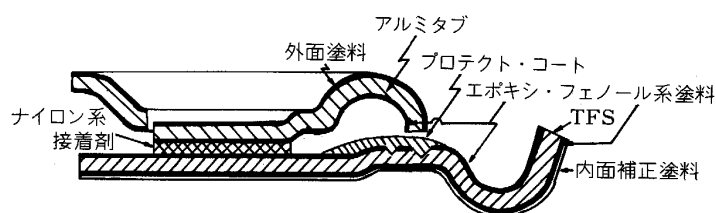


図 9 接着方式による EOE の断面



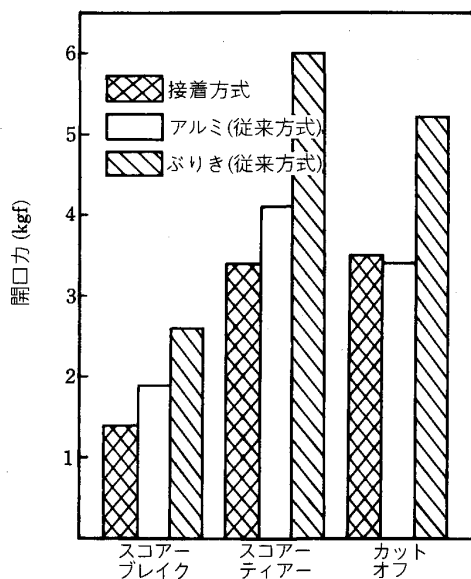


図 10 各種 EOE の開口力の比較

よび使用する樹脂フィルムのコストに依存するであろう。

## 6. そ の 他

### 6.1 電解クロム酸処理ぶりき

長年、ぶりきははんだ缶に使用されていたため、基本特性としてはんだ性が重要視され、耐食性、塗料密着性、耐酸化性などの特性改善には制約があった。最も一般的な方法として、すずめっき、加熱熔融処理後、重クロム酸ソーダ溶液中で陰極処理する方法が採用されてきた。

今日でははんだ缶の使用はごく一部の用途を除き著しく減少し、溶接缶へ移行している。さらに塗装されて使用されることが多い。そのため、ぶりきに要求される特性も変化し、塗装性、加工後の塗料密着性が今まで以上に重要視されるようになった。この要求を満足させるため開発されたのが電解クロム酸処理ぶりきである<sup>72)</sup>。

このぶりきは従来と同様にすずめっき、加熱熔融処理を施し、その後、硫酸などの助剤を添加したクロム酸溶液中で陰極電解処理を施し、ぶりき表面に TFS と同様に金属クロム、クロム水和酸化物の二層皮膜を形成させたぶりきであり、加工後の塗料密着性、塗装後の耐食性および耐硫化黒変性が従来のぶりきより優れ、これらの特性が要求される用途に使用されている。この電解クロム酸処理したぶりきは欠点として、皮膜量を増加させると、色調が黒味を帯びてくること、強固な皮膜がぶりき表面に存在するので、はんだ缶用に使用できないこと、さらに、内面無塗装で使用される果実缶では、この皮膜にすり傷の入った部分のみ選択的に腐食されるので適していないことなどがある。これらの特殊な用途以外は従来のぶりきより優れた特性を持っているので、今後ますます用途は拡大されるであろう。しかし、この電解クロ

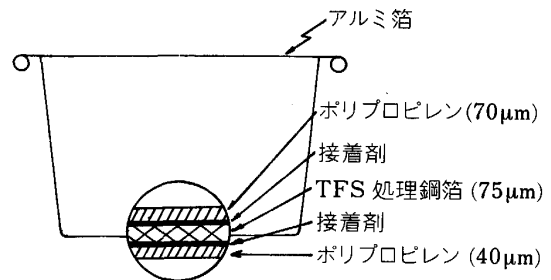


図 11 有機樹脂被覆鋼箔容器の構成

ム酸処理ぶりきは表面のすずと鋼板表面の界面に形成されている鉄すず合金層が厚いと、深絞り加工によって、この合金層が凝集破壊され、塗膜が剥離することがあり、ぶりき製造工程におけるすずめっき後の熔融処理条件を十分管理することが必要である。

### 6.2 極薄鋼箔

ゼリーなどのデザート類、調理したおつまみ類、ベビーフードなどは主としてプラスチック容器、アルミ箔容器に充填されている。この分野においては、外観的にはプラスチック容器のようなソフト観があり、かつ常温で長期流通できる金属缶並みの保存性をもった容器が求められており、その要求を満たすものとして図 11 に示すような複合容器が開発された。これは TFS 処理した厚さ 75~100 μm の極薄鋼箔の両面に特殊接着剤層を介して白色ポリプロピレン樹脂フィルムを積層した材料を絞り加工したしわのない容器である<sup>73)74)</sup>。このような極薄鋼箔にプラスチックフィルムを積層した複合材料は従来の加工技術で深絞り加工することはむずかしく、かりに絞り加工できても、多くのしわが発生してしまう。金属芯に弾性体パンチスリーブを組み合わせた特殊構造の工具の使用<sup>74)</sup>により、しわのない深絞り容器の形成が可能になった。この容器は従来のアルミ箔容器に比較し、容器剛性が優れ、かつ高温殺菌に適用できる耐熱性も持っている。さらに空容器を十分手で潰して捨てることが可能であり、蓋にはアルミ箔を熱シールしているので、容易に開封できる。この容器はこのような特徴を持っているので、今後さらに用途は拡大されるであろう。

### 6.3 鋼板の耐食性の改良

缶用表面処理鋼板は鋼板に何らかの表面処理を施した材料であるが、使用においては必ず加工を伴う。その結果、表面皮膜に入ることがあるクラックあるいは表面処理鋼板の端面から鋼板が腐食される。したがって、鋼板自体の耐食性を向上させようとする試みもある。例えば、鋼中にクロムを 1~11% 添加した鋼板を用いたぶりきあるいは TFS に関する研究結果も報告<sup>75)76)</sup>されている。

また、溶接缶用表面処理鋼板の一つである LTS にニッケルめっきを施した後、非酸化性雰囲気中で熱処理を施し、ニッケルを鋼板表面に拡散させることによって鋼板自体の耐食性を向上させる方法が知られている。こ

の他にクロム、すず、ニッケルなどを合金あるいは二層めっきし、非酸化性雰囲気中で熱処理し、鋼板表面にこれらの金属の拡散層を形成させる方法も研究<sup>77)~79)</sup>されている。これらの方法による鋼板自体の耐食性の改良は缶コストの低減の観点からみると問題があるものもあるように思われる。

不純物を含まない鉄箔はかなり耐食性が優れているので、耐食性改良の観点からは缶用表面処理鋼板に使用される素地鋼板の鋼組成もより高純度の方向にもっていくことも一方向ではないだろうか。しかし、それに伴い発生する鋼板の製造上あるいは特性上の問題など総合的に検討すべきであろう。

## 7. おわりに

飲料缶を主体とした容器市場の拡大が予測される状況の下で、缶用表面処理鋼板を取りまく環境はますます厳しくなっているが、今後も飲料缶を中心として缶用表面処理鋼板の需要の伸びが期待されている。3ピース缶用、2ピース缶用および缶蓋用などいずれの用途においても、ここ数年の間に新しい機能をもった低コストの缶用表面処理鋼板が開発され、実用化されている。スチールは資源的にも安定であり、今後も既存のぶりき、TFSなどには、缶コスト低減の見地から鋼板厚および表面皮膜量の低減は必要であり、それに伴い発生する製造上、成形加工上、搬送上の問題などさまざまな問題が発生することが予測される。これらの問題を一つ一つ確実に技術的に解決していくことが急務であろう。開発され、実用化されてきている新しい缶用表面処理鋼板についても同様であるが、さらに連続高速安定生産技術の確立、製造プロセスの単純化、合理化を追求し、より低コストで、高品質、高機能を付加させることが必要であろう。そのためには、市場動向および製缶メーカーの要望をよく把握し、広い視野に立って研究開発を効率的に推進することが必要であろう。

また、飲料容器市場がよりいっそう拡大されれば、飲料容器による環境汚染、飲料容器の廃棄物処理、リサイクルの問題などの社会問題が今以上にクローズアップされるであろう。さらに、アルミの人体に及ぼす影響、例えば、アルミと透析痴呆症、神経系退疾患、アルツハイマー病、ダウン症候群などとの関連について出版物<sup>80)</sup>および1989年12月にアメリカで「アルミニウムと健康」と題して開催された国際会議<sup>81)</sup>などアルミの衛生性に関心がもたれている。スチール缶用表面処理鋼板は今までに築いてきた実績の上に立って、他の競合材料より優位性を保つために不断の研究開発を継続することが必要であろう。

## 文 献

- 1) 矢野経済研究所: 飲料容器市場の10年展望(1989), p. 11

- 2) S. MAEDA, T. ASAI, H. OMATA and H. OKADA: Proc. Interfinish 80 (1980), p. 432
- 3) 乾 恒夫, 西条謹二, 清水信義: 東洋鋼板, 25(1982), p. 33
- 4) 松林 宏: 金属表面技術, 33 (1982), p. 465
- 5) 前田重義, 浅井恒敏, 山本正弘: 第72回金属表面技術協会講演大会要旨集(1985), 17 A-8
- 6) 榎山義高, 神原繁雄, 石川博司: 鉄と鋼, 70(1984), S1207
- 7) 柏田耿介, 松下登志雄, 内藤 茂, 吉田光男: 特開昭 61-250194 (1986)
- 8) 加藤寿勝, 横山俊夫, 古角文雄: 特開昭 61-264195 (1986)
- 9) 浅野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, 33 (1982), p. 509
- 10) 浅野秀次郎, 東 光郎, 樋口征順, 市川政司: 製鉄研究 (1984) 315, p. 49
- 11) 筒井信行, 乾 恒夫, 河村宏明: 特公昭 56-3440 (1981)
- 12) 東 光郎, 森田順一, 小山堅司: 特公昭 57-45478 (1982)
- 13) H. KURODA, I. ONODA, T. INUI and Y. KONDO: Proc. 2nd International Tinplate Conference(1980), p. 124 [International Tin Research Institute]
- 14) 入江敏夫, 中小路尚匡: 連続表面処理技術(1986), p. 185 [総合技術センター]
- 15) 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 梶原俊一: 特開昭 61-3886(1986)
- 16) 東 光郎, 吉田光男: 特開昭 61-48591(1986)
- 17) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎: 特開昭 61-41789(1986)
- 18) 樋口征順, 大賀智也, 池田昌男: 特開昭 61-104088(1986)
- 19) 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 梶原俊一: 特開昭 61-6294(1986)
- 20) 河村宏明, 松原政信, 吉岡 治, 乾 恒夫: 特開昭 62-124296(1987)
- 21) 河村宏明, 吉岡 治, 武居芳樹, 加隅徳昭: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 637
- 22) 兼田善弘, 吉原良一, 和気亮介: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1707
- 23) 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
- 24) 森田順一, 吉田光男, 高橋 滋, 榎戸茂夫, 大堀潤二, 関口正俊: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1711
- 25) 志水慶一, 藤本輝則, 乾 恒夫: 特公昭 62-10316 (1987)
- 26) 森田順一, 吉田光男, 末光敬正, 羽田隆司: 特開昭 61-99689 (1986)
- 27) 清水信義, 藤本輝則, 乾 恒夫, 石田正説: 特公昭 63-35718 (1988)
- 28) 清水信義, 国繁文男, 藤本輝則, : 鉄と鋼, 72 (1986), S1339
- 29) 中小路尚匡, 緒方 一, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 72 (1986), S444
- 30) 中小路尚匡, 中丸祐樹, 大和康二: 鉄と鋼, 73(1987), S119
- 31) 藤本輝則, 清水信義, 清水睦宏, 柳原和則, 宮地昭夫: 特開昭 60-162791 (1985)
- 32) 清水信義, 藤本輝則, 乾 恒夫, 石田正説: 特開昭 60-211099 (1985)
- 33) 緋田泰宏, 中小路尚匡, 緒方 一, 市田敏郎: 鉄と鋼, 72 (1986), S1342
- 34) 中小路尚匡, 菊池利裕, 望月一雄, 大和康二, U. FEURER: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1654
- 35) 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

- 36) 安仲健二, 藤村 司: 東洋鋼板, **26** (1984), p. 13
- 37) 東郷芳朗, 赤江好照, 松崎峰夫: 特開昭 61-7079 (1986)
- 38) 伊藤 誠, 松崎峰夫: 特開昭 62-263874 (1987)
- 39) 北村陽一, 東郷芳朗, 赤江好照: 特開昭 61-135486 (1986)
- 40) 赤江好照, 東郷芳朗, 西田修三: 特開昭 62-263875 (1987)
- 41) 佐藤台三, 埴田広美, 西本信幸, 小役丸泰宏: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 674
- 42) J. MAZUMI and W. M. STEEN: *Welding J.*, **60** (1981), p. 19
- 43) 関田貴司, 清水孝雄: 特開昭 61-243124 (1986)
- 44) 和久井庸吉, 大西建男, 下山雄二, 秋月敏夫: 特開昭 63-11689 (1988)
- 45) 丸岡邦明, 河野 彪, 野坂詔二, 山下康彦: 特開昭 63-33522 (1988)
- 46) 山下康彦, 田中聖市, 大野英雄, 野坂詔二: 特開昭 63-105932 (1988)
- 47) 丸岡邦明, 河野 彪, 野坂詔二, 山下康彦: 特開昭 63-134645 (1988)
- 48) 丸岡邦明, 河野 彪, 野坂詔二, 山下康彦: 特開昭 63-140039 (1988)
- 49) 丸岡邦明, 河野 彪, 野坂詔二: 特開昭 63-286522 (1988)
- 50) 志水慶一, 田辺純一, 吉岡 治, 加隅徳昭: 特公平 1-198445 (1989)
- 51) 西条謹二, 刀根 賢, 河野重彦, 田辺博一: 特開昭 59-47396 (1984)
- 52) 斎藤隆穂, 江連和哉: 特開昭 61-139694 (1986)
- 53) 岡村高明, 今津勝宏, 小林誠七: 特開昭 60-168643 (1985)
- 54) 今津勝宏, 小林誠七, 岡村高明: 特開昭 60-170532 (1985)
- 55) 高野 宏, 石川博司, 児玉 靖, 河合 健: 特開昭 61-92850 (1986)
- 56) 石川博司, 郡司直樹, 高野 宏: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 722
- 57) 大八木八七, 塚本幸雄, 寺山一清: 特開昭 62-173244 (1987)
- 58) 久々湊英雄, 清水孝雄, 小野高司, 小原隆史: 特開昭 62-161919 (1987)
- 59) F. L. CHURCH: *Modern Metals*, **28** (1986) 4, p. 28
- 60) 岡 賢, 山崎一正: 特開昭 61-272324 (1986)
- 61) 関田貴司, 清水孝雄, 小原隆史, 大沢一典: 特開昭 62-80224 (1987)
- 62) 小原隆史, 大沢一典, 角山浩三, 関田貴司, 清水孝雄: 特開昭 62-96649 (1987)
- 63) 志水慶一, 田辺純一, 青木晋一: 特開昭 62-196335 (1987)
- 64) 山崎一正, 岡 賢, 中村袈裟道: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 724
- 65) M. SODEIK, K. TAFFNER and F. WEBER: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), p. 672
- 66) 宮崎俊三: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 427
- 67) V. M. CASSIDY: *Modern Metals*, **29** (1987) 9, p. 22
- 68) 辻 慶三, 中山多鶴, 金田美紀: 日本缶詰協会第 38 回技術大会研究発表論文要旨集 (1989), p. 71
- 69) 神田勝美, 岡村高明, 南木 孝, 乾 恒夫, 近藤嘉一: 特公昭 60-47103 (1985)
- 70) 乾 恒夫, 田中厚夫, 英 哲広, 久保田治則: 特公昭 63-13829 (1988)
- 71) 田中厚夫, 英 哲広, 古城治則, 乾 恒夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1189
- 72) 武居芳樹, 吉岡 治, 河村宏明, 藤本輝則: 鉄と鋼, **73** (1987), A 139
- 73) 広田和実: フードパッケージング, **32** (1988) 3, p. 64
- 74) 広田和実, 松岡喜久夫: 包装技術, **27** (1990), p. 1178
- 75) 樋口征順, 片山俊則, 山本二三夫: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1703
- 76) 片山俊則, 樋口征順, 山本二三夫: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1704
- 77) 河村宏明, 武居芳樹, 乾 恒夫: 特開平 1-191772 (1989)
- 78) 河村宏明, 武居芳樹, 乾 恒夫: 特開平 1-195268 (1989)
- 79) 河村宏明, 武居芳樹, 乾 恒夫: 特開平 1-230763 (1989)
- 80) 家事問題協議会: 食器公害 (1988), p. 130 [現代書林]
- 81) 日経産業新聞 (1989年12月4日), p. 2