
Ni 拡散処理法による溶接缶用薄目付ブリキ「リバーウェルト」の開発

A Lightly Tin-Coated Steel Sheet "RIVERWELT" for Welded Can by Ni-Diffusion Treatment

望月 一雄(Kazuo Mochizuki) 中小路 尚匡(Hisatada Nakakouji) 緒方 一(Hajime Ogata) 市田 敏郎(Toshio Ichida) 入江 敏夫(Toshio Irie)

要旨：

Ni 拡散処理法による溶接缶用薄目付ブリキ「リバーウェルト」を開発した。これは、ニッケルめっきを行った鋼板を連続焼鈍して得られる Ni 拡散層を生成させた原板に錫めっきおよびリフロー処理で錫の一部の合金化を図った後、特殊クロメート皮膜を形成させたものである。Ni 拡散層は錫と鋼板の電位差を小さくし、かつ均一で緻密な Fe(Ni)-Sn 合金層を形成することにより耐食性を改善する。リバーウェルトは塗装焼付後に十分な量の金属錫が残るので良好な溶接性を有し、金属クロムとクロム酸化物から成る特殊クロメート皮膜によってすぐれた塗料密着性を有する。

Synopsis：

A new type of lightly tin-coated steel, named "RIVERWELT" was developed for welded cans. In the manufacturing process, base steel with a thin Ni-diffusion layer which was prepared by annealing Ni-plated steel on the continuous annealing line is lightly tin-coated, partially flow-melted, and cathodically electrodeposited in a chromic acid solution. The nickel diffusion layer plays an important role in improving corrosion resistance by decreasing the corrosion potential difference between tin deposit and base metal, and by forming a dense and homogeneous Fe(Ni)-Sn alloy layer. RIVERWELT has a good weldability because of the sufficient amount of residual metallic tin after baking. It also has excellent lacquer-adhesivity due to the special chromate film consisting of metallic and oxide chromium.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Ni 拡散処理法による溶接缶用薄目付ブリキ「リバーウェルト」の開発^{*1}

川崎製鉄技報
16 (1984) 4, 313-319

望月 一雄^{*2} 中小路 尚匡^{*3} 緒方 一^{*4} 市田 敏郎^{*5} 入江 敏夫^{*6}

A Lightly Tin-Coated Steel Sheet "RIVERWELT" for Welded Can by Ni-Diffusion Treatment

Kazuo Mochizuki, Hisatada Nakakouji, Hajime Ogata, Toshio Ichida, Toshio Irie

要旨

Ni 拡散処理法による溶接缶用薄目付ブリキ「リバーウェルト」を開発した。これは、ニッケルめっきを行った鋼板を連続焼鈍して得られる Ni 拡散層を生成させた原板に錫めっきおよびリフロー処理で錫の一部の合金化を図った後、特殊クロメート皮膜を形成させたものである。Ni 拡散層は錫と鋼板の電位差を小さくし、かつ均一で緻密な Fe(Ni)-Sn 合金層を形成することにより耐食性を改善する。リバーウェルトは塗装焼付後に十分な量の金属錫が残るので良好な溶接性を有し、金属クロムとクロム酸化物から成る特殊クロメート皮膜によってすぐれた塗料密着性を有する。

Synopsis :

A new type of lightly tin-coated steel, named "RIVERWELT" was developed for welded cans. In the manufacturing process, base steel with a thin Ni-diffusion layer which was prepared by annealing Ni-plated steel on the continuous annealing line is lightly tin-coated, partially flow-melted, and cathodically electrodeposited in a chromic acid solution.

The nickel diffusion layer plays an important role in improving corrosion resistance by decreasing the corrosion potential difference between tin deposit and base metal, and by forming a dense and homogeneous Fe(Ni)-Sn alloy layer.

RIVERWELT has a good weldability because of the sufficient amount of residual metallic tin after baking. It also has excellent lacquer-adhesivity due to the special chromate film consisting of metallic and oxide chromium.

1 緒 言

食缶および飲料缶には従来錫めっき量の多いブリキが無塗装で使われていたが、次第に錫めっき量の少ないブリキが塗装して用いられるようになり、今日ではブリキ缶のほとんどは塗装が施されている。一方、ティンフリースチールもまた塗料密着性にすぐれた塗装後の耐食性が良いので、塗装を施して使用されている。このように塗装缶がふえてきたことによって、缶用鋼板は塗料密着性がよく塗装後耐食性にすぐれたものが要求されるようになった。

ブリキの缶胴接合ははんだ法により行われていたが、スードロニック社によって銅ワイヤーを中間電極としたシーム溶接機が開発されてからは、溶接法がはんだ法に代わり広く普及するようになった。溶接法の利点として以下の点が挙げられる。

(1) 高い製缶速度

近年、溶接速度は 50 m/min 以上に達し、はんだ製缶と同等かそれ以上の高速製缶が可能になり経済性が向上した。

(2) 缶胴の無鉛接合

溶接缶では、はんだ接合のように鉛の毒性が問題になることがなく、食品衛生上の問題を解決できる。

(3) 材料の節約

缶胴接合部のラップ幅がはんだ法 (6.1 mm) や接着法 (5 mm)

に比べて小さく (0.3~0.5 mm)、材料の節約ができて経済性にすぐれる。

(4) 意匠性

はんだ缶では缶外面の接合部周辺がはんだで汚染されるが、溶接缶では溶接部は美観で溶接部の間際まで美観な印刷を施すことが可能である。接合強度が高く加工に良く耐えるので異形缶の製造が可能である。

しかしながら、特に飲料容器の分野ではスチール缶はガラスびん、プラスチックボトル、紙容器あるいはアルミニウム缶と激しく競合しており、スチール缶の機能、品質、コスト面における競争力をさらに強化する必要がある。現在溶接缶用に #25 ブリキが広く用いられているが、溶接性の観点からは錫めっき量を減らすことが可能である。このような事情から #25 ブリキに代わる溶接性、耐食性のすぐれた薄めっき鋼板が要求されていた。その結果、多くのタイプの薄目付ブリキ Lightly Tin-coated Steel (以下 LTS と称す)¹⁻⁹⁾ あるいはニッケルめっき鋼板^{5,10)}が開発され、その一部は商品化されている。

当社においても食缶および飲料缶に適した溶接性と耐食性のすぐれた表面処理鋼板の提供を目的とし研究開発を行った結果、連続焼鈍ライン (以下 CAL と称す) における Ni 拡散処理を利用した全く新しいタイプの LTS として「リバーウェルト」の開発に成功し、昭和 59 年 4 月から商業生産を開始した。本報告では、リバーウェ

*1 昭和59年9月11日原稿受付

*2 技術研究所第3研究部表面処理研究室主任研究員 (掛長)

*3 技術研究所第3研究部表面処理研究室研究員

*4 技術研究所第3研究部表面処理研究室研究員

*5 技術研究所第3研究部表面処理研究室室長 (課長)・理博

*6 技術研究所第3研究部部長

ルトの開発方針および皮膜構造の品質特性におよぼす影響を検討した結果について報告する。

2 開発方針

溶接用 LTS の開発にあたっては、単に錫めっき厚を減らしただけでは耐食性が劣化することが懸念された。そこで、高耐食性ブリキの製造法として当社が先に開発した鋼板表面に Ni 拡散層を形成させる方法¹⁾ (以下 Ni 拡散処理法と称す) により、原板および合金層の電気化学的特性を改善し耐食性を補うことを試みた。さらに、LTS は塗装して使用することから塗料との密着性にすぐれている必要がある。そこで通常のブリキで用いる重クロム酸ソーダ溶液中における陰極処理 (以下普通クロメート処理と称す) とは異なる、特殊クロメート処理を適用することを試みた。

(1) Ni 拡散処理法

Ni 拡散処理法は pH の低い缶内容物に対するブリキの耐食性を向上させるために開発した方法¹⁾ である。以下に実験例を示す。ニッケルめっきした冷延鋼板を 700°C で 30 秒間焼鈍して鋼板表面にニッケルを拡散させた後、この鋼板に錫めっきを行いリフロー処理した。この試片のニッケルめっき量と酸性果実に対する耐食性を示す ATC 値 (Alloy-tin couple current value)¹²⁾ および ATC 試験液中における、鋼板と錫のカップル電流値である STC 値 (Steel-tin couple current value) の関係を Fig. 1 に示す。ニッケルめっき量が増すに従って ATC 値および STC 値は低くなり、合金層および地鉄の電気化学的特性が改善され、アノードである錫とカソードとなる合金層および地鉄間のカップル電流が小さくなって耐食性が向上していることが分る。LTS は錫めっき層

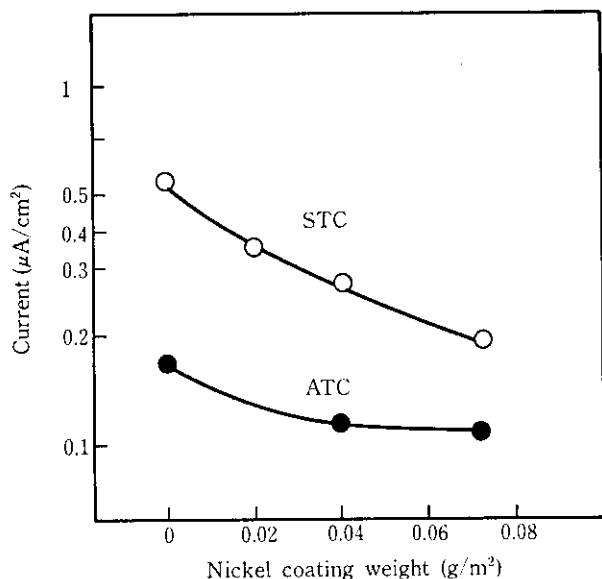


Fig. 1 Effect of nickel coating weight on STC value of Ni-diffusion treated steel and ATC value of Ni-diffusion treated lightly tin-coated steel

が薄いので塗膜欠陥の部分があると問題となり易いが、Ni 拡散処理により ATC 値、STC 値を低くすることができるので耐食性の改善が期待された。

(2) 特殊クロメート処理

LTS は内面塗装して用いるが、めっき皮膜が薄いので耐食性の点から塗料密着性の高いことが望ましい。一方、ティンフリースチールは鋼板上に金属クロムとクロム水和酸化物から成る皮膜を有しており、塗料密着性にすぐれ非常に薄い皮膜であるにもかかわらず耐食性にすぐれた特徴を持つ。従来の普通クロメート処理をしたブリキの表面皮膜はほとんどクロム水和酸化物から成るクロメート皮膜であり、塗料密着性は必ずしも高いとは言えない。そこで金属クロムとクロム水和酸化物から成る特殊クロメート処理を行い、塗料密着性の向上をはかった。

3 実験方法

3.1 供試材製造法

リバーウェルトの製造工程を Fig. 2 に示す。冷延鋼板を CAL において電解脱脂後電気ニッケルめっきし、引き続き HN (7% H₂ + 93% N₂) ガス雰囲気中で 700°C で 30 秒間焼鈍し鋼板表面に Ni 拡散層を形成させた。通常の調質圧延後、電気錫めっきライン (以後 ETL と称す) で電解脱脂、硫酸酸洗およびハロゲン浴で錫めっきを行い、ひきつづきリフロー処理 (flow melting) により錫を溶融し、錫換算で 0.2~0.3 g/m² の合金層を形成させてから低濃度クロム酸水溶液中で陰極電解し特殊クロメート皮膜を形成させた。

3.2 皮膜量測定方法

めっき皮膜量の測定法を以下に記す。

(1) ニッケルめっき量: 蛍光 X 線法による。

(2) 錫めっき量:

全錫量……化学分析あるいは蛍光 X 線法による。

金属錫量……電量法 (1.0 M HCl 中で 2 mA/cm² 陽極電解) による。

合金錫量…全錫量 - 金属錫量

(3) クロム付着量:

全クロム量……蛍光 X 線法による。

金属クロム量……電量法 (pH 7.4 リン酸緩衝液中で 25 μA/cm² 陽極電解) による。

水和酸化 Cr 量…全クロム量 - 金属クロム量

3.3 表面抵抗

実際の塗装、印刷焼付条件と等価な 210°C で 20 分間の空焼きを行った試片の表面について SQ メータ¹³⁾ (Surface quality meter) を用いて表面抵抗を測定した。

3.4 溶接試験

試片は 210°C で 20 分間の空焼きを行った後、銅ワイヤーを中間

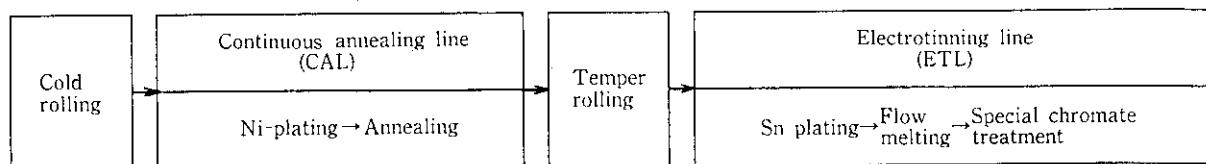


Fig. 2 Manufacturing process of Ni-diffusion treated lightly tin-coated steel "RIVERWELT"

電極とする電気抵抗溶接機により以下の条件で溶接試験を行った。

溶接機 : 富士工業製 FX 400

溶接条件: オーバーラップ 0.3-0.5 mm

溶接速度 40 m/min

溶接加圧力 40 kg

溶接強度は、溶接部の一端に切込みを入れ溶接部を缶胴から引剥すピールテストにより調べた。溶接強度が十分に溶接部に「散り」の発生がないという条件で決まる適正溶接電流範囲により溶接性を評価した。

3.5 耐錆性試験

無塗装の試片を下記の条件で乾燥状態と湿潤状態を繰返す試験槽中に 96 時間保持し発錆状況を観察した。

乾燥状態 温度 25°C 相対湿度 50%	⇄ 30分毎に 繰返す	湿潤状態 温度 50°C 相対湿度 98%
-----------------------------	-------------------	-----------------------------

3.6 塗料密着性試験

塗料密着強度は、エポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装した 2 つの試片 (5×100 mm) の端から 90 mm の部分をナイロン接着剤で加熱圧着した後未接合部を 90° 外へ折り曲げる。この試片 (T 字型) の接合部を引張速度 200 mm/min で引剥し引張強度を測定する T ピール試験により評価した。

3.7 塗装後耐食性試験

エポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装した試片について以下の試験を行った。

(1) アンダーカッティングコロージョン (UCC) テスト¹⁴⁾

塗膜に鋭利なナイフでクロスカットを入れた試片を、N₂ を用いて脱気した 1.5% クエン酸水溶液と 1.5% 食塩水を 1:1 に混合した試験液に浸漬し、25°C で 96 時間保持した後、クロスカットからの塗膜の剝離幅を調べた。

(2) 耐ブリスター試験

煮沸した市販のトマトジュースに試験片 (40×80 mm) の下半分を浸漬し、密閉した後 55°C で 18 日間保存して、試験液浸漬部と非浸漬部のブリスター発生状況を観察した。

3.8 耐硫化性試験

試験片をエリクセン試験機により 5 mm 張出し加工した後、1% Na₂S 溶液を乳酸 (pH 3.5) を用いて pH 7 に調整した試験液に浸漬し、110°C で 60 分間加熱処理し加工部および未加工部の硫化黒変の状況を観察した。

4 実験結果と考察

4.1 皮膜構造

めっき皮膜を各種分析装置により調査した結果からは、めっき皮膜は Fig. 3 に示すように地鉄側から連続焼鈍で形成される Ni 拡散層 (Fe-Ni 合金)、リフローで形成される Fe(Ni)-Sn 合金層、金属錫層、金属クロムとクロム水和酸化物から成る特殊クロメート層により構成されていると考えられる。

ニッケルめっきした鋼板の連続焼鈍前後のニッケルの深さ方向の分布をグロー放電分光分析 GDS (Glow discharge spectrometry) に

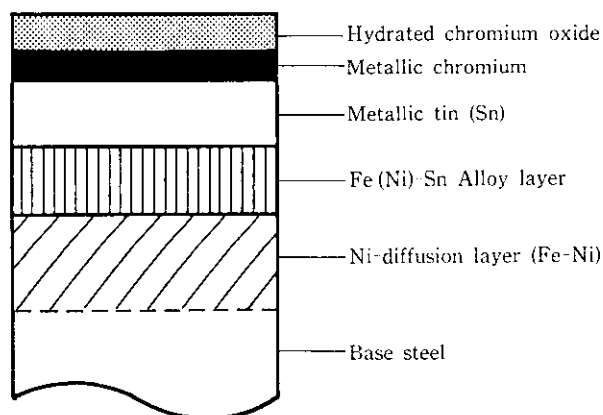


Fig. 3 Schematic cross section diagram of RIVERWELT

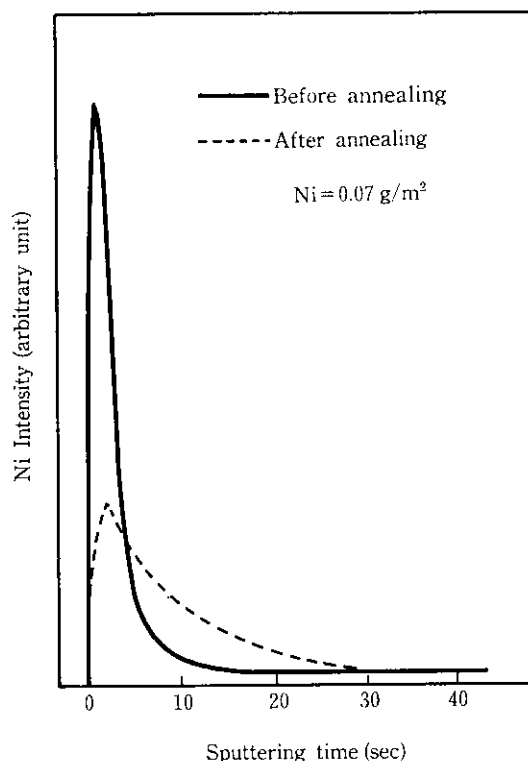


Fig. 4 Glow discharge spectrometric (GDS) depth analysis of Ni-plated steel sheet before and after the continuous annealing process

より調べた結果を Fig. 4 に示す。焼鈍によりニッケルが鋼板と合金化していることが分る。

錫めっき後リフロー処理で形成された Fe(Ni)-Sn 合金層は X 線回折からは FeSn₂ と同じ回折パターンを示した。ニッケルめっき量 0.07 g/m² の場合に錫めっき後のリフロー処理で形成された Fe(Ni)-Sn 合金層を抽出し化学分析したところ、

Fe : 14.4 wt %

Ni : 3.5 wt %

Sn : 82.1 wt %

であった。通常のブリキの FeSn₂ 合金の原子比は Fe: 18.8 wt %, Sn: 81.2 wt % であるので、Ni 拡散処理した場合には FeSn₂ の格子点の一部に Ni が置き換わったと考えれば Fe+Ni: 17.9 wt %, Sn: 82.1 wt % となって、各原子濃度は分析誤差内でよく一致する。IMMA で連続焼鈍後のめっき原板を分析すると表面下約 100 Å の Ni 濃度の最も高い部分の Ni 濃度は約 20 wt % であるが、こ

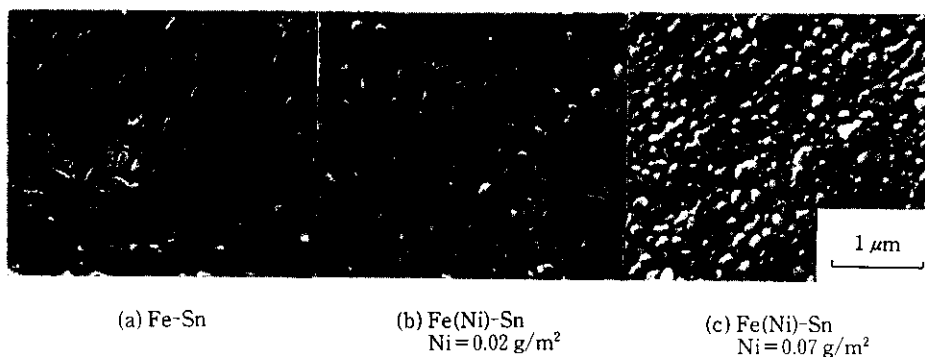


Photo 1 Scanning electron microphotographs of Fe-Sn and Fe(Ni)-Sn alloy layer (stripped side surface) at the interface of the alloy layer and the base steel

の値は地鉄から分離した Fe(Ni)-Sn 合金層中の Fe と Ni 量の和に対する Ni 量の割合とよく一致している。したがって Ni 拡散層を構成する Fe および Ni 原子はリフロー工程で非選択的に Sn と合金となり CuAl₂ 型¹³⁾の Fe(Ni)-Sn 合金層を形成することが分った。なおリフロー時合金化した錫量は 0.2~0.3 g/m² に制御されているが、錫と合金化する地鉄は厚みに換算して 60~90 Å と計算できるので、表面近傍 100 Å 程の部分の Ni 濃度が後述する合金層の形態に影響すると考えられる。

金属錫を剥離後 Fe(Ni)-Sn 合金層をナイターにより剥離し、合金層を地鉄側から SEM 観察した結果を Photo 1 に示す。通常の合金層は特徴的な四角柱状の結晶から成っており隙間が多いので鋼板の全部を被覆しないが、Ni 拡散処理した鋼板に形成される合金層は粒状の結晶から成り均質で連続性が高く隙間が少なくなっている。実験に用いた焼鈍条件ではニッケルめっき量が 0.02 g/m² の場合合金層の一部に隙間が存在するが、0.04 g/m² になると隙間のない合金となる。鋼板表面の Ni 拡散層の Ni が Fe(Ni)-Sn 合金層の核形成を助け緻密な合金層の形成に役立っていると考えられる。Ni めっき量が 0.02 g/m² の時に、合金層に隙間がみられるのは、ニッケルめっきによる鋼板の被覆が不均一で拡散処理後も表面 Ni 濃度の不足した部分が存在したためであろう。

4.2 溶接性

缶胴のシーム溶接の品質は溶接強度が高く、同時にスプラッシュが発生しないことが必要である。そして鋼板の溶接性はこのような条件を満足する範囲（適正溶接範囲）の大ききで評価される。ところで、溶接性とめっき皮膜の表面抵抗の間には良い相関があり、表面抵抗が高いと溶接性が劣ることが知られている¹⁴⁾。そこで錫めっき量、全クロム付着量を種々に組合せて表面抵抗の異なる試片を製造し、適正溶接電流範囲を調べたところ、Fig. 5 に示すように SQ メーターで測定した表面抵抗が 2 Ω 以下ならば適正溶接範囲が十分存在することが分った。

表面抵抗は電気伝導性の悪いクロメート処理皮膜の量と柔らかく良好な鋼板の接触を可能にする金属錫量により大きな影響を受けることが予想された。そこで全クロム付着量（金属クロム量と酸化クロム量の比はほぼ 1:1 である）と金属錫量が表面抵抗におよぼす影響を調べた。この場合、これらの鋼板は少くとも内面は塗装して用いられるので、この焼付条件を想定して 210°C で 10 分空焼後溶接した。この結果を Fig. 6 に示す。金属錫量が表面抵抗に及ぼす影響は全クロム付着量のそれより大きく、全クロム量が 20 mg/m² 以下の範囲では金属錫量が 0.1 g/m² 以上空焼後に残れば表面抵抗は 2 Ω 以下と低い。

金属錫量が表面抵抗すなわち溶接性に大きな影響をおよぼすこと

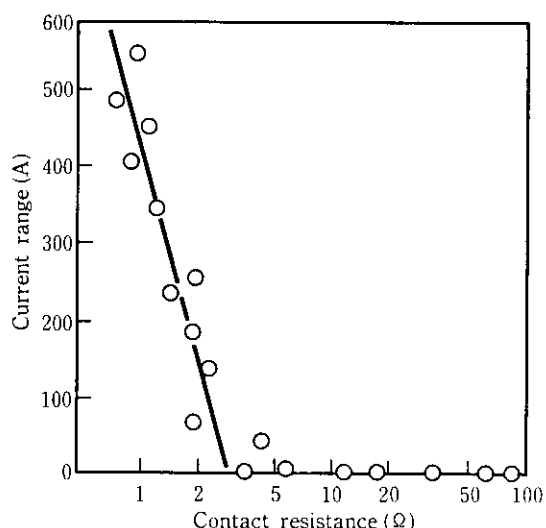


Fig. 5 Relationship between contact resistance and available welding current range at the welding speed of 40 m/min

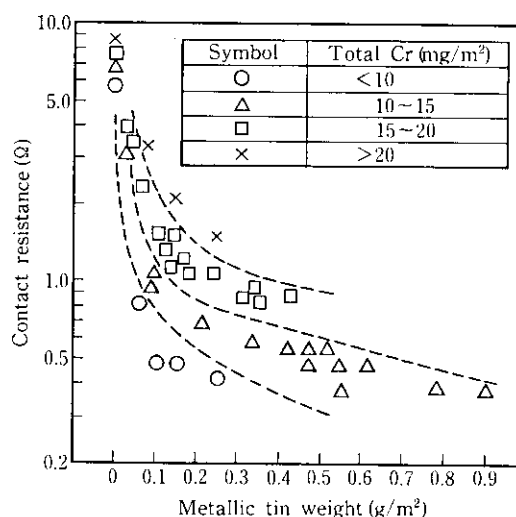


Fig. 6 Effects of metallic tin and total chromium coating weight on contact resistance (by SQ meter) after baking at 210°C for 20 min

が分ったので、さらに塗装焼付時の錫の合金化に注目し、ニッケルめっき量および全クロム付着量が空焼後の残存金属錫量におよぼす影響を調べた。Fig. 7 には錫めっき量が #7 の場合にニッケルめっき量およびリフロー処理の有無が合金化におよぼす影響について示す。リフロー処理を行わない場合にはニッケルめっき量が 0.04 g/m²

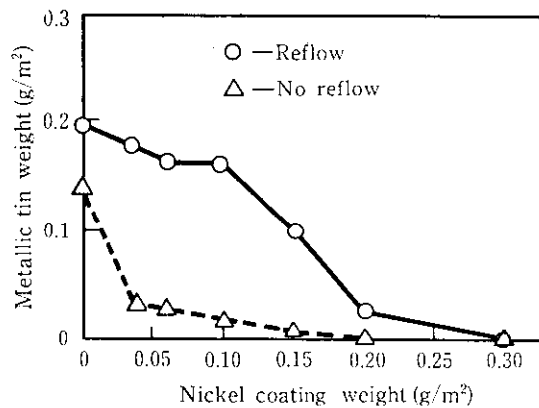


Fig. 7 Effects of Ni-coating weight and reflow on residual metallic tin weight after baking at 210°C for 20 min

以上では塗装焼付工程で合金化が著しく進み、金属錫を 0.1 g/m² 以上残すことはできない。リフロー処理した場合においてもニッケルめっき量が 0.1 g/m² を超えると合金化が著しく速い。したがってニッケルめっき量については前述したように隙間のない Fe(Ni)-Sn 合金層をつくるために必要な下限 0.04 g/m² と塗装焼付後に金属錫を 0.1 g/m² 以上残すための上限 0.1 g/m² が決まる。IMMA でめっき基板の Ni 拡散層を分析すると表面下約 100 Å の最大の Ni 濃度は、ニッケルめっき量 0.04~0.1 g/m² に対応して 5~30 wt % であった。したがって必要に応じて連続焼鈍条件を変えた場合でも表面 Ni 濃度がこの範囲に入るようにニッケルめっき量を調整する必要がある。

ニッケルめっき後拡散処理を行わないで錫めっきを行った場合には Fig. 8 に示したように Ni と Sn が常温で合金化する現象があり、合金化する錫の量はニッケルめっき量に比例するが、Ni 拡散処理した鋼板では常温における合金化は生じないことが分った。

Ni 拡散処理した場合でも錫めっき後リフロー処理を行わないと塗装焼付時に錫の合金化が促進される。リフロー処理でできる緻密な合金層がその後の塗装焼付工程での錫の合金化を遅らせる効果を持つのでリフロー処理は必ず行う必要がある。

以上のように Ni 量を 0.04~0.10 g/m² の範囲に適正にしリフロー処理を行った #7 ブリキは、塗装焼付を経た後でも金属錫が 0.1 g/m² 以上残るので表面抵抗が低く溶接性にすぐれたものとなる。

したがって以後塗料密着性、耐食性試験は #7 ブリキについてのみ行った。

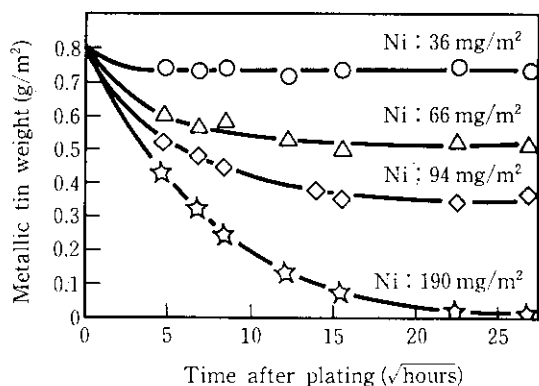


Fig. 8 Decrease in metallic tin weight by Ni-Sn alloying at room temperature on the lightly tin-coated steel which was produced by initial Ni coating and tin coating (0.78 g/m²) followed by chemical treatment process

4.3 耐 錆 性

Ni 拡散処理法による薄目付ブリキの表面構造は、前述したように脱気された酸性ジュース中において地鉄および合金層のカソード分極が大きくなるために、錫とのカップル電流が小さくなるので錫の溶解を抑えるのに有効である。しかし、大気中のような曝気された中性環境においては一般に錫はカソードとなり地鉄はアノードとなると言われ、合金層の電気化学特性の変化が同様に効果を持つかどうか不明であった。大気腐食におけるめっき皮膜の電気化学的特性を調べるため、曝気した 3% 食塩水中において錫、ニッケル、通常の鋼板および Ni 拡散処理した鋼板の腐食電位を測定した。この結果を Fig. 9 に示す。通常の前板は錫に対して約 130 mV 卑であり、脱気した酸性ジュース中と比べると電位の関係は逆転している。したがって鋼板は錫と腐食電池をつくるとアノードとなり鉄の溶解が促進される。Ni 拡散処理することにより鋼板の電位は高くなり錫に近づいて、鋼板と錫の電位差は約 10 mV と小さくなる。したがって大気中の環境ではガルバニック腐食を生じにくくなる。ニッケルの電位は Sn より 140 mV 高いが、ニッケルめっき後拡散処理して Fe-Ni 合金を形成させることにより、鋼板の電位は大気腐食に対しても好ましい方向にコントロールされていることが分る。

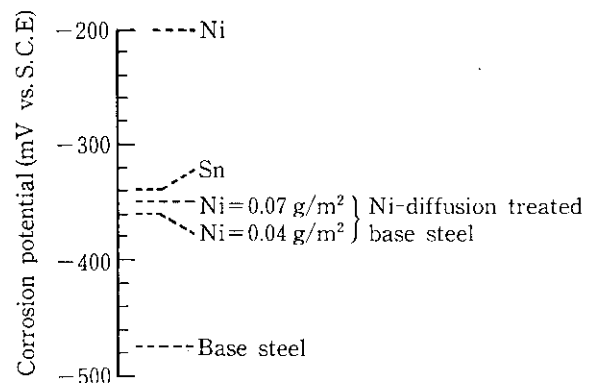


Fig. 9 Corrosion potentials of pure Ni, pure Sn, Ni-diffusion treated base steels, and base steel in aerated 3% NaCl solution

Ni 拡散処理法による薄目付ブリキを乾湿繰り返し試験した結果を Fig. 10 に示す。Ni 拡散処理による耐錆改善効果は顕著であり、Ni 拡散処理した #7 ブリキは Cr 量が 5 mg/m² 以上あれば #25 ブリキと比べて十分な耐錆性を有することが分った。

4.4 塗料密着性

#25 ブリキ、普通クロメート処理した Ni 拡散処理薄目付ブリキ、リバーウェルトおよびティンフリースチールの Tピール強度を Table 1 に示す。#25 ブリキの塗料密着性は他の鋼板に比べて低い。大山ら¹⁷⁾はブリキの塗膜剝離は Sn/Sn₂O₃ 界面あるいは Sn₂O₃ 膜中で生じ、密着力が低いのはこの部分の強度が低いためと報告している。一方、普通クロメート処理した LTS の塗料密着性は #25 ブリキよりわずかに高い。Kuroda ら¹⁸⁾は Fe-Sn 合金層上では脆弱な Sn₂O₃ が成長しにくくそのために塗料密着性がすぐれると報告しているが、薄目付ブリキ表面はめっき皮膜が薄いので合金層が部分的に露出することがありそのため密着力がやや高くなるのであろう。リバーウェルトは特殊クロメートの効果で非常に高い塗料密着性を示している。Takano ら¹⁹⁾はブリキに CrO₃/SO₄²⁻/F⁻ 浴中で陰極処理を施し、金属クロム+クロム水和酸化物を形成させたブリキの剝

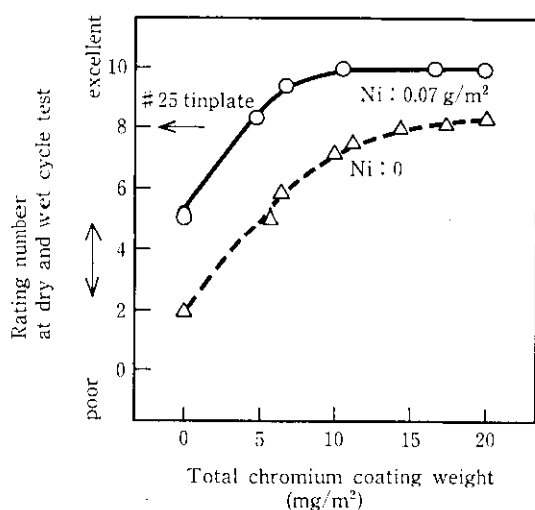


Fig. 10 Effects of Ni-diffusion treatment and total chromium coating weight on dry and wet cycle corrosion resistance of lightly tin-coated steel with tin coating weight of 0.78 g/m²

離界面は Cr/Cr_{oxide} 界面であり密着強度は非常に高いことを報告している。金属クロムが析出する場合に表面皮膜は Sn/Cr/Cr_{oxide} の層状構造となっており、金属クロムは脆弱な Sn_{oxide} を介さず金属錫と直接結合するために密着強度が高いものと考えられる。

Table 1 T-peel strength of the various coated steels for cans

Sample	T-peel strength (kg/5 mm)
# 25 Tinplate	0.05
Ni-diffusion treated LTS* with conventional chromate film	0.63
RIVERWELT	3.05
Tin free steel	6.75

* LTS; Lightly tin coated steel

4.5 塗装後耐食性

缶内容物に対する耐食性を調べるために塗装後耐食性試験として UCC 試験と耐ブリストア試験を行った。

UCC 試験による塗膜剥離幅におよぼす特殊クロメート皮膜中の金属クロム量の影響を Fig. 11 に示す。この中で金属クロムがゼロのものはクロム水和酸化物のみから成る普通クロメートの場合である。この図から、Ni 拡散処理は塗膜の剥離幅を小さくする効果のあることが分る。この効果は Ni 拡散処理が ATC 値を下げる効果と同様の機構によると思われる。すなわち、試験液の pH は 2.1 と低く脱気されているので、クロスカット部では錫は合金層あるいは地鉄に対しアノードとなるが、Ni 拡散処理により地鉄および合金層のカソード分極が大きくなることによって錫の溶解が低下する。

金属クロム量が増すことによっても顕著に剥離幅が減少するが、これは前項で述べたように塗料密着性の向上によると思われる。

実際に缶に内容物を充填した時に脱気不十分で O₂ 分圧が高いとヘッドスペース部分にシミのように変色した塗膜下腐食を生ずることがある。そこで耐ブリストア試験を考案し、このようなタイプの腐食に対する性能を調べた。Ni 拡散処理した #7 ブリキの特殊クロメートおよび普通クロメートの条件を変えて、金属クロムと全ク

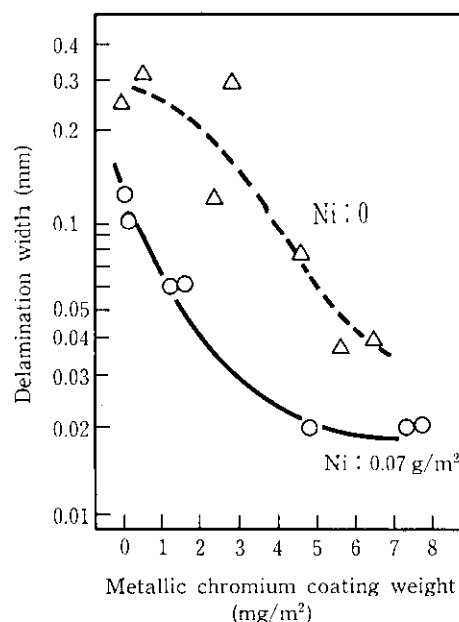


Fig. 11 Effects of Ni-diffusion treatment and metallic chromium coating weight on delamination width of lacquer after undercutting corrosion test for 96 h

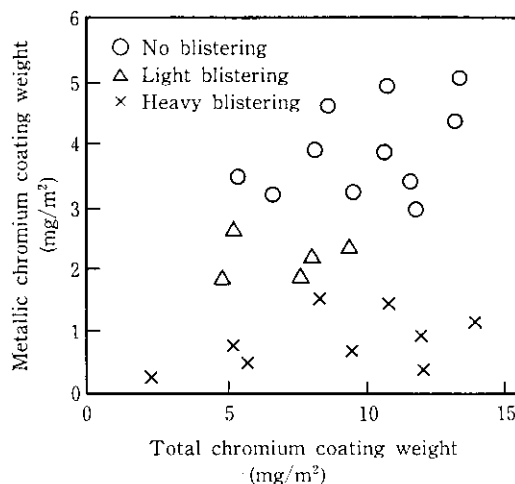


Fig. 12 Effects of metallic chromium and total chromium coating weight on blister formation in de-aerated tomato juice at 55°C for 18 days

ロム量の異なる試片を種々製造した試片の試験結果を Fig. 12 に示す。この結果からブリストアの発生は全クロム量に依存せず金属クロム量に依存し、金属クロムが 3 mg/m² 以上であればブリストアが発生しないことが分る。したがって金属クロムは 3 mg/m² 以上必要である。

ブリストアの発生した試片を調べると、ブリストアは主に気液界面近傍の気相側で生じ、実缶で生じたのと同じ発生状況であった。ブリストア中の水溶液の pH を調べたところ pH は 10 以上で、この部分は腐食反応のカソード部であることが分った。腐食の機構としては、塗料密着力の弱い部分で H₂O 膜が形成され、この H₂O 中への可溶性物質の溶解により浸透圧が高くなり外部から H₂O が浸入して塗膜が剥離¹⁹⁾するか、あるいは酸素還元反応の結果アルカリが生成し pH が上昇することにより塗膜が変質し塗膜と鋼板の結合力が失われて剥離²⁰⁾するなどして、ブリストアが発生・成長して行くものと考えられる。特殊クロメートの効果は前述したように塗料密着性が高いために H₂O 膜を形成しにくいことおよび岡田ら²¹⁾が述べているように金属クロムは水素還元反応を抑制する効果が大き

く、また上層のクロム酸化物は酸素還元反応を抑制することから、金属クロムとクロム水和酸化物の両方が存在することによってカソード反応がほとんど生じない表面になっていることによると考えられる。

4.6 耐硫化性

ブリキを魚肉缶などに使用した場合、高温殺菌処理工程で食品中の含硫黄アミノ酸が熱分解して SnS を生成し硫化黒変することがある。しかし、リバーウェルトは加工部および平坦部ともに硫化黒変性は、#25 ブリキより格段にすぐれておりティンフリースチールと同等である。硫化黒変は重クロム酸ナトリウム溶液中の陰極処理（普通クロメート処理）あるいは特殊な塗装により軽度にする事ができるが²²⁾、クロメート処理で金属クロムを析出させた場合には特に優れた効果のあることが Rocquet らにより報告²³⁾されている。リバーウェルトでは金属クロムを含む特殊クロメートを施しているため耐硫化性にすぐれるものと考えられ、硫化黒変を防止するために特別な塗料を用いる必要はない。

5 結 言

連続焼鈍ラインにおける Ni 拡散処理法を利用した新しい溶接缶

用薄目付ブリキ「リバーウェルト」を開発した。ニッケルめっきした鋼板を連続焼鈍して Ni 拡散層を生成させ、この原板に錫めっきおよびリフロー処理して錫の一部の合金化を図った後、特殊クロメート皮膜を形成させたものである。

リバーウェルトは以下の特徴を有する。

- (1) リフローで形成される Fe(Ni)-Sn 合金層は塗装焼付時に地鉄と錫の合金化を遅らせる効果を持ち、金属錫は 0.1 g/m² 以上残るので溶接速度 40 m/min 以上の高速溶接を行う場合でもすぐれた溶接が得られる。
- (2) 脱気された酸性果汁中における Ni 拡散処理した鋼板と錫のカップル電流および大気環境を模した曝気された中性水溶液中における Ni 拡散処理した鋼板と錫の電位差は小さいので、リバーウェルトは腐食を生じにくい表面状態となっている。
- (3) Ni 拡散処理によりできるリバーウェルトの Fe(Ni)-Sn 合金層は緻密で連続性が高く地鉄をよく被覆するので耐食性を向上させる。
- (4) 金属クロムとクロム水和酸化物から成る特殊クロメート皮膜は塗料密着性を向上させ、塗膜下腐食を抑制するすぐれた効果を有する。
- (5) リバーウェルトは #25 ブリキと同等の塗装後耐食性および大気中における無塗装耐食性を有する。

参 考 文 献

- 1) H. Kuroda, I. Onoda, T. Inui and Y. Kondo: "Characteristics of Lightly Tin-coated Steel Sheet", Proceedings of Second International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 124-135
- 2) R. Allout and C. Mergey: "A New Light Tin-Coated Steel for Can-Making", Proceedings of Second International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 241-251
- 3) J. P. Servais, J. Lempereur, L. Renard and V. Leroy: ATP, Centre Nationale de Recherches Metallurgique, **56** (1980), 43-52
- 4) Tin International, **54** (1981) 12, 490
- 5) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, **33** (1982) 10, 509-515
- 6) 望月一雄, 中小路尚匡, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **69** (1983) 13, S1231
- 7) 中小路尚匡, 望月一雄, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **69** (1983) 13, S1232
- 8) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S326
- 9) 余村古則, 影近 博, 高野 宏, 原 富啓: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S321
- 10) Modern Metals, **36** (1980) 9, 86-94
- 11) 川崎製鉄(株): 特公昭 54-20940
- 12) G. G. Kamm, A. R. Willey, R. E. Beese and J. L. Krickl: Corrosion, **17** (1961) 2, 106-114
- 13) 松永正久: 「表面測定・工業技術全書 22」
- 14) O. D. Gonzalez, P. H. Josephic and R. A. Oriani: J. Electrochem. Soc., **121** (1974) 1, 29-34
- 15) R. W. G. Wyckoff: "Crystal Structures, vol. 1, (1963), [John Wiley & Sons]
- 16) M. Sodeik: "Influences of Material Properties on Side Seam Welding of Cans made of Tinplate", Proceedings of Second International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 161-175
- 17) 大山太郎, 宮地昭夫, 根本忠志, 山田克忠: 東洋鋼鉄, **16** (1967) 1, 2, 56-76
- 18) H. Takano and T. Watanabe: "Effect of Passivation Treatment on Lacquer Adhesion of Tinplate", Proceedings of Second International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 422-433
- 19) D. M. Brasher and T. J. Nurse: J. Appl. Chem., **9** (1959), 96
- 20) J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. Devries and R. A. Dickie: Corros. Sci., **21** (1981) 3, 239-253
- 21) 岡田秀弥, 松田祥之: 防食技術, **19** (1970) 1, 2-10
- 22) 乾 恒夫, 根本忠志, 西条謹二, 河村宏明: 鉄と鋼, **68** (1982) 7, 850-857
- 23) P. Rocquet and P. Aubrun: Br. Corros. J., 5 Sept. (1970), 193-197