

新しい缶用鋼板の開発

Development of New Types of Coated Sheet Steels for Can Manufacturing

望月 一雄(Kazuo Mochizuki) 中小路 尚匡(Hisatada Nakakoji) 緒方 一(Hajime Ogata) 大和 康二(Koji Yamato) 市田 敏郎(Toshio Ichida) 入江 敏夫(Toshio Irie)

要旨：

近年、缶胴接合技術の発展に伴って、塗料密着性、溶接性、耐食性などの品質に優れた安価な鋼板に対する強い要求があった。これらの要求に対して当社では、接着缶用および溶接缶用表面処理鋼板を開発した。レトルト用ティンフリー鋼板は逆電解法により酸化膜中の硫酸根を極少にして塗料二次密着性を著しく向上させた鋼板である。溶接缶用薄目付ぶりき“リバーウェルト”はニッケル拡散層を有する鋼板上に Fe(Ni)-Sn 合金層、島状に分布した錫層と特殊クロメート層を有し、溶接性と耐食性に優れた鋼板である。溶接缶用ティンフリー鋼板はクロム層を凸状にして溶接性を改善した鋼板である。本報告ではこれらの鋼板の製造方法、皮膜構造および製品特性の概要について述べる。

Synopsis：

Accompanying the progress in three-piece can manufacturing techniques, there have been strong demands in recent years for materials with good lacquer adhesivity, weldability, and corrosion resistance as well as low manufacturing costs. The authors have developed the following three types of coated steel for cemented or welded cans: (1) Anion-free tin-free steel for cemented cans, which has an extremely low SO₄ anion content in the reverse electrolysis-processed chromium oxide film, and has excellent lacquer adhesivity for retort processing, (2) RIVERWELT, a lightly tin-coated steel for welded cans, which has excellent weldability and corrosion resistance, as a result of its nickel diffusion layer, Fe (Ni)-Sn alloy layer, island-like dispersed tin layer and chromate film layer consisting of chromium and chromium-oxide, and (3) granular chromium-plated tin-free steel which has chromium protrusions on a uniform chromium layer that are sufficiently fine for providing both good weldability and corrosion resistance. Manufacturing processes, coating structures, and some of the properties of these steels are explained and discussed in this paper.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Development of New Types of Coated Sheet Steels for Can Manufacturing



望月 一雄
Kazuo Mochizuki
鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室 主任研究員(課
長)



中小路 尚匡
Hisatada Nakakoji
鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室 主任研究員(掛
長)



緒方 一
Hajime Ogata
鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室 主任研究員(掛
長)



大和 康二
Koji Yamato
鉄鋼研究所 表面処理
研究部水島表面処理研
究室 室長(部長補)



市田 敏郎
Toshio Ichida
鉄鋼研究所 鉄鋼研究
所表面処理研究部長・
理博



入江 敏夫
Toshio Irie
鉄鋼研究所 鉄鋼研究
所 副所長(理事)・工博

1 緒 言

3ピース缶の缶胴の接合方法には Fig. 1 に示すような接合部断面を有するはんだ缶、接着缶、溶接缶がある。

ティンフリースチール (TFS) はエポキシ・フェノール系塗料を下塗りした後、ナイロン接着剤として缶胴を接合する接着缶に多く使用されている¹⁻⁴⁾。近年接着缶はレトルト殺菌を行うコーヒー飲料缶に使われるようになったが⁵⁾、レトルト殺菌すると TFS の塗料二次密着性が低下し、接着部で缶胴が破れることがあり、塗料二次密着性の改善が大きな課題となった。これについては数多くの研究や検討がなされ、クロム水和酸化層中に含まれる可溶性成分(硫酸根、ふっ素イオンなどのアニオン)が塗料二次密着性を著しく低下させることが判明した⁵⁻⁸⁾。クロム水和酸化層中の可溶性成分、とくに硫酸根を少なくして TFS の塗料二次密着性を改善する試みがいくつかなされ、レトルト処理後にも十分な塗料二次密着性

要旨

近年、缶胴接合技術の発展に伴って、塗料密着性、溶接性、耐食性などの品質に優れた安価な鋼板に対する強い要求があった。これらの要求に対して当社では、接着缶用および溶接缶用表面処理鋼板を開発した。レトルト用ティンフリー鋼板は逆電解法により酸化膜中の硫酸根を極少にして塗料二次密着性を著しく向上させた鋼板である。溶接缶用薄目付ぶき“リバーウェルト”はニッケル拡散層を有する鋼板上に Fe(Ni)-Sn 合金層、島状に分布した錫層と特殊クロメート層を有し、溶接性と耐食性に優れた鋼板である。溶接缶用ティンフリー鋼板はクロム層を凸状にして溶接性を改善した鋼板である。本報告ではこれらの鋼板の製造方法、皮膜構造および製品特性の概要について述べる。

Synopsis:

Accompanying the progress in three-piece can manufacturing techniques, there have been strong demands in recent years for materials with good lacquer adhesivity, weldability, and corrosion resistance as well as low manufacturing costs. The authors have developed the following three types of coated steels for cemented or welded cans: (1) Anion-free tin-free steel for cemented cans, which has an extremely low SO_4 anion content in the reverse electrolysis-processed chromium oxide film, and has excellent lacquer adhesivity for retort processing, (2) RIVERWELT, a lightly tin-coated steel for welded cans, which has excellent weldability and corrosion resistance, as a result of its nickel diffusion layer, Fe(Ni)-Sn alloy layer, island-like dispersed tin layer and chromate film layer consisting of chromium and chromium-oxide, and (3) granular chromium-plated tin-free steel which has chromium protrusions on a uniform chromium layer that are sufficiently fine for providing both good weldability and corrosion resistance. Manufacturing processes, coating structures, and some of the properties of these steels are explained and discussed in this paper.

(以下耐レトルト性と記す)を有するレトルト用 TFS を安定して製造する技術が確立されている。

一方、ぶききは、缶胴をかしてはんだにより接合するはんだ缶に主に用いられていたが、スイスのスードロニック社が銅線中間電極を用いるシーム溶接法を開発した^{9,10)}。溶接缶は、接合部が小さく外面印刷がほぼ全周に施せることおよび接合強度が高く樽などの加工が可能であることなどのファッション性の有利さと、ラップ幅が小さく材料が節約できることから急速に普及してきた。溶接缶では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ので、従来最も錫目付の少なかった #25 ぶき (片面付着量 2.8 g/m²) に代わる溶接性、耐食性に優れた薄めっき鋼板の要求があっ

* 平成元年 4 月 26 日原稿受付

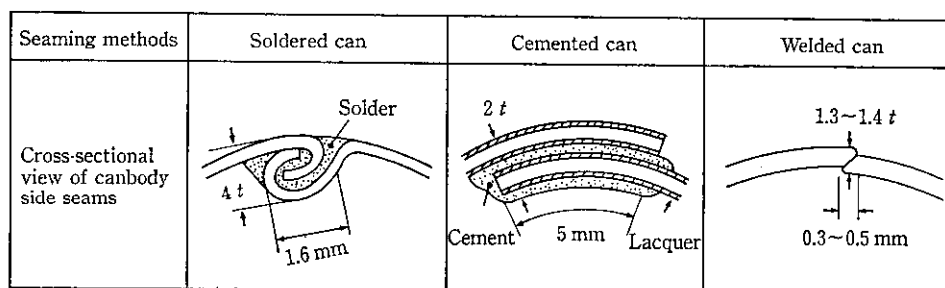


Fig. 1 Cross-sectional view of canbody side seams

た。多くのタイプの薄めっき鋼板が検討されたが^[11~26], これらは良好な溶接性と耐食性を有し一部は実用化されている。

TFSを用いた溶接缶の検討もなされたが, TFSの上層のクロム水和酸化層が絶縁体であるため, 酸化層を溶接前に研削除去することなしに溶接することはできなかった。酸化層を薄くするなどいくつかの試みがなされたが^[27, 28], これらの方法では薄目付ぶりに比べ溶接性が不十分である。しかし, TFSの皮膜厚みは0.04 μm とぶりの10分の1足らずと少なく, 製造コストも安いので, 溶接缶の缶胴として使用できるTFSに対する要求は強いものがある。

当研究所では前述のようなユーザーニーズに応え, 塗料二次密着性に優れたレトルト用TFS, ニッケル拡散処理を利用した溶接缶用薄目付ぶき“リバーウェルト”を実用化し, 溶接缶用粒状TFSを開発した。そこでこれらの製造方法, 皮膜構造および製品特性について報告する。

2 レトルト用TFSの開発

2.1 製造方法

レトルト用TFSの製造工程をFig. 2に示す。電解脱脂, 酸洗後 $\text{CrO}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$ 浴中でクロムめっきを行い, 同じ浴中で鋼板を陽極として電解(逆電解)を行う。その後, 硫酸, ふっ素などのアニオンを添加していない CrO_3 を主体とするケミカル浴中で陰極電解することによりクロム水和酸化層を形成させる。金属クロム量は約100 mg/m^2 , クロム水和酸化物量はクロム換算で15~20 mg/m^2 である。

2.2 皮膜構造

塗料二次密着性にはクロム水和酸化物(以下酸化物と記す)層中に共析するアニオン量が少ないことが必要である。上記の方法で製造したTFSの酸化物層中のアニオン量をXPSを用いて分析した結果をTable 1に示す。クロムめっき後は浴中に含まれるアニオンが酸化物中に共析しS/Cr, F/Crの値は高いが, 逆電解によりこれ

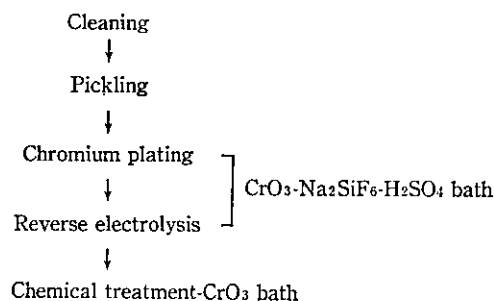


Fig. 2 Manufacturing process of anion-free tin free steel

Table 1 Amount of SO_4 and F anion in chromium oxide of tin free steel after each manufacturing step by XPS analysis

Sample	Amount of anion	
	S/Cr	F/Cr
As chromium plated	0.041	0.22
After reverse electrolysis	0.014	0.12
After chemical treatment	0.012	0.09

らは低くなり, ケミカル処理後にもアニオンの少ない酸化物層が得られる。

TFSの表面にカーボン蒸着した後5% ナイタールに浸漬して剝離した酸化物層を, EPMAでCrのライン分析することにより酸化物層の均一性を調べた。この結果をFig. 3に示すが, クロムめっき後に形成された不均一な酸化物層が逆電解により溶解し均一な厚さになり, その後ケミカル処理を行っても均一な厚さのまま酸化物量が増加することがわかる。

2.3 耐レトルト性

耐レトルト性の評価は以下のように行った。接着缶用塗料を50 mg/dm^2 塗布後5×100 mmに切断し, この供試材2枚を長手方向に

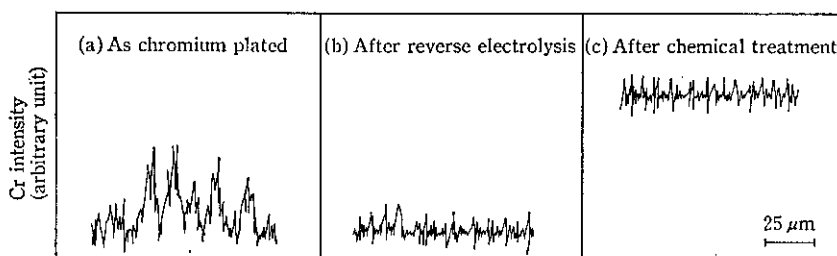


Fig. 3 Chromium distribution in chromium oxide film of anion-free tin free steel by EPMA line analysis

Table 2 Influence of reverse electrolysis conditions on chromium oxide film characteristics

Reverse electrolysis condition		After reverse electrolysis			After chemical treatment	
		Amount of anion by XPS		Cr in Cr-oxide	Uniformity of Cr-oxide film thickness	Resistant time to retort treatment (min)
(A/dm ²)	(C/dm ²)	S/Cr	F/Cr	mg/m ²		
—	—	0.041	0.22	5.2	poor	30
2	1	0.030	0.20	4.2	fair	90
5	1	0.014	0.12	3.2	good	over 240
10	10	0.008	0.10	1.8	fair	over 240

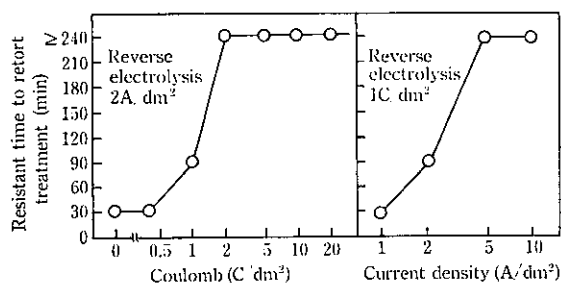


Fig. 4 Effect of electricity quantity and current density of reverse electrolysis on retort-resistance

5 mm 重ねてナイロンフィルム (90 μ m) を介して加熱圧着により接合する。各 10 組の供試材を U 字型に曲げ、幅 110 mm の試験治具にセットする。これを 130°C でレトルト処理して剥離組数が 4 本を超えるまでの所用時間をレトルト耐久時間として耐レトルト性を評価した。

2.3.1 逆電解条件と耐レトルト性

クロムめっき後逆電解を行い、アニオンを添加していない浴中でケミカル処理をして、酸化物中にアニオン共析量の少ない TFS の耐レトルト性を調査した。

逆電解の電解条件が耐レトルト性に及ぼす影響を Fig. 4 に示す。逆電解の電流密度を一定にして電気量を変えた場合に耐レトルト性がどのように変化するかを調べたが、逆電解の電気量が 0.4 C/dm² 以下の場合には耐レトルト性は非常に悪いが、逆電解の電気量が 2 C/dm² 以上では耐レトルト性は非常に優れている。逆電解の電気量を 1 C/dm² 一定として電流密度を変えた場合には、5 A/dm² 以上の電流密度で非常に優れた耐レトルト性となる。

クロムめっき後に異なる電解条件で逆電解した後の酸化物量、酸化物中の硫酸根とふっ素の量およびその後ケミカル処理した TFS の耐レトルト性を調べた結果を Table 2 に示す。耐レトルト性は逆電解後の酸化物中の S/Cr 比、F/Cr 比が小さく、すなわち逆電解後に硫酸根やふっ素が少なく、かつ酸化物量が少なくなるにつれて向上する。10 A/dm²、10 C/dm² の逆電解を行うと、耐レトルト性は劣化しないが、酸化物層の均一性が劣化する。S/Cr 比および F/Cr 比の ESCA による深さ方向の分析では、硫酸根やふっ素は酸化物層の表面近傍で多い。アニオンの極性からすると陽極電解ではアニオンの選択溶解は起こらないことを考えあわせると、逆電解によるアニオンの減少は酸化物層の溶解によって生ずるものと考えられる。

2.3.2 クロム水和酸化物層の均一性と耐レトルト性

各種条件で作製した TFS の耐レトルト性を酸化物量に対してプロットし Fig. 5 に示した。逆電解を行わない場合には酸化物量によらず耐レトルト性は非常に悪い。5 A/dm²、1 C/dm² の逆電解を行った場合、酸化物量が 10 mg/m² (クロム換算) 以上あれば耐レ

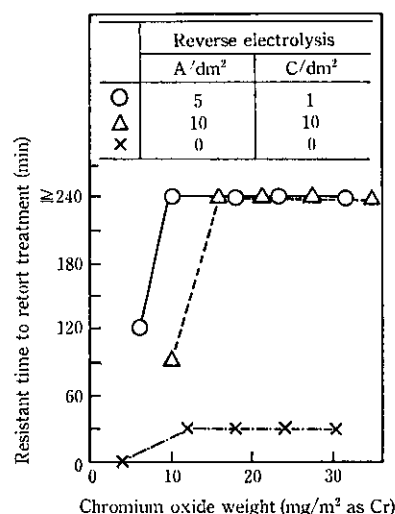


Fig. 5 Influence of amount of chromium oxide on retort resistance

トルト性は良好であるが、10 A/dm²、10 C/dm² と強い逆電解を行った場合には、酸化物量が 15 mg/m² 以上ないと良好な耐レトルト性は得られない。このように逆電解条件によって優れた耐レトルト性を得るのに必要な酸化物量の最小値が異なる理由は、酸化物層の厚みの均一性によって説明される。Table 2 に示したように、5 A/dm²、1 C/dm² の逆電解を施した場合にはケミカル処理後の酸化物層の厚みは均一であるのに対して、10 A/dm²、10 C/dm² の逆電解を行うとケミカル処理後の酸化物層の厚みはやや不均一となる。すなわち、酸化物層の厚みが均一な場合には 10 mg/m² と少ない酸化物量でも十分に全体を被覆して優れた耐レトルト性を示すが、やや厚みが不均一の場合にはそれよりも多い 15 mg/m² 以上の酸化物量がないと被覆が不十分となり耐レトルト性が低下すると推定される。逆電解処理は酸化物層を溶解してアニオンを減少させるのに有効であるが、過度の逆電解は酸化物層の厚みの均一性を損なうために、酸化物量が少ない時に耐レトルト性が低下することがある。

以上のようにクロムめっき後に逆電解を行い、アニオンを含まない浴中でケミカル処理を行うことにより、レトルト処理用の接着剤に使用できる優れた塗料二次密着性を有する TFS を安定して製造できる。

3 溶接低用薄目付ぶりきリバーウェルト

3.1 製造方法

リバーウェルトの製造工程を Fig. 6 に示す。冷延鋼板を連続焼

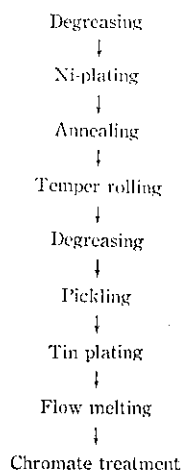


Fig. 6 Manufacturing process of RIVERWELT

鈍ラインにおいて脱脂後電気ニッケルめっきし、焼鈍することにより鋼板表面にニッケル拡散層を形成させる。調質正延後、電気錫めっきラインで脱脂酸洗後錫めっきを行い、塩化第1錫水溶液のフラックスでリンスし乾燥後リフロー処理により合金層を形成させる。次いで、低濃度クロム酸水溶液中で陰極電解し金属クロムとクロム水和酸化物から成るクロメート皮膜を形成させる。

3.2 皮膜構造

めっき皮膜は地鉄側から連続焼鈍で形成されるニッケル拡散層(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クロメート層により構成されている。

Photo 1 にリバーウェルトの表面 SEM 像を示した。リバーウェルトの表面は金属錫が数 μm ～数十 μm の径で島状に分布している。リフロー処理前にフラックスをリンスすると金属錫の形態を島状にすることができる。この金属錫を島状分布することにより、後述するように溶接性を向上させることができる。

金属錫を剝離後、Fe(Ni)-Sn合金層をナイタールにより剝離し、合金層を地鉄側から SEM 観察した結果を Photo 2 に示す。通常の合金層は特徴的な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、ニッケル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隙間が少なくなっている。ニッケル拡散層のニッケル濃度が 3 wt.% の場合は合金層の一部に隙間が存在するが、20 wt.% になると隙間のない合金となる。鋼板表面のニッケル拡散層が Fe(Ni)-Sn合金層の核形成を助け緻密な合金層の形成に

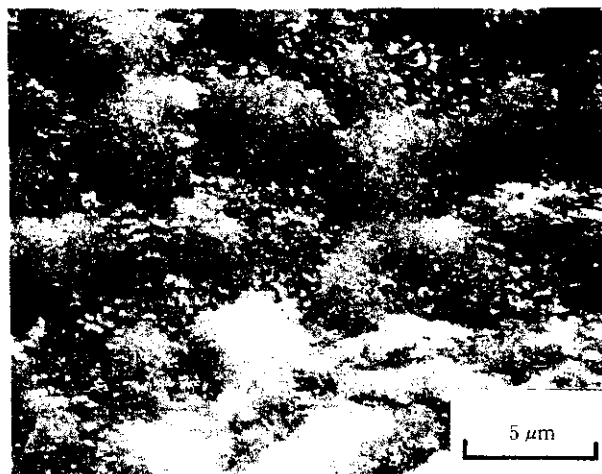


Photo 1 SEM photograph of RIVERWELT

役立っていると考えられる。鋼板表面のニッケル濃度はニッケル付着量と焼鈍サイクルにより影響を受けるが、リバーウェルトでは緻密な合金層を形成するようなニッケル濃度で製造される。

3.3 溶接性

シーム溶接部は溶接強度が高く、同時に散りが発生しないことが必要であり、鋼板の溶接性はこの条件を満たす適正溶接電流範囲の大きさで評価される。溶接性と鋼板の表面接触抵抗には良い相関があり、表面接触抵抗が低い方が溶接性は良い²⁹⁾。LTS(薄錫めっき鋼板)の場合、表面接触抵抗は金属錫量とクロメート皮膜量によって大きく影響を受けるが、一定量以上の金属錫量があれば接触抵抗は小さく、十分広い適正溶接電流範囲が得られる³⁰⁾。

リフロー前に特定のフラックスを使ってリフローを行うと、LTSの表面は Photo 1 のように金属錫が島状に分布する。しかし、異なるフラックスでは金属錫が島状にならず連続するようになる。リバーウェルトの凝集した凸部の金属錫は直径にして数 μm ～十数 μm であり平均厚さは約 0.3 μm である。Fig. 7 には金属錫の厚みの均一な LTS と金属錫が島状に分布しているリバーウェルトの 210°C、20 分空焼後の残存金属錫量の変化を示したが、局所的に厚い金属錫を凝集させることにより合金化量は少なくなり、塗装焼付後でも 0.1 g/m² 以上の金属錫が残存して、良好な溶接性が得られる。

3.4 耐錆性

リバーウェルトを温度 25°C、相対湿度 50% の乾燥状態と 50°C、

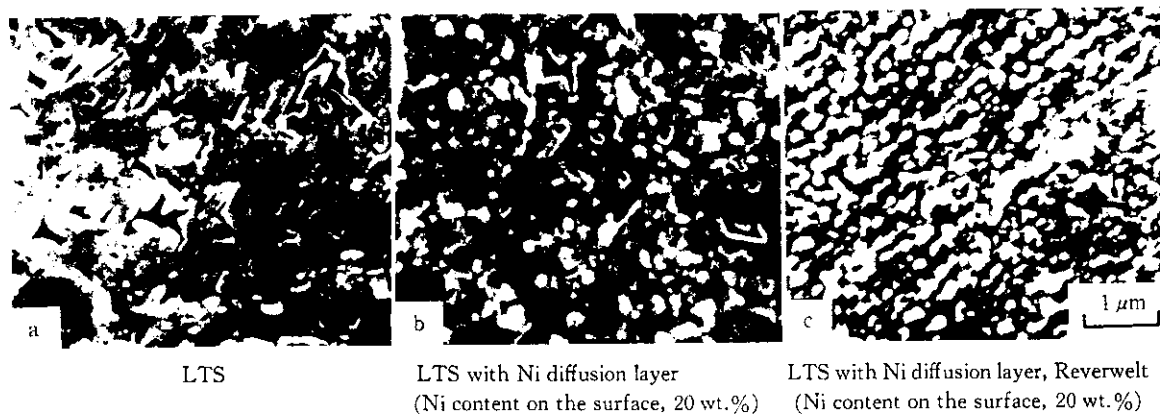


Photo 2 Scanning electro micrographs of alloy layer (stripped side surface) at an interface of alloy and base steel

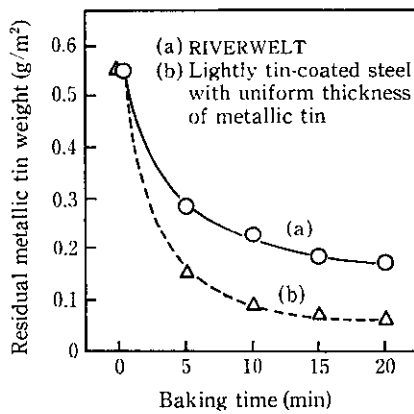


Fig. 7 Effect of uniformity of tin on residual metallic tin weight of lightly tin-coated steel after baking at 210°C

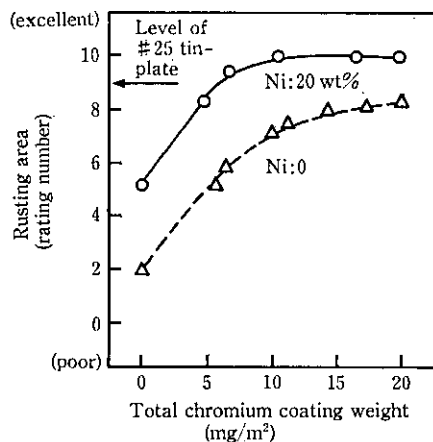


Fig. 8 Effect of nickel diffusion treatment and total chromium coating weight on dry-wet cyclic corrosion resistance of lightly tin-coated steel

98%の湿潤状態を30分ごとに繰り返す乾湿繰り返し試験の結果をFig. 8に示した。ニッケル拡散処理による耐錆性改善効果は顕著であり、クロメート皮膜量が5 mg/m²(クロム換算)以上であれば#25ぶりき並の耐錆性を有することがわかった。

3.5 塗料密着性

Table 3にリバーウェルトと従来の缶用鋼板の塗料密着強度をTピール試験で測定し示した。#25ぶりきの密着強度は極めて低い。クロメート処理としてCDC処理したLTSはぶりきに比べて少し塗料密着力が強くなるが、塗料密着性は不十分である。金属クロムとクロム水和酸化物から成るクロメート皮膜を形成させたリバーウェルトは強い密着力を示す。この理由は金属クロムは金属錫と直接結合して、脆弱な錫酸化物を介さないためと考えられる。

3.6 塗装後耐食性

塗装後耐食性の評価としてUCC試験と耐ブリストア試験を行った。UCC試験は、供試材に缶用塗料を5μmの厚さで塗布後クロスカットを入れ脱気した1.5%クエン酸と1.5%食塩水を1対1に混合した溶液中で55°Cで4日間保持して、クロスカット部からの塗膜剥離幅を調べる。塗膜剥離幅に及ぼすニッケル拡散と金属クロム量の影響をFig. 9に示す。通常ぶりきのクロスカット部では錫がアノードとなって溶解し塗膜下の錫が消失して塗膜が広い幅で剥

Table 3 T-peel strength of various coated steels

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

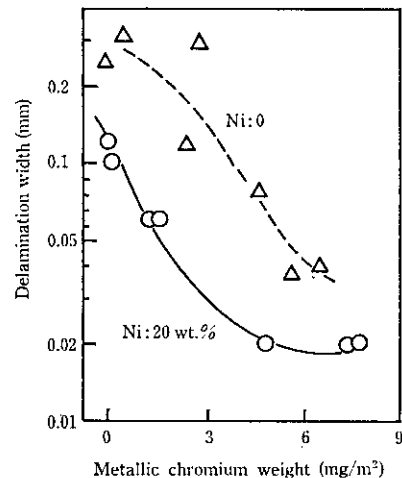


Fig. 9 Effects of nickel diffusion treatment and metallic chromium coating weight on delamination width of lacquer on lightly tin-coated steel after undercutting corrosion test for 96 h

離するが、リバーウェルトでは剥離幅が小さい。その理由は、ニッケル拡散処理層およびニッケルを含む合金層と錫のカップル電流が小さいため錫溶解速度が抑えられ、また錫が溶解しても合金層の部分で塗膜が密着しており塗膜剥離しにくいからと考えられる。金属クロム量が増すにしたがって塗膜剥離幅が小さくなるのは、金属クロムの増加とともに塗料密着力が向上するためと考えられる。

缶に内容物を充填する際に脱気が不十分であると、気液界面付近でブリストアが発生することがある。ブリストア内の液のpHは10以上であることから、酸素量の多い気液界面と酸素量の少ない液中との間での酸素濃度電池で駆動されるカソード反応によってブリストアが発生すると考えられる。耐ブリストア試験は缶用塗料を5μmの厚さで塗布後トマトジュース中に18日間浸漬して塗膜下の腐食状況を観察した。ブリストア発生に及ぼすクロメートの影響を調べFig. 10に示した。ブリストア発生は全クロム量に依存せず、金属クロム量に依存する。金属クロム量が3 mg/m²以上あればブリストアは発生しなくなる。

魚肉などを内容物とする場合、高温殺菌処理工程で内容物中の含硫黄アミノ酸が熱分解して硫化錫を生成し黒変することがある。この硫化黒変にはクロメート皮膜と金属錫が関与し、金属クロムを含むクロメート皮膜は黒変防止に効果があり¹¹⁾、金属錫が多いほど黒変が激しいこと¹²⁾が報告されている。リバーウェルトは金属錫が凹凸状に分散しているので耐硫化黒変性にも優れている。

このようにニッケル拡散層を有する薄目付ぶりき“リバーウェルト”は溶接性、塗料密着性、耐錆性、塗装後耐食性に優れ、#25ぶりきに代わる溶接缶用鋼板として使用可能である。

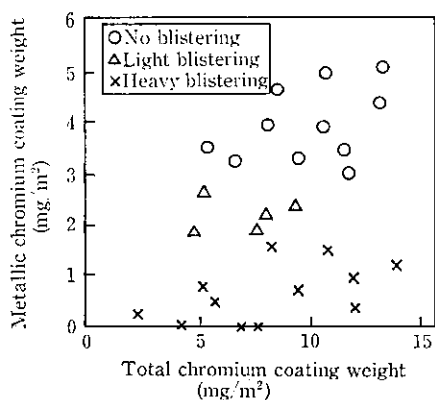


Fig. 10 Effect of metallic chromium and total chromium coating weight on blister formation of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment in de-aerated tomato juice at 55°C for 18 days

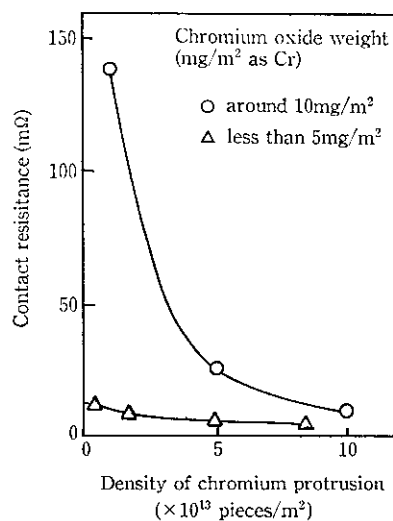


Fig. 11 Relationship between the contact resistance and the density of chromium protrusions of granular chromium-plated tin free steel

4 溶接缶用粒状 TFS

4.1 製造方法と皮膜構造

TFS の溶接性改善には幾多の試みがなされたが、酸化層の研削除去なしに高速溶接することはできない。その理由はクロム水和酸化物が絶縁物であることに起因している。酸化層を薄くすることにより溶接性はやや向上するが、塗装後の耐食性が劣化し食缶・飲料缶には適用できない。溶接性と耐食性を良好ならしめるためには必要な量の酸化物を確保し接触抵抗を低くする必要がある。一般に金属材料の接触抵抗は単位面積当たりの荷重が高いほど低くなるのが知られているが、溶接機の加圧力には機械強度および作業性の点から限界がある。そこで均一な厚みの金属クロム層の上に金属クロムを粒状析出させることにより、実質的に接触面積を小さくして接触抵抗を低下させることを試みた³²⁻³⁴⁾。

粒状金属クロムの析出は断続電解で生じることが知られており、その析出は地鉄表面からエピタキシャル成長した下地金属クロムの配向の影響を受ける。したがって、結晶方位により粒状析出の程度が異なり不均一となって、望ましい均一な粒状析出が得られない。種々の検討を行った結果、クロムめっきの途中で逆電解を行い引き続きクロムめっきすると、下地クロムめっきの配向性の影響なく金属クロムが粒状に析出することを新たに発見した。逆電解電量は金属クロムの粒状析出密度に影響し、粒密度を最大にする電量が存在する。均一な厚みの金属クロムめっきを行った後、ケミカル浴中でケミカル処理を行いクロム水和酸化膜を形成させる。

4.2 溶接性

粒状析出した TFS の接触抵抗を測定した結果を Fig. 11 に示す。

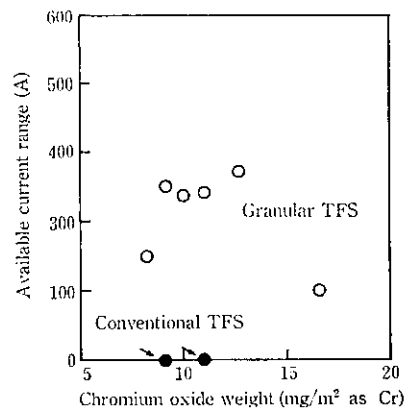


Fig. 12 Effect of chromium oxide weight and chromium protrusions on weldability in Soudronic welder FBB 5501 (metallic chromium weight: 60~70 mg/m²)

クロムの粒密度は平面状に存在する単位面積当たりの個数で示してあるが、粒密度の増加とともに接触抵抗が低下する。スードロニック溶接機 FBB5501R で溶接加圧力 650 N、溶接速度 60 m/min で溶接し、適正溶接電流範囲を求めた結果を Fig. 12 に示す。金属クロム量 60~70 mg/m²、クロム水和酸化物量 8~12 mg/m² (クロム換算) の粒状 TFS で良好な溶接性が得られた。粒状析出していない、同様な付着量の TFS には適正溶接電流範囲は全く存在しなかった。溶接部断面のナゲットの形成状態を Photo 3 に示す。通常の TFS ではナゲットは不均一でスプラッシュの発生した跡であるボイドが

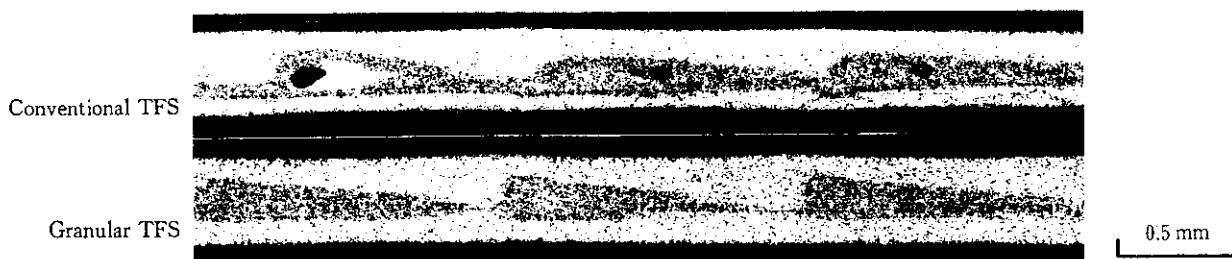


Photo 3 Longitudinal cross-sectional photographs of weld seam

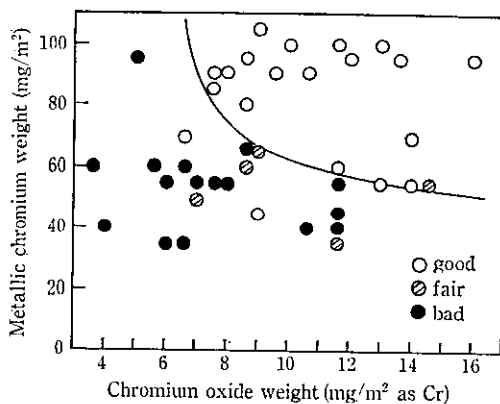


Fig. 13 Effect of metallic chromium and chromium oxide weight on corrosion resistance after lacquer painting

形成されているのに対し、粒状 TFS では均一なナゲットが形成されていることがわかる。

4.3 塗装後耐食性

耐ブリストア試験を 3.6 と同様の方法で行い Fig. 13 に示すが、金属クロム量 50 mg/m^2 以上、クロム酸化膜量 8 mg/m^2 以上（クロム換算）で耐食性が良好である。

以上の結果から、均一な厚みの金属クロム層の上に粒状の金属クロムを析出させることにより製造した粒状 TFS は、金属クロム量

が $60 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ 、クロム水和酸化物量約 $8 \sim 12 \text{ mg/m}^2$ （クロム換算）で溶接性と耐食性に優れる。

5 結 言

レトルト用 TFS、溶接缶用薄目付ぶりき“リバーウェルト”および溶接缶用粒状 TFS を開発した。いずれも、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の極薄めっきの膜質と分布を最適化して必要な機能を付与したものである。これらの鋼板は以下に示す特徴を有する。

- (1) レトルト用 TFS: Cr めっき後に逆電解を行い、その後アニオンを添加しない CrO_3 浴中で酸化物を形成することにより、均一な膜厚でアニオンの共析量の少ない酸化物層を有する TFS を得ることができる。この TFS はレトルト処理に耐える優れた塗料二次密着性を有する。
- (2) リバーウェルト: 溶接性、耐錆性、塗装後耐食性を改善するために、ニッケル拡散層を有する鋼板上に、薄めっきしてリフロー処理により $\text{Fe}(\text{Ni})\text{-Sn}$ 合金を形成させ、金属錫を島状に分布させ、上層に金属クロムとクロム水和酸化物から成るクロメート皮膜を形成した。リバーウェルトは溶接缶用鋼板として溶接性、耐錆性、塗装後耐食性に必要十分な性能を有する。
- (3) 溶接缶用粒状 TFS: TFS の溶接性を改善する目的で、均一な金属クロム層の上層に多数の突起を有する粒状 TFS を開発した。この TFS の溶接性は通常 TFS に比べ著しく向上し高速溶接が可能であり、塗装後の耐食性も良い。

参 考 文 献

- 1) 東洋鋼板(株): 「ぶりきとティンフリースチール」, (1974), 290, [アグネ]
- 2) 内田 弘: 金属表面技術, **21** (1970) 6, 341
- 3) 松林 宏: 金属表面技術, **33** (1982) 10, 463
- 4) 小林誠七: 鉄と鋼, **66** (1980), 992
- 5) 新日本製鉄(株): 特公昭 59-10438
- 6) 新日本製鉄(株): 特公昭 55-69296
- 7) 東洋鋼板: 特公昭 55-131198
- 8) S. Maeda, T. Asai, H. Omata, and H. Okada: Proc. Interfinish '80 (1980), The metal Finishing Society of Japan, Kyoto, 432
- 9) G. F. Norman: Proc. 1st International Tinplate Conference, ITRI, London, (1976), 239
- 10) G. Schaerer: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 176
- 11) H. Kuroda, I. Onoda, T. Inui and Y. Kondo: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 124
- 12) R. Allout and C. Mergey: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 241
- 13) J. P. Servais, J. Lempereur, L. Renard, and V. Leroy: Centre Nationale de Recherches Metallurgique, **56** (1980), June 43
- 14) Tin International, **54** (1981) 12, 490
- 15) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, **33** (1982) 10, 509
- 16) 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
- 17) 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
- 18) 余村吉則, 影近 博, 高野 宏, 原 富啓: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S322
- 19) 吉田光男, 東 光郎, 渡辺 孝, 羽田隆司: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S323
- 20) 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 大八木八七, 山口康一, 梶原俊一: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S325
- 21) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S326
- 22) 齊藤隆徳, 江連和哉, 林 智彦, 坂田茂雄: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S327
- 23) 中小路尚匡, 緒方 一, 市田敏郎, 古角文雄, 久々凌英雄: 鉄と鋼, **71** (1985) 13, S1245
- 24) 緒方 一, 中小路尚匡, 緋田泰弘, 大塚幸子, 市田敏郎: 鉄と鋼, **71** (1985) 13, S1246
- 25) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, **71** (1985) 13, S1247
- 26) 吉田光男, 森田順一, 東 光郎, 大賀智也: 鉄と鋼, **71** (1985) 13, S1251
- 27) 新日本製鉄(株): 特公昭 57-19752
- 28) 新日本製鉄(株): 特公昭 59-11680
- 29) M. Sodeik: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London, (1980), 161
- 30) 田中基吉, 津沢真事, 小野守章: 日本鋼管技報, **98** (1983), 1
- 31) P. Rocquet and P. Aubrun: British Corrosion Journal, **5** (1970) 5, 193
- 32) 緒方 一, 中小路尚匡, 緋田泰弘, 大塚幸子, 市田敏郎: 鉄と鋼, **72** (1986), 5, S442
- 33) 中小路尚匡, 緋田泰弘, 中丸裕樹, 市田敏郎: 鉄と鋼, **73** (1987) 2, A143
- 34) 中小路尚匡, 菊地利裕, 望月一雄, 大和康二, Ulrich Feurer: 材料とプロセス, **1** (1988) 2, 1654