

© 1986 ISIJ

薄目付ぶりきの溶接性・耐食性に及ぼす Ni 拡散層の影響

論文

中小路尚匡*・緒方 一*・望月 一雄*
市田 敏郎*²・入江 敏夫*

Effect of Nickel Diffusion Layer on Weldability and Corrosion Resistance of Lightly Tin-coated Steel

Hisatada NAKAKOUJI, Hajime OGATA, Kazuo MOCHIZUKI,
Toshio ICHIDA and Toshio IRIE

Synopsis :

Lightly tin coated steels with a nickel diffusion layer on steel have been studied on corrosion resistance and weldability. The nickel diffusion layer is provided by nickel-plating and annealing processes through a continuous annealing line.

The nickel diffusion layer plays an important role in improving corrosion resistance by decreasing the corrosion potential difference between tin and base metal, and by forming a dense and homogeneous Fe (Ni)-Sn₂ alloy layer in flow melting process.

A convex and discontinuous structure of the metallic tin layer can be obtained by the flow melting process using a special flux. Metallic tin amount of more than 0.1 g/m² which is necessary for high speed welding is secured after lacquer baking by the convex and discontinuous structure of the metallic tin layer.

The nickel diffusion layer improves the corrosion resistance after lacquering. Furthermore the chromate layer consists of metallic chromium and hydrated chromium oxide improves the corrosion resistance after lacquering.

1. 緒 言

従来食缶および飲料缶は錫めつき量の多いぶりきを無塗装で使うはんだ缶であったが、しだいに錫めつき量の少ないぶりきを塗装して使うようになり、製缶法も絞り法、絞りしごき法、溶接法と多様化してきている。また、錫を使わないティンフリースチールも塗料密着性が良いことから接着缶用素材として塗装して使われている。このように塗装缶が増えたことによつて、缶用鋼板は塗料密着性が良く塗装後耐食性の優れたものが要求されるようになってきた。

近年 3 ピース製缶法において、はんだ製缶法にかかわつてスイスのスードロニック社が開発した銅線中間電極を用いるシーム溶接法¹⁾²⁾ が広く普及してきており、錫を 2.8 g/m² めつきしたぶりき (以下 E 2.8 ぶりきと称す) が溶接缶用素材として使われている。スードロニック溶接法を用いる場合、溶接性の観点からは錫めつき量を減らすことが可能であるので E 2.8 ぶりきに代わる溶接性、耐食性に優れた薄錫めつき鋼板の要求が高ま

り、多くのタイプの薄目付ぶりき (Lightly Tin-coated Steel ; 以下 LTS と称す) が開発されている^{3)~18)}。

本報では、連続焼鈍ライン (Continuous Annealing Line ; 以下 CAL と称す) における Ni 拡散処理を利用した LTS の溶接性、耐食性に及ぼす Ni 拡散処理層の影響について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

ぶりき用冷延鋼板を CAL において、電解脱脂後ワット浴を用いて 0.07 g/m² の電気 Ni めつきを行い、引き続き HN (7% H₂+93% N₂) ガス雰囲気中で 700 °C×30s の焼鈍を行い鋼板表面に Ni 拡散層を形成させた。調質圧延あるいは 2 回目の冷間圧延 (Double cold Reduction : 以下 DR と称す) 後、電気 Sn めつきラインで電解脱脂、硫酸酸洗し、ハロゲン浴で 0.8 g/m² の Sn めつきを行い、引き続きリフロー処理 (flow melting) により合金 Sn 量 0.25 g/m² の合金層を形成させ、クロム酸系水溶液中でクロメート皮膜

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Lab., Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Lab., Kawasaki Steel Corp.)

(Cr^M 5 mg/m², Cr^{OX} 5 mg/m²) を形成させた。

2.2 分析方法

Ni めつき量, Sn めつき量およびクロメート皮膜中の全 Cr 量は蛍光 X 線法で測定した。金属 Sn 量は電量法 (1 M HCl 溶液中で 2 mA/cm² 陽極電解) により求め、合金 Sn 量は Sn めつき量より金属 Sn 量を差し引いて求めた。金属 Cr 量は電量法 (pH 7.4 のりん酸塩緩衝液中で 25 μA/cm² 陽極電解) により求めた。

Ni めつき量と焼鈍条件で決まる Ni 拡散層中の Ni 濃度は IMMA によつて求め、表面から 100 Å の所のピーク値を代表値とし、表面 Ni 濃度とした。

2.3 溶接試験

試片を塗装焼付処理を模して 210°C で 20 min の熱処理を行った後、シーム溶接機 FX-400 (富士工業製) あるいは FBB-540 (スードロニック社製) を用いて溶接試験を行った。

溶接性は溶接強度が十分で溶接部に「散り」の発生がないという条件を満たす適性溶接電流範囲により評価した。溶接強度は溶接部の一端に切り込みを入れ溶接部を缶胴から引剥すピールテストを行つて溶接部に破断を生じないものを合格とし、溶接部の「散り」の発生は目視で判定した。

2.4 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) を互いに端から 90 mm までの部分でナイロン接着剤を用いて加熱圧着した後、未接合部を 90° 外へ折り曲げ、引張速度 200 mm/min で引剥して引張強度を測定し、これを Tピール塗料密着強度とした。

2.5 耐食性試験

2.5.1 耐錆性試験

試片を乾燥状態 (温度 25°C, 相対湿度 50%) と湿潤状態 (温度 50°C, 相対湿度 98%) とを 30 min ごとに繰り返す試験槽中に 96 h 保持し、発錆状況を観察した。

2.5.2 ATC (Alloy-Tin Couple)¹⁹⁾, STC (Steel-Tin Couple) 試験

ATC 試験は常法¹⁹⁾に従い、グレープフルーツジュース中で錫と合金層とのカップル電流を測定した。

STC 試験は ATC 試験と同じ方法で鋼板と錫とのカップル電流を測定した。

2.5.3 UCC (Under Cutting Corrosion) 試験²⁰⁾

試片にエポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装した後、鋭利なナイフで素地鋼に達するクロスカットを入れ、N₂ ガスを用いて脱気した 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、

55°C で 96 h 保持した後、テープ剥離を行いクロスカットからの塗膜剥離幅を測定した。さらに、クロスカット後エリクセン加工機で 5 mm 張り出した試片を同液中に 70°C で 20 h 保持し、クロスカット部からの溶出 Fe 量を測定した。

2.5.4 耐プリスター試験

エポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装した試片 (40×80 mm) を煮沸した市販のトマトジュース中に下半分が漬るように浸漬し、密閉した後 55°C で 18 日間保存してプリスター発生状況を観察した。

2.5.5 耐硫化黒変試験

エポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装した試片をエリクセン加工機で 5 mm 張り出した後、1% Na₂S 溶液 (乳酸で pH を 7 に調整) に浸漬し 110°C で 60 min 加熱処理し、加工部および未加工部の硫化黒変状況を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ATC 値, STC 値

LTS は Sn めつき量が少ない分耐食性が劣るので耐食性を向上させる手段が必要である。

ぶりきの耐食性を向上させる方法として鋼板表面に Ni 拡散層を形成させる方法²¹⁾がある。Fig. 1 に E 2.8 ぶりきの ATC 値, STC 値と Ni 拡散層の表面 Ni 濃度との関係を示した。酸性食品中でのぶりきの耐食性を表す ATC 値は Ni 拡散層の表面 Ni 濃度が大きくなるにつれて大きく減少している。この Ni 拡散処理法は LTS においてもぶりきの場合と同様の効果を発揮する

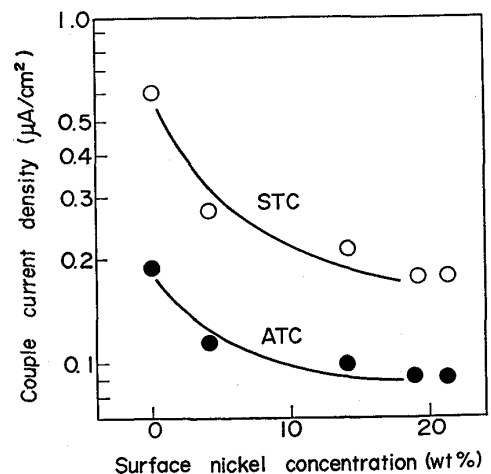
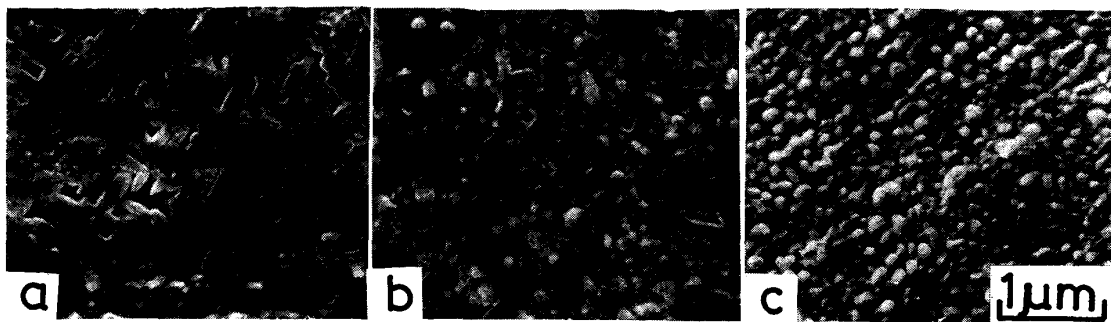


Fig. 1. Effect of surface nickel concentration of nickel diffusion layer on ATC (Alloy-Tin Couple) values of E 2.8 tinplate (alloyed tin: 0.4 g/m²) with nickel-diffusion treatment and STC (Steel-Tin Couple) values of nickel-diffusion treated steel.



(a) Alloy of lightly tin-coated steel
 (b) Alloy of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment (Surface nickel concentration of diffusion layer: 3wt%)
 (c) Alloy of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment (Surface nickel concentration of diffusion layer: 20wt%)

Photo. 1. Scanning electron micrographs of alloy layer (stripped side surface) at interface of alloy and base steel.

Table 1. Composition of alloy (wt%).

Alloy	Fe	Ni	Sn
(Fe·Ni)Sn ₂	14.4	3.5	82.1
FeSn ₂	18.8	0	81.2

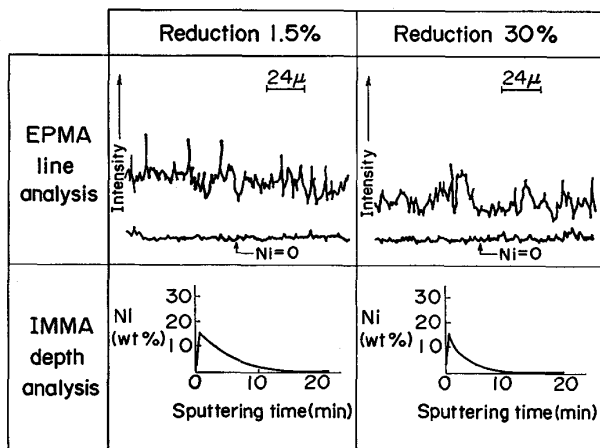


Fig. 2. Analysis of temper rolled and double cold rolled nickel diffusion layer by IMMA and EPMP.

ものと考えられる。

脱気された酸性食品中では Sn は合金や鋼板に対しアノードとなつて溶解するが、Sn の溶解速度は水素過電圧の高い合金ではなく水素過電圧の低い素地鋼の性質およびその露出面積によつて支配される¹⁹⁾。Photo. 1 に鋼板からナイタルで剝離して鋼板側から撮つた合金層の SEM 像を示した。普通の LTS の合金層はすきまの多い柱状結晶であるが、Ni 拡散処理法での LTS では表面 Ni 濃度が増えるにつれて柱状結晶から粒状結晶となり結晶間のすきまがなくなつて連続でかつ緻密な層になることが分かる。したがつて緻密で連続な合金層となることによつて素地鋼の露出面積が減少し ATC 値が

大幅に下つたものと考えられる。

Ni 拡散処理を施した場合の合金層は X 線回折で FeSn₂ の回折パターンを示した。これは通常ぶりきの合金層と同じ構造である。Table 1 に化学分析によつて求めた合金組成を示した。Ni 拡散処理法による合金中の (Fe+Ni) と Sn の組成比は FeSn₂ 合金の Fe と Sn の組成比とほぼ一致しており、Ni 拡散処理法による合金は FeSn₂ 構造中の Fe の格子点の一部が Ni で置き換わつた (Fe·Ni)Sn₂ であることが分かる。また合金中の Fe と Ni の組成比は Ni 拡散層表面の Fe と Ni の組成比とほぼ等しく Ni 拡散層中の Ni と Fe は非選択的に Sn と合金化しているものと考えられる。

また、鋼板と Sn との腐食電流である STC 値も Ni 拡散層の表面 Ni 濃度が高くなるにつれて小さくなつていく。Sn と鋼板をカップルさせた場合、Sn の溶解速度はカソードである鋼板の分極の大きさによつて決まるが、Ni が拡散したことによつて鋼板表面のカソード分極が大きくなつたものと考えられる。

板厚 0.2 mm 以下の極薄材は通常 DR 法²²⁾によつて製造されるが、Ni 拡散処理法の場合 Ni 拡散層形成後に DR を受けることになる。Fig. 2 に同じ Ni 拡散処理を施した鋼板に圧下率 1.5% の調質圧延を行つたものと、圧下率 30% の DR を行つたものについて Ni 拡散層の分析結果を示した。IMMA による深さ方向分析によれば DR によつて Ni 拡散層は延ばされて薄くなつていくが、表面 Ni 濃度は変化していないことが分かる。EPMA によるライン分析結果では DR によつて拡散層が薄く延びたために Ni の X 線信号強度は低くなつていくが、平面方向の Ni の分布状態は変化していないことが分かる。Fig. 3 に DR の圧下率と Ni 拡散処理法による LTS の ATC 値、STC 値の関係を示し

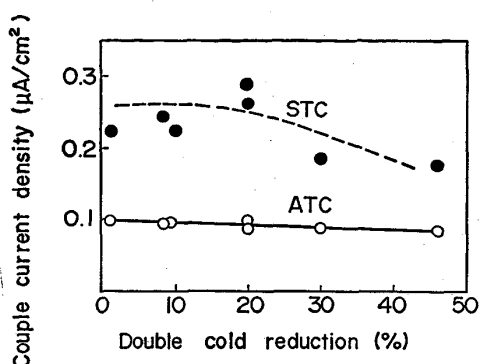


Fig. 3. Effect of double cold reduction on ATC and STC values of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment in grapefruit juice.

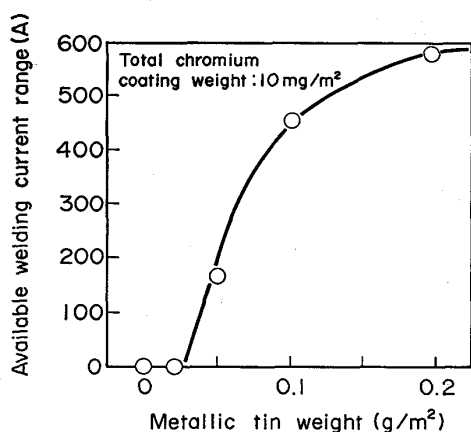


Fig. 4. Relationship between metallic tin weight of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment (total chromium coating weight is 10 mg/m^2) and available welding current range in Fuji welder FX-400.

た。DR 圧下率が大きくなつても ATC 値は変化していない。これは表面 Ni 濃度が変化しないため圧下率によらず緻密な合金層が得られているからである。また、STC 値は圧下率の増大に伴つてわずかに小さくなつてはいるが、これは圧延組織となることでカソード分極が少し大きくなつたためと考えられる。

Ni 拡散処理法は LTS においても ATC 値、STC 値を極めて低い値にすることができ、DR 法による極薄材の製造においても何ら影響を受けないことが分かった。

3.2 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溶接電流範囲(適正溶接電流範囲)の大きさを評価される。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²³⁾。LTS の場合、表面接触抵抗は金属 Sn 量とクロメート

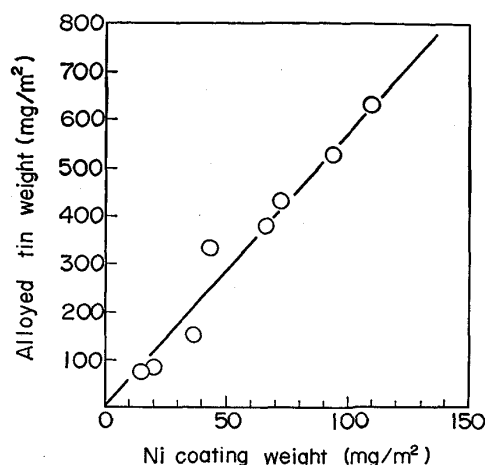


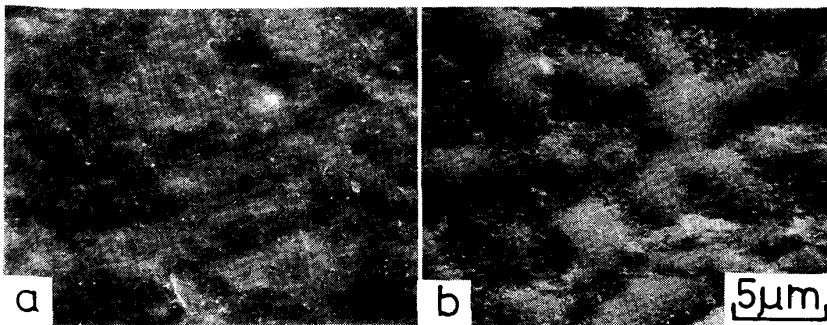
Fig. 5. Relationship between nickel coating weight and alloyed tin weight by Ni-Sn alloying at room temperature on lightly tin-coated steel which was produced by initial nickel coating and tin coating.

皮膜量によつて大きく影響を受けるが一定量以上の金属 Sn 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ことが分かっている²⁴⁾。Fig. 4 に Ni 拡散処理法による LTS の金属 Sn 量と適正溶接電流範囲の関係を示した。金属 Sn 量が 0.05 g/m^2 ではわずかしかな溶接電流範囲が存在しないが、 0.1 g/m^2 以上になると十分大きい適正溶接電流範囲が存在することが分かった。

ところで、Ni めつき後焼鈍による拡散処理を行わずに Sn めつきを行つた場合、Sn めつき直後から室温での合金化が急速に進む現象²⁵⁾があり金属 Sn 量が大幅に減少するので溶接性の点で不都合となる。Fig. 5 に Ni めつき量と室温で合金化する Sn 量の関係を示した。形成された合金の組成は Ni と Sn が 1:3 となつており NiSn_3 ²⁵⁾と表されているが、江連ら¹⁴⁾は電子線回折を用いて Ni-Sn 金属間化合物と $\beta\text{-Sn}$ が混在したものとしている。Ni 拡散処理法では、めつきされた Ni をすべて鋼中に拡散させるので室温での Ni-Sn 間の合金化現象は起こらない。

LTS は塗装して使用されるが、Ni 拡散層は塗装焼付時の Sn の合金化を促進する。Ni 拡散処理法でリフローを行うと焼付時の合金化に対しバリアーとなる緻密な合金層が形成されるのでノーリフローの場合よりも塗装焼付後の残存金属 Sn 量が多くなるが、 0.1 g/m^2 の金属 Sn を確保するのは困難である。そこでリフロー後の金属 Sn の存在形態を変えることによつて塗装焼付処理後の残存金属 Sn 量を変えることを試みた。

Photo. 2 にフラックス a (重クロム酸溶液)、b (塩化第一錫溶液) を使つてリフローを行つた Ni 拡散処理



(a) Flux a (sodium dichromate solution) in flow melting process
(b) Flux b (stannous chloride solution) in flow melting process

Photo. 2. Scanning electron micrographs of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment.

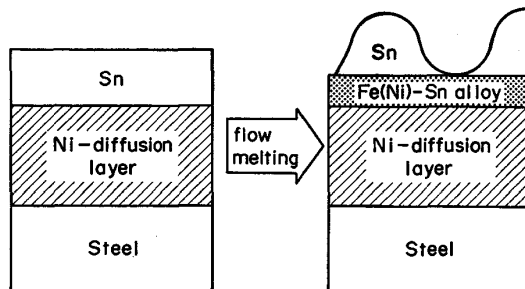
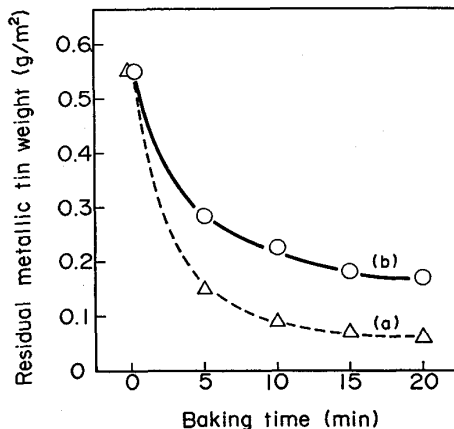


Fig. 6. Schematic diagram of change in form on metallic tin layer of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment in flow melting process using flux.



(a) Flux a (sodium dichromate solution)
(b) Flux b (stannous chloride solution)

Fig. 7. Effect of flux condition at flow melting treatment on residual metallic tin weight of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment after baking at 210°C.

法による LTS の表面 SEM 像を示した。フラックス a の場合平坦な形態であり、平均厚さ約 $0.07 \mu\text{m}$ の金属 Sn が連続して存在している。フラックス b の場合凸凹の大きい形態となっており、EPMA のライン分析によれば凝集した凸部の金属 Sn は直径にして数 μm ～十数 μm であり平均厚さは約 $0.3 \mu\text{m}$ であつた。フラックス b での Sn の形態変化を Fig. 6 に模式的に示したが、リフロー処理によって緻密な $(\text{Fe}\cdot\text{Ni})\text{Sn}_2$ 合金が形成さ

Sample	Available Welding Current Range (KA)				
	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
LTS (Sn $0.8\text{g}/\text{m}^2$ Ni 20wt % DR8 0.183mm)	□				
LTS (Sn $0.8\text{g}/\text{m}^2$ Ni 20wt % T4 0.183mm)	□				
E 2.8 Tinplate T4 0.183mm)	□				

Welding machine : Soudronic FBB-540
Welding speed : 46 m/min
Welding force : 45 kgf

Fig. 8. Available welding current ranges of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment using flux B (temper DR8 and T4 and E 2.8 tinplate (temper T4).

れるとともに溶融した Sn が局部的に凝集するものと考えられる。すなわちフラックス条件によつて溶融 Sn と鋼板表面との濡れ性が変化し、フラックス a の場合濡れ性が良くて Sn が平坦となり、フラックス b の場合濡れ性が低くて Sn が局部的に凝集した形態になつたものと考えられる。この表面形態の変化は LTS で顕著であるが、通常ぶりきでは Sn めつきが厚いのでこのような形態変化は見られない。

Fig. 7 に焼付時間と残存金属 Sn 量の関係を示した。フラックス a では 10 min 後で残存金属 Sn 量は $0.1 \text{g}/\text{m}^2$ 以下となつているが、フラックス b では 20 min 後でも $0.16 \text{g}/\text{m}^2$ の金属 Sn が残存し、局部的に厚い金属 Sn を凝集させることによつて焼付後に $0.1 \text{g}/\text{m}^2$ 以上の残存金属 Sn 量を確保できることが分かつた。

Fig. 8 に極薄材の場合の適正溶接電流範囲を示した。E 2.8 ぶりきは多量の金属 Sn があるので広い適正溶接電流範囲を有している。Ni 拡散処理法による LTS は T4 材も DR8 材もフラックス b を用いて焼付後残存金属 Sn 量を $0.1 \text{g}/\text{m}^2$ 以上確保しているため、ぶりきよりは狭いものの実用上十分な適正溶接電流範囲を有する

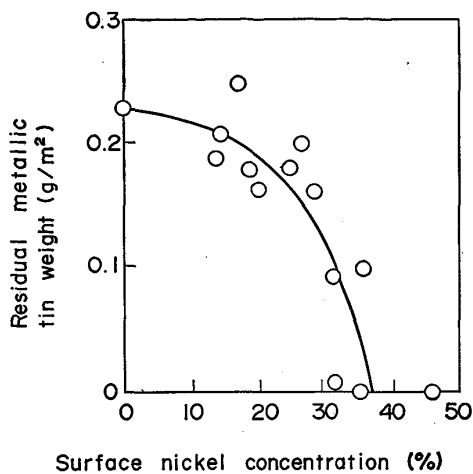


Fig. 9. Relationship between surface nickel concentration of nickel diffusion layer and residual metallic tin weight of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment using flux b after at 210°C for 20 min.

Table 2. T-peel strength of various coated steels.

Sample	T-peel strength (kg/5 mm)
E 2.8 Tinplate	0.05
Ni-diffusion treated LTS with CDC treatment	0.63
Ni-diffusion treated LTS with special chromate treatment	3.05
Tin free steel	6.75

ことが分かる。

フラックス b を使った場合の塗装焼付後の残存金属 Sn 量と Ni 拡散層の表面 Ni 濃度の関係を Fig. 9 に示した。表面 Ni 濃度が 30% 以上になると残存金属 Sn 量が著しく少なくなり 0.1 g/m² 以下となることが分かる。これは表面 Ni 濃度が 30% 以上になると Ni による Sn の合金化促進効果が顕著になるためと考えられる。したがって、Ni 拡散層の表面 Ni 濃度は 30% 以下にしておくことが必要である。

3.3 塗料密着性

溶接缶用 LTS は優れた塗料密着性が要求される。Table 2 に Ni 拡散処理法による LTS と従来の缶用素材の塗料密着強度を示した。E 2.8 ぶりの密着強度は極めて低い。大山ら²⁶⁾はぶりの塗料密着力が弱いのは Sn/Sn 酸化物界面の密着強度が弱く、Sn 酸化物自体が脆弱なためと報告している。通常の重クロム酸ソーダクロメート処理を行った Ni 拡散処理法による LTS はぶりに比べて少し塗料密着力が強い。これは Photo. 2 に示した凸凹の表面状態による投錨効果と KURODA ら⁹⁾が報告しているように合金層が分散露出していて脆弱な Sn 酸化物が成長しにくいためと考えられ

Table 3. Corrosion potentials in aerated 3% NaCl solution.

Specimen	Potential (mV/S. C. E.)
Sn	-340
Ni-diffusion treated Steel (Ni=5 wt%)	-360
Ni-diffusion treated steel (Ni=20 wt%)	-350
Steel	-475

* Surface Ni concentration

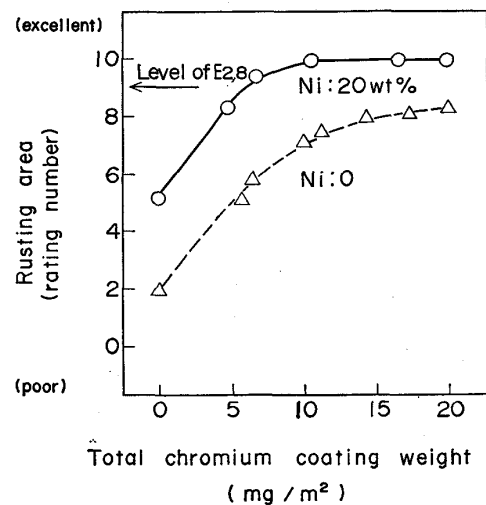


Fig. 10. Effect of nickel diffusion treatment and total chromium coating weight on dry-wet cyclic corrosion resistance of lightly tin-coated steel.

るが、密着力自体は不十分である。金属 Cr と Cr 酸化物から成るクロメート皮膜を形成させた Ni 拡散処理法による LTS は強い密着強度を示す。金属 Cr が析出した場合には表面皮膜は Cr 酸化物/Cr/Sn の構造となり、金属 Cr が脆弱な Sn 酸化物を介さず金属 Sn 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。

3.4 耐錆性

脱気された酸性食品中では Ni 拡散処理によつて地鉄のカソード分極を大きくするので Sn の溶解を抑えることができた。しかし、大気中のような酸素が十分に存在する中性環境においては地鉄がアノードとなる。大気中の腐食における Ni 拡散処理の影響を次に示す。

Table 3 に曝気した 3% NaCl 溶液中での Sn、鋼板および Ni 拡散処理した鋼板の腐食電位を示した。通常の鋼板の腐食電位は Sn に対して 135 mV 卑であり、Sn と腐食電池を形成するとアノードとなつて溶解し錆となる。Ni 拡散処理により鋼板の腐食電位は Sn に近づき、Sn との電位差が 10 mV と小さくなつて鋼板の溶解速度が小さくなる。すなわち、Ni 拡散処理は大気中での耐錆性も改善していることが分かる。Fig. 10 に

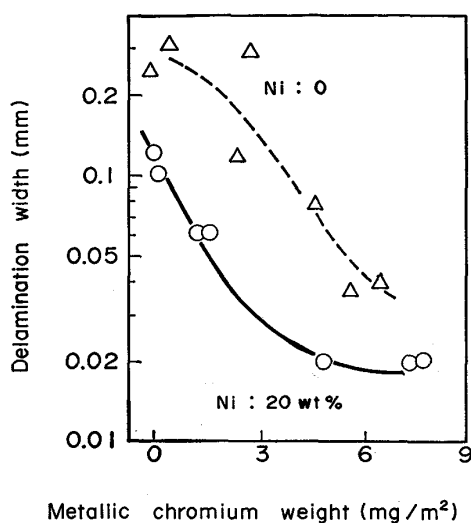


Fig. 11. Effects of nickel diffusion treatment and metallic chromium coating weight on delamination width of lacquer on lightly tin-coated steel after undercutting corrosion test for 96 h.

Table 4. Amount of dissolved Fe in transformed UCC test.

Sample	Dissolved Fe (ppm)
E 2.8 Tinplate	2.3
Ni-diffusion treated LTS (Ni=20 wt%)	2.6
Tin free steel	42.1

Ni 拡散処理した LTS の乾湿繰り返し試験結果を示した。Ni 拡散処理による耐錆性改善効果は顕著であり、クロメート量が 5 mg/m^2 以上であれば E 2.8 ぶりき並みの耐錆性を有することが分かった。

3.5 塗装後耐食性

塗装後耐食性の評価として UCC 試験を行った。UCC 試験の塗膜剥離幅に及ぼす Ni 拡散処理とクロメート皮膜中金属 Cr 量の影響を Fig. 11 に示した。

通常ぶりきではクロスカット部で Sn がアノードとなつて溶解し塗膜下の Sn が消失して塗膜が広い幅で剥離するが、Ni 拡散処理法による LTS では ATC 値が小さくなるのと同じ機構で Sn 溶解速度が抑えられ、またフラックス b により表面で金属 Sn と合金層が互いに分散して存在しているので Sn 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ものと考えられる。金属 Cr が増えることによつて塗膜剥離幅が小さくなるのは、金属 Cr によつて塗料密着力が向上したためと考えられる。

また、クロスカット後エリクセンで張り出し 70°C の高温で 20 h 試験した時のクロスカット部からの溶出 Fe 量を Table 4 に示した。Ni 拡散処理した LTS は E 2.8 ぶりきと同程度の溶出 Fe 量でありティンフリー

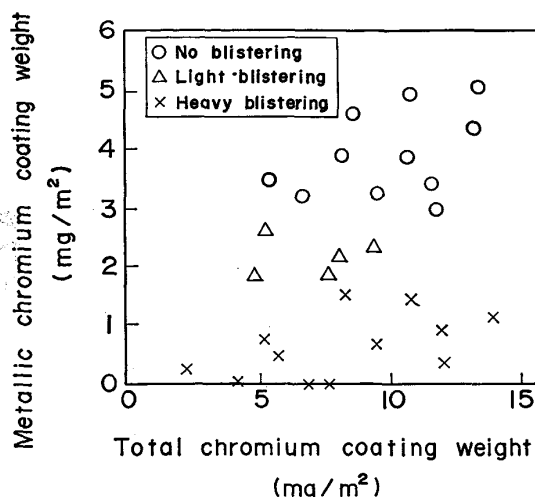


Fig. 12. Effects of metallic chromium and total chromium coating weight on blister formation of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment in de-aerated tomato juice at 55°C for 18 days.

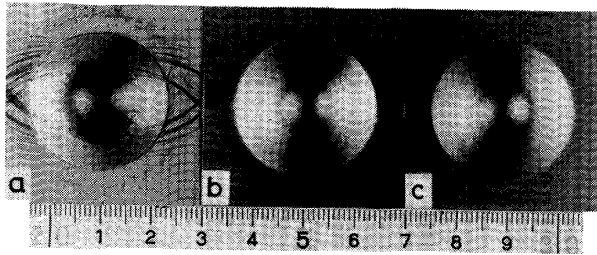
スチールのような孔食性がないことが分かった。

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、 O_2 量の多い気液界面と O_2 量の少ない液中との間での酸素濃淡電池で駆動されるカソード反応によつて形成されたものと考えられる。そこで耐ブリストア試験を考案し Ni 拡散処理した LTS の性能を調べた。

Fig. 12 にブリストア発生に及ぼすクロメートの影響を示した。ブリストア発生は全 Cr 量に依存せず、金属 Cr 量に依存し金属 Cr 量が 3 mg/m^2 以上であればブリストアは発生しなくなることが分かる。塗膜下でカソード反応が起こるためには塗膜を透過した H_2O が塗膜下で H_2O 層を形成することが必要であるが、金属 Cr は前述したように塗膜密着力を向上させるので金属 Cr が多くなると塗膜下で H_2O 層が形成されにくくなると考えられる。また、岡田ら²⁷⁾が述べているように金属 Cr は水素還元反応を抑制する効果が大きく、Cr 酸化物は酸素還元反応を抑制することから金属 Cr と Cr 酸化物からなるクロメート皮膜上ではカソード反応が起こり難くなっているものと考えられる。

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 SnS 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 Sn が関与し、金属 Cr を含むクロメート皮膜は黒変防止に効果があること²⁸⁾および金属 Sn が多いほど黒変が激しいこと²⁹⁾が報告されている。

Photo. 3 に金属 Sn 量の異なる Ni 拡散処理した



- (a) Tin layer is flat and continuous.
 (b) Tin layer is convex and discontinuous.
 (c) There is no tinlayer. All tin are alloyed.

Photo. 3. Sulfide stain test results of lightly tin-coated steel with nickel diffusion treatment.

LTS の耐硫化黒変試験結果を示した。試片は全て 5 mg/m² の金属 Cr を有するクロメート皮膜を施してあるが、平坦で連続な金属 Sn を有する試片 (a) では加工部で黒変を生じている。フラックス b を用いて金属 Sn を凸状に分散させた試片 (b) では金属 Sn が試片 (a) と同量であるが黒変は生じていない。また、金属 Sn の無い試片 (c) も黒変は生じていない。溶接性確保のためにフラックスを用いて金属 Sn を凸状に分散させれば表面は耐硫化黒変性にも優れていることが分かった。

4. 結 言

ぶりきの耐食性を向上させる手法であった Ni 拡散処理法を LTS に応用し LTS の溶接性・耐食性に及ぼす Ni 拡散処理の影響を検討したところ次の結果が得られた。

(1) Ni 拡散処理により、リフロー処理で緻密な (Fe·Sn)Sn₂ 合金層が形成され、かつ鋼板表面のカソード分極が大きくなるので極めて低い ATC 値, STC 値が得られる。

(2) リフロー時のフラックス条件を調整して凸状の金属 Sn を分散させた形態とすることにより、塗装焼付後に 0.1 g/m² 以上の金属 Sn が残存し、十分に広い適性溶接電流範囲が得られる。

(3) Ni 拡散処理した鋼板は大気環境中において Sn との腐食電位差が小さいので錆を生じにくい。

(4) Ni 拡散処理により UCC 塗膜剥離幅が小さくなり塗装後耐食性が向上するが、金属 Cr と Cr 酸化物からなるクロメート皮膜による塗装後耐食性は一層向上する。

(5) 金属 Sn を凸状に分散させた表面は耐硫化黒変性にも優れている。

文 献

1) G. F. NORMAN: Proc. 1st International Tinplate Conference, ITRI, London (1976), p. 239

- 2) G. SCHAEERER: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London (1980), p. 176
 3) H. KURODA, I. ONODA, T. INUI and Y. KONDO: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London (1980), p. 124
 4) R. ALLOUT and C. MERGEY: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London (1980), p. 241
 5) J. P. SERVAIS, J. LEMPEREUR, L. RENARD and V. LEROY: Centre Nationale de Recherches Metallurgique, 56 (1980), p. 43
 6) Tin International, 54 (1981), p. 490
 7) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, 33 (1982), p. 509
 8) 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), S 1231
 9) 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), S 1232
 10) 余村吉則, 影近 博, 高野 宏, 原 富啓: 鉄と鋼, 70 (1984), S 322
 11) 吉田光男, 東 光郎, 渡辺 孝, 羽田隆司: 鉄と鋼, 70 (1984), S 323
 12) 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), S 325
 13) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, 70 (1984), S 326
 14) 斉藤隆穂, 江連和哉, 林 知彦, 坂田茂雄: 鉄と鋼, 70 (1984), S 327
 15) 中小路尚匡, 緒方 一, 市田敏郎, 古角文雄, 久々湊英雄: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1245
 16) 緒方 一, 中小路尚匡, 緋田泰宏, 大塚幸子, 市田敏郎: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1246
 17) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1 247
 18) 吉田光男, 森田順一, 東 光郎, 大賀智也: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1251
 19) G. G. KAMM, A. P. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKL: Corrosion, 17 (1961), p. 106
 20) O. D. GONZALEZ, P. H. JOSEPHIC and R. A. ORIANI: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p. 29
 21) 特公昭 54-20940
 22) W. E. HOARE, E. S. HEDGES and B. T. K. BARRY: The Technology of Tinplate (1965), p. 116, [Edward Arnold Ltd.]
 23) M. SODEIK: Proc. 2nd International Tinplate Conference, ITRI, London (1980), p. 161
 24) 田中甚吉, 樺沢真事, 小野守章: 日本鋼管技報, 98 (1983), p. 1
 25) P. J. KAY and C. A. MACKAY: Transactions of the Institute of Metal Finishing, 57 (1979), p. 169
 26) 大山大郎, 宮崎昭夫, 根本忠志, 山田克忠: 東洋鋼板, 16 (1967), p. 56
 27) 岡田秀弥, 松田祥之: 防食技術, 19 (1970), p. 2
 28) P. ROCQUET and P. AUBRUN: British Corrosion Journal, 5 (1970), p. 193
 29) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎: 金属表面技術, 33 (1982), p. 509