

© 1990 ISIJ

 ///////////////
 論 文
 ///////////////

微量すず被覆を施したクロムめっき鋼板の特性

 清水信義*・国繁文男*・藤本輝則*・乾 恒夫*²

Characteristics of Tin Flash-coated Chromium Plated Steel Sheet

Nobuyoshi SHIMIZU, Fumio KUNISHIGE, Terunori FUJIMOTO and Tsuneo INUI

Synopsis :

Tin flash-coated chromium plated steel sheet for a welded can has been developed using a low concentrated stannous sulfate solution. The performance of this sheet was discussed from the point of the coating weight and structure.

The results are as follows :

1) An uniform and well-adhered tin layer can be deposited on the chromium layer by a low concentrated stannous sulfate solution.

2) The chromium layer inhibits the iron-tin alloy reaction during the lacquer curing and leaves much tin unalloyed. The residual metallic tin coating above 0.1 g/m² in weight can considerably reduce the electric contact resistance.

3) This steel sheet shows good weldability, high corrosion resistance, good lacquer adhesion and high abrasion resistance due to the combination of metallic tin layer with a chromium plated steel sheet.

Key words : weldability; corrosion resistance; lacquer adhesion; abrasion; electrodeposition; alloy formation; surface analysis.

1. 緒 言

ワイヤーシーム溶接製缶法がスイスのスードロニック社により開発されて以来、接合部の信頼性の高い溶接缶は一般食品および飲料用容器に国内外で広く普及してきた。特にはんだ中の鉛問題が米国で取り上げられて以来、1981年頃から溶接缶の生産量は急増し、食缶中に占めるはんだ缶の割合が急減した。溶接缶の生産量が多くなるにつれ、ぶりきよりも安価な溶接缶用材料が望まれるようになり、下地層として微量ニッケルを施した低すずめっき鋼板 (LTS という) が開発され実用に供されている^{1)~4)}。この LTS は 0.8 g/m² 程度のすずを使用しており経済的メリットが少ないため、近年、さらに安価な材料の開発が望まれている。一方、安価な容器用材料として長年使われている電解クロム酸処理鋼板 (TFS-CT という) は最表層のクロム水和酸化皮膜の導電性が極めて悪いため、高い気密性と美しい外観を必要とする飲料缶分野の溶接缶には用いられていない。

そこで、種々検討した結果、LTS より低コストでか

つ溶接性に優れた材料として、鋼板上に金属クロム層、微量すず層、さらにクロム水和酸化皮膜を主体とするクロム層を形成させた表面処理鋼板を開発した⁵⁾。本材料は微量すず層と鋼板の間に薄い金属クロム層を存在させることにより塗装焼付けの加熱を施してもすずの合金化を抑制することができ、したがって、クロム水和酸化皮膜の下層に存在する低融点で柔らかい 0.1-0.2 g/m² 程度の微量のすず層の働きで通電を容易にすることができるため溶接性に極めて優れている⁶⁾。また、この微量すずを被覆したクロムめっき鋼板は TFS-CT の皮膜構造を基本としているため耐食性や塗料密着性にも優れている。

本報では本材料の皮膜構造と溶接性、塗料密着性、耐食性などの特性との関連を調査し、特性を支配する要因について検討した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材の作成

板厚 0.22 mm の Al キルド冷延鋼板を通常のアルカ

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 5 月 11 日受付 (Received May 11, 1989)

* 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296-1 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

*² 東洋鋼板(株)技術研究所 工博 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd.)

Table 1. Plating conditions.

	Bath composition (g/l)	Electrolysis conditions
Metallic chromium plating	Chromic acid : 150 Sodium silicofluoride : 5 Sulfuric acid : 0.8	Temperature : 60°C Current density : 50 A/dm ²
Tin flash coating	Stannous sulfate : 3-60 Sulfuric acid : 5-30 Ethoxylated α -naphthol : 5	Temperature : 40°C Current density : 20 A/dm ²
Post-treatment	Chromic acid : 30 Sulfuric acid : 0-0.5	Temperature : 50°C Current density : 20-50 A/dm ²

り電解脱脂，硫酸酸洗後に Table 1 に示した浴組成と電解条件でクロムめっき，すずめっき，後処理の順に処理して供試材を作成した。

また，製造ラインで作成した試料について，溶接試験，耐食性試験，傷つき性試験などを行った。

また，比較試料として，LTS，すず量 2.8 g/m² のぶりき，TFS-CT（ふっ化物浴）を使用した。

2.2 めっき層の分析

(1) 皮膜量

湿式分析で定量した標準試料を検量線に用いて，蛍光 X 線装置 (Rigaku 3064) により供試材の Cr と Sn の付着量を測定した。後処理で生成したクロム水和酸化物量は 95°C，300 g/l の NaOH 溶液に 5 s 浸漬前後の Cr 量の差から求めた Cr 量で表した。後処理で生成した金属クロム量は微量であり，また，クロムめっきで生成した金属クロム量と分別できないため，便宜上，クロム水和酸化物中の Cr 量で後処理皮膜量を表した。

(2) 表面観察

走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JSM-840) を用いて供試材表面のすずの電着状態を観察した。

(3) めっき層の被覆性と深さ方向の元素分析

X 線光電子分光光度計 (XPS, PHI 5100) を用いて構成元素の強度を測定し各元素の原子比で被覆性を評価した。また，Ar ガス圧 20 mPa，3 kV，20 mA の条件で Ar ガスエッチングをして深さ方向の各元素の比率を分析した。

2.3 溶接性

(1) 接触抵抗 (R_c) 測定

金めっきした厚さ 2 mm，100 mmφ の銅製回転電極間に 2 枚重ねした試験片を 50 kgf の加圧をかけながら 5 m/min の速度で移動させ，5 A の定電流を印加した時の抵抗値の平均値を測定した。試験片は塗装焼付工程での加熱を想定して，あらかじめ 210°C で 20 min 電気オープン中で加熱した。

(2) 溶接試験

210°C で 20 min 加熱した試験片を 202 径，250 ml 缶

の溶接ブランクの大きさに切断し，スードロニックタイプ溶接機で溶接速度 32 m/min，周波数 400 Hz，加圧力 50 kgf の条件で溶接試験を行った。溶接電流上限はスブラッシュで評価し，溶接電流下限はテアー強度で評価して，溶接時の 2 次側電流の上限電流と下限電流の差を溶接可能電流範囲とした。

2.4 塗料密着性

(1) Tピール剥離試験

供試材を 195°C で 10 min 加熱後，フェノール・エポキシ系塗料を 50 mg/dm² 塗布し 210°C で 10 min 焼き付けた。この試験片を 5×100 mm の大きさに切断して 2 枚重ねし，厚さ 100 μm のナイロンフィルムを挟んで 200°C で 30 s 加熱圧着した。このようにして作成した試験片を 90°C の 0.4% クエン酸溶液中に 5 日間浸漬後，引張試験機で T 字型に剥離した時の強度を測定した。

2.5 耐食性

(1) 塩水噴霧試験 (SST, JIS Z 2371)

供試材を 210°C で 10 min 加熱後 5% 食塩水溶液を 1 h 噴霧し，発錆の程度を評価した。

(2) 塗膜下腐食試験 1 (UCC 試験)

クロスカットを入れた塗装試験片を 1.5% クエン酸と 1.5% の食塩を含む 38°C の腐食液に 2 週間浸漬し，カット部の腐食幅とブリストアの発生程度を 5 段階に評価した。

(3) 塗膜下腐食試験 2 (UFC 試験)

クロスカットを入れた塗装試験片をエリキセンで 5 mm 張り出した後，70°C で 20 h，UCC 試験と同じ腐食液に浸漬した。試験片を洗浄後，腐食部の浮いた塗膜をセロテープで剥離した時の塗膜剥離面積を測定した。

(4) 実缶試験

塗装した溶接ブランクを缶胴部に使用して作成した溶接缶に，コーヒー，ウーロン茶を充填後，温度 38°C で 12 か月間保存した。缶詰内容物への金属溶出量は原子吸光光度計で測定した。

2.6 傷つき性

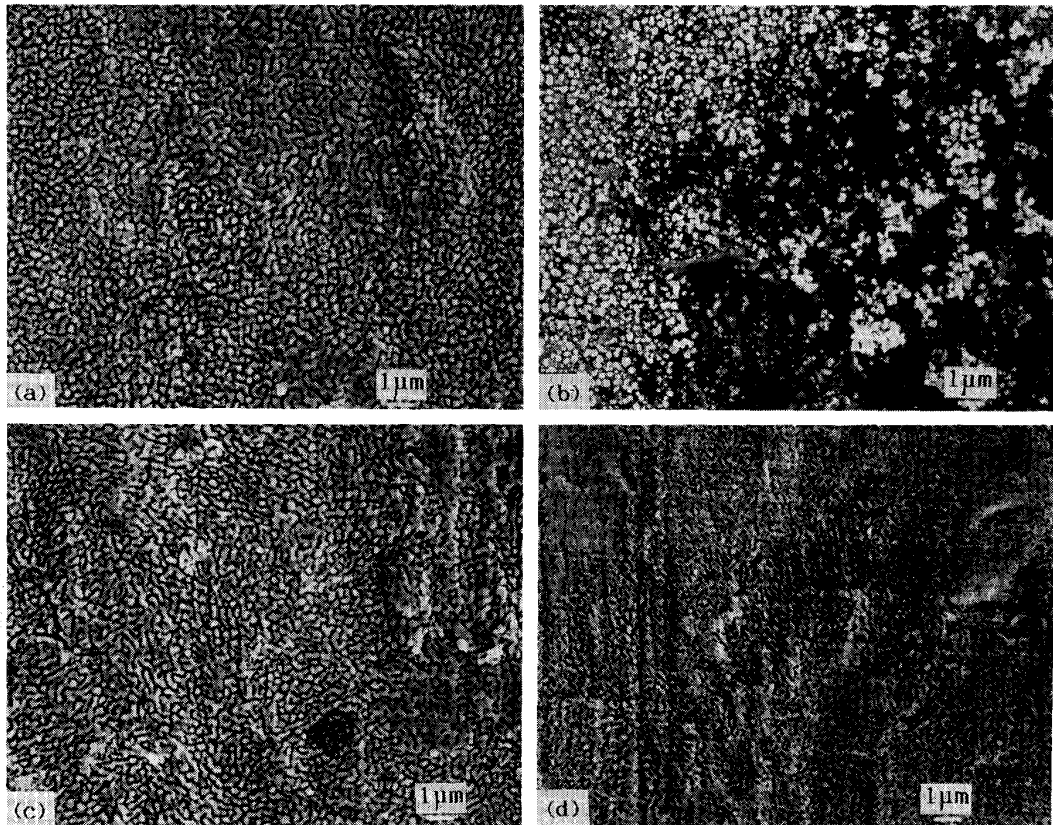
2枚の供試材を切断カエリ面を反対にして重ね、摩擦係数測定機 (HEIDON-14D) にセットした。200 g の荷重を与えた状態で、50 mm/s の速さで試料を移動させた時の動摩擦係数の平均値を測定した。また、溶接機で無塗装の溶接ブランクを 500 缶連続して通した時の缶内外面の傷の状態を観察した。

3. 結果と考察

3.1 金属クロム上のすずの電着条件と析出状態

硫酸すずを使用して建浴した低濃度すずめっき浴と通常のぶりき製造に使われているすずめっき浴 (フェロスタン浴) を用いて、鋼板上と金属クロム上にすずを電着した時の金属すずの析出状態を Photo. 1 に示した。鋼板上にすずを析出する場合は (c), (d) に見られるよう

にすずめっき浴組成にほとんど依存しない。ところが、金属クロム上にすずを析出させる場合は、電析で得られる金属クロム表面には必ずクロム水和酸化物が存在するため、通常のすずめっき浴を用いた場合は (b) に見られるようにすずの均一電着性が悪く密着性も悪い。一方、低濃度すずめっき浴を用いると多量の水素ガスの発生により表層のクロム水和酸化物を溶解しながらすずの電着がおこるため、(a) に見られるようにすずの均一析出が可能になり密着性も大幅に改善される。すずめっき後に残存しているクロム水和酸化物量を蛍光 X 線分析装置や XPS で測定すると (b) ではクロム水和酸化物がすずめっき後も多量に検出されるのに対して、(a) ではほとんど検出されなかった。Fig. 1 はすずめっき後の鋼板表面のすずの被覆性を XPS で測定した時の Sn/(Sn + Cr) の原子比で評価したものであり、硫酸すず濃度



Microstructure of tin coating;

(Sn: 120 mg/m²)

- (a) electrolytically deposited on the chromium layer using a low concentrated stannous sulfate solution.
- (b) electrolytically deposited on the chromium layer using the Ferrostan bath.
- (c) electrolytically deposited on the steel surface using a low concentrated stannous sulfate solution.
- (d) electrolytically deposited on the steel surface using the Ferrostan bath.

Photo. 1. Microstructure of tin coating electrolytically deposited on chromium layer and steel surface using low concentrated stannous sulfate solution and ferrostan bath.

が 20 g/l 以下の時にすずの被覆率が 95% 以上の被覆性の良いめっき層が得られる。一方、金属クロム上のすずの析出効率は浴中の硫酸すず濃度に比例して変化するため、適度の析出効率と被覆率を与える硫酸すず濃度は 5-20 g/l となる。このように、均一性と密着性に優れるすずめっき層を金属クロム層上に析出させるには水素発生を伴う低濃度すずめっき浴の使用が必須であり、陰極でのすず析出の電流効率を約 50% 以下に抑える必要がある。すずめっき層は約 0.3 μm の径で粒状に析出し連

続した層をなしている。

Fig. 2(a) は XPS を用いて、後処理前の供試材の深さ方向の各元素を分析したものであり鋼板上にクロムめっき層 (Cr⁰) とすずめっき層が積層されているようすを良くあらわしている。Fig. 2(b) では鋼板上にクロムめっき層とすずめっき層が混在しており両層の境界が明瞭でない。Fig. 2(b) ではすずの電着が不均一であるため、見掛け上、すず層が金属クロム層の内部まで存在しているようなパターンになったものと考えられる。

また、(a) ではすずめっき後に残存するクロム水和酸化物 (図中 Cr^{ox} と表示) は少量であるのに対して、(b) では多量のクロム水和酸化物が残存していることがわかる。この表層に検出されるクロム水和酸化物はクロムめっき時に生成したものであり、Photo. 1(b) に示したように金属クロム層上のすずの均一析出を阻害している。

3.2 塗装焼付け時の加熱によるすずの合金化挙動

3 ピース溶接缶は溶接部を除いて通常両面とも塗装される。一部、内面のみ無塗装の用途があるが、いずれにせよ塗装工程での加熱は避けられない。ぶりきや LTS の場合は溶接前の加熱による合金化反応はしばしば、材料の溶接性に影響を与えることが知られている¹⁾。合金層は溶接性、加工性などに悪影響を与えるため、LTS では例えば微量 Ni めっきによりすずを島状の形態として合金化反応を抑制する方法がとられている。リフローはすずの合金化反応を伴うが、その後の合金層成長を抑制する働きがある⁷⁾。しかしながら、すずと鉄の合金化反応を完全に防ぐためには 200°C 付近の温度で加熱してもすずと合金化しないめっき層が必要である。クロム

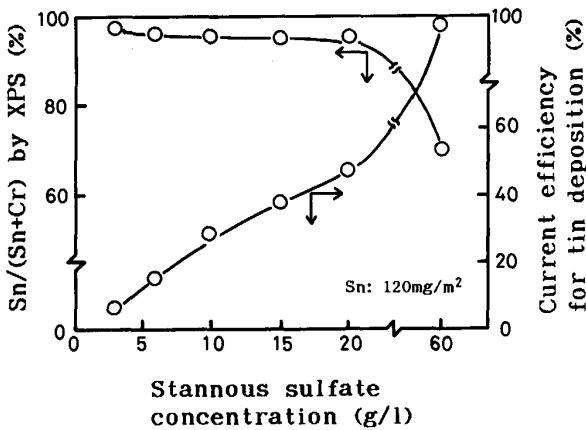


Fig. 1. Effect of stannous sulfate concentration in tin plating bath on coverage of tin coating and current efficiency for tin deposition.

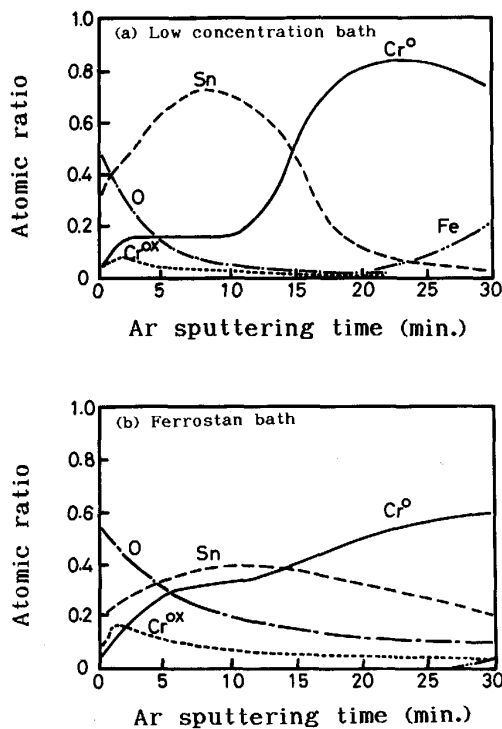


Fig. 2. XPS depth profile of tin flash-coated chromium plated steel sheet.

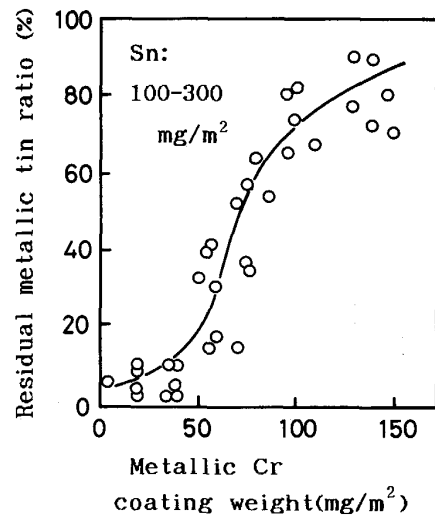


Fig. 3. Effect of metallic chromium coating weight on residual metallic tin ratio after baking.

めっき層はこの目的にかなっており、被覆性にも優れる金属であるため好都合である。Fig. 3は金属クロム量と210°Cで20min加熱後の金属すずの残存率を示しており、金属クロムが100 mg/m²以上の時に70%以上の金属すず残存率が得られる。Fig. 4は高温加熱時のSn-Fe合金化反応に対する金属クロムの抑制作用を顕著に示しており250°Cで20min加熱しても、全すず量の約1/3のすずが金属すずのまま存在していた。一方、同条件で加熱したLTSの場合はほぼ全量が合金化していた。このように、高温加熱になるほど合金成長抑制に対して金属クロムの役割が発揮されることになり、今後、高温短時間焼付塗装が普及すると本材料の特徴が

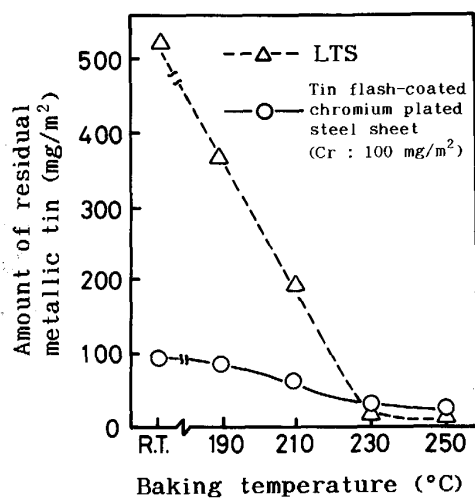


Fig. 4. Effect of baking temperature on amount of residual metallic tin.

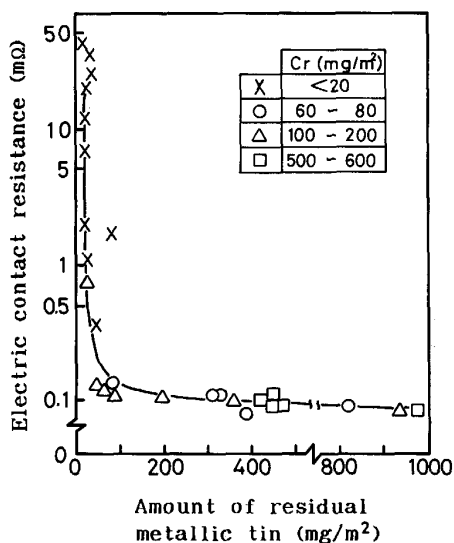


Fig. 5. Relation between amount of residual metallic tin and electric contact resistance after baking.

生かされるものと考えられる。

3.3 溶接性

溶接性に及ぼすすず層の役割は溶接時の高温、高加圧により瞬時に溶融して金属接触面を確保し界面の抵抗を下げることにありと考えられる。Fig. 5は種々の金属クロム量とすず量で供試材を作成後Rc値を測定し、加熱後に残存している金属すず量で整理したものである。加熱後に約0.1 g/m²以上の金属すずがあれば、金属クロム量によらず安定して低いRc値が得られた。この結果は、ぶりき、LTS、Niめっき鋼板、TFS-CTなどの溶接性を詳細に調べた市川らの結果⁸⁾と良く一致しており、金属すずが材料の接触状態を良好にすることを示している。

また、溶接性に及ぼす後処理皮膜層の影響は、Fig. 6に示すように皮膜量の増加と共にRc値を上昇させる。図中にぶりきのRc値を示したが、本供試材よりも高い値を示した。本供試材のRc値がぶりきより低いのはPhoto. 1(a)に示したように、すず層が平滑に析出していないためと考えられる。一般に金属すず量が少ないほど後処理皮膜の影響は顕著にあらわれ、ぶりきの場合は多量の金属すずが溶接時の加圧により端面に移動するため、最表面の後処理皮膜は溶接性にほとんど影響を与えないものと考えられる。Fig. 6に示した結果は、本供試材のように、わずか0.1 g/m²の金属すず量でも後処理皮膜量がRc値に与える影響を小さくすることができることを示している。このように、Rc値で溶接性を予測することが可能であり、簡便な方法として良く使用されている⁹⁾。しかしながら、実際の溶接機による溶接性をRc値だけで判断することは危険なため、さらに、供

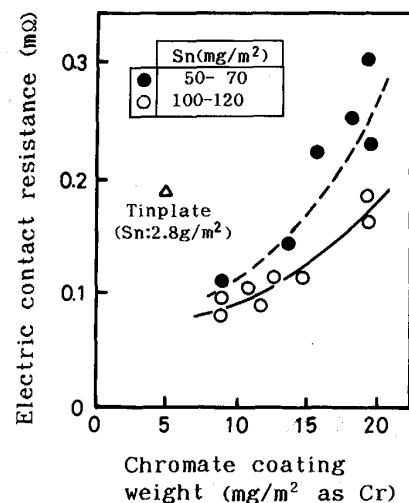


Fig. 6. Effect of chromate coating weight on electric contact resistance after baking.

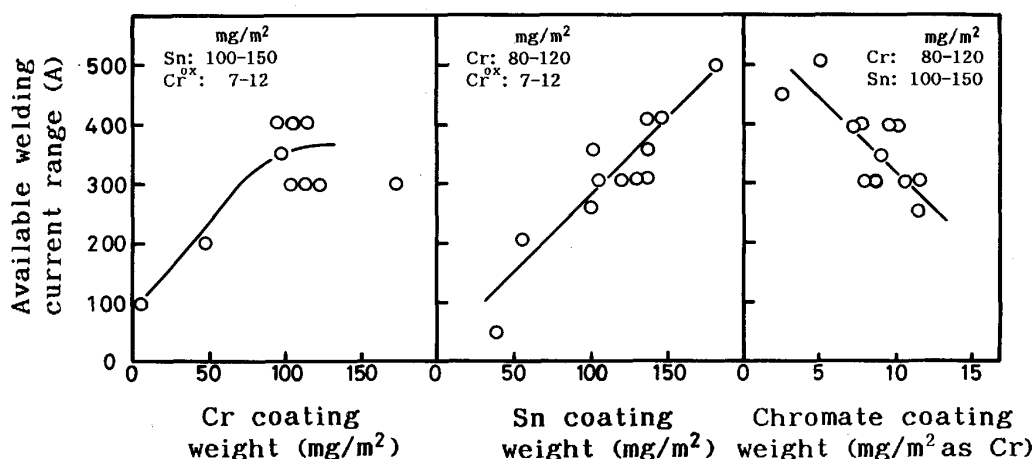


Fig. 7. Effect of coating weights on available welding current range.

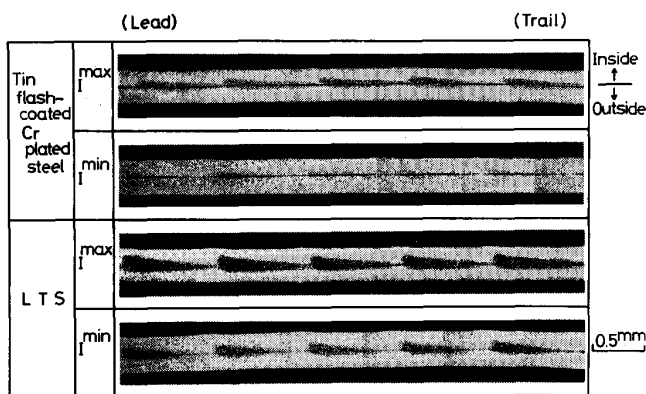


Photo. 2. Longitudinal section of welded seams of tin flash-coated chromium plated steel and LTS.

試材の皮膜量と溶接機で評価した溶接可能電流範囲 (ACR, Available Current Range) の関係を調べた。Fig. 7 に示すように ACR はすず量と後処理皮膜量に大きく依存し、 R_c 値で予測される以上に皮膜量の影響の大きいことがわかった。この理由は R_c 値の測定条件が実際の溶接条件よりも低速、低温であり、皮膜量の相違に敏感でないためと考えられる。すなわち、実際の溶接時には金属すずの溶融と移動により、電極-鋼板間、鋼板-鋼板間の隙間を金属すずが瞬時に埋めると共に後処理皮膜の破壊が起こる。したがって、必要金属すず量は溶接速度、加圧力などに依存し、高速、低加圧になるほど必要金属すず量は増加し後処理皮膜量の上限は減少するものと考えられる。

Photo. 2 に本供試材と LTS の溶接下限電流と溶接上限電流で溶接した時の溶接部平行断面写真を示した。本供試材の方が熱影響部の表れかたが小さく、LTS より

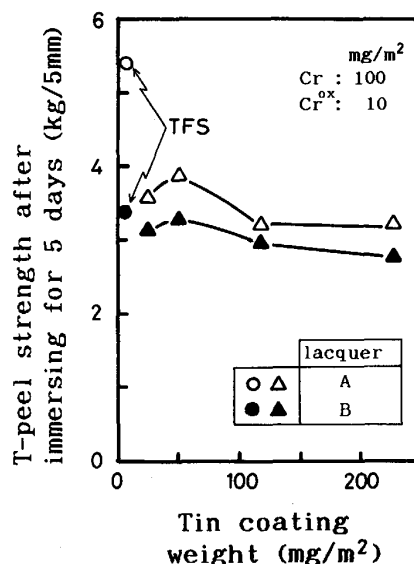


Fig. 8. Effect of tin coating weight on T-peel strength after immersing 5 days in 0.4% citric acid solution.

も溶接時の温度が低かったことを示している。実際に流した2次電流値と比較しても本供試材の方が低かった。本供試材の溶接下限電流においてはナゲットが連続していないが、テアーテストで評価した強度は十分であり、本供試材の鍛接性が良好であることを示唆している。また、ナゲットの出方は TFS-CT に比べると両者ともはるかに均一であった。

3.4 塗料密着性

供試材の塗料密着性は TFS-CT に匹敵するほど優れているが、湿潤下での経時塗料密着性は TFS-CT より劣っている。Fig. 8 は 0.4% クエン酸溶液中に5日間経時後の Tピール強度を示したものであり、経時密着

性に優れる TFS-CT と比べると塗料 A では約 2 kg/5 mm 劣り塗料 B ではほぼ同等の値となった。すず量を増加させると徐々に経時密着性が劣化する傾向がみられるのは、ぶりきや LTS の Weak boundary layer が、主としてすず層とすず酸化膜層の間であることから理解できる¹⁰⁾。すなわち、すず量の増加と共に剝離界面が後処理皮膜-塗料間が主であったものが、しだいに金属すず-すず酸化膜間に移行するようになり経時塗料密着性が劣るようになったと考えられる。したがって、溶接性を重視するならばすず量の多い方が良いが、湿潤下での経時塗料密着性を重視するならばすず量の少ない方が良いことになり、用途に応じて適当な皮膜量を選択することが必要である。

3.5 耐食性

Table 2 に供試材の耐食性試験結果を示した。SST 結果では本供試材の耐錆性は LTS と同程度であり TFS-CT よりやや劣った。この理由は、金属クロム層のポーア部分に生成していたクロム水和酸化物の除去がすずめっき時に不十分で、電着すずによるポーアの封孔が完全でないためと考えられる。また、クロム水和酸化

Table 2. Corrosion resistance of various steel sheets.

Specimen	Coating weight (mg/m ²)			SST*	UCC test* ²	UFC test* ³
	Lower layer	Middle layer	Upper layer (Chromate)			
Tin flash-coated chromium plated steel sheet	Cr 50	Sn 120	10 as Cr	5	4	120
	Cr 100	Sn 120	10 as Cr	6	5	80
	Cr 100	Sn 230	10 as Cr	6	5	90
Tinplate	Sn 2800	—	5 as Cr	7	5	50
LTS	Ni 20	Sn 800	8 as Cr	6	5	120
TFS-CT	Cr 100	—	15 as Cr	7	4	90

Evaluation : * 9 (good) ↔ 1 (poor)
 *² 5 (good) ↔ 1 (poor)
 *³ Delamination area (mm²)

物量が TFS-CT よりも若干少ないことも原因していると考えられる。本供試材の中でも金属クロム量を 50 mg/m² に減少させると耐錆性が劣る傾向がみられた。金属クロムの被覆率は量の増加と共に向上し、60 mg/m² くらいから飽和する傾向にあるが SST 結果の差はこの原因によるものと考えられる。UCC 試験結果では、ぶりきはすず溶出型、TFS-CT は鉄溶出型の腐食形態となるが、本供試材は LTS と同様に金属すずが存在する期間はすず溶出型であり、金属すず溶解後は鉄溶出型となるものと考えられる。したがって、腐食形態は TFS-CT に類似しているが鉄溶出量は TFS-CT より少ない。

UFC 試験結果は、本供試材の塗料密着性が LTS よりも良好なことを反映し LTS よりも良好であった。Fig. 9(a) は後処理皮膜量と UFC 値の関係をみたものであり、後処理皮膜量が多い方が良好であった。Fig. 9 (b) に示すように UFC 特性は XPS で評価した後処理皮膜の被覆率と良く対応しており、UFC 試験値に後処理皮膜の被覆率が大きな影響を及ぼすことを示している。

このように、本供試材の特性が良好なのは本供試材の皮膜構成が TFS-CT に類似しており、さらに、微量のすず層が耐食性に有利に作用するためと考えられる。また、内容物としてコーヒーとウーロン茶を充填後、37°C で 1 年間貯蔵後の鉄溶出量を測定したところ、缶内面側を 50 mg/dm² のエポキシ・フェノール系塗料でシングルコートした本供試材と LTS の溶接缶は、比較的に使用した缶内面側を 100 mg/dm² のエポキシ・フェノール系塗料でダブルコートした TFS-CT の接着缶に近い性能を有していることがわかった。

3.6 傷つき性

Table 3 に製造ラインによる種々の表面処理鋼板の加熱前後の動摩擦係数を示した。Table 3 の測定値は 2 枚

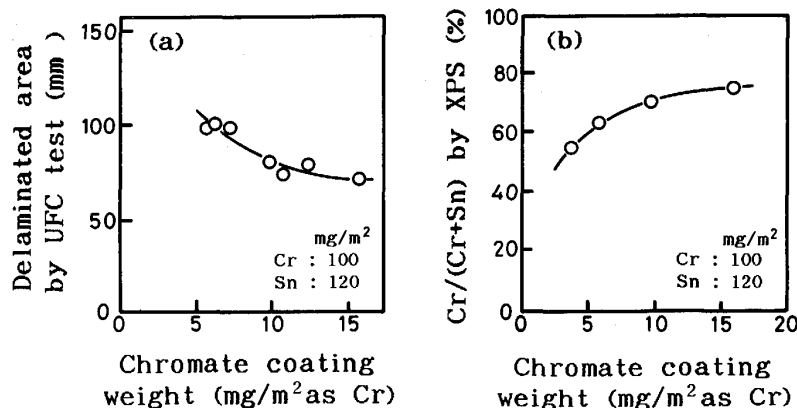


Fig. 9. Effect of chromate coating weight on delaminated area by UFC test (a) and coverage of chromate layer (b).

Table 3. Coefficient of kinetic friction of various steel sheets.

Specimen	Before baking	After baking
Tin flash-coated chromium plated steel sheet	0.23	0.34
Tinplate	0.20	0.42
LTS	0.22	0.32
TFS-CT	0.27	0.82

の試料の圧延方向をあわせて、圧延方向にサンプルを移動させた時の値であるが、鋼板の圧延方向と移動方向を種々変えてもおおむね同じ値であった。加熱前では鋼板表面の塗油層の影響が支配的で試料間の差は小さいが、210°Cで20minの加熱後は最表面の油膜が消失し試料間の差が顕著となった。すず層の有無により、動摩擦係数が0.3-0.5のグループと0.8以上のグループに2分された。TFS-CTはクロム水和酸化物層の下に柔らかい金属すず層を有していないため、油膜が無いと極端に高い値を示した。本供試材、LTS、ぶりきはクロム水和酸化物層の下に金属すず層の作用によりTFS-CTよりも動摩擦係数が小さい。したがって、これらの材料の傷つき性の良好なことが予測されるが、溶接機で500缶連続製缶時の缶内外面の傷の状態を観察するとTFS-CTが最も傷がつきやすく、次にぶりきの傷がめだった。一方、本供試材とLTSは缶外面側に軽度の傷が観察される程度であり、中でも本供試材の耐傷つき性が良好であった。この違いは、摩擦により剥離するすず量が、ぶりき、LTS、本供試材の順に少なくなるためと考えられ、本供試材は缶の内面側を無塗装で使用する用途にも良好な製缶性を有する。

4. 結 言

0.1-0.2 g/m²の微量すず被覆を施したクロムめっき鋼板について、すずの電着状態、加熱時の鉄-すず合金化挙動、溶接性と接触電気抵抗、耐食性、塗料密着性および傷つき性について、LTS、TFS-CTおよび2.8 g/m²のぶりきと比較した結果次のことがわかった。

1) 低濃度すずめっき浴を用いると、水素発生により金属クロム上のクロム水和酸化物を効率良く除去するこ

とができ、金属クロム上に均一で密着性の良いすずを電着できる。

2) 金属クロム層の加熱時の鉄-すず合金化反応の抑制作用により、高温、短時間焼付塗装時にも多量の金属すずを残存させることができるため、LTSやぶりきよりも高温焼付塗装に適していると考えられる。

3) 加熱後に0.1 g/m²以上の金属すずが残存すれば、金属クロム量や後処理皮膜量によらず低い接触電気抵抗値が得られる。

4) 溶接性はRc値で予想される以上に皮膜量の影響を強く受ける。溶接部の熱影響の程度から判断するとLTSよりも低温側で接合がおこり、鍛接性の良好なことが推察される。

5) 湿潤下での経時塗料密着性はTFS-CTよりも若干劣る。また、すず量の増加により塗料密着性が低下する傾向がある。

6) 耐食性はTFS-CTに類似した挙動を示す。SSTで評価した耐錆性はTFS-CTよりやや劣り、LTSと同程度である。一方、微量すずが存在することにより塗装後耐食性はTFS-CTよりやや優れている。

7) 加熱後の傷つき性はLTS、ぶりき、TFS-CTに比べると最も良好である。

文 献

- 1) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1165
- 2) 盛山博一, 藤本輝則, 斧田一郎, 乾 恒夫: 鉄と鋼, **69** (1983), S 1233
- 3) 吉田光男, 東 光郎, 渡辺 孝, 羽田隆司: 鉄と鋼, **70** (1984), S 323
- 4) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 神原繁雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S 1247
- 5) 日本特許公告公報 昭 63-35718 号
- 6) 清水信義, 国繁文男, 藤本輝則: 鉄と鋼, **72** (1986), S 1339
- 7) 斧田一郎, 盛山博一, 河村宏明: 金属表面技術, **33** (1982), p. 489
- 8) M. ICHIKAWA and T. SAITO: Proc. 4th International Tinplate Conference (1988), Paper No. 40 [International Tin Research Institute]
- 9) 宮地昭夫, 安仲健二, 藤村 司, 清水信義: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1149
- 10) ぶりきとティンフリー・スチール (東洋鋼板(株)編) (1970), p. 178 [アグネ]