

## 溶接缶用新めっき鋼板の開発と製品特性

## Development of New Materials for Welded Cans and Their Performance Characteristics

森田 順一<sup>(1)</sup> 吉田 光男<sup>(2)</sup> 江連 和哉<sup>(3)</sup> 大賀 智也<sup>(4)</sup>  
*Jun-ichi MORITA Mitsuo YOSHIDA Kazuya EZURE Tomonari OHGA*

## 抄 録

溶接缶はコーヒー、お茶等の非内圧飲料缶の主流であり、その素材としてはぶりき、ニッケルめっき鋼板が一部使われているが、近年ではめっき量 1.5g/m<sup>2</sup>以下の薄錫めっき鋼板が主である。薄錫めっき系は、いわゆる錫ニッケルめっき鋼板と、高速溶接性、耐食性、色調等、缶としての総合品質の安定化をより指向した Ni フリー LTS に大別されるが、両者とも均一薄錫めっき技術をベースに、ぶりきラインでの溶錫及び製缶工程での塗装焼付時の錫合金化反応の制御、電解クロム酸処理による耐食性向上等が製造技術の根幹となる。両素材の特性制御の考え方と製品の総合特性評価結果をまとめた。

## Abstract

Welded cans are used almost exclusively as non-gassed beverage cans for coffee, tea, etc. The majority of welded cans are made of tinplate, nickel-coated steel sheet accounting for a small percentage. In recent years, lightly tin-coated steel sheets with a coating weight of less than 1.5g/m<sup>2</sup> have found increased application. Lightly tin-coated steel sheets are roughly divided into the so-called Sn-Ni coated steel sheet and Ni-free lightly tin-coated (LTS) steel sheet which is more stabilized in total performance, such as high-speed weldability, corrosion resistance, and as-lacquer-coated appearance. The both types of steel sheets are produced on the basis of the homogeneous lightweight tin coating technology, employing advanced technologies for the control of tin melting at the tinning line, the control of tin alloying reaction at the time of lacquer baking in the canmaking process, the improvement of corrosion resistance by electrolytic treatment in chromic acid, etc. The control of performance characteristics of both types of steel sheets and the results of evaluation of their total performance are described.

## 1. 緒 言

ここ数年、日本の缶詰生産量は増加の一途をたどっている。内容物別にみると、1986年以降、コーヒー飲料、お茶、乳酸飲料等の非炭酸飲料の増加が顕著である。又、ビールも消費量の増大と共に、缶化率が増加し続け全飲料缶総計で1992年は約316億缶の規模に達し、缶タイプ別の缶詰生産量の推移をみると、DWI (Draw & Wall Ironing) 缶の拡大が顕著であり、アルミニウム DWI は対前年で9%、スチール DWI は1%の成長率であった<sup>1)</sup>。一方、3ピース缶では、コーヒー飲料の安定拡大に支えられた溶接缶の伸びが継続している。スチールベースの素材使用量では、前述のごとく缶数量は増加しているが、ゲージダウンが進展しているので、ここ2~3年の使用量は、160万tでほぼ横ばいで推移している。

素材別には、ぶりきに代わって、錫ニッケルめっき鋼板 (錫めっき層の下地に Ni 系めっき層を有する薄錫めっき鋼板) 等の安価な溶接缶用素材が広く使用されてきた。表1は日本で広く使用されてい

表1 溶接缶用素材の特性

Item		Tinplate (#25ET)	Nickel plate	Tin-nickel plate
Quality	Weldability	Ex.	F~G	G
	Corrosion resistance	Ex.	F~G	G
	Lacquer adhesion property	F	Ex.	G
Cost		P	G	G
Productivity		G	F	F

Note: Ex.; Excellent, G; Good, F; Fair, P; Poor

る溶接缶用素材の特性比較を示す。ぶりきは溶接性と耐食性に優れ、安定供給が可能であるけれども、コストが高いという欠点がある。又、ニッケルめっき鋼板は、安価で塗膜密着性に優れるが、溶接性と耐食性がやや劣る。

錫ニッケルめっき鋼板は安価で、品質も優れている。従って、ここ数年日本の大手製缶メーカーでは、錫ニッケルめっき鋼板が溶接缶用素材の主流をなしてきた。しかし、該鋼板も薄目付けであるが

<sup>(1)</sup> 技術開発本部 名古屋技術研究部 主幹研究員

<sup>(2)</sup> 元 技術開発本部 名古屋技術研究部 主任研究員

<sup>(3)</sup> 元 技術開発本部 広畑技術研究部 主任研究員

<sup>(4)</sup> 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

ゆえに、製造メーカーごとに表面の微細な形状、めっき層構造が微妙に異なる。このために、仕上がり色調のばらつきが大きい、溶接機の条件調整の頻度が多い、といった問題点を製缶メーカーから指摘されるようになった。

素材の品質ばらつきの少ない、溶接性、耐食性がより改善された素材供給の要求に対応し、新日本製鐵は最適溶接缶用素材の開発に着手し、1991年にNiフリーLTS(Lightly Tin coated Steel Sheet)を実用化した。

本報告では、錫ニッケルめっき鋼板及びNiフリーLTSの技術開発内容を主に述べる。特に、前者については主に合金化制御を中心とする製造技術を、後者については該技術をベースにした製造技術及び製品特性を詳述する。錫ニッケルめっき鋼板の特性についてもNiフリーLTSの特性を述べる際にそれとの比較を含めてまとめた。

## 2. 実験法

### 2.1 供試材

実機錫めっきライン(フェロスタン浴)にて供試材を製造した。Ni下地めっきは当該ライン内で前処理後、錫めっき前に必要に応じて行った。めっき原板は、連続製造アルミニウムキルド材、板厚0.22mm、T-4CAを用い、溶錫処理有りものは合金錫量を0.15~0.70g/m<sup>2</sup>とした。クロメート処理は、TFS製造に用いられる電解クロム酸処理を施し、その他に比較用として従来ブリキ製造に用いられているCDC処理(Cathodic Dichromate)も行った。

### 2.2 分析方法

Ni量、全錫量は蛍光X線法により、フリー錫量は電解剥離法(JIS G3303)によりそれぞれ測定し、合金錫量は全錫量とフリー錫量との差から求めた。クロム被膜中のCr<sup>ox</sup>、Cr<sup>ec</sup>は蛍光X線法により測定した。受取りままの全クロム量=A、熱アルカリ(7.5N-NaOH、95℃)に5秒浸漬後のクロム量=B、B測定後の供試材を弱アルカリ燐酸溶液中でアノード電解した後のクロム量=Cとして、Cr<sup>ox</sup>=A-B、Cr<sup>ec</sup>=B-Cとした。

### 2.3 溶接試験

実機相当能力のシーム溶接機での溶接実験結果より適正電流範囲(Available Current Range、以下ACR)を求めた。溶接条件は、溶接速度=53mpm、電流周波数=400HZ、電極加圧力=45kgf、ラップ代=0.4mmとした。ACR下限はティアリング(45°)による接合強度テスト、上限は目視によるチリ発生程度により評価した。供試材は事前に205℃×20分の空焼きを施した。

又、溶接性と強い相関のある接触抵抗も測定した。供試材を空焼きした後、試料を57mmの円板に打抜き、二枚重ねにして上下から4mm径のスポット溶接用銅チップ電極で50kgfの加圧を行ない、2Aの電流を流して、板~板間、チップ~チップ間の電圧測定により抵抗を算出した。

### 2.4 塗料密着性試験

以下の塗装適性評価ではいずれの場合も、エポキシフェノール系缶用塗料を5g/m<sup>2</sup>塗布し、200℃×20分焼き付けた。平板部塗膜密着性は、塗装板同士をナイロン熱接着し、Tピール強度を測定して評価した。加工部塗膜密着性は、塗装板を角5A缶に打ち抜き、必要に応じて煮沸処理(0.5%クエン酸、煮沸60分)し、コーナー部をテープ剥離して評価した。

### 2.5 耐系錆性試験

塗装板にNTカッターでクロスカットきずを入れ、3mm高さの

エリクセン張出し加工を施し、1時間の塩水噴霧試験を行った後、湿潤経時(37℃-80%RH×1週間)して、糸錆発生状態を評価した。

### 2.6 耐硫化黒変

塗装板にエリクセン張出しを5mm施し、その試験片をツナ油漬けとともに試験用空缶内にリパックし、レトルト(115℃×90分)後開缶して試験片表面の黒変状態を評価した。

### 2.7 耐アンダーカット性

塗装板にNTカッターでクロスカットきずを入れ、15mm高さのエリクセン張出し加工を施し、その試験片をふたとしてUCC液(1.5%食塩、1.5%クエン酸、pH3調整)をホットパックし、経時(70℃×20時間)後Fe溶出量を測定した。同時に、エリクセン張出し部をテープ剥離して、剥離面積を画像解析装置により測定した。

### 2.8 印刷後外観

裸の供試材に缶用インキ(黄色色)を乾燥重量換算で5g/m<sup>2</sup>印刷し、155℃×10分間焼き付けた。印刷機は、(株)明製作所製RIテスター(Rotary Ink Tester)RI-1型を使用した。印刷後の供試材を、(株)島津製作所製自記分光光度計UV-2100により測色した。結果はハンタ表色系のLabで表現し、拡散反射におけるL値を検討した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 錫ニッケルめっき鋼板の合金化制御

缶材料の塗装印刷工程では160~210℃の比較的低温域で繰り返し塗膜焼付けが行われるが、錫めっき鋼板の場合はこの間にFe-Sn合金が多量に生成するためフリー錫量が減少し溶接性に悪影響を与える上、耐食性、外観にも変化を及ぼす。

薄錫めっき鋼板の耐食性及び溶接性の向上を目的に、錫めっき層の下地にニッケルめっき層を有する錫ニッケルめっき鋼板のこの温度域でのFe-Sn合金生成挙動の把握、合金化反応の制御法を検討した<sup>2)</sup>。

#### 3.1.1 Ni付着量の影響

図1に非溶錫試料のオープン加熱によるFe-Sn合金生成状況を示す。Niフラッシュめっき面ではNi-Sn合金が常温で形成されるので加熱前の合金化錫量がNi付着量に比例して増加する。オープン加熱を行うと非電解クロム酸処理試料では合金化Sn量は加熱による増加分だけほぼ平行移動する。電解クロム酸処理は合金化Sn量の増加を促進するが、その影響はNiフラッシュめっきを施さない試料で特に著しく、Niフラッシュめっきを施すことにより軽減される。電解ク

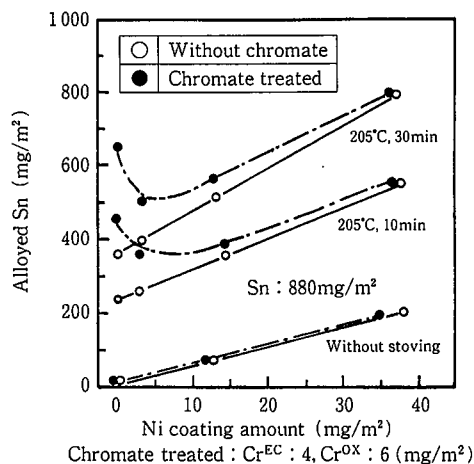


図1 非溶錫LTSのオープン加熱時の合金化挙動

ロム酸処理を施した試料では Ni 付着量が 5mg/m<sup>2</sup> 付近でオープン加熱後の合金化錫量が最小となる。

このような Ni 付着量の影響は溶錫した試料にも認められる。図 2 に溶錫後電解クロム酸処理を施した試料のオープン加熱時の合金化 Sn の増加量と溶錫時の合金化 Sn 量との関係を示す。溶錫した場合にも Ni 付着量の増加に伴いオープン加熱による合金化 Sn の増加量はいったん減少し、付着量 15mg/m<sup>2</sup> 付近で最少に達した後再び増加した。

### 3.1.2 電解クロム酸処理の影響

図 3 に示すように、電解クロム酸処理により形成されるクロム被膜の内 Cr<sup>ox</sup>ではなく、Cr<sup>EC</sup>量 (Electrochemically determined chromium) の増加に従い、合金化 Sn 量の増加分も直線的に増加する。しかし、Cr<sup>EC</sup>の影響は Ni フラッシュめっきを施すことにより緩和され、溶錫することにより更に無視できる程度に小さくなる。

### 3.1.3 溶錫時の生成合金の影響

オープン加熱後の合金化 Sn 量は、溶錫時とオープン加熱時に生成した合金化 Sn 量の和となる。そこで、ETL の溶錫工程でのフローラインの位置を変化させ、溶錫時の合金化 Sn 量とオープン加熱後の合金化 Sn 量との関係を調査した結果を図 4 に示す。オープン加熱後の合金化 Sn 量を少なくするには、溶錫時の合金化 Sn 量が 400mg/m<sup>2</sup> 以下の領域が適切である。

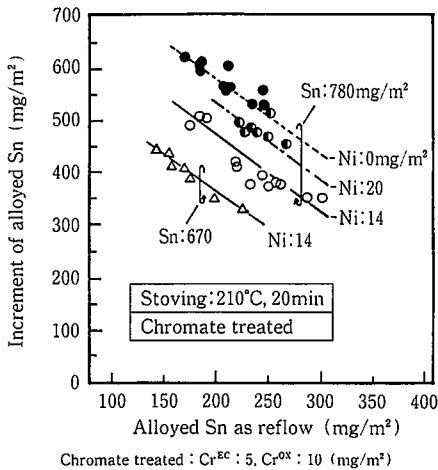


図 2 溶錫 LTS のオープン加熱時の合金化挙動

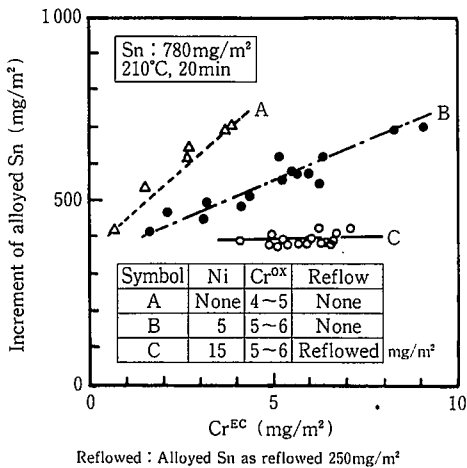


図 3 合金化挙動への Cr<sup>EC</sup> の影響

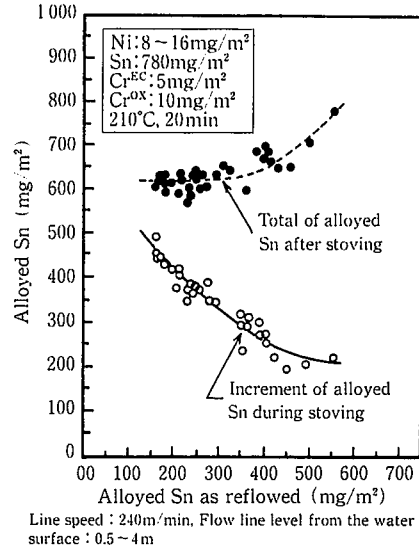


図 4 オープン加熱時の合金層成長への溶錫合金量の影響 (ライン実験)

微量の Ni 前めっきにより生成した初期錫合金は加熱に際して生成する FeSn<sub>2</sub>合金の配向を制御し、原子密度の高い FeSn<sub>2</sub>(002)面を鋼板表面に平行に強く配向させる結果、溶錫、オープン加熱時の合金成長を抑制すると考えられる。更に、この優先配向面の変化は腐食環境下での金属錫溶解反応を抑制し、塗膜下腐食改善効果を有する<sup>3)</sup>。

図 5 には溶錫時の合金化 Sn 量を一定にしたときの Sn 付着量の影響を示す。オープン加熱後の合金化 Sn 量には Sn 付着量が影響し、Sn 付着量が少ないとオープン加熱後の合金化 Sn 量も少ない。

### 3.2 錫ニッケルめっき鋼板のめっき層設計

以上述べたごとく、約 15mg/m<sup>2</sup> の Ni フラッシュめっきを施し、薄錫めっき後、400mg/m<sup>2</sup> 以下の合金化 Sn 量になるように溶錫した薄錫めっき鋼板は、電解クロム酸処理の影響を著しく緩和して、焼付加熱後の合金化を少なくすることがわかった。詳細データは省略するが、溶接性、耐食性等の製品性能も十分である。錫ニッケルめっき鋼板のめっき層構成を図 6 に示す。

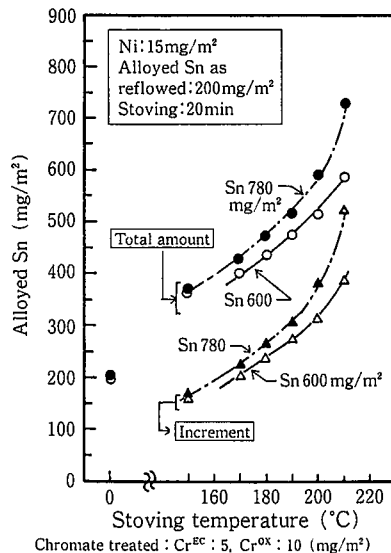


図 5 合金層成長への錫めっき量の影響

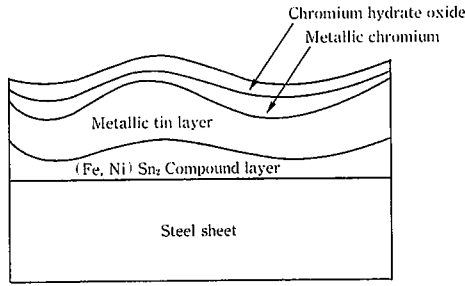


図 6 錫ニッケルめっき鋼板断面模式図

### 3.3 LTS の品質制御

次に、素材品質ばらつきにより少ない、溶接性及び耐食性のより改善された溶接用薄めっき鋼板 LTS の品質設計を述べる。

#### 3.3.1 溶接性

シーム溶接性には、鋼板表面の鉄と合金化していないフリー Sn が良い影響を与える。図 7 にシーム溶接性に及ぼすフリー Sn 量の影響を示すが、フリー Sn 量の増加につれて溶接適正電流範囲 (ACR) が拡大する。Cr 量が 5mg/m<sup>2</sup> のクロメート処理材は他と比べて ACR が広い。Cr 量が 20~30mg/m<sup>2</sup> の範囲では、Cr 量の影響は小さい。従来実用化されている錫ニッケルめっき鋼板と同等の ACR を得るには、オープン加熱後のフリー Sn 量は 0.5g/m<sup>2</sup> 以上必要である。

ACR と静的接触抵抗の関係を整理したのが図 8 である。本来、溶接性との関係を論じるには動的接触抵抗の方が合理的であるが、静的接触抵抗値は測定自体が簡単で、従来データより ACR との相関が

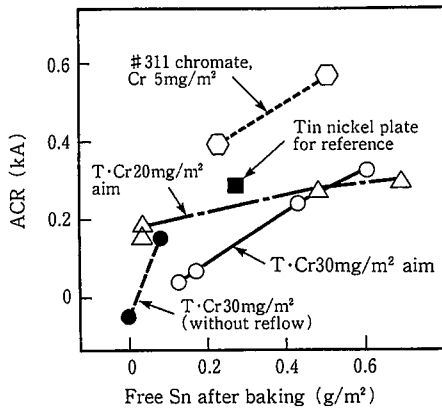


図 7 ACR へのフリー錫量の影響 (205°C×20' オープン加熱後)

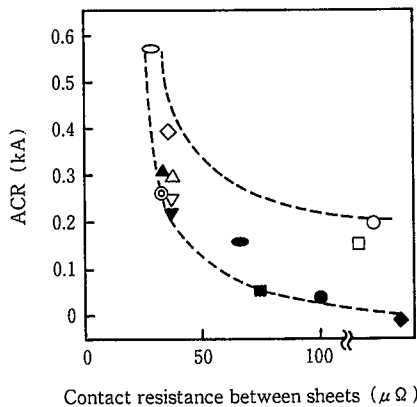


図 8 板-板間接触抵抗の ACR への影響 (200°C×20' オープン加熱後)

十分判明しているので一次判断用データとしては有益である。図 8 より、錫ニッケルめっき鋼板以上の ACR を得るには、約 30μΩ 以下の接触抵抗とする必要がある。更に、この接触抵抗値に及ぼすフリー Sn 量の影響を整理したのが図 9 である。本図からも全 Sn 量 0.8~1.5g/m<sup>2</sup>、全 Cr 20~30mg/m<sup>2</sup> の範囲内で塗装焼付後のフリー Sn 量が 0.5g/m<sup>2</sup> 以上必要であると判断できる。

さて、LTS の開発の前提は全 Sn 量を可能な限り少なくすることである。塗装焼付後のフリー Sn 量を 0.5g/m<sup>2</sup> 以上確保するためにも、焼付時の生成合金化 Sn 量をできるだけ少なくする必要がある。図 10 は、焼付時の錫の合金化挙動を示す。初期合金化 Sn 量がゼロのもの、すなわち溶錫処理していないものは、塗装焼付時に約 0.9g/m<sup>2</sup> の合金

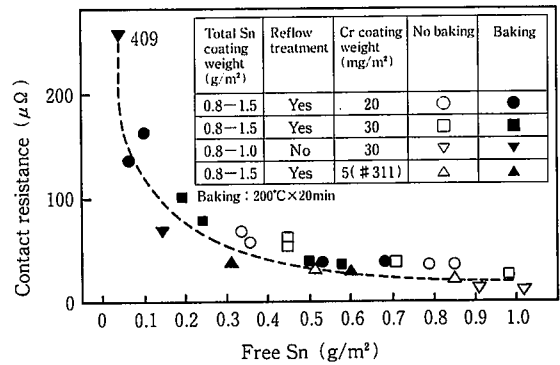


図 9 板-板間接触抵抗のフリー錫量の影響 (200°C×20' オープン加熱後)

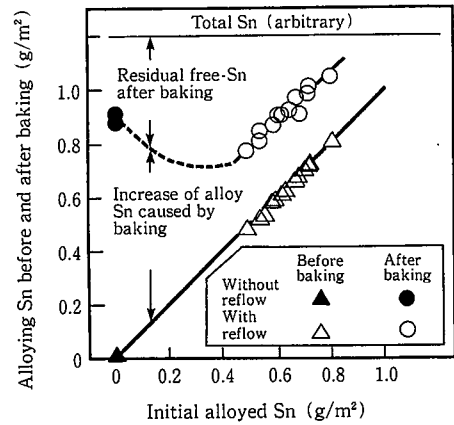


図 10 オープン加熱(210°C×20')時のフリー錫消失量への初期合金錫量の影響

No.	Total Sn coating weight (g/m <sup>2</sup> )	Reflow treatment	Cr coating weight (mg/m <sup>2</sup> )
1	0.8	Yes	20
2	1.0	Yes	20
3	1.3	Yes	20
4	1.5	Yes	20
5	0.8	Yes	30
6	1.0	Yes	30
7	1.3	Yes	30
8	1.5	Yes	30
9	0.8	No	30
10	1.0	No	30
11	1.0	Yes	5 (#311)
12	1.5	Yes	5 (#311)
Canlite			

化 Sn が生成するが、溶錫処理したものは焼付により約0.3g/m<sup>2</sup>の錫が合金化するにすぎない。例えば、初期合金化 Sn 量が0.5g/m<sup>2</sup>のものは、焼付け後に0.8g/m<sup>2</sup>の合金化 Sn 量が存在し、これは溶錫処理していないものより少なくなる。つまり、良好な溶接性を確保するには、溶錫処理により適当量の初期合金化 Sn を生成することの方が有利である。

図11(図中の記号は図8と同一)は、全 Sn 量やクロメート被膜中の Cr 量の異なる各種材料の残留フリー Sn 量の焼付温度による変化を示す。溶錫処理のないものは塗装焼付工程により大幅にフリー Sn が減少している。焼付温度が180°C~210°Cの範囲では高温ほどフリー Sn 量が少なく、180°Cと210°Cの差は約0.1~0.2g/m<sup>2</sup>である。全 Sn 量が1.3g/m<sup>2</sup>で Cr 量が20mg/m<sup>2</sup>のものは、210°Cの焼付後にも0.5g/m<sup>2</sup>以上のフリー Sn が存在し、図7にも示したごとく良好な溶接性が期待できる。

### 3.3.2 塗膜密着性

図12は塗膜密着性に及ぼす Cr<sup>EC</sup>量の影響を示す。Cr<sup>EC</sup>量が0から10mg/m<sup>2</sup>では、Cr<sup>EC</sup>量の増加につれて急激に密着性が向上するが、10~20mg/m<sup>2</sup>ではほぼ飽和している。実用化されている錫ニッケルめっき鋼板の Cr<sup>EC</sup>量が約5mg/m<sup>2</sup>で、LTS のそれが10mg/m<sup>2</sup>であるので、後者の密着性が優れている。Cr<sup>EC</sup>による密着性向上の理由は、Cr<sup>EC</sup>が凝集破壊強度の低い錫酸化物の生成を抑制するためと考えられる<sup>9)</sup>。

図13は絞り加工部の塗膜一次密着性に及ぼすフリー Sn 量の影響を示す。フリー Sn 量が0.2g/m<sup>2</sup>以下では Cr 量にかかわらず密着性は良くない。フリー Sn 量が0.3g/m<sup>2</sup>以上では密着性が良くなる傾向があり、その領域では Cr 量の影響が顕著になる。すなわち、Cr 量の増

加につれて密着性が良好となる。Cr による密着性向上の理由は、Tピール強度と同様に錫酸化物の生成の抑制と考えられる。

図14(図中の記号は図13と同一)は、絞り加工部の塗膜二次密着性に及ぼすフリー Sn 量の影響を示す。一次密着性と同様の傾向が認められる。

### 3.3.3 耐糸錆性

日本ではほとんど全ての飲料缶、食缶が外面塗装印刷されるので外面の耐糸錆性は重要な特性の一つである。図15は耐糸錆性に及ぼすフリー Sn 量の影響を示す。耐糸錆性はフリー Sn がゼロ又は0.5g/m<sup>2</sup>以上で良好であり、0.1~0.3g/m<sup>2</sup>では劣るという非常に興味深い傾向を示す。本現象に関する詳細な解析結果及び考察は別途報告<sup>9)</sup>したので省略するが、LTS の耐糸錆性にはフリー Sn のミクロ的な均一分布性が大きく影響する。すなわち、フリー Sn が全く存在しないか、あるいは多量に存在して合金層を完全に被覆している場合には耐糸錆性は良好となり、フリー Sn が微量にしか存在せず、合金層の被覆が不均一な場合には、フリー Sn と合金層との間にミクロ的な電気的セルが形成されて腐食が助長され耐糸錆性が劣化する。LTS では、良好な溶接性のためにフリー Sn 量を0.5g/m<sup>2</sup>以上確保するので、耐糸錆性も良好である。

### 3.3.4 耐硫化黒変性

LTS を魚肉缶用に用いる場合には、耐硫化黒変性が重要となる。図16は耐硫化黒変性とフリー Sn 量、Cr 量の相関を示すがフリー Sn 量の影響は認められず、Cr 量は20~30mg/m<sup>2</sup>の場合の方が5mg/m<sup>2</sup>のものに比し良好である。TFS-CT (Tin Free Steel-Chromium Type) の耐硫化黒変性が良好なのは周知であるが、Cr を20mg/m<sup>2</sup>以上析出させた LTS では、TFS-CT の特性が発現している。

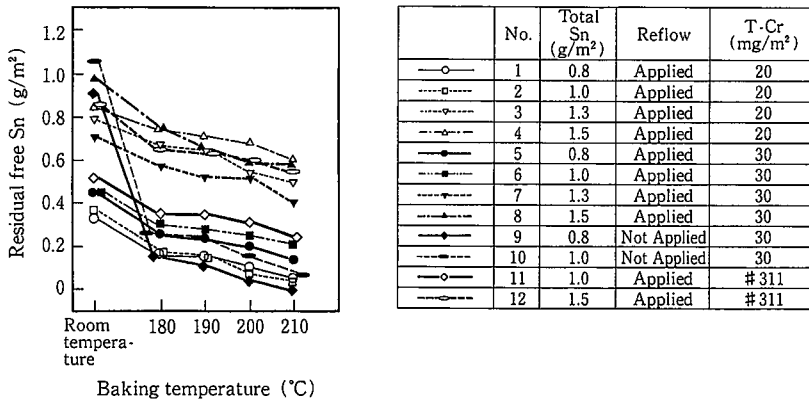


図 11 各種素材の残存フリー錫量へのオープン加熱(20')温度の影響

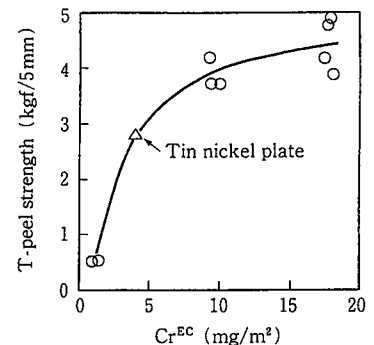


図 12 塗膜密着性への Cr<sup>EC</sup>量の影響

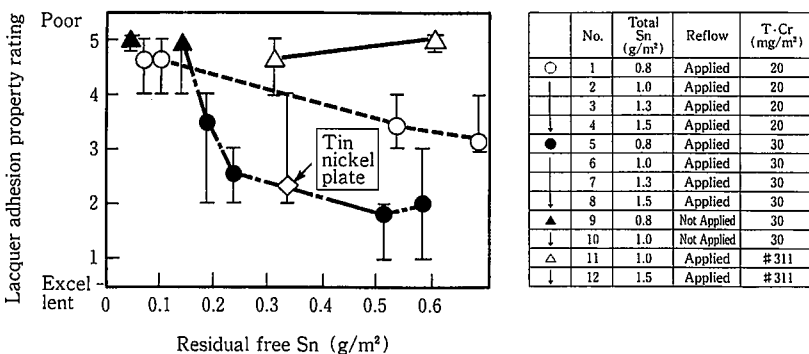


図 13 絞り加工部の塗膜一次密着性への残存フリー錫量の影響

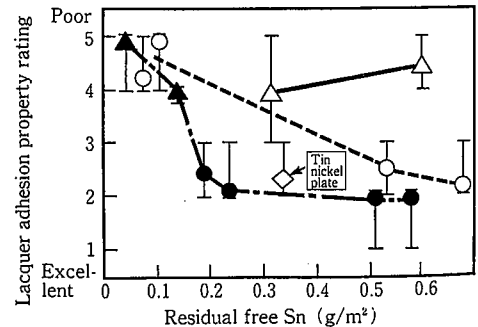


図 14 絞り加工部の塗膜二次密着性への残存フリー錫量の影響

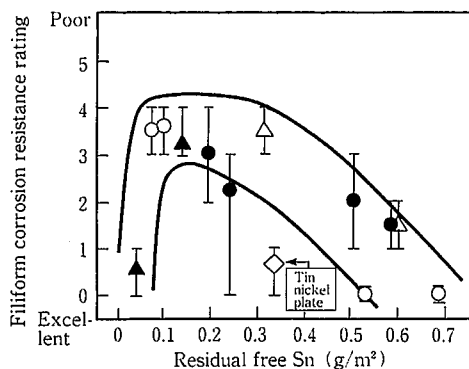


図 15 耐糸錆性への残存フリー錫量の影響

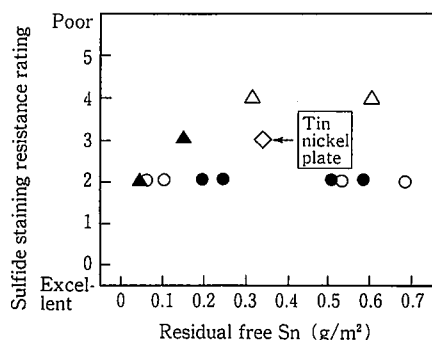


図 16 耐硫化黒変性への残存フリー錫量の影響

### 3.3.5 耐アンダーカッティング性

日本では LTS の主な用途は飲料缶である。飲料缶での耐内容物性は、耐 UCC 性 (Under Cutting-film Corrosion) 性で評価されるのが普通である。図17 (図中の記号は図13と同一) は鉄溶出量にて評価した耐 UCC 性とフリー Sn 量の相関を示すが、ほとんど影響は認められない。又、Cr 量の影響も認められない。従来実用化されている錫ニッケルめっき鋼板と同程度なので、実用上なら問題ない。

図18 (図中の記号は図13と同一) は塗膜剥離面積で評価した耐 UCC 性に及ぼすフリー Sn 量の影響を示すが、前図と同様にフリー Sn 量及び Cr 量の影響はほとんど認められない。

### 3.3.6 印刷後外観

最近、外面印刷の手法としてホワイトベースコートを省略した、いわゆるメタリック印刷が普及している。この場合には鋼板表面の特性が外観、特に明度に影響する。明度はハンター表色系 Lab 値で表現するのが一般的で、L 値が大きい程明るいことを意味する。

図19に原板プロフィールとフリー錫とを変化させた溶錫処理した Ni

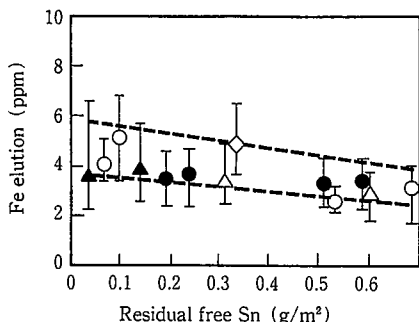


図 17 耐アンダーカッティング性(鉄溶出量)への残存フリー錫量の影響

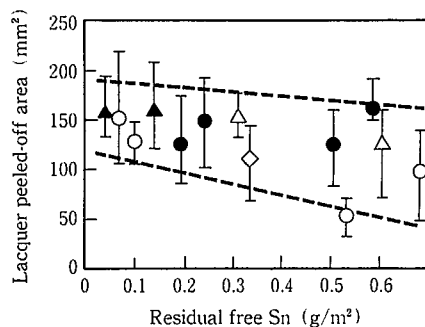


図 18 耐アンダーカッティング性(塗膜剥離面積)への残存フリー錫量の影響

フリー LTS の印刷後 L 値の結果を、写真 1 に表面の SEM 写真を示す。全体的にフリー Sn 量の増加とともに L 値が減少している。これは原板の凹凸、合金層結晶による微細凹凸の影響が溶融したフリー Sn 量の増加とともに軽減され、可視光が拡散反射しにくくなるためと考えられる。表面の微細な形状の影響については、A、B、C の順に表面が平滑になるにつれて L 値が低下しており、これも上記と同様に平滑なほど拡散反射が少なくなるためと考えられる。C ではフリー Sn 量の影響はほとんど認められない。これは原板がすでに十分平滑なため溶融錫による平滑効果が飽和するためと考えられる。

### 3.3.7 実缶テスト結果

以上述べたごとく、個々の特性評価試験では満足すべき結果が得られたので、実缶テストを実施した。エポキシフェノール・ダブルコート系塗装缶で、ウーロン茶、紅茶(無糖)、ミルクティーを 55°C × 1 か月充填保管し、サイドシーム部、ボディウォール部の腐食状況を観察したが、錫ニッケルめっき鋼板、Ni フリー LTS とも何の異常も認められなかった。

### 3.4 溶接缶用素材低廉化の試み

溶接缶用素材に限らず、容器用素材はアルミニウムや PET 容器等との競争が激しく、用途上要求される特性を満足するかぎり、より低コスト化が求められている。これら要求に対応するものとして、粒状 Cr 型 TFS-CT<sup>7)</sup> をはじめ完全 TFS-CT 型素材の開発に力を入れてきた。しかし、他社材<sup>8,9)</sup>も含め、薄錫めっき鋼板に匹敵する実機レベルでの高速溶接適性を有する素材は未開発である。

一方、溶接部にのみ #25 相当の錫めっき量を有し、他部は完全な TFS の「ストライプ Sn めっき TFS<sup>10,11)</sup>」を開発した。飲料缶向けの高速溶接性、耐食性ともに優れているが、実用化されていない。

更に、薄錫めっき鋼板をベースに、用途を考慮した仕様に特殊化した材料として、下層に粒状錫を上層に薄 Cr めっき層を有する材料<sup>12)</sup>を開発した。ごく微量の粒状 Sn めっきをクロムめっき下層に施すこ

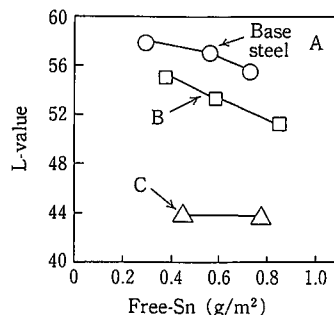


図 19 印刷後 L 値に及ぼすフリー錫量、素材微細形状の影響

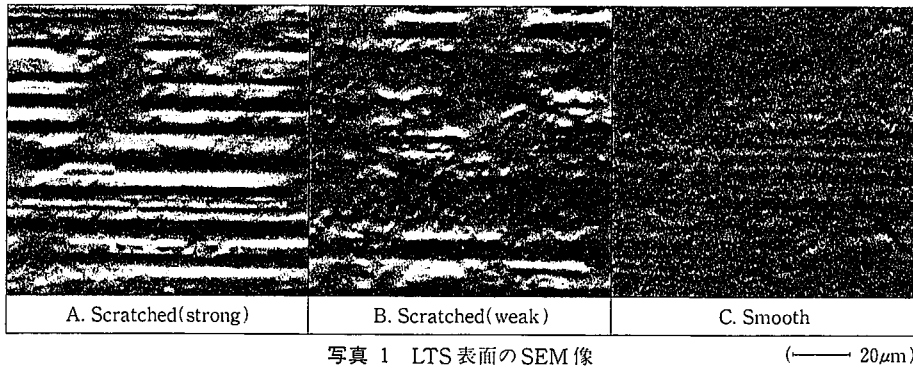


写真 1 LTS表面のSEM像

(← 20μm)

とで、粒状 Sn が高速シーム溶接開始初期の通電路として作用し、TFS の欠点である溶接時のスプラッシュもなく、一般缶用に実用されている。

両素材のめっき構成を図20, 21に示す。

#### 4. 結 言

図22は最適な LTS のめっき皮膜構造を示す。Cr<sup>EC</sup>は良好な塗膜密着性、耐硫化黒変性を確保するのに必要であるが、10mg/m<sup>2</sup>で十分である。良好な溶接性を確保するために塗膜焼付け後のフリー Sn 量は0.5g/m<sup>2</sup>を確保する必要があり、そのためには初期フリー Sn 量0.8g/m<sup>2</sup>が必要である。

従来実用化されている錫ニッケルめっき鋼板はフリー Sn を島状に分布させているが、そのために ETL でのラインスピードの制約が生じて生産性が十分でない。本報で紹介した Ni フリー型 LTS はめっき構成とともに製造技術もよりシンプルである。しかし、下記のごとき製造上の留意点がある。

まず、安定した品質、特に溶接性のために、均一な錫めっき量分布が必要である。これは全不溶性陽極採用<sup>13)</sup>により達成できる。

次に、Cr<sup>EC</sup>及び Cr<sup>OX</sup>量制御がある。浴組成が適切でないとき、Cr<sup>EC</sup>が析出しなかったり、Cr<sup>OX</sup>が異常に多く析出したりする。又、電流密度の適正化も重要である。

又、原板表面の微細な形状は印刷後外観、特に明度に影響するために、これを一定範囲に制御する必要がある。すなわち、微細形状が平滑なほど光の拡散反射成分が減少して暗く見える。缶用鋼板の表面微細形状は、主に調質圧延のワークロール表面プロフィールで決定されるので、該ロールの使用に伴う摩耗が大きく影響することとなり、その管理が重要である。

最後に溶接缶用材料における LTS の特徴は以下のようにまとまる。LTS は溶接性、塗装後耐食性、塗膜密着性などが、錫ニッケルめっき鋼板に比し優れているか、もしくは同等である。当然のことなが

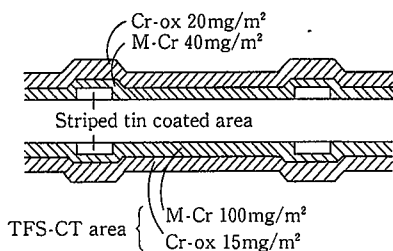


図 20 ストライプSnめっきTFSの断面模式図

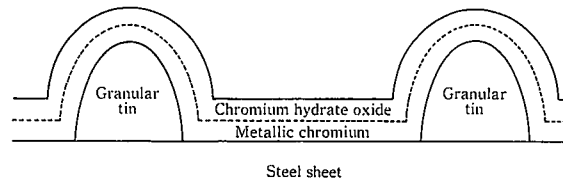


図 21 粒状錫薄クロムめっき鋼板の断面模式図

	as plated	as baked
Cr oxide	10mg/m <sup>2</sup>	→ 10mg/m <sup>2</sup>
Cr <sup>EC</sup>	10mg/m <sup>2</sup>	→ 10mg/m <sup>2</sup>
Free tin	0.8g/m <sup>2</sup>	→ 0.5g/m <sup>2</sup>
Tin-iron alloy	0.5g/m <sup>2</sup>	→ 0.8g/m <sup>2</sup>
Base steel		

図 22 LTSの断面模式図

ら、色調のばらつきは大きく改善されている。しかも、製造者側にとっても、めっき浴替え時間損失が軽減し、めっき汚れが軽減したことから、生産性が大幅に上昇した。

#### 参 照 文 献

- 1) Beverage Japan.(138),36(1993)
- 2) 斎藤隆穂, 江連和哉, 林知彦, 坂田茂雄: 鉄と鋼. 72, 1335(1986)
- 3) 兼田善弘, 江連和哉, 和気亮介: 鉄と鋼. 73,S.408(1987)
- 4) 安仲健二, 藤村司: 東洋鋼板. 25, 9(1982)
- 5) Morita,J., Yoshida,M. : Corrosion. 50, 11(1994)
- 6) Yoshida,M., Morita,J. Wake,R. : 2nd North American Tinplate Conference, Chicago,(1990)
- 7) 特開平2-240294 1990年
- 8) 緒方一, 中小路尚匡, 緋田泰弘, 大塚幸子, 市田敏郎: 鉄と鋼. 72,S442(1986)
- 9) 岩佐浩樹, 西原英喜, 古屋博英, 渡辺豊文: 材料とプロセス.6, 548(1993)
- 10) 森田順一, 吉田光男, 高橋滋, 榎戸茂夫, 大塚潤二, 関口正俊: 材料とプロセス. 2,1711(1989)
- 11) 森田順一, 吉田光男: 表面技術. 44, 972(1993)
- 12) 吉原良一, 和気亮介, 兼田善弘: 材料とプロセス.4, 1617(1991)
- 13) Sakai,K., Yoshihara,R. Saito,T. Nitto,H. : 3rd International Tinplate Conference.London,Paper No.8(1984)