

討36

溶接部表面性状に及ぼす各種表面処理鋼板の影響

大和製缶協総合研究所 ○中瀬勝彦, 堀川伸晴, 西山澄生

1. 緒 言

近年、製缶業界では3ピース缶の製造方法としてワイヤーシーム溶接法が急速に普及した。これに伴い缶用材料も従来のぶりき、TFS-CT (Tin Free Steel Chromium Type)に加え、溶接性・耐食性に優れ、かつ、安価な材料として薄錫めっき鋼板 (Lightly Tin Coated Steel Sheet, LTS)、Niめっき鋼板が開発され、製缶メーカーに提供されるようになった。これら缶用材料のなかで、TFS-CTは、表面クロメート皮膜の電気抵抗が高くシーム溶接性が劣るため、溶接用としてはあまり用いられない。

これら缶用材料を用いるワイヤーシーム溶接法は、重ね合せた材料の抵抗発熱を利用し接合する方法であり、溶接部分の表面温度も上昇するため中間電極として用いる銅ワイヤーへのめっき金属の付着、また、溶接時の雰囲気条件によって溶接部表面の色調変化を生ずる。

本報では、この溶接部で生ずる現象に着目し、溶接部の表面性状分析、更には、加工性・耐食性についても若干の検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、溶接缶用材料として一般的に用いられるぶりき、Ni拡散前処理薄錫めっき鋼板 (Ni-diffusion treated LTS)、Niめっき鋼板の3種を選び塗装焼付後 (205℃×20min)、スードロニック社製溶接機 (FBB-540)を用い、溶接雰囲気を大気及び不活性雰囲気 (N₂ガス雰囲気)の2条件で溶接サンプルを作成した。供試材は、いずれも板厚0.22mm調質度T-4CAである。Table 1に、そのめっき量を示す。

Table 1 Coating weight of samples

Sample	Cr (mg/m ²)	Sn (g/m ²)	Ni (mg/m ²)
Tin plate	5	2.8	—
Ni diffusion treated LTS	14	1.0	80
Ni coated steel	6	—	550

2.2 試験方法

2.2.1 溶接部表面の観察及び溶接部のめっき量分析

各溶接サンプルについて、SEM-EDX (エネルギー分散型X線分析装置を装着した走査電顕)を用い、表面状態の観察、検出元素の分析をおこなった。溶接部に残るめっき量は、各サンプルの溶接部のみを短冊状に切り出して並べ分析試料とし、蛍光X線法により求めた。また、合金Snは同一試料を電解剥離法 (1N・HCl溶液中で陽極電解)で金属Snを除去した後、蛍光X線法により求めた。

2.2.2 溶接部極表面の分析

SAM (走査型オージェ電子分析装置)を用い、イオン衝撃法 (Arエッチング)で溶接部表面の深さ方向分析をおこなった。更に、溶接部表面の皮膜構造については、溶接部のみを切り出して並べ分析試料とし、薄膜X線回折装置を用いて同定した。

2.2.3 溶接部の加工性試験

溶接方向に平行方向のJIS 5号試験片を作成し引張加工を加え、溶接部にセロハンテープを密着させた後、引剥した (引剥力; 1Kgf/18mm)。この引剥したセロハンテープに付着した剥離物の面積を点算法 (JIS G0555)で求め、剥離性 (耐加工性)を評価した。更に、この剥離物をSEM-EDXにより分析した。

2.2.4 耐食性試験 (実缶試験)

通常の製缶方法に従い、250g缶を大気及び不活性雰囲気との2条件で作成し、溶接部には補修塗装を施した。缶ぶたには、TFS-CT塗装板を用いた。充填内容物として、スポーツドリンク（2種）、果汁飲料（2種）、乳酸飲料の5種を選び熱間充填（90℃以上）後、38℃恒温環境で5ヶ月間貯蔵し、定期的に内容物のFe溶存量を原子吸光法により分析した。更に、缶胴体の腐食状態を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 溶接部表面の性状

ワイヤーシーム溶接は、重ね合せた材料間の抵抗発熱を利用した接合法であり、接合面の温度は鋼の融点前後に達し溶接ナゲットを形成するものと考えられる。従って、溶接部表面、すなわち、中間電極である銅ワイヤーとの接触面での温度も上昇し、我々が、市販の赤外線温度計（VANZETTI社製）を用いて測定した結果では、600℃以上に達することが確認された。この温度域では、ぶりき、LTSのような錫めっき系鋼板のSnめっきは溶脱し、銅ワイヤーへの付着や電極加圧による溶接部周辺への排出等を生ずるため、溶接部に残るめっき量は、溶接前にくらべ減少する。また、シーム溶接では、溶接雰囲気によって溶接部表面の色調が変化することも良く知られている。供試材の場合も溶接作業を大気中で行なうと、溶接部表面が褐色ないし黒色に変色（以下ブラックシームという）し、N₂ガスのような不活性ガス中で行なうと、溶接部表面の色調変化が殆んど認められない（以下ホワイトシームという）状態となる。

Photo 1に、各サンプルの溶接部表面SEM像を示す。SEM観察によると、ホワイトシームは、いずれのサンプルも溶接前の材料に比較的近い表面状態であるが、ブラックシームになると錫めっき系鋼板では、合金Snが粒状結晶となって広く分布し、溶接熱歪により生じたとされるマイクロクラックが、ぶりきでは観察される。この観察結果において、ぶりきの合金Sn形態が通常の柱状結晶からLTSのような粒状結晶³⁾に変わる現象は、余村らの報告からも説明できる⁴⁾が、溶接時に高温下で合金化が進んだため、結晶構造が変化したものと考えられる。また、Niめっき鋼板では、網目状のパターンが観察されるが、SEM-EDXでは、Ni・Feの分布挙動がつかめなかった。

溶接部に残るめっき金属の分析を蛍光X線法でおこなった。この結果、いずれのサンプルにもCrは認められず、錫めっき系鋼板の全Sn量は、溶接前の60～70%迄減少した。しかし、Niめっき鋼板のNi量は、溶接前から僅か数%減少しただけであり、めっき金属の融点の相違が結果となって表われたものと考えられる。

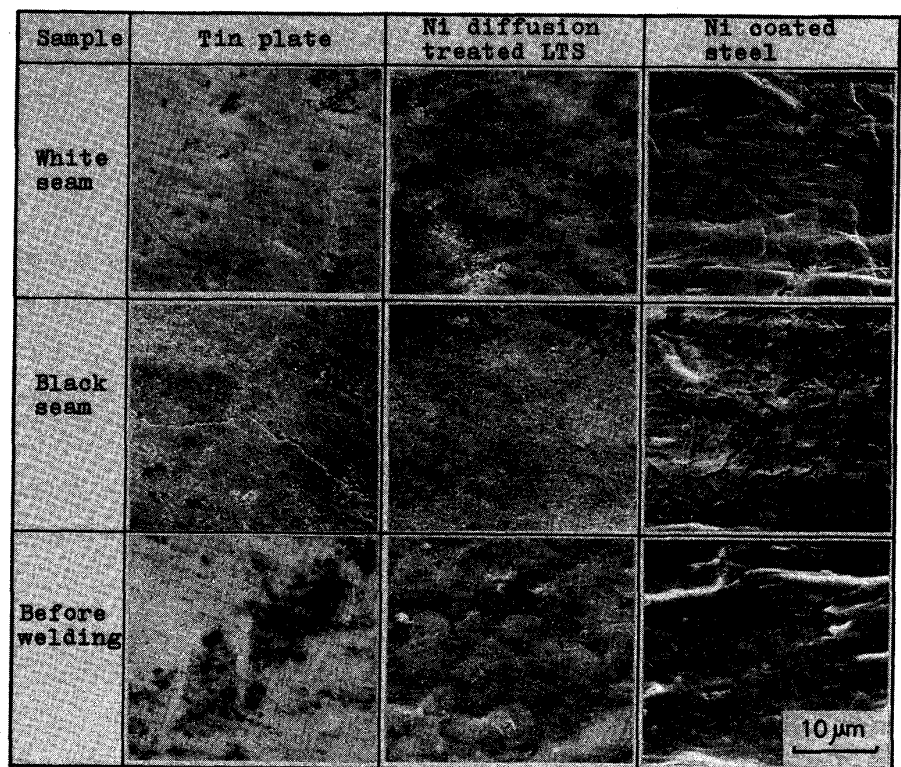


Photo.1 SEM images of welded parts

Fig 1に錫めっき系鋼板の溶接部に残る全Sn量、合金Sn量を示す。この結果、ホワイトシームよりもブラックシームの方が合金化が進んでおり、SEM観察結果と一致する。これは、本実験でホワイトシームの作成に際し、溶接部へ連続的にN₂ガスを供給する方式を採ったため、大気中に比べ冷却効果が高く、ブラックシームよりも低温域で合金化が進んだためと考えられる。

Fig 2に溶接部表面のSAMによる深さ方向分析結果を示す。この結果、ぶりき、LTSは、同様の挙動を示し、ホワイトシームでは、Fe・Sn・O及びC（汚染と思われる）が検出されることから、溶接部表面では、Fe酸化物、Sn酸化物を形成していると考えられる。しかし、ブラックシームでは、表面層で、Snは全く検出されず、溶接部表面がFe酸化物で覆われており、その厚さも、文献値⁵⁾或は膜厚計実測値から見積ると、数1000Åに達すると考えられる。更に、このFe酸化物を、ぶりきを試料として、X線回折法により同定した。Fig 3に結果を示すが、酸化物はFe₃O₄（マグネタイト）主体であり、また、合金Snは、一般的に⁶⁾いわれているFeSn₂からFeSn組成に変化していることが確認された。一方、Niめっき鋼板では、全く異なる挙動を示し、ブラックシームでも、溶接部表面にはFe酸化物があまり形成されず、Ni酸化物が主体となり、厚さも薄く、文献値等から1000Å未満と見積ることができる。このように溶接部は、溶接雰囲気、材料によって表面に形成される酸化物の組成、厚さが変化し、これが光の干渉作用によって呈色するため、色調の変化を生ずるものと考えられる。

3.2 溶接部表面の加工性

溶接部は缶胴体の中でも異質の部分となるため、通常、製缶メーカーでは、耐食・耐錆性の観点から、溶接部に補修塗装を施している。しかし、これも、溶接部が十分な塗装下地性能（密着性）を持つ事が前提であり、本実験では、製缶工程でのネック加工、巻締加工を想定し、加工性を検討した。

Photo 2に引張加工後の剥離試験結果を示す。この結果、錫めっき系鋼板は、ブラックシームの場合、極めて剥離を生じ易く、一方、Niめっき鋼板は、いずれの溶接雰囲気でも、ほとんど剥離を生じないことがわかった。更に、錫めっき系鋼板の剥離物をSEM-EDXにより分析したところ（Photo 3に示す）、剥離物の大部分を占める灰色部④からはFe、点状する白色部⑤からは、Sn・Feが検出される。この結果、剥離物は、Fe酸化物であり、Sn層との界面において剥離す

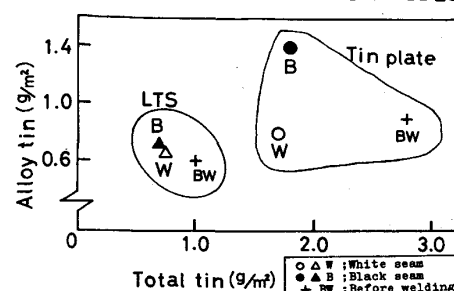


Fig.1 Residual tin weight on welded parts

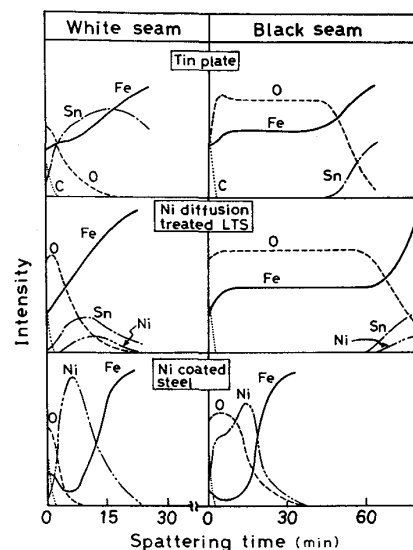


Fig.2 Analysis of welded parts by SAM

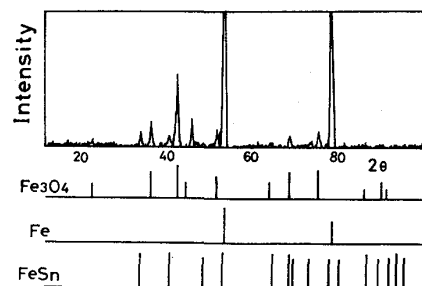


Fig.3 Xray diffraction pattern of welded surface (Black seam of tinplate)

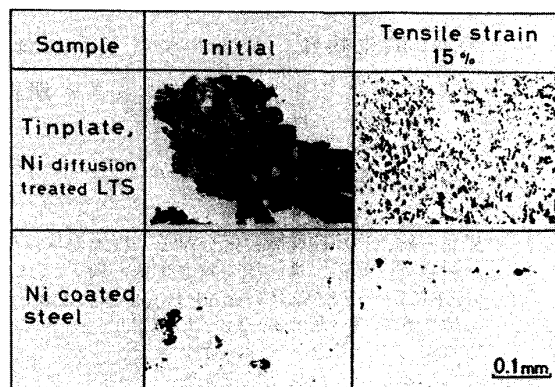


Photo.2 Peeling test of welded surface

るものと考えられる。

3.3 耐食性（実缶試験）

材料の耐食性を評価する方法には、各種モデル試験があるが、⁹⁾本実験では、商品化された場合を想定し、剥離し易い酸化物を形成する、Ni 拡散前処理 L T S を代表例とし、実缶試験をおこなった。

Fig 4 に、各内容物の Fe 溶存量変化を示す。この結果、いずれの内容物においても、ブラックシームの Fe 溶出速度は速く、腐食の発生位置も巻締加工部近傍に集中していることから、溶接部の塗装下地としての性能が、大きく影響しているものと考えられる。

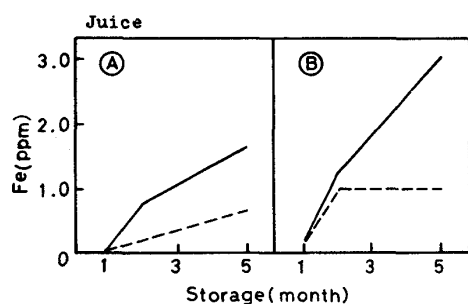
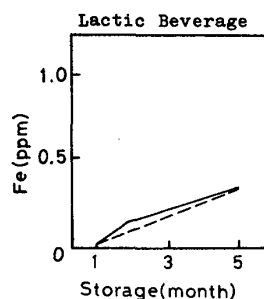


Fig.4 Canning test



--- White seam
— Black seam

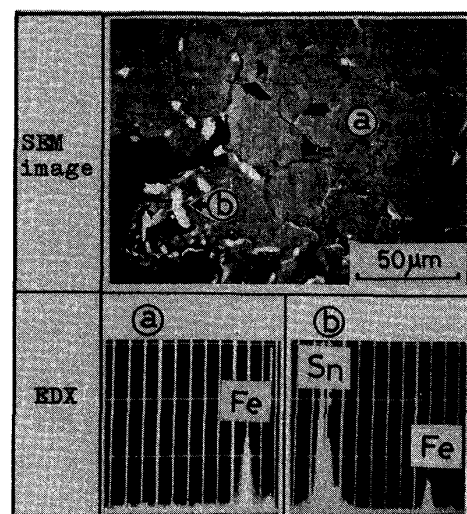
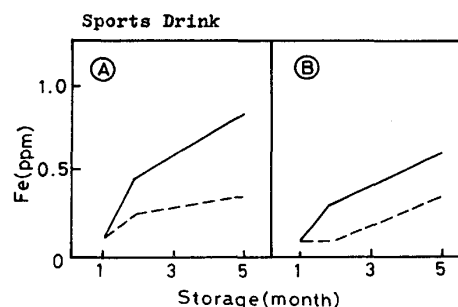


Photo.3 Analysis of peeled sample of tinplate



4. 結 言

各種表面処理鋼板の溶接部表面について、その性状を検討し、以下の知見を得た。

- (1) 錫めっき系鋼板では、溶接初期段階において、Sn めっきの電極への付着移行が生じ、溶接部に残存する Sn めっき量は、減少する。更にぶりきでは合金 Sn が粒状結晶 (Fe Sn) に変化する。
- (2) また、溶接部表面では Sn めっき層の上層に Fe 酸化膜 (Fe_3O_4 主体) が形成されるが、その膜厚は、溶接雰囲気によって変わり、溶接部の色調変化となって表われる。
- (3) この Fe 酸化膜は、下層の Sn 層との界面から剥離し易く、塗膜密着性、耐食性の低下を招く。
- (4) Ni めっき鋼板では、Ni めっきが、ほぼ全量溶接部に残存し、溶接部表面における Fe 酸化膜形成も極めて少なく、酸化膜は、Ni 酸化物主体となる。
- (5) この Ni 酸化物は、加工を受けても、ほとんど剥離することはない、Ni めっき鋼板の場合、溶接部が缶体性能に与える影響は、錫めっき系鋼板にくらべ小さい。

文 献

- 1) 米国特許 第3652818号
- 2) 公開特許公報 昭52-84141号
- 3) 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)S1231
- 4) 余村吉則、影近 博、原 富啓；鉄と鋼72(1986)P1157~1164
- 5) PERKIN-ELMER; Hand Book of Auger Electron Spectroscopy
- 6) 公開特許公報 昭58-22270号
- 7) 東洋鋼板；ぶりきとティンフリースチール 1974 P154~156
- 8) 日本金属学会；金属便覧第4版 1956 P1045
- 9) 東洋鋼板；ぶりきとティンフリースチール 1974 P222~228