

討38 缶用Crめっき鋼板の溶接性に及ぼす表面形状および異種めっきの影響

川崎製鉄㈱ 鉄鋼研究所

○中小路尙匡 緋田泰宏

中丸裕樹 市田敏郎

1. 結 言

近年食缶・飲料缶分野における溶接缶の進出は目覚ましく、缶詰構成比率の20%に達している。溶接缶は当初ぶりきで作られていたがより安価な溶接缶用鋼板が求められた結果、Niめっき鋼板および島状薄Snめっき鋼板が実用化された。一方、最も安価な鋼板であるCrめっき鋼板(TFS)は表面被膜が高電気抵抗物質であるため溶接することができない。そこでTFSの溶接性について検討したところ、粒状Cr析出が溶接性を向上させることが判明した。¹⁾²⁾³⁾ 本報ではTFSの溶接性に及ぼす粒状Cr析出の影響、めっき条件と粒状Cr析出の関係およびCrめっき上に異種金属をめっきした場合の溶接性への影響について報告する。

2. 実験方法

板厚0.2mmの冷延鋼板に通常の脱脂・酸洗を行った後、クロム酸に助剤を添加しためっき浴を用いて、断続電解法や逆電解法により様々の表面形状をしたCrめっきを行った。この上にクロメート処理を行って試料を作成した。これとは別に通常のCrめっきの後、低濃度高酸性めっき法によりNi, Snをめっきしさらに電解クロメート処理した試料を作成した。これら試料の表面形状を電顕により観察し、溶接性を210℃×20分熱処理後の接触抵抗および溶接試験で評価した。

3. 結果と考察

3-1 粒状Cr析出の効果

TFSは、表面のCr酸化物が高電気抵抗物質であるので接触抵抗が高く溶接性が悪い。Cr酸化物量を減らせば接触抵抗は下がるが耐食性が劣化するのでCr酸化物量を減らすことによる溶接性向上には限度がある。金属Crは通常平坦な層であるがCrめっき条件によって粒状析出することがある。Photo.1に鋼板よりナイタールで剝離した平坦な金属Cr層と粒状析出した金属Cr層の透過電子顕微鏡写真を示した。粒状Crは平坦な金属Cr上に分散して形成され厚みがかなり厚くなっていることが分かる。

平坦な金属Cr層と粒状析出した金属Cr層を有するTFSの接触抵抗と加圧力の関係をFig.2に示した。平坦な金属Cr層では加圧力が増しても接触抵抗はわずかしき低下しないが、粒状析出した金属Cr層では加圧力の増加とともに接触抵抗が急激に低下している。これは突出した粒状Crの部分でCr酸化層をつき破って金属Cr同士の接触が増えて電流が流れやすくなったためと考えられる。

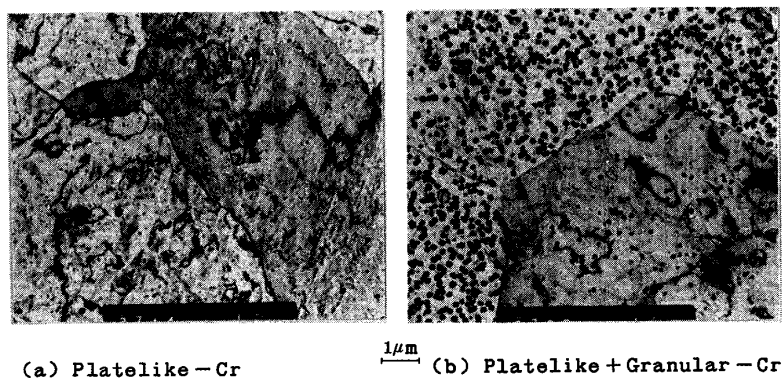


Photo. 1 Electronmicrographs (TEM) of metallic chromium layer.

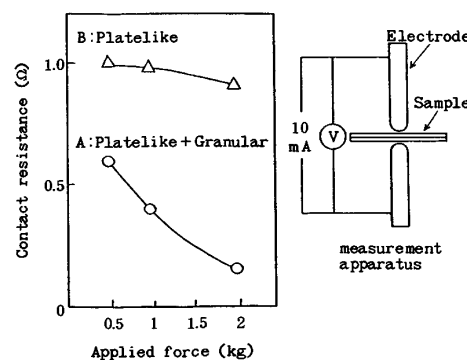


Fig. 1 Relation between applied force and contact resistance of TFS.

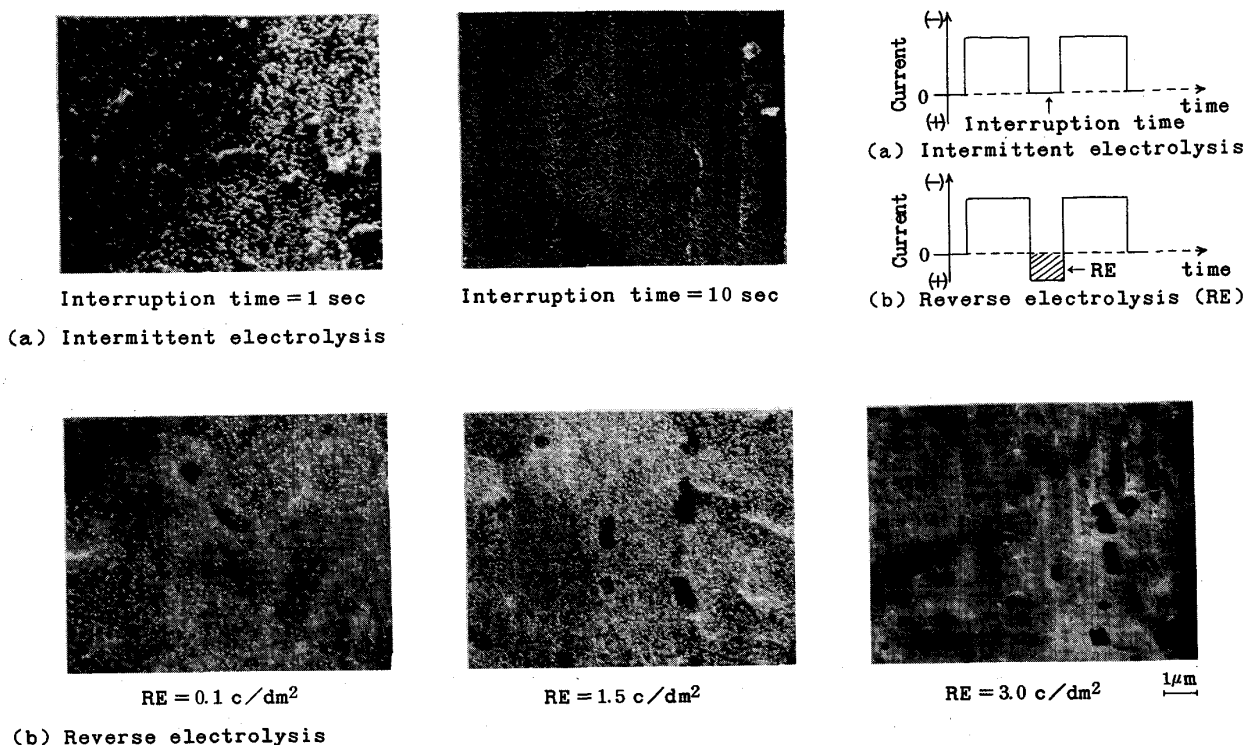


Photo. 2 Electronmicrographs (SEM) of granular chromium formed by intermittent electrolysis and reverse electrolysis.

3-2 Crめっき条件と粒状Cr析出

粒状Cr析出は断続電解により生成することが知られている。⁴⁾ 断続電解における中断時間と粒状Cr析出の関係をPhoto. 2 (a)に示した。断続電解では、まず平坦な金属Crがめっきされた後電解を中断し、次の電解で粒状Crが形成される。中断時間が短いと粒状Cr析出は少ないが、中断時間が長くなると粒状Cr析出が増す。断続電解の場合、粒状Crの析出状態は鋼板表面の結晶方向の影響を受けやすい。断続電解における粒状Cr析出は、中断時間で予めめっきされていた金属Cr上でのCr水和酸化物の不均一溶解あるいはCr酸化物生成により起こると考えられているが、このCr水和酸化物の不均一溶解、Cr酸化物生成が鋼板の結晶方位をエピタキシャルに受け継いだ下地金属Cr層の配向によって影響されるためと考えられる。

Crめっきの途中に逆電解を行う方法では、粒状Cr析出に及ぼす下地金属Crの配向の影響は小さくなる。⁵⁾ Photo. 2 (b)は、逆電解の電気量を変えた時の粒状Cr析出状態を示しているが、逆電解の電気量が 0.1 c/dm^2 と少ない場合には粒状Cr析出が少なくかつ下地金属Crの配向の影響を受けている。電気量が 1.5 c/dm^2 になると粒状Cr析出は多くかつ下地Crの配向の影響がなくなる。逆電解は下地金属Crの配向に関係なく均一に粒状Cr析出の核生成点を形成させる効果があるものと考えられる。逆電解の電気量が多すぎると粒状Crが析出しなくなるが、これは全面で均一にCr析出するようになったためと推定される。

逆電解法で均一に粒状Cr析出させたTFSの接触抵抗と粒状Cr数の関係をFig. 2に示した。接触抵抗は電極-板界面の接触抵抗と板-板界面の接触抵抗に分けられるが、粒状Crは抵抗値の大きい板-

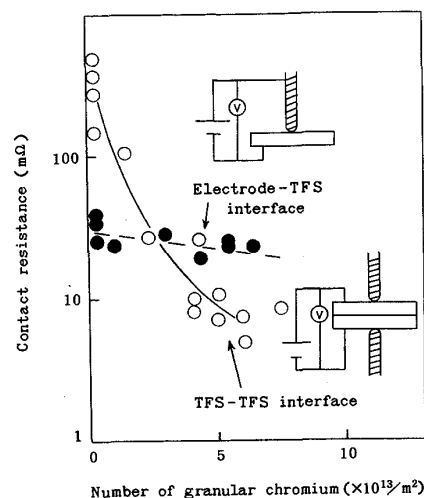


Fig. 2 Relation between number of granular chromium and contact resistance.

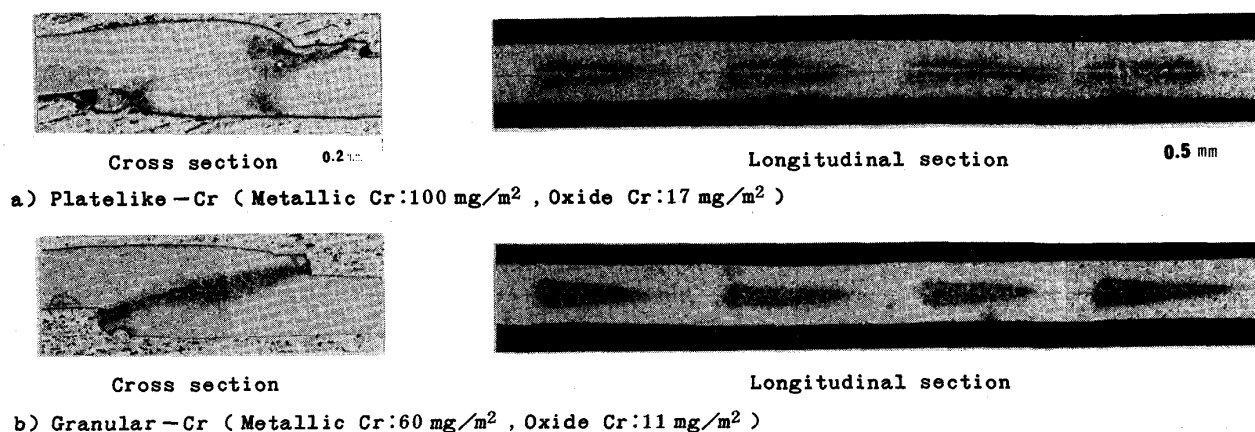


Photo. 3 Cross section and longitudinal section micrographs of welds
(Soudronic FBB-5501R, Welding speed 60 m/min, Welding force 600 N)

板界面の接触抵抗を大きく減少させることが分かる。これは硬い粒状Cr同士が接触する板-板界面の方がCr酸化膜を破って電流を流れやすくする粒状Crの効果が大きいためと考えられる。

3-3 粒状Cr TFSの溶接

平坦な金属Cr層を有する通常のTFSとCr量を下げかつ逆電解で粒状Cr析出させたTFSをSoudronic溶接機を用いて溶接した溶接部の写真をPhoto. 3に示した。通常のTFSは、溶接界面で接合できず極めて弱い接合強度しかなく、板端部で発熱し、激しくスプラッシュを発生しており、適正な溶接電流範囲は全く存在しなかった。これに対し粒状Crを析出させかつCr量を下げたTFSでは、溶接界面でナゲットが形成され、十分な接合強度が得られ、かつ許容できる程度のスプラッシュしか発生しない溶接条件が存在しており、高速溶接機での溶接性向上が確認された。しかし、ぶりきのような広い適正溶接電流範囲が存在するまでには至っていない。

3-4 異種金属(Ni, Sn)めっきの効果

TFSの金属Cr層とCr酸化物層の間にNiあるいはSnをめっきした場合の接触抵抗をFig. 3に示した。Niをめっきした場合、板-電極界面の接触抵抗は変化しないが、板-板界面での接触抵抗が小さくなる事が分かる。またNiは鍛接性が良い金属と言われており、⁶⁾溶接接合強度の改善が期待される。

Snをめっきした場合は、板-電極界面、板-板界面ともに大幅に接触抵抗が小さくなり、ぶりきに近い値にまで下がっている。Snは柔らかい金属であるので接触面で容易に変形して接触面積を増やすとともに、Cr酸化物を破れさせて電流を流れやすくするものと考えられる。また、Snは低融点金属であるので溶接時に溶接界面で容易に溶解し、溶接加圧力によってCr酸化物を溶接界面外に流し出して溶接性を向上させる効果が期待される。⁷⁾

ところで、めっき後の金属Cr上にはその後のめっきに対して障害となるCr水和酸化物が存在しているので通常のNiやSnのめっき方法では密着性の悪い粉末状のめっきしか得られない。Crめっき上へめっきを行うには大量のH₂ガスを発生させながら行う低濃度-高酸性め

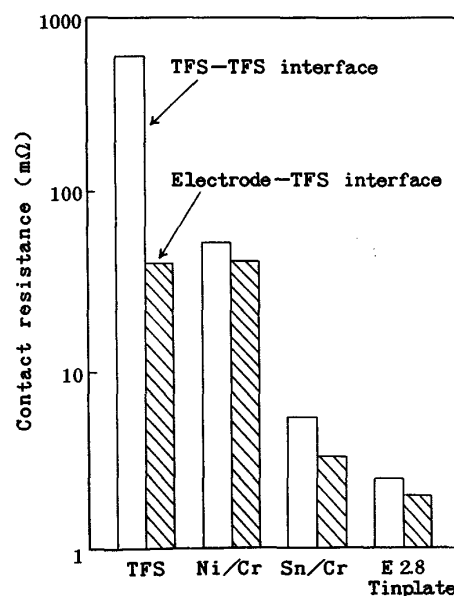


Fig. 3 Contact resistance of TFS and Ni, Sn coated (0.3 g/m²) TFS and tinplate

つき浴が適している。

金属 Sn は、溶接性を向上させるが塗装焼付の熱処理で合金化してしまうとその効果が失われる。Sn をめっきした Cr めっき鋼板での下地金属 Cr 量と熱処理による合金化 Sn の関係を Fig. 4 に示した。Sn と Cr は合金化しないので下地金属 Cr 層のピンホールからしか鋼板と Sn との合金化は起こらない⁸⁾ 下地金属 Cr 量が 80 mg/m^2 以上であれば塗装焼付時の合金化で失われる金属 Sn 量を微量にとどめておくことができる。

塗装焼付後の金属 Sn 量は 50 mg/m^2 以上残存しておれば溶接性向上効果は十分得られるものと考えられるが、⁹⁾ 残存金属 Sn 量が多すぎると耐食性が劣化するので好ましくない。

Sn めっきした Cr めっき鋼板の Soudronic 溶接機で測定した適正溶接電流範囲を Fig. 5 に示した。溶接加圧力 20 kgf , 25 kgf の場合、通常の TFS では適正溶接電流範囲は存在しないが、Sn めっきした Cr めっき鋼板は Ni 拡散処理した薄目付ぶりと同程度の適正溶接電流範囲が存在する。溶接速度が遅い場合、溶接加圧力を低くした条件で溶接試験することにより高速溶接での溶接性を推定できると考えられ、TFS に Sn めっきをしたものは現在実用化されている薄目付ぶりに相当の高速溶接性となるものと推定される。

4. まとめ

- (1) 粒状 Cr 析出により TFS の接触抵抗は大きく減少する。
- (2) 逆電解法により下地の結晶方位に影響されずに均一に粒状 Cr を析出させることができる。
- (3) 粒状 Cr 析出した TFS は、高速溶接において十分な接合強度でかつ許容できる程度のスプラッシュしか発生しない溶接条件が存在する。
- (4) TFS に Sn めっきを行うと溶接性が大幅に向上する。

< 参考文献 >

- 1) 緒方ら；鉄と鋼、72 (1986) S 442
- 2) 清水ら；鉄と鋼、72 (1986) S 443
- 3) 緋田ら；鉄と鋼、72 (1986) S 1342
- 4) 松林ら；金属表面技術協会第 65 回大会要旨集(1982). P 36
- 5) 榎山ら；鉄と鋼、70 (1984) S 1207
- 6) 樋口ら；鉄と鋼、68 (1982) S 1173
- 7) 安仲ら；東洋鋼鋳、25 (1982) P 9
- 8) 中小路ら；鉄と鋼、72 (1986) S 444
- 9) 清水ら；鉄と鋼、72 (1986) S 1339

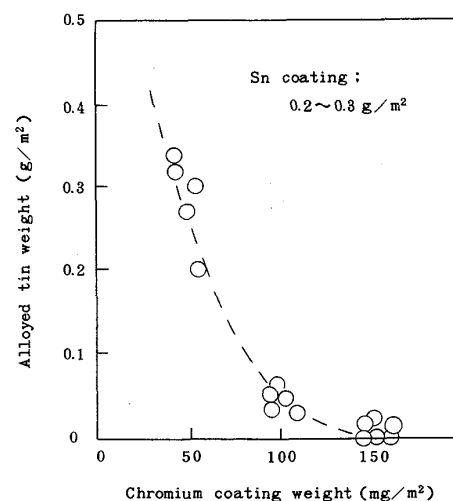


Fig. 4 Effect of chromium coating weight on alloyed tin weight after baking at 210°C for 20 min.

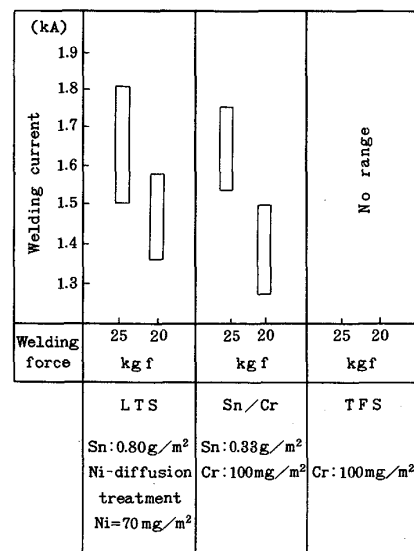


Fig. 5 Available welding current range (Sample was baked at 210°C for 20 min) welding machine: Soudronic VAA-20.