

ブリキ板の錫剥げに對する一考察

(昭和 28 年 4 月 本会 春季 講演会 に 発表)

吉崎鴻造*・安藤卓雄*・有賀慶司*・宮本 安*

A CONSIDERATION ON "GREYNESS" OF TIN PLATES

Kōzo Yoshizaki Dr. Eng., Takuo Ando, Keiji Ariga and Yasushi Miyamoto

Synopsis:

Greyness of tin plates which were manufactured from semi-killed steel ingots was investigated. The authors could not find the influence of Cr, Ni, and Cu ordinarily included in normal raw materials.

The appearance of the defects was studied mainly by the microscopic examination and it was recognized that there is a thin oxide layer of about 1~40 μ thickness. Then it was investigated whether greyness in rimmed tin plates had the similar oxide layer or not, and the existence of that oxide was clarified. Finally, the difference of oxidizing degree of various low carbon steel was studied by annealing test, and the knowledge of the effect of chemical composition on oxidizing was examined.

In conclusion, it was confirmed that the very existence of the thin oxide layer was the most important and direct causes of greyness.

I. 緒 言

今日吾国で生産されるブリキ板は主として hot dip 法に依るものであつて、錫被覆層の厚みは大体 1 μ ~3 μ 程度のものである。ブリキ板がその使用目的に従つて望む厚さに、且むらのない状態でメッキされるかどうかと云う事は品質を左右する一つの大きな因子である事は言う迄もない。

錫被覆層が「あばた」状の不均一な附着状態を示す時吾々は之を錫剥げと呼んで居るが、この欠陥はブリキ板特有の合金層模様が薄れ乃至は消失して居る事から "greyness" と呼ばれて居る¹⁾。この欠陥に対しては主として熔融錫の拡り、フラックスの作用等の見地から研究されて居り^{2)~9)}、広い意味での dewetting 現象である事については一致して居る。併し乍らその多くは理論的乃至は実験室的なものであつて、實際的な立場から錫剥げの実態を捉えたものは少く、僅かに Hoare, Hughes¹⁾ Jones¹¹⁾ 等の研究があげられるに過ぎず、之等の実験結果も錫剥げが突発的に発生する為、その原因を掴みにくくとして断片的な試験結果から酸化物その他の不完全除去、酸洗槽や素材に含まれる銅の表面析出、素材中のニッケル、クロムの影響、フラックスの影響等を羅列的に結論し、或は推論するに止つて居る。先年著者等の一人はこの問題を長期に亘り調査した結果、素材中の銅含有

量が 0.4% 以上になると錫剥げが著しくなる事を統計的に示したが¹²⁾錫剥げの直接的な様相を解明する迄には至らなかつた。

最近吾々はセミキルド鋼材でブリキを製造中、板のほぼ中央に楕円状に発生する錫剥げに逢着したが、これはその発生箇所の規則性の故に錫剥げの様相を捉えるのに甚だ都合の良いものであつた。この調査結果が錫剥げ一般の解明に参考になると思い報告する。

II. 試験要領と結果

約 2 ヶ月約 30 種のセミキルド材原板について化学分析を行い素材成分の影響を検討し、欠陥については主として顕微鏡による観察を行い、次いで任意にサンプリングしたリムド材ブリキの錫剥げ板に対して同じ様な観察を行つた。又各種組成の材料について焼鈍試験を行つて酸化の状態を調べ、更に現場における再現実験によつて実験結果を確めた。

1) 分析結果

化学分析の結果は第 1 表の如くなつた。この結果と錫剥げに對する過去の研究とを検討して銅、クロム、ニッケルは通常の含有量であると判断した。珪素の高いのは

* 東洋鋼板株式會社

第1表 化 学 成 分 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
ばらつき	0.06 ~0.10	0.031 ~0.057	0.30 ~0.49	0.05 ~0.088	0.026 ~0.044	0.17 ~0.35	0.01 ~0.05	0.01 ~0.08
平均	0.085	0.041	0.38	0.071	0.035	0.24	0.02	0.03

(Ni, Cr, は5試料, 外は30試料)

止むを得ないが、斎藤は高珪素のキルド材で製造したブリキは、表面層の疵や粒界酸化をもたらし、ブリキ板の発錆を著しくすると述べている¹³⁾。

2) 合金層について

イ) 合金層模様

普通 hot dip ブリキの合金層は、写真1 (a) に示す様な渦巻模様を呈するが、セミキルド材ブリキ板の錫剥げ部は普通の錫剥げブリキ板の合金層と同様模様が薄れて居ると同時に写真1 (b) の様に全くその模様を消失した径3~4cmの部分が存在して居る。この拡大写真は写真1 (c) である。写真1 (c) に示したものは酸化物と思われるが、之は錫剥げが減少する程点状に散らばっていく。又正常なブリキ板の合金層は地鉄結晶粒の方向性に従つて、その結晶を生長させる結果写真2 に示した如く地鉄結晶に対応して縞模様を呈するのが普通であるが¹⁴⁾ 錫剥げブリキでは、この関係を見つけ出すことが非常に難しい。

ロ) 合金層の耐蝕性

ブリキ板合金層の耐蝕性を蒸溜水浸漬にとつて調べた。常温、30分間では正常ブリキ板のピンホール数は5~20ヶ位であるが錫剥げブリキ板では殆ど無数に発生した。

ハ) 合金層量

以上の結果から合金層量の減少を予想する事が出来るが錫剥げブリキ板の剥げ部分と正常部分の合金層量には有意差がみられた。測定値の一例を示す。

剥げ部 (0.224, 0.218, 0.240, 0.211, 0.215, 0.277, 0.227)

正常部 (0.268, 0.276, 0.247, 0.320, 0.247, 0.249, 0.269)

単位は Lb./B.B である。尚 1Lb./B.B=1.12g/m² である。

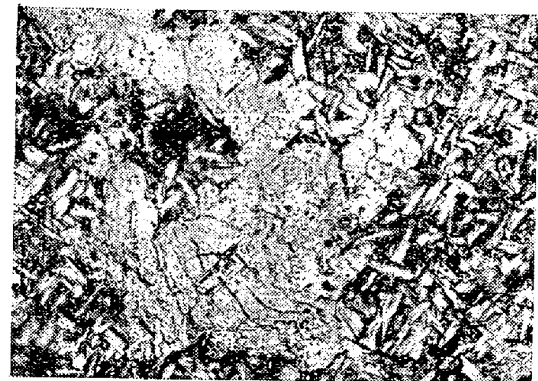
ニ) 断面検鏡

前記の様に合金層の表面から酸化物を認める事は極めて稀な事であつて、一般の錫剥げブリキ板に之を求める事は先づ考えられない。従つて写真1 (c) に示した様な



(a) ×2/3

(b) ×2/3

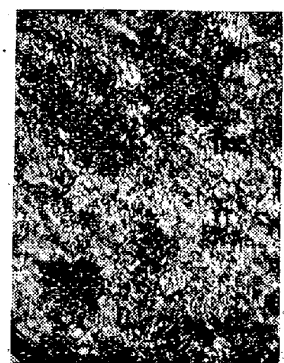


(c) ×1000 (1/3縮寫)

写真1 (a) 正常ブリキ板の合金層模様
(b) 錫剥部の合金層模様
(c) 同上模様消失部の拡大組織



(a) ×400



(b) ×400

写真2 合金層の縞状濃淡模様と結晶粒

(a) 地鉄結晶粒

(b) その上に発生した合金層結晶の模様
(×印の結晶粒が比較的明瞭である)

酸化物のみが錫剥げをもたらすという断定はむりである

う。合金層の表面を観察して居ると錫剥げブリキ板の合金層の凹凸が大きい事が分るが顕微鏡によつて凹凸の高を比較測定した結果の一例は次の如き値を示した。

錫剥部 (11, 6, 6, 6, 4, 9, 8, 6, 7, 8, 10, 4)
 正常部 (3, 3, 4, 4, 28, 3, 3, 2, 4, 2, 2, 28) 単位 μ

この凹凸の理由を知る為、ブリキ板の断面を顕微鏡によつて観察した。錫剥を生じて居る箇所と正常な箇所とを10% 苛性ソーダ、90°C、4A/dm² で表面錫だけを除去直に塩化第一鉄、375g/l、塩化カルシウム、187.5g/l、pH=1.0、6A/dm² で鉄ノッキをほどこした。錫を除いたのは単に凹凸を検討するにはこの方が研磨が楽だからである。試料は軟鋼ホルダーに支持した後、油砥石によつて荒研磨し、後エメリー研磨、バフ研磨を行い、2% の Nital で腐蝕した。鉄めつきが完全に緻密であつて、研磨に注意すれば Hoare の方法¹⁴⁾の様に厳密でなくても目的は達せられる様である。この結果は写真3の様に錫剥部には著しい凹凸があり、之は前記顕微鏡による測定値を裏書するものである。

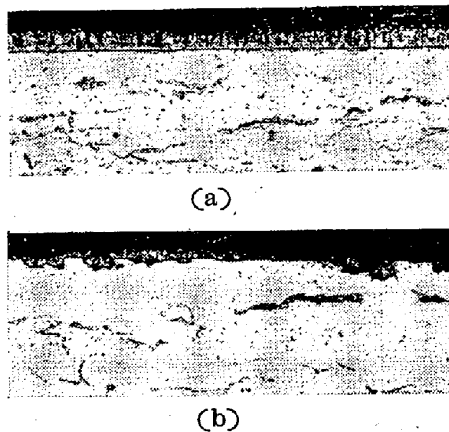
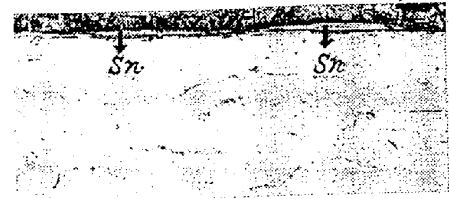
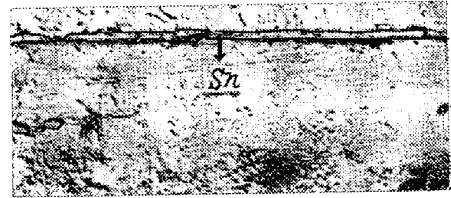


写真3 断面組織 $\times 200$ ($\frac{2}{3}$ 縮寫)
 (a) 正常部, (b) 錫剥部
 (最上層は鉄めつき層. 以下同じ)

錫を附着したまゝの錫剥部の断面は写真4 (a) に示した。之にも明らかな様に錫剥部は錫附着が一樣でなく局部的に非常な厚さを以て溜つた感じである。普通のブリキ板ではこの様な低倍率では錫層の存在を確める事は非常に困難である。比較の為写真4 (b) に正常なブリキ板の錫層を示した。写真4 (a) の左部分、表面に近く、結晶粒界の様な腐蝕線が表面にあるのが認められるが、之は正常なブリキ板には見られないものである。之を追究した所、セミキルド材錫剥げブリキ板には写真5に示す様な層を表面に存在する事が判つた。写真5の中 (a) は錫剥げの最も著しい箇所に見られるもので板のほぼ中央に当り、(b) は錫剥げの比較的少い所で板のほぼ外縁部に当る箇所であつて、何れも酸洗前の状態であ



(a) $\times 200$ ($\frac{2}{3}$ 縮寫以下同)



(b) $\times 1000$

写真4 ブリキ板断面
 a) 錫剥部
 b) 正常ブリキ



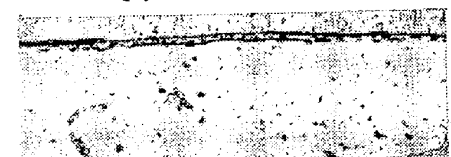
(a) $\times 200$



(b) $\times 400$



(c) $\times 400$



(d) $\times 400$

写真5 セミキルド材断面 (錫層は除去)
 a) 錫剥げ部分
 b) 錫剥げの少い部分
 c) 錫剥げ部分
 d) c) に隣る部分の酸洗後の状態

る。之等のものが通常作業の酸洗工程に於てどの程度除去されるかを調べたのが (c) 及び (d) で同一箇所の追跡が難しかつたので互にすぐ隣る箇所から試料をとつた同一の酸洗状況ではリムド材の正常ブリキ板は殆ど地鉄結晶が表面露呈して居た。以上の顕微鏡試験の結果、セ

ミキルド材ブリキに現われた錫剥げの直接的な原因が酸化物の残存にある事を確認した。

3) 現場に於ける再現実験

前記の実験結果に基づいて、次の要領で現場試験を行った。即ち、a) 錫剥げを生じたものの表面錫層だけを電解的に除去したもの(合金層はそのまま存在する)、b) 合金層も除去したもの、c) 合金層を除去し、70°C、5% 硫酸(インヒビター 0.1% 添加)で再酸洗したものを同一条件でメッキした所、a) は再び殆ど同一箇所に錫剥げを発生し、b) 及び c) は発生しなかつた。更に又錫剥げを生じたセミキルド材ブリキ板の原板に就いて、d) インヒビターを含まない純硫酸中、e) 純硫酸に磷青銅を浸けたもの、f) 更にインヒビターとして 0.1% ロジン 77 を添加したもの、この三種の硫酸中で、5 分間 70°C で酸洗し、同一メッキ条件でめつきした。この結果、d) は錫剥げを減少したが e) 及び f) は減少しなかつた。この結果からも、酸化物残存の影響が認められる。

4) リムド材ブリキ板の剥げ

表面酸化物の断面検鏡によつて厳密に構造及び厚みを調べる事は技術的に相当問題はあるが¹⁵⁾¹⁶⁾、前記の方法でも、その存在の大凡の程度を見るには差支えなかつたので、ブリキ板の素材の最も普通のものであるリムド材ブリキ板の錫剥げを調査してみた。その結果任意にサンプリングした約 10 種の錫剥げブリキは殆ど例外なくその構造に若干の差異はあつたにしろ、厚さ数 μ から 40 μ 程度に亘る表面酸化層が認められた。その一例は写真 6 に示した。この事は更に長期に亘り且多数の試料について検討する必要があるが残存物酸化が著しく影響して居る事は確かである。

5) 酸化実験

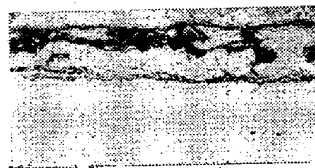
素材の組成差によつて酸化の状態は敏感に変化するが¹⁷⁾、セミキルド材がリムド材に比較してどの程度酸化され易いものか、更に又一般に素材組成の影響がどの程度のものかを知る為、手元にあつた極軟鋼板若干について酸化実験を行つてみた。焼鈍雰囲気は実際操業に似たものとした。実験中雰囲気組成の変動は殆どみられなかつた。試料は夫々 1cm×2cm の小片でエメリー 04 ペーパーで研磨して実験に供した。又予め酸化物層の存在しない事を顕微鏡によつて確めた。焼鈍温度は 640°C±20°C で 5 時間均熱し冷却速度は 2.1°C/min で常温迄



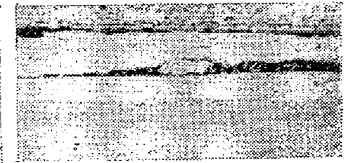
×6000 (電子顕微鏡)



×400



×400



×400

写真 6 リムド材錫剥げブリキの断面 (錫層は除去) (1/2 縮寫)

ガスを通じた。ガスの流量は 50cc/min であつた。ガス組成は第 2 表の如きものであり、加熱炉内径は 35mm である。

第 2 表

CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂ (%)
10.4	14.6	20.5	1.5	0.8	52.2

この加熱雰囲気組成は Gurry の方法¹⁸⁾によつて作製したチャートによつて求めたものである。試料組成と、酸化物生成の有無は第 3 表に示した。試料 10, 12, 15, を写真 7 に示した。之等の簡単な実験から吾々は銅及び珪素の酸化に及ぼす影響をみる事が出来るがこの点については更に検討しなければ結論は得られない。唯試料 14 と 15 の比較からセミキルド材が著しく酸化され易い事は云える。

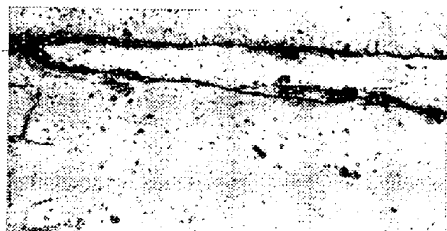
III. 結 論

以上の実験結果を簡単にまとめると次の様になる。

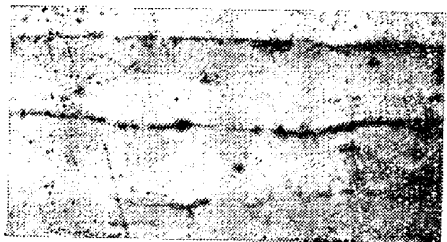
- (1) セミキルド材ブリキ板の錫剥げについて主として顕微鏡による試験を行い、その合金層及び素材表面の異常を捉えそれが酸化物である事を確めた。
- (2) 錫剥げブリキ板に見られる表面酸化物は厚さ約 40 μ 以下のものであり且リムド材にもセミキルド材にも同じ様に観察されることから錫剥げ一般の直接的原因は残存する表面酸化物であろうと結論しブリキ板の品質に対する酸化物の影響を強調した。

第 3 表

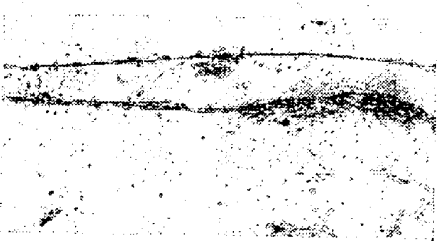
試料 No	C	Si	Mn	P	S	Cu	備 考	酸化物の有無	
1	0.006	0.002	0.037	0.077	0.007	—	Ti=0.028	×	
2	0.012	0.003	0.026	0.088	0.005	—	Ti=0.024	×	
3	0.04	0.194	0.208	0.013	0.019	—		×	
4	0.27	0.074	0.083	0.005	0.023	—	V=0.027	△	
5	0.013	0.177	0.071	0.036	0.016	—		×	
6	0.015	0.120	0.25	0.009	0.051	0.039		×	
7	0.015	0.120	0.25	0.008	0.043	0.105		○	
8	0.014	0.120	0.022	0.010	0.039	0.166		○	
9	0.015	0.130	0.028	0.009	0.046	0.026		○	
10	0.018	0.12	0.022	0.008	0.057	0.349		△	
11	0.014	0.009	0.023	0.009	0.083	0.330		×	
12	0.012	0.12	0.023	0.008	0.055	0.575	Al=0.031	○	○=有 ×=無 △=僅有
13	0.040	0.0025	0.42	0.004	0.014	0.003	Al=0.031	○	
14	0.060	0.0011	0.37	0.012	0.026	0.23	リムド材	×	
15	0.100	0.042	0.040	0.058	0.035	0.35	セミキルド材	×	
								○	



(a) No.10 ×400



(b) No.12 ×1000



(c) No.15 ×400 (2/3 縮寫)

寫眞 7 表面酸化物

終りに終始実験に携つた河野重彦君に感謝する。

(昭和 28 年 6 月 寄稿)

文 献

- 1) W. E. Hoare, E. S. Hedges: Tin Plate (1944) 189, London
- 2) R. S. Dean, R. V. Wilson: Ind. and Eng.

Chem. (1927), 19, 1312

- 3) A. Coffman, S. W. Parr: 同上 1308
- 4) E. J. Daniels: Trans. Faraday Soc. (1935), 31, 1277
- 5) B. Chalmers: 同上 (1937), 33, 1167
- 6) J. Daniels, D. J. Macnaughtan: Internat. Tin Res. and Dev. Council Tech. Publ. Series. B. No. 6. (1937)
- 7) A. Latin: Trans. Faraday Soc. (1938), 34, 1384
- 8) W. D. Iones: J. of Inst. of Metals (1938), 62, 265
- 9) G. L. J. Bailey, H. C. Warkins: 同上 (1951), 80, 57
- 10) R. Griffiths: J. Iron and Steel Inst. (1934), 130, 377
- 11) J. C. Jones: 同上 (1931), 124, 13
- 12) 吉崎, 國安: 昭和 25 年本會春季講演會に發表
- 13) 齋藤: 製鐵研究 (1940), 170
- 14) J. E. Davis, W. E. Hoare: J. Iron and Steel Inst. (1951), 168, 134
- 15) M. H. Davies, M. T. Simnad, C. E. Birchenall: J. of Metals (1951), 3, 889
- 16) D. Paidassi: 同上 (1952), 4, 536
- 17) R. Collongues et G. Chaudron: Rev. de metall. (1952), 49, 699
- 18) R. W. Gurry: J. of Metals (1950), 2, 671