

(102) 磷酸ソーダ系浴による鋼板の洗滌について

(P³² による残留量測定)

東洋鋼板下松工場

竹本 国一・周藤 悦郎・田村 和雄

Cleaning of Steel Sheets with a Solution Containing Sodium Phosphate. (Measurement of the residual P in coating by means of P³²)

Kuniichi TAKEMOTO, Etsuro SHUTO and Kazuo TAMURA

I. 緒 言

近時ストリップ工場において、とくに電気錫メッキラインや連続焼鈍炉の前処理工程において、磷酸ソーダ苛性ソーダ系浴 (例えば pensalt 75) による電解洗滌が採用される傾向があるが、磷酸イオンは金属に対して吸着性が大きく、文献¹⁾²⁾によれば鋼板を酸素を溶存する第3磷酸ソーダ浴に単に長時間浸漬するのみにても表面に FePO₄ を含む化成被膜が生成する。P を含むかかる皮膜が製品の品質におよぼす影響については明かでないが、その解明の一助として放射性同位元素 P³² を用いて各種洗滌条件の鋼板表面に残留する P 量におよぼす影響について試験を行なった。

II. 試験方法

試料: パーム油を付着したままの冷間圧延後 (as rolled, 記号 R) と油をまったく付着しないバッチ焼鈍—スキンパス後 (as skin-passed, 記号 S) の 0.3mm 厚極軟鋼板 2 種類をとり、これを 12cm×4.5cm に切断して試料とした。

洗滌液: Na₃PO₄·12H₂O 60g/l の単独溶液 (以下単浴と呼ぶ) および Na₃PO₄·12H₂O 60g/l+NaOH30g/l

の混合溶液 (以下混浴と呼ぶ) の 2 種類を作り、それぞれを 500cc のビーカーに 500cc 調製し、90°C に保持した。P³² は orthophosphate in dilute hydrochloric acid の形で英国 The Radiochemical Center より輸入したもので (15.4 mc/ml), これを各浴に 0.6cc ずつ添加したものである。

測定方法: 処理後の試料について Nuclear-Chicago 製の G-M 計数管で 7.55cm² の表面積を測定した。1 回の測定は 1 分間で、background は 1 日 3 回測定し試料の count より差引いて正味の count を算出した。また P³² の半減期は 14.1 日であるがあらかじめ半減期曲線を作成して実測の count 数はすべてこの曲線により補正した。補正 1 count は P として 0.41×10⁻⁶mg/7.55cm², Na₃PO₄·12H₂O として 4.8×10⁻⁶mg/7.55cm² に相当する。

III. 実験結果

イ) リンズ条件の影響

単浴で試料 R を 90°C, 4A/dm², 陽極—陰極処理で 4 秒間電解後引上げスポンジブラシで 1 回擦つた場合と擦らない場合に

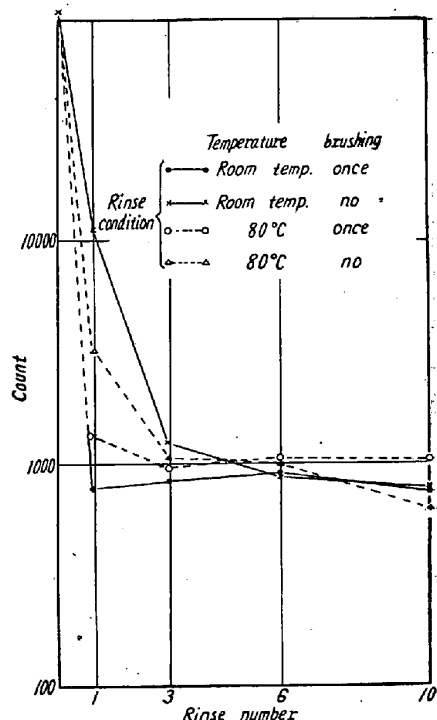


Fig. 1. Count and rinse number (as-rolled sample)

Table 1. Effect of cleaning conditions on the count number after rinsing.

Bath composition	Cleaning method	(R)* (R)** (S)	Once (no brushing)				10 times (no brushing)	
			80°C		Room temp.		80°C	Room temp.
			As-rolled	As-skin passed	As-rolled	As-skin passed	As-rolled	As-skin passed
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 60g/l	Electrolytic ¹⁾		3220	3740	11500	7220	810	+ 1705
	Dip ²⁾		408	23500	2560	31000	567	319
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O + 60g/l NaOH 30g/l	Electrolytic ¹⁾		480	—	1441	—	65	—
	Dip ²⁾		—	—	—	—	92	—

Note: (R)* Rinse number, (R)** Rinse temperature, (S) Sample

1) 90°C, 4A/dm², anodic-cathodic, 4 s

2) 90°C, 4 s

つき、その後のリンズ回数およびリンズ温度を変えてリンズ条件の影響を調べた結果を Fig. 1 に示した。ブラッシングを行なわないで単にリンズのみ1回の場合には表面に多量の Na_3PO_4 が残留するが、本図および Table 1 より明らかのごとく、リンズ温度を 80°C と常温と比較すると高い方が残留が少ない。しかしブラッシングを行なった場合およびリンズ回数が3回を超えカウント数がほぼ定常値に達した後はリンズ温度の影響はなくなり、残留Pは Na_3PO_4 以外の形で存していることがうかがわれる。すなわち鋼表面に化学吸着した PO_4''' 含有皮膜の生成が認められる。

ロ) 浸漬、電解の比較

90°C の浴に単に4秒間浸漬した場合と、(イ) 項の条件で電解洗浄した場合の生成皮膜の量をリンズ10回後のcount数がしめすものとしてTable 1 で比較した。

count 数 1000 は皮膜の組成を $[\text{FePO}_4]$ と仮定すると厚さ $9 \cdot 24 \text{ \AA}$ に相当する。

単浴の場合は塗油の有無にかかわらず電解処理の方が皮膜量大きくとくにこの傾向は無塗油のS試料についてはなだしい。混浴の場合は数字では一応逆の傾向がみられるが、絶対値が非常に小さくその開きは測定誤差の範囲内にあるので処理法による差はないとみてよい。

ハ) 塗油試料(R)と無塗油試料(S)との比較

Table 1 に示すごとく電解の場合は無塗油の方が皮膜量大きく、浸漬の場合は反対となる。

ニ) 浴の組成

Table 1 に示すごとく、 NaOH を加えることによつて PO_4''' の残留は非常に僅少となる。

ホ) 電解条件の影響

試料Sについて単浴での処理極性と電解時間の影響を

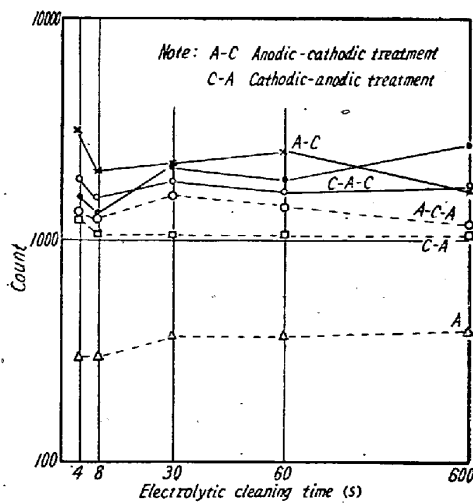


Fig. 2. Polarity, cleaning time and count number. (with an as-skin-passed sample)

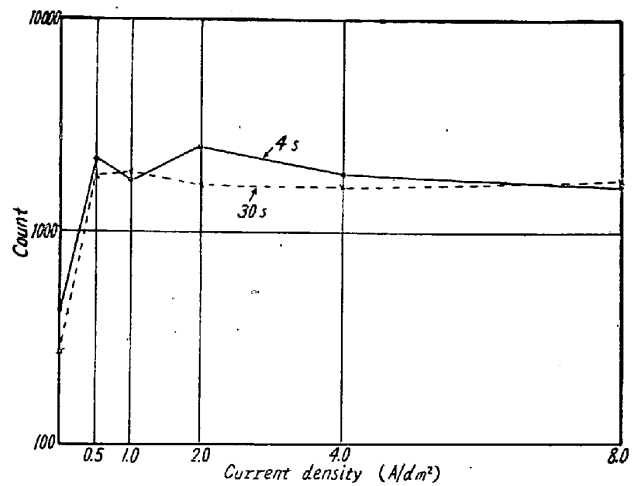


Fig. 3. Current density and count number. (with an as-skin-passed sample)

Fig. 2, 電流密度の影響を Fig. 3 に示した。陰極処理とくに最終陰極処理が皮膜生成を増大する。一方実用的範囲内での処理時間と電流密度はほとんど影響しない。

IV. 考 察

上記のように第3 磷酸ソーダ単浴で処理した場合、ほとんど完全にリンズした後もなおかつ P^{32} の残留が認められ、 FePO_4 として皮膜を形成したと仮定するとその厚さは $3 \sim 20 \text{ \AA}$ のオーダーとなる。P がいかなる形で鋼表面に残留するかその機構は興味ある問題であるが、MAYNE and MENTER¹⁾ は溶存空気を多量に含む浴に48時間浸漬した後の皮膜を剝離してこれを電子回折法により $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と確認し、M. J. PRYOR¹⁾²⁾ も P^{32} を使用した実験で同様の結論を得ているが本実験のような短時間浸漬ないし電解処理についての研究は未だ発表されていない。

本実験による P^{32} 含有皮膜はこれを 650°C で長時間加熱しても count 数は増減なくまたロールで4%の圧下を与えてもロールへの P^{32} の移行は皆無のことも判明しているので、相当強固に地鉄に付着していると思われる。また単に浸漬の場合は塗油試料の方が無塗油試料よりも P^{32} の残留の多いのは PO_4''' の油膜への吸着効果のためと思われる。電解の場合とくに無塗油の場合に残留カウント数が大きいのは電解とくに陰極還元により清浄化され活性化された鋼表面に PO_4''' イオンが化学吸着されたためと考えられる。陰極処理の方が陽極処理より有効でありまた電流密度、電解時間による残留カウント数の変化が少ないことさらに塗油試料の方がカウント数が少ないことなどがこの推論を裏付けている。

すなわちPの残留の機構として洗浄不完全のため表面に残留している油への吸着と、清浄な活性鋼表面への吸

着の両者が併存しており、とくに後者の作用の方が大きい。また P 化合物は極圧添加剤として潤滑油に添加され減摩効果が認められているが、Table 1 の + 印試料の摩擦係数は表面に油皆無なるにかかわらず 0.4 (処理前は 0.7) と低下してこの点からも P の残留が裏付けられた。

V. 結 言

第 3 燐酸ソーダ単独浴により鋼板を電解または浸漬法により洗浄する場合は完全リンズ後も表面に P が残留するが、NaOH を添加することにより残留をほとんど消失せしめることが可能である。残留 P はとくに電解処理した場合は FePO_4 ないしその系統の強固な皮膜を作るものと思われ FePO_4 と仮定した場合その厚さは 3~20 Å であつて、皮膜は加熱圧延などによつては容易に減耗せず一方表面の摩擦係数を低下せしめる。

文 献

- 1) Journal of the Electrochemical Society, (1951), July, p. 263
- 2) Journal of the Electrochemical Society, (1952), Dec. p. 542

(103) 熔融亜鉛による鋼材の侵食について

日立造船

工博 山根 寿 巳

On Erosion of Steel Plates in a Molten Zinc Bath.

Dr. Toshimi YAMANE

I. 緒 言

熔融亜鉛メッキに使用するかま用鋼材には、従来からボイラー用鋼板のような強制脱酸の行なわれた鋼材が適していると一般にいられている。然し実際この鋼材を使用した場合には、烈しい熔融亜鉛による侵食を受け良好な耐侵食性を得るには製鋼技術の幼稚であつた頃の鋼板の方が、かえつて熔融亜鉛に対して良い耐侵食性を示す場合がある。

この原因を明らかにするため、鋼材の化学組成の違いが熔融亜鉛により、どの程度違つて来るか、また、亜鉛浴の温度が侵食量にどの程度影響するか、その他酸素の作用ならびに亜鉛浴に各種元素を添加する場合にえられる侵食の点から見た場合の利益について実験を行つた。

II. 実験方法

450, 480, 500, 550, 600°C の各温度に保持した亜鉛浴中に Table 1 に示す各試験材料を 5, 10, 15 時間つけ引きあげ、断面を研磨し 1/100 mm 精度のコンパレータにて侵食前の試料の厚さとの差をもつて侵食量とし

Table 1. Chemical compositions.

No.		Materials	Chemical composition							
			C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
1	⊙	18-8 Stainless	0.025	0.44	1.41	—	—	8.84	17.86	—
2	⊙	18-8 Stainless	0.027	0.63	1.31	—	—	9.17	18.99	—
3	⊙	13% Cr Stainless	0.027	0.4	0.55	—	—	—	12.4	—
4	⊙	18-8 Stainless (Mo)	0.038	0.14	1.58	—	—	12.43	17.86	2.28
5	⊙	18-8 Stainless (Mo)	0.078	0.49	1.45	—	—	12.43	18.08	2.08
6	⊙	25% Cr Stainless	0.11	0.34	0.65	—	—	—	24.71	—
7	⊙	18-8 Stainless	0.061	0.44	1.52	—	—	10.77	18.17	—
8	⊙	25-20 Stainless	0.078	1.6	1.83	—	—	19.05	25.10	—
9	⊙	High-tensile steel	0.16	0.45	1.11	0.018	0.018	—	—	—
10	⊙	Rimmed steel	0.18	0.01	0.38	0.016	0.020	—	—	—
11	⊙	Killed steel	0.27	0.23	0.60	0.034	0.025	Ti	V	—
12	⊙	Cast iron	2.41	0.78	0.73	0.073	0.082	0.072	0.18	—
13	⊙	Low-carbon steel	0.05	0.2	0.39	0.025	0.01	—	—	—
14	⊙	Low-carbon steel	0.052	0.2	0.37	0.022	0.01	—	—	—
15	⊙	Boiler plate	0.14	0.2	0.65	0.032	0.016	—	—	—
16	⊙	Ni-Cr steel SNC	0.30	0.26	0.5	0.024	0.014	2.63	0.82	—
*17	⊙	Rimmed steel	0.15	tr.	0.5	0.014	0.016	—	—	—
18	⊙	"	0.18	tr.	0.48	0.014	0.022	—	—	—
19	⊙	Boiler plate	0.17	0.29	0.8	0.018	0.028	—	—	—
20	⊙	Electro iron	—	—	—	—	—	—	—	—

* 17 ▲ Rimmed steel は △ 17 Rimmed steel の誤り