669.146.9-415:669.687:620.193.4

第8会場 (性 質)

(179) 電気メッキブリキの表面特性と耐食性

東洋鋼鈑，下松工場
工博 大山太郎・松坂菊生・○宮地昭夫

Surface Character of Electrolytic Tin Plate and Corrosion Resistance.

Dr. Taro ŌYAMA, *Kikuo* MATSUSAKA and *Akio* MIYACHI.

1. 緒言

ブリキ表面の腐食性は，その表面の化学的処理被膜，表面酸化被膜，あるいはブリキ表面の錫の電着状態，腐食液の種類などによつて大きく左右される．

これらの問題点のうち著者らは，パルス・ポーラライザーを用いて表面処理被膜，あるいは，酸化被膜の耐食性におよぼす効果を調べ，更に，ブリキ表面に電着された錫の状態および腐食溶液中に含まれる2，3の酸化剤の腐食性におよぼす影響については，その陰分極曲線から求めた．

2. 実験方法

試料はすべて，冷間圧延後焼鈍された軟鋼板に錫を電着させ，抵抗加熱により表面錫をリフローさせた電気メッキブリキ板を使用した．

(1) 表面処理被膜および表面酸化被膜の耐食性におよぼす影響の測定については，次のような実験方法を用いた．

(i) 上記した表面被膜は，その耐食性を調べるにあたつてそれが極く薄いものであるだけにその定量的測定が困難であるが，パルス・ポーラライザー[1)2)]を用いてその測定を行なつた．パルス・ポーラライザーは所定の電解液を入れた電解槽に測定したい試料を陽極にし，白金を陰極として，直流電源(180V)であらかじめ充電されたコンデンサーの電荷をリレー回路を通して試料，対極間に放電させ，その時の試料表面の電解過電圧を飽和カロメル電極を基準に時間的波形変化のかたちでブラウン管面上に描かせようとするものである．このブラウン管面上の電圧波形は更に解析され，そのポテンシャルハイと復極するまでの時間の積（V×t）としてその相対的な耐食度を出すものである．

著者らはこのパルス・ポーラライザーで求めた耐食度と，同一条件の試料を白金とカップルさせて同じ腐食溶液に浸漬した場合の溶出錫量との関係を調べた．その結果は Fig. 1 に示すように一定の関係のあることを確認してブリキ表面の耐食度測定装置として使用した．

(ii) 表面処理被膜の耐食性におよぼす影響を調べるため重クロム酸ソーダ，燐酸ソーダ，炭酸ソーダの各化学処理液を使い，それぞれ，陰極処理，陽極処理，陰・陽極処理を行なつた．また，この場合の耐食性は，その腐食電解液の種類によつても大きく左右されるので次のような腐食溶液についても試験した．

$CH_3(OH)(COOH)_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCl, NaOH, H_2SO_4, HCl

なお濃度は全て 1N で 30°C に保つた．

(iii) 表面酸化被膜の耐食性におよぼす影響は，次に述べるような方法で行なつた．全試料ともあらかじめ，前述した重クロム酸ソーダで，陰極処理，陽極処理，陰.陽処理を施したものおよび対照として無処理のものを用い，これを開気式電気オーブン中で 50°C，100°C，150°C 200°C でそれぞれ 10min，20min，40min，80min 間空焼したものを使用した．

このようにして準備された試料は，パルス・ポーラライザーでその耐食度を測定し，酸化膜量は定電流電解法で算出した．その結果は Fig. 2 に示す通りであるが，このうちから特に興味のある試料については，その酸化被膜の電子顕微鏡写真および電子回折像を撮つた．なお酸化被膜の剝離はその表面をカーボン蒸着膜で補強したのち，水銀に浮かして，そのアマルガムで表面錫を除き酸化膜を採取して裏面をホルムバールで補強して作つた．

(2) ブリキ表面の錫の結晶粒の大きさおよび腐食溶液中の酸化剤の耐食性におよぼす影響を調べるために次のような実験方法をとつた．

(i) 上記の試験の実施のため測定したい試料の陰分極曲線をとり，その曲線から分極抵抗，腐食電流を求めてその耐食度を調べる陰分極測定装置[3)]を用いた．腐食液には 0·1 mol/l クエン酸溶液を用い，その中に試料を陰極として白金と対極させ，その間に定電流で 0〜100 μAの範囲の電解電流を 18 段階に分けた階段状入力を加えた．試料の過電圧は飽和カロメル電極を基準として測定しグラフ化した．このグラフから分極抵抗および腐食電流を求めた．

(ii) ブリキ表面の錫の結晶粒の大きさと腐食電流あるいは分極抵抗との関係を求めるために，あらかじめ錫メッキ後の操作によつて表面錫の結晶粒の大きさをかえたものを作つておき，その試料を前述した陰分極測定装置にかけ腐食電流および分極抵抗を求めた．

(iii) ブリキ表面の錫の腐食性が，腐食液に含まれる酸化剤の存在によつてどのように影響をうけるかを測定するために 0·1 mol/l クエン酸溶液中に過酸化水素を 2 ppm, 5ppm, 50ppm, 100ppm, 150ppm, 塩素酸イオンを50ppm, 100ppm, 150ppm それぞれ入れた．なお母液容量は 200cc とした．このような溶液中で陰分極曲線を求めた．

3. 結果

以上の実験から次のような結果を得た．

(1) ブリキ表面処理被膜の耐食性におよぼす影響は いずれの表面処理被膜でも，陰極処理だけの場合は耐食度は最も低く，次いで陽極処理のもの，陰・陽極処理のものの順であつた．また，処理液間の差は重クロム酸ソーダで処理したものが最高の耐食度を示し，次いで，燐酸ソーダで処理したもの，炭酸ソーダで処理したものの順になつた．更に，腐食液の種類による腐食度の大きさは

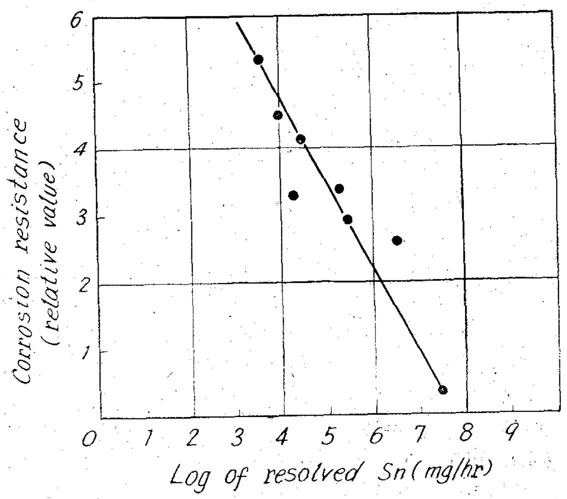


Fig. 1. Corrosion resistance by pulse method and resolved Sn in sulferic acid (1N).

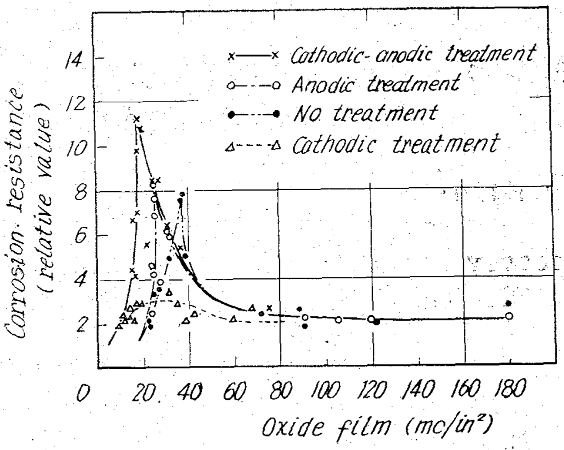


Fig. 2. Corrosion resistance by pulse method and oxide film on tin-plate heated in oven.

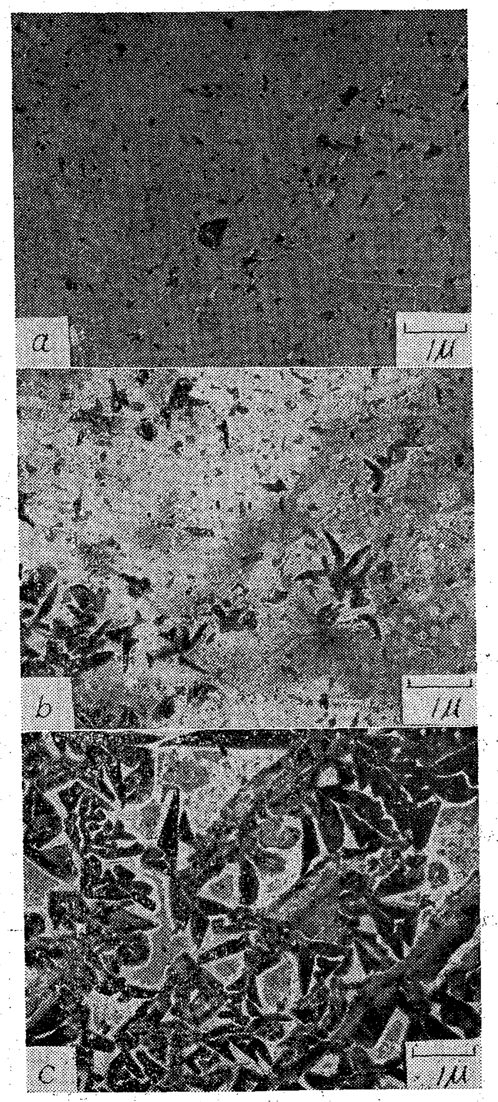
次の通りである．

$CH_3(OH)COOH \gg Na_2CO_3 > Na_2SO_4 > NaCl > NaOH > H_2SO_4 > HCl$

(2) パルス・ポーラライザーで測定したブリキ表面の耐食度と別法（前述）で測定した溶出錫量の対数値は Fig. 1 に示すような直線的な相関を持つことが分かつた．このことからパルス・ポーラライザーをブリキ表面腐食の測定に使えることを確認した．

(3) ブリキ表面にあらかじめ重クロム酸ソーダで各極性処理を施した試料を，オーブンで空焼して発達させた酸化被膜の耐食性におよぼす影響は Fig. 2 に示す通りであつた．

各表面処理条件とも酸化被膜量が 20～40mc/in^2 以下の比較的少ない領域では，酸化被膜量の増加と共に耐食度も増加し，電子回折の結果それは SnO_2 であることがわかつた．同様に酸化被膜量が 20～40 mc/in^{2}付近の領域では，それぞれの耐食度は最大値をとり，電子回折の結果は SnO_2 被膜中に SnO が成長し始める時点であつた．さらに，酸化被膜量が 20～40 mc/in^{2}以上の比較的多い領域では酸化被膜量の増加につれて耐食度は減少し，その酸化被膜は SnO であることが分かつた．



a) at 50°C for 10 min. b) at 100°C for 10 min.
c) at 150°C for 10 min.

Photo. 1. Tin-oxide film grown in oven.

また，各表面処理条件ごとの耐食度の差は，その酸化被膜量の増加に対する効果として大きいものから陰・陽極処理，陽極処理，無処理，陰極処理の順であつた．

(4) ブリキ表面の陰分極曲線から求めた腐食電流と下に掲げたような組成の腐食溶液中に 2 hr 30°C で試料を入れて腐食させた場合の溶出錫量とを比較してみると Fig. 3 のような結果を得た．つまり腐食電流と溶出錫量とは直線的な比例関係のあることが分かつた．

H_2SO_4	2·18N	23cc
NH_4SCN	40 g/ l	25cc
H_2O_2	3%	2cc

(5) 腐食溶液中に酸化剤が含まれている場合のブリキ表面錫の腐食性への影響を陰分極曲線から求めた腐食電流で調べてみると Fig. 4 に示すような結果となつた．

Fig. 4 は過酸化水素の濃度を0から増加させた時の陰分極曲線の変化の模様であるが，わずか 2ppm でも腐食電流には影響をおよぼし，5 ppm ではすでにそれは

669.548:669.586.5

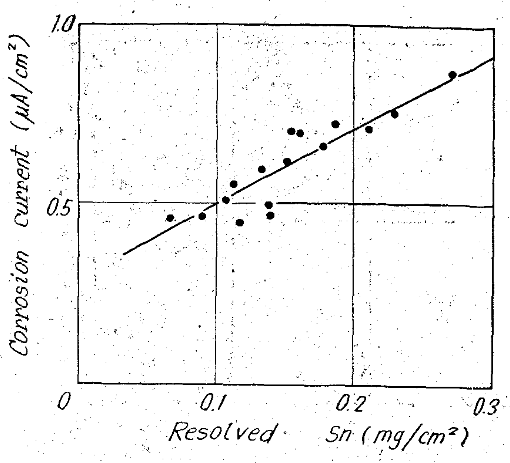
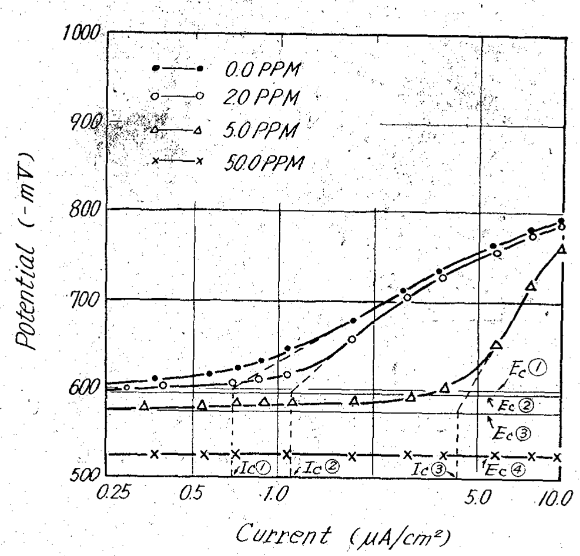


Fig. 3. Corrosion current in 0·1 mol/l citric acid vs. resolved Sn in another* corrosive solution.

*	H_2SO_4	2·18N	23 cc
	NH_4SCN	40 g / l	25 cc
	H_2O_2	3%	2 cc



Ec ①	−599 mV	Ic ①	0·7 μA/cm²
Ec ②	−595 mV	Ic ②	1·1 μA/cm²
Ec ③	−575 mV	Ic ③	4·3 μA/cm²
Ec ④	−525 mV	Ic ④	——

Fig. 4. Behavior of cathodic polarization curve by filling concentration of H_2O_2.

6倍強にもなり腐食性の激しさを物語つている．また，塩素酸イオンを添加した場合には，その濃度が 150ppm に達しても腐食電流はほとんど変化は受けないことが分かつた．

4. 結　　言

以上の結果をまとめてみると次のようなことが結言されるであろう．

（1） パルス・ポーラライザーはブリキ表面処理被膜あるいは表面酸化被膜の耐食度を測定するのに十分使える．

（2） 陰分極曲線から得られた腐食電流は錫の溶解性を表わし，ブリキ表面錫の腐食性測定には十分使える．

（3） ブリキ表面処理には重クロム酸ソーダがよく，また陰・陽極処理したものが耐食性は最大であることが分かつた．

（4） ブリキ表面酸化被膜は，焼付条件を適当に選べばその酸化被膜で耐食性を大きく上げることができる．

（5） ブリキ表面酸化被膜中 SnO_2 は耐食性を向上させるが，SnO は耐食性を減じるように働く．

（6） 腐食溶液中に含まれる酸化剤の中でも過酸化水素は，著しく腐食性を増加させ，塩素酸イオンなどはほとんどその影響を持たない．

（7） ブリキ表面の結晶粒の大きさと腐食電流との間には顕著な相関は認められなかつた．

文　　献

1) *D. R.* Hugh, *J.* McDonald, Glenn *A.* March: Corrosion, 5 (1949) 9, p. 254
2) 宮地: 日本鉄鋼協会中国四国支部講演会概要（第9回大会），(1964)，p. 33
3) *T. J.* Butler, *P. R.* Carter: J. Electrochem. Technol. 1 (1963) 1, 2, p. 22

---

(180) 鋼材の溶融亜鉛鍍金の際に生ずるトップドロス中の亜鉛回収について

日新製鋼
大浜　侃・○近藤　登・堀米弘孝

Recovery of Zinc from Top-Dross of Hot Dip Galvanizing.

Tsuyoshi Ōhama, *Noboru* Kondō and *Hirotaka* Horimai.

1. 緒　　言

鋼材の溶融亜鉛鍍金において，鉄-亜鉛の合金作用を抑制して亜鉛被膜の付着性を向上させるために，亜鉛浴中に0·1% 程度のアルミニユームを添加する方式が，新しい溶融亜鉛鍍金の傾向として一般に行なわれている．

このように 0·1% 程度のアルミニユームを混在した鍍金槽の亜鉛浴では，アルミニユームを含んだ亜鉛を主成分とするトップドロスが不可避的に生成して，亜鉛浴面に浮上してくる．このトップドロスは鍍金作業に支障を与えるばかりでなく，亜鉛を浪費するために鍍金原価高の一因となつている．これは工業的に大きな損失である．

このトップドロスの工業的回収方法については，すでに特許を得ているが，数回にわたる予備実験を経てストリップの連続鍍金工程において実際の作業に応用実施し効果をあげているので，実験方法および作業の状況について報告する．

2. トップドロス中の亜鉛回収方法

トップドロス中の Zn 回収は，溶融亜鉛浴面上にサルミヤック浴を仕立て，これに汲み上げたトップドロスを投入し，サルミヤック浴中における反応溶解によつて処理するのであるが，サルミヤック中の塩化アンモニウムおよび塩化亜鉛の分解によつて生ずる HCl とトップドロス中の Al が次のごとき反応を起すものと考えられる．