

## 討22 缶用鋼板の表面解析と製品特性

川崎製鉄(株) 技術研究所 ○ 緒方 一 中小路尚匡 望月一雄  
理博市田敏郎

### 1. 緒言

近年、種々の表面分析手法が開発され、それが鉄鋼製品の開発に果す役割は極めて大きい。ここでは、缶用鋼板の分野で最近開発され話題となった3種類の製品を例にとって、表面解析と製品特性の関係について紹介する。

### 2. Ni拡散処理法による溶接缶用薄目付ブリキ

Niめっき後焼鈍してNi拡散層を形成した原板を用いて製造した薄目付ブリキは耐食性・溶接性共にすぐれていることはすでに報告した<sup>(1)(2)(3)</sup>。調質度に応じて焼鈍サイクルを変えたり、あるいはDR材のように強圧下した時など、Niめっき量が同じでも拡散層のNi濃度は変わることが予想される。そこで、Ni拡散層中のNi濃度が耐食性および溶接性に与える影響について検討した。

図1は、Niめっき後焼鈍した原板のNi depth profileをIMMAにより測定した一例である。Ni濃度は表面から100 Å程内側へ入った所で最大になっているが、その後は次第に減少しており、Ni拡散層の厚みは約1000 Åに及んでいる。Ni濃度が最表面ではなく約100 Å内層に入った所で最大になっているのは表面にFe酸化物が形成されているためと考えられる。以下の検討では便宜上、Ni拡散層中のNi濃度として表面から120 Å深さのNi濃度で表わした。

Niめっき量と焼鈍時間(均熱時間)を変えて、種々のNi拡散層中のNi濃度を得た。図2は焼鈍温度を700°C一定としたときの、Niめっき量・焼鈍時間とNi拡散層中のNi濃度の関係を示したものである。Niめっき量が増加するとNi拡散層中のNi濃度が増加する。また、焼鈍時間が長くなるとNi拡散層中のNi濃度は減少する。これは、焼鈍時間が長くなるとNiがより内層へ拡散するためと考えられる。

耐食性はFe-Sn合金層の緻密さに大きく影響され、合金層は緻密なほどよい。写真1は、Ni拡散層中のNi濃度が0, 3, 10%の原板を用いて製造した#7ブリキの合金層を地鉄側からみたSEM写真である。Ni拡散処理していない通常のブリキでは合金層はかなり粗であるが、Ni拡散層中のNi濃度が増大するにつれて合金層も次第に緻密となり、特にNi濃度が5%以上となると合金層は非常に緻密になる。化学分析とX線回折の結果によると、Ni拡散処理した場合の合金は結晶構造がFeSn<sub>2</sub>と同形であり、NiがFeの格子点の一部と置換した形のFe(Ni)-Sn<sub>2</sub>合金であることがわかった。

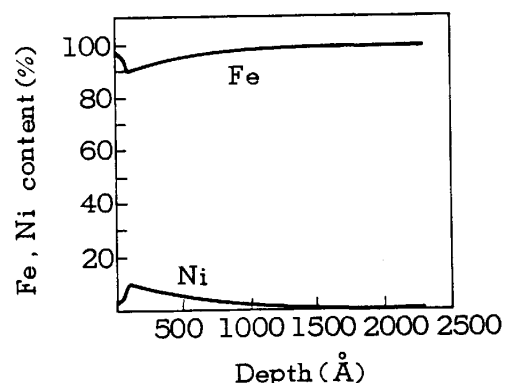


Fig. 1 Typical IMMA depth profile of Ni-diffused steel

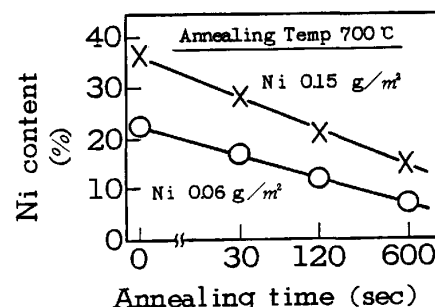


Fig. 2 Effect of Ni coating amount and annealing time on Ni content

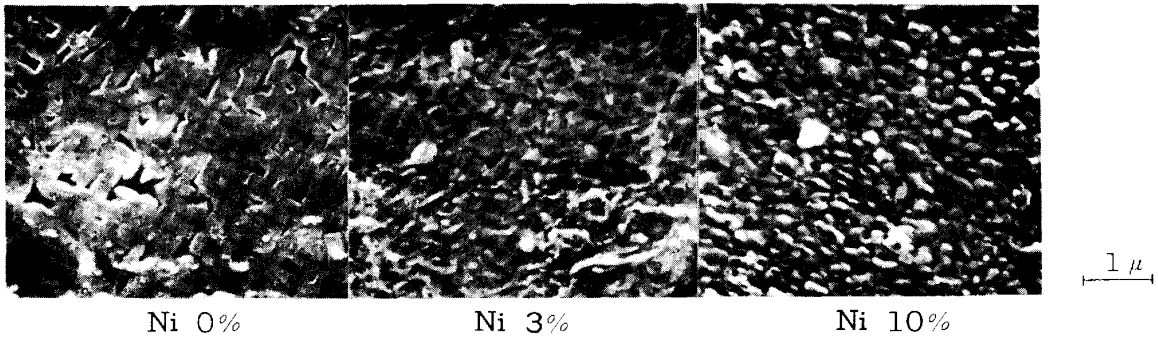


Photo 1 Electronmicrographs of Fe(Ni)-Sn<sub>2</sub> alloys

塗装・焼付時にSnの合金化が起こり，金属Snが減少する。溶接性は塗装・焼付後に残る金属Sn量に大きく影響され，金属Snが0.1 g/m<sup>2</sup>以上残れば溶接性は非常にすぐれたものとなる。

図3に，Ni拡散層中のNi濃度と空焼（塗装・焼付条件に相当する210℃×20分）後に残る金属Sn量の関係を示した。Ni拡散層中のNi濃度が増加すると空焼後に残る金属Sn量は減少し，特にNi濃度が30%以上になるとその傾向は著しい。したがって，溶接性の観点からNi拡散層中のNi濃度は30%以下にする必要がある。

以上から，Ni拡散層中のNi濃度が5～30%のNi拡散処理した原板を用いて作った薄目付ブリキ（#7）は耐食性にすぐれた溶接缶材料となる。

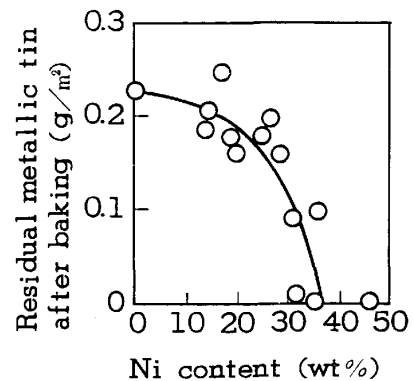


Fig. 3 Relationship between Ni content and residual metallic tin after baking

### 3. 逆電解法によるレトルト処理用ティンフリースチール

鋼板表面に金属クロム（Cr<sup>M</sup>）層とクロム水和酸化物（Cr<sup>ox</sup>）層とを有するティンフリースチール（TFS）は接着缶材料として広く利用されている。缶内容物によっては高温殺菌処理を必要とし，TFSと塗料との密着力が低下して缶胴が破れるトラブルを起こすことがある。クロムめっき後に陽極処理（逆電解）し，続いて硫酸根，フッ素をほとんど含まないCrO<sub>3</sub>浴中でケミカル処理することにより，TFSの塗料2次密着性を飛躍的に改良できることはすでに報告した<sup>(4)(5)</sup>。ここでは，逆電解法の各工程の意味と製品の塗料2次密着性を皮膜特性との関係から検討する。

表1は，各種の方法で調整したTFSの表面特性と塗料2次密着性を示したものである。TFS表面の硫酸根，フッ素の量はESCAで測定し，ピーク強度比で表わした。また，塗料2次密着性はエポキシ・フェノール系

塗料を塗装・焼付後，ナイロンフィルムをはさんで接着したテストピースを130℃のレトルト処理した時半分以上のテストピースが剝離するまでの耐久時間で評価した。

Table 1 Manufacturing process and characteristics of TFS

Sample No.	Manufacturing Process	Additives to chemical treatment bath	Uniformity of Cr <sup>ox</sup> film	ESCA		Resistant time to retort treatment(min)
				S/Cr	F/Cr	
1	Reverse electrolysis	anion-free	good	0.12	0.08	≥ 210
2	2 step	"	poor	0.23	0.10	30
3	"	sulfuric acid	good	0.75	0.02	60
4	"	fluoride	good	0.10	0.22	120

表1から、逆電解法で製造した試料1の塗料2次密着性がすぐれているのはCr<sup>ox</sup>皮膜表面に硫酸根とフッ素が少く、かつCr<sup>ox</sup>皮膜の厚みが均一であることの両方が必要な条件と考えられる。逆電解を行わない試料2は、硫酸根とフッ素の量は比較的少ないが塗料2次密着性は非常に悪い。これはCr<sup>ox</sup>皮膜の厚みが不均一であるためと考えられる。また、Cr<sup>ox</sup>皮膜表面の硫酸根はフッ素よりも塗料2次密着性には有害と考えられる。

以下、逆電解がCr<sup>ox</sup>皮膜表面の硫酸根とフッ素の量、およびCr<sup>ox</sup>皮膜の均一性に与える効果について考察する。

図4は、逆電解法の各工程においてCr<sup>ox</sup>皮膜表面の硫酸根量とフッ素がどのように変化するかをESCAを用いて調べたものである。クロムめっき後においてCr<sup>ox</sup>皮膜表面に非常に多かった硫酸根とフッ素が逆電解によって減少しており、その後のケミカル処理ではそれらは変化しない。

図5は、クロムめっき後と逆電解後のCr<sup>ox</sup>皮膜を剝離してEPMAでCrのライン分析を行ったものである。クロムめっき後のCr<sup>ox</sup>皮膜の厚みは非常に不均一であるが、逆電解を行うとCr<sup>ox</sup>皮膜の厚みは均一となることがわかる。

図4と図5の結果から、逆電解は硫酸根やフッ素を多量に含む不均一なCr<sup>ox</sup>を溶解して、硫酸根とフッ素が少い均一なCr<sup>ox</sup>皮膜にし、ひいてはその後のケミカル処理における硫酸根とフッ素の少い均一な厚みのCr<sup>ox</sup>皮膜成長を助けるものと考えられる。

この考察を確かめるために逆電解の代わりに種々の条件でリンスを行ってその効果を調べてみた。表2は、クロムめっき後のリンス条件によってCr<sup>ox</sup>表面の硫酸根とフッ素の量およびCr<sup>ox</sup>量がどのように変化するかを調べたものである。リンス条件が強くなるにしたがって硫酸根、フッ素およびCr<sup>ox</sup>量ともに減少することがわかる。表3は表2のリンスを施した後、CrO<sub>3</sub>水溶液中でケミカル処理して得たTFSの塗料2次密着性とCr<sup>ox</sup>皮膜の均一性を調べたものである。リンス条件の強化はクロムめっき後の硫酸根とフッ素およびCr<sup>ox</sup>量を減少させ、それによってケミカル処理後のCr<sup>ox</sup>皮膜の厚みは均一となり、かつ硫酸根、フッ素の少いCr<sup>ox</sup>皮膜を得ることができ、塗料2次密着性もすぐれたものとなった。これは、上述した逆電解の効果に対する考察を裏付けるものと考えられる。

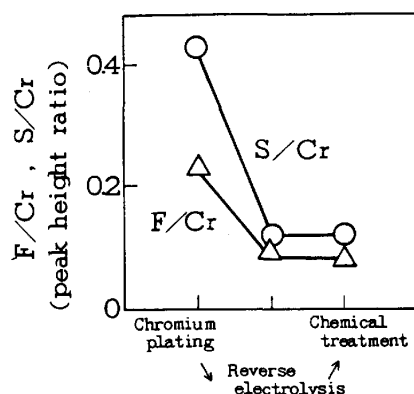


Fig. 4 Change of S and F content during reverse electrolysis process

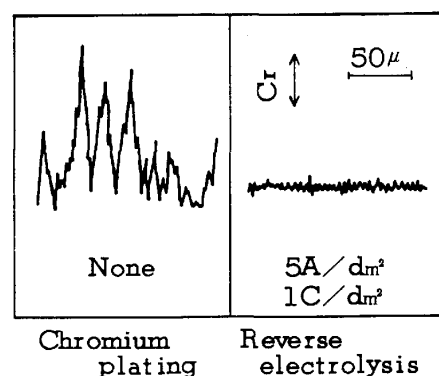


Fig. 5 Cr line analysis of Cr-oxide film

Table 2 Effect of rinsing on decrease of anions in Cr-oxide film

Condition of Rinsing	ESCA		Cr-oxide (mg/m <sup>2</sup> )					
	S/Cr 0.2 0.4	F/Cr 0.1 0.2	1	2	3	4	5	
(1) water, r. t. 5 sec	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
(2) water, 90°C, 5 sec	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
(3) water, b.p., 10 min	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████	████████
(4) 7.5N NaOH, b.p., 10 min	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0

Table 3 Effect of rinsing after chromium plating on retort resistance and uniformity of Cr-oxide film

Condition of rinsing	Retort resistance (min)	Uniformity of Cr-oxide film
	30 60 90 120 150 180 210	
(1) water, r. t. 5 sec	████████	poor
(2) water, 90°C, 5 sec	████████	good
(3) water, b.p., 10 min	████████	good
(4) 7.5N NaOH, b.p., 10 min	████████	good

#### 4. 炭酸ソーダ ~ CDC 処理による高耐硫化ブリキ

電気めっきブリキを魚肉缶などに使用した場合、高温殺菌処理工程で食品中の含硫黄アミノ酸が熱分解して、分解生成物である HS<sup>-</sup> や H<sub>2</sub>S と錫が反応して硫化黒変することがある<sup>(6)</sup>。この硫化黒変は錫めっき後に Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 水溶液中で陰極処理 (CDC 処理) を行うことによってかなり抑制されるが、必ずしも十分とは言えない。リフロー後、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中で陰極処理 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 処理) してから CDC 処理を行う方法は、単に CDC 処理を行う方法よりも耐硫化性にすぐれており、当社では昭和 48 年よりその実績を積み重ねてきた。そこで、ブリキ表面の不働態皮膜を EPMA, ESCA により分析し、耐硫化性との関係について調査した。

図 6 は、CDC 処理材と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CDC 処理材の不働態皮膜を水銀アマルガム法により剥離して EPMA で Cr 線分析を行った結果である。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CDC 処理材は CDC 処理材に比較して Cr 分布が均一であり、これはクロメート皮膜がブリキ表面を均一に被覆していることを意味する。これが、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CDC 処理材の高耐硫化性に大きく寄与しているものと考えられる。

図 7 は、上記 2 種のブリキ表面の Sn3d<sup>2/5</sup> スペクトル (ESCA) であり、CDC 処理材では Sn 酸化物が主であるが、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-CDC 処理材では Sn 酸化物は少く金属 Sn が主体であることがわかる。すなわち、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 処理は Sn 酸化膜を還元し均一化することによって、CDC 処理におけるクロメート皮膜生成を均一化するものと考えられる。

#### 5. まとめ

以上のように IMMA, ESCA などによる表面分析は缶用鋼板の製品特性の検討や製品開発においても極めて有効である。現在実用化されている表面分析機器の機能をもっと十分に引き出すことも必要であるが、例えば薄膜の元素の存在状態に関するもっと詳しい情報を与えてくれるような分析機器の開発あるいは実用化を期待したい。

#### 文献

- (1) 望月 他; 日本鉄鋼協会 第 106 回講演大会 83-S1231
- (2) 中小路他; 日本鉄鋼協会 第 106 回講演大会 83-S1232
- (3) 中小路他; 日本鉄鋼協会 第 107 回講演大会 84-S326
- (4) 緒方 他; 日本鉄鋼協会 第 106 回講演大会 83-S1237
- (5) 緒方 他; 日本鉄鋼協会 第 107 回講演大会 84-S319
- (6) P. Rocquet et al; Br. Corr. J. Vol. 5, No. 9, pp 193~197 (1970)

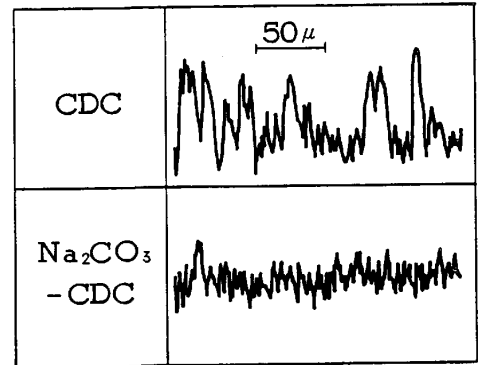


Fig.6 Cr line analysis of passivated films by EPMA

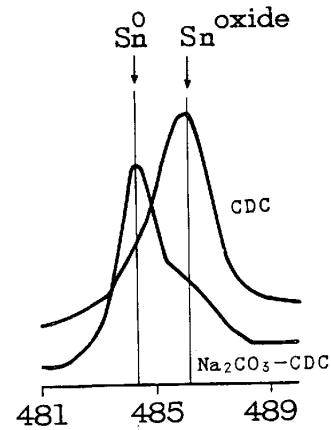


Fig.7 Sn3d<sup>2/5</sup> spectra of passivated tinplates