

## 誌 上 討 論

(論文) ほうろう密着性に及ぼす鋼中微量元素の影響

蒲田稔・大沢正巳・柴田政明・吉田誠  
鉄と鋼, 70 (1984) 14, pp. 1734~1741

## 【質問】

川崎製鉄(株)本社 (現: 日本鉄鋼協会  
ISO 事務局) 高橋 功

貴論文では良好なほうろう密着性を得るための条件として、酸洗工程で鋼板全面を均等にスマットがおおするような鋼成分が必要で、この条件が Cu を 0.03% 程度以上、S を 0.01% 程度以上を含有することであり、その理由として酸洗工程でのスマットの生成により鋼板表面の微細なあれを生じ、ひいては Ni 浸漬処理時に均等な Ni 析出を生ずるため密着性が向上すると述べられている。

従来の研究でも、0.03% 程度の Cu が密着性を良好にすることは報告されており<sup>1)</sup>、貴論文では Cu と S の共存が必要であることが新しい知見と思われる。

そこで、つぎの点についてお尋ねしたい。

1. 長野<sup>2)</sup>による含銅鋼 (Cu=0.5%) の硫酸液腐食中に生成する Cu<sub>2</sub>S 皮膜と貴実験 (Cu=0.03%) におけるスマットとは同一組成でしょうか、またそのようなスマットでなければ密着性に寄与しないのでしょうか。

2. 軟鋼の硫酸酸洗によるスマットの主成分は Fe<sub>3</sub>C<sup>3)</sup> であるとすれば、鋼中の C 量もスマット生成を通じ密着性にも影響を与えると思われるが、普通焼鈍材 (0.03%C) と脱炭焼鈍材との間に密着性の差があると考えられるか。

3. S 含有量を 0.005% から 0.035% に増加させたときの密着性の向上が酸洗減量値にかかわらず 20~25% (PEI) である。一方 同一 S 含有量で酸洗減量値を 100 mg/dm<sup>2</sup> から 300 mg/dm<sup>2</sup> に増加させたとき 35~40% (PEI) の密着性の向上がみられる。これはスマットの質のみならず量にも密着性が依存すると考えられないでしょうか。それとも酸洗減量値によつてスマットの質が変化するのででしょうか。

4. 真空溶解材による S の影響の検討結果から推察すると、Table 6 の供試材の S 量 (それぞれ 0.016%, 0.010%) の差の密着性に対する影響は小さいと考えられ、Photo. 1~Photo. 4 はおもに Cu の差によるものとは考えられないか。

5. Ni 析出の均一あるいは不均一は、Ni 析出量の大小で比較できるでしょうか。

## 文 献

- 1) 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫: 日本鋼管技報, (1981) 89, p. 155
- 2) 長野博夫: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 87

- 3) 伊藤 享, 宮沢信夫: 金属表面技術, 23 (1972), p. 130

## 【回答】

新日本製鉄(株)第二技術研究所 蒲田 稔

本論文は良好なほうろう密着性を得るためには、鋼中に Cu と S との共存が必要であり、Cu は 0.03% 程度以上、S は 0.01% 程度以上の含有が望ましいことを報告したものである。鋼中に 0.03% 程度の Cu を存在せしめることがほうろう密着性に有効であることは既に報告したとおりである<sup>4)</sup>。しかし、実際のほうろう業者においてはほうろう前処理としての酸洗減量や Ni 浸漬処理の管理基準がまちまちであり、また必ずしも十分に行われていないところもあるので、安全率を十分に見た鋼成分の設計が必要である。溶銑予備処理などの進歩で、S などの微量元素成分が著しく低下する可能性が考えられるので、これら微量元素の影響を調べた結果を示した。なお、松藤<sup>1)</sup>の報告は S を 0.015% 含有した試料についての検討結果であり、本論文から見れば、ほうろう密着のために十分な S が含有されている。

次に質問事項については、

1. 酸洗時に鋼板表面に付着するスマットの組成は酸の種類、素地の組成によつて異なるものと考えられており<sup>5)~7)</sup>、特に鋼中の C, Cu, S 量によつてその組成は変わるものと考えられる。したがつて、長野<sup>2)</sup>による含銅鋼 (0.3~0.5%Cu) で生成したスマットと本論文 (0.03%Cu) で生成したスマットとは当然組成が異なるものと考えられる。スマット中には鋼中に存在する Cu のような貴な金属が濃縮されるだけでなく<sup>6)</sup>、S も濃縮されていることが特徴的である<sup>3)</sup>。長野<sup>2)</sup>の報告中、Fig. 2 の結果は Cu と S との共存が硫酸中での腐食抑制に効果的であり、Cu が 0.3% 存在しても、S が極めて低い場合 (0.003%S) には鋼中 C の増加によつてその腐食が著しく増加することを示している。このことはスマットの造膜には Cu<sub>2</sub>S の効果が大きく、Fe<sub>3</sub>C などは不溶解残渣としてスマット中に含有されることを示唆している。すなわち、硫酸酸洗中では鋼板表面から溶出した Cu<sup>++</sup> と S<sup>-</sup> は鋼板界面における pH の上昇と鋼の示す腐食電位とがあいまつてある程度の密着性を持つた Cu<sub>2</sub>S の皮膜を生成し<sup>8)</sup>、その膜の中に Fe<sub>3</sub>C などの不溶解残渣を含有するものと解釈される。この量的な関係は鋼成分、酸洗条件によつて変わると考えられるものの、反応そのものは変わらないと考えられる。

酸洗中において鋼板表面を有効に粗化するためには、Cu<sub>2</sub>S のようなある程度の密着性を持つて鋼板表面を均一に覆い、しかも微細な孔を通しての腐食が進行するようなスマットの生成が有効と考えられる。

2. 1で述べたように、鋼板表面に付着したスマットの組成は鋼成分によつて異なるものと考えられる。伊藤<sup>3)</sup>の報告は 0.12%C を含有する試料 (鋼中に Fe<sub>3</sub>C

が存在する領域)を用いており、しかも液中に浮遊したものをも含めて分析している。Cを0.005%程度含有する極低碳素鋼板を用い、しかも鋼板表面に付着したスマットのみを分析した場合には $Fe_3C$ が主成分であるかどうかは疑問である。0.18%Cuを含有する鋼を酸洗した場合に鋼板表面に生成したスマットは20%までのCuを含むという例が報告されており<sup>6)</sup>、鋼成分、酸洗条件を変更した場合のスマットの組成、性状は個々の条件について更に検討が必要と考えられる。

ただ、鋼中のC量もスマット生成を通じて密着性に影響を与えるものと考えられる。別の実験で、同じ鋼成分の鋼を用い、普通焼鈍材(0.05%C)と脱炭焼鈍材(0.005%C)との密着性を調べた結果では、酸洗減量100 mg/dm<sup>2</sup>、2回掛けの条件では普通焼鈍材の方が脱炭焼鈍材よりも良い密着性が得られている。1で述べたように、 $Fe_3C$ の存在はスマットの増量効果を示すと考えられるので、特に低い酸洗減量領域においては鋼板表面を均一に覆うという目的に対してある程度の有効性を持つているものと考えられる。

3. 本論文の Fig. 1 及び Fig. 2 は直交配列を用いた実験結果であるため、Sの影響の中にはCuやPの影響が含まれている。したがって、絶対値の論議には別の実験をまたねばならないと考える。しかし、酸洗減量値を100 mg/dm<sup>2</sup>から300 mg/dm<sup>2</sup>に増加させるとほうろう密着性が向上していることは明らかである。鋼板表面を有効に粗化するためには、スマットが鋼板表面を均一に覆うことと、その微細な孔を通しての腐食が必要であり、このためにはスマットの質のみならず、ある程度の量も必要と考えられる。

4. この実験はCuやSなどの鋼成分がどのような効果でほうろう密着性に寄与するかを説明するために行つたもので、スマットの生成を通してほうろう密着性に寄与していることを示したものである。ご指摘のとおり Photo. 1~Photo. 4 の差にはCu含有量の差の方が大きいと考えられる。著者らは既に報告したように<sup>4)</sup>、ほうろう密着性に対してCuの添加効果の方が大きいと考えている。しかし、1, 2回掛けを含めて密着性を安定させるためには、Cu添加とともにSが余り低下しすぎてもよくないことを主張しているわけである。

5. この件については特に詳細な検討を行つていないので回答致しかねる。ただ、本論文の Specimen A と B についてNi析出量と密着性との関係を調べた結果では、Specimen A はNi析出量10 mg/dm<sup>2</sup>以上で良好な密着性が得られたのに対し、Specimen B はNi析出量を60 mg/dm<sup>2</sup>まで増加させても密着が不良であり、Ni析出量のみからNi析出の均一、不均一を推定することはできないと考えられる。Ni浸漬処理における浸漬時間とNi析出量との関係の解析からNi析出の均一性を評価できるかも知れません。

#### 文 献

- 4) 本論文の文献21)
- 5) 後藤健一: 金属表面技術便覧(金属表面技術協会編)(1979), p. 175[日刊工業新聞社]
- 6) H. SILMAN: Chemical and Electro-Plated Finishes, (1952), p. 43[Chapman & Hall Ltd.]
- 7) 小川芳樹: 金属表面処理(昭和30年), p. 51[興学館]
- 8) J. HORVÁTH and L. HACKL: Corros. Sci., 5 (1965), p. 525