

© 1986 ISIJ

高温で生成したぶりきの Fe-Sn 合金層の構造とその被覆性

論文

余村 吉則*・影近 博*・原 富啓*

Coverage and Microstructure of Fe-Sn Alloy Layer on Tinplate Formed at High Temperature Region

Yoshinori YOMURA, Hiroshi KAGECHIKA and Tomihiro HARA

Synopsis :

The morphology of Fe-Sn alloy layer on tinplate formed at temperature between 237 and 700°C was investigated. The alloy formation was carried out by the use of an infrared heating furnace which was capable of varying alloying temperature and its heating rate.

The alloy layer formed between 400 and 550°C had granular structure and improved degree of coverage on steel surface which was remarkably different from usual alloy layer formed at normal reflowing condition (pillar structure). The morphology of alloys did not change even if the heating rate varied. It was found that the crystal structure of alloys on fully-alloyed tinplates produced during heat-treatment whose alloying temperature varied from 400 to 700°C changed in the order $FeSn_2 \rightarrow FeSn \rightarrow Fe_3Sn_2 \rightarrow Fe_3SnC$ with increasing alloying temperature. The degree of coverage of the alloy layer improved as alloying temperature was elevated.

1. 緒 言

ぶりきの合金層に関する研究は古くから行われている。合金層の質的改善によつてぶりきの耐食性向上をはかろうとする場合、錫層-合金層間のカップリング電流の大小を目安とする考え方が一般的で、G. G. KAMM¹⁾²⁾、J. V. CASTELL-EVANS³⁾をはじめ研究例が多い。測定法としては、ATC 試験 (Alloy-Tin Couple Test)²⁾、AMP 試験 (Airted Midium Polarization Test)⁴⁾などが考案され、合金層表面のカソード分極と鋼素地の被覆性が関連付けられている。

通常のぶりきでは、そのめつき錫量が合金層形成に必要な錫量に比較し過剰であるため、柱状に成長する $FeSn_2$ 合金の成長速度と結晶の向きは鋼表面の結晶面に強く依存し、被覆性もそれに影響される⁵⁾。

本研究では、比較的高温条件で生成する非柱状 Fe-Sn 合金層に着目し、生成条件と形状、構造の関係、さらにその被覆性について検討したので報告する。また、適用例として缶用途への適性も調べたのでその結果を付け加えた。

2. 実験方法

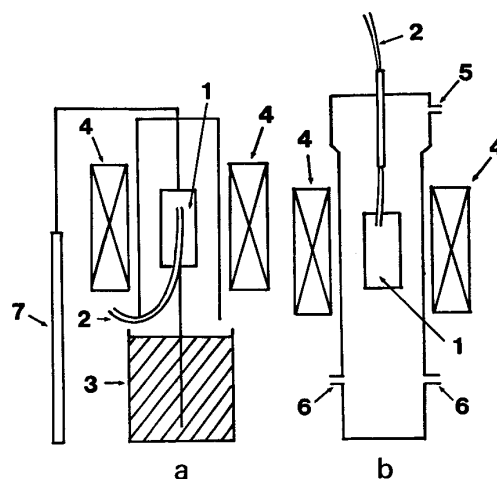
2.1 供試材

実験に使用した供試材は、錫めつき量が 0.38~5.9

g/m² であるノーメルト錫めつき鋼板である。鋼板の板厚は 0.22 mm、硬度は 60~62 (HR30T)、表面粗さは 0.1~0.2 μm (Ra) であり、鋼中不純物元素は、C : 0.02~0.04%、Mn : 0.18~0.22%、P : 0.013~0.016%、S : 0.012~0.014%、sol Al : 0.040~0.055% であつた。

2.2 合金化実験

錫めつき量 5.9 g/m² の供試材 (ノーメルト) を真空



a : Heating and water quench process
b : Heating and cooling process in non-oxidizing atmosphere
1 : Specimen (unmelted tinplate), 2 : Thermo-couple,
3 : Water bath, 4 : Infrared furnace, 5 : Gas outlet,
6 : Gas inlet, 7 : Air cylinder

Fig. 1. Schematic illustrations of infrared heating furnaces.

昭和 60 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

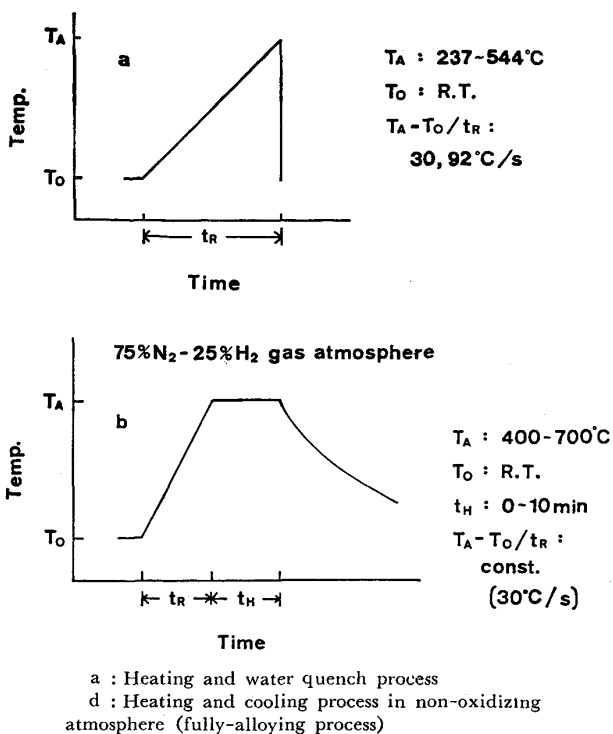


Fig. 2. Alloying processes.

理工製赤外線加熱装置 (Fig. 1 (a)) を用いて一定昇温速度で加熱し、直ちに水冷した [リフロー実験]. Fig. 2 (a) は合金化プロセスを示したもので、図中の T_0 , T_A , および t_R はおのおの加熱開始温度, 最高温度, および昇温時間を表している. 生成した Fe-Sn 合金層の合金錫量は, JIS で定めた電解はく離法⁶⁾ を用いて測定した.

Fig. 2 (b) は, 錫めつき量 0.38 g/m^2 の供試材 (ノーマルト) を真空理工製赤外線加熱装置 (Fig. 1 (b)) を用いて全錫合金化した際の合金化プロセスである [高温合金化実験]. 図中の T_0 , T_A , および t_R , t_H は, おのおの, 加熱開始温度, 最高温度 (合金化温度), 昇温時間, および最高温度保持時間を示している. 実験は水素 25%, 窒素 75% の混合ガス雰囲気中で行った.

生成した合金層の表面形態を観察するために走査型電子顕微鏡を用いた. 錫めつき量 5.9 g/m^2 の供試材を用いてリフロー実験を行った場合, 表層が純錫層であったため, 観察に先立ちその純錫層を 0.125 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液中にて 0.4 V の電解電圧を印加してアノード溶解させ除去した. 試験片と並列に純錫板を接続して合金層の溶解を防止した (純錫はく離法). 一方錫めつき量 0.38 g/m^2 の供試材を用いて高温合金化実験を行った場合は表層に純錫層がないことを確認したため, 実験後はく離操作をせずに観察を行った.

合金層の結晶構造は, X線回折法により同定した.

2.3 合金層の被覆性評価

(1) ATC 試験 (Alloy-Tin Couple Test)

純錫はく離法により純錫層を除去し, 合金層を露出させた試験片の表面を約 3 cm^2 (各試験片ごとに測定) 残して他の部分をパラフィンで被覆した. 試験片 8 枚と約 600 cm^2 (片面) の面積を有する純錫板とを, グレープフルーツジュースに塩化第一錫 ($\text{Sn}^{2+} : 100 \text{ ppm}$), ソルビン酸カリウム (500 ppm) を添加した試験液 (液温 26°C , 窒素ガス通入) 中で 30 mm 離して向かい合わせ, リード線でカップリングさせて 20 h 経過後のカップリング電流を測定した.

(2) 鋼地鉄溶出量測定

高温合金化実験終了後の試験片 (表層が合金層) の表面を 5 cm^2 残して他の部分をシールテープで被覆し, クエン酸 0.375% , リンゴ酸 0.075% , サッカロース 10% の組成からなる試験液に 20 h 浸漬させた後, その鉄溶出量を ICP 発光分光分析装置を用いて定量した. なお, 試験液には窒素ガスを通入し, 液温は 38°C とした.

(3) 合金層-鋼カップリング試験

表層が合金層である試験片と鋼片の表面をいずれも 5 cm^2 を残して他の部分をシールテープで被覆し, クエン酸 0.8% , サッカロース 13% の組成からなる試験液 (pH を 2.7 に調整) 中で 25 mm 離して向かい合わせ, リード線でカップリングさせて, 両者間に流れる電流を無抵抗電流計で一定時間ごとに測定した. なお, 試験液には窒素ガスを通入し, 液温は 38°C とした. 合金層が鋼を密に被覆しているほど合金層表面でのカソード反応 (水素イオンの還元反応) は抑制され, 鋼片とのカップリング電流は小さくなると思われる.

2.4 缶用途適性評価

缶用途適性評価を缶用塗料を塗装して行つた. 通常のエポキシフェノール塗料を, バーコーター (アンダーカッティング腐食試験, Tピール試験) またはロールコーター (実缶パック試験) を使用して, いずれも 50 mg/dm^2 塗布したのち 205°C にて 10 min 焼付けした.

(1) アンダーカッティング腐食試験

70 mm 四方の試験片の塗装面に鋼製カッターナイフを用いてスクラッチ傷を入れ, 裏面および端部をシールテープで被覆したのち, この試験片をクエン酸 1.5% , 塩化ナトリウム 1.5% の組成からなる試験液 (液温 38°C) 中に 96 h 浸漬させた. 浸漬終了後は, 熱風乾燥, テープ (ニチバン製) 剥離を行い, 傷部の腐食幅と腐食深さを光学顕微鏡で観察した.

(2) Tピール試験

幅 5 mm, 長さ 100 mm の短冊状の試験片を, 2 枚 1 組で塗装面を互いに向かい合わせ, ナイロンフィルムをはさんでフィルム厚 90 μm が 45 μm になるよう 200°C にて 30 s 熱圧着させたのち, 127°C で 30 min レトルト処理を行つた. Tピール強度は, 不動工業製 RHEO METER を用いて一定速度 (20mm/min) で引張りを行つた際の剝離強度とした. レトルト処理を行わない試験片についても同様の試験を行つた.

(3) 実缶パック試験

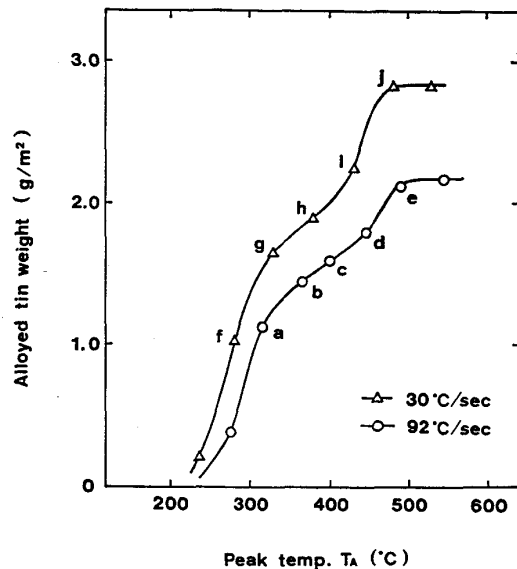
ロールコーター (実機) にて両面塗装を行つたのち, 銅ワイヤーシーム溶接法にてジュース 250 号缶を製缶し, 溶接部に補修塗装を施した. 缶ぶたには通常の E 2.8 ぶりき (塗装材) を共通に使用した. 製缶後オレンジドリンク (果汁 50%) を実機を用いてホットパック (パック温度 90°C) し, 90 日間 38°C で恒温貯蔵したのち内容物中へ溶出した鉄を定量した.

3. 結果および考察

3.1 リフロー温度と合金層の形態

通常ぶりきの合金層は, 一般に 240~260°C で加熱溶融 (リフロー) をされ生成する. しかしこの温度を上まわると, たとえば BIBER ら⁵⁾が 270~320°C の温度域で (100) 面上の合金成長が停止することを見い出しているように, 温度に依存した特異な合金の成長が見られるようになる.

Fig. 3 は, リフロー実験にて T_A と合金錫量との関係を求めた結果である. 合金錫量の増加速度が下がる温度域は, 実験したいずれの昇温速度においても 300~400°C であることが認められた. これらは, BIBER らが測定した合金成長抑止温度域より高温域を含むものであつた. 合金錫量の平均増加速度は, 計算の結果, 昇温速度が 92°C/s の場合, 280~320°C の温度域で 1.5 g/



Tin coating weight : 5.9 g/m²
 Fig. 3. Alloy layer growth curves for each of the heating rates. Microstructures of the alloys a~e, f~d are shown in Photo. 1, Photo. 2 respectively.

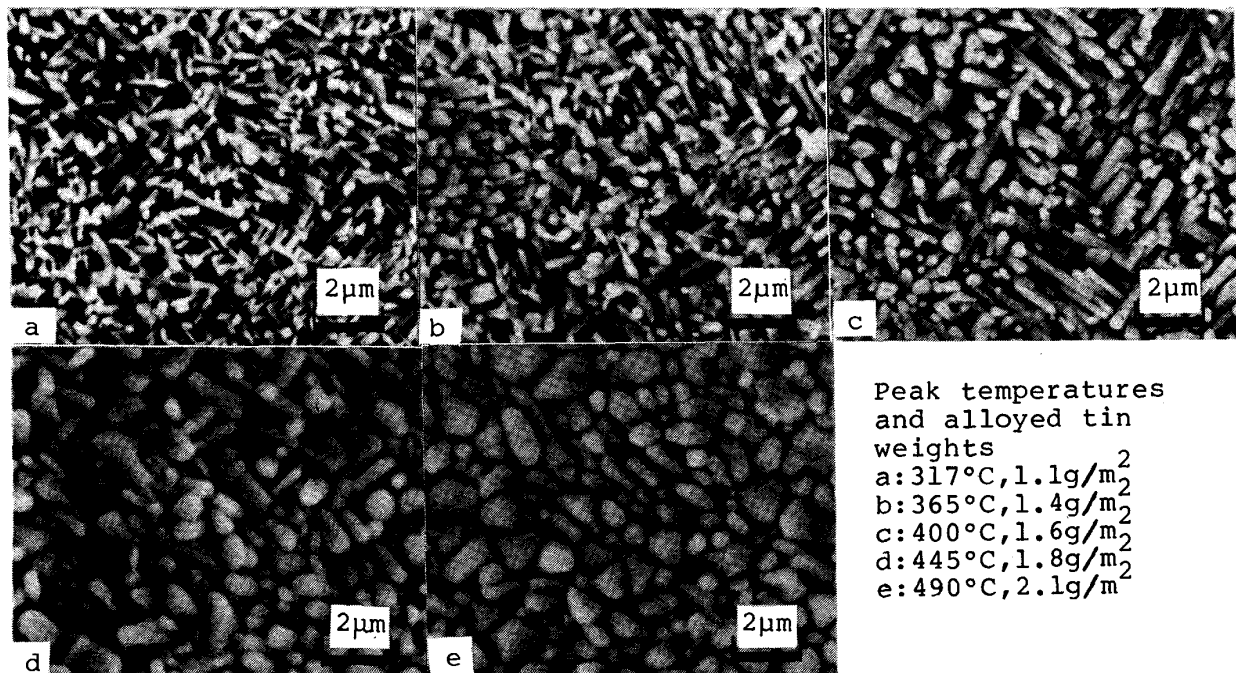


Photo. 1. Microstructures of alloy layers on tinplates formed at the heating rate of 92°C/s.

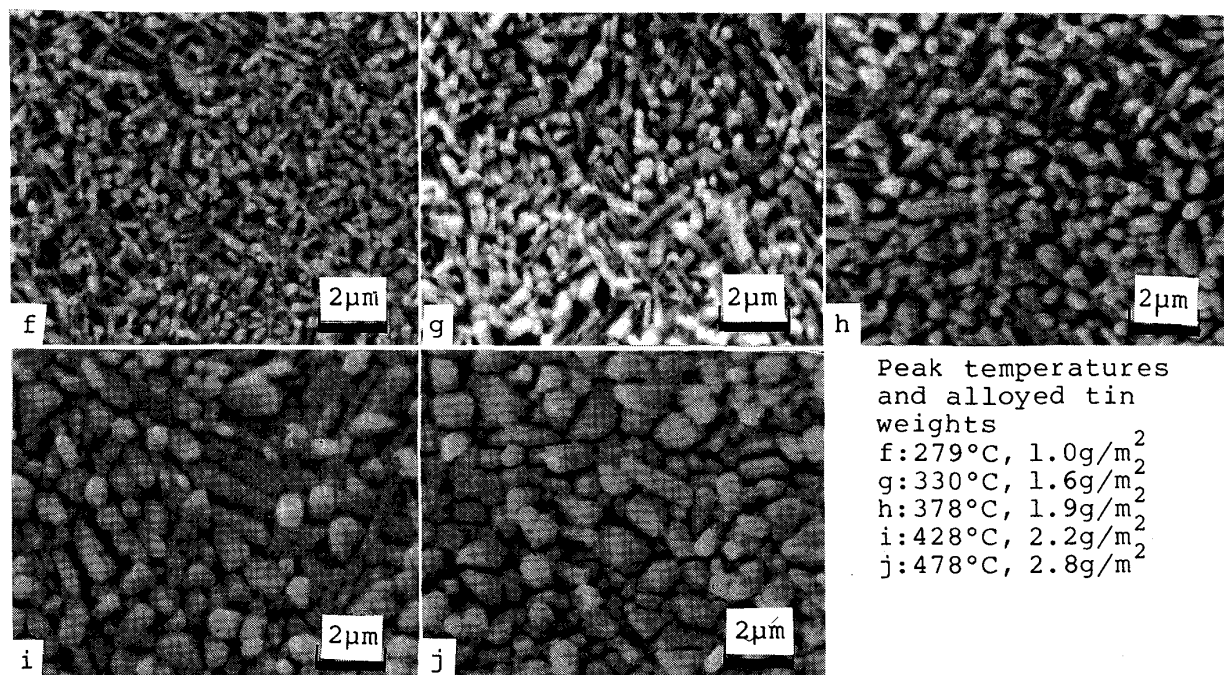


Photo. 2. Microstructures of alloy layers on tinplates formed at the heating rate of 30°C/s.

$m^2 \cdot s$ であったのに対し, 320~360°C では $0.6 g/m^2 \cdot s$, 360~400°C では $0.4 g/m^2 \cdot s$ であった.

一方, 合金層表面の観察結果から, 合金錫量の増加速度の変化は, 生成した合金の形態の変化と同時に起きていることが明らかになった. Photo. 1 (a)~(e) は, おのおの, Fig. 3 中の (a)~(e) に対応する合金層表面である. (a)~(c) は, 錫層中への鉄の拡散⁷⁾により, 柱状合金が成長してゆく過程であり, 柱状合金の肥大化と合金錫量増加速度の下降現象との一致が観察された. さらに, (d)~(e) にて観察されるように, T_A が 440°C 付近から 490°C にかけて柱状合金の粒状化が顕著に見られるが, その温度域では粒状合金の増加に伴い, 合金錫量増加速度が再び上昇することが見出された. (430~490°C の合金錫量平均増加速度: $0.6 g/m^2 \cdot s$) T_A が 490°C 以上では, 合金錫量の増加はほぼ停止すると共に, 形態変化も終了した. これは, 合金化反応が, 生成した粒状合金層により十分に妨げられた結果であり, 粒状合金層により, 鋼素地が極めて緻密に被覆されたためと推定される.

T_A が 400°C]以上になると粒状合金層が形成される現象は, 温度上昇速度が 30°C/s の場合においても観察された. Photo. 2 (f)~(j) は, おのおの Fig. 3 中の (f)~(j) に対応する合金層表面である. T_A の上昇に伴う合金の形態の変化は, 92°C/s の場合と同様であり, 粒状合金層は, 温度上昇速度が大きいほど少ない合金錫

量で得られることが明らかになった.

高温 ($T_A > 500^\circ\text{C}$) で生成した粒状合金層は, 一部が FeSn であり, 通常ぶりき合金層 (FeSn は検出されない) と相違することが X線回折法により見出された. 496°C 以上で FeSn が生成し得ることは, 二元系平衡状態図⁸⁾からも予想される. T_A と合金層の形態, 結晶構

Table 1. Morphology and Crystal structure of alloys.

30°C/s

T_A (°C)	237	279	330	378	428	478	528
Morphology	Pillar		Pillar/Granular mixture		Granular		
Crystal structure	FeSn ₂					FeSn ₂ + FeSn	

92°C/s

T_A (°C)	269	317	365	400	445	490	544
Morphology	Pillar		Pillar/Granular mixture		Granular		
Crystal structure	FeSn ₂					FeSn ₂ + FeSn	

Tin coating weight: 5.9g/m²

造について Table 1 に記載した.

合金錫量の増加に伴い合金層の被覆性が向上して, ATC 値が低くなることは, 一般に知られている⁹⁾. Fig. 4 は温度上昇速度 30, 92°C/s で形成した合金層の ATC 値を測定した結果である. 同じ合金錫量であ

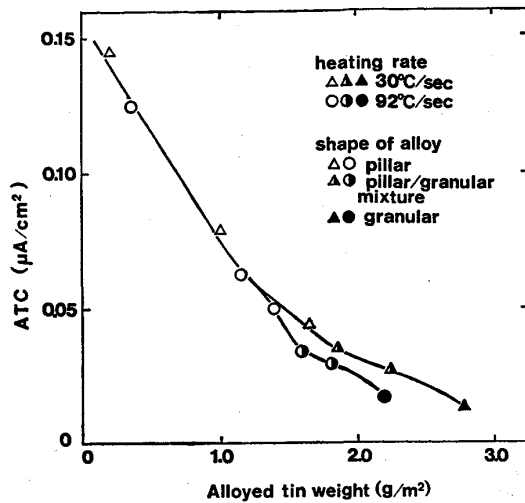


Fig. 4. ATC values of alloy layers formed at the heating rates of 30, 92°C/s.

つても合金層が粒状である場合、ATC 値が低いことがわかった。これは粒状化により合金層の被覆性が向上したためと考えられる。

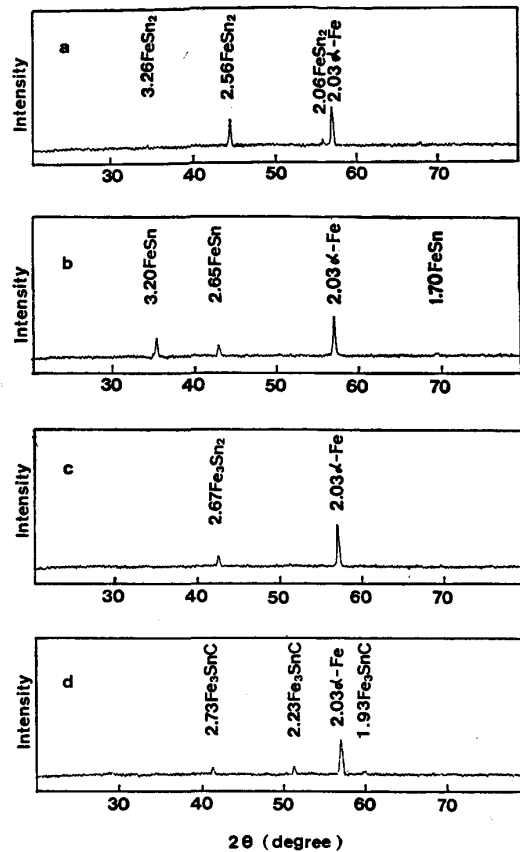
以上の結果から、比較的厚めつきのぶりきにおいて、高温域での合金化に伴う被覆性は、FeSn 層生成の直前に始まる合金層の粒状化によつて著しく向上することがわかった。

3.2 高温で生成する合金層の構造

500°C 以上の合金化温度で FeSn が生成することが、リフロー実験により確かめられたが、さらに高温で生成する Fe-Sn 合金層の結晶構造を調べる目的で Fig. 2(b) に示した高温合金化実験を行った。合金層中の錫量を同一にするために、供試材に錫付着量が 0.38 g/m² の薄めつきぶりき (ノーメルト) を用いた。

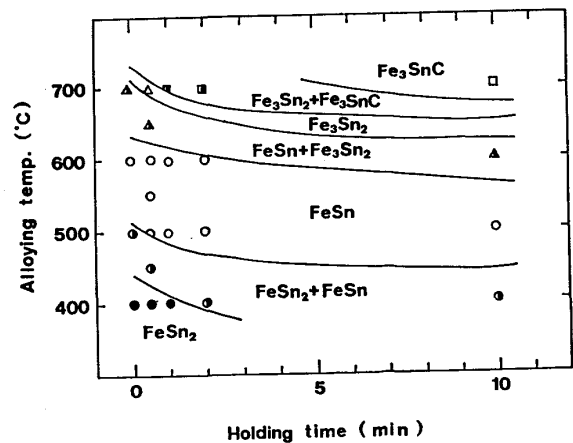
Fig. 5 は、各条件で生成した合金層の X 線回折チャートである。また、最高温度 T_A 、 T_A における保持時間 t_H と、生成した合金層の結晶構造の関係を Fig. 6 に示した。合金層の結晶構造は、合金化温度の上昇に伴い、FeSn₂ (Tetragonal) → FeSn (Hexagonal) → Fe₃Sn₂ (Hexagonal) と、鉄の比率が高くなる方向で変化した。また、FeSn 合金層表面を Photo. 3 (c) に示した。合金中の錫量は同一であっても、(b) に示したより低温で生成した FeSn₂ 層とは外観が異なることが認められた。これらの合金層は、氏平ら⁹⁾ がメスbauer法により明らかにした同温度域で生成した合金層に相当していると考えられる。また、700°C、1 min 以上の合金化条件では Fe₃SnC (Cubic) の生成が同定された。

Fig. 7 は、 T_A が 450~700°C、 t_H が 30 s の条件で生成した合金層について鋼地鉄溶出量測定を行った結果



Alloying temperatures and holding times
a : 400°C, 30 s b : 550°C, 30 s c : 700°C, 30 s
d : 700°C, 10 min

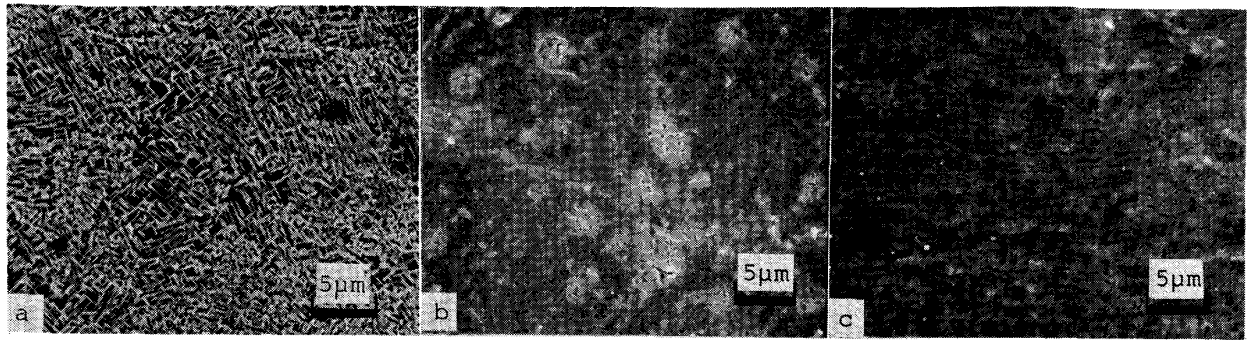
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of alloys formed under various alloying conditions. See Fig. 2 (b).



Tin coating weight : 0.38 g/m²

Fig. 6. Crystal structures of alloys formed under various alloying conditions. See Fig. 2 (b).

である。試験終了時において錫の溶出量が極めて少なかったこと、また合金層の電位が鋼地の電位より貴であることから、溶出した鉄のほぼ全量が合金層のすき間を通つて溶出した鋼素地の鉄であると判断され、鉄溶出量が合金層の被覆性の良否を表しているものと考えられる。



Alloying temperatures and holding times.
 b : 400°C, 30 s c : 550°C, 30 s Alloyed tin weights and crystal structures.
 a : 0.66 g/m², FeSn₂ b : 0.38 g/m², FeSn₂ c : 0.38 g/m², FeSn

Photo. 3. Microstructure of alloy layer on tinplate E 2.8(a) and microstructures of surfaces on fully alloyed tinplates(b), (c) produced under different alloying conditions.

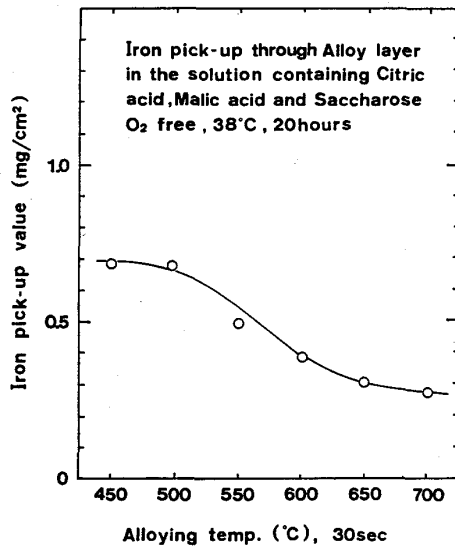
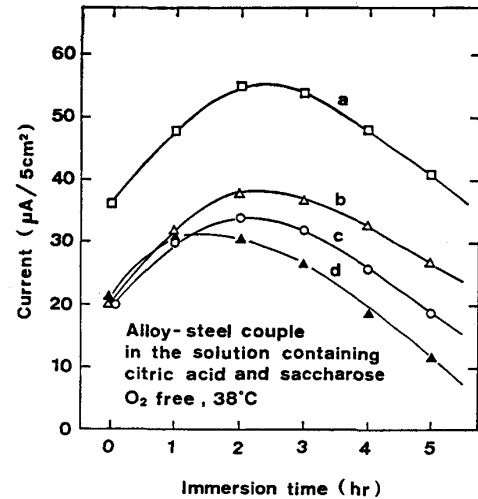


Fig. 7. Effect of alloying temperature on iron pick-up value through alloy layer.



Alloy-steel couple in the solution containing citric acid and saccharose O₂ free, 38°C
 a : Alloy on tinplate E 2.8, FeSn₂
 b : 450°C, 30 s, FeSn₂+FeSn
 c : 600°C, 30 s, FeSn d : 700°C, 30 s, Fe₃Sn₂
 Fig. 8. Current of alloy-steel couples.

したがってこれらの測定結果から、合金化温度の高い合金層ほど被覆性が優れていることが推定された。とりわけ、FeSn 合金層の生成する温度以上で著しく向上することが見いだされた。

また、Fig. 8 は合金層-鋼カップリング試験の結果である。合金化温度の高い合金層ほど、鋼とのカップリング電流は小さくなり、被覆性の高い合金層であることがこの結果からも判断された。

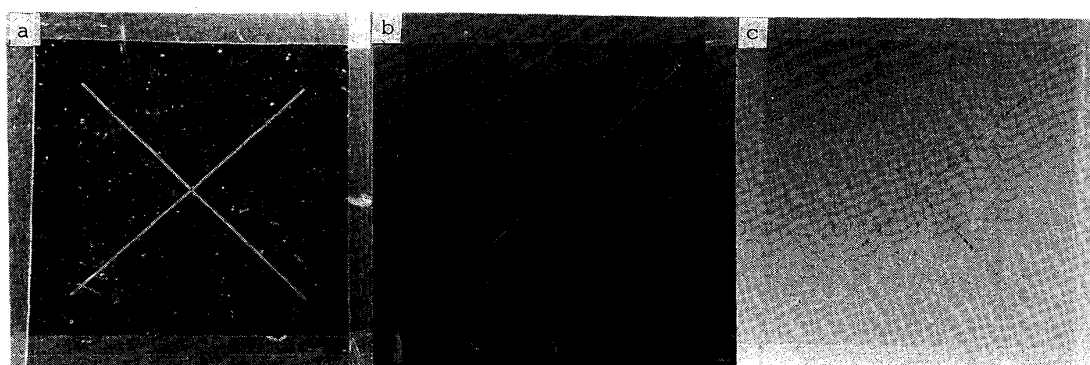
以上の結果から、合金層の被覆性は単に合金錫量の増加によって改善されるだけでなく、合金層の構造変化(質的变化)によっても大きく改善できる可能性があることがわかった。

3.3 缶用途適性

前項までに得た被覆性の改善効果に基づき、缶用材料としての適性評価を行った。

缶用材料として用いられる錫めつき鋼板は、厚めつき無塗装で使用される場合と、薄めつき塗装後使用される場合が多い。高温で生成する合金層が良好な鋼地被覆性をもつことから、いずれも缶用途としての優れた適性をもつことが予想される。厚めつきの場合は、前述のとおり ATC 値で見ると、クエン酸酸性の内容物に対する耐食性は良好となることは明らかであり、リフローの温度上昇をより速くして、少ない合金錫量で被覆性の優れた合金層を得ることが必要であるといえる。一方、薄めつき塗装後使用の場合については、塗装後耐食性、塗料密着性、および実缶パックした際の鉄溶出量測定から評価した。

板厚 0.22 mm の冷延鋼板にフェロスタン浴で錫を 0.47 g/m² めつきし、還元性雰囲気中で 610°C, 30 s の合金化条件で錫層をすべて合金化した。その後伸長率



a : Tinplate E 2.8
 b : Fully alloyed tinplate produced by alloying at 610°C
 c : ECCS

Photo. 4. Appearances of specimens after under cutting corrosion test.

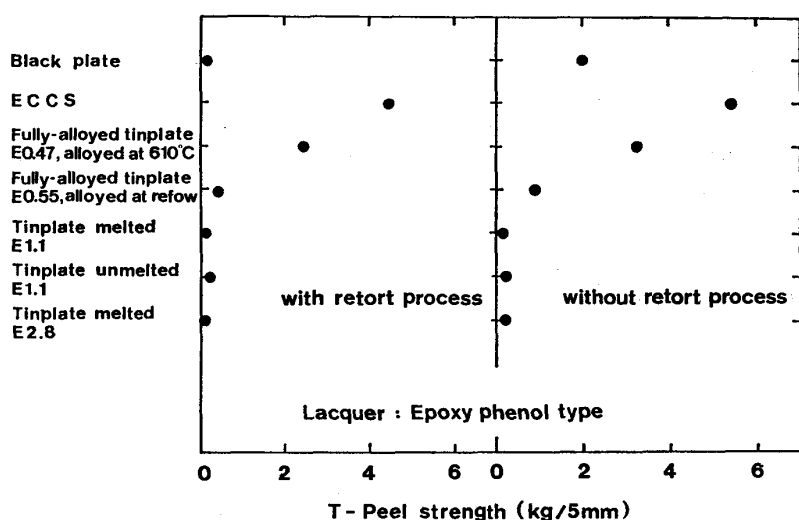


Fig. 9. Lacquer adhesion of fully alloyed tinplates, tinplates, ECCS, and black plate.

1.0% の条件で調質圧延をした後、クロレート液中で電解処理を行った。X線回折法を用いて合金層の結晶構造が FeSn であることを確認した。(以下、本試験材と記載)

Photo. 4 は、アンダーカッティング腐食試験終了後の表面である。(a) は通常の E2.8 ぶりき、(b) は本試験材、(c) は通常の ECCS (Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coated Steel=TFS-CT) である。本試験材の平均腐食幅は ECCS と同等であり、E2.8 ぶりきより狭かつた。また、最大腐食深さは、ECCS より浅く、E2.8 ぶりきより深かつた。

Fig. 9 は塗料密着性をTピール試験にて調べた結果である。本試験材の塗料密着性は ECCS に次いで良好であつた。

実缶パック試験結果を Fig. 10 に示した。本試験材の鉄溶出量は、E2.8 ぶりきより劣るものの、比較材として用いた通常リフロー温度で錫を全量合金化させたほ

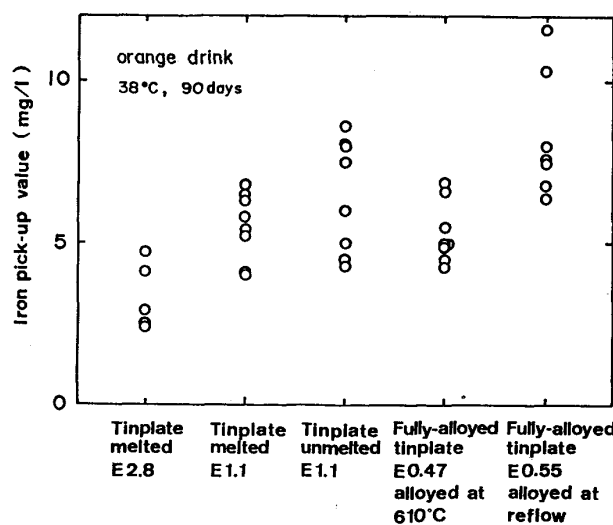


Fig. 10. Result of pack test.

ぼ同錫めつき量の薄めつきぶりき (ATP=Alloyed Tin Plate¹⁰⁾) よりも優れ、錫めつき量が約2倍の薄めつき

ぶりきと同等であつた。

以上の缶用途適性試験結果は、高温で生成する Fe-Sn 合金層の、被覆性が優れていることを示しており、また薄めつきあるいは厚めつきいずれの場合においても、缶用材料としての特性を改善しているものと考えられる。

4. 結 言

今回の赤外線加熱装置を用いた合金化挙動に関する定量的な実験により、厚めつきぶりきでは合金層の形態は加熱最高温度に依存して変化し、400°C 以上で被覆性に優れた粒状合金層が生成することが明らかになつた。この粒状合金層の生成は、合金錫量に依存しないこと、並びに温度上昇速度が大きいほど少ない合金錫量で粒状合金層が得られることがわかつた。

薄めつきぶりきの 400~700°C の高温領域での合金化において、合金として FeSn₂, FeSn, Fe₃Sn₂, および Fe₃SnC が認められ、被覆性はより高温で生成した合金層ほど良好であり、特に FeSn の生成する温度以上で著しく改善されることがわかつた。さらに、FeSn 層で代表される高温生成の合金層が、優れた缶用適性を有して

いることから、新しい缶用材料としての可能性が示唆された。

文 献

- 1) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, 17 (1961), p. 77t
- 2) G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKL: Corrosion, 17 (1961), p. 84t
- 3) J. V. CASTELL-EVANCE and S. WACH: JISI, 211 (1973), p. 880
- 4) U. S. Patent No. 3479256
- 5) H. E. BIBER and W. T. HARTE: J. Electrochem. Soc., 113 (1966), p. 828
- 6) JIS G 3303 (1984) p. 13
- 7) 乾 恒夫, 西条 謹二, 盛山 博一: 金属表面技術, 32 (1981), p. 509
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 719 [McGraw-Hill]
- 9) Y. UJIHIRA, M. FUJINAMI, K. YOSHIDA and M. TERASAKA: The Analysis of Interfacial Tin and Iron Layer by Means of 57-Fe and 119-Sn Conversion Electron Mössbauer Spectrometry, Proc. International Conference on the Applications of Mössbauer Effect, Alma-Ata, USSR. (1983) Sept.
- 10) J.-P. SERVAIS, J. LEMPEREUR, L. RENARD and V. LEROY: C. R. M. No. 56 (1980), p. 43