

© 1990 ISIJ

技術報告

ぶりきすず層の均一被覆性におよぼす リフロー前アノード酸化処理の効果

余村 吉則*・大庭 直幸*・安谷屋武志*²

Effect of Anodic Oxidation Treatment prior to Reflow on Uniformity of Tin Layer on Tinplate

Yoshinori YOMURA, Naoyuki OONIWA and Takeshi ADANIYA

Synopsis:

The uniformity of the tin layer on tinplate formed along the surface roughness on steel generally decreases after the reflow. We estimated the uniformity of the tin layer by using the EPMA, and quantitatively investigated the effect of the anodic oxidation treatment prior to the reflow on the uniformity of the tin layer.

The experimental results are summarized as follows.

(1) The morphology of the surface of the tin layer which was reflowed after the anodic oxidation treatment was similar to that of the as electrodeposited surface.

(2) The uniformity of the tin layer on tinplate was improved by the anodic oxidation treatment prior to the reflow.

(3) The occurrence of the iron sulfide products, which occurred at the deformed areas on lacquered tinplates after the retort test in the solution containing sulfide ions, depended on the uniformity of the tin layers.

Key words: tinplate; uniformity of tin layer; reflow; anodic oxidation treatment.

1. 緒 言

食缶用素材として広く使用されているぶりきの多くは、すずめっき後加熱溶融（リフロー）プロセスを経て製造される。すずの融点よりやや高い温度で短時間加熱を行うことにより、すずは溶融して表面の凹凸は小さくなり、光沢のある外観を得ることができる。とりわけ、食缶の蓋に使われるぶりきでは、缶外面側ぶりき面は無塗装のまま使われることが多いため、光沢は商品価値の観点から重要な特性となる。一方、缶内面側ぶりき面は、魚肉などの食品に接する面であるため、リフロー後、すず層が鋼板素地をより均一に被覆することが光沢性以上に重要となる。

ぶりきの母材となる鋼板の表面は、圧延工程を経て所定の凹凸のある表面になるため、鋼板表面の凹凸に沿って一様の厚さにめっきされたすずは、リフローにより鋼板凹部に多く集まりすず層表面の凹凸は小さくなる。したがって鋼板凸部のすず層の厚さは鋼板凹部のすず層の

厚さに比べ薄くなることが一般的である。

本研究では、リフロー後のすず層の均一被覆性とぶりき表面に発生する鉄系硫化物（硫化黒変）¹⁾²⁾とに着目し、リフロー後のすず層の均一被覆性に及ぼすリフロー前アノード酸化処理の効果について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として実験室にて試作したぶりきを使用した。鋼板の板厚は 0.22 mm、硬度は 61 (HR30T)、表面粗さは 0.41 μm (Ra)であり、鋼中不純物元素は、C: 0.04%、Mn: 0.28%、P: 0.011%、S: 0.018%、Sol. Al: 0.047%であった。

ぶりきは、鋼板をアルカリ電解脱脂、硫酸電解酸洗を行ったのち、Table 1 に示すプロセスで製造した。すずめっきは、フェロスタン浴を用いた電気めっき法で行い、片面当たり 2.0~2.8 g/m² のすず層を形成させた。リ

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 6 月 28 日受付 (Received June 28, 1989)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1-1 Minamiatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*2 NKK 商品技術センター (Technical Products Center, NKK Corporation)

Table 1. Preparation process of tinplate.

Tinplate	Process
Unmelted tinplate	P
Tinplate I a	P → R
Tinplate II a	P → A → R
Tinplate I b	P → R → C → E
Tinplate II b	P → A → R → C → E

P: Tin plating A: Anodic oxidation treatment
 R: Reflow C: Cathodic reduction treatment
 E: Chemical treatment (ECC treatment)

フローは交流式抵抗加熱装置を用いて行い、約 250°C に急速加熱後直ちに水中へ侵入させて急冷した。すずめっき量と合金すず量は、JIS で定めた電解剥離法³⁾を用いて測定した。ぶりき II a, 同 II b を製造する際行ったアノード酸化処理は、3% 炭酸水素ナトリウム水溶液 (温度: 30°C) 中で 1 A/dm² の電流密度で 1 s 行った。また、アノード酸化処理電気量のすず酸化膜量とリフロー後のすず層被覆性におよぼす効果を調べる実験では、0.5~3 A/dm² の電流密度で 0.5~5 クーロン/dm² の電気量でアノード酸化処理を行った (温度: 30°C)。リフロー後のカソード還元処理は、3% 炭酸水素ナトリウム水溶液 (温度: 30°C) 中で 10 A/dm² の電流密度で 1 s 行った。ぶりき I b, 同 II b の化成処理は、ECC (Electrolytic Chromium/Chromium Oxide Coating) 処理で行った。本供試材に行った ECC 処理では、1 l 当たり無水クロム酸 30 g, 硫酸ナトリウム 0.6 g の比率で調製した水溶液 (温度: 40°C) 中で 40 A/dm² の電流密度で陰極電解を行い (電解後 5 s 浸漬), ぶりき表面に 33 ± 2 mg/m² の金属クロムとクロム量として 15 ± 2 mg/m² の水和クロム酸化物からなる被覆層を形成させた。クロム量の測定は、蛍光 X 線分光法で行った。金属クロム量と水和クロム酸化物中のクロム量の分別定量のための水和クロム酸化物の溶解には、90°C, 7.5 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

ぶりきの塗装は、ぶりき I b, II b に市販の食缶用エポキシフェノール塗装を用いパーコーターにて行った。塗料の焼付けは、電気炉にて 205°C で 10 min 行い、51 ± 1 mg/dm² の塗膜を形成させた。

2.2 すず酸化膜量の測定⁴⁾

すず酸化膜量はカソード還元に要する電気量で示した。リフローを行う前の供試材を、窒素ガスを通入した HBr 水溶液 (48% HBr 1 ml/水 5 l) 中で定電流 (5 mA/dm²) カソード還元し、電位-時間曲線から単位面積当たりの還元電気量を求めた。

2.3 供試材の成型加工

供試材の成型加工は、油圧式プレス機に缶蓋のエキスパンジョンリングに類似して加工部が形成されるよう作

られた金型を取り付けて行った。成型された供試材の直径は 61 mm であった。また、成型加工前に供試材の試験対象面に保護フィルムを付着させ、加工の際金型で供試材の表面が損傷を受けるのを防止した。

2.4 すず層の表面観察と均一被覆性評価

供試材の表面および合金層の観察は、走査型電子顕微鏡を用いて行った。特にすず層の表面形態を観察する際は、電界放射型の走査型電子顕微鏡 (日立製 S800 型) を用い、無蒸着、低加速電圧 (1 kV) にて行った。すず層の被覆性は、EPMA (Electron Probe Microanalyzer, 日本電子製 JXA 8600 M 型) を用いて、SnL_α 線の面分析をステージスキャン法にて 200 μm 四方行い、被覆すず量の分布を検量線法により定量的に求めた。検量線は、鋼板およびすずめっき量が 1.1, 2.0, 2.8 g/m² であるノーメルトぶりきの SnL_α 線の検出強度を用いて作成した。SnL_α 線検出のための電子線照射条件は一定 (加速電圧 15 kV, プロブ電流 1.0 × 10⁻⁶ A, プロブ径 2 μm, 特性 X 線収集時間 0.1 s/pixel) であった。SnL_α 線の分光には PET (Pentaerythritol) 分光結晶を用いた。

2.5 すず層の表面粗さ測定

すず層表面の凹凸を供試材間で比較するために、触針式表面粗さ計による測定を行い、測定された Ra 値を供試材の表面粗さとした。測定には触針先端半径 2 μm のダイヤモンド針を用い、供試材の圧延方向に対し直交する方向に 0.1 mm/s の送り速度で 2.5 mm 針を移動させ、Ra 値を自動算出した。ノーメルトぶりきとそれをリフローしたぶりき I a とで測定位置を 5 mm 隔てて隣接させ、各 6 箇所測定を行った。ノーメルトぶりきとぶりき II a の比較測定も同様の方法で行った。

2.6 レトルト試験

成型された供試材を、3% 硫化ナトリウム水溶液 24 ml, 乳酸 0.4 ml, 水 900 ml の比率で混合した試験液に浸漬させ、125°C で 5 min (無塗装材) または、30 min (塗装材) レトルト処理を行った。供試材表面に生成した黒色物は、EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 付きの走査電子顕微鏡を用いて分析した。

2.7 ATC 試験 (Alloy-Tin Couple Test)⁵⁾

ぶりき I a, 同 II a の純すず層を 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、合金層を露出させ、供試材とした。供試材表面を約 3 cm² (各供試材ごとに測定) 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 cm² (片面) の面積を有する純すず板とを、グレープフルーツジュースに塩化第一すず (Sn²⁺: 100 ppm),

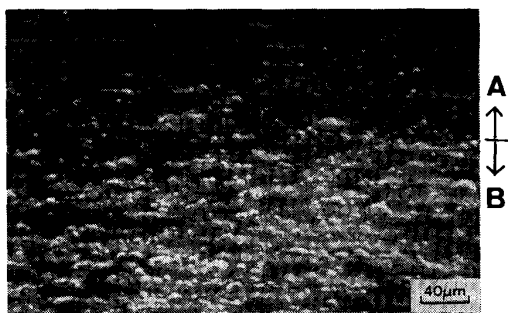
ソルビン酸カリウム (500 ppm) を添加した試験液 (液温 26°C, 窒素ガス通入) 中で 30 mm 離して向かい合わせ, リード線でカップリングさせて 20 h 経過後のカップリング電流を測定した. 試験は各供試材共 4 枚行った.

3. 結果および考察

3.1 通常ぶりきのすず層の均一被覆性

ぶりき Ia (通常ぶりきと同プロセスでリフローまで行ったもの) を成型加工し, レトルト試験を 5 min 行った後のぶりき表面を Photo. 1 に示す. 写真 B 部は加工による変形の大きい部分, 写真 A 部はほとんど変形を受けていない部分である. 変形の大きい部分を中心に生成物が広く分布していることが観察された.

生成物を観察するとともに, EDS にて分析した結果



A: Undeformed surface B: Deformed surface

Photo. 1. SEI of the surface of tinplate Ia after the retort test.

を Photo. 2 に示す. 生成物の部分では, SK_{α} 線および FeL 線の強度が高く, 反面 SnL_{α} 線の強度は低いことから, 生成物は鉄系硫化物 (FeS と推定) と判断された. 観察された鉄系硫化物は, すず層の被覆が十分でない鋼の露出部分に溶液中の硫化物イオンが作用して生成したものである.

Fig. 1 および Fig. 2 におおのすずめっき量 2.8 g/m^2 のノーメルトぶりきおよびぶりき Ia の未加工部の EPMA 分析結果を示す. すずは鋼板上の圧延により生じた凹凸に沿ってめっきされることから, ノーメルトぶりきでは, すずの均一被覆性が優れている結果が示されたのに対し, リフロー処理したぶりき Ia では, すず層の被覆はノーメルトぶりきに比べ不均一であることが認められた. これは, リフローによりすずが溶融し, すず層表面の凹部にすずが流れ込むことにより, 鋼板の表面凹凸に依存してすず層厚みの不均一が生じたためである.

ぶりき Ia の成型加工部の表面および同一部のレトルト試験後の表面をおおの Photo. 3 a, b に示す. 成型加工で変形を受けた部分では, すず層に入ったクラックが観察され, レトルト試験後はこの部分で鉄系硫化物の発生が見られた. 加工部で鉄系硫化物は多く発生したが, これはクラックの生成により, すず層の均一被覆性が低下したためである.

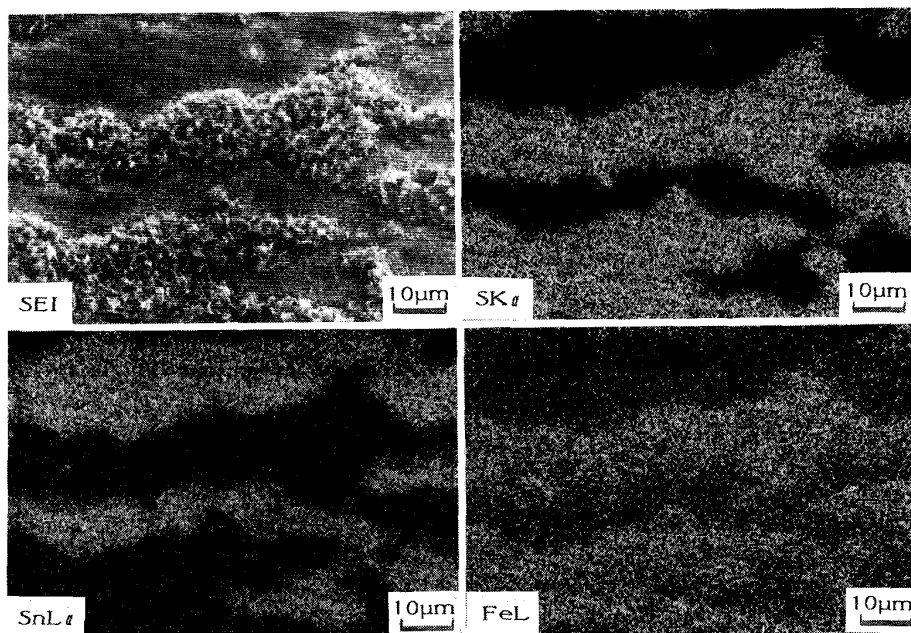


Photo. 2. SEI and X-ray images of the products on the surface of tinplate Ia after the retort test.

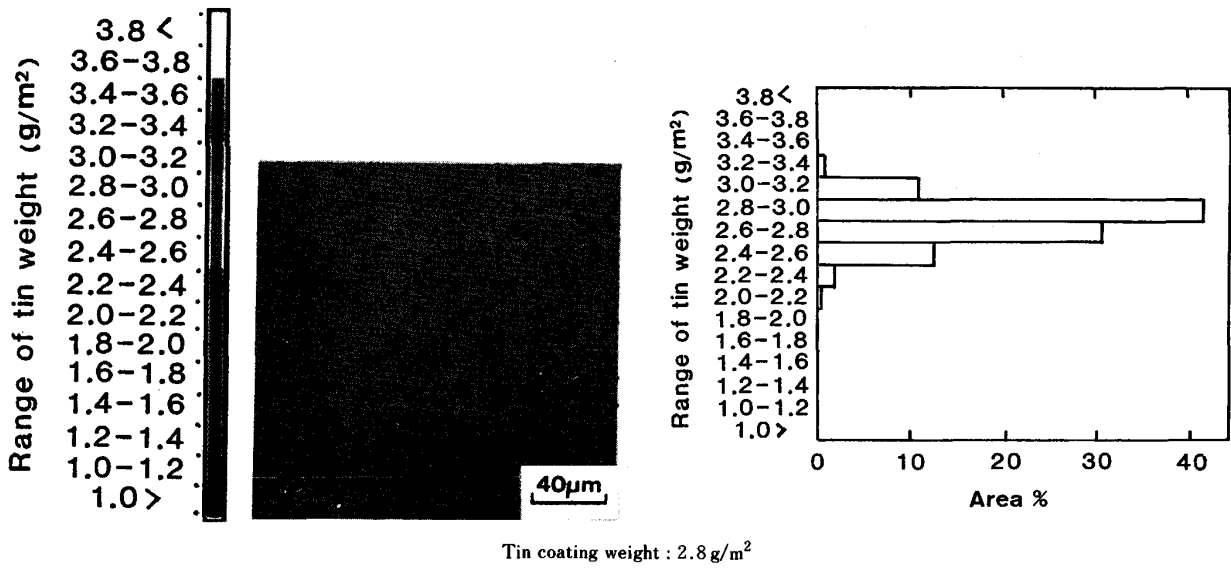


Fig. 1. Distribution of tin on unmelted tinplate analyzed by EPMA (Undeformed surface).

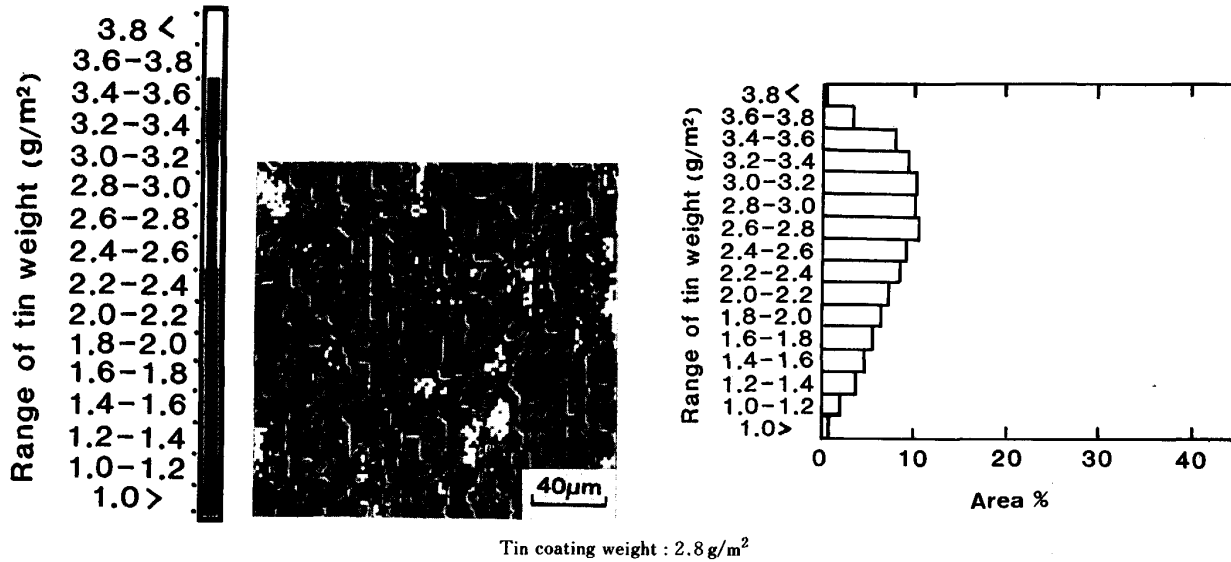


Fig. 2. Distribution of tin on tinplate I analyzed by EPMA (Undeformed surface).

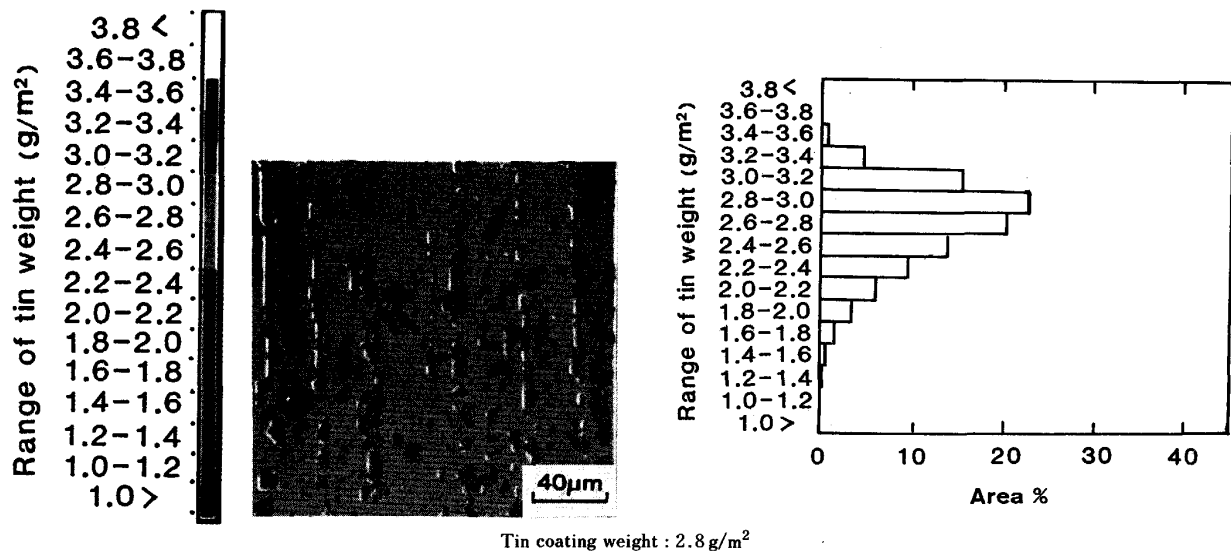
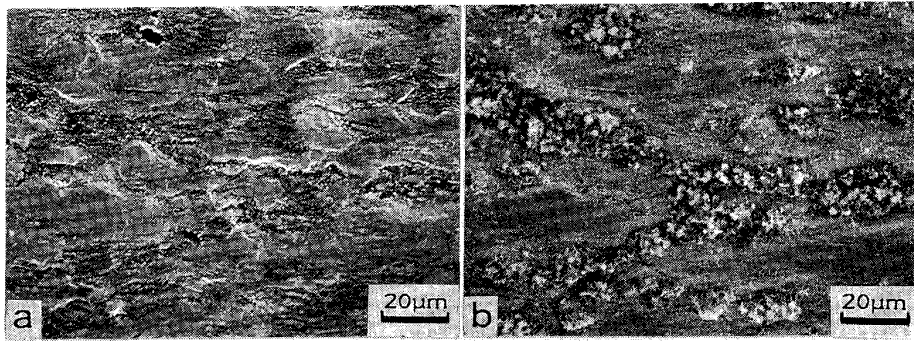


Fig. 3. Distribution of tin on tinplate II analyzed by EPMA (Undeformed surface).



a : As received b : After the retort test

Photo. 3. SEI of the deformed surface of tinplate I a.

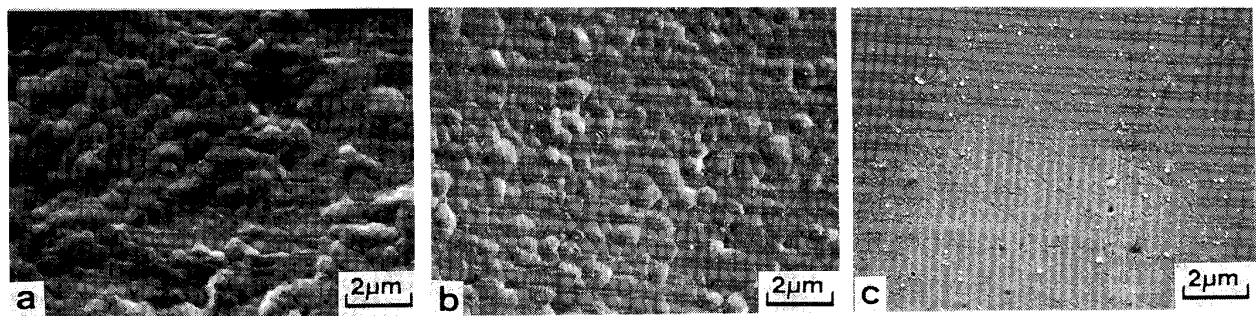
a : Unmelted tinplate b : Tinplate II a c : Tinplate I a
Tin coating weight : 2.8 g/m²

Photo. 4. Morphology of the surfaces on tinplates (SEI, acc. voltage : 1 kV).

3.2 リフロー前アノード酸化処理とすず層の均一被覆性

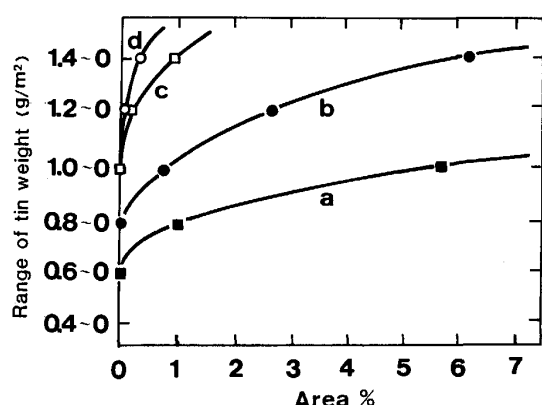
すずめっき後、すず層表面は酸化されすず酸化膜^{(6)~(8)}が生成するが、リフロー後のすず層の均一被覆性を向上させるため、すずめっき後の表面のすず酸化膜量をアノード酸化処理により増加させたのちリフローを行い、均一被覆性に与える効果を調べた。

ノーメルトぶりき表面のすず酸化膜還元電気量の測定値は 0.16 クーロン/dm² であったのに対し、1 A/dm² の電流密度で 1 s アノード酸化処理したのち計測されたすず酸化膜還元電気量は 0.67 クーロン/dm² であったことから、アノード酸化処理によりすず層表面を被覆するすず酸化膜量は増加したと判断される。すず層表面が多くの酸化膜で被覆された場合、リフロー時のすずの溶解による流動に影響が生ずることが考えられる。

Photo. 4 にノーメルトぶりき、ぶりき I a、およびぶりき II a の表面形態を走査型電子顕微鏡を用いて、無蒸着にて低加速電圧 (1 kV) で観察した結果を示す。ノーメルトぶりきで見られる電析のままのすず層表面形態が、リフロー後のぶりき II a で観察された。これは、アノード酸化処理により、すず酸化膜量が増加し、リフ

ロー時のすずの流動が抑制されたためと推定される。ぶりき II a の外観はノーメルトぶりきと同様乳白色であった。また、すずめっき量 2.8 g/m² のぶりきすず層の表面粗さを測定した結果、ぶりき I a では 0.33~0.36 µm (比較となるノーメルトぶりきで 0.39~0.41 µm) であったのに対し、ぶりき II a では 0.37~0.39 µm (同 0.40~0.41 µm) であり、リフロー前アノード酸化処理により増加したすず酸化膜がリフロー時のすずの流動を抑制したことが、表面粗さ測定結果からも推定された。ぶりき II a の表面の EPMA 分析結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 に示したぶりき I a の分析結果と比較して被覆すず層の厚さがより均一であると判断される。

すずめっき量 2.0, 2.8 g/m² のぶりき I a およびぶりき II a の未加工部について、被覆すず量 (合金すず量を含む) が、1.4 g/m² 以下~0.4 g/m² 以下の部分の全測定面積に対する面積% を Fig. 4 に示す。すずめっき量を増加させることにより、被覆すず量の少ない部分の面積を減少させることができるが、同一すずめっき量で比較した場合、ぶりき II a のすず層の均一被覆性は、ぶりき I a の被覆性より優れていることが示された。また、すずめっき量 2.0 g/m² のぶりき II a は、同 2.8



a: Tinplate I a, tin average weight : 2.0 g/m²
 b: Tinplate I a, tin average weight : 2.8 g/m²
 c: Tinplate II a, tin average weight : 2.0 g/m²
 d: Tinplate II a, tin average weight : 2.8 g/m²

Fig. 4. Relationship between the range of tin weight and the area % on tinplates of which tin average weight are 2.0~2.8 g/m².

Table 2. Area % of the low tin weight on tinplates.

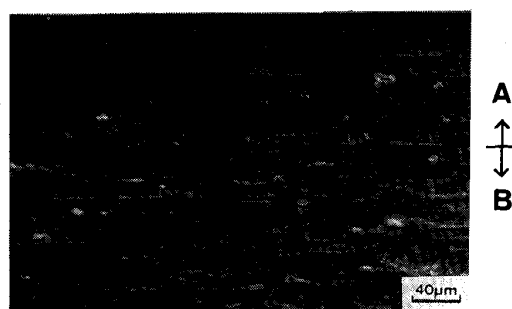
Tinplate	Range of tin weight (g/m ²)	Undeformed surface		Deformed surface	
		I a	II a	I b	II b
1.0~0	0.6~0	0.76%	0.01%	4.45%	1.52%
		0%	0%	0.05%	0.02%

Tin coating weight : 2.8 g/m²

g/m² のぶりき I a より均一被覆性が優れていることも示された。

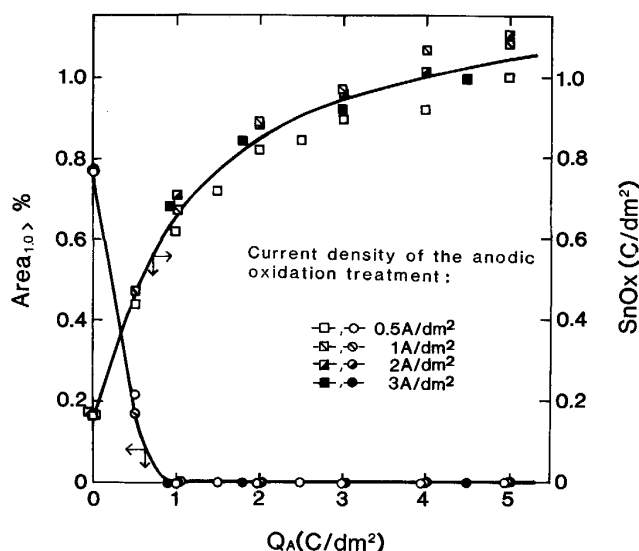
成型加工部と未加工部について、被覆すず量が 1.0 g/m² 以下および 0.6 g/m² 以下の部分の全測定面積に対する面積% をぶりき I a および II a について求めた結果を Table 2 に示す。被覆すず量が 0.6 g/m² 以下の部分は、合金すず量が 0.56~0.61 g/m² であることから、クラックの生成により、リフローで生成した FeSn₂ 合金層あるいは鋼板素地の一部が露出した部分と推定される。未加工部でのすず層の均一被覆性が加工部での被覆性にも影響を及ぼしていることが示された。

ぶりき II a では、成型加工部、未加工部のいずれもぶりき I a に比べすず層の均一被覆性が良好であったことから、ぶりき II a についてレトルト試験を 5 min 行い、鉄系硫化物の生成に対する抑制効果を調べた。試験後の表面を Photo. 5 に示す。前節に示した、同条件で行ったぶりき I a の試験後の表面 (Photo. 1) と比較し、加工による変形の大きい部分 (写真 B 部) およびほとんど変形を受けていない部分 (写真 A 部) のいずれについてもぶりき II a では鉄系硫化物の生成が抑制



A: Undeformed surface B: Deformed surface

Photo. 5. SEI of the surface on tinplate II a after the reflow test.



Q_A: Quantity of electricity of the anodic oxidation treatment
 Area_{1.0>}%: Area % of the area wherein distribution of tin weight is less than 1.0 g/m²
 SnO_x: Reduction value of the tin oxide on tinplate after the anodic oxidation treatment

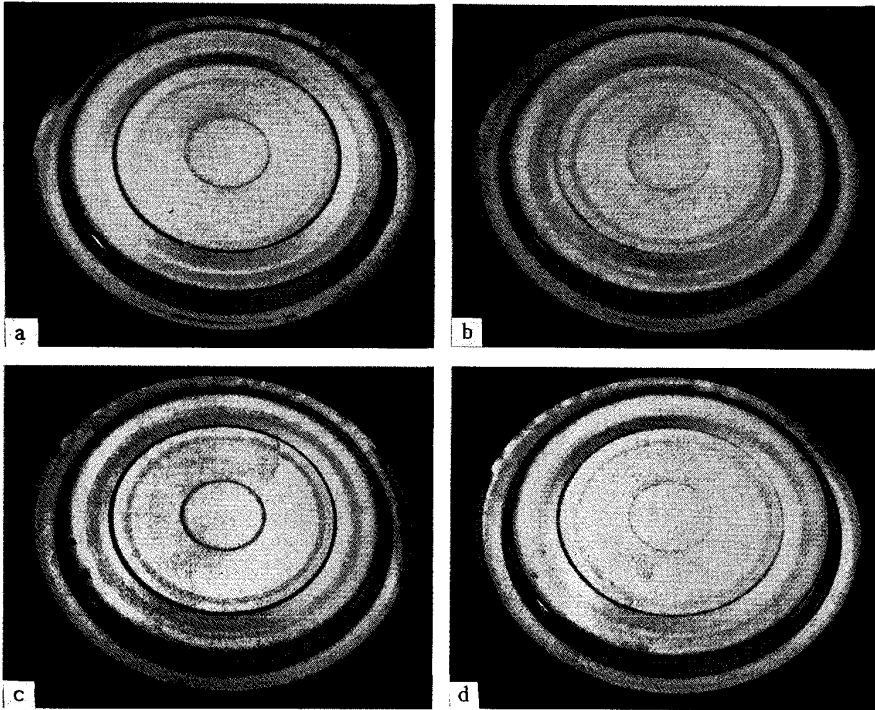
Fig. 5. Effect of the quantity of electricity of the anodic oxidation treatment on the amount of SnO_x and the coverage of the tin layer after the reflow.

されていることが観察された。この結果からも、すず酸化膜量を増加させてリフローを行うことにより、リフロー後のすず層の均一被覆性が改善されることが確認された。

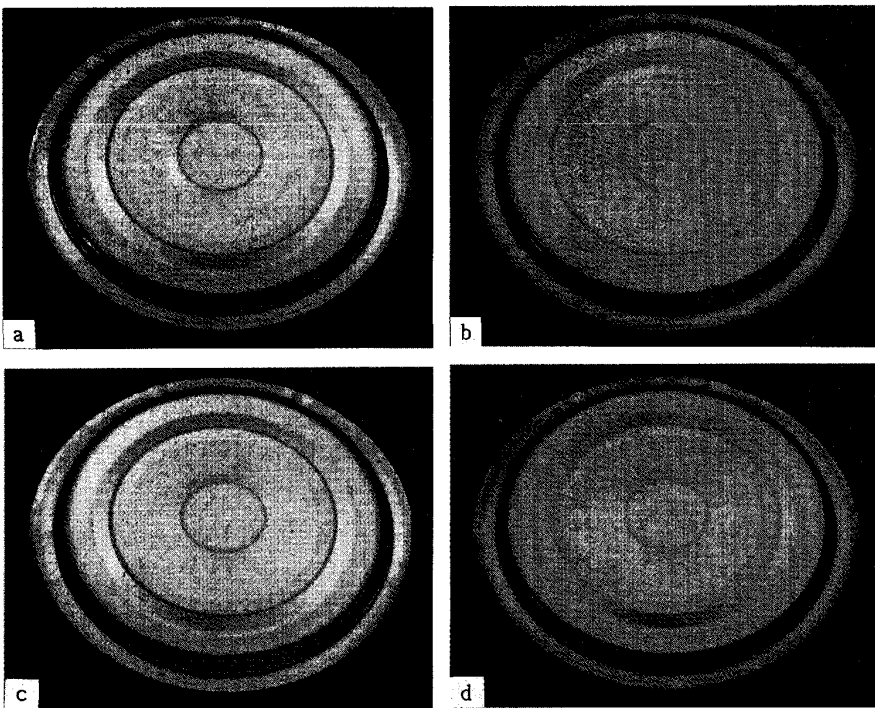
3.3 アノード酸化電気量とすず層の均一被覆性

すずめっき後に行うアノード酸化処理が、リフロー後のすず層の均一被覆性に影響を及ぼすことから、アノード酸化処理電気量と均一被覆性との関係を調べた。

測定結果を Fig. 5 に示す。アノード酸化処理電気量の増加にともない、すず酸化膜量が増加していることが、すず酸化膜還元電気量の増加から判断された。また、リフロー後のすず層の均一被覆性は、0.5~3 A/dm² のいずれの電流密度においてもアノード酸化処理電気量が



a : Tinplate I b, tin coating weight : 2.8 g/m^2
 b : Tinplate II b, tin coating weight : 2.8 g/m^2
 c : Tinplate I b, tin coating weight : 2.0 g/m^2
 d : Tinplate II b, tin coating weight : 2.0 g/m^2
 Photo. 6. Appearances of unlacquered tinfoils after the retort test.



a : Tinplate I b, tin coating weight : 2.8 g/m^2
 b : Tinplate II b, tin coating weight : 2.8 g/m^2
 c : Tinplate I b, tin coating weight : 2.0 g/m^2
 d : Tinplate II b, tin coating weight : 2.0 g/m^2
 Photo. 7. Appearances of lacquered tinfoils after the retort test.

0 から1 クーロン/ dm^2 に増加すると著しく向上するが、1~5 クーロン/ dm^2 の範囲ではほぼ一定になることから、本実験条件下では、還元電気量 0.7 クーロン/ dm^2 以上に相当するすず酸化膜量で、均一被覆性へ及ぼす効果は最大になることが示された。また、すず酸化膜還元電気量で示されるすず酸化膜量は、アノード酸化処理電気量に依存し、アノード酸化処理電流密度 ($0.5 \sim$

3 A/dm^2) による有意差は認められなかった。

3.4 リフロー前アノード酸化処理と合金層の性状

リフローにより鋼板とすずめっき層の界面に生成するすず鉄合金層は、通常のリフロー温度では柱状の FeSn_2 の集合層である⁹⁾。合金層の被覆性は、ふりきの耐食性に影響を及ぼす¹⁰⁾¹¹⁾ ことから、リフロー前に行うアノード酸化処理の合金層の被覆性へおよぼす影響

Table 3. ATC value of tinplate.

	Tinplate I a	Tinplate II a
Alloyed tin weight (g/m ²)	0.61	0.59
ATC value (μA/cm ²)	0.11	0.10

を、ATC 試験にて調べた。

ぶりき I a, II a の合金すず量および ATC 値を Table 3 に示す。ATC 値が低いことは、合金層表面で起こるカソード反応の分極が大きいこと、すなわち合金層の被覆性が優れていることを示している。ぶりき I a, II a の間では合金すず量および ATC 値の有意差は認められなかったことから、リフロー前アノード酸化処理は合金層の生成量および性状に影響をおよぼさないと判断される。これは、すず酸化膜はすず層上部に主として形成されるため、リフロー時発生する鋼のすず層中への拡散¹²⁾には影響を及ぼさないためと考えられる。

3.5 耐硫化黒変性

ぶりきを食缶用材料として用いる場合、すず層表面に化成処理皮膜を形成させることが一般的である。もっとも一般的な皮膜は、Cr 量として 4~8 mg/m² 程度の水和クロム酸化物と少量の金属クロムからなる皮膜であるが、一方、金属クロムをより多く含む皮膜を形成させて (ECC 処理) 缶用途適性向上をはかる研究が行われている^{13)~15)}。ここではぶりき I b, II b およびこれらを塗装した供試材についてレトルト試験を行い、耐硫化黒変性を評価した。

ぶりき I b, II b を成型加工後、レトルト試験を 5 min 行った後の表面外観を Photo. 6 に示す。加工部の黒変は、鉄系硫化物の生成によるものであった。すずめっき量を等しくしたぶりき I b と同 II b の黒変のレベルを目視比較すると、いずれのすずめっき量においてもぶりき II b の方が黒変は軽度であった。また、すずめっき量 2.0 g/m² のぶりき II b の黒変レベルは、同 2.8 g/m² のぶりき I b のレベルとほぼ等しかった。Photo. 7 に、塗装後の両ぶりきのレトルト試験 (試験時間: 30 min) 後の外観を示す。塗装後においても加工の厳しいリング状加工部では硫化黒変の生成が認められたが、ぶりき II b は同 I b に比較して黒変の程度が少ないことが示され、耐硫化黒変性が良好であることが明らかになった。

4. 結 言

本研究で試みたリフロー前アノード酸化処理により、リフロー後のすず層の均一被覆性は通常ぶりきに比較し向上したことから、本処理を缶体の内面側となるぶりき面に対して行うことにより、缶体の外面側となるぶりき面の光沢等の機能は現行のまま維持し、缶内面側ぶりき面のすず層の均一被覆性を高めたぶりきを比較的平易なプロセスで製造することが可能になった。

リフロー前アノード酸化処理により、すず酸化膜の増加が確認され、また、リフロー後の表面はリフローを行う前に見られるすずめっきしたままの表面と類似していることが観察された。増加したすず酸化膜はリフロー時のすずの流動を抑え、すず層の厚みの不均一化が軽減されるように作用したと考えられる。

鋼板表面に一樣に分布する凸部におけるすず層の被覆性が向上したことにより、レトルト後の鉄系硫化物の生成が抑制されたが、この効果は、化成処理後、塗装後においても確認され、魚肉缶等の缶体加工部で発生する硫化黒変の改善に有効であることが示された。

文 献

- 1) R. ROCQUET and P. AUBRUN: Br. Corros. J., **5** (1970), p. 193
- 2) B. C. SEILER: Food Technology, **22** (1968), p. 1425
- 3) JIS G 3303 (1984), p. 13
- 4) A. R. WILLEY and D. F. KELSEY: Analytical Chem., **30** (1958), p. 1804
- 5) G. G. KAMM, A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKEL: Corrosion, **17** (1961), p. 84t
- 6) R. P. FRANKENTHAL, T. J. BUTLER and R. T. DAVIS: Analytical Chem., **30** (1958), p. 144
- 7) S. C. BRITTON and K. BRIGHT: Metallurgia, **56** (1957), p. 163
- 8) W. E. BOGGS, R. H. KACHIK and G. E. PELLISSIOR: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), p. 6
- 9) 余村吉則, 影近 博, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1157
- 10) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, **17** (1961), p. 77t
- 11) J. V. CASTELL-EVANS and S. WACH: J. Iron Steel Inst., **211** (1973), p. 880
- 12) 乾 恒夫, 西条謹二, 盛山博一: 金属表面技術, **32** (1981), p. 509
- 13) P. ROCQUET and P. AUBRUN: Corrosion Traitements Protection Finition, **16** (1968), p. 229
- 14) 武居芳樹, 吉岡 治, 河村宏明, 藤本輝則: 鉄と鋼, **73** (1987), A139
- 15) 吉田光男, 森田順一, 大賀智也, 江連和哉: 鉄と鋼, **73** (1987), S410