

電解クロム酸処理鋼板の皮膜成分測定法について*

近藤嘉一**・乾 恒夫***・藤本輝則***

The Measurement of the Composition of Surface Film on the Electrolytically Treated Steel Sheet in Chromic Acid Solution

Yoshikazu KONDO, Tsuneo INUI and Terunori FUJIMOTO

Synopsis:

In order to determine the elemental Cr in the hydrated Cr oxide and the metallic Cr separately on the surface film of the electrolytically treated steel sheet in the chromic acid solution containing some catalyzer, we investigated the conditions of alkaline dissolution of the Cr oxide film and the metallic Cr using a fluorescent X-ray method and a coulometric method.

Furthermore, we calculated the thickness of the Cr oxide film by the measurements of the weight and the specific gravity of the Cr oxide film. The following results were obtained:

- (1) A little metallic Cr is dissolved by immersion in NaOH solution containing H_2O_2 .
- (2) Metallic Cr is scarcely dissolved by immersion in 7.5 N NaOH solution at 90 to 100°C for 5 min.
- (3) In a coulometric method current efficiency in anodic dissolution of the metallic Cr is not affected by the NaOH concentration, anodic current density, interelectrode distance and the presence of the Cr oxide, and shows about 100%.
- (4) The weight of the Cr oxide corresponds to about 3 times of the weight of the elemental Cr in the Cr oxide and the specific gravity of the Cr oxide is 2.1—2.2.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

最近、ブリキに代わる tin free steel として注目されている電解クロム酸処理鋼板の皮膜は、3価クロムを主とする水和酸化物層（クロム酸化物）と金属クロム層よりなっている。その量は製造条件によつて変化し、また種々の皮膜特性にも影響するので、処理皮膜成分の測定は、製造上のみならず、品質管理上も重要である。クロム酸処理皮膜中のクロム酸化物の溶解法として A. N. SYSOEV¹⁾らは 6N H_2SO_4 を使用している。筆者らは、処理皮膜中のクロム酸化物のアルカリによる溶解法について、溶解条件の検討をおこなつた。また金属クロムの電気化学的な溶解条件について検討し、同時に蛍光X線による測定法も検討し、処理皮膜中のクロム酸化物と金属クロムの測定法を確立した。クロム酸化物層の厚さについては、その厚さが極めて薄いために、実測することが困難であるため一般に酸化クロム層に含まれるクロム量、またはクロム酸化物層の重量として厚さが表現されている。筆者らは、クロム酸化物層の重量を求め、さらに、クロム酸化物層の比重を測定することによつて、その厚みを求めた。

2. 実験方法

2.1 供試材料

処理皮膜成分の異なる電解クロム酸処理鋼板から、処理方向（ストリップの圧延方向）にそつて、直径 49 mm の円板 10 個を採取した。この試料について、あらかじめ皮膜成分を測定した結果、ほぼ同一値を示したので、これを 1 ロットの試料として用いた。

2.2 実験装置

蛍光X線法によるクロム量の測定には、理学電機ガイガフレックス S 型 X 線回折装置を使用し、1 次 X 線源としてタングステン管球を使用した。操作は 30kV, 30mA とし、分光結晶は LiF を用いた。試料表面から放射される $Cr\text{-}K\alpha$ 線強度を、シンチレーションカウンターで 20 sec 間カウントし、繰返し 5 回の測定値を平均した。

電気化学的溶解による金属クロム量の測定には、菊水電機製、725 C 型の定電流装置を使用し、試料を陽極とし、炭素陰極をもちい、試料と参照電極間の電位差と時

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 東洋製缶東洋鋼板総合研究所

*** 東洋鋼板下松工場

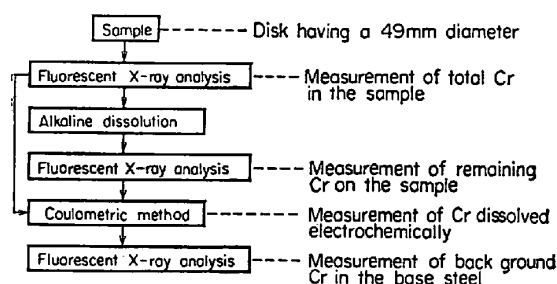


Fig. 1. Analysis procedure.

間の曲線から金属クロムの溶解電気量を求めた。

比色分析によるクロム量の測定には、日立製作所製分光光度計を使用し、ジフェニルカルバジドを用い、波長 $540\text{m}\mu$ のフィルターで比色定量した。

電子回折は、日立製作所製電子顕微鏡 HU11A を使用し、加速電圧 100kV を用いた。

X線マイクロアナライザーは島津-ARL製 EMA-2 型を用い、加速電圧 10kV 試料電流 $0.5\mu\text{A}$ 、ビーム径約 100μ 、試料移動速度 $96\mu/\text{min}$ とした。分光結晶はクロム $K\alpha$ 線に LiF、酸素 $K\alpha$ 線に KAP を使用した。

2.3 実験方法

Fig. 1 に示したように種々の試料の処理皮膜中の全クロム量を測定後、熱アルカリ溶解クロム量および電気化学的に溶解するクロム量を測定した。各過程におけるクロム量の測定は、ジフェニルカルバジドを用いて比色分析で求めたクロム量と、原点を通る直線関係があることを確認した蛍光X線法によるクロムの $K\alpha$ 線のカウント数により算出した。

アルカリ溶解の過程では、使用した NaOH の濃度、 H_2O_2 添加量、浸漬時間などの影響について検討した。また、電気化学的溶解の過程では、使用した NaOH の濃度、陽極電流密度、極間距離、クロム酸化物の有無などの影響について検討した。さらに一部の試料についてはアルカリ溶解後、表面にクロム酸化物皮膜が残っているかどうかを電子回折とX線マイクロアナライザーにより確認した。

クロム酸化物重量は $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の大きさの試料4枚すなわち 8dm^2 の試料を次に示す方法で処理し、 $7.5\text{N} \cdot \text{NaOH}$ 中への溶解減量としてマイクロバランスで測定した。

トリクロールエチレン脱脂 → 乾燥 → 秤量 → $7.5\text{N} \cdot \text{NaOH}$ 浸漬 ($90 \sim 100^\circ\text{C}$, 5min) → 水洗 → 乾燥 → 秤量。

酸化クロム層の比重は、次に示す方法で取り出した酸化クロムについて浮沈法により測定した。

(1) $2\% \text{NaOH}$ 中で試料中の金属クロム層のみ陽極

溶解後、試料を取り出し、水に静かに浸漬すると酸化クロム層の小薄片が地鉄とわかれ、水面に浮く。これを使用する。

(2) 試料の片面にラッカーを塗付し酸化クロム層を補強し、他の面をエメリーペーパーで研磨し、地鉄を $20\% \text{HNO}_3$ で溶解する。ついでヨウ素アルコール ($20\text{g} / 250\text{ml}$) 中で Ar ガスを通じながら金属クロムを溶解し、メチルエチルケトンでラッカーを除去し、酸化クロム層を取り出す。

(3) 特に実験室で作った乾燥前の処理鋼板表面から取り出したクロム酸化物を乾燥したもの。

以上の3種の酸化クロム層につき、4 臭化エタン (S. G. 2.96)、臭化エチレン (S. G. 2.18) および4 塩化炭素 (S. G. 1.60) の混合液を用い、試料と溶液が釣り合った時の溶液の比重から求めた。

3. 結果および考察

3.1 アルカリ溶解

3.1.1 NaOH 濃度および浸漬時間の影響

NaOH 濃度 $0.1 \sim 7.5\text{N}$ の範囲で、浸漬時間をかえて試験した。その結果は Fig. 2A に示したように、浸漬時間 $1 \sim 3\text{min}$ 以上でいずれの濃度でも、残存する処理皮膜中のクロム量は一定となる。しかし一定となるクロム量は NaOH 濃度によつて異なる。1N のような低濃度の場合、 15min 煮沸しても、電子回折の結果、クロム酸化物の残存が確認された。高濃度の場合、クロム酸化物が電子回折の結果認められない。また 7.5N の場合、X線マイクロアナライザーによるクロムと酸素の変化は Fig. 3 に示すように浸漬 1min 以後ほぼ一定となり、時間による変化は認められない。この時の酸素量は、ほぼ零であり、したがって $7.5\text{N} \cdot \text{NaOH}$ 処理は皮膜成分測定法として好ましいと考えられる。

3.1.2 H_2O_2 添加量の影響

$1\text{N} \cdot \text{NaOH}$ 中に $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ を $0.1 \sim 5.0\text{ml} / 100\text{ml}$ 添加し、煮沸状態で浸漬時間をかえて試験した。その結果は Fig. 2B に示したように、残存する処理皮膜中のクロム量は 1min で急激に減少し、その後徐々に減少し、 10min 以上で一定となる。また一定となる値は H_2O_2 添加量に影響され、 H_2O_2 添加量の増加とともに残存する処理皮膜中のクロム量は減少する。またこれらの試料を電子回折した結果、クロム酸化物の存在を確認できない。これらのことより、 H_2O_2 の増加とともに、クロム酸化物のみならず金属クロムの溶解も大となるとみられ、どの値を処理皮膜中の真の金属クロム量とみなしてよいかわからない。また、浸漬時間 10min 以上で、い

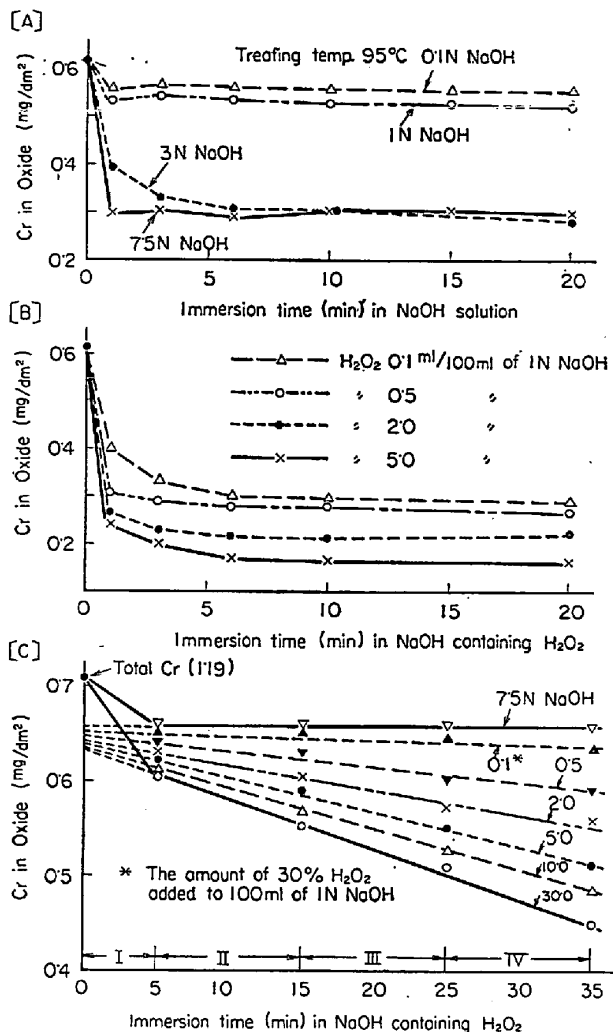


Fig. 2. Relationship between the variation of Cr in surface film and the condition of alkaline dissolution.

ずれの H_2O_2 添加量の場合でも一定値を示すが、これは添加した H_2O_2 がほとんど分解し、その液は $1\text{N} \cdot \text{NaOH}$ とほぼ変わらないものになるため、金属クロムはそれ以上溶解されず、ほぼ一定値を示すと考えられる。

つぎに処理皮膜中の真の金属クロム量を求めるためにつぎの実験をおこなった。すなわち H_2O_2 添加量の異なる $1\text{N} \cdot \text{NaOH}$ に試料を一定時間浸漬し、蛍光X線法により残存する処理皮膜中のクロム量を測定後、再度、 H_2O_2 量の等しい新しく調整した $1\text{N} \cdot \text{NaOH}$ に浸漬する方法を10分ごとに3回くり返しおこなった。その結果は Fig. 2C に示したように、一定量の H_2O_2 添加の場合、2回目の浸漬から時間の増加によつて、残存する処理皮膜中のクロム量はほぼ直線的に減少する。これらの直線を外挿し、ほぼ1点に集中した点はほぼ浸漬時間0minに相当する。これらのことにより、1点に集中した点がその試料の処理皮膜中のほぼ真の金属クロム量を

示し、また処理皮膜中の全クロム量とこの金属クロム量との差がほぼ真のクロム酸化物中のクロム量を示していると考えられる。つまり Fig. 2C に示したそれぞれの直線は処理皮膜中の金属クロムの溶解を意味し、その勾配は溶解速度を示している。

3.2 電気化学的溶解 (電量法)

処理皮膜中のクロム酸化物をアルカリ溶解によつて除去し、金属クロムだけにした試料のクロム量を蛍光X線法で測定後、 NaOH 溶液中で陽極溶解し、その電位-時間曲線より金属クロムの溶解電気量を求め、Faraday's Law にしたがつて金属クロム量を求めた。つぎに蛍光X線法で求めた金属クロム量と電量法で求めた金属クロム量を比較することによつて電量法における金属クロムの溶解電流効率を求めた。

3.2.1 NaOH 濃度、陽極電流密度および極間距離の影響

NaOH 濃度 $0.2 \sim 2.5\text{N}$ 、陽極電流密度 $0.53 \sim 4.77 \text{ mA/cm}^2$ 、極間距離 $5 \sim 60 \text{ mm}$ の範囲で、これらの要因の金属クロムの溶解電流効率におよぼす影響について検討した。その結果これらの要因は金属クロムの溶解電流効率にほとんど影響せず、いずれの条件でも溶解電流効率はほぼ100%を示した。したがつて、処理皮膜中の金属クロム量を測定する条件をどこに規定してもよいが、低電流密度では溶解時間が長くなり、また高電流密度では溶解時間が短くなり、誤差が大となる危険性がある。

3.2.2 クロム酸化物の有無の影響

クロム酸化物を種々の条件でアルカリ溶解し、金属クロムだけにした試料とクロム酸化物を除去しない試料を蛍光X線法で金属クロム量を測定した後、一定条件で電

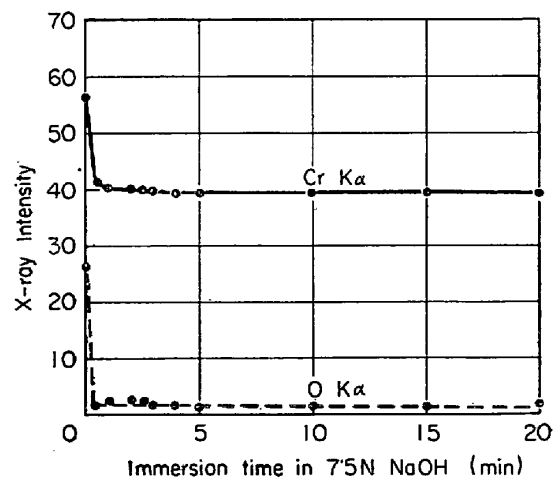


Fig. 3. Relationship between immersion time and X-ray intensity.

Table 1. Relationship between thickness and composition of surface film.

Sample	Composition of surface film	Fluorescent X-ray method	Gravimetric method	Specific gravity	Thickness of surface film
A	Cr oxide	Cr in Cr oxide, 0.5 mg/dm ²	1.5 mg/dm ²	2.1~2.2	0.070 μ
	Metallic Cr	0.7	—	7.0	0.010
	Total	Total Cr 1.2	2.2	—	0.080
B	Cr oxide	Cr in Cr oxide 0.3	0.9	2.1~2.2	0.042
	Metallic Cr	1.0	—	7.0	0.014
	Total	Total Cr 1.3	1.9	—	0.056

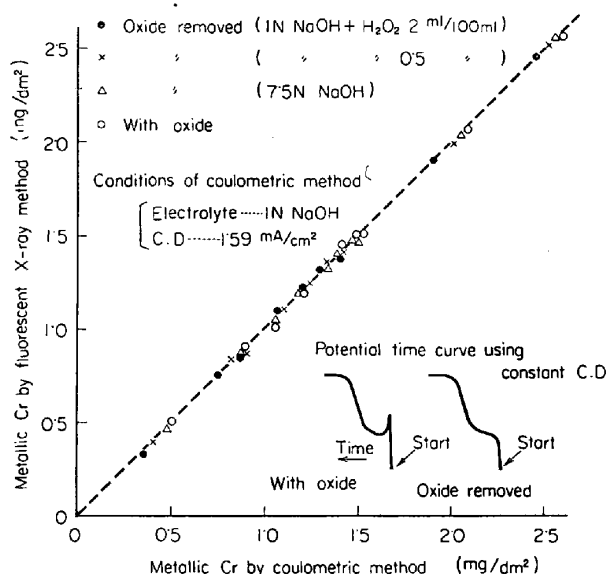


Fig. 4. Effect of Oxide on anodic dissolution of metallic Cr in coulometric method.

量法により金属クロム量を求めた。その結果は Fig. 4 に示したように蛍光X線で求めた金属クロム量と電量法で求めた金属クロム量の関係はクロム酸化物の有無にかかわらず、原点を通る45°の直線で示される。これはクロム酸化物の有無にかかわらず、処理皮膜中の金属クロムは溶解電流効率100%であることを意味している。また電量法ではクロム酸化物が溶解されないことも示している。

3.3 クロム酸化物の重量および比重

3.3.1 クロム酸化物の重量とクロム酸化物中のクロムの関係

マイクロバランスで求めた酸化クロム層の重量と、蛍光X線法で求めた酸化クロム層中のクロム量との関係は、Fig. 5に示したように、原点を通る直線で示され、酸化クロム層の重量は酸化クロム層中のクロム量の約3倍に相当する結果が得られた。

3.3.2 酸化クロム層の比重

それぞれ異なった方法で取り出した3種類の酸化クロムにつき、浮沈法で求めた比重は、3種類ともに2.1~

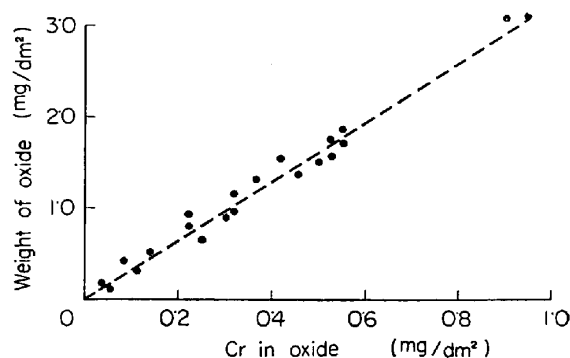


Fig. 5. Relationship between Cr in Oxide and weight of oxide.

2.2 の間にあり、取り出し方法による差はなかった。

以上の結果をもとに蛍光X線法で求めた処理皮膜成分と処理皮膜厚さとの関係を代表例で Table 1 に示す。

Table 1 に示した蛍光X線法で得た処理皮膜中のクロムに注目すると、電解クロム酸処理鋼板の皮膜は金属クロムが主体であるように思われるが、厚さで示すと、クロム酸化物が主体であることがわかる。

4. 結 言

(1) H₂O₂ を含む NaOH でクロム酸化物を溶解する方法は金属クロムを多少溶解するので、処理皮膜成分の測定法として好ましくない。

(2) 7.5N・NaOH でクロム酸化物を溶解する方法は金属クロムをほとんど溶解せず、クロム酸化物をほぼ完全に溶解するので、処理皮膜成分測定法として好ましい。

(3) 電気化学的に溶解するクロムは金属クロムであり、クロム酸化物は溶解しない。

(4) 電量法による処理皮膜中の金属クロム量の測定に、NaOH 濃度 0.2~2.5N、陽極電流密度 0.5~4.8 mA/cm²、極間距離 5~60 mm の範囲においてはそれぞれの条件は影響せず、金属クロムの溶解電流効率はほぼ100%を示す。

(5) クロム酸化物の重量はクロム酸化物中のクロム

量の約3倍に相当し、比重は2.1~2.2である。

(6) 処理皮膜成分の測定法の手順として次の方法が好ましい。

- a) 全クロム量測定(蛍光X線法)→アルカリ溶解
(7.5N・NaOH, 温度 90~100°C, 時間 5 min)→残存
クロム量測定(蛍光X線法)
b) 全クロム量測定(蛍光X線法)→金属クロム量測
定(電量法)

クロム酸化物中のクロム量は上記の全クロム量と残存
クロム量(金属クロム量)の差より求められる。蛍光X
線法の測定では、地鉄中に含まれるクロム量をバックグ
ラウンドとともに差し引かなければならない。

文 献

- 1) A. N. SYSOEV, et al.: Trans. Zuur Priklad Khim,
33 (1960), p. 372~378

酸化層のマイクロアナライザー分析*

白岩俊男**・藤野允克***・松野二三朗***

Microanalysis of Oxide Layers of Steels

Toshio SHIRAIWA, Nobukatsu FUJINO and Fumio MATSUNO

Synopsis:

The scales formed on the steels are examined through the electron probe microanalysis. Examined steels are low carbon rimmed steel, silicon killed steel, weather-resistance steel, high strength steel, sulfur free-cutting steel, ferritic and austenitic stainless steels.

Specimens were oxidized in air at 1000 to 1350°C for various periods. The results obtained in the present investigations are as follows.

- (1) Low carbon rimmed steel: three well-known types of iron oxides (hematite, magnetite and wustite) are determined and any other oxides is not observed.
- (2) Silicon killed steel: under the iron oxide layers, manganese-iron-silicates exist together with dendritic wustite.
- (3) Low alloy steels (weather-resistance steel and high strength steel): the scales consist of hematite, spinel type oxides, wustite, silicate and metallic particles in which nickel and copper are condensed due to preferred oxidation of steel.
- (4) Sulfur free-cutting steel: iron sulfide is detected in the oxide scale and the internal oxidation of manganese sulfide inclusions are also observed.
- (5) Ferritic stainless steel: main part of the inner oxide layer is the spinel type oxide of Fe, Cr, Mn and thin layers of Cr_2O_3 and SiO_2 exist between the spinel and the steel substrate.
- (6) Austenitic stainless steel: the scale formed at high temperature consists of hematite, spinel type oxide, silicates and metallic particles similar to the case of low alloy steels.

(Received 15 Dec. 1968)

1. 緒 言

鋼の酸化現象については古くから多数の研究がなされており複雑な酸化機構も次第に明らかにされつつある。本研究は鋼の酸化機構解明の手段としてエレクトロンプローブマイクロアナライザー(E. P. M. A.)を主として使用し各種実用鋼に高温で生成する酸化層の構造を調査したものである。

2. 供試材および実験

実験に用いた鋼材は普通鋼、シリコンキルド鋼、低合

金鋼、硫黄快削鋼、ステンレス鋼(SUS24, SUS27, SUS32)であり Table 1 に化学成分を示す。

供試材は27×18×3 mmの大きさに切出し表面をエメリーパーで06番まで研磨し、石油エーテル、エチルエーテルの順に脱脂洗浄後実験に供した。

酸化は空気中で行ない酸化温度は1000~1350°Cであり酸化時間は供試材によつて異なるが最長で3hrであ

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所