

新日本製鐵 生産技術研究所 朝野 秀次郎, 前田 重義
基礎研究所 小俣 裕保

I 緒 言

ブリキの化学処理は、実用上の特性に大きな影響を与える。しかし従来製造条件と皮膜構造との関係は明らかでなく、経験的に作業条件が決められてきた。本報は、化学処理条件と表面皮膜構造との基本的な関係を明らかにすべく研究を行なったものである。

II 実験方法

(i)供試材： #50 ブリキを 2.5% 重クロム酸ソーダ溶液中で、低温度(45℃)および高温度(90℃)において電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で陰極処理し、試料を作製した。

(ii)皮膜の解析 (i)オージェ電子分光測定

(a)陽極酸化曲線の測定： pH 7.4 リン酸塩緩衝液， $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$

(b)錫酸化膜の陰極還元： pH 2.8 HBr 溶液 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$

III 実験結果

(1)オージェ電子分光分析

ブリキの化学処理皮膜は、金属 Cr ではなく、Cr 酸化物 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) である。また化学処理条件の差は、ピークシフトからは明らかでない。

物質	ピーク差 Cr ^{III} - Cr ^I	Cr ^{III} - Cr ^I
高温処理	37 ~ 39 (39)	44 ~ 45 (44 ~ 45)
低温処理	39 (39)	45 (45)
金属 Cr	40	41
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	39	45
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	39	45

()内はアルゴンスパッター後

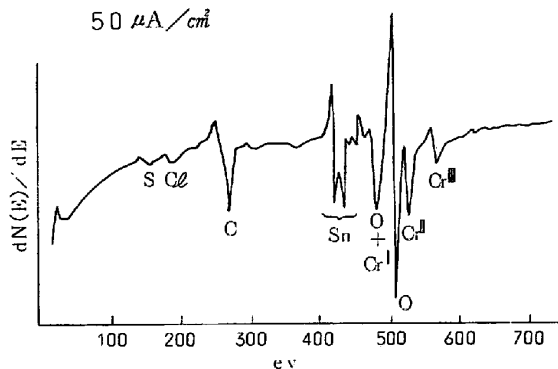
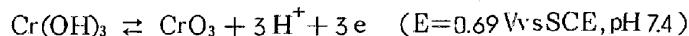
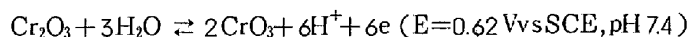


図1. ブリキ表面のオージェ電子スペクトラム

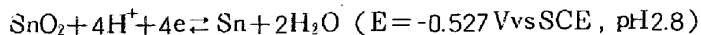
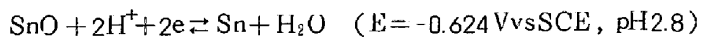
(2)クロム皮膜の陽極酸化波

高温処理材の皮膜は、低温処理のそれに比し、停帯電位が長く、かつ約 60 mV 卑の値を示す。また低温処理材を真空中 (10^{-3}Torr) で 200℃ 30分加熱すると、酸化波は、高温処理材のそれと一致してくる。次の平衡電位から



高温処理皮膜は、 Cr_2O_3 に近く (または水和程度が低く) 低温処理皮膜は、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ に近い (または水和程度の高い) クロム皮膜から成るものと推定される。真空加熱は、皮膜の脱水 ($2\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) を起すものと思われる。

(3)錫酸化膜の陰極還元波



錫の還元電位は高温材が低温材より卑で、低温材を真空加熱すると、高温材に近づく。真空加熱すると地 $\text{Sn} + \text{SnO}_2 \rightarrow 2\text{SnO}$ が予想されるから、低温材は SnO_2 、高温材は SnO に近い組成を有すると推定された。

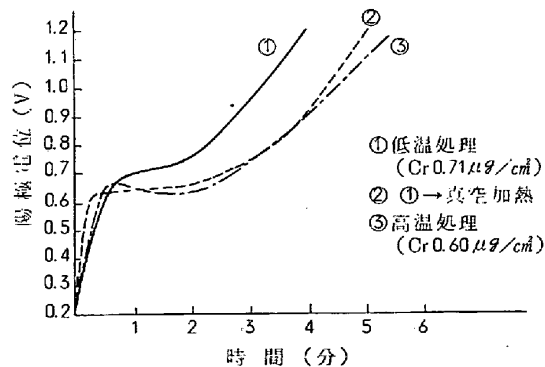


図2. クロム皮膜の陽極酸化波

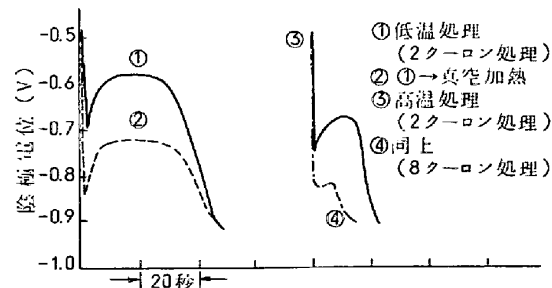


図3. 錫酸化膜の陰極還元波