

討23

連鑄材の鋼成分とぶりきの耐食性について

日本鋼管(株)技術研究所 ○蛇目達志 原 富啓 松島 徹
高野 宏 神原繁雄

1. 緒 言

連鑄材は、従来の造塊材(リムド鋼)に比べ成分偏析が少なく材質が均一で、鋼中の非金属介在物も少ないなどの優れた特徴を有している。缶用材料として大量に使用されているぶりきやティンフリースチールの素材としてもこの連鑄材の優位性が活かされ、これら素材に占める連鑄材の比率は近年急増している。一方において連鑄材の鋼成分にはAl, Siなどの脱酸剤が添加されており、この点で従来の造塊材と成分的に異なっている。鋼中のSi量が多いSiキルド連鑄材では、冷間圧延後のバッチ焼鈍過程において、SiがMnなどの元素とともに鋼板表面へ濃化する現象が認められ、この顕著なものはテンパーカラー欠陥としてめっきの外観を損なうほかぶりきの耐食性に悪影響を及ぼす。鋼板表面に濃化してSi-Mn系の酸化皮膜を形成した材料を用い、ぶりきの耐食性を低下させる原因とその腐食機構を解明すべく検討を試みた。連鑄材のうちAlキルド鋼を使用したぶりき原板について、錫めっきにおける初期電着の均一性、合金錫の生成挙動、素材の腐食特性を評価し、造塊材との比較において連鑄材の特性を見出した。以下にその結果を報告する。

2. 鋼板表面の濃化元素とぶりきの耐食性

2-1. 表面濃化元素の影響

Siキルド連鑄材のうちSi含有量の比較的多いぶりき原板では、冷間圧延後のバッチ焼鈍作業において板幅エッジ部に乳白色のテンパーカラー欠陥を生ずることがある^{1,2)}。この欠陥は焼鈍時に鋼中のSiやMnが鋼板表面に濃化して酸化皮膜を形成しているものであり、³⁾この種の

酸化物の存在がぶりきの耐食性に及ぼす影響について調査した。テンパーカラーの発生しているぶりき原板表面の板幅方向におけるSiとMnの濃度分布を蛍光X線分析法により測定した結果を図1に示す。なおこのぶりき原板は表1に示した成分の連鑄材を冷間圧延、電解洗浄、バッチ焼鈍、調質圧延を経て製造されたものである。この結果、ストリップの両エッジ部でSi, Mnとも高濃度となっていることがわかる。

表1. 供試材の化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	N	O
0.052	0.14	0.28	0.014	0.012	0.003	0.021

この試料についてSTC(Steel-Tin Couple)試験による腐食電流を測定した。STC試験は脱気したグレープフルーツジュース(Sn^{+} 100 ppm添加)中における鋼と錫のカップル電流を測定するもので、ぶりきの耐食性評価法として常用されているATC(Alloy-Tin Couple)試験のサンプルである合金錫の代りに鋼を用いるほかはATC試験と同一手法である⁴⁾。STC試験の結果(図1)、SiやMnが高濃度となっている部位でのSTC値は高い数値を示している。このことは、STC試験においてSiやMnが鋼表面に濃化した試料で

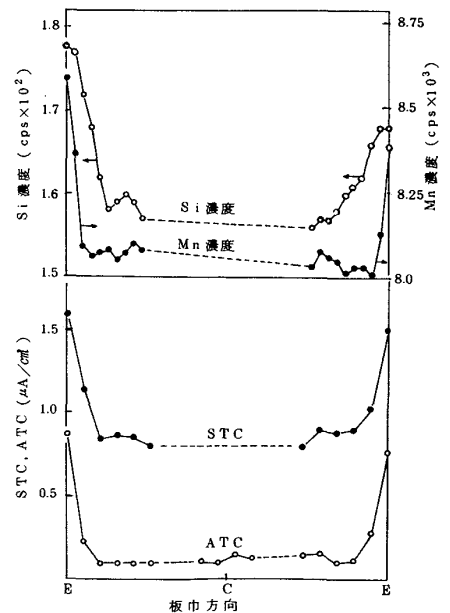


図1. テンパーカラー欠陥のSi, Mn濃度分布とSTC, ATC値

は、濃化していない試料に比べ電気化学的に錫に対してより貴な表面電位を呈し、カップル電流が増大することに起因しているものと考えられる。

鋼板に錫めっきが施される場合、脱脂、酸洗などの前処理工程を経るので、テンパーカラー欠陥であるSiやMnの表面酸化皮膜はこれらの処理によりある程度の量が除去される。図2はテンパーカラーの発生しているぶりき原板を実験室的にアルカリ脱脂後、硫酸溶液中で電解処理したものとさらに鋼板表面をエメリー研磨紙で研磨仕上げした試料についてSiおよびMn濃度を測定した結果である。

この実験に用いた試料についてはSiが約1/2、Mnはそのほとんどが除去されている。またMnについては酸洗後は鋼表面を内部まで研磨した表面よりもMn濃度が低下している。これは焼鈍によって鋼中のMnが鋼表面に濃化してMn濃度が局部的に稀薄化した領域にまで酸洗によってエッチングを受けたものと考えられることができる。

さらにテンパーカラー欠陥部のSi、Mn濃度やSTC値を測定した試料を用い、実験室的なフェロスタン浴の錫めっきを施し、リフロー試験機で錫を溶融した試料についてATC値を測定した(図1)。なおこの実験ではテンパーカラーの影響が顕著にわかるように錫めっき前の脱脂、酸洗などの処理は省略して行なった。この結果、テンパーカラー欠陥部ではATC値が極めて高い値を示し、ぶりき原板表面のSi、Mn濃度とSTC値さらに錫めっき後のATC値とはよい対応が認められた。

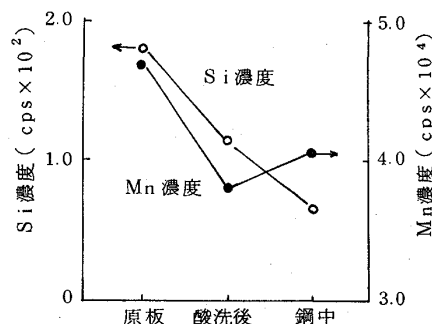


図2. めっき前処理とSi、Mnの濃度

2-2. 鋼中Si、Mnの濃度の影響

鋼板表面のSi-Mn系酸化物がSTC値、ATC値に影響を及ぼすことが明らかとなったが、さらに鋼中のSi、Mn濃度の異なる成分系を選択し、焼鈍前後における鋼板表面のSi、Mn濃度とSTC値を測定した。なお供試材にはぶりき原板として使用されない高張力鋼などの成分系を用いている。この試験結果を図3~5に示す。Si、Mnとも鋼中の含有量が多いほど焼鈍における表面濃化が促進されるほか、ST

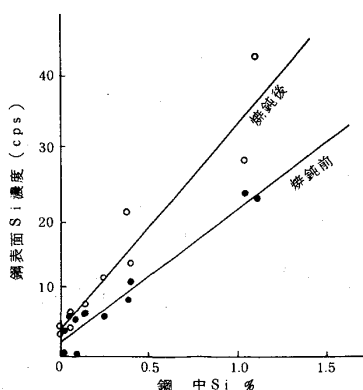


図3. 焼鈍前、後のSi濃度

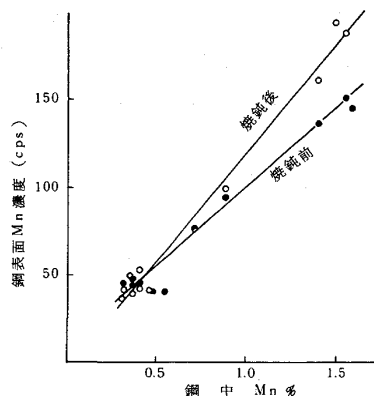


図4. 焼鈍前、後のMn濃度

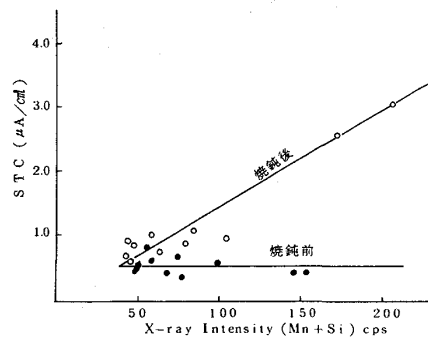


図5. 焼鈍前、後のSTC値

C値は、焼鈍前の原板では鋼中のSi、Mn量と無関係にSTC値が低く、焼鈍後では鋼中のSi、Mn量に対して比例的に高くなることがわかった。

さらにこれらの試料を脱気したオレンジジュース(100%果汁)中に浸漬し、鋼の腐食量を測定した(図6)。この結果、Si量の多い鋼ではオレンジジュース浸漬による鉄溶出量が大となることがわかった。このことは、鋼表面においてSiなどが析出した部分と地鉄の間でガルバニックセルが構成され、電位的に卑となった地鉄の溶解反応が促進されるためと考えることができる。

2-3. 鋼成分の異なるぶりきのATC値

鋼中のSi量に着目して、この含有量の異なるぶりき原板に実験室的な錫めっきを施し、リフロー条件を変化させて合金錫量とATC値の関係を調査した。なお供試材は表2の成分の鋼を用い冷間圧延、連続焼鈍、調質圧延を経て製造されたものである(図7)。

表2. 供試材の化学成分

試料	元素	C	Si	Mn	P	S	N	O	sol.Al	備考
A		0.060	tr	0.36	0.011	0.024	0.0028	0.043	tr	造塊材
B		0.063	0.02	0.35	0.014	0.025	0.0047	0.008	0.047	連鑄材
C		0.040	0.05	0.17	0.011	0.021	0.0031	0.019	0.005	〃
D		0.061	0.12	0.35	0.013	0.015	0.0029	0.021	tr	〃

この結果、鋼中Si量の多いSiキルド連鑄材を用いたぶりきでは、同一合金錫量におけるATC値がSiを含まない造塊材に比べ高くなっている。またぶりきは塗装して使用に供される場合が多いため、塗装焼付けによる合金錫の量および質的な変化も問題となる。この焼付けによって、造塊材やAlキルド連鑄材では極めて低いATC値を示すが、Si量の多いSiキルド連鑄材ではATC値の低下は顕著ではない。ATC値には合金錫の被覆率が影響されるとして、ATC値を良好ならしめるには、ち密で連続性の高い合金錫が望ましく、これらの改善が種々提案されている。⁵⁾合金錫の被覆率とATC値には模擬的に図8に示す関係にあるものと推察される。この実験はぶりき原板と合金錫板を接合し、おのおの露出面積を変化させてATC値を測定したものである。試料Aはぶりき原板にテンパーカラーの発生しているSiキルド連鑄材を用い、試料Bには通常のAlキルド連鑄材を使用している。この結果、ATC値には合金錫の被覆率のほか鋼板表面の特性も影響することがわかった。したがってSi含有量の多いSiキルド連鑄材のATC値が劣る理由は、鋼表面にSiが存在することによって錫めっきの溶融過程で生成される合金錫が粗雑化することに加え、合金錫の隙間から露出している鋼自体にもカップル電流を増大させる要因が含まれていると考えることができる。⁶⁾

3. Alキルド連鑄材の耐食性について

3-1. Alキルド連鑄材への錫めっきと錫溶融

脱酸剤としてAlが添加されているAlキルド連鑄材においても、冷間圧延後の焼鈍過程でAlが鋼板表面に濃化する現象が認められているが、その量は軽微でぶりきの耐食性への影響は少ないと言われている⁷⁾。鋼板に錫めっきを施す場合、電着の初期の過程で電着核をいかに多く、また均一に電着させるかが課題となる。このために電解液組成や添加剤などの最適電解条件が選択される。Alキルド連鑄材と造塊材から製造されたぶりき原板を用い、実験室的なフェロスタン浴による錫めっきを施した試料につき電着錫の均一性をADC (Anodic Dissolution Current) 試験によって評価した。ADC試験は薄めっきを施しためっき面において、錫が不動態化し鉄が活性溶解するような電気化学的系を設定し、素地鉄の溶出における電流値を測定する手法である⁸⁾。ADC値の大小はめっきにおける素地鉄の露出度を意味する。図9の結果からAlキルド連鑄材を使用したぶりき原板は、同一条件による錫めっきにおいて、均一電着性が造塊材に比べ優れた性能を示した。このことは、次の錫溶融工程で生成される合金錫がぶりきの耐

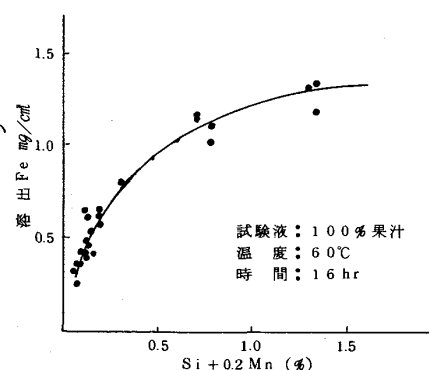


図6. オレンジジュース浸漬試験結果

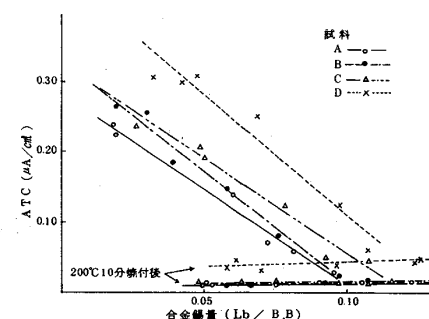


図7. 鋼成分の異なるぶりきのATC値

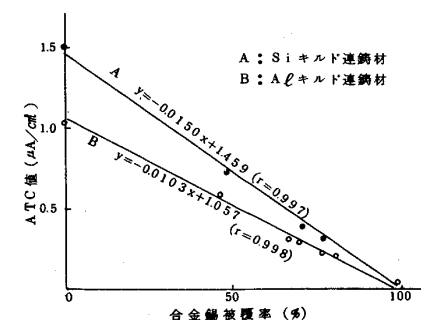


図8. 合金錫被覆率とATCの関係

食性に要求されるち密で連続性の高い合金錫の形成に対して有利に働くであろうと推察される。前述のAlキルド連鑄材と造塊材に実験室的な錫めっきを施したのちリフロー試験機で錫熔融をくりかえし、合金錫の生成および成長速度を調査した(図10)。この結果、Alキルド連鑄材は造塊材に比べ合金錫の成長速度はやゝ低くなる傾向を示している。合金錫の二次成長は、錫熔融の初期に生成した合金錫核とその形状によって制約を受けると考えられるため、Alキルド連鑄材における合金錫の成長速度の挙動は錫めっきの初期電着や錫熔融過程での合金錫核の生成が理想的に行なわれていることを示唆しているものと考えられる。

3-2. Alキルド連鑄材を使用したぶりきの腐食挙動

Alキルド連鑄材を使用したぶりきは、ぶりきの耐食性評価法のうち、代表的な特性値であるISV試験値が造塊材に比べ優れた値を示しており、錫めっきラインで製造されているぶりき製品のなかにはISVが0に近い値のぶりきが出現している。ISV試験における腐食過程は、めっき層表面の錫が優先的に溶解し合金錫の一部が露出する。このとき合金錫は錫および鉄に対して貴な電位を呈し、合金錫の隙間から露出している地鉄の溶解が始まる。また鋼表面に非金属介在物が存在するとき、これら欠陥部を起点に周辺の錫および地鉄の溶解反応が加速されISVは高いものとなる。図11に清浄度とISVの関係を示しているが、Alキルド連鑄材はこれらの腐食に参与すると考えられる鋼表面の非金属介在物が造塊材に比べ極めて少ない。したがってAlキルド連鑄材のISVが良好である理由に、鋼表面の非金属介在物が少ないことも一因となっていると考えることができる。

4. 結 言

(1) Siキルド連鑄材のうち鋼中のSi量が多いぶりき原板は、パッチ焼鈍作業において鋼中のSiやMnが鋼表面に濃化して酸化物を形成していることがある。これらの皮膜の存在はぶりき原板のSTC値を高くするほか錫めっき後のATC値が高いものとなる。

(2) Alキルド連鑄材を使用したぶりき原板は、錫めっきの初期段階での均一電着性が良好であり、鋼表面の非金属介在物によるめっき欠陥が少ないなどISVを代表とする耐食性の特性値が優れている。

引用文献 (1) 高崎, 古角, 柳島, 小西, 有馬: 鉄と鋼, 62(1976)4, S188

(2) 角山, 有馬, 近藤, 古角, 清水, 柳島, 下山: 鉄と鋼, 62(1976)11, S586

(3) 野村, 荒瀬, 佐藤: 鉄と鋼, 63(1977)11, S873

(4) G. G. Kamm, A. R. Willy, R. E. Beese, J. L. Krickl: Corrosion, 17(1961)2, p.106

(5) D. R. Gabe: Iron and Steel, 40(1967)4, p.118

(6) 清水, 松島: 鉄と鋼, 65(1979), S951

(7) 望月, 番, 原田: 鉄と鋼, 65(1979), S952

(8) 原, 影近, 余村: 鉄と鋼, 65(1979), S950

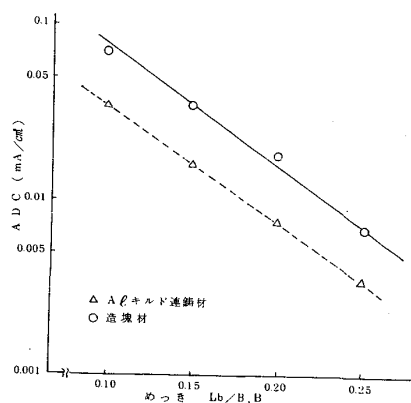


図9. メッキ量と均一電着性

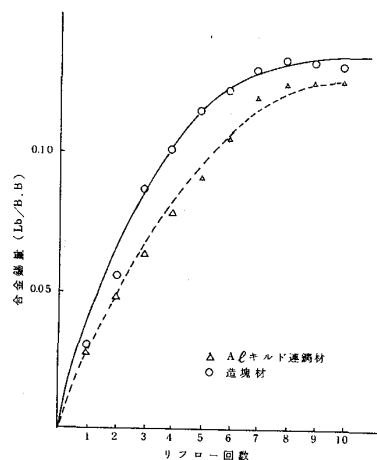


図10. リフロー回数と合金錫量

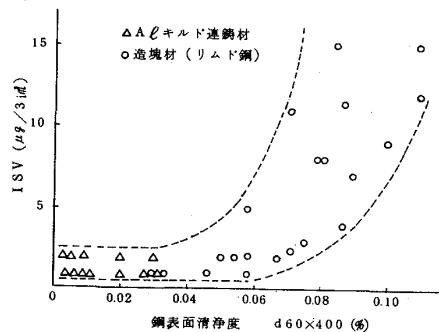


図11. 鋼表面清浄度とISVの関係