

24 箱型焼鈍した連続鑄造材ぶりきの耐食性について

東洋鋼鉄 技術研究所 ○盛山博一 吉岡 治 河村宏明
西条謹二 乾 恆夫 筒井信行

1 緒 言

連鑄材は形状ならびに材質が均一で加工性に優れ、ぶりきの鉄溶出量で表現される I S V, T C V などの特性値もリムド鋼と同等以上であり、また近年食缶用ぶりきの多くは塗装して用いられるが、塗装ぶりきの加工に際して生成する塗膜欠損も連鑄材はリムド鋼と比較して少なく（図 1）、一般的に耐食性は良好であり、連鑄材はぶりき用素材として多く用いられている。一方において連鑄材は Si および Al を含有するセミキルド鋼あるいはキルド鋼であって、焼鈍作業に際しこれら元素の表面濃化がみられ、その成品特性におよぼす影響について関心が寄せられている。ぶりきの諸特性を調べると箱型焼鈍した連鑄材ぶりきの中で鋼中 Si 含有量の高いものに、Fe-Sn 合金層面の耐食性の指標とされる A T C 値が高い値を示す傾向がある。この原因として、最近、活発に研究が行なわれている表面濃化元素の影響が考えられる。Al キルド連鑄材においても、焼鈍時に Al が鋼表面に濃化することが知られている。しかし、濃化する Al 量は Mn, Si の濃化量と比較して小さく、Al キルド連鑄材ぶりきの耐食性を示す諸特性においても、問題とされるべき明りょうな傾向は見あたらない。そこで本報告では表面濃化の顕著な箱型焼鈍材を用い、A T C 値が高くなる傾向のある Si 含有量の高い連鑄材について、Si 含有量の低い場合と比較し、Fe-Sn 合金成長挙動と合金層面での耐食性の相違を調べ、その原因を検討したものである。

2 実験方法

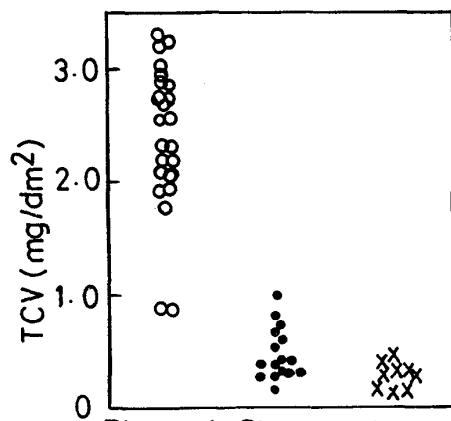
○供試材：箱型焼鈍材を用いて製造したぶりきを用いた。代表的な原板化学成分を表 1 に示す。

○腐食電流 (I_{corr}) の測定：1 cm² の試料面を残して、他をビニールテープと蜜ろうでシールした試片を、脱気した腐食液中に浸漬し、室温で 24 時間放置した後、 I_{corr} をポテンシオスタットを用いて、50mV/min でカソード分極させ、Tafel 直線を用いて求めた。腐食液には市販のピーチネクターまたはトマトペーストを用いた。

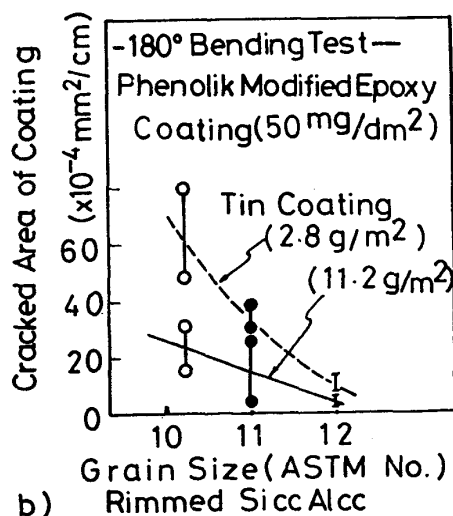
○合金層の被覆率の測定：ぶりきのフリー Sn を除去後の、Fe-Sn 合金によって被覆される下地鋼の面積比は、試片を 3% 硫酸銅溶液中に 1 分間浸漬したものの Cu 付着量を蛍光 X 線にて測定し、Cu の検出量から計算して求めた。

表 1 原板の化学成分 (wt%)

	Si	C	Mn	P	S	Cu	Cr	Al
リムド鋼	<0.01	0.075	0.25	0.018	0.028	0.018	0.019	0.003
Si 連鑄材	0.06	0.047	0.43	0.017	0.012	0.007	0.017	0.001
Si 連鑄材	0.14	0.062	0.28	0.014	0.024	0.033	0.016	0.001



a) Rimmed Si cc Al cc



b) Rimmed Si cc Al cc

図 1 a) T C V - 鋼種

b) 塗装ぶりきの折り曲げ加工部の塗膜欠損面積 - 鋼種

3. 実験結果及び考察

3-1 Fe-Sn合金の成長挙動について

通常のぶりきのFe-Sn合金を走査型電子顕微鏡で観察すると、合金結晶は、下地鋼の結晶方位などの影響を受け、その結晶粒形は観察点による相違が大きく、電顕写真から合金層の被覆率の鋼種による相違について比較するのは困難である(写真1)。

しかし、合金生成量と加熱時間との関係を調べると、Siキルド連铸材の場合、加熱初期には合金生成速度は小さいが、その後リムド鋼を大きく上回る成長速度を示し、両者に差があることが認められる(図2)。

写真2はぶりきの脱錫後の鋼面であり、合金結晶と同形の鋼の凸部が観察される。これは合金の成長が、Feと溶融Snとが直接接触する部分(合金結晶によって被覆されていない下地鋼の部分)からのFeの拡散に依存するものであり、合金結晶の存在しなかった鋼部は、Feを供給した結果、凹部を形成したものと考えられる。したがって合金成長反応は、Feの供給速度に依存し、合金層で被われていない鉄露出部の比率に支配される。合金層が十分に成長した後、Si連铸材の合金成長速度がリムド鋼よりも大きいことは、Si連铸材の合金層の被覆率がリムド鋼よりも低いことを示唆している。図3はぶりきをSnの融点以下である210℃で固体拡散させた場合と、融点を大きく上回る300℃で加熱した場合の合金量と合金層の被覆率との関係を示すものである。リムド鋼が加熱により合金層の被覆率が向上するのに対して、Si連铸材はほとんど変化しないことを示している。すなわちSi連铸材ぶりきの合金層は合金が成長しても被覆率の増加は少ないことがわかる。

一方合金形成初期における、Si連铸材の合金形成を抑制する因子として、表面濃化元素による酸化物の影響が考えられる。箱型焼鈍後の原板表面をESCAで測定すると、Si, Mnの濃化が顕著であるが(図4)、通常Mnはメッキ前処理工程で、ほとんど全量が溶解除去されるのに対して、Siは1/2程度しか除去されない(図5)。ぶりき製造過程において、原板表面上に観察される酸化物の透過電子顕微鏡写真を写真3に示す。箱型焼鈍後の表面酸化物には、薄い膜状の酸化物と粒状の粒界酸化物がある。薄い白い斑点のある酸化物は、オルソ珪酸ソーダによるクリーニング処理特有のものである。これらの酸化物は、クリーナー工程で析出したSiの酸化物と鋼成分のFe, MnおよびSiの酸化物であり、焼鈍初期に形成された酸化物が還元されずに残ったものと表面濃化した

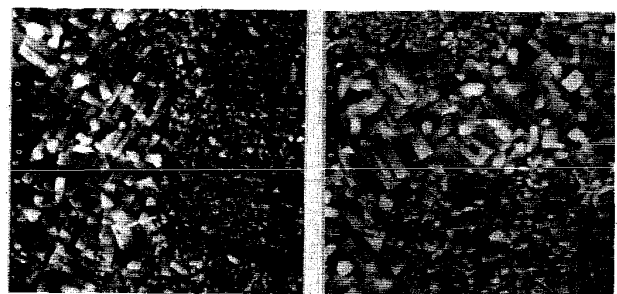


写真1 リムド鋼 (Si 0.01%) Si連铸材 (Si 0.12%)

写真1 合金層面の走査型電子顕微鏡写真

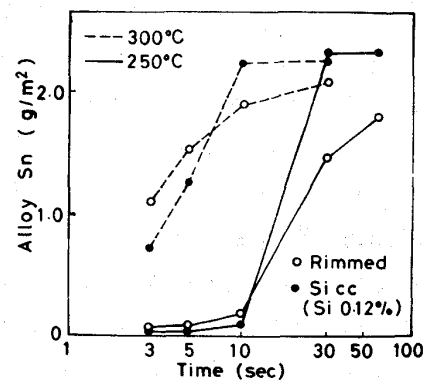


図2 Fe-Sn合金の成長速度-加熱時間

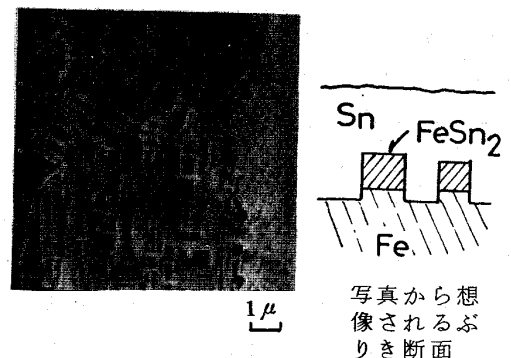


写真2 ぶりき脱Sn後の鋼面

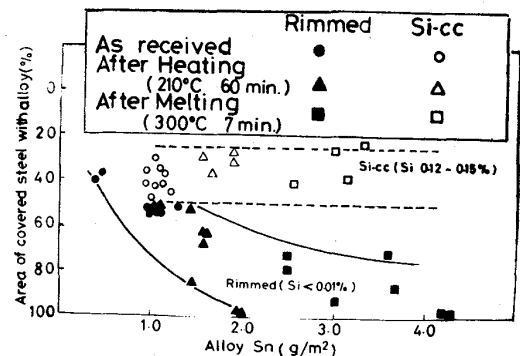


図3 合金量-合金層の原板被覆率

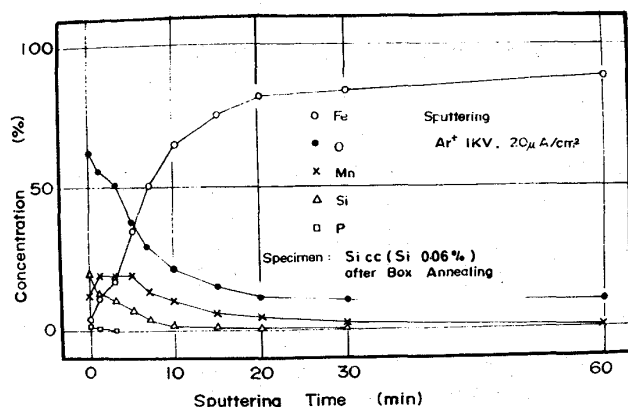


図4 箱型焼鈍後の原板表面組成

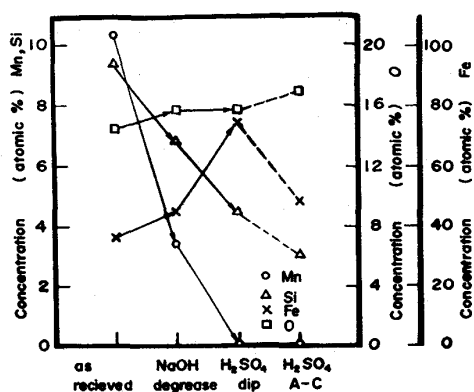


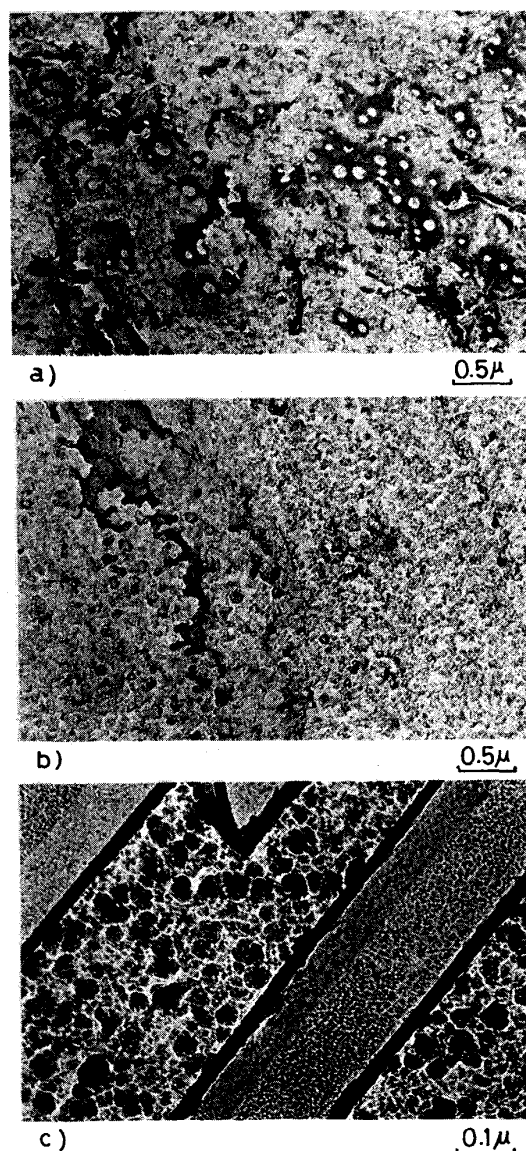
図5 原板表面組成に及ぼす前処理の効果

Mn, Siの酸化物が混在しているものと推定される。メッキ前処理工程では、まず強アルカリ、次いで強酸性液中で化学溶解と陰極還元処理が施こされるため、酸化物の形態は大きく変化し、箱型焼鈍後の原板に観察された白い斑点のある酸化物は消失する。Si酸化物は溶解することはないが、下地Mn, Feの酸化物の溶解により、原板から一部遊離するため、減少するものと推定される。Si連铸材ぶりの脱Sn後の原板表面をFSCAで調べるとSi酸化物が検出されることと、透過電顕により合金結晶間に酸化物が観察され、その酸化物がメッキ前処理後の原板酸化物の分布、形態と類似性があることから、メッキ前処理後に観察されるSiとFeを主成分とする酸化物は、Snメッキ工程で除去されずに、後工程での合金形成に影響を与えると考えられる。

以上の結果から、Si連铸材の合金成長は初期には表面酸化物に妨害されて、合金核発生数が少なく成長がおそいが、合金層が十分に成長した後においては、合金による障壁が少なく、Feの供給量が多いため、リムド鋼の合金成長速度を上まわるものと推定される。

3-2 Fe-Sn合金層面の耐食性

酸性食品缶において、合金層面が露出するとSnの溶解を促進するため、合金層面の特性はぶりの耐食性に影響する。ぶり原板のSi含有量と合金層面の耐食性との関係をピーチネクター中での腐食電流 (I_{corr}) で調べると、Si含有量が0.12%以上で顕著な I_{corr} の増大を示し (図6)、トマトペースト中での I_{corr} も同様の傾向を示した。しかるに食缶用ぶりの多くは、内面塗装して用いられるが、この塗膜焼付時に、固体拡散によってFe-Sn合金が生成されることが知られている。したがってぶり合金層の耐食性は、この固体拡散による合金層の成長による影響を考慮することが望ましい。



a) 箱型焼鈍後の原板表面酸化物 (Si連铸材)
b) 前処理後の原板 " (")
c) Fe-Sn合金間隙の " (")

写真3 酸化物の透過電顕写真

図7はベーキング後の合金層面の I_{corr} を示したものであり、ベーキングによって I_{corr} はほとんど低下していない。これは図3に示した合金層の被覆率の傾向と一致する。この結果から通常のベーキングによるぶりきの合金層の被覆率に大きな変化はないと考えられる。

一方、ATC値については、ベーキング前は I_{corr} と同様に、Si含有量が0.12%を超えると値が高くなり、0.12%以下ではその変化は小さく、ATC値と I_{corr} は高い相関関係を示している(図8)。しかしながら、ベーキング後のATC値は、リムド鋼、Si連铸材ともに顕著な低下を示し(図9)、 I_{corr} の場合と異なる。これは図10に示すように、ベーキングによって合金層面とSnとの電位差が減少するため、みかけ上ATC値は低い値を示したものと考えられ、ベーキング後の合金層面の耐食性の評価はATC値とともに I_{corr} の測定結果も考慮する必要がある。

Si含有量が高い場合に、合金層面での耐食性を低下させる因子として、Si濃化物および固溶Siのカソード反応への寄与も考慮されねばならないが、合金層の原板被覆率の低下にその一因があると考えられる。

4 結 言

以上述べてきたことを要約すると次のようになる。

- ① Si含有量が0.12%以上の連铸材ぶりは、箱型焼鈍時に形成されるSiなどの表面濃化元素の酸化物が障害となって、合金核生成期における合金生成速度は小さいが、十分に合金層が成長した後には、合金による障壁が少ないため、Feの供給量が多く、合金成長速度はリムド鋼を上まわるものと考えられる。
- ② Si含有量が0.12%以上の連铸材上に形成されるFe-Sn合金層は被覆率が低く、合金層面の耐食性は低い傾向を示すが、0.12%以下では合金層面の耐食性に明りょうな影響は与えない。
- ③ ベーキングによりATC値はみかけ上低下するが、一方腐食電流の測定値はほとんど変化しない。したがってベーキング後の合金層面の耐食性の評価には、ATC値とともに腐食電流の測定値も考慮する必要がある。

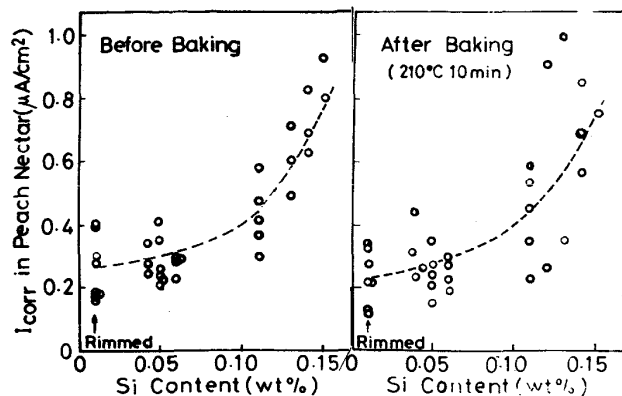


図6・7 ベーキング前後の I_{corr} (合金層面)

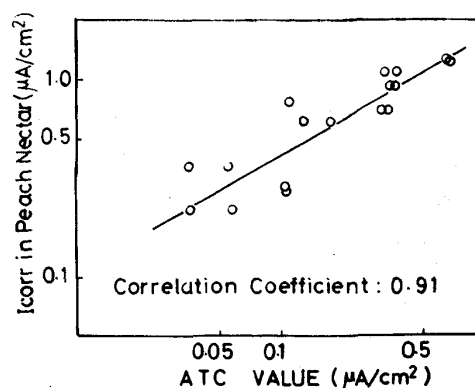


図8 ATC値 - I_{corr} (合金層面)

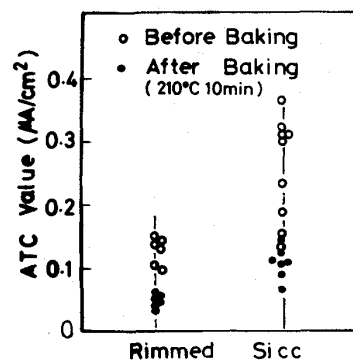


図9 ベーキングによるATC値の変化

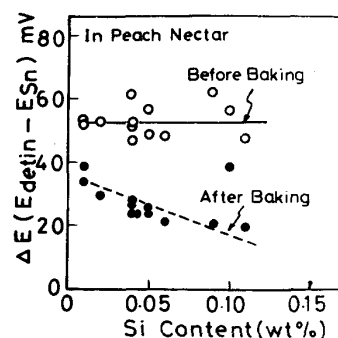


図10 ベーキングによる合金層面とSnとの電位差の変化