

討34 ぶりきの諸特性に及ぼす鋼成分効果について

新日本製鐵・表面処理研究センター：大八木八七，林 知彦
 塚本幸雄
 新日本製鐵・特別基礎第三研究センター：浅井恒敏

1. 緒 言

近年，淡色果実缶（light coloured fruits）における特異な腐食現象が注目されている。¹⁾²⁾この問題は，アルミキルド連铸材にて最も起り易いとされており，通常の果実缶にみられる様な錫の犠牲防食作用が十分に発揮されず，局部的な鉄溶解による穿孔缶あるいは膨張缶の発生に至るものである。

従来のリムド鋼，キャップド鋼にはこの腐食問題はなく，又，アルミキルド鋼でも連続焼鈍材には起りにくいとされている。¹⁾

このような背景のもとに，本報告ではぶりきの諸特性に対する鋼成分効果を明らかにすべく，鋼板のバルク組成および最表面組成とぶりき特性値との関係を検討する事とした。

2. 果実シラップ中におけるぶりきの電気化学的特性

2.1 サンプル調整

- (1) 使用ぶりき 24種（アルミキルド鋼 20種，キャップド鋼 4種）
- (2) 果実シロップ 市販缶より採取 洋なし：Del Monte 市販缶（heavy syrup）
 みかん：SSK みかんシラップづけ（ライト）

2.2 実験方法

(1) ATC試験 サンプルを脱脂後，5% NaOH中0.2Vの極間電圧にて純錫を陽極電解剥離し，蒸留水洗・乾燥した。合金層面2cm²を残してシール後，果実シロップ中でのCouple電流（20時間後）及びCouple解除15分後の自然電位を測定した。

(2) TSC試験 サンプルを1N-HCl中にて陽極電解（10mA/cm²）。純錫・合金層溶解後，鉄電位に到達した5秒後に電解を中止し，蒸留水洗・乾燥した。その後ATC試験と同様の手順にて果実シロップ中でのCouple電流および自然電位を測定した。

2.3 実験結果

Fig.1に果実シロップ中での錫・鉄・合金層の電位関係を示した。“みかん”シラップ中では，錫と合金層・鉄の電位はかなり離れており，錫による十分な犠牲防食が期待できる。一方，“洋なし”シロップ中では錫と合金層・鉄の電位は近接しており，特に合金層電位は幅広い分布を示し，“みかん”シロップの場合より錫による犠牲防食作用を受けにくい電位関係を有している。

合金層量と自然電位の関係において，“みかん”と“洋なし”で大きな差があり（Fig.2），“みかん”中では合金層#9以上ではほぼ同一の電位を示すのに対し，“洋なし”中では合金層量の増加と共に，よりbasicな電位となり錫電位に近接する。錫～合金層間の電位差で整理するとFig.3の如くである。“洋なし”缶の実缶寿命と良好な相関を有する¹⁾TSC値は，両シロップ中では大差ないレベルの値を示し，“みかん”中で大きなTSC値を示すものは“洋なし”中でも大

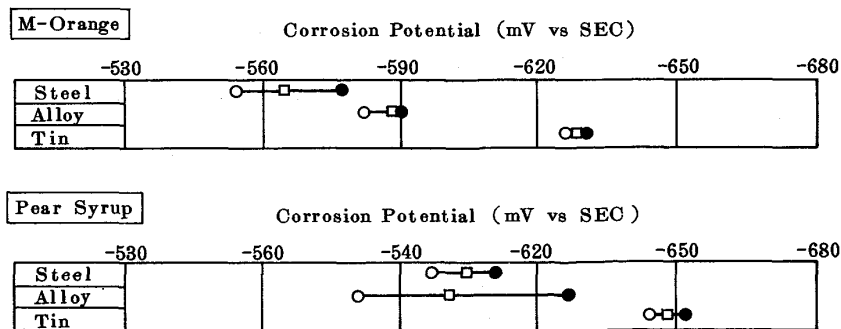


Fig.1 Corrosion potential of Fe, FeSn₂ and Sn.

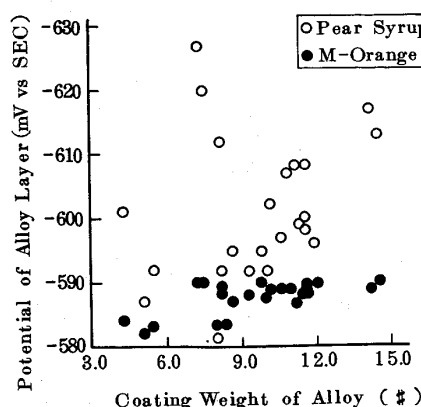


Fig. 2 Relationship between coating weight and corrosion potential of alloy.

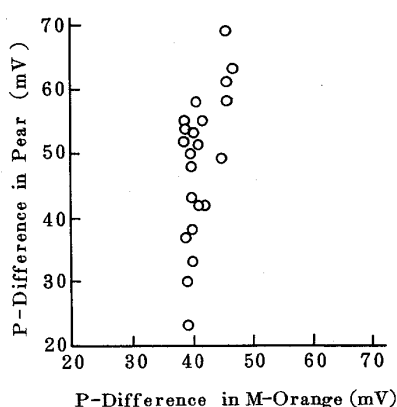


Fig. 3 Comparison of potential difference between tin and alloy

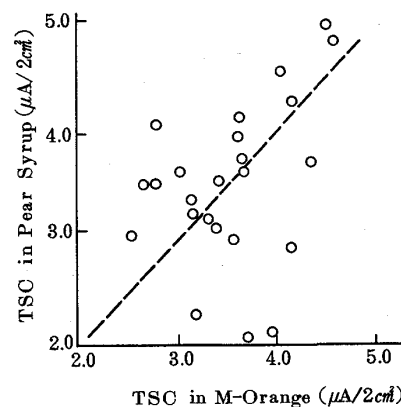


Fig. 4 Tin-steel couple current in pear and mandarin orange.

な TSC 値を示すことよりその原因の究明が必要である。

3. 鋼成分とぶりき耐食性

3.1 供試材

真空溶解炉にて Al, Si, Mn 等 9 元素の含有量を各 3 水準 (Table 1) 変化させ、L27 直交配列に割りつけた 27 種の鋼を作成した。これらの鋼は通常のぶりき製造工程をシミュレートした Table 2 の工程条件にて、全て実験室にてぶりきになされた。

Table 1 Steel component and tested levels (wt%)

C	<0.005	0.050	0.100	P	0.005	0.010	0.015	Ni	0.010	0.050	0.100
Si	0.010	0.020	0.030	S	0.005	0.010	0.015	Al	0.005	0.030	0.060
Mn	0.150	0.250	0.350	Cu	0.010	0.050	0.100	B	—	3	6 ppm

3.2 実験方法

(1) 表面分析 IMA によりメッキ前処理 ($10\% \text{H}_2\text{SO}_4$, $10 \text{A}/\text{dm}^2 \times 3 \text{ sec}$, cathodic) 前後の表面組成を分析し、表面～約 $150 \text{\AA}$ までの積算強度を表面組成の尺度とした。

(2) ぶりきの耐食性試験 通常法により、Pickle Lag, I.S.V. および A.T.C 値を測定した。又、洋なしシロップ中 (N_2 脱気, 24 時間浸漬後) での鋼の自然電位を測定した。

3.3 実験結果

(1) 表面組成の変化

焼鈍・調圧後の表面組成は明らかにバルク組成の影響を受け (Table 3), 各元素の表面濃度は、同一成分のバルク濃度に依存することが明らかである。焼鈍・調圧後の Fe 表面濃度に対しては、Mn の影響が非常に強く、Al, Si の影響は殆んどないといえる。これは Mn 含有量レベルが Al, Si より 1 オーダー高い事によるものと思われる。このような表面組成を有する鋼を $10\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 中にて電解酸洗すると、その様相は一変する。電解酸洗後の表面組成は、焼鈍・調圧後のものと大きく異っており、電解酸洗による表面組成の変化を Table 4 に示した。Table 4 は電解酸洗による IMA カウントの変化率 (27 鋼種の平均) を示したもので、各元素の挙動は次の 3 つに大別される。

- ① 殆んど溶解除去されるもの Mn, P, B, Ni
- ② 変化のないもの Al, Si
- ③ 大きく増加するもの Cu, Fe, Cr, C

このデータより、Al, Si の酸化物は電解酸洗により除去されず、そのまま残留する傾向を示しており、メッキ性・耐食性に対する悪影響が出る可能性がある。Fe 濃度の増大は Mn, P 等の溶解に伴う付随的なものである。Cu の著しい増大は溶液中からの再析出によるものと思われる。

Table 2. Process condition for sample preparation.

Hot Rolling	2.4 ~ 2.6 mm
Pickling	20% HCl
Cold Rolling	0.25 mm
Degreasing	10% NaOH + Na_2SiO_4
Annealing	630 °C × 1 hr. (5% H_2)
Temper	1% Dry
Tinplating	#25/75, #311

Table 3 Effect of bulk element on surface composition (SIMS count)

	C-SIMS	Mn-SIMS	Si-SIMS	P-SIMS	Al-SIMS	Cu-SIMS	Ni-SIMS	Cr-SIMS	Fe-SIMS
C	—	8.0**	—	—	—	—	—	—	7.9*
Mn	—	55.1**	—	—	—	—	5.1*	13.7*	41.9**
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	—	—	—	55.7**	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	68.7**	—	4.6*	13.6*	—
Cu	—	—	—	—	—	47.9**	5.5*	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—	64.4**	—	—
B	—	—	—	—	—	—	3.0*	—	9.7
S	—	—	—	—	—	—	3.1*	—	—

Note; **1% Significant *5% Significant

Values mean contribution ratio (%) in scattered analysis.

(2) ぶりき品質に対する鋼成分効果

ぶりきの特性値に対し、バルク成分および表面成分に分けその効果を解析した。

① バルク組成の影響

Table 5 に各種特性値に対する Bulk 組成の影響を分散分析により解析した結果を示した。A.T.C 値および鋼の腐食電位に対しては有意成分は見出せず、表面組成の影響の方が強いものと推定された。Bulk 組成の影響は Pickle Lag 及び I.S.V に現われており、P 含有量増加は P.L 値を減少させ、Ni 含有量増加は P.L. 値を大きくする。I.S.V に対して Ni, Cu 含有量の増加が有効であった。これらの効果は、HCl あるいは H_2SO_4 に対する鋼の耐酸性変化に起因するものと考えられる。

② 表面組成の影響

電解酸洗後の表面組成と各種特性値の関係を解析した結果、以下の如くであった。

- Pickle Lag 及び I.S.V に対し有意な表面成分は存在しない。
- A.T.C 値は表面 Fe 濃度に依存し、Fig. 5 にみられる如く、表面 Fe 濃度が高い程良好な A.T.C 値を示す傾向にある。
- 洋なしシラップ中での鋼の腐食電位は表面 Ni 濃度に依存し、表面 Ni 濃度が高い程より basic な腐食傾向にある。

以上に示した如く、本実験結果では、A.T.C あるいは鋼の腐食電位は、バルク組成より表面組成の影響を受け易い傾向にある事が判った。

Table 5 Results of scattered analysis for effect of bulk composition on property of tinplate.

Bulk Element	Tested Item			
	P.L	I.S.V	A.T.C	Ecorr.
C	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—
Si	—	14.2(*)	—	—
P	25.4(**)	—	—	—
S	—	—	—	—
Al	—	—	—	—
Cu	—	14.5(*)	—	—
B	—	—	—	—
Ni	10.9(*)	24.2(**)	—	—

Note: (**)1% Significant (*) 5% Significant
values mean contribution ratio (%)

Table 4 Summary of SIMS analysis for L-27 steels.

Element	A	B	$\Delta(\text{Count})$	Change (%)
C (E+05)	0.513	0.754	0.241	+47.0
Mn (E+07)	0.927	0.066	-0.861	-92.9
Si (E+06)	1.068	1.063	-0.006	-0.5
P (E+05)	0.923	0.007	-0.917	-99.3
Al (E+06)	1.468	1.590	0.122	+8.3
Cu (E+05)	0.833	2.900	2.067	+248.1
Ni (E+04)	1.011	0.357	-0.653	-64.7
Cr (E+05)	1.674	2.900	1.226	+73.2
B (E+04)	0.513	0.006	-0.507	-98.8
Fe (E+08)	0.922	1.685	0.763	+82.8

Note; A=SIMS count for as annealed material
B=SIMS count after electrolytic pickling
 $\Delta(\text{Count})=B-A$, Change (%)= $\Delta(\text{Count})/A$
E+05: unit of SIMS count

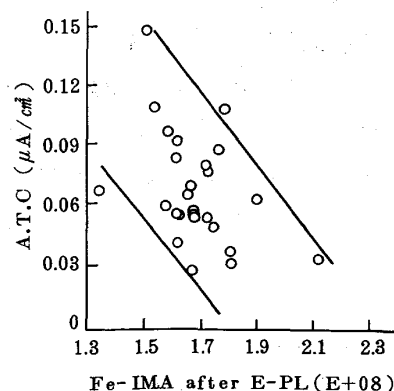


Fig. 5 Effect of surface concentration of Fe on A.T.C value.

4. 現場出鋼材における鋼成分とぶりきの電気化学的特性

4.1 サンプル調整

現場出鋼材の中からMn及びAl含有量の異なる冷延板(as cold材)を採取し、ラボにて3種類の電清条件にて脱脂後、露点を変えた焼鈍(600℃×2hrs, 5% H₂)を行った。Snメッキは合金層量が#10~#12になる様に溶錫条件を調整した。

4.2 実験条件

- (1) 表面分析 GDSによるMn, Si, Alの表面濃度比較(焼鈍板)
- (2) “洋なし”シラップ中におけるATC及びTSC試験(2.2と同法)

4.3 実験結果

(1) 焼鈍後の表面組成

Al, Mnの表面濃度はバルク濃度と比例関係にあるが、Si表面濃度はバルク濃度との対応関係弱く、電清条件に依存するものであると考えられる。Mn量の増加はAl, Si等の表面濃度の減少に有効である。

(2) ぶりき電気化学的特性

- ・ “洋なし”シラップ中での合金層電位は、電清・焼鈍条件により変化し、オルソ電清材はbasicな電位になり易いのに対し、真空焼鈍あるいはNaOH電清材はnobleな合金層電位を示す。
- ・ 雰囲気ガス露点については余り明白な影響をつかめなかった。
- ・ TSC値の低下に対してMn量upの有効性が認められた。一方、Al量の多い方がTSC値が大きい傾向にある。

以上の結果より、合金層電位、TSC値等を最適化するには、鋼成分と電清・焼鈍・メッキ等の工程条件を更に詳細に検討する必要がある様に思われる。特に表面富化問題については、AES分析では検出できない極く微量の存在であり、各種性能との関連について十分な検討が必要と思われる。

5. 結 言

淡色果実缶の腐食問題に関連してアルミキルド連铸材の鋼成分とぶりき特性の関係を検討した。従来の耐食性試験法(P.L, ISV, ATC)では通常含まれている成分の影響はないが、“洋なし”シラップ中での合金層電位、TSC値等ではMn含有量増加の有効性及び電清・焼鈍条件等の効果が認められた。

参考文献

- (1) G.G.Kamm et.al ; 1984 Internation Tinplate Conference, No. 38
- (2) H. B. Chin ; , No. 39

Table 6 Chemical composition of tested sample.

No.	Chemical Composition (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
1	0.046	0.014	0.24	0.017	0.003	0.038	0.014
2	0.046	0.009	0.35	0.012	0.010	0.038	0.036
3	0.044	0.011	0.25	0.017	0.018	0.025	0.011
4	0.032	0.011	0.49	0.018	0.011	0.004	0.005
5	0.027	0.021	0.31	0.016	0.013	0.005	0.010
6	0.072	0.016	0.26	0.014	0.010	0.047	0.015
7	0.047	0.013	0.23	0.005	0.003	0.044	0.012
8	0.058	0.001	0.30	0.011	0.016	0.002	0.015

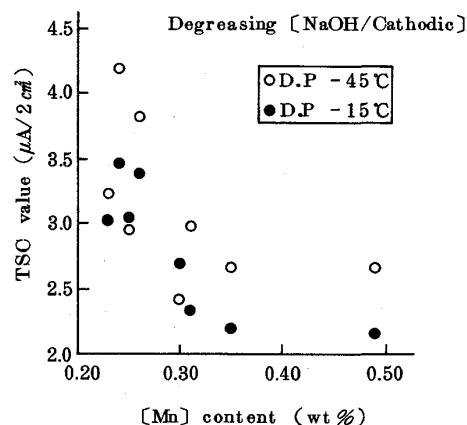


Fig.6 Effect of Mn content on TSC value.

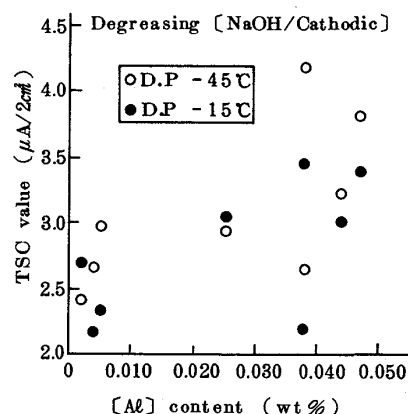


Fig.7 Effect of [Al] content on TSC value.