

缶内腐食環境における めっき鋼板の腐食挙動におよぼす基体鋼中クロムの影響

樋口 征順*・片山 俊則*²

Effect of Cr Contents in Steel on Corrosion Behavior of the Metal Plated Sheets in Can

Seijun HIGUCHI and Toshinori KATAYAMA

Synopsis : In order to develop the metal plated steel sheet with excellent corrosion resistance for drinking can, we studied corrosion behavior of Sn electroplated sheet and TFS sheet under corrosive environment in the can and effect of chromium added steel as base metal on corrosion resistance.

As a result, it was proved that corrosion resistance of these electroplated steel sheet is increased with increase of chromium amount contained in the steel. Furthermore, as a result of analysis of oxide film property on steel surface, it was presumed that coating property of Cr_2O_3 base coating film is superior with greater than 7 wt% of chromium amount and is apt to form stable passivation film in aqueous solution of phosphoric acid and citric acid, becoming one of factors for improvement of corrosion resistance.

Key words : corrosion resistance ; electroplated steel sheet ; Sn electroplated sheet ; TFS sheet ; chromium added steel ; drinking can ; surface treatment ; coating.

1. 緒言

近年、飲料缶内容物の多様化にともない飲料缶用めっき鋼板に対して、製缶により生ずるめっき層の損傷あるいは塗膜欠陥などからのFe溶出量の少ない容器用材料の開発が望まれている。

現在、容器用めっき鋼板としては一般にSnめっき鋼板、電解クロム酸処理鋼板あるいはNiめっき鋼板が使用されているが、缶内での耐食性向上対策としては塗料あるいは製缶方式の改善など製缶側からの検討が主体に行われている。一方、めっき鋼板からの耐食性改善研究は、缶内腐食環境におけるFe溶出量の減少あるいは孔食の防止を目的として、S添加鋼¹⁾あるいはCu添加合金鋼²⁾をめっきの基体鋼として用いためっき鋼板の検討が行われているにすぎない。

本研究では耐食性にすぐれた飲料缶用めっき鋼板の開発を目的として、Cr鋼を基体とするSnめっき鋼板³⁾および電解クロム酸処理鋼板、すなわちTFS⁴⁾について各種飲料に含まれる腐食性の著しい主要成分であるリン酸、クエン酸およびクエン酸-食塩系水溶液中における缶内腐食環境での耐食性と腐食挙動について検討を行った。

2. 実験方法

2・1 供試材

本実験に用いた金属試料は、純度99.99%のSn板および純度100%のフェロクロム板を使用した。また、基体鋼はTable 1に示すように、鋼に固溶するCとNの固定を目的にTiを約0.1%含有させた鋼を基体として、これにCrを添加したものを用いた。供試材は電解鉄を原料として真空溶解炉で目標成分に溶製し、熱間鍛造、冷間圧延により0.3mmの鋼板に仕上げ、 H_2 -25vol% N_2 中において800°C、1 minの連続焼鈍を行った。ついでめっき鋼板の製造は10% H_2SO_4 +0.5% NH_4F 浴を用いて電解酸洗を行ってから、以下の条件で電気

Table 1. Chemical composition of steel specimen tested.

Steel	Content (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr
Low C	0.005	0.24	0.15	0.018	0.004	0.087	0.102	0.00
1wt% Cr	0.005	0.25	0.15	0.019	0.004	0.078	0.100	0.90
3wt% Cr	0.005	0.26	0.16	0.020	0.004	0.079	0.107	2.93
5wt% Cr	0.005	0.26	0.17	0.022	0.004	0.075	0.105	4.94
7wt% Cr	0.005	0.25	0.16	0.021	0.004	0.090	0.11	7.30
9wt% Cr	0.005	0.25	0.16	0.021	0.004	0.090	0.11	9.20
11wt% Cr	0.006	0.24	0.15	0.019	0.004	0.080	0.10	10.9

平成4年10月21日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Oct. 21, 1992; Accepted on Apr. 9, 1993)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (現:日本パーカライジング(株)九州事業部) (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Kyushu Division, Nihon Parkerizing Co., Ltd., 4-7 Yubarumachi Yahatanishi-ku Kitakyushu 807)

* 2 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (現:八幡製鉄所) (Yawata R&D Lab., now Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

めっきを施した。

(1) Snめっき鋼板

フェロスタン浴を用いて温度45℃、電流密度20A/dm²で、片面当りの付着量2.8g/m²のSnめっきを施して供試材とした。

(2) TFS

濃度85g/l CrO₃-0.11g/l SO₄²⁻-1.5g/l F⁻系浴を用いて温度45℃、電流密度50A/dm²で、片面当り100mg/m²の金属Crと金属Cr量換算で片面当り15mg/m²の水和酸化Cr層を施して供試材とした。

一方、基体鋼は焼鈍後10% H₂SO₄+0.5% NH₄F浴を用いて電解酸洗し、エメリー研磨紙で1000番まで研磨調整した。また金属試料は同様の研磨調整後、それぞれ供試した。

2・2 耐食性試験

腐食試験は缶内腐食環境を想定しN₂ガス飽和雰囲気中で、Table 2に示す各腐食水溶液中で、(1)めっき鋼板および(2)基体鋼からのFe溶出量を測定した。すなわち、純度99.9999%のN₂ガスで脱気した300ccの腐食水溶液および50×50×0.3mm³の供試材の端面と裏面を絶縁テープ(日東電工社製リビックテープ)でシールして試験面を45×45mm²とした評価材をN₂ガスの通気孔を設けて密封した瓶に入れ、N₂ガスを通気しつつ温度27℃の恒温室に保持して、Fe溶出試験を行った。なお、めっき鋼板の試験面には基体に達するクロスカットを入れて人工的なめっき欠陥部を設けた。

また、腐食水溶液中へのFe溶出量は、高周波誘導プラズマ発光分析装置(ICP)により分析した。

供試したリン酸、クエン酸および塩化ナトリウムはいずれも市販特級試薬であり、その有効成分含有率はそれぞれ85wt%、99.5wt%および99.9wt%である。

2・3 電気化学的測定

めっき鋼板および基体鋼の腐食挙動を把握するため、(1)分極および(2)ガルバニック腐食電流の測定を行った。参照電極には飽和甘汞電極を用い、測定はすべて液温27℃でN₂ガスにより脱気した溶液中で実施した。

(1) 分極測定

日亜計器製CW-E 2型ポテンシostatにより走査速度1 mV/sの電位走査法により測定した。電極面積は10×10 mm²である。

(2) ガルバニック腐食電流測定

基体鋼とめっき層を想定したSn板あるいはフェロクロム板をそれぞれ両極として短絡させ、このガルバニックカップル間に流れる電流値を日亜計器製N-HT-5 M型無抵抗電

流計により測定し、ガルバニック腐食電流値とした。測定は、電極面積20×20mm²、極間距離20mmの条件で行った。

2・4 酸化膜測定試験

鋼の酸化膜の生成状態および腐食水溶液中でのその溶解挙動についての知見を得るため、偏光反射解析法(エリプソメトリー法)を適用した。測定には島津製作所製AEP-100型エリプソメーターを用いた。供試サンプルの表面はダイヤモンド研磨を施し鏡面仕上げとし、測定前にアセトン中で超音波洗浄を行った。供試サンプルはレーザー光の入射角度が60°になるようにパイレックス製の溶液セル内にセットし、所定の腐食水溶液を注入して、酸化膜の経時変化を測定した。測定は27℃、N₂ガス飽和雰囲気中で実施した。酸化膜の光学定数の算出には鋼素地の屈折率(N_{sub})と吸収率(K_{sub})が必要である。

SugimotoとMatsuda⁹⁾は臭素メタノール溶液によって表面皮膜を剝離した後、直ちにセル内の溶液を脱水メタノールに置換して、FeおよびFe-Cr合金の素地の光学定数を求めている。今回はこの値を用いて酸化膜の光学定数を算出した。

また、酸化膜の同定にはXPSを用いた。測定には島津製作所製ESCA-850型XPS装置を用い、ターゲットとしてMgを用い、印加電圧-電流40KV-20mA、スキニング速度0.05eV/sの条件により測定を行った。エッチングは、電圧2 kV、電流30mAの条件下でのアルゴンスパッター法により行った。

3. 実験結果と考察

3・1 めっき鋼板の耐食性におよぼす基体Cr鋼の影響

Cr鋼を基体鋼として用いたSnめっき鋼板およびTFSの耐食性におよぼす鋼中Cr量の影響について検討した。すなわち、缶用材料の腐食試験法として一般に用いられるめっき面から基体鋼に達するクロスカット状のスクラッチ疵を入れて⁹⁾、人工的な欠陥部を設けた試料を用い、欠陥部からのFe溶出量の測定により鋼中Crの影響を把握した。各腐食水溶液中におけるFe溶出量の測定結果をFig. 1に示す。またFig. 2に各腐食水溶液中での基体鋼の腐食によるFe溶解量の測定結果を示す。さらに、基体鋼からのFe溶出挙動におよぼすめっき層の影響を把握するため、Fig. 3に各腐食水溶液中でのSn-基体鋼およびCr-基体鋼間のガルバニック腐食電流を測定した結果を示す。

これらの結果より、Snめっき鋼板およびTFSのめっき欠陥部からのFe溶出量は腐食水溶液の種類にかかわらず基体鋼中のCr量の増加とともに減少することがわかる。したがって、めっき鋼板の耐食性には基体鋼自体の腐食性が最も大きく寄与していると考えられる。加えて、Feの溶出挙動にはめっき層と基体鋼間のガルバニック腐食が関与しており、Fig. 3に示すように、腐食水溶液あるいは基体鋼の組成

Table 2. Composition of corrosive solution.

No.	Composition (wt%)	pH
1	0.5% Phosphoric acid (H ₃ PO ₄)	2.8
2	0.5% Citric acid (C ₆ H ₈ O ₇)	2.8
3	0.5% Citric acid (C ₆ H ₈ O ₇)- 0.5% Sodium chloride (NaCl)	2.8

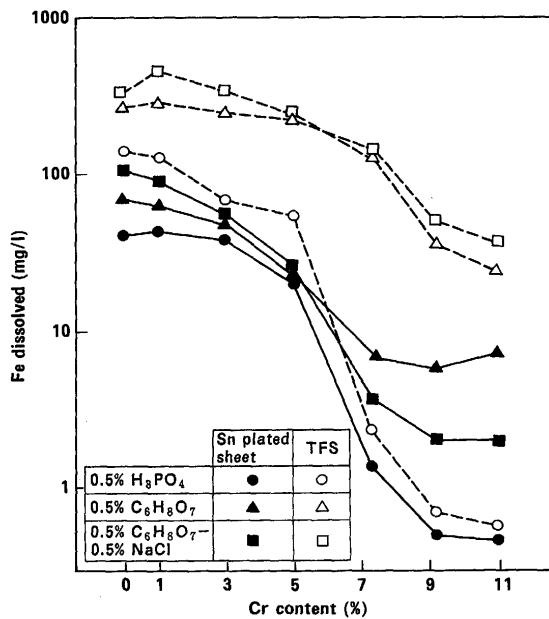


Fig. 1. Effect of Cr content in steel on the Fe dissolved of Sn electroplated sheets and TFS sheets immersed in various 0.5% solutions with N_2 gas bubbling for 120hr. (Each cross cut test piece has sealed edge and sealed bottom surface.)

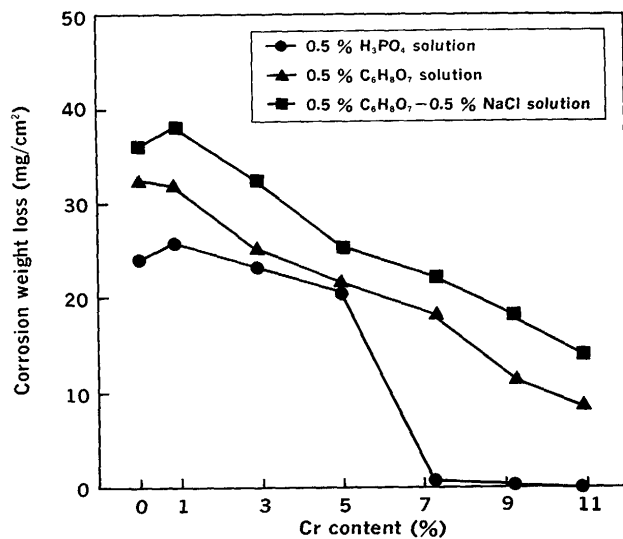


Fig. 2. Effect of Cr content in steel on the corrosion resistance of base steel immersed in various 0.5% solutions with N_2 gas bubbling for 366hr. (Each test piece has sealed edge and sealed bottom surface.)

により、腐食挙動は次のようにまとめられる。

(1) リン酸水溶液中においては、基体鋼自体の腐食性とガルバニック腐食挙動に対応してSnめっき鋼板およびTFSのめっき欠陥部からのFeの溶出挙動は基体鋼の組成によって次のようになる。すなわち、鋼中Cr量3wt%以下では両めっき鋼板とも基体鋼からめっき層をカソード防食する方向にガルバニック腐食電流が流れるため、Fe溶出が促進さ

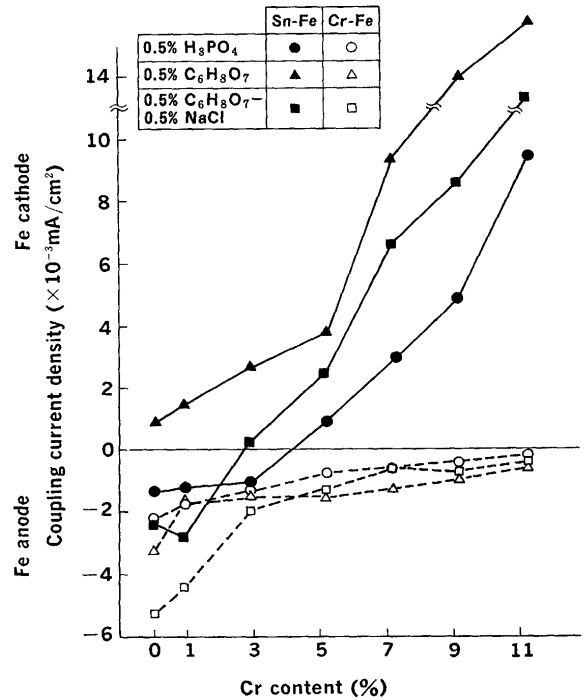


Fig. 3. Effect of Cr content in steel on the corrosion current density for the coupling systems Sn-Fe and Cr-Fe in various 0.5% solutions with N_2 gas bubbling.

れる。その際、特にTFSのFe溶出量が多い。この原因はTFSがSnめっき鋼板に比べめっき量が非常に少なく、めっき欠陥部が多いためと考えられる。一方、Snめっき鋼板の場合、鋼中Cr量が5wt%以上でめっき層による基体のカソード防食効果が得られるためFe溶出量の減少が認められ、特に基体鋼の耐食性がすぐれる鋼中Cr量7wt%以上でFe溶出が著しく低減する。また、TFSのFe溶出量は基体鋼の腐食性に依存し、基体鋼の耐食性がすぐれる鋼中Cr量7wt%以上で著しく抑制される。

(2) クエン酸水溶液中においてSnめっき鋼板は、Sn錯塩の生成⁷⁾により、めっき層から基体鋼をカソード防食する方向に電流が流れる。そのためSnめっき鋼板のめっき欠陥部からのFe溶出は、鋼中Cr量9wt%以下の場合、めっき層によるカソード防食効果と基体鋼の腐食性に対応して鋼中Cr量の増加とともに減少する。しかし、鋼中Cr量が11wt%では7wt%Cr鋼を基体とするSnめっき鋼板よりFe溶出量が増加している。これはSnめっき層のカソード防食電流が著しく増加するため、Snめっき層のカソード防食期間が短くなったためと考えられる。すなわち、この腐食条件下では、めっき層のカソード防食電流の増大する鋼中Cr量7wt%以上のSnめっき鋼板は、クロスカット部周辺のSnめっき層の部分的な消失が生じるようになる。特に、11wt%Cr鋼を基体とするSnめっき鋼板は、この傾向が著しく、クロスカット部周辺の基体鋼の露出面積の増大により、Fe溶出量が鋼中Cr量7wt%のSnめっき鋼板より増加する。一方、TFSの

Fe溶出は鋼中Cr量の増加とともに少なくなるが、Crめっき層によるカソード防食効果が得られないためSnめっき鋼板のFe溶出量より多い。

(3) クエン酸-食塩系水溶液中におけるSnめっき鋼板のめっき欠陥部からのFe溶出は、基体鋼の腐食性とめっき層と基体鋼のガルバニック腐食挙動に対応して鋼中Cr量の増加とともに少なくなる。特に、めっき層によるカソード防食効果の大きい鋼中Cr量7wt%以上では、Snめっき鋼板のFe溶出量は、本液での基体鋼の腐食性がクエン酸水溶液中より大きいにもかかわらず、クエン酸水溶液中よりかなり減少する。これはクエン酸水溶液中よりカソード防食電流値が小さいため、クロスカット部周辺のSnめっき層の消失は、鋼中Cr量7wt%のSnめっき鋼板ではほとんど認められず、またCr量9wt%および11wt%Cr鋼を基体とするSnめっき鋼板では部分的に起っているものの、本水溶液下ではかなり抑制されていることから判断して、めっき層によるカソード防食効果が長時間維持されるためと考えられる。一方、TFSのFe溶出量はめっき層と基体鋼間のガルバニック腐食電流が非常に小さいため、基体鋼の腐食性に対応し、クエン酸水溶液中の溶出挙動と同様な傾向を示す。

以上のように、缶内腐食環境下でのSnめっき鋼板およびTFSめっき欠陥部からのFe溶出挙動は腐食水溶液中における基体鋼自体の腐食性ならびにめっき層と基体鋼間のガルバニック腐食挙動によって大きく影響される。

3・2 めっき鋼板の耐食性におよぼす鋼中Crの作用機構

3・2・1 基体鋼の表面性状におよぼす鋼中Crの影響

さきに述べたような缶内腐食環境下でのめっき鋼板の耐食性におよぼす鋼中Crの作用機構を明らかにするため、Cr鋼の表面酸化膜の性状に着目して検討を行った。著者らは、XPS法によりこれら基体鋼の表面を分析し、低C鋼の表面からは Fe_2O_3 からなる酸化膜を、またCr含有鋼の表面からは Fe_2O_3 に加え Cr_2O_3 からなる酸化膜を検出している⁸⁾。今回、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ の結合エネルギー711eVに相当する Fe_2O_3 と $\text{Cr } 2p_{3/2}$ の結合エネルギー577eVに相当する Cr_2O_3 のピーク強度をピーク分離法を用いて測定し、次式によって酸化膜中の Cr_2O_3 系皮膜の生成割合を算出した。

$$\begin{aligned} & \text{酸化膜中のCr}_2\text{O}_3\text{系酸化膜の生成割合} \\ &= I_{\text{Cr}_2\text{O}_3} / (I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) \end{aligned}$$

Fig. 4には最表面およびスパッター1分後の測定結果を示す。これから、鋼中Cr量の増加とともに鋼表面には Cr_2O_3 含有量の多い酸化膜が生成していることがわかる。

3・2・2 基体鋼の耐食性におよぼす表面性状の影響

基体Cr鋼の耐食性におよぼす表面性状の影響を明らかにするため、各腐食水溶液中における分極曲線を測定した。その結果をFig. 5に示す。この結果から、基体鋼の腐食電位は、各腐食水溶液中において、同一の鋼成分ではほぼ同じ電位を示すとともに、鋼中Cr量の増加とともに貴に移行す

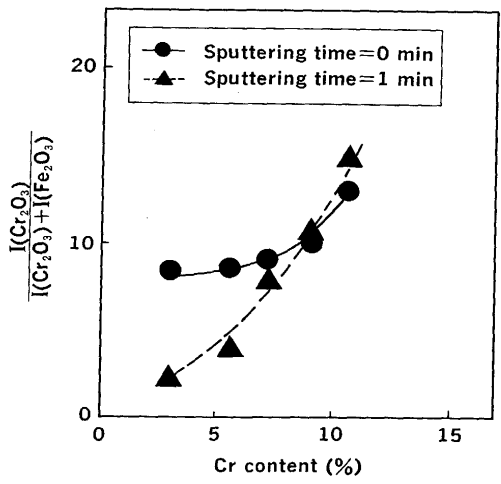


Fig. 4. Cr_2O_3 content in oxide film of steels of different Cr content.

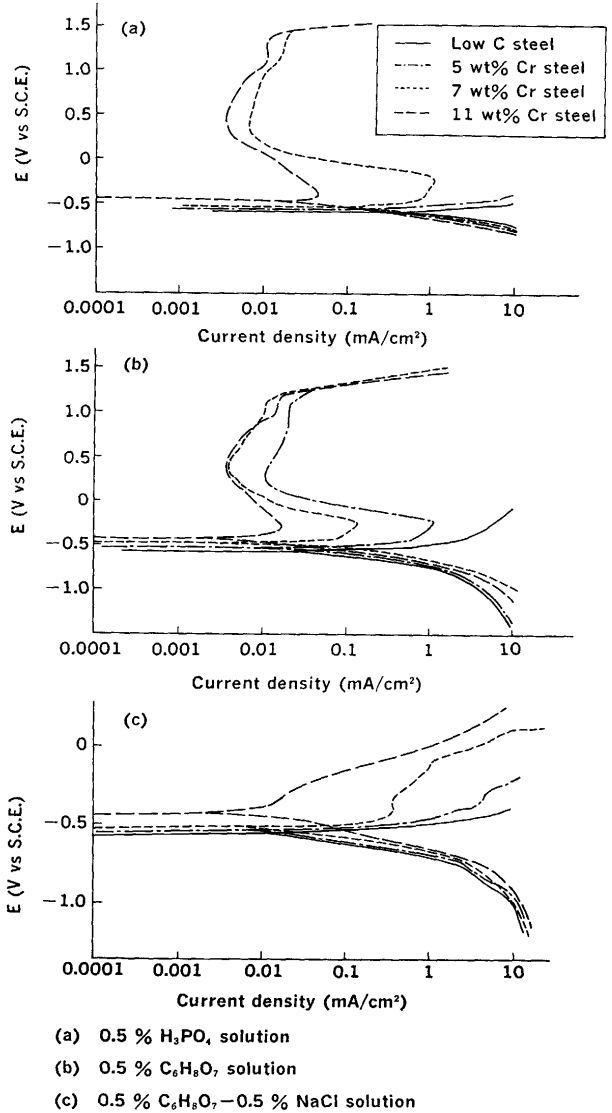


Fig. 5. Polarization curves of steels of different Cr content in various 0.5% solutions with N_2 gas bubbling.

る。また、基体鋼のアノード分極およびカソード分極は、各腐食水溶液中において、鋼中Cr量の増加とともに大きく

なり、特にその傾向はアノード分極において著しい。すなわち、低C鋼と5 wt%Cr鋼のアノードおよびカソード分極は非常に小さく、鋼中Cr量7 wt%以上の基体鋼のそれはかなり増大する。さらに、リン酸水溶液下では鋼中Cr量7 wt%以上、またクエン酸水溶液中では5 wt%以上の基体鋼が、アノード分極により不動態化される。この不動態化電流密度は、鋼中Cr量の増加とともに小さくなる。

このように、各腐食水溶液中において、鋼中Cr量の増加、換言すれば鋼表面に生成している酸化膜中の Cr_2O_3 系皮膜の生成比率の増加とともに基体鋼は腐食電位が貴に移行し、そのアノード反応およびカソード反応、特にアノード反応が抑制される。すなわち、 Cr_2O_3 系皮膜の生成比率の高いCr量7 wt%以上の基体鋼は、腐食が抑制される。これに対して、 Fe_2O_3 系皮膜（後述のように、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系皮膜）の生成される低C鋼と Cr_2O_3 系皮膜の生成比率が少ない5 wt%Cr鋼は、アノードおよびカソード反応の進行が著しく、活性溶解が促進される。この結果から、大気中で基体鋼に生成される Cr_2O_3 系皮膜は、本研究に使用される各腐食水溶液の条件下で、安定に存在するとともに、基体鋼の腐食を抑制する保護皮膜としての作用を有すると判断される。一方、 Fe_2O_3 系皮膜は、腐食を抑制する効果が極めて小さいと考えられる。

したがって、本研究に使用される各腐食水溶液の条件下では、基体Cr鋼は Cr_2O_3 系皮膜の生成されていない領域から腐食が進行すると判断される。すなわち、Cr鋼の腐食は、 Cr_2O_3 と Fe_2O_3 系皮膜の欠陥部および Fe_2O_3 系皮膜の溶解とそれによっても生成される該酸化膜の溶解部分から Fe^{2+} を生じつつ進行すると考えられる。以上のように、基体Cr鋼は、 Cr_2O_3 皮膜がカソード、その他の領域がアノードとなる腐食が進行する。

次に、リン酸水溶液中における鋼中Cr量7 wt%以上、クエン酸水溶液中での鋼中Cr量5 wt%以上のCr鋼は、アノード分極により不動態化される。これらの不動態化現象は以下のように考察される。鋼中Cr量の増加により酸化膜中の Cr_2O_3 系皮膜の生成比率が増大するとともに、前述のように、アノード領域が減少する。その結果、この領域でのアノード反応に対する電流密度が増大し、電位の上昇が生じると予想される。この電位の値は、Fig. 5に示す測定結果では、リン酸水溶液中では0.30V (S.C.E)、クエン酸水溶液中では0.34~0.35V (S.C.E)である。この電位は、pH2.8の水溶液中における Fe^{2+} と Fe_2O_3 の平衡電位0.34V (S.C.E)⁹⁾にほぼ相当する。したがって、 Cr_2O_3 系皮膜の生成比率が高いCr鋼は、これらの腐食水溶液中では、アノード領域において、 Fe^{2+} の生成によっても Fe_2O_3 系皮膜が形成され、鋼表面に存在する Cr_2O_3 系皮膜とともに不動態皮膜を形成するものと思われる。この現象は、Cr含有量5 wt%~10wt%のCr鋼には、上述の腐食水溶液のpHに類似するpH2.0の Na_2SO_4 水溶液下でヘマタイト (Hematite, Fe_2O_3) に相当する不動態

皮膜が主として生成されることが知られている⁹⁾ことと一致する。

また、この不動態皮膜の形成は、溶液組成により次のように影響される。すなわち、リン酸水溶液中においては Fe^{2+} と PO_4^{3-} による難溶性リン酸塩の生成⁹⁾により、 Fe^{2+} から Fe_2O_3 の生成を生じる反応が抑制されると考えられる。したがって、この反応を進行させるためには、 Fe^{2+} がクエン酸水溶液中より多く生成されることが必要である。そのためには、アノード反応に対する電流密度の増加、すなわち鋼表面に Cr_2O_3 系皮膜の生成比率の高い酸化膜の生成によるアノード領域の減少とアノード電流の増加が、リン酸水溶液中の場合より必要とされる。したがって、クエン酸水溶液中では鋼中Cr量5 wt%以上の鋼板に不動態皮膜が生成されるのに対して、リン酸水溶液中においては鋼中Cr量7 wt%以上で不動態皮膜が形成される。また、同一の鋼組成では、リン酸水溶液中での不動態化電流密度が、クエン酸水溶液下に比較して、大きくなる。一方、クエン酸-食塩系水溶液中では Cl^- の影響により安定な Fe_2O_3 系皮膜の生成が阻害されるため、不動態皮膜は形成されないと推測される。

3・2・3 基体鋼表面皮膜の溶解および生成挙動

上記の結果を裏付けるために、各腐食水溶液中における鋼表面酸化膜の溶解挙動とこの酸化膜に起因する皮膜の生成挙動について低C鋼、7 wt%Crおよび11wt%Cr鋼を用い検討を行った。各水溶液中における酸化膜の光学定数およびその厚さの経時変化をエリブソメトリーにより測定した結果をそれぞれFig. 6, Fig. 7およびFig. 8に示す。また、Table 3に参考文献から引用したFeおよびCrの各酸化膜組成の光学定数を示す。

本測定結果および文献値から判断して、各腐食水溶液中におけるCr鋼表面の酸化膜の挙動は鋼組成に対応して以下のように特徴づけられる。すなわち、

(1) 大気中で低C鋼表面には、 Fe_2O_3 系酸化膜が生成されている⁹⁾が、この酸化膜は2.8の屈折率を示し、Table 3に示す $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系酸化膜の屈折率とよく一致している。リン酸およびクエン酸-食塩系水溶液中に浸漬するとごく短時間でこの酸化膜の厚さは減少する。つづいて酸化膜の厚さが急激に増大し、屈折率も約3.3~3.5と高い値を示す。すなわち、これらの腐食水溶液中において低C鋼の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系酸化膜はごく短時間で溶解し、鋼板の腐食の進行によっても大気中とは性状の異なる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系酸化膜が生成されると考えられる。また、この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系酸化膜の厚さは経時とともに増加することから、鋼板の腐食を抑制する保護皮膜として機能しないことがわかる。また、クエン酸水溶液中では浸漬直後、見かけの酸化膜厚さは増加するが他の水溶液の場合と同様に酸化膜は短時間で溶解して鋼板の腐食が進行する。したがって、各腐食水溶液中において低C鋼は著しく腐食されやすいと結論でき、分極の結果とよく一致する。

(2) 7 wt%Cr鋼および11wt%Cr鋼表面の酸化膜の屈折

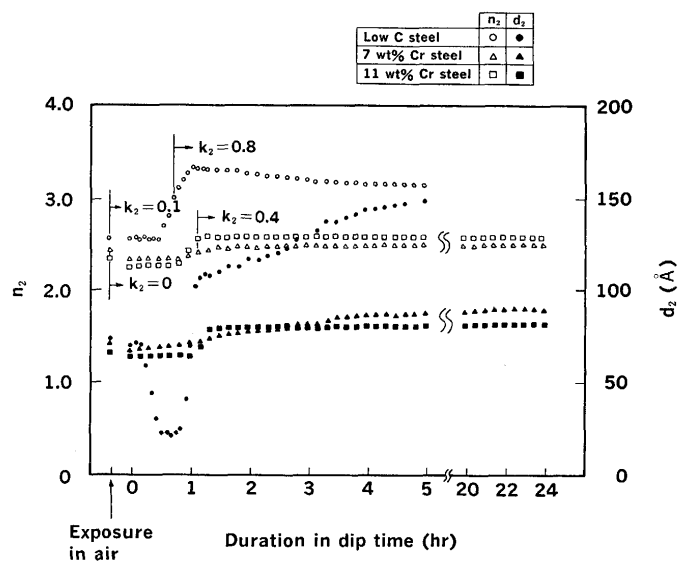


Fig. 6. Time variation of refractive index (n_2) and thickness (d_2) of oxide film on steels of different Cr content in 0.5% H_3PO_4 solution with N_2 gas bubbling. k_2 values shown in figure show extinction index.

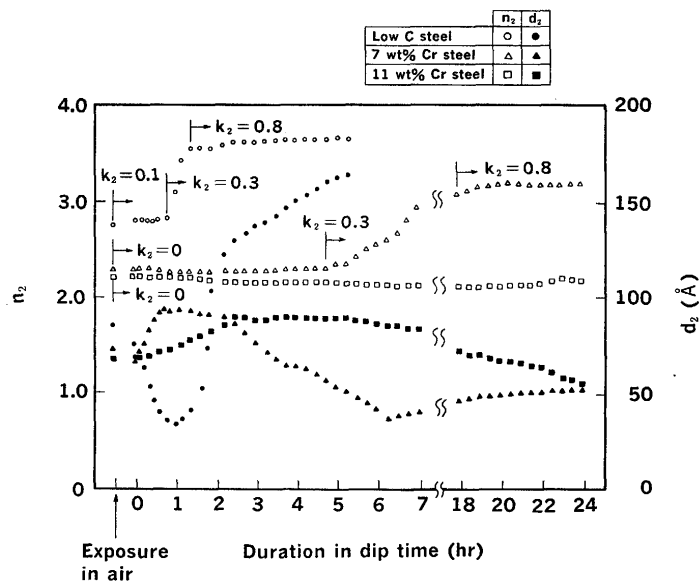


Fig. 8. Time variation of refractive index (n_2) and thickness (d_2) of oxide film on steels of different Cr content in 0.5% $C_6H_8O_7$ -0.5% $NaCl$ solution with N_2 gas bubbling. k_2 values shown in figure show extinction index.

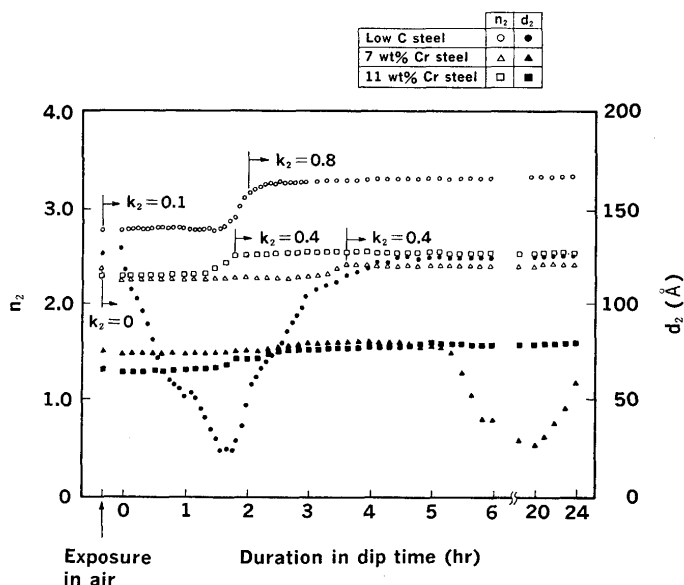


Fig. 7. Time variation of refractive index (n_2) and thickness (d_2) of oxide film on steels of different Cr content in 0.5% $C_6H_8O_7$ solution with N_2 gas bubbling. k_2 values shown in figure show extinction index.

Table 3. Complex refractive index of different iron oxide compounds and different chromium oxide compounds.

Composition of film	Complex refractive index ($N_2 = n_2 - k_2 i$)	Reference
α - Fe_2O_3	3.46-1.07 i	10)
	3.20-0.97 i	11)
	2.88-0.378 i	12)
γ - Fe_2O_3	2.8-0.40 i	13)
	2.5-0.34 i	
Fe_3O_4	2.58-0.28 i	11)
	2.50-0.3 i	10)
	2.39-0.249 i	12)
$Fe(OH)_x$ or $FeOOH$	2.5-0.02 i	13)
	2.2-0.1 i	
	2.1-0.17 i	
	1.9-0.04 i	
Cr_2O_3	2.55	14)
$CrOOH$	2.0-0.005 i	15)
$Cr(OH)_3$	1.620	15)

率はそれぞれ2.2と2.4であり、低C鋼表面の酸化膜のそれに比べて低い値を示す。このことは、Fig. 4に示したように、 Cr_2O_3 と Fe_2O_3 系皮膜が生成されるCr鋼は、鋼中Cr量7 wt%以上で Cr_2O_3 系皮膜の生成比率が高いためと考えられる。その結果、7 wt%Cr鋼および11 wt%Cr鋼は、低C鋼の酸化膜とは異なる挙動を示す。すなわち、リン酸およびクエン酸水溶液中では7 wt%Cr鋼および11 wt%Cr鋼の酸化膜は非常に安定で、ほとんど溶解されず、さらにこの皮膜に加えて

屈折率の高い厚い皮膜が短時間で形成される。そして、この二次的皮膜は長時間にわたり安定で鋼板の溶解を抑制する保護皮膜として作用する。この皮膜の光学定数とその厚さをTable 4に示す。また、Fig. 5に示されるアノード分極により生成される不動態皮膜の光学定数および皮膜厚さの測定結果も比較のために併せて記載する。この表からわかるように、これらの腐食水溶液中で7 wt%Cr鋼および11 wt%Cr鋼に生成する皮膜の光学定数とその厚さは、アノード分極により生成する不動態皮膜のそれにほぼ一致する。したがって、リン酸およびクエン酸水溶液中において7 wt%Cr鋼と11 wt%Cr鋼に生成した二次皮膜は、 Cr_2O_3 と水溶液

Table 4. Complex refractive index and thickness of film on Cr added steels in the various corrosive solutions with N₂ gas bubbling.

Corrosive solution	Cr Content in steel	Films after dipping for 4hr		Passive films formed by anodic polarization*)	
		Complex refractive index (N ₂ =n ₂ -k ₂ i)	Thickness (Å)	Complex refractive index (N ₂ =n ₂ -k ₂ i)	Thickness (Å)
0.5% H ₃ PO ₄ solution	7wt%	2.5-0.4 i	82	2.4-0.4 i	83
	11wt%	2.6-0.4 i	80	2.6-0.4 i	65
0.5% C ₆ H ₈ O ₇ solution	7wt%	2.4-0.4 i	80	2.3-0.4 i	69
	11wt%	2.5-0.4 i	76	2.5-0.4 i	66

*) Passive film was formed by anodic polarization at 0.500 V.

中で生成された γ -Fe₂O₃系皮膜からなる不動態皮膜であると推定される。そして、この不動態皮膜が鋼板の溶解を著しく抑制したものと考えられる。

一方、クエン酸-食塩系水溶液中においては、7 wt% Cr鋼に大気中で生成されたCr₂O₃と γ -Fe₂O₃系皮膜がそのままの形態で一定期間存在し、その間は膜厚が増加する。しかし、経時により膜厚が減少し、光学定数も前述の腐食生成物、 α -Fe₂O₃に相当する高い値を示すようになる。一方、11 wt% Cr鋼は酸化膜の溶解および鋼板の溶解にともなう腐食生成物の生成は長時間にわたり抑制される。すなわち、クエン酸-食塩系水溶液中におけるCr鋼はCl⁻の存在により不動態皮膜は形成されないが、鋼表面におけるCr₂O₃系皮膜の生成比率の高い酸化膜により腐食が抑制される。

このように、エリプソメトリーによる酸化膜の溶解および生成挙動についての測定結果は、前述の腐食挙動の検討結果を矛盾なく説明できるものであった。

以上のように、缶内腐食環境での基体Cr鋼の耐食性は、鋼表面に大気中で生成される酸化膜中のCr₂O₃系皮膜の生成比率ならびに溶液中で生成される皮膜の保護作用によって影響される。特に、鋼中Cr量7 wt%以上の鋼板は安定な皮膜が生成されるためすぐれた耐食性を示す。この傾向は不動態皮膜が生成するリン酸およびクエン酸水溶液中で顕著である。

4. 結論

缶内腐食環境でのSnめっき鋼板およびTFSの耐食性におよぼす基体Cr鋼成分の影響について検討を行い、次の諸点を明らかにした。

(1) 各種飲料中の代表的腐食成分であるリン酸、クエン酸およびクエン酸-食塩系水溶液中におけるSnめっき鋼板のめっき欠陥部からの腐食は、鋼中Cr量の増加とともに抑制される。特に、リン酸およびクエン酸-食塩系水溶液中での耐食性は、めっき層による基体鋼のカソード防食効果と基体鋼の耐食性が良好な鋼中Cr量7 wt%以上で著しく向上する。一方、本来Snによるカソード防食効果の得られるクエン酸水溶液中での耐食性についても耐食性の良好な鋼中Cr量7 wt%以上の鋼板を基体とするSnめっき鋼板は著しく耐食性にすぐれる。

(2) TFSのめっき欠陥部からの腐食は、めっき層によるカソード防食効果がないため基体鋼の腐食性に大きく依存しており、鋼中Cr量7 wt%以上で著しく向上する。

(3) 基体鋼の腐食性は鋼表面のCr₂O₃系皮膜の含有比率に大きく影響される。特に、耐食性の向上が著しい鋼中Cr量7 wt%以上の鋼板はCr₂O₃系皮膜の生成比率が高く、鋼板の溶解を長時間抑制する。さらに、リン酸水溶液およびクエン酸水溶液中における鋼中Cr量7 wt%以上の鋼板は、大気中で生成されたCr₂O₃系皮膜に起因して短時間で安定な不動態皮膜が形成され、耐食性が改善される。

文 献

- 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 辻村銃吉: 鉄と鋼, **70** (1984), S1209
- 樋口征順, 大八木七八, 大賀智也, 水口俊則, 辻村銃吉: 特公報平1-40118
- 樋口征順, 片山俊則, 山本二三夫: 材料とプロセス, **2** (1989), p.1703
- 樋口征順, 大賀智也, 片山俊則, 山本二三夫, 宇田和史: 鉄と鋼, **72** (1986), S1336
- K.Sugimoto and S.Matsuda: Materials Science and Engineering, **42** (1980), p.181
- O.D.Gonzalez, P.H.Josephic and R.A.Oriani: J.Electrochem. Soc., **121** (1974), p.29
- 例えば G.L.Mantell and W.G.King: Trans. Electrochem. Soc., **52** (1927), p.435
- 樋口征順, 水口俊則: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1325
- M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, (1966), [Pergram Press]
- A.B.Winterbottom: J.Iron Steel Inst., **165** (1950), p.9
- C.E.Leberknight and B.Lustman: J.Opt. Soc. Am., **29** (1939), p.59
- J.O'M.Bockris, M.A.Genshow, V.Brusic and H.Wroblowa: Electrochem. Acta., **16** (1971), p.447
- K.J.Eichhorn and W.Forder: Corrosion Science, **28** (1988), p.745
- Handbook of Chemistry and Physics, 47th edn, (1968), B192 [Chemical Rubber CO., Cleveland, Ohio]
- M.A.Genshow and R.S.Sirohi: J.Electrochem. Soc., **118** (1971), p.1558