Tin Free Steel におけるクロム水和酸化物 皮膜の脱水現象について*

内 田 弘** 門 智***
山 田 光 二*** 加 藤 忠 一***

Hiromu Uchida, Satoshi Kado, Koji Yamada and Chuichi Kato: Dehydration of Hydrated Chromium Oxide Film on Tin Free Steel. The hydrated chromium oxide film on the chromium-plated type Tin Free Steel was investigated by means of a micro-thermobalance, a T.O.F. mass-spectrometer, thermal decomposition gas-chromatography and an infrared-spectrometer.

The results obtained are as follows:

(1) The water in the film vaporizes up to 240°C and the amount of H₂O was estimated as 24 per cent.

(2) The infrared absorption spectra of the film are found at 3400 cm⁻¹ due to OH stretching vibration and 1600 cm⁻¹ due to HOH bending vibration. These absorptions increase with the film thickness and decrease by heating.

(3) From the surface observation by means of a scanning-type electron microscope, it is found that some cracks are formed in the thick film by heating.

From the above results, it may be concluded that the behavior of the water in the film is analogous to that in the passivated film on steel or stainless steel, and the dehydration of the film affects the paintability and corrosion of the substrate.

(Received June 11, 1969)

** 富士製鉄株式会社広畑製鉄所(Hirohata Works, Fuji Iron and Steel Co., Ltd., Himeji)

*** 富士製鉄株式会社中央研究所(Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co., Ltd., Sagamihara)

* 1968年9月本会仙台大会に発表: 薄クロムメッキ型 T.F.S. に関する研究(第2報)

(1) 内田, 門, 山田, 加藤: 金属学会誌, **33**(1969), 1286.

I. 緒 言

前報で⁽¹⁾, 薄クロムメッキ上に形成させたクロム水和酸化物皮膜のエリブソメトリーによる厚さの測定および皮膜の成長過程などについて述べ, さらに, 皮膜の厚さが増すにつれてピンホールを減少することを述べた。

一方, クロム水和酸化物皮膜の厚さがある程度以上に厚

くなると、塗膜の密着性や加工後の耐食性が劣化することが知られている⁽²⁾。

この原因として、従来はクロム水和酸化物はスズなどに比べると硬いために、皮膜が厚くなると加工性が悪くなるとされていた⁽³⁾。また亜鉛メッキ上のクロメート皮膜が比較的塗料との密着性がわるいこと⁽⁴⁾から類推して、クロム水和酸化皮膜は塗膜との親和力に乏しいと考えられていた。しかしこの点に着目した詳細な研究は行なわれていなかった。

一般に、T.F.S. を食缶に使用する場合には、高温焼付型塗料を用い、200°C 前後で加熱乾燥する。その際クロム水和酸化皮膜中から脱離する化学種が塗膜の密着性と加工後の耐食性に影響するものと推定される。

著者らは、微量熱天秤・質量分析計・ガスクロマトグラフおよび赤外吸収スペクトルなどによる測定を行ない、クロム水和酸化皮膜の厚さと皮膜中に含まれる水分との関係を明らかにした。そして塗膜の焼付時に皮膜中に含まれるこの水分が蒸発するため塗膜の密着性や加工性を阻害することを見出したので、以下に報告する。

II. 実 験

1. 試 料 の 作 製

前報と同様、0.23×200×250 mm の低炭素鋼板を用いて電解脱脂後、湯洗・酸洗・湯洗して、通常のサージェント浴で、約0.025 μ のクロムメッキを行なった。これに陰極電解クロム酸処理を施してクロム水和酸化皮膜を形成させて供試材とし、皮膜厚さをエリブソメトリーによって測定した (Table 1)。

Table 1 Results of ellipsometric measurement on film thickness

Duration of cathodic treatment in CrO ₃ (sec)	Thickness(Å)
0	15
1	90
10	205
20	265
100	385
300	480
600	620

2. 微量熱天秤による重量減少の測定

重量減少の測定には、Fig.1 に示すように、カーン RG 自記式電気天秤を組みこんだ熱天秤装置を用いた。測定には表面積 20 cm² (重量約 832 mg) の試料を直接試料吊線にかけ、1×10⁻⁴ mm Hg の真空下で室温から 300°C までの温

度範囲にわたり、1.7°C/min の昇温速度で重量変化を求めた。

Fig.1 Schematic diagram of micro T.G.A. apparatus

この場合、重量減少量は、後述するように、クロムメッキのみの試料を 18% NaOH 溶液中に 85°C、40 min 浸漬して、クロム水和酸化皮膜を完全に除去した試料を基準にして求めた。すなわち、真空および加熱による見かけの重量減少から、基準試料の重量減少をブランクとして差引くことにより、誤差 $\pm 1 \mu\text{g}$ で測定することができた。また温度の測定は、反応管の下部からクロメル・アロメル熱電対を挿入して行なった。

クロム水和酸化皮膜自体の重量変化を求めるため、供試材について上述の測定を行なった後、18% NaOH 溶液中に、85°C、40 min 浸漬してクロム水和酸化皮膜を溶解し去ったのち、水洗・乾燥してクロムメッキのみとした試料について重量減少を測定した。溶解前の試料の重量減少値からこれを差し引いて、クロム水和酸化皮膜自体の熱天秤分析曲線とした。

3. ガスクロマトグラフによる蒸発成分の測定

供試材を 2 N NaOH 溶液中で 25°C、10 mA/dm² の条件で陽極溶解し、クロム水和酸化皮膜の下地の金属クロムのみを溶出させ、水洗・乾燥後、鋼板表面上にコロジョンを塗布した。このコロジョン膜を機械的にはく離してから、酢酸エチル中に浸してコロジョンを溶解し、残留した黄褐色のクロム水和酸化物を酢酸エチルおよびエーテルで十分洗浄し、自然乾燥して試料とした。

上述の方法によってはく離したクロム水和酸化皮膜の試料 (1~2.7 mg) を用いて、柳本製作所製熱分解ガスクロマトグラフで、温度 160°C、He ガス流量 100 mL/min、直径 5 mm、長さ 2 m のステンレスカラム、充填剤セライト + PEG 1500 (25%)、熱分解温度 800°C の条件で測定した。

この場合、検量線は CuSO₄·5H₂O により作製したものをを用い、さらに測定精度を検討するため、Table 2 に示した水分量既知の無機化合物について、その脱水量を測定し

(2) E.J.Smith : 75 th General Meeting of A.I.S.I. New York, (1967) .

(3) 吉崎, 北村 : 金属学会会報, 2 (1963), 519.

(4) R.M.Burns and W.W.Bradley : *Protective Coatings for Metals*, 3rd Ed., Reinhold Publ. Corp. New York, (1967), 587.

た。その結果、測定値は理論値と $100 \pm 5\%$ の範囲でよく一致することを確認した。

Table 2 Quantitative analysis of water in various inorganic compounds by gas chromatography

	Compound	Sample weight (mg)	Water content		Yield (%)
			Calc. (mg)	Obs. (mg)	
1	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	18.2	7.89	7.84	99.3
2	CoSO ₄ ·7H ₂ O	17.2	7.70	7.99	103.5
3	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	18.7	8.83	9.11	103.2
4	NaHCO ₃	22.2	2.38	2.35	99.0
5	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	25.1	14.3	13.9	97.3
6	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	9.7	3.00	2.86	95.5
7	MgBr ₂ ·6H ₂ O	19.2	7.10	7.03	98.9
8	NiCl ₂ ·6H ₂ O	15.9	7.24	7.61	105.2
Mean					100±5

4. T.O.F. 型質量分析計による測定

加熱時に蒸発する物質の半定量的測定には飛行時間型質量分析計を用いた。測定装置の概要を Fig. 2 に示したが、質量分析装置の外部に取付けた反応管中に全表面積 20 cm² の試料をいれ、電気炉で加熱して発生するガスを質量分析計に導いて測定した。測定値は記録計で記録し、同時にシンクロスコープ画面の写真撮影を行なって、各イオンについての測定時間の相違をチェックした。また試料がなくても、ある程度の水分が測定されたので、ブランクとしてこれを差引き測定値とした。測定時の真空度は 2×10^{-7} mm Hg、昇温速度は 3°C/min である。

Fig. 2 Schematic diagram of T.O.F. Mass Spectrometer

5. 赤外吸収スペクトルの測定

日本分光製 IRG 型赤外分光光度計に Wilks 社製多重反射装置を取付け、試料表面の多重反射スペクトルを測定した。高屈折率媒質には KRS-5、52×20×2 mm の直方体の長軸側を 45° に研磨したものを用い、測定は入射角 51°、反射回数 17 回で行なった。

また試料と KRS-5 プリズムとの密着性を高めるため、試料とプリズムとの間にヌジョールを塗布した。Fig. 3 に多重反射装置の概要を示す。

6. 走査型電子顕微鏡による観察

日本電子製走査型電子顕微鏡 (JSM-2) を用い、加速電

圧 20 kV、倍率 ×3000~×10000 で 2 次電子線像を観察した。大きさ約 1 cm² の試料を銅ブロック上に銀ペーストで固定し、2 次電子の発生をよくするため、表面に金蒸着を施して測定した。クロム水和酸化皮膜の膜厚が異なる試料数種について、200°C、10 min 加熱を行なったものと、行なわないものの表面を比較した。

Fig. 3 Schematic diagram of M.I.R. apparatus

III. 実験結果

1. 脱水現象の測定結果

Fig. 4 に、クロムメッキ上のクロム水和酸化皮膜の熱天秤分析 (T.G.A.) 曲線を示した。曲線 ① は、クロムメッキのみの試料を 18% NaOH 溶液に 85°C、40 min 浸漬したものの T.G.A. 曲線である。曲線 ② は、皮膜厚さ 620 Å の試料の T.G.A. 曲線である。そこで曲線 ② の値から曲線 ① の値を差引いて、これを皮膜のみの重量減少値とした。

Fig. 4 Micro T.G.A. curves

- ① blank
- ② film thickness 620 Å

Fig. 5 に膜厚 15~620 Å の試料の重量減少曲線を示す。この図から膜厚の厚いものほど重量減少量が多いことがわかる。この重量減少量を微量熱天秤で求めた皮膜重量に対する百分率で表わすと、Fig. 6(a) に示すように、各膜厚ともほとんど同じ T.G.A. 曲線上にのる。この図で、T.G.A. 曲線は比較的緩慢な重量減少を示し、特定の分解温度の存在は認められない。

また Fig. 6(b) には、T.O.F. 型質量分析計の測定結果を示したが、この結果から、240°C までは水以外の蒸発成分

が認められず、しかも水分は 240°C までに放出されてしまう。したがって、 240°C までの皮膜重量減少は水分の脱離によるものであり、Fig.6(a)から蒸発水分量を求めると24%となる。

Fig.5 Micro T.G.A. curves

Film thickness : a...15 Å b...205 Å
c...385 Å d...620 Å

Fig.6 Dehydration curves for hydrated chromium oxide films

(a) Micro T.G.A. curve

(b) Intensity curves by T.O.F. mass spectroscopy.

なお Fig.6(b) に示したように、 250°C 以上において $M/e = 44$ (CO_2^+) のピークが観察された。この発生が下地の鋼板からか、あるいはクロム水和酸化皮膜からかははっきりしない。いずれにせよ T.F.S. の塗膜の焼付温度は通常 250°C 以下であるから、とくに重要な問題とはならない。

つぎに、熱分解ガスクロマトグラフにより、はく離したクロム水和酸化皮膜中の水分量を測定したが、皮膜中の水分は Table 3 に示すように、平均24.7%となり前述の

Table 3 Results obtained by gas chromatographic method

	Thickness	Sample weight (mg)	Water content (%)
1	0.062	2.7	26 ± 1
2	0.062	1.04	25.0 ± 1.3
3	0.039	2.53	23.0 ± 1.2
Mean			24.7

微量熱天秤による測定結果(24%)とよく一致している。

2. 赤外吸収スペクトルによる脱水現象の確認

クロム水和酸化皮膜中に含まれる水分と関連し-OHの伸縮振動による 3400 cm^{-1} の吸収と、H-O-Hの変角振動による 1600 cm^{-1} の吸収に注目して、クロム水和酸化物の膜厚による吸収強度の変化をベース・ライン法により測定した。

Fig.7に測定結果を示したが、膜厚が増すにつれて、 1600 および 3400 cm^{-1} の吸収が強くなる傾向を示している。つぎに、試料を真空中(10^{-4} mm Hg)で、20 min 種々温度で加熱し、 3400 , 1600 cm^{-1} の吸収強度の変化を測定した。結果を Fig.8 に示した。この図から、 150° 以上の温度で加熱すると -OH, H-O-H の吸収が次第に消滅することがわかる。

Fig.7 Absorbance of OH peak as a function of film thickness

Fig.8 Absorbance of OH peak as a function of heating temperature

3. 走査型電子顕微鏡による表面観察

Photo.1に加熱前の表面状態を示したが、クロム水和酸化皮膜の膜厚が増すにつれて表面は平滑となる。つぎに、 200°C で10 min 真空中で加熱した後の表面状態を Photo.2 に示す。Photo.1 および Photo.2 の比較からわかるように、表面が平滑であったクロム水和酸化皮膜の厚い試料ほど亀裂が生じやすく、一方クロム水和酸化物層の薄い試料の場合にはほとんど変化が認められない。

(a) film thickness 150 Å (b) film thickness 620 Å

Photo.1 Surface observed by scanning electron microscope at room temperature

(a) film thickness 150 Å (b) film thickness 620 Å

Photo.2 Surface observed by scanning electron microscope after heating at 200°C for 10 min in vacuum

IV. 考 察

III. で述べた実験結果から、クロムメッキ上に電解クロム酸処理を施してクロム水和酸化物を形成させると、クロム水和酸化物皮膜の厚さに比例して水分が多くなる。この水分は、食缶などの塗膜の焼付温度である200°C前後で蒸発するから、クロム水和酸化物皮膜層に亀裂を生ぜしめる原因となる。

Fig.9に示すように、クロム水和酸化物皮膜が厚くなるにつれて、塗装鋼板の塗膜密着性・加工後の耐食性などが低下する。これは前述したクロム水和酸化物中の水分の脱離による影響と考えられる。

クロム酸溶液中で陰極還元を行なって得られるクロム水和酸化物皮膜も、金属表面を陽極酸化して形成させた皮膜も、ともに不働態皮膜であることには変わりはない。した

- (5) 岡本：“不働態皮膜の構造” 金属表面技術アカデミック研究会第16回討論会(1968.11.6.)。
- (6) K.Kudo, T.Shibata, G.Okamoto and N.Sato: *Corr. Sci.*, **8**(1968), 809.
- (7) G.Okamoto and T.Shibata: 3rd International Congress on Metallic Corrosion, (1965), Moscow.
- (8) T.N.Rhodin: *Corrosion*, **12**(1956), 3,9.

がって、クロム水和酸化物皮膜と鉄またはステンレス鋼の不働態皮膜とを比較することは皮膜中の水の存在状態・構造・作用などを知る上において有用である。

たとえば、岡本らは⁽⁵⁾⁽⁶⁾トリチウム(³H)を含む硼酸-硼砂混合水溶液中で鉄を不働態化し、不働態皮膜中に含有される水分の測定を行なった。その結果、皮膜の厚さにかかわらずほぼ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に相当する水分が含まれており、皮膜中の水分量は皮膜重量に対して約18%になることを見出している。

また酸性溶液中のステンレスについても同様な測定を行ない、皮膜内に水分が存在することを確認しているが⁽⁷⁾、Rhodinら⁽⁸⁾の研究結果でも、ステンレス鋼の不働態皮膜中には約30%の水分が含まれていることが指摘されている。

このように、不働態皮膜中には20~30%の水が結合水として存在するものと考えられている。岡本らはさらに不働態皮膜中の結合水を微量熱天秤によって解析し、約180°C近傍に重量減少速度のピークが認められると報告している。

Fig.9 Experimental results of underfilm corrosion, cap punching, citric acid tests
Laquer: phenol-epoxy 50 mg/dm², baking: 205°C, 10 min

- (a) Underfilm corrosion test. Specimens were immersed into a test solution (1.5% citric acid + 1.5% sodium chloride + 5 drops/L formaldehyde) for 10 days at room temperature; (b) Cap punching test. Specimens were peeled off by Scotch tape after punching into the caps of 27 mm diameter and 20 mm depth; (c) Citric acid test. Specimens were pushed up to 5 mm in height by Erichsen tester and immersed into 10% citric acid solution for 150 hr at room temperature

鉄およびステンレス鋼の不働態皮膜に関する岡本らの実験結果と著者のクロム水和酸化皮膜についての微量熱天秤・熱分解ガスクロマトグラフ・質量分析計などによる測定結果を比較して見ると、脱水量のピークは質量分析計による測定結果では約 185°C 付近にある。

またクロム水和酸化皮膜から脱離する水分量は、皮膜の厚さにかかわらず約 24% であって、岡本らの実験結果とよく一致している。

これらのことから、薄クロムメッキ型 T.F.S. の表面皮膜は、鉄またはステンレス鋼の不働態皮膜に類似するものと考えることができる。したがって、加熱による脱水現象は皮膜中の結合水の脱離によるものであり、またその皮膜構造も不働態皮膜の構造⁽⁹⁾に近いものと考えられる。

IV. 結 言

(1) クロムメッキ上に電解クロム酸処理により形成させたクロム水和酸化物について、加熱時による重量減少を微量熱天秤で、さらに加熱時に発生するガスを質量分析計およびガスクロマトグラフで測定した。その結果、クロム水

和酸化皮膜中には約 24% の水分が含まれ、240°C までに脱離することが確かめられた。

(2) 多重反射法による赤外吸収スペクトルの測定結果から、クロム水和酸化皮膜中には $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{H-O-H})$ の吸収が存在し、その吸収強度は加熱によって減少し、前述の脱水現象を裏付けている。

(3) 走査型電子顕微鏡による表面観察の結果から、真空中で加熱すると、皮膜の厚い場合にはクロム水和酸化皮膜表面に脱水による亀裂が発生することを確認した。

(4) 薄クロムメッキ型 T.F.S. のクロム水和酸化皮膜中に含まれる水分は約 24% であり、この結合水の脱離は 185°C 付近で最大となる。これは鉄およびステンレス鋼の不働態皮膜についての測定結果とよく一致するから、クロム水和酸化皮膜の構造は不働態皮膜の構造に近いものと考えられる。

終りに臨み、本研究遂行にあたり種々指導を賜った東京大学工学部 久松敬弘教授ならびに質量分析計の測定に関しご指導、ご助力いただいた北海道大学理学部 丹羽貴知蔵教授、横川敏雄助教授、新明正弘講師、赤外吸収スペクトルの測定に関してご指導いただいた東京大学工学部 鎌田 仁教授、田中誠之助教授に心から謝意を表する。

(9) 佐藤：金属学会会報，7(1968)，617。