鋼板側から見たほうろうの密着性

吉 田 誠*

The Adherence of Porcelain Enamel to Steel Sheet

Makoto YOSHIDA*

1. ま え が き

現在, ほうろうは台所用品・衛生用品・化学装置・浴槽・建築材料など多方面に用いられているが, これはほうろう被覆が耐食性・耐薬品性・耐汚染性・耐熱性・耐摩耗性・豊富な色彩など数々の優れた特性を備えているためである。

しかし, ほうろうは鋼と親和力の小さいガラス質の釉薬を被覆するため, 鋼板に対する制約も多く, ほうろう前処理も他の表面処理法に比べて複雑である。また, 800℃以上の高温で焼成されるため金属めっきや塗装などに見られない爪とび, 泡, 焼成歪, 密着不良などの欠陥を生じやすい。中でもほうろう密着性はほうろう被覆の根本問題であり, 古くからその機構も含めて多くの検討がなされており^{1)~4)}, 技術的に一応完成されたものと一般には考えられているようである。

しかしながら, ほうろう密着要因は因子が多いばかりでなく複雑にからみ合うことから全因子を適正条件範囲に管理することは難しく, ほうろうメーカーにおいてもしばしば密着不良問題を起こしているのが現状である。また, 近年ほうろう用鋼板は造塊鋼(リムド鋼)から連続铸造鋼(キルド鋼)へ移行しているが, リムド鋼に適用される鋼板製造条件や前処理条件範囲がそのままキルド鋼に適用できない点も指摘されている⁵⁾。以上の理由から, 改めてほうろうと鋼板の密着要因について整理し, 再考することは意義あることと思える。

ほうろう密着性の要因は大別すると「鋼板」, 「前処理」, 「釉薬」, 「焼成」の4つに分けられるが, 本解説では鋼板製造側の立場として「鋼板」と「前処理」について述べることとする。

なお, 本文の前にはほうろう密着機構について従来からの考え方を整理しておく。

2. ほうろうの密着機構

ほうろう密着機構に関しては古くから諸説が提唱されており, ほうろう焼成中に生成されるFeOを媒体とする化学的結合と前処理によって生じた鋼板表面粗さやほうろう焼成中に電気化学的腐食(Galvanic Corrosion)などによって形成される微細な凹凸による機械的結合に大別される。

2. 1 機械的結合説

機械的結合説は金属とほうろう層が相互に入り組んだ界面を形成し, そのくさび効果によって接着強度が得られるとの説に立っている。ほうろう焼成過程で界面に微細な凹凸を形成させる電気化学的腐食作用はA. Dietzel⁶⁾が最初に提唱したもので, 下釉薬に加えられるCoOおよびNiOの働きを説明している。

すなわち, 鋼板に融けたほうろう質が接触すると, まず溶融ほうろう質層から金属CoまたはNiが鋼板表面に析出し, 鋼板をアノード, 析出Coをカソードとする局部電池が図1に示すように形成される。

鋼板アノードはほうろう質融体中に陽極的に融け出して孔を生じ, Coカソードでは拡散してくるO₂と結合してCoOとなって融解し, 生じたCo²⁺が繰り返し陰極的に析出する反応が行われるとしている。

下釉薬中のCoOやNiOと同様の働きをするものとして, 鋼中Cuなどを含んだ酸洗残渣物(スマット), Ni浸せき処理によって析出したNi金属などが挙げられる。

その他, 機械的結合作用を生じるものとして酸洗前処理, ブラスト処理, 電解エッチングによる表面粗化もほ

図1 CoOを含むほうろう層による電気化学腐食作用⁶⁾

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1)

Yawata Technical Research Div. Nippon Steel Corp.
(1-1, Edamitsu 1-chome, Yawata-Higashi-ku,
Kitakyushu-shi, Fukuoka 805)

図2 鉄とFeOを含むほうろう層界面のイオン結合模式図²⁾

うろう密着性の向上に寄与するものと考えられており、比較的容認されやすい説である。

2.2 化学的結合説

一方、化学的結合説は、ほうろうと鋼板の界面を調べていくと機械的かみ合いだけでは説明できない場合があるとして提案された説である。

B. W. King⁷⁾やJ. A. Pask⁸⁾らによると図2の模式図に示すように、FeOを飽和したほうろう層中では電荷のバランスを維持するために全てのO原子がSi原子と共有結合しているのではなく、複数のO原子が1個のSi原子と結合し負電荷を持っている。これらのOは鋼板表面のFe²⁺とイオン結合しているとする説である。

しかし、鋼板とほうろう層界面におけるかみ合い構造が全く存在しないでほうろう被覆が鋼板とよく接着する事例は発表されておらず、ほうろう密着は機械的結合が主因で化学的結合は補助的な役割を果たすものであるとするのが現在では有力である。

3. 鋼中微量元素とほうろう密着性

ほうろう密着性を得るためには、酸洗前処理において一定量以上の酸洗減量が必要である。従って、前処理の能率面から酸洗速度の大きい材料が好ましいとされ、酸洗減量におよぼす鋼中微量元素の影響が検討されている^{2),3)}。図3によると酸洗速度を増大させる元素はP, S, Cr, Siである。逆に酸洗速度を低下させる元素はCu, Sb, Mo, Snである。しかし、注意しなければならないことは酸洗速度の大きい鋼板がかならずしも密着性が良いとは限らず、酸洗速度の大きい脱炭リムド鋼板が良好なほうろう密着性を与えるNi浸せき処理条件範

図3 残留または添加元素含有量(%)と酸洗速度の関係²⁾

図4 鋼中Cu含有量(%)とほうろう密着性の関係¹⁾

囲がかえって狭く不利益である場合もある¹⁾。

次に、ほうろう密着性におよぼす鋼中微量元素の影響について松藤³⁾、中川⁹⁾、蒲田¹⁰⁾、安田⁵⁾らの研究があり、Cu, S, P, Ni, Mn, Cr, Tiなどの元素について検討している。これらの元素の中ではCu含有量がほうろう密着性に最も大きい影響を与える。例えば、図4¹⁾は酸洗減量600mg/dm²のときの1回掛けほうろうにおいて、Cu=0.017%程度では不安定な密着性しか得られず、Cu=0.026%以上になると安定した良好な密着性が得られることを示している。

図4の中で密着性の程度を示す「PEI密着指数」は米国ほうろう協会(PEI)の提案した方法で、次のような手順で測定する。ほうろう掛けした試験片を直径1インチの鋼球の下に置き、2000ポンドの一定圧力でプレスして凹型の変形を与える。変形によりほうろうのはく離した部分にAdherence Meterの169本の針を接触させ、下地と短絡した針の数(n)を読み、 $(169 - n / 169) \times 100$ で密着性を表示する。

一方、図5³⁾で見ると、Cuが<0.004%の場合でも酸洗減量を過大にとれば密着性は得られるけれども、比較

図5 ほうろう密着性におよぼすCu含有量の影響³⁾

図6 ほうろう密着性におよぼす鋼中Cu,S含有量の影響¹⁰⁾ (1回掛けはうろう)

の低酸洗減量域で良い密着性を得るためのCu範囲は0.024～0.043%である。

また、蒲田ら¹⁰⁾は図6の結果から良好なほうろう密着性を得るためにはCuとSの共存が必要であり、Cuは0.03%程度以上、Sは0.01%程度以上が望ましいとしている。

CuまたはCu+Sの作用機構についても多くの報告がある。例えば、蒲田らは表1に示すCu、Sとも含有量の多い試料GとCu、Sとも含有量の少ない試料Hを選び酸

表1 鋼板表面挙動調査試料¹⁰⁾

供試 試料	鋼 成 分(%)						PEI 密着指数(%)*
	C	Si	Mn	P	S	Cu	
G	0.005	0.001	0.30	0.023	0.016	0.037	100,100 平均 100
H	0.005	0.001	0.32	0.018	0.010	0.010	0,40 平均 20

* 1回掛けはうろう(酸洗減量 500 mg/dm²)

洗後およびNi浸せき処理後の鋼板表面挙動を調べている¹⁰⁾。

図7は酸洗後の光学顕微鏡観察結果で、密着性のよい試料Gの表面は黒いスマットに覆われているが不良な試料Hは茶かつ色を示し、スマット量も少ない。

酸洗後鋼板表面に残留するスマットをEPMAを用いて分析すると、酸洗前の鋼板表面に比べてC、Cuが比較的強い感度で、またS、Si、Ni、Alが弱い感度で検出される。C、Al、Siは硫酸酸洗溶液に溶けないカーバイト、アルミナ、シリケートとして残存し、Cu、Niは金属状態またはSと結びついたCu₂S、NiSとして残留しているものと考えられる。

図8は酸洗後の走査型電顕写真で、試料Hには粒界に深い孔食が見られるものの結晶粒内は比較的平坦であるのに比べて試料Gは粒内にも微細な粗れが観察される。松藤ら³⁾も触針式粗度計では測定できないような粒内の微細な粗れがほうろう密着性の機械的結合に寄与すると指摘している。

Cuは鋼中で固溶しやすく、偏析しにくい元素といわれ、0.03%前後のCuは結晶粒内にも均一に分散されており鋼板が酸洗された場合、いったん溶解したCu²⁺は置換反応により再析出するか、またはCu₂Sのような化合物となって鋼板表面に沈積しスマットを形成する。生成したスマットはポーラスな皮膜であり、また再析出したCuやCu₂Sはカソードとなるため電気化学的腐食作用で素地鋼板アノードを微細に、かつ急速に粗化させる働きをする。

これに比べてCu含有量が少ない鋼板ではスマットの

密着良好材(試料G)

密着不良材(試料H)

図7 酸洗後鋼表面のスマット付着状況¹⁰⁾
(酸洗減量 500 mg/dm²)

密着良好材(試料G)

密着不良材(試料H)

図 8 酸洗後鋼表面の走査型電顕写真¹⁰⁾
(酸洗減量 500 mg/dm²)

生成量が少ないばかりでなく、不均一な皮膜となるため粗化が進行せず、部分的に平坦な個所を生ずる。

スマットは酸洗に続いて行われる Ni 浸せき処理工程においても重要な働きをする。図 9 に示すように Cu 含有量が <0.004% の場合、Ni 析出量が非常に少なくなる。すなわち、Ni 浸せき処理は Ni²⁺ と Fe の置換反応であって Fe の溶解に伴って Ni が析出する。スマット量が少なく、局部電池作用が弱い場合は置換反応以外に H₂ 発生反

応の方が起こりやすくなって Ni の析出量が少なくなる。

また、Cu 含有量と Ni 析出状態の間にも深いかかわり合いがある。図 10 に示すように密着性の良い試料 G では、スマットが鋼板表面を均一に覆っているためカソード部分である Cu または Cu₂S 部分に均一、まばらに Ni が析出するが、密着性不良である試料 H ではスマット生成が不均一なため Ni も密に析出する部分(層状析出)とほとんど析出しない部分が存在する。スマットが重要な働きをするもうひとつの証拠は、酸洗後のスマットを強制的に拭いて除去した場合、図 11⁹⁾ に示すようにほうろう密着性が極端に低下することである。

ほうろう密着性におよぼす Cu や S 以外の元素の影響は比較的小さい。P は酸洗減量速度を大きくし、表面を粗化しやすいため間接的に密着性向上に効果があり、含有量は 0.010% 程度以上が望ましい³⁾。Ni、Cr は一般にほうろう密着性に影響を与えないといわれるが、中にはスマット成分として残留し微力作用ながら Cu と似たような働きをするという意見もある⁹⁾。Mn は含有量が多くなると酸洗減量速度を増大させるが、密着性にはほとんど影響を与えないとされる。しかしながら、松藤ら¹²⁾

図 9 Ni 付着量に及ぼす Cu 量の影響

密着良好材(試料G)

密着不良材(試料H)

図 10 酸洗～Ni 浸せき処理後 Ni の EPMA 分析¹⁰⁾
(酸洗減量 500 mg/dm²)

図 11 スマットを除去した場合のほうろう密着性⁹⁾
A Cu: 0.09%, S: 0.030%
B Cu: 0.02%, S: 0.008%
C Cu: 0.03%, S: 0.019%

は鋼板表面の Mn 量が多くなると焼成初期の FeO 生成を阻害し、ほうろう層への FeO の融出を少なくするため化学的結合力を低下させると述べている。しかし、これは酸洗前処理なしで 2 回掛けほうろうを行う特殊な場合であって、酸洗を行う普通の場合表面 Mn は大部分溶出してしまうので Mn の影響はないものと考えられる。

連続鋳造 Ti 添加鋼は、Ti = 0.11% のとき酸洗減量が多い領域でほうろう密着性が低下する傾向が見られ、その対策のためには Ti = 0.06% 程度まで下げる必要がある。Ti = 0.11% で密着不良を起こす理由は、スマットが逆に多すぎる（ほうろう用リムド鋼板の 7 ～ 8 倍も生成する）ためであることが明らかにされている⁹⁾。

4. 鋼板前処理条件とほうろう密着性

ほうろう製品の製造工程は 図 12 に示す通りで、CoO や NiO を含有する下ゆう薬を用いる 2 回掛けほうろうと上ゆう薬を直接鋼板表面に被覆する 1 回掛けほうろうに大別される。なお、2 回掛けほうろうにおいては、Ni 浸せき処理を省略する場合もある。

鋼板に施ゆうされるゆう薬は、ゆう薬メーカーから供給されるフリットに粘土、電解質、水などを加えて、ボールミルによって粉碎し泥漿状にしたもの（スリップと呼ばれる）が用いられる。フリットは各種の原料を溶融し、水中に流し込んで急冷して作られている。参考までに下ゆう薬と上ゆう薬に用いられるフリットの化学成份例を表 2 に示す。

ほうろう密着性に対しては特に酸洗、Ni 浸せき処理、下ゆう薬・上ゆう薬施ゆうおよび焼成工程が重要である。

酸洗処理は 3 章でも述べたように 1 回掛けおよび 2 回掛けほうろうにとって不可欠のものであり、鋼板表面の酸洗液への溶解により生ずる粗面化およびスマットの生成がほうろう密着性に有効な働きをしている。

従って、酸の種類にも制限があり、微細な粗化やスマットの生成が起こり難い塩酸酸洗は採用されず、もっぱら硫酸酸洗が使用される（硝酸酸洗の場合、ほうろう密着性は良好であるが溶液の管理や廃水処理に問題があり、一般には使用されていない）。

リムド鋼ほうろう用鋼板 (Cu = 0.030%, P = 0.016%) の酸洗減量と 1 回掛けほうろう密着性の関係を 図 13¹⁰⁾ に示している。

酸洗減量と 1 回掛けほうろう密着性の関係は前掲の 図 5 にも示しており、これらの結果から良好なほうろう密

図 12 ほうろう製品の製造工程

表 2 フリットの化学成份例 (wt %)

	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Sb ₂ O ₃	TiO ₂	CoO
下ゆう薬フリット	20		55	15	—	—	5	5	—	—	0.3～0.6
上ゆう薬フリット	7.2	9.6	48.5	7.8	1.0	1.5	1.8	2.3	0.3	20.0	—

図13 酸洗減量と1回掛けほうろう密着性の関係¹⁾

着性が得られる酸洗減量は、最低では300 mg/dm²であるが、普通には500 mg/dm²以上が必要である。また、酸洗減量の上限は1000 mg/dm²程度であり、それ以上になるとスマット生成量が過剰となって逆に密着性が低下する。酸洗減量が過大の場合、スマット中の成分であるC化合物の蓄積量が多くなり泡も発生しやすくなる。鋼板の酸洗減量速度は鋼中のCu、P、S、Si濃度によって変わりやすいことから、ロットごとに酸洗減量速度の事前チェックが必要である。また、酸洗浴の硫酸濃度やFe²⁺濃度の定期的分析、温度の管理も重要である。

次に、Ni浸せき処理条件と1回掛けほうろう密着性の関係を図14に示す。

図14を見ると、Cu=0.032%鋼板の場合、適正Ni付着量は8~40 mg/dm²と広い幅であるが、Cu=0.016%の場合にはNi付着量20~30 mg/dm²の狭い幅でし

図14 Ni浸せき処理条件と1回掛けほうろう密着性の関係¹⁾

か良好な密着性は得られない。また、図14はNi浸せき処理のpH管理が大切であることを同時に示している。pHは2.4~3.6程度が適正であり、pHが3.5と高くなるとNi付着量が過剰に析出し、密着性を劣化させる。これは付着量が過剰になると、Niはポーラスではなく層状析出となり、焼成過程での電気化学的腐食作用が起こり難くなるためである。

Niが過剰に析出した場合の密着性の劣化傾向は、図15²⁾に示すように2回掛けほうろうにおいてより顕著であり、Ni付着量20 mg/dm²以上で急激に低下する。

2回掛けほうろうの方が適正Ni付着範囲が狭い理由は、下ゆう薬にCoOやNiOが含まれるためカソード部の面積が増大し、焼成過程で充分な粗化が行われないためである。これらの状況を示す鉄とほうろう層界面の顕微鏡写真を図16¹⁾に示しているが、Ni付着量が過剰の場合、界面にFe-Ni合金層が層状に存在し、その下の鉄表面の粗化が不充分である様子がよくわかる。これに比べて、適正Ni付着量の場合には鉄表面の微細な粗れが観察される。

その他、Ni浸せき処理条件の中で浸せき浴中のFe²⁺濃度の影響がある。建浴直後のNi浸せき浴を使用するとpH3近傍ではほうろう密着性が低下する傾向にあり、この対策としてほうろうメーカーではスタート時に硫酸第1鉄を添加する方法を採用している。

Ni浸せき浴中にFe²⁺を6 g/L程度含むとNi析出速度が抑制されるため、pH 2.0~4.0の広い範囲で適正な付着量が得られる。

図15 2回掛けほうろうにおける前処理の酸洗減量およびNi付着量とほうろう密着性との関係²⁾

適正 Ni 付着量(Ni 7mg/dm²) 過剰 Ni 付着量(Ni 23mg/dm²)

図 16 Ni 付着量適正時と過剰時のほうろう層界面の顕微鏡写真¹¹⁾
(2 回掛けほうろう, 酸洗減量 200 mg/dm²)

5. Co-Mo 合金めっきのほうろう密着性

ほうろう密着性を得るための鋼板成分および前処理条件について述べてきたが、鋼中の Cu, S 成分含有量、酸洗減量、Ni 付着量などを厳しく管理する必要がある、これらの量が不適当であると直ちにほうろう密着性に悪影響をおよぼす。

そこでほうろうメーカーでの前処理を省略できる前処理済み鋼板の考え方が生まれ、各種の方法が提案されている^{2), 13)}が、いずれもほうろう用鋼板を酸洗または電解エッチングしたのち Ni 浸せき処理または Ni 電気めっき(低濃度浴を用い比較的高電流密度で電析させる)を行う方法である。

蒲田らは更に一歩進めて鋼成分の制約がなく(脱炭は必要)、酸洗処理・Ni 浸せき処理を必要とせず表面処理皮膜のみで 1 回掛けほうろう密着性を得る方法について検討している¹⁴⁾。

その結果、鉄族金属(Fe, Co, Ni)と Mo または W との合金めっきが比較的良好な密着性を示すことを明らかにし、中でも Co-Mo 合金めっきがほうろう性能およびめっき性能の点から最も優れているとして詳しく検討している。

図 17 は Co-Mo 合金めっき付着量とほうろう密着性の関係を示したもので、良好なほうろう密着性を得るためには一定量以上の付着量が必要である。この最低付着量は Co, Mo とともに約 15 mg/dm² である。

図 17 Co-Mo 合金めっき付着量とほうろう密着性の関係¹⁴⁾

また、Co/Mo 合金比もほうろう密着性に深い関係があり、図 18 から明らかなように良い密着性を得るためには $\text{Co/Mo} \leq 1.4$ にする必要がある。Co 含有量が多くなるとほうろう密着性は劣化する傾向を示す。

次に、Co-Mo 合金めっき鋼板にほうろう掛けしたときの密着機構を調べるために、ほうろう断面を顕微鏡で観察すると、図 19 に示すようにめっき層に微細な亀裂が認められ、素地鉄がほうろう層中に融解し、逆にほうろう層がめっき層の下に入り込んでいるのが観察される。このことから Co-Mo 合金めっき層(カソード)と Fe(アノード)との間で電気化学的腐食作用が生じ、かみ合いに基づく機械的結合が生まれているものと考えられる。

図 18 Co/Mo 合金比率とほうろう密着性の関係¹⁴⁾
(1 回掛けほうろう, Co+Mo 付着量 30 ~ 40 mg/dm²)

図 19 Co-Mo 合金めっき→1 回掛けほうろう断面の顕微鏡写真¹⁴⁾
(Co : 63 mg/dm²)
(Mo : 49 mg/dm²)

図 21 ほうろう密着要因の相互関係

Co-Mo合金めっき→1回掛けほうろう 酸洗→Niフラッシュ→1回掛けほうろう

図 20 ほうろう断面の元素拡散状況¹⁴⁾

一方、ほうろう層へのめっき金属の融解状況を見てみると、図 20 に示すように Co-Mo 合金めっきの場合 Ni 浸せき処理に比べてほうろう層への Fe の融解は少ないが、Mo は比較的多量に融解している様子がうかがえる。このことおよび Co/Mo 合金比が小さいほど密着性がよいことと考え合わせると、ほうろう層中へ MoO_3 が融解することによって化学的結合も生じているものと予想される。

Co-Mo 合金めっき銅板はほうろう密着性に優れ、かつ加工性もプレス加工に充分耐えられることからほうろう前処理済み銅板として使用可能であるが、コスト的な問題から実用化までには至っていない。

近年、耐熱性、耐摩耗性、耐食性を持たせるためにニューセラミックスを金属表面にコーティングする方法が注目されている。この場合セラミックスと金属との接合技術がポイントであり、接合金属として上述したような Co-Mo 合金めっきが使用される可能性も出てくるのではないかと予想される。

6. あとがき

銅板、酸洗処理、Ni 浸せき処理分野におけるほうろう密着性要因について述べたが、密着要因の相互関係は図 21 のように整理することができる。

矢印は影響をおよぼす方向を示しており、各々の密着要因が伝播的にかかわり合いを持っている。

従って、ある分野のあるひとつの要因が不適当であっても良好なほうろう密着性は得難く、各要因を厳密に管理することが肝要である。

現在、日本鉄鋼業における連铸比率は95%以上に達しており、ほうろう用銅板も造塊鋼(リムド鋼)から連続铸造鋼(キルド鋼)に移行しつつある。

しかしながら、従来のほうろう密着性の研究はほとんどがリムド銅板に関するものであり、キルド銅板についての検討は少ない。

キルド銅板は Al を含有するばかりでなく、爪とび防止のため Ti, S, 希土類元素(La, Ce)などが添加されており、今後元素の偏析状況、表面粗化・スマット生成・Ni 析出状態などについて基礎的な検討が必要であると思われる。

文 献

- 1) 川北喜久治, 桜井 泰, 中村正也, 中道 弘; 大阪工業技術試験所季報, **22**, [4], 268 (1971)
- 2) 原田俊一; 川崎製鉄技報, **5**, [2], 242 (1973)
- 3) 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫; 日本鋼管技報, [89], 155 (1981)
- 4) 松藤和雄, 井本文夫, 下村隆良, 黒河照夫; 窯業協会誌, **91**, [6], 273 (1983)
- 5) 安田 顕; 川崎製鉄技報, **16**, [4], 280 (1984)
- 6) A. Dietzel; *Emailwaren-Ind.*, **11**, [19], 161 (1934)
- 7) B. W. King, et al; *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, [11] 504 (1959)
- 8) J. A. Pask; Univ. of California Radiation Laboratory Report, **1061**, [1], p.3 (1963)
- 9) 中川洋一, 草薙芳弘, 富田安夫; 日新製鋼技報, [37], 51 (1977. 10)
- 10) 蒲田 稔, 大沢正己, 柴田政明, 吉田 誠; 鉄と鋼, **70**, [14], 1734 (1984)
- 11) 新日鉄技術データより(未発表)
- 12) 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫; 日本鋼管技報, [67], 139 (1975)
- 13) *Metal Finishing J.*, **13**, [9], 298 (1967)
- 14) 蒲田 稔, 吉田 誠, 兼近勝則, 山本三三夫; 製鉄研究, [317], 80, (1985)