

川崎製鉄 技術研究所

○坂本安平, 番 典二

矢野三男, 原田俊一

1. 緒 言 ぶりきは、塗装工程で塗料のぬれ性が悪くアイホールと称する塗装欠陥を起すことがある。アイホールは、ぶりき表面油の塗油量が多くなると発生しやすくなるが、同一塗油量でも、ぶりきによって、発生するものとしめないものがある。塗油量以外のアイホール発生原因について、ぶりき表面の陽極電解曲線、EPMA、ESCAを用いて表面構造との関係を調べた。

2. 実験方法 供試材としては、ハロゲン浴で 2.8 g/m^2 の Sn めっきを行ない、リフロー後、化学処理の条件を変えたぶりきを用いた。定電流陽極電解曲線は、pH7.4のリン酸塩緩衝液中で測定し、また、EPMAでCrのラインプロファイル、ESCAで $\text{Sn}3d^{5/2}$ と Cr 2p のスペクトル、蛍光X線で表面Cr量とアルカリ不溶解Cr量の測定を行なった。

3. 結 果 (1) ぶりき表面の定電流陽極電解曲線でアイホールの発生しやすいぶりきは、停滞電位が低く、停滞時間が長い。すなわち、Cr皮膜の酸化溶解が進み一部の Sn の酸化が行なわれるまでに、より多くの電気を要する。(図1)さらに、定電流陽極電解曲線の初期ピークから 0.8 V (対塩化銀電極) に達するまでの電気をそのぶりきの表面Cr量(化学分析値)で割った値は、アイホール性と高い相関がある。この値の大きい方がアイホールが出やすく、アイホール指数とすることができる。(図2)

(2) EPMAで表面Crのラインプロファイル調べると、アイホールの出やすいぶりきは、Crが均一に分布している。(図3)

(3) ESCAによる Cr 2p スペクトルでは、耐アイホール性の良否にかかわらず、 Cr^{3+} 以外は検出できなかった。

(4) ESCAで $\text{Sn}3d^{5/2}$ スペクトルを調べると、耐アイホール性の悪いぶりきは、ピーク強度比 $I_{\text{Sn}^{ox}}/I_{\text{Sn}^0}$ が小さく、より高エネルギー側にシフトした Sn 酸化物が多い。(図4)

(5) 80℃、7.5N-NaOH溶液中におけるぶりき表面Crの溶解特性は、アイホールの発生しやすいぶりきでは、Crの初期溶解速度が遅く、高いCr残存量で溶解が停止し始める。(図5)

4. 結 言 Sn酸化膜上を、ミクロ的に、より均一なクロメート皮膜で覆ったぶりきの方がアイホールが出やすい。ぶりきのアイホール性は、(定電流陽極電解電気量)/(表面Cr量)で評価することができ、この値の大きいものがアイホールが出やすい。

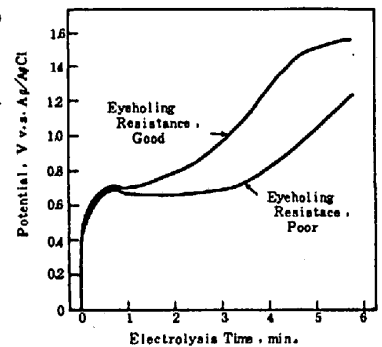


Fig. 1. Potential/time curves for anodic oxidation of tinplate in phosphate buffer, pH7.4, at 25 mA/cm²

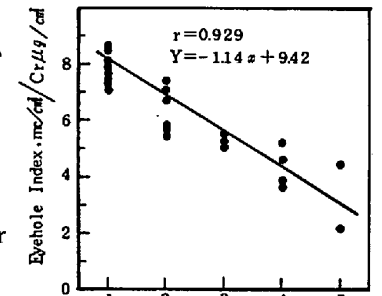


Fig. 2 Relationship between "Eyhole Index" and eyeholing resistance.



Fig. 3. Cr distribution on the surface of tinplate by EPMA

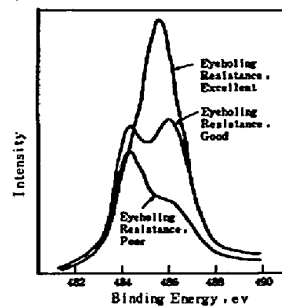


Fig. 4. Photo-electron spectra for $\text{Sn}3d^{5/2}$ on the surface of tinplate

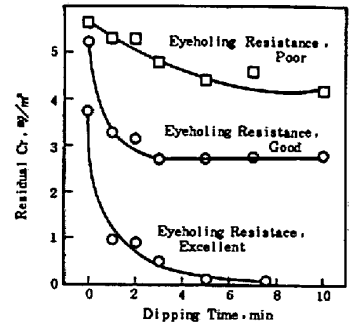


Fig. 5. Relationship between the amount of Cr left on tinplate in hot alkaline solution (7.5N-NaOH, 80°C) and dipping time.