

© 1986 ISIJ

# ティンフリースチールの耐レトルト処理性に及ぼす逆電解処理の影響

論 文

緒方 一\*・浜原 京子\*・小林 秀夫\*  
市田 敏郎\*<sup>2</sup>・入江 敏夫\*

## Influence of Reverse Electrolysis on Lacquer Adhesivity of Tin Free Steel

Hajime OGATA, Kyoko HAMAHARA, Hideo KOBAYASHI,  
Toshio ICHIDA and Toshio IRIE

### Synopsis :

The application of anodic (reverse) electrolysis to the 2 step process of tin free steel has brought the improvement of lacquer adhesivity during retort treatment. This new process consists of chromium plating, reverse electrolysis and chemical treatment.

It was found that the reduction of anions (sulfate ions, fluoride ions) and the uniform thickness of the Cr-oxide layer of tin free steel were necessary to good lacquer adhesivity. The steel after the chromium plating has a Cr-oxide layer with a lot of anions and uneven thickness. The reverse electrolysis removes the upper anion rich part of the Cr-oxide layer. Furthermore the chemical treatment in a CrO<sub>3</sub> bath without anion addition forms a uniform Cr-oxide layer with less anions providing good lacquer adhesivity.

### 1. 緒 言

鋼板の上に 50~150 mg/m<sup>2</sup> の金属クロムとクロム量として 10~25 mg/m<sup>2</sup> のクロム水和酸化層を有する、いわゆるティンフリースチール (以下、TFS と略記する) はぶりに代わる製缶材料として広く利用されている。

TFS の工業化が始まったのは 1960 年代前半であるが、従来からのんだ付けによる製缶ができないためにその用途は雑缶や美術缶に限定されていた<sup>1)2)</sup>。1968 年東洋製罐(株)によつてエポキシ・フェノール系塗料を下塗り<sup>3)4)</sup>した後、ナイロンを接着剤として製胴する接着缶が開発され、TFS はビール、炭酸飲料缶にも使用されるようになりその生産量は急速に伸びた<sup>1)3)</sup>。1976 年には 90°C 以上の温度で充填されるジュース缶に、1978 年にはレトルト殺菌を行うコーヒー飲料缶にまで使われるようになった<sup>3)</sup>。しかし、特にレトルト殺菌を行う場合、使用する TFS によつては接着部で缶胴が破裂することがあり、TFS の塗料 2 次密着性の改善が大きな課題となつた。これについては数多くの研究や特許が発表されており、クロム水和酸化層中に含まれる可溶性成

分 (硫酸根、ふつ素イオンなど)、特に硫酸根は塗料 2 次密着性を著しく低下させることが判明した<sup>5)~8)</sup>。これらの可溶性成分は TFS 製造時電解浴中にめつき助剤として添加される硫酸やふつ素化合物がクロム水和酸化層中に共析したものである。クロム水和酸化層中の可溶性成分、特に硫酸根を少なくして TFS の塗料 2 次密着性を改善する試みが幾つか報告されている。金属クロムとクロム水和酸化物を同一電解浴中で形成する一液法においては、めつき助剤として比較的塗料 2 次密着性に悪影響しないふつ素化合物を用いる方法<sup>9)10)</sup>、そして後処理として高温水での洗浄<sup>11)~13)</sup>あるいは電解洗浄<sup>14)~16)</sup>により共析可溶性成分を除去もしくは減少させる方法が報告されている。金属クロムとクロム水和酸化物を別々に形成する二液法では、2 段目のケミカル処理浴中にふつ素イオンを少量添加し硫酸根を添加しない方法<sup>17)18)</sup>がある。

本報では、クロムめつき後、同浴中で陽極処理 (逆電解) し、続いて硫酸、ふつ素化合物を添加しない CrO<sub>3</sub> 浴中で陰極処理 (ケミカル処理) する方法によつて塗料 2 次密着性が著しく改善されることを記述し、これについて若干の考察を行った。

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1985)

\* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

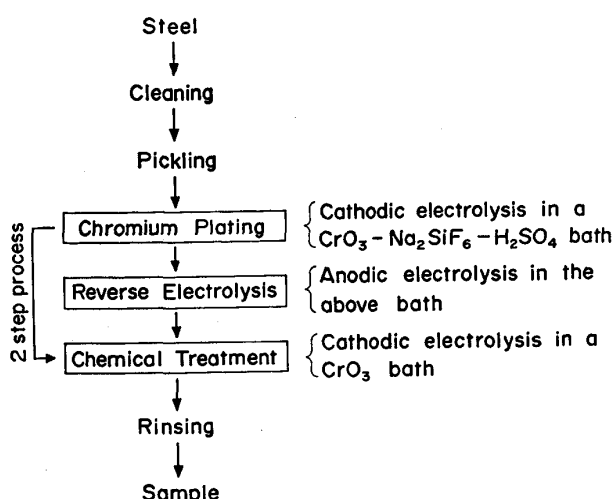


Fig. 1. Reverse electrolysis process.

## 2. 実験方法

### 2.1 TFS の作製

試料の作製は、Fig. 1 に示した手順にしたがってラポ的に静止浴で行った。2液法、逆電解法ともに特に指定のない限り下記の方法によった。

(1) 2液法：脱脂、酸洗した冷延鋼板を  $\text{CrO}_3$  150 g/l,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  7 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.8 g/l,  $\text{Cr}^{3+}$  2 g/l,  $50^\circ\text{C}$  の浴中、電流密度  $50 \text{ A/dm}^2$  で陰極処理することにより主として金属クロムを形成（クロムめつき）した後、同浴中に 5s 浸漬した。この浸漬によつて、めつき時に副成したクロム水和酸化物の相当量が化学溶解する。さらに常温で水洗後、(i)  $\text{CrO}_3$  50 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.3 g/l,  $40^\circ\text{C}$ , (ii)  $\text{CrO}_3$  50 g/l,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  3 g/l,  $40^\circ\text{C}$ , または (iii)  $\text{CrO}_3$  50 g/l,  $40^\circ\text{C}$  の浴中、電流密度  $15 \text{ A/dm}^2$  で陰極処理を施すことによりクロム水和酸化物量を調整した（ケミカル処理）後、温度  $80^\circ\text{C}$  で水洗して試料とした。

(2) 逆電解法：脱脂、酸洗した冷延鋼板を  $\text{CrO}_3$  150 g/l,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  7 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.8 g/l,  $\text{Cr}^{3+}$  2 g/l,  $50^\circ\text{C}$  の浴中、電流密度  $50 \text{ A/dm}^2$  で陰極処理することにより主として金属クロムを形成（クロムめつき）した後、引き続き同浴中で電流密度  $1\sim 10 \text{ A/dm}^2$ , 電気量  $0.4\sim 20 \text{ クーロン/dm}^2$  ( $\text{C/dm}^2$ ) の陽極処理（逆電解）を施した。常温で水洗後、さらに、硫酸、ふつ素化合物などの助剤を添加しない  $\text{CrO}_3$  50 g/l,  $40^\circ\text{C}$  の浴中、電流密度  $15 \text{ A/dm}^2$  で陰極処理（ケミカル処理）することによりクロム水和酸化物量を調整した後、水洗して試料とした。なお、逆電解の対極（陰極）としては、クロムめつきやケミカル処理の対極（陽極）と同じ Pb-Sn 合金（Sn 4%）板を使用した。

また、塗料 2 次密着性の評価を行う場合は、特に指定のない限りは金属クロム  $90\sim 110 \text{ mg/m}^2$ , クロム水和酸化物量  $15\sim 20 \text{ mg/m}^2$ （クロム換算）とした。なお、逆電解の電気量が大きくなると金属クロムの溶解も多くなるために、あらかじめクロムめつきの電気量を適宜増加させて金属クロム量の調整を行った。

また、クロムめつき後のリンス条件の影響を検討する場合、リンス条件を除いて上記の 2 液法の (iii) と同じ方法で試料を作製した。

また、逆電解浴成分の影響を調べる場合には、その前工程のクロムめつき浴は同じ  $\text{CrO}_3$  150 g/l,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  7 g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.8 g/l,  $\text{Cr}^{3+}$  2 g/l,  $50^\circ\text{C}$  を使用して、逆電解浴のみを変更した。

### 2.2 X 線光電子分光法 (XPS) による測定

装置は V. G. Scientific 社製 ESCA LAB-5 を使用した。真空度  $2\times 10^{-10}$  torr, X線源として  $\text{AlK}\alpha$  線を使用した。クロム水和酸化物層中のアニオンの定量は S2p, F1s, Cr2p3/2 スペクトルのピーク高さから S/Cr, F/Cr 比の形で行った。

### 2.3 クロム水和酸化物層の均一性

供試材にカーボン蒸着後、 $1 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$  のごばん目を入れ、これを 5% ナイタルに浸漬した。鋼板から剝離し液面に浮いた、カーボンで補強されたクロム水和酸化物をアセトンへ浸漬後、水へ移し水面に浮いた試料を白金箔ですくった。これを EPMA で Cr 元素ライン分析してクロム水和酸化物層の均一性を調べた。あるいは、供試材を光学顕微鏡（400 倍）観察による色の濃淡で判定した。

### 2.4 塗料 2 次密着性の評価

エポキシ・フェノール系塗料を  $50 \text{ mg/dm}^2$  塗布し  $210^\circ\text{C}$ , 10 min 焼付けした供試材を  $5 \text{ mm}\times 100 \text{ mm}$  に切断する。これを 2 枚とり長手方向に 5 mm 重ね、その間にナイロン・フィルム（厚み  $90 \mu\text{m}$ ）をはさみ  $190^\circ\text{C}$ , 60 s 予熱後、 $3 \text{ kg/cm}^2$  加圧下： $190^\circ\text{C}$ , 30 s ホットプレスした。このようなテストピースを各供試材につき 10 組用意し、これを U 字型に曲げ幅 110 mm の試験治具にセットし、 $130^\circ\text{C}$  のレットト釜に入れて剝離組数が 4 本を超えるまでの所要時間（レットト耐久時間）で塗料 2 次密着性を評価した。ここでは、このような塗料 2 次密着性を耐レットト処理性と呼ぶことにする。

## 3. 実験結果

### 3.1 2液法とケミカル浴組成

$\text{CrO}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$  浴中で陰極処理することにより必要量の金属クロムを形成（クロムめつき）した後、

Table 1. Characteristics of tin free steels produced by 2 step process.

Bath for chemical treatment	Amount of anion by xps		Uniformity of Cr-oxide film thickness	Resistant time to retort treatment (min)
	S/Cr	F/Cr		
CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.075	0.02	good	60
CrO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.010	0.22	good	120
CrO <sub>3</sub>	0.023	0.10	poor	30

CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴, CrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浴, あるいは CrO<sub>3</sub> 浴中で陰極処理することにより必要量のクロム水和酸化物を形成(ケミカル処理)した場合の皮膜特性と耐レトルト処理性を Table 1 に示す. ケミカル処理に CrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浴を用いた場合には CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴を用いた場合に比較して耐レトルト処理性が良かった. これはクロム水和酸化物層に共析したアニオンの種類に起因し, 硫酸根に比較してふつ素は耐レトルト処理性に与える悪影響は少ない. この理由は, ふつ素は塗装焼付け時にかなりの量が飛散してしまうのに対し, 硫酸根はそのままクロム水和酸化物層中に残存すること<sup>19)</sup>, さらにふつ素は酸素あるいは水酸基とはほぼ同じ大きさであるのに対し, 硫酸根はそれらよりもずっと大きく, クロム水和酸化物層に歪みを与えルーズにしてしまう<sup>20)</sup>ためであろうと考えられる. しかし, ふつ素の影響が硫酸根のそれよりも少ないと言っても, やはり可溶性成分であり, その量は少ないほうが良いと考えられる. ケミカル処理に CrO<sub>3</sub> 浴を用いればクロム水和酸化物皮膜への硫酸根, ふつ素の共析は少なくなるが, 耐レトルト処理性はかえって悪くなった. クロム水和酸化物層は厚みが均一で全体をよく被覆していることが耐レトルト処理性に重要であるが<sup>20)</sup>, ケミカル処理に CrO<sub>3</sub> 浴を用いた場合にはこの均一性が損われるために耐レトルト処理性が悪かったものと考えられる. 硫酸根, ふつ素などのめつき助剤アニオンの共析が少なく, かつ厚みの均一なクロム水和酸化物層を形成できれば優れた耐レトルト処理性を得ることができると考えられた.

3.2 逆電解の電解条件の影響

クロムめつき浴中に助剤を添加しないと安定したクロムめつきができないこと, しかし添加すると表面に形成した微量のクロム水和酸化物中への助剤アニオンの共析が避けられず, その後いかなるケミカル処理をしても耐レトルト処理性のすぐれた TFS の製造は困難であることから, 逆電解する方法を開発した.

CrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴中でクロムめつき後, 同浴中で逆電解し, さらに硫酸, ふつ素化合物などの助剤を

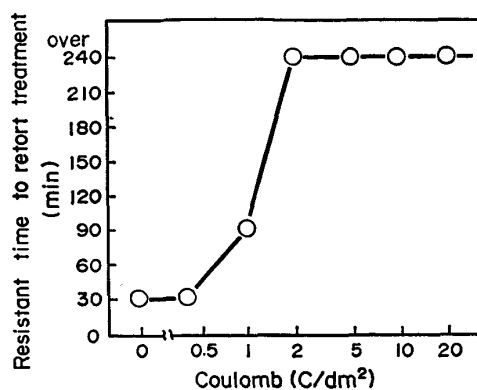


Fig. 2. Effect of electricity quantity of reverse electrolysis on retort resistance.

添加しない CrO<sub>3</sub> 浴中でケミカル処理する TFS の製造法において, 逆電解の電解条件について検討した. Fig. 2 は, 逆電解の電流密度を一定にして電気量を 0, 0.4, 1, 2, 5, 10 および 20 C/dm<sup>2</sup> と変えた場合に耐レトルト処理性がどのように変化するかを調べたものである. この際, 逆電解による金属クロムの溶解を考慮して, 逆電解電気量に応じてクロムめつきの電気量を変えることにより, 最終的な金属クロム量が 90~110 mg/m<sup>2</sup> となるようにした. 逆電解を行わない場合 (0 C/dm<sup>2</sup>) および行つても電気量が 0.4 C/dm<sup>2</sup> と少ない場合には耐レトルト処理性は非常に悪いが, 逆電解の電気量が増加するにしたがい耐レトルト処理性は向上し, 2 C/dm<sup>2</sup> 以上では耐レトルト性は非常に優れたものとなった. Fig. 3 は, 逆電解の電気量を 1 C/dm<sup>2</sup> 一定として電流密度を 1, 2, 5 および 10 A/dm<sup>2</sup> と変えた場合に耐レトルト処理性がどのように変化するかを調べたものである. 逆電解を行つても電流密度が 1 A/dm<sup>2</sup> と低い場合には耐レトルト処理性は悪く, 逆電解を行わない場

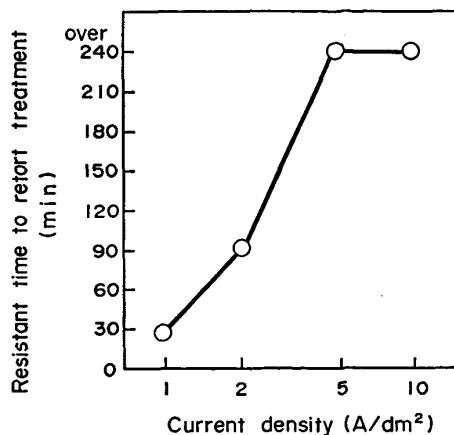


Fig. 3. Effect of current density of reverse electrolysis on retort resistance.

Table 2. Influence of conditions for reverse electrolysis on Cr-oxide film characteristics and retort resistance.

Condition of reverse electrolysis		After reverse electrolysis			After chemical treatment	
(A/dm <sup>2</sup> )	(C/dm <sup>2</sup> )	Amount of anion by XPS		Cr in Cr-oxide (mg/m <sup>2</sup> )	Uniformity of Cr-oxide film thickness	Resistant time to retort treatment (min)
		S/Cr	F/Cr			
—	—	0.041	0.22	5.2	poor	30
2	1	0.030	0.20	4.2	fair	90
5	1	0.014	0.12	3.2	good	over 240
10	10	0.008	0.10	1.8	fair	over 240

Table 3. Influence of solution for reverse electrolysis on decrease of anions in Cr-oxide film and on retort resistance.

Solution for reverse electrolysis*	After reverse electrolysis			After chemical treatment	
	Amount of anion by XPS		Cr in Cr-oxide (mg/m <sup>2</sup> )	Resistant time to retort treatment (min)	
	S/Cr	F/Cr			
NaOH 0.2 mol/l, 40°C	0.008	0.14	2.1	over 240	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.2 mol/l, 40°C	0.009	0.16	2.4	over 240	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 mol/l, 40°C	0.037	0.15	2.6	30	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2 mol/l, 40°C	0.038	0.16	2.3	30	

(\*) Condition of reverse electrolysis: 5 A/dm<sup>2</sup>, 1 C/dm<sup>2</sup>

合と同じであるが、電流密度が高くなるにしたがい耐レトルト処理性は向上し、5 A/dm<sup>2</sup> 以上の電流密度では非常に優れたものとなった。

このように逆電解の電解条件が耐レトルト処理性に大きく影響する原因を調べるために、クロムめつき後、幾つかの異なる電解条件で逆電解した鋼板についてクロム水和酸化物量および表面に残存する硫酸根とふつ素の量を測定した。この結果を Table 2 に示す。また、逆電解後、ケミカル処理した TFS の耐レトルト処理性をあわせて示す。Table 2 から、耐レトルト処理性にすぐれているのは逆電解後の表面 S/Cr 比、F/Cr 比が小さく、すなわち逆電解後に硫酸根やふつ素が少なく、かつクロム水和酸化物量が少ない場合であることがわかった。この逆電解による表面 S/Cr および F/Cr 比の減少は、硫酸根やふつ素はクロム水和酸化物層の表面近傍で多く内層で少ないこと<sup>17)</sup>およびそれらアニオンの極性を考えあわせると、クロム水和酸化物層の溶解に付随して起こるものと考えられ、これについては後でも考察する。また、Table 2 で逆電解条件が 10 A/dm<sup>2</sup>, 10 C/dm<sup>2</sup> の場合、ケミカル処理後のクロム水和酸化物層の厚み均一性が少し劣るにもかかわらず耐レトルト処理性が優れているのは、ここではクロム水和酸化物量が 15~20 mg/m<sup>2</sup> (クロム換算) と十分に存在することと関係しており、後述するようにクロム水和酸化物量が 10~15 mg/m<sup>2</sup> (ク

ロム換算) と少し少ない場合にはその不均一であることの影響がみられる。

### 3.3 逆電解の浴成分の影響

#### 3.3.1 アニオンの影響

逆電解浴としてクロムめつき液以外の電解液を使用した場合の耐レトルト処理性を Table 3 に示す。0.2 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液のように硫酸根を多量に含む逆電解液の場合には耐レトルト性の向上はないが、NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液のように硫酸根を含まない場合には耐レトルト処理性は大きく向上した。硫酸根は負の電荷を持ったイオンであるから、逆電解処理時には硫酸根は陽極である鋼板側へ電気的な引力を受けるであろう。したがって、逆電解液中に硫酸根が多く存在すると、この電気的な吸引力のために硫酸根の除去が不十分となり、耐レトルト処理性が改善されなかつたのであろう。また Table 3 に CrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系の電解液中でクロムめつきした後、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液中で逆電解した鋼板の表面に残存するクロム水和酸化物量と硫酸根およびふつ素の量を調べた結果も示す。これは、硫酸根を含まない電解液中で逆電解するとクロム水和酸化物中の硫酸根、ふつ素が減少するが、硫酸根を多く含む電解液中で逆電解するとクロム水和酸化物中の硫酸根は減少しておらず、前記の考えを支持している。

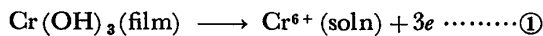
また、逆電解液として  $\text{CrO}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$  系のクロムめつき液を用いた場合、当然逆電解液中には硫酸根が含まれている。しかし、その濃度は  $1\text{ g/l}$  以下であり、この  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液に比べて  $1/10$  以下であるので硫酸根の吸引効果は小さくなるものと考えられる。

さらに、逆電解により硫酸根やふつ素が除去されたりあるいは減少するのは、上述のごとくそれらアニオンの極性を考えれば、アニオンの選択的除去ではなく、それらのアニオンを多く含む表層のクロム水和酸化物が逆電解により溶解するために起こる付随的な現象と考えるべきであろう。

3.3.2  $\text{Cr}^{3+}$  の影響

クロムめつき浴中には当然  $\text{Cr}^{3+}$  が存在するので、 $\text{Cr}^{3+}$  が逆電解に与える影響を調べることは非常に重要である。Fig. 4 は  $\text{CrO}_3\text{-Na}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{SO}_4$  系の電解液に  $\text{Cr}^{3+}$  を 0, 1, 2, 3, 4 および  $5\text{ g/l}$  添加した浴を逆電解浴として用い、 $\text{Cr}^{3+}$  濃度が耐レトルト処理性に与える影響を調べたものである。逆電解の電解条件が  $5\text{ A/dm}^2$ ,  $1\text{ C/dm}^2$  の場合には  $\text{Cr}^{3+}$  濃度にかかわらず耐レトルト処理性はすぐれていた。しかし、電流密度が低い  $1\text{ A/dm}^2$ ,  $1\text{ C/dm}^2$  の電解条件で逆電解を行った場合には、 $\text{Cr}^{3+}$  が逆電解液中に存在しなければ耐レトルト処理性はすぐれているが、 $\text{Cr}^{3+}$  が  $1\text{ g/l}$  以上存在すると耐レトルト処理性は全く向上しなかつた。

この実験結果は次のように解釈できる。前述のように逆電解によつて硫酸根やふつ素が減少するのは、それらのアニオンを多く含む表層のクロム水和酸化物が逆電解によつて溶解除去されるためと考えられる。クロム水和酸化物が溶解する反応は3価クロムから6価クロムへの酸化反応であり、



と表されるであろう。また、逆電解液中に  $\text{Cr}^{3+}$  が存在

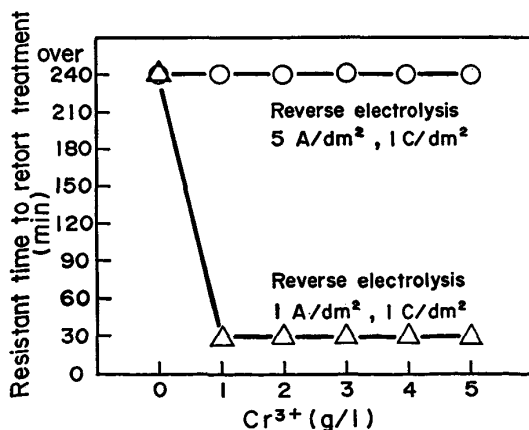
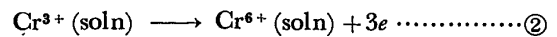


Fig. 4. Effect of concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  in reverse electrolysis bath on retort resistance.

すると、陽極である鋼板上では溶液中の3価クロムが6価クロムに酸化される反応



も起こるのであろう。つまり、逆電解時の陽極側では、クロム水和酸化物が溶解する反応①と逆電解液中の  $\text{Cr}^{3+}$  が  $\text{Cr}^{6+}$  へ酸化される反応②が起こる。そこで、反応①は反応②よりも大きな過電圧が必要であつて、低電流密度では起こり難いと仮定する。そうすると、逆電解液中に  $\text{Cr}^{3+}$  が存在する場合には低電流密度では反応①に必要な過電圧には達せず、逆電解液中の  $\text{Cr}^{3+}$  から  $\text{Cr}^{6+}$  への酸化反応②が陽極反応の大部分を占めるであろう。一方、逆電解液中に  $\text{Cr}^{3+}$  が存在しない場合には反応②はなく、したがつて低電流密度であつても反応①に必要な過電圧に達し、クロム水和酸化物の溶解反応が起こる。また、高電流密度の場合には反応②だけでは陽極電流を担うことができず反応①の過電圧まで上がり、逆電解液中に  $\text{Cr}^{3+}$  が存在していても、クロム水和酸化物層の溶解が起こるものと推定される。

3.4 金属クロムの溶解

逆電解時に起こる反応は、前述の逆電解液中の  $\text{Cr}^{3+}$  の酸化反応とクロム水和酸化物層の溶解反応だけでなく金属クロムの溶解反応も起こり得る。Fig. 5 は逆電解の電量を  $1\text{ C/dm}^2$  一定として電流密度を 1, 2, 5 および  $10\text{ A/dm}^2$  と変えた場合に逆電解で溶解する金属クロムの量がどのように変化するかを調べたものである。電流密度が  $1\text{ A/dm}^2$  と低い場合には金属クロムの溶解はゼロに近いが、電流密度が高くなるにしたがい金属クロムの溶解量は増加し、電流密度  $10\text{ A/dm}^2$  ではその量

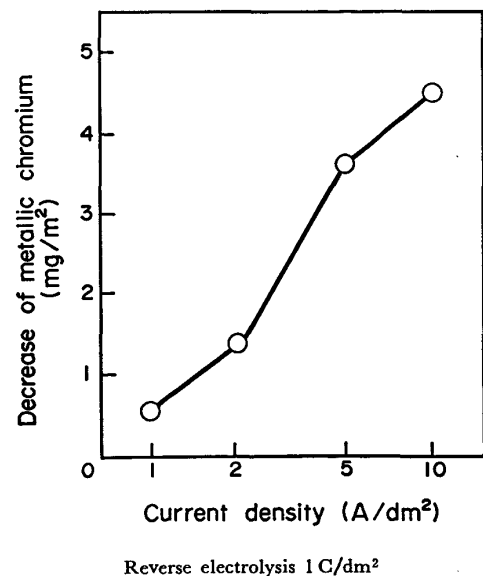


Fig. 5. Effect of current density of reverse electrolysis on decrease of metallic chromium.

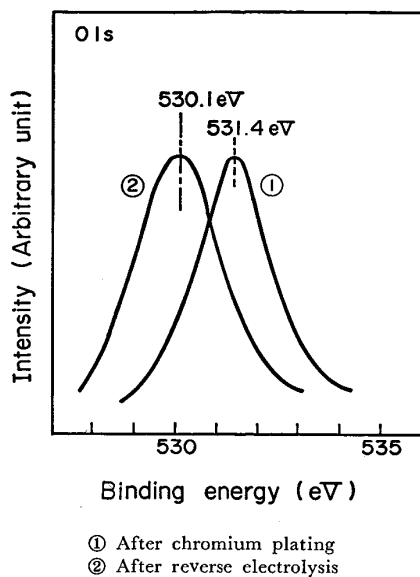


Fig. 6. Shift of O 1s peak by reverse electrolysis (XPS).

は  $6 \text{ mg/m}^2$  に達した. この逆電解の電流密度と溶解金属クロム量の関係は, 電流密度と耐レトルト性の関係に類似しており, 金属クロムの溶解が耐レトルト性に関与する可能性を示している. 例えば, 減少した金属クロムは溶解して6価クロム, あるいは3価クロムとなるのではなく, クロム水和酸化皮膜となり, 表面に陽極皮膜が形成されるといつた可能性もある. Fig. 6 はクロムめつき後と逆電解後の表面を XPS で測定して得られた O 1s ピークである. クロムめつき後の O 結合エネルギーは  $531.4 \text{ eV}$  であるが, 逆電解後では  $530.1 \text{ eV}$  となりオキシ側へシフトしている. これを逆電解により陽極皮膜が形成されたためと考えることもできる. しかし, カソードフィルム表面はオール結合が多く, 内層はオキシ結合が主体であるという報告<sup>20)</sup>を考えると, 逆電解によつて O 1s ピークがオキシ側へシフトするのはオール結合の多い表層が溶解除去されてオキシ結合主体の内層が表面に現れたとも考えることができる. 逆電解によつてクロム水和酸化物量が減少するという事実を考えると陽極皮膜が形成されているとは考え難い. 逆電解による金属クロム溶解と耐レトルト処理性とは直接関係するのではなく, アニオンを多く含む残存クロム水和酸化物が溶解する逆電解条件と金属クロムが溶解する逆電解条件が近似していたために生じた擬似相関と考えられる. 後述するような, クロムめつき後のリンス強化による化学的溶解でも耐レトルト処理性が向上するという事実はこの考え方を支持するものと考えられる.

### 3.5 クロム水和酸化物層の量と均一性

各種条件で作製した TFS の耐レトルト処理性を評価

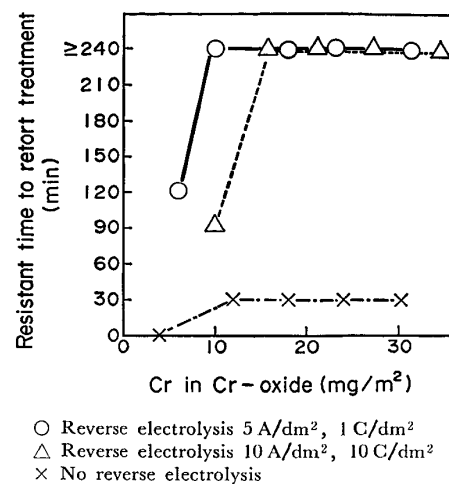
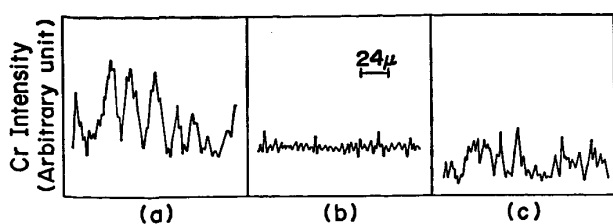


Fig. 7. Influence of amount of chromium oxide on retort resistance.

する場合にはクロム水和酸化物量を  $15 \sim 20 \text{ mg/m}^2$  (クロム換算) となるようにケミカル処理で調整していた. Fig. 7 は逆電解を行わない場合,  $5 \text{ A/dm}^2, 1 \text{ C/dm}^2$  の逆電解を行う場合, および  $10 \text{ A/dm}^2, 10 \text{ C/dm}^2$  の逆電解を行った場合において, おのおのクロム水和酸化物量を  $4 \sim 34 \text{ mg/m}^2$  (クロム換算) の範囲で変えて耐レトルト性がどのように変化するかを調べた結果である. 逆電解を行わない場合にはクロム水和酸化物量にかかわらず耐レトルト処理性は非常に悪かった.  $5 \text{ A/dm}^2, 1 \text{ C/dm}^2$  の逆電解を行うと, クロム水和酸化物量が  $10 \text{ mg/m}^2$  (クロム換算) より少ないと耐レトルト処理性は低下したが,  $10 \text{ mg/m}^2$  以上では耐レトルト処理性は非常に優れていた. さらに強い逆電解 ( $10 \text{ A/dm}^2, 10 \text{ C/dm}^2$ ) を行った場合には, クロム水和酸化物量が  $15 \text{ mg/m}^2$  以上であれば耐レトルト処理性は良好であるが, それより少なくなると耐レトルト処理性は低下した. このように逆電解の程度に応じて良好な耐レトルト処理性を得るのに必要なクロム水和酸化物量の最小量が異なる理由は, クロム水和酸化物層の厚みの均一性によつて説明される. Table 2 に示したように,  $5 \text{ A/dm}^2, 1 \text{ C/dm}^2$  の逆電解を施した場合にはケミカル処理によつて所定量のクロム水和酸化物を形成したときのクロム水和酸化物層の厚みは均一であるのに対して, 逆電解が強い  $10 \text{ A/dm}^2, 10 \text{ C/dm}^2$  の場合にはケミカル処理後のクロム水和酸化物層の厚みがやや不均一となる. クロム水和酸化物層の厚みが均一な場合には  $10 \text{ mg/m}^2$  でも十分に全体を被覆してすぐれた耐レトルト処理性を示すが, やや厚みが不均一の場合にはそれよりも多い  $15 \text{ mg/m}^2$  以上のクロム水和酸化物でないと被覆が不十分となり耐レトルト処理性が低下するのであろう. 逆電解処理はクロム水和酸化



(a) As chromium plated  
 (b) After reverse electrolysis of 5 A/dm<sup>2</sup>, 1 C/dm<sup>2</sup>  
 (c) After reverse electrolysis of 10 A/dm<sup>2</sup>, 10 C/dm<sup>2</sup>

Fig. 8. Cr distribution in Cr-oxide film before chemical treatment by EPMA.

物層中のアニオンを減少させるのに有効であるが、このように過度の逆電解はクロム水和酸化物層の厚みの均一性を損うために少ないクロム水和酸化物量のときに耐レトルト処理性が低下する。したがって、より多くの皮膜量を必要とし生産性の低下にもつながるので、過度の逆電解は避けるべきである。今述べたクロム水和酸化物層の均一性はケミカル処理によつて皮膜量を調整した後に付いてであるが、その均一性はすでに逆電解終了時点においても観察される (Fig. 8)。逆電解を行わない場合、つまりクロムめつき後のクロム水和酸化物層の厚みは非常に不均一であるが、適正な逆電解 5 A/dm<sup>2</sup>, 1 C/dm<sup>2</sup> を行つた後では均一な厚みとなる。しかし、過度の逆電解 10 A/dm<sup>2</sup>, 10 C/dm<sup>2</sup> を行くと程度は少ないが厚みがやや不均一となつている。

#### 4. 考 察

ここまで得られた結果から、逆電解が耐レトルト処理性を改善する理由は、CrO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴中でクロムめつきしたときに生成する、硫酸根やふつ素を多く含み、かつ厚みの不均一なクロム水和酸化物層を一部溶解除去し、硫酸根やふつ素が少なく、かつ厚みの均一なクロム水和酸化物層に変えることであると考へられた。これを確かめるために次の実験を行つた。まず、

クロムめつき後、種々の条件でリンスを施し、硫酸根やふつ素、およびクロム水和酸化物皮膜の量を調べた (Table 4)。リンス条件 1 は通常のクロムめつき後に行う水洗に相当し、多量の硫酸根とふつ素を含んでいる。リンス条件 2, 3, 4 の順に硫酸根、ふつ素、およびクロム水和酸化物皮膜の量は減少していった。リンス処理後、CrO<sub>3</sub> 浴中でケミカル処理を施し、クロム水和酸化物量を 15~20 mg/m<sup>2</sup> (クロム換算) に調整したのについて、クロム水和酸化物皮膜の厚みの均一性と耐レトルト処理性を調べた結果も Table 4 に示した。リンス処理によつて硫酸根、ふつ素、およびクロム水和酸化物を除去あるいは減少させておけば、ケミカル処理によつてクロム水和酸化物量を調整後においてクロム水和酸化物皮膜の厚みの均一性は良く、耐レトルト処理性も優れていることがわかつた。この結果は、逆電解の役割に対する前述の考え方を支持する。

また、逆電解の電解条件によつても TFS の耐レトルト処理性が異なることは前述したとおりである。Fig. 9

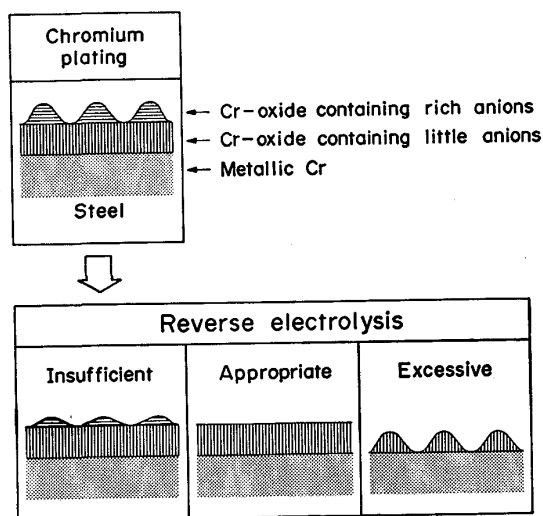


Fig. 9. Change of Cr-oxide film structure by reverse electrolysis (schematic diagram).

Table 4. Influence of rinsing after chromium plating on decrease of anions in Cr-oxide film and on retort resistance and uniformity of Cr-oxide film.

No.	Condition of rinsing			After rinsing			After chemical treatment	
				Amount of anion by XPS		Cr in Cr-oxide (mg/m <sup>2</sup> )	Resistant time to retort treatment (min)	Uniformity of Cr-oxide film
	Solution	Temp.	Time	S/Cr	F/Cr			
1	Water	15°C	5 sec	0.042	0.22	5.2	30	poor
2	Water	90°C	5 sec	0.030	0.20	4.0	90	good
3	Water	90°C	10 min	0.018	0.12	3.3	over 240	good
4	7.5 N NaOH	105°C	10 min	Trace	Trace	Trace	over 240	good

は、クロムめつき後の表面皮膜が逆電解の程度によつてどう変化するかを模式的に示したものである。陰極処理で生成するクロム水和酸化皮膜は硫酸根、ふつ素を多く含むルーズな表層 (L-フィルム) とそれらのアニオンの少ないコンパクトな内層 (C-フィルム) に分類され、L-フィルムは電解液に易溶性、C-フィルムは難溶性と言われている<sup>21)</sup>。クロムめつき後はアニオンを多く含んだ L-フィルムが不均一に残存しており、これがケミカル処理後も継承される。クロムめつき後に逆電解を施すとこの状態は変化する。逆電解が不十分であるとまだ L-フィルムが残存してしまいが、適正な逆電解は L-フィルムだけを除去し、下層つまりアニオンが少なく、かつ厚みの均一な C-フィルムはそのまま残す。このような表面に  $\text{CrO}_3$  浴中でケミカル処理を施すと、アニオンが少なく、かつ厚みの均一なクロム水和酸化皮膜を有する TFS を得ることができ、これは耐レトルト処理性が非常に優れている。しかし、逆電解を過剰に行うと C-フィルムが溶解して不均一となるために、ケミカル終了後はアニオン量は少ないが、クロム水和酸化皮膜の厚みはやや不均一となる。そのために、クロム水和酸化皮膜量が十分に多ければ耐レトルト処理性は良いが、その量が少なくなると耐レトルト処理性は低下する。また、逆電解を過度に行つた TFS のクロム水和酸化皮膜の不均一さが全く逆電解を行わない TFS に比べてその程度が弱かつた理由は、めつき後と逆電解後のクロム水和酸化皮膜の厚みの不均一さの程度の影響のほか、ケミカル処理に助剤アニオンを添加していないためにケミカル処理前の表面に残っているアニオンの量の影響もあると考えられる。つまり、逆電解を行っていない場合には、アニオンを多く含む L-フィルムが残っている厚い部分とアニオンの少ない C-フィルムのみ薄い部分の 2 つが存在し、アニオンを添加しない  $\text{CrO}_3$  浴中でケミカル処理すると表面に残っているアニオンの働きによりクロム水和酸化物の生長速度が異なり、初期の差が大きく拡大されると考えられる。

## 5. ま と め

(1)  $\text{CrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  浴中でクロムめつき後、

同浴中で陽極処理 (逆電解) を施し、さらに  $\text{CrO}_3$  浴中でケミカル処理を施すことにより耐レトルト処理性の優れた TFS を製造できる。

(2) 逆電解の電解条件 (電流密度, 電気量) および浴条件 ( $\text{Cr}^{3+}$  濃度, 硫酸根濃度など) によつて耐レトルト処理性は異なるので、適切に選ぶ必要がある。

(3) 逆電解によつて耐レトルト処理性が改善されるのは、クロムめつき後に残存する、アニオンを多く含む不均一なクロム水和酸化皮膜を除去し、厚みが均一でアニオンの少ないクロム水和酸化皮膜とすることにより、ケミカル処理でクロム水和酸化皮膜量を調整した後でもそれらの特徴が継承されるためである。

(4) 過剰な逆電解を施した場合、クロム水和酸化皮膜量がクロム量として  $15 \text{ mg/m}^2$  以上であれば耐レトルト処理性は良くなるが、 $15 \text{ mg/m}^2$  より少なくなると耐レトルト処理性は低下する。これは、クロム水和酸化皮膜が不均一となることによる。

## 文 献

- 1) 東洋鋼板(株): 「ぶりきとティンフリースチール」(1974), p. 290 [アグネ]
- 2) 内田 弘: 金属表面技術, 21 (1970) 6, p. 341
- 3) 松林 宏: 金属表面技術, 33 (1982) 10, p. 465
- 4) 小林誠七: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 992
- 5) 日本特許公告公報 昭 59-10438 号
- 6) 日本特許公開公報 昭 55-69296 号
- 7) 日本特許公開公報 昭 55-131198 号
- 8) S. MAEDA, T. ASAI, H. OGATA and H. OKADA: Proc. Interfinish '80 (1984), p. 432
- 9) 日本特許公告公報 昭 59-11000 号
- 10) 日本特許公開公報 昭 56-96095 号
- 11) 日本特許公告公報 昭 57-40919 号
- 12) 日本特許公開公報 昭 56-16696 号
- 13) 日本特許公開公報 昭 56-16697 号
- 14) 日本特許公告公報 昭 59-10439 号
- 15) 日本特許公開公報 昭 55-148799 号
- 16) 日本特許公開公報 昭 57-57893 号
- 17) 日本特許公告公報 昭 59-27400 号
- 18) 日本特許公開公報 昭 57-35699 号
- 19) 前田重義, 浅井恒敏, 小俣裕保, 岡田秀彌: 金属表面技術協会第 60 回講演大会 p. 170
- 20) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義: 東洋鋼板, 25 (1982), p. 33
- 21) 吉田勝可, 鈴木章平, 土居一幸, 新井勝利: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, p. 986