

突起状すずめっきを下地とした電解クロム酸 処理鋼板の特性

© 1991 ISIJ

技術報告

河村宏明*・加隈徳昭*・武居芳樹*・吉岡 治*²

Characteristics of Electrolytically Chromated Steel with Dispersedly Plated Granular Tin as Substrate

Hiroaki KAWAMURA, Noriaki KAGUMA, Yoshiki TAKESUE and Osamu YOSHIOKA

Synopsis:

Granular tin was plated on steel prior to chromate treatment.

The granular tin plating was obtained by extremely low current density electrolysis or by reducing the concentration of additional tin plate.

The dispersedly plated granular tin improved the weldability for sanitary can production because of its lower electric contact resistance, and gave a good corrosion resistance because of its cathodic protection action to steel in comparison with the conventional Tin Free Steel.

Suitable covering area of the dispersedly plated granular tin on steel substrate was found to be 15~70%.

Key words: tin plating; laquer adhesion; weldability; corrosion resistance; crystal structure; can production.

1. 緒 言

ぶりきは、表面の光沢、耐食性、しごき加工性、溶接性に優れるばかりではなく、内容物の品質保持においても Sn が重要な働きをする。たとえば、変色防止、フレーバー劣化防止、ビタミン C の破壊防止等、缶用材料として優れた特性を有するため長年使用されてきた。しかしながら、トータル缶コストの低減、公害対策、ファッション性等から、Sn による良好なはんだ性に支えられてきたはんだ缶は生産量が減少し、接着缶、溶接缶、DI 缶、DRD 缶等に移行している。溶接缶においては、はんだ性確保の観点から必要であった高価な Sn は低減可能であり、近年各種の LTS (Lightly Tin coated Steel) が開発され、大量に使用されている。一方、接着缶、DRD 缶としては、塗料密着性に優れる TFS-CT が大量に使われている。現在溶接缶用材料は、いずれも微量 Ni 前めっきを施したものが多く、工程の単純化、さらには、厳しい多段ネックイン加工などに対して、より安定した塗膜密着性が望まれている。

本稿は、突起状 Sn を鋼板表面に分散してめっきさせた後、上層に金属クロムとクロム水和酸化皮膜からなる電解クロム酸処理皮膜を形成することにより、溶接缶、

接着缶、DRD 缶に適用可能な鋼板の開発を目的として、従来から使用されている TFS-CT の優れた塗膜密着性を生かしながら、溶接性、耐食性を兼ね備えた表面処理鋼板のめっき条件と特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および処理条件

低炭素アルミキルド連鑄材 (T4-CA, 板厚 0.24 mm) をめっき原板とし、電解脱脂、酸洗後、フェロスタン基本浴 (SnSO₄ = 80 g/l, PSA = 60 g/l) に添加剤として加える EN (Ethoxylated α -naphthol) の添加量を 0~5 g/l の間で変化させた浴を用い、めっき電流密度 (以下、CD という) を 1~15 A/dm² の範囲で変化させて Sn めっきを施した。突起状の Sn めっきをする方法には Table 1 に示す二つの方法を使用した。

さらに、Sn めっき後、Table 2 に示す条件で電解クロム酸処理を施した。

なお、比較材には、同じめっき原板で製造した LTS および TFS-CT を用いた。LTS の製造条件は、公知のワット浴を用い、めっき量 17 mg/m² の微量 Ni めっきを施した後、フェロスタン浴でめっき量 0.78~0.81 g/m² の Sn めっきを施し、さらに、Sn の加熱溶解処理

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1990)

* 東洋鋼鋳(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

*2 東洋鋼鋳(株)下松工場 (Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd.)

Table 1. Tin plating condition.

	Condition	
	Bath composition	Electrolysis condition
I	SnSO ₄ : 80 g/l Phenol sulfonic acid: 60 g/l Additive (EN): 5 g/l	CD: 2 A/dm ² Flow rate: 55 m/min Temperature: 45°C
II	SnSO ₄ : 80 g/l Phenol sulfonic acid: 60 g/l Additive (EN): 0.01~0.1 g/l	CD: 10~15 A/dm ² Flow rate: 55 m/min Temperature: 45°C

Table 2. Electrolytic chromium-chromium oxide coating condition.

Bath composition	Electrolysis condition
CrO ₃ : 30 g/l H ₂ SO ₄ : 0.3 g/l	CD: 50 A/dm ² Flow rate: 55 m/min Temperature: 55°C

により島状の Sn を形成させた後、Table 2 に示す条件で、金属クロム 6~8 mg/m²、クロム水和酸化物 (Cr として) 5 mg/m² の電解クロム酸処理皮膜を形成させた。また、TFS-CT は、助剤に NaF を用いた 2 浴法の電解クロム酸処理によって、金属クロム 91~102 mg/m²、クロム水和酸化物 (Cr として) 11~13 mg/m² のクロム酸処理皮膜を形成させた試料を用いた。

2.2 測定方法および評価方法

Sn および Cr の電析状態を SEM で観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) によって、Sn および Cr の分布状態を調査した。めっき後の Sn による鋼板表面の被覆率は、SEM 像を画像演算処理して求めた。

溶接性の評価は、銅ワイヤーシーム型電気抵抗溶接機 (溶接速度: 7.2 m/min, ラップ幅: 0.4 mm, 加圧力: 50 kgf, 電源周波数: 60 Hz) を用い、適正溶接電流範囲で示した。

塗膜と表面処理鋼板の密着性試験試料は、180°C、10 min 空焼き後、エポキシフェノール系塗料を 55 mg/dm² (焼付け後の重量) 目標に塗布し、210°C、10 min 焼き付けた後、さらに、205°C、10 min で後焼きをした。高温短時間焼付けを想定し、250°C、2 min での焼付けも行った。密着性の評価は、平板部については、ナイロン接着後の T-ピール強度 (kgf/5 mm)、加工部については、各絞り比におけるテープ剥離率 (%) で評価した。耐食性の評価として、耐錆性は塩水噴霧試験 (SST, JIS Z2371) で評価し、塗装後あるいは、塗装後加工した時の耐内容物腐食性については、Fig. 1 に示す腐食試験装置を用い、途中の腐食状態を分極抵抗法でモニタリングしながら、14 日、あるいは、30 日経過後の表面観察および Fe 溶出量の測定を行った。

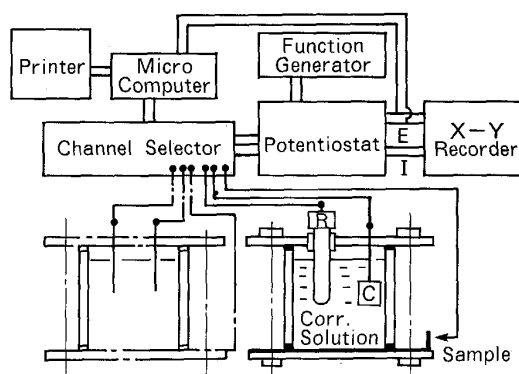


Fig. 1. Schematic diagram of measuring polarization resistance.

3. 実験結果及び考察

3.1 Sn めっき条件

3.1.1 低電流密度 Sn めっき法 (I)

本方法で Sn めっきした代表的な例として、Table 1 (方法 I) に示す標準的なめっき浴 (浴組成: SnSO₄ 80 g/l + PSA 60 g/l + EN 5 g/l) を使用し、Sn めっき条件の中で CD だけ 2 A/dm² に低くした試料の SEM 像写真を Photo. 1 に示した。Fig. 2 および Fig. 3 は、A 点、B 点の EDS 分析結果で、A 点は Sn がめっきされた面、B 点は Fe が検出され Sn の非めっき部である。低 CD で Sn めっきを施したものは、突起状の Sn が分散して析出している。また、同めっき条件での Sn の電析状態は、網目状晶を作る傾向が認められる。

Photo. 2 は、Sn のめっき後の形態を示し、Photo. 3 は、同試料の組織 (脱 Sn バフ研磨後、ナイトール: HNO₃ 5% + C₂H₅OH 95% で表面エッチング) を示した。鋼組織の形態と、Sn の網目状晶の形態が一致して

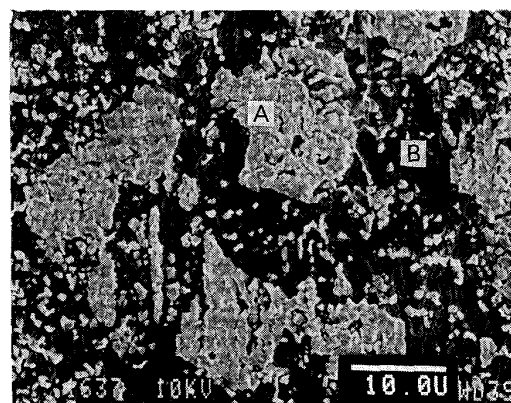


Photo. 1. Microstructure of tin coating electrolytically deposited on steel surface with low current density standard ferrosan bath.

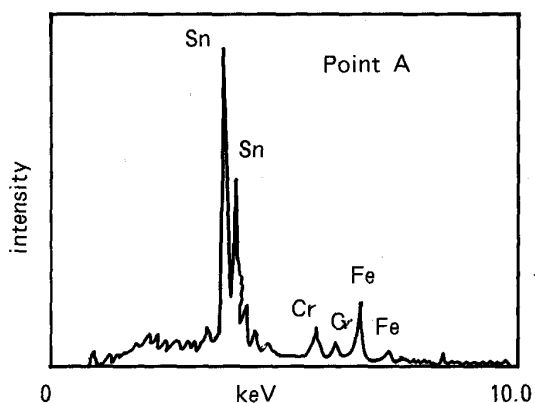


Fig. 2. Chemical analysis of point A area in Photo. 1.

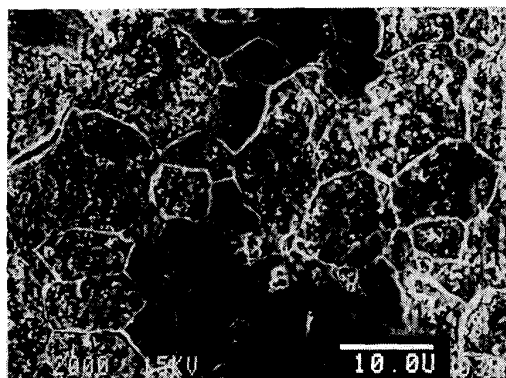


Photo. 3. Microstructure of grain boundary on steel surface after removing tin coating.

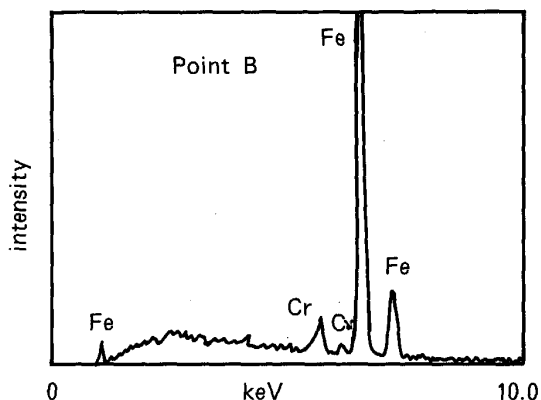


Fig. 3. Chemical analysis of point B area in Photo. 1.

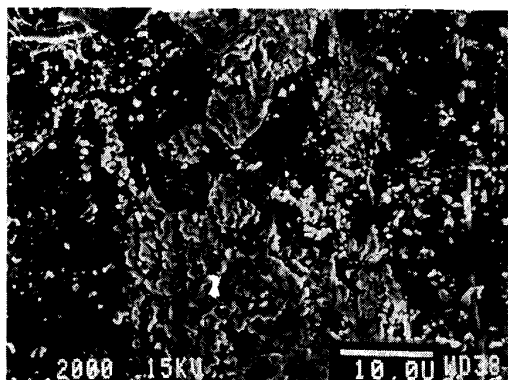


Photo. 2. Tin distribution of tin coating electrolytically deposited on surface using low additives ferrositan bath.

おり、Snが電析する面は、鋼表面の特定の結晶面に限られている。また、この例の場合、ナイトールでエッチングされやすい面にSnの電析は起こらず、エッチングされにくい面にSnの電析が起きていることもわかる。この電析による結晶学的整合性については、異種金間と

の結晶学的整合関係で起きるミスフィットが最も小さくなるように結合しやすく、電析金属の結晶配向は鋼の結晶配向に影響されやすいことを渡辺ら¹⁾は報告している。また、電析金属の優先配向の関係についてPANGAROVは²⁾、核生成エネルギーが最小となる配向軸が電析時の過電圧によって異なることを理論的に解析し、めっき時の過電圧によって電析する金属の結晶配向軸がほぼ決定されることを報告している。したがって、電析したSnが網目状晶となった理由について、低CDめっき時の過電圧で、核生成エネルギーが最小となるSnの結晶配向軸で優先的に電析が起こり、その時Snが電析する鋼の結晶面は、電析Sn結晶の配向軸とミスフィットの最も少ない面に集中しやすいと考えられる。

また、SnめっきのCDを下げると突起状のSnが分散して成長していく理由については、電析核の発生に関する古典理論から、一般に核発生速度 J は、 $\ln J \propto -1/\eta$ の関係がある(ただし η :過電圧)。したがって、CDを下げることで過電圧が減少し、核発生速度は指数関数的に低下する。これに対し、核生長速度は、大野ら³⁾のAgめっきに関する報告があるように、過電圧の依存性は少ない。したがって、低CDのめっきによってSnは分散して析出し、その後、核成長が律速し、Snは分散した状態で成長した結果によるものといえる。

3.1.2 低濃度添加剤によるSnめっき法(II)

Photo. 4は、添加剤を通常より低い0.05 g/l添加した浴を使用して、Snめっきを施した時の表面状態を観察したSEMの写真である。この時のCDは、通常のぶりき製造条件に匹敵する15 A/dm²で行ったものであるが、前項の低電流密度Snめっき法(I)に比較するとSnの電析形態は異なっている。また、写真で明らかのようにSnの電析面積も(I)の方法より少ないもの

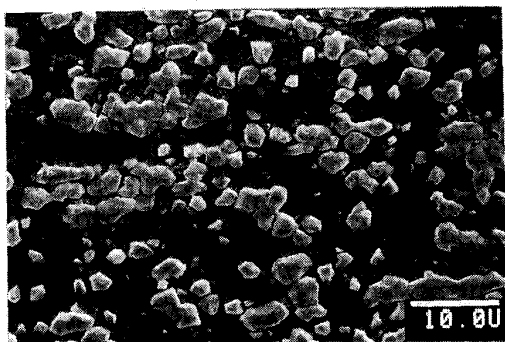


Photo. 4. Microstructure of a standard tin coating electrolytically deposited on steel surface using low additives ferrostan bath.

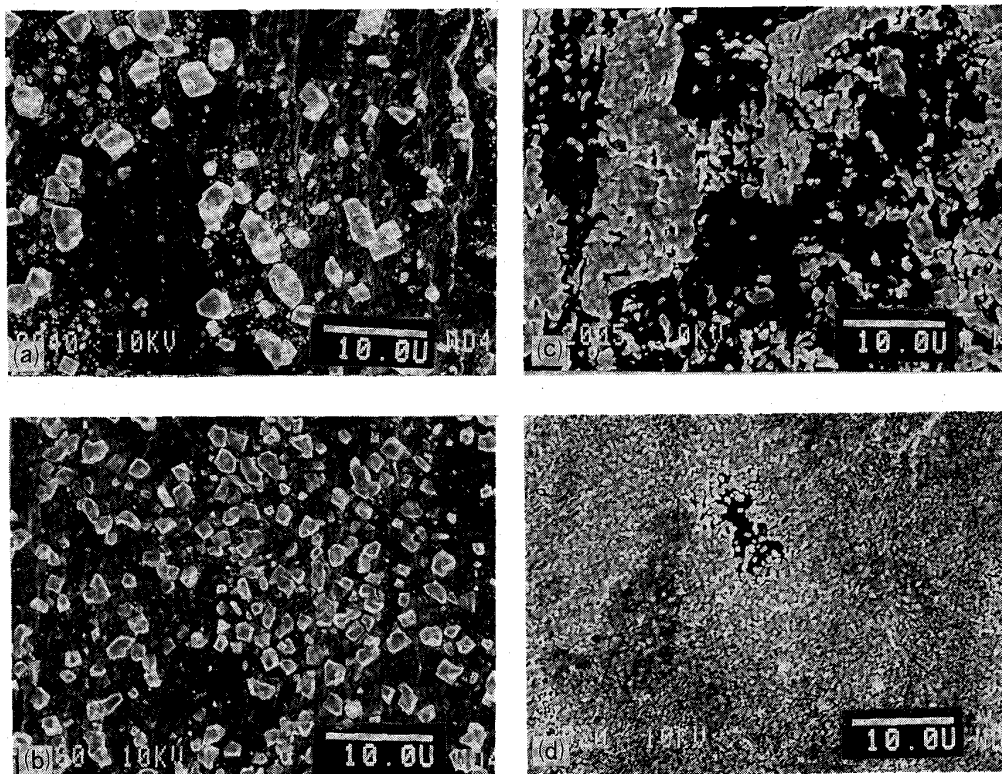
を作ることが可能である。したがって、この方法は CD の制限を受けず、 Sn の被覆率の小さいものができ、製造上、好ましい方法といえる。

Photo. 5 は、Galvanostat を用い、 Sn めっきの CD を 15 A/dm^2 とした時の各添加剤濃度と Sn の電析形態の関係を示した。添加剤濃度が上昇するにしたがい、 Sn の被覆率は高くなる傾向がある。このように添加剤

の濃度を変更することで、種々の Sn 被覆率をもったものが製造可能であるが、 Sn の被覆率が低くなり過ぎると、 Sn と鋼板の密着力の低下、あるいは、 Sn の防食効果が低下する傾向が見られ、 Sn の被覆率としては 15% 以上が好ましい。したがって、 EN 濃度として 0.01 g/l 以上は必要と考えられる。また、 EN 濃度 0.5 g/l 以上で、ほぼ均一な Sn めっきとなるが、溶接性、塗料密着性を維持するために必要な Sn の被覆率は後述するように 70% 以下であり、一般のぶりき製造条件の CD 範囲では、添加剤の濃度を 0.1 g/l 以下にする必要がある。しかし、製造上、 CD を少しでも下げることが可能であれば、添加剤濃度の上限は上げられる。すなわち、この低 EN 濃度浴法は、低 CD めっき法 (I) と、原理的には同じで、電解時の結晶化過電圧の減少を、 CD を下げず、添加剤の濃度を減少させて行うものである。したがって、両者を組み合わせることにより、突起状 Sn を分散してめっきできる条件範囲を広げることができる。

3.2 溶接性

いずれも電解クロム酸処理皮膜量は、金属クロム量



- (a) Electrolytically deposited tin on steel surface using ferrostan bath without EN
- (b) Electrolytically deposited tin on steel surface using ferrostan bath with 0.01 g/l of EN
- (c) Electrolytically deposited tin on steel surface using ferrostan bath with 0.10 g/l of EN
- (d) Electrolytically deposited tin on steel surface using ferrostan bath with 0.50 g/l of EN

Photo. 5. Microstructure of tin coating electrolytically deposited on steel surface using low additives ferrostan bath.

80~85 mg/m², クロム水和酸化物量 (Cr 分として) 13~16 mg/m² の範囲とした. Fig. 4 は, 実機による溶接性を適正溶接電流範囲で示したものである. Sn の被覆率が低下するにしたがい, 溶接可能な Sn めっき量の下限が広がってくる. Sn の被覆率を 70% 以下にすると, 微量 Ni 前めっき型の LTS より少ない Sn 量で, 溶接可能な範囲がある.

Fig. 5 は, 試料を加熱焼付け後の残存した Sn 量の変化をみたものである. Sn の被覆率が低下するにしたがって残存した Sn 量は増加し, 総 Sn 量が同じでも LTS より多くなる傾向を示す. これが溶接性の改善につながっているものと思われる. この Sn の被覆率の低下につれて合金化しない Sn が増加する傾向は, たとえば, Sn 量が 0.5 g/m² で, Sn の被覆率を 20% とすると,

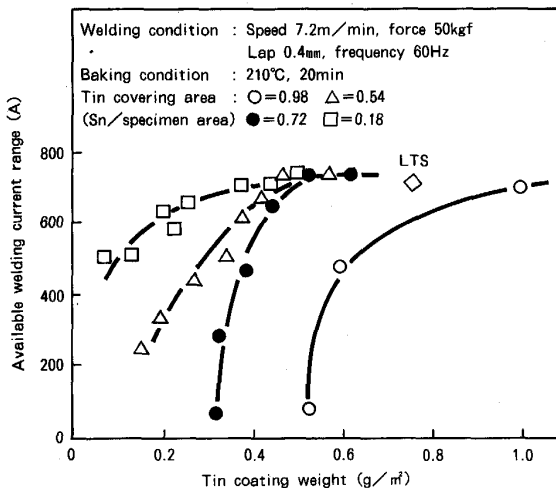


Fig. 4. Effect of coating weight and covering area of tin on available welding current range after baking.

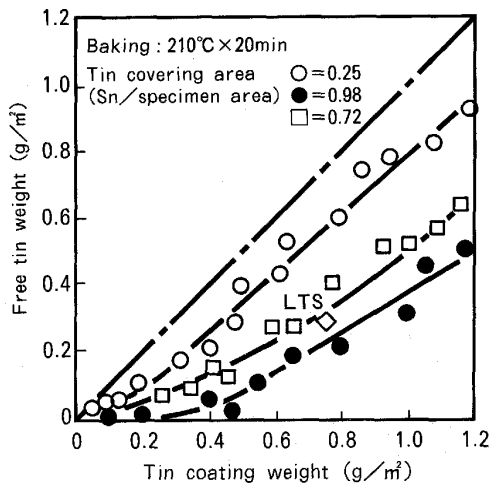


Fig. 5. Effect of tin covering area on amount of residual metallic tin after baking.

突起状になった Sn 部の厚さは 2.5 g/m² の Sn 量をめっきしたぶりに匹敵する. この時加熱処理による Fe-Sn 合金層の成長速度が変わらないとすれば, 当然, 合金化しない Sn は増加することになる.

一般に, Sn 系表面処理鋼板の溶接性は, Sn が溶接時の接触抵抗をさげる働きをするため, 塗装焼付工程等を経て溶接工程に入る前の Sn 量に依存する. とくに, 高速製缶に対しては Sn 残存量の効果は大きく, LTS の開発において加熱処理後に, 合金化しない Sn を多くすることに努力がなされてきた. 本表面処理鋼板は突起状に Sn を分散させてめっきすることにより, 加熱処理後も合金化しない Sn が多く残存し, 溶接性が改善された.

3.3 塗膜密着性

3.3.1 平板の塗膜密着性

Fig. 6, 7 は, エポキシフェノール系塗料の 2 種類の焼付条件において, T-ピール強度を Sn の表面被覆率の関係で示した. 試料の電解クロム酸処理皮膜量は, 金属クロム 85 mg/m², クロム水和酸化物量 (Cr 分として) 15 mg/m² である. Fig. 6 は, 標準の塗料焼付条件での結果, Fig. 7 は, 高温短時間焼付条件での結果である. 標準塗料焼付条件については, Sn の被覆率が上昇するにしたがい, 塗膜との密着力が低下する傾向にあったが, Fig. 7 に示す Sn の融点以上で焼付けしたものは, Sn の被覆率が 70% 以上になると塗膜密着性が極端に悪くなった. これは高温加熱処理で Sn が相変化を起こした時に, Sn と塗料の接着界面の分離が起き, 密着性が極端に低下したものと考えられる. したがって, Sn の被覆率が低い場合, 塗膜との密着性が確保できるのは, 非

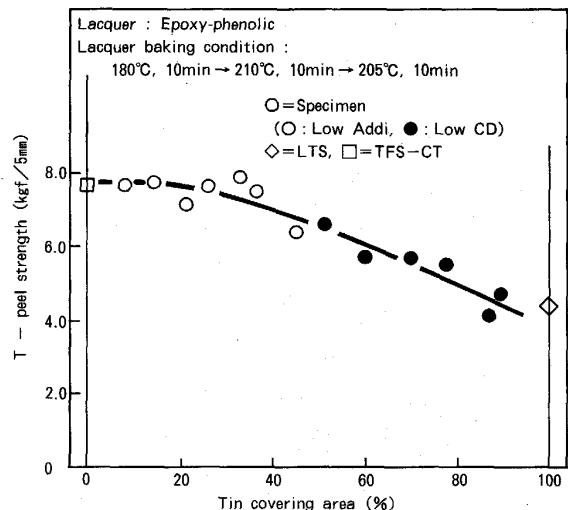


Fig. 6. Effect of tin covering area on T-peel strength after baking.

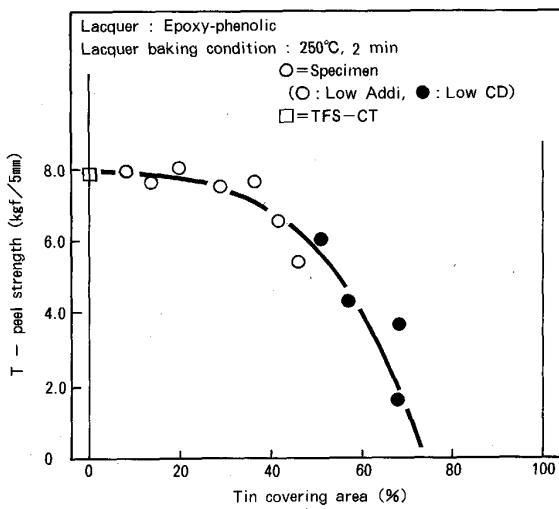


Fig. 7. Effect of tin covering area on T-peel strength at high temperature baking.

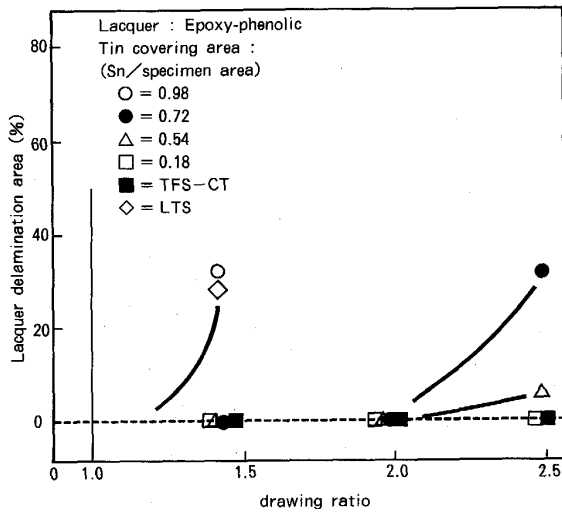


Fig. 8. Effect of drawing ratio on lacquer adhesion after drawing manufacture.

Snめっき部の、電解クロム酸処理皮膜と鋼板の密着力によるものと考えられる。

3.3.2 加工部の塗膜密着性

Fig. 8は、Snの被覆率をパラメーターとして、各絞り比についてテープ剥離による評価結果を示した。Snめっき条件に関係なく、鋼板表面に対するSnめっきの被覆率が低いと加工密着性が向上し、Snめっき被覆率が20%以下ではTFS-CTに近い加工密着性を示した。LTSは、本実験でおこなった同一条件で、絞り比1:4以上において塗膜はく離が生じ、塗膜密着性に対する絞り加工性が悪かった。LTSのめっき条件のように、標準のSnめっき条件で均一にSnめっきした後、電解クロム酸処理を施した試料は、塗膜はく離に対する加工限

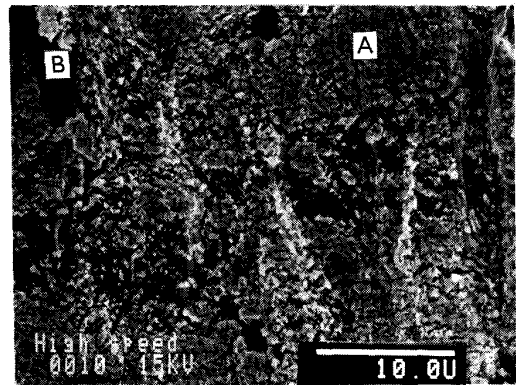


Photo. 6. SEM observation of lacquer film with attached tin after delamination (E 0.5).

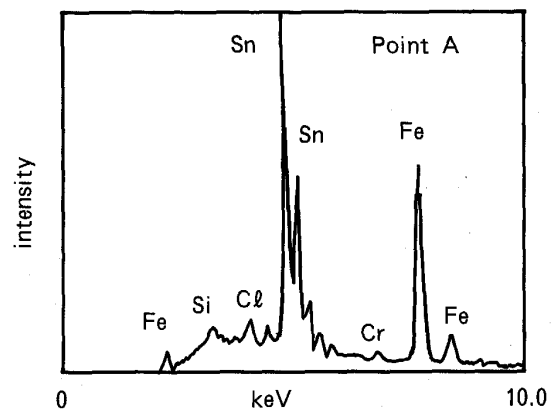


Fig. 9. Chemical analysis of point A area in Photo. 6.

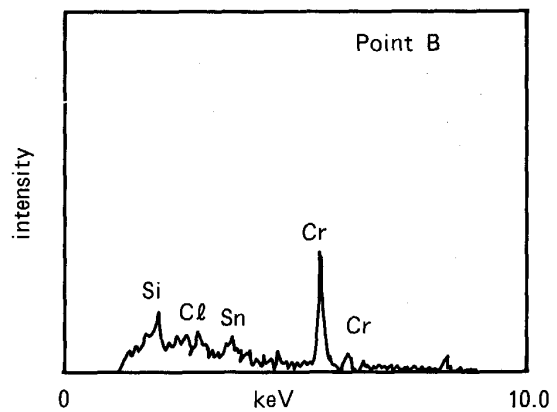


Fig. 10. Chemical analysis of point B area in Photo. 6.

界が、Snと金属クロム間の密着力に依存する。しかしながら、低Snめっきになると、Snめっきになると、Snと金属クロム間ではく離が起きる以前に、Fe-Sn合金層内の破壊が生じ、低い加工度でも塗膜はく離が起きることがある。

Photo. 6は、その例として標準的のりき製造めっき

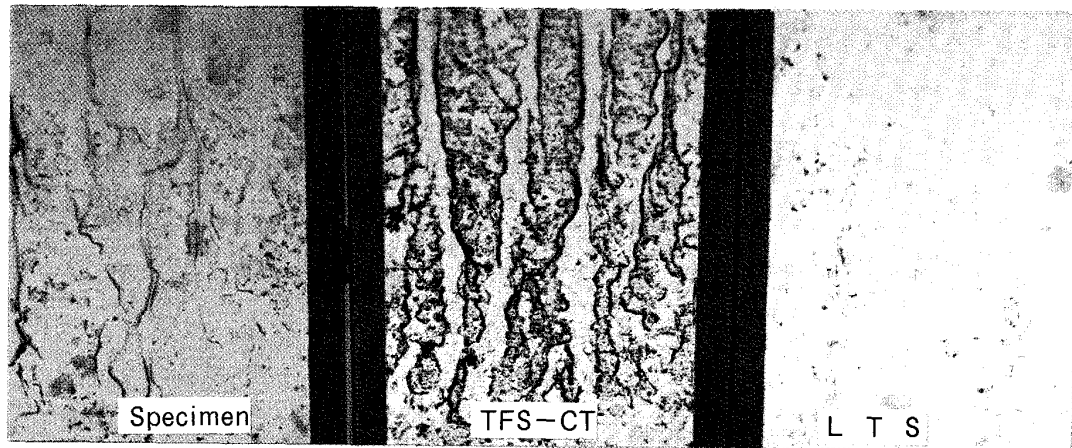
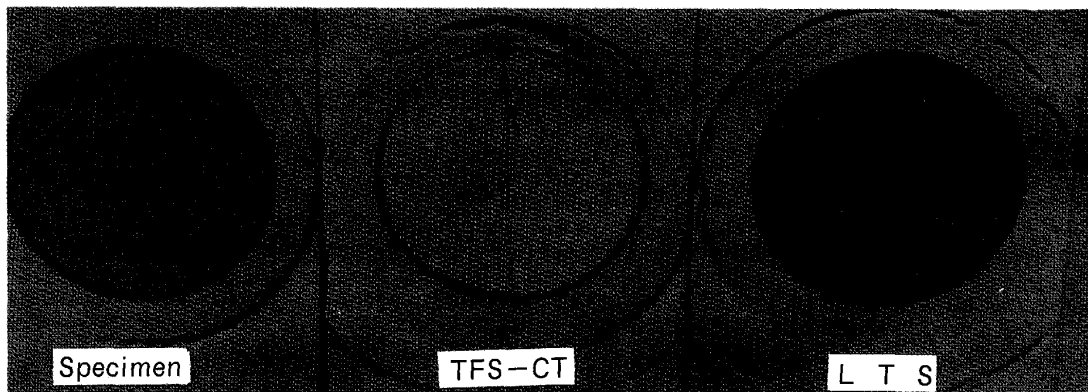
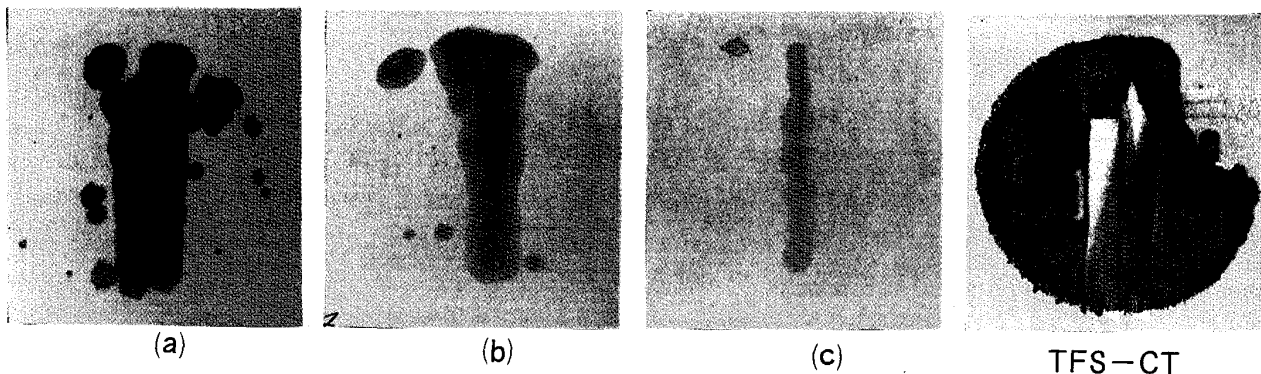


Photo. 7. Evaluation by salt spray test : JIS Z2371.

Photo. 8. Corroded areas after under film corrosion test in 0.4%N CH_3COOH + 1% NaCl solution storage temperature of 37°C and storage time of 30 day.

Tin coating weight (g/m^2) : (a)=0.18 (b)=0.54 (c)=0.98 Dissolved iron (ppm) : (a)=18 (b)=16 (c)=4.9 TFS-CT=118
 Photo. 9. Under film corrosion test after drawing in 0.4% CH_3COOH + 1% NaCl solution storage temperature of 37°C and storage time of 30 day.

条件で $0.6 \text{ g}/\text{m}^2$ の Sn めっき後、クロム酸浴で陰極電解処理を施した試料に、塩ビ系塗料を $60 \text{ mg}/\text{dm}^2$ 塗装焼付けた後、絞り比2で加工した時にはく離した塗膜側のはく離面を示したものである。Fig. 9, 10 は、A 点および B 点の EDS 分析結果を示した。B 点は Cr が

検出されているが (Cl は塩ビ系塗膜より検出されたもの)、はく離面の大半を占める A 点は、Sn, Cr, Fe が検出され、塗膜はく離の大多数が Fe-Sn 合層内の破壊によって起きていることがわかる。LTS も同様に、低 Sn めっき量で、かつ、均一な Sn めっきであり、絞り

加工後の塗膜剥離面に、上記例と同様の Fe-Sn 合金層内破壊がみられた。しかし、低 Sn めっき量でも、Sn を突起状に分散めっきさせ、さらに電解クロム酸処理を施すと、絞り加工に対して十分な密着性が得られた。これは Sn に被覆されていない鋼板表面が、直接電解クロム酸処理皮膜層で覆われ、この鋼板表面が TFS-CT と同じ塗膜密着性を有する結果によるものと思われる。

3.4 耐食性

3.4.1 耐錆性

Photo. 7 は、輸送、貯蔵、製缶工程内の耐錆性の評価として、Sn 量 0.45 g/m^2 、Sn の被覆率 25~32% の突起状 Sn めっき後に、電解クロム酸処理によって金属クロム 85 mg/m^2 、クロム水和酸化物量 (Cr 分として) 17 mg/m^2 を形成させた後、 210°C で 20 min 空焼き (塗膜塗装等の焼付条件を考慮) を施した試料について、塩水噴霧試験で評価した結果を示した。TFS-CT よりもやや優れた耐錆性を示し、実用上の問題はないと思われる。

3.4.2 耐内容物腐食性

Photo. 8 は、Fig. 1 の腐食試験装置を用い、各試料について塗装後、切込荷重 100 g、長さ 3 cm のクロスカットを入れた試料を、腐食液 (CH_3COOH 0.4% + NaCl 1%) 中で、 37°C 、30 日間経時させた後の腐食状態を示した。突起状に Sn を分散めっきした試料は、比較材として入れた TFS-CT と同等の良好な耐食性を示したが、LTS には塗膜下腐食がみられた。腐食モニターの結果では、初期において 3 者とも同等の腐食傾向を示していたが、後期 (経時 20 日以降) においては、LTS の腐食度合が他の 2 者より大きくなる傾向がみられた。しかし、加熱処理条件を塗装条件に合わせ、無塗装状態で同一の腐食をさせた結果では、TFS-CT が最も Fe の溶出量が多く、塗装した場合と異なる結果になった。この両者から判断すると、LTS が塗膜下腐食を起こした原因として、LTS の塗膜密着に対する耐水劣化性が劣っていることも考えられる。

Photo. 9 は、塗装後に絞り比 2.0 で絞り加工した試料に切込荷重を 20, 50, 100 g の 3 段階、長さ 3 cm のスクラッチを 3 本平行に入れ、腐食液 (CH_3COOH 0.4% + NaCl 1%) 中で、 37°C 、14 日間経時させた後の腐食状態と、14 日間経時後の溶出 Fe 量を示した。Photo. 9 に示すように、比較材として入れた TFS-CT は (LTS は絞り比 2.0 の加工で塗膜剥離を起こし、試験できなかった)、3 本のスクラッチ部以外に、全面にわたって腐食が進行している。そして、溶出 Fe 量も突起状に Sn を分散めっきしたものに比べ極端に多い。ま

た、突起状に Sn を分散めっきしたものは、Sn 量が増加するにしたがい塗膜下腐食は低減される傾向にある。TFS-CT は絞り加工によって電解クロム酸処理皮膜の破壊に加え、塗膜密着性の低下、塗膜の防食抵抗の低下が重なりあって、スクラッチ部以外にも腐食が進行したものと判断される。しかし、耐食性に対する Sn 量の依存性は高く、LTS 程度の Sn の少ない領域では、塗膜欠陥の微小領域 (加工時の塗膜微小クラック、素地鋼板まで達していない疵等) のみに防食効果が見られた。

以上、LTS と同等の Sn 量で突起状に Sn を分散めっきをした試料の耐内容物腐食性は、加工を受けない状態では TFS-CT と特性上変わりがないが、加工を加えた場合には、Sn の防食効果などにより TFS-CT より優れた耐内容物腐食性を示し、DRD 缶などへの材料としても期待できる。

4. 結 言

鋼板表面に突起状に Sn を分散めっきした後、電解クロム酸処理を施した表面処理鋼板の Sn めっき条件と、その特性について検討した結果をまとめると次のようになる。

1. 突起状に Sn を鋼板表面に分散しためっきさせる方法として、(1)低 CD めっき (2)低濃度添加剤によるめっきが有効であり、鋼板表面における Sn 被覆率が 15~70% のものが得られる。
2. 溶接性: Sn を均一にめっきした場合に比較して良好な溶接性を示した。これは Sn の析出形態が突起状で、かつ、分散しためっきとなっていることにより、加熱処理時の Fe-Sn 合金層の成長面積が少なく、金属 Sn が残りやすくなっているためと考えられる。
3. 塗膜密着性: Sn の被覆率が減少するにしたがい良好となる、とくに、Sn の融点以上で加熱処理した時、および加工後の塗料密着性の改善が著しい。これは、Sn の被覆されていない部分の電解クロム酸処理皮膜の塗膜密着性によるものと考えられる。
4. 耐食性: Sn の析出を突起状に分散めっきさせても Sn の鋼に対する防食機能は有しており、低 Sn めっき領域においても、塗装後に絞り加工を行うような製缶加工によって生じた微細な塗膜欠陥に対しては、Sn のまったくない TFS-CT より耐食性に優れる。

文 献

- 1) 渡辺 徹, 田辺良美: 金属表面技術, **25** (1974), p. 36
- 2) N. A. PANGAROV: Electrochim. Acta, **7** (1962), p. 139; **9** (1964), p. 721
- 3) 大野 淳, 春山志郎: 電気化学, **52** (1984), p. 445