

論 文

UDC 669.687 : 669.146.99-415 : 621.357.7

電気めつきぶりきにおける初期電着錫層の均一性と耐食性*

影近 博**・余村 吉則**・原 富啓**

The Uniformity of Initially Deposited Layers in Electro-Tin-Plating and Its Effect on Corrosion Resistance

Hiroshi KAGECHIKA, Yoshinori YOMURA, and Tomihiro HARA

Synopsis:

The uniformity of initially deposited layers will affect the corrosion resistance of electro-tin-plate, especially its iron solution value (ISV). The uniformity of initially deposited layers, which can be evaluated by ADC test (Anodic Dissolution Current Test) developed in our laboratory, will vary with change in plating current density and the chemical composition of the plating bath. It is most affected by the concentration of leveling agent. The initially deposited layers become more uniform with increase in the concentration of leveling agent. The result seems to be different from the usual concept of the optimum concentration of leveling agent in the plating bath. However, the present result is effective only in the initial stage of electrodeposition which ends when 1.2 g/m² tin is deposited on the substrate surface. In the following second stage in electroplating, high concentration of the leveling agent gives adverse effect on the corrosion resistance. On the basis of the result above, two-step electro-tin-plating process has been introduced, which has independently controlled initial and the second plating processes. It is shown that the electro-tin-plate made by this two step process has high corrosion resistance.

1. 結 言

缶用材料として幅広く使用されている電気めつき銅板(ぶりき)は、近年の錫価格上昇に伴い急速に薄めつき化されつつある。薄めつきぶりきによる缶詰においては、内容物に対する耐食性がこれまで以上に重要な問題である。従来より、ぶりきの耐食性は鉄溶出試験 (ISV) あるいは合金-錫カップル試験 (ATC) によつて評価されている¹⁾。これらの耐食特性が実缶の耐食性とりわけ薄めつき化に伴い急増してきた内面塗装缶の耐食性と相関性があるか否かは別として、めつき層の良否を判定する有力な手段であることには異論がない。従つて“より薄めつきで ISV, ATC の優れたぶりき”に対する要求はますます増大する。

ATC, ISV に関する多くの研究結果^{2)~4)}によれば、いずれも素地鉄とめつき錫層の境界部に生成する合金層 (FeSn₂) の緻密性 (被覆率) に支配されるものと考えられる。より緻密な合金層を有するぶりきほど耐食特性が優れることから、過去の研究⁵⁾もこうした観点から進め

られてきた。

合金層はめつき後の加熱溶融 (reflow) 処理工程での熱拡散により生成する。従つて合金層の生成過程には、素地とめつき層の双方が関与していることは明らかである。特に素地近傍のめつき層、すなわち電着初期のめつき層は、合金層の発生点密度や成長形態を左右する重要な部分であることが指摘されている^{4)~8)}。

著者らは電気めつきにおける初期電着層の性状と耐食性との関連に着目し検討を行つてきたが、初期電着層の緻密性 (均一性) が特に耐食性を左右する要因となっていることを見出した。本報では、均一性とめつき条件の関係、耐食性を向上させる新しいめつき方法について述べ、さらに初期電着過程に関する考察を行つた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

冷間圧延後連続焼なましした2種類の冷延鋼板をドライ調圧により表面をブライト仕上げしたのち実験に供した。鋼成分を Table 1 に示す。

* 昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 11 月 5 日受付 (Received Nov. 5, 1979)

** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Table 1. Composition of experimental specimens.

Specimen	Content %					
	C	Mn	P	S	Al	Cr
A	0.045	0.23	0.012	0.019	0.074	—
B	0.074	0.36	0.019	0.012	—	0.006

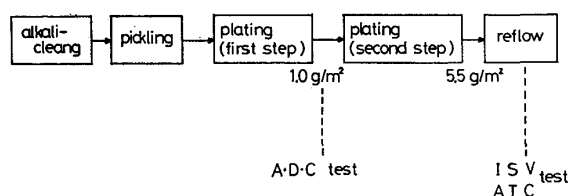


Fig. 1. Experimental procedure.

2.2 めつき方法

供試材をアルカリ電解脱脂・電解酸洗後、酸性のフェロスタン浴にてめつきした。一連の処理工程をFig. 1に示す。適宜静止浴及びサーキュレーションめつき装置の結果と実ラインをシミュレートしたパイロットライン実験結果とを対比した。

2.3 初期電着層の均一性評価

中性の溶液中で錫と鉄のアノード分極挙動に大きな差が認められる。すなわち 100 g/l チオシアン酸アンモニウム (pH 7.8) 水溶液中で -450 mV (v.s. Ag-AgCl) 付近に錫の不動態領域が認められる。この電位域で鉄は活性溶解するのでめつき面を定電位電解すると鉄地の露出傾向に比例した電流が得られる。こうした原理を応用し、著者らは先に ADC (Anodic Dissolution Current Test) 試験法による初期電着層の均一性評価方法を提案した⁹⁾。Fig. 2 および Fig. 3 に測定装置と測定例を示す。測定対象面は 5 cm^2 とし端部をテープシールした。

3. 実験結果

3.1 めつき電流密度の影響

耐食性に及ぼすめつき電流密度の影響を、初期めつき段階 (first stage) と後期めつき段階 (second stage) とに分けて調べた。結果を Fig. 4 に示す。ISV で評価される耐食性は初期めつき電流密度の影響を著しく受け ISV が最小となる最適電流密度 (optimum current density) の存在が確かめられた。初期めつき段階での電着錫層の走査電子顕微鏡写真を Photo. 1 に掲げる。低電流密度域では比較的大きな電着核が観察され、電着核間に素地の露出部分が認められる。一方、高電流密度域では微細な電着核が融合して平滑な電着層となつており、その部分から素地

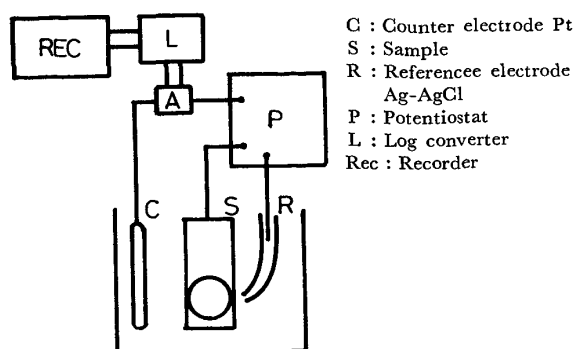


Fig. 2. The basic circuit for ADC measurements.

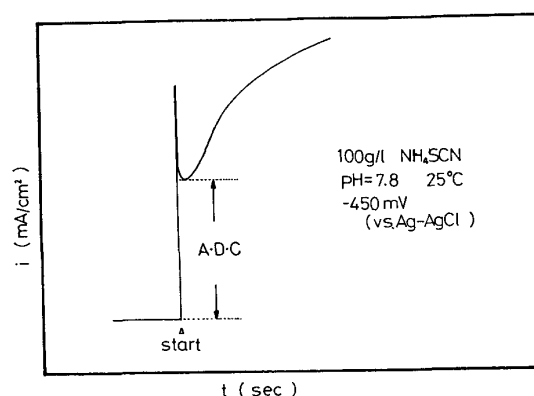


Fig. 3. Potentiostatic polarization curve of tin deposited specimen. (ADC curve)

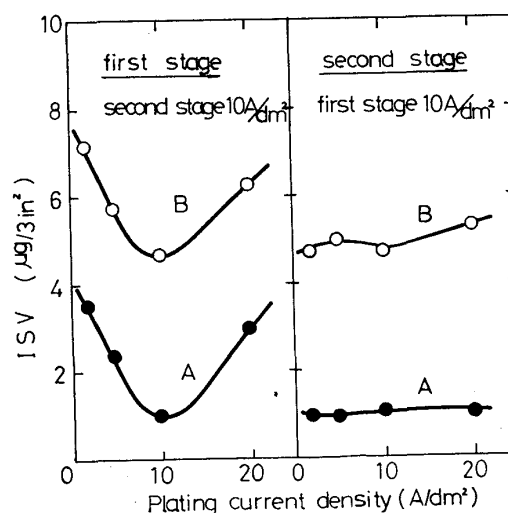


Fig. 4. Effect of plating current density on ISV in the first and the second stage.

の露出が認められる。最適電流密度でめつきした表面は電着核が均一にかつ緻密に覆つており素地露出が最も少ない。こうした初期電着層を ADC 試験で評価すると Fig. 5 のごとく均一性に対応した値が得られる。ここで ADC 値が小さい値を示すもの程、均一性が優れていることを表している。めつき電流密度に対する ADC 値の挙動は Fig. 4 に示した ISV の挙動と酷似しており

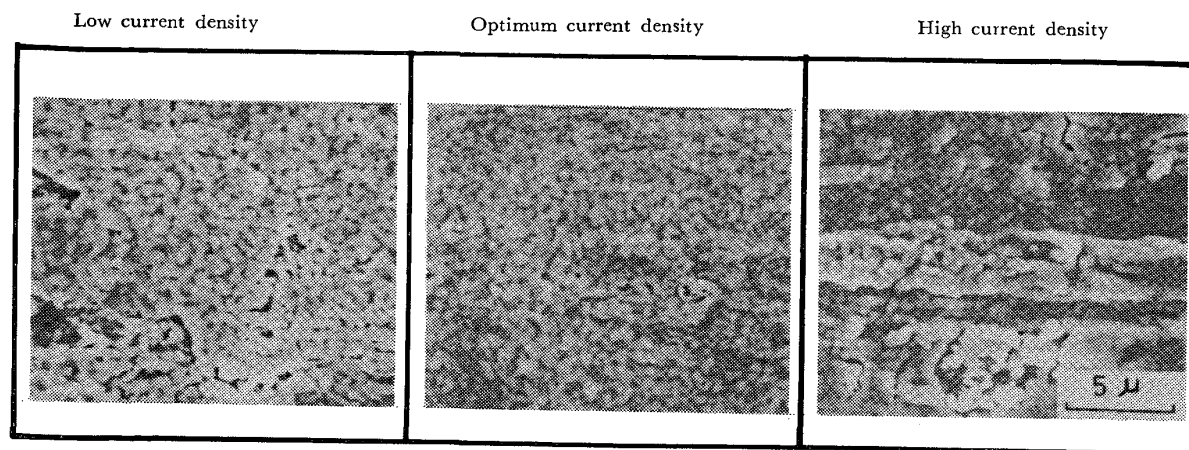


Photo. 1. Microstructure of tin deposits on specimen B.

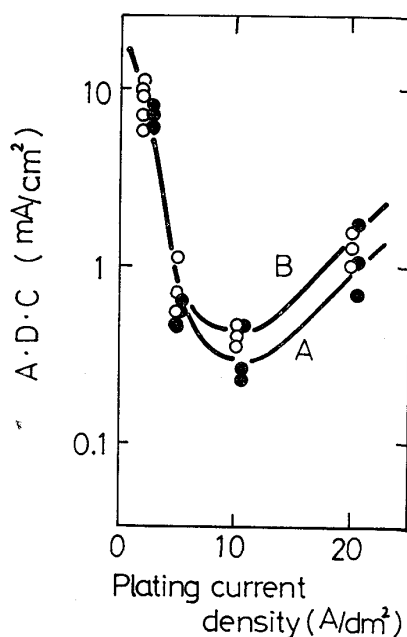


Fig. 5. Relation between ADC and plating current density in the first stage. (ADC-Dc curve)

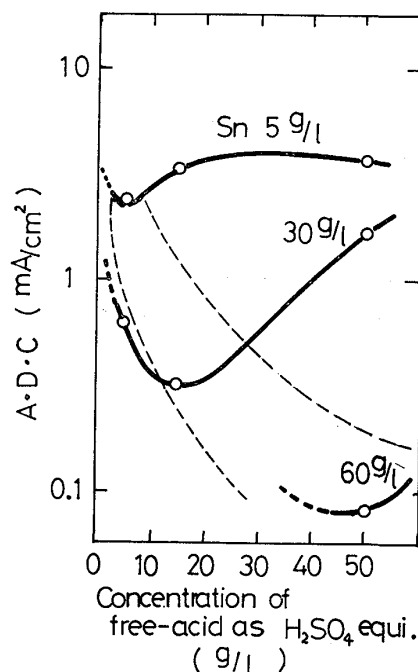


Fig. 6. Relation between ADC and composition of plating bath. (Speciman B)

ISV が初期電着層の均一性に依存していることが推察できる。

3.2 初期電着層の均一性とめつき条件の関係

初期電着層の均一性に影響する因子として、前節で述べためつき電流密度以外に錫イオン濃度、酸濃度、液温電極界面の攪拌条件、添加剤（光沢剤）の種類と濃度があげられる。これらの各因子について ADC 試験法あるいは耐食性試験により検討した。

錫イオンは酸性めつき浴中で大部分 2 価イオンとして存在する。2 価イオンの安定度は pH に依存するので錫／酸濃度（厳密には遊離酸濃度）の比率を考慮する必要がある。Fig. 6 に ADC 値と錫および酸濃度との関係を示す。ADC 値の測定に際しては、析出効率に関係な

く一定量 (1g/m^2) の錫が電着した段階で行っているの析出形態の差異を知ることができる。錫濃度の低下は ADC 値を上昇させ不均一めつきの傾向になる一方、錫／酸の最適比率は 1～2 の範囲にある。さらに Fig. 7 より最適電流密度範囲は錫イオン濃度が低いほど狭くかつ ADC 値が高いことがわかる。SEM 観察によれば錫イオン濃度の低下は電着核を微細化するがき裂を増加させ全体に不均一なめつき層をもたらすことが確認できた。Fig. 8 にパイロットライン実験にて錫イオン濃度と耐食性の関係を調べた結果をプロットした。ISV, ATC いずれも錫イオン濃度減少に伴い増加する傾向にあり、初期電着層の ADC 試験結果と一致している。

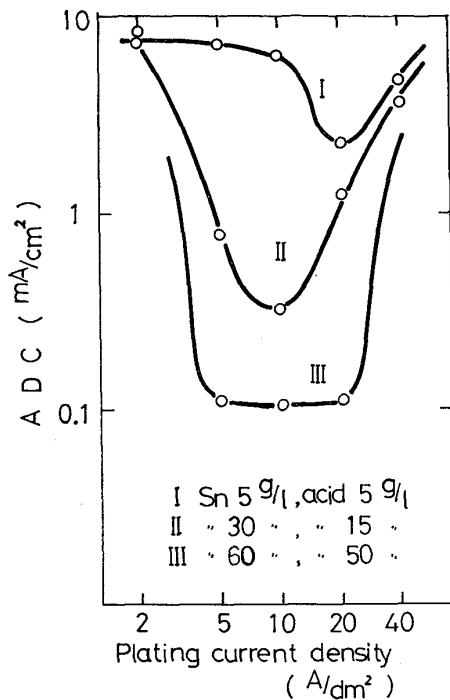


Fig. 7. ADC-Dc curve of various plating paths with optimum Sn/Acid ratio.

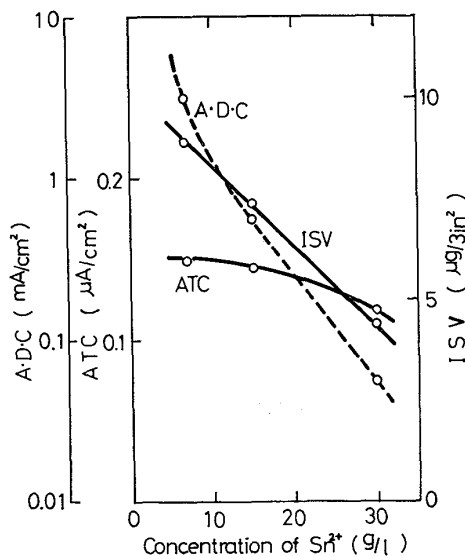


Fig. 8. Influence of Sn^{2+} concentration on ADC and corrosion resistance [pilot line trial (100mpm) : Specimen B]

液温の効果は、従来から多くの検討がなされている¹⁰⁾
 11). 共通した認識は低温ほど電着核の発生密度が高く核の微細化に適しているという点にある。温度の効果は単にカソード分極の勾配への寄与のみならず電極界面へのイオンの拡散速度、錫 adatom の表面拡散係数への寄与もあり得るので複雑である。しかしながら実用上の問題に限れば変動しうる温度範囲はせいぜい $30\sim 50^\circ\text{C}$ であ

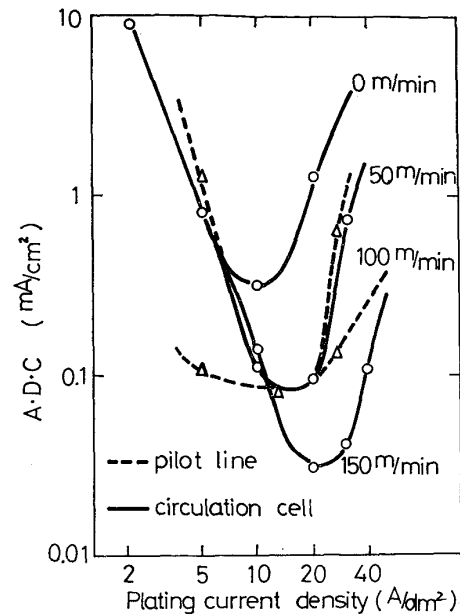


Fig. 9. Influence of electrolyte velocity (or line speed) on ADC-plating current density (Dc) curve. (Specimen B)

り、この範囲において低温ほど均一性に優れためつきが得られることは周知である。

実ラインにおいて高速走行する鋼板表面での液の攪拌状態は実験室装置とは相当異なつたものであろう。電着過程の中で液の流動条件について考察した報告も少なくない¹²⁾¹³⁾。従つて初期電着層の均一性に対しても大きな影響を及ぼすものと考えられるのでサーキュレーション装置、パイロットライン実験にて検討した。著者らは、さまざまな流動条件にてめつきした試料を ADC 試験にて評価し、錫電着量を等しくした条件で均一性の差異を求めた。Fig. 9 にサーキュレーション実験での相対流速と最適電流密度の関係及びパイロットライン実験でのライン速度に対するデータを重ねてプロットした。この結果、相対流速の増加に伴い最適電流密度が高電流密度側にシフトし、かつ全体に電着層の均一性向上が認められた。またパイロットライン実験データよりわかることは、鋼板が走行する場合、攪拌状態は一様でなく高速になるにつれめつき電流密度-ADC 曲線は緩慢となる。

3.3 添加剤 (光沢剤) の効果

フェロスタン浴においてはめつきの光沢性を増す目的で有機系スルホン化物を少量添加している。一般にはエトキシ化 α ナフトールスルホン酸 (略称 ENSA) が使用されている。ENSA には未スルホン化物であるエトキシ α ナフトール (EN) が約 $20\sim 30\%$ 含まれておりめつき液中では ENSA はアニオン、EN はノニオンとして挙動する。著者らは初期電着層の均一性に対する

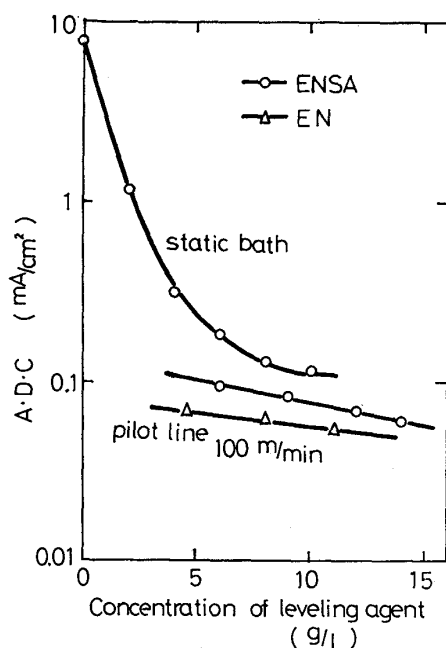


Fig. 10. Influence of concentration of leveling agents on ADC. (Specimen B)

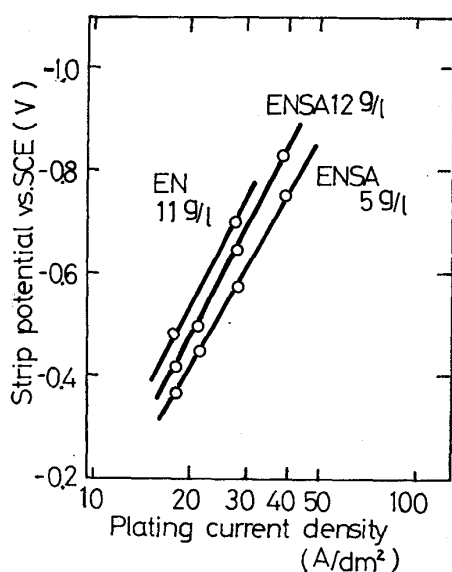


Fig. 11. Cathodic polarization curve of plating bath with various leveling agent.

添加剤の効果を調べる際に ENSA と EN を区別して扱った。結果を Fig. 10 に示す。初期電着層の均一性は添加剤の濃度に比例して向上することがわかった。また ENSA と EN の比較では EN 単独のほうが少量で好果を発揮することが明らかになった。Fig. 11 はこの時の鋼板表面電位を示したもので添加剤は鋼板表面をより卑に分極することがわかる。EN 添加浴では ENSA 添加浴よりいつそう卑な電位にあり均一性と電位との関連性が認められる。Fig. 12 は添加剤の効果を耐食性でみた

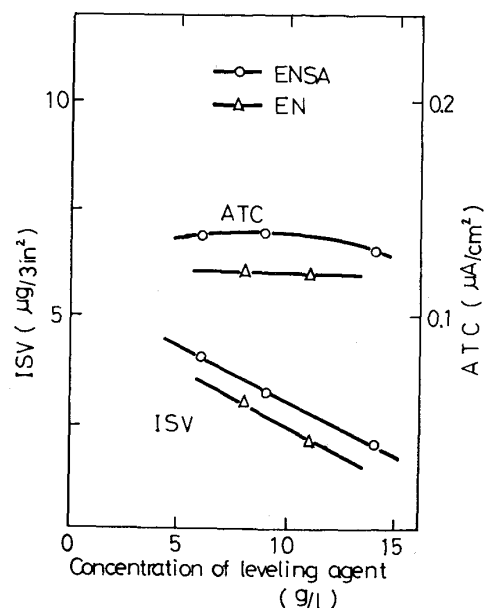


Fig. 12. Effect of leveling agents on corrosion resistance of tinplate. (Specimen B)

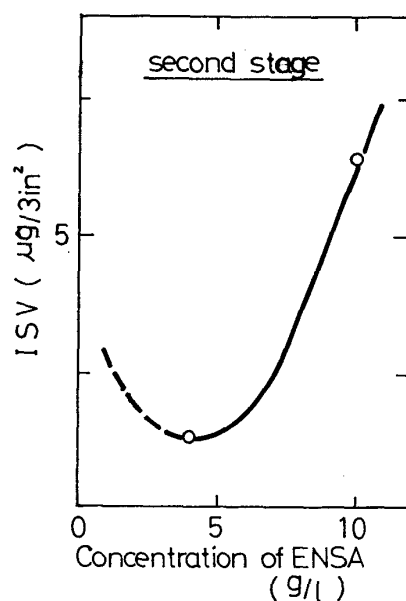


Fig. 13. Effect of ENSA on ISV in the second stage. (Specimen A)

ものである。ADC 値の挙動に等しく特に ISV の改善が著しい。

すなわち、初期めつき段階での添加剤高濃度浴は初期電着層の均一性を向上せしめ、特に ISV で評価されるぶりの耐食性を改善する効果のあることを示している。

同様の実験を後期めつき段階 (second step) についても行った。しかし後期めつき段階での添加剤の効果は Fig. 13 に示すように逆に耐食性 (ISV) を劣化させる結果となった。

ATC に関しては Fig. 12 に示したごとく添加剤の種類による差を明瞭に反映している。ノニオン系の EN の方が ATC は低い (良好な) 値を示している。

以上の結果から添加剤の役割は初期めつき段階と後期めつき段階とで基本的に区別されるべきであることが示唆され、特に初期めつき段階での挙動が重要である。

4. 考 察

4.1 初期電着層の均一性と耐食性との関係

ADC 試験で評価される電着層の均一性は、初期電着過程での錫層の二次元的成長速度を知る尺度である。錫の電析形態は本来上方成長型 (out ward growth) であり、交換電流密度が比較的大きいことから安定な電着核上への直接放電により核成長する傾向が大きいとされている¹⁴⁾。錫の初期電着核には島状の比較的大きなものが観察でき、被覆速度に比べ厚化速度の大きいことが推察できる。低い ADC 値を示すめつき条件においては電着錫層の厚化—電着核の三次元的成長—が抑制され被覆速度が相対的に増加する。このような初期電着層は素地に対して均一に分布した多数の金属結合部分を有するものと考えられる。

ぶりの耐食性は素地鉄とめつき錫層との界面に生成する合金層の緻密性に左右されることは前にも触れたが合金層の緻密性—耐食性—がめつきの初期段階の影響を顕著に受けている事実は薄めつきぶりの耐食特性を改善する上で極めて有意義な知見である。

合金量を抑えて緻密性の優れた合金層を得るには合金化の開始点密度を増加させねばならないが、合金化の開始点は電着錫と素地との間に金属結合を有する個所、換言すれば電着核の発生点であることから結局緻密な初期めつきが前提となる。著者らが行った均一性 (緻密性) の評価は、電着核間の隙間 (比較的微細な欠陥) ととき裂と称した比較的大きな欠陥の両方を含んだものである。このような意味の均一性が耐食性と相関を持つことは合金層の微細構造のみならず合金層の比較的大きな均一性も重要であることを示している。

4.2 錫の電着機構と初期電着層の均一性改善

添加剤の効果が初期めつき段階と後期めつき段階とで特徴的な差異を示したことは電着層の性状が析出電位に依存していることを示唆するものである。

初期めつき段階と後期めつき段階で異なるのは前者が鋼板 (Fe) 上への錫の電着であり後者は電着錫層 (Sn) 上への錫の電着である点である。一般に錫表面の方が水素過電圧が高くめつき時の電極電位は後期めつき段階の方がより卑な値を示す。C.WAGNER¹⁵⁾、S.MEIBURE¹⁶⁾らは

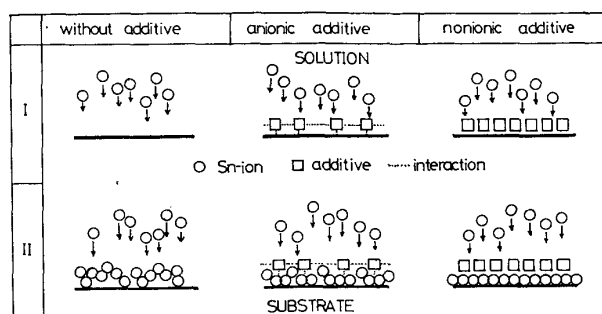


Fig. 14. Mechanism of initial electro deposition affected by leveling additive agent.

めつきの光沢性について分極曲線の勾配との関連を指摘しているが、この考え方は著者らの実験結果に対してもよく合致する。初期めつき段階では鋼板表面の分極を大きくする意味で添加剤が必要である。添加剤はカソード近傍に存在して電極表面の水素過電圧を上昇させ同時に電着核の成長を抑制して新しい核発生を促進する¹⁷⁾。こうした効果は界面での添加剤濃度に比例して増大すると予想され実験結果もそれを裏付けている。ENSA と EN の差も同じ観点から考察すると Fig. 14 に示すモデルで説明できる。すなわちアニオンとして挙動する ENSA は極性基による相互作用をもちカソードに対してあるいは極性基間で互いに反発する。従つて溶液中の濃度が増加しても界面での存在密度には上限がある。それに対しノニオンである EN は静電的作用がなく界面の存在しうる濃度は高い。こうした違いが電位や均一電着性の差をもたらしているものと考えられる。後期めつき段階に至つては、析出時の分極はさらに大きくなる。この段階で過剰な添加剤が存在すると析出電位は安定せず不規則な電着層となる。従つて微細な電着核は得られるが全体の均一性は逆に低下する。最適な添加剤濃度は初期めつき段階より相当低いレベルである。

以上の結果からぶりの耐食性改善に当たつては初期めつき段階に着目しためつき条件の選択がより重要な意味を持つてくる。通常めつき厚 ($2.7\text{g/m}^2 \sim 11.2\text{g/m}^2$) をめつakisる場合、初期めつき段階と後期めつき段階とを分離し、個々に最適な浴組成などめつき条件の選択がなされることにより耐食性が改善される。

5. 結 言

ぶりの耐食性を改善するに当たつて、著者らは初期電着段階に着目して検討を行つてきた。その結果次の点が明らかになつた。

- (1) 初期電着錫層の均一性が耐食性と極めてよい相関関係にあることが分かつた。
- (2) 初期電着過程は鋼板 (Fe) に錫が電着する過程

であり、後期めつき段階とは電着機構に差異がある。

(3) 特に添加剤の効果は特徴的であり電極表面の析出電位との関連が認められた。

(4) 初期めつき段階での均一性を向上させるため種々の要因を検討し、最適めつき条件を求めた。

(5) 電着過程を2つに分離した2段階(2 step)めつき法により耐食性の改善がはかれた。

文 献

- 1) ASTM No. A-626 (1976)
- 2) G. G. KAMM and A. R. WILLEY: Corrosion, 17 (1961) 2, p. 84t
- 3) J. ENDLÉ: Brit. Corros. J., 7(1972), p. 216
- 4) J. V. CASTELL-EVANS: Trans. Inst. Metal Finishing 47(1969), p. 71
- 5) L. R. BEARD, D. R. GABE, and L. M. WARNER: Trans. Inst. Metal Finishing 49(1971), p. 63
- 6) J. V. CASTELL-EVANS and S. WACH: JISI (1973) Dec. p. 880
- 7) 大山, 宮地: 特公昭 46-25603
- 8) 梅園, 斎藤: 特公昭 51-2898
- 9) 影近 博, 余村吉則, 原 富啓: 日本鉄鋼協会第98回秋季講演大会 (1979)
- 10) 宮本 安, 神田勝美: 東洋鋼鉄, 16(1967), p. 56
- 11) 釜崎清治, 田辺良美: 金属表面技術, 25(1974)9, p. 482
- 12) K. VISWANATHAN and D. T. CHIN: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 5, p. 709
- 13) J. AUBRUN: 1st International Tin Conference, London.
- 14) 住江久欣, 岡田元次, 山添 昇, 清山哲郎: 電気化学, 44 (1976) 8, p. 529
- 15) C. WAGNER: J. Electrochem. Soc. 98(1951), p. 116
- 16) S. MEIBURE, E. YEAGER, A. KOZAWA, and F. HOROKA: J. Electrochem. Soc. 110 (1963), p. 119
- 17) B. NAGARAJ and C. K. MITAL: Metal Finishing 73(1975) 3, p. 76