

論 文

UDC 669.148.4-462 : 669.26 : 620.19

ティンフリースチール表面の色調異常について*

吉 田 勝 可**・鈴 木 章 平***

土 居 一 幸****・新 井 勝 利***

Unusual Surface Color on the Tin Free Steel

Katsuyoshi YOSHIDA, Akihira SUZUKI,

Kazuyuki DOI, and Katsutoshi ARAI

Synopsis:

It has been shown by the electron microscope that the unusual surface color which occurs sometimes on the TFS is caused by small projections of deposited metallic chromium.

As the upper layer of the cathode film of the chromium plating is easily soluble into the electrolyte, small local defects of the cathode film are produced by dissolution when the steel strip runs from one plating cell to the following cell, because plating current is not applied between the plating cells. The metallic chromium deposition in the next plating cell occurs preferentially at the site of the local defects and forms the projections there.

This theory agrees well with authors study on the cathode film that the metallic chromium deposits not from the cathode film but chromium complexes by penetrating the cathode film and reaching strip surface.

Low current density pretreatment in each plating cell is effective for the prevention of the unusual color on the surface.

1. 結 言

ぶりにきに替る新しい缶用素材として登場した TFS は飲料缶需要の急増という社会情勢の変化もあつて、当初の予想を上廻る成長を続けてきた。最近では高温のレトルト処理にも耐える接着缶の登場や、食缶用溶接技術が開発されつつあることもあつて、TFS の需要は今後も拡大を続ける傾向にある。

現在一般に使用されている TFS はクロムめつきタイプのもので、金属クロムめつき層とその上のクロムオキサイド層の 2 層構造になつている¹⁾。クロムめつきそのものは Sargent 以来相当長い間工業的に広く使われてきた技術であるが、通常のめつきと異なり電解液中の CrO_3 が複雑なクロム錯化合物を経由して金属クロムとなり電着されるため、そのメカニズムについては多くの研究が行われているがいまだ解明されない点も多く、いろいろ変わった現象を呈することがある。TFS の表面

が薄い干渉色を呈して青色や茶色をおびて見える表面色調異常現象もその一つであり、その防止法は TFS 製造上極めて重要な技術である。

TFS 表面に色調異常が生ずる原因の一つとして、最表面のクロムオキサイド層が厚すぎることがある。通常 TFS 表面のクロムオキサイドの厚さは 20 mg/m^2 程度かないしはそれ以下であるが、電流密度、電解温度、電解液組成等が適当でない時は異常に厚いクロムオキサイドが生成して表面色調異常になることがある。此の場合には電解条件を適正にすることによつて容易に正常な色調を得ることができる。

これに対して、複数のめつき槽を使用してストリップの連続処理を行う場合には、クロムオキサイド層の厚さは正常であるにもかかわらず、表面色調が異常になる現象が出やすい。全く同一の電解条件であつても、1 槽で処理する時には正常な TFS が得られ、複数のめつき槽を使用すれば異常な表面色調を有する TFS になること

* 昭和 54 年 10 月 5 日受付 (Received Oct. 5, 1979)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (現:東京樹脂ライニング(株)) (Nagoya Works, Nippon Steel Corp., Now Tokyo Plastic Lining Co. Ltd.)

からみて、問題は断続処理をすること自体にあることは明らかである。

この現象の防止法としては何件か特許が提出されている。特公昭 38-22465 は、各めつき槽の直後でストリップを硫酸々洗し、めつき時に生成したカソードフィルムを洗浄除去した後、次のめつきを行う方法であつて、前のめつきの影響が後続のめつきにまで及ばないように配慮したもので、事実上は 1 槽めつきを繰り返すのと同じ効果をねらっている。その後提出された特許^{2)~4)}は上記特許と異なり、各プレーティングパスの入側で低電流密度処理を行うことにより表面色調異常を防止しようとするものである。

クロムめつきにおいてはカソードフィルムが非常に重要な意味をもっているので、低電流密度処理が表面色調異常対策として有効なのは、電流密度とカソードフィルムの挙動とが密接に関連しているためと考えられるが、上記特許ではこの点が明らかではない。

著者は先に ESCA 及び放射性同位元素 S^{35} , Cr^{51} を利用して、金属クロム電着の際のカソードフィルムの挙動とその役割について研究し、その結果を発表したが⁵⁾、それによると、金属クロムは電解液中の Cr^{6+} がカソードフィルム中に侵入してクロム錯化合物を形成し、カソードフィルム中を通過して被めつき面に到達し、そこで金属として析出する。

本報告では此の研究結果に基づいて表面異常現象の発生原因と、低電流密度処理が対策として有効な理由を説明することを試みた。

2. 実験方法および装置

2.1 電解液および電解槽

めつき用電解液にはケイツツ化浴を使用した。その組成は CrO_3 180 g/l, Na_2SiF_6 5.4 g/l, H_2SO_4 0.36 g/l であつた。

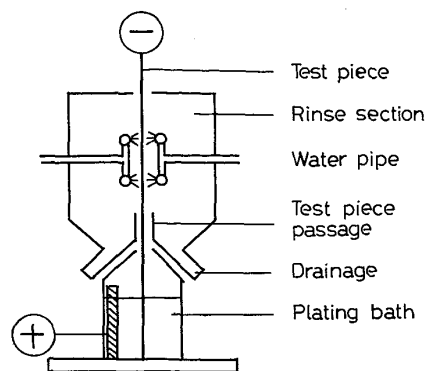


Fig. 1. Rapid washing cell.

電解中陰極表面に生成しているカソードフィルムは電解電流を遮断すると電解液に溶解されて急速に消失するので、カソードフィルムをできるだけあるがままの状態を取り出すために Fig. 1 に示した高速水洗セルを使用した。セルの下半分は鉛アノードを有する電解槽、上半分は水洗室になつている。所定の条件で電解を行つた後、電解電流を遮断すると同時に試料を水洗室に引き上げ、同時に洗浄水を噴射して試料表面に付着している電解液を洗い流すことによつてカソードフィルムの溶解を防止できる。電流遮断、試料引き上げ、洗浄開始はできるだけ短時間で行えるように十分練習を繰り返してから実験を行つた。

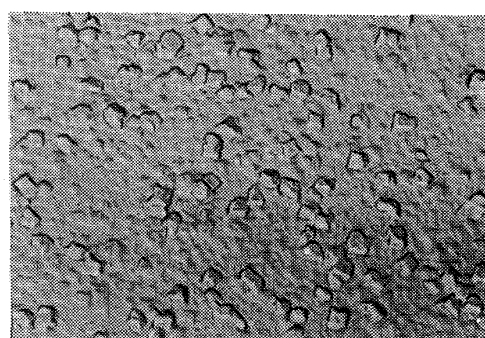
試料には脱脂、酸洗した冷延鋼板を使用した。

2.2 放射性硫酸の測定

電解中のカソードフィルム内の硫酸の挙動を解明するために、市販の放射性硫酸を購入し、通常の硫酸中に約 100 mci/l になるよう混合して使用した。カソードフィルム内の放射性硫酸量は、処理した試料鋼板を 20 mm φ の円板に打ち抜き、表面に存在する S^{35} をウィンドレスガスフローカウンターで測定し、基準時点への減衰補正を行つた。水洗の際にカソードフィルム中の SO_4^{2-} が溶出して失われることが心配されたが、冷水で 10 s 以下



Normal surface



Unusual surface

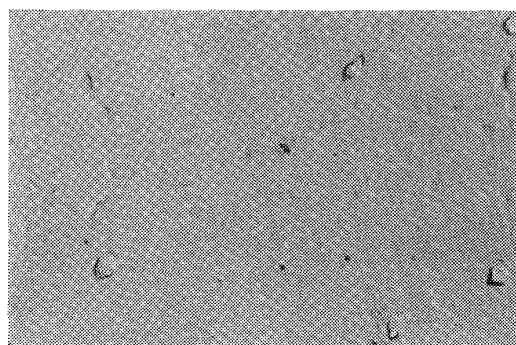
Photo. 1. Electron microscopy of surface. ($\times 10\,000$)

の洗浄であれば溶出量は 10% 以下で、結果に大きな影響はないことを実験によつて確かめた。

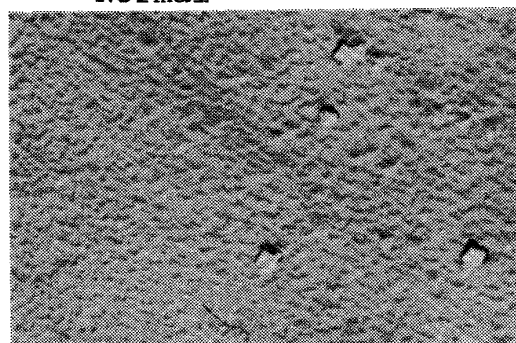
3. 実験結果と考察

3.1 色調異常表面の電子顕微鏡観察

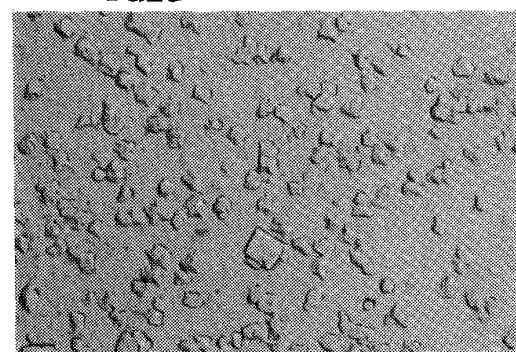
色調異常を呈した TFS の表面を電子顕微鏡で観察す



Plating $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 2\text{s}$
Normal



Plating $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$
Current break $< 1\text{s}$
Plating $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$
Pale



Plating $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$
Current break 10s
Plating $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$
Blue

Photo. 2. Effect of the current break during the plating on the surface color. ($\times 10,000$)

ると、Photo. 1 に示したように表面に微細な突起が多数見られた。色調の正常な試料には突起が見あたらないか、あつても極めて数が少なかった。色調異常の試料を熱アルカリ処理してカソードフィルムないしクロムオキシサイド層を除去してもこの微細な突起は残っており、かつ色調異常も解消しないが、試料をアルカリ性水溶液中で陽極電解して金属クロムめつき層を剝離すれば突起は消失し、それと共に色調も正常になるので、この突起は金属クロムであり、ちょうど干渉格子のような作用をするために起こる光の干渉によつて色調異常を生じることが分かった。

3.2 電解中断の効果

クロムめつき中に電解電流を中断して 2 段めつきを行うと、Photo. 2 のごとく中断時間が長くなるにつれて微小突起が増加し、それに伴つて色調異常も濃くなる傾向にある。この事実は電解中断によつてめつきが不均一になるような何らかの変化があつたことを示しており、その原因としてカソードフィルムが電解液に溶解されることが考えられる。

試料を単に電解液中に放置しておくよりも、積極的にアノードにして電解すればカソードフィルムの破壊はより激しく進行するはずである。実際 $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$ のめつきを施した試料を高速水洗した後、 $5\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$ のアノード電解を行い、再び高速水洗してから $70\text{A}/\text{dm}^2 \times 1\text{s}$ で第 2 段のめつきを行つて、濃い青色に見えるめつき面を得た。

TFS ラインでは、ストリップは数箇の電解槽を次々に通過しながらめつきされるので、電解槽と電解槽の間では電解電流が中断されたのと同じ状態になる。またもし電解槽の絶縁が不良なら電解槽はアースされることになり、ストリップは電解槽壁に対してアノードとなる。このような原因が TFS 表面に色調異常を起こしていると考えられる。

3.3 硫酸イオンの影響

クロムめつき用電解液には、程度の差はあるが必ず硫酸が添加されている。硫酸根がカソードフィルムの破壊に関係している事を放射性同位元素 S^{35} を利用して研究した結果が Table 1 である。表中に示したカソードフィルム内の SO_4^{--} 量は放射性同位元素計測によるものであり、Cr 量はカソードフィルムを熱アルカリ溶解し、ジフェニルカルバジッドによる発色法で求めたものである。両成分とも第 2 段のめつきの直前の分析値である。

実験 1 は第 1 段めつき（直後に高速水洗を行つた。以下の実験でも同様）の後、試料を水中に浸漬してから第 2 段めつきを行つたもので、電解中断があつても正常な

Table 1. Experiments of surface color tone produced by the penetration of SO_4^{--} in various model processes.

Exp. No	Process					Conc. in film mg/m ²			Color tone
						SO ₄ ⁻	Cr	SO ₄ ⁻ /Cr	
1	Plating with S ³⁵ 70A/dm ² X 2sec	Rapid washing	→	→	Plating 70A/dm ² X 2sec	3.50	37.8	0.093	Good
2	Plating with S ³⁵ 70A/dm ² X 2sec	Rapid washing	Dipping in 0.5% H ₂ SO ₄ aq. with S ³⁵ 10 sec	Water rinsing	Plating 70A/dm ² X 2sec	6.96	23.6	0.245	Blue
3	Plating 70A/dm ² X 2sec	Rapid washing	Dipping in plating bath with S ³⁵ 10 sec	Plating with S ³⁵ 5A/dm ² X 1sec	Plating 70A/dm ² X 2sec	0.63	8.7	0.068	Good
4	Plating with S ³⁵ 70A/dm ² X 2sec	Rapid washing	Brushing	→	Plating 70A/dm ² X 2sec	0.53	7.8	0.068	Good
5	Plating 70A/dm ² X 2sec	Rapid washing	Brushing	Dipping in plating bath 10 sec	Plating 70A/dm ² X 2sec	0.07	3.1	0.024	Blue

めつき面が得られた。これはカソードフィルムが水には溶解しないため、カソードフィルムが健全であれば微小突起は発生せず、電解を中断すること自体はめつきに悪影響のないことを示している。

実験2は浸漬水の代りに、めつき用電解液にほぼ相当する濃度の硫酸水溶液を用いたものである。操作は実験1と同様にしたが、電解液中に硫酸が存在するために色調異常が生じた。

実験3では第1段めつきを終った試料をめつき用電解液に浸漬した。当然色調異常になるはずであるが、第2段めつきに先立つて低電流密度処理を行つた所、正常な表面が得られた。これは低電流密度処理によつて一度破壊されたカソードフィルムが再生修復されたためである。

実験4は、第1段めつき後、軽くブラッシングして生成したカソードフィルムの上層部分を除去した後、第2段めつきをしたものである。カソードフィルムに機械的損傷を与えたにもかかわらず、正常な表面色調となつた。

実験5は、実験4と同様な操作でカソードフィルムの上層部を除去した後、更に試料を10s間めつき用電解液に浸漬したもので、この場合は表面色調に異常を来した。

著者の研究⁵⁾によると、めつき進行中のカソードフィルムは電解液に難溶性のコンパクトフィルム(C-フィルム)と電解液易溶性のルーズフィルム(L-フィルム)の2層から成り立っている。そのうちC-フィルムの厚さはCrとして約5mg/m²であり、L-フィルムは電解時

間によつて異なるが、ずつと厚くて数十mg/m²である。実験4の場合、ブラッシング後も残っているカソードフィルムは7.8mg/m²で、C-フィルムだけでなく若干のL-フィルムも存在している。ブラッシングによるカソードフィルムの損傷はL-フィルムの内部にとどまつており、C-フィルムは無傷で健全なままであると思われる。これに対して実験5では、ブラッシング後更にめつき用電解液に浸漬したことによつて残存カソードフィルム量は3.1mg/m²まで減少しており、L-フィルムだけでなくC-フィルムも半分程溶解除去されてしまっている。此の場合、残っている半分のC-フィルム中に侵入した硫酸根の量は0.07mg/m²で、元からカソードフィルム中に存在していた硫酸根0.53mg/m²(実験4)に比べてそれ程大した量ではないようにみえる。しかし後でFig. 2に示すように、カソードフィルム中の硫酸根は主として上層のL-フィルム中に濃縮されており、下層のC-フィルム中には少量しか存在していない。特に実験5では残ったC-フィルム量が3.1mg/m²で、C-フィルム全体として存在している5mg/m²の中でも硫酸根の少ない下半分であることを考えると、0.07mg/m²の硫酸量は無視できない量である。またカソードフィルム中の硫酸濃度という観点に立つと、実験4で分かるように元々のカソードフィルム7.8mg/m²に含まれている硫酸の平均濃度 $\text{SO}_4^{--}/\text{Cr}=0.068$ に対して、浸漬によつてC-フィルム中に侵入して来た硫酸濃度は実験5から $\text{SO}_4^{--}/\text{Cr}=0.024$ であり、上記0.068の1/3に及んでいる。このため実験5ではC-フィルムに相当な局部破壊を生じ、侵入した硫酸根の量は少なく

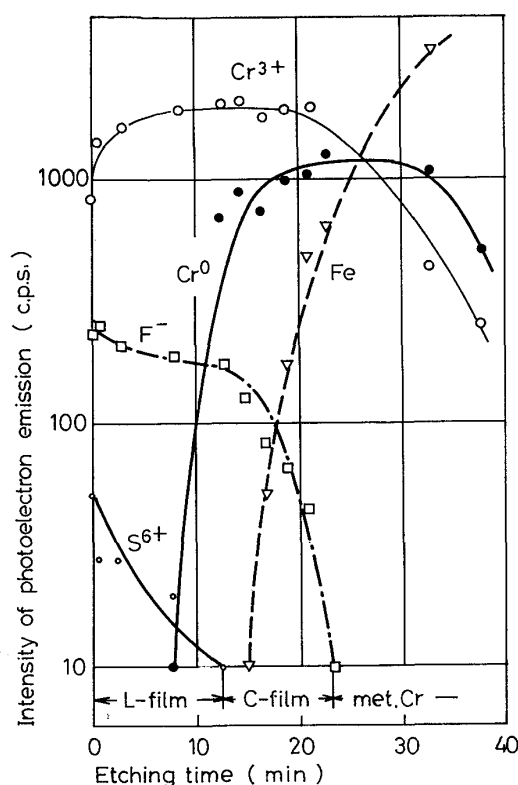


Fig. 2. Relationship between the depth and the composition of the cathode film.

も表面色調異常を呈するに至つたと解釈できる。

3.4 微小突起の発生機構

クロムめつきでは、めつき用電解液中の CrO_3 がまず 3 価程度の原子価を有するクロム錯化合物を形成し、ついで金属クロムに還元される⁷⁾⁸⁾。従つてカソードフィルムの組成を解明しようとする研究は以前から数多く行われてきた。

Fig. 2 はケイフツ化浴でクロムめつきを行つた時に生成したカソードフィルムの深さ方向の組成変化を、ESCA によつてエッチングしながら分析した結果である⁹⁾。カソードフィルムの存在している位置に中間の原子価を有するクロムが多量に存在している。 F^- イオンがカソードフィルムの上層部に濃く、下層部では深くなる程急速に減少している。 F^- イオンの濃度勾配が急変している所が L-フィルムと C-フィルムの境界に相当している。この結果によると硫酸根 (S^{6+} で表される) も L-フィルム内に集中しており、深くなるにつれて F^- よりも急激に減少し、C-フィルム内では非常に少なくなっている。L-フィルムには此の様にアニオンが多いために電解液に溶けやすいと思われる。

一方、放射性同位元素 Cr^{51} を使用した OGBURN と BRENNER の研究⁹⁾によると、金属クロムは始めに電解液中に 6 価の状態 で存在していたクロムからだけ電着され

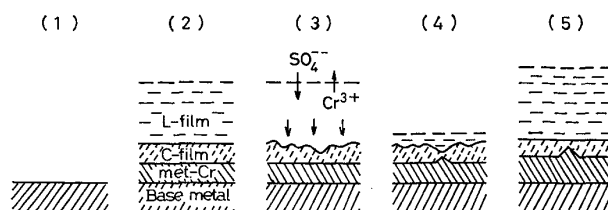


Fig. 3. Schematic representation of the process causing unusual surface color tone.

る。著者の最近の研究⁵⁾では、カソードフィルムは金属クロムとして電着されず、L-フィルムは電解中に溶解と再生を繰り返しているが、C-フィルムはほとんど入れ替わりや変化がない。

これらの結果から、カソードフィルムを構成しているクロム錯化合物は金属クロムに還元され、電着されることはなく、金属クロムはカソードフィルムを通過しながら還元される錯化合物から電着されると考えられる。

このような考えに基づいて、Fig. 3 に微小突起の発生機構を模式的に整理した。

(1) 試料鋼板を電解浴に導入したばかりの状態である。電解開始前なのでカソードフィルムはまだ生成していない。

(2) 電解中の状況で、試料表面をカソードフィルムがおおい、一様な金属クロムの電着が進行している。カソードフィルムは強固な C-フィルムと、易溶性の L-フィルムの 2 層から成っている。

(3) 電解を中断している所である。電解液によつて L-フィルムは完全に溶解されてしまう。C-フィルムは比較的強固で安定であるが、電解液からのアニオン類、特に硫酸の侵入によつて C-フィルムを構成している錯化合物が可溶化し、局所的なフィルムの破壊が進行している。

(4) 電解中断後、再び通電して第 2 回目のめつきが始つた状態である。電解中断の間に L-フィルムが溶解しているので、再開後は残っている C-フィルムの上にまず L-フィルムが形成される。それと同時に金属クロムに還元されるべきクロム錯化合物も生成しはじめるが、此の錯化合物は C-フィルムが健全で厚い所よりも、損傷を受けて薄くなつた場所の方が通りやすく、速やかにカソード表面に達して金属クロムとして電着される。すなわち電解再開後の金属クロム析出は C-フィルムの損傷部から始まり、そこで小突起を作る。

(5) 電解を再開してしばらくするとカソードフィルムは完全に補修されて一様なものとなるが、めつき面に一度生成した突起は電流集中現象によつて発達を続け、解消されない。

もしカソードフィルムの破壊が軽微で L-フィルム内に限られており、C-フィルムに異常がないような場合には、L-フィルムの厚さが場所によつてちがうために電流密度のむらによる電着速度の差が生じて、わずかな突起を生ずるが、色調異常にまでは至らないですむ場合がある。Table 1 の実験 4 はその例で、ブラッシングがもつと強かつたならば、色調異常を起こしていたであろう。

第 2 段めつきの直前に低電流密度処理を行うことは、実験 3 から明らかなように極めて有効である。5 A/dm² 程度の低電流密度では電着速度は非常におそく、金属クロムの析出よりもカソードフィルム生成の方が先行する。従つてカソードフィルムに欠陥があつても、低電流密度処理をして修復しておけば、その後第 2 段めつきの際高電流密度で処理しても正常なめつき面を得ることができる。ただし、あまり低電流密度になれば文献¹⁰⁾にもあるように電解電位が分極曲線の第 IV 枝に入らず、生成するカソードフィルムの質も異なり、金属クロムも析出しなくなる。

低電流密度処理を別ステップとして行わなくても、第 2 段めつき全体の電流密度を低くすれば、金属クロムの電着と並行してカソードフィルムの補修が進行し、正常なめつきに近づくものと予想されるが、Table 2 の実験結果もこれを裏付けている。Table 2 は第 1 段めつきと第 2 段めつきの中間で 10 s 間の電解中断を行つたもので、電流密度 70 A/dm² の場合には濃い青色を呈したものが、電流密度の低下と共に薄くなり、30 A/dm² になると正常な色調になつている。もちろん、第 2 段以後のめつき初頭で低電流密度処理を行つても、同様な効果が得られる。

同じ理由から金属クロム析出の電流効率が悪くなるような電解条件をえらぶことも効果がある。たとえば低濃

度浴を採用したり、高温操業したりするのも一法である。

4. 結 言

放射性同位元素 S³⁵ を使用して、TFS 表面の色調異常現象とカソードフィルムの関係について研究し、次のようなことが判明した。

(1) 色調異常の原因は、めつき面に金属クロムの微細な突起が発生するためである。

(2) 此の微細な突起はカソードフィルム、特に C-フィルムがめつき用電解液によつて部分的に溶解された場所に発生し、溶解程度が大きいほど微細突起の数も多く、異常色調も濃くなる。

(3) 微細突起が C-フィルムの欠陥部に発生する理由は、金属クロムはカソードフィルムが逐次還元されて電着されるのではなく、カソードフィルムを通過する別のクロム錯化合物から析出すると考えるとよく説明できる。

(4) 表面色調異常の防止法としては低電流密度処理が有効である。

本研究にあつて、放射性同位元素測定のお世話になつた当時の広畑製鉄所研究所 R. I. 研究室の方々に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 内田 弘: 金属表面技術, 22 (1971) 6, p. 295
- 2) 内田 弘, 柳父 修, 羽田隆司: 特公昭 39-15404
- 3) 内田 弘, 柳父 修, 羽田隆司, 安達丈夫, 辻本順: 特公昭 40-8009
- 4) 内田 弘, 柳父 修, 羽田隆司, 安達丈夫, 辻本順: 特公昭 42-9445
- 5) 吉田勝可, 鈴木章平, 土居一幸, 新井勝利: 金属表面技術, 30 (1979) 7, p. 338
- 6) 吉田勝可, 塚原靖夫, 小山堅司: 金属表面技術, 30 (1979) 9, p. 457
- 7) N. E. RYAN: Metal Finishing (1965) Jan. p. 46
- 8) 永山政一, 泉谷雅清: 金属表面技術, 21 (1970) 9, p. 505
- 9) F. OGBURN and A. BRENNER: J. Electrochem. Soc., 96 (1949), p. 347
- 10) 乾 恒夫, 藤本輝則, 岡 雄彦, 筒井信行: 金属表面技術, 23 (1972) 5, p. 276

Table 2. Influence of current density on surface color tone in the case of two steps plating.

1st Plating (A/dm 1sec)	Current stop time (sec)	2nd Plating (A/dm 1sec)	Surface color tone
70	10	70	Deep blue
60	10	60	Blue
50	10	50	Light blue
40	10	40	Pale
30	10	30	Good