

討37

クロム酸処理した電気めっきぶりきの特性

東洋鋼鋅機技術研究所 武居芳樹 ○吉岡 治
河村宏明 藤本輝則

1. 緒 言

従来、重クロム酸ソーダ溶液中にて陰極電解処理（CDC処理）した電気めっきぶりきは、その外観、耐食性、製缶性等に優れることから缶用材料の主軸をなしてきた。しかし、最近、缶コスト低減の見地から、薄めっき化、さらにぶりきからTFSへの転換が急速に進行している。また、製缶方法においてもPb規制の問題からぶりき半田缶からTFS接着缶、ぶりきおよび薄錫めっき（LTS）の溶接缶、およびDRD缶などへの転換も活発である。従って、ぶりきに要求される特性も変化し、半田性はあまり重要視されず、耐食性、塗料密着性などが今まで以上に重要視されるようになった。

このような背景のもとで、本報告では、CDC処理に代るクロム酸系電解処理の耐食性および塗料密着性に及ぼす影響、また、ニッケル前めっきのぶりきの耐食性に及ぼす影響を主に調査し、これらの処理を施したぶりきが、ぶりき品質設計上、どのように位置づけられるか検討した。

Table 1 Test sample

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した試料は、通常のAK-CC冷延鋼板（T4 CA 0.24mm）を用い、Table. 1に示すようなめっきを施したぶりきである。なお、ニッケルめっきには、ワット浴、錫めっきにはフェロスタン浴を用い、クロム酸処理は、硫酸を添加した低濃度クロム酸浴を用いて高電流密度で行なった。

2.2 耐食性の評価

2.2.1 モデルパック試験

試料を無塗装または塗装後、エンド加工（202 S）し、Fig. 1に示すような腐食試験セルにセットし、種々の内容物を充填後、50℃、37℃の恒温にて経時させ、外観変化を観察するとともに、溶出錫量、溶出鉄量を測定した。

2.2.2 腐食変化のモニター

腐食試験セルとモニター装置の関係をFig. 2に示す。腐食速度は分極抵抗法を用いて測定した。比例定数K値は、各金属の同条件における腐食量から求めた平均腐食速度と、分極抵抗の逆数を積分した値の比で求めた。腐食電位は、ポテンシostatを通して記録計で連続測定した。

2.2.3 その他の耐食性評価

ぶりきの代表的な耐食性の指標であるATC、ISV、TCSを測定した。

2.3 耐硫化性の評価

試料を塗装後、エンド加工し、ツナ油漬中に浸漬して、レトルト処理（118℃、3 hr）を行ない、蛍光X線法にて硫黄を測定した。

Coating weight (mg/m ²)	Ni	Sn X10 ³	Cr
Sample			
Cr plated tinplate	—	2.8~11.2	5~220
Ni pre-plated tinplate	0~120	2.8~11.2	0~8

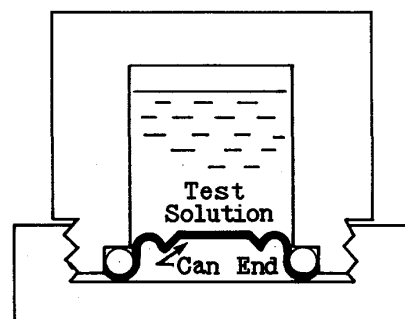


Fig.1 Corrosion test cell

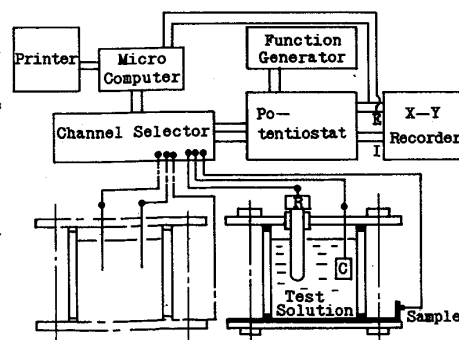


Fig.2 Schematic diagram of corrosion test cell and corrosion monitor

2.4 塗料密着性の評価

平板密着性および耐水劣化性(90℃, 0.4%クエン酸中への浸漬)をナイロン接着剤を用いたTピール強度にて評価した。また, 加工密着性試験として, エリキセン絞り加工, 単軸引張り加工を施し, 加工度を変えた試料のTピール強度を測定した。

2.5 半田性, 溶接性の評価

クロム酸処理量を変えたぶりきの半田強度, 半田上昇値および, 試料を2枚重ねた時の接触電気抵抗値を測定した。

2.6 その他

ESCA, AES, GDSによる表面分析, TEMによるクロム酸処理皮膜の観察を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 クロム酸処理ぶりきの特性

3.1.1 耐食性

低濃度域でかつ高電流密度でクロム酸処理したぶりきには, 錫めっき上に, 微細均一な金属クロム層およびクロム水和酸化物層が形成され, ぶりきの耐食性, 塗料密着性の改善が期待される。¹⁾

クロム酸処理したぶりきを無塗装で使用した場合, 金属クロム量が20~30mg/m²以上存在すると, 錫の溶出は大幅に抑制されるが, 加工あるいは外的損傷によりクロム酸処理皮膜が局部的に破壊された場合には, その部分は集中的に腐食され, 従来のCDC処理したぶりきよりも, はるかに腐食が進行し, Photo. 1に示すように, まだら状の腐食を呈する。加工した無塗装ぶりきの場合, Fig. 3に示すように, 錫, 鉄の総溶出量において, CDC処理ぶりきと大差がなくなることがある。なお, クロム酸処理皮膜は, Fig. 4に示すように, 錫溶出後も表面上に残存することがGDS分析結果からも分かる。クロム酸処理ぶりきを塗装した場合, 腐食液によって, ぶりきはスクラッチ部より塗膜下腐食(UFC)を起こすが, Photo. 2に示すように, 金属クロム量が30mg/m²以上において著しく改善される。この現象は, クロム酸処理材であるTFSが塗装した場合, 良好な耐食性を示す傾向と一致する。

3.1.2 塗料密着性

Fig. 5に未加工試料の耐水経時劣化性及び金属クロムの影響を示す。経時前において, 金属クロム量が30~50mg/m²の場合に, 密着強度が最大値を示す。高温耐水経時後も, このクロム量範囲の試料は, TFS並の高い密着強度を示す。しかし, 金属クロム量がこの範囲を外れるとその強度は低下する。これらピール試験片の剥離面を, ESCA等にて分析すると, 密着強度が最大値を示す試料では, 塗膜の凝集破壊が認められ, 金属クロム量の多い試料では, 主に錫とクロムの界面で剥離が生じていた。クロム酸処理量を変えた試料の金属クロム層をTEMにて観察した。Photo. 3に示すよ



CrO₃ treatment CDC treatment
Photo.1 Appearance of non painted sample after corrosion test in orange

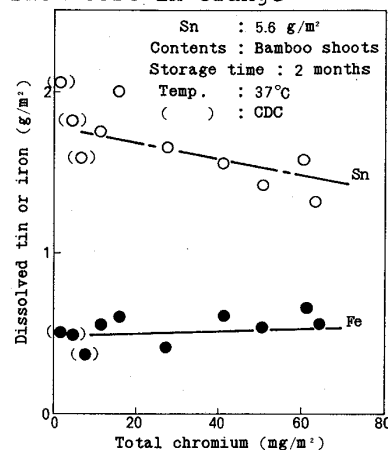


Fig.3 Effect of total chromium on dissolved tin or iron

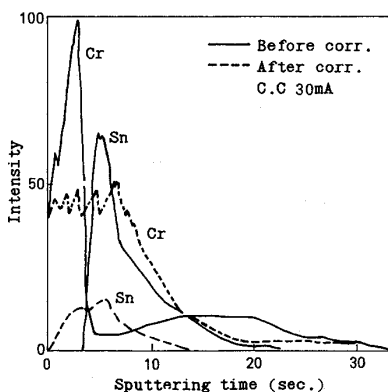
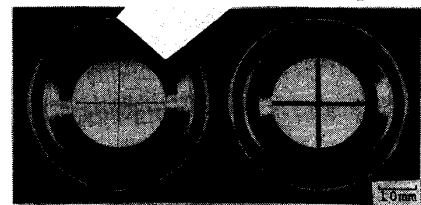


Fig.4 Depth profile of corroded sample by GDS



CrO₃ treatment CDC treatment
Photo.2 Appearance of painted sample after corrosion test in tomato puree

うに、金属クロム量の違いによりその析出形態が異なる。

Fig. 6 に、塗料密着性に及ぼす加工度の影響を示す。加工程度により密着強度は大きく影響を受け、絞り比約1.4以上では、CDC処理ぶりきと同等の強度まで低下する。

3.1.3 耐硫化性

Fig. 7 に、エンド加工試料の耐硫化黒変性に及ぼす金属クロムの影響を示す。硫化黒変によって生成したSnS量は、金属クロム量の増加にともない、ほぼ指数関数的に減少する。加工部の耐硫化性は金属クロムが約30mg/m²以上において特に良好となる。金属クロムが5mg/m²程度においても、通常のCDC処理に比べると、良好であるが、加工部の耐硫化性は向上しない。

一般に、ぶりきの硫化黒変に対し、後処理による不動態皮膜の抑制効果は大きいことは良く知られている。^{2),3)} 錫めっき上に高電流密度でクロム酸処理を施すことにより、金属クロム、クロム水和酸化物からなる2層の均一なクロム酸処理皮膜が形成され、SnS生成の起点となる活性点を被覆するため、硫化黒変を抑制するものと考えられる。

3.1.4 半田性および溶接性

半田特性を評価するため、半田上昇、半田強度試験を行なった。半田上昇は、金属クロムが5mg/m²以下で良好であるが、5mg/m²以上では、上昇値が著しく低下する。しかし、半田強度は、2.8mg/m²錫めっき上に金属クロムを90mg/m²被覆したぶりきにおいても、約22kg/inを示し、半田強度へのクロム量の影響はほとんど認められない。

溶接性は接触電気抵抗により評価した。クロム量の増加にともない、接触抵抗値は上昇し、溶接性の低下が考えられる。しかし、その程度は小さく、製缶上あまり支障はないと考えられる。

3.2 ニッケル前めっきぶりきの特性

3.2.1 耐食性の評価

ぶりきにニッケル前めっきを施すことにより、ぶりきの耐食性評価法であるATC値が低下し、ぶりきの耐食性が向上するという報告は多数あるが、本実験においてもFig. 8 に示すように、ニッケル前めっきすることによりATC値の低下が認められる。しかし、

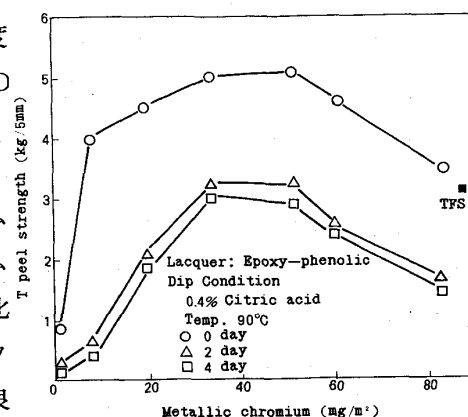


Fig. 5 Effect of metallic chromium on T peel strength

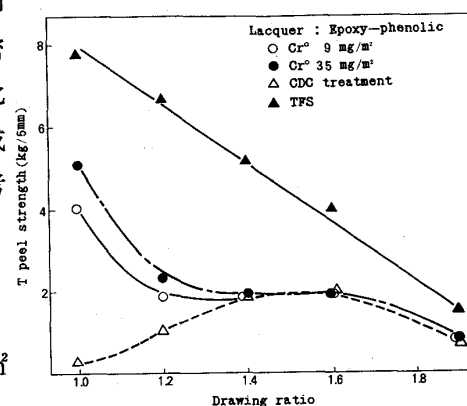


Fig. 6 Effect of drawing ratio on T peel strength

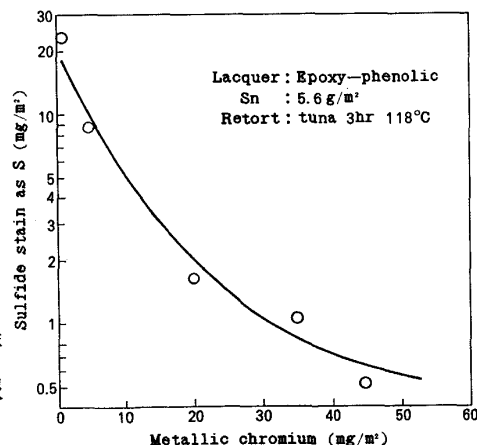


Fig. 7 Effect of metallic chromium on sulfide stain

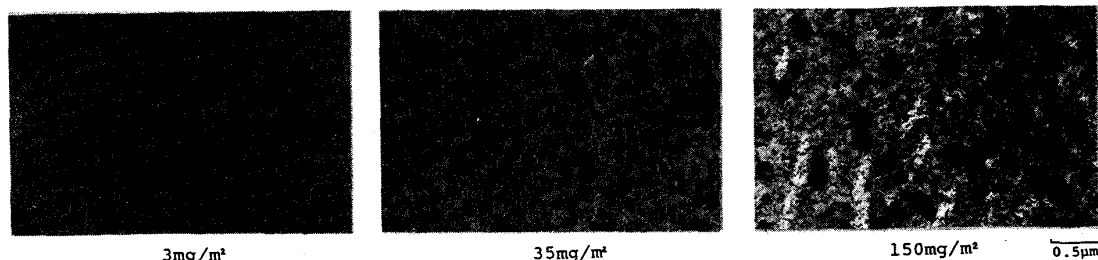


Photo. 3 Transmission electron micrographes of metallic chromium layer

錫の溶出速度へのニッケル前めっきの影響は、ほとんど認められない。この傾向は、塗装ぶりきにおいても同様である。Fig. 9 に、錫の溶出速度に及ぼすニッケル前めっき、内容物の影響についての一例を示す。錫の腐食電位が変曲点に達するまでの溶出時間は、ニッケル前めっきの有無とは関係なく、ほぼ一定である。しかし、錫溶出時間と内容物との関係を見ると、内容物が100%みかんジュースの場合の方が、他のみかんの場合に比べて溶出時間は短かく、錫の溶出速度は大きい。すなわち、内容物によって錫溶出速度はほぼ支配される傾向を示し、この場合、錫溶出速度を評価する上で、ATC値は十分な評価法とは言い難い。一般に、ぶりきにおける錫の腐食を考える上で、異種金属間のガルバニック腐食を無視してはならないが、腐食液中の減極剤等の影響が大きいので、合金層の改質によるATC値の改善だけで、錫めっき量を低減させることは難しいと考えられる。実缶においても、錫の腐食とともに、減極剤等は消耗し、また溶出錫の防食効果により錫溶出速度は徐々に減少するため、結果的には、錫量の多いぶりきは平均的錫溶出速度が小さくなり、錫量の効果は指数関数的に大きくなると考えられる。

錫溶出速度に対して、ニッケル前めっきの影響は認められないが錫が溶出した後の合金層面における耐食性は、ATC値を向上させるニッケル前めっきの影響を受ける。このことは、薄錫めっき (LTS) のように、ほとんど錫が合金化しているものについては、ニッケル前めっきの効果が期待できる。

4. 結 言

1. クロム酸処理ぶりき

(1)無塗装で使用される場合、金属クロムが $30\text{mg}/\text{m}^2$ 程度以上において、錫に対するバリアー性が向上するが、錫の腐食は、内容物によってほぼ決定づけられることから、CDC処理ぶりきと並用して使用した場合、CDC処理ぶりきが著しく腐食されることが考えられる。また、加工等によりクロム酸処理皮膜が局部的に破壊された場合、その場所が異常腐食する可能性がある。

(2)塗装した場合、一定量以上の金属クロムを確保することにより、耐硫化性、塗料密着性、UFC特性が向上する。

2. ニッケル前めっきぶりき

ニッケル前めっきによりATC値は向上するが、錫の腐食速度は内容物の影響を大きく受け、ニッケル前めっきの効果は認めにくい。しかし、合金層面に達した腐食に対しては、ニッケル前めっきの効果が認められ、薄錫めっき (LTS) 等、合金層が主体を成すものについては、ニッケル前めっきにより耐食性は改善されると考えられる。

クロム酸処理ぶりき、ニッケル前めっきぶりきは、これらの特性を考慮し、用途に応じて品質設計すべきであると考えられる。

参考文献

- 1) 盛山他: 特公昭60-39159
- 2) 乾 他: 鉄と鋼, 68 (1982) 7, P142
- 3) P.Rocquet, et al.: Br. Corros. J., 5 (1970), P193

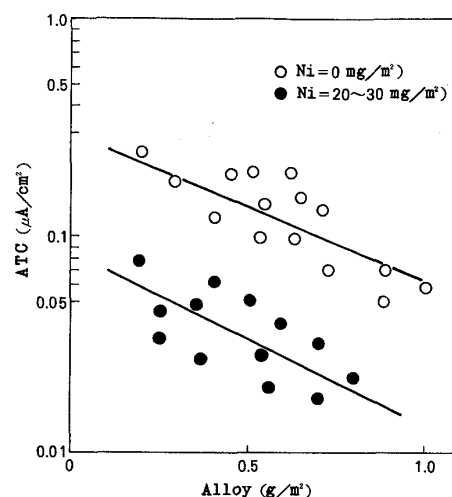


Fig. 8 Effect of Ni pre plating on ATC

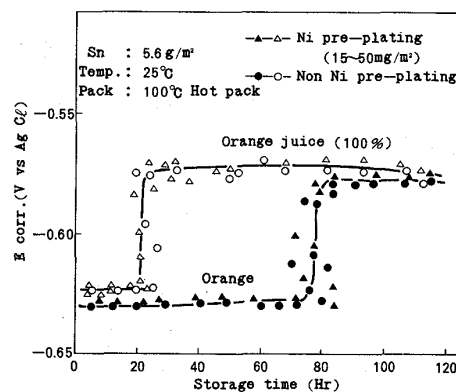


Fig. 9 Effect of Ni pre plating and content on E corr. of tinplate