

薄めっきぶりき (LTS) へのリン酸塩化成処理

佐々木真利江*・山本忠司*²

Phosphate Treatment on Lightly Tin Coated Steel

Marie SASAKI, Tadashi YAMAMOTO

Synopsis : Tin plate is widely used for beverage cans and food containers because of its good properties such as its appearance, weldability and food hygiene. In recent years, the lightly tin coated steel (LTS) of which tin coating weight is controlled below 1.4g/m^2 has spread for the purpose of reducing cost and begun to be examined for milk-powder cans that higher food hygiene is required.

For such special use, instead of chromate treatment as a post-treatment on the tin plate, phosphate treatment has been done in order to achieve high food hygiene. However, some performances such as adhesion with lacquer and corrosion resistance of phosphate treated tin plate become worse than those of chromate treated ones. Therefore, if the LTS produced by the present phosphate treatment condition adopted to tin plate which tin coating weight is controlled above 1.4g/m^2 , some defects like poor-appearance or corrosion of the can may occur.

In this paper, we investigated phosphate treatment condition for the LTS in detail to obtain a suitable corrosion resistance. As a result, it was found that the LTS could be applied to the milk-powder cans if tin coating weight was 1.4g/m^2 .

Keywords : Lightly tin coated steel ; Phosphate treatment ; Corrosion resistance

1. 緒言

錫めっき鋼板は特有の美しい金属光沢表面を有し、溶接性や食品衛生性が良好であることから、飲料あるいは食缶用材料として大量に使用されている。近年、コストダウンを目的に錫めっき量を 1.4mg/m^2 以下とした薄錫めっき鋼板 (lightly tin coated steel; 以下, LTS と記す) への移行が進んでおり^{1), 2)}、粉乳缶用途においても例外ではなく、従来の錫めっき量 2.8mg/m^2 から 1.4mg/m^2 への検討が行われている。しかしながら、粉乳缶用途では他用途よりも高い食品衛生性が求められるため、錫めっき後の後処理としてリン酸塩化成処理 (以下, リン酸処理と記す) を行っている。リン酸処理ぶりきは、一般的なクロム酸化物による後処理とは異なり塗料との密着性、耐食性の向上は期待できず、現行のリン酸処理を LTS 上に行った場合、薄錫めっき化による外観不良や腐食などの問題が発生する可能性がある。

本研究では、リン酸処理条件および、得られたリン酸処理鋼板の耐食性特性の両面から、リン酸処理ぶりきの薄錫めっき化を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

試料の作製は、板厚 0.18mm の冷延鋼板をアルカリ電解脱脂、硫酸酸洗後、フェロスタン浴にて金属錫量で $0.35 \sim 5.40\text{g/m}^2$ の錫めっきを施し、リフロー処理にて錫めっき皮膜を溶融加熱処理後に、後処理としてリン酸処理を電解処理にて行った。

リン酸処理は、リン酸 10g/L 、リン酸水素ナトリウム 30g/L を主成分とする pH2.5、 40°C の処理液を用いた。電解処理は、陽極側を表面処理板、陰極側をステンレス鋼板とし、電解条件 $0.30 \sim 2.20\text{C/dm}^2$ で 1 サイクルの電解処理を行った。

* 技術研究所

*² 薄板・めっき工場 めっき技術グループ

2.2 評価方法

2.2.1 リン量測定

リン酸処理によるリン量測定は蛍光X線（リガク製 ZSX100e）を用いて行った。この際、基材である冷延鋼板中に微量含まれるリンも検出されるため、リン酸処理前後でのリン量の差をリン酸処理によるリン量とした。

2.2.2 耐食性評価

表面処理板の耐食性は塩水噴霧試験機（salt spray test；以下、SSTと記す）にて評価を行った。錫めっき量 1.4g/m²および2.8g/m²、リン量0.8～2.0mg/m²のサンプル（50mm×150mm）に5%塩化ナトリウム水溶液を37℃にて30分間噴霧し、水洗、乾燥後に腐食の程度を目視評価した。評価は3段階（○：表面の20%程度腐食あり、△：表面の20～50%程度腐食あり、×：表面の50%以上腐食あり）で評価を行い、n数3の平均値とした。なお、製品としての適応範囲は「○：表面の20%程度腐食あり」のみと判断した。

2.2.3 リン酸皮膜の皮膜構造

錫めっき量 1.4g/m²あるいは2.8g/m²上にリン量 2.0mg/m²を処理したリン酸皮膜の皮膜構造を、X線光電子分光装置（X-ray photoelectron spectroscopy, JEOL製 JPS-9200；以下、XPSと記す）にて分析した。サンプルの測定範囲は直径3mmとし、X線源：MgK α 、加速電圧：10V、電流：12.5mAの条件にて測定した。

波形分析はJEOL製ソフトウェア（SpecSurf ver.1.7.3.9）にて解析した。その際、Sn 3p_{3/2}のピーク717eVを錫のリン酸塩のピークとし、Fe 2p_{3/2}のピーク712.8eVを鉄のリン酸塩、707eVを金属鉄として解析を行った。

3. 結果および考察

3.1 錫めっき量がリン酸処理に及ぼす影響

錫めっき量Sn=0.35～5.40g/m²の錫めっき鋼板上に、一定の電解条件（1.0C/dm²：電流密度2.3A/dm²、通電時間0.44sec）でリン酸処理を行った際のリン量の変化をFig. 1に示す。錫めっき量2.8g/m²以上ではリン量に変化がないが、2.8g/m²以下の範囲ではリン量の増加が見られた。

リン酸皮膜の形成は電解処理によって錫めっき鋼板から溶解した錫イオンまたは鉄イオンが、処理液中のリン酸イオンと反応することで形成される。錫めっき量2.8g/m²以上では錫めっき鋼板表面は錫層のみのため、錫のみが溶出し、リン酸イオンと反応して皮膜が一定量析出する。一方、錫めっき量2.8g/m²以下では、鋼板表面にリフロー時に形成されるSn-Fe合金層が一部露出し、錫層との電位差が生じると考えられる。すなわち、錫層が卑になり、錫の溶解量が増え、多くのリン酸イオンと反応した結果、析出量（リン量）が多くなったと考えられる。

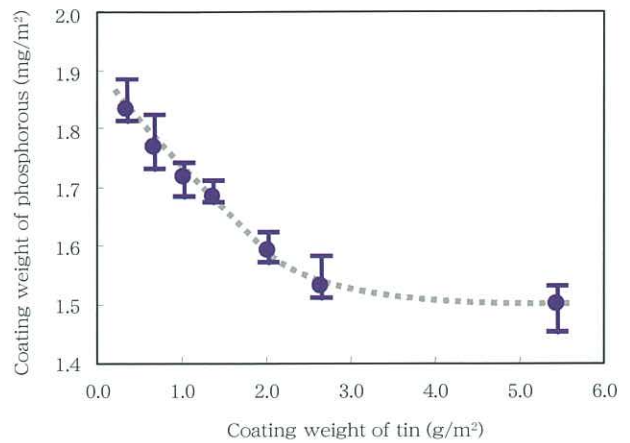


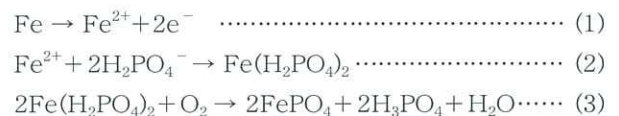
Fig.1 Relation between coating weight of phosphorus and tin

3.2 電解条件がリン酸処理に及ぼす影響

錫めっき量 1.4g/m²と2.8g/m²の錫めっき鋼板上に、電解条件(0.3～2.0C/dm²)を変化させ、リン酸処理を行った際のリン量の変化をFig. 2に示す。

錫めっき量 1.4g/m²の場合、0.8C/dm²以上ではリン量の電解条件に対する変化が緩やかであるが、0.6C/dm²以下では大きくなる傾向が見られた。一方、錫めっき量2.8g/m²の場合、電解条件によって傾向は変わらず一様な比例関係であった。

錫めっき量が少ないとリン付着量が増加することを3.1で述べたが、錫めっき量が少ない場合には錫のリン酸塩と鉄のリン酸塩が共析していると考えられる。鉄のリン酸塩の生成機構は、(1)～(3)式であり、溶出した鉄は、まず(2)式に示すように可溶性の第一リン酸塩を形成し、さらに(3)式に示すように酸化されて難溶性の第三リン酸塩となる³⁾。したがって、錫めっき量 1.4 g/m²において、電解量が少ない範囲でリン付着量が減少するのは、可溶性の第一リン酸塩がリンズで溶解するためであると推測される。



3.3 SST耐食性に及ぼすリン量の影響

錫めっき量 1.4g/m²における試験後の試料外観をPhoto. 1に示す。リン量が少ない範囲では、Photo. 1-(a)のように板全体が黄変し、板の半分以上に錆が生じた。一方、リン量が多くても、Photo. 1-(c)のように点状の赤錆が生じた。すなわち、SST耐食性が良好であるようなリン量の範囲が存在するものと考えられる。

錫めっき量 1.4g/m²および 2.8g/m²におけるリン酸処理時の電解条件と、SST耐食性評価結果の関係をFig. 3

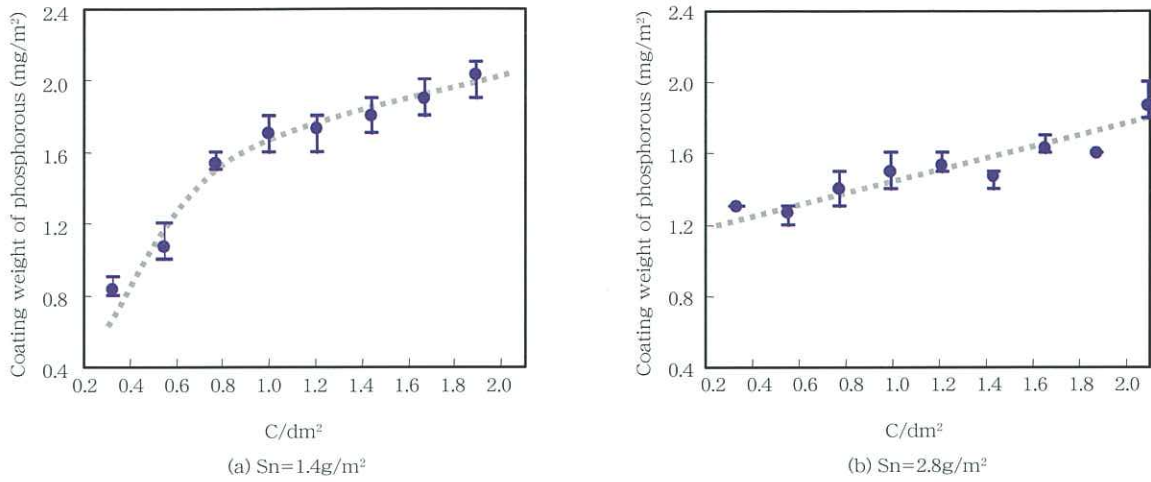


Fig.2 Relation between coating weight of phosphorus and quantity of electrolysis

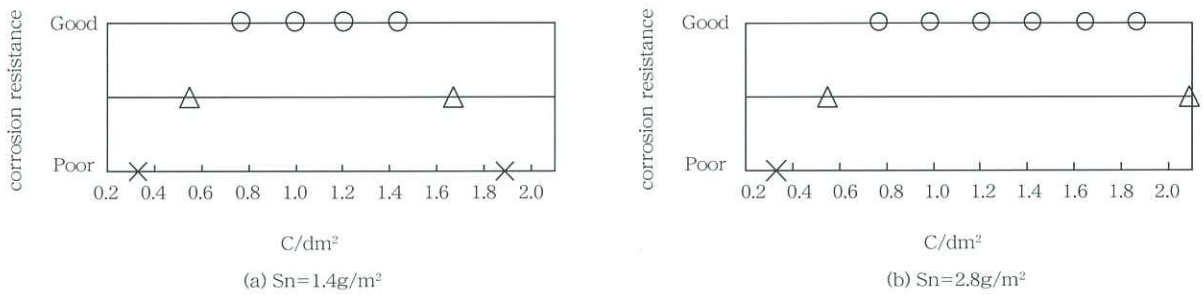


Fig.3 Relation between corrosion resistance and quantity of electrolysis

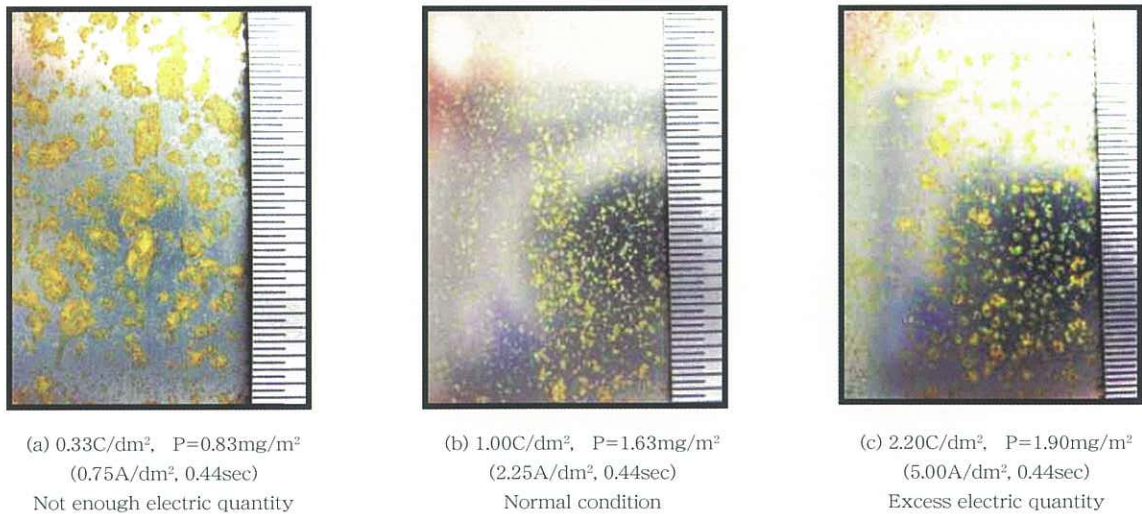


Photo. 1 Change in appearance with treatment conditions

に示す。錫めつき量およびリン量によらず、リン酸処理の電解条件が0.7C/dm²以上では黄変が生じにくい傾向が見られた。一方、錫めつき量1.4g/m²で1.4C/dm²以上、錫めつき量2.8g/m²で1.8C/dm²以上の電解条件においては、点状の赤錆が発生する傾向が見られた。

電解量が少なく、リン量が少ない場合には、耐食性皮膜が十分に錫を被覆しておらず、露出した錫が酸化して

黄変が生じたものと考えられる。これに対し、電解量が多く、リン量が多い場合は、電解による錫または鉄の溶解量が多くなり、場所によってピンホールが発生し、その結果、点状の赤錆が生じやすくなったと考えられる。また、錫めつき量が多くなると、ピンホールが発生しにくいため、電解量が大きくなってでも腐食しにくかったためと推察される。

3.4 錫めっき量によるリン酸塩皮膜の違いについて

鋼板表面のXPS分析結果をFigs. 4, 5に示す。P, Snにおいては錫めっき量によらず、スペクトルのピーク位置および波形はほぼ同じであり、化合物の形態は同じであると考えられる。

Fe^{4+/7+}においては、錫めっき量1.4g/m²と錫めっき量2.8g/m²でスペクトルが異なり、1.4g/m²の場合には712eV付近にブロードの波形が見られた。波形分離の結果、錫めっき量1.4g/m²では鉄のリン酸塩(FePO₄)の存在が確認された。前述したように、錫めっき量が少ないとSn-Fe合金層が表層に露出し、FePO₄が生成すると考えられる。このFePO₄は他のリン酸塩と比較して耐塩水噴霧性に劣るが⁸⁾、錫のリン酸塩中に一部共析しているため、耐食性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

4. 結 言

リン酸処理錫めっき鋼板の薄錫めっき化を、リン酸処理の条件および得られた表面処理鋼板の耐食性特性から

検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) リン酸処理の場合、錫層あるいはSn-Fe合金層からの錫あるいは鉄の溶出によって皮膜形成されるため、錫めっき量2.8g/m²以下において、同一電解量ではリン量が増加する傾向が見られた。
- 2) 耐食性が良好となるリン量は、一定の電解条件において得られ、電解不足あるいは、電解過多でも腐食が生じやすくなることがわかった。その範囲は、錫めっき量1.4 g/m²で0.70 ~ 1.45C/dm²であり、錫めっき量2.8g/m²で0.70 ~ 1.65C/dm²である。
- 3) リン酸塩皮膜には、錫めっき量1.4g/m²では鉄のリン酸塩が含まれることが明らかになった。この鉄のリン酸塩は錫めっき量2.8g/m²では見られず、錫めっき量が少なくなると生成されると考えられる。

以上のことから、錫めっき量1.4g/m²のLTSでも、粉乳缶用途に適用可能であると考えられる。しかしながら、LTSではリン酸処理時の最適な電解条件の範囲が小さくなるため、錫めっき量の下限值については精査する必要がある。

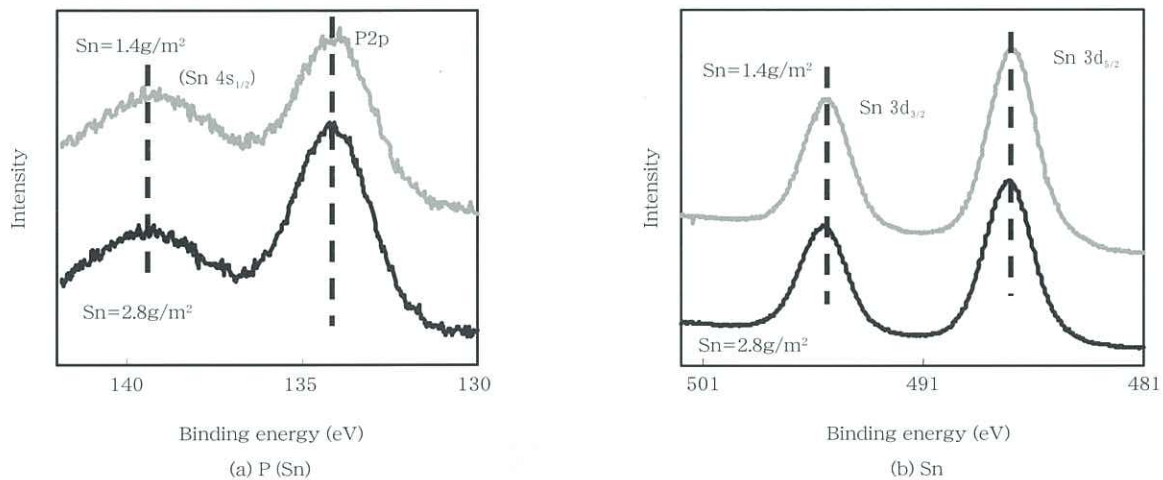


Fig. 4 XPS spectrum of surface

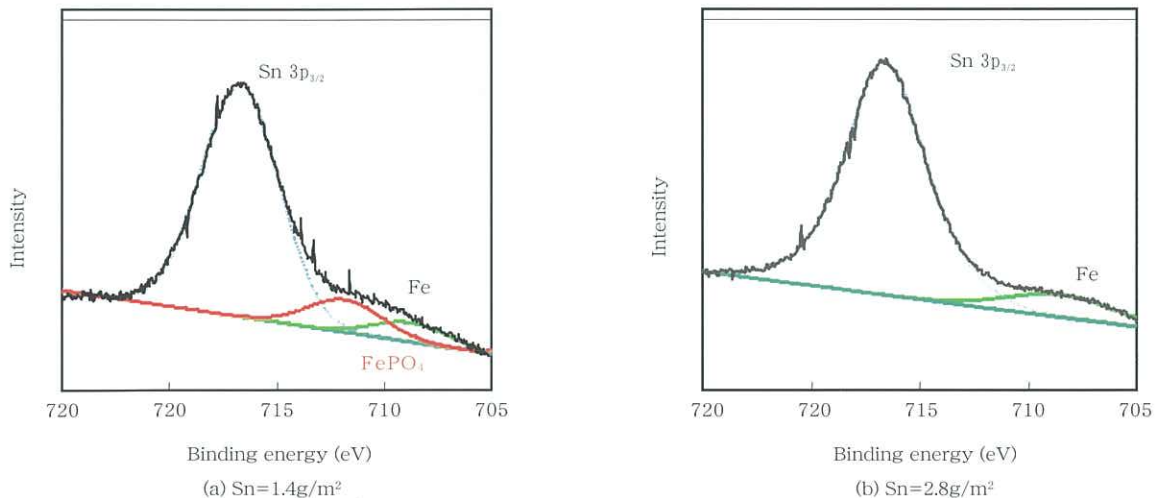


Fig. 5 XPS spectrum of surface (Waveform separation of Fe)

<引用文献>

- 1) 森田順一, 吉田光男, 江連和哉, 大賀智也 : 新日鐵技報, **353** (1994), 37.
- 2) 大賀智也, 前田重義, 浅井恒敏 : 表面技術, **48** (1997), 460.
- 3) 間宮富士雄 : 金属の化成処理 (1982).
- 4) P. Mills, J. L. Sullivan : J. Phys., D, **16** (1983), 723.
- 5) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy , Ed.by G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1979)
- 6) B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya, B. E. Zaitsev, T. M. Ivanova : Zh. Neorg. Khim., **27** (1982), 3101.
- 7) V. V. Nemoshalenko, V. V. Didyk, V. P. Krivitskii, A. I. Senekevich : Zh. Neorg. Khim., **28** (1983), 2182.
- 8) 湯浅 真 : 表面科学, **22** (2001), 123.