フェノールスルホン酸浴からの Sn めっきに及ぼす Sn イオン濃度と流速および電流密度の影響

平 野 茂*, 大 八 木 八 七*

Effects of Stannous Ion Concentration Flow Rate and Current Density on Tinplating by Phenolsulfonic Acid Bath

Shigeru HIRANO* and Yashichi OYAGI*

We studied the effects of stannous ion concentration, flow rate, and current density on limiting current density, tinplate appearance, bright current-density-range, morphology, and orientation of deposited tin crystal, using a laboratory circulation cell and phenolsulfonic-acid-based baths.

We found that (1) limiting current density increased and bright current-density-range broadened with increasing flow rate and stannous ion concentration, (2) the maximum bright current-density-range was near the limiting-current-density and increased with increasing flow rate and stannous ion concentration, (3) the minimum bright current-density-range increased slightly with increasing flow rate and stannous ion concentration, (4) fine tin crystals less than $1\ \mu\text{m}$ in diameter were closely deposited in the bright current-density-range, but coarse tin crystals of diameter more than $1\ \mu\text{m}$ were deposited below the range and many dendritic crystals were deposited above the range, (5) the iron exposure value (IEV) decreased with increasing current density, then increased, and over the current density of the lowest IEV at a low stannous ion concentration of $20\ \text{g/L}$, the value increased greatly and increased slightly at a high stannous ion concentration of 50 or $80\ \text{g/L}$, (6) the preferred orientation of tin deposited under the bright current-density-range was (100), but the (100) orientation decreased and (101) orientation increased with increasing the current density. In the bright current-density-range, the preferred orientation of deposited tin was (101).

Key Words: Tin, Stannous Ion, Tinplate, Phenolsulfonic Acid, Current Density, Flow Rate, Crystal Orientation

1. 緒 言

一般にブリキと呼ばれている Sn めっき鋼板は、耐食性、加工性、溶接性、はんだ性に優れていることから、食缶や飲料缶用の胴材や蓋材に広く使用されている。ブリキには、板製品とコイル製品があるが、いずれも調質圧延されたストリップを連続的に処理できるブリキラインで製造されている¹⁾。ブリキラインでは、焼鈍、調質圧延が行われた鋼板に、脱脂、酸洗処理を経て電気的に Sn めっきを施し、その後、用途に応じて溶融溶錫処理 (Sn の融点以上に Sn めっき鋼板を加熱後、急冷する処理)が行われ、引き続き、化成処理工程、塗油工程を経てブリキが製造されている。主に食缶の缶胴部や蓋に用いられるブリキには、Sn めっき層を一部合金化させ内容物の長期保存を可能にする目的と優れた光沢外観を得

ることを目的に、溶融溶錫処理が施される。一方、飲料缶として用いられる 2 ピース缶は、Sn の優れた潤滑性を活用し、絞りしごき加工により成型されるため、Sn 合金が生成する溶融溶錫処理は行われない。

ブリキラインに使用されている Sn めっき浴は、酸性浴とアルカリ浴に大別されるが、近年、アルカリ浴はほとんど使用されていない。一方、酸性浴には、フェノールスルホン酸浴、ハロゲン浴、ホウフッ化浴など^{2)~4)}が知られているが、世界のブリキラインの Sn めっき浴の半分以上は、フェノールスルホン酸に硫酸 Sn あるいは酸化 Sn を溶解させ、数種類の添加剤を加えためっき浴 (一般にフェロスタン浴²⁾と呼ばれる)が使用されている。フェノールスルホン酸浴の特徴は、Sn めっきを高電流密度、高陰極効率で行えることにあり、通常のブリキラインでは Sn イオン濃度 $30\ \text{g/L}$ で $30\sim 35\ \text{A/dm}^2$ の電流密度で Sn めっきが行えると言われている^{1)~4)}。

近年、ブリキの高速生産が世界的な関心事^{5),6)}となっており、例えば、メタンスルホン酸をベースにしためっき浴^{7),8)}あるいは塩化 Sn 浴⁹⁾における高電流密度 Sn めっきについて報告がなされている。本研究では、フェノールスルホン酸浴における高電流密度 Sn めっきについて、電流密度や Sn イオン濃度、めっき液流速が、限

* 新日本製鐵㈱ 八幡技術研究部 (〒804-8501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1-1)

Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp. (1-1, Tobihatacho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8501)

** 新日本製鐵㈱ 八幡技術研究部 [現: 石川金属工業㈱ (〒802-8512 福岡県北九州市小倉北区赤坂海岸 2-1)]

Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp. [Present: Ishikawa Metal Finishing Co., Ltd. (2-1, Akasakakaigan, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 802-8512)]

Fig. 1 Schematic diagram of a circulation cell.

界電流密度, めっき外観, 電析形態などに及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

本実験には, 焼鈍, 調質圧延を行った $200\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ の低炭素鋼板を使用した。この鋼板を, アルカリ脱脂 (90°C の 7% 水酸化ナトリウム溶液中で, 10 A/dm^2 で 1 秒, 陰極電解) および酸洗 (常温の 10% 硫酸溶液中で 10 A/dm^2 で 1 秒, 陰極電解) を行った後, ポンプ, 電極部, 貯水部から構成される循環セルで Sn めっきを行った。図 1 に装置の概略と電極部の横断面の模式図を示した。循環セルには耐熱, 耐酸性樹脂がライニングされており, 50°C のめっき浴を, 流速 $2 \sim 9.5\text{ m/s}$ で循環しながら, Sn めっきを行うことができる。実験に用いた Sn めっき浴は, Sn イオン $20 \sim 80\text{ g/L}$, 硫酸換算した遊離酸としてのフェノールスルホン酸 $12 \sim 15\text{ g/L}$, 更に, 光沢外観を得るために添加剤 4 g/L を加えたものを使用した。Sn めっきは, ㈱高砂製作所製 IPS-500 直流電源を用いて, 電流密度 $5 \sim 300\text{ A/dm}^2$, 電気量 45 C/dm^2 で行った。

限界電流密度は, 電流効率が 100% を示す電流密度の最大値とした。電流効率は, 電気量 45 C/dm^2 で Sn めっきを行い, $\Phi 35\text{ mm}$ に打抜き, ㈱リガク製蛍光 X 線分析装置 SYS 3030 でめっき量を測定し算出した。

また, $2.8 \sim 3.0\text{ g/m}^2$ の Sn めっき鋼板を作製し, 電析形態の観察, 光沢度, 結晶配向性を測定した。光沢度の測定はスガ試験機㈱デジタル変角光沢計 UGV-5 D を用いて入射角 60° で測定した。電析形態は日本電子㈱製 JXA 8800 RL で観察した。結晶配向性の測定は, 対陰極に Mo を使用し (㈱理学電機製 X 線回折装置 RINT-2000 型) により行った。また, Sn めっきの被覆性を評価するため, I. E. V. (Iron Exposure Value)¹⁰⁾ の測定を行った。

I. E. V. は, Sn めっき鋼板を試験液 (炭酸ナトリウム 21 g/L , 炭酸水素ナトリウム 17 g/L , 塩化ナトリウム

Fig. 2 Current efficiency of plating bath at a stannous ion concentration of 20, 50 and 80 g/L and at a flow rate of 2.0, 5.5 and 9.5 m/s.

0.3 g/L , pH 10, 室温) 中で Sn が不動体化する電位 (-1.2 VvsSCE) にアノード分極させ, 3 分後の電流密度とした。I. E. V. は Sn めっき鋼板の Fe 露出が大きいほど, 大きな値を示すと言われている。

3. 実験結果

3. 1 限界電流密度

図 2 にめっき浴中の Sn イオン濃度 20, 50, 80 g/L, 液流速 2.0, 5.5, 9.5 m/s に変化させた時の, 電流密度と電流効率の関係を示した。Sn イオン濃度が 20 g/L の時は, 液流速が 2.0 m/s では, めっき電流密度が 20 A/dm^2 を超えると電流効率が 100% を下回ることから限界電流密度は 20 A/dm^2 であったが, 液流速が 5.5 m/s では 50 A/dm^2 , 9.5 m/s では 75 A/dm^2 まで, それぞれ, 限界電流密度が増加することが明らかになった。一方, めっき浴中の Sn イオン濃度を 50 g/L まで高めた時は, 液流速が 2.0 m/s での限界電流密度は 100 A/dm^2 , 液流速 5.5 m/s では 225 A/dm^2 , 液流速 9.5 m/s では 300 A/dm^2 以上に達することが明らかになった。更にめっき浴中の Sn イオン濃度を 80 g/L まで増加した時は, 液流速 2.0 m/s でも, 限界電流密度は 200 A/dm^2 , 液流速 5.5 m/s, 9.5 m/s では何れも限界電流密度は 300 A/dm^2 を超えることが明らかになった。

Fig. 3 Gloss of the tinplate produced at a stannous ion concentration of 50 g/L and at a flow rate of 5.5 m/s

Fig. 5 Bright current density range of the tinplate produced at a stannous ion concentration of 50 g/L and at various flow rates

Fig. 4 Bright current density range of the tinplate produced at a stannous ion concentration of 20 g/L and at various flow rates

Fig. 6 Bright current density range of the tinplate produced at a stannous ion concentration of 80 g/L and at various flow rates.

図2に示したように、めっき浴中のSnイオン濃度の増加および液流速の増加により限界電流密度が増加した原因は、①Snイオン濃度の増加により鋼板近傍の拡散層中のSnイオンの物質移動が促進された、②液流速増加により拡散層厚が減少し鋼板へのSnイオンの物質移動が促進された、ためであると考えられる^{11)~13)}。

3. 2 めっき外観

本実験では、低電流密度でめっきを行ったSnめっき外観は、やや白色を呈し光沢も低かったが、電流密度の増加に伴い、外観は銀白色に変化し、光沢度も急激に増加した。その後、電流密度が増加しても光沢度はある一定値(250~300)を示し、更に電流密度が増加すると、Snめっき外観は灰色を呈し光沢度も急激に減少した。その一例として、図3にSnイオン濃度50 g/L、液流速5.5 m/sでめっきを行った時のSnめっき面の光沢度と電流密度の関係を示した。

Snめっき鋼板の外観は、ブリキの商品価値に影響する特性である。そこで、光沢めっき外見が得られる電流密度範囲に着目して検討を行うため、光沢度が250以上のSnめっきが得られる電流密度範囲を光沢電流密度範

囲とし、図4~6に光沢電流密度範囲に及ぼすSnイオン濃度と液流速の影響を示した。

図4は、Snイオン濃度が20 g/Lの時の光沢電流密度範囲を示した。液流速が2.0 m/sの時の光沢電流密度範囲は15 A/dm²であるが、液流速が増加するとともに光沢電流密度範囲は広くなり、液流速が9.5 m/sでは、85 A/dm²まで広がることが明らかになった。Snイオン濃度が50 g/Lに増加した場合も同様の傾向を示し(図5)、液流速が増加するとともに光沢電流密度範囲は広がる傾向を示した。液流速が9.5 m/sでは光沢電流密度範囲の上限値が300 A/dm²を超え、Snイオン濃度が80 g/Lでは(図6)、液流速5.5 m/s以上で光沢電流密度範囲の上限値が300 A/dm²を超えることが明らかになった。

光沢電流密度範囲の上限電流値は、限界電流密度とほぼ同じ値を示し、液流速あるいはSnイオン濃度の増加に伴い増加する傾向を示した。一方、光沢電流密度範囲の下限値は、液流速あるいはSnイオン濃度の増加に伴い、僅かな増加に止まり、その結果、光沢電流密度範囲が著しく広がったものと考えられる。

図7に、光沢電流密度範囲内外の電析形態のSEMに

Fig. 7 Scanning electron micrographs of the tinplate produced at a stannous ion concentration of 50 g/L and at a flow rate of 5.5 m/s.

- (a) at a current density of 5 A/dm²
- (b) at a current density of 120 A/dm²
- (c) at a current density of 270 A/dm²

よる観察結果の一例を示した。光沢電流密度範囲内では1 μm以下の微細なSn結晶がち密に析出していることが認められた(図7(b))。しかし、光沢電流密度範囲の下限を下回る電流密度でめっきした場合は、1 μm以上の粗大な結晶が疎に電析し(図7(a))、また、光沢電流密度範囲の上限を超えた電流密度でめっきした場合は、樹枝状結晶が多数認められた(図7(c))。

この樹枝状結晶は、めっき時に鋼板上へのSnイオン供給が十分でないために生じていると考えられる。光沢電流密度範囲の上限電流値は、限界電流密度とほぼ同じ値を示していることから、液流速あるいはSnイオン濃度の増加により、鋼板へのSnイオン供給が促進され、その結果、樹枝状結晶の発生が防止され、光沢電流密度範囲の上限が急激に増加したと考えられる。

一方、光沢電流密度範囲の下限電流値についても、上

Fig. 8 Relation of current density and I. E. V. at a flow rate of 5.5 m/s.

限電流値ほどではないが、液流速あるいはSnイオン濃度の増加に伴い、増加する現象が認められた。図7(a)において、光沢電流密度範囲の下限電流値を下回る電流密度でめっきを行った場合、Snの粗大結晶が多数析出している様子が観察されたことから、光沢電流密度範囲の下限電流値は、電析したSnの結晶の成長より結晶核の発生が優先的に生じ始める電流密度に相当していると考えられる。

3. 3 I. E. V. 測定結果

I. E. V. は、その値が小さいほど、Snめっき層のピンホール、即ち鉄露出が少ないことを示している¹⁰⁾。図8に液流速5.5 m/s、Snイオン濃度を20, 50, 80 g/Lに変化させた時に、I. E. V. に及ぼす電流密度の影響を示した。何れのSnイオン濃度においても、電流密度の増加に伴いI. E. V. は、一旦、低くなり、その後、増加する傾向を示した。これは、図7で電流密度の増加に伴いSnの電析形態が粗大結晶～ち密な結晶～樹枝状結晶に変化していることを示したが、このような電析形態の変化とI. E. V. の挙動は良く一致していることを示していると考えられる。

一方、I. E. V. が最低値を示す電流密度を超えたところでは、電流密度の増加に伴い、Snイオン濃度が低い20 g/Lの時は、I. E. V. は急激に増加したが、Snイオン濃度が高い50および80 g/Lの時は、緩やかに増加する傾向を示した。

更に、光沢電流密度範囲内で比較すると、Snイオン濃度が高くなるほど、I. E. V. は低くなる傾向を示し、Snイオン濃度80 g/LのI. E. V. の最低値は、20 g/Lのその約半分であり、また、Snイオン濃度50 g/Lと比べても低い値を示した。これは、Snイオン濃度が高くなるほど、界面へのSnイオン供給が比較的十分に行わ

Fig. 9 Inverse pole figure of the tin crystal deposited at a stannous ion concentration of 50 g/L, at a flow rate of 5.5 m/s and at various current densities.

a) at a current density of 5 A/dm²
b) at a current density of 120 A/dm²

れるため Sn めっきの被覆性が向上したものと考えられる。

3. 4 電析した Sn 結晶の配向性

図 9 に電析した Sn 結晶の逆極点図を示した。光沢電流密度範囲の下限値を下回る電流密度でめっきを行った場合は、図 9 の a) に示したように、(100) 面への集積度が高い Sn 電析結晶が得られることが明らかになった。しかし、電流密度の増加に伴い、Sn 電析結晶の(100)面の集積度は低下し、(101)面への集積度が高くなる傾向を示し、更に、電流密度を増加した光沢電流密度範囲でめっきを行った場合は、図 9 の b) に示したように(101)面近傍に強く集積することが明らかになった。また、(110)面については、電流密度の増加に伴い徐々に減少する傾向を示した。

Pangarov¹⁴⁾ は電析する金属の結晶配向性について、二次元核形成に必要な仕事量を理論的に求め、その仕事量が最も小さな面の二次元核が生成し、三次元での結晶成長でもその二次元核成長が引き継がれるとし、更に、二次元核形成の仕事量は結晶方位と電析の過電圧に依存するとした。この理論によれば Sn が電析する場合、優

先方位は過電圧の増加に伴い、(100)→(110)→(101)へ変化する¹⁴⁾。

本実験で得られた電析結晶は、低電流密度では、この Pangarov の理論に従い(100)面に優先配向したが、電流密度の増加に伴い、(110)面に配向せず、(101)面に強く配向した。これは、電流密度の増加に伴い、めっき浴中のフェノールスルホン酸または添加剤が、本来 Sn イオンが電析しやすい結晶方位である(110)面に強く吸着し、Sn イオンの(110)面への析出が制限され、(101)面が析出したものと考えられる。

4. 結 論

フェノールスルホン酸浴からの Sn めっきを循環セルを用いて行い、Sn イオン濃度、めっき液流速、電流密度が、限界電流密度、めっき外観、光沢電流密度範囲、電析した Sn の結晶形態、被覆性、結晶方位に及ぼす影響について調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) めっき浴中の Sn イオン濃度の増加および液流速の増加により限界電流密度は増加し、光沢電流密度範囲は広がる。

(2) 光沢電流密度範囲の上限電流値は、限界電流密度とほぼ同じ値を示し、液流速あるいは Sn イオン濃度の増加に伴い増加する。

(3) 光沢電流密度範囲の下限値は、液流速あるいは Sn イオン濃度が増加しても、大きな増加は認められない。

(4) 光沢電流密度範囲内では 1 μm 以下の微細な Sn 結晶がち密に析出するが、光沢電流密度範囲を下回る電流密度でめっきした場合は、1 μm 以上の粗大な結晶が疎に電析し、また、光沢電流密度範囲を超えた電流密度でめっきした場合は、樹枝状結晶が多数析出する。

(5) I. E. V. は、電流密度の増加に伴い、一旦、低くなり、その後、増加する。また、I. E. V. が最低値を示す電流密度を超えたところでは、電流密度の増加に伴い、Sn イオン濃度が低い 20 g/L の時は、I. E. V. は急激に増加するが、Sn イオン濃度が高い 50, 80 g/L の時は、緩やかに増加する。

(6) 光沢電流密度範囲を下回る低電流密度でめっきを行った場合は、Sn の電析結晶は(100)面へ優先配向する。しかし、電流密度の増加に伴い、Sn 電析結晶の(100)面への集積度は低下し、(101)面への集積度が高くなる傾向を示し、更に、電流密度を増加した光沢電流密度範囲でめっきを行った場合は、(101)面近傍に強く集積する。

(Received December 3, 1998 ; Accepted March 5, 1999)

文 献

- 1) 東洋鋼鈹(株) ; ぶきとティンフリー・スチール, p. 74 (アグネ, 1970)
- 2) W. E. Hoare, E. S. Hedges, B. T. K. Barry ; The Technol-

- ogy of Tinplate, p 213 (EDWARD ARNOLD Ltd., 1965)
- 3) E. Morgan ; Tinplate and Modern Canmaking Technology, p 62 (PERGAMON PRESS, 1985)
- 4) 吉崎鴻造 ; 新編ブリキ, p. 101 (鐵鋼と金属社, 1964)
- 5) 日本鉄鋼協会編 ; 表面処理技術の進歩と今後の動向, p. 53 (㈱日本鉄鋼協会, 1991)
- 6) S. Hirano, Y. Oyagi and T. Izaki ; *Plat. & Surf. Fin.*, **84**, 7, 54 (1997)
- 7) J. van der Putten ; Proc. 2nd North American Tinplate Conference, session 4 (1990)
- 8) G. A. Federman ; 5th International Tinplate Conference, p 88 (1992)
- 9) J. Lempereur, L. Renard, A. Weymeersch and B. Cauwe ; 4 th International Tinplate Conference, p 75 (1988)
- 10) M. Tsurumaru, A. Nunokawa and T. Suzuki ; 2 nd International Tinplate Conference, p 348 (1980)
- 11) 例えば, 日根文男 ; 電気化学反応操作と電解槽工学, p. 46 (化学同人, 1979)
- 12) 沖 猛雄 ; 金属電気化学, p. 92 (共立出版, 1969)
- 13) 吉沢四郎編 ; 電気化学III, p 205 (共立出版, 1974)
- 14) N. A. Pangarov ; *Electrochim. Acta*, **9**, 721 (1964)
-