

討17

ブリキの塗料密着性におよぼす不動態皮膜の影響

日本鋼管 技研福山 高野 宏

○渡辺豊文

I 緒 言

電気メッキブリキはメッキ、あるいはメッキ層を溶融した後、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中でクロメート処理（浸漬あるいは陰極電解）が施され、不動態皮膜を形成している。不動態皮膜はブリキの表面特性に大きな影響を与えている。最近、ブリキの用途として塗装缶が増し、表面特性の中で塗装性が重要視されているので、特に塗料密着性におよぼす不動態皮膜の影響について検討を行なった。

II 実験方法

- (1) 供試材：板厚0.32mmのブリキ用原板をフェロスタン浴で電気メッキ (025 lb/B.B.) を施し、さらにメッキ層を溶融した後、ただちに2% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中でクロメート処理（以下A法と呼ぶ）を施すかあるいは3% NaHCO_3 水溶液中で陰極電解 (5A/dm², 1秒) を行なった後、上記の液中でクロメート処理（以下B法と呼ぶ）を施すか、あるいは $\text{CrO}_3\text{-NaSCN-AlF}_3\cdot 3\text{NaF}$ 系の水溶液中で陰極電解処理（以下C法と呼ぶ）を施したブリキを使用した。その他、クロメート処理を施さないブリキも使用した。
- (2) 塗料密着性試験：関西ペイント製SJ-6256（エポキシフェノール系塗料，乾燥重量50mg/dm²）をブリキに塗布し、205℃で10分焼付けを行ない室温で24時間放置した後、5mm（ライン方向）×100mmに切断した2枚の試験片を線状ポリアミド系のフィルムで接着（200℃で加熱圧着）を行ない室温で24時間放置する。試験片は引張試験機（東洋ボールドウィン製UTM-III-100）を使用し、引張速度200mm/minでTピール試験を行ない、その剝離強度で塗料密着性を評価した。
- (3) 電子顕微鏡観察：水銀アマルガム法に従って試料作成を行ない、透過電子顕微鏡を使用し観察した。
- (4) 陽極および陰極分極曲線の測定：クロム層の測定はPH 7.4の緩衝液（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$ ）を、錫酸化物層はPH 2.8の 10^{-3}M HBr （ N_2 飽和）を電解液として用い、定電位および定電流法によって、T値および錫酸化物量を測定した。定電位法の電位走査速度は100mv/min、定電流法の電流密度は78 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。
- (5) クロム付着量の測定：ブリキ表面のクロム層が熱濃アルカリ（7.5N- NaOH ，90℃）水溶液中で溶解挙動が異なる点に着目し、溶性クロム、難溶性クロム、不溶性クロムに分類し、蛍光X線分析した。

III 結果および考察

III-1. 塗料密着性の評価方法の検討

ブリキの塗料密着性はクロスカット試験あるいはゴバン目試験によって評価されている²⁾が、接着テープの粘着力および剝離方法によって評価が異なり、再現性に問題があった。そこで引張試験機を使用して塗膜の剝離強度を測定した。その結果を図1に示す。図1のテープ剝離試験の評価は密着力の比較的良好な塗料（SJ-6256）と密着力の比較的に弱い塗料E（エポキシフェノール系）を用いたクロスカット試験の評価点であり、剝離強度はSJ-6256を用いたTピール試験の強度である。剝離強度が約0.5kg/5mmのブリキは、塗料SJ-6256を用いたテープ剝離によって一部に剝離が認められ、一方剝離強度が約2.0kg/5mmのブリキは、SJ-6256を用いたテープ剝離では剝離しない

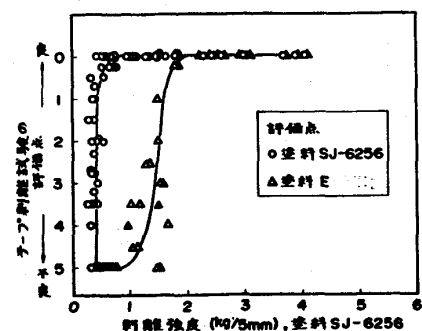


図1. テープ剝離試験（クロスカット試験）とTピール試験との比較

が、塗料Ⅱを用いると一部に剝離が認められる。さらに、これらの塗料で共通していることは、テープ剝離試験の評価点が異なっても、剝離強度はほとんど変化していないことである。したがって、テープ剝離試験よりTピール試験によって剝離強度を測定する方が広範囲の密着力を定量的に測定することができる。ただし板厚による効果が認められるので、さらに検討を要する。

Ⅲ-2. 塗料密着性におよぼす諸因子の検討

A法およびB法のクロメート処理電気量と剝離強度の関係を図2に示す。図から(i)A法とB法では電気量1.0 C/dm²以上で製造後の剝離強度に差がある。(ii)A法の電気量の小さい条件で処理したブリキは製造直後の剝離強度は強いが、貯蔵すると著しく弱くなる。(iii)B法の電気量0.5 C/dm²以下で処理したブリキは製造直後の剝離強度も強く、貯蔵するとさらに強くなる。一方1.0 C/dm²以上で処理したブリキは製造直後の剝離強度は弱いですが、貯蔵しても変化が認められない。以上3点の現象が認められ、これらの現象を解明するために以下の検討を行なった。

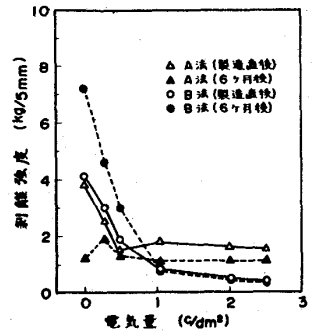


図2. 製造直後と貯蔵後の剝離強度と処理電気量の関係

(1) 錫酸化物層の影響

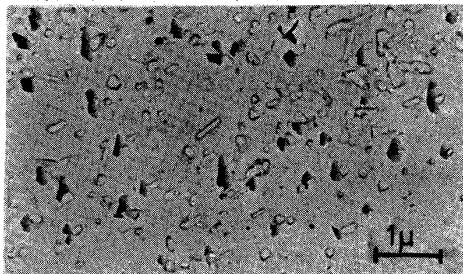


写真1. 斜方晶SnOの電子顕微鏡写真

表1. 斜方晶SnOの電子線回折結果

	斜方晶SnO(3T2)		斜方晶SnO(002)		斜方晶SnO(24T)	
	実測値 d(A)(hkl)	A.S.T.Mデータ d(A)(hkl)	実測値 d(A)(hkl)	A.S.T.Mデータ d(A)(hkl)	実測値 d(A)(hkl)	A.S.T.Mデータ d(A)(hkl)
①	3.680(117)	3.58(111)	3.719(101)	3.720(101)	3.760(102)	3.71(102)
②	3.251(112)	3.12(112)	4.868(100)	5.00(100)	3.008(112)	3.12(112)
③	2.734(102)	2.786(102)	3.729(110)	3.776(110)	2.362(101)	2.290(210)
④	1.840(222)	1.79(222)	2.860(020)	2.860(020)	1.880(204)	1.857(204)
⑤	1.784(130)	1.773(130)	2.434(200)	2.50(200)	1.602(312)	1.540(312)
⑥	1.625(224)	1.56(224)	2.434(120)	2.483(120)		
⑦	1.610(133)	1.610(133)	2.230(210)	2.290(210)		
⑧	1.429(042)	1.393(042)	1.864(220)	1.888(220)		
⑨			1.775(130)	1.773(130)		

・ A.S.T.M データを倍率計算して求めた
 ・ $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ の式から計算して求めた

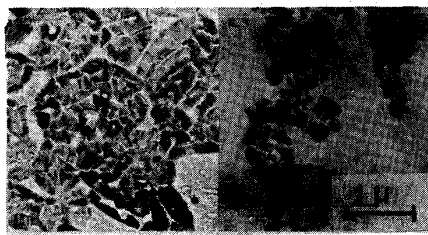
ブリキ表面に斜方晶SnO, α -SnO, SnO₂を生長させ、塗装後Tピール試験によって剝離し、剝離界面と剝離強度を調査した。斜方晶SnOがブリキ表面に存在しているという報告はなかったが溶融処理したブリキを空焼(200℃5時間)するか、室温で放置(8ヶ月)し錫酸化物を生長させた後3%NaHCO₃水溶液中で陰極還元(5A/dm²1秒)を行なうと、ブリキ表面に斜方晶SnOの存在が確認された。写真1. 表1.は斜方晶SnOの電子顕微鏡写真と電子線回折結果である。

写真2.はクロメート処理を施していないブリキ表面の塗装前と塗膜剝離後の各錫酸化物の電子顕微鏡写真である。斜方晶SnOは鱗片状、 α -SnOは花卉状(針状も存在)、SnO₂は粒状に観察される。斜方晶SnOと α -SnOは塗膜剝離後のブリキ表面に一部残っており、錫酸化物の内部での剝離と錫との界面での剝離が考えられる。SnO₂はブリキ表面から消失しており、SnO₂/Snの界面で剝離しているものと考えられる。それぞれのブリキの剝離強度は(a)のブリキが3~4 Kg/5mm、(b)のブリキが約2 Kg/5mm、(c)のブリキが0.5 Kg/5mmであった。これらのブリキの錫酸化物量は塗装前の測定値で約350mc/dm²であった。

塗装前 (a) 剝離後



塗装前 (b) 剝離後



塗装前 (c) 剝離後

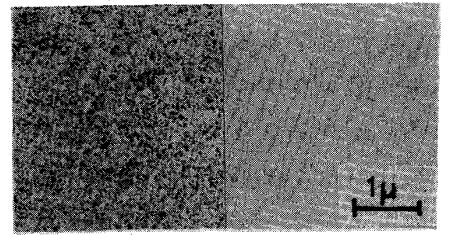


写真2. 塗装前と塗膜剝離後の錫酸化物の電子顕微鏡写真 (a)斜方晶SnO (b) α -SnO (c)SnO₂

(2) 金属クロム層の影響

図3はC法によってブリキ表面に金属クロムを析出させた時の、金属クロム量と剝離強度の関係である。金属クロムが $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上析出すると、剝離強度は $4 \sim 5 \text{ kg}/5\text{ mm}$ でほぼ一定となる。剝離後ブリキ表面のクロム量を測定すると、熱濃アルカリに不溶なクロムでありしかも塗装前の金属クロム量に等しく、剝離は金属クロム/クロム酸化物の界面で生じているものと考えられる。写真3にC法で処理したブリキの電子顕微鏡写真を示す。

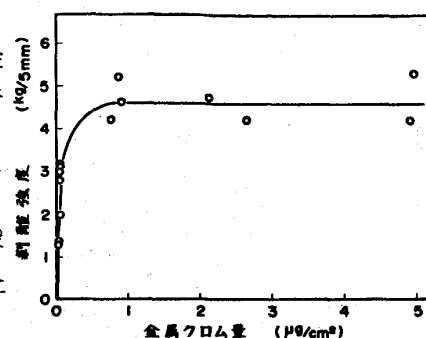


図3. 剝離強度におよぼす金属クロム量の影響

通常クロメート処理したブリキに金属クロムが存在するか否かについては現在論議されているが、微量の金属クロムの存在が報告されている。⁸⁾ 著者らは通常のブリキ表面に金属クロムが存在する点について直接確認していないが、熱濃アルカリに1時間浸漬してもなお不溶なクロムが約 $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 存在しており、C法で処理したブリキの金属クロム量も熱アルカリに対して不溶であることからこのクロムを金属クロムと考えた。

(a) Cr^0 量 $2.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (b) 斜方晶 SnO

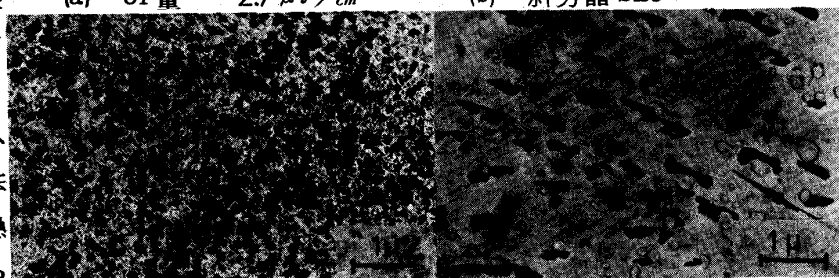


写真3. C法で処理したブリキ表面の電子顕微鏡写真

V. Leroy⁸⁾によると通常のクロメート処理したブリキの金属クロム量は、皮膜全体の3~10%であり、著者らが求めたクロム量にほぼ等しい。金属クロム量の $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ は厚さに換算すると約 $0.7 \text{ \AA}$ (金属クロムの比重、 $7 \text{ g}/\text{cm}^3$)に相当し、原子半径 $1.25 \text{ \AA}$ であることから均一な皮膜とは考えられない。おそらくブリキ表面に点在しているものであり、剝離強度に対しての影響は無視できるものと考えられる。図3で金属クロムの少ないブリキの剝離強度が約 $3 \text{ kg}/5\text{ mm}$ であるのは表面に斜方晶 SnO が存在していたためであろう。

(3) クロメート処理皮膜の影響

図4に剝離強度とクロム量、錫酸化物量、T値の関係を示す。T値はクロムの組成を示す尺度として既に報告したが、¹⁾ 陽極分極曲線(図5.)、クロム量の測定から難溶性クロムの量および密さを示しているものと考えられる。難溶性クロムの組成は明らかでないが、熱濃アルカリに溶けにくいことから考えて、無水のクロム酸化物に近い組成であろう。図4のI、II、IIIはクロムおよび錫酸化物の組成を分類したものであり、Iは溶性クロムと斜方晶 SnO を主体としたブリキであり、IIは溶性クロムと3種類の錫酸化物が混合したブリキであり、IIIは難溶性クロムを主体としたブリキである。IIIに属するブリキは貯蔵しても錫酸化物の生長はほとんど認められず、耐硫化黒変性にも優れることなどから、難溶性クロムが錫層を均一に覆っているものと考えられる。しかし塗膜の剝離強度は弱く約 $0.5 \text{ kg}/5\text{ mm}$ である。

ここでT値と剝離強度の関係を図6の模式図によって考察を行なう。クロメート処理を施していないブリキあるいはクロメート処理を施してもT値の少ないブリキの剝離強度は、錫酸化物の種類によって影響され、実線(1)(2)(3)の強度となる。一方T値の多いブリキの剝離強度は、難溶性クロムと錫層の密着力であり実線(4)である。金属クロムが析出し錫層を覆うと、剝離強度は金属クロムとクロム酸化物の密着力に依存し実線(5)となる。ブリキの塗装密着性はこれらの層の存在割合によって決定されており、T値の少ないブリキは破線(1)~(3)間の剝離強度を示し、T値が多くなると実線(4)さらに破線(5)となる。

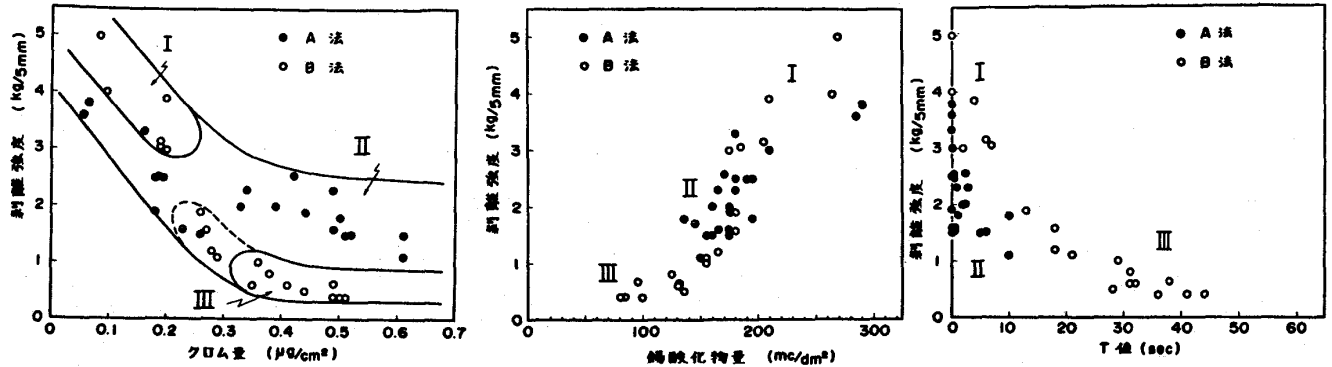


図4. 剝離強度とクロム量、錫酸化物量、T値の関係

(4) 経時による影響

A法、B法、C法で処理したブリキを室温および50℃相対湿度95%の雰囲気中に貯蔵した際の、錫酸化物量と剝離強度の関係を図7に示す。貯蔵後は同じ錫酸化物量で剝離強度に差があり、350 mc/dm²のときA法での浸漬処理が約2 kg/5mmに対して、B法での浸漬処理は約7 kg/5mmであった。これは錫酸化物の組成の違いである。6ヶ月貯蔵したブリキを200℃で空焼すると、前者のブリキは斜方晶SnO、α-SnO、SnO₂が混在しており、後者のブリキは斜方晶SnOのみであった。前者のブリキが6ヶ月後に著しく劣化するのは、特にSnO₂が生長したためである。後者のブリキはNaHCO₃水溶液中でα-SnOとSnO₂の核が還元除去されているため、斜方晶SnOのみが生長し、剝離強度が増加したものと考えられる。B法の2.5 c/dm²で処理したブリキあるいはC法で処理したブリキは、難溶性クロムあるいは金属クロムによって錫酸化物の生長が防止されているため、経時による影響は受けなくて、製造直後の密着性を維持している。

Ⅳ. 結 言

ブリキの塗料密着性について、不働態皮膜の組成から検討を加えた結果、斜方晶SnOが存在し、難溶性クロムを含まないブリキは長期にわたって安定した塗料密着性を維持することがわかった。

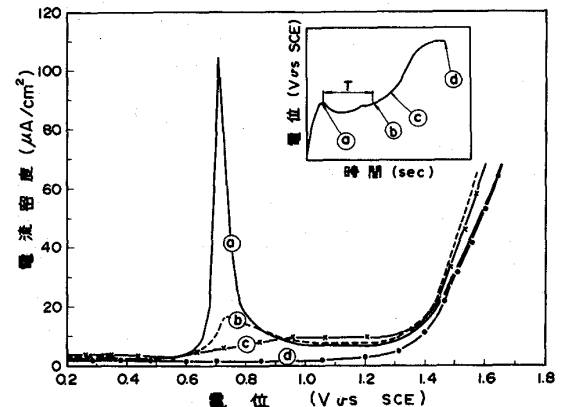


図5. ブリキの陽極分極曲線

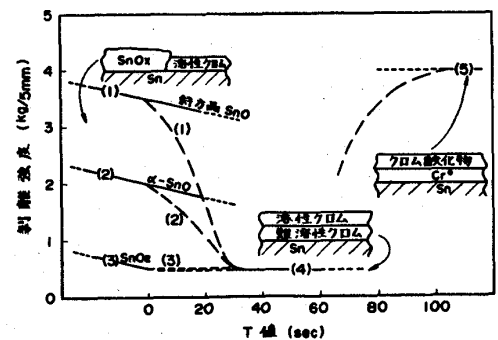


図6. 剝離強度とT値および模式図の関係

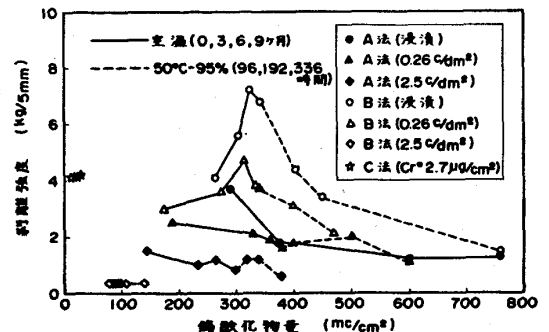


図7. 剝離強度と貯蔵後の錫酸化物の関係

参考文献

- (1) 高野宏、渡辺豊文、金属表面技術協会第54回講演会前刷、114 (1976)
- (2) 東洋鋼板：ぶりきとティンフリースチール、1974 [アグネ]
- (3) V. Leroy, J.P. Servais, L. Habraken, First International Tinplate Conference, 1976