

(416)

TFSのクロム水和酸化皮膜中に含まれる
水分、及び、アニオンの挙動日本鋼管(株)技術研究所 ○道井 敏 影近 博
原 富啓

1. 緒 言

飲料缶用材料として広く使用されているティンフリースチール(TFS)は、塗装して用いられるため、塗料焼付時に加熱を受ける。また、内容物充填後、加熱殺菌を必要とする場合には、さらに、高温水蒸気処理が施される。これらの加熱、高温水蒸気処理によるTFSクロム水和酸化皮膜の性質の変化は、皮膜の塗料密着性に影響を及ぼすと考えられる。本研究では、クロム水和酸化皮膜中に含まれる水分、及び、アニオン(SO_4^{2-} 、 F^-)の挙動について、加熱、及び、高温水蒸気処理による影響の検討を行なった。

2. 実験方法

供試材として、クロム水和酸化皮膜中にF及び SO_4^{2-} を含むTFSを2種類用意した。一方は、 SO_4^{2-} を 5 mg/m^2 (以下、HIGH-S材と略す) 含み、他方は、 SO_4^{2-} を 1 mg/m^2 以下 (以下、LOW-S材と略す) 含むものである。皮膜中の水分量は、ガラスセル中で試料を加熱し、脱離した水分を乾燥させた窒素ガスによってカールフィッシャー液中に送り込み、その電導度の変化を測定することから求めた。皮膜中のアニオンは光電子分光法を用いて分析した。(装置: AEI ES-300)

3. 実験結果

(1) 図1は、それぞれ、室温から 100°C 、 $100^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ まで試料を加熱した場合に、クロム水和酸化皮膜より脱離する水分量の変化を、前処理の無い場合、塗料焼付温度に加熱した場合、塗料焼付温度に加熱後、高温水蒸気処理を行なった場合の各皮膜について示したものである。 100°C までに脱離する水分は吸着水によるものであり、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ で脱離する水分は、クロム水和酸化物の脱水によるものであると考えられる。焼付温度まで加熱されたTFS皮膜中の水分量は減少する。加熱によって減少した皮膜中の水分量は、高温水蒸気処理により、増加する。

(2) 図2及び図3に、それぞれ、各前処理を行なったTFS皮膜の最表層に含まれる、S、Fの組成比の変化を示す。塗料焼付温度までの加熱によって、TFS皮膜中のF量は減少するが、S量は変化しない。HIGH-S材の皮膜中に含まれるSの一部は、高温水蒸気処理によって皮膜中より脱離する。

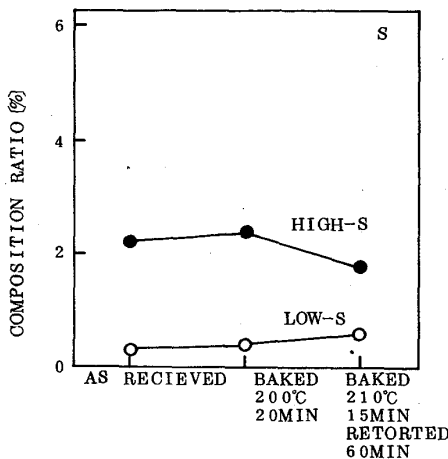


FIG. 2 THE SURFACE COMPOSITION RATIO OF SULFUR IN THE CHROMIUM OXIDE FILM

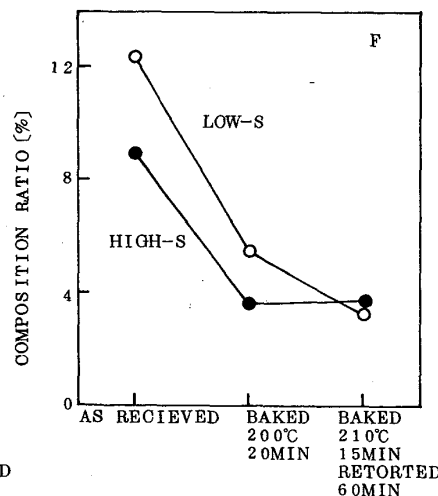
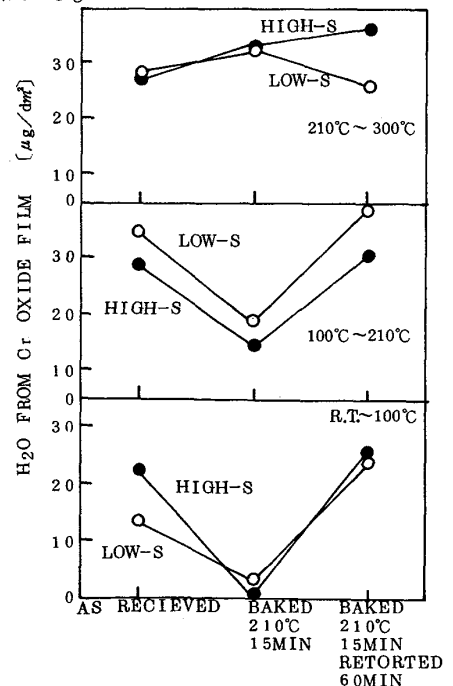


FIG. 3 THE SURFACE COMPOSITION RATIO OF FLUORINE IN THE CHROMIUM OXIDE FILM

FIG. 1 THE AMOUNT OF H₂O FROM CHROMIUM OXIDE FILM