

# 討35

## 溶接缶用島状薄スズめっき鋼板の塗膜下腐食

北海製罐 中央研究所 O宮崎俊三 吉沢英幸 堀奈々子

### 1. 緒言

溶接缶用新材料として薄スズめっき系材料を実用化する上で、溶接性の確保と耐食性の向上が重要な技術的課題であった。ふりきのスズ付着量を単純に減少させると、 $1.2\text{g/m}^2$ 以下では塗膜下腐食性が低下するとともに糸状錆性も低下した。一方、電気抵抗シーム溶接性を良好に維持するためには溶接時に約 $0.1\text{g/m}^2$ の金属スズが必要であるため、塗装印刷時のスズの合金化を考慮すると、スズの付着量もかなり多いところで制約をうけた。これに対し、径数 $\mu\text{m}$ の金属スズを島状に10~50%の被覆率で分布させることにより、塗装印刷時のスズの合金化をみかけ上抑制し、少ないスズ付着量で所定の金属スズを残すことが可能となり、安定した溶接を行うことができるようになった。この島状スズの分布は糸状錆の抑制にも寄与し、缶外面の耐食性は向上したが、缶内面での塗膜下腐食は問題が残った。

薄スズめっき系材料の低酸性内容物における塗膜下腐食は実缶テストによると、内容物充填時の封入空気量の影響をうけるため、腐食反応に伴う酸素還元によるカソードはく離であると推定された。ここでは島状薄スズめっき鋼板の塗膜下腐食におよぼす内面塗料の影響に関しUFC試験、電気化学測定、はく離界面のXPS分析などにより検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 供試材

実験に用いた島状薄スズめっき鋼板は冷延鋼板にニッケルを $70\text{mg/m}^2$ めっき、焼鈍拡散後 $0.8\text{g/m}^2$ のスズがめっきされ、リフロー処理後、引き続いてサージェント浴からの電解クロメート皮膜を付与した一般に市販されている材料を用いた。

Table-1 Test Enamels

| Sign                 | Enamel                | % of Phenolic  | Type of Phenolic |
|----------------------|-----------------------|----------------|------------------|
| A <sub>1,2,3,4</sub> | Epoxy-Phenolic Enamel | 10, 20, 35, 50 | Bisphenol        |
| B <sub>1,2,3,4</sub> | "                     | 10, 20, 35, 50 | Cresol           |
| C <sub>1,2,3,4</sub> | "                     | 10, 20, 35, 50 | Bisphenol        |
| D                    | "                     | - , 20 , - , - | Cresol           |

Subscript signs 1,2,3,4 correspond to 10,20,35,50% of phenolic contents

塗料はTable-1に示したEpoxy-phenolic樹脂系塗料でEpoxyとPhenolの成分比を変化させたもの、およびPhenolのタイプが異なるものを用いた。塗装はバーコーターにて $60\text{mg/cm}^2$ 塗布後、キャビネットガスオーブンをを用いて $205^\circ\text{C} \times 10$ 分焼付け、 $190^\circ\text{C} \times 10$ 分の後焼きを加えたものを測定用試料とした。

#### 2-2 実験

UFC (Under Film Corrosion) 試験は $7 \times 7\text{ cm}$ に切り出した試験片に長さ $2 \times 2\text{ cm}$ のクロスカットを入れ、中心部をエリキセンで $5\text{ mm}$ 張り出したものを用いた。腐食試験液はクエン酸・食塩各 $15\text{g}$ をイオン交換水に溶解して $1\text{ kg}$ としたものをNaOHで $\text{PH}=3.0$ に調整した。試験液は沸騰後、約 $95^\circ\text{C}$ で $150\text{ ml}$ のセルに $100\text{ ml}$ 取り、試験片の片面一定面積のみ接触するよう特定治具でセットし、 $70^\circ\text{C} \cdot 20$ 時間放置後取り出し、試験片が乾燥する前にセロテープではく離して面積を測定した。

電気化学的試験はUFCと同一形状の試片をUFC溶液中( $30^\circ\text{C}$ )ポテンショスタットで $-1.2\text{V vs Ag/AgCl}$ に一定時間カソード分極して電気量とはく離面積を測定した。

UFC溶液中にエキセリン加工のみ加えクロスカットを入れない試片を片面 $9.6\text{ cm}^2$ 浸漬してACインピー

ダンスの変化を経時的に調べた。交流印加電圧は10mVで、20kHz ~ 5Hzはロックイン法、10~0.05HzはFFTで順次測定し、合わせた。

XPS測定はMgアノードX線源(8kV-30mA)を用い、結合エネルギーはメチルメチレンのC1sピークを285eV基準とした。

### 3. 結果および考察

#### 3-1 UFC試験と電気化学的試験

Fig-1はEpoxy-Phenolic樹脂系塗料のEpoxyとPhenolの比を変化させた塗料を用いて作った塗装板のUFC試験結果を示した。A・B・C いずれの塗料もPhenol含量が多くなるとはく離面積が大きくなり、カソードはく離に対する耐性が劣ることが分る。また、Phenolのタイプが異なるとA・Bのように耐食性にかなり差異が生じるが、AとCのように同一タイプのPhenolを用いてもCのようにホルマリン量を多くして架橋密度をあげると耐食性が悪くなり、架橋構造とともに塗膜の内部応力も耐食性に関与していると考えられる。

Table-2はUFC試験がカソードはく離であることを確認するため、各種塗装板を用いて空気開放下で電気化学的にカソード分極してはく離したものとUFCとの相関を示した。はく離状態は強制的に電位をかけた場合とUFCによる自然浸漬では相異がみられ、特にぶりきのようにカソード腐食をおこすものは対応しないが、島状薄スズめっき系材料では大概良い相関が認められる。このことからUFC試験はカソードはく離によるものであり、自然浸漬であるために塗膜の耐食性のみならず、下地金属のカソード活性も含めてより実際に近い状態で評価しているものと考えられる。

Table-3はD塗料を用いて鋼板の空焼き、ヒューム汚染などのUFC性におよぼす影響を調べた結果である。ヒューム汚染は鋼板の塗装が片面ずつ2回に分けて塗装焼付けされる際、第1工程でのヒューム(主としてPhenol

樹脂由来の低分子成分とその熱分解生成物からなる数10Åの有機被覆層)が、第2工程面(ウラ側)に付着し第2工程の塗料はこのヒューム層を介在して鋼板に接着することになる。ヒュームが付着しない場合、空焼きのみではUFCにはほとんど影響しないがヒューム層がD塗料との間に介在すると著しくUFC性が悪くなる。また、ヒュームの種類によって差異があり、D塗料から発生したヒュームよりB2塗料から発生したヒュームが付着した場合がはく離性は劣る。このことはUFC性、即ちカソードはく離性には鋼板と塗料の接着界面近傍の塗料組成が重要と考えられ、塗膜の内部応力とともに接着界面へ塗料中の特異成分が濃化、配向する可能性を示唆している。

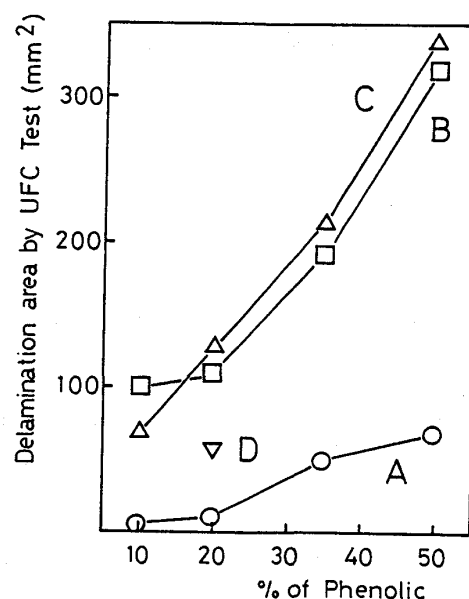


Fig-1 The effect of the Phenolic ratio of Epoxy-Phenolic enamels on the delamination area by UFC test.

Table-2 Cathodic Delamination Area comparison of Electrochemical Test and UFC Test. (mm²)

| Enamel | Electrochem. Test | UFC Test |
|--------|-------------------|----------|
| A2     | 1                 | 10       |
| B2     | 16                | 100      |
| B4     | 144               | 317      |
| C4     | 173               | 340      |
| D      | 15                | 54       |

Table-3 Effect of Baking and Fumed Substrate on UFC Test. (mm²)

| Enamel | Substrats   | UFC Test |
|--------|-------------|----------|
| D      | As-Received | 54       |
| D      | B2 Fumed    | 231      |
| D      | D Fumed     | 125      |
| D      | Baking      | 39       |

## 3-2 ACインピーダンス測定

Fig-2 にB2塗料を塗装した試片に傷が付かないようエリキセンで5mm張り出したものをUFC溶液に45℃で加工部分を含む9.6cm<sup>2</sup>の面積を浸漬した時のインピーダンスの経時変化をボード線図で示した。1kHz以上の高周波数では $\log|z|/\log \text{Frequency (hz)} = -1$ の傾きを有しており、塗膜の静電容量を示しているが、低周波数側で経時的なインピーダンス、位相の変化がみられる。1kHz~10Hzでは塗膜の膨潤もしくははく離をおこしたと考えられる状態の塗膜インピーダンス、さらに0.05Hzの低周波数では塗膜下での金属の腐食抵抗を含んだインピーダンスが認められる。2~5日にかけて、塗膜自体のインピーダンスは変化が小さいが、経時的に腐食抵抗が小さくなっており、塗膜の膨潤または劣化後に下地鋼板の腐食が拡大している状況がうかがわれる。

Fig-3 にはB2・B4・D塗料の45℃・5日目のインピーダンスを示した。すでにUFC試験から予測されるようにB2よりPhenol含量の多いB4塗料は著しくインピーダンスが低下し、はく離面積も大きい。一方D塗料はB2塗料よりインピーダンスは低下しているが、試験後にはく離面積を測定すると、逆にB2(207mm<sup>2</sup>)D(190mm<sup>2</sup>)と若干小さい値を示しており、塗料種が異なるとかならずしもはく離面積とインピーダンスは対応しない。Fig-4 にはB2, B4, D各塗料の45℃・3~5日の $\log|z|_{0.05\text{Hz}}$ とその試片のはく離面積の対数をプロットしたもので、各塗料ともインピーダンスの低下によってはく離面積は増加する傾向にあるが、塗料の種類によって相関が異なっている。B4塗料はインピーダンスも小さく、はく離はほぼ飽和している状態であるが、B2, D塗料を比較するとD塗料はB2塗料より低いインピーダンスを示しても実際のはく離は小さくなっている。このことはカソード反応によって生じたOH<sup>-</sup>に対する抵抗性がB2よりD塗料が高いため、はく離の進行は遅いが、一旦はく離した部分では下地鋼板のカソード腐食が進行するため、インピーダンスが低下したものである。

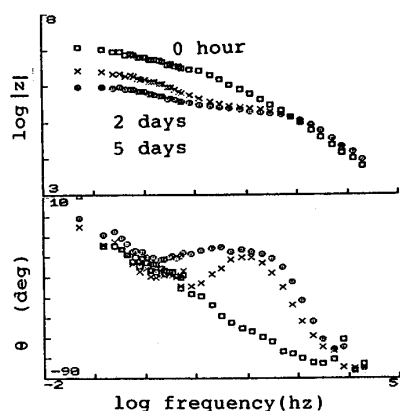


Fig-2 Bode-plots for B2 coated and deformed by Erichsen as a function of immersion time in UFC solution at 45°C.

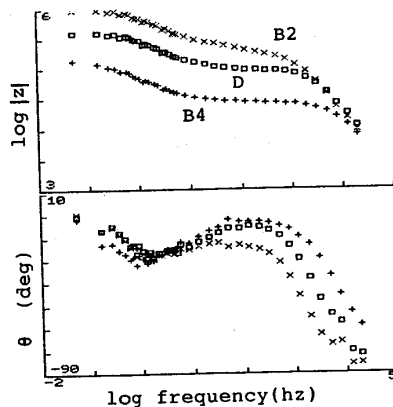


Fig-3 Bode-plots for B2, B4, D coated and deformed by Erichsen soaked for 5 days at 45°C.

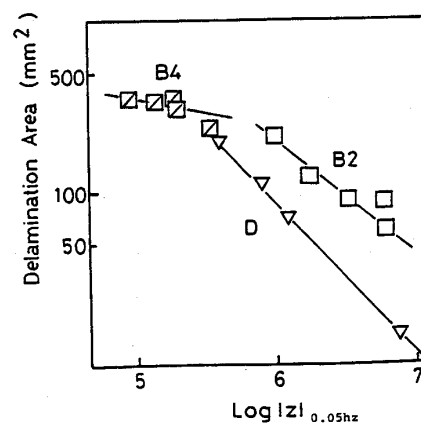


Fig-4 The effect of the nature of enamel on the delamination area and  $\log|z|_{0.05\text{Hz}}$  in UFC solution soaked for 3-5 days.

## 3-3 はく離界面のXPS分析

UFC試験および電気化学的にカソードはく離を発生させたC4塗料塗装板のはく離界面をXPSを用いて分析した結果をTable-4に示した。比較のため、腐食試験を行う前にナイロン樹脂を用いて接着し180°ピールにて強制的にはく離した界面の塗膜側を測定した。塗膜の凝集破壊を含む鋼板/塗膜の界面ははく離となっており、C/O = 80/20であった。これは化学式から計算される値とほぼ一致している。UFC試

試験後は離界面を水洗して鋼板・塗膜の両面を分析した。はく離は鋼板と塗膜の接着界面近傍と考えられ、塗膜側にはCr, Snの移行は認められず、溶液中の食塩由来と考えられるNaが認められる。さらにCl<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>のスペクトルを比較すると、強制的にピールはく離した界面とUFCによるはく離界面ではCl<sub>1s</sub>は腐食により高エネルギー側の成分が多く

なり酸化が進んでいることを示唆しており、また、O<sub>1s</sub>ピークは低エネルギー側へシフトしている。鋼板側ではCr, Snが検出され、部分的に下地金属が露出しているが、かなりの部分が有機物に覆われている。

電気化学測定による鋼板側はく離界面に着目すると、ほぼUFCと類似の組成比、同様なCl<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>のスペクトルが得られた。分極時間が1時間の試験片では水洗前はNaの濃化とSn(酸化物)が多量に検出されたが、水洗によって、Naはほとんど消失し、C, Snも若干減少し、Crが現れてくる。はく離界面にはSn酸化物(腐食生成物)や劣化した塗膜の破片が付着しており容易に洗い流される部分と、流水では落ちないがわずかなAr<sup>+</sup>スパッタリング(1kV-20mA 5×10<sup>-4</sup>Pa 30sec)で下地Cr層が露出するような薄い有機物層が残っている。この有機物層は分極時間が短い0.7時間(電気量では1/2)の試片ではかなり多くなっている。

UFC試験によりカソードはく離が進行する状態をFig-5に図示した。カソードはく離の駆動力はアルカリの蓄積であるが、はく離の先端は鋼板と塗膜の接着界面における塗膜側での劣化が前駆となり、はく離した面で、部分的にスズ層のカソード腐食がおきていると推定した。

#### 4. 結言

島状薄スズめっき系鋼板を用いた溶接缶の塗膜下腐食は内容物充填時の封入酸素を原因とするカソードはく離であるが、これをUFC試験などによって再現し、内面塗料の影響を中心に調査した。その結果、カソードはく離は鋼板と塗膜の接着界面近傍の塗膜がOH<sup>-</sup>によって化学的に劣化しはく離が進行してゆくと推定された。そして、実用的にはEpoxy-Phenolic樹脂系塗料の成分を適正に選定すること、および下地金属のクロメート処理の改善などによって、カソードはく離に対する抵抗性を付与し、広範な内容物に島状薄スズめっき鋼板を採用できるようになった。

Table-4 Elemental Surface Composition (at. %)

| Sample                   | C    | O    | Cr  | Sn   | Fe  | Na  |
|--------------------------|------|------|-----|------|-----|-----|
| C4 Epoxy-Phenolic Enamel |      |      |     |      |     |     |
| Before test              |      |      |     |      |     |     |
| coating surface (peel)   | 80.8 | 18.3 | 0.4 | 0.5  | -   | -   |
| After UFC test           |      |      |     |      |     |     |
| substrate interfacial    |      |      |     |      |     |     |
| after water wash         | 57.4 | 34.3 | 2.7 | 4.0  | 1.1 | 0.5 |
| coating interfacial      |      |      |     |      |     |     |
| after water wash         | 78.0 | 19.4 | 0.1 | 0.5  | 0.1 | 1.9 |
| After Electrochem. test  |      |      |     |      |     |     |
| -1.2V vs Ag/AgCl 1hr     |      |      |     |      |     |     |
| substrate interfacial    |      |      |     |      |     |     |
| before water wash        | 53.4 | 32.5 | 0.9 | 7.6  | 0.6 | 5.0 |
| after water wash         | 46.6 | 43.3 | 2.8 | 6.4  | 0.7 | 0.2 |
| sputtering 30sec         | 31.4 | 45.0 | 8.5 | 13.0 | 0.8 | 1.3 |
| -1.2V vs Ag/AgCl 0.7hr   |      |      |     |      |     |     |
| substrate interfacial    |      |      |     |      |     |     |
| after water wash         | 60.5 | 32.2 | 2.0 | 4.3  | 0.5 | 0.5 |
| sputtering 30sec         | 50.1 | 34.4 | 4.4 | 8.0  | 2.2 | 0.9 |

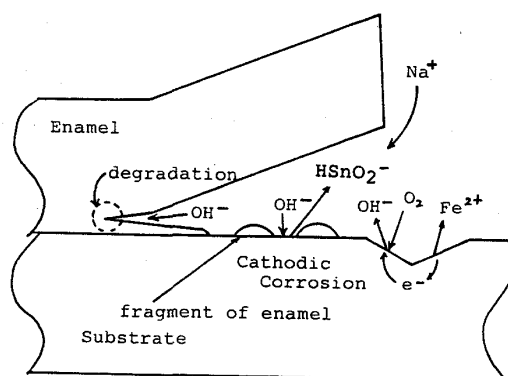


Fig-5 Schematic diagram showing postulated steps of the cathodic delamination by UFC test.