

塗装鋼板の塗膜加工性に及ぼすめっき種類、
量の影響

田中 厚夫*・中川 泰彦*・英 哲広*

Effects of Kind of Plating and Plating Weight on the Formability
of the Film on Prepainted Steel Sheets

Atsuo TANAKA, Yasuhiko NAKAGAWA and Tetsuhiro HANAFUSA

Synopsis:

The formability of thermosetting epoxy phenolic lacquer film painted on tin coated steel sheets (TP) and chromium coated steel sheets (TFS) both with chromium oxide layer was evaluated by electric resistance of the painted steel sheets and observation of SEM. The formability of the lacquer film on TFS becomes worse with increasing coating weight of chromium, while in the case of TP, the formability improves with increasing coating weight of tin. It is considered that the formability of plating layer apparently influences the formability of the film on the plating.

The corrosion resistance of the painted steel sheets in acetic acid aqueous solution was evaluated by measuring the electric resistance of the sheets. The electric resistance of the painted TFS, which is low compared with that of painted TP, decreases rapidly in the solution, while that of painted TP decreases gradually.

Key words: formability; epoxy phenolic lacquer; surface treatment; tin; chromium; corrosion resistance; microcracks.

1. 緒 言

製缶用材料としてぶりき、ティン・フリー・スチール (TFS) は広く使用されている。近年、極薄すずめっき鋼板 (Lightly tin coated steel sheet), Ni めっき鋼板などの新しい表面処理鋼板が開発され、溶接缶用材料として実用化されている。これらの表面処理鋼板を製缶用材料として使用する場合、通常、その内外面は塗装される。その塗料の種類は、その目的、用途により異なるが、通常、エポキシ系樹脂をベースとして、フェノール系樹脂、ユリア系樹脂、エステル系樹脂などを硬化剤とした熱硬化性樹脂塗料が多く用いられている¹⁾。これらの樹脂塗料は、ベース金属板との密着性、加工性、耐内容物性などを考慮して開発されてきたが、その数は非常に多い。表面処理鋼板にこれらの熱硬化性樹脂塗料を塗布した塗装鋼板における塗膜の加工密着性、加工後耐食性に関して、古くから研究されている。近年、宮崎らは塗膜下腐食現象を密着性、耐食性の観点から研究し、塗膜と鋼板上の表面処理皮膜の界面における現象が重要であること

を示唆している²⁾。

本報告では、2種類のエポキシ系樹脂塗料を2種類の表面処理鋼板上に塗布し、形成された塗膜の加工性および表面解理皮膜層の種類と皮膜付着量の影響について検討したので、その結果を報告する。

2. 実 験

2.1 供試表面処理鋼板の作成方法

板厚 0.22 mm の Al キルド冷延鋼板 (T-4CA) を通常のアルカリ電解脱脂、硫酸酸洗後、フェロスタンすずめっき浴を用いてすずめっきを施し、水洗後、電解クロム酸処理を施し、すずめっき層上に金属クロム、クロム水和酸化物からなる二層皮膜を形成させ、湯洗し乾燥した。また、同様の前処理後、すずめっきを施さずに電解クロム酸処理を施し、金属クロムおよびクロム水和酸化物からなる二層皮膜 (TFS 皮膜) を形成させ、湯洗し乾燥した。

この2種類の表面処理鋼板、すなわち、電解クロム酸処理ぶりき (一般的に使用されている重クロム酸ソーダ

溶液で処理されたぶりきと異なるが、以下ぶりきと略す)と TFS を 2・2 に示す方法で塗装し供試材として用いた。

Table 1 に供試表面処理鋼板の皮膜付着量を示した。なお、電解クロム酸処理には適量のふっ化物を添加した 30 g/l のクロム酸浴を用い、浴温 55°C、電流密度 40 A/dm² の条件で電解時間を変えて析出する金属クロム量を変化させたが、塗膜との密着性を考慮し、形成されるクロム水和酸化物量をほぼ一定になるように調整した。

2・2 供試表面処理鋼板への塗装

Table 2 に示す塗膜物性の異なる 2 種類のエポキシ・フェノール系塗料を供試表面処理鋼板に乾燥厚みが 18 μm となるように塗装し、電気オープン中で 205°C で 10 min 焼きつけた後、徐冷した。なお、用いた塗料のガラス転移点 (T_g) は、TMA (Thermal Mechanical Analyzer) を用いて 10°C/min の昇温速度で昇温させ針浸入法により求めた。

2・3 塗装鋼板の加工

(1) 伸び加工

圧延機を用いて、塗装した表面処理鋼板を室温にて一軸伸び加工を施し、伸び加工度 $[(\epsilon_1 - \epsilon_0)/\epsilon_0]$ 、 ϵ_0 : 圧延前の標線間の長さ、 ϵ_1 : 圧延後の標線間の長さ] を 20~200% の間で変化させた。

(2) 等二軸圧縮加工

塗装した表面処理鋼板を直径 30 mm の円板に打ち抜き、圧縮歪み量 $[(\epsilon_1 - \epsilon_0)/\epsilon_0]$ 、 ϵ_0 : 圧縮前の直径、 ϵ_1 : 圧縮後の直径] が約 10% となるように等二軸圧縮加工を施した。

(3) 絞り加工

塗装鋼板を直径 150 mm の円板に打ち抜き、絞り比 1.3~2.0 で円筒に深絞り加工を施した。

2・4 塗膜の加工性

(1) 加工による塗膜に発生するクラック

2・3 に示した方法で加工した塗膜鋼板の一定面積に 3%NaCl 水溶液を接触させ、直流電圧 6.5 V を付加した時、流れる電流値で塗膜の加工性の指標とした。

(2) 加工による塗膜抵抗の変化

2・3 に示した方法で加工した塗装鋼板の一定面積に、0.5% 酢酸を接触させ、25°C で経時させた後、塗膜を通して流れる微小電流を Corrosion rate meter (日本ペイント(株)製)で測定³⁾し、塗膜抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) に換算した。

(3) 加工による塗膜の外観変化

2・3 に示した方法で加工した塗装鋼板を 5%HCl に浸漬し、鋼板を溶解させ、塗膜のみ取り出し、走査型電子顕微鏡により観察した。

2・5 塗膜の機械的特性

5%HCl で剥離した塗膜を幅 3 mm、長さ 10 mm に切り出し、弾性率を TMA を用いて測定した。

塗膜の弾性率 (kg/mm^2) は 25°C で歪み速度 50 $\mu\text{m/min}$ で測定した応力-歪み曲線より求めた。

2・6 加工による表面処理皮膜の変化

2・3 に示した方法で加工した塗装鋼板の塗膜のみを濃硫酸で溶解除去し、走査型電子顕微鏡により表面処理皮膜を観察した。

3. 結果および考察

3・1 塗膜の加工性におよぼす表面処理皮膜の影響

圧延による一軸伸び加工量と塗膜に発生するクラックの指標である電流値の関係を Fig. 1 に示す。エポキシ・フェノール系塗料の種類により塗膜にクラックが発生するまでの一軸伸び加工量は異なるが、すずを表面処理層の主体とするぶりきの方が金属クロム層を主体とする TFS より塗膜にクラックが発生するまでの伸び加工量は大である。これは塗膜の下に存在する金属層の加工性の違いによると考えられる。Fig. 2 に示すように、伸び加工量を 150% 一定とすると、塗膜のクラックの指標となる電流値は、ぶりきの場合、すずめっき量の増加とともに小になるが、TFS の場合、金属クロム量の増加とともに大になる。これは展延性の金属であるすず層は、塗膜の加工性を向上させているのに対し、金属クロム層は展延性が劣り、塗膜の加工性を著しく低下させていることを示唆している。

20% および 95% 一軸伸び加工を施した塗料 B の塗膜

Table 1. Kind and coating weight of the plating.

Base steel	Plating	Coating weight (mg/m^2)		
		Sn	Cr ^o	Cr ^{ox}
0.22 mm T-4CA	Chromium coating	—	50	12
		—	100	11
		—	150	13
	Tin coating	500	18	12
		1 500	17	12
		3 000	18	11

Cr^o and Cr^{ox} represent metallic Cr and Cr in hydrated Cr oxide, respectively.

Table 2. Properties of lacquers coated on specimens.

Lacquer		T_g	Elongation at break
A	Epoxy/Phenol	103°C	4~6%
B	Epoxy/Phenol	95°C	7~9%

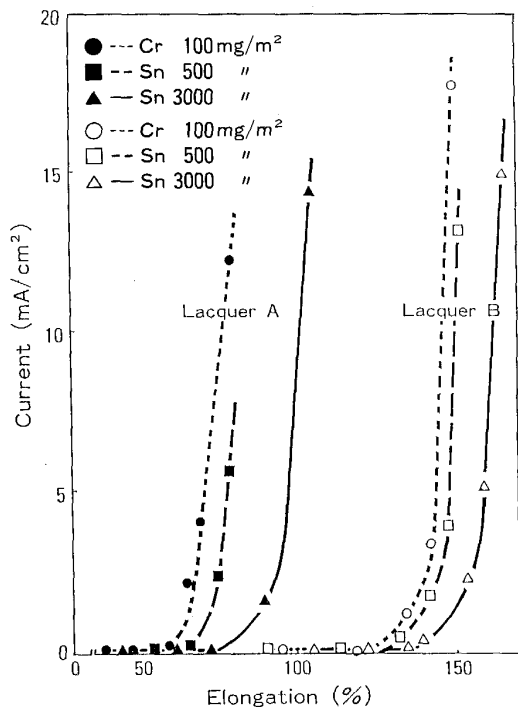


Fig. 1. Effect of the kind of plating and coating weight on the formability of lacquer film.

の表層部分を走査型電子顕微鏡で観察し、Photo. 1 に示す。塗膜の表層部分には何らダメージは認められないが、塗膜を表面処理層側から観察した写真 (Photo. 2) に示すように、表面処理層と接している塗膜は種々の変形を受けていることがわかる。すなわち、すずめっき層の近傍の塗膜は加工が進むにつれて、塗膜によじれ現象

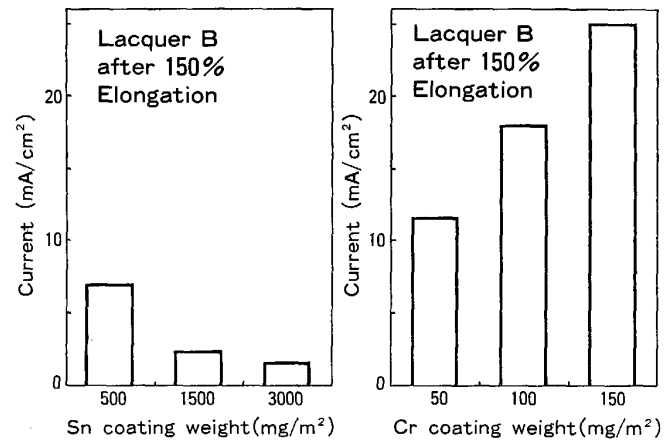


Fig. 2. Effect of coating weight on formability of lacquer film.

Surface treatment Elongation	Sn 3000mg/m ²	Cr 100mg/m ²
20%		
95%		

Photo. 1. SEM image of lacquer film (lacquer B) after elongation observed from top side of lacquer film.

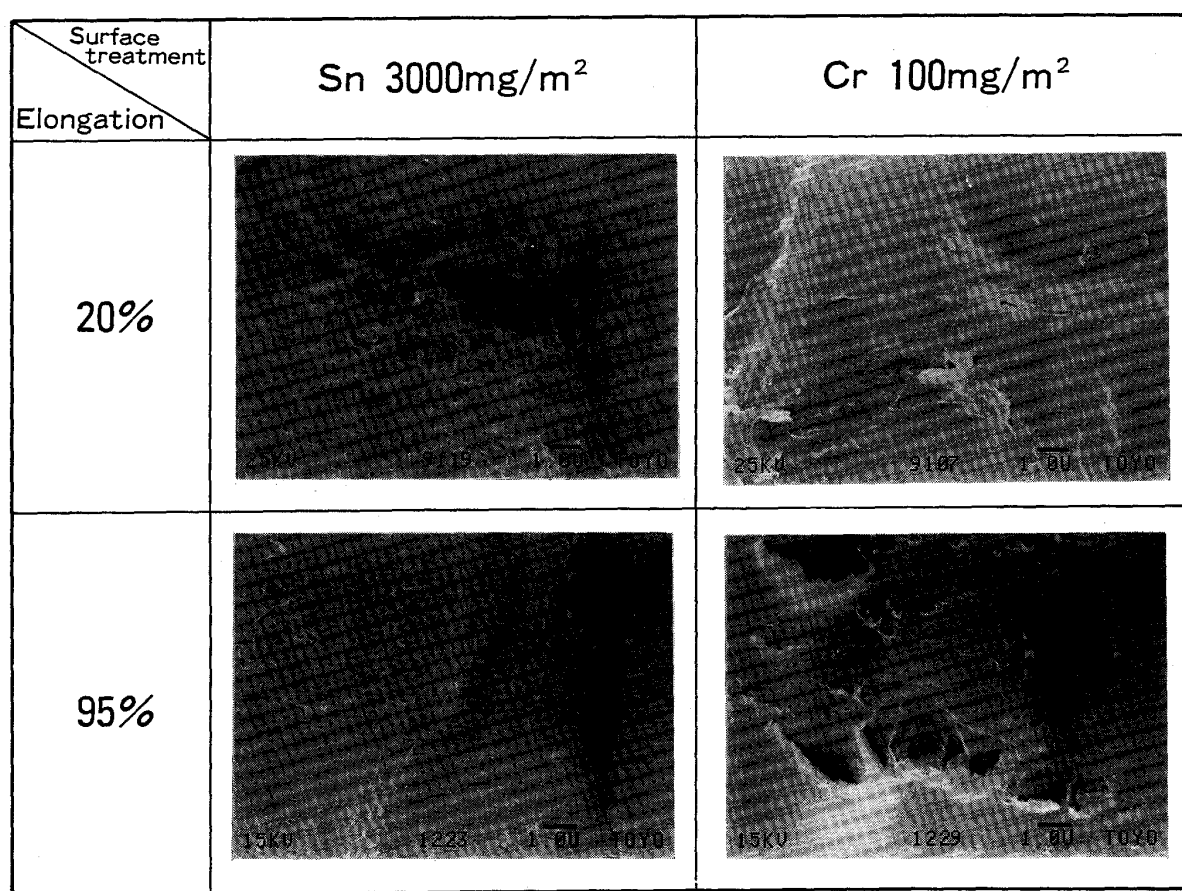


Photo. 2. SEM image of lacquer film (lacquer B) after elongation contacting with surface treated layer.

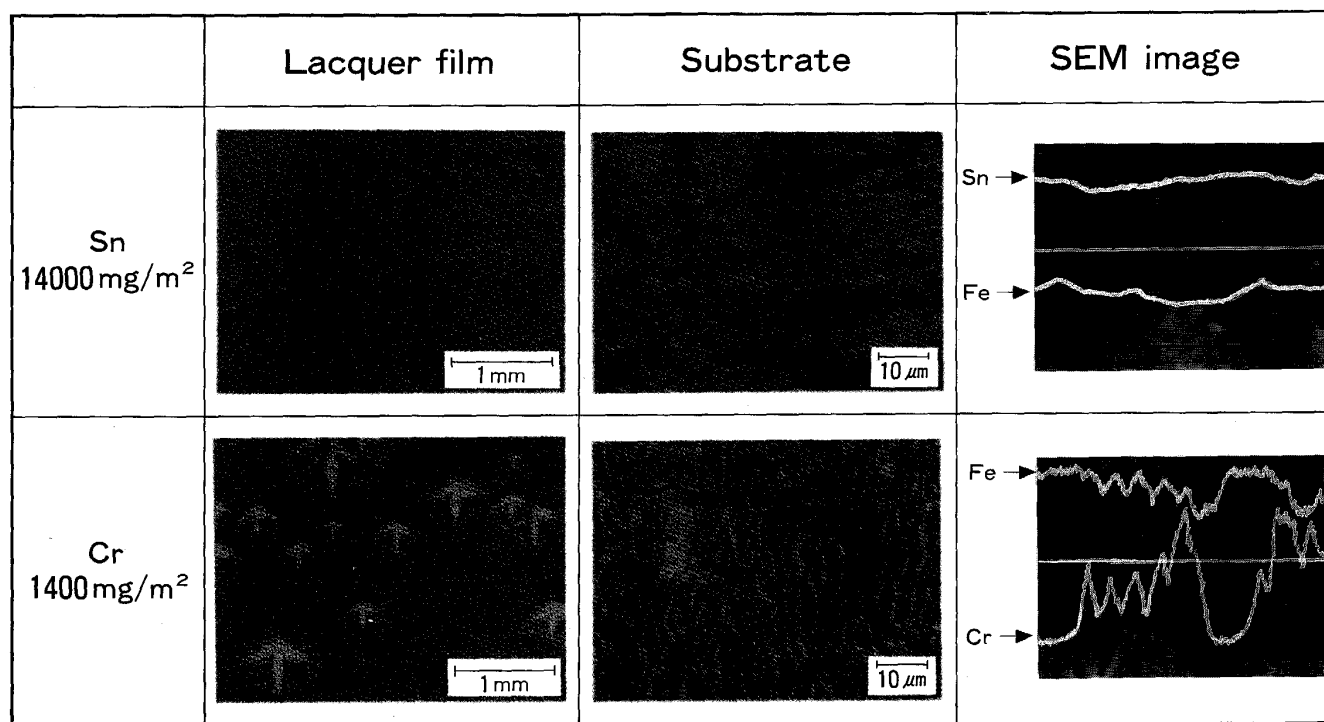


Photo. 3. Morphology of lacquer film (lacquer B) and substrate after 95% of elongation in specimens having much coating weight.

が生じ、そのよじれが塗膜全体に伝播している。一方、TFS 表面近傍の塗膜は加工が進むにつれて、塗膜に直径数 μm のクラックが点在しはじめるが、ぶりきの場合と異なり、塗膜によじれ現象はまったく観察されない。TFS の場合に塗膜に観察される微細なクラックは塗膜の厚さ方向に貫通していないため、直流電圧を付加した時、電流は流れず、クラックとして検出されていない。

塗膜の加工性におよぼす表面処理層の影響をより明確にするため、通常製缶用材料として使用されているぶりきおよび TFS より極端にすずめっき量、金属クロム量を増加させたぶりきおよび TFS に塗装した場合における塗料 B の塗膜および表面処理層のクラックの発生状況を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果は Photo. 3 に示すように厚すずめっきの場合、塗膜およびすず層にクラックは観察されないが、TFS の場合、塗膜には数 mm のクラックが多数発生し、金属クロム層にも多数のクラックが発生していることが鉄およびクロムの線分析の結果からわかる。

このように、TFS においては 100 mg/m^2 程度の金属クロム量では塗膜の表面処理近傍のみに微細なクラック

が発生する程度であるが、さらに金属クロム量が増加すると、クロム層に多数のクラックが入り、これが起点になって塗膜全体にクラックが入ると考えられ、金属クロム量の増加が塗膜の加工性に著しく悪影響することがこの極端な例からも理解される。

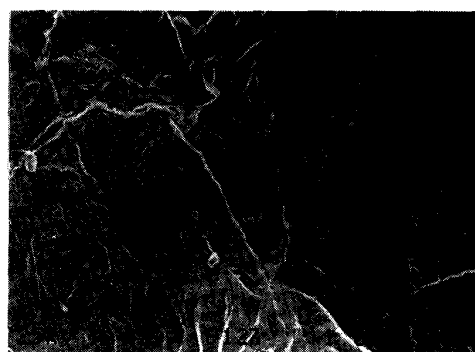
3.2 加工による塗膜の特性変化

7.2% の等二軸圧縮加工を施した後の塗料 B の塗膜の外観写真を Photo. 4 に示す。ぶりきのすず層近傍の塗膜には直径 $3\sim 5 \mu\text{m}$ の亀甲状のしわが観察されるのに対し、TFS との界面近傍の塗膜には線状の筋が所々に観察されるが、大部分は特に異常は認められない。ぶりき上の塗膜は TFS 上の塗膜に比較し、加工密着性が劣るため⁴⁾、圧縮加工された時、表面処理層近傍で均一な圧縮加工が施されず、亀甲状のしわが発生しやすくなるものと考えられる。

つぎに、絞り比 1.82 で深絞り加工を施した塗装鋼板の塗料 B の塗膜を表面処理皮膜側から撮影した走査型電子顕微鏡写真を Photo. 5 に示す。ぶりき上の塗膜は伸び加工および圧縮加工をうけた様子が表面より観察されるが、TFS 上の塗膜は表面処理皮膜側より数 μm の

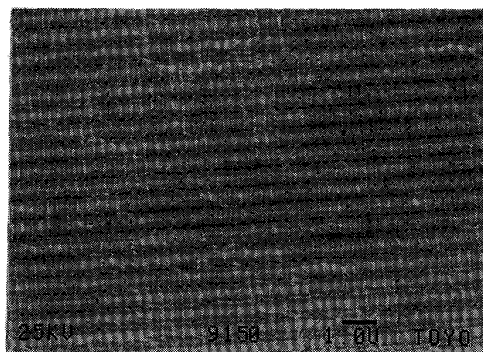


Sn : 3 000 mg/m²

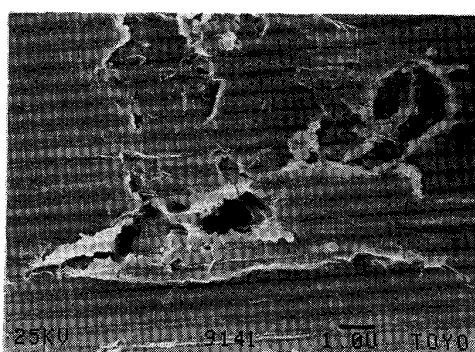


Cr : 100 mg/m²

Photo. 4. SEM image of lacquer film (lacquer B) after biaxial compression contacting with surface treated layer, 7.2% compressibility.



Sn : 3 000 mg/m²



Cr : 100 mg/m²

Photo. 5. SEM image of lacquer film (lacquer B) after drawing contacting with surface treated layer.

クラックが入りはじめているのがわかる。

このように、表面処理層により塗膜の加工性が大きく異なるのは、塗膜の表面処理層に面した界面近傍で加工による応力集中が生じ、その結果、局部的に塗膜の部分破壊が起こり、これが伝播していくと考えられる。また、塗膜への応力集中に対して、塗膜と表面処理層の密着性も大きく影響すると考えられる。すなわち、ぶりき上の塗膜に歪みを与え続けた場合、歪み量の増加とともに表面処理層近傍の塗膜はミクロ的に接着破壊されるとともに、塗膜の下に展延性のすず層が存在するため、塗膜自体に内部応力が蓄積されにくくなると考えられる。一方、TFS 上の塗膜は、TFS 表面と強固に密着しており、かつ、下層の金属クロム層は展延性が小さいため、加工歪みの増加とともに金属クロム層にクラックが入り、そのクラック部に応力集中がおこり、更にそのクラック部に対応する塗膜の一部に応力が集中して、ついには塗膜全体にクラックが伝播して、電流値として検出されるクラックになるものと推定される。

3.3 加工による塗装鋼板の耐食性の変化

エポキシ・フェノール系塗料 B を塗布した塗装鋼板を一軸伸び加工を施した後、0.5% 酢酸溶液中に 12 日間浸漬し、塗膜の抵抗値を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。伸び加工量の増加とともに塗膜の抵抗値は指数

関数的に低下し、約 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ より塗膜の抵抗値が低下する領域になると、塗膜下腐食が観察されるようになる。また、伸び加工量が小さい領域においては、塗装ぶりきと塗装 TFS の塗膜抵抗値の間に有意差は小さく、高い塗膜抵抗値を示すが、伸び加工量が増加すると、塗装 TFS の塗膜抵抗値は急激に低下する。この塗膜抵抗値は表面処理層も含めた塗装ぶりきおよび塗装 TFS 全体の抵抗値であるが、塗装ぶりきと塗装 TFS の塗膜抵抗値の差には塗膜自体の抵抗値が大きく影響していると考えられる。すなわち、ぶりき上の塗膜は加工歪みをうけても、塗膜自体のミクロ的なダメージが少ないため、高い塗膜抵抗値を保持していると考えられる。緒方らは種々の条件でクロム酸処理したすず箔にエポキシ・フェノール系塗料を塗布した試料を用いてテストした結果、塗装表面処理鋼板の初期の塗膜下腐食には塗料の種類の影響が大きい、表面処理層の影響も考慮すべきであると報告している⁵⁾。

つぎに、0.5% 酢酸溶液中に一軸伸び加工を施した塗装鋼板を浸漬した時の塗膜抵抗値の経時変化を Fig. 4 に示す。酢酸溶液へ浸漬直後はいずれの塗装鋼板も $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の高い塗膜抵抗値を示すが、経時日数とともに急激に低下し、浸漬約 10 日後には塗膜抵抗値の低下も緩やかになる。

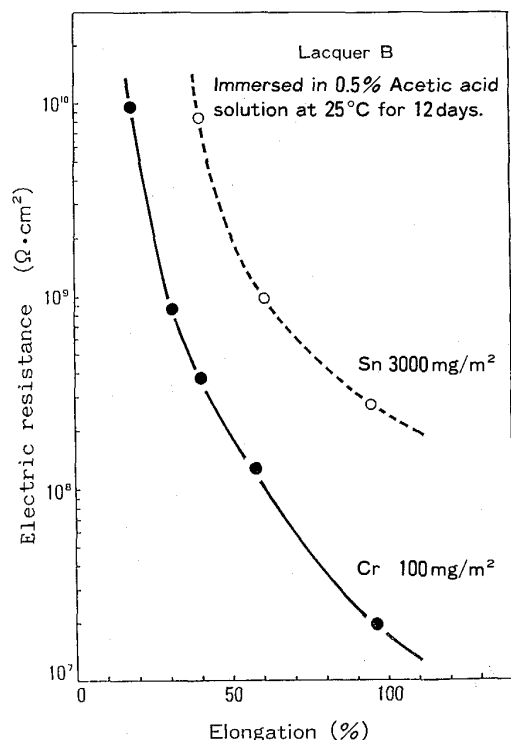


Fig. 3. Effect of elongation on electric resistance of lacquer coated specimens after immersion in acetic acid solution.

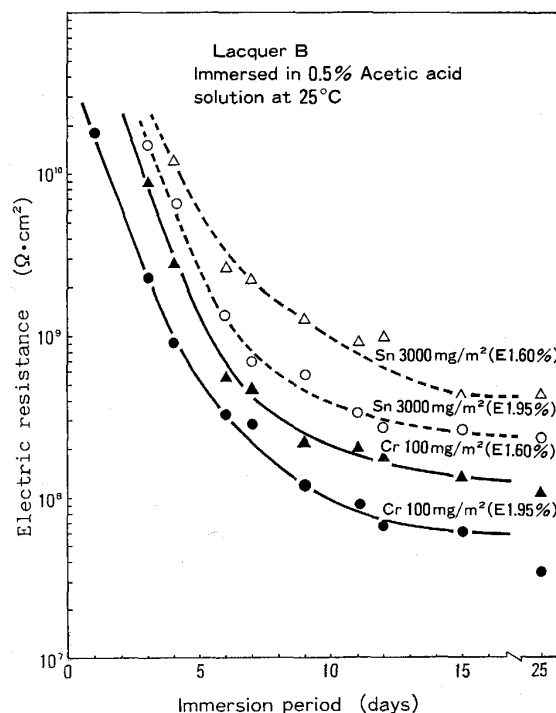


Fig. 4. Change in electric resistance of lacquer coated specimens by immersion into acetic acid solution.

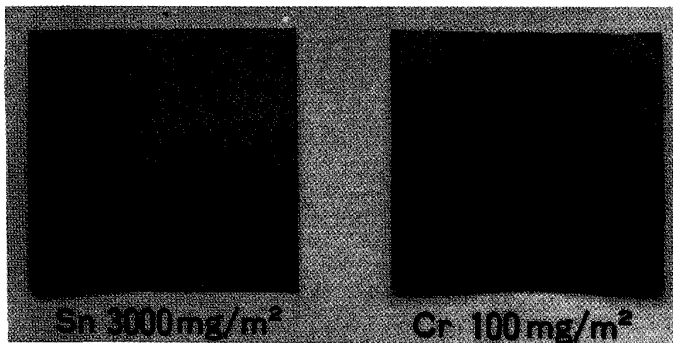


Photo. 6. Appearance of lacquer B coated steel sheet after 95% elongation immersed in 0.5% acetic acid solution for 3 months.

塗装ぶりきと塗装 TFS を比較すると、塗装ぶりきの方が高い塗膜抵抗値を示し、また、塗膜抵抗値の低下が小さく安定している。一方、塗装した TFS は浸漬後数日経過すると、塗膜抵抗値の低下は著しい。特に、95% の伸び加工を施した塗装 TFS の塗膜抵抗値の低下は大きい。25 日経時後の塗装 TFS にはわずかに塗膜下腐食が観察された。Photo. 6 に 95% の一軸伸び加工を施した塗料の塗装鋼板を 0.5% 酢酸溶液中の 3 か月浸漬経時させた後の外観写真を示す。腐食媒体である酢酸溶液と接触している面全体が腐食され、黒色に変化していることがわかる。また、この塗装 TFS の塗膜抵抗値は $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であった。この塗膜抵抗値の低下原因は初期に $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上の塗膜抵抗値を示した塗装 TFS が酢酸溶液中での経時により、塗膜中に酢酸イオンが透過し、塗膜抵抗値は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度まで低下し、その後、塗膜下で表面処理鋼板の腐食が進行したためと考えられる。一方、酢酸溶液浸漬 3 か月後の塗装ぶりきには外観的に腐食はみられず、塗膜抵抗値も $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度であった。

酢酸溶液中に浸漬経時させた時、塗装ぶりきと塗装 TFS の塗膜抵抗値の変化の大きな相違は TFS 上の塗膜とぶりき上の塗膜の耐酢酸透過性も影響しているが、主として塗膜を透過した酢酸に対する表面処理鋼板の耐食性の相違に起因する点が大であると考えられる。すなわち、塗装 TFS の場合、加工により表面処理層から露出した鋼板表面が塗膜を透過した酢酸イオンにより腐食される。その結果、塗膜と TFS との界面近傍の pH が上昇し^{6)~10)}、塗膜の部分的加水分解が促進され、塗膜の耐酢酸イオン透過性が指数関数的に低下すると考えられる。塗装ぶりきの場合、TFS の場合に比較し、加工

による鋼板表面の露出も少なく、さらに、すず層が塗膜を透過した酢酸イオンに対して腐食しにくく、たとえ腐食しても酢酸イオンと醋体が形成され、その醋体がぶりきの腐食を抑制するため¹²⁾、塗膜とぶりき表面との界面近傍の pH もあまり上昇せず、塗膜の部分的加水分解も抑制され、塗膜抵抗値もあまり低下しないと考えられる。

4. 結 言

エポキシ系樹脂塗料を塗布した電解クロム酸処理ぶりきおよび TFS に、一軸伸び加工、等二軸圧縮加工および絞り加工を施し、塗膜の加工性および耐食性におよぼす表面処理層の影響について検討し、次に示す結果を得た。

(1) 同一のエポキシ系樹脂塗料をぶりきおよび TFS に塗装した場合、ぶりき上の塗膜の加工性は TFS 上の塗膜の加工性より優れ、塗膜にクラックが発生しにくい。

(2) ぶりき上の塗膜の加工性はすずめっき量の増加により向上する。一方、TFS 上の塗膜の加工性は金属クロム量の増加により低下する。

(3) 塗装 TFS を加工した場合、金属クロム層に、クラックが入り、塗膜は金属クロムに接した側よりクラックが発生し始める。ぶりき上の塗膜については同様な現象は観察されなかった。

(4) 塗装ぶりきおよび塗装 TFS を加工後、0.5% 酢酸に浸漬した時、塗装 TFS の塗膜抵抗値は塗装ぶりきの塗膜抵抗値に比較し、小さく、また経時による変化も大きい。さらに、塗装 TFS は塗膜下の鋼板が著しく腐食された。

文 献

- 1) 小沢一智: 塗料の研究, **83** (1972), p. 5
- 2) 宮崎俊三, 吉沢英幸, 堀奈々子: 鉄と鋼, **73** (1987), A131
- 3) 山本 隆, 尼子 宏, 大藪権昭: 色材, **48** (1975), p. 352
- 4) 武居芳樹, 吉岡 治, 河村宏明, 藤本輝則: 鉄と鋼, **73** (1987), A139
- 5) 緒方 一, H. TAKENOUTI, M. KEDDAM: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1694
- 6) T. W. FISHER, R. A. LEZZI and J. M. MADRITCH: SAE Technical Report, No. 800149 (1980)
- 7) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, **68** (1982), S1099
- 8) J. J. RITTER and J. KRUGER: Surf. Sci., **96** (1980), p. 364
- 9) J. J. RITTER and M. J. RODAIGUEZ: Corrosion, **38** (1982), p. 223
- 10) J. J. RITTER: J. Coating Tech., **54** (1982) 695, p. 51
- 11) 前田重義: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1388
- 12) 缶詰製造講義 I (日本缶詰協会編) (1970), p. 398