缶用表面処理鋼板

乾 恒 夫*

Surface Treated Steel Sheet for Can Stock

Tsuneo INUI*

缶コスト低減のため、ぶりきの低スズめっき化、TFS化が進んでいる。そのため塗膜密着性、塗装後の耐食性は従来以上に重要視されている。そこで塗装後の特性と密接な関係のあるぶりき、TFSの表面構造について概説する。

1. まえがき

すずめっき鋼板、いわゆるぶりきは缶用表面処理鋼板の主流として、長年使用されてきた。しかし、近年、伝統的な食品保存容器である缶詰の需要構造は大きく変化し、缶需要の主体は魚肉、果実などの一般食缶から飲料缶へ移行した。この飲料缶の分野においては、アルミニウム、プラスチック、ガラス、紙およびこれらの複合材料などの競合材料の進出が激しく、缶コストの低減が強く要望されている。そのため、ぶりきの低すずめっき化およびぶりきより安価なティン・フリー・スチール（TFS）への移行が急速に進んでいる。昭和62年の需要実績をみると、ぶりき45%、TFS55%と、その比率は逆転している。

ぶりきの低すずめっき化、TFS化にともない、ぶりきおよびTFSの塗装性、塗料密着性および塗装後の加工耐食性などが今まで以上に重要視されるようになった。ここでは、塗装の下地という

観点から、塗装後の特性と密接な関係があるぶりきおよびTFSの表面構造について概説する。

2. 製缶技術の変化と缶の形態

スーパーマーケットなどには、さまざまな形、大きさの食缶、飲料缶が陳列されている。これらの缶はその構成から、缶胴、缶蓋および缶底の三つの部分からなる3ピース缶と缶胴と缶底が一体となった缶体と缶蓋の二つの部分からなる2ピース缶に大別される。さらに、3ピース缶は缶胴の接合方法により、はんだ缶、接着缶および溶接缶に、2ピース缶は缶体の成形方法により、絞り缶、絞り再絞り缶（DRD缶、Drawn and Redrawn Can）および絞りしごき缶（DI缶、Drawn and Ironed Can）に分けられる。

昭和30年代までは食缶はぶりきのはんだ缶と浅絞り缶の2種類だけであり、飲料缶にもぶりきのはんだ缶が使用されていた。製缶技術の発展とともに、ぶりきのDI缶がビール、炭酸飲料用に、TFSの接着缶がコーヒー飲料などの種々の飲料用に、ぶりきおよび極薄すずめっき鋼板（LTS）の溶接缶が種々の飲料、食缶に、また、TFSのDRD缶が魚肉用に使われるようになり、缶種の多様化が進んでいる。図1に金属缶の種類別生産量の推移を示した¹⁾。ぶりきのはんだ缶が急激に接着缶、溶接缶へ移行していく状況がみられる。

3ピース缶の缶胴はシート状のぶりき、TFSおよびLTSに塗装、印刷を施した後、円筒状に加工し、端部の接合、缶蓋の巻締めによって製造される。DRD缶も同様にTFSに塗装、印刷後、

* 東洋鋼板技術研究所 副所長 工博
(〒744 山口県下松市東豊井1296-1, ☎0833-44-2540)
Toyo Kohan Co., Ltd. Technical Research Lab.
(1296-1, Higashitoyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

図1 金属缶種類別生産量の推移 (全国ベース)¹⁾

絞り加工される。一方、DI缶は成形加工後、塗装前にリン酸塩処理などが施され、ついで塗装印刷される。このように缶の製造工程によって、加工程度は異なり、加工程度、用途に応じて塗料も選定されているが、缶用表面処理鋼板には、塗装

性、加工後の塗膜密着性、さらに内容物を充填し、時には熱処理を加えた後の塗膜密着性、耐食性が要求される。いづれにせよ、塗装の下地となる缶用表面処理鋼板の表面構造、表面状態を無視することはできない。

3. ふりきおよびLTSの表面構造と塗膜密着性

3. 1 重クロム酸塩溶液による処理

ふりきはアルカリ脱脂、酸洗、電気すずめっき、溶融処理 (すずの融点以上に加熱し、表面を金属光沢化するとともに、めっきしたすず層と鋼板の界面に鉄すず合金層を形成させる)、化学処理、塗油という工程により高速かつ連続的に製造される。化学処理には温度40~70℃、pH 4~6、20~30g/Lの重クロム酸ソーダ溶液中で、ふりきを陰極処理 (電気量2~10クーロン/dm²)する方法が一般的に用いられている。これは缶用のふりきに要求される耐酸化性、塗装性、塗膜密着性、耐硫化黒変性、はんだ性などにバランスのとれた特性を得るために施されるものである。

この処理によって形成される皮膜の構造はオージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS) などの表面分析法を用い数多く研究されている。図2は模式的に示したその一例であ

図2 重クロム酸ソーダ処理したふりきの表面皮膜の構造 (模式図)²⁾

る²⁾。内層には金属クロムが存在するともいわれているが、主体は Cr^{3+} の水和酸化物であり、電解条件によって水和程度が変化することがわかる。水和程度の小さい皮膜の方が塗膜密着性が良いともいわれているが、この皮膜が非常に薄いため、この皮膜の状態のほかに、すず酸化物の存在も塗膜密着性に影響することを無視できない。

例えば、塗膜密着性の悪いぶりきでは、すず酸化物層の凝集破壊ではく離するという報告もある³⁾。また、塗料を塗装焼付する時に、 $\alpha\text{-SnO}$ 、 SnO_2 の成長するぶりきは塗膜密着性が悪く、斜方晶 SnO の成長するぶりきは塗膜密着性がよいという報告もある⁴⁾。いずれにせよ、重クロム酸塩溶液中で電解処理したぶりきの塗膜密着性は関与する要因が多く、より詳細な研究が必要である。

3. 2 助剤を含むクロム酸溶液による処理

すでに記したように、ぶりきのはんだ缶から溶接缶への移行にともない、重クロム酸ソーダによる処理に代り、少量の硫酸などの助剤を含むクロム酸溶液中で陰極処理したぶりき、特にLTSが実用化されてきた。この処理は後述するTFSと同様に、ぶりき表面に $10\sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ の金属クロム、 $5\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ のクロム水和酸化物（クロム量として）からなる二層皮膜を均一に形成させ、ぶりき表面の酸化を防止し、優れた塗膜密着性、耐硫化黒変性を得ようとしている。その一例を図3に示す⁵⁾。クロム酸処理ぶりきの絞り加工後の塗膜密

着性を図4に示す⁵⁾。絞り加工程度の増加により、密着強度（はく離強度）は低下するが、クロム酸処理ぶりきの場合、通常のぶりきと異なり、そのはく離界面はすず層と金属クロム層間、あるいはすず層とすず鉄合金層間である。これは塗膜がクロム水和酸化物層と非常に密着性が優れていることを示している。

塗装した場合、すずの犠牲溶解による鋼板の防食効果が減少し、塗膜欠陥部で腐食が促進されることがある。一例であるが、低酸性内容物を充填した時、塗膜下腐食により塗膜のはく離することがある。このような環境において、クロム酸処理したLTSは耐塗膜下腐食性に優れている。これはLTS上に形成された均一なクロム酸処理皮膜が塗膜密着性が優れていることが一因である。

その他、緻密なニッケルを含むFe-Sn合金層の形成によって、アノードとなる鉄の露出面積を減少させたこと、およびミクロ的に金属すずを島状に分布させたことによって、金属すずの連続的なカソード腐食を抑制させたことも影響している。このように塗膜下腐食は表層だけでなく、下層の状態も考慮することが必要である。

4. TFSの表面構造と塗膜密着性

缶用に用いられているTFSは下層が $100\text{mg}/\text{m}^2$ 程度の金属クロム、上層がクロム量として $10\sim 25\text{mg}$

図3 クロム酸処理したぶりきの塗膜密着性におよぼす金属クロム量の影響⁵⁾

図4 深絞りの後の塗膜密着性におよぼす絞り比の影響⁵⁾

図5 塗膜のはく離強度とクロム水和酸化物皮膜中のSおよびFの関係⁹⁾

／ m^2 程度のクロム水和酸化物の二層皮膜をもつ表面処理鋼板である。TF Sの優れた塗膜密着性、耐糸錆性、耐塗膜下腐食性はクロム水和酸化物皮膜が $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を基本構造とし、オール結合($\text{Cr}-\text{OH}\cdots$) およびオキソ結合 ($\text{Cr}-\text{O}\cdots$) で連なる高分子構造を有すること、この皮膜は酸素還元反応が起こりにくいこと⁶⁾、および金属クロムの析出時に鋼板表面に存在する鉄酸化膜が除去され、 Fe_2O_3 とFeのカップルによる自動酸化還元反応が抑制され、Feが溶解しないこと⁷⁾などに起因すると考えられている。

塗装したTF Sの缶胴をナイロンで接着した接着缶は、近年、コーヒー飲料缶などのレトルト殺菌を要する缶に用いられるようになった。これは最近発達した表面分析技術により、TF Sのクロム水和酸化物皮膜の構造が解析され、TF Sの製造法に種々の改良が加えられたことによる。

TF S表面と塗膜の優れた密着性はクロム水和酸化物皮膜中の水酸基、結合水と塗膜中のフェノール性水酸基、エポキシ基との結合によると考えられている⁸⁾。このクロム水和酸化物皮膜中の水酸基、結合水はTF Sの製造に不可欠なクロム酸浴に添加した SO_4^{2-} 、 F^- などのアニオンの共析によって減少する。その結果、図5に示すように、高温

のクエン酸溶液に浸せきした時、塗膜の密着強度(はく離強度)が低下する。特に共析した F^- より SO_4^{2-} の増加により塗膜のはく離強度の低下が著しい⁹⁾。

この原因は、 SO_4^{2-} は F^- に比較し体積が大きいイオンであり、クロム水和酸化物のオール結合を切断し、低分子化させ、かつ皮膜をルーズにしたり、歪を与えたりするためと考えられる。したがって、塗膜密着性のより優れたTF Sの製造には、1液法、2液法ともに、クロム水和酸化物皮膜の生成に、 SO_4^{2-} を含まないクロム酸浴を用い、生成後高温水で洗浄し、共析アニオンを除去する方法が採用されている。

さらに、クロム水和酸化物皮膜のオキソ化度、厚さ、均一性および金属クロム層の厚さ、析出状態なども塗膜密着性、特に塗膜の二次密着性と密接な関係があることも知られており、TF Sの製造には、これらのことも考慮されている。

5. 塗油と塗装性、塗膜密着性

ぶりき、TF Sなどの缶用表面処理鋼板の表面には、取り扱い時のすりきず防止および酸化防止のため、約2～5 mg／ m^2 の綿実油あるいはジオク

図6 DOSおよびATBC塗油Niめっき鋼板のXPSによるCLSスペクトル¹¹⁾

(エーテル型Cの比率がエステル型Cより小さいのは外来の炭化水素Cによる汚染のため)

チルセバケート (DOS) が塗布される。缶用表面処理鋼板の塗装では、これらの油がついたままの表面に直接塗装されるので、油種や塗布量などが塗装性、塗膜密着性に影響する。

油の塗布量が過剰な場合、油の塗布が不均一な場合に塗装不良、いわゆる塗料はじきが発生することが知られている。また、経時した時、綿実油の場合に塗料はじきが発生することがあるが、これは綿実油が空気に触れて化学変化を起こすことに起因すると報告されている¹⁰⁾。同時にDOSでは経時しても塗料はじきが発生しないことも報告されている。

最近、塗膜密着性の観点から表面に塗布する油について検討されている。Maedaらはクロム酸処理したニッケルめっき鋼板にATBC (Acetyl Tributyl Citrate) およびDOSを塗布した場合、ATBC塗布面の方がUV塗料の密着性に優れ、これは図6に示すように、表面極性基(エステル結合)濃度の高いことに起因すると報告している¹¹⁾。

また、北山らは表面に塗布する油における二重結合の塗膜密着性への効果を、TFSにステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸を塗布し検討した。その結果、図7に示すように、二重結合が2個以上の時に、塗膜密着性が向上すると報告している¹²⁾。これらのことは缶用表面処理鋼板の塗膜密着性をさらに向上させるために考慮すべき結果であり、今後の展開が期待される。

図7 TFS表面に塗布した脂肪酸の二重結合の数と密着強度¹²⁾

- (a) TFSを脂肪酸1%トルエン溶液に浸せきし1日放置して乾燥
- (b) TFSを脂肪酸0.05%トルエン溶液に浸せきし1日放置して乾燥
- (c) TFSを脂肪酸1%トルエン溶液に浸せきし15日放置して乾燥
- (d) TFSを脂肪酸0.05%トルエン溶液に浸せきし15日放置して乾燥

6. あとがき

ぶりきD I 缶を除き、缶用表面処理鋼板のほとんどは塗装された後、缶蓋、缶胴などに成形加工される。缶用表面処理鋼板の表面と塗膜の界面の状態はすでに記したように、種々の表面分析機器を駆使し、かなり解明されてきた。缶用塗料においても水性塗料、UV塗料、高温短時間焼付型塗料の開発、実用化が検討されている今日、缶用表面処理鋼板の表面についても再検討し、その結果にもとづいて、安価で高品質、高機能を付加した缶用表面処理鋼板の開発が推進されなければならないと考えている。なお、ここでは缶体に成形加工後、リン酸塩系の表面処理を施し、塗装するぶりきD I 缶の表面処理については省略した。

参 考 文 献

- 1) 堀田久志；第120, 121回西山記念技術講座, 167 (1982, 日本鉄鋼協会)

- 2) 前田重義, 小俣裕保, 朝野秀次郎；鉄と鋼, 64, 539 (1978)
- 3) J. P. Servais, J. Lemepereur, L. Renard, Y. Leroy；Br. Corrs. J., 14, 126 (1979)
- 4) H. Takano, T. Watanabe；Proceedings of 2nd International Tinplate Conference, 422 (1980)
- 5) 武居芳樹, 吉岡 治, 河村宏明, 藤本輝則；鉄と鋼, 73, A139 (1987)
- 6) 岡田秀弥, 松田祥三；防食技術, 19, 2 (1970)
- 7) D. D. Gonzatez, P. H. Jasephic, R. A. Oriani；J. Electrochem. soc., 121, 29 (1974)
- 8) 諸藤明彦, 小林誠七；高分子学会北海道支部研究発表会講演要旨集, 32 (1981)
- 9) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義；東洋鋼鉄, 25, 3 (1982)
- 10) 豊島清三, 瀬川 清, 朝野秀次郎, 兼近勝則；鉄と鋼, 48, 647 (1962)
- 11) S. Maeda, T. Asai, M. Kakimoto；ACS Fall Meeting, 53, 563 (1985)
- 12) 北山 実, 米野 実, 鉄と鋼, 70, 436 (1984)

THICKNESS TESTER

電解式めっき厚さ測定器

TH-9 型

測定時間を従来の1/2に短縮!!
プリンタが付いてさらに
正確な管理を!!

THP-14
(オプション)

株式会社 中央製作所

本社 〒467名古屋市瑞穂区内浜町2-75 ☎(052)821-6111(大代)FAX(052)821-9154
東京支店 ☎(03)788-1571 大阪営業所 ☎(06)762-1901 仙台出張所 ☎(0222)91-3330
新潟出張所 ☎(0256)34-8394 群馬出張所 ☎(0276)46-5209 神奈川出張所 ☎(0462)22-2323
北陸出張所 ☎(0762)92-0531 広島出張所 ☎(082)291-7495 福岡出張所 ☎(092)522-1785