飲料缶用材料の塗膜下腐食挙動

森 田 順 一*, 吉 田 光 男*

Behavior of Under Film Corrosion on Materials for Beverage Cans

Jun-ichi MORITA* and Mitsuo YOSHIDA*

The behavior of under-film corrosion on beverage can stocks has been investigated. It was found that ;

(1) Lacquer delamination with under-film corrosion is due to a cathodic disbonding reaction beneath the lacquer, which proceeds gradually from the scratched bare site to the neighbouring lacquered site.

(2) The degree of delamination has a relatively good correlation with the amount of anodically dissolved iron, but even if an equivalent cathodic reaction occurs beneath the film, the delaminated area is changed by the lacquer delamination characteristics of the interfaces between the lacquer and the substrates.

(3) Materials treated cathodically in chromic acid have high oxygen overpotential and exhibit success in preventing under-film corrosion when not deformed. When deformed, materials with and unbroken coated layer are needed so as to expose less of the bare steel.

Key Words : Under-Film Corrosion, Lacquer Delamination, Tin Free Steel, Tinplate, Cathodic Delamination

1. 緒 言

缶用材料の塗装耐食性評価法として多用されてきた試験に、UCC(Under Cutting-film Corrosion, スクラッチ疵をいれた塗膜下の素地腐食深さを評価)試験がある。

この試験は、クエン酸一食塩水溶液中にて塗膜に入れた素地に達する疵からの腐食を腐食幅、腐食深さより調査する方法で、主にTFS-CT(Tin Free Steel-Chromium Type, ティンフリースチール・クロム型)の飲料缶適性を評価するのに用いられてきた。TFS-CTが通常の冷延鋼板に比して優れたUCC性を発揮する理由として、クロム水和酸化物は、鉄酸化膜が鉄とカップルして急速溶解するような自動還元を起こさないためであると説明されている¹⁾。

近年、主に溶接缶用に種々のタイプの薄Snめっき鋼板^{2), 3)}系の新素材が開発されたが、これら鋼板を実際の飲料缶に使用した時に接着界面の化学変化によると考えられる斑点状の塗膜下腐食や塗膜の浮きが缶の内面腐食現象として認められるようになったことから、UCC試験以外に適正な試験法を考案する必要が生じてきた。

宮崎らは、UCC試験法を参考にして、UFC(Under Film Corrosion, 塗膜下腐食)試験法を考案し、実缶試験との対応が良いことを報告している^{4)~9)}。

UFC試験は、基本的には加工部(たとえばネックイン加工部)の塗膜2次密着性をみており、その2次密着

性劣化機構には陰極はく離が関与していると考えられるが、定かではない。

本報では、各種缶用材料の塗膜下腐食を陰極はく離という観点より検討した結果を報告する。

2. 方 法

2.1 供試材

めっき原板、電解クロム酸処理Snめっき板、ティンフリースチール、Snめっき鋼板、Niめっき鋼板およびスズニッケルめっき鋼板を供試材とした。めっき原板は冷延、連続焼鈍、調質圧延により、テンパー度4(H_{R30T} 61±3)に調製した0.22mm厚の連铸アルミキルド鋼板をアルカリ電解脱脂後、実験室で各種めっきを施した。Sn系めっき板は前述の前処理を施しためっき原板にフェロスタンSnめっき浴にてSnめっき後、溶スズ処理を施さずに、 CrO_3 100g/L- H_2SO_4 0.6g/L処理液中、45℃、40A/dm²で陰極電解処理した電解クロム酸処理マットぶりき(表1の1, 2)、および、Snめっき、溶スズ処理を施した後、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25g/L水溶液中、10A/dm²で陰極電解処理したぶりき(表1の4, 5)を、Snめっき量を各々2水準変えて作製した。ティンフリースチール(表1の3)は、標準的Crめっき浴(CrO_3 180g/L- Na_2SiF_6 4.5g/L- H_2SO_4 0.65g/L- Cr^{3+} 5g/L)中で、45℃、70A/dm²でCrめっき後、 CrO_3 80g/L- NH_4F 0.8g/Lで45℃、20A/dm²で陰極電解処理した。Niめっき鋼板(表1の6)は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 75g/L- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 140g/L- H_3BO_3 45g/LよりなるNiめっき液中で65℃、10A/dm²でNiめっき後、 CrO_3 100g/L- H_2SO_4 0.6g/L処理液中で45℃、10A/dm²で陰極電解処理した。SnNiめっき鋼板(表1の7)

* 新日本製鐵(株) 名古屋技術研究部 (〒476 愛知県東海市東海町5-3)

Nippon Steel Corp., Nagoya R&D Labs. (5-3, Tokai-cho, Tokai-shi, Aichi 476)

Table 1 Materials for investigation.

No	Materials with symbols	Coating weight				
		Ni (mg/m ²)	Sn (g/m ²)	M-Cr (mg/m ²)	Cr-ox (mg/m ²)	Total-Cr (mg/m ²)
1	○ ET-CCA-1	—	2.2	56	12	68
2	● ET-CCA-2	—	3.0	52	11	63
3	△ TFS-CT	—	—	106	13	119
4	□ #25 ET	—	2.8 (alloy Sn=0.9g/m ²)	—	—	5.7
5	■ #10 ET	—	1.3 (alloy Sn=0.7g/m ²)	—	—	5.8
6	▽ Ni coated	700	—	—	—	5.5
7	▼ SnNi coated	12	0.84	4.9	10.9	15.8
8	× Cold Rolled	—	—	—	—	—

ET-CCA ; Electrolytic unmelting Tinplate treated Cathodically in Chromic Acid
TFS-CT ; Tin Free Steel-Chromium Type

は前述のNiめっき液中でフラッシュ処理後、前述のフェロスタンSnめっき浴よりSnめっき、溶スズ処理後、前述のクロム酸-硫酸浴中で陰極電解処理した。
これら供試材の明細を表1に示す。

2. 2 評価試験

各供試材にエポキシフェノール系塗料（桜宮化学製 SK-2305）を塗装焼き付けした後、長さ20mm×20mmの素地に達する直角に交わるスクラッチ疵を入れ、その部分を高さ5mmとなるようエリクセン張り出し加工した。比較のために、スクラッチ加工を施さないものも作製した。コップ状の容器に、15g/Lクエン酸-15g/L食塩水溶液（pH 3, 95℃, 100mL）を注ぎ、パッキングを介して直径約60mmの円形に打ち抜いた上記試料にて蓋をする。

図1のように、この容器を反転させて試料表面と試験液が接触した状態で70℃-20時間経時させた後試料を取り出し、ただちにエリクセン張り出し部をテープはく離して、はく離面積より塗膜の2次密着性を評価した。塗膜はく離部の面積は、画像解析装置により測定し、この面積（mm²）をUFC値とした。

また、陰分極下での塗膜はく離挙動を調査するために上記液中で、室温下、飽和カロメル電極に対し-1.5V、1時間陰分極した際の陰極電流を測定するとともに、電解終了後直ちにエリクセン張り出し部を、テープはく離した。さらに塗膜はく離挙動と溶出したFe量との関係を見るため、テスト後の溶液中Fe濃度も測定した。

3. 結 果

3. 1 スクラッチの影響

エリクセン張り出し加工のある場合のUFC値（塗膜はく離面積）に及ぼすスクラッチ疵の有無の影響を図2に示す。塗膜はく離面積そのものは供試材のめっき種類によって異なるが、すべての材料につき明らかにスクラッチ疵のある方がUFC値が大きい。塗膜のはく離例をテープに付着した塗膜片の分布状況で図3に示す。スクラッ

Fig. 1 Cell for UFC (Under Film Corrosion) test.

Fig. 2 Effect of scratch damage of lacquer on delaminated area.
(with Erichsen forming)

Fig. 3 Behavior of delamination on UFC test.
(a) delamination is occurred near by scratch
(b) delamination is occurred on most deformed site

チ部近傍を中心にして起こっている場合(a)が多いが、スクラッチ部と無関係に主に加工の最も厳しい張り出し斜面部に起こっているもの(b)も散見される。

3.2 エリクセン張り出し加工の影響

スクラッチ疵の有無にかかわらず、平板(エリクセン張り出し加工なし)の場合は、冷延鋼板以外の全試料で塗膜はく離が認められなかった。エリクセン張り出し加工のある場合は、スクラッチ疵のない場合でも主に加工の最も厳しい張り出し斜面部および張り出し頂上部を中心に塗膜はく離が起こった。

3.3 供試材の影響

供試材によりUFC値は大きく異なり、めっき層性状の影響が大きい。めっき原板である冷延鋼板はすべての条件で全面はく離を起こした。他供試材に比し、電解クロム酸処理マットぶきおよびニッケルめっき鋼板はすべての条件でUFC値は小さかった。

4. 考 察

本実験条件下での水溶液中では、鉄素地に対して塗膜部分は貴であり、鉄素地が陽極、塗膜部分が陰極となる。

したがって、塗膜をとおして塗膜/試料界面にて陰極反応が進行する。考えられる陰極反応としては、酸素の還元($O_2 + 2H_2 + O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)があり、生成した OH^- の蓄積により塗膜密着性が低下するものと考えられる¹⁰⁾。ここでは、UFCテストがこの陰極はく離の機構に支配されているかどうかを調査した結果を考察する。

4.1 陰極はく離

エリクセン張り出し加工を施した場合、図2に示したようにスクラッチ疵の存在によりUFC値は増大する。

その理由として図4に示す如く下記の3つのケースが考えられる。

① 鉄面露出により素地鉄部(陽極部)と塗膜下部(陰極部)のカップリングが明確に形成され、塗膜下部の陰極反応が加速される。

② スクラッチ疵により塗膜/試料の界面が試験液に曝され、塗膜を介さず素地鉄とめっき皮膜との間でカップリングが形成され、その結果、塗膜/試料(めっき皮膜)

Fig. 4 Models of under film corrosion neighbouring scratch site.

Fig. 5 Correlation between delaminated area and dissolved iron.

の接着破壊が進行する。

③ スクラッチ疵により塗膜/試料の界面が試験液に曝されるが、電気化学反応とは無関係に水あるいはイオンによる接着破壊が試験液の侵入とともに徐々に進行する。

①, ②, ③のいずれの理由によっても、塗膜はく離は基本的にはスクラッチ疵近傍で起こりやすく、UFCテスト結果と合致している。

①と②が、鉄溶出陽極反応と水酸イオン生成陰極反応とが対になった電気化学反応であるのに対し、③は電気化学反応ではない。この点を考えるのに重要なことは、UFC値と鉄溶出量との対応をみることである。

図5に結果を示す。

素材ごとに見るとUFC値の増大につれて鉄溶出量が增大しており、このことからUFC値と鉄溶出量とは上記電気化学反応と密接に関連しているものと推察される。

さらに、宮崎^{11)~13)}らの報告では、UFCテスト後の塗膜はく離部の塗膜下のpHは約10にまで上昇しており、このことから③に示すような、単なる水あるいはイオンの侵入によって塗膜はく離現象を説明するのは難しい。

①の理由を考えた場合、カップリング電流を支配する因子として、カップリング電流駆動力=電極電位差(陰極部と陽極部の電位差)/電気抵抗がある。電気抵抗は、電極表面の分極、電極表面の電気抵抗(今の場合、塗膜厚もしくは欠陥の影響が大きい)、溶液部電気抵抗(陰極部と陽極部の距離)よりなる。従って電気抵抗は塗膜厚により容易に変化させることが可能である。図6に塗膜厚を変えた試料をpH=3の15g/Lクエン酸-15g/L食塩水溶液中で、飽和カロメル電極に対し、-1.5Vまで陰分極した場合の陰極電流測定結果を示す。塗膜厚の増加につれて陰極電流が減少しており、塗膜の電気抵抗増加を裏づけている。

図7に塗膜厚さを2.5~7.5g/m²と変化させた場合のUFC試験結果を示す。各々の供試材について、塗膜厚

Fig. 6 Effect of thickness of lacquer on cathodic current.

Fig. 7 Effect of thickness of lacquer on delaminated area.

と UFC 値には明確な相関は認められない。したがって、スクラッチ疵による UFC 値増大の理由として、上記①に述べた素地鉄と塗膜部のカップリング形成が支配的とは考えられない。仮に①が支配的だとすると、図7において塗膜厚の増加につれて UFC 値は減少するはずだからである。

このように、塗膜はく離現象は②のメカニズムで説明するのが最も妥当と考えられる。そこで、その主たる根拠になっている図5に示した素材間の挙動の差異理由を考える必要がある。すなわち、Ni めっき鋼板、TFS-CT などの非スズめっき鋼板は鉄溶出が大きいにもかかわらず、そのわりに UFC 値が小さくなっている理由であるが、以下のことが考えられる。

Ni めっき鋼板や TFS-CT は、鉄素地やスズめっき層

Fig. 8 Correlation between cathodic current and delaminated area.

(symbols are all the same to Table 1's)

に比しめっき層が貴な挙動をするため、鉄とのカップリング電流が増加し、鉄溶出(陽極反応)そのものは増加する。そして鉄溶出に見合うだけの陰極反応が塗膜下で起こっているが、塗膜/試料界面接着力が強固なために塗膜はく離にはつながりにくいと考えられる。

図6より、同一条件で陰分極した場合 TFS-CT、電解クロム酸処理マットぶりき、および SnNi めっき鋼板の陰極電流が小さい傾向がある。これら素材に共通しているのは、金属 Cr、クロムオキシドよりなる2層のクロメート皮膜を有していることである。飽和カロメル電極に対し、 $-1.5V$ の電位で1時間、陰分極した後の塗膜はく離面積を図8に示す。全体に陰極電流の増加につれて塗膜はく離面積も増大する傾向にあるが、中でも TFS-CT、電解クロム酸処理マットぶりきなど、2層のクロメート皮膜を有する素材のはく離面積は小さい。つまり、同量の陰極反応に対する耐塗膜はく離性が素材によって異なることが分かる。

宮崎ら^{7), 8)}が行った電解クロメート処理した島状薄 Sn めっき鋼板の UFC 試験後の XPS 分析によれば、はく離塗膜側には Cr, Sn は検出されず、鋼板側に腐食により酸化の進んだ薄い有機塗膜の残存が認められた。このことよりはく離は鋼板側に極めて近い塗膜内で大部分が起こっていると考えている。すなわち、UFC 試験による陰極はく離は、液中溶存酸素がカソード活性である露出鋼部分を中心に OH^- イオンへ還元され、鋼板と塗膜接着界面近傍に蓄積されたアルカリにより塗膜が化学劣化しはく離が進行すると思われるが、今回の試験結果も同様の機構を支持するものとなった。

4. 2 適正皮膜

図5から、エリクセン張り出し加工部の塗膜はく離面積の小さな材料、すなわち、耐 UFC 性の良好な材料は、電解クロム酸処理マットぶりきと Ni めっき鋼板である。

前者は、#25Snめっき層上にTFS-CT相当の金属クロム層およびクロムオキサイド層が存在しており、図8からわかるように塗膜下陰極反応に対する耐性が優れている。電解クロム酸処理マットぶきとTFS-CTの差異は、クロムめっき層下のスズ層の有無である。クロムめっき層は延性に乏しいため、エリクセン張り出し加工により亀裂が生じるが、下層に延性の良好なスズ層が存在すると素地鉄が露出しない。図5に示すように鉄素地の耐UFC性は著しく劣るため、鉄素地が一部露出するTFS-CTは耐UFC性が低下する。

一方、ニッケルめっき鋼板は、約700mg/m²とTFS-CTの金属Cr層の約7倍のニッケル層を有しNi自体の延性もクロムより優れることから、加工部での鉄露出が少なく良好な耐UFC性を示すと考えられる。

5. 結 言

飲料缶用材料の塗膜下腐食挙動を検討し、以下のことを明らかにした。

- (1) 塗膜下腐食の際の塗膜はく離は塗膜下での陰極反応により生じる陰極はく離であるが、当該反応はスクラッチ部から隣接する塗膜下を這うかたちで奥に進む。
- (2) 塗膜はく離の機構は陰極はく離なので、陽極反応である鉄溶出量との相関はあるが、同量の塗膜下陰極反応

があってもめっき層種によって塗膜はく離面積は異なる。
(3) 未加工部の耐塗膜下腐食性は、酸素過電圧の高い電解クロム酸処理皮膜を有する素材が良好である。加工部ではさらに、加工時にめっき皮膜が断裂せず鉄素地露出の少ない材料であることが要求される。

(Received April 26, 1994; Accepted May 25, 1994)

文 献

- 1) D. D. Gonzalez, P. H. Josephic and R. A. Oriani; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1299 (1969)
- 2) 中小路尚匡, 緒方 一, 望月一雄, 市田敏郎, 入江敏夫; *鉄と鋼*, **72**, 1165 (1986)
- 3) 斎藤隆穂, 江連和哉, 林 知彦, 坂田茂雄; *鉄と鋼*, **72**, 1173 (1986)
- 4) 宮崎俊三, 小林一雄, 吉沢英幸; 第30回腐食防食討論会要旨集, B-210 (1983)
- 5) 宮崎俊三, 吉沢英幸; 金属表面技術協会第72回講演大会要旨集, p.152 (1985)
- 6) 宮崎俊三, 吉沢英幸; *金属表面技術*, **37**, 701 (1986)
- 7) 宮崎俊三, 吉沢英幸, 堀奈々子; *鉄と鋼*, **73**, A-131 (1987)
- 8) S. Miyazaki, H. Yoshizawa and N. Makino; *Proc. 4th Internat. Tinplate Conf.*, No.11, p.124 (1988)
- 9) 吉沢英幸, 宮崎俊三; *CAMP-ISIJ*, **6**, 544 (1993)
- 10) R. A. Iezzi and H. Leidheiser; *Corrosion-NACE*, **37**, (1), 28 (1981)