

(509) 逆電解-アニオンフリーケミカル法による塗料2次密着性のすぐれたTFSの開発

川崎製鉄(株) 技術研究所

○緒方 一, 小林秀夫, 津川俊一

山地京子, 理博 市田敏郎, 入江敏夫

1. 緒言 鋼板の表面に金属クロム (Cr^M と略記) 層とクロム水和酸化物 (Cr^{OX} と略記) 層とを有するティンフリースチール (TFS と略記) は接着缶材料として広く利用されている。缶内容物によっては高温殺菌処理を必要とし、TFS と塗料との密着力が低下して缶胴が破れるトラブルを起こすことがあり、これは Cr^{OX} 皮膜中の硫酸根、フッ素イオン等のアニオンがその主な原因と考えられる。そこで、クロムめっき後に逆電解し、続いてアニオンフリーの浴でケミカル処理することによりTFSの塗料2次密着性を飛躍的に向上させる方法を開発した。

2. 実験方法 供試材は図1にしたがって製造した。クロムめっきは $CrO_3-Na_2SiF_6-H_2SO_4$ 浴中で陰極処理、逆電解は同浴中で陽極処理、ケミカル処理は不純物としてしかアニオンを含まない CrO_3 水溶液中で陰極処理し、 Cr^M 量 $90\sim 110mg/m^2$ 、 Cr^{OX} 量 $15\sim 20mg/m^2$ に調整した。塗料2次密着性の評価は、エポキシ・フェノール系樹脂を塗装・焼付した後、ナイロン樹脂で加熱接着し、 $90^\circ C$ 、 0.4% クエン酸溶液中に2週間浸漬した後のTピール強度、および5mm重ね合わせて接着したテストピースをU字型に曲げた状態で $130^\circ C$ のレット処理をしたとき半分以上のテストピースが剝離するまでの耐久時間で評価した。

3. 実験結果と考察

(1) クロムめっき後に逆電解を行ない、続いて不純物としてしかアニオンを含まない CrO_3 水溶液中でケミカル処理することにより、共析アニオンの非常に少ない Cr^{OX} 皮膜を均一に形成させることができ(図2、写真)、こうして得られたTFSの塗料2次密着性は非常にすぐれている(表1)。

(2) 逆電解を行なわない通常の2ステップ法では、アニオンフリーのケミカル浴を用いると共析アニオンの少ない Cr^{OX} 皮膜を得ることはできるが、 Cr^{OX} 皮膜の厚みは不均一となり、塗料2次密着性は非常に劣る。また、アニオンを多量に添加したケミカル浴を用いると Cr^{OX} 皮膜の厚みは均一となるが、 Cr^{OX} 皮膜への共析アニオンは極度に多くなり、やはり塗料2次密着性は劣る(図2、表1)。

(3) 逆電解の効果は、クロムめっき後に残存しているアニオンを多く含む Cr^{OX} 皮膜を溶解し、 Cr^{OX} 皮膜中のアニオンを減少させ、更にその後のケミカル処理における Cr^{OX} 皮膜の成長を均一にすることであると考えられる。

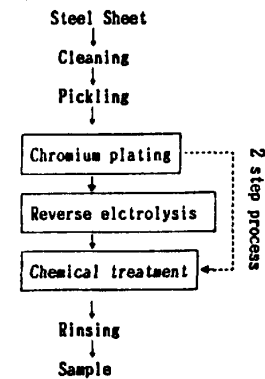


Fig.1 Reverse Electrolysis Process

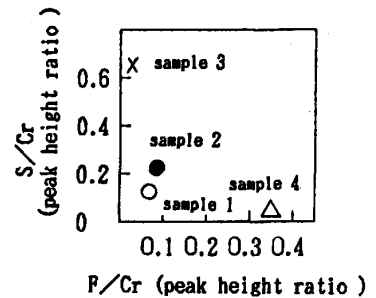


Fig.2 Anion in Cr-oxide

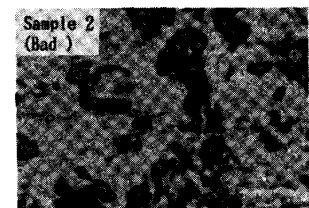
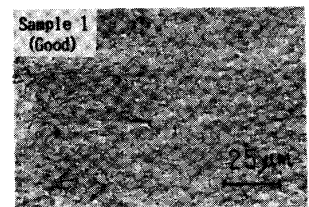


Photo 1 Uniformity of Cr^{OX} film (Surface of TFS)

Table 1 Manufacturing Process and Characteristics of TFS

Sample No.	Manufacturing Process	Additives to chemical treatment bath	Uniformity of Cr^{OX} film	SO_4^{2-} in Cr^{OX} ($\mu g/m^2$)	T-peel strength after immersion (kg/5mm)	resistant time to retort treatment (min)
1	reverse electrolysis	anion-free	○	15	3.0	>210
2	2 step	"	X	20	1.8	30
3	"	sulfuric acid	○	300	2.2	60
4	"	fluoride	○	10	2.5	120