

討23 紫外線硬化塗料の密着性に及ぼすニッケルメッキ鋼板極表面層の影響

新日本製鐵 特別基礎第三研究センター ○ 前田重義, 浅井恒敏
大和製缶 生産技術部 柿本道之

1. 緒言

電解クロメート処理ニッケルメッキ鋼板は現在溶接缶素材として用いられている。近年この外面塗装に紫外線硬化塗装技術(UVC)が導入された。外面塗装は内面塗装焼付後に行なわれるため、UV塗膜は始め空焼きを受けることになるが、この時板の支持具(ウイケット)と接触した個所に限って、UV塗膜剥離が起ることが見いだされた。一般に空焼きはブリキのUV塗料密着性を改善することが知られ、表面油の揮発と酸化及び酸化膜の組成変化に依ると推定されているもの¹⁾、詳細は不明である。空焼によってウイケット接触部は他のオープンな表面とは異なる変化を受けると推定される。そこで、ESCAを用いて各種条件下の表面を解析し、密着劣化の原因の究明を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

クロメート処理ニッケルメッキ鋼板(Ni 600mg/m², Cr 6 mg/m²)に表面油としてDOS(Di-octyl sebacate)及びATBC(Acetyl tributyl citrate)を約5 mg/m²塗油したものを原試料とした。

2.2 前処理

塗油のまま、溶剤洗浄したもの、オープン空焼及び重ね空焼(ウイケット接触部をシュミレート)したものを、重ね空焼後フレーム加熱、UVプレ照射及び溶剤洗浄したもの等合計10種類の試料を調製した。なお空焼は205°C×10分である。

2.3 ESCA測定

(1)装置と測定条件: VG-ESCA III, X線源: Al-K α , 加速電圧13KV(20mA), ビーム径3 mm, 真空度1×10⁻⁹Torr.

(2)角度依存性測定: 深さ方向の情報を得るため入射X線ビームに対する試料の角度を変えて光電子エネルギーを測定した。その原理を図1に示す。

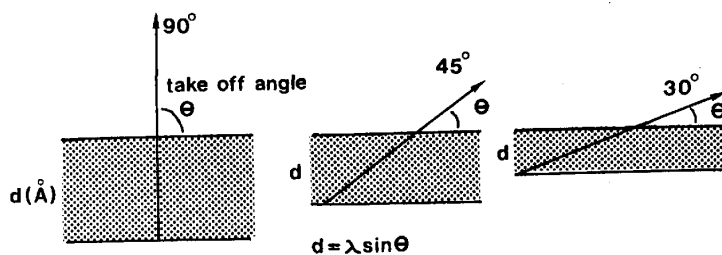


Fig.1 Relative sampling depth for angular dependent ESCA.

(3)表面原子濃度測定: 観測された全元素(C, O, Cr及びNi)についてピーク強度比(I_i/I_j)を測定すると、表面汚染が無視できれば、対応する元素の表面原子濃度比(n_i/n_j)は次式で求められる。²⁾

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i}{I_j} \times \frac{\sigma_j \cdot \lambda_j \cdot S_j}{\sigma_i \cdot \lambda_i \cdot S_i} \quad (1)$$

ここで σ_i , σ_j はi, j元素のイオン化断面積, λ_i , λ_j は電子の脱出深さ, S_i , S_j は装置関数(電子の運動エネルギーに依存した検出効率)である。

2.4 UV塗装

エポキシ・アクリレート系ホワイト塗料を40mg/4in²の厚みに塗装, 10Kw×4本の紫外線ランプで約1.2秒照射し塗膜を硬化した。

3. 実験結果と考察

3.1 表面の ESCA スペクトル

図2に示す様に電解クロメート処理ニッケルメッキ鋼板の表面にはC, O, Cr及びNiが観測され、かつCは炭化水素カーボンの他にエステルカルボニルカーボン(-OCO-)があり、Crは水和酸化クロム, NiはNi₂O₃と同定される。エステルカルボニルカーボンはDOS(C₈H₁₇COOC₈H₁₆OCOC₈H₁₇)のエステル結合を反映している。

空焼によって炭化水素カーボンの減少とエステル結合カーボン(以下極性基という)の相対的増加が認められる。また空焼によって表面Niの酸化が起る。図は省略されているが、重ね空焼(タイト)後にフレイム加熱したものはオープン空焼と同様な変化が起る。一方UV照射やヘキサソリン洗浄しても表面Cはその濃度、極性基濃度とも殆んど変化しなかった。またDOSより極性基濃度の高いATBC((C₄H₇COO)₃C(CH₂)OCOCH₃)は、表面極性基濃度も高く、かつ空焼条件(オープン, タイト)によって殆んど変化しなかった。

3.2 塗膜剥離面の同定

塗膜剥離が塗膜の凝集破壊か下地と塗膜との界面破壊かを明

らかにするため、剥離面の塗膜側及び金属側をそれぞれESCAで測定した。その結果を図3に示す。比較のためUV塗膜とニッケルメッキ鋼板(DOS塗油)をトップとボトムに図示してある。剥離塗膜側にCr, Niが検出されてないことから、下地と塗膜の界面近傍で剥離していることが分る。但し下地金属側に塗膜の構成成分のエーテル結合(-C-O-C-)が同定されることから塗膜成分が下地に少し残存していることが分る。図4は同一剥離面のESCAの角度依存性を示したもので、エ

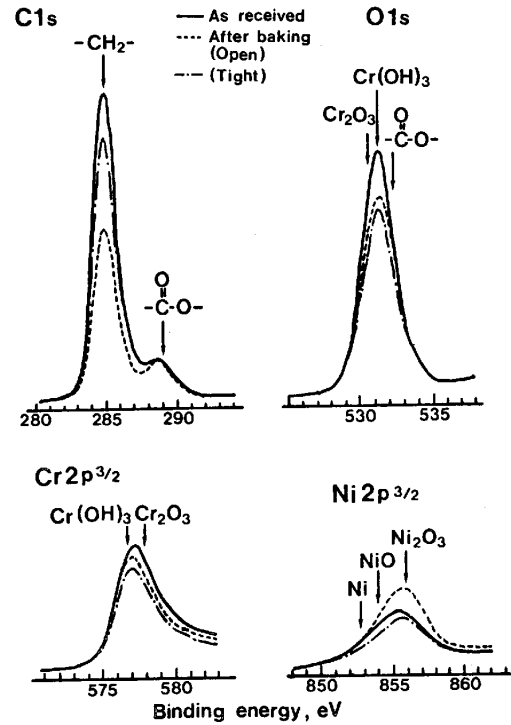


Fig.2 Variation of C, O, Cr and Ni with baking.

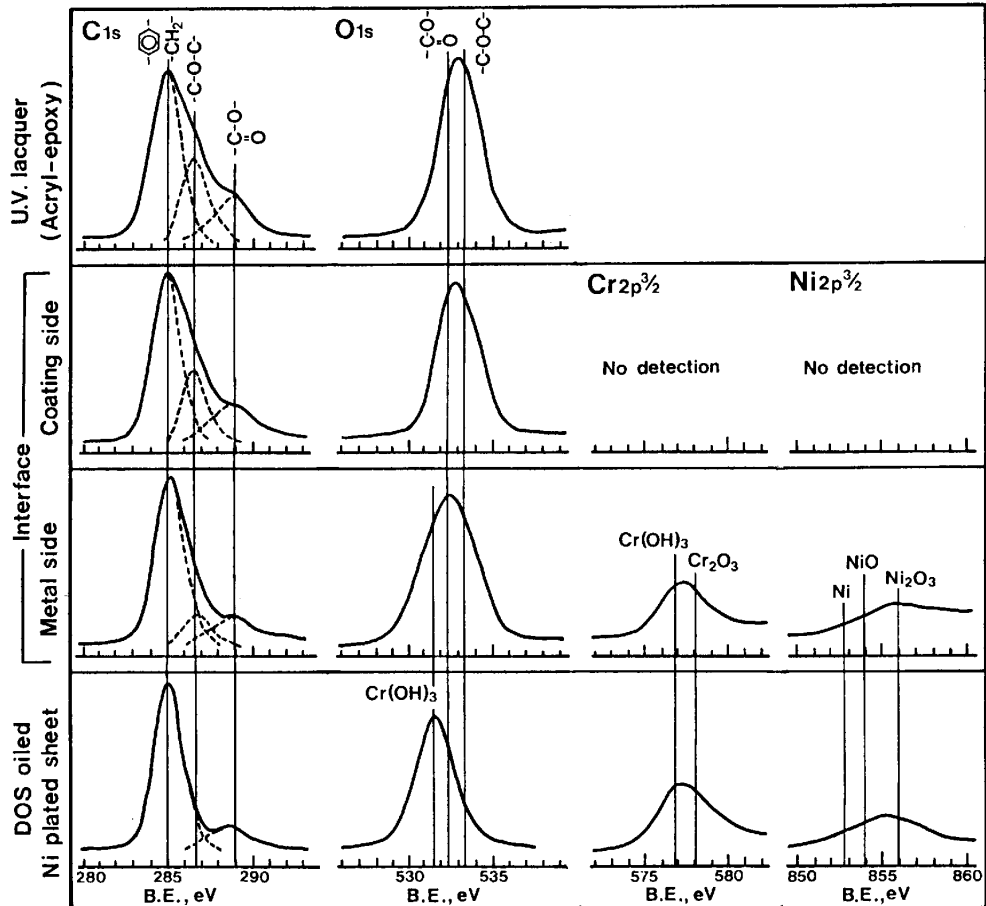
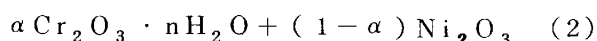


Fig.3 ESCA spectra showing the interfacial coating surface and the interfacial metal surface (Top and bottom are comparative standards).

ステル基及びエーテル基の全カーボン量に対する割合を縦軸にプロットしている。角度 30° は 60° に比べて約半分の厚み (Cの脱出深さは約 10 \AA なので 6 \AA 弱に相当) を見ていることになる。これから金属側のエステル結合の濃度は界面に近いほど低く外側 (塗膜サイド) へ炭化水素基が配向していることを示唆する。エーテル基 (塗膜成分) の濃度は金属側では塗膜側の約 $1/3$ であり, 面積的に $1/3$ の割合で島状に金属側の面に残存しているものと推定される。また剥離塗膜面の, より外側でエステル結合の濃度が低下しており, DOSの塗膜内への拡散浸透を示唆している。これらの結果から剥離面は図5のように模式化されよう。

3.3 表面組成の処理による変化

3価の水和酸化クロムは一般式として $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表わすことができるから, 極表面層の組成を (2) 式で示されるとし, ESCAで測定された各元素の原子パーセントから (3), (4) 式を用いて水和度 (n) と被覆率 (α) を計算で求めた (但し Cr, O に比べて Ni の脱出深さは小さいので, 厳密には問題があるが, Ni の原子濃度が低いので, これによる影響は無視した)。



今 $\text{O}/\text{Cr} = X, \text{Ni}/\text{Cr} = Y$ とすると

$$\alpha = 1 / (Y + 1) \quad (3)$$

$$n = 2X - 3Y - 3 \quad (4)$$

ここで O の原子濃度 $C'_{[O]}$ は $C'_{[O]} = C_{[O]} - 2C_{[CO]}$ である。

α, n 及び油の極性基比率 ($C_{[CO]} / C_{[CH]}$) を図6に示す。これからまず受取のままでは DOS 塗油材で $n = 3.7, \alpha = 0.81$, ATBC 塗油材では $n = 4.8, \alpha = 0.85$ である。n の違いは製造チャンスが異なることによるものと思われる。またこのようにして求めた水和度 n は AES によって求めたブリキのクロメートの値 ($n = 3.6 \sim 4.2$) とほぼ一致している。³⁾ 空焼によって一般に脱水和 (n の低下) と被覆率 (α) の低下が起ることが分る。 α の低下は水和酸化クロムの脱水和による体積収縮を示唆している。オープン空焼とタイト空焼とを比較すると, DOS の場合,

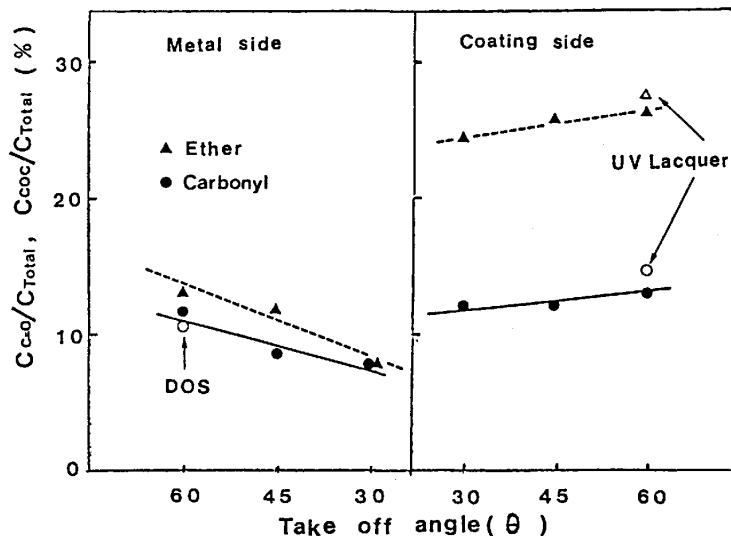


Fig. 4 Variation of polar groups (ester and ether) with photoelectron take off angle.

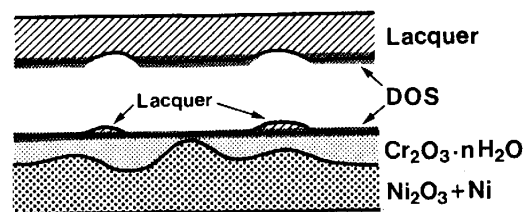


Fig.5 Schematic model showing a locus of failure.

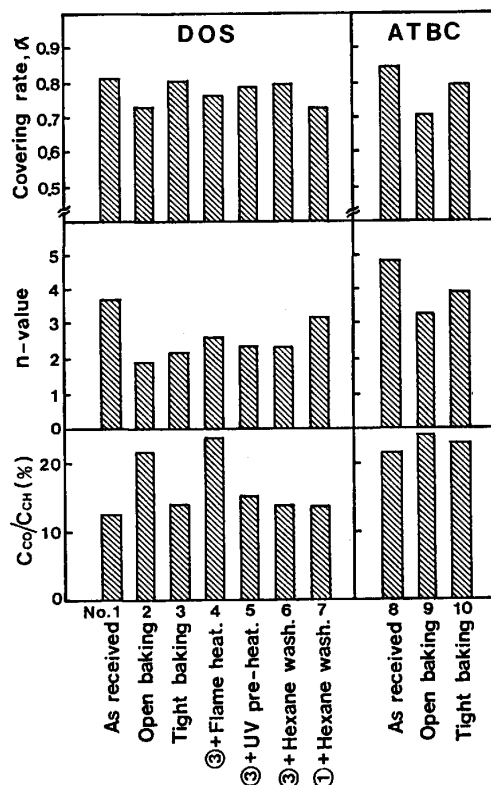


Fig.6 Change of covering rate, n-value and C_{CO}/C_{CH} of oil with pretreatment.

タイト空焼では油の酸化が殆んど起らないが、A T B Cでは極性基濃度がもともと高く、かつ空焼で殆んど変化しない。一旦重ね空焼を行なったものでもフレーム加熱すると油の酸化が著しく起るが脱水和はそれ以上進まず、一方UVプレ照射や溶剤洗浄ではその表面組成は殆んど変化しない。

3.4 表面組成とUV塗料密着性

UV塗膜剝離は下地と塗膜との界面（油膜内）で起ることから、密着性には下地と油膜の両方の作用を考える必要がある。図7はこの観点から密着性を整理したもので、酸化クロムの水和度が高いか、あるいは脱水和が起っても油の極性基濃度が高くなれば密着劣化は起らないことが分る。塗料との一次密着性は一般に-OH基濃度が高いものがよいと云われており、空焼によって水和酸化

クロムが脱水和しても、代りに油の酸化が起ることによって塗料密着性の低下をカバーすると考えられる。重ね空焼部（ウイケット接触部）では脱水和のみ起って、油の酸化も揮散も起らないため、この部分に塗膜剝離を生じたものと思われる。従ってもともと極性基濃度の高いA T B Cは密着劣化が起り難いと考えられ、事実A T B C塗油材ではウイケット接触部での塗膜剝離は起らないことが確認された。

4. 結言

電解クロメート処理ニッケルメッキ鋼板表面をESCAによって解析し、UV塗料密着性との関係をしらべ、次のことを明らかにした。

- (1) 表面皮膜組成を $\alpha Cr_2O_3 \cdot nH_2O + (1 - \alpha) Ni_2O_3$ で示した時、 $n = 3.7 \sim 4.8$ 、 $\alpha = 0.81 \sim 0.85$ である。
- (2) 内面先行塗装時の空焼により水和酸化クロムの脱水和が起るが、この時油の酸化が起ると塗料密着性の低下がカバーされる。
- (3) 脱水和のみ起って油の酸化や揮散が起り難いウイケットとの接触部では密着劣化が起り易い。
- (4) 極性基濃度の高いA T B Cを塗油したものは従来のDOS塗油材に比べて、その表面は空焼条件によって変化が少なく、従ってウイケットとの接触部でも塗膜剝離を生じない。

5. 文献

- (1) E.J. Helwig and M.L. Black : 2nd Inter. Tinplate Conf., P. 407(1980) London
- (2) 日本金属学会編：「表面分析の定量化」P. 64(1978)
- (3) S. Maeda, T. Asai and T. Sawairi : 2nd Inter. Tinplate Conf., P. 286(1980) London

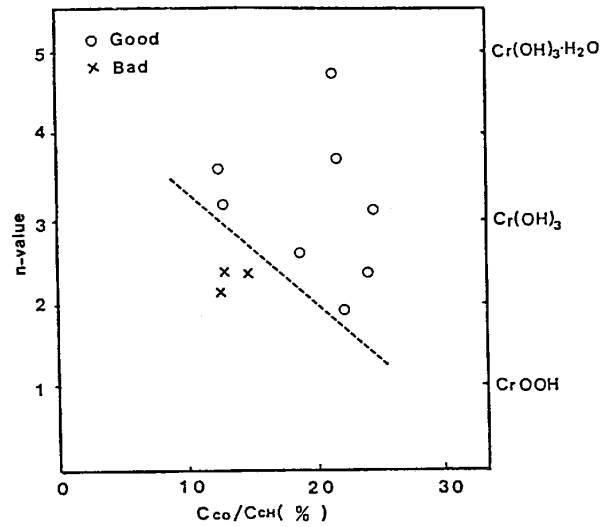


Fig.7 Relation between UV lacquer adhesion and Cco/Cch ratio of oil and hydration of chromium oxide.