研 究

電気メッキブリキの塗料ハジキの現象とその判定法[†]

北村陽一*・筒井信行**・堀田久志*

Lacquer Dewetting on Electrolytic Tin Plate (Part 1)

Yoichi KITAMURA*, Nobuyuki TSUTSUMI** and Hisashi HOTTA*

The outline of lacquer dewetting or eyeholing on electrolytic tin plate and the results of lacquer flow test were studied.

A small drop of the standard lacquer was flowed on the tin plate to form triangular figure. The test result was compared with each of ten standard samples to determine the degree of lacquer dewetting on the specimen plate.

The relationship between the lacquer flow test value and actual dewetting by coating was fairly good, although it was sometimes out of order when actual coating was affected by other factors.

Contact angle of lacquer on the specimen plate was measured; however, the relationship between the lacquer flow test value and the contact angle was not always good.

1. 緒 言

ブリキの製造法には、周知のように溶融メッキ法と電気メッキ法があり、電気メッキ法のなかには、アルカリ法、酸性法（フェロスタン法）、およびハロゲン法とがあり、わが国ではフェロスタン法だけが行なわれている。フェロスタン法による電気メッキブリキの製造は、わが国では昭和30年4月より始められたが、その製品が市場に出まわり出した同年7月ころより、電気メッキブリキの表面にロールコートで塗料を塗布すると、塗料がはじかれて、いわゆるアイホールを発生するという事故が、製缶工場の塗装現場でつぎつぎと現われた。

アイホールとは、金属面に塗料がぬれたとき、塗料がはじかれて、1~10mm ぐらいの直径をもった小円状の塗料のぬれていない点を無数に発生することがあるが、その小円状のぬれていない部分をいうのである。

このアイホールの現象が、電気メッキブリキの表面の電気化学処理による酸化膜、綿実油膜の状態、塗料などの相関々係によっておこるであろうということは、だれしも考えるところであって、われわれもこの線にそって電気メッキブリキの表面を中心に検討した結果をこ

こに報告する。

電気メッキブリキのアイホールに関する研究は、その当時発表されたものは全くなかった。溶融メッキブリキのアイホールについては、古く J. E. Hanle, W. H. Gardner¹⁾の研究があった。溶融メッキブリキと電気メッキブリキとはその製造方法を異にするので、かれらの研究からは得るところはそれほどないが、参考のため、かれらの結論を述べればつぎのとおりである。調製した3種のワニスのうちフェノール樹脂と桐油との加熱融合の不十分なものがもっとも悪く、ひじょうに粘度の高いもののほうがよかった。新または旧バーム油、あるいはバルミチン酸ナトリウムを塗布したブリキ面にこれらのワニスを焼付けても全く欠陥をおこさなかったが、亜鉛またはスズのセッケンだけがある面に焼付けた場合は二三の欠陥をおこしたと報告されている。ただしすでにのべたようにこれは溶融メッキブリキにおける現象で、われわれの報告は電気メッキブリキにおける現象であり、一応全く異った現象であると解釈しなければならない。

その後、S. C. Britton, K. Bright²⁾、または豊島³⁾らによって電気メッキブリキのアイホールに関して組織的な研究が行なわれてきた。Britton らによれば、不良ブリキに対してベンゼンやホワイトスピリットによる洗浄ではアイホールを完全に防止できないが、リン酸ナトリウム水溶液中での陰極処理により、完全に防止することができること、陰極クリーニング後、綿実油を浸セキ塗油したブリキでは、塗油量が約 5.5 mg/m² 以下ならよいが、油膜が厚いとアイホールをおこすことがあるとい

[†] 電気メッキブリキの塗料ハジキに関する研究(第1報)

* 東洋製缶 東洋鋼板 総合研究所 (横浜市保土ヶ谷区岡沢町)

The Composite Research and Development Center of Toyo Seikan and Toyo Kohan Companies

** 東洋鋼板(株)下松工場 (山口県下松市東豊井)

Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co. Ltd.

うこと、電気化学処理により表面に酸化膜をつくったブリキの場合、油が塗布されなければアイホールはおこらないが、塗油されると、塗油量が約 5.5 mg/m^2 でもアイホールがおこることがあるということ、実際の不良ブリキの塗油量を測定して、約 2 mg/m^2 以下ならば、アイホールはほとんどおこらないこと、および、ブリキを1枚ずつ空气中にさらしておくこと、測定される塗油量は貯蔵時間とともに、目にみえて減少し、とくにブリキを 150°C ぐらいに加熱すると、塗油量は数10minで急に減少することなどがわかり、過剰の塗油がアイホールをおこす一つの因子で、貯蔵中のブリキ表面の油の変質が塗料のヌレを害するのではないかと考え、ブリキ表面に対する電気化学処理は無関係と考えられた。

豊島らによれば、アイホールの発生を左右するもっとも大きな因子はラッカーの種類であって、試験したラッカーのうち、フェノール・エポキシ系のものだけがアイ

ホールを発生すること、油の種類による影響としては、種油、オリーブ油、ツバキ油は綿実油と同じくアイホールをおこすが、D. O. S. (ジオクチル・セバケート) はアイホールをおこしにくいこと、塗油直後のブリキはアイホールをおこしにくい、貯蔵するにつれてアイホールを発生しやすくなり、 38°C 恒温貯蔵のものは40~50日、 100°C に加熱保持したものは10~20h、 210°C 加熱保持のものは10minでアイホール発生の極大に達し、その後、徐々によくなること、およびアイホール発生のもっとも激しい時期のブリキ面より油を抽出して、赤外分光分析をした結果、貯蔵温度に関係なく、同じような油の変質が認められ、綿実油の重合過程にできる中間不飽和生成物がアイホール発生の原因であると考えられることなどが示された。

われわれはまず電気メッキブリキのアイホール発生の程度をできるだけ定量的に判定する方法として、ラッカ

写真1 a アイホール (塗油量 2.7 mg/m^2)

b アイホール (塗油量 3.5 mg/m^2)

c アイホール (塗油量 5.5 mg/m^2)

写真2 a アイホール (塗油量 3.5 mg/m^2)

b アイホール (塗油量 6.5 mg/m^2)

c アイホール (塗油量 8 mg/m^2)

写真3 a アイホール (塗油量 10.5 mg/m^2)

b アイホール (塗油量 12.5 mg/m^2 以上)

c アイホール (塗油量 12.5 mg/m^2 以上)

ーフローテストを考案し、この方法と実際の塗装試験との対応を検討し、ラッカーフローテストがブリキの表面状態の良否の判定に適しており、十分実用に耐える試験法であることを認めた。

電気メッキブリキに製缶用塗料をぬった場合に発生するアイホールの実例を写真1, 写真2, 写真3に示す。これらはそれぞれ製造月日を異にした電気メッキブリキであるが、同じ日に、製缶工場の同じ塗装ラインで、同じ塗料をぬられたときに発生したものである。

写真1の a, b, c は同じ日に製造された電気メッキブリキで、表面の塗油量が異なることによって、アイホールの発生状態が異なることを示したものであって、これらももっともありふれたアイホールの形式であり、写真4の a, にそのアイホールの一つを50倍に拡大して示している。写真2の a, b, c も同じ電気メッキブリキで表面の塗油量が異った場合のアイホール発生状態のちがった例である。この形式のアイホールもときどき現われ、これらのアイホールの一つ一つは写真4の b, c に類似しており、直径が数 mm をこえるものが多い。写真3の a, b, c に示しているアイホールは綿実油の塗油過剰のときにしばしば現われる典型的な例であって、アイホールの一つ一つが独立したものが少なく、連なった形で発生しており、50倍に拡大した写真4の d のような形式のものが多い。

なお、これら以外にも、電気メッキブリキ製造工程中に使用している圧縮空気の脱湿・脱油が不完全な場合が

あり、ブリキ面にコンプレッサー油が付着して、アイホールとなった場合があるが、このアイホールは写真1, 2, 3 と異なり、写真1のような小アイホールが10ないし数十集まった集合アイホールの形式をしており、外観上明らかに異なるので、本研究ではとりあげなかった。

溶融メッキブリキの場合には、油量は $5 \sim 17 \text{ mg/m}^2$ もあるが、電気メッキブリキと製造法が異なるためか、塗料に欠陥のないかぎり、アイホールは、めったに発生しない。

本報文においては、特に示さないかぎり、電気メッキブリキに関するアイホール現象をとりあつたものである。

2. 実験方法

2-1 試料

電気メッキブリキの製造現場ラインにて、製造直後10 min 以内の板を試料とした。あとで示すように、電気メッキブリキの表面の性質は、経時性が非常に大であり、またその経時雰囲気の影響も大であるから、ただちに実験に使用しない試料は、とくにこの点に留意して、製造後できるだけ早く、かつ板は積み重ねて保管・移動を行ない、直接空気にふれるのを最小限にとどめ、試料の最上部および最下部の比較的長時間空気にふれた試料は除外するなどの注意を行なった。

2-2 ラッカーフローテスト

ブリキ表面の塗料ハジキの試験法としては、その結果

写真4 a アイホールの拡大写真 (×50)

b アイホールの拡大写真 (×50)

c アイホールの拡大写真 (×50)

d アイホールの拡大写真 (×50)

ができるだけ表面の性質だけに依存するものでなければならない。この点でラッカーフローテストはすぐれている。あとでのべるがテストコッターによる方法では、試験時の条件、すなわち塗装技術上の因子が影響して純粋にブリキ表面の性質のみによらず、そのため結果が非常にばらつくので好ましくない。

さてラッカーフローテストとは、試験するブリキ面に適当な塗料を流して、その流れ方およびぬれぎわの状態から塗装適性を判定する方法である。すなわち、第1図

第1図 ラッカーフローテストの操作

において、a のようにブリキ試片 (125×150 cm²) の端に試験用塗料を注射器にて約 0.25 ml たらし、b、c のように逆三角形に流したのち、放置すると、溶剤の蒸発とともに、ぬれぎわから塗料がはじいてくる。この“ハジキ”の程度はブリキ試片の塗装適性により異なり、完全にぬれた状態を保持するものから、完全にはじいてしまうものまで、いろいろのはじき方を示す。したがってきわめて多くの試料のなかから、もっともよいと思われるものを1点、もっとも悪いと思われるものを10点として、写真5のような10段階の標準試料を選び出し、これと比較して評点をあたえるわけである。肉眼判定で標準試料の中間までの判別が可能であるから、ハジキの程度を1.0, 1.5, 2.0 9.0, 9.5, 10.0 の19段階で表わすことができる。ラッカー塗布面積のうち、はじかれた面積でハジキの程度を判定するのがもっとも合理的であるが、現実には、その面積の測定はきわめて困難であるから、取扱いにきわめて簡便な比較による評点法を採用した。

2-3 試験用塗料および溶剤の種類

試験に用いた塗料は、いわゆるストレートのフェノール樹脂にビニールブチラール樹脂を3%程度混合した、顔料を含まないフェノール・ブチラール系塗料で、当時、缶詰缶の内面にもっとも多く使用され、しかももっともアイホールを発生しやすいものであった。その後の研究でさらにハジキの感度をあげるために、ブチラール樹脂の含量の多いフェノール・ブチラール系塗料を用いるようになったが、本研究では特に断わらないかぎり、当初のフェノール・ブチラール系塗料を使用した。

写真5 ラッカーフローテスト評価用標準試料

この塗料をメチルアルコールとシクロヘキサノンの4:1の混合溶剤でさらに希釈したものを、ラッカーフローテスト用塗料とした。

2-4 ラッカーフロー評点に対する湿度の影響の調査

ラッカーフローテスト用塗料の溶剤として、メタノールのような蒸発速度の早いものを使用しているため、空気中の湿度の高い場合、とくに塗料塗布面に露を結んで白化し、湿気によるハジキをおこして、結果を誤らせることが多い。この点をたしかめるため、恒温恒湿槽を用いて温度、湿度の影響を調べた。ただし、この場合、湿度による影響を敏感に出すため、塗料原液：溶剤の比が1:3の溶剤分の多いラッカーフローテスト用塗料を用いた。

2-5 ラッカーフロー評点に対する温度の影響の調査

塗料ハジキの現象はブリキの貯蔵の時間によって変わるようであることが、経験的に知られていた。そこでこの現象は、ブリキ表面の物理的状態が貯蔵に伴う化学変化によって変わるのではないかと考え、貯蔵の温度に対するラッカーフロー状態の変化について検討した。実験は、試料を一枚一枚空気中に開放して20枚程度を単位とし、常温および50°C、100°C、150°C、200°Cの恒温槽にて経時変化せしめ、これに対するラッカーフロー評点の変化を検討した。

2-6 ラッカーフロー評点と実際の塗装時のアイホール発生との対応

ラッカーフロー評点と実際の塗装におけるアイホール発生との関係を調べるため、ラッカーフローテスト用ブリキ試料について、製缶工場の塗装ラインの実際のコーター、および実験室のテストコーターの両方を用いて、同一の塗料を塗布して塗装試験を行ない、その結果をラッカーフロー評点と比べてみた。

2-7 接触角の測定

ブリキ面上での塗料滴の接触角の測定には、第2図に示す投影法による測定装置を製作して使用した。測定に

はラッカーフローテストに用いた塗料の原液を用いた。水平におかれたブリキ試料面上に塗料滴をおき、スリット、レンズなどによりできた水平な平行光線を滴に当て、反射光を垂直スクリーン上に投影する。その高さを a 、滴とスクリーンまでの距離を b とすると $\tan 2\theta = a/b$ で接触角が求められる⁴⁾。ここでは塗料滴下後5sの値をとった。

しかし、ここで注意すべきことは、ブリキ面は実際には不均一であるため、塗料滴は真円状には拡がらず、多少ともデコボコ状になり、投影像は手の指のようにみえる。したがって、投影像の高さのどこを選ぶのが適当であるかということについて迷ったが、測定値をいろいろ整理して検討した結果、ブリキのメッキ方向と直角方向に光を投射して、投影像の最高の値をとるのが、もっとも妥当であるという結論になり、すべてこの方法にしたかった。

なお液滴は塗料をガラス棒につけ、このガラス棒から自重で落下する塗料滴約0.2gを用いた。データーはすべてくりかえし3回の平均値である。

3. 実験結果および考察

3-1 ラッカーフロー用塗料の溶剤希釈の検討

塗料原液（通常の塗装工場にて用いる塗料を意味する）を、メチルアルコール：シクロヘキサノン（4:1）の混合溶剤で希釈してラッカーフローテスト用としたが、希釈度によって結果が異なり、塗料原液（樹脂含量30%）1部に対して、溶剤を1部、2部、3部と増やすほど、感度はよくなるが、溶剤が3部をこえると、逆三角形に流れなくなり、判定に困難をきたすので、希釈度は原液1部に対して溶剤2部が最適であるという結論に達した。メチルアルコールをエチルアルコールやブチルアルコールにかえたものは流れの状態が悪く、ラッカーフローに適さない。

なお、第5図、第6図、第7図に塗料原液：溶剤の比をかえた場合の同一試料に対するラッカーフロー評点の差異を示した。

3-2 ラッカーフロー評点に対する湿度の影響

結果を第1表に示す。表中の×は湿気によるハジキが発生したもの、○は発生しないもの、△はハジキの程度が小さいため確認しにくいものを示す。第1表の結果を湿度別に分類したのが第2表であって、湿度75%以下なら、問題ないことが判った。

実際には梅雨どきから夏にかけての多湿の時期には、明らかに湿気が妨害することを確認したので、ラッカーフローテストを行なう際には、赤外線電球により塗料塗布後の溶剤蒸発時に、ブリキ試料を加熱することで、この妨害を防ぐことにした。加熱条件としては、200 W 赤

第2図 光投影法による接触角の測定

第1表 ラッカーフローテストに対する湿度の影響

温度(°C)	相対湿度(%)	結 果 (くりかえし)
29.0	85	× × × ×
28.0	92	× × × ×
"	77	× × × △
"	70	△ ○ ○ ○
"	68	○ ○ ○ ○
27.0	75	△ △ △ ○ ○ ○ △ ○
"	72	○ ○ ○ ○
26.5	80	× × × ×
26.0	80	× × × ×
"	77	△ × × △
25.0	85	× × × ×
"	63	○ ○ ○ ○
24.0	85	× × × ×
"	70	○ ○ ○ ○
22.0	80	△ ○ △ ×
21.0	90	× × △ ×
"	87	× × × × × × × ×
"	75	○ ○ ○ ○
20.5	74	△ ○ ○ ○ ○
20.0	83	△ × × ×
"	70	○ ○ △ ○
19.5	65	○ ○ ○ ○
19.0	80	× × × ×
18.5	90	× × △ ×

注, ○ 湿気によるハジキを発生しないもの
 △ ハジキの程度が小さいため確認しにくいもの
 × 湿気によるハジキを発生したもの

外線ランプ1コを用い、試料よりの距離 50 cm で、試料表面の白化現象が消える直前まで加熱し、余分の加熱によって結果に悪影響をおよぼさないようにつとめた。

3-3 ラッカーフロー評点に対する温度の影響

常温における経時変化曲線を第3図に、同一ブリキの50°C、100°C、150°C、200°Cにおける経時変化曲線を第4図に示す。このグラフを見ると温度によりかなりのずれはあるが、いずれも製造直後は塗装適性はきわめて良好で、時間の経過とともに次第に悪化し、ある時間をすぎるとふたたび良好となってくる傾向がわかる。これは、明らかに高温時の経時曲線は、常温の時のそれに比べて全く同じ傾向をもっていると考えることができ、経時変化が温度によって時間的に短縮されたとみることができる。

この各温度の経時変化における塗装適性が、最も悪化するまでの時間をまとめると、第3表のとおりである。

3-4 加熱促進によるラッカーフローテスト

前項に述べたように、電気メッキブリキの塗装適性は製造直後はいずれもきわめて良好であるが、時間の経過とともに次第に悪化し、ある時間をすぎるとふた

第2表 湿気によるハジキの湿度別による分類

相対湿度(%)	×	△	○
92	4		
90	6	2	
87	8		
85	12		
83	3	1	
80	13	2	1
77	5	3	
75		4	4
74		1	4
72			4
70		2	10

第3表 経時変化曲線の極大にいたるまでの時間と温度との関係

温 度(°C)	時 間
常 温	7~10日
50	16.5時間
100	90 分
150	10 "
200	5 "

たび良好となつてゆく傾向をもつから、製造直後に、そのブリキの塗装適性を正確に判定したいときには、その経時変化をなんとか促進させて観察する以外に方法がない。

したがって、前項で述べたアイホール発生の極大点が加熱温度の高くなるにつれて、非常に短時間で現われるという現象を利用して、150°Cなり200°Cにおける短時間加熱後、そのブリキをラッカーフローテストして判定することを考えた。そこで、温度保持、温度調節など試験操作上の容易さから150°C、10 minの加熱条件を選らび、アイホールがもっとも多くなる状態にして、ラッカーフローテストを行なつて、ブリキの塗装適性を判定する一つの資料とした。

ところで、製造条件のいろいろ異なるブリキ試料のそれぞれを、製造直後、加熱促進時のラッカーフロー評点を求めておき、それと同じロットの試料を積み重ねて室

第3図 常温における塗装適性の経時変化(開放状態)

第4図 塗装適性の加熱経時変化(開放状態)

第4表 ラッカーフローテストの通常時と加熱促進時の比較

ブリキ試料	測定条件		通 常 時								加熱促進時	
	時 間	裏 表	製造直後		1週間後		2週間後		3週間後		150°C10min後	
			表	裏	表	裏	表	裏	表	裏	表	裏
1			1	1	2	3	2	3	2	3	3	2
2			"	"	2	2	2	2	2	2	2.5	2.5
3			"	"	2	2	2	2	2	2.5	2	2
4			"	"	5	6	9	9	9	9	7	7
5			"	"	5	6	8	6	3	2	5.5	5.5
6			"	"	5	5	7	7	7	8	5	4
7			"	"	8	6	10	10	10	9.5	7.5	7
8			"	"	6	6	9.5	7	10	9	4.5	4.5
9			"	"	7	6	9.5	9.5	9	9.5	3	3

第5表 製缶工場での塗装試験の結果

ブリキ試料	製缶工場での塗装試験の結果
11	アイホールまったくなし
12	"
13	アイホールわずかに発生
14	アイホールはなはだしく発生
15	アイホールかなり発生

温に貯蔵しておいて、1週間後、2週間後、3週間後に通常のラッカーフローテストを行なって評点を求めて、比較したのが第4表である。加熱促進時の評点と1週間後の値とがだいたい一致している。

3-5 ラッカーフロー評点と実際の塗装時のアイホール発生との対応

製缶工場での塗装試験の結果の一例を第5表に示す。この第5表の結果に対応するラッカーフロー評点を第5図、第6図および第7図に示す。

この図はそれぞれ塗料原液：溶剤の混合比が1:1, 1:2, および1:3のラッカーフローテスト塗料を用いたときの結果である。実際の塗装でまったくアイホールの出ない限界は、稀釈度1:1の場合ラッカーフロー評点では4点、1:2の場合は3点、1:3の

場合も3点となる。ラッカーフロー評点が4～7点の間にあるものは、わずかではあるがアイホールを発生し、評点が8点以上の試料は明らかに無数のアイホールを発生することがわかった。

しかし、その後、数百枚のブリキ試料についての対応試験の結果、ラッカーフロー評点のよいものはかならずアイホールを発生しないし、アイホールを発生するブリキはかならずラッカーフロー評点が悪いという明確な対応をえたが、ラッカーフロー評点の悪いものがかならずしもアイホールを発生するとはかぎらず、アイホールを発生しないブリキがかならずしもラッカーフロー評点がよいとはかぎらないということもわかった。

すなわちラッカーフロー評点が良いことは、アイホールを発生しないことに対し、必要条件ではあるが

第5図 ラッカーフローテストと塗装試験の関係
(塗料原液：溶剤 = 1:1)

第6図 ラッカーフローテストと塗装試験の関係
(塗料原液：溶剤 = 1:2)

第7図 ラッカーフローテストと塗装試験の関係
(塗料原液：溶剤 = 1:3)

第8図 ラッカーフローとアイホールの関係

十分条件ではないことを示している。この状態を第8図に示した。

アイホール発生には、ブリキの表面状態の他に、塗料の種類、溶剤の種類、塗料の粘度、塗膜の厚み、溶剤の蒸発速度、塗布時のロールの周速度、および水分やごみなどの因子の影響があると考えられ、ラッカーフロー評点が悪くても、塗料や塗装の条件がよければアイホールを発生しないことがあるということがわかった。

塗料の種類の影響については、経験的にフェノール系塗料がアイホールを発生しやすいことが知られており、実用塗料のうち豊島³⁾はフェノール・エポキシ系、われわれはフェノール・ブチラル系が敏感であることを認めている。

溶剤の種類、塗料の粘度の因子は、結局溶剤の蒸溜速度や塗膜の厚みの因子と密接に関連しており、ラッカーフローテスト用塗料原液をメチルエチルケトンで稀釈し、フォードカップ 40s (20°C) に粘度を調整してテストコーターでいろいろの条件で塗布した試験からも推定できる。

この試験の結果、塗膜の厚みの影響についての一例を示すと、第6表のとおりであって、極端な場合、ラッカーフロー評点が10点であっても、塗膜が普通の2倍ぐらい厚いと、アイホールを全く発生していない。ところが評点が3点であっても、塗膜がややうすいとアイホールを発生している。しかし評点が1点のときは塗膜がうすくてもアイホールの発生はない。したがって、塗料の粘度を増して、塗膜を厚く塗れば、アイホールが発生し

第6表 ブリキの塗料ハジキに対する塗膜の厚みの影響

ブリキ試料	ラッカーフロー評点	塗装試験	塗膜量 mg/dm ²
21	10	アイホールなし	33.9
22	6	アイホール発生	16.6
23	3	〃	13.7
24	5.5	アイホールなし	18.6
25	1	〃	14.5
26	1.5	〃	14.7

にくいことがわかる。

塗料塗布直後のブリキ面にガラスのカバーをかぶせて外気の影響を断ち、溶剤の蒸発をおくらせると、ラッカーフロー評点が中位のブリキでは、カバーをかぶっているところだけがアイホールを発生し、徐々に成長してゆく。評点が1点のようなブリキ面では、このような現象はもちろんおこらず、評点が9~10点のブリキ面では、ガラスカバーをかぶせなくても、ただちにアイホールが発生します。すなわち、ラッカーフロー評点がそれほど不良でないブリキの場合、表面状態によって塗料がはじかれようとする速さと、溶剤の蒸発によって塗料が粘ばついてきて動きにくくなる速さとの違いで、アイホールが発生したりしなかったりすることを示している。したがって、室温で蒸発速度の速い溶剤を用いるか、塗料塗布後、できるだけ速く焼付けるかすれば、アイホールは発生しにくくなるわけである。

コーターの塗布ロール速度が約 10m/min の場合と約 40 m/min の場合とを比較すると、アイホール発生率は前者が 5/50、後者が 30/50 となる。すなわち、塗布速度が早いほうがアイホールを起こしやすいことを示している。この値は溶剤の蒸発速度や塗膜の厚みなどの条件を同じにしたものばかりで比較していないが、これらの因子を含んで考えても、塗布速度の影響があることがわかる。

その他、ゴミのような表面異物がある場合、ラッカーフロー評点が6~7点で比較的悪いときは、ゴミを拠点としてアイホールが発生しており、評定が1~2点のときにはアイホールとはなっていない。ただし、ゴミ自身が塗料をはじきやすいものであれば、ラッカーフロー評点がよくても、そこだけがアイホールとなることがある。

また、ブリキ面に水滴をつけたり、湿った布でぬぐったりして、水分の影響をみたが、ラッカーフローのよし悪しにかかわらず、いわゆるアイホールのような塗料ハジキの現象はみられなかった。前述したように、高湿度の空气中で塗装した場合、塗料塗布面に湿気が凝縮して白化し、アイホールに似た現象を起こすことがあるが、この場合でもラッカーフロー評点が1~2点のものには

第7表 ラッカーフロー評点と接触角の対応
(測定温度 21°C)

ブリキ試料	ブリキの種類	ラッカーフロー評点	接触角(度)
31	電気メッキ	10	24.5
32	"	10	27.2
33	"	10	24.0
34	"	10	25.0
35	"	7	22.5
36	"	7	22.5
37	"	7	24.0
38	"	6	23.7
39	"	4	23.2
40	"	4	21.0
41	"	3	20.5
42	"	1	23.0
43	"	1	21.2
44	"	1	21.2
45	"	2	22.7
46	溶融メッキ	1	28.2
47	"	1	26.7
48	"	1	30.2
49	"	2	27.5

アイホール状のハジキはみられず、評点が8~10点のものにハジキがおこった。

以上のように、ラッカーフロー評点が1~2点のものは塗料や塗装の条件にかかわらず、実際の塗装時にアイホールを発生しないが、ラッカーフロー評点が中位のものでは条件によってはアイホールを発生し、評点が8点以上の悪いものでは、おおむねアイホールを発生するということがわかり、ラッカーフロー評点が比較的忠実にブリキ表面の塗装適性を示すことが確認できた。

3-6 ラッカーフロー評点と接触角の関係

21°Cにおける測定結果の対応を第7表に示す。溶融メッキブリキと電気メッキブリキの場合で傾向は異なるが、電気メッキの場合には一般に評点の悪いものは接触角が大きく、評点のよいものは接触角が小さい。相関係数も $R = 0.76$ となり、その検定を行なうと $r(13, 0.01) = 0.64 < 0.76 = R$ となり高度に相関が認められる。しかし溶融メッキブリキの場合には接触角は大であるにもかかわらず、ラッカーフロー評点はきわめてよい。したがって接触角だけで、ブリキの塗装性を判定することはできないが、電気メッキブリキにかぎれば接触角の測定によって、一応ブリキのその塗料に対する塗装適性を判定することができると考えられる。

また電気メッキブリキの場合、ラッカーフロー評点のよいものと悪いものとの接触角の差がきわめてわずかであるという点は興味深いところで、ヌレのエネルギーの

わずかな違いによって、アイホールが起こったり起こらなかったりすることを示すものである。塗料の表面張力が 31.8 dyne/cm^2 (25°C) であるから、第7表の接触角からヌレのエネルギーを計算すると、評点10のものの平均が -3.03 erg/cm^2 、評点3以下のものの平均が -2.25 erg/cm^2 となり、その差は 0.78 erg/cm^2 にすぎない。

4. 結 語

(1) ラッカーフローテストの方法は、試験用塗料の微量を試料ブリキ面に逆三角形に流して放置し、試料の塗料ハジキ程度から、標準ハジキ試料に比較して評点を与えるもので、最良の1点より最悪の10点までの数値で評価を行なう。

(2) ラッカーフローテスト用塗料にはフェノール・ブチラール系塗料原液をメチルアルコール・シクロヘキサノンの混合溶剤で稀釈したものを使用した。ラッカーフローテストを行なうときの湿度の影響が認められたが、75%以下の相対湿度であれば大きな影響はない。試料には経時性が認められ、試料保存時の温度が高いと、経時変化を促進する効果があり、これを利用して電気メッキブリキを製造直後に促進経時変化を行ない、ラッカーフローテストを行ない得る。

(3) このラッカーフロー評点と実際の塗装時のアイホール発生との間には、明らかに対応があるが、塗布速度、溶剤の蒸発速度、塗膜の厚みなどの塗装条件がよければ、ラッカーフロー評点が悪くてもアイホールは起らないことがあることがわかった。

(4) ブリキ面上における塗料滴の接触角を測定して、ラッカーフロー評点と一応の対応はあるが、溶融メッキブリキのような例外があり、接触角だけでは塗料ハジキの判定はできない。電気メッキブリキの場合、表面のヌレのエネルギーのわずかなちがいでアイホールが発生したりしなかったりする。(1964. 1. 25 受理)

文 献

- (1) J. E. Hanle, W. H. Gardner, Ind. Eng. Chem., **33**, 744 (1941)
- (2) S. C. Britton, K. Bright, Sheet Metal Ind., **35**, No. 377, 679 (1958)
- (3) 豊島清三, 瀬川清, 朝野秀次郎, 兼近勝則, 鉄と鋼, **48**, 647, 1962 (日本鉄鋼協会第63回講演大会要旨)
- (4) 後藤廉平, 物理化学の進歩, **7**, 140 (1933)