研 究

電気メッキブリキの塗装適性の経時変化†

北村 陽一*・筒井 信行**・堀田 久志*

Aging of Lacquering Property of Electrolytic Tin Plate

Lacquer Dewetting on Electrolytic Tin Plates (Part 2)

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

There was aging of lacquering property in electroplated tin plates.

When a sheet of tin plate was exposed in the atmosphere of ordinary humidity at room temperature, the lacquering property gradually tended toward the worst state, and then tended back toward better state. This tendency was accelerated by heating in the air as described in the 1st report. However, when piled tin plates were exposed under the above conditions, the result was somewhat different — the lacquering property also arrived to the worst state, but it remained stationarily at the state for a long period.

Oxygen atmosphere gave good effects, but nitrogen or humid atmosphere gave no good effects on aging of lacquering property.

Discussions were presented on the cause of lacquer dewetting, considering the results of these experiments. It was concluded that the deterioration of oil film on tin plate was not an important factor.

1. 緒 言

電気メッキブリキに製缶用塗料をロール塗布するさいに、塗料がはじかれてアイホールを発生する現象を調べ、その原因を見出すため、まずわれわれは塗料ハジキの程度を判定するラッカーフローテストの方法を考案し、この方法がブリキ表面の塗装適性の評価に適しており、実用に耐える試験方法であることを前報¹⁾で説明した。

このラッカーフローテストを用いて、電気メッキブリキの塗装適性をつぎつぎと調べていったところ、製造直後に試料を採取し、ただちに試験したものについては、例外なく良好な結果を与えるが、その後のブリキの表面は、時間とともに変化し、その様相は雰囲気によって大いに異なることがわかった。したがってアイホールの現象を研究するうえで、経時変化を調べるのが重要であると考え、ブリキを1枚1枚空気中で開放して貯蔵した場合と、積み重ねて貯蔵した場合について、塗装適性の経時変化をラッカーフローテストを用いて追究した。

豊島²⁾らも経時変化が加熱により促進されることを認

め、かつその変化は、アイホールの発生が極大となる時点をすぎるとアイホールが減少してゆく傾向にあることを確かめている。彼らは30~38°Cで10日貯蔵のものは210°Cで約1min加熱促進経時したものに相当するのべている。

われわれは開放状態での経時変化、および積み重ね状態での経時変化に対する温度、湿度の影響を調べ、空气中に開放して貯蔵した場合には豊島らと同じ結果をえたが、積み重ねて貯蔵した場合には、普通の空気中への開放貯蔵したときとは異なり、ラッカーフロー評点が悪化したままで定常状態となり好転せず、加熱促進経時してもラッカーフロー評点の極大値がはっきり現われにくいことを認めた。

その他、綿実油微粒子のブリキ面上での拡がりに対する湿度の影響、150°Cでの加熱経時変化のさいのブリキ表面の油量の変化、および接触角の変化なども測定してアイホール発生現象を考察した。

2. 実験方法

2-1 試料

電気メッキブリキの製造現場にて、製造直後のブリキを試料として採取した。試料ブリキは常にメッキ量50番(5.6 g/m²)のもののみにかぎり、酸化膜が通常で、表面油量が2.5~3.7 mg/m²のものを実験に用いた。

†電気メッキブリキの塗料ハジキに関する研究(第2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 Cos.

**東洋鋼板(株)下松工場(山口県下松市東豊井) Kudamatsu Plant, Toyo Kohan Co., Ltd.

第1図 試料を空気にさらして開放状態で貯蔵する方法

第2図 試料を1枚づつ立てて加熱するときの板たて

2-2 貯蔵方法

1枚1枚空気中に開放して、空気にさらした状態で貯蔵して、経時変化を調べるときには、試料ブリキを採取後 $125 \times 150 \text{ cm}^2$ の大きさに切断し、第1図のように50枚程度を1単位として串ざしにして室内に放置し、一定時間経過後に必要枚数を取り出して、ラッカーフローテストを行なった。

また、この状態で湿度の影響を調べる時は、試料ブリキを串ざしにしたまま、シリカゲルを入れたデシケータまたは食塩飽和溶液を底に充たしたデシケータ（相対湿度約75%）に入れて貯蔵しておき、必要なつとり出して試験した。空気以外の雰囲気として、酸素やチッ素の影響を調べるときには、串ざしの試料を大きなデシケータに入れ、酸素またはチッ素をデシケータ内に通気して空気と置換して貯蔵し、必要に応じて試料を取り出して試験した。試料を取り出す時に空気が混じるから、デシケータのフタをしたら、ただちにガスを通して空気を置換するようにした。試料を取り出す時に、他の試料が空気にふれる時間はわずかに2~3minであるから、このときの空気の影響は無視した。

何枚も積み重ねて、空気にさらさない状態で貯蔵して、試料ブリキの塗装適性の経時変化を調べる時には、通常の大きさのブリキをそのまま何枚も積み重ねておき、試験時に積み重ねの中ほどから無作為にぬきとって $125 \times 150 \text{ cm}^2$ の大きさに切断して試験した。

いずれの場合でも、通常の大きさのブリキから、 $125 \times 150 \text{ cm}^2$ の試料ブリキをとる場合、もとのブリキのメッキ方向に直角の方向（幅方向）に対して両側 $\frac{1}{8}$ づつをすて、中央の $\frac{1}{2}$ のみをとって使用し、幅方向による結果のバラツキを防いだ。

2-3 加熱方法

1枚1枚空気にさらした開放状態で加熱経時変化をさせる時には、第2図のような板たてに $125 \times 150 \text{ cm}^2$ の試料ブリキを立てかけ、各試験温度に一定に保たれたオープンに入れて一定時間加熱してからとり出して試験することとした。

また、空気にさらさない積み重ねた状態で加熱経時変

写真1 ハイドロフィルバランス法塗油量測定装置

化をみたい時には $250 \times 150 \text{ cm}^2$ の試料ブリキを半分に分りたたんで万力でしめつけ、試料面を密着させ、 $125 \times 150 \text{ cm}^2$ の大きさにして、あらかじめ温度を一定に保ったオープンに入れて一定時間加熱したのち、とり出して折りたたまれて密着していた面を試験した。

いずれの場合でも、電気メッキブリキ製造現場から試料を採取したら、できるだけ早く所定の大きさに切断して、オープンに入れるようにつとめた。それができない場合は、同じロットの試料を十分な枚数積み重ねて保存しておいて使用した。積み重ねておけば、24h ぐらいの保存では結果に影響を与えないことを確認し、保存試料は1日以内に使用した。

2-4 塗料ハジキの評価法

ラッカーフローテストを行なって、塗料ハジキの程度を評点で示した。いずれの測定においても、3~5回のくり返しを行なって、その平均値をとった。

試験用のラッカーは、すべてフェノール・ブチラール系塗料の原液（樹脂含量30%）1部に対し、溶剤（メタノール：シクロヘキサノン = 4:1）2部で希釈したものをを用いた。

2-5 ブリキ表面油量の測定

試料ブリキの表面油量の測定は、ハイドロフィルバランス法を用いた。この方法は J. G. Donelson ら³⁾ によって報告されたものであって、われわれもかれらの方法にしたがって表面油量を測定したが、装置を使いやすいように写真1のように一部改良した。写真1のなかの1はブリキ試片を入れる中央タンクで、 $25.8 \text{ cm}^2 (4 \text{ in}^2)$ の円板に打ちぬかれた試片、2は電磁石3によって垂直に取付けられ、電磁石はゴム栓4を介して100 mlの注射筒5に固定されている。注射筒5はビニール管6によって別の注射筒7に続き、注射筒の内部には水がはいっており、注射筒7の内筒を出し入れすることによって注射筒5が上下し、ブリキ試片は水中にくりかえしつけられ、ブリキ面の油膜が水面に移る。また試片の上下速度は注射筒7の出入速度を適当に選ぶことによってきま

る。われわれの測定では、浸セキ回数は4～6回でブリキ試片の油の水面への移動が終り、上下速度も20～25s/回と9～11s/回程度の違いでは、ほとんど影響がないことがわかったので、浸セキ回数は6回、上下速度は9s/回を標準とした。

2-6 その他

ブリキ表面の油粒子が雰囲気中の湿気の影響を受けて、その付着状態をどのように変化してゆくかをみるため、0.5% 炭酸ナトリウム水溶液中でいったん電解脱脂したブリキ試料に、つぎに重クロム酸ナトリウムの水溶液中で通常の条件で電気化学処理を施し、さらに吉原製油(株)の綿実油(ゴールデンサラダ油)を通常の方法でスプレー塗布したものを、いろいろの相対湿度に保たれた密閉容器(デシケータ)中に常温で貯蔵しながら、経時変化させ、一定日数ごとにとり出して、試料の任意の一点を反射顕微鏡で320倍に拡大して観察した。試験の条件は、(1)そのまま室内に自然放置、(2)シリカゲルによる脱湿雰囲気、(3)硝酸マグネシウム飽和水溶液による相対湿度約55%、(4)食塩飽和水溶液による相対湿度約75%、(5)塩化カリウム飽和水溶液による相対湿度約85%、(6)水のみによる相対湿度100%の6種類であった。

ブリキ面上の塗料滴の接触角の測定には第1報¹⁾で行なったのと同じ方法を用いた。

3. 実験結果

3-1 常温、常湿における経時変化

常温、常湿における、ブリキの塗装適性の経時変化に関して、同一試料(50番の電気メッキブリキで、表面油量 2.5 mg/m^2)を空気にさらして開放状態で貯蔵した時と、空気にさらさずに積み重ね状態で貯蔵したときとの結果の一例を第3図に示す。

一般に開放経時変化の場合は、第3図と同じく7～10日ごろにラッカーフロー評点の極大値があって、これをすぎるとラッカーフロー評点がわずかではあるが徐々によくなる傾向を示し、多くの試料について調査したところ、この傾向がすべての試料にあることが認められた。

これにひきかえ、積み重ね経時変化の場合は、7～10

日をすぎてもラッカーフロー評点に極大値がなく、ラッカーフロー評点は徐々に悪化してゆく傾向にあることを示しており、通常の製品が箱詰めされて倉庫に貯蔵されている時の変化に相当するものであらうと考えられる。

このような、空気にさらされているときと、さらされていないときとの違いは、当然空気中の酸素と湿気の影響と考えられる。そこでまず貯蔵中の雰囲気を空気の代わりに酸素とチッ素に変えて、経時変化を見た。結果を第4図に示す。

この場合、チッ素を精製して用いなかったため、1%程度の酸素が含まれていたと考えられ、そのためかチッ素中では10日ごろに極大を示す経時変化曲線がえられた。酸素中では、開放経時変化とそっくりの曲線で、しかも評点がすべて小さい値を示すものがえられた。この結果からいえることは、塗料ハジキに対して酸素は好ましい影響を示すということである。

3-2 経時変化に対する温度の影響

すでに、第1報¹⁾において示したように、ブリキを1枚づつ空気にさらして加熱した場合には、加熱温度によってラッカーフロー評点の極大値にいたるまでの時間には差があるが、いずれも一つの極大をもつ経時変化曲線を得た。極大値にいたるまでの時間が常温では7～10日であったものが、50°Cでは16.5h、100°Cでは90min、150°Cでは10min、200°Cでは5minであった。

これに対して、積み重ねて加熱した場合には、第5図に示すように、200°Cの場合を除いて、積み重ねて常温に置いたときと同じように、ラッカーフロー評点は初期に急速に悪化し、悪化したままの状態が続くことが認められた。200°Cの場合においても、ラッカーフロー評点が極大値から低下してゆく時間が、空気中での開放加熱の場合に比べて長かかっている。

3-3 経時変化に対する湿度の影響

経験的に冬にはアイホールの発生がほとんどなく、梅雨以降の夏にはアイホールの発生が多いことが知られていた。これが高温多湿の影響によるのではないかと考え、湿度の経時変化に対する影響を検討した。第6図にシリカゲルの脱湿雰囲気中と相対湿度約75%中での同一試料の開放経時変化を示す。

第3図 同一試料の常温、常湿における塗装適性の経時変化

第4図 チッ素または酸素雰囲気における経時変化

第5図 積重ね状態での加熱経時変化

第6図 経時変化に対する湿度の影響

シリカゲルによる脱湿雰囲気中では、ちょうど第4図に示した酸素中での経時変化とそっくりの経時変化を示すのに対して、75%の湿度中では、第3図の空気中での

開放状態にやや似た経時変化を示し、ラッカーフロ-部臭は悪化する傾向にあり、湿気が塗料ハジキの経時変化に好ましくない影響をおよぼしていることを示している。

さらに、参考のために、実験的にブリキを電気化学処理し、さらにその上に綿実油をスプレー塗布した試料について、その表面の油の微粒子の付着状態が雰囲気中の湿度によって、どのように経時変化するかを示したのが写真2であって、油滴に対する湿気の影響が明らかに示されていて興味深い。

一般に油滴は時間の経過とともに拡がると同時に、分レツをおこして、多くの小滴となってくずれてゆくことが認められ、湿度が大となるにしたがって、この傾向が促進されることが明らかとなった。シリカゲルによる脱湿雰囲気中では、この現象は認められず、相対湿度約 55% でも、この現象はわずかに認められるにすぎなかった。ところが、相対湿度約 75% 以上では、この現象は急に著るしくなり、2日後にはすでに油滴の

写真2 ブリキ表面の油粒子の経時変化に対する湿度の影響 (注) R.H. 相対湿度

分レツがおこっており、時間が経つにつれて、湿度が大になるほど、油滴の拡がり分レツを助長する傾向が認められた。

3-3 加熱による表面油量および接触角の経時変化

加熱経時変化のなかで、もっとも代表的な 150°C 加熱の場合、1 枚 1 枚空気中に開放して拡げた状態では、表面油量はどのように変化するかを示したのが第 7 図である。それぞれ任意に採取した製造直後のブリキ 3 枚について三つの曲線が得られているが、測定値はいずれも 2 回測定の前平均値である。

試料 3 枚のうち 2 枚は 150°C、5min の加熱でハイドロフィルバランス法による表面油量測定値が 0 になっており、あとの 1 枚も 150°C、9min の加熱で油量が 0 になっている。いずれも時間とともに油量は減少するが、その減少のしかたには、とくに傾向がなく、第 7 図にみられるように、それぞれ異なった曲線を示している。ハイドロフィルバランス法では、ブリキ表面の油が酸化重合した場合には、バランスの水面にブリキから油膜がうつらず、表面油量が少なく出るから³⁾、この場合も、現実に油が全くなかったのではなく、水面に移らなくな

第 7 図 150°C 加熱によるブリキの表面油量の経時変化

第 8 図 150°C 加熱の場合のブリキ表面の塗料滴の接触角の経時変化

って、油量の測定値がついに 0 になったと考えるべきであって、油量 0 ということはブリキ表面の油膜が酸化重合の結果、一部は分解蒸発し、一部は高分子物となってハイドロフィルバランス法では検出できなかったことを示すものである。

150°C 加熱による開放経時変化の場合のブリキ表面に対する塗料滴の接触角の変化を第 8 図に示す。この場合加熱前に製造現場より採取した試料ブリキの表面油量はいずれも 2.5 mg/m² であった。接触角の測定は I の試料については 1 点につき 3 回、II の試料については 1 点につき 2 回行なった。測定時の温度は 21°C であった。

この結果では、加熱後 6~10min で接触角の極大値が現われ、それから徐々ではあるが、接触角が減少してゆく。製造直後から 150°C 加熱 10min 前後までは、接触角は最初の低い値から急に増加しており、150°C 加熱によるラッカーフロー評点の変化とよく似ている。しかし極大点を過ぎてから急な低下がみられないところはラッカーフロー評点の変化とやや異なるところである。

4. 考 察

以上の結果をまとめてみると、電気メッキブリキの塗装適性には経時性があり、しかも経時雰囲気の影響が大きい。すなわち積み重ねた状態、開放状態、経時温度、酸素、チッ素、湿度がそれぞれ影響を与える。とくに湿度が約 75% 以上になるとブリキ表面の油滴は急に分レツしてくずれてゆく。ブリキ表面の油量も次第に減少する。接触角もいったん増大するがその後徐々に減少するなどのことがわかった。

ブリキを空気中にさらして加熱した場合の塗装適性の経時変化については、豊島²⁾らによって詳しく調べられており、われわれと同じような結果が得られている。ただし、各温度における塗料ハジキの極大になるまでの時間が異なり、第 1 報に述べたように、われわれの結果のほうが一般に短時間にていいる。これは、われわれがフェノール・ブチラール系塗料の希釈液を用いてラッカーフローテストを行なっているのに対して、豊島らはフェノール系塗料のブチルアルコール希釈液を浸セキ塗りし、210°C で 10min 間焼付け後、アイホール発生面積の割合をもって表わす判定法を行なっているため、使用塗料、ラッカーの塗り方、判定法のいずれもが異なっていたためであろう。

ともかく、彼らはブリキ表面の綿実油膜が

酸化によって重合する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述べており、表面油量が多いほど、アイホールが発生しやすいといっている。Britton⁴⁾ らも表面油量の多いことが塗料ハジキの直接の原因とはかならずしも考えていないが、油膜の性質が変化することは疑いないとし、油が有害な誘導体を生成する可能性が油量の多いほどふえるはずであるから、この意味で表面油量と塗料ハジキは関係があると考えている。Britton らもブリキを1枚ずつ空気中にさらして加熱したとき、最初の表面油量が 5.5 mg/m^2 であったものが、 150°C で 15, 30, 60 min の経時によって、それぞれ 3.7, 1.5, 0.7 mg/m^2 に減少したことを認めている。

150°C における加熱経時変化のわれわれの測定でも、最初の表面油量が約 2.5 mg/m^2 であったものが、時間とともに減少して、5~9 min 後に 0 になっている。われわれの測定がハイドロフィルバランス法であったのに対して、Britton らはソックスレー抽出後の液を濃縮してからハイドロフィルバランス法と類似の方法を用いて測定しているから、測定値が異なるのはやむをえないが、確かに同じ傾向が認められる。ハイドロフィルバランス法では酸化重合した油は検出しにくい、ソックスレー抽出法では検出が可能であるから、測定値が高く出るのは当然であろう。

150°C の加熱経時変化によって、ラッカーフロー評点も接触角とともに最初の低い値から急に悪くなり、10 min までにいずれも極大値に達しており、ハイドロフィルバランス法で測定される表面油量は最初の高い値から急に減少して 10 min までには 0 になっており、油膜が酸化重合し終ったところに、塗料ハジキが極大になると考えられる。確かに、ブリキを1枚ずつ空気中にさらして加熱した場合は、このようなことがいえそうである。

しかし、雰囲気が酸素のみのときとか、シリカゲル脱湿雰囲気の場合は、塗料ハジキは時間が経ってもほとんど起こらない。酸素をわずかに含むチッ素とか、湿度が約 75% のときには、空気中での自然放置と非常によく似た経時変化を示す。空気中でも、シリカゲル脱湿雰囲気のように乾燥状態では、油滴の付着状態にまったく変化がなく、塗料ハジキが起こらないのに、湿度が高いと油滴はつぶれて拡がり、塗料はじきを起こすということは、油の変質による塗料ハジキとは別に、油の付着状態が塗料ハジキに関係があるように考えられる。

また、ブリキを積み重ねて空気を絶って放置したり、積み重ねたまま 150°C に加熱したりすると、1枚ずつ空気中にさらして加熱したのと異なって、塗料ハジキの傾向は時間とともに悪化し、悪化したままで続いてゆく。これは最初にブリキがつくられたときの雰囲気の状態をそのまま長く保持しているからと考えられ、これを空気

中にさらして加熱するとか、シリカゲル脱湿雰囲気中に置くと、塗料ハジキが起こらなくなってくる。つまり、塗料ハジキの経時変化に対しては、雰囲気がきわめて大きい影響を与えていることがわかる。

製造現場の静電塗油装置内に清浄なガラス板をさし入れ、水平に約 10 s 保って塗油したもの（油量約 25 mg/m^2 ）を 150°C で 5, 10, 15 および 30 min 加熱したのち、このガラス板に対してラッカーフローテストを行なったが、加熱時間の長短にかかわらず、結果はきわめて良好で評点は1点であった。つまり、ガラス板に塗油したものを加熱しても塗料ハジキはまったく起こらなかったのである。加熱によって、油膜は変質しているはずであるが、塗料ハジキがないところをみると、油膜の変質と塗料ハジキとはかならず関係があるとはいえない。

いろいろな条件でブリキを経時変化させることによって、表面油量や油膜の性質が変化することは疑いもない事実であろうが、この変化と塗装適性の変化とを直接結びつけるところに問題がある。しかし、とにかくブリキ表面への油の付着状態と油の量と油膜の性質の変化が塗料ハジキに関係があると考えられる。

5. 結 語

(1) 電気メッキブリキの塗装適性には経時性があり、経時変化により塗装適性は一時悪化するが、空気中にさらして放置したり、空気中で加熱すると、のちにふたたび好転する。

(2) 空気中にさらさずに積み重ねて放置した場合には、塗装適性は時間とともに悪化し、悪化した状態が長く続く。

(3) 塗装適性の経時変化に対して、酸素はよい影響を与えるが、チッ素はよい影響を与えない。湿気はブリキ表面の油滴の分レツと拡がりを促進して、塗装適性を悪化させる。

(4) 150°C の加熱でブリキ表面の油量は急に減少する。

(5) 接触角は 150°C の加熱では急に増大し、塗装適性の悪化の傾向とほぼ似た傾向を示す。

(6) これらの結果の考察から、油膜の変質だけがかならずしも塗料ハジキの原因とはいえないことを述べた。

(1964. 3. 7 受理)

文 献

- (1) 北村陽一, 筒井信行, 堀田久志, 本誌 **15**, 171 (1964)
- (2) 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)
- (3) J. G. Donelson, R. A. Neish, Anal. Chem., **21**, 1102 (1949)
- (4) S. C. Britton, K. Bright, Sheet Metal Ind., **35**, No. 377, 679 (1958)