

Table 2.

| Carburizing temp. | Kinds of specimen | Surface carbon content | Time of $C_3H_8$ addition | Effective case depth | Total case depth |
|-------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|------------------|
| 900°C             | S 15 C K          | 0.87% C                | 1 h                       | 0.66 mm (55%)        | 1.20 mm          |
| 950°C             | S 15 C K          | 0.90                   | 1                         | 0.84 (53%)           | 1.60             |
|                   | S 15 C K          | 1.32                   | 4                         | 1.06 (66%)           | 1.60             |
|                   | S C M-21          | 1.30                   | 4                         | 1.08 (64%)           | 1.70             |
|                   | S 15 C K          |                        |                           |                      |                  |
| 1000°C            | S C M-21          | 0.83                   | 1                         | 0.95 (45%)           | 2.10             |
|                   | S C M-21          | 0.85                   | 1                         | 1.12 (57%)           | 1.95             |
|                   | S 15 C K          | 1.15                   | 3                         | 1.36 (68%)           | 2.00             |
|                   | S C M-21          | 1.15                   | 3                         | 1.39 (63%)           | 2.20             |
|                   | S 15 C K          | 0.75                   | 1                         | 1.07 (54%)           | 2.00             |
|                   | S C M-21          | 0.80                   | 1                         | 0.84 (42%)           | 2.00             |

All specimens shown are carburized for 4 h.

Table 3. Grain size after carburizing.

| Heat treatment<br>Kinds of specimen | Befor carburizing | Carburized for 4 h at 900°C | Carburized for 4 h at 950°C | Carburized for 3 h at 1000°C | Carburized for 3 h at 1000°C and slow cooled to 840°C for 2 h |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| S 15 C K                            | 7                 | 7                           | 7                           | 6                            | 6                                                             |
| S C M-21                            | 7                 | 6                           | 7                           | 6                            | 6                                                             |

よび滲炭層の炭素勾配をみると、前記実験方法 1), 2), 3) いずれの場合も所定の表面炭素量に調整することは可能であるがプロパン添加の操作を厳密に行なわないと過剰滲炭になりやすく後の操作で調整がしにくくなる。

Fig. 2 に 3) の場合の炭素勾配曲線およびその時の滲炭条件を示す。滲炭層の炭素分布については 930°C の滲炭の場合よりも表面炭素量が有効滲炭深さにおよぼす影響が大きくなる。さらに 1000°C における滲炭では前記の方法を適当に用いていろいろの炭素勾配の滲炭層を得ることができる。

つぎに滲炭条件における表面炭素量、滲炭深さを Table 2 に示す。

また結晶粒度は JIS に基づく滲炭粒度試験方法によって判定した。この場合滲炭にともなう結晶粒の成長は材料の中心部においていちじるしくまた機械的性質への影響も大きいため試料の中心部の粒度を判定するようにした。それらの結果を Table 3 に示す。

Table 3 の値は試料数各 3 本、おのおの 5 視野の平均粒度を示す。

この結果 4 時間の滲炭では最大粒度 No. 6 であつて本実験に使用した試料に関しては問題はないと考えられる。

## (113) 電気ブリキ・差厚メッキの陽極酸化標示について

富士製鉄広畑製鉄所

○柳父 修・渡辺達雄・西村 健

### On Anodic Marking of Differential Coating of the Electrolytic Tin Plate.

Osamu Yanabu, Tatsuo Watanabe  
and Takeshi Nishimura.

#### I. 緒 言

最近ブリキの生産において古来より行なわれた浸漬鍍金は次第にその量が少なくなり、電気鍍金が急速に伸びている。その理由として価格が安い、製缶上の諸性質が優れているなどの特徴があるがその中でも一つの大きい利点は高価な錫を有効に利用するという意味で缶詰の内側の鍍錫量を厚くして十分耐食性を持たせ、比較的腐食の少ない外側の鍍錫量を薄くするいわゆる表裏の差厚鍍金が非常に容易に行なわれていることである。表裏差厚鍍金を行なつた場合肉眼的に区別できないので従来ストリップの端に機械的条痕を付けて表裏の標示を行なっているが、製缶時小さいブランクに切つた場合は表裏の区別ができない欠点がある。これに対して片面を電気化学

的に陽極酸化して色調を白くして行なう差厚鍍金標示法の試験を行なつた。

## II. 実験方法および実験項目

電気鍍金ブリキの製造工程は脱脂、酸洗、鍍金を終り熱処理で表面の電着錫を溶融して電着粒子がたがいに融合して平滑になり光沢を出すが、本実験では鍍金後片面だけ陽極酸化を行なうことにより電着粒子の表面が酸化され、熱処理工程で電着粒子は溶融して合金層はできるが融合しないので光沢は電着のままで明確に表裏差がわかる。

### 1. 試験装置および試験条件

この試験装置を Fig. 1 に示す。鍍錫量 #100/#50 の差厚鍍金ブリキの #50 側を陽極酸化する場合図のような配線を行なう。

### 試験条件

|      |                                    |
|------|------------------------------------|
| 電 極  | 鉄板                                 |
| 電解液  | 4% $\text{Na}_2\text{CO}_3$        |
| 温 度  | 60°C                               |
| 電流密度 | 40, 60, 80 $\text{mA}/\text{cm}^2$ |
| 電気量  | 10~50 ミリクーロン<br>/ $\text{cm}^2$    |

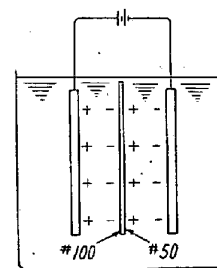


Fig. 1. Anodizing test set.

### 2. 実験項目

陽極酸化を行なっているので半田付着性が心配されるので主として酸化電気量と半田上昇値、半田重ね接ぎ強度の関係を調査しあわせて塗料の密着性を調べた。

a) 半田上昇値は巾 25.4 mm, 長さ 76.2 mm の試料で一定曲率の毛細管を作り半田上昇の高さを表わし、

Table 1. Relation between the quantity of electricity for anodizing and the capillary rise, the wrap strength value of the solder and the adhesion of enamel.

Bottom.....anodized surface

| Sample No. | Coat. wt. # | Top & bottom | Anodizing                                   |                                                        | Oxide film (mili-coulomb / $\text{cm}^2$ ) | Oil film (mg / $\text{m}^2$ ) | Capillary rise of the solder (mm) | Max. wrap strength value of the solder (kg / $\text{cm}$ ) | Drop adhesion of enamel (grade) |
|------------|-------------|--------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|            |             |              | Current density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | Quantity of electricity (mili-coulomb/ $\text{cm}^2$ ) |                                            |                               |                                   |                                                            |                                 |
| 1          | 25          | T B          | 80                                          | 32                                                     | 80<br>120                                  | 2.6                           | 18.8<br>20.2                      | 61.0<br>59.2                                               | 0 0 0<br>0 0 0                  |
| 2          | 50          | T B          | 80                                          | 32                                                     | 65<br>110                                  | 2.5                           | 21.6<br>21.8                      | 62.7<br>61.7                                               | 0 1 1<br>0 0 1                  |
| 3          | 75          | T B          | 80                                          | 44                                                     | 65<br>65                                   | 2.2                           | 21.2<br>18.2                      | 61.7<br>63.2                                               | 0 1 1<br>0 0 0                  |
| 4          | 100         | T B          | 80                                          | 50                                                     | 62<br>67                                   | 2.5                           | 21.2<br>20.8                      | 59.4<br>59.7                                               | 0 0 0<br>0 0 0                  |
| 5          | 25          | T B          | 60                                          | 24                                                     | 50<br>105                                  | 2.5                           | 23.0<br>20.0                      | 55.4<br>55.9                                               | 1 1 1<br>0 0 1                  |
| 6          | 50          | T B          | 60                                          | 24                                                     | 40<br>115                                  | 2.5                           | 23.4<br>23.2                      | 56.1<br>61.7                                               | 1 2 2<br>1 1 1                  |
| 7          | 75          | T B          | 60                                          | 33                                                     | 30<br>20                                   | 2.6                           | 19.6<br>18.8                      | 61.0<br>64.8                                               | 2 2 2<br>1 1 1                  |
| 8          | 100         | T B          | 60                                          | 38                                                     | 33<br>80                                   | 2.6                           | 20.6<br>19.8                      | 60.2<br>59.2                                               | 1 1 2<br>0 0 0                  |
| 9          | 25          | T B          | 40                                          | 16                                                     | 50<br>85                                   | 2.5                           | 21.0<br>19.8                      | 61.0<br>58.4                                               | 0 1 1<br>0 0 0                  |
| 10         | 50          | T B          | 40                                          | 16                                                     | 38<br>53                                   | 2.5                           | 21.0<br>21.6                      | 61.2<br>61.2                                               | 1 1 2<br>0 0 0                  |
| 11         | 75          | T B          | 40                                          | 22                                                     | 25<br>60                                   | 2.5                           | 21.4<br>22.0                      | 58.9<br>59.2                                               | 1 1 1<br>0 0 0                  |
| 12         | 100         | T B          | 40                                          | 25                                                     | 20<br>53                                   | 2.5                           | 20.4<br>19.8                      | 56.4<br>57.9                                               | 1 2 3<br>0 0 0                  |

半田重ね接ぎ強度は巾 25・4mm の試料 2 枚を重ねて半田付し、その破壊するまでの引張強度を出す。

b) 塗料の密着性は塗料を数滴ブリキ上に滴下して焼付後セロテープによつてはがれた面積より等級を表わし、全然是げないのを 0 級とし、100% はげた場合を 10 級とする。

### c) 耐食性試験

#### (i) 有孔度試験

##### 腐蝕液

0・66N  $\text{NH}_4\text{SCN}$  30 cc

0・435N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  30 cc

1・0%  $\text{H}_2\text{O}_2$  15 cc

以上の組成の液に 25・8 cm<sup>2</sup> の試料を 15 分浸漬して溶出した鉄イオンの量を光電比色計で定量する。

#### (ii) コロージョンテスト

前者は大気中で行なうに対しこれは密閉器中で行なう。ある程度の真空状態で巻締された缶詰内部では鉄より錫が卑となつて錫がある程度溶けてから鋼地金の腐食が始まる。この試験はブリキ板の酸性食料品缶詰用としての適格を調べる。方法は Fig. 2

の容器に 2・18 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 50 cc 入れふたをはめてからひっくり返し 27°C に 2 時間保つ。後溶出鉄量を光電比色計で定量する。

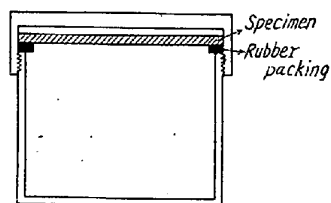


Fig. 2. Vessel for corrosion test.

の容器に 2・18 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 50 cc 入れふたをはめてからひっくり返し 27°C に 2 時間保つ。後溶出鉄量を光電比色計で定量する。

## III. 実験結果

1. 陽極酸化電気量と半田上昇性、半田重ね接ぎ強度、塗料の密着性の関係を Table 1 に示す。

この中で半田組成は鉛と錫の割合は 7 対 3、用いた塗料はフェノール樹脂である。この結果を見ると半田上昇値は 18 mm 以上で 15 mm 以上が合格ゆえ通常の電気鍍錫に比べてなんら劣るところがない。また半田重ね接ぎ強度も 50・8 kg/cm 以上で有意差無く非常に良い値を示している。塗料の密着性は 0 級で全然ハク（剥）離を認めずかえつて陽極酸化した方が良い結果がでている。

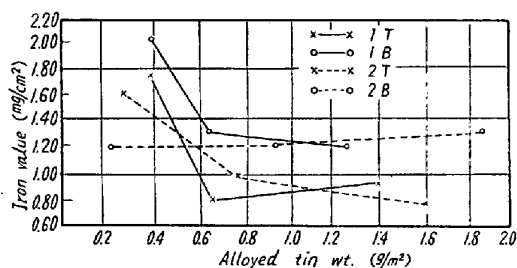
### 2. 耐食性試験

a) 有孔度試験については陽極酸化電気量 30 ミリクーロン/cm<sup>2</sup> で鍍錫量 #100 について合金錫量を 3 段階に分けた場合の有孔度試験結果を Table 2 に示す。この結果より見れば明らかに陽極酸化した方が耐食性が良くなっている。

b) コロージョンテストについては陽極酸化電気量 10

Table 2. Relation between anodic marking, alloyed tin and porosity.  
quantity of electricity for anodic marking...30 mili-coulombs/cm<sup>2</sup>  
coating weight..... #100  
anodic marking surface..... bottom

| Sample No. | Top & bottom | Alloyed tin wt. (g/m <sup>2</sup> ) | Total tin wt. (g/m <sup>2</sup> ) | Porosity (mg/cm <sup>2</sup> ) |
|------------|--------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1          | T            | 1・48                                | 10・74                             | 1・33                           |
|            | B            | 1・45                                | 9・78                              | 0・69                           |
| 2          | T            | 1・32                                | 10・64                             | 0・53                           |
|            | B            | 1・32                                | 9・68                              | 0・16                           |
| 3          | T            | 1・13                                | 10・86                             | 0・79                           |
|            | B            | 1・05                                | 9・76                              | 0・42                           |
| 4          | T            | 0・98                                | 10・81                             | 0・41                           |
|            | B            | 1・01                                | 9・07                              | 0・16                           |
| 5          | T            | 0・47                                | 10・96                             | 0・55                           |
|            | B            | 0・50                                | 9・74                              | 0・16                           |
| 6          | T            | 0・42                                | 10・92                             | 0・64                           |
|            | B            | 0・50                                | 9・60                              | 0・20                           |



T: Anodize 1 coulomb, B: Normal (coating wt #100)

Fig. 3. Relation between corrosion test and alloyed-tin weight.

ミリクーロンで鍍錫量 #100 について合金錫量を変えた場合の試験結果を Fig. 3 に示す。この結果では光沢面との有意差は認められない。

## IV. 結 言

1) 片面陽極酸化による差厚電気鍍金鍍錫ブリキの表裏の標示を行つた場合いかなる小片においても表裏の区別ができる。

2) 陽極酸化によつても半田上昇性、半田付着強度は従来の光沢面に比べ劣ることはない。

3) 塗料の密着性、耐食性は光沢面に比べむしろ良い傾向がでている。