第3表 温度キャンセル型試験片による 2^6 型要因実験例
(S_2 型使用, 特性値は $E_R [\times 10^{-3} Q]$)

ブロック	基油 添加剤 濃度 経時	O_1				O_2			
		A_1		A_2		A_1		A_2	
		C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
T_1	J_1	5	7	2	5	1	3	0	0
	J_2	11	15	3	7	2	7	0	0
T_2	J_1	0	1	0	1	0	1	0	0
	J_2	0	1	0	1	0	2	0	1

注) O_1 : スピンドル油 ; O_2 : メデイウム油
 A_1 : ソルビタン系 ; A_2 : ホスフェイト系
 C_1 : 1% ; C_2 : 4%
 T_1 : 30°C付近の ; T_2 : 5~20°C 付近の
 ブロック ; ブロック
 J_1 : 0~24hr ; J_2 : 0~48hr

(銅リボンは 3mm 幅; 長さ 21cm のもので, 界面塗膜保護 P_3)

塩酸水溶液を腐食系に使う場合は「1対」のリボンを, 前述の S_3 型のように 2 槽式にすべきであろう。この場合コントラストとしての裸リボンや基油塗布リボンは, S_3 型に限っていちいちカップルにしないで, 何本かをまとめてその平均値を使うことを考えるのもよいと思う。まだ標準化のための因子の管理はこれだけのデータでは言いつくせないが, 「ブロック化した腐食条件としての温度変動」をキャンセルできることは, たしかである。なお紙面の都合で割愛したが, S_3 型の例は別にノートするつもりである。

〔付記〕 本研究は昭和33年度文部省各個研究費の一部

第4表 第3表の分散分析表

要 因	変 動	自由度	不偏分散	分散比
O	55.1	1	55.1	31.8 **
A	40.5	1	40.5	23.8 **
C	24.5	1	24.5	14.4 **
T	112.2	1	112.2	66.0 **
J	18.0	1	18.0	10.5 **
$J \times T$	12.5	1	12.5	7.3 *
$A \times T$	32.0	1	32.0	18.9 **
$O \times T$	55.1	1	55.1	31.8 **
$A \times J$	8.0	1	8.0	4.7 *
$C \times T$	3.5	1	3.5	2.0
E	35.7	21	1.7	
計	397.1	31		

$\therefore F'_{21} (0.05) = 4.32$; $F'_{21} (0.01) = 8.02$

および昭和32年度日本大学・学術研究奨励金の一部により行なった。本研究に使用した油剤は東亜燃料, 日本油脂, 日東化学などの諸会社よりいただいたものの一部である。また本実験に協力した服部敬君, 塩野直君らに感謝する。また本報は昭和34年4月, 日化第12年会で講演したものである。(1959-9-10 受理)

文 献

- (1) 後藤, 本誌, 9, 97 (1958); 10, 58 (1959) etc.
- (2) 後藤, 浅原, 本誌, 10, 219 (1959)
- (3) 後藤, 浅原, 本誌, 10, 301 (1959)
- (4) Evans, J. Franklin Inst., 208, 45 (1950)

一回ホウロウ掛ケのための鉄板の前処理†

山 田 敏 夫*

On the Pretreatment of Mild Steel Plate for One-coat Enamelling

Studies on Soft Steel Enamelling (Part 1)

Toshio YAMADA*

Mild steel surface was roughened with various kinds of acid. Nickel and cobalt were deposited on the steel by chemical nickel plating and anodic oxidation treatment (A.C.).

Ordinary white enamel was applied directly on the steel and the adhesion of the enamel was examined by bending and tension test. (1) In the cases of nickel and cobalt deposited on the mild steel plate by metal surface treatment, the rougher the surface of the mild steel the better is the adhesion of the enamel. (2) With the same surface roughness, the adhesion of enamel on the surface by

† 鉄ホウロウに関する研究 (第1報)

* 名古屋工業大学 (名古屋市昭和区御器所町) Nagoya Institute of Technology

anodic oxidation in cobalt salt and boric solution was better than that by chemical nickel plating.
(3) The enamel on the surface pickled with 20% HNO_3 and then treated by anodic oxidation in cobalt salt and boric acid solution shows the same good adhesion as the conventional double coat enamel.

1. 緒 言

鉄板ホウロウにおいて鉄素地にホウロウを焼き付けるには、まず鉄板を密着性⁶⁾良好なフリット、すなわちフリット中に酸化ニッケル、酸化コバルトを含有させたグラッドコートを焼き付ける。さらにもう一度カバーコートの焼付けをしている。すなわち二回焼付けである。もしカバーコートを一回焼付けで現在の二回焼付け程度の密着性が得られれば、鉄板ホウロウの使用範囲はより拡大されるものと考えられる。

ホウロウウワグスリは鉄板面に外観を損わない程度、なるべく薄くウワグスリを施されたものほど融着がよいために、最近白シタグスリやグラニットウワグスリが多く用いられはじめたが、コバルト、ニッケルなどの酸化金属の密着剤を含有する黒シタグスリほどの融着力は無い。これを補うために、成型生地の準備工程中油焼ケ、酸洗、水酸のすんだものをニッケル塩またはコバルト塩の溶液中に数分間浸セキして、これを水洗、乾燥する方法である。一般に Dipping または Flashing と呼んでいる。これらの処理方法を改良して、一回焼付けを試みとしたものの外国文献¹⁾⁴⁾の代表的処理方法は Friedberg 法と Ferro-republic 法とがある。前者は 6% H_2SO_4 と 0.1% FeS_2 または 6% H_2SO_4 と 0.4%(NH_4) $_2\text{S}_2\text{O}_8$ の混液で鉄素地面を粗にする。後者は初めに 6%~8% H_2SO_4 で素地面を粗にして、さらに 20% HNO_3 で粗にしてからニッケル Dipping (Flashing) を行なって、直接カバーコートを焼き付ける処理方法である。

本実験では、先に発表したアルミニウムホウロウにおいて素地金属の表面処理により、一回焼付けで非常に密着性良好な結果を得たので、この考えを鉄ホウロウの素地金属の処理に応用して、一回焼付けで密着性良好な処理法を見出すべく実験を行なった。

フリットは現在使用されているカバーコート用白色フリットを使用した。密着性には鉄素地面のアサが非常に影響するので、鋼板の脱脂後の酸洗の場合、その濃度を種々変えて鉄素地を粗にした。かく処理した各粗面にフリット中に含有している網目形成イオン Co 、網目修飾イオン、および鉄素地と密着性を良好⁶⁾にするイオンを含有する塩の水溶液で A・C で電解酸化処理を行なったもの、無電解ニッケルメッキ⁷⁾で処理したものおよび、酸洗そのままの粗面にカバーコートを直接焼き付けた。この場合の鉄素地面のアサおよび表面処理の影響を引張試験機⁸⁾および曲ゲ試験で比較検討を行なった。

第1表 鉄素地の脱脂酸洗液の組成および処理条件

脱脂液の組成 (g/l)		処理温度 (°C)	処理時間 (min)
Na_2CO_3	80	沸騰状態	10 ~ 15
Na OH	20		
酸洗液の組成 (%)		処理温度 (°C)	処理時間 (min)
1) HCl	10	40 ~ 50	1 ~ 2
2) H_2SO_4	6	50 ~ 60	1 ~ 2
3) H_2SO_4 HNO_3	6 4	60 ~ 70	1 ~ 2
4) HNO_3	20	室温	1 ~ 2

2. 実験方法

2-1 軟鋼板

本実験に使用した軟鋼板は極軟鋼板で $20 \times 230\text{mm}$ 、厚さを 1.4mm のものを使用した

2-2 脱脂、酸洗

脱脂、酸洗の処理液の組成および処理条件は第1表に示す。脱脂はホウロウ掛けのみならずあらゆる金属表面処理の準備作業として最も大切で、注意して行なう必要がある。本実験では、脱脂した試片が完全に脱脂されているかどうか水玉試験により判定した。鉄表面の酸化物除去と同時に酸洗によってアサの異なった表面を得るために、第1表に示す4種の酸洗を行なった。処理時間はすべて 1~2min であるが、少しでも長くなると表面に黒色のスマットが生じるので注意を要する。第1表の1), 2)は、一般に使用されている酸洗浴であるが、3)は H_2SO_4 を主として鉄表面を粗にする目的で HNO_3 を加えたものである。4)は HNO_3 のみで粗にする目的でを使用した。

以上のように酸洗後、良く水洗してさらに残っている酸を中和と同時に鉄表面のサビ止の意味で 2~3% のシアン化ナトリウム液につけた。

2-3 表面処理

鉄ホウロウの鉄素地の表面処理および製造工程を本実験と比較すると第2表のようである。(A)は一般に行なわれている工程、(B)は本実験で行なった処理工程である。本実験では脱脂、酸洗したもの、交流電解酸化処理および比較のために無電解ニッケル処理を行なった。その処理液の組成および処理条件は第3表に示す。

2-4 フリットウワグスリの施シおよび焼成

本実験に使用したフリットは日本フェロー株式会社の No.1553 の白色カバーコート用である。これを泥状とな

第2表 鉄ホウロウ用の鉄素地の表面処理および製造工程

一般工程

鉄素地→油焼→酸洗→中和→乾燥
→シタグスリ焼付ケ→ウワグスリ焼付ケ

本実験

鉄素地→脱脂→水洗→酸洗→中和

無電解ニッケル処理

→乾燥→ウワグスリ焼付ケ

陽極酸化処理

第3表 陽極酸化処理無電解ニッケル液および処理条件 (A)

陽極酸化処理液 (g/l)	処理温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	処理時間 (min)
Co ₂ (SO ₄) ₃ 504	20~60	0.125~1	10~20
NaCl 178			
H ₃ BO ₄ 45			

(B)

無電解ニッケル液の組成 (g/l)		処理温度 (°C)	処理時間 (min)
塩化ニッケル	NiCl	30	80
次亜リン酸ナトリウム	NaH ₂ PO ₄	10	
酢酸ナトリウム	CH ₃ COONa	10	

し処理した試料軟鋼板に塗布して 100°C で乾燥し、850 ± 10°C で 2min 焼成したものを試片とした。

3. 試験方法およびその結果

3-1 鉄素地表面のアラサ

4 種類の酸洗による表面のアラサ状況は肉眼でみたところ、10% HCl、6% H₂SO₄ のものは大した相違はなく、H₂SO₄、HNO₃ の混合のものは前二者よりも少し細かい。20% HNO₃ のものは肉眼でもかなりはっきり粗であることを認めた。これらの酸洗の表面状態を大越式アラサ検査機で調べた。その結果は写真1で示す。

(A) 10% HCl で酸洗

(B) 6% H₂SO₄ + 4% HNO₃ で酸洗

(C) 6% H₂SO₄ で酸洗

(D) 20% HNO₃ で酸洗

写真1 大越式粗度(機)による各酸洗した金属表面状態

この曲線は表面状態を上下 3,000 倍、左右 50 倍に拡大したものである。なお紙面の上部は空間、下部が鉄試料面である。

これでわかるように HNO₃ 20% の酸洗が一番あらくついで H₂SO₄-HNO₃ の混合溶液によるものである。HCl および H₂SO₄ のものは、表面は大体平滑であることがわかる。

3-2 密着性試験

現在のところ、ホウロウの密着性を試験する決定的な方法がないので、本実験では引張試験によりハク離する時の荷重および曲ゲ試験によるハク離状態より密着性を比較した。

3-2-1 引張り試験法

試験機はオルゼン式万能試験機を使用した。最大荷重 1t 電動でなく手動で徐々に引っぱった。試験機の荷重を考え、前にのべた厚サ 1.4mm、幅 20mm、長サ 230mm の軟鋼板を使用した。これを前記 4 種類の酸洗および Ni、Co を析出処理したものに、第 1 図に示すように端より 80mm の所にフリットを 49mm の長さに厚サが一定になるように塗った。本実験における厚サは 0.3 ~ 0.6mm である。

また、伸を計る目的でホウロウを塗る前に 49mm の両端にボンチで点をつけた。その結果は次の第 4 表に示す。ハク離完了時の引張荷重では一概に密着の良否は判定できにくい。しかし、引張試験でハク離途中およびハク離完了時の鉄表面の状態を写真 2 に示す。写真 2-J は 20% HNO₃ 酸洗後コバルト電着処理したもののハク離途中のものである。写真 2-A は 20% HNO₃ 酸洗のみのものであるが、コバルトを電着せしめたものに比べるとかなり大きくバラバラとハク離をしていくことがわかる。

10% HCl、6% H₂SO₄、H₂SO₄+HNO₃ の酸洗およびこれにニッケル析出、コバルト電着処理をほどこしても上記と同様にバラバラと大きくハク離する。その例としては、6% H₂SO₄ 酸洗後、コバルト電着したものが写真 2 (3-D) である。写真 2 (4) は以上のもののハク離完了した

時の状態であるが、これを見ても 20% HNO₃ 酸洗後コバルト電着処理したものは、ホウロウの細いが、しっかり鉄表面に付着している (J 記号)。20% HNO₃ 酸洗のみのは腐食孔に細か

第 1 図

第4表 鉄素地面を10% HCl, 6% H₂SO₄, 6% H₂SO₄ と 4% HNO₃ および 20% HNO₃ で酸洗のみ, さらにその上にニッケルおよびコバルトを析出せしめて直接ウワグスリ焼付ケおよび二回焼付ケ(シタグスリ, ウワグスリ)したものの引張試験結果

素地金属処理および焼付法			引張前のホウロウの長さ (mm)	ハク離完了時のホウロウの長さ平均 (mm)	ハク離開始時の引張り荷重平均 (kg)	ハク離完了時の引張り荷重平均 (kg)
ウ ワ グ ス リ 焼 付 ケ の み	各酸洗のみ	10% HCl	49.9 ± 1	50.4	750	760
		6% H ₂ SO ₄	"	50.4	804	820
		6% H ₂ SO ₄ 4% HNO ₃	"	51.9	750	772
		20% HNO ₃	"	52.0	774	805
	理無電にて解ニツケル析出処 て陽極化処理に	10% HCl 酸洗後 Ni 析出	"	51.6	806	820
		6% H ₂ SO ₄ 酸洗後 Ni 析出	"	51.7	755	801
		6% H ₂ SO ₄ , 4% HNO ₃ 酸洗後 Ni 析出	"	52.0	749	789
		20% HNO ₃ 酸洗後 Ni 析出	"	51.9	751	795
		10% HCl 酸洗後 Co 析出	"	52.1	762	831
		6% H ₂ SO ₄ 酸洗後 Co 析出	"	52.0	771	875
		6% H ₂ SO ₄ , 4% HNO ₃ 酸洗後 Co 析出	"	52.2	726	766
		20% HNO ₃ 酸洗後 Co 析出	"	52.4	781	830
	(二回焼付ケ・ウワグスリ・シタグスリ)					
	6% H ₂ SO ₄		"	52.5	750	835

くホウロウ部が残っているが、コバルト電着したものに比べるとごくわずかである(A)。他の酸洗のものでは付着も残らずきれいにハク離する。例としては 6% H₂SO₄ 酸洗後コバルト電着処理したものを示す(D)。

3-2-2 曲ゲ試験

直径 29mm の円筒上に各試験片をあて 70 度になるまで曲げてその状態を観察した。その曲ゲ試験の結果、密着性の良くないものと良好なものを写真 3 に示す。これでわかるように、20% HNO₃ で酸洗して面を粗にしたものにニッケル、コバルトを析出及び電着せしめたものが良好である。

J : 20% HNO₃ で酸洗後コバルト析出   A : 20% HNO₃ で酸洗のみ
D : 6% H₂SO₄ 酸洗後コバルト析出

写真2 引張り試験によるハク離途中 (1, 2, 3) およびハク離完了時 (4) のホウロウ付着状態

写真3 曲げ試験によるハウロウの付着状態

4. 考察および結論

以上の実験結果を要約すると、

- (1) 各酸で粗にした鉄素地面へ、無電解ニッケル処理(化学法)によりニッケルを析出し、また交流電解酸化処理でコバルトを電着せしめた場合は、その素地面の粗なものが密着性良好である。
- (2) 同じ粗面であれば、無電解ニッケルで処理した面より、コバルト塩、ハウ酸の水溶液で交流電解酸化処理した面の方が密着性は良好である。
- (3) 鉄素地面を 20% HNO₃ で酸洗した後、コバルト塩を主体とする溶液で、交流電解酸化処理を行なった素地面にカバーコート直接焼付け(一回焼付け)したものは、現在行なわれている二回焼付けと同等の密着性を示す。

以上のことからハウロウの一回焼付けには、酸で鉄素地面を粗にしてフリットの付着面積を広げると同時に機械的密着性を増すこと、さらにコバルト塩を主体とする溶液で交流電解酸化処理を行なえば、良好なものが得られることがわかった。交流電解の場合、鉄素地面に Co, CoO が電着するかどうかであるが、この場合陰極になったとき析出したコバルトが、陽極になったとき生じた酸

素と化合して、鉄素地面にコバルト酸化物を生じていると考えられる。

- (3) 本実験では、鉄素地面のコバルトの含有を次の方法によりたしかめた。操作方法として濃塩酸を水と 1 : 1 にして、これにコバルト析出処理をした試料をとかし、蒸発乾固し、さらに水を加え、次亜硫酸ナトリウムを 2 ~ 3 g え加えてとかす。これにより鉄イオンの色が消えて無色となる。これにロダン酸ナトリウムを加えるとコバルトの存在で赤桃色になる。この方法により試料面にコバルトの存在をたしかめた。しかしコバルトの量が密着性に非常に関係すると思われるが、その量についてはこの実験ではたしかめなかった。

終りに名大久恒中陽教授、野田稲吉教授、本学窯業工学科成瀬省教授にご指導を賜ったこと、終始ごべんたつをいただいている本

学化学教室屋代雄三助教授、京大田代仁教授、東大麻田宏教授に感謝するものである。また本実験に従事された当時学生、現在高丘製作所勤務の加藤復二君に謝意を表する。

(本稿は昭和33年11月6日、窯業協会秋期講演大会にて発表のもの) (1959-9-19 受理)

文 献

- (1) A.L. Friedberg, Finish., 9, 9, 23-25 (1959)
- (2) E. Wainer and W.J. Baldwin, J. Am. Ceram. Soc., 28, 11, 317-326 (1945)
- (3) E. D. Lynch and A. L. Friedberg, J. Am. Ceram. Soc., 38, 8, 258-61 (1955)
- (4) Armin Pelzold, Sprechsaal, 90, 7, 152-5 (1957)
- (5) 安東誠二, 石野 享, 本誌, 1, 3, 4, 13 (1950)
- (6) 田代 仁, 本誌, 3, 6, 195~202 (1952)
- (7) 亀山直人, 電化学の理論と応用(中巻), 393
- (8) 大形昌平, 本誌, 8, 3, 101~105 (1957)
- (9) ASTM, Symposium on porcelain enamel and ceramic coatings as engineering materials