TFS 型溶接缶用新素材

〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板の開発

樋口征順*, 大賀智也*, 三宅紀次**, 山口康一**, 大八木八七***

Development of Nickel Plated Steel Sheet with Chromate Treatment as a New TFS-type Material for Welded Cans

Seijun HIGUCHI*, Tomonari OHGA*, Noritsugu MIYAKE**, Koichi YAMAGUCHI** and Yashichi OHYAGI***

Recent rapid advances in welding methods for manufacture of cans has made it desirable to develop new and economical materials.

Experiments were performed showing that the best chromate layer on nickel plating was obtained by electrolytic cathodic treatment in a $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ bath. From the viewpoint of weldability and lacquered performance, the optimum weight of chromium coating was found to be 3~15 mg/m². It is considered that the chromate layer consists of metallic chromium, insoluble chromium oxide and hydrated chromium oxide.

Pack tests prove that nickel plated steel sheet with chromate treatment has characteristics that make it an excellent material for welded cans.

Key Words : Welded Can, Nickel Plated Steel, Chromate Treatment, Weldability, Lacquered Performance

1. 緒 言

近年、缶詰の消費の多様化に伴い、その製缶方式の多様化、発展も著しい。特に、3ピース缶分野における溶接法による製缶法は①漏えい缶等の不良缶発生率の低減、②材料費の節減可能、③接合強度が高く、ファッション缶等の変形缶の製造に有利、④ハンダによる食品衛生上の懸念がない、等の理由により、従来のハンダ付製缶法に代わり急速にその実用化が進展している。

溶接法による3ピース缶製缶法は、TFS-CT (Tin Free Steel-Chromium Type) を用いる接着法とはほぼ同一時期に開発された銅ロール電極を用いるコノウエルド法に代わり、近年、連続的に供給される新しい銅ワイヤ

ーを電極に使用する溶接技術がスードロニック社 (Soudronic AG) により実用化され、多くの関心を集めるとともに^{1),2)} 急速に拡大している。

ブリキは溶接缶用素材としても優れた特性を有しているが、経済性に優れしかも溶接缶用素材として必要な特性すなわち、良好な溶接性と塗装後耐食性を有する新素材の開発が強く要請されている。これらの状況に対応するため、スズを用いない TFS (Tin Free Steel) 型溶接缶用新素材の開発、実用化を行った³⁾⁻⁶⁾。

めっき金属としては、鉄より低い融点を有し、かつ耐熱性、耐食性に優れた安価なニッケルを選択し、その溶接性を損なわず良好な塗装性能を確保するためクロメート処理を施した。この〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板の性能特性には Ni めっき上のクロメート皮膜が大きな影響を及ぼすが、従来より Ni めっき鋼板上のクロメート処理について必ずしも十分な検討はなされていない。

本報告では、良好な塗装性能と溶接性を確保し得る適正クロメート処理浴および適正クロム付着量領域を明らかにし、特に良好な性能を発揮するクロム酸-硫酸系処理浴中での Ni めっき上へのクロメート皮膜生成挙動とその皮膜構造の検討を行った。さらに各種内容物での実缶試験を実施し、TFS 型溶接缶用新素材〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板の実用性能を明らかにした。

なお、以上の基礎的な検討に加え、ここでは述べない

* 新日本製鐵㈱八幡技術研究部 (〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1)

Yawata Research and Development Lab., Nippon Steel Corp. (1-1 Edamitsu-1 chome, Yawata-Higashi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 805)

** 新日本製鐵㈱八幡製鐵所 (〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1)

Yawata Works, Nippon Steel Corp. (1-1 Edamitsu-1 chome, Yawata-Higashi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 805)

*** 新日本製鐵㈱表面処理研究センター (〒805 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1)

Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp. (1-1 Edamitsu-1 chome, Yawata-Higashi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 805)

が〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板のライン製造技術も確立し、現在、順調に大量生産を行い実用に供している。

2. 実験方法

2.1 供試材料

通常のめっき用冷延鋼板にワット浴を用いて Ni めっきを行った後、クロム酸、重クロム酸ナトリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム溶液および硫酸イオンを各々添加した各種クロメート処理浴中で電解処理によりクロメート皮膜を生成させたものを用いた。Ni めっき量およびクロメート皮膜中の全クロム量は蛍光 X 線で測定した。水和酸化クロム量は 20 wt% の水酸化ナトリウム水溶液中で 3 分間の煮沸により溶解したものを水和酸化クロム量として求め、金属クロム量は全クロム量から水和酸化クロム量を差し引いて求めた。なお、性能評価の際には比較材として TFS-CT, #25 プリキを使用した。

2.2 塗装性能

2.2.1 アンダカット腐食性 (UCC 性)

テストピースにエポキシフェノール系内面塗料を塗装後 (膜厚 60 mg/dm²)、鋼索地に達するクロスカットを入れ腐食液に浸せきした。腐食液は食塩とクエン酸が各々 1.5% の水溶液を用い、試験条件は腐食液を CO₂ ガスで脱気して 27℃ で 96 時間浸せきする条件と、大気開放下において 55℃ で 96 時間浸せきする条件とした。試験後のテストピースは速やかにテープを貼り付けはく離し、クロスカット部近傍の腐食幅と平面部の腐食状況を評価した。

2.2.2 塗料密着性

塗装したテストピースにエリクセン加工 (5 mm) を施しテープはく離を行った。また、1 t 曲げの加工を加え速やかにテープはく離し、加工部および平板部の塗膜はく離状況を評価した。

2.3 溶接性

2.3.1 接触抵抗

シーム溶接機を用いて電極間の抵抗値を測定した。測定に供したテストピースは製缶メーカーでの塗装焼き付けを想定して、210℃×20 min の空焼きを施したものをを用いた。

2.3.2 発熱特性

ポータブルスポット溶接機を用い、溶接 1 サイクル目の電流値 (I_i)、5 サイクル目の電流値 (I_c) を測定して、I_i/I_c を H. P. I (Heat Pattern Index) と定義し、発熱特性を求めた。

2.3.3 シーム溶接性

銅ワイヤーを使用する 80 富士工業所製半自動シーム溶接機 (FAS-0804 R, 周波数 60 Hz, ワイヤースピード 23

m/min) を用い、テストピースのシーム溶接性を検討した。溶接強度は引張り試験によりその強度を測定し、Splash の発生は目視観察によりその発生個数を測定した。

2.4 適正クロメート処理法とクロメート皮膜構造

2.4.1 Ni めっき鋼板上のクロメート皮膜生成挙動

(旬) 日亜計器製ポテンシオスタット (CP-E 5 H) を用いて Ni めっき鋼板上 (10×10 mm) で上記の各種クロメート処理浴中でのカソード分極を 1 mV/s の分極スピードで測定した。また、Decay 曲線は、テストピースを -0.4、-1.2 (V vs SCE) に 10 秒保った後、電位を解除し、解除後の自然電位の経時変化を測定した。なお、比較のため Ni めっきを施さない鋼板上においても同様の測定を行った。

2.4.2 Ni めっき鋼板上に生成したクロメート皮膜の構造

クロメート皮膜の電解はく離は 0.1 mol/L リン酸一水素ナトリウム中、0.1 mA/cm² の定電流で電解はく離を行った。また、パーキンエルマー社製 ESCA/AES (550 特型) によりその皮膜構造をより詳細に検討した。

2.5 実缶試験

内容物に適合した塗装を施した溶接缶を作成し、野菜ジュース、コーヒー飲料、マグロ油漬、ミカンシロップ漬、スイートコーンを商用缶詰装置で充てんし、室温で 42 ヶ月、38℃ で 12 ヶ月保存した。缶詰内容物への金属溶出量の分析は日本缶詰協会で行った。

3. 結果と考察

3.1 Ni めっき鋼板上のクロメート皮膜が塗装性能に及ぼす影響

Ni めっき鋼板上の極薄クロメート皮膜で優れた塗装性を確保するため、各種クロメート処理を行いその塗装性能を評価し、最適クロメート処理法を決定した。

3.1.1 アンダカット腐食性 (UCC 性)

Ni めっき量 500~600 mg/m² の Ni めっき鋼板に各種クロメート処理を施したテストピースの UCC 性を評価した結果を図 1 に示す。クロメート処理浴としてはクロム酸、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸アンモニウム、クロム酸アンモニウム溶液と各々に硫酸イオンを添加したものをを用いた。図 1 より良好な UCC 性を発揮するのはクロム酸-硫酸系浴でクロメート処理を行ったものであり、クロム酸浴でクロメート処理を施すと UCC テスト後腐食による塗膜はく離がかなり発生し、良好な UCC 性は示さない。また、その他のクロメート処理浴では硫酸イオンの有無にかかわらずクロム酸-硫酸系クロメート処理ほど良好な UCC 性は示していない。

次に、最も優れた UCC 性を有するクロム酸-硫酸系処理浴により、Ni めっき上のクロム付着量をコントロ

Fig. 1 Relationship between UCC characteristics and chromate treatment

ールしてクロム付着量がUCC性に与える影響を検討した。結果を図2に示すが、Niめっき後クロメート処理を施さないとUCC性は極めて不良であり、クロメート処理は不可欠である。しかし、クロム付着量が3 mg/m²以上という極薄クロメート皮膜でスクラッチ近傍の腐食幅、平板部の塗膜下腐食性とも飛躍的に向上し、極めて優れたUCC性を発揮する。Niめっき上のクロム付着量はそれ以上増加しても、性能はほとんど変化なく安定して良好なUCC性を示す。

3.1.2 塗料密着性

〔Niめっき→クロメート処理〕鋼板の塗料密着性を各種クロメート処理で比較した結果を図3に示す。塗料密着性においてもクロム酸-硫酸系処理浴によるクロメ

Fig. 3 Evaluation of lacquered performance

ート皮膜が良好な塗料密着性を有しており、TFS-CTと同等の性能を示し、#25ブリキよりかなり良好な塗料密着性を示すことが判明した。その他のクロメート処理浴ではクロム酸-硫酸系処理浴ほど良好な塗料密着性は示していない。

Niめっき鋼板の良好な塗装性を確保するには、クロム酸-硫酸系処理浴でのクロメート処理が最適であり、クロム付着量の下限は3 mg/m²である。

3.2 Niめっき鋼板上のクロメート皮膜が溶接性に及ぼす影響

3.2.1 接触抵抗

めっき皮膜の接触抵抗の高い素材は溶接時に局部的に過電流が流れ、異常発熱により溶接欠陥である Splash を生じやすい。

Niめっき上のクロム酸-硫酸系処理浴から生成したクロメート皮膜量が接触抵抗に与える影響を#25ブリキ、

Fig. 2 Influence of chromium coating weight on UCC characteristics

Fig. 4 Influence of chromium coating weight on contact resistance

TFS-CT と比較して図 4 に示す。Ni めっき上のクロム付着量が低いと接触抵抗も小さいが、クロム量の増加に伴い、接触抵抗は上昇する。特に、クロム付着量が 15 mg/m^2 以上で急激な上昇を示す。これはクロメート皮膜は絶縁皮膜であるため、ある一定値以上のクロム付着量で接触抵抗が急増するためと考えられる。

3.2.2 発熱特性

素材の溶接時における発熱が母材発熱型か界面発熱型かを検討するため H. P. I を測定した。測定結果を図 5 に示すが、溶接性の劣る TFS-CT は皮膜の抵抗が高いため H. P. I は低く、良好な溶接性を有する #25 ブリキは高い H. P. I を示す。〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板は #25 ブリキと TFS-CT の中間の H. P. I を示し、クロム付着量の増加に伴い H. P. I は低下し溶接性の劣化が予想される。

3.2.3 シーム溶接性

〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板のシーム溶接性を検討するため、ラボ溶接機にて溶接電流を 3 水準とり、発生する Splash の数と溶接強度を測定した。

溶接時の Splash は当然高電流域で発生しやすく、溶接強度不足は低電流域で発生する。図 6 は Ni めっき鋼板上のクロム付着量と Splash 発生個数との関係を示し

Fig. 5 Influence of chromium coating weight on H.P.I.

Fig. 6 Relationship between occurrence of welding defects and chromium coating weight

たものであり、図中白ぬきのマークは溶接強度が不十分なものを示している。溶接電流が低いとクロム付着量が増加しても Splash 発生はあまり増加しないが、溶接電流が高いとクロム付着量の増加に伴い Splash 発生は増加し、特にクロム付着量 20 mg/m^2 以上で急増する。

以上、〔Ni めっき→クロメート処理〕鋼板の溶接性について述べてきたが、Ni めっき上のクロメート皮膜は絶縁皮膜のため溶接性という観点からはマイナス要因となる。実用上、溶接性を損わないクロム付着量の上限は、15~20 mg/m^2 である。

3.3 Ni めっき鋼板上でのクロメート皮膜生成挙動とその皮膜構造

溶接缶用素材として良好な溶接性と塗装性能を両立し得る Ni めっき鋼板上のクロメート皮膜は、クロム酸-硫酸系処理浴での電解処理によって得られ、その適正クロム付着量は 3~15 mg/m^2 であることが判明した。

ここでは、クロム酸-硫酸系処理浴を中心として Ni めっき鋼板上におけるクロメート皮膜生成挙動の特徴を Ni めっきを施さない鋼板表面上でのそれと比較して検討するとともに、その皮膜構造についても検討を加えた。

3.3.1 Ni めっき鋼板上でのクロメート皮膜生成挙動

1) 電解処理条件とクロム付着量の関係

クロム酸-硫酸系およびクロム酸処理浴における Ni めっき鋼板上での電解処理条件とクロム付着量の関係の一例を図 7 に示す。比較として鋼板上での結果についても合わせて示した。

クロム酸-硫酸系処理浴では、低電流密度域において Ni めっき鋼板上でクロムは析出しにくく、14~16 A/dm^2 でクロム付着量は急増する。一方、鋼板上では、比較的低電流密度域においても Ni めっき鋼板上に比べ多くのクロムが析出しており、ほぼ電流密度に比例してクロム付着量が増加する。このように Ni めっき鋼板上と鋼板上では同一電解処理条件においてもクロム付着量が異なり、素地金属によってクロメート皮膜生成挙動に

Fig. 7 Relationship between current density and chromium coating weight

違いがある。

クロム酸処理浴では電流密度が増加してもクロム付着量は増加せず、Niめっき鋼板上および鋼板上でもほとんどその差は認められない。

2) カソード分極曲線の検討

クロム酸-硫酸系処理浴におけるNiめっき鋼板と鋼板上での電位規制および電流規制でのカソード分極曲線を図8に示す。分極曲線は明瞭に第I、第II、第III、第IV枝を示しており、Niめっき鋼板上では鋼板上に比べてより高電流密度域で第IV枝に到達している。Niめっき鋼板上での金属クロムの析出は、鋼板上でのそれに比べ、より高電流密度の処理条件下で起こっており、これが図7で示したように、Niめっき鋼板上では低電流密度域でクロムが析出しにくく、ある電流密度以上で急激にクロムが析出するという理由と考えられる。

また、クロム酸-硫酸系処理浴では硫酸イオン濃度の増加、あるいは浴温の低下により、より低電流密度域で第IV枝に到達し金属クロムが析出しやすい⁵⁾。

3) 各種クロメート処理浴中の分極曲線

図9に重クロム酸ナトリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム系処理中でのカソード分極曲線

Fig. 8 Polarization curves in chromic acid bath containing SO₄²⁻ at Ni-plating and Fe electrode

を示す。各処理浴とも第III枝以降Niめっき鋼板上、鋼板上での分極曲線に顕著な差は認められず、第IV枝は明確に表れない。また、硫酸イオンの添加の影響もほとんど認められないことから、これらのクロメート処理浴からは金属クロムの析出はほとんど期待できないと考えられる。

4) Decay 曲線によるクロメート生成過程の検討

カソード分極曲線上に表れた各過程において、クロメート皮膜がどのような皮膜構造を経て生成するのかを推定するためDecay曲線を測定した。クロム酸-硫酸系処理浴でのDecay曲線を図10に示す。

まず、第III枝の領域である-0.4 (V vs SCE)に10秒保った後のDecay曲線は、Niめっき鋼板では-0.25 (V vs SCE)に電位の停滞が認められ、約2分後に浸せき電位まで復帰する。一方、鋼板上では電位の停滞は認められず速やかに浸せき電位まで復帰する。

次に、第IV枝の領域である-1.20 (V vs SCE)に10秒保つと、Decay曲線の-0.25~-0.30 (V vs SCE)における電位の停滞はNiめっき鋼板より鋼板上により長く認められる。

電解クロメート処理ではクロムの還元反応と同時に水素還元反応が起こり、テストピース表面に原子状の水素が吸着し、電解が切れると吸着した原子状水素がバルク溶液のクロム酸と反応する。この時、テストピース表面に強固なバリアーの皮膜が存在する場合、あるいは吸着した原子状水素の絶対量が多い場合、水素還元電位

Fig. 9 Polarization curves in sodium dichromate, ammonium chromate, ammonium dichromate bath containing SO_4^{2-} at Ni-plating and Fe electrode

Fig.10 Decay curves at Ni-plating and Fe electrode in $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ bath

-0.25 (V vs SCE) に電位が停滯すると考えられる⁷⁾。

図10に示すように-0.4 (V vs SCE) に10秒保った時, Ni めっき鋼板上で-0.25 (V vs SCE) に電位の停滯が認められるのは, 第III枝領域の電位においても Ni めっき鋼板表面には溶解しにくい強固なクロメート皮膜が存在し, 原子状水素とクロム酸との反応のバリアーになっているからと考えられる。一方, 鋼板上では第III枝領域の電位ではそのような難溶性のクロメート皮膜は存在せず, 原子状水素とクロム酸の反応が速やかに進行し, 電位の停滯が認められなかったと考えられる。

また, 第IV枝の領域である-1.2 (V vs SCE) に10秒保つと Ni めっき鋼板上に比べて鋼板上に金属クロムは析出しやすく, 原子状水素の絶対量も多いので, Ni めっき鋼板上より鋼板上での Decay 曲線の方が水素還元

電位に長時間停滯を示したものと考えられる。

このように, Ni めっき鋼板上へのクロム酸-硫酸系処理浴からのクロメート皮膜の生成は, 鋼板上のそれに比べより高電流密度域で金属クロムが析出するが, 第III枝というより低電位域で既に難溶性の強固なクロメート皮膜が生成していると推定できる。

3.3.2 Ni めっき鋼板上に生成したクロメート皮膜構造の検討

1) 電解はく離法によるクロメート皮膜構造の検討

0.1 mol/L リン酸一水素ナトリウム溶液中でクロム酸-硫酸系処理浴からのクロメート皮膜を電解はく離れた時ののはく離曲線を図11に示す。図中の数字はクロメート

Fig.11 Anodic dissolution curves of chromate layer from $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ bath (0.1 mol/L Na_2HPO_4 , 0.1 mA/cm²)

処理時の電流密度を示しており、電解時間は1秒である。

Niめっき鋼板上のクロメート皮膜では、金属クロムのはく離電位である TFS-CT と同一電位、0.4 (V vs AgCl) で停滞が認められるのは 15 A/dm^2 - 1 秒以上のクロメート処理であり、 $5 \sim 14 \text{ A/dm}^2$ - 1 秒の処理では 0.6~0.7 (V vs AgCl) に若干電位の停滞が認められる。つまり電解はく離法によると、Niめっき鋼板上のクロム酸-硫酸系でのクロメート処理では 15 A/dm^2 - 1 秒以上の処理で明確に金属クロムが析出する。

次に、クロム酸処理浴での硫酸イオン添加量の影響を図12に、重クロム酸ナトリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム溶液中で生成したクロメート皮膜の電解はく離曲線を図13に示す。クロム酸処理浴への硫酸イオンの添加量の増加により、はく離曲線上に明瞭に電位の停滞が認められるようになり、金属クロムは析

出しやすくなる。また、その他の各種処理浴中で生成したクロメート皮膜にはクロム酸-硫酸系によるクロメート皮膜ほど明瞭に電位の停滞は認められない。

このように、クロム酸-硫酸系処理浴による 0.6~0.7 (V vs AgCl) で若干電位の停滞が認められるクロメート皮膜に金属クロムが存在するかについて ESCA で検討した。

2) ESCA によるクロメート皮膜構造の検討

図14に Niめっき鋼板上に生成したクロメート皮膜の ESCA による測定結果を示す。テストピースは Niめっき後クロメート処理を行い、水酸化ナトリウム溶液中で煮沸し最表面の水和酸化クロムを除去したものをを用いた。

図14より、電解はく離曲線で 0.6~0.7 (V vs AgCl) に若干電位の停滞を示すクロメート皮膜においても、ESCA による金属クロムの存在が認められる。また、水酸化ナトリウム中での煮沸時間を 1, 3, 5 分と延長すると金属クロムのピークがより明確に出てくることから、金属クロムはクロメート皮膜の内層側に存在していることがわかる。

ESCA の測定結果および前述した Decay 曲線から Niめっき鋼板上のクロメート皮膜構造を考えると、最下層に極微量金属クロム層、中間層に難溶性クロメート層、最表層に水和酸化クロム層という皮膜構造と推定される。

3.4 実 験 試 験

[Niめっき→クロメート処理] 鋼板の溶接用素材としての耐食性を総合的に評価するため、実効試験を行

Fig.12 Anodic dissolution curves of chromate layer from CrO_3 - SO_4^{2-} and CrO_3 bath (0.1 mol/L Na_2HPO_4 , 0.1 mA/cm²)

Fig.13 Anodic dissolution curves of chromate layer from $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bath (0.1 mol/L Na_2HPO_4 , 0.1 mA/cm²)

Fig.14 Analysis of Met-Cr by ESCA

Fig.15 Results of test pack

った。溶接缶は商用工程を経て製造した塗装缶を用い、比較材は#25ブリキを用いた。野菜ジュース、コーヒー飲料、マグロ油漬け、ミカンシロップ漬、スイートコーンの中での評価例を図15に示す。試験は室温と38℃で行い、図中には缶詰中に溶出したFe量の経時変化を示している。Fe以外にもNi, Cr量を測定したが、ほとんど検出できなかったので省略した。

〔Niめっき→クロメート処理〕鋼板は、塗装缶として充分実用的な耐食性を有していることが判明した。

4. 結 言

スズを用いないTFS型溶接缶用素材として〔Niめっき→クロメート処理〕鋼板の研究開発を行い、次の結論が得られた。

1) 〔Niめっき→クロメート処理〕鋼板の良好な溶接性、塗装性能を両立させるには、クロム酸-硫酸系処理浴からのクロメート皮膜が最適である。しかし、溶接性の観点からクロム付着量の上限は15 mg/m²以下に、下限は塗装性から3 mg/m²以上と制限され、Niめっき上の適正クロメート皮膜量は3~15 mg/m²である。

2) Niめっき上のクロム酸-硫酸系処理浴からのクロメート皮膜の生成は、鋼板上のそれに比べより高電流密度域で金属クロムが析出するが、より低電位域で難溶性

の強固なクロメート皮膜が生成する。

また、そのクロメート皮膜の構造は最下層に極微量の金属クロム層、次に難溶性のクロメート皮膜、最表層には水和酸化クロム層が存在すると考えられる。

3) 上記の適正クロメート皮膜を有した〔Niめっき→クロメート処理〕鋼板は、各種内容物での実缶試験により塗装缶としての耐食性も充分実用に耐え、TFS型溶接缶用新素材として極めて優れた性能を有していることがわかった。

(1986-7-25 受理)

文 献

- 1) G.F. Norman ; Welding of tinplate containers an alternative to soldering, Proc. First Intern. Tinplate Conf. (London), p. 239-251 (1976)
- 2) G. Sehaerer ; Food and beverage can manufacture by Soudronic welding technology, Proc. Second Intern. Tinplate Conf. (London), p. 176-186 (1980)
- 3) 樋口征順, 大賀智也, 蒲田 稔, 吉田 誠, 山口康一, 野村幸雄; 鉄と鋼, **68**, S1172 (1982)
- 4) 樋口征順, 大賀智也, 塚本幸雄, 大八木八七, 野村幸雄; 鉄と鋼, **68**, S1173 (1982)
- 5) 樋口征順, 大賀智也, 吉田 誠, 梶原俊一; 鉄と鋼, **69**, S417 (1983)
- 6) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎; 金属表面技術, **33**, 509 (1982)
- 7) 岡田秀彌; 学位論文, 北海道大学 (1962)

次 号 予 告

< 巻 頭 言 >

吉 村 長 蔵 (近 畿 大 学)

< 技 術 解 説 >

磁気ディスク媒体の耐久性の課題

寺 田 章 (NTT電気通信研究所)

近代工芸としての工業製品の加飾

川 崎 善 張 (株 式 会 社 ヒ キ フ ネ)

< 研 究 論 文 >

SUS 430 ステンレス上の金または銀めっきの耐熱性

荒木田 泰 弘 (日 本 鉱 業 株 式 会 社)

ほか3名

厚付け無電解金めっきについて

松 岡 政 夫 (大 阪 府 立 大 学)

ほか3名

バイポーラカップル電極法による電流密度

沖 猛 雄 (名 古 屋 大 学)

分布測定の研究

ほか1名

水和酸化物皮膜に覆われたアルミニウムのアノード酸化

高 橋 英 明 (北 海 道 大 学)

ほか4名

I. 水和酸化物および複合酸化物皮膜の生成挙動

< 研 究 ノ ー ト >

パルス電解法による非晶質パラジウム皮膜の電析

千 田 伸 (宇 都 宮 大 学)

ほか2名