

Table 2. Change of weight after drying.

	A	B	C	D	E	F	G
Before drying (g)	303.0	298.5	451.5	351.0	252.5	203.5	912.5
After drying (g)	302.0	296.0	450.0	350.0	252.5	202.0	910.5
Decrease wt. (g)	1.0	1.5	1.0	1.0	0	1.5	2.0
% of decrease	0.33	0.50	0.22	0.29	0	0.74	0.22

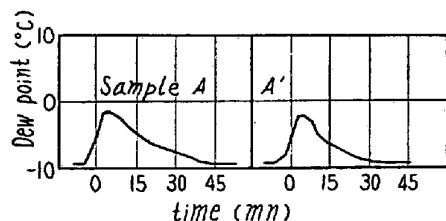


Fig. 4. Change in dew point during seasoning samples of different calcining temperature with the same chemical composition.

ある。

AA' 試料につき、条件 3) でシーズニングしたときの結果を Fig. 4 に示す。組成が同じの場合は焼成温度の高い試料の方がシーズニングに要する時間が短いのは、煉瓦製造中のバインダーが安定化することおよび組成中の酸化物が酸化、還元反応に対して安定な化合物を作るためと考えられる。

条件 4) についての結果として、NH₃ 分解ガス中で 900°C 1 時間加熱した試料は、RX ガスによるシーズニングにほとんど時間を要しなかつたことから、H₂ ガスのみにも試料は十分シーズニングされ、シーズニングに対しては RX ガス中に含まれる CO ガスによる試料への与炭は関係ないことがわかつた。

IV. 結 言

- 1) シーズニングはハイアルミナ質の G 試料がもつとも早く、ついで B となるが、それ以外は D を除きあまり差が見られない。
- 2) シーズニングに要する時間の違いは、煉瓦中の不安定な酸化物の還元によるもので、煉瓦への与炭は関係がないように考えられる。
- 3) 煉瓦の諸性質については、焼成温度の高いものほど、シーズニングに要する時間は短い。
- 4) 成分については明確な結論に達し得なかつたが、鉄酸化物が影響しているように考えられる。
- 5) 一度シーズニングが終つたものを、再シーズニングする場合、初めのシーズニングが早いものは後のシーズニングも早い。

(134) 焼鈍雰囲気のリキに与える影響について

八幡製鉄所技術研究所

工博 豊島 清三

工博 瀬川 清・朝野秀次郎

Study on the Effect of Annealing Atmosphere on Tin Plate.

Dr. Seizo TESHIMA, Dr. Kiyoshi SEGAWA
and Hidejiro ASANO.

I. 緒 言

ブリキ原板を冷間圧延したのち、光輝焼鈍工程において使用する雰囲気ガスがブリキ板の耐食性にどのような影響を与えるかは、ブリキ缶詰の耐食性について研究するさい、1つの問題点である。

本研究では八幡製鉄所で使用している窒素・水素を主成分とする HNX ガスと一酸化炭素・炭酸ガス・窒素を成分とする DX ガスで焼鈍した同一鋼種のブリキ板で蜜柑の実任試験を行ない耐食性を調べた。つぎに耐食性に悪影響を与える要素をガス雰囲気焼鈍、真空焼鈍や WILLEY¹⁾らの研究によるピクルラグ試験あるいは顕微鏡観察などの手段を用いて実験検討し、雰囲気ガスによる耐食性相異の原因やピクルラグとの関連性をも究明した。

II. 実 験 方 法

1) 実任試験

試験焼鈍雰囲気には、Table 1 のごとき HNX ガスおよび DX ガスを用い現場箱焼鈍、電気錫メッキ後 5 号缶を作り、蜜柑・N/10 HCl を詰め 38°C の恒温室中での実任試験で優劣を判定した。

2) 雰囲気調整および焼鈍

DX ガスを P₂O₅、KOH 水溶液、Cu₂Cl₂ の NH₄OH 溶液に順次通し、H₂O、CO₂、CO を別々に除いて雰囲気

Table 1. Composition of gas. (%)²⁾

Kind of gas	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
DX gas	5	0.8	11	13	0.5	71
HNX gas	0.05	0	0.05	3~10	0	90~97

Table 2. Shelf life of mandarine orange cans.

Atmospheres	DX	DX	HNX	HNX	DX	DX	HNX	HNX
Tin coating weight (lb/B. B.)	# 75	# 75	# 75	# 75	# 50	# 50	# 50	# 50
Part of strip sheet.	Edge	Center	Edge	Center	Edge	Center	Edge	Center
Shelf life (month)	7.6	9.1	12.1	12.4	5.6	7.2	9.4	8.4

気ガスを作り、この中で焼鈍したブリキ原板および 10^{-4} Hg 以下で真空焼鈍し、ピクルラグ測定、顕微鏡観察に供した。ピクルラグは発生ガス量にて求めた。

3) メッキ性判定試験

ブリキ板のメッキ性を判定する方法に、鉄溶出値を求め検討した。鉄溶出値は R. KERR の研究³⁾にしたがい保存温度は 38°C とした。

III. 実験結果

実缶試験における膨張変化を Fig. 1 に示す。また天地膨張量の和が 2mm になった缶数が試験缶詰の半分になる期間を耐食寿命とすると Table 2 のごとくである。

この結果 DX ガス焼鈍ブリキは HNX ガス焼鈍ブリキより耐食性が悪い。

ブリキ用冷延鋼板の表面を研磨し HNX ガスおよび DX ガスで焼鈍した後の顕微鏡写真は Fig. 2 のとおりである。これより DX ガスに比べ HNX ガスは粒界腐食性が少ない。

DX ガスより順次 H₂O, CO₂, CO を除き焼鈍したブリキ原板のピクルラグは Table 3 のとおりになった。

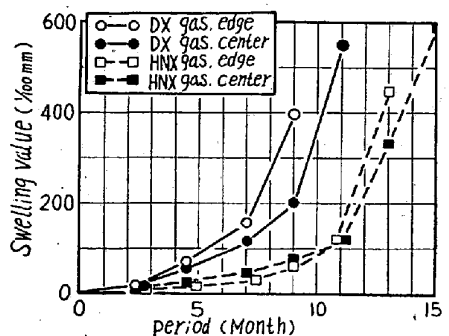


Fig. 1. Swelling curves of mandarine orange cans. (Tin coating weight 0.75 lbs/B. B.).

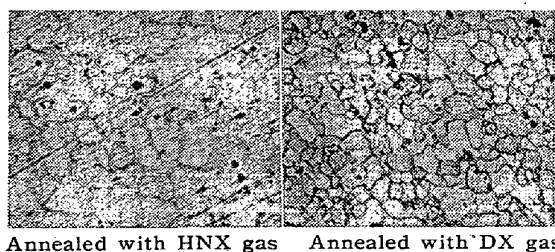


Fig. 2. Microstructures of the surface of annealed mild steel sheets.

Table 3. Pickle lag value after annealing.

Atmospheres	Pickle lag value	Pickle lag value after vacuum annealing*
DX gas	46 s	8 s
DX gas excluded H ₂ O	26 "	6 "
DX gas excluded H ₂ O, CO ₂	19 "	10 "
DX gas excluded H ₂ O, CO ₂ , CO	18 "	6 "
Hydrogen	13 "	6 "
Vacuum	—	6 "

* After gas annealing, these samples were cut in two. And half of them were taken for vacuum annealing.

この結果、ピクルラグの原因は、粒界腐食⁴⁾のほか吸着ガスの分極層も原因していると考えられる。

HNX・DXガス焼鈍ブリキの鉄溶出量を測定した結果は Fig. 3 のとおりである。これより HNXガス焼鈍板の方がメッキ性は良好である。

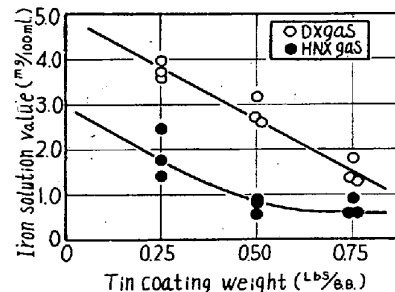


Fig. 3. Relation between annealing atmospheres and iron solution value.

IV. 結言

焼鈍雰囲気によりブリキ耐食性は変化し HNX ガス焼鈍が良好である。雰囲気判定法として考え

られているピクルラグ試験値は Table 2 より H₂O, CO₂, CO などが要因になっているが、その原因については従来粒界酸化による⁴⁾としていたもののみでなく、ガス吸着に原因する部分も大きいことが判つた。

一方、ブリキの耐食性は同一成分原板の場合、有孔性の大小などメッキの優劣が影響する。有孔性の目安に鉄-錫電位逆転の起り難い塩酸溶液を用いた実缶試験の結果は DX 焼鈍板の膨張が速い。これは炭酸ガス、水分などにより酸化された粒界部分のメッキ性が悪く、この点から腐食すると思われる。DXガス焼鈍ブリキの腐食は塩酸缶法の場合、表面に粒状点食を示すが、HNXガス焼鈍製品ではこれが少ないことを観察した。

ピクルラグは粒界酸化とガス吸着とが影響し、耐食性は粒界酸化に原因するので必ずしも耐食性とピクルラグとの間に関係はない。しかし同一成分のガス雰囲気中で焼鈍した鋼板では、表面へのガス吸着性と粒界腐食性が類似しているために、耐食性とピクルラグとの間に相関性がある。この関係は A. R. WILLEY¹⁾などの研究結果を良く説明している。すなわち、任意に採取しいろいろの雰囲気中で焼鈍した材料を含むブリキでは耐食性とピクルラグとの相関性が必ずしも明瞭でないが、同一成分雰囲気中で焼鈍した板では相関性がある。

文 献

- 1) A. R. WILLEY, J. L. KRICKL & R. R. HARTWELL: *Corrosion* 12 (1956), 9, p. 433t
- 2) 日本鉄鋼協会: 鋼と熱処理 (基礎と作業標準) (1957), p. 183
- 3) R. KERR: *J. Soc. Chem. Ind.* 61 (1942), p. 181
- 4) E. L. KOEHLER: *Trans. A. S. M.* 44 (1952), p. 1076

(135) 酸洗面の表面品質におよぼすインヒビターの効果

(鋼の酸洗に関する研究—II)

日新製鋼尼崎工場

佐藤 剛・川田 清・河端利吉

Effect of Inhibitors on the Surface Quality of Pickled Steel Sheets.

(Study on acid pickling of steel—II)

Tsuyoshi SATO, Kiyoshi KAWATA
and Rikichi KAWABATA.

I. 緒 言

前報告 (I)¹⁾では鋼の硫酸酸洗中硫酸鉄が濃化蓄積してくると、酸洗肌に異常腐食を発生し、また酸洗速度を減退させることについて報告した。そのさい、異常腐食の防止にはインヒビターの添加が有効であることを述べた。インヒビターについてはすでに多くの文献が紹介²⁾³⁾されており、とくに腐食抑制、水素脆性防止などについて報告されている。

著者らのところでは熱圧鋼板から黒皮を酸洗により除去しただけで冷間圧延を行わずただちに塗装、燐酸塩被覆処理、鍍金あるいは絞り加工を目的とした鋼板 (デスクル鋼板とよぶ) を Batch 式酸洗で大量に処理されているが、これらの材料である帯鋼は製鋼ならびに圧延過程で特別の考慮がなされており、後に示すようにその

表面品質についてはとくに優れているものである。したがって酸洗には特殊な方法が採用されており、これに用いているインヒビターについては十分検討されたもので、ここにその二、三の実験結果を報告する。

II. 試料および実験方法

1) 使用インヒビター

含窒素芳香族化合物系インヒビターであるが、前報告 (I)¹⁾では酸洗速度をほとんど妨害しないことを示した。このほか、通常の酸洗条件では腐食抑制効果は 90~95% を有し、添加量は硫酸量に対し 0.5% 程度で効果を維持し、温度に対しては 90°C 以上では不安定であるが 80°C 程度でも良く安定し、液中の硫酸鉄の増量に対して余り抑制効果の低下をうけないものである。

2) 試料

試料は連続熱間圧延により製造された極軟帯鋼より剪断したものである。硫酸と硫酸鉄はそれぞれ試薬用品を用いた。

3) 実験方法

(1) 各種鋼板の酸洗面粗度測定

当社鋼板ならびに市場鋼板数種につき、 H_2SO_4 2%, 温度 $65 \pm 2^\circ C$, 時間 15mn, インヒビター添加時における酸洗面を現出せしめ、その黒皮部より酸洗面にいたる粗度を測定した。同時に強制剝離面、梨肌冷延板、ボンデ鋼板をも測定した。粗度計は触針式粗度計を用い、面に垂直に 1000 倍、平行に 50 倍に拡大した。

(2) 酸洗面固有粗度の保持ならびに黒化防止におよぼすインヒビターの効果

a) free H_2SO_4 0.3~25%, 液中の Fe 0~10% 範囲について 90 種の変化を行ない酸洗面の粗度および黒化の程度を調べた。温度 $70 \pm 2^\circ C$, 時間 30mn とした。

b) この結果により、インヒビターを添加した場合の粗度の保持ならびに黒化防止の程度を試験するため酸洗条件を変化せしめた中で添加、非添加につき試験した。

(3) インヒビターのプリスター防止効果

通常の鋼板の中からプリスターの発生する試料を採取することは困難なので、普通酸洗でも間違いなくプリスターの発生する試料として seam 疵の多く現われている帯鋼の両 end を用いた。酸洗後単位面積当りの発生量を算出した。

(4) インヒビターの酸洗減量防止効果

本インヒビターの通常酸洗条件では抑制効果は 90~95% であることは前述のとおりであるが、これが実際作業上どのような効果を示すかを調べた。極軟鋼片 3 種、酸洗条件を 3 通りに変更した場合と、別に現場作業