最近の表面分析機器による表面解析と表面改善 (II)

容 器 用 材 料

西 條 謹 二*

* 東洋鋼板株式会社技術研究所

Surface Characterization and Performance of Surface-Treated Materials (II)

Container Material

Kinji Saijo*

*Toyo Kohan Co., LTD Technical Research Laboratory

This article reviews the application of surface analytical techniques by which convenient information has been obtained on the surface layer of container materials. Included are the application for tinplate, TFS (Tin free steel) and Aluminum. By use of these techniques, the thickness and the composition of the surface layer, which significantly affect the corrosion resistance and lacquer adhesion, can be determined and provide us with some aspects to improve the performance.

The corrosion resistance of tinplate depends on the surface nature of steel substrate. The surface enriched constituents, which could not be completely removed in the preparation section of electrolytic tinning line, act to tarnish the appearance and also result in high ISV (Iron solution) and ATC (Alloy-tin couple) value. Concerning the passivation film on tinplate, the thickness and composition of surface oxide film have a correlation to the lacquer adhesion. The nature of hydrated chromic oxide on TFS, which correlates to the deterioration of lacquer adhesion in a hot citric acid solution, has also been proposed from a new aspect. Analysis of the stained layer on aluminum reveals that the layer is contaminated by iron and other elements originated from city water and that iron plays an important role in staining.

1. はじめに

缶詰が発明されてから、およそ 170 年経過するが、1960 年代に TFS (Tin Free Steel) が開発され^{1)~4)}、缶詰に適用されるまで、缶詰のほとんどは半田付けによるぶりき缶であった。しかし、近年、製缶法の多様化に伴い、半田缶以外に接着缶、溶接缶、DWI (Drawn and Wall Ironed) 缶及び DrD (Drawn and Redrawn) 缶が食缶に適用されるようになり、使用される材料もぶりきのほかに、TFS やアルミニウムなども用いられるようになった。

一方、内容物も肉、魚貝類、果実、野菜類などに加えて嗜好性の飲料と多岐にわたり、それぞれの腐食特性に応じて使用される材料が選択されている。この容器用材料は内容物の密封保存のために耐食性が要求される。ま

た、近年、缶のほとんどが内面塗装されて使用されるようになり、容器材料の塗料密着性は容器寿命にも影響を及ぼす重要な特性である。この耐食性や塗料密着性は材料の表面状態に依存する要因により大きく影響される。例えば、ぶりきや TFS のような表面処理材の特性は素地鋼板の表面性状に大きく影響される^{5)~8)}と同時に表面処理後の表面状態にも影響^{9),10)}されることが報告されている。

最近、XPS (X線光電子分光法)、AES (オージェ電子分光法)、SIMS (二次イオン質量分光法) などの表面分析法の普及により、表面の状態に関するデータが飛躍的に増加した。容器材料の分野においても例外ではなく、これらの表面分析法により多くの知見を得ることができるようになった。表面分析法としては、前述の手法に限らず、IR (反射赤外線吸収分光法)、EPMA (電子線マイクロアナライザ)、偏光解析法など、従来から広く用いられている手法も数多くあり、容器用材料の分野にも広く用

* 744 山口県下松市大字東豊井 1296 (1296, Oaza Higashitoyoi, Kudamatsu, Yamaguchi Pref., 744 Japan)

図1 ぶりきの不動態皮膜の深さ方向の分析の代表例⁹⁾

いられている^{11)~14)}が、ここでは最近普及するようになった、XPS, AES, SIMS などの容器用材料への応用例について紹介する。

これらの手法の特徴は、XPS では元素の結合状態に関する情報が得られ、AES では 50 nmφ 程度の微小領域の組成が得られ、SIMS ではすべての元素分析ができ検出感度も ppm 以下のオーダーであるなど、それぞれ異なるが、得られる情報は表層、数 nm 程度の極表層に限られるという点では共通している。この結果、表面酸化物や不動態皮膜などの極めて薄い皮膜に関する情報が得られ、更には、深さ方向の分析も可能になった。これらの原理、特徴や使用上の問題点に関しては、数多くの解説^{15)~21)}があるので、ここでは割愛することにした。

2. 容器用材料への応用

2.1 ぶりき

容器用材料で最も広範に用いられているのはぶりきであるが、近年、TFS やアルミニウムが缶用材料に採用されるようになって、このぶりきは腐食性の強い内容物に対して使用される比率が高くなった。更に、缶の原価削減の観点から、塗装して使用することにより、錫付着量を少なくする動きがある。

ぶりきは、冷延鋼板に錫めっきを施し、溶融処理により、地鉄と錫層の間に FeSn_2 の合金層を形成させ、光沢を与え、その後、通常、重クロム酸塩溶液中で陰極電解処理が施されて製品となる。このようなぶりきの、XPS による深さ方向の組成分布の測定結果を図 1⁹⁾に示す。ぶりきは、このように、表面の極めて薄い錫酸化物と化成処理により析出したクロムからなる不動態皮膜、金属錫層、合金層及び地鉄により構成されている。最表層の不動態皮膜は貯蔵時の耐酸化黄変性、含硫アミノ酸などによる腐食黒変に対する抵抗性及び塗膜の密着性と

図2 アルゴンイオン衝撃によるスペクトルの変化
イオン衝撃条件 $P_{Ar} 8 \times 10^{-5}$ Torr イオン
電流 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 加速電圧 1 kV

密接な関係があり、金属錫層と合金層は果実、果汁用の無塗装缶の寿命だけでなく塗装缶の寿命も支配する重要な因子である。

2.1.1 ぶりきの不動態皮膜

ぶりきの不動態皮膜は厚さ数 nm の錫酸化物と重クロム酸塩溶液中で電解析出した 10 nm 程度のクロムからなっていると考えられている。しかし、そのクロムの構造に関しては異論が多かった^{22)~25)}。XPS による解析結果²⁶⁾は、図 2a) に示すように、O 1s スペクトルは酸素は OH の形で存在することを示している。更に、アルゴンイオン衝撃を行った場合の Cr 2p 3/2 スペクトルを図 2b) に示す。イオン衝撃時間が増すと金属 Cr のピークが明瞭になるが金属単独のピークにはならない。クロムの酸化物や水酸化物はイオン衝撃によって還元されにくいため、この結果、クロムは内層では金属で存在することを示している^{9), 26)}。更に、電子顕微鏡や電気化学的手法によりクロムは水酸化物、酸化物、金属の三層になって島状に分布していると考えられている^{10), 26)}。クロムは島状に分布すると考えられているにもかかわらず、硫化あるいは酸化の抑制に著しい効果を有する理由として、クロムの存在により SnS や SnO の核形成が著しく抑制され、更に、この核形成がクロムを避けて起こることから²⁷⁾、クロムが錫酸化物の欠陥に優先的に析出し硫化や酸化の起点となる活性点を安定化することが考えられる。

不動態皮膜中のクロムや酸化錫層と塗膜密着性とは密接な関係がある⁹⁾。不動態皮膜中のクロムは表層では水酸化物であり、塗膜密着性は良い。しかし、錫層との密着力が十分に大きくないため、塗膜を機械的に剝離すると塗膜に付着して容易にぶりき表面から剝離される。この場合、錫酸化膜も同様にぶりき表面から剝離される。

図3 塗装ぶりの剥離試験後の深さ方向の分析²⁸⁾

塗膜密着性の良好なぶりの場合、図3に示すようにクロムはほとんど塗膜側に移行し、ぶり表面には残らない。しかし、錫の酸化膜は塗膜側には移行せず、塗膜密着性の劣るぶりきと剥離界面が異なることがわかった²⁸⁾。ぶりき表面の錫酸化膜の凝集破壊が塗膜密着性を支配する重要な因子と考えられ、通常、塗料密着性が酸化錫の量と密接な関係を示すことによっても裏付けられる。しかし、化成処理工程において、電解処理を行わないぶりきでは錫酸化物の成長が速いため酸化錫量が通常のぶりきに比べ多いにもかかわらず塗膜密着性は良好であることから、ぶりの塗膜密着性は単に錫酸化膜の厚さだけでなく酸化錫の組成などに大きく影響されると考えられる。

ぶりの塗膜密着性は塗料の種類により著しく変化したり、塗装後の加工により向上するなど複雑な現象があり、不明な点も多い。最近、種々の手法を用いて、ぶりの不動態皮膜の調査が行われており、今後の成果が期待される。

2.1.2 ぶりの耐食性について

ぶりの缶詰内容物に対する耐食性に関しては、先に述べた不動態皮膜の影響も認められるが、耐食性に影響を及ぼす主な要因として、錫付着量、錫結晶粒度、錫層の欠陥（鉄露出など）、合金層の形態及び鋼種（合金成分）などが挙げられる^{29), 30)}。このうち、錫付着量を除くと他の要因は、めっき前の鋼板の表面性状に著しく影響される。冷延鋼板の表面性状は単にぶりのみに関わる問題ではなく、表面処理全般に影響するため、多くの研究成果が報告されている^{31)~33)}。

ぶりの素材である冷延鋼板は機械的性質を改善するために、 H_2+N_2 のような保護ガス中で光輝焼鈍される。

図4 黒変ぶりの炭素の分布²⁹⁾
測定領域 100 μm × 100 μm
空間分離能 X軸 1 μm, Y軸 1.4 μm

この工程で、鋼合金元素の表面濃化が起こる。表面濃化組成物はMn, Si, Al, Pなど選択酸化による酸化物^{31)~33)}と炭化物の分解による黒鉛^{31), 32)}などである。これらの濃化物のうち、Si, Al, 黒鉛など化学的に安定なもの

(a) XPSによる表面分析結果

(b) a) 処理前の鋼板表面の透過電子顕微鏡像

b) 前処理後の鋼板表面の透過電子顕微鏡像

図5 鋼板表面の酸化物組成に及ぼすめっき前処理の影響

は、アルカリ電解脱脂や酸洗のめっき前処理で完全に除去することができないため、ぶりきの特性を劣化させる。黒鉛の場合、溶融工程で錫層のハジキを生じ、図4⁸²⁾に示すように黒鉛が露出すると、光沢不良になると同時に、製缶工程において塗装欠陥を誘発するため製品として使用できなくなる。図4のようなマップはEPMAでも測定可能であるがAESでは空間分解能がEPMAに比べ小さく、更に軽元素に対して感度が良く、元素の二次元分布の短時間測定に適している。選択酸化による表面濃化物は冷延鋼板表面に酸化物として存在することがXPSで確認されている^{9),83)}が、このうち、Mnは図5⁹⁾に示すように、めっき前処理でほとんど除去されるがSiは除去されずに残留してぶりきの特性に影響を及ぼすという考え⁹⁾と、Mnは粒界に濃化するため、酸洗で除去された後に形成される表面の凹凸が影響するという考えがある⁷⁾。

2.2 TFS

TFSは冷延鋼板に電解クロム酸処理したもので、一液方式と二液方式のものがあるが、いずれも金属クロムと水和酸化クロムの二層構造の表面処理鋼板である¹⁾。内層の金属クロムは厚さが10~20 nmで素地鋼に対し

表1 TFSの酸化皮膜として提案されている化合物

	化合物	Cr含有量(%)	H ₂ O含有量(%)	実験者
1	2CrOOH·3H ₂ O	46	24	内田ら
2	CrOOH·H ₂ O	50	17	近藤
3	Cr ₂ O ₃ ·CrO ₃	62	—	Sargent
4	Cr(OH)CrO ₄	56	—	Müller
5	Cr(OH) ₃ (CrOH)CrO ₄	54	—	Levin
6	Cr(OH) ₃	50	—	Soloveva
7	Cr ₂ O ₃	68	—	Weiner

てエピタキシャル成長している。外層の水和酸化クロムは厚さは同じく10~20 nmで、電子線回折により非晶質であることが確認されている。このTFSは通常塗装して使用することが前提となっているが、輸送及び貯蔵中における耐錆性は未塗装板の耐食性として重要である。TFSの表面クロム量は一次防錆の観点からは多い方が好ましいが、皮膜が硬質であるために付着量を増すと、加工を施した場合、皮膜の凝集破壊が起こり特性は劣化する。容器用材料としてTFSが要求される特性は1) 未塗装で耐錆性がよいこと、2) 塗装性及び塗膜密着性がよいこと、3) 塗装板の内容物に対する耐食性がよいこと及び4) 製缶が可能なことである。TFSはぶりきと異なり、半田による製缶ができないため、新しい製缶法が要求され、ナイロン接着剤を用いた接着缶や溶接缶が開発され、これらの缶は腐食性が比較的弱くかつ低温充填可能なビール、炭酸飲料に適用され、その需要に伴い生産は急増した。近年、TFSの接着缶が高温充填や高温殺菌が施される缶詰にも実用されるようになり、高温高湿下における塗膜密着性が要求されている。最近の研究により、高温高湿下における塗膜密着性の劣化はTFSの水和酸化物の構造と密接な関係があることが明らかにになってきた。

2.2.1 TFSの表面皮膜

TFSの皮膜が二層構造であることは、電子回折や化学分析で確認されていたが、塗膜密着性と密接な関係がある最表層の水和酸化クロムの構造に関しては、皮膜厚さが極めて薄いため不明な点が多かった。乾らは、トレーサーを用いて皮膜中に、めっき浴中に助剤として添加してある硫酸根が析出することを確認し、内田らや近藤らは熱天秤や赤外線吸収分光法を用いて水和酸化クロム層の構造を推定した。TFSのクロム水和酸化物に対して提案された化学式を表1に示す¹⁾。

TFSに関するXPS、AESやSIMSのデータが蓄積されて、クロム水和酸化物の構造も次第に明らかになってきた。表2にXPSと蛍光X線による助剤の定量分析

表2 XPSと蛍光X線分析法によるTFSの酸化膜の分析結果の比較

TFS製造 の処理浴	原子比率			
	蛍光X線		XPS	
	F/Cr	S/Cr	F/Cr	S/Cr
硫酸浴	0	0.27	0	0.29
弗化物浴	0.35	0.04	0.34	0.06
弗化物浴	0.26	0.07	0.30	0.05
硫酸-弗化物浴	0.09	0.21	0.10	0.24
硫酸-弗化物浴	0.12	0.15	0.16	0.16

結果の比較例を示す⁸⁴⁾。TFSのクロム水和酸化物中のSやFの蛍光X線による測定法がすでに確立されており⁸⁵⁾、その蛍光X線法による分析値とXPSによる分析値がほぼ一致し、XPSでTFSの表面酸化物のような均一な皮膜の定量分析が可能であることがわかる。XPSでは水素以外の元素分析が可能であり、表2示すように、酸素の比率も測定される。XPSでは、さらに、Cr 2p 3/2, O 1s, S 2p 1/2 3/2のピークエネルギー及び半価幅はそれぞれの元素結合状態の情報を与え、クロム水和酸化物は $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に極めて近いことが報告されている。そこで、弗化物浴及び硫酸浴から形成するクロム水和酸化物層の組成式はそれぞれ $\text{Cr}(\text{OH})_{3-m}\text{F}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_{3-2e}(\text{SO}_4)_e \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で与えられる⁸⁴⁾ので、それぞれの組成比率から組成式が推定できる。TFSの場合、析出するクロムがほぼ均一な二層構造であり、かつ、表層の水和酸化物層が極めて薄いため、内層の金属クロムのピークと酸化クロムのピークが同時に検出することが可能で、イオン衝撃を行わずに、クロム水和酸化物層の推定ができる。

TFSのクロム水和酸化物は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ に近い構造で、 Cr^{3+} にOH基が正八面体六配位した三次元巨大分子で助剤のFや SO_4 基がOH基と置換する形で含まれるものと考えられ、FはOH基とほぼ同じイオン半径であるため、共析しても構造に大きな変化を与えないが、 SO_4 基はイオン半径が大きいので、共析するとオール結合が切断され、構造が粗くなると考えられている。

TFSは焼付け硬化型の塗料を塗布して使用されるため、200°C前後の温度に加熱される。TFSの酸化物層は前述のように水酸化物に極めて近い構造で、加熱により脱水され、オキシ化が進行する。図6⁸⁴⁾に加熱によるオキシ化の進行を示す。ここで、O-4Sは皮膜中の全酸素量から硫酸根に含まれる酸素を差し引いた量でCrとの結合に関与する酸素である。大気中で加熱した場合は図6のように、300°C、10 minの加熱でO/Crの比は

図6 TFSの酸化膜の組成に及ぼす加熱温度の影響

表3 種々の処理を施した鋼板の塗膜密着性

試料		クロム 酸化膜量 (mg/m ² as Cr)	ピール強度 (kg/5mm)	
			浸漬前	浸漬後
冷延鋼板		—	3.5	0
クロムめっき鋼板		<1	3.7	0
TFS	硫酸浴	塗装前処理なし	5	7.0*
		塗装前処理なし	15	7.4*
		予備加熱	15	7.5*
		温水洗浄	15	7.2*
	弗化物浴	塗装前処理なし	5	7.3*
		塗装前処理なし	15	7.5*
		予備加熱	15	7.4*
		温水洗浄	15	7.1*

浸漬処理………ピール試験片を90°Cのくえん酸溶液中に3日間浸漬

予備加熱処理…塗装前に210°C 10 min 予備加熱

温水洗浄処理…電解クロム酸処理後90°Cの温水中で5 min 浸漬洗浄

*…この値は剥離界面が塗膜とTFSではなく、真の密着強度を示していない

2程度である。真空中で350°C、15 min 加熱するとO/Crは1.57とほぼ Cr_2O_3 になることが確認された。また、共析する助剤の硫酸根は300°Cまで変化は認められないが、FはOと同様に加熱により減少する。

2.2.2 TFSの塗膜密着性

エポキシフェノール系塗料を塗布した場合の塗膜密着性を調べた結果を表3⁸⁴⁾に示す。冷延鋼板やクロム酸化

物の極めて少ないクロムめっき鋼板に比べ TFS は塗膜密着性が優れていることがわかる。

最近, TFS の接着缶が, 高温充填や高温殺菌が施される缶に適用されるようになり, 塗膜密着性の高温高湿下の劣化が問題になっている。表3の結果が示すように, 3日間の温水浸漬により接着力は著しく劣化する。塗膜密着力の劣化は弗化物浴から製造した TFS に比べ硫酸浴から製造した TFS のほうが著しく, TFS のクロム水和酸化物の構造と塗膜密着性の劣化とは密接な関係があることを示唆している。塗装前に加熱すると皮膜のオキシ化は進行するが, この場合, 劣化が大きくなり, 温水洗浄により共析した助剤を除去すると, 劣化は小さくなる。TFS とエポキシフェノール系塗料の結合は TFS のクロム水和酸化物の OH 基と塗料中の OH 基の水素結合によると考えられ, 高温高湿下における塗膜密着力の低下は, 塗膜を浸透して接着界面に達した水やイオンが水素結合を破壊するために起こるという考えがある。これに対して, AES を用いた結果によると, クロム水和酸化物のオキシ化度や硫黄含有量と塗膜密着力の高温高湿下における劣化とは相関があり, クロム水和酸化物中に硫酸根が共析すると皮膜の可溶化が促進され, 接着界面で皮膜が溶解されて密着力が低下するという考え⁸⁰⁾もある。クロム水和酸化物の可溶性の点で皮膜のオキシ化の進んだ方が良いという考えである。このように, XPS と AES で異なった考えが提案されている。いずれにしろ, 硫酸浴から得られる皮膜は弗化物浴から得られる皮膜に比べ塗膜密着性の劣化が大きいので, TFS の処理浴は硫酸浴から弗化物浴に変わりつつある。

2.3 その他の容器用材料

ぶりきや TFS 以外の容器用材料として最も多量に用いられているのはアルミニウムである。アルミニウムは絞り-しごき缶 (DWI 缶) やプル・タブつき缶蓋 (Easy Open End) に用いられているが, 容器材料として, 中性領域では優れた耐食性を示すが, 酸性食品には溶解性が大きく, また, 塩素イオンなどの存在により, 穿孔性を示すため塗装して使用される。

アルミニウムの表面汚染は塗装性や耐食性に悪影響を及ぼすため多くの報告がある。最近, 耐食性と塗装性向上のために施されるペーマイト処理において表面が黒変し性能が劣化するという現象が報告され, AES や SIMS で原因を究明している^{87), 88)}。阿部らは, アルミニウムの黒変について調査した。煮沸水処理したアルミニウム表面の調査に AES を用いると, 脱イオン水煮沸の場合に検出されるのは Al, O, C のみであるが, 水道水煮沸の場合は Si, S, Cl, Ca, Cu, Fe, Ni などが検出され, 黒変は煮沸水中の不純物イオンの吸着や化学反応により起こると考えられている。同様の調査を SIMS を用

図7 アルミニウム表面のマスマスペクトル²⁸⁾

いて行った場合, 水道水, 脱イオン水処理の両方の試料に Fe や Ca が検出され, AES のデータと若干, 異なっている。これは SIMS の検出感度が極めて高いため, Al 素材中の Fe や Ca を検出してしまいうことによる。

3. おわりに

容器用材料は, すべて表面処理が施されて用いられ, その表面性状は特性を支配する重要な因子である。ここで幾つかを紹介したように, 最近, 容器用材料にも表面分析法が用いられるようになり, 表面に関する多くの知見が容器用材料の特性改善に大きく貢献している。しかし, これらの表面分析法は万能ではないことはいまでもなく, 特に, これらの分析法は真空中で用いられ, 更に, イオン衝撃を併用することが多く, 表面を変化させてしまうことも考慮する必要がある。容器用材料は, 通常, 湿式で表面処理されるため, 表面組成物は H_2O , OH などを含み, 真空中や高温下で不安定であることが多い。単純な酸化物の場合でも, 真空中における加熱やイオン衝撃により還元されることが多く, H_2O や OH を含む水酸化物やオキシ水酸化物はイオン衝撃によりオキシ化が進行するが, これは選択スパッターというよりも, 脱水によると考えられる。また, 硫酸根を含む化合物をイオン衝撃すると解離を起こし, 硫黄が遊離する。遊離硫黄の S 2p の結合エネルギーは硫酸根の S 2p の結合エ

ネルギーよりおよそ 8 eV 小さいため見落としが多く、深さ方向の分析を行う場合には注意を要する。AES のような電子線を照射する場合でも、イオン衝撃ほどではないにしても同様な変化が予想される。ここで紹介した表面分析法は極表面の情報を与える手法であり、容器用材料のような表面処理材の分野では、処理により形成された皮膜の状態や腐食環境における表面の変化を知るための手法として非常に有効である。しかし、前に述べたように、いろいろの問題をもっていることも事実で、それを考慮しなければ解釈を間違える危険性もっている。これらの問題については多くの研究者が精力的に取り組んでおられ、容器用材料に関しても今後さらに多くの知見が得られるものと考えられる。

本稿では表面分析法の容器用材料への応用例をとりとめもなく書き並べたが、多くの書き足りない点もあったし、問題になる事項もあるかも知れない。末尾には参考になると思われる文献をあげたので、参考にしていただきたい。

(1982 年 6 月 30 日受理)

文 献

- 1) 東洋鋼鋳: ぶりきとティンフリー・スチール, p. 7, アグネ (1970).
- 2) 北村陽一: 特許公報, 昭 35-8207 (公告 昭 35-6-30)
- 3) 周藤悦郎, 北村陽一, 乾 恒夫: 特許公報, 昭 41-13008 (公告 昭 41-7-22).
- 4) 米崎 茂, 日戸 元, 朝野秀次郎: 特許公報, 昭 43-2768 (公告 昭 43-1-31).
- 5) 蛇目達志, 原 富啓, 松島 巖, 高野 宏, 神原繁雄: 鉄と鋼, **66**, A93 (1980).
- 6) 乾 恒夫, 西條謹二, 盛山博一: 金属表面技術, **32**, 509 (1981).
- 7) 望月一雄, 番 典二, 原田俊一: 鉄と鋼, **66**, A93 (1980).
- 8) 高崎順介, 古角文雄, 柳島章也, 小西元幸, 有馬与志広: 鉄と鋼, **62**, S 188 (1976).
- 9) S. Maeda, T. Asai & T. Sawairi: Proc. 2nd International Tinplate Conference, p. 286 (1980) (I.T.R.I. Publication No. 600).
- 10) H. Takano & T. Watanabe: Proc. 2nd International Tinplate Conference, p. 422 (1980).
- 11) 中野英樹, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 九大工学集報, **45**, 433 (1972).
- 12) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 加藤忠一: 日本金属学会誌, **33**, 1286 (1969).
- 13) 内田 弘, 門 智, 山田光二, 小笠原 忠: 同上, **33**, 1295 (1969).
- 14) 近藤嘉一, 松林 宏: 金属表面技術, **28**, 223 (1977).
- 15) 橋本功二, 浅見勝彦: 防食技術, **26**, No. 7, 375 (1977).
- 16) 瀬尾真浩: 防食技術, **26**, No. 6, 327 (1977).
- 17) 前田重義: 金属表面技術, **31**, 352 (1980).
- 18) 前田重義: 同上, **31**, 402 (1980).
- 19) 有賀慶司, 西條謹二: 金属表面技術, **27**, 7 (1976).
- 20) 染野 檀, 安盛岩雄: 表面分析, p. 1, 講談社 (1976).
- 21) 鎌田 仁: 最新の鉄鋼状態分析, p. 1, アグネ (1979).
- 22) J. J. Becker: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1211 (1970).
- 23) S. E. Rauch Jr. & R. N. Steinbicker: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 735 (1970).
- 24) S. C. Britten: *Br. Corros. J.*, **1**, 91 (1965).
- 25) P. Rocquet & P. Aubrum: *Corrosion (Fr)*, **5**, 229 (1968).
- 26) 西條謹二, 吉岡 治, 大山太郎: 東洋鋼鋳, **23**, 17 (1976/1977).
- 27) 乾 恒夫, 根本忠志, 西條謹二, 河村宏明: 鉄と鋼, **68**, 850 (1982).
- 28) J. P. Servais, J. Lempereur, L. Renard & V., Leroy: *Br. Corros. J.*, **14**, 126 (1979).
- 29) D. W. Bird: Proc. 2nd International Tinplate Conference; p. 369 (1980).
- 30) G. G. Kamm & A. R. Willey: *Corrosion*, **17**, 99 (1961).
- 31) 有賀慶司, 野村義一郎, 西條謹二, 荒瀬健一: 東洋鋼鋳, **23**, 1 (1976/1977).
- 32) J. S. Johannessen & A. P. Grande: Proc. 2nd International Tinplate Conference, 275 (1980).
- 33) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, **64**, A159 (1978).
- 34) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義: 金属表面技術, **32**, 80 (1981).
- 35) 乾 恒夫, 井内秀典: 金属表面技術, **32**, 352 (1981).
- 36) S. Maeda, T. Asai, H. Omata & H. Okada: Proc. 10th World Congr. p. 432 (1980) Kyoto.
- 37) 礪山永三, 内山利光: 金属表面技術, **27**, 352 (1976).
- 38) 阿部隆, 相沢浩二, 内山利光, 礪山永三, 村川亨男: 金属表面技術, **25**, 458 (1974).