TFS クロム水和酸化物皮膜の加熱による構造変化

乾 恒夫*・西条 謹二*・清水 信義*

Structural Change by Heating in Hydrated Chromium Oxide Film on Tin Free Steel

Tsuneo INUI*, Kinji SAIJO*, Nobuyoshi SHIMIZU*

The structure of hydrated chromium oxide on Tin Free Steel (TFS) formed in a low concentration CrO_3 bath containing a small amount of fluoride, silicofluoride or sulfate was investigated by XPS. Lacquer adhesion before and after immersing in a hot citric acid solution was also examined. The lacquer adhesion of TFS was discussed based on the structure of hydrated chromium oxide. The results obtained were as follows: 1) The hydrated chromium oxide films on TFS basically consisted of polymerized chromium (III) hydroxide, in which a part of OH ions was replaced by fluoride ions or sulfate ions. In the case of silicofluoride bath, silicon was not incorporated into the film. 2) When the films formed in the fluoride baths were heated at a lacquer curing temperature, both the oxolation of hydrated chromium oxide and the removal of incorporated fluorine occurred. On the other hand, in the case of the film formed in the sulfate bath, incorporated sulfate ions were kept in the film after heating, and the oxolation of hydrated chromium oxide occurred slightly. 3) After immersing in a hot citric acid solution, TFS formed in the fluoride baths showed much better lacquer adhesion than TFS formed in the sulfate bath. This was explained by considering larger amount of hydroxyl ions in the films formed in the fluoride baths, when assuming that the adhesion is supported by hydrogen bonding between the hydroxyl ions and the lacquer. 4) After immersion in a hot citric acid solution TFS heated before lacquer coating showed lower adhesive force than TFS without heating because of the slight oxolation of hydroxyl bridges in films on TFS.

1. 緒 言

クロム水和酸化物(以下 Cr^{ox} と略記する)層と金属クロム層の二層構造からなる Tin Free Steel (TFS) は飲料缶用材料として、ぶりに代り広く使用されている。

TFS 製飲料缶は塗装して用いられるため、 Cr^{ox} 皮膜の組成や構造および加熱による構造の変化を明らかにすることは、TFS の塗料密着性を解明する上で重要である。 Cr^{ox} の組成や構造については、熱天秤、示差熱分析計、赤外分光光度計、エリプソメーター等を用いての研究^{1),2),3),4)}があるが、近年、固体表面の分析手法として注目されているX線光電子分光法(XPS)を用いた研究^{5),6)}も試みられている。XPSによる定量分析は、スペクトルの測定方法、解析方法を工夫すれば表面皮膜組成をかなり正確に求めることも可能であり^{7),8)}、その上、皮膜をはく離せずに測定できる点で、優れた方法と考えられる。

そこで本研究では、適量のフッ化物、ケイフッ化物あるいは硫酸を添加した低濃度クロム酸溶液から生成する Cr^{ox} 皮膜の組成と構造、加熱による構造の変化、とく

に Cr^{ox} 皮膜中に共析した硫酸基、フッ素の挙動についてXPSを用いて検討した。

2. 実験方法

2-1 Cr^{ox} 皮膜の生成

アルカリ脱脂、硫酸酸洗をした冷延鋼板を陰極として、低濃度クロム酸浴(CrO_3 50g/l+助剤)中で浴温35~40°C、電流密度20A/dm²、処理電流量80~100クーロン/dm²という条件で電解し、金属クロムとともに Cr^{ox} 皮膜をCrとして12~25mg/m²生成させた後、湯洗し乾燥した。低濃度クロム酸浴として NH_4F 、 HF 、 NaF あるいは Na_2SiF_6 をFの濃度が等しくなるように添加したフッ化物浴、 H_2SO_4 を添加した硫酸浴を主に用いた。

なお陽極としてPb-Sn合金(Sn 3%含有)を用いた。

2-2 XPSによる測定

XPSによる測定には国際電気製ES 200型X線光電子スペクトロメータを用い、X線源として $\text{Al K}_{\alpha 1, 2}$ 線(1486.6eV)を使用した。測定中の試料室の真空度は 10^{-9} ~ 10^{-8} Torrであった。日立505型マルチチャンネルアナライザーで測定された $\text{Cr}2p_{3/2}$ 、 $\text{O}1s$ 、 $\text{F}1s$ 、 $\text{S}2p$ スペクトルの多重分析を行ない、各スペクトルの強度は面積強度法で測定した。 $\text{Cr}2p_{3/2}$ スペクトルを Cr^{ox} 層と金属クロム層に分割する方法は、橋本らの方法⁸⁾を参考にし

* 東洋鋼鋳技術研究所(〒744 下松市東豊井1296)
Toyo-Kohan Co., Technical Research Laboratory
(1296, Higashitoyoi, Kudamatsu-shi 744)

た。
Cr^{ox} 皮膜の組成比の算出に必要な電子の光イオン化断面積の値は橋本らの測定値⁹⁾を使用した。結合エネルギーは、XPS 装置内で帯電効果を少なくするように工夫し^{9),10)}、金を蒸着して Au 4f^{7/2} および Au 4f^{5/2} のスペクトルをそれぞれ84.07eV と87.74eV として補正した。なお表面汚染層の厚さは、全ての試料についてはほぼ一定で約5Åであった。

XPS の定量性を確認するため表1に示す Cr 化合物(市販特級試薬)を参照用試薬として使用し、銅網上に加圧接着したものを XPS で測定後、秤量し化学分析に供した。Cr は原子吸光光度法で、F は蒸留後比色分析法で、S は BaSO₄ 重量分析法で定量し、分子式を考慮し、残量を O と H として組成比を算出した。さらに蛍光 X 線法と比較するため、種々の TFS を用い、Cr^{ox} 皮膜中の Cr, S, F を XPS で測定し、同時に蛍光 X 線法で測定した。蛍光 X 線法による測定は理学電機工業製ガイガーフレックス IKF-3064M 型蛍光 X 線装置を用いた。

2-1 で作成した TFS の 100°C, 300g/l NaOH 中に10分間浸せき前後の測定値の差を Cr^{ox} 皮膜中の Cr, F, S 量とした。

2-3 塗料密着性試験

TFS 表面にエポキシフェノール系塗料(乾燥塗膜重量 50mg/dm²)を塗装焼付し、5mm 幅に切断した。この切断された試料の被塗装面同志をナイロン系接着剤で加熱圧着し、Tピール法ではなく離強度を測定した。なお接着試料を90°C, 0.5%クエン酸溶液に3日間浸せき後についても同様に測定した。

3. 実験結果および考察

3-1 XPS の定量性

参照用試薬とした Cr 化合物について、XPS による測定値と化学分析値を対比し表1に示す。原子比 O/Cr は Cr₂O₃, Cr₂(SO₄)₃・4H₂O の場合、良く一致するが、Cr(OH)₃・nH₂O, CrF₃・3H₂O の場合、XPS による測定値の

Table 1 Comparison between the results by XPS analysis and those by chemical analysis for various Cr compounds

Reagent	Atomic Ratio						Binding Energy(eV)			
	Chem. Anal.			XPS			Cr2p _{3/2}	O 1s	F 1s	S 2p
	O/Cr	F/Cr	S/Cr	O/Cr	F/Cr	S/Cr				
Cr ₂ O ₃	1.76			1.61			576.6	530.4		
Cr(OH) ₃ ・nH ₂ O	5.42			3.93			577.1	531.5		
CrF ₃ ・3H ₂ O	3.80	2.95		2.11	1.89		579.3	532.9	685.3	
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ・4H ₂ O	7.87		1.06	7.59		1.44	578.2	532.2		169.2

Table 2 Comparison between the results by XPS analysis and those by fluorescent X-ray analysis for Cr^{ox} films on TFS

Bath for production of TFS	Atomic ratio			
	Fluorescent X-ray		X P S	
	F/Cr	S/Cr	F/Cr	S/Cr
Sulfate bath	0	0.27	0	0.29
Fluoride bath	0.35	0.04	0.34	0.06
Fluoride bath	0.26	0.07	0.30	0.05
Sulfate-Fluoride bath	0.09	0.21	0.10	0.24
Sulfate-Fluoride bath	0.12	0.15	0.16	0.16

ほうが小さい。これは XPS で測定中に試料が高真空下におかれ、結晶水の一部が消失するためと考えられる。前者は高真空下でも安定であり、測定時間によってスペクトルの変化は認められないが、後者は徐々に O のスペクトルの強度が弱くなる現象がみられた。原子比 F/Cr, S/Cr については XPS による測定値と化学分析値とに違いがみられた。

XPS による測定において、Cr2p_{3/2} より電子の運動エネルギーの小さい F1s は化学分析値より低く、電子の運動エネルギーの大きい S2p は化学分析値より高い。この原因の一つに粉状の試料粒子表面の汚染層の存在があげられる。粉状の参照用試薬表面には C を主成分とする汚染層と吸着した水の層が存在し、表面を覆っていると考えられる。この汚染層の厚さを正確に測定できないため、表1では電子の有効脱出深さのちがいにとづく測

定値の補正をしていない。したがって見掛上、XPS の測定値のほうが真の値より F/Cr は低く、S/Cr は高くなる。しかし O/Cr については、電子の光イオン化断面積の比が種々の Cr 化合物を用いて実測されており¹¹⁾、かつ電子の運動エネルギーの値が近く、汚染層の影響を受けにくいので信頼性の高い測定値が得られるものと推定される。

つぎに種々の方法で得られた Cr^{ox} 皮膜中の Cr, S, F について、蛍光 X 線法および XPS で測定した結果を表 2 に示す。TFS 表面にも薄い汚染層が存在するが、汚染層の影響を補正した後の値と蛍光 X 線法による測定値がほぼ一致した。その上蛍光 X 線法による TFS の Cr^{ox} 皮膜中の S と F の定量法についてはすでに検討され¹²⁾, ¹³⁾、確立されているので XPS で Cr^{ox} 皮膜中の Cr, O, F, S を定量できることがわかる。このように Cr^{ox} 皮膜のバルク組成の測定が可能な蛍光 X 線法と Cr^{ox} 皮膜の表層部分の組成の測定が可能な XPS による測定値が良く一致することから、Cr^{ox} 皮膜は厚さ方向に大きな組成の変化がなく、ほぼ均一であると推定される。

3-2 Cr^{ox} 皮膜の構造

2-1 で作成した試料を用い、XPS で Cr^{ox} 皮膜中の Cr, O, S, F を測定し、橋本らの示した計算式⁹⁾を適用して算出した平均的な Cr^{ox} 皮膜の組成比を表 3 に示す。

低濃度クロム酸浴へ添加されるフッ化物の種類をかえても、得られる TFS の Cr^{ox} 皮膜の組成比はほぼ同じであることがわかる。Na₂SiF₆ を添加した浴を用いた場合でも Cr^{ox} 皮膜中に Si は検出されず、小西ら¹⁴⁾が報告しているように、SiF₆⁻² がクロム酸溶液中で電解したとき陰極表面において pH が上昇し、F⁻ に解離していると推定される。硫酸を添加していないフッ化物浴を用いた場合でも Cr^{ox} 皮膜中に微量の SO₄ 基が検出されるが、これは用いた CrO₃ およびフッ化物中に不純物として含まれる硫酸根によるものである。

Table 3 Semi-quantitative analysis of Cr^{ox} films on TFS by XPS

Additives to CrO ₃ bath	Amount of Cr ^{ox} (mg/m ² as Cr)	Atomic ratio			Binding energy(ev)			
		(O-4S) /Cr	F/Cr	S/Cr	Cr2p _{3/2}	O 1 s	F 1 s	S 2 p
HF 1.2 g/l	14	3.09	0.26	0.05	577.5	531.7	684.7	—
NH ₄ F 2.2 g/l	14	2.99	0.27	0.04	577.4	531.5	684.5	—
NaF 2.5 g/l	15	3.08	0.31	0.05	577.5	531.6	684.4	—
Na ₂ SiF ₆ 1.8 g/l	16	3.05	0.25	0.06	577.2	531.4	684.5	—
H ₂ SO ₄ 0.7 g/l	18	2.56	—	0.27	576.9	531.0	—	168.9

Concentration of CrO₃.....50g/l

Concentration of F⁻.....11.3g/l

表 1 に示した参照用試薬である Cr 化合物の Cr2p_{3/2}, O1s, F1s, S2p の電子の結合エネルギーは、橋本ら⁹⁾の示す値および Morris ら¹⁵⁾の示す値とよく一致し、その上 Cr(OH)₃・nH₂O の Cr2p_{3/2} と O1s の結合エネルギーは、表 3 に示したフッ化物浴から得た Cr^{ox} 皮膜の Cr2p_{3/2} と O1s の結合エネルギーと一致する。これは Cr^{ox} 皮膜における Cr および O の結合状態が Cr(OH)₃・nH₂O のそれと極めて近いことを示唆している。したがって、フッ化物浴から得た TFS の Cr^{ox} 皮膜の組成式は、Cr(OH)_{3-m}F_m・nH₂O と考えられる。表 3 から平均値として (0-4S)/Cr=3.07, F/Cr=0.27 が得られるので、平均的組成式は Cr(OH)_{2.78}F_{0.27}・0.34H₂O で示される。XPS による測定で、O1s のスペクトルを厳密には OH, H₂O, OCr ピークに分割できないが、Cr^{ox} 皮膜における O1s のスペクトルの半値幅が 2.5eV 程度であることから、OH 結合以外に H₂O または OCr の結合の存在も考えられる。硫酸浴から得た TFS の Cr^{ox} 皮膜の Cr2p_{3/2} および O1s の結合エネルギーは、Cr₂O₃ と Cr(OH)₃・nH₂O における Cr2p_{3/2}, O1s の結合エネルギーの中間にそれぞれ位置するため、OCr の結合が多いと推定され、Cr^{ox} 皮膜の組成式は Cr(OH)_{3-2l-2m}O_l(SO₄)_m・nH₂O で示され则认为られる。いずれにせよ Cr^{ox} 皮膜の組成は Cr(OH)₃ に近いもので、オール橋による正 8 面体 6 配位の三次元巨大分子構造からなるものと推定される¹⁾。F や SO₄ 基のような助剤は OH 基と置換する形で Cr^{ox} 皮膜中に共析するが^{2), 4)}、F は OH 基と同じ位のイオン半径 (1.36Å) であり、かつ O と同じように配位能力があるので、Cr^{ox} 皮膜構造に大きな変化を与えない。一方、SO₄ 基は Cr に OH 基が 6 配位したよりも大きなイオン半径 (2.98Å) であるため、オール結合を切断し、Cr^{ox} 皮膜をルーズにすることが予想される。

3-3 Cr^{ox} 皮膜の加熱による構造変化

すでに述べたように、Cr^{ox} 皮膜中には OH 基、H₂O が多量に存在するので、塗料の焼付温度程度の温度で加熱されると脱水等をおこし、皮膜が変化し、さらに加熱温度が 550~620°C に上昇すると Cr₂O₃ に変化することが報告されている^{4), 16)}。2-1 で作成した TFS を 185, 210, 250 および 300°C に調整した電気オープン中で 10 分間加熱した。加熱温度の原子比 O/Cr におよぼす影響を図 1 に、原子比 F/Cr および SO₄/Cr におよぼす影響を図 2 に示す。

図 1 の縦軸の (O-4S) は全酸素量から SO₄ 基に起因する酸素

Table 4 Adhesive force of lacquer on steel sheets treated by different methods

Specimen			Amount of Cr ^{ox} (mg/m ² as Cr)	Peel strength (kg/5mm)	
				Before immersion	After immersion
Black plate			—	3.5	0
Cr plated steel sheet			<1	3.7	0
T F S	Sulfate bath	As received	5	7.0*	0
		"	15	7.4*	1.2
		Preheated	15	7.5*	0.5
		Hot water rinsing	15	7.2*	1.5
	Fluoride bath	As received	5	7.3*	1.8
		"	15	7.5*	3.1
		Preheated	15	7.4*	2.6
		Hot water rinsing	15	7.1*	3.9

Immersion.....Immersion in a hot citric acid solution at 90°C for 3 days.

Preheating.....Heating at 210°C for 10 min before lacquer coating.

Hot water rinsing.....Immersion in hot water at 90°C for 5 min after TFS treatment.

*.....These values don't correspond to real adhesive force, because peeling off doesn't occur at the interface between lacquer and TFS.

を引いたもので、OH、H₂O、OCrの酸素の和に相当すると思われる。加熱温度の上昇とともに、Cr^{ox}皮膜におけるO/Crの値が低下する傾向が助剤の種類によらずみられ、300°C、10分の加熱でO/Cr≒2を示した。またXPS試料室中で、真空中で350°C、15分加熱したCr^{ox}皮膜のO/Crの値は1.57となった。したがってCr^{ox}皮膜は加熱によって、Cr(OH)₃を基本構造とした皮膜からCr₂O₃を基本構造とする皮膜へ徐々に変化する。すなわちオキシ化が進行することがわかる。また図2に示すように加熱温度の上昇とともに、F/Crの値はO/Crの値と同様に低下する。したがって、Cr^{ox}皮膜中に共析したFはCr^{ox}皮膜のオキシ化と並行し、皮膜より飛散すると推察される。

フッ化物浴より得られたTFSのCr^{ox}皮膜の組成式として、Cr(OH)_{2.73}F_{0.27}・0.34H₂Oを得たが、約200°Cで10分の加熱によって、図1および図2の結果より、O/Cr≒2.5、F/Cr≒0.12となり、H₂Oを無視すると、Cr(OH)_{2.12}O_{0.88}F_{0.12}となる。一方、硫酸浴より得られたTFSのCr^{ox}皮膜中へ共析したSO₄基の挙動は図2に示したようにFの挙動と異なり、SO₄/Crの値は加熱温度で変化しない。すなわちSO₄基は300°C付近の温度でもCr^{ox}皮膜中に安定して存在するため、図1に示したようにオキシ化の反応はフッ化物浴より得られたCr^{ox}皮膜に比較しておこりにくいとみられる。

Cr^{ox}皮膜のO1sの結合エネルギーにおよぼす加熱温

度の影響を図3に示す。加熱しない状態では、O1sのピークはCr(OH)₃・nH₂OのO1sの結合エネルギー531.5 eV付近にあるが、フッ化物浴より得られたTFSのCr^{ox}皮膜の場合、加熱温度の上昇とともに結合エネルギーの小さい方向へO1sのピーク位置が移動し、Cr^{ox}皮膜中

Fig. 1 Effect of heating temperature of TFS on atomic ratio, (O-4S)/Cr.

Fig. 2 Effect of heating temperature of TFS on atomic ratio, F/Cr and SO₄/Cr.

に Cr₂O₃ 成分が増加する。すなわちオキシ化が進行していることがわかる。一方、硫酸浴より得られた TFS の Cr^{ox} 皮膜の場合、O1s の結合エネルギーは加熱によりほとんど変わらず、オキシ化がおこりにくいことを示している。

3-4 Cr^{ox} 皮膜の塗料密着性

種々の試料の塗料密着性の一例を表 1 に示す。Cr めっきおよび未処理の鋼板の塗料密着性は TFS に比較し著しく劣り、Cr^{ox} 皮膜が塗料密着性に重要な働きをもっていることがわかる。つぎに TFS について、クエン酸溶液に浸せき前にそのまま測定したはく離強度をみると試料間に差が認められないが、これは塗膜とナイロン系接着剤間ではなく離れがおこり、Cr^{ox} 皮膜と塗料との密着力はそれ以上であることによる。クエン酸溶液へ浸せき後のはく離強度をみると、Cr^{ox} 皮膜中の Cr 量 5mg/m² より Cr 量 15mg/m² のほうが塗料密着性がよい。Cr 量 5mg/m² 程度では下層の金属 Cr 層および金属 Cr 層のポーアより露出している鋼板表面を均一に被うことができず、塗料密着性がわるい。したがって Cr^{ox} 皮膜の均一性が重要な要因であることがわかる。TFS を塗装前に 210°C、10 分程度加熱すると塗料密着性はわずかに低下し、また TFS 処理後熱水浸せきし Cr^{ox} 皮膜中に共析した F あるいは SO₄ 基を除去すると、塗料密着性は多少改良されるが、TFS 処理浴の影響が大であり、硫酸浴より得られた TFS はフッ化物浴より得られた TFS より著しく塗料密着性は劣る。

Cr^{ox} 皮膜と使用したエポキシフェノール系塗料との結合は主に Cr^{ox} 皮膜中の OH 基と塗料中の OH 基との

Fig. 3 Effect of heating temperature of TFS on binding energy of O1s electron.

水素結合によると考えられ、Cr^{ox} 皮膜中に OH 基と置換する F あるいは SO₄ 基が増加すれば、その結合力は低下すると考えられる。硫酸浴より得られた TFS がフッ化物浴より得られた TFS に比較し、塗料密着性が劣るのは Cr^{ox} 皮膜中へ共析する SO₄ 基による OH 基の減少およびイオン半径の大きい SO₄ 基によって Cr^{ox} 皮膜がルーズになることに起因すると考えられる。塗装前の加熱による塗料密着性の低下は Cr^{ox} 皮膜のオキシ化の進行にともなう OH 基の減少およびクラックの発生によると考えられ、さらに TFS 処理後の熱水浸せきによる塗料密着性の向上は Cr^{ox} 皮膜中に共析した F あるいは SO₄ 基が OH 基および水分子に置換されるためと考えられる。なおクエン酸溶液へ浸せきし経時させた時の塗料密着性の劣化は、塗膜を浸透してくるクエン酸および水が Cr^{ox} 皮膜と塗料との水素結合を次第に破壊するためと考えられる。

4. 結 言

適量のフッ化物、ケイフッ化物あるいは硫酸を添加した低濃度クロム酸溶液を用いて、生成した TFS の Cr^{ox} 皮膜の構造および加熱による構造の変化を XPS を用いて検討し、さらに塗料密着性を調べた結果、つぎのことが明らかになった。

(1) XPS を用いて、TFS の Cr^{ox} 皮膜中の Cr, O, F および S を定量することは可能である。

(2) TFS の Cr^{ox} 皮膜は Cr(OH)₃ を基本構造とし、F あるいは SO₄ 基が OH 基の一部と置換した三次元巨大分子構造と推定される。

(3) フッ化物浴より得られる TFS の Cr^{ox} 皮膜は加熱温度の上昇とともにオキシ化が進行し、共析している F は大部分 Cr^{ox} 皮膜から除去される。

(4) 硫酸浴より得られる TFS の Cr^{ox} 皮膜中に共析している SO_4 基は 300°C 程度の加熱でも皮膜中に安定に存在し、 Cr^{ox} 皮膜のオキシ化はフッ化物浴より得られる TFS の Cr^{ox} 皮膜よりおこりにくい。

(5) TFS のクエン酸溶液中で経時させた時の塗料密着性に、 Cr^{ox} 皮膜の均一性、構造および加熱による構造変化などが影響し、硫酸浴より得られる TFS はフッ化物浴より得られる TFS に比較し、塗料密着性は劣る。

(1980—6—25 受理)

(昭和55年5月、本協会第61回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 内田弘, 門 智, 山田光二, 小笠原正; Tin Free Steelにおけるクロム水和酸化皮膜の構造について, 日本金属学会誌, **33**, 1295 (1969)
- 2) 中野英樹, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬勉; Tin Free Steelにおけるクロメート皮膜の構造について, 九大工学集報, **45**, 433 (1972)
- 3) 井川進; 水和酸化クロム皮膜の検討, 本誌, **22**, 117 (1971)
- 4) 近藤嘉一, 松林宏; クロム酸溶液の電解還元で生成する水和酸化物の構造について, 本誌, **28**, 223 (1977)
- 5) 吉田勝可, 塚原靖夫, 小山堅司; ESCAによるクロムめっき時のカソードフィルムの解析, 本誌, **30**, 457 (1979)
- 6) 金野英隆, 川合真人, 永山政一; 硫酸を含むクロム酸の電解還元により生成するクロミッククロメート皮膜の XPS による分析, 本協会第57回学術講演大会要

旨集, 138 (1978)

- 7) 広川吉之助, 奥正興, 本多文洋; X線光電子分光法による定量的分析の応用例; 分析化学, **26**, T7 (1977)
- 8) 橋本功二, 浅見勝彦; X線光電子分光法による金属表面の分析, 防食技術, **26**, 375 (1977)
- 9) C.R. Glinnard, W.H. Riggs; Gold evaporation for charge correction in X-ray photoelectron spectroscopy, Anal. Chem., **46**, 1306 (1974)
- 10) D.S. Urch, M. Webber; The unsuitability of gold as a standard for non-conducting samples in X-ray photoelectron spectroscopy, J. Electron Spectros., **5**, 791 (1974)
- 11) K. Asami, K. Hashimoto; The X-ray photoelectron spectra of several oxides of iron and chromium, Corr. Sci., **17**, 559 (1977)
- 12) 乾恒夫, 藤本輝則; 回転電極による電解クロム酸処理皮膜の生成挙動, 本誌, **23**, 709 (1972)
- 13) 乾恒夫, 青山憲正, 井内秀典, 長村繁雄; 蛍光X線法による TFS のクロム水和酸化皮膜中の F の定量, 本協会第61回学術講演大会要旨集, 126 (1980)
- 14) 小西三郎, 只腰光章, 久保田保隆; フッ素電極によるクロムメッキ液中のフッ化物およびケイフッ化物の挙動, 本誌, **24**, 132 (1973)
- 15) A. Morris, N.P.C. Westwood; Formal oxidation state and core electron binding energies of some compounds of chromium, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **10**, 1009 (1974)
- 16) 内田弘, 門 智, 山田光二, 加藤忠一; Tin Free Steelにおけるクロム水和酸化皮膜の脱水現象について, 日本金属学会誌, **33**, 1290 (1969)

「金属表面技術用語集—和英・英和」発行遅延のお詫び

本協会では、金属表面技術に関する和英・英和用語集を刊行することになり、鋭意編集を進めて参りましたが、思いのほか編集に手間どり、当初の昨年7月頃発行の予定が大幅に遅れております。

編集委員会では、目下できる限りの努力をいたしておりますが、現在のところ3月末頃となる見通しでございますので、何卒御了承の程お願い申し上げます。

なお既報の金額につきましては変更が予想されますので、御送金賜わらぬようお願い申し上げます。