缶用鋼板の表面解析と製品特性

市 田 敏 郎*

Surface Analysis and Characterization of Steel Sheets for Cans

Toshio ICHIDA*

1. ま え が き

缶詰は、19世紀はじめ、数10万の軍隊を率いてヨーロッパ大陸を縦横無尽に駆けめぐっていたナポレオンの求めに応じて、兵食の長期保存方法として開発された——という説の真偽はともかく、今をさる170年あまり前のヨーロッパで、煮沸殺菌後の食品をスズめっきした鉄製製容器につめる方法で世に出たことは成書に記されている¹⁾。それ以来、缶詰はそのすぐれた貯蔵性を生かしてまず軍用に普及し、さらには一般の用途にも次第に使われるようになった。

缶用の鉄鋼材料としては、120年以上にわたって主役の座にあった熱せきブリキに代わって1930年代に電気めっきブリキが欧米で開発され、1955年には日本にもその技術が導入された。さらに1960年代には、金属クロムと水和酸化クロムの2層から成るティンフリースチール(以下TFSと略す)が日本で開発されて世界に広まった。

これらの新しい展開は、経済的には、缶の大量消費時代をむかえて、より安価な缶用材料を供給しようとする動きであり、製缶技術の進歩とあいまってはじめて効果を発揮した。例えばブリキのスズ付着量は、初期の缶に用いられていた熱せき材では約100 g/m²であったが、技術の向上とともに17 g/m²程度まで減少し²⁾、次いで電気めっき材では11 g~2.8 g/m²が一般的となった。第2次大戦後のスズ資源減少による一層の価格高騰は、一方ではスズを使用しないTFSを生み、他方では、例えば1 g/m²以下という少ないスズ付着量からなる薄スズめっき鋼板(Lightly Tin-coated Steel: 以下LTSと略す)の誕生を促した。そしてこれらの新材料は、TFSはナイロン系接着剤による接着缶技術、LTSははんだ缶に代わるSoudronicプロセス等の溶接缶技術という関連分野技術の開発・進歩にそれぞれ支えられ、また飲料缶の増加(今や食品缶詰の80%以上を占める)という最近のすう勢にも助けられて急速に普及し、在来のブリキにとって代わろうとしている。

一方、従来からブリキを多用していた食肉や魚を内容物とする食缶の分野では、一層すぐれたブリキが求められるようになった。耐硫化黒変性の向上である。

缶用鋼板の品質特性は、1 μ以下という薄い表面層の特性によって決定されるため、その開発・改良は、最近進歩の著しい表面分析機器の恩恵によるところが非常に大きい。本稿では、上記のような缶用材料に対する新しいニーズを満たす製品を開発する過程で、これらの表面分析の手法がいかに関与したかに焦点をあてて、我々のグループで最近開発し話題となった3種類の製品の例を紹介する。

2. Ni 拡散処理法による溶接缶用 LTS

缶胴接合法がはんだづけから抵抗溶接法に変わることで、今までははんだの濡れ性確保のために必要とされていた1 g/m²以上の表面金属スズが不要になった。おりしも塗料の発達により、ブリキ缶のほとんどは塗装して用いられるようになり、缶の耐食性維持に果たすスズの役割は減少した。このような技術的背景の中で低価格の缶用材料としてLTSが出現したが、初期のそれは、単にスズめっき付着量を従来の2.8 g/m²(#25ブリキ)から1 g/m²以下に減らすものであったため、耐食性が劣り、溶接性も満足のいくものではなく、広く用いられるには至らなかった。

予備実験の結果、すぐれた溶接性を得るためには、製缶メーカーでの塗装・焼付後の段階(すなわち、溶接直前の状態)で0.1 g/m²以上の表面金属スズが存在する必要があること、スズ付着量の減少に伴う耐食性減少を補うため、在来のブリキにない新しい工夫が必要であること等がわかった。

そこで、高耐食性ブリキの製造法として先に開発した鋼板表面にNi拡散層を形成させる方法³⁾(以下Ni拡散処理法と称す)により、原板およびFe-Sn系合金層の電気化学的特性を改善し、さらにブリキとTFSの塗料密着性の差にヒントを得て、金属クロムと水和酸化クロムからなる皮膜を付与して耐食性を向上させることを試みた。

* 川崎製鉄株式会社鉄鋼研究所(〒260 千葉県千葉市川崎町1)
Iron & Steel Res. Lab. Kawasaki Steel Co. (1 Kawasaki-cho, Chiba-shi, Chiba 260)

図1 Ni系LTSの試料調製方法

2-1 供試試料調製と試験方法

試料調製法を図1に示す。冷延鋼板を連続焼鈍ラインにおいて電解脱脂後Niめっきし、ひきつづきHN(7% H₂+93% N₂)ガス雰囲気中700℃で30秒間焼鈍し、鋼板表面にNi拡散層を形成させた。調質圧延後、スズめっきライン(以下ETLと称す)で電解脱脂、硫酸酸洗およびハロゲン浴でスズめっきを行い、ひきつづきリフロー処理によりスズ層を溶融して、スズ換算で0.2~0.3 g/m²のFe-Sn系合金層を形成させてから、CrO₃系水溶液中で陰極処理を施した。

こうして得られた供試試料(以下Ni系LTSと称す)の表面構造は、地鉄側から、Niめっき後の連続焼鈍で形成されたNi拡散層(Fe-Ni合金層)、リフロー処理で形成されるFe(Ni)-Sn合金層、金属スズ層、金属クロムと水和酸化クロムから成る特殊クロメート層からなる。

品質特性試験法の概要は以下のようである。

表面抵抗：実際の塗装・焼付条件と等価な210℃×20分の熱処理後の試験片についてSQメータ⁴⁾で測定した。

溶接適正電流範囲：富士工業特製F X 400(溶接速度40 m/分、オーバーラップ幅0.3~0.5 mm、溶接加圧力

40 kg)を用い、塗装・焼付相当の熱処理後の試験片を用いて、上限はスブラッシュ発生電流値、下限は溶接強度が十分得られる電流値として求めた。

乾湿くり返し試験：無塗装の試片を、乾燥状態(温度25℃、相対湿度50%)と湿潤状態(温度50℃、相対湿度98%)に30分毎にさらし、96時間後の発錆状況を観察した。

耐ブリスター試験：エポキシフェノール系塗料を50 mg/dm²塗装した試験片(40×80 mm)の下半分を煮沸した市販のトマトジュースに浸せきし、密閉した後55℃で18日間保存して、試験液浸せき部と非浸せき部とのブリスター発生状況を観察した。

UCCテスト：上記と同じく塗装した試験片に鋭利なナイフでクロスカットを入れ、N₂を用いて脱気した1.5%クエン酸水溶液と1.5%食塩水を1：1に混合した試験液に浸せきし、25℃で96時間保持した後、クロスカットからの塗膜のはく離幅を調べた⁵⁾。

孔食試験：塗装した試験片に30 mmのスクラッチを入れ、10%砂糖+0.1%リン酸水溶液25 ml中にN₂脱気下で23℃ 2週間放置後、溶出した鉄量を定量分析する。

表1 供試試料の皮膜構成

成分 試料名	Ni付着量	合金スズ量 (Snとして)	金属スズ量	金属クロム量	水和酸化クロム量 (Crとして)
Ni系LTS	0.07g/m ²	0.3g/m ²	0.4g/m ²	5mg/m ²	10mg/m ²
#25ブリキ	—	0.6g	2.2g	<1mg	5mg
#10ブリキ	—	0.5g	0.6g	<1mg	5mg
T F S	—	—	—	110mg	15mg

表2 供試試料の品質特性

試料名	表面抵抗 (Ω)	溶接適正 電流範囲	乾湿くり 返し試験	ブリスター 試験	UCC試験	孔食試験	塗料密着試験	硫化黒変 試験
					はく離幅	鉄溶出量	Tピール試験	
Ni系LTS	0.55	650A	A	A	A	100μg	3.0kg/5mm	A
#25ブリキ	0.45	850A	A	A	C	90μg	0.1kg/5mm	C
#10ブリキ	0.75	800A	C	C	C	190μg	0.5kg/5mm	B
T F S	58.0	なし	B	A	A	270μg	6.7kg/5mm	A

試験結果の評価 A B C D
優 ← → 劣

Tピール試験：塗装した試験片を5 mm幅に切断し、試片2枚をナイロンフィルムで加熱圧着後、200 mm/分で引張り、はく離強度を測定する。

硫化黒変試験：塗装した試験片をエリクセン試験機で5 mm押し出し加工後、1% Na_2S を乳酸でpH 7調整した液に110℃×60分浸せきし、黒変程度を目視判定する。

2-2 結果と考察

実験に用いた試料の皮膜構成および品質特性の概要を、#25ブリキ、#10ブリキ、TFSのそれとともに表1、2にそれぞれ示す。Ni系LTSは#7相当の薄いスズ付着量にもかかわらず、すぐれた耐食性、溶接性を有することがわかる。

(A) GDSによるNi拡散処理前後のNi濃度の深さ方向分布

(B) IMMAによるNi拡散処理鋼板のNi濃度の深さ方向分布

図2 Ni 拡散処理鋼板のNi 濃度の深さ方向分布

Ni系LTSにおけるNi拡散処理は、缶の内外面いずれの腐食環境に対しても、表面層の耐食性を向上させる効果をもつ。図2(A)に、Niめっきした鋼板の拡散処理前後のNiの深さ方向分布をグロー放電分光分析(GDS)により調べた結果の一例を示す。また、表面Ni濃度分布決定のために、特に連続焼鈍後の鋼板について行ったイオンマスマイクロアナライザー(IMMA)による深さ方向分布測定結果を、図2(B)に示す。Niめっき後の熱処理により、Niは鋼板中に拡散しFe-Ni合金層を形成している。Ni濃度が最表面ではなく約100 Å内層で最大を示すのは、表面に鉄酸化物が形成しているためと考えられる。以下では便宜上、拡散層のNi濃度はこの100 Å深さの値で表す。

図3に曝気した3%食塩水中で測定したスズ、ニッケル、通常の鋼板およびNi拡散処理した鋼板の腐食電位を示す。通常の鋼板はスズに対して約130 mV卑であり、スズと局部電池をつくると、鉄はアノードとなって溶解が促進される。Ni拡散処理により鋼板の電位は高くなってスズとの電位差は約10 mVと小さくなり、大気中の環境(缶の外側)では電位差腐食を生じにくくなる。

一方、缶の内側を想定した、酸性果実(グレープフルーツ)ジュース中でのFe(Ni)-Sn合金層とスズおよび鋼板とスズとのカップル電流値であるATC値(Alloy Tin Couple Current Value)⁹⁾およびSTC値(Steel Tin Couple Current Value)は、図4に示したように、いずれもNiめっき量が増すにつれて低下しており、Fe(Ni)-Sn合金層および地鉄の電気化学的特性が改善され、アノードであるスズとカソードとなる合金層および地鉄の間のカップル電流が小さくなって、耐食性が向上していることがわかる。

ブリキの耐食性はFe-Sn系合金層が緻密なほどすぐれているが、Ni系LTSでは、拡散層中のNi濃度が増

図3 3%食塩水溶液中における金属スズ、金属ニッケル板およびNi 拡散処理鋼板の腐食電位

図4 Ni系LTSのATC値およびSTC値に及ぼすNi付着量の影響

図5 Ni拡散層のNi濃度と塗装・焼付後の金属残留スズ量との関係

大するにつれてリフロー処理によって形成する合金層は緻密となり、特に5%以上になると鋼板表面をよく被覆する。化学分析とX線回折の結果では、Ni系LTSの合金層の結晶構造は FeSn_2 と同形で、NiがFe格子点の一部を置換したFe(Ni)-Sn合金となっている。ATC値が低かったのは、この緻密な合金形成による。

ブリキでは塗装・焼付時にスズの合金化が起こり、金属スズが減少する。前述のように、溶接時に 0.1 g/m^2 の金属スズが存在すれば満足な溶接性が得られるが、めっき原板の表面Ni濃度が高いとスズの合金化を促進し、残存金属スズ量が減少して溶接劣化に至る。Niめっき量、拡散処理の程度を変えた試料を調製し、IMMAで求めたNi拡散層中のNi濃度と塗装・焼付後に残る金属スズ量との関係を調べた(図5)。溶接性の観点からは、Ni拡散層中のNi濃度は30%以下にする必要があることがわかった。

以上の結果から、Ni拡散層中のNi濃度を5~30%に保つことによって、耐食性・溶接性ともにすぐれたNi系LTSが生産されている^{7)~9)}。

3. 逆電解法によるレトルト缶用TFS

TFSとはスズのついていない表面処理鋼板の意味であるが、現在では、下層が 100 mg/m^2 程度の金属クロム、上層が $10 \sim 25 \text{ mg/m}^2$ (Cr量として)の水和酸化クロムからなる薄い皮膜で被覆された鋼板をさす。

TFSはブリキと比較して塗料との密着性がよく、この長所を生かしてナイロン系接着剤による製缶法が開発され、まず低温殺菌されるビール缶、炭酸飲料缶などに利用されて使用量が増大した。その後塗料密着性の向上がはかられて、昭和51年頃にはホットバックされる果汁飲料缶にも適用され、さらに昭和53年には 100°C 以上で

加熱殺菌処理(レトルト処理)されるコーヒー飲料などのレトルト缶としても利用されはじめた。

開発初期のTFSは、塗料密着性はブリキよりすぐれていたが、加熱殺菌時およびその後長期間応力下で保存された場合の、いわゆる塗料2次密着性は十分でなかった。TFSの表面皮膜の厚みは金属クロム、水和酸化クロムあわせても $300 \sim 400 \text{ \AA}$ と薄く、塗料との密着性を調べるにはその最表面が重要なことから、特に上層の水和酸化クロム膜についてオージェ電子分光分析法(AES)、X線光電子分光分析法(ESCA)などにより詳細な検討が行われた。その結果、塗料2次密着性は水和酸化クロムの主成分である Cr_2O_3 の結合状態に左右されるが、特にめっき時に処理浴に添加されていた SO_4^{2-} は著しく塗料2次密着性を低下させることが知られた^{10)~12)}。

硫酸根に代表される耐レトルト性に有害なアニオンを水和酸化クロム膜から抽出するための種々の方法を予備的に検討した結果、鋼板を陽極として電解処理を施すと速やかに目的を達することを見だし、次のような実験を行った。

3-1 供試試料調製と試験方法

常法により脱脂・酸洗した鋼板を、まず $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiF}_6$ 浴中で陰極処理(クロムめっき)し、ひきつづき同浴中で陽極処理(逆電解)を行った後、不純物としてしかアニオンを含まない CrO_3 浴中で陰極処理(電解クロム酸処理)し、金属クロム付着量 $90 \sim 110 \text{ mg/m}^2$ 、水和酸化クロム量 $15 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ (Crとして)になるように調整した。

品質特性試験法の概要は以下のようである。

水和酸化クロム膜の均一性：光学顕微鏡観察による。

塗料2次密着性：2-1項と同様にして作製した5mm

表 3 供試試料の表面特性と性能

試料名	試料調製プロセス			表 面 特 性 と 性 能				
	クロムめっき工程		電解クロム酸処理	水和酸化クロム皮膜の均一性	ESCA による表面分析(ピーク高さ比)		水和酸化クロム皮膜の性能	
	クロムめっき	逆電解処理	CrO ₃ 浴への添加物		S/Cr	F/Cr	塗料二次密着性(kg/5mm)	レトルト耐久性(分)
1	実施	実施	添加せず	均 一	0.012	0.08	3.0	>210
2	実施	なし	添加せず	不 均 一	0.023	0.10	1.8	30
3	実施	なし	H ₂ SO ₄	均 一	0.075	0.02	2.2	60
4	実施	なし	フッ素化合物	均 一	0.010	0.22	2.5	120

幅の塗装後試験片 2 枚をナイロンフィルムで加熱圧着し、90℃、0.4%クエン酸溶液中に 2 週間浸せきした後、Tピールはく離試験を行う。

レトルト耐久性：上記と同様に塗装・焼付した試験片 2 枚を、ナイロンフィルムをはさみ、5 mm 重ね合わせて加熱圧着して作製したテストピースを U 字型に曲げた状態で 130℃のレトルト処理を行い、半分以上のテストピースがはく離するまでの耐久時間で評価した。

3-2 結果と考察

クロムめっきと電解クロム酸処理を分離して行う 2 ステッププロセスで調製した、各種 TFS の表面特性と性能とを表 3 に示す。クロムめっき後に逆電解を行い、つづいて不純物としてしか SO₄²⁻、F⁻ などのアニオンを含まない CrO₃ 水溶液中で電解クロム酸処理することにより、共析アニオンの非常に少ない水和酸化クロム皮膜を均一に形成させることができ、こうして得られた TFS の塗料 2 次密着性は非常にすぐれている (表 3 の試料 No.1)。

逆電解を行わない通常の 2 ステップ法では、アニオンフリーの電解クロム酸浴を用いると共析アニオンの少ない水和酸化クロム膜を得ることができるが、皮膜厚みは

不均一となり、塗料 2 次密着性は非常に劣る (試料 No.2)。また、アニオンを多量に添加した電解クロム酸浴を用いると水和酸化クロム皮膜の厚みは均一となるが、膜中への共析アニオンは多くなり、やはり塗料 2 次密着性は劣る (試料 No.3, 4)。膜中への共析アニオンとしては、硫酸根はフッ素よりもはるかに有害であることも示された。

逆電解処理の効果・機構を調べるため、各段階での水和酸化クロム皮膜について調べた。

クロムめっき後の鋼板表面に存在した水和酸化クロム皮膜の硫黄濃度の深さ方向分布を、AES で測定した結果を図 6 に示す。S/Cr 比がゼロとなる深さは、下層の金属クロム層に達した深さと考えられ、この図からクロムめっき浴中の硫酸根に由来する S は、水和酸化クロム皮膜の表面近傍に偏在していることがわかる。

次に、逆電解法の各工程において水和酸化クロム皮膜表面の硫酸根、フッ素含有量がどのように変化するかを ESCA を用いて調べた (図 7)。クロムめっき後に水和酸化クロム表面層に多量に存在した硫酸根やフッ素イオ

図 6 AES によるクロムめっき鋼板上の水和酸化クロム皮膜の S 濃度の深さ方向分布

図 7 ESCA による逆電解処理プロセスの各段階における表皮膜中 S と F の変化

ンは逆電解によって減少し、その後の電解クロム酸処理後も増加しない。その間、水和酸化クロム皮膜は、クロムめっき後の形成量の半分程度は逆電解工程で溶解し、その後の電解クロム酸処理工程で所定付着量に調整される。

逆電解工程のもう一つの効用は、水和酸化クロム皮膜の均一性改善にある。TFSの塗料2次密着性を損う一因は水和酸化クロム皮膜の不均一さにあることが指摘されているが¹³⁾、逆電解処理はクロムめっき工程で発生した凹凸のある表面層を溶解し、その後の電解クロム酸処理工程での均一皮膜形成を助けることが、EPMAによる表面走査分析の結果知られた。

以上のように、2ステップ法においてクロムめっき後に逆電解処理を挿入する逆電解法は、

- ①まず、硫酸根、フッ素イオンを含むめっき浴で鋼板を陰極処理し、効率よく金属クロムの必要量を確保し、次いで、
- ②同めっき浴中で鋼板を陽極処理して、凹凸の多い有害なアニオンを多く含んだ水和酸化クロムの表面層を強制的に溶解除去する。
- ③水洗後、硫酸・フッ素化合物を添加しない浴中で電解クロム酸処理を行って所定量の水和酸化クロム皮膜を付与する。

こうして得られたTFSは、表層には純度のよい水和酸化クロム皮膜が均一に形成していて、 SO_4^{2-} 、 F^- イオン含有量は従来品の1/4に減少しており、極めてすぐれた塗料密着性を有している^{14)~16)}。

4. 耐硫化黒変性ブリキ

ブリキ缶に魚や食肉のような高たんぱく質含有食品を充てんした時、高温殺菌のためのレトルト処理工程で缶の内面が黒色化してトラブルを起こす。これは、食品中の硫黄含有アミノ酸の熱分解によって生成した H_2S あるいは HS^- イオンがスズと反応してスズ硫化物を形成したためで、硫化黒変とよばれ、内容物の風味や栄養価を損うものではないが、消費者からは容認されず、最近では致命的評価の原因となることもある。

ブリキの硫黄黒変については先人によるすぐれた研究があり、金属クロムによるスズ表面の被覆が耐硫化黒変性向上に有効なこと¹⁷⁾、硫化黒変がブリキ表面の SnO を起点として発生し、 SnO_2 や水和酸化クロムによるスズ表面の十分な被覆は硫化黒変抑制に効果があること¹⁸⁾などが報告されている。ここでは、当社で10年以上にわたって工業的に採用されてきた、クロメート処理前の炭酸ソーダ中陰極処理のブリキ表面皮膜に及ぼす効果について紹介する。

4-1 供試試料調製

通常の調質圧延後の鋼板をETLで電解脱脂、硫酸酸

洗およびスズめっきを行い、ひきつづきリフロー処理した。次いで Na_2CO_3 水溶液中で陰極処理(Na_2CO_3 処理と称す)してから、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中で陰極処理(CDC処理と称す)を行った。比較材として Na_2CO_3 処理を挿入しない在来工程の製品も使用した。

硫化黒変試験は、2-1の方法で行った。

4-2 結果と考察

硫化黒変試験の結果、在来のCDC処理材では平板部、加工部ともに著しい黒変が認められ、スズの結晶模様も明確に観察された。一方、 Na_2CO_3 処理→CDC処理を施したブリキでは、平板部では黒変は認められず、加工部の変化も極めて軽微であった。

硫化黒変試験において認められた上記の両サンプルの耐硫化黒変性の差について検討するため、表面皮膜について調べた。図8(A)は不働態皮膜を水銀アマルガム法

(A) EPMAによるブリキ不働態皮膜中Crの表面分布

(B) ESCAによるブリキ表面のSn 3d 5/2スペクトル

図8 不働態処理したブリキの表面分析結果

によりはく離して、EPMA で Cr 線分析を行った結果である。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CDC}$ 処理材では在来 CDC 処理材と比べて Cr 分布が均一で、クロメート皮膜がブリキ表面を均一に被覆していることを示している。図 8 (B) は、上記 2 種のブリキ表面の $\text{Sn } 3d_{5/2}$ スペクトルであり、在来 CDC 処理材ではスズ酸化物が主であるが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CDC}$ 処理材ではスズ酸化物は少なく、金属スズが主体であることがわかる。以上のことから、 Na_2CO_3 処理はリフロー処理時に生成するスズ酸化膜を還元して表面を均一にし、その後のクロメート処理時にクロメート層が均一に表面を被覆することを可能とし、その結果レトルト処理時の SnS 生成の起点が減少して硫化黒変防止に効果を有するものと思われる。

Rocquet ら¹⁷⁾によって提案された金属クロムの付与はもとより硫化黒変防止にも有効であるが、ブリキ表面のはんだ濡れ性を劣化させる傾向があり、はんだ缶にはむかない。それに対して、 Na_2CO_3 中の陰極処理と CDC 処理をうまく組み合わせることによって、缶胴接合、耐硫化黒変の両方について良いパフォーマンスが得られる。

5. お わ り に

おもに材料開発を行う立場から、進歩の著しい ESCA, AES などの表面分析機器が最近の缶用材料の開発にいかに関与したかについて紹介してきた。缶用材料は概して 1μ 以下、場合によっては 0.05μ 以下という極薄の表面層（しかも複数の）がその製品特性を決定する分野であり、その意味では LSI やファインセラミックスに代表される最近はやりのハイテクノロジー材料技術を、はるかに以前から先取りしてきた先進的分野ともいえる。

とはいえ、技術の進歩は止まる所を知らず、より厳しい使用環境に適応できる高品質の製品を低コストで製造する技術の必要性は、今後さらに高まろう。その意味でも表面分析、製品開発両分野の一層の共同作業が望まれる。

文 献

- 1) 日本缶詰協会；缶詰製造講義 I (1960)
- 2) 安藤卓雄；金表誌，**35**，94 (1984)
- 3) 藤巻武俊，四十万小二，原田俊一；特公昭54-20940
- 4) 松永正久；表面測定・工業技術全書22
- 5) O.D. Gonzalez, P.H. Josephic and R.A. Orian ; *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 29 (1974)
- 6) G.G. Kamm, A.R. Willey, R.E. Beese and J.L. Krickl ; *Corrosion*, **17**, 106 (1961)
- 7) 望月一雄，中小路尚匡，国分淳子，坂本安平，市田敏郎，入江敏夫；鉄と鋼，**69**，S 1231 (1983)
- 8) 中小路尚匡，望月一雄，国分淳子，坂本安平，市田敏郎，入江敏夫；鉄と鋼，**69**，S 1232 (1983)
- 9) 中小路尚匡，緒方一，望月一雄，市田敏郎；鉄と鋼，**70**，S 326 (1984)
- 10) S. Maeda, T. Asai, H. Omata and H. Okada ; *Proc. Interfinish-'80*, p. 432 (1980)
- 11) 乾恒夫，西条謹二，清水信義；金表誌，**32**，80 (1981)
- 12) 乾恒夫，西条謹二，清水信義；東洋鋼板，**125**，33 (1982)
- 13) 松林宏；金表誌，**33**，465 (1982)
- 14) 緒方一，小林秀夫，津川俊一，山地京子，市田敏郎，入江敏夫；鉄と鋼，**69**，S 1237 (1983)
- 15) 緒方一，山地京子，中小路尚匡，望月一雄，市田敏郎；鉄と鋼，**70**，S 319 (1984)
- 16) 緒方一，中小路尚匡，望月一雄，市田敏郎；鉄と鋼，**71**，A 85 (1985)
- 17) P. Rocquet and P. Aubrun ; *Br. Corros. J.*, **5**，193 (1970)
- 18) 乾恒夫，根本忠志，西条謹二，河村宏明；鉄と鋼，**68**，850 (1982)