溶接缶用不均一薄スズめっき鋼板の特性

宮崎 俊三*, 吉沢 英幸*

Characteristics of dewy Spread Lightly Tin-Coated Steel for Welded Cans

Shunzo MIYAZAKI* and Hideyuki YOSHIKAWA*

This study concerns development of material for welded cans made of 0.7–0.8 g/m² dewy spread lightly tin coated steel. It has been well known that more than 0.1 g/m² of free tin results in good weldability. Low-tin steel, however readily forms alloys during baking, resulting in degradation in both weldability and corrosion resistance. These properties were improved by: 1) covering the steel surface with a continuous dense layer of Fe (Ni)-Sn alloy; 2) distributing the tin like islands a few micrometer in diameter to provide a surface coverage of 10–50 %; 3) forming a uniform chromate film, consisting of 4–10 mg/m² chromium as Cr^{EC} and 6–15 mg/m² chromium as oxide.

The material, thus produced exhibits out-standing results weldability and corrosion resistance and it could replace tin plate as a material for welded cans.

1. 緒 言

近年、缶詰容器の製造方法に大きな技術革新がもたらされ、従来からのはんだ缶が接着、溶接、打抜き等による各種形態の容器に変貌を遂げてきた。特に FDA の鉛規制問題を契機にはんだ缶はその姿を消しつつあり、代わって登場してきたのが溶接缶である。この溶接缶はアルミニウム缶や紙複合材・プラスチック容器との競合のみならず、一方ではティンフリースチールを用いた接着缶とも競合してゆかねばならない立場にあった。かかる背景のなか、ぶりに代わる性能の優れた競合力のある溶接缶用素材の開発実用化が国内に限らず世界的に活発に進められており、薄スズめっき系材料を中心に多くの報告が数年前からなされている^{1)~13)}。しかし、現実にはその多くは溶接性、耐食性の問題を内在したままで一部の例外的なものを除いて実用化されたものは少ない。

溶接性に関しては、溶接時に残留金属スズが 0.1 g/m²程度存在すれば Soudronic 方式である銅ワイヤシーム抵抗溶接では良好な溶接状態を得ることが知られていた¹⁴⁾。この目的のためにはぶりのスズめっき量を単純に減少させるだけでよいが、そのままでは耐食性特に糸状錆性 (FFC)・塗膜下腐食性に問題が発生することが判明した。

冷延鋼板にあらかじめニッケルめっきを行い、スズを不均一に厚さムラを持たせてめっきし、さらにクロム酸浴から電解処理皮膜を付与した材料は良好な耐食性を示

し、かつ厚さムラを持たせてスズを分布させたため溶接性を維持するための最小スズ付着量をさらに下げることが可能となった。

2. 実 験 方 法

2.1 供 試 材

ニッケルを冷延鋼板にめっきし連続焼鈍ラインで熱拡散後スズをめっき (A タイプ) し、リフロー後クロム酸浴から電解処理皮膜を付与した材料⁷⁾、及び、ニッケルめっき後引き続きスズめっき (B タイプ)⁸⁾し、リフロー後同クロム酸処理した 2 種の材料を鉄鋼各社より入手して調査した。比較材として #25 ぶりに、単純均一薄スズめっき材 (LTS) を使用した。用いた材料の付着量を表 1 に示した。

なお、ニッケルめっき量は蛍光 X 線法で求めた。スズは全スズ量を蛍光 X 線で求めた後、0.1-N 塩酸中での陽極電解法によってフリースズを求め、その差を合金スズ量とした。全クロムは蛍光 X 線で求めた後、同試片を 20 % NaOH 沸騰水中に 20 分浸せき後、1-N NaOH 中で陽極電解 (終点は水素発生にて確認) したものを再度蛍光 X 線で測定しバックグラウンドとして差し引いて求めた。Cr^{EC} は 0.1-M Na₂HPO₄ 溶液中で陽極電解して求め、全クロムとの差を酸化クロム量とした。

2.2 溶 接 性

(イ) 空焼きによるスズの合金化は日本ハー製キャビネットオープンを用いて 140~220℃ の各所定温度で 10 分間空焼き後、上記蛍光 X 線法と電解法を併用してフリースズと合金スズを分別定量した。

(ロ) 溶接性は Soudronic AG 製高速溶接機を用いて

* 北海製罐株式会社中央研究所 (〒339 埼玉県槻木市鹿室 839-1)
Hokkai Can Co., Ltd., Central Research Laboratories
(839-1, Kanamuro, Iwatsuki-shi, Saitama 339)

Table 1 Coating weight of samples

	Ni (mg/m ²)	Sn (g/m ²)	Cr mg/m ²		Free Sn(g/m ²) after baking*	Reflow	Remarks
			Cr ^{EC}	Cr ^{OX}			
A	70	0.73	5	9	0.18	Reflowed	Ni-diffusion treatment ⁷⁾
B	14	0.74	4	7	0.25	Reflowed	B Type ⁸⁾
C	0	1.19	5		0.51	Unreflowed	
D	0	0.52	5		0.03	Unreflowed	
E	0	2.8	4		2.0	Reflowed	#25 Tinplate

* Baking condition ; 210℃, 10min

溶接有効電流範囲 (ACR)^{15),16)} を求めて比較した。上限溶接電流は過溶接によるぜい化とスプラッシュの発生、下限溶接電流はナゲットの不連続性と接合強度低下によるはく離の発生、によって決めた。

2.3 耐食性

(イ)糸状錆 (FFC) 性試験にはエポキシフェノール樹脂塗料を塗装した板を 7×7 cm² に切り出し中心部に長さ 20 mm のクロスカットを入れ、エリキセンで 5 mm 張り出した試片を用いた。3 % 食塩水に 1 時間浸せき後水を切り、85 % RH, 45℃, 10 日間保存して錆の発生を比較した¹⁷⁾。

(ロ)耐硫化黒変性試験は塗装板を 5 mm エリキセン加工後、φ40 mm の円板に打抜き、301 φ 缶に鮭の水煮とともに層状に充てんすることによって行った^{18),24)}。119℃×90 分レトルト加熱処理後 50℃ で 20 日間保存し、開缶して硫化黒変の程度を目視によって評価した。

(ハ)塗膜下腐食性試験は UCC テスト¹⁹⁾を改良した方法を用いた。試験法の詳細は前報に記した²⁰⁾。なお、実缶との相関を求めるため、各種塗膜下腐食性を有する塗装板を用いて 202 φ 缶を作成し、ミルクコーヒーを充てんして 55℃×3 ケ月保存後開缶して内面腐食状態を目視によって評価した。

3. 結果と考察

3.1 表面の皮膜構成

表面の皮膜構成は SEM 観察 (図 4 a)), ESCA, ケイ

Fig. 1 Schematic cross section diagram of samples

光 X 線などによる分析の結果、模式的には図 1 に示した状態と考えられる。A・B 2 種類の不均一薄スズめっき鋼板において A タイプと B タイプでは鋼中へのニッケル拡散層に差があるものの、いずれもニッケルを含んだ密な Fe (Ni)-Sn 合金層が下地鋼を被覆しており、その上に数 μ の径を有する金属スズが 10~50 % の割合で島状に分布している。さらに、その上層にはクロム酸浴からの電解処理皮膜が付与されており、金属 Cr と酸化 Cr が全面を被覆している。このクロメート皮膜は金属スズの谷間に多く分布しており、耐食性向上に寄与しているとの報告もある²¹⁾。図 2 には A 材の Cr 2p_{3/2}, O1s の ESCA スペクトルを示した。これによると表層の水和度の高い状態 (-OH, OLATION) から無水酸化物 (-O, OXOLATION) さらに金属クロムへと層状に変化していることが示された。これはすでに報告されている TFS に類似している²²⁾。

3.2 溶接性

3.2.1 空焼きによる合金スズの成長

塗装印刷時の空焼きによる合金層の成長は薄スズめっき系材料では無視できないほど大きく 0.6~0.7 g/m² 程度の均一めっき材はほとんど合金化してしまい、溶接

Fig. 2 ESCA spectra for A sample
Chemical shift of Cr 2p_{3/2} (left) and O1s (right) spectra of as-received sample by Ar⁺ sputtering

Fig. 3 Alloy growth of samples at various temperature for 10 min baking

性を悪化させる。これは合金化が鉄の固相拡散によって進行するため、通常の均一めっき材では全面にわたって合金化が進行するためである。図3に各種薄スズめっき材の空焼きによる合金層成長曲線を示したように、ニッケル下地処理後不均一スズめっきした材料はいずれも合金層成長量が著しく少ない。これはスズ層の薄い部分ではすぐにすべて合金化されるが、厚い部分では金属スズがかなりの量残留するため、平均的な見かけ上の合金化成長速度が小さくなったためである。A・Bの差は島状スズの分布密度に起因していると考えられ、分布密度の低いB材がA材より合金化成長速度は小さくなっている。

3.2.2 溶接による表面状態の変化

実験に用いた電気抵抗シーム溶接機はブランクを円筒状に丸めてその重なり部分（約0.4 mm）の上下を一对のローラーにて銅ワイヤーを連続的に送りながら圧力をかけ、同時に通電して母材の固有抵抗、板-板の接触抵抗によるジュール発熱を利用して圧接、接合するものである。この時の電流を接合するのに必要な電流の20%、75%および無通電で変化させた時の接合界面におけるス

ズの状態変化に着目して調査した結果を図4に示した。aは溶接前の状態、bは圧接のみ無通電の場合でスズの頂部がつぶれており、板の重なり部分の約1/2の面積が接触していると考えられる。cはわずかな電流を用いて発熱させた時の表面状態で、ここではすでにスズの不均一性は認められず、溶融することによって接触面積を拡大し、接触抵抗を下げていると考えられる。a'、c'にはそれぞれa、cのスズの分布状態をXMAを用いて分析した結果を示したが、このことを裏付けている。そして、これがわずかな電流による発熱で達成されていることから、スズが不均一に存在することにより接触面積は減少するが、スズの溶融によって接触面積は増大し、通常の均一なスズ層を有するふりきと同程度の溶接性を有することになると考えられる。この効果は金属スズとして0.1 g/m²以上存在すると認められる。d 75%の溶接電流では鋼の相互拡散が認められる。

3.2.3 有効溶接電流範囲

有効溶接電流範囲（ACR）は溶接性能を示す指標としてN.T. Williamsらによって提案^{15),16)}されたもので、下限は所定の溶接強度を得るために必要な最小電流であり、上限は過溶接にならずポイド、スプラッシュ等が発生しない最大の溶接電流で示され、この範囲が広いほど溶接性に優れた材料といえる。各材料のACRと溶接断面（ナゲット形状）を図5に示した。不均一薄スズめっき材はいずれもACRが広く、2.8 g/m²ふりきに近い範囲を有しているが、上限側電流が若干低下している。これは高電流側でスプラッシュがふりきより発生しやすいためである。ナゲット形状から発熱状態をみると、ふりきは銅ワイヤーと板との接触面の発熱が大きいのに対し、不均一薄スズめっき系材料は板-板接触面での発熱が大きく、溶接には適していると考えられる。

3.3 耐食性

3.3.1 糸状錆

缶詰の糸状錆（FFC）は、フランジ部や蓋の巻き締部

Fig. 4 SEM micrographs of the welded surface of A sample in various welding current conditions

- a) Tin surface before weld
- b) Crash surface by welding electrodes without current
- c) Welded at 20 % current of ACR
- d) Welded at 75 % current of ACR
- a') Sn (K α) Image of a) sample
- c') Sn (K α) Image of c) sample

Fig. 5 The available current range (ACR) and photographs of longitudinal sections of a portion of the welds

Material	Welding current (kA)			cross section
	3	4	5	
A				
B				
D				
E				

Table 2 Results of filiform corrosion test and sulfide stain test

Sample	Filiform corrosion		Sulfide stain
	Edge	Cross cut	
A	1	1	1
B	1	1	1
C	3	3	3
D	3	4	1
E	0	1	4

Rating No. (good) 0 → 4 (Poor)

(シームバンド)などに発生し、外観的に不衛生な印象を与えることから問題にされてきたが、薄スズめっき系材料ではこの糸状錆が発生しやすい。供試材のFFCテスト結果を表2に示した。腐食程度はエリキセン加工部でのクロスカット部分と端面部分のフィラメントの長さをそれぞれ評点で示した。従来のぶりきでは糸状錆が問題となることはなく、このFFCテストでも良好な結果を示しているが、C・D材で示されるようにノーリフローの薄スズめっき材はいずれも著しく糸状錆性が劣る。一方、A・B材のようにリフロー処理してスズを不均一構造にしたものでは著しく糸状錆性が向上している。

Uhligは糸状錆のメカニズムとして、酸素濃淡電池説を用いて、フィラメントの先端周辺部がカソードとなり酸素還元反応により OH^- を蓄積し、頭の中心部がアノードとなって金属が溶解し、高濃度の電解質を頭部に維持してフィラメントが進行すると説明している²³⁾。FFCテストで発生したフィラメントを顕微鏡観察、EPMA分析を行うと、頭の部分よりさらに先端部分から塗膜ははく離し、部分的なスズ層の溶解が認められる。頭の中心部には塩化物が濃化しており、下地鋼の溶解がおきている。このように、スズの薄く均一な層として存在している場合、カソード反応の結果生成した OH^- や、合金層等とのガルバニック腐食などによってスズ層溶解が前駆となり、頭部での鋼の溶解をひきおこしフィラメントが進行すると考えられる。これに対し、リフロー処理によってスズ層を不均一化した材料では密なFeNi-Sn合金層が存在することにより下地鋼の腐食を抑制していることと、スズ層が不均一に存在していることによ

りスズ層の溶解が連続しておこり得ないこと(即ちAnodic underminingが進行しないこと)、および電解クロム酸処理皮膜の存在などがフィラメントの進行を抑制しており糸状錆性に優れた材料となっているものと考えられ、これらの結果は最近の渡辺らの報告⁸⁾と一致している。

3.3.2 耐硫性

ぶりきを魚肉缶に用いる場合、内容物中のタンパク質から発生する硫化物が塗膜下でスズと反応して硫化スズ(サルファーステン)を形成することがある²⁴⁾。これを防止するにはクロメート皮膜が均一にぶりき表面を被覆していることが重要である。このため、ぶりき製造ラインではリフロー後、炭酸ソーダ処理を行ってスズ酸化物を除去後クロメート処理皮膜形成を行うことによって効果をあげている²⁵⁾。一方では塗料に耐硫性をもたせるためにエポキシフェノール樹脂のフェノール含量を増し架橋密度を高めてバリアー効果を出すことによって耐硫性を向上させている。薄スズめっき系材料についての耐硫性試験結果を表2に示した。薄スズめっき材はぶりきに比較していずれも耐硫性が優れており、塗料についても下地に対する接着や加工性を配慮したものが使用でき、缶用塗料としての本来の機能をもたせることができるようになった。特に、不均一薄スズめっき材(A・B)が耐硫性に優れる理由として空焼後には硫化物と反応する金属スズが島状に全面積の10~50%しか存在しないこと、クロム酸浴からの電解処理の存在などが寄与していると考えられる。

3.3.3 塗膜下腐食性

不均一スズめっき鋼板の特徴は最小のスズ付着量で溶接性を維持するためにぶりきとしての性質を有する部分が島状に分布し、その間はFeNi-Snからなる密な合金層が露出している点である。従来のぶりきを用いた缶詰ではカソードははく離による塗膜下腐食はほとんど問題となることはなかった。その理由としてLeidheiser²⁶⁾はスズ層のカソード活性能が比較的低いためであることを指摘している。ところが、不均一スズめっき系材料を用いるとヘッドスペース側(気相部)に斑点状の塗膜下腐食が発生することがあり、特に内容物充填時の含気が多い場合、加工変形を受けた部分で発生しやすい。長

Fig. 6 Cathodic polarization curves of tinplate deformed by Erichsen under various degrees of deformation

Aerated: 3% NaCl 30 °C

Scanning rate: 100 mV/min

Fig. 7 Cathodic polarization curves of A sample deformed by Erichsen under various degrees of deformation

Aerated: 3% NaCl 30 °C

Scanning rate: 100 mV/min

期保存時著しいと塗膜の浮き、鉄溶出などによりフレーバーを損うことがある。これはスズの被覆度が減少すること、加工によって下地鋼の露出が増大することなどによってカソード活性が高くなるためと考えられる。図6はぶりき(E材)、図7は不均一スズめっき材(A材)の空気飽和3%食塩水中におけるカソード分極曲線を示した。エリクセン加工を0(未加工)~5mm行った時のカソード分極曲線の変化をみると、ぶりきは加工による電流値の変化は認められず、A材の未加工状態の分極曲線に類似している。これに対し、A材ではわずかな加工によって電流値が増加し、酸素のカソード還元反応の活性化が認められる。このことが酸素還元による塗膜下腐食(カソードはく離)を促進させる原因と考えられる。

そこで著者らはカソードはく離によって進行する塗膜下腐食を簡便に短時間で評価できる試験法として、アンダーフィルムコロージョン(UFC)テストを提案した²⁰⁾。この試験法はGonzalezらが提案しているUCCテスト¹⁹⁾とははく離のメカニズムが異なっている。UFCテストはカソード反応の結果発生したアルカリ(OH⁻)による接着界面の化学変化によって進行すると考えられるのに対し、UCCテストは酸化物の自動還元によって進

Fig. 8 Correlation between delamination area by UFC test and rating number of blister corrosion of milk coffee can, (good) 0~4 (poor)

Fig. 9 Effect of air content of head space on blister corrosion of milk coffee can, (good) 0~4 (poor)

行するといわれている。

1) 実缶テストとUFC試験の相関性

図8にはA~D材、他の薄スズめっき系材料のUFCによるはく離面積と実缶テストによる塗膜下腐食の評点との相関を示した。実缶テストはミルクコーヒーを商業高速充てんラインにて95℃の熱間充てん後124℃×30分のレトルト殺菌を行ったものについて55℃×3ヶ月保存して調べた。室温での真空度は約40 cmHgであり、ヘッドスペースの残存空気量は5~10 mLであった。これによるとUFC値150 mm²以上ではヘッドスペース側に軽度の塗膜下腐食が発生し、UFC値が大きくなると腐食の程度も激しくなる傾向が認められる。実缶で塗膜下腐食を防止するためにはUFC値100 mm²以下が必要となる。

図9にはUFC=33, 116 mm²の塗装板を用いて作成した試験缶(A材)に対してヘッドスペースの含気量を変化させて充てんした場合の塗膜下腐食の評点を示した。これはヘッドスペースの酸素量が極端に多くなると塗膜下腐食の発生が促進されることを示しており、不均一スズめっき鋼板の耐食性上の最大の問題である塗膜下腐食はこの結果からもカソードはく離であると考えられる。

Table 3 Effect of chemical treatment on UFC test

Sample	Na ₂ Cr ₂ O ₇ bath	CrO ₃ /SO ₄ ²⁻ bath
A	220 mm ²	70 mm ²
B	270~130	40

2) UFC 性に及ぼす表面処理の影響

表 3 に A・B 材にサージェント浴からの電解処理皮膜を付与したものと通常ぶきに用いられる重クロム酸ソーダ浴からの電解処理 (CDC 処理) を施した時の UFC 値を示した。2 種類の表面処理条件は UFC 値に大きな影響を及ぼし、サージェント浴が耐食性を向上させることが判明した。サージェント浴の場合、直前に弱アルカリ浴中でリフロー時生成したスズ酸化物を除去するため陰極処理を行い表面を均一化している。実缶テストの例を **表 9** の中に示してあるが、A 材で CDC 処理のものは塗膜下腐食が発生し、保存中鉄溶出をひきおこしたが、サージェント浴にすることでこの腐食が防止された。

UFC テストによる塗膜下腐食進行の駆動力は酸素のカソード還元反応であり、はく離の進行は塗膜と鋼板の表面処理皮膜との結合の化学的性質、例えばアルカリに対する抵抗性などに関係している。従って、表面処理の種類によって UFC 値が変化することはこの両方の性質に影響を及ぼしており、特にサージェント浴からの均一な金属クロムを含む酸化皮膜層は酸素過電圧を高耐食性向上に寄与していると考えられる。詳細については検討中である。

3) UFC 性に及ぼす塗料の影響

UFC 性に対して塗料の影響は大きく、エポキシフェノール樹脂塗料のなかでも **表 4** に示すように、フェノール含量比が高いものほど UFC が劣る傾向がある。また、同一量のフェノールでも種類によって差が認められる。A 材に対し UFC 値の異なる 2 種の塗料を用いて腐食性の高い内容物 (牛乳) を充てんして実缶テストを行った。その結果、UFC 値が優れているⅣ塗料では塗膜下腐食は発生しなかったが、劣るⅡ塗料では気相部に発生した。このことは、下地鋼板がカソード活性を支配しているとすれば塗膜のはく離はその結果生じた OH⁻ によってク

Table 4 Influence of enamel applied to A material on delamination area by UFC test

Type of enamel	Delamination area
Epoxy-phenolic I phenolic content 50%	340 mm ²
Epoxy-phenolic II phenolic content 20%	120
Epoxy-phenolic III phenolic content 10%	10
Epoxy-phenolic IV phenolic content 20%	15

ロメート皮膜と塗膜の結合またはその近傍が化学的に破壊され、はく離が進行することを示唆している。Hammond らはエポキシ系塗料を塗装した鋼板のカソードはく離が下地金属との接着界面近傍の塗膜が OH⁻ によって加水分解等の劣化を受けることによって生じることを示している^{27)~29)}。UFC はく離面の Cls, Ols のスペクトルを詳細に解析すると同様に下地金属との接着界面近傍で塗膜に化学変化がおきていることが示され、UFC テストに塗料差が生じる原因として界面における塗膜の OH⁻ に対する安定性に差があることが考えられる。

4. 結 言

溶接缶用素材として薄スズめっき系材料の検討を行った。スズは安定な溶接を行うための優れた金属であり、0.1 g/m² 程度の微量で良好な溶接性を得ることができ。ここで、溶接性と耐食性を両立させ、かつ、スズの付着量を最小にする表面特性として、

- ①冷延鋼板にニッケルめっきを行う、
 - ②スズめっき後、リフロー工程で密な FeNi-Sn 合金層を形成させ下地鋼を被覆し、かつ、金属スズを不均一厚さムラを持たせて分布させる、
 - ③サージェント浴からの電解処理皮膜を付与する、
- 等のことが効果的であることが判明した。

このように従来の表面処理鋼板の概念である均一皮膜構造とは異なった不均一性を付与することで耐食性と溶接性を両立させることができ、現在、溶接缶用素材として大量に採用されつつある。

終わりに本研究を遂行するに当たり助言をいただいた高橋勇蔵博士、並びに発表を許可されました中央研究所渡辺久一所長に感謝致します。

(昭和60年10月, 金属表面技術協会第72回講演大会にて一部発表)

(1986-4-17 受理)

文 献

- 1) H. Kuroda, I. Onoda, T. Inui and Y. Kondo; 2nd Internat. Tinplate Conf. (London), pp.176-186 (1980)
- 2) M. Sodeik; 2nd Internat. Tinplate Conf. (London), pp. 161-175 (1980)
- 3) R. Allouf, C. Mergey; 2nd Internat. Tinplate Conf. (London), pp.241-251 (1980)
- 4) J. Lempereur, L. Renard; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.185 (1984)
- 5) H. Takano, H. Kagechika, Y. Yomura and T. Hara; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.201 (1984)
- 6) H. Moriyama, N. Shiniyu, T. Fujimoto, Y. Nomura, I. Onoda; 3rd Internat. Tinplate Conf. (Londn), p. 214 (1984)
- 7) Mochizuki, H. Nakakouji, H. Ogata, T. Ichida, T.Irie; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.227 (1984)
- 8) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 神原繁雄; 鉄と鋼, '85-S 1247, 43

- (1985)
- 9) G. Edger, D. Salm and E. Nicholson; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.243 (1984)
 - 10) R. Allouf; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.247 (1984)
 - 11) D.W. Bird; 3rd Internat. Tinplate Conf. (London), p.390 (1984)
 - 12) 朝野秀次郎, 樋口征順, 東 光郎; 金属表面技術, **33**, 509 (1982)
 - 13) 斧田一郎, 盛山博一, 河村宏明; 金属表面技術, **33**, 489 (1982)
 - 14) 高橋勇蔵, 宮崎俊三, 吉沢英幸, 山下裕二; 特開昭58-177448 (1984)
 - 15) N.T. Williams, D.E. Thomas, K. Wood; *Metal Construction*, (4), 157 (1977)
 - 16) N.T. Williams, D.E. Thomas, K. Wood; *Metal Construction*, (5), 202 (1977)
 - 17) 佐藤 靖; 防錆・防食塗装技術 (工学図書, 1981)
 - 18) S.C. Britton; TIN VERSUS CORROSION (International Tin Research Institute) (1975)
 - 19) O.D. Gonzalez, P.H. Josephic and R.A. Oriani; *J. Electro-chem. Soc.*, **121**, 29 (1974)
 - 20) 宮崎俊三, 小林一雅, 吉沢英幸; 第30回腐食防食討論会要旨集, B-210, p.239 (1983)
 - 21) 江連和哉, 斉藤隆穂, 林 知彦, 山本満治; 鉄と鋼, '86-S446 (1986)
 - 22) S. Maeda, T. Asai, H. Omata and H. Okada; Proceedings of INTERFINISH '80, p.432 (1980)
 - 23) H.H. Uhlig, R.W. Revie; Corrosion and Corrosion Control 3rd Edition, p.257 (John Wiley & Sons, 1985)
 - 24) 乾 恒夫, 根本忠志, 西条謹二, 河村宏明; 鉄と鋼, **68**, 142 (1982)
 - 25) 緒方 一, 中小路尚匡, 望月一雄, 市田敏郎; 鉄と鋼, '85-A85, 討22 (1985)
 - 26) H. Leidheiser, JR.; *Corrosion*, **38**, 374 (1982)
 - 27) J.S. Hammond, J.W. Holubka and R.A. Dickie; *J. Coatings Technology*, **51**, 45 (1979)
 - 28) J.W. Holubka, J.S. Hammond, J.E. Devries and R.A. Dickie; *J. Coatings Technology*, **52**, 63 (1980)
 - 29) J.S. Hammond, J.W. Holubka, J.E. DeVries and R.A. Dickie; *Corrosion Science*, **21**, 239 (1981)

次 号 予 告

< 巻 頭 言 >

岩 田 徹 (日産自動車株式会社)

< 総 説 >

金属表面上における電解重合 (導電性皮膜の形成)

浅 原 照 三
ほか1名

< 研 究 >

ZnCl₂-KCl 浴での光沢電析に及ぼす緩衝剤と pH の影響野 口 裕 臣 (愛知県工業技術センター)
ほか1名CH₄-H₂ 系ガスの高温高カーボンポテンシャル
雰囲気における鉄表面上の炭素析出挙動安 藤 繁 (大 阪 府 立 大 学)
ほか2名無電解法による垂直磁化膜の作製に関する研究
一下地めっきについて松 田 均 (姫 路 工 業 大 学)
ほか1名リン酸塩皮膜結晶の形成に及ぼす浴中 Mn²⁺ 成分の影響

佐 藤 登 (本田技研工業株式会社)

NaCl 水溶液中におけるアルミニウムの直流
エッチングにおよぼす NaNO₃ の影響牧 野 英 司 (北 海 道 大 学)
ほか5名