

## 論 文

UDC 543.422.8 : 543.426 : 543.064 : 620.179.119 : 669.14

## けい光 X 線による鋼板の表面分析について\*

津 村 嵩 一\*\*・押 場 和 也\*\*

## On the Surface Analysis of Steel Sheet by Fluorescent X-ray

Koichi TSUMURA and Suzuya OSHIBA

## Synopsis:

A quantitative analysis of sticking materials on steel sheet surface was made possible by fluorescent X-ray according to a following method.

## 1. Preparation of standard samples:

A known quantity of standard solution of element to be analyzed was placed on steel sheet in area where X-ray irradiated and then dried. The quantity of the placed element divided by the area was called "sticking density".

## 2. Drawing of calibration curves:

Differences of X-ray counting rates after and before placing standard solution were plotted against sticking densities and calibration curves were drawn.

## 3. Precisions and lower limits of determination:

For example, standard deviation was  $0.0148 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  for Na at  $0.566 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  and  $0.0048 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  for Cl at  $0.252 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

Lower limit was  $0.121 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  for Na and  $0.038 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  for Cl.

Conclusively, determination of sticking soil-materials on steel sheet surface which caused to rust initiation and films produced by chemical treatments were made possible without establishment of a chemical analysis method.

## 1. 緒 言

最近固体の表面分析法として Auger 電子分光法 (AES), 光電子分光法 (XPS または ESCA) などの新しい方法が相次いで開発され, これに伴って固体表面の基礎的研究も活発になりつつある。これらの方法は,

(1) 表面下数 Å~数十 Å という極表面層の分析が可能である。

(2) 元素の化学結合状態についての情報が得られる。

などの顕著な特徴を有しているが, 反面

(1) 試料表面の調製, 取り扱いに細心の注意を要する。

(2) 超高真空を要する。

(3) 定量分析の理論が未確立である。

などの問題もあり, 日常の工程分析として一般的に用いられるまでにはいまだ至っていない。

一方けい光 X 線分析法は, きわめて優れた分析方法の一つとして鉄鋼分析の諸分野においてすでに広く用いら

れている。その有する特徴のうち,

(1) 比較的広い面積についての平均的組成が知られる。

(2) 表面下数十 μ 程度までの表面層についての組成が知られる。

という 2 点に着目すると, 本法は表面分析にも有効であろうとただちに推察されるのであるが, これまでに報告されたこの分野への応用例は意外に少なく, メッキ層の付着量測定<sup>1)</sup> その他<sup>2)</sup> を数えるのみであつた。

さて, 冷延鋼板の防錆管理や化成処理作業の操業管理のためには, 鋼板表面に付着しているヨゴレの程度や生成した化成処理被膜量などの定量的把握が必要である。筆者らはこれにたいしてけい光 X 線法の適用を考えたが, このような場合通常の意味での, すなわち被測定試料と類似の組成・履歴をもち, 化学分析によつて標準値が決定された標準試料は製造が困難であつたり, またかりにできても標準値決定のための化学分析が困難なことが多い。筆者らはこのような表面の微量付着物や薄膜の定量の際にはパルク試料と異なり吸収効果を考慮する必

\* 昭和 51 年 7 月本会中国四国支部講演会にて発表 昭和 51 年 8 月 13 日受付 (Received Aug. 13, 1976)

\*\* 川崎製鉄(株)技術研究所水島研究室 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-dori Mizushima Kurashiki 712)

要がないことに着目し、濃度既知の標準溶液の一定量を鋼板表面に塗布乾燥してこれを標準試料とすることによりこの難点を解決し、上記の諸問題に適用して成果をおさめたので、その概要をここに述べる。

## 2. 装置および測定条件

### (1) 装置

けい光X線分析装置：KG-X 型 (理学電機製)  
X線管球：Rh 対陰極エンドウインドウ型 (マクレット社製)

### (2) 測定条件

X線管球電圧：50kV  
X線管球電流：50mA  
X線通路：真空 (約  $10^{-3}$  Torr)  
検出器：{シンチレーション計数管 (略称 SC)  
          {ガスフロー比例計数管 (略称 FPC)  
計数法：定時法 (20 s)  
試料回転数：30 回転/min  
X線照射区域：径 30 mm  
各元素の特性X線と分光結晶、検出器の組み合わせは Table 1 のとおりである。

## 3. 標準試料の調製

### 3.1 調製法の概略

冷延鋼板上のX線照射区域内に濃度既知の標準試料の一定量を塗布し、乾燥する。塗布された元素の量をX線照射区域の面積で割って塗布密度とする。(被測定試料については付着量と称する。)標準溶液の塗布量を段階的に変えて、種々の塗布密度を有する標準試料系列を調製する。

Table 1. Characteristic X-rays, analyzing crystals and detectors for each element.

Element	X-ray	Crystal	Diffraction angle ( $2\theta$ )	Detector
Na	NaK $_{\alpha}$ (11.91Å)	RAP	53.03°	FPC
Mg	MgK $_{\alpha}$ (9.89Å)	ADP	136.78°	FPC
Si	SiK $_{\alpha}$ (7.13Å)	EDDT	108.08°	FPC
P	PK $_{\alpha}$ (6.15Å)	Ge	140.95°	FPC
S	SK $_{\alpha}$ (5.38Å)	Ge	110.75°	FPC
Cl	ClK $_{\alpha}$ (4.74Å)	EDDT	64.98°	FPC
Ca	CaK $_{\alpha}$ (3.37Å)	EDDT	44.85°	FPC
Cr	CrK $_{\alpha}$ (2.29Å)	LiF	69.43°	SC

### 3.2 標準溶液の調製

Table 2 に各成分標準溶液の明細を示す。

標準溶液調製用溶解物質の純度は必ずしも標準試薬級であることは要しない。必要があれば化学分析による標定を行えばよい。本実験ではおもに試薬特級品を使用した。エチルアルコールは試薬特級品、水はイオン交換水を蒸留したものを使用した。ここでエチルアルコールを用いるわけは、鋼板上に溶液を滴下したとき水溶液では滴となつて板上に円滑に広がらないが、エチルアルコールの添加により表面張力が低下して自然に適当な範囲に広がり、かつ迅速に乾燥するからである。

### 3.3 標準溶液の鋼板への塗布

#### 3.3.1 基板鋼板の準備

基板となる鋼板はあらかじめ溶剤による超音波洗浄、

Table 2. Preparation of standard solutions.

Element	Solute	Solvent (Water : Ethylalcohol)	Concentration (g/l)	Coefficient of transformation for concentration→sticking density (Volume of standard solution : 0.02 ml)
S	MgSO $_4$	1 : 9	0.10, 0.25, 0.50, 0.75 1.00, 1.50, 2.00	1g/l = 0.75 $\mu$ g/cm $^2$ S
Na, Cl	NaCl	2 : 8	0.10, 0.25, 0.50, 0.75 1.00, 1.50, 2.00	1g/l = 1.113 $\mu$ g/cm $^2$ Na 1g/l = 1.716 $\mu$ g/cm $^2$ Cl
Ca, Cl	CaCl $_2$ *	2 : 8	0.10, 0.25, 0.50, 0.75 1.00, 1.50, 2.00	1g/l = 0.710 $\mu$ g/cm $^2$ Ca 1g/l = 0.628 $\mu$ g/cm $^2$ Cl
Mg, Cl	MgCl $_2$ ·5H $_2$ O	2 : 8	0.10, 0.25, 0.50, 0.75 1.00, 1.50, 2.00	1g/l = 0.332 $\mu$ g/cm $^2$ Mg 1g/l = 0.484 $\mu$ g/cm $^2$ Cl
Si	nSiO $_2$ ·mH $_2$ O (Colloidal Solution)	10 : 0	0.30, 1.51, 3.03, 9.08 15.14 (as SiO $_2$ )	0.30g/l = 0.845 $\mu$ g/cm $^2$ /SiO $_2$
P	Na $_3$ PO $_4$ ·12H $_2$ O	1 : 1	28.28	28.28g/l = 65.2mg/m $^2$ P
Cr	K $_2$ Cr $_2$ O $_7$	1 : 2	0.2, 1.60	0.2g/l = 2.000mg/m $^2$ Cr

\* Part of pure CaCl $_2$  : 69.48%.

Table 3. Comparison of precision for micro-pipette and micro-syringe.

	Intensity of S $K_{\alpha}$ (c.p.s.)	$\sigma$ (c.p.s.)	C.V.
Micro-pipette	4977.5	567.1	0.115
Micro-syringe	5880.0	172.8	0.029

Volume of S-Standard Solution : 0.02ml

電解洗浄など適当な方法で完全に脱脂清浄にしたのち、ブランク値  $I_B$  (次節参照) を測定してから標準溶液を塗布した。

### 3.3.2 標準溶液の塗布

標準溶液はガスクロマトグラフ用マイクロシリンジ(容量0.05 ml)を用いて鋼板上に塗布した。0.02 ml 以上の液を一度に塗布すると液がX線照射区域外にまでしみ出すおそれがあるので、このようなときには塗布・乾燥を繰返すか、濃い標準溶液を準備する。Table 2 で多種類の濃度の標準溶液を準備したのは、塗布量を 0.02 ml に統一するためである。

標準溶液の測容にマイクロピペットを用いたのでは精度が不十分である。SK $_{\alpha}$  についての比較例を Table 3 に示す。

標準溶液はX線照射区域内にできるだけ均一に塗布するように心掛けるべきであるが、

- (1) 照射区域内でのX線強度がほぼ均一であること
- (2) 測定中試料に回転を与えていること

により、局所的に多少の塗布ムラがあつても測定上問題はない。

## 4. 検量線の作成

### 4.1 ブランクの求め方

この報告で対象となる付着物量は一般に微量でバックグラウンドが無視できないことが多い。さらに分析成分の中には基板の鋼中に含有されているものもあり、表面付着物からと基板中からの各X線強度を分離する必要がある。以下簡略のために、基板中に含まれる同じ成分からのX線強度にバックグラウンドを加えた計数率をブランクと称し  $I_B$  で示すこととする。 $I_B$  が求められれば被測定試料についての直接の計数率(以下  $I_p$  で示す)から  $I_B$  を差引いて、検量線の作成・定量分析を行ない得る。そこで  $I_B$  を求めることが必要になる。

- (1) 事前に  $I_B$  の測定が可能な場合

たとえば

- ① 標準試料
- ② 化成処理などで処理前の試片が採取可能な場合
- ③ 溶液中の不純物の定量の場合 (5.4 参照)

Table 4.  $I_B$  (blank value) for Na, Mg, Cl and Ca.

	Na	Mg	Cl	Ca
$I_B$ (c.p.s.)	103.7	58.9	94.5	571.1

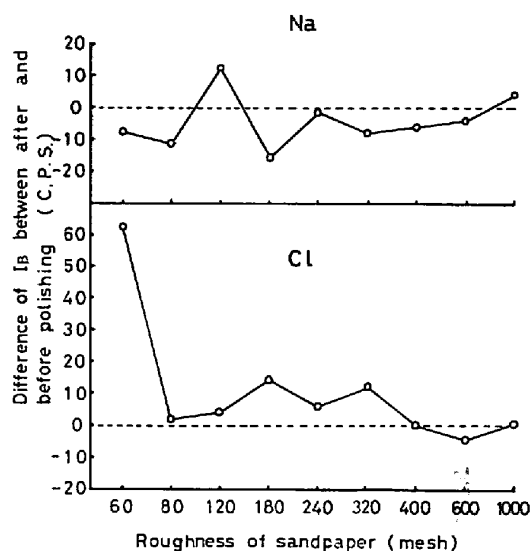


Fig. 1. Effect of roughness of sandpaper on  $I_B$ .

などである。このときは事情は簡単で、標準溶液または被測定溶液塗布前、もしくは化成処理前の鋼板について測定した目的成分の計数率を  $I_B$  とすればよい。参考までに Table 4 に、基板中に通常含有されない元素にたいする  $I_B$  値を示す。

- (2) 事前に  $I_B$  の測定が不可能な場合  
たとえば

① 付着時期が把握できない表面付着物(ヨゴレ)の測定

② 化成処理前の試片の採取が不可能な場合などである。このような場合には、研磨するとか、溶剤または電解洗浄をするとか、適当な方法で表面の付着物や被膜を除去する必要がある。試料の形態や分析対象成分に応じて、予備実験の上で適宜方法を選択すべきである。ここでは一例として、研磨法においてサンドペーパーの粗さが Na, Cl の  $I_B$  におよぼす影響を調べた結果を Fig. 1 に示した。原板はいつたん NaCl 溶液に浸漬・乾燥後研磨し、また研磨作業中に生ずる研磨材の粒子はアルコールを流して除去し、布類は用いないようにした。これより 400 メッシュ以上で安定した  $I_B$  値が得られることがわかる。

### 4.2 各成分の検量線

前述のように完全に脱脂し、清浄にした基板について

Table 5. Precisions of determination of Na, Mg, Cl and Ca.

Element	Sample No.	Sticking density ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )						Precision		
		Calculated	Measured					S.D. ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )		C.V.
			1	2	3	$\bar{x}$	$\bar{\bar{x}}$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$	
Na	1 2	0.557	0.503 0.651	0.521 0.606	0.500 0.611	0.508 0.623	0.566	0.0093 0.0202	0.0148	0.026
Mg	1 2	0.332	0.335 0.314	0.375 0.312	0.348 0.341	0.353 0.323	0.343	0.0167 0.0133	0.0150	0.044
Cl	1 2	0.242	0.224 0.278	0.230 0.287	0.224 0.270	0.226 0.278	0.252	0.0026 0.0069	0.0048	0.019
Ca	1 2	0.355	0.296 0.351	0.365 0.314	0.357 0.348	0.339 0.338	0.338	0.0306 0.0143	0.0224	0.066

まず  $I_B$  を測定する。ついで試片上に標準溶液を所定量塗布し、乾燥後ふたたび特性X線強度を測定し  $I_p$  を求める。塗布密度と  $I_p - I_B$  との関係が検量線にほかならない。各成分の検量線を Fig. 2 に示す。ブランクを差引いているので検量線はいずれも原点を通る直線となる。

### 5. 適用例

#### 5.1 冷延鋼板の発錆の原因となる表面付着物の定量 (Na, Mg, Cl, Ca の定量)

##### 5.1.1 概要

冷延鋼板に発錆しやすく、一度発錆すると商品価値が大きく低下するのでその防錆対策には細心の注意が必要であるが、それでもなおトラブル発生の事例が聞かれる<sup>3)</sup>。発錆の原因の一つとして表面に付着した異物などの影響が考えられる。たとえば FOLEY は  $\text{Cl}^-$  による鉄鋼の腐食を  $\text{Fe-Cl}$  錯塩の生成によつて説明している<sup>4)</sup>。また、塵埃などの付着は鋼板との間に微細な隙間を形成し、ここで吸着水蒸気が成長して発露する機会を多くする<sup>5)</sup>。用水中の Ca, Mg は鋼板の洗浄中に圧延油の主成分である油脂中の高級脂肪酸と結合して不溶性の金属石ケン(鹼)(スカム)を生成するが、これが鋼板表面に付着すると上述の機構により発錆の起点となるおそれが大きく、したがって鋼板表面の清浄性の保持とその管理は防錆しきわめて重要である。このため Ca, Mgのほか、Na, Cl について付着量を測定している。

これら付着物は必ずしも表面に均一に分布しているとは考えられない。個々の付着物についての微視的調査にはX線マイクロアナライザが有効であるが、鋼板全体としての汚染の度合いを巨視的に把握し、発錆率との関係を考察したりするときには、広い面積についての平均的な数値が得られるけい光X線法が有効である。

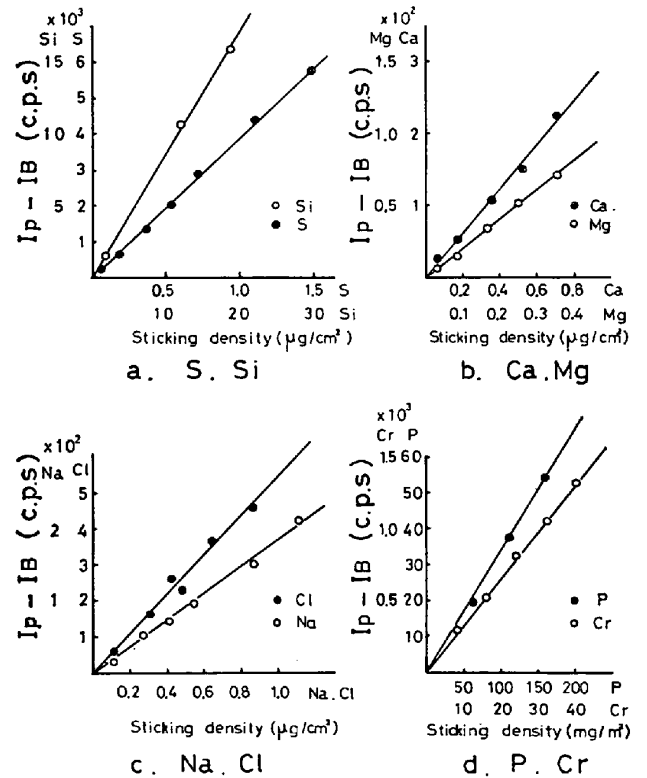


Fig. 2. Calibration curves of each element.

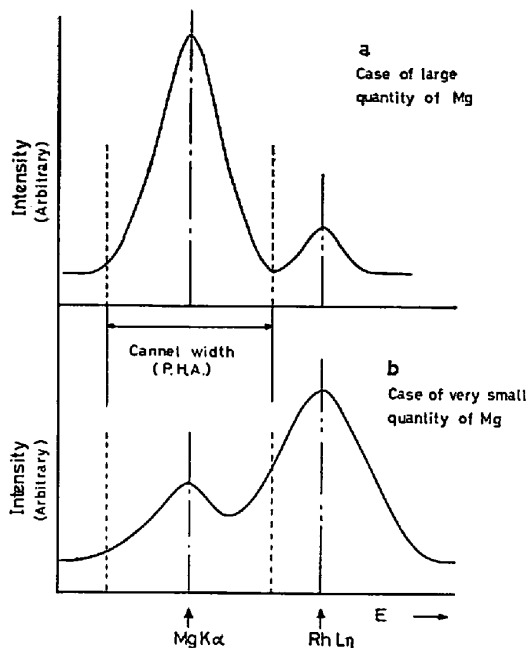
##### 5.1.2 定量精度

同一の母板から標準試料調製法に準じて独立に調製した試料を用いて定量精度を求めた。その結果を Table 5 に示す。いずれの成分についてもその変動係数は、X線の計数値の統計変動から予期される値と同程度である。ただ試料間のバラツキが目立つものがあり、試料の汚染防止などの取扱いにはとくに注意を払うべきことが改めて示された。

変動係数  $C$  をあらわす式、

Table 6. Lower limits of determination of Na, Mg, Cl and Ca.

	Na	Mg	Cl	Ca
Lower limit of determination ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.121	0.082	0.038	0.165

Fig. 3. Schematic figures of energetic separation of  $\text{MgK}\alpha$  and  $\text{RhL}\gamma$ .

$$C = \frac{\sqrt{I_P t + I_B t}}{I_P t - I_B t}$$

$t$ : 計数時間 (=20 s)

において  $C=0.15$  となるような塗布密度の値を定量下限と定義して、Table 4の  $I_B$  の値を用いてこれを計算した結果は Table 6 のようである。Ca は  $I_B$  が大きいために定量下限も高いところにとどまっている。精度・定量下限を改善するには  $I_B$  を低下させる必要がある。なお対象元素が微量のときは複数回の分析値の平均をとって精度の向上をはかっている。

### 5.1.3 妨害線

表面付着物の定量はけい光X線分析法にとつてはきわめて効率的な測定であり、バルク試料よりさらに微量の定量を行なうるのであるが、それだけに妨害線にはさらに一層の注意が必要である。筆者らは  $\text{MgK}\alpha$  ( $\lambda=9.8889\text{\AA}$ ) に  $\text{RhL}\gamma$  の2次線 ( $\lambda=4.9211 \times 2\text{\AA}$ ) が重複することを認めた。このように妨害線の次数が異なるときは通常は波高分析器 (P. H. A.) で分離を行なうのであるが、多量の Mg を含有する試料を用いて定めた Mg にたいするウィンドウ幅 (P. H. A. が計数する波高の範囲) をそのまま本測定のような微量の Mg に適用すると、

Table 7. Relations between  $\text{Cl}^-$  concentration, sticking quantity and rusting rate.

Concentration of $\text{Cl}^-$ (ppm)	6	60	100	150	300	600
Sticking density of $\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	0.003	0.010	0.018	0.027	0.041	0.102
Rusting rate* (%)	14	14	24	35	47	100

\* According to JIS Z 2912 (measuring method of rusting rate).

Fig. 3に模式的に示したように  $\text{RhL}\gamma$  の裾の部分を取りこむ割合がかなり大きくなり、Mgの定量精度が低下することが判明した。したがってこのような場合 P. H. A. のウィンドウ幅を適宜調節するなどの対策が必要である。

### 5.1.4 分析値の例

(冷延鋼板の表面 Cl 量と発錆率との関係)

冷延鋼板の発錆におよぼす表面付着  $\text{Cl}^-$  量の影響を調べるため、各種濃度の NaCl 溶液中に鋼板を浸漬し乾燥させ、恒温恒湿槽 (35°C, 相対湿度 60%) 中に 18 h 保持発錆させた。Table 7 に NaCl 溶液の Cl 濃度、本方法によつて測定した Cl 付着量と発錆率を示す。これより鋼板表面の Cl 付着量にほぼ比例して発錆率が増加することがわかった。

## 5.2 リン酸塩処理被膜量の測定

### 5.2.1 概要

冷延鋼板や亜鉛メッキ鋼板には、塗装性を改善するためにリン酸塩処理が施される。この被膜量の測定には従来重量法 (試験片を 70°C の 5%  $\text{CrO}_3$  溶液に浸漬してリン酸塩被膜を溶解させ、溶解前後の重量差を被膜量とする) が用いられてきた。しかしながら測定の迅速化と  $\text{Cr}^{6+}$  の排出低減のためにけい光 X 線法の採用を検討した。

### 5.2.2 検量線の作成

リン酸塩被膜は“通常の意味” (1. 参照) での標準試料を比較的容易に調製しうる、数少ないケースである。そこで差し当つて通常の標準試料法によりリン酸鉄付着量を定量した。その検量線を Fig. 4 に示す。なおリンの付着量としての検量線はすでに Fig. 2 d に示した。一般にリン酸鉄被膜からの P の特性 X 線強度レベルは高く、したがってブランク補正は通常のリン含有量の基板にたいして一律差引き ( $I_B=400$  c. p. s.) で済ませることができた。

### 5.2.3 分析値の例

Table 8 に重量法との比較を、また Fig. 5 にスプレー時間と被膜付着量との関係をそれぞれ示す。これによりつぎのことがわかる。

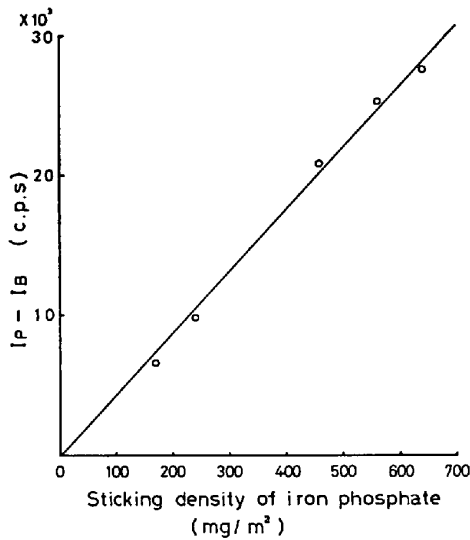


Fig. 4. Calibration curve of iron-phosphate basing gravity method.

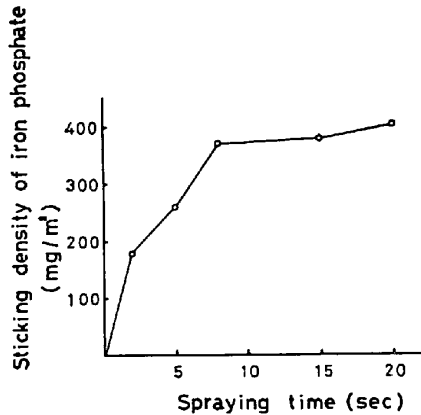


Fig. 5. Relation between spraying time and quantity of iron-phosphate film.

① けい光X線法と重量法との一致はおおむね良好である。

② スプレー時間 8sec 以上ではリン酸鉄被膜量はほぼ飽和する。

一方本法による Fig. 2d の検量線を重量法と併用すれば被膜中の P 含有量が容易に求められ、これによつて被膜組成の管理を行なうことが可能となつた。

### 5.3 クロメート被膜量 (クロム付着量) の測定

亜鉛メッキ鋼板には白錆防止のためにクロメート処理が施されることが多い。とくに最近クロム付着量を増加させて耐白錆性を向上させた、いわゆる厚クロメート材の要望が増えているが、その取引のためにクロメート被膜量 (クロム付着量) の定量が必要となることがある。しかし現在のところ JIS 分析法はまだ制定されておらず、被膜を硫酸などで溶解し、JIS K0102 (工場排水試験法・クロム分析方法) を援用して吸光光度法もしくは原子吸光法などによつて定量が行なわれている。本法は

Table 8. Determinations of iron-phosphate film.

Sample No.	1	2	3	4
Gravity method (mg/m <sup>2</sup> )	260	180	320	450
X-ray (mg/m <sup>2</sup> )	210	180	310	410

Table 9. Determinations of Cr in chromate film.

	X-ray (mg/m <sup>2</sup> )	Chemical	
		A Laboratory (mg/m <sup>2</sup> )	B Laboratory (mg/m <sup>2</sup> )
	27.0 28.1	26.2 26.6	27.8
	25.8 27.2	26.8 25.8	29.3
	25.1 25.7	26.2 26.0	27.3
	25.9 27.0	25.5	29.6
mean	26.5	26.2	28.5
$\sigma$	1.00	0.45	1.12

Table 10. Determinations of Cl in pre-coat oil.

	1	2	3	Mean	
X-ray (ppm)	49.5	52.6	53.8	52.0	
Chemical*	Extraction by benzene (ppm)	56.0	55.4	—	55.7
	Extraction by hexane (ppm)	51.4	49.2	—	50.3

\* Extraction by benzene or hexane→burning by oxyhydrogen flame→absorption in NaOH solution→JIS K 0101 determination of Cl<sup>-</sup> (method of mercuric thiocyanate).

このような検定分析に用いても有効である。ただし、検定を受けたマイクロシリンジを使用する必要がある。Table 9 に分析結果の例を示す。

### 5.4 プレコート油中の不純物 (Cl) の定量

これまでの例はいずれも鋼板表面の付着物または被膜の定量であつた。しかしながら本法は溶液中の不純物の定量にも応用できる。その一例として、防錆対策の一環として行なつたプレコート油中の微量 Cl の定量について述べる。

被験油 0.02 ml をマイクロシリンジではかり取り、あらかじめ十分に清浄にした鋼板上に塗布し、乾燥後けい光X線分析を行なつた。ただしこの場合油であるため水溶液のような完全乾固は困難で、いわば“半乾き”の状態測定せざるを得なかつたが、結果的にはとくに問題はなかつた。化学分析値との比較を Table 10 に示す。両者はよく一致している。

従来溶液のけい光X線分析においては、試料を容器に入れて行なつていたが、試料を多量に要した器壁による吸収が避けられないという難点があつた。本法によれば

ば特別の器具を要せず、僅少の試料で感度よく定量分析を行なうことができ、応用面も広いと思われる。

## 6. 結 言

けい光X線による鋼板の表面分析法を下記により確立した。

### (1) 標準試料の調製

濃度既知の標準溶液の一定量を基板上のX線照射区域内に塗布し、乾燥して標準試料とした。この場合塗布された目的元素量をX線照射区域の面積で割った値を塗布密度とした。

### (2) 検量線の作成

標準溶液塗布後と塗布前の各計数率（後者をブランクと称する）の差と塗布密度との関係をプロットし検量線を作成した。なお被験試料のブランクは標準試料に準ずるか、もしくは研磨・洗浄などにより表面の被膜・付着物を除去して求める。

### (3) 精度・定量下限

本法の定量精度はX線計数値の統計変動から予期される値と同程度であつた。また定量下限（変動係数が15%となる付着量）はNa, Mg, Cl, Caについてそれぞれ0.121, 0.082, 0.038, 0.165 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であつた。

### (4) 分析例

本法により下記の諸測定を行なうことができた。

① 冷延鋼板の発錆原因となるおそれのある表面付着物量

② リン酸鉄被膜量

③ クロメート処理亜鉛メッキ鋼板のクロム付着量

④ プレコート油中のCl含有量

(5) 本法の特徴

① 化学分析法とはまったく独立な定量分析法である。すなわち、けい光X線分析が可能な元素で適当な標準物質があれば、化学分析法が未確立でも定量分析を行ないうる。

② 溶液の分析において特別な容器を必要とせず、僅少な試料消費量で分析を行ないうる。

本研究の発表を許可された川崎製鉄技術研究所長三本木貢治専務取締役、ならびに実験に協力された水島製鉄所管理部薄板管理課、同分析課、第2圧延部技術管理掛、同冷間圧延課、川鉄鋼板(株)玉島工場および技術研究所水島研究室の方々に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) たとえば松村源太郎訳: カリティX線回折要論, (1965), p. 405 [アグネ]
- 2) 藤野允克, 落合 崇, 薄木智亮: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, s 662
- 3) J. W. YOUNG, J. KOLTS, and H. B. NICHOLSON: Proceeding of Mechanical Working and Steel Processing XII, Dalton, Jan. (1974), p. 1
- 4) R. T. FOLEY: Corrosion, 26 (1970) 2, p. 58 (上野忠之訳: 防蝕技術, 20 (1971) 5, p. 21)
- 5) 松田常美, 師岡 勲, 旭岡達司, 谷口易之: 富士製鉄技報, 14 (1965) 1, p. 106