



冷延鋼板表面の炭素汚れ

島田 昌治*

Carbon Contaminants on the Surface of Cold Rolled Steel Sheet

Shoji SHIMADA

1. 結 言

自動車々体の耐食性の向上が強く要望^{1)~6)}されている。現今、冷延鋼板のりん酸塩処理性に大きな影響を与える鋼板表面性状、とくに炭素を主体とする汚染が重視されている。また、冷延鋼板の他の大きな用途であるぶりき、TFSをはじめ電気めつき用冷延鋼板表面上の析出炭素も製品品質を劣化する。炭素のほか酸化皮膜の反応性やその他の元素の表面濃縮物のりん酸塩処理性に与える影響について研究が進んでいる。連続鋳造、連続焼鈍、高張力鋼板製造などの技術が広く実用され、一方車体処理にフルデップりん酸塩処理、カチオン電着塗装が普遍化した現在、炭素による汚染問題の沿革、汚染の起源、その生成機構などについて解説を試みた。

我が国では1966年頃まで、コークス炉ガスを原料とするDXガスを焼鈍雰囲気中使用していた。焼鈍による表面異常^{7)~10)}はすでに、例えばCAMPBELL¹⁰⁾により、イオウ変色(sulfur discoloration)、カーボンエッジ(carbon edge)、スート(soot)、ブルーイング(oxide discoloration)に分類され、ぶりき品質劣化要因とされていた。一方、りん酸塩処理性と鋼板表面汚染との関連はすでに1956年G.M.のWIRSHING, McMASTERS¹¹⁾によつて、多数の鋼板の20%が汚染物で覆われていて、そのため、りん酸塩処理前にあらかじめ、酸洗、研磨、サンドブラスト処理を施すと塗装後の塩水噴霧性能が向上すると報じた。1959年GROSMANN¹²⁾は上記の汚染物は鋼板表面に固着した炭素で、鋼板の製造条件によると報じた。我が国では自動車、家電等の産業勃興期にあたり、鋼板の生産量は急増した。品質的には機械的性質、形状等が重要視された反面、表面に対する関心は低く、わずかに錆に関する研究、めつき製品との関連、プレス加工に関連したあらさなどが着目されていた。1965年りん酸塩処理性向上のための表面汚染の研究が着手され、電解洗浄の適用拡大、転炉用酸素の副生窒素を利用したMixガスの実用(1967)、錆対策を兼ねた露点調整焼鈍¹³⁾が実用された。研究の一部は島田、井浦、横大路¹⁴⁾が工程中の汚染・りん酸塩皮膜の劣化など

について報じた。

1978年、FordのHOSPADARUK¹⁶⁾、ZURILLA¹⁷⁾、G.M.のWOJTKOWIAK¹⁸⁾らは多数の冷延鋼板表面上の炭素とりん酸塩処理性、耐食性との相関を定量的に明らかにし、表面汚染炭素量を鋼板の品質保証事項とする考えを提示した¹⁶⁾¹⁷⁾。これから、にわかに鋼板表面の汚染の問題、さらに鋼板のりん酸塩処理性が注目されるに至つた。

一方、BLICKWEDE¹⁹⁾は1968年Campbell Memorial LectureにおいてGOLDBERG, HORTONの研究を紹介し、IMMAによつて、極低炭素鋼を除いた焼鈍鋼板表面に炭素とマンガンが濃縮し、この現象は脱脂後真空焼鈍した場合でも認められると報じた²⁰⁾。我が国では1969年新鋭製鉄所におけるぶりき、TFS用鋼板表面上に焼鈍工程中黒鉛の析出現象が花井ら²²⁾、井口ら²³⁾、有賀ら²⁴⁾によつて報告された。

黒鉛あるいは炭素の析出防止用薬剤の特許が1969年Penwalt社から出願²¹⁾された。我が国ではMnの増量、S⁷⁴⁾、Cr⁷⁸⁾の微量添加等が実用され、以来、多くの研究者によつて表面解析機器によるMn、Si、Al、S、P等の表面濃縮、酸化膜性質、反応性などの研究が盛んに行われるに至つた。

2. 表面汚染とりん酸塩処理性能

2.1 りん酸皮膜の性能

冷延鋼板の塗装後の耐食性、密着性等はりん酸塩皮膜の性状によつて大きな影響を受ける。りん酸塩皮膜²²⁾の性能を支配する要因は一般に結晶組成^{23)~25)33)}、地鉄との結合状態²⁶⁾²⁷⁾²⁹⁾³³⁾、結晶の大きさ²⁸⁾、皮膜の厚さなどである。前処理、スプレー、ディップなどの処理方法、浴組成、後処理³³⁾⁴⁰⁾、カチオンあるいはアニオンの電着の違い³⁴⁾³⁵⁾³⁹⁾、鋼板自身の反応性、鋼板の汚染の有無と程度、表面濃縮物、酸化膜の活性度などによつて影響を受ける。りん酸亜鉛処理は古くMACHUら²²⁾によつて研究され、CUPR²⁷⁾、CHEEVER²⁸⁾、LORIN²⁹⁾、岡部³⁰⁾、佐藤³¹⁾、宮脇ら³²⁾、DAVIS³³⁾の研究等が興味深い。電着時の地鉄、りん酸亜鉛皮膜溶出については前田ら³⁴⁾、

昭和59年3月19日受付(Received Mar., 1984)(依頼解説)

* 元新日本製鉄(株)(Formerly Nippon Steel Corp., 1835-100 Fueda Kamakura 248)

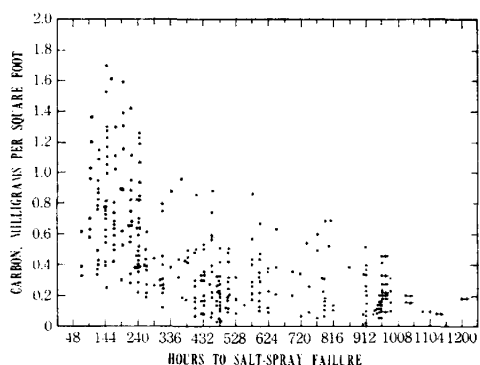


Fig. 1. Effect of surface carbon on salt spray performance, with carbon analysis panels prepared by vapor degreasing and spray alkaline cleaning¹⁶⁾.

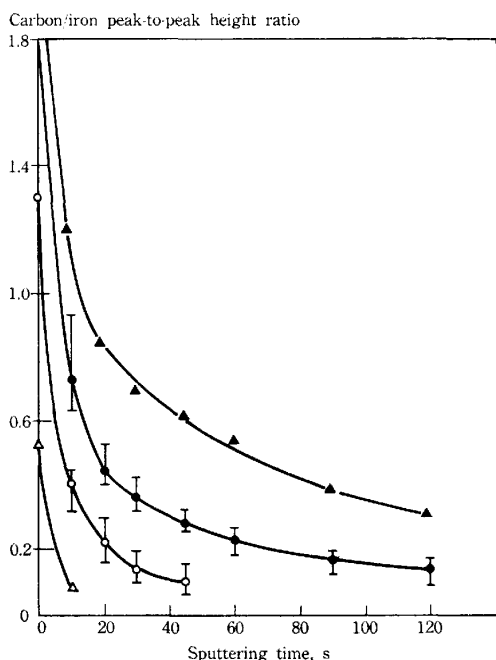


Fig. 2. Auger electron spectroscopic carbon analysis of spray-alkaline-cleaned bare steel samples. Solid triangle—one panel, failed in 48h; solid circle—four panels, failed 96h (avg.); open circle—three panels, failed 312h (avg.); open triangle—one panel, passed 480h. (Ford Motor Co.)¹⁶⁾

Table 1. Apparent porosity of phosphate coating for various ranges of steel surface carbon and corresponding salt spray performance¹⁶⁾.

Steel surface carbon (mg/ft ²)	Salt spray failure time (h)	Calculated apparent porosity (%)
>0.8	<120	>2
0.3~0.8	300~120	0.5~2
0~0.3	>300	<0.5

ANDERSON³⁵⁾の報告がある。梅原ら³⁶⁾、小島ら³⁷⁾、置田ら³⁸⁾の解説に詳しい。

本文では鉄面要因、特に表面汚染との関係について概説する。

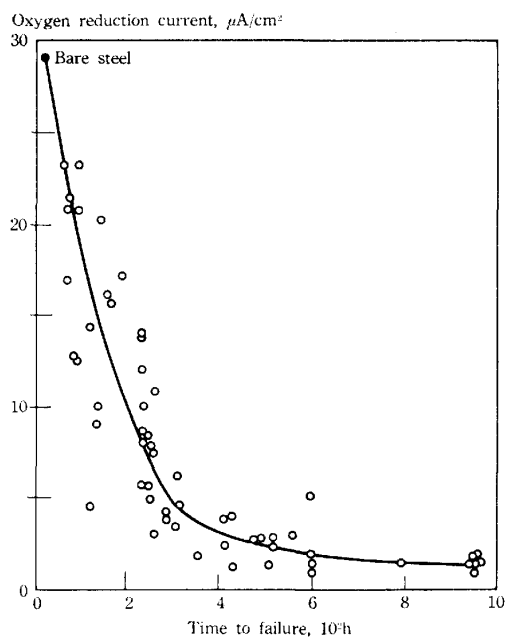


Fig. 3. Oxygen reduction current measured for phosphated steels at -0.55V in air-saturated NaOH, pH 12 as related to salt spray failure time for scribed and painted panels. (Ford Motor Co.)¹⁷⁾

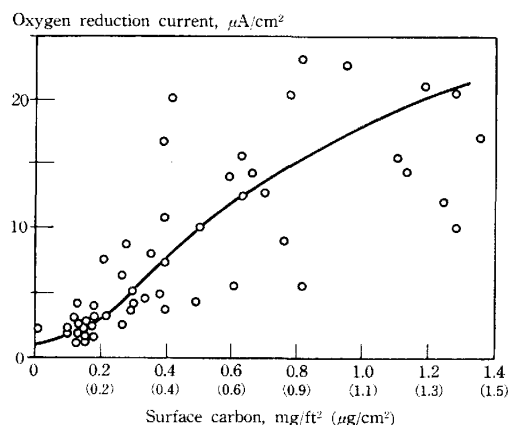


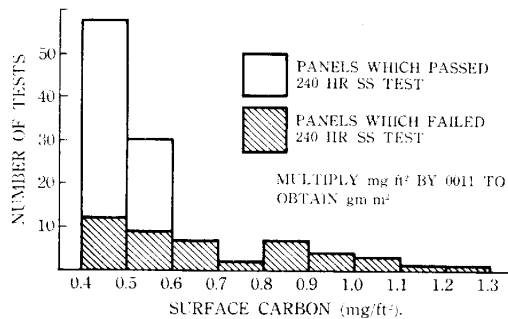
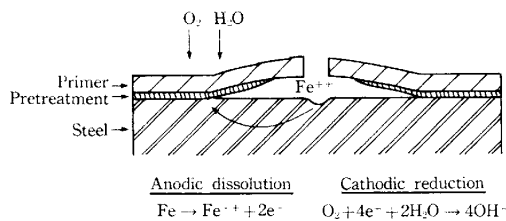
Fig. 4. Oxygen reduction current measured for various phosphated steels—0.55V in air-saturated NaOH, pH 12 as related to steel surface carbon level. (Ford Motor Co.)¹⁷⁾

2.2 炭素による汚染とりん酸塩処理性

古くから GROSAMANN¹²⁾ が表面の炭素汚染がりん酸塩皮膜の性能を劣化させることを示したが、1976年島田ら¹⁴⁾は電解洗浄の有無、DXガス、HNXガスの条件などで焼鈍鋼板表面上に炭素と $\text{Fe(Mn)O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ で示される酸化膜¹⁵⁾が生成して、りん酸塩処理塗装後の耐食性を劣化させ、性能の劣るりん酸亜鉛結晶は地鉄への食いこみ形態が正常のそれと大きく異なることを示した。HOSPADARUK¹⁶⁾、ZUILLA¹⁷⁾らは、500コイルの冷延鋼板表面上の炭素量(アルカリ洗浄あるいは溶剤蒸気洗浄後に1:1塩酸水溶液を含ませたガラスファイバーで繰り返し鋼板表面をこすつて収集した)とりん酸亜鉛処理プ

Table 2. Spearman's rank correlation coefficients between auger electron spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis and other phosphate parameters¹⁸⁾.

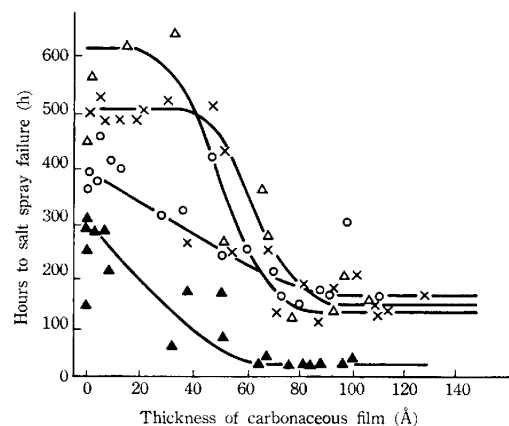
Parameters	Element analysis method	Correlation coefficient
Carbon vs. oxygen	A E S	-0.95
Carbon vs. oxygen	E S C A	-0.99
Iron vs. oxygen	A E S	0.87
Iron vs. oxygen	E S C A	0.83
Iron vs. carbon	A E S	-0.84
Iron vs. carbon	E S C A	-0.86
Salt spray creepback vs. carbon	A E S	0.72
Salt spray creepback vs. carbon	E S C A	0.61
Salt spray creepback vs. oxygen	A E S	-0.60
Salt spray creepback vs. oxygen	E S C A	-0.59
Salt spray creepback vs. iron	A E S	-0.53
Salt spray creepback vs. iron	E S C A	-0.44
Sputter depth of oxygen vs. oxygen	A E S	-0.62
Sputter depth of carbon vs. carbon	A E S	0.78

Fig. 5. Distribution of panels which passed and failed 240 hour salt spray test⁴¹⁾.Fig. 6. Cathodic delamination of paint⁴²⁾.

ライマー塗布鋼板の塩水噴霧試験結果との関係 (Fig. 1) を示し、また塩水噴霧試験結果と AES による炭素の表面濃縮程度との関係 (Fig. 2) を示した。またりん酸亜鉛皮膜の有孔度との関係を Table 1 に示した。りん酸亜鉛結晶が結合していない鋼表面の酸素が選択的に陰極還元される pH 12 のカ性ソーダ水溶液中の陰極還元電流量がりん酸塩皮膜の有孔率に対応し、この電流量と塩水噴霧試験との関係および電流量と炭素汚染程度との関係を示している。G. M. の WOJTKOWIAK, BENDEI¹⁸⁾ はアルカリ洗浄後の鋼板表面の C, O, Fe 量を ESCA, AES によつて測定し、50 Å 以内の深さまでの炭素量が耐食性と強い相関にあることを示した (Table 2)。そしてこれらの炭素は有機炭素であつた。CODURI⁴¹⁾ は DX, HNX ガス焼鈍材について 240 h の塩水噴霧試験との関係を示している。図中の斜線で示したものは、クリ

ープ幅が 3.2 mm 以上あつたものの頻度を表している。炭素が 7.1 mg/cm² 以上存在すればすべてブリストア及び点錆が生じた。藤野ら⁵⁰⁾ の黒鉛析出量との研究結果⁵⁰⁾ と一致している。

FISHER⁴⁵⁾ は塩水噴霧試験後の試料のクリープ部の断面部分の EPMA による分析を行い、塗膜剥離がりん酸亜鉛結晶と地鉄表面との間であることの説明として Fig. 6 に示す腐食機構を提案している。塗膜を切つたところで $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ のアノード反応が起こり、クリープ先端の鋼表面で $\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ のカソード反応が生ずる。カソード部は pH 11~12 程度となり鋼表面とりん酸亜鉛結晶部で結晶の溶解⁴²⁾ が起こりクリープが進行する。炭素汚染の大きな鋼板上にはりん酸亜鉛結晶がポーラスに析出しているため、 O_2 の拡散が早いこととりん酸亜鉛結晶と地鉄との結合力が弱いいため、クリープは速く進行すると、説明している。



All time dip (Δ, thickness of paint film: 20 μm)
 Half spray and half dip (×, thickness of paint film: 20 μm)
 All time spray (○, thickness of paint film: 20 μm)
 All time dip (▲, thickness of paint film: 10 μm)

Fig. 7. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of carbonaceous film on cold rolled steel sheets. (paint A)⁴³⁾

福塚ら⁴³⁾は偏光解析によつて鋼板表面の酸化膜と炭素をそれぞれ定量し、表面炭素量と塩水噴霧試験値との関係を求めた。Fig. 7 に塗料Aの場合について示す。電着塗料Aを用いた場合、炭素系皮膜が 40Å 以上になると、電着塗料Bを用いた場合は炭素系皮膜が 20Å 以上で塗装後の耐食性が急激に劣下したと報じた。圧延油を起源とした炭素の一部は黒鉛として存在していることを確かめた。

山下、原ら⁴⁴⁾は鋼板表面の炭素は AES 分析の結果からりん酸塩溶液との初期反応過程で結晶核の生成を阻害して空隙の大きい皮膜を形成すると考えた。

島田⁴⁵⁾、前田⁴⁹⁾はりん酸亜鉛の初期析出核数が、耐食性と強い相関関係にあることを示し、また、この核数を支配するチタンコロイドの表面吸着が、炭素汚染によつて阻害されることを明らかにした⁴⁶⁾。

汚染炭素はその量のみでなく地鉄との結合程度が重要である¹⁴⁾⁴⁷⁾。

防錆油および我が国で広く実用されている調質圧延油も看過できない。これらは鋼板表面にいわゆるオイルステン¹³⁰⁾を生成する恐れがある。オイルステンはある種の活性基をもつた有機化合物と水との存在下の酸素濃淡電池作用によつて局部的に形成された酸化膜とその上に吸着した極性化合物が主成分と考えられる。WEIMANN, RAUSCH⁴⁷⁾は防錆油の種類によつて化成処理前の脱脂性が経時劣化し、りん酸亜鉛皮膜の性能を劣化させた例を報じた (Table 3)。

BUSER⁶⁰⁾は鋼板上の ESCA による C/Fe ピーク比、炭素量と塩水噴霧試験との間に Fig. 8 の結果をえた。鋼板表面には無数の穴が存在し、この悪影響も無視できないとし、汚染による濡れ (水とエチルアルコールとの混合比を変化させた液による濡れ広がり測定) と塩水噴霧試験との相関を Fig. 9 に示している。そして、表面エネルギーの経時変化の小さい表面が重要であると説いている¹²⁸⁾。

Table 3. Effect of storage conditions of oiled sheet on degreasing properties using various anti-corrosion oils⁴⁸⁾.

Protective oil	Storage temperature for oiled sheet °C	Degreasing time required after storage time of the oiled sheet			
		1 day	1 week	3 weeks	7 weeks
		s			
1	20	15	20	20	20
	60	20	30	20	15
2	20	20	20	15	15
	60	20	60	75	60
3	20	25	40	45	45
	60	25	300	60	60
4	20	15	25	15	20
	60	25	25	25	25
5	20	5	5	5	5
	60	5	10	10	10
6	20	20	25	45	75
	60	25	120	60	60

3. 炭素による鋼板表面の汚染

鋼板表面を汚染する炭素の起源と炭素の生成に関する研究を紹介する。

起源は DX ガス中の CO, CO₂ および圧延油である場合と鋼中の炭素である場合がある。欧米の上述の報告の多くに汚染物質を有機炭素としていること、また製造工程中の多くが電解洗浄設備を有していないことから、

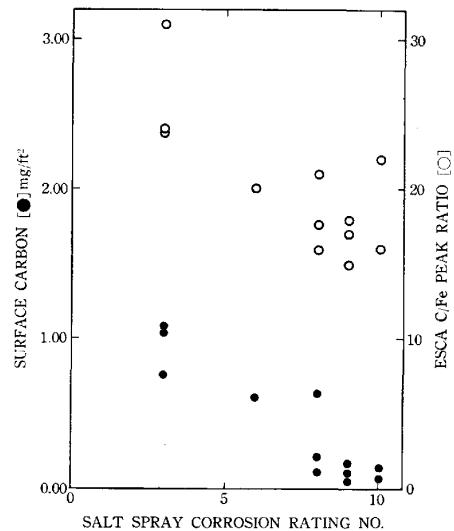


Fig. 8. Effect of surface carbon on salt spray corrosion performance⁶⁰⁾.

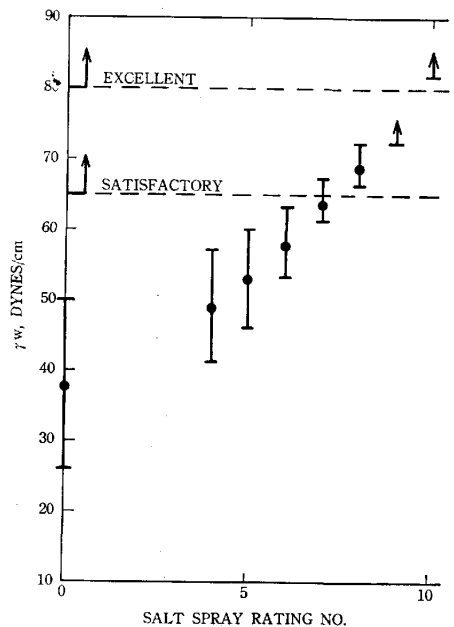


Fig. 9. Effect of pre-phosphate surface energy on corrosion performance of zinc phosphated/black alkyd primed CRS⁶⁰⁾.

それらの製品の多くは圧延油起源⁴¹⁾⁵¹⁾であろう。

3-1 圧延油による焼鈍工程中の炭素汚染

電解洗浄しない場合、あるいはミルクリンの場合、圧延油は焼鈍炉内に持ち込まれる。電解洗浄が行われた場合でも、電解直後は鋼板表面に圧延油の一部が膨潤した状態で付着しているため、またこの付着状態を水濡れ性で正確に判断できない場合があり、またライン内で残油量を容易に測定⁴¹⁾⁵⁰⁾⁵²⁾⁵³⁾できないため、実作業では電解洗浄した鋼板上にも少量の圧延油が残留している可能性がある。

圧延油が焼鈍によつて鋼板表面上に炭素汚染を生じる機構はつぎの二つに大別できよう。

① 雰囲気下、金属鉄あるいは酸化鉄と接触状態で進行する圧延油の乾留によつて生成した残留炭素

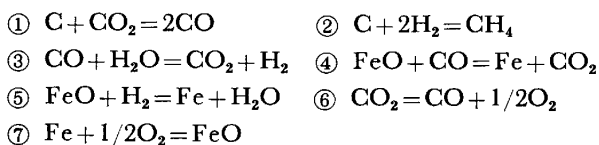
② 乾留過程で発生したガス状有機化合物と鋼板表面との反応生成物

①の残留量は圧延油量、熱重合、熱分解の難易、雰囲気条件、加熱条件などの影響を受ける。島田¹⁴⁾は鉄粉と混合した圧延油、あるいはその個々の成分を焼鈍サイクルとほぼ同一条件で加熱して、残留炭素量は重合油、脂肪酸およびケトン生成が推測される鉄石けんで多く、圧延油成分の残留炭素加成性が成立するとした。

圧延油の焼鈍中の分解挙動を調べる上で参考になるものは炭化水素の熱分解⁵⁴⁾、接触分解⁵⁵⁾の研究であろう。炭化水素の熱分解は単分子分解反応、遊離基の単分子分解反応、鎖状飽和炭化水素の熱分解に分類され、雰囲気窒素量、水量の影響を受ける⁵⁴⁾。接触分解反応は C-C 結合の切断、水素移動、コーク生成その他に分類される。コーク生成は複雑であるが水素移動、オレフィンの環化と縮合によつて生成したアロマチックの縮合に負うもので、平衡触媒上の金属レベル (Fe, Ni, V) が大きな影響を与える⁵⁵⁾。

②の発生した炭化水素ガスと金属との反応について多くの研究がある。

炭化水素を CH_4 に単純化すると



の各反応が考えられ、炭素の析出の有無は $P_{\text{CO}}^2/a_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2}$ の値と①の反応の平衡定数あるいは $P_{\text{CH}_4}/a_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2}^2$ の値と②の平衡定数を比較すればよい。この解析において GURRY⁵⁶⁾は孤立系において、 N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , H_2O などを含む雰囲気中の原子成分は温度に無関係で変化しない。したがつて炭素析出、酸化鉄生成反応を雰囲気中の原子分圧の平衡関係によつて求めれば、実際の焼鈍過程のガス反応の、より正確な情報がえられることを示した。これに従つて、実際作業中の焼鈍雰囲気を島田ら¹⁴⁾が調査した結果、DX ガス ($\text{N}/\text{S}=2$) (ただし N:窒素の

原子分圧, S:炭素, 酸素, 水素の原子分圧の和, C, O, Hはそれぞれの原子分圧) 焼鈍の場合、低温域で炭素析出を防止するために C/S の値を小さくすれば酸化鉄の生成範囲に入り、逆に酸化鉄生成を防ぐために O/S の値を小さくすれば、炭素析出範囲に入る。HNX ガスを使用して電解洗浄を施せば測定温度範囲内で酸化鉄の生成も炭素析出も起こりえない条件下にあつた。

CODUTI⁴¹⁾は両雰囲気ガスで生産した鋼板表面の炭素分析を行い、HNX ガスでは大部分の試料が $0.53 \text{ mg/m}^2 \sim 3.7 \text{ mg/m}^2$, DX ガスのそれは $0.53 \text{ mg/m}^2 \sim 8.1 \text{ mg/m}^2$, 平均値は前者が 1.9 mg/m^2 , 後者が 2.3 mg/m^2 であつた。

GURRY の図⁵⁶⁾から推測すると、圧延油の分解温度と発生ガス量を予測できれば、これに対応して使用雰囲気ガス量を調整することによつて、炉内焼鈍雰囲気を炭素析出範囲外に設定することも可能であろう。ただし測定雰囲気は炉内の平均組成であり、鋼板のごく近傍、特にタイトコイルの場合はガスの拡散が著しく阻害されて、測定値は鋼板近傍の組成とかなりの相違が予想される。永山ら⁵⁷⁾は鋼板を強くしめつけて、それに細い孔をあけ、直接鋼板層間のガス組成を分析した。それによつて焼鈍鋼板の表面清浄性は積層間雰囲気ガスが GURRY の図表⁵⁶⁾の清浄雰囲気中にあるか否かで相違することを実証した。

福塚ら⁴³⁾は電解洗浄の有無とタイトコイル、オープンコイル焼鈍を組み合わせて製造した鋼板間には炭素系膜厚さと酸化膜厚との間に負の相関がある (Fig. 10) とした。電解洗浄なしで焼鈍すれば酸化膜は 70 \AA 以下になるが、炭素系皮膜の膜厚は 40 \AA 以上になる。電解洗浄工程を経れば炭素系皮膜厚さは 40 \AA 以下になり、焼鈍雰囲気を還元性に保持すれば、酸化皮膜の厚さを 160

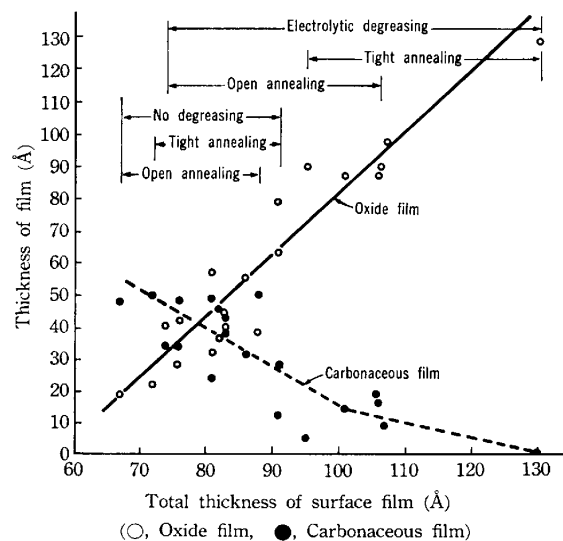


Fig. 10. Relation between the total thickness of surface film and thickness of oxide film and that of carbonaceous film on cold rolled steel sheets⁴³⁾.

Å以下にすることが可能であると報じた。

炭素の形態と鋼板表面の深さ方向分布について井上ら⁵⁸⁾は、AESによつて、焼鈍鋼板の最表面に黒鉛が濃縮し、脱炭層とその下層にセメントナイトが存在するとしてきた。

CODUTI⁴¹⁾はISS(イオン散乱スペクトル)によつて、Fig. 11の結果をえ、炭素は最上層に存在することを示した。Fig. 12, Fig. 13は表面炭素量の大小別の分布を示している。

WENZ¹²⁸⁾はAESによつて、耐食性の悪い鋼板について、酸素濃縮の大きい部分(A)、炭素濃縮の大きい部分(B, C)の深さ方向の炭素濃度をC/Feの元素濃度比で求めている(Fig. 14)。

CODUTI⁴¹⁾はアルカリ洗浄を施した鋼板表面最上層の

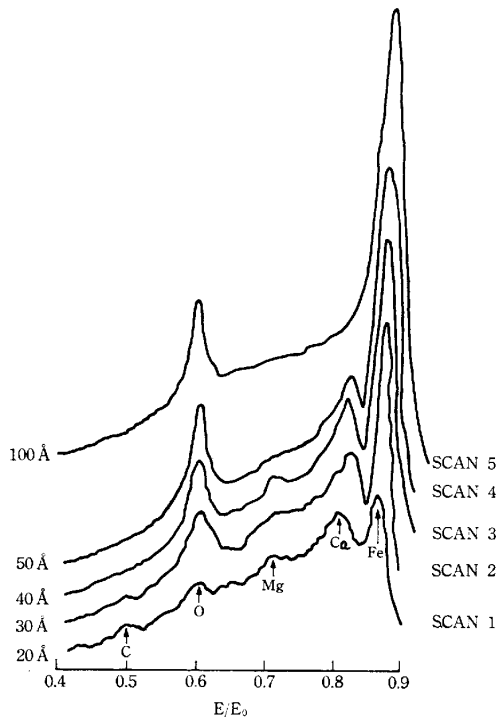


Fig. 11. ISS HE (2500 eV) scans of a typical alkaline cleaned cold rolled steel surface⁴¹⁾.

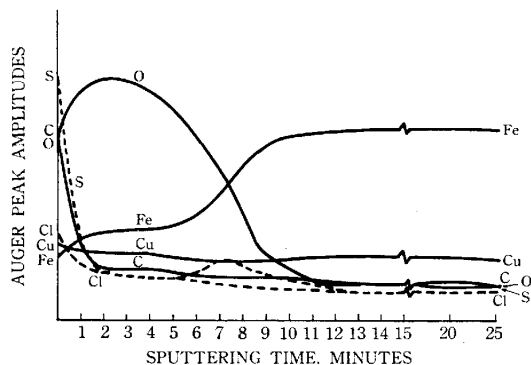


Fig. 12. AES sputter profile of low surface carbon. 0.0053 gm/m^2 (0.05 mg/ft^2), alkaline cleaned cold rolled steel⁴¹⁾.

炭素の形態をオージェカーボンピーク (Fig. 15), Fig. 11, および SIMS から判断して最上層に数単分子厚さの炭化水素と下層にセメントナイトが存在すると報じた。

3.2 炭化水素ガスと鋼板表面

焼鈍雰囲気中の炭化水素ガス形態に関する公表情報に乏しい。高橋ら⁵⁹⁾、島田ら¹⁴⁾は電解洗浄を施して焼鈍した雰囲気中に CH_4 の発生を認め、高橋ら⁵⁹⁾はこれを雰囲気中の H_2 と鋼中のCとの反応生成物と推定した。

高温の炭化水素ガスと金属表面との反応に関しては多くの研究が知られている。古くは炭化水素による滲炭におけるアルカリ、アルカリ土類金属の正触媒作用⁶¹⁾が論じられ、ECKSTROMら⁶²⁾は CO , H_2 からの炭化水素合成反応において、促進剤 K_2CO_3 とミルスケール媒触にカーバイドが生成することを見出し、白崎ら⁶³⁾はあらかじめ水素処理したNi金属板上にエチレンを反応させて析出した炭素はモザイク状を呈し、この模様はNi表面上の転位に対応する。三浦、牧島ら⁶⁴⁾はメタン、プロパンについて、Fe上のプロパン分解反応は、まず金属自体の炭化反応が起こり、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ で触媒は安定してしまいが、セメントナイトの分解が起こりうる高温域で、分解によつて遊離炭素の核を生じ、ついにセメントナイト

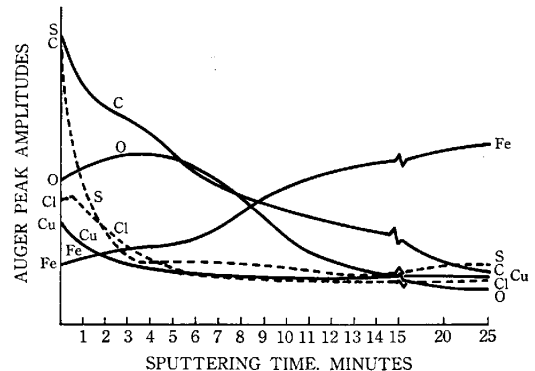


Fig. 13. AES sputter profile of high surface carbon. 0.012 gm/m^2 (1.15 mg/ft^2), alkaline cleaned cold rolled steel⁴¹⁾.

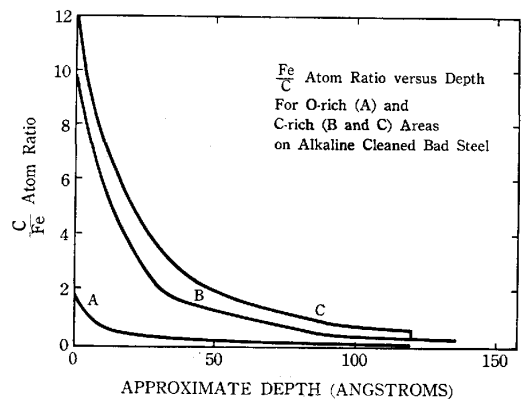


Fig. 14. Auger C/Fe depth profiles at carbon-rich sites compared to an oxygen-rich site on alkaline cleaned "bad" steel¹²⁸⁾.

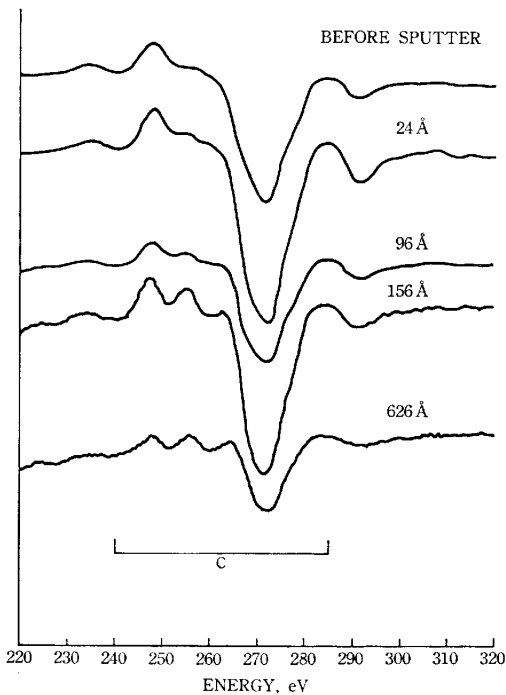
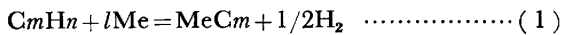


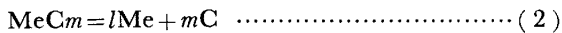
Fig. 15. Transformation of carbon auger peak from hydrocarbon to carbide structure⁴¹⁾.

の生成と分解を繰り返して炭素核の生長すなわち炭素析出反応が進行する。いずれも反応初期に加速期間が存在する。

炭化物生成反応：



炭素析出反応：



セメントナイトについて(1)で $\alpha = kt^{2.5}$, (2)で $\alpha - 100 = k't^{2.2}$ が与えられた (ただし α : 反応率%)。 (1)(2) 反応の自由エネルギーの変化は Fe, Ni, Co で負の値を示し、触媒活性である。Fe 上に析出した炭素は3次元格子による回折線 (102) を与え、 d_{002} の値は黒鉛の値 3.354 \AA に近い⁶⁴⁾と報じた。

森, 村上⁶⁵⁾は Ni 触媒上 $500 \sim 400^\circ\text{C}$ のブタン分解反応において、生成炭素が $\text{CH}_{0.2}$ であることを確かめ、また H_2O の影響について (Butane) adsorbed と (H_2O) adsorbed の吸着競争が炭素析出を支配し、 K_2CO_3 は H_2O の吸着を助長して炭素析出を妨害すると報じた。

ROBERTSON⁶⁶⁾は炭化水素のうち熱的に最も安定なメタンを用い、Fe, Ni, Co 上、 H_2 : 10^{-4} Torr, CH_4 : 60 mmHg の条件で反応させると、Fe 上で $650 \sim 700^\circ\text{C}$ で、Ni, Co 上では 750°C で分解が起こり、析出炭素はフレックとポリクリスタリンの二つの異なつた形態で生成することを観察した。

玉井⁶⁷⁾⁶⁸⁾, 西山らは 300 mmHg のメタン、 900°C の分解反応における固体壁効果の検討を行い、Ni, Fe 原子は生長する炭素層を経て表面に移動し、またすす状炭素も分解の触媒作用を示す。Fe 上の炭素析出速度は

Ni のその5倍にも達する。この値は Fe, Ni の炭素層中の移動量に対応する。 H_2 の存在は析出反応を促進すると報じた。

TESNER⁶⁹⁾はメタンと同様に安定なアセチレンの熱分解を 15 Cr 60 Ni 上で検討し、炭素析出速度は 600°C で最大で、 H_2 の助長効果を認め、反応は活性点の創造と、活性点上の炭素の生長の2段階反応であると報じた。SAITO⁷⁰⁾はアセチレン : 水素 = 1 : 1, 10 Torr, 600°C における炭素析出速度は Fe 上に比べて、無電解 Ni めつき表面上で極めて大きいことを示した。

TRAPNELL⁷¹⁾は6種のガスの21種の金属への吸着能を6段階に表示した。

3.3 地鉄中の炭素を起源とする汚染

上述のように BLICKWEDE¹⁹⁾²⁰⁾は焼鈍によつて鋼板表面に Mn, C が濃縮し、C はフェライトを通つて表面に拡散してくると報じた。我が国でも 1969 年来、電気ぶりき製品に光沢不良が発生し、黒鉛析出現象^{72)~74)}が注目された。この現象は鋼の高純度化の時期に対応していた。

花井ら⁷²⁾は軟鋼板を $650 \sim 700^\circ\text{C}$ で数時間加熱すると表面に結晶性の良い黒鉛を析出する。この現象は C = 0.043% Si, Mn, P, Ni, Cr, Cu, Al の合計量が 0.413% の鋼板でも、C = 0.003%、上記金属不純物量が 0.0015% 以下の純鉄の場合も同様な現象を示し、焼鈍前に化学研磨あるいは電解研磨を施しても、また 10^{-8} mmHg 程度の真空焼鈍によつても顕著に認められた。地鉄の成分、表面成分、偏析等によつて影響を受けるが、炭素を含む鉄の基本的界面現象と考えた。

井口ら⁷³⁾⁷⁵⁾は 0.04% C の高純度鋼および低炭素鋼を $600 \sim 750^\circ\text{C}$ で真空焼鈍して検討した。黒鉛の析出は 630°C 以下ではほとんど認められないが、 650°C 以上で顕著となり、重ねて焼鈍すると析出し、一枚ずつ離して焼鈍すると析出しない。重ね焼鈍では鋼板間隙が狭いほど析出量は増大した。さらにこの黒鉛析出は鋼表面の結晶方位に著しく依存し $\{110\}_\alpha$ を中心とする 15° 以内の方位粒上に優先的に析出し、 $\{001\}_\alpha$ から $\{111\}_\alpha$ に至る面方位に析出しにくい。その際黒鉛の $\{002\}_G$ 面が鉄表面に平行に析出することを確認した。また地鉄マトリックスと黒鉛との整合関係は $\{002\}_G // \{001\}_\alpha$, $\langle 100 \rangle_G // \langle 111 \rangle_\alpha$ と推定し、この時の両者の面積不整合率は約 10% で、地鉄と FeO の整合関係、 $\{001\}_{\text{FeO}} // \{001\}_\alpha$, $\langle 100 \rangle_{\text{FeO}} // \langle 110 \rangle_\alpha$ の2次元的不整合率約 11% と比較している。

OLNEYら⁷⁶⁾は高炭素鋼においてオーステナイトの $\{111\}$ 面に黒鉛が生成しやすいと報じている。

有賀ら⁷⁴⁾⁷⁷⁾, 矢野ら⁷⁸⁾⁷⁹⁾は高温顕微鏡観察によつて炭素の析出速さには鋼板間に差があり、析出しやすい鋼板では 700°C , 10 min 以内で析出する。A₁ 変態点ないし 650°C で析出速度が最大であり、いつたん析出した黒鉛も A₁ 変態点以上で短時間で消失する。これは γ 相

でのCの固溶限が高いので再浸炭が起こるためである。黒鉛析出は鋼表面上の炭化物の分解によるもので、低温時は結晶粒内の球状炭化物からの生成にとどまるが、650°C以上では粒内と粒界から析出し、急速に拡散していくことを観察した。有賀らは真空中焼鈍で表面に黒鉛を析出した鋼板(C=0.04%)の鋼中炭素の60~70%が脱炭し、鋼中炭素は固溶限の値に近い0.012~0.015%となった。気相に逃れるものは5%以下であった。N₂+H₂ 雰囲気焼鈍でN₂ガスが炭化物の分解を抑制している現象から、炭素の表面への拡散⁸⁰⁾は表層と内部との炭素の濃度勾配によるものでなく、その駆動力をフェライトマトリックス中に炭化物の混入によつて生じた応力や、フェライトと炭化物の界面張力などと推測した。

鋼中微量成分の影響について述べる。

有賀ら⁷⁸⁾⁷⁹⁾はセメント安定剤としてMnの増量とSの作用を報じ、C/12/(Mn/55-S/32)が黒鉛析出程度と相関があり、この値が大きくなると黒鉛析出が多くなる。大村ら⁸¹⁾は低Mn(Mn=0.08)材に特にSの黒鉛析出阻止効果を認め、また熱間圧延巻き取り温度との関係を検討し、高温巻き取りによつてセメントは粗大化して炭素を析出しにくくし、普通巻き取り温度の場合は炭素析出がS量と負の相関にあることを示した。阿部⁸⁷⁾が詳細に論じたFe-Mn-C系、Fe-Mn-S系の相平衡、セメント安定剤へのMn分配などの現象を汚染対策として考慮すべきであろう。

有賀ら⁷⁸⁾⁷⁹⁾はCrを0.03%程度添加すれば黒鉛析出を阻止できるとした。Mn-(55/16·O+55/32·S)+6Crがぶりき光沢不良率とよい相関があると言われる。

吉原、新居^{84)~86)}はS、Pの表面偏析との関係について研究し、電子衝撃加熱、AES表面分析によつて、炭素が主として表面に偏析する温度域とSが偏析する温度領域が存在し、偏析は昇降温に関して可逆的であることを示した。

アルミキルド鋼は降温時の黒鉛析出速度がリムド鋼に比べて大きい⁸⁶⁾。

第三元素の影響⁸²⁾⁸³⁾について井口らは0.04%C、0.20%Mn材中に下記の元素を0.01~0.2%添加溶製して、その影響を調べ、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Ta、Ag、B、N、S、As、Se、Sb、Te、Pb、Biは黒鉛析出阻止効果を、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Si、P、Geは黒鉛析出をやや促進するが、影響のない元素とした。Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Taは炭化物生成元素で、炭素の拡散を阻止するためであり、Te、As、Sn、Pb、Biは鋼中への溶解度が低く、焼鈍時表面に濃縮して不活性化し黒鉛析出を妨害する。元素の抑制効果に周期律依存性があると報じた。藤田、西沢ら⁸⁸⁾はオーステナイト域における滲炭脱炭が表面に偏析したP、Sn、Sbによつて抑制されることを示した。

シリコンキルド鋼はアルミキルド鋼に比べ汚れやすい。SMITH⁸⁹⁾によつて $-\log a_0=1.60-0.113(\%Si)+$

$\log K_3/\%C(1000^\circ\text{C}, K_3:2\text{H}_2+\text{C}_G=\text{CH}_4)$ の平衡定数が与えられている。前田ら⁴⁵⁾はSi-Mn系複合組織鋼板のりん酸塩処理性について研究し、適正に製造されたSi-Mn鋼のりん酸塩処理性は表面析出炭素量に依存する。炭素の表面析出量はSiによつて助長され、Mnによつて阻止される。表面炭素量は鋼中C含有量に無関係で、Si濃度に直線的に比例し、Mnがこの勾配を低下させる。Siの作用は炭化物の分解を容易にすることであると報じた。

炭素の表面濃縮に関連してMn、Si等の表面濃縮現象⁹⁴⁾も考慮されるべきであろう。Mnについて若野ら⁹⁰⁾は表面および深さ方向の濃縮程度を調べ、前田ら⁹¹⁾は表面偏析Mnが自動還元時間を短縮することを示した。

望月ら⁹²⁾、小西ら⁹³⁾はSi、Al、Mnの表面濃縮程度と雰囲気露点、酸素濃度との関係を精査している。

3.4 地鉄中の炭素がガス形態を経て鋼表面に析出する現象

鋼中の炭素がCH₄となつてガス化する現象⁵⁷⁾は前々項に述べた。本項ではCOガスについて解説する。

実操業において鋼中炭素がCOガスを経て鋼表面に炭素を析出しているという考えには、いくつかの論拠がある。すなわち、オープンコイル焼鈍時のスパーサー管理が不適切な時に鋼板間の接触部にのみ汚染が生じること、鋼板間隔と汚れとに密接な関係がある⁷⁸⁾こと、実際、焼鈍中にCOガスの発生が認められる¹⁴⁾⁵⁹⁾⁹⁵⁾こと、COガスと反応して生成した金属表面上の炭素は下地金属方位依存性があることなどである。

中村ら⁹⁵⁾は析出黒鉛が地鉄結晶と整合性を持ち、焼鈍雰囲気COガスを添加すれば黒鉛が析出することを認め、鋼板表面上の吸着酸素、酸化膜から供給された酸素と鋼中炭素の反応によつて生成したCOガスを経て鋼板表面に黒鉛が析出するとした。

単純に生成自由エネルギーを求めると、 $\text{Fe}_3\text{C}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+\text{H}_2+3\text{Fe}$ 、 $\text{C}_{(G)}+\text{H}_2\text{O}=\text{CO}+\text{H}_2$ の650°Cの $\log K_p$ はそれぞれ1.05、0.72と計算され、熱力学的にFe₃Cが存在する限り酸素の存在下で上記の反応は連続して進行しうる。

COと金属表面との反応における下地金属方位依存性、反応機構、生成炭素の性質などについて多くの基礎的研究がある。

KEHRER、LEIDHEISER⁹⁶⁾はFe、Co、Cu、Ni、Ag、Cr、Moの単結晶上、550~250°CでCOの分解反応を検討した。Fe上で550°Cで、(321)、(432)が最初に変色し、ついで(211)、(311)(411)、つぎに(211)、(231)、(441)、(210)、(310)(410)の各面上が、(111)、(110)面は遅く、(100)面は最も遅く変色した。反応後、(321)面上にはセメントと炭素が、(100)面ではセメントのみが存在した。550°C、20hの水素処理によつてこの状態に変化はなかつた。HOFER⁹⁷⁾によると390°Cで

Fe 上に生成した炭素は 002 バンドを主に 100, 110 バンドを有するフィラメント状黒鉛で、マグネタイト、カーバイドと共存していた。カーバイドあるいは Fe が黒鉛析出核となっていた。WALKER⁹⁸⁾は Fe 上 400~700 °C における CO, H₂ 混合気体の反応を調べ、黒鉛結晶化率は水素濃度の影響を受け、H₂ が約 20% で最大であった。

HENRY⁹⁹⁾は CO ガスによる Fe 上の黒鉛析出速度は黒鉛層を経てその表面に拡散して来る Fe によつて生じる新しい活性点の濃度に依存すると報じた。TAYLOR¹⁰⁰⁾は Fe, Fe-percarbide, セメントタイト, Fe-セメントタイト界面がそれぞれ活性触媒であり、さらに Fe₃O₄-Fe 界面に吸着して過飽和固溶体を形成し、これが分解して黒鉛とセメントタイトを生成すると報じている。

4. 汚染の防止および汚染表面の改善

4.1 黒鉛化および炭素析出反応における触媒、負触媒

多数の金属および化合物について黒鉛化触媒作用の研究が報告¹³²⁾されている。S について MOUTAUD¹³³⁾はピッチに S を混入して加熱すると S は O と熱安定なクロスリンケージを形成してグラファイト化を阻害すること、同様に KIPLING¹³⁴⁾, GILLOT¹³⁵⁾は石油コークの黒鉛化妨害作用を明らかにした。

KLEMANTASKI¹⁰⁴⁾は S, P をほとんど含有しない Cumberland ヘマタイト上の CO ガスによる炭素析出の負触媒として (CN)₂, NH₃ の効果を示し、NH₃ は Fe-C-N 固溶体の安定化作用によると説明した。

S 化合物¹⁰¹⁾¹⁰²⁾, (CN)^{103)~105)}, NH₃^{102)~104)} の効果はよく知られていたが、BERRY¹⁰²⁾は S, (NH₄)₂SO₄ の負触媒作用について、S はセメントタイトを安定化させ、600 °C 以上でも分解を妨害し、特に COS の有用性を述べた。

GLAUDE¹⁰⁶⁾ はトリエチルヒドロシラン、トリフェニルメチルシランなどが有効な負触媒であると報じ、MOUTAUD¹³³⁾は Be, Zn がピッチの黒鉛化防止に有効であるとしている。

ZAKROCYMSKI¹⁰⁷⁾らは鋼中への水素浸入に有効な元素として、周期率 V-A, VI の元素、特にある種の P 化合物, S, Sb, Se, Te 化合などを挙げている。井口⁷⁵⁾の第三元素と重複している点が興味深い。

1969 年 PENWALT²¹⁾より多数の S 化合物塗布剤が出願され、大橋¹⁰⁸⁾の S, As, Pb, Sb, Bi, Se, Te 化合物, 島田¹⁰⁹⁾の Zn 化合物と V, VI 属の化合物の相乗作用について、S 化合の形態上の有効性を発揮するものとして不対電子対化合物¹¹⁰⁾, また S 化合物を圧延油中に配合する方法¹¹¹⁾, 酸化防止作用も有する S 化合物を圧延油に配合する方法¹¹²⁾ などの特許が出願されている。

4.2 鋼板表面物性の改善方法

主としてりん酸塩処理性改善のため多数の方法が提案

され、そのいくつかはすでに実用されている。これらはずつぎのように類別されよう。

(1) 材質的 (生産工程条件も組み合わせて) 表面の反応性改善⁴⁵⁾⁸¹⁾

(2) 圧延油組成の改善¹¹¹⁾, 焼鈍炉に送入される油量の減少方法^{113)~116)119)}, 焼鈍雰囲気調整法¹³⁾⁴³⁾¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾.

(3) りん酸塩結晶核の生成を助長する物質を鋼表面に分散させる方法¹²³⁾¹²⁴⁾.

(4) 酸化膜の厚さ¹¹⁷⁾¹²⁰⁾, 物性の改善方法¹²⁵⁾.

(5) 鋼板表面を酸洗¹²⁷⁾, 研削する方法⁶⁰⁾¹²⁸⁾¹²⁹⁾¹³¹⁾.

(6) (1)~(5)の組み合わせ

(2)の方法は文献のように数多い。(3)の水分散微小りん酸塩結晶の噴射法はすぐれた効果を示す¹²¹⁾¹²²⁾。この応用技術が種々提案されている。Ti コロイド¹²⁴⁾, Ni 処理¹²⁶⁾¹²⁹⁾ 技術などもこの範ちゆうに入る。(4)の方法では d_p の調整法¹³⁾が 1968 年に実施され、その後鋼板の種類等によつて適正条件、適用方法などが検討されている。レーザー照射による酸化膜改質法¹²⁵⁾ が報告されている。(5)の方法で注目されるのは 3-Dimensional abrasion 法⁶⁰⁾¹²⁸⁾ である。研磨によつて生成する酸化膜組成の研究も報じられている。研磨はりん酸塩処理性を大幅に改善する²²⁾。

5. 結 語

炭素汚染研究の沿革、発生機構、りん酸塩処理性との関係を述べた。りん酸塩処理性の大きな要因である酸化膜¹¹⁷⁾¹²⁰⁾, 表面濃縮元素関連の研究の多くを、および Sb, Bi, B 添加鋼などについては除いた。

炭素汚れが鋼板の基本的界面現象と考え、今後の耐食性向上のための研究課題をつぎのように考察した。

(1) りん酸塩処理性向上を主目標とした鋼成分、製造条件の研究。

(2) りん酸塩結晶の幾何学的な成長過程、その配列、地鉄との結合状態の研究。

(3) 電着時の地鉄、りん酸塩結晶の溶解挙動、および後処剤の作用機構の研究。

(4) 新しい塗装下地鋼板の開発研究。

文 献

- 1) 奥谷徳康, 菊地仙夫: 防錆管理, 21(1977)9, p. 15
- 2) 伊神英逸: 自動車技術, 30(1976), p. 643
- 3) 小山 浩: 防食技術, 30(1982), p. 34
- 4) E. J. OLES and B. M. PERFETTI: SAE Technical Paper 800148 (1980)
- 5) T. W. FISHER and R. A. IEZZI: SAE Technical Paper 800149 (1980)
- 6) E. BRONDER: Instr. Mech. Engrs. Conf. Pub., 16(1974), p. 73
- 7) C. R. LILLIE and D. W. LEVINSON: ISE (1957) May, p. 69
- 8) R. M. HUDSON and G. L. STRAGAND: Trans. ASM, 52(1960), p. 137
- 9) F. V. SCHLOSSBERGER, K. HATTORI and H.

- MARVER: ISE (1957) May, p. 74
- 10) G. J. CAMPBELL: Industrial Heating, 10 (1958), Sep., p. 1749
 - 11) R. J. WIRSHING and D. W. McMASTER: Paint and Var. Prod., 46 (1956) 10, p. 103
 - 12) G. W. GROSSMAN: Official Digest, (1959) Dec., p. 1959
 - 13) 島田昌治, 藤井正博, 井浦輝生: 未発表
 - 14) 島田昌治, 井浦輝生, 横大路照男: 金属表面技術, 27 (1976) 6, p. 1
 - 15) 神森大彦, 坂田茂雄: 私信 (1966)
 - 16) V. HOSPADARUK, J. HULL, R. W. ZUILLA and H. T. GREENWOOD: SAE Technical Report 780186 (1978)
 - 17) R. W. ZURILLA and V. Hospadaruk: SAE Technical Report 780187 (1978)
 - 18) J. J. WOJTKOWIAK and H. S. BENDER: J. of Coatings Technology, 50 (1978) 642, p. 86
 - 19) D. J. BLICKWEDE: Trans. ASM, 61 (1968), p. 676
 - 20) D. J. BLICKWEDE: Metal Progress, 96 (1969), p. 676
 - 21) L. J. BROWNS: USP 3632487 (Sep. 30, 1969 出願), USP 3756926 (Mar. 3, 1972 出願)
 - 22) W. MACHU: Werkstoffe u. Korrosion, 14 (1963), p. 566
 - 23) 西坂孝一: 鉄と鋼, 68 (1982), S451
 - 24) A. WHITAKER: Acta. Cryst., 31 (1975), p. 2026
 - 25) R. J. HILL and J. B. JONES: Am. Mineralogist, 61 (1976), p. 987
 - 26) 野村貴代, 氏平祐輔, 松島安信, 小島隆司, 菅原陽一: 日本化学会誌 (1980), p. 1372
 - 27) V. CUPR and M. FLERA: Metalloberfläche, 25 (1971), p. 89
 - 28) G. D. CHEEVER: J. of Paint Technology, 39 (1967) 504, p. 1
 - 29) J. COURNOT and G. LORIN: Galvano-Organ, Mai/77/476 (1977), p. 575
 - 30) T. UMEGAKI, T. OKABE and K. OMORI: Bull. of Chem. Soc. of Japan, 42 (1969), p. 1304
 - 31) 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛: 防食技術, 15 (1966), p. 204
 - 32) 宮脇 憲, 置田 宏, 梅原誠一郎, 岡部正良: Proceeding of Interfinish (1980), p. 303
 - 33) J. W. DAVIS: SAE Technical Paper, 820336 (1982)
 - 34) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
 - 35) D. G. ANDERSON, E. J. MURPHY and J. TUGGI III: J. of Coatings Technology, 50 (1978) 646, p. 38
 - 36) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 720
 - 37) 小島隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
 - 38) 置田 宏, 宮脇 憲, 宮地峰一: 防錆管理, 26 (1982), p. 254
 - 39) H. E. CHANDLER: Metal Progress, 113 (1978) June, p. 46
 - 40) L. COT: Information Chimie 189 Mai (1979), p. 157
 - 41) P. L. CODUTI: Met. Finishing (GBR), 78 (1980) 5, p. 51
 - 42) R. R. WIGGLE, A. A. SMITH and A. V. TETROCELLI: J. of Paint Technology, 40 (1968) 519, p. 174
 - 43) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二, 桐原茂喜, 星野矩之, 川本国雄, 田中純彦: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 935
 - 44) 山下正明, 大村雅紀, 小川正浩, 中岡一秀, 原 富啓: 鉄と鋼, 65 (1979), S953
 - 45) 島田昌治, 前田重義: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1984
 - 46) 前田重義, 浅井恒敏, 新井信一, 鈴木 堅: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2504
 - 47) J. WESTBERG and L. BÖRGESSON: Corrosion 80: The Inter, Corr. Forum, paper No. 278 (1980)
 - 48) W. WEIMANN and W. RAUSCH: Stahl Eisen, 95 (1975), p. 750
 - 49) 前田重義, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 321
 - 50) 藤野允克, 薄木智亮, 是川公毅, 若野 茂: 鉄と鋼, 66 (1980) S377
 - 51) J. A. SLANE, S. P. CLOUGH and J. RIKER-NAPPIER: Metall. Trans., 9A (1978), p. 1839
 - 52) W. E. BOGGS and G. E. PELLISIER: Materials Research & Standards (1961) Aug., p. 627
 - 53) 鉄鋼製造法第4分冊 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 188 [丸善]
 - 54) 天野 果: 石油学会誌, 17 (1974), p. 681, p. 781, p. 896
 - 55) 細川豊弘: 石油学会誌, 16 (1973), p. 74, p. 156, p. 249
 - 56) R. W. GURRY: Trans. Metall. Soc. AIME, 188 (1950), p. 671
 - 57) 水山弥一郎, 竹本長靖, 成田一雄: 鉄と鋼, 64 (1978), S761
 - 58) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, 64 (1978), A159
 - 59) 高橋政司, 藤野允克, 若野 茂, 薄木智高, 渡辺清治, 金谷 喬: 鉄と鋼, 64 (1978), S226
 - 60) K. R. BUSER: J. of Coatings Technology, 54 (1982) 689, p. 29
 - 61) 真殿統: 鉄と鋼, 25 (1939), p. 734
 - 62) H. C. ECKSTROM and W. A. ADCOCK: JACS, 72 (1950), p. 1042
 - 63) 白崎高保, 北原昭勝, 坂本重顯, 森川 清: 工業化学雑誌, 68 (1956), p. 596
 - 64) 三浦勇一, 内島俊雄, 牧島象二: 工業化学雑誌, 71 (1958), p. 86
 - 65) 森 聡明, 増田浩之, 村上雄一: 日本化学会誌 (1977) 3, p. 315
 - 66) S. D. ROBERTSON: Carbon, 8 (1970), p. 365
 - 67) 玉井康勝: 工業化学雑誌, 70 (1967), p. 889
 - 68) Y. TAMAI, Y. NISHIYAMA and M. TAKAHASHI: Carbon, 6 (1968), p. 593; 7 (1969), p. 209
 - 69) P. A. TESNER, E. Y. ROBINOVICH, I. S. RAFALES and E. F. AREFIEVA: Carbon, 8 (1970), p. 435
 - 70) T. SAITO and T. GEJYO: Carbon 9 (1971), p. 93
 - 71) B. M. W. Trapnell: Proc. Roy. Soc., A218

- (1953), p. 266
- 72) 花井 論, 北西 碩, 塚原靖夫: 鉄と鋼, 58 (1972), S275
- 73) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫, 後藤実成, 佐々木徹: 鉄と鋼, 58 (1972), S276
- 74) 有賀慶司, 野村義一郎, 西条謹二: 金属表面技術協会第 45 回大会要旨集 (1972), p. 100
- 75) 井口征夫: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 101
- 76) M. J. OLNEY and G. C. SMITH: JISI, 193 (1959) Oct. p. 107
- 77) 有賀慶司, 野村義一郎, 荒瀬健一, 西条謹二: 金属表面技術協会第 47 回大会要旨集 (1973), p. 74
- 78) 矢野 敏, 有賀慶司, 荒瀬健一: 金属表面技術協会第 47 回大会要旨集 (1973), p. 72
- 79) 矢野 敏, 有賀慶司, 荒瀬健一: 金属表面技術, 25 (1974) 3, p. 131
- 80) V. LEROY, J. RICHELMI and H. GRASS: Metall. Reports C. R. M. (1976) 49, p. 49
- 81) 大村雅紀, 西本昭彦, 中岡一秀: 鉄と鋼, 67 (1981), S1131
- 82) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫: 鉄と鋼, 59 (1973), S194
- 83) Y. INOKUTI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 324
- 84) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 409
- 85) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 414
- 86) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 549
- 87) 阿部秀夫: 第 88·89 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編)
- 88) 藤田敬太郎, 千葉のぼる, 西沢泰二: 日本金属学会講演概要 (1978·10 月), p. 363
- 89) R. P. SMITH: JACS, 70 (1948), p. 2724
- 90) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 945
- 91) 前田重義, 浅井恒敏, 林 和彦, 鈴木堅市, 柳沢義昭: 鉄と鋼, 66 (1980), S1129
- 92) 望月一雄, 番 典二, 原田俊一: 鉄と鋼, 65 (1979), S952
- 93) 小西元幸, 山本恭子, 安田 顕, 橋本 弘: 鉄と鋼, 67 (1981), S1130
- 94) 野村義一郎, 荒瀬健一, 佐藤台三: 鉄と鋼, 63 (1977), S873
- 95) 中村峻之, 佐藤始夫, 福塚淑郎: 鉄と鋼, 62 (1976), S585
- 96) V. J. KEHRER and H. LEIDHEISER: J. Phys. Chem. Solids, 58 (1954), p. 550
- 97) L. J. E. HOFER, E. STERLING and J. T. McCARTNEY: J. Phys. Chem. Solids, 59 (1955), p. 1153
- 98) L. P. WALKER, J. F. RAKSZAWSKI and G. R. IMPERIAL: J. Phys. Chem. Solids, 63 (1959), p. 133, p. 140
- 99) J. F. HENRY: Bull. Soc. Chim. Belg., 72 (1963), p. 740
- 100) J. TAYLOR: JISI, 184 (1956) Sep., p. 1, p. 92
- 101) G. I. CHUFAROV and M. F. ANTONOVA: Bull. acad. sci. URSS Classe sci. tech. (1947), p. 381
- 102) T. B. BERRY, R. N. AMES and R. B. SNOW: J. Am. Ceram. Soc., 39 (1956), p. 308
- 103) T. WATANABE: Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 7 (1928), p. 1078
- 104) S. KLEMANTASKI: JISI, 171 (1952), p. 176
- 105) B. CHATTERJEE and P. P. DAS: J. Sci. Ind. Research (India), 15B (1956), p. 412
- 106) W. KARCHER and P. GLAUDE: Carbon, 9 (1971), p. 617
- 107) T. ZAKROCYMSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOUSKA and M. SMIALOWSKI: Werkstoffe u. Korrosion, 27 (1976), p. 625
- 108) 大橋延夫, 小西元幸, 西田 稔, 井口征夫: 特願 46-45070, 特願 46-46071
- 109) 島田昌治, 藤井正博: 特願 47-91948
- 110) 鮎沢三郎, 長島武雄, 金丸辰也, 内田秀郎: 特願 48-67951
- 111) 鮎沢三郎, 土屋 桂, 長島武雄: 特願 47-124758
- 112) 剣持一仁, 中川吉左衛門, 松田 修, 松本正次, 松田弘之, 永森弘之: 鉄と鋼, 69 (1983), S382
- 113) 北山 実, 谷口易之, 竹村憲二, 兼田教一: 特願 50-109185
- 114) 島田昌治, 園田 栄, 横山仁夫: 特願 52-41527
- 115) 関口克正, 岡見雄二: 特願 48-129741, 48-124991
- 116) G. L. PETER and W. T. SAUNDER: USP 3983305 (1976)
- 117) 島田昌治, 前田重義: 特公昭 47-4922
- 118) 藤野允克, 薄木智亮: 特願 52-28999
- 119) 浜 和雄, 石井 悟: 特願 52-136380
- 120) 島田昌治, 前田重義: 特公昭 55-27817
- 121) 米崎 茂, 蒲田 稔, 寺山一清, 兼近勝則: 特公昭 40-1095
- 122) 樋口征順, 大沢正己, 大和哲次, 蒲田 稔: 鉄と鋼, 69 (1983), S457
- 123) 島田昌治, 三浦喜隆: 特公昭 45-39930
- 124) 島田昌治, 吉成一彦: 特公昭 55-21817, 22534
- 125) 前田重義, 浅井恒敏, 鈴木堅市, 井内 敏: 鉄と鋼, 68 (1982), S1112
- 126) 若野 茂: 特願 55-5964
- 127) 土屋 桂, 堤 正也, 平 武敏, 市田弘三郎, 齊藤義夫: 特願 52-160719
- 128) R. P. WENZ: 8th International Conf. in Organic Coating Sci. and Tech., (1982), p. 649
- 129) N. HELLIWELL, D. R. GEBE and M. O. W. RICHARDSON: Trans. Inst. Met. Finishing, 54 (1976), p. 185
- 130) 成瀬 勉, 加藤陽一: 油化学, 9 (1968), p. 512
- 131) 小原隆史, 小西元幸, 田中智夫: 特願 52-529
- 132) H. MARSH and A. P. WARBURTON: J. appl. Chem., 20 (1970) May, p. 133
- 133) G. MOUTAUD, J. MILLET and J. PARISOT: Proc. 5th Conf. on Carbon, 1 (1962), p. 509
- 134) J. J. KIPLING, P. V. SHOOTER and P. N. YOUNG: Carbon, 4 (1966), p. 333
- 135) J. GILLOT, B. LUX, P. CORNUAULT and F. du CHAFFAUT: Carbon, 6 (1968), p. 389