

論 文

ぶりきのすず酸化物成長抑制に及ぼす
不働態処理皮膜の微細構造の影響

© 1986 ISIJ

堀口 誠*・黒川 亘*・松林 宏*

Influence of Microstructure of Passivation Film of Tinplate on
Prevention of Tin Oxide Growth

Makoto HORIGUCHI, Wataru KUROKAWA and Hiroshi MATSUBAYASHI

Synopsis :

Tin oxide growth on tinplate with aging or baking has bad influence on some performances of tinplate such as lacquer adhesive property, appearance and so on. It is important to prevent the tin oxide growth with aging from a point of view of practical uses.

The operating condition for CDC passivation treatment developed by different suppliers might vary, resulting in differences in surface characteristics and performances of the tinplate. Differences in the characteristics of passivation film among CDC passivated tinplate which were commercially manufactured by four Japanese suppliers were examined to determine the factors which affect the prevention of tin oxide growth.

Observations of change of the surface films with aging and quantitative micro-analyses of chromium and tin in surface films using TEM-XES (combination of Transmission Electron Microscope and X-ray Energy Spectrometer) directly revealed the influence of microstructure and nature of chromium compound on the prevention of tin oxide growth.

More amount of tin oxide grew with aging at area where there was smaller amount of chromium, especially where there was smaller amount of electrochemically determined chromium.

1. 結 言

ぶりきは、耐食性、加工性および外観特性に優れ、製缶用金属素材として、最も広く使用されている。しかし、ぶりきは他の製缶用金属素材である ECSS (電解クロム酸処理鋼板) やアルミニウムと比較して、貯蔵などによる表面特性の変化が大きい。たとえば、ぶりき表面に存在する金属すずは、長期間の貯蔵や塗装焼付時の加熱により、比較的容易に酸化し、塗料密着性、外観特性などを低下させることがある。ぶりきを製缶用素材として用いる場合、長期貯蔵後に使用されることもあるので、貯蔵によるすず酸化物の生成および成長を抑制することは、実用的観点からは非常に重要である。

通常、電気めつきぶりきの表面には、この耐酸化性のほかに、耐硫化黒変性、塗料密着性などの向上を目的とした不働態処理が施されている。その処理法は、浸せき法および電解法に大別され、最も一般的に用いられているのは、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中での陰極電解処理、すなわち、CDC 処理である。

CDC 処理皮膜の性質については、化学的、電気化学的手法による検討が数多く行われ、加熱した濃厚アルカ

リ水溶液中への浸せきによる溶解性^{1)~8)}、および、りん酸塩水溶液中での陽分極時の溶解性^{1)~6)9)~15)} による皮膜成分の分類が行われ、前者に不溶な成分あるいは後者に可溶性成分が、耐酸化性および無塗装状態での耐硫化黒変性に優れているとされている²⁾³⁾⁷⁾⁸⁾¹²⁾¹⁴⁾。また、CDC 処理皮膜の化学的構造についても、近年、XPS、AES などの表面分析法による解析^{5)6)10)13)16)~18)} が行われ、クロム水和酸化物およびクロム酸化物を主体とし、若干の金属クロムを含むものであるとされている。

本報では、CDC 処理ぶりきの貯蔵時のすず酸化物成長速度が、ぶりき製造会社により極端に異なることに注目し、表面皮膜の微細構造の差を TEM-XES (透過型電子顕微鏡に X 線エネルギー分光装置を付属した、いわゆる分析電顕) により求め、ぶりきのすず酸化物成長抑制に及ぼす、不働態処理皮膜の微細構造の影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、日本のぶりき製造会社のうち 4 社により製造された市販の CDC 処理ぶりきを用いた。

1984 年 10 月国際ぶりき会議にて一部発表 昭和 60 年 10 月 21 日受付 (Received Oct. 21, 1985)

* 東洋製罐グループ総合研究所 (Corporate Research & Development Toyo Seikan Group, 22 Okazawa-cho Hodogaya-ku Yokohama 240)

2.2 不動態処理皮膜中のクロム量の測定

2.2.1 全クロム量の測定

蛍光X線法により、試験片中のクロム量を測定した後、 Na_2CO_3 水溶液中での陰極陽極電解法により表面皮膜を剝離し、再びクロム量を測定し、その差を表面皮膜中の全クロム量とした。

2.2.2 陽極電解により可溶性クロム量の測定

AUBRUN の提案した定電流電解法¹⁴⁾により測定した。試験片を沸騰した $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 水溶液中に 60 s 間浸せきした後、水洗、乾燥を行い、 NaOH で pH 5 に調整した $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中で、試験片を陽極として、 $500 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流で電解を行った。得られた電位-時間曲線からクロムの溶解に使用された電気量を求めた。

2.3 ぶりき表面のすず酸化物量の測定

脱気した $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HBr 水溶液中で、試験片を陰極として、 $500 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流で電解を行い、得られた電位-時間曲線から、すず酸化物の還元に使われた電気量を求めた¹⁹⁾。

2.4 表面皮膜の観察および微小部での組成分析

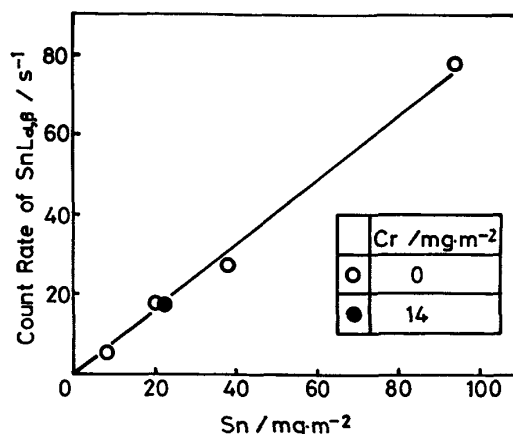
ぶりき不動態処理皮膜の微細構造の解析には、これまでも透過型電子顕微鏡が使用されている⁵⁾⁷⁾²⁰⁾²¹⁾。通常の組織観察に加えて、電子線回折法の併用による、すずおよびクロム化合物の同定が行われ、CDC 処理皮膜中に金属クロムおよび Cr_2O_3 が存在すること²⁰⁾²¹⁾、 $170 \sim 210^\circ\text{C}$ の加熱により正方晶 SnO および斜方晶 SnO が生成すること⁷⁾、また、6年程度の長期貯蔵²⁰⁾ および沸騰水中への浸せき⁷⁾により正方晶 SnO_2 が生成することなどが報告されている。しかしながら、これらの報告は、不動態皮膜内の部分的領域での構造、あるいは、前記処理により生成した化学種の構造を明らかにしたものであり、皮膜全体の構造を表したものではない。我々は、TEM-XES を用い、特に、不動態処理皮膜の微細構造内の組成分析を試みた。

2.4.1 TEM-XES の定量性の確認

厚さ数十 nm 程度の、電子線をほぼ完全に透過するような薄膜試料に、一定条件の電子線を照射した時に発生する特定元素の特性X線強度は、単位面積中に存在するその元素の重量に比例する²²⁾ことが知られている。しかし、TEM-XES をぶりきの不動態処理皮膜の組成分析に用いた例はないので、まずはじめに、真空蒸着膜を用いて定量性の確認を行った。

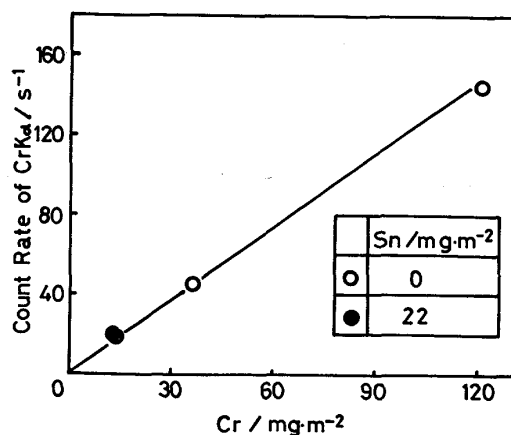
(1) 標準試料

金属クロムおよび金属すずを、トリアール膜上に、種々の厚さに真空蒸着した後、カーボン補強膜として



Electron microprobe X-ray analysis: accelerating voltage; 75kV, specimen current being measured on copper grid; 500pA

Fig. 1. Relationship between thickness of tin and count rate of $\text{SnL}_\alpha, L_\beta$ characteristic X-ray.



Electron microprobe X-ray analysis: accelerating voltage; 75kV, specimen current being measured on copper grid; 500pA

Fig. 2. Relationship between thickness of chromium and count rate of CrK_α characteristic X-ray.

真空蒸着を行い、さらに下地のトリアール膜を酢酸エチルで溶解して、TEM-XES 用標準試料を作成した。各標準試料の膜厚は、同時に蒸着した別の試料中の元素量を原子吸光度計により測定することにより求めた。なお、クロムおよびすずが共存した場合の影響を確認する目的で、一部の標準試料では両者を同一試料上に蒸着した。

(2) 装置および測定条件

(株)日立製 H500H 型高分解能透過型電子顕微鏡に、付属装置として、(株)日立製 H5010 型電子線走査装置および Kevex Corp. 製 Kevex 7000C 型X線エネルギー分光装置を装着したいわゆる分析電顕を用い、加速電圧 75 kV、試料電流 (試料支持に用いる銅製グリッド上で測定) 500 pA の一定条件で電子線を試料に照射し、この時発生する CrK_α および $\text{SnL}_\alpha, L_\beta$ 特性X線の強

度を測定した。

(3) 検量線の作成

Fig. 1, 2 にそれぞれすずとクロムの検量線の例を示す。図中○印は各元素単独の場合、●印は両元素が共存した場合の結果を示す。Sn 量 $95 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下, Cr 量 $120 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下の範囲では, 特性 X 線の計数率は元素量に比例し, 他元素の共存による影響もほとんどなく, TEM-XES によるぶりき表面皮膜の組成分析が可能であることがわかる。

2.4.2 ぶりき表面皮膜試料の作成

ぶりき表面にカーボンを真空蒸着し, 皮膜の補強を行った後, ナイフにより皮膜に約 2 mm 角の切れ目を入れ, 水銀アマルガム法により皮膜を剝離した。

3. 実験結果および考察

3.1 CDC 処理ぶりき上のすず酸化物の成長

CDC 処理は, ぶりきの不動態処理法として最も一般的に用いられている。しかし, 同じ CDC 処理に分類されるものでも, その処理条件 (浴組成, pH, 温度, 電流密度, 電気量など) は, 製造するメーカーによりそれぞれ特徴があると考えられる。また, CDC 処理前のぶりきの表面状態も, すずめつき条件, リフロー条件, 前処理の有無などの影響を受ける。従つて, 各ぶりき製造会社により生産された CDC 処理ぶりきは, それぞれ異なる皮膜特性を有し, その結果として, 耐酸化性などの性能に差を生じると考えられる。Table 1 に日本のぶりき製造会社のうち 4 社で製造され, 約 63 Ms (2年) 間室温貯蔵した, 市販の CDC 処理ぶりきの表面特性の相違を示す。表中の値は, 異なつた機会に製造された各社 10 ロットのぶりきの表面特性値の平均値である。表中に示すように, これらのぶりきは, 2つのタイプに大別される。すなわち, Type A で示す製造会社 I のぶりきは, Type B で示す製造会社 II~IV のぶりきと比較して, 表面皮膜中の全クロム量および陽極電解により可溶性クロム (以後 EC クロム: Electrochemically determinable chromium: と記す) 量が多く, すず酸化物量が少ない。

Table 1. Surface characteristics of CDC passivated tinplates manufactured by four Japanese suppliers and classification of these tinplates.

Supplier	Tin oxide / $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Total Cr / $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$	EC Cr / $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	Type
I	8.0	9.0	32	A
II	23	5.6	8.0	B
III	24	5.9	8.0	B
IV	25	6.8	14	B

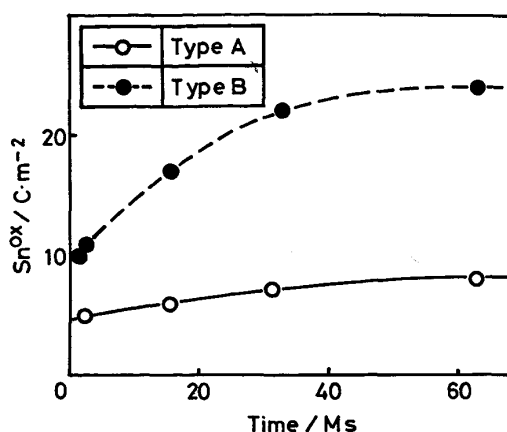
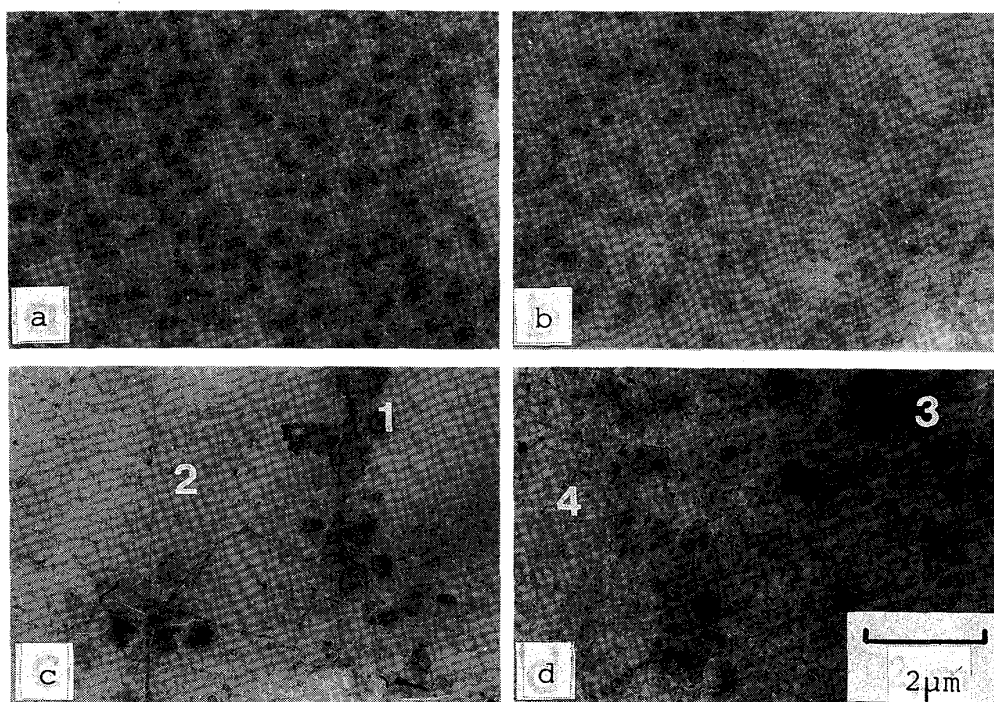


Fig. 3. Growth curve of tin oxide of tinplates with aging.

Fig. 3 に, Type A および Type B ぶりきの室温貯蔵時のすず酸化物量の変化を示す。Type A ぶりきは, Type B ぶりきと比較して, 製造直後のすず酸化物量が少なく, また, 貯蔵によるすず酸化物の増加量も少ない。両者のすず酸化物量の差は, 製造直後では約 $5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度であるが, 貯蔵によりしだいに増大し, 室温貯蔵 63 Ms 後には $16 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ に達している。すず酸化物の成長曲線を貯蔵時間ゼロに外挿し, その傾きから得られる初期のすず酸化物成長速度は, Type A, Type B ぶりきで, それぞれ, $89, 700 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。また貯蔵時間 63 Ms におけるすず酸化物の成長速度は, それぞれ, $23, 48 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ にまで低下している。初期のすず酸化物成長速度の大きな差は, 両者の不動態処理皮膜の耐酸化性が大きく異なることを示している。一方, 貯蔵によるすず酸化物の成長速度の低下度合は, すず酸化物の成長量の多い Type B ぶりきの方が大きいこと, および, ここには示さなかつたが, この貯蔵期間中, 両試料の全クロム量および EC クロム量はほぼ一定であり, 貯蔵によるクロム化合物の変化は, 量的にも質的にもほとんど認められなかつたことから, すず酸化物の成長速度が低下するのは, 成長したすず酸化物がいわゆる保護皮膜となり, 以後の酸化を抑制するためと考えられる。

3.2 不動態処理皮膜の微細構造の検討

次に, TEM-XES を用い, ぶりき表面皮膜の貯蔵による変化を求め, すず酸化物の成長抑制に及ぼす不動態処理皮膜の微細構造の影響を検討した。ここでは, 製造後約 2.6 Ms 経過した Type A および Type B ぶりきを用い, すず酸化物の成長を促進させる目的で, これらの試料を 50°C , 85%RH の恒温恒湿槽中に 2.42 Ms 貯蔵し, 表面皮膜の変化を求めた。Photo. 1a~1d に貯蔵前後の表面皮膜の透過電顕像を, また, Table 2 に皮



(a) Type A tinplate before aging (b) Type A tinplate after 2.42 Ms aging at 50°C and 85%RH (c) Type B tinplate before aging (d) Type B tinplate after the aging. Marks "1" to "4" indicate analysed points, results are shown in Table 2.

Photo. 1. TEM images of surface film of tinplates.

Table 2. Thickness of chromium compound and tin oxide in surface film of Type A and Type B tinplates measured by electron microprobe X-ray analysis before and after 2.42Ms aging at 50°C and 85%RH, corresponding to Photo. 1.

Type	Condition	Area	Cr/mg · m ⁻²	Sn/mg · m ⁻²
A	Before aging	Dark particle	14	4
		Bright base	6	3
	After aging	Dark particle	14	7
		Bright base	6	7
B	Before aging	Mark "1"	18	6
		Mark "2"	4	6
	After aging	Mark "3"	24	8
		Mark "4"	4	17

膜各部での XES による組成分析結果を示す。Photo. 1a および 1c に示す Type A, Type B ぶりきの貯蔵前の表面皮膜の透過電顕像には、両者ともに、やや明るい下地の中に径が 1 µm 以下の黒い微粒子が数多く観察される。Type A ぶりきでは、Type B と比較して、この微粒子の径が小さく、また、数多く均一に分布している。Table 2 に示す XES による分析結果によれば、Sn 量は全面ほぼ均一であるが、Cr は粒状部に多く分布しており、透過電顕像にみられるコントラストの主な原因は、Cr 量の差によるものであることがわかる。表面

皮膜を広い範囲にわたり観察した結果、黒色粒状物の占める面積率は、Type A ぶりきで約 40% であるのに対して、Type B ぶりきでは約 17% であつた。すなわち、Type A ぶりきの表面皮膜は、Type B と比較して、クロム化合物の分布の均一性に優れているといえる。

次に貯蔵による表面皮膜の変化について述べる。Type A ぶりきの表面皮膜の透過電顕像は貯蔵によりほとんど変化せず (Photo. 1b), また、貯蔵による Sn の増加量も全面ほぼ一定で低いレベルに抑えられている。一方、Type B ぶりきの貯蔵後の表面皮膜の透過電顕像では、貯蔵前に明るい下地となつていたクロム化合物の少ない部分に網目状の組織が観察される (Photo. 1d)。組成分析結果によれば、この部分の Sn 量は 17 mg · m⁻² で他の部分と比較して非常に大きく、貯蔵により約 11 mg · m⁻² の Sn が増加している。この実験では、表面皮膜の剝離法として水銀アマルガム法を用いたので、皮膜試料は下地である金属すずとの界面から剝離し、試料中の Sn はすべてすず酸化物によるものであると考えられる。従つて、Photo. 1d に観察される網目状の組織は、貯蔵により厚く成長したすず酸化物であることがわかる。

以上の結果から、Type A および Type B ぶりきの不動態処理皮膜の相違は、クロム化合物の析出状態の微

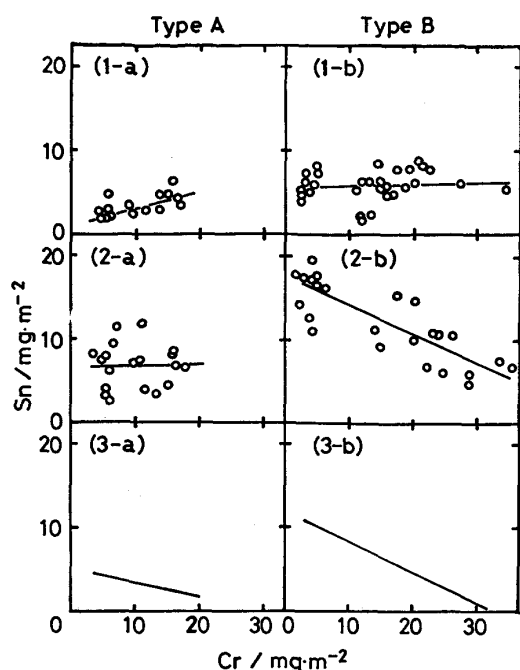


Fig. 4. Tin oxide growth with aging measured by electron microprobe X-ray analysis.

小領域での均一性にあり、均一性の悪い Type B ぶりきにおいては、クロム化合物の薄い部分で、貯蔵時のすず酸化物成長速度が大きく、全皮膜内でこのような部分の占める面積率が高いため、全体としてのすず酸化物の成長速度が大きいことがわかった。

なお、我々も他の研究者⁷⁾²⁰⁾²¹⁾と同様に不動態処理皮膜内のすず酸化物およびクロム化合物の同定を電子線回折法により試みたが、ここで用いた試料では皮膜厚みが小さすぎるため、試料中の極く一部の、表面きずなどによる不動態処理皮膜の欠陥部に SnO_2 が厚く成長しているのが確認された以外は、明確な回折斑点や回折リングが得られなかった。

次に、表面皮膜の微小領域における Cr 量と Sn 量の関係を XES により求めた。Type A および Type B ぶりきの表面皮膜内の各微小領域における Cr 量と Sn 量の関係の、貯蔵 (50°C, 85%RH, 2.42 Ms) による変化を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (1), (2) は、それぞれ、貯蔵前、貯蔵後の Cr 量と Sn 量の関係を示し、図中の直線は、皮膜内の微小領域における Cr 量と Sn 量との間に一次の相関があると仮定して最小二乗法により求めた。また、Fig. 4 (3) は、Sn 量に関して、Fig. 4 (2) 中の直線の示す値から Fig. 4 (1) 中の直線の示す値を減じたもので、微小領域における Cr 量と貯蔵によるす

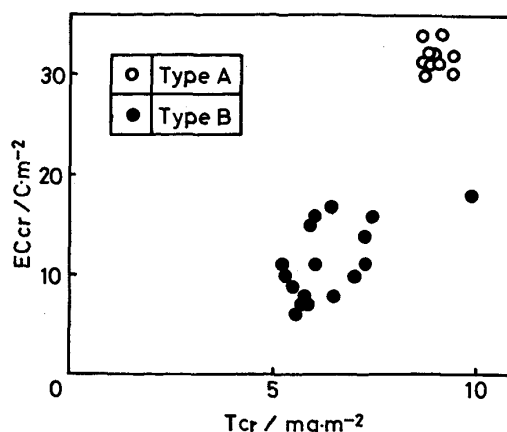


Fig. 5. Amount ratios of electrochemically determinable chromium (EC_{cr}) to total chromium (T_{cr}).

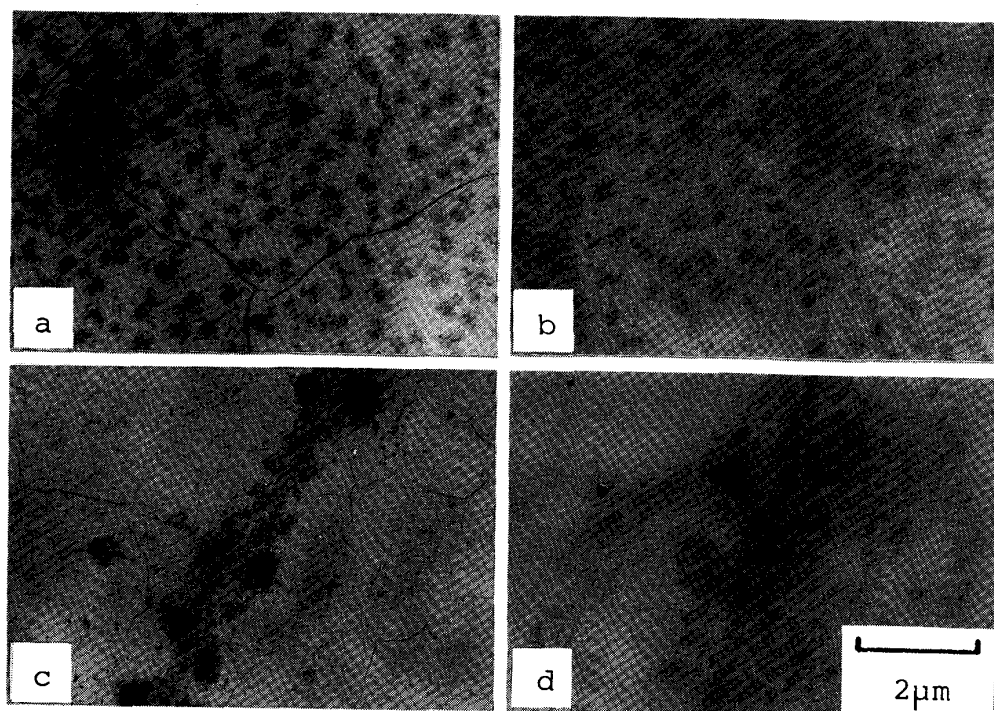
ず酸化物の成長量との関係を示している。Fig. 4 (1), (2) において、各測定点の横方向の拡がり、Type A ぶりきの方が小さく、これはクロム化合物の厚さの均一性が優れていることに対応している。また、微小領域における Cr 量と貯蔵によるすず酸化物の成長量との関係を示す Fig. 4 (3) において、Type A ぶりきは、Type B に比較して、直線の負の傾きの絶対値が小さく、また、同一の Cr 量の点でのすず酸化物の成長量が少ない。これは、両者の不動態処理皮膜中のクロム化合物の単位重量あたりの酸化抑制能に差があることを示している。

3.3 不動態処理皮膜中のクロム化合物の化学的性質

ここでは、Table 1 に示した Type A および Type B ぶりき、それぞれ、10, 30 ロットを用い、不動態処理皮膜全体でのクロム化合物の質的な差について検討した。蛍光 X 線法および陽極電解法により求めた皮膜全体での全クロム量と EC クロム量との関係を Fig. 5 に示す。各測定点が 1~3 ロットのぶりきに対応し、測定点数の差はあるが、Type A ぶりきの方が測定値の変動が少なく、ロットによる不動態処理の安定性が優れていることを示している。Type A ぶりきでは、全クロム 1 mg 中に含まれる EC クロム量が平均 3.6 C であるのに対して、Type B ぶりきでは 1.6 C であり、この値の差が両者のクロム化合物の質的な違いを表し、全クロムの単位重量あたりの酸化抑制能の差の原因であると考えられる。

3.4 微小領域におけるクロム化合物の質的分類およびその分布状態

次に、不動態処理皮膜内の微小領域でのクロム化合物の化学的性質の差について検討した。ここでは、Type A および Type B ぶりきを用い、りん酸塩水溶液中で



(a) Type A tinplate after anodic electrolysis in a solution of $50\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) Type A tinplate after dipping in a solution of 90°C , $7.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH for 360s (c) Type B tinplate after the anodic electrolysis (d) Type B tinplate after the dipping in hot alkali solution

Photo. 2. TEM images of surface film of tinplates after anodic electrolysis or dipping in hot alkali solution.

Table 3. Nature of chromium compound in passivation film of Type A and Type B tinplates measured by electron microprobe X-ray analysis, corresponding to Photo. 2.

Type	Area	Total Cr $/\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$	EC Cr $/\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$	Alkali soluble Cr $/\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$
A	Dark particle	13.6	3.0	5.3
	Bright base	6.1	3.3	2.3
B	Dark particle	18.4	3.4	12.8
	Bright base	3.4	0.3	3.1

の陽極電解および 90°C , $7.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH 水溶液中への 360 s 間の浸せき処理を行い、不働態処理皮膜中のクロム化合物の変化を求めた。Photo. 2a~2d に Type A および Type B ぶりきの両処理後の表面皮膜の透過電顕像を示す。Type A ぶりきでは、熱アルカリ水溶液中への浸せきにより、皮膜全体のコントラストが若干低下している以外は、あまり極端な変化は観察されない。一方、Type B ぶりきでは、熱アルカリ水溶液中への浸せきにより、クロム化合物が厚く析出していた黒い粒状組織がほぼ完全に消滅し、その跡に、コントラストの低い板状の組織が観察される。この部分では、中央の線状の組織と、そこから横方向に広がった板状析出物が観察される。Table 3 に、XES により測定した皮膜内の

各微小領域でのクロム化合物の陽極電解および熱アルカリ浸せき処理による溶解性の差を示す。これらの値は、まず、受取のまま、陽極電解後および熱アルカリ浸せき処理後の、表面皮膜内の黒色粒状部（あるいは処理前に黒色粒状物が存在していたと判断される部分）および下地部それぞれ約 15 点に存在するクロム量を XES により測定し、その平均値を求め、ついで、その差を計算することにより求めた。EC クロムは、Type A ぶりきの黒色粒状部および下地部、そして、Type B ぶりきの粒状部には約 $3\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 存在しているが、Type B ぶりきの下地部にはほとんど存在していない。また、全クロム量に対する EC クロムの割合は、Type A ぶりきの下地部で最も大きく、Type B ぶりきの下地部で最も小さい。

EC クロムがどのような化合物であるかについては、これまでも多くの議論があり、金属クロムだけであると説⁴⁾¹⁴⁾、および酸化クロムをも含むものであると説²⁾³⁾⁶⁾などがあり、いまだその結論は明確ではない。しかしながら、その性能については、耐酸化性および無塗装での耐硫化黒変性など、いわゆるバリアー性を必要とする性能に優れている²⁾³⁾¹²⁾¹⁴⁾ということは、一般的に認められている。この実験でも、EC クロムの性能につ

いて同様の結論が得られた。すなわち、Type B ぶりきの下地部は、全クロム量が少ないばかりでなく、EC クロムがほとんど存在していないため、すず酸化物の成長速度が極端に大きい。これに対して、Type A ぶりきの下地部は、全クロム量はあまり多くないが、その中に含まれる EC クロムの割合が非常に大きいため、たとえば、Type B ぶりきの黒色粒状部のように全クロムが約 3 倍程度存在する部分とほぼ同等の優れたすず酸化物成長抑制能を示す。

4. 結 言

市販の CDC 処理ぶりきは、貯蔵時のすず酸化物成長速度から 2 つのタイプに分類される。両タイプのぶりきの不動態処理皮膜の微細構造の相違を、TEM-XES を用いて検討した結果、次に示す結論が得られた。

すなわち、貯蔵時のすず酸化物成長を効果的に抑制するためには、不動態化処理により、クロム化合物、特にりん酸塩水溶液中での陽極電解時に溶解しうるクロム化合物を、ある程度以上の厚さに、電子顕微鏡的レベルでの均一性を確保しながら、析出させることが必要である。

(本論文の一部は、第 3 回国際ぶりき会議：London, Oct. 15—19, 1984：にて発表した。)

文 献

- 1) J. J. BECKER: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), p. 1211
- 2) P. ROCQUET and Ph. AUBRUN: Br. Corros. J., 5 (1970), p. 193
- 3) S. E. RAUCH, Jr and R. N. STEINBICKER: Plating, 62 (1975), p. 246
- 4) S. C. BRITTON: Br. Corros. J., 10 (1975) 2, p. 85
- 5) 西條 謹二, 吉岡 治, 大山 太郎: 東洋鋼飯, 23 (1976/77), p. 17
- 6) J. P. SERVAIS, J. LEMPEREUR, L. RENARD and V. LEROY: Br. Corros. J., 14 (1979), p. 126
- 7) H. TAKANO and T. WATANABE: Proc. Second International Tinplate Conference (1980), p. 422 [International Tin Research Institute]
- 8) 松島 秀美, 大橋 保夫, 山田 克忠, 浜野 秀明, 日塚 健二: 鉄と鋼, 70 (1984), S1203
- 9) S. C. BRITTON: Br. Corros. J., 1 (1965), p. 91
- 10) P. ROCQUET and Ph. AUBRUN: Corrosion-Traitements, Protection Finition, 16 (1968), p. 229
- 11) S. E. RAUCH, Jr and R. N. STEINBICKER: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), p. 735
- 12) E. N. SOEPENBERG, H. G. VRIJBURG and A. C. SPRUYT: Proc. First International Tinplate Conference (1976), p. 282 [International Tin Research Institute]
- 13) 前田 重義, 小俣 裕保, 朝野 秀次郎: 鉄と鋼: 64 (1979)p. 539
- 14) Ph. AUBRUN and G. A. PENNERA: Proc. First International Tinplate Conference (1976), p. 295 [International Tin Research Institute]
- 15) 松井 建造, 好本 信行, 根本 忠夫, 乾 恒夫: 鉄と鋼, 70 (1984), S1202
- 16) J. P. COAD, B. W. MOTT, G. D. HARDEN and J. F. WALPOLE: Br. Corros. J., 11 (1976), p. 219
- 17) V. LEROY, J. P. SERVAIS and L. HABRAKEN: Proc. First International Tinplate Conference (1976), p. 399 [International Tin Research Institute]
- 18) S. MAEDA, T. ASAI and T. SAWAIRI: Proc. Second International Tinplate Conference (1980), p. 286 [International Tin Research Institute]
- 19) R. P. FRANKENTHAL, T. J. BUTLER and R. J. DAVIS, Jr: Anal. Chem., 30 (1958), p. 441
- 20) A. ALBU-YARON and D. A. SMITH: Br. Corros. J., 14 (1979), p. 133
- 21) A. ALBU-YARON: Proc. Second International Tinplate Conference (1980), p. 256 [International Tin Research Institute]
- 22) 坂田 茂雄: 電子顕微鏡の技術 (1982), p. 119 [朝倉書店]