

© 1986 ISIJ

微量 Ni 被覆を施した薄錫めつき鋼板の Fe-Sn 合金形成挙動

論文

齋藤 隆穂*・江連 和哉*・林 知彦*²・坂田 茂雄*³

Behavior of Fe-Sn Alloy Formation on Low Tin Plated Surface of Ni Flash-coated Steel Substrate

Takao SAITO, Kazuya EZURE, Tomohiko HAYASHI and Shigeo SAKATA

Synopsis :

The behavior of Fe-Sn alloy formation on low tin-plated surface of Ni flash-coated steel substrate was studied at stoving temperature for lacquer coating. The results are as follows:

1) Making Ni flash coating amount as 15 mg/m² on steel substrate and limiting the amount of alloyed Sn to 400 mg/m² and less through the reflowing process for tin-plated surface eliminate the unfavorable influence of cathodic passivation on the increase of Fe-Sn alloy during stoving and assure the minimum formation of unfavorable Fe-Sn alloy to weldability after lacquer coating.

2) The developed low tin plated steel sheet product from an electrolytic tinning line has a "dewy" appearance of melted tin.

3) Flash-coated Ni on steel substrate decreases the rate constant for Fe-Sn alloy growth during stoving of the developed product. The Fe-Sn alloy on the developed product after stoving is determined as a phase of very compact FeSn₂, but contains the Ni flash coated on the substrate. The crystal orientation of FeSn₂ on the product after stoving shows a strong preference for (002) plane.

4) The accelerating effect of Cr passivation film on Fe-Sn alloy formation during stoving is derived from Cr^{EC} in the passivation film. The increment of Cr^{EC} amount in Cr passivation film correlates linearly to the increment of Fe-Sn alloy amount during stoving.

1. 緒 言

溶接缶用薄錫めつき鋼板では缶用材料としての性能を確保するため各種の工夫がなされ、なかでも鋼板に Ni 系下地処理を施す方法^{1)~5)}が提案されているが被覆された微量の Ni の挙動については必ずしも明らかでない。著者らは前報⁶⁾において微量 Ni 被覆を有する鋼板表面の β-Sn 電析挙動および Ni と Sn が常温で合金化し形成される Ni-Sn 合金である初期錫合金についての検討結果を報告した。本報では薄錫めつき鋼板の製造工程中の溶錫処理や製缶工程中の塗装印刷など加熱時の合金化挙動を Ni フラッシュめつきを施した薄錫めつき鋼板の場合について詳細に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

Table 1 に示す組成の連铸 Al キルド鋼を 0.21 mm

に冷間圧延し、連続焼鈍次いで調質圧延して供試鋼板とした。表面仕上げはブライツ仕上げである。この供試鋼

Table 1. Chemical composition of base steel.(wt%)

Steel	C	Mn	Si	P	S	Sol. Al	Total. O
CC-Al.K, T4CA	0.06	0.21	0.02	0.019	0.022	0.048	0.007

Table 2. Condition of sample preparation

Treatment	Condition
Ni-flash	[NiSO ₄ ·6H ₂ O: 200g/l] [H ₃ BO ₃ : 40g/l] 50°C 5A/dm ²
Sn plating	[Sn ²⁺ : 25g/l] [free acid: 10g/l] [additives: 8g/l] 40°C 10~25A/dm ²
Flux	PSA: 1.5~5g/l as H ₂ SO ₄ (PSA: Phenolsulfonic acid)
Reflow	1) Resistance heating (Voltage: 70~75V, Time: 2.5~3.5s) 2) Immersion in molten metal bath (Temp.: 235~295°C, Time: 0.5~3s)
Chromate	[CrO ₃ : 20~100g/l] 50°C [H ₂ SO ₄ : 0.2~1g/l] 10~80A/dm ²

昭和 59 年 4 月・10 月・昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)分析研究センター (現: (株)システムデザイン研究所) (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., Now System Design Institute Ltd.)

板を常法により電解脱脂, 酸洗し, 硫酸塩浴により Ni フラッシュめつきを施し, 次いでフェロスタン浴の光沢範囲内で薄錫めつきを施した. 薄錫めつき後の試料の一部はフラックス処理し, 抵抗加熱により溶錫した. 次いで CrO_3 を主体とする浴中で電解クロム酸処理を施して供試料とした. これらの処理条件を Table 2 に示す. また通板速度 240 m/min の電気ぶき製造ラインを用いて試験製造した鋼板も試料とした.

2.2 付着量分析

Ni 付着量と Sn 付着量は ICP 分析 (Inductive Coupled Plasma Analysis) と蛍光 X 線分析により定量した. 合金化 Sn 量は 5% NaOH 中で電解脱錫後の残留 Sn を同様に定量した. 電解クロム酸処理による Cr 付着量は, pH 9 の Na_2HPO_4 溶液中で陽極電解したときに溶解する Cr を Cr^{EC} , 電解後の試料を更に熱アルカリで処理して溶解する Cr を Cr^{OX} として, 溶液の ICP 分析によりおのおの分別定量した.

2.3 Fe-Sn 合金の成長挙動

塗装印刷工程を想定した熱処理は熱風循環式電気エアオーブンで所定温度, 所定時間加熱した. また必要に応じメタルバス加熱も行っている. 加熱後の試料は電解脱錫して合金化 Sn 量を測定したほか, 構造解析に供した.

2.4 形態観察および構造解析

表面の形態観察は走査型電顕を用い, また Sn の分布は EPMA で確認した. 合金層の観察はレプリカ観察のほか剥離抽出した合金の直接観察も行った.

また, X 線反射回折により加熱により生成する FeSn_2 合金の配向性を調査した. 配向性の指標としては X 線回折による各面の強度 $I(hkl)$ から次式で定義される Intensity Factor (IF) および Orientation Index (OI) を用いた.

$$IF(hkl) = I(hkl) / \sum_{h,k,l} I(hkl) \quad \dots\dots\dots (1)$$

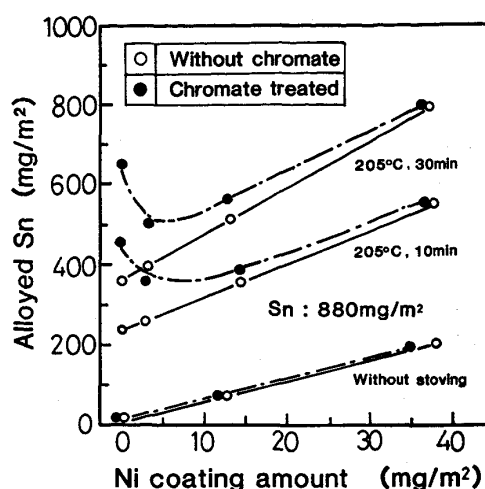
$$OI(hkl) = IF(\text{SAMPLE}) / IF(\text{ASTM}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

なお, IF 値を求めるに際しては FeSn_2 (002), (211), (112), (202) 面の 4 つの面の強度を用いた. Fe-Sn 合金の相の同定は X 線回折のほか 1000 kV 高分解能高圧電顕による透過電子線回折も行い, 同時に EDX 分析 (Energy Dispersive X-ray Analysis) も実施した.

3. 実験結果と考察

3.1 Fe-Sn 合金生成に寄与する要因

缶材料の塗装印刷工程では 160~210°C の比較的低温度域で繰返し塗膜焼付きが行われるがこの間に Fe-Sn 合



Chromate treated : $\text{Cr}^{\text{EC}} : 4, \text{Cr}^{\text{OX}} : 6$ (mg/m²)

Fig. 1. Behavior of alloy formation during stoving on the unreflowed low tin plated steel surface.

金が多量に生成するため金属錫量が減少し薄錫めつき鋼板の溶接性に悪影響を与えるので, この温度域での Fe-Sn 合金生成について検討した.

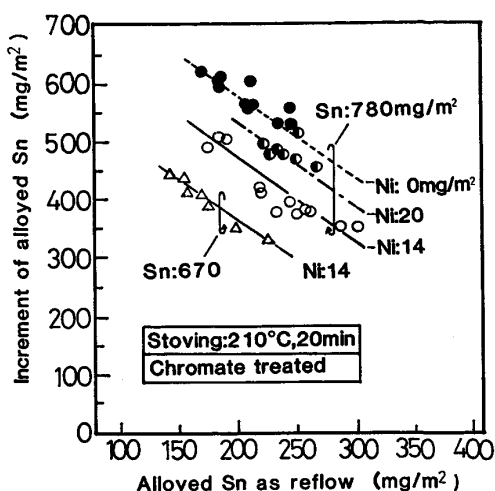
3.1.1 Ni 付着量の影響

Fig. 1 に溶錫しない試料のオーブン加熱による Fe-Sn 合金生成状況を示す. Ni フラッシュめつき面では Ni-Sn 合金である初期錫合金が形成されるので加熱前の合金化 Sn 量は Ni 付着量に比例して増加する. オーブン加熱を行うと電解クロム酸処理を施さない試料では合金化 Sn 量は加熱による増加分だけほぼ平行移動する. 電解クロム酸処理は加熱による合金化 Sn 量の増加を促進するが, その影響は Ni フラッシュめつきを施さない試料で特に著しく, Ni フラッシュめつきを施すことにより軽減されることが示された. このように Ni フラッシュめつき面に形成される Ni-Sn 合金としての初期錫合金はオーブン加熱で生成する Fe-Sn 合金に付加して加熱後の合金化 Sn 量を増加させる. 一方では電解クロム酸処理のもつ加熱時合金生成促進作用を抑制し, 電解クロム酸処理を施した試料では Ni 付着量が 5 mg/m² 付近でオーブン加熱後の合金化 Sn 量が最小となる.

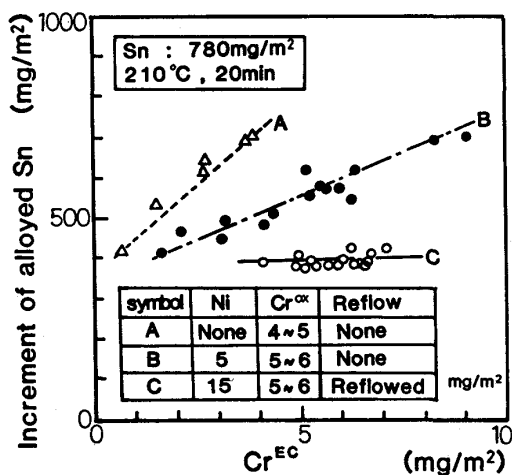
このような Ni 付着量の影響は溶錫した場合にも認められる. Fig. 2 に溶錫し電解クロム酸処理を施した試料のオーブン加熱時の合金化 Sn の増加量と溶錫時の合金化 Sn 量の関係を示すが, 溶錫した場合にも Ni 付着量の増加に伴いオーブン加熱による合金化 Sn の増加量はいつたん減少して Ni 付着量が 15 mg/m² 付近で最小に達した後再び増加した.

3.1.2 電解クロム酸処理の影響

電解クロム酸処理により形成される Cr 被膜を Cr^{EC}



Chromate treated : $Cr^{EC} : 5, Cr^{OX} : 10$ (mg/m²)
 Fig. 2. Behavior of alloy formation on the reflowed low tin plated steel surface.

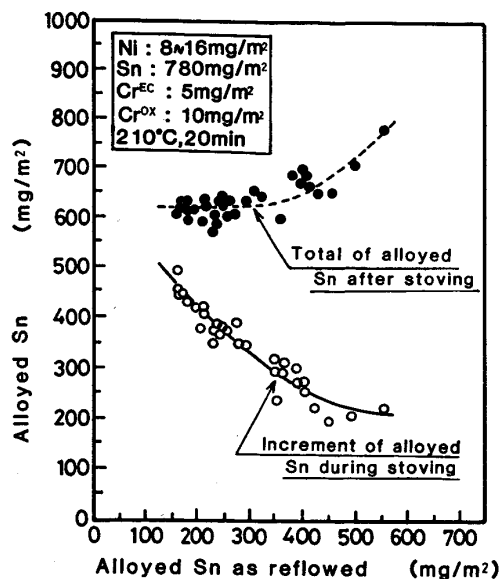


Reflowed : Alloyed Sn as reflowed 250mg/m²
 Fig. 3. Influence of Cr^{EC} on the alloy formation.

と Cr^{OX} に分別定量しオーヴン加熱による Fe-Sn 合金の増加分との関係をステップワイズ法により重回帰分析すると Cr^{OX} の寄与はなく、Cr^{EC} の寄与であることがわかった。すなわち Fig. 3 に示すように Cr^{EC} 量の増加に従い合金化 Sn 量の増加分も直線的に増加する。しかし、Cr^{EC} の影響は Ni フラッシュめつきを施すことにより緩和され、更に溶錫を施すことにより無視できる程度に小さくなる。このように Ni フラッシュめつきを施した薄錫めつき鋼板では溶錫により電解クロム酸処理の影響は著しく緩和される。

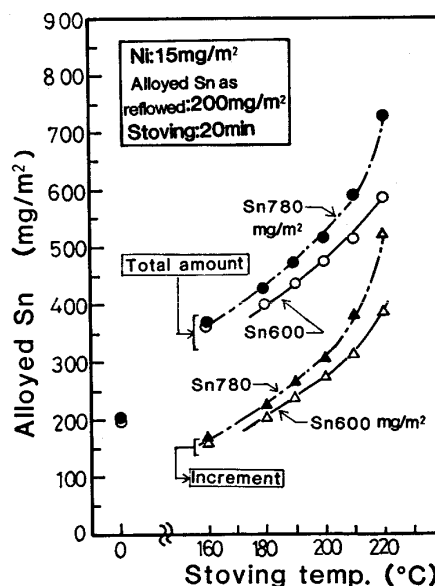
3.1.3 溶錫時の生成合金の影響

オーヴン加熱後の合金化 Sn 量は溶錫時の合金化 Sn 量とオーヴン加熱により生成した合金化 Sn 量の和となる。そこで、240 m/min の電気ぶき製造ラインを用い、溶錫工程でのフローラインの位置を変化させ、溶錫



Line speed : 240m/min, Flow line level from the water surface : 0.5~4m

Fig. 4. Results of line experiment on the influence of alloyed Sn as reflowed on the alloy formation during stoving.

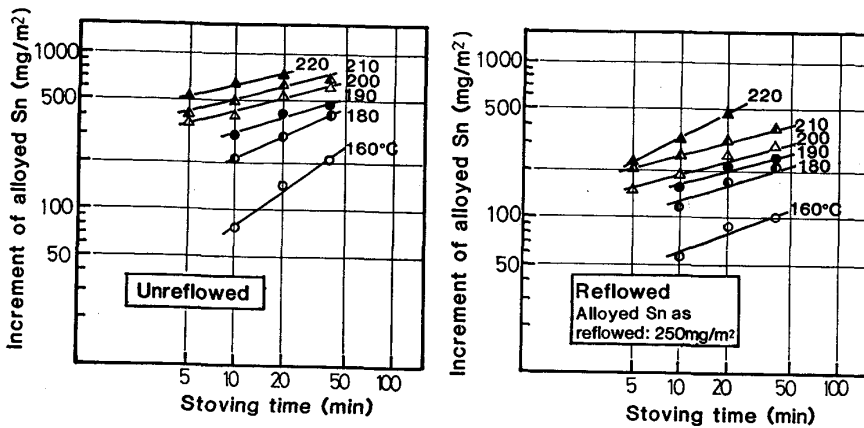


Chromate treated : $Cr^{EC} : 5, Cr^{OX} : 10$ (mg/m²)

Fig. 5. Influence of Sn coating weight on the alloy formation.

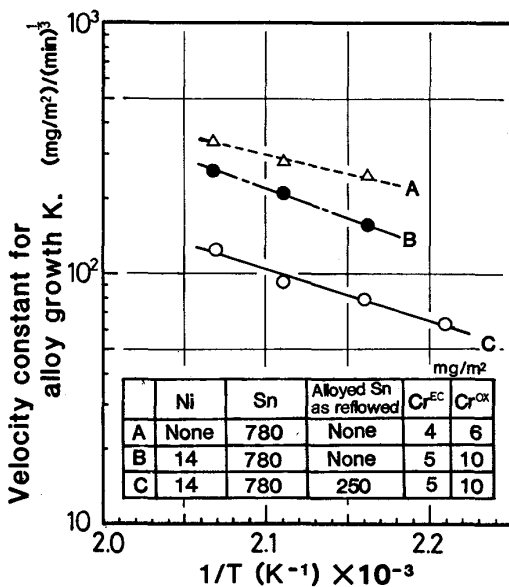
時の合金化 Sn 量とオーヴン加熱後の合金化 Sn 量の関係を調査した結果を Fig. 4 に示す。オーヴン加熱後の合金化 Sn 量を少なくするには溶錫時の合金化 Sn 量が 400 mg/m² 以下の領域が適切である。溶錫工程で生成する Fe-Sn 合金をこの範囲に抑えるためには実ライン操業ではフローラインを下げ、溶錫後ただちに水冷する低合金操業となる。

Fig. 5 には溶錫時の合金化 Sn 量を一定にしたときの Sn 付着量の影響を示す。オーヴン加熱後の合金化



Ni : 14, Sn : 780, Cr^{EC} : 5, Cr^{OX} : 10 (mg/m²)

Fig. 6. Behavior of alloy formation with various stoving condition.



K : velocity constant for alloy growth
T : absolute temperature (K)

Fig. 7. Relation between K and 1/T.

Sn 量には Sn 付着量が影響し, Sn 付着量が少ないと加熱後の合金化 Sn 量も少ない. このように約 15 mg/m² の Ni フラッシュめつきを施し, 薄錫めつき後 400 mg/m² 以下の合金化 Sn 量になるように溶錫した薄錫めつき鋼板は電解クロム酸処理の影響を著しく緩和してオーブン加熱後の合金化を少なくすることがわかった.

3.2 オーブン加熱時の Fe-Sn 合金成長速度

供試料を各温度に保持して合金化 Sn 量の増加分を調査した結果を Fig. 6 に示す. 保持温度により傾斜が異なり, 温度により成長機構が若干異なることを示すが, 180~210°C の温度域ではほぼ 3 乗則に従っている. そこでこの範囲でオーブン加熱による合金化 Sn 量の成長速度定数を求めると Fig. 7 が得られた. Fig. 7 の結果は明らかに Arrhenius 則に従っており, Ni フラッシュめつきを施し更に溶錫することにより成長速度定数が顕著に小さくなることがわかる. また, Ni フラッシュめ

つきを施すことにより合金成長の活性化エネルギーもやや増加する.

3.3 溶錫後の表面形態

溶錫に際して低合金操業を行うと表面の Sn の分布形態は特徴ある外観を呈する. その典型的な例を Photo. 1 に示す. 溶錫により Sn 分布が変化し, 熔融した錫が露状に凝固している.

露状外観の形成過程を知るために供試料の溶錫に際して試料の下端から一方向加熱し, フローラインが試片の中央にきた時点で水冷し, 表面外観を連続観察した結果を Fig. 8 に示すが, フローライン直下に露状外観を呈する領域が現れることがわかった. この領域の加熱方向の長さはフラックスの濃度の影響を受け, Fig. 9 に示すようにフラックス濃度が低くなる程露状外観を呈する領域は長くなる. また, 脱錫前後の EPMA 分析結果によれば, Fig. 10 に示すように Sn の強度ピークがほぼ一致しており露状の凝固錫の下には溶錫で生成する Fe-Sn 合金がほかより多いことが示された.

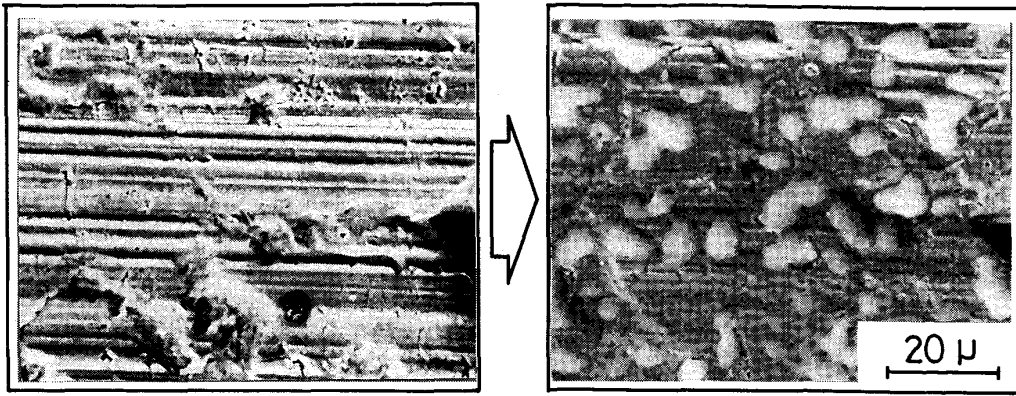
濡れ平衡は系全体の Gibbs 自由エネルギー G が最小になるように決定され, 母材表面, 錫表面, 錫/母材界面の表面積および界面エネルギーをそれぞれ S_S, S_L, S_{L/S} および γ_S, γ_L, γ_{L/S} として(3)式で示される.

$$\gamma_S \cdot dS_S + \gamma_L \cdot dS_L + \gamma_{L/S} \cdot dS_{L/S} + dG(\text{others}) = 0 \dots\dots(3)$$

一般の液滴モデルでは界面エネルギー以外の自由エネルギー変化を無視することにより Young の式が導かれるが, 濡れに際して界面に合金が形成される場合は単位面積当たりの合金化エネルギーの寄与が無視できない. 和田⁹⁾に従い合金化エネルギー fa を(3)式に導入すると,

$$\gamma_S \cdot dS_S + \gamma_L \cdot dS_L + (\gamma_{L/S} + fa) \cdot dS_{L/S} = 0 \dots\dots(4)$$

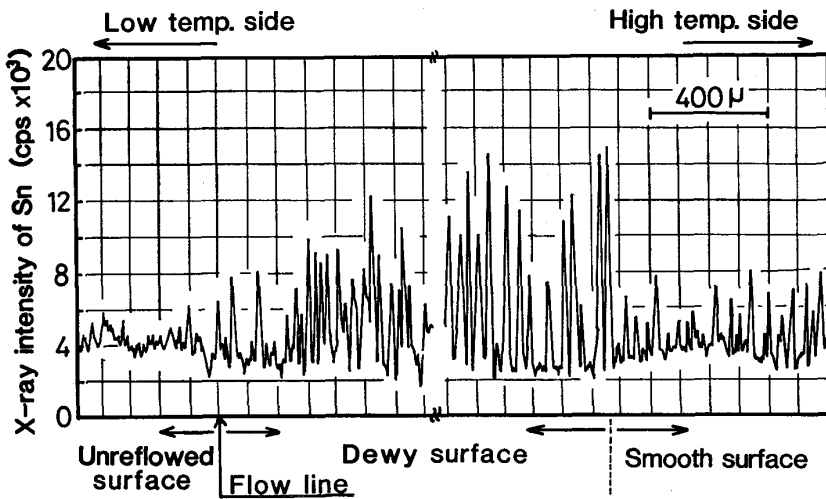
これより, 界面における合金化エネルギーを考慮した液滴モデルでは次式が成立つ.



(a) As Sn plating

(b) After reflowed

Photo. 1. Influence of low-alloy reflowing on a morphology of Sn layer.



EPMA line scan analysis
Fig. 8. Transition of the Sn distribution across the flow line.

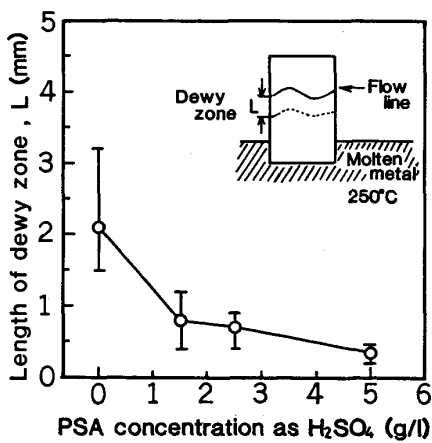
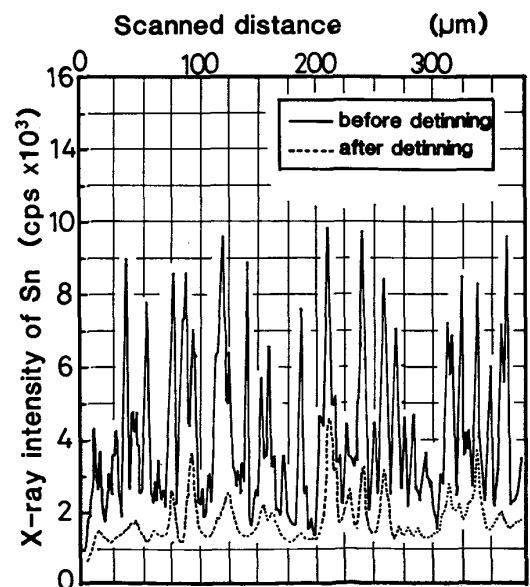


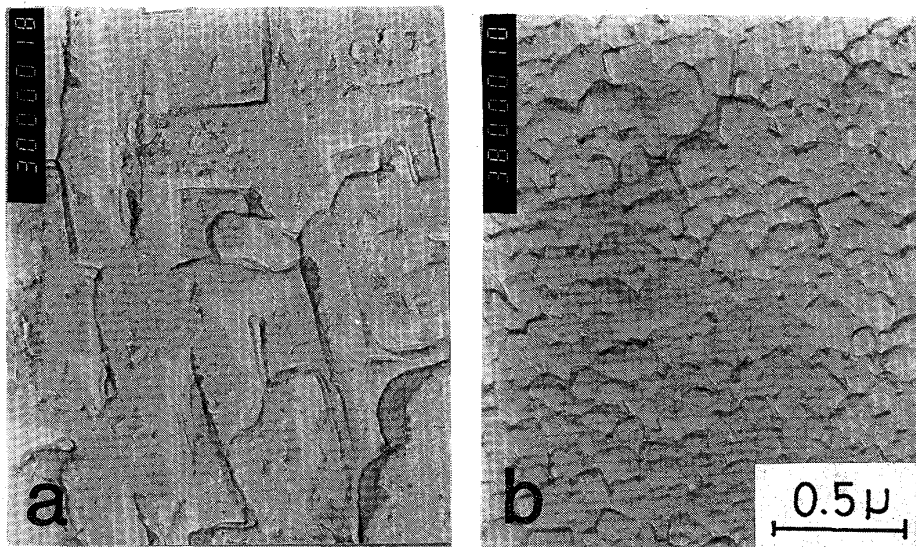
Fig. 9. Influence of flux concentration on the length of dewy surface zone just beneath the flow line (cf. Fig. 8).

$$-\gamma_s + \gamma_L \cdot \cos \theta + (\gamma_L/s + fa) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

(5)式によれば界面における合金生成の程度すなわち fa の程度によつて濡れが異なることが明らかである。



EPMA line scan analysis at same position, without stoving
Fig. 10. Tin distribution on dewy surface before and after detinning.



(a) Ni: 0 (b) Ni: 16mg/m²
Replica electron micrographs

Photo. 2. The morphology of alloy layer formed by reflow treatment.

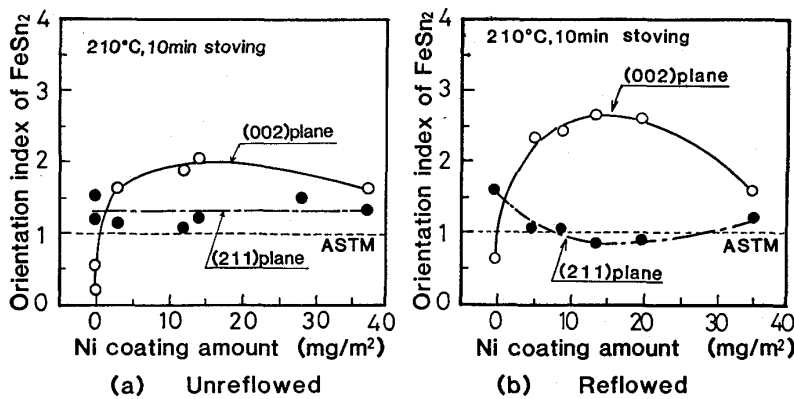


Fig. 11. FeSn₂ orientation index of unreflowed and reflowed materials after stoving which have various Ni coating amounts.

f_a は負の値をとると考えられるので、合金生成量の多い方が接触角 θ は小さくなる。従つて溶錫に際して確率的に生成した Fe-Sn 合金の発達点が溶錫直後に濡れて露状の自由表面を形成する。フローラインの位置が高ければ水冷開始に至るまでの温度上昇によりほかの部分にも Fe-Sn 合金が発達し濡れは広がるが、低合金操業ではフローラインを下げるため濡れが広がらぬ間に水冷凝固して露状外観を呈すると考えた。

脱錫前後の Sn プロフィルの対応はオーヴン加熱により更に明瞭となり、露状錫部分での合金化 Sn 量の増加はほかより多い。このことは Fig. 5 に対応し、Sn についての有限拡散から説明できる。このためオーヴン加熱後の全合金化 Sn 量は露状外観の有無であまり変わらない。しかし Fig. 8 に示したように露状錫部分の Sn 層は局部的には極めて厚く、加熱後も未合金の Sn が残るのでシーム溶接時の通電路確保に寄与することは十分

考えられる。

3.4 加熱による相の変化

Photo. 2 に溶錫時に生成した Fe-Sn 合金の外観を示す。Ni フラッシュめつきを施すことにより緻密な合金層が得られる。この合金の高分解能透過電子線回折の結果では FeSn₂ 相のみであるが、EDX 分析によれば Ni はこの合金に含まれている。この FeSn₂ 合金の結晶配向に Ni フラッシュめつきが影響することがわかった。すなわち、Ni フラッシュめつきにより溶錫後の FeSn₂ は FeSn₂(002) 面の配向割合が増加し、オーヴン加熱後は更に増加する。Fig. 11 に示したようにオーヴン加熱後の FeSn₂ (002) 面への配向の増加は Ni 付着量が極微量域から明瞭に現れ、実験範囲内で持続している。

溶錫しない場合についてオーヴン加熱により生成する Fe-Sn 合金の外観を Photo. 3 に示す。Photo. 2 と同様に Ni フラッシュめつきを施すことによりオーヴン加

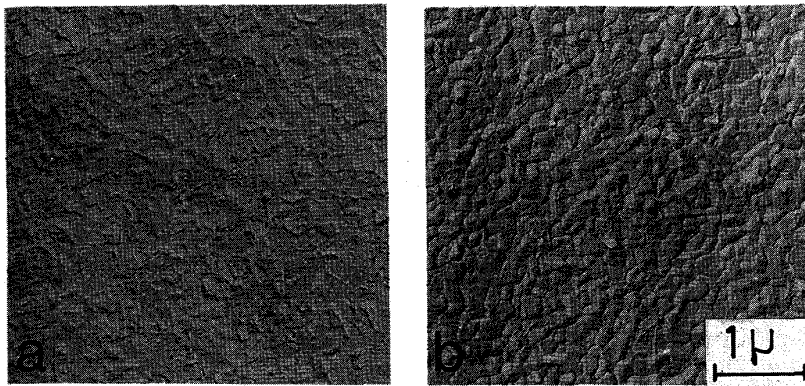
(a) Ni: 0, (b) Ni: 10mg/m²

Photo. 3. The morphology of alloy layer formed by stoving on unreflowed materials.

熱後には緻密な Fe-Sn 合金が形成される。この合金の高分解能透過電子線回折結果も FeSn₂ 相のみであり、EDX 分析によれば Ni を含んでいる。更に FeSn₂ 合金の結晶配向も Fig. 11 に示すように FeSn₂ (002) 面の配向割合が増加している。

このように Ni フラッシュめつき後薄錫めつきを施した鋼板では溶錫工程の有無によらず共通した特徴があり、加熱に際して生成する FeSn₂ 合金は FeSn₂ (002) 面が鋼板表面に平均に強く配向する。β-Sn 電析時に生成する初期錫合金が加熱により生成する FeSn₂ 合金の相を制御しており、固相エピタクシー⁹⁾に類似の現象と考えられる。Ni フラッシュめつきを施したときに増加する FeSn₂ (002) 面は (211) 面、(202) 面よりも原子密度の高い面である。加熱の初期に初期錫合金の相制御作用により FeSn₂ (002) 面が表面に平行に配向するが、原子密度の高い面に垂直な方向の拡散定数は小さいためにまずラテラルな成長が優先して界面が緻密な FeSn₂ 合金で被われ、次いで面に垂直な方向に成長すると考えられ、溶錫しない鋼板では Fig. 6 に示した 160°C, 10 min の加熱ですでに緻密な FeSn₂ 合金の生成が認められる。このように緻密に形成された FeSn₂ 合金の原子密度の高い (002) 面を通じて相互拡散が進行する結果、Fig. 7 に示したように Ni フラッシュを施すことによりオーブン加熱による Fe-Sn 合金の成長速度定数が小さくなり、溶錫を施すことにより更に小さくなると理解される。

3.5 Cr^{EC} の合金化促進作用

電解クロム酸処理や電解クロメート処理はオーブン加熱時の Fe-Sn 合金生成を促進するが、この理由について盛山ら¹⁰⁾は薄錫めつき鋼板の表面の Sn 酸化膜は合金成長を抑制するが、Sn 酸化膜のない電解クロメート処理試料では生成する Fe-Sn 合金が熱吸収を増加させるため合金成長が促進されたと考えた。一方、FOUSSE¹¹⁾ら

は電気ぶりきの熱的測定結果から陰極電解クロメート試料の熱吸収性は溶錫時に生成した Sn 酸化膜をそのまま有する浸漬クロメート試料よりも明らかに低く、電解クロメートを強化すると更に低くなると報告している。そして Cr 酸化物被膜や Sn 酸化膜は赤外線を吸収するが金属 Cr は赤外線を反射する。しかし金属 Cr は熱の良伝導体なので Cr 酸化物/金属 Cr の複合被膜では平衡温度が高くなるとして電解クロメート処理の促進作用を説明した。また、電解クロメート処理ぶりきの経時変化を熱的に追跡して熱吸収性が経時によりいつたん増加して最大値に達した後減少することを示し、熱吸収性の増加はクロム水和酸化物の脱水に基づき、減少はクロメトリーにより測定される金属 Cr¹³⁾の経時による増加によると考えた。しかしクロメトリーによる方法では金属 Cr のみを定量することはできないことも明らかにされている¹²⁾。

このように電解クロメート処理や電解クロム酸処理の影響については更に詳細な検討が必要である。本報で得た結果によれば、オーブン加熱時の Fe-Sn 合金成長に寄与するのは Cr^{EC} であり Cr^{OX} は寄与がない。Cr^{EC} と加熱時の合金化 Sn 量の増加分との対応は Fig. 3 に示すように直線的であり表面の Cr^{EC} 濃度に支配される合金形成反応が予想される。更に、Cr の分布状態についての GDS (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) in-depth 分析結果によれば Fig. 12 に示すように Sn/Fe 界面、Sn/Fe-Sn 合金界面に Cr のピークまたはショルダーがあり、オーブン加熱により消失する現象が認められた。GDS による界面付近の酸素濃度は十分に低く、Cr^{EC} を構成する金属 Cr 原子が最表面から界面に移動してきた可能性があり詳細を検討中である。

FOUSSE ら¹¹⁾が述べているように Cr 酸化物/金属 Cr 複合被膜で金属 Cr が一方では赤外線を反射し他方では

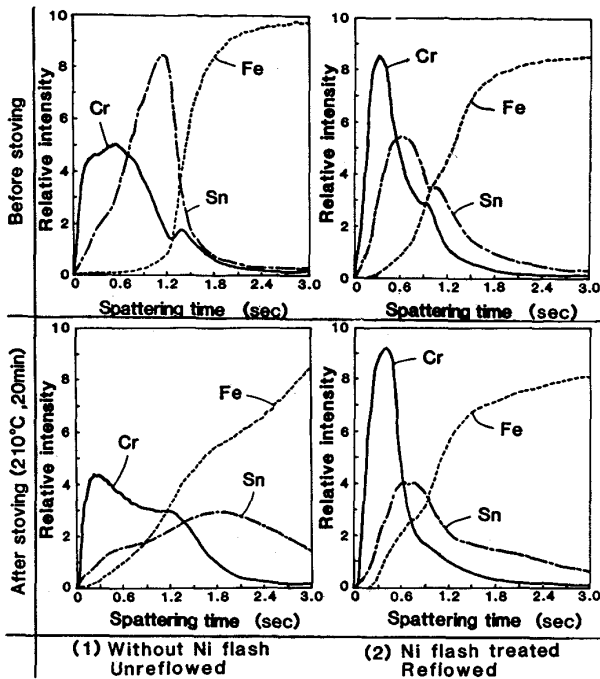


Fig. 12. GDS in-depth analysis of plated layer.

熱の良伝導体として熱をバルクに伝える役割を果たすならば最表面の Cr 酸化物と金属 Cr のある量的バランスで最大の熱吸収性を示す筈である。Cr の原子半径は Ni や Co よりも小さく、Cr-Sn 系では金属間化合物を作らず、また Sn はほとんど Cr を固溶しないので高速拡散の経験則¹⁴⁾から固相 Sn 中の Cr の高速拡散を予想できる。従つて経時過程で金属 Cr 原子が表面から内部に拡散すれば表面における Cr 酸化物/金属 Cr のバランスが変わり熱吸収性が変化するとして FOUSSE らの得た結果を説明することができる。

以上のことからオーヴン加熱時の Fe-Sn 合金生成に対する電解クロム酸処理の作用機構を明確にするには Cr^{EC} の挙動の詳細に着目する必要がある。Fig. 3, Fig. 12 の結果および上述の考察からは Cr^{EC} を構成する金属 Cr 原子が Sn 中を高速拡散して地鉄、合金層との界面に到達し、界面の活量に影響を与える可能性が推察され、今後の検討課題である。

4. 結 言

Ni フラッシュめつき後薄錫めつきを施した鋼板の加熱時合金化挙動を検討し、以下の結論を得た。

1) Ni 付着量を約 15 mg/m^2 として薄錫めつき後、

合金化 Sn 量が約 400 mg/m^2 以下になるように溶錫することによりオーヴン加熱時の Cr 被膜の Fe-Sn 合金生成促進作用を著しく緩和することができた。

2) 電気ぶりきライン操業で溶錫時の合金化 Sn 量が約 400 mg/m^2 以下になるようにフローラインを下げた溶錫すると溶融した錫が露状に凝固した外観となる。露状外観の成因について考察した。

3) Ni フラッシュめつきを施すことにより、 $FeSn_2$ 単相であるが Ni を含み、また $FeSn_2(002)$ 面への配向が著しく強い緻密な Fe-Sn 合金が溶錫およびオーヴン加熱後に Sn/Fe 界面に形成される。オーヴン加熱により生成する Fe-Sn 合金の成長速度定数は Ni フラッシュめつきにより低下し、更に溶錫により低下するがその理由を考察した。

4) オーヴン加熱時の Fe-Sn 合金生成に対する Cr 被膜の促進作用は Cr^{EC} の寄与であり、 Cr^{OX} は寄与しない。 Cr^{EC} 量とオーヴン加熱時の合金化 Sn 増加量との対応は直線的で表面の Cr^{EC} 濃度依存性がある。

文 献

- 1) 盛山博一, 藤本輝則, 斧田一郎, 乾 恒夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1233
- 2) 斎藤隆穂, 江連和哉, 坂田茂雄, 林 知彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S 327, S 328
- 3) 吉田光男, 東 光郎, 渡辺 孝, 羽田隆司: 鉄と鋼, 70 (1984), S 323
- 4) 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 大八木八七, 山口康一, 梶原俊一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 325
- 5) 望月一雄, 中小路尚匡, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1231, S 1232
- 6) 斎藤隆穂, 江連和哉, 林 知彦, 坂田茂雄: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1173
- 7) 星野重夫, 呂 戊辰: 金属表面技術, 23 (1972), p. 312
- 8) 和田次郎, 福本 保: 溶接学会誌, 37 (1968), p. 845
- 9) 石原 宏, 斎藤修一: 応用物理, 47 (1978), p. 790
- 10) 盛山博一, 斧田一郎: 鉄と鋼, 69 (1983), S 413
- 11) D. R. FOUSSE, G. de KAINLIS, Ph. J. AUBRUN: Proc. 3rd International Tinplate Conference (1984), p. 410 [International Tin Research Institute]
- 12) M. WARWICK, D. BEARFIELD, K. CLAY, B. SCOTT: Proc. 3rd International Tinplate Conference (1984), p. 397 [International Tin Research Institute]
- 13) Ph. AUBRUN, G. PENNERA: Rev. Metall. 73 (1976), p. 745
- 14) 中島英雄: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 480