
薄目付ぶりきの塗料密着性に及ぼす皮膜構造の影響

Effect of Coating Structure on Lacquer Adhesion of Lightly Tin-Coated Steel

浜原 京子 (Kyoko Hamahara) 緒方 一 (Hajime Ogata) 望月 一雄 (Kazuo Mochizuki) 森戸 延行 (Nobuyuki Morito) 大和 康二 (Koji Yamato)

要旨：

薄目付ぶりき (L T S) の塗料密着性は金属C r 量, 金属S n 量と相関があり, クロメート皮膜中の金属C r 量を増やすことによってティンフリースチール (T F S) 並みの優れたものが得られることが分かった。塗料密着性試験後の塗膜剥離界面をE P M A, μ X P Sを用いて分析した。金属C r 量が少なく塗料密着性の劣るものは, S n 酸化物の凝集破壊によって塗膜が剥離している。金属C r 量が多いものはS n 酸化物の成長が抑制され, 表面被膜層内の結合力が強くなるため剥離は塗膜または接着剤の凝集破壊となり, 塗料密着性が優れる。

Synopsis :

Lacquer adhesion of a lightly tin-coated steel (LTS) has a good correlation with the coating weight of metallic chromium and metallic tin. With an increase in metallic chromium, lacquer adhesion became strong and was equivalent to that of the tin free steel (TFS). Fractured surfaces after the lacquer adhesion test was analyzed by means of EPMA and μ -XPS. The LTS with a light coating weight of metallic chromium was fractured at the coating layer by the cohesion destruction of tin oxide. The LTS with a heavy coating weight of metallic chromium showed good lacquer adhesion due to the suppressed generation of tin oxide and the increased bonding strength of the coating.
(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Effect of Coating Structure on Lacquer Adhesion
of Lightly Tin-Coated Steel

浜原 京子

Kyoko Hamahara

鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室

緒方 一

Hajime Ogata

鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室 主任研究員(課
長)

望月 一雄

Kazuo Mochizuki

鉄鋼研究所 表面処理
研究部薄板表面処理研
究室長(課長)

森戸 延行

Nobuyuki Morito

鉄鋼研究所 表面処理
研究部水島表面処理研
究室長(部長)・工博

大和 康二

Koji Yamato

鉄鋼研究所 表面処理
研究部長
研究室長(部長)・工博

1 緒 言

Cu ワイヤージーム法によるスードロニック溶接機の普及にともなう、3 ピース缶の分野では、従来のはんだ缶は溶接缶に急速に置き換わった¹⁻⁴⁾。製缶方法の点から、溶接缶は半田缶に比べ Sn めっき量を減らすことが可能なことから、Sn めっき量の少ないぶりきとして薄目付ぶりき lightly tin-coated steel (LTS) が種々検討された。

我々は、優れた溶接性と塗装後耐食性、塗料密着性および耐錆性を有する LTS「リバーウェルト®(RIVERWELT®)」を開発し⁵⁻¹³⁾、食缶および飲料缶用に供給している¹⁴⁾。

Fig. 1 はリバーウェルトの断面を模式的に表したもので、表面の SEM 写真を Photo 1 に示す。リバーウェルトは、鋼板表面に Ni 拡散層を有することから、原板および Fe-Sn(-Ni) 合金層の電気化学的特性が改善され、少ない Sn めっき量でも耐食性と耐錆性が優

要旨

薄目付ぶりき (LTS) の塗料密着性は金属 Cr 量、金属 Sn 量と相関があり、クロメート皮膜中の金属 Cr 量を増やすことによってティンフリースチール (TFS) 並みの優れたものが得られることが分かった。塗料密着性試験後の塗膜剝離界面を EPMA, μ -XPS を用いて分析した。金属 Cr 量が少なく塗料密着性の劣るものは、Sn 酸化物の凝集破壊によって塗膜が剝離している。金属 Cr 量が多いものは Sn 酸化物の成長が抑制され、表面皮膜層内の結合力が強くなるため剝離は塗膜または接着剤の凝集破壊となり、塗料密着性が優れる。

Synopsis:

Lacquer adhesion of a lightly tin-coated steel (LTS) has a good correlation with the coating weight of metallic chromium and metallic tin. With an increase in metallic chromium, lacquer adhesion became strong and was equivalent to that of the tin free steel (TFS). Fractured surfaces after the lacquer adhesion test was analyzed by means of EPMA and μ -XPS. The LTS with a light coating weight of metallic chromium was fractured at the coating layer by the cohesion destruction of tin oxide. The LTS with a heavy coating weight of metallic chromium showed good lacquer adhesion due to the suppressed generation of tin oxide and the increased bonding strength of the coating.

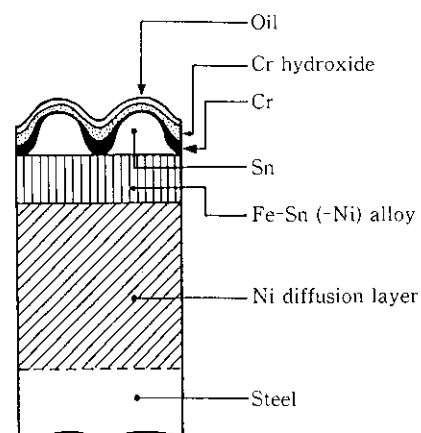


Fig. 1 Schematic cross-sectional diagram of RIVERWELT

れている。金属 Sn を島状に分布させることによって、少ない Sn めっき量でも十分な溶接性が得られる。またクロメート処理を従来のぶりきの重クロム酸処理に代えてサージェント浴を用いたクロメート処理とすることによって、塗装後耐食性および塗料密着性を向

* 平成 4 年 10 月 28 日原稿受付

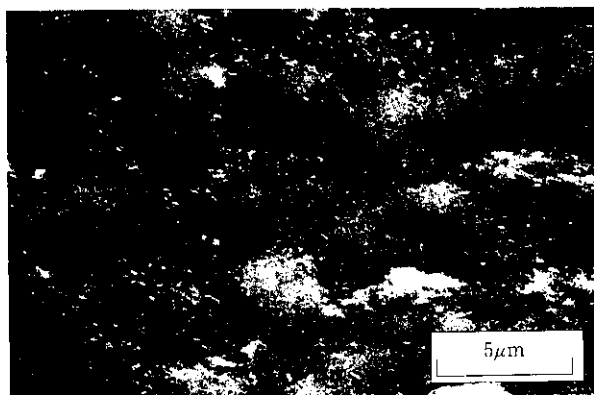


Photo 1 Scanning electron micrograph of RIVERWELT surface

上させることができた。リバーウェルトを始めとする LTS⁵⁻¹⁷⁾ は、通常のぶりに比べて低コストで、溶接性と塗装性に優れているため、塗装して用いられる従来の #25 ぶり (Sn めっき量 2.8 g/m² (E 2.8), 重クロム酸クロメート (CDC) 処理) に代わって多く用いられるようになった。

最近では、製缶ラインやバックラインの高速化にともなって、さらに優れた塗料密着性が要求されるようになってきている。これまで、ぶりの塗料密着性については酸化錫との関連性が報告されており¹⁸⁻²⁰⁾、大山ら¹⁸⁾は SnO₂ は塗料密着性に良い効果を示すが、SnO は塗料密着性を低下させると述べている。また、金属 Cr と塗料密着性の関係についてもいくつかの報告があり²¹⁻²⁴⁾、大賀ら²²⁾は金属 Cr 付着により塗料密着性が向上すると述べている。

本報告では、Ni 下地めっきが施され、金属 Sn が合金 Sn 上に島状に分布した LTS (Fig. 1) について塗料密着性と表面皮膜構造との関係について調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 供試材の作製

供試材の作製方法を Fig. 2 に示す。連続焼鈍ラインで低炭素ア

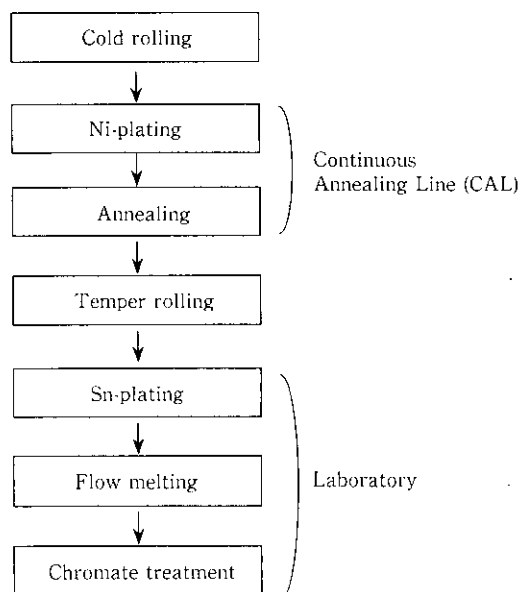


Fig. 2 Specimen preparation

ルミキルド鋼板 (板厚 0.22 mm) を電解脱脂後、ワット浴を用いて 0.07 g/m² の電気 Ni めっきを行った。引き続き HN(7% H₂ + 93% N₂) ガス雰囲気中で 700°C, 30s の焼鈍を行い、鋼板表面に Ni 拡散層を形成させた後、調質圧延によって T4CA アルミキルド原板を作製した。ラボで電解脱脂、硫酸酸洗し、ハロゲン浴で 0.5~3.0 g/m² の Sn めっきを行った後、リフローにより Fe-Sn(-Ni) 合金層を形成させた。続いてサージント浴または重クロム酸浴を用いてクロメート処理を行い、0~30 mg/m² の金属 Cr と Cr 換算で 5~15 mg/m² の Cr 水和酸化物を形成させた。

2.2 めっき量の測定方法

- (1) Ni めっき量 蛍光 X 線法
- (2) Sn めっき量
 - 全 Sn (T.Sn) 量 蛍光 X 線法
 - 金属 Sn (M.Sn) 量 電量法 (1 M HCl 溶液中で 2 mA/cm² の陽極処理)
 - 合金 Sn (A.Sn) 量 (T.Sn) - (M.Sn)
- (3) Sn 酸化物 (Ox.Sn) 量 電気量 (脱気した 0.001 M HBr 溶液中で 25 μA/cm² の陰極処理)
- (4) Cr めっき量
 - 全 Cr (T.Cr) 量 蛍光 X 線法
 - 金属 Cr (M.Cr) 量 電量法 (pH 7.4 のりん酸緩衝液中で 25 μA/cm² の陽極処理)
 - Cr 水和酸化物 (Ox.Cr) 量 (T.Cr) - (M.Cr)

2.3 塗料密着性試験 (T-ピールテスト)

二つの試片にエポキシフェノール系塗料を 50 mg/dm² 塗装し、5×100 mm に切断した。5×90 mm のナイロン接着フィルム (厚さ 50 μm) を二つの試片にはさみ、加熱圧着した。未接合部をそれぞれ引っ張り試験機にセットし、引っ張り速度 200 mm/min で引っ張り強度を測定し (Fig. 3)、これを T-ピール塗料密着強度とした。

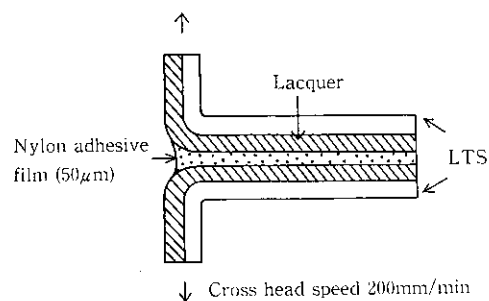


Fig. 3 Lacquer adhesion test (T peel test)

2.4 分析装置

- (1) EPMA (Electron Probe Microanalyzer)
島津製作所製 EPM-810 type を用いた。
- (2) μ-XPS (Small Area X-ray Photoelectron Spectroscopy)
KRATOS 製 XSAM-800 type を用いた。X線源は Al Kα を用い、スパッタリング速度は 4 Å/min (Cr 蒸着膜換算) で行った。分析面積は、数 100 μmφ である。

3 結果と考察

3.1 塗料密着性に及ぼすめっき皮膜量の影響

Fig. 4 は塗料密着性に及ぼす金属 Cr 量, 金属 Sn 量, 全 Sn めっき量の影響を示したものである。全 Sn めっき量が 0.3 g/m^2 と少ない場合, Sn めっき後のリフロー処理によってめっき層中の Sn は全て合金化する, この Sn めっき量では, Cr めっき量に関係なくティンフリースチール (TFS) 並みの強い密着力を示した。

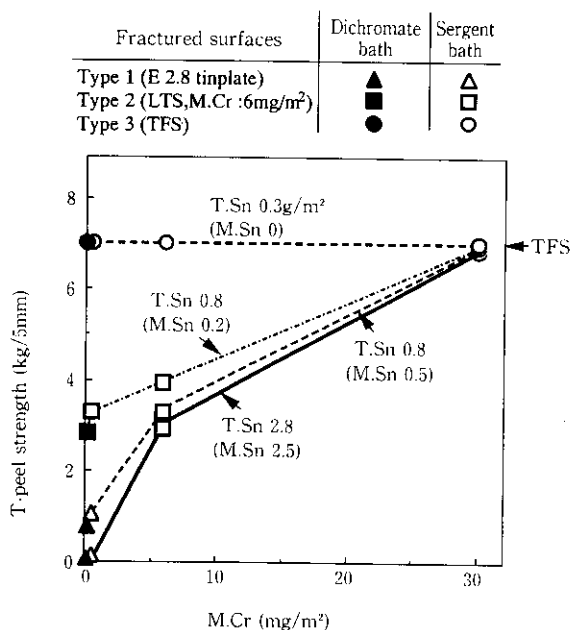


Fig. 4 Effect of M. Cr, M. Sn and T. Sn coating weights on lacquer adhesion of LTS

全 Sn めっき量を 0.8 g/m^2 とし, リフロー処理時間を変えて金属 Sn 量が 0.2 g/m^2 のものと 0.5 g/m^2 のものを作製した。この全 Sn めっき量と金属 Cr 量が同じで金属 Sn 量の違う 2 サンプルを比較すると, 金属 Sn 量が 0.2 g/m^2 と少ない方が塗料密着性は優れていた。すなわち塗料密着性は金属 Sn 量が少なく, 合金 Sn 層が表面を覆う面積が多いほど良好といえる。これは黒田らの報告²⁵⁾とも一致している。

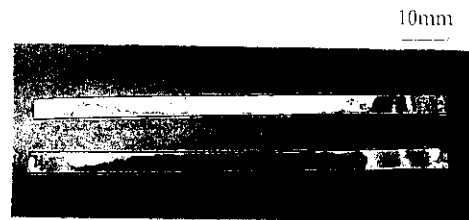
また塗料密着性は金属 Cr 量ともよい相関があり, Sn めっき量に関わらず金属 Cr 量を増やすことによって塗料密着性は向上し, 金属 Cr 量 30 mg/m^2 では, Fig. 4 に示すように TFS と同等の高い塗料密着性を示すことが認められる。したがって, LTS の塗料密着性は金属 Cr 量を増やすことによって向上することがわかった。これまで, 通常のぶりき (E 2.8) については金属 Cr と塗料密着性の関係に関していくつかの報告がある²¹⁻²⁴⁾が, Sn めっき量の少ない LTS についても, 金属 Cr 量が多くなると塗料密着性が向上することがわかった。

また, Cr 水和酸化物量は $5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ の範囲で塗料密着性には影響がなかった。

このような Sn めっき量および金属 Cr 量によって塗料密着性の变化する原因を, めっき層構造の観点から次項以降に議論する。

3.2 塗膜剥離面の調査

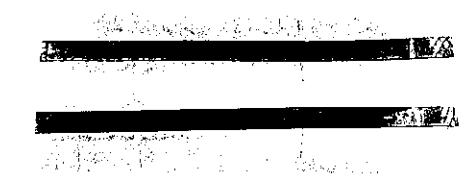
T-ピール試験後の試料の剥離面を目視で観察すると大きく分け



(a) Type 1: E 2.8 (CDC) tinplate



(b) Type 2: LTS (M. Cr: 6mg/m²)



(c) Type 3: TFS

Photo 2 Fractured surfaces after T-peel test

て次の三つのタイプに分類できた (Photo 2)。

(1) Type 1

通常の E 2.8 ぶりき (重クロム酸陰極処理クロメート) でよくみられる剥離面である。Sn めっき量が 2.8 g/m^2 のものと 0.8 g/m^2 (金属 Sn 0.5 g/m^2) のもので金属 Cr 量が 1 mg/m^2 以下の場合には, このタイプに属しており, 一方の剥離面はぶりきのような金属光沢を有する面であり, もう一方は塗膜で覆われている。T-ピール強度は $0 \sim 1 \text{ kg/5 mm}$ であり, 塗料密着性が劣るものは, いずれもこのタイプの剥離面を示した。

(2) Type 2

LTS (金属 Cr: 6 mg/m^2) でよく見られる剥離面である。Sn めっき量が 2.8 g/m^2 のものと 0.8 g/m^2 のもので金属 Cr 量が 6 mg/m^2 の場合にはこのタイプに属していた。一方の剥離面はややくすんだ金属光沢を示しており, もう一方は塗膜で覆われている。T-ピール強度 $2 \sim 4 \text{ kg/5 mm}$ のものは, Fig. 4 に示すようにいずれもこのタイプに属した。

(3) Type 3

TFS に特徴的にみられる剥離界面であるが, LTS やぶりきも金属 Cr 量が多くなる (30 mg/m^2) とこのタイプの剥離界面になった。剥離両面とも塗膜に覆われている。塗膜あるいは接着剤の凝集破壊または塗膜との接着剤間の界面剥離である。T-ピール強度 6 kg/5 mm 以上と密着性の非常に優れたものは, いずれもこのタイプに属した。

次に EPMA と μ -XPS を使って塗膜剥離面を分析し, 金属 Cr 量の増加や金属 Sn 量の減少によって塗料密着性が向上した理由を調べた。

3.2.1 Type 1 の塗膜剥離面

Fig. 5 は, E 2.8 ぶりきの塗料密着性試験後の剥離界面を, μ -XPS を用いて深さ方向に分析したものである。鋼板側では C の残

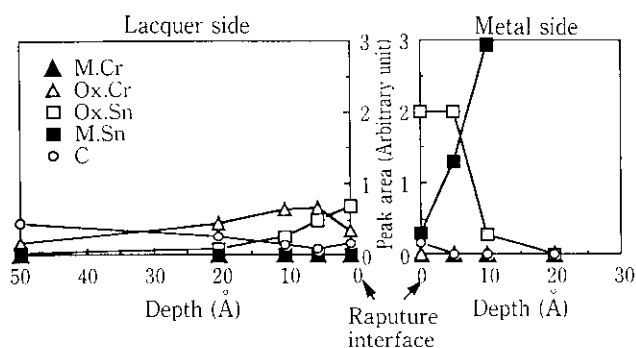


Fig. 5 μ -XPS depth profile of fractured surfaces of E 2.8 tinplate obtained by lacquer adhesion test (Type 1)

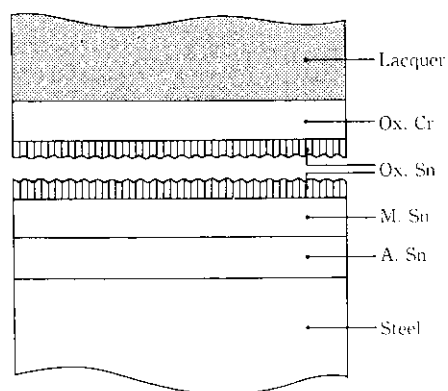


Fig. 6 Illustration of lacquer film fracture (Type 1)

留は極めて微量であり、塗膜はほとんど無いことがわかる。最表面に Sn 酸化物、その下層に金属 Sn があり、Cr 水和酸化物は検出されなかった。塗膜側には、最表面に Sn 酸化物、その下層に Cr 水和酸化物が存在する。したがって E 2.8 ぶりの塗膜剥離は、Fig. 6 に模式的に示されるように Sn 酸化物の凝集破壊であることがわかった。この結果は Servais²⁰⁾ の報告と一致している。

3.2.2 Type 2 の塗膜剥離面

Photo 3 (Type 2) は LTS (金属 Cr: 6 mg/m²) の塗料密着性試験後の剥離界面を EPMA を用いて分析した結果である。これをさらにトレースし、それぞれの元素を重ね合わせたものを Fig. 7 お

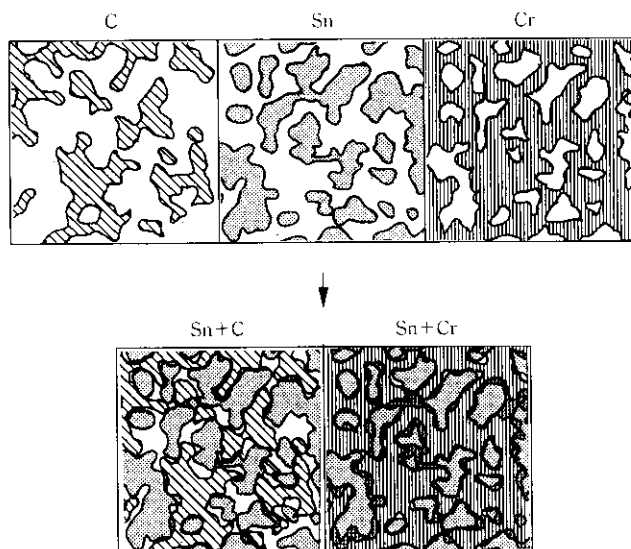


Fig. 7 Tracings of metal side of EPMA mapping (Type 2)

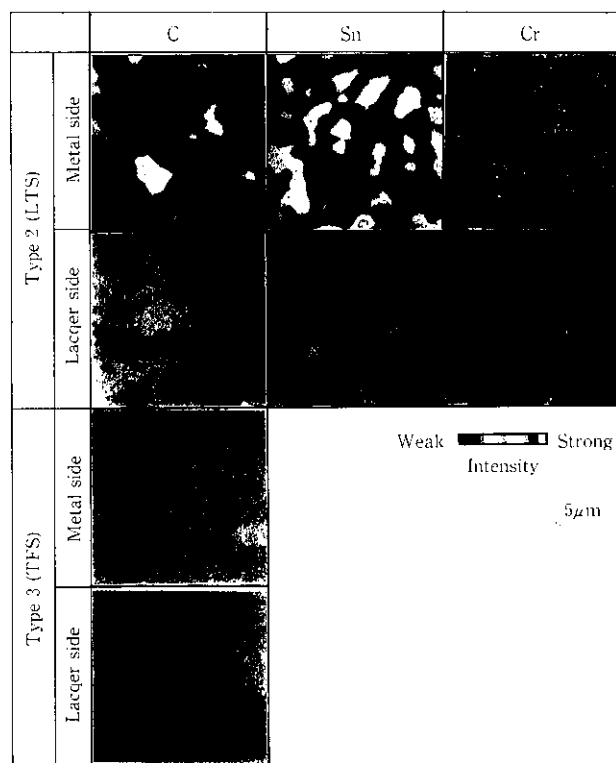


Photo 3 EPMA mapping of fractured surfaces obtained by lacquer adhesion test

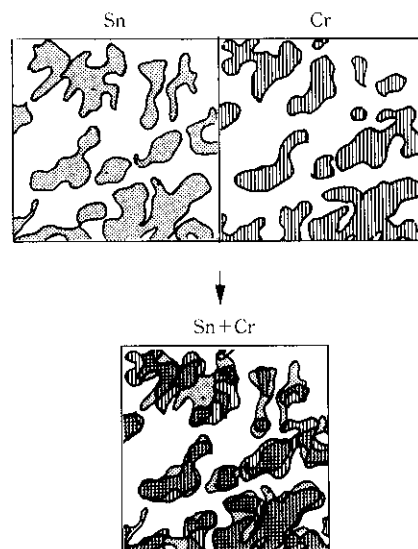


Fig. 8 Tracings of lacquer side of EPMA mapping (Type 2)

よび 8 に示す。金属光沢が残っている鋼板側では、Sn が少ない部位は、C の存在するすなわち塗膜の残留する部位と、Cr の検出される部位とがほぼ一致している。一方、ほぼ全面に塗膜の残留する側では、Cr と微量の Sn がほぼ同一場所に検出された。後者側には Sn は微量しか検出されないことから、ほとんどの Sn は前者側に残留している。金属光沢面側の局所的な Sn の分布は、金属光沢側と塗膜側に分かれているのではなく、もともとの LTS の金属 Sn の分布と一致する。LTS は金属 Sn が島状に存在し、これを EPMA で分析すると **Photo 4** に示すように島状金属 Sn 部は数 $\sim 10 \mu\text{m}$ の径で Sn が多く検出される。したがって Photo 3 Type 2 に示される金属光沢面側の局所的に Sn の多く検出される部位は島状の金属 Sn 部である。すなわち金属 Sn 部では C が無く、めっき層中で剥離

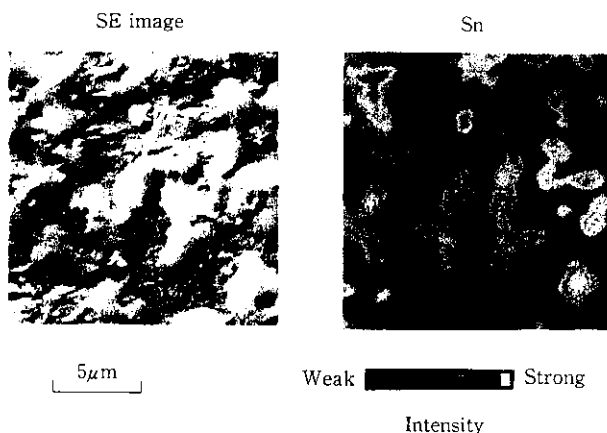


Photo 4 EPMA mapping of LTS

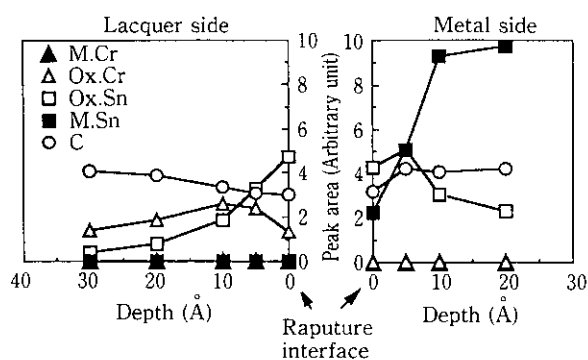
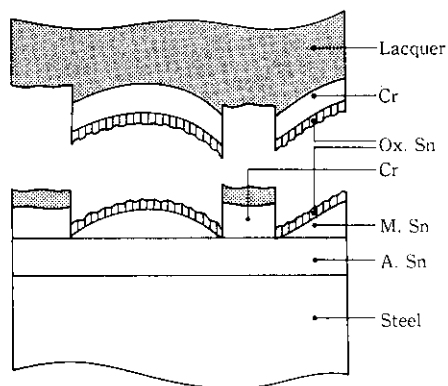
Fig. 9 μ -XPS depth profile of fractured surfaces of LTS obtained by lacquer adhesion test (Type 2)

Fig. 10 Illustration of lacquer film fracture (Type 2)

しているが、これは Type 1 から考えて Sn 酸化物の凝集破壊と考えられる。一方、合金 Sn 部は C が存在することからめっき層の密着性が良く、塗膜の凝集破壊となったと考えられる。

Fig. 9 は LTS (金属 Cr: 6 mg/m²) の塗料密着性試験後の剥離界面を μ -XPS を用いて深さ方向に分析したものである。LTS の 1 個の島状金属 Sn の大きさが数 $\sim 10 \mu\text{m}\phi$ である (Photo 4) のに対し、 μ -XPS の試料測定面積は数 $100 \mu\text{m}\phi$ と大きいので、金属 Sn 部と合金 Sn 部が同時に分析されることになる。鋼板側の最表面は Sn 酸化物と塗膜から構成されており、Sn 酸化物の下層には金属 Sn が存在すると考えられる。一方、塗膜側の最表面には Sn 酸化物と塗膜があり、Sn 酸化物の下層に Cr 水和酸化物が存在する。したが

って LTS の塗膜剥離は、Fig. 10 に模式的に示されるように塗膜の凝集破壊と Sn 酸化物の凝集破壊が混在して生じたものと推測される。

EPMA と μ -XPS の結果を総合すると、合金 Sn 部ではめっき層内の結合力が強く、塗膜の凝集破壊であるが、金属 Sn 部では Sn 酸化物の凝集破壊であることがわかった。

μ -XPS による分析では金属 Cr がどこにも検出されなかった理由は不明である。合金 Sn 部では塗膜のスパッタが終了していないためと考えられる。また金属 Sn 部の金属 Cr が検出されなかった理由は、(1) 塗装焼き付け時あるいは剥離後に酸化した、(2) 合金 Sn 部に比して Cr 電析量そのものが少ないため、 μ -XPS の検出限界以下程度の微量である、(3) 金属 Cr の上には C がある、といったことが推定される。金属 Cr が検出されなかった理由については今後検討していく。

3.2.3 Type 3 の塗膜剥離面

Photo 3 (Type 3) は TFS の塗料密着性試験後の剥離界面を EPMA で分析した結果である。両面とも全面に C が検出された。したがって Fig. 11 に示すように剥離は塗膜の凝集破壊もしくは、塗膜と接着剤の界面剥離であることがわかった。

金属 Cr 量を 30 mg/m² の LTS を用いた分析でも同様な結果が得られた。

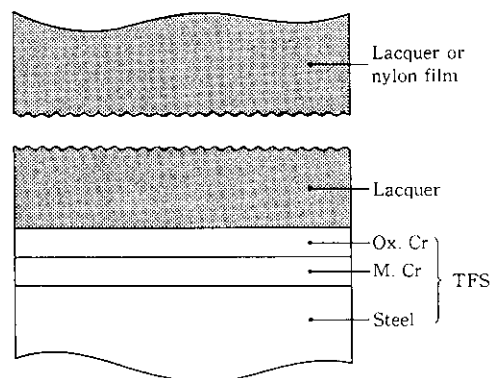


Fig. 11 Illustration of lacquer film fracture (Type 3)

3.3 Sn 酸化物量に及ぼす金属 Sn 量、金属 Cr 量の影響

T-ピール試験後の剥離界面の分析結果から、表面皮膜層内で結合力の最も弱いのは、Sn 酸化物内部の凝集力であることがわかった。したがって、Sn 酸化物の成長を抑制することができれば、表面皮膜内の脆弱な部分が減少するので、塗料密着性が向上すると考えられる。そこで、Sn めっき量 2.8 g/m² (金属 Sn 2.5 g/m²) と 0.3 g/m² (金属 Sn 0 g/m²) のものを用いて金属 Cr 量を 0 $\sim$ 30 mg/m² の間で塗料密着性を变化させたサンプルを用いて、Sn 酸化物量を調べた。塗料密着性試験時には、塗料の焼き付け工程を経るので、サンプルはすべて同様の熱処理 (空焼き: 210°C $\times$ 10 min) を行った後、Sn 酸化物量を測定した。

Fig. 12 は空焼き (210°C $\times$ 10 min) 後の Sn 酸化物量に及ぼす金属 Cr 量と金属 Sn 量の関係を調べたものである。金属 Cr 量を増やすことによって、空焼き後の Sn 酸化物量が減少する。これは、金属 Cr が電着する場合にはまず下地金属の酸化皮膜を還元する²⁶⁾ので、Sn 酸化物層が除去されることと、Sn 酸化物層を介さずに直接金属 Sn 上に金属 Cr が電着することにより、その後の塗

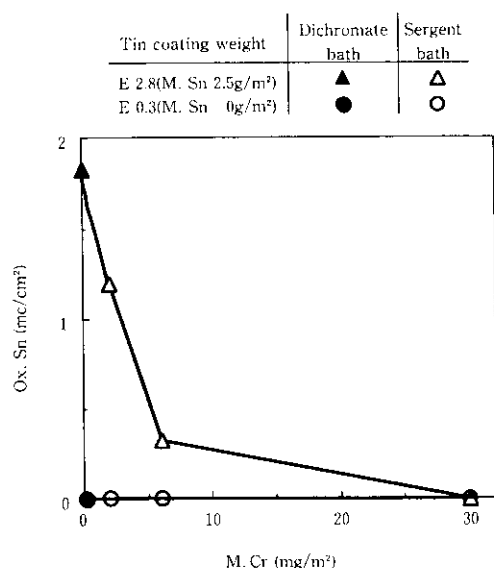


Fig. 12 Effect of M. Cr and Sn coating weights on Ox. Sn amount after baking (210°C, 10 min)

装焼き付け工程や経時によっても Sn 酸化物の形成が抑制されるためであると考えられる。

また Sn が全部合金化し、金属 Sn 0 g/m² のめっき面 (全 Sn 量: 0.3 g/m²) では、金属 Cr めっき量にかかわらず、空焼き後も Sn 酸化物が検出されない。これは、金属 Sn 部に比較して、合金 Sn 部では Sn 酸化物が成長しにくいと考えられる。

4 結 言

- (1) T-ピール試験後の塗膜剝離面を EPMA と μ -XPS を用いて調べたところ、塗料密着性の劣るものは Sn 酸化物の凝集破壊で、塗料密着性が向上するにしたがって、塗膜あるいは接着剤の凝集破壊または塗膜と接着剤の界面剝離に移行する。
- (2) 通常の薄目付ぶりき (金属 Cr 6 mg/m²) は金属 Sn 部では Sn 酸化物の凝集破壊、合金 Sn 部では塗膜の凝集破壊だった。これは、合金 Sn 部では Sn 酸化物が成長しにくいと考えられる。
- (3) 金属 Cr 量を増やすことによって、空焼き後の Sn 酸化物の成長が抑制される。
- (4) 薄目付ぶりの塗料密着性は、金属 Cr 量を多くすることによって向上する。金属 Cr 量を多くすることにより Sn 酸化物の成長が抑制され、めっき層内の結合力が向上したためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. F. Norman: "Welding of Tinplate Containers an Alternative to Soldering", Proceedings of 1st Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1976), 239
- 2) G. Schaerer: "Food and Beverage Can Manufacture by Soudronic Welding Technology", Proceedings of 2nd Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1980), 176
- 3) N. T. Williams, D. E. Thomas, and K. Wood: *Metal Construction*, 9 (1977) 4, 157
- 4) N. T. Williams, D. E. Thomas, and K. Wood: *Metal Construction*, 9 (1977) 5, 202
- 5) 市田敏郎: プレーティングとコーティング, 6 (1986) 2, 109
- 6) 望月一雄, 中小路尚匡, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1231
- 7) 中小路尚匡, 望月一雄, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, S1232
- 8) 中小路尚匡, 緒方一, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, 70 (1984) 5, S326
- 9) K. Mochizuki, H. Nakakouji, H. Ogata, T. Ichida, and T. Irie: "Development of Lightly Tin-Coated Steel with Ni-Diffusion Treatment for Welded Can", Proceedings of 3rd Int. Tinplate Conf., ITRI, London (1984), 227
- 10) 中小路尚匡, 緒方一, 市田敏郎, 古角文雄, 久々湊英雄: 鉄と鋼, 71 (1985) 13, S1245
- 11) 緒方一, 中小路尚匡, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, 71 (1985) 3, A85
- 12) 緒方一, 中小路尚匡, 緋田泰宏, 大塚幸子, 市田敏郎: 鉄と鋼, 71 (1985) 13, S1246
- 13) 市田敏郎: 金属表面技術, 36 (1985) 12, 528
- 14) S. Miyazaki, H. Yoshizawa and N. Makino: "Development of the Welded Can Using "Dewy Spredd" Lightly Tin-Coated Steel", Proceedings of 4th Int. Tinplate Conf., ITRI, London (1988) 124
- 15) 渡辺豊文, 岩佐浩樹, 樺沢真事, 櫻山義高, 小島昌幸: NKK 技報, (1988) 122, 157
- 16) 斉藤隆穂, 兼田善弘, 江連和哉: 鉄と鋼, 70 (1984) 13, S1204
- 17) H. Moriyama, N. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Nomura, and I. Onoda: "Characteristics of Nickel-Preplated LTS", Proceedings of 3rd Int. Tinplate Conf., ITRI, London (1984), 214
- 18) 大山太郎, 宮地昭夫, 根本克忠: 東洋鋼鋳, 16 (1967), 56
- 19) H. Takano and T. Watanabe: "Effect of Passivation Treatment on Lacquer Adhesion of Tinplate", Proceedings of 2nd Int. Tinplate Conf., ITRI, London (1980), 422
- 20) J. P. Servais, J. Lempereur, L. Renard, and V. Leroy: *British Corrosion Journal*, 14 (1979) 3, 126
- 21) 吉田光男, 森田順一, 大賀智也, 江連和哉: 鉄と鋼, 73 (1987) 13, S410
- 22) 大賀智也, 樋口征順, 中野寛文, 山本正弘, 前田重義: 鉄と鋼, 73 (1987) 13, S411
- 23) 江連和哉, 和気亮介, 山本正弘, 前田重義: 鉄と鋼, 73 (1987) 13, S1196
- 24) 清水佳代子, 中小路尚匡, 大和康二: 材材とプロセス, 1 (1988) 2, S411
- 25) H. Kuroda, I. Onoda, T. Inui, and Y. Kondo: "Characteristics of Lightly Tin-Coated Steel Sheet", Proceedings of 2nd Int. Tinplate Conf., ITRI, London (1980), 124
- 26) 東洋鋼鋳: 「ぶりきとティンフリースチール」, (1970), 306, [アグネ社]