

UDC 669.14.018.8 : 621.795

技術資料

ステンレス鋼を素材とする表面処理技術の現状*

辻 敬 之 助**・中 川 洋 一***

The Present Situation of Surface Treatment Technology for Stainless Steels

Keinosuke Tsuji and Youichi NAKAGAWA

1. ま え が き

ステンレス鋼はこれまで美しい外観や耐食性によつて、生地の金属肌のまま用いられることが多かつたが、最近需要がいちじるしく多様化し、より高度な耐食性や耐熱性など、特性面での改善が要求されており、また金属特有の鋭さ、冷たさをやわらげる意味で、装飾価値を付加するニーズが高まりつつある。そのためいろいろな

表面処理技術が開発され、実用化しているものも多い。ここでは、広義には表面処理の範囲に含まれる研磨、エンボス加工、エッチング加工など、従来からの古い技術は紙面の都合で省略し、最近注目されている新しい技術分野での現状を紹介したい。

2. ステンレス鋼の表面特性

ステンレス鋼の表面処理技術を確立していくときの基

表 1 SUS 304 と 316 の表面組成 $[M_x/(M_x+Fe)] \cdots \cdots$ 原子比¹⁸⁾

条件 : (1) エメリー紙 #500 大気中研磨直後

〃 7日間デンケータ中保存後

(2) 〃 水中研磨直後

〃 7日間デンケータ中保存後

(3) 〃 大気中研磨→10% HNO₃ エッチ直後

〃 〃 7日後

(4) 〃 〃 →HNO₃-HF エッチ直後

〃 〃 7日後

SUS 304

SUS 316

	表面酸化物層	下 地 合 金		表面酸化物層	下 地 合 金	
	Cr	Cr	Ni	Cr	Cr	Ni
処 理 (1) 7 日後	0.32 0.22	0.10 0.22	0.23 0.26	0.34 0.27	0.16 ?	0.33 ?
処 理 (2) 7 日後	0.43 0.37	0.14 ?	0.28 ?	0.47 0.46	0.10 ?	0.27 ?
処 理 (3) 7 日後	0.83 0.84	0.13 0.17	0.41 0.45	0.87 0.81	0.11 ?	0.46 0.42
処 理 (4) 7 日後	0.63 0.59	0.16 0.16	0.30 0.32	0.53 0.54	0.18 ?	0.20 0.34
bulk		0.22	0.11		0.22	0.14

* 昭和 54 年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1979) (依頼技術資料)

** 日新製鋼(株)製品研究開発センター (現:大阪支社) (Product Research and Development Center, Nisshin Steel Co., Ltd., Now Osaka Branch)

*** 日新製鋼(株)本社 (Nisshin Steel Corp., Ltd., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku 100)

本となるのは、素材の表面反応特性をは握することである。そして、その表面反応特性は表面に形成される非常に薄い不働態皮膜およびその直下層の組成や構造に依存して敏感に変動すること^{1)~5)}が知られており、電子線回折⁶⁾⁷⁾軟 X 線分光法⁸⁾、エリプソメトリー⁹⁾、赤外分光法¹⁰⁾、X線光電子分光法^{11)~14)}APS 法¹⁵⁾、オージェ電子分光法¹⁶⁾¹⁷⁾などによつて数多くの研究がなされている。多くの場合、表 1 に示すように、皮膜中には Cr の濃縮が起こっており、その直下では共通して Cr 濃度が低下し、逆に Ni 濃度の高い層が形成されている¹⁸⁾¹⁹⁾。

一般に合金を加熱すると、その雰囲気および加熱条件に依存して特定の元素が界面ないし表面に濃化する現象があきらかになつてきた²⁰⁾²¹⁾。図 1, 2 に示すように、酸素に対する親和力の強い Cr, Si, Mn などが酸化物の形で表面に濃縮されており^{22)~25)}、その程度は雰囲気中の酸素ガスの多少および加熱温度・時間によつて変化する。たとえば、 $\text{Fe}_{0.84}\text{Cr}_{0.16}$ 合金単結晶の (100) 面を

600°C で 15 min 加熱する場合には、酸素が 2×10^{-9} torr でも存在すると酸素を含まない場合の 2 倍以上の Cr が濃化する²⁶⁾ことが知られている。そして、こうした Cr, Si, Mn などの濃化現象のために、ステンレス鋼の表面反応特性、たとえば熔融金属に対するぬれ性がいちじるしく阻害されており²⁷⁾、その濃化層を除去すれば良好な表面ぬれ性が得られる²⁸⁾。なお、表層元素の選択的濃化が起こるのと同じく、ステンレス鋼を酸洗する場合にも、その酸洗条件に依存して特定の元素が優先的に溶出し、表層の元素濃度はバルクのそれとは異なつたものとなる。すなわち、焼なまし条件と酸洗条件のいずれが変わつても、その表面反応特性が変動する。さらに 18-8 オーステナイト鋼などの準安定組織からなる材料においては、水素吸蔵量が多くなると、その表面部に水素誘起変態相が形成される^{29)~31)}。したがつて、過度の酸洗材などの場合には、その表面反応特性におよぼす水素誘起変態相およびひずみの影響も無視できない。

一般に金属に塑性ひずみが増えられると、いわゆるビルビ層が形成されるとともに、メカノケミカル現象によつてその表面は反応しやすくなる³²⁾。準安定オーステナイト鋼の場合には、このひずみ効果の他に、加工誘起マルテンサイトの生成による表面活性化効果も大きいものがある。バルク材のオーステナイト組織の熱・加工安定性については、過去に数多くの研究がなされており、化学成分や結晶粒度依存性があきらかにされている^{33)~35)}。ところで、準安定オーステナイト鋼を成形加工したときの表面加工変質層においては、曲げ、絞り、張り出し成形などの強度の加工の場合はもちろん、各種の研磨やスキンプラス延などの比較的軽度の加工の場合でもバルクでみられる大きな塑性変形が起こっており、格子欠陥の生成ならびに集合、ε マルテンサイトの生成³⁶⁾およびそれによる磁性の発現³⁷⁾などがあきらかになつている。表層に生成されたマルテンサイトを定量化する方法については電子線回折法³⁸⁾と X 線回折法³⁹⁾が出されている。こうした準安定オーステナイト鋼の表面加工変質層と実用的な表面反応特性との関連については、現時点では詳細に検討された例⁴⁰⁾が少なく、今後の問題として残されている。併せて、各種研磨条件に依存して変化する表層組成⁴¹⁾および研磨剤の埋め込み現象⁴²⁾と表面反応特性との関係も無視できない。

3. 有機塗覆装技術の現状

3.1 塗装技術

ステンレス鋼は、他の鉄鋼材料のように防食を目的とした塗装はあまり行われず、意匠的な価値を高める目的で塗装される。ステンレス鋼に対する塗装は、塗料の密着性が悪いため比較的困難とされており、他の鉄鋼材料の塗装に比べ開発がかなり遅れている。

しかし、近年ステンレス鋼の耐久消費材としての用途

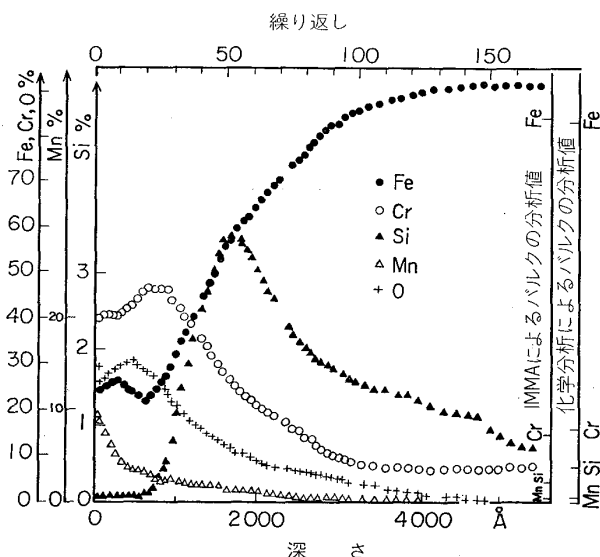


図 1 800°C 1 min 間空气中で加熱した後の SUS 430 鋼の IMMA 分析結果²²⁾

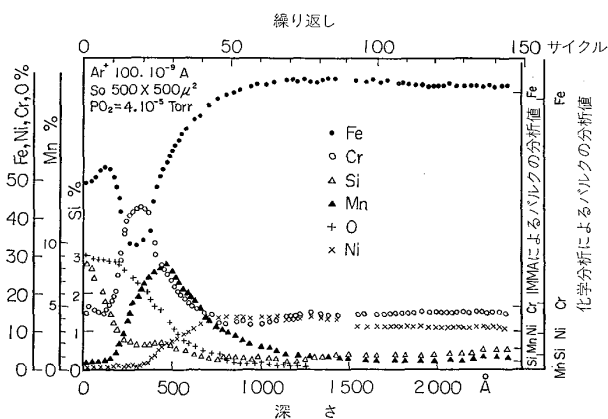


図 2 800°C 1 min 間空气中で加熱した後の SUS 304 鋼の IMMA 分析結果²²⁾

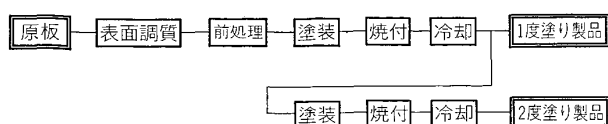


図3 ステンレス塗装鋼板の製造工程

が拡大するにつれ、塗装のニーズも高まり、種々の前処理が検討されるようになった。今では、着色亜鉛鉄板やカラーアルミと同様にコイルへの塗装も可能となり、既に高級屋根材向けにかなりの製品が生産されている⁴³⁾。

ステンレス塗装鋼板の製造工程は、図3に示すように着色亜鉛鉄板の場合と大差はない。しかし、その内容は若干異なる。

着色亜鉛鉄板等では、通常塗装下地処理としてりん酸塩処理やクロメート処理を行い⁴⁴⁾、いわゆる化成皮膜を生成させるが耐食性のよいステンレス鋼では短時間で皮膜を生成させることが極めて困難である。

このため、フッ硝酸による粗面の形成や機械研磨による粗面の形成によつて塗料密着性の向上がはかられ、ダルロールの調質圧延による粗面形成の例も紹介されている⁴⁵⁾。しかし、ステンレス鋼板では後述するようにその表面を透視させる透明塗装も重要であり、その場合は粗面形成による方法は必ずしも適切でない。そのため、いろいろな前処理が検討されており、既にステンレス鋼にりん酸塩皮膜を生成する方法⁴⁶⁾も提案されている。また CrO_3 電解処理⁴⁷⁾や H_2SO_4 と H_3PO_4 による処理・ H_2SO_4 としゅう酸による処理・ H_3PO_4 と CrO_3 による処理⁴⁸⁾も密着性を高めるといわれている。 H_3PO_4 と CrO_3 の混酸による表面調整法は米軍規格⁴⁹⁾に規定されている。さらに、シラン処理やシランパーオキサイドによる効果も検討されている⁵⁰⁾。

ステンレス鋼板の塗料は、着色亜鉛鉄板の場合とほぼ類似のものが使用できる。2コートの場合には、まず下地処理面との密着性がよいプライマーが塗装される。不透明塗装ではエポキシ樹脂系塗料、透明塗装ではポリエステル樹脂系塗料が使用される。上塗り塗料としては、熱硬化型アクリル樹脂系塗料、シリコン変性アクリル樹脂あるいはシリコン変性ポリエステル樹脂系塗料が主として使用され、フッ素樹脂系塗料も使用される。1コートの場合はアクリル樹脂系塗料等が主体である。

ステンレス鋼の塗装では表面をそのまま透視させることも多く、エンボス加工やエッチング加工との組合せて意匠効果を高める場合もある⁵¹⁾。

なお、現在高速塗装ラインにおいては熱硬化型塗料が使用されているが、今後注目される塗料に電子線硬化型塗料および紫外線硬化型塗料などの放射線硬化型塗料がある。特に紫外線硬化型塗料は、照射設備、照射技術の進歩やプレポリマー、単量体、光増感剤などの硬化成分の開発によつて、透明塗料だけでなく不透明なエナメル

塗料でも秒単位での硬化が可能となつている。

3.2 フィルム積層技術

亜鉛めつき鋼板や冷延鋼板を原板とする塩ビ鋼板とその製造は同じである。すなわち、前処理と接着剤の塗装を行い、接着剤中の溶剤を完全に蒸発した後加熱活性化し、フィルムが積層される。

フィルムは主として塩化ビニルが使用されるが、塗装の場合と同様にステンレスの仕上げ面を生かすために、透明もしくは部分印刷した透明フィルムが利用される。したがって、接着剤も透明度の高いものが要求される。

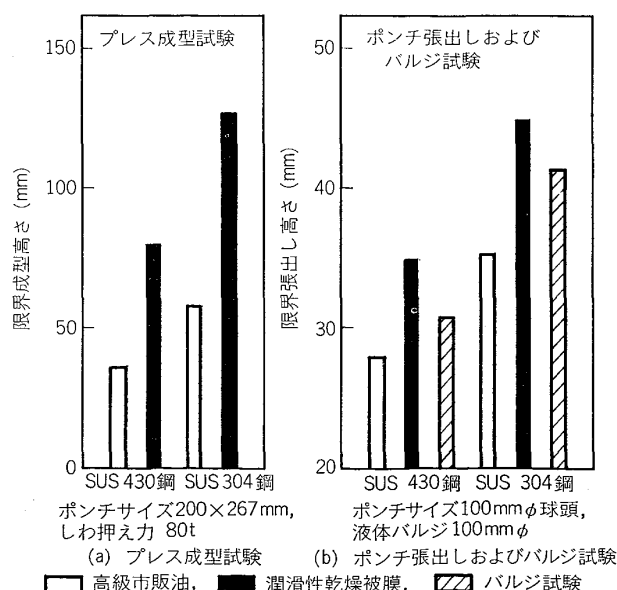
また、ステンレス表面に印刷を施し、その上にフィルムを積層する方法も紹介されている⁵²⁾。接着剤についても従来の溶剤型にかわるものとして熱融着型のものが種々開発され、あらかじめこれをフィルムに積層し、複層フィルムとしたものも紹介されている⁵³⁾。

積層されるフィルムは塩化ビニルの他にポリエステルやアクリルフィルムがあり、フッ化ビニルやフッ化ビニリデンなども用途に応じて使用される。

フィルムは塗膜に比べて強靱であり、柄や色が豊富で凹凸などの意匠効果も付与できる利点があるが、いまだようやく実用化を迎えた段階であり、接着性の良好な接着剤の開発など残された問題点も多い。

3.3 その他の技術

ステンレス鋼板の加工時に発生する疵を防止する目的で保護フィルムが使用される。保護フィルムとしては塩化ビニルフィルムに粘着剤の塗布されたものが一般的であるが、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステルなどのフィルムも使用される。粘着剤はゴム系またはアクリル樹脂系のものが主体であるが、これらの粘着フィルムの欠点はステンレス表面を汚染したり、粘着力の経

図4 プレス成形および純粋張出しにおける潤滑性乾燥被膜の効果⁵⁶⁾

時変化が大きいことである。このため最近では熱圧着型のフィルムが開発されている⁵⁴⁾。このタイプでは比較的柔軟なフィルムが使用できるので加工性を向上させる利点もある。ポリエチレンやポリプロピレンは裂けやすいという欠点があるが、この解決方法として数種のフィルムを積層した複層フィルムが提案されており⁵⁵⁾、熱圧着フィルムとの組み合わせも考えられている。

また、塗料状の保護フィルムとして塩化ビニル樹脂系塗料やアクリル樹脂系塗料などがあり、最近では、省資源、環境改善の目的からエマルジョン型の塗料も検討されている。さらに最近ではプレス加工用の潤滑皮膜も開発されている⁵⁶⁾⁵⁷⁾。これは 5μ 前後の潤滑性を付与した有機皮膜が塗装されたもので、表面の保護効果と潤滑性を合わせ有したものである。その効果の一例を図 4 に示す。今後この種の皮膜の利用は増大すると考えられる。

4. 無機被覆技術の現状

4.1 電気めつき技術

ステンレス鋼はそれ自体が耐食材料であるため、耐食性を改善する目的でめつきされる場合はほとんどないが、装飾価値を高める貴金属めつき、意匠性を与える Cu めつき⁵⁸⁾、はんだ付け性の改善を目的とする Sn, Cu, Ag, Ni めつき⁵⁹⁾、表面の電気および熱伝導性の向上をはかる Cu, Ag めつきなどが行われる。

ステンレス鋼へ電気めつきを施す場合の問題点は、不動態皮膜の存在に起因するめつきの密着性不良である。ステンレス鋼は普通鋼に用いられる前処理を行つても、めつき金属の良好な密着性を得ることができない。前処理として不動態皮膜の完全な除去、すなわち活性化処理が必要である。また、不動態皮膜は一度除去しても、再び酸化雰囲気さらされると直ちに再生するので、より完全な密着性を得るには、活性化処理の直後または同時に Ni ストライクめつきを施す必要がある。この方法として各種のものが提案されているが、表 2 に示す強塩酸性 Ni ストライクめつき浴⁶⁰⁾⁶¹⁾で活性化処理とストライクめつきを施す方法が一般的である。

Ni ストライクめつきの密着性はきわめて良好で、電着 Ni 層とステンレス鋼との界面の引張りせん断強さは電着 Ni 自体のそれと同等である⁶²⁾。

Ni ストライクめつき上へは一般の電気めつきの方法

が適用される。

ステンレス鋼に Cu めつきした鋼板が市販されている。

この製品は、ステンレス鋼の強度、耐食性に銅の意匠性が加味され、主として建材（屋根、雨樋、壁など）に使用される。特殊熱処理をした SUS 304 ステンレス冷延鋼帯に、広幅連続式電気めつきラインで銅めつきしたものである。

4.2 ほうろう技術

ステンレス鋼の表面を加飾するため、ホウロウ加工が行われる。ステンレス鋼のほうろう加工は通常、器物とか、パネルなど、比較的小型の製品に適用され、主として次の二つの方法が行われる⁶³⁾。

(1) ステンレス鋼の表面を、物理的あるいは化学的な処理によつて粗面とし、これに透明着色釉を被覆する方法で、素地の表面に研磨模様やエッチング模様を与えておく場合もある。素地の金属光沢が透視できる。

(2) ステンレス鋼の表面に種々のパターンに対応した彫りの深い模様をつけ、凹部にうわぐすりを埋め込み被膜する方法で、分離した別個の凹部には異なる色のうわぐすりを使うこともできる。

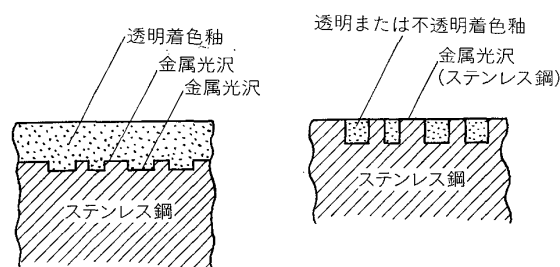
それぞれの実施例の模式図を図 5 に示す。

ステンレス鋼のほうろう加工に使われるうわぐすりとして、次のような組成の例が発表されている。

(1) Na_2O 11.6, K_2O 5.0, Al_2O_3 5.4, B_2O_3 8.6, SiO_2 54.2, CaF_2 3.5, NaF 7.1, AlF_3 4.7⁶⁴⁾

(2) Al_2O_3 2.5, B_2O_3 6.5, SiO_2 38.0, BaO 44.0, CaH 4.0, ZnO 5.0⁶⁵⁾

うわぐすりの着色剤は Co, Cd, Cr, Fe, Cu, Ni, Mo, Sb, Ti などの金属酸化物が用いられる。



(1) 全面透明着色ホウロウ (2) 部分的着色ホウロウ
図 5 ステンレスほうろうの断面模式図⁶³⁾

表 2 ステンレス鋼の活性化めつき処理法の浴組成および条件の例

浴件組成および条件	塩化 Ni 240 g / l 酸 82 g / l 温 室 温 処理時間 2 min 電流密度(陽極) 2A/dm ² 陽 極 Ni	塩化 Ni 240 g / l 酸 120 g / l 温 室 温 電流密度(陰極) 5~20A/dm ² 処理時間 2~4 min 陽 極 Ni	塩化 Ni 30~300 g / l 酸 15~150 g / l 温 室 温 電流密度 0.5~10 A/dm ² 処理時間 30 s ~ 5 min 陽 極 Ni
備考	この陽極処理に続いて 2A/dm ² で 6 min 間陰極処理をする	ついで 1.5~5A/dm ² にして 15~30 min 間行う	

ほうろうの加工工程は一般のほうろう加工とそれほど大差はない。うわぐすりはフレーク状のフリットとして供給される。これに水と粘土を加え、ボールミルで粉碎し、スラリー状のスリップとする。このとき微量の沈降防止剤（たとえばコロダイシリカ）や、電解質の後入れ剤（たとえば炭酸カリ）も同時に添加される。

スリップをステンレス鋼の所要の部分に塗布し、100～200°C の温度で水分を蒸発乾燥させた後、うわぐすりの組成に応じ、720～850°C の高温で焼成する。

ステンレス鋼のほうろう加工では、前記したごとく、施釉する部分と素地の金属面を残す部分とに分けられることが多い。この非施釉面が高い焼成温度にさらされたとき、どうしても酸化スケールが発生する。したがって後工程で、非施釉面を研磨してスケールを除去し、金属面を復元する必要がある。

4.3 その他の技術

ステンレス鋼に Al や Cr を単独または同時に拡散めつきすることによって、耐酸化性や高温腐食性ガスによる乾食雰囲気中での耐食性が大幅に改善^{66)～69)}される。また塩化物溶液などの湿食環境における耐食性、耐孔食性および応力腐食割れ抵抗をもいじめるしく向上させ得ることが^{70)～72)}あきらかにされた。Al 拡散めつき法は、Al 粉末とアルミナ粉末との当量混合物に 10% 程度の NH_4Cl を添加し、水素気流中で 800～1000°C に加熱するカロライジング法と Fe-Al の 1:1 合金粉末を使用するアリティーレン法が行われる。また、Cr 拡散めつきは粉末法、気体法および熔融塩法など⁷³⁾が行われている。

ステンレス鋼の耐摩耗性を改善するために窒化処理が行われるが、そのポイントは表面酸化皮膜のない状態を維持しながら窒化反応をすすめることにある。そのために、ステンレス鋼の表面活性化条件、窒化のためのガスあるいは熔融塩の純度などに細心の注意が払われており⁷⁴⁾、最近ではイオン窒化法⁷⁵⁾も適用されるようになった。

ステンレス鋼を母材とする熔融めつきは、前述の湿食環境中での耐食性、とくにオーステナイト系ステンレス鋼の耐応力腐食割れ性を改善する目的で行われた例がある。線材を対象としてそのめつき速度を従来の 3 倍にした高速めつき技術⁷⁶⁾、従来の銅合金に替えて耐久性の優れたステンレス鋼でラジエーターを製造するために、その両面にはんだ付け性の優れた鉛合金を熔融めつきする方法⁷⁷⁾などが開示されている。

さらに、イオンプレーティング法によってステンレス鋼の表面に窒化チタンやアルミナを被覆し⁷⁸⁾、その耐食性、耐熱性、耐摩耗性および美感を向上させることが行われており、皮膜特性と処理条件の関係⁷⁹⁾についても調べられている。また、こうした PVD 法以外に、CVD 法をステンレス鋼の表面処理に適用する⁸⁰⁾ことも検討さ

れている。

5. 薬剤処理による着色技術の現状

5.1 着色法の種類

薬剤処理によるステンレス鋼の着色は、表面の強制酸化によって行われ、薬剤の水溶液中に浸漬する方法と、薬剤の熔融塩浴中で処理する方法とに大別される。水溶液中で電解発色させる方法もある。

5.1.1 水溶液浸漬法（酸性酸化法）

この方法は古くから行われ、すでに 1927 年、W. H. HATFIELD らが発表している⁸¹⁾。現在工業的規模で行われているインコ法⁸²⁾⁸³⁾の着色液組成と同じ CrO_3 と H_2SO_4 の混合水溶液へ浸漬する方法が、50 年以上も前から知られていた。

近年わが国においても、この分野の研究は盛んであり、種々の方法が発表されている。

CrO_3 3.4～41.2%, H_2SO_4 10.8～63.7%, 水 20.3～82.8% からなる溶液を用い、液温を 90～130°C まで上げて、ステンレス鋼を浸漬処理すると、2～10 min の短時間で黒着色できる⁸⁴⁾。

H_2SO_4 5.5～10 モルと 6 価の Cr イオン 0.3～2 モルを含む水溶液に Mn イオンを少量添加し、60～90°C の液温で処理すると、短時間で黒色または褐色の皮膜を得る⁸⁵⁾。25～75% H_2SO_4 溶液に過マンガン酸塩 (MnO_4^- イオンとして 0.5～10%) を添加した 90～110°C 水溶液中で処理すると、重厚なブロンズ色が得られる⁸⁶⁾。300～1000 g/l H_2SO_4 水溶液に Mn 酸化物か Mn の塩類を添加した水溶液中で、黒や淡黄色に発色させる方法もある⁸⁷⁾。Mn の塩類を添加する方法は、インコ社からも発表されており⁸⁸⁾、 CrO_3 と H_2SO_4 の混合水溶液に MnSO_4 を添加した着色液によって、青、赤、緑がかつた赤色などの皮膜を得ている。Mn 酸化物や Mn の塩類を添加するのは酸化を促進させるためである。

10～50 g/l CrO_3 と 10～500 cc/l H_2SO_4 の混合加温水溶液に SeO_2 換算 300 g/l 以内添加した着色液中で処理すると黒色を得られる⁸⁹⁾。通常 CrO_3 と H_2SO_4 のみの混合液では、オーステナイト系以外のステンレス鋼の着色は困難であるが、 SeO_2 添加により、フェライト系、マルテンサイト系でも美しい黒色を得られる。この溶液にさらに Mn の無機酸塩を添加すると、着色時間の短縮がはかれる。

H_2SO_4 またはその他の無機酸 450～1200 g/l の加温水溶液に HVO_3 など 5 価の V を添加したものをを用いると、黄色に着色される⁹⁰⁾。5 価の V に対し半量以下の 6 価の Mo (Mo 塩酸) を添加すると、光輝性の強い着色膜が得られる。

前記 SeO_2 や 5 価の V、6 価の Mo などは、酸化力がそれほど強力ではないので、むしろ 6 価の Cr の強い酸化力を緩和し、色むらのない安定した着色膜を得るのに

有効な働きをすると考えられる。このような考え方にもとづく方法は、外国でも発表されており、すでに 1939 年 Allegheny Ludlum 社では NH_4 , K の V 酸塩, あるいは V_2O_5 , HVO_3 を抑制剤として添加する方法⁹¹⁾を発表している。また N. E. CLEGG らが近年 CrO_3 と H_2SO_4 の混合水溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ を添加する方法⁹²⁾を提案した。

フェライト系ステンレス鋼に美しい黒皮膜を得る方法として、毒性が強く高価な SeO_2 の代わりに H_2PO_3 換算 100 g/l 以内を CrO_3 , H_2SO_4 混合水溶液中に添加して着色する方法⁹³⁾がある。

20~200 g/l CrO_3 と 800~1200 g/l H_2SO_4 に H_3PO_4 30~300 g/l 添加した水溶液を 100~110°C に加温して、その中へフェライト系またはオーステナイト系ステンレス鋼を浸漬すると、黒化度の高い黒色皮膜が得られる⁹⁴⁾。

5.1.2 水溶液浸漬法 (アルカリ酸化法)

酸性酸化法に比べると、実施されている例はずつと少ないが、次のような例が発表されている。

30~50% NaOH と 7% PbO_2 を含む水溶液を 110~130°C に加温し、その中へステンレス鋼を浸漬すると、褐色の皮膜が得られる⁹⁵⁾。 PbO_2 は酸化剤として添加されるものだが、さらに補助酸化剤として、 KNO_3 または NaNO_3 を添加すると、着色時間の短縮がはかれる。

KMnO_4 (または NaMnO_4) を主剤とし、 KClO_3 (または NaClO_3) を酸化補助剤として添加した温水溶液中で、13 Cr ステンレス鋼を処理し、黒着色する例がある⁹⁶⁾。

その他、 KMnO_4 (NaMnO_4) を主剤とし、 NaOH (KOH) を酸化補助剤とした水溶液へ浸漬する方法⁹⁷⁾⁹⁸⁾、さらにこれに侵食緩和剤として $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), NaClO_3 (KClO_3), NaNO_3 (KNO_3) を添加した水溶液を用いる方法、 NaOH 及び $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を主剤とし、 NaNO_3 を補助剤とした水溶液へ浸漬する方法⁹⁹⁾、 NaOH 及び塩素酸塩に Fe 塩、硝酸塩を添加した水溶液中で処理する方法¹⁰⁰⁾などが紹介されている。

5.1.3 電解法

酸性またはアルカリ性の水溶液中で、ステンレス鋼を陽極とし、陽極に発生する酸素によつて酸化発色させる方法である。

インコ社から Cr-Ni 系ステンレス鋼の着色について、次の 2 例が発表されている。

陽イオンとしてアルカリ金属 (通常は Na, K), 陰イオンとして C, Si, Al などの化合物 (たとえば NaCO_3 , Na_2SiO_3 , NaAlO_2 など) の常温混合水溶液 (少量の H_2SO_4 を添加してもよい) の中で、32~107 A/dm² の交流電解を行うと、電解質の種類によつて、褐色、緑色、金色、など種々な色に着色できる¹⁰¹⁾。

また、0.5~10 モルの CrO_3 溶液に、 H_2SO_4 を CrO_3

の 1/10 量添加した水溶液 (あるいは全く H_2SO_4 を添加しない水溶液) を用い、15~40°C の液温で 32~107 A/dm² の交流電解を行うと、電解時間に応じ、金から赤、青などの各色が得られる¹⁰²⁾。

国内では 18Cr, 18-8 ステンレス鋼を対象として、500~700 g/l NaOH , 50~100 g/l $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_4$, 20~50 g/l NaCl の混合水溶液中において、直流電圧を印加して電解を行い、電流密度を変化させることによつて種々の色を得る方法¹⁰³⁾が提案されている。

5.1.4 熔融塩法

熔融塩浴にステンレス鋼を浸漬し、熔融塩の分解で生じる酸素によつて酸化発色させる方法である。かなり古くから知られており、Alloy Research 社では、現在一般的に行われる $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の熔融塩を使う方法を、すでに 30 年前開示している。

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を種々の割合で混合し、320~500°C の温度で熔融した塩浴の中へステンレス鋼を浸漬して処理すると、黒色の皮膜が得られる¹⁰⁴⁾。

アルカリ系の熔融塩を使う方法もある。Alloy Research 社の開示と同じ頃、American Rolling Mill 社は NaNO_3 , KNO_3 の熔融塩を使う方法を提案している。これら 2 種の塩のいずれか、あるいは両者を混合して 388~427°C で熔融した塩浴中へ浸漬処理すると、Cr の含有量や塩浴の温度によつて、金、赤紫、青黒などの色が得られる¹⁰⁵⁾。

国内では、30~60% NaNO_3 , 30~60% NaNO_2 , 1~30% の KNO_3 を混合した 300~400°C の塩浴を用い、褐色系統に着色する方法¹⁰⁶⁾ や硝石系の熔融塩によつて、こはく色、金色、褐色に着色する方法¹⁰⁷⁾ が発表されている。

5.2 インコ法⁸²⁾⁸³⁾

インコ法はステンレス鋼を CrO_3 と H_2SO_4 の濃い混合水溶液中へ浸せきするもので、酸性酸化法に属するが、後に述べる二つの技術により工業的規模で着色ステンレス鋼の量産を可能にした重要な意義を持つ。着色ステンレス鋼の用途は、内外装建材、建築金物、浴槽エプロン、厨房パネル、装飾品など、広い分野にわたっており、国内での応用技術の開発もめざましい。

5.2.1 製造法

インコ法の着色は主として 18-8 ステンレス鋼に対し行われる。着色液の基本組成は、250 g/l CrO_3 と 490 g/l H_2SO_4 の混合水溶液で、その中へステンレス鋼を浸せきすると、酸化の進行に伴い、濃い青→金→赤→青→緑→黄緑の順に色調が変化する。

インコ法の第一の特長は、着色するステンレス鋼表面と参照電極間の電位差を監視し、所望の色調を得る方法にある¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾。参照電極は飽和甘こう電極でもよいが、多くは白金電極が用いられる。図 6 は着色装置を模式的にあらわしたものである。この装置の着色液中でステン

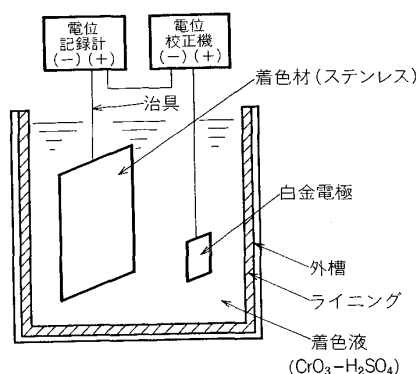


図 6 インコ法による着色装置の模式図

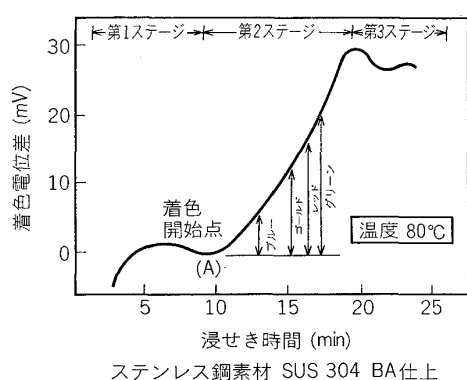


図 7 着色液浸漬時間と着色電位差、着色の色調 (着色電位曲線)

ステンレス鋼表面の酸化皮膜の形成電位を測定し、浸漬時間の経過とともに、測定値の変化を画くと図7のような曲線になる。その曲線は三つのステージに分かれている。最初のステージはステンレス鋼の酸化によるアノード分極を示すと考えられるがはっきりとしない。第二のステージのピークの電位から一度下がり、次に上がり始める点の電位を変曲点電位といい、この点に対する電位差を着色電位差と呼ぶ。図7には着色電位差の値に対する色調との関係を例示しているが、A. G. HART¹⁰⁸⁾らは6～8 mV で青色、11～14 mV で金色、15 mV でマゼンタ、17 mV で緑が形成されると言っている。竹内ら¹¹⁰⁾の測定によれば、6 mV で濃い青、13 mV で金、16 mV で赤、20 mV で緑に着色され、20 mV をこえると、第二次以上の色が繰り返しあらわれると報告している。図7における第三ステージに入ると、皮膜が粗雑になつてパウダリング現象を生じ、着色液による皮膜の溶解も進むので、もはや均一な着色膜を得ることができない。

なおインコ社では同種水溶液中で電解発色する場合にも、着色電位差を監視して、色調を管理する方法を発表している¹¹¹⁾。

インコ法における第二の特長は、着色後のステンレス鋼表面に陰極電解によつて、硬膜処理を施す方法である。着色皮膜はミクロ的に見ると、10～20 nm のポーア

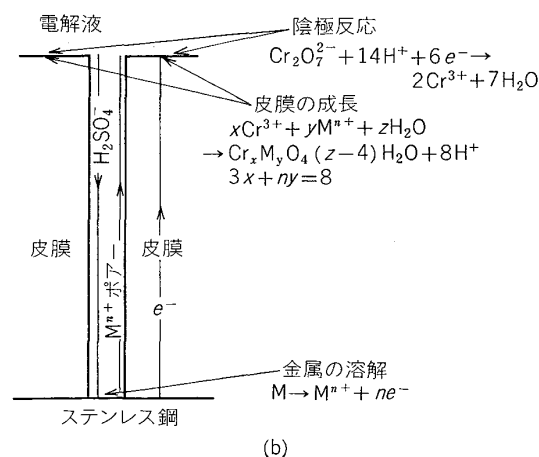
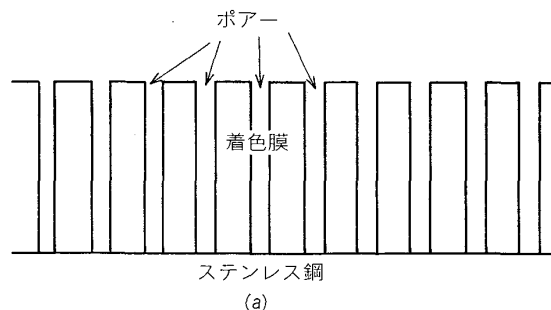
が1 cm² 当たり 10¹¹ 個も分布しており、ポーアの部分の占める面積割合は20%にも及ぶと言われている¹⁰⁹⁾。したがって封孔をも兼ね、ルーズな皮膜を強固にするための硬膜処理が行われる。

硬膜処理用の電解液は、始め250 g/l CrO₃ の常温水溶液中に2.5 g/l H₂SO₄ を添加したものが推奨されていたが^{82) 112)}、最近ではH₂SO₄ の代わりに同量のH₃PO₄ を添加したものが使用される⁸³⁾。少量含むH₂SO₄ またはH₃PO₄ は反応促進剤として添加される。着色ステンレス鋼を陰極とし、電流密度0.2～1.0 A/dm² で、5～10 min 間電解を行うと、陰極に生成するHによつて、6価のCrが3価のCrに還元され、Crの安定な化合物が陰極に析出し、着色膜を強固にする。陽極は鉛など、この溶液に溶けにくいものが用いられる。着色膜の模式図と、硬膜処理における陰極表面の反応の状況を図8に示す。

インコ法を工業的に適用している例は鋼板に多く、現在は洗浄→着色→水洗→硬膜→水洗→乾燥の各処理を工程順にバッチ式でやっているが、最近になつてコイルへ連続的に着色していく方法が提案された^{113) 114)}。

5.2.2 着色膜の組成及び光学的性質

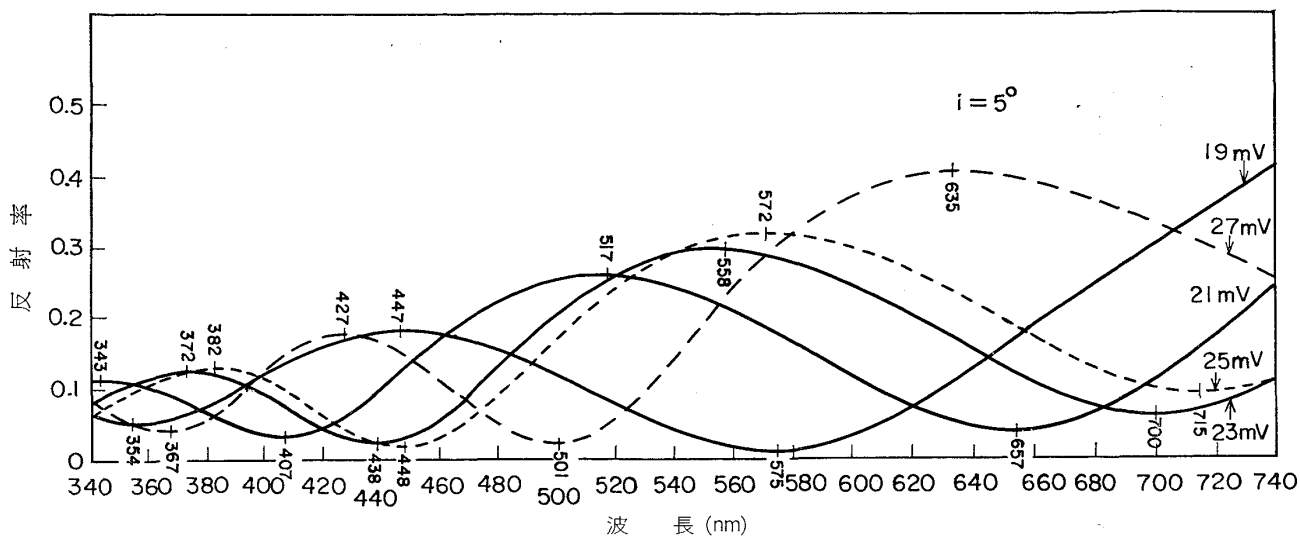
T. E. EVANS ら¹⁰⁹⁾は304 着色ステンレス鋼の皮膜を50% C₂H₅·OH に100 g/l のこはく酸を添加した水溶液中で陽極処理して溶解し、原子吸光光度計によつて



(a) 着色膜の構造

(b) 硬膜処理における陰極反応

図 8 着色膜の模式図と硬膜処理における反応¹⁰⁹⁾

図 9 着色ステンレス鋼の干渉スペクトル¹¹⁰⁾

皮膜の組成を分析している。その結果は 19.6 Cr, 11.7 Fe, 2.1 Ni (wt%) である。また EPMA により 21.3 Cr, 11.5 Fe, 6.3 Ni (wt%) を含むという結果も得た。X線及び電子線回折により皮膜は非晶質であるが、スピネル型の構造をもつことを知り、また赤外線分光光度計により、 ν (O-H), δ (H-OH), Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の存在を検出している。さらに電気抵抗の値から 20~50 vol% (5~10 wt%) の水を含む化合物であると判断した。これらを総合して、皮膜の組成は $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot (\text{Fe} \cdot \text{Ni})\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ なる水和スピネル酸化物ではないかと推定している。

R. O. ANSELL ら¹¹⁵⁾ は 18-8 ステンレス鋼の着色膜を X線光電子分光法で分析した。その結果 Cr, Fe, O を検出したが、Ni は検出されないと報告している。O は酸化物、水酸化物、水和した水の形で入っており、Fe は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{Fe}_3\text{O}_4$ の形で含まれる。また Cr は 2 種以上の原子価のものが存在すると述べている。同著者らが、同時に研究の対象とした NILOMAG 771 (Ni 基合金) は、この合金に Cr が全く含まれないにもかかわらず、着色膜から Cr を検出した。したがって、着色液中の CrO_3 が何らかの形で皮膜の形成に関与しているものと考えられる。

着色ステンレス鋼の色調は、表面に形成された酸化膜によつて生じる干渉色である。竹内ら¹¹⁰⁾ が分光光度計を用い、種々の着色電位差で着色した皮膜の干渉スペクトルを測定した結果の一部を図 9 に示す。着色膜の色調は可視領域 (340 nm~780 nm) で明るくなるピークの波長の色を示すので、着色電位差 19 mV の色調は 447 nm の色 (青) に、21 mV は 517 nm の色 (緑) に、23 mV は 558 nm の色 (黄色) に見える。

竹内ら¹¹⁰⁾ はまた、種々の着色電位差における着色膜の干渉スペクトルを測定して、着色膜の屈折率を求め、皮

膜の厚さを光の干渉の式から計算した。その結果、着色電位差と着色膜の厚さとの間には正比例的な関係があることが分かった。着色電位差 6 mV (濃い青) で 0.09μ , 13 mV (金) で 0.15μ , 16 mV (赤) で 0.18μ , 20 mV (緑) で 0.22μ の膜厚である。

表面粗度を調整した着色ステンレス鋼は、太陽放射スペクトル域で吸収が大きく、熱放射損失の赤外域で放射が少ないという、太陽熱選択吸収面として好都合な光学的特性を有している。それについての報文も発表されており¹¹⁶⁾、吸収率 0.90、放射率 0.11 という良好な数値を掲げた例もある¹¹⁷⁾。

5.2.3 着色膜の品質特性

着色ステンレス鋼の着色膜は、普通の不動態皮膜よりはるかに厚い膜厚を有しており、耐食性、耐候性がすぐれている。図 10 に 0.2N HCl 水溶液中で測定した表面電位の経時変化を示したが、長時間に至るも不動態領域の電位を維持し安定している。キャス試験 (JIS D 0201) 240 時間後のレイティング No. 評価は 10~9.6 で、ほ

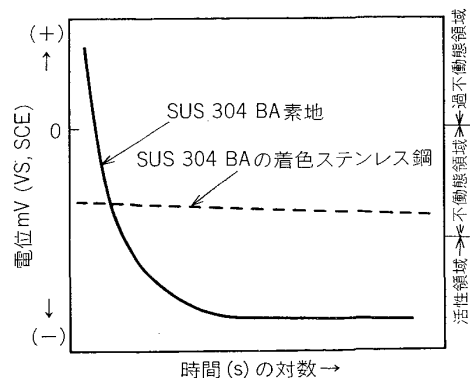


図 10 0.2 N HCl 溶液中における着色ステンレス鋼の表面電位経時変化

とんどさびの発生はない。サンシイインウェザーメータによる 1000 時間の照射試験において、色や光沢の変化は全く認められない。

着色膜の加工性は良好で、 $R=2t$, 180° の折り曲げや、エリクセン試験機 8 mm の押し出し加工にも十分耐え得る。

熱に対して、温度 200°C 以下ならば、全く変色を起こさない。

着色膜は硬膜処理を施しているため、耐摩耗性はかなり向上し、実用上の問題はほとんどないが、皮膜自体が薄いので、荷重 $500\text{ g}/50\text{ mm}^2$ の砂消しゴムで、直線前後の摩耗テストを行うと、200 回くらいで素地が露出し、必ずしも十分とは言えない面もある。

5.2.4 インコ法の改善技術

製造履歴の微妙な差によつて生じる色調のばらつきを抑制し、再現性の良好な着色ステンレス鋼を得るため、着色電位差を変曲点電位で補正する方法⁽¹¹⁸⁾⁽¹¹⁹⁾が発表されている。

フェライト系ステンレス鋼は着色液中で侵食されやすく適切な着色基礎皮膜が生成しないため、よい色調が得られないが、あらかじめ H_3PO_4 水溶液中で適当な陽極電解を行い、基礎皮膜を作つておくとい色調が得られる⁽¹¹⁸⁾⁽¹²⁰⁾。

一般に着色液の劣化とともに、ステンレス鋼を浸漬した際の変曲点電位は低くなるが、その電位の経時変化を指標とし、ある値以下に下がれば建浴し直すという方法が提案された⁽¹²¹⁾。

着色膜の耐摩耗性を改善する方法が種々提案されている。硬膜処理用の浴として、 CrO_3 水溶液に SeO_2 を添加した浴⁽¹²²⁾、また Mo 酸塩を添加した浴⁽¹²³⁾ で処理すると効果的である。着色膜の上に無色透明のクリアー塗装を施す方法⁽¹²⁴⁾や、遮光率の高い酸化物、フッ化物を被覆する方法⁽¹²⁵⁾も発表された。表面へ被覆する方法は、指紋付着防止の効果も大きいと思われる。着色後酸化性雰囲気中で加熱し、着色膜を硬化させる方法⁽¹²⁶⁾もある。

装飾板や浴槽エプロンでは多色着色が要求される。同一のステンレス鋼板内に異なる二つ以上の面を混在させると、面ごとに着色の進行度合に差があるため、一回の処理で二色以上に色分けできる⁽¹²⁷⁾。たとえばスクリーン印刷により、一部分にレジストインキをマスキングし、マスキングしない部分を化学エッチング処理して、種々のパターンに対応させ、元のステンレス鋼の表面と異なる面を作つておく、模様に応じた色分けが可能である。着色後、部分的にレジストインキをマスキングし、マスキングしない部分を脱色することができる。脱色部分と非脱色部分とに分けておくと、再び着色液へ浸せきしたとき色分け着色される⁽¹²⁸⁾。多色着色ステンレスの製造法や製品がこれまでいくつか紹介された⁽¹²⁸⁾⁽¹²⁹⁾。

6. ま と め

ステンレス鋼に種々の表面処理を施すことにより、その金属がもつ機能や価値を一段と高めることができる。その結果、用途の範囲がこれまで以上に広がっていくことが予測され、将来の展望は極めて明るいという見方もできるが、新しい技術分野だけに、まだまだ解決すべき問題点が多く残されている。品質面での改善や、製品コストの低減はもとより、今回は限られた紙面でほとんど触れることができなかったが、表面処理にはつきものの環境汚染への防止の面でも、なお一層の技術の進歩が期待される。

文 献

- 1) A. AZZERRI, L. GIULANI, and G. BOMBARA: Corrosion, 26 (1970), p. 381
- 2) G. OKAMOTO and T. SHIBATA: Corros. Sci., 10 (1970), p. 371
- 3) 柴田俊夫, 岡本 剛: 防食技術, 21 (1972), p. 263
- 4) 柴田俊夫, 辻川茂男: 腐食防食協会第 8 回腐食シンポジウム (1977 年 1 月), p. 2
- 5) 山崎恒友, 稲垣博己, 伊藤英明, 渡辺俊雄, 田中靖二: 鉄と鋼, 64 (1978), S784
- 6) C. L. MCBEE and KRUGER: Electrochem. Acta., 17 (1972), p. 1337
- 7) 宇田応之, 小林雅義: 腐食防食協会第 19 回腐食シンポジウム (1978 年 7 月), p. 17
- 8) J. E. HOLLIDAY and R. P. FRANKENTHAL: J. Electrochem. Soc., 119 (1972), p. 1190
- 9) 松田史朗, 浜野公一, 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 808
- 10) G. OKAMOTO: Corros. Sci., 13 (1973), p. 471
- 11) 岡本 剛, 柴田俊夫, 橋 孝二, 星野 清: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 117
- 12) I. OLEFJORD and H. FISCHMEISTER: Corros. Sci., 15 (1975), p. 697
- 13) J. E. CASTLE and C. R. CLAYTON: Corros. Sci., 17 (1977), p. 7
- 14) 橋本功二, 浅見勝彦: 防食技術, 26 (1977), p. 375
- 15) 小西亮介, 桐林新一, 加藤 益: 応用物理, 16 (1977), p. 218
- 16) 佐藤公隆: イオンマイクロアナライザー研究会第 6 回研究会 (1974 年 7 月)
- 17) 瀬尾真浩, 佐藤教男: 防食技術, 27 (1978), p. 647
- 18) 宇田応之: 腐食防食協会第 19 回腐食シンポジウム (1977 年 1 月), p. 15
- 19) 小俣裕保, 湯川憲一: 同上, p. 20
- 20) D. J. BLICKWEDE: Trans. ASM, 61 (1968), p. 653
- 21) E. D. HONDROS and M. P. SEAH: Int. Met. Rev., 22 (1977), p. 262

- 22) V. LEROY, J. P. SERVAIS, and L. HABRAKEN: C. R. M. (1973), 35, p. 69
- 23) S. V. KRISHNASWAMY, S. B. MCLANE, and W. MÜLLER: J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974), p. 899
- 24) G. BETY, G. K. WEHNER, and L. TOLH: J. Appl. Phys., 45 (1974), p. 5312
- 25) H. ROLOWACY and J. MARKS: Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, (Vienna, 1977), p. 2543
- 26) C. LEYGRAF, G. HVLFGUIST, S. EKELEND, and J. C. ERIKSON: Surface Sci., 46 (1974), p. 157
- 27) 川勝一郎, 安部正勝: 鉄と鋼, 62 (1976), S753
- 28) 広瀬祐輔, 内田和子, 住谷次郎: 学振第 141 委員会, (1979 年 7 月), p. 44
- 29) 蒲地一義: 鉄鋼基礎共同研究会遅れ破壊部会第 1 回シンポジウム, (1972 年 11 日)
- 30) 蒲地一義, 浜本 栄: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 1259
- 31) 蒲地一義, 峠 睦: 同上, 40 (1976), p. 821
- 32) たとえば, 前田正雄: 表面の構造, (1971), p. 69 [朝倉書店]
- 33) G. H. EICHELMAN Jr. and F. C. HULL: Trans. ASM, 45 (1953), p. 77
- 34) T. ANGEL: JISI, 177 (1954), p. 165
- 35) 野原清彦, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 772
- 36) 高橋 昇, 清水照三: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 789
- 37) S. YAMAGUCHI: J. Chem. Phys., 27 (1975), p. 1310
- 38) 山口成人: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1383
- 39) 佐藤進一: 腐食防食協会第 19 回腐食シンポジウム (1978 年 7 月), p. 18
- 40) 大野 隆, 熱田友二: 工学院大学研究報告, 45 (1978), p. 51
- 41) 瀬尾真浩, 佐藤教男: 防食技術, 27 (1978), p. 172
- 42) 山口成人: 科学技術庁無機材質研究所研究報告第 15 号, (1978), p. 3
- 43) たとえば, 熊野元彦, 古川憲一: 日新技報, 39 (1978), p. 141
- 44) 金属表面技術便覧(金属表面技術協会編), (1976), p. 717 [日刊工業新聞]
- 45) 特開昭 52-22517
- 46) 特開昭 48-84746
- 47) ASTM SPEC TECH. PUBL. (1973), 538 p. 118
- 48) J. SORESENSEN and G. SHEPARD: J. Adhes, 18 (1977) 3, p. 183
- 49) MIL-STD-171A
- 50) 柳 昭一, 平井靖男: 工業材料, 25 (1977) 3, p. 89
- 51) 特開昭 48-57847
- 52) 特開昭 53-45391
- 53) 特開昭 50-74686
- 54) 特開昭 53-146781
- 55) 特開昭 53-50255
- 56) 荒川基彦, 住友秀彦: 製鉄研究, 292 (1977), p. 139
- 57) 西原 実, 新井哲三, 須藤忠三, 林 豊: 住友金属, 27 (1975) 1, p. 96
- 58) 小野良吉, 征矢 昇: 日新技報, 28 (1973), p. 67
- 59) 川勝一郎, 安部正勝: 溶接学会誌, 45 (1976),
- 60) Metal Finishing 47th guidebook & Directory, (1979), p. 170 [Metals & Plastics pub. inc.]
- 61) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, (1973), p. 856 [日刊工業新聞]
- 62) J. W. DINI and H. R. JOHNSON: Surf. Technol., 5 (1977), p. 405
- 63) 草薙芳弘, 富田安夫: 日新技報, 27 (1972), p. 40
- 64) 長坂秀雄: 被覆形成技術, 金属表面技術講座 4, (1969), p. 54
- 65) 角田頼保: 金属別冊 9, (1969), p. 67
- 66) 山崎恒友, 山中幹雄, 吉田耕太郎: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 248
- 67) 上田重朋, 富永博友, 光田章一: 金属表面技術, 24 (1973), p. 681
- 68) 河北常晴, 光田章一, 上田重朋: 同上, 24 (1973), p. 20
- 69) 上田重朋, 光田章一: 同上, 24 (1973), p. 645
- 70) 原 泰弘, 香川義治, 池上宏平: 同上, 30
- 71) 原 泰弘, 香川義治, 池上宏平: 防食技術, 28 (1979), p. 72
- 72) 原 泰弘, 香川義治, 池上宏平: 金属表面技術, 30 (1979), p. 132
- 73) 金属表面技術協会: 金属表面技術便覧, (1970), p. 1380 [日刊工業新聞]
- 74) 柳田 憲: 実務表面技術, (1975), p. 545
- 75) 浦尾亮一: 金属表面技術, 29 (1978), p. 477
- 76) M. KORNMAN, J. REXER, and E. ANDERSON: Wire Journal, August (1978), p. 52
- 77) 特公昭 50-2869
- 78) たとえば D. E. MEYER, G. W. WHITE, and B. SWAROOP: Thin Solid Films, 40 (1977), p. 319
- 79) W. PATZ and A. FLAMIG: Thin Solid Films, 51 (1978), p. 297
- 80) L. VANDENBULCKE and G. VUILLARD: J. Electrochem. Soc., 123 (1976), p. 278
- 81) BS. Patent 275781
- 82) T. E. EVANS, A. C. HART, H. JAMES, and V. A. SMITH: Trans. Inst. Metal Finishing, 50 (1972), p. 77
- 83) R. BLOWER, and T. E. EVANS: Sheet Metal Ind., 51 (1974) 5, p. 230
- 84) 特公昭 49-17146
- 85) 特公昭 49-13704

- 86) 特公昭 51-40861
87) 特開昭 52-70948
88) BS Patent 1122173
89) 特公昭 53-8295
90) 特開昭 53-16328
91) US Patent 2172353
92) US Patent 3210220
93) 特開昭 50-39644
94) 特開昭 52-145346
95) 特公昭 46-9644
96) 特公昭 52-6696
97) 特公昭 54-60234
98) 特開昭 52-56030
99) 特開昭 53-37151
100) 特開昭 53-112235
101) BS Patent 1089496
102) BS Patent 1097197
103) 特公昭 49-16178
104) BS Patent 641091
105) US Patent 2431986
106) 特公昭 51-542
107) 特開昭 49-49841
108) 特公昭 52-25817
109) *T. E. EVANS, A. C. HART, and A. N. SKEDGELL: Trans. Inst. Metal Finishing, 51*
(1973), p. 108
110) 原田 守, 竹内 武, 柴田秀広: 日新技報, 37
111) 特公昭 52-32621
112) 特公昭 53-31817
113) 特開昭 53-34636
114) 特開昭 54-10245
115) *R. O. ANSELL, T. DICKINSON, and A. F. POREY: Corros. Sci., 18 (1978), p. 245*
116) 原田 守, 竹内 武, 柴田秀広: 日新技報, 36
117) *G. B. SMITH: Metals Australasia 9 (1977), p. 204*
118) 高張友夫, 近藤秀一: 製鉄研究, 292 (1977), p. 135
119) 特開昭 51-47544
120) 特開昭 51-120939
121) 特開昭 53-60829
122) 特開昭 52-139634
123) 特開昭 50-15750
124) 特開昭 49-56841
125) 特開昭 52-44740
126) 特開昭 52-134835
127) 野間金男: 特殊鋼, 22 (1973) 10, p. 30
128) 丸林 浩, 瀬戸克己, 中川洋一: 日新技報, 40 (1979), p. 55
129) 坂上直哉, 柴田秀広: 同上, 34 (1976), p. 86