

亜鉛系表面処理鋼板の最近の進歩

鷺 山 勝

NKK 技術開発本部 ☎ 721-8510 広島県福山市鋼管町 1 番地

(2000 年 12 月 22 日受理)

Recent Development of Zinc Coated Steel Sheets

Masaru SAGIYAMA

Research and Development Division, NKK Corporation
1 Kokan-cho, Fukuyama, Hiroshima 721-8510

(Received December 22, 2000)

Research and development on zinc coated steel sheets have been intensively carried out in order to achieve so called 3 Rs(Reduce, Reuse and Recycle) toward establishment of recycling-based society and high quality and cost performances. The galvannealing reaction and structure of the coatings have been investigated and lubricative inorganic and organic coatings have been developed, leading to a remarkable improvement of press formability of galvanized steel sheet for automotive body panels. Pb-free and Cr^{6+} and Cr^{3+} -free coated steel sheets have been developed for both automobile and electric appliance industries to reduce hazardous substances. For building use, corrosion-resistant coated steel sheets with thin organic coatings on 55% Al-Zn alloy and also hot-dipped alloy coatings containing Mg have been developed. This is to meet the needs for long time duration of products and minimizing maintenance. The research and development on zinc coated steel sheets are reviewed in the paper.

1. 緒 言

表面処理鋼板は、耐食性、意匠性、加工性を基本に鋼板の高機能化・多機能化を経済的に可能にし、多くの需要産業のニーズに応えてきた。最近では、地球環境保全システムの構築、経済のグローバル化の一層の拡大などの社会的変化を受けて、この変化に適合した新材料・新技術が開発されている。本稿では、亜鉛系表面処理鋼板の主要な需要分野である自動車・家電・建築産業の最近のニーズに対して開発されてきた新材料・新技術を概説する。

2. 亜鉛系表面処理鋼板の最近の開発動向

亜鉛が優れた耐食性と鉄に対する犠牲防食性を持つことから、亜鉛系表面処理鋼板は大気中で防錆性が必要とされる自動車、電機、建材などの用途に多用されている。我が国における表面処理鋼板の年間受注量(1999 年統

計¹⁾)は 1036 万トンで、用途別比率は Fig. 1 に示した通りである。

亜鉛系表面処理鋼板をめぐる動向として、CO₂削減、資源循環型社会形成などの地球環境保全に向けた開発が活発である。CO₂削減に対しては軽量化材料が、資源循環型社会形成に対してはリデュース・リユース・リサイクルの 3R を軸とした開発が進められてきた。3R 対応としては、軽量化、有害物質削減、長寿命化、易リサイクル性がポイントである。これらの開発は、家電リサイクル法などの国内法の整備・施行と国際的な取り決めが具体化する中で重要性を増している。国際的には COP 3 の京都議定書、使用済み自動車に関する EU 指令案²⁾、WEEE (廃電気電子機器) EU 指令案³⁾において、CO₂削減率、リサイクル率、使用制限または禁止物質(Pb, Cr^{6+} , Cd, Hg)が施行時期を含めて規定されている。

他方、経済活動が地球規模で展開される中で、グローバルな競争力強化への対応も重要な課題である。これに対しては、低コスト・高品質化を中心に開発が進められてきた。

E-mail: sagiyama@lab.fukuyama.nkk.co.jp

以上の課題に対して、表面処理分野では現在、Table 1 に示す新材料・新技術が開発済み、または開発中である。自動車、家電、建築の用途別に開発材料・技術を以下に概説する。

3. 亜鉛系表面処理鋼板の新材料・新技術

3.1 自動車用亜鉛系表面処理鋼板

融雪塩による腐食対策として自動車車体の高防錆化が図られて以来、亜鉛系めっき鋼板の使用比率は高まり、

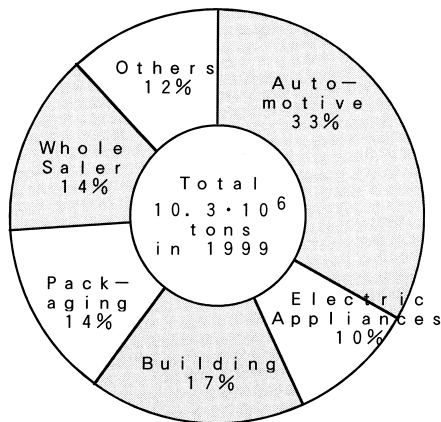


Fig. 1 Use of coated steel sheets in Japan.¹⁾

今日、ホワイトボディの 80-90% を占めるに至っている。我が国の自動車用防錆鋼板の主体は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下、GA と記す）と、Zn-Ni 合金めっき、クロメート、有機複合皮膜の 3 層からなる有機複合被覆鋼板である。最近の動きとして、1) Cr⁶⁺フリー化などを背景に有機複合被覆鋼板から GA へのシフト、2) 欧州の使用済み自動車リサイクルに関連した、従来の「10 年穴あき腐食なし」から「12 年穴あき腐食なし」への防錆保証強化⁴⁾、3) 車体軽量化に向けた高強度鋼板使用の拡大⁵⁾、4) 有害物質削減対策としての鉛フリー化⁶⁾が見られる。こうした動きに対応して、GA の合金化反応制御、高潤滑性 GA、鉛フリーめっき鋼板が研究・開発された。

3.1.1 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の合金化反応

GA は、溶融めっきであるため厚めっきが容易なことに加えて、塗装後耐食性や溶接性に優れた特長を持つ。しかし、成膜時の合金化反応で生成する皮膜が、 ζ (FeZn₁₃)、 δ_1 (FeZn₇)、 Γ_1 (Fe₅Zn₂₁)、 Γ (Fe₃Zn₁₀) などの金属間化合物より構成されるため、皮膜の構造がプレス性に大きな影響を及ぼす。このため、GA の皮膜構造を決める合金化反応が詳細に研究され、合金化制御に活用された。

GA の合金化反応は鋼板とめっき浴との固相-液相反応と固相-固相反応に区分される。前者については、鋼

Table 1 Recent R & D topics on coated steel sheets and coating technology.

Aim	Point	R & D on Coated Steel Sheets and Coating Technology		
		for Automobile	for Electric Appl.	for Building
CO ₂ -Reduction	• Weight Reduction	• High strength steel sheets of GA	—	—
Reduce	• Hazardous Subst. Reduction 1) Pb-free	• Al • Sn-Zn	• Zn-Sn-Ni • Sn-Zn, • Zn/Ni	—
	2) Cr ⁶⁺ -free	• Cr-free Compos. Coating	• Cr-free Compos. Coating	—
Reuse	3) Oiling and Cleaning-free	—	• Lubricative Coating	—
	• Long Life Time	• GA	—	• Zn-Al-Mg, Zn-Mg • Thin Organic Coated 55% Al-Zn
Recycle	• Recycle Easiness	—	• PCM	• PCM
	• Disassemble Easiness	—	• Mech. Joining	—
High Perform and Quality Control	• Press Formability	• Control of Galvannealing • GA with Lubricative Inorg. and Org. Coat.	—	—
	• Surface Appearance	—	• Zn Morphology Control	—

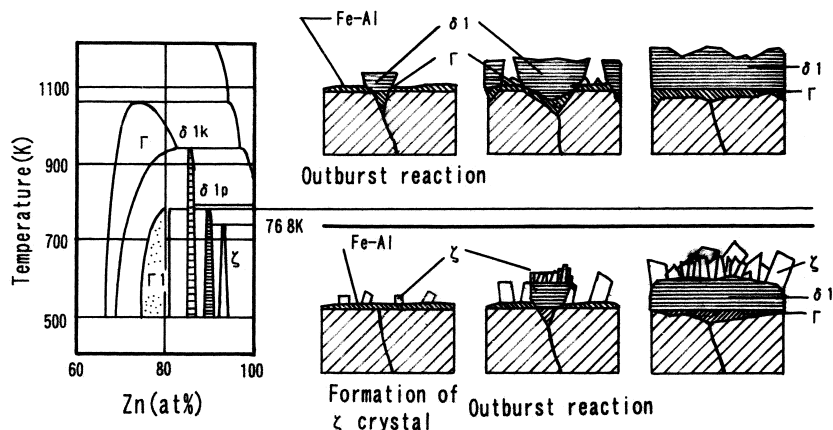


Fig. 2 Formation and growth behavior of Fe-Zn intermetallic compounds in relation to alloying temperature.⁹⁾

板表面の不均質性に起因する局所的な合金化反応が Outburst 反応として知られる。この反応は、フェライト結晶粒界での活発な Fe-Zn 合金化反応により粒界が膨張して Fe-Al 系バリアー層に亀裂が生じ、溶融亜鉛が粒界内に侵入して局所的な Fe-Zn 反応を起こすなどの現象^{7, 8)}と考えられている。一方、フェライト結晶上では、500°C 以下の浴温で Fe-Al 合金相上に ζ 相が生成する⁹⁾ことが見出されている。これらの現象と Fe-Zn 系平衡状態図より、Fig. 2⁹⁾に示す合金相の生成・成長反応が提案されている。

P, Si などの強化元素を含む高強度鋼板では、強化元素の焼鈍過程での表面濃化により、合金化反応が抑制される。合金化遅延を回避する方策として、Fe¹⁰⁾などをプレめっきする方法が検討された。鋼の材質とめっき性、めっき品質の関係についても種々の検討¹¹⁾がなされている。

3.1.2 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜構造とプレス性

プレス性は耐パウダリング性、摺動性について皮膜構造との関係から論じられてきた。耐パウダリング性は、硬質の ($\delta_1 + \Gamma$) 相の厚みの増加¹²⁾、高 Fe 含有率の δ_1 相の存在¹³⁾や Γ 相上への Γ_1 相の生成¹⁴⁾などにより劣化することが明らかにされている。一方、摺動性については、ζ 相の存在量¹⁵⁾や表面粗さの増加¹⁶⁾により摩擦係数が高まり、結果として摺動性が低下することが報告されている。

GA が優れたプレス性を発現するには、耐パウダリング性と摺動性を高度に両立することが必要である。しかし、上述したように両特性に影響を及ぼす皮膜構造要因は複数あげられており、プレス性に高度に適合した皮膜構造は一義的には決定されない。

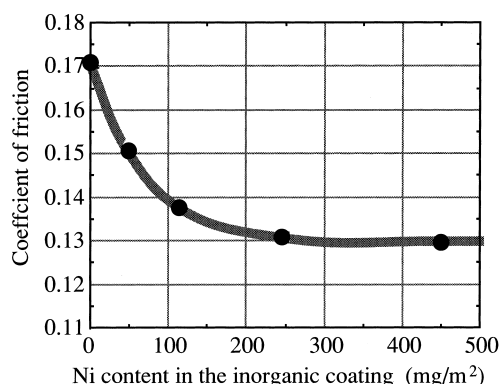


Fig. 3 Effect of Ni content in the inorganic coating on coefficient of friction of GA.¹⁸⁾

摺動性は皮膜表面・金型間の摩擦・潤滑にかかわる現象であり、また、耐パウダリング性は皮膜/鋼板界面付近での破壊現象である。今後、この視点に立った基礎的な研究により、GA のプレス性にかかわる現象とその機構が体系的に解明されることが期待される。

3.1.3 高潤滑性合金化溶融亜鉛めっき鋼板

難成形部品や一体成形部品、あるいは高強度鋼板使用部品のプレス成形性を向上するため、GA に無機系または有機系の潤滑処理を施した高潤滑性 GA が開発された。

無機系高潤滑性 GA は Mn-P 系酸化物¹⁷⁾や Ni 系無機皮膜¹⁸⁾などを GA 上に薄く形成したものである。摩擦係数が無処理の GA に比べて極めて低く、2 層型 GA の上層めっきより薄い皮膜で 2 層型 GA と同等のプレス成形性を示す。Fig. 3¹⁸⁾に摩擦係数と Ni 付着量の関係を示す。無機系潤滑皮膜が高潤滑性を示す理由は、金型との凝着

が抑制されることに加えて、プレス油添加剤との親和性が高いため境界潤滑性が向上すること¹⁸⁾、または摺動過程で脱離したリン酸塩が流体潤滑性を高めること¹⁷⁾にあると考えられている。無機系高潤滑性 GA は低コスト潤滑処理鋼板として一層の適用拡大が期待されている。

高強度 GA の潤滑処理として、アルカリで除去可能な有機系潤滑皮膜¹⁹⁾が開発されている。この皮膜はプレス成形時に高潤滑性を発現した後、塗装前処理の脱脂工程で除去される。このため、プレス成形性以外は GA と同等の表面特性が得られると言われている。

3.1.4 鉛フリーめっき鋼板

燃料タンク用鋼板として、ターンめっき (Pb-8 mass % Sn) 鋼板 (以下, mass % を % と略記する) が主として使用されてきたが、鉛使用削減を掲げる使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ²⁰⁾や EU 指令案²⁾を背景に、鉛フリーめっき鋼板が開発・実用化され、切り替えが徐々に進んでいる。

燃料タンク用鋼板にはその使用環境から、タンク内面に対する燃料耐久性とタンク外面に対する塩害耐久性などが求められる。アルミニウムと錫が燃料劣化時に生成する各種有機酸に対する耐久性が高いことなどの理由から、両金属を主成分とするめっき鋼板が開発・実用化された。アルミニウム系めっき鋼板としては、排気系部品で使用されてきた溶融アルミニウムめっき (Al-10 % Si) が実用化された⁴⁾。錫系めっき鋼板としては亜鉛を少量含有させることで有機酸液中および塩水中での犠牲防食性を高めた、溶融 Sn-8 % Zn めっき鋼板が新たに開発・実用化された²¹⁾。ターンめっき鋼板と比較したときに、いずれの鋼板も溶接性などの点で更なる改善が望まれている。

3.2 家電用亜鉛系表面処理鋼板

家電・AV・情報通信分野の用途に、電気亜鉛めっきや溶融亜鉛めっきをベースに無機、有機皮膜を薄く被覆することで様々な機能を付与した化成処理鋼板が使用されている。同分野での地球環境保全ニーズの高度化、品質・コスト競争の激化を背景に、クロムフリー化成処理鋼板をはじめとする環境調和型製品や外観安定化技術の開発・実用化が図られた。

3.2.1 クロムフリー化成処理鋼板

クロメート皮膜が微量の Cr^{6+} を含有することから、これに替わる化成処理がこれまで数多く研究されてきた。代表的なものとして、1) Cr と同族の Mo を含む Mo 酸・リン酸系不働態皮膜²²⁾、2) 重リン酸塩よりなる無機バリアー皮膜²³⁾、3) タニン酸などのキレート形成皮膜²⁴⁾があるが、いずれも耐食性はクロメートに及ばない。

最近、 Cr^{6+} だけでなく Cr^{3+} をも全く含まない成分系よりなる薄膜の有機複合皮膜を形成した化成処理鋼板が鉄鋼メーカーにより開発²⁵⁾、²⁶⁾され、クロムフリー化成処理鋼板として実用化された。成分系の詳細は公表されていないが、基本となる特殊有機複合皮膜はクロメート相当の高度なバリアー性と適度な自己補修性を持つ²⁶⁾。耐食性は皮膜厚を増加させることにより向上するが、反面、導電性や溶接性が低下する。OA 機器などのように導電性と溶接性が重視される場合には、薄膜で高耐食性が必要とされる。薄膜型のクロムフリー化成処理鋼板で、塗布型クロメートとほぼ同等の耐食性、導電性、溶接性が達成されている²⁶⁾。Fig. 4 に塩水噴霧試験後の外観写真を示す。このクロムフリー化成処理鋼板は、耐指紋性に優れるほか、塗料密着性は塗布型クロメートより良好であり、塗装下地用としても適している。

クロムフリー化成処理皮膜に潤滑性を付与することにより、プレス油塗布と脱脂工程を省略可能にした高潤滑性クロムフリー化成処理鋼板も開発・実用化されている²⁶⁾。耐食性、導電性、溶接性、耐指紋性は一般のクロムフリー化処理鋼板と同等である。

3.2.2 潤滑鋼板

皮膜に潤滑性とプレス時の耐傷付き性を付与することにより、プレス油塗布と脱脂の両工程を省略し、それによる環境負荷軽減、さらにプレス後の製品外観の向上を可能にした化成処理鋼板が潤滑鋼板である。皮膜は、亜鉛めっき上にクロメート、潤滑性樹脂皮膜を順次形成した3層構造である²⁷⁾。連続的なプレス加工では、金型温度が130~150℃程度まで上昇するので、皮膜はその温度条件で潤滑性と耐傷付き性を発現しなければならない。この点について詳細な研究がなされ、潤滑剤を含む樹脂皮膜の最適化が図られた。ベース樹脂としては、高面圧高温条件下での皮膜損傷を抑制する観点から、同条件下で高強度と高変形能を兼備するもの²⁸⁾、または樹脂のガラス転移温度を考慮したもの²⁹⁾などが選択されている。潤滑剤は、プレス成形時に軟化して流体潤滑を可能にするような成分であること³⁰⁾、その存在状態が皮膜全体に分散すると同時に、表層部に潤滑層として存在すること³¹⁾により、効果的に潤滑性を向上させる。樹脂皮膜中には防錆添加剤も加えられているので、プレス成形後は外観が良好なうえ、耐食性が極めて高い特長を有する³²⁾。

3.2.3 電気亜鉛めっきの外観安定化

電気亜鉛めっき鋼板の表面外観は電析亜鉛結晶の生成状態によって顕著な影響を受ける³³⁾。無塗装で使用することが多い電気亜鉛めっき鋼板の表面外観を安定化する観点から、電析亜鉛結晶の形態、配向性³⁴⁾、成長過程³⁵⁾

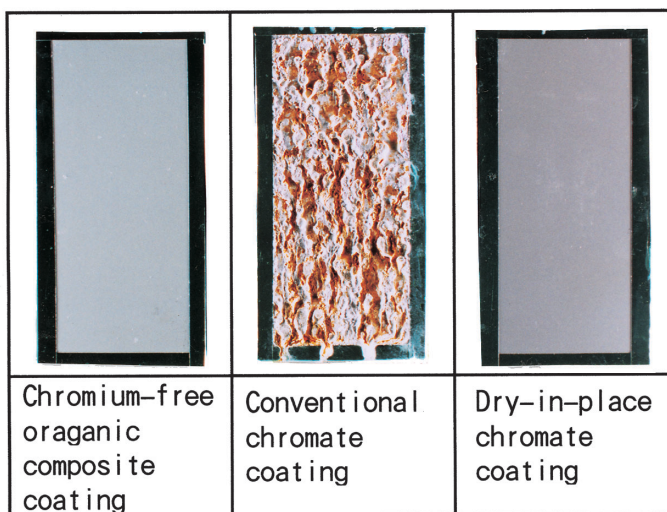


Fig. 4 Appearance of coated steel sheets with chromium-free coating and chromate coatings subjected to SST for 72 h.

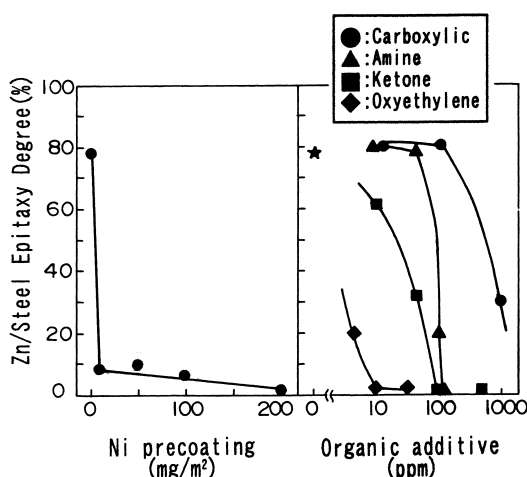


Fig. 5 Effect of plating conditions on Zn/steel epitaxy degree.³⁶⁾

が系統的に研究された。その結果、電析亜鉛結晶の形態は電解条件、浴組成、鋼板表面の結晶方位などにより大きく変化するが、基本的には鋼板結晶面上にエピタキシャル成長しているか否かで大きく左右されること、めっき過電圧の上昇がエピタキシャル成長を低下させることが明らかにされた³⁶⁾。鋼板表面の結晶方位は鋼板の製造条件により変化するので、エピタキシャル成長が顕著な条件でめっきを行うと、表面外観に変動が生じ易い。したがって、ランダム成長の条件でめっきすることが外観安定化の1つの選択肢と考えられる。微量のNiプレめっきやめっき浴中への有機物の微量添加でエピタキシャ

ル成長が阻害されることが見出されている³⁶⁾。Fig. 5³⁶⁾に亜鉛/鋼板のエピタキシャル成長の程度に及ぼすNiプレめっきと有機添加剤の効果を示す。

3.3 建材用亜鉛系表面処理鋼板

建材用亜鉛系表面処理鋼板として、溶融法による亜鉛めっき鋼板、Zn-5% Alめっき鋼板と55% Al-Znめっき鋼板が多用されている。最近では建築物の高耐久化やメンテナンスミニマム化が指向されているので、高耐食性の溶融55% Al-Znめっき鋼板が市場で大きく伸長している。同鋼板耐食性の一層の向上が薄膜有機皮膜により図られた。また、新しいめっき系の開発も活発に行われている。

3.3.1 薄膜有機被覆溶融55% Al-Zn合金めっき鋼板

溶融55% Al-Zn合金めっき鋼板には、めっき層の腐食を抑制するためにクロメート処理が施されることが多い。このクロメート処理を環境調和性、耐食性、耐傷つき性の点から改良した薄膜有機被覆処理が開発・実用化された³⁷⁾。めっき表面との反応で難溶性クロメートが形成されること、表層部に有機樹脂の濃化が起ることにより、クロム溶出の抑制、ロールフォーミング加工時の耐傷つき性が向上する³⁷⁾。難溶化したクロメート不動態皮膜は酸素還元に対するバリアー性と自己補修の持続性を高めるので、高い耐食性向上効果を発現する。

3.3.2 Mg含有溶融亜鉛系合金めっき鋼板

保護性腐食生成物 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を安定化させ、塩水環境下で高耐食化に寄与することが知られるMgを従来材に比べて高濃度に含有させた溶融亜鉛系合金めっき鋼板が開発・実用化された^{38, 39)}。

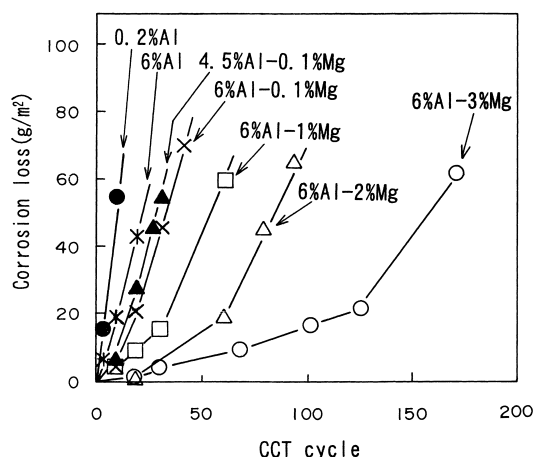


Fig. 6 Corrosion loss of various hot-dipped Zn alloy coated steel sheets in CCT(JASO M 609-91).³⁸⁾

その1つは、Mg含有率を大幅に高めた溶融 Zn-6% Al-3% Mg 合金めっき鋼板³⁸⁾である。めっき層組織は、Zn-6% Alが Zn/Al 共晶であるのに対して、Zn-6% Al-3% Mgは Zn/Al 7MgZn₂ 三元共晶主体となる。腐食挙動³⁸⁾は促進試験条件下の調査であるが、Zn-6% Alと大きく異なることが示された。すなわち、ZnとMgは溶解して表層側に移動、Alはめっき層の位置に残存して、2層構造の腐食生成物を形成する。表層側の腐食生成物は塩基性塩化亜鉛 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を主体とした緻密な腐食生成物となる。この腐食生成物はMgの存在により安定化して、カソード反応（酸素還元反応）の抑制効果を長期間にわたって持続させる。内層側に形成された塩基性炭酸亜鉛アルミニウム $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ はそれ自体が下地鋼板の腐食を抑制する作用をもつものと推察されている。Fig. 6³⁸⁾に、複合サイクル腐食試験における溶融 Zn-Al-Mg 系めっき鋼板の耐食性（腐食減量）を示す。

このほか、溶融 Zn-0.5% Mg 合金めっき鋼板³⁹⁾が開発され、塩水散布暴露試験などの条件下で亜鉛めっき鋼板に比べて優れた耐食性を発現することが示されている。

4. 結 言

最近、開発された亜鉛系表面処理鋼板の新材料・新技術を自動車・家電・建材用途別に概説した。いずれの分野でも資源循環型社会形成、CO₂削減などの環境保全と経済のグローバル化を視野に入れた、環境調和と低コスト化・高性能化を目指した新材料・新技術が開発・実用化されるに至っている。その中で、環境調和型製品の開発、とりわけ、環境負荷物質削減に向けた開発は大きな

進歩を見せたが、一層の適用拡大が必要であり、そのために乗り越えるべき課題も多い。表面処理鋼板は基本的に、長寿命化を軸にリデュース、リユース、リサイクルの3Rに貢献できるうえ、種々の機能を経済的に付加・向上できるポテンシャルを持っているので、一層の技術的發展が期待される。

文 献

- (社)日本鉄鋼連盟鉄鋼統計専門委員会：普通鋼地域別用途受注統計表(1999年度)。
- Common Position (EC) No 39/1999: Official Journal of the European Communities, C 317, 19 (1999).
- Commission of the European Communities: Proposal on Waste Electrical and Electronic Equipment, 13. 6 (2000).
- 鈴木茂樹：第42回，第43回白石記念講座((社)日本鉄鋼協会，2000年6月)p. 77.
- 岡本篤樹：第167回，第168回西山記念技術講座((社)日本鉄鋼協会，1998年3月)p. 31.
- 野沢 旭：第42回，第43回白石記念講座((社)日本鉄鋼協会，2000年6月)p. 95.
- 斎藤 実，内田幸夫，橋高敏晴，広瀬裕輔，久松敬久：鉄と鋼 77, 947 (1991).
- 西本昭彦，稲垣淳一，中岡一秀：鉄と鋼 72, 989 (1986).
- 稲垣淳一，櫻井理孝，渡辺豊文：鉄と鋼 79, 1273 (1993).
- 大居利彦，高瀬 朗，大村雅紀，島田聰一：材料とプロセス 7, 603 (1994).
- 坂田 敬，古君 修，望月一雄，平瀬幸一，関田貴司：まてりあ 38, 166 (1999).
- 徳永良邦，山田正人，羽田隆司：鉄と鋼 72, 997 (1986).
- 中森俊夫，渋谷敦義：材料とプロセス 1, 655 (1988).
- A.T. Alpas and J. Inagaki: ISIJ International 40, 172 (2000).
- 酒井伸彦，板橋雅己，内田幸夫，石川半二，島田嘉晃：材料とプロセス 3, 406 (1990).
- 山本貴之，浦井正章，清水正文：材料とプロセス 10, 1392 (1997).
- 鈴木眞一，金丸辰也，新井勝利：材料とプロセス 6, 1545 (1993).
- 櫻井理孝，平谷 晃，橋本 哲，浦川隆之，稲垣淳一，山下正明：材料とプロセス 9, 1295 (1996).
- 入江広司，山本貴之，清水正文：材料とプロセス 13, 249 (2000).
- (社)日本自動車工業会：使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ行動計画(1998年1月)。
- 真木 純，伊崎輝明，布田雅裕，大森隆之，滝川和則：まてりあ 39, 178 (2000).
- P.T. Tang, G. Bech-Nielsen and P. Møller: Interfinish 96 (England, 10-12 Sept. 1996) p. 433.
- 渡辺 孝，垂水英一，津田精三：金属表面技術 27, 297 (1976).

- 24) 渡辺 孝, 川崎博信, 垂水英一, 門 智: 金属表面技術 **29**, 38 (1978).
- 25) 金井 洋, 山崎 真, 森陽一郎, 植田浩平, 森下淳司, 古川博康, 中澤真人, 石塚清和, 和気亮介: 新日鉄技報 **371**, 43 (1999).
- 26) 吉見直人, 安藤 聡, 松崎 晃, 窪田隆広, 堀澤輝雄, 岡本幸太郎: NKK 技報 **170**, 29 (2000).
- 27) 山下正明: 第 167 回, 第 168 回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会, 1998 年 3 月) p. 166.
- 28) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 鉄と鋼 **82**, 754 (1996).
- 29) 尾形浩之, 多田千代子, 大岸英夫, 森戸延行: 材料とプロセス **8**, 1308 (1995).
- 30) 鈴木幸子, 戸塚信夫, 栗栖孝雄, 市田敏郎, 毛利泰三: 川崎製鉄技報 **23**, 1359 (1991).
- 31) 勝見俊之, 宮内優二郎, 金井 洋, 斎藤勝士: 材料とプロセス **8**, 1301 (1995).
- 32) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 鉄と鋼 **83**, 145 (1997).
- 33) 鷺山 勝: 電気めっき, 溶融めっきの皮膜構造解析と制御技術の最近の進歩(表面処理鋼板の皮膜構造解析と制御技術フォーラムシンポジウム, (社)日本鉄鋼協会, 1997 年 9 月) p. 26.
- 34) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉: 鉄と鋼 **76**, 1301 (1990).
- 35) 中野博昭, 荒賀邦康, 岩井正敏, 川福純司: 鉄と鋼 **83**, 785 (1997).
- 36) 中野博昭, 荒賀邦康, 岩井正敏, 川福純司: 鉄と鋼 **84**, 339 (1998).
- 37) 山下正明, 山地隆文, 松崎 晃, 濱田悦男, 新家博幸: NKK 技報 **167**, 20 (1999).
- 38) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橘高敏晴: 鉄と鋼 **86**, 534 (2000).
- 39) 西村一実, 加藤謙治, 新頭英俊: 新日鉄技報 **371**, 84 (1999).