

自動車外板用 Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性と りん酸塩処理性に及ぼす Ni 含有率の影響*

川崎製鉄技報
23 (1991) 4, 321-326

Effects of Ni Content in Zn-Ni Alloys on Phosphatability and Press Formability of Automotive Exposed Panels



加藤 千昭
Chiaki Kato

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)・Ph. D.



飛山 洋一
Youichi Tobiyama

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(掛
長)



横山 俊夫
Toshio Yokoyama

水島製鉄所 冷間圧延
部冷延技術室 主査(掛
長)



安田 顕
Akira Yasuda

鉄鋼研究所 表面処理
研究部水島表面処理研
究室 主任研究員(課
長)



大和 康二
Kouji Yamato

鉄鋼研究所 表面処理
研究部水島表面処理研
究室長(部長)

要旨

Zn-Ni めっき鋼板を自動車車体外面に使用するにあたり、Ni 含有率がプレス成形性とりん酸塩処理性に及ぼす影響を調査した。Ni 含有率が 11.5% 以上では、めっき層は γ 単相で構成され、冷延鋼板と同等な成形性、均一なりん酸塩処理性が得られる。Ni 含有率が 9% 以下になると電気化学的に卑な第 2 相が析出し、摺動抵抗の増加による成形性の劣化が起こる。りん酸塩処理性では、付着量の処理液流速依存性が強くなり、流速の不均一な実際の処理設備では、付着むらが発生しやすくなる。したがって、自動車車体外面用 Zn-Ni めっきの製造では、Ni 含有率およびめっき相構成の管理が重要である。

Synopsis:

In order to use Zn-Ni alloy electroplated steel sheets to be used on the exposed side of automotive bodies, effects of Ni content on press formability and zinc phosphatability were studied. Zn-Ni alloys containing Ni above 11.5%, consisting of a γ single phase, show good press formability and zinc phosphatability. Alloys containing Ni below 9% have a 2nd phase, which is less noble than the γ phase, in addition to the γ phase. These alloys exhibit high frictional resistance in a press simulating test and are poor in press formability. In zinc phosphatability, the phosphate coating weight on these alloys changes with the flow rate of the zinc phosphate solution, which may cause a trouble with the coating uniformity. Therefore, it is important to control Ni content and the phase composition of the Zn-Ni alloy produced for the exposed side of automotive bodies.

1 緒 言

自動車車体の防錆強化の強いニーズに応え、各種の Zn 系表面処理鋼板が開発され、実用化されている¹⁻⁴⁾。これらの鋼板では、耐食性が優れるだけでなく、プレス成形性、溶接性、りん酸塩処理性、塗装性等の車体製造工程に必要な特性も良好でなければならない。

各種の表面処理鋼板の中で電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板は、薄いめっき層で高い耐食性が得られ、またプレス成形時の耐パウダリング性やスポット溶接性が良好なため、自動車車体に採用された⁵⁾。最初は、Zn-Ni めっきのまま、または有機複合被覆鋼板の下地として、主に車体内側に片面めっき材として使用された^{6,7)}。ところが、最近の防錆性の強化、外面防錆の要求にしたがい、両面材として車体外面にも適用する必要が生じた。

Zn-Ni めっき鋼板の耐食性は、Ni 含有率に依存することが知られており、めっき層が γ 単相で構成される Ni 含有率 10~16% の領域で良好である。10% 以下または 16% 以上では、それぞれ η 相または α 相の第 2 相が析出し、局部電池の形成により耐食性が劣化することが知られている⁸⁾。耐食性以外の特性に関しては、Ni 含有率の影響に関する報告が少なく、車体外面への適用に際し改めて調査する必要が生じた。

本報告では、これらの調査の中で特に Ni 含有率の影響を強く受けるプレス成形性およびりん酸塩処理性に関しその詳細を述べる。

2 実験方法

2.1 Zn-Ni めっき供試材の作成

低炭素 Al キルド冷延鋼板 (JIS 規格: SPCD) 0.7 mm 厚を素地

* 平成 3 年 9 月 24 日原稿受付

Table 1 Mechanical properties of the steel substrate

YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	$\bar{\epsilon}$
177	316	45.8	1.7

Table 2 Electrolyte composition for Zn-Ni alloy electroplating

KCl	4.7 mol/l
NiCl ₂ +ZnCl ₂	2.5 mol/l
NiCl ₂ /NiCl ₂ +ZnCl ₂	0~0.2 mol/l

Table 3 Zn-Ni electroplating condition

pH	4.5
Temperature	60°C
Flow rate	60 m/min
Current density	75 A/dm ²
Coating weight	20 g/m ²

鋼板とし、実験室浴流動型電解装置を使用し Zn-Ni めっきを行った。Table 1 に鋼板の機械的特性を、Table 2 および 3 にめっき浴組成、電気めっき条件をそれぞれ示す。めっき浴は、高電流密度 Zn-Ni めっき用に開発された塩化物浴⁹⁾を使用した。Ni 含有率を変化させるためには、Zn-Ni の全金属イオン濃度を一定に保ちながら、Ni²⁺/Zn²⁺ 濃度比を変化させ、めっきした。めっきは、通常のアルカリ電解脱脂と塩酸酸洗を行った後、上記電解装置に装着し行った。めっき終了後は直ちに水洗、乾燥を行い供試材とした。

めっき相同定用の供試材では、一部電導助剤 KCl 濃度を変化させ、さらに Ni²⁺/Zn²⁺ 濃度比を変化させてめっきを行い、Ni 含有率の異なる種々の Zn-Ni めっきを作成した。

2.2 プレス成形性試験

Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性を Fig. 1 に示す形状の円筒型深絞り試験機で調査した。33 mmφ のポンチを使用し、ブランク径を変化させ、鋼板が割れずに成形できる限界絞り比 (LDR=ブランク径/ポンチ径) で評価した。供試材は、片面のみに Zn-Ni めっきを施したので、めっき面がダイに当たる場合と冷延面が当たる場合それぞれについて評価を行った。さらに比較としてめっきをつけない冷延鋼板でも測定した。試験条件を Table 4 に示す。

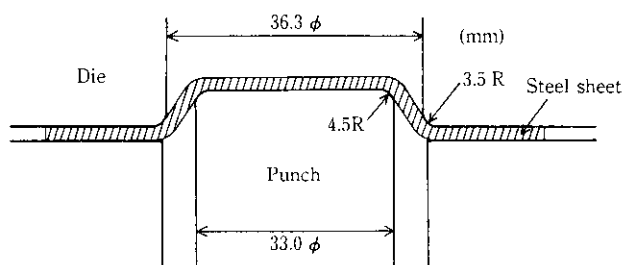


Fig. 1 A schematic of die and punch used in the shell draw test

Table 4 Cylindrical shell draw test condition

Punch diameter	33 mmφ
Blank holding force	29.4 kN
Drawing speed	25 mm/min
Lubricant	Rust preventive oil

2.3 りん酸塩処理性評価方法

従来りん酸塩処理性の評価は、塗装との密着性や塗装後の耐食性で評価されてきた。ところが最近の処理液の進歩 (Ni²⁺, Mn²⁺ 添加) によりこれらの性能が向上し、Zn-Ni めっきを含む多くの Zn 系表面処理鋼板が使用可能となった^{10,11)}。自動車車体外面では、これらの性能の他に均一りん酸塩処理性が重要である。処理が不均一な場合、塗装仕上り性を悪くし、手直し等の工程が付加され生産性が悪くなる。りん酸塩均一処理性の評価には、特に定められた方法がなく、主に外観目視観察が行われている。本調査では、不均一になる原因を種々の実験で明らかにし、ことに Zn-Ni めっき中の Ni 含有率の影響を調査した。

りん酸塩処理は、鋼板をアルカリ脱脂液でスプレー脱脂し、表面調整を行った後、浸漬タイプのりん酸塩処理液 (日本パーカーライジング株式会社製 PB-3020) を使用し、42°C、2 min で行った。処理液の酸濃度および促進剤濃度を Table 5 に示す。りん酸塩処理は、100 l の処理槽を使用し、処理液表面での流速約 10 m/min、浸漬速度 1.5 m/min の条件で行った。実験の中で処理液流速を変化させる場合は、100 l の主処理槽からポンプで処理液を流動槽に流して、流速 0~60 m/min の範囲で処理を行った。

Table 5 Acid concentration of the zinc phosphate solution

Free Acid	1.0 point
Total Acid	23.0 point
Accelerating Value	3.0 point

処理は通常 2 min 行ったが、皮膜の生成速度および初期核密度の調査を行うため、5 s、10 s 等の短時間処理も行った。処理後のりん酸塩付着量は、処理後の鋼板をりん酸塩溶解液 (重クロム酸アンモニウム 20 g/l、29% アンモニア水 490 ml/l 添加水溶液) 25°C に 20 min 浸漬し、重量減から算出した。りん酸塩結晶の観察や初期核密度の測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を、りん酸皮膜の均一性に関しては、X 線マイクロアナライザ (EPMA) を使用し、りんの付着分布を測定した。

2.4 めっき相同定

Ni 含有率の異なるめっき層の相同定を X 線回折法と電気化学的方法で行った。X 線回折には佛リガク製、ローターフレックス RV-3L (Co ターゲット、Fe フィルター、35 kV、60 mA) を使用した。電気化学的特性では、Table 6 に示す浴組成、電解条件でめ

Table 6 Phase determination by galvanostatic method

Electrolyte	ZnSO ₄	100 g/l
	NaCl	200 g/l
Electrolysis	Anodic	20 mA/cm ²

つき層を溶解するときの電極電位変化を白金を対極とし飽和甘汞電極で測定し、相同定を行った。

3 実験結果

3.1 プレス成形性

Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性における Ni 含有率の影響を評価した結果を Fig. 2 に示す。めっき面をダイに当たるように鋼板をセットした場合、Ni 含有率が高くなるにしたがい LDR が高くなり成形性が向上する。9% 以下では LDR が 1.85 以下であるのに対し、11.5% 以上では冷延鋼板と同等の 2.10 以上になり、良好な成形性が得られる。非めっき面をダイに当てた場合は、このような Ni 含有率依存性がなく常に冷延鋼板と同等な成形性が得られる。

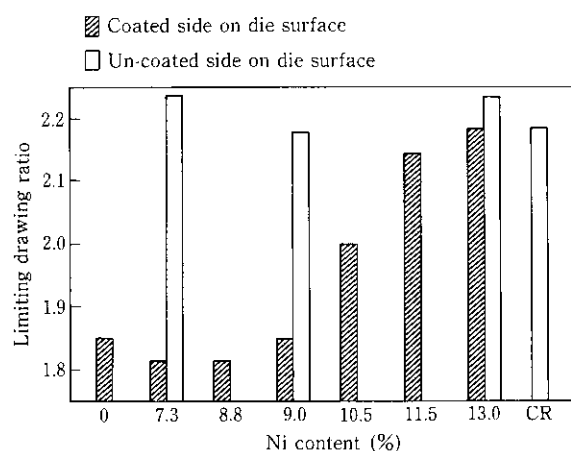


Fig. 2 Influence of Ni content in Zn-Ni coatings on limiting drawing ratio in the cylindrical shell draw test

3.2 りん酸塩処理性

Ni 含有率 9% および 11.5% の Zn-Ni めっき鋼板にりん酸塩処理を行った。処理後目視で外観を観察した結果、11.5% 材は均一に処理できたのに対し、9% 材では処理ムラが発生した。これらの鋼板面上の P 付着分布を EPMA で測定した結果を Photo 1 に示す。図中の白点は P が多く存在することを示す。9% 材では、この白点の多い部分と少ない部分が外観観察と同様にむらになって存在しており、りん酸塩の付着量にむらがあることがわかる。11.5% 材で

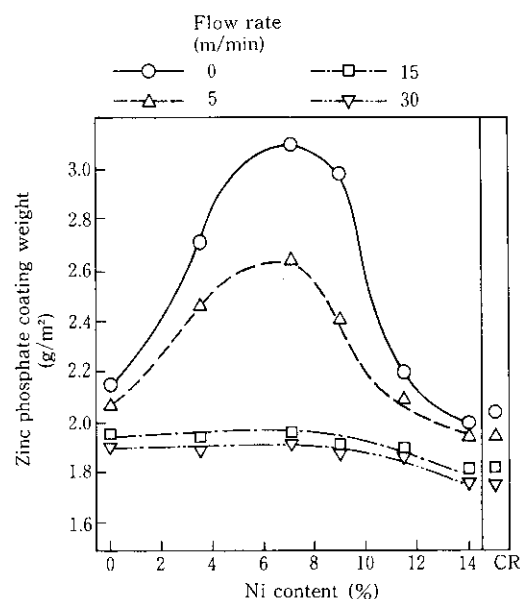


Fig. 3 Effect of phosphate solution flow rate and Ni% on phosphate coating weights

は、白点が均一に分散しており、りん酸塩の付着が均一である。

むらの状態が処理液流れ模様似ていることより、流速と Ni 含有率がりん酸塩被膜付着量に及ぼす影響を調査した。Fig. 3 に結果を示す。Ni 含有率が 3.5~9% の範囲で流速が遅い場合、付着量が顕著に増加した。Ni 含有率の高い (11.5% 以上) めっきや純 Zn めっきでは、付着量が比較の冷延鋼板とほぼ同等で、流速の影響を受けにくい。これらの結果より 9%Ni 材でりん酸塩の付着むらが発生した原因は、鋼板に当たる処理液流の不均一であり、流速の遅い場所で付着量が多く、流速の速い場所で付着量が少ないためにむらになったものと考えられる。

りん酸塩皮膜形成速度は、処理初期の核発生とその後の成長に依存することが知られており¹²⁾、それぞれについて Ni 含有率および処理液流速の影響について調査した。

Fig. 4 に、5 秒処理後の初期核密度を示す。純 Zn および Zn-13%Ni めっきでは、それぞれ約 25×10^4 個/mm² および 10×10^4 個/mm² で、流速による変化は少ない。ところが Zn-7.3%Ni 材では、流速の影響を大きく受け、流速 0 m/min で 3×10^4 個/mm² の初期核密度が、15 m/min のときに 20×10^4 個/mm² に増加した。Fig. 5

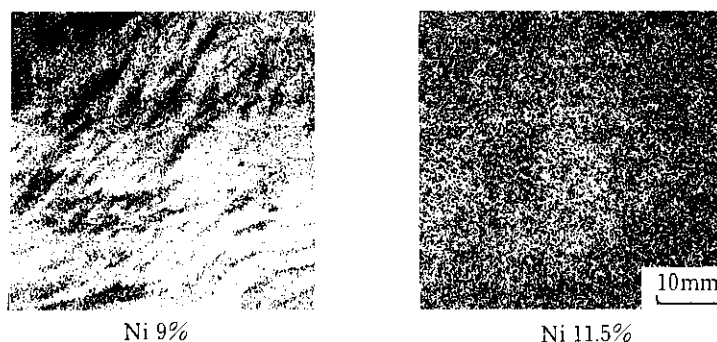


Photo 1 Distribution of phosphorus on phosphate treated Zn-Ni alloys measured by EPMA (White spot indicates the presence of phosphorus)

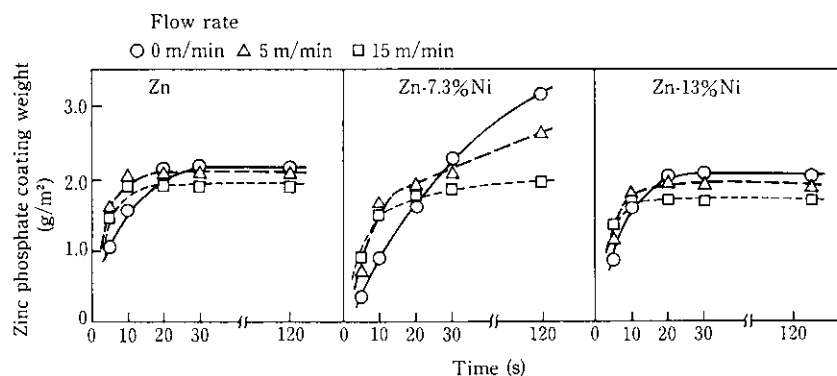


Fig. 5 Growth of phosphate coating on Zn-Ni alloys under various solution flow rate

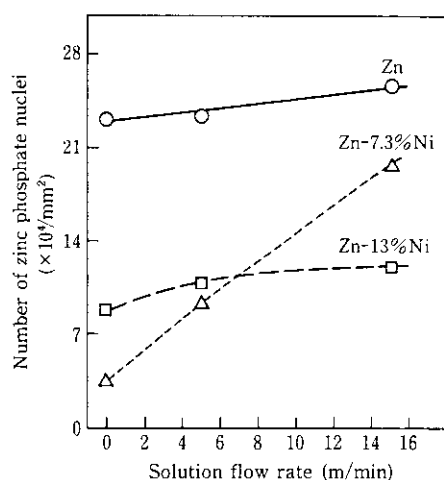


Fig. 4 Effects of phosphate solution flow rate and Ni content on the density of phosphate nuclei (counted after the phosphate treatment for 5 s)

にりん酸塩皮膜の成長挙動を示す。純 Zn および Zn-13%Ni 上のりん酸塩皮膜の成長は 30 s までの短時間に完了し、流速の影響は小さい。Zn-7.3%Ni 材では、特に流速の遅い場合初期の成長速度は遅いが、30 s 以上でも付着量が増加し続け、結果的に他のめっきより付着量が多くなっている。

3.3 めっき相同定

Ni 含有率の異なるめっきの相同定を X 線回折と電気化学的方法を用いて行った。Fig. 6 に X 線回折の結果を示す。純 Zn めっきでは、Zn の η 相を示すピークが得られ、13%Ni 材では、Zn-Ni γ 相のピークが得られた。7.3%Ni 材では、 η 相と γ 相の両方のピーク、さらに JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) で同定できないピークが得られた。Fig. 7 に、アノード溶解時の表面電位の変化を示す。純 Zn めっきでは、Zn の溶解が完了し Fe の電位 (-450 mV) を示すまで約 -1030 mV の純 Zn η 相の電位を示す。13%Ni 材は、約 -700 mV の Zn-Ni γ 相の電位を示し溶解とともに徐々に貴な電位に移行し、最終的に Fe の電位に到達する。Ni 含有率が 7.3 および 9.0% 材では溶解初期には -1000 mV に近い電位を示し、時間の経過とともに貴な電位に変化する。電位が -700 mV 付近になると、電位の変化が一時的に遅くなり γ 相の存在を示し、その後 Fe の電位を示す。これらのことより 7.3 および 9.0% 材では、 γ 相と η 相および X 線回折で得られた同定できな

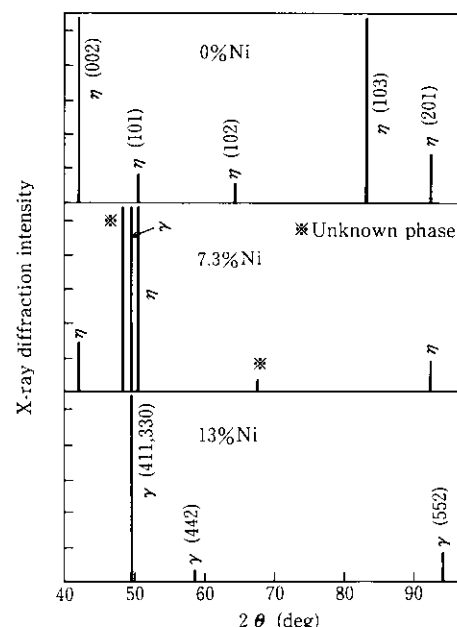


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloys

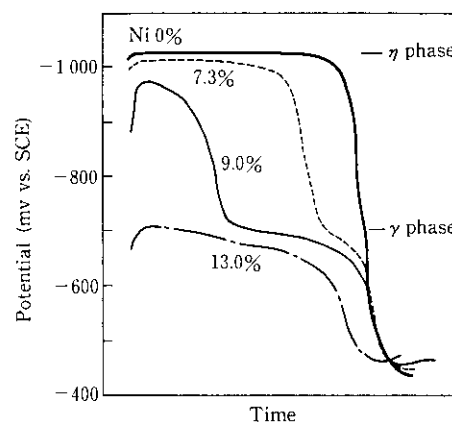


Fig. 7 Anodic dissolution behaviors of Zn-Ni alloys

いピークの相 (電気化学的には、 γ 相と η 相の中間の電位を示す相) との混相になっている。

上述のように、Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性やりん酸塩処理性は、Zn-Ni めっき層中の Ni 含有率や相構成に依存し、Ni 11.5%

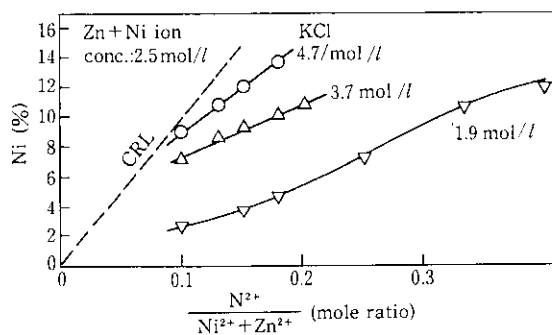


Fig. 8 Effect of KCl concentration on Ni content of Zn-Ni alloy

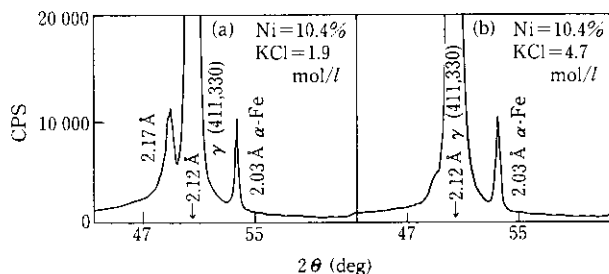


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloys

以上で γ 単相材の方が 9% 以下の混相材より優れている。Ni 含有率や相構成の制御に関し、めっき浴組成の影響を調査した。Ni 含有率は、めっき浴中の $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 濃度比および電導助剤濃度に依存することが知られている⁹⁾。本実験では、KCl を電導助剤として調査した。この結果を Fig. 8 に示す。 $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 濃度比を高くすると、めっき層中の Ni 含有率が上昇し、さらに KCl 濃度が高いほど Ni 含有率が高く組成参照線 (CRL) に近づく。したがって KCl 濃度を変化させ、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 濃度比を変化させることで、同一 Ni 含有率のめっきを作成することが可能である。この方法を用いて、めっき浴組成がめっき相構成に及ぼす影響を調査した。Fig. 8 のプロットの中で、プレス成形性やりん酸塩処理性に顕著な変化がある 11.5% と 9% の間の 10.4% 材を例に、Fig. 9 に X 線回折パターンを示す。Fig. 9 (a) に KCl 1.9 モル/l、(b) に 4.7 モル/l の場合を示す。(b) では、2.12 Å の面間隔の Zn-Ni γ 相が得られたのに対し、(a) では γ 相に加え 2.17 Å ($2\theta=48.7^\circ$) に第 2 相のピーク (Fig. 6 の 7.3% 材で得られた $2\theta=48.5^\circ$ の相同定不可能なピークに相当) が得られた。したがって、同一 Ni 含有率の Zn-Ni めっき鋼板を得る場合でも高 KCl 浴から得られるめっきの方が、プレス性およびりん酸塩処理性に優れた γ 単相になりやすい。

4 考 察

4.1 プレス成形性

鋼板の円筒型深絞り試験に影響を及ぼす要因として、(1) 鋼板の機械的特性および (2) 鋼板表面の摺動特性を考慮する必要がある。めっき付着量増加によって鋼板の引張特性値である r 値、伸び率および n 値が低下することが知られている¹³⁾。本実験では片面めっき材のめっき面、非めっき面、さらにめっき前の冷延鋼板の LDR を測定することで、それぞれの影響を調査した。その結果、Fig. 2 に示すように、冷延鋼板および非めっき面がダイと接触する場合の LDR が約 2.2 であることより、めっきが付着したことによ

る機械的特性の劣化は無視できることがわかる。本実験の場合、付着量が 20 g/m^2 と少なく、さらに片面めっき材であるため、めっきが鋼板の特性に及ぼす影響は少ないと考えられる。

したがって、めっき面をダイと接触させた場合の LDR の変化は、主にめっき表面とダイとの摺動特性の影響を示している。めっき中 Ni 含有率が摺動性に及ぼす影響を見ると、Ni 含有率が 11.5% 以上になると、冷延面と同等な LDR を示し、同等な摺動特性を有することがわかる。Ni 含有率が 9% 以下になると、LDR が低下し、摺動抵抗が高くなる。これらの変化を、Fig. 6 および 7 に示すめっき相構成と比較すると、Ni 11.5% 以上では γ 単相で、9% 以下では、電気化学的に η 相と γ 相の中間電位を示す第 2 相 (Zn η 相および $2\theta=48.5^\circ$ 付近に主ピークをもつ同定不可能な相) と γ 相との混相になっているのが確認できる。Ni 含有率がこれらの中間の 10.4% では、第 2 相の存在量は X 線回折のほぼ検出限界 (Fig. 9 (b)) であることがわかる。一方、LDR 値は、10.5% 材で 2.0 を示し、9% 材と 11.5% 材の中間値を示す。以上のことより第 2 相の析出と摺動性の劣化がほぼ同一の Ni 含有率で起こり、第 2 相が悪影響を及ぼしていると推定できる。飛山ら^{14,15)}によると、第 2 相の析出しているめっきでは、摺動時にめっきが金型へ凝着しやすくなることが報告されており、この凝着性が摺動抵抗上昇の原因と考えられる。

4.2 りん酸塩処理性

自動車車体外面に使用される鋼板では、良好な塗装仕上がり性を得るために均一なりん酸塩処理性が強く要求されている。自動車車体りん酸塩処理を模擬した処理装置で均一性を調査したところ、Ni 9% 材は、11.5% 材と比較してりん酸塩付着量むらが発生しやすかった (Photo 1)。むらが処理液流速の不均一に起因していると推定し、りん酸塩付着量に及ぼす Ni 含有率、処理液流速の影響を調査した。その結果、低 Ni 材 (Ni 3.5~9%) では、流速によって付着量が大きく変化し、流速の遅い場合付着量が増加した (Fig. 3)。すなわち、鋼板に当たる処理液流速によって付着量に変化するた

め、低 Ni 材でむらが発生しやすいことがわかる。

Zn 系めっき鋼板上でのりん酸塩処理反応は、(1) 水素イオンによる Zn の溶解および (2) めっきと溶液界面での pH 上昇および不溶性りん酸亜鉛の生成で構成されている¹²⁾。処理は、反応初期に発生するりん酸塩の核が成長し、被処理物表面を被覆し完了する。本実験の Zn-Ni めっき上で、核発生密度 (Fig. 4) や核成長速度 (Fig. 5) を調査した結果、挙動の異なる 2 タイプに区別することができる。Ni 7.3% 材で流速が 0 m/min の場合は、核密度が著しく少なく初期成長速度が低く、処理の完了までに長時間を必要とするが、最終的に得られるりん酸塩付着量は他の条件よりも多い。純 Zn めっきや Ni 13% 材、さらに Ni 7.3% 材でも流速が 15 m/min 以上の場合は、初期核密度が多く、初期成長速度も高く短時間で処理が完了し、りん酸塩付着量が少ない。

低 Ni 材のむら発生原因は、上記 Ni 7.3% 材で示したように核密度、成長速度が流速で大きく変化するためである。著者ら¹⁰⁾の報告で低 Ni 材のりん酸塩処理機構を以下のように推定した。低 Ni 材が混相のため特に低流速下では、核析出サイトが限定され核密度が低く、りん酸塩被膜で表面を被覆するまでに長時間必要とするため、結果的に付着量が多くなる。一方、高流速下では、核発生時の自然電極位が卑になることで裏付けられるように、りん酸塩が生成しやすい状況となり、核密度が高く、処理後のりん酸塩付着量が少ない。

上述のように、自動車車体外面に使用するプレス成形性とりん酸

塩処理に優れた電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板は、めっき層中の Ni 含有率を 11.5% 以上とし、 γ 単相めっきにする必要がある。 γ 単相めっきを得るために、浴組成の影響を調査したところ、特に第 2 相析出限界付近の Ni 10.4% では、明らかに高 KCl (4.7 モル/l) 添加浴の方が低 KCl 浴よりも γ 単相めっきが得られやすい傾向があり、 γ 単相めっきに有利である。この他に高 KCl 浴は、高電流密度でめっきが可能なが報告されており⁹⁾、操作性にも有利である。

5 結 論

Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性とりん酸塩処理性に及ぼす Ni 含有率の影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1) LDR で調査した Zn-Ni めっき鋼板のプレス成形性は、Ni 含有率が 11.5% 以上で冷延鋼板と同等となる。Ni 含有率の低い鋼板では、金型との摺動抵抗が高く LDR の値が低く、プレス成形性が劣る。
- (2) 自動車りん酸塩処理ラインのように処理液流速が不均一な場合、Ni 含有率の低い (3~9%) めっきは付着量むらが発生しやすい。むらの発生原因は、初期核密度の流速依存性であり、流速の速い場合、初期核密度が高く付着量が少ないのに対し、流速が遅いと初期核密度が減少し、付着量が多くなるためである。純 Zn や高 Ni 材 (11.5% 以上) では、初期核発生の流速依存性が小さく、均一な処理が可能である。

参 考 文 献

- 1) 金丸辰也: 第 138・139 回西山記念技術講座 (1991), 日本鉄鋼協会, 165
- 2) 安谷屋武志: 材料技術, 7 (1989) 9, 309
- 3) 大和康二, 市田敏郎, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, 21 (1983) 3, 216
- 4) T. Trie: International Symposium on Zinc-Based Steel Coating Systems, ed. by the TMS, AIME, Detroit (USA), (1990), 143
- 5) A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Hoboh, and N. Usuki: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 23 (1983) 11, 923
- 6) T. Mottate: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo (Japan), (1989), 625
- 7) T. Watanabe, Y. Shindou, T. Shiota, K. Yamato, and S. Nomura: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo (Japan), (1989), 625
- 8) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路攻二: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, 771
- 9) A. Komoda, A. Matsuda, T. Yoshihara, and H. Kimura: The AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium, American Electroplaters' Society, Chicago (USA), (1984), C1
- 10) Y. Tsuzuki, A. Suganuma, T. Yamamoto, N. Kozuka, and K. Mase: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo (Japan), (1988), 206
- 11) M. Suzuki, H. Hayashi, J. Kiyomatsu, T. Miyawaki, and Y. Matsu-shima: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo (Japan), (1988), 206
- 12) 間宮富士雄: 金属の化成処理, (1973), 29, [理工出版]
- 13) T. Kato, M. Imanaka, C. Kato, A. Yasuda, H. Abe, and K. Tsunoyama: 16th Biennial Congress IDDRG, Swedish Deep Drawing Research Group, Borlänge (Sweden), (1990), 347
- 14) 飛山洋一, 京野一草, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, 1 (1988) 2, 703
- 15) Y. Tobiyama, C. Kato, Y. Yasuda, and K. Yamato: 179th. J. Electrochem. Soc. Spring Meeting, Washington DC (USA), (1991), 831
- 16) 加藤千昭, 飛山洋一, 安田 顕, 大和康二: 鉄と鋼, 77 (1991) 7, 1026