

## 論 文

# 溶融亜鉛めつき高強度鋼板のめつき密着性と 合金化速度に与える鋼成分の影響

西本 昭彦\*・稲垣 淳一\*・中岡 一秀\*

## Influence of Alloying Elements in Hot Dip Galvanized High Tensile Strength Sheet Steels on the Adhesion and Iron-zinc Alloying Rate

Akihiko NISHIMOTO, Jun-ichi INAGAKI, and Kazuhide NAKAOKA

## Synopsis:

The influences of 11 elements in sheet steel, temperature and Al content in zinc bath on the adhesion were investigated by use of continuous galvanizing line and laboratory galvanizing simulator. The adhesion was remarkably affected by Si in the steels, the temperature and Al content.

The influences of Ti, Si and P in the steels on Fe-Zn alloying rate were also investigated. Ti accelerated the alloying rate, while Si and P slowed down it in the zinc bath containing Al. In the case of pure zinc bath, addition of these elements accelerated the rate. Based on the SEM observation of interface between alloyed layer and steel substrate, a model illustrating the adhesion and alloying rate has been proposed.

## 1. 結 言

自動車の軽量化と安全性確保の要請から、近年加工用高強度鋼板<sup>1)</sup>の使用例が増しつある。一方車体の耐食性に対する要求から表面処理鋼板の採用が年々増加しているが、上記の動向から考え、そのベースとなる鋼板は強度レベルの高いものになつていくものと思われる。歴史的に溶融亜鉛めつき鋼板はジクロメタルと並んで車体用表面処理鋼板として広く用いられてきた。そして、少なくとも従来タイプの軟鋼板をベースとする限りにおいてはその製造システムに関する冶金学的な問題は、かなりの程度まで解明されている。しかしベースとなる鋼が強化元素を含む場合<sup>2)~12)</sup>についての系統的な研究は非常に少ない。本報告は NOF タイプの溶融亜鉛めつきラインを用いて高強度鋼板を製造する場合に、従来の経験から添加元素として候補に上る一連の元素(とその予想添加量範囲)を対象に、めつき密着性と、合金化処理性を調査したものである。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 供試材

供試材の化学成分を Table 1 に示す。Steel 1~12 は高強度鋼板に使用される各成分について、Steel 13~24

は Si 量の変化について、調査することを目的とした。これら供試材は電解鉄を主原料とし、真空溶解炉(150 kg)で溶解し、真空鋳造により、50 kg または 150 kg 鋼塊とした。この鋼塊を 1250°C に加熱し実験室熱間圧延機で 30 mm 厚の鋼板とし、所定の寸法に切断後、再び 1250°C に加熱し 30 min 以上保持し、5パスで

Table 1. Chemical compositions of experimental steels.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Total N	Others
1	0.07	tr.	0.40	0.006	0.003	0.030	0.0059	—
2	0.06	1.04	0.47	0.008	0.006	0.025	0.0052	—
3	0.08	tr.	1.77	0.006	0.003	0.045	0.0071	—
4	0.07	tr.	0.43	0.153	0.003	0.028	0.0056	—
5	0.09	tr.	0.49	0.005	0.004	0.301	0.0063	—
6	0.07	tr.	0.46	0.007	0.003	0.036	0.0071	B: 0.0023
7	0.09	tr.	0.46	0.006	0.003	0.030	0.0067	Ti: 0.206
8	0.08	tr.	0.50	0.006	0.003	0.051	0.0057	Cr: 1.05
9	0.05	tr.	0.43	0.006	0.003	0.032	0.0057	Nb: 0.086
10	0.07	tr.	0.46	0.006	0.003	0.036	0.0065	V: 0.163
11	0.08	tr.	0.50	0.006	0.003	0.060	0.0059	Mo: 0.49
12	0.04	tr.	0.44	0.006	0.003	0.058	0.0077	Zr: 0.052
13	0.05	tr.	0.25	0.007	0.003	0.038	0.0019	—
14	0.05	0.04	0.27	0.007	0.003	0.039	0.0023	—
15	0.05	0.06	0.24	0.007	0.003	0.037	0.0022	—
16	0.04	0.09	0.25	0.007	0.003	0.040	0.0022	—
17	0.05	0.12	0.24	0.007	0.003	0.038	0.0020	—
18	0.05	0.19	0.27	0.007	0.003	0.037	0.0020	—
19	0.05	0.29	0.25	0.007	0.003	0.041	0.0020	—
20	0.06	0.51	0.31	0.010	0.004	0.038	0.0023	—
21	0.05	1.03	0.30	0.009	0.003	0.044	0.0029	—
22	0.04	0.49	1.02	0.007	0.003	0.025	0.0030	—
23	0.05	0.74	1.04	0.008	0.003	0.026	0.0033	—
24	0.04	1.07	1.06	0.008	0.003	0.028	0.0029	—

昭和 56 年 11 月 12 日受付 (Received Nov. 12, 1981)

\* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

3.2 mm まで圧延した。最終パスは約 900°C で、圧延後 600°C まで空冷し 600°C の炉に装入し、炉冷を行い、現場熱延工場の熱履歴をシミュレートした。この熱延鋼板を塩酸酸洗後、実験室冷間圧延機で 0.6 mm と 0.8 mm に圧延し実験に用いた。

後述する CGL シミュレータでめつきする場合は試料を電解脱脂して用い、現場ラインでめつきする場合は有機脱脂後、現場の牛脂系圧延油を軽く塗布して用いた。

### 2.2 めつき方法

亜鉛めつきは、連続熔融亜鉛めつきライン (CGL と略称する) と類似の雰囲気と熱サイクルでめつきできる実験装置 (CGL シミュレータと略称する) および実機の CGL でおこなった。

CGL シミュレータの概略図を Fig. 1 に示す。CA 熱電対を溶接した試験片 (0.6 mm×40 mm×240 mm) は Fig. 1 の A の位置に取り付けられる。装置内を 15% CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> ガスで置換後スタートボタンを押すと、加熱、冷却、ガス置換およびめつきが自動的に行われる。マイコンに設定された条件で種々の熱サイクル等を取らせることができるが、本報告での主な実験条件は次のとおりである。試料は B の位置で赤外線加熱炉により 800°C まで約 30°C/s で加熱され、その温度で 30 s 保持される。雰囲気ガスはこの加熱途中の 300°C で 25% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> ガスに切り換えられ、約 750°C までの間にガス置換は完了する。その後試料は C の位置に移動し約 5°C/s で 500°C まで冷却され、460°C の亜鉛浴 (位置 D)

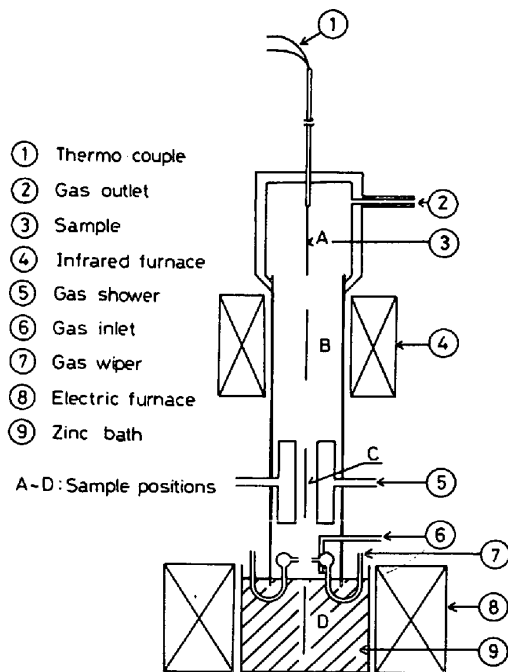


Fig. 1. Schematic illustration of CGL simulator.

に 5 s 間浸漬される。ガスワイパーで亜鉛付着量を調節しながら C の位置に試料は戻り室温付近まで冷却される。めつき時の雰囲気露点は -20~-30°C であった。

現場の CGL を用いてめつきする方法は 200 mm×920 mm の試験片を親コイルにスポット溶接により接続して通板した。このようにして現場でめつきした材料は、スポット溶接部のラップ付近はワイパーが有効に作用しないため片面側の Zn 付着量が均一にならない。その部分は試験の対象からはずした。

### 2.3 合金化処理方法

前記のめつきした試料を 20 mm×30 mm に切断し、片面側の亜鉛めつきの一部を塩酸で除去し、そこに熱電対をスポット溶接して赤外線急速加熱炉で合金化した。約 30°C/s の加熱速度で所定の温度まで加熱し、その温度で一定時間保持し、その後液体窒素中に浸漬して冷却した。

### 2.4 確性方法

亜鉛密着性の評価は 180° 密着曲げ後、その曲げ部の外側にセロハンテープを張り、その後引きはがし、亜鉛のはがれた程度によつて決める 5 段階評価法を用いた。評点 5 はまったくはく離がない場合、評点 4 はごくわずかはく離があつた場合で、明らかなはく離があつた場合は評点 3、10~30% 程度のはく離を評点 2、それ以上のはく離を評点 1 とした。軟質材での経験や、今回の試験材の一部をデュボン試験で評価した結果から評点 4 以上が、亜鉛密着性が実用上問題のない範囲と考えられる。

亜鉛めつき層と合金相の観察のために、断面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、合金相の形態を調査するために、表面の Zn 層をインヒビタを添加した 10% 塩酸で除去し SEM で観察した。合金相の分析には主に XMA を用い、補助的に X線、IMA、超マイクロピッカー等を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 めつき密着性

Fig. 2 に CGL シミュレータで、Zn 浴中の Al 濃度を変えてめつきした試料の密着性を示す。この図において、小さな丸印は各 8 枚の試験結果を、大きな丸印はその平均値を示している。純 Zn 浴の場合には、大部分の鋼の密着性は悪い。0.15% Al 浴の場合 Si, Mn を添加した鋼を除く大部分の鋼の密着性は評点 4 以上と改善される。浴中 Al が 0.15% から 0.56% に増えても、1% Si 鋼の密着性は依然として改善されない。福塚<sup>9)</sup>ら

Additional elements	Pure Zn		0.15wt% Al - Zn		0.56wt% Al - Zn	
	Good	Not good	Good	Not good	Good	Not good
Standard	○	○	○	○	○	○
1.04wt% Si	○	○	○	○	○	○
1.77wt% Mn	○	○	○	○	○	○
0.15wt% P	○	○	○	○	○	○
0.30wt% solAl	○	○	○	○	○	○
0.0023wt%B	○	○	○	○	○	○
0.21wt% Ti	○	○	○	○	○	○
1.05wt% Cr	○	○	○	○	○	○
0.086wt% Nb	○	○	○	○	○	○
0.16wt% V	○	○	○	○	○	○
0.49wt% Mo	○	○	○	○	○	○
0.052wt% Zr	○	○	○	○	○	○

Fig. 2. Effect of Al contents on adhesion of coating to substrate. (180° bend and peeling test, 5 levels evaluation) The test was repeated eight times and the symbol (●) stands for one result, and (○) stands for mean value.

Additional elements	Zinc bath temp. 460°C		Zinc bath temp. 470°C		Zinc bath temp. 506°C	
	Good	Not good	Good	Not good	Good	Not good
Standard	○	○	○	○	○	○
1.04wt% Si	○	○	○	○	○	○
1.77wt% Mn	○	○	○	○	○	○
0.15wt% P	○	○	○	○	○	○
0.30wt% solAl	○	○	○	○	○	○
0.0023wt%B	○	○	○	○	○	○
0.21wt% Ti	○	○	○	○	○	○
1.05wt% Cr	○	○	○	○	○	○
0.086wt% Nb	○	○	○	○	○	○
0.16wt% V	○	○	○	○	○	○
0.49wt% Mo	○	○	○	○	○	○
0.052wt% Zr	○	○	○	○	○	○

Fig. 3. Effect of zinc-bath-temperature on adhesion of coating to substrate. (180° bend and peeling test, 5 levels evaluation) The test was repeated four times and the symbol (●) stands for one result, and (○) stands for mean value.

は浴中 Al 濃度が 0.25% 以上では 1.3%Si 鋼でも密着性は一般軟鋼板と同等になるとしているが、本実験ではそのような傾向は認められなかつた。福塚らの酸化条件がコークス炉燃焼ガス組成雰囲気であることから、結果の違いは本実験の酸化膜が厚く、還元されにくいことに起因していると考えられる。

生産ラインの CGL に通板する試験は Table 2 に示す条件で 3 回実施した。この 3 回の試験の大きな違いは Zn 浴温にあり、特に第 3 回の試験は 506°C まで浴温を上げた。

各種添加元素の影響についての試験結果を Fig. 3 に示す。この図において、小さな丸印は各 4 枚の試験値を、大きな丸印はその平均値を示す。この図から明らかのように、浴温が高くなると密着性は改善され、506°C では 1%Si 鋼を除いてすべての鋼種とも評点 4 以上となる。第 1 回の試験材は板厚が 0.8 mm と他の条件より厚いため、片面を切削し 0.6 mm の厚さとし、非切削面を外側にして曲げた試験も行ったが、その結果もほぼ同じ評点になった。このことから第 1 回と第 2 回試験の

Table 2. Galvanizing conditions of mill tests.

Test		No. 1	No. 2	No. 3
Coil	Width (mm)	920	920	920
	Thickness(mm)	0.8	0.6	0.6
CGL	N.O.F. (°C)	688	692	710
	Reducing furnace (°C)	800	800	800
Zinc bath temp. (°C)		460	470	506
Coating weight*(g/m <sup>2</sup> )		239	258	263
Chemical composition of zinc bath (wt%)	Al	0.18	0.16	0.18
	Pb	0.23	0.23	0.23
	Fe	0.04	0.02	0.06

\* both sides.

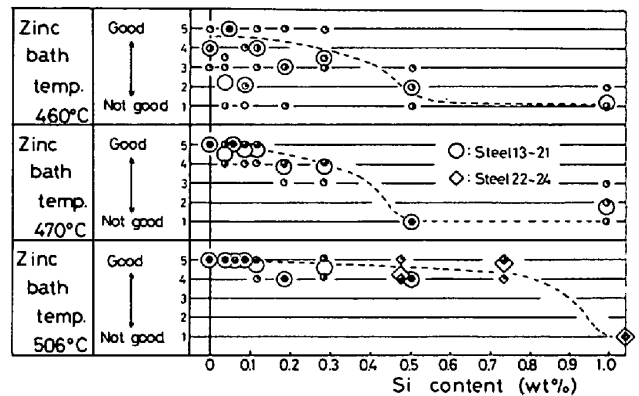


Fig. 4. Effect of zinc-bath-temperature on adhesion of coating to substrate. (180° bend and peeling test, 5 levels evaluation)

10°C の温度差でも密着性の改善に効果があつたと言える。第 2 回の試験を基準として各添加元素を比較すると、Si, Mn, P, Mo が亜鉛密着性を悪くする元素と言える。

Fig. 4 には Si 添加量を系統的に変えた鋼 (Steel 13~24) についての試験結果を示す。この図からも、Zn 浴温が高くなると、密着性が良くなり、そしてばらつきも少なくなることが明らかである。また 470°C 程度では Si 添加量は 0.3% が限界と考えられるが、506°C の浴温では、0.75%Si-1.0%Mn の鋼でも良好な密着性が得られることがわかる。

### 3.2 合金化速度

CGL シミュレータでめつきした供試材 (Zn 付着量約 270 g/m<sup>2</sup>) の中から、比較鋼 (Steel 1), Si 添加鋼 (Steel 2), P 添加鋼 (Steel 4) および Ti 添加鋼 (Steel 7) を選び、450°C で合金化処理をして、表面まで合金化する時間を求めた。Fig. 5 にその結果を示す。この図から、Ti 添加鋼が合金化速度が最も速いこと、

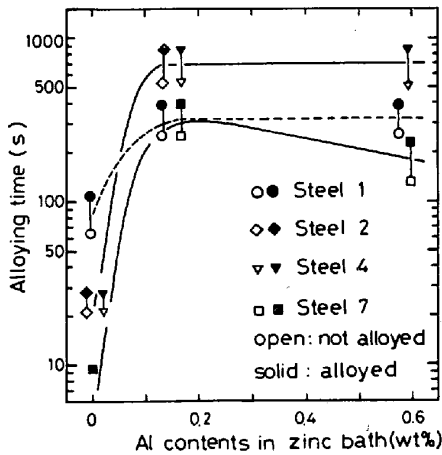


Fig. 5. Effect of Al contents in zinc bath on alloying characteristics of galvanized sheets. The sheets were galvanized by CGL simulator. Alloying temp. : 450°C. Coating weight per side : 220-260 g/m<sup>2</sup>.

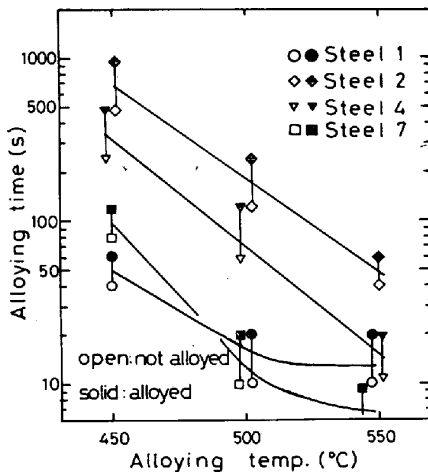


Fig. 6. Alloying characteristics of galvanized sheets. The sheets were galvanized by CGL. Coating per side : 140g/m<sup>2</sup>.

Si および P 添加鋼は純 Zn 浴の場合には比較鋼よりも合金化速度が速いが、Al 添加 Zn 浴では比較鋼よりも遅いことがわかる。また、浴中 Al の 0.15% と 0.56% の差は合金化速度に大きな影響を与えないようである。

第 2 回の CGL 通板による上記 4 鋼種のめつき材を用いて、450°C、500°C と 550°C のおのこの温度での合金化挙動を調べた。その結果を Fig. 6 に示すが、450°C では Ti 添加鋼の合金化速度は比較鋼に比べて遅いが、500°C から 550°C においては Ti 添加鋼の合金化速度が最も速く、比較鋼、P 添加鋼、Si 添加鋼の順に遅くなっている。Al 添加浴における結果は、福塚ら<sup>9)</sup>、伊藤ら<sup>5)</sup>、中山ら<sup>8)</sup> が各添加元素についておのこの報告

している結果と同じ傾向を示している。

#### 4. 考 察

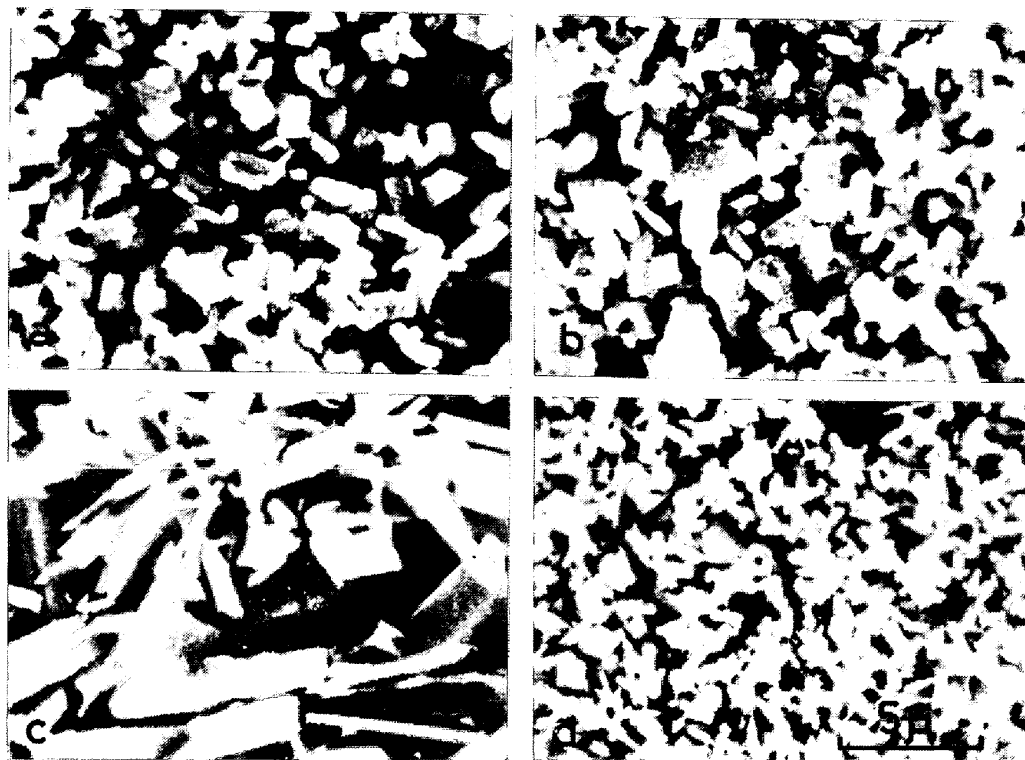
Fig. 2 において、浴中への Al 添加によるめつき密着性の改善効果がみられるが、これは Al により Fe-Al-Zn 三元合金相が Fe-Zn 合金相と Fe 界面に生成し、加工性の悪い  $\Gamma$  相が形成されなかつたためと説明できる<sup>14)~17)</sup>。しかしながら、Fig. 3~4 において浴温 470°C の条件で比べると、Si, Mn, P, Mo を添加した鋼は Al 添加浴でも密着性は悪い。これは鋼板が CGL の直火加熱帯で酸化され、次の還元帯で還元される段階で、Si 等の添加元素が還元されず、酸化膜中で濃化し、未還元酸化膜として残存するためと考えられる<sup>9)4)18)</sup>。

一方、Fig. 3 と 4 において、浴温の上昇に伴い密着性が改善された理由は、浴中 Al と未還元酸化物との反応性が増し、酸化物が浴中 Al で還元されたためと考えることができる。

鋼中添加元素により、浴中 Al の影響が異なる理由をさらに知るために、Si, P, Ti 添加鋼と比較鋼を例に、Fe と Zn の界面に生成する Fe-Zn 合金相の形態を調べた。Photo. 1 はインヒビタを入れた 10% 塩酸で表層の Zn を除去した合金相の SEM 写真である。この写真から、Si 添加鋼 (Steel 2) は純 Zn 浴では、未還元酸化膜が存在すると考えられるのに微細な合金相を均一に形成していること、Al 添加浴では、粗い合金相を形成していることがわかる。Ti 添加鋼 (Steel 7) は浴中 Al の有無にかかわらず、微細な Fe-Zn 合金相が密に形成している。写真には示していないが、P 添加鋼 (Steel 4) は Si 添加鋼と、また比較鋼 (Steel 1) は Ti 添加鋼と同じ合金相形態を示した。

Si および P 添加鋼の合金相形態に浴中 Al の影響がでているが、これは浴中 Al が酸化膜を還元することと関連している可能性がある。この場合、未還元酸化膜は一樣でなく、厚みにゆらぎがあると考えられ<sup>18)</sup>、これが合金相のまばらな生成と関連していると推定される。すなわち、酸化膜の厚い部分は還元による Al 消費が大きく、固液界面での Al 濃度が低下し、Fe-Zn 合金相が生成する<sup>15)16)</sup>。一方、酸化膜のない部分または薄い部分は Al の消費が小さいため、Fe-Zn 合金相は生成しにくく、浴中 Al は Fe 表面と反応し、Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 等が形成され、それが、Fe-Al-Zn 三元合金へと変化していく。

合金化が進行すると、合金相の形態が変化するかどうかを観察した結果を、Photo. 2 と 3 に示す。Photo. 2 からわかるように、Si 添加鋼は Fe-Zn 合金相の結晶が大きくなるだけで、新しい合金相の核生成は認めら



(a), (c) : Steel 2 [Si added]    (b) (d) : Steel 7 [Ti added]  
 (a), (b) : Galvanized by pure Zn bath  
 (c), (d) : Galvanized by 0.16% Al bath

Photo. 1. Scanning electron micrographs of Fe-Zn alloy formed at Fe-Zn interface.

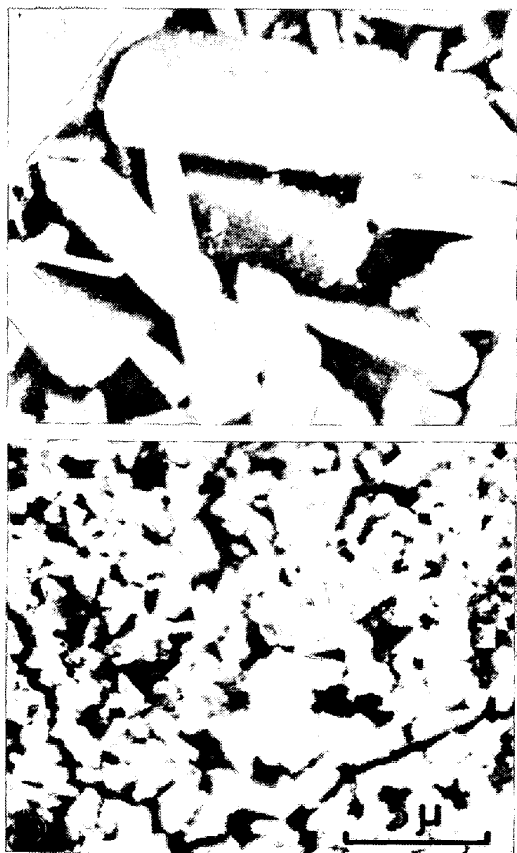


Photo. 2. Scanning electron micrographs of Fe-Zn alloy formed on (a) Steel 2 [Si added] and (b) Steel 7 [Ti added] after  $450^{\circ}\text{C} \times 60\text{s}$  alloying treatment. Al content in bath : 0.16%



Photo. 3. Scanning electron micrographs of Fe-Zn alloy formed on (a) Steel 4 [P added] after  $450^{\circ}\text{C} \times 120\text{s}$  and (b) Steel 1 [base steel] after  $450^{\circ}\text{C} \times 10\text{s}$  alloying treatment.



Photo. 4. Scanning electron micrographs of (a) coating side and (b) substrate side of Steel 2 [Si added] after bend and peeling test.

れず、Ti 添加鋼は、細かい結晶のまま成長している。Photo. 3 は P 添加鋼と比較鋼の合金相の断面 SEM 写真であるが、Si, Ti 添加鋼とおののおの同じ形態で成長していることが明らかである。このように、Fe-Zn 合金相の発生形態の差、すなわち結晶核の差が合金化速度を左右していると言える。

Al 添加浴での Fe-Zn 合金相と密着性について考察を進めるため、第 2 回の CGL 試験の Si 添加鋼のめつき層を強制的にはく離し、めつき層の裏面と鉄地側を SEM で観察し、エネルギー分散型分析器により分析した。その SEM 写真の Photo. 4 からわかるように、めつき層側に Fe-Zn 合金の柱状晶がみられる。鉄地側に Al, Fe, Zn が検出され、めつき裏面に Fe, Zn しか検出されなかつたことから、はく離は、三元合金相と Fe-Zn 合金相の界面で起きているといえる。鉄地面の穴の中は Fe だけが検出された。この穴は、溶融 Zn を浸透させない強固な酸化物に起因するものか、Fe-Zn

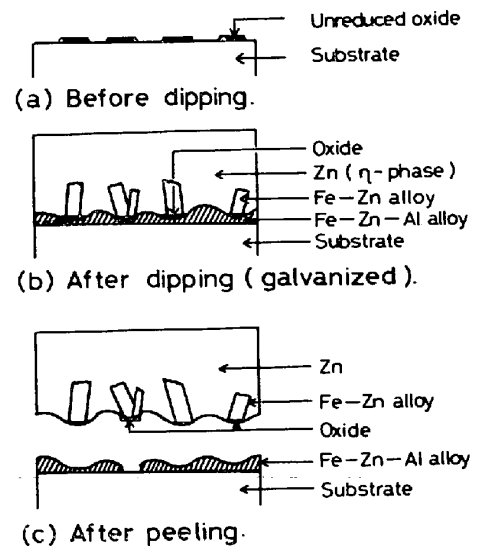


Fig. 7. Schematic model of coating structure.

相の異常成長による  $\Gamma$  相に起因するものと考えられるが、断定することはできない。いずれにしても、未還元酸化膜の下にできた穴と考えられる。この穴以外は、鉄地面は比較的平滑で Al が検出されること、めつき側の合金相の結晶の分布から考え、Fe-Zn 合金相の下面にも三元合金相が存在する場合があると推定できる。

以上述べた Photo. 1~4 に基づく考察から、Fig. 7 のようなモデルが考えられる。前述したように未還元酸化膜が Fig. 7 の (a) のように存在し<sup>18)</sup>、めつき後、浴中 Al は酸化膜の部分で酸化膜の還元消費されるので、(b) のように酸化物の上に Fe-Zn 合金相ができる。浴中 Al は、酸化物の還元消費される以外に、酸化膜の薄い所やポーラスの所では鉄地面で Fe-Al 合金を作り、Fe-Al-Zn 三元合金を形成する。Al によつて還元された元素は Fe-Zn 合金相に溶けこむが、酸化した Al は Fe-Zn 相と Fe-Al-Zn 相の界面に濃化している可能性が大きい。そのため、Fig. 7 の (c) のようにこの界面ではく離するものと考えられる。Zn 浴温が高い場合や、合金化が進んだ場合、酸化した Al は分散されるため、密着性が向上するものと思われる。この酸化膜について、IMA 等で分析を試みたが、現段階では確認することができていない。

Ti 添加鋼は Al 添加浴で、合金化が比較鋼より速い。EPMA で合金相断面を Fig. 8 に示すように線分析を行つたところ、他の鋼では Fe-Zn 合金相の発達しない所は Fe 合金相界面に Al の鋭いピークがあり、Fe-Al-Zn 合金相の存在が推定されるが、Ti 添加鋼は Al のピークが認められなかつた。Ti 添加鋼は Fe-

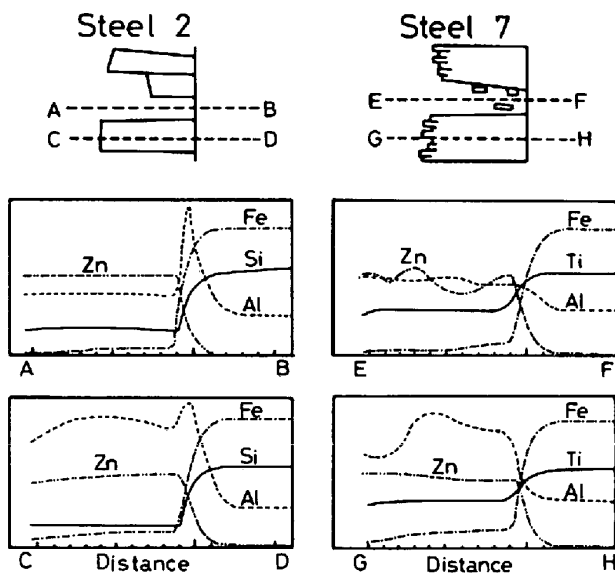


Fig. 8. EPMA analysis of coating layers of steel 2 after  $450^{\circ}\text{C} \times 120\text{s}$  alloying treatment and steel 7 after  $450^{\circ}\text{C} \times 10\text{s}$  alloying treatment.

Al-Zn 三元合金相がないため合金化速度が速いものと推定されるが、その理由は確かでない。

## 5. 結 論

高強度溶融亜鉛めつき鋼板の成分設計の観点から、鋼中添加元素とめつき密着性および合金化速度に関して、実験室実験と連続溶融めつきラインでの実験をおこない、以下の結果を得た。

(1) 低炭素 Al キルド鋼に 1.0%Si, 1.8%Mn, 0.15%P, 0.5%Mo をおのおの単独に添加すると、通常のCGL 操業条件ではめつき密着性が悪くなる。

(2) 一般の高強度鋼板の成分範囲程度の、Al, B, Ti, Cr, Nb, V および Zr の単独添加は、めつき密着性を劣化させない。

(3) Zn 浴温を  $506^{\circ}\text{C}$  まで上げると、Si, Mn, P および Mo 添加鋼のめつき密着性は改善される。

(4) 浴中 Al がないめつき材の合金化速度は、Ti 添加鋼が最も速く、次に P および Si 添加鋼が速く通常の Al キルド鋼が最も遅い。

(5) 浴中 Al のあるめつき材の合金化速度は、Ti 添加鋼が最も速く、Al キルド鋼, P 添加鋼, Si 添加鋼の順で遅くなる。

(6) 浴中 Al のあるめつき材の合金化速度が遅くなる原因は不均一な未還元酸化膜の分布が Fe-Al-Zn 3 元合金相の不均一性を引き起こし、Fe-Zn 合金相の生成核を少なくするためと推定される。

最後に、本研究をすすめるに際し、種々の協力をいただきました鉄鋼技術部後藤和司主任部員はじめ京浜製鉄所の関係者の方々に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 例えば、西本昭彦, 細谷佳弘, 中岡一秀: 鉄と鋼, 66(1980), A 201
- 2) 日戸 元: 第74・75回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 126
- 3) 荒川晴美, 神原繁雄: 鉄と鋼, 61(1975), S 277
- 4) 安谷屋武志, 竹内 力: 鉄と鋼, 61(1975), S 559
- 5) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 公文史城, 長谷川雅司: 日新製鋼技報, 37(1977), p. 13
- 6) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 鉄と鋼, 66(1980), S 494
- 7) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 66(1980), S 1013
- 8) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66(1980), S 1015
- 9) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 神戸製鋼技報, 30(1980), p. 77
- 10) 阿部雅樹, 渡辺 勉, 安谷屋武志: 鉄と鋼, 67(1981), S 322
- 11) 広瀬祐輔, 戸川 博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 67(1981), S 323
- 12) 森 春雄, 今富久雄, 築地憲夫, 森田有彦: 鉄と鋼, 67(1981), S 324
- 13) 横山栄一, 捻橋真一, 馬場 鈎, 神崎文暁: 鉄と鋼, 61(1975), S 560
- 14) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 59(1973), p. 131
- 15) 山口 洋, 久松敬弘: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1160
- 16) M. UŘEDNÍĚK and J. S. KIRKALDY: Z. Metallk., 64 (1973), p. 899
- 17) W. KOSTER and T. GÖDECKE: Proceedings 9th International Conference Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf, (1970), p. 128
- 18) 土谷康夫, 寺坂正二: 鉄と鋼, 68(1982), S 376