

© 1986 ISIJ

# グロー放電発光分光法による Zn-Fe/Zn-Ni 2 層型合金めつき鋼板の定量分析

技術報告

岩井正敏\*・寺田 誠\*・堺 裕彦\*・野村伸吾\*

## Quantitative Analysis of Zn-Fe/Zn-Ni Double-layer Electroplated Steel Sheet by Glow Discharge Spectrometry

Masatoshi IWAI, Makoto TERADA, Hirohiko SAKAI and Shingo NOMURA

### Synopsis:

Double-layer electroplated steel sheet composed of upper Zn-Fe alloy and lower Zn-Ni alloy is analysed quantitatively using glow discharge spectrometry (GDS).

Increase of discharge current and decrease of Ar pressure, i.e., increase of discharge energy, improves depth resolution. Excess in energy, however, makes discharge unstable and deteriorates depth resolution. As the optimum discharge condition, 30 mA and 22 mbar is adopted. For each element, integrated value of emission intensity and coating weight are linearly related. Accuracy of these calibration curves ( $\sigma$ ) is 1.5 g/m<sup>2</sup> for 10~50 g/m<sup>2</sup> of Zn, 0.15 g/m<sup>2</sup> for 1~7 g/m<sup>2</sup> of Ni, and 0.34 g/m<sup>2</sup> for 2~14 g/m<sup>2</sup> of Fe. In this experiment, no effect of co-existing elements on the emission intensity of Zn is observed. Coating weight and composition of each layer obtained by GDS agree well with those analysed by atomic absorption spectrometry.

These results show that GDS can be applied to the quantitative analysis of this product.

## 1. 緒 言

自動車の防錆問題を契機として、合金めつき鋼板や多層めつき鋼板など各種の新しいめつき鋼板が開発され、めつき鋼板はますます多様化し、かつ複雑になつてきている。このようなめつき鋼板の開発、製造に際しては、従来の化学分析法によつて得られる分析値のような平均的な情報では不十分であり、めつき層の表面から鋼板素地に至る成分元素の分布などいつそう詳細な情報が必要になる。特に 2 層めつき鋼板の場合にはこの点が不可欠である。

このような要求に答えるものとして、最近グロー放電発光分光分析法 (GDS) が注目されている。めつき層の深さ方向の成分含有率分布が測定可能な分析法として、GDS の他にオージェ電子分光分析法 (AES)、2 次イオン質量分析法 (SIMS) などがあるが、GDS はこれらに比べて、分析領域が比較的広く平均的情報が得られる、スパッタリング速度が速く迅速な分析が可能である、機器の操作および保守が容易であるなどの利点を有しており<sup>1)10)12)15)</sup>、めつき層の分析への適用が精力的に進められている<sup>2)7)~20)</sup>。

GDS による定量分析方法としては、マトリックス効

果補正法<sup>12)</sup>、検量線法<sup>11)16)</sup>および光強度積分法<sup>13)14)19)20)</sup>の三つの方法が知られている。前二者は、あらかじめ成分含有率を明らかにした多くの合金基準試料を作製しておき、これらを用いて各成分元素の発光強度比率とスパッタリング速度とを求め、この両者から付着量と合金成分含有率の関係を知らるものである。これらの方法では合金中の各元素のスパッタリング速度や発光効率の純物質からのずれを補正できる利点はあるが、多数の基準試料が必要になり、特に広範囲に成分含有率が変化する 3 元素およびそれ以上の合金めつきになると実質的には基準試料の作製もしくは解析が困難になつてくる。後者の光強度積分法は、一定放電条件のもとでは各元素の発光効率は一定であるとの仮定のもとに、それぞれの元素について発光強度の時間積分値すなわち積分強度とめつき層中の総量とを対応づけ、これより付着量と合金成分含有率の関係を知らるものである。基準試料の作製が容易で、多元合金めつきにも容易に適用可能であると考えられる。

著者らは、すでに GDS による Zn-Ni 合金電気めつき鋼板の定量分析法を検討し、光強度積分法にてめつき付着量、Ni 含有率が測定できることを示した<sup>19)20)</sup>。本報では Zn-Ni の上に Zn-Fe 合金めつきを施した Zn-Fe/Zn-Ni 2 層型合金電気めつき鋼板の光強度積分法に

昭和 60 年 10 月 21 日受付 (Received Oct. 21, 1985)

\* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

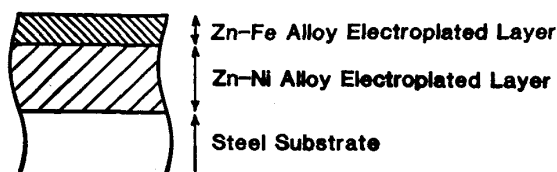


Fig. 1. Schematic representation of Zn-Fe/Zn-Ni double-layer electroplated steel sheet.

よる定量分析を検討した。この鋼板は Fig. 1 に示すように上層に Fe 含有率 70~90% の Zn-Fe 層を有し、下層に Ni 含有率 10~15% の Zn-Ni 層を有するもので、上層で良好な塗装性を、下層で良好な耐食性を付与することを目的としたものである<sup>21)22)</sup>。

この鋼板を分析するには前報の結果をもとに、さらに次の項目の検討が必要である。

まず Fe が上層と素地に共通に含まれているため、これら両者の分離が良好な放電条件を決定しなければならない。次に、上層と下層に共通に含まれる Zn がこれら両層で発光効率が等しいこと、つまり光強度積分法の仮定が成立することを確認する必要がある。さらに本分析の最終目標である上下層それぞれの付着量と含有率を求めるには、GDS で測定した発光強度-時間曲線 (I-t 曲線) を含有率-付着量 (深さ) 曲線 (C-W 曲線) に変換し、これより上記の値を計算しなければならない。

本報ではこれらの検討結果について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 GDS 装置

本実験には、(株)島津製作所製 GVM-1012 を用いた。使用した分析線は、Zn(I) : 334.5 nm, Ni(I) : 341.4 nm, Fe(II) : 259.9 nm である。

### 2.2 供試材

放電条件の検討、検量線の作成、定量精度の検討に用いた試料の明細を Table 1 に示す。これらの試料につ

Table 1. Chemical composition of the specimens.

No.	Experimental item	Zn-Fe layer		Zn-Ni layer	
		Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	Fe content (%)	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	Ni content (%)
1	Example of I-t curve	6	83	27	10
2	Selection of discharge conditions	7	70	30	11
3	Calibration curve	2~16	70~92	9~54	9~15
4		2~15	66~92	—	—
5		—	—	10~60	4~13
6	Accuracy	2~16	70~92	9~54	9~15

いては GDS による分析値との対応をみるため、あらかじめ以下の方法を用いて上下層それぞれの付着量および含有率を求めた。

試料の一部を切りとり、有機インヒビター (スギムラ化学工業(株)製ヒピロン A-5) 0.5% を添加した 18% 塩酸にてめつき層を溶解する。その後、原子吸光法 (AAS) にて Zn, Ni, Fe それぞれの付着量を測定する。これとは別に上記の試料を作製した条件にて上層の Zn-Fe 合金層のみをステンレス鋼板上にめつきする。このめつき層を、ステンレス鋼板素地の溶解を防止するため硝酸にて溶解する。その後、AAS にて Fe 含有率を測定する。このようにして測定した上下層合計の Zn, Ni, Fe それぞれの付着量と上層の Fe 含有率とから、Zn-Ni の付着量, Ni 含有率, Zn-Fe の付着量を決定した。この方法の根拠については後に述べる。

### 2.3 放電条件

本実験は装置上の制約で定電流制御方式により放電をおこなった。放電電流は 20 mA から 50 mA, アルゴン圧力は 18 mbar から 30 mbar の範囲でそれぞれ変化させ、その最適条件を決定した。電極径は前報<sup>19)20)</sup>において最も広い適正放電条件範囲が得られた 4 mmφ に固定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 放電条件の決定

めつき層のスパッタの均一性、すなわち深さ方向の分解能は、放電電流、アルゴン圧力により変化する<sup>6)~8)10)11)18)~20)</sup>。そこで、まずこれらの因子を変化させて Zn-Fe/Zn-Ni 2層めつき鋼板に最適放電条件を検討した。

Zn-Ni 単層めつき鋼板の場合には、めつき層の分離の程度を判断する指標として、めつき層をスパッタするのに要する時間  $\Delta T_x$  とめつき層と素地の両方を同時にスパッタする時間  $\Delta T_y$  の比  $\Delta T_y/\Delta T_x$  をとり、これにより最適放電条件を決定した<sup>19)20)</sup>。しかし本実験の場合には、この考えをそのまま適用することはできない。

Table 1 の No. 1 に示す Zn-Fe/Zn-Ni 2層めつき鋼板を GDS により分析した場合の I-t 曲線の一例を Fig. 2 に示す。2層めつき鋼板の場合には、放電を開始するとまず上層の Zn-Fe 層がスパッタされ、Fe の発光強度が極大を示し同時に Zn も検出される。やがて下層の Zn-Ni のスパッタが始まると Ni が検出され Zn も増加するが、Fe は減少する。鋼板素地が現れると Zn と Ni の発光強度は減少し、Fe は再び増加する。

めつき層が均一であり、かつスパッタも均一におこる

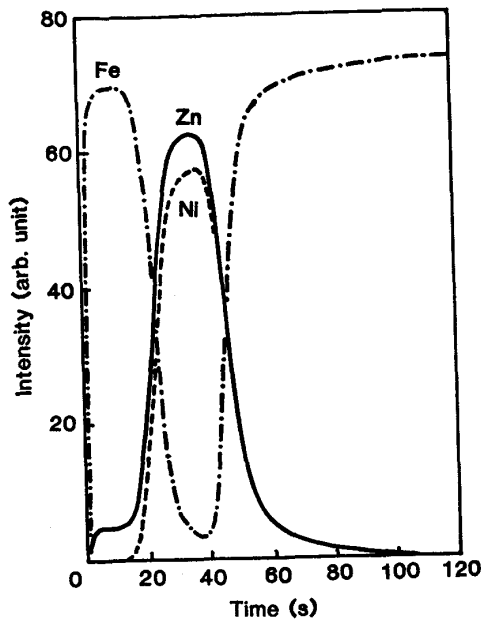


Fig. 2. Intensity-time curve.

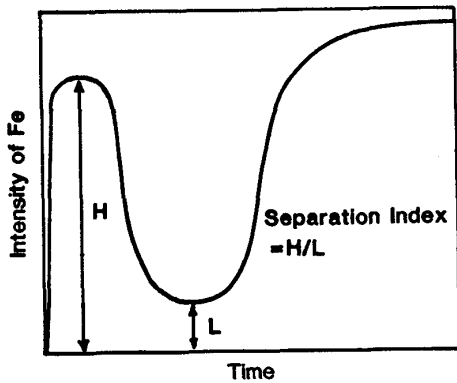


Fig. 3. Definition of separation index.

なら、上下のめつき層および鋼板素地は完全に分離され、Zn-Ni 層がスパッタされている間は Fe の発光強度はゼロとなるはずである。しかしめつき層にはミクロな凹凸によるめつき層厚さの不均一が存在し、いつぼうグロー放電によるスパッタも放電面内全体で均一とはならない。このため実際の I-t 曲線では Fe の発光強度の極小値はゼロにまで低下しない場合が多い。Fe はめつき層と鋼板素地とに共通に含まれる元素であるので、めつき層からの Fe の発光と鋼板素地からの Fe の発光を可能なかぎり分離することが、分析の正確さの向上には不可欠である。

このような観点から、本実験では Fig. 3 に示すように Fe の I-t 曲線の極大値 H と極小値 L の比率  $H/L$  をとり、これをめつき層の分離の程度と定義した。放電条件決定の指標としては、この値を採用した。

このように定義しためつき層の分離の程度 ( $H/L$ ) は、

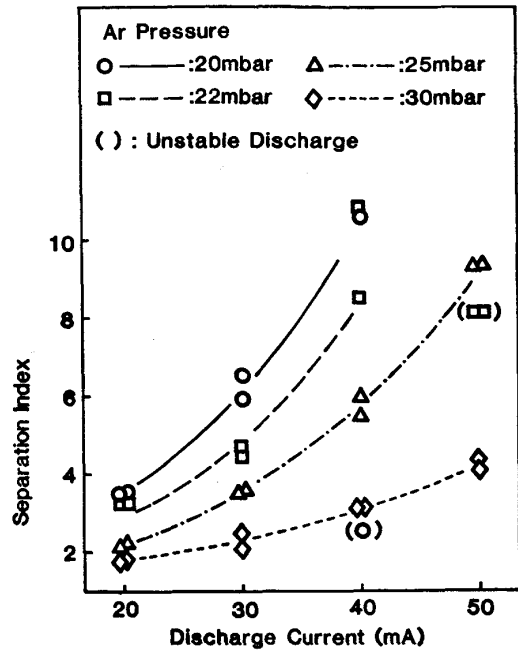


Fig. 4. Influence of discharge current on separation index.

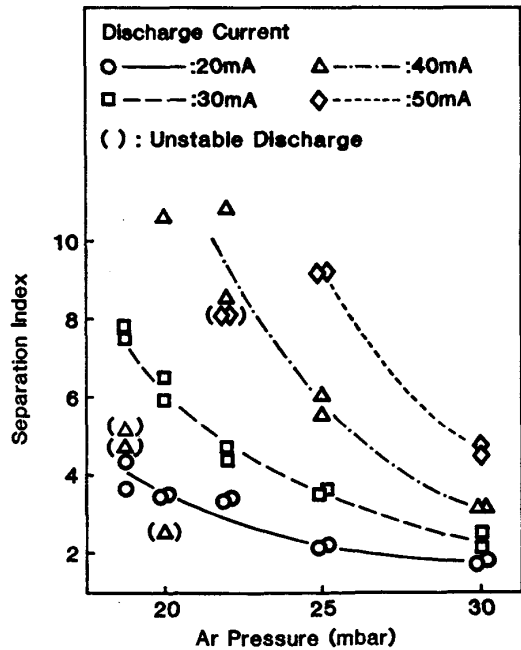


Fig. 5. Influence of Ar pressure on separation index.

放電条件のみならず試料ごとに変化する。この理由は必ずしも明確ではないが、Zn-Fe, Zn-Ni それぞれの層のミクロな電析状態たとえば結晶の大きさ、合金相などがめつき条件などによつて変化するためと推定される。

$H/L$  が良好な試料を用いて放電を行うと、かなり広い放電条件範囲でめつき層の分離が可能となるので最適放電条件が見出しがたい。したがって放電条件の検討には Table 1 の No. 2 に示す  $H/L$  が良好でない試料を

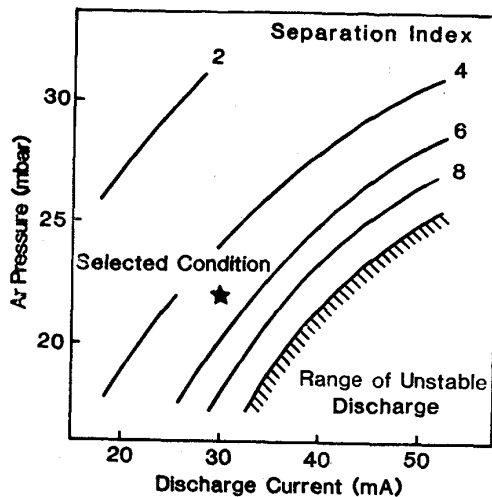


Fig. 6. Selection of discharge condition.

用いた。

Fig. 4 には放電電流の, Fig. 5 にはアルゴン圧力の  $H/L$  におよぼす影響を示す。これらの図で ( ) を付けた点は, Fe の I-t 曲線の Zn-Fe 層に対応するピークが二つに分離したり, 鋼板素地に対応する平坦部に凹凸を生じるなどの異常が認められたものである。Fig. 4 より, 放電電流が増加すると  $H/L$  が向上すること, また Fig. 5 より, アルゴン圧力が減少すると  $H/L$  が向上することがわかる。また I-t 曲線に異常が認められたものは,  $H/L$  が著しく低下する。

定電流放電の場合, アルゴン圧力を減少させると放電電圧は高くなる。したがって放電電流の増加およびアルゴン圧力の減少は放電エネルギーが増加する方向である。Fig. 4 および Fig. 5 の傾向より, 放電エネルギーを増加させるほど  $H/L$  が向上するが, あまりにも放電エネルギーを増加させると I-t 曲線に異常があらわれ  $H/L$  が低下することになる。この異常がおこる条件で放電を行うと, 極端な場合には急激な電圧変動により電源の保護回路が働き放電が停止することもある。この場合の放電痕を観察すると, 放電痕の周辺部に選択的にアーク放電が発生したような痕跡が認められる。これらの現象から考えると, I-t 曲線のプロフィール異常は放電が異常グロー領域とアーク領域の境界に近づいたため一時的に放電が不安定になったものと推測される。

Fig. 6 はアルゴン圧力と放電電流の2変数を縦軸と横軸とする平面上に  $H/L$  と放電不安定領域を示したものである。 $H/L$  が高い方が好ましいが,  $H/L$  が良好な条件は Fig. 6 よりわかるように放電不安定領域に近づくことになる。この放電不安定領域は, 試料の表面粗さや表面の汚染状態により多少変動することがある。したがって放電条件としては, 放電不安定領域からある程度

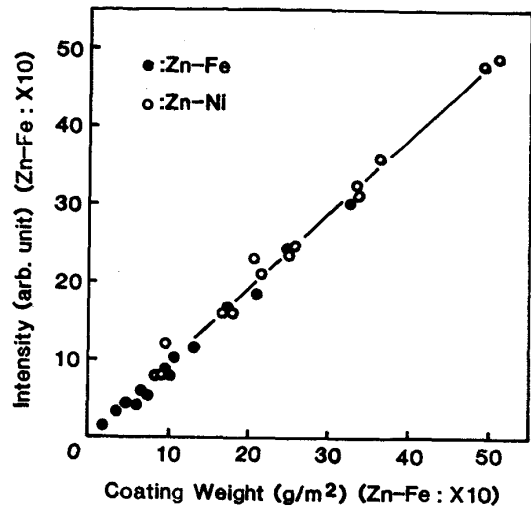


Fig. 7. Relationship between integrated intensity and coating weight of Zn of Zn-Fe and Zn-Ni.

余裕をもたせた  $H/L=5$  の領域が適当であると考えられる。この領域内では放電条件によらずほぼ同一の I-t 曲線が得られるが, 本実験では Fig. 6 中に★印で示した放電電流 30 mA, アルゴン圧力 22 mbar を用いた。

### 3.2 定量法の検討

#### 3.2.1 光強度積分法適用の妥当性の検討

Zn は上層と下層に共通に含まれているが, その含有率は上層では 10~30%, 下層では 85~90% と大きく異なっている。したがって Fig. 2 の I-t 曲線において, 付着量  $6 \text{ g/m}^2$  の上層をスパッタするのに要する時間が  $27 \text{ g/m}^2$  の下層をスパッタする時間とほぼ等しいことからわかるように, そのスパッタリング速度は大きく異なっている。またこれら両層では共存元素である Fe および Ni の影響によつて Zn の発光効率が異なる可能性がある。本実験では装置上の制約のため定電流制御による放電を用いたが, この場合にはアルゴン流量を変化させて放電条件を変えると Zn-Fe 合金の Zn と Fe の発光量の比が変化することが知られている<sup>15)</sup>。本実験ではアルゴン圧力すなわちアルゴン流量は一定にしているが, この場合においても上記の2層の Zn の発光効率が等しくなることを確認しておく必要がある。

Table 1 の No. 4, 5 に示す Zn-Fe および Zn-Ni 単層めつき鋼板を用いてこの点を検討した。Fig. 7 にこれら2種のめつきの Zn 付着量と積分強度との関係を示す。Zn 積分強度は Zn の I-t 曲線全体にわたつて積分した値を用いた。また Zn-Fe 層の Zn 付着量は Zn-Ni 層の約 1/10 であるので, Zn-Fe 層のプロットは付着量, 積分強度とも 10 倍に拡大して示した。Zn-Fe 層中の Zn と Zn-Ni 層中の Zn は同一直線上にあることが明らかである。これはスパッタ量と積分強度が

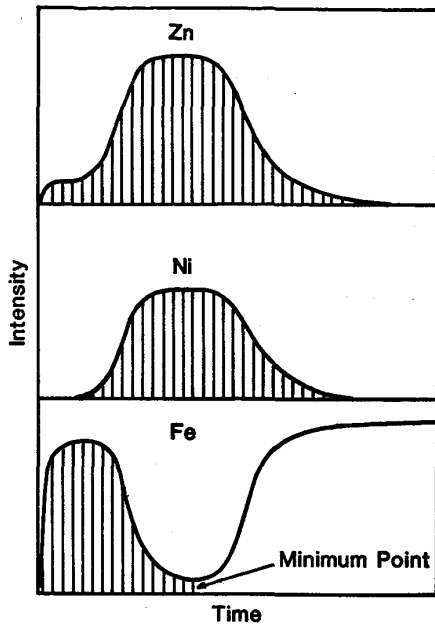


Fig. 8. Integration method of intensity.

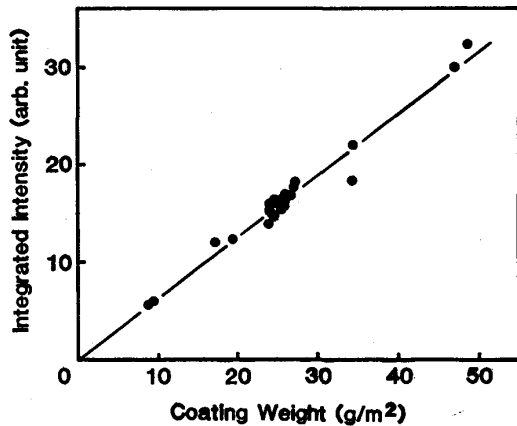


Fig. 9. Relationship between integrated intensity and coating weight of Zn.

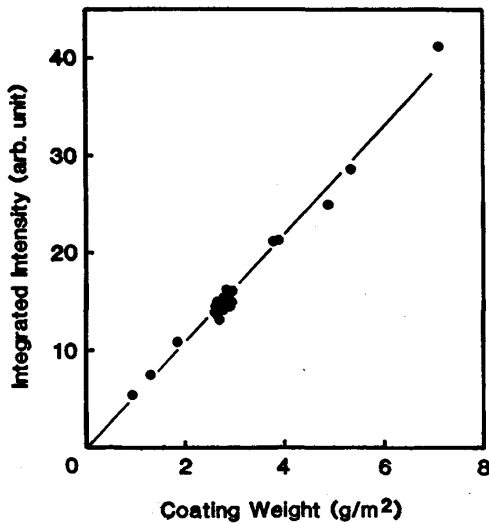


Fig. 10. Relationship between integrated intensity and coating weight of Ni.

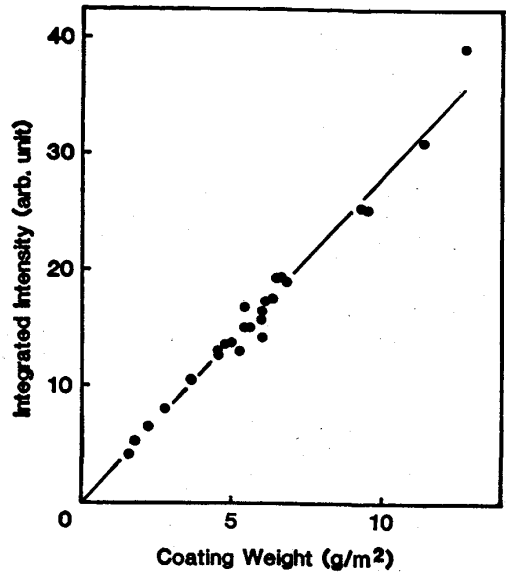


Fig. 11. Relationship between integrated intensity and coating weight of Fe.

Table 2. Analytical accuracy.

Element	Range of coating weight (g/m <sup>2</sup> )	$\sigma_d$ (g/m <sup>2</sup> )
Zn	10~50	1.5
Ni	1~7	0.15
Fe	2~14	0.34

比例するという光強度積分法の仮定が本実験の場合に成立することを示している。

3.2.2 検量線

前節の結果にもとづき、Table 1 の No. 3 に示す基準試料を用いて、Zn, Fe, Ni それぞれの元素に対し付着量と積分強度の関係を求め、これを以下に述べる定量分析のための検量線とした。ここで積分強度としては、Fig. 8 に示すように、Zn および Ni は I-t 曲線全体の積分、Fe については I-t 曲線の極小点までを Zn-Fe 層からの Fe による発光と考えて放電開始より極小点までの積分を採用した。

Fig. 9~11 に Zn, Ni, Fe それぞれの積分強度と付着量との関係を示す。いずれの元素も積分強度と付着量とは良好な直線関係を示すことがわかる。

したがって検量線としては次式で示す原点を通る 1 次回帰式を用いることとした。

$$w_j = A_j \cdot \int I_j dt \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $w_j$  は元素  $j$  ( $j = \text{Zn, Ni, Fe}$ ) の GDS による付着量の分析値、 $I_j$  は元素  $j$  の発光強度、 $t$  は積分時間、 $A_j$  は元素  $j$  の検量線定数である。

GDS による分析値  $w_j$  と AAS による分析値 (基準値)  $w_{sj}$  より、次式に示す分析値の正確さ  $\sigma_{dj}$  を推定し

た.

$$\sigma_{dj} = \sqrt{\sum (w_j - w_{sj})^2 / (n-1)} \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $n$  は試料数である. 結果を Table 2 に示す. Zn, Ni の  $\sigma_{dj}$  は Zn-Ni 単層めっきの場合<sup>20)</sup>と大差のないことがわかる.

Zn, Ni, Fe それぞれの検量線を決定すれば, 未知試料を測定し積分強度を求めることにより, 各元素の付着量が明らかになる. しかしこれら 3 種の値のみでは上下層それぞれの付着量と含有率は一義的に決定できない. このためには I-t 曲線の形で測定された深さ方向の情報を活用する必要がある. ここでは I-t 曲線を C-W 曲線に変換する方法を用いることにした.

3.2.3 I-t 曲線の C-W 曲線への変換

I-t 曲線の C-W 曲線への変換は次に述べる方法にて行つた.

時間  $t$  における元素  $j$  の単位時間当たりのスパッタ量  $\eta_j$  はその発光強度  $I_j$  に比例するという光強度積分法の仮定により, 次式が成立する.

$$\eta_j = \frac{dw_j}{dt} = A_j \cdot I_j \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $A_j$  は前節で述べた元素  $j$  の検量線定数である.

時間  $t$  における元素  $j$  の含有率  $C_j$  は次式で示される.

$$C_j = \frac{\eta_j}{\eta_{Zn} + \eta_{Ni} + \eta_{Fe}} = \frac{\eta_j}{\sum \eta_j} \dots\dots\dots (4)$$

また時間  $t$  までにスパッタされた元素の総量は次式で示される.

$$W = \int (\eta_{Zn} + \eta_{Ni} + \eta_{Fe}) dt \dots\dots\dots (5)$$

$W$  を横軸,  $C_j$  を縦軸として表示したものが C-W 曲線である.

Fig. 2 に示す I-t 曲線を C-W 曲線に変換したもの

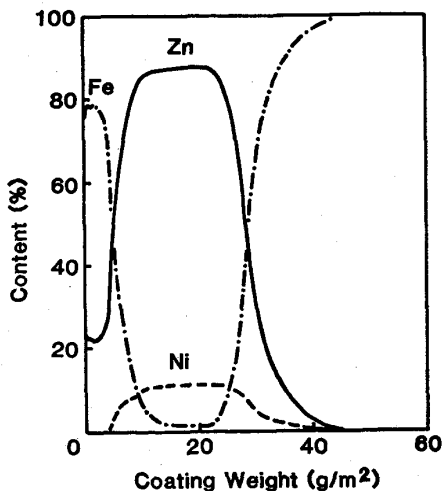


Fig. 12. Content-coating weight curve.

を Fig. 12 に示す. 当然のことながら, I-t 曲線に比べ C-W 曲線では Zn-Ni 層に対する Zn-Fe 層の比率が減少している.

3.2.4 GDS による値と AAS による値との対応

C-W 曲線が作成できれば, 本来はこの曲線から上下層それぞれの含有率と付着量が決定できるはずである. しかし実際の C-W 曲線は Fig. 12 に示すように上下めっき層の界面, めっき層と素地との界面などが不明瞭で各元素の含有率がなだらかに変化しており, めっき層の付着量が少ない場合には平坦部が見られないこともある. したがって C-W 曲線から上下各層の含有率と付着量を決定するためには, 何らかの処理が必要である. ここでは以下の方法を採用した.

まず Zn-Fe 層については C-W 曲線の Fe 含有率のプラトー値をとり, その時点での Zn 量との比率から Fe 含有率を決定した. つぎにこの値と積分強度を検量線により換算した Zn, Ni, Fe それぞれの付着量を用いて, 以下の式より Zn-Fe 付着量, Zn-Ni 付着量, Zn-Ni 層の Ni 含有率を決定した.

$$\text{Zn-Fe 付着量} = (\text{Fe 付着量}) / (\text{Zn-Fe 層の Fe 含有率}) \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{Zn-Ni 付着量} = (\text{Zn 付着量}) + (\text{Fe 付着量}) + (\text{Ni 付着量}) - (\text{Zn-Fe 付着量}) \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{Zn-Ni 層の Ni 含有率} = (\text{Ni 付着量}) / (\text{Zn-Ni 付着量}) \dots\dots\dots (8)$$

なお C-W 曲線から Zn-Ni 層の Ni 含有率を先に決定する方法も考えられる. この場合にはまず Zn-Ni 層中の Zn 量を決定し, この量を全 Zn 量から差し引いて, Zn-Fe 層中の Zn 量を決定することになるが, Zn-Fe 層中の Zn 量は非常に少ないため, Zn-Ni 層中

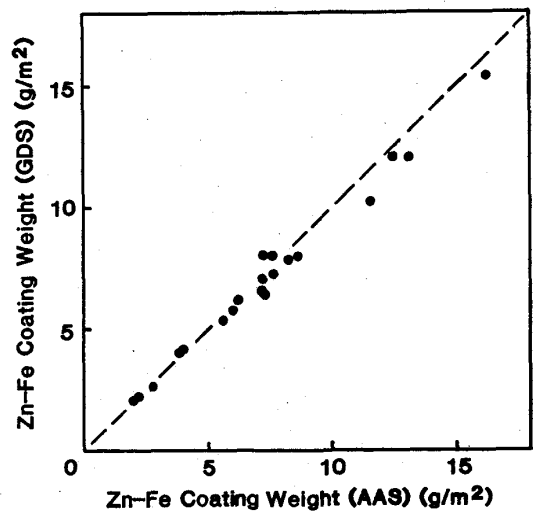


Fig. 13. Comparison of Zn-Fe coating weight measured by GDS and AAS.

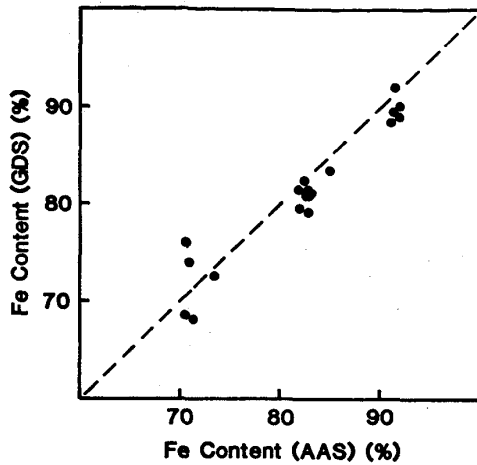


Fig. 14. Comparison of Fe content of Zn-Fe layer measured by GDS and AAS.

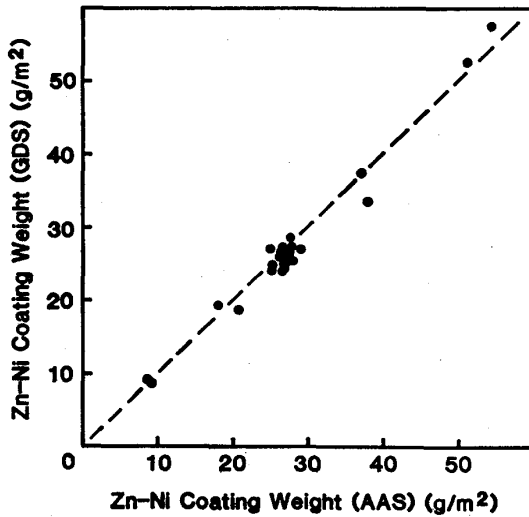


Fig. 15. Comparison of Zn-Ni coating weight measured by GDS and AAS.

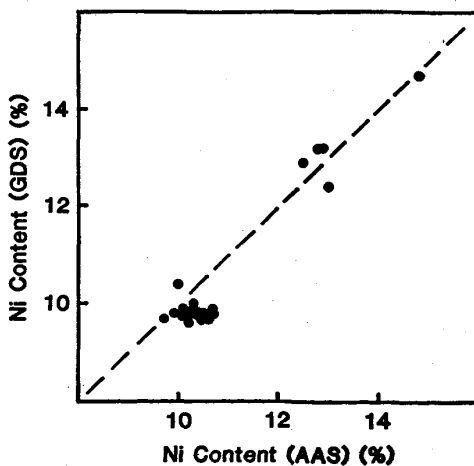


Fig. 16. Comparison of Ni content of Zn-Ni layer measured by GDS and AAS.

の Zn 量のわずかな誤差により Zn-Fe 層の Fe 含有率が大きく変動する危険性がある。この危険をさけるため、ここでは前述の方法によつた。

Table 1 の No. 6 の試料をこの方法により上下層それぞれの付着量と含有率を求め、これらを AAS による値と比較した。結果を Fig. 13~16 に示す。いずれの図とも GDS による値と AAS による値はよく一致しており、偏りもほとんど認められない。

なお AAS による分析では、Zn-Fe 層の Fe 含有率を求めるためにステンレス鋼板上に Zn-Fe 層のみを別にめつきし、この値を 2 層めつきの Zn-Fe 層の値としている。同一条件で Zn-Fe 合金めつきを行つても、Zn-Ni 上とステンレス鋼板上に同一の Fe 含有率の Zn-Fe 合金がめつきされるとは必ずしも限らず、差異を生じている可能性がある。これを調査するため、Cu 板、ステンレス鋼板および冷延鋼板の 3 種の素地上に同一条件で Zn-Fe 合金めつきを施した。AAS による Fe 含有率の測定結果は最大で 2% の差しか生じなかつた。したがつて基準値として用いているステンレス鋼板上の Zn-Fe 層の Fe 含有率が実際の 2 層めつき鋼板の Zn-Fe 層の Fe 含有率と大きく異なることは考えがたい。

次に AAS による分析のため塩酸でめつき層を溶解しているが、この際に素地の Fe も溶解し Fe の AAS 分析値に誤差を生じるおそれがある。素地の溶解を抑制するため塩酸中に有機インヒビターを 0.5% 添加しているが、この場合の素地 Fe の溶解量は、めつき層を溶解するのに必要な時間と Fe の溶解速度より最大でも 0.1 g/m<sup>2</sup> と見込まれる。したがつて本実験の場合には素地の溶解による AAS の分析誤差は無視できるものと考えられる。

#### 4. 結 言

Zn-Fe/Zn-Ni 2 層型合金電気めつき鋼板の GDS による定量分析を検討した。その結果、以下に示す項目が明らかになつた。

(1) めつき層の分離の程度 ( $H/L$ ) は放電電流の増加およびアルゴン圧力の減少、すなわち放電エネルギーの増加により向上する。しかし放電エネルギーが過大となると放電は不安定となり  $H/L$  は低下する。

(2) Zn, Ni, Fe それぞれの元素について、発光強度の積分値と付着量は直線関係にある。これらの検量線の正確さ ( $\sigma_d$ ) は Zn 10~50 g/m<sup>2</sup> に対して 1.5 g/m<sup>2</sup>, Ni 1~7 g/m<sup>2</sup> に対して 0.15 g/m<sup>2</sup>, Fe 2~14 g/m<sup>2</sup> に対して 0.34 g/m<sup>2</sup> となる。また Zn-Fe 層中の Zn と Zn-Ni 層中の Zn は同一検量線にのる。これらは光強

度積分法の適用が可能であることを示している。

(3) 上層の Fe 含有率は C-W 曲線の Fe プロファイルのプラトー値から求めることができる。この値をもとに計算した上下層の含有率と付着量は AAS による分析値とよく一致する。

以上の結果から考えると、GDS は 2 層めつき鋼板の定量分析法として十分適用が可能であるといえる。

#### 文 献

- 1) R. BERNERON and J. C. CHARBONNIER: Proc. 7th ICVM, Tokyo Japan (1982)
- 2) J. B. HORTON, A. R. BORZILLO, N. KUHN and G. J. HARVEY: Extended Abstract of Intergalva 79, Paris (1979 年 5 月)
- 3) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 332
- 4) 大橋善治, 山本泰子, 角山浩三, 岸高 寿: 鉄と鋼, 64 (1978), S 816
- 5) 大橋善治, 山本泰子, 角山浩三, 岸高 寿: 鉄と鋼, 65 (1979), S 360
- 6) 大橋善治, 山本泰子: 鉄と鋼, 67 (1981), S 1110
- 7) 田中 勇, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 68 (1982), S 322
- 8) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1054
- 9) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1344
- 10) 稲垣淳一, 西本昭彦, 中岡一秀, 秋吉孝則, 岩田英夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1059
- 11) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1052
- 12) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 295
- 13) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 296
- 14) 石橋耀一, 吉岡 豊, 石井照明, 福井 勲, 深山隆男: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1044
- 15) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至, 辺見直樹, 中島一二: 鉄と鋼, 71 (1985), A109
- 16) 鈴木敏子, 古主泰子, 清水真人, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 71 (1985), A105
- 17) 藤野允克, 松本義朗: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1045
- 18) 古主泰子, 岡野輝雄, 大橋善治, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1046
- 19) 岩井正敏, 寺田 誠, 堺 裕彦, 野村伸吾: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1214
- 20) 野村伸吾, 堺 裕彦, 岩井正敏, 寺田 誠: 神戸製鋼技報, 35 (1985) 4, p. 39
- 21) I. KOKUBO, S. NOMURA, H. SAKAI, M. SAKAGUCHI and M. IWAI: SAE 830518
- 22) S. NOMURA, H. SAKAI, H. NISHIMOTO, T. UEGAKI, M. SAKAGUCHI, M. IWAI and I. KOKUBO: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 930