

# 高潤滑防錆鋼板の品質特性におよぼす ベース有機樹脂および添加剤の影響

三好 達也\*・大熊 俊之\*・山下 正明\*

Effect of Base Resin Component and Additives on Performance of Organic Composite Coated Steel Sheet with Excellent Lubrication

Tatsuya MIYOSHI, Toshiyuki OKUMA and Masaaki YAMASHITA

**Synopsis :** There is an increasing demand for steel sheet that should be completely free from oiling and degreasing during the forming operation in order to improve working environment and hence global environment ; In order to achieve this we studied a lubricated galvanized steel sheet, which has a thin organic film consist of base resin, lubricant and silica for the anti-corrosive agent on the chromated upper layer.

A lubricated galvanized steel sheet requires not only good lubricity but also good resistance to mechanical damage that causes deterioration of surface appearance. From the point of the improvement of resistance against mechanical damage, an organic film has high level of mechanical strength to reduce powdering by sliding, and has adequate softness that allows the film to follow to the press deformation well. The tensile strength and elongation of various polyurethane resin films were measured. On the basis of the test results, it was concluded that blended aromatic resin base polyurethane and aliphatic one was bridged by hardener has good mechanical properties to provide excellent surface appearance.

Polyethylene lubricant in the film had good coefficient of friction at wide range of temperature, as compared with other solid lubricant. From the point of the balance of corrosion resistance and surface appearance after forming, 10 ~ 15wt% silica content in the film had better performance.

**Key words :** lubricated galvanized steel sheet ; surface appearance ; aromatic ; aliphatic ; draw bead test ; tensile strength ; elongation ; thermosetting polyurethane resin ; polyethylene ; silica.

## 1. 緒言

現在、亜鉛系めっき鋼板を中心とした表面処理鋼板、特に化成処理鋼板は、防錆性向上や様々な機能付与のニーズを受け、一般家電製品のほか、AV・OA機器などの構成材料として広く使用されている<sup>1)</sup>。その一方で、化成処理鋼板が家電用部材として使用される場合、鋼板の割れなどの成形不良や金型の損傷を防ぐため、表面に塗油して成形加工を行い、さらに溶剤を大量に使用する脱脂工程で油を除去しなければならないという問題があった。この工程を合理化する観点から、無塗油で成形が可能な化成処理鋼板が望まれていた。

また近年になり、地球環境保護の立場から、脱脂剤として汎用的に使用されている特定フロンやトリクロロエタンを全廃する動きが世界的に活発化し、1987年のモントリオール議定書締約国会議においてオゾン層破壊物質(ODS)規制が採択され、これに基づき、1995年末にODSの製造・使用を全廃することが決定された<sup>2)</sup>。日本国内でも、特にアルカリ系脱脂設備を保有されない多くの需要家では、新規設

備の導入には設備自体の大型化、および廃水処理対策に伴うコスト増が問題になるため、抜本的解決策としての無洗浄技術を切望している。

以上のような背景を踏まえ、完全無塗油・無脱脂で連続プレス成形が可能であり、かつ成形後に無塗装で使用する機会が多いことから、成形後の外観品質と耐食性に優れた潤滑防錆鋼板が強く要望されていた。このようなニーズに対して、鉄鋼各社で潤滑防錆鋼板(潤滑鋼板)が、種々工業化されている<sup>3-7)</sup>が、それらの潤滑鋼板は厳しい成形条件での割れ発生や外観劣化(疵、黒化の発生)という品質面での課題を有しており、筆者らはそれらを改善するための検討を実施し、高潤滑有機皮膜を開発した<sup>8-14)</sup>。前報<sup>15)</sup>においては、潤滑防錆鋼板のプレス成形時に発生する外観劣化の原因究明と成形後外観のラポ評価方法の検討を行い、これを基に高速連続プレス時の皮膜剥離や微粉化による外観劣化防止の観点から、ベース有機樹脂として力学的特性に優れたポリウレタン系樹脂が成形後外観も優れていることを明らかにした。本報では、これらの知見に基づき、高潤滑防錆鋼板の潤滑有機皮膜のベース有機樹脂としてのポリウレ

タン系樹脂成分および力学的特性、潤滑剤の種類、防錆添加剤としてのシリカ配合量が、成形後外観、動摩擦係数、耐食性などの品質特性におよぼす影響について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 潤滑有機皮膜組成

潤滑有機皮膜はベース有機樹脂、潤滑剤、防錆添加剤から構成されており、ベース有機樹脂については前報<sup>15)</sup>で着目した熱硬化性ポリウレタン系樹脂から骨格構造中の脂肪族、芳香族の割合およびそれらの配合形式を中心に新規ポリウレタン樹脂を検討した。潤滑剤は固体潤滑剤の中から幅広く検討した。防錆添加剤は有機複合被覆鋼板に多く使用されているシリカを用い、その添加比率について検討した。

次に示す組成を標準とした各種樹脂塗布液を作成し、試験に供した。

- ①熱硬化性樹脂 100(固形分重量比)  
 ポリウレタン系(分子量15000~25000: 9種)  
 TypeA: 分子中の脂肪族成分割合が多いポリウレタン  
 (分子量15000, 20000, 23000: 3種)  
 TypeB: 分子中の芳香族割合成分が多いポリウレタン  
 (分子量15000, 17000, 20000: 3種)  
 TypeC: 分子中の芳香族・脂肪族成分割合が同レベル  
 のポリウレタン(分子量15000, 20000: 2種)  
 TypeD: TypeAとTypeBの混合(A/B=1/1)(A:分  
 子量23000, B:分子量15000: 1種)

硬化剤:メラミン樹脂(主剤/硬化剤=100/10)

- ②潤滑剤 10(固形分重量比)  
 ポリエチレン系  
 (分子量:1000, 2000, 3000, 5000, 8000: 5種)  
 ポリプロピレン系(分子量:7000, 9000: 2種)  
 パラフィン系(分子量:350, 500: 2種)  
 四フッ化エチレン系  
 (平均粒径:0.3 $\mu$ m, 3 $\mu$ m, 5 $\mu$ m, 7 $\mu$ m: 4種)  
 二硫化モリブデン(平均粒径:1 $\mu$ m, 4 $\mu$ m: 2種)

- ③防錆添加剤 0~40(固形分重量比)  
 ヒュームドシリカ(一次粒径:12nm)

なお、本論文中で特に示さない場合は、下記を標準とした。

- ポリウレタン系樹脂(TypeD) 100(固形分重量比)
- ポリエチレン系潤滑剤(分子量1000) 10(固形分重量比)
- ヒュームドシリカ 10(固形分重量比)

#### 2.1.2 供試材作製

板厚0.8mm、めっき付着量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板に、付着量が金属クロム換算で $40\text{mg}/\text{m}^2$ になるように、塗布型クロメート処理を施した。乾燥後、その表面に前記各塗液をバーコーターにて塗布し、誘導加熱式焼き付け炉

で到達板温が $200^\circ\text{C}$ になるように焼き付けることにより、 $2.0 \pm 0.1\mu\text{m}$ の潤滑有機皮膜を形成し、供試材とした。

### 2.2 品質特性の評価および解析方法

#### 2.2.1 潤滑性

潤滑性は、鋼板とダイス間の摩擦抵抗、つまり動摩擦係数で評価した。高速・連続プレス成形では、金型や鋼板表面の温度が $150^\circ\text{C}$ 程度まで上昇することが知られている<sup>16,17)</sup>が、これを考慮し、Fig. 1に示すビードを用いた平板摺動試験および温度調整可能なビードを用いて、常温のみならず、高温時の動摩擦係数を測定した。具体的には、装置にサンプルおよび平面状ビードを取付け、サンプルを鉛直方向に引き抜いた場合の引き抜き力を測定し、動摩擦係数を求めた。試験は押しつけ圧 $80\text{N}/\text{mm}^2$ 、引き抜き速度 $500\text{mm}/\text{min}$ の条件で行った。

#### 2.2.2 成形後の外観性

成形による外観劣化、すなわち黒化現象や皮膜剥離によるめっき損傷は、主に成形時の金型と鋼板の摺動、および鋼板自体の変形とに起因して発生するため、評価法においてもこの両方のファクターを伴うものが必要である。このような条件を満たす評価法としてドロービード試験<sup>18)</sup>を適用

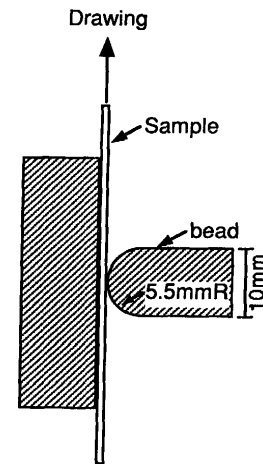


Fig. 1. Friction test apparatus.

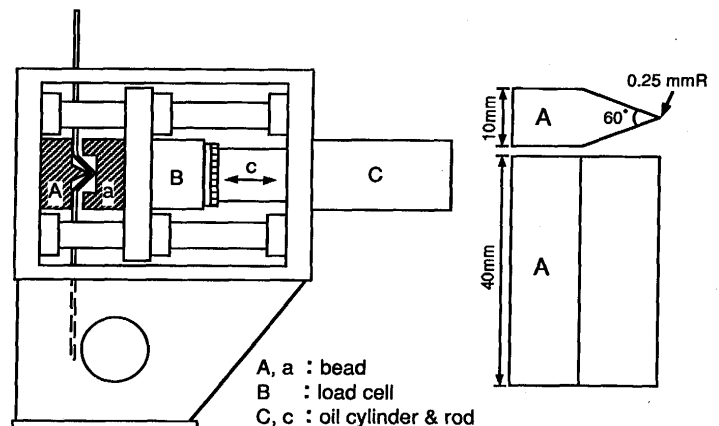


Fig. 2. Draw bead test apparatus.

した。Fig. 2 に示すドロービード試験装置にサンプルおよびビードを取付け、サンプル(230×30mm)を鉛直方向に引き抜いた。試験は押しつけ荷重4900N、引き抜き速度200mm/min、ビード先端径0.25mm、ビード高さ4mmにて行った。評価は、摺動および変形部分をセロハンテープで剝離し、白紙の上に張り付け、セロハンテープのみを同様に張り付けたものを基準とし、色差計(スガ試験機(株)製カラーテスターH-CT)で明度L値を測定し、この明度差をテープ黒化度 $\Delta L$ として評価し、さらに、試験前後の重量変化を測定し、これを皮膜剝離量 $\Delta W$ として評価した。

### 2.2.3 成形後の耐食性

成形後の耐食性としては、ブランク100mm、円筒ポンチ50mm-5mmR、円筒ダイス51.9mm-5mmR、しわ押さえ荷重1ton、成形高さ40mmの条件で成形した円筒カップを用いて、塩水噴霧試験(SST)による白錆面積1%以上の発生時間にて評価した。

### 2.2.4 潤滑有機皮膜の力学的特性

熱硬化性樹脂100重量部、ポリエチレン系潤滑剤10重量部、ヒュームドシリカ10重量部からなる塗料を、ポリプロピレン製シートの表面に、皮膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し、焼き付けた後、潤滑有機皮膜を剝離したものを $80\times 10\text{mm}$ のサイズに切断し、引張試験を行った。試験条件は引張試験機(オリエンテック(株)製テンシロンRLM-100PL)を使用し、温度は $25^\circ\text{C}$ 、引張速度は $5\text{mm}/\text{min}$ にて行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 潤滑有機皮膜設計の考え方

高潤滑防錆鋼板の開発に当たり、単に無塗油・無脱脂でプレス成形が可能であるだけでなく、疵や変色(黒化)といった外観劣化が発生しないことを品質上の目標とした。そこで、前報<sup>15)</sup>で述べたように潤滑有機皮膜としては、①連続プレス成形時の温度上昇を考慮し幅広い温度領域で低動摩擦係数を実現すること、②プレス成形により皮膜が下地鋼板から剝離しないための密着性、③力学的特性に優れること、すなわち高面圧下の摺動や変形により潤滑有機皮膜が微粉化しないための強度とプレス成形による変形に追従できるための伸びを高レベルで兼ね備えることが必要と推定し、これらを実現するために、ベース有機樹脂、潤滑剤および防錆添加剤について検討を行い、次のことが判明した<sup>15)</sup>。

①については、潤滑有機皮膜に使用するベース有機樹脂として、熱硬化性樹脂が有効であり、さらに添加する潤滑剤として、常温から $150^\circ\text{C}$ 程度の幅広い温度領域で優れた潤滑性を示すものが必要である。

②については、ドロービード試験において潤滑有機皮膜が剝離しないことが重要であり、下地のクロメート処理した亜鉛めっき鋼板との密着性が潤滑剤、防錆添加剤の添加によって低下しないことが必要である。

③については、種々の熱硬化性樹脂の力学的特性、すなわち抗張力(強度)および伸びを測定し、ドロービード試験によるテープ黒化度 $\Delta L$ および皮膜剝離量 $\Delta W$ との関係を明確化することにより、優れた品質性能を有する潤滑性有機皮膜の開発に結び付けることができると考えられる。そこでアクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂について力学的特性と成形後外観を調べた結果、比較的伸びの大きいポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂が良好であり、さらにその中でも抗張力(強度)の高いポリウレタン系樹脂の方が良好であることがわかった。

### 3.2 特殊ポリウレタン樹脂の開発

前報<sup>15)</sup>の結果から、ポリウレタン系樹脂が潤滑有機皮膜のベース有機樹脂として良好であることがわかったので、ポリウレタン系樹脂について、さらに成形後外観を向上させるために、伸びと抗張力を高レベルで両立するために新規ベース有機樹脂の検討を行った。前報<sup>15)</sup>でも述べたように、ポリウレタン系樹脂において伸びの大きいものは脂肪族成分の割合が多く、抗張力の大きい有機樹脂は芳香族成分の割合が多いことが特徴である。したがって、伸びを維持し、かつ抗張力を大きくするためには、脂肪族成分と芳香族成分の両方の特徴を大きく損なうことなく配合し、有機樹脂皮膜として構成すると高レベルでの伸びと抗張力の両立が達成できると考えられる。そこでFig. 3に示すように、脂肪族成分と芳香族成分の配合について検討した。Fig. 3はベース有機樹脂の骨格を模式的に示したものであり、図中の長方形は部分は剛直な特性を有する芳香族成分を主体とするセグメントを表し、波形部分は柔軟な特性を有する脂肪族成分を主体とするセグメントを表している。また、丸部分は硬化剤を表しており、硬化剤間の長方形、波形もしくはその組み合わせがベース有機樹脂1分子を示している。TypeAは抗張力に特徴のある芳香族成分を主体とする主剤を硬化剤によって3次元網目構造としたものであり、TypeB

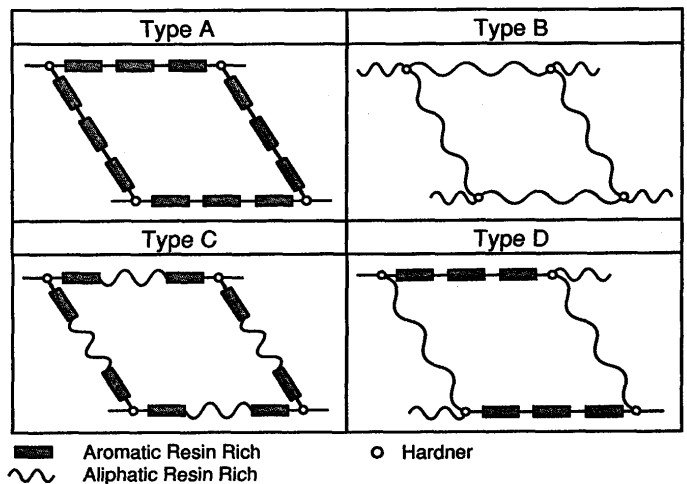


Fig. 3. Schematic models of various type of cured polyurethane resin.

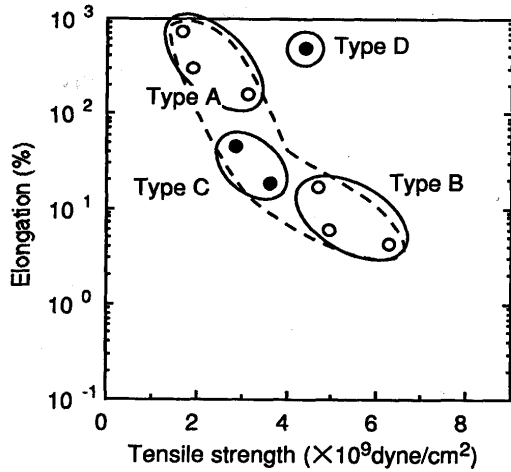


Fig. 4. Results of measurement of elongation and tensile strength of various types of polyurethane resin.  
Lubricant : polyethylene 10wt%  
Anti-corrosive agent : silica 10wt%

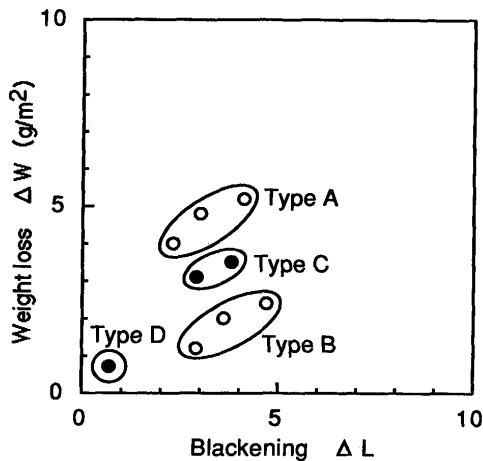


Fig. 5. Results of draw bead test on various organic composite coated steel sheets with lubrication.  
Lubricant : polyethylene 10wt%  
Anti-corrosive agent : silica 10wt%

は伸びに特徴のある脂肪族成分を主体とする主剤を使用したものを模式化して現したものである。一方、TypeCはベース有機樹脂1分子中に脂肪族成分と芳香族成分を配合したものであり、TypeDはベース有機樹脂1分子が脂肪族成分主体のものと芳香族成分主体のものを別々に配合したものである。また分子量については、大きいものの方が伸びが高く、小さいものの方が強度が高い傾向にある。Fig. 4にこれらの4タイプのベース有機樹脂群について伸びと抗張力を測定した結果を示す。TypeCでは伸びと抗張力がそれぞれの特徴を発揮できず、TypeAとBの中間的な特性しか得られなかったのに対して、TypeDは伸びをほぼ維持できている、抗張力は多少低下しているものの、TypeCに比べ高くなっていることがわかった。この結果から、配合方法として脂肪族成分と芳香族成分をそれぞれ主体とするベース

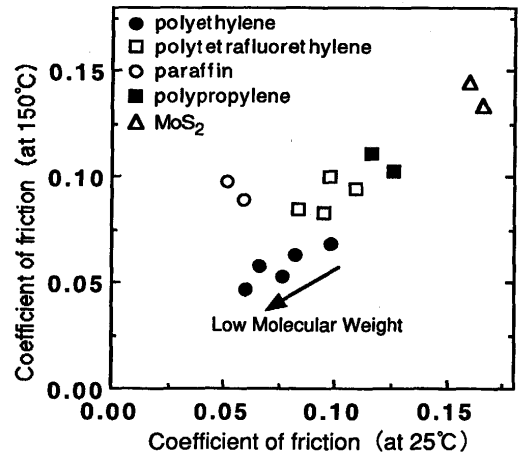


Fig. 6. Results of measurement of coefficient of friction at 25°C and 150°C on various organic composite coated steel sheets with lubrication.  
Base resin : polyurethane (Type D)  
Anti-corrosive agent : silica 10wt%

有機樹脂を配合し、硬化剤によって架橋させて3次元網目構造をつくることによりTypeDの有機樹脂皮膜を形成することが伸びと抗張力の両立に対して望ましい方法であることが明らかとなった。さらに、TypeA~Dのベース有機樹脂群についてドロビード試験による成形後外観を評価した結果をFig. 5に示す。この図からわかるように、伸びと抗張力を両立した樹脂は、伸びだけが大きい樹脂に比べて、さらに良好な成形後外観を実現できると言える。

### 3・3 潤滑性、プレス成形性、成形後外観におよぼす添加剤の影響

#### 3・3・1 潤滑剤の影響

鋼板を高速連続プレス成形する場合の温度上昇を考慮し、幅広い温度領域において低動摩擦係数を得ることができると潤滑剤について検討した。Fig. 6はTypeDのポリウレタン系樹脂に各種潤滑剤を添加した塗料を鋼板上に有機樹脂皮膜厚が2.0μmになるように塗布し、焼き付けしたサンプルの25°Cおよび150°Cにおける動摩擦係数を測定した結果である。なお、潤滑剤の添加量については、ベース有機樹脂100固形分重量比に対して、10固形分重量比以上では動摩擦係数がほぼ一定となるため、ここでは各潤滑剤とも10固形分重量比の添加量とした。Fig. 6から、各種潤滑剤の中で常温時はパラフィン系、ポリエチレン系潤滑剤が良好であり、高温時はポリエチレン系潤滑剤が低動摩擦係数を示すことが判明した。パラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレンは結晶性熱可塑性樹脂であり、プラスチック系の固形潤滑剤であることが知られている。パラフィンの融点は50~70°C<sup>19)</sup>、ポリエチレンの融点は90~140°C<sup>20)</sup>、ポリプロピレンの融点は130~160°C<sup>21)</sup>であるため、連続プレス成形時の金型や鋼板の温度上昇により潤滑剤が軟化すると言える。このような温度上昇や加圧力により軟化した潤滑剤が、金型と鋼板表面の間で流体潤滑に近い状態となることにより潤滑性を示

すものと考えられる。また、Fig. 6より、ポリエチレン系潤滑剤の中でも、より低動摩擦係数を示すものは低分子量のものである。これは低分子量の方が融点が低くなるため、より流体潤滑状態を形成しやすいためであると考えられる。パラフィンが高温において動摩擦係数が高くなるのは、融点が低く、分子量が小さいため、溶融粘度が低く流体潤滑膜が途切れてしまうためだと考えられる。一方、四フッ化エチレンは連続プレス成形時の温度上昇程度で、軟化するほど融点が低くない(330°C程度)<sup>22)</sup>ため、流体潤滑の様相は現れないので、ポリエチレンに比べて動摩擦係数が高いものと考えられる。

### 3.3.2 防錆添加剤(シリカ)の影響

有機複合被覆鋼板の有機樹脂皮膜に、防錆添加剤としてシリカを使用することが効果的であることが知られている<sup>23,24)</sup>。高潤滑防錆鋼板は家電機器や自動車用の内部部品として使用されるため、塗装せずに使用される例が多く、成形後無塗装での耐食性が重要となる。一方、潤滑有機皮膜中のシリカは成形時において金型と接触した場合、シリカ自体が優れた潤滑性を有するものでないため、潤滑性に影響をお

よぼすと考えられる。そこで、シリカの添加量と潤滑性、成形後外観および成形後耐食性の関係について検討した。

Fig. 7にTypeDのポリウレタン系樹脂100固形分重量比、低分子量ポリエチレン系潤滑剤10固形分重量比に対して、シリカの添加量を0~40固形分重量比変化させた塗料を鋼板上に有機樹脂皮膜厚が $2.0\mu\text{m}$ になるように塗布し、焼き付けしたサンプルの25°Cおよび150°Cでの動摩擦係数を測定した結果を示す。Fig. 7からわかるようにシリカ添加量15固形分重量比までは、ほぼ一定の動摩擦係数を示すが、20固形分重量比以上では急激に高くなっていることがわかる。また、Fig. 8に成形後外観をドローストック試験により評価した結果を示す。テープ黒化度 $\Delta L$ と皮膜剥離量 $\Delta W$ はともに動摩擦係数の場合と同様に20固形分重量比以上では急激に大きくなっていることがわかる。これは20固形分重量比以上の添加により潤滑有機皮膜の力学的特性が大きく変化しているためと考えられる。Fig. 9にシリカ添加量10, 40固形分重量比での潤滑有機皮膜の断面SEM像を示す。この写真からわかるように40固形分重量比においては潤滑有機皮膜が粗くなっていることがわかる。これらの結果から、シリカ

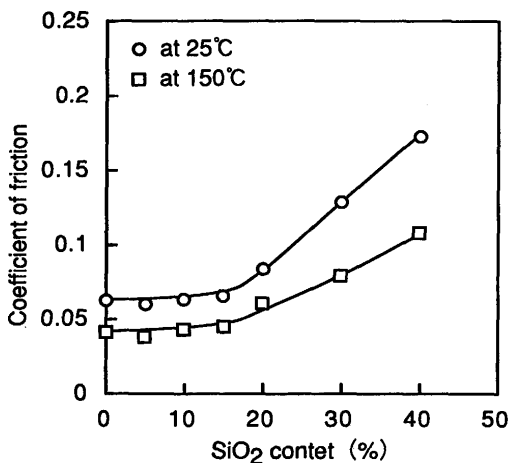


Fig. 7. Effect of  $\text{SiO}_2$  content in organic film on coefficient of friction of organic composite coated steel sheets.  
Base resin: polyurethane (Type D)  
Lubricant: polyethylene 10wt%

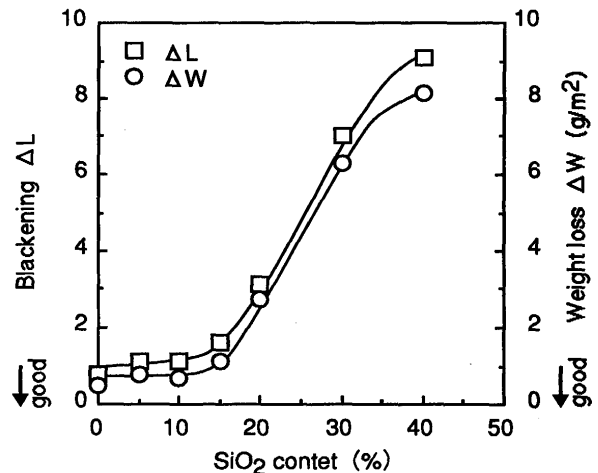


Fig. 8. Effect of  $\text{SiO}_2$  content in organic film on appearance of organic composite coated steel sheets after forming.  
Base resin: polyurethane (Type D)  
Lubricant: polyethylene 10wt%

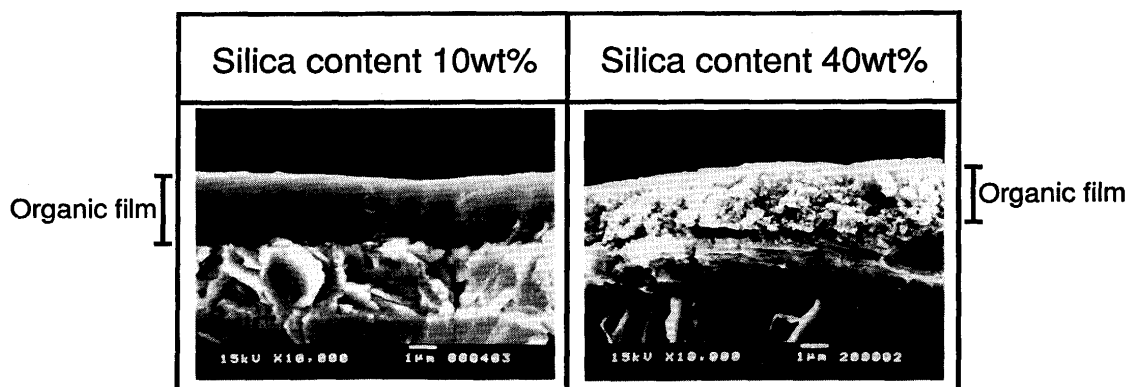


Fig. 9. Cross sectional SEM images of organic composite coated steel sheet.

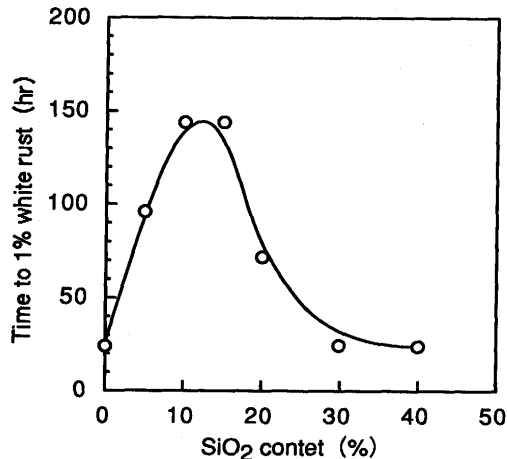


Fig. 10. Effect of SiO<sub>2</sub> content in organic film on corrosion resistance of organic composite coated steel sheets after forming.  
Base resin: polyurethane (Type D)  
Lubricant: polyethylene 10wt%

添加率20固形分重量比以上では潤滑有機皮膜が脆くなっている、すなわち伸びと抗張力が低下しているために成形後外観が低下するものと考えられる。また、Fig.10に円筒成形後のSSTによる耐食性の評価結果を示す。シリカ添加量が少ない領域(5固形分重量比以下)では、防錆添加剤としての効果が乏しいため耐食性に劣り、一方シリカ添加量が多い領域(20固形分重量比以上)では、成形時に潤滑有機皮膜が破壊されてしまうために、耐食性に劣るものと考えられる。

以上の潤滑性、成形後外観および成形後耐食性の結果から、シリカ添加量としては10~15固形分重量比が望ましいと言える。

#### 4. 結言

完全無塗油・無脱脂で連続プレス成形が可能であり、かつ成形後の外観品質と耐食性に優れた高潤滑防錆鋼板の潤滑有機皮膜組成について検討した。潤滑有機皮膜設計の基本的考え方から、ベース有機樹脂、潤滑剤、防錆添加剤(シリカ)の特性に関して検討した結果、以下の結論を得た。

(1) ベース有機樹脂の特性として、力学的特性、すなわ

ち伸びと抗張力(強度)を両立することが重要であることを明らかにし、これらを満足するベース有機樹脂としては、芳香族成分と脂肪族成分をそれぞれ主成分とするポリウレタン樹脂を配合したものを硬化剤によって架橋した熱硬化性ウレタン樹脂が最適であり、この有機樹脂によりプレス成形による有機樹脂皮膜の損傷を抑制できる。

(2) 幅広い温度領域で低動摩擦係数を実現する潤滑剤として、低分子量のポリエチレン系潤滑剤が最適である。

(3) 潤滑有機皮膜中へのシリカの添加量は、潤滑性、成形後外観および成形後耐食性の観点から、10~15固形分重量比が最適である。

#### 文 献

- 1) 山下正明: 塗装工学, 28 (1993), 475.
- 2) オゾン層保護対策産業協議会: オゾン層破壊物質使用削減マニュアル, (1992).
- 3) 大村 勝, 堀 伸次, 生天目 優, 椎野和博, 三代沢良明, 小沢一彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S1123.
- 4) 小田島壽男, 菊池郁夫: 鉄と鋼, 77 (1991), 1359.
- 5) 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 (1991), 340.
- 6) 川西義博, 鈴木信和: 住友金属, 43 (1991), 86.
- 7) 中元忠繁, 尾関昭二, 三木賢二, 堺 裕彦: 神戸製鋼技報, 43 (1993), 107.
- 8) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 材料とプロセス, 4 (1991), 1628.
- 9) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 表面技術協会第87回講演大会講演要旨集, (1993), 251.
- 10) 大熊俊之, 三好達也, 山下正明: 材料とプロセス, 6 (1993), 1551.
- 11) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 表面技術協会第88回講演大会講演要旨集, (1993), 237.
- 12) 大熊俊之, 三好達也, 山下正明: 表面技術協会第89回講演大会講演要旨集, (1994), 314.
- 13) 山下正明: 表面技術, 46 (1995), 244.
- 14) 三好達也, 杉本芳春, 大熊俊之, 山下正明: 材料とプロセス, 8 (1995), 1292.
- 15) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 鉄と鋼, 82 (1996), 754.
- 16) 木村好治, 岡部平八郎: トライボロジー概論, 養賢堂, (1982), 150.
- 17) 勝見俊之, 齊藤勝士: '92年度第3回薄板成形技術研究会資料, (1992), 72.
- 18) J.Inagaki, S.Nakamura, M.Yoshida and A.Nishimoto: SAE paper 890349 (1989).
- 19) 11290の化学商品, 化学工業日報社, (1990), 269.
- 20) 宮坂啓象, 今井淑夫, 中山和郎, 前田正彦, 南 智幸, 山本隆一, 渡辺武美: プラスチック事典, 朝倉書店, (1992), 337.
- 21) 同上, 356.
- 22) 同上, 502.
- 23) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原富 啓: 鉄と鋼, 72 (1986), 1038.
- 24) 窪田隆広, 山下正明: 鉄と鋼, 81 (1995), 76.