

電気Znめっき鋼板の白色度，光沢度に及ぼす浴中への微量無機物添加の影響

中野 博昭*・大上 悟*・岩井 正敏*²・秋山 徹也*³・福島 久哲*

Effect of Small Amount of Inorganic Additives on the Lightness and the Gloss of Electrogalvanized Steel Sheets

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Masatoshi IWAI, Tetsuya AKIYAMA and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : Zn was electrodeposited on a commercial steel sheet from the sulfate baths containing a small amount of inorganic additives. The lightness and the gloss of deposited Zn were evaluated by the conventional techniques and the morphology was observed using an atomic force microscope. On the basis of their effect on the appearance of deposited Zn, the additives used were classified into following three groups: Fe, Ni, Co, Al, Mg and Mn (Group I), Cr, W, Mo and Zr (Group II) and Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb and Ag (Group III). The additives of group I hardly affected the morphology, crystal orientation and surface roughness of deposited Zn, and therefore they caused no change in the lightness and the gloss compared with the deposit from additive-free bath. Since the additives of group II enhanced the (0002) orientation index of deposited Zn, the surface roughness decreased significantly. As a result, the lightness and the gloss of deposited Zn increased although the morphology was scarcely affected by these additives. The additives of group III caused a significant change in the morphology of deposited Zn and therefore the surface roughness changed considerably depending on the additive concentration in the baths. With an increase in the additive concentration in the baths, the lightness and the gloss were generally decreased, although the addition of extremely small amount of Cd, Ge, Sb and Ag compounds to the baths increased the lightness and the gloss of deposited Zn.

Key words: lightness and gloss; morphology of electrodeposited Zn; crystal orientation; inorganic additive; surface roughness; atomic force microscope.

1. 緒言

電気Znめっき鋼板は，クロメート処理，薄膜有機被覆処理が施され，未塗装で使用されることが多いため¹⁻³⁾，外観品質（白色度，光沢度）が重視されている。有機樹脂コーティング後の外観には，Znめっき皮膜の外観がそのまま反映されるため，Zn皮膜の外観を制御することが重要となっている。Zn皮膜の外観は，Zn結晶の配向性に依存することがこれまでに報告されているが⁴⁻⁸⁾，配向性と外観との関係においてはばらつきも大きく単純にZnの配向性のみでは決まらない。白色度，光沢度は，それぞれ拡散反射光，正反射光の強度に対応するため，Zn結晶表面のミクロな形態に依存することが予想されるが，その詳細については不明である。

一方，電気Znめっき鋼板のZnの結晶形態は，表面粗度⁹⁾，プレス成形性¹⁰⁾，クロメート処理性¹¹⁾等の諸特性に影響を及ぼすことが知られている。このため，Zn皮膜の結晶形態制御に関する研究は，電解因子および添加剤を含めた浴条件等について従来より多数行われている^{9,12-15)}。この中でも特に実機プロセスにおいては，めっき浴中への微量無機物の添加は重要な因子と考えられる。しかし，Zn皮膜の外観に及ぼすこれら各めっき因子の直接的な影響につい

ては，これまでほとんど報告されていない。著者らは，前報¹⁶⁾にてZn皮膜の結晶形態に及ぼす微量無機添加物の影響について報告し，微量無機物はZnの結晶形態，配向性に及ぼす影響の度合いに応じて，3種類にグループ分けできることを示した。Zn皮膜の外観は，Znの結晶形態に依存すると考えられるため，微量無機物の添加によっても大きく変化することが予想される。

本研究では，Znめっき鋼板の白色度，光沢度に及ぼす浴中への微量無機添加物の影響を調査し，前報にてグループ分けした3種類の元素ごとに，外観に及ぼす影響を比較することによって微量無機物を結晶形態に及ぼす影響の場合と同様に分類できるかどうかを検討した。また，Zn結晶表面のミクロな粗度は，通常の触針式の粗さ計では測定できないため，原子間力顕微鏡にて評価し，外観に及ぼす表面形状の影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

めっき原板としては，鉄多結晶体である低炭素AIキルド鋼材を使用した。電気Znめっきは，白金陽極板と鋼板を平行に立て，その間にめっき液を循環させる循環式めっ

平成12年4月6日受付 平成12年6月19日受理 (Received on Apr. 6, 2000; Accepted on June 19, 2000)

* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 2 (株) 神戸製鋼所鉄鋼部門 (Iron & Steel Sector, Kobe Steel, Ltd.)

* 3 九州産業大学 (Kyushu Sangyo University)

Table 1. Standard Zn plating conditions.

Bath composition	ZnSO ₄ ·7H ₂ O (mol/l)	1.20
	Na ₂ SO ₄ (mol/l)	0.56
	H ₂ SO ₄ (mol/l)	0.31
Operating conditions	Current density (A/m ²)	5000
	Flow rate(m/s)	1.3
	Temperature (°C)	60
	Coating weight (g/m ²)	20
	Anode-to-cathode gap(mm)	6
	Cathode streamwise(mm)	100
	Cathode height(mm)	50

き装置を用いて、Table 1に示す実用レベルの条件にて行った。めっき浴は、特級試薬とイオン交換水とにより調整した。なお、無機添加元素は、アニオン種の影響を除くため、硫酸塩(Fe, Ni, Co, Cu, Al, Mg, Mn, In, Ag, Cd, Sn, Pb, Zr)、酸化物(Cr, Ge, Sb), Na₂WO₄·2H₂O, Na₂MoO₄·2H₂Oの形で各々4.8×10⁻⁶~4.1×10⁻² mol/lとなるよう基本浴に添加、溶解した。めっき前処理としては、アルカリ脱脂(オルソ珪酸ナトリウム, 60°C, カソード電解 10 A/dm²×30s) および酸洗(10%硫酸, 3s浸漬)を行った。

2.2 白色度、光沢度の評価

白色度は、色差計(SZS-Z90)を用いて、JIS-Z-8722の0-d法にて測定した。この0-d法は、光トラップを用いることにより、正反射光成分は逃がし、正反射光以外の拡散反射光成分のみを積分球により集め、その積分強度にて白色度を評価するものである。

一方、光沢度は変角光度計(VGS-300A)を用いて、入反射角60°での正反射光を測定することにより評価した。

2.3 原子間力顕微鏡によるZn皮膜表面の粗さ測定

Znめっき皮膜の結晶形態を原子間力顕微鏡(AFM, ダイナミックモード, カンチレバー: Si₃N₄製)にて観察し、Zn結晶表面のマイクロな2次元粗さプロフィールを測定した。なお測定に際しては、一端より広い領域で表面形態を観察し、その代表的な箇所についてマイクロな領域のデータを採取した。その際、白色度、光沢度という因子は、特定の線上での表面凹凸で決定されるものではなく、表に出ている面の特性(傾斜角度, 大きさ)で決まるため、粗さプロフィール測定の走査方向は、同一画像内で複数箇所の任意の方向とした。

2.4 Znの結晶配向性調査

Znめっき皮膜の(0002)面の配向指数をX線回折装置(Cu-Kα, 管電圧40kV, 管電流20mA)にて測定した。(0002)Zn面の配向指数は、各結晶面の回折強度を測定した後、WillsonとRogersの方法¹⁷⁾で求めた。なお、回折強度のデータとしては(0002)面から(1122)面までを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 Zn皮膜の白色度に及ぼす微量無機添加物の影響

著者らは前報¹⁶⁾にて、電気Znめっき皮膜の結晶形態、

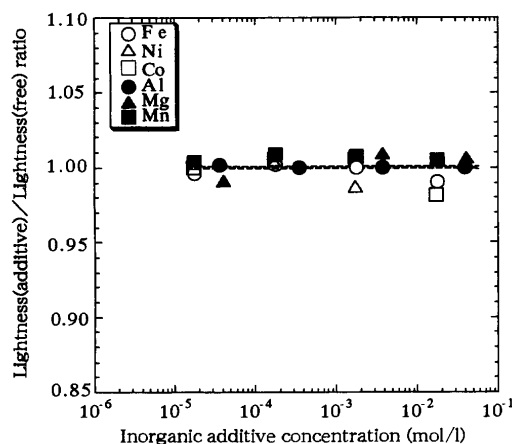


Fig. 1. Effect of group I inorganic additives on the lightness of electrodeposited Zn.

配向性に及ぼす浴中への微量無機添加物の影響を調査し、微量無機物は次の3種類に分類できることを示した。

グループI(Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn): めっき皮膜中に共析しないか共析したとしても極微量であるため、Znのエピタキシャル成長およびめっき過電圧に影響を及ぼさず、その結果Znの結晶形態、配向性とも変化させない。

グループII(Cr, Mo, W, Zr): めっき皮膜中に共析しないため、Znのエピタキシャル成長には影響を及ぼさずZnの板状積層結晶を残存させるが、(0002)Zn面の配向指数は増加させる。

グループIII(Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Ag): めっき皮膜中に共析し、Znのエピタキシャル成長を抑制するため、Znの板状結晶を消失させ、かつ(0002)Zn面の配向指数を低下させる。

これらの微量無機物を浴中へ添加した場合のZnめっき皮膜の白色度を調査した結果をFig. 1~3に示す。なお、図中縦軸のLightness (additive)は、微量無機物添加浴での白色度を、またLightness (free)は、微量添加物なしの標準浴での白色度を表しており、Lightness (additive)/Lightness (free)比が1を超えると、無機物添加によりZn皮膜の白色度が増加することを示している。なお、本研究でのLightness (free)は81.8である。Fig. 1に示すように、グループI(Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn)の微量無機物添加浴では、微量添加領域で添加量を変化させても、Zn皮膜の白色度は無添加の場合とほぼ同一で一定となっている。

次に、グループII(Cr, Mo, W, Zr)の微量無機物添加浴では、Zn皮膜の白色度は、10⁻⁵ mol/l前後の極微量添加において無添加の場合より高くなっており、それ以上の添加量では無機物添加の影響は飽和している。

Fig. 3には、グループIII(Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Ag)の無機物添加浴の結果を示す。これらの無機添加浴での特徴は、その添加量に伴い、白色度が変化していることである。添加量が10⁻⁴ mol/l以上の範囲では、白色度は添加量の増加とともに低下している。ただし、白色度の絶対値および

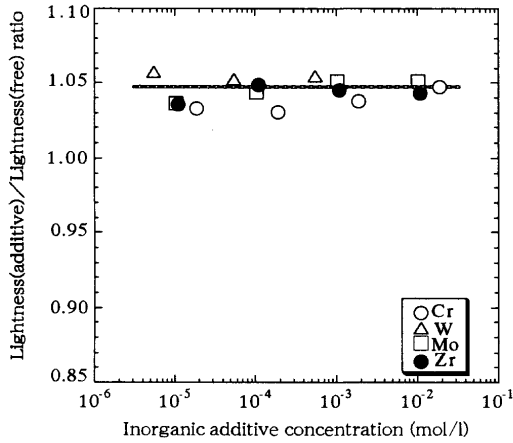


Fig. 2. Effect of group II inorganic additives on the lightness of electrodeposited Zn.

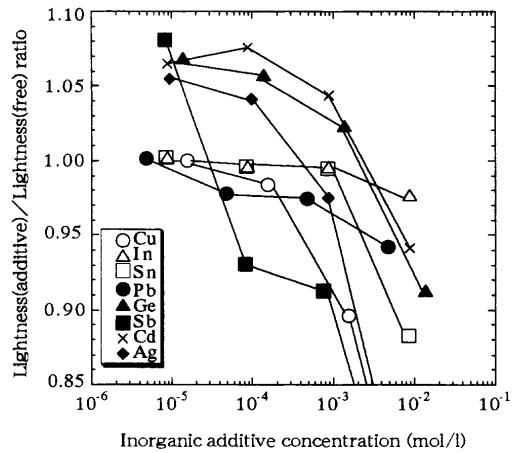


Fig. 3. Effect of group III inorganic additives on the lightness of electrodeposited Zn.

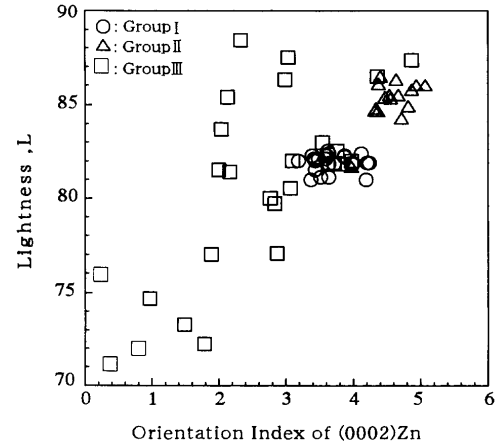


Fig. 4. Relationship between (0002) orientation index and the lightness of electrodeposited Zn.

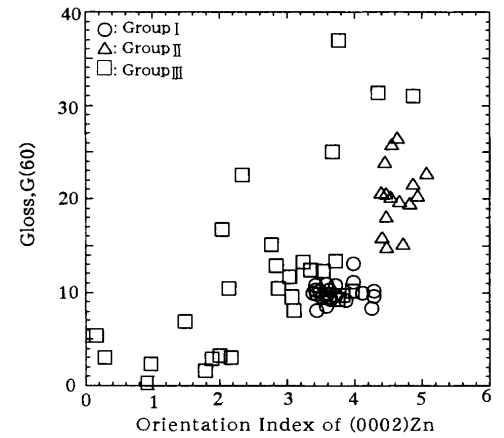


Fig. 5. Relationship between (0002) orientation index and the gloss of electrodeposited Zn.

低下の程度は、個々の元素により大きく異なっている。例えばSb, Ge, Ag, Cd添加浴では、その添加量が 10^{-5} mol/l前後では、白色度は無添加の場合よりむしろ高くなっているが、それ以上の添加量領域では急激に低下している。

なお、光沢度についても、グループI, II, IIIの無機物を添加した場合ともに白色度と同様の傾向が認められた。

3・2 Zn皮膜の結晶配向性と外観の関係

電気Znめっき鋼板の表面粗度⁹⁾、プレス成形性¹⁰⁾、クロメート反応性¹¹⁾は、Zn六方稠密晶の基底面である(0002)面の配向指数に依存することがこれまでに報告されている。そこで、グループI, II, IIIの微量無機物添加浴からの電析Zn皮膜において、Znめっき皮膜の代表的な面指数である(0002)面の配向指数とZn皮膜の白色度、光沢度の関係を調査した。その結果をFig. 4, 5に示す。Fig. 4より白色度は、(0002)Zn面の配向指数が増加するほど高くなる傾向にある。これは、従来より報告されている結果^{4,5,7,8)}とほぼ一致しており、Znが(0002)面に配向すると、結晶表面が平滑になり、拡散反射光の強度が強くなるためと考えられる。ただし、白色度は、(0002)Zn面の配向指数が例え同程度であっても10以上異なっている場合もあり、配向指数のみ

との相関関係ではばらつきが大きい。

一方、光沢度もFig. 5に示すように、(0002)Zn面の配向指数が増加するほど高くなる。光沢度は、正反射光成分の強度を測定したものであるため、Znが(0002)面に配向すれば結晶表面が平滑になるため高くなるものと考えられる。しかし、白色度の場合同様に配向指数のみとの相関関係ではばらつきも大きい。このようにZn皮膜の白色度、光沢度は、(0002)Zn面の配向指数に依存するものの、それだけでは決まらないことがわかる。

3・3 Zn皮膜のミクロな表面粗度に及ぼす微量無機添加物の影響

Fig. 6に添加物を含有しない標準浴からの電析Zn皮膜の結晶形態および表面粗さプロフィールを示す。Zn結晶は、薄い板状結晶が揃って積層し、大きく成長している。板状結晶が揃っているのは、鋼板の結晶粒ごとにZnがエピタキシャル成長しているためである^{14,18,19)}。このZn皮膜のミクロな表面形状は、粗さプロフィールから、凸部と凹部の高低差が1.56, 1.43 μm とかなり大きくなっていることがわかる。これは、個々のZn板状結晶が大きくかつその傾斜角が大きいためである。

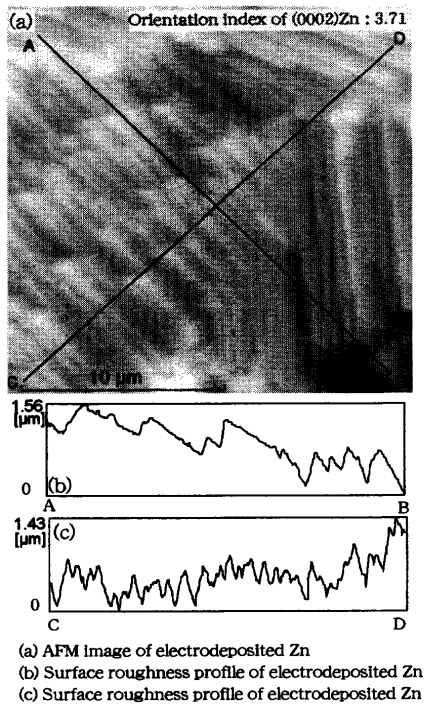


Fig. 6. Morphology and the surface roughness profile of Zn electrodeposited from inorganic additive-free bath.

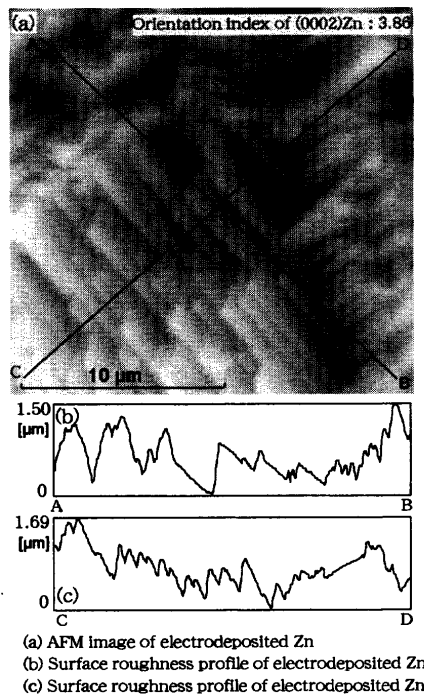


Fig. 7. Morphology and the surface roughness profile of electrodeposited Zn from the bath containing 1.8×10^{-5} mol/l of Mn.

Fig. 7にグループIに属するMn添加浴からのZn結晶形態、粗さプロフィールを示す。Znの結晶形態は、Fig. 6に示す無添加浴の場合とほぼ同一であり、大きな板状結晶が一定の方向に揃って積層している。粗さプロフィールも標準浴からの場合と同様の傾向を示しており、凸部と凹部の高低差が大きく、凸部が鋭角となっている。グループIに

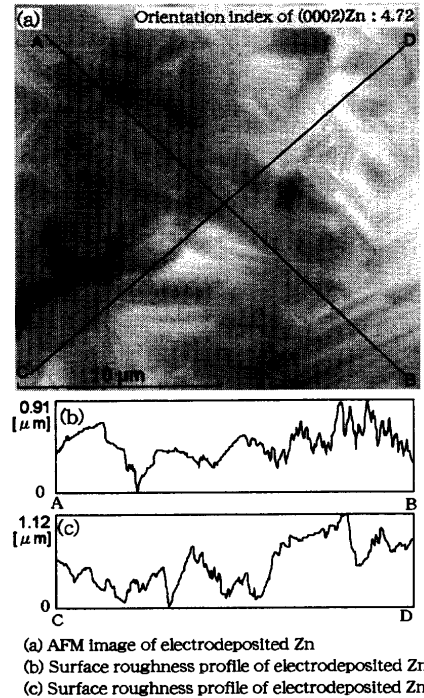


Fig. 8. Morphology and the surface roughness profile of electrodeposited Zn from the bath containing 1.9×10^{-5} mol/l of Cr.

属するMn以外の無機物を添加した場合も同様の結果が得られた。すなわち、グループIに属する無機物はZnの結晶形態、配向性に影響を及ぼさないことから、Zn皮膜のマイクロな粗度にも影響を及ぼさないことがわかる。

次に、グループIIに属するCr添加浴からの電析Zn結晶形態、粗さプロフィールをFig. 8に示す。Znの結晶は、無添加浴の場合同様、板状結晶が積層している。しかし、粗さプロフィールは、無添加浴の場合とは大きく異なり、凸部と凹部の高低差が無添加浴の場合に比べると小さくなっている。また、凸部の鋭角さも測定箇所により若干異なるものの全体的には緩和されている。Znのマイクロな表面粗度がこのようになる原因としては、Znの結晶自体は板状のままであるが(0002)Zn面の配向指数が増加することにより表面が平滑化したためと考えられる。グループIIのCr以外の無機物添加浴についても、Zn皮膜のマイクロな粗度は、Cr添加浴と同様の傾向を示した。

次に、Fig. 9, 10に、グループIIIに属するSbをそれぞれ 0.8×10^{-5} および 0.8×10^{-4} mol/l 添加した浴からのZn結晶形態、粗さプロフィールを示す。Fig. 9よりZnの結晶形態は、Sb添加濃度が 0.8×10^{-5} mol/l と極微量においても大きく変化していることがわかる。すなわちZn板状結晶が消失しつつあり、塊状の丸みを帯びた形態となっている。粗さプロフィールから、凹凸部の高低差がグループIIの添加浴より更に小さくなっていることがわかる。また、凸部の鋭角さがなくなり、かつ凹凸部の間隔が長くなっている。(0002)Zn面の配向指数は、2.3と無添加浴の場合より低くなっていることからZnの配向性のみの観点からは、表面

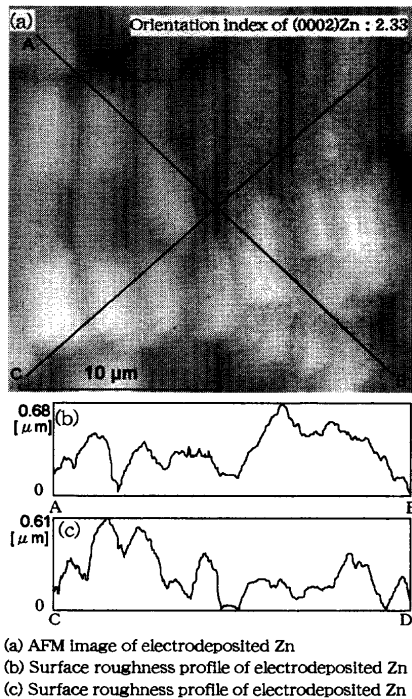


Fig. 9. Morphology and the surface roughness profile of electrodeposited Zn from the bath containing 0.8×10^{-5} mol/l of Sb.

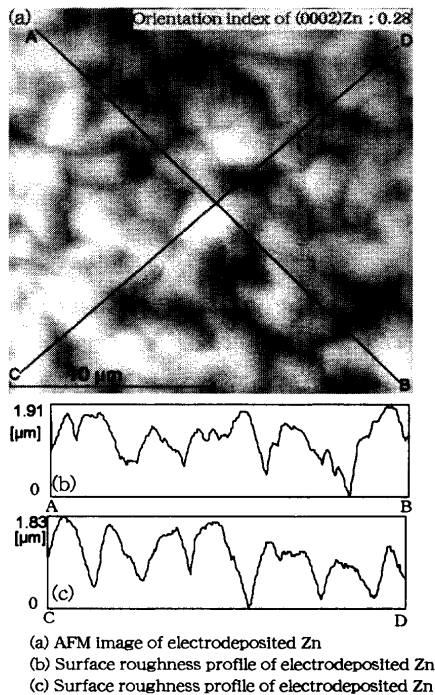


Fig. 10. Morphology and the surface roughness profile of electrodeposited Zn from the bath containing 0.8×10^{-4} mol/l of Sb.

粗度は粗くなるはずであるが、実際には粗度は小さくなっている。これは、グループIIの添加浴の場合とは異なり、Znの結晶形状自体が大きく変化するため、マイクロなZnの粗度は、Znの配向性の影響よりもZn結晶形状の影響をより強く受けたためと考えられる。一方、Sb添加濃度が 0.8×10^{-4} mol/lと若干高くなると、Fig.10に示すようにZn

結晶は、板状結晶が完全に消失し粒状となる。それに伴い、粗さプロフィールも大きく変化し、凹凸部の高低差が無添加浴の場合よりもむしろ大きくなっている。グループIIIのSb以外の無機物添加浴についても、Zn皮膜の板状結晶が消失し、マイクロな表面粗度が大きく変化した。特に、Ge, Ag, Cd添加浴では、Sb添加浴と同様にその添加量が 10^{-5} mol/l前後では、凸部が丸みを帯び、凹凸部の高低差は無添加浴の場合より小さくなった。このため、Sb, Ag, Cd添加浴では、(0002)Znの配向指数が低下するにもかかわらず、白色度は向上すると考えられる。しかし、その添加量が多くなる全体的に、凹凸部の高低差は逆に大きくなった。

Zn皮膜の白色度は、拡散反射光の強度であり、白色度が低下するのは、Zn皮膜により入射光が吸収されるためである。栗栖ら⁶⁾は、電気Znめっき皮膜の分光曲線は波長に依存せず一定値を示すことからZnめっき皮膜に色のないことを示している。よって、Znめっき皮膜による光の吸収の差は、めっき皮膜の形態にのみ依存し、皮膜表面での多重反射が多くなると、吸収回数が増加し、最終的な拡散反射光の強度が弱くなると考えられる。Fig. 1~3およびFig. 7~10より、微量無機物添加浴からの電析Zn皮膜の白色度とマイクロな表面凹凸の関係を調べると、Znめっき皮膜の白色度は、マイクロな表面凹凸の深さが浅くなるほど高くなることとわかる。これはそのようなマイクロな表面形状では多重反射が少なくなるためであると考えられる。この凹凸の深さは、結晶粒が小さくかつ結晶面の傾斜角が小さくなるほどまた凸部が丸みを帯びるほど浅くなる。Fig.4に示すように、白色度と(0002)Zn面の配向指数の関係において、ばらつきが大きいのは、Zn皮膜のマイクロな表面粗度がZn結晶の配向性のみでは決まらず、Znの結晶形状、結晶サイズに強く依存するためであると考えられる。

一方、Zn皮膜の光沢度は正反射光の強度であり、光沢度が低下するのは、Zn皮膜による入射光の吸収および入射光があらゆる角度に反射される拡散反射成分が増加するためである。グループI, II, IIIの無機物を添加した場合の光沢度は、白色度とほぼ同様の傾向を示したことから、Zn皮膜の光沢度についてもマイクロな表面凹凸の深さが浅くなるほど、また凸部が丸みを帯び凹凸部の間隔が長くなるほど高くなると考えられる。

3.4 白色度と光沢度の関係

光沢度は正反射光の強度であり、表面のマイクロな形状に起因するという点では白色度と類似のパラメーターであるが、正反射光と拡散反射光は異なる反射光であるため、相互の関係を調査した。Fig.11に白色度と光沢度の関係を示す。白色度と光沢度の間には正の相関関係が認められるがばらつきも大きい。また、光沢度が20以上と高くなると白色度も80以上と高くなるが、白色度が80以上に高くなっても光沢度は必ずしも高くはならない。ここで、白色

度と光沢度の相関関係のばらつきを明らかにするため、白色度がほぼ同一で光沢度が異なる Zn 皮膜の結晶形態、粗さプロフィールを比較した。その結果を Fig.12 に示す。光沢度の低い Zn 皮膜の方が、凹凸部の高低差がより大きく、また全体的に平滑な領域が少ない。このため正反射光成分が減少すると考えられる。白色度、光沢度とも基本的には結晶表面の凹凸が微細で平滑である方がより大きくなるが、特に光沢度は白色度以上に表面の平滑性に敏感である。

Znめっき皮膜の白色度、光沢度に及ぼす微量無機添加物の影響を Zn の結晶形態、配向性、ミクロな表面粗度の観点から Table 2 に整理した。グループ I の Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn 添加浴では、Zn の結晶形態、(0002)Zn 面の配向指数が無添加浴の場合と同一であるため、Zn 皮膜のミクロ

な表面粗度も変化しない。その結果、白色度、光沢度とも無添加浴の場合とほぼ同一である。

一方、グループ II の Cr, Mo, W, Zr 添加浴では広い添加量範囲において、Zn の結晶形態は、板状結晶の積層であり、無添加浴の場合とほぼ同一であるが、(0002)Zn 面の配向指数が増加するため、結晶表面が平滑となる。よって、本研究でのいずれの添加量領域においても白色度、光沢度は無添加浴の場合より高くなる。

次に、グループ III の添加浴では、Zn の結晶形態がその添加量に応じて板状の積層体から丸みを帯びた塊状、粒状の突起群を呈する形態へと大きく変化する。このため Zn 皮膜のミクロな表面粗度も添加量に応じて大きく異なり、白色度、光沢度とも変化する。ただし、変化の傾向は添加物の種類によりやや異なり、Sb, Ge, Ag, Cd 添加の場合は

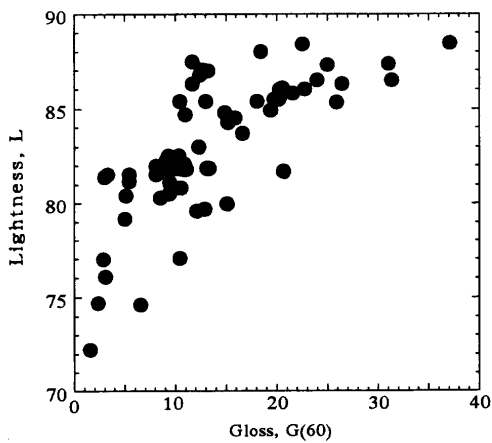


Fig. 11. Relationship between the gloss and the lightness of electrodeposited Zn.

Table 2. Effect of inorganic additives on the lightness and the gloss of electrodeposited Zn.

Additive	Morphology of Zn	Index of (0002)Zn	Surface roughness of Zn		Lightness and gloss of Zn
			Height of top	Shape of top	
I Fe, Ni Co, Al Mg, Mn	Layered plates	No change	No change	No change	No change
II Cr, W Mo, Zr	Layered plates	Increase	Decrease	Roundish	Increase
III Ge, Sb Cd, Ag	Granular blocks	Decrease	(*) Decrease	(*) Roundish	(*) Increase
			Increase	No change	Decrease
Cu, Pb In, Sn			Increase	No change	Decrease

(*): Results in the bath in which the inorganic additive concentration is extremely low

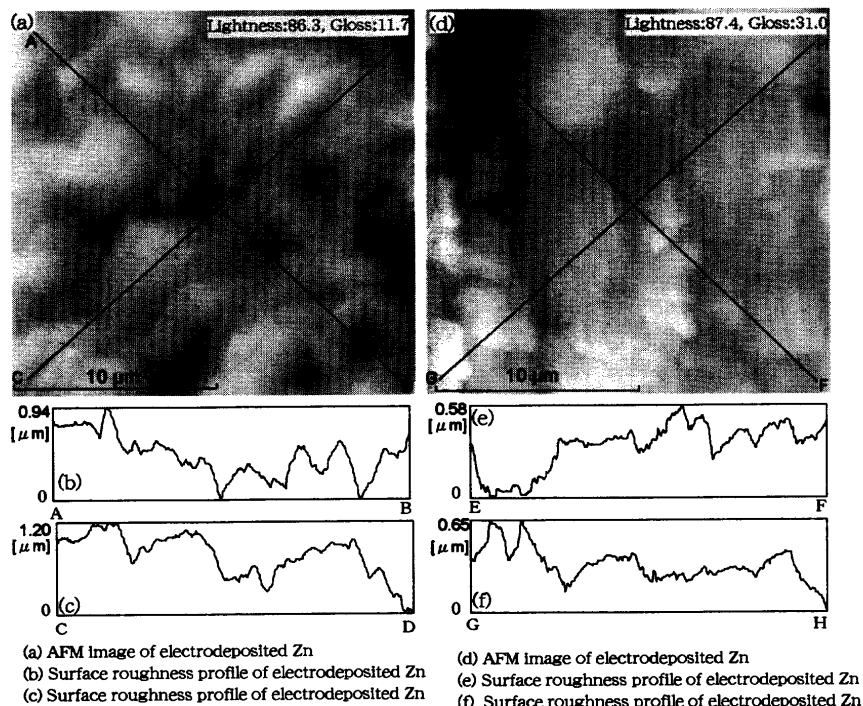


Fig. 12. Effect of the surface roughness on the gloss of electrodeposited Zn.

その添加量が 10^{-5} mol/l 前後の極微量領域では、表面粗度がいったん平滑になるため、白色度、光沢度は無添加浴の場合に比べ高くなる。しかし、添加量が多くなるに従い、粗度が粗くなり白色度、光沢度とも低下する。一方、Cu, Pb, In, Sn 添加浴では、いずれも無添加浴の場合よりミクロな表面粗度が粗く白色度、光沢度とも無添加浴の場合より低くなる。このグループ III の添加浴では、皮膜のミクロな表面粗度は Zn の配向性の影響よりも結晶形態自体の変化の影響をより強く受ける。

4. 結言

電気 Zn めっき皮膜の白色度、光沢度に及ぼす浴中への微量無機添加物の影響を調査した結果、無機添加物は、以下の3種類に分類された。グループ I の Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn は、Zn 皮膜の白色度、光沢度とも変化させず、グループ II の Cr, Mo, W, Zr は、白色度、光沢度とも増加させた。グループ III の Sb, Ge, Ag, Cd, Cu, Pb, In, Sn は、白色度、光沢度とも低下させたが、Sb, Ge, Ag, Cd はその添加量が極微量領域では、白色度、光沢度を増加させた。Zn 皮膜の白色度、光沢度は、結晶表面のミクロな粗度に依存した。その粗度は、(0002)Zn の配向指数が大きくまた Zn の結晶形状が小さくかつ丸みを帯びるほど小さくなった。

文 献

- 1) H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura and K.Miyamoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990) Mar., 93.
- 2) T.Nakamoto, K.Miki and H.Sakai: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 685.
- 3) M.Takasugi, A.Watanabe and J.Oka: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S462.
- 4) 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, 材料の組織と特性部会表面処理鋼板の皮膜構造解析制御技術フォーラム編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 26.
- 5) M.Kawabe, M.Sagiyama and T.Watanabe: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1533.
- 6) S.Kurusu, T.Urakawa, M.Sagiyama, M.Noro and K.Sato: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 679.
- 7) S.Ikeda, Y.Kawanishi and N.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 602.
- 8) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa: 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 547.
- 9) M.Sagiyama, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
- 10) S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W. Morris, Jr.: Zinc Based Steel Coating Systems, Metallurgy and Performance, TMS, Pennsylvania, (1990), 251.
- 11) A.Yakawa, M.Kimoto and T. Tsuda: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 615.
- 12) K.Nakai, H.Ohtsubo and Y.Ohmori: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 1467.
- 13) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 635.
- 14) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 785.
- 15) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 339.
- 16) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and K.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 806.
- 17) K.S.Willson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 593.
- 18) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 1002.
- 19) K.Kamei and Y.Ohmori: 1st Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'89), ISIJ, Tokyo, (1989), 449.