

Cr(VI)を含まない有機複合被覆鋼板の品質特性に及ぼす 有機樹脂皮膜成分の影響

吉見 直人*・松崎 晃*・安藤 聡*・窪田 隆広*・山下 正明*

Effects of Organic Resins and Inorganic Inhibitors on Properties of
Cr(VI)-free Thin Organic Composite Coated Steel Sheets

Naoto YOSHIMI, Akira MATSUZAKI, Satoru ANDO, Takahiro KUBOTA and Masaaki YAMASHITA

Synopsis : Despite the large amount of research of Cr(VI)-free coated steel sheets being carried out for many years, there have never been products that could provide corrosion resistance and electric conductivity. In this study, as a basic research on Cr(VI)-free thin organic coatings, effects of composition and thickness of organic coatings on corrosion resistance and electric resistance were investigated.

(1) Regarding on barrier effect of organic resins, relationship between O_2 permeability coefficient and corrosion resistance was investigated. Amine-modified epoxy resin, providing the lowest coefficient of O_2 permeability, showed the best corrosion resistance. (2) In order to provide self-healing effect, effect of silica and phosphate compounds contained in organic coatings on corrosion resistance was investigated. Colloidal silica improved corrosion resistance at 20 to 30 wt%, while fumed silica deteriorated it. A condensed phosphate compound also provided good corrosion resistance. (3) Effect of coating thickness and compositions on electric resistance was investigated. As the coating thickness increased, the electric resistance was deteriorated. However it did not depend on coating compositions.

From the facts described above, a basic concept of Cr(VI)-free thin organic coatings was obtained. In order to provide good corrosion resistance and electric resistance, thin organic composite coatings with barrier effect and self-healing effect are necessary.

Key words : galvanized steel sheet; chromate coating; Cr(VI)-free coating; thin organic composite coated steel sheet.

1. 緒言

亜鉛めっき鋼板のクロメート処理は、亜鉛の白錆を抑制する安価な防錆処理方法として幅広く使用されている。クロメート皮膜の防食作用は、3価クロム（以下、Cr(III)）水和酸化物皮膜によるバリア性と6価クロム（以下、Cr(VI)）の自己補修性¹⁾による。これらの効果によってクロメート皮膜は極めて薄い皮膜で優れた防錆効果を発揮するので、耐食性と導電性を高度に兼ね備えている。最近では、耐食クロメート処理鋼板や、クロメートと薄膜有機複合皮膜からなるクロメート系有機複合被覆鋼板などが開発され、OA・AV機器に幅広く適用されている^{2,3)}。

一方、クロメートには耐食性に必要なCr(VI)が含まれるため、製造面、製品面から様々な環境対策が確立されてきた。ところが、近年、環境保護活動の高まりから環境負荷物質の低減が必要とされており、欧州では廃電気電子機器に関連するEU指令案^{4,5)}の中で、製品に含まれる使用制限、禁止物質(Pb, Cr(VI), Cd, Hg)が規定され、今後の行方が注目されている。

このような背景の中で環境調和型表面処理鋼板に対するニーズに対応して、筆者らは、Cr(VI)を含まない高耐食性有機複合被覆鋼板を開発した^{6,7)}。本報では、耐食性と導

電性を兼ね備えた有機樹脂皮膜設計のための基礎検討として、品質特性（耐食性、導電性）に及ぼす有機樹脂皮膜成分（有機樹脂、シリカ、燐酸系化合物）と膜厚の影響について検討したので報告する⁸⁾。

2. 従来のクロメート代替技術

従来からクロメート代替技術に関する様々な研究が行われてきた。これらは、Table 1のように分類できる⁶⁾。Crと同族元素のMoに着目したモリブデン酸処理^{9,10)}のように不動態効果に期待したものの、タンニン酸皮膜¹¹⁾などのようにOH基による亜鉛とのキレート効果に期待したものの、シリケート皮膜¹²⁾や重リン酸塩による電解処理皮膜¹³⁾などのように無機高分子化合物によるバリア性を期待したものの、また、ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、リン酸系防錆剤皮膜¹⁴⁾などの有機複合皮膜などが報告されている。しかしながら、これらの従来技術は、耐食性がクロメート皮膜よりも劣っており、また耐食性を確保するために膜厚を3 μ m以上の厚膜にする必要があるため¹⁴⁾、導電性、溶接性が損なわれるという課題があり、代替技術として普及されるには至っていない。

Table 1. Conventional Cr(VI)-free coating methods.

Type of coating	Conventional Cr(VI)-free coating				Chromate
	Passivation (Redox reaction)	Chelate effect (Chelation with Zinc)	Inorganic polymer	Organic composite coating	
Examples	Molybdate ⁹⁾¹⁰⁾	Tannic acid ¹¹⁾	Silicate ¹²⁾ Phosphate ¹³⁾	Polyolefin resin, acryl resin and phosphoric inhibitor ¹⁴⁾	<ul style="list-style-type: none"> Barrier effect (Cr(III)) Self-healing effect (Cr(VI))
Characteristics	Poor corrosion resistance	Poor appearance	Poor corrosion resistance	Poor electrical grounding and spot weldability	Good corrosion resistance, Good electrical grounding and spot weldability

3. 研究の着眼点

クロメートの優れた防錆機能をCr以外の単体元素で達成することは困難であると判断し、バリア性を有機樹脂で持たせ、自己補修性を無機系化合物に付与して機能を分担させることを狙いとして、以下の検討を行った。

(1) 有機樹脂に関して、バリア性すなわち酸素透過抑制能に着目した検討を行った。

(2) 自己補修性の付与を狙いとして、シリカ、磷酸系化合物の種類と添加濃度の影響について検討した。

さらに、導電性に及ぼす有機樹脂皮膜組成と膜厚の影響についても調査した。これらの耐食性、導電性に及ぼす有機樹脂皮膜の影響に関する結果から、皮膜設計についての基本的な考え方を検討した。

4. 実験方法

4.1 耐食性評価

耐食性試験用サンプルとして、電気亜鉛めっき鋼板(付着量 20 g/m²)をベースとして、各種有機樹脂皮膜を塗布し、加熱乾燥した。有機樹脂の検討では、エポキシ樹脂(数平均分子量約 2900)、アミン変性エポキシ樹脂(数平均分子量約 2900)、ウレタン樹脂、エチレン樹脂、アクリル樹脂をそれぞれ単独で被覆し、膜厚を 1~8 μm と変化したサンプルを作成し、耐食性試験を行った。また、防錆添加剤の検討では、変性エポキシ樹脂ベースにヒュームドシリカ(一次粒子径約 12 nm)とコロイダルシリカ(一次粒子径 10~20 nm)を 0~30 wt% 配合した場合の耐食性、および各種磷酸系化合物(縮合磷酸塩、磷酸塩、亜磷酸塩)を 30 wt% 配合した場合の耐食性評価を行った。

耐食性の評価は、JIS Z 2371 の塩水噴霧試験(以下、SST)で行い、平面部における各所定時間後の白錆面積率を測定した。

4.2 酸素透過係数、水透過係数の測定

有機樹脂皮膜のバリア性、すなわち腐食因子である酸素および水の透過抑制効果を測定する目的で、酸素透過係数および水透過係数の測定を行った。

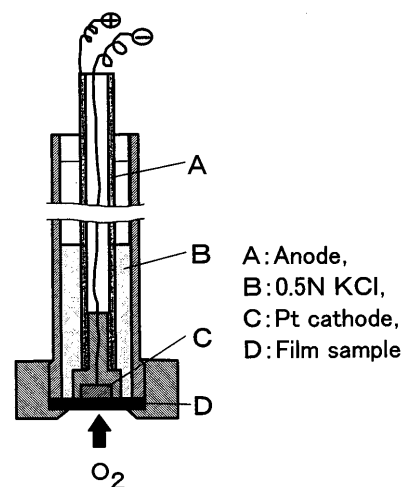


Fig. 1. Apparatus of measuring O₂ permeability coefficient.¹⁵⁾

酸素透過係数の測定は、酸素電極法^{15,16)}によって行った。ブリキの表面に各種有機樹脂からなる塗料組成物を塗布して 20 μm の膜厚の皮膜を形成し、水銀アマルガム法で皮膜を剥離し、単離塗膜を作成した。次に、理科精機工業製科研式フィルム酸素透過率計(Fig. 1¹⁵⁾)を用いて、酸素透過係数の測定を行った。測定温度は 321K 一定とした。酸素分解電圧(-0.7~-0.8 V)を陰極に印加し、電極外部の水に窒素ガスを加えて酸素電極の電流値が 0 を示すまで待ち、窒素ガスの供給を切って酸素ガスを導入した。電流値が一定となった平衡電流 i_{∞} を記録した。酸素透過係数 P は、(1) 式によって定義される。

$$P = i_{\infty} \cdot d / (N \cdot F \cdot A \cdot p) \dots \dots \dots (1)$$

ただし、

P : 酸素透過係数 (cm³ (STP) · cm/cm² · sec · cmHg)

i_{∞} : 酸素電極から測定される平衡電流 (A)

d : 試料皮膜の膜厚 (cm)

N : 反応に寄与する電子の価数 (=4)

F : ファラデー定数

A : 陰極面積 (=0.196 cm²)

p : 酸素圧 (=76.0 cmHg)

なお、上記単位は仲川の表記¹⁶⁾に従った。

また、水透過係数の測定は Payne Cup 法^{17,18)}によって行った。上記と同じ方法で作成した単離塗膜を用いて、Fig. 2¹⁸⁾に示すように、吸湿剤として質量を測定した塩化カルシウムを容器に入れ、試料皮膜を容器の口に固定した。この容器を 323K、飽和蒸気圧下に保持して塩化カルシウムを吸湿させた後、透過時間に対する塩化カルシウムの質量変化量を測定した。

水透過係数 P は (2) 式で定義される。

$$P = \Delta W \cdot d / \Delta T \cdot S \dots\dots\dots (2)$$

- P : 水透過係数 (g · cm/cm² · sec)
- ΔW : 吸湿剤の質量変化 (g)
- d : 試料皮膜の膜厚 (cm)
- ΔT : 透過時間
- S : 試料皮膜の面積 (cm²) = 1.54 cm²

4.3 導電性の測定

有機樹脂とシリカからなる皮膜組成、膜厚の異なる有機樹脂皮膜を形成した亜鉛めっき鋼板について層間絶縁抵抗値 (JIS C 2550) を測定した。

5. 結果と考察

5.1 耐食性に及ぼす有機樹脂皮膜の種類、膜厚と耐食性の関係

各種有機樹脂皮膜の膜厚と SST 48 時間後の白錆面積率の関係を Fig. 3 に示す。膜厚の増加に伴い耐食性が増加する傾向にあった。また、有機樹脂の種類により耐食性に有

意差が認められ、アミン変性エポキシ、エポキシ、エチレン、アクリル、ウレタンの順に優れていた。膜厚 3 μm 以上では有機樹脂の差が顕著に表れたが、膜厚 1 μm 程度では、腐食の進行が速いため、アミン変性エポキシ樹脂以外は、有機樹脂の有意差がほとんど認められなかった。なお、膜厚 7 μm の場合には、SST 48 時間では腐食の進行が少ないため、有機樹脂の有意差が明瞭に認められていないが、SST 120 時間後に観察した結果では同じような有意差が認められた。

5.2 有機樹脂皮膜の酸素透過性、水透過性と耐食性の関係についての考察

Table 2 に、各種有機樹脂皮膜の酸素透過係数と水透過係数の結果を示す。この結果を用いて、Fig. 3 の耐食性の結果 (膜厚 3 μm, SST 48 時間後) と酸素透過係数および水透過係数の相関関係をそれぞれ Fig. 4, 5 に示した。まず、Fig. 4 の酸素透過係数と耐食性の間には、良い相関関係が認められ、酸素透過係数が小さいほど耐食性が良好であった。特に、酸素透過係数が 10⁻¹² (cm³ (STP) · cm/cm² · sec · cmHg) のオーダーの変性エポキシ樹脂は最も耐食性に優れていた。なお、膜厚 7 μm の場合には、より腐食が進んだ SST 120 時間後の結果で同様の相関が認められた。以上の結果と考察から、薄膜有機樹脂の種類と膜厚の効果により、酸素の拡散を抑制し、カソード腐食の抑制に寄与しているものと考えられた。

一方、Fig. 5 の水透過係数と耐食性の関係では、必ずしも説明できないことがわかった。すなわち、水透過係数が

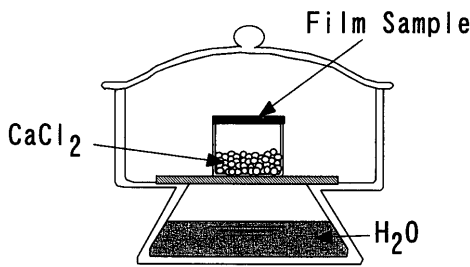


Fig. 2. Apparatus of measuring H₂O permeability coefficient (Payne cup method).¹⁸⁾

Table 2. O₂ permeability and H₂O permeability coefficient of various organic resins.

Resin	O ₂ permeability coefficient P(O ₂) (× 10 ⁻¹² cm ³ (STP) · cm/cm ² · sec · cmHg)	H ₂ O permeability coefficient P(H ₂ O) (× 10 ⁻⁹ g · cm/cm ² · sec)
Amine-modified epoxy	8.20	6.64
Epoxy	10.5	5.72
Ethylene	140	11.6
Acryl	190	19.6
Urethane	70.0	26.1

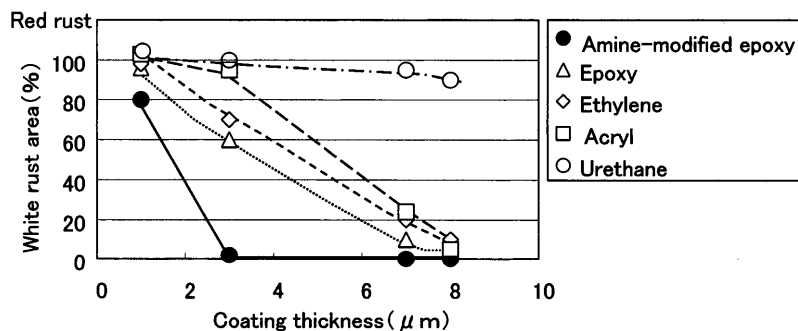


Fig. 3. Relationship between coating thickness and corrosion resistance of various organic coatings. (Corrosion test: SST 48 h).

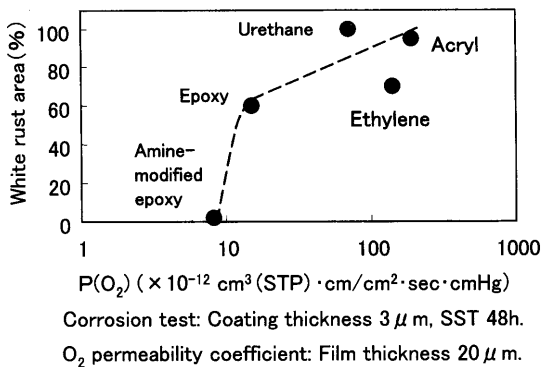


Fig. 4. Relationship between O_2 permeability coefficient and corrosion resistance of organic coatings.

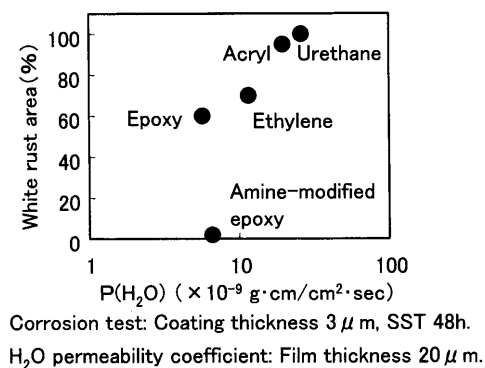


Fig. 5. Relationship between H_2O permeability coefficient and corrosion resistance of organic coatings.

最も低いエポキシ樹脂は、アミン変性エポキシ樹脂よりも耐食性が劣っていた。このことから、耐食性の順列は水透過係数では説明できないことがわかった。従来、厚さ100~400 μm に塗装した冷延鋼板では、腐食の抑制に寄与するほどの水の透過を抑制しないと報告されており¹⁹⁾、1~数 μm の薄膜で水の透過が腐食を律速しているとは考えにくいことから、本結果はこれまでの報告と矛盾していないものと考えられる。

耐食性に有機樹脂の酸素透過性が影響を及ぼすことについては、これまで膜厚が10~100 μm レベルの厚膜での報告は幾つかあるが、薄膜では明確な報告がない。例えば木暮ら²⁰⁾は、鉄を下地とする塗装鋼板について、膜厚50~100 μm の有機樹脂皮膜の酸素透過性と耐食性の関係について検討し、酸素透過抑制効果の高い有機樹脂が優れた防錆効果を持つと報告しているが、薄膜では検討されていない。本結果は、1 μm オーダーの薄膜で、有機樹脂の酸素透過抑制効果の違いが亜鉛めっき鋼板の白錆抑制に影響を及ぼすことを示すものと考えられる。

もちろん、酸素透過抑制効果だけでなく、素地との密着性も影響するものと考えられる²¹⁾。両者の影響の寄与度を分離して明確にすることは極めて難しいが、アミン変性エポキシ樹脂の場合、官能基(OH基)や窒素原子による下地金属との結合力も寄与していると考えるのが妥当である

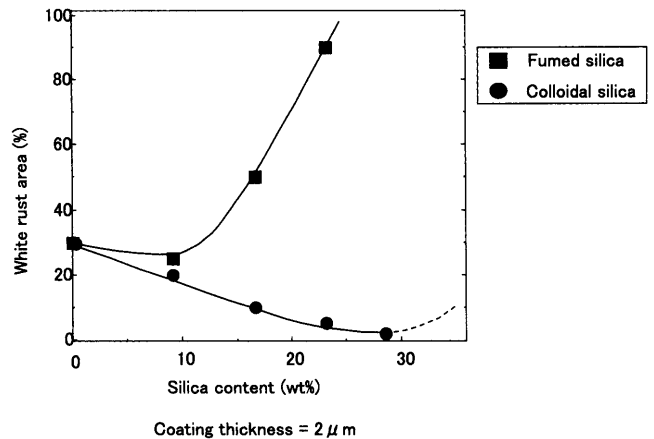


Fig. 6. Effect of silica content on corrosion resistance of organic coatings. (SST 72 h).

う。また、Fig. 3でウレタン樹脂の耐食性が劣っていた点についても、酸素透過係数以外の要因(素地との密着性など)も影響しているためと考えられる。

5.3 耐食性に及ぼすシリカ、燐酸系化合物の影響

まずシリカに関して、クロメート皮膜と薄膜有機樹脂皮膜を形成した有機複合被覆鋼板(以下、クロメート皮膜系)において、シリカは有効な腐食抑制効果を発揮し²²⁻²⁴⁾、その腐食抑制機構についても詳細に研究されている²⁵⁾。そこで、Cr(VI)を含まない皮膜系でのシリカの防錆効果を検討した。変性エポキシ樹脂をベースに、ヒュームドシリカとコロイダルシリカをそれぞれ0~30 wt%配合した場合の耐白錆性の評価を行った。Fig. 6の結果から、以下のことが判明した。

(1) ヒュームドシリカ、コロイダルシリカでは、20~30 wt%程度の低濃度で配合してもほとんど白錆抑制には寄与しなかった。

(2) 20~30 wt%程度の高濃度では、ヒュームドシリカの場合には耐白錆性が低下し、コロイダルシリカの場合には向上した。

以上の結果について、クロメート皮膜系での従来知見と比較し考察した。クロメート皮膜系では、本研究とは有機樹脂の種類とシリカの種類が異なるので単純比較はできないものの、堺ら²⁴⁾は有機樹脂皮膜中にシリカを10~15 wt%添加の低濃度で白錆抑制に最も優れた効果を発揮すると報告している。また、窪田ら²⁵⁾はシリカの防錆機構について、シリカは腐食過程で塩基性塩化亜鉛の生成を促進することにより、酸素の還元反応を促進し、防食効果を発揮すると報告している。このことから、クロメート皮膜系ではクロメートが亜鉛の初期腐食を抑制し有機樹脂皮膜がその効果を持続させるので、有機樹脂皮膜中のシリカの添加量が10~15 wt%程度の低濃度でも白錆抑制効果が発揮できると考えられる。しかしながら、本結果のようにクロメートの効果がない場合、亜鉛の腐食速度が著しく速いために、低濃度のシリカでは塩基性塩化亜鉛が表面を保護するほど十

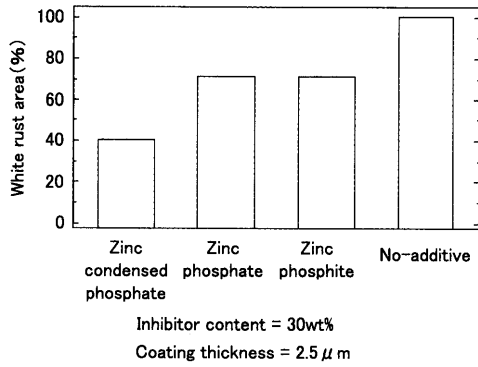


Fig. 7. Effect of phosphate and phosphite compounds on corrosion resistance of organic coatings. (SST 240 h).

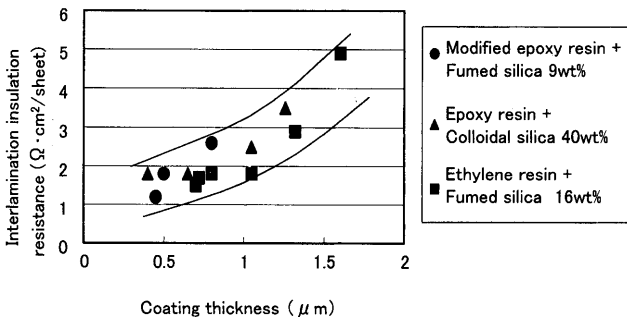


Fig. 8. Effect of organic coating composition and coating thickness on interlamination insulation resistance.

分に形成されずに腐食を抑制できなかったと考えられる。さらに、20~30 wt%の高濃度の場合、コロイダルシリカは凝集しにくいことから有機樹脂皮膜のバリア性を損なうことなく、腐食初期段階から塩基性塩化亜鉛の形成により亜鉛表面を保護する効果が増大し、腐食を抑制したものと考えられる。一方、ヒュームドシリカは高濃度では凝集が生じ、有機樹脂皮膜のバリア性が低下して腐食因子の透過を促進したものと考えられる。

次に、各種磷酸系化合物(亜鉛塩)について検討した結果をFig. 7に示す。添加濃度は30 wt%一定とした。無添加に比べて耐食性が向上したが、磷酸塩や亜磷酸塩に比べて、縮合磷酸塩が比較的良好な結果を示した。縮合磷酸塩は腐食過程で亜鉛と難溶性塩を形成し腐食を抑制するものと推定される。このように防錆添加剤の種類によって耐食性向上効果が異なることが明らかとなった。

5.4 有機樹脂皮膜の組成、膜厚と導電性の関係

Fig. 8に、アミン変性エポキシ樹脂とヒュームドシリカ9 wt%、エポキシ樹脂とコロイダルシリカ40 wt%、エチレン樹脂とヒュームドシリカ16 wt%からなる有機樹脂皮膜をそれぞれ被覆した亜鉛めっき鋼板について、それぞれ膜厚と層間抵抗値の関係を示す。層間抵抗値は有機樹脂皮膜の成分や組成の影響は認められず膜厚にのみ依存し、膜厚の減少によって抵抗値が減少した。

この理由として、Fig. 9(a)に示したように1 μm程度の薄

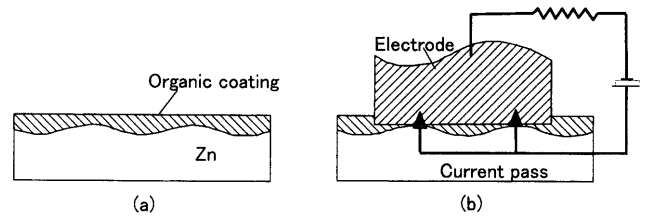


Fig. 9. Mechanism of electric conductivity of thin organic coatings.

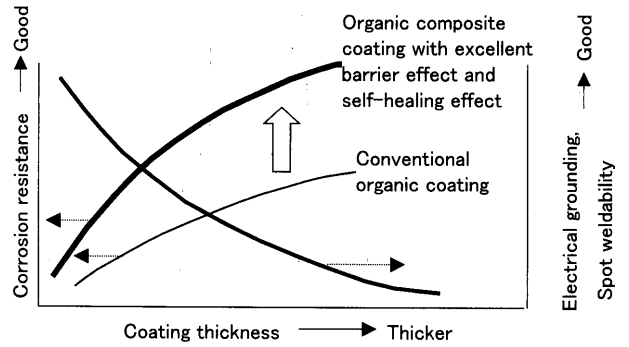


Fig. 10. Basic concept of Cr(VI)-free organic composite coating.

膜では表面粗さなどによる局所的な膜厚分布が存在するため、電極に加圧力を加圧して外部電圧を負荷した場合に有機樹脂皮膜が機械的に圧縮もしくは破壊され、局所的な薄膜部近傍で電流パスが形成されて抵抗値が低下するものと推定される(同(b))。

5.5 有機樹脂皮膜の設計の考え方に関するまとめ

これまでに得られた結果から、Cr(IV)を含まない皮膜設計に対する基本的な考え方をFig.10に記した。一般に有機複合皮膜の膜厚を増加させることにより耐食性は向上するが、導電性と溶接性は低下する。Fig. 3の結果から耐食性は有機樹脂皮膜成分に依存し、一方Fig. 8の結果から導電性は有機樹脂皮膜組成によらず膜厚に依存した。薄膜有機樹脂皮膜の設計では相反する耐食性と導電性をいかにして両立するかが課題であるから、薄膜で有機樹脂皮膜の耐食性をクロメート皮膜系と同等レベルまで向上させることが必須である。

Fig.11に、Cr(VI)を含まない有機樹脂皮膜の有機樹脂と防錆添加剤の考え方を示した。従来のクロメート系有機複合被覆鋼板では、クロメート皮膜による寄与度が大きく、有機樹脂の適度なバリア性と低濃度のシリカによりクロメートの持つ防錆効果を長寿命化させていた。しかしながら、クロメート皮膜を被覆しない系では有機樹脂皮膜に高度な防錆効果の付与が必要で、そのためには従来よりも高度なバリア性(酸素透過抑制効果)を有する有機樹脂と従来のシリカよりも自己補修性に優れた防錆添加剤の検討が必要と考えられる。

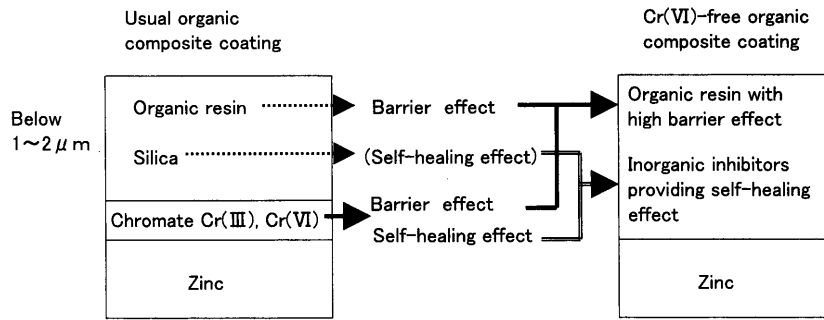


Fig. 11. Basic concept of design of Cr(VI)-free organic composite coatings.

6. 結言

Cr(VI)を含まない有機複合皮膜の皮膜成分と耐食性の関係について検討を行った。

(1) 酸素透過係数が小さい有機樹脂薄膜の耐食性は良好であった。特に、酸素透過係数が 10^{-12} ($\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)のオーダーのアミン変性エポキシ樹脂は最も耐食性に優れていた。

(2) シリカ、燐酸系化合物の種類、添加濃度が白錆抑制に影響することが認められた。従来のクロメート系ではシリカ添加濃度が10~15 wt%程度の低濃度で良好な耐食性が得られていたが、Cr(VI)を含まない系では低濃度のシリカでは耐食性が向上しなかった。20~30 wt%の高濃度の場合、ヒュームドシリカでは凝集のために耐食性が低下したが、コロイダルシリカでは耐食性向上効果が認められた。また、燐酸系化合物の検討では、縮合燐酸塩は燐酸塩、亜燐酸塩よりも耐食性向上に有効であった。

(3) 皮膜の導電性(層間抵抗値)は、有機樹脂皮膜組成には依存せず膜厚にのみ依存し、膜厚の減少とともに層間抵抗値は低下した。

(4) 以上の結果から、Cr(VI)を含まない耐食性と導電性を両立する有機樹脂皮膜の設計において、高度なバリア性を有する有機樹脂と自己補修性を発揮する無機系防錆添加剤により、薄膜で高度な耐食性の付与が必要と結論付けた。

文 献

- 1) L.F.Spencer: *Met. Finish.*, **58** (1960), 58.
- 2) 山下正明: 第167・168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 151.
- 3) M.Yamashita: *Coatings Technol., Jpn.*, **28** (1993), 475.
- 4) European Union: Directive of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, C5-0487 (2002), 7.
- 5) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment, Commission of the European Communities, Brussels, (2000), 13.
- 6) N.Yoshimi, S.Ando, A.Matsuzaki, T.Kubota and M.Yamashita: 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 655.
- 7) N.Yoshimi, S.Ando, A.Matsuzaki, T.Kubota, T.Horisawa and K.Okamoto: *NKK Tech. Rep.*, **170** (2000), 29.
- 8) N.Yoshimi, A.Matsuzaki, T.Kubota, M.Yamashita and Y.Haruta: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1350.
- 9) G.D.Wilcox, D.R.Gabe and M.E.Warwick: *Corros. Sci.*, **28** (1988), 577.
- 10) P.T.Tang, G.Bech-Nielsen and P.Moller: INTERFINISH 96, The Institute of Metal Finishing, Birmingham, (1996), 433.
- 11) T.Watanabe, H.Kawasaki, E.Tarumi and S.Kado: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **29** (1978), 38.
- 12) L.S.D.Glasser and C.K.Lee: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21** (1971), 127.
- 13) T.Watanabe, H.Kawasaki, E.Tarumi and T.Kado: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **27** (1976), 246.
- 14) T.Shimakura: *TECHNO-COSMOS*, **10** (1996), 52.
- 15) 膜学実験シリーズ第III巻人工膜編, 日本膜学会編, 東京, (1993), 126.
- 16) T.Nakagawa: *Kobunshi (High Polymers, Jpn.)*, **46** (1997), 144.
- 17) D.Y.Perera and P.M.Heertjes: *J. Oil. Colour Chem. Assoc.*, **54** (1971), 313.
- 18) T.Imai: *Hyoumen (Surface)*, **15** (1997), 696.
- 19) S.Guruviah: *J. Oil. Colour Chem. Assoc.*, **53** (1970), 669.
- 20) H.Kogure, T.Satoh and T.Imai: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 1009.
- 21) 片山将道: 高分子概論, 日刊工業新聞社, 東京, (1971), 203.
- 22) T.Hara, M.Ogawa and M.Yamashita: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **91** (1981), 28.
- 23) M.Yamashita, R.Enatsu, T.Adaniya and T.Hara: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1038.
- 24) H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura and K.Miyamoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990), 93.
- 25) T.Kubota and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 76.