
阻止剤法による片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造法およびその性質

Manufacturing Method and Properties of Hot-Dipped One-Side Galvannealed Steel Sheet by Stop-Off Coating Method

小林 繁(Shigeru Kobayashi) 高村 日出夫(Hideo Kohmura) 市田 敏郎(Toshio Ichida) 入江 敏夫(Toshio Irie) 秋吉 勝則(Katsunori Akiyoshi) 東 将(Susumu Azuma)

要旨：

連続溶融亜鉛めっきラインの焼鈍炉前面で鋼帯の片面にめっき阻止剤を塗布するためのロールコーターを有し、溶融めっき後その被覆を剥離するためのロールベンダーを有する連続溶融亜鉛めっき設備を用いて非研削型の片面合金化溶融亜鉛めっき鋼帯を製造する方法ならびにその製品、特に非めっき面の品質およびめっき鋼板の機械的性質について述べた。(1) 阻止剤は、800℃以上の熱処理で鋼板を亜鉛や大気から遮蔽し、かつ屈曲剥離容易なガラス状被膜となる。(2) 添加された TiO₂ は 800～900℃で阻止膜表面に折出し亜鉛付着を防ぐ。(3) 阻止膜剥離後の非めっき面には微量の Zn, Mg が吸着し、塗装下地としてのリン酸塩結晶析出核としての役割を果たし、緻密なリン酸塩被膜を形成するので塗装後の耐錆性が優れている。(4) Nb 添加極低炭素鋼を用いた当該片面溶融亜鉛めっき鋼板は伸び 49%、 γ 値 2.0 のすぐれた加工性を有する。

Synopsis：

Manufacturing methods and properties of non-grinding hot-dipped one-side galvannealed steel strip are described. It is produced on the continuous galvanizing line which is equipped with a roll coater for stop-off coating by sodium silicate, sodium borate, magnesium oxide, titanium oxide and aluminium oxide, and a roll bender to remove the coating. (1) Above 800℃ the stop-off coating forms dense glass film which keeps one side of the strip surface from molten zinc and air atmosphere and is easily exfoliated from the strip using the roll bender after galvannealing. (2) Titanium oxide in needle-like crystals, recrystallized on the coating surface, prevents zinc sticking between 800 and 900℃. (3) Slightly absorbed zinc and magnesia on the bare side after removing the coating improve phosphate nucleation and corrosion resistance after painting. (4) The one-side galvannealed steel sheet using extra low carbon steel containing niobium shows extra deep drawability, having an elongation of 49% and a γ value of 2.0.

本文は次のページから閲覧できます。

阻止剤法による片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造法およびその性質^{*1}

川崎製鉄技報
16 (1984) 4, 296-303

小林 繁^{*2} 高村 日出夫^{*3} 市田 敏郎^{*4} 入江 敏夫^{*5} 秋吉 勝則^{*6} 東 将^{*7}

Manufacturing Method and Properties of Hot-Dipped One-Side Galvannealed Steel Sheet by Stop-Off Coating Method

Shigeru Kobayashi, Hideo Kohmura, Toshio Ichida, Toshio Irie, Katsunori Akiyoshi, Susumu Azuma

要旨

連続溶融亜鉛めっきラインの焼鈍炉前面で鋼帯の片面にめっき阻止剤を塗布するためのロールコーターを有し、溶融めっき後その被膜を剥離するためのロールベンダーを有する連続溶融亜鉛めっき設備を用いて非研削型の片面合金化溶融亜鉛めっき鋼帯を製造する方法ならびにその製品、特に非めっき面の品質およびめっき鋼板の機械的性質について述べた。

- (1) 阻止剤は 800°C 以上の熱処理で鋼板を亜鉛や大気から遮蔽し、かつ屈曲剥離容易なガラス状被膜となる。
- (2) 添加された TiO_2 は 800~900°C で阻止膜表面に析出し亜鉛付着を防ぐ。
- (3) 阻止膜剥離後の非めっき面には微量の Zn, Mg が吸着し、塗装下地としてのリン酸塩結晶析出核としての役割を果たし、緻密なリン酸塩被膜を形成するので塗装後の耐錆性が優れている。
- (4) Nb 添加極低炭素鋼を用いた当該片面溶融亜鉛めっき鋼板は伸び 49%, $\bar{r}$ 値 2.0 のすぐれた加工性を有する。

Synopsis :

Manufacturing methods and properties of non-grinding hot-dipped one-side galvannealed steel strip are described. It is produced on the continuous galvanizing line which is equipped with a roll coater for stop-off coating by sodium silicate, sodium borate, magnesium oxide, titanium oxide and aluminium oxide, and a roll bender to remove the coating.

- (1) Above 800°C the stop-off coating forms dense glass film which keeps one side of the strip surface from molten zinc and air atmosphere and is easily exfoliated from the strip using the roll bender after galvannealing.
- (2) Titanium oxide in needle-like crystals, recrystallized on the coating surface, prevents zinc sticking between 800 and 900°C.
- (3) Slightly absorbed zinc and magnesia on the bare side after removing the coating improve phosphate nucleation and corrosion resistance after painting.
- (4) The one-side galvannealed steel sheet using extra low carbon steel containing niobium shows extra deep drawability, having an elongation of 49% and a $\bar{r}$ value of 2.0.

1 結 言

自動車車体では内面からの腐食が最も顕著に起こることが知られている。特にドアやフードなどの接合部——カシメ部、スポット溶接部——ではリン酸塩皮膜も電着塗装も入らないため裸鋼板では時間の経過とともに水分等の侵入により激しい腐食を起こす。そこで自動車外板の内面には予め防食処理を施した表面処理鋼板が要求される。一方自動車外板の外板は塗装の密着性と外観安定性のためリン酸塩処理性や電着塗装性の良い冷延鋼板が必要である。従って自動車鋼板特に輸出仕様の外板には片面表面処理鋼板が主に使用される。いくつかの表面処理鋼板の中で合金化溶融亜鉛めっき鋼板は耐穴めき腐食性に優れており¹⁾、かつスポット溶接性や塗料の密着性にも優れているため内面の防食処理として最適である。合金化溶融

亜鉛めっきを片面に施した片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造法には従来、両面めっき後にグラインダーで片面を削る研削法があるが、この方法はめっきが部分的に残りやすいこと、ブツといわれる電着塗装欠陥が発生しやすいなどの欠点とともにコストも高いので現在では非研削タイプの製造法が主流になっている。

非研削による片面溶融めっきの製造法としてはメニスカス法²⁾、電磁ポンプ法³⁻⁴⁾、ロールコーティング法⁵⁾、メカニカルポンプ法⁶⁾およびめっき阻止剤法⁷⁻¹²⁾などの方法が提案され実用化されている。阻止剤法ではめっき前に予め片面を被覆するのでめっき時に非めっき面が亜鉛やドロスによる汚染あるいはブルーイングを受けないという利点がある。特に合金化溶融めっき鋼板の製造に際しては加熱処理時に冷延面が空気酸化を受けないので酸洗や表面調整が不要であり表面品質上の安定化が図り易い。

本報では阻止剤法による片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造

*1 昭和59年8月13日原稿受付

*2 技術研究所第3研究部表面処理研究室主任研究員(課長)

*3 技術研究所第3研究部表面処理研究室

*4 技術研究所第3研究部表面処理研究室室長(課長)・理博

*5 技術研究所第3研究部部長

*6 千葉製鉄所冷延部鍍金課課長

*7 千葉製鉄所管理部表面処理管理室

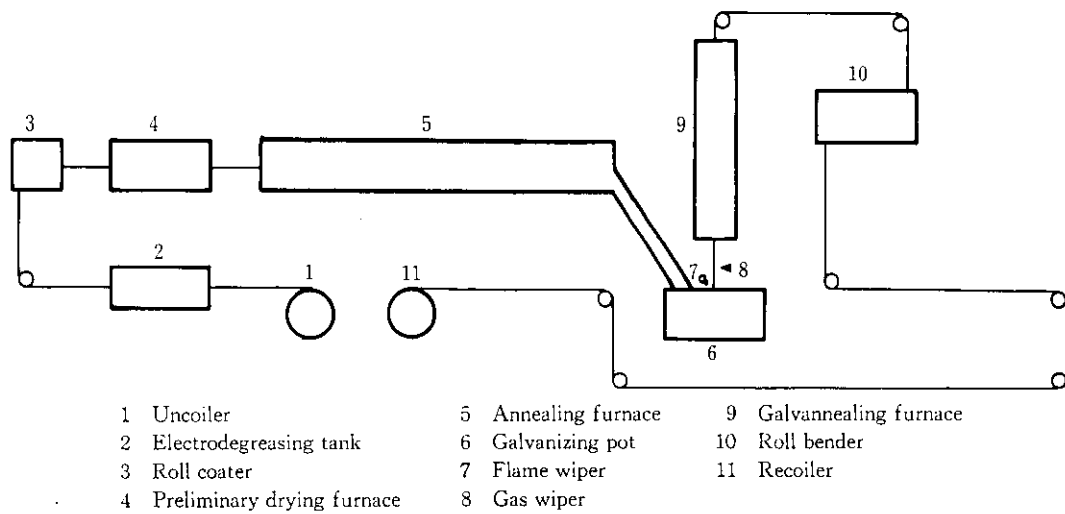
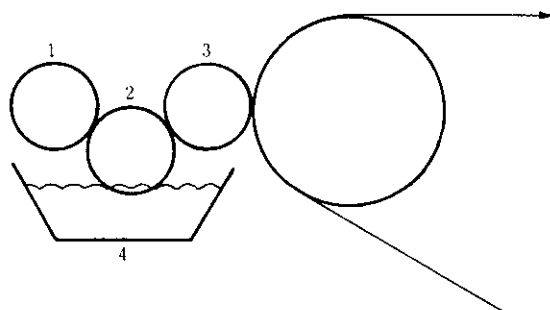


Fig. 1 Profile of continuous galvanizing line for producing one side galvanized steel strip

法，阻止剤の特徴，非めっき冷延面の特性および得られるめっき鋼板の機械的特性について述べる。

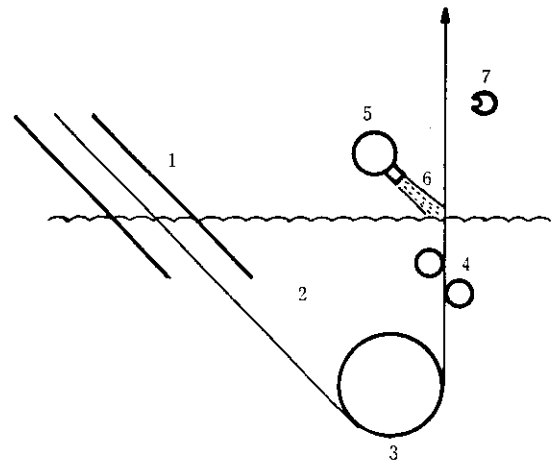
2 製造設備

製造ラインの模式図を Fig. 1 に示す。当社の阻止剤法による製造法上の特徴は無酸化炉をもつ連続溶融亜鉛めっきラインに ① 阻止剤塗布を可能にする圧延油防錆油の電解脱脂装置，② ストリップの片面に阻止剤を塗布するリバースロールコーター (Fig. 2)，③ 阻止剤スラリー中の遊離水を脱水する予備乾燥炉，④ 亜鉛ポットから立ち上った阻止剤面上の亜鉛スプラッシュの付着を防止する火炎ワイパー (Fig. 3) および，⑤ 阻止剤を剝離するためのロールベ



1 Doctor roll 3 Applicator roll
2 Pick-up roll 4 Slurry pan

Fig. 2 Roll coater



1 Snout 5 Flame gun
2 Molten zinc 6 Flame wiper
3 Sink roll 7 Gas wiper
4 Supporting roll

Fig. 3 Flame wiper above zinc pot

ンディングとブラシワイピング装置 (Fig. 4) をそれぞれの位置に設置したことである。

装置の配列順に説明すれば，まず電解脱脂されたストリップにロールコーターにて片面に阻止剤スラリーを塗布する。空気中 300°C の予備乾燥炉で 20 秒脱水したのち空燃比 1 以下の無酸化炉および 10% 以上の H_2 を含む AX ガス中で放射加熱焼鈍が行われる。こ

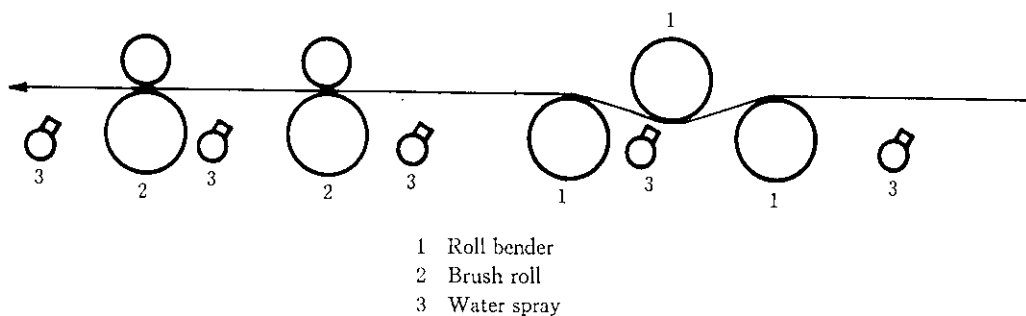


Fig. 4 Roll bender and brush roll

の焼鈍によって阻止剤はガラス状被膜となってストリップの片面を緻密に被覆する。ガラス状被膜は亜鉛ポット中では亜鉛と鋼板の隔離を果たすとともにガラス被膜それ自身も亜鉛が付着しない性質を有する。しかし亜鉛ポット上では激しく流動する溶融亜鉛のブラッシュが付着するので火災ワイパーを使用し、その温度とガス流速によりブラッシュを被膜表面から脱離させる。片面亜鉛めっき後合金化炉を通過させることにより素地鋼より鉄を拡散させ Zn-Fe 合金めっきを形成する。この合金化熱処理によってもガラス被膜は変化することなく、非めっき面をブルーイングから完全に防ぐことができる。続いてストリップはエアージェット冷却帯およびウォータークエンチを通りロールベンディング装置に至る。ロールベンディング装置ではストリップを複数の小径ロールで繰り返し曲げを施しガラス状被膜を機械的に剝離する。最後にブラシワイピングを行うことにより、浮き上がった被膜を除去する。当該連続溶融亜鉛めっき装置にはテンパーロールがあるのでインライン製品化ができる。以上により当該片面合金化溶融亜鉛めっきの外観は非めっき面が通常の冷延面、めっき面が通常の合金めっき面と全く同等である。

3 阻止剤被膜の性質

3.1 機能

阻止剤の具備すべき機能は

- (1) 亜鉛めっき時に鋼板を亜鉛から隔離し、合金化熱処理時に鋼板の酸化を防止すること
- (2) 被膜上への亜鉛付着を防止すること
- (3) ロールベンディングで鋼板から容易に離脱することなどである。

3.2 組成と構造

阻止剤の第 1 の機能は緻密な被膜を形成し鋼板を亜鉛や空気から遮断することであり、この目的のため珪酸ソーダ、ホウ酸ソーダおよび酸化マグネシウムを混合した水スラリーが塗布され焼成される。

Photo 1 は塗布したのち各温度で 1 秒間焼成した被膜の表面形状を SEM で観察したものである。700°C では被膜の流動と再配列は不充分であり 10 数 μm から数 10 μm の亀裂があり、局所的に球状の亜鉛が鋼板にめっきされる。800°C になるとこれらの亀裂は消失し緻密化する。Fig. 5 は 800°C で焼成された被膜の X 線回折図形である。珪酸ソーダと酸化マグネシウムの回折シグナルは得られるがホウ酸系の回折線は得られなかった。ホウ酸系は非晶質で存在している。Fig. 6 は被膜の膜厚を 20 μm とし、珪酸ソーダの (203) 面の X 線回折強度を温度毎にプロットしたものである。回折強度は 800°C まで上昇しそれ以上では下降する。これは珪酸ソーダの結晶化は 800°C まですすみ、800°C を超えると溶融によって非晶質化するためである。従って Photo 1 における被膜の緻密化は主にホウ酸系ガラスの流動性によって起こるものと思われる。また 800°C 以上では珪酸塩ガラスの寄与も加わり更に緻密なものとなり、ブルーイングの原因となる大気雰囲気も遮断できる。

阻止剤の第 2 の機能はそれ自身の表面に溶融亜鉛を付着させないことである。もし被膜それ自身の表面に亜鉛が散在すれば剝離までの間にストリップの形状を損なうからである。前述の阻止剤組成ではこの性能が劣る。その理由は、珪酸塩ガラスや硼酸塩ガラスが被膜表面にあるためと考えられた。そこで溶融金属に対し濡れ性の悪い酸化アルミや酸化チタンを添加して溶融亜鉛のはじき性を付与することを試みた。前記三成分系被膜組成物に酸化チタンと酸化アルミを配合し、800 から 900°C で焼成することにより亜鉛付着を完全に防ぐことができた。Photo 2 は酸化チタンと酸化アルミを配合した被膜の各温度で 1 秒間焼成したときの表面形状を SEM で観察したものである。800 から 900°C では被膜表面に 1~2 μm の針状結晶が析出しており、900°C を超えるとこれらの針状晶は被膜中に消失することがわかる。従ってこの針状晶が亜鉛のはじきを担うものであることがわかる。Fig. 7 は被膜厚を 20 μm としたときの各温度における TiO_2 と MgTiO_3 の X 線回折強度をプロットしたものである。これらの回折強度の変化によって被膜上の針状晶の生成と消失は TiO_2 の粒成長と MgTiO_3 の形成に起因するものであること、亜鉛のはじき性は TiO_2 の針状晶によって担われていることが

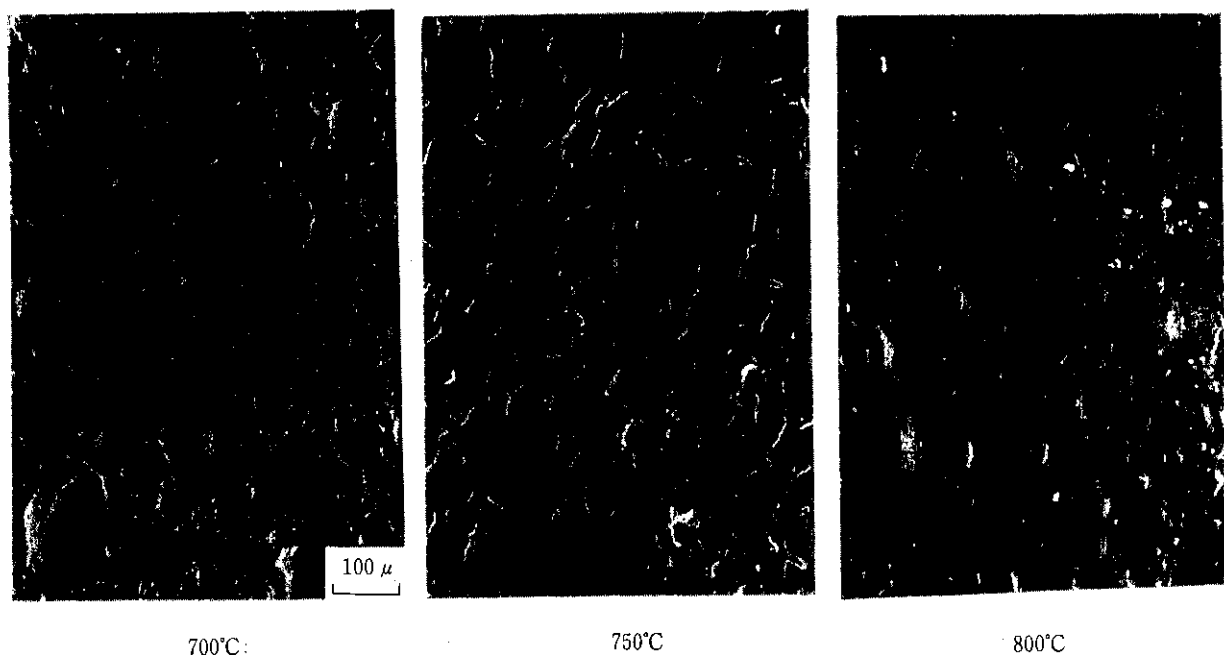


Photo 1 Scanning electron micrographs of the stop-off-coating consisting of sodium silicate, sodium borate and magnesium oxide at various annealing temperatures

わかる。酸化アルミは TiO_2 の針状晶を高温まで維持する役割を果たしており、酸化アルミを添加しない場合は 850°C でこの針状晶は消失する。

阻止剤の第3の機能はめっきおよび合金化熱処理後にロールベンディングで全面的に剝離する機能である。そのためには被膜が鋼板と化学反応を起こさないこと、曲げ応力が有効に伝播するために連

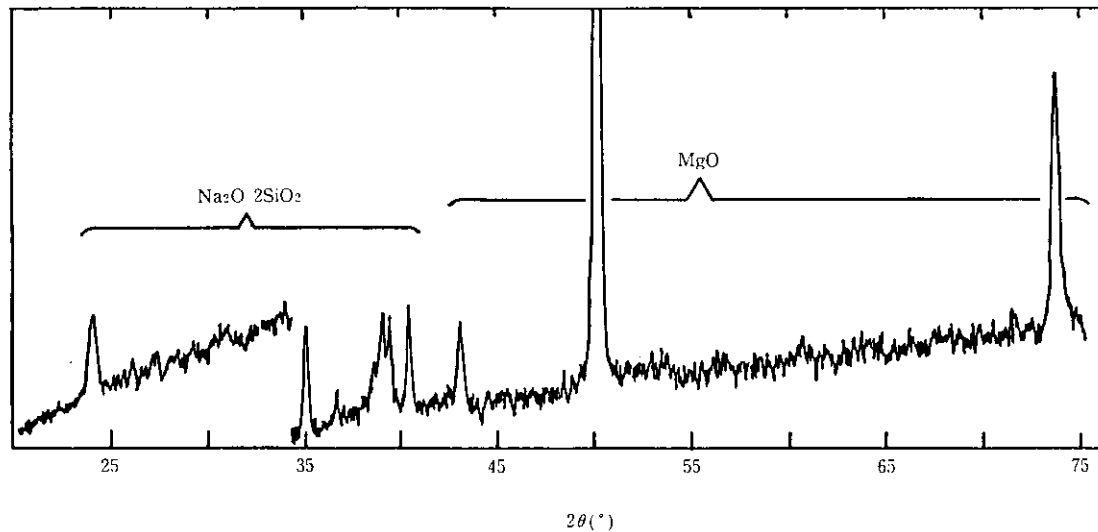


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the stop-off-coating formed at 800°C (Co $K\alpha$, 50 kV, 60 mA)

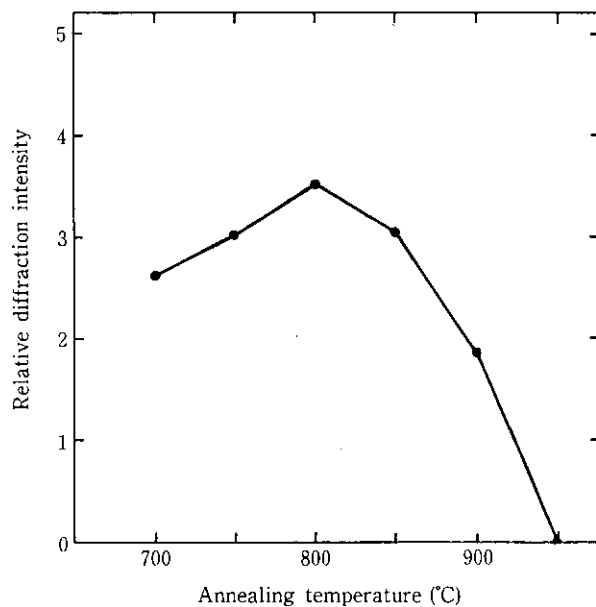


Fig. 6 X-ray diffraction intensity of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2(203)$ in the stop-off-coating at various annealing temperatures (coating thickness; $20\ \mu\text{m}$)

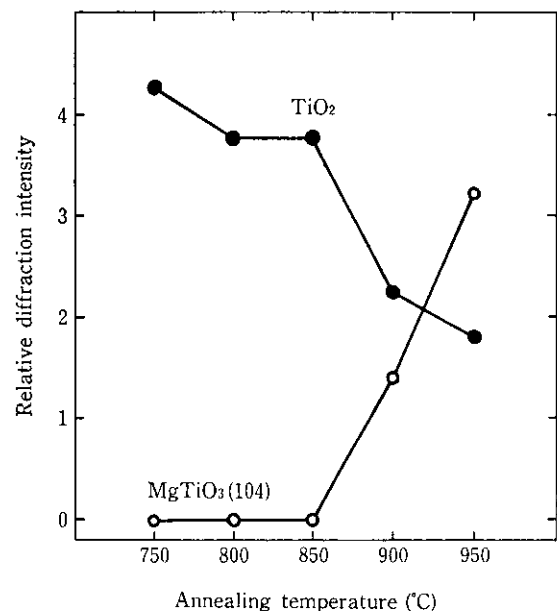


Fig. 7 X-ray diffraction intensity of TiO_2 and MgTiO_3 in the stop-off-coating at various annealing temperatures (coating thickness; $20\ \mu\text{m}$)

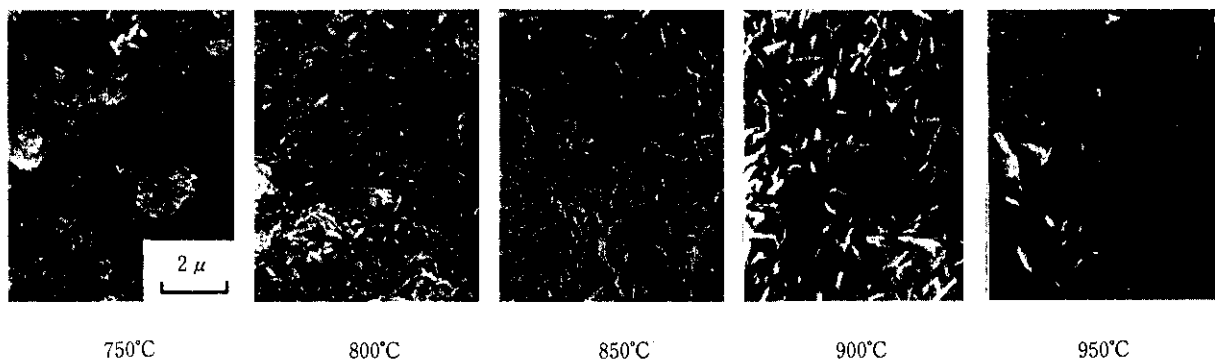


Photo 2 Scanning electron micrographs of the titanium oxide and aluminium oxide added stop-off-coating (sodium silicate, sodium borate and magnesium oxide) annealed at various temperatures

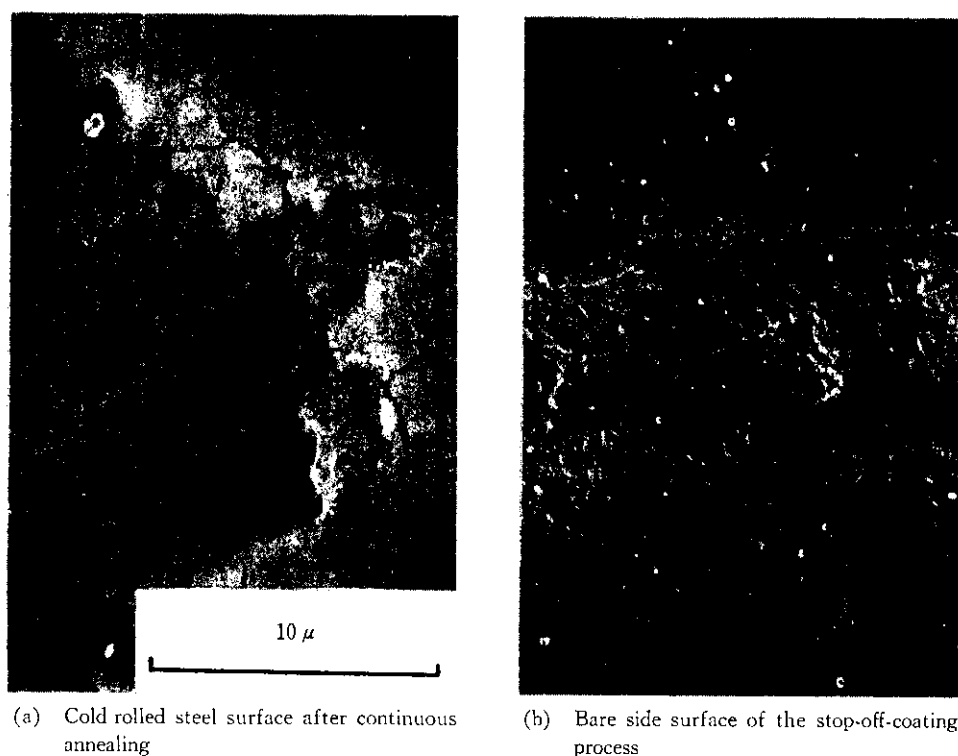


Photo 3 Scanning electron micrographs of steel surface upon the removal of the stop-off-coating as compared with the surface of cold rolled steel as produced with a continuous annealing line

続体であることなどが必要である。阻止剤の成分は $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 間で鋼と反応せず、また Photo 1 で説明したように被膜は 800°C 以上では曲げ歪伝播の優れた連続体となる。被膜は圧縮歪で剥離しやすいことから Fig. 4 に示すように内曲げを繰り返す装置を使用する。

4 非めっき冷延面の性質

4.1 表面形状

阻止剤を剥離したのちの非めっき冷延面の形状を連続焼鈍炉によるコールド板表面と比較し SEM で観察し Photo 3 に示す。素材はいずれも Nb 添加極低炭素鋼¹³⁾である。連続焼鈍コールド材はサーマルエッチングにより結晶粒界が鮮明になるのにくらべ阻止剤により被覆されていた片面材はサーマルエッチングがほとんどなく、凹んだ粒界への阻止剤残留はない。

4.2 リン酸塩処理性

非めっき面は自動車車体の外面であり塗装下地としてのリン酸塩処理の良否は塗装の密着性や塗装後の耐食性にとって極めて重要である。従来の研削法片面めっきでは研削面に数 10 mg/m^2 の Zn が残りリン酸塩結晶が粗大化したり、不被覆部が発生し耐食性に不利であった。また電気めっきでも非めっき面に数 10 mg/m^2 のめっきまわり込みがあると同様の事が起こることが知られている。一方、鋼板表面に MnO や MnS として Mn が析出するとリン酸塩結晶核生成が容易となり、微細で緻密な結晶が析出することが報告されている¹⁵⁾。しかしこの Mn 化合物の析出は従来の箱焼鈍冷延鋼板では長時間の焼鈍なので起こり易いが、最近主流になりつつある連続焼鈍材では短時間の焼鈍なので起こり難い。従って連続焼鈍材は何かの核形成剤が必要と考えられる。

ところで、阻止剤を塗布した連続溶融めっき材では阻止剤剥離後

非めっき冷延面上に微量の Zn の付着と Mg の残留が確認される。Zn は鋼板がめっき浴を通過する際に阻止剤被膜を通して浸透したものであり、Mg は阻止剤成分の残留である。Zn の付着量と Mg の残留量は結果として同水準であるので、付着量を Zn で代表し、その量とリン酸塩結晶サイズの関係を示したのが Fig. 8 である。また結晶形状の SEM 写真が Photo 4 である。従来知られているよう

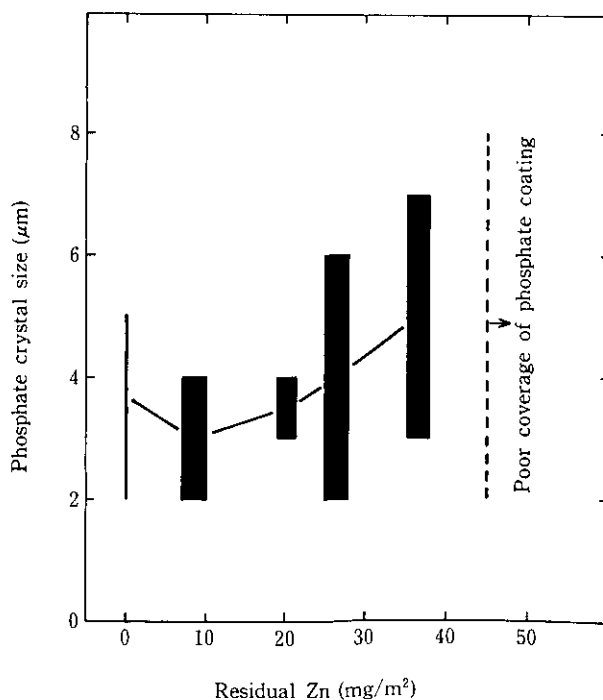


Fig. 8 Effect of residual zinc on phosphate crystal size (dip type phosphate treatment; Bonderite 3 004)

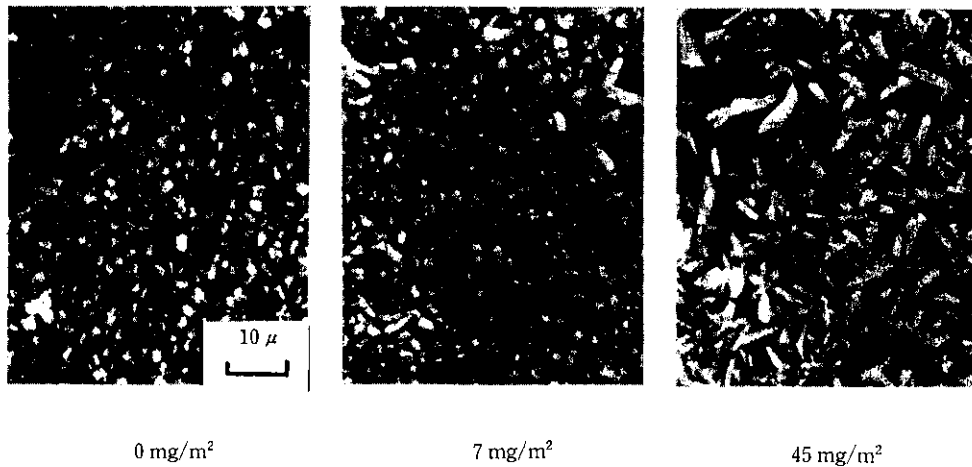


Photo 4 Appearances of phosphate films formed on steel surfaces with various amounts of residual zinc (phosphate; Bonderite 3 004)

に数 10 mg/m^2 ，本実験では約 40 mg/m^2 以上の Zn が付着すると結晶が粗大化し，かつ不被覆部が発生する。一方，Zn 付着が数～ 10 mg/m^2 では連続焼鈍コールド材よりもリン酸塩結晶が緻密になり，優れたリン酸塩処理性を示すことがわかる。従って阻止剤剝離後の非めっき面において数 mg/m^2 の Zn および Mg の付着および残留はリン酸塩結晶核発生に寄与することがわかる。工業的には阻止剤中の酸化マグネシウムの物性を制御することにより Zn および Mg の付着量および残留量を調整している。**Fig. 9** には工業的に得られて

いるコイル単位の Zn および Mg の付着量分布の実績を示す。Zn, Mg とも $7\sim 8 \text{ mg/m}^2$ をピークとした分布を示す。

4.3 各種リン酸塩処理液に対する反応性

市販されている各種のリン酸塩処理液に対する反応性を調査した。使用した処理液は浸漬型の日本パーカー製 BT 3004, BT 3030, 日本ペイント製 Gr-SD 2000 である。それぞれの処理スペックに基づいて 120 秒処理後の SEM 写真を **Photo 5** に示す。それぞれ同一

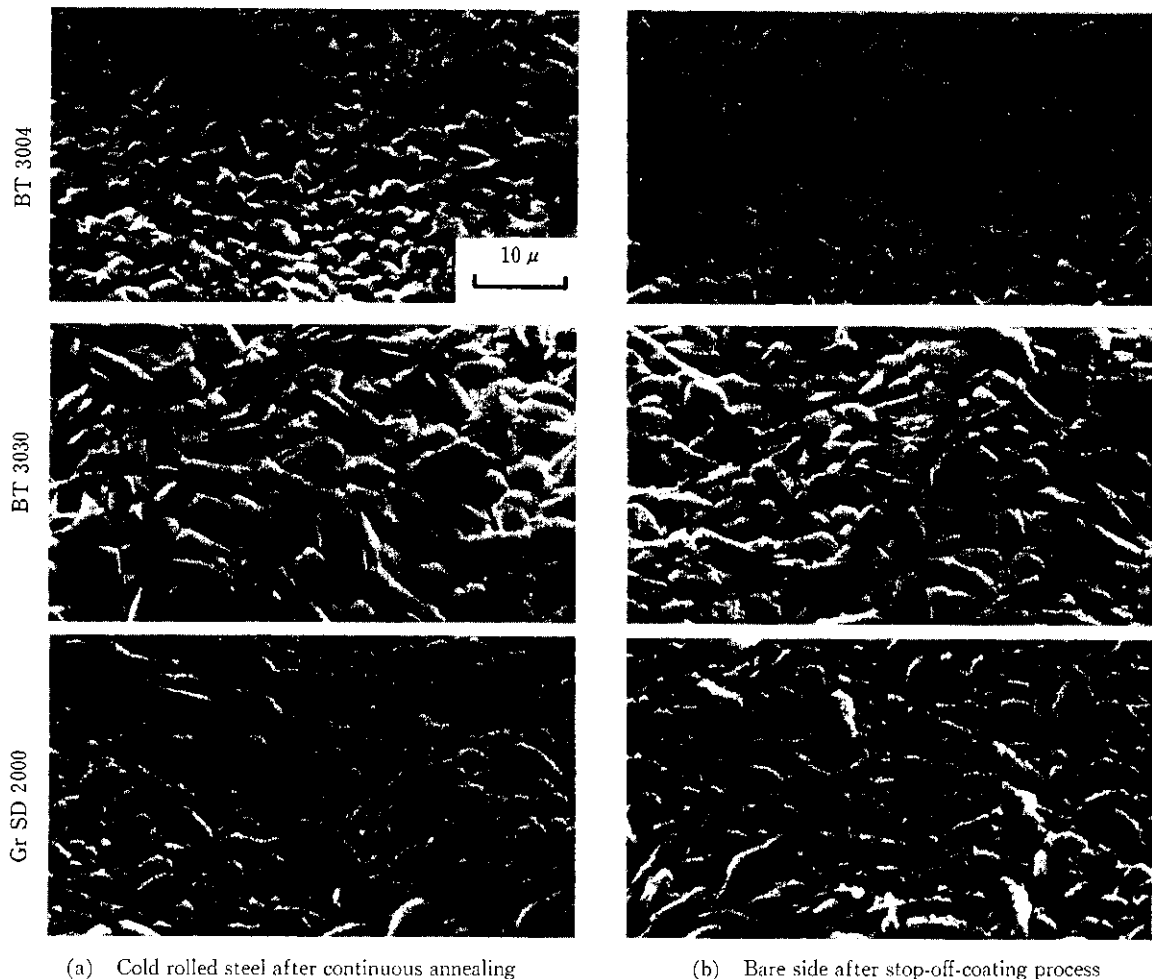


Photo 5 Appearances of phosphate films on cold rolled steel after continuous annealing and bare side after the stop-off-coating process with various phosphate treatments

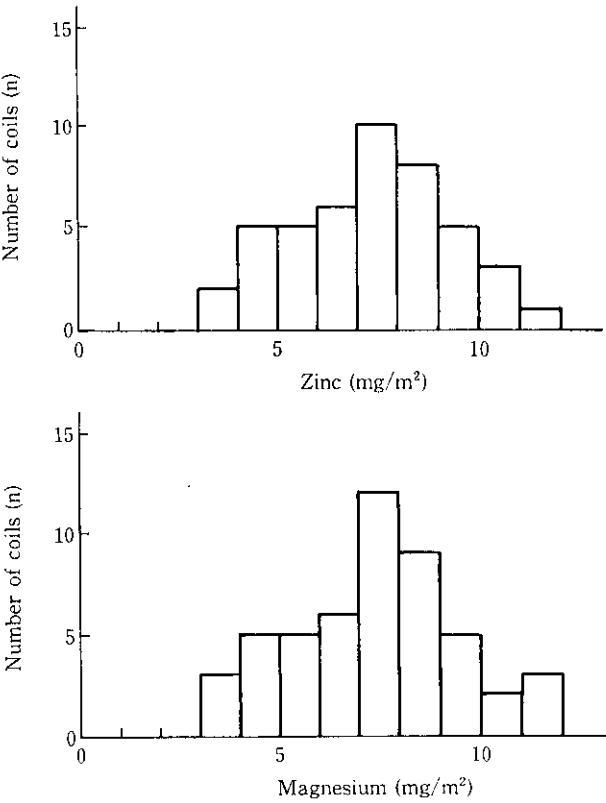


Fig. 9 Variations of residual zinc and magnesium among tested coils

素材の連続焼鈍コールド材との比較を行った。処理液の種類によりリン酸塩結晶の形および大きさは異なるがいずれの処理液でも連続焼鈍コールド材より結晶が微細である。

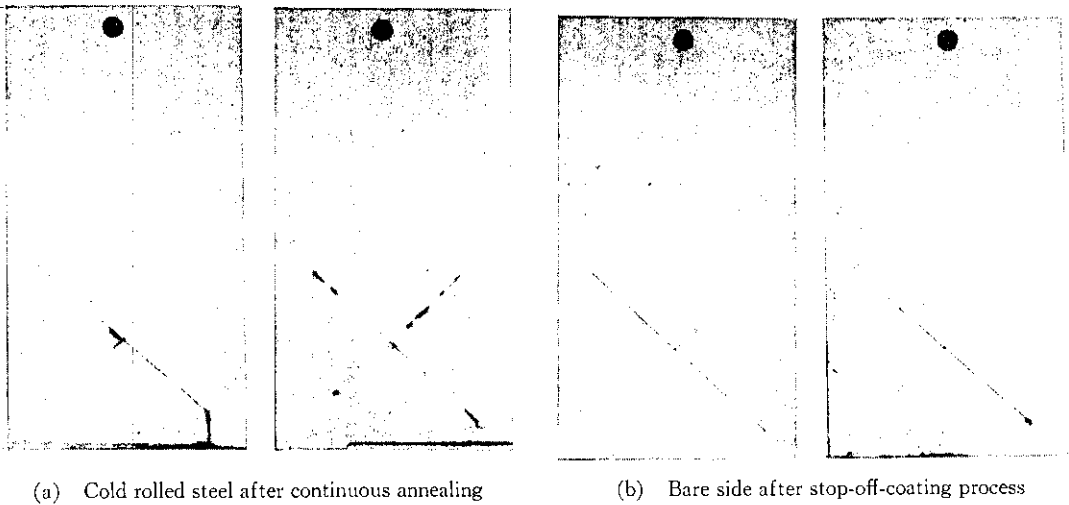


Photo 6 Corrosion behaviors at cross scribed portions of 3-coat painted cold rolled steel as continuously annealed and bare side surface of the stop-off-coating process, SST (440 h)

4.4 塗装後耐食性

次に塗装（カチオン電着＋中塗り＋上塗り）後の耐食性を調べた。3コート後クロスカットを入れ5%塩水噴霧試験で同一素材の連続焼鈍コールド材と比較した。Photo 6は440時間後の赤錆発生状況を示したものである。Fig. 8の結果からわかるように化成処理性の違いを反映して非めっき面は連続焼鈍コールド材より赤錆発生程度が少ないことがわかる。

5 めっき鋼板の機械的性質

当社では最近開発されたNb添加極低炭素鋼を素材とし、プレアニーリングもポストアニーリングも要せずに非時効、超深絞り性片面合金化溶融亜鉛めっき鋼帯を製造している。その化学成分および合金化熱処理後の機械的性質の代表値をTable 1に示す。Photo 7

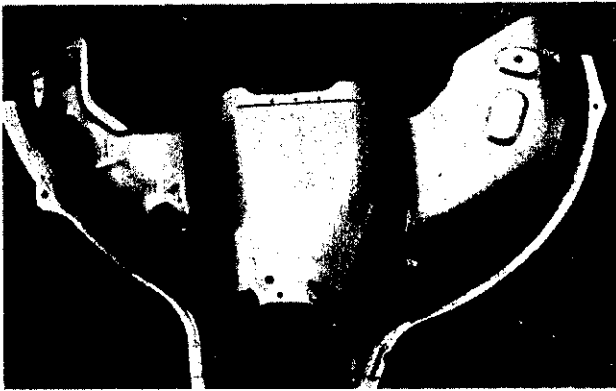


Photo 7 Press formed one side galvanized steel sheet, showing bare side surface

Table 1 Chemical composition of KTUX and mechanical properties of one side galvanized KTUX

	Chemical composition (wt %)							Mechanical properties						Thickness (mm)
	C	Sn	Mn	P	S	Al	Nb	YS (kgf/mm²)	TS (kgf/mm²)	El (%)	YEl*2 (%)	$\bar{r}$	AI*3 (kgf/mm²)	
KTUX*1	0.002	0.020	0.15	0.013	0.008	0.04	0.015	19	31	49	0	2.0	0.1	0.8

*1 Niobium added extra deep drawable steel sheet with extra low carbon
*2 Yield point elongation
*3 Aging index (100°C×30 min. after 7.5% prestrain)

は得られためっき鋼板のプレス成形性を示す一例である。

6 ま と め

阻止剤法屈曲剥離式片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造法、阻止剤、非めっき面の特徴およびめっき鋼板の機械的性質について述べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

- (1) 製造設備は主として電解脱脂、ロールコーティング、火炎ワイピングおよびロールベンディングなどを付帯した通常の連続溶融亜鉛めっき装置である。
- (2) 阻止剤は珪酸ソーダ、ホウ酸ソーダ、酸化マグネシウム、酸

化チタンおよび酸化アルミの水スラリーから成り、鋼板を亜鉛や大気雰囲気から隔離し、被膜自身が亜鉛めくれ性が悪いことおよびロールベンディングにより剥離する等の性質を持っている。

- (3) 非めっき面は数 mg/m^2 の Zn および Mg が付着することにより微細なリン酸塩結晶が析出し、塗装後の耐食性が優れている。
- (4) Nb 添加極低炭素鋼を用いた当該めっき鋼板は合金化熱処理後においても非時効、深絞り性を有し、耐穴あき性に優れた合金化溶融亜鉛めっき面と塗装後耐錆性に優れた非めっき面とをそれぞれ表裏に持っている。

参 考 文 献

- 1) S. Kobayashi, T. Irie and H. Takahashi: "Perforation Corrosion at Lapped and Cold Formed Portions in Cold Rolled and Galvanized Sheet Steels", SAE Tech. Paper No. 830492 (1983)
- 2) Armco Steel Corp.: "Armco's one-side galvanized steel", Iron and Steel Engineer, 55 (1978) 6, 63
- 3) 樋口征順, 田野和広, 蒲田稔, 野村幸雄, 岡本普, 永井新二: 「電磁ポンプ法による片面溶融亜鉛めっき鋼板の開発」, 鉄と鋼, 66 (1980) 4, S492
- 4) 福塚敏夫, 浦井正章, 若山健二: 「電磁ポンプによる片面溶融めっき法」, 鉄と鋼, 66 (1980) 7, 845
- 5) 金丸辰也, 高木正明, 須原道憲, 藤原俊朗, 小野田正己, 村上伸和: 「ロールコーティング法による片面溶融亜鉛めっき鋼板の開発」, 鉄と鋼, 66 (1980) 11, S961
- 6) 福田修三, 大久保豊, 原 富啓, 安藤嘉紹, 袴着弘幸, 大中将司: 「片面溶融亜鉛めっき鋼板の製造プロセスの開発と実用化」, 鉄と鋼, 68 (1982) 2, A49
- 7) 後藤実成, 近藤道生, 宮地一明, 岩沼克彦, 清水孝雄: 「めっき阻止剤による片面溶融亜鉛めっき法」, 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S941
- 8) 後藤実成, 高村日出夫, 藤田芳則, 原田俊一: 「めっき阻止剤によるライン内焼なまし方式片面溶融亜鉛めっき法の開発」, 鉄と鋼, 66 (1980) 7, 852
- 9) 四十万小二, 原田俊一, 後藤実成, 石崎文武, 清水孝雄: 「めっき阻止剤によるラインの内焼鈍方式片面溶融亜鉛めっき法の開発」, 鉄と鋼, 68 (1982) 2, A45
- 10) 小林繁, 高村日出夫, 京野一章, 後藤実成, 入江敏夫: 「阻止剤法片面溶融亜鉛めっきにおける阻止剤被膜の挙動」, 金属表面技術, 33 (1982) 10, 497
- 11) S. Kobayashi, H. Koumura, M. Himeno, T. Irie, Y. Fujita, K. Sato and T. Yusa: "Manufacturing of One-Side Galvanized and Galvannealed Steel Sheet by Masking Coat", Trans. ISIJ, 23 (1983), 939
- 12) 伊藤雅彦, 湊 昭, 久保充, 久保田正郎, 片山喜一郎, 橋田敏晴: 「片面連続溶融めっき方法の開発」, 鉄と鋼, 68 (1982) 5, S380
- 13) 橋本修, 佐藤進, 田中智夫: 「Nb 添加極低炭素アルミキルド鋼による超深絞り用冷延鋼板の開発」, 鉄と鋼, 67 (1981) 11, 1962
- 14) 前田重義: 「不純物元素低減の表面処理性, 耐食性への影響」, 第90, 91回西山記念講座 (日本鉄鋼協会) 58年5月, 151