

技術報告

UDC 669.14.018.583-468 : 678.742.2 : 621.96.011

無方向性電磁鋼板の打ち抜き加工性を向上する電気絶縁被膜*

丹田 俊邦**・市 智之**・森戸 延行**
 入江 敏夫**・嶋中 浩**

On Insulating Coatings Improving Punchability of Non-oriented
 Electrical Steel Sheets

*Toshikuni TANDA, Tomoyuki ICHI, Nobuyuki MORITO,
 Toshio IRIE, and Hiroshi SHIMANAKA*

Synopsis:

In addition to magnetic properties, excellent punchability and TIG weldability are required for non-oriented electrical steel sheets. These properties depend not only on the mechanical properties and chemical composition of steels, but also on the character of insulating coating applied to steel sheets.

This report provides an outline of development in Kawasaki Steel Corporation during the last decade in insulating coating improving the punchability and weldability of electrical steel sheets. The first success in improvement of punchability was established by the chromate coating obtained by the solution with the specific composition of $\text{Ca/CrO}_3=0.195$. This coating is significant as the basis of the subsequent development in insulating coatings with respect to punchability.

The next developed coating, composed of the chromate-organic resin double layered film, had better punchability as compared with other insulating coatings at that time. This coating, however, had poor TIG weldability, and further development has been made and succeeded to solve this problem.

The chromate-organic resin mixed coatings with smooth surface and with the agglomerated coarse particles in its own film are, in present, applied to electrical steel sheets. These newly developed coatings have both excellent punchability and TIG weldability.

The change in structure of the chromate coating and chromate-organic resin mixed coating during baking has also been investigated by means of infrared absorption spectra.

1. 緒 言

無方向性電磁鋼板は電動機や発電機などの鉄心に用いられるもので、家庭電化製品をはじめとする電気機器の目ざましい発展に伴い電磁鋼板の需要も増大の一途をたどつてゐる。鉄心をつくるには、まず電磁鋼板を金型により所定の形状に打ち抜き、それらの多数を積層してリペットやTIG溶接でクランプし成形する。鉄板の打ち抜きを繰り返すと打ち抜き金型の刃先が摩耗し鉄心板の寸法が変化するとともにかえり高さが大きくなる^{1,2)}。これは鉄心の組み立てに支障をきたし電磁特性に影響するので打ち抜き作業を中止してダイスを研磨補修しなければならない。したがつて金型の寿命を伸ばすために打ち抜き加工性は電磁特性とともに電磁鋼板の重要な特性とし

て十数年来特に注目されている。打ち抜き性は素材鋼板の硬度などの機械的性質に依存するが、その機械的性質の改善による打ち抜き性の向上はたかだか2~3倍にすぎない。

ところで電磁鋼板の表面には積層鉄心板間の層間絶縁をはかるために絶縁被膜が処理されているが、そのうちワニスなどの有機質被膜には打ち抜き性を向上する効果があることが知られている³⁾。ところが有機質被膜は耐熱性および溶接性が劣ることが欠点である。すなわち打ち抜かれた電磁鋼板には加工歪みが導入されるので、その歪みを除去し磁気特性を回復するために歪み取焼なし(約750°C×2 h)が行われることがあるが、その場合有機質被膜は耐熱性が劣るために剥落する。また有機質被膜は鉄心のTIG溶接時に有機物が分解されてガス

* 昭和54年10月23日受付 (Received Oct. 23, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

化し、高速度溶接を行うとガスが溶鋼から揮散しないうちに溶接部が再凝固するのでビードにはプローホールが多く発する⁴⁾。これを電磁鋼板における溶接性不良という。

筆者らはクロム酸塩-有機樹脂系の絶縁被膜処理法について研究を行った結果、わずか 3μ 以下の被膜を施すことによつて打ち抜き性が飛躍的に向上する方法を見出し、同時に溶接性、耐熱性および電気絶縁性などを兼備したヨーティングを開発した。

本報では最近約10年間の川崎製鉄における打ち抜き性絶縁被膜の開発経過およびそれらの諸特性の概略について報告する。

2. クロム酸塩系被膜 (P コーティング)

一般に絶縁被膜は種々の薬剤を配合した処理液を電磁鋼帯の表面に塗布し、焼付処理を行い形成される。昭和40年当時、わが国ではりん酸塩系の被膜が主として用いられていた。第一りん酸マグネシウム系水溶液を処理して得られる被膜（以下本稿では「Dコーティング」⁶⁾という。）を有する電磁鋼板（JIS S60相当材）の丸型試験用ダイスによる打ち抜き試験結果をFig. 1に示す。Dコーティング材は金型のクリアランスの大きさを問わずかえり高さが50μに達するまでの打ち抜き数はわずか8万回で素材鋼板自体の打ち抜き性とほぼ同等である。

筆者らは無機質被膜のうちでも耐熱性のすぐれたクロム酸カルシウム系被膜に着目して、その組成と打ち抜き性との関係を調べる実験を行つた。 CrO_3 に対する Ca (炭酸カルシウム)の配合比を変えた水溶液に還元剤として若干のエチレングリコールを添加して処理液を調整した。この処理液を浸漬法で鋼帯に塗布し、溝つきゴムロールで絞つたのち 400°C で 50 s の焼付けを行い、膜厚 1.3μ の被膜を形成させた。Fig. 2 は Ca/CrO_3 比とクリアランス 30μ の丸型試験用ダイスによる打ち抜き性の関係を示す。これから溶液組成が $\text{Ca}/\text{CrO}_3 = 0.195$ 、すなわち重クロム酸カルシウム(CaCr_2O_7)に微量の遊離クロム酸が共存している場合に打ち抜き性は極

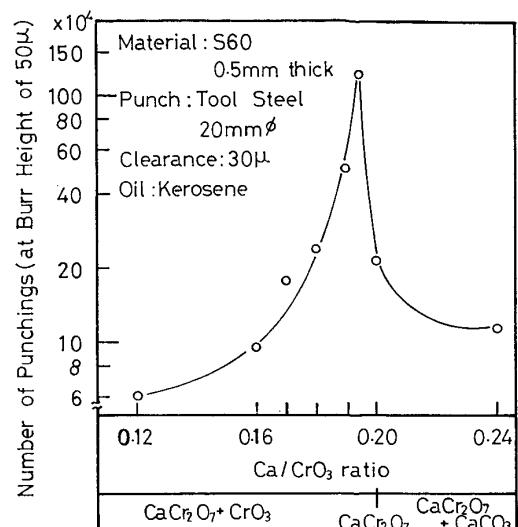


Fig. 2. Effect of Ca/CrO₃ ratio in chromate coating solution on punchability.

大となり、かえり高さが 50μ に達するまでに 120 万回もの打ち抜きが可能であることが見出された。この組成の処理液を用いた被膜を「P コーティング」と名付けた。しかし実機コアの打ち抜き試験を行つた結果、20~30 万回でかえり高さが管理値の 50μ に達した。通常、電磁鋼板の打ち抜きに用いられるダイスのクリアランスは板厚の 4~10%，すなわち 0.5 mm の板厚の鉄板なら 20~50 μ が適当であるといわれている⁶⁾。前述の実機テストもこのようなダイスを用いて行われたにもかかわらず試験用ダイスによるデータの約 1/6 の打ち抜き性しか得られなかつた。この理由はスロット部などの複雑な形状をした実機の順送り金型においては、打ち抜きの際にダイスがわずかではあるが偏心を起こし、局部的にクリアランスが小さくなるからであろう。クリアランスが小さくなつた部分ではかえりの発達がはやく、全体としての打ち抜き数の限界はこのクリアランスの小さな部分の打ち抜き性によつて支配されることになる。事実、P コーティング材をクリアランスが 10μ の丸型試験用ダイスで打ち抜くと、Fig. 1 に示すように約 20 万回しか打ち抜けず実機テストの場合とほぼ一致する。以上のように P コーティング材は D コーティング材や被膜無し材に比べすぐれた打ち抜き性を有するが、クリアランスに対する依存性が大きいことがわかつた。

以上の打ち抜き性に関するデータはいずれも工具鋼ダイスを用いた場合であるが、当時超硬合金ダイス (WC-Co) も使用され始めていた。これは高い耐摩耗性を有するので、一般に工具鋼の 10~20 倍もの工具寿命を保つことが知られている⁷⁾。ところが P コーティング材を超硬ダイスで打ち抜くと工具鋼ダイスと同程度の打ち抜き

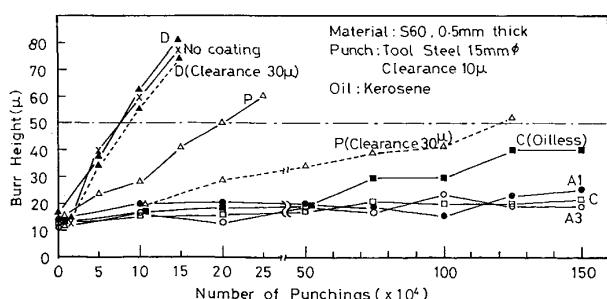


Fig. 1. Effect of coating on punchability.

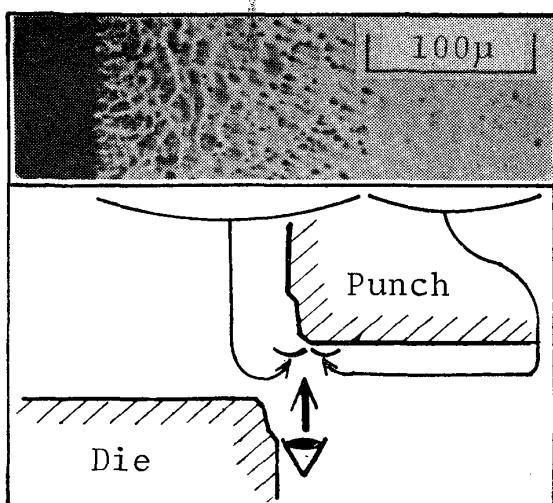


Photo. 1. Abnormal wear observed at the blade edge of the punch of super hard alloy (WC-Co) after punching S60 grade steel with P coating.

数20万回でかえり高さは限界値 50μ に達した。その原因を調べた結果、当時のPコーティングは被膜中の全Crのうち約40%がCr(VI)であり、これがダイスの成分であるCoを腐食し、Photo. 1に示すように刃先にエッチピット状の異常摩耗を起こすことがわかつた。その後Pコーティングは還元剤の配合量を増し被膜中のCrをほぼ100%Cr(III)に還元することによって超硬金型における異常摩耗を解決している。

Pコーティングには前述のような問題点があつたとはいえ、その後のわが国におけるクロム酸塩をベースとする打ち抜き性被膜の発展の基礎になつたことは意義が深い。現在Pコーティングは、後述の打ち抜き性の良好なクロム酸塩-樹脂系被膜の開発によりほとんど使用されなくなつた。

3. クロム酸塩+有機樹脂2層被膜 (Cコーティング)

この被膜は前述のダイスのクリアランスの依存性および超硬金型の異常摩耗を改善するために昭和44年に開発したもので、Pコーティングを膜厚約 1μ に処理し、やや吸湿する状態で焼付けておき、その上にメラミン-アルキド系の樹脂を 0.2μ 程度に極く薄く塗布し焼付けて得られ、以下本稿では「Cコーティング」という。

丸型試験用ダイスによるCコーティング材の打ち抜き試験結果をFig. 1に示す。クリアランスが 10μ と小さい場合でも150万回打ち抜き後のかえり高さは 22μ と非常に低く、さらに打ち抜き油を使用しなくとも150万回以上の打ち抜きが可能であり、打ち抜き性は極めて

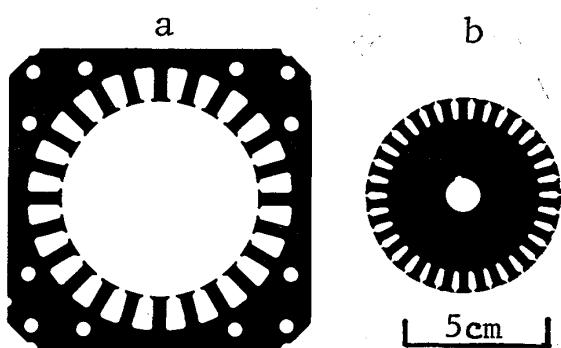


Photo. 2. Shape of (a) stator and (b) rotor laminations.

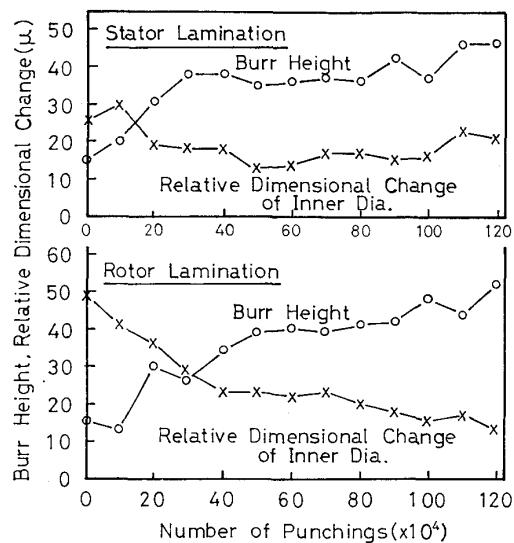


Fig. 3. Punchability of S60 grade steel with C coating by means of the progressive die of tool steel.

良好である。これはクロム酸塩と樹脂との共存によつて打ち抜きの際に高度の潤滑性能を発揮することを示すものである。

Cコーティング材の順送り金型によるモーターコアの打ち抜き試験を行つた。打ち抜き製品の形状をPhoto. 2に、試験結果をFig. 3に示す。スロット部のかえり高さが 50μ に達するまでに120万回の打ち抜きが可能であり、製品寸法の変化量も少なく非常にすぐれた打ち抜き性が確認された⁸⁾。Cコーティングは従来の被膜に比べて約10~30倍もの驚異的な潤滑性を有し、当時これほどすぐれた打ち抜き性被膜は存在しなかつた。さらに超硬金型による打ち抜き性も改善され、300万回以上の打ち抜きが可能になつた。

4. クロム酸塩-有機樹脂系混合処理液による被膜

Cコーティングの2回処理法を1回処理法に改め工程

省略を行うとともに、溶接性の良好な被膜の処理法を見出すためにクロム酸塩と有機樹脂の混合一液型処理液について研究を行った。クロム酸塩系水溶液に種々の樹脂エマルジョンを添加して得られる処理液について調査した結果、樹脂エマルジョンは

- (1) 完全に相溶し均質な擬似水溶液となるもの
 - (2) 微細な凝集物を生じ懸濁液となるもの
 - (3) ほとんど相溶せず粗大な凝集物を形成するもの
- の3種類に大別されることがわかつた。(1)および(2)の樹脂を配合したクロム酸塩系処理液を鋼板に塗布焼付処理した結果、(1)の樹脂を用いた場合非常に光沢のある平滑な被膜が形成したのに対して、(2)の樹脂を用いた場合は析出粒子が分散した表面粗度の大きいダル型の被膜が形成した。これら2種類の被膜処理材の溶接性を調べた結果、平滑な被膜ではプローホールが発生したのに対し、粒子を含む被膜では高速溶接を行つてもプローホールは発生しなかつた。これは被膜自体の表面粗度が大きくなつたために鉄心板を積層した時に層間に空隙を生じ、溶接時に発生するガスがこの空隙を通して容易に逸散する結果、プローホールの発生が抑止されるものである⁹⁾。

しかし表面粗度の大きいダル型被膜は平滑な被膜に比べて占積率が若干低下するが、電動機の種類によつては溶接性の向上によるメリットを得るよりも占積率の低下によるディメリットを忌避する需要家がある。またコアをクランプする場合は溶接法とは限らず、ピンかしめ法も採用されている。このような背景から需要家の要求に対応するためには、平滑なライト型被膜（重クロム酸マグネシウム-相溶性アクリル樹脂エマルジョン系処理液を用い、以下「A1コーティング」という。）とダル型被膜（重クロム酸マグネシウム-相溶性アクリル樹脂エマルジョン-粒子析出型樹脂エマルジョン系処理液を用い、「A3コーティング」という。）の両処理法の確立が必要と判断された。

4.1 ライト型被膜（A1コーティング）

Fig. 4 は A1 コーティングの開発にあたり、被膜中に含有されるアクリル系樹脂量と打ち抜き性および TIG 溶接性の関係を調べた結果である。これから被膜中の樹脂量が増すにつれて打ち抜き性は著しく向上し、樹脂分が 20% 以上含有されると 200 万回以上の打ち抜きが可能になる。しかし溶接性は樹脂量の増加とともに劣化し、樹脂分が 20% 以上含有されるとプローホールの発生しない最高溶接速度は 30 cm/min 以下に低下する。このように樹脂を含有する被膜では打ち抜き性と溶接性は両立しがたい特性であることがわかる。もちろん

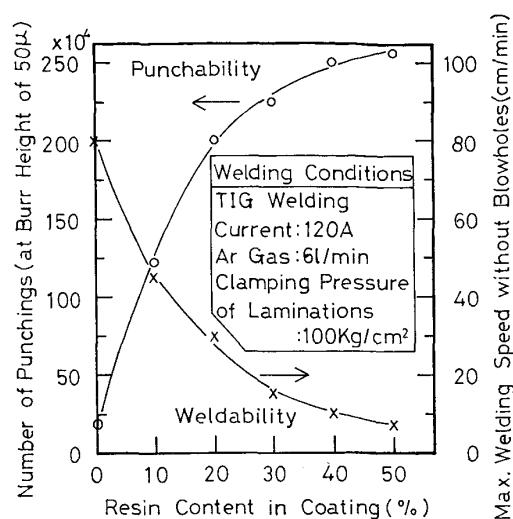


Fig. 4. Effect of resin content in coating on punchability and weldability.

両特性は樹脂の含有量のみならず膜厚および素材鋼板の化学成分にも依存する。電磁鋼板は鉄損値によって規格分類¹⁰⁾されているが、多数の連続打ち抜きが行われる小型電動機用に使用されるのは、鉄損が多少増大しても高い磁束密度を有する Si 含有量の低い S40 以下の低級材である。このクラスの素材鋼板は、Si 含有量の高い高級材のように硬度が高くないうえ、その表面には摩耗性の激しいシリカ膜¹¹⁾が存在しないので打ち抜き性に関しては最も有利な鋼種といえる。しかし溶接性は高級材に比べて不利である。すなわち高級材は鉄損を低下させるために Si 含有量が高いうえ鋼中酸素量が低いため、樹脂を含有する被膜が処理されても溶接時に Si が脱酸剤として作用するので、CO ガスの発生が少なく溶接性はかなり良好である。他方、Si 含有量が低く鋼中酸素量の高い低級材ではそのような効果は期待できない。A1 コーティングは電磁鋼板のグレードに応じてそれぞれ適した膜厚にコントロールされている。膜厚を 0.5 μ 程度に薄く処理することによって打ち抜き性をほとんど低下させずに、低級材の溶接性を向上させ、通常実機コアで採用されている溶接スピード、60 cm/min を可能にした。

A1 コーティング材の打ち抜き試験結果の一例を Fig. 1 に示すが、C コーティング材同様に非常にすぐれた打ち抜き性を有する。

また超硬ダイスによる打ち抜き性は被膜中の Cr が多価アルコールによつてほぼ 100% Cr(III) に還元されているため良好である。

A1 コーティングは占積率が高く、低級材での溶接性が良好な被膜であり、現在わが国の絶縁被膜の主流をな

すクロム酸塩-樹脂系被膜の一例である。

4・2 ダル型被膜(A3コーティング)

A3コーティングの被膜中に分散する粒子が大きすぎると製造ラインで粒子の剥落が起こるし、占積率や密着性が低下する。また粒子径が小さすぎると溶接性が十分に改善されない。したがつて析出粒子径の制御が重要である。析出粒子径と溶接性や占積率との関係を調べた結果、最適粒径は数 μ ～数十 μ であり、この析出粒子はコーティングして焼付処理を行うと偏平な形に変形する。このような粒子を析出する樹脂の組成を知るためにモノマー組成やpH調整用のアミンの配合量を変えたアクリル系エマルジョンについて造粒性に関する実験を行つた。その結果、析出粒子径を大きく支配するのはエマルジョン樹脂を構成する $\alpha\beta$ エチレン性モノマーのうち不飽和カルボン酸および水溶性アミンの濃度であることがわかつた。従来のアクリル系エマルジョンの場合は不飽和カルボン酸の全モノマーに対する濃度はたかだか5%であり、重合して得られたエマルジョン中の樹脂固形分に対するアミンの添加量は約0.5%にすぎず、その場合は相溶性樹脂になる。しかし粒子析出型樹脂は不飽和カルボン酸の濃度が8～13%と高く、かつアミンの添加量も1.5～5%と高いことが特徴である¹²⁾。析出粒子径はこのほかにクロム酸塩系水溶液の濃度やpH、配合時の樹脂濃度、配合速度などにも影響されることがわかつた。A3コーティングはクロム酸塩系水溶液に上記の粒子析出型樹脂と相溶性樹脂を配合した処理液により得られる¹³⁾。Photo. 3はA1およびA3コーティングの表面および断面写真を示す。A1コーティングは平滑であるが、A3コーティングは数 μ ～数十 μ の粒子が単独または連続して分散している。

打ち抜き性はFig. 1に示すように150万回以上の打

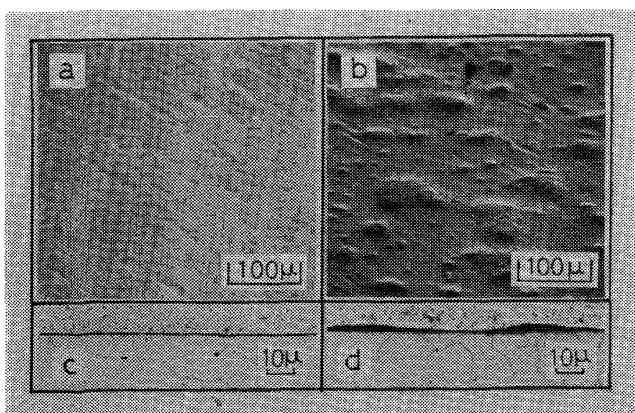


Photo. 3. Surface and cross sectional micrographs of A1 coating (a, c) and A3 coating (b, d).

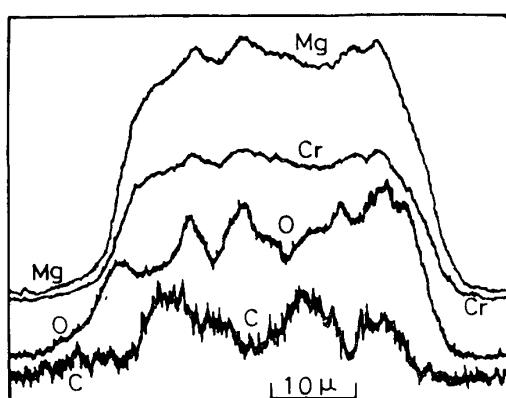


Fig. 5. EPMA line analysis of an agglomerated particle in A3 coating.

ち抜きが可能であり非常にすぐれている。またTIG溶接性は120cm/minの高速度溶接を行つてもプローホールは発生せず非常に良好である。

層間抵抗は膜厚や素材鋼板の表面性状にも依存するが、平滑な被膜、例えばA1コーティングをS40以下のクラスに処理した場合には数Ω·cm²/枚であり、歪み取焼なまし(750°C×2h)後では約1Ω·cm²/枚に劣化する。これに対してA3コーティングは低くとも数十Ω·cm²/枚、焼なまし後でも十数Ω·cm²/枚以上の極めて高い層間抵抗を有する。このように高い値を示すのは被膜凸部の膜厚が大きいことのほか、Fig. 5に示すように分散粒子の組成が有機物のみならず無機物も共存しているためである。焼なまし後の層間抵抗が高いために耐ステッキング性も良好である。

占積率はブライト型の被膜は約99%であるが、ダル型のA3コーティングは約98%とやや低い。

5. 焼付過程におけるクロム酸塩およびクロム酸塩-有機樹脂系被膜の構造変化

前述したように、電磁鋼板に打ち抜き性を付与するにはクロム酸塩-有機樹脂系混合被膜を施す技術が最近多用されるようになつた。ところでこの絶縁被膜の構造に関する報告はほとんど見当たらない。

焼付過程における生成被膜の変化を赤外吸収スペクトルで追跡したのがFig. 6である。これは基本系である現在のPコーティングの焼付過程を調べる目的で有機樹脂を配合せずに、重クロム酸マグネシウム水溶液に有機還元剤エチレングリコールのみを添加し、鋼板面に塗布、焼付けた被膜を機械的に剥離して測定したものである。この場合における被膜特性からの最適焼付条件は400°C×70sであり、生成被膜の色調は淡緑色で、Cr(VI)ではなく、ほとんどCr(III)になつていると考えられ

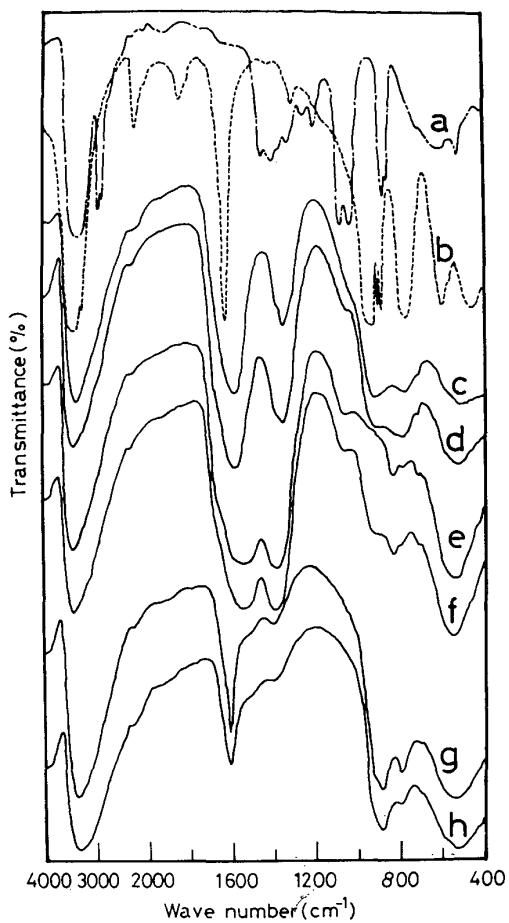


Fig. 6. Infrared absorption spectra of $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (a), $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (b) and chromate coatings formed on electrical steel sheets after baking at 400°C in air (c : 20 s, d : 40 s, e : 70 s, f : 110 s, g : 200 s, h : 500 s).

る。エチレングリコールは酸化されて、焼付けの進行に伴う、 1540 cm^{-1} の COO 逆対称伸縮振動および 1400 cm^{-1} の COO 対称伸縮振動の出現と消失から明らかのように、いつたんカルボン酸塩になるが、その後焼付過剰に至り気化する。これは熱分析による重量変化および被膜中の C 分析からも確認された。焼付過程で変化の少ないのは Cr-O 結合に起因するとと思われる 530 cm^{-1} の吸収帶および 3400 cm^{-1} の OH 伸縮振動である。 1610 cm^{-1} の OH 変角振動は COO 逆対称伸縮振動の吸収強度が大きいときには重なつてしまふので、焼付けの前半では見にくい。これらの吸収帶は電解クロメート被膜の赤外吸収スペクトルときわめてよく一致している¹⁴⁾。一方焼付けとともに顕著に変化するのは $950\sim750\text{ cm}^{-1}$ の領域である。この波数域には金属錯体の配位水による吸収帶の現れることが知られており¹⁵⁾¹⁶⁾、電解クロメート被膜にも見られることがある¹⁷⁾。被膜色調および沸騰水中への Cr 溶出量の変化から推察すると 930~

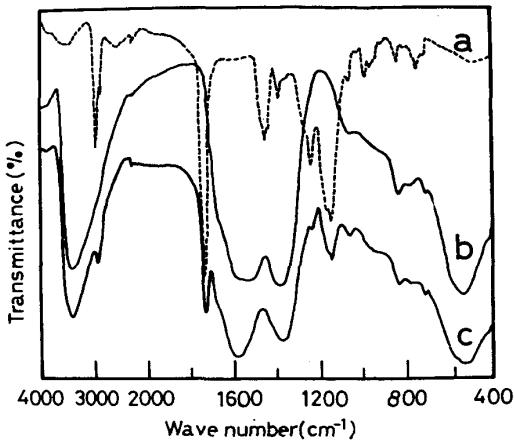


Fig. 7. Infrared absorption spectra of acrylic resin (a), chromate (b) and chromate-resin mixed (c) coatings formed on electrical steel sheets after baking at 400°C for 70 s.

900 cm^{-1} の吸収帶は Cr(Ⅵ) に、 830 cm^{-1} は Cr(Ⅲ) に関連づけられる。すなわちクロム酸塩は X 線的に非晶質のクロム水和酸化物として、Cr(Ⅲ) および Cr(Ⅵ) を共存させながら無機ポリマーを形成していると考えられる。Cr は焼付けの進行に従い、エチレングリコールによつて Cr(Ⅵ) から Cr(Ⅲ) に還元され、最適焼付条件である 70 s では 930 cm^{-1} の吸収はほとんど認められないが、その後再び Cr(Ⅵ) に酸化される。有機還元剤量が不足の場合には焼付条件を変化させても、Fig. 6 の 70 s の状態にまで Cr の還元を進めることはできない。すなわち Cr の酸化状態に起因するすぐれた被膜特性を確保するには焼付条件とともに、有機還元剤量の最適化が必要である。

Fig. 7 は処理液にアクリル系の樹脂を配合したクロム酸塩-有機樹脂系混合被膜を最適焼付条件下においてクロム酸塩被膜と比較したものである。有機樹脂の吸収帶は何の変化もなく重なることがわかる。すなわちクロム酸塩と有機樹脂は均一な単なる混合物として絶縁被膜を形成している。焼付過剰の状態になると、この有機樹脂もカルボン酸イオンと同様に気化する。

6. 結 言

電磁鋼板、ことに無方向性珪素鋼板においては磁気特性のほかにすぐれた打ち抜き性および TIG 溶接性が要求される。これらの特性は鋼板の機械的性質や化学組成のみならず、鋼板表面に施される絶縁被膜の性質によって顕著に変化する。本報は電磁鋼板の打ち抜き性および溶接性を改善するために行われた電気絶縁被膜における最近約 10 年間の川崎製鉄における進歩を概説したもの

である。

(1) 最初の打ち抜き性向上の技術は特定処理液組成, Ca/CrO_3 比=0.195 のクロム酸塩系被膜(Pコーティング)である。これはその後のクロム酸塩をベースとする打ち抜き性被膜発展の基礎となつた重要な被膜である。

(2) 続いて開発された被膜はクロム酸塩+有機樹脂の2層被膜(Cコーティング)で、そのすぐれた打ち抜き性は当時最高水準にあつた。

(3) 現在はクロム酸塩-有機樹脂系混合被膜が主流になつてゐる。クロム酸塩系水溶液に相溶性の良好な樹脂エマルジョンを配合した場合に平滑な被膜(A1コーティング)が得られ、さらに特殊な樹脂エマルジョンを配合した時に析出する微細な粒子を被膜中に分散させて表面粗度の大きな被膜(A3コーティング)が得られる。これらの被膜はすぐれた打ち抜き性や耐熱性のほか、前者は占積率と溶接性を、後者はすぐれた溶接性と層間絶縁性を兼備している。

(4) 焼付過程におけるクロム酸系被膜およびクロム酸塩-有機樹脂系混合被膜の構造変化を赤外吸収スペクトルで追跡した。最適焼付条件下のクロム酸塩系被膜は処理液中の Cr(VI) は Cr(III) に還元され、クロム水和酸化物の無機ポリマーを形成し、有機還元剤エチレングリコールはカルボン酸イオンに酸化される。焼付過剰になると、Cr(III) の一部は再び Cr(VI) に酸化され、カルボン酸イオンは気化する。クロム酸塩-有機樹脂系混合被膜に配合された有機樹脂は最適焼付けまでほとんど変化は認められないが、焼付過剰になるとカルボン酸イオンとともに気化する。

現在のクロム酸塩-有機樹脂系混合被膜はわが国で開発された需要家の要望に最もよく適合したコーティング

であり、本報で述べたように多くの被膜特性においてすぐれた利点を有している。しかしながら多岐にわたる需要家の要求特性をすべて同時に満足するに至つておらず、今後も絶縁被膜の開発研究が継続されていくことであらう。

文 献

- 1) K. BUCHMANN: Werkstattstechnik, 53 (1963) 3, p. 128
- 2) K. G. BROWNLEE and T. W. SMYTHE: JISI, 208 (1970) 9, p. 806
- 3) Amer. Iron Steel Inst., Steel Product Manual, Flat Rolled Electrical Steel, Feb. (1961)
- 4) K. H. SCHMIDT: Bänder Bleche Rohre, (1977) 3, p. 123
- 5) 今井光雄、嶋中 浩、入江敏夫: 特公昭 48-12300
- 6) 高橋幸雄: 薄板加工, 2 (1964) 6-8, p. 11
- 7) 橋本 明: プレス打抜加工, (1966), p. 177 [日刊工業新聞社]
- 8) 入江敏夫、丹田俊邦、中野昭三郎: 川崎製鉄技報, 3 (1971) 3, p. 337
- 9) 北山 実、中村元治、松井 清、岡田 弘: 特公昭 49-6744
- 10) JIS C 2552 (1975), JIS C 2554 (1975) など
- 11) C. S. WUKUSICK and R. S. ZENO: Tool Engineer, Dec. (1958), p. 63
- 12) 丹田俊邦、入江敏夫、石飛宏威、竹内隆男、山田俊一、松田博賢: 特開昭 50-62140
- 13) 入江敏夫、丹田俊邦、市 智之、貞頼捷雄: 特開昭 51-128650
- 14) 近藤嘉一、松林 宏: 金属表面技術, 28 (1977), 4, p. 223
- 15) J. FUJITA, K. NAKAMOTO, and M. KOBAYASHI: J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956), p. 3963
- 16) K. NAKAMOTO: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, (1970), p. 166 [Wiley Interscience]
- 17) 内田 弘、門 智、山田光三、加藤志一: 日本国学会誌, 33 (1969) 11, p. 1295