

© 1991 ISIJ

論 文
//////////Zn-Ni めっき鋼板のりん酸塩処理性に
及ぼすめっき中 Ni 含有率の影響加藤千昭*・飛山洋一*²・安田 顕*²・大和康二*²Effect of Ni Content in Zn-Ni Alloy Electroplated Steel Sheet
on Zinc Phosphatability

Chiaki KATO, Youichi TOBIYAMA, Akira YASUDA and Kouji YAMATO

Synopsis:

It is important to study the effect of the Ni content on phosphatability of Zn-Ni alloy electroplated steel sheets which are used in the exposed side of automotive bodies. Phosphate coating weights formed on pure Zn and Zn-Ni alloy containing Ni above 11.5% are independent of zinc phosphate solution flow rates and uniform coatings can be obtained. The alloys containing 3 to 9% Ni, however, show a strong flow rate dependency. A number of zinc phosphate crystal nuclei decreases and the final coating weight increases with a decrease in the flow rate. These alloys may cause trouble in the coating uniformity when they are used in the automotive phosphating line where the flow rate is not uniform.

Key words: alloy electroplating; zinc-nickel; phosphatability; electroplated alloy phase; nucleation; growth; zinc phosphate crystal.

1. 緒 言

自動車車体の耐食性を向上させるため、各種の Zn 系表面処理鋼板が開発され、実用化されている。最近の開発傾向としては、防錆強化の強いニーズに応えるため、(i)外面錆対策を考慮した両面化、(ii)厚目付け化、(iii)合金薄めっき材の有機複合被覆化があげられる^{1)~3)}。

自動車用表面処理鋼板は、耐食性が優れるだけでなく、プレス成形性、溶接性、りん酸塩処理性、塗装性なども従来の冷延鋼板並みの性能が必要とされる。特に両面化に対しては、自動車内板として開発されてきためっきの組成や特性を見直し、外面としての必要特性を満足させる必要がある。

各種の表面処理鋼板の中で Zn-Ni めっき鋼板は、同程度の耐食性を示す純 Zn めっきより膜厚が薄いためにプレス成形時の耐パウダリング性や、スポット溶接性が良好で自動車車体に採用された⁴⁾。最初は、Zn-Ni めっきのまま、または有機複合被覆鋼板の下地として主に車体内側に使用されてきたが⁵⁾⁶⁾、最近では、外面防錆のため、車体外面に使用されるようになった。

Zn-Ni めっき鋼板の諸特性は、Ni 含有率に依存する

ことが知られており、耐食性は、めっき相がほぼ γ 相相で構成される Ni 10~16% の領域で良好で、10% 以下または、16% 以上では、それぞれ η 相または α 相の第 2 相が析出し、局部電池の形成により劣化することが知られている⁷⁾。

プレス成形性に影響を及ぼすめっき表面の摺動特性に関しては、Ni 含有率が 11% より低くなると電位的に卑な第 2 相が出現し、工具への凝着性が高まり、摺動性、プレス成形性が劣化する⁸⁾。Zn-Ni めっきのりん酸塩処理性に関しては、温水浸漬後の塗装密着試験で剥離が指摘されたが、処理液の改善でこの問題が解決し、車体外面に使用できることが報告されている⁹⁾。

本報告では、Zn-Ni めっきのりん酸塩処理性に関して外面に必要な性能である、均一処理性について調査し、Ni 含有率がりん酸塩処理反応速度に及ぼす影響について述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 Zn-Ni めっき供試材の作成

低炭素 Al キルド鋼冷延鋼板 (JIS 規格: SPCD) を素地鋼板とし、実験室浴流動型電解装置を使用し

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 8 日受付 (Received Nov. 8, 1990)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 Ph. D. (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Electrolyte composition for Zn-Ni alloy electroplating.

KCl	4.7 mol/l
NiCl ₂ +ZnCl ₂	2.5 mol/l
NiCl ₂ /NiCl ₂ +ZnCl ₂	0~0.2 mol ratio

Table 2. Zn-Ni electroplating condition.

pH	4.5
Temperature	60°C
Flow rate	60 m/min
Current density	75 A/dm ²
Coating weight	20 g/m ²

Zn-Ni めっきを行った。Table 1 にめっき浴組成、Table 2 にめっき条件を示す。めっき浴は、高電流密度 Zn-Ni めっき用に開発された塩化物浴¹⁰⁾を使用した。Ni 含有率を変化させるためには、Zn-Ni の全金属イオン濃度を一定に保ちながら、イオン濃度比を変化させめっきした。めっきは、通常のアルカリ電解脱脂、塩酸酸洗を行った後、上記電解装置に装着し行った。めっき終了後は直ちに水洗、乾燥を行い、70×150 mm にせん断し、供試材とした。

2.2 りん酸塩処理性評価方法

Zn 系表面処理鋼板のりん酸塩処理性評価は従来、電着塗装との密着性や耐食性で評価されていた。ところが、最近の処理液の進歩 (Ni²⁺, Mn²⁺ 添加) によりこれらの性能が向上し、Zn-Ni を含む多くの Zn 系表面処理鋼板が問題なく使用されている¹¹⁾¹²⁾。外面としてのりん酸塩処理性に関しては、塗装後の密着性、耐食性の他に均一性が重要である。不均一にりん酸塩処理が行われると、電着塗装が不均一となり、手直しを必要とするため生産性を悪くする。均一性については、りん酸塩付着量に及ぼす処理液流速の影響を調査した。

りん酸塩処理は、鋼板をアルカリ脱脂液でスプレー脱脂し、表面調整を行った後、浸漬タイプのりん酸塩処理液 (日本パーカライジング(株)社製 PB-3020) を使用し、42°C、2 min で行った。処理液の酸濃度及び促進剤濃度を Table 3 に示す。自動車車体のりん酸塩処理の模擬試験は、100 l の処理槽を使用し、処理液表層での流速約 10 m/min、浸漬速度 1.5 m/min の条件で行った。実験の中で処理液流速を変化させる場合は、実験室浴流動槽を使用し、100 l の主処理槽からポンプで処理液を流動槽に流して、流速 0~60 m/min の範囲で処理を行った。

処理後りん酸塩付着量、及び処理時のめっき溶解量は処理前重量 (W_1)、処理後重量 (W_2)、りん酸塩皮膜溶解後重量 (W_3) を測定し、次式より求めた。

Table 3. Acid concentration of the zinc phosphate solution.

Free acid	1.0 point
Total acid	23.0 point
Accelerating value	3.0 point

$$W_2 - W_3 = \text{りん酸塩皮膜重量} \dots\dots\dots (1)$$

$$W_1 - W_3 = \text{処理時めっき溶解量} \dots\dots\dots (2)$$

りん酸塩皮膜の溶解は、重クロム酸アンモニウム 20 g/l、29% アンモニア水 490 ml/l 水溶液 25°C に 20 min 浸漬で行った。この時のめっきの溶解量は、0.05 g/m² 以下で測定誤差範囲内であった。また、りん酸塩処理前のアルカリ脱脂時にもめっきの溶解があったが、どの供試材でも 0.05~0.1 g/m² であったので、今回の実験では無視した。供試材の Zn-Ni めっきは鋼板の片面にのみ行っていたため、各種処理時には冷延面をテープでシールし、裏面の影響をなくした。

処理は通常 2 min 行ったが、皮膜の生成速度及び初期核密度の調査を行うため 5, 10 s 等の短時間処理についても行った。これらの実験では、鋼板と処理液の接触時間を厳密にするため、処理終了から水洗までの時間を 1 s 以内に管理した。電気化学的特性はりん酸塩処理中の鋼板の自然電極電位を測定することにより行った。測定としては、100 l の処理槽で調整した処理液 200 ml を電解液とし、測定用セル中での鋼板の電位変化を測定した。試料は、15 cm² を残しリード線と供に絶縁テープでシールした。参照電極には、飽和甘汞電極を使用し試料の浸漬と同時に測定を開始した。

りん酸塩結晶の観察や、初期核密度の測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を、りん酸塩皮膜の均一性に関しては、X 線マイクロアナライザー (EPMA) を使用し P の付着量分布を測定した。

2.3 めっき相同定方法

Ni 含有率の異なるめっき層の相同定を X 線回折方法と電気化学的手法で行った。X 線回折には (株) リガク製、ローターフレックス RV-3L (Co ターゲット、Fe フィルター、35 kV、60 mA) を使用した。電気化学的特性では、Table 4 に示す浴組成、電解条件でめっき層を溶解する時の電極電位変化を白金を対極とし飽和甘汞電極で測定し、相同定を行った。

Table 4. Phase determination by galvanostatic method.

Electrolyte	ZnSO ₄ NaCl	100 g/l 200 g/l
Electrolysis	Anodic	20 mA/cm ²

3. 実験結果

3.1 自動車車体りん酸塩処理の模擬実験

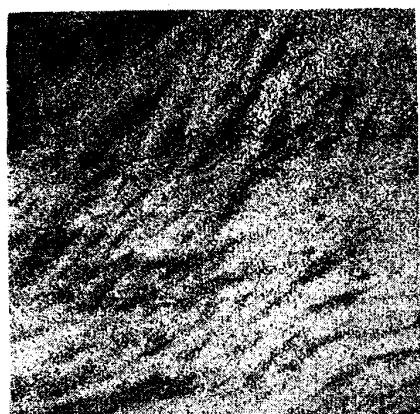
Ni 含有率 9% 及び 11.5% の Zn-Ni めっき鋼板を自動車車体と同様な条件でりん酸塩処理を行った。処理後目視で外観を観察した結果、11.5%Ni 材は均一に処理されたのに対し、9%Ni 材では処理むらが発生した。これらの鋼板を EPMA で P の付着分布を測定した結果を Photo. 1 に示す。図中白点は P が多く存在することを示す。9% 材では、この白点の多い部分と少ない部分があることがわかる。11.5% 材では、白点が均一に分散しており、りん酸塩の付着が均一である。

9%Ni 材でりん酸塩の多い部分、少ない部分及び 11.5%Ni 材のりん酸塩の結晶形態を Photo. 2 に示す。9% 材でりん酸塩付着量の多い部分の結晶は、付着量の少ない部分や 11.5% 材の結晶よりも大きい。以上の結果より Ni 含有率が 9% 程度の鋼板を自動車用りん酸塩

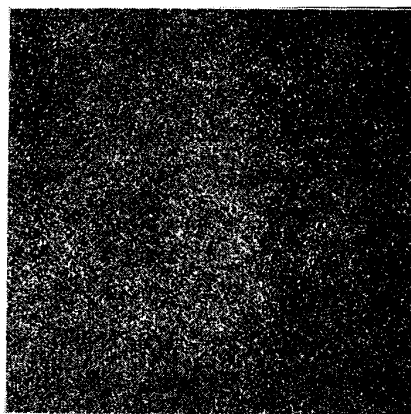
処理した場合、りん酸塩付着量が部分的に変化し、処理むらが発生しやすいことがわかる。さらにむらの発生が処理液流速の不均一性に関連があると考えられるため、Ni 含有率を変化させた鋼板で、処理液流速が、りん酸塩皮膜成長に及ぼす影響を調査した。

3.2 りん酸塩処理液流速の影響

処理液流速を 0~30 m/min に変化させ、Ni 含有率の異なる Zn-Ni めっき板を処理した時のりん酸塩付着量を、Fig. 1 に示す。Ni 含有率が 3.5~9% の範囲で、流速が遅い場合、付着量が顕著に増加した。Ni 含有率の高い (11.5% 以上) めっきや、純 Zn めっきでは、付着量が比較の冷延鋼板とほぼ同等で、流速の影響を受けにくい。この調査で得られたりん酸塩結晶の代表的な形態を Photo. 3 に示す。Fig. 2 で付着量の多かった 7.3% 材で流速の遅い場合の結晶は、その他の場合と比較し大きく成長している。これらの結果は、Photo. 1 及び Photo. 2 のむら部の調査結果と同様で、りん酸塩付着量の多い場合 (部分) で結晶が大きくなっている。



Ni 9%

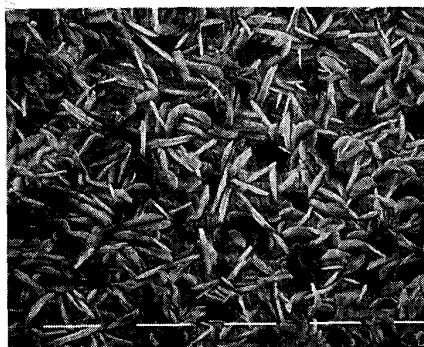


Ni 11.5%

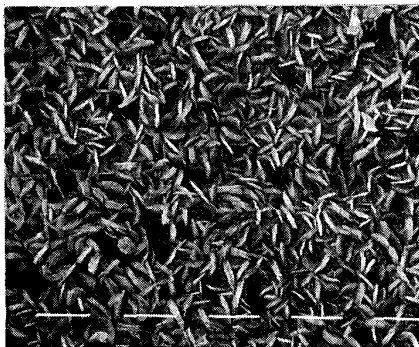
10mm

White spot indicates the presence of phosphorous.

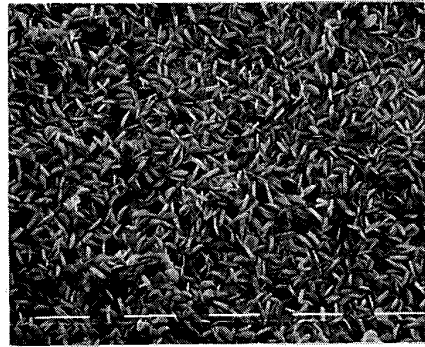
Photo. 1. Distribution of phosphorous on phosphate treated Zn-Ni alloys measured by EPMA.



9%Ni Phosphorous rich area



9%Ni



11.5%Ni

10μm

Photo. 2. Scanning electron microphotographs of phosphate crystals formed Zn-Ni alloys.

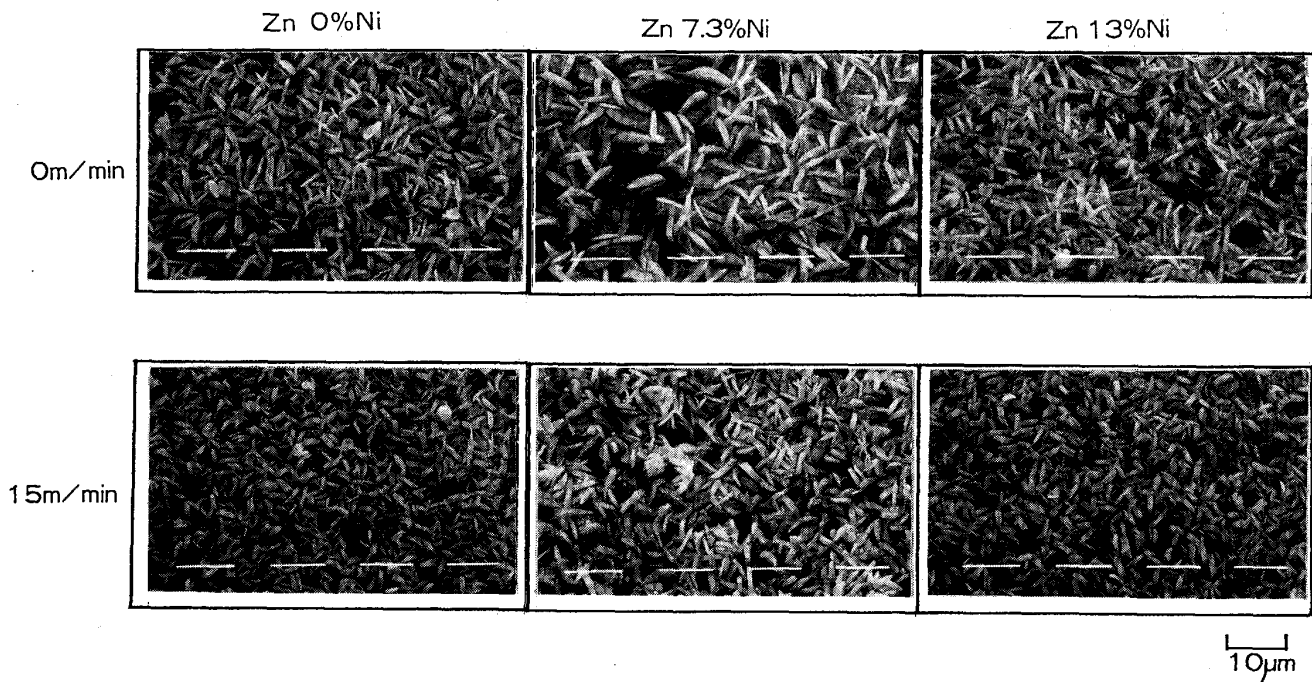


Photo. 3. Scanning electron microphotographs of phosphate crystals formed on Zn-Ni alloys.

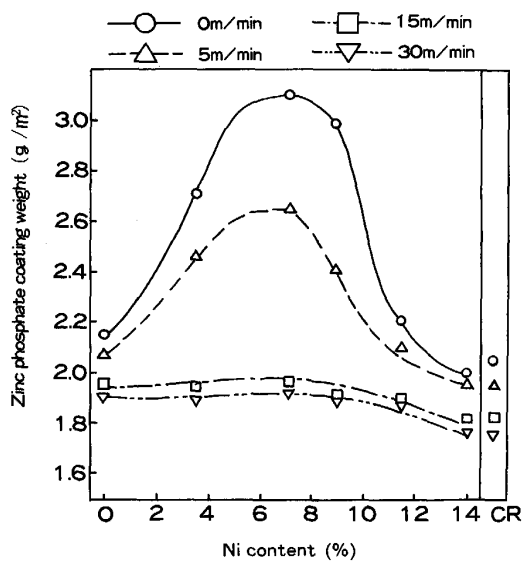


Fig. 1. Effect of phosphate solution flow rate and Ni% on phosphate coating weights.

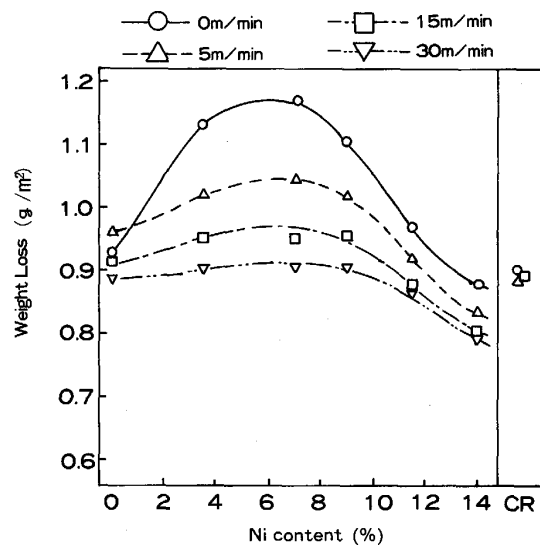


Fig. 2. Zn-Ni alloy weight loss during phosphate treatments.

Fig. 2 に、Fig. 1 でりん酸塩付着量を測定しためっきの、処理時の金属溶解量(重量減)を示す。Fig. 2 のりん酸塩付着量の多いめっきほど、重量減が多く、Ni 3.5~9% で流速の遅い時、重量減が最大であった。以上、2 min 処理後の結果を示したが、次にりん酸塩結晶の初期核発生や、結晶成長過程におけるめっき中 Ni 含有率、処理液流速の影響を示す。

3.3 りん酸塩結晶の初期核発生及び結晶成長

3.3.1 初期核密度

5 s 処理後に発生した初期核の密度を測定し Fig. 3 に示す。純 Zn 及び Zn-13%Ni めっきでは、それぞれ 25×10^4 個/mm² 及び 10×10^4 個/mm² で、流速による変化は少ない。ところが Zn-7.3%Ni 材では、流速の影響を大きく受け、流速 0 m/min で 3×10^4 個/mm² の初期核密度が、15 m/min の時に、 20×10^4 個/mm² に増加した。

3.3.2 りん酸塩結晶の成長

Fig. 4 にりん酸塩結晶の皮膜成長挙動を示す。純 Zn

及び Zn-13%Ni 材上のりん酸塩皮膜の成長は 30 s までの短時間に完了し、流速の影響は小さい。Zn-7.3%Ni 材では、特に流速の遅い場合初期の成長速度が遅く、さ

らに 30 s 以上でも付着量が増加し続け、結果的に他のめっきより付着量が多くなっている。

3.3.3 りん酸塩処理中の自然電極電位測定

Fig. 5 にりん酸塩処理中の自然電極電位の変化を示す。この実験では、電気化学的測定用セルを使用したので流速は、セル内の電磁式攪拌子で与えた。電位-時間カーブは、処理初期に卑なめっき層の電位を示すが、処理が進行し、表面がりん酸塩で覆われると、貴に移行する。この変化の様子を、Ni 含有率、攪拌の有無で比較すると、7.3%Ni 材は攪拌の影響を大きく受け、攪拌無しの場合処理完了までに 120 s 以上必要とした。純 Zn 及び 13%Ni 材では、60 s 以内の短時間で処理が完了し、攪拌の影響が少なかった。りん酸塩結晶核が析出する処理初期の電位を見ると、どのめっき種でも攪拌により電位が卑になるが、無攪拌との電位の差は、Zn-7.3%Ni 材が、純 Zn、Zn-13%Ni 材より大きい。

3.4 めっき相同定

Ni 含有率の異なるめっきの相同定を X 線回折と電気化学的方法を用いて行った。Fig. 6 に X 線回折の結果を示す。純 Zn めっきでは、Zn の η 相を示すピークだ

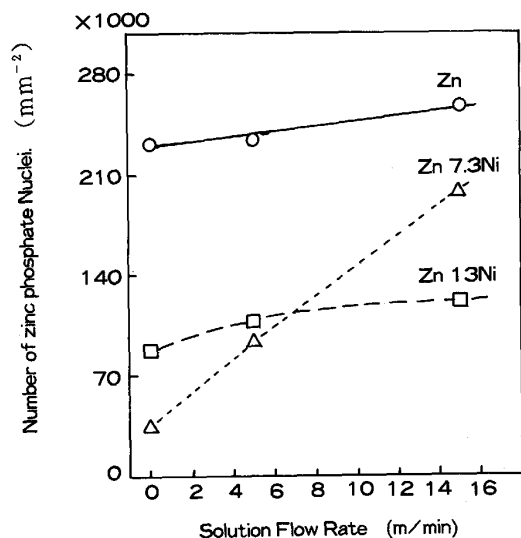


Fig. 3. Effects of phosphate solution flow rate and Ni% on the density of phosphate nuclei (counted after 5 s of phosphate treatments).

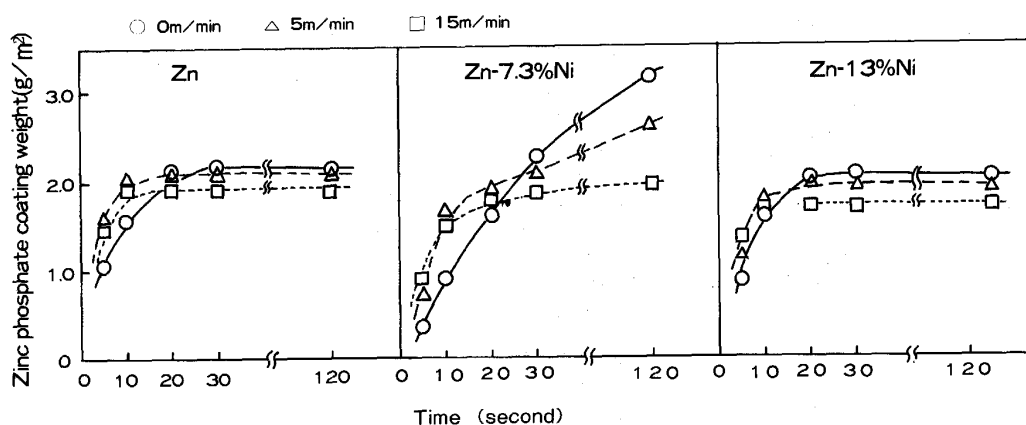


Fig. 4. Growth of phosphate coating on Zn-Ni alloys under various solution flow rates.

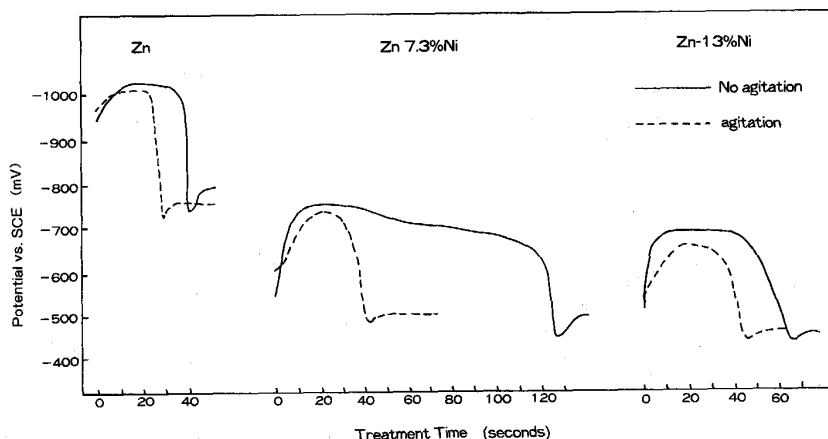


Fig. 5. Potential variations measured on Zn-Ni alloys during phosphate treatments with and without agitation.

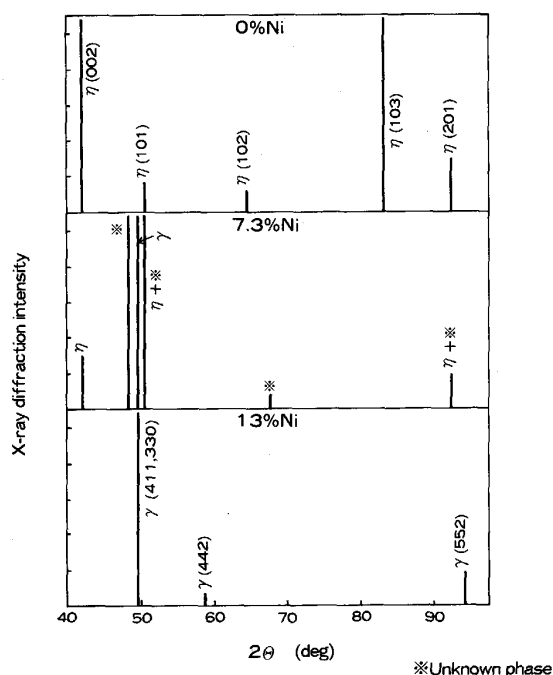


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy.

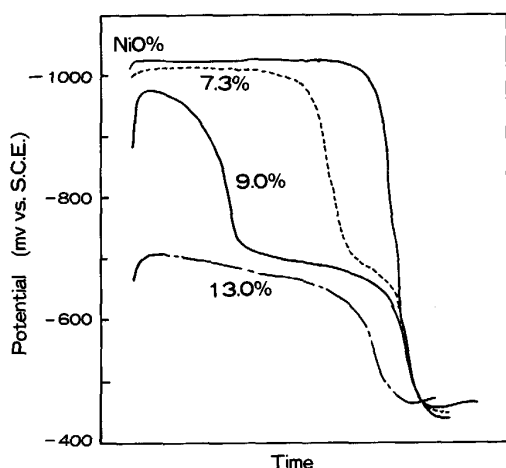


Fig. 7. Anodic dissolution behaviors of Zn-Ni alloys.

けが得られる。13%Ni 材は、Zn-Ni γ 単相で構成されている。7.3%Ni 材では、 η 相、 γ 相の両方のピークが認められ、混相になっている。

Fig. 7 に、アノード溶解時の表面電位変化を示す。純 Zn めっきでは、Zn の溶解が完了した Fe の電位 (-450 mV) を示すまで約 -1030 mV の Zn (η 相) の電位を示す。13%Ni 材は、溶解初期 -700 mV に γ 相の電位を示し溶解と共に徐々に貴な電位に移行し、最終的に Fe の電位に到達する。Ni 含有率 7.3 及び 9% では、溶解初期には -1000 mV に近い電位を示し、 η 相または、電位的に Zn-Ni γ 相より卑な相の存在が確認

でき、さらに時間の経過と共に貴な電位に変化する。電位が -700 mV 付近になると、電位の変化が一時的に遅くなり、 γ 相の存在が認められ、その後 Fe の電位になる。

4. 考 察

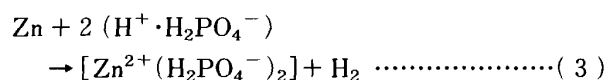
4.1 均一りん酸塩処理性

自動車車体外面に使用される鋼板では、良好な塗装仕上がり性を得るために均一なりん酸塩処理性が強く要求されている。本研究の中で自動車車体りん酸塩処理を模擬した処理装置で、均一性を調査したところ、9%Ni 材は 11.5% 材と比較し、りん酸塩付着量むらが発生しやすかった (Photo. 1)。むらが処理液流速の不均一性に起因していると推定し、りん酸塩付着量に及ぼす Ni 含有率、処理液流速の影響を調査した。その結果、低 Ni 材 (Ni: 3.5~9%) では、流速によって付着量が大きく変化し、流速の遅い場合、大きな結晶が成長し (Photo. 3)、付着量が増加した (Fig. 1)。この実験結果で Photo. 1 の付着量むら、Photo. 2 の結晶の大きさの変化を説明することができる。すなわち付着量の多い部分は、流速が遅く、大きな結晶が成長したのに対し、付着量の少ない部分では、流速が速く結晶が小さくなったものと考えられる。付着量の変化は、りん酸塩処理の反応速度の差によって生ずるため、以下に反応機構及び速度について考察した。

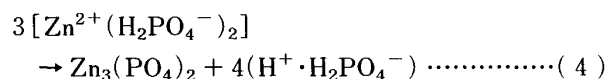
4.2 りん酸塩処理の反応機構及び速度

Zn めっき鋼板上でのりん酸塩処理反応は、

(1) 水素イオンによる Zn の溶解



(2) めっきと溶液界面での pH 上昇及び不溶性りん酸亜鉛の生成



で構成されている¹³⁾¹⁴⁾。処理は、反応初期に発生するりん酸塩の核が成長し、被処理物表面を被覆し完了する。結晶核は、最初の数秒以内に発生し、その後は結晶が大きくなるだけで、数は増加しないと考えられている¹³⁾。核の発生は、前工程の活性化処理の影響を強く受けることが知られている。活性化処理には、通常チタン-りん酸塩のコロイドを含有する液が使用され、処理によって活性点が著しく増加し、結晶粒径の微細な、皮膜重量の少ない皮膜が形成される¹⁵⁾。りん酸塩処理の反応速度は浴の温度、組成に影響され、ある程度浴温度が高くまた、浴濃度が高い場合に速くなり短時間で処理が完了す

る¹³⁾。さらに金属の性質によっても、反応速度が変化すると考えられるが、陰極部/陽極部の面積比や金属溶解反応、水素ガス発生反応等が複雑に影響するため定説が得られていない。本実験の Zn-Ni めっき上では、Fig. 3 の核発生密度、Fig. 4 の結晶成長過程や、Photo. 3 の結晶粒の大きさより反応速度の大きく異なる 2 タイプに区別することができる。7.3%Ni 材で流速が 0 m/min の場合は、反応速度の遅いタイプで、初期核密度が著しく少なく、初期の成長が遅い。このタイプでは反応を終了するまでに長時間を必要とし、その間に結晶が大きく成長するため処理完了後には大きい結晶粒で表面が被覆され、付着量が多くなる。

純 Zn めっきや Zn-13%Ni、さらに Zn-7.3%Ni 材でも流速が 15 m/min 以上の場合は、反応速度が速いタイプで、初期核密度が多く成長速度（表面被覆速度）が速い。もちろんこのタイプでは、反応が短時間で終了し、結晶粒が細かく、付着量が少ない。

低 Ni 材のむら発生原因は、上記 7.3%Ni 材で示したように反応速度が、流速で大きく変化するためであり、本実験では、Ni 含有率の変化で金属の性質を、処理液流速で金属表面の溶組成を変化させ、それぞれの反応速度への影響について調査した。

4.3 Ni 含有率が反応速度に及ぼす影響

通常りん酸塩処理の行われている低流速 (0.5 m/min) では、低 Ni 材 (Zn-7.3%Ni) の反応速度が、純 Zn、Zn-13%Ni よりも小さいことが、Fig. 3 の初期核密度や Fig. 4 の結晶成長形態からわかる。一般的に、陽極部で溶解した金属イオンが不溶性りん酸塩となり陰極部に析出し、初期核が形成されることが知られており、鋼板上では、結晶粒界が陰極となるため、結晶組織が小さい鋼板ほど初期核の析出が多い¹³⁾¹⁴⁾。同様な影響が Zn-Ni めっき鋼板上でも予測される。Fig. 6, 7 に示すように Zn-Ni めっきで Ni 含有率が 7.3, 9% のものは、 γ 相と電位的に卑な第 2 相との混相で構成されているのに対し、純 Zn 及び Zn-13%Ni 材は、それぞれ η 相及び γ の単相である。単相の場合は、表面電位が均一で、処理初期には、どの部分でも陰、陽極になることができ、均一に多数の初期核の発生が予想できる。混相の場合は、Fig. 7 に示すように電位の異なる相が共存しており、核の発生サイトが限定されるため初期核密度が小さくなり、初期の成長が遅れ、反応速度が小さくなると考えられる。

4.4 処理液流速が反応速度に及ぼす影響

Zn-7.3%Ni 材では、処理液流速によって反応速度が変化する。流速の増加で、初期核密度が増加し (Fig. 3)、

処理初期の成長を促進し (Fig. 4)、反応速度が大きくなる。流速の増加は、反応金属面近傍の反応物や反応生成物の拡散層を薄くすることで、物質移動を促進し、反応速度を上昇させることができる。りん酸塩処理の場合、金属表面に達するりん酸イオン量によって反応速度が変化することが知られている¹³⁾。したがって Fig. 4, 5 の攪拌による処理速度の増加が、めっき表面の拡散層の薄膜化と、それにともなうりん酸イオンの供給増加によるものと理解することができる。ただし、ここでりん酸イオンの供給量は、拡散層の厚さで決定され、Ni 含有率の影響は受けないはずである。ところが、Fig. 3, 4, 5 の攪拌の影響は Zn-7.3%Ni 材で特に顕著で、純 Zn 及び Zn-13%Ni 材上では小さく、りん酸塩イオンの供給量だけでは説明できない。Fig. 5 に示するりん酸塩処理時の自然電極電位で核発生の起こる処理初期の電位に注目すると、攪拌によってどの鋼板でも電位が卑に移行し、その変化量は Zn-7.3%Ni 材が純 Zn 及び Zn-13%Ni 材より多い。鋼の場合りん酸塩結晶が陰極部に析出しやすいことより¹³⁾、Zn-Ni めっきでも初期電位が卑な場合、陰極部面積が大きく析出サイトが多いことが予想される。事実 Fig. 5 に示すように特に Zn-7.3%Ni 材では、流速（攪拌）により初期核密度が増加している。もちろん 4.3 節で述べたように電位に及ぼすめっき層の相の影響があり、電位だけでは初期核密度が決定されないが、同一相組成の Zn-7.3%Ni 材で比較する限りこの攪拌による電位の変化、初期核密度の増加が反応速度を上昇させた理由と考えられる。

以上のように、処理流速の増加は、りん酸塩イオンの供給を増やし、反応速度を速くすると共に、7.3 Ni% 材の場合のように、核析出サイトを多くしさらに反応速度を上げる可能性がある。この 7.3% Ni 材の反応速度の流速依存性が、流速の不均一な実際の自動車用りん酸塩処理ラインでの付着量むら発生原因となりえるため、自動車外面に使用する Zn-Ni めっきは、Ni 11.5% 以上を含む γ 単相が望ましい。

5. 結 論

Zn-Ni めっき鋼板のりん酸塩処理性に及ぼす Ni 含有率処理液流速の影響を調査し、以下の知見を得た。

1) 自動車りん酸塩処理ラインのように、処理液流速が不均一な場合、Ni 含有率の低い (3~9%) めっきは、付着量むらが発生しやすい。

2) 低 Ni 材のむら発生原因は、初期核発生数の流速依存性で、流速の速い場合、初期核密度が高く、処理後の結晶が小さく、付着量が少なくないのに対し、流速が

遅くなると初期核数が減少し、結晶の肥大化、付着量の増加が起こる。純 Zn や高 Ni 材 (Ni 11.5% 以上) では、初期核発生の流速依存性が小さく、均一な処理が可能である。

文 献

- 1) 安谷屋武志: 材料技術, **7** (1989) 9, p. 309
- 2) 大和康二, 市田敏郎, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, **21** (1989), p. 216
- 3) T. IRIE: International Symposium on Zinc-Based Steel Coating Systems Detroit, USA, ed. by the TMS AIME (1990), p. 143
- 4) A. SHIBUYA, T. KURIMOTO, Y. HOBOSH and N. USUKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 923
- 5) T. MOTTATE: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89) Tokyo, Japan, ed. by Iron Steel Inst. Jpn. (1989), p. 625
- 6) T. WATANABE, Y. SHINDOU, T. SHIOTA, K. YAMATO and S. NOMURA: 同上, p. 80
- 7) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路攻二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 8) 飛山洋一, 京野一章, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 703
- 9) S. WAKANO, N. SUZUKI, Y. HOBOSH and R. NOMI: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89) Tokyo, Japan, ed. by Iron Steel Inst. Jpn. (1989), p. 289
- 10) A. KOMODA, A. MATSUDA, T. YOSHIHARA and H. KIMURA: The AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium, Chicago (1984), C1
- 11) Y. TSUZUKI, A. SUGANUMA, T. YAMAMOTO, N. KOZUKA and K. MASE: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89) Japan Tokyo, ed. by Iron Steel Inst. Jpn. (1988), p. 206
- 12) M. SUZUKI, H. HAYASHI, J. KIYOMATSU, T. MIYAWAKI and Y. MATSUSHIMA: 同上, p. 222
- 13) 間宮富士雄: 金属の化成処理 (1973), p. 29 [理工出版]
- 14) T. BIESTEK and J. WEBER: Conversion Coatings (1976), p. 131 [Porteullis Press Limited-Red hill, Warsaw]
- 15) 松島安信: 実務表面技術, **35** (1988), p. 2