

© 1991 ISIJ

技術報告

電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板のりん酸塩
処理性鈴木 信和*・坂東 誠治*²・杉沢 精一*³

Phosphatability of Zn-Ni Alloy Electroplated Steel Sheets

Nobukazu SUZUKI, Seiji BANDO and Seiichi SUGISAWA

Synopsis :

The phosphatability of Zn-Ni alloy electroplated steel sheets was investigated, and the influence of phosphate film appearance was discussed.

1) When the alkaline degreasing was weak in phosphate treatment, it happened that the phosphate film of Zn-Ni alloy electroplated sheets had "irregular flow pattern" appearance. In this case, electropainting film had same "irregular flow pattern" appearance.

2) The surface of Zn-Ni alloy which had less than 13 wt% Ni content was easily covered with zinc oxide, and then zinc oxidation controlled the phosphate reaction and caused "irregular flow pattern" phosphate appearance.

3) In order to prevent this "flow pattern" phosphate appearance, immersion post treatment in electroplating solution had good effect.

4) As compared with "irregular flow pattern" appearance phosphate film, uniform appearance phosphate film by immersion post treatment had good performance of wet adhesion as well as good electropaintability.

Key words : precoated product ; electroplating ; Zn-Ni alloy ; phosphatability.

1. 緒 言

自動車車体の防錆対策として、Zn-Ni 合金めっき鋼板を始めとして Zn 系の表面処理鋼板が開発され広く使用されてきた¹⁾²⁾。特に、自動車車体内面に生じる孔あき腐食対策として、最近では Zn-Ni 合金めっきに有機皮膜を組み合わせた有機複合めっき鋼板が開発され、使用量も増大しつつある³⁾⁴⁾。

一方、車体防錆の強化に伴い、車体外面に生じる外観錆対策として、車体外装材料にも Zn-Ni 合金めっき鋼板を始めとする表面処理鋼板の適用が拡大されてきている。この外装用材料として表面処理鋼板に要求される性能としては、内面側の耐孔あき性はもとより加工性や溶接性に加え、

(1) 耐外観錆性

(2) 耐チッピング特性

(3) 塗装仕上がり性 (りん酸塩処理仕上がり性、電着塗装仕上がり性)

等が挙げられる。

各種表面処理鋼板の耐外観錆性については、多くの報告がある^{5)~8)}。また、自動車走行時の石はねによる塗膜の損傷 (チッピング現象) に伴いめっき皮膜が鋼板素地から剝離する現象は合金めっき系において低温時に著しいが、この低温チッピング性についても、既に著者らの報告を含め数件^{9)~11)}が報告されている。

一方、外装用材料の塗装仕上がり性は、車体外観の仕上がり性に直接影響する重要な特性である。特に、表面処理鋼板の化成処理仕上がり性や電着塗装仕上がり性は、表面処理鋼板のめっき特性のみに影響を受けるのではなく、化成処理薬剤や塗料の要因に加え車体の塗装ラインの設備や操業条件にも影響を受ける。

従来、電着塗装の仕上がり性については、電着塗装欠陥であるクレーター現象を始めとして多くの報告^{12)~15)}があるが、りん酸塩処理の仕上がり性についての報告は少ない¹⁶⁾。りん酸塩処理において不均一な仕上がりの場合、電着塗装でもそのまま同様な不均一外観となり、

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 19 日受付 (Received Nov. 19, 1990)

* 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 3 Hikari Kashimamachi Kashima-gun Ibaraki pref. 314)

*² 住友金属工業(株)和歌山製鉄所 (Wakayama Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

中塗り、上塗り後でもそのままの不均一外観を呈し塗装仕上がり性を損なうことがある。ここでは、代表的な車体外装用材料である Zn-Ni 合金めっきのりん酸塩処理仕上がり性におよぼすめっき表面特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に供した Zn-Ni 合金めっき鋼板は、生産設備で製造した数種類の Zn-Ni 合金めっき鋼板 (Ni 含有率 12~13 wt%, 付着量 30 g/m²) および実験室で作成した Zn-Ni 合金めっき鋼板 (付着量 30 g/m²) を用いた。

実験室では、通常の冷延鋼板 (アルミキルド鋼, 板厚 0.8 mm) を用いアルカリ電解脱脂, HCl 酸洗の前処理の後, 硫酸浴系の Zn-Ni 合金めっき液を用い, Zn²⁺ イオンと Ni²⁺ イオンの濃度比を変化させ, めっき液を一定流速で循環できるめっき装置 (フローセル) によって, Ni 含有率 4.0~15.6% の Zn-Ni 合金めっき鋼板を作成した。また, 比較材として同様に硫酸浴の亜鉛めっき液を用い電気亜鉛めっき鋼板を作成した。

また, りん酸塩処理性を向上させるめっき後処理として, 実験室で Zn-Ni 合金めっき後に, 0.5 N 硫酸 (50°C) および Zn-Ni 合金めっき液 (50°C) に浸漬するエッチング処理を施した。

2.2 りん酸塩処理条件

りん酸塩処理として, 脱脂, 表面調整およびりん酸亜鉛処理にはリドリン SD27OTO, フィキソジン 5TO およびグラノジン SD2500 (日本ペイント製) を用い, 脱

脂時間を 30, 60, 90, 120 (標準条件), 180 s と変化させ, Table 1 に示すりん酸塩処理の標準条件で処理した。

なお, りん酸亜鉛処理液の全酸度, 遊離酸度については, 適宜ポイント値を変え, それらの影響について調査した。

2.3 りん酸塩処理性の評価

りん酸塩処理皮膜の評価として, 仕上がり外観を評価すると共に, 5% クロム酸溶液 (70°C) 中での溶解法によりりん酸塩皮膜の付着量, SEM による結晶形態の観察, X 線回折 (Cu Target 40 kV, 30 mA) による Hopeite の面方位を調査した。

なお, Hopeite の面方位は, (020) 面のピーク強度に対し (151) 面, (241) 面および (311) 面のそれぞれのピーク強度の和の比として求めた。

さらに, 一部のりん酸塩処理後の供試材は, カチオン電着塗料としてパワートップ U600 (日本ペイント製) を用い, 20 μm のカチオン電着塗装を施し焼付け (170°C × 20 min) 後, 電着塗装仕上がり性を評価した。

また, 電着塗装後の供試材は, メラミンアルキッド系の中, 上塗り塗装 (各 35 μm) を施したのち, 40°C の脱イオン水に 10 日間浸漬し, 浸漬後に 2 mm の間隔のゴバン目テープ剥離により耐水二次密着性を評価した。

2.4 表面分析

各種 Zn-Ni 合金めっき鋼板のめっき皮膜の極表面の状態については XPS ((株) 島津製作所 ESCA750 型) を用いて分析した。また, GDS (セイコー電子工業 (株) SGS1900 型) を用いて 6.0 mmφ の電極を用い, 1.0 Torr の真空度のもと 20 mA の定電流モードの条件でめっきの深さ方向の Zn と Ni の含有率を調査した。

さらに, りん酸塩処理後のりん酸皮膜の表面電気抵抗を Fig. 1 に示す接触表面電気抵抗計 ((株) 山崎精機研究所製山崎式 SQ メータ III 型) を用い, 接触荷重 129 gf で測定した。

Table 1. Standard test conditions of phosphate treatment.

Alkaline degreasing (Spray)	Phosphate treatment (Dip)
Free alkaline 11.0 point Temperature 40°C	Free acid 1.0 point Total 23.0 point
Surface conditioning (Dip)	Accelerating value 2.5 point
Concentration 0.1%	Temperature 47°C

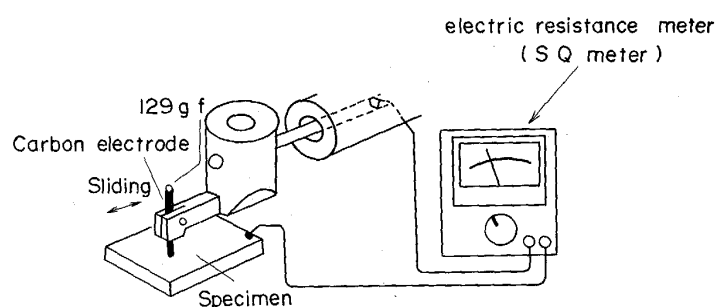
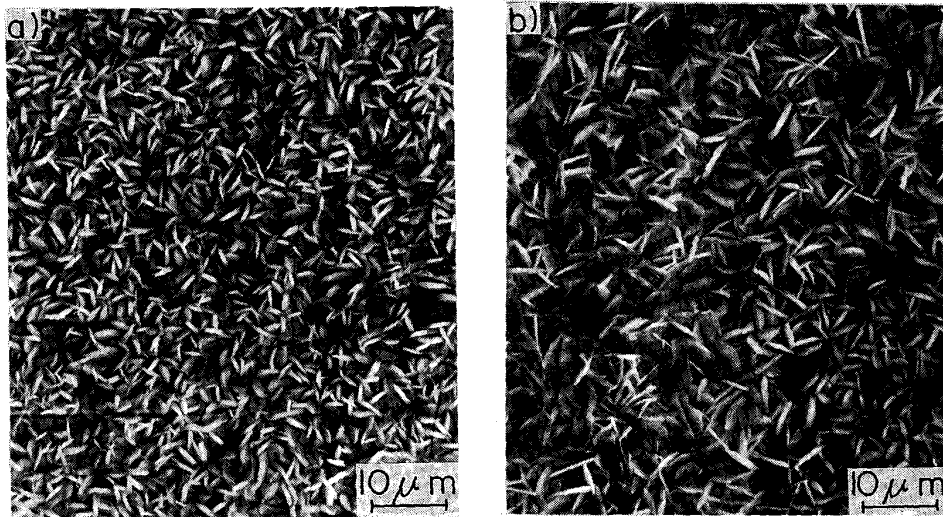


Fig. 1. Schematic arrangement for SQ meter.



a) Degreasing 120 s b) Degreasing 30 s

Photo. 1. SEM micrographs of phosphate crystals of Zn-Ni electroplated specimens.

3. 実験結果および考察

3.1 りん酸塩処理仕上り性におよぼす脱脂条件の影響

ライン材の Zn-Ni 合金めっき鋼板 (Ni 含有率 12.5%, 30 g/m²) 用い, りん酸塩処理の条件を変化させて Zn-Ni 合金めっきのりん酸塩処理の仕上がり性を評価した. りん酸塩処理における全酸度や促進剤のポイント値並びに, 表面調整剤の濃度を管理範囲内で変化させても, Zn-Ni 合金めっきには, 均一なりん酸塩皮膜の仕上がり外観が得られた.

一方, りん酸塩処理の前処理であるアルカリ脱脂において, 脱脂時間を標準条件から短縮化するのに伴いりん酸塩処理の仕上がり外観にりん酸塩処理液の流れ状の色調ムラ (以下流れムラと称す) があらわれ, 30 s の脱脂時間では明瞭な流れムラを呈した.

ここで, アルカリ脱脂 120 s 処理の均一な外観のりん酸塩処理皮膜 (サンプル A) の結晶形態とアルカリ脱脂 30 s 処理のりん酸塩処理で流れムラ外観を示した皮膜 (サンプル B) の各部の結晶形態を Photo. 1 に示す. サンプル B の結晶はサンプル A の結晶に比較しやや粗大の傾向を示したが流れムラの各部の結晶の差は認められなかった.

また, サンプル A, B のりん酸塩皮膜の重量はそれぞれ 1.9, 2.8 g/m² であり, 脱脂時間の短縮化に伴いりん酸塩皮膜の重量が増大した.

次に, サンプル A, B の表面電気抵抗を接触表面電気抵抗計により測定した. その結果を Fig. 2 に示す. 均一なりん酸塩皮膜外観を呈したサンプル A では, り

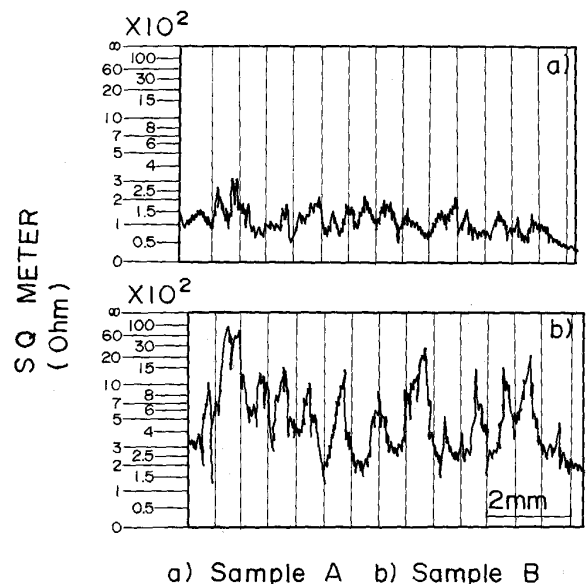


Fig. 2. Surface electric resistance of phosphate coating by SQ meter.

ん酸塩皮膜重量が小さいため抵抗値が小さく, かつ抵抗値の変動も少なく均一な表面電気抵抗値を示した. 一方, 流れムラ外観を呈したサンプル B では, りん酸塩皮膜重量が大きいため抵抗値が大きかつ, 抵抗の極大値と極小値の変化が大きいことが認められた. これは, 流れムラの色調変化がりん酸塩の微妙な重量差に起因しているものと考えられる.

さらに, この A, B のサンプルをカチオン電着塗装の結果, サンプル B の塗装仕上がり外観にはりん酸塩皮膜の流れムラ外観と同様の電着塗装ムラが発生した. この電着塗装ムラ部を微小部の膜厚測定が可能な電磁式

膜厚計（フィッシャースコープ・マグナ型）を用いて測定した結果、塗装膜厚の厚い箇所は $23\ \mu\text{m}$ 、薄い箇所は $21\ \mu\text{m}$ であった。これは、接触表面電気抵抗計の表面電気抵抗の変化が示すように電気抵抗の大きい箇所と小さい箇所とで電着塗装時の電着電流の通電量の差が生じたために、電着塗装の膜厚の差となってあらわれたためと考えられる。

ここで、サンプル B であらわれたりん酸塩皮膜の流れムラがりん酸塩処理のどの時点で生じたかを明らかにするため、アルカリ脱脂 30 s 処理材、120 s 処理材について、りん酸塩処理の処理時間を変化させて、りん酸塩処理の仕上がり外観およびりん酸塩皮膜重量を調査した。

その結果、Fig. 3 に示すように Zn-Ni 合金めっきのりん酸塩処理の反応性は速く、20 s 程度でりん酸塩皮膜重量は $2\ \text{g/m}^2$ 程度となり 20 s 以降重量の増減は認められなかった。また、30 s アルカリ脱脂処理材は 20 s のりん酸塩処理から流れムラ外観を呈した。一方、120 s

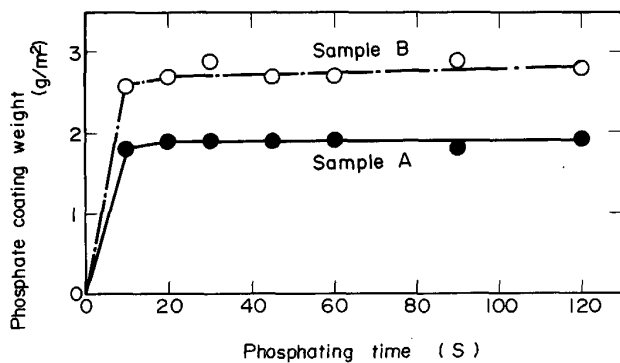


Fig. 3. Effect of phosphating time on phosphate coating weight.

アルカリ脱脂処理材は常に正常な外観を呈した。

さらに、ここでもりん酸塩処理反応時の Zn-Ni 合金めっきの電極電位の変化を調査した。攪拌条件のりん酸塩溶液中では電極電位の変化が速く、供試材間の電極電位の変化の差を比較しにくいいため、静止浴で測定した。ビーカーにりん酸塩溶液 (40°C) を満たし、飽和甘コウ電極を照合電極として Zn-Ni 合金めっき皮膜の電極電位の測定結果を Fig. 4 に示す。アルカリ脱脂 30 s 処理材は 120 s 処理材に比較し電極電位がりん酸塩皮膜の安定した電位になるまでに時間を要していることから、30 s 処理材はりん酸塩処理の反応が 120 s 処理材に比較し遅くりん酸塩皮膜がゆっくりと形成されていることがわかる。

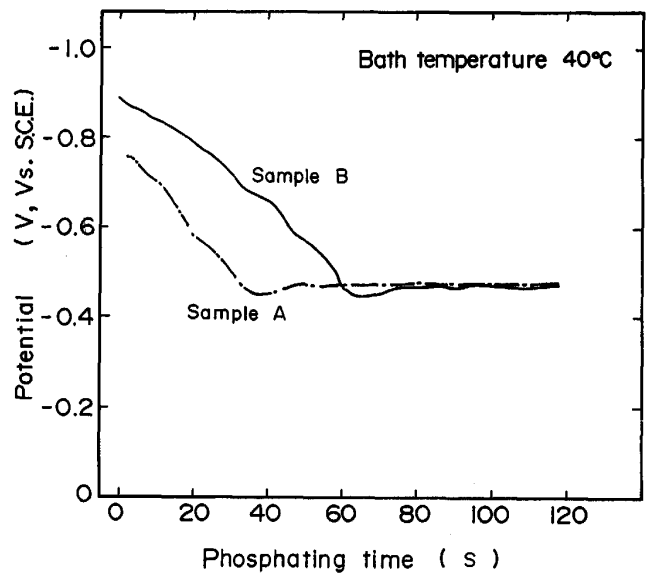


Fig. 4. Changes of potential of Zn-Ni electroplated sheets during phosphate treatment.

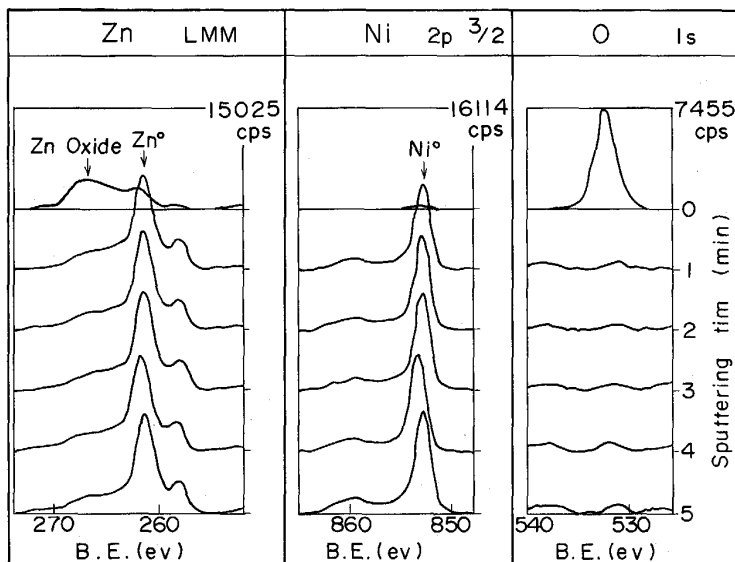


Fig. 5. XPS spectrum of Zn-Ni electroplated surface (degreasing 30 s).

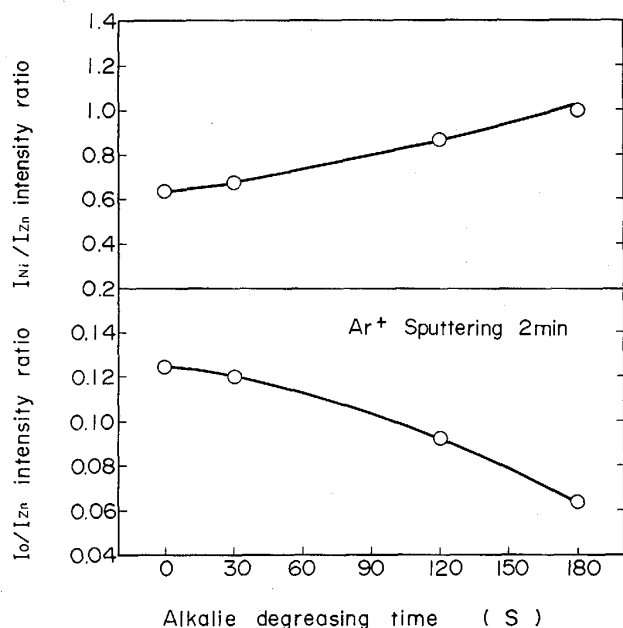


Fig. 6. Effect of alkaline degreasing time on surface composition of Zn-Ni electroplated specimen.

ここで、アルカリ脱脂時間の変化に伴うめっき表面状態の変化を XPS で分析した。脱脂時間 30 s のサンプルについて、加速電圧 5 kV の条件で Ar イオンスパッタリング 0~5 min での XPS スペクトルを Fig. 5 に示すが、めっきの最表面は Zn の酸化物で覆われている。

また、脱脂時間を変えたサンプルの XPS (Ar イオンスパッタリング時間 2 min) の分析結果から Zn_{1s} のピーク強度 (I_{Zn}) に対する $Ni_{2p_{3/2}}$ ピークの強度 (I_{Ni}) および O_{1s} のピーク強度 (I_O) の比を Fig. 6 に示す。

アルカリ脱脂時間が長くなるのに伴い、 I_{Ni}/I_{Zn} が増加し、 I_O/I_{Zn} が減少している。すなわちアルカリ脱脂により表面の Zn が溶解し、Ni rich になると共に Zn 酸化物が除去されているものと考えられる。

3.2 りん酸塩処理仕上がり性に及ぼすめっき皮膜組成の影響

次に、りん酸塩処理仕上がり性に及ぼすめっき皮膜の影響を調査するため、実験室で作成した Ni 含有率 4 から 15.6 wt% の Zn-Ni 合金めっき及び Zn めっきをアルカリ脱脂時間 30 s の条件でりん酸塩処理を施し、その仕上がり外観を調査した。その結果、4 から 13 wt% 未満の Zn-Ni 合金めっきには化成仕上がり外観に流れムラが生じ、13 wt% 以上の Zn-Ni 合金めっき及び純 Zn のめっきには流れムラが生じなかった。

それぞれの Zn-Ni 合金めっきについてその表面状態を XPS を用いて調査した。2 min Ar スパッタリング後の Zn_{1s} のピーク強度に対する $Ni_{2p_{3/2}}$ 及び O_{1s} の

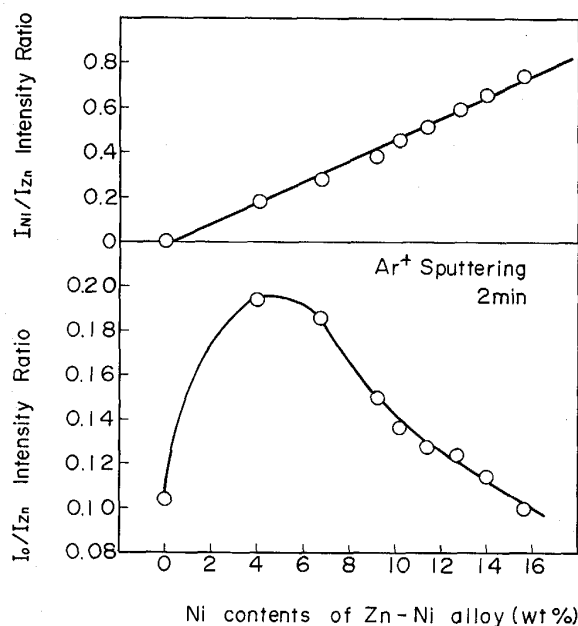


Fig. 7. Effect of Ni contents on surface composition of Zn-Ni electroplated specimen.

ピーク強度比 (I_{Ni}/I_{Zn} , I_O/I_{Zn}) の Ni 含有率の影響を Fig. 7 に示す。

Ni 含有率が低下するのに伴い I_{Ni}/I_{Zn} が低下するが、 I_O/I_{Zn} は増大し Ni 含有率 4 wt% で極大値を示し、純 Zn では Ni 含有率が 13 wt% 以上と同じレベルの Zn の酸化レベルであった。この結果から、りん酸塩処理時の流れムラはめっき表面の Zn の酸化物の量が多いほど発生しやすい。

めっき表面が厚い Zn の酸化物皮膜で覆われている場合、りん酸塩溶液中において Zn 酸化物皮膜の溶解がりん酸塩溶液の流れに沿って生じるため、それに引き続くアノード反応である Zn の溶解にもりん酸塩溶液の流れの影響を受ける。一方、 H_2 発生のカソード反応も同様にりん酸塩溶液の流れの影響を受け、界面 pH の上昇にも流れの影響があらわれるため、りん酸塩の析出反応もそのりん酸塩溶液の流れに沿って形成され、ムラが発生するものと考えられる。一方、Zn 酸化物皮膜が薄い場合には、りん酸塩処理における酸化物皮膜の溶解反応も速いが故に、りん酸塩の析出反応も速やかに進行し、りん酸塩溶液の流れを拾わずに均一な皮膜が形成されるものと考えられる。

3.3 りん酸塩処理仕上がり性に及ぼすめっき後処理の影響

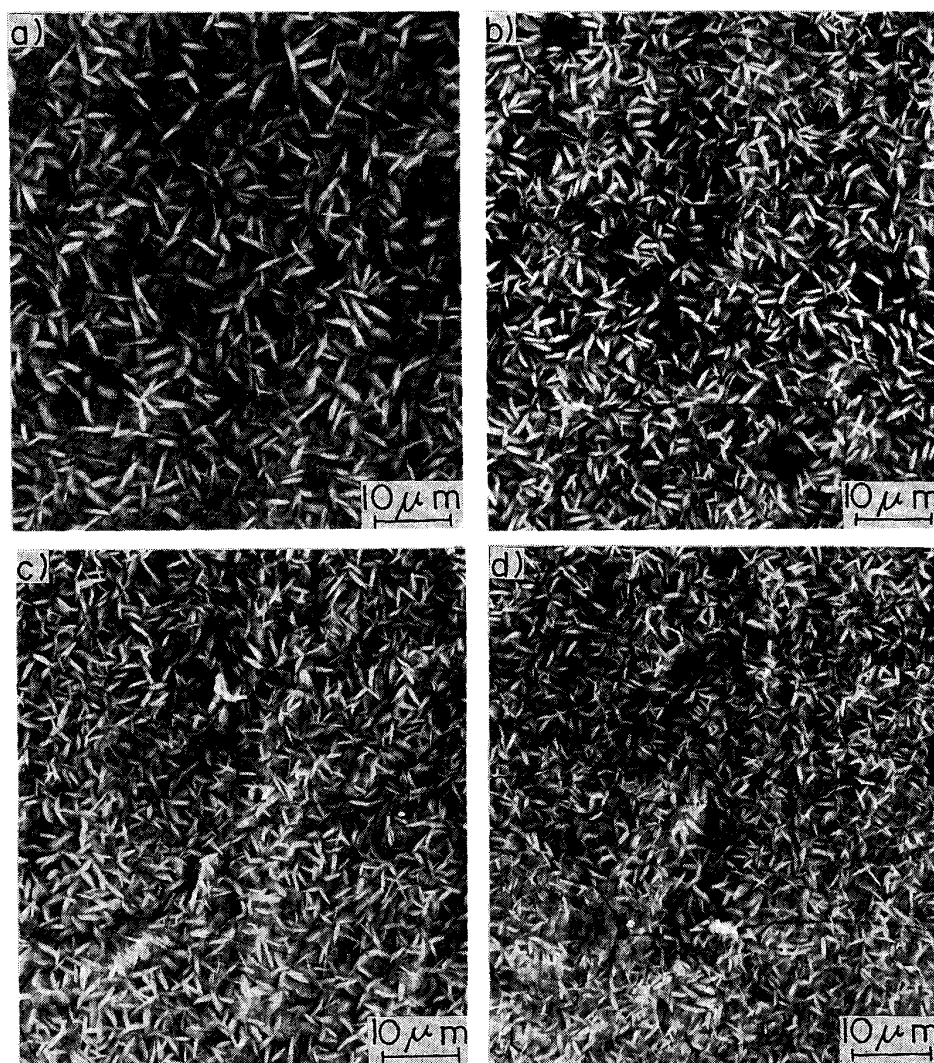
りん酸塩処理時のアルカリ脱脂条件が弱い場合には、Zn-Ni 合金めっきの Ni 含有率が 13 wt% 未満では、りん酸塩処理皮膜に流れムラが生じる。この流れムラを回

避する方法として、皮膜の Ni 含有率を 13 wt% 以上にすることが判明した。一方、Zn-Ni 合金めっきの耐食性や塗装後耐食性は、Ni 含有率 12~13 wt% で最も良好であることを著者らは既に報告した¹⁷⁾。そのため、耐食性とりん酸塩処理の仕上がり性を両立する手段として、めっき後処理法について検討した。後処理法として、めっき最表面の Ni 含有率を上昇させ、Zn 酸化皮膜の生成を抑制する方法が有効と考えられたため、めっき後処理として Zn-Ni 合金めっきを硫酸溶液または Zn-Ni 合金めっき液中に無通電状態で浸漬処理する方法を検討した。

実験室において Ni 含有率 11.5 wt% の Zn-Ni 合金めっきを施した供試材と、同一のめっき後硫酸もしくは

めっき液中に 2~10 s 保持して浸漬処理を施した供試材を作成した。これらの供試材をアルカリ脱脂 30 s で処理したのち、りん酸塩処理を施した。この結果、後処理を施さない供試材にはムラが生じたが、硫酸溶液およびめっき液による 2 s 以上の浸漬の後処理材は均一な外観の仕上がり性を示した。このことから、硫酸もしくはめっき液による酸エッチングも、アルカリ脱脂時のアルカリエッチング同様に均一なりん酸塩処理仕上がり性を得るのに効果があることが判明した。

ここで、めっき液浸漬 5 s の後処理材について、その後処理の影響を詳細に調査した。後処理前後のめっき供試材をそれぞれアルカリ脱脂 30, 120 s 処理したのち、りん酸塩処理を施した皮膜の結晶を Photo. 2 に示す。



- a) As plated, degreasing 30 s
- b) As plated, degreasing 120 s
- c) Immersion treatment, degreasing 30 s
- d) Immersion treatment, degreasing 120 s

Photo. 2. SEM micrographs of phosphate crystals of Zn-Ni electroplated and immersion treatment specimens.

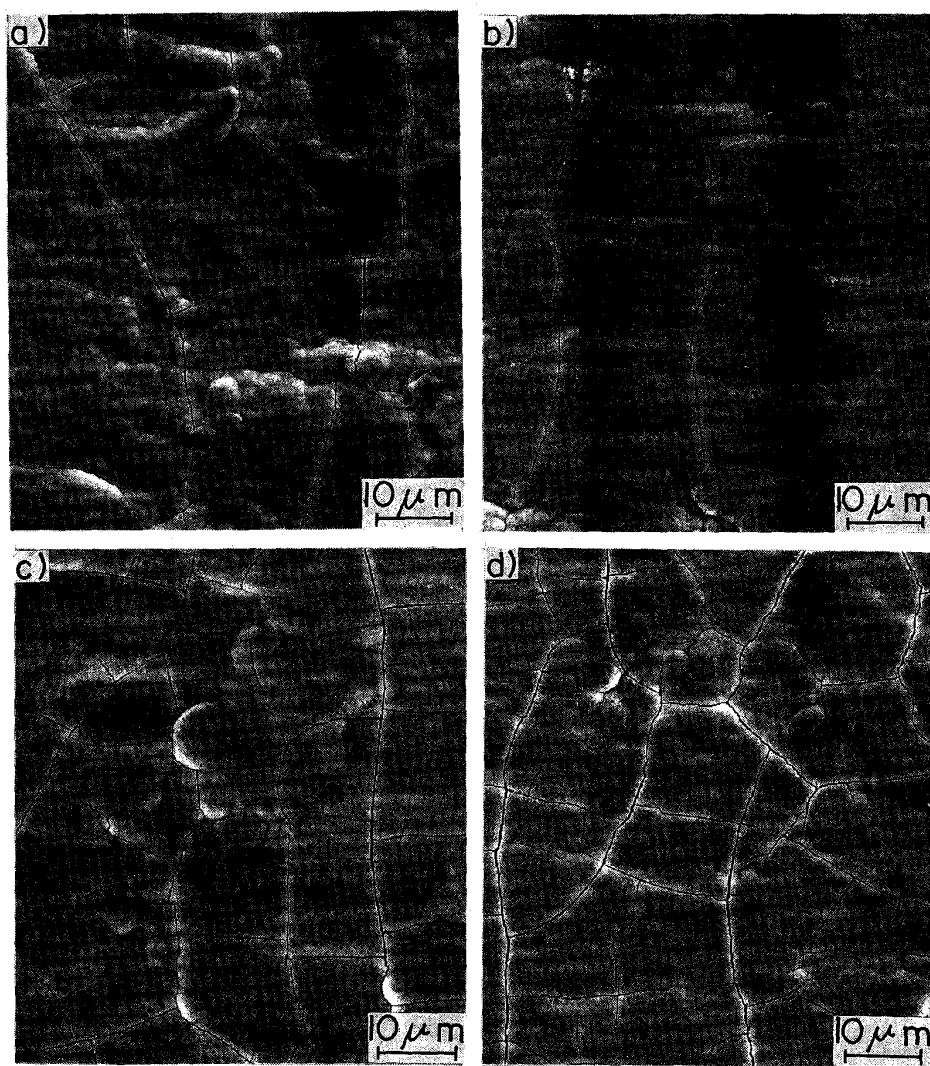
後処理を施した供試材のりん酸塩結晶は、後処理を施さない供試材のアルカリ脱脂 120 s 処理のりん酸塩結晶とほぼ同様の微細な結晶を示した。

さらに、後処理を施しためっき材の最表面の状況を XPS, GDS, SEM をもちいて調査した。その結果の一部を Fig. 8 及び Photo. 3 に示す。

XPS の測定結果から、Ar スパッタリング 2 min のめっき表面の $I_{\text{Ni}}/I_{\text{Zn}}$, $I_{\text{O}}/I_{\text{Zn}}$ はそれぞれ 0.66, 0.10 であり、Ni 含有率 14 wt% 程度の Zn-Ni 合金めっきのレベルに近く、また Fig. 8 から GDS による深さ方向の Zn-Ni 合金めっきの Ni, Zn の強度比から、めっき表面が Ni 富化していることがわかる。また、後処理後のめっき表面は Photo. 3 からめっき表面に微細なクラックが認められるものの特に、後処理前とめっき表面

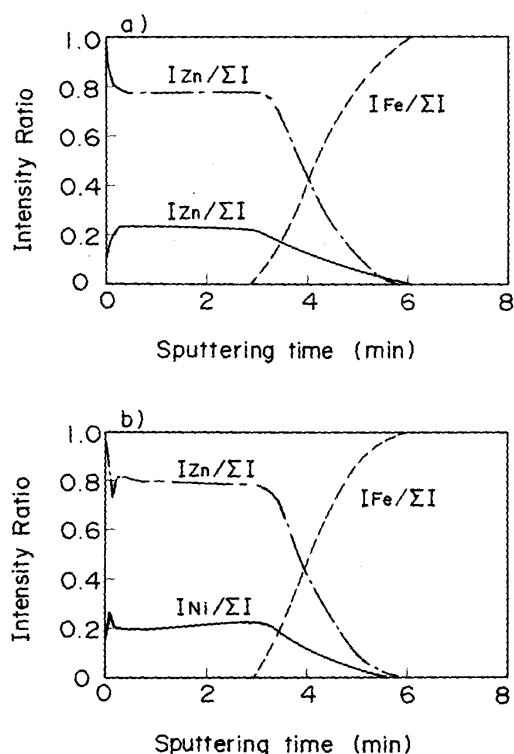
外観の差は認められなかった。

ここで、後処理がりん酸塩皮膜の性能に与える影響を調査する目的で、後処理を施す前後の供試材について 30 s のアルカリ脱脂の条件のもとでりん酸塩処理後の、りん酸塩皮膜中の Ni, Mn 含有率、りん酸塩結晶の Hopeite 面方位および塗装後の耐水 2 次密着性を評価した。その結果を Table 2 に示すが、後処理を施した均一なりん酸塩皮膜の供試材は、後処理を施さない流れムラ外観を呈したりん酸塩皮膜に比較し Ni, Mn がりん酸塩皮膜中に捕り込まれ、Hopeite (020) 面強度比が低下している。なお、耐水 2 次密着性については、均一なりん酸塩皮膜および流れムラのりん酸塩皮膜ともに良好な耐水 2 次密着性を示した。



- a) As plated, degreasing 30 s
- b) As plated, degreasing 120 s
- c) Immersion treatment, degreasing 30 s
- d) Immersion treatment, degreasing 120 s

Photo. 3. SEM micrographs of Zn-Ni electroplated specimens.



a) Zn-Ni alloy without immersion treatment
b) Zn-Ni alloy with immersion treatment

Fig. 8. GDS depthprofile of Zn-Ni alloy electroplated sheets.

Table 2. The effect of immersion treatment on phosphate film property.

Sample	Ni and Mn contents in phosphate film		Hopeite peak ratio of phosphate film (020) [(151)+(241)+(311)]	Wet adhesion
	Ni	Mn		
Without immersion treatment	0.8%	2.4%	8.8	99%
With immersion treatment	1.6%	3.8%	4.3	100%

4. 結 言

Zn-Ni 合金めっき鋼板のりん酸塩処理仕上がり性に及ぼすめっき表面特性について検討し以下の結論を得た。

(1) りん酸塩処理におけるアルカリ脱脂が弱い場合には、りん酸塩処理の仕上がり外観において、りん酸塩処理液の流れに寄因する流れムラ状模様出現する。また、この流れムラは電着塗装後にもそのまま模様出現し、外観を損なう。

(2) りん酸塩処理仕上がり性に及ぼす Zn-Ni 合金めっきの Ni 含有率の影響調査から、Ni 含有率 13 wt% 以下ではりん酸塩皮膜に流れムラが生じる。これは、Ni 含有率が 13 wt% 以下では Zn の酸化物が表面に生成しやすく、この酸化物がりん酸塩反応を阻害するため、りん酸塩溶液の流れの影響を受けたものと考えられる。

(3) りん酸塩処理仕上がり性を向上させるめっき後処理として、めっき液によるエッチングは効果を示したが、Zn の酸化物が生成しにくくなったためと考えられる。

(4) 均一な外観を呈したりん酸塩皮膜は流れムラ外観のりん酸塩皮膜に比較し、りん酸塩皮膜中に Ni, Mn の捕り込まれ量が多く、耐水 2 次密着性も良好である。

文 献

- 1) R. NOUMI, H. NAGASAKI, Y. HOBOSH and A. SHIBUYA: SAE No. 820332 (1982)
- 2) N. MIURA, T. SAITO, T. KANAMURA and Y. SHINDO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 923
- 3) 平野宏和: 実務表面技術, **34** (1987), p. 193
- 4) T. MOTTATE, Y. KITAZAWA, J. FUJIWARA, R. NOUMI and N. URAVAMA: SAE No. 885043 (1988)
- 5) 保母芳彦, 栗本樹夫, 大石公志: 鉄と鋼, **71** (1985), S1262
- 6) S. WAKANO, A. SAKODA, M. NISHIHARA, T. KURIMOTO and Y. HOBOSH: '85 ASM's International Conference on Surface Modifications and Coatings (1985), No. 8512-017
- 7) R. NOUMI, Y. HOBOSH, T. KURIMOTO, N. SUZUKI and S. WAKANO: The Sumitomo Search, **33** (1986), p. 53
- 8) 迫田章人, 若野 茂, 西原 実: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1106
- 9) 大石公志, 野中 正, 栗本樹夫, 保母芳彦: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 704
- 10) 鈴木信和, 大島一英, 杉沢精一: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1641
- 11) 木本雅也, 若野 茂, 渋谷敦義: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1640
- 12) R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE No. 831818 (1983)
- 13) M. KITAYAMA, T. AZAMI, N. MIURA and T. OGASAWARA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 742
- 14) 佐藤忠明: 塗装工学, **20** (1985), p. 106
- 15) 佐藤 登, 田中佐生郎: 塗装工学, **20** (1985), p. 138
- 16) 山本勝也, 国見 均: 鉄と鋼, **73** (1987), S419
- 17) 大島一英, 鈴木信和, 杉沢精一: 鉄と鋼, **73** (1987), S420