

ポリエステル樹脂—コロイダルシリカ—
四ふっ化エチレン系潤滑性皮膜鋼板の開発

小田島 壽 男*・菊 池 郁 夫*2

Development of Polyester Resin—Colloidal Silica—Ethylene Tetrafluoride
Lubrication Film Coating Steel

Hisao ODASHIMA and Ikuo KIKUCHI

Synopsis:

A newly developed lubrication film coating steel of polyester 40—colloidal silica 30—ethylene tetrafluoride 6 (Parts by weights) has excellent forming (Lubrication) property and scratch resistance. The coating steel has excellent continuous forming, too. Furthermore, excellent corrosion resistance after forming and paint adhesion are maintained, too. When fine-grained colloidal silica of 8nm under is used, excellent scratch resistance of film yields as a result of rising of film intensity. The excellent lubrication of film and scratch resistance at high temperature is maintained by ethylene tetrafluoride. Corrosion resistance of the lubrication film coating steel yields as a result of film formation of polyester, fairly rising of film intensity due to fine-grained colloidal silica and scratch resistance due to lubrication of ethylene tetrafluoride. Excellent paint adhesion of the lubrication film yields as a result of maintenance of excellent paint adhesion of polyester resin at wide temperature.

Key words: lubrication; lubrication film coating steel; scratch resistance; continuous forming; corrosion resistance; paint adhesion; forming; polyester; colloidal silica; ethylene tetrafluoride.

1. 緒 言

最近、表面処理鋼板の普及が進む中で、家電製品のプレコート化が盛んになってきている。中でも潤滑性皮膜を有するプレコート鋼板への要求が高まりつつある。汎用の家電部品の中には鋼板（表面処理鋼板）にプレス油を塗油し、成形加工後脱脂、化成処理及び塗装の工程を通して加工製造され、製品（部品）となるものも少なくない。そこで鋼板表面にあらかじめ潤滑性の皮膜を被覆し、加工後そのまま部品として使用することができれば部品メーカーにおける塗油、脱脂、化成処理及び塗装の工程をすべて省略でき大幅な省力化を実現できる。また、工場での環境及び公害問題の観点から極力オイルレス化の推進がはかられ、中には完全にオイルフリー工場を目指すところまで現れてきた。こうした問題を解決するため無塗油の状態でプレス可能な優れた潤滑性を有するプレコート鋼板（本報では以降潤滑性皮膜鋼板と呼ぶ）に強い関心が寄せられ、一部報告されている^{1)~4)}。その際、

素材を被覆している皮膜に優れた加工性と耐疵付性が要求される。連続成形を行う場合にはポンチ及びダイスの温度が上昇するため皮膜には耐熱性が必要である。すなわち高温域でも加工性と耐疵付性が安定して確保されなければならない。さらに塗装省略を前提とした場合には、加工後の裸耐蝕性にも優れていなければならない。また、部品によっては印刷や塗装を施される場合もあり、塗料密着性にも優れている必要がある。

著者らは上記特性を満足する潤滑性皮膜鋼板を開発すべく皮膜樹脂組成と塗膜構成について検討を行った。目的とする皮膜には前述したように加工性をはじめ各種性能が要求されるが、これらを1種類の有機樹脂で確保するのはなかなか困難である。そこで異種樹脂や無機物質を共存させ、それぞれの特性を生かし、かつ、各成分の相乗効果によって総合的にいずれの特性をも満足する皮膜を形成させることが考えられる。各種検討を行った結果、ポリエステル樹脂、コロイダルシリカ及び四ふっ化エチレンを特定の割合に配合した混合液を鋼板表面に塗

平成2年11月26日受付 (Received Nov. 26, 1990)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 工博 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*2 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

布し、乾燥後 $1\sim 3\mu\text{m}$ の皮膜を形成することにより目的を達成できることがわかった。本報では、本系樹脂塗料を中心に、樹脂組成と塗膜構成が加工性や耐疵付性など塗膜物性及び耐蝕性や塗料密着性等の特性に与える影響について報告するとともに皮膜の潤滑機構について考察する。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 供試材の化学組成

次の組成を標準とした水性液を作製し測定に供した。

ポリエステル樹脂：

エマルジョンタイプ 40 (固形分重量部)

コロイダルシリカ：

粒度 $4\sim 6\text{ nm}$ 30 (固形分重量部)

四ふっ化エチレン：

エマルジョンタイプ 6 (固形分重量部)

2.1.2 供試材

目付量が 20 g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板に Cr 換算で 75 mg/m^2 付着するように電解クロメート処理した。その上に上記水性液をロールコーターで塗布し、 130°C で 5 s 乾燥して $1\sim 3\mu\text{m}$ の樹脂皮膜を形成し、測定に供した。

2.2 連続成形試験

試料寸法は $160\text{ mm}\phi$ である。試験工具は円筒ポンチ $77\text{ mm}-5\text{ R}$ 、円筒ダイス $80\text{ mm}-5\text{ R}$ でしわ押さえ圧は 5 t である。また、成形速度は 30 個/min で、いずれも無塗油の状態 で成形加工した。円筒カップ成形後の外観を Fig. 1 に示す。成形後 Fig. 1 の側面部 a よりテープ剝離し、黒化率を測定した。黒化率は島津製の形式 UV-210 の分光光度計を用いた。

2.3 温間成形試験

試料寸法、試験工具及びしわ押さえ圧は 2.2 と同様である。試験は常温 $\sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。無塗油で成形後 2.2 と同様円筒カップ側面部 a の黒化率を測定した。また、ほぼ同じ位置から試験片を切り出し

皮膜表面の SEM 像観察を行った。

2.4 温間摺動抵抗測定

チップの材質は SKD-11 で、低面積が 75 mm^2 の平低チップを用いた。また、摺動速度は 235 mm/s 、押付荷重は $150\sim 300\text{ kgf}$ の間でかえ、試験温度は常温 $\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で行った。測定はすべて無塗油の状態で行った。

2.5 低押付摺動抵抗測定

チップの材質はアルミナで、 $10\text{ mm}\phi$ の球状チップを用いた。押付荷重は 200 g 、ストロークは 40 mm 、移動速度は 150 mm/min で試験温度は常温 $\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲でかえて測定した。また、測定後皮膜の損傷状態を 30 倍のルーペで観察した。損傷状態は次の三段階で評価した。

○：皮膜に損傷が認められる。

△：皮膜に一部損傷が認められる。

×：皮膜がかなり損傷している。

2.6 ビード付 U 曲げ試験

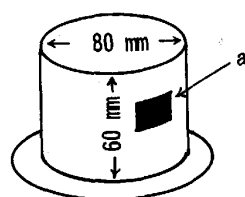
ビード付 U 曲げ試験は試料寸法は $50\times 300\text{ mm}$ 、しわ押さえ圧は 1.5 t、引抜速度は 50 mm/min 、ビード高さは 100 mm の条件で行い、Fig. 2 に示す形状に成形した。また、成形後しわ押さえ部 a 及び側面部 b について黒化率を求めた。

2.7 裸耐蝕性及び塗料密着性

円筒カップ成形した試料について JIS-Z-2371 規格に準拠した食塩水濃度 5%、槽内温度 35°C 、噴霧圧力 20 psi による塩水噴霧試験を行い白錆及び赤錆の発生率を求め耐蝕性を評価した。また、メラミンアルキド系塗料を $30\mu\text{m}$ 塗布し、 130°C で 30 min 焼き付けて塗料の密着性を調査した。塗料 1 次密着性は 24 h 放置した後、また、塗料 2 次密着性はさらに蒸留水で 30 min 沸騰後、塗膜を 2 mm ごはん目にカットしテープ剝離して塗膜の剝離面積を求めて評価した。評価は JIS-5400 に準拠した 10 点法により、10 点が最良である。

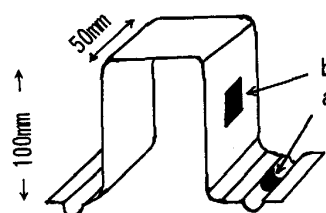
2.8 示差熱天秤による熱分析

本系水性液を乾燥し、皮膜を形成して熱分析の試料と



a : Investigation place

Fig. 1. Test specimen after cylindrical cup forming.



a, b : Investigation place

Fig. 2. Test specimen after U bending test.

した。測定には示差熱天秤を用いた。測定条件としての基準物質は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、加熱速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で、加熱は大気雰囲気で行った。

2.9 赤外吸収スペクトル分析

2.8 で試作した皮膜について赤外吸収スペクトル分析を行った。測定条件は、測定波数範囲 $4000\sim700\text{ cm}^{-1}$ 、分解能 $4\sim16\text{ cm}^{-1}$ 、演算波数感覚 $2\sim8\text{ cm}^{-1}$ 、演算波数精度 $\pm 0.01\text{ cm}^{-1}$ 、ミラー走査速度 12.5 mm/s 及び測定時間 60 s である。

3. 実験結果及び考察

3.1 皮膜組成の加工性及び耐疵付性に与える影響

3.1.1 ポリエステル樹脂 40—コロイダルシリカ α

潤滑性皮膜鋼板に要求される特性として加工時の潤滑性の他に耐疵付性も重要である。というのは皮膜が疵付きやすいと成形時に剝離し、これら皮膜は成形の繰返しに伴い型内に蓄積され、さらに疵を助長する悪循環に陥るからである。ポリエステル樹脂に粒度が $4\sim6\text{ nm}$ のコロイダルシリカ（以後シリカと略記する）を添加した場合のビード付 U 曲げ試験におけるビード部及び側壁部の黒化率とシリカ添加量との関係を Fig. 3 に示す。ビード部ではシリカの添加量が 20 部以上となると黒化率は急激に低下し 30 部で極小値を示す。また、側壁部では 25 部前後から急激に低下し同様の傾向を示す。その後シリカの増量によって黒化率はしだいに増加する。ここでシリカを 20～25 部以上添加することにより黒化率が大幅に低下するのはシリカによって皮膜の強度が向上するため、その後黒化率が再び増加するのは多量のシリカの添加によって有機樹脂の造膜性が失われるため

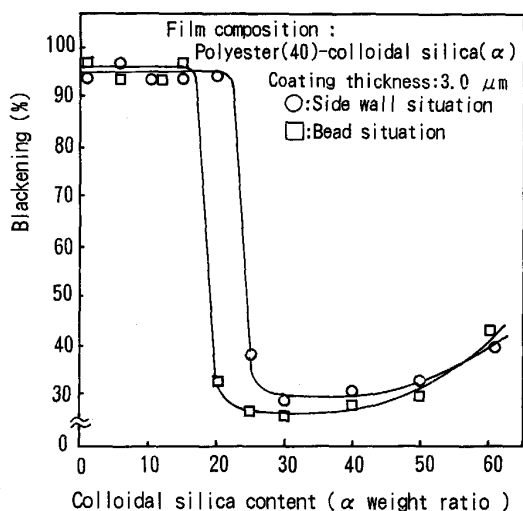


Fig. 3. Effect of colloidal silica content in polyester on blackening on bead and side wall situation due to U bending test under bead.

と思われる。シリカの添加量と軽圧下で測定した摺動抵抗との関係を Fig. 4 に示す。常温ではシリカを添加することにより摺動抵抗はやや低下する。シリカ添加量の低い場合、皮膜の摺動抵抗は高温ほど低いがシリカの添加量の増加と共にその差は小さくなる。温度依存性の解消には、高温ほどシリカの添加量を増やす必要があるが、いずれもほぼ一定となり、 $45\sim50\text{ (gf)}$ の値を示す。Fig. 5 に低圧下による摺動抵抗測定時の皮膜の損傷状態を示す。常温及び 100°C ではシリカ添加量にかかわらず皮膜は損傷していない。 150°C では樹脂単独の場合は皮膜はかなり損傷するが、 200°C ではシリカの添加量のいかんにかかわらず皮膜はいずれも著しく損傷を受ける。

以上の結果からポリエステル樹脂にシリカを添加することにより皮膜の強度が大幅に向上し、特に 30 部でその効果は最も顕著に現れ、耐疵付性が改善されることが

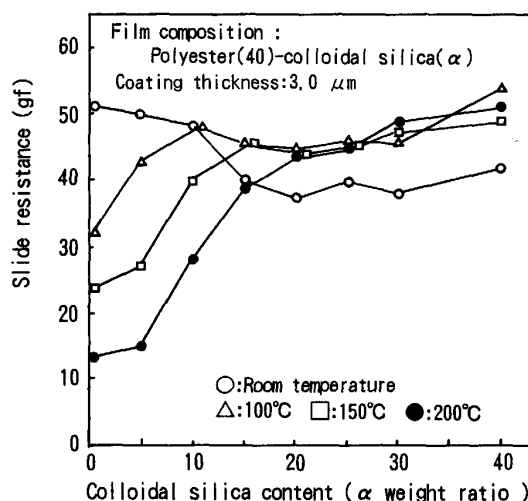


Fig. 4. Effect of colloidal silica content in polyester on slide resistance of film.

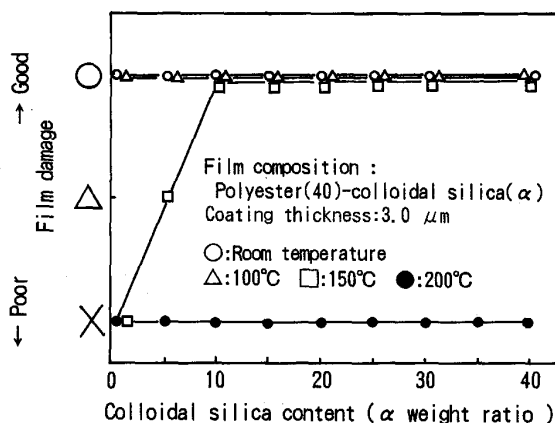


Fig. 5. Effect of colloidal silica content in polyester on film damage due to slide resistance measurement of film.

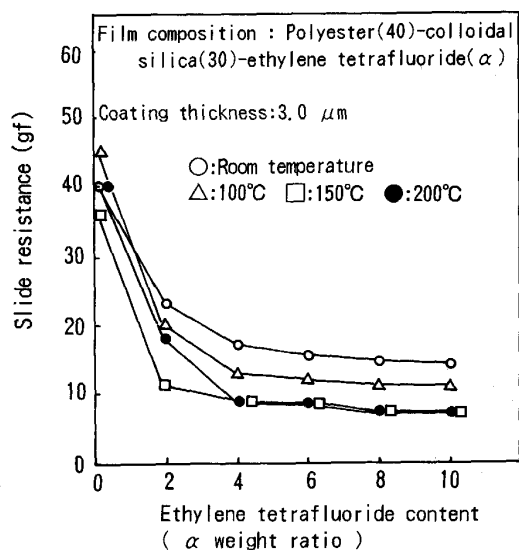


Fig. 6. Effect of ethylene tetrafluoride content in polyester (40)-colloidal silica (30) and temperature on slide resistance of film.

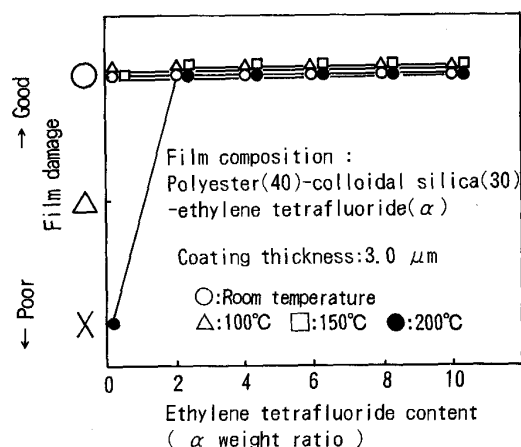


Fig. 7. Effect of ethylene tetrafluoride content in polyester (40)-colloidal silica (30) and temperature on film damage due to slide resistance measurement of film.

わかった。

3.1.2 ポリエステル樹脂 40-シリカ 30-四ふっ化エチレン α

ポリエチレン樹脂 40 部-シリカ 30 部の組成系に四ふっ化エチレン (以後ふっ化物と略記する) を添加した場合の低圧下による摺動抵抗の結果を Fig. 6 に示す。いずれの温度域でもふっ化物を 2 部以上添加すると摺動抵抗は大幅に低下する。すなわち優れた潤滑性が得られる。温度がかわってもふっ化物の添加によって摺動抵抗が大幅に低下する傾向はかわらない。高温域では全体的に摺動抵抗はやや下がるが、150°C と 200°C とではほぼ同じ値を示す。低圧下における摺動抵抗測定時の皮膜の損傷程度を Fig. 7 に示す。150°C 以下ではふっ化物

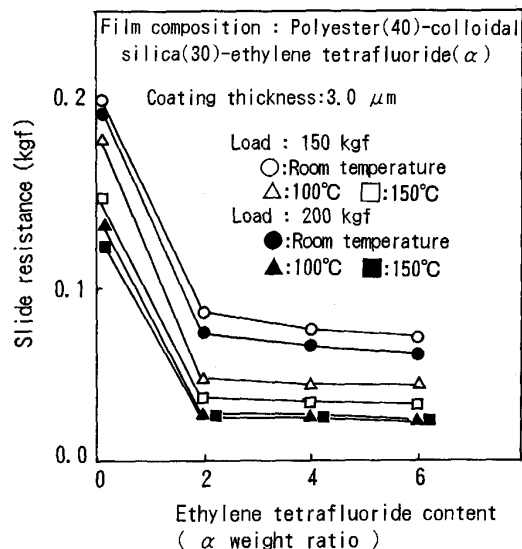


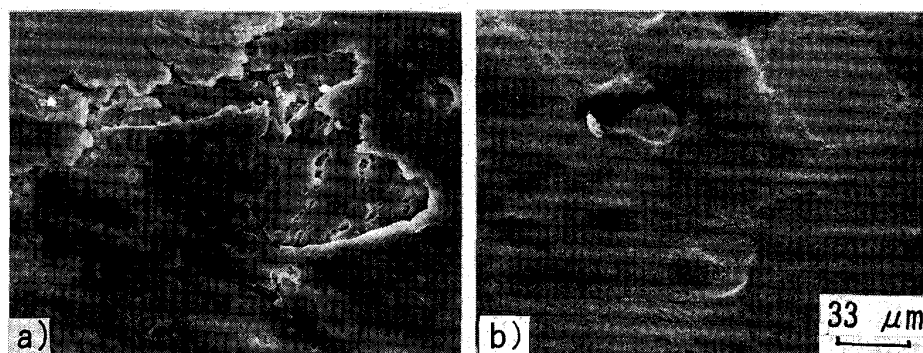
Fig. 8. Effect of ethylene tetrafluoride content in polyester (40)-colloidal silica (30), load and temperature on slide resistance of film.

の添加量のいかんにかかわらず皮膜に損傷の形跡は認められない。200°C では 2 部以上添加すると皮膜の損傷はなくなり、高温域での皮膜の耐疵付性が改善される。同じ組成系にふっ化物を添加した場合の高圧下による摺動抵抗を Fig. 8 に示す。高圧下の場合も同様の傾向を示し、ふっ化物を 2 部以上添加すると摺動抵抗は著しく低下する。また、高温になると摺動抵抗はやや低下する。Photo. 1 に 200°C で円筒カップ成形した場合の側壁部の外観を示す。ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部の場合には皮膜はかなり損傷しているが、ふっ化物を 6 部添加すると皮膜の損傷は認められない。

以上の結果からふっ化物は皮膜の潤滑性を著しく向上させ、かつ、高温域での皮膜の耐疵付性を改善する作用がある。ここでふっ化物が高温域で皮膜の損傷を抑制する効果はふっ化物の軟化点が 400°C 前後とかなり高いことから混合することによって皮膜の軟化速度を遅らすこと及び潤滑性の大幅な向上によって生じるものと思われる。

3.1.3 ポリエステル樹脂 40-シリカ 30-ふっ化物 6 におけるシリカ粒径の影響

次にシリカの粒径の皮膜特性に与える影響について調査した。ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部-ふっ化物 6 部の組成系に粒径の異なるシリカをそれぞれ用いて皮膜を形成し、低圧下における摺動抵抗測定時の皮膜の損傷状態を調査した。結果を Fig. 9 に示す。常温～150°C ではシリカの粒径のいかんにかかわらず皮膜の損傷はほとんど認められない。しかし、200°C では粒径の影響を受け 8 nm 以下の微粒のシリカを共存させること



a) Ethylene tetrafluoride (0) b) Ethylene tetrafluoride (6)

Photo. 1. Effect of ethylene tetrafluoride content in polyester (40)-colloidal silica (30) on external appearance of side wall situation due to cylindrical cup forming at 200°C.

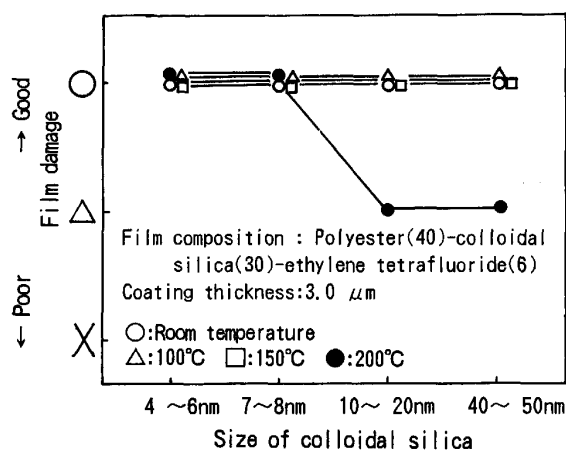


Fig. 9. Effect of size of colloidal silica in polyester (40)-colloidal silica (30)-ethylene tetrafluoride (6) on film damage due to slide resistance measurement of film.

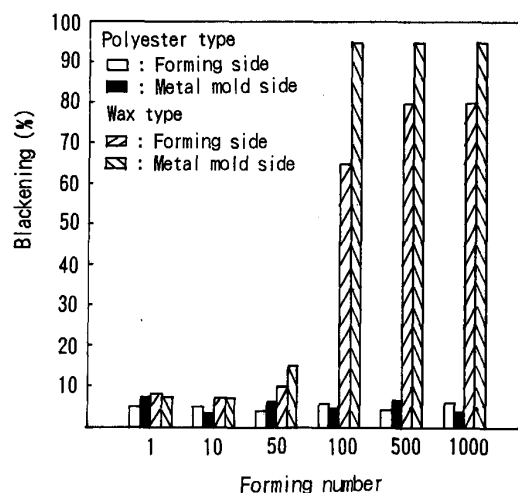


Fig. 10. Effect of blackening developed after continuous forming on blackening of cylindrical cup for polyester (40)-colloidal silica (30)-ethylene tetrafluoride (6) type and wax type film.

により損傷しにくい強固な皮膜を形成することができる。

3.2 本系潤滑性皮膜鋼板の特性

本系潤滑性皮膜及び市販のワックス系樹脂を被覆した潤滑鋼板の円筒カップ成形による連続成形性の結果を Fig. 10 に示す。本系潤滑性皮膜鋼板は 1 000 回連続成形しても成形品及び金型部の黒化率は 5% 前後ではほとんど変化しない。また、連続成形によるビルドアップは観察されず、円筒カップの側面部及びしわ押さえ部共皮膜の損傷の形跡は認められない。これに対し、ワックス系潤滑性皮膜は 50 回までは低い値を示すが、100 回以上で黒化率は急激に上昇し、皮膜の損傷によってかなりビルドアップが発生し表面疵が多発する。また、場合によっては焼きつけを起こし成形不能となる。このように鋼板表面に形成されている皮膜によって連続成形性は大きく異なりワックス系潤滑性皮膜鋼板では連続成形が困難な場合がある。加熱温度と摩擦係数との関係を Fig. 11 に

示す。本系潤滑性皮膜鋼板は温度が上がると摩擦係数はやや低くなるがあまり変化しない。これに対し、ワックス系は 50°C を超えると摩擦係数は急激に低下し 100°C で極小値を示す。その後温度の上昇とともに急速に高くなる。この挙動は次のように解釈される。一般にワックス系樹脂の軟化点は 60~120°C と比較的低いため約 100°C 以上の高温では軟化する。摩擦係数は低下するが、高温で液状となった樹脂は素材とポンチあるいはダイスとの直接接触を許す。すなわち樹脂は潤滑作用を失い摩擦抵抗を高くする。Fig. 10 でワックス系潤滑性皮膜鋼板の黒化率が大きくかわったのはポンチ及びダイスの温度上昇によるもので、ワックス系樹脂を主成分とした皮膜では連続成形の条件が過酷になるほどこうした現象はおこりやすいものと思われる。

以上のように潤滑皮膜が優れた連続成形性を確保したのは、その耐熱性、すなわち広い温度域で安定した性能

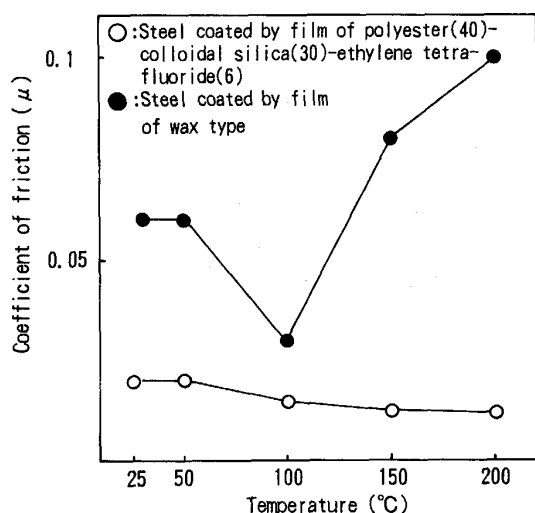


Fig. 11. Variation in coefficient of friction with temperature.

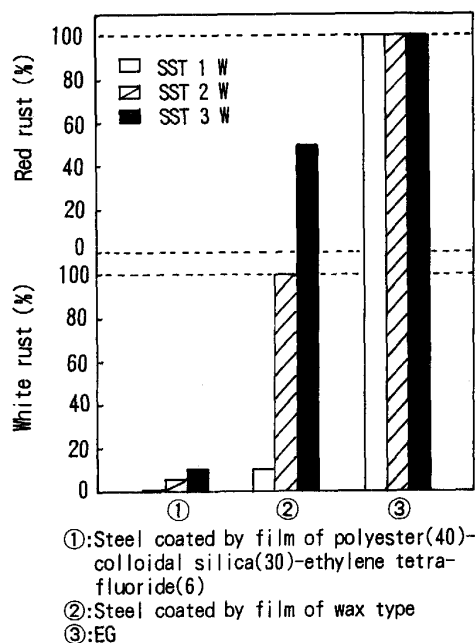


Fig. 12. Corrosion resistance of side wall situation after cylindrical cup forming.

を有した点に求められる。

本系及びワックス系潤滑性皮膜鋼板ならびに目付量が 20 g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板 (以後 EG と略記する) を成形した後の裸耐蝕性の結果を Fig. 12 に示す。連続塩水噴霧試験を行い 1~3 週間後の白錆及び赤錆の発生面積を求めて評価した。本系潤滑性皮膜鋼板の裸耐蝕性は格段に優れている。塗料密着性の試験結果を Fig. 13 に示す。EG は化成処理後塗装し、潤滑性皮膜鋼板は直接塗装して評価した。EG に比べワックス系潤滑性皮膜鋼板の塗料密着性は劣り、特に 2 次密着性はかなり悪い。これに対し、本系潤滑性皮膜鋼板の塗料密着性は 1 次、

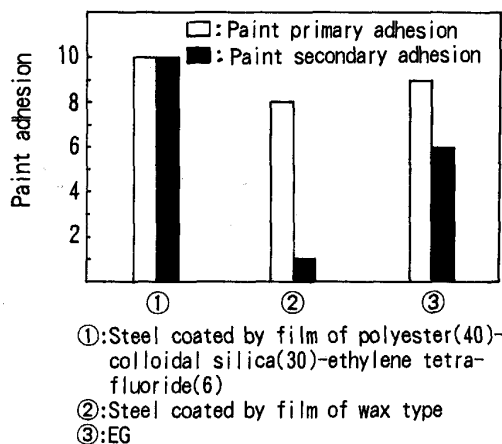


Fig. 13. Paint adhesion.

2 次共極めて良好である。ここで本系潤滑性皮膜鋼板の塗料密着性が良好なのは皮膜の主成分にポリエステル樹脂を使用していることによるものと思われる。

以上の結果から明らかなように本系潤滑性皮膜鋼板は優れた連続成形性を有するとともに加工後も優れた耐蝕性及び塗料密着性を発揮する。

3.3 本系潤滑性皮膜鋼板の性能

テフロンにポリエステル樹脂単独、ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部及びポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部-ふっ化物 6 部からなる水性液を塗布し 80°C で乾燥後、形成された皮膜をテフロンから剝離し、示差熱分析で昇温時の重量変化及び吸・発熱反応について調査した。Fig. 14 に結果を示す。ポリエステル樹脂単独では昇温によって重量はなだらかに減少し、 200°C で全体の 3.6%、 300°C で 18% 減少する。また、昇温に伴って 110°C 前後まで吸熱反応がおきるが、その後わずかではあるが発熱反応が生じる。ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部の場合は昇温に伴いなだらかに減少するが、 200°C で全体の 1.8%、 300°C で 8.2% の減少に止まりシリカを添加することにより皮膜は熱的にもかなり安定化することがわかる。また、 200°C 付近までゆるやかな吸熱反応がおき、その後 250°C 及び 270°C でさらに急激な吸熱反応が生じる。初期の吸熱反応はシリカの造膜により生じ、後半の急激な反応は皮膜の軟化によるものと思われる。ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部-ふっ化物 6 部の場合は昇温による重量減少はさらに小さく 200°C で全体の 1.1%、 300°C で 4.5% でふっ化物の添加によって皮膜は熱的にも安定化している。また、 200°C 付近までなだらかな吸熱反応が生じた後 225°C 及び 270°C で吸熱反応がおき、さらに 290°C で発熱反応に転じる。3 回にわたって生じる吸熱反応はポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部の場合のそれぞれの吸熱反

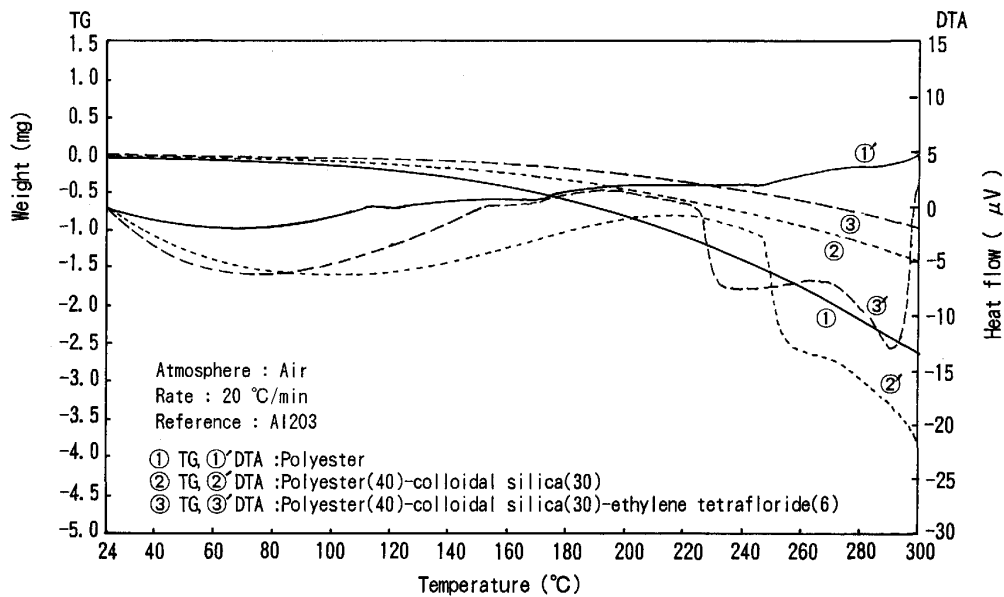


Fig. 14. TG and DTA curves of polyester, polyester (40)-colloidal silica (30) and polyester (40)-colloidal silica (30)-ethylene tetrafluoride (6).

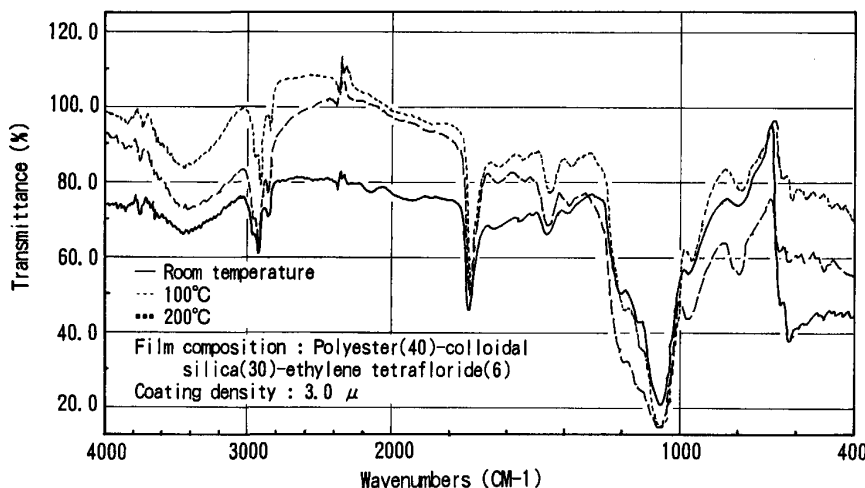


Fig. 15. Infrared absorption spectrum analysis on film.

応に対応し、最後の発熱反応は皮膜の熱分解によるものと思われる。

次に皮膜の昇温時の組成変化を調査した。ポリエステル樹脂 40 部-シリカ 30 部-ふっ化物 6 部の皮膜について赤外吸収スペクトル分析を行った。結果を Fig. 15 に示す。常温、100°C 及び 200°C での吸収波長の位置はかわらない。すなわち常温～200°C の温度域ではポリエステル樹脂、シリカ及びふっ化物はいずれも大きく変化していないと言える。また、常温及び 200°C に加熱した皮膜の断面を EPMA で線分析した結果、シリカ及びふっ化物は皮膜に均一に分布していることがわかった。

潤滑性皮膜鋼板には加工性及び耐疵付性が最小限必要であるが、連続成形を行う場合にはダイス及びポンチの温

度が摩擦熱のため上昇することからさらに耐熱性が要求され、少なくとも 200°C 前後まで安定して性能が確保されなければならない。ポリエステル樹脂-シリカ-ふっ化物系潤滑性皮膜鋼板は広い温度域で優れた加工性及び耐疵付性を有し連続成形が可能である。

ここでシリカの作用機構について現時点ではかならずしも明確ではないが、8 nm 以下の微粒のシリカを特定濃度共存させることにより樹脂皮膜の強度が大幅に向上し、耐疵付性は飛躍的に改善される。また、ふっ化物の添加によって大幅な潤滑性の向上と高温域での耐疵付性が確保される。樹脂にふっ化物を共存させると潤滑性が付与されることはすでに知られている。例えば一般に樹脂とふっ化物を混合して加熱するとふっ化物が樹脂の中

を移動し皮膜の表面近傍に濃縮して潤滑性が確保されることが報告されている⁵⁾。これに対し、本系潤滑性皮膜鋼板はふっ化物が皮膜の表面近傍に濃縮しなくても潤滑性は確保できる。また、ふっ化物の添加により高温域での耐疵付性が改善されるのは皮膜がより安定化することと潤滑性の付与により疵がつきにくいためと思われる。

次に皮膜の耐蝕性と塗料密着性について述べる。本系潤滑性皮膜鋼板の耐蝕性が良いのはポリエステル樹脂が造膜性を有すること、微粒シリカとふっ化物の共存により皮膜強度の大幅な向上と優れた潤滑性の付与により皮膜に疵がつきにくいためと思われる。また、塗料密着性は基本樹脂によって決まりポリエステル樹脂の塗料密着性は良好であり、本系では樹脂の特性が広い温度域でそのまま維持されることにより確保される。

4. 結 言

新しく開発されたポリエステル樹脂-コロイダルシリカ-四ふっ化エチレン系潤滑性皮膜鋼板について組成及び温度をかえて調査し、次の結論を得た。

1) 本系潤滑性皮膜鋼板はポリエステル樹脂 40 部-コロイダルシリカ 30 部-四ふっ化エチレン 6 部からなり優れた加工性(潤滑性)及び耐疵付性を示す。これら特性は少なくとも 200°C 前後の温度域まで安定して確保

されることから優れた連続成形性を有する。また、加工後の耐蝕性及び塗料密着性も優れている。

2) 皮膜組成のうち 8 nm 以下の微粒コロイドを添加することにより皮膜強度は向上し、耐疵付性は大幅に改善される。また、四ふっ化エチレンは優れた潤滑性を確保するとともに高温域での耐疵付性の改善にも寄与する。

3) 本系潤滑性皮膜鋼板の耐蝕性はポリエステル樹脂の造膜性と微粒シリカによる皮膜強度の大幅な改善及び四ふっ化エチレンの潤滑性による耐疵付性の向上によって確保される。また、塗料密着性は基本樹脂によって決まりポリエステル樹脂の塗料密着性は良好であり、本系では樹脂の特性が広い温度域でそのまま維持されることにより確保される。

文 献

- 1) 金井 洋, 上野長治, 窪田克則, 岡 壤二: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 574
- 2) 小堀 哲, 野村侃滋: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 578
- 3) 府賀豊文, 大沢健次, 小谷敬彦, 郡司直樹: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 585
- 4) 逢坂 忍, 阿南達郎, 片山俊毅, 椎野和博, 神原繁雄, 大村 勝: 鉄と鋼, **70** (1984), S1124
- 5) 華園繁弥: 塗装技術, **2** (1989), p. 79