



鉄の歴史

戦後復興・発展期における我が国鉄鋼製造技術史—技術編 熔融亜鉛めっき鋼板の発展を促進した技術開発 —終戦後から昭和30年代、トタン板の成長物語—

久保田正郎

三晃金属工業(株) 専務取締役

Michio Kubota

Progress in Hot Dip Galvanizing Technology for 2 decades after World War II in Japan

1 はじめに

鉄は“錆びやすいという欠点”があり、と従来は書いてきた。今考えるとこの表現は適切ではないと思っている。

“欠点”というより少なくとも“特性”と言い換えるべきであろう。錆びるとは、われわれの生活環境との親和力が大きいことであり、“大地”に帰ることでもあれば、“錆びにくい”ために氾濫する多くの廃棄物がこの地球上を覆い尽くし危機が叫ばれているからである。鉄は、シリコンやアルミと共に地表を構成する重要元素であり、安価で再生可能、しかもその強さは薄くしても使用に耐えるから軽量でもあり、何らかの防錆処理をすれば、地球上のエントロピーの増大を少しは抑制するエコマテリアルに相違ないであろう。筆者は昭和31年日本鐵板（現日新製鋼）に入社、大阪工場へ配属されて以来、“錆びやすい特性”を持った鋼と製造現場で付き合ってきた。当時は“表面処理鋼板の製品体系”の解説など必要なかった。ブリキとトタンしかなかったのであるから。もっとも、ブリキ屋さんの店先で扱っていたのはブリキではなくトタンであったから、一般の人々は時々混乱するとみえて、時たま「ブリキは錫めっきですよねぇ」などとトタン（亜鉛めっき）との区別を質問されたものであるが、これらの材料が庶民に親しいものであったからに違いない。バケツ、たらい、柄杓（ひしゃく）、如露（じょろ）、湯たんぽ、衣装缶、米櫃（こめびつ）、雨樋（あまどい）などに使われていたトタンは、今では簡単にお目に掛かれなくなった。大正12年の関東大震災の復興物資がトタン板であったように、終戦後も重要な復興物資であり、そのトタン板の昭和25年の生産量31.6万tは、平成7年には790万tの生産量になるなど熔融亜鉛めっき鋼板として重要工業素材の地位を占めるまで、量ばかりでなく、品種の多様さ、品質のレベルアップにおいても大飛躍

を遂げた。電気亜鉛めっき鋼板やブリキ、その他の表面処理鋼板を加えると、1,500万tを越える生産量は一大製品群として粗鋼生産量の実に15%に至る勢いである。戦後の焼け跡の廃墟のなかから立ちあがったトタン板の成長物語について、結末の解ったミステリーのように無粋ではあるが、しばらくご辛抱をお願いしたい。

2 亜鉛めっきの戦前の発展

ヨーロッパで生れ、アメリカで成長した亜鉛めっきであるが、その発展に関連する技術遺産を表1に取り纏め、詳細は文献^{11~15)}をご参照いただくことにして、戦前のわが国の発展について若干述べてみたい。

わが国における産業革命は後進国のつねとして国家主導

表1 亜鉛めっきに関連する技術の発展

年	出来事
1670	英国においてブリキ製造。
1740	J. Champion, W. Champion 兄弟、亜鉛の精錬法を改革した。
1742	フランスの化学者P. J. Malouin 亜鉛めっき法を発明した。
1769	J. Watt 蒸気機関の特許取得。
1786	Watson Chemical Essaysに塩化アンモニウムの使用を発表。
1791	Luigi Galvani (1737-1798) イタリアの生理学者としてanimal electricityを発見、後にVoltaに訂正された。Galvanizingの語源はGalvaniによる。
1799	Alessandro Voltaによる異種金属間の起電力の発見。
1833	Faraday 電気分解の法則の発見。
1837	パリの土木技師S. Sorel、塩酸と塩化アンモニウムで処理した後、熔融亜鉛浴につっこむという亜鉛めっき法の特許提出。
1846	Morewood, Rogers 亜鉛浴出口一対のロールによるめっき開発。
1867	パリ万国博覧会
1868	明治元年

による育成という形であったが、明治20年代に紡績、製糸から始まり、30年代に製鉄業に波及していった。即ち、明治34年操業を開始した官営八幡製鉄所にその端緒を見る。39年には熱延薄鋼板工場を建設しこれを素材とした亜鉛鉄板を40t生産したのが国産第1号である。民間でこの事業に取組んだのが、川合庄助氏であり、明治44年大阪桜島に資本金10万円の亜鉛鍍株式会社（社名：大阪鉄板製造、日本鉄板、日新製鋼と変遷）が創立され、そして大正元年には東京下砂町に東京鍍鋅（トタン）製造所（社名：東京亜鉛鍍金、川鉄鋼板と変遷）が誕生した。明治44年の国産亜鉛鉄板の生産高は2,134t、一方輸入高は43,565tであった。これよりやや早く家庭用金物や船具の亜鉛めっきから生産を始めた田中亚鉛鍍金（社名：日本亜鉛鍍、日亜製鋼、日新製鋼と変遷）は、大正7年八幡製鉄所の熱延薄鋼板を素材として亜鉛鉄板の製造に乗り出し、この他にも製造会社が数社設立された。第一次大戦による輸入の途絶がもたらした品薄状態を補うためであった。また原板である熱延薄鋼板の製造も大阪鉄板製造徳山分工場で計画され大正7年8月試運転が開始され、これと相前後して川崎造船所葺合工場（現川崎製鉄）、日本鋼管（現NKK）でも製造を開始した。大正7年の休戦、世界的経済反動、大正12年の関東大震災、昭和2年の金融恐慌と明るい話題はなく、昭和6年の満州事変、昭和9年には鉄鋼業合同法案による日本製鐵株式会社が創立された。昭和12年日華事変から昭和16年太平洋戦争に突入、この少し前、八幡製鉄所においてわが国初の熱延、冷延ストリップミルが完成したことは、先端の技術の進歩として特筆されるべきであろう。しかし、昭和16年9月正式作業開始のあと、昭和20年8月大空襲による被爆焼損は誠に残念であったことと推察される。

3 終戦後の再出発

毎日新聞社の毎日ムック“戦後50年”によると『戦後は、月面のような廃墟から始まった』とあり昭和20年空襲後の

大阪の航空写真が掲載されている。終戦後爆撃で破壊された工場設備の復旧に大奮闘する各社の社史には、蒸気が不足、鼠の感電による全停電、スクラップの中の砲弾処理など限界に挑戦する苦闘が窺える。食料危機とインフレーションの中、最も早く亜鉛鉄板の製造を再開したのが東京亜鉛鍍金で、昭和21年8月のことである。戦後の復興は、生活環境の改良と生活の質を向上させるに必要な技術の振興推進であったから、産業の基幹となる石炭と鉄鋼の増産を最重点課題とし、その上でこれらの技術力を他の方面に波及させようという方式がとられた。いわゆる「傾斜生産」である。昭和21年11月には亜鉛鉄板会の設立、23年鉄鋼連盟の発足など戦後の体制作りが進むなか、過度経済力集中排除法によって、昭和25年3月31日日本製鐵は分割され、以降45年3月31日まで八幡製鐵、富士製鐵として20年間独自の道を歩むことになった。

戦後の切板めっきは特に大きな改革はなく、その技術は戦前に確立されていたとみるべきであるが、増産要請による生産量の確保、能率の向上が主体であった。国内向けには戦後の重要な復興資材としては薄番手の波付（大波、小波）加工品であった。輸出品は、戦後の賠償特需として米国、英国規格の輸出向け品質、すなわち亜鉛付着量の多いものの品質の確保にその重点がおかれた。図1は切板めっきの製造設備であるが、前工程には、酸洗－水洗－貯蔵（水中）があり、後工程には、検定－波付けなどがある。めっき槽中央部分は溶融鉛で、入側にフラックス、出側に亜鉛槽を配する「鉛－亜鉛」法である。めっき槽中央部鉛浴中の中ロールは厚番手のめっきには駆動が必要で、板厚最大3.2mmまでめっきされていた。中ロールの駆動、間隙調整、そして亜鉛が凝固したあとの美しい樹枝状品の華模様（スパングル）の作り方に各社各様の工夫がなされていた。昭和26年11月亜鉛鉄板のJIS G 3302がはじめて制定された。当時の生産量と最近の生産量を、粗鋼生産量と対比して表2にかかげる。

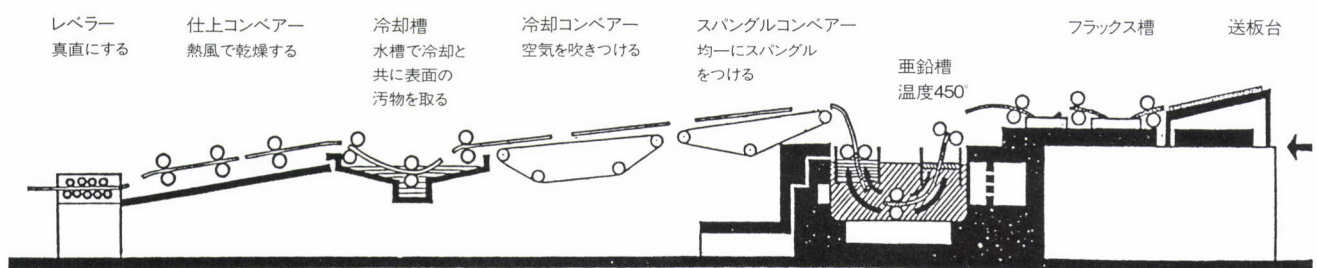


図1 切り板めっきの製造設備⁸⁾

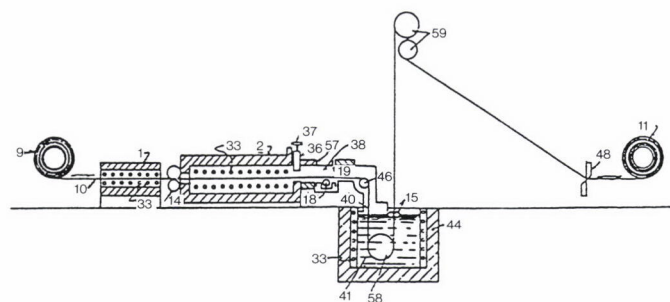
表2 亜鉛鉄板の生産量

	全国生産量 (t)	粗鋼生産量 (t)
昭和11年	378,469	5,223,017
18	76,268	7,650,184
20	2,935	1,962,755
21	13,724	577,188
22	17,005	952,113
23	53,175	1,714,676
24	156,538	3,111,412
25	316,515	4,838,522
26	355,269	6,501,849
27	475,576	6,988,359
28	539,887	7,662,161
29	660,331	7,749,916
30	660,972	9,407,695
35	938,208	22,138,385
40	1,430,414	41,161,126
平成5年	7,827,723	99,623,233
6	7,689,353	98,924,563
7	7,893,308	101,639,573

4 本格的技術革新の取組み

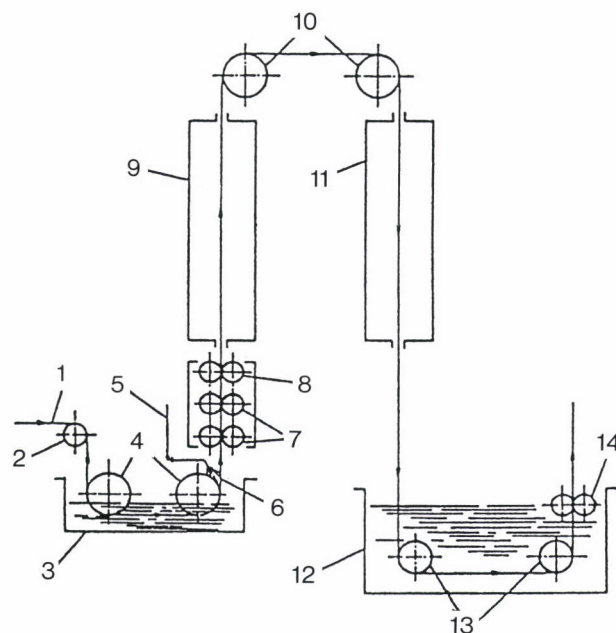
4.1 連続化による生産の合理化

切板めっきの技術革新において、極めて自然にまた必然の流れが『連続化』であった。熱延および冷延ストリップ圧延機の復旧稼働により、まず八幡製鐵では、いち早くArmco社と技術援助契約をむすびライン内に焼鈍炉を持ったArmco-Sendzimir方式の導入を決めた。昭和28年5月国内第一号の連続式亜鉛めっき設備の誕生である。国内での連続めっきの経験は各社とも皆無であったから、パイオニアとしての苦しみは今後の国内の発展に大きく貢献したと思われる。しかし一方市場ではまだ熱延薄鋼板から製造した切板めっきが主流であったから、慣れからくる違和感として「硬い」とか「曲げ難い」とかの評価であったと記⁴⁾されている。次いで富士製鐵では Aetna社製エコノミーラインを昭和29年2基続いて広畑に設置、「フジテットタン」「フルハード」を発売し好評を得た。少し遅れて昭和32年日本鐵板がライン外での焼鈍が必要なドライフラックス方式のめっきラインを大阪に新設した。昭和29年より国産第一号の日立製作所製四重可逆式冷間圧延機を設置した冷延工場の建設稼働に引き続く一連の計画推進であった。この頃のトタン板は手加工性が重要な特性であったから、ライン外焼鈍による製品の軟質化と、主要構成品種としての薄番手(0.278mm)の焼鈍炉内トラブルの回避を考えての決断であったと考える。米国Wheeling Steel社がCook-Norteman方式を開発したのはこれより少し前の昭和28年であって、それらの風聞を便りに試験設備で実験を重ね、



9.Coil. 10.Strip. 1.Oxidizing Furnace.
33.Electrical Heating Elements.
2.Reducing Furnace. 14.Gas Seal. 36.Slide.
37.Screws. 46.Roll. 38.Cooling Chamber.
19.Gas Inlet Pipe. 18.Oxygen Removal Device.
57.Adjustable Insulators. 40.Gas Seal Bell.
41.Coating Bath. 44.Refractory. 58.Sheave.
15.Wiping Rolls. 59.Rolls. 48.Shears.
11.Coil.

図2 T. Sendzimirの特許



1.Strip 2,4,10.Guide Rolls.
3.Flux Tank.(45%NH₄Cl 55%ZnCl₂ Solution 10-20°Baume)
5.Flux Solution Pipe.
6.Crotch. 7.Rubber Covered Rolls.
8.Brush Rolls. 9.Heating Chamber.(250°F)
11.Heating Chamber.(450-500°F) 12.Galvanizing Pot.
13.Sink Rolls. 14.Coating Rolls.

図3 N. E. Cook, S. L. Nortemanの特許

文献などによる検討も重ね、国産第一号の連続亜鉛めっきライン¹⁴⁾は建設された。三菱造船(現三菱重工)による機械設備、三菱電機による120 t、1200kw大型低周波誘導炉^{16,17)}の開発などがあって成功にこぎつけたものである。Armco-Sendzimir方式を開発した Tadeusz Sendzimir^{*1)}の特許¹⁸⁾の説明図を図2に、Cook-Norteman方式^{*2)}の特許¹⁹⁾説明図を図3に示す。昭和30年代には、各種の連続亜鉛め

表3 昭和40年迄に稼働した溶融亜鉛めっきライン

NO.	設置年	製造所	名称	方式	休廃止 など	Line Speed m/min,max
1.	昭和28年	新日鐵八幡	1GL	センジミアーOF	休止	76
2.	29	新日鐵広畑	1	エコノミーライン	廃止	60
3.	29	//	2	エコノミーライン	廃止	60
4.	32	新日鐵八幡	2GL	センジミアーOF		91
5.	32	日新 大阪	CG	ドライフラックス(ライン外焼鈍)	撤去	110
6.	34	川板 東京		エコノミーライン	廃止	
7.	35	大同 本社	No.1	センジミアーOF-NOFに改造(60)		150
8.	36	新日鐵八幡	3GL	センジミアーOF-NOFに改造(AI兼用)		91
9.	36	NKK京浜	No.1	センジミアーOF(AI兼用)	廃止	92
10.	37	川鉄 千葉	No.1	川鉄方式(ライン内焼鈍)		115
11.	37	新日鐵名古屋	No.1	センジミアーOF	休止	100
12.	37	東鋼業千住		エコノミーライン		
13.	38	日新 市川	No.1	シーラス炉方式(ライン外焼鈍)	撤去	100
14.	38	大同 本社	No.2	センジミアーOF-NOFに改造(45)		150
15.	38	淀川 呉	No.1	センジミアーOF-NOFに改造(55)		150
16.	39	住金 和歌山	No.1	センジミアーOF		100
17.	39	大洋 船橋	No.1	センジミアーNOF		150
18.	39	日新 尼崎	SCG	ドライフラックス(ライン外焼鈍)	撤去	65
19.	39	日新 尼崎	NCG	ドライフラックス(熱延鋼帯専用)	撤去	60
20.	39	北海鋼機江別		センジミアーNOF		130
21.	39	川板 千葉		川鉄方式(ライン内焼鈍)	廃止	
22.	40	日新 市川	No.2	シーラス炉方式(熱延鋼帯専用)		57
23.	40	吾嬌 製鋼		エコノミーライン	廃止	

昭和28年～昭和44年(1953～1965) 23ライン

平成8年(1996)稼働中のライン 50ライン

OF: Oxidizing Furnace、酸化炉

NOF: Non Oxidizing Furnace、無酸化炉

表4 代表的溶融亜鉛めっき方式の特徴

No	焼鈍方法	表面清浄方法	表面活性化方法	めっき方式
1	ライン外焼鈍	アルカリ洗浄・酸洗	フラックス(湿式)	エコノミー方式
2	ライン外焼鈍	アルカリ洗浄・酸洗	フラックス(乾燥)	Cook-Norteman方式
3	ライン外焼鈍	アルカリ洗浄・酸洗	ガス還元	Selas方式
4	ライン内焼鈍	酸化炉	ガス還元	Armco-Sendzimir方式
5	ライン内焼鈍	電解洗浄	ガス還元	U. S. Steel方式
6	ライン内焼鈍	無酸化炉	ガス還元	NOF-Sendzimir方式

1. 湿式フラックスのため亜鉛浴にアルミを添加出来ないが、フルハード材には最適。

2. Wheeling法、ドライフラックス法ともいわれる。アルミの添加可能。焼鈍能力に影響されない原板、熱延鋼帯のめっきは今でも競争力あり。特許は図3参照。

3. 2と同様、熱延鋼帯のめっきに適。Selas炉の詳細は図4参照。

4. T. Sendzimirの特許を図2に示す。

6. NOF-Sendzimir方式の概略図を図5に示す。

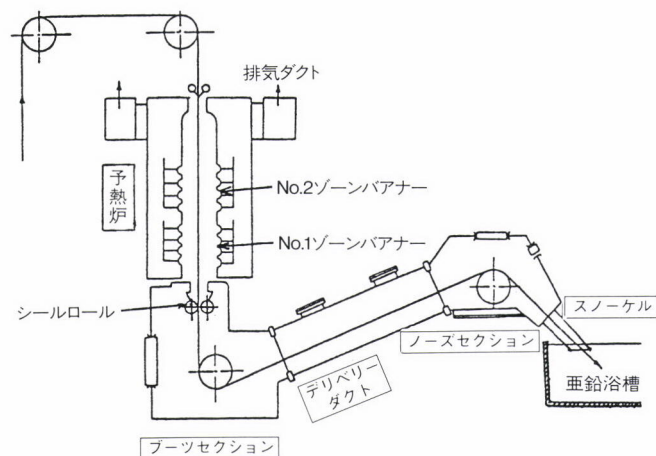


図4 Selas炉の概要

きラインが21ライン稼働し、表3に稼働年順にこれらのラインを示す。世界で稼働しているすべてのタイプのラインが出揃ったことになる。それぞれの社内の独自要請から、他社の動きとはまた違った導入が結果的にわが国の技術の大発展をもたらしたものと考える。代表的連続式亜鉛めっきラインの特徴を表4に示す。その後の発展はこの代表的ラインのバリエーションであるが、Armco-Sendzimir方式の酸化炉を無酸化炉(NO; Non Oxidizing Furnace)に改良が試みられ、昭和41年1月東海製鐵(現新日本製鐵)名古屋で世界で初めてNOF-Sendzimir方式によるめっきラインが誕生した。これが以降、国内の主流を占めることになった。図4はSelas炉の概要²⁰⁾、図5にNOF-Sendzimir方式の概略図を示す。

4.2 アルミ添加による亜鉛層の密着性(耐剥離性、可撓性)の改善

溶融亜鉛中にアルミを添加することによって、亜鉛被膜は原板との密着性が著しく向上する。切板めっきにおいては、原板が加工に耐えても亜鉛被膜は剥離するため、深い

* 1 Dr. Tadeusz Sendzimir (1894～1989) ステンレスの Sendzimir Mill・20段圧延機やPlanetary Millの開発者としても偉大であるが、1894年ポーランド、ルボフ(Lwow)で生れ、ルボフ工科大学を卒業した機械屋の彼が、何故めっきの分野で酸化還元という従来の化学処理とは全く異なるシステムを思い付かれ、それを実現されたのか、1989年9月1日95才で逝去されたことなどはその理由を知っていただけない。残された資料²¹⁾から、「ロシア革命で祖国を離れた若きエンジニアは、厳冬のシベリア経由、ウラジオストックから上海に渡り、釘、針金、ボルトなどを製造するセンジミア・メカニカル上海社(1918年)を設立した。上海は高温多湿で、鉄が直ぐ錆びることの彼のいらいらを、まず亜鉛めっきすることで解決し、次いで、酸を使い有毒ガスのでる汚くて危険な作業環境から従業員を解放しようとした彼の Humanityと旺盛な開発意欲が、酸化還元発想の原点では」と観察した。時は経過して、1980年New Yorkで有名な Waldorf-Astoria Hotelで開かれた天才的発明家としての博士の偉業を称える晩餐会で、“A Pioneer in Working Metals To Do Things for Humanity”と参会者の喝采を受けておられる。

* 2 Cook-Norteman方式(Wheeling法またはドライフラックス法ともいわれる) Nelson E. Cook (1900～1964)、Samuel L. Noteman (1913～1995)らは共同開発者として、米国West Virginia州北西端部Ohio川に面した丘陵地帯の美しい町Wheeling市に本社を持つWheeling Steel(現Wheeling-Pittsburgh Steel)で誕生した。水溶性フラックスを乾燥することにより亜鉛浴中にアルミを添加することが可能になり、それ故に、加工を加えても剥離しない、彼等のいう“Tight Coating”を製造する方法で特許を得た。N. E. Cookは親子2代にわたるめっき技術者で、父親もGreat Galvanizer in Wheelingといわれ、いくつかの特許を得ており、従兄弟達もめっき技術に従事していたから、“Too many cooks may spoil the broth, but a zink-bath never.”²²⁾などいわれた。なお、後に日新製鋼とのJoint Venture, Wheeling-Nisshin Inc.はこれより30mile上流、さらに10mile上流に気体絞りJVCで有名なWeirton Steelがある。

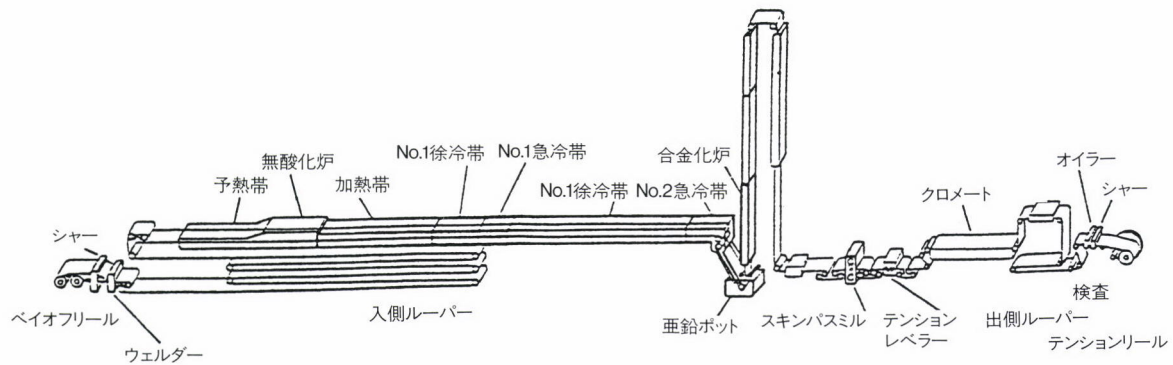
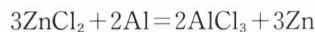


図5 NOF-Sendzimir方式の概略図

プレス加工には適さなかった。これは脆くて硬い鉄-亜鉛合金層が発達するために、界面で破壊が発生するためである。亜鉛浴中0.1%以上のアルミの存在は合金層の発達を抑制するので、良好な加工性が得られる。切板めっきのようなウェットフラックス方式では、アルミを添加してもフラックスと反応して

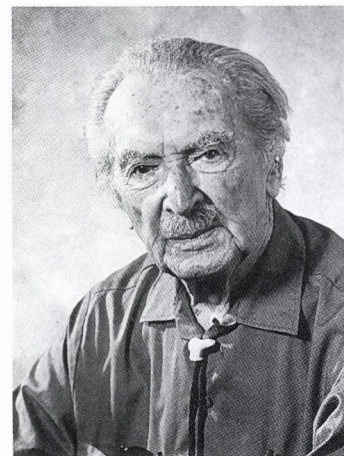


となり AlCl_3 は蒸発してしまうから、加工性の良い亜鉛鉄板を作ることは出来なかった。

アルミ添加の効果については、1911年より早くから判っていたという説²³⁾が有力であるが、T. Sendzimirがこの事実を知っていたのかどうか、大いに興味のあるところであるが、特許にはアルミ添加については触れていない。一方N. E. Cookは明らかにアルミ添加の効果を見込んだ特許になっており、亜鉛浴内でのアルミの攪拌を考慮した低周波誘導炉をセットにした特許²⁴⁾も出願している。原板の成型に追従出来ない亜鉛めっきなど意味がないと断言している。図7にめっき層の顕微鏡組織を示す。鉄-亜鉛合金層抑制は Fe_2Al_5 の生成のためであり、その理論的背景は後の系統的研究^{25,26,27)}まで待たねばならなかった。

4.3 亜鉛付着量制御技術

トタン板は連続化により亜鉛鉄板と呼ぶにふさわしい近代的産業に成長しつつあったが、亜鉛めっき浴槽まわりの作業は昔ながらの作業員の熟練に負うところが大きかった。ロールめっき法概念図²⁸⁾を図8に、またロールでめっきした製品の表面写真を図9に示す。めっきロールは亜鉛浴面にその直径の半分程顔を出し、ロール面にはグループと称する溝が円周方向に切ってある。めっきロールはストリップの進行方向と同じ方向に回転するが、ロールの接線方向のスピードはストリップのスピードと同じでなくても


 図6 Dr. Tadeusz Sendzimir
(1989年6月米国フロリダ州ジュピターにて)

よい。亜鉛付着量に及ぼす要因は、板のスピード、ロールの回転速度、溝の幅と深さ、溝のピッチ、ロールの押し付け圧力、ロール中心の亜鉛浴面からの高さ、ロールの外径、亜鉛浴温度などとなると、これを制御するのは簡単ではないことが分るのである。そしてその結果として亜鉛付着量の変更が容易ではない、幅方向のバラツキが大きい、面内均一性に欠ける、生産能率があがらない、スピードアップが出来ない、作業員の負荷が大きい、という大きな問題があった。

日新製鋼の技術陣のトップであった大浜、岩崎ら^{29,30)}はこの問題を解決するべく、幅200mmの亜鉛めっき試験設備でガスワイピングの実験が開始された。当初の発想はパイプめっきにおけるパイプの外表面、内面のタレ亜鉛をエアワイプしていたことによるらしい。しかし板に対しては美観が死命を制するから、なかなか好結果はえられず、絶望的な日々のなか、ある日突然、当初の予測よりはるかに低い圧

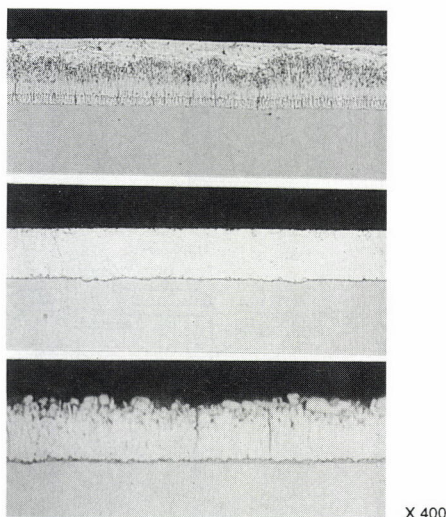
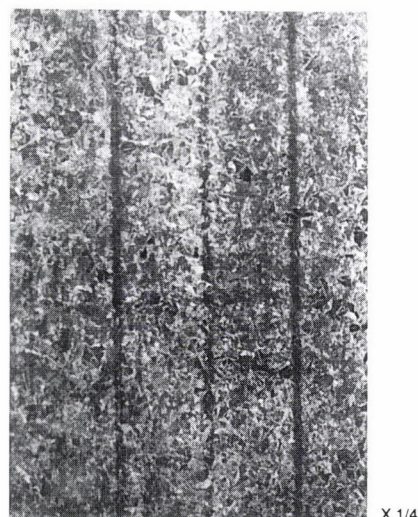
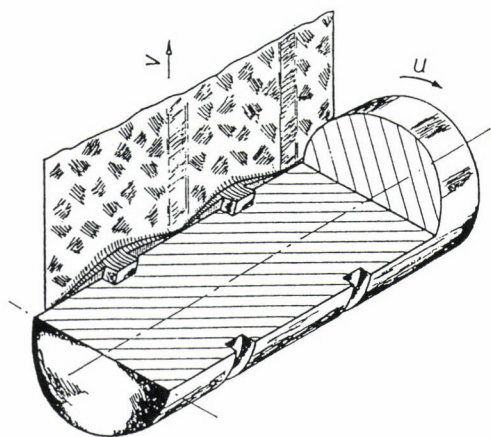


図7 亜鉛めっき層の断面組織

- (上) Al : 0.001%、合金層の発達が顕著である。
 (中) Al : 0.18%、合金層は極めて僅かである。
 (下) Al : 0.14%、合金化処理したものの。

図9 グループパターンのある亜鉛鉄板
(グループのついたロールでめっきされたもの)図8 ロールめっき法の概念図
(H. Bablikによる)

力領域で偶然良好な結果がえられ、成功に導くことができたといわれている。その後日立製作所と共同で実機化に取組み、燃焼排ガス発生設備は中外炉工業の協力をえて、昭和40年4月、ガスワイピング (YG法) 技術は、画期的な新めっき方法³¹⁾として完成した。図10にノズル直下の亜鉛浴面を示す。この技術によると、亜鉛付着量の板面内均一性が向上するから、余分の亜鉛は少なく全て有効に働くため、亜鉛の節約になるのが最大のメリットである。しかも付着量の直接制御要因としては、ラインスピード、ガス圧力、ノズル間隔 (ノズルとストリップの間隔) であり、間接制御要因はノズル高さ、ノズル口径 (ノズルスリットのギャップ)、亜鉛浴温度などに特定出来るから、当初は式

$$W = K \cdot L^{0.5} \cdot P^{-0.5}$$

においてW：亜鉛付着量、L：ラインスピード、P：ガス圧力、K：比例定数で、Kはその他の条件を与えれば、ほぼこの数式が適応できた。従って板厚によるラインスピードの変更や、製造仕様による付着量の変更などに即応できるとか、工程変更が容易となるとか、自動化の期待も大きいなど数々のメリットがあげられた。日新製鋼はこの技術の公開にふみきり、八幡製鐵、日本鋼管、住友金属工業、淀川製鋼、神戸製鋼と技術援助契約を締結した。

一方アメリカでは、National Steel Weirton工場 (現 Weirton Steel) でもほぼ同じ時期にVJC (Vapour Jet Coating Control Method)³²⁾と名付けられた過熱蒸気による付着量の制御方法が開発された。まず富士製鐵が独自開発したTin Free Steel・キャンスーパーとのクロスライセンスで昭和41年技術供与をうけ、サブライセンサーとして川崎製鐵、大洋製鋼、大同銅板がこの技術を取得した。どちらの方式もそれぞれ解決すべき小さな問題を抱え、初めから全てがうまくいったわけではなく、とくにエッジ部のオーバーコート対策、亜鉛スプラッシュによるノズルの詰まり、さざ波と名付けられた表面模様など、これらの改善に各社各様力を注いだ。ノズルギャップの改善、補助ノズル、ガスの流れの解析によるノズル形状の変更、また流体も、焼鈍炉の排ガス利用、製鋼用酸素の副産物としての窒素ガスへの切り替え、またエアナイフ法³³⁾なども現れ、当初のいくつかの問題点も種々のアイディアで解決されていた。コンピューターによる自動制御も取り入れ一層の合理化が進んだ。なお図11にガスワイピングの制御概念図を示す。



図10 亜鉛浴面とストリップ表面を流れ落ちる溶融亜鉛
(画面直上に装備されたノズルにより)

4.4 表面性状・表面品質の改善

亜鉛の表面性状、外観に変化を与えて新製品を提供しようとする動きが30年代後半に顕著になってきた。なにもしなければ、すなわち空气中で放冷すれば、製造条件とラインの特性により若干の違いはあるが、樹枝状品の華模様・スパングル肌があらわれる。この肌が好きだという人もあれば、嫌だという人もあって、なかなか面倒である。中近東、東南アジア向けの輸出ではスパングルが絶対の条件であった。トタンは安物と思う人はスパングルのないのを楽しみ、また塗装の下地鋼板としての用途には、スパングルが

あると塗装仕上りが良くない上、コーターロールからの塗料がスパングルの粒界凹部に回り込まない場合があり、塗装欠陥となるので厄介である。そこでまずスパングルを小さくする技術が発展した。

4.4.1 調質圧延（スキンプス）による方法

スパングルのある亜鉛鉄板をダル加工したロールで軽圧下すると表面は冷延鋼板ダル仕上げに匹敵するスムーズな肌となる。しかしライン内にスキンプスを設置していなかった当時としては余分な一工程が、泣き所であった。

4.4.2 メカニカル ワイピング

ドライフラックス法による亜鉛鉄板は、アルミの浴中浮遊ドロスが多くの核発生を促進するためか、スパングルの小さいのが悩みであった。そこで、むしろスパングルの無い商品をとということで、電気亜鉛めっき製品との対抗意識も手伝って浮上したのがメカニカル ワイピングである。耐熱性、可撓性のあるバーにより溶融亜鉛の大部分をめっき浴直上で剥ぎ取ってしまうと、浴中アルミが0.10%程度の場合、残りの亜鉛付着量は片側20g/m²以下となり、外部から熱を加えなくても、ストリップの保有熱で合金化反応は進行する。

めっき層組織は δ 相、 α 相となり、塗装下地鋼板として塗装密着性のきわめて優れた表面特性がえられた。日新製鋼ではこの方法で昭和37年より塗装下地鋼板「ペンタイト」を発売し、好評を得た。米国でも「サテンフィニッシュ」と呼ばれる商品があった。ただ製造の安定化にやや難点があり、ガスワイピングによる薄めっき技術の発展により、通常のガルバニール処理に切り換えられた。メカニカル ワイプの使命は終わったと考えたが、後になって昭和57年頃20mm角程度の耐熱性ヤーンで、この種の製品を製造している現場をカナダで見学した。当時と比べて各種の無機素材が進歩した今、もう一度トライしたい気がする。

4.4.3 ミニマイズドスパングル（ゼロスパングルともいう）技術

スパングルを小さくほとんどゼロにするには、結晶核の発生を多くしてその核が成長する時間を与えずに冷却してやる方法、不純物のない純亜鉛を使う方法がある。後者の方法ではレギュラースパングルが同じ亜鉛浴では製造出来ないのが問題である。したがって前者の方法として以下の3方法が考えられる。

- 1) ミストスプレー法 水または無機塩を添加した水溶液を霧吹き状にふきつける。
- 2) 蒸気を噴霧する方法。

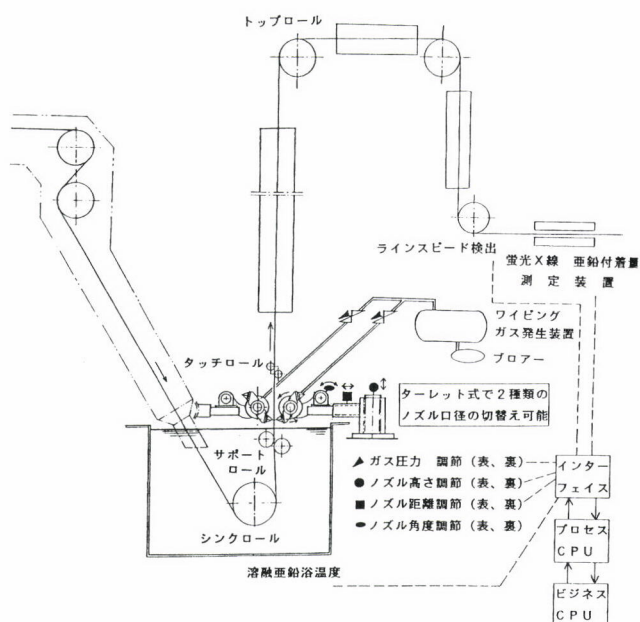


図11 ガスワイピングの制御概念図

- 2) 亜鉛微粉末スプレー法(ハーティー法) 亜鉛微粉末を霧状に吹き付ける。

これらの技術は30年代末から40年代前半にかけて実施されていった。とくに着色亜鉛鉄板の原板はミニマイズドスパンクル肌が主流となっていた。

4.4.4 合金化処理(ガルバニールド)鋼板

めっき浴から立ち上がったストリップを凝固させないまま加熱炉に導入し鉄-亜鉛の合金化反応を促進させ、鉄-亜鉛合金層を発達させたのが、ガルバニールド鋼板である。合金化処理ともいわれ、いうまでもなくGalvannealはGalvanizeとAnnealの合成語である。

富士製鐵はやはりキャンサースーパーとのクロスライセンスで合金化処理技術をNational Steel社から技術導入したが、得られた情報は十分ではなく、鉄-亜鉛合金層の特性の把握から研究をはじめ、塗装密着性、溶接性に優れた特性のあることを見出だし、昭和41年より「シルバーアロイ」として発売した。

この設備は図12に示す如く、亜鉛被覆層全体に均一な合金層を成長させること、合金層の発達には温度のみではなく、十分な反応時間が必要なこと、トップロールでのストリップの温度が高くても300℃以下であること(製品の表面欠陥とロールへの亜鉛付着防止)などが要求されるポイントである。加熱帯は輻射加熱バーナー、(最近では誘導加熱などが実用化されている)保熱帯での十分な反応、冷却における幅方向の均一な冷却など組み合わせると、高速設備ではトップロールの高さは約50mにも達する。

この製品の持つ本質的弱点は亜鉛-鉄の相互拡散のバラツキであり、亜鉛浴中のアルミ濃度、浴温度、鋼成分、合金化温度、反応時間などによりめっき層中の“相”すなわち地鉄側から順次分布している Γ 相($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)、 δ_1 相(FeZn_7)、 ξ 相(FeZn_{13})の構成比率が異なってくることである。このためパウダリングといわれる粉状剥離やフレーキングといわれる箔状剥離となって困らせるが、この弱点以上に発展したのは、優れた塗装密着性と塗装後の耐蝕性、スポット溶接時のチップの損傷が少なく溶接箇所の信頼性が高いことなどによるものと考えられる。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板が本格的に自動車外板に使われるようになったのは昭和50年代以降のことであるが、さらに製造品質の管理の向上、X線による合金層鉄分の連続測定など、研究部門におけるパウダリングの発生機構の解明、2層型合金化溶融亜鉛めっきの開発などが進んだ。

4.4.5 差厚めっき、片面めっき

いままで述べた技術開発を組み合わせれば、差厚めっき、

片面めっきなどは当然思い付く技術であってもその実現にはかなりの知恵と工夫、時間と汗が必要であった。昭和50年代後半以降特に自動車工業向けに発展した。これを詳述するには稿を改めねばならない。

4.5 材質の改善

4.5.1 焼鈍技術の進歩

連続焼鈍の冶金学的考察は昭和30年代半ばにはまだ確立されておらず、A. F. Mohri³⁴⁾の研究が古典的ともいえる論文であるが、そのブリキの連続焼鈍に関する理論は溶融亜鉛めっきにも十分応用の利く理論であった。板厚、要求品質、浴温度、ストリップの亜鉛浴へのインレット温度の違いなどあるが、ともかく、Mohriの理論は図13に見られるごとく、Effective Soaking Time, Maximum Annealing Temperature, Effective Cooling Time, Quench Hardeningなどの概念を導入しており、直ちに焼鈍炉の改造には結び付かないまでも、その現象の理解と考察は、加熱帯、徐冷帯、調整冷却帯、冷却帯、亜鉛浴入側のジェットクーラーなどの設計に、特に炉長の配分にこの考えが取り入れられた。またM. A. Adamsら³⁵⁾の研究、U. S. Steel社のShelf Annealingの特許³⁶⁾、済木³⁷⁾による焼鈍温度と機械的性質

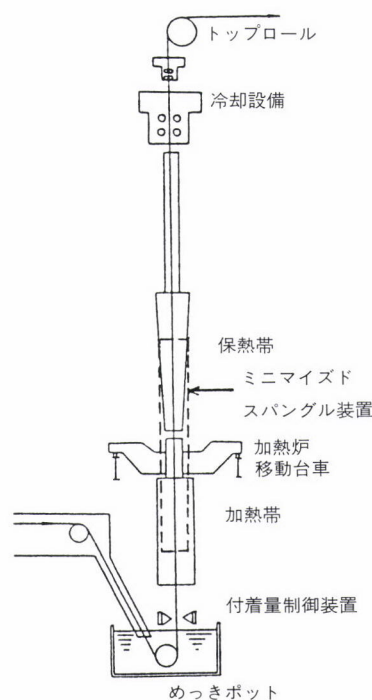


図12 合金化処理、ミニマイズド処理設備

の関係など、連続焼鈍技術は確実に進歩していった。アルミキルド鋼による材質の向上やめっき後の低温焼鈍も有効な手段であった。当時の試験室の主要な業務の一つに他社材調査があった。各社それぞれめっき方式が違うばかりでなく、原板の品質も異なるためプレス性の良否は受注に直接影響するからである。Lee Wilson社のオープンコイル焼鈍炉で製造した脱炭材による深絞り性の改善は40年頃、わが国の画期的な開発といえる冷延鋼板連続焼鈍技術^{38,39)}は45年頃、連続製造による材質の均質化による改善、真空脱ガス装置の併用によるIF (Interstitial Free) 鋼の品質安定化に至るまで、材質改善の努力は継続して続けられている。昭和38年当時の亜鉛鉄板の機械的性質の一例を表5 A, B, Cに、最近のTi-IF鋼をDに示す。

4.5.2 降伏現象の特性の克服

低炭素鋼の降伏現象は、腰折れ、ストレッチャーストレイン、フルーティングなどという形で我々を悩ませる。ライン内で焼鈍を済ませた亜鉛鉄板そのままの状態では加工すると、均一に加工されず不均質変形となってしまう。この厄介な現象を和らげるため、繰り返し曲げを与え、降伏点伸びを少しでも小さくしてやろうという装置がレベラーであるが、調質圧延のような均一な圧縮加工ではないから、どうしても畳み目状の模様を消すことは出来ない。一方ライン外焼鈍による亜鉛鉄板は、焼鈍済み冷延鋼板を調質圧延した後、めっきしているため、歪み時効という材質の硬化はあるが、畳み目状模様は現れない。図14に示すようにカップ状に絞り加工をすると、底面の低加工領域でも素材の不均質変形部分が誇張されて顕著になり、カップの側壁の加工度の激しい部分は板目状の模様となる。昭和30年代はこのあたりの品質が限度であった。

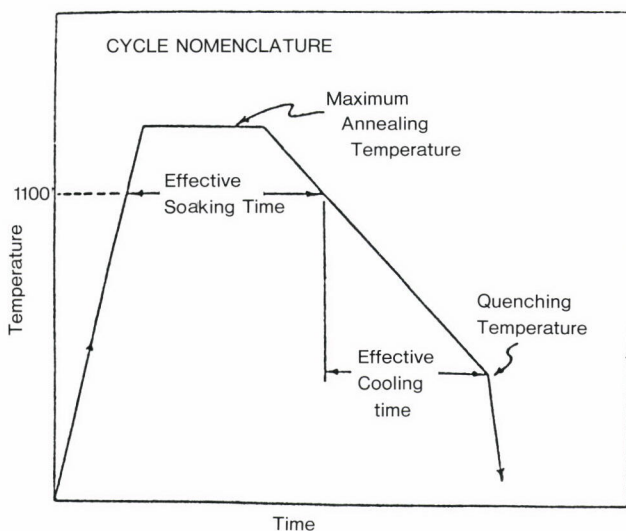


図13 A. F. Mohriの加熱サイクル説明図

(1) テンションレベラーの登場

前記の不均質繰り返し曲げ加工を克服するには、テンションを与えつつ細いワークロールで曲げ加工を与えることが試みられた。細いワークロールにはロール自体にかかる曲げ荷重を緩和するためのバックアップロール、またそれを支えるバックアップロールが必要となり6段のレベラーなどが開発されたが、これの補修にかかる時間と人手、とくにその調整は熟達した技能が必要であった。そこで進歩したのが、レベラー理論の基本的見直しによる役割分担であって、ロール本数を減らし機能を分担させることであった。図15に見られる如く伸びを与える伸長ロールのワークロールは細く設定し、C反り(幅方向の歪)、L反り(長さ方向の歪)の矯正ロールは伸長ロール程細くなくてもよいという考えである。

(2) ライン内調質圧延機(スキンパス)の導入

ライン内にスキンパスが導入されたのは昭和50年になってからであるが、それまでに品質のとくに厳しい要求のあるものは、亜鉛めっき後、単独に調質圧延機による表面肌と機械的性質の改質がおこなわれていた。このころ、油圧装置の大飛躍があり、圧延機の圧下装置は従来の圧下スクリュウの回転による電動圧下から、油圧圧下に順次代りつつあった時代である。電動圧下と油圧圧下ではその応答速度、精度、圧延機スタンドにかかる負荷に歴然とした差異があり、例えば、瞬時に大きな圧延負荷が掛かったときには、油圧圧下では油圧回路の弁を解放してやるだけで圧延機スタンド全体の破壊に至る事故は回避できるのである。この様な背景があつてめっきラインにもスキンパスが設置されるようになった。応答速度が速いこと、コンパクトであること、伸び率の精度がよいこと、補修、保守点検が容易であることなどが満足すべき状態となった。メンテナン

表5 亜鉛鉄板の機械的性質の一例

種類	板厚mm	降伏点 kg/mm ²	抗張力 kg/mm ²	伸び %	硬度 Hv	エリクセン値mm
A	0.635	30.7	39.1	29.3	138	8.9
	0.278	31.7	38.1	28.3	140	7.0
B	0.635	31.0	39.6	31.9	133	9.3
	0.278	32.2	38.4	30.7	138	7.3
C	0.635	29.6	36.2	38.3	108	10.2
	0.278	26.2	36.5	36.3	118	8.6
D	0.6	20.4	34.8	42.0	93	—

A, B; ライン内焼鈍材 C; ライン外焼鈍材 D; 最近のTi-IF鋼

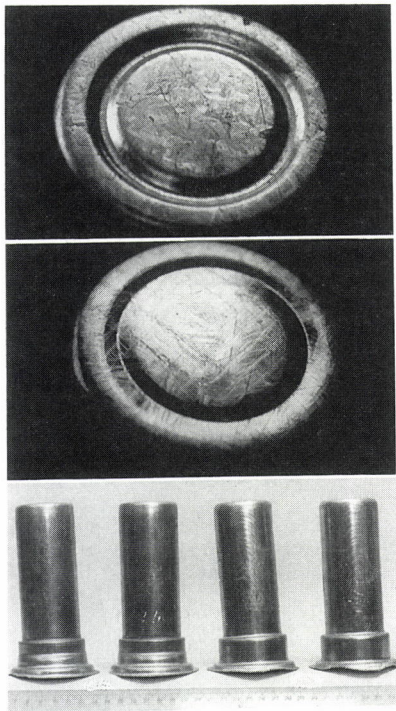


図14 プレス成型で現われる模様（昭和39年頃の製品）
 (上) カップ底面、ライン外焼鈍材
 (中) カップ底面、ライン内焼鈍材
 (下) カップ側面、左2つライン外焼鈍材
 右2つライン内焼鈍材

スについても、台車でライン外へ取り出すとか、2台を交互に使うとかの展開があった。この設備は精密機械であるから加工される素材の表面性状もクリーンさが要求される。ドロスや垂鉛ブツなどを運び込めば、スキンパスロールやレベラーロールにすぐ疵がつくから、めっき浴以降スキンパスに至る各種のロールは良く管理された状態を保つ必要がある。

この技術の出現により、ライン内焼鈍方式はライン外焼鈍方式に比べ、工程の短縮化、コスト低減は当然ながら、品質においても見劣りしなくなった。おそらく、この技術がなかったら自動車外板への進出は困難であったろうと思われる。

4.6 化成処理技術

亜鉛鉄板の化成処理は、燐酸亜鉛処理とクロメート処理に大別できる。八幡製鐵では昭和28年Armco社との技術提携により切板専用のリン酸亜鉛処理鋼板として、ボンテ亜鉛鉄板を世にだした。耐蝕性のある塗装下地鋼板であるが、電気亜鉛めっき鋼板の燐酸亜鉛処理としてのボンテ鋼板は昭和30年に誕生した。一方クロメート処理は、処理設備や処理液の管理が比較的簡単であるためライン内に設置された。製品の在庫期間中や後工程までの中間防錆措置として、白錆の発生防止が当初の主目的であったが、末端工程での保管状況は必ずしも良くないから、白錆に対する潜在的苦情は時に顕在化し大きなクレームに発展したこともあって、耐蝕性能を改善するニーズは常に存在していた。

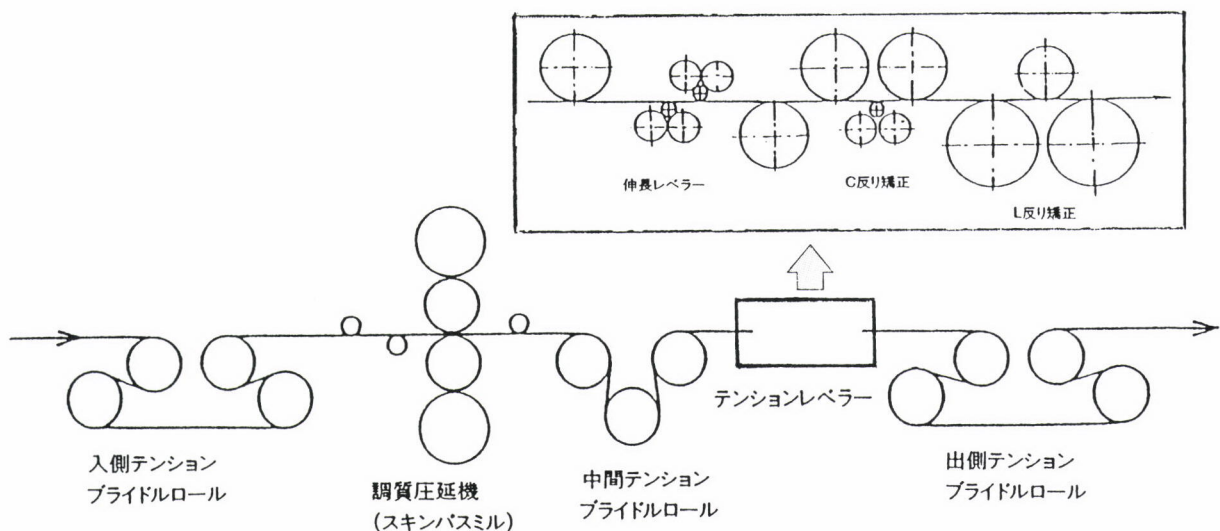


図15 テンションレベラー、スキンパス設備の構成

一般的にクロメート処理は、反応型、塗布型、電解クロメート法に大別できるが、電解クロメート法はTin Free Steelに重要な技術ではあるが、ここでは除外するとして、前2者について述べる。反応型クロメート処理は、クロム酸塩の水溶液に亜鉛めっき鋼板を浸漬し、クロメート被膜（本質的にはクロミ・クロメート被膜Cr(III)-Cr(VI)水和酸化物⁴⁰⁾を形成させたものであるから、この反応を促進するため、各種の方法が提案され、耐蝕性もその都度向上してきた。とくに表面の着色との関連は微妙で、均一で黄色の深いものか、全く着色のないものが好まれ、そちらの方向での開発が進んでいった。さらに反応の促進剤として、Ti, Zr, Siのフッ素錯イオンの添加による「クロム酸-フッ化物」系組成が基本となり普及していった。昭和40年代に入り合金化亜鉛めっきの開発に呼応して、その優れた塗装密着性をさらに磷酸塩処理を凌ぐまで高め、しかも高耐蝕性を付与すべく、亜鉛腐食のインヒビターとしての機能をCo, Niの添加により達成した組成が開発された。さらにはシリカ、アルミナ、水溶性有機酸ポリマーなど添加したクロメート処理も実用化された。すでに述べたクロミ・クロメート被膜はクロム酸の一部が亜鉛によって還元され3価クロムになるものであるから、あらかじめ必要とする3価クロムを含む処理液組成とし、「塗布」のみで初期目的を達成しようとするのが、塗布型である。処理液の老化もなく高品質が設計できる優れた技術である。Zn-Al系めっき鋼板の塗装前処理には非晶質クロメート被膜が形成される「塗布型クロメート処理」へと発展してきた。これはもう最近の技術である。

5 用途分野、製品技術の開発

昭和25年、デミング博士の来日で始まった品質管理活動も、昭和30年代後半になると、品質保証なる概念に取り組み、多岐にわたる需要家の品質要求を満足させるのが、生産者の使命と考えるまで成長した。店売りといわれる商品は最大公約数的品質を提供するのであるが、特定需要家の特定用途向けに對しての品質設計・製造・検査の各段階で適性品質が保証される体制が、この頃確立されたとみられる。以下特定用途の発展について述べる。

5.1 着色亜鉛鉄板の原板としての発展

外装用建材として、屋根、壁、樋に使われる亜鉛鉄板は、施工後しばらく放置された後、自然乾燥型塗料により塗装されていた。前処理も不完全で塗料の選択も十分検討されたものでない場合2、3年もすると塗膜の劣化が始まりひび割れや剥離が発生する。建造物を長持ちさせるには定期

的な再塗装が必要とされた。この対策として予め工場で塗装された着色亜鉛鉄板がまず東京亜鉛鍍金（現川鉄鋼板）より昭和29年に発売された。当時はまだ切板方式の塗装設備であったが、昭和30年代になると、各社相次いで製造をはじめた。昭和39年になり、本格的連続塗装設備（コイルコーティングラインとも呼ばれる）として、日新製鋼、イゲタ鋼板、東海鋼業、などで設置された。これらはまだ1コート1ベークといわれる、耐久性の面では問題のある商品であったため、その後早急にグレードアップが計られ、2コート2ベーク方式の採用と発展する。2コート2ベーク方式とは塗膜の性能を2層で分担するもので、下地塗装は耐蝕性と素地との密着性を分担し、上塗装は耐候性と色調を分担するという合理化された概念の導入である。着色亜鉛鉄板としての生産体制はこれで確立されたと見做してよく、耐久性を柱とする品質も格段に改善された。昭和42年のことである。着色亜鉛鉄板JIS G3312は昭和43年制定され、昭和45年に亜鉛鉄板JIS G3302の亜鉛付着量の改正とともに2コート品の優位性を配慮した改正となった。その後の発展は塗装系の改良や3コート3ベーク品の出現など目覚ましいものがあり、多くの発表⁴¹⁾があるのでご参照いただきたい。現在ざっと100万t/年の生産と考えてよい。

5.2 外装建材、金属屋根

外装建材のなかでも屋根材に要求される特性は、雨漏りの防止、台風風の風圧に耐える強度、紫外線、熱、湿気、音、などの外界からの遮断であり、自然環境との調和であるから、亜鉛鉄板の屋根材がすべてこれらの要求特性を満足するわけではないが、下地材との組み合わせにより、安価で軽く防火性を重視するならば、適切な素材といえよう。コイル化された亜鉛鉄板を逸早く屋根材として仕事に結び付けたのが三晃金属工業であって、コイルの『長尺』としての強みを発揮した商品とその工法を開発した。昭和31年大波ロール成型機による巻馳（まきはぜ）葺き工法の開発をはじめ、三晃式真木なし瓦棒葺き工法、昭和38年には三晃式折板（せっぱん）構造S-60の画期的な長尺屋根工法が開発され、昭和39年東京オリンピック選手村食堂屋根に、また日本板硝子（かん）千葉工場（18,000㎡）にも採用され、これらが契機となりその後の発展を見るに至った。図16、図17に示す如くである。また各種の意匠的工法的展開として、「重ね」から「馳せ締め」「嵌合（かんごう）」へと進歩しつつ今日に至っている。その普及はJIS A6514-1977鋼板製屋根用折板の制定となったが、一般金属屋根が昭和50年八丈島の13号台風で大きな被害を被ったことからその対策構法として、亜鉛鉄板会による鋼板製屋根構法標準の制定、さらに建材の技術的進歩に即応したJIS A6514-1990金属製折板

屋根構成材と名称も変わり、屋根を構成する材料とトータルでの品質保証を計るという思想が織込まれた。

5.3 家電製品

亜鉛鉄板の製造設備で家電製品とくに洗濯機の外板が需要家になるなど思ってもみなかった。それほど当時としては高級な用途であって、本命は冷延鋼板や電気亜鉛めっきの需要家であった。耐蝕性向上の要請から電気亜鉛めっきより亜鉛付着量の多い、しかも塗装性の優れたペントイトというキャッチフレーズで売り込みに成功したのはよかったが、製造現場では、“これは大変なことになった”というのが当時の正直な感想である。小豆大のロール押し疵が、肉眼でははっきり見えなくても、鮮映性の高い塗料で塗装するとはっきりと浮かびあがるのである。各種のロールの全面清掃から始める必要があった。この時以来製品表面を白墨を横に倒してさっと撫でるようにして表面を検査するチョークテストなるものが、疵のチェックに登場した。早川電機(株) (現シャープ(株)) の洗濯機「愛情」は、“錆びない洗濯機” “SL合金使用”⁴²⁾として市場から好評をもって迎えられた。昭和39年の頃である。その後日立製作所(株)の「青空」にも採用が決まり、耐蝕性をさらに向上するべく磷酸塩処理の出来るクロメート処理などに取組み成果をあげた。富士製鐵「シルバーアロイ」も“44年に電気洗濯機外板に採用されたことは、以後、冷延鋼板から亜鉛めっき鋼板化への画期的な先鞭をつけ、50年代の自動車外板用へのスムーズな対応に大きく寄与した。”との記載²⁾には、その当時の厳しい品質競争市場の中での競合、そして同業他社として深い感銘をもってご同慶の至りと共感するのである。この後の自動車産業向けとくに自動車外板向け防錆鋼板としての溶融亜鉛めっき鋼板の発展は、まだまだ紆余曲折があって、IF鋼を素材とした合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板に至る道程は決して平坦ではなかったと、思われる。昭和40年代前半に確立された数々の基礎的技術のうえに、興味深い技術開発はまだまだ続くのである。

6 おわりに

技術は、技術突破 (Technology Break Through) によって、時には技術移転 (Technology Transfer) によって進歩するといわれる。以上述べてきたトタン板の成長も小さな改善が集まって大きな川となり、やがて海に注がれ、大きな潮流になって世界と交流するという展開を眺めてきた。温故知新と簡単に思ってきたが、今回ほど偉大な先人の技術遺産に触れたことは無かった、という思いである。この時期の展開を基礎にしてさらに波及効果としての発展

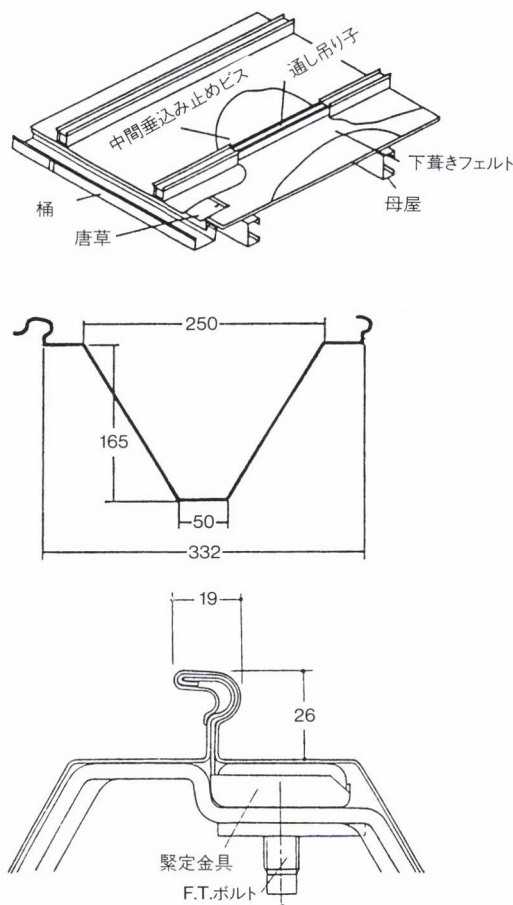


図16 金属屋根長尺工法の一例
(上) 三晃式真木なし A 号瓦棒葺工法
(中) 丸馳 I 型折板構造葺工法
(下) 同上緊定部

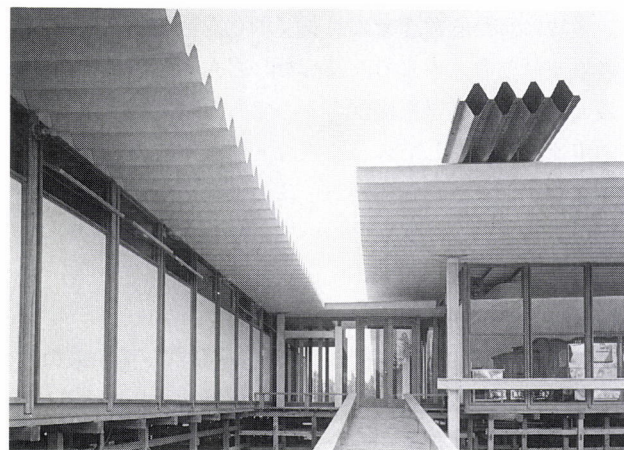


図17 東京オリンピック選手村食堂
(この後、八丈島へ移設され13号台風にもよく耐えた)

が続いている。各項目のどれをとっても優に数ページの論を要するものばかりであるのに、概括的説明となったことをお詫びしたい。

資料については、新日鐵をはじめ各社の社史を参考にさせて頂いた。表面処理鋼板部会幹事の皆様方に改めて厚くお礼を申し上げたい。

参考資料（社史関連）

- 1) 炎とともに 八幡製鐵株式会社史 (1981)
- 2) 炎とともに 富士製鐵株式会社史 (1981)
- 3) 炎とともに 新日本製鐵株式会社十年史 (1981)
- 4) 八幡製鐵所八十年史 部門史 上 (1980)
- 5) 川崎製鐵二十五年史 (1976)
- 6) 川鉄鋼板十五年の歩み (1981)
- 7) 大洋製鋼株式会社二十五年史 (1987)
- 8) 日本鐵板株式会社社史 (1956)
- 9) 日新製鋼30年史 (1990)
- 10) 三晃金属工業四十年史 (1990)

文献

- 11) 福田宣雄：日本鉄鋼全書（9）亜鉛鉄板，鐵鋼と金属社，昭和40年2月，p.34
- 12) 大部操：日本金属学会会報，4（1965），p.393
- 13) SorelからSendzimirに至る溶融亜鉛メッキ；鉛と亜鉛，No.21（1968），p.29
- 14) 岩崎徹二，小池通義：日新製鋼技報，20（1969），p.92
- 15) 久松敬弘：溶融亜鉛めっき鋼板の歴史 金属表面技術，34（1983），p.12
- 16) 大浜侃，小池通義，中村幸雄，荻野脩：三菱電気技報，34（1960）7，p.20
- 17) 福場孜：日新製鋼技報，2（1965）5，p.61
- 18) T. Sendzimir：U. S. Patent 2, 110, 893 July 16, 1935
- 19) N. E. Cook and S. L. Norteman：U. S. Patent 2, 823, 641 Feb. 18, 1958
- 20) 小池通義，岡村昭：日新製鋼技報，9（1963）Nov., p.88
- 21) タデウス・センヂミア博士略歴：日本センヂミア(株)編，（1990）6
- 22) E. C. May：Principio to Wheeling, Harper & Brothers Publishers, (1945), p.225
- 23) H. Bablik：5th International Conference on Hot Dip Galvanizing, (1958), p.115
- 24) N. E. Cook and S. L. Norteman：U. S. Patent 2, 824, 021 Feb. 18, 1958
- 25) 山口洋，久松敬弘：鉄と鋼，59（1973）1，p.131
- 26) 山口洋，久松敬弘：鉄と鋼，60（1974）1，p.104
- 27) 山口洋，久松敬弘：鉄と鋼，63（1977）1，p.92
- 28) H. Bablik：5th International Conference on Hot Dip Galvanizing, (1958), p.133
- 29) 大浜侃，岩崎徹二：日本特許 594512 S.46.1.20
- 30) 大浜侃，岩崎徹二：日本特許 594513 S.46.1.20
- 31) 土居浩一：鉄鋼界 7，昭和41年 p.82
- 32) J. T. メイヒュー：特許公報，昭41-4085
- 33) J. J. Butler, D. J. Beam and J. C. Hawkins：Iron and Steel Engineer, (1970) Feb, p.77
- 34) A. F. Mohri：Iron and Steel Engineer, (1956) July, p.148
- 35) M. A. Adams and J. R. Bevan：J. Iron and Steel Institute, (1966) June, p.586
- 36) F. J. Krake, Tarentum and B. M. Neckrich：U. S. Patent 2, 832, 711, Jan. 16, 1956
- 37) 済木捷郎：塑性と加工，9（1968），p.108
- 38) 戸田健三，武智弘：金属，45（1975）13，p.27
- 39) 久保寺治朗，中岡一秀，荒木健治，渡辺 馨，西本昭彦，岩瀬耕二：鉄と鋼，62（1976）6，p.20
- 40) 久松敬弘：表面，3（1965）11，p.731
- 41) 高村久雄，近藤登：鉄と鋼，66（1985）7，p.875
- 42) 早川電機：商品カタログ 昭和42年
(1997年3月25日受付)