

《論 文》

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분산 Zn-Co-Cr 전기도금강판의 제조조건 및 내식성에 관한 연구

김 상 범\* · 서 수 정 · 박 현 순

성균관대학교 공과대학 금속공학과

\*대우조선 국민차 사업본부 기술 연구실

A Study of Electroplating Conditions and Corrosion Resistance for  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersed Zn-Co-Cr Electroplated Steel Sheets

S. B. Kim\*, S. J. Suh and H. S. Park

Dep. of Metallurgical Eng., Sung Kyun Kwan University

\*Research Div., Dae Woo Shipbuilding and Heavy Machinery, Ltd.

### ABSTRACT

An improvement in corrosion resistance of various types of Zn-coated steel sheets is thought to be possible with the addition of fine oxide powder to the coating. In this study the corrosion resistance of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed Zn-Co-Cr electroplated steel sheet has been investigated and the results were as follows :

The corrosion resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed Zn-Co-Cr electroplated steel sheets was improved by increasing the contents of Co and Cr ions, and also Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders in the bath because of the increased amount of Co, Cr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in deposits. In the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed Zn-Co-Cr electroplated steels sheet, the structure of deposits was changed from fine microstructure as observed in high Co containing deposits to coarse microstructure as in high Cr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing deposits.

By cold rolling of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed Zn-Co-Cr electroplated steel sheets to about 2 percent, the corrosion resistance was improved further.

### 1. 서 론

전 세계적으로 수요가 급증하고 있는 자동차는

우수한 성능 뿐만 아니라 고도의 안전성과 내구성도 동시에 요구되고 있다. 특히 한냉지역에서 동절기에 많이 사용하는 염류살포나 날로 심각해

저가는 공해문제 때문에 자동차용 강판에 대한 부식방지법의 향상은 지대한 관심의 대상이 되고 있다.

자기희생방식성이 우수하고 기지와외의 부착력이 강한 아연도 강판이<sup>1-3)</sup> 자동차용 강판으로 사용되기 위해서는 도장성, 성형성, 용접성도 양호해야 한다.

따라서 자동차용 전기도금강판은 순아연도금에서 점진적으로 Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co 등 합금도금과 이층도금으로 전환되고 있고<sup>4-10)</sup>, 최근에는 Zn-Ni 유기피복강판, flash 도금강판, 각종 미립자를 분산시켜 내마모성, 내식성, 자기윤활성 제고에 관한 연구가 선진공업국에서 활발히 진행되고 있다.<sup>11,12)</sup> 또한, 전기아연도금액 중에서 Co와 Cr 이온은 도금강판의 내식성 뿐만아니라 성형성 및 용접성도 향상된다고 보고<sup>11-17)</sup> 되고 있다. 그러나 Zn-Co-Cr 도금액 중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자를 분산한 자동차용 강판의 내식성에 관한 연구결과와 발표는 극히 적다.

따라서 본 연구에서는 ZnCl<sub>2</sub> 액에 미량의 Co와 Cr ion을 첨가한 Zn-Co-Cr 도금액 중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자를 분산하여 도금 할때 내식성에 미치는 도금액 조성과 도금조건의 영향을 조사하고, 동시에 Co 또는 Cr ion과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 공석기구를 규명함으로써 분산도금방법의 다양화와 실용화에 기여하고자 한다.

## 2. 실험방법

온도조절이 가능한 water bath 중에 있는 도금욕조는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자의 균일한 분산을 위해 하부가 경사졌고 glass filter를 통하여 Ar을 유입할 수 있게 하였다. 도금용 시편은 포함제철(주)제 0.024%C 냉연강판을 사용하였다.

도금액은 시판특급의 ZnCl<sub>2</sub>, KCl, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,

O, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 용액에 약간의 계면활성제를 첨가하였고 약 0.05 μmφ의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자를 분산시켰다.

기본적 도금액조성과 도금조건은 다양한 예비실험과 Umino 등의<sup>18)</sup> 연구결과를 토대로 Table 1과 같이 정하였으며 도금부착량은 도금전후의 시편 무게의 차이로 결정하였다. 따라서 도금부착량 40 g/m<sup>2</sup>는 도금시간으로 조절하였다.

도금층중 Zn, Co, Cr의 성분분석은 ICP (Inductively Coupled Plasma; Model Jobin Yvon 38 plus)에 의해 행하였고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공석량은 EDS에 의해 정량하였다.

도금강판의 내식성은 ASTM B117-85<sup>19)</sup>에 따라 264 시간 동안 염수분무시켜 발생한 적침면적을 rating number로 나타내어 평가하고 도금부착량이 80 g/m<sup>2</sup>인 Zn 도금강판과 비교하였으며 적침발생면적과 rating number와의 관계는 Table 2와 같다. 동시에 5% NaCl 용액 중에서 도금강판에 대한 양극분극시험을 행하여 염수분무시험에 의한 내식성과 비교검토하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 도금욕 조성과 피막층 조성

도금욕 중에 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 첨가량

**Table 1.** Bath Composition and Plating Conditions

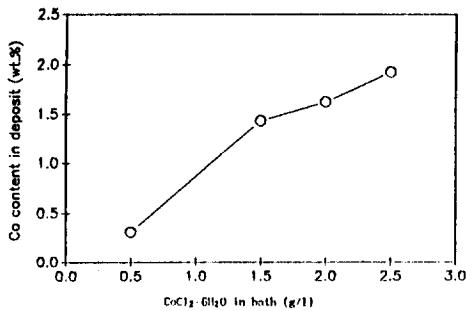
Bath composition	Plating condition
ZnCl <sub>2</sub> : 200 g/l KCl : 350 g/l CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O : 1.5 g/l CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O : 1.0 g/l Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.05 μmφ):3 g/l 계면활성제	전류밀도 : 2.8 A/dm <sup>2</sup> 온도 : 50 ℃ pH : 3 Ar gas 교반속도 : 30l/hr

**Table 2.** Rating Number of Specimens Used to Salt Spray Test

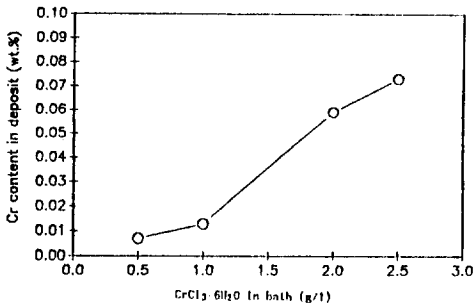
Rating number	10	9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Rust area(%)	0	0.1 ~0.5	0.6 ~2	2.1 ~5	5.1 ~10	10.1 ~20	20.1 ~30	30.1 ~40	40.1 ~50	50.1 ~60	60.1 ~99.9	100

및  $Al_2O_3$  분산량을 각각 변화시켰을 때의 피막층의 Co, Cr 및  $Al_2O_3$  량을 ICP와 EDS로 측정하여 Fig.1, Fig.2 및 Fig.3에 나타내었다. 도금층 중의 Co, Cr 및  $Al_2O_3$  량은 공히 도금욕 중의 첨가량에 비례하여 증가하였으나 Co의 석출효과가 Cr에 비해 대단히 크다. 본 도금조건에서는 귀(貴)한 Co가 비(卑)한 Zn보다 우선적으로 석출되는 정규공석현상이 나타나지만 Cr의 경우는 이상형공석(異常型共析)현상이 나타나고 있음을 보여준다.

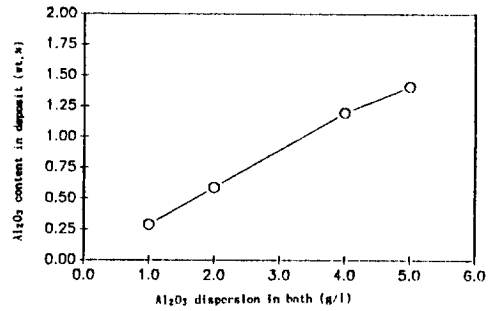
Fig.4는 도금시간에 따른 도금층의 두께변화를 나타내고 있다. 도금두께는 도금시간에 비례하여 증가하여 도금시간 약 9분까지는 거의 직선적으로 증가하였으나 그 이상의 도금시간에서는  $Al_2O_3$  입자의 부분적 응집과 욱중 금속이온의 감소가 예상



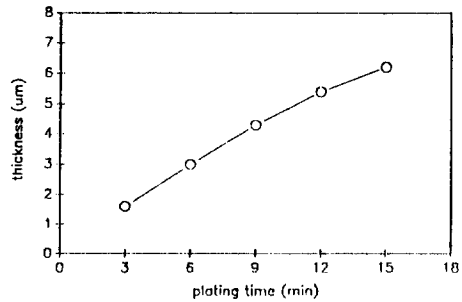
**Fig.1.** Relationship between concentration of  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  in bath and Co content in deposit



**Fig.2.** Relationship between concentration of  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  in bath and Cr content in deposit



**Fig.3.** Relationship between  $Al_2O_3$  dispersion in bath and  $Al_2O_3$  content in deposit



**Fig.4.** Relationship between thickness of deposit and plating time

되어 도금효율이 약간 감소함을 보여주고 있다. 따라서 본 실험에서는 6분간의 도금시간으로 도금량이  $40 g/m^2$ 이 되도록 예비실험에서 결정하였다.

### 3.2. 염수분무시험

#### 3.2.1. 도금액중 Co 량의 변화에 따른 내식성의 변화

도금액의 기본조성에  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  량을 0~2.5 g/l 범위에서 첨가하여 도금처리를 한 시편을 264시간(11일간)동안 염수분무시험(salt spray test, SST)했을때의 내식성을 Fig.5에 표시하였다. 도금액 중에 Co 첨가량이 많을수록 내식성은 향상되었다. Co 첨가량이 전혀 없는 비교제는 3일간의 SST 결과 약 2%의 적정면적이 발생한 후 부식이 급속도로 진행되어 SST 5일 후에는 거의 전면에 적정이 발생한 반면 Co 첨가량이 1.5 g/l 이상인

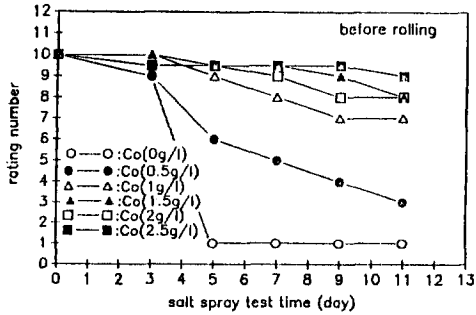


Fig. 5. Effects of salt spray test time on the corrosion resistance before rolling in various Co content in bath

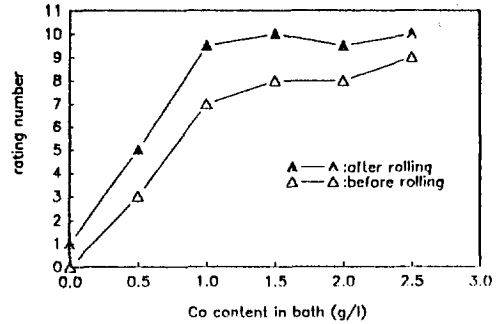


Fig. 7. Effects of Co content in bath on the corrosion resistance after salt spray test for 264 hrs

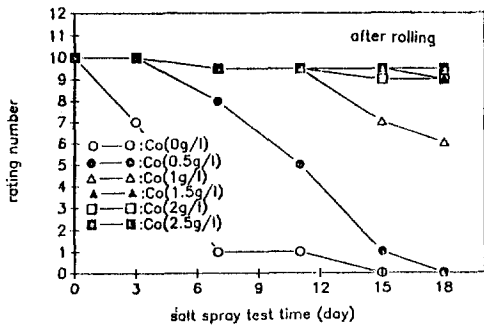


Fig. 6. Effects of salt spray test time on the corrosion resistance after rolling in various Co content in bath

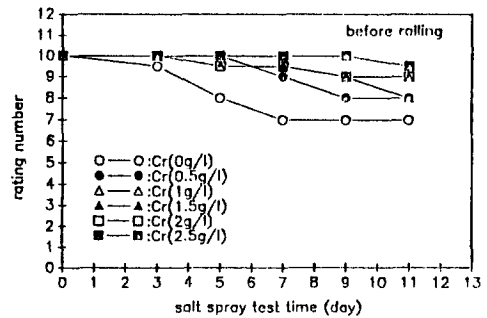


Fig. 8. Effects of salt spray test time on the corrosion resistance before rolling in various Cr content in bath

경우 적청발생량은 상당히 감소하였으며 11 일간의 SST 후에도 적청면적이 약 5% 정도에 불과했다. 또 Fig.6 에는 동일한 조건에서 도금한 후 압하율 약 2%의 냉간압연을 거친 다음 432 시간(18 일간) 동안 염수분무시험을 한 결과를 같은 방법으로 표시하였다. Fig.5와 마찬가지로 도금액 중의 Co 량 증가에 따라 내식성은 향상 되었으며 Co 량이 1.5 g/l 이상에서 18 일간의 염수분무시험 후에도 적청 발생면적이 1%미만이었다. 모든 Co 량에서 소성 압연을 한 재료의 내식성은 압연을 하지않은 재료의 내식성보다 우수하였다. 이러한 결과는 Fig.7 에서 확실하게 나타나고 있으며 그 차이는 168 시간의 SST 결과보다 더 크게 나타났다. 약간의 냉간압연으로 인하여 도금층이 더욱 조밀밀착해 졌

다고 사료된다.

### 3.2.2. 도금액 중 Cr 량의 변화에 따른 내식성의 영향

도금액의 기본조성에 CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 량을 0~2.5 g/l 범위에서 첨가한 후 도금처리한 시편을 264 시간(11 일간)동안 염수분무시험을 했을 때의 내식성을 Fig.8에 표시하였다. Co 량의 경우와 마찬가지로 도금액 중에 CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O의 양이 증가 할 수록 내식성은 뚜렷하게 향상이 되며 Cr 량이 1.5 g/l 이상이 되면 11 일간의 염수분무시험에서도 적청 발생면적은 2%미만이 되었다. 그러나 이 결과를 Fig.5와 비교해 볼 때 전반적으로 염수분무시험시간이 경과 할 수록 내식성의 저하는 완만하게 진행되고 특히 이러한 현상은 비교재료 내지 소량의

Co 또는 Cr 이 첨가되었을 때 더욱 크게 나타난다. Fig.8 의 도금액중에는 기본조성으로서 1.5 g/l 의  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  가 함유되어 있으므로 냉간압연의 내식성은 Co 량이 Cr 량 보다 더 큰 영향을 주고 있음을 입증하며 다른 연구결과와 일치한다.

Fig.8 의 경우와 마찬가지로  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  를 첨가한 도금액에서 도금한 후 약 2%의 냉간압연을 한 다음 432 시간(18일간) 동안 SST 한 결과, 압연을 안했을 때  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  량이 1 g/l 이상인 경우 11일 동안의 염수분무시험을 했을 때 발생한 약 5% (rating No.8)의 적청면적에 비해 압연을 하면 적청면적이 약 2% (rating No.9)로 감소하였으며 이 재료를 18일간 염수분무시험을 하면 압연을 안했을 때의 11일간의 적청면적과 비슷하였다. Co의 경우와 마찬가지로 전반적으로 압연을 했을 경우 내식성은 향상되었으나 Co의 경우보다 그 차이는 크지 않았으며 특히 168시간의 염수분무시험에서는 그 차이가 거의 나타나지 않았다. 즉, 1.5 g/l의  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  가 도금액 중에 포함되어 있으므로 귀한 Co가 도금층에 많이 석출되어 있는 상태에서 비교적 짧은 11일간의 염수분무시험 결과 압연 전이든 후이든 간에 내식성은 매우 우수하다. 즉 Co가 Cr에 비해 내식효과가 월등히 큰 사실을 입증하고 있다.

### 3.2.3. 도금액 중 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분산량의 변화에 따른 내식성의 영향

$\text{ZnCl}_2$  와  $\text{KCl}$  의 도금액 중에 1.5 g/l 의  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  와 1.0 g/l 의  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  를 첨가한 도금액 중에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  미립자를 0-5 g/l 범위에서 분산시키면서 도금한 시편을 264 시간(11일간) 동안 염수분무시험을 했을 때의 내식성을 Fig.9에 나타냈다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  를 분산하지 않았을 때는 3일만에 약 2%의 적청면적이 11일 경과 후에는 거의 전 면적에서 발생하였다. 그러나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  의 분산량이 3g/l 이상에서는 11일 경과 후에도 발생한 적청면적이 5% 미만으로 내식성이 크게 개선되었다. 또 이와같은 조건에서 전기도금처리를 한 후 약 2%의 냉간압연을 했을 때의 염수분무시험 결과를 Fig.10에 표시하였다. 압연을 안했을 때와 비교하여 내식성은 대단히 향상되었으며 3g/l 이상의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  를 분산했을 때는 432 시간(18일간)의 염수분무시험 후에도

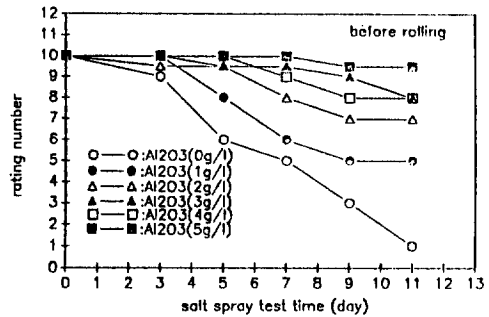


Fig. 9. Effects of salt spray test time on the corrosion resistance before rolling in various  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in bath

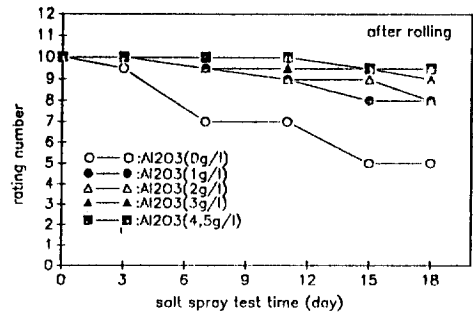


Fig. 10. Effects of salt spray test time on the corrosion resistance after rolling in various  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content in bath

발생한 적청면적이 1% 미만인 되는 매우 우수한 결과를 얻었다. 도금층에 분산된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  는  $\gamma\text{-AlOOH}$  형태의 화합물로 존재하여  $\text{AlOOH}$  의 OH기와 부식생성물 중의  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  의 OH기와 화학적 결합력이 작용하여 부식을 더욱 억제하는 것으로 알려지고 있다.<sup>20)</sup>

Photo 1 은  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  의 첨가량을 각각 달리하여 도금한 시편을 냉간압연 전 264 시간(11일간) 염수분무시험을 했을 때의 적청발생상태를 표시하였고 Photo 2 는 같은 방법의 도금시편을 냉간압연 후 264 시간 염수분무시험을 했을 때의 적청발생상태를 나타내고 있다.

### 3.2.4. 양극분극시험

도금층에 Co가 약 1.9 wt% 포함되어 있는 시



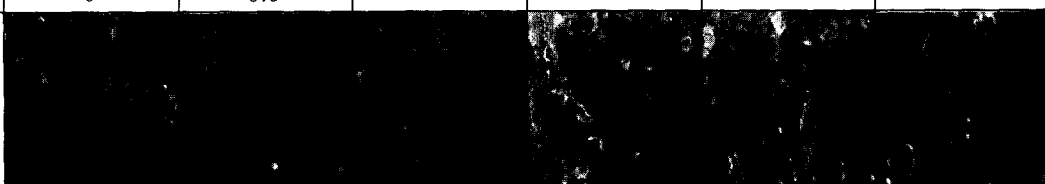
Bath component						
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)						
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content(g/l)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content(g/l)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

Photo 1. Appearance of deposits after SST for 264 hrs

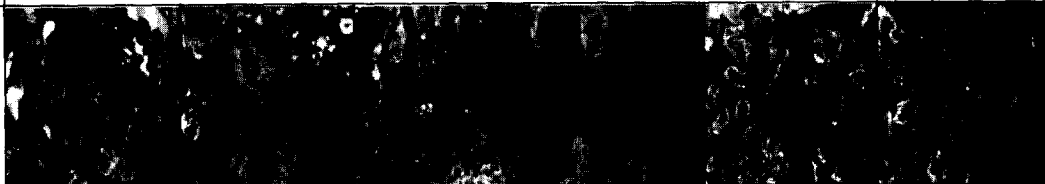


Bath component						
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)						
CrCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O content(g/l)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content(g/l)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content(g/l)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

Photo 2. Appearance of rolled deposits after SST for 264 hrs

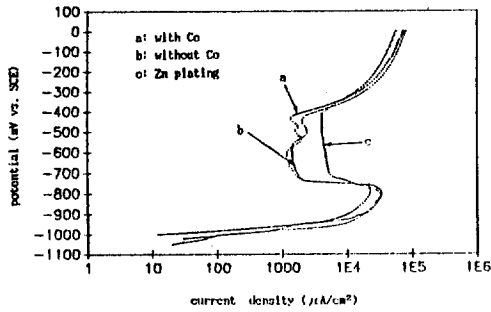


Fig. 11. Effect of Co on the anodic polarization curves

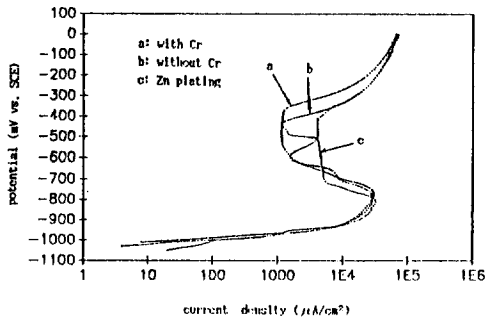


Fig. 12. Effect of Cr on the anodic polarization curves

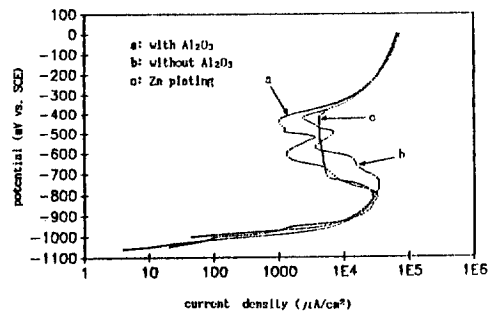


Fig. 13. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersion on the anodic polarization curves

편과 Co가 전혀 포함되어 있지 않은 시편의 분극 시험결과를 Fig. 11에 표시하였다. Co가 포함되어 있는 시편은 Co가 포함되지 않은 시편과 비해 더 낮은 최대전류밀도를 갖고 부동태영역이 넓어지며

부동태 파괴전위도 더 높으므로 도금피막 표면에 안정한 부동태피막을 형성하여 내식성을 향상시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12는 도금층에 Cr이 약 0.07 wt% 포함된 시편과 Cr이 전혀 포함되어 있지 않은 시편과 분극시험 결과를 비교하여 표시하였으며, Co의 경우와 유사한 결과를 나타내고 있다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도금층에 약 1.4 wt% 포함된 시편과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 전혀 포함되지 않은 시편의 분극시험 결과를 Fig. 13에 표시하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함되어 있는 시편의 경우 최대양극전류밀도값이 보다 낮고 부동태 영역도 보다 넓어져서 내식성이 향상됨을 알 수 있으며 염수분무시험 결과와 일치한다.

### 3.2.5. 도금피막의 미세조직

Photo 3는 주사전자현미경으로 관찰한 각종 도금피막의 미세구조를 나타내고 있다. Photo 3(a)는 표준도금액중 Co가 전혀 포함되지 않은 도금액에서 도금한 시편의 미세조직이며, Photo 3(b)은 2.5 g/l의 CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때의 도금층의 미세조직이다. Co의 첨가로 도금층의 조직은 미세화 되고 구상화 되었음을 알 수 있다.

Photo 3(c)는 표준도금액 중 Cr가 포함되지 않은 도금액에서 도금한 시편의 미세조직이며 Photo 3(d)는 1.0 g/l의 CrCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 첨가했을 때의 도금층의 미세조직이다. Cr의 첨가에 따라 도금층의 조직은 오히려 조대화 되었고 흐트러진 형태를 보여주고 있다. 오히려 Co의 함유로 인하여 Photo 3(b)와 Photo 3(c)의 도금층 입자가 서로 유사함을 알 수 있다.

Photo 3(e)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 전혀 분산시키지 않은 표준도금액에서 처리한 도금층의 미세조직이며 Photo 3(f)는 3 g/l의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분산시켰을 때의 미세조직이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 미세조직은 약간 조대화 되었고 침상화내지 불균일하게 발달한 형태로 새로운 화합물이 형성된 것으로 보인다.

Photo 4(a)와 Photo 4(b)는 Co, Cr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 기본조성으로 포함된 시편의 냉간압연 전 및 냉간압연 후의 시편의 표면조직을 나타내고 있다. 소성가공을 하므로써 입자는 응집이 되어 약간 조대화 되었고 또 예리한 부분이 둔화 되었다.

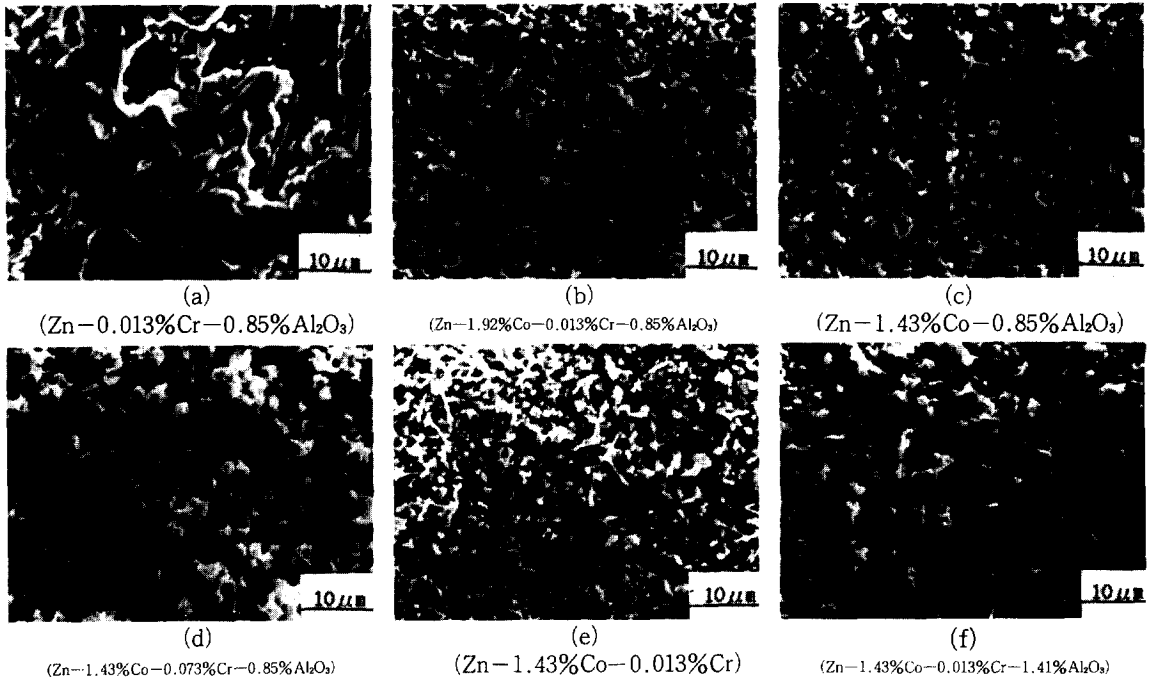


Photo 3. Morphology of the electrocoated Zn-Co-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer

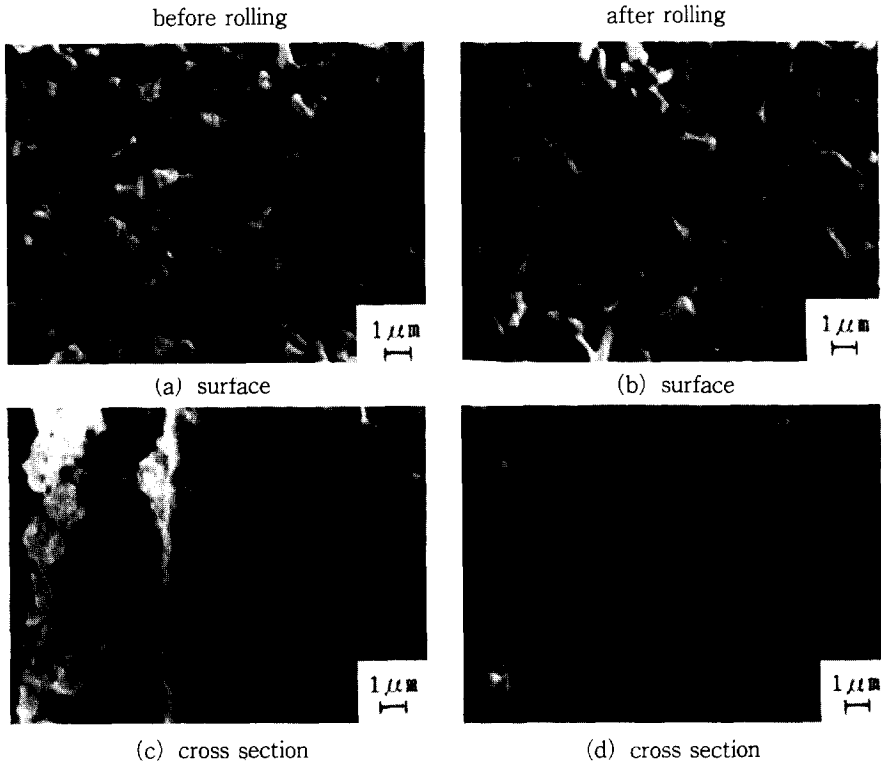


Photo 4. Morphology of the electrocoated Zn-Co-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in surface and cross section



Photo 4(c)와 Photo 4(d)는 같은 시편의 냉간 압연 전 및 냉간압연 후의 시편의 도금층 단면조직을 나타내고 있다. 압연 전 시편의 굴곡이 심하고 pore가 많은 도금층 표면이 압연을 통해서 도금층 표면이 매끄러워졌고 또 도금층 중의 pore도 많이 제거되었음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 모든 조건에서 냉간압연한 재료의 내식성이 향상된 연구결과와 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

미립자의  $Al_2O_3$ 를 분산하면서 Zn-Co-Cr 도금액 중에서 냉간압연을 전기도금한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저 전류밀도의 도금조건에서 Co의 공식효율은 Cr에 비해 매우 높았으며 Cr은 이상형공식현상을 나타냈으나 Co는 정규공식현상을 나타냈다.

2. 도금액 중에 첨가된  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  량이 많을수록 내식성이 향상되었으며 두 염화물이 공히 1.5g/l가 되어야 내식성 향상이 뚜렷하게 나타났다. 그러나 내식성에 미치는 Cr의 영향보다 Co의 영향이 매우 크다.

3. 0.05m의 미세한  $Al_2O_3$ 를 분산했을 때 내식성은 크게 향상되었으며  $Al_2O_3$ 를 분산하지 않았을 때와 비교해서 분산량이 3~5g/l일때 약 2%의 면적이 부식되는데 거의 3배의 시간이 소요되었다.

4. 전기도금을 한 후 압하비 약 2%의 냉간압연을 했을 때의 내식성은 압연을 하지 않은 경우보다 모든 시편에서 월등히 향상되었다. 이 결과는 도금층의 단면조직에서 보는 바와 같이 냉간압연에 의해 도금층 표면이 매끄러지고 도금층 중의 pore가 제거되었기 때문이라 사료된다.

5. Co의 첨가에 따라 도금층의 입자미세화 현상이 일어났다. 그러나 Cr 또는  $Al_2O_3$ 의 첨가로 입자는 약간 조대화 되었고 특히  $Al_2O_3$  분산으로 불균일한 형태로 발달 되었다.

#### 「후 기」

본 연구는 1991년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 연구가 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. J. Slunder and W.K. Boyd: "Zinc its Corrosion Resistance" Battle Memorial Inst. (1971) 33
2. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control" 2nd ed., John Wiley and Sons Inc. (1971) 166
3. 岡裏二; 鐵と鋼, A 57 (1982)
4. 神田勝美; 金屬表面技術, Vol. 34, No. 1 (1983)
5. 松田祥三, 田中忠; 特公昭 15851
6. 神田勝美, 溝部孝志; 特公昭 16522
7. 福敏夫, 堺裕彦; 特開昭 48-84040
8. British Iron and Steel Research Association, Brit. Patent 786418 (1953)
9. D. Schantz; U.S. Patent 2419231 (1947)
10. L. Dominkov; Metal Finishing, Vol. 63, No.3, (1965) 5
11. 松村宗順; 金屬表面技術, Vol.36, No.11, (1985) 443
12. 林忠夫; 金屬表面技術, Vol.28, No.10, (1977) 491
13. Katsumi Kanda; U.S. Patent, No. 3, 791, 801
14. 神田勝美, 有賀慶司; 鐵と鋼, Vol. 66, (1980) No.7
15. T. Adaniya, M. Omura; Proc. Interfinish, (1976) 76
16. 有賀 et al; 東洋鋼板, Vol. 23, (1976/77) 29
17. 福塚 et al; 神戸製鋼技報, Vol. 24, No 4, (1974) 64 (1989) 162
18. S. Umino, C. Kato, T. Komori, A. Yasuda, and K. Yamato; GALVATECH'89, Tokyo, ISIJ, 73
19. "Standard Test Method of Salt Spray(Fog) Testing" ASTM B117-85
20. K. Yamato, S. Umino, A. Yasuda and T. Ichida; 表面技術, Vol.40, No.1 (1989) 162