

日本汽車業使用鍍鋅合金鋼片之發展

謝曉華* 譯

摘 要

汽車車體上使用之鋅鐵合金、鋅鎳合金和有機塗裝鋼片的特性，以及這些鍍面產品的演進在本文中將作一介紹。在鋅鎳鍍層表面塗上有機-矽石 (Organic-Silica) 的複合型塗膜的材料提供了衝壓最低的剝離量以及點銲性的改善，因此成為厚純鋅鍍層的代用材料。以上這種複合塗膜的耐蝕性機構已經由觀察到的腐蝕行為而澄清。減少厚的熱浸鍍鋅鐵合金鍍層中合金化的程度可以抑制衝壓成形時的粉化現象。富鐵的薄電鍍層，如：鐵鋅合金或鐵磷合金鍍在熱浸鍍鋅鐵的表面可以降低磨擦係數，而改善衝壓成形性，此薄鍍層亦改善了磷酸鹽處理及上漆性。熱浸鍍鋅鐵合金鍍層中合金相及鍍層重量對鍍層附着性的影響在此也被提出來討論。新發展的鍍層只有百分之幾的鈷和鉻以及分散的 Al_2O_3 粒子，亦被提出來抑制車體由於石擊產生的外表腐蝕。

一、前 言

汽車業使用鍍面鋼片在最近已達到車殼的 50% 至 60% 的重量，而且將持續增加，以達到增加耐蝕性的目標。

在美國的汽車業者仍然在使用電鍍或熱浸純鋅鍍面鋼片的同時，日本的汽車業則已普遍使用各種鋅合金鍍面鋼片，究其原因不外乎下面幾點：

- (1) 日本汽車業大量使用機器人作銲接，選用鋅合金鍍面鋼片不致造成銲頭的磨損。
- (2) 純鋅鍍層通常需要較厚的鍍層以達到要求的耐蝕性，然而厚鍍層在銲接時將造成電力大量的消耗，而電力在日本相對上比較

貴。

- (3) 厚鍍層電鍍極為耗電，電在日本十分昂貴。

由以上原因可知市場需要薄鍍層並且有良好銲接性以及耐蝕性的產品。

本篇即在介紹並討論鍍面鋼片在發展過程中的理念及技術的演進，並將同時討論產品的特性。

二、鋅鎳合金電鍍鋼片

鋅鎳電鍍的研究已有很長的歷史，早期的研究結果已被整理在 Brenner⁽¹⁾ 的著作中。1965 年 Thomas Strip Division of Wheeling Pittsburgh 工業化了鋅鎳電鍍這個製程

*中國鋼鐵公司新材料研發處

(2)，開始生產鍍鋅鋼片。當時產品的商標名為“NIZN COTE”。這產品在當時雖然顯現了不錯的耐蝕性和銲接性，但因為生產的寬度有限(600mm)，NIZN COTE 這個產品從來沒有使用在汽車上。70年代的早期，鋅鎳合金的鍍層鎳含量和其耐蝕性以及腐蝕機構的關係被發現⁽³⁾。若以相同耐蝕性鍍層厚度和純鋅鍍層相比較，鋅鎳鍍層在成形時粉化的現象較為輕微，並且銲頭的壽命也較長⁽⁴⁾。自從 Toyokogyo Co., Ltd. (後來改成 Mazda Moto Corp) 在70年代末，首先開始採用鋅鎳電鍍的產品以後，在日本這種產品就逐漸普及。

鋅鎳合金鍍層中鎳含量在10%至16%時，耐蝕性最佳(圖1)。用x光繞射分析的結果顯示在鎳含量10%-16%時，鍍層為單一 γ 相；但在鍍層鎳含量小於10%時為 $\eta+\gamma$ 相；在鍍層鎳含量大於16%時則為 $\eta+\alpha$ 相。當鍍層中有雙相存在時，就會有局部腐蝕發生，因此腐蝕速率高於僅有單相存在的鍍層。

在潮溼的環境中，由於鋅鎳合金鍍層的電位介於鋅和鐵之間，其保護底材鐵所產生

的犧牲保護作用和鍍純鋅層比較起來為低，因此鍍層的壽命也比較長。在腐蝕的過程中，鍍層中的鋅比鎳容易腐蝕，而產生了腐蝕生成物—氫氧化鋅鹽($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$)附着在鋼片表面，此種腐蝕生成物和純鋅鍍層產生的腐蝕生成物(氧化鋅， ZnO)相比，導電度較低，而且鋅鎳合金表面由於鋅優先腐蝕後，鎳在表面的濃度也一直在提昇，在如此的腐蝕機構下，鍍層的腐蝕速率會逐漸降低，而且抑制紅銹產生⁽³⁾。鋅鎳合金鍍層的銲接性如圖2所示，比純鋅鍍層者為優。

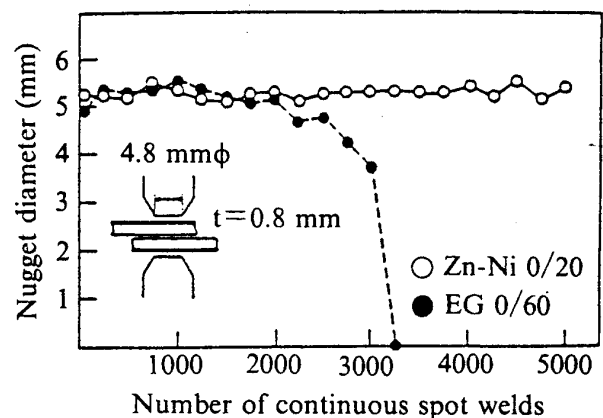


圖2 電鍍純鋅與鋅鎳鋼片之連續點銲性。

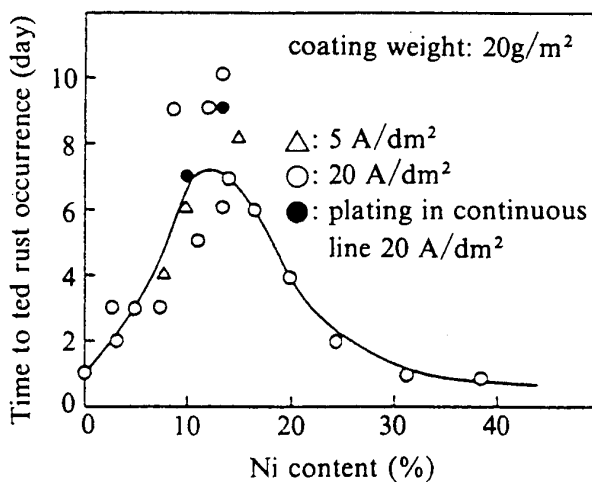


圖1 電鍍鋅鎳合金鋼片中鎳含量與在鹽霧試驗中耐蝕性的關係。

鋅鎳鍍層含鎳量大於11%時，其衝壓成形性較純鋅鍍層為優，如圖3所示⁽⁵⁾。當鎳含量大於11%時，在磨擦特性測試時的最大負荷(Maximum load, kgf)僅為鎳含量為8%時的三分之一。

三、有機複合鍍面鋼片 (Organic composite-coated sheet)

因為穿孔腐蝕(Perforation corrosion)容易在某些重疊或箱狀的結構發生，而這些部位也很難作到適當的電着塗裝。為了解決這

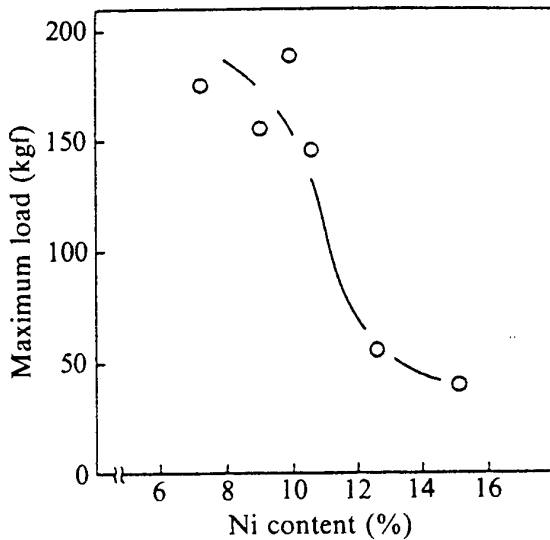


圖 3 鎳含量對衝壓成形性的影響，圖中為磨擦特性試驗時的最大負荷值 (Maximum load, kgf)。

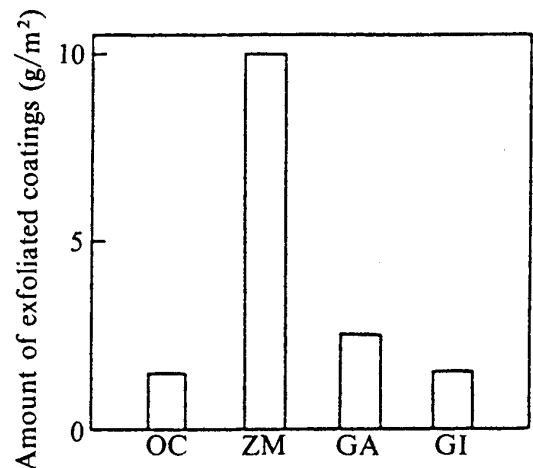
個問題，Nissan Motor Co., Ltd. 在 70 年代中期道先使用 Zincrometal (Zm)⁽⁶⁾。Zincrometal (ZM) 為單面塗裝，塗裝的一面在鐵材表面作了鉻酸鹽處理後塗上一層含有鋅粉的環氧樹脂塗料（15 μ m 厚），此面被裝在汽車朝內的部位，不再塗裝；而另一面為鋼鐵冷軋表面，裝在汽車體朝外的部份，具有良好的磷酸鹽處理性與上漆性。ZM 這種產品的缺點為成形性和銲接性不佳，成形時容易脫落 (Peeling)，銲接時又易污染銲頭，因此有必要發展更新的產品。數家公司也就不約而同地降低環氧樹脂塗料的厚度，以求改善上漆附着性以及銲接性。同時又為了彌補由於塗料變薄而造成耐蝕性降低的損失，改以合金鍍層代替。在所有合金鍍層中，鋅鎳金鍍層的耐蝕性最佳。

由以上敘述的開發過程，確定了新一代產品的基本架構：底材為鋅鎳合金電鍍鋼片加上鉻酸鹽處理層，再塗上環氧樹脂型的塗膜。此種有機塗膜可分為兩種類型，分別具

有不同的塗膜厚度與塗料填加劑：

- (1) 塗膜厚度 5-7 μ m，塗料中添加二硫化鉬或鉻酸鋅鉀 (Zinc potassium chromate) 以改善潤滑性和耐蝕性。此二硫化鉬和鉻酸鋅鉀亦可同時添加。
- (2) 有機塗膜厚度 1 μ m，塗料中添加矽乳膠 (Colloidal silica)⁽⁷⁾，其附着性和耐蝕性可參考圖 4 及圖 5。本產品最初是發展出來塗在純鋅鍍層上的絕緣膜 (Electrical insulator) 以增加其耐蝕性。此有機膜可以防止水氣和氧的穿透⁽⁸⁾。

以上介紹的兩種產品在使用幾年後，1 μ m 的塗膜在成形時較少脫落。為了滿足汽車業使用烘烤硬化型產品的趨勢，鋼鐵又發展出 150°C 以下烘烤硬化的塗料⁽⁹⁾，目前這種產



Draw bead test condition:

Tip radius 0.5 R

Drawing speed 200 mm/min

Pressing force 500 kgf

Specimen:

OC Organic-silicate composite

ZM Zincrometal

GA Galvannealed (60g/m²)

GI Hot dip galvanized (120g/m²)

圖 4 各種鍍面鋼片在壓條抽拉 (draw bead) 試驗後之脫落量。

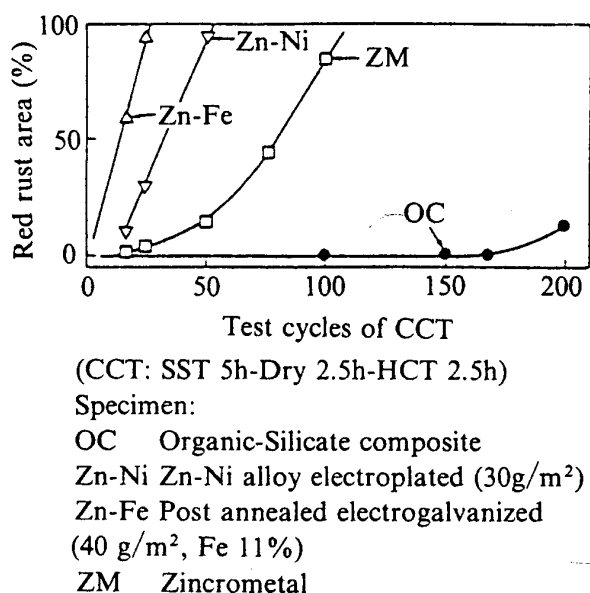


圖 5 各種鍍面鋼片在循環腐蝕試驗中之不上漆耐蝕性。

品的使用量在增加中，同時日本五大鋼廠都有生產⁽¹⁰⁾。

雖然這種樹脂-矽石 (Resin-silica) 複合塗膜的防蝕機構還未知，但以下四點是確定的⁽¹⁰⁾：

- (1) 鋅鎳合金鍍層因加上鉻酸鹽處理及 1 μ m 厚度的有機塗膜而增加了耐蝕性。這種效果在使用親水性樹脂時比不親水性樹脂來得明顯 (圖 6)。另外加入矽乳膠也會改善耐蝕性。
- (2) 腐蝕生成物隨着使用樹脂的不同而改變，當使用親水性樹脂再加上矽乳膠則只有具保護性的腐蝕生成物 ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$) 生成。但假如不使用矽乳膠或使用疏水性樹脂，則腐蝕生成物會包括 ZnO (圖 7)。
- (3) 使用親水性樹脂時，塗膜的吸水量比使用疏水性樹脂時塗膜者多出一倍，加入矽乳膠也會增加塗膜的吸水量，由於吸水量的增加促進了氫氧化鋅的生成。

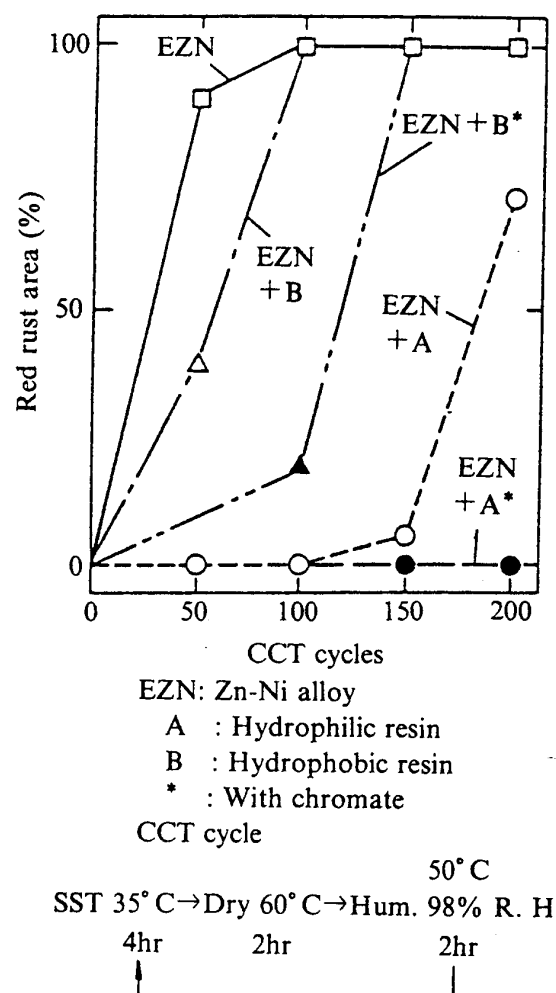


圖 6 有機鋼片中樹脂型式與鉻酸鹽處理之有無對其耐蝕性之影響。

- (4) 有機複合塗料由於只有 1 μ m，對於阻止氧氣穿透到鍍層不甚有效。

從以上的發現，我們可以下結論說有機複合塗膜的耐蝕性是來自於不導電的腐蝕生成物之生成以及此種腐蝕生成物附着在鋼片表面而產生的。非常有趣地是在這裏耐蝕性是由樹脂吸水的特性所產生，而吸水通常是腐蝕發生的原因⁽¹¹⁾。

四、鋅鐵合金電鍍鋼片

在鋅鐵合金鍍面鋼片中，熱浸鍍鐵鋅鋼片 (Galvannealed, GA) 已經被使用了很多

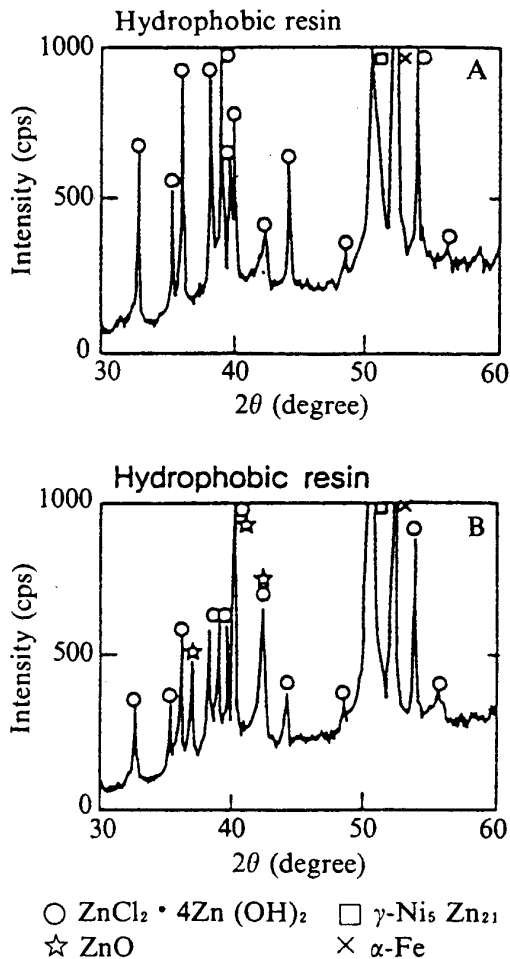


圖 7 有機複合鋼片在 7 天循環腐蝕試驗後之 X 光繞射結果。

年。GA 最早在 60 年代發展於美國，當時發展的旨在減小鋅花以改善熱浸鍍鋅層的上漆性。形成鋅鐵合金鍍層的方法是把熱浸鍍鋅層加熱。1966 年 GA 從 National Steel Corp 被 Fuji Iron and Steel Corp (後來成為 Nippon Steel Corp.) 引進到日本給家電業使用。1977 年 Toyota Motor Corp. 嘗試使用 GA 在耐穿孔腐蝕的部份，當時試用得到非常好的耐蝕性⁽¹²⁾。和純鋅鍍層比較，鋅鐵合金鍍層 (GA) 的上漆附着性由於粗糙的表面顯得十分良好。而鋅鐵的腐蝕電位高，也使得漆膜剝離 (Paint creepage) 的現

象減低；同時，GA 又具有良好的銲接性，使得日本汽車業者在鍍面鋼片中很早就選用了這種產品。

鋅鐵合金電鍍鋼片的發展其目的在達到單面及低鍍層厚度的要求，而這兩點要求以熱浸的製程很難達成。單面純鋅電鍍鋼片也曾被用來加熱以克服以上提到的困難，但最後證實這種製程是不實際的。

研究鋅鐵合金電鍍鋼片作為汽車板金的耐蝕性發現 5%-35% 的鐵含量能提供良好的耐蝕性，其耐蝕性和相同鍍層厚度的 GA 相當，耐蝕性良好的原因在於它們鍍層的活性較低的緣故。然而以彎曲試驗 (Bend test) 來試驗其鍍層附着性發現鐵含量應低於 20%。衝壓時鋅鐵電鍍鍍層的脫落量則比純鋅鍍層少得很多⁽¹⁴⁾。

與 GA 相同，鋅鐵電鍍鋼片在作陰離子電着塗裝時會發生火山口狀的缺陷。電鍍富鐵層或 Fe-P⁽¹⁵⁾ 合金在 Zn-Fe 電鍍層上可以解決這個問題 (圖 8)；若鍍純鐵也可

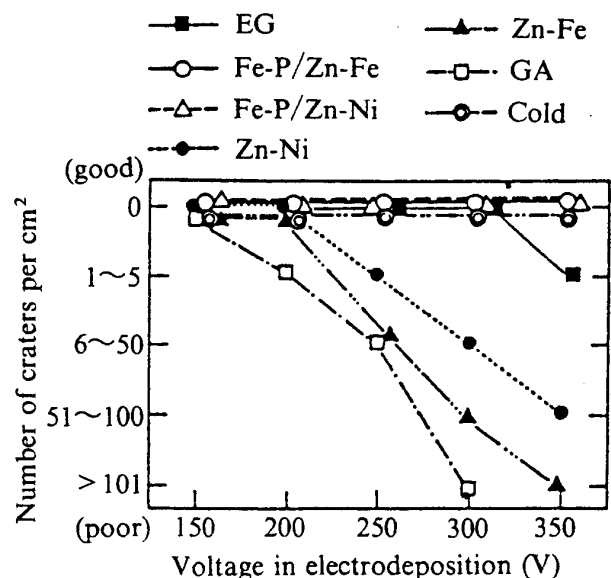


圖 8 各種鍍面鋼片在陰離子電着塗裝時之火山口數目與電着電壓之關係。

解決這個問題，但純鐵鍍層表面過於鈍態而不容易溶解在磷酸鹽處理液中，因此很難獲致細小分布的磷酸鹽結晶核。若在鍍層中加入鋅或磷可以改善磷酸鹽處理性⁽¹⁶⁾，使其和冷軋表面的磷酸鹽處理性差不多。這種上層富鐵層的鍍層重量要大於 2 g/m^2 (圖 9)⁽¹⁷⁾，適當鋅和磷的含量分別為 15-25% 以及低於 0.5%。

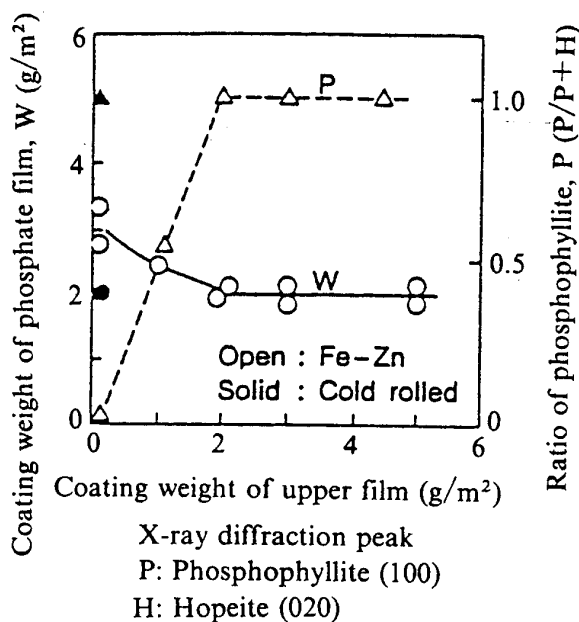


圖 9 上層鐵鋅鍍層厚度對磷酸鹽處理性的影響。

鋅鎳合金鍍層的磷酸鹽處理性及上漆性也可以以富鐵鍍層來改善^(18,19)。Fe-P/Zn-Ni 雙層合金電鍍鋼片已被發展出來而且已被用在汽車外露板。

五、熱浸鍍鋅鍍面鋼片 (Galvannealed, GA)

為了達到汽車體“10-5-2”的耐蝕目標有必要增加鍍層厚度至 40 g/m^2 以上，甚至合金鍍層亦是如此，同時也必須是雙面電

鍍。由於電鍍製程的成本隨着鍍層厚度增加而增加，電鍍的電力成本尤其如此，因此用熱浸鍍製程生產的鋅鐵合金鋼片又開始吸引鋼鐵業界的注意。未上漆鍍面鋼片的耐蝕性隨鍍層厚度增加而增加 (圖 10)。GA 若上漆，則耐蝕性和其他產品相比十分優秀 (圖 11)。

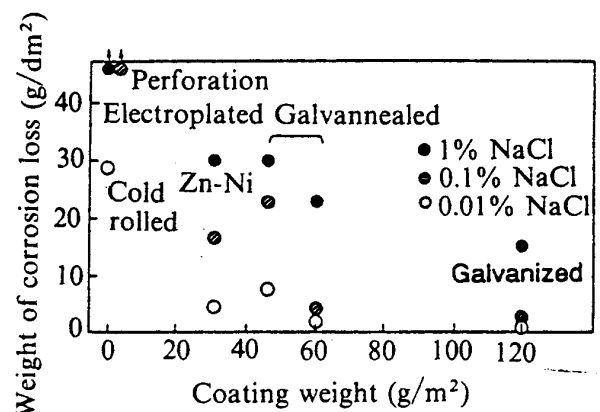


圖 10 未上漆試片之穿孔腐蝕試驗結果。

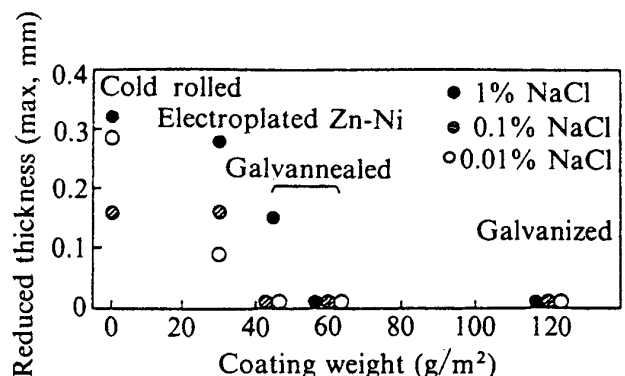


圖 11 陰離子電着塗裝試片的穿孔腐蝕試驗 (試片經磷酸鹽處理，陰離子電着塗裝厚度為 $20 \mu\text{m}$)

鍍層的特性，例如：附着性 (adhesion)、耐蝕性以及上漆附着性和鍍層相組成相關。鍍層相組織是由 δ_1 phase (FeZn_7)， ζ phase (FeZn_{13}) 和少量的 Γ phase ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)

(在鍍層和底材界面)組成。

由圖 12(a)~(c) 可知，當鐵在鍍層中含量昇高時，上漆附着性會提高，同時上漆後腐蝕減輕，但加工粉化現象卻提高⁽²⁰⁾。粉化為 GA 最嚴重的問題，主要發生於鋼片衝壓或彎曲成形時。

粉化產生的原因在於硬的 Γ phase⁽²¹⁾ 存在於鍍層和底材介面。更實際地說，粉化時，鍍層從 δ_1 相和 Γ 相中間或 Γ 相和底材

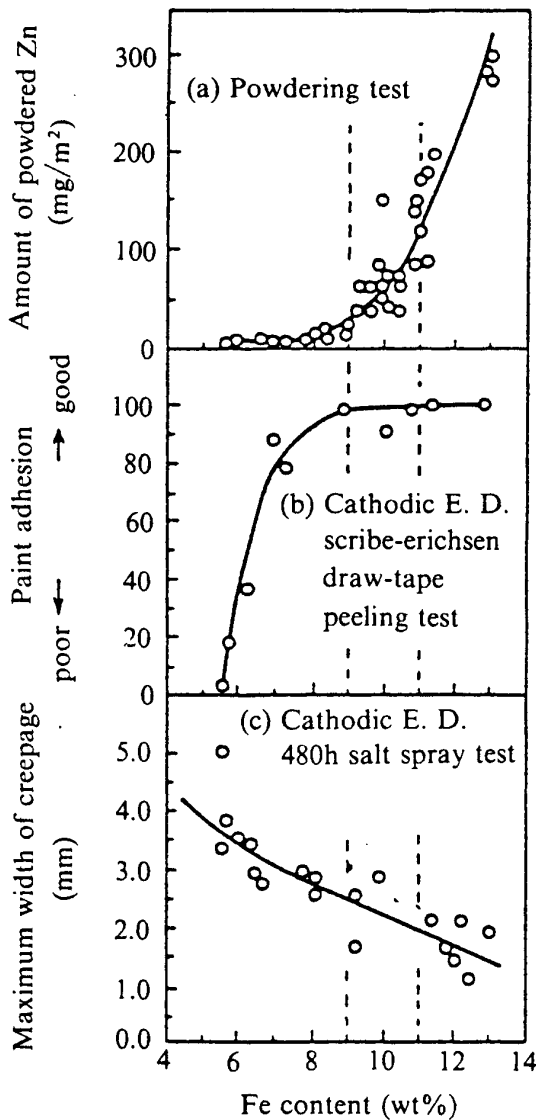


圖 12 熱浸鍍鋅鐵合金鍍面鋼片中鐵含量對鍍層特性的影響。

中間剝離⁽²²⁾⁽²³⁾，圖 13 說明 Γ 相厚度和剝離量的關係。要製造厚的鍍層卻希望粉化不隨厚度增加是很困難的，因為 Γ 相不可避免地會在鐵擴散到鋅層時產生。把鋁的含量控制在 0.1% 以上，並把鐵含量控制在 12% 以下，如圖 14 所示， Γ 相的產生會被抑制

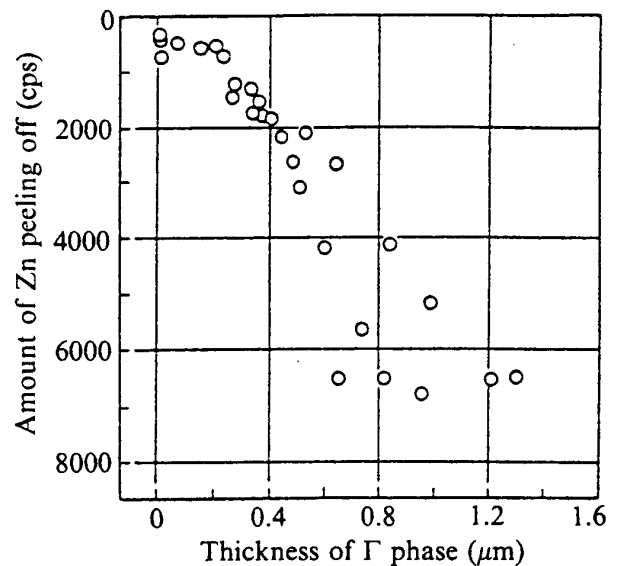


圖 13 Γ 相厚度對成形粉化性質的影響。

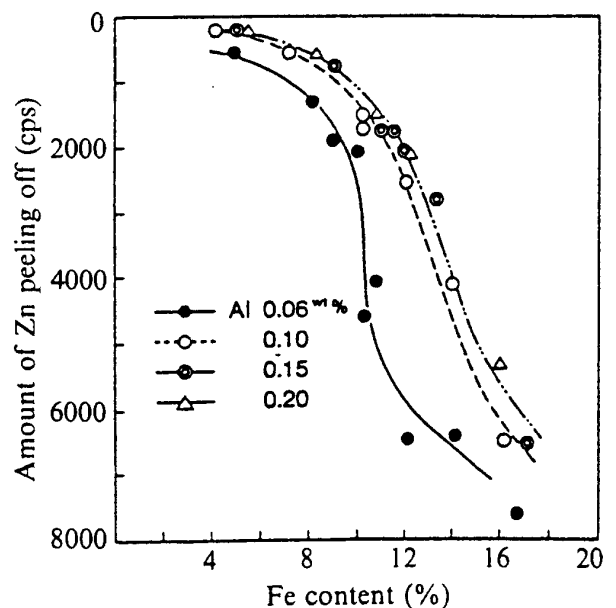


圖 14 鐵含量對粉化特性的影響。

，耐粉化性優異的 GA 就可以製造出來⁽²³⁾。

六、雙層熱浸鋅鐵鍍面鋼片 (Double layered galvanized coating)

借着減少合金化的程度以及 Γ 相的量可以解決 GA 成形時粉化的問題，然而同時也會增加 ζ (Zeta) 相的厚度。 ζ 相比較而具有高摩擦阻力，會於衝壓時產生破裂。

最近發現若在 GA 表面鍍富鐵層 (Fe-P or Fe-Zn) 可以解決以上提到衝壓破裂的問題。其原因是由於 Fe-P 層 (4 g/m^2) 的摩擦阻力較低的關係⁽²⁴⁾。另外若是富鐵的鐵鋅層鍍在 GA 表面，鐵鋅層的硬度隨着鍍層厚度的增加而增加，因此減低了拉伸力 (Drawing force) (圖 15)⁽²⁵⁾。摩擦力試驗後表面外觀的比較 (圖 16) 顯示有 Fe-p 鍍層的表面擦傷較為輕微，這種效果是由於

Fe-Zn 或 Fe-P 的鍍層硬度較大。

使用 GA 的另外一個問題是在電着塗裝時會發生火山口 (Cratering)。富鐵的鍍層鍍在 GA 上可以解決這個問題，如圖 17 所示， 3 g/m^2 Fe-P 可以完全去除火山口⁽²³⁾，而且具有良好的磷酸鹽處理性。雙層的熱浸鋅鐵鍍面鋼片目前已實際被使用而且逐漸在增加中。

關於使用烘烤硬化鋼片 (BH) 在合金化熱浸製程中，BH 的特性必須在浸入鋅槽以及 450°C 至 600°C 的烘烤後維持。以冶金原理來說，使用 Nb 添加的 IF 鋼只有在 $750\sim 600^\circ\text{C}$ ⁽²⁶⁾ 退火以及快速冷卻才會使 NbC 溶解而產生溶解態的碳 (Solute carbon)。因為這溫度高於熱浸時鋅槽以及後來合金爐的溫度，所以有利於製造烘烤硬化型

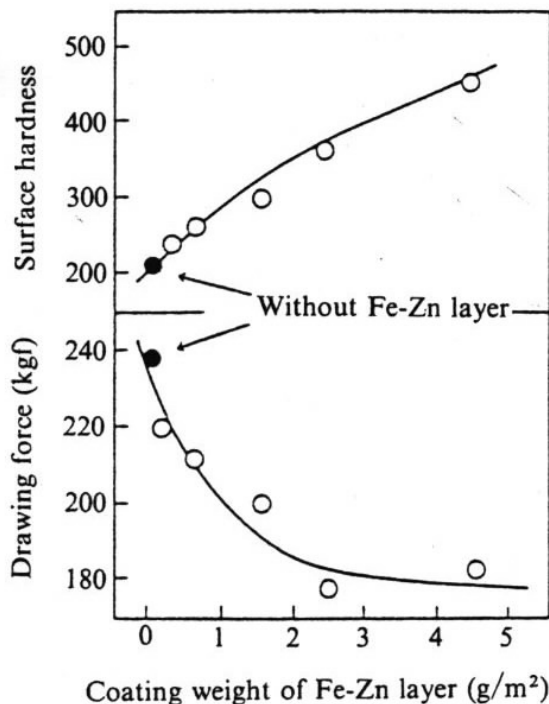


圖 15 鐵鋅鍍層厚度對拉伸力與表面硬度的影響。

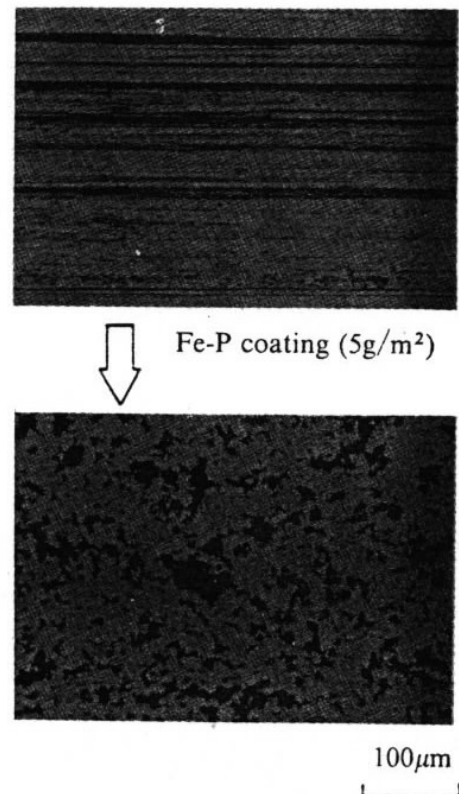


圖 16 熱浸鐵鋅鍍面鋼片 (9% Fe) 在經過磨擦試驗後之光學照片。

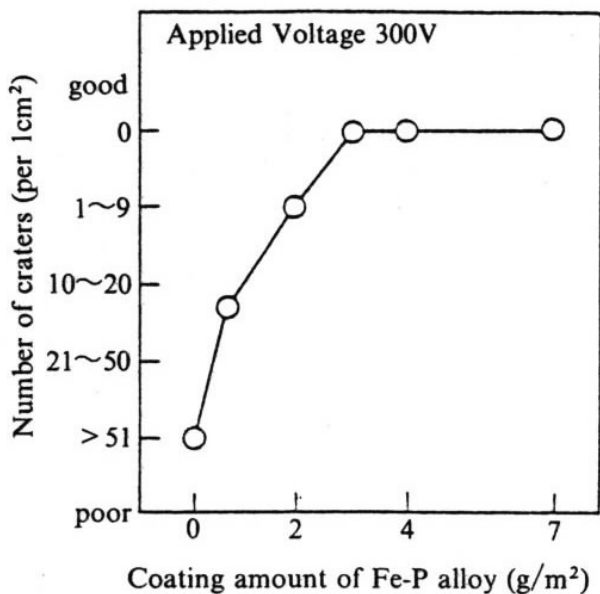


圖 17 鐵磷合金鍍層重量對火山口發生的影響。

深衝級 GA 鋼板，而其商業化也已在計劃中。

七、總結及未來發展

在前面幾節中介紹的鍍面鋼片除了單面熱浸鍍鋅鐵鋼片以及 Zincrometal 以外，汽車業都有使用。目前使用鍍面鋼片的主流如表 1 所示。

至於新的表面處理有更佳的耐蝕性如 Al_2O_3 ⁽²⁹⁾ 或 SiO_2 ⁽²⁸⁾ 分散的合金電鍍已經被提出來。 Al_2O_3 分散的合金電鍍如圖 18 所示，分散的 Al_2O_3 粒子相信可以在腐蝕生

成物生成後阻絕腐蝕電位。另外 Zn-Co-Cr- Al_2O_3 的鍍層也被提出來，其中 Co 幫助生成不絕緣的腐蝕生成物，而 Cr 幫助 Al_2O_3 在電鍍時能和 Cr 一起沈積出來 (codeposition)。如表 2 所示，只要存有極少的合金量，由單一的 η 相組成（和純鋅相同）的鍍層即具有良好的好抗砂石衝擊性 (Anti-chipping properties) 如圖 19 所示⁽²⁷⁾。因此比傳統高合金鍍層更適於作外露引擎蓋。當汽車

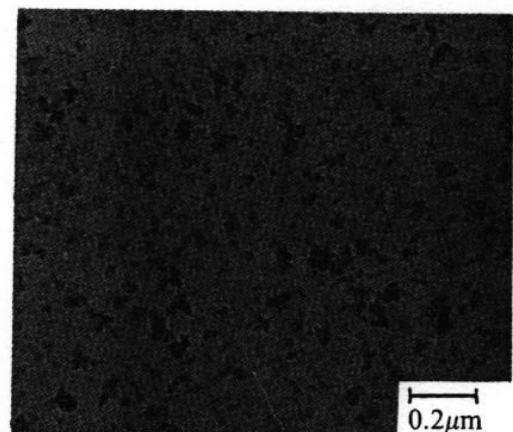


圖 18 Zn-Co-Cr 合金，鍍層中分散 Al_2O_3 之外觀。

表 2 Al_2O_3 分散之 Zn-Co-Cr 合金鍍面鋼片之化學組成 (%)

Co	Cr	Al_2O_3	Zn
0.5~2.0	0.3~1.0	0.1~2.0	balance

表 1 汽車業使用鍍面鋼片之趨勢

Type	Zn-Ni Substrate	GA Substrate
Exposed, exposed side	Zn-Ni or Fe rich/Zn-Ni	GA or Fe rich/GA
Exposed, unexposed side	Zn-Ni or resin/Zn-Ni	GA or Fe rich/GA
Coating thickness	Zn-Ni: 20~30g/m ² resin: ~μm	GA: 30~60g/m ² Fe rich: 3~5g/m ²

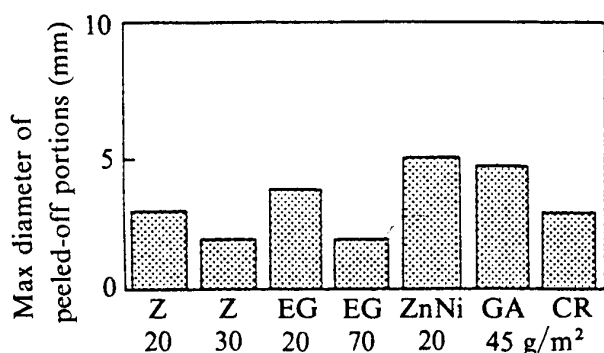


圖 19 各種鍍面鋼片之耐石擊性 (z 表示 Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 合金鍍面鋼片)

防蝕要求的水準日漸昇高之時，使用鍍面鋼片的趨勢是朝向更多種合金元素，多層鍍層以及複合鍍層來發展。在某些場合對特定的腐蝕狀況，甚至可能必須用兩面不同鍍層的產品。

參考資料

- (1) Abner Brenner, *Electrodeposition of Alloys II* (New York and London: Academic Press, 1963), 194.
- (2) T. A. Hirt, "Continuous Strip Plating of Nickel Zinc Alloy", (Proc. of the 3rd AES Continuous Strip Plating, Annapolis, 1980).
- (3) A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa and K. Noji, "Corrosion-resistance of Electroplated Ni-Zn Alloy Steel Sheet", *Tetsu-To-Hagane*, 66 (7) (1980), 3-10.
- (4) A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Hoboh and N. Usuki, "Development of Zn-Ni Alloy Plated Steel Sheet" *Trans. ISIJ* 23 (1983) 923-929.
- (5) Y. Tobiyama, K. Kyono, A. Yasuda and K. Yamato, "Influence of Composition in Zn-Ni Electrodeposited Coating on Frictional Resistance in Press Forming" (Paper presented at the 116th ISIJ Meeting, Chiba, Japan, April 1988), 703.
- (6) H. Krause Heringer, "The Advantages and Uses of Zincrometal in Automotive Bodies", *Sheet Metal Industries*, 56 (1979), 898-905.
- (7) M. Yamashita, T. Kubota, T. Adaniya, "Organic-Silicate Composite Coated Steel Sheet for Automobile Body Panel", SAE Technical Paper Series 862017.
- (8) T. Hara, M. Ogawa, and M. Yamashita, "Chromium-free Type Chemical Conversion Treatment for Galvanized Steel Sheet", *Nippon Kokan Technical Report*, 34 (1982), 49-54.
- (9) T. Mohri, S. Tsugawa, S. Kobayashi, T. Ichida and M. Kurosawa, "Newly Developed Organic Composite-Coated Steel Sheet with Bake-Hardenability", SAE Technical Paper Series 862030.
- (10) T. Watanabe, Y. Shindou, T. Shiota, K. Yamato and S. Nomura, "Development of Organic Composite Coated Steel Sheets with Bake Hardenability and High Corrosion Resistance", Proc. of Int. Conf. on zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), 1989, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan, 80-87.
- (11) K. Takao, H. Ohgishi, K. Yamato, H. Kimura and T. Ichida, "Characteristics of Thin Layered Organic Composite Coated Steel Sheet with Bake-Hardenability for Automotive Body Panel", To be presented in Int. Conf. on Steel in Motor Vehicle Manufacture, 24-26 Sept., 1990, Würzburg, West Germany, VDEh.
- (12) A. Meguro, T. Yamamoto, and J. Aikawa, "The Anti-Corrosion Performance of Various Corrosion Resistant Steel Plates Coated by Paint Film", *Toyota Engineering*, 27 (4) (1978) 136-146.
- (13) T. Adaniya, T. Honma, Y. Ohkubo, T. Watanabe, M. Ohmura and T. Anan, "Electrodeposited Iron-Zinc Alloy Steel Sheet", *Nihon Kokan Technical Report*, 90 (1981) 41-49.
- (14) T. Watanabe, M. Ohmura, T. Honma and T. Adania, "Iron-Zinc Alloy Electroplated Steel for Automotive Body Panels", SAE Technical

- Paper Series 820424.
- (15) T. Hada, T. Kanamaru, M. Nakayama, K. Arai, T. Fujiwara, Y. Suemitsu, M. Sato and Y. Ogawa, "Development and Properties of Zn-Fe Alloy-electroplated Steel Sheet", *Seiteitsu Kenkyu*, 315 (1984) 16-24.
 - (16) T. Irie, K. Kyono, H. Kimura, T. Honjo, K. Yamato, T. Yoshihara and A. Matsuda, "Development of Zn-Fe Alloy Electroplating with Soluble Anode in CHloride Bath", (Proc. of the 4th AES Continuous Strip Plating Symposium, Chicago, U. S. A., 1984).
 - (17) T. Kanamaru, et al. "Effect of outer layer composition in double-layered Zn-Fe alloy electroplated steel sheet on paintability" (Paper presented at the 105th ISIJ Meeting, Tokyo, Japan, 1 April 1983), s337.
 - (18) T. Honjo, K. Yamato, C. Kato and T. Ichida, "Improvement of Paintability with Fe-P Coating on Zn-Fe and Zn-Ni Alloy Electroplated Steel" (Paper presented at the 2nd IAVD Congress, Geneve, March 1985).
 - (19) S. Nomura, H. Sakai, H. Nishimoto, T. Uegaki, M. Sakaguchi, M. Iwai and I. Kokubo, "Zn-Fe/Zn-Ni Double-layer Electroplated Steel Sheet", *Trans. ISIJ*, 23 (1983) 930-938.
 - (20) Y. Takeuchi, et al. "Effect of Fe-content of galvanized coating on surface characteristics" (Paper presented at the 107th ISIJ Meeting, Chiba, Japan, April 1984), S468.
 - (21) T. Fukuzaka, M. Urai and K. Wakayama, "Galvanizing and Galvannealing of Ti-Cr Containing Steel Sheet for Deep Drawing" *Kobe Steel Engineering Repts* 30 (1980) 77-81.
 - (22) Y. Tokunaga, M. Yamada and T. Hada, "The Relation between the Powdering and the Microstructure of the Coating of Galvanized Steel Sheets", *Tetsu to Hagane*, 72 (1986) 109-116.
 - (23) A. Yasuda, H. Koumura, K. Yamato, K. Onizawa, and H. Ota, "Development of High Performance Galvanized Steel Sheet for Outer Panels of Automotives" *Proc. of World Materials Congress. (Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steel)*, ASM-Int., Chicago, (1988) 45-53.
 - (24) A. Yasuda, K. Yasuda, Y. Thbiyama, M. Isobe and K. Yamato, "Qualities of Galvanized Steel Sheet with Fe-P Coating For Automotive Use", *Proc. of The Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVA-TECH)*, 1989, Tokyo, ISIJ, 321-328.
 - (25) Y. Numakura, M. Nakayama, M. Yamada, A. Fukada and S. Konda, "Improvement on Formability of Galvanized Steel Sheets with Fe Rich-Zn Alloy Electrocoated Uppermost Layer", *SAE Technical Paper Series* 900509.
 - (26) T. Irie, S. Satoh, A. Yasuda and O. Hashimoto, "Development of Deep Drawable and Bake Hardenable High Strength Steel Sheet by Continuous Annealing of Extra Low-Carbon Steels with Nb or Ti, and P", *Proc. of the TMS-AIME Symp. on the Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel*, Dallas, USA, (1982) 155-171.
 - (27) S. Umino, K. Yamato, H. Kimura, T. Ichida and T. Irie, "Characteristics of Al₂O₃ Dispersed Zn-Co-Cr Alloy Coating", *SAE Technical Paper Series* 892561.
 - (28) N. Suzuki, K. Oshima and S. Sugisawa, "Development of Anti-stone Chipping Zn-Ni Electroplated Steel Sheet (SZ)", *Sumitomo Metals*, 41 (2) (1989) 145-152.