研究報告

6063合金押出材の黒斑発生におよぼす冷却過程の影響*

中川 弘昭**・山口 敏通**・小沢 秀義**

Influence of the cooling process on black spot formation in
an extruded aluminum alloy, 6063*

UDC 669.715'721'782-12:620.191

NAKAGAWA Hiroaki**, YAMAGUCHI Toshimichi** and OZAWA Hideyoshi**

Some studies have been reported on black spots which appear on 6063 extruded alloys anodized in a sulfuric acid solution. It has been confirmed that black spot formation is induced by holding the alloys for a certain time interval at 300~400°C after direct quench from a solution temperature. However, in a practical extrusion process where forced air cooling is applied, materials do not remain at about 300°C for several minutes. In the present research, a cause for black spot formation was studied with continuous measurement of a cooling process after extrusion. It was found that black spots were not induced only by such a simple cooling condition as air or slow cooling.

Parts of the extruded materials were rapidly cooled when they were transferred on the run-out-table and, thus, contacted the carbon plates. However, the same parts were found to be reheated upon removal from the carbon plates. The materials subjected to such rapid cooling and reheating developed black spots after anodic oxidation, even when reheating time was short. In order to study a precipitation rate in rapid cooling and reheating, the C curves, isothermal aging curves, were obtained both at normal isothermal aging and at reheating after rapid cooling by measuring changes of electrical conductivity. It was found that rapid cooling accelerated the aging process remarkably and produced higher conductivity and lower hardness upon tempering. The above experimental observation favourably explains the phenomena associated with the black spot formation occurring in an industrial process.

(Received Feb. 9, 1973)

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金6063の押出材を硫酸浴で陽極酸化したとき、黒色、灰色あるいは白色のほぼ円形の斑点を生ずることがある。このような欠陥を以下黒斑と称するが、この黒斑は形材としての商品価値を著しくそこなうばかりでなく品質的にも劣るため、製造現場においては押出工程における形材の冷却方法や、陽極酸化工程における諸条件に工夫をこらし黒斑防止につとめている。しかし製品の形状が多岐にわたるため、大型断面の形材や中空のものについてはいまだ黒斑の防止策が確立しているとはいえない。

黒斑の発生原因としては、押出後における形材の冷却過程で徐冷された部分に粗大な Mg_2Si 相が析出し、この組織の局所的な差異が表面の電気化学的性質を変化させ、アルカリエッチにおけるスマットの付着や電解における局所的電流密度の増大による発色を生ずるものとされている¹⁾²⁾³⁾。また実験的にも溶体化処理温度から300~400°Cの温度に直接焼入れを行ない、一定時間保持することによつて黒斑が発生することも確められている¹⁾²⁾。

ただしこの種の実験からえられた結果によれば、黒斑発生のためには300~400°Cで数分以上保持されるというきわめて遅い冷却過程を経ることになる。

* 軽金属学会第42回春期大会(47-5)にて発表した。

** 日鐵カーテンウォール株式会社(東京都)
Nittetsu Curtainwall Co., Ltd. (Tokyo)

サッシなど建材の製造に直接たずさわる著者らの経験からも、強制空冷がききにくい大型、厚肉の中空型材に黒斑が発生しやすいこと、黒斑部をしらべると硬度が低く電気抵抗は小さく過時効状態にあると考えられること、さらには黒斑の防止策として冷却風量の増大が効果を示すことなど、黒斑の原因を局所的な徐冷と考えることによつて一応理解できる事実もある。

しかし通常強制空冷がとられている押出工程で、300℃程度の高温に数分以上も保持されるといつたように冷却速度が遅滞するような現象がおこることはかなり疑問である。実際に著者らが現場的に型材の温度を測定した結果では、200℃付近までは50℃/min程度のかかなり急速な冷却が行なわれており、局所的にも特別な徐冷部分の存在を予想することは困難であつた。

また黒斑の発生状況を現場的に調査すると、黒斑は押出プレスの長手方向にほぼ一定の間隔をおいて発生し、しばしばこれがランアウトテーブル上のカーボン（型材にすり傷がつかないように支えるグラファイトのブロックで、ランアウトテーブルに一定の間隔で取付けられた横棧）の間隔と一致する場合がある。しかもこの黒斑は**Photo 1**に示すように例外なくカーボンとの接触面側で発生している。この事実は黒斑の発生がカーボンとの接触によつて、他の正常部とは異なる冷却過程を経たためによるものと考えられる。

このようなことから本研究では、押出工程における型材の冷却過程と黒斑発生との関係について、カーボンとの接触を考慮した実験室的シュミレーションを行ない、黒斑発生の原因となる熱履歴について検討を行なつた。その結果、黒斑の発生はこれまで考えられてきたような局所的な徐冷がその原因となるのではなく、ランアウトテ

Table 1 Chemical composition of the 6063 alloy.
(unit: wt%)

Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
0.50	0.40	0.18	0.01	0.01	0.02	Bal.

Photo 1 Black spotted area on surfaces of an extruded 6063 alloy.

ーブル上で静止した型材とカーボンとの接触部が局部的に急冷されてクーリングテーブルにうつされ、カーボンとの接触がたたれると周囲の高温部からの熱をうけて、再び加熱されるという押出工程特有の熱履歴に起因するものであることを明らかにすることができた。

またこのような急冷後の復熱現象によつて、 Mg_2Si の析出が単純な徐冷にくらべて著しく促進され、局部的に過時効状態に達しうることについても実験室的な確認を行なつたのでこれらの結果について報告する。

2. 実験方法

(1) 黒斑の判定基準を定めるための予備実験

現場工程で黒斑が発生した押出材について、黒斑部の硬度、導電率および反射率の測定を行ない黒斑の判定基準を検討した。この場合硬度の測定には東京衡器製ビッカース硬度計を、導電率の測定には Dr. Förster 研究所製2063型シグマテスターを、そして反射率の測定には東洋理化製 UGV-3 型変角光沢計をそれぞれ使用した。また黒斑検出のための陽極酸化処理の諸条件、とくに黒化を促進すると思われる中和処理については、適切な条件をきめるための実験を行なつた。

(2) 押出材の冷却過程のシュミレーション

Table 1 に示す組成の6063合金を、厚さ 3 mm、幅 35 mmの平板状に押出し、これを長さ 300 mm に切りそろえたものを2枚合せにして、その間に熱電対 0.6mm CAをはさみこみ約 1 mm のアルミ線でしばつて固着しこれを試験試料とした。この試料を 520℃に加熱したのち、空冷、カーボン接触およびアスベスト接触での冷却曲線を求めた。**Photo 2** はカーボン接触の状態を示す。また押出材がランアウトテーブルからクーリングテーブルに移動する際、カーボンとの接触位置が変わることを考慮に入れて、冷却の途中でカーボンとの接触を中断した場合の冷却曲線を求めた。さらにこれらの試料のすべてについて陽極酸化処理を行ない黒斑の発生状況をしらべた。

(3) 冷却過程の熱履歴と析出速度

押出材の冷却過程のシュミレーションで見出した急冷部の復熱現象と類似の熱履歴によつて、析出速度が促進されることを確認するため、塩浴中に焼入れる step quench および up quench でカーボン接触と類似の熱履歴を再現して、熱履歴に対する析出速度の関係を導電率により測定した。

3. 結 果

3.1 黒斑の判定基準と陽極酸化条件

前出の**Photo 1** は工業的に生産された6063合金の T5 処理した押出材を、15% H_2SO_4 浴で陽極酸化したときに

発生した黒斑部の1例を示したものであるが、この黒斑部について反射率の分布および化成酸化膜を剝離して、硬度および導電率を測定した結果はFig. 1の通りであった。図のごとく黒斑部の硬度は正常部に比べて著しく低く、導電率は高い値を示している。

また水上ら³⁾および田中ら⁴⁾は電顕観察によつて黒斑部の Mg_2Si の析出相が粗大な棒状、板状に成長していると報告しているが、これらを考え合わせると黒斑部は一種の過時効状態にあると考えられる。

なお黒斑部の黒化の程度を数値化するため、反射率の測定に合わせて色差計による明度の測定も行なつたが、反射率の方が目視との対応がよいので以下黒化の程度を反射率で数値化することにした。この場合黒斑の黒化程度は陽極酸化処理の条件によつても変化するので、このため520℃に加熱したのち300℃の塩浴に焼入れ、10分間保持した試料についてアルカリエッチ後の中和処理の温度と処理時間を変化させ、陽極酸化によつて強く黒化する条件を求めた。

Fig. 1 Hardness and electric conductivity on black spotted area.

Photo 2 Sample on a graphite plate for cooling.

Fig. 2 および Fig. 3 は、それぞれ 10% HNO_3 および 10% H_2SO_4 を中和液とした場合の、反射率におよぼす中和液の温度と時間の影響についてしらべたもので、中和液の温度が高く中和時間が長いほど黒化が進行していることを示している。また 10% HNO_3 の方が 10% H_2SO_4 よりやや黒化が強くなるので本実験では中和条件を 10% HNO_3 , 80℃, 3分一定とし陽極酸化処理条件を Table 2 の通り設定した。

3.2 押出直後における冷却過程のシュミレーション

(1) 試料を雰囲気炉中 520℃, 30分溶体化処理して空冷した冷却曲線, 溶体化処理後カーボンに接触させて急

Fig. 2 Relation between reflex ratio and temperature after neutralization in a 10% HNO_3 solution.

冷した冷却曲線, および形材をアスベストで断熱状態にして徐冷した冷却曲線をそれぞれ Fig. 4 に示す。この場合カーボンの寸法は厚さ32 mm, 幅 75 mm, 長さ590 mm とし, 常温および 200℃に予熱したものにそれぞれ試料を接触させた。この予熱温度は実際の押出工程で, ランアウトテーブルのカーボン温度を実測した際の最高温度が約 190℃であつたので, 本研究では 200℃一定とした。

図のごとくカーボンに接触させた試料は, カーボンの予熱の有無にかかわらず空冷した試料にくらべて著しく急速に冷却され, カーボンとの接触部が 300℃付近の温度域で徐冷されることはないということを確認した。

これらの試料のすべてを冷却のまま, あるいは T5 処理に対応する 185℃, 2.5 hr 人工時効処理をしたのち陽極酸化処理を行なつたが, いずれの試料にも黒斑は発生しなかった。アスベスト保温の場合のように, 200℃まで冷却するのに25分を経過するような徐冷の場合でも黒斑が発生しないということは, 押出材の部分的徐冷が製造工

程における黒斑の原因とは考えられないことを示している。

(2) 生産時押出された材料は, ランアウトテーブルのカーボンにうけられて移動しクーリングテーブルにうつされるが, この場合材料がカーボン上に保持される時間は比較的短時間である。このような押出材の熱履歴をシュミレートするため, 同じ条件で溶体化処理した試料をカーボン接触冷却途中でカーボンからはなしたときの冷却曲線を Fig. 5 に示す。

図の曲線⑤はカーボンに接触することなく空冷した場合の冷却曲線であり, 曲線①~④はカーボン接触冷却でそれぞれ 250℃, 300℃, 350℃および 400℃になつたとき, 試料をカーボンからはなした場合の曲線である。この場合いずれもカーボン接触を中断した直後もなお20~30℃温度が低下してから, カーボンに接触しなかつた部分, すなわち冷却のおこなわれている空冷部からの熱伝導で再加熱されて温度が上昇している。この場合, カーボン接触部の温度が低く空冷部との温度差が大きいほど温度上昇は大きく, たとえば曲線①および②では 100℃以上の復熱現象が観測されている。

この曲線①~④に対応する冷却過程をとつた試料について, 冷却のまま, および180℃, 2.5時間の焼もどしを行なつた試料それぞれに陽極酸化処理を行なつたところ, 復熱の小さい曲線④に対応する試料を除き, 曲線

Table 2 Anodizing condition.

process	Solution	Concentration (%)	Temperature (°C)	Time (min.)
Deoiling	H ₂ SO ₄	6	55	1
Etching	NaOH	5	60	7
Neutralization	HNO ₃	10	80	3
Electrolysis	H ₂ SO ₄	15	20	30

(Constant current density of 1.5 A/dm²)

Fig. 3 Relation between reflex ratio and temperature after neutralization in a 10% H₂SO₄ solution.

Fig. 4 Cooling curve of test specimens.

Fig. 5 Simulation of thermal history.

①, ②および③に対応する試料のすべてにカーボンとの接触部分に黒斑が発生した。

Fig. 6 は反射率の測定によって黒斑の発生状況を示したものであるが, (a)は冷却のまま, (b)はさらに人工時効処理を行なったものである。いずれの場合もカーボン接触によって急冷されて, 温度低下の著しいものほど反射率は低く黒化の進んだ表面となっている。(a)および(b)を比較すると, 人工時効処理した場合, 全体に反射率が低

Fig. 6 Reflex ratio of specimens ① to ④.

Fig. 7 Hardness and electric conductivity of specimens after cooling.

Fig. 8 Hardness and electric conductivity of specimens upon artificial aging after cooling.

下し目視でも黒化がやや進行しているようである。押出材に発生する黒斑現象は T5 処理の燃戻に原因があるのではなく, それ以前の冷却過程にあることは明らかである。

Fig. 7 および **Fig. 8** は冷却のまますなわち(a)および人工時効処理を行なったもの, すなわち(b)のカーボン接触部付近の硬度分布, ならびに導電率の分布をそれぞれ示すが, カーボン接触部は人工時効処理によってもあまり硬化せずまた導電率も高く, **Fig. 1** に示した押出材に見られる黒斑部付近の硬度分布とよく対応している。

Fig. 8 に示す人工時効処理した試料にくらべると **Fig. 7** に示す冷却のままの試料は, 全体に硬度も低くカーボン接触部と空冷部, すなわちカーボン接触の中心部と中心から 100 mm はなれた部分間における硬度差はあまりみられない。しかし一般的にいえばカーボン接触の中心部は硬度が低い傾向にあるが, **Fig. 7** における曲線①すなわち 250°C までカーボン接触をつづけた場合, 逆に硬度が高くなっている。これは 250°C といった低い温度まで冷却し復熱させた場合は微細な析出相がみられ, この析出硬化の影響によって硬度が低下しなかったものと思

Fig. 9 Simulation of thermal history based on step quench and upquench.

われる。

3.3 冷却過程の熱履歴と析出速度

前項の冷却過程のシュミレーションで単純な冷却の場合、アスベストで保温された試料では 520°C から 200°C まで冷却するのに 25 分を要したが、この試料では陽極酸化を行なっても黒斑が発生せず、人工時効処理した試料についても空冷材とほぼ同様の傾向がみられた。

これに対しカーボン接触を中断させて復熱現象の見られた試料では、200°C まで数分で冷却しているにもかかわらず黒斑が発生した。この黒斑部は人工時効処理によってもほとんど硬化せず、導電率も高く、通常の黒斑部に観察されると同様な過時効状態を示している。

このことは 6063 合金では単純な冷却に対しては焼入れ感受性が著しく鈍感で、かなりの徐冷を行なっても焼入

れが可能であつて冷却中に析出を生ずることはあまりないが、数分以内のかなり急速な冷却でも冷却過程で急冷、再加熱といった熱履歴をとるときは析出速度が著しく促進されていることになる。

この点を確認するため、塩浴中に焼入れる step quench および up quench でカーボン接触と類似の熱履歴を再現、これの析出過程をしらべるため導電率を測定した。

Fig. 9 は比較した 3 種の熱処理を模式的に示したものである。すなわち、A 処理は時効温度の塩浴に直接焼入れてそのまま保持し恒温析出させたもので、シュミレーションとしては徐冷の場合に対応するものである。B 処理は押出材の冷却過程のシュミレーションとして 520°C から 145°C の塩浴に焼入れ 10 秒保持したのち、250~400°C の塩浴にうつし A 処理と同様の時効を行なつたものである。145°C の塩浴での保持時間については、5~300 秒の範囲で変化させた後の時効に対する影響を、かたさおよび導電率によつて調べたが、10 秒以上では全く変化がなかつたので時間は 10 秒一定とした。

C 処理は 520°C から室温に水焼入れし、250~400°C の塩浴にうつして A 処理と同様の時効を行なつたもので、通常の水焼入れ時効と同一のものである。

Fig. 10 は時効温度を 250, 300, 350 および 400°C としたときの 3 種の熱履歴をもつ試料の時効にともなう電気抵抗の変化を導電率で示したもので、析出速度は水焼入れした C 処理がもつともはやく、恒温析出の A 処理がもつともおそい。ここで行なっている時効処理は、通常の時効硬化を期待する場合にくらべてかなり高温で、一般にあらゐ析出相が形成されていると考えられるから、導電率は基地の溶存濃度に比例し、したがつて析出量の尺度となるものと考えられる。

Fig. 11 は導電率がそれぞれ 53, 54 および 55% となる等導電率曲線を、A 処理、B 処理および C 処理の 3 種の熱処理について求めたものである。Fig. 11 から明らかなごとく、冷却過程の熱履歴によつて析出速度は大きく異

Fig. 10 Electric conductivity versus aging time.

なり、一度時効温度以下に冷却されると析出速度は大きく促進される。

導電率を求めた試料を陽極酸化してその反射率を測定した結果を **Table 3** に、またその黒化の状況を**Photo 3** にそれぞれ示す。**Fig. 12** は Fig. 11 と同様に目視で明らかに黒化が認められる反射率 5 の等反射率曲線を求めたもので、この曲線は Fig. 11(b) の導電率 54%一定とした

Table 3 Reflex ratio (cooling process A, B and C)

	Time (min.)	Temp. (°C)							
		0.2	0.6	1	3	6	12	30	
cooling process (A)	400	44	42	42	39	38	35	30	
	350	44	42	40	32	⑰	⑫	⑧	
	300	43	37	35	⑫	④	②	②	
	250	45	44	40	35	⑯	⑤	③	
cooling process (B)	400	34	32	27	25	23	22	20	
	350	32	23	22	⑫	④	③	②	
	300	37	35	⑯	③	①	②	②	
	250	31	22	34	23	⑮	⑥	②	
cooling process (C)	400	45	46	46	35	28	22	25	
	350	32	⑪	⑨	②	②	②	②	
	300	27	24	⑯	①	①	①	①	
	250	43	45	40	37	20	⑤	①	

Note: ○mark shows the black surface appearance

Fig. 11 Curve of 53, 54 and 55% of electric conductivity. (cooling process A, B and C)

場合とよく反応している。

生産工程における押出材では普通陽極酸化処理の前に T5 処理を行なうが、これを考慮して 185°C、2.5 時間の焼もどしを行なってから陽極酸化を行ない、Fig. 12 と同様に反射率 5 の等反射率曲線を求めた結果を **Fig. 13** に示す。

Photo 3 Surface appearance of test specimens after anodizing. (cooling process A, B and C)

Fig. 12 Reflex ratio curves of process A, B and C. (reflex ratio value-5)

Fig. 13 Reflex ratio curves of artificial aged specimens.
(reflex ratio value-5)

Fig. 14 Relation between hardness and aging time at 350°C. A, B and C denote different cooling processes. Artificial aging was done at 185°C for 2.5 hr.

Fig. 12 と Fig. 13 とを比較してみると、人工時効処理材の方がA処理、B処理およびC処理のいずれの曲線も短時間側に移動している。実際目視による相対的判定では人工時効処理を行なわない場合、反射率15から黒化が認められるのに対し、人工時効処理材では反射率5以下ではじめて相対的な黒化が認められた。

このように人工時効処理材の方が早く黒化があらわれはじめてるように見えるが、これは人工時効処理によつて全体に反射率が低下するので、Fig. 12 における人工時効処理を行なわない試料の黒斑のみられる反射率約15について等反射率曲線を描いたものと比較すると、反射率の低下した分だけ低い値となり曲線が短時間側に進んだ傾向となるが、しかし実際に黒斑があらわれはじめる時間はいずれの場合もほとんど同じと考えてよい。

Fig. 14 は時効温度を350°CとしたA処理、B処理およびC処理の3種の熱処理について、さらに人工時効処理として185°C、2.5時間の焼戻しを行なった場合の350°Cにおける時効時間と硬度の変化の関係を示した。この硬度の変化もさきの導電率、反射率の変化と同様に、350°Cにおける析出がより低温に冷却されることによつて促進され、この析出によつて過飽和度が低下しているため、185°Cの時効では硬化の程度が低いと考えられる。

4. 考 察

黒斑の発生原因が型材のカーボン接触による急冷と、型材がカーボンからはなれたあとの再加熱という押出工

Fig. 15 Cooling curve of an extruded hollow section.

Fig. 16 Cooling curve of extrusions. (no load, loaded 2 kg and 5 kg)

程特有の熱履歴によることは、前述の実験室的検討によつて明らかにすることができた。

このことから現場で経験的に知られている押出材のカーボン接触面側に、カーボン間隔と同じ間隔で発生することは容易に理解できる。また中空材あるいは単重（型材の単位長さ当たりの重量）の大きい型材に黒斑が発生しやすいことも想定できる。

Fig. 15 は Fig. 5 の場合と同様な方法で中空材の冷却過程におけるシュミレーションの、そして **Fig. 16** はソリッドのバー材について接触圧力を変化させたときの冷却過程におけるシュミレーションのそれぞれの冷却曲線を示す。中空材の場合、形状的にカーボン接触面と空冷面との温度差が大きいと考えられ、Fig. 5 に示したソリッド材に比較して再加熱による温度上昇が大きい傾向にある。また単重の大きい型材はカーボンとの接触圧力が大きいため、Fig. 16 に示したように急冷速度が著しくはよくなり、その結果空冷部との温度差も大きくなつて再加熱による温度上昇が大きくなると考えられる。このようなことから黒斑の発生は押出材の形状にも影響のあることが理解できる。

急冷、再加熱といった熱履歴による析出の促進は、急冷によつて析出の核形成が行なわれ、その後の再加熱に

よつて急激に生長するものと考えられる。その結果、この熱履歴を経た部分は黒斑の原因となる局部的過時効状態になっており、Fig. 1 に示したように導電率は高く、硬度は低い現象を示すものと考えられる。この急冷、再加熱による析出速度は、一般の恒温析出のC曲線と同様300～350℃で最も早く、これ以上あるいはこれ以下の温度ではおそくなっている。Fig. 11に示す導電率の結果からみると、400℃および250℃における析出速度は同程度であるにもかかわらず、250℃の場合には黒斑が発生しており400℃の場合には発生していない。このことは400℃と250℃では同程度の析出量ではあるが、析出物の形状および分布の状態に差があつて、ある特定の析出状態のときに黒斑が発生するものと思われる。

析出速度を確認するために行なつた熱履歴シュミレーションの実験において、現場に対応する熱履歴としてB処理という冷却過程を想定した。この過程で現場の熱履歴に最も近いと思われる、再加熱後の高温保持時間約1分という試料に発生した黒斑の黒化の状態は、実際に現場でみられる場合の黒化度よりも発色の程度がうすかつた。これは実際の生産工程時における押出型材と、今回の実験における試料との析出状態の違いにもよると思われるが、田中ら⁴⁾の報ずるごとく陽極酸化処理時の電流密度の条件を変えることによって再現できるものである。

5. 結 論

6063合金の押出過程において発生する黒斑現象について、冷却過程がおよぼす影響について検討した。その結果をまとめるとつぎの通りである。

- (1) 押出後の冷却は、空冷あるいは徐冷といった単純な冷却条件のみでは黒斑は発生しない。
- (2) 押出後の型材はカーボン板にうけられてランアウ

トテーブルに送られるが、このカーボン板と接触する部分は空冷部にくらべて著しく急冷され、カーボン板からはなれるとその部分が再加熱されることを確認した。このような急冷、再加熱という熱履歴を経た試料は、たとえ再加熱による復熱が短時間であつても陽極酸化後カーボン接触部に黒斑が発生した。

この黒斑は人工時効処理を行なつたもの、あるいは行なわないもののいずれにもみられ、工業的に生産される場合に発生する黒斑現象によく対応する。ただし黒斑は急冷、再加熱といった熱履歴の、ある温度幅の範囲内においてのみ発生するものである。

(3) 急冷、再加熱の析出速度を確認するため、通常の恒温析出処理の場合の熱履歴におけるC曲線と、急冷、再加熱における恒温析出C曲線を導電率の変化より求めた結果、後者の場合は著しく析出が促進され、焼もどしを行なうと導電率が高く硬度の低い過時効状態になることを確認した。この結果300～350℃において最も析出がはやく、それより高温あるいは低温になるとおくれる。この析出挙動は400℃以上の場合を除いて黒斑現象とよく対応する。

終わりにのぞみ、本研究についてご指導いただきました東京大学宇宙航空研究所堀内教授に厚く御礼申し上げます。なお本研究の遂行にあたり協力いただいた藤野精一君に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 神山, 黒沢: アルミニウム表面処理調査報告, 第36号(昭和44年), 23
- 2) 岡村, 島, 佐野, 菊地: アルミニウム表面処理調査報告, 第62号(昭和47年), 34.
- 3) 水上, 平沢, 小林, 坂本, 高木, : 軽金属学会第37回秋期大会講演概要, 37.
- 4) 田中, 斎藤, 川瀬: 軽金属, 22 (1972), 39.