

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜/基板界面密着強度と皮膜/基板界面構造に及ぼす溶融Zn中Alの効果

足立 吉隆*・荒井 正浩*・中森 俊夫*²

Effect of Al in Molten Zinc on Adhesion Strength in Galvanized Steel

Yoshitaka ADACHI, Masahiro ARAI and Toshio NAKAMORI

Synopsis : We investigated on shear adhesion strength of galvanized steel (GA), focusing on interface structure. Galvanizing was performed at the several dipping conditions which was varied in the range between 0.05 and 0.18 mass % aluminium in molten zinc bath. The interface structure was evaluated employing scanning electron microscopy (SEM) and electron channeling pattern (ECP). High aluminium added to molten zinc raised the minimum interface adhesion strength of the coating around 9 mass % iron. Moreover, ruggedness with pitch of α -Fe grain size was remarkably formed at coating/substrate interface, only when the substrate sheets were galvanized in high aluminium-containing zinc-bath. The ruggedness formation seems to be caused by the difference of Γ phase growth rate between on (111)-(113)-(313) α and on the plane of [010] α zone. Γ phase grew slower on (111)-(113)-(313) α compared to on the plane of [010] α zone. The dependence of Γ phase growth behavior on iron orientation was promoted by aluminium addition to molten zinc bath. From above mentioned results, the model that GA coating/substrate interface adhesion strength was varied with geometrical shape of the interface, which was reported previously, can be expanded to explain not only effect of iron in coating but one of aluminium in molten zinc.

Key words : galvanized steel ; diffusion ; ledge ; orientation ; interface ; adhesion ; Fe-Zn intermetallic compound ; ruggedness.

1. 緒言

拡散による種々の材質制御が多くの系でなされているが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Galvanized Steel : GA) もその一例である。このGAは α Feと有限厚さのZn間の拡散現象を利用して皮膜組織制御がなされている表面処理鋼板である。これまでに、実用的なことを考慮したGA皮膜組織と皮膜性能を関連づける研究が行われており^{1)~7)}、例えば、曲げ加工にともなう皮膜内部での破壊は $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (Γ) 相の成長にともなって顕著に起こると報告されている¹⁾。一方、実用的な課題から離れて α Fe/Zn拡散現象の素過程を解明しようとする研究もその解析手法の開発とともに報告されている^{8)~14)}。その素過程解明のための解析手法は透過型電子顕微鏡 (TEM) によるもの^{8)~13)}、メスバウワーによるもの¹⁴⁾であり従来の光学顕微鏡観察、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) あるいはX線回折手法とあわせてこの系の拡散現象解析の手法として適用されている。著者らは基礎・実用の両面から興味を持たれる溶融亜鉛めっき鋼板の加熱合金化処理にともなう皮膜/基板界面構造と界面接合強度の関係について調査し、皮膜中Fe含有量の増加にともない界面接合強度は上昇し、この現象がTEM観察より $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ (Γ) 相/ α Fe界面の成

長レッジ形成に起因すること、また Γ 相成長が沿面成長機構により進行していると考えられることを示した¹⁰⁾。

ところでGA皮膜の組織制御方法として溶融めっき時のZn浴中へのAl添加が加熱合金化処理条件と同様に重要とされているが¹⁵⁾、GA皮膜/基板界面構造及び界面接合強度にどのような影響を及ぼすかについては必ずしも明らかになっていない。そこで本報では、特に皮膜/基板界面構造に注目し、低Al添加浴GA (以下、低Al-GA) では見られない高Al添加浴GA (以下、高Al-GA) における α Fe/Zn拡散反応の特異性を示すとともに、その高Al-GAの皮膜/基板界面接合強度との関係について調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材の作成

用いた基板は前報¹⁰⁾と同じ極低炭素Ti添加鋼 (以下IF鋼と呼ぶ) である。また一部には歪焼鈍法により結晶粒を粗大化 (約300-600 μm) させた99.999%の高純度電解Feを用いた。IF鋼板、高純度Feの表層を清浄化するために、前者は10vol% NaOH中で浸漬脱脂し、後者は60°C以上に保持した硫酸二水和物の飽和した50vol%過酸化水素水中で化学研磨

平成5年12月28日受付 平成6年5月13日受理 (Received on Dec. 28, 1993; Accepted on May 13, 1994)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)特許部 (Intellectual Property Department, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

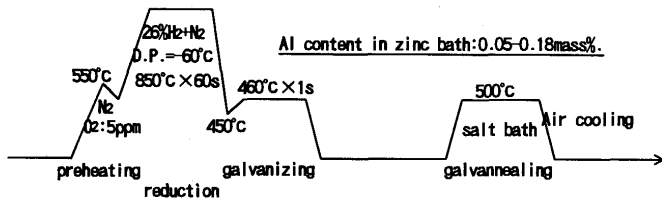


Fig. 1. Galvanizing and galvannealing process.

した。その後実験室規模の縦型溶融めっき装置（株）レスカ製）に取付け、Fig. 1に示す条件で前熱処理及び溶融亜鉛めっきを行った。ここで、Zn浴中のAl濃度は0.05-0.18mass%（以下単に%と表示する）と変化させた。加熱合金化処理は、500°Cに保持した塩浴中に所定時間浸漬後空冷することにより実施した。

2・2 皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の解析手法

皮膜組織観察及び観察試料の作成は以下の方法によった。皮膜組織を断面方向から観察できるように樹脂埋めした試料をエメリー紙で研磨し続いて油性バフ研磨により鏡面化した後、0.05vol%ナイトールでエッチングし観察試料とした¹⁶⁾。組織観察はSEMで行った。皮膜/基板界面構造の観察は、GA皮膜を0.1vol%のインヒビター（朝日化学（株）製710N）を添加した10vol%HClによって溶解除去し、露出した鋼板表層組織をSEMで観察することによった。また基板結晶粒の結晶方位は、電子線チャンネルリングパターン法（ECP）で同定した。

2・3 界面接合強度評価方法

皮膜/基板界面接合強度を、引張剪断接着試験により評価した。ここで測定した界面接合強度は、基板の強度が変わると変化し、また負荷時に剪断変形とともに曲げ変形も加わるため、厳密な意味をもつ剪断界面強度とはいえないが、その優劣を評価するには十分な意味をもつと考えられる。また、本実験条件下では接着剤凝集破壊と皮膜/基板界面破壊が生じ、皮膜内部破壊は認められなかった¹⁰⁾。したがって、引張剪断接着強度は界面の接合強度の指標になると考えられる。接着剤には、サンスター技研（株）製一液型構造用エポキシ系接着剤を用い、長さ80mm幅20mmの二組のGAを接着した（接着面積250mm²（幅20mm×長さ12.5mm））。接着剤の厚みは約250μmとした。試験片の長手方向を引張方向とし、引張速度は1mm/minとした。

3. 実験結果

3・1 界面接合強度評価

Fig. 2はめっき時のZn浴中Al濃度を変更した場合の界面接合強度と皮膜中Fe含有量（以下合金化度と呼ぶ）の関係を示す。前報¹⁰⁾で述べたように合金化度に対する界面強度の変化挙動は9%Fe付近で極小値を示し、この傾向はZn浴中Al濃度によらず同じであった。9%Fe付近で界面強度が極小値を示すのは皮膜中に延性に富むη相が消失しかつ皮膜/

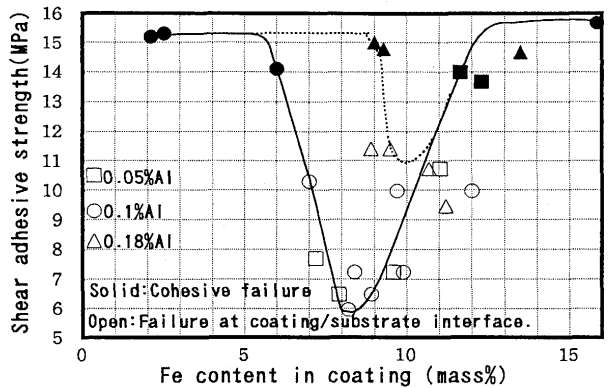


Fig. 2. Variation of shear adhesive strength with Al content in molten zinc bath and Fe content in coating.

基板界面にΓ相の成長と関係する成長レッジがまだ生成していないためと考えられる¹⁰⁾。ここで特に注目したいのは、Zn浴中Al濃度が高くなる（0.1%→0.18%）と、合金化度9%Fe付近における界面強度の向上が認められることである。この傾向は飛山ら¹⁷⁾の結果と対応している。

3・2 皮膜組織に及ぼす溶融Zn浴中Alの影響

加熱合金化処理にともなう皮膜組織変化については前報¹⁰⁾で述べたので、ここでは溶融Znめっき時の浴中Al濃度が比較的高い時に見られる組織の特徴を説明する。Fig. 3は浴中Al濃度が0.10%（a）と0.18%（b）で溶融Znめっきを行った時の合金化度10%近傍における皮膜組織を示す。0.1%Alめっき材では皮膜がマクロ的に均一でありかつFeZn₇（δ₁）相、Γ相が均一な厚さで析出している。これに対して、0.18%Alめっき材では皮膜の厚さが不均一になっており、その不均一さのピッチはほぼ基板αFe結晶粒径と同じで約10μmとなっている。更に皮膜が厚い部位においては、0.1%Al材とほぼ同様にδ₁相とΓ相が析出しているが、薄い部位ではδ₁相、Γ相の析出は少なくともこの倍率では認められず形態からFeZn₁₃（ξ）相と考えられる柱状結晶が析出していることが分る。すなわち、0.18%Alめっきという高Alめっき材では、加熱合金化処理にともなう皮膜組織が、基板αFe結晶粒単位で不均一となっていることが低Alめっき材にはない特徴である。またFig. 3（b）は、Fe-Zn拡散反応が遅延している部位（ξ相と考えられる相が析出している部位）の皮膜/基板界面とΓ相が析出している部位の皮膜/基板界面の位置の比

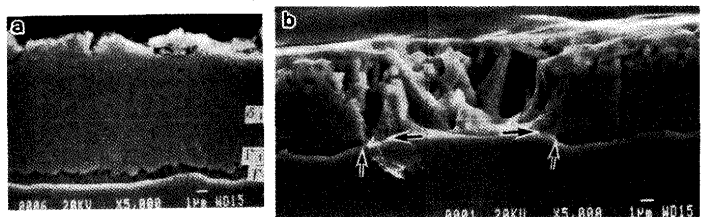


Fig. 3. SEM micrographs, showing change of galvannealed microstructure with Al content in zinc bath. (a)Al: 0.1 mass %, Fe: 11.6 mass % (b)Al: 0.18 mass %, Fe: 9.6 mass %

較から、合金化処理にともない界面が α Fe側に移動することを示している。

3・3 皮膜/基板界面構造

皮膜/基板界面には二つのタイプの凹凸が観察される。その一つは皮膜中Fe含有量が約11%以上の場合(0.1%Al添加のZn浴でめっきした場合)に生成する成長レジダであり、約100nmのピッチを有しその広い面積部であるテラスは少なくとも10万倍の透過型電子顕微鏡観察では平滑である¹⁰⁾。もう一つは、Fig. 4 (b)に示すように基板 α Fe結晶粒程度のピッチを有する凹凸である。このような基板 α Fe結晶粒単位の凹凸は、0.18%Al浴といった比較的高いAl添加浴でめっきした時のみ、合金化度が約8%Feで既に形成しており、0.1%Al浴の場合にはSEMでは認められない程度であった(Fig. 4 (a))。この高Al条件下では、Fig. 3 (b)中の矢印で示すように、 Γ 相の析出が基板 α Fe結晶粒単位で不連続化しており、 Γ 相が成長している部位とそうでない部位が皮膜溶解除去後にそれぞれ凹部凸部として鋼板表層に観察されるようになる。更に、Fig. 5に示すようにこの基板結晶粒単位の

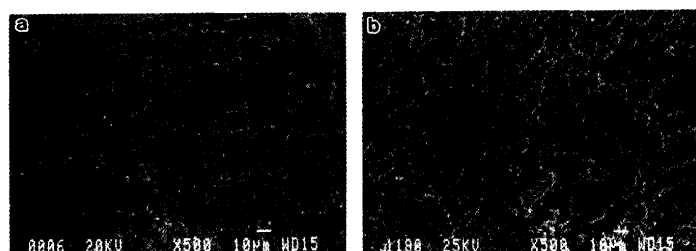


Fig. 4. SEM micrographs, showing change of coating/substrate interface structure* with Al content in zinc bath. (*Substrate surface structure removed coating)
(a)Al: 0.1 mass %, Fe: 11.6 mass % (b)Al: 0.18 mass %, Fe: 10.2 mass %

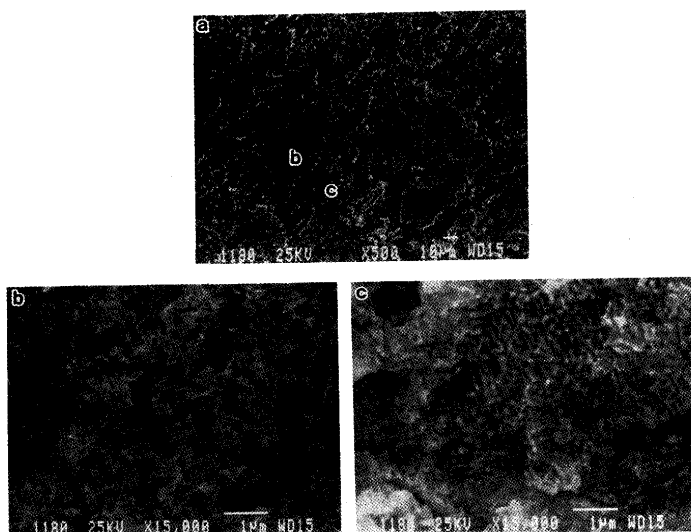


Fig. 5. SEM micrographs, showing coating/substrate interface structure of galvanized coating with 10.2 mass % Fe. (Al: 0.18 mass %)
(a)low magnification. (b)high magnification of the convex part (b) shown in (a). (c)high magnification of the concave part (c) shown in (a).

凹凸の凹部には前報⁷⁾で述べた Γ 相の沿面成長機構と関係する成長レジダが存在し、凸部にはその存在は認められない。このように Γ 相の析出が基板 α Fe結晶粒単位で不均一となることが分かる。

3・4 加熱合金化過程における基板 α Fe結晶方位の影響

これまでに、溶融Znめっき時におけるFe-Zn金属間化合物の析出挙動が基板 α Fe結晶方位によって異なることを示した⁹⁾。ここでは加熱合金化時の基板 α Fe結晶方位の影響を調査した。Fig. 6は、純Fe基板組織と加熱合金化処理後の皮膜組織との対応関係を示す。両者は同一視野で撮影されたものであり、比較することにより対応していることが分る。ここでの実験条件は、基板に結晶粒粗大化高純度Feを用いて、0.1%Al添加溶融Zn浴でめっきし、次いで430°Cで180秒間の加熱合金化処理を施している。0.1%Alめっきという比較的低濃度のAl添加溶融Znめっき材で、加熱合金化時の皮膜組織形成挙動が基板結晶粒単位で異なっていることが分る。この結果は、マクロ的にFe-Zn拡散反応に基板 α Fe結晶方位依存性があることを示唆している。そこで、ECPで同定した α Fe結晶方位と α Fe上に析出したFe-Zn金属間化合物の組織形態との関係をFig. 7に示す。本条件下(0.1%Alめっき、430°C×180s)では二つの形態の組織が認められ、一つは1万倍の観察で平滑な形態となっており、もう一つはランダム配向の柱状結晶が認められた。前者は(111)-(113)-(313) α 上に認められ、後者は(001)-(101) α 上つまり[010] α 晶帯面上に認められた。両者の組織が隣接している部位(例

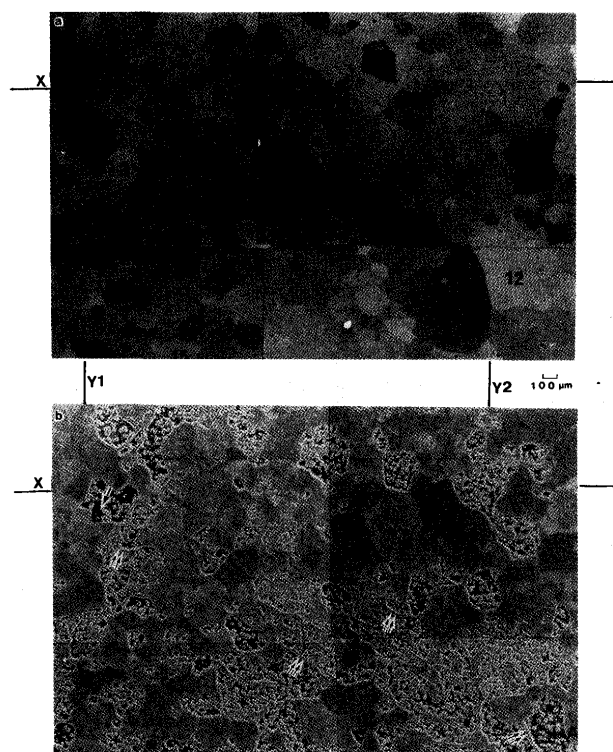


Fig. 6. Relationship between α Fe substrate structure and galvanized coating one.
(a)Substrate (b)Galvanized coating (Al content in zinc bath: 0.1 mass %, galvannealing condition: 430 Cx180s)

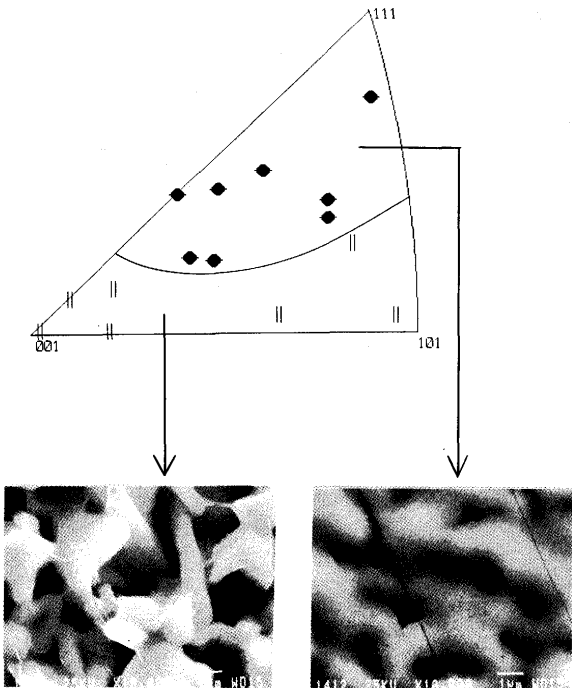


Fig. 7. Morphology change of Fe-Zn intermetallic compounds precipitated during galvannealing with iron orientation. (Al content in zinc bath: 0.1 mass %, galvannealing condition: 430 Cx180s)

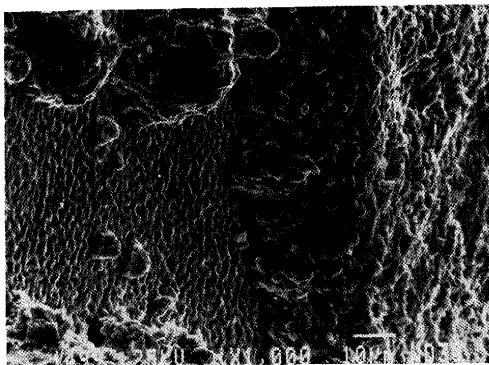


Fig. 8. Heterogeneous precipitation of Fe-Zn intermetallic compounds of galvannealed coating. (Al content in zinc bath: 0.1 mass %, galvannealing condition: 430 Cx180s, 60° incline)

例えばFig. 6中に矢印で示す)を傾斜してSEM観察したのが、Fig. 8である。1万倍の観察で平滑な形態を有する組織部に比べ、ランダム配向の柱状晶が存在する部位では、Fe-Zn金属間化合物層が明らかに厚いことが分る。従って、加熱合金化処理時におけるFe-Zn拡散反応は、熔融Znめっき時⁹⁾と同様に(111)-(113)-(313) α 上に比べ[010] α 晶帯に属する面上で速いということが言える。

4. 考察

めっき時の熔融Zn浴中Al濃度によって皮膜/基板界面接合強度が変化する挙動を、皮膜組織及び界面組織と関連づけて考察する。

Zn浴中Al濃度の増加によって皮膜/基板界面強度が上昇する挙動を、飛山ら¹⁷⁾も報告している。彼らはこの挙動を、X線回折結果にもとづき Γ 相の析出が抑制されたためと報告している。一方、我々は Γ 相が厚く成長した状態でむしろ界面接合強度が上昇するという知見を得ており、この現象を Γ 相/ α Fe界面に生成する成長レジと関係づけた¹⁰⁾。即ち、必ずしも Γ 相の成長が界面接合強度の低下を招くということではなく、皮膜/基板界面の形状がGAの界面接合強度の優劣を決定づける因子であると考えられる。そこで、高Al-GA材の界面接合強度が低Al-GA材に比べ高くなる理由を探るために、皮膜/基板界面構造に着目し調査したところ、高Al-GA材においてのみ界面に基板 α Fe結晶粒単位の凹凸が生成していることが判明した。つまり、この凹凸が高Al-GAの界面接合強度向上の理由と推察される。合金化度が増加した場合に界面強度が向上する原因と考えられる成長レジ¹⁰⁾と同様に、基板 α Fe結晶粒単位の界面凹凸は界面におけるクラックの伝播を抑制するものと考えられる。基板結晶粒単位の凹凸が形成される機構については、 Γ 相が不均一析出したことによるが、その Γ 相不均一析出の機構は、 α Fe結晶方位によるFe-Zn不均一反応によって説明できる。(111)-(113)-(313) α 上でのFe-Zn拡散反応に比べ、[010] α 晶帯に属する面上における反応がより速いために後者の面上では Γ 相が速く成長すると推察される。但し、Zn浴中Al量が高い時にのみ、顕著に Γ 相の析出が不均一になる(即ち、皮膜除去後の鋼板表層組織に結晶粒単位の凹凸が形成する)ことについては新たな機構が付加されていると思われる。Fig. 9はその機構を説明したものであり、高Alめっき材ではめっき時に本来Fe-Zn拡散反応が抑制される(111)-(113)-(313) α 上に、バリアー層となる Fe_2Al_5 が析出し¹⁸⁾、合金化過程で長期にわたって界面に存在する(Fe_2Al_5 が消失する

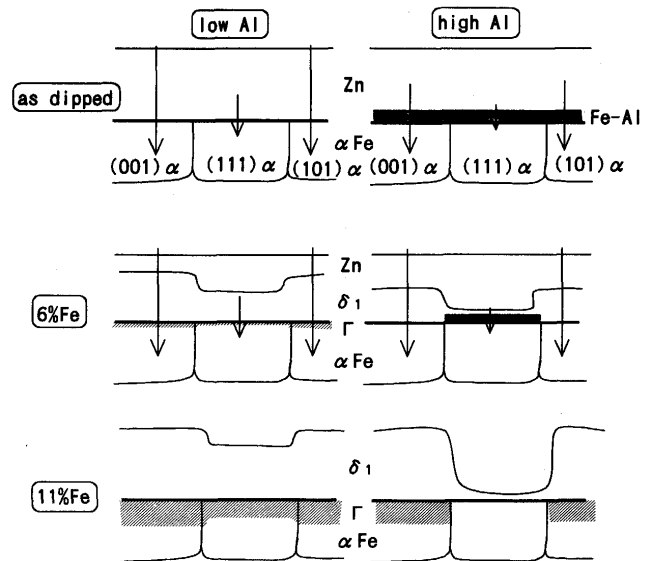


Fig. 9. Schematic representation of change of galvannealed coating structure with Al content in zinc bath. (Substrate: IF steel)

ために必要であるFe-Zn拡散反応がもともと抑制されているため、Fe-Zn拡散反応が本来の(111)-(113)-(313) α での反応抑制効果と Fe_2Al_5 相バリアー効果の相乗効果によって著しく抑制される。これに対し、 $[010]\alpha$ 晶帯に属する面上では、 Fe_2Al_5 相が析出しても、Fe-Zn拡散反応が速いため、早期に Fe_2Al_5 相は消失すると推察される。このように、合金化過程において、基板面方位によって Fe_2Al_5 相の存在時間が異なることが、本来のFe-Zn拡散反応性の結晶方位依存性を更に助長し、高Alめっき材の合金化過程での Γ 相不均一析出に至ったものと説明できる。なお、基板に粒界が清浄とされるIF鋼を用いたGAでは、 αFe 粒界部においてFe-Zn金属間化合物の成長が粒内部に比べ速いことが報告されており¹⁹⁾(この反応はout-burst反応と呼ばれている)、このout-burst反応が Γ 相不連続析出と関係するという報告もなされている²⁰⁾²¹⁾。本研究においても粒界がIF鋼と同様に清浄と考えられる高純度Feを基板に用いたGAでは、基板粒界上でout-burst反応が生じていることがFig. 6 (b)から確認できる(図中に↑↑で表示)。このout-burst部直下では Γ 相が析出していることが推察され、 Γ 相の不連続析出の一部が、 αFe 粒界と粒内における反応性の差に起因して生じていることは十分考えられる。但し、Fig. 6 (b)に示すようにFe-Zn金属間化合物の析出挙動は、明らかにその大部分が基板 αFe 結晶粒ごとに変化しており、この事実から αFe 粒内・粒界上における拡散挙動の相違と Γ 相の不均一析出挙動が関係すると考えるより、基板 αFe 結晶方位の影響がそれと関係すると考えたほうが妥当である。このFe-Zn金属間化合物析出挙動の基板 αFe 結晶方位依存性は、母材の組成によっても変化し、P添加によってその依存性は消失する²²⁾。その機構は現在のところ明らかではないが、通常注目される αFe 粒界に偏析するPに加えて αFe 粒内に固溶するPがFe-Zn反応に無視できない存在であることを示唆していると考えられる。

合金化度の増加時に形成する $\Gamma/\alpha\text{Fe}$ 界面の成長レッジに比べて、基板 αFe 結晶粒単位の凹凸のほうが界面強度向上効果が小さい理由として、成長レッジが約100nmピッチであるのに対し、結晶粒単位の凹凸のピッチが約10 μm 程度という、凹凸のピッチの違いが挙げられる。界面の幾何学的形状が異相界面の破壊に及ぼす影響を、Robertson²³⁾は耐熱鋼の酸化皮膜について検討し、次なる式を示している。

異相界面破壊進行条件： $G > G_{1c}$

界面形状の効果： $G_{1c} = G_0(1 + \chi^2)$

ここで、 G は破壊進行時におけるクラック伝播による歪エネルギー解放率、 G_{1c} は臨界歪エネルギー解放率である。この式によると、 χ の増加により臨界値が増加し、即ちクラック伝播が抑制されるとされている。

ただし、

$$\chi = 0.1 \cdot E \cdot H^2 / (G_0 \cdot L)$$

であり、 E は皮膜のヤング率、 H は界面粗さの振幅値、 L は界面粗さのピッチ、 G_0 は平坦界面における G_{1c} である。このモデルによるならば、界面に深くかつピッチの細かい凹凸が形成された場合、界面強度は向上することとなり、今回示した界面の成長レッジや結晶粒単位の界面凹凸による界面強度向上及びその程度もこのモデルで定性的には理解できる。

界面強度向上モデルとして従来説では Γ 相の不連続化説¹⁷⁾という皮膜状態に注目しているのに対し、本報のモデルでは界面の凹凸に注目している点に違いがある。

「界面の幾何学的形状によって界面強度は変化する」という本報のモデルは、界面強度に対する合金化度の効果¹⁰⁾及び浴中Alの効果をとともうまく説明できる。

5. 結論

合金化溶解亜鉛めっき鋼板の皮膜/基板界面接合強度と皮膜構造及び皮膜/基板界面構造の関係について検討し、以下の結論を得た。ここでの結論は、めっき時のZn浴中Al濃度を変化させた場合の結果に基づいており、基板にはIF鋼を用い、加熱合金化処理を500°Cで行った場合である。

(1) GA皮膜/ αFe 界面接合強度は界面の幾何学的形状によって変化すると考えられる。

(2) 界面強度が極小値を示す合金化度9%Fe付近において、Zn浴中Al濃度が増加することによって、界面接合強度は上昇する。

(3) 高Al濃度めっき材において、低Al濃度めっき材と比較し界面強度が向上するのは、 $\alpha\text{Fe}/\text{GA}$ 皮膜界面に基板結晶粒単位(約10 μm 程度のピッチ)の凹凸が形成されたことに起因する。

(4) この界面の基板 αFe 結晶粒単位の凹凸形成は、Fe-Zn拡散反応の基板 αFe 結晶方位依存性と Fe_2Al_5 相の析出によるバリアー効果の相乗効果によって Γ 相が顕著に不均一析出したことに起因する。

(5) 加熱合金化過程におけるFe-Zn拡散反応は、溶融Znめっき過程と同様に、基板 αFe 結晶方位によって異なり、(111)-(113)-(313) α 上における反応に比べ $[010]\alpha$ 晶帯面上の反応は速い。

本研究にあたり有益な御助言を賜った西沢泰二東北大学名誉教授に厚く御礼申し上げます。また、御討論していただいた住友金属工業(株)未来技術研究所 前原泰裕、亀井一人両博士、鉄鋼技術研究所 日野谷重晴博士ならびに実験の進行に御助力いただいた花房謙二氏、上野谷繁雄氏、小野勝彦氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 徳永良邦, 山田正人, 関屋武之, 辺見直樹: 鉄と鋼, 69 (1983), p.342

- 2) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, **66** (1980), p.73
- 3) G.M.Smith, D.W.Gomersall and D.M.Hreso: Mechanical working and steel processing proceedings, (1989), p.17
- 4) Y.Lin, W.A.Chiou and M.Meshii: 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.429
- 5) 高村日出夫, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, **1** (1988), p.1626
- 6) 鷺山 勝, 稲垣淳一, 森田正哉: NKK技報, **135** (1991), p.49
- 7) 中森俊夫, 足立吉隆, 矢川敦久: 住友金属, **45** (1993), p.3
- 8) Y.Adachi and K.Kamei: submitted to Acta metall.
- 9) 足立吉隆, 中森俊夫, 亀井一人: 日本金属学会誌, **56** (1992), p.1235
- 10) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫: 鉄と鋼, **80** (1994), p.225
- 11) 亀井一人, 福井清之, 足立吉隆, 前原泰裕: 日本金属学会講演概要, (1994.4), p.276
- 12) Y.Lin, W.A.Chiou and M.Meshii: 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.122
- 13) L.A.Giannuzzi, P.R.Howell, H.W.Pickering and W.R.Bitler: 2nd International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'92), Amsterdam, (1992), p.461
- 14) M.Gu, M.R.Notis and A.R.Marder: Met. Trans., **21A** (1990), p.273
- 15) 日戸 元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 坂東誠志郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p.1719
- 16) 荒井正浩, 中森俊夫, 足立吉隆: 材料とプロセス, **5** (1992), p.1649
- 17) 飛山洋一, 加藤千昭, 森戸延行: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1638
- 18) R.Kiusalaas, G.Engberg, H.Klang, E.Schedin and L.Schon: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo, (1989), p.485
- 19) Y.Hisamatsu: International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH), Tokyo, (1989), p.3
- 20) 池田卓穂, 岡田 広, 末宗義広, 川口勝徳: 材料とプロセス, **4** (1991), p.663
- 21) 浦井正章, 有村光史: 材料とプロセス, **7** (1994), p.605
- 22) 足立吉隆, 荒井正浩, 若野 茂, 中森俊夫: 材料とプロセス, **6** (1993), p.1564
- 23) J.Robertson: Material Science Tech., **6** (1990), p.81