



# 鋼板表面性状が溶融亜鉛めっき鋼板の合金化速度に及ぼす影響

藤林 亘江\*・京野 一章\*・加藤 千昭\*

Influence of Steel Surface Property on Galvannealing Rate of Galvanized Steel Sheet

Nobue FUJIBAYASHI, Kazuaki KYONO and Chiaki KATO

**Synopsis** : Galvannealing rate becomes fast by heat treatment in  $N_2$  of the hot rolled sheet with scale. During the heat treatment, Fe inner oxides which contain the easily oxidizable metals are formed just under the scale by internal oxygen diffusion, and this inner oxides remain at the surface layer after pickling and cold rolling. The cause that of galvannealing rate becomes fast is shown in the following.

(1) Amount of surface segregated oxide which is formed by reduction annealing extremely decrease, because the oxidation-reduction occurs inside the sheet, in other words, Fe-containing oxides produced during heat treatment changes to oxides of easily oxidizable metals during the annealing.

(2) The concentration of easily oxidizable metals at surface layer decreases by the formation of this inner oxide.

**Key words**: galvannealing rate; surface segregated oxide; internal oxidation; heat treatment.

## 1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) は耐食性、プレス性、溶接性、塗装性等の性能に優れ、かつ安価であるため自動車用鋼板として多用されている。しかし、GAの合金化が不足することによって、 $\eta$ 相が残存し焼けムラと言われる外観不良となったり、軟質など相が多く生成して摺動性が劣化し、フレーキングと呼ばれる数百 $\mu\text{m}$ のめっき片の剥離やプレス金型への型かじりが発生するなどの問題が生じる<sup>1-3)</sup>。一方、合金化が過剰になれば、硬くて脆い $\Gamma$ 相が多く生成しプレス加工時に数十 $\mu\text{m}$ の細かいめっき粉が剥離する、いわゆるパウダリングが発生する危険性がある<sup>1,2,4)</sup>。このように未合金、過合金ともにGAの性能を損なうため、GAを製造するに当たっては最適な合金化状態にすることが重要であり、そのためには合金化速度を制御することが必要である。

合金化速度に及ぼす影響のこれまでに知見としては、合金化温度の影響<sup>5)</sup>やZn浴中Al濃度変更によるめっき初期に生成するFe-Al合金の相違によって合金化速度が顕著に変化すること<sup>6)</sup>が報告されている。また、GAはZn(めっき)とFe(鋼板)の拡散であるため、下地となる鋼板の表面状態によっても影響を受ける。焼鈍温度変更による結晶粒界の清浄度の相違<sup>7)</sup>、鋼板表面の酸化処理や還元、酸洗による表面濃化量の相違<sup>8)</sup>、露点の制御<sup>9)</sup>、焼鈍前電気プレめっき<sup>10-14)</sup>、スキンパスや研削による残留応力<sup>15,16)</sup>、薬剤塗布によるフェライト結晶粒径の変更<sup>17)</sup>など表面性状

の改質による影響が報告されている。また、フェライト結晶方位による活性化エネルギーの相違<sup>18)</sup>によって合金化速度が変化することも示唆されている。

一方、鋼中元素の添加量を変更することによっても合金化速度は変化する。特に、鋼中C<sup>19)</sup>、P<sup>20,21)</sup>、Si<sup>20,22)</sup>は合金化を抑制し、また、炭窒化物形成元素であるTiは粒界を清浄化するため合金化が促進する<sup>21,23)</sup>ことが報告されている。また、鋼中Mn<sup>10)</sup>、Nb<sup>24)</sup>についてもそれぞれ合金化促進、抑制が示唆されている。

著者らは鋼板表面性状が合金化速度に及ぼす影響について検討を行ってきた<sup>25,26)</sup>が、本研究では、熱延鋼板の熱処理によって鋼板表面性状を変化させることにより合金化速度に大きな影響を及ぼすことがわかったので報告する。

## 2. 実験方法

供資材はTable 1に示す成分の極低碳素Ti-IF鋼であり、熱間圧延によって生成したスケールが残存したままの熱延板(3.5mmt)を用い、表面の酸化状態を変化させる目的でさらに $N_2$ 雰囲気下720°C 2hの熱処理を施したものをSteel A、熱処理を施さないものをSteel Bとした。これら2種の熱延板を、70°C、10% HCl水溶液に浸漬しスケールを除去

Table 1. Chemical composition of steel. (mass%)

C	Si	Mn	P	Al	Ti	Nb	B	Cr
0.0019	0.01	0.09	0.009	0.038	0.029	0.008	0.0005	0.02

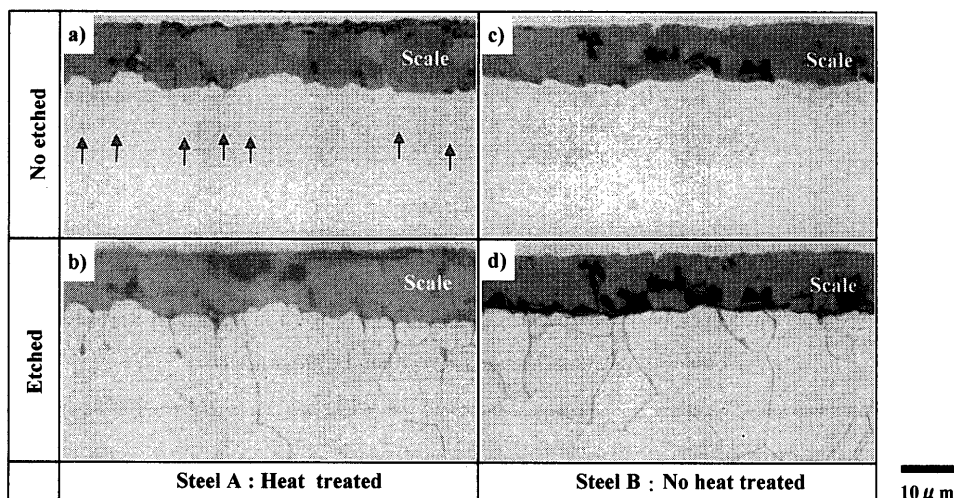


Fig. 1. Optical photomicrographs of cross sections of the hot rolled sheets.

した後、冷間圧延を行い0.7mmの冷延板とした。引き続き、70°C、3.4% NaOH水溶液中で790 A/m<sup>2</sup>×15sの電解脱脂、さらに60°Cの5% HCl水溶液に6s浸漬して表面を清浄化した鋼板をめっき原板とした。縦型めっき装置にて4% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>雰囲気下、850°C×20sの再結晶焼鈍を行い、浴中Al濃度0.140%、浴温475°CのZnめっき浴に1s浸漬し、付着量50 g/m<sup>2</sup>の溶融亜鉛めっき鋼板 (GI板) とした。合金化はソルトバスにて所定時間浸漬することによって行い、引き上げ後直ちに水冷を行いGA板とした。合金化温度は合金化速度の相違を明瞭にするため若干低めの460°Cとした。

また、熱延板研削実験では、熱処理を施した熱延板 Steel A の表層0.35 mm (板厚の1/10) を研削した後、同様の工程でGA板を作成した。

再結晶焼鈍板の調査には、焼鈍後還元性雰囲気下室温まで冷却したものを用い、表面の集合組織の測定には、X線回折による反転極点図強度を用いた。GI板で生成するFe-Al合金相量は、GI板を発煙硝酸で溶解しFe-Al合金相を露出させた後、湿式分析によりAl量の測定を行った。

鋼板組織の観察は、断面または表面をダイヤモンドペーパーストを塗布したバフで研磨後さらにアルミナ懸濁液を塗布したバフにて研磨を行い、1%ナイトールでエッチングした後、光学顕微鏡にて観察した。さらに熱延板ではノーエッチングで観察を行った。

熱延板、冷延板および焼鈍板の表面や表層析出物の調査は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、グロー放電発光分光分析 (GDS) による深さ方向分析、電子プローブ分析法 (EPMA) によるライン分析および透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察とエネルギー分散型X線分光法 (EDX)、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による分析を行った。

断面SEM観察には、0.01%ナイトールでエッチングしたサンプルを用いた。焼鈍板の表面濃化量の数値化には、濃化ピークが観察されるGDS分析の0sから4sまでのMn積

算値を用いた。TEM観察および分析には、断面の電解エッチングを行い2段レプリカ法にて試料を作成したものを、分析結果は $n=2\sim4$ の平均値とした。

耐パウダリング性の評価には、幅20mmの試験片に粘着テープを貼った後、テープ側が圧縮側となるように $R=1$ mmで90度曲げ曲げ戻し試験を行い、テープに付着しためっき粉のZn量を蛍光X線にて測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 熱延板調査結果

Fig. 1にSteel AおよびSteel Bの熱延板表層断面光学顕微鏡観察結果を示す。ノーエッチングで観察した場合、熱処理を施さないSteel Bではスケールのみが観察されるが、熱処理を施したSteel Aでは、スケール直下から鋼板内部に向かう黒い筋 (Fig. 1(a)中に↑で示す) が観察される。この筋は鋼板表面より深さ約10μmまで観察され、同位置をエッチングして観察すること (Fig. 1(a)→(b)) により、熱延板の結晶粒界に相当することがわかる。熱延板の鋼板組織は熱処理の有無 (Fig. 1(b)および(d)) により変化は見られない。

Fig. 2にSteel AおよびSteel Bの熱延板表層断面をSEMにて観察した結果を示す。Steel Bでは少量の微細析出物が観察されるが、Steel Aでは粒界、粒内ともに多くの析出物が存在している。その深さは粒界では約10μmに達し、光学顕微鏡での結果と同等である。粒内の析出物は粒界に比べ浅く、約7μmの深さまで観察される。

Fig. 3にスケールを有する熱延板をGDSにて深さ方向に分析を行った結果を示す。熱処理を施したSteel Aのスケール直下の鋼板表層には、B, Pの明瞭なピークと、僅かながらMn, Al, Siのピークが観察され、これらの元素が表層に濃化していることがわかる。最も内部まで観察されるBのピークは、鋼板表面より約10μmの深さであり、光学

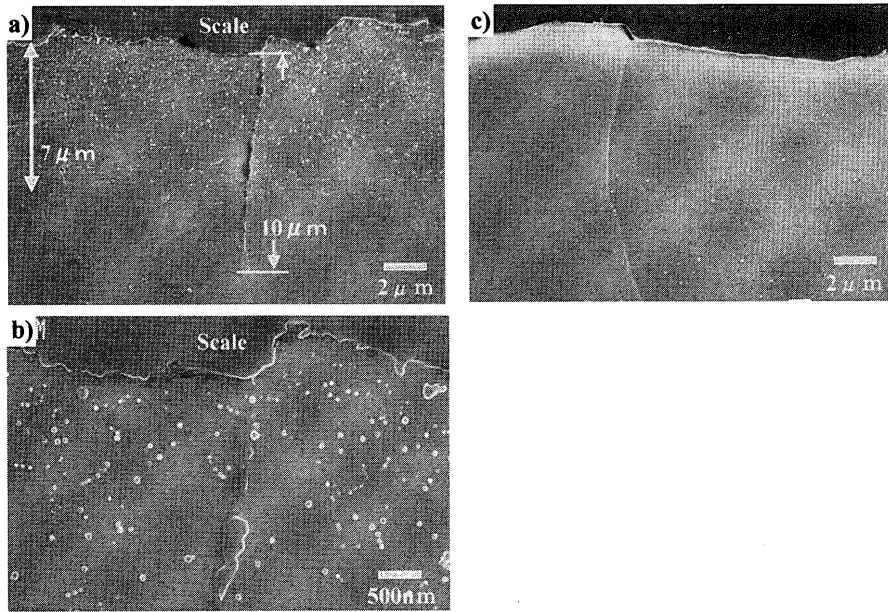


Fig. 2. SEM morphology of cross sections of the hot rolled sheets. (a),(b) Steel A, (c) Steel B.

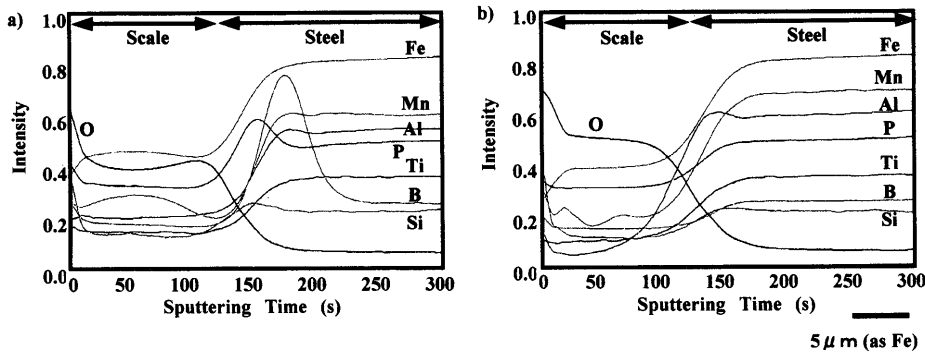


Fig. 3. GDS depth-profiles of the hot rolled sheets. (a) Steel A, (b) Steel B.

顕微鏡やSEMで観察された析出物深さと一致する。一方、熱処理を施していないSteel Bではこれらの元素のピークはほとんど見られない。

Fig. 4に粒界に観察される析出物をEPMAにてライン分析した結果を示す。粒界に相当する位置にTi, Mn, P, Alおよび若干のSiおよび酸素のピークが観察されることから、粒界での析出物は鋼板内部に生成した内部酸化物であることが示される。

Fig. 5に粒界および粒内の析出物をTEMにて観察した結果を示す。粒界では粒径およそ200 nmの粗大な析出物が連なって存在している。粒内では粒径20~40 nm程度の微細な析出物が多数観察される。これらの析出物をEELSにより軽元素分析を行った結果、粒界、粒内ともにすべて酸素を含有しており、粒内の析出物も内部酸化物であることがわかる。Table 2に表面より約1 μmの深さの粒界および粒内析出物のEDXによる定量分析結果を示す。これらは、Feを主成分として含有しており、Mn, Al等の易酸化性元素を含有するFe酸化物であると言える。また、粒内に比べて粒界ではFeの含有率が高く、易酸化性元素であるMn,

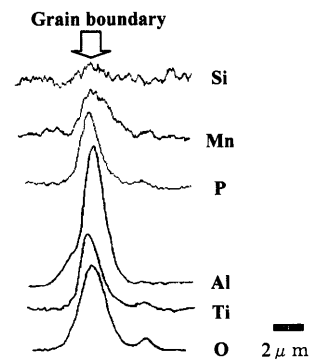


Fig. 4. EPMA line analysis of grain boundary of the hot rolled sheet (Steel A).

Al, Ti, Crの含有率は少ない。

### 3.2 冷延板調査結果

Fig. 6に熱処理を施したSteel Aの冷延板表層の断面SEM写真を示す。表面から深さ方向約1.5 μmまで析出物が観察される。これは、冷間圧下率が80%であるため熱延板の深さに換算すると7.5 μmに相当し、熱延板で観察され

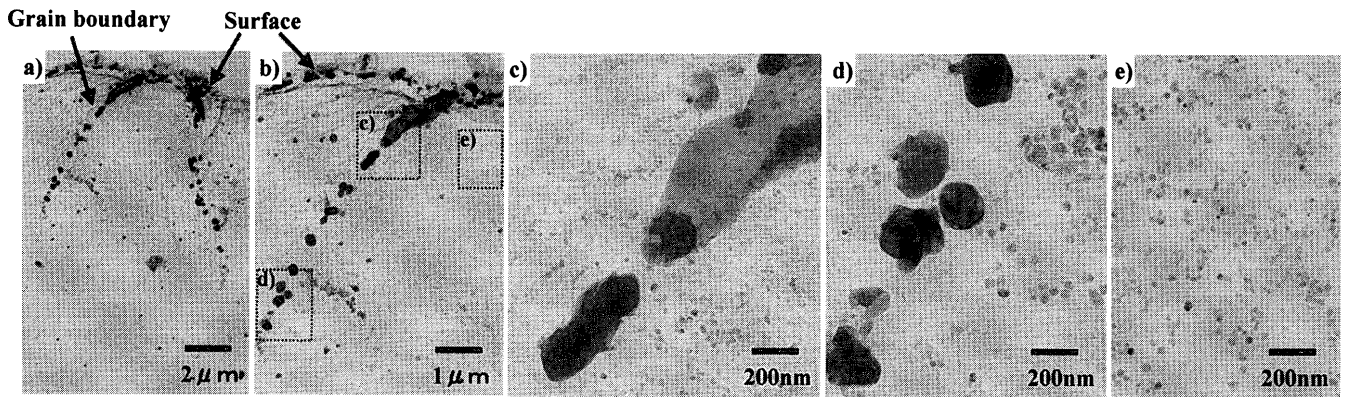


Fig. 5. TEM morphology of cross sections of the hot rolled sheet (Steel A). (c) Grain boundary oxides at 1~2 μm depth, (d) grain boundary oxides at 4~5 μm depth, (e) inner grain oxides at 1~2 μm depth.

Table 2. EDX analysis of inner oxides of the hot rolled sheet (Steel A). (mass%)

	Si	Mn	P	Al	Ti	Nb	Cr	Ca	Fe
Grain boundary	0.52	11.13	0.44	6.67	0.27	1.25	5.25	2.05	72.44
Inner Grain	1.50	18.59	0.00	17.21	4.33	0.00	9.12	2.59	45.79



Fig. 6. SEM morphology of cross section of the cold rolled sheet (Steel A).

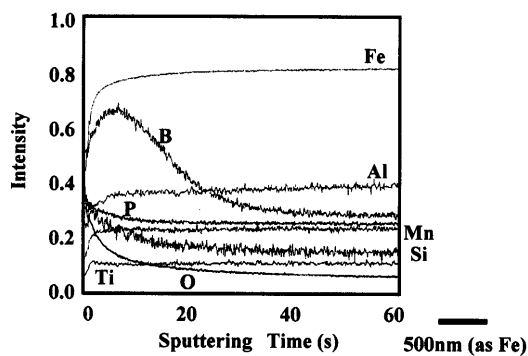


Fig. 7. GDS depth-profile of the cold rolled sheet (Steel A).

ていた粒内の析出物の深さ7μmとほぼ同等である。Fig. 7に冷延板のGDS深さ方向分析結果を示す。熱延板とはほぼ同様、冷延板表層部ではB, P, Siのピークが観察される。熱延板で僅かなピークであったMn, Alについてはピークは観察されなかった。最も明瞭なBのピークではその深さは約1.5μmであり、冷延板SEM写真や熱延板で観察されていた内部酸化物と深さが合致することから、熱延板で生成した内部酸化物は、酸洗、冷間圧延後も鋼板表層に残存

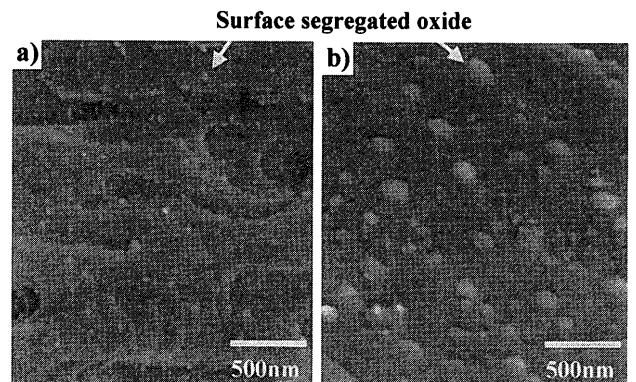


Fig. 8. SEM morphology of segregated oxide on annealing sheet surfaces. (a) Steel A, (b) Steel B.

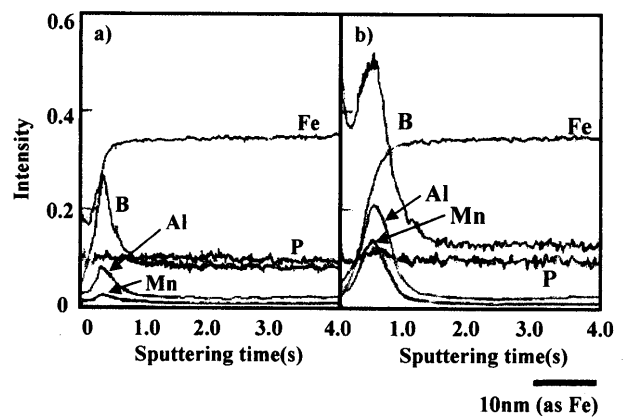


Fig. 9. GDS depth profiles of annealed sheets. (a) Steel A, (b) Steel B.

していると言える。

### 3.3 焼鈍板調査結果

Fig. 8に焼鈍板表面のSEM写真を示す。熱処理を施していないSteel Bでは粒径およそ200nmの粗大な球状の表面濃化物が観察されるが、熱処理を施したSteel Aでは非常に微細な表面濃化物となっている。Fig. 9に焼鈍板最表層のGDS分析結果を示す。粗大表面濃化物が観察されたSteel Bでは最表面にMn, Al, Bの大きなピークが観察され、焼鈍によって易酸化性元素が外部酸化し鋼板表面で酸化物

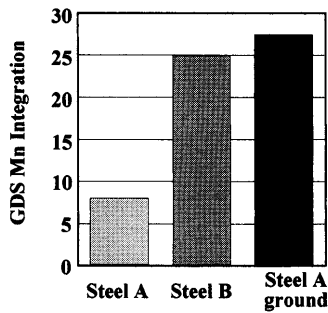


Fig. 10. Amount of segregated oxide on annealed sheets.

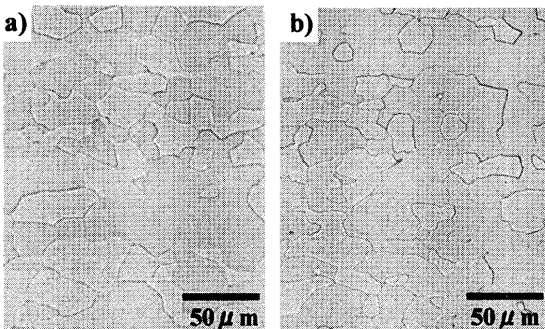


Fig. 11. Optical photomicrographs of surface grain of annealed sheets. (a) Steel A, (b) Steel B.

Table 3. X-ray diffraction of annealing sheets

Steel	(110)	(200)	(211)	(222)
A	0.48	2.31	2.04	10.74
B	0.48	1.35	2.23	10.64

を多量に生成していることがわかる。一方、微細表面濃化物が観察されたSteel Aでは、これらの元素のピークは小さく、表面への濃化は抑制されている。Fig.10にGDSでのMn積算値による表面濃化量数値化の結果を示す。Mn積算量はSteel AがSteel Bの約1/3であり、熱延板の熱処理によって顕著に表面濃化が抑制されていることがわかる。

さらに、熱処理を施したSteel Aの熱延板表層を研削して内部酸化物を除去した後、冷延、焼鈍した鋼板では、Steel Aに比べ表面濃化量は増加し、熱処理を施していないSteel Bとほぼ同等量となる。

Fig.11に焼鈍板表面組織の光学顕微鏡観察結果を、Table 3に表面集合組織の各方位の強度を示す。Steel AとSteel Bの結晶粒径はともに約20 $\mu$ mであり相違は見られない。また、集合組織にも相違は見られていない。

### 3.4 合金化速度

Fig.12に合金化速度として、460 $^{\circ}$ Cでの合金化保持時間とめっき中のFe含有率との関係を示す。熱処理を施したSteel AではFe含有率が7%になるまでの時間が21sであるが、Steel Bでは29sと約1.5倍の時間が必要であり、熱処理を施したSteel Aで合金化が速くなっていることがわか

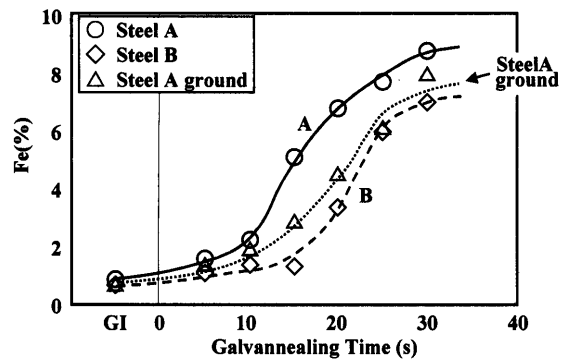


Fig. 12. The relationship between galvannealing time and Fe contents in coating.

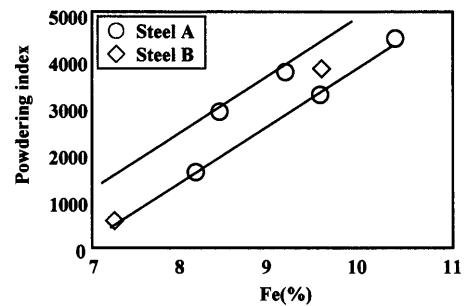


Fig. 13. The relationship between Fe contents in coating and powdering index.

る。また、合金化の速いSteel Aの熱延板表層を研削した鋼板では合金化に遅滞が見られ、合金化の遅いSteel Bと同等程度になる。

### 3.5 耐パウダリング性

Fig.13にめっき中Fe含有率と90度曲げ曲げ戻しによるパウダリング指数との関係を示す。合金化の速いSteel Aと合金化の遅いSteel Bで、同じFe含有率に対するパウダリング指数はほぼ同等であり、熱延板での熱処理による内部酸化物の有無は、合金化速度を変化させるものの耐パウダリング性には影響を及ぼさない。

## 4. 考察

### 4.1 熱延板熱処理による内部酸化物の生成について

スケール付きの熱延板の熱処理により、スケール直下の鋼板表層粒界および粒内にMn, Al等の易酸化性元素を含有するFe酸化物の生成が観察された(3.1)。これは鋼板内部に存在することから、熱処理により酸素が鋼板内に拡散することによって生成した鋼板内部酸化物であると考えられる。

一般に合金の内部酸化については、合金/スケール界面で溶解により発生した酸素が合金中に内部拡散し酸化物を形成することが知られている<sup>27)</sup>。例えば鋼板では、Fe-5~10%Cr鋼において酸素との親和力の大きいCrがFe酸化物を還元し鋼板内部でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成すること<sup>28)</sup>などが報告さ

れている。しかし本研究では、Table 1に示したように鋼中 Mn: 0.1%, Al: 0.038%, PおよびSi: 0.01%, Ti: 0.03%, と合金元素が極めて少ない軟鋼であり、このような系での内部酸化物の生成について詳細な報告はされたことがない。

本研究での内部酸化物の生成は、スケール組成が外側から内側に向かってFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOであるため、N<sub>2</sub>雰囲気中720°Cの熱処理により界面の酸素分圧がFeOの解離酸素分圧10<sup>-22</sup> atm<sup>29</sup>)より低下し、FeとOに解離したためと考えられる。解離したOは鋼中へ拡散した後、Feを主成分とした酸化物を形成しているが、内部酸化ではより解離酸素分圧の低い生成物が生成するため、Fe単独の酸化物の生成はあり得ない。そのため、解離酸素分圧が低く標準生成自由エネルギーがより小さいAl, Ti, Si, Mn, Cr, P<sup>29</sup>)を含有する複合酸化物が形成していると推定される。

また、粒界に比べ粒内では、酸化物は小さく、Fe含有率は低くなっている。また、粒内での酸化物が観察される深さは粒界に比べ浅くなっている。これは、粒界と粒内での酸素分圧の相違によるものと考えられ、酸素の拡散の速い粒界に比べ拡散の遅い粒内<sup>30</sup>)では、酸素分圧がさらに低下したためと考えられる。Fig.14に以上の内部酸化物形成挙動をモデル図として示した。

4.2 表面濃化抑制メカニズム

熱延板の熱処理により内部酸化物を生成させたSteel Aの焼鈍板では、内部酸化物のないSteel Bに比べ還元性雰

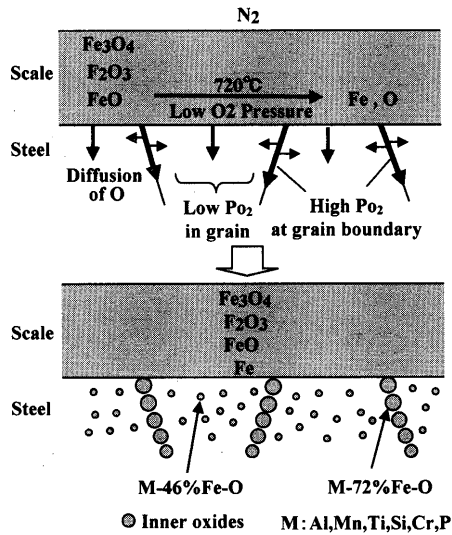


Fig. 14. The mechanism of internal oxidation.

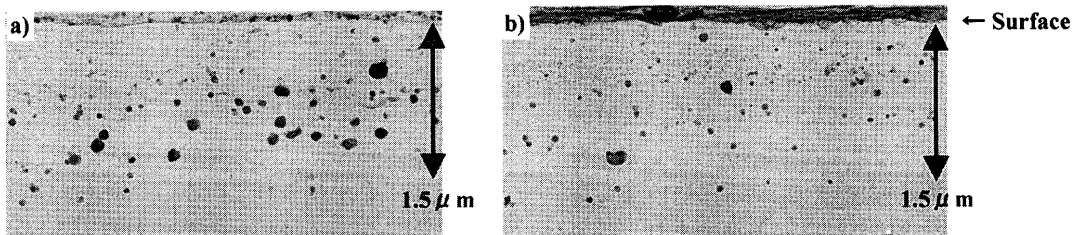
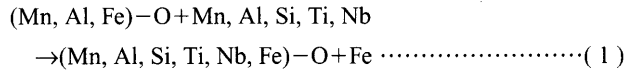


Fig. 15. TEM morphology of cross sections of Steel A. (a) Cold rolled sheet, (b) annealed sheet.

囲気下での焼鈍による易酸化性元素の表面濃化が抑制されている(3・3)。この現象について考察を行う。

Fig.15にSteel Aの冷延板および焼鈍板の表層部TEM観察結果を示す。SEMでの観察結果 (Fig. 6)と同様に、冷延板、焼鈍板ともに表層1.5μmまで析出物が観察されているが、熱延板粒界に析出していたと思われる粗大析出物は鋼板最表層部ではあまり観察されず、表面より若干内部の0.5~1.5μmの位置に多く存在している。このことより、熱延板表面から約3μmまでに存在する粒界粗大析出物は80%の圧下率で冷間圧延されることによって碎かれ微細化した可能性がある。

Table 4にはこれらの析出物のうち、表面から0.3~1μmに存在する析出物のEDX分析結果を示す。これらの析出物のEELSによる分析では、すべて酸素が検出され酸化物であることが示されている。冷延板では、内部酸化物中のFe含有率が62%, MnおよびAlがそれぞれ11.5%, 15.9%であるのに対して、焼鈍板ではFe含有率が26%に減少, MnおよびAlがそれぞれ26%, 18%と増加している。また、冷延板では見られなかったSi, Ti, Nbの含有率が増加していることも特徴的である。この結果より、還元性雰囲気下での焼鈍により、鋼板内部のFe酸化物が酸化還元反応によって、より酸素ポテンシャルが低く安定な易酸化性元素の酸化物に変化したと考えられる。この酸化還元反応を式(1)に表した。



つまり、内部酸化物がない場合には、易酸化性元素が鋼板表面へ移動して鋼板表面で酸素と結合するといった外部酸化のみが起こる。その結果、鋼板表面に粗大化した表面濃化物を形成し、表面濃化量も多くなる。一方、Feを含有する内部酸化物がある場合には、易酸化性元素が移動の途中でFe酸化物と反応するため、鋼板表面まで到達できない。そのため、易酸化性元素の外部酸化である表面濃化物

Table 4. EDX analysis of cold rolled and annealed sheets at 1 μm depth from surface. (mass%)

	Si	Mn	Al	Ti	Nb	Cr	Fe
Cold rolled sheet	0.00	11.54	15.86	1.42	0.00	8.87	62.31
Annealed sheet	3.56	26.25	18.10	12.52	5.53	8.16	25.87

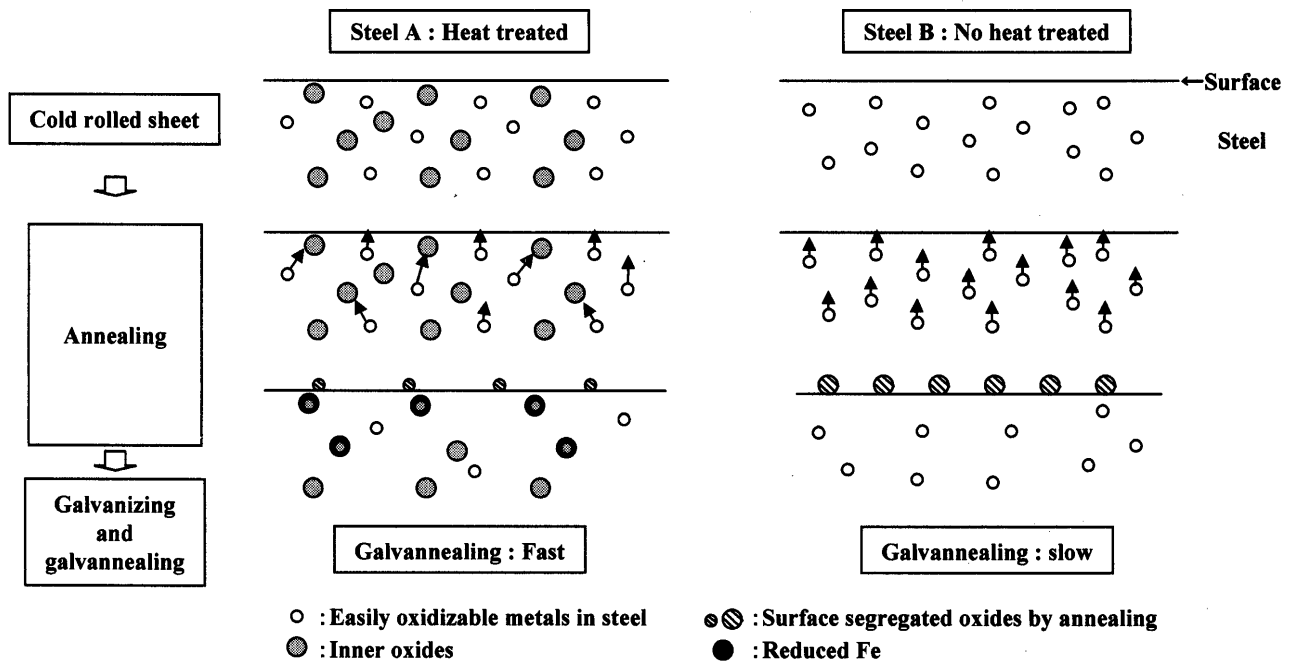


Fig. 16. Influence of inner oxides on surface segregated oxides and galvannealing rate.

は抑制されたと考えられる。

さらに、表面濃化量に影響を及ぼす要因として、固溶易酸化性元素の濃度の相違が考えられる。Steel Bの鋼板表面では内部酸化物がなため、表面濃化可能な易酸化性元素は熱延後、冷延、焼鈍に至るまでそのまま固溶状態で存在する。それに対して、Steel Aでは内部酸化物を形成することによって、表層部固溶易酸化性元素の濃度が低減していると思われる、その結果表面濃化が減少したと考えられる。

以上2種の要因により、内部酸化物のある鋼板において、易酸化性元素の外部拡散である表面濃化が抑制されたと考えられる。

#### 4.3 合金化速度促進メカニズム

熱延板を熱処理することにより鋼板表面に内部酸化を生成させたSteel Aでは表面濃化が抑制され、さらに合金化が促進した。この結果について考察を行う。

緒言で述べたように、合金化速度に影響を及ぼす因子として、合金化温度<sup>5)</sup>、Fe-Al合金相<sup>6)</sup>、表面濃化量<sup>8,11)</sup>、粒界の清浄度<sup>7,20,21)</sup>、残留応力<sup>15,16)</sup>、地鉄結晶粒径<sup>17)</sup>や結晶方位<sup>18)</sup>、鋼中C, P, Ti, Si, Mn, Nb量など種々の報告<sup>10,19-24)</sup>がされている。本研究においては、合金化速度に相違が見られたSteel AとSteel Bでは合金化温度は同等であり、Fe-Al合金相中のAl量はともに0.04 g/m<sup>2</sup>と相違はない。また、結晶方位や結晶粒径についてもTable 3およびFig.11に示したように相違は見られていない。また、通常の冷延および焼鈍工程であり意図的な歪みの付与は行っていないため、残留応力は残存しておらず、その影響はないと思われる。

4.2に述べたメカニズムによってSteel Aにおいて焼鈍時の表面濃化量が抑制されている。合金化においてはめっ

き(Zn)と鋼板(Fe)の拡散であるため、その界面に存在する酸化物(表面濃化物)は拡散のバリアーとなると考えられる。そのため、内部酸化層の形成により表面濃化が減少したSteel Aで合金化が促進したと考えられる。

さらに、鋼中P, Siは粒界偏析や固溶により合金化を遅滞させるが、Steel Aではこれらの元素を含有した内部酸化物が形成されている。その結果、鋼板表層部では粒界へのPの偏析量の低減による粒界の清浄化やSiの固溶量の減少といった合金化遅滞元素の低濃度化が起り、合金化が促進したものと考えられる。

また、焼鈍によって内部酸化物が酸化還元反応により易酸化性元素の酸化物と還元Feに変化していることが示唆されている。合金化によってめっき中へ拡散するFeの厚みが約0.7 μmであることから、内部酸化物が生成している厚さの約1/2が合金化に直接関与しており、この還元Fe自体が合金化の促進に寄与している可能性もあると思われる。

これら、表面濃化抑制および合金化促進メカニズムのモデル図をFig.16に示した。

## 5. 結言

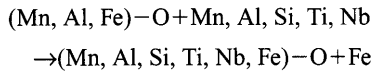
表層にスケールが存在するTi-IF熱延鋼板をN<sub>2</sub>雰囲気下熱処理することにより以下のことがわかった。

(1) 熱延板スケール直下鋼板内部に内部酸化物が生成する。この内部酸化物はAl, Mn, P, Ti, B, Si等の易酸化性元素を含有するFeの酸化物であり、粒界では約10 μm、粒内では約7 μmの深さまで達している。

(2) この内部酸化物は、スケール除去のための酸洗お

よび圧下率80%での冷延により、表面より1.5 $\mu\text{m}$ の厚さとなって鋼板内部に残存している。

(3) 還元性雰囲気下での焼鈍により、内部酸化物のFe含有率の減少および易酸化性元素含有率の増加が見られた。つまり、鋼板内部で下式に示す酸化還元反応が起こり、内部酸化物中のFeが、より安定な易酸化性元素の酸化物に変化した。



(4) 内部酸化物の生成により表面濃化量は約1/3に減少した。この表面濃化量の減少は、上記内部酸化物と易酸化性元素による酸化還元反応のため、および、内部酸化物形成による表層固溶易酸化性元素濃度の低下のためと推定された。

(5) 内部酸化物の生成により合金化は促進した。合金化の促進は、合金化のバリエーションとなる表面濃化量の低下、および、内部酸化物形成による表層固溶易酸化性元素濃度の低下のためと推定された。

(6) 内部酸化物の有無により合金化速度の異なった鋼板では、耐パウダリング性の相違は見られなかった。

## 文 献

- 1) プレス成形難易ハンドブック第2版, 薄鋼板成形技術研究会編, 中川威雄監修, 日刊工業新聞社, 東京, (1997), 281.
- 2) H.Koumura, K.Uesugi, Y.Tobiyama, C.Kato and N.Morito: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1661.
- 3) T.Aoki, M.Itahashi and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1673.
- 4) Y.Tokunaga, M.Yamada and T.Hada: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 997.
- 5) H.Smith and W.Batz: *J. Iron Steel. Inst.*, **210** (1972), 895.
- 6) H.Bablik, T.Gotzl and P.Kuraczka: *Werkst. Korros.*, **2** (1951), 31.
- 7) N.Fujibayashi, K.Kyono and N.Morito: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 581.
- 8) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 609.
- 9) M.Hori, T.Nakamori and N.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 648.
- 10) M.Hori, N.Usuki and T.Nakamori: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 602.
- 11) T.Ooi, A.Takase, M.Ohmura and S.Shimada: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 603.
- 12) Y.Morimoto and S.Kurosawa: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 604.
- 13) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1512.
- 14) K.Nishimura and Y.Morimoto: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 515.
- 15) K.Nishimura, S.Odajima, H.Kishida and M.Oda: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1633.
- 16) M.Hori and T.Nakamori: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 512.
- 17) S.Taira, Y.Sugimoto, J.Inagaki, M.Yamashita, K.Sato and S.Hashimoto: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 498.
- 18) M.Oobe and K.Asakawa: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **24** (1973), 584.
- 19) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 989.
- 20) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1404.
- 21) M.Urai, K.Arimura and Y.Sakai: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1645.
- 22) M.Sakurai, M.Morita, J.Inagaki and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 513.
- 23) M.Abe and S.Kambara: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 498.
- 24) M.Morita, J.Inagaki, Y.Hosoya, M.Sagiyama, H.Ando and K.Mastubayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), S1061.
- 25) N.Fujibayashi and K.Kyono: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1253.
- 26) N.Fujibayashi and K.Kyono: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 503.
- 27) N.Birks and H.Meier 著, 西田恵三, 成田敏夫訳: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 99.
- 28) 第3版鉄鋼便覧基礎編, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1980), 587.
- 29) 第3版鉄鋼便覧基礎編, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1980), 7.
- 30) P.G.Shewmon 著, 笛木和雄, 北澤宏一訳: 固体内の拡散, コロナ社, 東京, (1976), 183.