

合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるめっき剥離挙動

増田 智一*・王 磊*²・小林 俊郎*³・梅原 大樹*⁴

Debonding Behavior in Galvanized Coating Steel Sheet

Tomokazu MASUDA, Lei WANG, Toshiro KOBAYASHI and Hiroki UMEHARA

Synopsis : The investigation on GA coating properties and *in-situ* SEM observation in three-point bend test has been carried out. The intention of this study is to characterize the fracture mechanism in galvanized coatings on interstitial free steel sheet. Several cracks in coating are induced during heating and cooling process. The segment of the pre-existing cracks is related to by an outburst reaction. The crack spaces are dominated by grain size and divided into segments of approximately 20 μm . Ductility in GA coating is inhomogeneous by the difference of diffusion rate between Fe and Zn. Ductility in GA coating decreases with increasing Fe content in the coating. Therefore, the cracks take place easily in the coating as the product of an outburst reaction. These cracks propagate in a direction perpendicular to the coating phase under tensile loading condition. Generated crack relaxes applied tensile loading and then deformation of steel substrate takes place. Therefore, decohesion at steel-coating interfaces hardly takes place at the tensile loading side. The generation of the crack at the compression loading side is slower than the tensile side because the tensile residual stress in the coating is released by compressive loading. Elastic energy of the compression is then accumulated in the coating and when the stress at steel-coating interface reaches the critical decohesion shear stress, the coating divides the steel substrate. Based on the above results, the optimum coating structure is discussed.

Key words : galvanized coatings; *in-situ* SEM observation in three-point bend test; outburst reaction; grain size of steel sheet; decohesion at steel-coating interface; residual stress.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき (GAめっき) 鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、合金化熱処理することにより作製されるめっき鋼板である。この時、めっき皮膜内のZnは鋼板と合金化反応を起こし、複数のFe-Zn系金属間化合物が形成される。GAめっき皮膜内には、 $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ 、 $\Gamma_1(\text{Fe}_5\text{Zn}_{21})$ 、 $\delta_1(\text{FeZn}_7)$ 、 $\xi_1(\text{FeZn}_{13})$ 、 $\eta_1(\text{Zn})$ 相等の金属間化合物相が存在し^{1,2)}、その存在割合はZn浴中のAl濃度、合金化温度および時間に伴うめっき皮膜内へのFe侵入量等によって変化させることができ、その力学的特性を調整することができる³⁾。GAめっき鋼板は、従来の亜鉛めっき鋼板と比較して、より優れた溶接性、塗装性および耐食性を有するため、自動車産業での利用が飛躍的に拡大している⁴⁾。しかしながら、GAめっき皮膜は延性に劣り、変形工程の間に破壊する可能性が高い。そのため、GAめっき鋼板が厳しいプレス成型加工を受けると、めっき皮膜に割れや剥離 (パウダリング) が生じることがある⁵⁾。このことは、耐食性や塗装性等の劣化の原因となるため、耐パウダリング性を向上させるために適切なめっき皮膜構造を提案する必要がある。

めっき皮膜の剥離挙動は、ドロビード試験や曲げ試験後のパウダリング量によって評価されている⁶⁾。めっき皮膜の剥離挙動は、パウダリングの発生挙動を解析することによって、剥離問題を解決する条件を特定する必要がある。しかしこれらの試験では、めっき皮膜の破壊進行過程をリアルタイムで調査できず、き裂の発生や進展挙動を定量的に評価することが困難である。

本研究では、SEM内部に材料試験機を組み込むことにより、めっき剥離挙動のその場観察を行った。GAめっき皮膜のSEM内3点曲げその場観察を行うことで、めっき皮膜の損傷挙動を調査した。GAめっき皮膜のき裂発生、進展挙動および剥離メカニズムの調査結果に基づき、GAめっき皮膜の剥離を防止するための最適なめっき皮膜形態について検討した。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材とその諸特性

本研究で使用した供試材は、板厚0.75 mmのTi添加極低炭素鋼を下地とする溶融亜鉛めっき鋼板に実験室において773Kで80sの合金化処理を施したものである。めっき付

平成16年6月28日受付 平成16年9月17日受理 (Received on June 28, 2004; Accepted on Sep. 17, 2004)

* (株)神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

*2 中国東北大学材料冶金学院 (School of Materials and Metallurgy, Northeastern Univ., China)

*3 豊橋技術科学大学 (Toyohashi Univ. of Technology)

*4 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate School of Toyohashi Univ. of Technology)

着量は約 100 g/m²である。Table 1に、GAめっき皮膜および下地鋼板の化学組成を示す。全ての試験片は、ファインカッターで切り出した。試験片を耐水エメリー紙で湿式研磨し、粒度 0.1 μmの MgOで鏡面に仕上げた。その後、試験片に 10% Nitalを用いてエッチング処理を施し、GAめっき皮膜および鋼板の組織観察を行った。結晶粒度の測定は、JIS G 0552に準拠した⁷⁾。マイクロビッカース硬さ測定は、荷重 98 N、保持時間 15 sとした。残留応力測定は、X線回折装置 (RINT-2200VHF, 理学電機) にひずみ測定用アタッチメントを取り付けたものを使用した。試験片表面に Cr 管球から平行ビーム法によって X線を照射し、鋼板の回折角を測定した。残留応力は、(1)式を用いて算出した。

$$\sigma = K \cdot B \dots \dots \dots (1)$$

ここで、Kは応力定数であり、α-Feの K=-318 MPaを用いた。Bは sin²ψ法を使用して、それぞれの ψで得られた回折ピークの半価幅を回折角としたことで各 ψから得られる近似曲線の傾きである。

2.2 SEM内3点曲げその場観察

SEM内3点曲げその場観察には、32(L) mm×5(W) mm×0.7(t) mm (L:長さ、W:幅、t:厚さ)の板状試験片を用いた。スパン間隔は、24 mmとした。Fig. 1には、SEM

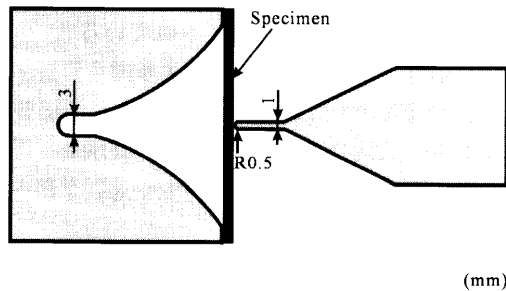


Fig. 1. In-situ SEM observation in three-point bending test assembly.

内3点曲げその場観察に用いた治具の形状の概略図を示す⁸⁾。この治具をSEM (JSM-5600, 日本電子)内に3点曲げ試験に用いるため組み込み、試験を行った。その時の負荷速度は、8.3×10⁻⁶ m・s⁻¹とした。曲げ角度 5°ごとに試験を一時中断し、荷重を保持したままの状態での試験片断面を観察した。

3. 結果

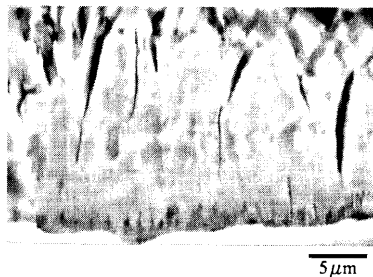
3.1 GAめっき鋼板のマイクロ組織

Fig. 2(a)および(b)には、エッチングを施した試験片断面のマイクロ組織写真およびその模式図を示す。本研究に用いたGAめっき皮膜内のFeの割合は、Table 1より 10.78 mass%であった。足立らのGAめっき皮膜内のFe含有量とFe-Zn系金属間化合物の存在割合の関係を調査した結果⁹⁾に基づくと、このGAめっき鋼板実験室作成材は、Γ、Γ₁およびδ₁相の3種類の金属間化合物相から構成されていることがわかる。Fig. 3には、EDXによるGAめっき皮膜内の相の同定結果を示す。めっき皮膜内のFe含有量は、鋼板に近い部分が最も多く、約 16 mass%であった。めっき皮膜と鋼板の界面からの距離が約 3 μmの所で、その量は、約 11%まで減少し、界面から離れるに伴い、緩やかに減少した。また、界面からの距離が約 7 μmの所からは、めっき皮膜中のFe含有量は、約 8%で一定に保たれていた。文献¹⁰⁾およびEDXの結果からも、めっき皮膜組織は、Γ、Γ₁およびδ₁相から構成されていることが確認された。それぞれの厚さは、Γ相が約 1 μm、Γ₁相が約 3 μm、δ₁相が約 15 μmであった。Γ₁相で、Fe含有量が界面から離れるに伴い減少したのは、Γ₁相が鋸歯状に生成するために濃度勾配が生じたことを示している。

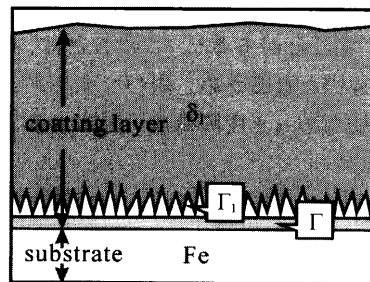
Fig. 4(a), (b)および(c)には、GAめっき皮膜および鋼板断面のマイクロ写真を示す。(a)は研磨後のマイクロ組織、(b)

Table 1. Chemical compositions of the GA coating and IF steel sheet (mass%).

(a) GA coating			(b) Interstitial free steel sheet						
Zn	Fe	Al	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti
88.67	10.78	0.59	0.002	0.008	0.100	0.010	0.006	0.024	0.051



(a) SEM micrograph of GA coating



(b) Schematic diagram of GA coating

Fig. 2. Typical microstructure of GA coating. (a) SEM micrograph of GA coating (b) Schematic diagram of GA coating.

はエッチング(30s)を施したもの、(c)はオーバーエッチング(90s)して鋼板の結晶粒界が腐食されたものである。エッチングによってめっき皮膜中には、研磨後に見られな

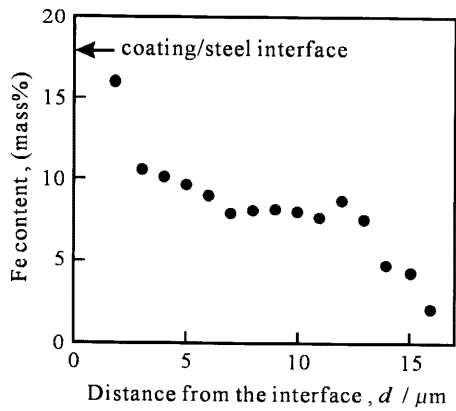


Fig. 3. Measuring result of the Fe content by EDX.

かったき裂(先在き裂)が観察された。先在き裂は、 Γ_1 相からめっき皮膜表面に達しているものと、めっき皮膜と鋼板の界面からめっき皮膜表面まで達しているものの2種類に分けることができる。一方、Fig. 5に示すように、Fig. 4(b)および(c)の同一部のマイクロ組織写真を合成させると、めっき皮膜と鋼板の界面に接しているほとんどの鋼板の粒界直上に、先在き裂が確認された (Fig. 5矢印)。そのほとんどは、き裂幅が広く、めっき皮膜と鋼板の界面からめっき皮膜表面に達していた。また、鋼板の結晶粒度測定の結果、結晶粒径は約 $20 \mu\text{m}$ で、鋼板断面の位置に関わらずほぼ一定であった。

3・2 GAめっき鋼板のSEM内3点曲げその場観察

Fig. 6には、引張負荷部(3点曲げ試験時に試験機治具が接触する所の反対側のめっき皮膜部分)での曲げ角度の増加に伴うめっき皮膜の破壊の進行状況を示す。引張負荷

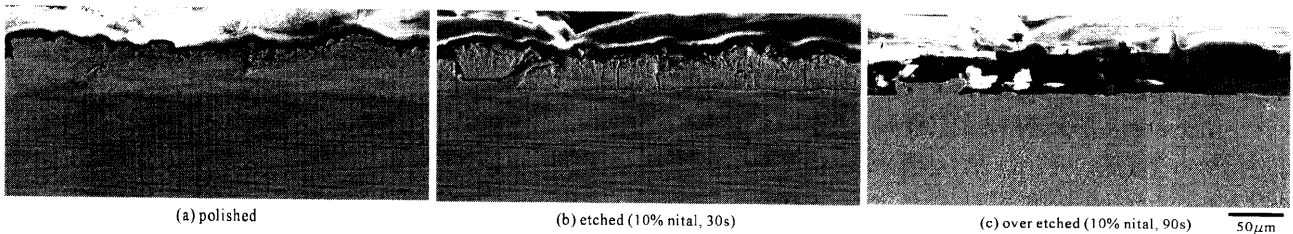


Fig. 4. Cross sectional views of the GA coating and IF steel sheet. (a) polished (b) etched (10% Nital, 30 s) (c) over etched (10% Nital, 90 s).

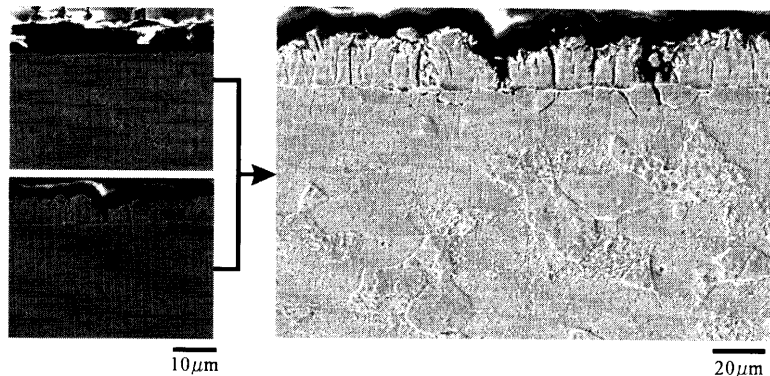


Fig. 5. SEM micrographs of etched GA coating and steel substrate.

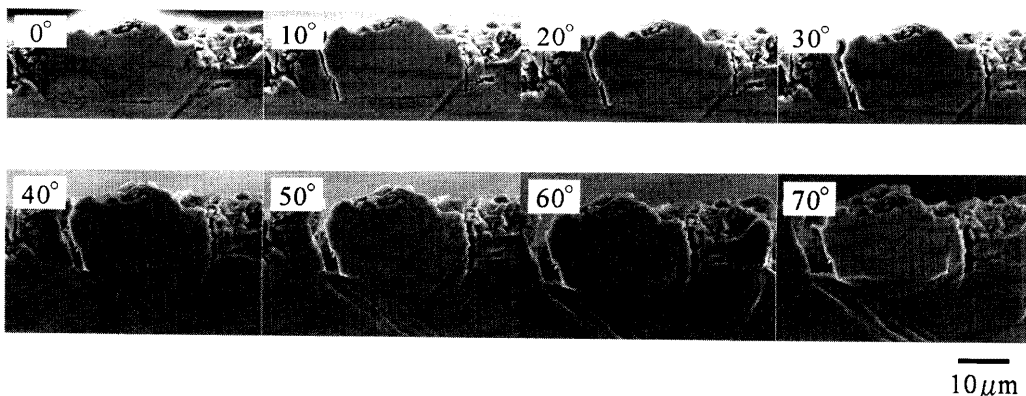


Fig. 6. SEM micrographs of GA coating at tensile loading side with increasing bending angle.

を受けることによって生じるき裂は、曲げ角度5~10°から発生し、ポンチ中央部から約100μm離れた部分で最も早く観察された。引張荷重を受けた場合、めっき皮膜内には、曲げ角度の増加に伴い、めっき皮膜と鋼板界面に垂直なき裂の数が増加した。Fig. 7には、引張荷重部におけるめっき皮膜のき裂間隔のヒストグラムを示す。めっき皮膜内のき裂同士の間隔は、15~21μmのものが最も多いことが示された。この間隔の分布は、ポンチ中央から試験片支持部まで場所に依らず同様であった。また、これらのめっき皮膜内に発生するき裂は、めっき皮膜と鋼板の界面から発生し、めっき皮膜表面に向かって垂直に進展した。き裂は、曲げ角度が20°程度までの初期段階で大部分が発生し、それ以降は、曲げ角度の増加に伴い、き裂の幅が増加した。しかし、めっき皮膜の剥離は、ほとんど生じなかった。Fig. 6において、曲げ角度が40°を超えてから、発生したき裂下の鋼板部分から優先的にすべり変形が発生している様子が確認できる。一方、剥離していないめっき皮膜直下の鋼板部分は、変形の最終段階でもほとんど塑性変形を受けていない。従って、引張荷重部では、曲げ角度の増加に伴い、き裂下の鋼板部分が優先的に変形したといえる。き裂以外のめっき皮膜が残存している部分は、ほとんど変形を受けなかったため、剥離が生じなかったと推察することができる。

Fig. 8には、圧縮荷重部（3点曲げ試験時に試験機治具が接触する側のめっき皮膜部分）の曲げ角度の増加に伴うめっき皮膜の破壊の進行状況を示す。圧縮荷重部は、引張

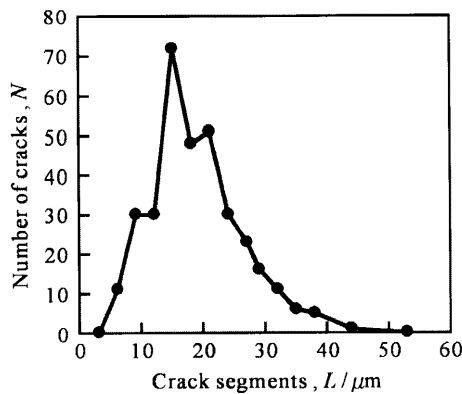


Fig. 7. Relationship between the number of cracks and width of cracked coating.

荷重部と比較してき裂の発生が遅く、曲げ角度15°からき裂が発生し始めた。また、圧縮荷重部では、曲げ角度の増加に伴い、めっき皮膜の割れと共に剥離が多く観察された。剥離は、進展するき裂が、めっき皮膜表面およびめっき皮膜と鋼板の界面に達した後、めっき皮膜と鋼板の界面で突然発生した。また、剥離しためっき皮膜に隣接するめっき皮膜も剥離していた。剥離するめっき皮膜の範囲も広く、一度に50μm程度の皮膜が剥離する場合もあった(Fig. 9)。一方、圧縮荷重部で発生するき裂は、めっき皮膜と鋼板の界面に平行にも発生していた。このき裂の形態は、引張荷重部では見られなかった。ここでめっき皮膜が剥離する際には、この界面に平行に進展したき裂に沿うように進展し、剥離に至っていた。また、Fig. 9において、剥離する際に界面に沿って進展したき裂は、先在するき裂で停止している様子も示され、それ以降のめっき皮膜は界面から剥離しないまま残存した。

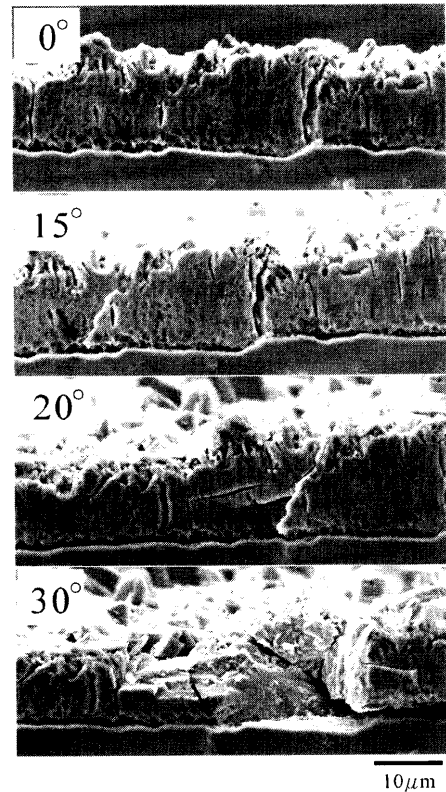


Fig. 8. SEM micrographs of GA coating at compressive loading side with increasing bending angle.

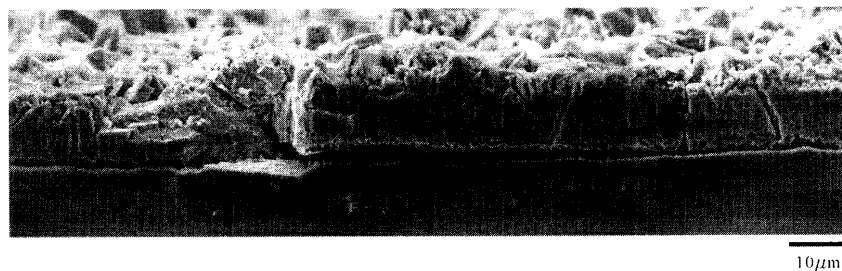


Fig. 9. SEM micrograph of GA coating at compressive loading side (after 30° bending).

4. 考察

4.1 GAめっき鋼板のミクロ組織中のき裂発生

GAめっき鋼板のミクロ組織観察の結果、めっき皮膜内に先在き裂を確認することができた。一方、Fig. 7の結果より、曲げ試験時に発生するめっき皮膜内のき裂同士の間隔は、ばらつきが少なく、15~21 μm のものが最も多いことが示された。この先在き裂とめっき皮膜内のき裂間隔より、き裂の発生挙動との関係についてめっき皮膜の生成過程から検討する。

GAめっき皮膜は、アウトバースト反応によって形成することが知られている¹⁰⁾。溶融亜鉛めっき鋼板に合金化熱処理を施すことにより、初期の η 相中のZnが、鋼板の粒界に侵入する。その時、Fe-Zn系金属間化合物が鋼板の粒界で形成され、体積膨張が起こることで鋼板の粒界内の金属間化合物が鋼板表面に噴出する過程を経て皮膜が形成される。このGAめっき鋼板の製造プロセスは、本供試材の場合、合金化熱処理時間が80sと非常に短時間である。そのため、ZnのFe粒界への供給量に不均一性が生じる可能性がある。ZnのFeへの拡散について、任意の温度 T における拡散係数はFickの法則で与えられる¹¹⁾。鋼板はIF鋼であるので、 α -Feであるとみなすと、拡散雰囲気温度が1058Kの時の拡散係数は、 $7.2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となる。この場合、Znの拡散は、粒界拡散であるので、単純な相互拡散に比べて拡散係数が 10^3 倍なる¹²⁾。しかしながら、80sの合金化時間において、めっき皮膜へのZnの拡散は、計算上幅および厚さ方向にそれぞれ約3 μm 程度しか行われない。従って、鋼板の結晶粒界の間隔が、約20 μm であったので、GAめっき皮膜中のZn含有量には、めっき皮膜の部分ごとにばらつきが生じていることが推察される。このことは、アウトバースト反応の進行に伴い、鋼板表面にFe-Zn系金属間化合物が形成される過程で、反応初期と最終段階でZn含有量に差異が生じることを示している。従って、反応初期のものは、結晶粒界で反応したZn量が多いためにZn含有量が高く、後期になる程、Znの拡散が追従しないためZn含有量が低くなる。めっき皮膜中のFe濃度が増加することで、GAめっき皮膜が脆化することは、中森らによって報告されている¹⁰⁾。すなわち、結晶粒界上のめっき皮膜は、Znの拡散の遅れによりFe濃度が高くなるため延性がほかの部分よりも減少しているといえる。

Fig.10に、硬さ試験の結果を示す。鋼板の硬さは、約120(HV)であり、全ての測定点でほぼ同様であった。一方、めっき皮膜の硬さは、約80~260(HV)であった。また、めっき皮膜中に、一部硬さの低い部分が観察された。Fig.11には、硬さ試験前後のめっき皮膜断面を示す。試験後のピッカース圧痕は、周囲にき裂が発生するものと発生しないものの2種類が得られた。右側の圧痕ように、圧下後、き裂が発生しない場合には、硬さが約200(HV)であ

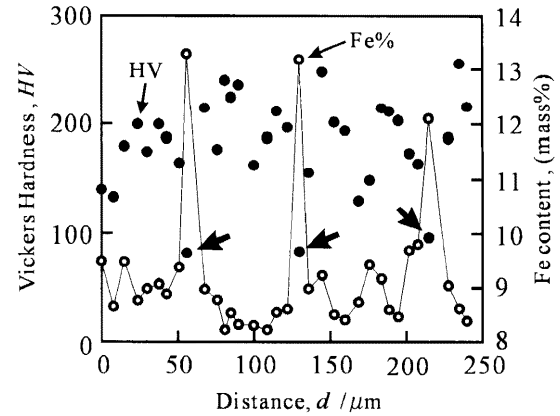


Fig. 10. Vickers hardness and Fe content of GA coating.

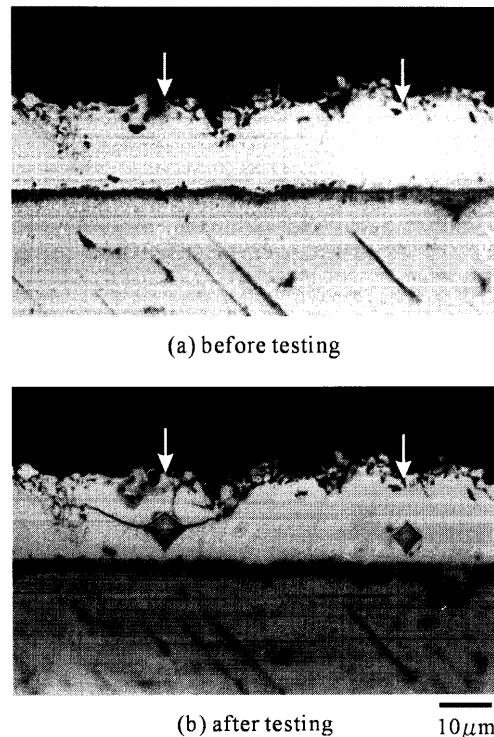


Fig. 11. Before and after Vickers hardness test photography of GA coating. (a) before testing, (b) after testing.

た。一方、左側の圧痕は、その頂点からき裂が発生しており、右側と比較して延性が劣っていることを確認できる。また、硬さも100(HV)以下を示していた(Fig.10矢印)。しかしながら、このような硬さの違いに関わらず、試験前の試験片断面には特徴的な違いは見られなかった。このめっき皮膜の硬さの不均一性は、GAめっき皮膜生成過程から説明することができる。Fe含有量が少なく反応初期段階に生成するめっき相は、硬さが比較的高く、延性を有する。そのため、ピッカース圧痕は小さく、そこからき裂は生じにくい。一方、反応後期のFe含有量が多いめっき相は、硬さおよび延性が減少しているためピッカース圧痕は大きくなり、圧痕からき裂が発生しやすいといえる。

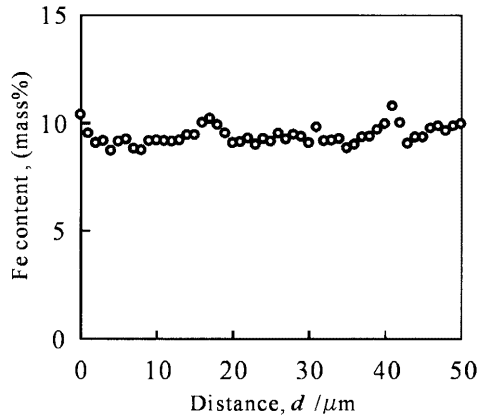


Fig. 12. Variation of Fe content in GA coating with distance.

Fig.10には、硬さ試験結果と合わせて、圧痕部分のFe含有量をEDXによって測定した結果を示した。硬さの低い部分はFe含有量が多いことが明らかである。このことにより、この部分は、Fe含有量が多いため、エッチング時にめっき皮膜のほかの部分よりも腐食されやすいと言える。そのため、合金化熱処理後の残留応力の影響で、割れが生じやすいと考えられる。

以上のことから、GAめっき皮膜中には、合金化熱処理によって延性の不均一性が発生する。アウトバースト反応の起点である鋼板の粒界直上のめっき皮膜の部分は、Fe含有量が多く、めっき皮膜内で最も延性が低い部分である。Fig.12には、鋼板とめっき皮膜の界面からめっき皮膜内に7μmの部分について、界面に平行にEDXによってFe含有量を測定した結果を示す。Fig.12より、約20μm間隔でFe含有量が増加することを確認することができた。これは、上記のめっき皮膜のFe含有量に不均一が生じるという考え方と一致する。このFe含有量の高い部分は、合金化熱処理過程でき裂が発生する場合があり、その時、先在き裂として皮膜内に残存する。従って、鋼板の粒界直上のめっき皮膜の部分が、GAめっき皮膜のき裂の発生源となることが考えられる。3点曲げ試験時に発生するき裂は、この部分を起点として発生するため、き裂の間隔は、鋼板の粒界サイズに依存する。そのため、3点曲げ試験時に発生するめっき皮膜内のき裂同士の間隔は、15~21μmとなり、鋼板の粒径と一致すると推察することができる。

4・2 GAめっき皮膜内のき裂進展および剥離挙動

GAめっき皮膜は、3点曲げ試験時の引張負荷部と圧縮負荷部を比較した時、き裂の進展経路および剥離の発生挙動が異なることが示された。また、き裂が発生し始める曲げ角度について、圧縮負荷部は、引張負荷部と比較してき裂が最初に発生する角度が大きいという結果が得られた。両者のき裂発生角度に差が生じることについて、合金化熱処理後の冷却過程における熱残留応力が影響を及ぼしていることが考えられる。

試験片に生じている残留応力を測定した結果、鋼板部分には、圧縮の残留応力が生じていることが確認され、その値は、 $\sigma = -164 \pm 21$ MPaであった。一方、めっき皮膜と鋼板の熱膨張係数の差異を考慮に入れることによって、熱残留応力を見積もることができる。2元系金属間化合物における熱膨張係数は、下記の複合則（加算則）¹⁴⁾を用いて、(2)式から求める事ができる。

$$TE_{com} = TE \cdot V_f + TE_m(1 - V_f) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 TE_{com} は金属間化合物の熱膨張係数、 TE_m は母材の熱膨張係数、 TE_f は第2相の熱膨張係数および V_f は第2相の体積含有量である。めっき皮膜の母相はZn、第2相はFeである。(2)式から、めっき皮膜の熱膨張係数は $36.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ と算出され、鋼板の約3倍となった。従って、冷却後めっき皮膜中には、引張の熱応力が生じていることがわかる。この計算結果は、残留応力測定結果の鋼板部分に圧縮残留応力が生じていたことと同様である。

引張負荷部では、めっき皮膜内に生じている引張の残留応力がき裂の進展を促進させていると考えられる。そのため、引張負荷部でのめっき皮膜内のき裂は、低い曲げ角度から発生する。その後、めっき皮膜と鋼板の界面に垂直にき裂が進展することにより、引張負荷が緩和される。一方で、き裂が発生していないめっき皮膜と鋼板の界面は、めっき皮膜によって鋼板部分の変形が拘束されているため、変形しにくい。その代わりに、き裂直下の鋼板部分が優先的に変形するために、き裂の間隔が曲げ角度の増加に伴い増加する。

圧縮負荷部では、3点曲げ試験初期において、めっき皮膜内の引張の残留応力が圧縮負荷を相殺する。そのため、引張負荷部と比較してき裂が初めて発生する角度が大きくなる。その後、めっき皮膜内に圧縮の弾性エネルギーが蓄積されるが、引張負荷部のように鋼板が優先的に変形することによる変形応力の緩和が生じにくいいため、めっき皮膜内部から破壊が生じてくる。曲げ角度の増加に伴い、発生するめっき皮膜と鋼板の界面に発生するせん断応力が臨界値に達すると、界面において、めっき皮膜が分離する。また、その時、それまで蓄積されていた弾性エネルギーも瞬時に解放されるため、広範囲にわたってめっき皮膜と鋼板が剥離すると考えられる。しかし、めっき皮膜と鋼板の界面よりもめっき皮膜内の先在き裂が発生する部分の方がその結合力が弱いので、界面を進展しているき裂は、この部分に到達すると、界面に垂直に進展する。このことから、鋼板の粒界直上部分は、優先的にき裂を発生させるき裂の発生源であり、また、めっき皮膜と鋼板の界面を進展し、剥離する現象を防止することが明らかとなった。

以上のことから、耐パウダリング性の高い最適なGAめっき皮膜構造には、引張負荷部において積極的に割れが生じ、圧縮負荷部において界面剥離する面積が小さくなる

よう、結晶粒径が微細で均一な鋼板を使用することが重要である。また、過剰なアウトバースト反応が起こり、 Γ および Γ_1 相が厚く形成しないよう、めっき皮膜層の形成量を制御した合金化熱処理条件が必要である。

5. 結言

GAめっき皮膜の剥離メカニズムについて、めっき皮膜のSEM内3点曲げその場観察を行い、き裂の発生、進展および皮膜の剥離について調査した結果、以下の結論を得た。

(1) めっき皮膜中には、き裂が製造段階から存在し、き裂同士の間隔は、アウトバースト反応に起因していた。き裂間隔は、鋼板の結晶粒径によって決定され、約20 μm であった。

(2) めっき皮膜は、FeとZnの拡散速度の相違により、その延性に不均一性を生じた。Fe含有量の多い部分は、延性に劣るため、き裂が発生しやすく、先在き裂を発生させやすい。

(3) めっき皮膜が引張負荷を受けると、き裂がめっき皮膜に垂直に発生する。このき裂が引張負荷を緩和する。それ以降、曲げ角度の増加に伴い、き裂下の鋼板部分が優先的に変形する。そのため、引張負荷部では、剥離が生じにくい。

(4) 圧縮負荷は、き裂の発生が引張負荷部よりも遅い。その後、めっき皮膜中に圧縮の弾性エネルギーが蓄積され、めっき皮膜と鋼板の界面が臨界せん断応力に達した瞬間に、界面においてき裂が生じ、めっき皮膜が剥離した。

本研究は、日本鉄鋼協会「合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性研究会」の一環として行われたものである。

文 献

- 1) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., ASM, Ohio, (1990), 1797.
- 2) M.H.Hong and H.Saka: *Scri. Mater.*, **36** (1997), 1423.
- 3) T.Nakamori: Corrosion Resistant Automotive Sheet Steel, ASM, Ohio, (1988), 135.
- 4) C.E.Jordan, K.M.Goggins and A.R.Marder: *Metall. Mater. Trans. A*, **25A** (1994), 2101.
- 5) T.Toki: Coating Microstructure and Properties of Galvannealed Steel Sheets, *ISIJ*, (2000), 54.
- 6) A.T.Alpas and J.Inagaki: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 172.
- 7) JIS G 0552, (1998), 11.
- 8) H.Toda, T.Kobayashi, A.Hoshiyama, A.Takahashi: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **51** (2001), 113.
- 9) Y.Adachi, M.Arai, T.Nakamori: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 225.
- 10) T.Nakamori, A.Shibuya: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 655.
- 11) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1996), 14.
- 12) 須藤 一, 田村今男, 西澤泰二共著, 金属組織学, 丸善, 東京, (1972), 67.
- 13) M.Saitou, Y.Uchida, T.Kittaka, Y.Hirose and T.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 947.
- 14) S.Kouda: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **13** (1974), 557.