

# Si, Al, Mn 鋼の溶融亜鉛めっき性および酸化物の形態に及ぼす鋼中 Ni, Cu 添加の影響

高田 良久\*・末廣 正芳\*<sup>2</sup>・池松 陽一\*<sup>3</sup>・田中 幸基\*<sup>3</sup>

The Influence of Additional Ni and Cu in Steel on the Galvanizability and Oxidation State of Si, Al, Mn Bearing Steels

Yoshihisa TAKADA, Masayoshi SUEHIRO, Youichi IKEMATU and Kouki TANAKA

**Synopsis :** Si, Al and Mn are readily oxidizable elements, then Si, Al, Mn steels have the drawback of poor galvanizability due to the presence of complex Si-Al-Mn oxides on their surface. In order to improve the galvanizability of Si, Al, Mn steels, the effect of the addition of Ni and Cu on the wettability and galvannealing kinetics has been investigated.

It was shown that the addition of Ni and Cu improved wettability and increased the galvannealing rate. This improvement was due to the change of the sub-micron oxide morphology just before the galvanizing treatment. In the case of C, Si, Al, Mn steel a film of Si-Al-Mn oxide was formed. The addition of Ni and Cu made Si-Al-Mn oxide intermittent and internal oxide formed remarkably.

**Key words :** wettability; galvannealing rate; surface oxide; internal oxidation.

## 1. 緒言

自動車技術における最も重要な課題の一つは、燃費向上によるCO<sub>2</sub>ガス排出量削減を目的とした車体軽量化と衝突安全性の向上の両立である。これら相反する要求を満足させるための一つの手段として、素材分野では高強度鋼板の適用が拡大している。さらに耐食性の確保を目的として、合金化溶融亜鉛めっき (GA) 鋼板または溶融亜鉛めっき (GI) 鋼板の自動車車体への適用が一般的になっており、特に高強度化の要求されている車体構造用鋼板として590 MPa 級以上の GA 鋼板, GI 鋼板の開発が進んでいる<sup>1)</sup>。

高強度鋼板は、一般に C, Si, Mn, P などの固溶強化元素, Ti, Nb などの析出物形成元素などを必要量添加し、製造工程での組織制御を組み合わせることで製造している。高強度鋼板における課題の一つは成形性の劣化を抑制することであり、その対策として固溶強化を活用した深絞り加工性に優れた高強度鋼板や組織制御を活用した衝突安全用高延性鋼板などが開発されてきた<sup>2)</sup>。ところで、成分元素に注目すると、これらの鋼板に代表されるように Si, Mn は機械的性質の劣化を抑えつつ高強度化を達成させることが可能な元素としてよく活用されている。しかしながら、自動車鋼板においてしばしば要求される鋼の溶融亜鉛めっき性 (めっき濡れ性, 合金化速度) に対する鋼成分の影響を考えると<sup>3)</sup>, Si, Mn 等の酸素と親和力の強い元素を添加する

と溶融亜鉛めっき前の焼なまし中にこれら元素が鋼板表面に酸化物を生成することがある。これは、溶融めっき前の焼なまし時の雰囲気 Fe にとっては熱力学的に還元性であるが、Si, Mn 等の易酸化元素にとっては酸化性である雰囲気中で行なわれるためである。そしてこのような酸化物の存在は、溶融亜鉛との濡れ性を低下させ、めっきなどの品質不良を引き起こす原因になると報告されている<sup>3)</sup>。さらに、GA 鋼板を製造する際の合金化反応が遅れることが知られている<sup>4)</sup>。従って、Si, Mn のような元素を強化元素として鋼に添加する場合、溶融亜鉛めっきとの濡れ性および合金化反応を改善することが重要になる。

Si, Mn などを含有する鋼において溶融亜鉛めっきとの濡れ性を改善する方法として、Fe などの電気めっきを溶融亜鉛めっき前に予め施す方法が報告されている<sup>5-7)</sup>。また、Si, Mn などを含有する鋼を焼なまし後、一旦表面を研磨し、再度焼鈍することでめっきを行なう方法や<sup>8,9)</sup>、表面研削により酸化物を除去することでめっき性を改善する方法等に関する報告<sup>10)</sup>がある。これらは電気めっきや研削などを使って鋼板表面を改質することで Si, Mn などの酸化物の生成を抑制し、溶融亜鉛めっき濡れ性を改善しようというものであるが、新たな設備投資や工程数の増加などが必要という問題点がある。

酸化-還元法を用いることで溶融亜鉛めっき性を向上させることができるという報告<sup>11,12)</sup>がある。これは、最初の

平成19年11月30日受付 平成20年1月11日受理 (Received on Nov. 30, 2007; Accepted on Jan. 11, 2008)

\* 新日本製鐵 (株) 名古屋支店 (Nagoya Sales Office, Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaicho Tokai 476-8686)

\* 2 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵 (株) 解析科学研究部 (Materials Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

酸化工程で Fe を積極的に酸化させ、続く還元炉で Fe を還元させめっき浴に浸漬する直前の鋼板表面に金属 Fe を確保するという考え方であり現在幅広く用いられている方法である。

上記の方法以外に Si, Mn 酸化物を鋼板内部に生成（内部酸化）させることにより、鋼板表面に Si, Mn 酸化物が存在しない部分を形成させることで溶融亜鉛めっき性を改善する方法として、溶融亜鉛めっき前の焼なまし雰囲気を変化させることが報告されている<sup>13)</sup>。また、熱間圧延鋼板を熱処理することにより内部酸化物を生成させた後に冷延、焼なましすることで溶融亜鉛めっき性を改善する方法が報告されている<sup>14)</sup>。しかしながら、これらの報告も比較的 Si, Mn 量が少ない鋼を用いた結果である。

これまでの著者らの経験から Si, Mn を多く含有する鋼に対しては、従来報告されている種々の手法を用いることは困難であると考えている。これらの課題を克服するため、Si, Mn 鋼をベースに他元素を鋼中に添加することで、鋼板表層部に形成される酸化物形態を変化させてめっき性改善や合金化速度向上を図った研究を行っている。これまでに溶融亜鉛めっき性を向上させる酸化・還元法を活用した上に更に鋼中に Ni, Cu を添加することで 1 mass% 以上の Si, Mn を含有する鋼でも電気めっき処理などの工程付加などを行わずに溶融亜鉛めっき性を改善できることを報告した<sup>15-17)</sup>。

今回、著者らは、溶融亜鉛めっき前の焼なましにおいて、鋼板表面に金属 Fe を確保させる酸化処理を行わない還元焼なましのみの Si, Mn に加え Si, Mn と同様に酸素との親和力が大きい Al を添加した Si, Al, Mn 鋼に及ぼす Ni, Cu 添加の研究を行った。ここで、Al を選択したのは機械的性質を向上させることが報告されているためである<sup>18)</sup>。今回実験を行った焼なまし雰囲気は Fe にとっては還元雰囲気となるが、Si, Al, Mn にとっては酸化雰囲気に相当する。結果、還元焼なましのみの場合でも Si, Al, Mn 鋼に Ni, Cu 添加を行うことで溶融亜鉛めっき性が向上することを見出した。

本論文では、還元焼なましのみの場合において Si, Al, Mn 鋼の溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度への Ni, Cu 添加の影響を研究した結果について述べる<sup>19)</sup>。

## 2. 実験方法

検討に用いた試料の化学成分を Table 1 に示す。1.2mass%-0.3mass%Al-1.0mass%Mn 鋼をベースに Ni, Cu 添加を施した鋼 (A~E 鋼), Si を減らして Al を添加した 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼をベースに Ni, Cu 添加を施した鋼 (F~H 鋼) および Al を更に添加した 0.7mass%Si-1.2mass%Al-1.3mass%Mn 鋼に Ni, Cu 添加を施した鋼 (I 鋼) を真空溶解炉で溶製し、熱延（加熱温度：1230°C, 熱延最終温度：900°C, 巻取り相当処理温度：650°C）、冷延（2.3 mm→0.8 mm）を施すことで幅 50 mm×長さ 100 mm の溶融亜鉛めっき実験に用いる試験片とした。巻取り相当処理は 650°C の炉内で一時間保持後に炉冷することで行った。ここで、Table 1 は上記で作成した試験片の成分分析の結果であるが、Si は狙い成分と実績が最大で 0.14 mass% ずれた。また、本研究では Ni と Cu を同時に添加したが、これは前報<sup>17)</sup> で得られた 1) Ni 添加により濡れ性および合金化速度が向上する、2) Ni, Cu 複合添加で合金化速度が向上する、3) Cu 単独添加では濡れ性向上効果は見られない、という知見からより少ない添加量で溶融亜鉛めっき性の改善効果が得ることを目的に Ni に加えて Cu も添加した。

上記で作成した試験片を昇温 5°C/s, 800°C×100 s 保持で焼なましした後に 5 s/s で冷却後に Zn-0.11%Al（有効 Al = 浴中 Al mass% - 浴中 Fe mass%）浴に溶融亜鉛めっきを施した。焼なまし時の雰囲気は水素 5%, 酸素 10 ppm, 露点 -40°C, 溶融亜鉛めっき浴の温度は 460°C, 浸漬時間は 3 s とした。ここで、亜鉛めっきの付着量はガスワイピング法により調整したが、片面当り 50~100 g/m<sup>2</sup> とばらつきが生じた。めっき濡れ性の調査は、溶融亜鉛めっき後の外観を目視で観察しめっき有無にて評価した。合金化処理は溶融亜鉛めっき後に 10°C/s にて 480~560°C まで加熱、30 s 保持にて行った。めっき層の成分分析から Fe 反応量 (=Zn 目付け量×Fe%) を算出し合金化の程度を評価した。ここで、Fe 反応量で合金化速度を評価したのは、前述したように溶融亜鉛めっき時の付着量にばらつきが見られたためである。

溶融亜鉛めっきままで合金化処理を施さない素材を用いて FIB（日立製 FB-2000A）により断面の薄膜試料を作成し TEM 観察および EDX 分析を行った（日立製「電界放

Table 1. Chemical compositions of tested steel sheets (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cu
A	0.10	1.23	1.02	0.009	0.002	0.32	0.02	0.03
B	0.09	1.13	1.02	0.010	0.002	0.29	0.50	0.50
C	0.09	1.13	1.01	0.010	0.002	0.29	1.01	0.50
D	0.09	1.14	1.01	0.010	0.002	0.29	1.52	0.50
E	0.09	1.16	0.99	0.010	0.002	0.29	2.00	0.50
F	0.12	0.60	1.31	0.010	0.002	0.59	0.02	0.02
G	0.13	0.65	1.32	0.010	0.002	0.57	0.40	0.31
H	0.12	0.70	1.31	0.010	0.001	0.57	0.80	0.62
I	0.13	0.74	1.32	0.010	0.001	1.15	0.79	0.62

射型分析電子顕微鏡」HF-2000)。また、めっき層を発煙硝酸で除去した後に鋼板表面から EPMA 元素マッピング分析 (日本電子製 JXA-8800RL) を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 Ni, Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性の変化

Fig. 1 に 1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn-Ni, Cu 鋼 (A~E 鋼), 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni, Cu 鋼 (F~H 鋼) について溶融亜鉛めっき後の外観評価に及ぼす Ni 濃度依存性を示す。ここで、濡れ性は目視で ○: 不めっき無し, △: 若干不めっき有り (500 個/m<sup>2</sup> 以下 (2 個/サンプル以下)), ×: 不めっき多数 (501 個/m<sup>2</sup> 以上 (3 個/サンプル以上)) で評価を実施した。Si, Al, Mn 鋼に Ni, Cu 添加を行うことで溶融亜鉛めっき濡れ性が改善することが分かる。

#### 3.2 Ni, Cu 添加による合金化速度の変化

Fig. 2 に 1.2mass%Si-0.3mass%Al-1.0mass%Mn-Ni, Cu 鋼 (A~E 鋼), 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni, Cu 鋼 (F~H 鋼) に関して溶融亜鉛めっきと 510°C×30s での合金化処理を施した試料についてめっき層の成分分析から算出した Fe 反応量 (=Zn 目付け量×Fe%) に及ぼす Ni 濃度依存性を調査した結果を示す。本研究の範囲内では 1.2mass%Si-

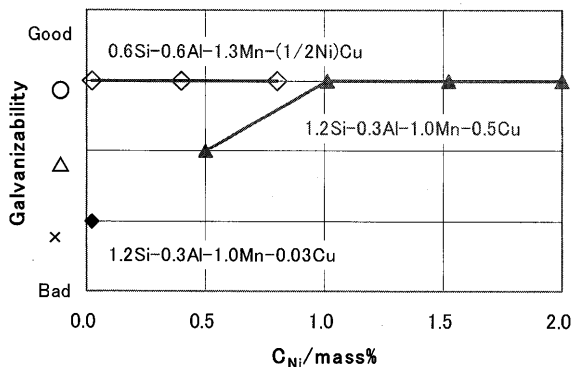


Fig. 1. Relationship between Ni and Cu content of steel and galvanizability.

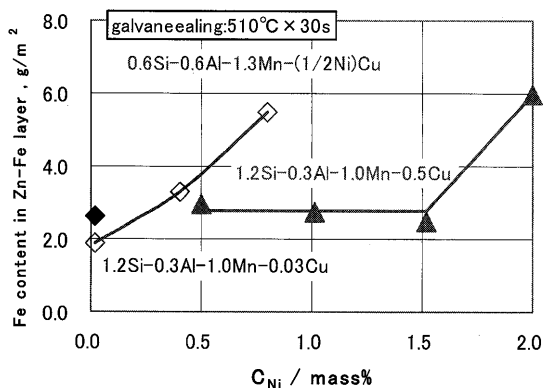


Fig. 2. Relationship between Ni and Cu content of steel and Fe content in Zn-Fe layer.

0.3mass%Al-1.0mass%Mn-0.5mass%Cu 鋼の場合, Ni 濃度が 1.5 mass% までは合金化速度はほとんど変化しないが, 1.5 mass% から 2.0 mass% に更に Ni 添加量を増加させることで合金化速度が向上した。また, 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼の場合, 少量の Ni, Cu 添加量から合金化速度の改善効果が得られた。

Fig. 3 に 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼をベースに Ni, Cu 添加を施した鋼 (F~H 鋼) および 0.7mass%Si-1.2mass%Al-1.3mass%Mn 鋼に Ni, Cu 添加を施した鋼 (I 鋼) について溶融亜鉛めっきと 480°C×30s での合金化処理を施した試料についてめっき層の成分分析から算出した Fe 反応量 (=Zn 目付け量×Fe%) の結果を示す。Ni, Cu 添加を行うことで合金化が促進されるが, Al 添加量を 0.6 mass% から 1.2 mass% に増量すると合金化速度は抑制されることが分かる。

より詳細に Ni, Cu 添加による合金化速度への影響を調査するために 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-Ni, Cu 鋼 (F~H 鋼) について Fe 反応量に及ぼす合金化温度の影響を調査した結果を Fig. 4 に示す。本実験結果から, 0.6mass%Si-0.6mass%Al 鋼への Ni, Cu 添加により合金化速度が向上し, 0.8 mass% Ni, 0.6 mass% Cu 添加の場合は 30s 加熱の場合合金化温度 480°C で Fe 反応量が飽和する。Fe 反応量で比較すると Ni, Cu 無添加の場合の 540°C 合金化処理よりも 0.8 mass% Ni, 0.6 mass% Cu 添加の 480°C 合金化

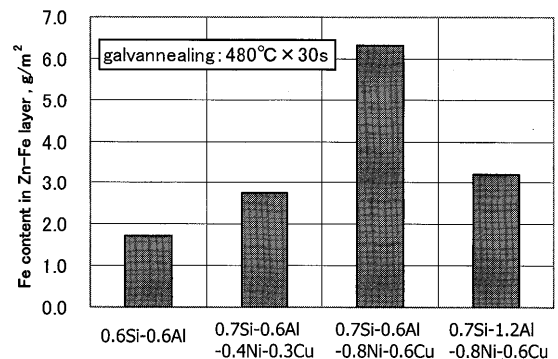


Fig. 3. Relationship between Ni, Cu and Al and Fe content in Zn-Fe layer.

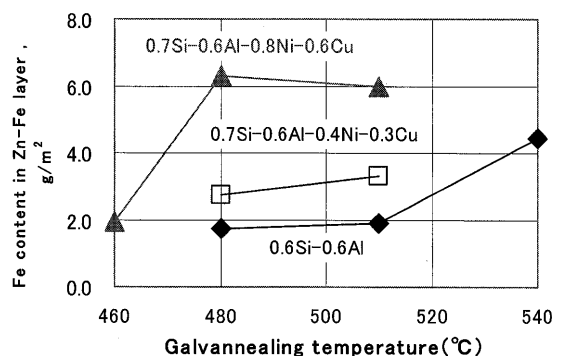


Fig. 4. Relationship between galvanizing temperature and Fe content in Zn-Fe layer.

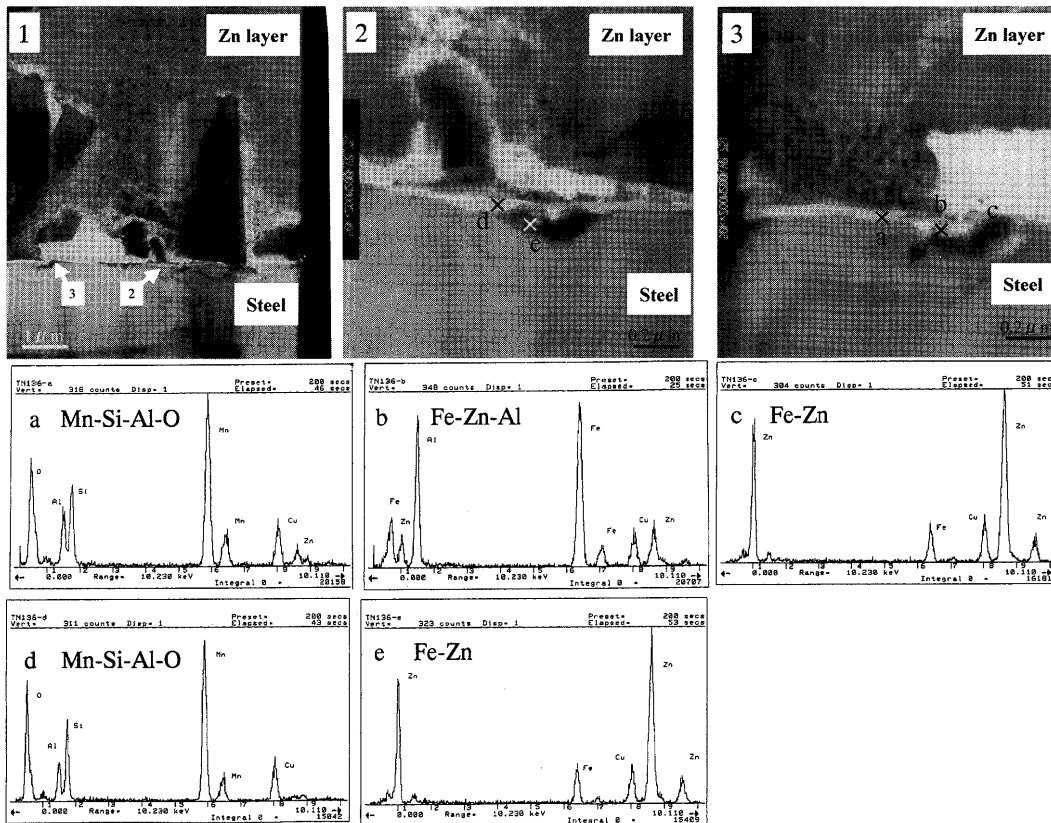


Fig. 5. TEM images of the cross sections of galvanized 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn steel.

処理のほうがFe反応量が多い結果となっている。

### 3・3 Ni, Cu 添加による酸化物形態の変化

以上の結果から、Si, Al, Mn 鋼に Ni, Cu を添加することで溶融亜鉛めっき濡れ性と溶融亜鉛めっき時の合金化速度が向上することが分かった。この原因として前報<sup>17)</sup>でも考察したように溶融亜鉛めっき前の焼なまし時に鋼板表面に生成する酸化物の形態が Ni, Cu 添加により変化したことが考えられる。そこで、F鋼(0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn 鋼)とH鋼(0.7mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.4mass%Cu)について溶融亜鉛めっきままで合金化処理を施さない素材を作製し表層部の詳細分析を行った。

Fig. 5 および Fig. 6 にそれぞれF鋼とH鋼のめっき層と鋼板表層部の界面の断面 TEM 観察結果を示す。Ni, Cu 無添加材 (F鋼) は Si-Al-Mn 系の酸化物 (Fig. 5 における a, d) がほぼ連続的に鋼板表面に存在している。それに対し、Ni, Cu 添加材 (H鋼) は表面の酸化物 (Fig. 6 における a, b) が分断化し、表面酸化物がない部分が出る一方で、Si-Al-Mn 系の内部酸化 (Fig. 6 における d, e) が促進されていることが分かる。また、Ni, Cu 無添加材 (F鋼) は鋼板と溶融亜鉛めっきの界面はほぼ表面酸化物に覆われ Fe-Al 合金層 (Fig. 5 における b) がほとんど形成されないのに対して Ni, Cu 添加材 (H鋼) は表面酸化物が断続的となり、酸化物が存在していない領域 (Fig. 6 における c) に

Fe-Al 合金層が形成されていることが分かる。

Fig. 7 にめっき層を発煙硝酸で溶解した後に鋼板表面から EPMA 元素マッピングを行った結果を示す。EPMA の分析は加速電圧を 15kV として実施したので、Si および Al の分布は鋼板表面から 0.5 μm の深さ範囲に相当する。Fig. 7 に示した結果から、Ni, Cu を添加していない場合 (F鋼) には鋼板表面全面に Si がほぼ連続的に存在するのに対して、Ni, Cu (H鋼) では Si の存在は局部的となり Al のみが存在する領域が増大していることが分かった。これは、Fig. 5, 6 に示した TEM 観察結果と同じ傾向であり、Ni, Cu 添加材 (H鋼) では鋼板表面の Si-Al-Mn 酸化物は分断、断続的となり、表面に酸化物を形成していない部分に Fe-Al 合金層が形成することを示していると推察される。

## 4. 考察

今回の実験結果から、Si, Al, Mn 鋼への Ni, Cu 添加により溶融亜鉛めっき濡れ性と溶融亜鉛めっき後の合金化速度が促進されることが分かった。また、Ni, Cu 添加により酸化・還元後の酸化物に関して以下の違いが見られることが分かった。

- (1) 断面 TEM 観察結果や表面からの EPMA 元素分布調査結果から Ni, Cu 添加により Si-Al-Mn 系の表面酸化物が分断化する (Fig. 5, 6, 7 参照)。

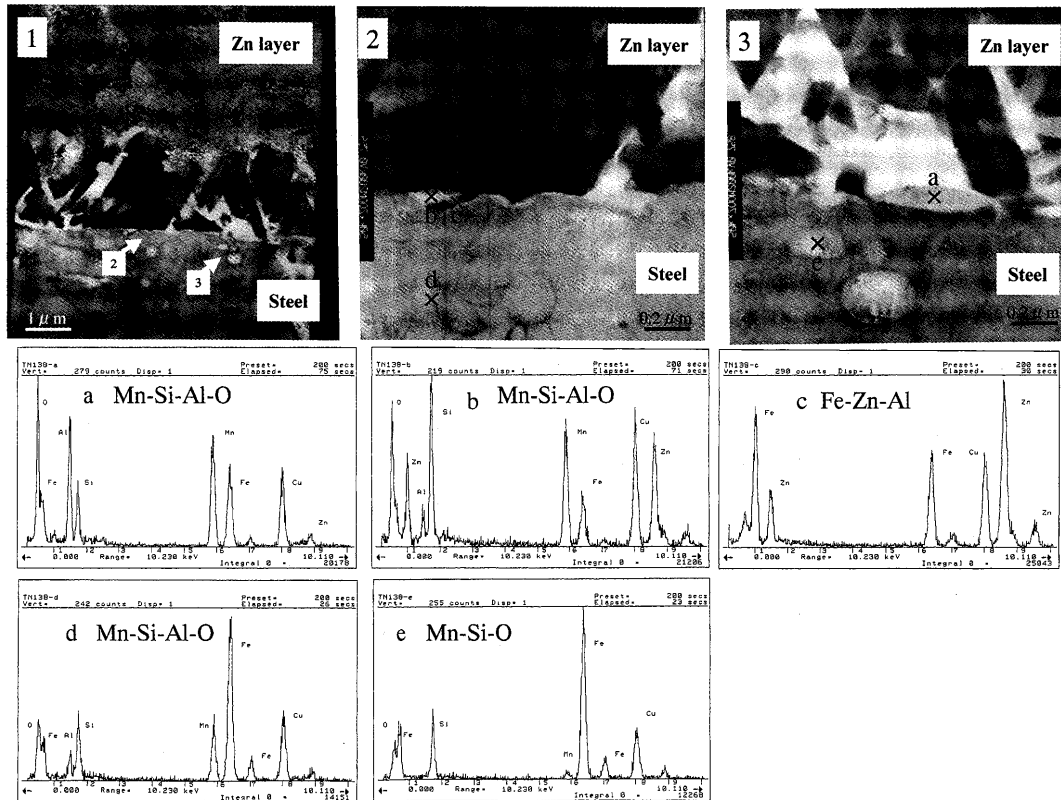


Fig. 6. TEM images of the cross sections of annealed and galvanized 0.6mass%Si-0.6mass%Al-1.3mass%Mn-0.8mass%Ni-0.4mass%Cu steel.

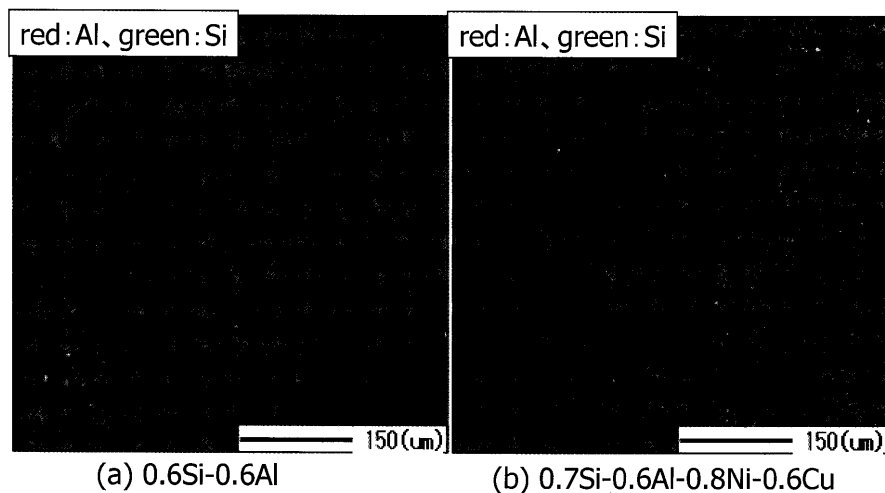


Fig. 7. EPMA mapping of galvanized and soaked by white fuming nitric acid.

(2) 断面TEM観察結果から Ni, Cu 添加により, Si-Al-Mn 系の内部酸化が促進される (Fig. 5, 6 参照)。本実験の範囲内では Ni, Cu の存在位置は明確とはならなかったが, Ni 含有鋼の高温酸化実験での報告<sup>20)</sup>によると, Ni, Cu は Fe, Si, Mn よりも難酸化性のため酸化物中ではなく酸化物の周囲に存在することが知られている。同様に Ni, Cu は Al よりも難酸化性なことも知られている。これらの知見から, 本実験での Ni, Cu も酸化物の周囲に存在するのではないかと推察される。

上記結果から推定される Si, Al, Mn 鋼の溶融亜鉛めっき

性改善に及ぼす Ni, Cu 添加効果の推定メカニズムの模式図を Fig. 8 に示す。焼鈍後の酸化物形態が Ni, Cu 添加の有無により異なり, Si, Al, Mn 鋼は鋼板表面を Si-Al-Mn 酸化物が覆うのに対して, Ni, Cu 添加鋼は鋼板表面の Si-Al-Mn 酸化物が分断化する一方で内部酸化物形成が促進される。

溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度には鋼板と溶融亜鉛めっきとの間に生成する Si, Mn 酸化物が影響することが知られており, 酸化物の存在により溶融亜鉛めっきの濡れ性および合金化反応が遅れることが報告されてい

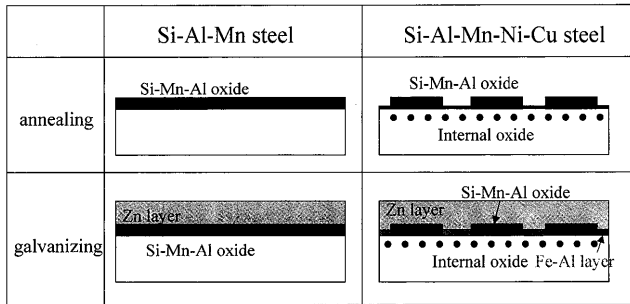


Fig. 8. Mechanism of improvement in galvanizability by Ni and Cu addition.

る<sup>3,4)</sup>。上記の結果から、本実験の場合、Ni, Cu 添加により鋼板表面で合金化反応を遅らせる酸化物が分断化する結果、溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化速度が向上したと考えられる。このような酸化物形態の変化は、焼なまし雰囲気中の水素分圧を変えることでも実現し Si 濃度を高くすると起こりにくくなることが報告されている<sup>13)</sup>。この報告によると、酸化物形態は Mn 表面濃化と総酸化物生成量の効果の重畳によると考えられるとのことである。Ni, Cu 添加による自由エネルギー変化のデータが報告されていないので明確には分からないものの、本結果で得られた Ni, Cu 添加による酸化物形態変化の原因も同じ現象で説明できる可能性が考えられる。

本実験結果では鋼中の Si を増加すると Ni, Cu 添加有無にかかわらず、溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度が低下するが、これは鋼板表面に生成する Si 系酸化物の量が増加し溶融亜鉛めっき濡れ性と合金化を阻害したためと考えられる。同様に、鋼中の Al を増加すると合金化速度が低下した原因も鋼板表面に生成する酸化物の量が増えたためと推察される。

## 5. 結論

Si, Al, Mn 鋼への Ni, Cu 添加による溶融亜鉛めっき性と溶融亜鉛めっき前の焼なまし時の酸化物形態について調査した結果をまとめると以下のとおりである。

(1) Si, Al, Mn 鋼への Ni, Cu 添加により溶融亜鉛めっきの濡れ性が向上しめっきが抑制される。さらに、溶融亜鉛めっき後の合金化反応が促進される。

(2) Si, Al, Mn 鋼への Ni, Cu 添加による溶融亜鉛めっき濡れ性および合金化速度の改善効果は鋼中 Si 濃度および Al 濃度が高くなると小さくなる。

(3) Si, Al, Mn 鋼への Ni, Cu 添加により溶融亜鉛めっき前の焼なまし時に鋼板表面に生成する Si-Al-Mn 酸化物量が減少するとともに酸化物の形態が変化する。これらが、Ni, Cu 添加による溶融亜鉛めっきの濡れ性向上および合金化反応促進の要因と考えられる。

## 文 献

- 1) A.Andoh, J.Uchida, H.Entani, C.Kato, H.Kuroda, T.Satou, M.Shimizu, S.Fujita, A.Miyasaka, Y.Morimoto and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 3.
- 2) M.Takahashi: *Nippon Steel Giho*, **378** (2003), 2.
- 3) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 4) N.Fujibayashi, Y.Tobiyama and K.Kyono: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 609.
- 5) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1512.
- 6) S.Umino, Y.Tobiyama, C.Kato and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 652.
- 7) T.Ooi, A.Takase, M.Oomura and S.Shimada: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1513.
- 8) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 649.
- 9) M.Isobe, Kyono and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 608.
- 10) K.Nishimura, H.Odashima, K.Kishida and M.Oda: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 187.
- 11) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
- 12) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **77** (1998), 1.
- 13) I.Hashimoto, K.Saito, M.Nomura, T.Yamamoto and H.Takeda: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 31.
- 14) Y.Suzuki and K.Kyono: *Hyoumengijyutu*, **55** (2004), 48.
- 15) Y.Takada, J.Maki and M.Suehiro: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1504.
- 16) Y.Takada, J.Maki, M.Suehiro and M.Sugiyama: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 416.
- 17) Y.Takada, M.Suehiro, M.Sugiyama and T.Senuma: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 21.
- 18) N.Imai, H.Komatsu and K.Kunisige: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 573.
- 19) Y.Takada, M.Suehiro, Y.Ikematsu and K.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 1394.
- 20) T.Fukagawa, K.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.