溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動に及ぼす鋼板前処理の影響

平 章一郎^{a,*}, 櫻井理孝^b, 杉本芳春^c, 濱田悦男^d, 佐藤 馨^e, 橋本 哲^e

^a JFE スチール(株) スチール研究所 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)

^b JFE スチール(株) 西日本製鉄所 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)

^c JFE スチール(株) スチール研究所 (〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町 1)

^d JFE スチール(株) スチール研究所 (〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1)

^e JFE テクノリサーチ(株) ソリューション本部(川崎) (〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1)

The Effect of Pretreatment to the Steel Surface on Galvannealing Behavior of Galvanized Steel

Shoichiro TAIRA^{a,*}, Michitaka SAKURAI^b, Yoshiharu SUGIMOTO^c,
Etsuo HAMADA^d, Kaoru SATO^e and Satoshi HASHIMOTO^e

^a Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp.(1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)

^b The West Works, JFE Steel Corp.(1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)

^c Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp.(1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835)

^d Steel Research Laboratory, JFE Steel Corp. (1-1, Minami-Watarida, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855)

^e Solution Division(Kawasaki), JFE Techno-Research Corp. (1-1, Minami-Watarida, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855)

The galvannealing behaviors of Ti-IF steel and P-added steel are affected by the application of sulfur before annealing. For this study of those effects, the amounts of sulfur on the steel surface were 5-500 mg/m².

In each steel, application of 500 mg/m² of sulfur increased the number of ζ crystals, which were densely and randomly distributed. Furthermore, the galvannealing rate of each steel was higher than in steels without sulfur application.

The ferrite grains of the annealed surface with 500 mg/m² of sulfur were finer than those with less than 50 mg/m² of sulfur. Moreover, small (Fe,Mn)S particles formed along the fine grain boundaries. The thickness of the area consisting of those fine grains, which were as large as 2 μm, was approximately 0.8 μm.

The (Fe,Mn)S particles were formed as the steel was annealed after application of sulfur on the surface. The recrystallized ferrite grains on the surface were fine because the particles suppressed the grain growth. In galvannealing of the steel, the fine ferrite grain boundaries are the outburst reaction sites: they increased galvannealing sites and raised the galvannealing rate. Results show that the galvannealing rates of steels with added Ti-IF and P were almost equal.

Keywords : Galvannealed Steel, Pretreatment, Sulfur, Outburst, Reaction

1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA : Galvannealed Steel Sheet)は、耐食性に優れる亜鉛めっきの特性に加え、溶接性や塗装性にも優れた特性を有することから、日本国内では自動車用鋼板として使用されて久しい。近年では、燃費向上の観点から車体軽量化が必要になり、かつ衝突時の乗員安全性を強固なものにするため、自動車車体への高強度鋼板の使用比率が増加する傾向にあることから、耐食性を兼ね備えた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板が自動車メーカーより求められるようになった。

高強度鋼板には、一般的に Si, Mn, P などの強化元素が添加されるが、中でも Si, Mn は、還元性焼鈍雰囲気では鋼板表面に酸化物として濃化し、この酸化物が溶融亜鉛との濡れ性を阻害するため、めっき性に劣ることが多く報告されて

いる^{1),2)}。その一方で、Si, Mn の表面濃化を抑制し、めっき性を改善する技術についても研究がなされており、冷圧後の鋼板に対して、Fe めっき³⁾、Fe-O めっき⁴⁾、Fe-C めっき⁵⁾、を施し焼鈍する方法や、一旦鋼板を酸化させた後に還元を行う方法⁶⁾や、焼鈍時の露点を制御する方法⁷⁾などが報告されている。

一方、P を含有する鋼板は、溶融めっき後の合金化反応が遅延することが知られており、結晶粒界に偏析したと考えられる P により、粒界で優先的に生じる Fe-Zn 合金化反応 (Outburst 反応) が抑制されるためであることが報告されている⁸⁾。また、P 添加鋼では、溶融亜鉛浴への浸漬時に形成される Fe-Al 合金相中に P が取り込まれることで、ζ 結晶の初期形成を阻害する⁹⁾ことも報告されており、製造ラインにおいては、合金化温度の上昇や通板速度の上限が存在するなど生産性を阻害する鋼板となっている。しかしながら、P 添加鋼の合金化反応を促進させる技術についてはこれまでに報告例がない。

* E-mail : sh-taira@jfe-steel.co.jp

そこで、本研究では、P添加溶融亜鉛めっき鋼板の合金化速度向上のために、原板にS系水溶液を塗布した際の効果に加え、その改善メカニズムについて考察することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 供試材

表1に、本研究で使用した供試材の化学成分を示す。いずれも、板厚約0.8mmの実機冷圧板を約120mm×240mmサイズに切断し、以降の実験に使用した。なお、本文中においては、それぞれTi-IF鋼、P添加鋼と記述する。

2. 2 溶融亜鉛めっきおよび合金化処理

供試材は、電解脱脂を施した後、チオ尿素水溶液を表面に塗布し373Kに保持した炉内で乾燥させた。この際、S付着量を最大500mg/m²まで変化させるために、異なるチオ尿素濃度の水溶液を使用しS付着量の調整を行った。

次に、溶融亜鉛めっきシミュレータ(RHESCA社製)を用いて、10vol%H₂-N₂雰囲気中で10K/secの昇温速度で加熱し、1123K×60secの焼鈍処理を実施した後、溶融亜鉛浴温度の733KまでN₂ガスにより冷却した。供試材の温度が733Kに到達した瞬間に、0.12%のAlを含有する溶融亜鉛めっき浴に浸漬し約3秒保持した後、引き上げN₂ガスで冷却することで、溶融亜鉛めっきサンプルを作製した。また、同時に亜鉛めっきは施さずに、1123K×60secの熱処理を施した後、冷却したサンプルを作製し、焼鈍後の鋼板表面の分析に供した。

このように作製した溶融亜鉛めっきサンプルの一部は、誘導加熱シミュレータにより773Kの温度で5～120秒間の合金化処理を施した。なお、この際の昇温速度は約40K/secであり、冷却速度は約20K/secである。

Table 1 Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al	N	Ti
Ti-IF steel	0.001	0.01	0.15	0.02	0.01	0.03	0.003	0.08
P added steel	0.001	0.01	0.95	0.08	0.01	0.03	0.003	0.01

2. 3 解析方法

溶融亜鉛めっき後のサンプルについては、 η 相を希塩酸(5mass%HCl)で溶解し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、25kVの加速電圧で初期Fe-Zn合金相の観察を行った。また、初期Fe-Al合金相の解析のために、溶融亜鉛めっきサンプルを発煙硝酸に浸漬し、 η 層とFe-Zn合金相を除去したサンプルについて、さらに希塩酸で溶解し、Al量をICP (Induced Coupling Plasma Emission Spectroscopy)を用いて定量した⁹⁾。なお、発煙硝酸に浸漬した後の溶融亜鉛めっきサンプルのAlは、Fe-Al合金相として存在することがわかっており⁹⁾、この定量により得られるAl量は、Fe-Al合金の量に対応するものと考えることができる。

合金化処理を施したサンプルについては、めっき皮膜中のFe含有量をICPにより定量するとともに、サンプルをエポキシ樹脂に埋め込み断面を研磨した後、薄いナイタル溶液でエッチングしたものをSEM観察し、合金相の成長挙動を観察した。

また、焼鈍処理のみで冷却したサンプルについては、表面のSEM観察を行い、表面のS付着量変化にともなう焼鈍表面組織の変化を調査した。さらに、表面S量が多い場合の焼鈍サンプルについては、FE-Augerによる表面分析を実施するとともに、FIB (Focused Ion Beam)により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を実施した。なお、FIBでのサンプル作製にあたっては、表面にC蒸着を実施しイオンビームによる表面損傷を防止した。

3. 結果および考察

3. 1 初期Fe-Zn合金相形成に及ぼす鋼板S付着量の影響

図1に、本研究で使用した2種類の鋼板に形成された初期Fe-Zn合金相のSEM像を、鋼板のS付着量に対して示す。図よりS付着を行わなかった場合、P添加鋼では柱状の ζ 相がほとんど形成されていないのに対して、Ti-IF鋼では ζ 相が全面に形成されており、下地の結晶粒に起因すると考えられる方位性を有した様子が認められる。このような初期合金相の形状は過去にも報告されており¹⁰⁾、この両者の違いが鋼

Fig. 1 SEM images of Fe-Zn intermetallic compounds formed during galvanizing for both Ti-IF and P added steel samples with the change of S contents on the steel surface.

中のP含有量によるものと考えられる。これに対して、表面のS付着量を 50 mg/m^2 まで増加させると、Ti-IF 鋼の ζ 相の生成形態にはほとんど変化が認められず、一方のP添加鋼では、わずかに ζ 相の生成が多く認められるようにも見える。さらにS付着量が 500 mg/m^2 まで増加すると、両鋼種の ζ 結晶の生成状態はほぼ同一であり、結晶の向きが全てランダムであることが特徴である。以上の結果より、冷圧板に 500 mg/m^2 のSを付着させ焼鈍すると、熔融亜鉛めっき時の初期合金相形成反応が活発になることがわかる。

3. 2 初期 Fe-Al 合金相形成に及ぼす鋼板 S 付着量の影響

図2に、熔融亜鉛めっき後の Fe-Al 合金相の形成状態を比

Fig. 2 Relationship between the amount of Al in the Fe-Al layer and the amount of S on the steel surface.

較するために、Fe-Al 合金相中の Al 量を分析し、鋼板に付着させた S 量に対してプロットしたものを示す。

図より、Fe-Al 合金相中の Al 量は、Ti-IF 鋼よりも P 添加鋼で多く、これまでの報告例⁹⁾と同じように、P 添加鋼では初期 Fe-Al 合金相の形成量が多いものと推定される。この初期 Fe-Al 合金相の生成量については、例えば鋼板中の P 量に依存しないという報告例¹¹⁾もあるが、本研究とは亜鉛浴の温度や浸漬時間が異なっており、これらの因子が Fe-Al 合金相の生成量に影響を及ぼしていることを示唆している。

一方、鋼板表面への S 付着量が増加すると、Ti-IF 鋼では、Fe-Al 合金相中の Al 量にあまり変化は認められないが、P 添加鋼の場合では Al 量が減少していることがわかる。このことから、P 添加鋼においては、鋼板表面への S 付着量の増加にともない、めっき後の鋼板界面に形成される Fe-Al 合金相の量が減少し、この結果として、図2の初期合金相の観察結果において、鋼板に 500 mg/m^2 のSを付着させた場合に ζ 相が密に形成したと考えられる。

3. 3 合金化処理における皮膜中 Fe 濃度および相構造変化に及ぼす鋼板 S 付着量の影響

図3および図4に、ラボ熔融亜鉛めっきを施した Ti-IF 鋼および P 添加鋼に対して、773 K の合金化加熱処理を行った際の断面構造の経時変化を、鋼板に S を付着させなかった場合と 500 mg/m^2 の S 付着を行った場合とで示す。図3に示した S 付着のない Ti-IF 鋼の場合、5 秒の加熱により Outburst 反応が断面方向に対してある間隔で認められる。斉藤ら¹²⁾は、合金化加熱時の Outburst 反応の起点は、下地鋼板の結晶粒界であると報告しており、図3に見られる Outburst 反応の間隔

Fig. 3 Cross sectional SEM images of galvannealed Ti-IF steel with or without applying sulfur on the steel sheet.

Fig. 4 Cross sectional SEM images of galvanized P added steel with or without applying sulfur on the steel sheet.

は結晶粒界に起因するものであると考えられる。さらに、加熱時間が増加すると、Outburst 反応を起点とした合金相の成長により、めっき-鋼板界面全体で合金化反応の進行が認められ、最終的にめっき層全体を δ 相で構成されている皮膜となった。

これに対して図4に示したS付着のないP添加鋼の場合、合金化初期段階では ζ 結晶が疎らに存在しており、さらに加熱時間を長くしても ζ 結晶の成長がわずかに認められるだけで、ほとんど変化していない。120秒の加熱を行った後でも、Fe基板界面付近には δ 相が認められるものの、合金化はめっき層全体にまでは達しておらず、 η 相が多く存在していることから、図3のTi-IF鋼と比較すると合金化速度がかなり遅いことがわかる。

一方、鋼板表面に500 mg/m²のSを付着させた場合には、合金化初期段階において、両者ともにめっき-鋼板界面に層状の δ 合金相の存在が認められ、さらに加熱時間の経過に対して合金相の厚さが増加する傾向を示していることがわかる。

図5には、それぞれの加熱合金化における皮膜中Fe濃度の変化について示した。図より、S付着量が50 mg/m²以下の場合、P添加鋼では加熱時間の経過にともないFe濃度は徐々に増加するが、S付着量が500 mg/m²の場合には、加熱初期よりFe濃度の急激な増加が認められる。この現象は、図4に示した断面観察結果とも合致する。一方、Ti-IF鋼の場合、S付着量が50 mg/m²以下においてもFe濃度は加熱時間に対して直線的に増加していくが、S付着量が500 mg/m²では、同一付着量のP添加鋼と同様に、加熱初期でのFe濃度の急激な増加が認められた。

Fig. 5 Change of iron content in the coating with time in galvannealing depending on the sulfur coating weight.
a) Ti-IF steel, b) P added steel

以上の結果より、冷圧板表面にSを付着させ焼鈍しめっきした場合、P添加鋼、Ti-IF鋼ともに合金化反応が促進され、両者の合金化速度が近づくことが明らかになった。

3. 4 S付着量による焼鈍後鋼板表面の変化

これまで述べてきたように、冷圧板にSを500 mg/m²付着

させ、焼鈍・めっきすることで、初期合金相生成や合金化速度の向上が認められたため、S付着による鋼板表面組織の違いについて調査を行った。図6は、Ti-IF鋼とP添加鋼の双方に対して、S付着の有無に対する焼鈍後表面のSEM像を示したものである。

図より、予めS付着を行わなかった場合、両鋼種ともに、焼鈍後には、再結晶したフェライト粒が最大10 μm 程度の大きさで存在していることがわかる。なお、P添加鋼では、表面に粒状の物質が多数存在しているが、EDS分析によりMnが多く検出されたことから、鋼中のMnが表面に濃化してできたMn系酸化物であると考えられる。

一方、S付着を行った場合の鋼板表面では、最大でも1 μm 程度の小さな粒が全面に形成されており、Ti-IF鋼とP添加鋼ともに同じような形態をしていることがわかる。しかし、一般のSEMレベルでは、この微細粒が鋼板の結晶粒であるか、あるいはS付着によりできた化合物であるかを特定できないため、極低加速での観察が可能なSEM (LEO1530)を使用して、詳細な観察を実施した。図7に、一例として、S: 500 mg/m^2 を付着したP添加鋼の焼鈍後表面の観察結果を示す。

図より、鋼板表面の大部分は1 μm 以下の微細な粒が占めているが、各微細粒の境界付近には100 nm程度のさらに微細な粒状物質が存在していることがわかる。EDS分析により、1 μm 以下の微細な粒からはFeのみが検出されたことから、図6に示したTi-IF鋼とP添加鋼の両方で見られた微細粒はフェライト粒であることがわかった。さらに、100 nm程度の粒状物質からは、Feに加えて比較的高いMn、Sのピークが検出されたため、これらはフェライト結晶粒界に存在する(Fe,Mn)Sであると考えられる。この(Fe,Mn)Sは、S:

500 mg/m^2 を付着したTi-IF鋼においても観察されたが、P添加鋼よりも粒の大きさ・密度ともに小さかった。これは、Ti-IF鋼中のMn量がP添加鋼の約1/5であり、MnSを生成しにくいことが原因の1つであると考えられる。

以上の結果から、冷圧板にSを付着させ還元焼鈍を行うと、フェライト粒の回復・再結晶と同時に、表面に付着したSが鋼成分のFeやMnと反応し硫化物を形成すると考えられる。この硫化物が、フェライト再結晶粒の成長を抑制(ピンニング)するため、微細フェライト粒が形成され、めっき後の合金化反応促進に影響を及ぼしたと推定できる。

3. 5 S付着・焼鈍した鋼板の断面組織

前節で示したように、S付着を行った冷圧板を焼鈍すると非常に微細なフェライト結晶粒が表面に形成されることから、断面方向にどの程度存在しているかを調査するために、前節で観察したものと同じP添加鋼の焼鈍板をFIB加工しTEM観察を行った。その結果を図8に示す。

Fig. 7 SEM images of the annealed surface of P added steels with 500 mg/m^2 of sulfur on the steel surface.

Fig. 6 SEM images of the annealed surface of both Ti-IF and P added steels with or without sulfur on the steel surface.

図中で最表層に見えるのは、FIB 加工時の表面保護のために付与した C 蒸着膜である。その下部には、1 μm 以下の結晶粒が存在しており、さらに、その下部、すなわちバルク部分に相当する部分には、大きな結晶粒の存在が確認できる。これらは、いずれもフェライト結晶粒であることを確認済みで、さらに表層の微細な組織は、約 0.8 μm の厚さで存在していることが図よりわかる。また、その粒界には、非常に微細な析出物が確認でき、抽出レプリカ法により抽出した析出物を EDX で分析した結果、大半が MnS であることがわかった。

実験に使用した冷圧板の厚さは約 0.8 mm であり、このことから微細な結晶粒が形成されていたのは鋼板全体の 1/1000 程度の厚さに相当する。すなわち、冷圧板に付着させた S は、結晶粒として 2～3 層分のフェライト粒の微細化に寄与し、鋼板の大部分の結晶粒サイズには影響を及ぼしていないことが明らかである。

なお、Ti-IF 鋼においては、粒界に存在する析出物の存在割合が少ない傾向を示すものの、表層付近の微細なフェライト結晶粒と、バルク部分での再結晶フェライト粒が同様に観察され、P 添加鋼の場合と本質的に同じ現象が起きていると

考えられる。
 齊藤ら¹²⁾が報告しているように、加熱合金化時の Outburst 反応は鋼板の結晶粒界で優先的に生じることから、最表層でフェライト結晶粒が微細化することで結晶粒界の面積、すなわち Outburst 反応の起点が増加していると考えられる。このため、Ti-IF 鋼、P 添加鋼ともに図 3 や図 4 で見られたような、界面全体で合金化反応が進行し、かつ加熱時間に対する Fe 濃度の増加も急激に進行していたと推定できる。

3. 6 S 付着後に焼鈍した P 添加鋼に対する表面元素分布

図 9 に、500 mg/m² の S を付着させ焼鈍した P 添加鋼のオージェ面分析による、鋼板表面の Fe, Mn, S の分布を示す。図中の (A) は、表面から 2 nm のスパッタ後の分析結果であり、ほぼ最表層の情報であると考えられる。一方の (B) は、表面から 50 nm のスパッタ後の分析結果であり、表面からやや内部に入った部分の情報を示している。

図より、ほぼ最表層では全面で S が分布しており、さらに Mn と S が多く分布している部分が確認できるが、やや内部に入った部分では全面での S の分布はほぼなくなり、Mn と S が多く分布している箇所が明瞭になっていることがわかる。このことは、これまでの分析により (Fe,Mn) S と考えられた析出物は、主として MnS からなるものであり、また表層よりも主に内部で生成していることを示していると考えられる。また、析出物に取り込まれた以外の S は主に最表面の結晶粒内に分布しており、還元焼鈍時に鋼板表面に濃化した P は、最表面に分布する S により、見掛け上希釈されていることが予想できる。

以上のことから、鋼板表面に付与した S は、還元焼鈍過程において最表層に分布し、表面濃化した P を希釈する働きをすることで、めっき浴浸漬時の初期合金相形成を促進するとともに、硫化物を形成することで、これが結晶粒の成長を抑制するピンニングに作用し、鋼板最表面のフェライト結晶粒を微細にすると考えられる。最表面で微細化されたフェ

Fig. 8 Cross sectional TEM image of annealed P added steel with 500 mg/m² of sulfur on the steel surface.

Fig. 9 FE-Auger analysis of annealed P added steel with 500mg/m² of sulfur on the steel surface.
 (A) 2 nm sputtering, (B) 50 nm sputtering

Fig. 10 Schematics of the mechanism for accelerating of galvanning with application of sulfur before annealing.

ライト結晶粒は、合金化加熱時の Outburst 反応の起点となるフェライト結晶粒界の増加に寄与し、結果として合金化反応速度を促進することができると考えられる。

3. 7 S 付着による合金化速度改善メカニズム

焼鈍前の鋼板に S を付着させることによる合金化反応の促進メカニズムについて図 10 にまとめた。

通常、Ti-IF 鋼および P 添加鋼を還元雰囲気中で焼鈍すると、フェライトの回復・再結晶により 10 μm 程度の結晶粒となると同時に、P 添加鋼では P の表面濃化が生じる。これに対して、十分量の S を付着させ焼鈍した場合には、鋼中の Mn を主とした硫化物が形成され、このピンニング効果によりサブミクロンオーダーの微細なフェライト粒が表面層で形成される。また、表層では S が全面に分布しているため、P 添加鋼での P 表面濃化量も減少していると考えられる。

次に、S を鋼板に付着させずに溶融亜鉛めっきを施した場合、Ti-IF 鋼では下地のフェライト結晶粒に起因した方位性を持った ζ 相が多数形成され、P 添加鋼では鋼板表面に濃化した P により Fe-Al 相が厚く形成され、このために ζ 相が疎らに形成される。一方、S を付着させると、P 添加鋼では P 表面濃化量の減少が原因と考えられる Fe-Al 相形成の減少が認められ、ζ 相が多く形成される。また、Ti-IF 鋼、P 添加鋼ともに、最表層のフェライト結晶のサイズが微細になるため、下地結晶に起因した ζ 相の方位性が消滅し、ランダムな方位を持った ζ 結晶が全面に形成されることが考えられる。

合金化加熱処理を施した場合、Ti-IF 鋼では Outburst 反応がフェライト結晶粒界で優先的に生じ、P 添加鋼では ζ 結晶の成長が認められるが、S を付着させた場合には、表層の結晶粒が微細になることで結晶粒界、すなわち Outburst 反応の起点が増加するため、めっき-鋼板界面全体で Outburst 反応が生じる。このために、両鋼種ともに合金化速度が増加し、また両者の合金化速度の格差が縮まったものと考えられる。

4. 結 論

Ti-IF 鋼と P 添加鋼に対して、冷圧板に S 系水溶液を塗布し、焼鈍・めっきを行う効果について調査を行い、以下の結論を得た。

- (1) Ti-IF 鋼、P 添加鋼ともに、S を付着させた場合には、めっき後に ζ 相生成の促進が認められ、また下地結晶粒に起因する方位性が消滅し、ランダムな方位性を示していた。さらに、合金化処理を施した場合には、両鋼種ともに合金化速度の増加が認められたが、特に P 添加鋼で顕著であった。
- (2) S を付着させた鋼板では、焼鈍後の鋼板表面に微細なフェライト粒が形成されており、また、結晶粒界には Mn を主とする (Fe,Mn) S 析出物が形成されていた。このことから、冷圧板に付与した S が加熱中に鋼中の Fe や Mn と反応し析出物を形成することで、再結晶したフェライトの成長を抑制したために微細な結晶粒が得られたと考えられた。
- (3) 1 μm 以下のサイズの微細なフェライト結晶粒は、表層約 1 μm 以下の厚みで形成されており、それ以外の大部分は一般的な再結晶粒のサイズからなっていた。
- (4) この最表層での微細フェライト粒形成により、めっき後の合金化処理工程において、Outburst 反応の起点となる結晶粒界が増加し、界面全体で Outburst 反応が起こるため、Ti-IF 鋼、P 添加鋼ともに合金化反応が促進され、両者の差が軽減されたと考えられた。

(Received March 30, 2011 ; Accepted June 16, 2011)

文 献

- 1) A. Nishimoto, J. Inagaki, K. Nakaoka ; *Tetsu-to-Hagane*, **68**, 1404 (1982).
- 2) Y. Hirose, H. Togawa, J. Sumitani ; *Tetsu-to-Hagane*, **68**, 665 (1982).
- 3) T. Ooi, A. Takase, M. Oomura, S. Shimada ; *CAMP-ISIJ*, **7**, 603 (1994).

- 4) S. Umino, Y. Tobiyama, C. Kato, K. Mochizuki ; *CAMP-ISIJ*, **7**, 1512 (1994).
- 5) M. Hori, T. Usuki, T. Nakamori ; *CAMP-ISIJ*, **7**, 602 (1994).
- 6) A. Komatsu, A. Ando, T. Tachibanataka ; *CAMP-ISIJ*, **8**, 1550 (1995).
- 7) Y. Suzuki, Y. Sugimoto, S. Fujita ; *Tetsu-to-Hagane*, **93**, 489 (2007).
- 8) A. Nishimoto, J. Inagaki, K. Nakaoka ; *Tetsu-to-Hagane*, **72**, 989 (1986).
- 9) S. Hashimoto, K. Tahara, E. Hamada, M. Sakurai, J. Inagaki, M. Sagiya ; *Tetsu-to-Hagane*, **84**, 727 (1998).
- 10) J. Inagaki, M. Sakurai, T. Watanabe ; *Tetsu-to-Hagane*, **79**, 1273 (1993).
- 11) Y. Tobhiyama, C. Kato ; *Tetsu-to-Hagane*, **89**, 38 (2003).
- 12) M. Saito, Y. Uchida, T. Tachibanadaka, Y. Hirose, T. Hisamatsu ; *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 947 (1991).