X線回折ピークシフトによる合金化溶融亜鉛めっき層中Fe濃度の高精度オンライン測定技術

青山 朋弘^{1)*}・野呂 寿人²⁾

Accurate Online Measurement of Iron Concentration in Galvannealed Coating Layers by Shift of X-ray Diffraction Peak
Tomohiro AOYAMA and Hisato NORO

Synopsis : The authors have developed a new online measurement system for the Fe concentration in galvannealed (GA) coating layers based on the proportionality between the X-ray diffraction (XRD) peak angle of the δ_1 phase and the Fe concentration. The online system was realized by high speed measurement of the XRD peak angle by a one-dimensional detector and use of a correction algorithm for the angular error caused by the displacement of the GA strip surface from the measurement position. The XRD profile and displacement were simultaneously measured by the one-dimensional detector and a laser displacement meter, respectively. The high accuracy of this new online system was demonstrated in a continuous galvanizing line with GA steel strips of Si-added and Si-free base steels. The developed system showed sufficiently high accuracy even with the Si-added base steel, with which adequate accuracy could not be obtained with conventional online systems, based on the diffracted intensity of the Γ phase, due to the suppression of Γ phase formation. Since the δ_1 phase is the major phase of the GA layers, the main advantage of the developed system is that its accuracy is less sensitive to the composition of the base steel. The developed system can be applied to other online measurement applications in the steel industry for various purposes such as measurement of phase transition, orientation, crystallinity, strain and other features.

Key words : online measurement; galvannealed steel; Fe content; Fe-Zn; intermetallic compound; δ_1 phase; X-ray diffraction; peak shift.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき (Galvannealed : GA) 鋼板は、塗装後耐食性や塗膜密着性、スポット溶接性等の特性に優れるため、自動車用鋼板として広く用いられている。GA鋼板は、一般に連続溶融亜鉛めっき製造ライン (Continuous Galvanizing Line : CGL) で、鋼板に溶融亜鉛めっき処理を施した後に加熱処理を施して製造される。加熱処理中にめっき層と下地鋼板中に含まれるZnとFeが相互拡散して反応し、GA層中に δ_1 相、 δ_{1p} 相、 δ_{1k} 相 (以下、 δ_{1p} 相と δ_{1k} 相をあわせて単に δ_1 相と呼ぶ)、 Γ_1 相、 Γ 相 (以下、 Γ_1 相と Γ 相をあわせて単に Γ 相と呼ぶ) といった複数のFe-Zn金属間化合物 (Intermetallic Compound : IMC) が形成される^{1,2)}。これらのIMCは、それぞれ異なる機械的特性を有しており、GA層の合金化が不足したり過剰になると、プレス成型時にめっき表面が鱗片状に剥離するフレーキングや、めっきが粉末状に剥離するパウダリングといった問題が発生する³⁾ ため、合金化度を適正に制御することが必要となる。このため、GA鋼板の製造においては、GA層の合金化度をオンラインで測

定、評価することが重要であり、これまでに多数の方法が提案されている⁴⁻¹³⁾。これらのうち、X線回折 (X-ray Diffraction : XRD) 法を応用した手法^{4-6,9,11-13)} は、1970年代後半を皮切りに、その多くは1980年代半ばから1990年代半ばにかけて報告されている。これらの手法は、GA層中の特定のIMCのXRD強度の関係式に基づくものであり、主に合金化に伴う δ 相や Γ 相のXRD強度の変化を利用したものである。

近年、自動車の更なる軽量化のため、自動車用鋼板の高強度化が進められているが、高強度化のために鋼中に添加されるPやSiをはじめとしたいくつかの元素は、GA層の合金化を抑制する^{1,14-25)} ことが知られている。Uraiら¹⁹⁾ は、Pの鋼中追加有無によって、GA層中の平均Fe濃度 (以下、単にFe濃度と記す) が同程度の場合でも、 Γ 相の形成が抑制され、GA層中のIMCの存在比が異なることを示した。また、鋼中に添加したSiは、めっき工程直前の焼鈍中に、酸化物として鋼板表面あるいは表面近傍に析出し、めっき層中へのFeの拡散を妨げて合金化を抑制する^{15,23)}。加えて、鋼中の固溶Si自体にも、 Γ 相の形成を抑制する効果があることが報告されている^{15,24,25)}。したがって、GA層中

平成30年2月20日受付 平成30年3月2日受理 (Received on Feb. 20, 2018 ; Accepted on Mar. 2, 2018)

1) JFEスチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama Hiroshima 721-8510)

2) JFEスチール (株) スチール研究所 (現 : JFEミネラル (株)) (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, now JFE MINERAL COMPANY, LTD.)

* Corresponding author : E-mail : to-aoyama@jfe-steel.co.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-019>

のFe濃度が同程度であっても、PやSi等の鋼中添加元素の有無によって、GA層中のIMCの存在比に差異が生じ、各IMCのXRD強度や強度比が変化すると考えられる。このため、GA層中のIMCのXRD強度とFe濃度の関係を用いた従来の手法では、鋼中添加元素の影響により合金化度の正確な測定が困難となるケースが発生すると予想される。したがって、IMCのXRD強度とFe濃度の関係に基づく従来の手法にかわる、新しい手法を構築する必要がある。

通常、GA製品は、GA層中のFe濃度が10mass%程度で、 δ_1 相が主体となるように制御される¹⁴⁻¹⁶⁾。したがって、GA層の主相である δ_1 相の変化に着目すれば、GA層中のFe濃度をより高精度に測定することが可能になると期待される。また、XRD法の場合、角度パラメータは集合組織に影響されやすい強度パラメータに比べてより精度が高いため、角度パラメータを用いることができれば、更なる高精度化が期待される。これまでに、Itoら⁴⁾によって、GA層の合金化度合いによって δ_1 相のXRDピーク角度が変化することが報告されている。しかしながら、この当時はXRDプロファイルをオンラインで連続的に高速かつ高精度に測定する技術がなかったため、XRDピーク角度のシフトを用いたオンライン測定技術の実現には至らなかったと考えられる。通常、XRD測定でピーク角度を測定するには、X線源あるいは検出器のいずれか、または両方を回転させてXRDプロファイルを測定し、ピーク角度を算出する。その方法をオンライン測定に適用した場合には、測定時間が非常に長くなるため、製造中のGA鋼帯のGA層中のFe濃度変化を逐次的に捉えることができなくなる。例えば、 2θ が 3° の範囲を 0.05° 間隔で、1点あたり30秒ずつ測定した場合には、XRDプロファイル1測定あたりの測定時間は約30分となる。また、この従来方法においては、回折計を絶えず連続的に移動させるため、装置の機械的耐久性が低下するという懸念もある。近年、XRD法で残留応力や極点図を高速測定するためによく用いられている、微小な半導体検出素子を1列あるいは水平方向に多数並べた1次元検出器や2次元検出器を用いることによって、これらの問題や懸念を解消できると考えられる。しかしながら、実際のGA鋼板製造ラインにおいては、連続的に走行する鋼帯の厚みの変化や振動によって鋼板表面の高さ位置が変化する。1次元検出器や2次元検出器をオンライン測定に用いた場合には、この変位によって角度誤差が発生するため、これを補正する必要がある。

このような背景のもとに、著者らは、GA層の主相である δ_1 相のXRD法による角度パラメータの変化に着目し、これをオンラインで高速かつ高精度に測定する方法を開発した¹³⁾。本報告では、これにより実現した、GA層中のFe濃度の高精度オンライン測定技術について報告する。

2. オンライン測定原理の検討

2・1 ラボ回折計による実験方法

XRD法による角度パラメータを用いたGA層中のFe濃度のオンライン測定方法を検討するに当たり、ラボのXRD装置でGA層中のFe濃度と δ_1 相のXRDピーク角度の関係を調査するとともに、1次元検出器をオンラインにて適用した際に発生する角度誤差の補正方法を検証した。

試料には、ゼンジマー式CGLで付着量とFe濃度が異なるTable 1に示すGAめっき処理を施した、Table 2に示す下地組成の板厚1.0 mmのGA鋼板を用いた。これらのGA鋼板から、30 mm角サイズの鋼片を切り出した後、50vol%トルエン-50vol%エタノール溶液、次いでアセトンで各5分間超音波洗浄して乾燥させたものを、XRD測定試料として用いた。なお、めっき付着量とFe濃度は、XRD測定用試料に隣接した部位から、150 mm×50 mmサイズの鋼片を切り出し、次に示す手順で化学分析した値である。めっき付着量は、測定非対象面を完全にシールして、ヘキサメチレントラミンを少量添加した5vol%塩酸水溶液中でめっき層を溶解し、溶解前後の試料片の重量差から算出した。また、Fe濃度は、めっき層溶解後の溶液を誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分光分析法で分析した結果から算出した。

GA鋼板を下記の条件でXRD測定した。XRD測定装置には、リガク社製AutoMATE IIを用いた。入射X線にはCr-K α 線源(40 kV-40 mA)と4 mm ϕ コリメータを配置し、X線の試料表面への入射角度を 63.5° に固定した。また、半導体型1次元検出器をその中心が $2\theta = 130^\circ$ となるように配置し、測定角度間隔 0.01° 、測定時間30秒の条件で、試料の $2\theta = 120-140^\circ$ 範囲のXRDプロファイルを測定した。さらに、試料1-3をセットしたXRD装置の試料台を0.5 mmステップで上下させて、適正位置から $-1.5 \sim +1.5$ mmの範囲で高さ位置を変化させてXRD測定を行い、試料の高さ方向の変位に伴う角度誤差とその補正方法を検証した。

なお、 δ_1 相のXRDピーク角度は、測定したXRDプロ

Table 1. Sample list showing coating weights and Fe contents in GA layers.

Sample No.	Coating Weight (g/m ²)	Fe Content (mass%)
1-1	57.3	9.0
1-2	44.4	9.7
1-3	46.0	11.4
1-4	47.0	12.9
1-5	62.0	14.5

Table 2. Chemical composition of base steel sheet used in laboratory experiment (mass%).

C	Si	Mn	P	S
<0.01	0.01	0.14	0.02	0.01

ファイルから125.5-128.3°の範囲のデータを抜き取り、Savitzky-Golay法でスムージングしたのち、バックグラウンドを直線近似して除去し、重心法で求めた。

2・2 GA層中Fe濃度と δ_1 相ピーク角度の関係

Fig.1は、 δ_1 相のXRDプロファイルの一例である。Fig.1で矢印で示すように、 δ_1 相のXRDピーク位置は、GA層中のFe濃度の増加に伴い高角側にシフトする。Table 1に示した試料の δ_1 相のXRDピーク角度を重心法により求めると、Fig.2に示すように、GA層中のFe濃度と δ_1 相のXRDピーク角度は、概ね正比例関係となり、GA層中のFe濃度 $Fe\%$ は、 $Fe\% = a \times 2\theta_{\delta_1} + b$ と表すことができる。ここで、 $2\theta_{\delta_1}$ は δ_1 相のXRDピーク角度、 a および b は任意の係数である。

δ_1 相のXRDピーク角度がGA層中のFe濃度とともに、変化する理由は、組成とともに固溶体合金の格子定数が直線的に変化するというVegard則によって説明できる。GA層では、合金化処理に伴い、ZnとFeが相互に拡散する。このとき、 δ_1 相のFe濃度範囲は原子濃度で8.5~13.0at%²⁾と比較的広いため、 δ_1 相中にGA層の合金化度合いに応じた濃度のFeが固溶すると考えられる。その結果、GA層の合金化度合いによって δ_1 相の格子定数が変化し、 δ_1 相のXRDピーク角度がシフトしたと考えられる。

Fig. 1. Typical XRD patterns of δ_1 phase. The peaks shift depending on the Fe concentration in the GA layers.

Fig. 2. Relationship between Fe concentration in a GA layer and peak angle of δ_1 phase.

2・3 高さ方向変位に伴う誤差とその補正方法

XRDプロファイルを高速測定するために、1次元検出器や2次元検出器をオンラインに適用する場合には、鋼帯の厚みの変化や振動による鋼帯表面の高さ方向変位が原因で発生する角度誤差を補正する必要がある。以下に、その補正方法について述べる。

検出器に1次元検出器や2次元検出器を用いる場合には、X線の発散による角度分解能の低下を抑えるため、X線管球に円筒状のコリメータを取り付ける。その場合、入射X線は疑似的な平行ビームとして扱うことができる。Fig.3は、入射X線に平行ビームを用いた際の、試料表面の高さ方向変位に伴う角度誤差を示した概略図である。試料表面の高さが基準面から ΔZ 変位した場合、X線源Sから照射されたX線の試料表面の照射位置は点Oから点O'に移動する。このとき、X線入射角 α は変化しないが、ゴニオメーター円上の任意の点Aにおける真のX線出射角は Θ' となり、回折計の見かけ上の出射角 Θ との間に差異が生じる。これが、試料面の高さ方向変位に伴う角度誤差の原因である。ゴニオメーター半径を R とすると、真の回折角 $2\theta'$ は次式で表すことができる。

$$2\theta' = \alpha + \tan^{-1} \left(\frac{R \sin \Theta - \Delta Z}{R \cos \Theta + \Delta Z / \tan \alpha} \right)$$

Fig.4に、試料1-3を用い、試料の高さ位置を基準面から変位させて測定した δ_1 相ピーク角度と、上記補正式によって角度誤差を補正したピーク角度を示す。Fig.4中に白丸で示した補正前の δ_1 相のピーク角度は試料面の高さ方向変位によって大きく変化し、 $\Delta Z = \pm 1.0$ mmのとき角度誤差は平均で約0.25°となる。これは、GA層中のFe濃度に換算すると、約2.0mass%と非常に大きな誤差となる。この角度誤差を上記補正式によって補正すると、Fig.4中の黒丸で示すように、角度誤差はFe濃度換算で0.3mass%以内に抑えられる。以上のように、XRD測定位置の高さ方向変位に伴う測定誤差は、基準面からの高さ方向変位を同時測定することによって補正することが可能である。

Fig. 3. Schematic illustration of angular error due to displacement of sample surface in vertical direction.

3. オンライン実験

3・1 オンライン装置およびオンライン実験方法

これまで述べたGA層中のFe濃度と δ_1 相のXRDピーク角度の関係、および高さ方向変位に起因する誤差の補正方法に基づき、オンライン測定装置を製作した。さらに、新手法と従来手法のオンライン測定装置をCGL上に同時に設置し、これらの手法による分析正確さを比較した。

Fig.5 (a) に、本研究で開発したオンライン装置のXRD測定ヘッド部の概略図を示す。また、参考のため、Fig.5 (b) に、Kawabe ら⁶⁾ による従来手法のXRD測定ヘッドを示す。新手法の測定ヘッド部には、GA鋼帯に対する入射角 α が 65° となるようにCr管球を設置し、 δ_1 相のXRDプロファイルを高速測定するための1次元検出器を配置した。また、鋼帯表面の高さ方向変位による誤差補正のため、XRDプロファイル測定位置近傍の直上にレーザ変位計を設置し、XRDプロファイルと同時に測定ヘッドー鋼帯間距離を測定できるようにした。レーザ変位計によって測定した基準

Fig. 4. Results before and after correction of angular error due to displacement of sample surface in vertical direction. The solid line indicates the peak angle without displacement, and the dashed lines indicate whose errors corresponding to ± 0.3 mass%.

面からの変位に基づいて、角度誤差の補正を行った後、Fe濃度の算定式に基づき、Fe濃度を算出する。なお、X線管球には、回折計の基準位置でX線照射径が、約4 mm ϕ となるコリメータを取付けてある。一方、Fig.5 (b) に示した従来手法のXRD測定ヘッド部は、X線源となるCr管球と、 Γ 相のXRD強度測定用1台およびバックグラウンド強度測定用2台の合計3台の比例計数管 (S-PC) で構成されている⁶⁾。

ゼンジャー式CGLの溶融亜鉛めっき処理工程および合金化処理工程の後段のライン上に、Fig.5に示した新手法と従来手法のオンライン測定システムの双方を設置した。このCGLにおいて、Table 3に示す極低炭軟鋼 (Steel A) とSi添加高強度鋼 (Steel B) の各鋼帯に、合金化溶融亜鉛めっき処理を施し、製造中のGA層のFe濃度を2つのシステムで同時にオンライン測定した。Steel Aには、GA層の合金化を抑制するSiは添加されておらず、Steel BにはSiが1.5mass%添加されている。高さ方向変位に伴う誤差の補正効果の検証のため、各鋼種とも1.4 mmと2.0 mmの2種類の板厚の鋼帯を用いた。Table 4に、これら2つのオンライン測定システムの測定条件を示す。なお、各システムにおいて、基準試料を用いて、各鋼種用の検量線をあらかじめ作成し、オンラインFe濃度を算出した。さらに、XRD測定した位置とほぼ同じ位置からGA鋼片を採取し、ラボ回折計での実験と同じ分析方法でGA層中のFe濃度を算出し、この分析結果をもとに2つのオンライン分析結果の、次式で表される分析正確さ σ_d を算出して比較した。

$$\sigma_d = \sqrt{\sum (O_i - C_i)^2 / (n-1)}$$

Table 3. Chemical composition of base steel sheets used in online experiment (mass%).

	C	Si	Mn	P	S
Steel A	< 0.01	0.01	0.16	0.01	< 0.01
Steel B	0.09	1.5	1.5	0.01	< 0.01

Fig. 5. Schematic illustration of measurement modules of online systems. (a) Newly developed online system in this paper consisting of a one-dimensional detector and laser displacement meter. (b) Conventional online system proposed by Kawabe *et al.*⁶⁾ based on the XRD intensity of the Γ phase.

ここで、 n は試料数、 O_i は任意の試料 i のオンライン分析によるFe濃度、 C_i はICP発光分光分析法により得られた任意の試料 i の化学分析によるFe濃度である。なお、めっき溶解前後の重量変化から求めた、これらのGA鋼板のめっき付着量は、43.6～59.8 g/m²であった。

3・2 オンライン実験結果および考察

Fig.6は、Steel AおよびSteel BのGA層中Fe濃度のオンライン分析値と化学分析値を比較した結果である。Si無添加のSteel Aの結果 (Fig.6 (a)) では、双方の手法によるオンライン分析値と化学分析値の差異は小さく、分析正確さ σ_d はともに0.5mass%であった。一方、Siが添加されたSteel Bの結果 (Fig.6 (b)) では、従来手法による分析正確さ σ_d は0.9mass%と大きくばらついていたのに対し、新手法による分析正確さ σ_d は0.5mass%と小さかった。以上の結果から、従来手法ではオンライン分析が困難となるSi添加鋼においても、新手法によって良好な分析正確さが得られることが明らかになった。なお、いずれの鋼種においても、板厚による新手法の分析値の誤差への影響はほとんど見られず、新手法の誤差補正方法が正しく機能していることが確認できた。

Fig.7に、Steel AとSteel Bの、GA層中Fe濃度の化学分析値と δ_1 相ピーク角度、および Γ 相強度による指標の関係を示す。これらを直線で近似して傾きを求めた結果、Fig.7

(b) に示すように、Fe濃度に対する従来手法の Γ 相強度による指標の傾きは、Steel Aで0.13mass%⁻¹、Steel Bで0.06mass%⁻¹であり、Steel Bの傾きはSteel Aに対し、54%と大幅に低下した。一方、Fe濃度に対する新手法の指標である δ_1 相のピーク角度の傾きは、Fig.7 (a) に示すように、それぞれSteel Aで0.16°/mass%、Steel Bで0.13°/mass%であり、Steel BのSteel Aに対する傾きの低下は19%と、従来法に比べ大幅に抑えられていた。さらに、XRD法の場合、角度パラメータは、集合組織に影響されやすい強度パラメータに比べてより精度が高い。したがって、従来手法ではSteel Bの分析正確さ σ_d が大幅に増加したのに対し、新手法では分析正確さ σ_d の増加が抑えられたと考えられる。

通常、GA製品はGA層中のFe濃度が10mass%前後¹⁴⁻¹⁶⁾になるように制御されて製造される。この濃度領域においては、 δ_1 相がGA層の主相として存在¹⁴⁻¹⁶⁾し、下地鋼板の界面近傍に Γ 相が形成される³⁾。従来手法はGA層のマイナー相である Γ 相のXRD強度変化に基づいたものであるのに対し、新手法は、GA層の主相である δ_1 相のXRDピーク角度の変化を利用したものである。 Γ 相の形成は、PやSi等の鋼中添加元素、特にSiによって大幅に抑制される^{15,24,25)}。このため、Steel Bにおいて、従来手法の Γ 相強度による指標の傾きが低下し、Fe濃度の分析正確さが低下したと考えられる。一方、鋼中添加元素によるGA層の合金化挙動の変化の影響を受けて、 δ_1 相へのFe拡散挙動も変化する²¹⁾と考えられる。しかしながら、 δ_1 相はこれらの元素の有無にかかわらず、主相として存在する。このため、 δ_1 相のピーク角度の傾きの変化は、 Γ 相のXRD強度の傾きの変化に比べて小さくなり、新手法では鋼中添加元素によらずGA層中のFe濃度を高精度にオンライン測定できたと考えられる。

本報では、1次元検出器によるXRDプロファイルの高速測定と、レーザ変位計を用いた角度補正による、GA層中のFe濃度の高精度分析方法について報告した。本手法を

Table 4. Measurement conditions of two online systems.

	Newly developed system	Conventional system ⁶⁾
X-ray tube	Cr target (40 kV-40 mA)	Cr target (40 kV-50 mA)
Incident angle α	65°	60°
X-ray detector	1D semiconductor detector	S-PC detector
K β Filter	Vanadium	
2 θ	125.5-128.3° (0.02° step) for calculation of peak angle of the δ_1 phase	Γ phase: 139 deg (fixed) BGL: 90 deg (fixed) BGH: 150 deg (fixed)
Measuring time	10 s	30 s (10 s $\times$ 3)

Fig. 6. Comparison of Fe concentrations determined by chemical analysis and online XRD systems. GA layers on (a) Steel A and (b) Steel B. The solid circles (●) and triangles (▲) indicate the Fe concentration by the developed system. The open circles (○) and triangles (△) were measured by the conventional system. The solid and open circles indicate base steel thickness of 1.4 mm, and the solid and open triangles indicate base steel thickness of 2.0 mm.

Fig. 7. Relationship between the Fe concentrations and the indexes of the developed and the conventional online systems. (a) Peak angles of the δ_1 phase for the developed system. (b) Values of the function of the Γ phase intensities for the conventional system. The open circles (○) and solid triangles (▲) indicate Steel A and Steel B, respectively, and the solid and dashed lines indicate the fitted lines for Steel A and Steel B, respectively.

用いれば、オンラインでXRDプロファイルの変化を捉えることができるため、鋼組織の相分率や歪み、配向性ははじめとした、製造中の鉄鋼材料の変化を測定することが可能となる。したがって、本論文で報告したGA層中のFe濃度の測定以外にも、様々な目的や用途に展開することができると考えられる。また、主成分分析等の多変量解析と組み合わせることにより、更なる高精度化や高度化が図られれば、鉄鋼製品の品質向上に貢献すると期待される。

4. 結言

GA層の主相である δ_1 相のXRDピーク角度の、合金化に伴う変化に着目し、GA層中のFe濃度の高精度オンライン測定技術を開発した。

δ_1 相のXRDピーク角度を高速測定するための1次元検出器と、高さ方向の変位に伴う角度誤差を補正するシステムを備えたオンライン測定システムをCGLに設置して実証実験を行い、従来システムでは測定精度が低下するSiを鋼中添加した下地鋼においても、GA層中のFe濃度を高精度に評価できることを実証した。

本システムは、GA層中のFe濃度以外にも、製造中の鉄鋼材料の鋼組織の相分率や歪み、配向性等のオンライン評価にも応用できると考えられる。

謝辞

本研究におきまして、オンライン測定方法の検討、およびオンライン装置の製作に多大なご協力をいただきました、株式会社リガク藤村氏をはじめ、関係者の皆様に感謝いたします。

文 献

1) J.Mackowiak and N.R.Short: *Int. Met. Rev.*, **24**(1979), 1.

- 2) 第5版鉄鋼便覧第3巻, 日本鉄鋼協会, 東京, (2014), 492.
- 3) 清水正文: 合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性研究会成果報告会, 日本鉄鋼協会, 東京, (2004), 1.
- 4) T.Ito, Y.Hirose and F.Ida: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **36**(1977), 39.
- 5) T.Ito, Y.Hirose, K.Tabuse and F.Ida: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **37**(1977), 1.
- 6) J.Kawabe, T.Fujinaga, H.Kimura, S.Osiba, T.Abe and S.Takahashi: *Kawasaki Steel Giho*, **18**(1986), 129.
- 7) H.Tanabe, K.Imai, H.Kato, A.Honda, O.Fujita and N.Taguchi: *NKK Tech. Rep.*, **135**(1991), 43.
- 8) K.Nishifuji, H.Tanabe, K.Imai, H.Kato and A.Honda: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **30**(1991), 307.
- 9) K.Hosomi, M.Itahashi, T.Nagatani, M.Saito, T.Kittaka and Y.Hirose: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **65**(1992), 41.
- 10) S.J.Outhwaite: *Appl. Radiat. Isot.*, **44**(1993), 1269.
- 11) S.Mori and Y.Matsumoto: *Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan*, **27**(1996), 71.
- 12) S.Mori, K.Takeuchi and Y.Matsumoto: *Tetsu-to-Hagané*, **82**(1996), 917.
- 13) T.Aoyama and H.Noro: *CAMP-ISIJ*, **30**(2017), 447, CD-ROM.
- 14) 第3版鉄鋼便覧第VI巻, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1982), 428.
- 15) 第5版鉄鋼便覧第3巻, 日本鉄鋼協会, 東京, (2014), 515.
- 16) 溶融亜鉛めっき鋼板マニュアル, 日本鉄鋼協会, 東京, (1999), 34.
- 17) 安藤敦司: 合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性研究会成果報告会, 日本鉄鋼協会, 東京, (2004), 22.
- 18) J.Inagaki, M.Sakurai and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **83**(1997), 713.
- 19) M.Urai, M.Amimura and H.Sakai: *Tetsu-to-Hagané*, **80**(1994), 545.
- 20) M.Arai, Y.Adachi, T.Nakamori and N.Usuki: *Tetsu-to-Hagané*, **79**(1993), 1273.
- 21) T.Ito, Y.Hirose, F.Kumon and M.Hasegawa: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **37**(1977), 13.
- 22) A.Nishimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), 989.
- 23) N.Fujibayashi, K.Kyono and C.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 23.
- 24) J.Inoue, S.Miwa and T.Koseki: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 390.
- 25) 小林覚: 「合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜特性に及ぼす鋼中Si添加の影響研究会」成果報告会, 日本鉄鋼協会, 東京, (2016), 71.