

特集記事・7

材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表・断面解析と微細構造制御

Microstructure Control of Galvannealed Steel Sheet Utilizing Surface and Cross-sectional Analysis

JFEスチール(株) スチール研究所
分析・物性研究部 主任研究員濱田悦男
Etsuo HamadaJFEスチール(株) スチール研究所
分析・物性研究部 主任研究員名越正泰
Masayasu NagoshiJFEスチール(株) スチール研究所
分析・物性研究部 主任研究員河野崇史
Takashi KawanoJFEスチール(株) スチール研究所
分析・物性研究部 部長佐藤 馨
Kaoru Sato

1 はじめに

自動車の耐久性向上や省資源などの社会的ニーズを背景として、車体用材料を熱・冷延鋼板から耐食性の優れる表面処理鋼板へと切り替える動きが、1970年代から1980年代にかけて急速に進んだ。母材の機械的特性に影響を与えずにめっきが可能で、外観品質などの理由で、1980年代は電気亜鉛系めっき鋼板が主流であった。1990年代に入ると、国内自動車メーカーの自主的防錆目標である「10-5防錆」(10年間穴あきなし、5年間外観錆なし)に代表されるように耐食性の要求レベルが一段と高まり、めっき付着量を増加させるのにコスト的に有利な溶融亜鉛系めっき鋼板の適用が進んだ。現在は、溶融亜鉛系めっきでも機械的特性の優れた鋼板が製造可能になったこと、塗装後耐食性、溶接性が優れていることから、国内自動車メーカーでは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Galvannealed steel sheet; GA)が車体用防錆鋼板の主流となっている。

GAは、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化炉で亜鉛と鋼板を反応させて、めっき皮膜をFe濃度が10mass%程度のZn-Fe合金としたものである。なお、めっき皮膜の構造制御の観点から、めっき浴には0.1mass%程度のAlが添加されている。浴中Alは、鋼板表面でFe-AlもしくはFe-Al-Zn合金(以降Fe-Al合金と呼ぶ)を形成することで、鋼板と亜鉛がめっき浴中で過度に反応することを抑制する。この後、合金化炉で鋼板と亜鉛めっき皮膜の反応を制御しつつ、めっき皮膜をZn-Fe合金とする。Zn-Fe合金皮膜は、 Γ 相、 Γ_1 相、 δ_1 相(あるいは δ_{1p} 相、 δ_{1k} 相)、 ζ 相に分類される金属間化合物から構成されている。めっき皮膜中のZn-Fe合金の相構成と分布(以降、相構造と呼ぶ)は、自動車用材料として重要な特性であるプレス成形性に大きな影響を及ぼす。GAのめっき皮膜は硬質のZn-Fe金属間化合物から形成されているため良好なプレス成形性を有するが、めっき皮膜の相構造

が適切でない場合、1) 鋼板の変形にめっき皮膜が追従できず、めっき皮膜が粉碎・剥離してしまうパウダリング、2) 高面圧で金型とめっき鋼板とが摺動することにより、めっき皮膜が薄片状に剥離するフレーキング、が生じる。いずれも、プレス型の汚染、剥離粉による成形品への押し込み傷などの問題を引き起こす。このため、めっき皮膜の相構造制御を目的として、めっき皮膜の形成機構の解明が精力的になされてきた¹⁾。これらの機構解明に基づき、鋼板成分、鋼板の焼鈍条件、めっき浴中のAl濃度、めっき浴温、合金化加熱条件などの最適化がなされ、合金元素の添加量が少ない鋼板や軟鋼では、理想的なめっき皮膜を有するGAを実機で安定的に製造することが可能となった。

一方、燃費向上のための車体の軽量化、車体の衝突安全性の向上を目的として、高強度鋼板(ハイテン)を母材としたGA(GAハイテン)の使用量が増加している。高強度鋼をGAの母材として用いる場合、鋼板の強度向上を目的として鋼に添加するSi、P、Mnなどの強化元素がめっき前の鋼板再結晶焼鈍時に鋼板表面に濃化し、めっきの濡れ性を低下させてめっきを発生させたり、合金化の反応速度を低下させたりする²⁻⁴⁾。このため、GA用途としての高強度鋼板で強化元素の添加量に制約のあることが、現在、GAの研究開発で大きな課題となっている。優れためっき品質を有するGAハイテンを製造するためには、高強度鋼特有のめっき皮膜形成因子を解明することが不可欠である。

本稿では、GAハイテンのめっき皮膜形成因子の理解に、鋼板の表層や鋼板/めっき界面の構造評価手法を活用した事例を紹介する。

2 GAの表面・界面解析技術の進展

GAの製造過程は、(1)めっき原板の焼鈍処理、(2)溶融亜鉛浴への鋼板浸漬によるめっき処理、(3)合金化炉での亜鉛

皮膜と鋼板の合金化処理、に大きく分けられる。なお、(2)の過程で鋼板表面にFe-Al合金とZn-Fe初期合金が生成する。(1)で形成される鋼板の表面状態が(2)でのめっき浴と鋼板の反応を、(2)で形成されるめっき/鋼板界面の構造が(3)での合金化反応を支配する因子となることから、(1)の鋼板表層の構造と(2)のめっき/鋼板界面の構造について多くの研究がなされてきた¹⁻¹⁵⁾。これらの研究では、(1)の鋼板表面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察する、未反応の亜鉛(η -Zn相)を酸で除去した後、(2)の鋼板表面に生成したFe-Al合金やFe-Zn初期合金をSEMで観察する、といった表面・界面観察手法が主に使われている。

これと併せて断面方向からの観察を行うことで、表面・界面の構造を総合的に理解することができる。断面の観察技術については近年大きな進展があった。GAの研究では、鋼板を樹脂に埋め込んで機械的に研磨して作製した断面を酸でエッチングし、鋼板とFe-Al合金、Fe-Zn合金のエッチング速度の違いに基づいて形成される凹凸をSEM-エネルギー分散型X線分光装置(EDS)で観察・分析して各相を識別するのが、一般的な断面観察手法である。この方法は広い領域を観察するのに有利であるものの、高い空間分解能での観察や厳密な相同定には向かない。透過電子顕微鏡(TEM)を用いれば、高空間分解能の観察・分析、相同定が可能となるが、従来の手法でめっき鋼板の良好な断面TEM試料を作製するのは困難である。TEM観察には概ね100nm以下の薄さに試料を薄片化する必要があり、一般的な金属材料の薄膜作成法である電解研磨法、イオンミリング法を用いた場合、下地鋼板よりもめっき皮膜が優先的に研磨されるいわゆる選択研磨によって、TEM観察可能な領域はほとんど残らない。ウルトラマイクローム法を用いれば選択研磨の問題を回避できるものの、試料の変形が著しく、形態を正しく把握するのが困難となる。このような理由から、GA研究への断面TEMの応用¹⁶⁻¹⁸⁾は少なかった。これらの課題を解決する決め手となったのが、Gaイオンビームにより試料をスパッタすることで加工を行う集束イオンビーム(Focused Ion Beam:FIB)法の登場である。FIB装置は本来半導体の配線修復に用いられる微細加工装置であるが、1990年代にTEM試料作製法としての応用が材料研究の分野で急速に広まった¹⁹⁻²²⁾。選択研磨や試料変形の問題をほぼ回避できることから、GAの研究にも盛んに使われるようになった²³⁻²⁷⁾。

簡略的に言えば、SEMの電子銃をGaイオン銃に置き換えたものが、FIB装置に相当する。SEMと同様、FIBには二次電子検出器が装着されており、イオンビームを走査させながら、試料から発生する二次電子を検出することで走査イオン顕微鏡(Scanning Ion Microscope:SIM)像を観察することができる。SIM像を観察しながら特定箇所を薄膜化できるこ

とが、FIB装置の大きな利点となっている。また、TEM用の薄膜試料に限らず、SEM観察のための非常に良好な断面試料を簡便に作製することもできる。最近のSEMでは、光学系や検出器の進歩に伴い、加速電圧1kV以下の極低加速電圧の電子ビームで表面感度を向上させつつ²⁸⁾、nmオーダーの微細構造、物質分布を把握することができるようになっており、空間分解能の観点に限って言えば、汎用のTEMに劣らないレベルの情報を得ることができる。現在、FIB法とSEM、TEMを組み合わせた表面・界面の構造解析技術は、鉄鋼業で日常的に用いられるようになっており、鉄鋼材料、とりわけGAを含む表面処理鋼板の解析レベルを大きく向上させた。

3 P添加鋼の合金化反応制御

P添加高強度鋼板をGAの原板として用いた場合には、合金化処理過程でのめっき皮膜と鋼板の反応速度が遅くなる問題が生じる。ここでは、薬剤処理により原板の表面を改質することで、合金化反応を促進した事例²⁹⁾を紹介する。

図1(a)は無処理の原板、(b)はチオ尿素水溶液を塗布した原板をそれぞれ焼鈍し、その鋼板表面を汎用のSEMで観察した結果である。無処理の場合は再結晶した5~10 μ m程度の粗大なフェライト結晶粒が観察されたのに対して、チオ尿素を塗布した場合は粒径1 μ m程度の微細粒組織が観察された。図1(c)は、図1(b)の表面を、極低加速SEMを用いて、0.5kVという極低エネルギーの電子ビームで観察した結果である。微細粒組織の形態が明瞭に捉えられるとともに、その粒界に粒径数10nmの極微細な粒子が多数存在していることが分かった。

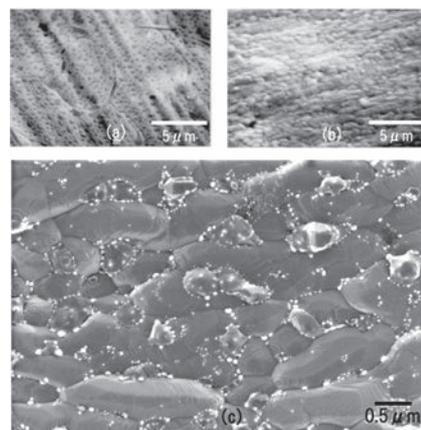


図1 焼鈍後の鋼板表面SEM像
(a) 無処理、加速電圧15kV
(b) チオ尿素処理、加速電圧15kV
(c) チオ尿素処理、加速電圧0.5kV、高倍率

次に、チオ尿素水溶液を塗布・焼鈍した鋼板表面に認められた微細粒組織の断面観察を実施した。図2 (a) に同材料の表層をFIB法により断面加工した全体像と、図2 (b) に同断面の圧延方向 (RD) に平行な断面のSIM像を示す。微細粒組織は鋼板表面から深さ $1\mu\text{m}$ 程度の領域にわたって存在し、その下には大きな結晶粒が観察された。大きな結晶粒は、冷間加工された組織が焼鈍により再結晶したフェライト粒であると考えられる。さらに、この領域の近傍からTEM観察用の試料を作製した。その観察結果を図3に示す。SIM像の結果同様、鋼板表層 $1\mu\text{m}$ 程度の領域に微細粒組織が観察された。この領域では、転位が高密度で観察されるとともに、表面観察でも見られた粒径数 10nm の極微細粒子が、主に微細粒組織の粒界に多数存在することが確認された (極微細粒子の例を図3に↓で示す)。EDS分析より、これらの粒子は(Mn, Fe) Sであることが判明した。

以上より、チオ尿素水溶液を塗布したP添加鋼焼鈍板に特徴的な表面の微細粒組織は以下の機構で形成したと推定した。すなわち、チオ尿素を塗布した鋼板では、焼鈍過程で、チオ尿素由来のSが鋼板中の主としてMnと反応し、鋼板表

層にMnSあるいは(Mn, Fe) Sを形成する。鋼板の粒界は拡散が速いため、この析出物形成の優先位置になる。(Mn, Fe) S粒子は、冷間圧延の際に形成された微細で圧延方向に伸長した組織をピニングし、その再結晶を抑制・遅延する。また、このような微細粒組織が保持されると、Zn-Fe合金化反応の優先サイトである鋼板表面の粒界密度が大きくなるため、通常は反応が遅延するP添加鋼でも、合金化反応が促進すると推察した。このような一連の解析結果から、「鋼板表層への微細粒組織の造りこみ」という、より一般化された合金化制御の指針を得ることができた。

4 Si添加鋼における 不めっき要因の解明

Si添加高強度鋼板をGAの原板として用いた場合には、不めっきなどの皮膜欠陥と、合金化反応の遅延が問題となる場合がある。本章では、めっき浴の表面酸化膜が、不めっきの要因となっていることを明らかにした事例³⁰⁾を紹介する。合金化反応の遅延要因については次章で述べる。

図4は、合金化前の亜鉛めっきままの状態での採取したサンプルの、不めっき部のSEM像である。このような不めっき近傍に存在するめっき皮膜の形成が健全ではない領域 (非定常部) と、その外周部に存在するめっき皮膜の形成が健全な領域 (定常部) のめっき断面を、それぞれ図5 (a) と (b) に示す。定常部ではめっき/鋼板界面にZn-Fe初期合金が成長していたのに対して、非定常部ではZn-Fe初期合金の成長が抑制、すなわちめっきと鋼板の反応が阻害されていた。なお、本断面試料はFIBで加工した断面であり、そのまま汎用のSEMで観察してもZn-Fe初期合金の形態を識別するのが困難な、平滑な断面となっている。ここでは、加速電圧 1kv の極低加速SEMを用いることで表面感度を向上させ、FIBを用いても生じる軽度の選択研磨に起因する凹凸を可視化することで、Zn-Fe初期合金の形態を識別している。

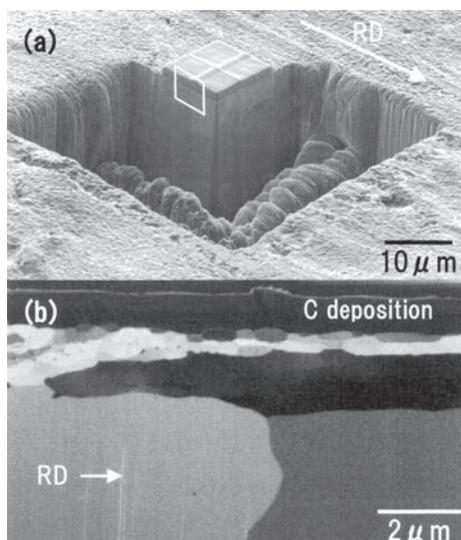


図2 (a) チオ尿素を塗布・焼鈍したP添加鋼表層をFIBで断面加工した試料の全体像
(b) 同断面の圧延方向 (RD) に平行な断面のSIM像 ((a) 中に白枠で囲った領域)

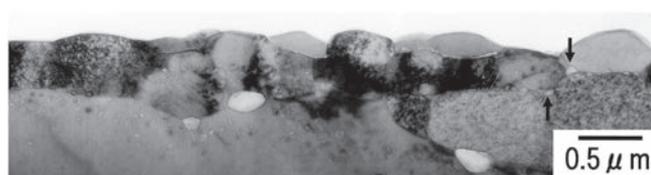


図3 図2(b) に示した領域近傍から作製した断面試料のTEM像 (Mn, Fe) S粒子を矢印で示す

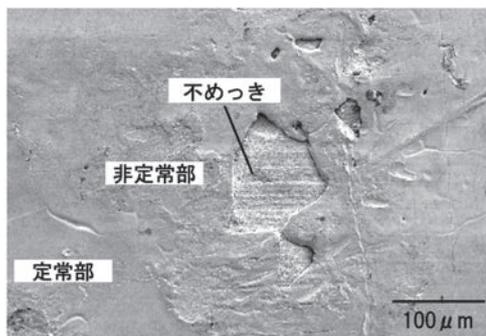


図4 合金化前の亜鉛めっきままの状態での採取したSi添加鋼の不めっき部の表面SEM像

次に、Zn-Fe初期合金の成長が抑制された非正常部から、FIB法によりTEM試料を作製した。TEM観察では、めっき／鋼板界面に厚さ0.2 μ m以下の薄いZn-Fe初期合金が観察された(図6(a))。さらに、Zn-Fe初期合金と未反応のZnの界面に、厚さ10nm程度の層が観察され(図6(b))、EDS分析の結果、これはAl酸化膜であることが分かった(図6(c))。

このようなAl酸化膜の分布状況を調査した結果から、熔融亜鉛めっき浴の表面に存在するAl酸化膜が、めっきする際に鋼板表面に付着したものと判断した。また、このAl酸化膜が、熔融亜鉛と鋼板の濡れ性を低下させることで、不めっきやZn-Fe初期合金の成長の抑制を引き起こしたと推察した。

Si添加鋼では、めっき前の鋼板焼鈍時に鋼中のSiが選択酸化され、鋼板表面にSi系酸化物が形成される。Si添加鋼における不めっきは、熔融亜鉛と鋼板表面のSi系選択酸化物との濡れ性が悪いことに起因すると考えられている³¹⁾。本結果から、鋼板表面のSi系酸化物が直接的に不めっきを引き起こすことに加え、めっき浴表面に存在するAl酸化膜も不めっきの要因となることが明らかとなった。

なおここで、めっき浴表面のAl酸化膜が要因となるのであれば、Si添加鋼に限らず、どのような鋼種であっても不めっきは発生するのではないかと疑問が生じる。しかし、不めっきが発生するのはSi添加鋼が主である。これについての明確な検証はできていないが、鋼板表面におけるSi系酸化物の存在など、Si添加鋼特有の表面状態が、めっき浴表面のAl酸化物を付着させやすくしている、もしくは付着したAl酸化物と共存することで不めっきを発生させる作用が強まる、などのことを推測している。

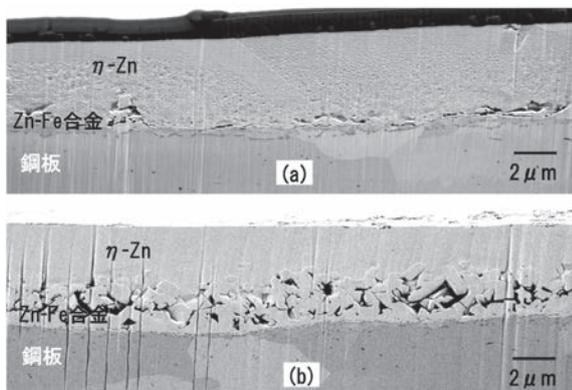


図5 (a) 不めっき近傍に存在するめっき皮膜の形成が健全ではない領域(非正常部)
(b) その外周部に存在するめっき皮膜の形成が健全な領域(正常部)のめっき断面SEM像
加速電圧1kV

5 Si添加鋼の合金化反応制御

Si添加鋼におけるGAのZn-Fe合金化反応の遅延は、鋼板焼鈍時に鋼板表面に選択酸化したSi系酸化物に起因すると一般に考えられている。本章ではこれに加え、Si添加鋼に特徴的なZn-Fe初期合金が、合金化炉でのZn-Fe合金化反応を阻害する場合もある²⁷⁾ことを紹介する。

軟鋼、及びSi添加鋼(0.5%Si-1.5%Mn)に熔融亜鉛めっきを施した後、未反応のZn(η -Zn相)を塩酸で溶解除去し、Zn-Fe初期合金をSEM観察した(図7(a),(b))。軟鋼では、柱状の ζ 相が鋼板表面を被覆するように密に生成していた(図7(a))。一方、Si添加鋼では、柱状の初期合金と、大きさ数 μ mの粒状の初期合金が表面全体を覆っていた(図7(b))。図8にSi添加鋼のZn-Fe初期合金/鋼板界面の断面TEM像と、Zn-Fe初期合金の電子回折図形を示す。Si添加鋼の柱状の初期合金は ζ 相、粒状の初期合金は Γ_1 相と δ_1 相であった。また、ここではデータを割愛するが、断面TEMの解析結果から、Zn-Fe初期合金/鋼板界面近傍にSi系酸化

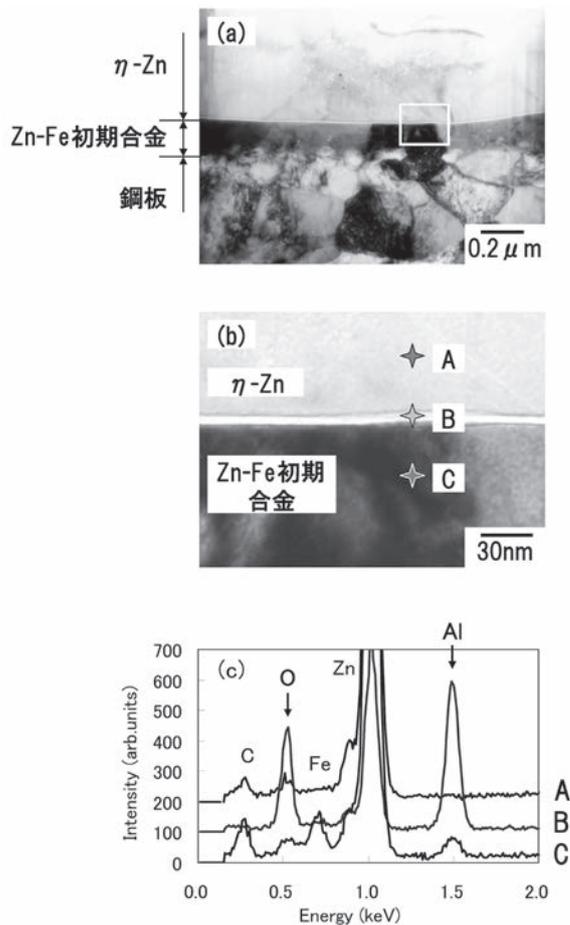


図6 (a) 非正常部の断面TEM像
(b) Zn-Fe初期合金と η -Zn相界面を拡大したTEM像
(c) A、B、Cで標記した部分のEDSスペクトル

物が離散的に存在すること、Fe-Al合金は部分的にしか存在しないことも分かった。一方、軟鋼の場合、Zn-Fe初期合金として ζ 相のみが生成しており、Fe-Al合金は離散的に存在していた。

以上の結果をまとめた、Zn-Fe初期合金/鋼板界面の断面図を図9に示す。軟鋼と比較した場合、Si添加鋼の特徴は、1) Zn-Fe初期合金/鋼板界面近傍におけるSi系酸化物の存在と、2) Zn-Fe初期合金として δ_1 と Γ_1 相が生成していることである。部分的にしか存在しないFe-Al合金がめっき皮膜と鋼板の合金化を抑制しているとは考え難い。また、めっき浴にAlを添加しないで本Si添加鋼をめっきしたところ、合金化反応は遅延しなかった。つまり、Si系酸化物単独ではめっき皮膜と鋼板の合金化反応を抑制する作用は弱いと考

えられる。これらより、鋼板表面を覆うように生成している δ_1 相と Γ_1 相が合金化抑制の一因であると推察した。すなわち、Zn-Fe二元系状態図³²⁾によると、 ζ 相は合金化温度(500°C)で溶解するのに対して、 δ_1 、 Γ_1 相は固相のままである。このことから、本実験のSi添加鋼では合金化過程において、溶解した η 相と鋼板の間に固相の δ_1 、 Γ_1 相が存在することになり、これがZn-(Fe)の拡散障壁になると考えた。さらに、合金化温度500°CでのZn-Fe-Al三元系状態図³³⁾によると、1) α -FeとFe-Al合金、 ζ 相は平衡しないが、2) α -Feと δ_1 、 Γ_1 の間には平衡が成り立つ。このことから、軟鋼の初期合金(ζ 相)、Fe-Al合金/鋼板界面は不安定で反応が進みやすいのに対して、Si添加鋼の初期合金(δ_1 相、 Γ_1 相)/鋼板界面は安定に存在するため反応が進み難いと推論した。

以上の推論に基づき、Si添加鋼においても初期合金として ζ 相を生成させるべく、種々のめっき条件を検討した。ただし、鋼板表面のSi系酸化物を変化させないように、鋼板焼鈍条件は同一とした。図10に、標準的な条件、めっき条件A(めっき浴への進入板温変更)、めっき条件B(めっき浴温変更)で生成した初期合金のSEM像と、合金化処理後の断面SEM像、めっき皮膜中へのFe拡散量を示す。めっき条件A、

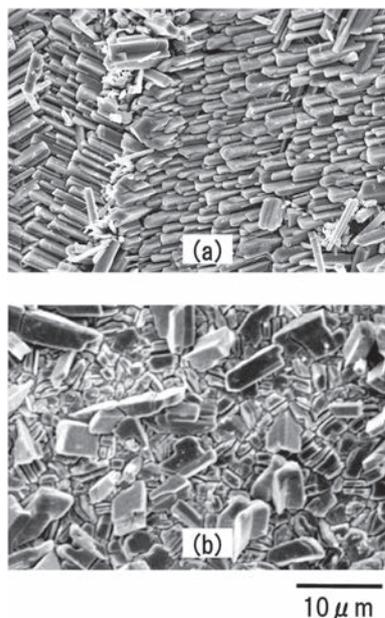


図7 (a) 軟鋼
(b) Si添加鋼に溶解亜鉛めっきを施した際のZn-Fe初期合金のSEM像

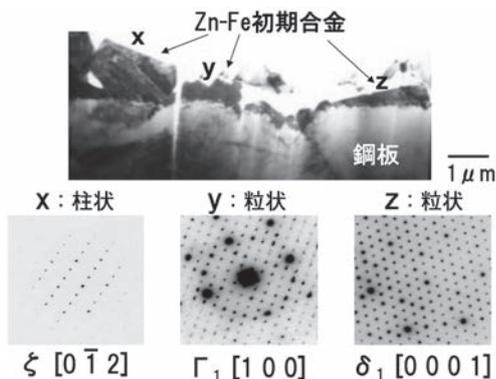


図8 Si添加鋼のZn-Fe初期合金/鋼板界面の断面TEM像と、x、y、zで標識したZn-Fe初期合金の電子回折図形

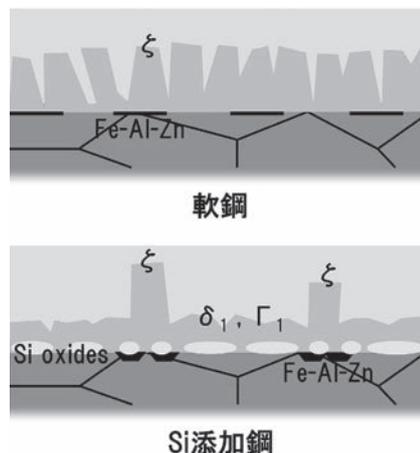


図9 軟鋼及びSi添加鋼のZn-Fe初期合金/鋼板界面の断面図

	標準条件	条件A	条件B
Zn-Fe初期合金			
合金化処理後断面	Fe 7.0 gm ⁻² 	Fe 10.7 gm ⁻² 	Fe 10.1 gm ⁻²

図10 Si添加鋼において、標準的な条件、めっき条件A(めっき浴への進入板温変更)、めっき条件B(めっき浴温変更)で生成したZn-Fe初期合金のSEM像と、合金化処理後の断面SEM像、めっき皮膜中へのFe拡散量

Bでは初期合金として主に ζ 相が生成し、この場合、標準条件と比較して合金化処理後の皮膜中へのFe拡散量が増加していること、すなわち合金化速度が向上することを確認した。

Si添加鋼における合金化反応速度の低下要因として、従来から知られているSi系選択酸化物に加え、初期合金としての δ_1 相、 Γ_1 相も要因になり得ることを明らかにし、この知見に基づいて合金化反応を促進することができた。

6 おわりに

これまで述べた通り、表面・界面の評価技術の進歩に伴い、材料の造り込みのための新規で、進歩性のある制御因子を明らかにすることができる。現在、鉄鋼材料は、ナノメーターオーダーでの構造制御の時代に入っており、微細構造評価技術の果たす役割がますます重要になっている。金属材料の微細構造解析技術の主役である電子顕微鏡の分野では、収差補正器を搭載した走査/透過電子顕微鏡(S/TEM)の登場により、原子レベルでの構造観察と分析が可能となり、鉄鋼材料への応用も始まっている^{34,35)}。一方、装置性能が向上しても、それを実用材料の開発に活用するには、材料に対する深い理解と解析の高度な専門性を必要とする。収差補正S/TEMを例に挙げると、鉄鋼材料の解析に必要なレベルとしては既に究極とも言える空間分解能を有しているが、その性能を発揮するのに、従来のTEM試料に必要なレベルよりもはるかに良質な薄膜試料を必要とする。加えて、高性能の装置を用いて解析結果を得るだけにとどまらず、どのような切り口で材料を解析するのか戦略を立て、解析結果を基に次の段階へ材料開発を先導することが必要である。ただのSEM像、ただのTEM像であっても、そこから最大の知見を引き出せるのは、解析研究者自身である。今後も現象解明に基づいて鉄鋼材料の開発を先導し、日本鉄鋼業の競争力をさらに強化していくことが、解析研究者の役割であると考えている。

参考文献

- 1) 安藤淳司, 内田淳一, 圓谷浩, 加藤千昭, 黒田均, 佐藤俊樹, 清水正文, 藤田栄, 宮坂明博, 森本康秀, 山下正明: 鉄と鋼, 89 (2003), 3.
- 2) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 68 (1982), 1404.
- 3) 広瀬祐輔, 戸川博, 住谷次郎: 鉄と鋼, 68 (1982), 665.
- 4) 小松厚志, 安藤敦司, 橘高敏晴: 日新製鋼技報, 77 (1998), 1.
- 5) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀: 鉄と鋼, 72 (1986), 989.
- 6) 中山元宏, 金丸辰也, 岸田宏司: 鉄と鋼, 66 (1980), S1015.
- 7) 浦井正章, 有村光史, 堺裕彦: 鉄と鋼, 80 (1994), 545.
- 8) H.Bablik, F.Gotzl and R.Kukaczka: Werkstoffe und Korrosion, 5 (1951), 163.
- 9) 齊藤実, 内田幸夫, 橘高敏晴, 広瀬裕輔, 久松敬弘: 鉄と鋼, 77 (1991) 947.
- 10) M.Isobe, K.Yasuda and K.Yamato: CAMP-ISIJ, 5 (1992) 1629.
- 11) M.Arai, T.Nakamori, Y.Adachi and T.Usuki: CAMP-ISIJ, 5 (1992), 1649.
- 12) 稲垣淳一, 櫻井理孝, 渡辺豊文: 鉄と鋼, 79 (1993), 1273.
- 13) Y.Morimoto, E.McDevitt and M.Meshii: CAMP-ISIJ, 10 (1997), 612.
- 14) A.R.P.Ghuman and J.I.Goldstein: Metall.Trans, 2 (1971), 2903.
- 15) 日戸元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 坂東誠志郎: 鉄と鋼, 70 (1984), 1719.
- 16) 足立吉隆, 中森俊夫, 亀井一人: 日本金属学会誌, 56 (1992), 1235.
- 17) S.Hashimoto, M.Sakurai, J.Inagaki, M.Yamashita and E.Hamada: CAMP-ISIJ, 9 (1996), 1292.
- 18) E.T.McDevitt, Y.Morimoto and M.Meshii: Proc.4th Int.Conf.on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 98), (1998), 153.
- 19) H.Saka and S.Abe: J.Electron Microsc., 46 (1997), 45.
- 20) S.Tsuji, H.Takatsuji, K.Tsujimoto and H.Saka: Proc. 43rd National Symposium of the AVS, (1996) TF-MOP8, 53.
- 21) H.Takatsuji, S.Tsuji, K.Tsujimoto, N.Mimura, K.Kuroda and H.Saka: Proc. 43rd National Symposium of the AVS, (1996) TF-MOP7, 53.
- 22) T.Seguchi, M.Takahashi, K.Kuroda, H.Saka, K.Sugiyama, I.Arai and H.Ito: Proc. Special Symposium on Advanced Materials, 4 (1998), 295.
- 23) T.Kato, K.Nunome, K.Sasaki, K.Kuroda and H.Saka: CAMP-ISIJ, 11 (1998), 444.
- 24) T.Kato, K.Nunome, K.Kaneko and H.Saka: Acta Mater., 48 (2000), 2257.
- 25) T.Kato, K.Nunome, Y.Morimoto, K.Nishimura and H.Saka: Phil.Mag.Lett., 80 (2000), 187.
- 26) 杉山昌章, 岡田守弘, 高田良久, 末広正芳: 日本金属学会誌, 65 (2001), 397.
- 27) E.Hamada, M.Nagoshi, K.Sato and M.Sakurai: Proc. 7th Int.Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet

- (GALVATECH' 07) , (2007) , 482.
- 28) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和 : 応用物理, 73 (2004) , 1328.
- 29) K.Sato, M.Sakurai, S.Taira and E.Hamada : J.Electro. Microsc., 52 (2004) , 553.
- 30) T.Kawano, H.Noro, K.Sato, Y.Suzuki, M.Sakurai and Y.Tobiyama : Proc. 7th Int.Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 07) , (2007) , 466.
- 31) P.Drillet, Z.Zermout, D.Bouleau, J.Mataigne and S.Claessens : Proc. 6th Int.Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 04) , (2004) , 1123.
- 32) G.F.Bastin, F.J.J.van Loo and G.D.Rieck : Z.Metallkde., 67 (1976) , 946.
- 33) W.Koster and T.Goedecke : 9th Intern.Conf. on Hot Dip Galvanizing, (1970) , 128.
- 34) E.Hamada, K.Yamada, M.Nagoshi, K.Sato, T.Ishii, S.Ishikawa and T.Ujio : CAMP-ISIJ, 22 (2009) , 556.
- 35) 山田克美, 濱田悦男, 佐藤馨, 伊野家浩司 : 日本顕微鏡学会第64回学術講演会発表要旨集, (2008) , 97.

(2010年8月18日受付)