

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の金属間化合物コーティング層のクラックと基材鋼の結晶粒界の関係

中村 登代充*・落合 庄治郎*²・岩本 壮平*³・足立 大樹・奥田 浩司*²

Relation between Cracking of Intermetallic Coating Layer of Galvannealed Steel Sheet and Grain Boundary of Substrate Steel

Toyomitsu NAKAMURA, Shojiro OCHIAI, Sohei IWAMOTO, Daiki ADACHI and Hiroshi OKUDA

Synopsis : Multiple cracking behavior and its relation to the grain boundary of the substrate steel were investigated. The crack spacing and its distribution of the specimens strained to prescribed strains were observed with a scanning electron microscope. The crystallographic orientation of the substrate grains was estimated from the electron back scattering pattern. The images of the cracks of the coating layer and grain boundaries of the substrate steel were combined together with image processing software to know whether the cracking of coating layer initiates above the substrate grain boundaries or not. The main results are summarized as follows. (1) The cracking of the coating layer initiates in the regions just above the substrate grain boundaries. (2) The cracks that initiate above the substrate grain boundaries propagate transversely; namely they propagate into the region, below which no substrate grain boundary exists. (3) It was suggested the cracking of the coating layer initiates above the small angle grain boundaries or above the grain boundaries intact to the grains with large Schmid factors. (4) In the multiple cracking process of the coating layer, the similarity of the crack spacing distribution to the grain boundary spacing distribution is kept.

Key words : galvanized steel sheet; coating layer; crack; crack spacing; grain size.

1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（GA鋼板）は耐食性、塗装性、溶接性および生産性に優れているため、自動車ボディ用材料や、建材、家電製品等に普及している¹⁾。この鋼板では熱処理の際に、鉄・亜鉛金属間化合物からなるコーティング層が表面に形成される。形成された化合物コーティング層は脆性的で、基材鋼より線膨張率が高いため、冷却過程で熱応力により多重破壊する^{2,4)}。またこの状態からさらに外力を負荷すると、コーティング層の多重破壊はさらに進行する^{2,5-7)}。このように、コーティング層は、負荷される応力が高くなるにつれ、多重破壊が進行する。

この現象をより深く理解するためには、コーティング層の破壊と基材の組織の関係を把握する必要がある。本研究は、コーティング層の多重破壊プロセスと基材鋼の結晶粒径の関心に焦点を当て、コーティング層破壊の起点が結晶粒界に関係しているか否か、コーティング層のクラック間隔と結晶粒径分布に相関があるかどうか、またあるとすればどのような相関が見られるかを明らかにすることを目的とした。

本研究では、まず、ナイタル腐食前（コーティング層のクラックが観察される）と腐食後（コーティング層は溶解

しているため基材鋼の結晶粒が観察される）の一軸引張りずみ負荷試験片の表面写真を画像処理で合成し、クラックの形成・進展位置と結晶粒界との対応を調べた。その結果、コーティング層のクラックの形成は基材鋼粒界上で生じ、進展は引張軸にほぼ垂直方向に進展することが明らかになった。これより、クラック形成には、基材鋼の粒界および結晶粒の結晶学的な方位関係が関係していると考えられたので、EBSP (Electron Back Scattering Pattern) 測定を行い、どのような特徴を持つ粒界上でクラックが形成されやすいかを調査した。また、もしクラックの形成されやすい粒界が試料全体にほぼ均一に分布しているならクラック間隔分布と結晶粒界間隔分布には相関があると考えられるので、両者の分布を比較した。その結果、コーティング層の多重破壊は、クラック間隔分布が結晶粒間隔分布と相似形を保ちながら、進行することが明らかになった。本文ではこれらの結果について報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

供試材は日本鉄鋼協会・合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性研究会共通試料である実験室作製材（基材IF鋼、

平成16年6月28日受付 平成16年8月23日受理 (Received on June 28, 2004; Accepted on Aug. 23, 2004)

* 京都大学大学院生 (現:住友金属工業(株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd., Yoshida Sakyo-ku Kyoto 606-8501)

*2 京都大学国際融合創造センター (International Innovation Center, Kyoto University)

*3 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

コーティング層厚さ $10\mu\text{m}$ 、以下 Sample L と略称) および実機材 (基材 SPCC 鋼, コーティング層厚さ $5\mu\text{m}$ 、以下 Sample P と略称) である。

Sample L はほぼ等方的であったが, Sample P は引張試験片を切り出す角度を 90° 変えたところ, 異なった応力-ひずみ曲線を呈した。そこで Sample P については, 圧延方向と平行に切り出した試験片と, 垂直に切り出した試験片との両方について以下の実験を行った。

2・2 腐食前後の試験片表面の比較

コーティング層のクラックと基材の結晶粒界との関係を調査するため, 腐食前後の試験片表面を比較した。実験は以下の手順で行った。

(1) まず, 試験片に所定の一軸引張ひずみを負荷し, 試験片表面に鋭利なカッターナイフで傷を目印として付けた。この傷を使って, 腐食前のコーティング層のクラックと, コーティング層を溶解させた腐食後の鋼の粒界との位置関係を同定した。

(2) (1)の状態では, コーティング層は多重破断している。その様相を画像化するため, 光学顕微鏡で試験片表面を撮影した。

(3) ついで, ナイタル液に試験片を漬浸し, 試験片表面に基材の結晶粒界が現れるまで腐食した。

(4) (3)の状態では, 多重破断したコーティング層は溶解し, 基材の結晶粒分布が観察出来る。その様相を画像化するため, 光学顕微鏡で試験片表面を撮影した。

(5) 腐食後の写真から画像処理ソフトで鋼の結晶粒界だけを抽出し, 腐食前の多重破断したコーティング層の写真と合成した。これにより, コーティング層のクラックと結晶粒界の位置関係を読み取った。

2・3 EBSD測定

EBSDでGA鋼板母材の結晶粒方位マップを測定した。測定は以下の手順で行った。

(1) まず, 試験片に所定の一軸引張ひずみを負荷後, 導電性樹脂に樹脂埋めし, 断面を機械研磨した。

(2) EBSD観察直前にこれを電解研磨した。電解研磨液は酸化クロム(VI) 100g, 氷酢酸 500mL, 精製水 20mL を用いて, 湯煎した氷酢酸と精製水の混合液に酸化クロムを溶かすことで調製した。薬品はいずれにも試薬特級を用いた。電解研磨では, 印加電圧は 30V, 累計通電時間は 120s とした。

EBSD測定には, 電子顕微鏡 (JEOL 製 JSM6500F) に搭載した TSL 社の OIM を用いた。

2・4 コーティング層クラック間隔および基材鋼結晶粒界間隔の測定

(A) コーティング層クラック間隔

所定の一軸引張ひずみ (Sample L では 2, 4, 10, 15, 20%, Sample P (負荷ひずみ: 圧延方向に平行) では 2, 4, 10, 15, 20, 33%, Sample P (負荷ひずみ: 圧延方向に垂直) では,

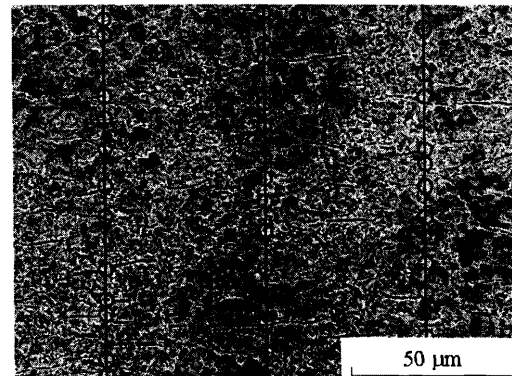


Fig. 1. Example of the drawn lines for measurement of crack spacing and drawn lines-encountered cracks.

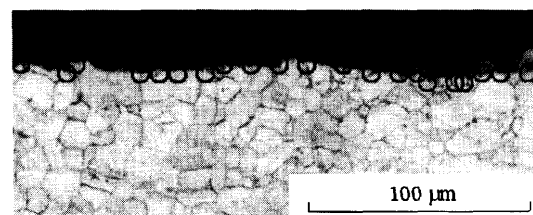


Fig. 2. Example of the grain boundaries of the substrate steel. Open circles show the grain boundaries at the interface between the coating layer and substrate steel.

2, 4, 10, 15, 20, 23%) を負荷して観察した試験片表面の SEM 写真に, 引張軸と平行な直線を描き, この直線上におけるクラック間隔を測定した。Fig. 1 にその一例を示す。この例では, クラックはほぼ引張軸に垂直に進展している。ここではこのようなクラックをタイプ A クラックと呼ぶ。なお, 後に 3・1 で示すように, 引張軸に対して角度を持って形成された短いクラックも観察された。以下ではそのようなクラックをタイプ B クラックと呼ぶ。

(B) 基材鋼結晶粒界間隔

供試材を樹脂埋めし, 断面を機械研磨し, ナイタル腐食した。GA 鋼板コーティング層はこの腐食によって溶解し, 基材鋼はエッチングされ結晶粒界が現れた。Fig. 2 に光学顕微鏡写真の一例を示す。丸印で囲った粒界がコーティング層-基材鋼界面での基材鋼の結晶粒界である。このような界面での結晶粒界間隔を測定した。

3. 結果および考察

3・1 ナイタル腐食前後における, 試験片表面の比較

Sample P から試験片を圧延方向と平行に切り出し, 10% の一軸引張を与えた場合の試験片表面の光学顕微鏡写真を一例として Fig. 3(a) に示す。コーティング層のクラックが見えている。

その後上記試験片をナイタル腐食し, コーティング・基材界面における結晶粒界を観察した。結果を Fig. 3(b) に示

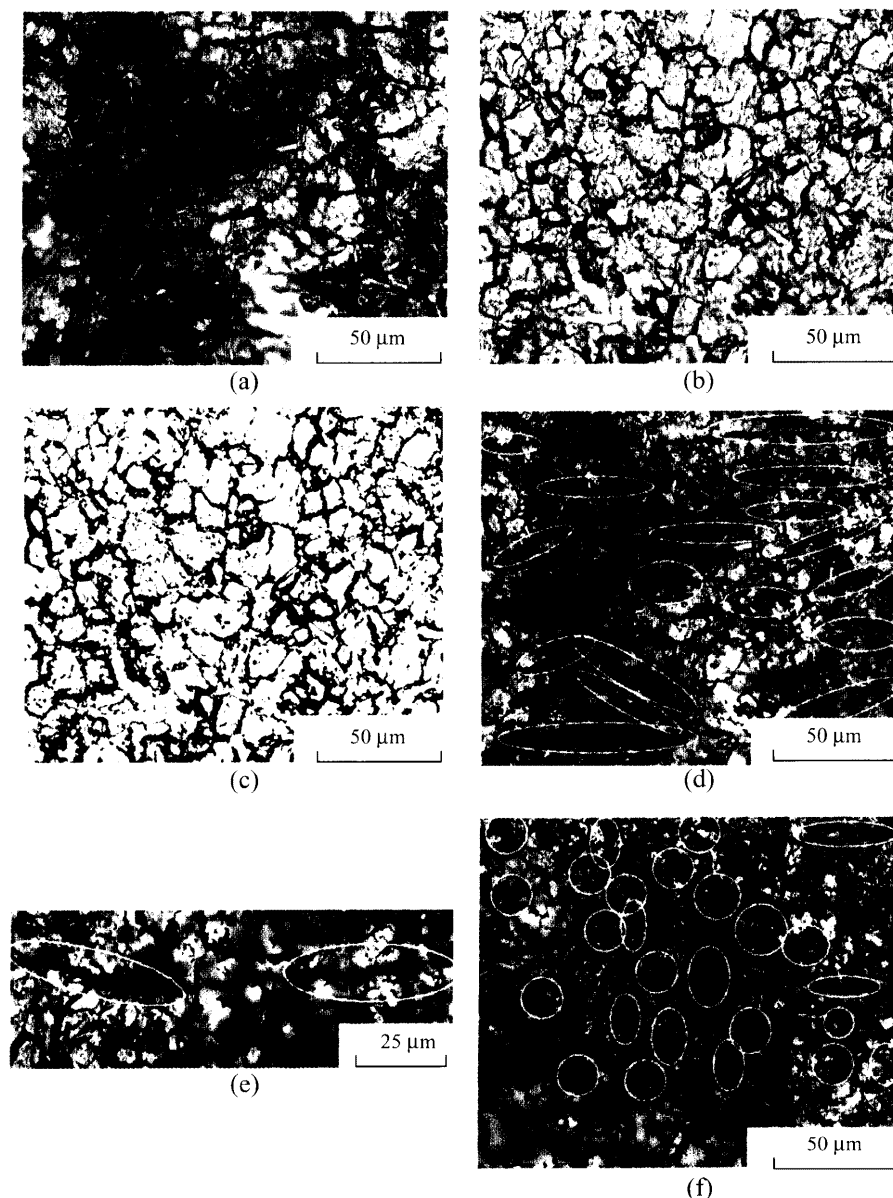


Fig. 3. Surface of Sample P (applied strain: parallel to the rolling direction) strained to 10%. (a) Before etching. (b) After etching. (c) Grain boundaries of the substrate steel at the interface between the coating layer and substrate steel, extracted from (b) with image processing software. (d) Composite image of the coating cracks and substrate grain boundaries. This image was composed from the images of the cracks in (a) and grain boundaries in (c). (e) and (f) Examples of the composite image, showing the relation of type A and B cracks to grain boundaries, respectively.

す。

Fig. 3(b)に示した画像から、画像処理ソフトで2階調化して結晶粒界のみを抽出した。結果をFig. 3(c)に示す。青色が結晶粒界に対応する。

Fig. 3(a)とFig. 3(c)の合成画像をFig. 3(d)に示す。黄色の楕円印は、コーティング層クラックと基材鋼結晶粒界が対応している箇所である。

Fig. 3(e), (f)は同様に観察し、画像処理を行ったものである。クラックと粒界の対応箇所はFig. 3(d)と同様に黄色の円印、楕円印で示してある。

Fig. 3(d), (e), (f)に見られるように、クラックと粒界にはミクロな対応関係がある。しかし、母材の結晶粒界に沿っ

てクラックが伸びているというような1対1関係ではないこともわかる。例えば、Fig. 3(e)では、クラックはほぼ直線状に長く伸びており、開口が大きい箇所は粒界に対応している。このことはコーティング層のクラックは基材の粒界に対応して形成されることを示している。しかし、この例では、クラックと粒界と対応しているのはそのクラックの両端部のみである。クラックの開口が小さい中央付近では粒界と対応していない。GA鋼板コーティング層のような脆性材料においては、クラックは引張軸にほぼ垂直に、直線状に進展する性質がある。一方、粒界の大半は、引張軸に垂直にも、直線状にも存在しない(Fig. 3(b), (c))。そのため、クラックは粒界から外れて進展すると考えられる。

つまり、クラックの形成・進展過程において、クラックの形成は粒界と対応するが、進展は必ずしも粒界とは対応せず、基材鋼の粒内に相当する領域で生じると考えられる。

注目すべき点は、引張軸とほぼ垂直なクラック（タイプAクラック）だけでなく、引張軸に対して垂直以外の角度をもつ短いクラック（タイプBクラック）も存在することである。このようなタイプBクラックは、Fig. 3(f)に示されるように、粒界とほぼ対応しており、かつ、長距離にわたる進展はしていない。このことは、タイプBクラックは粒界で形成されるが、引張軸に対して垂直から離れた角度を持っているので引張軸と平行方向に発生する引張応力成分がタイプAクラックに比して少ないこと、および、引張軸と垂直方向（試料幅方向）に発生するのは圧縮応力（基材鋼が塑性変形するためコーティング層には極めて高い圧縮応力が生じている⁷⁾）であることから、クラックは発生しても、進展しにくく、粒界に滞留する傾向があることを示している。

以上より、コーティング層のクラックは基材鋼結晶粒界に対応して形成されるが、引張軸に対して垂直から離れた角度を持つ粒界上ではクラックは試料幅方向に進展しにくい、引張軸に垂直あるいはそれに近い角度の粒界上で形成されたクラックは基材鋼粒内相当部をモードI的に進展するといえる。このような破壊プロセスの模式図をまとめて

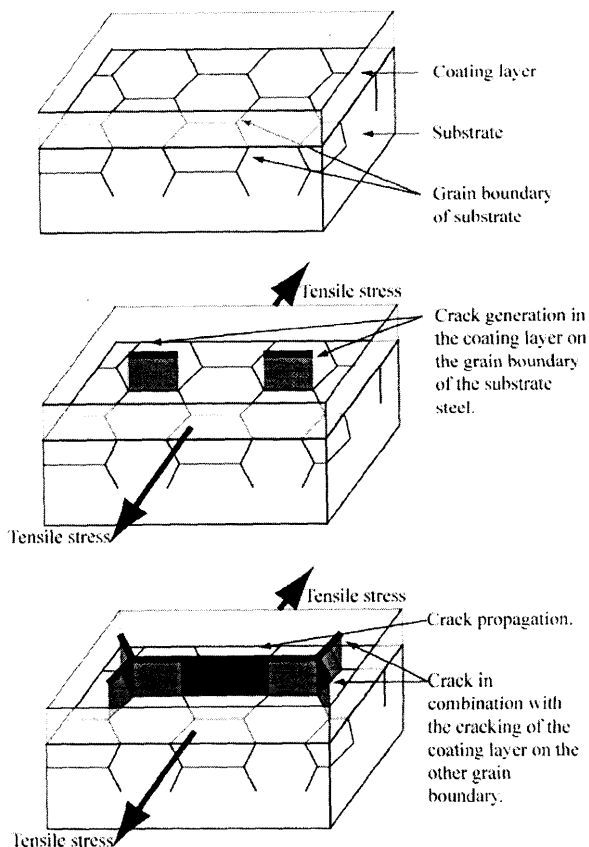


Fig. 4. Schematic presentation of the cracking process of the coating layer in relation to the grain boundaries of the substrate steel.

Fig. 4に示す。

3・2 EBSP測定結果

上記のようにクラックと粒界には対応関係があることがわかった。そこでEBSP測定を行い、基材のどのような粒界でクラックが形成される傾向があるかを調査した。

観察結果をFig. 5に示す。EBSP結果はSEM写真上に貼り付けてある。Fig. 5(a)は、圧延方向と平行に切り出したSample Pの試験片に10%のひずみを負荷し、引張軸に平行な断面についてEBSP測定したものである。この場合は、観察されるクラックの多くはタイプAクラックである。Fig. 5(b)は同様の条件で、引張軸に垂直な断面についてEBSP測定したものである。この場合は、観察されるクラックはタイプBクラックである。いずれにおいても、以下の特徴が読み取れる。(i)コーティング層のクラックの位置がやや不明な点はあるが母材の結晶粒界とコーティング層のクラックには、対応関係がある。(ii)測定した範囲内にはクラックよりも結晶粒界の方が数多く存在している。つまり、どの粒界の上にもクラックが形成されるというような対応関係は無く、ある粒界上ではクラックが形成されても、別の粒界ではクラックが形成されない。

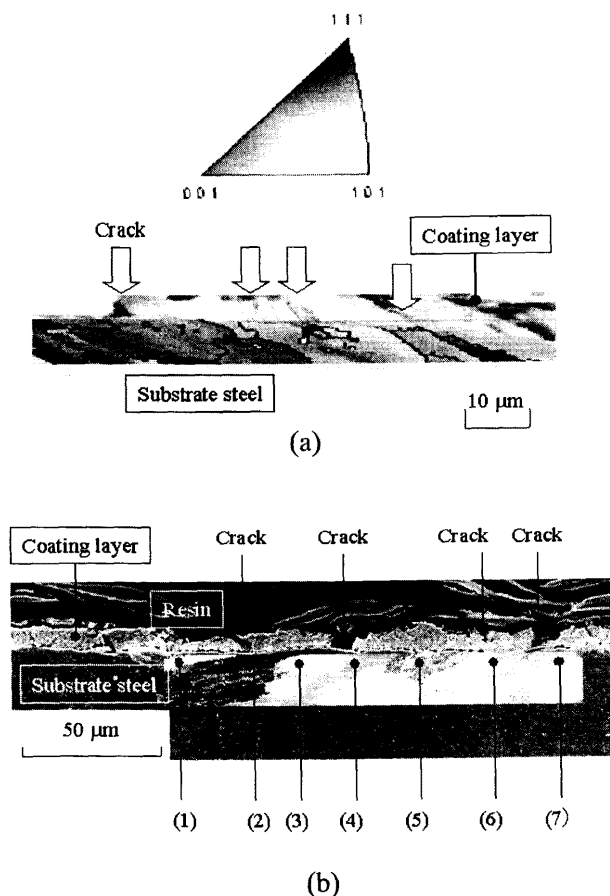


Fig. 5. Orientation imaging map of the substrate steel measured by EBSP for the cross section (a) parallel and (b) perpendicular to the tensile direction of Sample P (parallel to the rolling direction) strained to 10%, on which SEM image is superimposed to show the location of cracks.

Table 1. Results of EBSD measurement.

Grain	Orientation	Schmid factor	Grain boundary	Difference in orientation at grain boundary(degree)
(1)	$\langle \bar{1}1 \ 2 \ 19 \rangle \langle \bar{9} \ 2 \ \bar{5} \rangle$	0.49	(1) - (2)	47.9
(2)	$\langle 2 \ 2 \ 3 \rangle \langle \bar{7} \ \bar{2} \ 6 \rangle$ $\langle 8 \ 0 \ 17 \rangle \langle \bar{1}7 \ 8 \ \bar{8} \rangle$	0.36 0.49	(2) - (3)	48.8
(3)	$\langle 10 \ 1 \ 22 \rangle \langle 30 \ 14 \ 13 \rangle$ $\langle \bar{7} \ \bar{2} \ 18 \rangle \langle \bar{1}0 \ \bar{1} \ \bar{4} \rangle$	0.50 0.50	(3) - (4)	30.0
(4)	$\langle 2 \ \bar{1} \ 7 \rangle \langle \bar{1}0 \ \bar{1} \ \bar{3} \rangle$	0.48	(4) - (5)	59.3
(5)	$\langle 3 \ 4 \ 5 \rangle \langle \bar{1}5 \ \bar{5} \ 13 \rangle$ $\langle 2 \ 3 \ 4 \rangle \langle \bar{1}9 \ \bar{6} \ 14 \rangle$	0.39 0.42	(5) - (6)	38.4/ $\Sigma 7$
(6)	$\langle 10 \ 6 \ 3 \rangle \langle \bar{3} \ 2 \ 6 \rangle$ $\langle 17 \ 9 \ 6 \rangle \langle \bar{6} \ 4 \ 11 \rangle$	0.48 0.46	(6) - (7)	49.4
(7)	$\langle \bar{9} \ 5 \ 12 \rangle \langle \bar{1}3 \ \bar{3} \ \bar{1}1 \rangle$ $\langle \bar{1}2 \ \bar{7} \ 17 \rangle \langle \bar{1}1 \ \bar{3} \ \bar{9} \rangle$	0.44 0.45		

クラックが形成される結晶粒界と、クラックが形成されない結晶粒界にはどのような違いがあるのかを検討するには3・1で述べたタイプAクラックとタイプBクラックの特徴の違いを考慮する必要がある。Fig. 5(a)で観察されたクラックは、タイプAクラックである。したがってここで観察されるクラックは、基材鋼の結晶粒界と対応して形成されたクラックなのか、別な場所で形成され、進展経路が偶然粒界と対応したクラックなのか判別し難い。したがって、Fig. 5(a)の結果からは、粒界の性質とクラック形成の関係は正確には読み取れない。

これに対しFig. 5(b)で観察したクラックは、タイプBクラックである。タイプBクラックは結晶粒界と対応して形成され、結晶粒界に滞留しているため、クラックを形成させる結晶粒界と結晶粒の特徴を検討するのに適する。これに加え、EBSD測定した断面が引張軸に垂直な断面であるため、個々の結晶粒のすべり面と引張軸との関係を調べることが可能である。

上記理由により、Fig. 5(b)を用いて粒界の性質とクラック形成の関係を調べることにした。Table 1にFig. 5(b)のEBSD測定結果から得られた個々の粒界の紙面に平行な面と、紙面の上方への方位、個々の粒のシュミット因子、および結晶粒界における粒同士の角度差を示す。

Fig. 5(b)に示したEBSD測定の観察範囲には、7つの結晶粒、6つの結晶粒界、4つのクラックが含まれていた。4つのクラックはすべて、直下に結晶粒界が存在している。直上にクラックが見られないのは、粒(2)と粒(3)の結晶粒界、粒(4)と粒(5)の結晶粒界である。

Table 1を参照すると、粒界はいずれも大角粒界であるが、クラックの形成されなかった粒(2)と粒(3)、粒(4)と粒(5)の結晶粒界はそれぞれ、方位差が3番目に大きい粒界と、方位差が最大の粒界である。方位差が2番目に大きいのは粒(6)と粒(7)の結晶粒界であるが、第2位と第3位の差はわず

かである。

ここからは、粒界の角度が大きいほど直上にクラックが生成しにくい傾向があるといえる。一方個々の結晶粒のシュミット因子に注目すると、シュミット因子がもっとも小さいのは結晶粒(2)、2番目に小さいのは結晶粒(5)である。これらの結晶粒に隣接する粒界ではクラックは形成されていない。この結果から、シュミット因子が大きい結晶粒の近傍でクラックが生成する傾向があるといえる。

以上のように、今回の観測結果の範囲内では、(a)角度差が小さい結晶粒界で、あるいは(い)シュミット因子が大きい結晶粒に隣接する粒界で、クラックが形成される可能性が高いことが示唆された。(a)については、合理的な説明はいまのところ見つからないが、(い)については、隣接する結晶粒のうち大きなシュミット因子の結晶粒の変形量は大きくまたすべり方向も隣の結晶粒と異なっていることから、粒界にひずみが集中することが原因と推定される。結晶粒界を起点とするクラック形成のメカニズムについては、少なくとも(い)が一因と推定されるが、全体像を把握するにはさらに研究が必要である。今後の課題としては、以下が挙げられよう。(i)観察数を増やしてデータを集積し、クラックが生成する条件をより厳密に把握する。(ii)直上にクラックを生成させる因子として考え得るのは、結晶粒界の角度差、および個々の結晶粒のすべり面と引張軸との方位差であるがこの2つは必ずしも独立ではない。この2つの要因を分離しそれぞれがクラックの形成に与える影響を明らかにする必要がある。(iii)粒界で生じるバースト(burst)現象^{8,9)}との関係で説明出来るか吟味する。

3.3 コーティング層クラック間隔と母材結晶粒界間隔の頻度分布と、平均値で規格化した頻度分布

Sample LとSample PのタイプAクラックの間隔頻度分布と結晶粒界間隔をFig. 6に、グラフの元になったデータの

Table 2. Results of type A crack spacing and grain boundary spacing measurement.

Sample L			
Strain (%)	Sample number	Average crack spacing (μm)	Standard deviation (μm)
2	77	50.4	29.8
4	92	44.0	23.6
10	80	37.4	24.1
15	142	28.9	15.8
20	150	26.5	12.0
Grain	126	10.3	5.30

Sample P (applied strain: parallel to rolling direction)			
Strain (%)	Sample number	Average crack spacing (μm)	Standard deviation (μm)
2	102	22.3	13.5
4	111	21.5	9.8
10	131	16.7	7.3
15	156	15.5	7.1
20	167	14.3	7.6
33	204	10.5	5.1
Grain	136	9.0	4.5

Sample P (applied strain: perpendicular to rolling direction)			
Strain (%)	Sample number	Average crack spacing (μm)	Standard deviation (μm)
2	112	21.8	12.1
4	129	18.8	10.5
10	139	17.3	8.0
15	165	14.5	7.4
20	183	12.9	7.8
23	190	11.5	6.0
Grain	152	8.6	4.5

サンプル数、平均値および標準偏差を Table 2 に示す。なお、Sample L はほぼ等方的であり、圧延方向に平行、垂直いずれの方向にひずみを負荷してもほぼ同じ結果であったので、圧延方向に平行の結果を示してある。Sample P は母材が異方性を持っていたので、圧延方向に平行と垂直方向にひずみを負荷した試料の結果を分けて示してある。

この結果からは、Sample L と Sample P の両方において、負荷したひずみ量の増加とともにコーティング層の多重破断が進行していることがわかる。基材鋼の結晶粒間隔は負荷ひずみの増加と共に、大きくなる。近似的には負荷ひずみ e_{GA} での結晶粒径は、Fig. 6, Table 2 に示したひずみゼロでのその $(1+e_{GA})$ 倍になる。この関係から求めた負荷ひずみ下での結晶粒径と Table 2 の平均クラック間隔を比較すると、ひずみが約 20% までは、クラック間隔は結晶粒界間隔よりも長い。このことは 3・2 で示したクラック形成（ひずみ 10%）はすべての粒界で生じるのではないとの観察結果と対応している。負荷ひずみがさらに増し、破断ひずみ近くになると、クラック間隔は結晶粒間隔とほぼ同じにまで近づく。

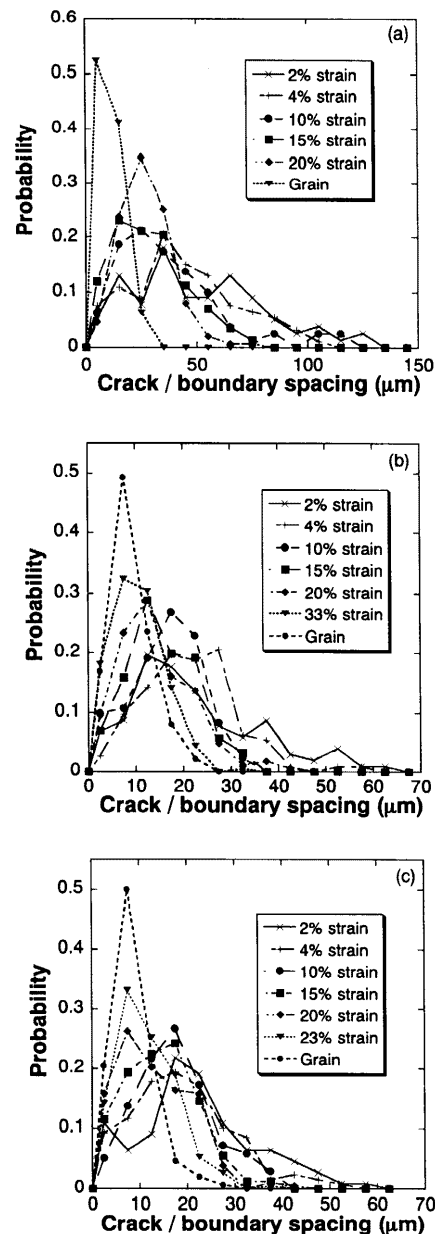


Fig. 6. Distributions of the type A crack spacing and grain boundary spacing at the interface in (a) Sample L, (b) Sample P (applied strain: parallel to the rolling direction) and (c) Sample P (applied strain: perpendicular to the rolling direction).

Fig. 6 はタイプ A クラックの間隔を測定した結果である。タイプ A クラックは粒界で形成され、引張軸に垂直に進展したものであるが、形成されなければ、進展に至らない。したがって、そのクラック間隔は形成のされ方、すなわち結晶粒界間隔と密接に関連していると考えられる。もしクラックの形成されやすい粒界が試料全体にわたってほぼ均一に分布しているならクラック間隔分布と結晶粒界間隔分布には対応関係があるはずである。一方、クラックの形成されやすい粒界が試料中に偏在しているならクラック間隔分布は結晶粒界間隔分布を反映しない分布形状になるはずである。どちらであるかを吟味するため、クラック間隔頻度分布および基材鋼結晶粒の粒界間隔頻度分布を、それぞ

れの平均値で規格化して、重ね合わせることにした。結果を Fig. 7 に示す。

平均値で規格化されたクラック間隔と基材鋼粒界間隔は

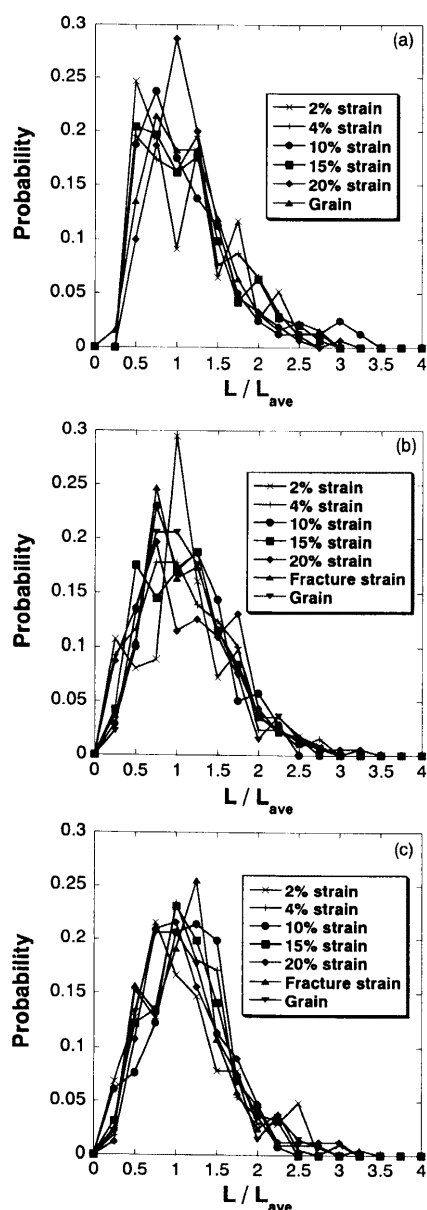


Fig. 7. Distributions of the normalized type A crack spacing and grain boundary spacing (L/L_{ave}) in (a) Sample L, (b) Sample P (applied strain: parallel to the rolling direction) and (c) Sample P (applied strain: perpendicular to the rolling direction).

ひずみ量の大小にかかわらずほぼ同様の形状を示した。このことはコーティング層の多重破断は長さ分布が基材の結晶粒径分布と相似形を保ちながら進行していることを意味する。この関係は Sample L 試験片、圧延方向と平行に切り出した Sample P 試験片、圧延方向と垂直に切り出した Sample P 試験片のいずれでも同様であり、今回見出した粒界とクラックの対応関係に普遍性があることを示している。また本結果から、クラックの形成されやすい粒界が試料全体にわたってほぼ均一に分布していると言える。

4. 結論

(1) コーティング層クラックは基材の結晶粒界上で生成する。

(2) 形成されたクラックは基材結晶粒内上で進展する。そのパスは結晶粒界と一致しない。

(3) クラックが生成するのは、角度差が小さい結晶粒界、あるいはシュミット因子が大きい結晶粒に隣接する粒界であることが示唆された。

(4) コーティング層の多重破断は長さ分布が基材の結晶粒径分布と相似形を保ちながら進行する。

ご支援いただいた日本鉄鋼協会および合金化溶融亜鉛めっき皮膜の構造と特性研究会メンバー各位に感謝の意を表します。

文 献

- 1) A.Ando, J.Uchida, H.Entani, C.Kato, H.Kuroda, T.Sato, M.Shimizu, S.Fujita, A.Miyasaka, Y.Morimoto and M.Yamashita: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 3.
- 2) J.Foct: *Scr. Metall. Mater.*, **28** (1993), 127.
- 3) A.Iost and J.Foct: *J. Mater. Sci.*, **12** (1993), 1340.
- 4) S.Ochiai, S.Iwamoto, T.Tomita, T.Nakamura, H.Okuda, M.Tanaka and M.Hojo: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 327.
- 5) A.T.Alpas and J.Inagaki: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 172.
- 6) E.Tzimas and G.Papadimitriou: *Surf. Coat. Technol.*, **145** (2001), 176.
- 7) S.Ochiai, T.Tomita, T.Nakamura, S.Iwamoto, H.Okuda, M.Tanaka and M.Hojo: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 320.
- 8) A.Nichimoto, J.Inagaki and K.Nakaoka: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 989.
- 9) M.Saito, Y.Uchida, T.Kitsutaka, Y.Hirose and T.Hisamatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 947.