

## 電氣亞鉛鍍金鋼板의 熱擴散 舉動

김 영 근

포항종합제철(주) 기술연구소 광양압연연구팀

## Thermal diffusion behaviors of electrogalvanized steel sheets

Y. G. Kim

Rolling Products Research Team, Kwangyang Research Labs.,

Technical Research Laboratories, POSCO

Kwangyang-city, Cheonnam, 544-090, KOREA

## Abstract

The electroplated steel sheets were heated during the short periods(10~60 seconds) at high temperature (360°C~500°C) in order to investigate thermal diffusion behaviors. When the steel sheets were heated for 10 seconds, all the coated layers were alloyed at 420°C but at temperature lower than 400°C the  $\eta$  phase partially remained on the coated surface. At higher temperature, the longer the time for heat treatment the iron contents were increased in coated layer but the glossiness and whiteness of the coated surface were decreased.

While the alloying phases of  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta_1$  and  $\Gamma$  were appeared in the coated layer at the heat treatment temperature of 360°C, the phase was disappeared at 420°C but the rests grew in size at the temperature of 440°C. When the heat treatment temperature and heating time were increased, the thickness of  $\Gamma$  phase was rapidly increased to 0.8  $\mu\text{m}$ . The optimum conditions for the heat treatment to prevent powdering of coated layer were obtained to heat it for 30 seconds at 400°C and 10 seconds at 440°C, and the iron content in coated layer was suited to be 10 percents.

## 1. 서 론

주로 자동차용강판으로 사용되는 아연-철합금 도금강판의 실용화된 제조방법으로는 전기도금에 의한 방법과 용융아연도금을 한후 열처리하여 합금화용융아연도금강판(Galvannealed steel sheet, GA)을 제조하는 방법 등이 있다. 그러나 또 다른 방법으로는 전기아연도금강판(Electrogalvanized,

EG)을 열처리하므로써 합금화(Electro-galvannealed, EGA)시키는 방법이 있다. 이 방법은 저온에서 장시간 열처리하여 얻는 방법과 고온에서 단시간 열처리하여 얻는 방법이 있는데 저온 장시간에 관한 연구<sup>1-4)</sup>만 약간 행해졌을 뿐 아직 실용화되어 있지 못하다. 그 이유는 이와같이 열확산법에 의해 합금화처리를 하면 소지강판과 도금층 사이에 취약한  $\Gamma$ 상( $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ )의 층이 형성되어 도금층의

밀착력을 떨어 뜨리고<sup>5-8)</sup> In-line 상태에서 수초 동안의 가능한 짧은 시간에 열처리작업이 끝나야 하기 때문이다. 또한 도금층에 열을 가하기 때문에 도금표면의 외관(광택도, 백색도 등)이 나빠지기도 한다. 따라서 이와같은 문제점을 보완하기 위하여 CO<sub>2</sub> Laser를 이용한 급속가열 방법<sup>9, 10)</sup>이 사용되기도 한다.

GA의 경우 소지철과 도금층의 밀착력을 향상시키기 위하여 아연욕중에 0.1~0.2% Al을 첨가하여 I상의 성장을 억제하는 방법이 사용되기도 하지만 Al이 함유되어 있기 때문에 합금화 개시온도가 높아지는 경향이 있다. 또한 강중에 N, P가 고용되어 있으면 도금층의 합금화를 억제한다는 연구결과<sup>11)</sup>도 있다.

그러나 EGA는 전기도금에 비하여 용액을 사용하지 않아도 합금도금을 얻을 수 있기 때문에 폐수처리 부하의 감소는 물론 라인의 작업성을 대폭 향상시킬 수 있으며 GA에서는 얻을 수 없는 편면도금 및 박도금이 가능하고 도장후내식성은 동일 부착량에서 GA와 유사하며 EG보다는 상당히 우수<sup>1-3)</sup>한 것으로 나타나 있다.

EGA의 합금화열처리 방법으로는 도금 직후에 In-line에서 고온(450~550℃)으로 단시간열처리하는 방법과 도금라인과는 별도로 가열로를 설치하여 batch type으로 저온(280~340℃)에서 장시간 열처리하는 방법<sup>12)</sup>이 있다. 주로 저온에서 장시간 열처리하는 방법에 대하여는 비교적 많은 연구가 행해졌으나 이 방법은 열처리를 위하여 별도의 가열로가 필요하고 강관이 권취되어 있는 상태에서 가열을 해야 하므로 균일한 열처리가 어렵고 따라서 강관 전체에 균일한 합금화가 곤란한 등의 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 전기아연도금강관을 고온에서 단시간 열처리하고 이때 열처리 및 냉각조건이 도금층의 합금화도, 도금밀착성, 표면외관 및 상구조 변화에 미치는 영향에 대하여 조사하므로써 EGA의 가장 양호한 제조조건을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 시 편

실험에 사용한 시편은 광양제철소 전기도금공장(Electro-galvanizing Line, EGL)에서 생산되는 0.7mm 두께의 양면 전기아연도금강관으로 도금부착량이 20 또는 30 g/m<sup>2</sup>(도금층 두께 약 3~4.3μm)의 것과 실험실에서 동일 부착량으로 자체 제작한 100×200mm 크기의 시편을 각각 사용하였다.

### 2. 2. 열처리실험

열처리 실험은 salt bath<sup>12)</sup>와 적외선 가열로(Infrared Image Gold Furnace, ULVAC CCT-I8)를 각각 사용하였다. 염욕을 사용한 경우에는 시편의 크기를 75×150mm로 하여 400~500℃로 온도를 변화시키면서 10~20초 동안 욕에 유지시켰으며 열처리가 끝난 후 시편의 냉각은 공기중에 방치시키는 방법과 물에 급냉시키는 방법을 사용하였다. 적외선 가열로를 사용한 경우는 석영관의 직경이 작기 때문에 시편을 25mm×120mm의 크기로 절단하였으며 온도는 360~440℃로 변화시켰고 시편의 온도를 정확하게 조절하기 위하여 시편 중간에 열전대를 연결하여 사용하였다. 로의 가열속도는 10~30℃/sec로 변화시켰고 로내 유지시간은 목표 온도에 도달한 시점에서 10~60초까지 유지시켰으며 가열에 따른 시편의 산화를 최소화하기 위하여 로내 분위는 질소가스를 주입(50ml/min.)한 경우와 그렇지 않은 경우로 분류하여 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 열처리조건 및 방법을 나타낸 것이다.

### 2. 3. 분석 및 평가

열처리를 실시한 도금층의 표면 및 단면조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Philips)이, 도금층의 합금조성을 분석하기 위하여는 EDAX 및 GDS<sup>13)</sup>가 각각 사용되었다. 열처리된 도금층의 표

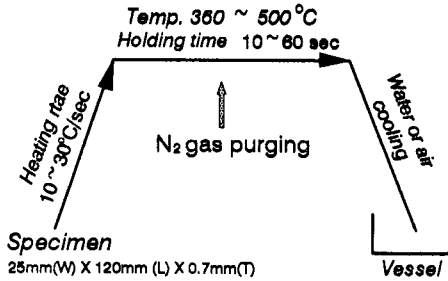


Fig. 1. Schematic view of the conditions for heat treatment.

면외관을 분석하기 위하여 광택도계(SUGA, UGV-5DP)로 광택도를 측정하였으며 백색도는 색차계(SUGA, MSC-IS-2B)를 이용하였다. 도금층의 밀착력은 시편을 25mm×60mm로 절단하여 측정하고자 하는 면에 tape를 부착시킨 후 60° bending시킨 다음 tape에 묻어 나오는 도금층의 양을 육안으로 관찰하여 5단계로 나누었으며 powdering이 없는 경우를 “0”으로, 가장 심하게 발생한 시편을 “5”로 각각 평가하였다. 도금층의 상구조 해석에는 X-ray diffractor meter(RIGAKU제)를 이용하여 Table 1과 같은 조건으로 측정하였다.

Table 1. Experimental conditions for X-ray diffraction

Target	Cu
Current	25mA
Voltage	30kV
Scan speed	2°/min.
Preset time	0 sec

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1 도금층 표면외관 및 Fe함량

Fig. 2는 부착량이 20 g/m<sup>2</sup>인 EG를 각각의 온도에서 10초 동안 열처리한 후 표면상태를 주사전

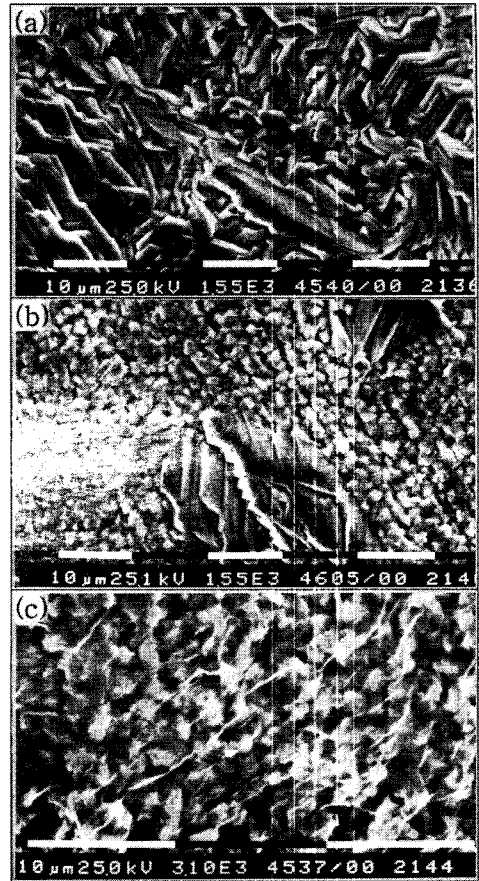


Fig. 2. SEM Micrographs for electrogalvanized steel sheets by heat treatment.

(a) 360°C (b) 400°C (c) 440°C

자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 온도가 360°C로 가장 낮은 (a)는 순수 아연도금이 가지는 조직과 큰 차이가 없으나 400°C로 열처리한 경우는 표면의 일부분을 제외하고 아연이 용융 및 합금화로 인하여 전혀 다른 조직이 나타나고 있으며 440°C에서는 전체 표면이 합금화되었기 때문에 새로운 형태로 변화하였음을 볼 수 있다. 이와같이 EG를 열처리하면 온도에 따라서 피막중 Fe함량 즉 합금화 정도가 달라지기 때문에 표면조직이 변화하며 합금화가 끝나는 온도부터는 비교적 일정한 형태를 나타낸다. 그러나 전기도금에 의해 얻어지는 Zn-Fe합금이나 GA와는 다른 양상을 나타낸다.

Fig. 3은 염욕을 이용하여 열처리온도, 유지시간 및 냉각방법에 따라 피막중 Fe함량을 GDLS로 분석한 결과이다. 열처리온도가 증가하거나 욕에 유지시간이 길어지면 소지철중의 Fe가 아연도금층으로 확산할 수 있는 속도가 빨라지고 시간이 길어지기 때문에 피막중 Fe함량은 증가하게 된다. 그러나 후술하겠지만 GA의 경우 피막중 Fe함량이 어느 정도 이상 증가하면 도금층을 열악하게 하기 때문에 대략 15wt.%Fe 이하로 조절하고 있으며 가장 양호한 피막특성을 가지는 영역은 10wt.% Fe 전후<sup>5-6)</sup>로 알려져 있다. 또한 열처리후에 시편의 냉각은 욕에 유지시간이 20초인 경우에서 공기중에 방치시키는 방법이 합금화시간이 길어짐에 따라 물에 급냉시킨 경우보다 피막중 Fe함량이 약간 증가하였음을 볼 수 있다.

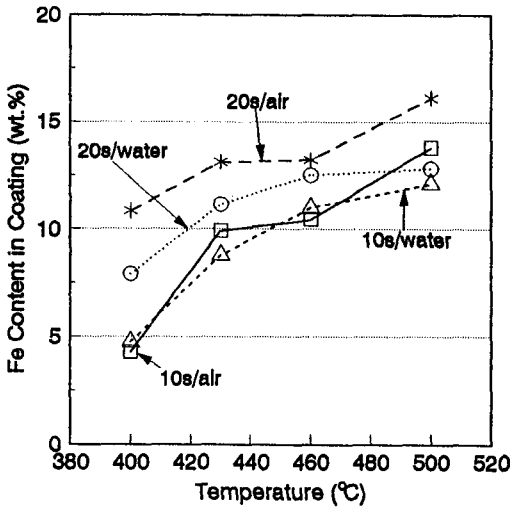


Fig. 3. Effect of heat treatment temperature on iron content in coated layer.

Fig. 4는 열처리온도 및 냉각방법에 따른 도금층 피막의 밀착성을 평가한 결과이다. 열처리온도가 증가할수록 혹은 피막중 Fe함량이 증가할수록 도금밀착성이 열악해지고 또한 공기중에서 냉각시킨 시편이 물에 급냉시킨 것보다 밀착성이 열세인 것을 알 수 있다. 열처리온도의 증가는 피막중 Fe함량의 증가를 의미하고 또 이것은 소지철과 도금층

사이에 존재하는 취약한  $\Gamma$ 층의 성장을 촉진하기 때문에 결국 도금밀착성은 나빠지게 된다. 또한 열처리후 시편을 물에 급냉하면 소지철의 Fe가 도금층으로 확산하는 반응이 즉시 멈추고  $\Gamma$ 층의 성장도 억제되기 때문에 공기중에서 서냉한 경우에 비하여 동일 온도에서 밀착성이 우수하다고 생각 된다.

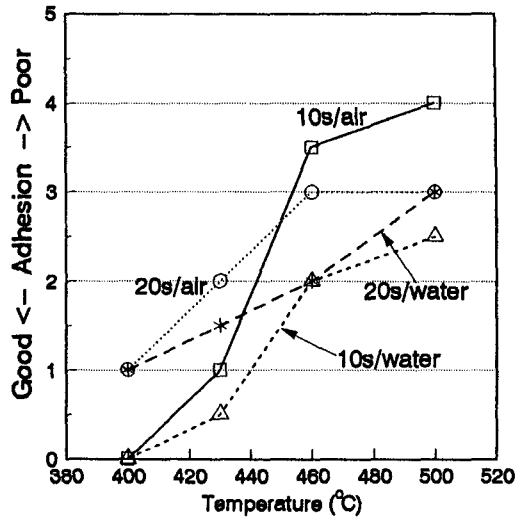


Fig. 4. Effect of heat treatment temperature on coating adhesion.

Fig. 5와 6은 열처리온도 및 냉각방법에 따른 도금층 표면의 광택도와 백색도를 측정된 결과이다. 열처리온도가 증가하고 가열시간이 길수록 표면의 광이 나빠지는 것을 볼 수 있는데 이는 도금층의 Fe함량이 증대함에 따라 상구조가 변화하고 표면에 형성되는 산화피막의 두께가 증가하기 때문이라고 생각된다.

따라서 표면의광을 개선하기 위해서는 도금층의 목표 Fe함량을 가능한 최소치로 설정하고 낮은 온도에서 짧은 시간에 열처리를 끝내야 하며 로내 분위기는 환원성으로 해 주어야 할 것으로 판단된다. 또한 물에 급냉시키는 방법이 공냉시킨 경우보다 광택도, 백색도 모두 약간 열세인데 이는 급냉에 의해 도금층 표면의 산화가 급격하게 진행되었기 때문으로 생각된다.

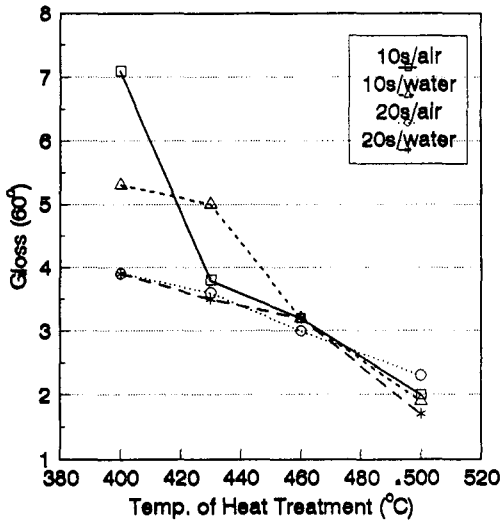


Fig. 5. Effect of heat treatment temperature on gloss of coated surface.

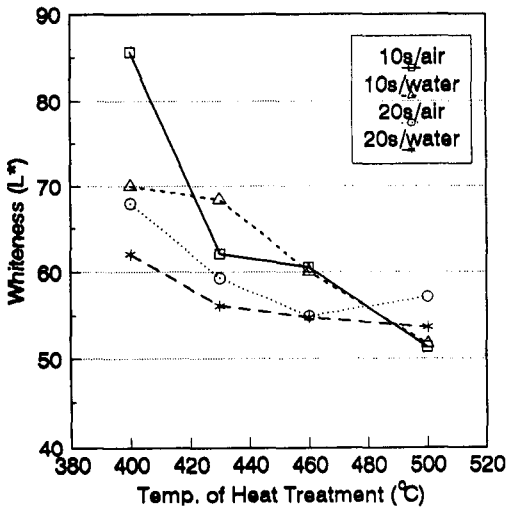


Fig. 6. Effect of heat treatment temperature on whiteness of coated surface.

### 3. 2. 상구조 변화

GA의 경우 열처리하면 소지철층의 Fe가 Zn 피막층으로 확산하여 Fe/Zn 계면으로 부터 도금층 표면에 걸쳐 순차적으로  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ( $Fe_3Zn_{10}$ ,  $Fe_5Zn_{21}$ ),  $\delta_1$ ( $FeZn_7$ ),  $\zeta$ ( $FeZn_{13}$ )가 형성<sup>14)</sup>된다고 알려져 있다. 또한  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ 은 취약하여 가공시에 powdering

을 야기시키고 이 층이 두꺼우면 파괴의 전과경로를 만들어 주며  $\zeta$ 는 유연하여 가공시에 공구와의 마찰저항을 증가시켜 피막의 박리를 유발<sup>14)</sup>시키기 쉽다고 알려져 있다. 본 실험에서 열처리한 EG의 XRD 결과에서도 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리온도가 증가함에 따라 여러가지 합금상들이 동시에 나타나지만 그 중에서도  $\delta_1$ 상의 성장이 가장 현저하였다. 먼저 열처리온도가 360°C로 낮은 경우에는 Fig. 2의 표면사진에서도 나타낸 바와 같이 표면의 조직은 순수 아연 조직에서 크게 벗어나 있지 않지만 여러개의  $\eta$ 상이 주 peak로 나타나면서 강도는 낮지만,  $\Gamma$ ,  $\delta_1$ ,  $\zeta$ 상이 모두 나타났고 열처리온도가 증가함에 따라 400°C에서는 반대로  $\eta$ 상은 급격하게 작아지고 상대적으로  $\delta_1$  peak가 가장 크며 다음이  $\Gamma$ 상 그리고  $\zeta$ 상이 여러개 등장하였다. 더욱 온도를 올려 440°C가 되면  $\eta$ 상은 완전히 사라지고 합금상만 나타나는데 400°C와 다른 것은  $\zeta$ 상 보다는  $\Gamma$ 상이 많아진다는 것이다. 따라서 Fig. 2의 SEM 표면사진으로 부터도 알 수 있듯이 440°C에서는 가열 시간이 10초로 짧아도 표면까지 전부 합금화가 이루어졌음을 볼 수 있다.

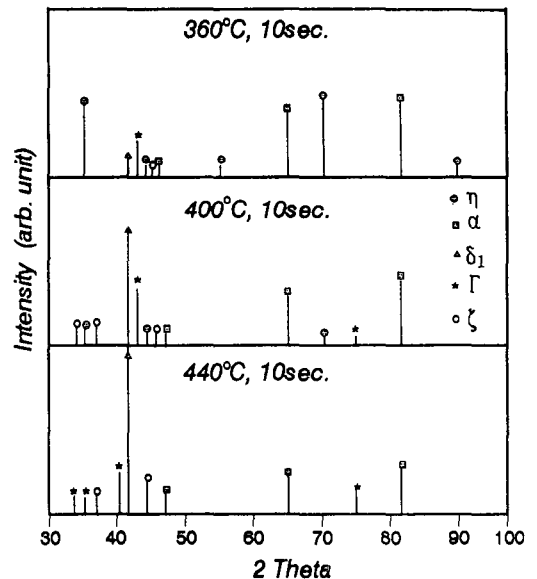


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of electroplated steel sheets after heat treatment.

Fig. 8은 부착량 20 g/m<sup>2</sup>의 전기아연도금강판을 적외선 가열로에서 온도와 가열 시간을 다르게하여 열처리한 후 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 온도가 360℃로 가장 낮은 (a)는 도금층에 crack도 없고 소지철과 도금층에 경계면도 보이지 않으나 (b)의 400℃ 부터는 가열시간이 길어짐에 따라 도금층 crack 및  $\Gamma$ 상으로 보이는 층이 나타

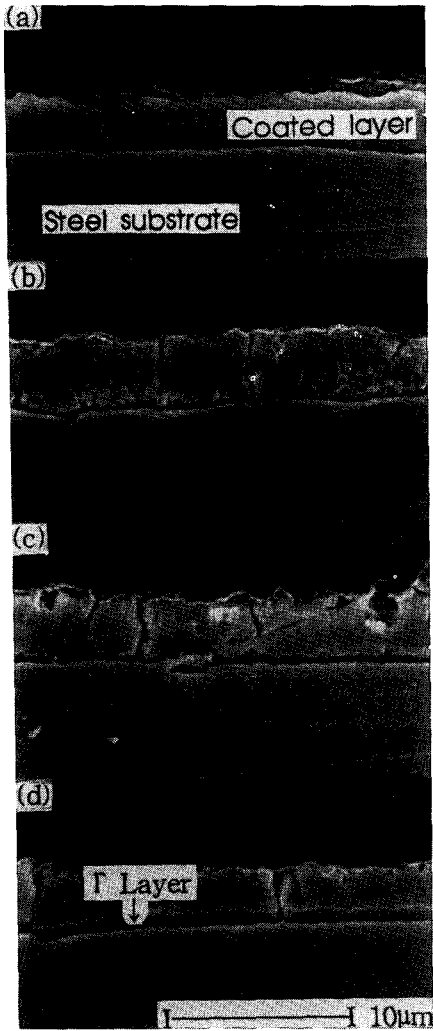


Fig. 8. SEM micrographs showing cross section of electrogalvanized steel sheets by heat treatment.  
 (a) 360℃, 10sec (b) 400℃, 10sec  
 (c) 400℃, 30sec (d) 400℃, 60sec

나기 시작한다. 따라서 400℃에서 60초로 가열시간이 긴 (d)의 경우에는  $\Gamma$ 층이 잘 발달해 있음을 볼 수 있다. 이와 같은  $\Gamma$ 층의 확인을 위하여 단면을 EDAX로 분석한 결과 (d)의 경우 표면은 Fe 함량이 10wt.%로 나타났으나  $\Gamma$ 층은 25wt.%로 높게 나타났다.

Fig. 9는 로내 유지시간을 10초로 일정하게 하고 열처리온도만 증가시킨 시편의  $\eta$ 상에 대한 XRD 분석 결과이다. 시편의 온도가 400℃까지는 (103), (002), (101) 및 (104)면의 방위를 가지는  $\eta$ 상들이 존재하다가 420℃가 되어야 이와 같은  $\eta$ 상들은 완전히 사라지고 합금상만 존재하게 된다는 것을 알 수 있다. 따라서 10초로 짧은 시간 열처리할 경우에는 시편의 온도를 최소 420℃ 이상은 올려 주어야 표면 전체까지 완전하게 합금화시킬 수 있다. 아연의 부착량이 20 g/m<sup>2</sup>이면 도금층두께는 약 3 $\mu$ m 이고  $\Gamma$ 상에 접한 Fe함유량이 많은  $\delta$ 상내의 500℃에서 상호확산계수가  $5 \times 10^{-8}$ cm<sup>2</sup>/s ( $5 \times 10^{-12}$ m<sup>2</sup>/s)<sup>8)</sup>라 하면 확산거리 X와 확산계수 D의 관계는  $D = X^2/2t$ 가 성립하기 때문에 D에 위의 확산계수를 대입하고 X에 3.0 $\mu$ m를 대입하면 t는 약 0.9

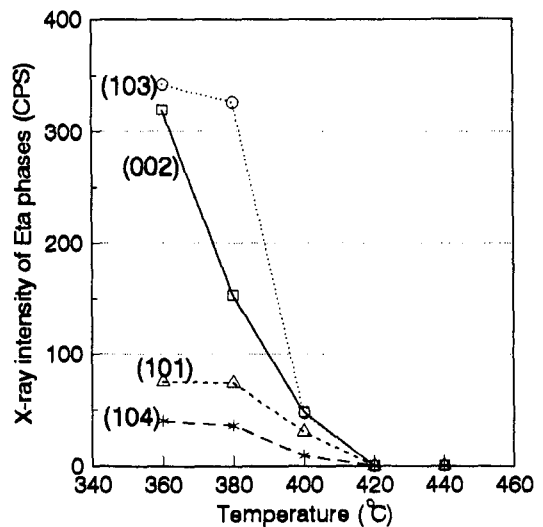


Fig. 9. X-ray intensity of eta phases by heat treatment.

가 되고 따라서 합금화가 완료되기까지는 약 0.9 초면 된다는 것이다.

그러나 이 값이 어느 정도 정확할지 모르겠지만 어쨌든 도금층두께를 3 $\mu\text{m}$ 이라고 하면 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 합금화가 완료되는 시간은 0.9초로 대단히 빠르게 이루어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 열처리온도가 증가하고 로내 유지시간이 길어짐에 따라 시편의 주 peak로 나타나는  $\delta_1$  ( $d=2.14\text{\AA}$ )상을 측정 한 XRD분석 결과이다. 시편의 열처리온도나 로내 유지시간이 길어짐에 따라 X-선 강도가 급격하게 증가하고 있음을 볼 수 있는데 이는 결국 피막중 Fe함량이 급격하게 증가하고 있다는 것을 의미한다. 이와같은 결과는 Fig. 11에 나타나 있는 피막중 Fe함량과  $\delta_1$  ( $d=2.14\text{\AA}$ )상의 X-선 회절강도와의 관계를 보면 잘 알 수 있는데 피막중 Fe함량이 14wt.%까지 증가할수록  $\delta_1$ 상의 peak강도가 급격하게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 열처리온도의 증가는  $\delta_1$ 상의 성장을 가장 촉진시키기 때문에 피막중 Fe함량을 증대시키게 된다. 그러나 安谷<sup>2)</sup>등에 의하면 피막중 Fe함량이 12wt.%를 초과하면  $\delta_1$ 상이 Fe의

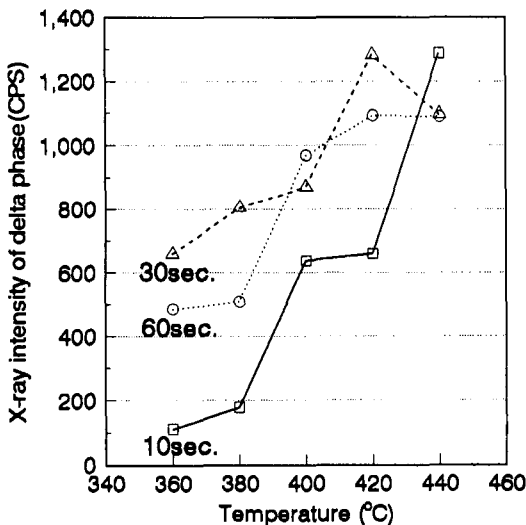


Fig. 10. Relation between heat treatment temperature and X-ray intensity of delta phase (2.14 $\text{\AA}$ )

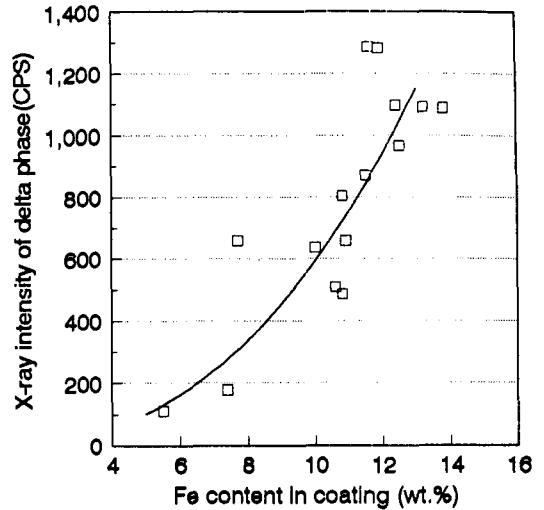


Fig. 11. Chang of X-ray intensity of gamma phase with the iron content in coating

고용한도를 넘어 Fe가 용출하기 때문에 아래 식과 같은 변태반응이 일어나  $\delta_1$  ( $d=2.14\text{\AA}$ )상은 감소하고 대신에  $\Gamma$  ( $d=2.11\text{\AA}$ )상이 급격하게 증가한다고 보고하였다.

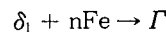


Fig. 12는 부착량 20 g/m<sup>2</sup>인 EG를 온도와 로내 유지시간을 변화시키면서 열처리한 후 단면을 SEM으로 확대하여 나타난  $\Gamma$ 상의 두께를 측정 한 것이다. 동일한 열처리온도에서 가열시간을 증가시키거나 가열시간을 일정하게 하고 온도를 상승시켜도  $\Gamma$ 상의 층은 두꺼워지는 것을 알 수 있으며 440 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60초 가열한 경우는 최대 0.8 $\mu\text{m}$ 까지 성장하였다.

앞에서 언급한 바와같이  $\Gamma$ 층은 취약하여 가공시 도금층의 powdering을 초래하기 때문에 가능하면 생성을 억제하거나 최소화하는 것이 좋다. 따라서 GA의 경우 용융아연 pot에 Al을 첨가함으로써 furnace에서 합금화 형성시 소지철과 도금층 사이에 barrier를 형성하여 상의 성장을 억제<sup>5-8)</sup>시키고 있다. 그러나 EGA는 전기도금에 의해 이미 만들어진 EG강판을 로에서 열처리하기 때문에 이와

같은 조건을 만족시킬 수는 없고 열처리 과정을 최적화하는 것이 효과적이라고 생각된다.

따라서  $\Gamma$ 층의 두께를 최소화하기 위한 본 실험에서 나타난 결과로는 우선 Fig. 12와 13에 나타난 바와 같이 Fe함량을 10wt.% 정도로 확보할 수 있는 조건이라면 온도는 낮게하고 가열시간도 짧게 하는 것이 효과적이다.

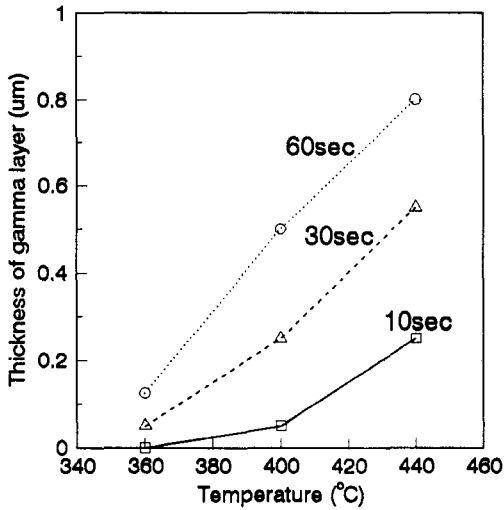


Fig. 12. Effect of heat treatment temperature on the thickness of gamma layer.

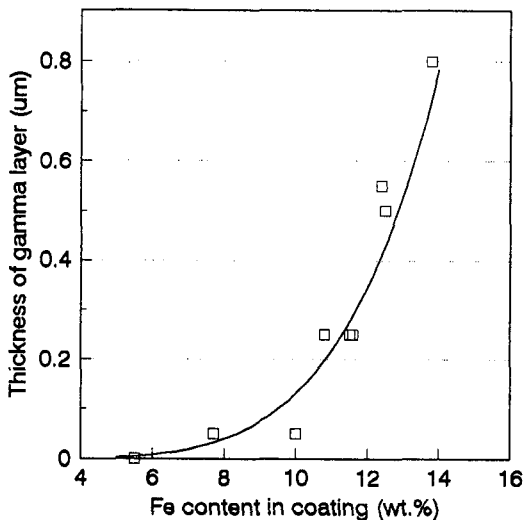


Fig. 13. Relation between iron content and thickness of gamma phase.

Fig. 13에서 피막중 Fe함량의 목표치를 10wt.%로 한다면 층의 두께는 약 0.2 $\mu$ m 이하가 되도록 열처리 조건을 설정할 필요가 있다. 따라서 열처리 온도가 360 $^{\circ}$ C인 경우는 가열시간을 약 70초로 하고 온도가 400 $^{\circ}$ C인 경우는 30초, 440 $^{\circ}$ C이면 10초로 하는 것이  $\Gamma$ 층의 성장을 억제하여 powdering을 방지하고 도금층 피막의 Fe함량도 만족시킬 수 있는 조건이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

전기아연도금강판에 대한 열확산거동을 조사하기 위하여 시편의 온도는 360 $^{\circ}$ C~500 $^{\circ}$ C까지 변화시켰고 로내 유지시간은 10~60초까지 변화시키면서 열처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가열시간이 10초인 경우 열처리온도 400 $^{\circ}$ C에서는 표면일부에 순수 아연조직인 미합금화부가 존재하지만 420 $^{\circ}$ C에서는 표면전체까지 완전하게 합금화 된다.

2) 360 $^{\circ}$ C~500 $^{\circ}$ C에서는 열처리온도가 증가하고 가열시간이 10초→60초 길어짐에 따라 피막중 Fe함량은 16wt.%까지 증가하지만 도금층의 박리가 심하고 광택도와 백색도가 감소한다.

3) 가열시간에 관계없이 열처리온도 360 $^{\circ}$ C부터  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma$ 상이 모두 나타나고 온도 및 시간이 증가함에 따라 420 $^{\circ}$ C에서  $\eta$ 상은 완전히 소멸되나 나머지 상들은 440 $^{\circ}$ C까지 계속하여 성장한다.

4) 열처리온도 440 $^{\circ}$ C에서 60초 동안 가열시키면 피막중의  $\Gamma$ 층 두께가 최대 0.8 $\mu$ m까지 급격하게 성장한다.

5) 피막중  $\Gamma$ 층의 두께를 0.2 $\mu$ m 이하로 최소화하여 도금층의 powdering을 방지하기 위한 최적 조건은 온도 400 $^{\circ}$ C에서는 30초, 440 $^{\circ}$ C에서는 10초의 가열시간이고 피막중 Fe함량은 10wt.%가 적합하다.



## 참 고 문 헌

1. 阿部雅樹, 安谷屋武志: 鐵と鋼, 66(1980) S1014
2. 阿部雅樹, 安谷屋武志: 鐵と鋼, 66(1980) S371
3. 苗村 博, 壓司政浩, 安谷屋武志, 大村 勝: 鐵と鋼, 65(1979) S944
4. 松藤和雄, 下村隆良, 大澤紘一, 木下正行, 黑河照夫: 鐵と鋼, 65(1979) S945
5. 櫻井理孝, 田尻泰久, 近藤隆明, 張力偉: CAMP-ISIJ, 5(1992) 1669
6. 大和康二: 日本鐵鋼協會, 西山記念技術講座 138, 139回 (1991) 14
7. 和氣亮介: 表面技術, 42(1991) 869
8. 大西正己, 若松良德, 下崎敏唯: 鐵と鋼, 80 (1994) 446
9. 日野 實, 西田典秀, 平松 實, 米田理史, 勝村宗英: 表面技術, 43(1992) 952
10. 梅原博行: 日本金屬學會會報, 27(1988) 766
11. Y. Tokunaga, M. Yamada, and T. Hada: ISIJ, 72 (1986) 997
12. 森田有彦, 石川半二, 酒井伸彦, 竹添明信: 金屬表面技術, 39(1988) 47
13. R. Wake, R. Yoshihara, Y. Kaneda, and M. Yamamoto: ISIJ, 77(1991) 898
14. 江見俊彦: 金屬, 65 (1995) 458